

非传统稳定同位素锗的测试进展及其地质应用

朱传威¹, 温汉捷¹, 樊海峰¹, 张羽旭¹, 刘洁^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: Ge 具有亲硫、亲铁、亲石和亲有机质的特性, 被广泛应用于矿床学、环境科学等学科。然而, 由于测试技术和手段的限制, Ge 同位素在地球科学中的应用还很有限, 但已显示出较好的应用潜力。本文在综合前人研究成果的基础上, 结合笔者最新的研究工作, 对 Ge 同位素的测试技术和手段等方面做了较全面的总结, 内容包括 Ge 同位素化学前处理方法的研究进展、Ge 同位素测试过程中仪器产生的质量歧视的校正方法。同时, 亦对自然界样品中 Ge 同位素的组成、Ge 同位素分馏机制及应用等方面做了评述。

关键词: Ge 同位素; 质谱; 化学前处理; 同位素分馏

中图分类号: P597⁺.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)05-0965-06

Analytical technique for germanium stable isotopes and its geological applications

ZHU Chuan-wei¹, WEN Han-jie¹, FAN Hai-feng¹, ZHANG Yu-xu¹ and LIU Jie^{1,2}

(1. State Key Lab of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Ge exhibits siderophile, lithophile, chalcophile and organophile behavior in different geological environments, and it has been widely used in the study of mineral deposits, environment sciences and so on. Previous testing technology has restricted the development and application of germanium isotopes in Earth science, but limited research on germanium isotopes has indicated great application potential in cosmography, oceanography and so on. In this paper, the authors summarize the chemical preparation and mass spectrometry, and review the isotopic compositions and fractionation mechanism in nature and experiments.

Key words: Ge isotopes; mass spectrometry; chemical preparation; isotopic fractionation

Ge 是一个典型的分散元素, 其在原始地幔 ($1.1 \times 10^{-6} \sim 1.3 \times 10^{-6}$)、大洋地壳 ($1.4 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-6}$)、大陆地壳 ($1.4 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-6}$) 中的丰度几乎无明显变化, 但在不同的地球环境中, Ge 表现出明显的亲硫、亲铁、亲石和亲有机质的特性 (涂光炽等, 2004; Höll *et al.*, 2007)。目前, Ge 的地球化学研究主要集中在: ① 铅锌矿床、富锗煤矿中 Ge

的富集机制、赋存状态等方面的研究 (戚华文等, 2003; 张羽旭等, 2012); ② 因 Ge 和 Si 具有相似的地球化学性质, Ge/Si 比值广泛应用于古环境、现代生物地球化学循环等方面的研究 (樊海峰等, 2009; Shen *et al.*, 2011; 陶贞等, 2012)。而对于 Ge 同位素, 因技术手段等方面的限制, 其研究一直处于停滞状态。随着质谱分析技术的不断发展, 特别是多接

收稿日期: 2014-02-28; 修订日期: 2014-08-15

基金项目: 国家自然科学基金 (40930425, 41173026, 41173029); 中国科学院矿床地球化学国家重点实验室“十二五”项目 (SKL0D-GZ125-070); 中国科学院国家外国专家局创新团队国际合作伙伴计划 (KZZD-EW-TZ-20)

作者简介: 朱传威 (1987-), 博士, 助理研究员, 从事同位素地球化学研究, E-mail: z10105128@163.com; 通讯作者: 温汉捷 (1971-), 博士, 研究员, 从事矿床学及同位素地球化学研究, E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn.

收等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)和热电离固体同位素质谱仪(TIMS)的出现,使非传统稳定同位素(包括Li、Mg、Cl、Ca、Cr、Fe、Cu、Zn、Se、Mo、Cd、Ge等元素)的研究得到了飞速发展,它们作为一种新的、潜在的地球化学示踪剂,被广泛应用于太阳系与地球物质的早期演化、海洋体系的演化、环境科学、矿床学等方面,并显示出巨大的应用潜力。本文在总结前人成果的基础上,结合笔者新近的研究工作,对Ge同位素化学前处理、Ge同位素测试及其在地学相关研究领域中的应用加以综述,以期对Ge同位素在相关领域的研究提供资料。

1 样品的化学前处理

样品的化学前处理是非传统同位素测试的基础,其目的是剔除样品中目标元素的同质异位素以及其他基质元素,并保证目标元素的回收率(一般要求目标元素的回收率在95%以上)。表1列出了Ge各同位素在地壳中的丰度、同质异位素和可能的离子团的干扰,而要测定地质样品中的Ge同位素组成,需剔除样品中的Se、Zn、Fe、Ni等元素。

表 1 Ge 同位素丰度及质谱分析过程中可能的
同质异位素、离子团的干扰

Table 1 Isotopic abundance, potential interferences of isobars and ion complex for germanium isotopes

质量数	Ge/%	Se/%	Zn/%	可能的离子团干扰
70	20.55		0.62	$^{54}\text{Fe}^{16}\text{O}$ 等
72	27.37			$^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}$ 等
73	7.67			$^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$ 等
74	36.74	0.87		$^{57}\text{Fe}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$, $^{58}\text{Ni}^{16}\text{O}$ 等
76	7.67	9.02		$^{60}\text{Ni}^{16}\text{O}$ 等

1.1 样品的溶解

由于Ge和卤族元素易生成挥发性气体(Chapman *et al.*, 1949),因此,样品溶解过程中需尽量避免卤族酸的使用,特别是严禁盐酸和高氯酸的使用(GeCl_4 沸点仅 83°C)。同时,在整个溶解过程中,样品的加热温度一般都应低于 70°C 。对于硅含量较高的样品,Siebert等(2006)利用碱熔法和HF溶解法消解硅藻土标样后发现,两种方法溶解的样品对Ge同位素的组成无明显影响。在氢氟酸介质

中,甘露醇可以抑制硼的挥发(Ishikawa and Nakamura, 1990),而Luais(2012)据此认为在硝酸和氢氟酸介质中甘露醇亦可抑制 GeF_4 的挥发并设计了相应的条件实验,其用大陆玄武岩标样设计的条件实验结果表明,在一定温度下(一般低于 300°C),氢氟酸的使用不会生成 GeF_4 而导致Ge的丢失,与Kwasnik(1963)的结论一致。因此,在低于 300°C 的条件下使用氢氟酸消解样品不会对样品中Ge总量产生影响。

1.2 样品的化学分离和提纯

Hirata(1997)利用四氯化碳法提取锆石和陨石样品中的Ge。样品经过亚沸硝酸溶解后,利用亚沸盐酸和四氯化碳将样品中的Ge萃取,样品经过滤后,再利用去离子水解吸四氯化碳中的Ge。此方法中,样品中Ge的回收率可以达95%以上。然而,由于四氯化锆的沸点较低(83°C),提取Ge的过程不仅操作复杂且其中不可避免地有Ge的挥发,因此,此方法基本不被国内外实验室所采用。目前,Ge同位素的化学纯化方法基本采用阴离子交换树脂单柱法(Green *et al.*, 1986; Xue *et al.*, 1997; Qi *et al.*, 2011)和阴阳离子交换树脂双柱法(Rouxel *et al.*, 2006; Luais, 2012; Zhu *et al.*, 2014),其中阴离子交换树脂基本均采用美国Bio-rad公司的AG1-X8型树脂,阳离子树脂亦采用美国Bio-rad公司的AG50W-X8型树脂。不同地质样品中Ge及基质元素的含量差别较大,因此,Escoube等(2012)和Luais(2012)认为不同的地质样品需采用不同的化学纯化方法。一般而言,陨石和硫化物样品仅用阴离子交换树脂单柱法即可满足Ge同位素的预处理要求,硅酸盐样品则需采用阴阳离子交换树脂双柱法,其原因主要是Ge在硅酸盐样品中含量较低($\sim 1 \times 10^{-6}$)。低Ge的硅酸盐样品必须增加样品的称样量以满足Ge同位素测试的总量要求,但这导致硅酸盐样品在溶解后,大量的基质元素(如Ti、Fe、K、Al等)残留在待分离的样品中。同时,为了尽量减少硅酸盐样品经阴离子交换树脂处理后基质元素的含量,一般会降低阴离子交换树脂洗脱酸的浓度,但这样会导致阴离子无法有效地将Ge、Fe、Zn、Ti等元素分离,因此,需采用阳离子树脂做进一步分离和纯化(Ge Rouxel *et al.*, 2006; Luais, 2012)。而对于硫化物样品,朱传威等(2014)详细考察了闪锌矿中Ge同位素的化学纯化方法,其条件实验表明,阴离子交换树脂单柱法无法完全剔除闪锌矿样品中的Zn等元

素,因此,需采用阴阳离子交换树脂双柱法作为闪锌矿样品中 Ge 同位素的化学分离和纯化方法。

2 Ge 同位素的质谱测量

Reynolds(1953)利用气源质谱仪测定样品中的 Ge 同位素组成,其精度为 1%($\delta^{74/70}\text{Ge}$),而 TIMS 测定的精度为 0.2%~0.5%(Shima, 1963),Green 等(1986)将其测试精度提高到 0.1%。至上世纪 90 年代,在 Ge 的人工试剂和地球矿物样品中均未发现较明显 Ge 的同位素分馏,说明 Ge 同位素的分馏应该小于 0.1%。由于 TIMS 在测定 Ge 同位素的过程中造成的质量歧视较难校正,因此,一般采用 MC-ICP-MS 测定(Hirata, 1997)。MC-ICP-MS 能提供稳定的 Ge 离子束(ion beams),且多接收技术(multiple ion collection technique)能有效地提高 Ge 同位素的精度,这为获得样品中高精度的 Ge 同位素数据提供了可能(Hirata, 1997)。Galy 等(2003)利用 MC-ICP-MS 测定 Ge 浓度标样中的同位素组成,在 8 个月期间获得的外部精度为 0.12‰(2SD);Rouxel 等(2006)利用 MC-ICP-MS 测得样品中 Ge 仅为 15 ng 的情况下获得的长期外部精度优于 0.2‰(2SD);Luais(2007)利用 MC-ICP-MS 测得样品外部精度为 0.06‰(amu);Escoube 等(2012)利用 MC-ICP-MS 测得各类 Ge 标样,其精度均在 0.1‰(2SD)左右。以上工作表明,大部分地质样品中的 Ge 同位素组成的测定基本均可实现。

一般地,测试 Ge 同位素的 MC-ICP-MS 仪器都会配备“在线氢化物发生器”或“膜去溶系统”或“碰撞池”,具体的设备配置和 MC-ICP-MS 的仪器型号等因素有关系。其中,“在线氢化物发生器”不仅可以增加仪器的灵敏度(原理同 Se 同位素,见温汉捷等 2008),还可以减少基质元素和同质异位素对 Ge 的干扰(Rouxel *et al.*, 2006),其对 Ge 的氢化效率可达 100%(Escoube *et al.*, 2012)。“膜去溶系统”不仅提高仪器的灵敏度,还可以极大地减少 H₂O 的加入,进而减低⁵⁴Fe¹⁶O 等含氧、含氢离子团的生成(表 1)。“碰撞池”则可以大大减少氦的分子离子对测试的干扰(Luais, 2007, 2012;温汉捷等 2008)。

目前,仪器造成的质量歧视一般采用三种方法校正:①标准-样品匹配法(sample-standard bracketing, SSB),其原理是通过将样品与标样配制成相近浓度的溶液,假定仪器在某时间段内对标样和样品

中 Ge 的质量歧视相近或者相同从而校正仪器对 Ge 的质量歧视;②外标法,其原理是通过在样品中加入一定量的同位素比值已知的 Ga 内标(⁷¹Ga 和 ⁶⁹Ga),由于 Ge 和 Ga 的同位素具有相近的质量且 Ga 同位素对 Ge 同位素无干扰,通过 Ga 同位素的实测比值和真实比值反算仪器的分馏系数,进而通过分馏系数校正仪器实测的 Ge 同位素比值从而达到对 Ge 同位素质量歧视的校正的目的(Hirata, 1997; Luais, 2007, 2012);③双稀释剂法,其原理和外标法相似,通过在样品中加入一定量的同位素比值已知的 Ge 同位素双稀释剂(一般选用⁷³Ge 和⁷⁰Ge),经过仪器实测的同位素比值以及已知的同位素比值进而通过叠代法计算出样品中的 Ge 同位素组成,其详细原理及计算方法可参考 Mo 同位素的双稀释剂测定技术(李津等 2011)。

3 Ge 同位素标准及同位素表示方法

Ge 的国际同位素标准是统一国际 Ge 同位素测量工作的基准物质,是保证国际上 Ge 同位素数据进行对比的依据。因此,在 Ge 同位素的测试过程中,一个关键的工作是确定 Ge 同位素的标准。目前国际上还没有统一的 Ge 同位素标准,文献中所采用的 Ge 同位素标准有 Aristar、JMC、Spex、Aldrich 和 NIST SRM 3120a,其中 NIST SRM 3120a 采用较多并可能成为一个潜在的同位素标准,但其同位素标定工作仍相对较少。

由于目前没有统一的 Ge 同位素国际标样,我们采用 Escoube 等(2012)推荐的 NIST SRM 3120a 标准溶液作为同位素参考标准(本文所有引用数据均已换算成 NIST SRM 3120a 标准)。Ge 的同位素组成采用 δ 值表示:

$$\delta^{74/70}\text{Ge}(\text{‰}) = \left(\frac{{}^{74/70}\text{Ge}_{\text{样品}}}{{}^{74/70}\text{Ge}_{\text{标准}}} - 1 \right) \times 1000$$

表 2 为不同 Ge 同位素标准之间的标定结果,其

表 2 Ge 同位素标准之间的换算

Table 2 Calibration of different Ge standard reference materials

实验室标准	$\delta^{74/70}\text{Ge}$	2SD	$\delta^{73/70}\text{Ge}$	2SD	$\delta^{72/70}\text{Ge}$	2SD
NIST SRM 3120a	0	0	0	0	0	0
Aristar	-0.64	0.18	-0.54	0.18	-0.38	0.26
JMC	-0.32	0.1	-0.23	0.12	-0.16	0.07
Spex	-0.71	0.21	-0.56	0.15	-0.37	0.16
Aldrich	-2.01	0.23	-1.54	0.17	-1.03	0.12

注:数据引自 Escoube *et al.*, 2012。

来自于伍兹霍尔海洋研究所(WHOI)、法国海洋开发研究院(IFREMER)、法国岩石学和地球化学研究中心(CRPG)和法国波城生物无机分析化学实验室(LCABIE)等实验室的联合标定,所采用的进样系统为旋流雾化法和氢化物发生器法,所采用的质量歧视校正方法包括 SSB 法、Ga 同位素外标法和双稀释剂法。

4 自然界中 Ge 的同位素组成及其基本的分馏机制和应用

尽管对自然界中各类地质端员中 Ge 同位素组成的了解还较少,目前仍旧处于数据的积累阶段,但是近几年来报道的有关数据大致可以勾画出自然界中 Ge 同位素的总体变化。如图 1 所示,代表全球组成的火山岩(幔源岩石)的 $^{74/70}\text{Ge}$ 接近 0.5‰,而铁陨石中 Ge 同位素的分馏效应可达 2‰ ($\Delta^{74/70}\text{Ge}$) 暗示高温条件下可能有较大的同位素分馏。然而,Ge 在闪锌矿、富 Ge 褐煤、砂岩和灰岩中显示出更大的 Ge 同位素不均一性,其 Ge 同位素分馏大于 9‰ ($\Delta^{74/70}\text{Ge}$) 特别是在与中低温热液有关的铅锌矿床、煤矿中(Qi *et al.*, 2011; Belissant *et al.*, 2014; 朱传威等, 2014),发现了较大的 Ge 同位素分馏,暗示中低温过程能产生有意义的 Ge 同位素分馏

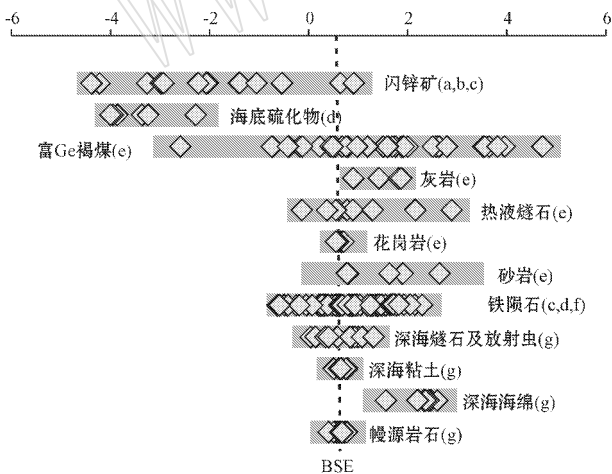


图 1 不同自然样品 Ge 同位素组成

Fig. 1 Isotopic compositions of natural samples

数据来源: a—朱传威等, 2014; b—Belissant *et al.*, 2014; c—Luais, 2012; d—Escoube *et al.*, 2012; e—Qi *et al.*, 2011; f—Luais, 2007; g—Rouxel *et al.*, 2006

Data source: a—Zhu Chuanwei *et al.*, 2014; b—Belissant *et al.*, 2014; c—Luais, 2012; d—Escoube *et al.*, 2012; e—Qi *et al.*, 2011; f—Luais, 2007; g—Rouxel *et al.*, 2006

($\Delta^{74/70}\text{Ge}$ 大于 5‰),且铅锌矿床可能是地球上 Ge 的轻同位素储库。

目前,仅有地幔中 Ge 同位素的组成有了较精确的数据,其中 Escoube 等(2012)根据玄武岩中 Ge 同位素的组成估计上地幔的 Ge 同位素组成为 $0.58 + 0.18\%$ (2SD),而 Luais(2012)根据地球硅酸盐样品中 Ge 同位素的组成估计固体硅酸盐地球(BSE)的 Ge 同位素组成为 $0.53 + 0.16\%$ 。因此,处于数据积累阶段的 Ge 同位素研究领域,更多地质端员中 Ge 同位素的组成测定还需要大量的工作。

研究已证实 Ge 同位素的分馏主要与无机吸附作用、生物作用以及蒸发冷凝等作用有关。由于 Ge 可以在有机物和铁的氧化物表面形成稳定化合物,其可能导致 Ge 的同位素分馏(樊海峰等, 2009)。针铁矿的吸附试验表明,无机吸附过程能导致 0.75‰ 的 Ge 同位素分馏(Galy *et al.*, 2002)。Li 等(2010)采用理论计算来模拟了 Ge 被吸附进入铁的氧化物的过程,其可造成 1.7‰ 的 Ge 同位素分馏(轻同位素优先吸附在铁的氧化表面)。由于针铁矿是风化过程的主要产物,因此,Ge 及其同位素可以用来反演大陆风化作用(Galy *et al.*, 2002)。此外, Rouxel 等(2006)发现同一海域的蛋白石之间 Ge 同位素分馏可达 0.6‰,有力地证明生物作用会导致 Ge 的同位素分馏,而这也得到了理论计算的佐证。Li 等(2009)利用 AB 算法(ab initio)预测在 25℃ 条件下, Ge 被草酸吸附的过程可造成 4‰ 的 Ge 同位素分馏。由于 Ge 和 Si 具有相似的地球化学性质,地热温泉流体中 Si 的沉淀也会导致 Ge 的动力学分馏(Siebert *et al.*, 2006)。在岩浆成因的铁陨石中, Ge 含量的变化较大($36 \times 10^{-6} \sim 189 \times 10^{-6}$),但 Ge 同位素的组成相对均一($2.09 + 0.22\%$)。而对于非岩浆成因的 IAB 型铁陨石,蒸发或者冷凝作用会导致其 Ge 同位素的分馏,结晶分异、部分熔融过程均不会导致 Ge 的同位素分馏(Luais, 2007)。另外, Luais(2012)通过对硅酸盐标样及铁陨石中 Ge 同位素的研究发现,硅酸盐熔体的聚合、高温高压下的扩散和同位素交换等作用均会导致 Ge 同位素分馏,而其原因可能与地球深部的氧逸度、Ge 的配位数等有关。

由于 Ge 具有亲有机质性, Ge 及其同位素在富 Ge 煤矿中有着重要的应用。Qi 等(2011)对云南临沧富 Ge 矿床中的 Ge 同位素研究表明, Ge 同位素在富 Ge 褐煤中具有较大的同位素分馏(大于 7.31‰),其中高 Ge 褐煤(锗含量大于 1000×10^{-6})

富集 Ge 的轻同位素,而低 Ge 褐煤(锗含量小于 500×10^{-6})富集 Ge 的重同位素。在煤层所含热液燧石、灰岩以及富 Ge 褐煤中的 Ge 同位素组成变化可以利用开放系统的瑞利分馏模型而得到很好地解释。暗示富 Ge 褐煤优先富集 Ge 的轻同位素是控制 Ge 同位素在褐煤中同位素变化的主要原因。同时,褐煤样品中 Ge 同位素组成及 Ge 含量由矿床底部至浅部呈现出规律性的变化,暗示褐煤样品中的 Ge 同位素组成可以预测 Ge 在煤矿中的富集空间,说明 Ge 同位素在矿床学研究中具有较好的潜力。Ge 同位素在铅锌矿床中亦展现出较好的应用潜力。Belissant 等(2014)对法国 Noailhac-Saint-Salvy 铅锌矿床的 Ge 同位素研究表明,相对于地幔,铅锌矿床中的硫化物强烈富集 Ge 的轻同位素,暗示低温过程($80 \sim 140^\circ\text{C}$)和低压沉淀过程会导致较大的同位素分馏。同时,在闪锌矿中,Ge 含量和 $\delta^{74/70}\text{Ge}$ 的值之间成正相关关系,暗示了铅锌矿的成矿流体的混合源特征。

5 结束语

目前,锗同位素在地学中的应用仍较局限,仅获得一些陨石样品、火山岩样品及部分矿石样品(包括富锗煤矿)中的锗同位素数据,其研究领域的广度和深度均不足,这与发展时间短、测试技术复杂、没有较统一的国际同位素标准等多因素相关。然而,已有的研究表明,相对于其他非传统同位素(如 Cu、Fe、Zn 等),锗同位素在富锗煤矿及铅锌矿样品中具有较大的同位素分馏效应,而这能否指示锗在矿床中的迁移机制、富集机制及沉淀机制等方面的信息急需进一步的研究。随着测试技术和手段的进一步提高,获得样品(甚至低锗样品)中高精度的锗同位素数据将不再困难,同时,考虑到锗同位素在地质样品中具有较大的同位素分馏效应及锗元素性质的特殊性(亲硫、亲铁、亲石、亲有机质)等特点,Ge 及其同位素必将会在矿床学、环境学、海洋学等研究领域展现出其独特性和优越性。

References

Belissant R, Boiron M C, Luais B, *et al.* 2014. LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphaerulites from the Noailhac-Saint-Salvy deposit (France): Insights into

incorporation mechanisms and ore deposition processes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 518~540.

Chapman J F W, Marvin G G and Tyree J S Y. 1949. Volatilization of elements from perchloric and hydrofluoric acid solutions [J]. *Analytical Chemistry*, 21(6): 700~701.

Escube R, Rouxel O J, Luais B, *et al.* 2012. An intercomparison study of the germanium isotope composition of geological reference materials [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 36(2): 149~159.

Fan Haifeng, Wen Hanjie, Hu Ruizhong, *et al.* 2009. A study of the stable isotopes of the disperse elements (Ge, Cd, Tl) [J]. *Earth Science Frontiers*, 16(4): 344~353 (in Chinese with English abstract).

Galy A, Pokrovsky O S and Shott J. 2002. Ge-isotopic fractionation during its sorption on goethite: An experimental study [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 66: A259.

Galy A, Pomiès C, Day J A, *et al.* 2003. High precision measurement of germanium isotope ratio variations by multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(2): 115~119.

Green M D, Rosman K J R and De Laeter J R. 1986. The isotopic composition of germanium in terrestrial samples [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 68(1): 15~24.

Hirata T. 1997. Isotopic variations of germanium in iron and stony iron meteorites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(20): 4439~4448.

Höll R, Kling M and Schroll E. 2007. Metallogenesis of germanium—a review [J]. *Ore Geology Reviews*, 30(3): 145~180.

Ishikawa T and Nakamura E. 1990. Suppression of boron volatilization from a hydrofluoric acid solution using a boron-mannitol complex [J]. *Analytical Chemistry*, 62(23): 2612~2616.

Kwasnik W. 1963. Section 4. Fluorine compounds [A]. Brauer G. *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* [C]. Academic Press Inc., New York, 150.

Li Jin, Zhu Xiankun and Tang Suohan. 2011. The application of double spike in non-traditional stable isotopes—a case study on Mo isotopes [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 30(2): 138~143 (in Chinese with English abstract).

Li X F and Liu Y. 2010. First-principles study of Ge isotope fractionation during adsorption onto Fe(III)-oxyhydroxide surfaces [J]. *Chemical Geology*, 278(1): 15~22.

Li X F, Zhao H, Tang M, *et al.* 2009. Theoretical prediction for several important equilibrium Ge isotope fractionation factors and geological implications [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 287(1): 1~11.

- Luais B. 2007. Isotopic fractionation of germanium in iron meteorites : significance for nebular condensation , core formation and impact processes[J]. *Earth and Planetary Science Letters* , 26(1) : 21 ~ 36.
- Luais B. 2012. Germanium chemistry and MC-ICPMS isotopic measurements of Fe-Ni , Zn alloys and silicate matrices : Insights into deep Earth processes[J]. *Chemical Geology* , 334 : 295 ~ 311.
- Qi Huawen and Hu Ruizhong. 2003. The relationships between the continental sedimentation siliceous rocks and the origin of super-large Ge deposit—a case study on Lincang Ge deposit[J]. *Science in China Ser. D Earth Sciences* , 33(3) : 236 ~ 246(in Chinese).
- Qi H W , Rouxel O , Hu R Z , *et al.* 2011. Germanium isotopic systematic in Ge-rich coal from Lincang Ge deposit , Yunnan , Southwestern China[J]. *Chemical Geology* , 286 : 252 ~ 265.
- Reynolds J H. 1953. The isotopic constitution of silicon , germanium , and hafnium[J]. *Physical Review* , 90(6) : 1 047.
- Rouxel O , Galy A and Elderfield H. 2006. Germanium isotopic variations in igneous rocks and marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 70(13) : 3 387 ~ 3 400.
- Shen B , Lee C T A and Xiao S. 2011. Germanium/silica ratios in diagenetic chert nodules from the Ediacaran Doushantuo Formation , South China[J]. *Chemical Geology* , 280(3) : 323 ~ 335.
- Shima M. 1963. Isotopic composition of germanium in meteorites[J]. *Journal of Geophysical Research* , 68(14) : 4 289 ~ 4 292.
- Siebert C , Ross A and McManus J. 2006. Germanium isotope measurements of high-temperature geothermal fluids using double-spike hydride generation MC-ICP-MS[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 70(15) : 3 986 ~ 3 995.
- Tao Zhen , Zhang Chao , Gao Quanzhou , *et al.* 2012. A review of the biogeochemical cycle of silicon in terrestrial ecosystems[J]. *Advances in Earth Science* , 27(7) : 725 ~ 732(in Chinese with English abstract).
- Tu Guangchi , Gao Zhenmin , Hu Ruizhong , *et al.* 2004. The Geochemistry and Deposit-forming Mechanism of Disperse Element[M]. Beijing : Geological Publishing House , 1 ~ 153(in Chinese).
- Wen Hanjie , Hu Ruizhong , Fan Haifeng , *et al.* 2008. Analytical technique of selenium stable isotope and geological applications[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica* , 27(4) : 346 ~ 352(in Chinese with English abstract).
- Xue S , Yang Y L , Hall G S , *et al.* 1997. Germanium isotopic compositions in Canyon Diablo spheroids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 61(3) : 651 ~ 655.
- Zhang Yuxu , Zhu Chuanwei , Fu Shaohong , *et al.* 2012. A study on the enrichment regularity of dispersed elements Ge in Pb-Zn Deposits in Sichuan , Yunnan and Guizhou Provinces , China[J]. *Acta Mineralogica Sinica* , 32(1) : 60 ~ 64(in Chinese with English abstract).
- Zhu Chuanwei , Wen Hanjie , Fan Haifeng , *et al.* 2014. Chemical pretreatment methods for measurement of Ge isotopic ratio on sphalerite in lead-zinc deposit[J]. *Rock and Mineral Analysis* , 33(3) : 305 ~ 311(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 樊海峰,温汉捷,胡瑞忠,等. 2009. 分散元素(Ge, Cd, Tl) 稳定同位素研究[J]. *地学前缘*, 16(4): 344 ~ 353.
- 李津,朱祥坤,唐素寒. 2011. 双稀释剂法在非传统稳定同位素测定中的应用——以钨同位素为例[J]. *岩矿测试*, 30(2): 138 ~ 143.
- 戚华文,胡瑞忠. 2003. 陆相热水沉积成因硅质岩与超大型锆矿床的成因——以临沧锆矿床为例[J]. *中国科学: D 辑*, 33(3): 236 ~ 246.
- 陶贞,张超,高全洲,等. 2012. 陆地硅的生物地球化学循环研究进展[J]. *地球科学进展*, 27(7): 725 ~ 732.
- 涂光炽,高振敏,胡瑞忠,等. 2004. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京:地质出版社, 116 ~ 124.
- 温汉捷,胡瑞忠,樊海峰,等. 2008. 硒同位素测试技术进展及其地质应用[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 346 ~ 352.
- 张羽旭,朱传威,付绍洪,等. 2012. 川滇黔地区铅锌矿床中锆的富集规律研究[J]. *矿物学报*, 32(1): 60 ~ 64.
- 朱传威,温汉捷,樊海峰,等. 2014. 铅锌矿床地质样品中 Ge 同位素的预处理方法研究[J]. *岩矿测试*, 33(3): 305 ~ 311.