

铁同位素分馏机理以及在镁铁-超镁铁质岩浆作用和成矿作用中的应用

邱坦¹, 汤庆艳^{1,2}, 杨皓辰¹, 黎卓明¹, 张燕¹, 刘玮¹, 赵驰¹, 王晓伟³

(1. 兰州大学地质科学与矿产资源学院, 甘肃省西部矿产资源重点实验室, 自然资源部黄河上游战略性矿产资源重点实验室, 甘肃兰州 730000; 2. 包头稀土研究院, 白云鄂博稀土资源研究与综合利用全国重点实验室, 内蒙古包头 014030; 3. 甘肃省地质调查院, 甘肃兰州 730000)

摘要: 镁铁-超镁铁质侵入体包含了大量来自地球深部的信息, 与其具有成因联系的岩浆矿床具有重要的经济价值。铁作为直接参与成矿的元素, 其同位素组成在示踪成矿物质来源与反演成矿过程方面有着天然的优势。近年来, 随着 MC-ICP-MS 的出现与发展, 诸多学者对镁铁-超镁铁质侵入体及相关的岩浆矿床开展了一系列铁同位素研究, 并取得了重要的研究进展。本文通过总结镁铁-超镁铁质岩浆作用及成矿作用中铁同位素的组成, 探讨了镁铁-超镁铁质侵入体中铁同位素的分馏机制。研究表明不同地质储库的铁同位素组成不同, 其中球粒陨石代表地球最初始的铁同位素组成, 其他岩体均因遭受不同程度的后期地质作用的改造而产生铁同位素分馏。铁同位素的分馏机制包括热力学平衡分馏和动力学分馏, 在自然界矿物中, Fe^{3+} 形成的化学键一般强于 Fe^{2+} , 因此富 Fe^{3+} 的矿物相(如磁铁矿)相对于富 Fe^{2+} 的矿物相(如磁黄铁矿、镍黄铁矿)更富集重同位素。多种动力学过程包括部分熔融、分离结晶、氧化还原过程和扩散等均会导致铁同位素产生动力学分馏。由于其独特的地球化学性质, 铁同位素在与镁铁-超镁铁质侵入体相关的铜镍铂族元素硫化物矿床、钒钛磁铁矿矿床和铬铁矿矿床等领域有着非常广泛的应用及前景。与其他稳定同位素, 如锂、硫、镁、镍同位素等相结合, 可以有效地用来示踪沉积物质的同化作用, 反演硫化物熔体冷凝结晶过程和揭示矿床成因。

关键词: 镁铁-超镁铁质侵入体; Fe 同位素; 分馏行为; 成矿作用

中图分类号: P597

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)04-1034-18

Fractionation mechanism of iron isotope and its application in mafic-ultramafic magmatism and metallogenesis

QIU Tan¹, TANG Qing-yan^{1,2}, YANG Hao-chen¹, LI Zhuo-ming¹, ZHANG Yan¹, LIU Wei¹,
ZHAO Chi¹ and WANG Xiao-wei³

(1. School of Earth Sciences and Key Laboratory of Mineral Resources in Western China (Gansu Province), Key Laboratory of Strategic Mineral Resources of the Upper Yellow River, Ministry of Natural Resources, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China; 3. Geological Survey of Gansu Province, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The mafic-ultramafic intrusions contain a large amount of information from the deep earth, and the magmatic

收稿日期: 2023-08-13; 接受日期: 2024-03-01; 编辑: 尹淑萍

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC2908700); 国家自然科学基金项目(U2244204); 甘肃省重点人才项目(2023RCXM90); 甘肃省重点研发计划-工业类项目(23YFGA0001); 中央高校基本科研业务费专项资金(lzujbky-2021-ct07); 自然资源部黄河上游战略性矿产资源重点实验室开放课题(YSMRKF202201); 甘肃省自然资源厅科技创新项目(202201, 202202); 甘肃省地矿局创新项目(2022CX18); 国家级大学生创新创业训练计划项目(202310730161)

作者简介: 邱坦(2001-), 男, 在读本科生, E-mail: qit19@lzu.edu.cn; 通讯作者: 汤庆艳(1986-), 女, 教授, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: tangqy@lzu.edu.cn.

deposits they contain are of great economic value. Fe is an element directly involved in mineralization, and Fe isotope method has a natural advantage in tracing the source of metallogenic material and metallogenic process. In recent years, with the appearance and development of MC-ICP-MS, many scholars have carried out a series of Fe isotope studies on mafic-ultramafic intrusions and made important progress. In this paper, the fractionation mechanism of Fe isotopes in mafic-ultramafic intrusions is discussed by summarizing the composition characteristics of Fe isotopes in magmatism and metallogenesis. The results show that the composition of Fe isotope in different geological bodies is different. The chondrite represents the initial Fe isotope composition of the earth, and the other geological bodies are subjected to different degrees of later geological processes and produce fractionation of Fe isotope. The framework of Fe isotope fractionation mechanism in mafic-ultramafic intrusions is constructed: Fe isotope fractionation mechanism includes thermodynamic equilibrium fractionation and kinetic fractionation. In natural minerals, Fe^{3+} forms stronger chemical bonds than Fe^{2+} , so mineral rich in Fe^{3+} (such as magnetite) are more enriched in heavy isotopes than mineral rich in Fe^{2+} (such as pyrrhotite and pentlandite). Many kinetic processes such as redox process, fractional crystallization, partial melting and diffusion are the factors leading to kinetic fractionation. Due to its unique geochemical properties, Fe isotopes have a wide application and prospect in the fields of Cu-Ni-PGE sulfide deposits, V-Ti magnetite deposits and chromite deposits related to mafic-ultramafic intrusions. Combined with other stable isotopes, such as Li-S-Mg-Ni isotopes, they can be used to trace the assimilation of sediment, invert the crystallization process of sulfide melt and reveal the genesis of deposit.

Key words: mafic-ultramafic intrusions; Fe isotope; fractionation behavior; metallogenesis

Fund support: National Key Research and Development Program of China (2023YFC2908700); National Natural Science Foundation of China (U2244204); Key Talent Projects in Gansu Province (2023RCXM90); Gansu Province Key Research and Development Program- Industrial Projects (23YFGA0001); Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (lzujbky-2021-ct07); Key Laboratory of Strategic Mineral Resources of the Upper Yellow River, Ministry of Natural Resources (YSMRKF202201); Science and Technology Innovation Project of Department of Natural Resources of Gansu Province (202201, 202202); Science and Technology Innovation Project of Gansu Provincial Bureau of Geology and Mineral Exploration & Development (2022CX18); National Innovative Entrepreneurship Training Program for Undergraduates (202310730161)

镁铁-超镁铁质侵入体是幔源岩浆演化的产物,蕴含着关于幔源物质性质、壳幔相互作用过程和岩浆分异的重要信息(Charlier *et al.*, 2015)。此外,与其具有成因联系且富含铜、镍、钴、铬、钒、钛和铂族元素等的岩浆型矿床具有非常重要的经济意义。然而,由于岩浆作用通常发生在地球深部,镁铁-超镁铁质侵入体母岩浆的起源、演化和侵位机制与位置等很难被完全刻画,描述岩浆的产生、演化和侵位的证据也因为多期次岩浆作用的叠加而难以获取(Chen *et al.*, 2021a, 2021b)。为了加深对镁铁-超镁铁质侵入体成因的理解,需要采取新的手段和方法。

随着多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)测试技术的发展,铁、镁、铜、锂等非传统稳定同位素在地球化学领域得到广泛应用(Teng *et al.*, 2017)。铁(Fe)元素是类地行星中丰度最高的元素之一,占地球质量的30%,是地核的主要组成元素,

也是地幔和地壳的重要组成部分。铁有 Fe^0 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 三种价态,且这些价态在地球圈层中的分布是明显分层的:铁单质主要存在于地核中,与Ni、Co等金属形成合金; Fe^{2+} 主要存在于地幔;由于富氧大气的存在, Fe^{3+} 在地表更为常见(Dauphas *et al.*, 2017)。铁元素作为基性矿物的主要组成元素之一,不仅是地球中含量最高的过渡族元素,还是与镁铁-超镁铁质侵入体相关矿床的直接参与成矿元素,因此对于镁铁-超镁铁质侵入体Fe同位素的研究具有重要价值。近年来,国内外学者对镁铁-超镁铁质侵入体中的Fe同位素研究方兴未艾,极大地丰富了Fe同位素分馏的理论体系。

前人研究表明,Fe同位素在部分熔融、岩浆分异以及流体出溶、扩散、分离结晶等地质过程中会发生分馏(Teng *et al.*, 2011; Dauphas *et al.*, 2014; Foden *et al.*, 2015),不同地质储库也具有不同的同位

素组成(何永胜等, 2015; Dauphas *et al.*, 2017)。铁具有多种价态是 Fe 同位素发生分馏的一个重要原因, Fe 同位素会随着氧逸度与 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 在熔体/矿物间分配机制的改变而发生分馏, 因此 Fe 同位素可以作为成矿氧化还原环境的指示剂 (Dauphas *et al.*, 2010; 苏本勋等, 2018; 陈福川等, 2022)。由于不同地幔矿物(如橄榄石、辉石等)和熔体中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的变化与铁的配位数的变化广泛存在, 岩浆过程中 Fe 同位素的分馏比其他金属元素的分馏更具有研究意义 (Weyer and Seitz, 2012)。基于上述性质, Fe 同位素是示踪物质来源和反演岩浆演化过程的一种十分有用的手段。本文主要总结了镁铁-超镁铁质侵入体及相关成矿作用中 Fe 同位素的组成特征及分馏机制, 在使用 Fe 同位素进行成岩作用和成矿作用示踪之前, 需要考虑同位素分馏作用的影响。Fe 同位素与其他地球化学方法的联合使用, 必将为未来示踪镁铁-超镁铁质岩浆作用和成矿作用过程提供新的视角。

1 Fe 同位素表达方式与测试方法

铁有 4 种稳定同位素, 分别是 ^{54}Fe 、 ^{56}Fe 、 ^{57}Fe 和 ^{58}Fe (自然界中的丰度分别为 5.845%、91.754%、2.1191%、0.2919%) (Berglund and Wieser, 2011)。此外, 铁还有一个放射性同位素 ^{60}Fe , 自然界中十分稀少, 半衰期 2.6 Ma, 通常被认为是超新星爆发的产物 (Wallner *et al.*, 2015)。Fe 同位素组成通常用 $\delta^{56}\text{Fe}$ 和 $\delta^{57}\text{Fe}$ 来表示, 定义为:

$$\delta^x\text{Fe} = [({}^x\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{样品}} / ({}^x\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe})_{\text{标样}} - 1] \times 1000$$

其中 $x=56$ 或 57 。 ^{58}Fe 是一个罕见的同位素, 除了在某些趋磁细菌产生的磁铁矿中 (如 Amor *et al.*, 2016), 它只通过质量相关分馏与 ^{56}Fe 相关联 (Tang and Dauphas, 2012), 因此很少被报道。对于质量相关分馏而言, 可以通过计算来获得近似值: $\delta^{57}\text{Fe} \approx 1.5 \times \delta^{56}\text{Fe}$; $\delta^{58}\text{Fe} = 2 \times \delta^{56}\text{Fe}$ 。标样通常采用欧洲委员会参考物质及测量协会提供的 IRMM-014 (Taylor *et al.*, 1992), 这是一个被认为近似于所有球粒陨石 Fe 同位素组成的合成样品 (Craddock and Dauphas, 2011)。

在 MC-ICP-MS 出现之前, 通常采用热电感耦合质谱仪 (TIMS) 测量 Fe 同位素组成。虽然 MC-ICP-MS 的测试结果会受到大型仪器偏差的影响, 但这种偏差因为更稳定可以被校正, 因此相比 TIMS, MC-

ICP-MS 具有更高的数据精确度和重现性 (Dauphas *et al.*, 2017)。另外, MC-ICP-MS 相对 TIMS 可以更快地测试样品, 根据精度需要, 它可以一天内测量多达几十个样品。基于上述优势, MC-ICP-MS 目前被确立为测试样品 Fe 同位素组成的首选方法。早期由于分析手段和测量精度的制约, Fe 同位素分析方法发展较为缓慢, 学术界普遍认为火成岩 Fe 同位素组成是均一的 (Beard and Johnson, 1999), 但随着高精度测量仪器的发展, 仪器的分析精度得到提高, 火成岩中的 Fe 同位素变化也随之被发现 (Wiesli *et al.*, 2004)。

2 镁铁-超镁铁质侵入体 Fe 同位素组成特征

对镁铁-超镁铁质岩体 Fe 同位素研究可以帮助理解壳幔相互作用和早期地球演化的地质过程。为了深入理解镁铁-超镁铁质岩体中 Fe 同位素分馏机理, 本文收集了镁铁-超镁铁质岩体中的 Fe 同位素组成, 并与球粒陨石、地幔捕虏体和玄武岩的 Fe 同位素组成进行对比 (图 1)。

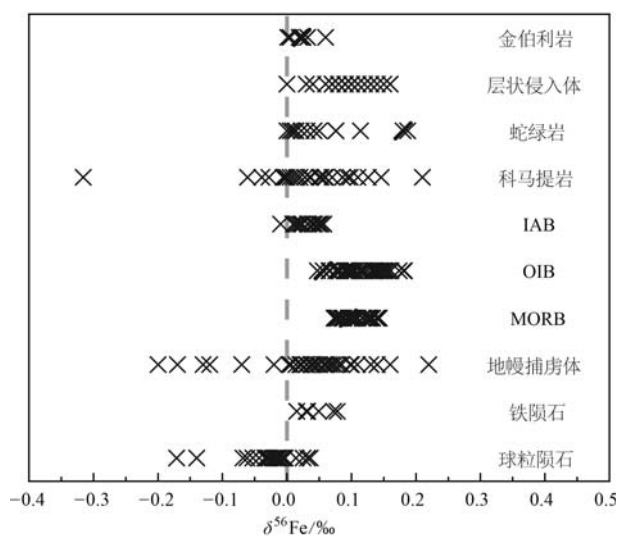


图 1 不同地质储库中的 Fe 同位素组成
Fig. 1 Fe isotopes compositions of different geological reservoirs

数据引自 Schoenberg and Blanckenburg, 2006; Dauphas *et al.*, 2009, 2010; Huang *et al.*, 2011; Poitrasson *et al.*, 2013; Teng *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2014; Macris *et al.*, 2015; Su *et al.*, 2015; An *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2019; Patkó *et al.*, 2021
data are from Schoenberg and Blanckenburg, 2006; Dauphas *et al.*, 2009, 2010; Huang *et al.*, 2011; Poitrasson *et al.*, 2013; Teng *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2014; Macris *et al.*, 2015; Su *et al.*, 2015; An *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2019; Patkó *et al.*, 2021

陨石 Fe 同位素组成可以提供地球早期形成演化的关键信息 (Dauphas *et al.*, 2017)。王跃等 (2012) 统计了大量铁陨石、石铁陨石和石陨石全岩样品的 Fe 同位素组成, 结果表明, 普通球粒陨石 $\delta^{57}\text{Fe}$ 变化范围为 $-0.20\text{‰} \sim 0.27\text{‰}$, 平均值为 $(0.05 \pm 0.15)\text{‰}$ ($n=21$); 碳质球粒陨石 $\delta^{57}\text{Fe}$ 变化范围为 $-0.22\text{‰} \sim 0.19\text{‰}$, 平均值为 $(0.01 \pm 0.16)\text{‰}$ ($n=10$); 顽火辉石球粒陨石 $\delta^{57}\text{Fe}$ 变化范围为 $-0.05\text{‰} \sim 0.03\text{‰}$, 平均值为 $(-0.01 \pm 0.06)\text{‰}$ ($n=5$); 无球粒陨石 $\delta^{57}\text{Fe}$ 变化范围为 $-0.07\text{‰} \sim 0.25\text{‰}$, 平均值为 $(0.02 \pm 0.07)\text{‰}$ ($n=12$); 铁陨石 $\delta^{57}\text{Fe}$ 变化范围为 $0.01\text{‰} \sim 0.23\text{‰}$, 平均值为 $(0.10 \pm 0.14)\text{‰}$ ($n=23$)。Craddock 和 Dauphas (2011) 测量了 10 个碳质球粒陨石、15 个普通球粒陨石和 16 个顽火辉石球粒陨石的 Fe 同位素组成, 除 2 个特殊样品外, 其余样品均具有和标准物质 IRMM-014 无法区分的 Fe 同位素组成, $\delta^{56}\text{Fe}$ 平均值为 $(-0.005 \pm 0.006)\text{‰}$ 。这表明除铁陨石外, 几乎所有陨石都具有较为均一的 Fe 同位素组成。虽然铁陨石相比其他陨石具有略重的 Fe 同位素组成, 但由于小尺度的铁陨石样品并不具有代表性, 且铁陨石不同矿物相中 Fe 同位素分馏可达 0.30‰ (Poitrasson *et al.*, 2005), 因此并不能作为在行星演化过程中壳幔分异导致明显 Fe 同位素分馏的证据。Dauphas 等 (2009) 根据地球 Fe/Si 值 (0.85) 和球粒陨石 Fe/Si 值与 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值之间的关系, 计算出地球物质 Fe 同位素组成的初始值为: $\delta^{56}\text{Fe} = (-0.016 \pm 0.045)\text{‰}$ (在 95% 置信区间内)。

与镁铁-超镁铁质岩有关的玄武岩、地幔捕虏体 Fe 同位素组成平均值与球粒陨石 Fe 同位素组成平均值相近, 但二者 Fe 同位素的组成特征却存在显著差异 (图 1)。地幔 Fe 同位素组成特征通常用来来自深部的地幔包裹体或部分熔融形成的玄武岩进行约束。Zhao 等 (2012) 报道了中国东部新生代碱性玄武岩以及新生代和中生代玄武岩中的橄榄岩包体的 Fe 同位素数据, 其 $\delta^{57}\text{Fe}$ 变化范围为 $0.041\text{‰} \sim 0.077\text{‰}$, 平均为 $(0.060 \pm 0.029)\text{‰}$; Huang 等 (2011) 对中国中东部 18 个二辉橄榄岩捕虏体橄榄石、单斜辉石和斜方辉石 Fe 同位素组成进行了高精度测量, 橄榄石 $\delta^{56}\text{Fe}$ 平均值为 $(0.01 \pm 0.18)\text{‰}$, 斜方辉石 $\delta^{56}\text{Fe}$ 平均值为 $(0.04 \pm 0.20)\text{‰}$; 单斜辉石 $\delta^{56}\text{Fe}$ 平均值为 $(0.10 \pm 0.19)\text{‰}$ 。Zhao 等 (2017) 研究表明华北克拉通汉诺坝不同类型地幔辉石岩捕虏体 $\delta^{57}\text{Fe}$ 平均值为 $(0.03 \pm 0.08)\text{‰}$, 这些数据在误差范围内均与

球粒陨石相似, 但变化范围较大。An 等 (2017) 发现来自西伯利亚克拉通 Kaapvaal 金伯利岩捕虏体中橄榄岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 平均值为 0.024‰ , 和球粒陨石几乎完全一致, 代表着上地幔的 Fe 同位素组成。此外, 熔融萃取可能会改变地幔橄榄岩捕虏体的铁同位素组成。Weyer 和 Ionov (2007) 发现大量地幔橄榄岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 与 $\text{Mg}^\#$ 具有负相关性, 表明 Fe 同位素在部分熔融过程中发生分馏且 $\delta^{56}\text{Fe}$ 与熔体萃取程度有关, 指示这些地幔橄榄岩可能经历了熔体萃取。

玄武岩是地幔部分熔融的产物, 但由于部分熔融和岩浆结晶分异都会造成 Fe 同位素分馏, 因此玄武岩样品的 Fe 同位素组成无法代表初始地球物质的 Fe 同位素组成。总体来看, 玄武岩 (MORB、OIB、IAB 等) 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 相似, 由轻到重为 IAB (岛弧玄武岩) < OIB (洋岛玄武岩) = MORB, OIB 的 Fe 同位素组成变化范围比 MORB 大 (图 1)。Teng 等 (2013) 对大量不同类型玄武岩的研究表明, MORB 的 $\delta^{56}\text{Fe} = 0.07\text{‰} \sim 0.14\text{‰}$, 变化范围很小, 平均值为 $(0.105 \pm 0.006)\text{‰}$ ($n=43$), BBAB (弧后盆地玄武岩) 的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值 $= 0.09\text{‰} \sim 0.11\text{‰}$, 与 MORB 相似 (洋中脊玄武岩)。OIB 组成相对不均一, 不同地区的样品 Fe 同位素组成变化较大, 主要反映了橄榄石和辉石的分离结晶作用或其母岩浆的地球化学性质差异。总体来说, 地球上的玄武岩具有相似的 $\delta^{56}\text{Fe}$ (约 0.1‰), 显示出比地幔捕虏体和球粒陨石更重的特点, 这是由于地幔的部分熔融过程中 Fe^{3+} 较 Fe^{2+} 不相容, 导致熔体中相对富集 Fe^{3+} , 使得熔体相对于残余岩浆更富集重 Fe 同位素 (Teng *et al.*, 2013; Dauphas *et al.*, 2017)。IAB 通常具有比 MORB 和 OIB 更轻的同位素组成, 这与地幔氧逸度条件、俯冲板片熔体/流体的改造作用以及部分熔融程度有关。Williams 等 (2018) 研究了来自马里亚纳海沟区域岛屿火山样品, 其 $\delta^{57}\text{Fe} = (-0.08 \pm 0.07)\text{‰} \sim (0.29 \pm 0.01)\text{‰}$ 变化, 平均值为 $(0.10 \pm 0.18)\text{‰}$ ($n=26$), 明显低于该区域 MORB 和 OIB 的 $\delta^{57}\text{Fe}$ [平均值为 $(0.16 \pm 0.08)\text{‰}$, $n=61$, Williams and Bizimis, 2014]。普遍认为, 较轻的 Fe 同位素组成是俯冲过程中地幔楔部分熔体萃取过程中重同位素的去除或具有轻同位素质物质的加入造成的 (Nebel *et al.*, 2015; Williams *et al.*, 2018)。不同地区 IAB 的 Fe 同位素组成也会有所差异。Foden 等 (2018) 测定了全球 15 个岛弧 130 个样品的 Fe 同位素组成, 以渗透和流体出溶作用为主的西太平洋样品显示了很

轻的 Fe 同位素组成(平均值 0.01‰),而以底辟和减压熔融为主的东太平洋样品显示出了与 MORB 相似的 Fe 同位素组成(0.17‰),表明弧下地幔熔融类型会影响 Fe 同位素的组成特征。也有学者认为地幔楔蛇纹岩/蛇纹石化过程及地幔楔蛇纹岩俯冲分解脱水可导致岛弧地幔逐渐氧化并富集轻 Fe 同位素,地幔楔蛇纹岩可以作为过滤层固定富集重 Fe 同位素的 Fe^{3+} ,将具有轻 Fe 同位素的 Fe^{2+} 释放进入渗透的板片流体,流体随后可迁移至上部地幔楔甚至地幔熔融区,通过部分熔融产生具有轻 Fe 同位素特征的弧岩浆(Deng *et al.*, 2022)。另外,岛弧玄武岩的 Fe 同位素变化也显示出了与 MORB 和球粒陨石的的相关性。Dauphas 等(2009)发现新不列颠岛弧玄武岩样品的 Fe 同位素组成会随着其部分熔融程度的改变显示出有规律的变化。部分熔融程度最高的样品具有近似球粒陨石的 Fe 同位素组成,部分熔融程度最低的样品 Fe 同位素组成和 MORB 相似,这有力地支持了部分熔融会导致 Fe 同位素的分馏以及地幔具有与球粒陨石相似的 Fe 同位素组成的观点。

玄武岩的钙碱性也会影响其 Fe 同位素组成,其 Fe 同位素组成的变化可能由不同程度的部分熔融或母岩浆成分改变导致。Zhao 等(2012)对华北克拉通 5 个地点的 9 块新生代碱性玄武岩的 Fe 同位素组成进行测定,其 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值均在 0.169‰~0.241‰的狭窄范围内,平均 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值为 $(0.198 \pm 0.055)\%$ (2SD, $n=9$),这与 MORB 和 OIB 的平均组成相同,表明新生代碱性玄武岩 Fe 同位素组成均匀,宁远地区未发生交代作用的二辉橄榄岩 Fe 同位素组成同样也是均匀的,平均 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值为 $(0.060 \pm 0.029)\%$ (2SD),与硅酸盐地球的 Fe 同位素组成相似。而华北克拉通地幔橄榄岩捕虏体及其单矿物的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 变化范围为 -1.002‰~0.232‰,表现出极大的 Fe 同位素变化,记录了相当薄的岩石圈地幔中多期熔融与岩石相互作用, $\delta^{57}\text{Fe}$ 与其他主微量元素指标如 CaO、Rb 的正相关进一步支持了上述观点。这些特征表明,地幔交代作用或熔融岩相互作用对岩石圈地幔 Fe 同位素组成造成明显的影响,在形成岩石圈地幔 Fe 同位素非均质性中起着重要作用。Guo 等(2023)对来自中国大陆的板内大陆碱性玄武岩进行了 Fe 同位素研究,结果表明, $\delta^{56}\text{Fe}$ 与熔体交代指标如 $[\text{La}/\text{Sm}]_N$ 呈一阶正相关,可以用地幔熔融过程中发生交代的岩性不同来解释该变化。在较厚的大陆岩石圈下产生和萃取的岩浆,其熔融程度较低,具有

较高 $\delta^{56}\text{Fe}$ 和 $[\text{La}/\text{Sm}]_N$ 值的辉石岩部分熔融产生的熔体贡献较大。相比之下,在薄岩石圈盖下的洋中脊熔融程度更高,更多的橄榄岩部分熔融产生的熔体导致最终的混合熔体具有较低的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 和 $[\text{La}/\text{Sm}]_N$ 值。然而,部分熔融并不能解释所有与钙碱性有关的玄武岩之间的 Fe 同位素组成差异,这些差异可能还与母岩浆的成分有关。He 等(2019)对中国东部新生代玄武岩的 Fe 同位素组成进行了研究,以 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ 为指标将玄武岩分为 3 个亚群,分别为霞石质亚群 $[(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2 > 0.16]$ 、拉斑玄武岩亚群 $[(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2 \leq 0.10 \sim 0.11]$ 和过渡亚群。分析结果表明, $\delta^{56}\text{Fe}$ 与 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 和 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ 呈正相关关系,与 SiO_2 含量呈负相关关系。He 等(2019)认为其中的重 Fe 同位素可能来自碳酸橄榄岩,且异常高的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 可能反映了橄榄岩经历的部分熔融过程(可能是其源岩岩浆高 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 导致),结合 Sr-Nd-Mg-Zn 同位素数据,认为这是原始岩浆的变化混合导致的结果。Sun 等(2020)对东太平洋隆起北部玄武岩进行 Fe 同位素分析,有两种碱性玄武岩的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 极高(高达 0.34‰)。通过对橄榄岩和石榴子石辉石岩相部分熔融过程中的熔体 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化的模拟,认为橄榄岩相和石榴子石相的部分熔融都不能解释东太平洋隆起海山玄武岩高 $[\text{Sm}/\text{Yb}]_N$ 和高 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值,极高的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 只有东太平洋隆起海山熔岩地幔源中存在明显的 Fe 同位素非均质性可以解释。

科马提岩是太古宙高程度部分熔融的产物,且由于熔融温度高,熔体与残余岩浆之间的平衡分馏程度很低,因此科马提岩可以作为原始地球物质的另一种代表。Dauphas 等(2010)对加拿大 Alexo 科马提岩进行了 Fe-Mg 同位素的联合分析,研究结果显示 $\delta^{26}\text{Mg}$ 和 $\delta^{56}\text{Fe}$ 平均值分别为 $(-0.275 \pm 0.042)\%$ 和 $(0.044 \pm 0.030)\%$,除去扩散和早期岩浆过程中微小的分馏影响,这些数据与球粒陨石几乎一致。Hibbert 等(2012)研究了 Belingwe(2.7 Ga)、Vetreny(2.4 Ga)和 Gorgona(0.089 Ga)3 个不同年代的科马提岩,其 $\delta^{57}\text{Fe}$ 变化分别为 -0.14‰(Belingwe)、-0.18‰~0.02‰(Vetreny)和 -0.13‰~0.34‰(Gorgona)。全岩和橄榄石的 Fe 同位素组成与岩浆分异指标($\text{Mg}^\#$ 、 $\text{Cr}^\#$)具有明显相关性,不同时代样品 Fe 同位素组成的差异性可能与较老样品所代表的部分熔融程度更高以及太古宙和早元古代的地幔温度比现在更高有关。Nebel 等(2014)对 Coonterunah(3.5 Ga)

和 Regal (3.16 Ga) 科马提岩进行了 Fe 同位素测定,校正后的原始岩浆 $\delta^{56}\text{Fe}$ 分别为 -0.06‰ 和 0‰ ,与球粒陨石一致。但是,要根据科马提岩的 Fe 同位素组成推测原始地球或地幔的地球化学性质是很困难的,因为这些样品经历过不同程度的熔体萃取,且蛇纹石化和热液过程等后生作用会使得样品的 Fe 同位素组成很难校正 (Hibbert *et al.*, 2012; Hofmann *et al.*, 2014)。

3 镁铁-超镁铁质成矿作用中 Fe 同位素分馏机理

3.1 热力学平衡分馏

在一定温度下,不同物相之间的同位素交换达到平衡,具体表现为不同矿物相之间的同位素分馏:重同位素相对富集在化学键强、能态低的矿物相中。为了更好地了解与约束不同含铁矿物的 Fe 同位素组成特征,本文统计了近年来岩浆型铜镍硫化物矿床全岩、硅酸盐矿物、铁氧化物与不同类型的硫化物 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的测量值(图2)。

岩浆铜镍硫化物矿床全岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值变化范围为 -2.13‰ 至 0.38‰ (大部分处于 -0.6‰ 至 0.38‰ 之间)。Hart 矿床的全岩 Fe 同位素较轻,这可能与其受到的沉积物质污染有关 (Hiebert *et al.*, 2016)。不同矿物之间以及同种矿物不同样品之间 Fe 同位素差异较大。硅酸盐矿物的 Fe 同位素变化范围较小,分布在 0.1‰ 附近,磁铁矿则相对富集重 Fe 同位素。在铁的硫化物矿物中,磁黄铁矿显示出了最轻的 Fe 同位素组成,黄铜矿和镍黄铁矿相对更富集重 Fe 同位素(图2)。上述结果显示不同地区不同矿床含铁矿物的 Fe 同位素特征具有相似性与差异性,指示不同成矿作用过程中 Fe 同位素的地球化学行为差异与矿物本身的 Fe 同位素分配情况都可能导致 Fe 同位素的分馏。

与其他稳定同位素类似,Fe 同位素在两矿物相之间的分馏行为与各自的键能和配位数有关。理论研究表明,如果两种矿物的键长不同,其相应的振动频率也会有所不同,两种矿物间就会存在质量分馏,导致重同位素优先进入配位数更低、键长较短、键能较强的矿物 (Sossi and O'Neill, 2017; O'Neil, 2018)。磁黄铁矿 (Fe_7S_8) 有 4 种类型的铁原子,均为 6 次配位,平均 Fe—S 键长为 245.3 pm ; 镍黄铁矿 [$(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$] 中 9 个阳离子有 8 个 4 次配位和 1 个 6 次配

位;黄铜矿 (CuFeS_2) 的铁原子为 4 次配位,平均 Fe—S 键长为 224.8 pm 。因此,黄铜矿和镍黄铁矿会相对富集更重的 Fe 同位素,磁黄铁矿会相对富集更轻的 Fe 同位素。Fe 同位素分馏与 Fe 原子化学键强弱及氧化还原状态有关。在自然界矿物中, Fe^{3+} 形成的化学键一般强于 Fe^{2+} ,在不考虑氧化还原过程的影响下,表现为富 Fe^{3+} 的矿物相相对于富 Fe^{2+} 的矿物相更富集重同位素 (Schauble *et al.*, 2001)。因此,相较于富 Fe^{2+} 的磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿,富 Fe^{3+} 的磁铁矿具有更重的 Fe 同位素组成,这也与图2的统计结果相一致。黄铁矿由于 Fe 和 S 之间形成较强的共价键而例外,理论计算表明,平衡条件下黄铁矿较其他铁硫化物矿物更富集重的 Fe 同位素 (Polyakov *et al.*, 2007)。

在铬铁矿矿床中,尖晶石与铬铁矿相对于橄榄石与辉石更富集 Fe^{3+} ,会形成键能更强的化学键,因此一般具有相对较重的 Fe 同位素组成,理论和实验研究预测橄榄岩中矿物 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的顺序为尖晶石 > 橄榄石 $\geq$ 斜方辉石 (Roskosz and Adetunji, 2015)。玉石沟橄榄岩中橄榄石与斜方辉石的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 与预测值相符,但是尖晶石显示出相对于橄榄石与斜方辉石明显的负异常 (Zhang *et al.*, 2019),这与之前的理论相矛盾。Xiao 等 (2016) 对罗布莎铬铁矿矿床方辉橄榄岩中橄榄石、斜方辉石和尖晶石进行 Fe 同位素研究,结果显示矿物中的 Fe 同位素出现很大的变化,既有 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{Spl}} > \delta^{56}\text{Fe}_{\text{Ol}} > \delta^{56}\text{Fe}_{\text{Opx}}$ 的样品,又有 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{Spl}} < \delta^{56}\text{Fe}_{\text{Ol}} < \delta^{56}\text{Fe}_{\text{Opx}}$ 的样品。Chen 等 (2015) 报道了 Kızıldağ 蛇绿岩中的方辉橄榄岩样品出现了很明显的 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{Spl}} < \delta^{56}\text{Fe}_{\text{Ol}} < \delta^{56}\text{Fe}_{\text{Opx}}$ 特征。Zhang 等 (2019) 认为这种 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{Spl}} < \delta^{56}\text{Fe}_{\text{Ol}}$ 的现象可能是方辉橄榄岩尖晶石中的 Cr 大量取代 Al 导致的。当 $\text{Cr}^\# [100 \times \text{Cr} / (\text{Cr} + \text{Al})] > 0.5$ 时, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Spl-Ol}}$ 可能会从正转为负,这在 Roskosz 等 (2015) 的研究中也得到证明。然而, Sossi 和 O'Neill (2017) 指出,当尖晶石的 Cr 含量很高时, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Spl-Ol}}$ 会始终为正。苏本勋等 (2018) 认为,不同蛇绿岩的地幔橄榄岩之间 Fe 同位素组成的差异可能反映了蛇绿岩形成时的温度、压力、氧逸度或构造背景,需要进一步的深入研究。

3.2 动力学分馏

两种同位素在某个反应过程中反应速率不同会导致时间相关分馏的发生,在反应未达到平衡时,轻同位素会相对富集在产物中,而重同位素则富集在反应物中。氧化还原 (Zhao *et al.*, 2019)、结晶分异

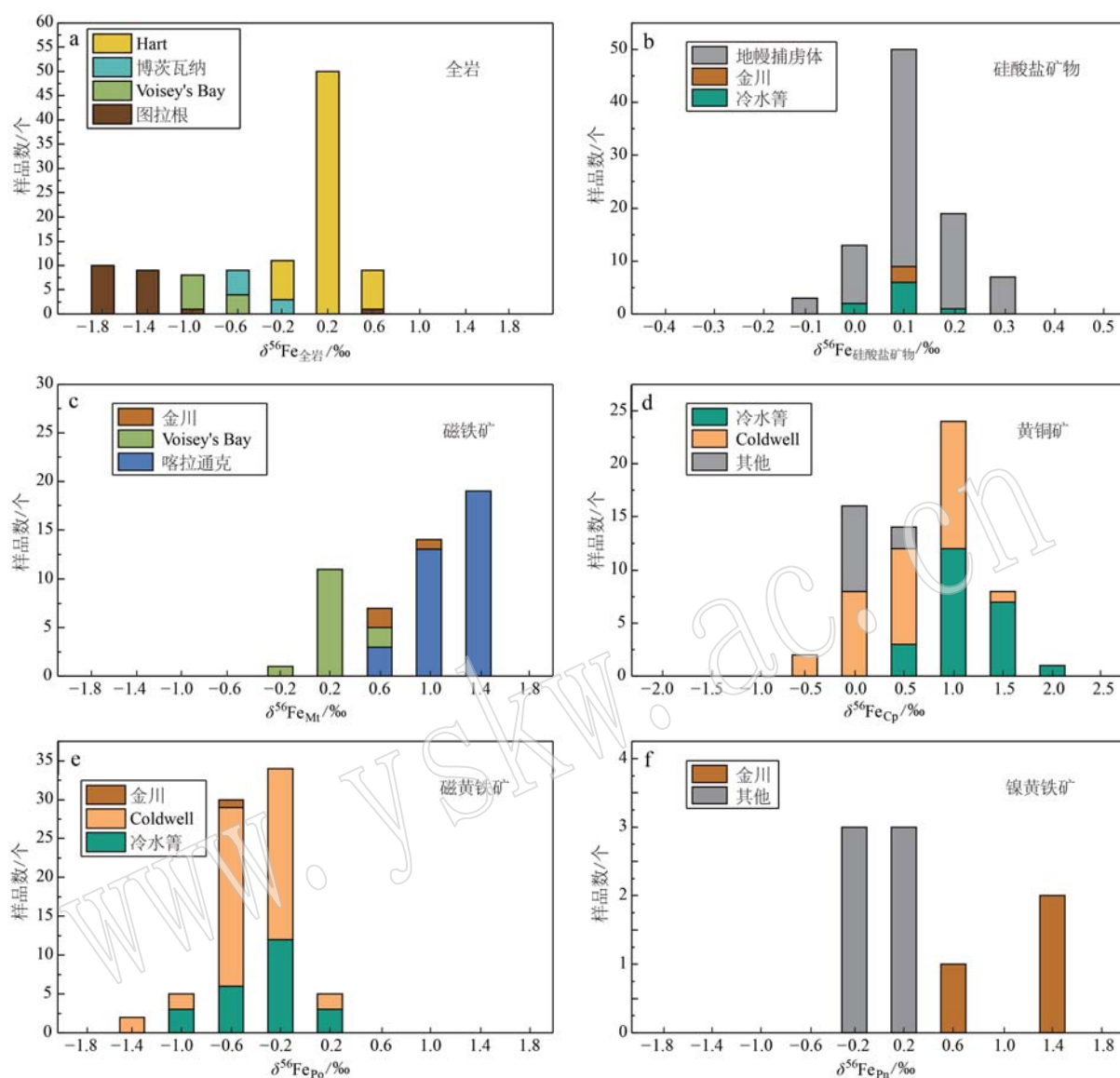


图2 不同矿床全岩或含铁矿物 Fe 同位素组成

Fig. 2 Fe isotope compositions of whole rocks and Fe-bearing minerals from different deposits

a—不同矿床全岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 测量值,数据来源于 Fiorentini *et al.*, 2012; Hiebert *et al.*, 2013, 2016; Zhao *et al.*, 2019;b—不同矿床硅酸盐矿物 $\delta^{56}\text{Fe}$ 测量值,其中其他地幔捕虏体来自汉诺坝与中国东部地区,数据来源于 Huang *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2017; Ding *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2021a; c—不同矿床磁铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 测量值,数据来源于 Hiebert *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2021a; Tang *et al.*, 2022; d—不同矿床黄铜矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 测量值,数据来源于 Bilenker *et al.*, 2018; Ding *et al.*, 2019; Brzozowski *et al.*, 2021a; e—不同矿床磁黄铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 测量值,数据来源于 Ding *et al.*, 2019; Brzozowski *et al.*, 2021a; Wang *et al.*, 2021a; f—不同矿床镍黄铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 测量值,数据来源于 Bilenker *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2021a

a— $\delta^{56}\text{Fe}$ measurements for whole rocks of different deposits, data are from Fiorentini *et al.*, 2012; Hiebert *et al.*, 2013, 2016; Zhao *et al.*, 2019; b— $\delta^{56}\text{Fe}$ measurements for silicate minerals of different deposits, with other mantle xenoliths from Hannoba and eastern China, data are from Huang *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2017; Ding *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2021a; c— $\delta^{56}\text{Fe}$ measurements for magnetite of different deposits, data are from Hiebert *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2021a; Tang *et al.*, 2022; d— $\delta^{56}\text{Fe}$ measurements for chalcopyrite of different deposits, data are from Bilenker *et al.*, 2018; Ding *et al.*, 2019; Brzozowski *et al.*, 2021a; e— $\delta^{56}\text{Fe}$ measurements for pyrrhotite of different deposits, data are from Ding *et al.*, 2019; Brzozowski *et al.*, 2021a; Wang *et al.*, 2021a; f— $\delta^{56}\text{Fe}$ measurements for pentlandite of different deposits, data are from Bilenker *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2021a

(Hiebert *et al.*, 2013; Ding *et al.*, 2019; Brzozowski *et al.*, 2021a; Wang *et al.*, 2021a; Tang *et al.*, 2022)、部分熔融 (Su *et al.*, 2015)、扩散 (Huang *et al.*, 2010; Xiao *et al.*, 2016; Bai *et al.*, 2021) 等都是镁铁-超镁铁质侵入体演化过程中常见的动力学过程。

3.2.1 氧化还原

氧化还原过程在镁铁-超镁铁质侵入体成矿过程中发挥着较为关键的作用,同时也会驱动 Fe 同位素分馏。由于自然界矿物中 Fe^{3+} 形成的化学键一般强于 Fe^{2+} , 因此,在氧化还原过程中,当 Fe^{3+} 转变为 Fe^{2+} 时,Fe 的重同位素会优先进入富 Fe^{3+} 的矿物中。Zhao 等(2019)报道了东天山图拉尔根侵入体不同岩浆演化阶段产生的黄铜矿和全岩样品中 Fe 同位素的组成,在硫化物熔体与硅酸盐熔体的分离过程中,以 Fe^{2+} 为主的橄榄石、辉石、黄铁矿会较早晶出,因此这些矿物有着较轻的 Fe 同位素。而残余熔体逐渐被氧化,全岩的 Fe 同位素会随着熔体的演化而变重。在排除地幔部分熔融、岩浆结晶分异、地壳混染、扩散等地质过程的影响后,确定了氧化还原反应是该过程中 Fe 同位素分馏的主要原因。

氧化还原过程通过改变母岩浆化学组成与物理化学条件驱动 Fe 同位素分馏,不仅能影响镁铁-超镁铁质岩和硅酸盐矿物中的 Fe 同位素组成,也会导致弧岩浆平均 $\delta^{56}\text{Fe}$ 低于 MORB。弧岩浆是由富硅地幔楔的氧化还原缓冲熔融产生的,而 MORB 是由贫硅地幔的非氧化还原缓冲熔融产生的 (Bénard *et al.*, 2018; Sorbadere *et al.*, 2018)。在氧化还原过程中通常会引起 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值变化。弧岩浆与弧橄榄岩的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值小于 MORB 与深海橄榄岩的 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值,从而造成了二者间 Fe 同位素组成的差异 (Zhang *et al.*, 2019)。

3.2.2 结晶分异

岩浆演化过程中机制复杂,正确推测和反演岩浆演化过程可以为揭示矿床成因提供关键证据。在众多岩浆演化过程中,结晶分异过程可用于解释大多数岩浆过程中的 Fe 同位素分馏 (郭泽华等, 2022)。一般而言,样品 MgO 含量与岩浆演化阶段存在对应关系,无论是岩浆型铜镍硫化物矿床、铬铁矿矿床还是其他镁铁-超镁铁质侵入体中,都存在样品 Fe 同位素组成随着铁镁质含量的下降而变重的现象 (Hiebert *et al.*, 2013; Ding *et al.*, 2019; Brzozowski *et al.*, 2021a; Wang *et al.*, 2021a; Tang *et al.*, 2022),这是因为早期晶出的铁镁质矿物(如

橄榄石和单斜辉石)会优先富集轻 Fe 同位素。

在岩浆硫化物矿床岩浆结晶分异过程中,近似地幔的同位素组成可以通过硫化物熔体与母岩浆之间的相互作用产生,且 R 因子(即硅酸盐与硫化物的质量比)可以量化这种相互作用 (Leshner and Burham, 2001; Hiebert *et al.*, 2013)。 R 因子变大代表着随着整个岩浆体系中硫化物的晶出,硅酸盐熔体在残余岩浆中的比例增加,并引起残余岩浆体系的 Fe 同位素组成变重。一般来说,在岩浆演化过程中,率先结晶的单硫化物固溶体 (MSS) 会富集轻 Fe 同位素,其晶出的磁黄铁矿与部分镍黄铁矿也会显示出轻的 Fe 同位素组成特征。而残余的中间固溶体 (ISS) 会富集重 Fe 同位素,结晶形成的黄铜矿就会显示出重的 Fe 同位素组成特征。为了明确岩浆结晶分异过程中 Fe 同位素的分馏行为,王世霞等 (2012) 通过测定钒钛磁铁矿矿床不同韵律层不同岩性的全岩和其中共生矿物橄榄石、辉石、角闪石和磁铁矿的 Fe 同位素组成变化特征,来探究矿物内部、矿物之间以及全岩 Fe 同位素在岩浆分异过程中的变化规律和分馏机理。研究结果显示: Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的赋存方式不同,岩浆结晶分异过程中 Fe 同位素分馏行为也略有差异,从而使矿物内部、矿物之间以及全岩具有不同的 Fe 同位素组成特征。

3.2.3 扩散

已有研究证明,在岩浆演化过程中,当存在温度或化学梯度时,Fe 同位素会因热扩散和化学扩散而产生分馏 (Schuessler *et al.*, 2007)。关于热扩散的报道仅见于人工实验 (Huang *et al.*, 2010),而化学扩散在自然界中较为普遍。残余的镁铁-超镁铁质岩浆可以与早期结晶的矿物(如橄榄石)进行 Fe-Mg 交换,甚至处于亚固态的橄榄石和铬铁矿在晶出后也可以进行 Fe-Mg 交换,从而导致 Fe-Mg 同位素分馏。扩散引起的矿物间的 Fe-Mg 同位素差异非常大,且 $\delta^{56}\text{Fe}$ 与 $\delta^{26}\text{Mg}$ 之间会呈现负相关关系。Xiao 等 (2016) 对罗布莎铬铁矿矿床 Fe 同位素组成的研究发现,铬铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 为 $-0.247\text{‰} \sim -0.043\text{‰}$,共生的橄榄石 $\delta^{56}\text{Fe}$ 为 $-0.146\text{‰} \sim -0.125\text{‰}$,铬铁矿和橄榄石之间的 Fe 同位素分馏显著 ($\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Chr-Ol}} = -0.294\text{‰} \sim -0.101\text{‰}$)。Bai 等 (2021) 对美国 Stillwater 层状侵入杂岩体中的橄榄石、斜方辉石与铬铁矿的 Fe 同位素组成研究表明侵入体中硅酸盐的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值高于铬铁矿,而硅酸盐中 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值显著低于铬铁矿。

除 Fe-Mg 交换导致的 Fe-Mg 同位素的耦合分馏外,岩浆过程中还存在 Fe-Li 同位素之间的耦合分馏。Qian 等(2010)研究表明,在橄榄石中 Li 和 Fe-Mg 交换的扩散速率相似,但在单斜辉石中 Li 的扩散速率比其在橄榄石中快两个数量级。Dohmen 等(2010)观察到 Li 在橄榄石中存在多种不同的扩散机制和速率,但通常比 Fe-Mg 交换快。Oeser 等(2015)对板内玄武岩的橄榄石捕虏晶和斑晶进行了高精度的原位 Fe-Mg 同位素分析,橄榄石 $Mg^\#$ 与 $\delta^{56}Fe$ 和 $\delta^{26}Mg$ 显著相关。结合橄榄石的化学和同位素分带信息,可以确定橄榄石中的化学扩散是同位素分馏的主要原因。之后,Steinmann 等(2020)对该地橄榄石又进行了原位 Li 同位素分析,从橄榄石晶体核心到边缘,随着 Li 含量增加(晶体核心含量为 $1\sim 3\ \mu g$,边缘含量升高到 $6\sim 12\ \mu g$),Li 同位素逐渐变重(晶体核心的 δ^7Li 低至 -30.7‰ ,边缘的 δ^7Li 升高至 $8\text{‰}\sim 10\text{‰}$)。Li 同位素在剖面的变化特征表明分馏主要是由于岩浆分异过程中 Li 向橄榄石颗粒内部扩散导致的。虽然 Fe-Mg 同位素研究已确定了一次扩散事件,但 Li 的含量和同位素组成在剖面上的变化表明岩浆演化过程中发生了第二次扩散事件,显然这次扩散并没有被 Mg-Fe 同位素记录下来。第一次扩散事件被解释为反映了橄榄石晶体在岩浆房中的驻留,第二次扩散事件可能代表一个短暂的事件,与岩浆上升侵位或之后的冷却导致的脱气有关,这个过程只会影响 Li 而不影响 Fe-Mg。因此,根据元素不同的扩散速率和物理化学性质,结合使用原位的 Li 和 Mg-Fe 同位素分析,是反演岩浆系统多阶段演化过程的有力工具。Weyer 和 Seitz(2012)为探究岩浆分异过程中的 Fe-Li 同位素的耦合分馏,对 Canary 群岛和德国火山的橄榄石与单斜辉石进行 Fe、Li 同位素分析。研究表明,橄榄石和熔体之间的化学梯度导致的扩散是 Fe、Li 同位素分馏的主要控制因素。在大多数情况下,轻 Li 和轻 Fe 同位素优先在橄榄石中富集,对于含有斑晶的橄榄石,其分馏更为显著。斜方辉石中只表现出显著的 Li 同位素分馏,而未观察到 Fe 同位素分馏,这可能是由于单斜辉石中 Fe 的扩散速率比 Li 的扩散速率慢得多,且单斜辉石斑晶在岩浆中的停留时间很短。除此之外,部分样品只出现了 Fe 同位素分馏(约 0.1‰)而没有 Li 同位素分馏,这可能是由磁铁矿的存在导致,而并非由扩散驱动。因此,无论是扩散导致的 Fe-Mg 同位素分馏还是 Fe-Li 同位素分馏都广泛存

在于各种地质过程中,这种耦合的分馏行为对反演岩浆过程、指示母岩浆源区和性质都有着重要意义。

3.2.4 部分熔融

地幔部分熔融过程中也会存在明显的 Fe 同位素分馏。由地幔熔融导致的分馏一般表现为橄榄岩中 Fe 同位素组成与 $Mg^\#$ 、 $Cr^\#$ 等参数有较好的相关性。 Fe^{3+} 在熔融过程中不相容,更易进入熔体相,且 Fe^{3+} 与重 Fe 同位素间具有较强亲和性,因此在地幔部分熔融过程中,重 Fe 同位素优先进入熔体相而轻 Fe 同位素优先富集在熔融残余相,导致熔体具有更重的 Fe 同位素组成(Canil *et al.*, 1994),这与质量决定扩散速度导致的动力学分馏机制恰好相反。分馏程度主要受氧逸度、熔融程度和体系 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 值等因素控制,一般而言,熔融程度越低,熔体相和残余相之间的分馏程度越大,熔体相更易富集重 Fe 同位素。蛇绿岩是洋壳俯冲的残片,研究蛇绿岩的 Fe 同位素组成有助于深入理解 Fe 同位素在有地幔作用参与下的地球化学行为。Su 等(2015)对普兰蛇绿岩的研究发现,其 Fe 同位素比值与单斜辉石 $Cr^\#$ 、全岩 Sc 含量等地球化学参数显示出很好的相关性,指示 Fe 同位素分馏由大洋中脊部分熔融与之后的俯冲流体交代作用共同导致。虽然 Mg 同位素比值与上述地球化学参数没有很好的相关性,但是 Fe 和 Mg 之间的耦合关系显示二者在地球化学过程中有着密切相关的行为。即洋中脊阶段的部分熔融会形成高 $\delta^{56}Fe$ 和低 $\delta^{26}Mg$ 的基性洋壳,而留下低 $\delta^{56}Fe$ 和高 $\delta^{26}Mg$ 的难熔橄榄岩;在超俯冲带地质条件下,弧熔体交代作用使氧逸度显著增加,从而使俯冲板块上方的地幔楔富集重 Fe 和轻 Mg 同位素,形成的熔体富集轻 Fe 和重 Mg 同位素。

4 Fe 同位素在与镁铁-超镁铁质岩浆作用和成矿作用中的应用

示踪成矿物质来源和反演成矿过程是矿床学中两个重要的研究问题。通常运用 C、H、O、N、S 同位素可以很好地制约成矿流体的来源与演化,但除 S 元素外其他元素均未直接参与成矿。铁作为直接参与成矿的金属元素,其同位素特征能更直接地为示踪成矿物质来源和揭示成矿过程提供证据。在岩浆成矿过程中,Fe 同位素组成产生的变化受到多方面因素的影响。其变化规律不仅受到地壳混染、热液过程、岩浆演化、氧逸度等过程的影响,共生矿物之间也可以发生显著分馏。在运用 Fe 同位素方法解

决矿床成因相关问题时,需要将其与其他地球化学方法如主微量元素、镁同位素、硫同位素、放射成因同位素相结合,并考虑多方面的可能性。

4.1 Fe 同位素在镁铁-超镁铁质岩浆作用与铜镍成矿作用中的应用

4.1.1 指示母岩浆源区特征

岩浆演化、上升侵位过程中会发生同位素分馏,多种元素和同位素联合示踪通常能指示母岩浆的源区特征。玄武岩地幔源区岩性(橄榄岩/辉石岩)可通过 Fe 同位素进行识别。为制约南太平洋萨摩亚地幔柱的岩性结构及其与化学不均一性的联系,Wang 等(2021b)利用 Fe-Sr-Nd-Pb 同位素和微量元素联合研究,显示 Malu 火山链的玄武岩样品具有高的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 和 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$, 低的 Nb/Th 以及 EM II 型 Sr-Nd 同位素特征,可能源于由再循环洋壳和陆源沉积物的混合物转变而成的辉石岩部分熔融而成,而 Vai 和 Upo 火山链玄武岩具有类似 MORB 的 Fe 同位素组成特征,则可以用橄榄岩部分熔融来解释。该研究表明 Fe 同位素与其他元素和同位素结合可为识别地幔柱的岩性结构及其与地幔化学不均一性之间的联系提供新的研究思路。由于部分熔融和分离结晶作用过程会产生 Fe 同位素的分馏,因此仅利用 Fe 同位素识别交代作用的影响比较困难。硅酸盐和碳酸盐熔体交代会造成地幔 Fe 同位素组成变化范围较大,二辉橄榄岩地幔与硅不饱和、富含 Ca-Fe 的熔体之间的交代作用会使幔源岩浆具有重的 Fe 同位素组成。相反,地幔围岩和渗滤熔体之间轻 Fe 同位素的交换(即动力学分馏)会使得交代作用产生轻 Fe 同位素组成(Brzoowski *et al.*, 2022)。Mg-Fe 同位素相结合可用于识别不同类型的交代作用。加拿大 Coldwell 杂岩体中 Cu-PGE 矿化侵入体具有与地幔一致的 $\delta^{26}\text{Mg}$ ($-0.31\text{‰} \sim -0.19\text{‰}$),而未矿化侵入体 $\delta^{26}\text{Mg}$ 高于地幔 ($-0.2\text{‰} \sim -0.05\text{‰}$);矿化与未矿化侵入体中 $\delta^{56}\text{Fe}$ ($0.07\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$) 均高于地幔。碳酸盐熔体、俯冲的蚀变洋壳和沉积物,以及演化的硅酸盐熔体交代作用会分别产生轻 $\delta^{26}\text{Mg}$ 、高度分馏的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 以及重 $\delta^{56}\text{Fe}$,与 Coldwell 杂岩体的 Mg-Fe 同位素变化规律不符,因此 Brzoowski 等(2022)认为 Coldwell 杂岩体经历了不同程度俯冲板块来源的流体交代作用。

4.1.2 揭示沉积物质的同化作用

硫饱和和机制是岩浆铜镍硫化物矿床成因研究的关键科学问题,地壳混染是造成硫饱和与硫化物熔

离的一种重要机制(Ding *et al.*, 2019)。尽管 S 同位素可用于识别地壳混染作用,但是由于有些矿床 S 同位素位于地幔硫的范围内,有些太古宙矿床硫同位素变化范围很小,难以用 S 同位素方法区分是否存在地壳混染(Hiebert *et al.*, 2016),因此 Fe 同位素与其他同位素相结合可更加有效地揭示硫化物的熔离机制。Hiebert 等(2016)报道了加拿大 Abitibi 绿岩带 Hart 矿床下盘围岩与上覆科马提岩的全岩 Fe 同位素组成,下盘围岩中长英质侵入岩、喷出岩和炭质泥岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 分别为 $-0.9\text{‰} \sim -0.1\text{‰}$ 、 $-2.1\text{‰} \sim -0.9\text{‰}$ 、 $-2.0\text{‰} \sim -1.7\text{‰}$;贫矿科马提岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 范围较窄,接近 0.0‰ ; Fe-Ni-Cu 硫化物矿化科马提岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 $-1.5\text{‰} \sim 0.2\text{‰}$ 。由于之前对科马提岩 Fe 同位素的研究表明,高温地质作用导致的同位素分馏不明显(Dauphas *et al.*, 2010),因此 Hiebert 等(2016)认为 Fe-Ni-Cu 硫化物矿化的科马提岩非常低的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 是与同样拥有极低的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值的地壳物质的污染有关,下盘围岩尤其是炭质泥岩是主要的地壳混染物质来源。Fiorentini 等(2012)报道了博茨瓦纳东部 Tati 绿岩带和 Phikwe 杂岩体中赋存的几个 Cu-Ni-PGE 硫化物矿床的全岩 Fe 同位素组成,其中 Dikoloti 矿床的一个样品显示出极低的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值 (-0.61‰),与地壳沉积物质的混染有着直接联系。Hiebert 等(2013)报道了拉布拉多 Voisey's Bay 铜镍硫化物矿床磁黄铁矿与少量镍黄铁矿、黄铜矿矿化的样品 ($-0.02\text{‰} \sim 0.14\text{‰}$)、橄长岩 ($-0.21\text{‰} \sim 0.41\text{‰}$) 以及 3 种片麻岩(Nain 片麻岩为 $0.05\text{‰} \sim 0.24\text{‰}$, Tasiuyak 片麻岩为 $-0.46\text{‰} \sim 0.22\text{‰}$, 两种片麻岩交界处的共生片麻岩为 0.05‰) 的 $\delta^{56}\text{Fe}$, 结合硫同位素数据,确定了 Voisey's Bay 硫化物矿床的硫部分为地壳来源。Bilenker 等(2018)根据磁黄铁矿的 Fe 同位素组成认为 Sudbury ($\delta^{56}\text{Fe} = -0.89\text{‰}$ 和 -0.62‰) 和 Langmuir 矿床 ($\delta^{56}\text{Fe} = -0.55\text{‰}$ 和 -0.41‰) Fe 同位素组成较轻与沉积物质的同化作用与杂质(即其他硫化物)的存在有关;Muskox 侵入体边缘带具有显著的重 Fe 同位素 (0.05‰ 、 0.03‰),与侵入体周围不同程度的地壳混染和不同围岩(正片麻岩或副片麻岩)的同化作用有关。我国冷水箐铜镍硫化物矿床磁黄铁矿 ($-1.25\text{‰} \sim 0.13\text{‰}$)、黄铜矿 ($0.24\text{‰} \sim 1.25\text{‰}$) 和围岩中辉石 ($-0.03\text{‰} \sim 0.18\text{‰}$) 的 Fe 同位素组成表明,冷水箐岩体成矿过程中也受到了地壳物质的混染(Ding *et al.*, 2019)。

综上所述,铜镍硫化物矿床形成过程中如果受

到了围岩或沉积成因物质的同化作用会导致显著的 Fe 同位素组成偏离地幔值的改变;如果来自岩浆的含矿流体在演化过程中混入了围岩中的铁,那么矿床中 Fe 同位素组成会显示出部分围岩 Fe 同位素组成的特征。

4.1.3 反演硫化物熔体冷凝结晶过程

铁是硫化物的基本组成元素,所以 Fe 同位素可以示踪硫化物熔体的产生、迁移、定位和富集过程 (Ding *et al.*, 2019)。研究表明,在硫化物成矿过程中,确实发生了硅酸盐熔体和硫化物熔体之间的 Fe 同位素分馏 (Wang *et al.*, 2021a)。Brzowski 等 (2021a) 报道了加拿大 Coldwell 杂岩体东部辉长岩 Cu-PGE 矿床磁黄铁矿 ($-1.48‰ \sim -0.16‰$) 与黄铜矿 ($-0.65‰ \sim 1.11‰$) 的 Fe 同位素组成,并排除了源区不均一性、硫化物熔离、*R* 因子变化、地壳混染、热液蚀变和氧化还原反应对磁黄铁矿和黄铜矿 Fe 同位素组成的影响,指出硫化物熔体冷凝结晶过程可能是 Fe 同位素组成发生变化的原因。黄铜矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 与矿化带内磁黄铁矿与黄铜矿比值的正相关关系表明,黄铜矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围大可能是由早期结晶的单硫化物固溶体 (MSS) 的量的变化引起的。

MSS 倾向于富集轻 Fe 同位素,因此残余的富 Cu 的中间固溶体 (ISS) 将更富集重 Fe 同位素,并且其 $\delta^{56}\text{Fe}$ 会随着 MSS 结晶程度而变化。MSS 凝固后会有磁黄铁矿与少量镍黄铁矿析出,ISS 将出溶形成黄铜矿,因此磁黄铁矿会显示出相对于黄铜矿较轻的 Fe 同位素组成。Ding 等 (2019) 和 Brzowski 等 (2021a) 分别对中国冷水箐矿床和加拿大 Cu-PGE 矿化的 Coldwell 杂岩体的研究均显示,几乎所有样品的磁黄铁矿与黄铜矿之间都会存在大于 $1‰$ 的分馏 (图 3),因此,硫化物熔体冷凝结晶过程导致 Fe 同位素分馏很可能是一个普遍现象。Tang 等 (2022) 报道了喀拉通克铜镍硫化物矿床三种类型磁黄铁矿 ($\delta^{56}\text{Fe} = 0.70‰ \sim 1.33‰$, 平均 $1.01‰$) 的 Fe 同位素组成和矿物成分,揭示了磁铁矿的元素和同位素组成是硅酸盐和硫化物熔体演化的良好指标。Wang 等 (2021a) 报道了金川铜镍硫化物矿床磁黄铁矿 ($\delta^{56}\text{Fe} = -1.37‰ \sim -0.74‰$)、黄铜矿 ($\delta^{56}\text{Fe} = 0.09‰ \sim 0.56‰$)、镍黄铁矿 ($\delta^{56}\text{Fe} = 0.53‰ \sim 1.05‰$) 三种金属硫化物与橄榄石 [$\delta^{56}\text{Fe} = (0.07 \pm 0.03)‰$]、单斜辉石 [$\delta^{56}\text{Fe} = (0.04 \pm 0.02)‰$] 和斜方辉石 [$\delta^{56}\text{Fe} = (0.05 \pm 0.07)‰$] 三种硅酸盐矿物

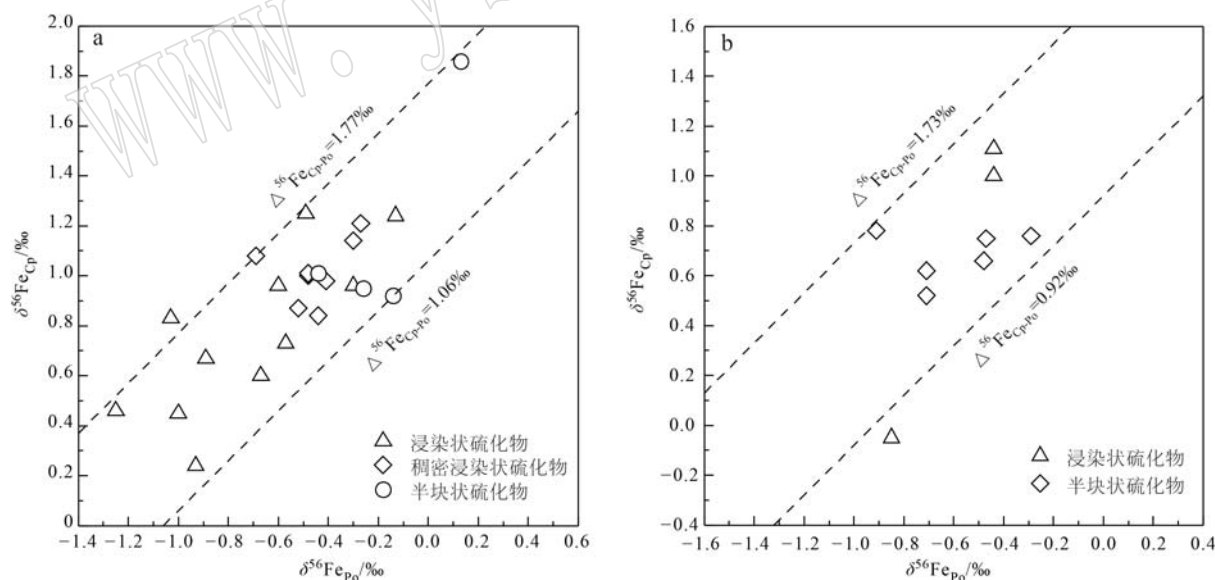


图 3 冷水箐矿床(a)与 Coldwell Cu-PGE 矿化的杂岩体(b)样品的 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{Cp}}$ 和 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{Po}}$ 相关图

Fig. 3 The $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{Cp}}$ versus $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{Po}}$ of the samples from Lengshuiqing deposit(a) and Cu-PGE mineralization of Coldwell complex(b)

冷水箐矿床与 Coldwell Cu-PGE 矿化的杂岩体磁黄铁矿与黄铜矿的 Fe 同位素分馏系数分别用虚线 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Cp-Po}} = 1.06‰ \sim 1.77‰$ 和

$\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Cp-Po}} = 0.92‰ \sim 1.73‰$ 表示;数据来源于 Ding *et al.*, 2019; Brzowski *et al.*, 2021a

the fractionation coefficients of Fe isotopes of Po and Cp in the samples of Lengshuiqing deposit and Cu-PGE mineralization of Coldwell complex are constrained by dotted lines $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Cp-Po}} = 1.06‰ \sim 1.77‰$ and $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Cp-Po}} = 0.92‰ \sim 1.73‰$; data are from Ding *et al.*, 2019 and Brzowski *et al.*, 2021a

的 Fe 同位素组成,获得了硅酸盐熔体 ($\delta^{56}\text{Fe} \approx 0.21\text{‰}$)与硫化物熔体 ($\delta^{56}\text{Fe} \approx -0.30\text{‰}$)之间的平衡分馏系数 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{硅酸盐熔体-硫化物熔体}} \approx 0.51\text{‰}$ 。据此 Wang 等 (2021a) 推断核幔分离过程中发生了显著的 Fe 同位素分馏,且整体地球的 Fe 同位素比球粒陨石更轻。

4.1.4 识别热液过程

虽然根据单矿物与全岩主微量元素组成特征可以判断成矿过程中是否有热液交代作用的参与,但其解释不具有唯一性。热液蚀变会导致 Fe 同位素发生分馏,这或许可以将 Fe 同位素组成特征与微量元素组成特征结合起来综合判断。Hofmann 等 (2014) 报道了津巴布韦 Trojan 和 Shangani 两个镍矿床的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 范围。Trojan 矿床磁黄铁矿 ($-1.14\text{‰} \sim -1.52\text{‰}$)与磁黄铁矿-镍黄铁矿组合 ($-0.28\text{‰} \sim 0.07\text{‰}$)的 Fe 同位素组成变化范围较小,而 Shangani 矿床黄铜矿 (0.26‰)、磁黄铁矿-镍黄铁矿组合 (除两个异常值 0.58‰ 与 -0.75‰ 外,其余数值均在 -0.10‰ 与 0.04‰ 之间)与一个黄铁矿结核 (-1.41‰)的 Fe 同位素组成变化范围较大。Trojan 矿小范围的 Fe 同位素组成能够代表铁的地幔岩浆来源,Shangani 矿的黄铁矿结核显示负的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值是低温分馏过程产生的,而磁黄铁矿-镍黄铁矿组合的两个异常值则由热液蚀变过程中铁的迁移率不同所导致,低品位的镍 (镍含量为 $0.5\% \sim 0.6\%$) 也验证了 Shangani 矿床的形成与后期的热液改造有关 (Hofmann *et al.*, 2014)。虽然 Fe 同位素方法在识别热液过程中展现出了一定的潜力,但是在岩浆铜镍硫化物体系中热液蚀变对矿化和 Fe 同位素组成的具体影响较为复杂,还需要结合矿物学与其他地球化学方法来进一步判断。

4.1.5 Fe 同位素在铜镍成矿作用中的局限性

Fe 同位素在示踪成矿物质来源和揭示铜镍成矿过程中发挥着越来越重要的作用,Fe-Cu 同位素相结合还可以间接推断岩浆通道和富镍/富铜矿体的位置 (Zhao *et al.*, 2019),但是 Fe 同位素在铜镍成矿作用的研究中也具有一定的局限性。Ding 等 (2019) 和 Brzozowski 等 (2021a) 研究表明 R 因子模型可以解释 Ni-Cu 体系 (R 因子 $< 1\,000$) 硫化物的 Fe 同位素分馏,但是不适合富 PGE 体系,因为贱金属硫化物具有高的 R 因子 ($>> 1\,000$)。相比 S 和 Cu 同位素,Fe 同位素对 R 因子的变化不敏感,在 R 因子 > 100 时硫化物熔体的 Fe 同位素会与未污染的硅酸盐熔

体发生平衡,使得任何污染物的同位素特征被稀释或破坏;而 S 和 Cu 同位素可以保存地壳污染的信息 (Brzozowski *et al.*, 2021b)。因此 Fe 同位素适合于研究具有低 R 因子的矿床的成因。

4.2 Fe 同位素在铬铁矿矿床成因的应用

蛇绿岩被认为是大洋板块的残片,是缝合带的标志,其包含的铬铁矿作为铬的主要来源具有十分重要的经济价值,不仅对了解俯冲地幔的性质、壳幔分异、地幔熔融过程有着不可替代的作用 (Ahmed and Arai, 2002; Rollinson and Adetunji, 2015; Su *et al.*, 2015),也是除大型层状岩体 (南非 Bushveld 铬铁矿矿床) 外铬铁矿的主要载体。另外,铬铁矿成分简单,微量元素种类少且含量低,Fe-Mg 同位素的联合应用可以很好地示踪其母岩浆性质和来源。

蛇绿岩中铬铁矿矿床按照产出层位可分为两类,即赋存在地幔橄榄岩中的豆荚状铬铁矿矿床和赋存在地壳超镁铁质堆晶岩中的 (似) 层状铬铁矿矿床。普遍认为 (似) 层状铬铁矿矿床由岩浆结晶分异作用控制 (苏本勋等, 2018),而豆荚状铬铁矿矿床的成因目前仍存在争议,如岩浆结晶分异 (Lago *et al.*, 1982)、熔体-岩石相互作用 (Proenza *et al.*, 1999) 与深部成因 (Arai and Miura, 2016) 等观点。已有学者对 Kop 蛇绿岩、Kızıldağ 蛇绿岩和罗布莎蛇绿岩中铬铁矿的 Fe-Mg 同位素组成进行了报道 (Chen *et al.*, 2015; Xiao *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2017),其中前两个铬铁矿矿床呈似层状赋存于地壳堆晶岩中,罗布莎铬铁矿呈豆荚状赋存于地幔橄榄岩中。

4.2.1 豆荚状铬铁矿 Fe-Mg 同位素组成

Xiao 等 (2016) 对罗布莎矿床中的铬铁矿以及伴生的橄榄石 Fe 同位素组成进行了研究,结果显示,铬铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围为 $-0.247\text{‰} \sim 0.043\text{‰}$,橄榄石 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围为 $-0.146\text{‰} \sim 0.125\text{‰}$ 。铬铁矿和橄榄石之间 Fe 同位素分馏显著 ($\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Chr-Ol}} = -0.294\text{‰} \sim -0.101\text{‰}$),且铬铁矿相对于伴生的橄榄石具有明显轻的 Fe 和 Mg 同位素组成,二者之间的 Fe、Mg 同位素分馏为不平衡分馏。罗布莎铬铁矿中的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 与其 MgO 含量和 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值呈正相关关系,指示 Fe 同位素不平衡分馏与铬铁矿结晶过程中与橄榄石发生 Fe-Mg 交换有关,形成铬铁矿的母岩浆可能来源于部分熔融程度很高的玻安质熔体。

4.2.2 似层状铬铁矿 Fe-Mg 同位素组成

Chen 等 (2015) 报道了土耳其 Kızıldağ 蛇绿

岩中的纯橄岩、方辉橄岩、铬铁岩的铬铁矿以及伴生的橄榄石和斜方辉石的 Fe 同位素组成。其中,铬铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围为 $-0.214\text{‰} \sim 0.072\text{‰}$, 橄榄石 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围为 $0.005\text{‰} \sim 0.222\text{‰}$, 斜方辉石 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围为 $-0.005\text{‰} \sim 0.024\text{‰}$ 。相对于橄榄石和斜方辉石, 铬铁矿显示出更轻的 Fe 同位素特征, 这与罗布莎铬铁矿类似。不同类型铬铁矿中的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 与 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 值也呈正相关关系, 但是与罗布莎铬铁矿不同的是, 土耳其 Kızıldağ 铬铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 与 MgO 含量呈负相关关系, 表明土耳其 Kızıldağ 铬铁矿的 Fe 同位素分馏是地幔岩浆结晶分异造成的。Zhang 等(2017)报道了土耳其 Kop 蛇绿岩中的镁铬铁矿 ($\delta^{56}\text{Fe} = -0.14\text{‰} \sim 0.06\text{‰}$) 和橄榄石 ($\delta^{56}\text{Fe} = -0.12\text{‰} \sim 0.14\text{‰}$) 的 Fe 同位素组成, 并认为土耳其 Kop 蛇绿岩的 Fe 同位素特征受到岩浆结晶分异作用和亚固相再平衡的综合影响。单个样品中镁铬铁矿的 Fe 同位素组成比橄榄石略轻, 指示了它们间轻微的亚固态 Fe-Mg 同位素交换, 而镁铬铁矿和橄榄石的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 均呈由铬铁岩向纯橄岩逐渐增大的趋势, 这是岩浆的结晶分异作用和较低程度 Fe-Mg 交换的混合记录。

由于铬元素在硅酸盐矿物内具有较 Fe、Mg、Li 更小的扩散速率及较高的封闭温度, 可以用来揭示缓慢冷却的岩浆过程。随着铬同位素的分馏机制的深入研究, Fe-Mg-Cr 同位素的联合应用有望揭示铬铁矿的物质来源、形成机制及铬铁矿层的对流冷却机制(Bai *et al.*, 2019)。

4.3 Fe 同位素揭示钒钛磁铁矿矿床成因

层状镁铁-超镁铁质岩体是了解地壳深处岩浆成分的窗口, 它能够反演火成岩的初始演化阶段, 示踪地壳岩浆房的物质组成(Eales and Costin, 2012)。同时, 这类岩体包含的 V、Ti、Cr 等金属也是重要的战略性关键矿产资源, 具有极高的经济价值。目前国内外学者对钒钛磁铁矿矿床成因机制的认识仍存在争议, 如 Liu 等(2014)、Cao 等(2019)和 Tian 等(2020)认为该类矿床主要受液相不混溶作用影响, 而 Zhang 等(2009, 2014)、Chen 等(2014)、Dziony 等(2014)、Bilenker 等(2017)、Chen 等(2018)和 Wei 等(2020)认为该类矿床主要由分离结晶作用控制。利用岩石和矿物的 Fe 同位素与其他地球化学手段结合, 可指示岩浆演化过程, 并揭示岩浆演化过程中铁的富集成矿机制。

Cao 等(2019)研究发现, 攀枝花侵入体钛磁铁

矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围为 $(0.17 \pm 0.05)\text{‰} \sim (0.62 \pm 0.02)\text{‰}$, 与钛铁矿 [$\delta^{56}\text{Fe} = (-0.52 \pm 0.03)\text{‰} \sim (-0.09 \pm 0.02)\text{‰}$] 沿剖面呈明显互补趋势, 全岩 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围为 $(0 \pm 0.02)\text{‰} \sim (0.15 \pm 0.04)\text{‰}$, 与单斜辉石的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 一致 [$\delta^{56}\text{Fe} = (0.01 \pm 0.02)\text{‰} \sim (0.16 \pm 0.05)\text{‰}$]。根据钛磁铁矿和钛铁矿在剖面上变化很大但互补的 Fe 同位素组成, 作者提出在形成攀枝花岩体的岩浆房中, 单斜辉石和斜长石首先结晶构成了晶粥层的骨架, 随后粒间熔体发生不混溶, Fe-Ti 氧化物是粒间熔体原位结晶的产物。Tian 等(2020)对攀枝花层状基性侵入岩中橄榄石、辉石和钛铁矿进行了 Fe-Mg 同位素分析, 研究发现, 钛铁矿中 $\delta^{56}\text{Fe}$ 与 $\delta^{26}\text{Mg}$ 呈负相关, 而且 Fe-Mg 同位素均有较大分馏。由于结晶分异只能引起 Fe 同位素分馏而并不会引起显著的 Mg 同位素分馏, 岩浆冷却过程中的亚固相再平衡作用也能造成钛磁铁矿和钛铁矿一定程度的 Fe 同位素分馏, 但这种过程的影响作用有限, 液相不混溶会同时导致较大的 Mg 同位素和 Fe 同位素分馏, 此时富硅相由于聚合程度高, 相对富铁相更富集重同位素(Teng *et al.*, 2013; Zhu *et al.*, 2015)。鉴于此, Tian 等(2020)认为液相不混溶在攀枝花钒钛磁铁矿的形成过程中发挥着至关重要的作用。

Chen 等(2014, 2018)对攀西地区白马层状侵入体中的超大型岩浆钒钛磁铁矿矿床进行研究, 通过对磁铁矿、钛铁矿和硅酸盐矿物的 Fe-Mg 同位素分析发现, Fe-Ti 氧化物具有明显的 Fe 同位素和 Mg 同位素变化。由于磁铁矿相对富集 Fe^{3+} , 早期磁铁矿的结晶会导致残余岩浆的 Fe 同位素组成较轻, 因此相比全岩和硅酸盐矿物, 磁铁矿具有明显较重的 Fe 同位素组成, 且南非 Bushveld 矿床和格陵兰岛 Skaergard 矿床也得到了相似的数据(Dziony *et al.*, 2014; Bilenker *et al.*, 2017)。由于在液相不混溶过程中, 富 Fe 熔体相对于富硅熔体富集轻 Fe 和 Mg 同位素, 然而在白马矿床贫矿样品中磁铁矿和钛铁矿都富集重 Mg 同位素; 因此 Chen 等(2021b)指出 Fe-Ti 氧化物的 Fe-Mg 同位素变化是岩浆演化过程中 Fe-Ti 氧化物早期分离结晶, 并经历亚固相强烈改造的结果, Fe-Ti 氧化物与硅酸盐矿物、母岩浆之间的不平衡导致的 Fe-Mg 交换普遍存在, 并明确岩浆多次补给对厚层状钒钛磁铁矿具有决定性作用。同时指出 Fe-Ti 氧化物与硅酸盐矿物, 以及母岩浆之间的“组分不平衡”普遍存在。

5 结论与展望

Fe 同位素地球化学在 MC-ICP-MS 出现之后得到了快速发展,是同位素地球化学体系中发展最为迅速的领域之一。迄今为止,国内外学者已经对 Fe 同位素的测试技术、分馏机制与不同地质储库中 Fe 同位素的组成有了较为全面的认识。铁作为类地行星内核的主要组成和壳幔物质的重要组成,Fe 同位素不仅在与镁铁-超镁铁质侵入体相关的研究领域有着很高的应用潜力,更是人们研究地球以及所有类地行星甚至宇宙物质的探针。通过研究 Fe 同位素的组成特征和分馏机制,可以精细、准确地还原行星早期形成演化过程中核幔与壳幔的分异过程,揭示洋壳和陆壳的形成演化过程及地质作用的影响,探讨母岩浆的性质、成矿物质的来源与成矿过程等地质问题。随着 Fe 同位素分馏机制的研究更加深入,Fe 同位素与其他地球化学方法如矿物的主微量元素成分、S-Mg-Ca-Cr-Cu-Ni-Zn 等同位素的联合应用将在示踪镁铁-超镁铁质岩浆作用和成矿作用的精细过程研究中发挥更重要的作用,同时在示踪行星形成过程、高温岩浆过程、地质体系氧逸度和古生命活动遗迹等方面将有着巨大潜力。

References

- Ahmed A and Arai S. 2002. Unexpectedly high-PGE chromitite from the deeper mantle section of the northern Oman ophiolite and its tectonic implications[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143(3): 263~278.
- Amor M, Busigny V, Louvat P, *et al.* 2016. Mass-dependent and-independent signature of Fe isotopes in magnetotactic bacteria[J]. *Science*, 352(6 286): 705~708.
- An Y, Huang J X, Griffin W L, *et al.* 2017. Isotopic composition of Mg and Fe in garnet peridotites from the Kaapvaal and Siberian cratons [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 200: 167~185.
- Arai S and Miura M. 2016. Formation and modification of chromitites in the mantle[J]. *Lithos*, 264: 277~295.
- Bai Y, Su B X, Xiao Y, *et al.* 2019. Diffusion-driven chromium isotope fractionation in ultramafic cumulate minerals: Elemental and isotopic evidence from the Stillwater Complex[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 263: 167~181.
- Bai Y, Su B X, Xiao Y, *et al.* 2021. Magnesium and iron isotopic evidence of inter-mineral diffusion in ultramafic cumulates of the Peridotite Zone, Stillwater Complex[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 292: 152~169.
- Beard B L and Johnson C M. 1999. High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11~12): 1 653~1 660.
- Bénard A, Klimm K, Woodland A B, *et al.* 2018. Oxidising agents in sub-arc mantle melts link slab devolatilisation and arc magmas[J]. *Nature Communications*, 9(1): 3 500.
- Berglund M and Wieser M E. 2011. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 83(2): 397~410.
- Bilenker L D, Weis D, Scoates J S, *et al.* 2018. The application of stable Fe isotopes to magmatic sulfide systems: Constraints on the Fe isotope composition of magmatic pyrrhotite[J]. *Economic Geology*, 113(5): 1 181~1 192.
- Bilenker L D, VanTongeren J A, Lundstrom C C, *et al.* 2017. Iron isotopic evolution during fractional crystallization of the uppermost Bushveld complex layered mafic intrusion[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(3): 956~972.
- Brzozowski M J, Good D J, Wu C, *et al.* 2021a. Iron isotope fractionation during sulfide liquid evolution in Cu-PGE mineralization of the Eastern Gabbro, Coldwell complex, Canada[J]. *Chemical Geology*, 576: 120282.
- Brzozowski M J, Good D J, Wu C, *et al.* 2021b. Cu isotope systematics of conduit-type Cu-PGE mineralization in the Eastern Gabbro, Coldwell complex, Canada[J]. *Mineralium Deposita*, 56: 707~724.
- Brzozowski M J, Good D J, Yan W, *et al.* 2022. Mg-Fe isotopes link the geochemical complexity of the Coldwell complex, Midcontinent rift to metasomatic processes in the mantle[J]. *Journal of Petrology*, 63: 1~23.
- Canil D, O'Neill H S C, Pearson D G, *et al.* 1994. Ferric iron in peridotites and mantle oxidation states[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 123(1~3): 205~220.
- Cao Y, Wang C Y, Huang F, *et al.* 2019. Iron isotope systematics of the Panzhihua mafic layered intrusion associated with giant Fe-Ti oxide deposit in the Emeishan large igneous province, SW China[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(1): 358~375.
- Charlier B, Namur O and Latypov R. 2015. Layered Intrusions [M]. Springer.
- Chen C, Su B X, Uysal I, *et al.* 2015. Iron isotopic constraints on the origin of peridotite and chromitite in the Kızıldağ ophiolite,

- southern Turkey[J]. *Chemical Geology*, 417: 115~124.
- Chen Fuchuan, Cheng Xiaolin, Han Runsheng, *et al.* 2022. The fractionation of iron isotope and its constraints on the sources of ore-forming materials in the Jinchanghe skarn polymetallic deposit in Sanjiang region, Southwest China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 38(1): 157~171 (in Chinese with English abstract).
- Chen L M, Song X Y, Hu R Z, *et al.* 2021a. Mg-Sr-Nd isotopic insights into petrogenesis of the Xiarihamu mafic-ultramafic intrusion, northern Tibetan plateau, China [J]. *Journal of Petrology*, 62(2): egaal13.
- Chen L M, Song X Y, Zhu X K, *et al.* 2014. Iron isotope fractionation during crystallization and sub-solidus re-equilibration: Constraints from the Baima mafic layered intrusion, SW China[J]. *Chemical Geology*, 380: 97~109.
- Chen L M, Teng F Z, Song X Y, *et al.* 2018. Magnesium isotopic evidence for chemical disequilibrium among cumulus minerals in layered mafic intrusion[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 487: 74~83.
- Chen L M, Teng F Z, Song X Y, *et al.* 2021b. Origins and implications of magnesium isotopic heterogeneity in Fe-Ti oxides in layered mafic intrusions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 308: 273~290.
- Craddock P R and Dauphas N. 2011. Iron isotopic compositions of geological reference materials and chondrites[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(1): 101~123.
- Dauphas N, Craddock P R, Asimow P D, *et al.* 2009. Iron isotopes may reveal the redox conditions of mantle melting from Archean to Present[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 288(1~2): 255~267.
- Dauphas N, John S G and Rouxel O. 2017. Iron isotope systematics[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 415~510.
- Dauphas N, Roskosz M, Alp E E, *et al.* 2014. Magma redox and structural controls on iron isotope variations in Earth's mantle and crust [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 398: 127~140.
- Dauphas N, Teng F Z and Arndt N T. 2010. Magnesium and iron isotopes in 2.7 Ga Alexo komatiites: Mantle signatures, no evidence for Soret diffusion, and identification of diffusive transport in zoned olivine[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(11): 3 274~3 291.
- Deng J H, He Y S, Zartman R E, *et al.* 2022. Large iron isotope fractionation during mantle wedge serpentinization: Implications for iron isotopes of arc magmas[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 583: 117423.
- Ding X, Ripley E M, Wang W, *et al.* 2019. Iron isotope fractionation during sulfide liquid segregation and crystallization at the Lengshuiqing Ni-Cu magmatic sulfide deposit, SW China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 261: 327~341.
- Dohmen R, Kasemann S A, Coogan L, *et al.* 2010. Diffusion of Li in olivine. Part I: experimental observations and a multi species diffusion model[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(1): 274~292.
- Dziony W, Horn I, Lattard D, *et al.* 2014. In-situ Fe isotope ratio determination in Fe-Ti oxides and sulfides from drilled gabbros and basalt from the IODP Hole 1256D in the eastern equatorial Pacific[J]. *Chemical Geology*, 363: 101~113.
- Eales H V and Costin G. 2012. Crustally contaminated komatiite: Primary source of the chromitites and marginal, lower, and critical zone magmas in a staging chamber beneath the Bushveld complex[J]. *Economic Geology*, 107(4): 645~665.
- Fantle M S and DePaolo D J. 2004. Iron isotopic fractionation during continental weathering[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 228(3~4): 547~562.
- Fiorentini M L, Bekker A, Rouxel O, *et al.* 2012. Multiple sulfur and iron isotope composition of magmatic Ni-Cu-(PGE) sulfide mineralization from eastern Botswana[J]. *Economic Geology*, 107(1): 105~116.
- Foden J, Sossi P A and Nebel O. 2018. Controls on the iron isotopic composition of global arc magmas[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 494: 190~201.
- Foden J, Sossi P A and Wawryk C M. 2015. Fe isotopes and the contrasting petrogenesis of A-, I- and S-type granite[J]. *Lithos*, 212~215: 32~44.
- Guo P Y, Niu Y L, Chen S, *et al.* 2023. Low-degree melt metasomatic origin of global upper mantle Fe isotope fractionation[J]. *Geophysical Research Letters*, 50(14): e2022GL102264.
- Guo Zehua, Zhai Shikui and Yu Zenghui. 2022. Fractionation effect of iron isotope during magmatism and its indication of submarine basalt formation process[J]. *Haiyang Xuebao*, 44(9): 1~12 (in Chinese with English abstract).
- He Yongsheng, Hu Dongping and Zhu Chuanwei. 2015. Progress of iron isotope geochemistry in geoscience[J]. *Earth Science Frontiers*, 22(5): 54~71 (in Chinese with English abstract).
- He Y S, Meng X N, Ke S, *et al.* 2019. A nephelinitic component with unusual $\delta^{56}\text{Fe}$ in Cenozoic basalts from eastern China and its implications for deep oxygen cycle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 512: 175~183.
- Hibbert K E J, Williams H M, Kerr A C, *et al.* 2012. Iron isotopes in ancient and modern komatiites: Evidence in support of an oxidised

- mantle from Archean to present[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 321: 198~207.
- Hiebert R S, Bekker A, Houlé M G, *et al.* 2016. Tracing sources of crustal contamination using multiple S and Fe isotopes in the Hart komatiite-associated Ni-Cu-PGE sulfide deposit, Abitibi greenstone belt, Ontario, Canada[J]. *Mineralium Deposita*, 51: 919~935.
- Hiebert R S, Bekker A, Wing B A, *et al.* 2013. The role of paragneiss assimilation in the origin of the Voisey's Bay Ni-Cu sulfide deposit, Labrador: Multiple S and Fe isotope evidence[J]. *Economic Geology*, 108(6): 1 459~1 469.
- Hofmann A, Bekker A, Dirks P, *et al.* 2014. Comparing orthomagmatic and hydrothermal mineralization models for komatiite-hosted nickel deposits in Zimbabwe using multiple-sulfur, iron, and nickel isotope data[J]. *Mineralium Deposita*, 49: 75~100.
- Huang F, Chakraborty P, Lundstrom C C, *et al.* 2010. Isotope fractionation in silicate melts by thermal diffusion[J]. *Nature*, 464(7287): 396~400.
- Huang F, Zhang Z F, Lundstrom C C, *et al.* 2011. Iron and magnesium isotopic compositions of peridotite xenoliths from Eastern China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(12): 3 318~3 334.
- Lago B L, Rabinowicz M and Nicols A. 1982. Podiform chromite ore bodies: a genetic model[J]. *Journal of Petrology*, 23(1): 103~125.
- Leshner C M and Burnham O M. 2001. Multicomponent elemental and isotopic mixing in Ni-Cu-(PGE) ores at Kambalda, Western Australia [J]. *The Canadian Mineralogist*, 39(2): 421~446.
- Liu P P, Zhou M F, Luais B, *et al.* 2014. Disequilibrium iron isotopic fractionation during the high-temperature magmatic differentiation of the Baima Fe-Ti oxide-bearing mafic intrusion, SW China [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 399: 21~29.
- Macris C A, Manning C E and Young E D. 2015. Crystal chemical constraints on inter-mineral Fe isotope fractionation and implications for Fe isotope disequilibrium in San Carlos mantle xenoliths [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 154: 168~185.
- Nebel O, Campbell I H, Sossi P A, *et al.* 2014. Hafnium and iron isotopes in early Archean komatiites record a plume-driven convection cycle in the Hadean Earth[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 397: 111~120.
- Nebel O, Sossi P A, Bénard A, *et al.* 2015. Redox-variability and controls in subduction zones from an iron-isotope perspective[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 432: 142~151.
- Oeser M, Dohmen R, Horn I, *et al.* 2015. Processes and time scales of magmatic evolution as revealed by Fe-Mg chemical and isotopic zoning in natural olivines[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 154: 130~150.
- O'Neil J R. 2018. Theoretical and Experimental Aspects of Isotopic Fractionation[M]. *Stable isotopes in high temperature geological processes*. De Gruyter, 1~40.
- Patkó L, Ciazela J, Aradi L E, *et al.* 2021. Iron isotope and trace metal variations during mantle metasomatism: In situ study on sulfide minerals from peridotite xenoliths from Nógrád-Gömör Volcanic Field (Northern Pannonian Basin)[J]. *Lithos*, 396: 106238.
- Poitrasson F, Delpech G and Grégoire M. 2013. On the iron isotope heterogeneity of lithospheric mantle xenoliths: implications for mantle metasomatism, the origin of basalts and the iron isotope composition of the Earth[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165: 1 243~1 258.
- Poitrasson F, Levasseur S and Teutsch N. 2005. Significance of iron isotope mineral fractionation in pallasites and iron meteorites for the core-mantle differentiation of terrestrial planets[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 234(1~2): 151~164.
- Polyakov V B, Clayton R N, Horita J, *et al.* 2007. Equilibrium iron isotope fractionation factors of minerals: reevaluation from the data of nuclear inelastic resonant X-ray scattering and Mössbauer spectroscopy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(15): 3 833~3 846.
- Proenza J, Gervilla F, Melgarejo J, *et al.* 1999. Al- and Cr-rich chromitites from the Mayari-Baracoa ophiolitic belt (eastern Cuba); consequence of interaction between volatile-rich melts and peridotites in suprasubduction mantle [J]. *Economic Geology*, 94(4): 547~566.
- Qian Q, O'Neill H S C and Hermann J. 2010. Comparative diffusion coefficients of major and trace elements in olivine at ~950°C from a xenocryst included in dioritic magma[J]. *Geology*, 38(4): 331~334.
- Rollinson H and Adetunji J. 2015. The geochemistry and oxidation state of podiform chromitites from the mantle section of the Oman ophiolite: A review[J]. *Gondwana Research*, 27(2): 543~554.
- Roskosz M, Sio C K I, Dauphas N, *et al.* 2015. Spinel-olivine-pyroxene equilibrium iron isotopic fractionation and applications to natural peridotites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 169: 184~199.
- Schauble E A, Rossman G R and Taylor Jr H P. 2001. Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(15): 2 487~2 497.
- Schoenberg R and von Blanckenburg F. 2006. Modes of planetary-scale

- Fe isotope fractionation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 252(3~4): 342~359.
- Schuessler J A, Schoenberg R, Behrens H, *et al.* 2007. The experimental calibration of the iron isotope fractionation factor between pyrrhotite and peralkaline rhyolitic melt[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(2): 417~433.
- Sorbadere F, Laurenz V, Frost D J, *et al.* 2018. The behaviour of ferric iron during partial melting of peridotite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 239: 235~254.
- Sossi P A and O'Neill H S C. 2017. The effect of bonding environment on iron isotope fractionation between minerals at high temperature[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 196: 121~143.
- Steinmann L K, Oeser M, Horn I, *et al.* 2020. Multi-stage magma evolution in intra-plate volcanoes: Insights from combined in situ Li and Mg-Fe chemical and isotopic diffusion profiles in olivine[J]. *Frontiers in Earth Science*, 8: 201.
- Su B X, Teng F Z, Hu Y, *et al.* 2015. Iron and magnesium isotope fractionation in oceanic lithosphere and sub-arc mantle: Perspectives from ophiolites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 430: 523~532.
- Su Benxun, Xiao Yan, Chen Chen, *et al.* 2018. Potential applications of Fe and Mg isotopes in genesis of chromite deposits in ophiolites[J]. *Earth Science*, 43(4): 1 011~1 024 (in Chinese with English abstract).
- Sun P, Niu Y L, Guo P Y, *et al.* 2020. Large iron isotope variation in the eastern Pacific mantle as a consequence of ancient low-degree melt metasomatism[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 286: 269~288.
- Taylor, Maek R and Bièvre P De. 1992. Determination of the absolute isotopic composition and atomic weight of a reference sample of natural iron[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 121(1~2).
- Tang D M, Qin K Z, Mao Y J, *et al.* 2022. Magnetite geochemistry and iron isotope signature of disseminated and massive mineralization in the Kalatongke magmatic Cu-Ni sulfide deposit, northwest China [J]. *Chemical Geology*, 605: 120965.
- Tang H L and Dauphas N. 2012. Abundance, distribution, and origin of ^{60}Fe in the solar protoplanetary disk[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 359: 248~263.
- Teng F Z, Dauphas N, Helz R T, *et al.* 2011. Diffusion-driven magnesium and iron isotope fractionation in Hawaiian olivine[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 308(3/4): 317~324.
- Teng F Z, Dauphas N, Huang S C, *et al.* 2013. Iron isotopic systematics of oceanic basalts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 107: 12~26.
- Teng F Z, Dauphas N, Watkins J M, *et al.* 2017. Non-traditional stable isotopes: Retrospective and prospective [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82: 1~26.
- Tian H C, Zhang C, Teng F Z, *et al.* 2020. Diffusion-driven extreme Mg and Fe isotope fractionation in Panzhihua ilmenite: Implications for the origin of mafic intrusion[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 278: 361~375.
- Wallner A, Bichler M, Buczak K, *et al.* 2015. Settling the half-life of ^{60}Fe : Fundamental for a versatile astrophysical chronometer[J]. *Physical Review Letters*, 114(4): 041101.
- Wang P Y, Niu Y L, Sun P, *et al.* 2021a. Iron isotope compositions of coexisting sulfide and silicate minerals in Sudbury-type ores from the Jinchuan Ni-Cu sulfide deposit: A perspective on possible core-mantle iron isotope fractionation[J]. *Minerals*, 11(5): 464.
- Wang Shixia, Zhu Xiangkun, Song Xieyan, *et al.* 2012. Fe isotopic characteristics of V-Ti magnetite deposit in Panzhihua area of Sichuan Province and their genetic implications[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 31(S1): 981~982 (in Chinese with English abstract).
- Wang X J, Chen L H, Hanyu T, *et al.* 2021b. Linking chemical heterogeneity to lithological heterogeneity of the Samoan mantle plume with Fe-Sr-Nd-Pb isotopes[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, e2021JB022887.
- Wang Yue and Zhu Xiangkun. 2012. Fe isotope systematics and its implications in ore deposit geology [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(11): 3 638~3 654 (in Chinese with English abstract).
- Wei Y Q, Niu Y L, Gong H M, *et al.* 2020. Geochemistry and iron isotope systematics of coexisting Fe-bearing minerals in magmatic Fe-Ti deposits: A case study of the Damiao titanomagnetite ore deposit, North China Craton[J]. *Gondwana Research*, 81: 240~251.
- Weyer S and Ionov D A. 2007. Partial melting and melt percolation in the mantle: The message from Fe isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 259(1~2): 119~133.
- Weyer S and Seitz H M. 2012. Coupled lithium-and iron isotope fractionation during magmatic differentiation[J]. *Chemical Geology*, 294: 42~50.
- Wiesli R A, Beard B L and Johnson C M. 2004. Experimental determination of Fe isotope fractionation between aqueous Fe (II), siderite and "green rust" in abiotic systems[J]. *Chemical Geology*, 211(3~4): 343~362.
- Williams H M and Bizimis M. 2014. Iron isotope tracing of mantle heterogeneity within the source regions of oceanic basalts[J]. *Earth and*

- Planetary Science Letters, 404: 396~407.
- Williams H M, Prytulak J, Woodhead J D, *et al.* 2018. Interplay of crystal fractionation, sulfide saturation and oxygen fugacity on the iron isotope composition of arc lavas: An example from the Marianas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 226: 224~243.
- Xiao Y, Teng F Z, Su B X, *et al.* 2016. Iron and magnesium isotopic constraints on the origin of chemical heterogeneity in podiform chromitite from the Luobusa ophiolite, Tibet[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 17(3): 940~953.
- Zhang D Y, Zhang Z C, Huang H, *et al.* 2014. Platinum-group elemental and Re-Os isotopic geochemistry of the Wajilitag and Puchang Fe-Ti-V oxide deposits, northwestern Tarim Large Igneous Province[J]. *Ore Geology Reviews*, 57: 589~601.
- Zhang L, Sun W D, Zhang Z F, *et al.* 2019. Iron isotopic composition of supra-subduction zone ophiolitic peridotite from northern Tibet[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 258: 274~289.
- Zhang P F, Zhou M F, Su B X, *et al.* 2017. Iron isotopic fractionation and origin of chromitites in the paleo-Moho transition zone of the Kop ophiolite, NE Turkey[J]. *Lithos*, 268: 65~75.
- Zhang Z C, Mao J W, Saunders A D, *et al.* 2009. Petrogenetic modeling of three mafic-ultramafic layered intrusions in the Emeishan large igneous province, SW China, based on isotopic and bulk chemical constraints[J]. *Lithos*, 113(3~4): 369~392.
- Zhao X M, Cao H H, Mi X, *et al.* 2017. Combined iron and magnesium isotope geochemistry of pyroxenite xenoliths from Hannuoba, North China Craton: Implications for mantle metasomatism[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 172: 1~26.
- Zhao X M, Zhang H F, Zhu X K, *et al.* 2012. Iron isotope evidence for multistage melt-peridotite interactions in the lithospheric mantle of eastern China[J]. *Chemical Geology*, 292: 127~139.
- Zhao Y, Xue C J, Liu S A, *et al.* 2019. Redox reactions control Cu and Fe isotope fractionation in a magmatic Ni-Cu mineralization system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249: 42~58.
- Zhu D, Bao H M and Liu Y. 2015. Non-traditional stable isotope behaviors in immiscible silica-melts in a mafic magma chamber[J]. *Scientific Reports*, 5(1): 17561.

附中文参考文献

- 陈福川, 程晓林, 韩润生, 等. 2022. 西南三江金厂河矽卡岩型多金属矿床铁同位素分馏机制及其对成矿物质来源的制约[J]. *岩石学报*, 38(1): 157~171.
- 郭泽华, 翟世奎, 于增慧. 2022. 铁同位素在岩浆作用过程中的分馏效应及其对海底玄武岩形成过程的指示[J]. *海洋学报*, 44(9): 1~12.
- 何永胜, 胡东平, 朱传卫. 2015. 地球科学中铁同位素研究进展[J]. *地学前缘*, 22(5): 54~71.
- 苏本勋, 肖 燕, 陈 晨, 等. 2018. Fe-Mg 同位素在蛇绿岩中铬铁矿床成因研究中的应用潜力[J]. *地球科学*, 43(4): 1 011~1 024.
- 王世霞, 朱祥坤, 宋谢炎, 等. 2012. 岩浆分异过程中 Fe 同位素分馏的研究——以四川攀枝花钒钛磁铁矿床为例[J]. *矿床地质*, 31(S1): 981~982.
- 王 跃, 朱祥坤. 2012. 铁同位素体系及其在矿床学中的应用[J]. *岩石学报*, 28(11): 3 638~3 654.