

近十年我国非传统稳定同位素地球化学研究进展

韦刚健^{1,2}, 黄方³, 马金龙^{1,2}, 邓文峰^{1,2}, 于慧敏³, 康晋霆³, 陈雪霏^{1,2}

1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院 深地科学卓越创新中心, 广州 510640; 3. 中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 合肥 230021

摘要: 非传统稳定同位素是过去十年国际上地球化学学科发展非常迅猛的方向, 我国科研人员也以自主创新的方式参与到这一前沿研究的大潮中, 研究队伍不断扩大, 已成为这一学科方向的重要研究力量。本文回顾了过去十年(2010—2020)我国非传统稳定同位素分析技术研发方面的进展, 同时对一些重要研究方向的代表性应用研究成果进行了总结。在分析技术方面, 我国主要的相关实验室对众多非传统稳定同位素体系的高精度测试技术进行了探索, 开拓了一些具备国际先进甚至领先水准的分析技术方法; 在应用研究方面, 不同的研究团队侧重于各自关注的研究领域和同位素体系, 发展进程有所差别, 但总体上处于蓬勃发展阶段, 上升势头迅猛。有理由相信未来我国的非传统稳定同位素地球化学仍会继续快速发展, 技术上会对已有的方法优化提高, 并不断开拓新的体系, 应用研究上将更深入探索地质、环境过程中的分馏机制, 同时将在地球科学的相关研究领域得到更广泛的应用。

关键词: 非传统稳定同位素; 分析技术; 应用研究; 研究进展

中图分类号: P59 文章编号: 1007-2802(2022)01-0001-44 doi: 10. 19658/j. issn. 1007-2802. 2021. 40. 075

Progress of Non-Traditional Stable Isotope Geochemistry of the Past Decade in China

WEI Gang-jian^{1,2}, HUANG Fang³, MA Jin-long^{1,2}, DENG Wen-feng^{1,2}, YU Hui-min³,
KANG Jin-ting³, CHEN Xue-fei^{1,2}

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, China; 3. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230021, China

Abstract: As one of the most rapidly advanced branches of geochemistry, non-traditional stable isotope has been explosively developed in the world during the past decade, and Chinese researchers have also participated in a manner of independent innovation in this frontier field. This paper will systematically review the progresses in analytical technologies of non-traditional stable isotope achieved by Chinese research teams from 2010 through 2020 and will also summarize representative achievements of applying these technologies in earth sciences. It will be shown that the Chinese research teams have explored the high-precision analytical techniques in testing isotopic composition for many non-traditional stable isotope systems and have developed some internationally advanced or even leading analytical techniques. In terms of research application, different Chinese research teams have focused on different groups of non-traditional stable isotope and have applied their techniques in multiple fields of earth science study. The degree of development is different, but the overall development is in a vigorous and rapid development stage. There is reason to believe that non-traditional stable isotope geochemistry in China will continue to develop rapidly in the future, the existing methods will be optimized and improved, and new non-traditional stable isotope systems will continue to be developed. These methods will aid in studying a broader range of earth sciences and facilitate interdisciplinary researches. The mechanisms of the non-traditional stable isotope fractionation during various geological processes will be deciphered more clearly, and their applications will be more sophisticated.

Key words: non-traditional stable isotopes; analytical techniques; application studies; progress in the past decade

收稿编号: 2021-031, 2021-3-12 收到, 2021-5-9 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41991325, 42021002)

第一作者简介: 韦刚健(1968-), 男, 研究员, 博士, 研究方向: 同位素地球化学. E-mail: gjwei@gig.ac.cn.

0 引言

过去十年,在前一个十年不断探索和开拓的基础上,国际上非传统稳定同位素地球化学研究在分析技术方法、分馏机理和示踪应用等方面均产出了数量巨大的成果,获得了“爆炸性”的发展。我国科学家经过前十年的学习、引进和积累(朱祥坤等, 2013),在近十年里以自主创新方式参与到这一前沿研究的大潮中,使我国在这一学科领域的研究水平和能力得到了极大发展,具体体现:一是研究队伍不断壮大,已成为国际上该领域的一支非常重要的研究力量;二是研究水准不断提升,在一些重要同位素体系的分析技术方法建立、分馏机理探索和地质过程的示踪应用等方面均取得一批具有国际先进水准乃至引领性的成果。本文尝试从分析技术方法研发、分馏机理和示踪应用等方面,对过去十年我国非传统稳定同位素地球化学研究所取得的主要成果进行总结。由于许多成果中机理探索和示踪应用难以截然分开,因此把这两个方面合并一起进行总结。

1 非传统稳定同位素地球化学研究在我国的兴起

同位素地球化学是地球科学中非常重要的分支学科,建立于放射性同位素衰变和第一性基本原理等物理化学原理基础上,是定量化的学科,可为地质过程提供年代信息、量化示踪物质来源与演变过程,在地球科学研究的许多领域均有非常重要而广泛的应用。经过长期的发展,同位素地球化学演化出三大支柱方向:同位素年代学、狭义的同位素地球化学(即基于放射成因同位素组成的示踪体系)和稳定同位素地球化学,其中稳定同位素占据天然存在的同位素家族的大部分。

虽然基于物理化学基本原理的理论计算对同位素地球化学学科的发展有着非常重要的作用,但对地质对象和过程的观测仍然是同位素地球化学学科最主要的研究内容。因而这一学科的发展一直都和同位素的观测技术发展密切相关。传统的稳定同位素地球化学研究主要针对利用气体源同位素质谱测试的 C-H-O-N-S 五个同位素系列。上世纪 90 年代后期,随着同位素分析技术的发展,特别是多接收器等离子体质谱(multiple collectors inductively coupled plasma mass spectrometry, MC-ICP-MS)的广泛使用和技术进步,很多原先未受关注的稳定同位素组成能够被准确测定,除传统的 C-H-O-

N-S 外的其它稳定同位素体系开始受到学界关注。相对于上述五个传统的稳定同位素体系,这类稳定同位素就统称为“non-traditional stable isotopes”,直译为中文就是“非传统稳定同位素”。这一概念较早出现于 2004 年 5 月由美国矿物学会和地球化学学会在加拿大蒙特利尔联合举办的美国地球物理学会(AGU)和加拿大地球物理学会(CGU)联合春季学术会议的会前短训班“Geochemistry of non-traditional stable isotopes”上,在此基础上 *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 出版了题为“Geochemistry of non-traditional stable isotopes”的专辑(Johnson et al., 2004)。

这个名称有明显的时代烙印,所谓的非传统是相对于 20 世纪末至 21 世纪初的分析技术而言,有些学者对这一名称持保留意见,并不断有学者提出选取一个更为贴切名称的建议。例如,这些同位素体系中绝大部分是金属元素,有学者建议使用金属稳定同位素来替代这个名称。但这些体系中还包含有一些非金属元素,如 B、Si、Se 等,因此也有学者建议称为“非常规稳定同位素”等。到目前为止,还难以找到一个能涵盖整个非传统稳定同位素体系而且又能体现时代特色的名称,因而这一名称还要继续使用。

在国际上非传统稳定同位素的研究兴起之初,我国学者就已接触并开展了相关研究。早期主要是通过在国外科研机构/高校访问或者留学方式,及国内少数实验室的自主探索。21 世纪初,这批访问/留学的学者陆续回国,非传统稳定同位素的研究方法和思想在国内得到迅速传播,一批重点开展非传统稳定同位素地球化学技术方法、机理和应用研究的实验室得以建立,相关研究在国内迅速兴起。例如,以中国地质科学院地质研究所、中国科学院地球化学研究所等为代表的相关机构在国内较早系统地开展 Mg、Fe、Cu、Zn 和 Mo 等同位素体系的研究,在分析技术方法和应用研究方面均取得了较高水平的成果。这一阶段的进展在中国矿物岩石地球化学学会前一个十年回顾中已有详细介绍(朱祥坤等, 2013)。最近十年,在前期持续探索和发展的基础上,随着国内科研投入的不断增加,实验室的数量和规模也随之扩大,国内非传统稳定同位素地球化学的研究从传统的固体地球科学和天体化学领域拓展到地表、海洋及生命演化等领域,成为了应用最广泛的地球化学研究手段之一。

与一般的同位素体系类似,非传统稳定同位素体系的研究也是按建立分析技术方法、厘清地质储

库组成特征、探索地质过程中的分馏机制到应用于地质过程的示踪这样的顺序展开的。分析技术方法的建立无疑是开路先锋,同时也是过去十年我国非传统稳定同位素地球化学研究中最活跃的方向之一。本文将从分析技术和机制探索以及应用两大部分来进行回顾总结。

2 近十年我国非传统稳定同位素分析技术的进展

非传统稳定同位素组成的高精度分析基本上都是在固体源的同位素质谱仪,如多接收器等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)和热电离质谱仪(thermal ionization mass spectrometry: TIMS)上进行,其分析技术和传统的放射成因同位素体系如 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 等一脉相承,均需依次进行化学纯化富集和质谱测量。但在质谱测定时 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 等放射成因同位素体系需选定一个固定的内部比值来校正仪器测定过程中的分馏,如此会把这些同位素比值中的质量分馏信息基本上全部抹除掉,而这些分馏信息却是非传统稳定同位素地球化学研究的核心内容。因此,非传统稳定同位素组成的质谱测量主要通过标准-样品间插法(standard-sample bracketing: SSB)(Zhu X K et al., 2000)、外标元素加入法,部分具有4个或更多稳定同位素的体系则使用双稀释剂法来进行仪器分馏校正。质谱测量的这一技术差别对非传统稳定同位素分析的化学纯化提出了更高的要求:首先要有接近100%的回收率,因为纯化过程中特别是离子交换分离过程存在极其显著的同位素分馏(Anbar et al., 2000; Zhu X K et al., 2002b; Ma J L et al., 2013a, 2013b; Zhu H L et al., 2016; Zhang Z Y et al., 2018),回收率不足必然导致明显的结果偏差;另外还需要尽量将非目标组分(干扰元素和基体组份)分离干净,因为使用SSB测试时,即便较小程度的样品和标准基体的不匹配也会导致分析结果明显的偏差。一些特别的体系可以利用质量相近的外标元素校正质谱测量过程中的分馏,例如Cu-Zn、Sr-Zr体系,甚至一些同质异位干扰元素也可以用于质谱测量过程中的分馏校正,例如Ca-Ti、V-Ti、Cr-Ti、Ni-Zn和In-Sn体系(Shuai K et al., 2020)。这些质谱测量技术虽然有所不同,但其化学处理的要求和分析方法却基本一致。

SSB测试方法是基于待测样品的目标同位素和标准样品的相应同位素具有一致的分馏,然而样品和标准是按顺序进行测量的,并不同步进行,因此

除要求样品和标准的基体匹配外,对仪器的稳定性要求也很高,仪器不可避免的短期波动往往会对测试的精度产生较大的影响。加入外标元素后,外标元素和目标元素的同位素组成是同步测试的,此时参照Sr、Nd、Hf等放射成因同位素组成的测定方式,利用外标元素的同位素比值作为目标同位素组成的内部标准比值进行校正,可以很大程度上消除仪器短期波动的影响。然而,外标元素和目标元素在质谱测试中如离子化、能量聚焦和质量偏转等过程中的分馏效应往往是不相同的,如果完全参照Sr、Nd、Hf等放射成因同位素组成的测试方式,将外标元素的同位素组成设定为一个固定的比值去校正目标元素的同位素分馏往往会得到不准确的同位素比值。

为了克服不同元素同位素分馏程度不一致而导致的外标元素校正法准确度偏离的问题,有学者发展了一种分馏系数回归校正方法。该方法基于测量过程中的经验发现,即虽然外标元素和目标元素的同位素分馏系数是不一致且随测试过程不断发生变化的,但在同一个测试序列中(仪器状态变化不是特别大时)两者之间的比值却是恒定的(Maréchal et al., 1999)。因此,样品测试前,须先通过对已知同位素比值的外标元素和目标元素标准(例如参照标准)的混合溶液进行长时间的测试,获得一定范围的分馏程度的变化,通过对数线性回归[例如, $\ln(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}) - \ln(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})$]获取目标元素和外标元素的同位素分馏关系,再将这个关系用于单次测量中用外标元素同位素比值对目标元素的同位素比值进行分馏校正。这种方法的准确性很大程度上依赖于这个回归关系的精确建立,在保持仪器状态基本不变的情况下,往往需要非常长的测试时间(数小时甚至数十个小时)才能构建出比较精确的回归关系。一些研究者通过微调仪器测试参数(如RF功率),人为制造分馏程度的变化,在较短时间内(数小时)构建出外标元素和目标元素的同位素分馏关系(Malinovsky et al., 2016),进而提高分析测试的效率。不过目前这种校正方法的分析效率仍然不高,也没得到广泛应用。我国一些学者在国外实验室利用该方法对一些比较特殊的同位素如Lu、Hf、W和Ir的比值开展测试研究(Zhu Z H et al., 2017; Tong S Y et al., 2019; Zhang R X et al., 2019; He J et al., 2020),但目前国内的实验室利用该方法开展非传统稳定同位素组成测试的尝试还比较少见。

近年来比较常见的方法是将两种校正方式相

结合,在样品和标准样品中均加入合适的外标元素,然后使用SSB进行测试。单次测量中用外标元素的同位素比值做内标进行校正以消除仪器短期波动的影响,而外标元素的同位素比值则利用标准样品中已知的目标元素的同位素比值进行即时校正。这一方法被称为样品标准间插和内标校正结合法(combined standard sample bracketing and internal normalization; C-SSBIN),可同时保证目标同位素组成测试结果的精确度和准确度,在非传统稳定同位素的测试中已得到越来越广泛的应用,必将是未来最重要的测试方法之一。

近年来,基于激光剥蚀(laser ablation, LA)多接收器等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)和二次离子质谱(secondary ionization mass spectrometry, SIMS)的微区原位非传统稳定同位素分析也取得较大进展,这是一个新的分析技术体系,将单独进行总结。

2.1 碱金属和碱土金属同位素分析技术进展

碱金属中的Li、K、Rb和碱土金属中的Mg、Ca、Sr、Ba具有超出一个天然存在的稳定同位素,它们是非传统稳定同位素研究重要的组成部分,相关的研究在国内实验室均有开展。

2.1.1 Li同位素

Li同位素是目前应用最广的碱金属同位素体系,表述为 $\delta^7\text{Li}$,代表样品的 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值相对于参照标准(L-SVEC)的千分偏差,在深部和表生地质过程中均有重要的示踪作用。早在非传统稳定同位素研究兴起之前,我国学者肖应凯就已建立了基于热电离质谱测试Li同位素比值的方法(肖应凯等,1982; Xiao and Beary, 1989),该方法是通过测试质量数较大的含Li分子(如 LiNO_3 或 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)以减小仪器测试过程中的Li同位素分馏效应,但无法定量校正分馏。Li非传统稳定同位素研究兴起后,多基于MC-ICP-MS采用可以进行分馏校正的测试方法,早期我国学者在这方面的研究主要借鉴国外科研团队建立的分析方法。然而Li同位素的分析技术远没有达到完全成熟的地步,过去十年,高精度的Li同位素分析方法不断得到改进,其中包括一些在国外实验室访问或工作的中国学者的工作(Gao and Casey, 2012; Li W S et al., 2019)。最近几年,国内相关实验室也对Li同位素分析技术的优化开展了探索,并取得重要进展。

传统Li同位素分析方法的不足主要体现在化学处理过程比较费时、效率不高,对一些基体元素如Na等碱金属的分离效果不很理想。中国地质科学院地质研究所的团队采用双柱套接分离技术,提高了对基体元素的分离效果(Zhu Z Y et al.,

2019),中国科学院广州地球化学研究所的团队采用AGMP-50树脂实现对硅酸盐和海水的Li同位素单柱分离,工作效率和基体元素分离效果均有明显提高(Zhu G H et al., 2020)。除了对化学处理方法进行改进外,中国地质大学(武汉)的团队对利用MC-ICP-MS测量Li同位素过程中仪器记忆效应的降低进行了探索,提出了标准和样品之间Li含量不需要严格匹配的分析方法(Lin J et al., 2016; 2019a)。这些分析技术的探索使得国内实验室也可高效地产出高质量的Li同位素数据,标准样品的 $\delta^7\text{Li}$ 的外部重现性(2σ)基本好于 $\pm 0.5\%$,达到国际先进水准,为相关科学研究提供了重要技术支撑。

2.1.2 K同位素

K有 ^{39}K 、 ^{40}K 和 ^{41}K 三个天然同位素,其中 ^{39}K 和 ^{41}K 是稳定同位素,K的稳定同位素组成表述为 $\delta^{41}\text{K}$,代表样品 $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ 比值相对于参照标准(NIST SRM 3141a)的千分偏差。高精度的K同位素测试只能依托于MC-ICP-MS使用SSB方式进行分馏校正,而MC-ICP-MS使用Ar气作为载气,Ar的氢化物如 ArH^+ 等对 K^+ 的同位素有非常严重的质量干扰($^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ 对 $^{39}\text{K}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$ 对 $^{41}\text{K}^+$),使得K同位素的高精度测试一直是个难题。另外,K的纯化过程中完全将其与基体元素分离并保持接近100%的回收率也一直是个大的技术挑战。

近年来,K同位素的高精度测试取得突破,在国外实验室访学或工作的我国学者高度参与了这一技术突破,并起到关键作用。降低 ArH^+ 对 K^+ 干扰主要有两种方法,一种是在等离子体激发后导入加载 H_2 或者 D_2 的碰撞室,降低 ArH^+ 能量从而减小其对 K^+ 信号的干扰,实现K同位素组成的高精度测试, $\delta^{41}\text{K}$ 外部重现性好于 $\pm 0.10\%$ (2σ)(Li W Q et al., 2016; Wang and Jacobsen, 2016)。另一种则是使用冷干等离子体激发方式,即降低RF发生器的功率,使用膜去溶方式去除导入仪器的样品中的溶剂(水),以大幅度降低 ArH^+ 的产率,同时使用类似高分辨率的检测方式,尽量把 ArH^+ 和K的信号峰稍微错开(不完全重叠),这一方法同样可以实现对K同位素的高精度测定,实现 $\delta^{41}\text{K}$ 外部重现性好于 $\pm 0.10\%$ (2σ)(Hu Y et al., 2018; Xu Y K et al., 2019; Chen H et al., 2019)。

需要指出的是,以上发表成果虽然由我国学者完成,但分析均是依托于国外实验室开展的。中国地质大学(北京)的团队通过优化K的化学纯化流程,以及采用冷干等离子体激发结合类似高分辨率的检测方式,首先实现了国内实验室的高精度K

同位素分析,标样 $\delta^{41}\text{K}$ 的外部重现性好于 $\pm 0.10\%$ (2σ) (Li X Q et al., 2020)。

2.1.3 Rb 同位素 Rb 有 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb 两个天然同位素,其中 ^{87}Rb 具有放射性,半衰期较长 (4.88×10^{10} a),在不涉及较长时间尺度的演化问题时可看成是稳定同位素。Rb 稳定同位素表述为 $\delta^{87}\text{Rb}$,代表样品中 $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ 比值相对于参照标准 (NIST SRM 984) 的千分偏差。Rb 同位素的研究不多,国际上也只有少数实验室开展。其测试技术的难点在于 Rb 的化学纯化处理很难将其与其他碱金属元素如 Na、K 完全分离。

到目前为止,国内只有中国科学院广州地球化学研究所的团队发表了高精度的 Rb 同位素测试方法的成果,他们的重要进展在于通过使用大体积的 Sr 特效树脂一柱顺序完全分离 Rb、K、Ba 和 Sr,从而一举突破了高精度 Rb 同位素测试的技术瓶颈,实现了 $\delta^{87}\text{Rb}$ 外部重现性好于 $\pm 0.06\%$ (2σ) (Zhang Z Y et al., 2018)。这一化学纯化流程不仅适用于高精度 Rb 同位素组成分析,也为高精度 K 和 Ba 同位素的分析提供了更多高效的化学处理方案。

2.1.4 Mg 同位素 Mg 有 ^{24}Mg 、 ^{25}Mg 和 ^{26}Mg 三个稳定同位素,其组成表述为 $\delta^{25}\text{Mg}$ 或 $\delta^{26}\text{Mg}$,分别为样品 $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 或者 $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ 比值相对于参照标准 (DSM-3) 的千分偏差。Mg 同位素是研究较早的非传统稳定同位素体系,我国不少学者在国外访学或工作期间积极参与了相关研究 (Huang F et al., 2009)。Mg 同位素也是在国内较早开展研究的一个非传统稳定同位素体系,在 21 世纪初的十年中,中国地质科学院地质研究所、中国科学院广州地球化学研究所等单位就已建立了高精度的 Mg 同位素测试方法 (朱祥坤等, 2013)。随着分析技术的逐步成熟,国内越来越多的实验室都相继建立了各自的高精度 Mg 同位素分析流程并迅速推广。

近年来,中国地质科学院地质研究所、中国科学技术大学、中国地质大学 (北京) 和西北大学等单位的研究团队针对一些特殊的地质样品,如高 K 低 Mg 岩石和富 REE-Nb-Fe-Mn 矿化样品等,开展了 Mg 同位素化学纯化流程和质谱测量技术的优化工作 (李世珍等, 2013; An and Huang, 2014; An et al., 2014; Bao Z A et al., 2019; Gao T et al., 2019; Gou L F et al., 2019a),使数据质量更稳定, $\delta^{25}\text{Mg}$ 或者 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的外部重现性可好于 $\pm 0.05\%$ (2σ),为相关研究提供了强大的技术支撑。

2.1.5 Ca 同位素 Ca 有 ^{40}Ca 、 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 、 ^{46}Ca

和 ^{48}Ca 六个稳定同位素,因此其稳定同位素组成的表述方式比较多,根据其丰度及分析技术特点,通常表述为 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 和 $\delta^{44/42}\text{Ca}$,分别代表样品中的 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 和 $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ 比值相对于参照标准 (NIST SRM 915a) 的千分偏差。在一些高钾低钙样品中, ^{40}K 衰变产生的 ^{40}Ca 有可能影响 Ca 的稳定同位素组成,这种情况下一般避免使用 ^{40}Ca 来表述。由于 Ca 的稳定同位素数量大于 4 个,因此可以选用双稀释剂法校正仪器测定过程中产生的 Ca 同位素分馏。使用 MC-ICP-MS 时也可选用 SSB 法进行分馏校正,但由于 MC-ICP-MS 的 Ar 载气对 ^{40}Ca 干扰非常严重,不能测量 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 值而通常测量 $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ 值。因此,测试方法的不同也会造成 Ca 稳定同位素的表述不同。

高精度 Ca 同位素分析在化学处理和质谱测量方面均存在较高的难度,虽然国际上在上世纪 90 年代后期就已开展了相关的研究,但分析技术瓶颈一直难以突破。近年来,我国一些实验室加强了 Ca 同位素分析技术的研发,基本上与国际上的高水准实验室同时取得了重要的技术突破。

中国科学院广州地球化学研究所的团队率先在国内建立起利用 ^{42}Ca - ^{43}Ca 双稀释剂法结合 TIMS 测试技术的高精度 Ca 同位素分析方法,可以高效测试各种地质样品的 Ca 同位素组成,同时对于其中一些关键的技术细节也进行了深入探讨,例如,在稀释剂的选择 (刘芳等, 2016; Liu F et al., 2020)、化学分离方法的建立 (刘峪菲等, 2015)、高钙样品免化学分离测试 (Liu F et al., 2019)、化学处理及质谱测量过程中的分馏机制和干扰校正 (Zhu H L et al., 2016; 张晨蕾等, 2017) 和依托双稀释剂法峰截取技术的提出 (Zhu H L et al., 2018a) 等。这些细致的技术探索使得该实验室多年持续监控的标准样品 (NIST SRM 915a) $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 结果重现性达到国际领先水准的 $\pm 0.06\%$ (2σ)。

中国地质大学 (北京) 的团队则随后建立起了基于 ^{43}Ca - ^{48}Ca 双稀释剂的 Triton-TIMS 分析技术并报道了多种地质标准样品的钙同位素组成 (He Y S et al., 2017)。该方法的技术特点是可以同时获取样品的 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 值以及 $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ 值,因此可以对高 K 样品校正放射成因 ^{40}Ca 对 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值的影响。

中国地质大学 (武汉) 的团队在国内则率先建立起基于 MC-ICP-MS 的高精度 Ca 同位素分析方法,其标准样品的 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 外部重现性达到 $\pm 0.07\%$ (2σ) (Feng L P et al., 2018; Li M et al., 2018)。目前,对于 Ca 同位素的分析技术的细节优化还在

进行,而且国内也有越来越多的实验室能开展多种类型地质样品的 Ca 同位素的分析测试(Guan Q Y et al., 2020; Sun J et al., 2021)。

2.1.6 稳定 Sr 同位素分析技术进展 Sr 有⁸⁴Sr、⁸⁶Sr、⁸⁷Sr 和⁸⁸Sr 四个天然稳定同位素,其中部分⁸⁷Sr 由⁸⁷Rb 衰变产生。Sr 的稳定同位素组成通常表述为 $\delta^{88}\text{Sr}$,代表样品中⁸⁸Sr/⁸⁶Sr 比值与参照标准(NIST SRM 987)的千分偏差。传统的 Rb-Sr 年代学和示踪体系中,均假设⁸⁸Sr/⁸⁶Sr 是个定值(8.375 209),在传统⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 的测试过程中这个值被用来校正仪器的分馏。然而,自然界中普遍存在⁸⁸Sr/⁸⁶Sr 的分馏,稳定 Sr 同位素的研究可以为许多地质过程提供重要的示踪手段,同时也可完善 Rb-Sr 理论体系提供重要资料。

高精度稳定 Sr 同位素可以采用双稀释剂法和 SSB 两种方式进行测试,前者测试过程相对繁琐,但稳定性相对较好, $\delta^{88}\text{Sr}$ 结果重现性一般可好于 $\pm 0.015\%$ (2σ)。后者校正方法操作相对简单,但对仪器(MC-ICP-MS)的稳定性有极高要求,因此样品中往往还加入 Zr 溶液,利用⁹²Zr/⁹⁰Zr 或⁹¹Zr/⁹⁰Zr 值进行内部校正以降低仪器短期波动的影响。中国科学院广州地球化学研究所的团队在国内最先开展稳定 Sr 同位素测试(韦刚健等,2015),他们利用 SSB 方式,在仪器稳定性较好的状态下 $\delta^{88}\text{Sr}$ 可以获得与双稀释法相当的外部重现性(好于 $\pm 0.015\%$) (2σ) (Ma J L et al., 2013b)。这一方法对拓展 Sr 同位素的示踪应用有重要价值。近年来,同济大学的团队也开展了这方面的测试,他们利用加 Zr 的 SSB 方法可达到相当的精度(Xu J et al., 2020),并应用到表生和海洋地质过程的示踪研究中。

2.1.7 Ba 同位素分析技术进展 Ba 有¹³⁰Ba、¹³²Ba、¹³⁴Ba、¹³⁵Ba、¹³⁶Ba、¹³⁷Ba 和¹³⁸Ba 七个稳定同位素,其稳定同位素组成通常表述为 $\delta^{137/134}\text{Ba}$ 或 $\delta^{138/134}\text{Ba}$,代表样品中¹³⁷Ba/¹³⁴Ba 或¹³⁸Ba/¹³⁴Ba 比值相对于参照标准(NIST SRM 3104a)的千分偏差。Ba 的天然稳定同位素是一个较新的体系,对其研究有助于更好地了解 Ba 的地球化学特征,以及为相关的地质过程研究提供新的示踪手段。

我国学者早期曾在国外实验室开展了 Ba 在海洋过程中的示踪研究(Cao et al., 2016)。国内最先实现高精度 Ba 同位素分析的是中国科学技术大学的团队,他们利用双稀释剂(¹³⁵Ba-¹³⁶Ba)在 MC-ICP-MS 上分析各种类型地质样品的 Ba 同位素组成,标准样品的 $\delta^{137/134}\text{Ba}$ 重现性优于 $\pm 0.05\%$ (2σ) (Nan et al., 2015; Tian L L et al., 2019; Zeng et al.,

2019),达到国际先进水准。针对重晶石难以完全消解的特点,他们还建立了用 Na₂CO₃ 部分提取重晶石从而获得准确的 Ba 同位素结果的分析方法(Tian L L et al., 2019),拓展了 Ba 同位素的示踪应用范围。An 等(2020)对各类标准样品的 Ba 同位素组成进行了测试,获得 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 的重现性优于 $\pm 0.05\%$ (2σ)。此外,南京大学的团队利用 MC-ICP-MS 和 TIMS 也建立了高精度的 Ba 同位素分析方法(Lin Y B et al., 2020)。这些方法的建立为推广 Ba 同位素的应用提供了技术支撑。

2.2 第三主族元素的同位素分析技术进展

第三主族元素中除 Al 只有一个天然同位素外, B、Ga、In 和 Tl 均具有两个稳定同位素。这些元素的同位素组成受到关注的程度不尽相同,在国内开展研究的程度也不太一样。

2.2.1 B 同位素分析技术进展 B 具有亲水性,也是生命必须元素,在与流体有关的地质过程中性质活泼,同时在水体特别是海洋和盐湖中富集,并积极参与生物活动。因此, B 同位素在地球科学多个领域的研究中具有极其广泛的示踪作用。早在非传统稳定同位素的研究兴起之前, B 同位素在盐湖化学、海洋科学等方面的研究就已广泛开展,在我国以肖应凯老师领导的团队等开展了大量的研究,在国际上具有较高的显示度。

B 有¹⁰B 和¹¹B 两个稳定同位素,其组成表述为 $\delta^{11}\text{B}$,代表样品中¹¹B/¹⁰B 比值相对于参照标准(NIST SRM 951)的千分偏差。无论是化学纯化处理还是质谱测量方面,高精度 $\delta^{11}\text{B}$ 的测定均较具挑战性。由于 B 在酸介质中具有挥发性,因此对不少类型的样品进行化学处理时都存在损失而不能保证回收率,从而影响 $\delta^{11}\text{B}$ 结果的可靠性。B 的挥发性还使得一般超净实验室难以隔绝来自空气中的硼污染,无法降低实验室的硼本底,从而难以实现低硼含量样品的高精度测试。质谱测试方面,早期的 B 同位素测试往往在热电质谱仪上进行,无论是检测负离子(BO_2^-)还是正离子(Cs_2BO_2^+),测试过程中的 B 同位素分馏均无法进行校正,结果的可靠性受测试过程中的主观因素影响较大。过去十年,我国 B 同位素地球化学的研究得到进一步发展,在固体地球科学和表生地质过程的研究程度逐渐深入,相应的分析技术也有较明显的发展。

在化学前处理方面,针对不同类型样品的 B 分离富集的方法不断得到优化,例如,南京大学的团队建立了能将干扰基体去除更干净的三柱分离方法(Wei H Z et al., 2014a, 2014b),降低有机质对

质谱测量干扰的化学处理方法(Wu H P et al., 2012),以及针对硼硅酸盐矿物的分离方法(晏雄等,2012);中科院青海盐湖所的团队建立了系列针对黏土矿物的吸附态、硼酸盐矿物、石盐和石膏等介质的化学分离方法(马云麒等,2010;张艳灵等,2016;彭章旷等,2017;秦占杰等,2018;杨剑等,2019)。中国科学院地球环境所的团队对B同位素的分离技术也做了一些探索,如尝试使用微升华(micro-sublimation)方式进行生物碳酸盐样品B的分离和富集等(He M Y et al., 2011; 2015)。中国科学院广州地球化学研究所的团队则针对低硼含量的地质样品如玄武岩等,通过改造超净实验室的空气过滤系统如使用低硼本底的过滤材料等,建立了利用AGMP树脂在HF介质下的单柱分离硼技术,实现了在低本底(~ 2 ng)下B的高回收率($>99\%$),同时结合MC-ICP-MS的测试技术实现了硅酸盐样品的高精度B同位素测试, $\delta^{11}\text{B}$ 外部精度好于 $\pm 0.3\%$ (2σ)(Wei G J et al., 2013b)。另外针对受到蚀变改造的硅酸盐样品,还可以通过化学淋滤去除蚀变组份的影响,获得准确的 $\delta^{11}\text{B}$ 结果(Li X et al., 2019)。

2010年代的早期,在质谱测试方面,中国科学院地球环境所的团队对在TIMS上利用正离子(Cs_2BO_2^+)的高精度B同位素测试方法进行了优化(贺茂勇等,2013;He M Y et al., 2013)。不过由于MC-ICP-MS利用SSB方法可以很好校正B的同位素分馏,分析结果的可靠性有保证,因而逐渐成为高精度B同位素测试的主流方法,国内一些传统使用TIMS测试的团队也改用MC-ICP-MS进行测试(He M Y et al., 2016)。使用MC-ICP-MS测试B同位素组成主要存在两个技术挑战,一是B在仪器上的记忆效应特别严重,二是标准与样品之间的基体匹配要求比较严格。针对前一个问题,中国科学院广州地球化学研究所的团队将MC-ICP-MS进样系统改造成了抗HF的组件(Teflon的雾化器和雾化室搭配蓝宝石中心管的矩管),利用低浓度HF淋洗,从而有效消除了记忆效应(Wei G J et al., 2013b);而中国科学院地球环境研究所的团队则提出了利用NaF溶液清洗来消除记忆效应的解决方案(He M Y et al., 2019a)。针对后一个问题,中国科学院广州地球化学研究所的团队通过仔细评估不同酸类型和浓度基体对MC-ICP-MS上高精度B同位素测试的影响,提出了确保测试结果可靠性的解决方案(Chen X F et al., 2016),使实验室实现了常规化的多介质高精度B同位素测试。

2.2.2 Ga同位素分析技术进展 Ga有 ^{69}Ga 和 ^{71}Ga 两个稳定同位素,其表述为 $\delta^{71}\text{Ga}$,代表样品中的 $^{71}\text{Ga}/^{69}\text{Ga}$ 比值相对于参照标准(NIST SRM 994)的千分偏差。Ga的同位素地球化学行为很少被探讨,主要因为Ga的化学纯化一直是个难题,导致高精度Ga同位素的测试一直比较困难。中国地质大学(武汉)的团队和中国科学院地球化学研究所的团队几乎同时在这方面取得突破,前者利用AGMP-1M阴离子树脂和AG 50W-X8阳离子树脂联用三柱离子交换实现对地质样品中的Ga的纯化富集(Zhang T et al., 2016),后者则建立了利用AG1-X4阳离子树脂和Ln-spec特效树脂两柱离子交换的方法(Yuan W et al., 2016)。Ga同位素组成均在MC-ICP-MS上精确测定,标样 $\delta^{71}\text{Ga}$ 外部精度均优于 $\pm 0.05\%$ (2σ)。利用这一领先的技术测试了系列地质标样的Ga同位素组成(Feng L P et al., 2019),并率先开拓了Ga同位素地球化学的研究。

2.2.3 In同位素分析技术进展 In有 ^{113}In 和 ^{115}In 两个天然稳定同位素,目前暂时没有看到对In稳定同位素组成的表述和参照标准的确立。南京大学团队成功利用In和Sn的同质异位干扰来校正质谱测量的分馏,测量出标准溶液的 $^{113}\text{In}/^{115}\text{In}$ 值为 0.044617 ± 0.000013 (Shuai et al., 2020)。这为开展In稳定同位素地球化学研究提供了技术借鉴。

2.2.4 Tl同位素分析技术进展 Tl有 ^{203}Tl 和 ^{205}Tl 两个天然稳定同位素,可表述为 $\epsilon^{205}\text{Tl}$,代表样品中的 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 比值相对于参照标准(NIST SRM 997)的万分偏差。 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 值早期被用于高精度Pb同位素比值质谱测量过程中的分馏校正,不过稳定Tl同位素也是较早开展的非传统稳定同位素体系之一(Rehkämper and Halliday, 1999)。我国一些研究团队发表过对该同位素体系分析技术和应用的综述文章(贾彦龙等,2010;邱啸飞等,2014),以及依托国外实验室测试的Tl同位素组成开展的研究(Shu et al., 2017; Fan H F et al., 2020)。不过迄今还没有看到正式发表的依托国内实验室测试的稳定Tl同位素的结果。

2.3 第四主族元素的同位素分析技术进展

第四主族元素中的Si、Ge和Sn在非传统同位素地球化学研究中均受到关注,在我国也有一定程度的开展。

2.3.1 Si同位素分析技术进展 Si有 ^{28}Si 、 ^{29}Si 和 ^{30}Si 三个天然稳定同位素,表述为 $\delta^{29}\text{Si}$ 或 $\delta^{30}\text{Si}$,分别代表样品中 $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ 或者 $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ 相对于参照标准(NBS-28)的千分偏差。稳定Si同位素分析有

两大技术体系,一是在气体源质谱上以 SiF_4 气体进样的方式测试,另一是在 MC-ICP-MS 上以溶液进样方式测试。

早在非传统稳定同位素研究兴起之前,基于气体源质谱测试的稳定 Si 同位素地球化学研究已经非常普及。中国地质科学院矿床地质研究所丁梯平研究员领导的团队在上世纪 80 年代就已建立起高精度的 Si 同位素测试方法,标准样品 $\delta^{30}\text{Si}$ 的重现性好于 $\pm 0.1\%$ (2σ) (丁梯平等, 1988), 并很早在矿床学等领域开展应用(蒋少涌等, 1992)。这一技术体系引领了我国前期的 Si 同位素地球化学研究,在矿床学、表生地质过程、生物地球化学过程、地质古环境研究等方面都取得了不少在国际上很有显示度的成果(Ding T P et al., 2005, 2011, 2017), 至今仍然发挥着重要作用。

MC-ICP-MS 技术的发展提供了另一种高效的高精度稳定 Si 同位素测试方法,我国学者早期通过在国外先进实验室的学习,引进并在国内实验室建立起该方法。华东师范大学的团队较早建立了基于 MC-ICP-MS 的稳定 Si 同位素测试技术(Zhang A Y et al., 2014; 张安余, 2015), 其标样的 $\delta^{30}\text{Si}$ 重现性好于 $\pm 0.1\%$ (2σ), 与基于气体源质谱的测试精度相当,重点应用于对河流和海洋中的溶解态 Si 以及悬浮物和颗粒物中的 Si 的研究。中国科学技术大学的团队也建立起基于 MC-ICP-MS 的高精度稳定 Si 同位素测试方法,其固体岩石标样的 $\delta^{30}\text{Si}$ 重现性达到 $\pm 0.06\%$ (2σ) (Yu et al., 2018)。这些高精度的分析方法对我国 Si 同位素地球化学的应用研究起到了重要的推动作用。

2.3.2 Ge 同位素分析技术进展 Ge 有 5 个天然稳定同位素: ^{70}Ge 、 ^{72}Ge 、 ^{73}Ge 、 ^{74}Ge 和 ^{76}Ge , Ge 稳定同位素也有多个表述,最常见的是 $\delta^{74}\text{Ge}$, 代表样品中的 $^{74}\text{Ge}/^{70}\text{Ge}$ 比值与参照标准(NIST SRM3120a)的千分偏差。

Ge 稳定同位素地球化学研究相对较少,中国科学院地球化学研究所的学者通过早期在国外相关实验室的学习(Qi H W et al., 2011), 引进并在国内实验室建立起该分析方法。他们通过结合加 Zn 外标元素和 SSB 方法进行质谱测试过程中的分馏校正,实现了标样 $\delta^{74}\text{Ge}$ 的重现性好于 $\pm 0.20\%$ (2σ) (Meng Y M et al., 2015; Meng and Hu, 2018), 并在地表风化过程等方面开展示踪应用(Qi et al., 2019)。

2.3.3 Sn 同位素分析技术进展 Sn 有 10 个天然

稳定同位素: ^{112}Sn 、 ^{114}Sn 、 ^{115}Sn 、 ^{116}Sn 、 ^{117}Sn 、 ^{118}Sn 、 ^{119}Sn 、 ^{120}Sn 、 ^{122}Sn 和 ^{124}Sn , Sn 的稳定同位素组成也因此有很多种表述方式。已有的研究主要分两个体系: $\delta^{122/118}\text{Sn}$ 和 $\delta^{122/116}\text{Sn}$, 分别代表样品中的 $^{122}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$ 或 $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$ 比值相对参照标准的千分偏差,前一体系的参照标准是 Sn_IPGP, 后一体系则以 NIST SRM 3161a 为参照标准。两个体系之间的结果可以相互换算。

Sn 同位素地球化学的研究目前在我国还较少开展,有学者依托国外实验室开展了稳定 Sn 同位素的测试,并据此探讨了煤矿、锡矿可能受到岩浆或热液的改造(Yao et al., 2018; Qu et al., 2020)。中国科学院广州地球化学研究所的团队尝试利用双稀释剂(^{117}Sn - ^{119}Sn)法在 MC-ICP-MS 上测试 NIST SRM 3161a 标准溶液的 $\delta^{120/118}\text{Sn}$, 发现有比较宽的最佳稀释范围,具备实现高精度 Sn 稳定同位素测试的潜力(Zhang L et al., 2018)。南京大学的团队则采用添加 Sb 外部标准,结合 $^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}$ 外部校正和 SSB 方法,实现了对地质样品的高精度 Sn 同位素组成测试,标样 $\delta^{122/116}\text{Sn}$ 的重现性好于 $\pm 0.09\%$ (2σ) (She et al., 2020)。这些技术将会推动我国的 Sn 稳定同位素地球化学研究。

2.4 第五和第六主族元素的同位素分析技术进展

第五和第六主族元素中除了传统的 N、O 和 S 外,只有 Sb、Se 和 Te 有超出一个的天然稳定同位素,具备开展非传统稳定同位素地球化学研究的潜力。

2.4.1 Sb 同位素分析技术进展 Sb 有 ^{121}Sb 和 ^{123}Sb 两个天然稳定同位素,可表述为 $\delta^{123}\text{Sb}$, 代表样品中的 $^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}$ 比值相对于参照标准(NIST SRM 3102a)的千分偏差。

Sb 稳定同位素地球化学目前受到的关注不多,国内开展的研究也较少,有学者开发了 Sb 稳定同位素的分析技术并应用于环境科学领域(Wen B et al., 2018)。天津大学的团队建立了针对地质样品的高精度 Sb 同位素分析方法,并研发了利用 AG1-X4 阴离子树脂和 AG 50W-X8 阳离子树脂联用双柱分离纯化 Sb 的方法,在 MC-ICP-MS 上结合添加 Cd 外标($^{114}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$)进行分馏校正建立了 C-SSBIN 测试方法。这一方法获得的标样 $\delta^{123}\text{Sb}$ 的长期重现性好于 $\pm 0.03\%$ (2σ), 可满足对多种地质过程中 Sb 同位素分馏示踪的要求(Liu J F et al., 2020)。

2.4.2 Se 同位素分析技术进展 Se 有 ^{74}Se 、 ^{76}Se 、 ^{77}Se 、 ^{78}Se 、 ^{80}Se 和 ^{82}Se 六个天然稳定同位素,其稳定同位素组成也有多种表述形式,最常见

的是 $\delta^{82/76}\text{Se}$, 代表样品中的 $^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ 比值相对于参照标准(NIST SRM 3149)的千分偏差。

早期的高精度 Se 同位素分析存在一定的难度, 但随着氢化物发生器联合 MC-ICP-MS 技术的使用, 通过在 MC-ICP-MS 上测量 H_2Se^+ 的方式, 使 Se 同位素组成测试的效率和精度均得到明显改善, 进而推动了相关研究。

我国较早开展 Se 稳定同位素地球化学研究的是中国科学院地球化学研究所的团队, 早期主要是在国外实验室开展工作, 包括分析方法的建立(朱建明等, 2008)以及对矿床与沉积环境的探索(Wen H J et al., 2011b, 2014; Zhu J M et al., 2014)。华东师范大学的团队率先报道了在国内实验室建立的高精度 Se 同位素组成测试方法, 他们利用配备了氢化物发生器的 MC-ICP-MS, 使用 SSB 的分析方式测定了海水中溶解 Se 的同位素组成, $\delta^{82/76}\text{Se}$ 的外部精度达到 $\pm 0.16\% (2\sigma)$ (Chang et al., 2017)。中国科学院地球化学研究所的团队则使用双稀释剂法(^{74}Se - ^{77}Se) 在配备氢化物发生器的 MC-ICP-MS 上实现地质样品的高精度 Se 同位素测试, 标样 $\delta^{82/76}\text{Se}$ 的重现性达到 $\pm 0.10\% (2\sigma)$, 为相关研究提供了技术保障(Tan D C et al., 2020a; Xu W P et al., 2020)。

2.4.3 Te 同位素分析技术进展 Te 有 ^{120}Te 、 ^{122}Te 、 ^{123}Te 、 ^{124}Te 、 ^{125}Te 、 ^{126}Te 、 ^{128}Te 和 ^{130}Te 八个天然稳定同位素, 因此 Te 的稳定同位素有多个表述方式, 通常使用的是 $\delta^{x/125}\text{Te}$ (x 一般是偶数质量数的 Te 稳定同位素), 代表样品中相应质量数的同位素与 ^{125}Te 比值相对于参照标准(JMC Te)的千分偏差。

Te 稳定同位素是较早开展研究的非传统稳定同位素体系(Fehr et al., 2004), 主要应用于天体化学和矿床学研究中 Te 的示踪(Fornadel et al., 2017; Fehr et al., 2018)。然而, 到目前为止, 尚未见到我国学者开展这方面研究的报道, 也未见国内实验室对 Te 稳定同位素组成的分析测试的报道。

2.5 第一和第二副族元素的同位素分析技术进展

第一和第二副族元素中除 Au 只有一个天然稳定同位素外, Cu、Zn、Ag、Cd 和 Hg 都有多个天然稳定同位素, 它们在非传统稳定同位素地球化学的研究中都受到不同程度的关注。

2.5.1 Cu、Zn 同位素分析技术进展 Cu 和 Zn 的同位素质量数相近而且相互间没有同质量的干扰, 在 MC-ICP-MS 上进行同位素组成测试时可以彼此作为对方的内标来校正仪器短期波动引起的偏差, 因此 Cu 和 Zn 同位素的分析技术发展是密切相关

的。Cu 有 ^{63}Cu 和 ^{65}Cu 两个天然稳定同位素, 其稳定同位素表述为 $\delta^{65}\text{Cu}$, 代表样品中的 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 比值相对于参照标准(NIST SRM 976)的千分偏差。Zn 有 5 个天然稳定同位素: ^{64}Zn 、 ^{66}Zn 、 ^{67}Zn 、 ^{68}Zn 和 ^{70}Zn , 其稳定同位素组成表述为 $\delta^x\text{Zn}$ (x 可以是 66、67、68 或 70), 代表样品中相应质量数的同位素与 ^{64}Zn 比值相对于参照标准(JMC-Lyon)的千分偏差, 一般的研究重点关注 $\delta^{66}\text{Zn}$ 。

Cu 和 Zn 是非常经典的非传统稳定同位素体系, 我国学者较早的时候就通过国际合作在国外实验室开展这方面的研究(蒋少涌等, 2001; Chen J B et al., 2009), 而且在前一个十年, 中国地质科学院地质研究所等机构的相关实验室已经建立起高精度的 Cu、Zn 同位素测试方法, 并开展了大量的应用研究(朱祥坤等, 2013), 目前 Cu、Zn 同位素研究方法在我国许多实验室都已开展。这两个同位素的分析技术较为成熟, 在过去十年, 我国学者对相关的分析技术进行了进一步的探索和优化(闫斌等, 2011; Zhu Z Y et al., 2015)。在 MC-ICP-MS 上测量时 Cu 只能通过 SSB 的方式进行分馏校正, 我国学者尝试加入质量数相近的内标元素如 Zn 或 Ga 来校正仪器波动的影响(Liu S A et al., 2014a; Hou et al., 2016), 提高了 Cu 同位素测试的稳定性和效率。除了 SSB 测试方法外, Zn 同位素也可用双稀释剂校正方法来进行测试, 不过 Zhang L 等(2018)发现, 使用 ^{68}Zn - ^{70}Zn 双稀释剂的最佳稀释范围比较窄, 不容易把握测量条件因而难获得高的分析精度。而加入内标元素如 Cu 校正仪器的短期波动并结合 SSB 方法, 是一种高效的获得高精度的 Zn 同位素结果的方法(Zhu Y T et al., 2019)。

除了质谱测试方法的探索外, 针对一些特别的地质样品, 如海水、Fe-Mn 结壳和高盐度海洋沉积物等, 我国学者还发展了一些优化的化学分离纯化技术(祁昌实等, 2012; 冯家毅等, 2013; 何莲花等, 2016; Wang Q et al., 2020a), 甚至提出了一些富 Cu 样品不需要化学分离直接测量其 Cu 同位素组成的方法(Bao Z A et al., 2019; Lv et al., 2020; Zhang Y et al., 2020), 丰富了高精度 Cu、Zn 同位素分析技术的体系。此外, 针对 Cu 和 Zn 两个同位素体系参照标准接近消耗完全的问题, 我国学者还建议了新的参照物质, 如以 NIST SRM 683 作为新的 Zn 同位素参照标准(Yang Y H et al., 2018), 以及潜在的 Cu 同位素参照标准(Yuan H L et al., 2017)。

2.5.2 Ag 同位素分析技术进展 Ag 有 ^{107}Ag

和¹⁰⁹Ag两个天然稳定同位素,其稳定同位素通常表述为 $\delta^{109}\text{Ag}$,代表样品中的¹⁰⁹Ag/¹⁰⁷Ag比值相对于参照标准(NIST SRM 978a)的千分偏差。

高精度Ag同位素组成的测试方法和其它只有两个稳定同位素的体系相似,均使用SSB方式,同时为了降低仪器短期波动的影响,测试时加入Pd内标,并利用Pd的同位素比值进行校正。这一技术方法相对比较成熟。我国开展Ag同位素地球化学研究的团队不多,中国科学院生态中心的团队报道了其主要针对基体相对简单一些的环境样品如纳米银颗粒的Ag同位素测试方法(Lu et al., 2016);南京大学的团队报道了针对基体相对复杂的地质样品(如岩石和矿物)的高精度Ag同位素测试方法(Guo Q et al., 2017)。这些方法测试标准溶液 $\delta^{109}\text{Ag}$ 的重现性都好于 $\pm 0.015\%$ (2σ),达到国际先进水准。

2.5.3 Cd同位素分析技术进展 Cd有8个天然稳定同位素:¹⁰⁶Cd、¹⁰⁸Cd、¹¹⁰Cd、¹¹¹Cd、¹¹²Cd、¹¹³Cd、¹¹⁴Cd和¹¹⁶Cd,其稳定同位素组成有多种表述方式,常用的是 $\delta^{114/110}\text{Cd}$,代表样品中的¹¹⁴Cd/¹¹⁰Cd比值相对于参照标准(NIST SRM 3108)的千分偏差。

Cd是一种备受关注的重金属污染元素,对氧化还原条件敏感,同时广泛参与生命活动,因此利用Cd的稳定同位素对Cd的来源和迁移富集过程进行示踪,在环境科学、矿床学、沉积学和古海洋学等研究中有较好的应用,在我国有相当多的实验室开展这方面的工作。Cd稳定同位素的测试技术比较成熟,早期使用简单的SSB方法进行测试(Gao B et al., 2008),标样的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 重现性好于 $\pm 0.08\%$ (2σ)。不过,更多的团队使用双稀释剂法进行测试,因为使用双稀释剂(¹¹¹Cd-¹¹³Cd)可以有比较宽的最佳稀释范围(Zhang L et al., 2018),标样的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 重现性可达到 $\pm 0.05\%$ (2σ)(Wen et al., 2015a; Li D D et al., 2018; Liu M S et al., 2020; Tan D C et al., 2020b)。另外,针对一些特别样品如土壤和植物,相关团队还对Cd的分离富集流程进行了优化(Wei R F et al., 2017; Lv et al., 2021)。这些方法对Cd稳定同位素在我国相关领域的研究应用起到了很好的推动作用。

2.5.4 Hg同位素分析技术进展 Hg有7个天然稳定同位素:¹⁹⁶Hg、¹⁹⁸Hg、¹⁹⁹Hg、²⁰⁰Hg、²⁰¹Hg、²⁰²Hg和²⁰⁴Hg,其稳定同位素组成通常表述为 $\delta^x\text{Hg}$ (x 可以为199、200、201、202和204),代表样品中相应质量数同位素与¹⁹⁸Hg比值相对于参照标准(NIST SRM 3133)的千分偏差。

Hg是受到重点关注的有毒重金属元素,自然过程中普遍存在奇数和偶数Hg同位素非质量分馏的特别现象,因而Hg的稳定同位素在环境科学等领域研究中受到较大的关注。高精度的Hg同位素分析技术已趋成熟,针对零价Hg易挥发的特性,通常在MC-ICP-MS上配备在线的汞蒸气发生系统,将Hg以气体方式导入质谱,保证进样的连续性和稳定性;在质谱测量过程中,往往采用加Tl内标校正仪器短期波动的影响,结合SSB法来校正测量过程中的分馏。采用这些技术可以获得高精度的Hg稳定同位素结果。中国科学院地球化学研究所的团队引领了我国的Hg稳定同位素研究,建有成熟的高精度的测试方法(尹润生等,2010),在环境科学、生物地球化学和古海洋学等方面均已获得系列具备国际先进水准的成果(冯新斌等,2015)。

近年有关团队还针对Hg同位素分析的化学前处理方法进行了优化(刘锡尧等,2013;黄舒元等,2016),进一步拓展了Hg稳定同位素的应用范围。

2.6 第三副族元素的同位素分析技术进展

第三副族元素中的Sc和Y只有单个天然稳定同位素,镧系元素(稀土元素)中的大部分都有一个以上的天然稳定同位素,是开展稳定同位素地球化学研究的潜在对象,而镧系元素均为放射性元素,近年来发现一些长寿命的放射性同位素比值如²³⁵U/²³⁸U也存在明显的分馏现象,因而也被纳入非传统稳定同位素研究的范畴。

2.6.1 稀土元素稳定同位素分析技术进展 稀土元素中的La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb和Lu均有一个以上的天然稳定同位素,因此其稳定同位素组成研究非常具有潜力。然而到目前为止,针对这些体系开展的稳定同位素地球化学研究并不多,普遍存在的技术挑战是不同元素间的同质异位数的干扰比较普遍,而这些元素的化学性质又非常相似很难完全分离干净,因此大大增加了对这些体系的高精度稳定同位素组成测试的难度。目前已经开展研究的稳定同位素体系主要包括Ce、Nd和Eu,国际上有个别团队开展过Sm的稳定同位素地球化学研究(Wakaki and Tanaka, 2016),国内尚未见这方面的报道。

Ce有4个天然稳定同位素:¹³⁶Ce、¹³⁸Ce、¹⁴⁰Ce和¹⁴²Ce,其稳定同位素组成有多种表述方法,一般表述为 $\delta^{142/140}\text{Ce}$,代表样品中的¹⁴²Ce/¹⁴⁰Ce比值相对于参照标准(JMC 304)的千分偏差。

Ce的一个重要化学性质是在氧化条件下会变成难溶于水的正四价态而和其它稀土元素分离,这

一过程中 Ce 同位素有明显的分馏,因 $\delta^{142/140}\text{Ce}$ 和 Ce 异常 (Ce/Ce^*) 一样能反映环境的氧化还原条件变化而受到学界关注 (Nakada et al., 2013)。我国目前还没有正式发表的 Ce 稳定同位素的结果,仅在一些国内外学术会议中有过相关研究的报告。中国地质大学(武汉)的团队报道过 Ce 同位素的研究成果 (Gao Y J et al., 2016),不过他们是针对 La-Ce 年代学的研究,测试过程中使用了固定的 $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 进行分馏校正,并没有针对稳定 Ce 同位素组成开展研究。

Nd 有 7 个天然稳定同位素: ^{142}Nd 、 ^{143}Nd 、 ^{144}Nd 、 ^{145}Nd 、 ^{146}Nd 、 ^{148}Nd 和 ^{150}Nd ,其中 ^{143}Nd 有长寿命放射性同位素 ^{147}Sm 衰变的贡献,一些古老的地质样品中 ^{142}Nd 有观察到短寿命放射性同位素 ^{146}Sm (半衰期约 68 Ma) 的贡献。Nd 的稳定同位素组成表述为 $\delta^{x/144}\text{Nd}$ (早期的表述为 $\epsilon^{x/144}\text{Nd}$,为 $\delta^{x/144}\text{Nd}$ 值的 10 倍; x 指 142、145、146、148 和 150)。在传统的 Sm-Nd 年代学研究中,这些 Nd 稳定同位素比值往往被设定为恒定值,用于 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 测试过程中的分馏校正(使用不同的比值校正结果不尽相同,最近几十年主要使用 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ 进行校正)。然而,地质过程中稳定同位素 Nd 同位素的分馏是比较明显的,结合稳定 Nd 同位素组成和传统的放射成因 Nd 同位素组成可以对一些地质过程有更好的示踪 (Liu X et al., 2018)。

高精度稳定 Nd 同位素的测试可以使用 SSB 法或双稀释剂法进行。中国科学院广州地球化学研究所的团队在国内最早开展地质样品稳定 Nd 同位素的分析(韦刚健等,2015),他们主要使用 SSB 测试方法,标样 $\delta^{146/144}\text{Nd}$ 的外部精度好于 $\pm 0.02\%$ (2σ),达到国际先进水准 (Ma J L et al., 2013a)。

Eu 有 ^{151}Eu 和 ^{153}Eu 两个天然稳定同位素,但其表述方式很不一致,早期表述为 $\epsilon^{153/151}\text{Eu}$,代表样品中的 $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ 比值相对于参照标准 (JMC Eu) 的万分偏差 (Moynier et al., 2006);近年主要表述为 $\delta^{151/153}\text{Eu}$,代表样品中的 $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ 比值相对于参照标准 (NIST SRM 3117a) 的千分偏差 (de Carvalho et al., 2017; Lee and Tanaka, 2019)。

高精度 Eu 稳定同位素组成的测试通常采用加入外标元素 (Sm 或者 Gd) 的 SSB 方法,标样的重现性好于 $\pm 0.02\%$ (2σ) (de Carvalho et al., 2017; Lee and Tanaka, 2019)。我国的研究团队在一些国际和国内会议中交流过 Eu 稳定同位素的测试方法 (Li M et al., 2016; 朱志勇,2020),此外未见到其它正式成果发表。

2.6.2 U 稳定同位素分析技术进展 ^{235}U 和 ^{238}U 是长寿命的放射性核素,其半衰期分别为 703.7 Ma 和 4.468 Ga,地质过程普遍存在类似稳定同位素一样的分馏,因而也被纳入非传统稳定同位素地球化学研究的范围。U 的稳定同位素组成通常表述为 $\delta^{238}\text{U}$,代表样品中的 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 比值相对于参照标准 (CRM-112a 或者 CRM-145) 的千分偏差。

U 是氧化还原敏感元素,其稳定同位素也是沉积环境氧化条件的良好指标,在地球科学许多领域的研究中均有广泛的应用 (Andersen et al., 2017)。一些在国外访学的中国学者也发表了不少稳定 U 同位素地球化学的研究成果 (Wang X L et al., 2015b; Chen X M et al., 2016c; Zhang F F et al., 2018, 2020a, 2020b)。然而高精度的 U 稳定同位素测试需要依赖双稀释剂 (^{233}U - ^{236}U),这是具有放射性的人工核素,很难获取,因此国内目前还未见高精度 U 稳定同位素测试结果的报道。

2.7 第四副族元素的同位素分析技术进展

第四副族元素 Ti、Zr 和 Hf 均为高场强元素,具有难溶解难迁移等特点,在地质过程中有特别的示踪价值。同时这些元素均具有较多的稳定同位素,也是非传统稳定同位素地球化学研究中极具潜力的体系。不过真正开展稳定同位素地球化学研究的主要还是 Ti 和 Zr 体系,虽然 Hf 同位素受到的关注程度远超 Ti 和 Zr,并且在地球科学的多个领域研究中有广泛的示踪应用,但基本上都是针对 Lu-Hf 年代学体系中放射成因的 Hf 同位素组成 ($^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$),目前未有 Hf 的稳定同位素地球化学研究的报道。

2.7.1 Ti 稳定同位素分析技术进展 Ti 有 5 个天然稳定同位素: ^{46}Ti 、 ^{47}Ti 、 ^{48}Ti 、 ^{49}Ti 和 ^{50}Ti ,其稳定同位素有多种表述方式,早期为 $\epsilon^{x/46}\text{Ti}$ (x 是 47、48、49 或 50),代表样品中这些同位素与 ^{46}Ti 的比值相对于参照标准的万分偏差。这种方式与探索天体样品中 Ti 同位素的非质量分馏的体系相似,这方面的研究在 Ti 同位素测试过程中使用固定的内部比值进行分馏校正,与一般意义上的非传统稳定同位素地球化学研究体系不同。对于基本上不存在 Ti 同位素非质量分馏的地球样品,Ti 稳定同位素一般表述为 $\delta^{x/47}\text{Ti}$ (x 通常是 48、49 或 50),代表样品中这些同位素与 ^{47}Ti 的比值相对于参照标准的千分偏差。当然也有研究团队继续使用以 ^{46}Ti 为分母的表述方式。Ti 稳定同位素的参照标准也有一个发展过程,较为广泛使用的是 NIST SRM 3162a,近年来 OL-Ti 也被广泛使用。

我国学者在国外访学时,较早地开展过稳定 Ti 同位素的研究(Zhu X K et al., 2002a)。中国地质科学院地质研究所的团队率先在国内建立起利用 SSB 方法在 MC-ICP-MS 上测试高精度稳定 Ti 同位素的方法,标准样品 $\delta^{49/46}\text{Ti}$ 的重现性好于 $\pm 0.06\%$ (2σ) (唐索寒等,2011)。近年该团队又建立起依托双稀释剂在 MC-ICP-MS 上的高精度稳定 Ti 同位素分析方法,标准样品 $\delta^{49/46}\text{Ti}$ 的重现性好于 $\pm 0.03\%$ (2σ),分析精度得到进一步提高(唐索寒等,2018)。

高精度的 Ti 同位素测试的难点主要体现在化学前处理上,由于 Ti 难溶解和易水解的化学性质,介质复杂的地质样品中 Ti 的完全回收和干扰元素的完全去除一直是个挑战,同时也是 Ti 同位素分析技术改进的重点。中国科学院广州地球化学研究所的团队对 Ti 的分离纯化技术进行了探索,尝试了不同酸介质条件(如加 H_3BO_3 的 HF 介质)下的分离技术,实现了对 Ti 的高效回收和分离纯化,并利用 SSB 方法在 MC-ICP-MS 上建立起高精度的 Ti 稳定同位素测试技术,标准样品 $\delta^{49/47}\text{Ti}$ 的重现性好于 $\pm 0.05\%$ (2σ) (王樵珊,2018;He X Y et al., 2020),为我国开展 Ti 稳定同位素地球化学的研究提供更多的技术支持。

2.7.2 Zr 稳定同位素分析技术进展 Zr 有 5 个天然稳定同位素: ^{90}Zr 、 ^{91}Zr 、 ^{92}Zr 、 ^{94}Zr 和 ^{96}Zr ,其中早期太阳系物质中 ^{92}Zr 有短寿命放射性核素 ^{92}Nb (半衰期约 36 Ma) 的贡献。Zr 的稳定同位素通常表述为 $\delta^{94/90}\text{Zr}$,代表样品中的 $^{94}\text{Zr}/^{90}\text{Zr}$ 比值相对于参照标准的千分偏差。Zr 稳定同位素是新近开始研究的体系,现有多个参照标准,包括 IPGP-Zr (Inglis et al., 2018) 和 NIST SRM 3169 (Feng L P et al., 2020a) 标准溶液,以及 GJ 锆石(用于原位测试锆石的 Zr 稳定同位素) (Zhang W et al., 2019),不同参照标准结果可以相互换算(Tian S Y et al., 2020)。

中国地质大学(武汉)的团队在国内率先开展稳定 Zr 同位素研究,他们利用双稀释剂法(^{91}Zr - ^{96}Zr) 在 TIMS 上实现高精度 Zr 同位素测试,标样 $\delta^{94/90}\text{Zr}$ 的重现性好于 $\pm 0.06\%$ (2σ),达到国际先进水平(Feng L P et al., 2020a)。除了溶液测量法外,他们还建立了基于激光剥蚀(LA) MC-ICP-MS 的锆石原位 Zr 稳定同位素测试方法(Zhang W et al., 2019),将在“原位分析测试技术”一节详细介绍。

2.8 第五副族元素的同位素分析技术进展

第五副族元素中的 Nb 只有一个天然稳定同位

素,V 和 Ta 则有两个天然稳定同位素(分别是 ^{50}V 和 ^{51}V , ^{180}Ta 和 ^{181}Ta)。这两个体系有一个相同的特点即两个稳定同位素的丰度相差悬殊: ^{50}V 大约只占 0.25%,而 ^{51}V 约占 99.75%, $^{51}\text{V}/^{50}\text{V}$ 值在 400 左右; ^{180}Ta 大约只占 0.012%,而 ^{181}Ta 约占 99.988%, $^{181}\text{Ta}/^{180}\text{Ta}$ 值超出 8000。这样巨大的同位素比值在精确测量上存在很大的挑战,对质谱仪器的配置和化学纯化都有非常高的要求。到目前为止,精确测量 $^{181}\text{Ta}/^{180}\text{Ta}$ 值还比较困难(Pfeifer et al., 2017),开展 Ta 的稳定同位素地球化学研究的条件还不成熟。不过 V 同位素的高精度测试技术较早的时候已取得突破(Nielsen et al., 2011),为 V 稳定同位素地球化学的研究提供了技术支持。

V 的稳定同位素组成可表述为 $\delta^{51}\text{V}$,代表样品中的 $^{51}\text{V}/^{50}\text{V}$ 值相对于参照标准(AA, Alfa Aesar)的千分偏差。V 是变价元素,对氧化还原条件比较敏感。由于 ^{50}V 和 ^{51}V 的丰度相差巨大,同质异位素(^{50}Ti 和 ^{50}Cr)对丰度较低的 ^{50}V 在测量时有严重干扰,因而化学分离纯化过程要求十分严格,需将 V 和其它基质元素完全分离干净,同时由于 V 同位素的自然丰度差别悬殊,且存在多种双原子离子的干扰,因此对质谱测试要求很高。中国科学技术大学的团队在国内率先建立起高精度的 V 同位素测试方法,他们建立了适用于处理各种岩石和沉积物样品的高效 V 分离纯化流程,相比于前人建立的化学分离方法[需将样品进行 6~8 次色谱柱化学分离流程(Prytulak et al., 2011)],新方法显著简化了分离流程(3~4 次色谱柱化学分离流程),提高了分析效率。在 MC-ICP-MS 上利用连接不同电阻的检测器来扩大动态测量范围,结合 Aridus 膜去溶方法提高信号灵敏度,并通过 SSB 方法进行仪器质量歧视校正,可以精确测量 V 同位素组成,纯溶液标准样品 $\delta^{51}\text{V}$ 的长期重现性好于 $\pm 0.1\%$ (2σ),这也是目前国际上最好的精度(黄方等,2016;Wu F et al., 2016)。

2.9 第六和第七副族元素的同位素分析技术进展

第六副族的元素 Cr、Mo 和 W 均具有较多的天然稳定同位素(4 个及以上),在非传统稳定同位素地球化学研究中有比较高的关注度;而第七副族元素中 Mn 只有单一的天然稳定同位素,Tc 是人工核反应合成的元素,自然界中未发现,只有 Re 有两个天然同位素(其中一个 ^{187}Re 是长寿命放射性同位素),因此在非传统稳定同位素地球化学研究中较少受到关注。

2.9.1 Cr 稳定同位素分析技术进展 Cr 有 4 个天

然稳定同位素： ^{50}Cr 、 ^{52}Cr 、 ^{53}Cr 和 ^{54}Cr ，其中非常古老的样品中（如早期太阳系物质） ^{53}Cr 有短寿命核素 ^{53}Mn （半衰期约 3.8 Ma）衰变的贡献，而一些天体样品中会存在 ^{54}Cr 核合成的异常，这方面的研究重点关注偏离质量相关分馏的 Cr 同位素组成变化；而对于多数地球样品则主要关注 Cr 同位素的质量相关分馏。Cr 的稳定同位素通常表述为 $\delta^{53}\text{Cr}$ ，代表样品中的 $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 比值相对于参照标准（NIST SRM 979 或 IST SRM 3112a）的千分偏差，这两个参照标准之间存在一定的系统差异，可以相互校正。

Cr 是被重点关注的重金属污染元素，也是变价元素。在自然过程中随氧化还原条件的变化 Cr 的价态也有较多的变化，而不同价态的 Cr 有不同的环境毒性，同时 Cr 同位素组成也相应发生变化，因而 Cr 稳定同位素的研究在环境科学中广受关注。中国地质大学（武汉）的团队较早之前就报道了对污染水体中的 Cr 同位素的研究（高永娟等，2009），他们利用 TIMS 测量 Cr 同位素组成，但没有采用双稀释剂法对测试过程中的分馏进行校正，而是通过严格限定测试条件，力保标准和样品的测试条件相同，并直接用标准样品的分馏系数来校正样品的分馏。这种在 TIMS 上使用类似 SSB 的方式在没有双稀释剂的情况下也不失为一种替代方法，但 TIMS 不同的单次测试条件很难严格地控制，后续基于 TIMS 更精确的 Cr 同位素测试均采用双稀释剂（ ^{50}Cr - ^{54}Cr ）方法进行分馏校正。

Cr 变价的特征使得在化学前处理过程中要严格控制氧化还原条件，从而保障 Cr 的回收率而不会产生明显的 Cr 同位素偏差。另外，在质谱测量过程中，多个元素会产生质量干扰，特别是基于 MC-ICP-MS 测量时，Ar 的氧化物（如 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 对 ^{56}Cr ）的干扰是一个很严重的问题，往往需要特别的处置方法（如采用高分辨率方式）。总体而言，高精度的 Cr 稳定同位素测试具有较高的难度。我国多个研究团队在过去十年对地质样品高精度 Cr 同位素测试方法进行了探索，在化学分离技术和质谱测量方面均做出了较重要的贡献。

针对地质样品 Cr 同位素测试的化学前处理，我国开展 Cr 稳定同位素地球化学研究的主要团队，如中国科学院地质与地球物理研究所、中国科学院地质研究所、中国科学技术大学和中国地质大学（北京），都各自发展了不同的 Cr 分离纯化流程，均能实现较高的 Cr 回收率（Li C F et al. , 2017; Zhu J M, et al. , 2018; 李维涵等, 2019; 马健雄等, 2020）。质谱测试仍然有两种方案，中国科学院地质与地球

物理研究所的团队使用 TIMS 结合双稀释剂测试方法，标样 $\delta^{53}\text{Cr}$ 重现性好于 $\pm 0.05\text{‰}$ (2σ)（Li C F et al. , 2017; Liu C Y et al. , 2019）；其它团队则使用 MC-ICP-MS 进行测试，结合双稀释剂进行分馏校正，标样 $\delta^{53}\text{Cr}$ 重现性也均好于 $\pm 0.05\text{‰}$ (2σ)（Zhang Q et al. , 2019; 马健雄等, 2020; Wu G L et al. , 2020）。这些技术进步对我国 Cr 稳定同位素的应用研究起到了重要支撑作用。

2.9.2 Mo 稳定同位素分析技术进展 Mo 有 7 个天然稳定同位素： ^{92}Mo 、 ^{94}Mo 、 ^{95}Mo 、 ^{96}Mo 、 ^{97}Mo 、 ^{98}Mo 和 ^{100}Mo ，其稳定同位素组成表述早期为 $\delta^{97/95}\text{Mo}$ ，而近年大多使用 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ ，代表样品中相应同位素比值（ $^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 或 $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ ）相对于参照标准的千分偏差。Mo 稳定同位素的参照标准有 JMC 的 Mo 标准溶液，近年主要采用 NIST SRM 3134a，两种标准的结果可以相互换算。

Mo 是一种氧化还原敏感元素，其稳定同位素组成对沉积环境的氧化还原条件变化比较敏感，在古海洋学研究中有非常重要的示踪作用。另外，Mo 也是一种重要的金属矿产资源，Mo 同位素在示踪成矿物质来源方面也有非常重要的作用。因而，Mo 的稳定同位素体系较早就受到广泛关注。虽然在质谱测量上 Mo 同位素组成可以采用 SSB 的方式，不过使用双稀释剂（ ^{100}Mo - ^{97}Mo ）可以有非常宽的最佳稀释范围（Zhang L et al. , 2018），因此利用双稀释剂进行分馏校正正在 MC-ICP-MS 上测试是目前普遍采用的方法（李津等, 2011; Li J et al. , 2016）。

由于 Mo 在多数地质样品中的含量都较低，其有效富集和分离纯化是高精度 Mo 同位素测试的难点所在。在前一个十年中，中国地质科学院地质研究所的团队已开展了 Mo 同位素的分析技术和应用研究（朱祥坤等, 2013）。而在最近十年，我国主要的研究团队针对低含量地质样品的化学处理方法开展了探索，并取得重要突破。中国科学院广州地球化学研究所的团队研发了 Mo 特效树脂（BPHA 树脂），实现单柱分离地质样品的 Mo（Li J et al. , 2014）。该方法具有极低的全流程本底，可以准确分析如生物成因碳酸盐等 Mo 含量极低的特殊样品的 Mo 同位素组成，标准样品 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 的重现性好于 $\pm 0.06\text{‰}$ (2σ)（Zhao P P et al. , 2016）。最近该团队针对一些低 Mo 含量高干扰的地质样品如淡色花岗岩采用了单-双柱配合的化学分离方法，可以实现对极低 Mo 含量（ $< 50 \text{ ng/g}$ ）的岩石样品的高精度 Mo 同位素测试（Fan J J et al. , 2020a）。中国科学院地球化学研究所的团队也建立起针对低 Mo 含量

样品的测试方法(Liu J et al., 2016);中国地质大学(武汉)的团队则利用 TRU 特效树脂也实现了 Mo 的高效单柱分离,在 MC-ICP-MS 上测量达到地质标准样品 $\delta^{98/95}\text{Mo}$ 重现性为 0.03‰~0.08‰(2σ)的国际先进水准(Feng L P et al., 2020b)。

2.9.3 W 稳定同位素分析技术进展 W 有 5 个天然稳定同位素: ^{180}W 、 ^{182}W 、 ^{183}W 、 ^{184}W 和 ^{186}W ,在一些非常古老的样品中(如早期太阳系物质) ^{183}W 有短寿命核素 ^{183}Hf (半衰期约 8.9 Ma)衰变产生的贡献。与 Cr 同位素体系类似,W 稳定同位素研究分为两方面,一是为探索与 ^{183}Hf - ^{183}W 年代学相关的偏离质量分馏的 W 稳定同位素组成变化,主要面向非常古老的地质样品和过程。其测试过程与传统的放射成因同位素组成相似,采用了固定的内部比值($^{186}\text{W}/^{184}\text{W}$ 或 $^{186}\text{W}/^{183}\text{W}$)进行分馏校正,但无法探索地质过程中的 W 同位素分馏。另一方面则为与质量分馏相关的 W 稳定同位素探索,其重点在于了解各种地质过程中 W 稳定同位素的分馏过程与控制机制及其潜在的示踪应用,其稳定同位素组成通常表述为 $\delta^{186}\text{W}$,代表样品中的 $^{186}\text{W}/^{184}\text{W}$ 比值相对于参照标准(NIST SRM 3163)的千分偏差。

W 在地质样品中往往含量不高,而且化学处理过程中受到的干扰较明显,如在 HF 介质下 Zr、Ti 等容易水解,从而导致 W 的回收率不足,因而在高精度同位素组成测试时 W 的富集和纯化是比较困难的。中国科学院地质与地球物理研究所的团队对 W 的化学分离纯化流程进行了探索,建立了两种适用于地质样品的 W 富集纯化流程(Mei et al., 2018; Chu et al., 2020)。在 TIMS 上用具有较高灵敏度的负离子测试方法,精确测定地质样品的 $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ 值。不过这些研究是针对 ^{183}Hf - ^{183}W 年代学体系有关的 ^{182}W 异常,并非探索 W 同位素的质量分馏。

除了 ^{183}Hf - ^{183}W 年代学体系外,国际上对 W 同位素质量分馏已有较深入的研究,利用 Hf 外标加入法或双稀释剂(^{180}W - ^{183}W)法在 MC-ICP-MS 上测定高精度 W 稳定同位素的方法已有报道(Breton and Quitté, 2014; Kurzweil et al., 2018),标准溶液的 $\delta^{186}\text{W}$ 重现性可达 $\pm 0.07\%$ (2σ)的水准。不过目前尚未见国内研究团队开展这方面研究的报道。

2.9.4 Re 稳定同位素分析技术进展 Re 有 ^{185}Re 和 ^{187}Re 两个天然同位素,其中 ^{187}Re 是放射性同位素,构成的 Re-Os 同位素体系是非常重要的地质定年方法。与 Rb、U 等体系类似,在不考虑较长时间尺度变化的情况下,Re 也可以参照稳定同位素体系

进行探索。Re 的稳定同位素可表述为 $\delta^{187}\text{Re}$,代表样品中的 $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}$ 比值相对于参照标准(NIST SRM 989)的千分偏差。

Re 是氧化还原敏感元素,随着环境氧化还原条件的变化有可能发生明显的同位素分馏,因此是较有潜力的非传统稳定同位素体系。国际上较早时期就已经基于 MC-ICP-MS 建立起利用外标元素加入(W)结合 SSB 分馏校正的高精度的 Re 同位素测试方法,其标准溶液 $\delta^{187}\text{Re}$ 的重现性可达 $\pm 0.04\%$ (2σ)(Miller et al., 2009; Poirier and Doucelance, 2009)。国内的研究团队也曾一些学术会议上进行过 Re 稳定同位素的交流,但尚没有相关成果的正式报道。

2.10 第八族元素的同位素分析技术进展

第八族元素均属于重要的金属矿产资源,包括 Fe、Co 和 Ni 等社会经济发展中需求量极大的金属和比较稀少贵重的铂族元素 Ru、Rh、Pd、Os、Ir 和 Pt。这些元素中除 Co 和 Rh 只有单一的天然稳定同位素外,其它元素均有多个天然稳定同位素(Ir 有两个,其它的均有 4 个或 4 个以上),是非常具有潜力的非传统稳定同位素地球化学研究体系。

2.10.1 Fe 稳定同位素分析技术进展 Fe 有 4 个天然稳定同位素 ^{54}Fe 、 ^{56}Fe 、 ^{57}Fe 和 ^{58}Fe ;其稳定同位素组成通常表述为 $\delta^x\text{Fe}$ (x 一般是 56 或 57),代表样品中相应同位素与 ^{54}Fe 的比值相对参照标准(IRMM-014)的千分偏差。

Fe 是最重要的金属之一,对社会文明和经济发展至关重要;Fe 是地球和行星的主要成分,对氧化还原条件变化敏感;Fe 也是重要的生命元素,广泛参与到各种深部和浅表地质过程及生物地球化学过程。Fe 是最早开展研究的非传统稳定同位素体系之一,Fe 同位素在地球科学的许多领域都有非常重要的示踪作用,且研究程度也比较高,因此 Fe 稳定同位素的分析技术比较成熟。Fe 同位素的质谱测量主要在 MC-ICP-MS 上进行,由于 ^{56}Fe 受到 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 的质量干扰,往往需要在高分辨情况下才能将两者区分开。质谱测量的分馏校正理论上可以采用双稀释剂法进行,不过目前通常采用 SSB 方法,或加入外标元素(Ni 或 Cu)的 SSB 方法,同样可以高效地获得高精度的 Fe 同位素结果;化学前处理主要通过离子交换树脂进行,有多种离子交换树脂及组合可供选择,近年的研究往往针对一些特殊的样品对分离纯化方式进行优化。

Fe 同位素方法较早就被我国的研究团队引进并广泛开展应用(朱祥坤等,2008b, 2013),目前在

各主要实验室均开展了 Fe 同位素的研究。最近十年,不同的研究团队针对不同地质样品研发了多种高精度的 Fe 同位素测试方法,对化学前处理(侯可军等,2012;孙剑等,2013;唐索寒等,2013a;Zhu G H et al.,2020a)、质谱测量技术(Sun J et al.,2013a;He Y S et al.,2015b;Chen K Y et al.,2017;Gong H M et al.,2020)都进行了进一步的优化,分析效率得到了提高,对一些特殊的样品也获得了高精度的 Fe 同位素结果。目前常用的标准样品 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的重现性往往能达到优于 $\pm 0.03\%$ (2σ) 的国际先进水平,为我国 Fe 同位素的研究提供了技术保障。

2.10.2 Ni 稳定同位素分析技术进展 Ni 有 5 个天然稳定同位素: ^{58}Ni 、 ^{60}Ni 、 ^{61}Ni 、 ^{62}Ni 和 ^{64}Ni ,在古老样品中(如陨石) ^{60}Ni 有短寿命核素 ^{60}Fe (半衰期约 2.6 Ma)衰变的贡献。与 Cr、W 等同位素体系类似,Ni 稳定同位素研究可分为两方面,一是陨石等研究中关注的 ^{60}Fe 衰变导致的 ^{60}Ni 异常,另一方面则关注各种地质过程中质量相关的 Ni 稳定同位素分馏,并应用于地质过程的示踪。对于后者,Ni 的稳定同位素组成通常表述为 $\delta^{x/58}\text{Ni}$ (x 为 60、61、62 或 64),代表样品中相应同位素和 ^{58}Ni 的比值相对于参照标准(NIST SRM 986)的千分偏差。

Ni 是一个重要的生命元素,与产甲烷菌的活动密切相关,因而其稳定同位素在研究早期生命与环境的协同变化方面具有重要作用。我国学者在国外访学期间从事了这方面的研究工作,并且有比较重要的成果发表(Wang S J et al.,2019)。目前高精度 Ni 稳定同位素的测试主要利用双稀释法在 MC-ICP-MS 上测量,标准样品 $\delta^{60/58}\text{Ni}$ 的重现性在 $\pm 0.05\%$ (2σ) 左右。不过目前还未见国内实验室测试的 Ni 稳定同位素结果的报道。

对于探索 ^{60}Ni 异常方面的研究,中国科学院地质与地球物理研究所的团队建立了高精度的 $^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni}$ 值的测试方法,他们在 TIMS 上通过利用固定比值 $^{62}\text{Ni}/^{58}\text{Ni}$ 为 0.053 388 58 进行分馏校正,标准溶液 $\delta^{60/58}\text{Ni}$ 的重现性好于 $\pm 0.11\%$ (2σ) (Li C F et al.,2020)。

2.10.3 铂族元素稳定同位素分析技术进展 铂族元素在多数地质样品中的含量极低,因此探索其地球化学性质有一定的难度。而这些元素的同位素体系又比较多样,包含有放射性同位素、放射成因同位素和稳定同位素。除了 Rh 只有单一天然同位素外,其它的 5 个元素均有不止一个天然稳定同位素,因而具备开展稳定同位素地球化学研究的条件。事实上,这些元素的含量虽然低,但它们在一

些特别的地质过程中却有比较独特的地球化学行为,具有较高的示踪价值,因此其中一些元素的稳定同位素地球化学研究在国外的少数实验室也已开展,不过目前我国还未见有这方面的研究报道。

Ru 有 7 个天然同位素: ^{96}Ru 、 ^{98}Ru 、 ^{99}Ru 、 ^{100}Ru 、 ^{101}Ru 、 ^{102}Ru 和 ^{104}Ru ,理论上 ^{98}Ru 和 ^{99}Ru 有短寿命核素 ^{98}Tc (半衰期约 4~10 Ma)和 ^{99}Tc (半衰期约 0.2 Ma)衰变的贡献,不过 Tc 是否曾经在太阳系存在过仍然缺少证据。Ru 稳定同位素的研究主要关注 ^{100}Ru 的异常,在地幔物质中存在的偏离质量分馏的 ^{100}Ru 异常 ($\epsilon^{100}\text{Ru}$: 利用固定内部比值如 $^{99}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}=0.745\ 075$ 校正质量分馏)可能反映地球形成初期的物质来源(Birmingham and Walker,2017;Fischer-Gödde et al.,2020)。而旨在探索质量分馏的 Ru 稳定同位素被表述为 $\delta^{102/99}\text{Ru}$,代表样品中 $^{102}\text{Ru}/^{99}\text{Ru}$ 比值相对于参照标准(Alfa Aesar Ru 标准溶液)的千分偏差,其基于 MC-ICP-MS 利用双稀释剂法(^{98}Ru - ^{101}Ru)校正分馏的高精度测试方法也已建立,标准溶液 $\delta^{102/99}\text{Ru}$ 的重现性可达 $\pm 0.04\%$ (2σ) (Hopp et al.,2016)。

Pd 有 6 个天然稳定同位素: ^{102}Pd 、 ^{104}Pd 、 ^{105}Pd 、 ^{106}Pd 、 ^{108}Pd 和 ^{110}Pd ,目前 Pd 稳定同位素的研究主要围绕陨石样品开展,探索其在星际空间运移时受宇宙射线辐照产生的偏离质量相关分馏的情况,其测试方式采用固定的内部比值对质量相关的分馏进行校正(Ek et al.,2017)。

Os 有 7 个天然稳定同位素: ^{184}Os 、 ^{186}Os 、 ^{187}Os 、 ^{188}Os 、 ^{189}Os 、 ^{190}Os 和 ^{192}Os ,其中 ^{186}Os 和 ^{187}Os 分别有长寿命放射核素 ^{190}Pt 和 ^{187}Re 衰变的贡献。由于 Re-Os 是非常重要而且应用广泛的定年体系,因此 Os 同位素研究非常普遍,不过绝大部分是围绕放射成因 Os 同位素组成 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 的,这一比值测试时采用了固定的内部比值校正分馏,质量相关分馏的信息已被抹除。稳定 Os 同位素的研究相对少得多,其主要表述为 $\delta^{190/188}\text{Os}$,代表样品中 $^{190}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值相对于参照标准(DROsS)的千分偏差。目前利用双稀释剂法(^{188}Os - ^{190}Os)校正在 MC-ICP-MS 上或在 TIMS 上(利用负离子)均可进行高精度的稳定 Os 同位素组成测试,标准样品 $\delta^{190/188}\text{Os}$ 的重现性好于 $\pm 0.02\%$ (2σ) (Nanne et al.,2017)。

Ir 有 ^{191}Ir 和 ^{192}Ir 两个天然稳定同位素。目前仍然未见开展 Ir 稳定同位素地球化学研究的报道,不过我国学者在国外访学期间曾尝试利用外标元素(Tl、Re)的回归分馏校正方法测定了高精度

的 $^{192}\text{Ir}/^{191}\text{Ir}$ 值(Zhu Z H et al., 2017),有可能为 Ir 稳定同位素地球化学的研究提供技术支撑。

Pt 有 6 个天然同位素: ^{190}Pt 、 ^{192}Pt 、 ^{194}Pt 、 ^{195}Pt 、 ^{196}Pt 和 ^{198}Pt ,其中 ^{190}Pt 是放射性同位素(半衰期约为 10^{11} a)。Pt 的稳定同位素研究分为两方面,一是关注其非质量分馏,测试过程中使用固定内部比值(例如 $^{198}\text{Pt}/^{195}\text{Pt} = 0.2145$)校正分馏(Hunt et al., 2017);另一方面则关注与质量相关的分馏,Pt 稳定同位素组成通常表述为 $\delta^{198}\text{Pt}$,代表样品中 $^{198}\text{Pt}/^{194}\text{Pt}$ 比值相对于参照标准(IRMM-010)的千分偏差。目前利用双稀释剂(^{196}Pt - ^{198}Pt)在 MC-ICP-MS 上可进行高精度的 Pt 稳定同位素组成测定,标准样品的 $\delta^{198}\text{Pt}$ 重现性可达 $\pm 0.040\%$ (2σ) (Crech et al., 2014)。

2.11 微区原位非传统稳定同位素分析技术进展

微区原位地球化学组成分析省去了琐碎繁杂的化学前处理流程,提高了分析测试效率,更重要的是可以提供常规化学分析不能提供的地球化学组成的微区空间分布信息,是非常重要的地球化学分析手段,在最近的十年间得到了飞速发展。在非传统稳定同位素研究兴起的初期,国际上不少研究团队就已开始探索利用微区分析手段测试高精度的非传统稳定同位素组成;随着微区原位分析技术在国内的推广应用,我国的研究团队也陆续开展了非传统稳定同位素微区分析技术的探索工作,并取得重要进展。

微区分析是直接样品表面剥蚀的物质导入分析器中,虽然省去了化学前处理步骤,但却给相应的地球化学分析带来了许多干扰组分,这对高精度的同位素组成测试是一大挑战。目前高精度的同位素测试主要还是依赖多接收器的磁式质谱,而要克服这种高干扰的问题主要有两种方法,一种是只分析对目标元素干扰较小的简单介质样品(例如,目标元素含量高、化学组成相对均一的样品);另一种则是配备造价较高的高分辨率磁式质谱。然而,对于非传统稳定同位素来说,微区原位测试更大的挑战则是如何可靠地校正测试过程中的同位素分馏,这是获取准确分析结果的前提。

由于没有经过化学前处理因而不具备定量添加双稀释剂或外部标准的条件,微区原位非传统稳定同位素测试的分馏校正只能通过外部标准样品来校正,即假定目标同位素在样品测试过程中的分馏与标准样品完全一致,利用标准样品的分馏系数来校正未知样品的目标同位素分馏,这与溶液法中的样品-标准间插法(SSB)的理念相同。这一方法

的可靠性依赖于样品与标准之间基体(化学组成和材质)的匹配程度,因为无论是微束对样品表面的剥蚀过程,还是质谱测试过程均会产生非常显著的同位素分馏。样品与标准之间基体匹配不好,样品和标准在各自的测试过程中目标同位素的分馏程度就有显著差异,就可能得到错误的校正结果。因此,只有找到与待分析样品基体非常匹配的标准样品,才有可能用微区原位技术准确分析样品的稳定同位素组成。这也是束缚这一领域发展最大的瓶颈,目前也只有在一些特别类型的样品的个别非传统稳定同位素体系的分析取得了突破。即使面临巨大困难,我国的相关研究团队还是开展了许多卓有成效的探索。

适用于微区原位高精度非传统稳定同位素测试的仪器主要包括激光剥蚀多接收器等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)和二次离子质谱(SIMS)。我国配备 LA-MC-ICP-MS 的实验室比较多,而配备 SIMS 的实验室还较少,不过基于两类设备开展的相关研究却相似。

2.11.1 Li 同位素的微区原位分析技术进展 Li 同位素组成在地质过程中的变化较大,而且存在矿物内显著的扩散特征,因此利用微区原位分析探索 Li 同位素组成的变化是非常必要的。中国科学院地质与地球物理研究所的团队较早开展了利用 SIMS 测试锆石的 Li 同位素组成的尝试,实现了对低 Li 含量($<1 \mu\text{g/g}$)锆石高精度的 Li 同位素测试,标准锆石 $\delta^7\text{Li}$ 的重现性可达 $\pm 1.0\%$ (2σ) 的国际先进水准,他们还发现了 M257 标准锆石具有非常均匀的 Li 同位素组成,可作为锆石 Li 同位素测试的校正标准(Li X H et al., 2011)。中国地质大学(武汉)的团队尝试在 LA-MC-ICP-MS 上测试硅酸盐矿物的 Li 同位素组成,他们利用标准岩石玻璃如 BCR-2G 作为校正标准,实现了对橄榄石斑晶的 Li 同位素组成测试(Xu R et al., 2013),并且经过对测试流程的优化,使标准样品 $\delta^7\text{Li}$ 的重现性达到了 $\pm 1.0\%$ (2σ) 左右(Lin J et al., 2017; 2019b)。

2.11.2 B 同位素的微区原位分析技术进展 B 同位素也是较早开展微区原位分析尝试的非传统稳定同位素体系,中国地质科学院地质研究所的团队较早利用 LA-MC-ICP-MS 开展了微区原位硼同位素测试,他们用 NIST 玻璃标样进行外部分馏校正,对高硼含量的矿物如电气石等的 $\delta^{11}\text{B}$ 测试可以获得好于 $\pm 1.0\%$ (2σ) 的重现性,对较低硼含量(数十 $\mu\text{g/g}$)矿物的测试也能获得好于 $\pm 2.0\%$ (2σ) 的重现性(侯可军等,2010),达到了国际先进水平。中

国地质大学(武汉)的团队开展了类似的尝试,对MC-ICP-MS的仪器配置条件进行了探索,获得了与上述研究相当的精度和重现性(Lin L et al., 2014)。该技术对于高硼含量矿物(如电气石)往往可以获得与溶液法相当的 $\delta^{11}\text{B}$ 精度[$\pm 0.5\%o(2\sigma)$](郭海锋, 2014),该方法已在国内得到广泛应用。

针对硼含量更低($<10\ \mu\text{g/g}$)的硅酸盐样品(例如火山玻璃等),中国科学院广州地球化学研究所的团队基于SIMS,利用经溶液法标定 $\delta^{11}\text{B}$ 值的玄武岩玻璃标准样品如BCR-2G做外部标准校正测量过程中的分馏,实现对低硼含量火山玻璃样品的高精度硼同位素组成测定,标样 $\delta^{11}\text{B}$ 的重现性在 $\pm 1.3\%o(2\sigma)$ 左右(He M H et al., 2020)。由于主要地质储库中的 $\delta^{11}\text{B}$ 差别较大,这样的微区原位 $\delta^{11}\text{B}$ 精度对于示踪高温地质过程(例如板块俯冲、岩浆演化等)中硼的来源与迁移是足够的。

2.11.3 石英Si同位素的微区原位分析技术进展

石英是地球上分布广泛且十分重要的含硅矿物,其化学组成比较单纯,适合于开展原位Si同位素组成分析。中国科学院地质与地球物理研究所的团队尝试利用SIMS测试石英的Si同位素组成,他们通过对样品表面平整程度的监控和有效分馏校正,使标样 $\delta^{30}\text{Si}$ 的重现性好于 $\pm 0.15\%o(2\sigma)$ (Liu Y et al., 2019)。这一精度与溶液法测量的外部精度相当,可为相关的研究提供便利的Si稳定同位素分析技术支撑。

2.11.4 锆石Zr同位素的微区原位分析技术进展

锆石是微区原位分析最重要的矿物,在U-Pb年代学和氧同位素分析方面具有不可替代的地位,同时锆石也是最重要的含Zr矿物。中国地质大学(武汉)的团队尝试利用LA-MC-ICP-MS原位测试锆石的Zr同位素组成,对一些均匀的标准锆石样品其 $\delta^{94/90}\text{Zr}$ 的重现性可好于 $\pm 0.15\%o(2\sigma)$,与溶液法测量的外部精度[通常好于 $\pm 0.06\%o(2\sigma)$]接近(Zhang W et al., 2019)。该技术对拓展锆石微区原位分析技术体系及其应用范围具有重要意义。

微区原位分析技术和非传统稳定同位素地球化学研究在过去的十年均处于高速发展阶段,两者的结合也是必然趋势。随着更多研究团队的加入以及更深入细致的技术研发,相信在未来的几年,该方向的发展将会更上一个台阶,为我国相关的研究提供更强有力的技术支撑。

2.12 非传统稳定同位素分析标准样品研制进展

非传统稳定同位素主要表述为样品的同位素比值相对于某一个标准物质的千分偏差,因而标准

物质在这一研究领域具有非常重要的地位。一般存在两类标准物质,一是特定同位素体系的参照标准,往往是选用该元素纯的溶液或单质(如金属)制备的纯溶液。参照标准往往是由首次报道该同位素体系测试结果的学者选定,后续的研究者沿用下来;另一类则是用于监控分析质量的标准物质,往往是一些已有元素含量的标准地质样品,不同的研究团队反复测量这些样品,逐渐确定了其相应的非传统稳定同位素组成。这些监控标准样品是不同实验室数据进行对比的基础,不管是参照标准还是监控标准,准确确定其同位素组成都是非传统稳定同位素分析技术的重要部分。

我国非传统稳定同位素的早期研究主要是借鉴国外的实验室,而对确定某个特定同位素体系的参照标准的工作开展较少,仅有少数单位开展过这方面的工作。中国地质大学(武汉)的团队建议Zr稳定同位素的参照标准NIST SRM 3169(Feng L P et al., 2019)。目前就Cu和Zn同位素参照标准快要消耗殆尽的情况,我国学者提出了新的参照标准的建议:中国地质大学的团队建议以NIST SRM 683作为新的Zn同位素参照标准(Yang Y H et al., 2018),西北大学的团队研制了2个潜在的Cu同位素参照标准的溶液(Yuan H L et al., 2017),中国地质科学院地质研究所的团队推出了具有作为参照标准潜力的Fe、Cu、Zn和Ti的标准溶液(唐索寒等, 2013b, 2016)。

针对特定地质样品监控标准的研制,中国地质科学院的团队开展了系列探索,他们早期建立了Cu、Fe、Zn的地质标准样品(唐索寒等, 2008),近年来又研制了玄武岩的Ti同位素标准样品(唐索寒等, 2014)、黑色页岩的Fe同位素标准物质(李津等, 2020)。

3 近十年我国非传统稳定同位素应用研究的代表性进展

非传统稳定同位素涵括了化学性质各不相同的诸多体系,在不同的地质、环境过程中具有多种类型的分馏特征,并对地质环境因素的变化有不同程度的反映。因此,非传统稳定同位素体系除了类似经典的放射成因同位素体系可以示踪物质来源外,还能示踪各种地质过程中的物质循环和环境演变过程,因此极大地拓展了同位素地球化学的示踪范畴。在过去十年间,随着分析技术的不断提高和完善,非传统稳定同位素已被广泛应用到地球科学领域中涉及物质组成和演化的各个研究方向,以及

与环境科学、生命科学等相关的边缘交叉方向,产生了极其丰富的成果。这些成果,有些已经在相关的专业委员会的进展报告中有详细的综述,有些超出了笔者的知识范围,因此,我们很难像分析技术进展那样对应用研究进行系统的梳理和详细的回顾。在此仅选取近十年来我国非传统稳定同位素应用较为丰富的典型的地球科学研究方向,包括深部(高温)地质过程、地表风化过程和气候环境演变(古海洋学)等进行回顾,以此来展示过去十年我国非传统稳定同位素地球化学应用研究的概况。

3.1 高温地质过程非传统稳定同位素代表性应用研究进展

近十年来,随着高精度质谱分析技术在国内的迅速发展,以 B、Mg、Fe、Ca、Cu、Zn、V、Ba、Si 等为代表的诸多非传统稳定同位素体系被越来越多地应用到地球科学的研究中。国内多家单位近十年来深耕非传统稳定同位素地球化学,在地质储库组成厘定、地幔过程及岩浆作用分馏机理方面取得了重要进展,并在示踪俯冲物质再循环以及矿床成因等应用方面取得了诸多成果。

3.1.1 厘定地质储库组成 Zhu X K 等(2001)早期的工作厘定了太阳星云初始物质的铁同位素组成;Zhang L 等(2019)发现俯冲带地幔楔橄榄岩具有和大洋橄榄岩相似的 Fe 同位素组成;Yang W 等(2009)根据橄榄岩的测试结果制约了 BSE 的 Mg 同位素组成;Liu P P 等(2017)研究了深海橄榄岩的 Mg 同位素组成,制约了大洋地幔的 Mg 同位素组成;An Y J 等(2017)发现浅部上地幔和深部上地幔具有一致的 Mg-Fe 同位素组成;Kang 等(2017)以及 Chen C F 等(2019)分别通过捕虏体橄榄岩和地体橄榄岩制约了 BSE 的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 约为 0.94‰;Liu S A 等(2015)通过测定造山带和克拉通橄榄岩、洋中脊玄武岩、洋岛玄武岩和大陆玄武岩 Cu 同位素组成,估计 BSE 的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 为 0.06‰;Wang Z Z 等(2017)厘定了上地幔的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 0.20‰;Liu S A 等(2019)根据蛇绿岩型和深海橄榄岩的组成,厘定大洋地幔的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 0.19‰;Qi Y H 等(2019)结合饱满橄榄岩和科马提岩的测试结果,重新厘定了硅酸盐地球的 $\delta^{51}\text{V}$ 同位素组成为 -0.91‰;Li W Y 等(2020)对幔源火成碳酸岩进行 Ba 同位素研究,估计出上地幔平均 $\delta^{137/134}\text{Ba}$ 为 0.03‰±0.06‰。

在洋壳储库方面,Chen C F 等(2020a)和 Zhu H L 等(2018b)通过研究洋中脊玄武岩制约了新鲜洋壳的钙同位素组成;Wu F 等(2018)制约了洋中脊玄武岩的 V 同位素组成为 -0.84‰;Huang J 等

(2015b)厘定了年轻蚀变洋壳的 Mg 同位素组成;Huang K J 等(2018)发现古老的蚀变洋壳具有不均一的 Mg 同位素组成;Yu H M 等(2018)厘定了年轻蚀变洋壳的 Si 同位素组成;Huang J 等(2016a)厘定了年轻蚀变洋壳的 Cu-Zn 同位素组成。

对于陆壳储库, Li W Y 等(2010)制约了上地壳的镁同位素组成;Wang Y 等(2019)制约了上地壳的钙同位素组成;Nan 等(2018)对花岗岩、黄土、河流沉积物和冰碛岩等大陆上地壳储库代表性样品进行 Ba 同位素研究,发现大陆上地壳具有高度不均一的 Ba 同位素组成,其平均 $\delta^{137/134}\text{Ba}$ 为 0.00‰±0.03‰;Yang W 等(2016)制约了深部大陆地壳的 Mg 同位素组成,Huang K J 等(2016)则限定了上陆壳的 Mg 同位素组成。

3.1.2 地幔过程与岩浆作用分馏机理 研究发现,岩浆演化过程(Fan J J et al., 2020b)和热液活动过程(Wang F L et al., 2015)均会造成 B 同位素的显著分馏。

Mg 同位素在俯冲带熔流体演化、弧岩浆作用以及多种变质过程中都会发生显著分馏(Wang S J et al., 2014a, 2014b, 2016, 2017; Su et al., 2015; Shen J et al., 2018; Gao X Y et al., 2019; Chen Y X et al., 2020; Wang Y et al., 2020);此外,高温矿物间也存在显著的 Mg 同位素平衡分馏,这与温度有关,因此可用 Mg 同位素提供高温岩浆过程中的温度信息(Li W Y et al., 2011, 2016; Liu S A et al., 2010, 2011 等)。

对于 Fe 同位素,Zhu X K 等(2002b)首次发现高温环境下存在 Fe 同位素分馏。熔流体交代作用(Zhao X M et al., 2010, 2012, 2015)和俯冲作用(Sun P et al., 2020)均可导致地幔的 Fe 同位素不均一;Mg-Fe 互扩散也可导致 Mg-Fe 同位素的动力学分馏(Wu H J et al., 2018);高温矿物间的亚固相线再平衡也可导致显著的 Fe 同位素分馏(Chen L M et al., 2014);受含铁矿物结晶分异或岩浆多阶段分异的影响,岩浆演化过程会造成 Fe 同位素分馏(Du et al., 2017; Li Q W et al., 2020)。此外,核结晶过程也可导致 Fe 同位素分馏,造成铁陨石的 Fe 同位素相对于球粒陨石偏重(Ni et al., 2020)。

对于 Ca 同位素,理论计算发现高温矿物间存在显著的平衡分馏(Feng C Q et al., 2014; Kang J T et al., 2015, 2019, 2020; Wang W Z et al., 2017; Huang F et al., 2019; Chen C F et al., 2020b; Dai W et al., 2020);此外,与部分熔融、碳酸盐熔体相关的地幔交代作用也会改变地幔的 Ca 同位素组成

(Kang J T et al., 2017; Zhang H M et al., 2018; Chen C F et al., 2020a; Zhu H L et al., 2020a); 火成碳酸岩演化过程会造成显著的 Ca 同位素分馏 (Sun J et al., 2021)。

高温岩浆过程也会造成显著的 Cu 同位素分馏 (王泽洲等, 2015)。地幔交代过程中由于氧化还原作用的影响, 硫化物会发生溶解再沉淀并造成明显的 Cu 同位素分馏 (Liu S A et al., 2015; Huang J et al., 2017); 地幔熔体与橄榄岩反应过程中, 由于熔体性质不同, Cu 同位素会发生显著分馏 (Huang J et al., 2016b); 俯冲过程中, Liu S A 等 (2015) 认为俯冲带变质脱水过程中可能引起 Cu 同位素的分馏, 但是 Wang Z C 等 (2019) 认为岩浆分异、脱气以及晚期热液成矿过程中 Cu 同位素的分馏有限; Zou 等 (2019) 对辉石岩的研究表明基性岩浆中硫化物熔体的分离结晶以及岩石圈地幔中岩浆运移的共同作用会产生明显的 Cu 同位素分馏。

对于 Zn 同位素, Huang J 等 (2016a) 发现高温水岩反应过程中, 洋壳丢失 Zn 时会发生显著的 Zn 同位素分馏。在地幔熔体与橄榄岩反应过程中, 动力学扩散可以造成 Zn 同位素分馏 (Huang J et al., 2018a, 2018b)。进一步的, Huang J 等 (2019) 指出碳酸盐熔体交代以及熔体-橄榄岩反应过程中的动力学分馏均可导致地幔的 Zn 同位素组成不均一。Wang Z Z 等 (2020) 的研究揭示了高硅花岗岩分异过程存在显著的 Zn 同位素分馏。Xia 等 (2019) 的实验岩石学工作显示, 含硫的金属熔体相对硅酸盐相富集轻的 Zn 同位素, 而不含硫的金属熔体和硅酸盐熔体之间的分馏较小。

对于 V 同位素, Xue Y L 等 (2018) 发现, L 型普通球粒陨石的 V 同位素组成轻于硅酸盐地球; Wu F 等 (2018) 发现 MORB 的 V 同位素组成随 SiO₂ 含量的升高及 MgO 含量的降低而变重, 显示岩浆演化过程中矿物的分离结晶会产生显著的 V 同位素分馏。他们的观测还显示 MORB 相对于 BSE 的 V 同位素组成系统偏重, 说明地幔低比例部分熔融产生的熔体具有比源区更重的 V 同位素组成 (Qi Y H et al., 2019)。Ding X 等 (2020) 对美国夏威夷基拉韦厄火山熔岩的 V 同位素研究发现, Fe-Ti 氧化物的分离结晶是岩浆演化过程中驱动 V 同位素分馏的主要因素。相似的, Fe-Ti 氧化物的分离结晶也会对岩浆的 Ti 同位素组成造成显著影响 (Zhao X M et al., 2020)。

对于 Si 同位素, 依据第一性原理计算结果显示, 由于不同矿物具有不同的 Si-O 键长, 高温矿物

间存在显著的 Si 同位素分馏 (Huang F et al., 2014; Wu Z Q et al., 2015; Qin et al., 2016; Li Y H et al., 2019), 但高温岩浆过程产生的 Si 同位素分馏非常有限。因此, 火成岩的 Si 同位素组成主要反映了其地幔或地壳源区的特征, 如 Liu X C 等 (2018) 结合 Si-O 同位素对喜马拉雅淡色花岗岩成因进行研究, 指出喜马拉雅淡色花岗岩形成于两种沉积岩熔体的混合。

Ba 同位素高温地球化学的研究刚刚起步。Deng 等 (2021) 对淡色花岗岩及其单矿物进行 Ba 同位素分析, 发现岩浆演化过程中钾长石分离结晶可以导致花岗岩的 Ba 同位素组成明显变重。此外, Guo 等 (2020) 通过高温高压实验发现, 流体相比熔体显著富集轻 Ba 同位素, 表明岩浆流体出溶会带走更多的轻 Ba 同位素。

3.1.3 示踪壳幔物质循环 B 是亲水元素, 在海水中具有较高的 $\delta^{11}\text{B}$ 组成 (~40‰), 与海水发生过水岩反应的蚀变洋壳玄武岩和碳酸盐等海洋沉积物往往具有较高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值, 因而 B 同位素组成是示踪洋壳物质循环的良好指标。Li H Y 等 (2016) 和 Liu H Q 等 (2016) 分别利用全岩的 B 同位素组成有效地示踪了再循环洋壳对华北克拉通地幔和吐哈盆地石炭-二叠纪火山岩源区的影响; 将 B 同位素与另一个对流体活动敏感的 Mo 同位素相结合, 能更准确地示踪俯冲板块脱流体的温压条件 (金红石稳定与否)、来源 (沉积物/蚀变洋壳/碳酸盐) 及其对地幔熔融的影响 (Li H Y et al., 2019; Zhang Y Y, et al., 2019, 2020a; Fan J J et al., 2021)。

沉积碳酸盐岩的 Mg、Ca、Zn 同位素组成均与地幔存在显著差别, 因此可作为地幔中再循环碳酸盐岩的示踪剂。已有研究发现, 产自中国东部和澳大利亚的玄武岩以及部分 OIB 显示出比正常地幔更轻的 Mg 同位素组成, 表明其地幔源区存在大量的再循环碳酸盐物质 (Yang W et al., 2012; Huang J et al., 2015a; Liu D et al., 2015; Huang and Xiao, 2016; Wang Z Z et al., 2016, 2017, 2018; Tian H C et al., 2016, 2017, 2018, 2019, 2020a; Li S G et al., 2017; Su B X et al., 2017, 2019; Sun Y et al., 2017; Zhao X M et al., 2017; Zhong et al., 2017; Wang X J et al., 2017, 2018; Li and Wang, 2018; Dai L Q et al., 2020a; Jin et al., 2020); 中国东部的地幔橄榄岩及云南腾冲火山岩的异常 Ca 同位素组成揭示了碳酸盐岩再循环的影响 (Kang et al., 2015; Liu F et al., 2017b; Chen C F et al., 2018; Zhu H L et al., 2020b); Liu S A 等 (2016) 系统研究

了中国东部中-新生代玄武岩的 Zn 同位素组成,提出中国东部小于 110 Ma 玄武岩的高 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值反映了再循环碳酸盐岩的影响。通过 Zn 同位素特征, Wang Z Z 等(2018)指出碳酸盐熔体与岩石圈地幔反应是中国东部板内碱性玄武岩成分变化的主要原因。Yang 和 Liu (2019)对峨眉山大火成岩省的 26 个苦橄岩、高钛和低钛玄武岩进行了 Zn 同位素研究,指出峨眉山苦橄岩的岩浆源区存在 ~15% 的再循环洋壳物质。

高氧逸度的表生物质俯冲再循环将导致地幔的氧逸度升高。作为变价元素,Fe 同位素的分馏受氧逸度控制,可以示踪再循环物质引起的地幔氧逸度变化。He Y S 等(2019)发现,中国东部新生代玄武岩的 Fe 同位素偏重,说明碳酸盐岩再循环可导致中国东部地幔氧逸度升高。Chen X Y 等(2019)发现,西阿尔卑斯白片岩的 Fe 同位素偏重,揭示了俯冲带深部流体局部为还原性。Huang J 等(2020)发现大别山超高压变质脉体的 Fe-Mg 存在异常,认为是来源于蛇纹岩的流体交代弧下地幔楔的结果。

Si 具有一定的流体活动性,因此有潜力示踪俯冲带的熔/流体活动。Yu H M 等(2018)对蚀变洋壳的 Si 同位素组成的分析发现,低温海水蚀变和高温热液蚀变均不会改变蚀变洋壳的 Si 同位素特征。Wang B L 等(2019)通过对加利福尼亚州 Franciscan 杂岩体中变质橄榄岩的 Si 同位素分析,指出俯冲带富 Si 流体的交代作用并没有显著改变地幔橄榄岩的 Si 同位素组成,质量平衡计算结果表明,俯冲带富 Si 流体的 Si 同位素组成接近于或略轻于地幔橄榄岩。Chen A X 等(2020)通过对缅甸硬玉岩的 Si 同位素分析,指出形成硬玉岩的俯冲流体偏重,这些富集重 Si 同位素的流体可能来源于具有重硅同位素的深海硅质岩的溶解。Li Y H 等(2020)测量了中国东部大别山港河和花凉亭地区高压-超高压榴辉岩-脉体的 Si 同位素,指出在变质流体演化及脉体形成过程中可以产生显著 Si 同位素分馏。

3.1.4 示踪矿床形成过程 目前 Fe 同位素已被广泛应用于矿床学研究(李志红等,2008;Wang Y et al., 2011, 2015, 2021;孙剑等,2012a;Sun J et al., 2013b;张飞飞等,2013;王跃等,2013,2014a;齐天骄等,2017;高兆富等,2020)。研究发现,氧化还原状态控制了岩浆型铜镍硫化物成矿系统中 Fe 同位素的分馏(Zhao Y et al., 2019),且岩浆不混溶过程对硫化物 Fe 同位素的影响也较大(Ding X et al., 2019)。还有研究发现攀枝花层状岩体 Fe 同位素受矿物结晶顺序控制,这对不混溶成矿模型有重要

制约(Cao Y H et al., 2019; Tian H C et al., 2020b)。在热液矿床中,发现角砾岩型铅锌矿床铁同位素空间变化受热液流中的瑞利分馏控制(Gao Z F et al., 2018);He Z W 等(2020)系统厘清了斑岩铜矿系统热液流体、蚀变全岩和硫化物的铁同位素变化规律,认为黄铁矿沉淀过程的铁同位素分馏效应是导致含矿流体显著 Fe 同位素变化以及共生硫化物之间不平衡 Fe 同位素分馏的主要因素。这些研究说明铁同位素可以作为有效的地球化学工具,来示踪岩浆-热液矿床的成矿物质来源和成矿过程。

Cu 同位素也已广泛应用于斑岩型铜矿床和铜镍硫化物矿床的研究(李振清等,2009;王跃等,2014b)。高氧逸度流体携带 Cu^{2+} 进入地壳形成高 $\delta^{65}\text{Cu}$ 的 Cu 富集区,为碰撞环境的斑岩铜矿提供物源(Zheng Y C et al., 2019);另外,Cu 同位素在矿床样品中有规律的分馏现象(Wu L Y et al., 2017;王新富和李波,2018),表明 Cu 同位素有潜力作为新的斑岩型矿床的找矿标志(陈佳等,2019)。

Zn 同位素在矿床学研究中也有广泛应用。Zhou J X 等(2014)利用 Zn、S、Pb 同位素研究了我国南部铅锌矿床的成因;Gao Z F 等(2018)对内蒙古东升庙角砾岩型 Zn-Pb 矿床的闪锌矿分析显示,Zn 同位素在热液成矿系统中的空间演化可以指示成矿流体的运移方向;Zhang H J 等(2019)对川滇黔地区乌斯河铅锌矿床的研究发现,瑞利分馏可导致闪锌矿的 Zn 同位素偏重。

Mg 同位素被应用于与碳酸岩相关的矿床学研究中。孙剑等(2012b)利用 Mg 同位素探讨了白云鄂博矿床的成因;Dong A G 等(2016)研究了古元古代菱镁矿成矿作用的 Mg 同位素特征。

3.2 化学风化过程中非传统稳定同位素代表性示踪应用研究进展

陆壳化学风化是控制地表物质循环最重要的过程之一,其将出露地表的岩石分解成两大部分,可溶解组分被活化迁移并经河流输入海洋,而不溶解组分则存留在陆壳成为土壤和沉积物碎屑的主要组成部分。这一过程中几乎所有的非传统稳定同位素体系中均可产生显著的同位素分馏,也是造成和维持陆地和海洋之间同位素组成差异的重要原因。因此化学风化过程一直都是非传统稳定同位素地球化学研究的热点,近十年来我国的研究团队在这一方面也开展了广泛而又深入的探索,取得一系列重要研究成果。

3.2.1 碱金属和碱土金属元素的同位素体系 碱

金属和碱土金属元素在化学风化过程中性质比较活泼,对化学风化过程(程度)反映灵敏,同时这些同位素体系在风化过程中的分馏显著,因而在与陆壳化学风化相关的研究中广受关注。

Li 同位素的研究起步较早,而早期我国学者对 Li 在风化过程中的应用研究多在国外实验室开展。国内研究中,Gou L F 等(2019b)分析了黄河流域全年的 Li 通量与 Li 同位素组成,发现黄河河水中溶解的 Li 主要来源于干旱和半干旱流域的硅酸盐和蒸发岩,在夏季风盛行季节黄土的风化是河水 Li 的主要来源,蒸发岩的贡献只在雨季有一定的增加。进而指出河水 Li 同位素的季节性变化主要受控于温度的变化,分馏梯度为 $-0.182\text{‰}/\text{°C}$ 。基于这一结论,作者认为与温度有关联的河水 Li 同位素变化将会直接影响到海洋的 Li 同位素变化。

K 同位素是近几年兴起的地质领域的热点同位素之一。表生过程中 K 同位素的分馏研究始于 2019 年,Li S L 等(2019)通过对国内主要大河与支流的水体溶解相与沉积物的 K 同位素研究,证实风化作用使重 K 同位素优先进入水体,而风化产物更倾向保留轻 K 同位素,这与 Teng F Z 等(2020)分析的广州汤塘花岗岩风化剖面的 K 同位素结果一致。这些研究都发现,随着风化作用的增强,风化产物的 K 同位素逐渐变轻,次生矿物尤其是黏土类次生矿物如伊利石等更偏向于吸附轻 K 同位素。更为重要的是,Li S L 等(2019)发现河水的 K 同位素与相应流域的风化强度呈很好的负相关关系,并利用这一关系估算了全球河流径流的 K 同位素组成,进而结合 K 同位素的质量平衡模型,估算了现代全球 K 循环的通量,结果显示海水的 K 同位素组成对大陆风化强度极其敏感,因此可利用古海水的 K 同位素组成来推测地质时期大陆风化强度的变化。

在目前我国的非传统稳定同位素研究中,Mg 同位素无疑是应用最广泛的同位素体系之一。相比于其他非传统稳定同位素的研究,Mg 同位素在风化过程中的研究相对更为深入。Huang K J 等(2012)通过对海南新生代玄武岩强烈风化剖面的 Mg 同位素研究,发现在较高的 pH 条件下,重 Mg 同位素更易被高岭石吸附从而导致风化产物中的 Mg 同位素偏重;而在较低 pH 时,重 Mg 同位素又会被优先解吸附从而导致风化产物中的 Mg 同位素偏轻。风化剖面中 Mg 同位素的分馏程度与 Mg 的迁移率密切相关。在风化早期,Mg 同位素并没有显著的分馏,随着风化的加强,轻 Mg 同位素会优先被淋失,从而导致风化产物富集重 Mg 同位素。

Gao T 等(2018)等研究了发育于水稻田剖面的 Fe-Mn 氧化物、土壤及土壤水等的 Mg 同位素组成,并对 Fe-Mn 氧化物和土壤进行了分相提取实验区分了交换态 Mg 与晶格 Mg,并分析了其中的 Mg 同位素组成,结果发现 Fe-Mn 氧化物具有比土壤更轻的 Mg 同位素组成,而 Fe-Mn 氧化物和土壤交换态都显示比结构 Mg 更轻的同位素组成,这也更精细地揭示了土壤中的 Mg 同位素的分馏机制。

Zhao T 等(2019)对金沙江水体与悬浮物的分析发现,基于质量平衡计算结果,简单的碳酸盐与硅酸盐岩风化的混合不能很好的解释金沙江 Ca 饱和流域的 Mg 同位素组成,从而提出碳酸盐矿物在水体中的沉淀是造成该区域 Mg 同位素变化的重要机制,并指出水体 Mg 同位素的变化除了受控于流域岩体的风化外,还要考虑 Mg 在水体物理化学条件改变时发生的次生矿物沉淀的影响。Li L B 等(2020)分析了木孜塔格上下游水域中的冰川水、泉水、基岩和沉积物的 Mg-Sr 同位素组成,并结合上游水域的低 Mg 高 Sr 同位素组成和高 Ca/Mg 和 Ca/Na 比值,他们认为主要是碳酸盐的风化控制了此流域的 Mg 同位素组成,而下游水域的高 Mg、低 Sr 同位素组成,以及低 Ca/Mg 和 Ca/Na 比值信号主要是由于硅酸盐风化物质的加入所致,因此利用 Mg 同位素可以很好的区分碳酸盐与硅酸盐风化对河水 Mg 同位素的贡献。

与 Mg 同一主族的 Sr 的放射成因同位素组成被广泛用来示踪各种地质过程,而其稳定同位素 $\delta^{88}\text{Sr}$ 也是极好的示踪指标。Wei G J 等(2013b)首次将放射成因 Sr 同位素与稳定的 $\delta^{88}\text{Sr}$ 联合应用到珠江水系研究中,结果显示碳酸盐和硅酸盐风化对西江流域季节性的 Sr 含量及同位素组成的贡献明显不同。雨季 Sr 含量低, Sr 同位素值 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{88}\text{Sr}$) 高的硅酸盐风化贡献更明显,而其它季节 Sr 含量高、Sr 同位素值低的碳酸盐风化的贡献更为显著。

风化过程 Ba 同位素分馏的研究近几年才开始。Gong Y Z 等(2019, 2020)的研究表明,风化过程中矿物的溶解、沉淀都会发生 Ba 同位素分馏,而黏土矿物吸附、Fe-Mn 氧化物/氢氧化物结合都会富集轻 Ba 同位素,从而导致重 Ba 同位素更易于进入水体。这是河流比上地壳 Ba 同位素组成偏重的重要原因(Cao Z M et al., 2016; Nan et al., 2018; Gou L F et al., 2020)。Gou L F 等(2020)的研究也表明,河流悬浮颗粒对轻 Ba 同位素的吸附是黄河河水 Ba 同位素组成变化的主要原因。

3.2.2 氧化还原敏感元素的同位素体系 陆壳的化学风化过程往往伴随显著的氧化还原条件的变化,因此对氧化还原条件敏感的元素同位素体系往往有非常丰富的分馏特征,这也是反映环境氧化还原条件变化的重要手段,在与风化相关研究中受到广泛关注。

Mo 元素对氧化还原条件极其敏感,较早期的应用研究主要是利用 Mo 同位素制约海洋的不同氧化还原环境,同时推测陆源输入海洋的 Mo 同位素具有一致的组成,即约等于上地壳的 Mo 同位素组成。然而,更多的研究结果表明,水体输入的 Mo 普遍比陆壳的 Mo 同位素偏重,造成这一同位素分馏的原因可能来自于大陆风化过程中风化残余剖面更倾向于富集轻 Mo 同位素组成。Wang Z B 等(2015)对西江水域进行了一整年的水体与悬浮物的 Mo 同位素分析,结果发现珠江流域水体的 Mo 同位素组成明显高于悬浮物的、甚至高于硅酸盐基岩和碳酸盐的 Mo 同位素组成,从而推测风化过程中形成的黏土矿物、Fe-Mn 氧化物及有机质等吸附了轻 Mo 同位素而造成水系重 Mo 同位素组成的特征。通过对比不同气候条件下的珠江、长江和黄河水系的 Mo 同位素组成,发现珠江流域的风化作用较强,水体的 Mo 同位素组成更重,黄河流域风化作用较弱,水体的 Mo 同位素组成偏轻且更接近硅酸盐等的组成,而长江流域水体的 Mo 同位素组成介于二者之间。因此可利用水体的 Mo 同位素组成来示踪不同气候条件下的风化作用差异。

对于风化残余的轻 Mo 富集机制的探索,Wang Z B 等(2018)对华南佛冈花岗岩风化壳进行了 Mo 同位素分析,确认了风化残余更偏向于富集轻 Mo 同位素,并通过分相提取实验发现轻 Mo 同位素主要是被 Fe-Mn 氧化物所吸附。此外,Wang Z B 等(2020)还对海南岛新生代的一个玄武岩风化剖面进行了 Mo 同位素分析,通过精细分相与矿物同位素组成分析确立了 Ti-Fe 氧化物是另外一个非常重要的富集轻 Mo 同位素的矿物相。Liu J H 等(2020)也对海南岛新生代的两个玄武岩风化剖面进行了 Mo 同位素研究,结果再一次证实了玄武岩风化过程中重 Mo 同位素会被优先迁出剖面进入水体,而轻 Mo 同位素主要被黏土矿物和 Fe-Mn 氧化物吸附,同时分相提取的实验表明有机质对重 Mo 同位素的富集也起到一定的作用。

风化过程中 Fe 是保守元素,也是氧化还原敏感的元素,其在风化过程中可有效指示氧化还原条件的变化。Song 等(2011a)系统分析了西南喀斯特地

区的河水悬浮物、湖相沉积物和孔隙水等的 Fe 同位素组成,发现不同相态的 Fe 同位素组成的较大变化均与 Fe 的来源有关,煤矿 Fe 输入、氧化还原变化及生物作用都对 Fe 同位素的分馏起着重要作用。此外,Song 等(2011b)对阿哈湖悬浮物的 Fe 同位素组成的分析发现,夏季比冬季具有更轻的 Fe 同位素组成,主要受黄铁矿的风化作用和土壤 Fe 淋滤所致,同时氧化还原条件变化导致的 Fe 相转换也是引起 Fe 同位素分馏的重要机制。Zhang R F 等(2015)对冰川融水的 Fe 同位素研究表明,Fe 主要是以纳米粒子或者胶体 Fe 的形式吸附和聚集到粒子上从而从水中清除,但这一过程中产生的 Fe 同位素分馏小于 0.05‰,表明 Fe 键合环境在沉淀过程中并没有发生显著变化。Zheng X D 等(2019)分析了红枫湖及主要支流的悬浮物的 Fe 同位素,并依据 Fe 同位素与 Fe/Al 的关系推测陆源输入是红枫湖 Fe 的主要贡献,藻类生长过程中对 Fe 吸附作用是引起悬浮物 Fe 同位素组成变化的主要原因。

除了上述风化溶解相/迁出相中 Fe 同位素的研究外,风化残留剖面也是 Fe 同位素研究的重要载体。王世霞和朱祥坤(2013)发现,玄武岩风化过程中存在比较显著的 Fe 同位素分馏;Liu S A 等(2014b)分析了不同气候条件下的玄武岩风化剖面的 Fe 同位素组成,结果显示在热带气候下强风化的海南玄武岩剖面的 Fe 同位素组成的变化非常有限,Fe 同位素不能很好的指示氧化还原条件,而风化较弱的南卡罗来纳的风化剖面中 Fe 同位素组成的变化与氧化还原有着密切的关系。Li M 等(2017)基于菲律宾红壤剖面 Fe 同位素的研究显示,热带气候下强风化的橄榄岩剖面 Fe 同位素组成的变化同样非常有限。Gong Y Z 等(2017)系统分析了黄土高原驿马关黄土-古土壤序列的 Fe 同位素,发现其 Fe 同位素组成均一,在 0.06‰至 0.12‰范围内变化,同前人基于火成岩对上地壳平均组成的估计值 0.09‰ ± 0.03‰一致,表明黄土的 Fe 同位素组成可以代表上地壳的平均组成。Hu X F 等(2019)分析了亚热带地区安徽省内的两个红土剖面的 Fe 同位素组成,结果发现网纹层的红土具有不同的 Fe 同位素组成,含 Fe 较高的红色纹理 Fe 同位素偏轻,而含 Fe 较低的白色纹理 Fe 同位素偏重,指示在不同的氧化还原条件下 Fe 同位素的分馏具有不同的特征。Feng J L 等(2018)发现,碳酸盐风化过程中也会出现明显的 Fe 同位素分馏,具有轻 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的组分往往赋存于风化壳上的 Fe 氧化物中。Huang L M 等(2018a, 2018b)基于江西进贤和浙江慈溪稻田土剖

面 Fe 同位素组成的研究,认为稻田土的耕作时间对剖面 Fe 氧化物分布和同位素组成有显著的影响,高 Fe 含量的层位更富集轻 Fe 同位素组成,还原环境下轻 Fe 同位素倾向于被淋失。Qi Y H 等(2020)对苏州地区稻田土剖面 Fe 同位素组成的分相提取实验进一步表明,在还原性层位同位素偏轻的 Fe 以 Fe²⁺胶体形式运移,在氧化性层位以 Fe 氧化物沉淀,是稻田土 Fe 同位素分馏的重要机理。

戚玉菡(2019)研究了热带气候下强风化的湛江玄武岩剖面中 Fe 和 V 的同位素组成,有趣的是,尽管整个剖面的 V 和 Fe 元素存在大量丢失且有显著的相关性,但 V 和 Fe 的同位素组成均无显著的分馏。玄武岩发生强氧化风化的过程中,Fe 在原位被氧化为 Fe³⁺后,以胶体的形式向下迁移,V 吸附在 Fe 氧化物和黏土矿物表面或者进入 Fe 氧化物和黏土矿物晶格中,随着 Fe 的胶体发生迁移,因而两种金属元素的同位素组成均未产生显著变化。

Cu 也是变价元素,也可提供氧化还原条件变化的信息。Liu S A 等(2014b)发现,在南卡罗来纳的弱风化剖面中,还原层的 Cu 同位素组成表现为恒定值,而在氧化区明显富集重同位素组成;在风化强烈的海南玄武岩风化剖面,解吸附作用使得重 Cu 同位素优先向剖面下部迁移,而轻 Cu 同位素主要被有机物键合。两组风化剖面的 Cu 同位素行为的差异可能主要受不同气候下降雨量差异控制的元素解吸附过程和有机质生产量的影响。Lv Y W 等(2016)对茅口组黑色页岩进行了 Cu-Zn 同位素分析,发现风化产物 Cu 同位素显示非常大的变化,在强风化区域 Cu 丢失明显且同位素组成明显偏轻于弱风化区域,可能是 Cu 被运移到剖面下方并被 Fe 硫化物固定而引起的 Cu 同位素分馏所致。类似地,黑色页岩风化产物相比于原始基岩也具有偏轻的 Zn 同位素组成,表明风化过程中偏重的 Zn 会被优先释放进入水体,这与目前检测到的水体中普遍偏高的 Zn 同位素结果一致。Wang Q 等(2020b)分析了扬子江及其支流的 Cu 同位素组成,发现从上游到中游 Cu 同位素明显增高,可能是颗粒态选择性吸附了轻 Cu 同位素所致,而从中游到下游的 Cu 同位素有下降的趋势,这可能与下游地区的含 Cu 硫化物矿床氧化性风化作用造成了轻 Cu 同位素组份的加入所致。另外,Cu 是一种容易被生物利用的元素,植物的选择性利用能导致土壤中明显的 Cu 同位素的分馏(Li S Z et al., 2016, 2020)。

3.2.3 其它同位素体系 除了以上关注度比较高的同位素体系外,其它一些非传统同位素体系在陆

壳化学风化过程中的研究也有开展,其中一些代表性的进展包括:

Ding T P 等(2011)研究了黄河及其四条支流水体中溶解 Si 及悬浮颗粒物进行了 Si 同位素组成。结果显示,悬浮颗粒物的 Si 同位素组成远轻于溶解态的,可能是由矿物种类差异、来自黄土高原的沉积物组成的加入以及气候和黄河流量共同作用的结果,而溶解态的 Si 同位素组成主要与硅酸盐的风化、水生植物选择性利用、水合单硅酸在 Fe 氧化物上的吸附与解吸附作用,以及土壤中植硅体的溶解等多重因素共同作用的结果。因此,河流 Si 同位素组成的时空变化与气候、化学风化强度和生物活动息息相关。该研究发现,相较于前人研究的其他河流,黄河的溶解态 Si 的同位素组成轻微偏重,可能与流域内较强的化学风化和生物活动相关。人类活动也可能影响世界主要河流的溶解态 Si 同位素。

Zhang Y Y 等(2020b)对珠江水系的 Hg 同位素的研究发现,河流内部的环境过程对 Hg 同位素的影响非常有限,并基于非质量分馏数据,认为虽然在部分点位发现了本地电子垃圾焚烧带来的显著负偏的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值,但人类活动可能对珠江全流域的溶解态 Hg 同位素没有显著的直接影响。珠江水系的 Hg 同位素组成主要受控于大气沉降和土壤的风化的输入。

Qi H W 等(2019)对海南新生代的玄武岩风化剖面进行了系统的 Ge 同位素研究。结果显示,风化过程中释放的 Ge 同位素相对于母岩偏重 $1.38\% \pm 0.28\% (2\sigma)$,与全球河流和海洋中偏重的同位素观测结果相符。作者认为这一变化主要受控于风化产物的吸附-解吸附作用。

与对风化剖面和风化产物的直接观测研究相比,目前非传统稳定同位素分馏在风化方面的理论计算和实验模拟还远不够。Yuan W 等(2018)对 Ga 同位素在方解石与赤铁矿上的吸附进行了模拟实验,结果显示,无论是方解石还是赤铁矿都倾向于吸附轻 Ga 同位素,这一同位素分馏符合瑞利分馏模式。其主要机制是相比于 Ga 的水合物,Ga 在方解石中的配位数和 Ga-O 键长均有增加,而无论是在酸性还是碱性条件下均具较轻同位素组成的四配位 Ga 更倾向于吸附在赤铁矿表面。

3.3 海洋气候环境演变研究中非传统稳定同位素代表性应用研究进展

地球宜居性的演化对生命的起源、演化和发展具有决定性作用,是地球科学研究的重要方向。在整个地球历史上,海洋均占地球表面的绝大部分,

是地球生命起源和早期生命生存和发展的主要场所,因此海洋气候环境演变的研究(古海洋学)是地球宜居性演化研究的主要内容。了解与生命息息相关的关键宜居要素如温度、盐度、酸度和氧化还原程度(含氧量)的变化,以及生命应对环境变化的响应机制则是古海洋学研究的重点。非传统稳定同位素涵盖具有不同地球化学性质的体系,其中的一些体系对这些宜居要素的变化比较敏感,因而在古海洋学的研究中发挥着重要的示踪作用。近十年来,我国的研究团队在探索非传统稳定同位素体系对海洋气候环境要素的响应机制,以及对不同地质时期海洋环境变化的重建等方面均开展了大量的研究,并取得了一些重要的进展。

要了解地质时期海洋环境的变化,首先需要构建能够反映气候环境要素变化的地球化学指标(即替代指标)体系。通过对现代海洋过程进行观测,并与实测的气候环境参数相结合则是构建替代指标体系的主要研究方法。这方面的研究通常选择对环境变化敏感或者积极参与生命活动的元素,构建其与环境要素以及生命活动的定量/半定量关系。而以珊瑚、有孔虫为代表的生物成因碳酸盐持续贯穿古生代以来的整个地球历史,是记录地质时期海洋环境演变的良好载体,因而也成为这方面研究的主要研究对象。

3.3.1 B同位素与海水pH的变化 生物碳酸盐的B同位素组成是记录钙化时海水pH的良好替代指标。B同位素体系在造礁珊瑚中的研究起步较早,研究程度也较高。由于B在水体中的存在形式及其同位素组成均受pH的控制,并且海水中的硼酸根离子相较于硼酸会大比例的进入碳酸钙的晶格中,因此海洋碳酸盐的B同位素组成可以作为重建海水pH变化的重要地球化学替代指标。利用持续生长百年之久的块状滨珊瑚,通过测定其骨骼的 $\delta^{11}\text{B}$ 就可以重建数百年来海水pH的变化历史,评估海洋酸化的进程。Wei G J等(2009)利用大堡礁滨珊瑚的 $\delta^{11}\text{B}$ 重建了南太平洋海水pH近200年的变化历史,发现自1940年以来海洋酸化趋势显著。Liu Y等(2014)和Wei G J等(2015)分别利用海南岛沿岸的滨珊瑚进行了 $\delta^{11}\text{B}$ -pH记录重建,结果显示海南岛南部的近岸海水酸化显著,而海南岛东部近岸海水可能因受上升流影响而未呈现明显的酸化趋势。随着对珊瑚骨骼中 $\delta^{11}\text{B}$ 研究的不断深入,柯婷等(2015)发现珊瑚样品中 $\delta^{11}\text{B}$ 存在季节性周期波动,指示珊瑚 $\delta^{11}\text{B}$ 除了记录海水pH外还可能

反映生物活动的信息。Chen X F等(2019)通过 $\delta^{11}\text{B}$ -B/Ca联用方法,解析了珊瑚钙化机制的信息,发现季节时间尺度上珊瑚自身生物活动对 $\delta^{11}\text{B}$ 分馏的控制,并对滨珊瑚如何响应海洋暖化和酸化进行了探讨。

此外,珊瑚 $\delta^{11}\text{B}$ -pH记录重建也拓展到了化石样品。刘卫国等(1999)对采自南海珊瑚礁的多个中晚全新世珊瑚化石的 $\delta^{11}\text{B}$ 进行了测定,并尝试恢复了过去7000年以来海水pH的变化趋势。Liu Y等(2009)在这一工作的基础上又补充了样品,最后指出中晚全新世以来南海表层海水pH逐渐升高而后在现代迅速下降,并认为自然背景下冬季风的变化控制了海水pH的长期变化。对于更古老的珊瑚化石,受限于样品的保存程度(特别是蚀变),B同位素的研究相对较少。马云麒等(2011)对中生代的腕足和珊瑚化石的B同位素组成进行了测定,发现 $\delta^{11}\text{B}$ 比现代珊瑚(海相碳酸盐)要低~10‰之多,很可能反映海水自身 $\delta^{11}\text{B}$ 的变化。

3.3.2 碱土金属同位素对环境变化和生命活动的响应 碱土金属Mg、Ca、Sr和Ba广泛参与生命活动,同时Ca还是生物碳酸钙的主要组分,其同位素体系的变化可能反映特定生命活动的变化。

Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 是参与珊瑚钙化过程重要的两个离子。相较于C和O同位素体系,Ca同位素在珊瑚骨骼中分馏特征和控制机理的研究程度相对薄弱。Chen X F等(2016b)通过对大堡礁滨珊瑚骨骼中 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 的测定,发现其变化具有季节性周期,但总体上分馏程度相对较小。尽管 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 与温度之间存在显著相关性,但 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 变化对温度的敏感性同其它温度指标相比优势不大。此外, $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 之间具有显著关系,指示Ca同位素的分馏可能仍受珊瑚自身新陈代谢的影响。

Sr是珊瑚骨骼中含量仅次于Ca的金属元素,其含量可达 7000×10^{-6} 。尽管Sr在珊瑚骨骼中的变化很大程度上反映了温度对其配分的影响(因此Sr/Ca值是珊瑚经典的温度计),但稳定Sr同位素珊瑚骨骼中的分馏机制尚未查明。邓文峰等(2017)通过对现代滨珊瑚骨骼 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 的研究,发现其存在明显的季节性变化特征,并与太阳辐照强度有显著的对应关系,提出光照控制的珊瑚钙化过程可能是造成稳定Sr同位素分馏的主要原因。

Ba是海洋中的类营养盐元素,是示踪水团混合、营养盐循环和生物生产力的重要指标。厦门大学曹知勉等分析了南海北部外陆架至陆坡真光层

内相同水层的溶解态和悬浮颗粒的 $\delta^{138}\text{Ba}$ 组成,发现 150 m 以上浅水体中的溶解 Ba 和悬浮颗粒的 $\delta^{138}\text{Ba}$ 组成均在误差范围内保持不变,而后者系统轻于前者 $\sim 0.5\text{‰}$ 。因此, Ba 同位素在海洋真光层内发生显著分馏,较轻同位素优先从溶解态富集于颗粒态。应用瑞利和稳态分馏模型计算该过程的 Ba 同位素分馏系数分别为 $-0.4\text{‰} \pm 0.1\text{‰}$ 和 $-0.5\text{‰} \pm 0.1\text{‰}$, 与上述差值吻合,且与大洋浅层水体和湖泊中的实测 Ba 同位素分馏系数一致。另外,海洋真光层内的颗粒 Ba 同位素信号与初级生产力之间并无明显的关联性(Cao Z M et al., 2016)。

刘羿和于慧敏合作研究了南海 7 个不同区域浅水滨珊瑚骨骼的 Ba 同位素组成,发现除 1 个近岸珊瑚的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 低于平均值外,其余 6 个珊瑚的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 变化区间相对一致且变化幅度较小,而且 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 的珊瑚个体差异较小,有别于珊瑚个体中 Ba 含量的显著变化,因此珊瑚 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 主要记录海水 Ba 同位素组成的变化,有望成为研究过去海洋 Ba 循环的新指标(Liu Y et al., 2019)。

有研究者对海水样品的 Mg 同位素分析发现,墨西哥湾海水的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 和 $\delta^{25}\text{Mg}$ 在垂直和水平分布上的均一性都很好,且与夏威夷海水的 Mg 同位素值一致。综合前人发表的世界各地海水的 Mg 同位素数据可见,全球现代海水均具有均一的 Mg 同位素值,即 $\delta^{26}\text{Mg}$ 为 $-0.83\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$, $\delta^{25}\text{Mg}$ 为 $-0.43\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$ ($2\text{SD}, n = 90$)。由于海水容易获取,其同位素值接近于 Mg 同位素变化的中间值,可用作 Mg 同位素分析标准物质(Ling M X et al., 2011)。

3.3.3 其它生源要素同位素对生命活动的响应

除碱土金属外,很多金属元素也积极参与生命活动。Fe 是重要的营养元素,而 Zn 和 Mo 则是某些关键生物酶的重要组分。为此,一些团队也对海洋中的 Fe、Mo 和 Zn 等同位素体系开展了探索性的研究。

Wang Z B 等(2019)对采自大堡礁和南海北部现代滨珊瑚骨骼及海水的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 进行了测试,结果发现 Mo 同位素在珊瑚骨骼中的分馏相对较大,可达 1‰ ,而且分馏还受温度的控制。此外,他们还发现, $\delta^{98}\text{Mo}$ 在海水中的变化可能受生物活动(光合/呼吸作用)的影响,存在明显的昼夜变化。结合海水和珊瑚骨骼的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 变化特征,他们认为 Mo 在进入珊瑚体内形成骨骼时的同位素分馏可能受共生体新陈代谢的影响,因此 $\delta^{98}\text{Mo}$ 有可能成为指示生物活动的替代指标。

同样, Xiao H F 等(2020)也发现, Zn 同位素在

进入珊瑚体内形成骨骼这一过程中会产生分馏,因而珊瑚骨骼的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 显示出季节性的周期变化,这一变化并不能完全由温度变化来解释,而有可能与珊瑚共生体新陈代谢产生的活性氧有关,指示骨骼 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化与珊瑚生物活动的关联。

对东海表层沉积物的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的研究表明, $\delta^{66}\text{Zn}$ 的变化范围从 $0.02\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ (2σ) 到 $0.67\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$ (2σ), 接近长江口和内陆架沉积物的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值具有(相对较轻的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值,为 $0.20\text{‰} \sim 0.31\text{‰}$), 越往外陆架 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值越偏重,达到 0.60‰ , 表明表层沉积物的 Zn 同位素受到了自然背景和与工业废水和污水排放有关的混合影响,因此 Zn 同位素组成可以用于示踪人类活动对海洋环境的污染(Zhang R et al., 2018)。

对南海神户海域甲烷渗漏区钻孔岩心中自生黄铁矿的 Fe 同位素研究发现,两个岩心中自生黄铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值分别为 $-0.35\text{‰} \sim 0.27\text{‰}$ 和 $-0.79\text{‰} \sim 0.18\text{‰}$, 并随埋藏深度的增加而增大,同时黄铁矿的矿化程度和 $\delta^{34}\text{S}$ 呈正相关。这种相关性可能是受硫酸盐化驱动的甲烷厌氧氧化作用和有机碎屑硫酸盐还原作用的控制,黄铁矿中 ^{56}Fe 和 ^{34}S 的共同富集可以作为硫酸盐化驱动的甲烷厌氧氧化作用的潜在指标(Lin Z et al., 2017)。但台西南海域甲烷渗漏区的自生黄铁矿并未显示出明显的 ^{56}Fe 的富集,两个钻孔岩心自生黄铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值分别为 $-0.86\text{‰} \sim -0.56\text{‰}$ 和 $-1.57\text{‰} \sim -0.25\text{‰}$, 相比神户海域偏负的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值可能是由于异化铁还原作用释放亏损 ^{56}Fe 的二价铁到孔隙水中造成的(Lin Z et al., 2018)。

3.3.4 边缘海 Hg 同位素及其生物地球化学循环

近海沉积物是 Hg 生物地球化学循环中重要的汇,是陆源 Hg 迁移进入开放大洋的动态桥梁,也是深入理解陆地-海洋交界区域中 Hg 的输入和迁移的重要载体。研究人员通过对边缘海沉积物样品 Hg 同位素的研究,发现 $\delta^{202}\text{Hg}$ 在沉积物钻孔中从深层到表层逐渐增加,近海沉积物具有正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值,但 1950 年以前的样品比年轻样品具有更正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值。近岸沉积物样品在 1950 年以前具有负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值,但年轻样品的值接近于零。在此基础上结合三元混合同位素模型,对我国四大边缘海潜在的 Hg 输入来源(工业 Hg 排放、土壤 Hg 和大气沉降 Hg)定量估算的结果表明了我国工业化和经济发展带来的工业 Hg 输入到边缘海的显著增加(Yin et al., 2018)。进一步对边缘海海域近海沉积物中 Hg 的来源及其向远海区域的迁移程度研究表明,我国

四大边缘海海域和河口沉积物中 Hg 的主要来源显著不同,且随着城市影响程度的降低,从近岸到近海,Hg 的主要来源从陆源输入逐渐变为大气沉降 (Zhang R et al., 2018; Meng M et al., 2019; Sun X et al., 2020)。

为深入探究海洋食物链中 Hg(尤其是甲基汞)的来源和生物地球化学转化过程,合理评估人为 Hg 排放后的环境效应,研究人员通过系统分析渤海生态系统中的全食物链(包括水生植物/大型藻类、软体动物、甲壳类和近岸/远海鱼类)中 Hg 的形态和同位素组成以及 C、O 同位素组成等,发现 Hg 在营养级传递过程并不产生同位素分馏,这为利用食物链的 Hg 同位素组成示踪水体中 Hg 的地球化学转化提供了坚实的理论基础,他们还在渤海生物中首次发现了显著偏负的偶数²⁰⁰Hg 同位素的非质量分馏现象,为未来利用偶数 Hg 同位素研究食物链的 Hg 循环提供了新的思路(Meng M et al., 2020)。

对红树林生态系统 Hg 的迁移转化的研究表明,红树林生态系统沉积物的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值比周围海水更偏负,植物根系组织中 Hg 主要来源于沉积物并富含轻质量数的 Hg 同位素而具有非常负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值,这些 Hg 同位素特征可能是由于多种物理和化学过程如吸附、光还原、沉淀和同化等共同导致的(Huang S Y et al., 2020)。

3.4 非传统稳定同位素体系在深时古海洋研究中的示踪应用进展

在整个地质历史时期,全球海洋的气候环境变化非常显著,为各种类型的生命提供了不同类型的栖息场所,同时也很大程度上控制着生命的演化进程。丰富的非传统稳定同位素体系可以准确示踪这些不同类型的环境变化,因而在古老地质时期的海洋环境演变研究中发挥重要的作用。

我国拥有非常完整的从前寒武到现代的海洋沉积地层,记录了丰富的地质时期海洋环境演变的历史,因而一直是深时古海洋研究的热点地区。以往的研究主要依托传统的气体稳定同位素、氧化还原敏感型元素含量和矿物学等研究方法,已经取得了非常显著的进展。非传统稳定同位素研究兴起以来,我国学者迅即将这一新方法引入深时古海洋研究中,对其中的关键科学问题进行了更深入的探索,并取得了系列重要成果。

3.4.1 示踪海洋氧化还原条件的演变 氧化还原条件(溶解氧含量)的变化是地质时期海洋最显著的环境变化之一。伴随元古宙以来大气氧含量的升高过程,海洋也从还原环境逐渐向氧化环境转

变。由于海水含氧量的变化在不同区域、不同水深的进展是有差异的,因此海洋的氧化过程比大气的氧化进程更复杂,而海洋中这些氧化还原条件的变化直接影响了生命的灭绝和爆发。传统的研究中海洋氧化过程很大程度上依靠 S 同位素,以及对氧化还原条件敏感的元素含量变化,而涵盖在非传统稳定同位素范畴内的氧化还原条件敏感元素的同位素体系的应用,则为相关的研究提供了更多强有力的手段。

Mo 同位素是较早被广泛应用于这方面研究的体系,我国多个团队应用 Mo 同位素组成对我国华南新元古代—寒武纪早期海洋的氧化过程进行了重建,精确辨识了不同区域、不同水深海域的氧化过程(温汉捷等,2010; Wen H J et al., 2011a, 2015b; Xu L G et al., 2012; Chen X, et al., 2015; Cheng M et al., 2016; Luo J et al., 2021);此外,在对古生代生命大灭绝研究中,Mo 同位素也可以很好地示踪海水的氧化还原条件的变化(Zhou L et al., 2012)。

除 Mo 同位素外,其它的一些对氧化还原敏感的同位素体系,如 Fe 同位素(朱祥坤等,2008a; 闫斌等,2010,2014;李志红和朱祥坤,2012;李志红等,2012;Fan H F et al., 2014, 2018a; Zhang F F et al., 2015; Zhu X K et al., 2019; Xiang L et al., 2020; Wu C et al., 2020)、Cr 同位素(Huang J et al., 2018c)、Se 同位素(Wen H J et al., 2014)和 Tl 同位素(Fan H F et al., 2020)等也被用于示踪华南新元古代—寒武纪早期的海洋氧化过程。值得注意的是,目前主要依托国外实验室开展的 U 同位素($\delta^{238}\text{U}$)也被应用到我国华南地区一些重要的生命灭绝事件中海洋氧化还原条件的变化的示踪(Song H Y et al., 2017; Zhang F F et al., 2018, 2020a, 2020b)。随着在国外访学人员归国和国内实验室研发工作的不断推进,将会有更多国内开发的 U 同位素方法应用到深时古海洋的研究中。

3.4.2 示踪地质时期海洋生产力的演变和生命活动 表层海洋生产力是海洋生命繁衍和发展的基础,同时和海洋氧化还原状态的变化息息相关。许多与生命活动密切相关的元素,如 Ba 等的同位素体系具有示踪古海洋生产力的潜力。近期,Wei W 等(2021)通过分析华南三峡地区埃迪卡拉系碳酸盐岩地层的 Ba 同位素组成,观察了埃迪卡拉纪这一地质历史特殊时期海洋 Ba 生物地球化学循环的变化,发现古代海洋 Ba 的生物地球化学循环可能受到海洋氧化还原状态的强烈控制,Ba 同位素体系

可能更适用于示踪氧化水体的生产力水平。

华南新元古代时期另一个重要的地质现象是硅质沉积岩(燧石)的大量出现,我国一些研究团队利用 Si 同位素有效分辨出这些沉积岩中 Si 的来源(Gao P et al., 2020; Zhang H J et al., 2020),为更好了解这一时期海洋生命大爆发提供了重要证据。

细菌是地球早期生命活动中非常重要的组成部分,产甲烷菌是其中非常重要的类型,对生命活动及温室气体的排放均具有重要意义。Ni 对产甲烷菌的生命活动具有重要作用,我国学者发现 Ni 同位素组成可以很好示踪甲烷菌的活动,指出在大氧化事件(2.3Ga)和雪球地球(~625 Ma)两次大气升氧的关键时期,产甲烷菌活动及其对大气 CH₄ 的排放均有显著变化(Wang S J et al., 2019; Zhao Z Q et al., 2021)

3.4.3 示踪陆源输入、火山活动等其它影响因素

不仅仅限于对海洋环境要素的直接重建,非传统稳定同位素还能对重大环境变化和生命灭绝的驱动因素进行追踪。陆源输入和火山活动是改变海洋环境的重要因素,Wang X 等(2018)结合 $\delta^{66}\text{Zn}$ 和放射成因 Sr 同位素,分辨出约 372 Ma 的 Frasnian-Famennian(F-F)生命大灭绝前有明显的陆源风化加强而向海洋输入增加的现象;Huang K J 等(2016)和 Li J 等(2020)利用 Mg 同位素组成观察到雪球地球结束后(~625 Ma)有多次的陆壳风化加强向海洋输出明显增加的现象;而王伟中等(2020)利用 Cd 同位素也辨识出这一生命大灭绝前海洋表层生产力的显著增加;Liu S A 等(2017)则利用 $\delta^{66}\text{Zn}$ 分辨出 P-T 生命大灭绝事件中火山活动及陆壳风化加强向海洋输入 Zn 的过程,为更好理解 P-T 生命大灭绝的直接控制因素提供更多的证据;同样地,Zn 同位素组成也能很好地限定埃迪卡拉纪早期陆源输入的营养物质如 P 等的变化过程(Fan H F et al., 2018b; Yan B et al., 2019)。

火山活动会向大气输入大量的 Hg,而 Hg 的同位素组成可以很好辨识其来源,可为判别地质时期重大环境变化和生命灭绝事件与火山活动的关联提供重要证据。我国学者利用 Hg 异常并结合 Hg 同位素的非质量分馏很好地构建起 P-T 生命大灭绝与西伯利亚大火成岩省活动之间的联系(Wang X D et al., 2018, 2019; Shen J et al., 2019a, 2019b),有助于更好的了解这一地质历史上最大的生命大灭绝事件的控制机制。

3.4.4 厚层白云石成因的探索 在我国古生代到中生代的海相沉积地层中存在着许多巨厚的白

云石地层(>100 m),是关键地质时期海洋环境演变的重要研究载体,但其成因目前仍然存在许多争论。北京大学的团队认为,引入 Mg 同位素的研究手段有可能为解决这一争论提供答案(Huang K J 2015; Li F B et al., 2016; Peng et al., 2016; Ning et al., 2019, 2020)。

4 对未来研究的展望

经过近三十年的发展,非传统稳定同位素已经渗入到涉及物质组成的地球科学各个领域,并发挥着越来越重要的作用。我国的非传统稳定同位素地球化学研究进展基本和国际同步,尤其是在过去十年更是大踏步前进,跻身国际先进行列,同时应用领域也在不断拓展。目前国内具备开展固体同位素分析测试能力的单位基本上都加入了这一研究行列,相关研究方向的科研人员对非传统同位素的了解和认可程度在不断提高。可以预见,未来十年我国非传统稳定同位素的研究将得到更快的发展,应用范围将更广泛。

从分析技术角度看,技术的进步是永无止境的。本文通过对非传统稳定同位素分析技术的全面梳理发现,虽然我国研究团队开展的非传统稳定同位素体系的技术研发已很全面,但仍然有一些体系的测试技术目前尚没有在国内实验室落地,而且现有的许多技术,在测试精度、分析效率以及适用的样品类型等方面还有非常大的提升空间,结合微区原位测试技术的非传统稳定同位素分析也才刚刚起步。这些均是未来非传统稳定同位素测试技术的重要发展方向。

未来十年,我国非传统稳定同位素发展最快的应该是在应用领域,随着分析技术的不断完善,对于各种地质过程分馏机制的探索将会成为重点,而伴随着对分馏机制的了解过程,大量体系将会应用到地球科学的各个研究方向中,甚至在一些交叉学科方向,例如环境科学、生命科学、材料科学等方面均会有非常多的应用。十年后再进行回顾时,估计涉及非传统稳定同位素的研究成果将会多得无法以这样的篇幅来进行综述,很有可能是在各相关的学科方向中进行总结。因为非传统稳定同位素进展很快、成果很多,甚至在本文写作的过程中还有新的论文发表,本文难免有疏漏之处,还请广大读者谅解。

致谢:吴非、白江昊、崔灏、何妙洪、何昕悦、李洪颜、刘贵、刘熙、肖河、杨亚楠、张卓盈、朱冠虹、黄

建、丁昕、程文瀚、南晓云、卫炜、宫迎增、胡霞、戚玉菡、明国栋、贺治伟、徐娟、陈振武、田兰兰、王保亮、梁文力、吕炜昕、董琳慧、方远等老师和同学在资料检索、收集及整理中给予了大量帮助,审稿专家对早期文稿提出了许多宝贵的意见的建议,对提升文章质量有较大帮助,在此一并致以衷心感谢。

参考文献 (References):

- An Y J, Huang F. 2014. A review of Mg isotope analytical methods by MC-ICP-MS. *Journal of Earth Science*, 25(5): 822-840
- An Y J, Wu F, Xiang Y X, Nan X Y, Yu X, Yang J H, Yu H M, Xie L W, Huang F. 2014. High-precision Mg isotope analyses of low-Mg rocks by MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 390: 9-21
- An Y J, Huang J X, Griffin W L, Liu C Z, Huang F. 2017. Isotopic composition of Mg and Fe in garnet peridotites from the Kaapvaal and Siberian cratons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 200: 167-185
- An Y J, Li X, Zhang Z F. 2020. Barium isotopic compositions in thirty-four geological reference materials analysed by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(1): 183-199
- Anbar A D, Roe J E, Barling J, Nealon K H. 2000. Nonbiological fractionation of iron isotopes. *Science*, 288(5463): 126-128
- Andersen M B, Stirling C H, Weyer S. 2017. Uranium isotope fractionation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 799-850
- Bao Z A, Huang K J, Huang T Z, Shen B, Zong C L, Chen K Y, Yuan H L. 2019. Precise magnesium isotope analyses of high-K and low-Mg rocks by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(5): 940-953
- Bermingham K R, Walker R J. 2017. The ruthenium isotopic composition of the oceanic mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 474: 466-473
- Breton T, Quitté G. 2014. High-precision measurements of tungsten stable isotopes and application to earth sciences. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(12): 2284-2293
- Cao Y H, Wang C Y, Huang F, Zhang Z F. 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. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(1): 358-375
- Cao Z M, Siebert C, Hathorne E C, Dai M H, Frank M. 2016. Constraining the oceanic barium cycle with stable barium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 434: 1-9
- Chang Y, Zhang J, Qu J Q, Xue Y. 2017. Precise selenium isotope measurement in seawater by carbon-containing hydride generation-Desolvation-MC-ICP-MS after thiol resin preconcentration. *Chemical Geology*, 471: 65-73
- Chen A X, Li Y H, Chen Y, Yu H M, Huang F. 2020. Silicon isotope composition of subduction zone fluids as recorded by jadeitites from Myanmar. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 175(1): 6
- Chen C F, Ciazela J, Li W, Dai W, Wang Z C, Foley S F, Li M, Hu Z C, Liu Y S. 2020a. Calcium isotopic compositions of oceanic crust at various spreading rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 278: 272-288
- Chen C F, Huang J X, Foley S F, Wang Z C, Moynier F, Liu Y S, Dai W, Li M. 2020b. Compositional and pressure controls on calcium and magnesium isotope fractionation in magmatic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 290: 257-270
- Chen C F, Dai W, Wang Z C, Liu Y S, Li M, Becker H, Foley S F. 2019. Calcium isotope fractionation during magmatic processes in the upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249: 121-137
- Chen C F, Liu Y S, Feng L P, Foley S F, Zhou L, Ducea M N, Hu Z C. 2018. Calcium isotope evidence for subduction-enriched lithospheric mantle under the northern North China Craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238: 55-67
- Chen J B, Gaillardet J, Louvat P, Huon S. 2009. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(14): 4060-4076
- Chen K Y, Yuan H L, Liang P, Bao Z A, Chen L. 2017. Improved nickel-corrected isotopic analysis of iron using high-resolution multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 421: 196-203
- Chen L M, Song X Y, Zhu X K, Zhang X Q, Yu S Y, Yi J N. 2014. Iron isotope fractionation during crystallization and sub-solidus re-equilibration: Constraints from the Baima mafic layered intrusion, SW China. *Chemical Geology*, 380: 97-109
- Chen X F, D'Olivo J P, Wei G J, McCulloch M. 2019. Anthropogenic ocean warming and acidification recorded by Sr/Ca, Li/Mg, $\delta^{11}\text{B}$ and B/Ca in *Porites* coral from the Kimberley region of northwestern Australia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 528: 50-59
- Chen X F, Zhang L, Wei G J, Ma J L. 2016a. Matrix effects and mass bias caused by inorganic acids on boron isotope determination by multi-collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(12): 2410-2417
- Chen X F, Deng W F, Zhu H L, Zhang Z F, Wei G J, McCulloch M T. 2016b. Assessment of coral $\delta^{44/40}\text{Ca}$ as a paleoclimate proxy in the Great Barrier Reef of Australia. *Chemical Geology*, 435: 71-78
- Chen X M, Romaniello S J, Herrmann A D, Wasylenki L E, Anbar A D. 2016. Uranium isotope fractionation during coprecipitation with aragonite and calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 188: 189-207
- Chen X, Ling H F, Vance D, Shields-Zhou G A, Zhu M Y, Poulton S W, Och L M, Jiang S Y, Li D, Cremonese L, Archer C. 2015. Rise to modern levels of ocean oxygenation coincided with the Cambrian radiation of animals. *Nature Communications*, 6(1): 7142
- Chen Y X, Demény A, Schertl H P, Zheng Y F, Huang F, Zhou K, Jin Q Z, Xia X P. 2020. Tracing subduction zone fluids with distinct Mg isotope compositions: Insights from high-pressure metasomatic rocks (leucophyllites) from the Eastern Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 271: 154-178
- Chen Y X, Lu W N, He Y S, Schertl H P, Zheng Y F, Xiong J W, Zhou K. 2019. Tracking Fe mobility and Fe speciation in subduction zone fluids at the slab-mantle interface in a subduction channel:

- A tale of whiteschist from the Western Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 267: 1–16
- Chen H, Tian Z, Tuller-Ross B, Korotev R L, Wang K. 2019. High-precision potassium isotopic analysis by MC-ICP-MS: An inter-laboratory comparison and refined K atomic weight. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(1): 160–171
- Cheng M, Li C, Zhou L, Algeo T J, Zhang F F, Romaniello S, Jin C S, Lei L D, Feng L J, Jiang S Y. 2016. Marine Mo biogeochemistry in the context of dynamically euxinic mid-depth waters: A case study of the lower Cambrian Niutitang shales, South China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 183: 79–93
- Chu Z Y, Xu J J, Li C F, Yang Y H, Guo J H. 2020. A chromatographic method for separation of tungsten (W) from silicate samples for High-precision isotope analysis using negative thermal ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 92(17): 11987–11993
- Creech J B, Baker J A, Handler M R, Bizzarro M. 2014. Platinum stable isotope analysis of geological standard reference materials by double-spike MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 363: 293–300
- Dai L Q, Zhao K, Zhao Z F, Zheng Y F, Fang W, Zha X P, An Y J. 2020. Magnesium-carbon isotopes trace carbon recycling in continental subduction zone. *Lithos*, 376–377: 105774
- Dai W, Wang Z C, Liu Y S, Chen C F, Zong K Q, Zhou L, Zhang G L, Li M, Moynier F, Hu Z C. 2020. Calcium isotope compositions of mantle pyroxenites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 270: 144–159
- de Carvalho G G A, Oliveira P V, Yang L. 2017. Determination of europium isotope ratios in natural waters by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(5): 987–995
- Deng G X, Kang J T, Nan X Y, Li Y L, Guo J H, Ding X, Huang F. 2021. Barium isotope evidence for crystal-melt separation in granitic magma reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 292: 115–129
- Ding T P, Gao J F, Tian S H, Fan C F, Zhao Y, Wan D F, Zhou J X. 2017. The $\delta^{30}\text{Si}$ -peak value discovered in middle Proterozoic chert and its implication for environmental variations in the ancient ocean. *Scientific Reports*, 7(1): 44000
- Ding T P, Gao J F, Tian S H, Wang H B, Li M. 2011. Silicon isotopic composition of dissolved silicon and suspended particulate matter in the Yellow River, China, with implications for the global silicon cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(21): 6672–6689
- Ding T P, Wan D, Bai R, Zhang Z, Shen Y, Meng R. 2005. Silicon isotope abundance ratios and atomic weights of NBS-28 and other reference materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(23): 5487–5494
- Ding X, Helz R T, Qi Y H, Huang F. 2020. Vanadium isotope fractionation during differentiation of Kilauea Iki lava lake, Hawaii. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 289: 114–129
- Ding X, Ripley E M, Wang W Z, Li C H, Huang F. 2019. Iron isotope fractionation during sulfide liquid segregation and crystallization at the Lengshuiqing Ni-Cu magmatic sulfide deposit, SW China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 261: 327–341
- Dong A G, Zhu X K, Li S Z, Kendall B, Wang Y, Gao Z F. 2016. Genesis of a giant Paleoproterozoic strata-bound magnesite deposit: Constraints from Mg isotopes. *Precambrian Research*, 281: 673–683
- Du D H, Wang X L, Yang T, Chen X, Li J Y, Li W Q. 2017. Origin of heavy Fe isotope compositions in high-silica igneous rocks: A rhyolite perspective. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 218: 58–72
- Ek M, Hunt A C, Schönbächler M. 2017. A new method for High-precision palladium isotope analyses of iron meteorites and other metal samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(3): 647–656
- Fan H F, Nielsen S G, Owens J D, Auro M, Shu Y C, Hardisty D S, Horner T J, Bowman C N, Young S A, Wen H J. 2020. Constraining oceanic oxygenation during the Shuram excursion in South China using thallium isotopes. *Geobiology*, 18(3): 348–365
- Fan H F, Wen H J, Han T, Zhu X K, Feng L J, Chang H J. 2018a. Oceanic redox condition during the late Ediacaran (551–541 Ma), South China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238: 343–356
- Fan H F, Wen H J, Xiao C Y, Zhou T, Cloquet C, Zhu X K. 2018b. Zinc geochemical cycling in a phosphorus-rich ocean during the Early Ediacaran. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123(8): 5248–5260
- Fan H F, Zhu X K, Wen H J, Yan B, Li J, Feng L J. 2014. Oxygenation of Ediacaran Ocean recorded by iron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 80–94
- Fan J J, Wang Q, Li J, Wei G J, Ma J L, Ma L, Li Q W, Jiang Z Q, Zhang L, Wang Z L, Zhang L. 2021. Boron and molybdenum isotopic fractionation during crustal anatexis: Constraints from the Conadong leucogranites in the Himalayan Block, South Tibet. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 297: 120–142
- Fan J J, Li J, Wang Q, Zhang L, Zhang J, Zeng X L, Ma L, Wang Z L. 2020a. High-precision molybdenum isotope analysis of low-Mo igneous rock samples by MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 545: 119648
- Fan J J, Wang Q, Li J, Wei G J, Wyman D, Zhao Z H, Liu Y, Ma J L, Zhang L, Wang Z L. 2020b. Molybdenum and boron isotopic compositions of porphyry Cu mineralization-related adakitic rocks in Central-Eastern China: New insights into their petrogenesis and crust-mantle interaction. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 125(12): e2020JB020474
- Fehr M A, Hammond S J, Parkinson I J. 2018. Tellurium stable isotope fractionation in chondritic meteorites and some terrestrial samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 222: 17–33
- Fehr M A, Rehkämper M, Halliday A N. 2004. Application of MC-ICPMS to the precise determination of tellurium isotope compositions in chondrites, iron meteorites and sulfides. *International Journal of Mass Spectrometry*, 232(1): 83–94
- Feng C Q, Qin T, Huang S C, Wu Z Q, Huang F. 2014. First-principles investigations of equilibrium calcium isotope fractionation between clinopyroxene and Ca-doped orthopyroxene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 143: 132–142
- Feng J L, Pei L L, Zhu X K, Ju J T, Gao S P. 2018. Absolute accumulation and isotope fractionation of Si and Fe during dolomite weathering and terra rossa formation. *Chemical Geology*, 496: 43–56
- Feng L P, Hu W F, Jiao Y, Zhou L, Zhang W, Hu Z C, Liu Y S.

- 2020a. High-precision stable zirconium isotope ratio measurements by double spike thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(4): 736–745
- Feng L P, Zhou L, Hu W F, Zhang W, Li B C, Liu Y S, Hu Z C, Yang L. 2020b. A simple single-stage extraction method for Mo separation from geological samples for isotopic analysis by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(1): 145–154
- Feng L P, Zhou L, Liu J H, Hu Z C, Liu Y S. 2019. Determination of gallium isotopic compositions in reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(4): 701–714
- Feng L P, Zhou L, Yang L, Zhang W, Wang Q, Tong S Y, Hu Z C. 2018. A rapid and simple single-stage method for Ca separation from geological and biological samples for isotopic analysis by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(3): 413–421
- Fischer-Gödde M, Elfers B M, Mütiker C, Szilas K, Maier W D, Messling N, Morishita T, Van Kranendonk M, Smithies H. 2020. Ruthenium isotope vestige of Earth's pre-late-veener mantle preserved in Archaean rocks. *Nature*, 579(7798): 240–244
- Fornadel A P, Spry P G, Haghnegahdar M A, Schauble E A, Jackson S E, Mills S J. 2017. Stable Te isotope fractionation in tellurium-bearing minerals from precious metal hydrothermal ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 202: 215–230
- Gao B, Liu Y, Sun K, Liang X R, Peng P A, Sheng G Y, Fu J M. 2008. Precise determination of cadmium and lead isotopic compositions in river sediments. *Analytica Chimica Acta*, 612(1): 114–120
- Gao P, Li S J, Lash G G, He Z L, Xiao X M, Zhang D W, Hao Y Q. 2020. Silicification and Si cycling in a silica-rich ocean during the Ediacaran-Cambrian transition. *Chemical Geology*, 552: 119787
- Gao T, Ke S, Li R Y, Meng X N, He Y S, Liu C S, Wang Y, Li Z J, Zhu J M. 2019. High-precision magnesium isotope analysis of geological and environmental reference materials by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 33(8): 767–777
- Gao T, Ke S, Wang S J, Li F B, Liu C S, Lei J, Liao C Z, Fei W. 2018. Contrasting Mg isotopic compositions between Fe-Mn nodules and surrounding soils; Accumulation of light Mg isotopes by Mg-depleted clay minerals and Fe oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 237: 205–222
- Gao X Y, Wang L, Chen Y X, Zheng Y F, Chen R X, Huang F, Zhang Q Q, Ji M, Meng Z Y. 2019. Geochemical evidence from coesite-bearing jadeite quartzites for large-scale flow of metamorphic fluids in a continental subduction channel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 265: 354–370
- Gao Y J, Casey J F. 2012. Lithium isotope composition of ultramafic Geological Reference Materials JP-1 and DTS-2. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 36(1): 75–81
- Gao Y J, Ling W L, Qiu X F, Chen Z W, Lu S S, Bai X, Bai X J, Zhang J B, Yang H M, Duan R C. 2016. Decoupled Ce-Nd isotopic systematics of the neoproterozoic huangling intrusive complex and its geological significance, eastern Three Gorges, South China. *Journal of Earth Science*, 27(5): 864–873
- Gao Z F, Zhu X K, Sun J, Luo Z H, Bao C, Tang C, Ma J X. 2018. Spatial evolution of Zn-Fe-Pb isotopes of sphalerite within a single ore body: A case study from the Dongshengmiao ore deposit, Inner Mongolia, China. *Mineralium Deposita*, 53(1): 55–65
- Gong H M, Guo P Y, Chen S, Duan M, Sun P, Wang X H, Niu Y L. 2020. A re-assessment of nickel-doping method in iron isotope analysis on rock samples using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Acta Geochimica*, 39(3): 355–364
- Gong Y Z, Xia Y, Huang F, Yu H M. 2017. Average iron isotopic compositions of the upper continental crust: Constrained by loess from the Chinese Loess Plateau. *Acta Geochimica*, 36(2): 125–131
- Gong Y Z, Zeng Z, Cheng W H, Lu Y, Zhang L L, Yu H M, Huang F. 2020. Barium isotopic fractionation during strong weathering of basalt in a tropical climate. *Environment International*, 143: 105896
- Gong Y Z, Zeng Z, Zhou C, Nan X Y, Yu H M, Lu Y, Li W Y, Gou W X, Cheng W H, Huang F. 2019. Barium isotopic fractionation in latosol developed from strongly weathered basalt. *Science of the Total Environment*, 687: 1295–1304
- Gou L F, Jin Z D, Galy A, Gong Y Z, Nan X Y, Jin C Y, Wang X D, Bouchez J, Cai H M, Chen J B, Yu H M, Huang F. 2020. Seasonal riverine barium isotopic variation in the middle Yellow River: Sources and fractionation. *Earth and Planetary Science Letters*, 531: 115990
- Gou L F, Jin Z D, Galy A, Sun H, Deng L, Xu Y. 2019a. Effects of cone combinations on accurate and precise Mg-isotopic determination using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 33(4): 351–360
- Gou L F, Jin Z D, Pogge von Strandmann P A E, Li G, Qu Y X, Jun X, Deng L, Galy A. 2019b. Li isotopes in the middle Yellow River: Seasonal variability, sources and fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 248: 88–108
- Guan Q Y, Sun Y L, Zhang Z F, Liu X M, An Y J, Liu F, Zhao S Q. 2020. Determination of $\delta^{44/40}\text{Ca}$ and $\delta^{56/54}\text{Fe}$ in geological materials combined with a simplified method for their separation using a single TODGA resin column. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(4): 669–683
- Guo H, Li W Y, Nan X, Huang F. 2020. Experimental evidence for light Ba isotopes favouring aqueous fluids over silicate melts. *Geochemical Perspectives Letters*, 16: 6–11
- Guo Q, Wei H Z, Jiang S Y, Hohl S, Lin Y B, Wang Y J, Li Y C. 2017. Matrix effects originating from coexisting minerals and accurate determination of stable silver isotopes in silver deposits. *Analytical Chemistry*, 89(24): 13634–13641
- He J, Meija J, Hou X D, Zheng C B, Mester Z, Yang L. 2020. Determination of the isotopic composition of lutetium using MC-ICPMS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 412(24): 6257–6263
- He M H, Xia X P, Huang X L, Ma J L, Zou J Q, Yang Q, Yang F, Zhang Y Q, Yang Y N, Wei G J. 2020. Rapid determination of the original boron isotopic composition from altered basaltic glass by *in situ* secondary ion mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(2): 238–245
- He M Y, Deng L, Lu H, Jin Z D. 2019. Elimination of the boron memory effect for rapid and accurate boron isotope analysis by MC-ICP-MS using NaF. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(5):

1026–1032

- He M Y, Jin Z D, Lu H, Deng L, Luo C G. 2016. The different cones combination enhanced sensitivity on MC-ICP-MS; The results from boron isotope analysis. *International Journal of Mass Spectrometry*, 408: 33–37
- He M Y, Jin Z D, Lu H, Ren T X. 2015. Efficient separation of boron using solid-phase extraction for boron isotope analysis by MC-ICP-MS. *Analytical Methods*, 7(24): 10322–10327
- He M Y, Xiao Y K, Jin Z D, Ma Y Q, Xiao J, Zhang Y L, Luo C G, Zhang F. 2013. Accurate and precise determination of boron isotopic ratios at low concentration by positive thermal ionization mass spectrometry using static multicollection of Cs_2BO_2^+ ions. *Analytical Chemistry*, 85(13): 6248–6253
- He M Y, Xiao Y K, Ma Y Q, Jin Z D, Xiao J. 2011. Effective elimination of organic matter interference in boron isotopic analysis by thermal ionization mass spectrometry of coral/foraminifera; Micro-sublimation technology combined with ion exchange. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(6): 743–749
- He X Y, Ma J L, Wei G J, Zhang L, Wang Z B, Wang Q S. 2020. A new procedure for titanium separation in geological samples for $^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ ratio measurement by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(1): 100–106
- He Y S, Meng X N, Ke S, Wu H J, Zhu C W, Teng F Z, Hoefs J, Huang J, Yang W, Xu L J, Hou Z H, Ren Z Y, Li S G. 2019. A nephelinitic component with unusual $\delta^{56}\text{Fe}$ in Cenozoic basalts from eastern China and its implications for deep oxygen cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 512: 175–183
- He Y S, Wang Y, Zhu C W, Huang S C, Li S G. 2017. Mass-independent and mass-dependent Ca isotopic compositions of thirteen geological reference materials measured by thermal ionisation mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(2): 283–302
- He Y S, Ke S, Teng F Z, Wang T T, Wu H J, Lu Y H, Li S G. 2015. High-precision iron isotope analysis of Geological Reference Materials by high-resolution MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(3): 341–356
- He Z W, Zhang X C, Deng X D, Hu H, Li Y, Yu H M, Archer C, Li J W, Huang F. 2020. The behavior of Fe and S isotopes in porphyry copper systems; Constraints from the Tongshankou Cu-Mo deposit, eastern China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 270: 61–83
- Hopp T, Fischer-Gödde M, Kleine T. 2016. Ruthenium stable isotope measurements by double spike MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(7): 1515–1526
- Hou Q H, Zhou L, Gao S, Zhang T, Feng L P, Yang L. 2016. Use of Ga for mass bias correction for the accurate determination of copper isotope ratio in the NIST SRM 3114 Cu standard and geological samples by MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(1): 280–287
- Hu X F, Zhao J L, Zhang P F, Xue Y, An B N, Huang F, Yu H M, Zhang G L, Liu X J. 2019. Fe isotopic composition of the Quaternary Red Clay in subtropical Southeast China; Redoxic Fe mobility and its paleoenvironmental implications. *Chemical Geology*, 524: 356–367
- Hu Y, Chen X Y, Xu Y K, Teng F Z. 2018. High-precision analysis of potassium isotopes by HR-MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 493: 100–108
- Huang F, Glessner J, Ianno A, Lundstrom C, Zhang Z F. 2009. Magnesium isotopic composition of igneous rock standards measured by MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 268(1–2): 15–23
- Huang F, Wu Z Q, Huang S C, Wu F. 2014. First-principles calculations of equilibrium silicon isotope fractionation among mantle minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 509–520
- Huang F, Zhou C, Wang W Z, Kang J T, Wu Z Q. 2019. First-principles calculations of equilibrium Ca isotope fractionation; Implications for oldhamite formation and evolution of lunar magma ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 510: 153–160
- Huang J, Guo S, Jin Q Z, Huang F. 2020. Iron and magnesium isotopic compositions of subduction-zone fluids and implications for arc volcanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 278: 376–391
- Huang J, Ackerman L, Zhang X C, Huang F. 2019. Mantle Zn isotopic heterogeneity caused by melt-rock reaction; Evidence from Fe-rich peridotites and pyroxenites from the bohemian massif, Central Europe. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(4): 3588–3604
- Huang J, Zhang X C, Chen S, Tang L M, Wörner G, Yu H M, Huang F. 2018a. Zinc isotopic systematics of Kamchatka-Aleutian arc magmas controlled by mantle melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238: 85–101
- Huang J, Chen S, Zhang X C, Huang F. 2018b. Effects of melt percolation on Zn isotope heterogeneity in the mantle; Constraints from peridotite massifs in Ivrea-Verbano zone, Italian Alps. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123(4): 2706–2722
- Huang J, Liu J, Zhang Y N, Chang H J, Shen Y A, Huang F, Qin L P. 2018c. Cr isotopic composition of the Laobao cherts during the Ediacaran-Cambrian transition in South China. *Chemical Geology*, 482: 121–130
- Huang J, Huang F, Wang Z C, Zhang X C, Yu H M. 2017. Copper isotope fractionation during partial melting and melt percolation in the upper mantle; Evidence from massif peridotites in Ivrea-Verbano zone, Italian alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 211: 48–63
- Huang J, Liu S A, Gao Y J, Xiao Y L, Chen S. 2016a. Copper and zinc isotope systematics of altered oceanic crust at IODP Site 1256 in the eastern equatorial Pacific. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 121(10): 7086–7100
- Huang J, Liu S A, Wörner G, Yu H M, Xiao Y L. 2016b. Copper isotope behavior during extreme magma differentiation and degassing; A case study on Laacher See phonolite tephra (East Eifel, Germany). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171(8): 76
- Huang J, Xiao Y L. 2016. Mg-Sr isotopes of low- $\delta^{26}\text{Mg}$ basalts tracing recycled carbonate species; Implication for the initial melting depth of the carbonated mantle in Eastern China. *International Geology Review*, 58(11): 1350–1362
- Huang J, Li S G, Xiao Y L, Ke S, Li W Y, Tian Y. 2015a. Origin of low $\delta^{26}\text{Mg}$ Cenozoic basalts from South China Block and their geodynamic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164: 298–317

- Huang J, Ke S, Gao Y J, Xiao Y L, Li S G. 2015b. Magnesium isotopic compositions of altered oceanic basalts and gabbros from IODP site 1256 at the East Pacific Rise. *Lithos*, 231: 53–61
- Huang K J, Teng F Z, Wei G J, Ma J L, Bao Z Y. 2012. Adsorption- and desorption-controlled magnesium isotope fractionation during extreme weathering of basalt in Hainan Island, China. *Earth and Planetary Science Letters*, 359–360, 73–83
- Huang K J, Teng F Z, Elsenouy A, Li W Y, Bao Z Y. 2013. Magnesium isotopic variations in loess: Origins and implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 374: 60–70
- Huang K J, Shen B, Lang X G, Tang W B, Peng Y, Ke S, Kaufman A J, Ma H R, Li F B. 2015. Magnesium isotopic compositions of the Mesoproterozoic dolostones: Implications for Mg isotopic systematics of marine carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164: 333–351
- Huang K J, Teng F Z, Shen B, Xiao S H, Lang X G, Ma H R, Fu Y, Peng Y B. 2016. Episode of intense chemical weathering during the termination of the 635 Ma Marinoan glaciation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113 (52): 14904–14909
- Huang K J, Teng F Z, Plank T, Staudigel H, Hu Y, Bao Z Y. 2018. Magnesium isotopic composition of altered oceanic crust and the global Mg cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238: 357–373
- Huang L M, Jia X X, Zhang G L, Thompson A, Huang F, Shao M A, Chen L M. 2018a. Variations and controls of iron oxides and isotope compositions during paddy soil evolution over a millennial time scale. *Chemical Geology*, 476: 340–351
- Huang L M, Shao M A, Huang F, Zhang G L. 2018b. Effects of human activities on pedogenesis and iron dynamics in paddy soils developed on Quaternary red clays. *CATENA*, 166: 78–88
- Huang S Y, Jiang R G, Song Q Y, Zhang Y B, Huang Q, Su B H, Chen Y J, Huo Y L, Lin H. 2020. Study of mercury transport and transformation in mangrove forests using stable mercury isotopes. *Science of the Total Environment*, 704: 135928
- Hunt A C, Ek M, Schönbachler M. 2017. Separation of platinum from palladium and iridium in iron meteorites and accurate High-precision determination of platinum isotopes by multi-collector ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(4): 633–647
- Inglis E C, Creech J B, Deng Z B, Moynier F. 2018. High-precision zirconium stable isotope measurements of geological reference materials as measured by double-spike MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 493: 544–552
- Jin Q Z, Huang J, Liu S C, Huang F. 2020. Magnesium and zinc isotope evidence for recycled sediments and oceanic crust in the mantle sources of continental basalts from eastern China. *Lithos*, 370–371: 105627
- Johnson C M, Beard B L, Albarède F. 2004. *Geochemistry of non-traditional stable isotopes*. Washington: Mineralogical Society of America
- Kang J T, Zhu H L, Liu Y F, Liu F, Wu F, Hao Y T, Zhi X C, Zhang Z F, Huang F. 2015. Calcium isotopic composition of mantle xenoliths and minerals from eastern China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 174: 335–344
- Kang J T, Ionov D A, Liu F, Zhang C L, Golovin A V, Qin L P, Zhang Z F, Huang F. 2017. Calcium isotopic fractionation in mantle peridotites by melting and metasomatism and Ca isotope composition of the Bulk Silicate Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 474: 128–137
- Kang J T, Ionov D A, Zhu H L, Liu F, Zhang Z F, Liu Z, Huang F. 2019. Calcium isotope sources and fractionation during melt-rock interaction in the lithospheric mantle: Evidence from pyroxenites, wehrlites, and eclogites. *Chemical Geology*, 524: 272–288
- Kang J T, Zhou C, Huang J Y, Hao Y T, Liu F, Zhu H L, Zhang Z F, Huang F. 2020. Diffusion-driven Ca-Fe isotope fractionations in the upper mantle: Implications for mantle cooling and melt infiltration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 290: 41–58
- Kurzweil F, Münker C, Tusch J, Schoenberg R. 2018. Accurate stable tungsten isotope measurements of natural samples using a ^{180}W - ^{183}W double-spike. *Chemical Geology*, 476: 407–417
- Lee S G, Tanaka T. 2019. Determination of Eu isotopic ratio by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry using a Sm internal standard. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 156: 42–50
- Li C F, Chu Z Y, Wang X C, Feng L J, Guo J H. 2020. A highly sensitive zirconium hydrogen phosphate emitter for Ni isotope determination using thermal ionization mass spectrometry. *Atomic Spectroscopy*, 41(6): 249–255
- Li C F, Feng L J, Wang X C, Wilde S A, Chu Z Y, Guo J H. 2017. A low-blank two-column chromatography separation strategy based on a KMnO_4 oxidizing reagent for Cr isotope determination in micro-silicate samples by thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(10): 1938–1945
- Li C F, Feng L J, Wang X C, Chu Z Y, Guo J H, Wilde S A. 2016. Precise measurement of Cr isotope ratios using a highly sensitive Nb_2O_5 emitter by thermal ionization mass spectrometry and an improved procedure for separating Cr from geological materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(12): 2375–2383
- Li D D, Li M L, Liu W R, Qin Z Z, Liu S A. 2018. Cadmium isotope ratios of standard solutions and geological reference materials measured by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 42(4): 593–605
- Li F B, Teng F Z, Chen J T, Huang K J, Wang S J, Lang X G, Ma H R, Peng Y B, Shen B. 2016. Constraining ribbon rock dolomitization by Mg isotopes: Implications for the ‘dolomite problem’. *Chemical Geology*, 445: 208–220
- Li H Y, Li J, Ryan J G, Li X, Zhao R P, Ma L, Xu Y G. 2019. Molybdenum and boron isotope evidence for fluid-fluxed melting of intraplate upper mantle beneath the eastern North China Craton. *Earth and Planetary Science Letters*, 520: 105–114
- Li H Y, Zhou Z, Ryan J G, Wei G J, Xu Y G. 2016. Boron isotopes reveal multiple metasomatic events in the mantle beneath the eastern North China Craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 194: 77–90
- Li J, Hao C G, Wang Z H, Dong L, Wang Y W, Huang K J, Lang X G, Huang T Z, Yuan H L, Zhou C M, Shen B. 2020. Continental weathering intensity during the termination of the Marinoan Snowball Earth: Mg isotope evidence from the basal Doushantuo cap carbonate

- in South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 552: 109774
- Li J, Zhu X K, Tang S H, Zhang K. 2016. High-precision measurement of molybdenum isotopic compositions of selected geochemical reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(3): 405–415
- Li J, Liang X R, Zhong L F, Wang X C, Ren Z Y, Sun S L, Zhang Z F, Xu J F. 2014. Measurement of the isotopic composition of molybdenum in geological samples by MC-ICP-MS using a novel chromatographic extraction technique. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38(3): 345354
- Li L B, Zhang F, Jin Z D, Xiao J, Gou L F, Xu Y. 2020. Riverine Mg isotopes response to glacial weathering within the muztag catchment of the eastern pamir plateau. *Applied Geochemistry*, 118: 104626
- Li M, Chai X, Gao S, Hu Z, Liu Y, Chen H. 2016. Improvements on high-precision Eu isotope analysis by MC-ICP-MS. *Goldschmidt Conference*, A1759
- Li M, He Y S, Kang J T, Yang X Y, He Z W, Yu H M, Huang F. 2017. Why was iron lost without significant isotope fractionation during the lateritic process in tropical environments? *Geoderma*, 290: 1–9
- Li M, Lei Y, Feng L P, Wang Z C, Belshaw N S, Hu Z C, Liu Y S, Zhou L, Chen H H, Chai X N. 2018. High-precision Ca isotopic measurement using a large geometry high resolution MC-ICP-MS with a dummy bucket. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(10): 1707–1719
- Li Q W, Zhao J H, Wang Q, Zhang Z F, An Y J, He Y T. 2020. Iron isotope fractionation in hydrous basaltic magmas in deep crustal hot zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 279: 29–44
- Li S G, Wang Y. 2018. Formation time of the big mantle wedge beneath eastern China and a new lithospheric thinning mechanism of the North China craton—Geodynamic effects of deep recycled carbon. *Science China Earth Sciences*, 61(7): 853–868
- Li S G, Yang W, Ke S, Meng X N, Tian H C, Xu L J, He Y S, Huang J, Wang X C, Xia Q K, Sun W D, Yang X Y, Ren Z Y, Wei H Q, Liu Y S, Meng F C, Yan J. 2017. Deep carbon cycles constrained by a large-scale mantle Mg isotope anomaly in eastern China. *National Science Review*, 4(1): 111–120
- Li S L, Li W Q, Beard B L, Raymo M E, Wang X M, Chen Y, Chen J. 2019. K isotopes as a tracer for continental weathering and geological K cycling. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 116(18): 8740–8745
- Li S Z, Zhu X K, Wu L H, Luo Y M. 2016. Cu isotopic compositions in *Elsholtzia splendens*: Influence of soil condition and growth period on Cu isotopic fractionation in plant tissue. *Chemical Geology*, 444: 49–58
- Li S Z, Zhu X K, Wu L H, Luo Y M. 2020. Zinc, iron, and copper isotopic fractionation in *Elsholtzia splendens* Nakai: A study of elemental uptake and (re)translocation mechanisms. *Journal of Asian Earth Sciences*, 192: 104227
- Li W Q, Beard B L, Li S L. 2016. Precise measurement of stable potassium isotope ratios using a single focusing collision cell multi-collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(4): 1023–1029
- Li W S, Liu X M, Godfrey L V. 2019. Optimisation of lithium chromatography for isotopic analysis in geological reference materials by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(2): 261–276
- Li W Y, Teng F Z, Ke S, Rudnick R L, Gao S, Wu F Y, Chappell B W. 2010. Heterogeneous magnesium isotopic composition of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(23): 6867–6884
- Li W Y, Teng F Z, Xiao Y L, Huang J. 2011. High-temperature inter-mineral magnesium isotope fractionation in eclogite from the Dabie orogen, China. *Earth and Planetary Science Letters*, 304(1–2): 224–230
- Li W Y, Teng F Z, Xiao Y L, Gu H O, Zha X P, Huang J. 2016. Empirical calibration of the clinopyroxene-garnet magnesium isotope geothermometer and implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171(7): 61
- Li W Y, Yu H M, Xu J, Halama R, Bell K, Nan X Y, Huang F. 2020. Barium isotopic composition of the mantle: Constraints from carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 278: 235–243
- Li X, Li H Y, Ryan J G, Wei G J, Zhang L, Li N B, Huang X L, Xu Y G. 2019. High-precision measurement of B isotopes on low-boron oceanic volcanic rock samples via MC-ICPMS: Evaluating acid leaching effects on boron isotope compositions, and B isotopic variability in depleted oceanic basalts. *Chemical Geology*, 505: 76–85
- Li X H, Li Q L, Liu Y, Tang G Q. 2011. Further characterization of M257 zircon standard: A working reference for SIMS analysis of Li isotopes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(2): 352–358
- Li X Q, Han G L, Zhang Q, Miao Z. 2020. An optimal separation method for High-precision K isotope analysis by using MC-ICP-MS with a dummy bucket. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(7): 1330–1339
- Li Y H, Wang W Z, Zhou C, Huang F. 2019. First-principles calculations of equilibrium silicon isotope fractionation in metamorphic silicate minerals. *Solid Earth Sciences*, 4(4): 142–149
- Li Y H, Yu H M, Gu X F, Guo S, Huang F. 2020. Silicon isotopic fractionation during metamorphic fluid activities: Constraints from eclogites and ultrahigh-pressure veins in the Dabie orogen, China. *Chemical Geology*, 540: 119550
- Lin J, Liu Y S, Hu Z C, Chen W, Zhang L, Chen H H. 2019a. Accurate measurement of lithium isotopes in eleven carbonate reference materials by MC-ICP-MS with soft extraction mode and $10^{12} \Omega$ resistor high-gain Faraday amplifiers. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(2): 277–289
- Lin J, Liu Y S, Hu Z C, Chen W, Zhang C X, Zhao K D, Jin X Y. 2019b. Accurate analysis of Li isotopes in tourmalines by LA-MC-ICP-MS under "wet" conditions with non-matrix-matched calibration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(6): 1145–1153
- Lin J, Liu Y S, Tong X R, Zhu L Y, Zhang W, Hu Z C. 2017. Improved *in situ* Li isotopic ratio analysis of silicates by optimizing signal intensity, isotopic ratio stability and intensity matching using ns-

- LA-MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32 (4): 834–842
- Lin J, Liu Y S, Hu Z C, Yang L, Chen K, Chen H H, Zong K Q, Gao S. 2016. Accurate determination of lithium isotope ratios by MC-ICP-MS without strict matrix-matching by using a novel washing method. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31 (2): 390–397
- Lin L, Hu Z C, Yang L, Zhang W, Liu Y S, Gao S, Hu S H. 2014. Determination of boron isotope compositions of geological materials by laser ablation MC-ICP-MS using newly designed high sensitivity skimmer and sample cones. *Chemical Geology*, 386: 22–30
- Lin Y B, Wei H Z, Jiang S Y, Hohl S, Lei H L, Liu X, Dong G. 2020. Accurate determination of barium isotopic compositions in sequentially leached phases from carbonates by double spike-thermal ionization mass spectrometry (DS-TIMS). *Analytical Chemistry*, 92 (3): 2417–2424
- Lin Z Y, Sun X M, Lu Y, Strauss H, Xu L, Chen T T, Lu H F, Peckmann J. 2018. Iron isotope constraints on diagenetic iron cycling in the Taixinan seepage area, South China Sea. *Journal of Asian Earth Sciences*, 168: 112–124
- Lin Z Y, Sun X M, Lu Y, Strauss H, Xu L, Gong J L, Teichert B M A, Lu R, Lu H F, Sun W D, Peckmann J. 2017b. The enrichment of heavy iron isotopes in authigenic pyrite as a possible indicator of sulfate-driven anaerobic oxidation of methane: Insights from the South China Sea. *Chemical Geology*, 449: 15–29
- Ling M X, Sedaghatpour F, Teng F Z, Hays P D, Strauss J, Sun W D. 2011. Homogeneous magnesium isotopic composition of seawater: An excellent geostandard for Mg isotope analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25 (19): 2828–2836
- Liu C Y, Xu L J, Liu C T, Liu J, Qin L P, Zhang Z D, Liu S A, Li S G. 2019. High-precision measurement of stable Cr isotopes in geological reference materials by a double-spike TIMS method. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43 (4): 647–661
- Liu D, Zhao Z D, Zhu D C, Niu Y L, Widom E, Teng F Z, DePaolo D J, Ke S, Xu J F, Wang Q, Mo X X. 2015. Identifying mantle carbonatite metasomatism through Os-Sr-Mg isotopes in Tibetan ultrapotassic rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 430: 458–469
- Liu F, Zhu H L, Li X, Wang G Q, Zhang Z F. 2017a. Calcium isotopic fractionation and compositions of geochemical reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41 (4): 675–688
- Liu F, Li X, Wang G Q, Liu Y F, Zhu H L, Kang J T, Huang F, Sun W D, Xia X P, Zhang Z F. 2017b. Marine carbonate component in the mantle beneath the southeastern Tibetan plateau: Evidence from magnesium and calcium isotopes. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122 (12): 9729–9744
- Liu F, Li X, An Y J, Li J, Zhang Z F. 2019. Calcium isotope ratio ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) measurements of Ca-dominated minerals and rocks without column chemistry using the double-spike technique and thermal ionisation mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43 (3): 509–517
- Liu F, Zhang Z F, Li X, An Y J. 2020. A practical guide to the double-spike technique for calcium isotope measurements by thermal ionization mass spectrometry (TIMS). *International Journal of Mass Spectrometry*, 450: 116307
- Liu H Q, Xu Y G, Wei G J, Wei J X, Yang F, Chen X Y, Liu L, Wei X. 2016. B isotopes of Carboniferous-Permian volcanic rocks in the Tuha basin mirror a transition from subduction to intraplate setting in Central Asian Orogenic Belt. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 121 (11): 7946–7964
- Liu J, Wen H J, Zhang Y X, Fan H F, Zhu C W. 2016. Precise Mo isotope ratio measurements of low-Mo ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) geological samples using MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31 (6): 1287–1297
- Liu J F, Chen J B, Zhang T, Wang Y N, Yuan W, Lang Y C, Tu C L, Liu L Z, Birek J L. 2020. Chromatographic purification of antimony for accurate isotope analysis by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35 (7): 1360–1367
- Liu J H, Zhou L, Algeo T J, Wang X C, Wang Q, Wang Y, Chen M L. 2020. Molybdenum isotopic behavior during intense weathering of basalt on Hainan Island, South China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 287: 180–204
- Liu M S, Zhang Q, Zhang Y N, Zhang Z F, Huang F, Yu H M. 2020. High-precision Cd isotope measurements of soil and rock reference materials by MC-ICP-MS with double spike correction. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44 (1): 169–182
- Liu P P, Teng F Z, Dick H J B, Zhou M F, Chung S L. 2017. Magnesium isotopic composition of the oceanic mantle and oceanic Mg cycling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 206: 151–165
- Liu S A, Liu P P, Lv Y W, Wang Z Z, Dai J G. 2019. Cu and Zn isotope fractionation during oceanic alteration: Implications for oceanic Cu and Zn cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 257: 191–205
- Liu S A, Wu H C, Shen S Z, Jiang G Q, Zhang S H, Lv Y W, Zhang H, Li S G. 2017. Zinc isotope evidence for intensive magmatism immediately before the end-Permian mass extinction. *Geology*, 45 (4): 343–346
- Liu S A, Wang Z Z, Li S G, Huang J, Yang W. 2016. Zinc isotope evidence for a large-scale carbonated mantle beneath eastern China. *Earth and Planetary Science Letters*, 444: 169–178
- Liu S A, Huang J, Liu J G, Wörner G, Yang W, Tang Y J, Chen Y, Tang L M, Zheng J P, Li S G. 2015. Copper isotopic composition of the silicate Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 427: 95–103
- Liu S A, Li D D, Li S G, Teng F Z, Ke S, He Y S, Lu Y H. 2014a. High-precision copper and iron isotope analysis of igneous rock standards by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29 (1): 122–133
- Liu S A, Teng F Z, Li S G, Wei G J, Ma J L, Li D D. 2014b. Copper and iron isotope fractionation during weathering and pedogenesis: Insights from saprolite profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 146: 59–75
- Liu S A, Teng F Z, Yang W, Wu F Y. 2011. High-temperature inter-mineral magnesium isotope fractionation in mantle xenoliths from the North China craton. *Earth and Planetary Science Letters*, 308 (1–2): 131–140
- Liu S A, Teng F Z, He Y S, Ke S, Li S G. 2010. Investigation of mag-

- nesium isotope fractionation during granite differentiation: Implications for Mg isotopic composition of the continental crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 297(3-4): 646-654
- Liu X C, Li X H, Liu Y, Yang L, Li Q L, Wu F Y, Yu H M, Huang F. 2018. Insights into the origin of purely sediment-derived Himalayan leucogranites: Si-O isotopic constraints. *Science Bulletin*, 63(19): 1243-1245
- Liu X, Wei G J, Zou J Q, Guo Y R, Ma J L, Chen X F, Liu Y, Chen J F, Li H L, Zeng T. 2018. Elemental and Sr-Nd isotope geochemistry of sinking particles in the Northern South China Sea: Implications for provenance and transportation. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123(12): 9137-9155
- Liu Y, Li X H, Zeng Z, Yu H M, Huang F, Felis T, Shen C C. 2019. Annually-resolved coral skeletal $\delta^{138/134}\text{Ba}$ records: A new proxy for oceanic Ba cycling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 247: 27-39
- Liu Y, Liu W G, Peng Z C, Xiao Y K, Wei G J, Sun W D, He J F, Liu G J, Chou C L. 2009. Instability of seawater pH in the South China Sea during the mid-late Holocene: Evidence from boron isotopic composition of corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(5): 1264-1272
- Liu Y, Peng Z C, Zhou R J, Song S H, Liu W G, You C F, Lin Y P, Yu K F, Wu C C, Wei G J, Xie L H, Burr G S, Shen C C. 2014. Acceleration of modern acidification in the South China Sea driven by anthropogenic CO_2 . *Scientific Reports*, 4(1): 5148
- Lu D W, Liu Q, Zhang T Y, Cai Y, Yin Y G, Jiang G B. 2016. Stable silver isotope fractionation in the natural transformation process of silver nanoparticles. *Nature Nanotechnology*, 11(8): 682-686
- Luo J, Long X P, Bowyer F T, Mills B J W, Li J, Xiong Y J, Zhu X K, Zhang K, Poulton S W. 2021. Pulsed oxygenation events drove progressive oxygenation of the early Mesoproterozoic ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 559: 116754
- Lv N, Bao Z A, Chen L, Chen K Y, Zhang Y, Yuan H L. 2020. Accurate determination of Cu isotope compositions in Cu-bearing minerals using microdrilling and MC-ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 457: 116414
- Lv W X, Yin H M, Liu M S, Huang F, Yu H M. 2021. Effect of the dry ashing method on cadmium isotope measurements in soil and plant samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 45(1): 245-256
- Lv Y W, Liu S A, Zhu J M, Li S G. 2016. Copper and zinc isotope fractionation during deposition and weathering of highly metalliferous black shales in central China. *Chemical Geology*, 445: 24-35
- Ma J L, Wei G J, Liu Y, Ren Z Y, Xu Y G, Yang Y H. 2013a. Precise measurement of stable neodymium isotopes of geological materials by using MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(12): 1926-1931
- Ma J L, Wei G J, Liu Y, Ren Z Y, Xu Y G, Yang Y H. 2013b. Precise measurement of stable ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) and radiogenic ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) strontium isotope ratios in geological standard reference materials using MC-ICP-MS. *Chinese Science Bulletin*, 58(25): 3111-3118
- Malinovsky D, Dunn P J H, Goenaga-Infante H. 2016. Calibration of Mo isotope amount ratio measurements by MC-ICPMS using normalisation to an internal standard and improved experimental design. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(10): 1978-1988
- Maréchal C N, Télouk P, Albarède F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156(1-4): 251-273
- Mei Q F, Yang J H, Yang Y H. 2018. An improved extraction chromatographic purification of tungsten from a silicate matrix for high precision isotopic measurements using MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(4): 569-577
- Meng M, Sun R Y, Liu H W, Yu B, Yin Y G, Hu L G, Chen J B, Shi J B, Jiang G B. 2020. Mercury isotope variations within the marine food web of Chinese Bohai Sea: Implications for mercury sources and biogeochemical cycling. *Journal of Hazardous Materials*, 384: 121379
- Meng M, Sun R Y, Liu H W, Yu B, Yin Y G, Hu L G, Shi J B, Jiang G B. 2019. An integrated model for input and migration of mercury in Chinese coastal sediments. *Environmental Science & Technology*, 53(5): 2460-2471
- Meng Y M, Hu R Z. 2018. Minireview: Advances in germanium isotope analysis by multiple collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytical Letters*, 51(5): 627-647
- Meng Y M, Qi H W, Hu R Z. 2015. Determination of germanium isotopic compositions of sulfides by hydride generation MC-ICP-MS and its application to the Pb-Zn deposits in SW China. *Ore Geology Reviews*, 65: 1095-1109
- Miller C A, Peucker-Ehrenbrink B, Ball L. 2009. Precise determination of rhenium isotope composition by multi-collector inductively-coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(8): 1069-1078
- Moynier F, Bouvier A, Blichert-Toft J, Telouk P, Gasperini D, Albarède F. 2006. Europium isotopic variations in Allende CAIs and the nature of mass-dependent fractionation in the solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(16): 4287-4294
- Nakada R, Takahashi Y, Tanimizu M. 2013. Isotopic and speciation study on cerium during its solid-water distribution with implication for Ce stable isotope as a paleo-redox proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103: 49-62
- Nan X Y, Wu F, Zhang Z F, Hou Z H, Huang F, Yu H M. 2015. High-precision barium isotope measurements by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(11): 2307-2315
- Nan X Y, Yu H M, Rudnick R L, Gaschnig R M, Xu J, Li W Y, Zhang Q, Jin Z D, Li X H, Huang F. 2018. Barium isotopic composition of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 233: 33-49
- Nanne J A M, Millet M A, Burton K W, Dale C W, Nowell G M, Williams H M. 2017. High precision osmium stable isotope measurements by double spike MC-ICP-MS and N-TIMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(4): 749-765
- Ni P, Chabot N L, Ryan C J, Shahar A. 2020. Heavy iron isotope composition of iron meteorites explained by core crystallization. *Nature Geoscience*, 13(9): 611-615
- Nielsen S G, Prytulak J, Halliday A N. 2011. Determination of precise and accurate $^{51}\text{V}/^{50}\text{V}$ isotope ratios by MC-ICP-MS, Part 1: Chem-

- ical separation of vanadium and mass spectrometric protocols. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(3): 293–306
- Ning M, Huang K J, Lang X G, Ma H R, Yuan H L, Peng Y B, Shen B. 2019. Can crystal morphology indicate different generations of dolomites? Evidence from magnesium isotopes. *Chemical Geology*, 516: 1–17
- Ning M, Lang X G, Huang K J, Li C, Huang T Z, Yuan H L, Xing C C, Yang R Y, Shen B. 2020. Towards understanding the origin of massive dolostones. *Earth and Planetary Science Letters*, 545: 116403
- Peng Y, Shen B, Lang X G, Huang K J, Chen J T, Yan Z, Tang W B, Ke S, Ma H R, Li F B. 2016. Constraining dolomitization by Mg isotopes: A case study from partially dolomitized limestones of the middle Cambrian Xuzhuang Formation, North China. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 17(3): 1109–1129
- Pfeifer M, Lloyd N S, Peters S T M, Wombacher F, Elfers B M, Schulz T, Münker C. 2017. Tantalum isotope ratio measurements and isotope abundances determined by MC-ICP-MS using amplifiers equipped with 10^{10} , 10^{12} and 10^{13} Ohm resistors. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(1): 130–143
- Poirier A, Doucelance R. 2009. Effective correction of mass bias for rhenium measurements by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33(2): 195–204
- Prytulak J, Nielsen S G, Halliday A N. 2011. Determination of precise and accurate $^{51}\text{V}/^{50}\text{V}$ isotope ratios by multi-collector ICP-MS, Part 2: Isotopic composition of six reference materials plus the Allende Chondrite and verification Tests. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(3): 307–318
- Qi H W, Hu R Z, Jiang K, Zhou T, Liu Y F, Xiong Y W. 2019. Germanium isotopes and Ge/Si fractionation under extreme tropical weathering of basalts from the Hainan Island, South China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 253: 249–266
- Qi H W, Rouxel O, Hu R Z, Bi X W, Wen H J. 2011. Germanium isotopic systematics in Ge-rich coal from the Lincang Ge deposit, Yunnan, Southwestern China. *Chemical Geology*, 286(3–4): 252–265
- Qi Y H, Cheng W H, Nan X Y, Yang F, Li J H Y, Li D C, Lundstrom C C, Yu H M, Zhang G L, Huang F. 2020. Iron stable isotopes in bulk soil and sequential extracted fractions trace Fe redox cycling in paddy soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 68(31): 8143–8150
- Qi Y H, Wu F, Ionov D A, Puchtel I S, Carlson R W, Nicklas R W, Yu H M, Kang J T, Li C H, Huang F. 2019. Vanadium isotope composition of the Bulk Silicate Earth: Constraints from peridotites and komatiites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 259: 288–301
- Qin T, Wu F, Wu Z Q, Huang F. 2016. First-principles calculations of equilibrium fractionation of O and Si isotopes in quartz, albite, anorthite, and zircon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171(11): 91
- Qu Q Y, Liu G J, Henry M, Point D, Chmeleff J, Sun R Y, Sonke J E, Chen J B. 2020. Tin stable isotopes in magmatic-affected coal deposits: Insights in the geochemical behavior of tin. *Applied Geochemistry*, 119: 104641
- Rehkämper M, Halliday A N. 1999. The precise measurement of Tl isotopic compositions by MC-ICPMS: Application to the analysis of geological materials and meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(6): 935–944
- She J X, Wang T H, Liang H D, Muhtar M N, Li W Q, Liu X D. 2020. Sn isotope fractionation during volatilization of Sn(IV) chloride: Laboratory experiments and quantum mechanical calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 269: 184–202
- Shen J, Yu J X, Chen J B, Algeo T J, Xu G Z, Feng Q L, Shi X, Planavsky N J, Shu W C, Xie S C. 2019a. Mercury evidence of intense volcanic effects on land during the Permian-Triassic transition. *Geology*, 47(12): 1117–1121
- Shen J, Chen J B, Algeo T J, Yuan S L, Feng Q L, Yu J X, Zhou L, O'Connell B, Planavsky N J. 2019b. Evidence for a prolonged Permian-Triassic extinction interval from global marine mercury records. *Nature Communications*, 10(1): 1563
- Shen J, Li S G, Wang S J, Teng F Z, Li Q L, Liu Y S. 2018. Subducted Mg-rich carbonates into the deep mantle wedge. *Earth and Planetary Science Letters*, 503: 118–130
- Shu Y C, Nielsen S G, Zeng Z G, Shinjo R, Blusztajn J, Wang X Y, Chen S. 2017. Tracing subducted sediment inputs to the Ryukyu arc-Okinawa Trough system: Evidence from thallium isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 217: 462–491
- Shuai K, Li W Q, Hui H J. 2020. Isobaric spike method for absolute isotopic ratio determination by MC-ICP-MS. *Analytical Chemistry*, 92(7): 4820–4828
- Song H Y, Song H J, Algeo T J, Tong J N, Romaniello S J, Zhu Y Y, Chu D L, Gong Y M, Anbar A D. 2017. Uranium and carbon isotopes document global-ocean redox-productivity relationships linked to cooling during the Frasnian-Famennian mass extinction. *Geology*, 45(10): 887–890
- Song L T, Liu C Q, Wang Z L, Zhu X K, Teng Y G, Wang J S, Tang S H, Li J, Liang L L. 2011a. Iron isotope compositions of natural river and lake samples in the Karst Area, Guizhou province, southwest China. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 85(3): 712–722
- Song L T, Liu C Q, Wang Z L, Zhu X K, Teng Y G, Liang L L, Tang S H, Li J. 2011b. Iron isotope fractionation during biogeochemical cycle: Information from suspended particulate matter (SPM) in Aha Lake and its tributaries, Guizhou, China. *Chemical Geology*, 280(1–2): 170–179
- Su B X, Hu Y, Teng F Z, Xiao Y, Zhang H F, Sun Y, Bai Y, Zhu B, Zhou X H, Ying J F. 2019. Light Mg isotopes in mantle-derived lavas caused by chromite crystallization, instead of carbonatite metasomatism. *Earth and Planetary Science Letters*, 522: 79–86
- Su B X, Hu Y, Teng F Z, Xiao Y, Zhou X H, Sun Y, Zhou M F, Chang S C. 2017. Magnesium isotope constraints on subduction contribution to Mesozoic and Cenozoic East Asian continental basalts. *Chemical Geology*, 466: 116–122
- Su B X, Teng F Z, Hu Y, Shi R D, Zhou M F, Zhu B, Liu F, Gong X H, Huang Q S, Xiao Y, Chen C, He Y S. 2015. Iron and magnesium isotope fractionation in oceanic lithosphere and sub-arc mantle: Perspectives from ophiolites. *Earth and Planetary Science Letters*, 430: 523–532

- Sun J, Zhu X K, Belshaw N S, Chen W, Doroshkevich A G, Luo W J, Song W L, Chen B B, Cheng Z G, Li Z H, Wang Y, Kynicky J, Henderson G M. 2021. Ca isotope systematics of carbonatites; Insights into carbonatite source and evolution. *Geochemical Perspectives Letters*, 17: 11–15
- Sun J, Zhu X K, Tang S H, Chen Y L. 2013a. Investigation of matrix effects in the MC-ICP-MS induced by Nb, W, and Cu: Isotopic case studies of iron and copper. *Chinese Journal of Geochemistry*, 32(1): 1–6
- Sun J, Zhu X K, Chen Y L, Fang N. 2013b. Iron isotopic constraints on the genesis of Bayan Obo ore deposit, Inner Mongolia, China. *Precambrian Research*, 235: 88–106
- Sun P, Niu Y L, Guo P Y, Duan M, Chen S, Gong H M, Wang X H, Xiao Y Y. 2020. Large iron isotope variation in the eastern Pacific mantle as a consequence of ancient low-degree melt metasomatism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 286: 269–288
- Sun X, Yin R S, Hu L M, Guo Z G, Hurley J P, Lepak R F, Li X D. 2020. Isotopic tracing of mercury sources in estuarine-inner shelf sediments of the East China Sea. *Environmental Pollution*, 262: 114356
- Sun Y, Teng F Z, Ying J F, Su B X, Hu Y, Fan Q C, Zhou X H. 2017. Magnesium isotopic evidence for ancient subducted oceanic crust in LOMU-like potassium-rich volcanic rocks. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122(10): 7562–7572
- Tan D C, Zhu J M, Wang X L, Johnson T M, Li S H, Xu W P. 2020a. Equilibrium fractionation and isotope exchange kinetics between aqueous Se(IV) and Se(VI). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 277: 21–36
- Tan D C, Zhu J M, Wang X L, Han G L, Lu Z, Xu W P. 2020b. High-sensitivity determination of Cd isotopes in low-Cd geological samples by double spike MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(4): 713–727
- Teng F Z, Hu Y, Ma J L, Wei G J, Rudnick R L. 2020. Potassium isotope fractionation during continental weathering and implications for global K isotopic balance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 278: 261–271
- Tian H C, Teng F Z, Hou Z Q, Tian S H, Yang W, Chen X Y, Song Y C. 2020a. Magnesium and lithium isotopic evidence for a remnant oceanic slab beneath Central Tibet. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 125(1): e2019JB018197
- Tian H C, Zhang C, Teng F Z, Long Y J, Li S G, He Y S, Ke S, Chen X Y, Yang W. 2020b. Diffusion-driven extreme Mg and Fe isotope fractionation in Panzihua ilmenite; Implications for the origin of mafic intrusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 278: 361–375
- Tian H C, Yang W, Li S G, Wei H Q, Yao Z S, Ke S. 2019. Approach to trace hidden paleo-weathering of basaltic crust through decoupled Mg-Sr and Nd isotopes recorded in volcanic rocks. *Chemical Geology*, 509: 234–248
- Tian H C, Yang W, Li S G, Ke S, Duan X Z. 2018. Low $\delta^{26}\text{Mg}$ volcanic rocks of Tengchong in Southwestern China; A deep carbon cycle induced by supercritical liquids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 240: 191–219
- Tian H C, Yang W, Li S G, Ke S. 2017. Could sedimentary carbonates be recycled into the lower mantle? Constraints from Mg isotopic composition of Emeishan basalts. *Lithos*, 292–293: 250–261
- Tian H C, Yang W, Li S G, Ke S, Chu Z Y. 2016. Origin of low $\delta^{26}\text{Mg}$ basalts with EM-I component; Evidence for interaction between enriched lithosphere and carbonated asthenosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 188: 93–105
- Tian L L, Zeng Z, Nan X Y, Yu H M, Huang F. 2019. Determining Ba isotopes of barite using the Na_2CO_3 exchange reaction and double-spike method by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(7): 1459–1467
- Tian S Y, Inglis E C, Creech J B, Zhang W, Wang Z C, Hu Z C, Liu Y S, Moynier F. 2020. The zirconium stable isotope compositions of 22 geological reference materials, 4 zircons and 3 standard solutions. *Chemical Geology*, 555: 119791
- Tong S Y, Meija J, Zhou L, Mester Z, Yang L. 2019. Determination of the isotopic composition of hafnium using MC-ICPMS. *Metrologia*, 56(4): 044008
- Wakaki S, Tanaka T. 2016. Stable Sm isotopic analysis of terrestrial rock samples by double-spike thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 407: 22–28
- Wang B L, Li W Y, Deng G X, Huang F, Yu H M. 2019. Silicon isotope compositions of metaperidotites from the Franciscan Complex of California-implications for Si isotope fractionation during subduction dehydration. *Lithos*, 350–351: 105228
- Wang F L, Wang C Y, Zhao T P. 2015. Boron isotopic constraints on the Nb and Ta mineralization of the syenitic dikes in the ~ 260 Ma Emeishan Large Igneous province (SW China). *Ore Geology Reviews*, 65: 1110–1126
- Wang K, Jacobsen S B. 2016. An estimate of the bulk silicate earth potassium isotopic composition based on MC-ICPMS measurements of basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 178: 223–232
- Wang Q, Zhou L, Feng L P, Liu J C, Liu J H, Algeo T J, Yang L. 2020a. Use of a Cu-selective resin for Cu preconcentration from seawater prior to its isotopic analysis by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(11): 2732–2739
- Wang Q, Zhou L, Little S H, Liu J H, Feng L P, Tong S Y. 2020b. The geochemical behavior of Cu and its isotopes in the Yangtze River. *Science of the Total Environment*, 728: 138428
- Wang S J, Rudnick R L, Gaschnig R M, Wang H, Wasylenki L E. 2019. Methanogenesis sustained by sulfide weathering during the Great Oxidation Event. *Nature Geoscience*, 12(4): 296–300
- Wang S J, Teng F Z, Li S G, Zhang L F, Du J X, He Y S, Niu Y L. 2017. Tracing subduction zone fluid-rock interactions using trace element and Mg-Sr-Nd isotopes. *Lithos*, 290–291: 94–103
- Wang S J, Teng F Z, Scott J M. 2016. Tracing the origin of continental HIMU-like intraplate volcanism using magnesium isotope systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 185: 78–87
- Wang S J, Teng F Z, Li S G. 2014a. Tracing carbonate-silicate interaction during subduction using magnesium and oxygen isotopes. *Nature Communications*, 5(1): 5328
- Wang S J, Teng F Z, Li S G, Hong J A. 2014b. Magnesium isotopic systematics of mafic rocks during continental subduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 143: 34–48

- Wang W Z, Zhou C, Qin T, Kang J T, Huang S C, Wu Z Q, Huang F. 2017. Effect of Ca content on equilibrium Ca isotope fractionation between orthopyroxene and clinopyroxene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 219: 44–56
- Wang X D, Cawood P A, Zhao H, Zhao L S, Grasby S E, Chen Z Q, Wignall P B, Lv Z Y, Han C. 2018. Mercury anomalies across the end Permian mass extinction in South China from shallow and deep water depositional environments. *Earth and Planetary Science Letters*, 496: 159–167
- Wang X D, Cawood P A, Zhao H, Zhao L S, Grasby S E, Chen Z Q, Zhang L. 2019. Global mercury cycle during the end-Permian mass extinction and subsequent Early Triassic recovery. *Earth and Planetary Science Letters*, 513: 144–155
- Wang X J, Chen L H, Hofmann A W, Hanyu T, Kawabata H, Zhong Y, Xie L W, Shi J H, Miyazaki T, Hirahara Y, Takahashi T, Senda R, Chang Q, Vaglarov B S, Kimura J I. 2018. Recycled ancient ghost carbonate in the Pitcairn mantle plume. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115 (35): 8682–8687
- Wang X J, Chen L H, Hofmann A W, Mao F G, Liu J Q, Zhong Y, Xie L W, Yang Y H. 2017. Mantle transition zone-derived EM1 component beneath NE China: Geochemical evidence from Cenozoic potassic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 465: 16–28
- Wang X L, Johnson T M, Lundstrom C C. 2015. Isotope fractionation during oxidation of tetravalent uranium by dissolved oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 150: 160–170
- Wang X, Liu S A, Wang Z R, Chen D Z, Zhang L Y. 2018. Zinc and strontium isotope evidence for climate cooling and constraints on the Frasnian-Famennian (~ 372 Ma) mass extinction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 498: 68–82
- Wang Y, He Y S, Ke S. 2020. Mg isotope fractionation during partial melting of garnet-bearing sources: An adakite perspective. *Chemical Geology*, 537: 119478
- Wang Y, He Y S, Wu H J, Zhu C W, Huang S C, Huang J. 2019. Calcium isotope fractionation during crustal melting and magma differentiation: Granitoid and mineral-pair perspectives. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 259: 37–52
- Wang Y, Zhu X K, Cheng Y B. 2015. Fe isotope behaviours during sulfide-dominated skarn-type mineralisation. *Journal of Asian Earth Sciences*, 103: 374–392
- Wang Y, Zhu X K, Mao J W, Li Z H, Cheng Y B. 2011. Iron isotope fractionation during skarn-type metallogeny: A case study of Xinqiao Cu-S-Fe-Au deposit in the Middle-Lower Yangtze valley. *Ore Geology Reviews*, 43(1): 194–202
- Wang Y, Zhu X K, Tang C, Mao J W, Chang Z S. 2021. Discriminate between magmatic and magmatic-hydrothermal ore deposits using Fe isotopes. *Ore Geology Reviews*, 130: 103946
- Wang Z B, Ma J L, Li J, Wei G J, Chen X F, Deng W F, Xie L H, Lu W J, Zou L. 2015. Chemical weathering controls on variations in the molybdenum isotopic composition of river water: Evidence from large rivers in China. *Chemical Geology*, 410: 201–212
- Wang Z B, Ma J L, Li J, Wei G J, Zeng T, Li L, Zhang L, Deng W F, Xie L H, Liu Z F. 2018. Fe (hydro) oxide controls Mo isotope fractionation during the weathering of granite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 226: 1–17
- Wang Z B, Li J, Wei G J, Deng W F, Chen X F, Zeng T, Wang X J, Ma J L, Zhang L, Tu X L, Wang Q, McCulloch M. 2019. Biologically controlled Mo isotope fractionation in coral reef systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 262: 128–142
- Wang Z B, Ma J L, Li J, Zeng T, Zhang Z Y, He X Y, Zhang L, Wei G J. 2020. Effect of Fe-Ti oxides on Mo isotopic variations in lateritic weathering profiles of basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 286: 380–403
- Wang Z C, Park J W, Wang X, Zou Z Q, Kim J, Zhang P Y, Li M. 2019. Evolution of copper isotopes in arc systems: Insights from lavas and molten sulfur in Niutahi volcano, Tonga rear arc. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 250: 18–33
- Wang Z Z, Liu S A, Liu Z C, Zheng Y C, Wu F Y. 2020. Extreme Mg and Zn isotope fractionation recorded in the Himalayan leucogranites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 278: 305–321
- Wang Z Z, Liu S A, Chen L H, Li S G, Zeng G. 2018. Compositional transition in natural alkaline lavas through silica-undersaturated melt-lithosphere interaction. *Geology*, 46(9): 771–774
- Wang Z Z, Liu S A, Ke S, Liu Y C, Li S G. 2016. Magnesium isotopic heterogeneity across the cratonic lithosphere in eastern China and its origins. *Earth and Planetary Science Letters*, 451: 77–88
- Wang Z Z, Liu S A, Liu J G, Huang J, Xiao Y, Chu Z Y, Zhao X M, Tang L M. 2017. Zinc isotope fractionation during mantle melting and constraints on the Zn isotope composition of Earth's upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 198: 151–167
- Wei G J, McCulloch M T, Mortimer G, Deng W F, Xie L H. 2009. Evidence for ocean acidification in the Great Barrier Reef of Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(8): 2332–2346
- Wei G J, Wei J X, Liu Y, Ke T, Ren Z Y, Ma J L, Xu Y G. 2013a. Measurement on High-precision boron isotope of silicate materials by a single column purification method and MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(4): 606–612
- Wei G J, Ma J L, Liu Y, Xie L H, Lu W J, Deng W F, Ren Z Y, Zeng T, Yang Y H. 2013b. Seasonal changes in the radiogenic and stable strontium isotopic composition of Xijiang River water: Implications for chemical weathering. *Chemical Geology*, 343: 67–75
- Wei G J, Wang Z B, Ke T, Liu Y, Deng W F, Chen X F, Xu J F, Zeng T, Xie L H. 2015. Decadal variability in seawater pH in the West Pacific: Evidence from coral $\delta^{11}\text{B}$ records. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 120(11): 7166–7181
- Wei H Z, Jiang S Y, Hemming N G, Yang J H, Yang T, Wu H P, Yang T L, Yan X, Pu W. 2014a. An improved procedure for separation/purification of boron from complex matrices and High-precision measurement of boron isotopes by positive thermal ionization and multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 123: 151–160
- Wei H Z, Jiang S Y, Yang T L, Yang J H, Yang T, Yan X, Ling B P, Liu Q, Wu H P. 2014b. Effect of metasilicate matrices on boron purification by Amberlite IRA 743 boron specific resin and isotope analysis by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(11): 2104–2107

- Wei R F, Guo Q J, Wen H J, Peters M, Yang J X, Tian L Y, Han X K. 2017. Chromatographic separation of Cd from plants *via* anion-exchange resin for an isotope determination by multiple collector ICP-MS. *Analytical Sciences*, 33(3): 335-341
- Wei W, Zeng Z, Shen J, Tian L L, Wei G Y, Ling H F, Huang F. 2021. Dramatic changes in the carbonate-hosted barium isotopic compositions in the Ediacaran Yangtze Platform. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 299: 113-129
- Wen B, Zhou J W, Zhou A G, Liu C F, Li L G. 2018. A review of antimony (Sb) isotopes analytical methods and application in environmental systems. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 128: 109-116
- Wen H J, Carignan J, Zhang Y X, Fan H F, Cloquet C, Liu S R. 2011a. Molybdenum isotopic records across the Precambrian-Cambrian boundary. *Geology*, 39(8): 775-778
- Wen H J, Carignan J. 2011b. Selenium isotopes trace the source and redox processes in the black shale-hosted Se-rich deposits in China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(6): 1411-1427
- Wen H J, Carignan J, Chu X L, Fan H F, Cloquet C, Huang J, Zhang Y X, Chang H J. 2014. Selenium isotopes trace anoxic and ferruginous seawater conditions in the Early Cambrian. *Chemical Geology*, 390: 164-172
- Wen H J, Fan H F, Zhang Y X, Cloquet C, Carignan J. 2015b. Reconstruction of early Cambrian ocean chemistry from Mo isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164: 1-16
- Wen H J, Zhang Y X, Cloquet C, Zhu C W, Fan H F, Luo C G. 2015a. Tracing sources of pollution in soils from the Jinding Pb-Zn mining district in China using cadmium and lead isotopes. *Applied Geochemistry*, 52: 147-154
- Wu C, Yang T, Shields G A, Bian X, Gao B, Ye H, Li W. 2020. Termination of Cryogenian ironstone deposition by deep ocean euxinia. *Geochemical Perspectives Letters*, 15: 1-5
- Wu F, Qi Y H, Perfit M R, Gao Y J, Langmuir C H, Wanless V D, Yu H M, Huang F. 2018. Vanadium isotope compositions of mid-ocean ridge lavas and altered oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 493: 128-139
- Wu F, Qi Y H, Yu H M, Tian S Y, Hou Z H, Huang F. 2016. Vanadium isotope measurement by MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 421: 17-25
- Wu G L, Zhu J M, Wang X L, Johnson T M, Han G L. 2020. High-sensitivity measurement of Cr isotopes by double spike MC-ICP-MS at the 10 ng Level. *Analytical Chemistry*, 92(1): 1463-1469
- Wu H J, He Y S, Teng F Z, Ke S, Hou Z H, Li S G. 2018. Diffusion-driven magnesium and iron isotope fractionation at a gabbro-granite boundary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 222: 671-684
- Wu H P, Jiang S Y, Wei H Z, Yan X. 2012. An experimental study of organic matters that cause isobaric ions interference for boron isotopic measurement by thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 328-329: 67-77
- Wu L Y, Hu R Z, Li X F, Liu S A, Tang Y W, Tang Y Y. 2017. Copper isotopic compositions of the Zijinshan high-sulfidation epithermal Cu-Au deposit, South China: Implications for deposit origin. *Ore Geology Reviews*, 83: 191-199
- Wu W, Xu Y G, Zhang Z F, Li X. 2020. Calcium isotopic composition of the lunar crust, mantle, and bulk silicate Moon: A preliminary study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 270: 313-324
- Wu Z Q, Huang F, Huang S C. 2015. Isotope fractionation induced by phase transformation: First-principles investigation for Mg_2SiO_4 . *Earth and Planetary Science Letters*, 409: 339-347
- Xia Y, Kiseeva E S, Wade J, Huang F. 2019. The effect of core segregation on the Cu and Zn isotope composition of the silicate Moon. *Geochemical Perspectives Letters*, 12: 12-17
- Xiang L, Schoepfer S D, Zhang H, Chen Z W, Cao C Q, Shen S Z. 2020. Deep-water dissolved iron cycling and reservoir size across the Ediacaran-Cambrian transition. *Chemical Geology*, 541: 119575
- Xiao H F, Deng W F, Wei G J, Chen J B, Zheng X Q, Shi T, Chen X F, Wang C Y, Liu X, Zeng T. 2020. A pilot study on zinc isotopic compositions in shallow-water coral skeletons. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 21(11): e2020GC009430
- Xiao Y K, Beary E S. 1989. High-precision isotopic measurement of lithium by thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 94(1-2): 107-114
- Xu J, Yang S Y, Yang Y H, Liu Y S, Xie X L. 2020. Precise determination of stable strontium isotopic compositions by MC-ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 41(2): 64-73
- Xu L G, Lehmann B, Mao J W, Nägler T F, Neubert N, Böttcher M E, Escher P. 2012. Mo isotope and trace element patterns of Lower Cambrian black shales in South China: Multi-proxy constraints on the paleoenvironment. *Chemical Geology*, 318-319: 45-59
- Xu R, Liu Y S, Tong X R, Hu Z C, Zong K Q, Gao S. 2013. In-situ trace elements and Li and Sr isotopes in peridotite xenoliths from Kuandian, North China Craton: Insights into Pacific slab subduction-related mantle modification. *Chemical Geology*, 354: 107-123
- Xu W P, Zhu J M, Johnson T M, Wang X L, Lin Z Q, Tan D C, Qin H B. 2020. Selenium isotope fractionation during adsorption by Fe, Mn and Al oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 272: 121-136
- Xu Y K, Hu Y, Chen X Y, Huang T Y, Sletten R S, Zhu D, Teng F Z. 2019. Potassium isotopic compositions of international geological reference materials. *Chemical Geology*, 513: 101-107
- Xue Y L, Li C H, Qi Y H, Zhang C T, Miao B K, Huang F. 2018. The vanadium isotopic composition of L ordinary chondrites. *Acta Geochimica*, 37(4): 501-508
- Yan B, Zhu X K, He X X, Tang S H. 2019. Zn isotopic evolution in early Ediacaran Ocean: A global signature. *Precambrian Research*, 320: 472-483
- Yang C, Liu S A. 2019. Zinc isotope constraints on recycled oceanic crust in the mantle sources of the Emeishan Large Igneous province. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(12): 12537-12555
- Yang W, Teng F Z, Li W Y, Liu S A, Shan K, Liu Y S, Zhang H F, Gao S. 2016. Magnesium isotopic composition of the deep continental crust. *American Mineralogist*, 101(2): 243-252
- Yang W, Teng F Z, Zhang H F, Li S G. 2012. Magnesium isotopic systematics of continental basalts from the North China craton: Implications for tracing subducted carbonate in the mantle. *Chemical Geology*

- gy, 328: 185–194
- Yang W, Teng F Z, Zhang H F. 2009. Chondritic magnesium isotopic composition of the terrestrial mantle: A case study of peridotite xenoliths from the North China craton. *Earth and Planetary Science Letters*, 288(3–4): 475–482
- Yang Y H, Zhang X C, Liu S A, Zhou T, Fan H F, Yu H M, Cheng W H, Huang F. 2018. Calibrating NIST SRM 683 as a new international reference standard for Zn isotopes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(10): 1777–1783
- Yao J M, Mathur R, Powell W, Lehmann B, Tornos F, Wilson M, Ruiz J. 2018. Sn-isotope fractionation as a record of hydrothermal redox reactions. *American Mineralogist*, 103(10): 1591–1598
- Yin R S, Guo Z G, Hu L M, Liu W C, Hurley J P, Lepak R F, Lin T, Feng X B, Li X D. 2018. Mercury inputs to Chinese marginal seas: Impact of industrialization and development of China. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123(8): 5599–5611
- Yu H M, Li Y H, Gao Y J, Huang J, Huang F. 2018. Silicon isotopic compositions of altered oceanic crust: Implications for Si isotope heterogeneity in the mantle. *Chemical Geology*, 479: 1–9
- Yuan H L, Yuan W T, Bao Z A, Chen K Y, Huang F, Liu S G. 2017. Development of two new copper isotope standard solutions and their copper isotopic compositions. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(1): 77–84
- Yuan W, Chen J B, Birck J L, Yin Z Y, Yuan S L, Cai H M, Wang Z W, Huang Q, Wang Z H. 2016. Precise analysis of gallium isotopic composition by MC-ICP-MS. *Analytical Chemistry*, 88(19): 9606–9613
- Yuan W, Saldi G D, Chen J B, Zuccolini M V, Birck J L, Liu Y J, Schott J. 2018. Gallium isotope fractionation during Ga adsorption on calcite and goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 223: 350–363
- Zeng Z, Li X H, Liu Y, Huang F, Yu H M. 2019. High-precision barium isotope measurements of carbonates by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(2): 291–300
- Zhang A Y, Zhang J, Zhang R F, Xue Y. 2014. Modified enrichment and purification protocol for dissolved silicon-isotope determination in natural waters. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(12): 2414–2418
- Zhang F F, Dahl T W, Lenton T M, Luo G M, Shen S Z, Algeo T J, Planavsky N, Liu J S, Cui Y, Qie W K, Romaniello S J, Anbar A D. 2020a. Extensive marine anoxia associated with the Late Devonian Hangenberg Crisis. *Earth and Planetary Science Letters*, 533: 115976
- Zhang F F, Lenton T M, del Rey Á, Romaniello S J, Chen X M, Planavsky N J, Clarkson M O, Dahl T W, Lau K V, Wang W Q, Li Z H, Zhao M Y, Isson T, Algeo T J, Anbar A D. 2020b. Uranium isotopes in marine carbonates as a global ocean paleoredox proxy: A critical review. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 287: 27–49
- Zhang F F, Romaniello S J, Algeo T J, Lau K V, Clapham M E, Richoz S, Herrmann A D, Smith H, Horacek M, Anbar A D. 2018. Multiple episodes of extensive marine anoxia linked to global warming and continental weathering following the Latest Permian mass extinction. *Science Advances*, 4(4): e1602921
- Zhang F F, Zhu X K, Yan B, Kendall B, Peng X, Li J, Algeo T J, Romaniello S. 2015. Oxygenation of a Cryogenian ocean (Nanhua Basin, South China) revealed by pyrite Fe isotope compositions. *Earth and Planetary Science Letters*, 429: 11–19
- Zhang H J, Fan H F, Wen H J, Zhu X K, Tian S H. 2020. Oceanic chemistry recorded by cherts during the early Cambrian Explosion, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 558: 109961
- Zhang H J, Fan H F, Xiao C Y, Wen H J, Ye L, Huang Z L, Zhou J X, Guo Q J. 2019. The mixing of multi-source fluids in the Wusihe Zn-Pb ore deposit in Sichuan Province, Southwestern China. *Acta Geochimica*, 38(5): 642–653
- Zhang H M, Wang Y, He Y S, Teng F Z, Jacobsen S B, Helz R T, Marsh B D, Huang S C. 2018. No measurable calcium isotopic fractionation during crystallization of Kilauea Iki Lava Lake. *Geochimica, Geophysics, Geosystems*, 19(9): 3128–3139
- Zhang L, Li J, Xu Y G, Ren Z Y. 2018. The influence of the double spike proportion effect on stable isotope (Zn, Mo, Cd, and Sn) measurements by multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry (MC-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(4): 555–562
- Zhang L, Sun W D, Zhang Z F, An Y J, Liu F. 2019. Iron isotopic composition of supra-subduction zone ophiolitic peridotite from northern Tibet. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 258: 274–289
- Zhang Q, Liu J, Zhang Y N, Yu H M, Qin L P, Shen J. 2019. Factors affecting chromium isotope measurements using the double-spike method. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 33(17): 1390–1400
- Zhang R F, John S G, Zhang J, Ren J L, Wu Y, Zhu Z Y, Liu S M, Zhu X C, Marsay C M, Wenger F. 2015b. Transport and reaction of iron and iron stable isotopes in glacial meltwaters on Svalbard near Kongsfjorden: From rivers to estuary to ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 424: 201–211
- Zhang R X, Meija J, Huang Y, Pei X J, Mester Z, Yang L. 2019. Determination of the isotopic composition of tungsten using MC-ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 1089: 19–24
- Zhang R, Russell J, Xiao X, Zhang F, Li T G, Liu Z Y, Guan M L, Han Q, Shen L Y, Shu Y J. 2018d. Historical records, distributions and sources of mercury and zinc in sediments of East China Sea: Implication from stable isotopic compositions. *Chemosphere*, 205: 698–708
- Zhang T, Zhou L, Yang L, Wang Q, Feng L P, Liu Y S. 2016. High precision measurements of gallium isotopic compositions in geological materials by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(8): 1673–1679
- Zhang W, Wang Z C, Moynier F, Inglis E, Tian S Y, Li M, Liu Y S, Hu Z C. 2019. Determination of Zr isotopic ratios in zircons using laser-ablation multiple-collector inductively coupled-plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(9): 1800–1809
- Zhang Y, Bao Z A, Lv N, Chen K Y, Zong C L, Yuan H L. 2020. Copper isotope ratio measurements of Cu-dominated minerals without

- column chromatography using MC-ICP-MS. *Frontiers in Chemistry*, 8: 609
- Zhang Y Y, Yuan C, Sun M, Li J, Long X P, Jiang Y D, Huang Z Y. 2020a. Molybdenum and boron isotopic evidence for carbon-recycling via carbonate dissolution in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 278: 340–352
- Zhang Y Y, Chen J B, Zheng W, Sun R Y, Yuan S L, Cai H M, Yang D A, Yuan W, Meng M, Wang Z W, Liu Y L, Liu J F. 2020b. Mercury isotope compositions in large anthropogenically impacted Pearl River, South China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 191: 110229
- Zhang Y Y, Yuan C, Sun M, Chen M, Hong L B, Li J, Long X P, Li P F, Lin Z F. 2019. Recycled oceanic crust in the form of pyroxenite contributing to the Cenozoic continental basalts in central Asia: New perspectives from olivine chemistry and whole-rock B-Mo isotopes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 174(10): 83
- Zhang Z Y, Ma J L, Zhang L, Liu Y, Wei G J. 2018. Rubidium purification *via* a single chemical column and its isotope measurement on geological standard materials by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(2): 322–328
- Zhao P P, Li J, Zhang L, Wang Z B, Kong D X, Ma J L, Wei G J, Xu J F. 2016. Molybdenum mass fractions and isotopic compositions of International Geological Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(2): 217–226
- Zhao T, Liu W J, Xu Z F, Sun H G, Zhou X D, Zhou L, Zhang J Y, Zhang X, Jiang H, Liu T Z. 2019. The influence of carbonate precipitation on riverine magnesium isotope signals: New constrains from Jinsha River Basin, Southeast Tibetan Plateau. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 248: 172–184
- Zhao X M, Tang S H, Li J, Wang H, Helz R, Marsh B, Zhu X K, Zhang H F. 2020. Titanium isotopic fractionation during magmatic differentiation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 175(7): 67
- Zhao X M, Cao H H, Mi X, Evans N J, Qi Y H, Huang F, Zhang H F. 2017. Combined iron and magnesium isotope geochemistry of pyroxenite xenoliths from Hannuoba, North China Craton: Implications for mantle metasomatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 172(6): 40
- Zhao X M, Zhang H F, Zhu X K, Zhu B, Cao H H. 2015. Effects of melt percolation on iron isotopic variation in peridotites from Yangyuan, North China Craton. *Chemical Geology*, 401: 96–110
- Zhao X M, Zhang H F, Zhu X K, Tang S H, Yan B. 2012. Iron isotope evidence for multistage melt-peridotite interactions in the lithospheric mantle of eastern China. *Chemical Geology*, 292–293: 127–139
- Zhao X M, Zhang H F, Zhu X K, Tang S H, Tang Y J. 2010. Iron isotope variations in spinel peridotite xenoliths from north china craton: Implications for mantle metasomatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160(1): 1–14
- Zhao Y, Xue C J, Liu S A, Mathur R, Zhao X B, Yang Y Q, Dai J F, Man R H, Liu X M. 2019. Redox reactions control Cu and Fe isotope fractionation in a magmatic Ni-Cu mineralization system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249: 42–58
- Zhao Z Q, Shen B, Zhu J M, Lang X G, Wu G L, Tan D C, Pei H X, Huang T Z, Ning M, Ma H R. 2021. Active methanogenesis during the melting of Marinoan snowball Earth. *Nature Communications*, 12(1): 955
- Zheng X D, Teng Y G, Song L T. 2019. Iron isotopic composition of suspended particulate matter in Hongfeng Lake. *Water*, 11(2): 396
- Zheng Y C, Liu S A, Wu C D, Griffin W L, Li Z Q, Xu B, Yang Z M, Hou Z Q, O'Reilly S Y. 2019. Cu isotopes reveal initial Cu enrichment in sources of giant porphyry deposits in a collisional setting. *Geology*, 47(2): 135–138
- Zhong Y, Chen L H, Wang X J, Zhang G L, Xie L W, Zeng G. 2017. Magnesium isotopic variation of oceanic island basalts generated by partial melting and crustal recycling. *Earth and Planetary Science Letters*, 463: 127–135
- Zhou J X, Huang Z L, Zhou M F, Zhu X K, Muchez P. 2014. Zinc, sulfur and lead isotopic variations in carbonate-hosted Pb-Zn sulfide deposits, Southwest China. *Ore Geology Reviews*, 58: 41–54
- Zhou L, Wignall P B, Su J, Feng Q L, Xie S C, Zhao L S, Huang J H. 2012. U/Mo ratios and $\delta^{98/95}\text{Mo}$ as local and global redox proxies during mass extinction events. *Chemical Geology*, 324–325: 99–107
- Zhu G H, Ma J L, Wei G J, An Y J. 2020a. A novel procedure for separating iron from geological materials for isotopic analysis using MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(5): 873–877
- Zhu G H, Ma J L, Wei G J, Zhang L. 2020b. A rapid and simple method for lithium purification and isotopic analysis of geological reference materials by MC-ICP-MS. *Frontiers in Chemistry*, 8: 557489
- Zhu H L, Du L, Li X, Zhang Z F, Sun W D. 2020a. Calcium isotopic fractionation during plate subduction: Constraints from back-arc basin basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 270: 379–393
- Zhu H L, Liu F, Li X, An Y J, Nan X Y, Du L, Huang F, Sun W D, Zhang Z F. 2020b. Significant $\delta^{44/40}\text{Ca}$ variations between carbonate and clay-rich marine sediments from the Lesser Antilles forearc and implications for mantle heterogeneity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 276: 239–257
- Zhu H L, Liu F, Li X, An Y J, Wang G Q, Zhang Z F. 2018a. A "peak cut" procedure of column separation for calcium isotope measurement using the double spike technique and thermal ionization mass spectrometry (TIMS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(4): 547–554
- Zhu H L, Liu F, Li X, Wang G Q, Zhang Z F, Sun W D. 2018b. Calcium isotopic compositions of normal mid-Ocean ridge basalts from the Southern Juan de Fuca Ridge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123(2): 1303–1313
- Zhu H L, Zhang Z F, Wang G Q, Liu Y F, Liu F, Li X, Sun W D. 2016. Calcium isotopic fractionation during ion-exchange column chemistry and thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) determination. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(2): 185–194
- Zhu J M, Johnson T M, Clark S K, Zhu X K, Wang X L. 2014. Selenium redox cycling during weathering of Se-rich shales: A selenium isotope study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 228–249

- Zhu J M, Wu G L, Wang X L, Han G L, Zhang L X. 2018. An improved method of Cr purification for high precision measurement of Cr isotopes by double spike MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(5): 809–821
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, Belshaw N S, Rickard D. 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: Implications for use as geochemical tracers. *Chemical Geology*, 163(1–4): 139–149
- Zhu X K, Guo Y, O'Nions R K, Young E D, Ash R D. 2001. Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula. *Nature*, 412(6844): 311–313
- Zhu X K, Makishima A, Guo Y, Belshaw N S, O'Nions R K. 2002a. High precision measurement of titanium isotope ratios by plasma source mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 220(1): 21–29
- Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, O'Nions R K, Matthews A, Belshaw N S, Canters G W, de Waal E C, Weser U, Burgess B K, Salvato B. 2002b. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 200(1–2): 47–62
- Zhu X K, Sun J, Li Z H. 2019. Iron isotopic variations of the Cryogenian banded iron formations: A new model. *Precambrian Research*, 331: 105359
- Zhu Y T, Li M, Wang Z C, Zou Z Q, Hu Z C, Liu Y S, Zhou L, Chai X N. 2019. High-precision copper and zinc isotopic measurements in igneous rock standards using large-geometry MC-ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 40(6): 206–214
- Zhu Z H, Meija J, Zheng A R, Mester Z, Yang L. 2017. Determination of the isotopic composition of iridium using multicollector-ICPMS. *Analytical Chemistry*, 89(17): 9375–9382
- Zhu Z Y, Jiang S Y, Yang T, Wei H Z. 2015. Improvements in Cu-Zn isotope analysis with MC-ICP-MS: A revisit of chemical purification, mass spectrometry measurement and mechanism of Cu/Zn mass bias decoupling effect. *International Journal of Mass Spectrometry*, 393: 34–40
- Zhu Z Y, Yang T, Zhu X K. 2019. Achieving rapid analysis of Li isotopes in high-matrix and low-Li samples with MC-ICP-MS: New developments in sample preparation and mass bias behavior of Li in ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(7): 1503–1513
- Zou Z Q, Wang Z C, Li M, Becker H, Geng X L, Hu Z C, Lazarov M. 2019. Copper isotope variations during magmatic migration in the mantle: Insights from mantle pyroxenites in balmuccia peridotite Massif. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(11): 11130–11149
- 陈佳, 赵云, 薛春纪, 安伟才, 郭旭东. 2019. 铜同位素在斑岩型矿床中的应用. 见: 第九届全国成矿理论与找矿方法学术讨论会论文集摘要集. 南京: 《矿物学报》编辑部
- 邓文峰, 韦刚健, 马金龙, 陈雪霏, 谢露华, 曾提. 2017. 太阳辐照度控制的珊瑚骨骼稳定 Sr 同位素分馏. 见: 中国矿物岩石地球化学学会第九次全国会员代表大会暨第 16 届学术年会文集. 西安: 中国矿物岩石地球化学学会
- 丁梯平, 万德芳, 李金城, 蒋少涌, 宋鹤彬, 李延河, 刘志坚. 1988. 硅同位素测量方法及其地质应用. *矿床地质*, 7(4): 90–96
- 冯家毅, 刘丛强, 赵志琦, 汪齐连, 刘文景, 灌谨, 樊宇红, 王静. 2013. 用 AGMP-1M 阴离子交换树脂直接分离 Zn 的实验方法改进. *地球与环境*, 41(5): 589–595
- 冯新斌, 尹润生, 俞奔, 杜布云, 陈玖斌. 2015. 汞同位素地球化学概述. *地学前缘*, 22(5): 124–135
- 高永娟, 马腾, 凌文黎, 刘存富, 李理. 2009. 铬稳定同位素分析技术及其在水污染研究中的应用. *科学通报*, 54(6): 821–826
- 高兆富, 朱祥坤, 孙剑, 周子龙. 2020. 内蒙古炭窑口硫化物矿床 Fe、S 同位素组成及对硫化物成矿的制约. *地球学报*, 41(5): 676–685
- 郭海锋, 夏小平, 韦刚健, 王强, 赵振华, 黄小龙, 张海祥, 袁超, 李武显. 2014. 湘南上堡花岗岩中电气石 LA-MC-ICPMS 原位微区硼同位素分析及地质意义. *地球化学*, 43(1): 11–19
- 何莲花, 刘季花, 张俊, 张辉, 高晶晶, 崔菁菁, 张颖. 2016. MC-ICP-MS 测定富钴结壳中的铜锌同位素的化学分离方法研究. *分析测试学报*, 35(10): 1347–1350
- 贺茂勇, 马云麒, 金章东, 马海州, 张艳灵, 罗重光, 肖军, 肖应凯. 2013. 自动静态双接收高精度热电离质谱法测定硼同位素. *质谱学报*, 34(2): 75–81
- 侯可军, 李延河, 肖应凯, 刘峰, 田有荣. 2010. LA-MC-ICP-MS 硼同位素微区原位测试技术. *科学通报*, 55(22): 2207–2213
- 侯可军, 秦燕, 李延河. 2012. Fe 同位素的 MC-ICP-MS 测试方法. *地球学报*, 33(6): 885–892
- 黄方, 南晓云, 吴非. 2016. V 和 Ba 同位素分析方法综述. *矿物岩石地球化学通报*, 35(3): 413–421
- 黄舒元, 袁东星, 孙鲁闽. 2016. 环境样品的热解-溶液吸收预处理及其汞同位素组成的测定. *分析测试学报*, 35(6): 704–708
- 贾彦龙, 肖唐付, 宁曾平, 杨菲, 姜涛. 2010. 铀同位素及环境示踪研究进展. *矿物岩石地球化学通报*, 29(3): 311–316
- 蒋少涌, Woodhead J, 于际民, 潘家永, 廖启林, 吴南平. 2001. 云南金满热液脉状铜矿床 Cu 同位素组成的初步测定. *科学通报*, 46(17): 1468–1471
- 蒋少涌, 丁梯平, 万德芳, 李延河. 1992. 辽宁弓长岭太古代条带状硅铁建造(BIF)的硅同位素组成特征. *中国科学 B 辑*, (6): 626–631
- 柯婷, 韦刚健, 刘颖, 谢露华, 邓文峰, 王桂琴, 许继峰. 2015. 南海北部珊瑚高分辨率硼同位素组成及其对珊瑚礁海水 pH 变化的指示意义. *地球化学*, 44(1): 1–8
- 李津, 马健雄, 闫斌, 唐索寒, 朱祥坤. 2020. 黑色页岩铁同位素标准物质的研制. *地球学报*, 41(5): 623–629
- 李津, 朱祥坤, 唐索寒. 2011. 铜同位素比值的双稀释剂测定方法研究. *地球学报*, 32(5): 601–609
- 李世珍, 房楠, 孙剑, 陈岳龙, 朱祥坤. 2013. 高 REE-Nb-Fe-Mn 样品 Mg 同位素测定的化学分离方法. *吉林大学学报(地球科学版)*, 43(1): 142–148
- 李维涵, 朱建明, 吴广亮, 谭德灿, 王静. 2019. 铬同位素纯化方法的比较研究. *矿物岩石地球化学通报*, 38(5): 1024–1030
- 李振清, 杨志明, 朱祥坤, 侯增谦, 李世珍, 李志红, 王跃. 2009. 西藏驱龙斑岩铜矿铜同位素研究. *地质学报*, 83(12): 1985–1996
- 李志红, 朱祥坤, 唐索寒. 2008. 鞍山-本溪地区条带状铁建造的铁同位素与稀土元素特征及其对成矿物质来源的指示. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 285–290

- 李志红, 朱祥坤, 唐索寒. 2012. 鞍山-本溪地区条带状铁矿的 Fe 同位素特征及其对成矿机理和地球早期海洋环境的制约. 岩石学报, 28(11): 3545-3558
- 李志红, 朱祥坤. 2012. 河北省宣龙式铁矿的地球化学特征及其地质意义. 岩石学报, 28(9): 2903-2911
- 刘芳, 祝红丽, 谭德灿, 刘峪菲, 康晋霆, 朱建明, 王桂琴, 张兆峰. 2016. 热电离质谱测定钙同位素过程中双稀释剂的选择. 质谱学报, 37(4): 310-318
- 刘卫国, 彭子成, 肖应凯, 王兆荣, 聂宝符, 安芷生. 1999. 南海珊瑚礁硼同位素组成及其环境意义. 地球化学, 28(6): 534-541
- 刘锡尧, 袁东星, 刘宝敏, 陈耀瑾, 林方芳, 苏海涛, 罗苏笙. 2013. 氧化-吹扫-金柱捕集-(双柱)热脱附-电感耦合等离子体质谱测定液体和固态样品中痕量汞同位素含量. 分析科学学报, 29(1): 11-16
- 刘峪菲, 祝红丽, 刘芳, 王桂琴, 许继峰, 张兆峰. 2015. 钙同位素化学分离方法研究. 地球化学, 44(5): 469-476
- 马健雄, 李津, 陈岳龙, 朱祥坤. 2020. 地质样品中铬的化学分离及双稀释剂法铬同位素测定. 地球学报, 41(5): 630-636
- 马云麒, 肖应凯, 贺茂勇, 肖军, 沈权, 蒋生祥. 2011. 中国古生代腕足和珊瑚的硼同位素特征. 中国科学: 地球科学, 41(7): 984-999
- 马云麒, 肖应凯, 诸葛芹, 蒋生祥. 2010. 直接熔融热电离质谱法测定硼酸盐矿物中的硼同位素组成. 矿物岩石地球化学通报, 29(3): 250-255
- 彭章旷, 李海军, 柴小丽, 肖应凯, 张艳灵, 杨剑, 马云麒. 2017. 石盐中硼含量及其同位素的准确测定. 光谱学与光谱分析, 37(8): 2564-2568
- 戚玉茜. 2019. 橄榄岩、科马提岩和砖红壤的钒同位素地球化学. 博士学位论文. 合肥: 中国科学技术大学
- 齐天骄, 薛春纪, 朱祥坤. 2017. 新疆磁海铁矿床 Fe-O-S 同位素和元素地球化学示踪. 地质通报, 36(6): 1064-1076
- 祁昌实, 朱祥坤, 戴民汉, 唐索寒, 吴曼, 李志红, 李世珍, 李津. 2012. 海洋沉积物的铁和锌同位素测定. 地球化学, 41(3): 197-206
- 秦占杰, 张湘如, 彭章旷, 李庆宽, 马云麒, 樊启顺, 都永生, 王建萍, 山发寿. 2018. (硬)石膏矿物中硼的提取分离及硼同位素测定. 分析化学, 46(1): 48-54
- 邱啸飞, 卢山松, 谭娟娟, 杨红梅, 段瑞春. 2014. 铀同位素分析技术及其在地质学中的应用. 地球科学——中国地质大学学报, 39(6): 705-715
- 孙剑, 朱祥坤, 陈岳龙, 房楠. 2012a. 白云鄂博地区相关地质单元的铁同位素特征及其对白云鄂博矿床成因的制约. 地质学报, 86(5): 819-828
- 孙剑, 房楠, 李世珍, 陈岳龙, 朱祥坤. 2012b. 白云鄂博矿床成因的 Mg 同位素制约. 岩石学报, 28(9): 2890-2902
- 孙剑, 朱祥坤, 陈岳龙. 2013. 碳酸盐矿物铁同位素测试的选择性溶解方法研究——以白云鄂博矿床赋矿白云岩为例. 岩矿测试, 32(1): 28-33
- 唐索寒, 李津, 马健雄, 赵新苗, 朱祥坤. 2018. 地质样品中钪的化学分离及双稀释剂法钪同位素测定. 分析化学, 46(10): 1618-1627
- 唐索寒, 朱祥坤, 李津, 闫斌, 李世珍, 李志红, 王跃, 孙剑. 2016. 用于多接收器等离子体质谱测定的铁铜锌同位素标准溶液研制. 岩矿测试, 35(2): 127-133
- 唐索寒, 李津, 闫斌. 2014. 玄武岩钛同位素分析标准物质研制. 岩石矿物学杂志, 33(4): 779-784
- 唐索寒, 闫斌, 李津. 2013a. 少量 AG1-X4 阴离子交换树脂分离地质标样中的铁及铁同位素测定. 地球化学, 42(1): 46-52
- 唐索寒, 李津, 王进辉, 潘辰旭. 2013b. 钛同位素标准溶液研制. 岩矿测试, 32(3): 377-382
- 唐索寒, 朱祥坤, 赵新苗, 李津, 闫斌. 2011. 离子交换分离和多接收等离子体质谱法高精度测定钛同位素的组成. 分析化学, 39(12): 1830-1835
- 唐索寒, 朱祥坤, 李津, 闫斌. 2008. 地质样品铜、铁、锌同位素标准物质的研制. 岩石矿物学杂志, 27(4): 279-284
- 王樵珊, 马金龙, 张乐, 韦刚健. 2018. 利用 MC-ICPMS 高精度测定地质样品的钛同位素组成的方法研究. 地球化学, 47(6): 604-611
- 王世霞, 朱祥坤. 2013. 广东湛江湖光岩地区玄武岩风化壳 Fe 同位素研究. 地质学报, 87(9): 1461-1468
- 王伟中, 张朝晖, 温汉捷, 朱传威, 张羽旭. 2020. 镧同位素在古环境重建中的应用: 以晚泥盆世弗拉期-法门期生物灭绝事件为例. 矿物岩石地球化学通报, 39(1): 87-95
- 王新富, 李波. 2018. 铜同位素组成在铜矿床中的变化规律. 地质科技情报, 37(3): 159-168
- 王跃, 朱祥坤, 程彦博, 李志红. 2013. 安徽新桥矿床矿相学与 Fe 同位素特征及其对矿床成因的制约. 吉林大学学报(地球科学版), 43(6): 1787-1798
- 王跃, 朱祥坤, 毛景文, 程彦博. 2014a. 安徽姑山矿浆型铁矿床 Fe 同位素初步研究. 矿床地质, 33(4): 689-696
- 王跃, 朱祥坤, 毛景文, 程彦博, 李志红. 2014b. 铜陵矿集区冬瓜山矿床斑岩-矽卡岩型矿床成矿作用过程中的 Cu 同位素地球化学行为初步研究. 地质学报, 88(12): 2413-2422
- 王泽洲, 刘盛遨, 李丹丹, 吕逸文, 吴松, 赵云. 2015. 铜同位素地球化学及研究新进展. 地学前缘, 22(5): 72-83
- 韦刚健, 马金龙, 刘颖, 徐义刚. 2015. 稳定 Sr-Nd 同位素体系及其对传统放射成因锶钕同位素组成的影响. 地学前缘, 22(5): 136-142
- 温汉捷, 张羽旭, 樊海峰, 胡瑞忠. 2010. 华南下寒武统地层的 Mo 同位素组成特征及其古海洋环境意义. 科学通报, 55(2): 176-181
- 肖应凯, 王蕴慧, 曹海霞. 1982. 盐湖水中锂同位素丰度比值的质谱法测定. 质谱, (2): 40-45
- 闫斌, 朱祥坤, 陈岳龙. 2011. 样品量的大小对铜锌同位素测定值的影响. 岩矿测试, 30(4): 400-405
- 闫斌, 朱祥坤, 唐索寒, 朱茂炎. 2010. 广西新元古代 BIF 的铁同位素特征及其地质意义. 地质学报, 84(7): 1080-1086
- 闫斌, 朱祥坤, 张飞飞, 唐索寒. 2014. 峡东地区埃迪卡拉系黑色页岩的微量元素和 Fe 同位素特征及其古环境意义. 地质学报, 88(8): 1603-1615
- 晏雄, 蒋少涌, 魏海珍, 颜妍, 吴赫嫔, 濮巍. 2012. 硼硅酸盐矿物硼的化学分离纯化与同位素测定方法. 分析化学, 40(11): 1654-1660
- 杨剑, 马云麒, 李兴意, 刘玉秀, 韩风清, 张艳灵, Hussain S A, 李海军. 2019. 乙二胺四乙酸二钠用于沉积物酸溶相中高精度硼同位素测定方法研究. 分析化学, 47(9): 1433-1439

- 尹润生, 冯新斌, Delphine F, 侍文芳, 赵志琦, 王静. 2010. 多接收电感耦合等离子体质谱法高精密度测定汞同位素组成. *分析化学*, 38(7): 929-934
- 张安余, 张经, 张瑞峰, 薛云. 2015. 多接收电感耦合等离子体质谱仪测定稳定硅同位素. *分析化学*, 43(9): 1353-1359
- 张晨蕾, 祝红丽, 刘峪菲, 刘芳, 张兆峰. 2017. 热电离质谱(TIMS)测定 Ca 同位素时 Sr 干扰影响的实验评价. *质谱学报*, 38(5): 567-573
- 张飞飞, 彭乾云, 朱祥坤, 闫斌, 李津, 程龙, 斯小华. 2013. 湖北古城锰矿 Fe 同位素特征及其古环境意义. *地质学报*, 87(9): 1411-1418
- 张艳灵, 肖应凯, 马云麒, 刘志启, 罗重光, 贺茂勇, 刘玉秀. 2016. 三步离子交换方法用于粘土沉积物酸溶相中硼同位素测定. *分析化学*, 44(5): 809-815
- 朱建明, Johnson T M, Clark S K, 朱祥坤. 2008. 氢化物发生-多接收杯电感耦合等离子体质谱同位素稀释法测定硒同位素. *分析化学*, 36(10): 1385-1390
- 朱祥坤, 李志红, 唐索寒, 李延河. 2008a. 早前寒武纪硫铁矿床 Fe 同位素特征及其地质意义——以山东石河庄和河北大川为例. *岩石矿物学杂志*, 27(5): 429-434
- 朱祥坤, 李志红, 赵新苗, 唐索寒, 何学贤, Belshaw N S. 2008b. 铁同位素的 MC-ICP-MS 测定方法与地质标准物质的铁同位素组成. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 263-272
- 朱祥坤, 王跃, 闫斌, 李津, 董爱国, 李志红, 孙剑. 2013. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展. *矿物岩石地球化学通报*, 32(6): 651-688
- 朱志勇. 2020. Eu 的分离提纯及其稳定同位素分析. 见: 第十二届全国同位素地质年代学与同位素地球化学学术讨论会. 武汉: 中国地质大学

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:肖保华)

·亮点速读·

上地幔碳含量随熔融深度增加而增加

上地幔中的碳含量对于理解地球内部运行机制和全球碳循环至关重要。地幔矿物中的熔体包裹体是获取碳含量的主要途径,但由于它们在上升至地表的过程中大多经历了强烈的去气作用,因此测定的碳含量能否代表地幔仍存在争议。

从包裹体逃逸出的 CO₂ 大多经火山作用释放到地表。因此,可以通过研究火山喷发的气体对地幔碳含量进行定量研究。来自意大利巴勒莫大学的 Alessandro Aiuppa 及其合作者通过

搜集 12 个与地幔柱相关或大陆裂谷背景的火山的火山的高温火山气体、熔体包裹体及岩浆岩等相关数据,对上地幔中的碳含量进行了模拟计算。

他们的研究发现,火山气体中 CO₂/(H₂S+SO₂) 和岩浆岩全岩微量元素比值(Sr/Sm 和 Sr/Nd) 有较好的相关性。由于硫在包裹体中受岩浆去气的影响小,因此作者通过熔体包裹体获得原始的总硫含量,随后根据总硫含量和微量元素比值计算出包裹体

中未经去气作用的碳含量。结合包裹体的形成压力,作者发现上地幔中碳含量和深度成正相关关系,即碳含量高的地幔比含量低的地幔发生部分熔融的位置更深、熔融程度也更高。该结果表明碳元素在长期的地球动力学演化过程中发挥着重要的驱动作用。此外,通过地幔交代熔体成分与天然样品微量元素数据的对比,作者认为碳酸质硅酸盐熔体是地幔中分布最广的交代介质。

[以上成果发表在国际著名学术期刊 *Nature Geoscience* 上; Aiuppa A, Casetta F, Coltorti M, Stagno V, Tamburello G. 2021. Carbon concentration increases with depth of melting in Earth's upper mantle. *Nature Geoscience*, 14(9), 697-703]

(夏群科 编译)

特约主题信息

I. 矿物学、岩石学与地球化学研究十年进展

【编者按】从上世纪 80 年代起,我会就形成了依靠专业委员会及各学科专家,每十年对所属学科领域发展动向进行学术性回顾的传统。四十年来这一传统的坚持及发扬,对于帮助广大科技人员了解各分支学科研究进展、展望发展趋势和推进各学科领域发展起到了重要作用。这不仅是科学发展史研究的一个重要组成部分,也是学术团体的重要责任和义务。自我会成立至今,已相继编辑出版了 5 部有关学科十年进展的专著。进入 21 世纪以来,我国在矿物学、岩石学、地球化学、沉积学及其相关领域的研究都已取得长足的进展,在一些领域还有重大突破。对这些进展及时进行总结,无疑将对学科发展有着十分重要的意义。2019 年 4 月,我会第九届理事会第五次常务理事(扩大)会议决定,以专业委员会为基础,启动《2011-2020 中国矿物学、岩石学、地球化学研究进展与展望》(暂定)文稿的编撰工作。而在这一工作的推进时期,中华民族遭遇了百年未遇的疫情,各项工作和社会生活都受到了极大影响。接受写作任务的专业委员会和有关专家及科技人员积极努力、相互沟通,坚持不懈、克服困难,相继提交了文稿。经专家评审,这些文稿已陆续在会刊《矿物岩石地球化学通报》上刊出。我们可以期待,将向广大会员读者奉献一册高质量的新世纪第二个十年矿物学、岩石学与地球化学进展综述结集。它将与前五册十年进展文集一起,构成迈向中华民族伟大复兴及第二个百年“奋斗目标”征程上学科建设的一片基石。

本期刊发同位素地球化学专业委员会撰写的本学科领域近十年的主要研究进展文章,以飨读者。此为“矿物学、岩石学与地球化学研究十年进展”专题的收官之作。本专题全部刊发文章,将在近期集结成册出版,敬请广大读者和科技人员关注,并希望提出意见和建议。

作者简介



韦刚健,中国科学院广州地球化学研究所研究员,同位素地球化学国家重点实验室副主任,中国矿物岩石地球化学学会同位素地球化学专业委员会主任委员。主要从事元素和同位素地球化学研究,重点探索其在浅表地质及海洋过程中的活动特征及控制机理,拓展其在气候环境演变研究中的示踪应用。在新型同位素技术方法与分馏机理、热带海洋高分辨率古气候记录重建、海洋酸化过程与控制机制、以及风化和沉积等表生地质过程中元素和同位素体系变化与控制机制等研究领域取得了一系列创新性研究成果。曾获侯德封矿物岩石地球化学青年科学家奖,获国家杰出青年基金资助,入选广东省特支计划百千万工程领军人才。