



引文格式: 张泽, 薛胜超, 唐冬梅, 等. 铜同位素在高温岩浆系统中的研究进展及其在岩浆硫化物矿床中的应用[J]. 西北地质, 2025, 58(4): 23-40. DOI: 10.12401/j.nwg.2025015

Citation: ZHANG Ze, XUE Shengchao, TANG Dongmei, et al. Research Progress on Copper Isotope in High-temperature Magmatic System and Its Implications for Magmatic Sulfide Deposits[J]. Northwestern Geology, 2025, 58(4): 23-40. DOI: 10.12401/j.nwg.2025015

铜同位素在高温岩浆系统中的研究进展及其在 岩浆硫化物矿床中的应用

张泽¹, 薛胜超^{1,*}, 唐冬梅², 王信水³, 王路阳¹, 王晓曼¹, 张瑞麟¹

(1. 中国地质大学(北京), 地质过程与成矿预测全国重点实验室, 北京 100083; 2. 中国科学院矿产资源研究重点实验室, 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029; 3. 中国地质大学地球科学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: Cu 同位素在地幔部分熔融、岩浆结晶分异以及地幔交代等高温地质过程中表现出显著的变化特征, 其中在岩浆铜镍硫化物成矿系统中发现了~4‰的 Cu 同位素变化, 不同于金属稳定同位素的分馏主要受控于温度变化的传统认识。除了陨石撞击成因的 Sudbury 矿床外, 板内和造山带环境的铜镍矿床均显示较大的 Cu 同位素变化范围, 在复杂的成岩-成矿过程研究中显示出巨大潜力。目前主要认识包括: ①地幔 Cu 同位素存在不均一性, 洋中脊玄武岩和科马提岩更能代表地幔源区 Cu 同位素组成。②Cu 含量与同位素之间的协同变化, 以及 Cu 同位素在硫化物-硅酸盐之间的分馏系数的控制因素, 是理解岩浆形成和演化过程中 Cu 同位素变化的关键因素。③目前对于俯冲带变质脱水过程中 Cu 同位素的分馏行为研究十分有限, 因此单独利用 Cu 同位素判断 Cu 迁移路径存在较大不确定性。大部分 Cu 仍保存在俯冲板片中, 与俯冲相关的各类岩石中 Cu 同位素偏离地幔值的情况可能是偶然现象。④铜镍矿床中 Cu 同位素的变化受控于多种地质过程或分馏机制的叠加作用, 包括: 地幔源区 Cu 同位素不均一性; 地壳混染物质对于岩浆体系 Cu 同位素的改变; 硫化物熔离和分异过程导致硫化物矿石 Cu 同位素的变化; 岩浆体系氧化还原状态的变化: 一方面 Cu 同位素随岩浆氧逸度的变化而变化, 另一方面是氧化性的熔/流体导致原生硫化物发生分解及其二次沉淀可以导致 Cu 同位素变化。Cu 同位素在揭示成岩-成矿过程中的关键作用日益凸显, 未来应加强探讨 Cu 同位素与其他同位素体系(如 Fe、Zn、Ni 等)的协同作用, 结合实验与模拟, 完善岩浆铜镍硫化物矿床成矿模型, 对深入理解壳幔物质循环及其资源效应具有重要意义。

关键词: Cu 同位素; 高温岩浆过程; 分馏机理; 岩浆铜镍硫化物矿床

中图分类号: P597+2; P611

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2025)04-0023-18

Research Progress on Copper Isotope in High-temperature Magmatic System and Its Implications for Magmatic Sulfide Deposits

ZHANG Ze¹, XUE Shengchao^{1,*}, TANG Dongmei², WANG Xinsui³, WANG Luyang¹,
WANG Xiaoman¹, ZHANG Ruilin¹

收稿日期: 2024-11-27; 修回日期: 2025-02-09; 责任编辑: 贾晓丹

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(42172076)和求真学人计划项目(265QZ2022008)联合资助。

作者简介: 张泽(1999-), 博士研究生, 主要从事岩浆铜镍矿床研究。E-mail: z1695408916@163.com。

* 通讯作者: 薛胜超(1987-), 教授, 主要从事矿床学的教学和科研。E-mail: xuesc@cugb.edu.cn。

- (1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;
2. Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;
3. School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

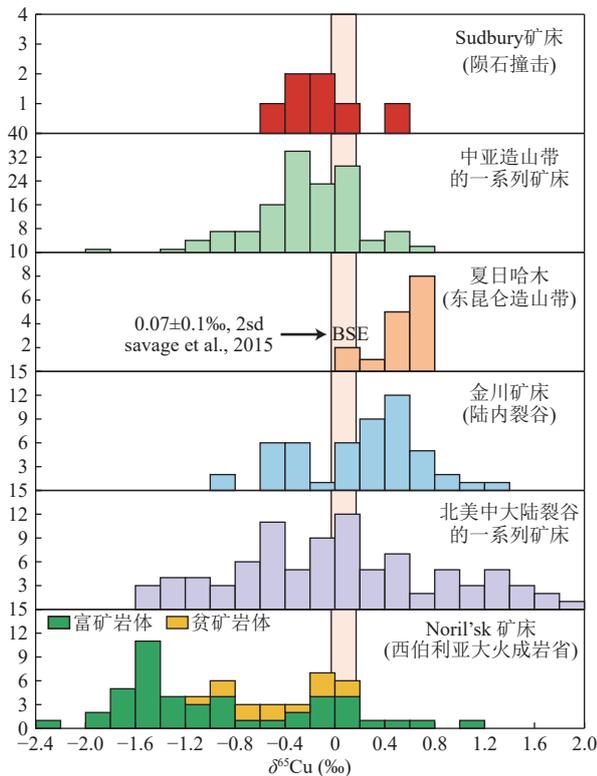
Abstract: Copper isotope exhibits significant variations during high-temperature geological processes such as mantle partial melting, magmatic differentiation, and mantle metasomatism. Notably, a $\sim 4\%$ variation in Cu isotope has been observed in magmatic Ni-Cu sulfide systems, challenging the conventional understanding that fractionation of metal stable isotopes is predominantly controlled by temperature. Beyond the Sudbury deposit, which formed via meteoritic impact, Ni-Cu deposits in intraplate and orogenic settings show a wide range of Cu isotope variations, highlighting their potential for studying complex magmatic and metallogenic processes. Current insights include: ① Cu isotope in mantle is highly heterogeneous. Mid-ocean ridge basalts and komatiites better represent the Cu isotopic composition of the mantle source. ② The coupled behavior of Cu concentrations and isotopes, as well as the fractionation coefficients between sulfides and silicates, are crucial for understanding Cu isotopic changes during magma formation and evolution. ③ Research on Cu isotope fractionation during metamorphic dehydration in subduction zones remains limited, resulting in significant uncertainty in using Cu isotope to trace Cu migration paths. Since most Cu is retained in the subducting slab, Cu isotopic deviations from mantle values in subduction-related rocks may be coincidental. ④ Cu isotope variations in Ni-Cu deposits are controlled by multiple geological processes and fractionation mechanisms, including: heterogeneity in mantle Cu isotope, crustal contamination, sulfide segregation and differentiation, and redox state changes in the magmatic system. The crucial role of Cu isotopes in revealing the processes of diagenesis and mineralization is increasingly prominent. In the future, efforts should be intensified to explore the synergistic effects of Cu isotopes with other isotope systems (such as Fe, Zn, Ni, etc.), combining experiments and simulations to refine the mineralization models of magmatic Cu-Ni sulfide deposits. This has significant implications for gaining a deeper understanding of crust-mantle material cycling and its resource effects.

Keywords: Cu isotope; high-temperature magma process; isotope fractionation mechanism; magmatic Ni-Cu sulfide deposit

Cu 同位素作为最早一批进入金属稳定同位素领域的同位素,自诞生以来便迅速应用于矿床学(朱祥坤等, 2013)。由于中低温过程中产生的显著同位素分馏, Cu 同位素在矿床学领域的应用长期集中于外生矿床和热液矿床(王泽洲等, 2015; Moynier et al., 2017)。早期研究普遍认为,幔源岩浆的 Cu 同位素组成变化较小,接近 0。例如, Zhu 等(2000)和 Larson 等(2003)分析发现 Sudbury 岩浆铜镍硫化物矿床中黄铜矿的 Cu 同位素变化较小($\delta^{65}\text{Cu}$: -0.5% ~ 0.4%),因此 Cu 同位素曾被认为在高温岩浆矿床中的应用潜力很小。然而, Malitch 等(2014)在西伯利亚大火成岩省的 Noril'sk 铜镍矿床中首次发现 Cu 同位素存在显著分馏($\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 -2.3% ~ 1.0%) (图 1),这一结果显然与传统的同位素分馏理论相悖(Urey, 1947)。随后,研究人员在全球不同构造环境(陆内裂谷、大火成岩省和造山带)中的高温岩浆硫化物成矿系统中陆

续识别出明显的 Cu 同位素分馏,包括加拿大的 Coldwell (Brzozowski et al., 2021b)、美国 Duluth、Eagle 和 Tamarack (Ripley et al., 2015; Smith et al., 2022),以及中国金川(Zhao et al., 2022a, 2024b)、夏日哈木(Tang et al., 2024a)和中亚造山带的一系列矿床(Zhao et al., 2017, 2019, 2022b, 2024a; Tang et al., 2020, 2024b),这些矿床中硫化物矿石的 Cu 同位素的变化可达 4% (Ripley et al., 2015; Zhao et al., 2022b) (表 1)。上述发现逐渐改变了高温体系下 Cu 同位素分馏较小的传统观点,并指出涉及硫化物的高温岩浆过程会导致 Cu 同位素发生明显分馏(Ripley et al., 2015; Zhao et al., 2022a)。

与此同时,硅酸盐地球的 Cu 同位素组成(Savage et al., 2015; Liu et al., 2015)以及高温岩浆体系中 Cu 同位素分馏机理的探索研究(Zou et al., 2019; Wang et al., 2021)取得了重要进展。这些研究被用于解释不同



陆内裂谷: Tamarack、Eagle、Partridge River 矿床 (Ripley et al., 2015; Smith et al., 2022)、South Kawishiw 矿床 (Ripley et al., 2015); Coldwell 矿床 (Brzozowski et al., 2021b)。造山带: 图拉尔根 (Zhao et al., 2017, 2019, 2022b)、白石泉 (Tang et al., 2020)、喀拉通克 (Tang et al., 2020, 2024b)、葫芦、黄山南和黄山东 (Zhao et al., 2022b)、夏日哈木 (Tang et al., 2024a)。大火成岩省: Noril'sk 矿床 (Malitch et al., 2014)。克拉通裂谷带: 金川矿床 (Zhao et al., 2022a)。陨石撞击: Sudbury (Zhu et al., 2000; Larson et al., 2003)

图1 不同构造背景下的铜镍硫化物矿床的铜同位素值统计图

Fig. 1 Statistical chart of copper isotope values of Cu-Ni sulfide Deposits under different structural backgrounds

构造背景下岩浆铜镍硫化物矿床的成岩-成矿过程, 涵盖了地幔源区特征 (Malitch et al., 2014; Tang et al., 2020; Zhao et al., 2022a)、部分熔融过程 (Ripley et al., 2015; Tang et al., 2020; Smith et al., 2022)、地壳混染 (Ripley et al., 2015; Tang et al., 2020; Brzozowski et al., 2021b; Smith et al., 2022)、硫化物熔离和分异 (Zhao et al., 2022a, 2022b)、硫化物和硅酸盐熔体相互作用 (Brzozowski et al., 2021b; Smith et al., 2022)、氧化还原作用 (Zhao et al., 2017, 2019, 2022a, 2022b)等。尽管在成岩-成矿过程中 Cu 同位素的应用还存在一些争议, 如在地幔部分熔融和岩浆分离结晶过程中 Cu 同位素分馏行为是否显著, 但 Cu 同位素仍然表现出较好的规律性, 在多种分馏机制的叠加作用下, Cu 同位素变

化的原因已得到较好的约束。这显示出 Cu 同位素在高温岩浆硫化物系统中的应用潜力, 并为岩浆铜镍硫化物矿床的研究提供更多的指示信息和依据。笔者综述了 Cu 同位素的分析方法、主要储库的 Cu 同位素组成及高温地质过程中 Cu 同位素分馏行为与机制, 重点介绍了 Cu 同位素在岩浆铜镍硫化物矿床中的应用, 并对未来 Cu 同位素研究进行了展望。

1 同位素分析方法

1.1 表示方法和标准物质

Cu 同位素组成用待测样品和标准物质的同位素比值的千分偏差表示 (Maréchal et al., 1999), 其表达式为: $\delta^{65}\text{Cu} (\text{‰}) = [(\frac{65\text{Cu}}{63\text{Cu}})_{\text{样品}} / (\frac{65\text{Cu}}{63\text{Cu}})_{\text{标样}} - 1] \times 1000$, 以往研究多采用 NIST SRM 976 作为 Cu 同位素测试的标准物质, 但 NIST SRM 976 已停产且几乎耗尽, 因此很多科研团队在探索和定值新的国际标样或者实验室内部标样。例如: NIST SRM 3 114、GSB Cu、CAGS-Cu 等 (Liu et al., 2014a; Hou et al., 2016; Li et al., 2018)。

1.2 样品的消解与分离纯化

在进行同位素高精度分析之前, 首先需要将样品消解, 进行化学纯化, 分离提取样品中的 Cu 元素 (王倩等, 2016)。常见的消解方法包括湿法消解和干法灰化, 针对性质不同的样品要选择合适的消解方法 (李世珍等, 2011)。通常选择离子交换分离法用于样品的分离纯化, 以避免基质离子干扰 Cu 同位素测试 (李津等, 2021)。Maréchal 等 (1999) 使用 AG MP-1 阴离子交换树脂对 Cu 同位素的高精度分析测试做了开拓性工作, 以较浓的盐酸 (7 mol/L) 和过氧化氢 (0.001%) 的混酸介质上样, 使用相同的酸淋洗基质离子, 然后从树脂柱后续的淋洗液中接纯化的 Cu^{2+} 。随后众多学者对 Cu 的分离纯化方法进行了完善与改进 (Borrok et al., 2007; Liu et al., 2014a; Hou et al., 2016; Zhu et al., 2019; Sullivan et al., 2020; Wang et al., 2020), 主要是在保持大体流程的情况下通过改变盐酸的浓度和用量来实现更好的分离 Cu。

1.3 质谱分析

早期 Cu 同位素组成测试技术为热电离质谱 (TIMS), 其精度约为 1.5‰ (Shields et al., 1965), 难以识别地质样品中 Cu 同位素变化, 极大制约了 Cu 同位素的应用研究。MC-ICP-MS 的出现使得高精度 Cu 同

表1 已报道的岩浆铜镍硫化物矿床的铜同位素值

Tab. 1 Reported copper isotopic values of magmatic Cu-Ni sulfide deposits

构造背景	矿床	矿化类型	同位素范围(‰)	文章
西伯利亚大火成岩省	Kharaelakh	块状	-1.8~-0.9	Malitch et al., 2014
		浸染状	-2.3~-1.1	
	Talnakh	块状	-0.6~-0.1	
		浸染状	-1.1~-0.1	
	Noril'sk-1	浸染状	-0.1~0.6	
	Chernogorsk	浸染状	-0.1~0	
	Zub-Marksheider	浸染状	-0.1	
	Vologochan	浸染状	-1.1~-0.4	
Nizhny Talnakh	浸染状	-1~0		
陆内裂谷	South Kawishiwi	浸染状	-0.36~0.45	Ripley et al., 2015
	Partridge River	块状	-0.46	
		浸染状	-0.85~0.26	
	Eagle	浸染状	0.90~1.03	
		网脉状	0.74~1.32	
	Tamarack	块状	0.69	
		网脉状	1.21~1.29	
	Marathon	浸染状	0.99~1.84	
		网脉状	-1.47~1.07	
	Northern	浸染状	-0.59~0.47	
	Partridge River	块状	-1.14~0.25	
	Eagle	块状	-0.43~0.15	
Tamarack	块状	-0.39~1.06		
中亚造山带	图拉尔根	块状	-1.08~-0.52	Zhao et al., 2017
		浸染状	-1.98~0.15	
	图拉尔根	块状	-0.53~0.53	Zhao et al., 2019
		浸染状	-0.83~0.04	
	喀拉通克	块状	-0.85~0.67	Tang et al., 2024b
		浸染状	-0.52~0.18	
	白石泉	块状	-0.16~0.03	Tang et al., 2020
		浸染状	-1.32~0.07	
	黄山南	块状	-0.40~0.59	Zhao et al., 2022b
		浸染状	-0.22~0.38	
	黄山东	块状	-0.29~-0.27	Zhao et al., 2022b
		浸染状	-0.35~0.18	
	葫芦	块状	-0.69~-0.05	Zhao et al., 2022b
		浸染状	0.06~0.17	
图拉尔根	块状	0.06~0.17	Zhao et al., 2022b	
	浸染状	-0.65~0.13		
图拉尔根	块状	-1.17~0.05	Zhao et al., 2022b	
	浸染状	-1.17~0.05		
东昆仑造山带	夏日哈木	块状	0.63~0.73	Tang et al., 2024a
		浸染状	0.19~0.79	
克拉通边缘裂谷带	金川	浸染状	0.26~0.96	Zhao et al., 2022a
		网脉状	-0.47~1.29	
		块状	-0.91~0.09	
陨石撞击	Sudbury	块状	-0.54~0.4	Zhu et al., 2000 Larson et al., 2003
		浸染状	-0.54~0.4	

位素测量成为可能。但在进行Cu同位素分析测试时, 仪器可能会产生较大的质量歧视效应, 因此必须对测

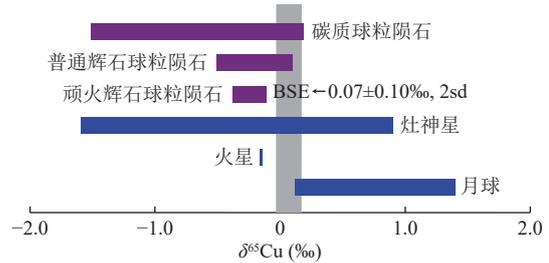
试结果进行校正。校正仪器质量歧视效应的常用方法包括标准样品间插法、内标加入法或二者结合的方法

法。标准-样品-标准交叉法是用仪器对样品前后两个标准溶液的质量歧视来校正仪器对样品的质量歧视 (Mason et al., 2004; Vance, 2008)。内标法是向待测样品和标样中分别加入与被测元素质量数相近的元素 (如 Zn、Ni、Ga 等), 通过测量仪器对该相近元素同位素的质量偏差, 来校正仪器对被测元素同位素的质量歧视 (Larner et al., 2011; Hou et al., 2016; Lauwens et al., 2018; Zhang et al., 2020)。内标法与 SSB 法的结合法是样品和标样中加入同等浓度的内标, 按“标样-样品-标样”的顺序进行测定, 这种方法不仅可以校正仪器长时间的漂移, 还可以校正仪器短时间内的漂移 (Yang et al., 2008; Meija et al., 2010; Irrgeher et al., 2013)。随着 Cu 同位素地质应用的发展, 矿物微区同位素组成越来越受到重视, 不少研究者尝试开发激光剥蚀与 MC-ICP-MS 联用的原位 Cu 同位素分析方法, 其中, 基体效应会严重的影响 Cu 同位素分析 (Ikehata et al., 2008; Ikehata et al., 2013), 通过开发基体匹配的微区参考物质或在非基体匹配的情况下加入水蒸气来降低基体效应是解决上述问题的有效途径 (吕楠等, 2022; Feng et al., 2023)。

2 地质储库的 Cu 同位素组成

2.1 地外储库

陨石记录了太阳系形成和早期演化的信息, 已报道的陨石 Cu 同位素组成变化范围较大 (图 2), 其中碳质球粒陨石的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $-1.51\text{‰} \sim 0.19\text{‰}$ (Luck et al., 2003; Barrat et al., 2012; Paquet et al., 2023), 普通球粒陨石的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $-0.51\text{‰} \sim 0.1\text{‰}$ (Luck et al. 2003; Moynier et al., 2007), 顽火辉石球粒陨石的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $-0.38\text{‰} \sim -0.11\text{‰}$ (Savage et al., 2015), 铁陨石的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值变化范围巨大 (Luck et al., 2005; Moynier et al., 2007; Williams et al., 2011; Bishop et al., 2012), 为 $-0.93\text{‰} \sim 0.99\text{‰}$ 。月球样品的 Cu 同位素组成变化范围也较大: $-0.97\text{‰} \sim 4.51\text{‰}$ (Moynier et al., 2006; Herzog et al., 2009; Day et al., 2019), 其中, 火山碎屑玻璃的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $-0.97\text{‰} \sim 0.15\text{‰}$, 月壤的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $0.27\text{‰} \sim 4.51\text{‰}$, 高钛玄武岩的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $0.12\text{‰} \sim 1.4\text{‰}$, 冲击熔融角砾岩的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $0.72 \pm 0.28\text{‰}$ 。此外, Neuman (2022) 报道了 1 块火星辉玻无球粒陨石中熔融玻璃的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 -0.15‰ , Dhaliwal (2021) 报道了 19 块灶神星 Eucrites 的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $-1.6\text{‰} \sim 0.9\text{‰}$ 。



数据来源: 碳质球粒陨石源自 Luck 等 (2003)、Barrat 等 (2012)、Paquet 等 (2023); 普通球粒陨石源自 Luck 等 (2003)、Moynier 等 (2007); 顽火辉石球粒陨石源自 Savage 等 (2015); 月球源自 Moynier 等 (2006)、Herzog 等 (2009)、Day 等 (2019); 火星源自 Neuman (2022); 灶神星源自 Dhaliwal (2021)

图2 地外储库的 Cu 同位素组成
(据许英奎等, 2023 修改)

Fig. 2 The Cu isotope composition of extraterrestrial reservoirs

2.2 地幔储库和硅酸盐地球

通常有两种途径用于限定地幔的 Cu 同位素组成: ①研究直接反映地幔同位素组成的岩石。例如, 地幔橄榄岩捕虏体, 通过构造运动出露地表的造山带超基性岩地体, 以及洋底的深海橄榄岩等。②通过研究幔源岩浆岩 (如科马提岩和各类玄武岩) 来反演地幔源区的同位素组成。其中, 前者主要来源于软流圈地幔的难熔残余, 而后者则是地幔熔融的产物。已有报道了来自华北克拉通和杰罗尼莫火山场 (Geronimo Volcanic Field) 的地幔橄榄岩捕虏体, 其 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $-0.64\text{‰} \sim 1.12\text{‰}$ 。而全球不同地区的造山带橄榄岩, $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $-0.37\text{‰} \sim 0.83\text{‰}$ 。不同造山带橄榄岩 Cu 同位素组成差别较大, 例如 Horoman 造山带橄榄岩的 Cu 同位素值为 $0.04\text{‰} \sim 0.07\text{‰}$, 而 Bohemian 造山带橄榄岩中 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $-0.15\text{‰} \sim 0.83\text{‰}$ 。Liu 等 (2019) 报道了雅鲁藏布江缝合带蛇绿岩中橄榄岩的 Cu 同位素值为 $0 \sim 0.25\text{‰}$, 可能代表了大洋地幔的 Cu 同位素组成。深海橄榄岩展示出较大的 Cu 同位素变化, 为 $-0.93\text{‰} \sim 1.31\text{‰}$ (Debret et al., 2018; Liu et al., 2019)。科马提岩是地幔高程度部分熔融的产物, 大部分 Cu 会从地幔转移到熔体之中, 因此科马提岩的 Cu 同位素被认为与源区相似。Savage 等 (2015) 报道了 Vetryny 和 Belingwe 科马提岩的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $0 \sim 0.11\text{‰}$ 。全球洋中脊玄武岩 (MORB: Mid-Ocean Ridge Basalt) 具有相似的 Cu 同位素组成 ($\delta^{65}\text{Cu} = 0.4 \pm 0.22\text{‰}$, 2SD, $n=59$; Savage et al., 2015; Liu et al., 2015; Sun et al., 2023; Zou et al., 2024a)。此外, 已发表的洋岛玄武岩 Cu 同位素值为 $-0.07\text{‰} \sim 0.16\text{‰}$ (Liu et al., 2015; Savage

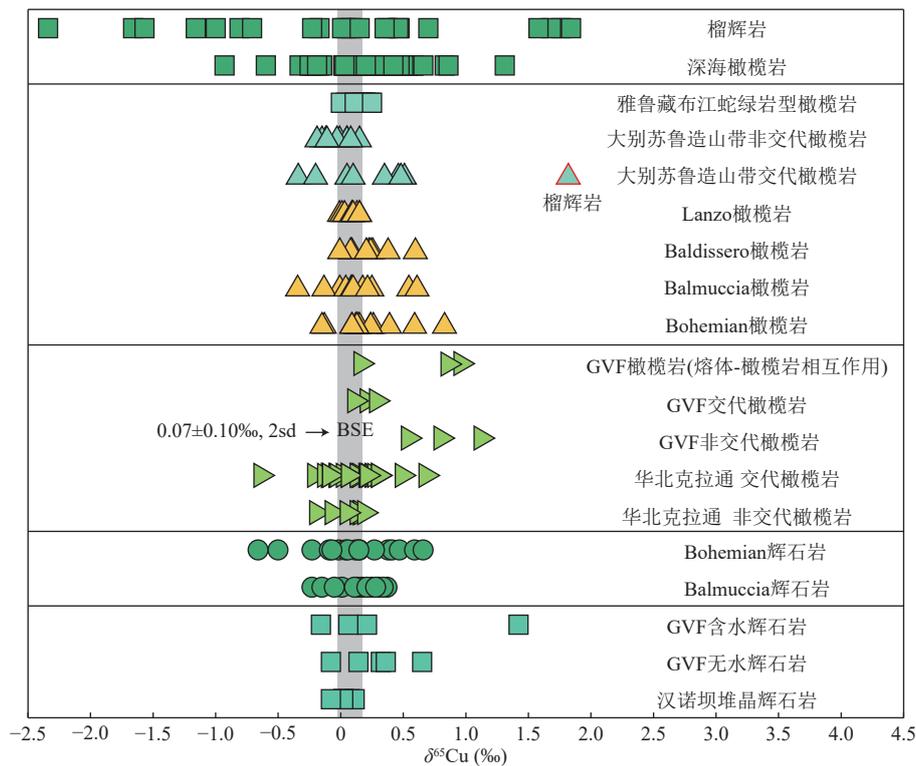
et al., 2015), 陆相火山岩的 Cu 同位素值为 $-1.3\% \sim 0.4\%$ (Liu et al., 2015; Huang et al., 2016a; Kempton et al., 2022; Qu et al., 2024)。

准确厘定硅酸盐地球 (BSE: Bulk Silicate Earth) 的 Cu 同位素组成, 是利用 Cu 同位素示踪高温地质过程的基础。早期对地幔 Cu 同位素的认知来源于玄武岩标样 (Moynier et al., 2010; Liu et al., 2014a) 以及少量的玄武岩和地幔橄榄岩数据 (Rouxel et al., 2004; Ben Othman et al., 2006; Ikehata et al., 2012)。这些研究表明地幔具有均一的 Cu 同位素组成, 估算值约为 0% 。Savage 等 (2015) 和 Liu 等 (2015) 通过大量数据系统研究了地幔的 Cu 同位素组成, 发现交代地幔橄榄岩具有较大 Cu 同位素变化 ($\delta^{65}\text{Cu} = -0.64\% \sim 1.82\%$), 而科马提岩、洋中脊玄武岩、洋岛玄武岩和非交代地幔橄榄岩具有相似且均一的 Cu 同位素组成, 并获得了相似的 BSE 的 Cu 同位素组成 ($\delta^{65}\text{Cu} = 0.07 \pm 0.10\%$, 2sd, Savage et al., 2015; $\delta^{65}\text{Cu} = 0.06 \pm 0.20\%$, 2sd, Liu et

al., 2015) (图 3)。随着新数据的报道, 岛弧熔岩、陆相火山岩以及辉石岩地幔包体和榴辉岩中也发现了较大的 Cu 同位素变化 (Huang et al., 2016a, 2017; Zou et al., 2019; Kempton et al., 2022; Qu et al., 2024), 表明岩石圈地幔的 Cu 同位素组成存在不均一性, 这种不均一性可能受到部分熔融、地幔交代等过程的控制。相比之下, 洋中脊玄武岩和科马提岩则具有均一的 Cu 同位素组成 (图 3), 且其母岩浆代表了地幔源区更大范围的熔融产物。因此, 逐渐开始利用这两类岩石来代表地幔的 Cu 同位素组成 ($\delta^{65}\text{Cu}_{\text{BSE}} = 0.06 \pm 0.05\%$, Sun et al., 2023; $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{BSE}} = 0.08 \pm 0.08\%$, Zou et al., 2024a)。

2.3 地壳储库

地壳是连接地球深部和表生圈层的纽带, 了解地壳 Cu 同位素组成不仅有助于研究中-酸性岩浆分异过程中 Cu 同位素分馏行为, 也是探索全球 Cu 元素在地球各个圈层之间的循环的重要依据 (图 4)。大陆



数据来源: 榴辉岩源自 Busigny 等 (2018)、Liu 等 (2023)、Huang 等 (2024); 深海橄榄岩源自 Debret 等 (2018)、Liu 等 (2019); 大别苏鲁造山带橄榄岩源自 Liu 等 (2015); 雅鲁藏布江蛇绿岩型橄榄岩源自 Liu 等 (2019); Lanzo 造山带橄榄岩源自 Savage 等 (2015); Baldissero、Balmuccia 造山带橄榄岩源自 Huang 等 (2017); Bohemian 造山带橄榄岩、辉石岩源自 Fang 等 (2024); Balmuccia 造山带辉石岩源自 Zou 等 (2019); 汉诺坝堆晶辉石岩捕虏体源自 Zhang 等 (2022); 杰罗尼莫火山区橄榄岩和辉石岩捕虏体源自 Kempton 等 (2022); 华北克拉通橄榄岩捕虏体源自 Liu 等 (2015); 标红的样品 (RC-11) 被认为是榴辉岩, 源自 Zhang 等 (2009)

图3 地幔橄榄岩、辉石岩和榴辉岩 Cu 同位素数据 (据 Kempton et al., 2022 修改)

Fig. 3 Cu isotope data of mantle peridotite, eclogite and pyroxenite

上地壳主要包括沉积物(黄土)、沉积岩(页岩、碳酸盐岩)、花岗岩(Taylor et al., 1983; Rudnick et al., 2003), 下地壳的主要岩石类型是麻粒岩和角闪岩(Bohlien et al., 1989), 以及少量的其他岩石类型如辉长岩、辉石岩等。由于表生环境下 Cu 同位素分馏巨大, 因此笔者未综述沉积岩的 Cu 同位素组成。黄土和花岗岩具有均一的 Cu 同位素组成, 与 BSE 的同位素组成相近(Li et al., 2009; 王跃, 2010), 而来自不同构造环境的下地壳麻粒岩(-3.17‰~2.04‰)和角闪岩(-0.71‰~2.89‰)的 Cu 同位素变化较大, 超出了 BSE 范围(Zhang et al., 2022; Liu et al., 2023; Luo et al., 2023)。在壳幔分异过程中, 富硫化物镁铁-超镁铁质岩的堆晶会带走轻的 Cu 同位素, 因此现今整体陆壳的 Cu 同位

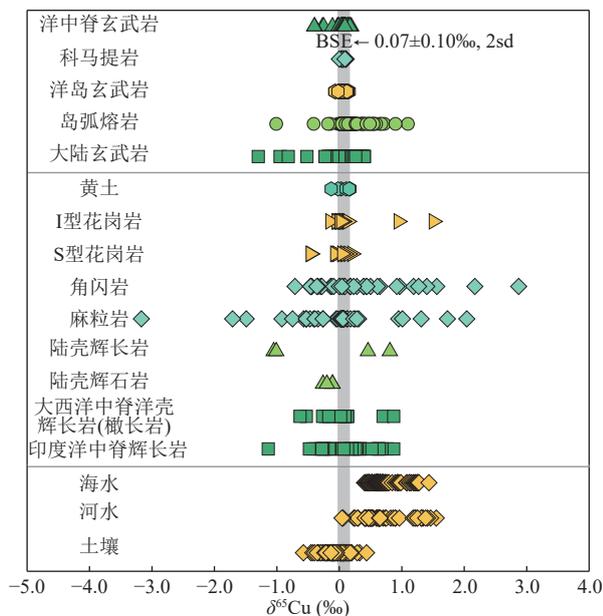
素高于 BSE 的同位素组成($\delta^{65}\text{Cu}=0.30\pm 0.15\text{‰}$), 且随着下地壳拆沉比例的增加, 陆壳的 Cu 同位素组成会越重(Liu et al., 2023)。

Huang 等(2016b)对东太平洋蚀变洋壳岩心样品的研究发现, 其 Cu 同位素组成整体为 $\delta^{65}\text{Cu}=0.05\pm 0.03\text{‰}$ (n=49)。经历低温热液蚀变的玄武岩, 其 Cu 同位素组成与 MORB 相似($\delta^{65}\text{Cu}=0.08\pm 0.10\text{‰}$, 2SD, n=21), 而经历高温热液蚀变的玄武岩和辉长岩的 Cu 同位素变化较大($\delta^{65}\text{Cu}=-0.50\text{‰}\sim 0.90\text{‰}$)。大洋下地壳的堆晶岩显示出较大的 Cu 同位素变化, 大西洋的洋壳辉长岩和橄长岩 $\delta^{65}\text{Cu}=-0.63\text{‰}\sim 0.87\text{‰}$ (Zhang et al., 2024), 西南印度洋的洋壳辉长岩 $\delta^{65}\text{Cu}=-1.14\text{‰}\sim 0.87\text{‰}$ (Zou et al., 2024a)。Little 等(2017)综合已发表的数据, 发现在富氧环境下的海洋沉积物(铁锰结核)和贫氧-缺氧环境下的海洋沉积物(富含有机质的大陆边缘沉积物及硫化物)的 Cu 同位素组成均约为 0.3‰。

岛弧火山岩的 Cu 同位素组成已有多项研究, 主要是来自环太平洋俯冲带(Liu et al., 2015; Wang et al., 2019, 2021; Chen et al., 2022), 包括汤加、伊豆小笠原-马里亚纳、马姆斯、琉球、勘察加和哥斯达黎加等地区, 其中大部分研究主要集中在西太平洋俯冲带。西太平洋俯冲带具有典型的沟-弧-盆体系, 弧前和弧后盆地火山熔岩的 Cu 同位素组成与 MORB 相似, 岛弧性质的火山熔岩的 Cu 同位素值为 $-1.01\text{‰}\sim 0.72\text{‰}$, 除极少数样品的 Cu 同位素组成为负值之外, 大部分样品的 Cu 同位素组成近似或高于正常地幔的 Cu 同位素组成(图4)。

2.4 水圈和土壤

Vance 等(2008)报道了全球不同流域(如亚马逊河、长江、渥太华河、伏尔加河等)中溶解态 Cu 同位素组成($\delta^{65}\text{Cu}=0.02\text{‰}\sim 1.45\text{‰}$), 显著高于 BSE(图4)。前人还研究了大西洋、印度洋和太平洋中海水的 Cu 同位素组成, 结果表明这些海水的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值变化范围较大, 为 $0.41\text{‰}\sim 1.44\text{‰}$, (Vance et al., 2008; Boyle et al., 2012; Takano et al., 2014; Thompson et al., 2014)。土壤 Cu 同位素组成及其变化因土壤类型不同而有所差异(Bigalke et al., 2010, 2011, 2013), 其中, 氧化风化和灰化土壤剖面的 Cu 同位素组成随深度降低, 变化范围为 $-0.57\text{‰}\sim 0.44\text{‰}$ (Bigalke et al., 2011)。在淡水潮间带泥滩的土壤剖面中, Cu 同位素的组成随深度的增加而变轻, 其 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $-0.02\text{‰}\sim 0.16\text{‰}$ (Bigalke et



数据来源: 洋中脊玄武岩源自 Liu 等(2015)、Wang 等(2021)、Sun 等(2023)、Zou 等(2024a); 科马提岩源自 Savage 等(2015); 洋岛玄武岩源自 Ben Othman 等(2006)、Liu 等(2015)、Savage 等(2015); 岛弧熔岩源自 Liu 等(2015)、Wang 等(2019, 2021)、Chen 等(2022); 陆相火山岩源自 Liu 等(2015)、Huang 等(2016a)、Kempton 等(2022)、Qu 等(2024)、Chen 等(2024); 黄土源自 Li 等(2009)、王跃等(2010); I型花岗岩、S型花岗岩源自 Li 等(2009); 角闪岩源自 Liu 等(2023)、Luo 等(2023); 麻粒岩源自 Zhang 等(2022)、Liu 等(2023)、Luo 等(2023); 陆壳辉长岩源自 Luo 等(2023); 陆壳辉石岩源自 Zhang 等(2022); 印度洋中脊洋壳辉长岩源自 Zou 等(2024a); 大西洋中脊洋壳辉长岩和橄长岩源自 Zhang 等(2024); 海水源自 Vance 等(2008)、Boyle 等(2012)、Takano 等(2014)、Thompson 等(2014); 河水源自 Vance 等(2008); 土壤源自 Bigalke 等(2010, 2011, 2013)

图4 不同储库 Cu 同位素组成

Fig. 4 Isotope composition of Cu in different reservoirs

al, 2013)。而在水成土剖面中, $\delta^{65}\text{Cu}$ 值变化范围较大, 为 $-0.34\text{‰}\sim 0.33\text{‰}$ (Bigalke et al., 2010)。

3 高温 Cu 同位素分馏机理

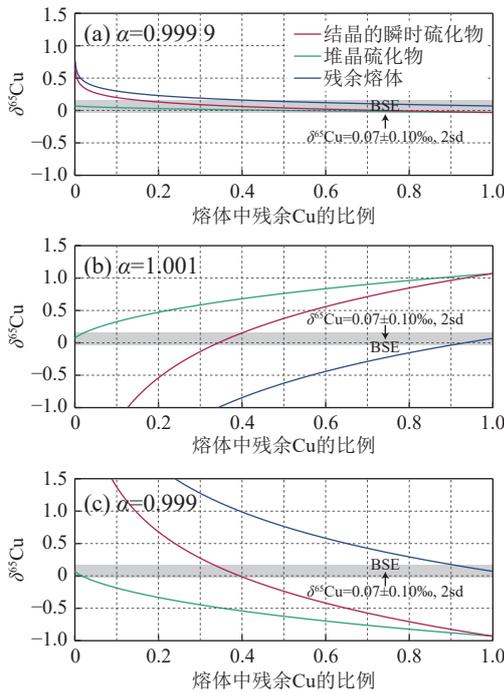
3.1 部分熔融和结晶分异

Cu 在硅酸盐矿物、钛-铁氧化物和磷酸盐矿物与硅酸盐熔体间的分配系数 $D_{\text{Cu}}^{(\text{矿物}/\text{熔体})}$ 通常小于 1 (Fellows et al., 2012; Lee et al., 2012; Liu et al., 2014b; Le Roux et al., 2015)。尽管缺乏直接的实验证明这些矿物与岩浆之间的同位素分馏系数, 并且鲜有这些矿物的 Cu 同位素数据报道 (Ben Othman et al., 2006; Liu et al., 2023), 但来源于同源岩浆演化形成的岩石样品研究表明, 这些矿物的熔融或结晶通常不会引起 Cu 同位素的分馏 (Huang et al., 2016a; Sun et al., 2023)。相比之下, Cu 在硫化物与硅酸盐熔体之间的分配系数 $D_{\text{Cu}}^{(\text{硫化物}/\text{熔体})}$ 较高, 可以达到几百甚至超过一千 (Li et al., 2012; Ding et al., 2017)。目前, 硫化物相与硅酸盐相之间的分馏系数和岩浆硫化物 Cu 同位素数据, 已积累了大量的研究成果, 因此硫化物的熔融或结晶很大程度上决定了岩浆形成和演化过程中的 Cu 同位素的分馏。

高温高压实验表明, 硫化物相与硅酸盐相之间的分馏系数 ($\alpha_{\text{硫化物相-硅酸盐相}}$) 与温度和熔体成分密切相关 (Xia et al., 2019)。当硫化物中 Ni 含量较高时 ($21.4\%\sim 29.0\%$), $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{硫化物相-硅酸盐相}}=-0.15\text{‰}\sim -0.02\text{‰}$, 不产生明显的分馏; 而硫化物中 Ni 含量较低时 ($0.1\%\sim 1.2\%$), $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{硫化物相-硅酸盐相}}=-0.33\text{‰}\sim -0.06\text{‰}$, 且与温度呈负相关关系 ($\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{硫化物相-硅酸盐相}}=0.77\times 10^6/T^2-4.46\times 10^{12}/T^4$, 其中 T 为开尔文温度)。在此基础上, Liu 等 (2023) 通过理论计算进一步发现, 分馏系数与氧逸度之间存在负相关关系, 而 Sun 等 (2023) 则基于 MOBR 样品的观测认为, 氧逸度的增加会导致 $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{硫化物相-硅酸盐相}}$ 增大, 且氧逸度的变化甚至可以控制硫化物相与硅酸盐相之间同位素的分馏方向。因此, 氧逸度对分馏系数的控制还需要进一步验证。基于密度泛函理论, Liu 等 (2021) 计算了各种含 Cu 矿物的简约配分函数比 (β), 发现含 Cu 的顽火辉石的简约配分函数比大于各种含 Cu 硫化物 (辉铜矿、蓝铜矿、黄铜矿等), 这表明 $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{硫化物相-硅酸盐相}}$ 小于 0。此外, 不同构造背景 (洋中脊、岛弧和板内等) 地质样品的研究获得的分馏系数完全不同。例如, 在德国东埃菲

尔板内火山的同源岩浆演化过程中, 从碧玄岩到镁铁质响岩 Cu 含量逐渐降低, 同时碧玄岩的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 从 -0.21‰ 升高至镁铁质响岩的 -0.11‰ , 表明硫化物分离结晶优先消耗硫化物饱和体系中较轻 Cu 同位素, 使残余岩浆具有低 Cu 含量以及重 Cu 同位素组成 (Huang et al., 2016a)。汤加岛弧火山岩岩浆的演化过程中, 硫化物的分离结晶造成了英安岩的 Cu 亏损, 但英安岩的 Cu 同位素组成与玄武岩没有明显差异 (Wang et al., 2019)。在阿尔卑斯造山带橄榄岩地体中, 同一单斜辉石岩脉的 3 个样品具有不同的 Cu 同位素组成, 其中 S、Cu 含量和 Mg# 值最低的样品具有最低 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值, 表明硫化物相比硅酸盐熔体更富集重的 Cu 同位素 (Zou et al., 2019)。总体而言, 理论计算、自然样品和实验研究获得的 $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{硫化物相-硅酸盐相}}$ 并不完全统一, 地质过程中的温度、压力、氧逸度等多因素的复合作用可能是控制分馏系数的主要原因。不同的分馏系数会导致岩浆演化过程中硫化物具有不同的 Cu 同位素组成, 而瑞利分馏模型可以进一步揭示硅酸盐岩浆和硫化物在结晶过程中随分离结晶程度变化的特征 (图 5)。此外, 岩浆结晶过程常常伴随着地壳混染、新岩浆注入等, 这些因素会导致 Cu 元素和同位素的特征变得更加复杂 (Qu et al., 2024; Zhang et al., 2024)。

地幔部分熔融过程是否产生 Cu 同位素分馏仍存在争议。Savage 等 (2015) 和 Liu 等 (2015) 报道了大量关于地幔 Cu 同位素的数据, 发现科马提岩、洋中脊玄武岩、洋岛玄武岩、大陆玄武岩和非交代橄榄岩 (包括饱满和难熔橄榄岩) 具有相似且均一的 Cu 同位素组成, 认为无论构造背景如何, 部分熔融过程都不会引起 Cu 同位素分馏。然而, Huang 等 (2017) 在意大利阿尔卑斯山 Ivrea-Verbano 带的两个橄榄岩地体中发现, 方辉橄榄岩和二辉橄榄岩的 Cu 同位素与指示地幔部分熔融程度的指标 (Al_2O_3 含量) 和亲铜元素 (Cu、S 和 Se 等) 呈负相关, 认为地幔部分熔融过程 Cu 同位素分馏受控于硫化物和硅酸盐熔体之间的平衡同位素分馏。当地幔熔融程度较低时, 源区硫化物残留, 轻 Cu 同位素优先富集在硫化物熔体, 从而导致残余地幔富集重 Cu 同位素; 而当地幔熔融程度较高时, 硫化物完全耗尽, 地幔部分熔融不再引起 Cu 同位素分馏。该理论能够解释高程度部分熔融形成的科马提岩与地幔橄榄岩具有相似的 Cu 同位素组成, 但无法解释低程度部分熔融形成的 MORB 的 Cu 同位素



f 表示硅酸盐熔体中剩余的 Cu 的比例; $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{残余熔体}}$ 是硅酸盐熔体的初始 Cu 同位素组成; $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{堆晶硫化物}}$ 是堆晶硫化物的 Cu 同位素组成; $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{结晶的瞬时硫化物}}$ 是结晶的瞬时硫化物 Cu 同位素组成, α 表示硫化物和硅酸盐熔体之间的分馏因子。初始熔体的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 假定为硅酸盐地球值 (0.07‰), 分馏因子分别为 1.001、0.9999、0.999

图 5 瑞利分馏模拟岩浆演化过程残余熔体、结晶的瞬时硫化物和堆晶硫化物的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 的变化 (据 Zou et al., 2019 修改)

Fig. 5 The variation of $\delta^{65}\text{Cu}$ in residual melt, instantaneous sulfide, and cumulated sulfide during the simulated magma evolution process using Rayleigh fractionation

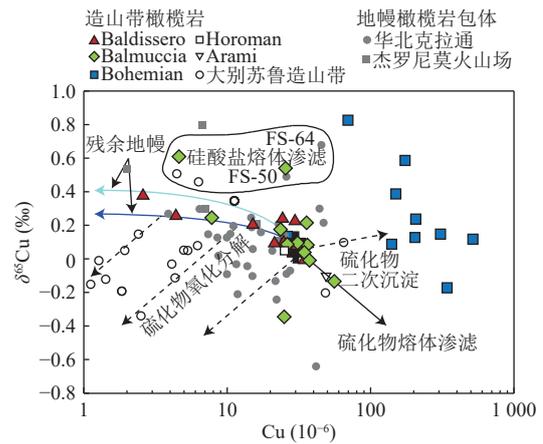
组成 (Sun et al., 2023)。不过, Zou 等 (2024a) 认为 MORB 的均一 Cu 同位素组成实际是大洋下地壳中岩浆储运系统高效均一化的结果 (Lambart et al., 2019)。除了部分熔融程度之外, Chen 等 (2024) 还认为矿物组合和氧逸度也会影响地幔 Cu 同位素特征。在无金属地幔中 ($\text{IW}(\text{自然铁}-\text{方铁矿}) < f\text{O}_2 \leq \text{FMQ}(\text{铁橄榄石}-\text{磁铁矿}-\text{石英})$), Cu 主要以 Cu^{1+} 的形式赋存在硫化物中, 当硫化物富 Ni 时, 地幔熔融不产生同位素分馏; 当硫化物贫 Ni 时, 地幔熔融会导致熔体富集重 Cu 同位素, 残余地幔富集轻 Cu 同位素。在金属饱和的还原地幔中 ($f\text{O}_2 \leq \text{IW}$), Cu 以 Cu^0 的形式赋存在 Fe-Ni 合金中, 同时以 Cu^{1+} 的形式赋存在硫化物中。由于金属相相比硅酸盐相更富集重的 Cu 同位素, 且富 Ni 硫化物相不产生同位素分馏, 地幔熔融会导致熔体富集轻 Cu 同位素, 残余地幔富集重 Cu 同位素。

3.2 地幔交代

地幔交代引起地幔 Cu 同位素不均一的方式有两种: ①玄武质熔体在岩石圈地幔迁移过程中发生熔体-橄辉岩反应。②俯冲板片脱水形成的熔/流体交代上覆地幔橄辉岩。

3.2.1 熔体-橄辉岩反应

熔体-橄辉岩反应引起的 Cu 同位素分馏与硫化物的溶解、分解或沉淀有关 (Wang et al., 2013; Wang et al., 2015; Huang et al. 2017; Kempton et al., 2022), 不同的熔体类型 (包括硫饱和熔体、硫不饱和熔体和氧化性熔体) 对橄辉岩的 Cu 含量和 Cu 同位素组成有不同的影响 (图 6)。Huang 等 (2017) 发现 Balmuccia 橄辉岩地体中的部分二辉橄辉岩相比其他二辉橄辉岩显示更轻的 Cu 同位素组成和更高的亲铜元素含量, 认为这些二辉橄辉岩经历了硫饱和熔体的渗滤过程, 硫化物的沉淀导致轻 Cu 同位素优先进入二辉橄辉岩, 而渗滤熔体则富集重 Cu 同位素; Balmuccia 纯橄岩具有较高 Cu 同位素组成和较低的 Cu 含量, 表明其经历了硫不饱和熔体渗滤过程, 硫化物的溶解导致轻 Cu 同位素优先进入渗滤的熔体, 而残留相纯橄岩则富集重 Cu 同位素。类似的, Kempton 等 (2022) 在橄辉岩和辉石岩复合捕虏体中发现, 硫化物的沉淀导致周围的橄辉石富集 Cu 元素并亏损 ^{65}Cu , 但仅在较小尺度 (~ 10 cm) 内观察到。因此, 认为该类地幔交代方式仅在局



数据来源: Arami 和 华北克拉通源自 Liu 等 (2015); 杰罗尼莫火山场源自 Kempton 等 (2022); Horoman 源自 Ikehata 等 (2012); Baldissero 和 Balmuccia 源自 Huang 等 (2017); Bohemian 源自 Fang 等 (2024)

图 6 部分熔融过程以及不同类型熔体对地幔橄辉岩的影响 (据 Huang et al., 2017 修改)

Fig. 6 The influence of partial melting processes and different types of melts on mantle peridotites

部范围内导致 Cu 同位素的不均一,而不是更大范围的岩石圈地幔中。

关于氧化性的熔/流体与橄榄岩的反应,最早由 Liu 等(2015)提出,基于表生环境下氧化还原反应引起的低温 Cu 同位素分馏(Mathur et al., 2005, 2009, 2010; Fernandez et al., 2009),认为这种反应机制也可能存在于深部地幔高温环境中。具体而言,俯冲板片脱水形成的氧化熔/流体交代地幔橄榄岩,导致硫化物发生氧化分解, ^{65}Cu 被优先释放,橄榄岩则亏损 ^{65}Cu 和 Cu 元素,同时富集 ^{65}Cu 的流体的再沉淀可以导致橄榄岩富集重 Cu 同位素。这一认识有助于解释华北克拉通和大别苏鲁造山带交代橄榄岩不均一的 Cu 同位素组成和 Cu 含量。最近关于下地壳和地幔橄榄岩的研究(Zhang et al., 2022; Fang et al., 2024)证明了在高温下,氧化性熔体/流体能够改造 Cu 同位素。例如,Zhang 等(2022)通过对华北克拉通北缘汉诺坝玄武岩携带的下地壳包体研究发现,下地壳岩石中硫化物颗粒沿矿物裂缝和边界发生部分氧化和溶解,其中大部分样品的 Cu 同位素组成为负值,被解释为氧化性熔体交代下地壳含硫化物的堆晶岩,导致残余硫化物亏损 ^{65}Cu 。需要指出的是,氧化性熔/流体并非直接来源于俯冲板片,而是来自软流圈地幔。例如,Fang 等(2024)发现 Bohemian 橄榄岩地体中的富铁橄榄岩和辉石岩相对较高 Cu 含量和较重的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值的特征,这些岩石由富镁二辉橄榄岩和软流圈来源的氧化性硅不饱和玄武岩熔体反应产生,其中氧化性熔/流体导致原生硫化物分解并再沉淀,从而提高 Cu 含量并改变 Cu 同位素组成。由于该过程可以在深部地幔中引起 Cu 的迁移与再富集,部分学者认为岩浆源区富含 Cu 硫化物的初始富集是大型岩浆铜镍硫化物矿床及斑岩型铜矿形成的前提条件(Zheng et al. 2019; Zhao et al., 2022a)。

3.2.2 俯冲带变质脱水

第二种地幔交代方式主要与俯冲板片变质脱水过程中 Cu 同位素的分馏行为有关。随着俯冲物质在板块边界向下俯冲,温度和压力的增加促使俯冲带岩石和矿物发生复杂的相变和脱水,形成一系列变质岩;同时,位于上覆的地幔楔受俯冲脱水流体的影响,发生交代作用,形成交代地幔橄榄岩。地幔楔的进一步部分熔融将产生岛弧火山岩。因此,俯冲带变质岩、交代地幔橄榄岩和岛弧火山岩是反映俯冲脱水过程中 Cu 同位素分馏的重要样品。当前大多数研究认为,

俯冲板片对地幔楔 Cu 元素的贡献非常有限(Wang et al., 2021; Zou et al., 2024b),但俯冲脱水过程中 Cu 同位素是否发生分馏仍存在争议。

Wang 等(2019)研究发现汤加岛弧玄武岩的 Cu 含量和 Cu 同位素组成与 MORB 相似,表明俯冲板片对地幔楔 Cu 含量的贡献十分有限,且 Cu 同位素未发生分馏。类似地,Wang 等(2021)研究了伊豆-小笠原-马里亚纳俯冲带,发现弧前玄武岩、玻安岩、埃达克岩的 Cu 含量和 Cu 同位素组成与 MORB 相似。Busigny 等(2018)通过研究西阿尔卑斯 Piemonte-Ligurian 区域经历俯冲的洋壳蛇绿岩,提出变质辉长岩的 Cu 同位素组成反映的是热液蚀变过程中的 Cu 同位素分馏,俯冲脱水过程对其 Cu 同位素分馏影响有限。同时,变质辉长岩中经历交代作用的黄铜矿边缘富 Fe、Cu 而贫 S,表明在高压变质过程中,部分黄铜矿晶体被流体交代导致 S 丢失,而 Fe 和 Cu 大多保留在岩石中。根据大别-苏鲁造山带中俯冲变质程度不同的绿片岩、角闪岩、榴辉岩的相似同位素组成,Liu 等(2023)认为玄武质岩石脱水过程中 Cu 同位素不发生分馏。Fang 等(2024)发现,Bohemian 橄榄岩地体中经历交代作用的富镁二辉橄榄岩具有与正常地幔相似的 Cu 同位素组成,表明俯冲脱水过程对 Cu 同位素的影响可以忽略。

尽管上述研究表明俯冲变质脱水过程中 Cu 同位素分馏较为有限,但这并不意味着该过程 Cu 同位素不发生分馏,还可能由于释放进入地幔楔的 Cu 总量过低,从而难以改变地幔楔整体的 Cu 同位素组成。高温高压实验表明,在含 Cl 流体与不同类型岩浆岩(安山岩、英安岩、流纹英安岩、流纹岩和淡色花岗岩)之间,流体相相对于硅酸盐岩相始终富集重 Cu 同位素(Guo et al., 2020)。这表明如果俯冲板片释放含 Cl 的流体,流体相会富集重 Cu 同位素,俯冲板片本身则富集轻 Cu 同位素。作为变价元素,Cu 的氧化还原行为可能使得俯冲板片释放的氧化性流体富集 ^{65}Cu 。Kempton 等(2022)发现,杰罗尼莫火山区的橄榄岩和辉石岩捕虏体经历了隐性交代,Cu 同位素组成整体系统偏重。结合 S-H-O 同位素研究认为其地幔源区受到了氧化性、富含 ^{65}Cu 的俯冲流体的添加。Chen 等(2022)在琉球、马里亚纳和马努斯俯冲带的岛弧玄武质火山岩中观察到相较于 MORB 更重的 Cu 同位素组成,且与反映蛇纹岩流体加入的指标(B/Nb 值)具有很好的相关性。蛇纹岩贫 Cu 且具有较大的 Cu 同位

素变化范围,因此推测这是弧前蛇纹岩释放流体交代弧下地幔楔的结果。研究进一步结合不同流体之间的Cu同位素平衡分馏系数及其Cu同位素组成,揭示蛇纹岩脱水释放的流体中与Cu络合的配体是 SO_4^{2-} ,认为板片释放的熔/流体可能为氧化性。Huang等(2024)在大别超高压变质带榴辉岩-脉体的体系中发现,榴辉岩富集重Cu同位素,而从榴辉岩中脱水后结晶的绿辉石-绿帘石脉体富集轻Cu同位素。这是由于硫化物相较于共存的硅酸盐矿物富集轻Cu同位素,榴辉岩脱水过程中流体优先带走轻Cu同位素,导致榴辉岩富集重Cu同位素。上述研究表明,俯冲板片的脱水过程确实会引起Cu同位素的分馏,但对不同条件下分馏的方向、程度及其控制因素的认识还极为有限。

总体而言,俯冲板片脱水过程中Cu同位素分馏较为复杂,因此难以单独通过Cu同位素来判断Cu的迁移情况。由于俯冲板片对地幔楔中Cu元素的贡献十分有限,俯冲板片脱水后的残留相以及流体交代的岩石样品中Cu同位素组成偏离地幔值的情况可能仅为偶然。此外,氧化性的熔/流体与橄榄岩的反应无需Cu元素迁移即可导致Cu同位素显著变化,暗示板片的熔/流体总体上可能为还原性,岛弧岩浆的高氧逸度则可能来自岩浆的自氧化过程(Tollan et al., 2019; 辛雨等, 2023)。

4 Cu同位素在岩浆铜镍硫化物矿床中的应用

4.1 地幔源区

基于交代地幔橄榄岩较大的Cu含量和同位素变化,板内环境的金川、Marathon矿床以及造山带环境的喀拉通克、白石泉、葫芦等一系列矿床的地幔源区被认为在不同程度上受到俯冲循环物质交代作用的影响(Tang et al., 2020; Brzozowski et al., 2021b)。Zhao等(2024a)发现,东天山矿集区的矿化镁铁质-超镁铁质岩体(葫芦、图拉尔根、黄山南)在Cu同位素组成上与贫矿岩体明显不同,前者的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 变化范围较大,且Ba/Nb和Ba/La值更高,而后的Cu同位素则处于正常地幔范围。排除岩浆分异、地壳混染等因素后,研究认为这些成矿岩体的Cu同位素差异反映了源区是否经历了地幔交代作用,从而证明了交代地幔有利于造山带环境中岩浆型铜镍硫化物矿床的形成(薛胜

超等, 2024)。Zhao等(2022a)在金川矿床的浸染状硫化物中观察到Cu同位素偏重的特征,认为这可能是地幔柱引发源区硫化物氧化、溶解和再沉淀过程所致,从而使Cu富集并偏重,暗示交代地幔源区内金属的预富集可能对岩浆型铜镍硫化物的形成起到重要作用。然而对于同样产出于造山带背景下的夏日哈木矿床,Tang等(2024b)认为其重Cu同位素特征并非源于地幔源区,而是岩浆演化的结果。因此,尽管Cu同位素对于交代地幔源区是否有利成矿以及对于成矿的影响给出了新的研究视角,但不同矿床可能存在差异,仍需针对每个实际问题进行具体分析。

鉴于地幔熔融过程是否产生Cu同位素分馏仍存在争议,不同矿床的研究结论不尽相同。一般认为低程度部分熔融会使熔体富集轻Cu同位素,形成的硫化物矿石也会显示轻Cu同位素特征。例如,Partridge River矿床中贫Cu矿石的低Cu同位素组成被认为是低程度部分熔融和R因子共同作用的结果(Smith et al., 2022)。

4.2 地壳混染

地壳混染是铜镍矿床形成的关键地质过程之一(Ripley et al., 2013; Xue et al., 2021, 2022)。由于不同构造背景的下地壳Cu同位素变化均较大(Zhang et al., 2022; Luo et al., 2023),大规模硅铝质地壳物质的混染可能会使岩浆体系的Cu同位素产生显著变化,因此推测下地壳可能存在富Cu源区(Lee et al., 2012),但这仍需要结合其他同位素体系进一步验证。在矿床的侵位尺度,Smith等(2022)根据Cu同位素端元混合计算认为,北美中大陆裂谷系统的Tamarack矿床中Cu同位素较重的块状硫化物样品主要通过与正 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值的沉积岩混染形成,而Partridge River矿床的形成则需要一个潜在的负 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值沉积地层的混染。Brzozowski等(2021b)结合S/Se值和Cu同位素数据对北美中大陆裂谷系统Marathon矿床的同化混染过程进行约束,指出早期成矿过程可能需25%~90%的外源Cu加入。Tang等(2020)对喀拉通克、白石泉、South Kawishiwi和Partridge River矿床建立了Cu同位素多组分混染模型,发现正常地幔与多组分端元(硅酸盐熔体、硫化物熔体、残余体和堆晶橄榄石)难以完全拟合这些矿床的Cu同位素特征,尤其是存在负 $\delta^{65}\text{Cu}$ 的矿石。将俯冲交代地幔的Cu同位素组成引入端元混染模型后发现,交代地幔对硫化物矿石的Cu同位素影响很大,据此提出地幔交代作用和地壳混染

可能共同控制着这些铜镍矿床的 Cu 同位素变化。

4.3 硫化物熔离

正如前文所述,关于硫化物相与硅酸盐相之间平衡同位素分馏的方向和大小尚存争议,这也导致在解释铜镍矿床时存在不同的解释方法和应用方式。例如,Zhao 等(2022a)在解释金川的硫化物的 Cu 同位素组成时,认为硫化物与硅酸盐岩浆之间为平衡同位素分馏($\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{硫化物相}-\text{硅酸盐相}} \approx -0.1\%$),由此推测 $\delta^{65}\text{Cu}=0.54\%$ 的母岩浆通过熔离形成 $\delta^{65}\text{Cu}=0.44\%$ 的初始硫化物熔体。由于铜镍矿床中的 Cu 同位素变化范围远大于硫化物与硅酸盐之间的平衡分馏效应,一些学者利用瑞利分馏模型放大同位素效应,以考虑硫化物熔离的程度。Cu/Pd 值是判断硫化物熔离的有效指标,因此 Cu/Pd 常与 $\delta^{65}\text{Cu}$ 结合用于分析硫化物熔离对 Cu 同位素的影响。Brzowski 等(2021b)利用瑞利分馏模拟了 Northern 矿床中硫化物熔离对 $\delta^{65}\text{Cu}$ 和 Cu/Pd 的影响,发现硫化物熔离约 10% 时残余岩浆的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 会偏离 BSE。然而,Northern 矿床的实际 Cu/Pd 值(高达 10^6)仅需 $<0.3\%$ 的硫化物熔离,因此硫化物熔离并非导致该矿床 $\delta^{65}\text{Cu}$ 变化特征的原因。Tang 等(2024b)在夏日哈木矿床发现硫化物的 Cu 同位素组成具有显著的正值并且与 Cu/Pd 成正相关,认为当 $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{硫化物相}-\text{硅酸盐相}} > 0$ 时,仅需一次熔离即可产生正的 Cu 同位素组成。然而,Zhao 等(2024b)在金川的浸染状硫化物中发现 Cu 和 Ni 同位素组成都具有显著的正值并且与 Cu/Pd 呈正相关,结合 Ni 同位素的 $\Delta^{58}\text{Ni}_{\text{硫化物相}-\text{硅酸盐相}} < 0$,认为 $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{硫化物相}-\text{硅酸盐相}} < 0$,因此金川矿床中正的 Cu 同位素特征可能需要早期发生一次大规模的硫化物熔离事件($\sim 50\%$)来提升残余岩浆的 Cu 同位素值,从而在后续熔离中形成正的 Cu 同位素组成。

4.4 氧化还原作用

自然样品、实验以及理论计算表明,中低温条件下氧化还原状态变化会导致显著的 Cu 同位素分馏(Zhu et al., 2002; Ehrlich et al., 2004; Markl et al., 2006; Asael et al., 2007; Sherman, 2013)。近年来,在高温岩浆体系中氧化还原对 Cu 同位素分馏的影响逐渐在铜镍矿床中得以体现。Zhao 等(2017, 2019)在东天山图拉尔根矿床的浸染状矿石中识别出较大的 Cu 同位素变化,认为早期橄榄石和辉石的结晶以及硫化物熔离导致岩浆中 Fe^{3+} 浓度升高,触发的氧化还原反应($\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$),从而促使 Cu 同位素发生分馏,

导致晚期熔离的硫化物相比早期阶段富集重的 Cu 同位素。对于块状硫化物矿石,硫化物熔体分异过程中 MSS(monosulfide solid-solution; 单硫化物固溶体)的结晶会提升残余硫化物熔体的氧逸度,使其富集重 Cu 同位素(Naldrett et al., 2000; Wohlgemuth-Ueberwasser et al., 2013),最终形成富集重 Cu 同位素的块状黄铜矿。Zhao 等(2022b)进一步研究了中亚造山带葫芦、黄山东、黄山南、图拉尔根 4 个矿床的岩浆氧逸度,指出 $f\text{O}_2$ 与橄榄石 Fo 值呈负相关,与全岩 Cu/Pd 和黄铜矿 $\delta^{65}\text{Cu}$ 呈正相关,认为随着橄榄石分离结晶和硫化物熔离,岩浆体系氧逸度逐步提升,熔离的硫化物逐渐富集重 Cu 同位素。然而,上述趋势基于多矿床非同源岩浆样品的总体趋势,单一造山带铜镍矿床中尚未观察到显著变化。Tang 等(2020)发现喀拉通克和白石泉矿床中富 Cu 矿石与其他类型矿石的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值相似,Noril'sk、Partridge River 和 Eagle 矿床的浸染状与块状矿石之间的 Cu 同位素也没有显著差异。Tang 等(2024a)在夏日哈木矿床发现早期形成的硫化物具有与晚期相似的 Cu 同位素组成。此外,理论上由于镁铁质岩石的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 低于超镁铁岩,镁铁质岩石中黄铜矿相比超镁铁岩要更富集 Cu^+ ,且具有更轻的 Cu 同位素组成(Schauble, 2004)。然而,Brzowski 等(2021b)在 Marathon 矿床中发现辉长岩中的黄铜矿 Cu 同位素与辉石岩相似,甚至更重。这些研究表明大部分矿床的 Cu 同位素组成并不明显受氧化还原作用控制。已有研究指出,含硫化物的岩浆体系中 Cu 同位素的变化可能与氧逸度变化有关,但仍需同源岩浆中高氧逸度和低氧逸度产物进一步证实。

4.5 R 因子

Naldrett 等(1996, 2000)提出,硫化物熔体可以与大量未经历混染的富含亲铜元素的硅酸盐岩浆(硫不饱和岩浆)相互作用来解释 Noril'sk 和 Voisey's Bay 矿床中高品位的硫化物矿石,其强调了初始形成的硫化物从硅酸盐岩浆中不断的获得金属从而达到硫化物矿石品位的升高。例如: $\text{MeO}_{\text{硅酸盐}} + \text{FeS}_{\text{硫化物}} = \text{MeS}_{\text{硫化物}} + \text{FeO}_{\text{硅酸盐}}$ 、 $\text{MeS}_{\text{硅酸盐}} + \text{FeS}_{\text{硫化物}} = \text{FeS}_{\text{硅酸盐}} + \text{MeS}_{\text{硫化物}}$ 。在动态岩浆通道系统中,硫化物中的金属元素含量可以通过开放体系下的方程表示。

$$C_{\text{sul}}^f = C_{\text{sil}}^i \times \left\{ D - \left\{ (D-1) \times e^{-(1/D \times R)} \right\} \right\} \quad (1)$$

也可以利用封闭体系中下的方程进行迭代来表示。

$$C_{\text{sul}}^f = \left\{ C_{\text{sul}}^i + (R \times C_{\text{sil}}^i) \right\} / (1 + R/D) \quad (2)$$

式中: C_{sul}^f 、 C_{sil}^i 、 C_{sil}^f 分别是最终硫化物、初始硫化物熔体和初始硅酸盐岩浆中元素浓度, D 是金属在硫化物和硅酸盐岩浆中的配分系数, R 是硅酸盐岩浆和硫化物质量的比值。Ripley 等(2003)认为, 在此过程中不仅发生了元素的交换, 也可能发生同位素交换, 已有的研究案例包括 S、Fe、Cu 等同位素 (Ding et al., 2019; Brzozowski et al., 2021a, 2021b), 不同的同位素具有不同的变化特点 (邱坦等, 2024), 以 Cu 同位素为例, 平衡条件下硫化物的 Cu 同位素组成可以表示为。

$$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{sul}}^f = \left[\delta^{65}\text{Cu}_{\text{sil}}^i + \left\{ R^0 \left(\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{sil-sul}} + \delta^{65}\text{Cu}_{\text{sil}}^i \right) \right\} \right] / (1 + R^0) \quad (3)$$

$$R^0 = C_{\text{sil}}^i / C_{\text{sil}}^f \times R \quad (4)$$

式中: $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{sil}}^i$ 和 $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{sil}}^f$ 为初始和最终硫化物熔体的 Cu 同位素组成; $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{sil}}^i$ 为初始硅酸盐熔体的 Cu 同位素组成。在低 R 因子条件下, 硫化物熔体的 Cu 同位素变化较大, 在高 R 因子条件下, 硫化物熔体的 Cu 同位素趋于统一。

Brzozowski 等(2021b)发现, Marathon 矿床的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 与 Cu/Pd 和 S/Se 值呈负相关性, 并通过模拟计算提出 R 因子对 Cu/Pd、S/Se 值和 Cu 同位素的变化有控制作用。在其模型中, 由于太古宙沉积岩的混染作用, 硫化物熔体表现出高于地幔的 Cu/Pd、S/Se 值以及低于地幔的 $\delta^{65}\text{Cu}$, 而在随后的硫化物与硅酸盐熔体相互作用过程中, 随着 R 因子增大, Cu/Pd 和 S/Se 逐渐降低直到低于地幔值, 同时硫化物 $\delta^{65}\text{Cu}$ 逐渐增大并趋近于母岩浆的 Cu 同位素组成。然而, Smith 等(2022)提出 R 因子会导致硫化物偏离母岩浆的 Cu 同位素组成, 并以此解释 Partridge River 侵入岩中块状硫化物较低的 $\delta^{65}\text{Cu}$ (低至 -1.14%), 这表明在硫化物与硅酸盐熔体相互作用过程中, Cu 同位素的分馏方向仍需进一步研究。

4.6 多同位素联合示踪矿床成因

单一同位素体系通常受多个地质过程控制, 为解决矿床学中的实际问题带来了困扰, 前人尝试联合 Cu 同位素与其他稳定同位素 (如 S、Fe 和 Ni 同位素) 来研究岩浆铜镍硫化物矿床的成岩-成矿过程。Malitch 等(2014)发现, 俄罗斯 Noril'sk 铜镍矿集区不同富矿岩体之间的硫化物矿石 Cu 与 S 同位素组成具有良好的负相关性, 而贫矿岩体之间却没有这种相关性, 表明 Cu 和 S 同位素联合示踪具有寻找富矿岩体的潜力。Tang 等(2024b)指出, Cu 与 S 同位素体系存在显著差异, 单纯依赖数据相关性并不妥当。在高 R 因子

情况中, Fe 同位素难以识别地壳混染与硫化物与硅酸盐熔体的相互作用, 而 Cu 同位素可以; Cu 同位素难以识别硫化物熔体的分异过程, 而 Fe 同位素则具备这一优势 (Brzozowski et al., 2021a, 2021b; Tang et al., 2024b)。Tang 等(2024a)联合 Cu 与 Fe 同位素研究了喀拉通克的成矿过程, 认为大部分硫化物矿石的 Cu 和 Fe 同位素组成可解释母岩浆来源于交代地幔源区 ($\delta^{57}\text{Fe}=0.15\%$, $\delta^{65}\text{Cu}=-0.07\%$), 并经历了下地壳混染, R 因子为 100~1 000。硅酸盐熔体和硫化物熔体 Fe 同位素的迅速交换和再平衡导致块状矿石中黄铜矿和磁黄铁矿具有相似的 Fe 同位素组成, 而浸染状矿石中的硫化物显示较大的 Fe 同位素范围, 其受控于单硫化物固熔体和中间态固熔体 (ISS: intermediate solid solution) 的比例。作为铜镍硫化物矿床的主要成矿金属, Cu 和 Ni 同位素展现出相似的地球化学性质, 硫化物的分离结晶都会导致两种同位素分馏 (Huang et al., 2016a; Liu et al., 2023; Chen et al., 2023; Yang et al., 2023), 不过硅酸盐矿物的结晶对两种同位素的分馏影响仍待精准揭示。

源区 Cu 同位素不均一、地壳混染、硫化物熔离、氧逸度的变化以及 R 因子都是导致岩浆铜镍硫化物矿床 Cu 同位素变化的潜在因素, 未来可以通过联合其他同位素, 识别不同类型的岩浆源区特征、岩浆演化和地壳混染过程, 进而揭示金属元素释放-迁移-富集机制, 完善岩浆铜镍硫化物矿床成矿模型, 上述认识的进展对深入理解壳幔物质循环及其资源效应具有重要意义。

5 结语与展望

(1) 前人利用 Cu 同位素研究外生和热液矿床的岩石成因和成矿机制时, 通常基于一个前提, 即高温地质过程 Cu 同位素变化很小。然而, 高温岩浆过程中确实是存在显著的 Cu 同位素分馏, 这与传统认知中高温地质过程中同位素分馏较小的观念截然不同。因此, 重新审视高温地质过程中 Cu 同位素变化被忽略的假设, 以便更有效地利用 Cu 同位素来追溯矿床的成因。

(2) 高温岩浆体系中 Cu 同位素的显著分馏现象主要归因于多个平衡分馏过程的叠加或者瑞利分馏过程对同位素的放大效应, 具体包括: 地幔源区 Cu 同位素的不均一性、壳源物质的混染、硫化物相和硅酸

盐相之间的 Cu 同位素分馏,以及氧化还原状态的改变。其中,氧化还原状态于 Cu 同位素的影响体现在两方面:①Cu 同位素随岩浆氧逸度的变化而变化。②氧化性熔/流体导致原生硫化物的分解及其二次沉淀,从而导致 Cu 同位素变化。未来研究应重点关注动力学过程中 Cu 同位素分馏的具体机制和影响。

(3)尽管已有大量关于铜镍矿床中 Cu 同位素的研究,但多集中于解释 Cu 同位素数据的特征,而未充分将其作为地球化学示踪工具来辅助矿床成因的探索。因此,将 Cu 同位素应用于铜镍矿床的研究还有很大的发展空间。未来需要在矿床地质特征和控矿因素的详细研究基础上,结合精细的模拟计算与原位同位素分析,将矿床地球化学特征与成矿作用有机结合。

参考文献(References):

- 李津,唐索寒,马健雄,等.金属同位素质谱分析中样品处理的基本原则与方法[J].岩矿测试,2021,40(5):627-636.
- LI Jin, TANG Suohan, MA Jianxiong, et al. Principles and Treatment Methods for Metal Isotopes Analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(5): 627-636.
- 李世珍,朱祥坤,吴龙华,等.干法灰化和湿法消解植物样品的铜锌铁同位素测定对比研究[J].地球学报,2011,32(6):754-760.
- LI Shizhen, ZHU Xiangkun, WU Longhua, et al. A Comparative Study of Plant Sample Preparation by Dry Ashing and Wet Digestion for Isotopic Determination of Cu, Zn and Fe[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2011, 32(6): 754-760.
- 吕楠,包志安,陈开运,等.fs-LA-MC-ICP-MS非基体匹配精确测定富铜矿物的铜同位素[J].中国科学(地球科学),2022,52(11):2239-2253.
- LV Nan, BAO Zhi'an, CHEN Kaiyun, et al. Accurate analysis of Cu isotopes by fs-LA-MC-ICP-MS with non-matrix-matched calibration[J]. Science China Earth Sciences, 2022, 52(11): 2239-2253.
- 邱坦,汤庆艳,杨皓辰,等.铁同位素分馏机理以及在镁铁-超镁铁质岩浆作用和成矿作用中的应用[J].岩石矿物学杂志,2024,43(4):1034-1051.
- QIU Tan, TANG Qingyan, YANG Haochen, et al. Fractionation mechanism of iron isotope and its application in mafic-ultramafic magmatism and metallogenesis[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2024, 43(4): 1034-1051.
- 许世奎,李智,冯娟,等.星子碰撞增生过程中的同位素分馏研究进展[J].东华理工大学学报(自然科学版),2023,46(6):585-596.
- XU Yingkui, LI Zhi, FENG Juan, et al. Advances in isotopic fractionation in planetesimal collisional accretion processes[J]. Journal of East China University of Technology(Natural Science), 2023, 46(6): 585-596.
- 王倩,侯清华,张婷,等.铜同位素测定方法研究进展[J].矿物岩石地球化学通报,2016,35(3):497-506.
- WANG Qian, HOU Qinghua, ZHANG Ting, et al. Progresses of Copper Isotope Analytical Methods[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2016, 35(3): 497-506.
- 王跃,朱祥坤.铜同位素在矿床学中的应用:认识与进展[J].吉林大学学报:地球科学版,2010,40(4):739-751.
- WANG Yue, ZHU Xiangkun. Applications of Cu Isotopes on Studies of Mineral Deposits: a Status Report[J]. Journal of Jilin University(Earth Science Edition), 2010, 40(4): 739-751.
- 王泽洲,刘盛邀,李丹丹,等.铜同位素地球化学及研究新进展[J].地学前缘,2015,22(5):72-83.
- WANG Zezhou, LIU Shengyao, LI Dandan, et al. A review of progress in copper stable isotope geochemistry[J]. Earth Science Frontiers, 2015, 22(5): 72-83.
- 辛雨,薛胜超,王信水,等.汇聚环境岩浆氧化态来源的进展与展望[J].岩石学报,2023,39(9):2817-2831.
- XIN Yu, XUE Shengchao, WANG Xinshui, et al. Progress and prospect of the oxidation state of magmas in convergent tectonic settings[J]. Acta Petrologica Sinica, 2023, 39(9): 2817-2831.
- 薛胜超,刘金宇,周翊,等.交代地幔源区与造山带铜镍成矿作用[J].岩石学报,2024,40(1):60-78.
- XUE Shengchao, LIU Jinyu, ZHOU Xu, et al. Genetic correlation of metasomatized mantle source with Ni-Cu mineralization in orogenic belt[J]. Acta Petrologica Sinica, 2024, 40(1): 60-78.
- 朱祥坤,王跃,闫斌,等.非传统稳定同位素地球化学的创建与发展[J].矿物岩石地球化学通报,2013,32(6):651-688.
- ZHU Xiangkun, WANG Yue, YAN Bin, et al. Developments of Non-Traditional Stable Isotope Geochemistry[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2013, 32(6): 651-688.
- Asael D, Matthews A, Bar-Matthews M. Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel)[J]. Chemical Geology, 2007, 243(3-4): 238-254.
- Barrat J A, Zanda B, Moynier F, et al. Geochemistry of CI chondrites: Major and trace elements, and Cu and Zn isotopes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 83: 79-92.
- Ben Othman D, Luck J M, Bodinier J L, et al. Cu-Zn isotopic variations in the Earth's mantle[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(18): A46.
- Bigalke M, Kersten M, Weyer S, et al. Isotopes trace biogeochemistry and sources of Cu and Zn in an intertidal soil[J]. Soil Science Society of America Journal, 2013, 77(2): 680-691.
- Bigalke M, Weyer S, Wilcke W. Stable copper isotopes: A novel tool to trace copper behavior in hydromorphic soils[J]. Soil Science Society of America Journal. 2010, 74(1), 60-73.
- Bigalke M, Weyer S, Wilcke W. Stable Cu isotope fractionation in soils during oxic weathering and podzolization[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(11): 3119-3134.
- Bishop M C, Moynier F, Weinstein C, et al. The Cu isotopic composition of iron meteorites[J]. Meteoritics and Planetary Science, 2012, 47(2): 268-276.
- Bohlien S R, Merzger K. Origin of granulite terranes and the formation of the lowermost continental crust[J]. Science, 1989, 244: 326-329.

- Borrok D M, Wanty R B, Ridley W I, et al. Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement[J]. *Chemical Geology*, 2007, 242(3): 400–414.
- Boyle E A, John S, Abouchami W, et al. Geotraces IC1 (BATS) contamination-prone trace element isotopes Cd, Fe, Pb, Zn, Cu, and Mo intercalibration[J]. *Limnology and Oceanography: methods*, 2012, 10(9): 653–665.
- Brzozowski M J, Good D J, Wu C, et al. Cu isotope systematics of conduit-type Cu-PGE mineralization in the Eastern Gabbro, Coldwell Complex, Canada[J]. *Mineralium Deposita*, 2021b, 56(4): 707–724.
- Brzozowski M J, Good D J, Wu C, et al. Iron isotope fractionation during sulfide liquid evolution in Cu-PGE mineralization of the Eastern Gabbro, Coldwell Complex, Canada[J]. *Chemical Geology*, 2021a, 576: 120282.
- Busigny V, Chen J B, Philippot P, et al. Insight into hydrothermal and subduction processes from copper and nitrogen isotopes in oceanic metagabbros[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 498: 54–64.
- Chen C F, Foley S F, Shcheka S S, et al. Copper isotopes track the Neoproterozoic oxidation of cratonic mantle roots[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 4311.
- Chen L M, Lightfoot P C, Zhu J M, et al. Nickel isotope ratios trace the process of sulfide-silicate liquid immiscibility during magmatic differentiation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2023, 353: 1–12.
- Chen Z X, Chen J B, Tamehe L S. Heavy Copper Isotopes in Arc-Related Lavas From Cold Subduction Zones Uncover a Sub-Arc Mantle Metasomatized by Serpentine-Derived Sulfate-Rich Fluids[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2022, 127(10): e2022JB024910.
- Day J M D, Sossi P A, Shearer C K, et al. Volatile distributions in and on the Moon revealed by Cu and Fe isotopes in the ‘Rusty Rock’ 66095[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 266: 131–143.
- Debret B, Beunon H, Mattielli N, et al. Ore component mobility, transport and mineralization at mid-oceanic ridges: A stable isotopes (Zn, Cu and Fe) study of the Rainbow massif (Mid-Atlantic Ridge 36 14' N)[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 503: 170–180.
- Dhaliwal J K, Day J M D, Creech J B, et al. Volatile depletion and evolution of Vesta from coupled Cu-Zn isotope systematics [C]//European Geosciences Union (EGU) General Assembly Conference Abstracts, 2021: EGU21-12820.
- Ding S, Dasgupta R. The fate of sulfide during decompression melting of peridotite-implications for sulfur inventory of the MORB-source depleted upper mantle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 459(1): 183–195.
- Ding X, Ripley E M, Wang W Z, et al. Iron isotope fractionation during sulfide liquid segregation and crystallization at the Lengshuiqing Ni-Cu magmatic sulfide deposit, SW China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 261: 327–341.
- Ehrlich S, Butler I, Halicz L, et al. Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, CuS[J]. *Chemical Geology*, 2004, 209(3): 259–269.
- Fang S B, Huang J, Ackerman L, et al. Copper migration and enrichment in the mantle wedge: Insights from orogenic peridotites and pyroxenites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2024, 380: 83–95.
- Fellows S A, Canil D. Experimental study of the partitioning of Cu during partial melting of Earth's mantle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 337: 133–143.
- Feng Y T, Zhang W, Hu Z C, et al. New Potential Sulfide Reference Materials for Microbeam S-Fe-Cu Isotope Measurements[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2023, 48(1): 227–244.
- Fernandez A, Borrok D M. Fractionation of Cu, Fe and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks[J]. *Chemical Geology*, 2009, 264(1–4): 1–12.
- Guo H H, Xia Y, Bai R X, et al. Experiments on Cu-isotope fractionation between chlorine-bearing fluid and silicate magma: implications for fluid exsolution and porphyry Cu deposits[J]. *National Science Review*, 2020, 7(8): 1319–1330.
- Herzog G F, Moynier F, Albarède F, et al. Isotopic and elemental abundances of copper and zinc in lunar samples, ZagamiPele's hairs, and a terrestrial basalt[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(19): 5884–5904.
- Hou Q H, Zhou L, Gao S, et al. 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[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(1): 280–287.
- Huang J, Liu S A, Wörner G, et al. Copper isotope behavior during extreme magma differentiation and degassing: a case study on Laacher See phonolite tephra (East Eifel, Germany)[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2016a, 171: 1–16.
- Huang J, Liu S A, Gao Y J, et al. Copper and zinc isotope systematics of altered oceanic crust at IODP Site 1256 in the eastern equatorial Pacific[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2016b, 121(10): 7086–7100.
- Huang J, Huang F, Wang Z C, et al. Copper isotope fractionation during partial melting and melt percolation in the upper mantle: Evidence from massif peridotites in Ivrea-Verbano Zone, Italian Alps[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 211: 48–63.
- Huang J, Fang S B, Guo S. Fluid-mediated Cu and Zn isotope fractionation in subduction zones and implications for arc volcanism: Constraints from high pressure veins within eclogites in the Dabie Orogen[J]. *Chemical Geology*, 2024, 663: 122258.
- Ikehata K, Hirata T. Copper isotope characteristics of copper-rich minerals from the Horoman peridotite complex, Hokkaido, northern Japan[J]. *Economic Geology*, 2012, 107(7): 1489–1497.
- Ikehata K, Hirata T. Evaluation of UV-fs-LA-MC-ICP-MS for precise in situ copper isotopic microanalysis of cubanite[J]. *Analytical Sciences*, 2013, 29(12): 1213–1217.
- Ikehata K, Notsu K, Hirata T. In situ determination of Cu isotope ratios in copper-rich materials by NIR femtosecond LA-MC-ICP-

- MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(7): 1003–1008.
- Irrgeher J, Prohaska T, Sturgeon R E, et al. Determination of strontium isotope amount ratios in biological tissues using MC-ICPMS[J]. *Analytical Methods*, 2013, 5(7): 1687–1694.
- Kempton P D, Mathur R, Harmon R S, et al. Cu-isotope evidence for subduction modification of lithospheric mantle[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2022, 23(8): <https://doi.org/10.1029/2022GC010436>.
- Lambart S, Koornneef J M, Millet M A, et al. Highly heterogeneous depleted mantle recorded in the lower oceanic crust[J]. *Nature Geoscience*, 2019, 12(6): 482–486.
- Larner F, Rehkämper M, Coles B J, et al. A new separation procedure for Cu prior to stable isotope analysis by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(8): 1627–1632.
- Larson P B, Maher K, Ramos F C, et al. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments[J]. *Chemical Geology*, 2003, 201(3-4): 337–350.
- Lauwens S, Costas-Rodriguez M, Vanhaecke F. Ultra-trace Cu isotope ratio measurements via multi-collector ICP-mass spectrometry using Ga as internal standard: an approach applicable to micro-samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1025: 69–79.
- Le Roux V, Dasgupta R, Lee C T A. Recommended mineral-melt partition coefficients for FRTEs (Cu), Ga, and Ge during mantle melting[J]. *American Mineralogist*, 2015, 100(11-12): 533–2544.
- Lee C T A, Luffi P, Chin E J, et al. Copper systematics in arc magmas and implications for crust-mantle differentiation[J]. *Science*, 2012, 336(6077): 64–68.
- Li J, Tang S H, Zhu X K, et al. Basaltic and Solution Reference Materials for Iron, Copper and Zinc Isotope Measurements[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2018(1): 163–175.
- Li W Q, Jackson S E, Pearson N J, et al. The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia[J]. *Chemical Geology*, 2009, 258(1-2): 38–49.
- Li Y, Audétat A. Partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and hydrous basanite melt at upper mantle conditions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 355: 327–340.
- Little S H, Vance D, Mcmanus J, et al. Copper isotope signatures in modern marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 212: 253–273.
- Liu S A, Li D D, Li S G, et al. High-precision copper and iron isotope analysis of igneous rock standards by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014a, 29(1): 122–133.
- Liu X C, Xiong X L, Audétat A, et al. Partitioning of copper between olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, spinel, garnet and silicate melts at upper mantle conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014b, 125: 1–22.
- Liu S A, Huang J, Liu J G, et al. Copper isotopic composition of the silicate Earth[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 427: 95–103.
- Liu S A, Liu P P, Lv Y W, et al. Cu and Zn isotope fractionation during oceanic alteration: Implications for Oceanic Cu and Zn cycles[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 257: 191–205.
- Liu S Q, Li Y B, Liu J, et al. Equilibrium Cu isotope fractionation in copper minerals: a first-principles study[J]. *Chemical Geology*, 2021, 564: 120060.
- Liu S A, Rudnick R L, Liu W R, et al. Copper isotope evidence for sulfide fractionation and lower crustal foundering in making continental crust[J]. *Science Advances*, 2023, 9(36). DOI: 10.1126/sciadv.adg6995.
- Luck J M, Othman D B, Albarède F. Zn and Cu isotopic variations in chondrites and iron meteorites: early solar nebula reservoirs and parent-body processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(22): 5351–5363.
- Luck J M, Othman D B, Barrat J A, et al. Coupled ^{63}Cu and ^{16}O excesses in chondrites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(1): 143–151.
- Luo C H, Wang R, Zhao Y, et al. Mobilization of Cu in the continental lower crust: A perspective from Cu isotopes[J]. *Geoscience Frontiers*, 2023, 14(5): 101590.
- Malitch K N, Latypov R M, Badanina I Y, et al. Insights into ore genesis of Ni-Cu-PGE sulfide deposits of the Noril'sk Province (Russia): Evidence from copper and sulfur isotopes[J]. *Lithos*, 2014, 204: 172–187.
- Maréchal C N, Télouk P, Albarède F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 1999, 156(1): 251–273.
- Markl G, Lahaye Y, Schwinn G. Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(16): 4215–4228.
- Mason T F D, Weiss D J, Horstwood M, et al. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(2): 209–217.
- Mathur R, Dendas M, Titley S, et al. Patterns in the Copper Isotope Composition of Minerals in Porphyry Copper Deposits in Southwestern United States[J]. *Economic Geology*, 2010, 105(8): 1457–1467.
- Mathur R, Ruiz J, Titley S, et al. Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(22): 5233–5246.
- Mathur R, Titley S, Barra F, et al. Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2009, 102(1): 1–6.
- Meija J, Yang L, Sturgeon R E, et al. Certification of natural isotopic abundance inorganic mercury reference material NIMS-1 for absolute isotopic composition and atomic weight[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(3): 384–389.
- Moynier F, Albarède F, Herzog G F. Isotopic composition of zinc, copper, and iron in lunar samples[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(24): 6103–6117.
- Moynier F, Blichert-Toft J, Telouk P, et al. Comparative stable isotope geochemistry of Ni, Cu, Zn, and Fe in chondrites and iron

- meteorites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(17): 4365–4379.
- Moynier F, Koeberl C, Beck P, et al. Isotopic fractionation of Cu intertities[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(2): 799–807.
- Moynier F, Vance D, Fujii T, et al. The isotope geochemistry of zinc and copper[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82(1): 543–600.
- Naldrett A J, Fedorenko V A, Asif M, et al. Controls on the composition of Ni-Cu sulfide deposits as illustrated by those at Noril'sk, Siberia[J]. *Economic Geology*, 1996, 91(4): 751–773.
- Naldrett A J, Singh J, Krstic S, et al. The mineralogy of the Voisey's Bay Ni-Cu-Co deposit, northern Labrador, Canada: Influence of oxidation state on textures and mineral compositions[J]. *Economic Geology*, 2000, 95(4): 889–900.
- Neuman M, Gargano A, Shearer C K, et al. Volatile element evolution in the Martian crust: communications with the Martian surface and atmosphere[C]//Lunar and Planetary Institute, NASA Johnson Space Center, 53rd Lunar and Planetary Science Conference, Texas: Woodlands, 2022: 1385.
- Paquet M, Moynier F, Yokoyama T, et al. Contribution of Ryugu-like material to Earth's volatile inventory by Cu and Zn isotopic analysis[J]. *Nature Astronomy*, 2023, 7: 182–189.
- Qu Y R, Liu S A. Copper isotope constraints on the origins of basaltic and andesitic magmas in the Tengchong volcanic field, SE Tibet[J]. *Geoscience Frontiers*, 2024, 15(4): 101818.
- Ripley E M, Dong S F, Li C, et al. Cu isotope variations between conduit and sheet-style Ni-Cu-PGE sulfide mineralization in the Midcontinent Rift System, North America[J]. *Chemical Geology*, 2015, 414: 59–68.
- Ripley E M, Li C. Sulfide saturation in mafic magmas: Is external sulfur required for magmatic Ni-Cu-(PGE) ore genesis[J]. *Economic Geology*, 2013, 108(1): 45–58.
- Ripley E M, Li C. Sulfur isotope exchange and metal enrichment in the formation of magmatic Cu-Ni-(PGE) deposits[J]. *Economic Geology*, 2003, 98(3): 635–641.
- Rouxel O, Fouquet Y, Ludden J N. Copper isotope systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge[J]. *Economic Geology*, 2004, 99(3): 585–600.
- Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust[J]. *Treatise on Geochemistry*, 2003, 3: 1–64.
- Savage P S, Moynier F, Chen H, et al. Copper isotope evidence for large-scale sulphide fractionation during Earth's differentiation[J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 2015, 1(1): 53–64.
- Schauble E A. Applying stable isotope fractionation theory to new systems[J]. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 2004, 55(1): 65–111.
- Sherman D M. Equilibrium isotopic fractionation of copper during oxidation/reduction, aqueous complexation and ore-forming processes: Predictions from hybrid density functional theory[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 118: 85–97.
- Shields W R, Goldich S S, Garner E L, et al. Natural variations in the abundance ratio and the atomic weight of copper[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1965, 70(2): 479–491.
- Smith J M, Ripley E M, Li C, et al. Cu and Ni Isotope Variations of Country Rock-Hosted Massive Sulfides Located Near Midcontinent Rift Intrusions[J]. *Economic Geology*, 2022, 117(1): 195–211.
- Sullivan K, Layton-Matthews D, Leybourne M, et al. Copper Isotopic Analysis in Geological Reference Materials by MC-ICP-MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2020, 44(2): 349–362.
- Sun P, Niu Y L, Chen S, et al. Copper isotope fractionation during magma differentiation: evidence from lavas on the East Pacific Rise at 10°30'N[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2023, 356: 93–104.
- Takano S, Tanimizu M, Hirata T, et al. Isotopic constraints on biogeochemical cycling of copper in the ocean[J]. *Nature communications*, 2014, 5(1): 1–7.
- Tang D M, Qin K Z, Su B X, et al. Sulfur and copper isotopic signatures of chalcopyrite at Kalatongke and Baishiquan: Insights into the origin of magmatic Ni-Cu sulfide deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 275: 209–228.
- Tang Q Y, Bao J, Zhang Y, et al. Copper isotope fractionation during magmatic evolution in a convergent tectonic setting: Constraints from sulfide Cu-S isotopes and whole-rock PGE of the Xiarhamu Ni-Cu sulfide deposit[J]. *Chemical Geology*, 2024a, 668: 122348.
- Tang D M, Qin K Z, Evans N J, et al. Sulfide copper-iron isotopic fractionation during formation of the Kalatongke magmatic Cu-Ni sulfide deposit in the Central Asian Orogenic Belt[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2024b, 25(6): e2023GC011406.
- Taylor S R, McLennan S M, McCulloch M T. Geochemistry of loess, continental crustal composition and crustal model ages[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(11): 1897–1905.
- Thompson C M, Ellwood M J. Dissolved copper isotope biogeochemistry in the Tasman Sea, SW Pacific Ocean[J]. *Marine Chemistry*, 2014, 165: 1–9.
- Tollan P, Hermann J. Arc magmas oxidized by water dissociation and hydrogen incorporation in orthopyroxene[J]. *Nature Geoscience*, 2019, 12(8): 667–671.
- Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances[J]. *Journal of the Chemical Society (London)*, 1947: 562–581.
- Vance D, Archer C, Bermin J, et al. The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 274(1): 204–213.
- Wang Q, Zhou L, Feng L, et al. Use of a Cu-selective resin for Cu preconcentration from seawater prior to its isotopic analysis by MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(11): 2732–2739.
- Wang Z C, Becker H, Gawronski T. Partial re-equilibration of highly siderophile elements and the chalcogens in the mantle: A case study on the Baldissero and Balmuccia peridotite massifs (Ivrea Zone, Italian Alps)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 108: 21–44.

- Wang Z C, Becker H. Abundances of Ag and Cu in mantle peridotites and the implications for the behavior of chalcophile elements in the mantle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 160: 209–226.
- Wang Z C, Park J W, Wang X, et al. Evolution of copper isotopes in arc systems: Insights from lavas and molten sulfur in Niutahi volcano, Tonga rear arc[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 250: 18–33.
- Wang Z C, Zhang P Y, Li Y B. Copper recycling and redox evolution through progressive stages of oceanic subduction: Insights from the Izu-Bonin-Mariana forearc[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 574: 117178.
- Williams H M, Archer C. Copper stable isotopes as tracers of metal-sulphide segregation and fractional crystallisation processes on iron meteorite parent bodies[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(11): 3166–3178.
- Wohlge-muth-Ueberwasser C C, Fonseca R O C, Ballhaus C, et al. Sulfide oxidation as a process for the formation of copper-rich magmatic sulfides[J]. *Mineralium Deposita*, 2013, 48: 115–127.
- Xia Y, Kiseeva E S, Wade J, et al. The effect of core segregation on the Cu and Zn isotope composition of the silicate Moon[J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 2019, 12: 12–17.
- Xue S C, Deng J, Wang Q F, et al. The redox conditions and C isotopes of magmatic Ni-Cu sulfide deposits in convergent tectonic settings: The role of reduction process in ore genesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 306: 210–225.
- Xue S C, Wang Q F, Deng J, et al. Mechanism of organic matter assimilation and its role in sulfide saturation of oxidized magmatic ore-forming system: insights from C-S-Sr-Nd isotopes of the Tulaergen deposit in NW China[J]. *Mineralium Deposita*, 2022, 57(7): 1123–1141.
- Yang L, Peter C, Panne U, et al. Use of Zr for mass bias correction in strontium isotope ratio determinations using MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(9): 1269–1274.
- Yang X M, Wang S J, Zhang Y W, et al. Nickel isotope fractionation during magmatic differentiation[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2023, 24(6): e2023GC010926.
- Zhang G L, Liu Y S, Moynier F, et al. Copper mobilization in the lower continental crust beneath cratonic margins, a Cu isotope perspective[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 322: 43–57.
- Zhang R Y, Liou J G, Zheng J P, et al. Petrogenesis of eclogites enclosed in mantle-derived peridotites from the Sulu UHP terrane constraints from trace elements in minerals and Hf isotopes in zircon[J]. *Lithos*, 2009, 109(3-4): 176–192.
- Zhang W Q, Liu C Z, Lissenberg C J, et al. Post-cumulus control on copper isotopic fractionation during oceanic intra-crustal magmatic differentiation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2024, 369: 35–50.
- Zhang Y, Bao Z, Lv N, et al. Copper Isotope Ratio Measurements of Cu-Dominated Minerals Without Column Chromatography Using MC-ICP-MS[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 609.
- Zhao Y, Xue C J, Liu S A, et al. Copper isotope fractionation during sulfide-magma differentiation in the Tulaergen magmatic Ni-Cu deposit, NW China[J]. *Lithos*, 2017, 286-287: 206–215.
- Zhao Y, Xue C J, Liu S A, et al. Redox reactions control Cu and Fe isotope fractionation in a magmatic Ni-Cu mineralization system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 249: 42–58.
- Zhao Y, Liu S A, Xue C J, et al. Copper isotope evidence for a Cu-rich mantle source of the world-class Jinchuan magmatic Ni-Cu deposit[J]. *American Mineralogist*, 2022a, 107(4): 673–683.
- Zhao Y, Liu S A, Xue C J, et al. Copper isotope fractionation in magmatic Ni-Cu mineralization systems associated with the variation of oxygen fugacity in silicate magmas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022b, 338: 250–263.
- Zhao Y, Liu S A, Xue C J, et al. Metasomatized mantle facilitates the genesis of magmatic nickel-copper sulfide deposits in orogenic belts: A copper isotope perspective[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2024a, 366: 128–140.
- Zhao Y, Wang S J, Xue C J, et al. Hidden deep sulfide cumulates beneath the Jinchuan Ni-Cu-platinum-group element deposit (China) inferred from Ni-Cu isotopes[J]. *Geology*, 2025, 53(1): 3–7.
- Zheng Y C, Liu S A, Wu C D, et al. Cu isotopes reveal initial Cu enrichment in sources of giant porphyry deposits in a collisional setting[J]. *Geology*, 2019, 47(2): 135–138.
- Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, et al. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 200(1-2): 47–62.
- Zhu X K, O'niions R K, Guo Y, et al. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers[J]. *Chemical Geology*, 2000, 163(1-4): 139–149.
- Zhu Y T, Li M, Wang Z C, et al. High-precision Copper and Zinc Isotopic Measurements in Igneous Rock Standards Using Large-geometry MC-ICP-MS[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2019, 40(6): 206–214.
- Zou Z Q, Wang Z C, Li M, et al. Copper isotope variations during magmatic migration in the mantle: Insights from mantle pyroxenites in Balmuccia peridotite massif[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2019, 124(11): 11130–11149.
- Zou Z Q, Wang Z Q, Xu Y G, et al. Contrasting Cu isotopes in mid-ocean ridge basalts and lower oceanic crust: Insights into the oceanic crustal magma plumbing systems[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2024a, 627: 118563.
- Zou Z Q, Wang Z C, Xu Y G, et al. Deep mantle cycle of chalcophile metals and sulfur in subducted oceanic crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2024b, 370: 15–28.