

铜同位素地球化学研究及其在矿床学应用的评述和讨论

葛 军, 陈衍景, 邵宏翔
(北京大学地质学系, 北京 100871)

[摘要]不同地质条件和成矿环境中的铜同位素组成有显著差异,表明利用含铜矿物的铜同位素组成可以作为成矿物质来源的示踪剂。并且,由于铜是主要成矿元素之一,所以铜同位素对于成矿物质来源和成矿过程的示踪更为直接。文章介绍和评述了铜同位素的测试、研究和应用的进展,认为当前对于铜同位素分馏知识的匮乏严重制约着铜同位素研究和应用。从同位素分馏的基本原理出发,提出了铜同位素分馏研究的思路以及可能的分馏规律,对于已发表的部分地质样品测试数据,给出了新的解释,并预测溶解于海水中的铜离子应亏损 ^{65}Cu 。

[关键词]铜同位素 分馏作用 地球化学示踪剂 成矿作用

[中图分类号]P632 **[文献标识码]**A **[文章编号]**0495-5331(2004)03-0005-06

近年来,质谱仪分析和同位素样品制备技术的改进,大大提高了同位素测试的精度,使同位素地球化学理论进一步成熟和完善。新一代多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)应用在同位素地球化学中,拓宽了地球化学方法在地质学、生物学、海洋学和环境学等方面的应用范围,尤其是在矿床学领域里将有很大的应用前景。本文旨在介绍铜同位素研究进展及其在矿床学领域的应用情况,以期抛砖引玉。

1 铜的元素地球化学简述

铜属于第四周期IB族元素,在自然界中有2个稳定同位素, ^{65}Cu 和 ^{63}Cu ,分别占自然界中铜元素的30.83%和69.17%^[1]。 Cu 的价电子组态为 $3d^{10}4s^1$,半径($1.278\text{\AA}$),主极化能力强,亲硫性强,是亲硫元素的典型代表,在自然界主要呈硫化物或含硫酸盐矿物存在。铜在硫化物中与硫呈四配位,因为铜与锌的四面体共价离子半径相近(各为135pm和131pm)^[2],所以 Cu 很容易进入闪锌矿的晶格中。含铜的主要矿物有自然铜、辉铜矿、铜蓝、黄铜矿、黝铜矿、斑铜矿、赤铜矿、孔雀石及蓝铜矿等^[3],其中,黄铜矿分布最广,是多种类型铜矿床^[4~7]的最主要

工业矿物。

铜在不同类型岩浆岩中的含量变化:基性岩>中性岩>超基性岩和酸性岩>碱性岩(表1)^[8]。这一变化规律与岩石中硫的有效浓度基本一致,基性岩中硫的有效浓度最高,而含 SiO_2 很高的酸性岩中硫的有效浓度最低。铜在热液中可与 S^{2-} 、 Cl^- 、 OH^- 等形成配合物,如 $[\text{Cu}(\text{HS})_3]^-$ 、 $[\text{Cu}(\text{HS})_3]^{3-}$ 、 $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ 和 $[\text{CuCl}_3]^-$ 等,而随热液迁移。在风化过程中,岩石和矿石中的含铜矿物,经过氧化而形成 CuSO_4 溶液,进而形成表生条件下的稳定矿物,如孔雀石、蓝铜矿等。

表1 各种火成岩中铜的平均含量 $\omega_B/10^{-6}$

岩石	超基性岩	基性岩	中性岩	正长岩	酸性岩	
					富Ca	贫Ca
含量	10	87	35	3	30	10

据魏德波尔^[8]。

在多种地质作用过程中,铜的同位素发生不同程度的分馏作用,造成不同的物相具有不同的 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$,例如,不同含铜化合物之间,化合物与自然铜之间。铜同位素分馏的方向(即 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 增高或降低)和程度取决于物相的热力学参数(如化学键的键强、自由能、热力学势、熵等),同时受到体系

[收稿日期]2003-05-19; **[修订日期]**2003-07-10; **[责任编辑]**余大良。

[基金项目]国家自然科学基金(编号:40373007和40352003)资助。

[第一作者简介]葛 军(1978年-),男,2003年毕业于北京大学,获硕士学位,现在地质科学研究院攻读博士学位。

的 pH 值、 f_{O_2} 、温度和离子浓度等因素的影响。具体的分馏机制和过程,尚待实验和理论研究。

铜同位素分析仪器和方法的进展促使了铜同位素地球化学研究迅速发展,应用范围比较广泛,不但在地质学领域^[9-12],而且在生物学^[13]、环境学^[14]、材料学和天文学^[15]等学科领域也开始得到应用。

2 铜同位素分析方法的进展

Shield 等^[1]早在 1965 年就测试得出⁶⁵Cu 和⁶³Cu 在自然界中的丰度分别为 30.83% 和 69.17%。限于当时分析测试手段的落后,无法进行更深入的分析。在以后的几十年里,一些学者^[16]不断更新技术方法和仪器,试图更精确地测得铜同位素组成,但测得的同位素组成数据与分析方法上的误差仍在同一个数量级。

ICP-MS 的推广使用^[17-18]并被用来分析很多元素的同位素组成,促进了同位素分析技术的发展。Lyon 等^[17]和 Roehl 等^[19]先后用 ICP-MS 来测定铜和锌的同位素组成,虽然由于峰形和仪器测量的精确程度不够,未能得到满意精度的数据,但 ICP-MS 可以用来测定铜和锌的同位素组成的方法得到了公认。

随着分析手段的进步和高精度仪器(MC-ICPMS)的出现^[11,20,21],Marechal 等^[9]用高精度质谱仪测试⁶⁵Cu/⁶³Cu 的一些基础数值,率先在铜锌的同位素组成的研究上取得了新的突破。他们多接收双聚焦等离子质谱 VG Plasma 54,克服了传统 ICP 源不稳定的影响,对 Cu 和 Zn 的同位素组成进行精确测定。同时,奠定了测试铜同位素组成的试样化学前处理方法。具体如下:

对于纯净的地质样品,如自然铜、孔雀石等可以省去化学分离前处理步骤,可直接用 1 ml 浓度为 0.05 N 的 HNO₃ 溶解后上机测试。对于其它类型地质样品,则要通过如下不同程序的化学前处理而纯化:

1) 对于硅酸盐岩石和矿物样品(如玄武岩、硅酸铜等):将 10 mg 磨成粉末的样品放入 0.6:0.2:0.1 ml 的 HF:HNO₃:HClO₄ 混合浓酸中,在 100℃~120℃ 条件下溶解 24~48 h,并蒸干;然后,向残留物烧杯中加入 0.6 ml 的 6 N 浓度的 HCl,加盖后放在电热板上,加热 100℃~120℃,几小时后蒸干;重复一次最后一步。

2) 对含铜矿石矿物样品(如黄铜矿、蓝铜矿等):取粉末 2~4 mg 溶解于 0.5 ml 的浓王水中,把溶样杯盖紧放在 80℃ 电热板上,过夜后蒸干。重复

一遍实验过程。

3) 沉积样品(碳酸盐、有机物、生物硅质岩等):取样品 20 mg 置于一个纤维素薄膜(百万孔 MF 型),用去离子水冲洗除盐,然后脱水;向淋洗后的样品加入 0.5 ml 浓度为 65% 的纯 HNO₃,溶解 48~72 h 后,将溶样杯盖紧后放到 100℃~120℃ 的加热板上 12 h,然后在 80℃~100℃ 温度下开盖蒸干;再用 0.3 ml 得 65% HNO₃ 与 0.2 ml 浓 HF 的混合酸重复上一过程,以便除去硅;最后,将残留物溶解于 0.5 ml 的 30% HCl 中,把阳离子转换为氯化物型,并蒸干。

4) 以上样品经过处理后,再溶解于 1 ml 的 7 M HCl 中,把不溶解部分离心出来。在上层清液中加入 0.01 ml 的 H₂O₂ (0.10%),把铜、铁元素氧化,进行化学分离,以便分析使用。

样品经过化学溶解后,再用离子交换树脂进行进一步分离。

用于 MC-ICP-MS 分析的离子交换树脂常采用 AG MP-1 阴离子交换树脂(100~200 目,氯离子型),上述样品溶液经树脂吸附后,分别用 7 M HCl+0.01% H₂O₂、2 M HCl+0.001% H₂O₂ 和 0.15 M HNO₃ 作为淋洗液,可以有效地将样品中的 Cu、Fe 和 Zn 分别淋洗出来。这样就可以获得比较纯净的铜同位素分析的样品溶液,以便上机测试。

ICP-MS 在测试⁶⁵Cu/⁶³Cu 比值过程中容易受到同量异位素和基体效应的干扰。Zhu 等^[10]指出,可能存在的同量异位素干扰有(²³Na⁴⁰Ar)⁺,(²³Na₂¹⁶O¹H)⁺,(²⁵Mg⁴⁰Ar)⁺,可以通过测量 Na/Cu 和 Mg/Cu 的值来判断这些干扰存在的程度,如果他们的比值小于 10⁻⁴,其影响可以忽略。基体效应是指测试样品的主量元素在特定条件下对铜同位素测试结果的干扰,产生基体效应的元素也可以通过测试手段(如单独测试基体元素)来确定其是否对⁶⁵Cu/⁶³Cu 比值产生大的影响。

Marechal 等^[9]在实验过程中采用 NIST Cu 标准(SRM 976)作为实验室标准,同位素分析结果采用 $\delta^{65}\text{Cu}$ ($= [(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{样品}} / (^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{标准}} - 1] \times 10^3$) 或 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ ($= [(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{样品}} / (^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{标准}} - 1] \times 10^4$) 的形式表示。标样⁶⁵Cu/⁶³Cu 参考值为 0.4464,样品分析测试误差为 $\pm 0.04\%$ 。为了克服由于仪器产生的质量歧视和质量偏倚,他们的实验采用标准匹配法(即一个标样,一个样品交替测量)来进行仪器质量歧视和同位素分馏的校正,并得出质量歧视校正的指数方程。

Marechal 等^[9]分析的7个含铜矿物的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $-3.03\text{‰} \sim +5.74\text{‰}$,其中最低值为一个自然铜样品,最高值为一个黄铜矿样品。这证明了含铜矿物间存在明显的同位素分馏,因而有可能将铜同位素作为一种灵敏的地球化学示踪剂,用于解决实际的地质问题。其后,Marechal 等^[22]又报道了分析溶样过程中的铜同位素分馏现象,这同样说明自然过程中应有显著的同位素分馏。

3 铜同位素在矿床研究中的应用

Zhu 等^[10]对一些高温热液铜矿床和现代大洋底块状硫化物矿床的铜同位素组成进行了大量测试分析,获得了一系列重要发现和认识(表2和表3):
(1) 所研究样品的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 从 -6.17 变化到 15.85 ,变化范围是分析误差的40倍,表明铜同位素分馏作用

较为强烈,可以作为地球与行星科学研究的示踪剂;
(2) 采自同一地点的不同种类铜矿物,如自然铜、碳酸铜和黑烟卤的黄铜矿等,具有差别较大的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 值,同时,世界各地产于岩浆岩中的大陆矿床之黄铜矿 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 值较为相似,表明铜同位素组成的显著差别主要由于同位素分馏引起,而不是物源区的差异所引起,低温热流体作用过程的同位素分馏效应较强;
(3) 时代较老的海底喷流形成的硫化物矿床之黄铜矿 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 低于现代海底喷流系统的黄铜矿 $\epsilon^{65}\text{Cu}$,现代海底喷流系统的底部沉积物 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 值高于上部黄铜矿 $\epsilon^{65}\text{Cu}$,且变化范围较大,认为其原因是喷流系统活动早期优先从岩石中淋滤出 ^{65}Cu ,或者由 ^{65}Cu 亏损的晚阶段流体与先成铜硫化物发生交换作用所致,此即“两阶段模式”。

表2 大陆铜矿床铜同位素分析结果

矿物	样品编号	产地	$\epsilon^{65}\text{Cu}$	文献
自然铜	OUM22647	美国,亚利桑那州 Bisbee	-2.00	[10]
蓝铜矿	OUM1616	美国,亚利桑那州 Bisbee	15.85	[10]
自然铜	OUM15120	加拿大,苏必利尔湖	5.40	[10]
自然铜	OUM00061	俄罗斯, Yekaterinburg	-3.31	[10]
自然铜	OUM15127	英国,康沃尔	4.05	[10]
自然铜	OUM00078	英国,康沃尔, St. Cleer	12.50	[10]
自然铜	OUM00078	英国,康沃尔, St. Cleer	12.30	[10]
孔雀石	OUM23585	英国,康沃尔, Wheal Basset	-2.58	[10]
黄铜矿	OUM25139	英国,康沃尔,花岗岩	0.65	[10]
黄铜矿	Acc. Ser. 25526	英国,康沃尔,铁镁质岩石	1.28	[10]
蓝铜矿	OUM11242	澳大利亚南部, Burra	14.60	[10]
蓝铜矿	OUM6629	法国,里昂, Chessy	14.71	[10]
蓝铜矿	OUM1637	法国,里昂, Chessy	4.43	[10]
蓝铜矿	OUM1637	法国,里昂, Chessy	4.58	[10]
黄铜矿	OUM22443	南非,布什维尔德杂岩, Stavoren 矿山	-1.46	[10]
黄铜矿	OUM21981	芬兰, Outokumpo 矿山, 铁镁质岩石	-1.43	[10]
黄铜矿	Acc. Ser. 25295	加拿大,肖德贝利铜镍矿床	-1.88	[10]
黄铜矿	Acc. Ser. 25295	加拿大,肖德贝利铜镍矿床	-2.27	[10]
黄铜矿	Acc. Ser. 25300	加拿大,肖德贝利铜镍矿床	3.98	[10]
黄铜矿	Acc. Ser. 25301	加拿大,肖德贝利铜镍矿床	-1.84	[10]
黄铜矿	Acc. Ser. 25309	加拿大,肖德贝利铜镍矿床	-2.20	[10]
黄铜矿	Acc. Ser. 25309	加拿大,肖德贝利铜镍矿床	-1.83	[10]
黄铜矿	Acc. Ser. 25312	加拿大,肖德贝利铜镍矿床	-5.26	[10]
黄铜矿	Acc. Ser. 25312	加拿大,肖德贝利铜镍矿床	-6.17	[10]
黄铜矿	JM-4	金满,黄铜矿-石英脉(大脉)	3.0	[11]
黄铜矿	JM-23-1	金满,碳质泥岩中黄铜矿细脉	-36.2	[11]
黄铜矿	JM-23-2	金满,碳质泥岩中黄铜矿细脉	-37.0	[11]
砷黝铜矿	JM-12	金满,砷黝铜矿-石英脉	-16.2	[11]
砷黝铜矿	HX-81	兰坪白秧坪,方解石脉中的砷黝铜矿	-13.2	[11]

表3 太平洋和大西洋块状硫化物矿床中黄铜矿的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 值

样品编号	产地	年龄	$\epsilon^{65}\text{Cu}$
114-2-15	东太平洋隆 21°N, 轴心地堑, 活动喷口		7.75
1156-2-3	东太平洋隆 21°N, 轴心地堑, 活动喷口		3.40
1154-1-2	东太平洋隆 21°N, 轴心地堑, 活动喷口		11.47
1154-1-2	东太平洋隆 21°N, 轴心地堑, 活动喷口		11.71
HR1805	东太平洋隆 13°N, 轴心地堑, 活动喷口		6.80
HR1805	东太平洋隆 13°N, 轴心地堑, 活动喷口		7.79
HR2505	东太平洋隆 13°N, 边缘突肩西侧, 休眠喷口	20 Ka	-4.82
HR2504	东太平洋隆 13°N, 边缘突肩西侧, 休眠喷口	20 Ka	-1.86
G-4	太平洋 86°W, Galapagos 裂谷, 地点 B, 休眠喷口	9 Ka	-4.43
G-7	太平洋 86°W, Galapagos 裂谷, 地点 B, 休眠喷口	9 Ka	-3.67
G-17	太平洋 86°W, Galapagos 裂谷, 地点 B, 休眠喷口	9 Ka	-3.45
G-22	太平洋 86°W, Galapagos 裂谷, 地点 B, 休眠喷口	9 Ka	-2.37
G-14	太平洋 86°W, Galapagos 裂谷, 地点 B, 休眠喷口	9 Ka	-4.55
G-14	太平洋 86°W, Galapagos 裂谷, 地点 B, 休眠喷口	9 Ka	-4.43
2625-4-3	大西洋 Broken Spur 轴心地堑, 位置 4, 蜂窝顶部		3.38
2625-4-3	大西洋 Broken Spur 轴心地堑, 位置 4, 蜂窝顶部		3.09
2625-3-1	大西洋 Broken Spur 轴心地堑, 位置 3, 喷筒顶部		3.57
2625-3-1	大西洋 Broken Spur 轴心地堑, 位置 3, 喷筒顶部		3.24
2625-3-3	大西洋 Broken Spur 轴心地堑, 位置 3, 块状烟囱墙		6.46
2625-3-3	大西洋 Broken Spur 轴心地堑, 位置 3, 块状烟囱墙		6.36
2625-3-4	大西洋 Broken Spur 轴心地堑, 位置 3, 块状烟囱墙		10.87
2625-3-4	大西洋 Broken Spur 轴心地堑, 位置 3, 块状烟囱墙		11.30

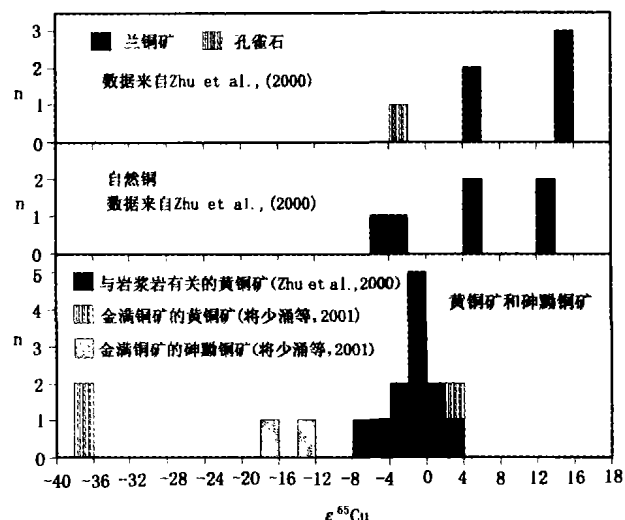
数据引自文献[10]。

蒋少涌等^[11]在澳大利亚墨尔本大学同位素实验室使用 Nu Instrument 型多接收等离子体质谱仪 (MC-ICPMS) 测定了云南金满和白秧坪低温热液脉状铜矿床的铜同位素组成。结果表明, 其 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ ($=\delta^{65}\text{Cu} \times 10$) 值较低, 为 $-37.0 \sim +3.0$, 变化范围较大; 而且, 大脉状矿体的黄铜矿 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ (3.0) 高于碳质泥岩中细脉状黄铜矿 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ ($-36.2 \sim -37.0$), 大脉状矿体的黄铜矿 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ (3.0) 高于砷黝铜矿 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ (-16.2)。显然, 金满铜矿的铜同位素组成与 Zhu 等^[10]报道的高温热液铜矿床和现代大洋底块状硫化物矿床铜同位素组成差别较大 (图 1), 蒋少涌等^[11]认为造成金满铜矿床的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 值较低且变化大的可能因素有: 较低的成矿温度 ($150^\circ\text{C} \sim 286^\circ\text{C}$), 不同的成矿物质来源, 不同的成矿阶段, 有机质的影响。

4 评述与讨论

4.1 铜同位素地球化学发展方向

已有的部分测试数据显示, 铜同位素在地质作用过程中的分馏现象似乎非常显著^[10,11], 这决定了铜同位素地球化学研究可能会成为示踪物质来源, 恢复地质时期的物理化学条件, 研究矿床成因和分布规律的重要手段。从对铜同位素应用情况来看, 由于目前缺乏铜同位素分馏作用的实验和理论研

图1 大陆铜矿床不同铜矿物的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 直方图

究, 远远没有掌握其规律, 使得铜同位素地球化学的应用严重受到限制。正如蒋少涌等^[11]所指出“有关铜同位素分馏机理实验研究和没有开展, 我们还无法进一步回答为什么温度降低, 铜同位素分馏加大”。事实上, Zhu 等^[10]和蒋少涌等^[11]所发现的一些现象都没有得到较好的解释。例如, 蒋少涌等^[11]几乎考虑了所有可能因素来解释金满铜矿铜同位素组成较低的原因, 这就使我们难以得知究竟是什么因素导致了金满铜矿铜同位素偏低; Zhu 等^[10]在解释海底喷流作用产物的铜同位素变化时, 假定了海水中的铜不可能导致块状硫化物铜同位素的变化, 这一前提能否成立, 尚待检验; 此外, Zhu 等^[10]借用 Li 同位素的两阶段模式^[23]解释海底喷流块状硫化物矿床铜同位素变化, 即早期热流体优先淋滤萃取海底玄武岩中的 ^{65}Cu , 但并没有讨论锂与铜在元素和同位素地球化学行为上的差异, 更没有说明为什么早期热流体倾向于萃取 ^{65}Cu 。以上现状显示, 尽快开展铜同位素分馏机理和规律的研究, 已是铜同位素地球化学发展和运用的当务之急。

4.2 铜同位素分馏机理的理论探讨

在缺乏铜同位素分馏实验的情况下, 我们有必要尝试从理论上探讨铜同位素分馏的机理和规律, 以期实验研究和解释同位素测试数据提供理论参考。

同位素之所以分馏, 根本原因在于同位素之间的性质差异, 尤其是质量差异。不同同位素的性质差异 (如质量差) 导致其分子的物理化学性质也存在差异 (尽管微弱), 也就造成不同质量的同位素在组成分子时具有不同的取向, 而化学键的强度又决

定了同位素的取向规则,即同位素总是倾向富集于更强的化学键中,也就是分子在某种元素的不同质量同位素中优选能够形成更强化学键的同位素。

同位素分馏主要包括由同位素交换反应引起的热力学分馏,以及在物理、化学与生物作用中因扩散速度和反应速度不同而引起的动力学分馏。质量差异引起了分子中原子振动、化合物物理常数和热力学函数的差异,导致同位素在溶解与结晶,吸附与解吸,热扩散与扩散,凝聚与蒸发等物理作用过程中,以及不可逆的或平衡的化学反应过程中,生物作用过程中,都会发生同位素分馏。同位素分馏的强度通常用分馏系数表述。根据热力学量子理论,同位素分馏系数的变化遵循下列规律:(1)同位素总是优先富集在化学键最强的分子中,两种物相间化学键强度相差越大,同位素分馏系数也愈大;(2)分馏系数与元素的原子质量数成反比,亦即同位素分馏程度随元素的原子质量数的增大而减小;(3)分馏系数与分子能量有关,而分子振动能量又与温度有关,因此温度愈高,交换反应引起的同位素分馏愈不明显,即分馏系数与温度总是负相关。

4.3 铜矿床之铜同位素特征的新解释

经过前面对铜同位素分馏机理的理论分析,我们可以对 Zhu 等^[10]和蒋少涌等^[11]所测试的结果和发现的现象进行新的解释。

1) 按照同位素分馏系数与温度负相关的规则,金满铜矿宽达 40 e 的铜同位素变化范围可以由其形成温度较低来解释,因此我们赞同蒋少涌等^[11]提出的 4 种可能因素之一的温度因素。值得一提,目前对于金满铜矿只有 5 件分析数据,黄铜矿只有 3 件,所揭示现象的客观性有待更多数据的支持。

2) 已知含铜化学键的强度顺序为 $\text{CuSO}_4 > \text{Cu-S} > \text{Cu-Cu}$ 。因为这种键强是基于分子中所有 Cu 元素或离子而统计的,应反映主体 Cu 元素或离子的特征,又因为 ^{63}Cu 占自然金铜元素的 69.17%,故键强顺序主要代表了 ^{63}Cu 与这些阴离子结合能力的顺序。如此以来,我们便可以粗略地估计上述分子中 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 的顺序为: $\text{CuSO}_4 < \text{Cu-S} < \text{Cu-Cu}$ 。在表 2 和图 1 中,黄铜矿 $[\text{CuFeS}_2]$ 的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 多为弱负值,平均为 -0.97;自然铜 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 主体为正值,平均为 3.84。采自同一地点的英国康沃尔地区的自然铜 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 明显高于黄铜矿(表 1)。可见,表 2 中不同含铜矿物的铜同位素组成特征和变化规律与我们估计的变化顺序基本吻合。

3) 上述理论估计的铜同位素组成变化顺序与

已有数据变化规律的一致性,使我们有理由认为 CuSO_4 物相中的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 应为显著负值。据此,我们再来审视 Zhu 等^[10]报道的海底喷流系统的铜同位素变化规律和解释。显然,他们关于休眠喷流系统黄铜矿 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 低于活动喷流系统,活动喷流系统顶部低于底部的现象(表 3)是基于大量测试数据而得出的认识,属于不争的事实。然而,其两阶段模式却难以成立,因为两阶段模式充其量能够解释活动喷流系统顶部 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 低于底部的现象,但同时与所有休眠喷流系统 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 皆为负值的现象自相矛盾。如果我们考虑到海水中存在 Cu^{2+} ,而海水的 f_{O_2} 高于海底喷流系统的事实,我们可以认为海水中存在 $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{CuSO}_4$ 平衡系统,并具有负的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 。海水势必与喷流系统相互作用而发生铜同位素平衡交换,其结果势必导致休眠喷流系统的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 低于活动喷流系统(图 2),易于与海水接触并发生交换反应的喷流系统顶部 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 势必低于底部。如此,Zhu 等^[10]发现的现象可以得到合理而科学的解释。并且,我们预测海水中溶解的铜离子之 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 应为显著负值。

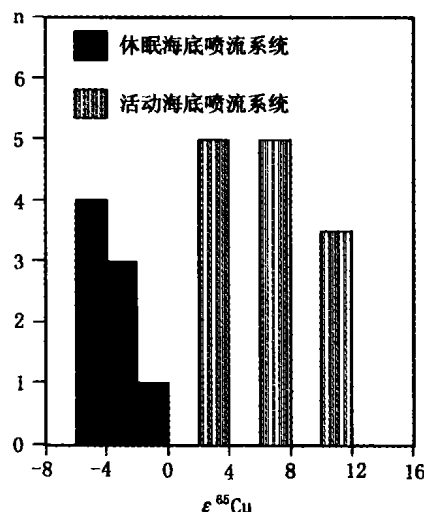


图2 太平洋和大西洋海底喷流系统中黄铜矿的 $\epsilon^{65}\text{Cu}$ 直方图

致谢:南京大学蒋少涌教授提供了相关文献和研究背景;北京大学地球与空间学院的张静博士,祁进平博士,杨永硕士,中国地质大学(武汉)的黄定华老师、张恒同学,中国地质大学(北京)的王庆飞(最早建议我写这篇文章)和冯春等同学给予了热情的帮助和鼓励,在此一并致谢。

[参考文献]

- [1] Shield W R, Goldich S S, Garner E L, et al. Natural variations in the abundance ratio and the atomic weight of copper [J]. J. Geophys. Res., 1965, 70: 479 ~ 491.

- [2] 牟保垒. 元素地球化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1999, 1 ~ 227.
- [3] 李朝阳. 中国铜矿主要类型特征及其成矿远景[M]. 北京: 地质出版社, 2000, 1 ~ 251.
- [4] 李泰德. 新疆富蕴县乔夏哈拉金铜铁矿床地质特征及成因分析[J]. 地质与勘探, 2002, 38(1): 18 ~ 21.
- [5] 韩润生, 刘丛强, 马德云, 等. 铜厂矿田陈家坝地区断裂构造地球化学特征及定位预测[J]. 地质与勘探, 2000, 36(5): 66 ~ 69.
- [6] 王玉往, 曲丽莉, 王丽娟, 等. 大井锡多金属矿床矿化中心的探讨[J]. 地质与勘探, 2002, 38(2): 23 ~ 27.
- [7] 汤中立. 超大型 Ni - Cu (Pt) 岩浆矿床的划分与找矿[J]. 地质与勘探, 2002, 38(3): 1 ~ 7.
- [8] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984, 1 ~ 548.
- [9] Marechal C N, Telouk P, Albarede F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma - source mass spectrometry[J]. Chem Geol, 1999, 156: 251 ~ 273.
- [10] Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, et al. Determination of natural Cu - isotope variation by plasma - source mass spectrometry[J]. Chem Geol. 2000, 16: 139 ~ 149.
- [11] 蒋少涌, Woodhead J, 于际民, 等. 云南金满热液脉状铜矿床铜同位素组成的初步测定[J]. 科学通报, 2001, 26, (17): 1468 ~ 1471.
- [12] Gee A K, Bruland K W. Tracing Ni, Cu, and Zn kinetics and equilibrium partitioning between dissolved and particulate phases in South San Francisco Bay, California, using stable isotopes and high - resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Geochim. Cosmochem. Acta, 2002, 66: 3063 ~ 3083.
- [13] Mestek O, Kominkova J, Koplik R, et al. Quantification of copper and zinc species fractions in legume seeds extracts by SEC/ICP - MS: validation and uncertainty estimation[J]. Talanta. 2002, 57: 1133 ~ 1142.
- [14] Mason A Z, Borja M R. A study of Cu turnover in proteins of the visceral complex of *Littorina littorea* by stable isotopic analysis using coupled HPLC - ICP - MS[J]. Marine Environmental Research, 2002, 54: 351 ~ 355.
- [15] Rehkamper M, Halliday A N. The precise measurement of Ti isotopic compositions by MC - ICPMS: Application to the analysis of geological materials and meteorites[J]. Geochim. Cosmochem. Acta, 1999, 63: 935 ~ 944.
- [16] Serfass R E, Thompson J J, Houk R S. Isotope ratio determinations by inductively coupled plasma mass spectrometry for zinc bio - availability studies[J]. Anal. Chim. Acta, 1986, 188: 73 ~ 84.
- [17] Lyon T D B, Fell G S. Isotopic composition of copper in serum by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. J Anal. Atom. Spectrom, 1990, 5: 135 ~ 137.
- [18] Walder A J, Freedman P A. Isotope ratio measurements using a double focusing magnetic sector mass analyser with an inductively coupled plasma ion source[J]. J Anal At Spectrom. 1992, 7, 571.
- [19] Roehl R, Gomez J, Woodhouse L R. Correction of mass bias drift in inductively coupled plasma mass spectrometry measurements of zinc isotopes ratios using gallium as an isotope ratio internal standard[J]. J Anal Atom Spectrom, 1995, 10: 15 ~ 23.
- [20] Halliday A N, Lee D C, Christensen J N, et al. Applications of multiple collector ICPMS to cosmochemistry, geochemistry and paleoceanography[J]. Geochim. Cosmochem. Acta, 1998, 62: 919 ~ 940.
- [21] Luo X Z, Rehkampei M R, Lee D C. High precision and measurements using energy - filtered ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry[J]. Int J Mass Spec Ion Proc, 1997, 171: 105 ~ 117.
- [22] Marechal C N, Albarede F. Ion - exchange fractionation of copper and zinc isotopes[J]. Geochim. Cosmochem. Acta, 2002, 66: 1499 ~ 1509.
- [23] Chan L H, Edmond J M, Thompson G. A lithium isotope study of hot springs and metabasalts from mid - ocean ridge hydrothermal systems[J]. J Geophys Res, 1993, 98, 9653 ~ 9659.

PROGRESS IN STUDY OF COPPER ISOTOPE AND ITS APPLICATION IN METALLOGENY: A REVIEW

GE Jun, CHEN Yan - jing, SHAO Hong - xiang

(Department of Geology, Peking University, Beijing 100871)

Abstract: Copper isotope composition significantly varied in differing geological and metallogenic environments. It has been shown that Cu isotope of Cu - bearing minerals may be used as an indicator to trace source of ore - forming metals. Moreover, as one of major ore - forming elements, copper isotope composition can directly trace ore - metal source and ore - forming process. This paper briefly introduces and reviews the progresses in analytical technique, geological study and application. It is found that paucity of understanding of copper isotopic fractionation strictly blocks the study of copper isotope studies and applications. Therefore, it is suggested to study copper isotope fractionation and several possible fractionation regularities. Published copper isotope data of geological samples are alternatively interpreted, and the dissolved copper in seawater is argued to be depleted in ^{65}Cu .

Key words: copper isotope, analysis, fractionation, geochemical tracer, metallogeny in this paper