

非传统稳定同位素平衡分馏的高温高压实验研究进展

张川^{1,2}, 李琼^{1,2}, 杜蔚^{1,3*}1. 中国科学院 地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院 比较行星学卓越创新中心, 合肥 230026

摘要: 过去二十多年,多接收电感耦合等离子体质谱技术(MC-ICP-MS)和相关化学纯化方法取得重要突破,使得高精度分析同位素的微小分馏成为可能。这一技术的进步极大地推动了非传统稳定同位素在环境科学、地球科学和行星科学领域的应用。同时,在不同温度和压力条件下(模拟地球和其他行星的内部环境)开展的同位素分馏实验,可以为研究人员提供同位素分馏机制的直接观察数据,故而同位素高温高压实验研究受到越来越多的重视。本文介绍了非传统同位素高温高压实验常用的装置,以及用于判断实验产物中的同位素平衡状态的方法,并对铁、硅、铬、镍、钒等同位素在高温高压实验领域的研究成果进行了梳理,以为相关研究提供更多的参考。

关键词: 高温高压实验;非传统稳定同位素;铁同位素;硅同位素;铬同位素;镍同位素;钒同位素

中图分类号: P599 文章编号: 1007-2802(2024)06-1142-18 doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240096

Advances in high-temperature and high-pressure experimental researches on non-traditional stable isotope equilibrium fractionation

ZHANG Chuan^{1,2}, LI Qiong^{1,2}, DU Wei^{1,3*}1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Center for Excellence in Comparative Planetology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230026, China

Abstract: Over the past two decades, the significant breakthroughs in multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) and chemical purification methods make it possible to measure small isotope fractionations with high precision. These technological advances have greatly promoted the application of non-traditional stable isotopes in the fields of environmental science, geosciences, and planetary science. In the meantime, experimental studies on the isotope fractionation conducted under different temperature and pressure conditions (simulated internal environments of the Earth and other planets) have become increasingly crucial, as they can provide direct experimental observations on isotope fractionation behaviors and mechanisms. In this article, we have summarily introduced commonly used equipments for high-temperature and high-pressure experimental studies on non-traditional isotopes and detailed methods for determining isotope equilibrium states of those experimental products, then have reviewed research progresses and achievements in the field of high-temperature and high-pressure experimental studies on fractionations of non-traditional isotopes of iron, silicon, chromium, nickel, and vanadium, in order to provide more references for relevant researchers.

Key words: high-temperature and high-pressure experiments; non-traditional stable isotopes; iron isotopes; silicon isotopes; chromium isotopes; nickel isotopes; vanadium isotopes

收稿编号: 2024-0102, 2024-5-31 收到, 2024-7-15 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41773052, 41973058); 矿床地球化学国家重点实验室领域前沿项目(202304)

第一作者简介: 张川(1988—), 男, 博士研究生, 研究方向: 实验地球化学。E-mail: zhangchuan@mail.gyig.ac.cn.

*通信作者简介: 杜蔚(1980—), 女, 研究员、博士生导师, 研究方向: 实验地球化学及行星科学。E-mail: duwei@mail.gyig.ac.cn.

引用此文:

张川, 李琼, 杜蔚. 2024. 非传统稳定同位素平衡分馏的高温高压实验研究进展. 矿物岩石地球化学通报, 43(6): 1142–1159.

doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240096

Zhang C, Li Q, Du W. 2024. Advances in high-temperature and high-pressure experimental researches on non-traditional stable isotope equilibrium fractionation. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 43(6): 1142–1159. doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240096

0 引言

自然界中具有两种或两种以上稳定同位素的元素有50多种(Hu and Teng, 2021)。最初对稳定同位素的研究主要集中在碳(C)、氢(H)、氧(O)、氮(N)、硫(S)这些倾向于形成共价键的轻元素,因为传统气体源质谱仪就可以分辨它们的同位素含量变化(Hoefs, 2018)。然而,由于传统质谱仪在分析精度上的局限性,对这些元素的同位素进行精确测量一直面临挑战。随着多接收电感耦合等离子体质谱技术(MC-ICP-MS)的进步和广泛应用,实现了对大多数元素进行高精度的同位素分析,极大地推动了稳定同位素在地球和行星科学领域的广泛应用(Albarede and Beard, 2004; 黄方, 2011; 朱祥坤等, 2013; Teng et al., 2017; Hu and Teng, 2021)。分析测试技术的进步也催生了高温高压实验和同位素地球化学交叉学科的发展,使得高温高压实验岩石学和实验地球化学的研究范围扩展到同位素分馏领域,为同位素在不同体系之间分馏效应的量化研究提供了新的方法和手段。传统稳定同位素(C、H、O、N、S)的高温高压实验已有不少研究成果(Horita et al., 2002; Trail et al., 2009; Labidi et al., 2016; Shi et al., 2022),非传统稳定同位素[主要包括金属元素锂(Li)、镁(Mg)、钾(K)、钙(Ca)、钛(Ti)、铁(Fe)、铬(Cr)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、钼(Mo)、铷(Rb)、锆(Zr)、钡(Ba)、铊(Tl)和钒(V),非金属元素硼(B)、硅(Si)和锑(Sb),以及挥发性元素氯(Cl)、溴(Br),等]的高温高压实验研究也越来越受关注(Richter et al., 2009; Shahar et al., 2009; Hin et al., 2012; Xia et al., 2019; Guignard et al., 2020; Yang et al., 2022; Klaver et al., 2024)。

Urey(1947)与Bigeleisen和Mayer(1947)开创性提出温度在同位素平衡分馏中发挥着关键作用,即同位素平衡分馏程度与温度的平方成反比。考虑到地球内部的高温环境,研究人员通常以同位素分馏不显著为由将其忽略处理。如前所述,更新迭代的分析技术能够检测到微小的同位素分馏,为通过同位素分析研究地球内部的高温地质过程提供了新的手段。另一方面,从上世纪90年代开始,科学界逐渐认识到压力可以通过减少不同同位素之间的摩尔体积差异,或通过增加力常数,即所谓的“力常数刚化”等方式影响同位素的分馏行为(Polyakov, 1998)。此外,许多研究也揭示了体系的氧逸度和化学组成对同位素分馏存在很大影响(Schauble, 2004; Williams et al., 2004; Seal, 2006; Shahar et al., 2008; Dauphas et al., 2014; Hutchison et al., 2020; Rezeau et al., 2023)。这些新的发现

表明,通过同位素分馏行为来探讨地球和行星内部的岩浆过程需要综合考虑温度、压力、体系的氧逸度和成分等多种因素,因此急需开展大量的实验和理论计算等工作,以量化限定上述因素对不同同位素分馏行为的影响。

高温高压实验在研究地球和行星内部的同位素分馏行为方面具有独特的优势。多种高温高压实验装置的开发和实验技术的进步使得研究人员能够模拟地球内部的复杂环境条件,包括地壳、地幔和地核的极端物理化学环境。通过针对性地选取研究对象和变换实验条件,可以有效地控制温度、压力甚至氧逸度等变量,从而精确地观察和分析这些变量对同位素分馏的影响程度,系统地识别和理解哪些因素在影响同位素分馏过程中起到主导作用,以及这些因素如何相互制约(Shahar et al., 2017)。通过对高温高压实验产物进行精确的同位素分析,科学家们可以评估和改进理论模型。这种实验与理论相结合的方法,不仅增强了对同位素分馏机制的理解,而且加深了对地球内部过程的认识,为矿产资源勘探、环境监测、地球和其他行星的系统演化等领域的研究提供了坚实的科学基础。因此,实验研究在同位素地球化学领域中发挥着越来越重要的作用,为我们提供了理解地球和其他行星深部过程的关键视角。

本文首先介绍稳定同位素研究的一些基本概念、高温高压实验常用的设备以及实验判断平衡分馏的一些基本方法,然后对以铁、硅、铬、镍和钒为代表的非传统稳定同位素在高温高压实验领域的研究进展和相关成果进行回顾,以供后续研究参考。

1 稳定同位素常用表示方法

本节简要介绍实验中最常用到的同位素表示方法,详细内容可参考相关文献(White, 2013; Teng et al., 2017; Hu and Teng, 2021)。

1.1 同位素组成表示: δ 值

同位素组成的表达式一般用样品相对国际标样的千分偏差表示:

$$\delta(\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{样品}}}{R_{\text{标准}}} - 1 \right) \times 1000$$

式中, R 为重同位素丰度与轻同位素丰度比值, $\delta > 0$ 代表样品相对标准样品富集重同位素, $\delta < 0$ 代表样品相对标准样品亏损重同位素,即富集轻同位素。

此外, ϵ 和 μ 也被用作表示同位素组成,它们与 δ 的关系为: $\epsilon = \delta \times 10$, $\mu = \delta \times 1000$ 。

1.2 同位素分馏系数 α 和分馏值 Δ

某一元素在A、B两相之间重、轻同位素丰度比值

之商,称为同位素分馏系数 α_{A-B} ,其表达式为:

$$\alpha_{A-B} = R_A / R_B$$

某一元素在A、B两相中的同位素组成 δ 值之差,称为同位素分馏值 Δ_{A-B} ,其表达式为:

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B \approx 1000 \ln \alpha$$

$\Delta_{A-B} > 0$ 代表A相比B相更富重同位素, $\Delta_{A-B} < 0$ 代表A相比B相更富轻同位素。

2 同位素分馏高温高压实验设备

为了研究不同温度和压力下同位素的分馏行为,科学家们根据研究目标,采用了各种实验设备,包括高压釜(autoclave)、活塞圆筒压机(piston cylinder press)、多面顶压机(multi-anvil press)以及金刚石对顶砧(diamond anvil cell, DAC)等。其中,高压釜可用于模拟地壳环境下的温度和压力条件。比如冷封式快速淬火高压釜(图1a),通过样品支架和磁铁将样品舱固定在高压釜的热端,淬火时通过移动磁铁将样品舱被带到冷却器处,实现原位淬火(Matthews et al., 2003)。活

塞圆筒压机(常用组装如图1b)和多面顶压机(常用组装如图1c)是通过高温高压实验研究同位素分馏行为领域最常用的实验设备。多面顶压机能够实现比活塞圆筒压机更高的压力,但能够装载的样品量更少。此外,选择合适材料的样品舱对于高温高压实验也非常关键。石墨是最常用的样品舱材料,因为它在大多数实验体系中表现出惰性,只要实验条件允许碳饱和,石墨样品舱就是许多研究的理想选择。贵金属和合金样品舱也很受欢迎,其中铂(Pt)、铼(Re)、金(Au)、银(Ag)和金-钯(Au-Pd)合金是使用最广泛的金属样品舱,但每种金属都有其独特的优势和局限性,比如金和金钯合金可以较好的防止氢的扩散,而铂和铼的熔点较高等。此外,还有其他材料样品舱可供选择,例如橄榄石、氧化镁、氧化铝、氮化硼和硅玻璃或熔融石英(Jugo, 2003; Shahar et al., 2017)。

迄今为止,用于开展高温高压条件下同位素分馏行为研究的主要实验设备为活塞圆筒压机和多面顶压机。实验中的高压环境主要通过改变设备输入的油压

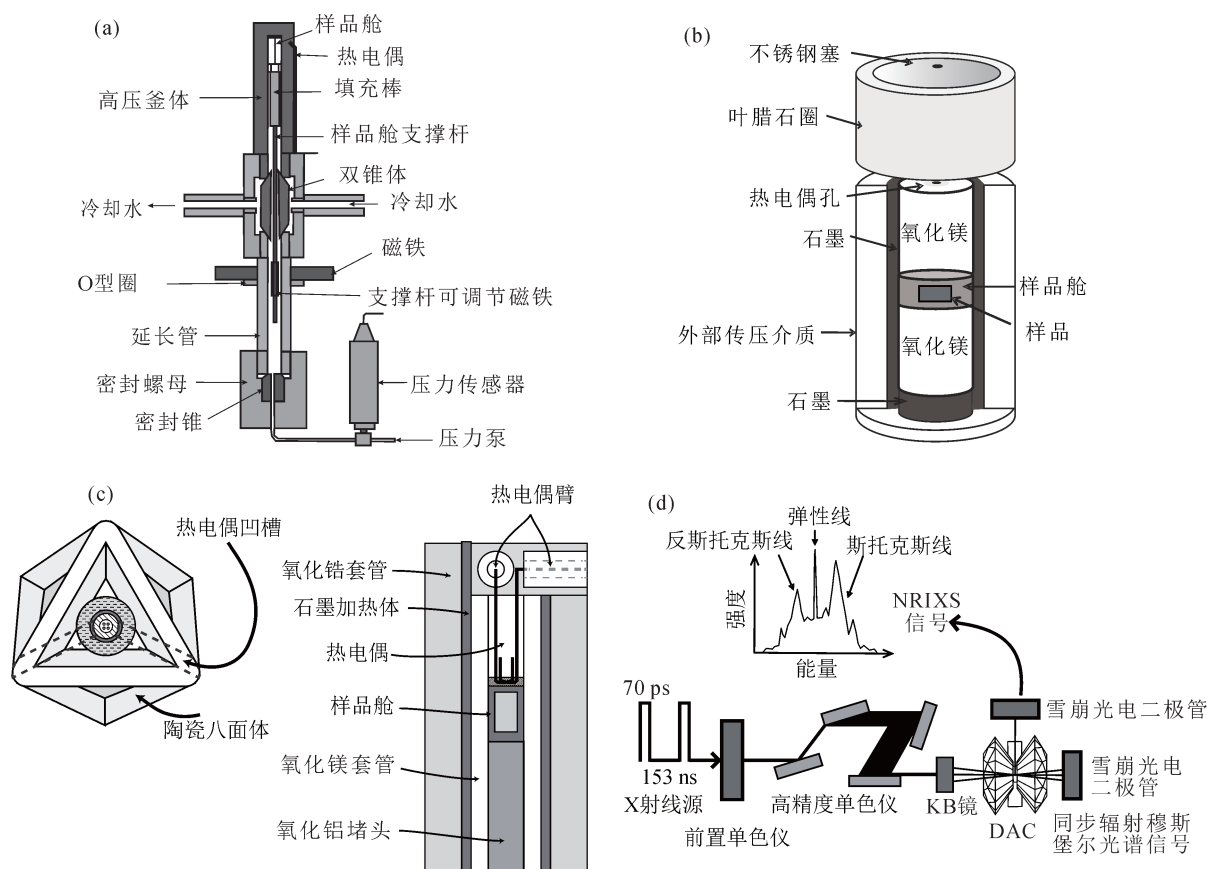


图1 (a)冷封式快速淬火高压釜示意图(修改自Matthews et al., 2003);(b)活塞圆筒压机组装示意图(修改自Young et al., 2015);(c)多面顶压机组装示意图(修改自Bennett et al., 2015);(d)NRIXS实验装置示意图(修改自Shahar et al., 2017)

Fig.1 Schematics of (a) rapid-quench cold-seal autoclave (modified from Matthews et al., 2003), (b) piston cylinder assembly (modified from Young et al., 2015), (c) multi-anvil assembly (modified from Bennett et al., 2015), and (d) set-up for NRIXS spectroscopy (modified from Shahar et al., 2017)

或者传压介质的受力面积进行调控,其中活塞圆筒压机通常用来开展0.3~3.0 GPa压力条件下的实验,而多面顶压机有多种类型(Walker型、Kawai型等),其实验压力上限可高达40~50 GPa。但是如前所述,更高压条件的产生牺牲的是样品尺寸以及相应的极限实验温度条件。因此,研究人员需要针对不同的研究内容,综合考虑各类实验设备的优劣势进行选择。实验中的高温环境主要是通过“电阻加热”的方式产生,即通过改变对加热炉的通电功率获得不同的温度条件。加热炉通常由电热性能较好的材料制成,比如石墨、铬酸钼和耐高温的金属材料铼(Re)。此外,出于设备的安全性和升温效率等方面的考虑,通常在加热炉外包裹一层绝热材料制成的保温层,比如氧化镁或者氧化锆等。实验过程中的温度变化可以通过预先放置的接近样品位置的热电偶进行实时监测。热电偶测温是基于物质的塞贝克效应,即当有两种不同的导体通过两接点形成回路时,只要两节点处温度不同,回路中就会存在电流,产生电动势。热电偶将冷端保持室温,热端温度就可以通过热电动势反算出来。常用的热电偶有K型(镍铬-镍铝)、S型(铂铑-铂)和C型(钨铼-钨铼)等(杨斌,2010)。此外,实验的氧逸度控制也是一个重要条件,常用技术是双舱法,其核心在于使用两种不同氢渗透性的材料来构建样品舱。具体来说,内部样品舱通常由铂这种能够让氢快速扩散的金属制成,用于装载实验的起始物质和水,而外部样品舱则采用金等氢渗透性较差的金属,以隔绝实验系统与外部环境之间的氢交换。在这两个舱之间填充氧缓冲剂和水,通过内外样品舱之间的氢交换,可以实现氧逸度的控制(Jakobsson,2012;Matjuschkin et al.,2015)。对于不含水体系,可以通过采用铁、钼、镍、铼或者石墨样品舱控制氧逸度。此外,控制氧逸度的方法还有合金法等(Medard et al.,2008)。王锦团(2019)和赵乘乘等(2022)对高温高压实验中氧逸度控制方法进行过综述,有兴趣的读者可自行查阅。

Polyakov及其合作者(Polyakov et al.,2005,2007)开创性地采用了金刚石对顶砧结合核共振非弹性X射线散射(NRIXS)技术研究了更高压力条件下的同位素分馏(图1d)。这一技术利用了同位素的共振吸收特性,通过在核共振能量附近(大约 ± 100 meV)扫描X射线能量,并利用雪崩光电二极管(Avalanche photodiode, APD)获取与样品的力常数相关的声子态密度,计算出样品的 β 因子。 β 因子为约化配分函数比值(Reduced Partition Function Ratio, PRFR),能反映元素对较重或较轻同位素的偏好,是Urey模型中描述同位素平衡分馏的一个重要参数,其与平衡分馏值存在如下

关系: $\Delta_{A-B}=\delta_A-\delta_B=1000\times(\ln\beta_A-\ln\beta_B)$ 。一般来说,键合较硬(β 因子较高)的相优先掺入元素中较重的同位素,在岩浆温度下,两种相之间的分馏幅度(各自的 β 因子之比)与绝对温度的平方成反比(Bigeleisen and Mayer,1947;Urey,1947)。NRIXS技术可以在样品中原位分析多个相的同位素组成,避免了传统的样品分离和溶解过程,简化了实验流程。但迄今为止,这种技术仅限于常温条件下的同位素分析(Dauphas et al.,2012;Shahar et al.,2016,2017)。此外,该技术只适合具有核共振吸收边的同位素,且要求样品必须为固体,而数据处理依赖专业软件,不同软件可能获得不一致的结果(Shahar and Young,2020;Nie et al.,2021)。

3 同位素平衡分馏的判断

典型的稳定同位素分馏实验需要确定某种同位素在特定的温度、压力和/或氧逸度条件下,在两相之间的平衡分馏值。这类实验的最大难点之一是如何确定同位素分馏达到平衡。常用的确定同位素平衡的方法主要有时间序列实验、正反向实验和三同位素交换实验三种。

3.1 时间序列实验

时间序列实验是确定同位素平衡状态的常用实验方法之一,其核心要义是通过一系列不同持续时间的实验获得同位素分馏值随时间的变化趋势,通过足够长时间的实验来观察体系是否趋近或达到同位素平衡。具体是在恒定的压力和温度下,使用相同的初始材料进行多个(至少3个)实验,每个实验的持续时间逐渐增加。实验完成后,对实验产物进行同位素分析,记录不同产物中各相的同位素组成,并对比不同实验时间下的同位素组成变化。如果随着实验时间的延长,同位素组成的变化逐渐减小并最终保持稳定,可以认为系统已经接近或达到同位素平衡。为了验证平衡分馏值的准确性,可以重复进行多个时间序列实验,并确保获得一致的同位素平衡分馏值。在设计用于研究同位素分馏的相平衡实验时,通常要比研究元素分配或其他类似过程的典型实验持续时间更长(Shahar et al.,2008)。需要注意的是实验时间并不是越长越好,因为实验运行时间过长可能造成实验达到平衡后引发动力学效应,特别是元素存在向样品舱的扩散损失时,会造成测量的平衡分馏值存在问题(Lazar et al.,2012)。

3.2 正反向实验

正反向实验是时间序列实验的一种变体,它通过从两个相反的方向逼近平衡状态,能更精确地确定同位素平衡分馏值。这种方法涉及到两组初始材料,每

组都由两种不同的相组成,它们的同位素组成分别位于预期的平衡分馏值的两侧。为方便实验结果的直接比较,确保实验结果的准确,正反向两组实验需要在相同的温度、压力等条件下进行。通过对每组材料分别进行时间序列实验,即逐渐增加实验时间,绘制出两组产物同位素组成随时间的变化趋势图。随着实验时间的延长,两组产物的同位素组成逐渐靠拢,并最终在某一点交汇。如图2所示,元素E在A和B两相间的初始分馏值 $\Delta^i E_{A-B}$ 位于平衡分馏值的两侧。随着实验时间的延长,该值逐渐接近同一数值。这个数值即为同位素平衡时,元素E在A和B相之间的平衡分馏值。然而,需要注意的是,尽管正反向实验在确定平衡分馏值方面比传统的时间序列实验更为精确和严格,但其准确性仍然受到实验室时间尺度上能否接近平衡状态的能力限制。对于某些同位素交换速率较慢的系统,这种技术在现有的实验条件下难以应用。

3.3 三同位素交换法

三同位素交换法最初是用于测定矿物和水两相之间的氧同位素分馏(Matsuhisa et al., 1978)。目前已成功用于铁、硅、镍、镁等元素同位素平衡的判断(Shahar et al., 2008, 2009; Hill et al., 2009; Lazar et al., 2012; Macris et al., 2013)。三同位素交换法适用具有三种稳定同位素的元素,在其中的一个相中添加某种同位素作为“标记”(添加的量大于其自然丰度)。通过测量三同位素的 δ 值随时间的变化,追踪两相之间的同位素交换过程,当达到平衡时,所有相中的同位素组成都应该落在一条与地球分馏线(Terrestrial Fractionation Line, TFL)斜率相同但截距不为零的二级分馏线(Secondary Fractionation Line, SFL)上,其截距由实验体系的整体同位素组成决定。平衡时的同

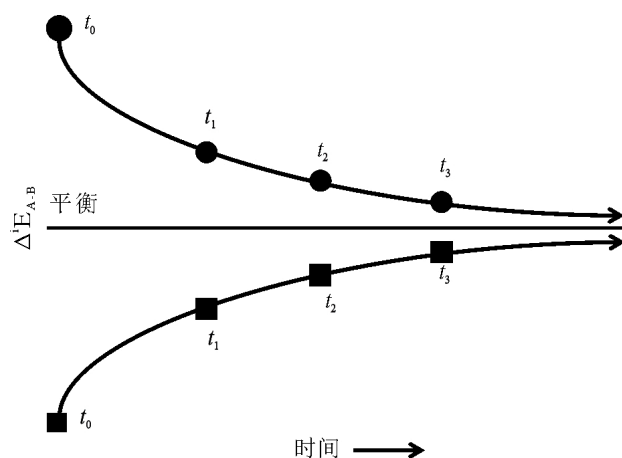


图2 正反向实验示意图(修改自Shahar et al., 2017)

Fig.2 A schematic of a multi-direction approach experiment
(modified from Shahar et al., 2017)

位素分馏值为二级分馏线在两个坐标轴上对应的同位素 δ 值之差。如图3所示,是三同位素交换预期的典型趋势图:某元素E含有*i*、*j*、*x*三种同位素,其中相1中未添加标记同位素,相2添加标记同位素*x*。 t_0 时刻对应相1和相2中的初始同位素组成,随着实验的进行,两相发生同位素交换,当同位素交换达到平衡时,所有同位素都将落在与TFL平行的SFL上。理论上,一个实验就可以得到同位素平衡分馏值,具体是将曲线外推,与SFL相交的点,即为平衡时两相的同位素组成。这种实验方法对于研究交换缓慢的同位素平衡分馏非常有帮助。

值得注意的是,三同位素交换法的局限性目前尚不完全清晰,其适用范围还存在争议。Cao和Bao (2017)通过对水-水和溶解 CO_2 -水氧同位素交换系统进行同位素动力学分析,认为在不了解交换动力学细节的情况,无法获得可靠的同位素分馏系数,尤其当同位素交换过程中存在多个储库时,演化的轨迹可能变得复杂且难以预测,无法简单地外推获得同位素分馏系数。Bourdon等(2018)则进一步指出初始系统处于化学不平衡时,三同位素轨迹为为非线性的。对于这些质疑,Shahar和Young在2020年进行了回应,他们通过理论计算和实例分析后认为,如果实验设计得当,三同位素方法确实可以准确地估算高温下铁同位素和其他非传统稳定同位素的平衡分馏系数(Shahar and Young, 2020)。

此外,高温高压实验中的同位素动力学分馏也十分常见,导致同位素交换实验中出现动力学效应,如挥发、扩散和快速结晶等,因此通过高温高压实验研究同位素的动力学分馏过程,也越来越受到重视。Kyser等(1998)报道了热扩散对氧同位素分馏的影响,他们的

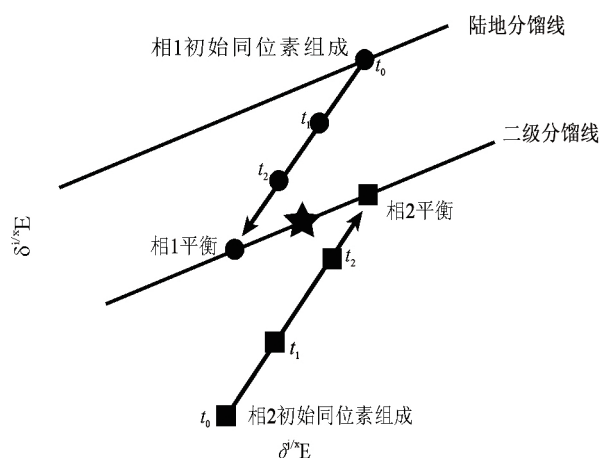


图3 三同位素交换示意图(修改自Shahar et al., 2017)

Fig.3 A schematic of the three-isotope exchange method
(modified from Shahar et al., 2017)

高温高压(2 GPa)实验结果显示氧同位素沿温度梯度(250 °C)发生分馏,¹⁸O在低温端富集而¹⁶O在高温端富集。Richter等(2009)的研究发现热扩散导致玄武岩中钙、镁、铁、硅、氧发生显著的分馏,且重同位素均富集在冷端,而化学扩散(玄武岩与流纹岩之间)也会导致铁同位素发生明显的分馏,但是热扩散系数对质量的依赖性比化学扩散系数对质量的依赖性要大得多,因此提出热扩散在控制同位素分馏方面起着重要作用。Huang等(2010)研究了不同熔体成分中热扩散对铁、钙、镁同位素分馏的影响,结果发现Soret系数(热致扩散系数,是物体在加热或冷却过程中,各部分温度趋向一致能力的特征参数)与硅酸盐熔体成分和温度无关。根据这一发现,作者认为基于局部热力学平衡的理论方法可以描述硅酸盐熔体中的热扩散现象。Lacks等(2012)采用通过高温高压实验结合分子动力学模拟研究了锶、钡、铀在硅酸盐中的同位素分馏行为,提出同位素分馏主要由经典力学效应引起,重原子在碰撞后更容易保持原有运动方向,从热端迁移到冷端,导致重同位素在冷端富集,轻同位素则在热端富集。Leshner等(2020)研究了热扩散对铁同位素分馏的影响,发现⁵⁷Fe会向低温端移动而⁵⁴Fe会向高温端移动,提出热扩散可能是地幔和外核边界“D”层的铁同位素分馏机制。正如Shahar(2017)指出的,在许多情况下,动力学过程并非达到平衡的障碍,反而是达到平衡的途径。通过理解扩散等动力学过程,我们可以预测在特定的压力和温度条件下,两相达到化学和同位素平衡所需的时间。这些预测结果可以帮助实验者在设计时间序列实验时,确定合适的实验持续时间。

需要指出的是,尽管高温高压实验的样品仓内的温度梯度客观存在,但是研究人员通过不断精进的高温高压实验技术开发,通过改变实验的组装,比如改换加热炉的材料,缩短加热炉的长度或者分段式加热炉(Stepped furnace,不同部位的厚度不同)等方式尽量降低温度梯度对实验的影响,也可以通过延长加热炉的长度增强温度梯度的效应开展相应的扩散实验。多个实验技术开发团队在这个领域不断取得新的突破(Zarei et al., 2018),为开展高温高压条件下同位素平衡分馏实验提供技术保障。

4 高温高压实验在非传统稳定同位素领域的应用

4.1 铁同位素高温高压实验研究进展

铁(Fe)的原子序数是26,是太阳系中丰度最高的金属元素。铁在自然界中存在⁵⁴Fe(5.85%)、⁵⁶Fe

(91.75%)、⁵⁷Fe(2.12%)和⁵⁸Fe(0.28%)四种稳定同位素(Johnson et al., 2020)。铁同位素的表达式一般用样品相对国际标样IRMM-014的千分偏差表示:

$$\delta^x\text{Fe}_{\text{IRMM-04}}(\text{‰}) = \left[\frac{(^x\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{sample}}}{(^x\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM-04}}} - 1 \right] \times 1000$$

式中, x 为Fe元素原子量,一般为56或57。

铁同位素结果的另一种表示方式是 $\delta^x\text{Fe}_{\text{BSE}}$,意为相对整体硅酸盐地球的铁同位素平均值的千分偏差。两者换算关系为: $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{BSE}} = \delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}} + 0.09$ (朱祥坤等, 2013)。

铁是变价元素(Fe^0 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+}),广泛参与地质活动中各种氧化还原反应,调节着地质过程中的氧逸度,对理解地球的核幔分异、壳幔分异、地壳演化以及现代火成岩的形成条件有着重要意义(何永胜等, 2015; Johnson et al., 2020)。2000年以来,多个课题组尝试开展不同温度和压力条件下的铁同位素分馏实验研究。早期的实验主要集中在低温水溶液中的铁同位素分馏过程。Johnson等(2002)和Welch等(2003)研究了室温和0 °C条件下水溶液中含二价铁和三价铁物质之间的同位素分馏,认为无论是平衡分馏还是动力学分馏,都和温度相关,但与溶液中的氯化物含量无关。Skulan等(2002)采用密封的耐热玻璃烧瓶,在98 °C条件下开展了富三价铁的含水矿物与赤铁矿之间的平衡分馏和动力学分馏实验,获得的铁的平衡分馏值小于前人理论计算值(Polyakov and Mineev, 2000; Schauble et al., 2001),认为铁同位素分馏主要受控于氧化铁沉淀过程中的动力学分馏。Butler等(2005)和Guilbaud等(2010)通过四方硫铁矿2~40 °C的沉淀实验,得到了类似的结论,他们发现四方硫铁矿与共存的二价铁之间的同位素分馏受沉淀速率影响。Hill等(2009, 2010)测量了20 °C下不同氯离子浓度溶液中铁同位素分馏,发现二价铁和三价铁之间平衡分馏受氯离子浓度影响。这些低温实验的主要问题是很难达到同位素平衡,比如Skulan等(2002)实验时间最长达203天。

铁在类地行星核中占据主导地位,也是行星幔的主要元素之一,因此,行星的核幔分异过程是否造成铁同位素分馏,一直是科学家感兴趣的问题,高温高压条件下铁同位素分馏实验研究也大部分着眼于此。Poirasson等(2009)采用石墨样品舱,在活塞圆筒设备和多面顶压机中开展2000 °C和2~7.7 GPa条件下的实验制约地球的核幔分异过程铁同位素分馏行为,提出液态金属相和硅酸盐熔体之间不发生铁同位素分馏,且硫的加入不会改变这一结果;Hin等(2012)采用离心活塞圆筒设备(相比传统活塞圆筒压机,离心活塞圆筒

压机可以更有效的实现金属和硅酸盐熔体的分离)在1250~1300 °C和1 GPa条件下进行了金属和硅酸盐熔体之间的铁同位素平衡分馏实验得出了类似的实验结果。[Liu等\(2017\)](#)采用NRIXS技术,测量了0~206 GPa下玄武质玻璃和铁合金的声子态密度,计算出地球核形成条件下玄武质玻璃与富铁合金之间的铁同位素平衡分馏大约只有0‰~0.02‰,远小于玄武岩中测得的0.1‰的铁同位素组成偏差,认为地幔的铁同位素组成,无法用地核形成导致铁同位素分馏进行解释。[Prissel等\(2018\)](#)采用NRIXS技术结合结晶实验,研究熔体中钛含量和橄榄石结晶过程对玄武岩中铁同位素分馏的影响,结果表明,钛含量对铁同位素分馏无影响,且在月球氧逸度条件下(IW-1),橄榄石和熔体间的铁同位素分馏不可分辨,因此,橄榄石富集轻铁同位素的特征不能用结晶分异过程进行解释。

与此同时,很多实验研究显示核幔分异过程中金属相和硅酸盐相之间存在显著的铁同位素分馏。[Roskosz等\(2006\)](#)采用垂直混合气炉,在1500 °C和常压条件下, $\lg f_{O_2}$ 为-0.7~-8,研究了硅酸盐熔体和金属相分离过程中铁同位素的分馏情况,结果表明分离初期主要表现为动力学分馏,金属相富集轻的铁同位素, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{metal-melt}}$ 可达-2.35‰,而当硅酸盐熔体和金属相平衡时,金属相富集重Fe同位素, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{metal-melt}}$ 为0.2‰ $\pm$ 0.15‰。[Shahar等\(2015\)](#)采用类地球和类火星两种初始物,使用氮化硼(BN)样品舱(可以有效防止Fe丢失),在1650 °C和1~2 GPa条件下,开展了一系列高温高压实验,结果显示金属相和硅酸盐之间铁同位素分馏可分辨,金属相富集重的铁同位素,且分馏随着硫含量的增加而增大,在金属中含硫18%时, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{metal-melt}}$ 达到0.43‰ $\pm$ 0.03‰。[Elardo](#)及其合作者模拟了行星核形成过程中金属相和硅酸盐相之间的铁同位素分馏(1850 °C和1 GPa),也发现金属相富集重的铁同位素,且金属相和硅酸盐相之间的分馏 $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{Core-Mantle}}$ 会受镍、硫、硅含量的影响([Elardo and Shahar, 2017](#); [Elardo et al., 2019](#))。[Shahar等\(2016\)](#)利用NRIXS技术研究合金成分对铁同位素分馏的影响(2~40 GPa),发现不同铁合金与纯铁之间存在明显的铁同位素组成差异,比如铁氢合金和铁碳合金相对于纯铁的同位素分馏很大。[Ni等\(2020\)](#)将类地核成分的铁-镍-硫粉末密封在硅管中并置于高温炉中,在常压,1260~1470 °C条件下,模拟了行星核结晶过程中的铁同位素分馏,发现固态金属相对液态金属倾向于富集重的铁同位素,提出行星核结晶可以解释铁陨石的 $\delta^{57}\text{Fe}$ 值(0.133‰

$\pm$ 0.038‰)。[Polyakov\(2009\)](#)重点研究了压力对铁同位素分馏的影响,发现在超高压(超过100 GPa)条件下,金属相富集轻的铁同位素。[Shahar和Young\(2020\)](#)总结了研究行星核行程过程中铁同位素分馏的活塞圆筒压机实验和NRIXS实验方法的优缺点,作者认为金属和硅酸盐之间存在铁同位素分馏,其分馏程度取决于压力、温度、金属和硅酸盐的成分以及铁的价态。[Ni等\(2022\)](#)用NRIXS技术建立铁同位素在行星核与幔之间的分馏模型,提出行星大小会影响核幔之间的铁同位素分馏,体积较小的行星的幔可能富集轻的铁同位素,而类似地球大小的行星幔可能具有较重的铁同位素组成。

另一方面,铁也是一种重要的金属矿产,广泛用于建筑、机械、汽车、电子等领域。高温高压条件下的铁同位素分馏实验在矿床学等领域也有一定的研究基础和应用前景。[Schuessler等\(2007\)](#)采用内部加热高压釜(internally heated gas pressure vessel, IHPV)在840~1000 °C和500 MPa条件下,模拟磁黄铁矿和过碱性流纹岩熔体之间的铁同位素分馏,结果发现磁黄铁矿优先富集轻铁同位素, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Pyrite-melt}}$ 为-0.35‰ $\pm$ 0.04‰,并认为铁的氧化状态和配体差异是控制铁同位素分馏的重要因素。[Syverson等\(2013, 2017\)](#)在350 °C和50 MPa条件下,进行黄铁矿、黄铜矿与溶解铁的铁同位素平衡分馏实验,结果有助于理解海底热液系统黄铁矿、黄铜矿的形成机制。

综上,已有的高温高压条件下铁同位素分馏行为的研究进展显示,不同温度、压力、氧逸度以及体系的矿物相和化学组成都会影响铁同位素的分馏趋势和分馏程度。这对于我们理解地球早期环境、行星形成过程以及早期的核-幔-壳分异过程都具有重要意义。此外,矿床中的金属元素往往来源于地球深部,而高温高压条件下铁同位素分馏实验可以成为连接地球深部过程与地表矿床形成的桥梁,实验结果有助于揭示矿床的形成机制,为找矿勘探和资源评价提供理论依据。

4.2 硅同位素高温高压实验研究进展

硅(Si)的原子序数为14,在地球中的元素丰度排第三,是最主要的造岩元素之一。硅是一种亲石元素,在形成硅氧四面体矿物结构中扮演了核心角色,它几乎贯穿了整个硅酸盐地球(BSE)的所有化学变化过程,因此是研究地球上各类地质现象的关键示踪元素之一。硅有 ^{28}Si (92.23%)、 ^{29}Si (4.68%)和 ^{30}Si (3.09%)三种稳定同位素([Savage et al., 2010, 2014](#); [王俊霖等, 2021](#))。

硅同位素的表达式一般用样品相对国际标样

NBS-28的千分偏差表示:

$$\delta^x\text{Si}(\text{‰}) = \left[\frac{(^x\text{Si}/^{28}\text{Si})_{\text{sample}}}{(^x\text{Si}/^{28}\text{Si})_{\text{NBS-28}}} - 1 \right] \times 1000$$

式中, x 为硅元素原子量29或30。

为了解释地球外核的密度相对纯的铁镍合金偏低特征,有研究人员提出硅是组成地核的轻元素之一,并通过高温高压实验和理论计算对其含量进行制约(Richter and Drake, 2003; Siebert et al., 2013; Badro et al., 2015; Moynier et al., 2020)。另一方面,硅酸盐地球的 $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ 比球粒陨石重约0.15‰(Georg et al., 2007; Fitoussi et al., 2009; Armytage et al., 2011; Poirasson, 2017; Moynier et al., 2020),而这种差异是否可以用核幔分异过程中的硅同位素分馏进行解释,吸引着地球化学家的兴趣,因此开展了一系列的高温高压实验工作。Shahar等(2009)首次通过实验观察到硅酸盐和金属之间的硅同位素分馏(至少2‰),认为地核的形成可以导致地幔中富集重的硅同位素,据此推测早期地核含有约6%的硅。这一结论得到了天体化学相关研究的支持,比如Ziegler等(2010)发现顽火辉石球粒陨石中的金属和硅酸盐之间存在5‰~6‰的硅同位素比值差异,据此估算地核的形成过程可以造成地核与地幔之间存在约0.8‰的 $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ 差异,并且地核至少含有约6%的硅。Shahar等(2011)采用石墨和MgO样品舱,在1 GPa和7 GPa压力,1800 °C、2000 °C和2200 °C条件下,开展实验并建立了金属与硅酸盐之间硅同位素分馏值与温度的关系式,再次确认金属和硅酸盐之间存在显著的硅同位素分馏,且分馏程度与硅酸盐的组成和结构无关。Kemp等(2013)采用工业规模的高炉,研究了与小行星(千米级)的核幔分异温度相当(1400~1600 °C)的条件下金属和硅酸盐熔体之间的硅同位素分馏,提出在低压但高温条件下,金属和硅酸盐之间存在显著的硅同位素分馏(0.7‰~1.6‰),并指出SiO的存在对金属和硅酸盐之间的硅同位素分馏有重要影响。然而,Hin等(2014)在1 GPa和1450 °C、1750 °C条件下获得的硅在金属和硅酸盐之间的分馏值比Shahar等(2009)的实验结果小约1.7倍,这种差异的程度是显著的。如果地核形成是自地球形成以来唯一影响硅酸盐地球硅同位素组成的过程,则地核中需要存在不切实际的硅含量,因此作者认为仅用地核形成无法解释硅酸盐地球的硅同位素组成。

此外,Trail等(2019)在1.5 GPa压力,725、800和900 °C温度下,首次实验测量锆石和石英之间的硅同位素分馏,建立它们之间分馏值与温度关系,填补了硅同位素在不同矿物之间平衡分馏研究的空白。Stamm

等(2019)采用三同位素交换法,在25 °C和75 °C条件下测量了不同酸碱度(pH)条件下无定形硅和水溶性硅之间的硅同位素分馏,发现无定形硅和水溶性硅之间分馏系数随pH增加而增大。

尽管目前的实验结果仍存在较大的争议,硅同位素高温高压实验对于深入理解地球的建造物质来源、地球和其他行星体的早期演化等方面都具有不可替代的作用,为我们提供了关于地球早期历史的独特视角。

4.3 镍同位素高温高压实验研究进展

镍(Ni)是VIII副族的过渡金属元素,原子序数为28,是星子和行星的金属核中含量第二丰富的元素,因此是研究太阳系行星早期金属和硅酸盐分异的主要兴趣元素。同时,作为过渡金属,镍在岩浆活动中表现为强相容性,对地幔岩浆过程的敏感性低于可能受到熔融和交代作用等过程干扰的不相容的微量元素。BSE中绝大多数的镍(99.97%)存在于地幔的硅酸盐矿物中(橄榄石、尖晶石、辉石等)(McDonough and Sun, 1995)。镍有 ^{58}Ni (68.0769%)、 ^{60}Ni (26.2231%)、 ^{61}Ni (1.1399%)、 ^{62}Ni (3.6345%)和 ^{64}Ni (0.9256%)五种稳定同位素(Gramlich et al., 1989)。质量相关镍同位素组成的表达式一般用样品相对标样的同位素比值的千分偏差(δ)表示:

$$\delta^{60}\text{Ni}(\text{‰}) = \left[\frac{(^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni})_{\text{sample}}}{(^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni})_{\text{SRM986}}} - 1 \right] \times 1000$$

式中,镍标样一般选用美国国家标准技术研究院(NIST)所提供的SRM986纯镍金属。

作为一种相容的、非挥发性的中等亲铁元素,镍具有作为地球和太阳系其他天体主要分异事件示踪剂的潜力。研究显示,玄武岩的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 值(MORB: -0.22‰~0.24‰; OIB: -0.16‰~0.23‰)(Cameron et al., 2009; Gall, 2011; Guéguen et al., 2013; Wang et al., 2021; Saunders et al., 2022; Sheng et al., 2022)比地幔橄榄岩(-0.08‰~0.28‰)(Gall et al., 2017; Klaver et al., 2020; Saunders et al., 2020; Wang et al., 2021)低。此前认为玄武岩和地幔橄榄岩的镍同位素差异是地幔部分熔融过程所导致的,轻的镍同位素在部分熔融过程中优先富集于熔体相中(Gall, 2011)。基于Lashaine橄榄岩全岩 $\delta^{60}\text{Ni}$ 与样品中单斜辉石矿物含量之间的正相关性,Gall等(2017)推断地幔中的镍同位素变化可能受单斜辉石矿物含量和部分熔融程度的控制。但是,Saunders等(2020)分析了二辉橄榄岩捕虏体中单矿物的镍同位素组成,结果显示同一样品中镍同位素组成橄榄石最重,单斜辉石最轻,但橄榄石和单斜辉石

之间 $\delta^{60}\text{Ni}$ 差异最大仅为0.12‰,表明部分熔融不太可能是全岩 $\delta^{60}\text{Ni}$ 变化的诱因。新的样品分析研究发现洋中脊玄武岩(MORB)与地幔橄榄岩具有相似的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 组成(-0.06‰~0.21‰),也指示地幔部分熔融过程不会引起显著的镍同位素分馏(Wang et al., 2021; Saunders et al., 2022)。另一方面,其他富集轻的镍同位素的矿物的添加(Sheng et al., 2022)以及玄武质岩浆在地壳中发生分异造成镍同位素分馏(Yang et al., 2023)也被用来解释玄武岩的镍同位素组成特征。尽管有一些样品研究(Saunders et al., 2020; Sheng et al., 2022)和理论计算(Guignard et al., 2020)工作显示,橄榄石和辉石之间的镍同位素分馏很小,然而,确定性的探讨岩浆过程造成的镍同位素分馏需要进一步量化研究镍同位素在矿物和硅酸盐熔体之间的分馏情况。厘清这些过程,并严格检验岩浆演化过程(结晶分异和同化混染等)造成镍同位素分馏的各种假说,需要开展相应的高温高压实验。

Klaver等(2024)利用精心挑选的天然样品(天然橄榄石-玻璃对)和橄榄石结晶实验相结合的方法,对高温条件下主要的造岩矿物和玄武质熔体之间的镍同位素分馏系数进行了量化研究。通过不同矿物相之间的镍同位素分馏值($\Delta^{60/58}\text{Ni}_{\text{mineral-mineral}}$)提出矿物结晶会引起一定程度的镍同位素分馏,比如尖晶石相对富集重的镍同位素,而石榴石则优先吸收较轻的镍同位素;斜方辉石和橄榄石之间的镍同位素分馏可忽略不计,但是单斜辉石和橄榄石之间的 $\Delta^{60/58}\text{Ni}_{\text{Cpx-Ol}}$ 变化较大,归咎于单斜辉石对交代作用的敏感性。另一方面,通过常压高温(1259~1308 °C)条件下的橄榄石结晶实验,将橄榄石和熔体之间镍同位素分馏系数($\Delta^{60/58}\text{Ni}_{\text{Ol-melt}}$)限制在零(0.004‰±0.030‰)到轻微负值之间(-0.047‰±0.018‰),结合天然样品分析的结果,得到了 $\Delta^{60/58}\text{Ni}_{\text{Ol-melt}}$ 在727 °C时的最佳估计值为-0.142‰±0.031‰。可见,相对于玄武岩熔体,橄榄石对较轻的镍同位素具有明显可分辨的倾向性。综上,可以得出地幔岩部分熔融和玄武岩熔体分异过程中硅酸盐相之间的镍分馏值。这些新的制约因素能够对岩浆过程中的镍同位素分馏进行定量的前瞻性建模,为解释天然样品中的镍同位素组成差异性提供理论支持。

此外,确定BSE的镍同位素组成是利用镍同位素制约地球演化和示踪不同地质过程的前提和关键。综合当前已发表的地幔橄榄岩、MORB、OIB、板内玄武岩和科马提岩的镍同位素数据,获得 $\delta^{60}\text{Ni}$ 平均值为0.10‰±0.18‰(2SD, $n=179$),比球粒陨石轻约0.13‰(段庆等, 2023)。如果BSE和球粒陨石的 $\delta^{60}\text{Ni}$ 组成确

实存在差异,推测可能是地球的核幔分异或后期添加过程造成(Klaver et al., 2020; Wang et al., 2021; Zhu et al., 2022, 2023),而核幔分异过程可以通过高温高压实验进行制约。

迄今为止对镍同位素平衡分馏系数进行制约的实验研究还很少,因为低温条件下同位素交换达到平衡可能需要很长时间,而高温条件下的热扩散和化学扩散可能会导致动力学分馏(Huang et al., 2010; Richter et al., 2003, 2009),所以开展相关实验具有极大的挑战性。Fujii等(2011, 2014)通过实验和理论计算,研究了与现代和古代海洋有关的一些物种之间的镍同位素平衡分馏。Wasylenko等(2015)通过实验研究在水-铁化合物吸附过程中溶液和固体之间的镍同位素平衡分馏情况。Lazar等(2012)通过实验使用三同位素方法研究了在0.8~1.3 GPa和500~950 °C条件下金属和滑石之间的镍同位素平衡分馏系数。尽管实验过程存在一定的不足,比如镍滑石 $[\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ 并不代表行星幔的整体组成,镍损失到Au容器中而在实验过程中引发动力学同位素分馏等,该项工作仍提供了一个获得不同温度条件下镍同位素平衡分馏值的公式:

$$\Delta^{62}\text{Ni}_{\text{metal-talc}} = \frac{0.25 \pm 0.02 \times 10^6}{t^2}$$

根据该公式外推到核幔边界的温度条件下($t=2227$ °C),金属和滑石之间的镍同位素分馏很小($\Delta^{62}\text{Ni}_{\text{metal-talc}}=0.025\text{‰}\sim 0.045\text{‰}$),可以忽略不计。

Guignard等(2020)在常压和1350 °C条件下开展实验,研究固态金属和硅酸盐熔体之间镍同位素的动力学和平衡分馏行为,并通过第一性原理计算确定不同的金属-硅酸盐矿物,即单质镍-橄榄石和单质镍-透辉石之间镍同位素平衡分馏值及其对温度的依赖性。他们的研究结果显示,在1350 °C时,纯镍金属-硅酸盐熔体间的镍同位素分馏值($\Delta^{62}\text{Ni}_{\text{Metal-Silicate}}$)分别为0.02‰±0.04‰(实验)和0.006‰(计算),即各体系间没有发生明显的镍同位素分馏且单质镍-橄榄石和单质镍-辉石之间镍的同位素分馏受温度影响不大,其中单质镍相对富集轻的镍同位素。随后Wang等(2021)通过理论计算获得地球主要含镍矿物(橄榄石、瓦兹利石、林伍德石、布里奇曼石及铁镍合金)之间的镍同位素分馏值,提出地幔过渡带和下地幔的含镍矿物相之间没有显著的镍同位素分馏(1727 °C时, $\Delta^{60}\text{Ni}<0.03\text{‰}$),而且地核形成的压力条件下(25~130 GPa)铁镍合金和硅酸盐之间的镍同位素分馏也可以忽略不计($\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{Metal-Silicate}}<0.006\text{‰}$)。综上,高温高压实验和理论计算结果都表明,核幔分异过程不存在明显的镍

同位素分馏,即核幔分异过程不足以解释BSE与球粒陨石之间的镍同位素差异(Lazar et al., 2012; Guignard et al., 2020; Wang et al., 2021)。

尽管根据Lazar等(2012)的公式推测地球的核幔分异中高温会极大的降低镍同位素分馏效应,但小型天体在相对低温条件下的核幔分异过程很可能造成一定程度的镍同位素分馏。此外,考虑镍是一种中等挥发性元素,在长时间的高温实验中会发生蒸发丢失,或许正如Quitté等(2017)所建议的,镍同位素除了金属相和硅酸盐相的分异引起的分馏,还可能通过挥发造成的亏损过程进行分馏,或许可以解释地球、月球、火星和灶神星等星体的镍同位素特征的差异。

总之,目前学界对高温地质过程中镍同位素分馏机制的了解比较有限,例如对地幔深部过程(交代作用)的镍同位素地球化学行为还不清楚,富镍金属和硅酸盐熔体的同位素平衡分馏值也仍未建立完整。相较于其他成熟的金属稳定同位素体系(如铁、镁、锂等),镍同位素的理论研究刚刚起步,需进一步深入开展相关工作。

4.4 铬同位素高温高压实验研究进展

铬(Cr)是第四周期第六亚族(VIB)的过渡金属元素,原子序数为24。铬也是一种对氧逸度敏感的元素,具有多种价态,例如地幔矿物中的铬主要是 Cr^{2+} 和 Cr^{3+} 而铬铅矿中的铬则为 Cr^{6+} 。铬有 ^{50}Cr (4.35%)、 ^{52}Cr (83.79%)、 ^{53}Cr (9.50%)和 ^{54}Cr (2.36%) 4种稳定同位素(Rossman and Taylor, 1998),其中 ^{50}Cr 、 ^{52}Cr 和 ^{53}Cr 主要由超新星中氧和硅爆炸燃烧过程中的准平衡过程产生(Hartmann et al., 1985; Woosley et al., 2002), ^{54}Cr 的质量接近Fe,是在质量接近钱德拉塞卡极限质量(约是1.4倍太阳质量)的罕见超新星(Ia型超新星)中通过富含中子的统计平衡或准平衡过程产生(Hartmann et al., 1985; Meyer et al., 1996; Woosley et al., 2002)。 ^{54}Cr 的主要核合成来源对其他铬同位素的预算没有显著贡献(Trinquier et al., 2008b)。其余部分 ^{53}Cr 则是 ^{53}Mn 放射性衰变的产物,由于 ^{53}Mn 的半衰期极短(3.7 ± 0.4 Ma)(Honda and Imamura, 1971),故 ^{53}Mn - ^{53}Cr 体系特别适用于太阳系最初约为20 Ma的年代学研究(Lugmair and Shukolyukov, 1998),也因此地球样品中基本检测不到放射性成因 ^{53}Cr (Birck and Allégre, 1985; Lugmair and Shukolyukov, 1998; Trinquier et al., 2008b)。因此, ^{53}Mn - ^{53}Cr 衰变体系引起的 ^{53}Cr 异常和太阳星云核合成引起的 ^{54}Cr 异常(来自不同核合成源的核素不完全混合的结果,是一种非质量分馏),使铬同位素被广泛应用于厘定早期太阳系事件和行星演化(Rotaru, 1992; Trinquier et al.,

2008a; Nyquist et al., 2009; Qin et al., 2010, 2011)。

铬同位素组成一般用样品的同位素比值与标样的同位素比值的千分偏差(δ)表示:

$$\delta^{53}\text{Cr}(\text{‰}) = \left[\frac{(^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})_{\text{sample}}}{(^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})_{\text{SRM979}}} - 1 \right] \times 1000$$

其中,铬标样一般选用NIST所提供的参考标样SRM979($^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}=0.05186 \pm 0.00010$, $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}=0.11339 \pm 0.00015$, $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}=0.02822 \pm 0.00006$)和SRM3112a(Schoenberg et al., 2008; Shen et al., 2015)。

地幔矿物橄榄石、辉石以及石榴子石和尖晶石都可以含有相当量的 Cr_2O_3 ,因此获取地幔岩和地幔矿物的高精度铬同位素组成对反演各类岩石的源区特征及形成过程有重要参考价值。Schoenberg等(2008)发现来自不同地区的地幔捕虏体、超镁铁岩和玄武岩的铬同位素($\delta^{53}\text{Cr}$)组成具有极大的相似性(主要集中在 $-0.124\text{‰} \pm 0.101\text{‰}$),因此提出地幔部分熔融过程几乎不造成铬同位素的分馏。但是,Xia等(2017)的研究显示不同地区的地幔橄榄岩包体和辉石脉体的铬同位素组成变化范围较大($\delta^{53}\text{Cr}$ 值为 $-0.51\text{‰} \pm 0.04\text{‰} \sim 0.75\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$),并且铬同位素组成与部分熔融指标(例如 CaO 、 Al_2O_3 含量)具有良好的相关性,据此提出地幔的铬同位素组成并不均一,部分熔融会造成残留固相富集较重的铬同位素,而轻的铬同位素优先进入熔体。Bonnand等(2020)通过洋岛玄武岩样品的铬同位素组成分析结合高温实验(0.1 MPa, 1300 °C),验证了地幔的部分熔融过程可以造成铬同位素分馏且较轻的铬同位素优先进入熔体的观点。Wagner等(2023)利用pMELTS模拟玄武岩的形成过程,结果显示N-MORB的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 值明显偏低,这一特征不能仅由源区的二辉橄榄岩发生减压熔融产生,而是与上地幔中亏损 ^{53}Cr 的富含辉石区域有关。于此同时,理论计算和高温高压实验结果显示,铬同位素的分馏可能与其在不同体系内的赋存方式(配位数变化和氧化还原状态)有较大的关联。例如,Schauble等(2004)用第一性原理计算的方法获得1500 °C时金属铬和 Cr_2O_3 的铬同位素组成差别约为0.1‰。如果硅酸盐熔体中的铬的价态发生变化(Berry et al., 2006),那么分馏值会发生相应变化。Berry等(2021)的实验结果显示铬在硅酸盐熔体中的价态受温度和压力制约,高温条件下 Cr^{2+} 稳定, Cr^{3+} 在高压条件下更稳定。这些理论研究进展提示我们,通过岩石和矿物样品的铬同位素组成反演其岩浆演化路径和源区特征需要考虑源区的温度、压力以及氧逸度条件对铬同位素分馏值的影响。

另一方面,铬是一种中度相容和轻度亲铁的元素

素,因此铬同位素体系可为行星演化提供有价值的信息。Moynier等(2011)发现地球岩石和球粒陨石的铬同位素组成($\delta^{53}\text{Cr}$)的差异高达+0.4‰,推测地核形成过程中发生了铬同位素分馏。Bonnand等(2016b)和Schoenberg等(2016)随后的研究显示碳质球粒陨石、普通球粒陨石和顽火辉石球粒陨石的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 值分别为 $-0.111\text{‰}\pm 0.065\text{‰}$ 、 $-0.118\text{‰}\pm 0.029\text{‰}$ 和 $-0.076\text{‰}\pm 0.078\text{‰}$,几乎没有铬同位素的差异。造成上述分析结果不一致性的原因尚不清楚,但值得一提的是,两组研究使用的分析技术有所不同。此外,Bonnand等(2016b)开展的1.5 GPa、1650 °C条件下金属相与硅酸盐相之间铬同位素分馏的实验结果中没有观察到明显的铬同位素分馏。Moynier等(2011)采用第一性原理计算的方法对2000 °C以内铁铬合金(Fe_{15}Cr)与含铬橄榄石(如 MgCr_2O_4)之间平衡分馏系数的预测结果为 $<0.02\text{‰}$,与Bonnand等(2016b)报告的分馏系数 $0.045\text{‰}\pm 0.031\text{‰}$ 能够吻合。最近,Yang等(2022)通过高温高压实验(1 GPa, 1600~1800 °C)对金属相和硅酸盐相之间的铬同位素分馏情况进行量化研究,结果显示金属相的氧含量、硅酸盐的化学组成和硫含量对铬同位素分馏程度都没有显著影响。但是, $\Delta^{53}\text{Cr}_{\text{metal-silicate}}$ 会随着金属相的镍含量的上升而变大,据此推测较重的铬同位素在行星核形成过程中优先进入核。考虑地球核幔分异的高温条件,地幔的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 值可能会因地核形成仅下降 $\sim 0.02\text{‰}$,因此,地幔的铬同位素组成仍应与整体地球(即球粒陨石值)大致相同。对于月球、火星和灶神星等较小的天体,尽管其核幔分异过程发生的温度相对较低,但核的形成也只会造成其幔的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 值降低约 $0.01\text{‰}\sim 0.02\text{‰}$ 。月幔和灶神星幔相对于硅酸盐地球的轻铬同位素组成可能是氧化条件下铬的挥发损失或还原条件下的岩浆结晶综合作用的结果。尽管核幔分异会造成核相对富集重的铬同位素,但是只能使以铁陨石为代表的小行星核的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 值增加不到 0.2‰ 。因此,铁陨石明显较重的铬同位素组成(高达 2.85‰)应该是由其他过程造成的,例如富集较轻铬同位素矿物的早期结晶(Yang et al., 2022)。总之,已有的高温高压实验结果都表明无法通过核幔分异过程解释行星的幔和核之间的铬同位素差异。

2016年Bonnand等(2016a)首次测定了月球玄武岩的铬同位素组成,他们发现一些样品的 $\delta^{53}\text{Cr}$ (最低可至 -0.329‰)比BSE的 $\delta^{53}\text{Cr}$ ($-0.124\text{‰}\pm 0.101\text{‰}$)低,而且铬的含量以及 $\delta^{53}\text{Cr}$ 均与镁指数($\text{Mg}^\#$)呈正相关,由此推测最先结晶矿物的 $\delta^{53}\text{Cr}$ 比后期结晶的矿物高。通过计算模拟发现尖晶石和辉石是控制分离结晶过程中的铬同位素组成的主要矿物相,并由此推断岩

浆演化可能导致铬同位素分馏。值得注意的是,分异程度最低的低钛玄武岩样品 $\delta^{53}\text{Cr}$ 组成为 $-0.222\text{‰}\pm 0.025\text{‰}$,因此他们认为在误差范围内,月幔与整体硅酸盐地球的同位素组成一致,符合月球大部分的铬来源于地球且月核形成没有引起铬同位素分馏的结论(Bonnand et al., 2016a)。另一方面,考虑到铬具有轻度挥发性,Sossi等(2018a)根据挥发相 CrO_2 (气象)与残留相 CrO (液相)之间的铬同位素差异提出挥发分逃逸导致了月球玄武岩低铬同位素组成($-0.21\text{‰}\pm 0.03\text{‰}$)。

此外,因为没有磁场和大气,月球直接暴露在高能的宇宙射线辐射中,高能粒子通过与月球物质反应会改变其同位素组成,对于一些同位素体系(比如铬)而言,模拟和评估其宇宙成因同位素的生成情况就显得十分重要。Liu等(2024)自主开发了月球高能粒子辐射模型,对月表辐射环境进行了模拟仿真,计算了在不同情况下月岩中宇宙成因铬同位素的生成机制,并与实验数据进行了对比分析。他们的研究发现,由质子、中子和 α 粒子主导的裂散反应是宇宙成因铬同位素的主要来源,中子捕获反应的影响低于裂散反应,但同样明显。而且宇宙成因的 ^{53}Cr 大部分来自宇宙成因 ^{53}Mn 的衰变,模拟所得的生成速率与实验结果吻合得很好。在埋藏深度较浅的区域, ^{53}Cr 与 ^{54}Cr 的异常值之间的相关关系也与实验结果较为接近。

综上所述,已有样品的分析和实验以及理论计算结果均表明,高温过程中铬同位素分馏主要受铬价态的影响(Berry et al., 2006, 2021),而铬的价态受控于氧逸度,岩浆演化过程中与氧逸度变化相关的矿物结晶过程也可以影响铬同位素组成特征(Shen et al., 2018, 2023; Bonnand et al., 2020),表明铬同位素具有示踪行星深部氧逸度变化的巨大潜力,但实验方面的工作仍然缺乏,故而需进一步深入开展相关工作。

4.5 钒同位素高温高压实验研究进展

钒(V)是第四周期第5亚族(钒分族)过渡金属元素,原子序数23。钒是一种难熔的亲石性元素,具有弱的亲铁性。由于钒有多种价态(V^0 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+}),其价态受环境氧化还原状态影响,可以作为氧逸度的指示剂(Canil, 1997, 2002, 2004; Canil and Fedortchouk, 2000),因此钒的含量和存在形式为研究地月系统形成和地球核幔分异(Wood et al., 2008; Siebert et al., 2013)、岩浆演化(Canil, 1999; Li and Lee, 2004; Mallmann and O'Neill, 2009, 2013)以及金属矿床的形成(Zhou et al., 2005; Balan and John, 2006; Mallmann and O'Neill, 2013)等过程提供了有力的工具。

钒有 ^{50}V ($\sim 0.24\%$)和 ^{51}V ($\sim 99.76\%$)两个稳定同

位素,其同位素组成一般报告为 $\delta^{51}\text{V}$,即钒同位素比值相对于AA溶液的偏差,其中AA(Alfa Aesar)是国际钒同位素参考标样:

$$\delta^{51}\text{V}(\text{‰}) = \left[\frac{(^{51}\text{V}/^{50}\text{V})_{\text{sample}}}{(^{51}\text{V}/^{50}\text{V})_{\text{AA}}} - 1 \right] \times 1000$$

根据同位素分馏的基本理论,不同价态的同位素由于键强不同而表现出较大差异,因此在氧化还原过程中共存的具有不同的键强和能量的物种之间产生较大分馏(Urey, 1947; Schauble et al., 2004, 2009)。钒的多价态特性预示着钒同位素在地球和类地行星中的氧化还原状态示踪方面具有很好的应用前景。

测量钒同位素的主要障碍是 ^{50}V 相对于 ^{51}V 的微弱信号,以及钒与铬和钛等基体元素的化学分离。20世纪70年代研究者们使用Atlas CH-4质谱仪对多种岩石样品的钒同位素组成进行了开创性研究,结果表明陨石和地球岩石样品具有相似的 $^{50}\text{V}/^{51}\text{V}$,误差为1% (Balsiger et al., 1969, 1976; Pelly et al., 1970)。随着MC-ICP-MS的应用,多个研究团队建立了高精度的钒同位素分析方法,将类地行星样品中钒同位素分析的外部精度显著提高了两个数量级,即 $\sim 0.10\text{‰}$ (2σ) (Nielsen et al., 2011; Prytulak et al., 2011)。随着稳定同位素分析方法的发展,钒同位素亚百万分之一(sub per mil)的自然分馏已可以被精确测量,使得类地行星岩石样品、海水、碳酸盐、原油等样品中的钒同位素分馏得以被识别(Ventura et al., 2015; Prytulak et al., 2017; Gao et al., 2017; Xue et al., 2018; Wu et al., 2018, 2019; Qi et al., 2019; Schuth et al., 2019; Ding et al., 2020; Dong et al., 2021),这些研究表明,在低温和高温过程中,钒同位素都有显著的分馏作用。

由于钒是一种中等亲铁元素,地球的核幔分异过程也可能会造成钒同位素分馏,从而导致BSE和球粒陨石的钒同位素组成的差异。根据橄榄岩和科马提岩的钒同位素组成估计BSE的平均 $\delta^{51}\text{V}$ 组成为 $-0.91\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$ ($2\text{SD}, n=18$),该值与目前对硅酸盐月球和硅酸盐火星 $\delta^{51}\text{V}$ 的估计值重叠,这可能意味着这些天体具有共同的钒同位素组成(Qi et al., 2019);而球粒陨石与BSE间 $\delta^{51}\text{V}$ 存在 $\sim 1\text{‰}$ 的差异,推测可能由核幔分异过程造成,即金属熔体和硅酸盐熔体间存在钒同位素分馏。为了验证这一假设, Prytulak等(2013)在1.5 GPa、1650 °C和氧逸度为IW-4的条件下,进行高温高压实验研究了金属熔体和硅酸盐熔体之间的钒同位素分馏。他们的实验结果显示,金属熔体和硅酸盐熔体之间的钒同位素分馏低于检测限。张申扬(2019)在1 GPa、1600 °C进行的碳饱和以及不含碳的实验中,金

属熔体和玄武质熔体间均未发现可分辨的钒同位素分馏。含镍实验(镍的质量分数约6%)也没有发现两种熔体间产生了可分辨的钒同位素分馏,说明地核中镍的存在也没有对核幔分异时的钒同位素分馏产生影响。已有的实验结果显示,地球的核幔分异过程不能解释BSE和球粒陨石之间的钒同位素组成的差异,进而推测这个差异可能反映了组成地球的初始物质和小行星带的球粒陨石母体受高能粒子辐照作用的影响不同(Prytulak et al., 2013)。

钒同位素在矿物和熔体间的分馏方面, Wu等(2018)对东太平洋海隆的演化熔岩(玄武岩安山岩、安山岩和英安岩)的研究显示,结晶过程中钒在晶体-熔体分馏可以解释演化程度较高的岩浆的钒同位素组成向重 $\delta^{51}\text{V}$ 值明显转变,并推断钒同位素分馏值与温度之间的关系为 $\Delta^{51}\text{V}_{\text{mineral-melt}} = -0.15 \times 10^6/t^2$ 。由于氧逸度控制着钒的价态和钒在熔体和矿物中的分配,因此只要知道矿物和熔体中 V^{3+} 、 V^{4+} 和 V^{5+} 之间的平衡同位素分馏,就可以计算 $\Delta^{51}\text{V}_{\text{mineral-melt}}$ 随氧化还原条件的变化。Wu等(2018)用不同的 $\Delta^{51}\text{V}_{\text{mineral-melt}}$ 计算了熔体的钒同位素演化趋势,发现 $\Delta^{51}\text{V}_{\text{mineral-melt}}$ 的绝对值随着环境氧逸度的增加而增加。Sossi等(2018b)通过高温高压实验测定了磁铁矿与含水花岗岩熔体在0.5 GPa、800 °C条件下钒同位素分馏系数,在FMQ-1时为 $\delta^{51}\text{V}_{\text{mineral-melt}} = \sim 0.63\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$,在FMQ+5左右时为 $\sim 0.92\text{‰} \pm 0.11\text{‰}$,表明在火成岩结晶分异过程中,铁-钛(Fe-Ti)氧化物在钒同位素分馏方面发挥着重要作用。然而,对岩浆分异过程中钒同位素分馏的机制仍知之甚少。比如,尚不清楚OIB中的分馏($\delta^{51}\text{V}_{\text{mineral-melt}} \sim 0.5\text{‰} \sim 0.4\text{‰}$, Prytulak et al., 2017)是否与MORB中观察到的分馏不同($\delta^{51}\text{V}_{\text{mineral-melt}} \sim 0.1\text{‰}$, Wu et al., 2018)。

随着MC-ICP-MS分析技术和化学提纯方法的进步和发展,高精度的钒同位素分析方法已经建成,目前已基本确定了陨石和各类地球样品的钒同位素组成,并揭示了高温岩浆演化过程中钒同位素存在显著分馏。值得注意的是,由于同位素高温分馏研究的实验难度很大,同时涉及到高温高压实验岩石学和高精度高分辨率同位素测量技术,并且高温高压设备中的温度梯度也可能导致显著的同位素分馏,而在岩浆温度下,矿物和硅酸盐熔体中 V^{3+} 、 V^{4+} 和 V^{5+} 之间的同位素平衡分馏系数尚未见报道。目前已有的钒同位素高温分馏实验都是在相对低压的条件下进行的,故而并不能完全类比地球核幔分异时钒同位素的分馏情况,因此钒同位素平衡分馏系数测定的实验工作仍需持续进行。

5 结语与展望

过去20年,通过高温高压实验开展非传统稳定同位素的研究取得了飞速发展,获得了客观的成果,但仍有一些问题值得重视:

(1)仍然需要进一步优化分析方法,不断提高分析精度和准确度,高质量的数据才能推动研究体系的完善,为解释关键科学问题提供坚实的保障;

(2)关于同位素分馏机制的实验研究还非常稀缺,尤其是高压条件下和不同氧逸度条件下的实验;

(3)同位素实验结果的交叉验证性较差,比如类似实验条件,经常出现不同人实验结果不一致情况。造成这种现象的原因很多:①实验时间不足可能导致未能达到同位素平衡,进而影响同位素分馏的测量结果。例如,Elardo等(2019)发现他们的实验结果与Poitrasson等(2009)的结果存在差异,他们将这种差异归因于Poitrasson等的实验时间不够长,未能达到同位素平衡。②实验产物的分析方法产生了同位素分馏,比如Shahar等(2011)指出,当使用激光剥蚀MC-ICP-MS原位测量硅同位素时,各相中的同位素比值显示出小的偏差。此外,实验室温湿度条件、仪器状态、实验材料的差异都可能对实验结果造成影响。因此需要厘清实验的误差来源,严格加以限制,才能将类似实验结果加以比较;

(4)关于同位素分馏的理论研究还需继续深入,例如对同位素的热扩散效应以及矿物间平衡分馏的理论研究程度尚浅,且部分同元素理论计算结果和实验结果不相匹配,需重视理论计算和高温高压实验的结合。

受篇幅和作者知识所限,本文只对铁、硅、铬、镍、钒等元素同位素分馏高温高压实验进行了总结,并不意味着其他非传统稳定同位素未开展这方面的研究工作。实际上,Li(Wunder et al.,2007)、B(Maner and London,2018)、Mg(Saulnier et al.,2012;Macris et al.,2013;Li et al.,2015)、Zn(Xia et al.,2019;Guo et al.,2021)、Co(Xia et al.,2019)、Mo(Hin et al.,2013;Jiang et al.,2021)、Ba(Guo et al.,2020)等元素都进行过同位素分馏的高温高压实验,并取得了一些认识。

作者贡献声明: 张川,论文整体规划、图件绘制和铁、硅同位素高温高压实验的综述撰写;李琼,摘要、结语和镍、铬、钒同位素高温高压实验的综述撰写;杜蔚,论文选题、修改和润色。张川和李琼贡献均等,可视为共同第一作者。

利益冲突声明: 作者保证本文无利益冲突。

致谢: 感谢杨晶副研究员在成文过程中提出了宝贵意见和建议,以及审稿人细致的评审和建设性的意见。

参考文献 (References):

- Albarede F, Beard B. 2004. Analytical methods for non-traditional isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1): 113–152
- Armstrong R M G, Georg R B, Savage P S, Williams H M, Halliday A N. 2011. Silicon isotopes in meteorites and planetary core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(13): 3662–3676
- Badro J, Brodholt J P, Piet H, Siebert J, Ryerson F J. 2015. Core formation and core composition from coupled geochemical and geophysical constraints. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(40): 12310–12314
- Balan E, John P R. 2006. The oxidation state of vanadium in titanomagnetite from layered basic intrusions. *American Mineralogist*, 91(5–6): 953–956
- Balsiger H, Geiss J, Lipschutz M E. 1969. Vanadium isotopic composition in meteoritic and terrestrial matter. *Earth and Planetary Science Letters*, 6(2): 117–122
- Balsiger H, Mendia M D, Pelly I Z, Lipschutz M E. 1976. Vanadium isotopic composition and contents in gas-rich meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 28(3): 379–384
- Birck J L, Allègre C J. 1985. Evidence for the presence of ^{53}Mn in the early solar system. *Geophysical Research Letters*, 12(11): 745–748
- Bennett N R, Brenan J M, Fei Y W. 2015. Metal-silicate partitioning at high pressure and temperature: Experimental methods and a protocol to suppress highly siderophile element inclusions. *Journal of Visualized Experiments*, 100: e52725
- Berry A J, O'Neill H S C and Foran G J. 2021. The effects of temperature and pressure on the oxidation state of chromium in silicate melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 176: 40
- Berry A J, O'Neill H S C, Scott D R, Foran G J and Shelley J M G. 2006. The effect of composition on $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ in silicate melts. *American Mineralogist*, 91(11–12): 1901–1908
- Bigeleisen J, Mayer M G. 1947. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 15(5): 261–267
- Bonnand P, Bruand E, Matzen A K, Jerram M, Schiavi F, Wood B J, Boyet M, Halliday A N. 2020. Redox control on chromium isotope behaviour in silicate melts in contact with magnesiochromite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 288: 282–300
- Bonnand P, Parkinson I J, Anand M. 2016a. Mass dependent fractionation of stable chromium isotopes in mare basalts: Implications for the formation and the differentiation of the Moon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 175: 208–221
- Bonnand P, Williams H M, Parkinson I J, Wood B J, Halliday A N. 2016b. Stable chromium isotopic composition of meteorites and metal-silicate experiments: Implications for fractionation during core formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 435: 14–21
- Bourdon B, Roskosz M, Hin R C. 2018. Isotope tracers of core formation. *Earth-Science Reviews*, 181: 61–81
- Butler I B, Archer C, Vance D, Oldroyd A, Rickard D. 2005. Fe isotope fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters*, 236(1–2): 430–442
- Cameron V, Vance D, Archer C, House C H. 2009. A biomarker based on the stable isotopes of nickel. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(27): 10944–10948
- Canil D, Fedortchouk Y. 2000. Clinopyroxene-liquid partitioning for vanadium and the oxygen fugacity during formation of cratonic and

- oceanic mantle lithosphere. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105(B11): 26003–26016
- Canil D. 1997. Vanadium partitioning and the oxidation state of Archaean komatiite magmas. *Nature*, 389: 842–845
- Canil D. 1999. Vanadium partitioning between orthopyroxene, spinel and silicate melt and the redox states of mantle source regions for primary magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3–4): 557–572
- Canil D. 2002. Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments: Archean to present. *Earth and Planetary Science Letters*, 195(1–2): 75–90
- Canil D. 2004. Mildly incompatible elements in peridotites and the origins of mantle lithosphere. *Lithos*, 77(1–4): 375–393
- Cao X B, Bao H M. 2017. Redefining the utility of the three-isotope method. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 212: 16–32
- Dauphas N, Roskosz M, Alp E E, Golden D C, Sio C K, Tissot F L H, Hu M Y, Zhao J, Gao L, Morris R V. 2012. A general moment NRIXS approach to the determination of equilibrium Fe isotopic fractionation factors: application to goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 94: 254–275
- Dauphas N, Roskosz M, Alp E E, Neuville D R, Hu M Y, Sio C K, Tissot F L H, Zhao J, Tissandier L, Medard E, Cordier C. 2014. Magma redox and structural controls on iron isotope variations in Earth's mantle and crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 398: 127–140
- 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
- Dong L H, Wei W, Yu C L, Hou Z H, Zeng Z, Chen T Y, Huang F. 2021. Determination of vanadium isotope compositions in carbonates using an Fe coprecipitation method and MC-ICP-MS. *Analytical Chemistry*, 93(19): 7172–7179
- 段庆, 陈列钰, 周生华, 康健. 2023. 高温地质过程镍同位素地球化学研究进展. *矿物岩石地球化学通报*, 42(4): 914–930 [Duan Q, Chen L M, Zhou S H, Kang J. 2023. Research progresses on Ni isotope geochemistry during high-temperature geological processes. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 42(4): 914–930 (in Chinese with English abstract)]
- Elardo S M, Shahar A, Mock T D, Sio C K. 2019. The effect of core composition on iron isotope fractionation between planetary cores and mantles. *Earth and Planetary Science Letters*, 513: 124–134
- Elardo S M, Shahar A. 2017. Non-chondritic iron isotope ratios in planetary mantles as a result of core formation. *Nature Geoscience*, 10: 317–321
- Fitoussi C, Bourdon B, Kleine T, Oberli F, Reynolds B C. 2009. Si isotope systematics of meteorites and terrestrial peridotites: Implications for Mg/Si fractionation in the solar nebula and for Si in the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters*, 287(1–2): 77–85
- Fujii T, Moynier F, Blichert-Toft J, Albarede F. 2014. Density functional theory estimation of isotope fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among species relevant to geochemical and biological environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 553–576
- Fujii T, Moynier F, Dauphas N, Abe M. 2011. Theoretical and experimental investigation of nickel isotopic fractionation in species relevant to modern and ancient oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(2): 469–482
- Gall L. 2011. Development and application of nickel stable isotopes as a new geochemical tracer (Dissertation). Oxford: University of Oxford
- Gall L, Williams H M, Halliday A N, Kerr A C. 2017. Nickel isotopic composition of the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 199: 196–209
- Gao Y J, Casey J F, Bernardo L M, Yang W H, Bissada K K. 2017. Vanadium isotope composition of crude oil: Effects of source, maturation and biodegradation. *Geological Society Special Publication*, 468(1): 83–103
- Guéguen B, Rouxel O, Ponzevera E, Bekker A, Fouquet Y. 2013. Nickel isotope variations in terrestrial silicate rocks and geological reference materials measured by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(3): 297–317
- Georg R B, Halliday A N, Schauble E A, Reynolds B C. 2007. Silicon in the Earth's core. *Nature*, 447(7148): 1102–1106
- Gramlich J W, Machlan L A, Barnes I L, Paulsen P J. 1989. Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of a reference sample of nickel. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 94(6): 347–356
- Guignard J, Quitté G, Méheut M, Toplis M J, Poitrasson F, Connetable D, Roskosz M. 2020. Nickel isotope fractionation during metal-silicate differentiation of planetesimals: Experimental petrology and ab initio calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 269: 238–256
- Guilbaud R, Butler I B, Ellam R M, Rickard D. 2010. Fe isotope exchange between Fe(II)aq and nanoparticulate mackinawite (FeSm) during nanoparticle growth. *Earth and Planetary Science Letters*, 300(1–2): 174–183
- 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 H H, Xia Y, Wu F, Huang F. 2021. Zinc isotopic fractionation between aqueous fluids and silicate magmas: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 311: 226–237
- 何永胜, 胡东平, 朱传卫. 2015. 地球科学中铁同位素研究进展. *地学前缘*, 22(5): 54–71 [He Y S, Hu D P, Zhu C W. 2015. Progress of iron isotope geochemistry in geoscience. *Earth Science Frontiers*, 22(5): 54–71 (in Chinese with English abstract)]
- Hartmann P S, Woosley E, El Eid M F. 1985. Nucleosynthesis in neutron-rich supernovae ejecta. *The Astrophysical Journal*, 297: 837–845
- Hill P S, Schauble E A, Shahar A, Tonui E, Young E D. 2009. Experimental studies of equilibrium iron isotope fractionation in ferric aquo-chloro complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(8): 2366–2381
- Hill P S, Schauble E A, Young E D. 2010. Effects of changing solution chemistry on Fe³⁺/Fe²⁺ isotope fractionation in aqueous Fe-Cl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(23): 6669–6689
- Hin R C, Burkhardt C, Schmidt M W, Bourdon B, Kleine T. 2013. Experimental evidence for Mo isotope fractionation between metal and silicate liquids. *Earth and Planetary Science Letters*, 379: 38–48
- Hin R C, Fitoussi C, Schmidt M W, Bourdon B. 2014. Experimental determination of the Si isotope fractionation factor between liquid metal and liquid silicate. *Earth and Planetary Science Letters*, 387: 55–66
- Hin R C, Schmidt M W, Bourdon B. 2012. Experimental evidence for the absence of iron isotope fractionation between metal and silicate liquids at 1 GPa and 1250–1300 °C and its cosmochemical consequences. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 93: 164–181
- Hoefs J. 2018. *Stable Isotope Geochemistry*. Cham: Springer International Publishing
- Honda M, Imamura M. 1971. Half-life of Mn⁵³. *Physical Review C*, 4(4): 1182
- Horita J, Cole D R, Polyakov V B, Driesner T. 2002. Experimental and

- theoretical study of pressure effects on hydrogen isotope fractionation in the system brucite-water at elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (21): 3769–3788
- Hu Y, Teng F Z. 2021. Non-traditional stable isotope geochemistry. In: *Encyclopedia of Geology*. Amsterdam: Elsevier: 114–124
- 黄方. 2011. 高温下非传统稳定同位素分馏. *岩石学报*, 27(2): 365–382 [Huang F. 2011. Non-traditional stable isotope fractionation at high temperatures. *Acta Petrologica Sinica*, 27(2): 365–382 (in Chinese with English abstract)]
- Huang F, Chakraborty P, Lundstrom C C, Holmden C, Glessner J J G, Kieffer S W, Leshner C E. 2010. Isotope fractionation in silicate melts by thermal diffusion. *Nature*, 464(7287): 396–400
- Hutchison W, Finch A A, Boyce A J. 2020. The sulfur isotope evolution of magmatic-hydrothermal fluids: Insights into ore-forming processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 288: 176–198
- Jakobsson S. 2012. Oxygen fugacity control in piston-cylinder experiments. *Contributions To Mineralogy and Petrology*, 164 (3): 397–406
- Jiang Z Q, Shang L B, Guo H H, Wang X S, Chen C, Zhou Y H. 2021. An experimental investigation into the partition of Mo between aqueous fluids and felsic melts: Implications for the genesis of porphyry Mo ore deposits. *Ore Geology Reviews*, 134: 104144
- Johnson C M, Skulan J L, Beard B L, Sun H, Nealson K H, Braterman P S. 2002. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. *Earth and Planetary Science Letters*, 195(1–2): 141–153
- Johnson C, Beard B, Weyer S. 2020. *Iron Geochemistry: An Isotopic Perspective*. Cham: Springer International Publishing
- Jugo P J. 2003. Experimental study on the speciation and solubility of sulfur, and the behavior of highly siderophile elements in sulfide- and sulfate-saturated basaltic melts at 1300 °C and 1 GPa (Dissertation). Edmonton: University of Alberta
- Kempl J, Vroon P Z, Zinngrebe E, Westrenen W. 2013. Si isotope fractionation between Si-poor metal and silicate melt at pressure–temperature conditions relevant to metal segregation in small planetary bodies. *Earth and Planetary Science Letters*, 368: 61–68
- Klaver M, Elliott T, Ionov D A, Bizimis M, Berndt J, Klemme S. 2024. Nickel isotope fractionation factors between silicate minerals and melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 366: 221–236
- Klaver M, Ionov D A, Takazawa E, Elliott T. 2020. The non-chondritic Ni isotope composition of Earth's mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 268: 405–421
- Kyser T K, Leshner C E, Walker D. 1998. The effects of liquid immiscibility and thermal diffusion on oxygen isotopes in silicate liquids. *Contributions To Mineralogy and Petrology*, 133 (4): 373–381
- Labidi J, Shahar A, Le Losq C, Hillgren V J, Mysen B O, Farquhar J. 2016. Experimentally determined sulfur isotope fractionation between metal and silicate and implications for planetary differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 175: 181–194
- Lacks D J, Goel G, Bopp C J, Van Orman J A, Leshner C E, Lundstrom C C. 2012. Isotope fractionation by thermal diffusion in silicate melts. *Physical Review Letters*, 108: 065901
- Lazar C, Young E D, Manning C E. 2012. Experimental determination of equilibrium nickel isotope fractionation between metal and silicate from 500 °C to 950 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 86: 276–295
- Leshner C E, Dannberg J, Barfod G H, Bennett N R, Glessner J J G, Lacks D J, Brenan J M. 2020. Iron isotope fractionation at the core–mantle boundary by thermomdiffusion. *Nature Geoscience*, 13: 382–386
- Li W Q, Beard B L, Li C X, Xu H F, Johnson C M. 2015. Experimental calibration of Mg isotope fractionation between dolomite and aqueous solution and its geological implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 157: 164–181
- Li Z X A, Lee C T A. 2004. The constancy of upper mantle fO_2 through time inferred from V/Sc ratios in basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 228(3–4): 483–493
- Liu B, Guo J, Dobynde MI, Liu J, Zhang Y, Qin L. 2024. Modeling of cosmogenic Cr isotopes produced in lunar rocks compared with existing calculations and measurements. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 129(2): e2023JE008069
- Liu J, Dauphas N, Roskosz M, Hu M Y, Yang H, Bi W L, Zhao J Y, Alp E E, Hu J Y, Lin J F. 2017. Iron isotopic fractionation between silicate mantle and metallic core at high pressure. *Nature Communications*, 8: 14377
- Lugmair G W, Shukolyukov A. 1998. Early solar system timescales according to ^{53}Mn – ^{53}Cr systematics. *Geochim Cosmochim Acta*, 62(16): 2863–2886
- Macris C A, Young E D, Manning C E. 2013. Experimental determination of equilibrium magnesium isotope fractionation between spinel, forsterite, and magnesite from 600 to 800 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 118: 18–32
- Mallmann G, O'Neill H S C. 2009. The crystal/melt partitioning of V during mantle melting as a function of oxygen fugacity compared with some other elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb). *Journal of Petrology*, 50(9): 1765–1794
- Mallmann G, O'Neill H S C. 2013. Calibration of an empirical thermometer and oxybarometer based on the partitioning of Sc, Y and V between olivine and silicate melt. *Journal of Petrology*, 54(5): 933–949
- Maner J L I V, London D. 2018. Fractionation of the isotopes of boron between granitic melt and aqueous solution at 700 °C and 800 °C (200 MPa). *Chemical Geology*, 489: 16–27
- Matjuschkin V, Brooker R A, Tattitch B, Blundy J D, Stamper C C. 2015. Control and monitoring of oxygen fugacity in piston cylinder experiments. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169(9): 1–16
- Matsuhisa Y, Goldsmith J R, Clayton R N. 1978. Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250 °C and 15 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(2): 173–182
- Matthews W, Linnen R L, Guo Q. 2003. A filler-rod technique for controlling redox conditions in cold-seal pressure vessels. *American Mineralogist*, 88(4): 701–707
- McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4): 223–253
- Medard E, McCammon C A, Barr J A, Grove T L. 2008. Oxygen fugacity, temperature reproducibility, and H_2O contents of nominally anhydrous piston-cylinder experiments using graphite capsules. *American Mineralogist*, 93: 1838–1844
- Meyer B S, Krishnan T D, Clayton D D. 1996. ^{48}Ca production in matter expanding from high temperature and density. *The Astrophysical Journal*, 462: 825–838
- Moynier F, Deng Z B, Lanteri A, Martins R, Chaussidon M, Savage P, Siebert J. 2020. Metal-silicate silicon isotopic fractionation and the composition of the bulk Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 549: 116468
- Moynier F, Yin Q Z, Schauble E. 2011. Isotopic evidence of Cr partitioning into Earth's core. *Science*, 331(6023): 1417–1420

- 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
- Ni P, Shahar A, Badro J, Yang J, Bi W L, Zhao J Y, Hu M Y, Alp E E. 2022. Planet size controls Fe isotope fractionation between mantle and core. *Geophysical Research Letters*, 49(20): e2022GL098451
- Nie N X, Dauphas N, Alp E E, Zeng H, Sio C K, Hu J Y, Chen X, Aarons S M, Zhang Z, Tian H C, Wang D, Prissel K B, Greer J, Bi W, Hu M Y, Zhao J, Shahar A, Roskosz M, Teng F Z, Krawczynski M J, Heck P R, Spear F S. 2021. Iron, magnesium, and titanium isotopic fractionations between garnet, ilmenite, fayalite, biotite, and tourmaline: Results from NRXS, ab initio, and study of mineral separates from the Moosilauke metapelite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 302: 18–45
- 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: Chemical separation of vanadium and mass spectrometric protocols. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(3): 293–306
- Nyquist L E, Kleine T, Shih C Y, Reese Y D. 2009. The distribution of short-lived radioisotopes in the early solar system and the chronology of asteroid accretion, differentiation, and secondary mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(17): 5115–5136
- Pelly I Z, Lipschutz M E, Balsiger H. 1970. Vanadium isotopic composition and contents in chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34(9): 1033–1036
- Poirasson F, Roskosz M, Corgne A. 2009. No iron isotope fractionation between molten alloys and silicate melt to 2000 °C and 7.7 GPa: Experimental evidence and implications for planetary differentiation and accretion. *Earth and Planetary Science Letters*, 278(3–4): 376–385
- Poirasson F. 2017. Silicon isotope geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 289–344
- Polyakov V B, Mineev S D. 2000. The use of Mössbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(5): 849–865
- Polyakov V B, Clayton R N, Horita J, Mineev S D. 2007. Equilibrium iron isotope fractionation factors of minerals: Reevaluation from the data of nuclear inelastic resonant X-ray scattering and Mössbauer spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(15): 3833–3846
- Polyakov V B, Mineev S D, Clayton R N, Hu G, Mineev K S. 2005. Determination of tin equilibrium isotope fractionation factors from synchrotron radiation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(23): 5531–5536
- Polyakov V B. 1998. On anharmonic and pressure corrections to the equilibrium isotopic constants for minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(18): 3077–3085
- Polyakov V B. 2009. Equilibrium iron isotope fractionation at core-mantle boundary conditions. *Science*, 323(5916): 912–914
- Prissel K B, Krawczynski M J, Nie N X, Dauphas N, Couvy H, Hu M Y, Alp E E, Roskosz M. 2018. Experimentally determined effects of olivine crystallization and melt titanium content on iron isotopic fractionation in planetary basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238: 580–598
- 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
- Prytulak J, Nielsen S G, Ionov D A, Halliday A N, Harvey J, Kelley K A, Niu Y L, Peate D W, Shimizu K, Sims K W W. 2013. The stable vanadium isotope composition of the mantle and mafic lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, 365: 177–189
- Prytulak J, Sossi P A, Halliday A N, Plank T, Savage P S, Woodhead J D. 2017. Stable vanadium isotopes as a redox proxy in magmatic systems? *Geochemical Perspectives Letters*, 3: 75–84
- 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 L P, Alexander C M O, Carlson R W, Horan M F, Yokoyama T. 2010. Contributors to chromium isotope variation of meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(3): 1122–1145
- Qin L, Nittler L R, Alexander C M O, Wang J, Stadermann F J, Carlson R W. 2011. Extreme ^{54}Cr -rich nano-oxides in the CI chondrite Orgueil—Implication for a late supernova injection into the solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75(2): 629–644
- Quitté G, Poirasson F, and Guignard J. 2017 Nickel isotopes as a tracer of planetary differentiation processes? Goldschmidt Conference, Abstract: #3254
- Rezeau H, Jagoutz O, Beaudry P, Izon G, Kelemen P, Ono S. 2023. The role of immiscible sulfides for sulfur isotope fractionation in arc magmas: Insights from the Talkeetna Island arc crustal section, south-central Alaska. *Chemical Geology*, 619: 121325
- Richter F M, Davis A M, DePaolo D J, Watson E B. 2003. Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(20): 3905–3923
- Richter F M, Watson E B, Mendybaev R, Dauphas N, Georg B, Watkins J, Valley J. 2009. Isotopic fractionation of the major elements of molten basalt by chemical and thermal diffusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(14): 4250–4263
- Righter K, Drake M J. 2003. Partition Coefficients at High Pressure and Temperature. In *Treatise on Geochemistry*. Elsevier: 425–449
- Roskosz M, Luais B, Watson H, Toplis M, Alexander C, Mysen B. 2006. Experimental quantification of the fractionation of Fe isotopes during metal segregation from a silicate melt. *Earth and Planetary Science Letters*, 248(3–4): 851–867
- Rossmann K J R, Taylor P D P. 1998. Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 70(1): 217–235
- Rotaru M, Birc J L, Allègre C J. 1992. Clues to early Solar System history from chromium isotopes in carbonaceous chondrites. *Nature*, 358: 465–470
- Saulnier S, Rollion-Bard C, Vigier N, Chaussidon M. 2012. Mg isotope fractionation during calcite precipitation: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 91: 75–91
- Saunders N J, Barling J, Harvey J, Fitton J G, Halliday A N. 2022. Heterogeneous nickel isotope compositions of the terrestrial mantle—Part 2: Mafic lithologies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 317: 349–364
- Saunders N J, Barling J, Harvey J, Halliday A N. 2020. Heterogeneous nickel isotopic compositions in the terrestrial mantle—Part 1: Ultramafic lithologies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 285: 129–149
- Savage P S, Armytage R M G, Georg R B, Halliday A N. 2014. High temperature silicon isotope geochemistry. *Lithos*, 190: 500–519
- Savage P S, Georg R B, Armytage R M G, Williams H M, Halliday A N. 2010.

- Silicon isotope homogeneity in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 295(1–2): 139–146
- Schauble E A, Meheut M, Hill P S. 2009. Combining metal stable isotope fractionation theory with experiments. *Elements*, 5(6): 369–374
- Schauble E A, Rossman G R, Taylor H P. 2001. Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(15): 2487–2497
- Schauble E A. 2004. Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1): 65–111
- Schoenberg R, Merdian A, Holmden C, Kleinhanns I C, Halber K, Wille M, Reitter E. 2016. The stable Cr isotopic compositions of chondrites and silicate planetary reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 183: 14–30
- Schoenberg R, Zink S, Staubwasser M, von Blanckenburg F. 2008. The stable Cr isotope inventory of solid earth reservoirs determined by double spike MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 249(3–4): 294–306
- Schuessler J A, Schoenberg R, Behrens H, Blanckenburg F. 2007. The experimental calibration of the iron isotope fractionation factor between pyrrhotite and peralkaline rhyolitic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(2): 417–433
- Schuth S, Brüske A, Hohl S V, Jiang S Y, Meinhardt A K, Gregory D D, Viehmann S, Weyer S. 2019. Vanadium and its isotope composition of river water and seawater: Analytical improvement and implications for vanadium isotope fractionation. *Chemical Geology*, 528: 119261
- Seal R R. 2006. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 61(1): 633–677
- Shahar A, Elardo S M, Macris C A. 2017. Equilibrium fractionation of non-traditional stable isotopes: An experimental perspective. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 65–83
- Shahar A, Hillgren V J, Horan M F, Mesa-Garcia J, Kaufman L A, Mock T D. 2015. Sulfur-controlled iron isotope fractionation experiments of core formation in planetary bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 150: 253–264
- Shahar A, Hillgren V J, Young E D, Fei Y W, Macris C A, Deng L W. 2011. High-temperature Si isotope fractionation between iron metal and silicate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(23): 7688–7697
- Shahar A, Schauble E A, Caracas R, Gleason A E, Reagan M M, Xiao Y, Shu J, Mao W. 2016. Pressure-dependent isotopic composition of iron alloys. *Science*, 352(6285): 580–582
- Shahar A, Young E D, Manning C E. 2008. Equilibrium high-temperature Fe isotope fractionation between fayalite and magnetite: An experimental calibration. *Earth and Planetary Science Letters*, 268(3–4): 330–338
- Shahar A, Young E D. 2020. An assessment of iron isotope fractionation during core formation. *Chemical Geology*, 554: 119800
- Shahar A, Ziegler K, Young E D, Ricolleau A, Schauble E A, Fei Y W. 2009. Experimentally determined Si isotope fractionation between silicate and Fe metal and implications for Earth's core formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 288(1–2): 228–234
- Shi L L, Lu W H, Kagoshima T, Sano Y, Gao Z H, Du Z X, Liu Y, Fei Y W, Li Y. 2022. Nitrogen isotope evidence for Earth's heterogeneous accretion of volatiles. *Nature Communications*, 13: 4769
- Shen J, Liu J, Qin L P, Wang S J, Li S G, Xia J X, Ke S, Yang J S. 2015. Chromium isotope signature during continental crust subduction recorded in metamorphic rocks. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16(11): 3840–3854
- Shen J, Qin L P, Fang Z Y, Zhang Y N, Liu J, Liu W, Wang F Y, Xiao Y, Yu H M, Wei S Q. 2018. High-temperature inter-mineral Cr isotope fractionation: A comparison of ionic model predictions and experimental investigations of mantle xenoliths from the North China Craton. *Earth and Planetary Science Letters*, 499: 278–290
- Shen J, Zuo Z, He Y, Li S, Huang J, Zeng G, Qin L. 2023. Chromium isotope system of intraplate basaltic lavas: Implication for recycling materials into mantle. *Lithos*, 454–455: 107264
- Sheng S Z, Wang S J, Yang X M, Chen L H, Zeng G, Xiao Y, Shen J, Dong X H, Lv Y W. 2022. Sulfide dissolution on the nickel isotopic composition of basaltic rocks. *Journal of Geophysical Research (Solid Earth)*, 127(8): e2022JB024555
- Siebert J, Badro J, Antonangeli D, Ryerson F J. 2013. Terrestrial accretion under oxidizing conditions. *Science*, 339(6124): 1194–1197
- Skulan J L, Beard B L, Johnson C M. 2002. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(17): 2995–3015
- Sossi P A, Moynier F, van Zuilen K. 2018a. Volatile loss following cooling and accretion of the Moon revealed by chromium isotopes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(43): 10920–10925
- Sossi P A, Prytulak J, St C O'Neill H. 2018b. Experimental calibration of vanadium partitioning and stable isotope fractionation between hydrous granitic melt and magnetite at 800°C and 0.5 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 173(27): 1–18
- Stamm F M, Zambardi T, Chmieleff J, Schott J, Blanckenburg F, Oelkers E H. 2019. The experimental determination of equilibrium Si isotope fractionation factors among H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- and amorphous silica ($\text{SiO}_2 \cdot 0.32 \text{H}_2\text{O}$) at 25 and 75 °C using the three-isotope method. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 255: 49–68
- Syverson D D, Borrok D M, Seyfried W E. 2013. Experimental determination of equilibrium Fe isotopic fractionation between pyrite and dissolved Fe under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 122: 170–183
- Syverson D D, Luhmann A J, Tan C Y, Borrok D M, Ding K, Seyfried W E. 2017. Fe isotope fractionation between chalcopyrite and dissolved Fe during hydrothermal recrystallization: An experimental study at 350 °C and 500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 200: 87–109
- Teng F Z, Dauphas N, Watkins J M. 2017. Non-traditional stable isotopes: Retrospective and prospective. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 1–26
- Trail D, Bindeman I N, Watson E B, Schmitt A K. 2009. Experimental calibration of oxygen isotope fractionation between quartz and zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 (23): 7110–7126
- Trail D, Savage P S, Moynier F. 2019. Experimentally determined Si isotope fractionation between zircon and quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 260: 257–274
- Trinquier A, Birck J L, Allège C. 2008a. High-precision analysis of chromium isotopes in terrestrial and meteorite samples by thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(12): 1565–1574
- Trinquier A, Birck J L, Allège C, Göpel C, Ulfbeck D. 2008b. ^{53}Mn – ^{53}Cr systematics of the early Solar System revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(20): 5146–5163
- Urey H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 562–581
- Ventura G T, Gall L, Siebert C, Prytulak J, Szatmari P, Hürlimann M, Halliday

- A N. 2015. The stable isotope composition of vanadium, nickel, and molybdenum in crude oils. *Applied Geochemistry*, 59: 104–117
- Wagner L J, Kleinhanns I C, Varas-Reus M I, Rosca C, König S, Bach W, Schoenberg R. 2023. Light stable Cr isotope compositions of mid-ocean ridge basalts: Implications for mantle source composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 353: 76–91
- 王锦团. 2019. 地幔楔氧化还原状态和部分熔融过程 (博士学位论文). 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所) [Wang J T. 2019. Redox state and melting processes in the mantle wedge (Dissertation). Guangzhou: University of Chinese Academy of Sciences (Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese with English abstract)]
- 王俊霖, 王微, 魏海珍. 2021. 高精度硅同位素分析方法研究进展. *高校地质学报*, 27(3): 275–288 [Wang J L, Wang W, Wei H Z. 2021. Progress in high precision analytical approaches of silicon isotope. *Geological Journal of China Universities*, 27(3): 275–288 (in Chinese with English abstract)]
- Wang S J, Wang W Z, Zhu J M, Wu Z Q, Liu J G, Han G L, Teng F Z, Huang S C, Wu H J, Wang Y J, Wu G L, Li W H. 2021. Nickel isotopic evidence for late-stage accretion of Mercury-like differentiated planetary embryos. *Nature Communications*, 12(1): 294
- Wasylenki L E, Howe H D, Spivak-Birndorf L J, Bish D L. 2015. Ni isotope fractionation during sorption to ferrihydrite: Implications for Ni in banded iron formations. *Chemical Geology*, 400: 56–64
- Welch S A, Beard B L, Johnson C M, Braterman P S. 2003. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(22): 4231–4250
- White W M. 2013. *Geochemistry*. John Wiley & Sons, West sussex
- Williams H M, McCammon C A, Peslier A H, Halliday A N, Teutsch N, Levasseur S, Burg J P. 2004. Iron isotope fractionation and the oxygen fugacity of the mantle. *Science*, 304(5677): 1656–1659
- Wood B J, Wade J, Kilburn M R. 2008. Core formation and the oxidation state of the Earth: Additional constraints from Nb, V and Cr partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(5): 1415–1426
- Woosley S E, Heger A, Weaver T A. 2002. The evolution and explosion of massive stars. *Reviews of Modern Physics*, 74: 1015–1071
- Wu F, Owens J D, Huang T Y, Sarafian A, Huang K F, Sen I S, Horner T J, Blusztajn J, Morton P, Nielsen S G. 2019. Vanadium isotope composition of seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 244: 403–415
- 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
- Wunder B, Meixner A, Romer R L, Feenstra A, Schettler G, Heinrich W. 2007. Lithium isotope fractionation between Li-bearing staurolite, Li-mica and aqueous fluids: An experimental study. *Chemical Geology*, 238(3–4): 277–290
- Xia J X, Qin L P, Shen J, Carlson R W, Ionov D A, Mock T D. 2017. Chromium isotope heterogeneity in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 464: 103–115
- 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
- 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
- Yang B, Xia J X, Guo X, Ni H W, Shahar A, Fei Y W, Carlson R W, Qin L P. 2022. High P-T experimental perspective on Cr isotopic fractionation during planetary core formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 595: 117701
- 杨斌. 2010. 超高压无机合成实验方法及其应用的研究 (博士学位论文). 长春: 吉林大学 [Yang B. 2010. Ultra-high pressure experimental methods and its application in inorganic synthesis (Dissertation). Changchun: Jilin University (in Chinese with English abstract)]
- Yang X M, Wang S J, Zhang Y W, Dong X H, Teng F Z, Helz R T, Huang J, Li X H, Huang S C. 2023. Nickel isotope fractionation during magmatic differentiation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 24(6): e2023GC010926
- Young E D, Manning C E, Schauble E A, Shahar A, Macris C A, Lazar C, Jordan M. 2015. High-temperature equilibrium isotope fractionation of non-traditional stable isotopes: Experiments, theory, and applications. *Chemical Geology*, 395: 176–195
- Zarei A, Li Y, Fei H Z, Katsura T. 2018. A nearly zero temperature gradient furnace system for high pressure multi-anvil experiments. *High Pressure Research*, 38 (3): 243–249
- 赵乘乘, 张宝华, 阮小敏. 2022. 活塞圆筒和多面砧高压装置中常用的氧逸度控制和原位监测方法. *地质学报*, 96 (12): 4340–4348 [Zhao C C, Zhang B H, Ruan X M. 2022. Control and monitor of oxygen fugacity in piston-cylinder and multi-anvil apparatus. *Acta Geologica Sinica*, 96(12): 4340–4348 (in Chinese with English abstract)]
- 张申扬. 2019. 实验确定金属熔体和硅酸盐熔体间钒同位素平衡分馏系数. (硕士学位论文). 合肥: 中国科学技术大学 [Zhang S Y. 2019. Determination of Vanadium isotope equilibrium fractionation coefficients between metal and silicate melts: an experimental study (Dissertation). Hefei: University of Science and Technology of China (in Chinese with English abstract)]
- Zhou M F, Robinson P T, Leshner C M, Keays R R, Zhang C J, Malpas J. 2005. Geochemistry, petrogenesis and metallogeny of the Panzhihua gabbroic layered intrusion and associated Fe–Ti–V oxide deposits, Sichuan Province, SW China. *Journal of Petrology*, 46(11): 2253–2280
- Zhu K, Barrat J A, Yamaguchi A, Rouxel O, Germain Y, Langlade J, Moynier F. 2022. Nickel and chromium stable isotopic composition of ureilites: Implications for the Earth's core formation and differentiation of the ureilite parent body. *Geophysical Research Letters*, 49(7): e95557
- Zhu K, Becker H, Zhu J M, Xu H P, Man Q R. 2023. Planetary accretion and core formation inferred from Ni isotopes in enstatite meteorites. *Geochemical Perspectives Letters*, 25: 1–7
- 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 [Zhu X K, Wang Y, Yan B, Li J, Dong A G, Li Z H, Sun J. 2013. Developments of non-traditional stable isotope geochemistry. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 32(6): 651–688 (in Chinese with English abstract)]
- Ziegler K, Young E D, Schauble E A, Wasson J T. 2010. Metal-silicate silicon isotope fractionation in enstatite meteorites and constraints on Earth's core formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 295(3–4): 487–496

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)