

矿流体、成矿环境等方面的研究,为矿床成因的讨论提供新的佐证。

通过对云南富乐铅锌矿床中不同目数的氧化矿中Cd含量及同位素的分析检测,结果表明氧化过程中Cd同位素遵循瑞利分馏法则,其至少可以导致0.2‰ ( $\delta^{114}\text{Cd}$ )的同位素分馏。随着样品氧化程度的加深,样品中的Cd同位素偏向富集Cd的轻同位素。这暗示在应用Cd同位素示踪污染源时需注意样品中的Cd同位素是否因风化发生了同位素分馏。一般认为,深色闪锌矿比浅色闪锌矿更早形成,而它们之间存在Cd同位素分馏。同时,同一样品中闪锌矿和方铅矿之间也存在Cd同位素的分馏,这可能与Cd在不同矿物中的存在形式等有关。而矿体由深部至浅部,闪锌矿和方铅矿中Cd同位素组成由富集Cd轻同位素向富集重同位素的方向演化,是一个瑞利分馏过程。

通过对不同成因类型的铅锌矿床闪锌矿中Cd同位素组成的研究,结果表明不同成因的铅锌矿床闪锌矿中的

Cd含量及同位素分布在明显不同的区域。沙沟(岩浆热液脉型)、白音诺尔(矽卡岩型)、呷村铅锌矿床(VMS型)与岩浆作用的关系密切,它们具有相似的Cd含量及同位素组成。此三个铅锌矿床样品中Cd同位素组成分馏较小,这与它们的成矿流体温度较高有关。富乐是典型MVT矿床,其具有较大的同位素分馏,这是由于闪锌矿在封闭系统中沉淀结晶导致的。大碛喇矿床与富乐矿床具有相似的Cd含量及同位素组成,但是大碛喇矿床中Cd同位素的分馏较小,其可能是大碛喇矿体较小导致的。金顶铅锌矿床中Cd含量及同位素组成与MVT型铅锌矿床类似,推测其可能是MVT型铅锌矿床。海底烟囱中硫化物的Cd同位素组成可以代表与海底热液密切相关的铅锌矿床(SEDEX)中Cd同位素组成,其样品中Cd含量较低且富集Cd轻同位素,明显不同于其他类型矿床中的Cd同位素组成。由此可见,从Cd含量及同位素组成的角度,会泽铅锌矿床不属于MVT型铅锌矿床,其成因似乎与海底热液和岩浆流体有关,但这需要更多证据证明。

• 非传统稳定同位素地球化学:分馏理论、分析方法和地质应用 •

## 同位素双稀释剂法的数值优化

谭德灿<sup>1,2</sup>, 朱建明<sup>1\*</sup>, Johnson Thomas M.<sup>3</sup>, 陶发祥<sup>1</sup>

1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. Department of Geology, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL, 61801, USA

同位素双稀释剂法(double spike, DS)已在非传统稳定同位素的分析领域得到广泛应用。它与标准-样品交叉法(Standard-Sample Bracketing, SSB)、元素外标法(Element Doping, ED)构成了这一领域的三种主要分析技术。DS法的数学原理最早由Dodson于1963提出,随后被用于多种元素稳定同位素组成的高精度分析。DS法的缺点在于仅适用于具有4个或4个以上同位素的元素。对于大多数非传统同位素而言,其分析样品的效率、测试结果的准确性和分析流程的简化相对优于其它方法,但由于同位素稀释剂的昂贵、较为复杂的数学运算和稀释剂及其与样品间配比的优化难题,使这一方法在我国非传统稳定同位素研究领域内的推广和使用较为缓慢。

影响DS法使用的关键问题是同位素双稀释剂组成的精确标定和双稀释剂间及其与样品之间的最优化配比,这些因素也影响着双稀释剂的选择。双稀释剂组成的标定一般使用SSB法和ED法,在使用前也应进行双稀释剂组成的内部校验。双稀释剂间及其与样品之间的最优化配比则需要借助实测数据拟合或计算机的数值模拟。鉴于同位素稀释剂的珍贵,考虑了稀释剂的纯度因素,以

Cr同位素双稀释剂为例(适用于其它元素)的(1)公式( $s$ =spike;  $m$ =mixture,  $n$ =nature)和基于Monte-Carlo法的误差模型,并结合从事同位素双稀释剂法工作的实际经验,数值模拟了同位素双稀释剂的最佳选择、配比及其与样品混合时的最佳比值;利用公式(2)的迭代计算剥离出自然样品( $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ )同位素初始值并使用指数律求出样品真实值。同位素双稀释剂法的数值模拟极大降低了实验成本,提高了同位素双稀释剂法的使用效率,为今后利用同位素双稀释剂法进行地质与环境样品的同位素组成或比值分析奠定了坚实的基础。

$$\left(\frac{{}^{54}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}\right)_{\text{natural}} = \frac{\left(\frac{{}^{54}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}\right)_s \times \left(\frac{{}^{54}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}\right)_m - \left(\frac{{}^{54}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}\right)_n}{\left(\frac{{}^{50}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}\right)_s \times \left(\frac{{}^{54}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}\right)_m - \left(\frac{{}^{54}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}\right)_n} \times \frac{\left(\frac{{}^{50}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}\right)_s - \left(\frac{{}^{50}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}\right)_m}{\left(\frac{{}^{50}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}\right)_n - \left(\frac{{}^{50}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}\right)_m} \quad (1)$$

$$\left(\frac{{}^{53}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}\right)_{\text{natural}} = \left(\frac{{}^{53}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}}\right)_s + \left( \left( \frac{{}^{53}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}} \right)_m - \left( \frac{{}^{53}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}} \right)_s \right) \frac{\left( \frac{{}^{54}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}} \right)_n - \left( \frac{{}^{54}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}} \right)_s}{\left( \frac{{}^{54}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}} \right)_m - \left( \frac{{}^{54}\text{Cr}}{{}^{52}\text{Cr}} \right)_s} \quad (2)$$

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41073017, 41273029)