

锡同位素的理论研究及应用

张智^{1,2}, 阳杰华^{1*}, 刘亮¹, 胡迁^{1,2}, 毛伟¹, 符亚洲¹

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

摘要: 随着多接收质谱仪分析技术的进步,锡同位素的理论研究和应用取得了巨大的进展,本文综述了锡同位素的研究进展及其应用。由于双稀释剂法与多接收电感耦合等离子质谱仪的结合,使得锡同位素分析的外部精度可达0.03‰以上,比热电离质谱仪高了一个数量级,分析测试精度明显提高。目前,已识别出地幔($\delta^{122/118}\text{Sn}$: 0.33‰~0.65‰)和地壳($\delta^{122/118}\text{Sn}$: 0.16‰~0.43‰)样品具有明显不同的锡同位素组成,并发现氧化还原、气液分离、部分熔融和结晶分异等地质过程均有明显的锡同位素分馏。作为新兴的非传统稳定同位素的一员,锡同位素已经在揭示成矿过程、制约行星的演化和青铜器的鉴别等方面展现了独特的优势。随着人们对锡同位素分馏机理研究的不断深入,锡同位素在地质学、行星科学和考古学等领域将会得到更加广泛的应用。

关键词: 锡同位素; 测试方法; 分馏机理; 应用

中图分类号: P597 文章编号: 1007-2802(2021)06-1404-10 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2021.40.082

The Theoretical Researches and Applications of Tin Isotopes

ZHANG Zhi^{1,2}, YANG Jie-hua^{1*}, LIU Liang¹, HU Qian^{1,2}, MAO Wei¹, FU Ya-zhou¹

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

Abstract: With the advancement of multi-collector mass spectrometry, some great progresses have been made in the theoretical research and application of tin isotopes. This article summarizes the research progress and application of tin isotopes. Due to the combination of double spike technique and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), the external accuracy of tin isotope analysis can reach more than 0.03‰, which is an order of magnitude higher than that of the thermal ionization mass spectrometry (TIMS). And analytical precision of tin isotopes is significantly improved. At present, it is identified that there are significantly different tin isotopic compositions for the mantle ($\delta^{122/118}\text{Sn}$: 0.33‰-0.65‰) and the crust ($\delta^{122/118}\text{Sn}$: 0.16‰-0.43‰) samples, and it is also discovered that there are obvious fractionation of tin isotopes in various geological processes including the oxidation-reduction, gas-liquid separation, partial melting, and crystallization differentiation. As one of the emerging non-traditional stable isotopes, the application of tin stable isotopes has shown unique advantages in fields for revealing the process of mineralization, constraining the evolution of planets, and identifying the authenticity of bronzes, etc. Moreover, with the further studies of tin isotopic fractionation mechanism, tin isotopes will be more widely applied in fields of geology, planetary science and archaeology, etc.

Key words: tin isotopes; test methods; fractionation mechanism; application

0 引言

金属锡早在5000年前就已经应用于青铜器的制造中,是最早被人类利用的金属之一(Lehmann,

2020)。目前金属锡已被广泛应用于合金、镀锡、焊料和光电子等现代信息产业中,与军工和国防安全息息相关(陈骏等,2000;袁顺达等,2020),是国际上高度关注的新兴战略性关键金属(王登红,

收稿编号: 2021-057 2021-04-13 收到 2021-07-25 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目(42073046); 贵州省留学回国人才创新创业择优项目[2020(03)]; 国家重点研发计划项目(2016YFC0600405)

第一作者简介: 张智(1996-),男,硕士研究生,研究方向: 矿物学、岩石学、矿床学。E-mail: zhangzhi1@mail.gyig.ac.cn.

* 通信作者简介: 阳杰华(1982-),男,研究员,研究方向: 钨锡关键金属成矿作用。E-mail: yangjehua@vip.gyig.ac.cn.

2019)。锡(Sn)的原子序数为50,位于元素周期表第五周期第四族,在自然界以 Sn^0 、 Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 三种价态存在(刘英俊等,1984)。锡在不同的物理化学环境中,会有不同的化学亲和力,通常具有亲铁、亲硫和亲氧三种特性。在还原性的基性和超基性岩浆中,锡呈亲铁性与铂族元素形成金属互化物如锡铂矿和锡钨矿;在富硫的还原环境中,锡可形成黄锡矿、硫锡矿等,表现为亲硫性;在氧化环境中,锡显示出亲氧性,会形成氧化物(如锡石)或进入硅酸盐矿物的晶格中。在岩浆体系中,锡一般表现为强的亲氧性,而且倾向于富集在富碱质熔体相中(刘英俊等,1984;陈骏等,2000;胡晓燕等,2007)。而在没有金属相和硫化物相存在时,锡表现为中等不相容的亲石元素,因此在原始地幔发生分异时,锡会趋向于在陆壳中富集,在地幔中亏损(毛骞等,1998;隋清霖等,2020)。

锡有10个稳定同位素,其同位素和相对丰度分别为 ^{112}Sn (0.97%)、 ^{114}Sn (0.66%)、 ^{115}Sn (0.34%)、 ^{116}Sn (14.54%)、 ^{117}Sn (7.68%)、 ^{118}Sn (24.22%)、 ^{119}Sn (8.59%)、 ^{120}Sn (32.58%)、 ^{122}Sn (4.63%)和 ^{124}Sn (5.79%)(Teng et al., 2017)。随着锡同位素分析技术的显著进步,学者在不同地质体中识别出了明显的锡同位素组成差异,锡同位素研究近年来被高度关注(Yao et al., 2018; She et al., 2020),并取得了许多重要进展:①初步调查了各类球粒陨石和硅酸盐地球储库(地幔和地壳)的锡同位素组成(以 $\delta^{122/118}\text{Sn}$ 表示,球粒陨石: $-1.08\text{‰} \sim 1.24\text{‰}$; 硅酸盐地球: $0.16\text{‰} \sim 0.65\text{‰}$)(Badullovich et al., 2017; Creech et al., 2017; Wang et al., 2017, 2018; Creech and Moynier, 2019);②初步揭示了锡同位素在低温过程(氧化还原和气流分离)和高温过程(部分熔融和结晶分异)中的分馏行为(Yamazaki et al., 2013; Badullovich et al., 2017; Mathur et al., 2017; Yao et al., 2018; Wang et al., 2019a; She et al., 2020);③对沸腾和未沸腾两种开放状态下的 SnCl_2 和 SnCl_4 溶液进行锡同位素分馏的实验模拟研究(Polyakov et al., 2005; Wang et al., 2019a; She et al., 2020);④锡同位素在指示矿床的成矿环境和成矿过程,以及示踪青铜器的锡料来源和鉴定青铜器的真伪等方面进行了初步应用(Haustein et al., 2010; Yamazaki et al., 2013; Badullovich et al., 2017; Wang et al., 2018, 2019a; Yao et al., 2018; Qu et al., 2020)。

本文介绍了锡同位素测试方法和表示方法,总结了陨石和硅酸盐地球(地幔和地壳)的锡同位素组成。重点介绍了氧化还原、气流分离、部分熔融

和结晶分异过程中的锡同位素分馏行为,以及锡同位素在地质学、行星科学和考古学方面的应用,并对锡同位素未来的研究与应用做出了展望。

1 锡同位素测试方法与表示方法

1.1 质谱分析

锡石和陨石等含锡样品的一系列锡同位素分析工作最早由热电离质谱仪(thermal ionization mass spectrometry, TIMS)完成(De Laeter and Jeffery, 1965, 1967; De Laeter et al., 1974; Rosman et al., 1984; Rosman and McNaughton, 1987)。样品采用单带分析,首先将含锡样品进行溶解和分离纯化,然后以HCl为载体,将其与硅胶和硼酸等物质组成的电离增强剂混合,再用移液器点到空Re带上进行分析。在这一系列的工作中, TIMS测量锡同位素比值的外部精度从最初的1‰左右提高到约0.5‰(De Laeter and Jeffery, 1965; Rosman and McNaughton, 1987),但后续研究依然无法识别出锡石等含锡样品之间锡同位素组成的明显差异(McNaughton and Rosman, 1991; Gale, 1997)。因此,当时有学者认为在自然地质过程中,锡同位素可能不会发生明显的分馏(Budd et al., 1995)。

Clayton等(2002)首次将多接收电感耦合等离子体质谱仪(multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry, MC-ICP-MS)应用于锡同位素分析。该分析技术不仅大幅度提高了测试效率,还极大地提高了分析精度。溶液法MC-ICP-MS分析的外部精度普遍达到 $<0.2\text{‰}$ (Clayton et al., 2002; Moynier et al., 2009; Haustein et al., 2010; Balliana et al., 2013; Yamazaki et al., 2013)。溶液法MC-ICP-MS测量锡同位素需解决同质异位素的干扰和仪器分馏校正问题。同质异位素主要包括与锡同位素具有相同质量的其他元素的同位素,如Cd(^{112}Cd , ^{114}Cd 和 ^{116}Cd), In(^{115}In)和Te(^{120}Te , ^{122}Te 和 ^{124}Te)等;还有一些分子干扰物,如 Ar_3 , ArGe 和 ArAs 等(Wang et al., 2017)。Wang等(2017)提出的“三阶段离子交换层析法”是目前最好的解决同质异位素干扰的方法之一(详见下文),该方法可以将外部精度提高至 $<0.06\text{‰}$ 。MC-ICP-MS仪器分馏校正一般采取的方法有标准-样品交叉法(SSB法)、内标法和双稀释剂法(Albarède et al., 2004)。其中,双稀释剂法可能是目前最有效的分馏校正方法,这种方法既可以校正化学分离过程的分馏,又可以校正仪器漂移引起的分馏,而且适用于具有10个稳定同位素的锡元素(王倩等,2016)。在对锡标准样品 Sn_0

IPGP 的锡同位素分析中,双稀释剂法的外部精度可以稳定达到 $<0.03\%$ (Creech et al. 2017); 而且在对锡石的锡同位素分析中,使用双稀释剂法的外部精度是使用其他方法的三倍以上(Wang et al. 2017)。

飞秒激光多接收电感耦合等离子质谱仪(fs-LA-MC-ICP-MS) 实现了对锡石的锡同位素原位分析,其外部精度为 $0.03\% \sim 0.3\%$ (Schulze et al. , 2017)。相比于溶液法 MC-ICP-MS, fs-LA-MC-ICP-MS 的激光剥蚀技术可以以微创且几乎不可见的采样方式对样品进行采样和分析,更好地保护样品的完整性(Devos et al. ,1999; Giussani et al. 2009)。然而, Sb 和 Te 同位素的干扰会极大地影响 fs-LA-MC-ICP-MS 对锡同位素比值的测量,如何解决这一问题还需进行更多研究(Schulze et al. 2017)。

1.2 化学分离

锡同位素比值的测定可能会受到同质异位素干扰,因此在对样品进行锡同位素测试前需要对样品中的锡进行提纯分离。对锡的提纯分离主要是基于离子交换层析法来进行,早期分离使用的阴离子交换树脂和阳离子交换树脂由于锡的回收率低,同质异位素分离不充分等原因已不再使用(De Laeter and Jeffery ,1965, 1967; Strelow ,1984; Mc-Naughton and Rosman ,1991)。后来出现的基于 TRU-Spec 阴离子交换树脂的分离方法虽能够有效地将同质异位素进行分离,并且锡的回收率能达到 $>95\%$ (Hausteiner et al. ,2010; Yamazaki et al. ,2013; Creech et al. 2017) ,但是,该方法对 Tl ,Bi ,In 和 Mo 同位素的分离并不理想,同时还会使样品产生 $-1.32 \pm 0.18\%$ ($\delta^{122/118} \text{Sn}$,2SD) 的同位素分馏(Yamazaki et al. 2013; Wang et al. 2017)。Wang 等(2017) 使用的“三阶段离子交换层析法”能够很好地克服上述方法的弊端,可能是目前最有效的分离提纯方法。该方法利用不同介质下锡离子与 AG1-X8 阴离子树脂的亲合性不同(Creech et al. 2017) ,对样品进行三次不同的分离。根据 HCl 和 HF 介质中的锡离子与 AG1-X8 阴离子树脂紧密结合,而 HNO_3 介质中的锡离子会与树脂脱离的特性,第一阶段使用 0.4 mol/L 的 HCl 来洗脱 In、Sb、Te 等基质元素,再使用 8 mol/L 的 HCl 来洗脱 Ag 元素;第二阶段则利用 0.5 mol/L 的 HF 来洗脱 Cd、Tl、Bi 等基质元素;最后一阶段再次利用 0.4 mol/L 的 HCl 对可能残留的 In、Sb、Te 等基质元素进行洗脱,并且在每一阶段最后都会用 0.5 mol/L 的 HNO_3 对树脂中的锡进行洗脱收集。该方法不仅比 TRU-Spec 阴离子交换树脂分离方法更有效地将同质异位素分离,

而且锡同位素的回收率几乎能达到 100% ,能够最大程度地减少误差(Wang et al. 2017)。

1.3 表示方法及标样

锡同位素通常使用 δ 值表示,即样品测得的锡同位素比值相对于某一标准参考物质的锡同位素比值的千分偏差。 δ 值可以反映样品的同位素组成相对于标准样品的变化方向和程度。 δ 值为 0 时,说明样品和标准一致; δ 值越正(负) 则说明样品和标准的差异越大且越富集重(轻) 同位素。这种方式需要统一的标准样品才能进行 δ 值的对比,由于现在没有统一认证的锡标准样品,所以使用不同标准样品的研究结果可能难以进行直接对比(Yamazaki et al. 2013)。目前使用较多的锡标准样品为美国国家标准与技术研究院(NIST) 提供的 SRM 3161a 和巴黎地球物理研究所(IPGP) 生产的 Sn_{IPGP} 。常见锡 δ 值的表达式有:

$$\delta^{1xx/116}\text{Sn}(\%) = \left[\left(\frac{^{1xx}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}}{\text{Sample}} \right) / \left(\frac{^{1xx}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}}{\text{Standard}} \right) - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

$$\delta^{1xx/118}\text{Sn}(\%) = \left[\left(\frac{^{1xx}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}}{\text{Sample}} \right) / \left(\frac{^{1xx}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}}{\text{Standard}} \right) - 1 \right] \times 1000 \quad (2)$$

对于(1)式,标准样品为 3161a 时, $1xx$ 可为 120(Mason et al. 2016; Yao et al. 2018) ,122(Mason et al. 2016; She et al. 2020) 和 124(Mason et al. 2016; Yao et al. ,2018; Wang et al. ,2019b); 标准样品为 SPEX1(SPEX CertiPrep 商业机构提供的标准样品,使用较少) 时, $1xx$ 可为 122 和 124(Yamazaki et al. , 2013)。对于(2)式,标准样品为 3161a 时, $1xx$ 可为 120(Qu et al. ,2020); 标准样品为 Sn_{IPGP} 时, $1xx$ 可为 122(Badullovich et al. ,2017; Creech et al. , 2019; She et al. ,2020)。相对于 NIST SRM 3161a, Spex CertiPrep Sn 和 Sn_{IPGP} 的 $\delta^{122/116}\text{Sn}$ 值分别为 $-0.38 \pm 0.07\%$ ($n=66$,2SD) 和 $0.27 \pm 0.09\%$ ($n=35$,2SD) (She et al. 2020)。

2 地质储库的锡同位素组成

在 MC-ICP-MS 应用于锡同位素测量之前,关于各类地质储库锡同位素组成的研究较少,主要集中于陨石和陨石的耐酸残渣(De Laeter and Jeffery , 1965 ,1967; Loss et al. ,1990)。随着基于 MC-ICP-MS 的锡同位素分析技术的发展,地质储库的锡同位素数据逐渐增加,对地幔和地壳的锡同位素组成有了初步了解。以下分别对陨石和硅酸盐地球储库(地幔和地壳)的锡同位素组成进行总结。

2.1 陨石

Creech 和 Moynier(2019) 对各种类型的球粒陨

石进行了锡同位素的测定(图1),结果表明不同类型的球粒陨石锡同位素组成具有一定差异性,而且全岩样品的 $\delta^{122/118}\text{Sn}$ (相对于 Sn_{IPGP})组成变化范围可超过2‰。其中碳质球粒陨石 $\delta^{122/118}\text{Sn}$ 平均值为 $0.43 \pm 0.12\text{‰}$ ($n=9$, 2SD); 顽火辉石球粒陨石的 $\delta^{122/118}\text{Sn}$ 平均值为 $0.18 \pm 0.21\text{‰}$ ($n=5$, 2SD), 低于碳质球粒陨石(Badullovich et al., 2017), 这可能与顽火辉石受到了分异和挥发作用有关; 而对于普通球粒陨石来说, 其 $\delta^{122/118}\text{Sn}$ 范围最大($-1.0\text{‰} \sim 0.5\text{‰}$), 这可能是球粒陨石或太阳星云的成分随着时间的推移不断发生变化所致(Creech and Moynier, 2019)。关于铁陨石的锡同位素组成, 在可获得的文献资料中, 只有De Laeter和Jeffery(1967)对 $\delta^{1xx/120}\text{Sn}$ (基于作者实验室标准, 1_{xx} 可为112、114、116、117、118、119、122和124)值进行了测定。但测量技术的限制导致其测量精度低($>0.5\text{‰}$), $\delta^{1xx/120}\text{Sn}$ 值范围过大(最小范围为10.5‰), 使得该结果不具备太高的参考价值。

2.2 地幔

目前, 地幔橄榄岩锡同位素组成的研究仅Wang等(2018)进行过报道, 其橄榄岩全岩 $\delta^{124/118}\text{Sn}$ (相对于NIST SRM 3161a)为 $-1.15\text{‰} \sim 0.04\text{‰}$ (2SD), 据此估算的整体硅酸盐地球(BSE)的 $\delta^{124/118}\text{Sn}$ 为 $-0.08 \pm 0.11\text{‰}$ (2SD)。玄武岩锡同位素组成的报道相对较多, 其中有一部分以NIST SRM 3161a为标准样品, 如Wang等(2018)对洋岛玄武岩(OIB)样品, 以及大洋中脊玄武岩(MORB)样品进行了锡同位素分析, 结果显示玄武岩 $\delta^{124/118}\text{Sn}$ 为 $-0.12\text{‰} \sim 0.38\text{‰}$, 其中OIB样品的平均 $\delta^{124/118}\text{Sn}$ 为 $0.22 \pm 0.11\text{‰}$ ($n=8$, 2SD), MORB样品的平均 $\delta^{124/118}\text{Sn}$ 为

$0.03 \pm 0.11\text{‰}$ ($n=2$, 2SD)。另外, Wang等(2017)对两个玄武岩地质标样(BHVO-1和BHVO-2)进行了锡同位素分析, 两个样品的 $\delta^{124/118}\text{Sn}$ 分别为 $0.25 \pm 0.02\text{‰}$ (2SD)和 $0.27 \pm 0.06\text{‰}$ (2SD)。基于这些研究, 对于上地幔的锡同位素组成, 目前仅能用上地幔主要组成物质地幔橄榄岩来近似替代, 其 $\delta^{124/118}\text{Sn}$ 为 $-1.15\text{‰} \sim 0.04\text{‰}$ 。而对于下地幔的锡同位素组成, 目前还无法对其进行制约。

另有以 Sn_{IPGP} 为标准样品的玄武岩锡同位素组成报道, Creech等(2017)报道了BHVO-2和BCR-2这两个玄武岩地质标样的锡同位素组成, 两个样品的 $\delta^{122/118}\text{Sn}$ 分别为 $0.452 \pm 0.027\text{‰}$ (2SD)和 $0.404 \pm 0.065\text{‰}$ (2SD); Badullovich等(2017)对夏威夷Kilauea Iki(KI)熔岩湖的玄武岩样品进行了锡同位素分析, 其全岩的 $\delta^{122/118}\text{Sn}$ 为 $0.33\text{‰} \sim 0.53\text{‰}$ 。另外, Badullovich等(2017)对来自3个克拉通(Yilgarn, Kaapvaal, Superior)地区的科马提岩分析后得到其 $\delta^{122/118}\text{Sn}$ 为 $0.41\text{‰} \sim 0.65\text{‰}$, 并据此估算了整体硅酸盐地球(BSE)的 $\delta^{122/118}\text{Sn}$ 为 $0.49 \pm 0.11\text{‰}$ ($n=9$, 2SD)。以NIST SRM 3161a为标准样品, 玄武岩地质标样BHVO-2的 $\delta^{124/118}\text{Sn}$ 与BSE的 $\delta^{124/118}\text{Sn}$ 相差0.2‰左右, 但以 Sn_{IPGP} 为标准样品, 二者的 $\delta^{122/118}\text{Sn}$ 却只相差0.04‰左右。二者的差别可能说明了当使用以NIST SRM 3161a为标准样品, $\delta^{124/118}\text{Sn}$ 为锡同位素组成的表达式时, 能够从数值上更明显地表现不同样品之间的差别。

2.3 地壳

地壳的锡同位素组成方面, 目前有Wang等(2017)对安山岩地质标样(AGV-1)进行了锡同位素分析, 其 $\delta^{124/118}\text{Sn}$ (相对于NIST SRM 3161a)为

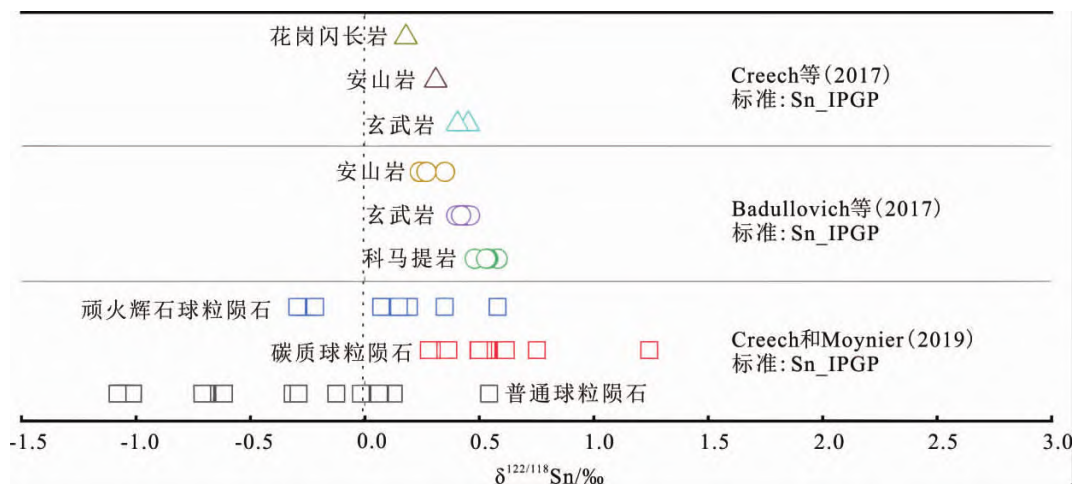


图1 各类地质储库的锡同位素组成

Fig.1 Tin isotopic compositions of various kinds of geological reservoirs

0.06 ± 0.11‰ (2SD)。Creech 等(2017)对安山岩地质标样(AGV-2)和花岗闪长岩地质标样(GSP-2)进行了锡同位素分析(相对于 Sn_IPGP),得到 $\delta^{122/118}\text{Sn}$ 分别为 0.310 ± 0.120‰ (2SD) 和 0.180 ± 0.022‰ (2SD)。而与地壳相关的非地质标样的锡同位素分析,目前有 Badullovich 等(2017)对夏威夷 Kilauea Iki (KI) 熔岩湖的安山岩样品进行了相关报道,其 $\delta^{122/118}\text{Sn}$ (相对于 Sn_IPGP) 为 0.27 ± 0.07‰ (2SD)。由于平均大陆地壳的成分被认为接近中性岩(Rudnick and Fountain, 1995),因此可以用安山岩的锡同位素组成来近似代表平均大陆地壳的锡同位素组成。基于上述研究,大陆地壳的平均 $\delta^{122/118}\text{Sn}$ 可能为 0.20‰~0.38‰,尽管如此,有关大陆地壳锡同位素组成有待更多研究来核实。

3 自然界锡同位素分馏研究

3.1 低温过程锡同位素分馏

3.1.1 氧化还原过程锡同位素分馏 同步辐射实验结果表明,当 Sn 在不同价态(0, +2 和 +4)之间进行转化时,会产生明显的锡同位素分馏,而且高价态 Sn 倾向于富集重锡同位素(Polyakov et al., 2005)。Wang 等(2019a)用金属 Zn 还原 SnCl₂ 溶液中的 Sn²⁺ 生成 Sn 单质沉淀,并测定了反应后的溶液和 Sn 单质的锡同位素组成。结果发现,测得的残余溶液和 Sn 单质沉淀之间的 $\delta^{124/116}\text{Sn}$ 差值为 0.43‰~1.65‰,溶液相相对富集重锡同位素,沉淀物质相对富集轻锡同位素。在热液锡成矿过程中,锡一般以二价态络合物的形式搬运,经氧化作用在成矿早阶段以锡石(Sn⁴⁺O₂)的形式大量沉淀下来,晚阶段有少量黄锡矿出现(Domagal-Goldman and Kubicki, 2008; Sherman, 2013)。Yao 等(2018)在对 4 个产锡地区[美国 South Dakota 地区(伟晶岩型)、英格兰 Cornwall 地区(脉型)、捷克的 Erzgebirge 地区(云英岩型)和玻利维亚的 Potosi 地区(斑岩型)]的锡石和黄锡矿样品的锡同位素研究中发现,早期形成的锡石平均 $\delta^{124/118}\text{Sn}$ 为 0.48 ± 0.62‰ (n=50, 2SD),而晚期形成的黄锡矿平均 $\delta^{124/118}\text{Sn}$ 为 -1.47 ± 0.54‰ (n=21, 2SD)。这一结果的合理解释为 Sn²⁺ 经过氧化作用后变成 Sn⁴⁺,在早期以锡石的形式沉淀下来,相对富集重锡同位素,而晚期形成的黄锡矿则相对富集轻锡同位素。该结果与实验模拟研究结果一致。

3.1.2 气液分离过程锡同位素分馏 前人在使用碘化氢(HI)对锡石样品进行溶解的过程中发现,该

过程中会有气态锡烷(SnH₄)的产生,从而产生锡同位素分馏,但并未深入探讨锡同位素的分馏行为(Mathur et al., 2017)。对此,Wang 等(2019a)和 She 等(2020)对不同温度条件下锡同位素在气液分离过程中的分馏行为进行了实验模拟研究。Wang 等(2019a)在温度为 150 °C 的条件下,分别对 SnCl₄ 和 SnCl₂ 溶液进行蒸发实验,并测定蒸发后残余溶液的锡同位素组成。值得注意的是,在 150 °C 的温度下,SnCl₄ 和 SnCl₂ 溶液都处于沸腾状态,其中 SnCl₄ 溶液会蒸发出 SnCl₄ 气体,而此时 SnCl₂ 溶液蒸发出的 SnCl₂ 气体则可忽略不计(Howald and Willard, 1955; Talaty et al., 2009)。结果显示,在 SnCl₄ 溶液蒸发实验中,测得的 $\Delta^{124/116}\text{Sn}$ ($\Delta^{124/116}\text{Sn} = \delta^{124/116}\text{Sn}_{\text{溶液}} - \delta^{124/116}\text{Sn}_{\text{初始组成}}$) 为 -0.15‰,表明蒸发后残余的 SnCl₄ 溶液富集轻锡同位素,蒸发的 SnCl₄ 气体富集重锡同位素。另外,在 SnCl₂ 溶液蒸发实验中,测得的 $\Delta^{124/116}\text{Sn}$ 为 -0.46‰,说明 SnCl₂ 溶液蒸发过程也发生了锡同位素分馏。由于 SnCl₂ 溶液蒸发过程产生的 SnCl₂ 气体忽略不计,因此 SnCl₂ 溶液可能经过氧化反应后,蒸发了 SnCl₄ 气体,这是氧化作用和气液分离共同导致残余 SnCl₂ 溶液富集轻锡同位素。将这两个实验结果进行对比发现,氧化作用对残余溶液富集轻锡同位素的影响可能比气液分离的要大。

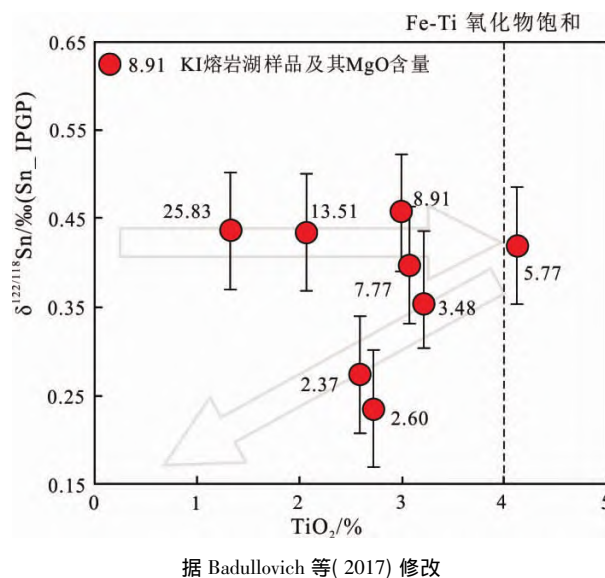
She 等(2020)在温度为 96 °C 的条件下,对未沸腾的 SnCl₄ 溶液进行蒸发实验,并测定蒸发后残余溶液的锡同位素组成。结果显示,残余 SnCl₄ 溶液的 $\delta^{122/116}\text{Sn}$ 提高了 0.50‰,表明蒸发的 SnCl₄ 气体富集轻锡同位素。然而,该实验结果与 Wang 等(2019a)的实验结果相反,这一差异可能由于不同温度条件下,SnCl₄ 气体在液相-气相界面的挥发机制不同所导致的(She et al., 2020)。She 等(2020)的实验温度为 96 °C,此时溶液处于未沸腾状态。当 SnCl₄ 气体离开液相-气相界面,开始发生动力学分馏,与此同时位于液相-气相界面的湍流会产生逆反应(Gonfiantini et al., 2018; She et al., 2020)。先前的蒸发实验表明,当逆反应发生时,蒸发的气体可能会发生冷凝返回到溶液中,而返回的气体富集重锡同位素(Craig et al., 1963; Yu et al., 2003; She et al., 2020)。所以,气液分离导致的锡同位素分馏和湍流引起的液相-气相界面处的逆反应相结合,共同导致了锡同位素分馏,使残余 SnCl₄ 溶液的 $\delta^{122/116}\text{Sn}$ 相对富集重锡同位素(She et al., 2020)。而 Wang 等(2019a)的实验在 150 °C 的条件下进行,此

时溶液发生沸腾,在这种情况下 SnCl₄ 溶液会有气泡产生,产生的气泡中的蒸汽物质达到饱和后,会在气泡和溶液的边界面上发生逆向反应(She et al., 2020)。这一反应促进了气相 Sn 和液相 Sn 的充分交换,从而在气相和液相之间达到锡同位素平衡(Gonfiantini et al., 2018)。当气泡到达气相-液相界面时,发生破裂,气体发生逃逸,而此时 SnCl₄ 气体则被认为不会返回溶液中(Wang et al., 2019a)。

3.2 高温过程锡同位素分馏

3.2.1 部分熔融过程锡同位素分馏 Sn 在地幔主要组成矿物(如橄榄石、斜方辉石和单斜辉石)中的分配系数都小于 1,并且 Sn 作为一种变价元素,在不同价态下的分配系数会有所差异(Adam and Green, 2006; Mallmann and O'Neill, 2009)。根据 Blundy 和 Wood(1994)的晶格应变模型计算,无论是低压(橄榄石为 1.4GPa,斜方辉石为 1.3GPa,单斜辉石为 1GPa)还是高压(3GPa)的条件下,Sn⁴⁺在矿物橄榄石、斜方辉石和单斜辉石与熔体中的分配系数都远小于 Sn²⁺(Wang et al., 2018)。由于 Sn⁴⁺相对富集重锡同位素,而 Sn²⁺相对富集轻锡同位素(Schauble, 2004),因此可以推测,在地幔部分熔融过程中,Sn⁴⁺趋向于进入玄武岩(代表熔体相)相对富集重锡同位素;Sn²⁺趋向于进入地幔橄榄岩(代表残留相),相对富集轻锡同位素。自然样品的分析结果表明,起源于地幔的 OIBs 和 MORBs 样品的 δ¹²⁴Sn (-0.12‰ ~ 0.38‰) 大多数高于地幔橄榄岩的 δ¹²⁴Sn (-1.15‰ ~ -0.04‰) (Wang et al., 2017, 2018),这一结果与理论预测结果完全吻合。

3.2.2 结晶分异过程锡同位素分馏 MgO 含量是衡量岩浆结晶分异作用的重要指标之一(吴福元等, 2017),因此其数值的变化可以近似代表岩浆演化过程。Badullovich 等(2017)对夏威夷 Kilauea Iki (KI) 熔岩湖地区的玄武岩和安山岩等样品进行了地球化学分析(图 2)。结果表明,在第一阶段的岩浆演化过程中(水平箭头表示),MgO 含量从 25.83%降至 5.77%,而这一阶段的 δ^{122/118}Sn 基本保持不变(0.45‰左右),MgO 含量与 δ^{122/118}Sn 没有呈现相关性(图 2);而在第二阶段的岩浆演化过程中(倾斜箭头表示),MgO 含量相对于第一阶段呈缓慢下降(5.77% ~ 2.37%),δ^{122/118}Sn 也明显的减小(0.42‰ ~ 0.24‰),两者呈明显的正相关关系(图 2)。MgO 含量与 δ^{122/118}Sn 在第一阶段无相关性,而第二阶段呈正相关,说明在第二阶段,Fe-Ti 氧化物(钛铁矿)达到饱和后开始结晶沉淀,半径相似的



据 Badullovich 等(2017)修改
图 2 KI 熔岩湖样品的 δ^{122/118}Sn 和 TiO₂ 含量变化图
Fig.2 Variation of δ^{122/118}Sn values with TiO₂ contents in samples of the KI lava lake

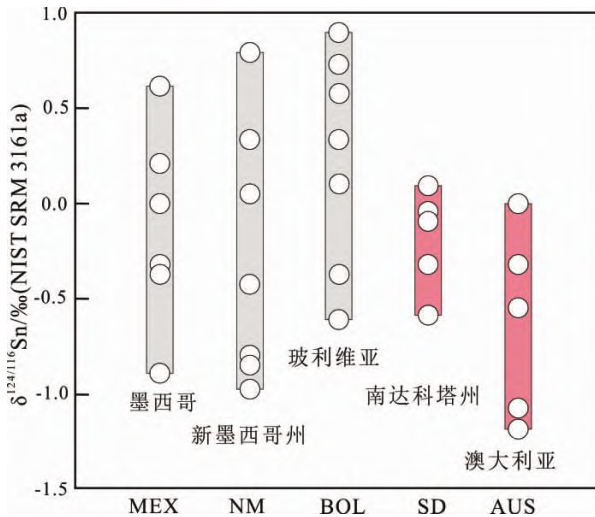
Sn⁴⁺和 Ti⁴⁺发生替换(陈骏等, 2000),从而使相对富集重锡同位素的 Sn⁴⁺大量进入钛铁矿中,导致残余熔体相对富集轻锡同位素,进而使后期形成的 KI 熔岩湖样品的 δ^{122/118}Sn 明显下降。上述研究表明,在一定的条件下,当 Fe-Ti 氧化物从玄武质岩浆分离结晶时,岩浆结晶分异过程能发生较显著的锡同位素分馏。

4 锡同位素的应用

4.1 在地质学中的应用

上述实验结果初步表明,锡同位素在氧化还原和气液分离过程中都会产生分馏,而且氧化还原和气液分离两者共同导致的锡同位素分馏程度会比仅有氧化还原的大(Wang et al., 2019a),据此,锡同位素可以作为判别锡成矿环境的有利工具。Wang 等(2019a)测定了火山、次火山岩中的锡石[墨西哥(MEX)、美国新墨西哥州(NM)和玻利维亚(BOL)]和较深环境下的伟晶岩中的锡石[美国南达科他州(SD)和澳大利亚(AUS)]的锡同位素组成,并进行了对比,结果显示,火山、次火山岩相关的锡石(MEX, NM 和 BOL)比伟晶岩相关锡石(SD 和 AUS)的 δ^{124/116}Sn 范围更宽,而且 δ^{124/116}Sn 值更高(图 3)。对此,Wang 等(2019a)认为,火山、次火山岩中的锡石由于更接近地表,这种低压环境有利于成矿流体发生沸腾,锡石的沉淀过程可能主要受氧化作用和气液分离两者共同控制,因此其锡石有着更宽的 δ^{124/116}Sn 范围和更高的 δ^{124/116}Sn 最大值;而

伟晶岩中的锡石由于形成环境更深,氧化还原可能是唯一或者主要的控制因素,所以其锡石的 $\delta^{124/116}\text{Sn}$ 范围相对较小。另外, Yao 等(2018)也得到了不同类型锡矿床中锡石和黄锡矿具有不同的锡同位素组成,这种锡同位素组成的差异可能是成矿流体的氧化还原状态不同所导致的。



引自 Wang 等(2019a)

图3 不同环境下形成的锡石锡同位素变化范围

Fig.3 Variation of tin isotopes of cassiterites formed in different environments

锡同位素还可用于指示岩浆热液作用对煤矿床的影响。对于煤矿床来说,锡在煤矿石中的含量极低(仅 $2 \mu\text{g/g}$, Dai et al., 2012),但如果受到岩浆热液的影响,煤矿石会获得不同数量的锡(Haapala, 1997)。这可能会明显影响煤矿床的锡含量和锡同位素组成,因此可以尝试用锡含量和锡同位素的变化来指示岩浆热液作用对煤矿床的影响。Qu 等(2020)对来自中国淮南煤田北部的诸暨煤矿的12个煤样品进行锡含量和锡同位素的测定,结果表明受岩浆影响明显的煤样品锡含量普遍高于 $2 \mu\text{g/g}$,最高可达 $4.48 \mu\text{g/g}$;而正常沉积的煤样品锡含量普遍低于 $2 \mu\text{g/g}$,最低可至 $0.94 \mu\text{g/g}$,受岩浆影响明显的煤样品 Sn 含量普遍高于正常沉积的煤样品。除了锡含量,受岩浆影响明显的煤样品 $\delta^{120/118}\text{Sn}$ 值 ($0.20 \sim 0.22\text{‰}$) 与正常沉积的煤样品 $\delta^{120/118}\text{Sn}$ 值 ($-0.04\text{‰} \sim -0.06\text{‰}$) 也存在着显著的差异。受岩浆影响明显的煤样品的锡含量和 $\delta^{120/118}\text{Sn}$ 都高于正常沉积的煤样品。Qu 等(2020)提出了两方面的原因来解释这一现象,一方面是岩浆热液中的锡与煤矿床中的锡的混合使煤矿石的锡含量和锡同位素组成发生变化,另一方面则是岩浆热液侵入使煤

矿石发生了氧化导致了富集重锡同位素。这一研究表明,锡同位素已成功应用于煤矿床中,可以用来分辨岩浆热液作用对煤矿床保存的影响。

4.2 在行星科学的应用

Sn 作为中等挥发性元素,其同位素可以作为行星演化过程(如蒸发和冷凝)重要的示踪剂(O'Neill and Palme, 2008; Paniello et al., 2012)。在月球挥发性元素亏损的问题上,早期的相关研究(主要集中于 Zn 和 K 同位素)一致认为月球岩浆海时期的脱气作用为主导原因(Paniello et al., 2012; Wang and Jacobsen, 2016; Dhaliwal et al., 2018)。但有关月球岩石锡同位素的研究却提出了不同的观点,Wang 等(2019b)研究发现整体硅酸盐月球(BSM)相对于整体硅酸盐地球(BSE)更富集轻锡同位素($\Delta^{124/116}\text{Sn}_{\text{Moon-Earth}}$ 为 $-0.48 \pm 0.15\text{‰}$)。然而,月球岩浆海中的 Sn 仅以 SnO 的形式存在(Williams et al., 1998), SnO(g) 和 SnO(l) 之间的同位素分馏系数很小,在 2000K 时仅为 -0.02‰ (Wang et al., 2019b),所以仅靠月球岩浆海时期的脱气作用无法导致 BSM 和 BSE 之间发生如此大的锡同位素组成的差异。因此,月球岩浆海时期的脱气作用不是月球重锡同位素亏损的主要原因。对此,Wang 等(2019b)提出了大撞击发生后的地月之间蒸气相的扩散模型来解释月球重锡同位素的亏损。该模型认为大撞击发生后的月球最初会以较高温度的气液混合物的形式存在,在气液混合物的温度下降的过程中,伴随着蒸气相-液相之间强烈的对流。在这一期间会有不同的蒸气相-液相分离机制发生,使得含挥发性元素的蒸气相向进行地球扩散(Canup et al., 2015; Charnoz and Michaut, 2015; Lock et al., 2018)。而且,由于 Sn 在液相(Sn)和蒸气相(SnO)的存在形式不同,向地球扩散的蒸气相相对富集重锡同位素,这使得初始月球相对亏损重锡同位素。随着蒸气相从初始月球持续向地球扩散,初始月球的蒸气相-液相之间的平衡过程会反复进行,从而进一步提高了锡同位素分馏的程度。相对于月球岩浆海时期的脱气作用模型,这一模型能更加合理地解释整体硅酸盐月球(BSM)和整体硅酸盐地球(BSE)之间锡同位素组成的差异。锡同位素提供了一个新的视角用来制约月球挥发性元素的亏损过程。另外,Creech 和 Moynier(2019)测定了不同类型的球粒陨石的锡同位素组成,结果表明影响陨石的锡同位素和丰度变化的因素中,挥发性是最主要的,其次还有母岩变质作用。由此可知,普通球粒陨石和顽火辉石球粒陨石与碳质球粒陨石的锡同位素组成的

差异可能包含着有关行星演化和太阳系演化的信息,但目前还需要更多的工作进行研究。

4.3 在考古学的应用

近年来,锡同位素被应用于考古学,最早的是利用锡同位素示踪古代文物中锡料来源(Haustein et al., 2010)。Haustein等(2010)在对欧洲的Erzgebirge地区和Cornwall地区的锡矿石样品的锡同位素分析中,发现了大多数同一产地的锡同位素组成比较均一,而不同产地的锡同位素组成却具有明显差异的特点,并据此推测德国发现的公元前1600年的内布拉星盘(Sky Disc of Nebra)文物的锡料来源很可能是英国的Cornwall地区,而不是地理位置更接近发现地的捷克Erzgebirge地区和德国Vogtland地区。后来,在对亚洲地区(中国、日本、泰国和马来西亚)锡石锡同位素组成的测定中,也发现了不同区域的锡石具有不同的锡同位素组成(Yamazaki et al., 2013)。而且在不同地区的文物的锡同位素分析中,同样发现其锡同位素组成具有明显的地域差异,这一现象很可能是锡矿床锡同位素组成的地域性差异造成的(Mason et al., 2016)。因此,锡同位素可能能够成为直接研究古代文物中锡料来源的重要手段。另外,锡同位素在考古学中还有鉴伪的作用。实验研究表明,金属和自然状态下缓慢生长的腐蚀层之间的同位素平衡分馏使得两者不会有明显的锡同位素组成的差异,而短期加速腐蚀形成的腐蚀层则会表现出与金属明显的锡同位素组成的差异(Nickel et al., 2012),人工伪造和自然状态下的青铜器二者锡同位素组成有着明显差异。所以,锡同位素在青铜器鉴伪方面具有良好的应用潜力。

5 研究展望

锡同位素数量多、质量范围大的特点,赋予了其巨大的应用潜力。但是关于锡同位素的分馏机制、锡同位素在地质学、行星科学和考古学等方面应用的研究处于初级阶段,锡同位素还有很多潜力待挖掘。因此,对于锡同位素以后的研究方向,提出了以下几点展望:

(1) 锡同位素判别岩浆源区。目前已经对超基性岩、基性岩、中性岩和酸性岩中的锡同位素组成进行过初步测定(Badullovich et al., 2017; Creech et al., 2017; Wang et al., 2017, 2018),但各类岩浆岩的锡同位素组成数据不完善,无法精确限定不同地质储库的锡同位素组成。因此,还需要对不同地质储库的锡同位素组成开展更多研究工作,从而建立不

同地质储库的锡同位素组成的数据库,用于准确限定不同岩浆作用的岩浆起源。

(2) 锡同位素揭示成矿过程。基于氧化还原和气液分离过程锡同位素分馏的研究,锡同位素可以判别锡的成矿环境,以及研究煤矿是否遭受岩浆热液的影响(Wang et al., 2019a; Qu et al., 2020)。锡石是锡矿床最主要的矿石矿物,对锡石进行锡同位素研究可直接制约锡石的沉淀过程和示踪锡的来源,避免以往通过脉石矿物间接推断带来的困扰。而且,未来工作可以对锡石开展更多的微区锡同位素分析,从而更加精细地刻画其成矿过程。另外,对于沉积岩型层状铜矿床等沉积矿床,锡同位素也可能有研究后期岩浆热液影响的能力。

(3) 锡同位素与行星科学。目前锡同位素已经成功地应用于制约月球的演化过程中,并且对于各类球粒陨石的锡同位素组成已有初步研究(Wang et al., 2019b; Creech and Moynier, 2019)。然而,目前对于陨石的锡同位素组成的研究集中于球粒陨石,未来还需要对更多的陨石,如铁陨石和石铁陨石等进行锡同位素组成的测定,建立各类陨石的锡同位素组成的数据库,来制约早期行星演化过程。

(4) 锡同位素与考古学。锡同位素在示踪文物锡料来源和文物鉴伪中已经有初步的应用(Haustein et al., 2010; Nickel et al., 2012),但目前不同地区锡矿床的锡同位素组成数据少,需要更多的数据来建立起比较完善的数据库,从而有效准确地示踪含锡文物的锡料来源。而且关于人工加速腐蚀对锡同位素分馏影响的研究还较少(Nickel et al., 2012),需要进行更多的相关实验,从而更好地发挥锡同位素在文物鉴伪方面的作用。

参考文献 (References):

- Adam J., Green T. 2006. Trace element partitioning between mica- and amphibole-bearing garnet lherzolite and hydrous basanitic melt: 1. Experimental results and the investigation of controls on partitioning behaviour. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 152(1): 1-17
- Albarède F., Telouk P., Blichert-Toft J., Boyet M., Agraniar A., Nelson B. 2004. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(12): 2725-2744
- Badullovich N., Moynier F., Creech J., Teng F.Z., Sossi P.A. 2017. Tin isotopic fractionation during igneous differentiation and Earth's mantle composition. *Geochemical Perspectives Letters*, 5: 24-28
- Balliana E., Aramendía M., Resano M., Barbante C., Vanhaecke F. 2013. Copper and tin isotopic analysis of ancient bronzes for archaeological investigation: development and validation of a suitable analytical

- methodology. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405 (9): 2973–2986
- Blundy J , Wood B. 1994. Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature*, 372(6505): 452–454
- Budd P , Haggerty R , Pollard A M , Scaife B , Thomas R G. 1995. New heavy isotope studies in archaeology. *Israel Journal of Chemistry*, 35 (2): 125–130
- Canup R M , Visscher C , Salmon J , Fegley B Jr. 2015. Lunar volatile depletion due to incomplete accretion within an impact-generated disk. *Nature Geoscience*, 8(12): 918–921
- Charnoz S , Michaut C. 2015. Evolution of the protolunar disk: Dynamics , cooling timescale and implantation of volatiles onto the Earth. *Icarus*, 260: 440–463
- Clayton R , Andersson P , Gale N H , Gillis C , Whitehouse M J. 2002. Precise determination of the isotopic composition of Sn using MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(10): 1248–1256
- Craig H , Gordon L I , Horibe Y. 1963. Isotopic exchange effects in the e-vaporation of water: 1. Low-temperature experimental results. *Journal of Geophysical Research*, 68(17): 5079–5087
- Creech J B , Moynier F , Badullovich N. 2017. Tin stable isotope analysis of geological materials by double-spike MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 457: 61–67
- Creech J B , Moynier F. 2019. Tin and zinc stable isotope characterisation of chondrites and implications for early Solar System evolution. *Chemical Geology*, 511: 81–90
- Creech J B , Moynier F , Koeberl C. 2019. Volatile loss under a diffusion-limited regime in tektites: Evidence from tin stable isotopes. *Chemical Geology*, 528: 119279
- Dai S F , Ren D Y , Chou C L , Finkelman R B , Seredin V V , Zhou Y P. 2012. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances , genetic types , impacts on human health , and industrial utilization. *International Journal of Coal Geology*, 94: 3–21
- De Laeter J R , Jeffery P M. 1965. The isotopic composition of terrestrial and meteoritic tin. *Journal of Geophysical Research*, 70(12): 2895–2903
- De Laeter J R , Jeffery P M. 1967. Tin: Its isotopic and elemental abundance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(6): 969–985
- De Laeter J R , McCulloch M T , Rosman K J R. 1974. Mass spectrometric isotope dilution analyses of tin in stony meteorites and standard rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 22(3): 226–232
- Devos W , Moor C , Lienemann P. 1999. Determination of impurities in antique silver objects for authentication by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry(LA-ICP-MS) . *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14(4): 621–626
- Dhaliwal J K , Day J M D , Moynier F. 2018. Volatile element loss during planetary magma ocean phases. *Icarus*, 300: 249–260
- Domagal-Goldman S D , Kubicki J D. 2008. Density functional theory predictions of equilibrium isotope fractionation of iron due to redox changes and organic complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(21): 5201–5216
- Gale N H. 1997. The isotopic composition of tin in some ancient metals and the recycling problem in metal provenancing. *Archaeometry*, 39 (1): 71–82
- Giussani B , Monticelli D , Rampazzi L. 2009. Role of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry in cultural heritage research: A review. *Analytica Chimica Acta*, 635(1): 6–21
- Gonfiantini R , Wassenaar L I , Araguas-Araguas L , Aggarwal P K. 2018. A unified Craig-Gordon isotope model of stable hydrogen and oxygen isotope fractionation during fresh or saltwater evaporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 235: 224–236
- Haapala I. 1997. Magmatic and postmagmatic processes in tin-mineralized granites: Topaz-bearing leucogranite in the Eurajoki Rapakivi granite stock , Finland. *Journal of Petrology*, 38(12): 1645–1659
- Haustein M , Gillis C , Pernicka E. 2010. Tin isotopy—a new method for solving old questions. *Archaeometry*, 52(5): 816–832
- Howald R A , Willard J E. 1955. Exchange reactions of SnCl₄ with HCl and organic chlorides. *Journal of the American Chemical Society*, 77 (8): 2046–2049
- Lehmann B. 2020. Formation of tin ore deposits: A reassessment. *Lithos*, 105756
- Lock S J , Stewart S T , Petaev M I , Leinhardt Z , Mace M T , Jacobsen S B , Cuk M. 2018. The origin of the Moon within a terrestrial synestia. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 123(4): 910–951
- Loss R D , Rosman K J R , De Laeter J R. 1990. The isotopic composition of zinc , palladium , silver , cadmium , tin , and tellurium in acid-etched residues of the Allende meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(12): 3525–3536
- 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
- Mason A H , Powell W G , Bankoff H A , Mathur R , Bulatović A , Filipović V , Ruiz J. 2016. Tin isotope characterization of bronze artifacts of the central Balkans. *Journal of Archaeological Science*, 69: 110–117
- Mathur R , Dendas M , Titley S , Phillips A. 2010. Patterns in the copper isotope composition of minerals in porphyry copper deposits in South-western United States. *Economic Geology*, 105(8): 1457–1467
- Mathur R , Powell W , Mason A , Godfrey L , Yao J M , Baker M E. 2017. Preparation and measurement of cassiterite for Sn isotope analysis. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(4): 701–707
- McNaughton N J , Rosman K J R. 1991. Tin isotope fractionation in terrestrial cassiterites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(2): 499–504
- Moynier F , Fujii T , Telouk P. 2009. Mass-independent isotopic fractionation of tin in chemical exchange reaction using a crown ether. *Analytica Chimica Acta*, 632(2): 234–239
- Nickel D , Haustein M , Lampke T , Pernicka E. 2012. Identification of forgeries by measuring tin isotopes in corroded bronze objects. *Archaeometry*, 54(1): 167–174
- O’Neill H S C , Palme H. 2008. Collisional erosion and the non-chondritic composition of the terrestrial planets. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical , Physical and Engineering Sciences*, 366(1883): 4205–4238

- Paniello R C , Day J M D , Moynier F. 2012. Zinc isotopic evidence for the origin of the Moon. *Nature* , 490(7420) : 376–379
- 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
- Qu Q Y , Liu G J , Henry M , Point D , Chmeleff J , Sun R Y , Sonke J E , Chen J B. 2020. Tin stable isotopes in magmatic-affected coal deposits: Insights in the geochemical behavior of tin. *Applied Geochemistry* , 119: 104641
- Rosman K J R , Loss R D , De Laeter J R. 1984. The isotopic composition of tin. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* , 56(3) : 281–291
- Rosman K J R , McNaughton N J. 1987. High-precision measurement of isotopic fractionation in tin. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* , 75(1) : 91–98
- Rudnick R L , Fountain D M. 1995. Nature and composition of the continental crust: A lower crustal perspective. *Reviews of Geophysics* , 33(3) : 267–309
- Schauble E A. 2004. Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* , 55(1) : 65–111
- Schulze M , Ziegerick M , Horn I , Weyer S , Vogt C. 2017. Determination of tin isotope ratios in cassiterite by femtosecond laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* , 130: 26–34
- She J X , Wang T H , Liang H D , Muhtar M N , Li W Q , Liu X D. 2020. Sn isotope fractionation during volatilization of Sn(IV) chloride: Laboratory experiments and quantum mechanical calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 269: 184–202
- Sherman D M. 2013. Equilibrium isotopic fractionation of copper during oxidation/reduction, aqueous complexation and ore-forming processes: Predictions from hybrid density functional theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 118: 85–97
- Strelow F W E. 1984. Distribution coefficients and ion exchange behavior of 46 elements with a macroreticular cation exchange resin in hydrochloric acid. *Analytical Chemistry* , 56(6) : 1053–1056
- Talaty N N , Beck K , Citeau H , Kirschbaum K , Giolando D M. 2009. Characterization of Tin (IV) oxide thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition of cis- [SnCl₄{ OC(H) OC₂H₅ }₂]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* , 635(1) : 53–63
- 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
- Wang D , Mathur R , Powell W , Godfrey L , Zheng Y Y. 2019a. Experimental evidence for fractionation of tin chlorides by redox and vapor mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 250: 209–218
- Wang K , Jacobsen S B. 2016. Potassium isotopic evidence for a high-energy giant impact origin of the Moon. *Nature* , 538(7626) : 487–490
- Wang X Y , Fitoussi C , Bourdon B , Amet Q. 2017. A new method of Sn purification and isotopic determination with a double-spike technique for geological and cosmochemical samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* , 32(5) : 1009–1019
- Wang X Y , Amet Q , Fitoussi C , Bourdon B. 2018. Tin isotope fractionation during magmatic processes and the isotope composition of the bulk silicate Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 228: 320–335
- Wang X Y , Fitoussi C , Bourdon B , Fegley B , Charnoz S. 2019b. Tin isotopes indicative of liquid-vapour equilibration and separation in the Moon-forming disk. *Nature Geoscience* , 12(9) : 707–711
- Williams K F E , Johnson C E , Nikolov O , Thomas M F , Johnson J A , Greengrass J. 1998. Characterization of tin at the surface of float glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* , 242(2–3) : 183–188
- Yamazaki E , Nakai S , Yokoyama T , Ishihara S , Tang H F. 2013. Tin isotope analysis of cassiterites from Southeastern and Eastern Asia. *Geochemical Journal* , 47(1) : 21–35
- Yao J M , Mathur R , Powell W , Lehmann B , Tornos F , Wilson M , Ruiz J. 2018. Sn-isotope fractionation as a record of hydrothermal redox reactions. *American Mineralogist* , 103(10) : 1591–1598
- Yu Y , Hewins R H , Alexander C M O D , Wang J. 2003. Experimental study of evaporation and isotopic mass fractionation of potassium in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 67(4) : 773–786
- 陈骏 , 王汝成 , 周建平 , 季峻峰. 2000. 锡的地球化学. 南京: 南京大学出版社, 116–155
- 胡晓燕 , 尚林波 , 毕献武 , 胡瑞忠 , 樊文苓 , 陈佑纬. 2007. 锡在流体和花岗质硅酸盐熔体间分配行为的实验研究. *矿物岩石地球化学通报* , 26(4) : 359–365
- 刘英俊 , 曹励明 , 李兆麟 , 王鹤年 , 储同庆 , 张景荣. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 252–270
- 毛骞 , 孙世华 , 赵善仁. 1998. 岩浆-流体演化过程中锡的地球化学性. *矿物岩石地球化学通报* , 17(4) : 51–55
- 隋清霖 , 祝红丽 , 孙赛军 , 陈登辉 , 赵晓健 , 王钊飞. 2020. 锡的地球化学性质与华南晚白垩世锡矿成因. *岩石学报* , 36(1) : 23–34
- 王登红. 2019. 关键矿产的研究意义、矿种厘定、资源属性、找矿进展、存在问题及主攻方向. *地质学报* , 93(6) : 1189–1209
- 王倩 , 侯清华 , 张婷 , 刘金华 , 陶云 , 周炼. 2016. 铜同位素测定方法研究进展. *矿物岩石地球化学通报* , 35(3) : 497–506
- 吴福元 , 刘小驰 , 纪伟强 , 王佳敏 , 杨雷. 2017. 高分异花岗岩的识别与研究. *中国科学: 地球科学* , 47(7) : 745–765
- 袁顺达 , 赵盼捞 , 刘敏. 2020. 与花岗岩有关锡矿成矿作用研究若干问题讨论. *矿床地质* , 39(4) : 607–618

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)