

锡同位素研究进展及其在矿床学中的应用展望

李欢¹⁾, 吴经华¹⁾, 蒋维诚²⁾, 任涛¹⁾, 刘飏¹⁾

1) 中南大学地球科学与信息物理学院, 有色金属成矿预测与地质环境监测

教育部重点实验室, 湖南长沙, 410083;

2) Department of Earth and Environmental Sciences, Macquarie University, Sydney 2109, Australia

内容提要:锡同位素是一种新兴的非传统稳定同位素,其在考古学及天体化学中的运用显示出非常大的示踪潜力和价值,然而目前其在地质学(尤其是矿床学)中的研究和应用前景缺乏系统介绍。本文总结分析了世界上目前所发表的主要天然及人工样品的锡同位素数据,发现天然样品中锡同位素组成有较大差异,其中玻璃陨石最富重锡(其 $\delta^{122/118}\text{Sn}$ 值可达 2.53‰),而黝锡矿(黄锡矿)最富轻锡(其 $\delta^{120/116}\text{Sn}$ 值可达 -1.71‰)。其中,含锡矿物(如锡石和黝锡矿)中的锡同位素组成变化范围要远远大于全岩样品。地幔及地壳来源的不同岩性或地质体的全岩锡同位素组成有明显差别;锡同位素在一定条件下可以发生分馏,且分馏程度可能远远大于锡同位素的初始值差异。锡石锡同位素对成矿环境非常敏感,其形成时的流体成分、化学反应速率以及物化条件(如温度、盐度、氧逸度、pH 值等)等因素均能影响其锡同位素的组成。深部流体(如岩浆来源)结晶的锡石富重锡,而浅部流体(如地层流体)的加入将使锡石富轻锡,因此锡石的锡同位素具有判别不同矿床成因类型的潜力。展望未来,锡同位素的研究有望在以下三方面取得突破:① 各地球圈层锡同位素储库数据的精确测定;② 矿物原位微区锡同位素的准确快速分析;③ 热液矿床锡同位素分馏机制的建立。聚焦岩浆-热液演化过程中含锡矿物的锡同位素组成变化,有望揭示含锡流体性质及物化环境,从成矿流体来源、演化、沉淀等角度探讨成矿过程中锡同位素分馏的控制因素及其示踪机制,建立复杂锡成矿系统中的锡同位素演化模型。系统的锡同位素研究可为深入认识多类型锡矿化的“源”、“运”“储”过程提供新的思路,为判别有争议锡矿床的成因类型及成矿物质来源提供关键的锡同位素证据,进而为研究大规模锡多金属成矿作用提供全新的视角,具有重要的理论价值及现实意义。

关键词:锡同位素;分馏机制;锡石;岩浆-热液过程;锡矿床成因

金属矿床成矿作用研究中,矿床学家一直借助于同位素地球化学方法判断矿床成因类型,示踪成矿物质来源,揭示流体演化规律,进而精细刻画成矿过程。近半个世纪以来,矿石矿物及其共生的脉石矿物传统同位素(包括 H、O、C、S、Sr、Nd、Pb 等)被大量运用于矿床学的研究中,取得了丰硕的成果(Zhang Ligang, 1989; Jiang Shaoyong et al., 1992; Zheng Yongfei, 2000; White, 2003; Tu Guangzhi et al., 2004; Barker et al., 2013; Hu Ruizhong et al., 2014; Li Jianwei et al., 2019)。近二十年来,随着分析测试技术的突飞猛进,非传统稳定同位素(包括 Li、Mg、Ca、Cr、Fe、Cu、Zn、Mo、Sb 等)地球化学取

得了突破性成果,促使矿床学家尝试从金属同位素的地球化学行为(如分馏及示踪机制)入手,直接研究金属矿床成矿作用中成矿元素的来源、成矿流体的演化过程以及成矿末端效应,还原金属矿床成矿过程,发展成矿理论(Zhu Xiangkun et al., 2000; Huang Fang, 2011; Zhu Xiangkun et al., 2013; Liu Yun, 2015; Young et al., 2015; Teng Fangzhen et al., 2017; Zhai Degao et al., 2021)。这些非传统稳定同位素被大量运用于钼、铜、铁、铅锌等矿床的研究中并取得丰硕成果(Mathur et al., 2010; Menuge et al., 2013; Yao Junming et al., 2015; Liao Shili et al., 2019; Zhao Yun et al., 2019; Zheng Yuanchuan

注:本文为国家重点研发计划项目“钦杭成矿带湘南段铜锡多金属矿产深部探测技术示范”(编号 2018YFC0603902)和国家自然科学基金项目(编号 92162103)联合资助的成果。

收稿日期:2021-06-21;改回日期:2021-08-13;网络发表日期:2021-09-16;责任编委:范宏瑞;责任编辑:潘静。

作者简介:李欢,男,1985 年生。教授,博导,主要从事地质学的教学与科研。E-mail:lihuan@csu.edu.cn。

引用本文:李欢,吴经华,蒋维诚,任涛,刘飏. 2021. 锡同位素研究进展及其在矿床学中的应用展望. 地质学报, 95(12): 3926~3936, doi:10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2021273.
Li Huan, Wu Jinghua, Jiang Weicheng, Ren Tao, Liu Biao. 2021. Research progress on tin isotope and its application prospect in ore geology. Acta Geologica Sinica, 95(12): 3926~3936.

et al. ,2019;Brzozowski et al. ,2021)。然而对于具有多种矿化类型的锡矿床而言,锡同位素的研究相对滞后,这在很大程度上限制了人们对金属锡“源”、“运”、“储”的理解。因此,深入探讨锡同位素的分馏机制并研究其对成矿过程的示踪作用,对判别锡矿床的成因类型、示踪成矿物质来源意义重大。

锡是一种经济价值很大的金属,具中等挥发性、亲铁性和亲铜性,地球化学行为复杂,是典型的变价元素(0 价、2 价和 4 价)。锡对于温度和氧化还原环境很敏感,主要表现为不相容元素的特征,容易在岩浆演化后期阶段和热液中富集(Qu Qinyuan et al. , 2020)。锡拥有 10 个稳定同位素(^{112}Sn 、 ^{114}Sn 、 ^{115}Sn 、 ^{116}Sn 、 ^{117}Sn 、 ^{118}Sn 、 ^{119}Sn 、 ^{120}Sn 、 ^{122}Sn 、 ^{124}Sn ;图 1),是元素周期表中稳定同位素最多的元素。目前锡同位素主要被用于考古学、天体化学等领域,例如利用青铜器中的锡同位素组成来探讨被冶炼锡石的来源(Yamazaki et al. ,2014;Berger et al. ,2018;Mason et al. ,2020),利用月球岩石和球粒陨石的锡同位素组成来厘定太阳系物质的起源与演化(Wang Xueying et al. ,2018,2019; Creech et al. ,2019a, 2019b)。近几年,随着锡同位素测试技术取得突破(Creech et al. ,2017;Mathur et al. ,2017;Schulze et al. ,2017;Friebel et al. ,2020),锡同位素在地质学领域的研究及应用逐渐增多,有学者对不同类型地球样品的锡同位素组成进行了探索性研究,这为利用锡同位素示踪相关地质过程奠定了基础(Badullovich et al. , 2017; Wang et al. , 2018; Creech et al. ,2019a)。此外,前人研究指出在某些特定过程中(如温度及氧化还原环境的变化、高挥发分环境下)锡同位素会发生明显分馏(Qu Qinyuan et al. ,2020;Roskosz et al. ,2020;She Jiaxin et al. , 2020),这与以前认为的锡同位素难以在自然环境下发生分馏的认识大相径庭(McNaughton et al. , 1991),说明锡同位素可能有很好的示踪成矿过程及判断矿床成因类型的潜力。然而,迄今为止锡成矿作用中锡同位素的行为研究仅有少量的报道,目前尚在起步阶段(Haustein et al. , 2010;Yao Junming et al. ,2018)。因此,岩浆-热液锡成矿作用中锡同位素的分馏机制及控制因素尚不清楚,其示踪复杂成矿过程及判断矿床成因类型的潜力尚待挖掘。近些年来,锡同位素的理论研究取得了一定的进展,因而在地质学(尤其是矿床学)中显示出较大的潜在应用前景。基于前人资料,本文总结目前锡同位素分析测试常用的方法和流程,收集世界范围内已发表

的主要锡同位素数据,综述锡同位素分馏机制及其示踪意义,并探讨热液矿床中锡石锡同位素研究进展及未来锡同位素应用可能取得突破的方向,旨在引起相关学者对锡同位素研究及应用的重视。

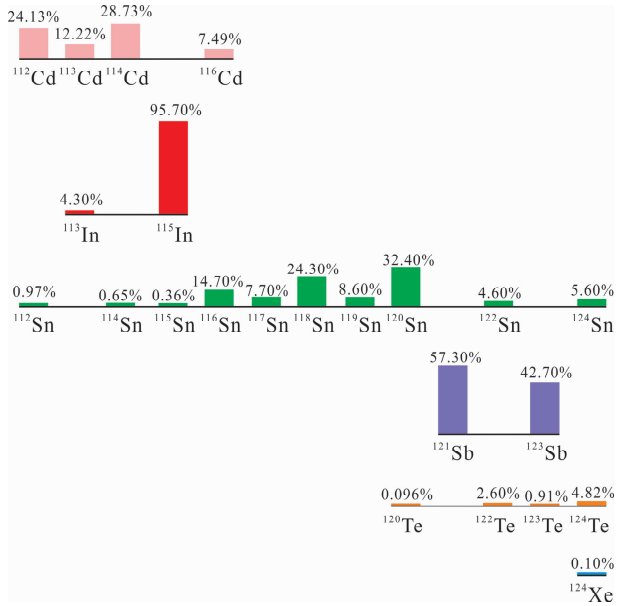


图 1 锡原子质量范围内的同位素相对丰度
(据 Meija et al. ,2016; Creech et al. ,2017 修改)
Fig. 1 Relative abundances of isotopes in the mass range of Sn
(modified from Meija et al. ,2016; Creech et al. ,2017)

1 锡同位素的分析测试方法

随着人们对包括锡在内的金属稳定同位素的分馏及示踪作用的认识不断加深,相关的测试分析仪器和方法也在不断改进,锡同位素分析的精度随之不断提高。较早的锡同位素分析方法主要为热电离质谱法(TIMMS),由于这种分析方法很难抑制热电离分馏效应(Sn 较高的电离电位阻碍了 TIMS 对 Sn 的电离),所以分析精度比较低,因此早期实验研究得出了天然锡同位素不易分馏的结论(De Laeter et al. ,1965,1967)。20 世纪 80 年代以来,质谱仪及其分析方法的改进使锡同位素分析能力得到提高(Rosman et al. ,1984),促使人们重新审视锡同位素作为诸多地球化学过程示踪体的可能性(McNaughton et al. ,1991)。等离子体源质谱法可以使元素周期表中的大多数元素具有相对较高的电离度,故有望高精度分析那些具有高电离电位的元素(例如锡)。因此,20 世纪 90 年代以来,随着多接收电感耦合等离子质谱仪(MC-ICP-MS)的不断更新换代,锡同位素分析方法得到突破(Lee et al. , 1995;Clayton et al. ,2002;Moynier et al. ,2009)。

例如, Moynier et al. (2009) 联合使用氢溴酸和硝酸来溶解并提纯锡; Hausteint et al. (2010) 提出先用氰化钾还原样品再用盐酸溶样来得到金属锡; Yamazaki(2013) 选用氢碘酸溶解锡石。Mathur et al. (2017) 用氰化钾还原锡石, 随后在盐酸中溶解, 这样可以获得较准确的分析结果。此外, 依托阴离子交换树脂 (TRU-Spec 或 AG1-X8) 进行的离子色谱技术可以极好地提纯溶解得到的锡金属 (从溶液基质中吸附锡), 达到极高的锡回收率 (>95%), 很好地避免了可能的基质效应和由于锡回收不全引起的额外同位素分馏 (Hausteint et al., 2010; Creech et al., 2017; Wang Xueying et al., 2017; Friebelet al., 2020; Qu Qinyuan et al., 2020)。

最近, Creech et al. (2017) 和 Wang Xueying et al. (2018) 将双稀释剂法 (如果选用 $\delta^{124/116}\text{Sn}$ 表述最终分析结果, 则选用另外两个丰度相对较高的 Sn 同位素 ^{117}Sn 和 ^{122}Sn 作为稀释剂) 与高精度 MC-ICP-MS 分析仪器相结合, 并总结认为该方法有效地校正了样品纯化和质谱分析过程中不完全产率可能引起的任何质量相关的锡同位素分馏, 显著提升了分析的精度 (误差 $\leq 0.01\text{‰}/\text{amu}$)。此外, Schulze et al. (2017) 最早尝试用飞秒激光多接收器电感耦合等离子质谱法 (fs-LA-MC-ICP-MS) 对锡石开展锡同位素测试。相比于溶液法, 锡石原位锡同位素分析的主要优势在于可以对锡石微区进行原位测试, 完全避免了样品制备过程中可能产生的同位素分馏, 可以更高效、快速地分析样品, 得到单颗粒锡石中不同区域的同位素比值; 其缺点在于: ① 标准样品难以寻找; ② 锡石中的 Sb、Te 等元素会对锡同位素比值进行干扰 (图 1), 需要后期矫正; ③ 分析精度较低 (例如, $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ 的 $2\text{SE} = 0.03\text{‰}$, $^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ 的 $2\text{SE} = 0.06\text{‰}$; Schulze et al., 2017)。另外, 无论是溶液法还是原位法, 锡同位素分析中标样的选择非常重要, 不然将影响数据解释的统一性和可比性。总之, 锡石锡同位素溶液法或原位法的选择需要建立在系统的矿物内部结构特征研究基础上。目前锡石等相关含锡矿物的锡同位素分析手段日趋成熟, 这为高效研究热液矿床中锡同位素分馏机制及利用其判断矿床成因类型、示踪成矿物质来源提供了有利保障。

2 锡同位素表示方法及各类样品的锡同位素组成

由于锡具有多个同位素且各个实验室分析测试

样品时采用的标样有所差异, 故在锡同位素组成的表示方法上, 世界范围内各个实验室均有所差别, 但主要是用以下 3 种形式进行表示: ① $\delta^{124/120}\text{Sn}$ (对应标样为 SPEX; Yamazaki et al., 2013); ② $\delta^{122/118}\text{Sn}$ (对应标样为 IPGP; Creech et al., 2017); ③ $\delta^{124/116}\text{Sn}$ 、 $\delta^{120/118}\text{Sn}$ 和 $\delta^{120/116}\text{Sn}$ (对应标样为 NIST3161a; Yao Junming et al., 2018)。其中, $\delta^{x/y}\text{Sn} = [1000(^{x/y}\text{Sn}_{\text{样品}})/(^{x/y}\text{Sn}_{\text{标样}})] - 1000$ 。因此, 学界尚没有统一的锡同位素分析标样在某种程度上制约了锡同位素在各领域的应用。目前世界范围内已发表的自然地质样品及青铜器样品的主要锡同位素组成情况见附表 1 (http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=202112099&flag=1)。为了直接比对方数据, 根据 She Jiabin et al. (2020) 的方法 (同时对上述 3 种标样进行测定并得到 3 种标样溶液之间的同位素差值), 所有样品的锡同位素组成 (即 $\delta\text{Sn}/\text{amu}$ 值) 全部转换为“相对于标样 NIST SRM 3161a”的值。虽然这种转换方式会产生一定的数学误差, 甚至可能放大原本存在的测定误差, 但它对不同实验室分析的样品数据提供了一个可行的比较方式。 $\delta\text{Sn}/\text{amu}$ 意味着每原子质量的样品锡同位素组成, 即 $\delta\text{Sn}/\text{amu} = \delta^{122/118}\text{Sn} \times 1/4$ 或者 $\delta^{124/116}\text{Sn} \times 1/8$ (这里假设所有的锡同位素变化都是由质量引起的)。经换算, 各类样品的锡同位素组成见图 2a、b。图中蓝色和绿色的阴影分别代表着 Wang Xueying et al. (2018) 和 Badullovich et al. (2017) 根据不同的样品测得的全岩硅酸盐地球 (Bulk Silicate Earth) 的值, 即现今地球的平均锡同位素组成 (同样经过了换算)。尽管经过了换算, 但仍可以看到各类样品的锡同位素数值依然存在明显差异。从已发表的数据来看, 天然样品中锡同位素组成有较大差异。从基性岩到酸性岩, 轻锡同位素有富集的趋势; 玻璃陨石最富重锡, 其 $\delta^{122/118}\text{Sn}$ 值可达 2.53‰ ; 黝锡矿 (黄锡矿) 最富轻锡, 其 $\delta^{120/116}\text{Sn}$ 值可达 -1.71‰ 。其中, 含锡矿物 (如锡石和黝锡矿) 中的锡同位素组成变化范围明显要大于全岩样品 (图 1a)。

3 锡同位素分馏机制及其示踪意义

锡同位素分馏研究在 20 世纪 60 年代开始走进人们视野, 但直到近几年来才逐渐被科学家们所重视。受限于当时的仪器条件、测试方法精度及同位素分馏理论, 早期的实验研究指出自然界锡同位素的分馏非常小且不常见 (De Laeter et al., 1965,

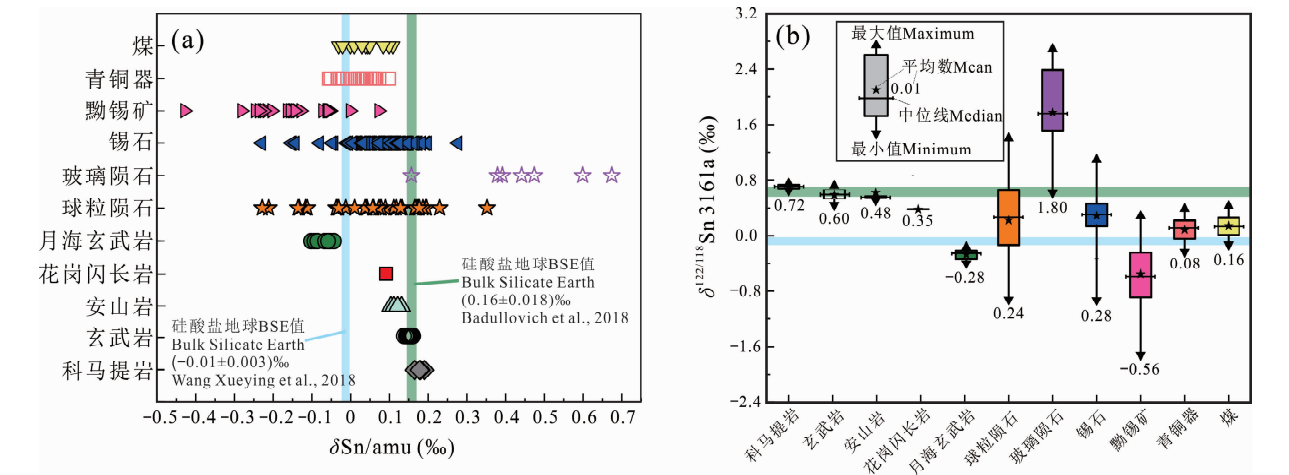


图 2 主要岩石、矿物及青铜器样品的锡同位素组成(数据来源见附表 1)

(http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=202112099&flag=1)

Fig. 2 Tin isotopic composition of major rocks, minerals and bronzes (see Appendix 1 for data sources)

(http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=202112099&flag=1)

(a)—不同样品锡同位素变化范围;(b)—不同样品锡同位素的最大值、最小值、平均数及中位数

(a)—The variation range of tin isotope in different samples;

(b)—the maximum, minimum, mean and median values of tin isotopes of different samples

1967; Wilson, 1968)。然而近年来在实验室控制下的 Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 离子间电解镀实验中,观察到 $\delta^{124/116}\text{Sn}$ 中有高达 0.40‰ 的同位素分馏 (Wang Da et al., 2019)。由于锡同位素在金属锡中很稳定且锡制品铸造过程中的蒸发导致锡同位素分馏有限,故金属锡的同位素组成可以较为准确示踪锡矿产地,因此其在考古学领域成为一种新兴且极具潜力的指示物。例如, Yamazaki et al. (2014) 测定了中国青铜器锡同位素的组成,指出 6 件样品中的 $\delta^{124/120}\text{Sn}$ 的变化范围为 0.40‰,因此锡同位素比值有示踪锡来源的潜力。Mason et al. (2020) 对 338 件青铜器及来自 6 个锡产区的 150 件锡石样品进行对比研究,对 $\delta^{124/116}\text{Sn}$ 的中位值进行聚类分析,确定了不同地区使用不同锡矿源的区域差异,证明锡同位素能很好地示踪锡产地来源。此外,锡同位素宇宙化学也是一个新的研究领域,其对于理解天体的形成与演化有着重要的作用。例如, Creech et al. (2019b) 对不同地区玻璃陨石的锡同位素进行了分析,指出陨石中的锡同位素分馏程度与他们在熔滴中的相对扩散速率及形成的温度有关,而锡在挥发过程中的同位素行为的研究对于理解行星物质和撞击陨石样品中的其他同位素数据(如 Cu、Zn 等)至关重要。Wang Xueying et al. (2018, 2019) 研究了月球样品的锡同位素组成,指出月岩与地球存在较大锡同位差异 ($\Delta^{124/116}\text{Sn}_{\text{Moon-Earth}} = -0.48\text{‰} \pm 0.15\text{‰}$)。相对于

地球样品,月球样品中富集轻的锡同位素 (Fitoussi et al., 2017),这在已知的同为中等挥发性的同位素体系(如 K、Zn)中是截然不同的。锡同位素在考古学、天体化学等领域的研究进展丰富了人们对锡同位素分馏及示踪机制的理解,为其在复杂地质过程中的应用奠定了坚实的基础。

近年来,锡同位素在地质学领域的应用逐渐增多,显示出非常大的研究潜力和价值。研究指出,结晶分异等岩浆演化过程被认为能引起一定的锡同位素分馏。例如, Creech et al. (2017) 在研究岩浆分异过程中锡同位素行为时发现玄武岩与花岗岩的 $\delta^{122/118}\text{Sn}$ 相差约 0.3‰。实验证明, Sn^{4+} 相对于 Sn^{2+} 更富集重锡。由于 Sn^{4+} 和 Sn^{2+} 在部分熔融过程中分配行为的差异,因此相对于未分异的地幔橄榄岩,分异产物玄武岩富含重锡同位素 (Wang Xueying et al., 2018)。在部分熔融过程中, Sn^{4+} 的不相容性总体上高于 Sn^{2+} ,导致形成富 Sn^{4+} 硅酸盐熔体和富 Sn^{2+} 的残余相。唯独在钛铁矿(可能包括其他钛铁氧化物)中, Sn^{4+} 的相容性要远高于 Sn^{2+} ,故在分异程度较高(低 MgO 含量)的样品中报道了骤然变轻的锡同位素组成 (Badullovich et al., 2017)。因此,锡同位素可以作为岩浆氧化还原过程和结晶分异过程有力的示踪体。Roskosz et al. (2020) 研究了氧化还原作用对岩浆岩中锡同位素分馏的控制作用,根据晶体物理实验确认了 Sn^{4+}

和 Sn^{2+} 之间的平衡同位素分馏系数,重同位素优先与高氧化态(即 Sn^{4+})共生;同时还指出只含 Sn^{4+} 的玄武岩比只含 Sn^{4+} 流纹岩更富重锡(在都只有 4 价锡的情况下,玄武岩比流纹岩的稳定同位素分馏系数要大),因此推断岩浆结晶分异过程可导致锡同位素发生分馏。此外,She Jiabin et al. (2020)研究了锡氯化物(SnCl_4)在挥发过程中的同位素分馏机理,指出气相比液相更富轻锡,分馏的机制主要是动力学同位素分馏结合液-汽界面区的分子碰撞和反向反应而不是单纯的热力学平衡同位素分馏(由量子力学计算表明,气相 SnCl_4 比水溶性的四价氯化物物种在平衡分馏过程中更富重同位素)。该研究将实验观测、计算模拟和理论模型相结合,从微观层次上揭示了气液分离过程中 Sn 同位素的分馏机制。由于锡在热液系统中主要是以氯的络合物形式存在(Taylor et al., 1993),锡氯化物气液相分离过程中的分馏机制的厘定对理解锡成矿过程有着积极意义。另外,Qu Qinyuan et al. (2020)对受岩浆侵位改造煤层中的 Sn 同位素进行了研究,指出源区混合和氧化还原环境的改变是控制 Sn 同位素变化的主要因素,岩浆热液的加入使煤层富重锡,Sn 同位素比值变化是研究不同地球储层及氧化还原过程中 Sn 地球化学行为的有效工具。总之,目前对地球天然样品全岩的锡同位素研究表明地幔及地壳来源的不同岩性或地质体的全岩锡同位素组成有差别;锡同位素在一定条件下可以发生分馏,且分馏程度可能远远大于锡同位素的初始值。因此,锡同位素示踪源区特征(如地幔或地壳来源)的作用尚待挖掘,其示踪各类地质过程(尤其是成矿过程)具有非常大的潜力。然而,目前有几大阻碍锡同位素广泛应用地质学领域的因素:① 全世界范围内各实验室没有统一、公认的分析标样;② 地球各储层的锡同位素数据缺乏或是存在一定的争议;③ 关于锡同位素分馏的实验岩石学的研究成果还没有报道(用于测定锡同位素在给定条件下准确的分馏系数)。因此,天然矿床中锡同位素分馏机制的初步厘定就显得尤为重要,因为它是利用锡石锡同位素示踪成矿过程、判断矿床成因类型的基础。

4 热液矿床中锡石锡同位素研究进展

在热液矿床中,锡同位素分馏可能有三种情况:① 锡氧化物(如锡石)和锡硫化物(如黄锡矿)之间的平衡分馏;② 锡在流体或熔体中溶解或沉淀过程中的动力学分馏;③ 锡从源区被提取出来一直到地

表富集成矿之间经历的多阶段地壳改造过程,其中每一步都有可能发生小的动力学分馏并逐步叠加(McNaughton et al., 1990)。一般情况下锡石早于黄锡矿形成,因此不同矿物相之间的平衡分馏基本可以忽略。共存氧化物和硅酸盐(例如锡石和黑云母)之间锡同位素的分馏也被认为是可以忽视的,因为在这种情况下锡离子倾向于与氧离子紧密结合(Broecker et al., 1971)。McNaughton et al. (1991)较早对来自不同地区和矿床的锡石锡同位素组成进行了研究,指出自然锡石中的锡同位素比值差异较小,这一特征也在世界上氧化型锡矿对硫化型锡矿的主导地位中得到了反映,锡的高效沉淀过程可能导致锡同位素的平衡分馏和动力学分馏程度较小。然而,这个结论的得出可能局限于当时的仪器条件及分析方法。早期研究指出,锡在溶解或沉淀过程中,动力学分馏依赖于轻锡同位素的增强反应速率,然而该过程的效率较低;锡同位素在锡石和含水流体之间的动力学分馏在花岗岩固相线温度附近强烈地依赖于锡沉淀的效率(McNaughton et al., 1990)。如果分馏发生在单步沉淀或溶解过程中,则将流体中的锡富集到锡石形成的水平所需富集步骤的数量和性质变得非常重要(McNaughton et al., 1991)。相反,若是锡石的锡同位素分馏受到了多级地壳中改造过程的影响,那么就有可能进一步增强或者抑制之后的浅部成矿过程中间的分馏效应,从而干扰阐明热液矿床系统中锡同位素分馏机制。此外,流体的 pH 值、盐度等对锡的溶解或沉淀速率有着很大影响(Jackson et al., 1985),故可能决定锡同位素的分馏是由动力学为主导还是一个平衡过程,进而影响锡同位素分馏的程度。Wang Tianhua et al. (2021)的热水模拟实验表明,锡石在热液中沉淀时会发生非常大的锡同位素分馏,而温度及锡的价态是主要的控制因素;计算的平衡 Sn 同位素分馏因子表明重锡同位素往往集中在高价态的络合物和矿物中,气相比液相流体更轻重锡同位素。一般认为,早期在花岗岩系统中形成的锡石,由于高温、高盐度等条件,容易发生明显的锡同位素分馏(McNaughton et al., 1991)。通过 Faure(1986)提出的瑞利蒸馏方程计算得出的结果是,前 80% 从热液中沉淀的锡的 $\delta^{124/116}\text{Sn}$ 值在 0.2‰~0.6‰ 之间(图 3)。因此,与花岗岩相关热液系统中最先沉淀的锡石应该最富重锡。然而,早期形成的锡石有可能被后期流体所叠加改造、再生长,这种锡石中普遍存在自形生长环带(Zhang Rongqing et al.,

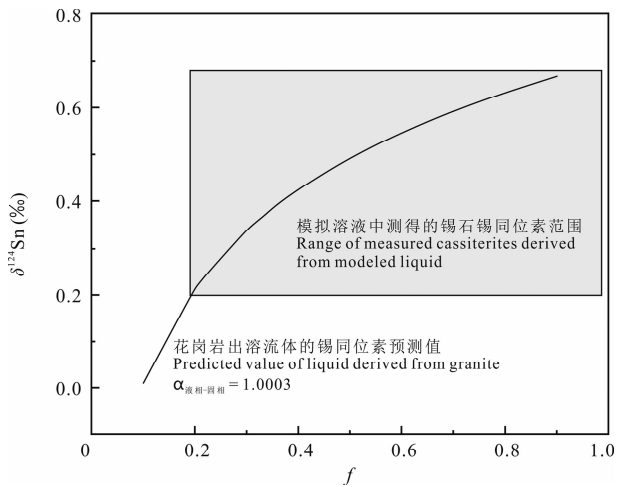


图 3 瑞利分馏模型预测从花岗岩岩浆演化而来的流体锡同位素范围

Fig. 3 Rayleigh distillation model that predicts the range of granitic magma-evolved fluids

f —岩浆中的锡/流体中的锡比例;灰框显示锡石的锡同位素值范围,假设分馏发生在导致锡石沉淀的氧化还原反应期间;该模型预测锡同位素值最大的锡石最早沉淀(据 Yao Junming et al., 2018)

f —A proportion of Sn in magma/Sn in fluid; the gray box presents the range of Sn isotope values for cassiterite, assuming fractionation occurred during the precipitation of cassiterites under variable redox reactions; the model predicts cassiterite precipitated earliest would possess the largest Sn isotope value (after Yao Junming et al., 2018)

2017a, 2017b; Guo Jia et al., 2018a, 2018b)。因此,不同矿化阶段沉淀的不同类型锡石很有可能发生显著的锡同位素分馏;同一颗粒的锡石的核-边部锡同位素组成亦可能出现明显变化。由此可见,锡石的内部结构、微量元素变化特征的研究对揭示锡同位素的分馏机制至关重要。总之,锡石形成时的流体成分、锡的价态、化学反应速率以及物化条件(如温度、盐度、氧逸度、pH 值等)等因素均能影响其锡同位素的组成,然而这些因素是如何具体控制锡石锡同位素的分馏目前尚不清楚,需要进一步研究。

锡石锡同位素组成与矿床区域位置、成因类型亦存在联系,因为不同矿床类型中沉淀锡石的流体的来源及物化环境差异很大,故能导致锡石之间锡同位素的显著变化。例如,Haustein et al. (2010)对欧洲 Erzgebirge (50 个样品)和 Cornwall (30 个样品)地区多个锡矿床的锡石开展了锡同位素研究,指出不同区域的锡矿床锡同位素组成有差异(图 4)。本文对其数据重新进行了整理,发现相对于区域(地理位置)差异,矿床类型的差异对于锡石锡同位素的影响更大:云英岩型矿床的锡石富重锡, $\delta^{122/116}\text{Sn}$ 值最高可达 $1.41\text{‰} \pm 0.14\text{‰}$;石英脉型矿床的锡石相

对富轻锡, $\delta^{122/116}\text{Sn}$ 值主要范围为 -0.2‰ 至 0.8‰ ;斑岩型矿化中的锡石的锡同位素组成最轻, $\delta^{122/116}\text{Sn}$ 值低至 $-1.58\text{‰} \pm 0.10\text{‰}$ 。此外, Yamazaki (2013) 对日本、中国、泰国及马来西亚的 17 个锡矿床的锡石锡同位素开展了初步研究,结果显示这些样品的 $\delta^{124/120}\text{Sn}$ 变化范围可达 0.77‰ , 作者认为地区的差异可能是引用锡同位素值变化的主要原因。本文对其数据结果的重新审视发现同样的规律:云英岩型矿床锡石富重锡, $\delta^{124/120}\text{Sn}$ 大多为正值,最高可达 0.34‰ ;石英脉型矿床富轻锡, $\delta^{124/120}\text{Sn}$ 大多为负值,最低可达 -0.23‰ 。有意思的是 Yamazaki (2013) 对成因争议比较大的个旧和都龙锡矿也分别进行了一个锡石样品的锡同位素的测定,结果均显示个旧的 $\delta^{124/120}\text{Sn}$ 为较大的负值 (-0.19‰),而都龙的 $\delta^{124/120}\text{Sn}$ 为所有分析样品中最大的负值 (-0.44‰),这暗示着个旧和都龙锡矿可能具有不同的成因。Yao Junming et al. (2018) 对美国及欧洲四个产锡地区的锡矿床开展了锡同位素研究,指出不同地区的锡同位素变化范围不一样,锡石的 $\delta^{124/116}\text{Sn}$ 值变化幅度可达 2.48‰ ,且不同类型矿床的 $\delta^{124/116}\text{Sn}$ 值同样具有差异(富重锡同位素的顺序为云英岩型>斑岩型>石英脉型>伟晶岩型)。这个研究还指出氧化还原反应可能是引起锡同位素分馏的主要机制,因此锡同位素在锡矿床成因的厘定上大有可为。然而,以上对热液矿床中的锡石锡同位素研究均是对不同地区某一类矿床类型而开展,缺乏在一个矿床中不同成矿类型的锡石锡同位素对比研究,这大大限制了人们对岩浆-热液

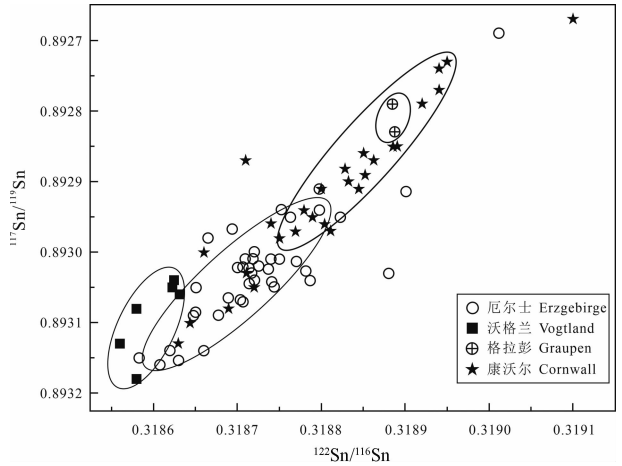


图 4 欧洲主要锡矿区锡同位素组成 (据 Haustein et al., 2010)

Fig. 4 Tin isotopic composition of the main tin deposits in Europe (after Haustein et al., 2010)

演化过程中锡石锡同位素的组成及其分馏机制的理解。总之,锡石锡同位素对成矿环境非常敏感,锡同位素在锡石中的分馏程度要远远大于全岩;深部流体(如岩浆来源)结晶的锡石富重锡,而浅部流体(如地层流体)的加入将使锡石富轻锡,因此锡石的锡同位素具有判别不同矿床成因类型的潜力。

5 锡同位素在锡矿床研究中的科学问题与展望

中国是世界上锡矿资源最为丰富的国家,锡资源储量位居全球第一。中国的锡矿具有多成因类型的特点,且部分锡矿的物质来源、成因类型尚有争议,如大厂、个旧等长期以来就有海底喷流与岩浆热液之争(Qin Dexian et al., 2004; Wang Denghong et al., 2004; Han Fa et al., 2020; Zhang Yahui et al., 2020)。因此,挖掘一种新的能用于准确判别锡物质来源及锡矿床成因类型的方法迫在眉睫,而锡作为直接成矿元素,其同位素组成在厘定锡物质来源及矿床成因上有着天然的优势。锡矿床往往具有多种矿化类型,例如在我国南岭地区,斑岩型、蚀变岩型、云英岩型、岩脉型、矽卡岩型、伟晶岩型、石英脉型、层控型锡矿均有发育,是典型的岩浆-热液演化过程中不同阶段的产物(图 1; Che Qinjian, 2005; Jiang Shaoyong et al., 2006; Yuan Shunda et al., 2008; Li Huan et al., 2018; Wu Jinghua et al., 2018; Jiang Weicheng et al., 2019)。因此,多类型锡矿化地区将是进行岩浆-热液演化过程中锡同位素分馏和示踪行为研究非常理想的天然实验室。前人研究表明,锡矿床的含锡矿物主要是锡石(SnO_2),其矿物晶型、内部结构、主微量元素、流体包裹体等特征变化多端,因此富含关于岩浆-热液演化过程中流体成分、物化条件等可能引起锡同位素组分变化的关键信息(Wang Zhiqiang et al., 2014; Huang Fangfang et al., 2015; Zhang Rongqing et al., 2015; Liu Jianping et al., 2017; Jiang Shaoyong et al., 2020)。因此,把锡石锡同位素的分析与区域典型锡矿床的地球化学研究结合起来,探讨不同类型矿体的锡石锡同位素组成与矿物标型、内部结构、主微量元素、流体成分及其物化环境之间的耦合关系,有望揭示岩浆-热液演化过程中锡同位素的分馏控制因素,获取锡成矿过程中不同成因类型矿化的锡同位素“指纹”信息,进而建立一套用锡石锡同位素判别不同锡成矿类型的方法,厘定锡物质来源,解决目前有争议的锡矿床成因问题。

如前所述,锡石的锡同位素分馏受到矿物结构、主微量元素含量及流体物化条件等因素的影响,而目前分析测试仪器及方法的不断发展为这些控制因素的精确厘定提供了便利条件。例如,单晶衍射仪(XRSCD)、红外光谱(IR)、拉曼光谱(RS)、扫描电镜(SEM)、阴极发光(CL)和背散射图像(BSE)分析可有效揭示锡石晶胞参数、红外光谱、拉曼光谱以及内部结构特征(Zhang Rongqing et al., 2017a; Guo Jia et al., 2018a; Wille et al., 2018);锡石及其共生石英的原生流体包裹体的显微测温、激光拉曼(RS)、激光剥蚀电感耦合等离子质谱(LA-ICP-MS)等分析手段可揭示流体物理化学性质及成分,确定流体混合等过程(Mohamed, 2013; Wang Xudong et al., 2013; Lü Meng, 2015);电子探针(EPMA)和LA-ICP-MS面扫描及点分析可揭示主微量元素在锡石颗粒中的空间变化规律及元素替代机制,进而反演矿物的结晶过程及形成环境(Wang Zhiqiang et al., 2014; Lerouge et al., 2017; Xiang Lu et al., 2018; Cheng Yanbo et al., 2019)。以上多种分析测试方法在同一矿床中的联用可精确厘定不同矿化阶段锡成矿流体的来源、演化及沉淀过程(Gonzalez et al., 2017; Zhang Rongqing et al., 2017b; Guo Jia et al., 2018b; Zhu Dapeng et al., 2021)。然而,目前尚未有锡同位素与上述分析相结合的研究报道。因此,锡石锡同位素与其内部结构、流体包裹体及地球化学等特征的综合分析可为研究成矿过程中各种因素是如何具体控制锡同位素的分馏提供定量数据,为锡成矿系统热液演化过程中流体混合、矿物沉淀机制的研究提供新的思路,进而为探索锡同位素判断锡物质来源及矿床成因类型提供科学依据。

展望未来,锡同位素的研究有望在以下三方面取得重要突破:① 各地球圈层锡同位素储库数据的精确厘定,这将为锡同位素的示踪提供完善的基础对比数据;② 矿物原位锡同位素的快速准确分析测试,这将为锡同位素在微区尺度上的变化提供高效测量手段;③ 岩浆-热液过程中锡同位素分馏机制的建立,这将为大规模锡矿床的物质来源及成矿机制提供全新的研究视角。

6 结语

锡有十个稳定同位素,是新近崛起的金属稳定同位素示踪工具,因其广泛参与到岩浆、热液和行星演化过程而具有广阔的应用前景,近年来锡同位素地球化学成为国际研究的新热点。锡同位素在矿床

学领域具有非常大的研究潜力和价值,含多类型锡矿床的典型矿田将是研究岩浆-热液演化过程中锡同位素行为非常理想的天然实验室。对典型锡矿田开展成矿系统的全岩及含锡矿物的锡同位素分析,结合原位主微量元素及流体包裹体的分析测试,聚焦岩浆-热液演化过程锡同位素组成变化,有望揭示含锡流体性质及物化环境,从成矿流体来源、演化、沉淀过程等角度探讨成矿过程中锡同位素分馏的控制因素及其示踪机制,建立复杂锡成矿系统中的锡同位素演化模型。典型锡矿田的锡同位素研究将为深入认识多类型锡矿化的“源”、“运”“储”过程提供新的思路,为判别有争议的锡矿床的成因类型及成矿物质来源提供关键的锡同位素证据,为研究大规模锡多金属成矿作用提供全新的视角,具有重要的理论价值及现实意义。

References

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.

Barker S L L, Dipple G M, Hickey K A, Lepore W A, Vaughan J R. 2013. Applying stable isotopes to mineral exploration: teaching an old dog new tricks. *Economic Geology*, 108 (1):1~9.

Berger D, Figueiredo E, Brüggmann G, Pernicka E. 2018. Tin isotope fractionation during experimental cassiterite smelting and its implication for tracing the tin sources of prehistoric metal artefacts. *Journal of Archaeological Science*, 92:73~86.

Bower N W, Lundstrom C C, Hendin D B. 2019. MC-ICP-MS analyses of tin isotopes in Roman-era bronze coins reveal temporal and spatial variation. *Archaeometry*, 61(4):891~905.

Broecker W S, Oversby V M. 1971. Chemical equilibria in the earth. *Mineralogical Magazine*, 39(302):258~259.

Brzozowski M J, Good D J, Wu Changzhi, Li Weiqiang. 2021. Cu isotope systematics of conduit-type Cu-PGE mineralization in the Eastern Gabbro, Coldwell Complex, Canada. *Mineralium Deposita*, 56:707~724.

Che Qanjian. 2005. Study on Yanshanian magmatic to hydrothermal mineralization processes of major tin-polymetallic deposit-concentrated area in South Hunan. Doctoral thesis of China University of Geosciences (Beijing).

Cheng Yanbo, Spandler C, Kemp A, Mao Jingwen, Rusk B, Hu Yi, Blake K. 2019. Controls on cassiterite (SnO₂) crystallization: evidence from cathodoluminescence, trace-element chemistry, and geochronology at the Gejiu Tin district. *American Mineralogist*, 104:118~129.

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.

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. 2019a. 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. 2019b. Volatile loss under a diffusion-limited regime in tektites: evidence from tin stable isotopes. *Chemical Geology*, DOI: 10. 1016/j. chemgeo.

2019. 119279.

De Laeter J R, Jeffery P M. 1965. The isotopic composition of terrestrial and meteoritic tin. *Journal of Geophysical Research*, 70:2895~2903.

De Laeter J R, Jeffery P M. 1967. Tin: its isotopic and elemental abundance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31:969~985.

Faure G. 1986. *Principles of Isotope Geology*. Chichester:Wiley, 1~464.

Fitoussi C, Wang X, Bourdon B. 2017. Tin isotope constraints on the formation of the moon. *Proceedings of Goldschmidt 2017*, Paris.

Friebel M, Toth E R, Fehr M A, Schonbachler M. 2020. Efficient separation and high-precision analyses of tin and cadmium isotopes in geological materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35:273~292.

Gonzalez T L, Polonio F G, Moro F J L, Fernandez A F, Contreras J L S, Benito M C M. 2017. Tin-tantalum-niobium mineralization in the Penouta deposit (NW Spain): textural features and mineral chemistry to unravel the genesis and evolution of cassiterite and columbite group minerals in a peraluminous system. *Ore Geology Reviews*, 81:79~95.

Guo Jia, Zhang Rongqing, Li Congying, Sun Weidong, Hu Yongbin, Kang Deming, Wu Junde. 2018a. Genesis of the Gaosong Sn-Cu deposit, Gejiu district, SW China: constraints from in situ LA-ICP-MS cassiterite U-Pb dating and trace element fingerprinting. *Ore Geology Reviews*, 92:627~642.

Guo Jia, Zhang Rongqing, Sun Weidong, Ling Mingxing, Hu Yongbin, Wu Kai, Luo Ming, Luo Ming, Zhang Lichuan. 2018b. Genesis of tin-dominant polymetallic deposits in the Dachang district, South China: insights from cassiterite U-Pb ages and trace element compositions. *Ore Geology Reviews*, 95:863~879.

Han Fa, Tian Shugang, Liu Jian. 2020. Research on black inclusions and paleotemperature of ore-hosting rocks in Dachang tin deposit. *Mineral Deposits*, 39 (3):461~476 (in Chinese with English abstract).

Haustein M, Gillis C, Pernicka E. 2010. Tin isotopy—a new method for solving old questions. *Archaeometry*, 52 (5):816~832.

Hu Ruizhong, Wen Hanjie, Su Wenchao, Peng Jiantang, Bi Xianwu, Chen Youwei. 2014. Some advances in ore deposit geochemistry in last decade. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 33: 127~144 (in Chinese with English abstract).

Huang Fang. 2011. Non-traditional stable isotope fractionation at high temperatures. *Acta Petrologica Sinica*, 27(2):23~40 (in Chinese with English abstract).

Huang Fangfang, Wang Rucheng, Xie Lei, Zhu Jinchu, Erdmann S, Che Xudong, Zhang Rongqing. 2015. Differentiated rare-element mineralization in an ongonite-topazite composite dike at the Xianghualing tin district, Southern China: an electron-microprobe study on the evolution from niobium-tantalum-oxides to cassiterite. *Ore Geology Reviews*, 65:761~778.

Jackson K S, Helgeson H C. 1985. Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin: I. Calculation of the solubility of cassiterite at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49:1~22.

Jiang Shaoyong, Ding Tiping, Wan Defang. 1992. Geochemistry of silicon and oxygen isotopes in some lead-zinc deposits in China. *Chinese Science Bulletin*, 37:50~53 (in Chinese).

Jiang Shaoyong, Zhao Kuidong, Jiang Yaohui, Ling Hongfei, Ni Pei. 2006. New type of tin mineralization related to granite in South China: evidence from mineral chemistry, element and isotope geochemistry. *Acta Petrologica Sinica*, 22(10):2509~2516 (in Chinese with English abstract).

Jiang Shaoyong, Zhao Kuidong, Jiang Hai, Su Huimin, Xiong Suofei, Xiong Yiqu, Xu Yaoming, Zhang Wei, Zhu Lüyun. 2020. Spatiotemporal distribution, geological characteristics and metallogenic mechanism of tungsten and tin deposits in China: an overview. *Chinese Science Bulletin*, 65(33): 3730~3745.

Jiang Weicheng, Li Huan, Mathur R, Wu Jinghua. 2019. Genesis

- of the giant Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi-Pb-Zn polymetallic deposit, South China; constraints from zircon geochronology and geochemistry in skarns. *Ore Geology Reviews*, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.102980>.
- Lee D C, Halliday A N. 1995. Precise determinations of the isotopic compositions and atomic weights of molybdenum, tellurium, tin and tungsten using ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 146:35~46.
- Lerouge C, Gloaguen E, Wille G, Bailly L. 2017. Distribution of In and other rare metals in cassiterite and associated minerals in Sn +/-W ore deposits of the western Variscan Belt. *European Journal of Mineralogy*, 29:739~753.
- Li Huan, Wu Jinghua, Evans N J, Jiang Weicheng, Zhou Zhekai. 2018. Zircon geochronology and geochemistry of the Xianghualing A-type granitic rocks: insights into multi-stage Sn-polymetallic mineralization in South China. *Lithos*, 312-313:1~20.
- Li Jianwei, Zhao Xinfu, Deng Xiaodong, Tan Jun, Hu Hao, Zhang Dongyang, Li Zhanke, Li Huan, Rong Hui, Yang Meizhen, Cao Kang, Jin Xiaoye, Sui Jixiang, Zu Bo, Chang Jia, Wu Yafei, Wen Guang, Zhao Shaorui. 2019. An overview of the advance on the study of China's ore deposits during the last seventy years. *Scientia Sinica Terrae*, 49:1720~1771 (in Chinese).
- Liao Shili, Tao Chunhui, Zhu Chuanwei, Li Huaiming, Li Xiaohu, Liang Jin, Yang Weifang, Wang Yejian. 2019. Two episodes of sulfide mineralization at the Yuhuang-1 hydrothermal field on the Southwest Indian Ridge: insight from Zn isotopes. *Chemical Geology*, 507:54~63.
- Liu Jianping, Rong Yanan, Zhang Shugen, Liu Zhongfa, Chen Weikang. 2017. Indium mineralization in the Xianghualing Sn-polymetallic orefield in southern Hunan, southern China. *Minerals*, DOI: 10.3390/min7090173.
- Liu Yun. 2015. Theory and computational methods of non-traditional stable isotope fractionation. *Earth Science Frontiers*, 22(5):1~28 (in Chinese with English abstract).
- Lü Meng, Tan Shucheng, Hao Shuang, Li Huimin, Zhang Yahui, Chen Kezhong, Guo Xiangyu. 2015. Mineralogical study of cassiterite grains from the Gejiu tin deposit. *Northwestern Geology*, 49(1):101~108 (in Chinese with English abstract).
- Mason A, Powell W, Bankoff H A, Mathur R, Price M, Bulatovic A, Filipovic V. 2020. Provenance of tin in the Late Bronze Age balkans based on probabilistic and spatial analysis of Sn isotopes. *Journal of Archaeological Science*, DOI: 10.1016/j.jas.2020.105181.
- Mathur R, Brantley S, Anbar A, Munizaga F, Makshev V, Newberry R, Vervoort J, Hart G. 2010. Variation of Mo isotopes from molybdenite in high-temperature hydrothermal ore deposits. *Mineralium Deposita*, 45:43~50.
- Mathur R, Powell W, Mason A, Godfrey L, Yao Junming, Baker M E. 2017. Preparation and measurement of cassiterite for Sn isotope analysis. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41: 701~707.
- McNaughton N J, Loss R D. 1990. Stable isotope variations of tin. In: Herbert H K, Ho S E, eds. *Stable Isotopes and Fluid Processes in Mineralization*. University of Western Australia; Australian Publication, 269~276.
- McNaughton N J, Rosman K J R. 1991. Tin isotope fractionation in terrestrial cassiterites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 499~504.
- Meija J, Coplen T B, Berglund M, Brand W A, De B P, Gröning M, Holden N E, Irrgeher J, Loss R D, Walczyk T, Prohaska T. 2016. Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 88(3):293~306.
- Menuge J F, Barker G J, Gagnevin D, Boyce A J. 2013. Fe and Zn isotopes in the Navan Zn-Pb deposit, Ireland; implications for mineral exploration. *Mineral Deposit Research for a High-tech World*, 1-4:422~425.
- Mohamed M A M. 2013. Evolution of mineralizing fluids of cassiterite-wolframite and fluorite deposits from Mueilha tin mine area, Eastern Desert of Egypt, evidence from fluid inclusion. *Arabian Journal of Geosciences*, 6:775~782.
- 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.
- Qin Dexian, Tan Shucheng, Fan Zhuguo, Li Yingshu, Chen Aibing, Li Lianju, Liu Guangliang, Dang Yutao, Tong Xiang, Wu Junde. 2004. Geotectonic evolution and tin-polymetallic metallogenesis in Gejiu-Dachang area. *Acta Minereologica Sinica*, 24(2):117~123 (in Chinese with English abstract).
- Qu Qinyuan, Liu Guijian, Henry M, Point D, Chmelleff J, Sun Ruoyu, Sonke J E, Chen Jiubin. 2020. Tin stable isotopes in magmatic-affected coal deposits: insights in the geochemical behavior of tin. *Applied Geochemistry*, DOI: 10.1016/j.apgeochem.2020.104641.
- Roskosz M, Amet Q, Fitoussi C, Dauphas N, Bourdon B, Tissandier L, Hu M Y, Said A, Alatas A, Alp E E. 2020. Redox and structural controls on tin isotopic fractionations among magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 268:42~55.
- 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*, 56:281~291.
- Schulze M, Ziegerick M, Horn I, Weyer S, Vogt C. 2017. Determination of tin isotope ratios in cassiterite by femtosecond laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 130:26~34.
- She Jiaxin, Wang Tianhua, Liang Hengdi, Muhtar M N, Li Weiqiang, Liu Xiangdong. 2020. Sn isotope fractionation during volatilization of Sn(IV) chloride: laboratory experiments and quantum mechanical calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 269:184~202.
- Taylor J R, Wall V J. 1993. Cassiterite solubility, tin speciation, and transport in a magmatic aqueous phase. *Economic Geology*, 88(2):437~460.
- Teng F Z, Dauphas N, Watkins J M. 2017. Non-traditional stable isotopes; retrospective and prospective. *Reviews in Mineralogy*, 82(1):1~26.
- Tu Guangchi, Gao Zhenmin, Hu Ruizhong, Zhang Qian, Li Chaoyang, Zhao Zhenhua, Zhang Baogui. 2004. *Geochemistry and Metallogenic Mechanism of Dispersed Elements*. Beijing: Geological Press (in Chinese).
- Wang Da, Mathur R, Powell W, Godfrey L, Zheng Youye. 2019. Experimental evidence for fractionation of tin chlorides by redox and vapor mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 250:209~218.
- Wang Denghong, Chen Yuchuan, Chen Wen, Sang Haiqing, Li Huaqin, Lu Yuanfa, Chen Kaili, Lin Zhimao. 2004. Dating the Dachang giant tin-polymetallic deposit in Nandan, Guangxi. *Acta Geologica Sinica*, 78(1):132~138 (in Chinese with English abstract).
- Wang Tianhua, She Jiaxin, Yin Kun, Wang Kai, Zhang Yingjie, Lu Xiancai, Liu Xiangdong, Li Weiqiang. 2021. Sn(II) chloride speciation and equilibrium Sn isotope fractionation under hydrothermal conditions; a first principles study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 300:25~43.
- Wang Xueying, 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 Xueying, 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 Xueying, Fitoussi C, Bourdon B, Fegley B, Charnoz S. 2019. Tin isotopes indicative of liquid-vapour equilibration and

- separation in the Moon-forming disk. *Nature Geoscience*, 12: 707~711.
- Wang Xudong, Ni Pei, Yuan Shunda, Wu Shenghua. 2013. Fluid inclusion studies on coexisting cassiterite and quartz from the Piaotang tungsten deposit, Jiangxi Province, China. *Acta Geologica Sinica*, 87(6): 850~859 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zhiqiang, Chen Bin, Ma Xinghua. 2014. *In situ* LA-ICP-MS U-Pb age and geochemical data of cassiterite of the Furong tin deposit, the Nanling Range; implications for the origin and evolution of the ore-forming fluid. *Chinese Science Bulletin*, 59(25): 2505~2519 (in Chinese with English abstract).
- White W M. 2003. *Isotope Geochemistry*. Oxford: Wiley, 1~287.
- Wille G, Lerouge C, Schmidt U. 2018. A multimodal microcharacterisation of trace-element zonation and crystallographic orientation in natural cassiterite by combining cathodoluminescence, EBSD, EPMA and contribution of confocal Raman-in-SEM imaging. *Journal of Microscopy*, 270: 309~317.
- Wilson A F. 1968. Geological report on granites in West Africa. In: *Proceedings of the Symposium on the Granites of West Africa*. Paris: UNESCO, 123~147.
- Wu Jinghua, Li Huan, Algeo T J, Jiang Weicheng, Zhou Zhekai. 2018. Genesis of the Xianghualing Sn-Pb-Zn deposit, South China: a multi-method zircon study. *Ore Geology Reviews*, 102: 220~239.
- Xiang Lu, Wang Rucheng, Erdmann S, Sizaret S, Lu Jianjun, Zhang Wenlan, Xie Lei, Che Xuedong, Zhang Rongqing. 2018. Neoproterozoic mineralization in a hydrothermal cassiterite-sulfide deposit at Jiumao, northern Guangxi, South China: mineral-scale constraints on metal origins and ore-forming processes. *Ore Geology Reviews*, 94: 172~192.
- Yamazaki E, Nakai S I, Yokoyama T, Ishihara S, Tang H. 2013. Tin isotope analysis of cassiterites from Southeastern and Eastern Asia. *Geochemical Journal*, 47: 21~35.
- Yamazaki E, Nakai S, Sahoo Y, Yokoyama T, Mifune H, Saito T, Chen Jianli, Takagi N, Hokanishi N, Yasuda A. 2014. Feasibility studies of Sn isotope composition for provenancing ancient bronzes. *Journal of Archaeological Science*, 52: 458~467.
- Yao Junming, Mathur R, Sun Weidong, Song Weile, Chen Huayong, Mutti L, Xiang Xinkui, Luo Xiaohong. 2015. Fractionation of Cu and Mo isotopes caused by vapor-liquid partitioning, evidence from the Dahutang W-Cu-Mo ore field. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 17(5): 1725~1739.
- Yao Junming, 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: 1591~1598.
- 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.
- Yuan Shunda, Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Li Huiming, Shen Nengping, Zhang Dongliang. 2008. A precise U-Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin-polymetallic deposit (Hunan, South China). *Mineralium Deposita*, 43: 375~382.
- Zhai Degao, Mathur R, Liu Shengao, Liu Jiajun, Godfrey Linda, Wang Kexin, Xu Junwei, Vervoort J. 2021. Antimony isotope fractionation in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.05.031>.
- Zhang Ligang. 1989. *Diagenetic and Metallogenic Theory and Prospecting: Stable Isotope Geology of Major Types of Deposits and Granites in China*. Beijing: Beijing University of Technology Press (in Chinese).
- Zhang Rongqing, Lu Jianjun, Wang Rucheng, Yang Ping, Zhu Jinchu, Yao Yuan, Gao Jianfeng, Li Chao, Lei Zeheng, Zhang Wenlan, Guo Weimin. 2015. Constraints of *in situ* zircon and cassiterite U-Pb, molybdenite Re-Os and muscovite Ar⁴⁰/Ar³⁹ ages on multiple generations of granitic magmatism and related W-Sn mineralization in the Wangxianling area, Nanling Range, South China. *Ore Geology Reviews*, 65: 1021~1042.
- Zhang Rongqing, Lu Jianjun, Lehmann B, Li Congying, Li Guanglai, Zhang Lipeng, Guo Jia, Sun Weidong. 2017a. Combined zircon and cassiterite U-Pb dating of the Piaotang granite-related tungsten-tin deposit, southern Jiangxi tungsten district, China. *Ore Geology Reviews*, 82: 268~284.
- Zhang Rongqing, Lehmann B, Seltmann R, Sun Weidong, Li Congying. 2017b. Cassiterite U-Pb geochronology constrains magmatic-hydrothermal evolution in complex evolved granite systems: the classic Erzgebirge tin province (Saxony and Bohemia). *Geology*, 45: 1095~1098.
- Zhang Yahui, Zhou Jiaxi, Tan Shucheng, Li Huiming, Hao Shuang, Jiang Yonguo, He Xiaohu. 2020. Genesis of the oxidized Sn ores in the Gejiu district, Yunnan Province, SW China. *Ore Geology Reviews*, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103474>.
- Zhao Yun, Xue Chunji, Liu Shengao, Mathur R, Zhao Xiaobo, Yang Yongqiang, Dai Junfeng, Man Ronghao, Liu Ximeng. 2019. Redox reactions control Cu and Fe isotope fractionation in a magmatic Ni-Cu mineralization system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249: 42~58.
- Zheng Yongfei. 2000. *Stable Isotope Geochemistry*. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Zheng Yuanchuan, Liu Shengao, Wu Changda, Griffin W L, Li Zhenqing, Xu Bo, Yang Zhiming, Hou Zengqian, O'Reilly S Y. 2019. Cu isotopes reveal initial Cu enrichment in sources of giant porphyry deposits in a collisional setting. *Geology*, 47(2): 135~138.
- Zhu Dapeng, Li Huan, Algeo T J, Jiang Weicheng, Wang Chong. 2021. The prograde-to-retrograde evolution of the Huangshaping skarn deposit (Nanling Range, South China). *Mineralium Deposita*, 56: 1087~1110.
- Zhu Xiangkun, O'Nions R K, Guo Yakun, Belshaw N S, Rickard D. 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. *Chemical Geology*, 163(1): 139~149.
- Zhu Xiangkun, Wang Yue, Yan Bin, Li Jin, Don Gaiguo, Li Zhihong, Sun Jian. 2013. Developments of non-traditional stable isotope geochemistry. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 32(6): 651~688 (in Chinese with English abstract).

参 考 文 献

- 车勤建. 2005. 湘南锡多金属矿集区燕山期岩浆—流体—成矿过程研究. 中国地质大学(北京)博士学位论文.
- 黄方. 2011. 高温下非传统稳定同位素分馏. *岩石学报*, 27(2): 23~40.
- 蒋少涌, 丁梯平, 万德芳. 1992. 我国某些铅锌矿床的硅、氧同位素地球化学研究. *科学通报*, 37: 50~53.
- 蒋少涌, 赵葵东, 姜耀辉, 凌洪飞, 倪培. 2006. 华南与花岗岩有关的一种新类型的锡成矿作用: 矿物化学、元素和同位素地球化学证据. *岩石学报*, 22(10): 2509~2516.
- 蒋少涌, 赵葵东, 姜海, 苏慧敏, 熊索菲, 熊伊曲, 徐耀明, 章伟, 朱律运. 2020. 中国钨锡矿床时空分布规律、地质特征与成矿机制研究进展. *科学通报*, 65(33): 3730~3745.
- 韩发, 田树刚, 刘建. 2020. 大厂锡矿床黑色包裹体成因分析及容矿围岩的古地温研究. *矿床地质*, 39(3): 461~476.
- 胡瑞忠, 温汉捷, 苏文超, 彭建堂, 毕献武, 陈佑纬. 2014. 矿床地球化学近十年若干研究进展. *矿物岩石地球化学通报*, 33: 127~144.
- 李建威, 赵新福, 邓晓东, 谭俊, 胡浩, 张东阳, 李占轲, 李欢, 荣辉, 杨梅珍, 曹康, 靳晓野, 隋吉祥, 俎波, 昌佳, 吴亚飞, 文广, 赵少瑞. 2019. 新中国成立以来中国矿床学研究若干重要进展. *中国科学: 地球科学*, 49: 1720~1771.
- 刘耘. 2015. 非传统稳定同位素分馏理论及计算. *地学前缘*, 22

(5):1~28.

吕蒙, 谈树成, 郝爽, 李惠民, 张亚辉, 陈克忠, 郭翔宇. 2015. 个旧锡矿锡石的矿物学研究. 西北地质, 49(1):101~108.

秦德先, 谈树成, 范柱国, 黎应书, 陈爱兵, 李连举, 刘光亮, 党玉涛, 童祥, 王俊德. 2004. 个旧-大厂地区地质构造演化及锡多金属成矿. 矿物学报, 24(2):117~123.

涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 张乾, 李朝阳, 赵振华, 张宝贵. 2004. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 地质出版社.

王登红, 陈毓川, 陈文, 桑海清, 李华芹, 路远发, 陈开礼, 林枝茂. 2004. 广西南丹大厂超大型锡多金属矿床的成矿时代. 地质学报, 78(1):132~138.

王旭东, 倪培, 袁顺达, 吴胜华. 2013. 赣南漂塘钨矿锡石及共生石英中流体包裹体研究. 地质学报, 87(6):850~859.

王志强, 陈斌, 马星华. 2014. 南岭芙蓉锡矿田锡石原位 LA-ICP-MS U-Pb 年代学及地球化学研究: 对成矿流体来源和演化的意义. 科学通报, 59(25):2505~2519.

郑永飞. 2000. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社.

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.

张理刚. 1989. 成岩成矿理论与找矿: 中国主要类型矿床及花岗岩石的稳定同位素地质学. 北京: 北京工业大学出版社.

Research progress on tin isotope and its application prospect in ore geology

LI Huan^{*1)}, WU Jinghua¹⁾, JIANG Weicheng²⁾, REN Tao¹⁾, LIU Biao¹⁾

1) School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China;

2) Department of Earth and Environmental Sciences, Macquarie University, Sydney 2109, Australia

* Corresponding author: lihuan@csu.edu.cn

Abstract

Tin (Sn) isotope is a non-traditional stable isotope. Its application in archaeology and astrochemistry shows great tracing potential and value. However, a systematic overview of its research and application prospects in geology (especially economic geology) is not available. In this paper, the Sn isotopic data of the main natural and artificial samples published in the world are summarized and analyzed. It is found that there are great differences in the Sn isotopic composition of natural samples, among which the glassy meteorite is the richest in heavy tin ($\delta^{122/118}$ Sn value can reach at 2.53‰), and the tetrahedrite is the richest in light tin ($\delta^{120/116}$ Sn value can reach at -1.71‰). Among them, the variation range of Sn isotopic composition of tin-bearing minerals (such as cassiterite and tetrahedrite) is much larger than that of whole rock samples. The Sn isotopic compositions of whole rocks are obviously different in different lithologies or geological bodies from the mantle and crust. Under certain conditions, Sn isotope can be fractionated, and the degree of fractionation may be much greater than the difference of its initial value. The Sn isotope of cassiterite is very sensitive to metallogenic environment. The fluid composition, chemical reaction rate and physicochemical conditions (such as temperature, salinity, oxygen fugacity, pH value, etc.) may affect the Sn isotope composition of cassiterite. Cassiterite crystallized by deep fluid (such as magma source) is rich in heavy tin, while cassiterite crystallized by shallow fluid (such as formation fluid) is rich in light tin. Therefore, the Sn isotope of cassiterite has the potential to distinguish the genetic types of different deposits. Looking forward to the future, the research on Sn isotope is expected to make breakthroughs in the following aspects: ① accurate determination of tin isotope reservoir data in various spheres; ② accurate and rapid analysis of tin isotope in in-situ micro-area of Sn-bearing minerals; ③ mechanism establishing of Sn isotope fractionation in hydrothermal deposits. By focusing on the changes of Sn isotope composition of tin-bearing minerals during magmatic-hydrothermal evolution, it is expected to reveal the properties and physical and chemical environment of tin-bearing fluids. Also, the controlling factors and tracing mechanism of Sn isotope fractionation in the mineralization process can be discussed from the perspective of source, evolution and precipitation of ore-forming fluid, and a Sn isotope evolution model in complex tin metallogenic systems can be established. The Sn isotope studies can provide new ideas for further understanding the “source”, “transportation” and “storage” processes of multi-type tin mineralization, provide key Sn isotope evidence for the identification of the genesis types and ore-forming materials of disputed tin deposits, and then provide a new perspective for the study of large-scale tin polymetallic mineralization, which has important theoretical value and practical significance.

Key words: Sn isotope; fractionation mechanism; cassiterite; magmatic-hydrothermal process; genesis of tin deposits