热液成矿作用与矿床成因的同位素示踪新技术和金属矿床直接定年*

New Isotopic Tracers for Hydrothermal Mineralization and Ore Genesis Studies and Direct Dating Methods of Ore Deposits

蒋少涌 凌洪飞 杨竞红 赵魁东 倪 培

(南京大学地球科学系内生金属成矿机制研究国家重点实验室，江苏 南京 210093)

Jiang Shaoyong, Ling Hongfei, Yang Jinghong, Zhao Kuidong and Ni Pei

(State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China)

摘 要 同位素示踪与定年方法是矿床学研究的重要手段，传统的同位素方法包括 H、O、C、S 和 Rb-Sr、Sm-Nd 和 U-Th-Pb 等同位素。近年来，各种新的同位素方法在矿床地质研究中开始得到广泛应用。本文介绍了硼、锂、铜、锌、铁、锇、氦和氮等同位素示踪方法和金属硫化物的铷-锶、钐-钕、铼-锇和分步淋滤铅同位素定年方法近年来所取得的一些新进展。

关键词 同位素新技术 热液矿床成因 成矿年代

在矿床学研究过程中，笔者必须回答的最基本的 3 个问题包括成矿物质来源、成矿流体起源与演化和成矿作用时序。要回答这些问题，各种同位素地球化学方法发挥了至关重要的作用。长期以来，矿床地质学家和同位素地球化学家利用 Pb、S 同位素来示踪矿质来源，利用 H、O 同位素来示踪流体的来源，利用赋矿围岩（如沉积岩、岩浆岩）和热液蚀变矿物的 Rb-Sr、Sm-Nd 和 U-Th-Pb 同位素体系来确定成矿年龄。近年来，由于各种新型同位素分析仪器的开发利用和分析测试技术方法上的迅猛发展，例如新一代高精度、高灵敏度、多接收表面热电离质谱仪(TIMS TRITON)和多接收电感藕合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的开发和利用，大大拓宽了各种同位素新技术方法在地球科学各个领域中的应用面, 并取得了一系列令人瞩目的新发现和新认识。最近在国家 985 工程的重点支持下，笔者在南京大学也建成了具有国际最新仪器设备(TIMS TRITON)和一流超净化学设施的同位素新技术实验室。

近年来，笔者着重开展了各种同位素新技术方法在示踪热液成矿作用过程的应用研究和金属矿床硫化物同位素直接定年技术研究。笔者的研究以及国内外同行在这方面所开展的初步研究表明，国际上近年来迅猛发展起来的同位素方法，如硼、锂同位素（^{11}B、^{7}Li）、硅同位素（^{30}Si）、过渡族金属铜、锌和铁同位素（ ^{65}Cu、^{66}Zn、^{56}Fe）、铼-锇同位素（$^{187}Os/^{188}Os$）、惰性气体同位素（如 $^{3}He/^{4}He$）和氮同位素（^{15}N）等方法，结合传统的锶($^{87}Sr/^{86}Sr$)、钕($^{143}Nd/^{144}Nd$)、铅($^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, $^{208}Pb/^{204}Pb$)和氢、氧、碳、硫同位素(D、^{18}O、^{13}C、^{34}S)方法，可以有效地用于示踪各类成岩成矿作用过程，为岩石成因、矿床成因、壳-幔相互作用、水-岩相互作用等提供有用信息。同时通过开展金属硫化物的 Rb-Sr、Sm-Nd 和 Re-Os 同位素分析以及 Pb 同位素分步淋滤法等多元同位素体系研究，为直接获得精确的成矿作用年龄带来了曙光。

1 同位素示踪新方法

1.1 B 和 Li 同位素方法

B 有 2 个稳定同位素,^{10}B 和 ^{11}B, 它们的相对质量差较大，因此自然界中硼同位素分馏十分显著, $\delta^{11}B$ 值变化超过 100‰ (蒋少涌，2000)。在水/岩交换作用中，硼是十分活泼的元素。硼没有价态的变化, 自然界水体中硼主要以 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 两种形式赋存。世界上产出的许多块状硫化物矿床中都伴随有强烈的硼交代作用，形成各种富电气石的岩石和脉体。这些电气石的硼同位素组成变化范围十分大（ $\delta^{11}B$ 为-27‰～+18‰）。它主要受硼源岩石的硼同位素组成控制。其次，成矿温度，水/岩比值，海水混染作用等因素的变化也对电气石的 $\delta^{11}B$ 值变化有一定的影响。海相蒸发岩和非海相蒸发岩具有截然不同的硼同位素组成，其中前者为高正值（ $\delta^{11}B$=+32‰～+18‰），而后者 $\delta^{11}B$ 值较低，为+10‰～-31‰。笔者的研究表明，许多大型、超大型块状硫化物矿床的形成均与非海相蒸发岩的参与有关。硼同位素已逐步成为研究热液成矿过程、示踪成矿物质来源和成矿环境的强有力地球化学工具（蒋少涌，2000; 蒋少涌等，2000a）。

*本文为国家杰出青年基金（49925306）和国家重点基础研究发展规划项目(G1999043211)资助的研究成果

第一作者简介 蒋少涌，男，1965 年生，教授，博士生导师，从事同位素地球化学和矿床学研究。

Li 的原子序数是 3，是稳定同位素地球化学家族中较轻的元素。锂有两个稳定同位素：^{6}Li 和 ^{7}Li，其自然界的丰度分别为 7.52%和 92.48%。锂同位素组成自然界变化十分大，δ^{6}Li 值变化超过 60‰。现代大洋水的 δ^{6}Li 值十分恒定（-31.0‰）。洋中脊玄武岩（MORB）的 δ^{6}Li 值为-4.7‰～-3.4‰。由于锂同位素存在大的分馏和不同地质体中截然不同的 δ^{6}Li 值，锂同位素地质应用前景十分广泛。目前，锂同位素在研究星云形成过程和宇宙事件，洋壳蚀变和海底热液活动，壳-幔物质循环和板块俯冲作用过程，判断卤水起源和演化等方面的研究中成效显著(赵葵东，蒋少涌，2001)。

1.2 Cu、Zn、Fe 同位素方法

Cu 有 2 个稳定同位素：^{63}Cu 和 ^{65}Cu，它们在自然界中的丰度分别为：69.17%和 30.83%。Cu 同位素组成的表示方法一般用 δ^{65}Cu (=[(^{65}Cu/^{63}Cu)$_{样品}$/(^{65}Cu/^{63}Cu)$_{标准}$-1]*1000)。但也有的学者用 ε^{65}Cu (=10 δ^{65}Cu)。Marechal 等(1999)首次分析了采自世界各地的 7 个含铜矿物，发现 Cu 同位素组成变化范围十分大，δ^{65}Cu 值为-3.03‰～+5.74‰，其中最低值为一个自然铜样品，最高值为一个黄铜矿样品。Zhu 等(2000a) 分析了与岩浆岩有关的高温热液矿床中黄铜矿，δ^{65}Cu 值为-0.23‰～+0.13‰; 加拿大 Sudbury 岩浆成因铜镍硫化物矿床中黄铜矿, δ^{65}Cu 值为-0.62‰～+0.40‰; 现代大洋底块状硫化物矿床中黄铜矿，δ^{65}Cu 值为-0.48‰～+1.15‰。最近笔者对低温热液脉状铜矿床（如云南金满、白秧坪）的 Cu 同位素分析表明(蒋少涌等，2001)，其 δ^{65}Cu 值较低，为-3.70‰～+0.30‰，明显不同于 Zhu 等（2000a）报道的高温热液铜矿床和现代大洋底块状硫化物矿床的 δ^{65}Cu 值。2002 年 5 月, 笔者又获得了江西东乡喷流沉积成因铜矿中原生黄铜矿石的 δ^{65}Cu 值，高达+3.39‰～+3.42‰；而次生富集带中辉铜矿石的 δ^{65}Cu 值较低，为-1.3‰～-1.2‰, 两者间所具有的大的同位素分馏（Δ=4.7‰）是目前所报道的最大值。长江中下游块状硫化物矿床（如安徽冬瓜山铜矿）的 δ^{65}Cu 值为+0.09‰～+0.83‰。辽宁红透山太古宙火山岩容矿型块状硫化物矿床的 δ^{65}Cu 值为+0.69‰～+1.06‰。研究表明，不同类型矿床的不同 Cu 同位素组成变化可能反映了不同的成矿温度，不同的成矿物质来源，不同的成矿期次, 不同的氧化还原环境和生物有机质参与成矿等多种因素制约的结果。

Zn 有 5 个稳定同位素，分别为 ^{64}Zn(48.63%)、^{66}Zn(27.90%)、^{67}Zn(4.10%)、^{68}Zn(18.75%)和 ^{70}Zn(0.62%)。Zn 同位素组成的表示方法一般用 δ^{66}Zn (=[(^{66}Zn/^{64}Zn)$_{样品}$/(^{66}Zn/^{64}Zn)$_{标准}$-1]*1000)，也有用 δ^{67}Zn (=1.5 δ^{66}Zn)和 δ^{68}Zn (=2.0 δ^{66}Zn)的。

Marechal 等（1999）对现代大洋底沉积物的 Zn 同位素组成分析表明，其 δ^{66}Zn 值变化较小，且为正值（+0.17‰～+0.33‰）；3 个热液矿床中硫化物 δ^{66}Zn 值也为正值（+0.02‰～+0.44‰）；而一个现代大洋底黑烟囱中硫化物矿石的 δ^{66}Zn 值为负值（-0.19‰）。

笔者对中国和世界上十几个典型沉积岩容矿型(SEDEX)和火山岩容矿型(VHMS)块状硫化物矿床的 Zn 同位素组成进行了分析，结果表明，SEDEX 型矿床的 δ^{66}Zn 值为-0.64‰～+0.15‰，而 VHMS 型矿床的 δ^{66}Zn 值稍有增高，为-0.51‰～+0.21‰，但它们均接近于现代大洋底黑烟囱的 δ^{66}Zn 值(-0.19‰)。两个岩浆热液矿床中闪锌矿的 δ^{66}Zn 值为+0.20‰～+0.21‰。一个变质热液矿床中的硅锌矿、锌铁尖晶石和红锌矿的 δ^{66}Zn 值均为+0.21‰。尽管对 Zn 同位素的分馏机理还知之甚少，但不同的成矿环境和成矿物质来源可能是控制 Zn 同位素变化的主因，而不同含锌矿物间不存在明显的 Zn 同位素分馏。

Fe 有 4 个稳定同位素，分别为 ^{54}Fe（5.90%）、^{56}Fe（91.52%）、^{57}Fe（2.25%）和 ^{58}Fe（0.33%）。目前对 Fe 同位素组成的表示方法尚未统一，国际上存在两种不同的表示方式, 即 δ^{56}Fe (=[(^{56}Fe/^{54}Fe)$_{样品}$/(^{56}Fe/^{54}Fe)$_{标准}$-1]*1000), 所用标样为 15 块地球火山岩和 5 块高钛月球玄武岩的平均值，其（^{56}Fe/^{54}Fe）$_{E\text{-}M}$=15.7028, 或ε^{57}Fe (=[(^{57}Fe/^{54}Fe)$_{样品}$/(^{57}Fe/^{54}Fe)$_{标准}$-1]*10000), 所用标样为 IRMM-14，其（^{57}Fe/^{54}Fe）$_{IRMM\text{-}14}$ =15.6979。Fe 普遍参与生物化学反应过程，生物过程可以使 Fe 发生较大的同位素分馏。Beard 等（1999）认为沉积岩中 δ^{56}Fe 值的差异可能反映了生物分馏作用的参与，并且由此可推断现代和古代地球上生物的存在及分布特征。Zhu 等(2000b)通过对大西洋底的 Fe-Mn 结壳 Fe 同位素的研究表明，6～0 Ma 期间，ε^{57}Fe 值的变化范围为-11.5‰～+2.0‰，其中 6～2 Ma 间ε^{57}Fe 值变化小，2～0 Ma 间ε^{57}Fe 值变化大，并且ε^{57}Fe 值与 ^{206}Pb/^{204}Pb 比值随时间的变化趋势极其相似。Zhu 等(2000b)认为，ε^{57}Fe 值与 Pb 同位素变化趋势的耦合表明 Fe 同位素与 Pb 同位素一样，主要指示了这些元素来自大西洋周围地区物源区随时间的变化规律(于际民等，2001)。

1.3 Re-Os 同位素方法

Re 有 2 个同位素，^{185}Re 和 ^{187}Re。Os 有 7 个同位素，^{184}Os、^{186}Os、^{187}Os、^{188}Os、^{189}Os、^{190}Os 和 ^{192}Os。其中 ^{186}Os 和 ^{187}Os 为放射性衰变产物，^{186}Os 由 ^{190}Pt 通过α衰变而成，^{187}Os 由 ^{187}Re 通过β衰变而成。原始地幔贫放射成因同位素，具有较低的 ^{187}Os/^{188}Os 比值和 $\gamma_{Os(t)}$值。相对而言，地壳岩石的 ^{187}Os/^{188}Os 比值和 $\gamma_{Os(t)}$值均较高。由于壳、幔岩石具有不同的 ^{187}Os/^{188}Os 比值和 $\gamma_{Os(t)}$值，利用硫化物矿石的 Re-Os 同位素组成可以揭示岩浆成因 Cu-Ni 硫化物矿床、金矿床、斑岩铜矿以及现代大洋底块状硫化物矿床的成矿物质来源(蒋少涌等，2000b)。根据硫化物矿石和赋矿超基性岩石的 Os 同位素组成，可以估测不同来源物质在各矿床中所占的份额。此外，Re-Os 同位素在壳-幔相互作用研究、在大陆岩石圈地幔演化与定年、在核-幔分异与演化等方面均具有其他同位素体系无法比拟的优势和广阔的应用前景。

1.4 惰性气体 He 和 Ar 同位素方法

稀有气体，尤其是 He 和 Ar，在地壳和地幔储库中具有极不相同的同位素组成。由于这一特性，He 和 Ar 同位素被广泛用于研究现代地壳流体的源区及其水-岩作用。目前，这一工作已扩展到研究成矿古流体的性质和来源，并取得了许多重要的成果。热液流体中惰性气体可能有 4 种来源(Burnard 等, 1999)；① 大气饱和水（ASW），包括大气降水和海水，其典型的氦、氩同位素组成为：^{3}He/^{4}He=1 Ra（Ra 为大气氦，其 ^{3}He/^{4}He=1.4×10^{-6}），^{40}Ar/^{36}Ar=295.5；② 地幔流体，具有高 ^{3}He 的特征，^{3}He/^{4}He 的特征值为 6～9 Ra，^{40}Ar/^{36}Ar 变化较大，一般比较高（>40,000）；③ 地壳放射成因的 He 和 Ar，^{3}He/^{4}He 的特征值为 0.01～0.05 Ra，而 ^{40}Ar/^{36}Ar 也很高；④ 大气氦和氩，由于大气氦含量很低，不足以对地壳流体中的氦同位素组成产生影响，但是无法区别流体中是否有大气氩的混入。

对现代海底热液成矿流体的稀有气体同位素组成有许多详细的研究。在以火山岩为容矿岩石的现代海底硫化物矿床中，如东太平洋隆起 13 ° N、21 ° N；中大西洋 23 ° N、26 ° N，其成矿流体的 He 同位素组成比较均一，$^{3}He/^{4}He$ 值为 6～8 Ra，为典型的地幔氦，且与其围岩（玄武质火山岩）的 He 同位素组成是一致的。但在以沉积岩为容矿岩石的 Juan de Fuca 海脊的 Middle Valley 硫化物矿床，其成矿流体中 $^{3}He/^{4}He$ 比值为 4.4～6.9 Ra，低于以火山岩为容矿岩石的硫化物矿床。这种降低的趋势正反映了成矿背景不同，其地幔组分混入的程度降低。最近，赵葵东等（2002）对大厂锡矿成矿流体的 $^{3}He/^{4}He$ 值进行了研究，为 1.7～2.5 Ra，比现代海底成矿热液要低，这与其产在成熟的大陆壳背景下，以地壳组分为主，只有部分地幔组分混入这一特征相一致的。

1.5 N 同位素方法

N 有两种稳定同位素，分别为 ^{14}N（99.64%）和 ^{15}N（0.36%）。长期以来，N 同位素主要应用在天然气、农业、环境等领域。近年来，越来越多的研究者将 N 同位素方法用于示踪岩石成因和热液成矿作用。N 在矿物岩石中主要以 NH_4^+形式替代 K、Na 等阳离子，而赋存在云母、长石、粘土类矿物中。在不同类型的岩石中，N 的含量及$\delta^{15}N$ 值变化较大(-50‰～+50‰, 但绝大部分为-10‰～+20‰)。早期的研究工作多集中在陨石和金刚石的 N 同位素组成研究上（Wand 等, 1980; Javoy 等, 1984）。近年来，开始用 N 同位素来探讨玄武岩、花岗岩、变质岩和沉积岩的成岩过程和物质来源（Bebout 和 Fogel, 1992; Ader 等, 1998）。Jia 和 Kerrich（1999；2000）最近用 N 同位素方法对北美和西澳太古宙脉金矿床进行了研究，发现热液蚀变成因的含钾矿物$\delta^{15}N$ 值为+10‰～+20‰，明显高于地幔岩石的$\delta^{15}N$ 值（<0‰）。他们认为这一高$\delta^{15}N$ 值反映了太古宙绿岩地体俯冲-增生期间的沉积物的脱气作用，而非地幔流体或大气降水流体的作用。

2 硫化物矿物同位素直接定年技术

2.1 Rb-Sr

矿床形成时代的精确测定，是矿床地质学研究的一个根本问题。近年来，人们利用矿石矿物（如黄铁矿、闪锌矿）和与成矿直接相关的脉石矿物（如石英、萤石）的 Rb-Sr 同位素体系来直接获得成矿年龄，并取得了一系列重要进展。例如，Nakai 等（1990）最早利用闪锌矿的 Rb-Sr 同位素定年方法，获得了美国田纳西密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床形成的精确年龄，为（377±29）Ma。之后，Brannon 等人（1992）采用相同的定年方法，又获得了美国上密西西比地区 West Hayden 铅锌矿床中两条闪锌矿的 Rb-Sr 等时线年龄为（269±6）Ma 和（270±4）Ma。这些年龄数据揭示了北美产出的密西西比河谷型铅锌矿床具有两期成矿作用。随后，闪锌矿的 Rb-Sr 同位素定年方法被人们广泛采用。最近，利用硫化物的同位素直接定年方法有了进一步的发展，如 Tretbar 等（2000）利用卡林型金矿中产出的硫砷铊汞矿$[(Cs,Tl)(Hg,Cu,Zn)_6(As,Sb)_4S_{12}]$的 Rb-Sr 同位素组成，获得了内华达州 Getchell 金矿的精确成矿年龄，为（39.0±2.1）Ma。

2.2 Sm-Nd

利用矿石矿物的 Sm-Nd 同位素可以获得热液矿床的形成年龄。Bell 等（1989）测定了加拿大前寒武纪脉状金矿中产出的白钨矿的 Sm-Nd 同位素年龄，为（2403±4）Ma。这一年龄值与该矿床中含金蚀变岩的 Rb-Sr 年龄[（2410±5）Ma]大体一致，但明显晚于该区辉绿岩墙和长英质岩体的锆石 U-Pb 年龄（2725～2454 Ma）。李华芹等（1992）分析了西华山钨矿中六个黑钨矿的 Sm-Nd 同位素，获得了一条很好的等时线年龄，为(139±3) Ma。这一年龄与该矿床中石英流体包裹体的 Rb-Sr 等时线年龄[（140±5 Ma）]和萤石的 Sm-Nd 等时线年龄[（137±3）Ma]完全吻合。Jiang 等（2000）利用硫化物矿石的 Sm-Nd 同位素组成，获得了加拿大 Sullivan 喷流沉积型块状硫化物矿床的形成年龄，为（1451±46）Ma。与该矿床中矿体下盘热液蚀变电气石岩的 Sm-Nd 等时线年龄[（1470±59 Ma）]大体吻合。

2.3 Re-Os

利用 Re-Os 同位素可以对金属硫化物进行直接定年，不仅能对十分古老的，而且能对十分年轻的金属矿床进行精确的成矿年龄确定。较常用的测定对象是辉钼矿。例如，Stein 等（1999）采用了两种不同的分析方法对芬兰太古宙 Aittojärvi 金矿中辉钼矿进行了 Re-Os 定年，得到十分一致的成矿年龄（2798～2810 Ma）。Suzuki 等（1996）报道了小于 10 Ma 的辉钼矿的 Re-Os 年龄。除辉钼矿外，其他硫化物也可以用于 Re-Os 定年。例如，澳大利亚 Yilgarn 地体中 Norseman-Wiluna 区 Cu-Ni 硫化物矿床中硫化物矿石的 Re-Os 等时线年龄为（2706±36）Ma，与赋矿岩体的成岩年龄一致(Foster 等, 1996)。智利斑岩铜矿中黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿和闪锌矿的 Re-Os 同位素年龄为 87～103 Ma，与矿床中绢云母的 K-Ar 年龄吻合(Freydier et al, 1997)。

2.4 Pb

Frei 和 Pettkel (1996), Frei 等(1998) 采用 Pb 分步淋滤法获得了太古宙脉金矿床中硫化物（黄铁矿、磁黄铁矿）和电气石的形成年龄。Frei 等（1999）进一步采用该方法获得了格陵兰 Isua 太古宙条带状铁矿的形成年龄为（3.63±0.07）Ga，但该矿床又遭受了（2.84±0.05）Ga 地质构造事件的改造作用。由于 U、Th、Pb 在矿物中分布的不均匀性和环带性，同时矿物内包裹体也可能含一定量 U、Th、Pb，使得不同阶段从同一矿物中淋溶出来的 Pb 具有不同的 Pb 同位素比值，有利于构成一条矿物内部的 Pb-Pb 等时线。

2.5 Ar-Ar

York 等(1982) 利用黄铁矿的 ^{40}Ar-^{39}Ar 定年方法获得了一个太古宙矿床的形成时代。Smith 等（2001）则采用产于两个火成岩体中的黄铁矿单矿物用激光 ^{40}Ar-^{39}Ar 法获得了该岩体的形成年龄。他们的研究表明，即使黄铁矿有轻微的后期蚀变，仍可获得其精确的 ^{40}Ar-^{39}Ar 年龄。

3 结 论

利用同位素示踪和定年方法来研究热液成矿作用和矿床成因，近年来取得了突飞猛进的发展。各种新的同位素方法（如 B、Li、Cu、Zn、Fe、Os、He、N）的应用为解决矿床的成矿物质来源、成矿流体来源、成矿作用过程和矿床成因机理，以及在成矿时代精测(如硫化物 Rb-Sr、Sm-Nd、Re-Os、Pb、Ar-Ar)等方面发挥了重要作用并取得了许多重大进展。希望本文能起抛砖引玉的作用，使这些新方法在我国矿床地质研究领域中得到广泛应用。

参 考 文 献

蒋少涌, J. Woodhead,于际民,等.2001. 云南金满热液脉状铜矿床 Cu 同位素组成的初步测定[J]. 科学通报 46:1468～1471.

蒋少涌,杨竞红,赵葵东, 等.2000b. 金属矿床 Re-Os 同位素示踪与定年研究[J]. 南京大学学报(自然科学版), 36(6):669～677.

蒋少涌,于际民,凌洪飞.等. 2000a. 壳-幔演化和板块俯冲作用过程中的硼同位素示踪[J]. 地学前缘, 7: 391～399.

蒋少涌.2000. 硼同位素及其地质应用研究[J]. 高校地质学报, 6(1):1～16.

李华芹,刘家齐,杜国民,等.1992. 内生金属矿床成矿作用年代学研究—以西华山钨矿床为例[J]. 科学通报，12:1109～1112.

于际民,蒋少涌.2001. Fe 同位素地球化学进展[J]. 南京大学学报(自然科学版), 37,(3):385～389.

赵葵东,蒋少涌,肖红权,等. 2002. 大厂锡-多金属矿床成矿流体来源的 He 同位素证据[J]. 科学通报， 47:632～635.

赵葵东，蒋少涌.2001. 锂同位素及其地质应用研究进展[J]. 高校地质学报，7(4) :390～398.

Ader, M., Boudou, J.P., Javoy, M., et al.1998. Isotope study on organic nitrogen of Westphania anthracites from the Western Middle field of Pennsylvinia (USA) and from the Bramshe Massif (Germany) [J]. Organic Geochemistry, 29: 315～323.

Beard B L., Johnson C M.1999. High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials[J]. Geochim Cosmochem Acta, 63:1653~1660.

Bebout, G.E., Fogel, M.L.1992. Nitrogen-isotope compositions of metasedimentary rocks in the Catalina schist, Califonia: Implications for metamorphic devolatilization history[J]. Geochim Cosmochim Acta, 56: 2839～2849.

Bell, K., Anglin, C.D., Franklin, J.M. 1989.Sm-Nd and Rb-Sr isotope systematics of scheelites: possible implications for the age and genesis of vein-hosted gold deposits[J]. Geology, 17: 500～504.

Brannon J C, Podosek F A, McLimans R K.1992. Alleghenian age of the Upper Mississippi Valley zinc-lead deposit determined by Rb-Sr dating of sphalerite[J]. Nature, 356: 509～511.

Burnard P G, Hu R, Turner G, et al.1999,.Mantle, crustal and atmospheric noble gases in Ailaoshan Gold deposits, Yunnan Province, China[J]. Geochim Cosmochim Acta, 63:1595～1604.

Foster J G, Lambert D D, Frick L R. et al.. 1996. Re-Os isotopic evidence for genesis of Archaean nickel ores from uncontaminated komatiites[J]. Nature, 382: 703～706

Frei, R., Bridgwater, D., Rosing, M. et al. 1999.Controversial Pb-Pb and Sm-Nd isotope results in the early Archean Isua (West Greenland) oxide iron formation: Perservation of primary signatures versus secondary disturbances[J]. Geochim Cosmochim Acta, 63: 473～488.

Frei, R., Nagler, T.F., Schonberg, R. et al. 1998. Re-Os, Sm-Nd, U-Pb, and stepwise lead leaching isotope systematics in shear-zone hosted gold mineralization: genetic tracing and age constraints of crustal hydrothermal activity[J]. Geochim Cosmochim Acta, 62: 1925～1936.

Frei, R., Pettke, T.,1996. Mono-sample Pb-Pb dating of pyrrhotite and tourmaline: Proterozoic vs Archean intracratonic gold mineralization in Zimbabwe[J]. Geology, 24: 823～826.

Freydier C, Ruiz J, Chesley J. et al..1997. Re-Os isotope systematics of sulfides from felsic igneous rocks: application to base metal porphyry mineralization in Chile[J]. Geology, 25(9): 775～778.

Javoy, M., Pineau, F., Demaiffe, D..1984. Nitrogen and carbon isotopic composition in the diamonds of Mbuji Mayi (Zaire) [J]. Earth Planet Science Letters, 68: 399～412.

Jia, Y., Kerrich, R. 1999. Nitrogen isotope systematics of mesothermal lode deposits: Metamorphic, granitic, meteoric water, or mantle origin[J]? Geology, 27: 1051～1054.

Jia, Y., Kerrich, R.2000. Giant quartz vein systems in accretionary orogenic belts: The evidence for a metamorphic fluid origin from ^{15}N and ^{13}C studies[J]. Earth Planet Science Letters, 184: 211～224.

Jiang, S.-Y., Slack, J.F., Palmer, M.R. 2000. Sm-Nd dating of the giant Sullivan Pb-Zn-Ag deposit, British Columbia[J]. Geology, 28: 751～754.

Marechal C N, Telouk P, Albarede F. 1999, Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by Plasma-source mass spectrometry[J]. Chem Geol, 156:251-273.

Nakai S, Halliday A N, Kesler S E, et al., 1990. Rb-Sr dating of sphalerites from Tennessee and the genesis of Mississippi Valley type ore deposits[J]. Nature, 346:354～357.

Smith P E, Evensen N M, York D, et al. 2001. Single-crystal ^{40}Ar-^{39}Ar dating of pyrite: No fool's clock[J]. Geology, 29: 403～406.

Stein H J, Morgan J W, Markey R J. et al.1999. The status of the Re-Os chronometer for dating sulphides and oxides[A]. In: C.J. Stanley (Editor), Mineral Deposits: Processes to Processing. Balkema, Rotterdam, London, U.K., 1291～1294.

Suzuki K, Shimizu H, Masuda A. 1996. Re-Os dating of molybdenites from ore deposits in Japan: implication for the closure temperature of the Re-Os system for molybdenite and the cooling history of molybdnite ore deposits[J]. Geochim Cosmochim Acta, 60: 3151～3159.

Tretbar D R, Arehart G B, Christensen J N.,2000. Dating gold deposition in a Carlin-type gold deposit using Rb/Sr methods on the mineral galkhaite[J]. Geology, 28: 947～950.

Wand, U., Nitzsche, H.M., Muehle, K. et al.1980.Nitrogen isotope composition in natural diamonds: first results[J]. Chemie der Erde, 39: 85～87.

York D, Masliwec A, Kuybida P, et al.,1982.^{40}Ar-^{39}Ar dating of pyrite[J]. Nature, 300: 52～53.

Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y L. et al.,2000b.Secular variation of iron isotopes in North Atlantic deep water[J]. Science, 287:2000～2002.

Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, et al. 2000a. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers[J]. Chem Geol, 16:139～149.