https://doi.org/10.3799/dqkx.2021.080



# 银同位素在行星和地球科学中的研究进展

朱原峰1,董 戈1,刘 茜1,盛雪芬2,魏海珍1,3\*

1. 南京大学地球科学与工程学院,内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室,江苏南京 210023

2. 南京大学地球科学与工程学院表生地球化学教育部重点实验室,江苏南京 210023

3. 中国科学院,比较行星学卓越创新中心,安徽合肥 230026

摘 要:系统梳理了放射性Pd-Ag体系银同位素在行星科学中的发展概况以及稳定银同位素在环境科学示踪和金银矿床中的研究进展.在太阳星云以及行星核的形成过程中,由于<sup>107</sup>Ag可由<sup>107</sup>Pd经β衰变产生,而挥发性元素的耗散又会造成早期Pd/Ag的分异,使得Pd-Ag同位素体系可以用于早期太阳系的活动历史研究,例如定义行星核的形成、限定行星形成时代.在稳定银同位素体系中,已探明银同位素组成(δ<sup>109</sup>Ag)变化范围为-1.0%~+2.3%.稳定银同位素组成在不同环境的样品中具有类似于"指纹"特性,可用于确定污染物来源,追溯污染物环境过程,还原真实的环境系统.在金银矿床研究中,具有显著变化的银同位素组成使其在贵金属矿床的形成及演化机制上具有直接的应用意义.目前银同位素在解答行星科学及地球科学等诸多领域问题上仍存在一些尚未解决的难题,例如放射性Pd-Ag体系中太阳系初期<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd比值的精确限定、环境及矿床中银迁移沉积的物理化学过程的复杂耦合同位素分馏机制的确定等.

关键词:银同位素;放射性Pd-Ag体系;环境污染物示踪;金银矿床;地球化学.
 中图分类号:P581
 文章编号:1000-2383(2021)12-4390-15
 收稿日期:2021-04-15

# **Progress of Silver Isotopes Studies in Planetary and Earth Sciences**

Zhu Yuanfeng<sup>1</sup>, Dong Ge<sup>1</sup>, Liu Xi<sup>1</sup>, Sheng Xuefen<sup>2</sup>, Wei Haizhen<sup>1,3\*</sup>

- 1. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China
- 2. Key Laboratory of Surficial Geochemistry, Ministry of Education, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China
- 3. Center for Excellence in Comparative Planetology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230026, China

**Abstract:** The progresses of the radioactive Pd-Ag system in planetary sciences and the stable silver isotope in environmental sciences and ore-deposits are systematically reviewed in this paper. In the formation of solar nebula and planetary nucleus, <sup>107</sup>Ag can be produced by <sup>107</sup>Pd through  $\beta$  decay, and the dissipation of volatile elements will cause the early Pd / Ag differentiation, which makes the Pd-Ag system applicable to investigate various activities of the early solar system, such as defining the formation of planetary nucleus and the age of planetary formation. In the stable silver isotope system, it has been proved that the wide variation range of  $\delta^{109}$ Ag is -1.0% to +2.3% in terrestrial materials. Stable silver isotope has characteristics similar to "fingerprint" in environmental materials, which makes it possible to effectively determine pollutants sources and to track migration paths of pollutants. Much wider variations of  $\delta^{109}$ Ag in metallic ore-deposits have been observed, showing a great potential of silver isotope in studying the genesis and evolution mode of Au-Ag deposits. However, there are still many concerns remained to be

基金项目:国家自然科学基金项目(Nos 41973005,41673001);国家国防科技工业局民用航天技术预先研究项目(No.D020205).

作者简介:朱原峰(1998-),男,硕士研究生,主要从事矿床同位素地球化学研究.ORCID:0000-0003-2515-8878.E-mail: yfzhu@smail.nju.edu.cn \* 通讯作者:魏海珍,E-mail: haizhenwei@nju.edu.cn

引用格式:朱原峰,董戈,刘茜,等,2021.银同位素在行星和地球科学中的研究进展.地球科学,46(12):4390-4404.

resolved, such as the precise definition of <sup>107</sup>Pd /<sup>108</sup>Pd ratio in the early solar system of radioactive Pd-Ag system, and the quantification of silver isotope fractionation in physiochemical processes (e. g., boiling/phase separation, multistage ore paragenesis, precipitation, redox, adsorption and remobilization etc.) involved in silver migration and deposition in environmental and ore-forming processes.

Key words: silver isotope; radioactive Pd-Ag system; tracking environmental pollutant; Au-Ag deposit; geochemistry.

银(Ag)属过渡族元素,具有中等挥发性.作为 铜型离子,银有明显的亲硫性,且具有较强的极化 能力,在自然界中往往以自然银、硫化物以及硫盐 等形式存在.作为一种活跃性较低的元素,银较容 易被发现和提取,长期以来,与金一同被当作贵金 属在人类的生产和生活中得到广泛应用.银在化合 物中多表现为+1价,此外还可以形成其他价态 (+2价)的化合物,如一氧化银(AgO)、二氟化银 (AgF<sub>2</sub>)等.由于银的离子半径较大,其可与大离子 半径的Te和Se等形成碲化物和硒化物.银在自然 界中还倾向于以类质同象或机械混入等形式存在 于方铅矿中,其次则赋存于闪锌矿、黝铜矿、黄铜 矿、自然金等矿物中.

银的原子序数为47,原子量为107.8682,其同 位素原子量则从 92.950(<sup>93</sup>Ag)到 129.950(<sup>130</sup>Ag)不 等.目前已确定的银放射性同位素共有28个,其中 最稳定的是<sup>105</sup>Ag,其半衰期为41.29 d.此外还有两 种相对较稳定的同位素<sup>111</sup>Ag(半衰期7.45 d) 及<sup>112</sup>Ag(半衰期3.13 h),其他放射性同位素极不稳 定,半衰期均低于1h,甚至在3min以下.银的稳定 同位素有两种,分别为<sup>107</sup>Ag(51.839(51)%)和<sup>109</sup>Ag (48.160(51)%). 值得指出的是, 具有最高丰度 的<sup>107</sup>Ag充当了其他银同位素衰变类型的分界线,质 量数在<sup>107</sup>Ag之前的银同位素主要发生电子捕获而 生成钯的同位素,107Ag之后的银同位素则主要发生 β衰变而生成镉的同位素.相较于其他稳定同位素 体系,银同位素地球化学是近些年来新兴起的研究 方向,主要包括放射性Pd-Ag同位素体系和稳定Ag 同位素体系,在行星科学和地球环境科学及矿床学 研究中得到了广泛应用.

1 放射性 Pd-Ag体系中 Ag 同位素在 行星科学中的研究进展

### 1.1 Pd-Ag放射性同位素体系的基本概念

自古以来,人类仰望星空是为了探索浩瀚星 河,拟解决行星形成及宇宙起源等终极问题.为了 对以陨石为主的"天外来物"开展详尽的科学研究, 前人开发了多种同位素的研究方法,并获得大量的 第一手资料.Flynn and Glendenin(1969)发现<sup>107</sup>Ag 具有放射性成因来源,即由<sup>107</sup>Pd发射一个β粒子衰 变而成,具体表示为:<sup>107</sup>Pd→<sup>107</sup>Ag+β<sup>-</sup>+υ+Q,半衰 期为(6.5±0.3)×10<sup>6</sup> a, Pd-Ag放射性同位素体系自 此提出,并走过了近半个世纪的发展史.由于<sup>107</sup>Pd 的半衰期相对较短,自然界中的107Pd全部衰变而耗 尽,因而,对于太阳系早期是否存在<sup>107</sup>Pd,还存在争 议.放射性成因的<sup>107</sup>Ag首次在美国加利福尼亚州圣 克拉拉(Santa Clara)的铁陨石中被发现(Kelly and Wasserburg, 1978),其<sup>107</sup>Ag/<sup>109</sup>Ag比值较陆地标准 高 60%~160%, 过量的<sup>107</sup>Ag为太阳系早期存 在107Pd提供了证据,也为行星科学研究提供了新的 思路.作为仅存在于太阳系早期的一个放射性同位 素,<sup>107</sup>Pd与<sup>107</sup>Ag所构成的放射性Pd-Ag同位素体系 开始被广泛应用于行星科学研究中(Kaiser et al., 1980).

之后, Chen and Wasserburg(1983)对已获得的 铁陨石不同金属以及硫化物碎块进行了分析,发现 过量的<sup>107</sup>Ag/<sup>109</sup>Ag比值与Pd/Ag比值呈现出良好的 正相关关系.该结果提供了一个强有力的证据,即 过量的<sup>107</sup>Ag源于现已灭绝的<sup>107</sup>Pd的衰变.据此相关 性可确定该陨石形成时<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd比值为(2.40±  $(0.05) \times 10^{-5}$  (Chen and Wasserburg, 1983, 1990). The matrix of the 后, Chen and Wasserburg(1996)对大量岩浆型铁陨 石的Pd-Ag体系进行详细研究,发现几乎所有岩浆 型铁陨石中都存在过量的<sup>107</sup>Ag,因此认为这并非稳 定银同位素分馏的结果,而是放射性107Pd衰变所 致.早期太阳系的星体核合成作用中,<sup>107</sup>Pd可以通 过S过程(慢中子捕获过程)或P过程(质子丰富过 程)产生,据此可推算出最初的<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd比值为  $\sim 1.5 \times 10^{-5}$  或  $\sim 2.5 \times 10^{-5}$  (Chen and Wasserburg, 1996).这一结果为早期太阳系中Pd-Ag放射性同位 素体系的存在提供了强有力的证明,并指出Pd-Ag 同位素体系在早期太阳系活动研究方面具有巨大 潜力.

在 Pd-Ag 放射性同位素体系中,由于 Pd 和 Ag 的半质量冷凝温度(T<sub>c</sub>)相差超过 300 K(Lodders,

2003),挥发作用是二者之间产生分异的主要原因 (Chen and Wasserburg, 1996).Pd 是一种亲铁元素, 其T。为1324K,与其主要宿体铁金属合金的凝结温 度相似;Ag是一种中等挥发性亲铜元素,T。为996 K.早期太阳系星体的核凝固过程中,高亲铁性的钯 倾向于进入金属相,而亲铜性的银则被分离至硫化 物中(Theis et al., 2013),挥发分在液态金属和液态 硫化物之间的消耗和分配导致 Pd 和 Ag 的分异 (Matthes et al., 2015). 例如, 不同类型的岩浆型铁 陨石的Pd/Ag比值是不同的,挥发性组分亏损最强 烈的 IVA 和 IVB 族陨石的 Pd/Ag 比值最高(Chen and Wasserburg, 1990, 1996). 同一组铁陨石的不同 样品的Pd/Ag比值也存在一定的差别,说明在金属 核的分步结晶过程中也存在着Pd和Ag的分异 (Chabot and Drake, 1997). 由于 Pd 的高亲铁性,作 为行星熔融产物的铁陨石具有比其共生硫化物更 高的Pd/Ag值,借此可以精确地确定铁陨石内部的 等时线,从而确定单个铁陨石的冷却年龄,揭示铁 陨石的形成及分化过程(Chen and Wasserburg, 1983, 1990, 1996; Carlson and Hauri, 2001; Woodland et al., 2005; Horan et al., 2012).

因此,在太阳系星云以及行星核的形成过程 中,挥发性元素的耗散会造成早期Pd/Ag的分异, 这是Pd-Ag同位素体系作为天文钟的基础.由 于<sup>107</sup>Ag是由存在时间很短的<sup>107</sup>Pd在太阳系形成时 衰变得来,因此Pd-Ag的放射性同位素体系对于限 定行星形成时代具有十分重要的意义.作为少数 Pd/Ag比值高到可以测量出<sup>107</sup>Ag丰度变化的物体, 铁陨石这一"天外来客"在Pd-Ag放射性同位素体 系中是难得的可用以窥探宇宙起源的窗口.随着银 同位素测量技术的进步,目前Pd-Ag体系所适用的 分析对象也得到了进一步扩展,铁陨石不再是Pd-Ag同位素体系研究的唯一选择,低Pd/Ag样品的 研究也不再是棘手的难题,以下将对银同位素组成 的分析手段进行详细的介绍.

## 1.2 Pd-Ag放射性同位素体系的同位素组成分析 与偏差校正

在太阳系演化和行星形成的早期阶段,存在着 许多像Pd-Ag体系一样半衰期为1~10 Ma的短寿 命放射性同位素体系(Wasserburg, 1985; Podosek and Cassen, 1994; Carlson and Lugmair, 2000). 与元 素的稳定同位素相比,这些现已灭绝的同位素丰度 往往都较低(<0.01%)(Carlson and Hauri, 2001), 因此只能通过高精度的同位素测量技术(如<sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr, Lugmair and Shukolyukov, 1998; <sup>146</sup>Sm -<sup>142</sup>Nd, Lugmair et al., 1983) 或空间分辨技术(例如离子探针) 来观察其衰变的证据.这类技术可适用具有非常高 母子体比值样品的测量,但半衰期为6.5 Ma的Pd-Ag体系却成了例外:Ag具有特殊的挥发性,在某些 挥发分耗尽的铁陨石中,由于Ag挥发殆尽而处于 极低的含量,尽管我们可以观测到极高的Pd/Ag比 值,某些情况下甚至可以超过10<sup>5</sup>(Chen and Wasserburg,1996),但若对这类低银含量的样品进行银同 位素组成的精确测定,上述测量技术显然难以达到 预期,这也对Pd-Ag体系的分析手段提出了更高的 精度要求.早期银同位素的测定是Chen and Wasserburg(1983)利用热电离同位素质谱仪(TIMS)实 现的.由于Ag只有两种稳定的同位素,因而在 TIMS分析银同位素比值时,无法通过合适手段来 校正由仪器所引起的质量分馏(Carlson and Hauri, 2001),银同位素的精度也被限制在~10ε~20ε(ε指 万分之一)之间.这种分析精度适合于高Pd/Ag值 的铁陨石,但对较低Pd/Ag值的样品(例如球粒陨 石、I族和III族铁陨石以及地球样品等)时,TIMS 手段则无法辨析.

在这种情况下,银同位素组成分析手段的改进 和提高成为业界热点.Carlson and Lugmair(2000) 以及Carlson and Hauri(2001)分别采用了多接收电 感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)来测定银同 位素组成,前者借助Pd来校正仪器引起的质量分 馏,成功使得<sup>107</sup>Ag/<sup>109</sup>Ag的外部重现性提高了40 倍,后者通过与正常Pd的附加"尖峰"进行比较,实 现了对仪器引起的Ag质量分馏的外部校正,使 得<sup>107</sup>Ag/<sup>109</sup>Ag比值外精度高达±1.3ε,与TIMS测量 精度相比实现了很大的提高,也使得更多低Pd/Ag 比值样品的Ag同位素组成测试成为可能. 白榴石、 IA族铁陨石、球粒陨石和地球样品等之前难以处理 的低 Pd/Ag 比值样品得以用于银同位素的测量. Woodland et al. (2005)在Carlson and Hauri (2001) 研究基础上,建立新的纯化分离流程,使得该方法 能够用于银含量低至20 ng样品的测试,并借助外 标法及样品一标样间插法实现了低银浓度的陆地 样品或低 Pd/Ag 比值陨石的银同位素组成高精度 的分析,最终得到-1.1±1.8 的测量精度.这一研 究获得多数球粒陨石的银同位素组成与银同位素 标准物质(NIST SRM 978a)较为一致,由此在太阳 星云及球粒陨石母体形成的过程中,太阳系内并没 有发生明显的稳定银同位素分馏.但IA族铁陨石 Canyon Diablo 的陨硫铁银同位素组成较之标样 NIST SRM 978a 却有很大的不同,表明在复杂的开 放系统中银在金属及硫化物之间发生了再分配 (Woodland *et al.*,2005).IA族铁陨石银同位素组成 异常的发现引起学界的注意,提出应用Pd-Ag体系 做IAB铁陨石的形成年龄分析时,必须要考虑<sup>107</sup>Ag 在金属及硫化物之间发生再分配的可能性.

早前有研究发现,银河宇宙射线(GCR)与陨石 的相互作用会影响铁陨石的银同位素组成(Kaiser et al., 1980). Matthes et al. (2015) 在使用<sup>107</sup>Pd-<sup>107</sup>Ag 体系对铁陨石定年中发现,宇宙射线爆发期间所发 生的中子捕获反应有可能显著改变 Ag 同位素组 成,这种影响因样品的暴露时间及其在陨石母体中 的位置而异,进而引起<sup>107</sup>Pd-<sup>107</sup>Ag体系年龄的较大 偏差.通过对铁陨石进行Pd-Ag和Pt同位素数据模 型拟合计算后发现,宇宙射线引起的<sup>107</sup>Ag / <sup>109</sup>Ag等 时线向下发生大幅度位移,这一变化与曾受到强辐 照的铁陨石 Ainsworth(IIAB)和 Carbo(IID)相似, 甚至幅度更大(Matthes et al., 2015).因此,在采用 高 Pd /Ag 比值铁陨石进行 Pd-Ag 体系进行年代测 定时,需要考虑宇宙射线所引起的<sup>107</sup>Ag/<sup>109</sup>Ag位移 而产生的偏差.由于自然界不受GCR暴露年龄的铁 陨石样品极为稀少(Kruijer et al., 2013),因而需要 定量评估每个拟研究样品的中子捕获效应.基于 此, Matthes et al. (2015) 通过计算 Pt 同位素的中子 捕获效应,扩展了Leya and Masarik(2013)对Pd-Ag 系统的宇宙成因的计算模型.因而依据铁陨石中子 剂量指标(Kruijer et al., 2013; Wittig et al., 2013)和 Pt同位素组成所构建的中子剂量指标,可以有效量 化宇宙射线所产生的Ag同位素组成的偏差.通过 这一校正,强辐照的铁陨石也能获得较为准确的 Pd-Ag等时线.

### 1.3 Pd-Ag放射性同位素体系的应用实例

**1.3.1 陨石定年** 早期太阳系中Pd-Ag体系存 在<sup>107</sup>Pd→<sup>107</sup>Ag+ $\beta^-$ +v+Q的衰变过程使得其具备 了定年的基础条件,将<sup>107</sup>Pd衰变产生的过量<sup>107</sup>Ag原 子数总量用<sup>107</sup>Ag\*表示,初始<sup>107</sup>Ag原子数总量 用<sup>107</sup>Ag;表示,初始<sup>107</sup>Pd原子数总量用<sup>107</sup>Pd;表示,陨 石形成以来所经历的时间用 $\Delta t$ 表示,定年公式(公 式4)可推导如下.

已知总<sup>107</sup>Ag和<sup>107</sup>Ag\*及<sup>107</sup>Ag<sub>i</sub>之间的关系可以

表示为:

$$\frac{{}^{107} \mathrm{Ag}}{{}^{109} \mathrm{Ag}} = \left(\frac{{}^{107} \mathrm{Ag}}{{}^{109} \mathrm{Ag}}\right)_{\mathrm{i}} + \left(\frac{{}^{108} \mathrm{Pd}}{{}^{109} \mathrm{Ag}}\right) \cdot \left(\frac{{}^{107} \mathrm{Ag}^{*}}{{}^{108} \mathrm{Pd}}\right). \quad (2)$$

由 Pd-Ag体系的衰变公式,<sup>107</sup>Ag<sup>\*</sup>和<sup>107</sup>Pd<sub>i</sub>的关系 可以表示为:

$$^{107}\mathrm{Ag}^* = {}^{107}\mathrm{Pd}(\mathrm{e}^{\lambda\Delta t} - 1).$$
 (3)

将式(3)代入式(2)整理即得 Pd-Ag体系的定 年公式:

$$\frac{{}^{107}\text{Ag}}{{}^{109}\text{Ag}} = \left(\frac{{}^{107}\text{Ag}}{{}^{109}\text{Ag}}\right)_{i} + \left(\frac{{}^{108}\text{Pd}}{{}^{109}\text{Ag}}\right) \cdot \left(\frac{{}^{107}\text{Pd}}{{}^{108}\text{Pd}}\right)_{i} (e^{\lambda\Delta t} - 1).(4)$$

式(4)中,陨石样品的<sup>107</sup>Ag/<sup>109</sup>Ag、<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd比 值可由MC-ICP-MS分析获得,<sup>108</sup>Pd、<sup>109</sup>Ag作为稳定 同位素其丰度亦可直接测试得出,λ为衰变常数.将 上述数据代入定年公式,利用等时线法即可获得陨 石形成以来所经历的时间Δt.需要指出的是,能够 代表太阳系初始<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd比值的陨石样品目前学 术界尚未达成共识,因此开展Pd-Ag体系定年研究 时,研究者应尽可能选取接近初始太阳系时代 的<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd比值.

铁陨石作为行星熔融的产物,对于指示早期太 阳系的活动具有关键意义,是人们借以研究宇宙的 重要载体,陨石定年应运而生.Chen and Wasserburg (1990)曾对 IIB、IIIA-IIIB、IVA-IVB 等多种类型的 铁陨石进行测定,发现其中存在<sup>107</sup>Ag\*, 且 <sup>107</sup>Ag\*/<sup>108</sup>Pd=2×10<sup>-5</sup>,该结果与 Kelly and Wasserburg(1978)的原始报告值基本一致.结合前期工 作(Chen and Wasserburg, 1983)的 IIIA-IIIB 铁陨石 数据,获得较好的Pd-Ag等时线,证明<sup>107</sup>Ag\*在早期 不同类型的小行星体中广泛存在,其中一些成为了 行星的核心.IIIB族铁陨石 Grant 以及橄榄陨铁 Brenham 具备相对一致的<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd初始值:(1.65± 0.05)×10<sup>-5</sup>和(1.61±0.70)×10<sup>-5</sup>. 二者 Pd-Ag 年龄 相似,但系统封闭前的环境却不尽相同,前者环境 具有高Pd/Ag比值,后者则相对较低,从而指示了 以 Brenham 为代表的橄榄陨铁母星的金属一硅酸 盐分异期受到延长的重要事件(Carlson and Hauri, 2001).Schönbächler et al. (2008)通过对比 Moynier et al.(2007)的碳质球粒陨石 Pd/Ag 数据进行研究 发现,Pd-Ag的分异时间可能发生在CAI及球粒陨 石形成(~4568 Ma)之前,故而碳质球粒陨石 的<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd值(5.9±2.2)×10<sup>-5</sup>可能是太阳系中最

初的<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd值.基于此,先前所确定的富铁陨石 年龄得到了更新如下,Gibeon(IVA):8.5(+3.2/-4.6) Ma; Grant (IIIAB) : 13.0(+3.5/-4.9) Ma; Canyon Diablo(IAB): 19.5(+24.1/-10.4) Ma,其 与各陨石的冷却速率及其 Pd-Ag 系统闭合温度相 对应(Rasmussen, 1989; Rasmussen et al., 1995; Chen and Wasserburg, 1996; Sugiura and Hoshino, 2003).铁陨石通常被认为是来自不同星体的铁心残 余物,但以IAB铁陨石为代表的一类陨石却由不同 的杂质及金属不均匀混合而成(Benedix et al., 2000),这使得准确地确定它们的起源成为难点. Theis et al.(2010)应用 Schönbächler et al.(2008)所 确定的碳质球粒陨石代表的太阳系初始<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd 比值对 IAB 铁陨石进行研究,发现 IAB 铁陨石形成 年代对应于CAI形成后的年龄区间内(~14.6(+ 6.7/-7) Ma), 表明 IAB 金属达到 Pd 和 Ag 闭合温 度的时间,与一些IAB硅酸盐包裹体的Hf-W年龄 (10.8+2.4/-2.0 Ma)(Schulz et al., 2009)相一致. Theis et al. (2013)同样使用来自碳质球粒陨石的初 始<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd比值,确定富含石墨和陨硫铁的陨石 群(主要为IAB铁陨石 Toluca, Odessa 以及 Canyon Diablo)和富含硅酸盐的陨石群(主要为Campo Del Cielo, Caddo County 和 Goose Lake) 形成时代分别 为18.7(+3.6/-5.0) Ma和14.9(+2.5/-4.9) Ma. 这表明,最后一次足以熔化IAB铁陨石母体金属的 热事件发生在太阳系开始形成后的前15 Ma之内.

1.3.2 行星和地核形成 Pd 是一种亲铁元素, Ag 是一种中等挥发性亲铜元素,在太阳星云以及行星 核的形成过程中,由于挥发性元素的耗散造成早期 Pd/Ag的分异,Pd倾向于进入金属相,而亲铜性的 银则被分离至硫化物中(Theis et al., 2013),最终导 致行星核中Pd/Ag含量升高,而硅酸盐部分Pd/Ag 含量则偏低.107Pd往往是以小行星体生长的放射性 核的形式存在于太阳系中,故而Pd-Ag体系可以作 为行星形成速率的定年计,提供行星和地核生长的 "Pd年表"(Chen and Wasserburg, 1990). 早期获得 的 IIB、IIIA-IIIB、IVA-IVB 铁陨石(Chen and Wasserburg, 1983, 1990)的数据指示了 Pd-Ag体系的等 时线,证明了放射性107Pd在不同类型的早期小行星 体中广泛存在,其中一些产生了行星核心.然而,星 体熔融和分异提供原始热源的<sup>26</sup>Al却并未在样品中 测出,且<sup>26</sup>A1同样无法在"Pd年表"所呈现的时间尺 度上提供持续的热源,因而在铁陨石形成的30 Ma 时间尺度上,小行星的撞击或吸积加热过程可能是 有效的热源供给事件(Chen and Wasserburg, 1990). 受制于早期仪器分析精度,以IA铁陨石、IIIB铁陨 石、球粒陨石、陆地样品为代表的许多低 Pd/Ag 材 料无法有效应用 Pd-Ag 体系, Carlson and Hauri (2001)引入MC-ICP-MS对IA族铁陨石 Canyon Diablo样品开展研究,确定Canyon Diablo的硫化物和 金属<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd初始值为(2.39±0.26)×10<sup>-5</sup>,是目 前已知陨石<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd比值的最大值,但Canyon Diablo硫化物的银同位素组成却呈现出迄今为止所有 太阳系物质的最低值(比地球标准低11c).若将 Canyon Diablo 硫化物的测量值确定为太阳系初始 的<sup>107</sup>Ag/<sup>109</sup>Ag,地球银同位素组成水平则相对较高, 这可能指示了地球上的核形成发生在<sup>107</sup>Pd仍然存 在的时候,陆地玄武岩的Ag同位素组成一定程度 上体现了来自核部放射性成因 Ag 的贡献(Hauri et al., 2000). 岩浆型铁陨石通常被认为是来自小型 行星金属核的残留物(Chabot and Haack, 2006), 而 较之岩浆型铁陨石,表现出不完全的元素分布结晶 趋势的非岩浆型 IAB 铁陨石则可以显示更为复杂 的星体核形成历史证据.Schönbächler et al.(2008) 获得的两颗 IAB 陨石 Pd-Ag 年龄为 19.3 Ma (+24.1/-10.4 Ma),但由于数据零星,其所确定的 核结晶年龄不确定性较大.

Theis et al. (2013) 测定了6种不同的 IAB 型铁 陨石的 Pd/Ag 值及其 Ag 同位素组成,发现 ε<sup>107</sup>Ag 在+0.1~+15.8之间变化,获得的 IAB 铁陨石金属 等时线记录的母体结晶年龄比IVA铁陨石的年龄 小 6.5 Ma(Chen and Wasserburg, 1990, 1996; Horan et al., 2012);相较于 IVA, IIAB 和 IIIAB 母体, IAB 铁质母体小行星挥发性高,因此其核结晶可能发生 在距太阳更大的径向距离处(Theis et al., 2013).尽 管Pd-Ag在测定地核形成时间上具备天然的优势, 但受制于当前设备技术条件,星体吸积和核幔演化 过程中较大跨度的温度及压力条件难以模拟还原. Righter et al.(2020)对金属及硅酸盐相样品进行了 高温高压的分析,并开展了Ag同位素的地球及火 星核幔模拟,探索核形成中的元素分配过程.研究 表明,地幔Pd/Ag比值在吸积过程中是可变的,早 期地球的吸积物因挥发性物质耗竭而表现为高Pd/ Ag,但这种异常变化被地核形成时间的延长等因素 抹平.相对而言,火星相对成核迅速,加之地幔中的 Pd/Ag变化,最终记录了高达+3的 $\epsilon^{107}$ Ag异常

值(图1).

**1.3.3** 挥发分亏损示踪 Woodland *et al.* (2004, 2005)对包括较低 Pd/Ag 比值在内的陨石研究发现,多数球粒陨石的银同位素组成和标样 NIST SRM 978a 较为一致,说明在太阳星云及球粒陨石母体形成的过程中,太阳系内发生明显的稳定银同位素分馏.然而,Woodland *et al.* (2004, 2005)获得的关于 IA 族铁陨石 Canyon Diablo 的硫化物与金属的银同位素组成结果是一致的,均为 $\varepsilon^{107}$ Ag=  $-0.4\sim2.2$ ,而Carlson and Hauri(2001)得到的Canyon Diablo 硫化物<sup>107</sup>Ag/<sup>109</sup>Ag 却比 NIST SRM 978a 测得的结果低 11 $\varepsilon$ . 这种挥发分损耗的明显差异表明铁陨石 Canyon Diablo 的 Pd-Ag 系统受到改变发生紊乱,Ag 在硫化物和金属之间可能发生了重新分配,使得利用 Canyon Diablo 估算得到的太阳系初

始<sup>107</sup>Ag/<sup>109</sup>Ag 具备不确定性.Schönbächler *et al.* (2008)研究发现,碳质球粒陨石的银同位素组成为 ε<sup>107</sup>Ag=-2.1~0.8,且表现出与Pd/Ag的相关性, 这是由<sup>107</sup>Pd衰变而增加的<sup>107</sup>Ag<sup>\*</sup>所致.普通球粒陨 石的银同位素组成为ε<sup>107</sup>Ag=-11.6~4.9,但与Pd/ Ag比值却没有相关性,这表明在普通球粒陨石中观 察到的一些Ag同位素组成变化是其早期形成过程 中经<sup>107</sup>Pd衰变产生的同时会发生挥发损耗所致.但 相较于碳质球粒陨石的银同位素组成,普通球粒陨 石高达~10ε的分馏差值显然不是仅用Ag的挥发损 耗就能解释的.通过校正衰变Pd产生的<sup>107</sup>Ag<sup>\*</sup>,发现 银同位素组成与银丰度间没有相关性,证实普通球 粒陨石<sup>107</sup>Ag<sup>\*</sup>的变化不是由动力学瑞利分馏所引起, 这便指示了普通球粒陨石母体的变质作用对于银 同位素分馏可能造成了重要的影响.普通球粒陨石



Fig.1 Evolution of silver isotope during accretion process of Earth and Mars (modified after Righter et al., 2020)

和碳质球粒陨石挥发分损耗产生的银同位素组成 差异表明,碳质球粒陨石经历的吸积和星云过程并 没有导致明显的Ag同位素分馏.相反,普通球粒陨 石的母体所经历的变质作用可能造成较大的分馏 作用,且有可能经历两次挥发性耗竭:第一个阶段, 太阳星云形成过程中伴随着少量甚至不发生同位 素分馏;第二个阶段,在母体的开放系统变质过程 中,发生了挥发性元素再分配及丢失.然而,对于碳 质球粒陨石所指示的太阳系初始<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd比值, 也有学者提出了质疑.Horan et al.(2012)认为尽管 特征球粒陨石拥有更高的太阳系初始<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd比 值,但该比值变化并不大,结果具有不确定性.相对 球粒陨石及其他族的铁陨石,IVA族铁陨石的铁来 源中部分挥发性元素(包括镓、锗和银)已经在结晶 之前发生不同程度的枯竭(Chen and Wasserburg, 1990; Scott et al., 1996; Wasson and Richardson, 2001), 而硫仅发生了很少的消耗(McCoy et al., 2011),这导致了更大程度的Pd/Ag分异.IVA族铁 陨石 Gibeon 金属样品定义的 Pd-Ag 等时线,表明体 系封闭时的<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd比值为(2.40 $\pm$ 0.05)×10<sup>-5</sup>, 为所有铁陨石获得的最高值(Chen and Wasserburg, 1990), 之后研究中多数<sup>107</sup>Pd/<sup>107</sup>Ag年龄都引 用该初始值.为了更好地约束<sup>107</sup>Pd初始丰度,为母 体的演化提供高精度的年代学解译, McCoy et al. (2011)对 IVA 铁陨石 Muonionalusta 进行 Pd-Ag年 代学研究,并使用精确的Pb-Pb绝对年龄来更好地 限制太阳系<sup>107</sup>Pd的初始丰度,获得的<sup>107</sup>Ag/<sup>109</sup>Ag在 1.131~1.805之间,<sup>108</sup>Pd/<sup>109</sup>Ag在2201~52300之 间.如果Muonionalusta中的Pd-Ag和Pb-Pb同位素 体系是在CAI形成后 2~3 Ma之间封闭,则可以推 断出<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd为(2.8±0.5)×10<sup>-5</sup>,借助改进过的 初始比值,获得了更高年代分辨率的IVA母体结晶 和挥发性组分消耗历史.Muonionalusta的样品研究 提供了太阳系形成后超过50 Ma的Pd-Ag同位素重 置的证据.

### 1.4 Pd-Ag放射性同位素体系存在的挑战

为了更有意义地应用铁陨石的 Pd-Ag定年数据,我们有必要确定铁陨石组成矿物之间银的扩散 交换的封闭温度(T<sub>c</sub>),以便更为精确的建立关于铁 陨石母体的冷却模型,还原固化过程.Sugiura and Hoshino(2003)利用钛铁矿中 Ni 的扩散率代表 Ag 扩散程度,且在此基础上推断其封闭温度的上限为 830℃.Matthes *et al.*(2020)认为该数值并没有评估

一些重要参数对封闭温度的影响,例如总体化学成 分、陨硫铁丰度以及陨硫铁一金属之间的空间距离 等,这也成为近年来铁陨石 Pd-Ag 定年的主要问题. 通过数值模拟铁陨石主要矿物相之间 Ag 的生成和 再分布,可以确定铁陨石中Pd-Ag的封闭温度通常 在~500℃至~700℃之间,且铁陨石金属的封闭温 度因其距离陨硫铁的距离而异,与陨硫铁存在直接 接触的金属封闭温度为最低.值得指出的是,由于 接近陨硫铁的金属中的 Pd-Ag 系统可能会比距离 陨硫铁较远的金属的相应系统封闭更晚,需要谨慎 对待从单一的金属一陨硫铁矿物对中所获得的Pd-Ag年龄值.尽管Pd-Ag体系在确定早期行星分异及 核形成的定年研究中了已有广泛的应用,但对于 Pd-Ag体系在高温高压条件下的金属-硅酸盐相分 异仍旧缺乏认识,这也使得关于Pd-Ag体系进一步 的研究受到阻碍.Righter et al.(2020)通过将吸积及 地核形成过程中寿命短暂的同位素对(Mn-Cr、U-Pb、Pd-Ag、Hf-W)进行高温高压背景下的分异程度 对比发现,吸积和成核过程中Pd/Ag经历了最大程 度的分异.显然,Pd-Ag体系在探究核幔演化过程上 具有巨大的潜力.

通过对 Pd-Ag 放射性同位素体系的研究进展 进行回顾,可以发现 Pd-Ag体系作为一种新兴的短 寿命同位素研究方法,在行星科学的研究中发挥着 重要的作用,但也存在着诸多等待解决与改进的问 题,例如早期太阳系初始<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd比值的确定,高 温高压条件下 Pd-Ag体系的行为研究等.

# 2 稳定Ag同位素在地球科学中的研 究进展

稳定银同位素组成通常以以下两种形式进行 表示(公式5和6):

$$\delta^{109} Ag = \left( \frac{\begin{pmatrix} 109 \\ 107 \\ Ag \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} 109 \\ Ag \end{pmatrix}}_{sample} - 1 \\ \begin{pmatrix} 109 \\ Ag \end{pmatrix}_{standard} - 1 \end{pmatrix} \times 1000(\%), \quad (5)$$

$$\vec{I} = \xi^{109} Ag = \left( \frac{\begin{pmatrix} 109 \\ 107 \\ Ag \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} 109 \\ 107 \\ Ag \end{pmatrix}}_{sample} - 1 \\ \begin{pmatrix} \frac{109 \\ Ag \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} 109 \\ Ag \end{pmatrix}}_{standard} - 1 \right) \times 10000(\varepsilon). \quad (6)$$

其中以国际上公认的银同位素标准物质NIST

SRM 978a(AgNO<sub>3</sub>)为标准,其绝对银同位素比值 为<sup>109</sup>Ag/<sup>107</sup>Ag=0.929 04±0.000 22(Powell *et al.*, 1982).目前研究已经获得地球岩石、环境样品以及 矿床等银同位素组成( $\delta^{109}$ Ag)分布变化如图2所示.

由图2可知,与环境样品相比较,矿床银同位素 组成范围更大,尤其是在浅成热液矿床中观察到迄 今最大的银同位素组成变化.这表明在成矿过程 中,伴随银在蒸汽相、流体相和矿物相间的迁移配 分,银产生了同位素分馏.Mathur et al.(2018)通过 实验研究发现,在氧化还原反应和吸附过程存在显 著银同位素分馏.Fujii and Albarede(2018)运用密 度泛函理论计算了流体(即Ag<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>-HS<sup>-</sup>系统)中涉 及不同水合数的含银分子团簇、水合物、氯化物、硫 化物、硫酸盐、胺和锑的络合物的平衡银同位素分馏较 大,并存在核体积效应引起的银同位素分馏.在多 金属矿床中,作为与贵金属Au地球化学行为相似 的元素,Ag在不同热力学(如温度、压力)及成矿物 理化学条件下(如流体pH、氧化还原反应)存在显著 同位素分馏,使得银同位素在开展矿床学研究方面 具备极大的应用潜力.此外,环境污染物迁移循环 过程中,银同位素可作为一种精密的"指纹识别 器"来对环境循环中含银污染物的来源和迁移路径 进行精确识别.本章节将围绕稳定银同位素的环境 科学示踪及金银矿床研究两个方面进行详细的 阐述.

### 2.1 环境科学示踪

了解重金属的来源、形态、运输方式、转化和生物利用度等是评估重金属环境风险及提供环境中 金属污染解决方案的关键,然而确定环境中重金属



图2 地球岩石、环境样品、矿床以及地质标样中稳定银同位素组成(ô<sup>109</sup>Ag)分布

Fig.2 Distribution of stable silver isotopic composition  $(\delta^{109}Ag)$  in rocks, environmental materials, metallic ore-deposits and standard reference materials in Earth

数据引自 Argapadmi *et al.*(2018); Arribas *et al.*(2020); Desaulty and Albarede(2013); Guo *et al.*(2017); Luo *et al.*(2010); Mathur *et al.*(2018); Schönbächler *et al.*(2007); Voisey *et al.*(2019); Woodland *et al.*(2005); Yang *et al.*(2009)

的来源和循环过程具有一定的挑战性(Li et al., 2019).Araújo et al.(2017)发现金属稳定同位素在环境样品中变化较为灵敏,具有"指纹"的特性,可以有效地确定污染物的来源,在进一步了解污染物的环境过程研究中具有巨大的潜力(Wiederhold, 2010).因而环境同位素地球化学这一新兴领域的研究也由此揭开序幕.

同位素技术可用于示踪某些污染物,为认识重 金属污染过程提供深入视角.早期研究受限于仪器 分析水平,金属稳定同位素的环境研究应用起步较 晚.随着非传统同位素地球化学的发展,多种金属 稳定同位素的精准测量成为可能.Luo et al.(2010) 采用阴离子交换树脂和阳离子交换树脂两级串联 柱分离纯化环境样品中的银,获得了沉积物 CRM PACS-2(δ<sup>109</sup>Ag=+0.025‰)、生活污泥 SRM 2781  $(\delta^{109}Ag = +0.061\%)$ 、工业污泥 2782  $(\delta^{109}Ag =$ -0.044%)、鱼肝 CRM DOLT-4 ( $\delta^{109}$ Ag= +0.284‰)等环境样品的高精度银同位素比值.这 一研究首次报道环境样品中 6<sup>109</sup>Ag 的变化范围,并 揭示了生物链中银同位素存在显著分馏现象,证实 银同位素可以示踪环境中的银来源,因而适用于自 然界中各种化学及生物过程的研究.随着纳米级银 粒子(AgNPs)被广泛应用于各类消费品中,越来越 多的 AgNPs 被释放到环境中(Fabrega et al., 2011). Woodrow Wilson数据库曾列出了市场上1015种含 纳米颗粒的消费品,其中259种都含有纳米银颗粒 (Woodrow Wilson Database, 2009). 然而溶解在环 境中的银离子对原核生物、淡水和海洋无脊椎动物 以及鱼类等具有很强且持久的毒性(Bianchini et al., 2002),并可能会随着食物链进入人类群体, 在人体内不断富集(Tolaymat et al., 2010).由于Ag 是一种高活性元素,AgNPs容易参与氧化、氯化、硫 化和沉淀等环境化学过程.与其他环境学表征参数 相比,Ag同位素组成可以提供独特的环境学信息.

Lu et al.(2016)对自然过程中AgNPs的银同位 素分馏进行研究后发现,阳光下由腐植酸(HA)介 导形成的AgNPs可以引起显著的同位素分馏,且缺 乏阳光会导致Ag同位素更大分馏,具体表现为形 成的AgNPs中富集<sup>109</sup>Ag.在AgNPs的溶解过程中, 由于工业及自然覆膜的氧化还原活性存在很大的 差异,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)包覆的AgNPs(代表 工业AgNPs)和腐植酸包覆的AgNPs(代表自然 AgNPs)的Ag同位素分馏也有较大不同,前者释放

的 Ag<sup>+</sup>富集<sup>109</sup>Ag,后者则富集<sup>107</sup>Ag.在此基础上, Zhang et al.(2017)从Ag同位素分馏的角度入手研 究发现在没有HA或HA浓度极低的情况下, AgNPs会逐渐溶解,由于较重的同位素倾向于进入 处于较高氧化态的物相中,因而<sup>109</sup>Ag被富集在 AgNPs逐渐溶解所释放的 Ag<sup>+</sup>中,从而造成了 Ag 同位素的明显分馏,在最初6h内其同位素分馏系 数可达 $\Delta^{109}$ Ag<sub>released Ag<sup>+</sup> residual AgNP</sub> = 0.18‰,但随着时 间的推移,<sup>109</sup>Ag会因Ag<sup>+</sup>所受到的光还原等反应而 进入Ag°沉淀,在96h其同位素分馏系数降低至  $\Delta^{109} Ag_{released Ag^+ residual AgNP} = 0.07\%; 当水环境存在较$ 低浓度的HA时,在最初6h内Ag<sup>+</sup>的同位素分馏系 数 高 达  $\Delta^{109}Ag_{released Ag^+}$  -residual AgNP = 0.30% , 但 受 到 HA所介导的Ag<sup>+</sup>还原反应,次生形成的AgNP富 集<sup>109</sup>Ag, 残余 Ag<sup>+</sup>富集<sup>107</sup>Ag, AgNPs 可以在水中长 期存在,并形成许多新的由Ag+还原而来的小粒径 AgNPs,在 96 h 其 同 位 素 分 馏 系 数 降 低 至  $\Delta^{109} Ag_{released Ag^+ \tau esidual AgNP} = 0.10\%$ . 同 6 h 的 同 位 素 分 馏系数相较,后者在释放的Ag<sup>+</sup>所发生的<sup>109</sup>Ag丢失 上显然更为显著,这证明了次级AgNPs是由HA诱 导的初级AgNPs释放的Ag<sup>+</sup>经还原作用所形成;在 高浓度 HA 水环境条件下, AgNPs 则保持稳定状 态,不存在Ag同位素的分馏,这表明高浓度的HA 抑制了Ag<sup>+</sup>的释放.因而AgNPs的粒径大小和环境 水化学条件的不同,显著影响水环境中AgNPs的存 在和转化形式,并造成Ag同位素的显著分馏(图3). 这一认识有力证明了银同位素作为一种新兴工具 用来揭示纳米银颗粒在研究复杂环境过程中的巨 大潜力.

由于银同位素往往属于各种复杂环境过程的 直接参与物质,故而不需要人工或放射性的示踪 剂,因而特别适用于研究真实的环境系统,作为环 境过程的示踪剂以指示污染物迁移转化途径.尽管 非传统稳定银同位素在了解生物地球化学过程中 的无机物环境污染问题上应用前景无限,但作为环 境研究领域的新兴工具仍存在以下问题:首先,亟 须建立一个完整的环境样品银同位素特征数据库; 其次,探明地表环境非生物和生物反应(如吸附、络 合、氧化还原、代谢、酶反应等)引起银同位素分馏 的机理.然而,人们对后者知之甚少,一定程度上阻 碍了其在污染物示踪等环境科学问题中的应用拓 展,因此有待进一步的研究.



Fig.3 Schematic diagram for tracking migration-conversion path of silver nano-particles in environment using silver isotopes (modified after Zhang *et al.*, 2017)

### 2.2 金银矿床中的研究

金、银作为人类最早使用的传统贵金属,有着 稳定的物理化学性质,在国民的生产生活中占据着 尤其重要的地位,具有广泛的应用.但随着矿产资 源开发利用的水平日益提高以及人类社会的进步, 全球市场对于金银需求量呈激增态势,金银矿产资 源被大量消耗,目前的粗金银矿品位也在不断下 降,未来金银产量的整体走势不容乐观.金只有一 种同位素,因此不能直接追踪其来源和矿化过程. 自然金和自然银具有相同的晶体结构,有利于金和 银在整个组成范围内完全固溶(Gammons and Williams-Jones, 1995),因而银往往以表生的原生金银 或者金一银一碲矿物等形式存在.金和银都以单价 Au<sup>+</sup>和Ag<sup>+</sup>与Cl<sup>-</sup>或HS<sup>-</sup>配体络合而以络合物的形 式运移,在热液系统中具有相似地球化学行为 (Seward, 1976; Stefánsson and Seward, 2003). 金和 银的元素化学相似性表明,银是研究金的起源最为 接近的替代物(Windeati et al., 2018).Woodland et al. (2005)发现陆地矿石样品的银同位素组成  $δ^{109}$ Ag值具有较大的变化范围:  $-0.6\% \sim +0.6\%$ . 这些证据表明,在低温条件下稳定银同位素存在着 显著分馏.作为金银矿床的重要矿体组成元素,银 同位素矿床地球化学的研究在探究贵金属矿床的 形成及演化机制上具备直接的应用意义,在指导金 银矿床勘探拥有广阔的前景,相较于其他稳定同位 素方法,直接参与矿体形成的银显然将提供更多有 价值的数据.

中国目前已知的大型独立银矿相对较少,多数 属于中小型共、伴生银矿床,其成矿谱系以及成矿 系列具备多种特点,具体表现为时空分布均衡、银 矿床类型随成矿环境演化逐渐多样化、成矿类型日 趋复杂等特征.其成矿模式往往较为复杂,常与热 液作用、火山作用、沉积变质作用以及中酸性岩浆 岩的侵入相关(郭琦,2018).在金银矿床中,银矿物 与其他矿物(如黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、黄铁矿等) 具有复杂的共生关系.其他金属的含量往往是银的 数千甚至数万倍,要完全除去如此丰富的杂质影响 而获得精确的银同位素数据非常困难.基于此, Guo et al.(2017)对于金银矿床伴生矿物的金属离 子对银同位素测定过程中所产生的基体效应进行 了定量评估.进而建立高效的微量银纯化分离流 程,实现金属矿床矿石样品银同位素的高精度测定.

Fukuyama(2010)曾对日本多个矿床类型(包括 金银热液型矿床、铅锌矿床和黑矿型矿床)的 $\delta^{109}$ Ag 值进行测定,其范围为-0.15%~+0.71%.Windeati *et al.*(2018)对南非卡普瓦尔克拉通太古代 (3.55~3.10 Ga)的 Barberton 绿岩带中最古老的两 个世界级热液金矿床研究发现,δ<sup>109</sup>Ag值范围 为  $-0.42\pm0.04\%$  至  $0.36\pm0.04\%$ . Voisey et al. (2019)对澳大利亚东南部世界级的成矿省维多利 亚金矿区古生代造山型金矿床开展了银同位素研 究,在围岩类型、年龄和成矿类型相对一致的矿集 区,原生金矿中的银同位素组成的变化范围较大  $(\delta^{109} \text{Ag}: -0.82\% \sim +0.66\%)$ . Arribas *et al.* (2020) 基于对全球五大洲20个国家65个矿床或地区的代 表性主要银矿化类型的158个自然银以及含银矿物 样品δ<sup>109</sup>Ag值的测量,全面调查了全球矿床中的银 同位素组成情况.研究发现,深成原生银以及辉银 矿的δ<sup>109</sup>Ag变化范围较窄(-0.4%~0.4%),代表了 深成原生银矿床的Ag同位素组成.具体而言,深成 原生银样品的δ<sup>109</sup>Ag平均值为0.004‰,辉银矿样品 的δ<sup>109</sup>Ag平均值为0.036‰,同样是深成成因银硫盐 样品δ<sup>109</sup>Ag变化范围更大(-0.6‰~2.0‰).相较于 深成原生矿物,在低于100°C以下的表生风化环境 中形成的主要次生银矿物,具有更大的银同位素比 值变化范围(-0.335‰~2.142‰). 表生成因卤化银 样品的δ<sup>109</sup>Ag值较为一致,均高于0.5‰,最高可 达+2.287‰(平均值为+1.023‰).

以上这些研究表明,热力学条件(如温度、压 力)和成矿物理化学条件(如流体pH,氧化还原)控 制着稳定银同位素的分馏,也再次说明银同位素有 望成为金银矿床和热液地球化学研究工具的巨大 潜力.令人遗憾的是,尽管全球金银矿床中银同位 素较大的组成范围变化已经被越来越多的研究者 证实,然而对于热液中金银离子迁移和矿化过程涉 及的银同位素的分馏机制尚未探明.此外,地球主 要地质储库(如地壳、地幔等)银同位素端元组成尚 未得到统一.例如,可以代表地幔物质的夏威夷玄 武岩(KOO49)样品,研究者先后测定的银同位素组 成结果存在着较大差异, Schönbächler et al. (2007) 给出δ<sup>109</sup>Ag值为+1.057‰±0.025‰,而随后 Theis et al. (2013) 则 给 出 KOO49 的 δ<sup>109</sup>Ag 值 为 -0.574‰±0.012‰,高达1.6‰的差异使得幔源的银 同位素组成始终难以获得确定.除此之外,世界上 各个矿床和地区内部及之间δ<sup>109</sup>Ag存在显著差异, 需要对单个矿床开展详细的地质构造背景、元素地 球化学和其他稳定及放射成因同位素地球化学研 究,从而认识迁移、富集和沉积过程银同位素分馏 机制.

前人研究中对于多金属矿床Ag同位素研究获 得了以下认识:(1)成因相似的矿床中,δ<sup>109</sup>Ag变化 范围较大(例如,澳大利亚维多利亚金矿;Voisey et al., 2019). 原岩继承性不应是热液金中<sup>109</sup>Ag/<sup>107</sup>Ag 变化的主要控制因素(例如, Chugaev and Chernyshev, 2012), 故而成矿过程中银同位素的物理化学 分馏是金矿床δ<sup>109</sup>Ag变化的主要控制因素(Tessalina et al., 2015);(2) 热液金银矿成矿过程流体沸腾/ 相分离、多阶段矿石共生和再活化等物理化学过程 会导致银同位素分馏.沸腾和其他气一液或液一液 相分离的影响通常在浅层热液环境中能观察到,如 斑岩和低温热液矿床(Heinrich et al., 1999). 沸腾产 生的汽液相分离可使成矿元素和稳定同位素组成 产生分馏(Truesdell et al., 1979; Leeman et al., 1992).此外金、银的活化再运移和再沉淀过程中,矿 物经历了多次溶解一沉淀循环,这也会引起银同位 素分馏; (3)流体中Ag主要以水合Ag<sup>+</sup>离子、 Ag+-Cl-络合物和 Ag+-HS-络合物形式存在 (Migdisov and William-Jones, 2013; Seward et al., 2014; Fujii and Albarede, 2018), 在矿物中以Ag (+1价)的硫化物和硫盐形式,或以自然Ag以及合 金形式赋存,矿化过程还原反应可能引起同位素分 馏:(4)由于重元素驱动反应零点振动能的差异比 轻元素小,重元素的天然同位素分馏较为有限.然 而重元素同位素分馏不仅受质量依赖机制支配,其 s 轨 道 收 缩 的 相 对 差 异 将 引 入 显 著 核 体 积 效 应 (Schauble, 2007).

目前,国内外学者已经认识到多金属矿床中银 同位素组成的较大变化.然而涉及成矿物质迁移、沉 淀、成矿过程中的银同位素分馏机制还不透彻.此 外,受限于银在地壳和地幔物质中极低丰度等问题, 岩石样品中银同位素组成精确测定仍是尚未解决的 难题,目前对地壳和地幔储库端元银同位素组成研 究还不够系统,亟待建立低银丰度岩石样品的前处 理和离子交换方法,并系统开展迁移富集成矿过程 银同位素分馏规律研究,为银同位素示踪多金属矿 床中物源和制约成矿物理化学条件研究提供依据.

### 3 结论与展望

通过对银同位素在行星科学中的应用以及在 环境科学及金银矿床等地球科学方面研究进展进 行回顾与总结,可得出以下几点结论与认识.

(1)Pd-Ag放射性同位素体系在太阳星云以及

行星核的形成过程中,由于挥发性元素的耗散都会 造成早期Pd/Ag的分异,这使得Pd-Ag同位素体系 可以用于早期太阳系的活动过程的研究,例如行星 核形成的定义,行星形成时代的限定等.然而早期 太阳系初始<sup>107</sup>Pd/<sup>108</sup>Pd的比值尚未确定,这将成为 下一步研究的热点.

(2)银稳定同位素在不同的环境样品中具有类 似于"指纹"的特性,使得其可有效地确定污染物的 来源和迁移循环途径,在研究污染物相应的环境转 化过程方面具有巨大的潜力,尤其适用于真实的环 境系统研究.

(3)近年来银同位素在金银矿床方面的研究应用已取得了一定的进展,已证实地球上的金银矿床拥有较大的银同位素δ<sup>109</sup>Ag值变化范围,可达-1.0%~2.3%.金银矿床中银的迁移富集涉及物理化学过程包括相分离、沸腾、矿物结晶、氧化还原、界面吸附等多种过程,但银同位素的分馏机制以及地球主要地质储库(如地壳、地幔等)端元银同位素组成尚未得到统一的认识.因此,在解答矿床学问题上,银同位素具有广阔的研究空间.

#### References

- Araújo, D. F., Boaventura, G. R., Machado, W., et al., 2017. Tracing of Anthropogenic Zinc Sources in Coastal Environments Using Stable Isotope Composition. *Chemical Geology*, 449: 226-235. https://doi. org/10.1016/j. chemgeo.2016.12.004
- Argapadmi, W., Toth, E.R., Fehr, M.A., et al., 2018. Silver Isotopes as a Source and Transport Tracer for Gold: A Reconnaissance Study at the Sheba and New Consort Gold Mines in the Barberton Greenstone Belt, Kaapvaal Craton, South Africa. *Economic Geology*, 113(7):1553-1570. https://doi.org/10.5382/econgeo.2018.4602
- Arribas, A., Mathur, R., Megaw, P., et al., 2020. The Isotopic Composition of Silver in Ore Minerals. *Geochemistry*, *Geophysics*, *Geosystems*, 21(8): e2020GC009097. https:// doi.org/10.1029/2020gc009097
- Benedix, G.K., McCoy, T.J., Keil, K., et al., 2000. A Petrologic Study of the IAB Iron Meteorites: Constraints on the Formation of the IAB-Winonaite Parent Body. *Meteorit*ics & Planetary Science, 35(6): 1127-1141. https://doi. org/10.1111/j.1945-5100.2000.tb01502.x
- Bianchini, A., Bowles, K.C., Brauner, C.J., et al., 2002. Evaluation of the Effect of Reactive Sulfide on the Acute Toxicity of Silver (I) to Daphnia Magna. Part 2: Toxicity Results. Environmental Toxicology and Chemistry, 21(6):

1294-1300.https://doi.org/10.1002/etc.5620210626

- Carlson, R. W., Hauri, E. H., 2001. Extending the <sup>107</sup>Pd-<sup>107</sup>Ag Chronometer to Low Pd/Ag Meteorites with Multicollector Plasma-Ionization Mass Spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11): 1839–1848. https://doi. org/10.1016/s0016-7037(01)00559-2
- Carlson, R.W., Lugmair, G.W., 2000. Timescales of Planetesimal Formation and Differentiation Based on Extinct and Extant Radioisotopes. Origin of the Earth and Moon. University of Arizona Press, Arizona, 25–44. https://doi. org/10.2307/j.ctv1v7zdrp.6
- Chabot, N.L., Drake, M.J., 1997. An Experimental Study of Silver and Palladium Partitioning between Solid and Liquid Metal, with Applications to Iron Meteorites. *Meteoritics & Planetary Science*, 32(5):637-645.https://doi.org/ 10.1111/j.1945-5100.1997.tb01549.x
- Chabot, N.L., Haack, H., 2006. Evolution of Asteroidal Cores. Meteorites and the Early Solar System II. University of Arizona Press, Arizona, 747-772.
- Chen, J. H., Wasserburg, G. J., 1983. The Isotopic Composition of Silver and Lead in Two Iron Meteorites: Cape York and Grant. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47 (10): 1725-1737. https://doi.org/10.1016/0016 - 7037 (83)90022-4
- Chen, J. H., Wasserburg, G. J., 1990. The Isotopic Composition of Ag in Meteorites and the Presence of <sup>107</sup>Pd in Protoplanets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(6): 1729–1743. https://doi. org/10.1016/0016 - 7037(90) 90404-9
- Chen, J.H., Wasserburg, G.J., 1996. Live <sup>107</sup>Pd in the Early Solar System and Implications for Planetary Evolution. Earth Processes: Reading the Isotopic Code. *American Geophysical Union*, *Washington*, *D.C.*, 95:1–20. https://doi.org/10.1029/gm095p0001
- Chugaev, A.V., Chernyshev, I.V., 2012. High-Noble Measurement of <sup>107</sup>Ag/<sup>109</sup>Ag in Native Silver and Gold by Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (MC-ICP-MS). *Geochemistry International*, 50(11): 899–910. https://doi.org/10.1134/s0016702912110055
- Desaulty, A.M., Albarede, F., 2013.Copper, Lead, and Silver Isotopes Solve a Major Economic Conundrum of Tudor and Early Stuart Europe.*Geology*, 41(2):135-138. https://doi.org/10.1130/g33555.1
- Fabrega, J., Luoma, S. N., Tyler, C. R., et al., 2011. Silver Nanoparticles:Behaviour and Effects in the Aquatic Environment. *Environment International*, 37(2): 517-531. https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.10.012

Flynn, K.F., Glendenin, L.E., 1969. Half-Life of <sup>107</sup>Pd. Physi-

*cal Review*, 185(4): 1591—1593. https://doi. org/ 10.1103/physrev.185.1591

- Fujii, T., Albarede, F., 2018.<sup>109</sup>Ag-<sup>107</sup>Ag Fractionation in Fluids with Applications to Ore Deposits, Archeometry, and Cosmochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 234:37-49.https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.05.013
- Fukuyama, M., Lee, D., 2010. Silver Isotope Variation in Ore Deposits by MC-ICP-MS. American Geophysical Union (AGU) Fall Meeting Abstracts, San Francisco.
- Gammons, C.H., Williams-Jones, A.E., 1995. Hydrothermal Geochemistry of Electrum; Thermodynamic Constraints. *Economic Geology*, 90(2): 420-432. https://doi.org/ 10.2113/gsecongeo.90.2.420
- Guo, Q., 2018. Accurate Determination of Stable Silver Isotopes and Its Application in Polymetallic Deposits in China (Dissertation). Nanjing University, Nanjing (in Chinese with English abstract).
- Guo, Q., Wei, H.Z., Jiang, S.Y., et al., 2017. Matrix Effects Originating from Coexisting Minerals and Accurate Determination of Stable Silver Isotopes in Silver Deposits. *Analytical Chemistry*, 89(24):13634-13641.https://doi. org/10.1021/acs.analchem.7b04212
- Hauri, E. H., Carlson, R. W., Bauer, J., 2000. The Timing of Core Formation and Volatile Depletion in Solar System Objects from High-Precision <sup>107</sup>Pd-<sup>107</sup>Ag Isotope Systematics.Lunar and Planetary Science Conference Abstracts, Houston, Texas.
- Heinrich, C. A., Günther, D., Audétat, A., et al., 1999. Metal Fractionation between Magmatic Brine and Vapor, Determined by Microanalysis of Fluid Inclusions. *Geology*, 27(8): 755. https://doi. org/10.1130/0091 - 7613(1999) 0270755:mfbmba>2.3.co;2
- Horan, M. F., Carlson, R. W., Blichert-Toft, J., 2012. Pd-Ag Chronology of Volatile Depletion, Crystallization and Shock in the Muonionalusta IVA Iron Meteorite and Implications for Its Parent Body. *Earth and Planetary Science Letters*, 351–352: 215–222. https://doi. org/ 10.1016/j.epsl.2012.07.028
- Kaiser, T., Kelly, W.R., Wasserburg, G.J., 1980. Isotopically Anomalous Silver in the Santa Clara and Piñon Iron Meteorites. *Geophysical Research Letters*, 7(4): 271-274. https://doi.org/10.1029/gl007i004p00271
- Kelly, W.R., Wasserburg, G.J., 1978. Evidence for the Existence of <sup>107</sup>Pd in the Early Solar System. *Geophysical Research Letters*, 5(12): 1079-1082. https://doi. org/ 10.1029/gl005i012p01079
- Kruijer, T.S., Fischer-Gödde, M., Kleine, T., et al., 2013.Neutron Capture on Pt Isotopes in Iron Meteorites and the

Hf-W Chronology of Core Formation in Planetesimals. *Earth and Planetary Science Letters*, 361: 162–172. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.10.014

- Leeman, W.P., Vocke, R.D., McKibben, M.A., 1992. Boron Isotopic Fractionation between Coexisting Vapor and Liquid in Natural Geothermal Systems. International Association of GeoChemistry, 7th International Symposium on Water - Rock Interaction, Park City, Utah, 1007-1010.
- Leya, I., Masarik, J., 2013. Thermal Neutron Capture Effects in Radioactive and Stable Nuclide Systems. *Meteoritics & Planetary Science*, 48(4): 665-685. https://doi.org/ 10.1111/maps.12090
- Li, W., Gou, W.X., Li, W.Q., et al., 2019. Environmental Applications of Metal Stable Isotopes: Silver, Mercury and Zinc. Environmental Pollution, 252:1344-1356. https:// doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.037
- Lodders, K., 2003. Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements. *The Astrophysical Journal Letters*, 591(2): 1220-1247. https://doi.org/ 10.1086/375492
- Lu, D.W., Liu, Q., Zhang, T.Y., et al., 2016. Stable Silver Isotope Fractionation in the Natural Transformation Process of Silver Nanoparticles. *Nature Nanotechnology*, 11 (8):682-686.https://doi.org/10.1038/nnano.2016.93
- Lugmair, G.W., Shimamura, T., Lewis, R.S., et al., 1983.Samarium - 146 in the Early Solar System: Evidence from Neodymium in the Allende Meteorite. *Science*, 222 (4627): 1015-1018. https://doi. org/10.1126/science.222.4627.1015
- Lugmair, G. W., Shukolyukov, A., 1998. Early Solar System Timescales according to <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr Systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(16): 2863-2886. https:// doi.org/10.1016/s0016-7037(98)00189-6
- Luo, Y., Dabek-Zlotorzynska, E., Celo, V., et al., 2010. Accurate and Precise Determination of Silver Isotope Fractionation in Environmental Samples by Multicollector-ICPMS. Analytical Chemistry, 82(9):3922-3928. https://doi.org/10.1021/ac100532r
- Mathur, R., Arribas, A., Megaw, P., et al., 2018. Fractionation of Silver Isotopes in Native Silver Explained by Redox Reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 224:313– 326.https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.011
- Matthes, M., Fischer-Gödde, M., Kruijer, T.S., et al., 2015.
  Pd-Ag Chronometry of Iron Meteorites: Correction of Neutron Capture-Effects and Application to the Cooling History of Differentiated Protoplanets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 169: 45-62. https://doi. org/

10.1016/j.gca.2015.07.027

- Matthes, M., van Orman, J.A., Kleine, T., 2020. Closure Temperature of the Pd-Ag System and the Crystallization and Cooling History of IIIAB Iron Meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 285: 193–206. https://doi. org/ 10.1016/j.gca.2020.07.009
- McCoy, T.J., Walker, R.J., Goldstein, J.I., et al., 2011.Group IVA Irons: New Constraints on the Crystallization and Cooling History of an Asteroidal Core with a Complex History. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(22): 6821-6843.https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.09.006
- Migdisov, A. A., Williams Jones, A. E., 2013. A Predictive Model for Metal Transport of Silver Chloride by Aqueous Vapor in Ore-Forming Magmatic-Hydrothermal Systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104:123-135. https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.11.020
- Moynier, F., Yin, Q.Z., Jacobsen, B., 2007. Dating the First Stage of Planet Formation. The Astrophysical Journal Letters, 671(2): L181-L183. https://doi.org/10.1086/ 525527
- Podosek, F.A., Cassen, P., 1994. Theoretical, Observational, and Isotopic Estimates of the Lifetime of the Solar Nebula. *Meteoritics*, 29(1): 6-25. https://doi.org/10.1111/ j.1945-5100.1994.tb00649.x
- Powell, L.J., Murphy, T.J., Gramlich, J.W., 1982. The Absolute Isotopic Abundance and Atomic Weight of a Reference Sample of Silver. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 87(1): 9. https://doi.org/10.6028/jres.087.002
- Rasmussen, K.L., 1989. Cooling Rates of IIIAB Iron Meteorites. *Icarus*, 80(2): 315-325. https://doi. org/10.1016/ 0019-1035(89)90142-5
- Rasmussen, K.L., Ulff-Møller, F., Haack, H., 1995. The Thermal Evolution of IVA Iron Meteorites: Evidence from Metallographic Cooling Rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(14):3049-3059. https://doi.org/10.1016/ 0016-7037(95)00194-8
- Righter, K., Schönbächler, M., Pando, K., et al., 2020. Ag Isotopic and Chalcophile Element Evolution of the Terrestrial and Martian Mantles during Accretion: New Constraints from Bi and Ag Metal-Silicate Partitioning. Earth and Planetary Science Letters, 552:116590. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116590
- Schauble, E. A., 2007. Role of Nuclear Volume in Driving Equilibrium Stable Isotope Fractionation of Mercury, Thallium, and Other very Heavy Elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(9): 2170-2189. https://doi. org/10.1016/j.gca.2007.02.004

- Schönbächler, M., Carlson, R. W., Horan, M. F., et al., 2007. High Precision Ag Isotope Measurements in Geologic Materials by Multiple-Collector ICPMS: An Evaluation of Dry versus Wet Plasma.*International Journal of Mass Spectrometry*, 261(2-3): 183-191. https://doi. org/ 10.1016/j.ijms.2006.09.016
- Schönbächler, M., Carlson, R. W., Horan, M. F., et al., 2008. Silver Isotope Variations in Chondrites: Volatile Depletion and the Initial <sup>107</sup>Pd Abundance of the Solar System. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(21):5330-5341. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.032
- Schulz, T., Münker, C., Palme, H., et al., 2009. Hf-W Chronometry of the IAB Iron Meteorite Parent Body. *Earth* and Planetary Science Letters, 280(1-4): 185-193. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.01.033
- Scott, E.R.D., Haack, H., McCoy, T.J., 1996.Core Crystallization and Silicate-Metal Mixing in the Parent Body of the IVA Iron and Stony-Iron Meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(9):1615–1631.https://doi.org/ 10.1016/0016-7037(96)00031-2
- Seward, T.M., 1976. The Stability of Chloride Complexes of Silver in Hydrothermal Solutions up to 350 °C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 40(11): 1329-1341. https:// doi.org/10.1016/0016-7037(76)90122-8
- Seward, T.M., Williams-Jones, A.E., Migdisov, A.A., 2014. The Chemistry of Metal Transport and Deposition by Ore-Forming Hydrothermal Fluids. *Treatise on Geochemistry*, 13: 29-57. https://doi.org/10.1016/b978-0-08-095975-7.01102-5
- Stefánsson, A., Seward, T.M., 2003. Experimental Determination of the Stability and Stoichiometry of Sulphide Complexes of Silver (I) in Hydrothermal Solutions to 400 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(7): 1395-1413. https://doi.org/10.1016/s0016-7037(02)01093-1
- Sugiura, N., Hoshino, H., 2003.Mn-Cr Chronology of Five II-IAB Iron Meteorites.*Meteoritics & Planetary Science*, 38 (1): 117-143. https://doi. org/10.1111/j. 1945 -5100.2003.tb01050.x
- Tessalina, S.G., Rankenburg, K., Naumo, V.E., et al., 2015.
  The Ag Isotope Systematics in Native Silver from Some Hydrothermal Deposits: Toward a New Tool for Mineral Deposits Studies. Mineral Resources in a Sustainable World, 13th Society for Geology Applied to Mineral Deposits (SGA) Biennial Meeting, Nancy, France, 647-650.
- Theis, K. J., Schönbächler, M., Benedix, G.K., et al., 2010. Chronology of IAB Iron Meteorites Using the Pd-Ag Decay System. *Meteoritics & Planetary Science*, 73(7):

433-436. https://doi. org/10.1111/j. 1945 5100.2010.01084.x

- Theis, K.J., Schönbächler, M., Benedix, G.K., et al., 2013.Palladium-Silver Chronology of IAB Iron Meteorites.*Earth* and Planetary Science Letters, 361: 402-411. https:// doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.004
- Tolaymat, T.M., El Badawy, A.M., Genaidy, A., et al., 2010. An Evidence-Based Environmental Perspective of Manufactured Silver Nanoparticle in Syntheses and Applications: A Systematic Review and Critical Appraisal of Peer-Reviewed Scientific Papers. *The Science of the Total Environment*, 408(5): 999–1006. https://doi.org/ 10.1016/j.scitotenv.2009.11.003
- Truesdell, A.H., Rye, R.O., Pearson, F.J.J., et al., 1979.Preliminary Isotopic Studies of Fluids from the Cerro Prieto Geothermal Field. *Geothermics*, 8(3-4): 223-229. https://doi.org/10.1016/0375-6505(79)90044-0
- Voisey, C.R., Maas, R., Tomkins, A.G., et al., 2019. Extreme Silver Isotope Variation in Orogenic Gold Systems Implies Multistaged Metal Remobilization during Ore Genesis. *Economic Geology*, 114(2): 233-242. https://doi. org/10.5382/econgeo.2019.4629
- Wasserburg, G.J., 1985.Short-Lived Nuclei in the Early Solar System.University of Arizona Press, Arizona, 703-737.
- Wasson, J. T., Richardson, J. W., 2001. Fractionation Trends among IVA Iron Meteorites: Contrasts with IIIAB Trends. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(6):951-970.https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00597-4
- Wiederhold, J.G., Cramer, C.J., Daniel, K., et al., 2010. Equilibrium Mercury Isotope Fractionation between Dissolved Hg(II) Species and Thiol-Bound Hg. *Environmental Science & Technology*, 44(11): 4191-4197. https:// doi.org/10.1021/es100205t
- Windeati, A., Eniko, R.T., Manuela, A.F., et al., 2018. Silver Isotopes as a Source and Transport Tracer for Gold: A

Reconnaissance Study at the Sheba and New Consort Gold Mines in the Barberton Greenstone Belt, Kaapvaal Craton, South Africa.*Economic Geology*, 113(7):1553-1570.https://doi.org/10.5382/econgeo.2018.4602

- Wittig, N., Humayun, M., Brandon, A.D., et al., 2013. Coupled W-Os-Pt Isotope Systematics in IVB Iron Meteorites: In Situ Neutron Dosimetry for W Isotope Chronology. Earth and Planetary Science Letters, 361:152-161. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.10.013
- Woodland, S. J., Rehkämper, M., Halliday, A. N., 2004. Further Analysis of the Pd - Ag Systematics of Sulphides from the Group Ia Iron Meteorite Canyon Diablo. *Ameri*can Journal of Bioethics Ajob, 16(1):53-56.
- Woodland, S.J., Rehkämper, M., Halliday, A.N., et al., 2005. Accurate Measurement of Silver Isotopic Compositions in Geological Materials Including Low Pd/Ag Meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(8): 2153– 2163.https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.10.012
- Woodrow Wilson Database, 2009. Consumer Products Inventory Project on Emerging Nanotechnologies. A Project of the Woodrow Wilson International Center for Scholars.
- Yang, L., Dabek-Zlotorzynska, E., Celo, V., 2009. High Precision Determination of Silver Isotope Ratios in Commercial Products by MC - ICP - MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 24(11): 1564-1569. https://doi. org/10.1039/b911554d
- Zhang, T., Lu, D., Zeng, L., et al., 2017. Role of Secondary Particle Formation in the Persistence of Silver Nanoparticles in Humic Acid Containing Water under Light Irradiation. *Environmental Science & Technology*, 51(24): 14164-14172.https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04115

### 附中文参考文献

郭琦,2018.银同位素分析方法及在多金属矿床中的应用(硕 士论文).南京:南京大学.