矿物岩石地球化学通报
Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry
Vol.45, 2026

火星分异历史的新约束：铜同位素揭示的硫化物分离机制

王得亮[1,2],李世杰[1*],许英奎[1],朱丹[3]

1. 中国科学院 地球化学研究所 月球与行星科学研究中心,贵阳 550081; 2. 中国科学院大学,北京 101408;
3. 中国科学院 地球化学研究所,关键矿产成矿与预测全国重点实验室,贵阳 550081

摘　要：火星岩浆洋阶段的硫化物分离,是理解其分异历史的关键过程之一,它控制着行星尺度的亲硫元素收支。最近,中国科学院地球化学研究所的研究团队以铜同位素(δ^{65}Cu值)为示踪工具,制约了该过程的效率。研究者通过建立一套地球化学筛选方案,从15块火星陨石中挑选出8块最能代表火星幔原始铜同位素组成的样品,并据此将整体硅酸盐火星的δ^{65}Cu值制约为–0.03±0.08‰。该值明显比球粒陨石吸积模型预测的整体火星值(–0.30±0.09‰)重。为解释这一同位素差异,研究者建立了定量模型来模拟火星不同分异阶段的铜同位素分馏。计算结果表明,在火星岩浆洋晚期(约89%结晶度),硫化物熔体会饱和析出并向核心迁移,这一事件会引发显著的铜同位素分馏。模型还揭示,有效的硫化物分离在岩浆洋结晶变浅至102–105 km深度时停止。此后在残余岩浆洋更浅的阶段所析出的硫化物,已无法下沉至火星核,而是被固存在硅酸盐幔中。这项研究通过整合铜同位素系统学与地球化学定量模拟,制约了火星幔的硫(400~443 μg/g)和铜(6~8 μg/g)丰度,也为探索其他类地天体的分异历史提供了一个新的思路。

关　键　词：行星分异;火星陨石;铜同位素;岩浆演化

中图分类号：P691　　**doi:** 10.3724/j.issn.1007-2802.20250137

Sulfide segregation during Martian differentiation: Constraints from copper isotopes

WANG De-liang[1,2], LI Shi-jie[1*], XU Ying-kui[1], ZHU Dan[3]

1. *Center for Lunar and Planetary Sciences, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang* 550081, *China;*
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 101408, *China;*
3. *State Key Laboratory for Critical Mineral Research and Exploration, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang* 550081, *China*

Abstract: The segregation of sulfides during the Martian magma ocean stage is one of the key processes for understanding Martian differentiation, as it governs the global budget of chalcophile elements. A recent study by Wang et al. (2025) provided constraint of the efficiency of this process through analyzing of the copper isotope composition (δ^{65}Cu) of Martian meteorites. By applying a geochemical screening strategy, the study identified eight samples from 15 meteorites that best represent the pristine Cu isotopic characteristics of the Martian mantle. Based on these representative samples, the δ^{65}Cu value of the bulk silicate Mars was determined to be -0.03‰±0.08‰. This value is heavier than the value derived from the bulk Martian composition model (-0.30‰ ±0.09‰) based on the accretion model. To explain this isotopic discrepancy, a quantitative differentiation model was developed. The model proposes that during the late-stage crystallization of the Martian magma ocean (about 89% crystallization), the sulfide melts become saturated, segregate, and migrate toward the Martian core. This process leads to significant fractionation of copper isotopes

收稿编号:2025-0254,2025-11-12 收到,2025-12-12 改回
基金项目:贵州省高层次创新型人才项目(GCC[2022]017-1);国家自然科学基金资助项目(42373020,42173046)

引用此文:
王得亮,李世杰,许英奎,朱丹. 2026. 火星分异历史的新约束:铜同位素揭示的硫化物分离机制. 矿物岩石地球化学通报, doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20250137
Wang D L,Li S J,Xu Y K,Zhu D. 2026. Sulfide segregation during Martian differentiation: Constraints from copper isotopes. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry,doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20250137

in the residual silicate melt. The model further reveals that efficient sulfide segregation ceases once the magma ocean crystallizes at depths shallower than 102~105 km. Sulfides saturated at shallower depths cannot reach the core are eventually trapped in the Martian mantle. By integrating copper isotopic systematics with quantitative modeling, the study constrains the sulfur (400–443 μg/g) and copper (6–8 μg/g) abundances in the Martian mantle and provides new insights for investigating the differentiation histories of other terrestrial planetary bodies.

Key words: planetary differentiation; Martian meteorites; copper isotopes; magmatic evolution

1 研究背景

类地行星的早期岩浆洋阶段是其内部圈层分异最为剧烈的时期。在此阶段，硫化物熔体（即所谓的“matte”）从硅酸盐熔体中饱和分离，这是控制亲硫元素在核-幔间分配的关键过程。然而，该过程的效率和地球化学效应仍缺乏有效的定量约束。铜（Cu）稳定同位素（δ^{65}Cu）为理解这一过程提供了有效的示踪手段。其地球化学原理是，在硫化物-硅酸盐体系平衡分配时，轻的铜同位素更倾向于进入硫化物相，且这种分馏效应远大于行星核幔分异过程中金属-硅酸盐平衡所产生的分馏（Savage et al.，2015；Xia et al.，2019），从而使δ^{65}Cu成为诊断硫化物分离过程的灵敏指标。

已发表的类地天体样品的δ^{65}Cu数据揭示了较为复杂的比较行星学背景。整体硅酸盐地球（Bulk Silicate Earth，BSE）的δ^{65}Cu值（+0.07‰±0.10‰）比多数球粒陨石重，这可能反映了全球性的硫化物分离事件（Savage et al.，2015）。整体硅酸盐月球（Bulk Silicate Moon，BSMo）则表现出更重的δ^{65}Cu特征（+0.57‰±0.15‰）（Paquet et al.，2025）。但由于BSMo经历的地球化学过程颇为复杂，硫化物分离（Xia et al.，2019）、Cu挥发丢失（Paquet et al.，2025）以及金属熔体分离（Florin et al.，2025）等多种过程都可能对其最终的Cu同位素特征有所贡献，这使得从月球样品数据中单独筛选单一分异过程的同位素记录变得困难。火星的分异历史可能相对简单，是定量研究类地天体岩浆洋分异过程的理想对象。但是，此前关于火星样品的Cu同位素数据非常有限，仅有一块火星陨石中玻璃体的分析结果（δ^{65}Cu=–0.15‰）被报告（Neuman et al.，2022），并不足以代表整体硅酸盐火星（Bulk Silicate Mars，BSMa）。因此，获得可靠的BSMa的Cu同位素组成并建立相应的定量模型，对揭示火星的分异历史和推进比较行星学研究至关重要。

2 火星各储库铜同位素组成的制约

为制约BSMa的δ^{65}Cu值，Wang等（2025）分析了13块辉玻无球粒陨石（shergottite）和2块辉橄无球粒陨石（nakhlite）的Cu同位素组成。考虑到直接对演化历史各异的陨石个体取平均值会引入较大不确定性，研究者设计了一套多步筛选方案（图1），以期识别出最可能保留火星幔的Cu同位素特征的样品。

初步筛选主要是根据岩相学与同位素证据（Ar、Os和Cr）（Brandon et al.，2000；Bogard and Park，2008；Zhu et al.，2022），排除了可能经历过非岩浆过程改造（Zagami和NWA 6963）以及遭受水蚀变（Daly et al.，2019）或火星壳物质混染（Udry and Day，2018）（全部2块nakhlite）等过程影响的样品。所保留的11件样品记录了火星岩浆活动导致的同位素效应，其δ^{65}Cu值分布范围较宽（–0.29‰~+0.12‰）。为了识别后期岩浆过程对火星幔原始Cu同位素特征的改造，需要进行第二轮筛选。Wang等（2025）利用Ni/Co比值以及不相容微量元素（Incompatible Trace Element，ITE）模式等地球化学指标，排除了显示母岩浆硫化物饱和分离（NWA 2975）和显著ITE富集源区混染（NWA 7397和NWA 1068）特征的样本。最终，保留8块陨石样品作为最能代表原始BSMa的Cu同位素特征的陨石作为“核心样品集”（图1）。基于这些代表性样品的平均值，将BSMa的平均δ^{65}Cu值制约为–0.03‰±0.08‰（2SD）。这一筛选方案的有效性依赖于对每块陨石复杂火成历史的准确解译，这也是陨石学研究中的一项重要课题。

在对火星分异过程进行量化模拟时，还需要约束其初始组成（即所谓的“building blocks”）。Wang等（2025）采纳的吸积模型获得了多种非质量依赖同位素体系的支持，该模型认为火星主要由非碳质球粒陨石物质吸积形成（Burkhardt et al.，2021；Kleine et al.，2023；Paquet et al.，2023；Dauphas et al.，2024），最为接近的吸积端元为45%的EH型与55%的H型球粒陨石（Sanloup et al.，1999）。该端元混合模型计算得出整体火星的δ^{65}Cu值为–0.30‰±0.09‰，比BSMa轻约0.27‰。这表明在火星分异期间，其硅酸盐部分的Cu同位素组成相较于火星的初始物质明显变重。

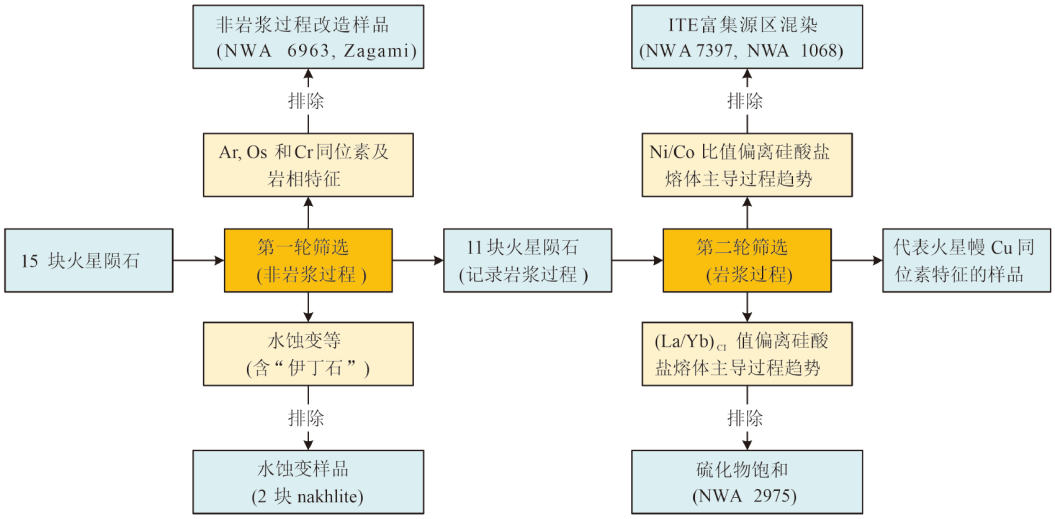


图1 Wang等(2025)的BSMa代表性样品筛选方案

Fig.1 Screening strategy for representative samples of BSMa by Wang et al. (2025)

3 建立分异模型的意义与启示

Wang等(2025)建立了一个单阶段吸积、多阶段分异的定量模型,来量化火星不同演化阶段的Cu同位素分馏。该模型的基础是一系列经高温高压实验参数化的元素分配与同位素分馏体系,以火星的吸积端元作为初始条件,通过模拟计算将$\delta^{65}Cu_{BSMa}$观测值与火星的具体分异历史联系起来(图2)。

模型评估了早期挥发过程的贡献。为了将Cu的挥发影响与其亲铁和亲硫行为造成的结果剥离,研究者选用挥发性相似的钾(K)元素(亲石且非亲硫),以其同位素($\delta^{41}K$)作为类比示踪剂。基于上述选定的吸积端元模型(Sanloup et al.,1999),计算得到整体火星的$\delta^{41}K$值为–0.63‰±0.22‰,而BSMa的观测值为–0.28‰±0.18‰(Tian et al.,2021)。将该$\delta^{41}K$差异归因为挥发亏损,采用富氢条件下(Sossi et al.,2020)的瑞利分馏模型进行计算表明,需要约35%的K挥发丢失。然而,同等比例的Cu亏损对$\delta^{65}Cu$的贡献为+0.09‰,远小于观测到的+0.27‰,这排除了挥发作用是导致BSMa的$\delta^{65}Cu$偏重的主导机制(图3a)。

在评估了蒸发影响之后,模型模拟了两阶段火星核心的形成过程。在第一阶段,计算了火星岩浆洋(Martian Magma Ocean,MMO)在约14 GPa、2100 K的条件下(Righter and Chabot,2011)发生金属分离。结果显示,金属熔体分离后硅酸盐熔体的$\delta^{65}Cu$值为–0.30‰,显著轻于BSMa的观测值(图3a),说明存在一个使硅酸盐储库$\delta^{65}Cu$显著变重的后续分异过程。

Wang等(2025)的模型为此引入了一个MMO晚期硫化物饱和析出并下沉至核心的机制,即核心形成的第二阶段。为确定硫化物饱和的节点,该模型使用alphaMELTS 1.9软件(Ghiorso and Sack,1995;Asimow and Ghiorso,1998;Smith and Asimow,2005)再现了火星岩浆洋在结晶过程中残余硅酸盐熔体的主量元素组成演化轨迹,再结合与化学组成对应的温度和压力条件,就可以追踪残余岩浆洋的硫饱和时的硫含量(Sulfur Content at Sulfide Saturation,SCSS)演变轨迹(Blanchard et al.,2021;Blanchard et al.,2025)。计算结果表明,随着硅酸盐矿物的结晶,熔体中S的浓度不断升高,而其SCSS则因冷却而下降。在岩浆洋结晶度达到约89%时,熔体达到硫饱和。模拟实验研究(Xia et al.,2019)表明,只有在低Ni的硫化物-硅酸盐体系中,才能产生观测到的显著Cu同位素分馏效应。而先期硅酸盐矿物的结晶导致了残余熔体中镍(Ni)浓度显著降低(Le Roux et al.,2011),为使用Cu同位素示踪提供了先决条件。研究者使用Xia等(2019)参数化的Cu的硫化物-硅酸盐分馏系数(作为温度和压力的函数)进行了瑞利分馏计算(图3)。模型结果表明,当残余岩浆洋结晶至约102~105 km的深度时,有效的硫化物分离停止,即此时硅酸盐熔体的$\delta^{65}Cu$值恰好达到BSMa的观测值。该模型认为,残余岩浆洋浅于此深度时,由于体系温度降低,新析出的硫化物液滴的迁移效率下降,无法有效脱离火星幔进入核心。最终导致晚期相对富集重Cu同位素的硫化物被固存在火星幔中(早期析出的硫化物$\delta^{65}Cu$更轻),并且受限于火星较低的地幔对流效率,火星幔没有被完全均一化(图2)。这一机制解释了BSMa相对于火星“building blocks”偏

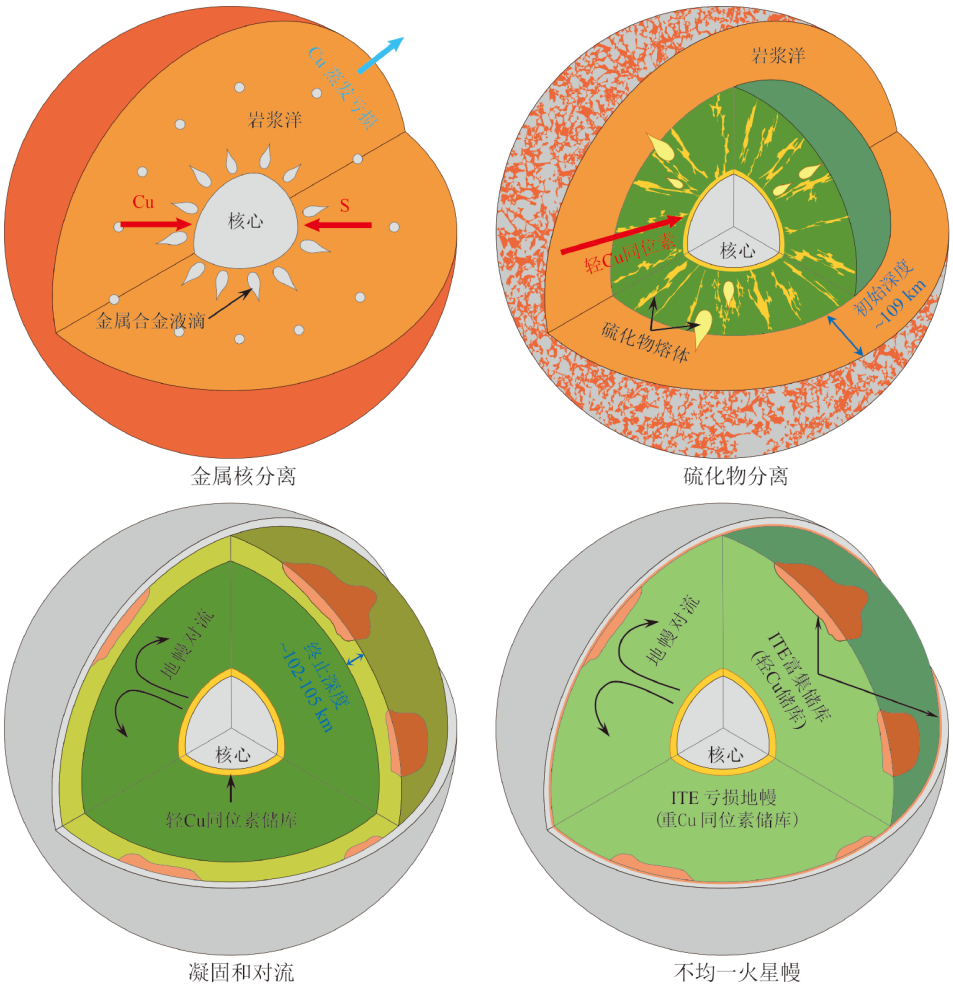
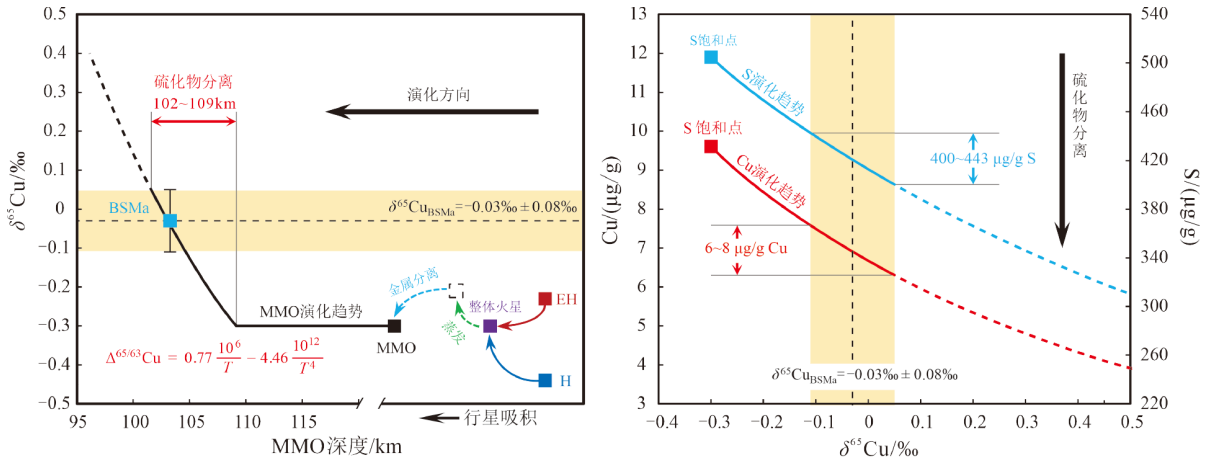


图2 火星演化模型示意图(a,金属核分离;b,硫化物分离;c,地幔凝固和对流;d,不均一火星幔)(修改自Wang et al.,2025)

Fig. 2 Schematic diagram of the Martian evolution model (a, metallic core segregation; b, sulfide segregation; c, solidification and convection; d, heterogeneous mantle)(modified after Wang et al.,2025)



(a)(b)虚线代表硫化物持续分离的外推趋势。Cu的硫化物-硅酸盐同位素分馏系数($\Delta^{65/63}Cu$)的参数参考Xia等(2019)的研究

图3 $\delta^{65}Cu$记录的火星演化特征(图件修改自Wang et al.,2025)

Fig. 3 Characteristics of Martian evolution recorded by $\delta^{65}Cu$ (modified after Wang et al.,2025)

重的Cu同位素特征。基于Cu同位素的制约,模型估算的火星幔硫丰度上限为400~443 μg/g,对应的铜丰度为6~8 μg/g,支持火星幔的亲硫元素普遍亏损的观点。

Wang等(2025)的模型简化了所涉及的部分火星地质过程。例如,模型未考虑岩浆洋堆晶矿物间隙中存在的晶间熔体,它们是一些不相容元素的载体,可能影响元素收支计算。但受限于目前无法准确制约堆晶物的压实效率,此模型结果可视为当前阶段的合理近似值。其次,对天体中S的最终归宿也存在争议,部分观点认为S主要通过挥发丢失(Hirschmann et al., 2021;Wang et al.,2021),但也有研究认为S进入了金属核(Walker et al.,2008;Goldstein et al.,2009)。鉴于目前难以确定行星吸积增生和岩浆洋去气时S的丢失效率,Wang等(2025)并未考虑S的蒸发。虽然这项研究包含一些情境上的简化与近似估算,但它为后续工作提供了模型基础。未来若优化模型,将主要取决于两方面的进展:首先,需开展蒸发模拟实验和高精度的S同位素测试,来量化S的挥发行为,从而更合理地限定S的迁移途径;其次,进行更广泛温压条件下的元素分配实验,可以更准确地参数化S和Cu在复杂地质背景下的分配与同位素分馏。这些拓展工作有望提升模型的稳健性,并使其适用于其他类地天体的分异研究。

作者贡献声明: 王得亮撰写文章初稿,李世杰、许英奎和朱丹对初稿进行审查和修订。

利益冲突声明: 作者保证本文无利益冲突。

参考文献 (References):

Asimow P D, Ghiorso M S. 1998. Algorithmic modifications extending MELTS to calculate subsolidus phase relations. American Mineralogist, 83(9–10): 1127–1132

Blanchard I, Abeykoon S, Frost D J, Rubie D C. 2021. Sulfur content at sulfide saturation of peridotitic melt at upper mantle conditions. American Mineralogist, 106(11): 1835–1843

Blanchard I, Siebert J, Kubik E, Minchenkova A, Calvo L, Wehr N. 2025. Earth's deep magma ocean never reached sulfide saturation. Geochemical Perspectives Letters, 34: 6–10

Bogard D D, Park J. 2008.39Ar-40Ar dating of the Zagami Martian shergottite and implications for magma origin of excess 40Ar. Meteoritics & Planetary Science, 43(7): 1113–1126

Brandon A D, Walker R J, Morgan J W, Goles G G. 2000. Re-Os isotopic evidence for early differentiation of the Martian mantle. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64(23): 4083–4095

Burkhardt C, Spitzer F, Morbidelli A, Budde G, Render J H, Kruijer T S, Kleine T. 2021. Terrestrial planet formation from lost inner solar system material. Science Advances, 7(52): eabj7601

Daly L, Lee M R, Piazolo S, Griffin S, Bazargan M, Campanale F, Chung P, Cohen B E, Pickersgill A E, Hallis L J, Trimby P W, Baumgartner R, Forman L V, Benedix G K. 2019. Boom boom pow: Shock-facilitated aqueous alteration and evidence for two shock events in the Martian nakhlite meteorites. Science Advances, 5(9): eaaw5549

Dauphas N, Hopp T, Nesvorný D. 2024. Bayesian inference on the isotopic building blocks of Mars and Earth. Icarus, 408: 115805

Florin G, Gleißner P, Becker H. 2025. Copper isotopes in mare basalts reveal metal-silicate equilibration in the lunar magma ocean. Geochimica et Cosmochimica Acta, 402: 372–387

Ghiorso M S, Sack R O. 1995. Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures. Contributions to Mineralogy and Petrology, 119(2–3): 197–212

Goldstein J I, Scott E R D, Chabot N L. 2009. Iron meteorites: Crystallization, thermal history, parent bodies, and origin. Geochemistry, 69(4): 293–325

Hirschmann M M, Bergin E A, Blake G A, Ciesla F J, Li J. 2021. Early volatile depletion on planetesimals inferred from C-S systematics of iron meteorite parent bodies. Proceedings of the National Academy of Sciences, 118(13): e2026779118

Kleine T, Steller T, Burkhardt C, Nimmo F. 2023. An inner solar system origin of volatile elements in Mars. Icarus, 397: 115519

Le Roux V, Dasgupta R, Lee C T A. 2011. Mineralogical heterogeneities in the Earth's mantle: Constraints from Mn, Co, Ni and Zn partitioning during partial melting. Earth and Planetary Science Letters, 307(3–4): 395–408

Neuman M, Gargano A, Shearer C K, Wang K, Sharp Z, Ziegler K, Simon J. 2022. Volatile element evolution in the martian crust: Communications with the martian surface and atmosphere, 53rd Lunar and Planetary Science Conference. Lunar and Planetary Institute, Houston, 1385

Paquet M, Moynier F, Sossi P A, Dai W, Day J M D. 2025. Volatile loss history of the Moon from the copper isotopic compositions of mare basalts. Earth and Planetary Science Letters, 656: 119250

Paquet M, Sossi P A, Moynier F. 2023. Origin and abundances of volatiles on Mars from the zinc isotopic composition of Martian meteorites. Earth and Planetary Science Letters, 611: 118126

Righter K, Chabot N L. 2011. Moderately and slightly siderophile element constraints on the depth and extent of melting in early Mars. Meteoritics & Planetary Science, 46(2): 157–176

Sanloup C, Jambon A, Gillet P. 1999. A simple chondritic model of Mars. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 112(1–2): 43–54

Savage P S, Moynier F, Chen H, Shofner G, Siebert J, Badro J, Puchtel I S. 2015. Copper isotope evidence for large-scale sulphide fractionation during Earth's differentiation. Geochemical Perspectives Letters: 53–64

Smith P M, Asimow P D. 2005. Adiabat_1ph: A new public front-end to the MELTS, pMELTS, and pHMELTS models. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 6(2): 2004GC000816

Sossi P A, Moynier F, Treilles R, Mokhtari M, Wang X, Siebert J. 2020. An experimentally-determined general formalism for evaporation and isotope fractionation of Cu and Zn from silicate melts between 1300 and 1500 ℃

and 1 bar. Geochimica et Cosmochimica Acta, 288: 316–340

Tian Z, Magna T, Day J M D, Mezger K, Scherer E E, Lodders K, Hin R C, Koefoed P, Bloom H, Wang K. 2021. Potassium isotope composition of Mars reveals a mechanism of planetary volatile retention. Proceedings of the National Academy of Sciences, 118(39): e2101155118

Udry A, Day J M D. 2018.1.34 billion-year-old magmatism on Mars evaluated from the co-genetic nakhlite and chassignite meteorites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 238: 292–315

Walker R J, McDonough W F, Honesto J, Chabot N L, McCoy T J, Ash R D, Bellucci J J. 2008. Modeling fractional crystallization of group IVB iron meteorites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(8): 2198–2216

Wang D L, Zhu D, Xu Y K, Wang S J, Li S J, Liu Z R, Li Y, Li Z, Tang H, Li X Y, Liu J Z. 2025. Martian differentiation history inferred from copper isotopes. Nature Communications, 16: 9298

Wang W Z, Li C H, Brodholt J P, Huang S C, Walter M J, Li M, Wu Z Q, Huang F, Wang S J. 2021. Sulfur isotopic signature of Earth established by planetesimal volatile evaporation. Nature Geoscience, 14(11): 806–811

Xia Y, Kiseeva E S, Wade J, Huang F. 2019. The effect of core segregation on the Cu and Zn isotope composition of the silicate Moon. Geochemical Perspectives Letters, 12:12–17

Zhu K, Schiller M, Pan L, Saji N S, Larsen K K, Amsellem E, Rundhaug C, Sossi P, Leya I, Moynier F, Bizzarro M. 2022. Late delivery of exotic chromium to the crust of Mars by water-rich carbonaceous asteroids. Science Advances, 8(46): eabp8415

（本文责任编辑：刘莹；英文审校：肖保华）

本文第一作者简介：王得亮，1994年生，中国科学院地球化学研究所行星科学专业在读博士研究生。主要从事陨石学与天体化学研究，研究方向为火星演化历史与岩浆活动、小行星形成与演化等，相关成果以第一作者发表于*Nature Communications*等期刊上。
作者邮箱：wangdeliang21@mails.ucas.ac.cn

本文通信作者简介：李世杰，1978年生，中国科学院地球化学研究所研究员、博士生导师，长期从事陨石学与行星科学研究，在国内外学术期刊上发表论文50余篇。以第一完成人获2018年贵州省自然科学二等奖，2022年入选贵州省第六批高层次人才。主要研究成果包括发现原始无球粒陨石可由球粒陨石质物质经热变质演化而来的直接证据，并提出Acapulcoite-Lodranite族与Winonaite陨石母体小行星的多圈层结构模型；建立了岩石样品无损、无污染的高精度三维体积测量新方法；发现陨石中K和Zn在天体撞击熔融过程中表现出显著且方向相反的同位素分馏行为；提出灶神星早期可能经历类似月球岩浆洋的分异并形成原始钙长岩壳的观点。
作者邮箱：lishijielpsc@mail.gyig.ac.cn