

# GELENEKSEL VE GELENEKSEL OLMAYAN DURAYLI İZOTOPLARIN PETROLOJİDE KULLANIMI

Editör:

Prof. Dr. Mehmet ARSLAN ve Prof. Dr. İrfan TEMİZEL

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$

$\delta^{18}\text{O}$



## **BİDGE Yayınları**

Geleneksel ve Geleneksel Olmayan Duraylı İzotopların Petrolojide Kullanımı

**Editör:** Prof. Dr. Mehmet ARSLAN ve Prof. Dr. İrfan TEMİZEL

**ISBN:** 978-625-8989-42-7

1. Baskı

Sayfa Düzeni: Gözde YÜCEL

Yayınlama Tarihi: 18.06.2026

BİDGE Yayınları

Bu eserin bütün hakları saklıdır. Kaynak gösterilerek tanıtım için yapılacak kısa alıntılar dışında yayıncının ve editörün yazılı izni olmaksızın hiçbir yolla çoğaltılamaz.

Sertifika No: 71374

Yayın hakları © BİDGE Yayınları

[www.bidgeyayinlari.com.tr](http://www.bidgeyayinlari.com.tr) - [bidgeyayinlari@gmail.com](mailto:bidgeyayinlari@gmail.com)

Krc Bilişim Ticaret ve Organizasyon Ltd. Şti.

Güzeltepe Mahallesi Abidin Daver Sokak Sefer Apartmanı No: 7/9 Çankaya / Ankara



## İÇİNDEKİLER

TEMEL KAVRAMLAR, FRAKSİYONLAŞMA MEKANİZMALARI VE ANALİTİK YAKLAŞIMLAR.....	4
İRİFAN TEMİZEL .....	4
EMEL ABDİOĞLU YAZAR .....	4
GELENEKSEL DURAYLI İZOTOP SİSTEMLERİ .....	27
EMEL ABDİOĞLU YAZAR .....	27
MEHMET ARSLAN.....	27
GELENEKSEL OLMAYAN DURAYLI İZOTOP SİSTEMLERİ	91
MEHMET ARSLAN.....	91
İRİFAN TEMİZEL .....	91

# TEMEL KAVRAMLAR, FRAKSİYONLAŞMA MEKANİZMALARI VE ANALİTİK YAKLAŞIMLAR

İRAN TEMİZEL<sup>1</sup>  
EMEL ABDİOĞLU YAZAR<sup>2</sup>

## Giriş

İzotoplar, çekirdeklerinde aynı sayıda proton ancak farklı sayıda nötron bulunan atomlardır (Hoefs, 2015). Bu farklılık, elementin kimyasal özelliklerini büyük ölçüde değiştirmezken atom kütlelerinde değişime neden olur. İzotoplar, genel olarak radyojenik ve duraylı olmak üzere iki gruba ayrılır. Duraylı izotop fraksiyonlaşması, izotop etkisi nedeniyle iki madde veya iki faz arasında izotopların dağılımı sırasında bir elementin duraylı izotop bileşiminin değişmesi olgusunu tanımlar (Hoefs, 2015). Duraylı izotop fraksiyonlaşması; farklı jeokimyasal, çevresel ve biyolojik süreçler sırasında meydana gelerek duraylı izotop oranlarında değişimlere neden olabilir (Baskaran, 2012). Duraylı izotoplar,

---

<sup>1</sup> Prof. Dr., Karadeniz Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Orcid: 0000-0002-6293-8649

<sup>2</sup> Prof. Dr., Karadeniz Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Orcid: 0000-0001-5196-8060

jeokimya ve petrolojide kayaçların oluşum süreçlerini, magmatik evrimini ve kabuk–manto etkileşimlerini anlamada kullanılan güçlü bir izleme aracıdır. Radyoaktif bozunmaya uğramayan aynı elementin izotopları (örn., O, C, H, Fe, Li, Cu ve Zn) arasındaki küçük kütle farkları, doğal fiziksel ve kimyasal süreçler sırasında ölçülebilir fraksiyonlaşmalara yol açar. Bu fraksiyonlaşmalar; sıcaklık, faz değişimi, oksidasyon–indirgeme koşulları ve akışkan etkileşimleri gibi jeolojik parametreleri hassas biçimde yansıtır. Bu bağlamda duraylı izotop jeokimyası, özellikle magmatik sistemlerin kaynağının belirlenmesi, hidrotermal alterasyon süreçlerinin izlenmesi ve metamorfik denge koşullarının ortaya konulmasında kritik bir rol oynar. Bu yaklaşım, karmaşık tektonik ortamlarda kayaçların petrojenezinin ortaya konulmasında önemli katkılar sunmaktadır. Ayrıca duraylı izotop fraksiyonlaşması, çevresel ve biyolojik sistemlerde elementlerin kaynaklarını izlemek ve taşınım süreçlerini incelemek için yenilikçi bir araç olarak kullanılabilir (Yuan vd., 2004; Walczyk ve von Blanckenburg, 2005). Son birkaç on yılda, C, H, O, N ve S gibi “geleneksel” duraylı izotoplar, bu elementlerin biyojeokimyasal döngülerine ilişkin anlayışımızı büyük ölçüde genişletmiştir (Epov vd., 2011; Wiederhold, 2015). Bununla birlikte, geçiş elementleri ve ağır metal elementleri gibi geleneksel olmayan izotop sistemleri için analitik cihazlar ve yöntemler hâlen yetersizdir; bu durum, bunların araştırılması ve uygulanmasını ciddi biçimde sınırlandırmaktadır. Bu izotoplar genellikle “geleneksel olmayan (non-traditional)” duraylı izotoplar olarak adlandırılır (Şekil 1). Geleneksel olmayan duraylı izotop sistemleri; Li, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, W ve Tl gibi çoğunlukla metal veya metaloid karakterli elementleri kapsar. Bu sistemlerde doğal fraksiyonlaşmalar çoğu zaman per milin küçük kesirleri düzeyinde olduğundan, sonuçların yorumlanabilmesi için yüksek hassasiyetli ölçüm, etkin kimyasal saflaştırma, matriks etkilerinin kontrolü ve laboratuvarlar arası ölçek tutarlılığı

zorunludur (Teng vd., 2017; Wiederhold, 2015). Bu nedenle “analitik yöntemlerin yetersizliği”nden çok, her izotop sistemi için standardizasyon, girişim düzeltmeleri ve kalite kontrol süreçlerinin titizlikle uygulanması temel sınırlayıcı faktör olarak görülmelidir.

**Şekil 1.** Geleneksel ve geleneksel olmayan duraylı izotopların periyodik tabloda dağılımı (Ionov vd., 2024).

H												He					
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						
*		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Tm	Yb	Lu		
*		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Fm	Md	No	Lr		

## Analitik metotlar

Günümüzde geleneksel ve geleneksel olmayan duraylı izotop bileşimlerinin ölçümü esas olarak kütle spektrometrisi (MS) tekniğine dayanmaktadır. Başlıca teknikler gaz kaynaklı kütle spektrometrisi (IRMS), termal iyonizasyon kütle spektrometrisi (TIMS) ve çok kolektörlü indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (MC-ICP-MS) (Albarède ve Beard, 2004). Bu teknikler benzer analizör sistemlerine sahip olmakla birlikte, örnek giriş ve iyonizasyon mekanizmaları bakımından birbirinden farklılık göstermektedir. Gaz kaynaklı IRMS özellikle H, C, N, O ve S gibi geleneksel hafif element izotoplarının ölçümünde temel tekniktir. Halojen izotopları ise örnek hazırlama stratejisine bağlı olarak gaz

kaynaklı veya plazma kaynaklı sistemlerle ölçülebilir (Aeppli vd., 2010; Gelman ve Halicz, 2010).

### **Geleneksel duraylı izotop sistemlerinde ölçüm yaklaşımları**

Geleneksel duraylı izotop sistemlerinde temel amaç, analiz edilecek elementin uygun bir gaz fazına dönüştürülerek izotop oranlarının IRMS ile ölçülmesidir. Oksijen izotop analizlerinde silikat ve oksit minerallerinden oksijen çoğunlukla lazer-florinasyon yöntemiyle serbestleştirilir. Açığa çıkan O<sub>2</sub> doğrudan ölçülebilir ya da geleneksel gaz kaynaklı sistemlerde CO<sub>2</sub>'ye dönüştürülebilir. Bu yaklaşım, özellikle silikat minerallerinde yüksek doğruluk ve tekrarlanabilirlik sağladığı için yaygın olarak kullanılmaktadır (Sharp, 2017; Kim vd., 2019). Karbonatlarda  $\delta^{18}\text{O}$  ve  $\delta^{13}\text{C}$  analizleri, karbonatın susuz/yoğun ortofosforik asitle (yaklaşık %100-103 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) kontrollü sıcaklıkta reaksiyona sokulması ve açığa çıkan CO<sub>2</sub> gazının ölçülmesine dayanır; bu yöntem karbonat izotop jeokimyasında klasik ve standart bir yaklaşımdır (McCrea, 1950; Swart, 2019). Su örneklerinde  $\delta^{18}\text{O}$  tayini için geleneksel olarak su-CO<sub>2</sub> dengeleme yöntemi kullanılır. Günümüzde su ve bazı katı örneklerin H-O izotop analizlerinde yüksek sıcaklık dönüşüm/elementel analizör-IRMS sistemleri de yaygın biçimde kullanılmaktadır.

Lazer soğurma temelli teknikler (örneğin CRDS ve OA-ICOS), özellikle su örneklerinde hızlı  $\delta^2\text{H}$  ve  $\delta^{18}\text{O}$  ölçümlerine olanak sağlar. Ancak organik madde, çözünmüş tuzlar, bellek etkisi ve spektral girişimler ölçümü etkileyebileceğinden, bu tekniklerle elde edilen verilerin uluslararası su standartları ve laboratuvar içi kontrol örnekleriyle doğrulanması gerekir.

Yerinde oksijen izotop analizleri özellikle zirkon, kuvars, karbonat ve fosfat gibi minerallerde ikincil iyon kütle spektrometresiyle (SIMS/iyon mikroprob) yapılabilmektedir. Bu analizler mikrometre ölçeğinde izotopik zonlanmaların

belirlenmesine olanak sağladığından, tüm-kayaç (bulk) analizlerle ayırt edilemeyen magmatik, metamorfik veya diyajenetik süreçlerin çözümlenmesinde önemli avantaj sunar. Bununla birlikte ölçüm duyarlılığı mineral matrisi, standart seçimi, tane homojenliği ve analitik koşullara bağlıdır; bu nedenle yerinde analizler uygun matriks-eşlenik standartlarla kalibre edilmelidir (Valley ve Kita, 2009; Kita vd., 2009; Liebmann vd., 2023). Geleneksel gaz kaynaklı IRMS ölçümlerinde  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  ve  $\delta^2\text{H}$  için tekrarlanabilirlik çoğu durumda yaklaşık  $\% \pm 0.1$  düzeyindedir; SIMS analizlerinde ise bu değer mineral ve yöntemle bağlı olarak genellikle daha yüksek belirsizlik aralığında, yaklaşık  $\% \pm 0.15-0.30$  düzeyinde olabilir.

Hidrojen izotop analizlerinde sulu mineraller, volkanik camlar veya kayaç örnekleri önce vakum altında ısıtılarak yapısal suyun açığa çıkarılması esasına göre hazırlanır. Açığa çıkan su daha sonra çinko indirgeme yöntemiyle ya da yüksek sıcaklık dönüşüm sistemlerinde  $\text{H}_2$  gazına dönüştürülür ve  $\delta^2\text{H}$  değeri IRMS ile ölçülür (Vennemann ve O'Neil, 1993). Karbon izotop analizlerinde karbonatlar doğrudan  $\text{CO}_2$  gazı üzerinden, organik maddeler ise çoğunlukla elementel analizör-IRMS sistemlerinde yanma yoluyla  $\text{CO}_2$ 'ye dönüştürülerek analiz edilir. Nitrojen izotoplarında örnekler genellikle yanma/indirgeme düzeneklerinde  $\text{N}_2$  gazına dönüştürülür ve  $\delta^{15}\text{N}$  değeri  $\text{N}_2$  molekülü üzerinden belirlenir. Çok düşük nitrojen derişimine sahip silikat kayaçlarında veya çok küçük numune miktarlarında, gaz kromatografisi, özel yanma-indirgeme fırınları ve He taşıyıcı gazı kullanılan hassas sürekli akış sistemleri tercih edilir; N bakımından zengin nitrürler ve elmas gibi minerallerde ise iyon probu ile mikro-ölçekli analizler yapılabilir (Cartigny ve Marty, 2013).

Kükürt izotop analizlerinde klasik yaklaşım, sülfür veya sülfat fazlarından  $\text{SO}_2$  gazı üretilmesi ve  $\delta^{34}\text{S}$  değerinin gaz kaynaklı IRMS ile ölçülmesine dayanır. Modern çoklu kükürt izotop

çalışmalarında ise yalnızca  $\delta^{34}\text{S}$  değil, düşük bolluktaki  $\delta^{33}\text{S}$  ve  $\delta^{36}\text{S}$  izotop oranları da hedeflendiğinden, daha yüksek duyarlılık ve daha sıkı standartlaştırma gereklidir. Bu nedenle güncel çalışmalarda  $\text{SF}_6$  gazı üzerinden yüksek çözünürlüklü IRMS, SIMS veya çoklu toplayıcı kütle spektrometrisi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yaklaşımlar özellikle kütle-bağımsız kükürt izotop fraksiyonlaşmalarının belirlenmesinde önem taşır.

### **Geleneksel olmayan duraylı izotop sistemlerinde ölçüm yaklaşımları**

Geleneksel olmayan duraylı izotopların analizinde ilk zamanlarda termal iyonizasyon kütle spektrometresi (TIMS; Bürger vd., 2015) ve ikincil iyon kütle spektrometresi (SIMS; Sangely vd., 2015) yöntemleri kullanılmıştır. Ancak son yirmi yılda geliştirilen çoklu toplayıcı indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (MC-ICP-MS), çok çeşitli geçiş ve ağır metal sistemlerinde yerinde (in-situ) izotop oranı ölçümlerinin yüksek hassasiyetle yapılmasına olanak tanımıştır. TIMS yöntemi ise yaklaşık 0.5 eV'lik iyon demeti sağlayabilmekte olup, iyonlaşma potansiyeli 7.5 eV'den düşük olan alkali metaller ve nadir toprak elementleri gibi sistemlerin yüksek hassasiyetle analizine olanak tanımaktadır (Sahoo ve Masuda, 1998; Bürger vd., 2015).

Son yirmi yılda geliştirilen MC-ICP-MS tekniği, geleneksel olmayan duraylı izotop jeokimyasında önemli bir ilerleme sağlayarak çok çeşitli geçiş, hafif ve ağır metal sistemlerinde yüksek hassasiyetli izotop oranı ölçümlerini mümkün kılmıştır. Duraylı izotop oranlarının MC-ICP-MS ile ilk başarılı uygulamaları Walder ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilmiş olup (Walder vd., 1993), bu teknik daha sonra izotop jeokimyasında yaygın şekilde kullanılmaya başlanmıştır. MC-ICP-MS, ICP kaynağının sağladığı yüksek iyonlaşma verimliliğini, termal iyonizasyon sistemlerinin çoklu Faraday toplayıcıları aracılığıyla elde edilen yüksek ölçüm

hassasiyeti ile birleştirmektedir (Becker, 2005; Albarède ve Beard, 2004; Vanhaecke ve Degryse, 2012). Bu teknik; örnek giriş sistemi, indüktif eşleşmiş argon (Ar) plazması, iyon transfer sistemi ve çoklu kütle analizörlerinden oluşmakta olup, farklı izotop demetlerinin aynı anda Faraday kapları veya iyon sayıcılar üzerinde ölçülmesine imkân tanımaktadır. Böylece izotop oranları yüksek doğruluk ve hassasiyetle belirlenebilmektedir.

Diğer kütle spektrometrisi teknikleriyle karşılaştırıldığında MC-ICP-MS; yüksek iyonizasyon verimliliği, yüksek kütle çözünürlüğü, düşük tespit limitleri ve yüksek örnek analiz kapasitesi gibi önemli avantajlara sahiptir (Epov vd., 2005; Douthitt, 2008; Yang, 2009). Bu nedenle son yirmi yılda V, Ba, K, Pt, Pd, Ag, Er, Ce ve Si gibi daha önce sınırlı uygulama alanına sahip birçok elementin duraylı izotop analizlerinde yaygın biçimde kullanılmaya başlanmıştır (Wieser vd., 2004; Potter vd., 2005; Georg vd., 2006; Buhl vd., 2007; Platzner vd., 2008; Yang, 2009). Analitik kapasitedeki gelişmeler, geleneksel olmayan duraylı izotop sistemlerinin çevre bilimleri, biyojeokimya, metalojenez, magmatik süreçler ve petrojenez araştırmaları gibi çok çeşitli disiplinlerde uygulanmasını mümkün hâle getirmiştir.

MC-ICP-MS sistemlerinde ICP kaynağı, numunelerin hem çözeltide hem de lazer ablasyonuyla üretilen aerosol formunda cihaza verilmesine olanak sağlamaktadır. Bununla birlikte, yöntemin yüksek doğruluk ve hassasiyeti büyük ölçüde örnek hazırlama süreçlerinin optimizasyonuna bağlıdır. Analitik doğruluğu etkileyen başlıca faktörler; (i) moleküler girişimlerin nicel olarak giderilmesi ve (ii) örnek matrisi ile saflığa bağlı olarak gelişen izobarik girişimlerin ve cihaz kaynaklı kütle yanlılığının (mass bias) düzeltilmesidir (Lu vd., 2017). Tüm MC-ICP-MS sistemlerinde plazma taşıyıcı gazı olarak argon kullanılması nedeniyle argon kökenli girişimler yöntemin doğal bir özelliği olmakla birlikte, bu

etkiler desolvasyon nebulizatörleri ve benzeri tekniklerle büyük ölçüde azaltılabilmektedir.

MC-ICP-MS analizlerinde yüksek doğruluk ve hassasiyetin sağlanabilmesi için örneklerin analiz öncesinde kimyasal olarak saflaştırılması gerekmektedir. Kayaç örnekleri genellikle temiz laboratuvar koşullarında yüksek saflıkta HF–HNO<sub>3</sub> karışımları kullanılarak çözüldürülmekte, ardından iyon değişim kromatografisi yoluyla saflaştırılmaktadır. Bu süreç, matriks bileşenlerinin uzaklaştırılması ve iyon sinyallerinin kararlılığının artırılması açısından kritik öneme sahiptir. Alet kaynaklı kütle fraksiyonlanmasının düzeltilmesinde ise üç temel yaklaşım kullanılmaktadır: (i) standart–örnek sıralama yöntemi (standard–sample bracketing), (ii) örneğe ve standarda benzer kimyasal davranış gösteren bir element eklenmesine dayanan harici normalizasyon ve (iii) analiz edilen elementin iki duraylı izotopunu içeren zenginleştirilmiş bir çözeltinin kullanıldığı çift izotop zenginleştirme (double spike) yöntemi (Coath vd., 2017).

### **Referans standartlar, ölçekler ve dönüşümler**

Geleneksel duraylı izotop sistemlerinde kullanılan uluslararası referans materyaller Brand vd. (2014) tarafından IUPAC teknik raporu kapsamında ayrıntılı olarak ele alınmıştır.  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  ve  $\delta^{34}\text{S}$  sistemlerinde sonuçlar sırasıyla VSMOW/VSMOW2, VPDB, AIR-N<sub>2</sub> ve VCDT gibi kabul görmüş ölçeklere göre raporlanır. VSMOW “Viyana Standart Ortalama Okyanus Suyu”nu, VPDB “Viyana Pee Dee Belemniti” ölçeğini, AIR-N<sub>2</sub> atmosferik nitrojen ölçeğini ve VCDT kükürt izotopları için Vienna Canyon Diablo Troilite ölçeğini ifade eder. Güncel raporlamada yalnızca  $\delta$  değeri değil, kullanılan ikincil standartlar, normalizasyon prosedürü, belirsizlik tanımı ve uzun dönem dış tekrarlanabilirlik de belirtilmelidir. Bu yaklaşım, özellikle laboratuvarlar arası karşılaştırılabilirlik ve veri izlenebilirliği

açısından zorunludur. Geleneksel ve geleneksel olmayan duraylı izotoplar için ölçüm doğruluğu ve tekrarlanabilirliği, uluslararası kabul görmüş referans standartlarıyla (Tablo 1 ve 2) gerçekleştirilen çoklu ölçümler ve rastgele seçilen örneklerin tekrarlı analizleri yoluyla kontrol edilmektedir. Cihaz sürüklenmesini (drift) azaltmak amacıyla uygun durumlarda içsel normalizasyon uygulanmaktadır.

Analitik sonuçlar raporlanırken yalnızca ortalama  $\delta$  değeri değil, ölçüm belirsizliği de verilmelidir. Belirsizlik çoğu çalışmada  $1\sigma$ ,  $2\sigma$ , standart hata veya uzun dönem dış tekrarlanabilirlik olarak raporlanır. Bu nedenle tablo ve şekil başlıklarında hangi belirsizlik tanımının kullanıldığı açıkça belirtilmelidir. Standart-örnek sıralaması, ikincil standartların tekrarlı ölçümü, kör örnekler, tekrarlı çözündürme ve kromatografi verimi gibi kalite kontrol adımları, özellikle geleneksel olmayan izotop sistemlerinde sonuçların güvenilirliği açısından zorunludur.

VSMOW/VSMOW2 ve SLAP/SLAP2  $\delta^2\text{H}$  ve  $\delta^{18}\text{O}$  ölçümlerinde kullanılan temel referans sularıdır. Karbon izotopları VPDB ölçeğine göre, nitrojen izotopları atmosferik  $\text{N}_2$  yani AIR- $\text{N}_2$  ölçeğine göre, kükürt izotopları ise VCDT ölçeğine göre raporlanır. VCDT ölçeği,  $\text{Ag}_2\text{S}$  bileşimli IAEA-S-1 referans malzemesine  $\delta^{34}\text{S}=\text{‰}-0.3$  değeri atanarak tanımlanmıştır. Güncel kullanımda karbonat  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  verileri için IAEA-603, VPDB ölçeğinin pratik gerçekleştirilmesinde ana kalibratör olarak; LSVEC ise  $\delta^{13}\text{C}$  için tarihsel/önerilmeyen,  $\delta^7\text{Li}$  için ise temel sıfır noktası olarak değerlendirilmelidir.

Farklı referans ölçeklerinde raporlanan ölçümler, yalnızca uygun ve tanımlı dönüşüm eşitlikleri kullanılarak karşılaştırılmalıdır. Örneğin karbonat  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri VPDB ölçeğinden VSMOW ölçeğine dönüştürülürken Kim vd. (2015) tarafından verilen eşitlik kullanılabilir:

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 1.03092 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} + 30.92$$

**Tablo 1.** Geleneksel duraylı izotop sistemleri ve bunların analizi için kullanılan başlıca referans standartlar.

Element	İzotop ( $\delta$ )	İzotop oranı	Standart ( $\delta = 0$ için)	İkincil standart	Bileşim ( $\delta = 0$ için)
H	$\delta^2\text{H}$ ( $\delta\text{D}$ )	$^2\text{H}/^1\text{H}$	VSMOW/ VSMOW2; SLAP/SLAP2	GISP, GISP2, USGS su standartları, NBS 22	$\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{H}_2$ gazı
O	$\delta^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	VSMOW/ VSMOW2; SLAP/SLAP2	GISP, USGS/IAEA su standartları	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{O}_2$ veya $\text{CO}_2$
O	$\delta^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	VPDB	NBS 19, NBS 18, IAEA-603	Karbonattan fosforik asitle açığa çıkan $\text{CO}_2$
C	$\delta^{13}\text{C}$	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	VPDB	NBS 19, IAEA-603, NBS 22; LSVEC tarihsel/ikincil	$\text{CO}_2$ , karbonat veya organik madde
N	$\delta^{15}\text{N}$	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	AIR- $\text{N}_2$	IAEA-N-1, IAEA-N-2, USGS25, USGS26	$\text{N}_2$
S	$\delta^{34}\text{S}$	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	VCDT	IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3, NBS 127	$\text{SO}_2$ veya $\text{SF}_6$ ; sülfür/sülfat fazları

Bu dönüşüm özellikle karbonat oksijen izotop verilerinin farklı ölçeklerde karşılaştırılması için uygundur. Su, silikat veya oksit örnekleri için verinin hangi gaz dönüşüm yolu, standart ölçek ve normalizasyon yaklaşımıyla elde edildiği ayrıca belirtilmelidir. Aksi halde yalnızca matematiksel dönüşüm yapmak laboratuvarlar arası izlenebilirliği garanti etmez.

**Tablo 2.** Başlıca geleneksel olmayan duraylı izotop sistemleri ve bunların analizi için kullanılan başlıca referans standartlar.

Element	İzotop ( $\delta$ )	İzotop oranı	Standart ( $\delta = 0$ için)	İkincil standart	Bileşim ( $\delta = 0$ için)
Mg	$\delta^{26}\text{Mg}$	$^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	DMS-3	IRMM-009	Mg metal veya $\text{MgCO}_3$ çözeltisi
Fe	$\delta^{56}\text{Fe}$	$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$	IRMM-014	IRMM-524A/B	Fe metal
Ca	$\delta^{44}\text{Ca}$	$^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$	NIST SRM 915a	NIST SRM 915b/c; NIST 1400, 1486	$\text{CaCO}_3$
Ti	$\delta^{49}\text{Ti}$	$^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$	OL-Ti; NIST-Ti	NIST SRM 3162a	Ti metal
V	$\delta^{51}\text{V}$	$^{51}\text{V}/^{50}\text{V}$	NIST SRM 967	NIST SRM 3165	V metal veya $\text{V}_2\text{O}_5$ çözeltisi
Cr	$\delta^{53}\text{Cr}$	$^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$	NIST SRM 979	NIST 3112a	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ veya Cr metal
Ni	$\delta^{60}\text{Ni}$	$^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni}$	NIST SRM 986	NIST 989	Ni metal
Zn	$\delta^{66}\text{Zn}$	$^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$	JMC 3-0749L	IRMM-3702	Zn metal veya $\text{ZnCl}_2$ çözeltisi
Cu	$\delta^{65}\text{Cu}$	$^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$	NIST SRM 976	NIST 3114	Cu metal veya $\text{CuCl}_2$ çözeltisi
Li	$\delta^7\text{Li}$	$^7\text{Li}/^6\text{Li}$	L-SVEC (NIST SRM 8545)	IRMM-016	$\text{Li}_2\text{CO}_3$
K	$\delta^{41}\text{K}$	$^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$	NIST SRM 985	NIST SRM 3141a	$\text{K}_2\text{CO}_3$ çözeltisi
Mo	$\delta^{98}\text{Mo}$	$^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$	NIST SRM 3134	NIST 3139	Mo metal veya $\text{MoO}_3$ çözeltisi
W	$\delta^{186}\text{W}$	$^{186}\text{W}/^{184}\text{W}$	NIST SRM 3163	Alfa Aesar W	W metal veya çözeltisi
B	$\delta^{11}\text{B}$	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	NIST SRM 951a	IRMM-011	Borik asit

## İzotop fraksiyonlaşması

İzotop fraksiyonlaşması, aynı elementin farklı izotoplarının fiziksel veya kimyasal süreçlerde birbirinden farklı şekilde dağılması sonucu meydana gelir. Fraksiyonlaşmanın büyüklüğü, elementin atom kütlesi, bağ enerjileri ve kimyasal bağların titreşim frekanslarına bağlıdır. Magmatik sistemlerde izotop fraksiyonlaşmasını etkileyen başlıca faktörler şunlardır; (i) oksidasyon durumu (valans değişimi), (ii) koordinasyon ortamı (örn., oktahedral, tetrahedral), (iii) mineral–ergiyik denge koşulları ve (iv) difüzyon süreçleri ve kinetik etkiler. Genellikle düşük sıcaklıklarda fraksiyonlaşma büyüktür; ancak hassas cihazlarla yüksek sıcaklıklardaki ( $\geq 1000$  °C) çok küçük farklar dahi ölçülebilir hale gelmiştir (Sossi vd., 2020).

Duraylı izotop bileşimleri mutlak izotop bollukları yerine, uluslararası kabul görmüş bir standarda göre tanımlanan  $\delta$  (delta) değeriyle ifade edilir.  $\delta$  değeri genellikle ilgili elementin ağır/hafif izotop oranı üzerinden hesaplanır ve binde (‰, per mil) birimiyle raporlanır:

$$\delta_A = \left( \frac{R_A}{R_{St}} - 1 \right) \times 10^3$$

Burada  $R_A$ örneğin ölçülen izotop oranını,  $R_{St}$ ise referans standardının ölçülen izotop oranını göstermektedir. Farklı laboratuvarlardan elde edilen izotop verilerinin karşılaştırılabilmesi için izotop oranları uluslararası kabul görmüş standartlara göre rapor edilmiştir. Henüz böyle bir standart bulunmadığı durumlarda,  $\delta$  değerleri Toplam Silikat Yer (BSE) tahminlerine göre ifade edilmektedir. İki örnek (A ve B) karşılaştırıldığında,  $\delta_A > \delta_B$  ise, A örneği daha ağır izotop bakımından zenginleşmiş olarak tanımlanır (Coplen, 2011; Brand vd., 2014; Teng vd., 2017). Örneğin;

$$\delta^{18}\text{O} = \left[ \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{örnek}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{standart}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{(standart)}}} \right] \times 1000$$

Burada ölçülen  $\delta^{18}\text{O}$  değerinin  $\text{‰}+20$  olması örneğin  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  oranı bakımından standarda göre binde 20 oranında zenginleştiğini ve izotopik olarak “ağır” olduğunu ifade eder. Ölçülen  $\text{‰}-20$ 'lik negatif bir değer, örneğin  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  oranı bakımından standarda göre binde 20 oranında fakirleştiğini ve izotopik olarak “hafif” olduğuna işaret eder. Benzer şekilde ölçülen  $\delta^{18}\text{O}$  değerinin  $\text{‰}+20$  olması, örneğin  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  oranı bakımından standarda göre binde 20 oranında zenginleştiğini ve izotopik olarak daha “ağır” olduğunu gösterir.

İzotop fraksiyonlaşması, bir elementin hafif ve ağır izotoplarının doğal bir sistemde birlikte bulunan iki faz arasında göreceli olarak farklı biçimde dağılmasını ifade eder. Bu süreç, denge izotop değişim reaksiyonları veya tek yönlü kinetik süreçler (örn., difüzyon, buharlaşma veya çökeltme) sonucu oluşabilir. İki örneğin izotop bileşimleri ayrıca fraksiyonlaşma faktörü ( $\alpha$ ) cinsinden karşılaştırılabilir ve şu şekilde ifade edilir:

$$\Delta_{A-B} \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B} \approx \delta_A - \delta_B$$

Her element için kullanılacak izotop bollukları, referans veriler olarak sunulmuştur (Meija vd., 2016).

Duraylı izotop fraksiyonlaşması, mantoda görülen yüksek sıcaklıklarda bile tersinir denge süreçleri ve kinetik etkilerden kaynaklanır. Kimyasal dengede bulunan iki veya daha fazla madde arasında izotopların kısmi ayrılması, daha ağır bir izotopun daha hafif olanın yerine geçtiğinde, daha güçlü bir kimyasal bağ üreten titreşim enerjisindeki azalmaya bağlı kütle farkları nedeniyle meydana gelir. Sıcaklık ve mineral yapısı içindeki koordinasyon ile redoks durumu gibi yerel çevresel faktörler, denge fraksiyonlaşması üzerinde önemli kontrol sağlar. Kimyasal dengede olmayan sistemlerde ileri ve geri reaksiyon hızları aynı değildir ve izotopların kütle oranlarına ve titreşim enerjilerine bağlıdır. Bu koşullar altında izotop reaksiyonları, daha hafif izotopun daha hızlı hareket etmesi

nedeniyle farklı hızlarda ilerler. Bu tür kinetik reaksiyonlar, kırılan veya oluşan bağların görelî enerjilerine, reaksiyon yoluna ve reaksiyon hızına bağlıdır. Eğer reaksiyon ürünleri fiziksel olarak ayrılırsa, örneğin difüzyon, buharlaşma ve yoğunlaşma sırasında olduğu gibi, süreç tek yönlü olabilir. Kinetik fraksiyonlaşmanın büyüklüğü iki izotop türü arasındaki kütle oranı ile belirlenir.

Yüksek sıcaklıklarda fraksiyonlaşmanın büyüklüğü küçüktür. Bununla birlikte, manto kökenli kayaçların duraylı izotop bileşimindeki değişimler, kalıntı mineraller ve kristalleşen ergiyikler arasındaki sıcaklığa bağlı fraksiyonlaşma süreçlerinin kontrol ettiği çeşitli kısmi ergime–kristal fraksiyonlaşma süreçleri tarafından oluşabilir. Bu süreçler kısmi ergime sırasında, kristalleşen ergiyikte artık sıvı ve kümülat mineraller arasında veya sıvılarla ilişkilî ergiyik oluşumu ve taşınmasını içeren difüzyona bağlı kinetik etkiler sonucunda meydana gelebilir. Ayrıca izotop fraksiyonlaşmaları, farklı silikat mineralleri arasındaki element koordinasyon farkları, faz dönüşümleri, metal ve metaloidlerdeki bağlanma ortamı farklılıkları, redoks durumundaki değişiklikler ve çok ağır elementlerde nükleer alan kayması etkileriyle birlikte görülür. Yüksek sıcaklık koşullarında geleneksel olmayan izotopların bölünmesinde kristal kimyasının önemli bir etken olduğu belirtilmiş ve hem yük hem de koordinasyon sayısının bağ uzunluğunu ve bağ sertliğini etkileyerek bir mineral fazının ağır veya hafif izotopları tercih etmesini belirlediği ileri sürülmüştür (Young vd., 2015). Radyojenik izotopların aksine, duraylı izotoplar Yeryuvarı yüzeyindeki süreçler tarafından —yani düşük sıcaklıklarda— güçlü şekilde fraksiyonlaşmaya uğrarlar çünkü fraksiyonlaşma büyüklüğü sıcaklıkla ters orantılıdır. Bu nedenle, duraylı izotoplar, kabuğun mantoya geri dönüşümüyle oluşan izotop izlerinin, mantonun kendi içindeki fraksiyonlaşma süreçlerinden kaynaklanana göre ayırt edilmesinde önemli bir araç olmaktadır (Ionov vd., 2024).

## Kinetik işlemler

İzotop farklılaşmasına yol açan temel etkenlerden biri, aynı elementin hafif ve ağır izotoplarını içeren molekül, iyon veya komplekslerin reaksiyon hızı ve taşınım davranışındaki farklılıklardır. Dengeye ulaşmadan ilerleyen tek yönlü reaksiyonlar, difüzyon, buharlaşma, gaz kaçıışı, hızlı kristal büyümesi ve biyolojik reaksiyonlar kinetik izotop fraksiyonlaşmasının başlıca örnekleridir. Geleneksel duraylı izotoplarda (H, C, N, O ve S) görece kütle farkı büyük olduğundan kinetik etkiler daha belirgindir; bu nedenle buharlaşma sırasında su buharı  $^1\text{H}$  ve  $^{16}\text{O}$  bakımından, hızlı reaksiyon ürünleri ise çoğunlukla hafif izotop bakımından zenginleşir (Craig ve Gordon, 1965; Hoefs, 2015; Sharp, 2017).

Gaz fazındaki kinetik ayırım, moleküler hızların molekül kütlelerinin karekökü ile ters orantılı olmasına dayanır. Örneğin  $\text{CO}_2$  için  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  molekülü,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  molekülüne göre yaklaşık %1.1 daha hızlı hareket eder:

$$\frac{(^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O})_{\text{hız}}}{(^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O})_{\text{hız}}} = \sqrt{\frac{45}{44}} = 1.011$$

Bu tür hız farkları özellikle buharlaşma, difüzyon ve açık sistem gaz kaybı sırasında izotop oranlarını değiştirir. Kimyasal reaksiyonlarda ise hafif izotop içeren bağlar genellikle daha düşük bağ enerjisine sahip olduğundan daha kolay kırılır; bu nedenle ürün fazı hafif izotop bakımından zenginleşebilir.

Geleneksel olmayan duraylı izotoplarda (örneğin Li, Mg, Si, Fe, Cu, Zn ve Mo) kinetik fraksiyonlaşma çoğunlukla daha küçüktür. Ancak MC-ICP-MS ölçümlerindeki gelişmeler bu küçük farkların güvenilir biçimde belirlenmesini sağlamıştır. Yüksek sıcaklıklı magmatik sistemlerde hızlı difüzyon, kristal büyümesi, sınır tabakası gelişimi veya ergiyik-akışkan ayırımı Fe, Mg, Si, Zn ve Cu

izotoplarında denge dışı bileşimler oluşturabilir. Bu nedenle kinetik etkiler yalnızca “bozucu” bir süreç olarak değil, kristalleşme hızı, difüzyon süresi, akışkan kaçıışı ve açık sistem davranışını gösteren önemli bir jeokimyasal iz olarak değerlendirilmelidir (Watkins vd., 2017; Teng vd., 2017).

### **Fizikokimyasal etkiler**

Buharlaştırma-yoğunlaşma, kristallenme-ergime, adsorpsiyon-desorpsiyon, difüzyon ve akışkan-kayaç etkileşimi gibi fizikokimyasal olaylar izotop farklılaşmasına neden olur. Bu süreçler çoğu zaman hem denge hem de kinetik bileşen içerir. Geleneksel duraylı izotop sistemlerinde en belirgin etkiler su döngüsü, karbonat çökelişi, organik madde oluşumu, sülfür-sülfat dönüşümü ve hidrotermal alterasyon sırasında gözlenir. Örneğin okyanus suyu buharlaştığında oluşan buhar  $^{16}\text{O}$  ve  $^1\text{H}$  bakımından zenginleştiği için atmosferik nemin  $\delta^{18}\text{O}$  ve  $\delta^2\text{H}$  değerleri deniz suyuna göre daha negatiftir. Buna karşılık geride kalan su göreceli olarak ağır izotoplarca zenginleşir (Craig ve Gordon, 1965; Horita vd., 2008).

Duraylı izotop fraksiyonlaşmasını kontrol eden fizikokimyasal etkenler, izotopların farklı fazlar, bileşikler ve koordinasyon ortamları arasındaki bağlanma enerjisi farklarından kaynaklanır. Denge fraksiyonlaşmasının temelinde, ağır izotopun daha düşük sıfır-nokta titreşim enerjisine sahip daha kuvvetli veya daha sert bağları tercih etmesi yatar. Bu nedenle sıcaklık azaldıkça fraksiyonlaşma genellikle artar. Birçok kütleyle bağlı denge fraksiyonlaşmasında yaklaşık  $1/T^2$  ilişkisi geçerlidir. Ancak yüksek sıcaklıklarda bile hassas MC-ICP-MS, SIMS ve IRMS ölçümleriyle küçük fakat jeolojik olarak anlamlı izotop farkları belirlenebilmektedir (Schauble, 2004; Young vd., 2015).

Geleneksel olmayan duraylı izotoplarda fizikokimyasal etkiler özellikle kristal kimyası, valans durumu ve ligand türleşmesi

üzerinden önem kazanır. Fe, Cu, Cr, V ve Mo gibi çok değerlikli elementlerde redoks değişimleri izotop dağılımını belirgin biçimde etkileyebilir; Li, Mg, Si ve Zn gibi sistemlerde ise mineral-ergiyik ayrımı, koordinasyon farkları ve difüzyon süreçleri öne çıkar. Hg ve Tl gibi ağır elementlerde klasik kütleyle bağlı fraksiyonlaşmaya ek olarak nükleer alan/hacim etkileri de dikkate alınmalıdır. Bu nedenle duraylı izotop verileri yorumlanırken yalnızca kaynak bileşimi değil, sıcaklık, redoks koşulları, mineral fazları, akışkan bileşimi ve sistemin açık ya da kapalı karakteri birlikte değerlendirilmelidir (Wiederhold, 2015; Teng vd., 2017; Watkins vd., 2017).

## Kaynakça

Aeppli, C., Holmstrand, H., Andersson, P., Gustafsson, Ö., (2010). Direct quantitative analysis of isotopes using MC-ICP-MS. *Analytical Chemistry*, 82, 420–426.

Albarède, F., Beard, B., (2004). Analytical methods for non-traditional isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55, 113–152.

Baskaran, M., (2012). *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Springer, Berlin Heidelberg.

Baxter, D.C., Rodushkin, I., Engström, E., (2012). Isotope ratio measurements by ICP-MS in environmental and geological studies. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27, 1355–1381.

Becker, J.S., (2005). Recent developments in isotope analysis by advanced mass spectrometric techniques. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20, 1173–1184.

Brand, W.A., Coplen, T.B., Vogl, J., Rosner, M., Prohaska, T., (2014). Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 86, 425–467.

Buhl, D., Immenhauser, A., Smeulders, G., Kabiri, L., Richter, D.K., (2007). Time series  $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$  analysis in speleothems and cave waters. *Chemical Geology*, 244, 715–729.

Bürger, S., Vogl, J., Kloetzli, S., Nunes, L., (2015). Thermal ionisation mass spectrometry. In: *Sector Field Mass Spectrometry for Elemental and Isotopic Analysis* (3rd ed.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, s. 365–438.

Cartigny, P., Marty, B., (2013). Nitrogen isotopes and mantle geodynamics: the emergence of life and the atmosphere–crust–mantle connection. *Elements*, 9, 359–366.

Coath, C.D., Archer, C., Harrop, P.J., Kelly, S.D., (2017). Analytical developments in double-spike techniques and high-precision isotope ratio measurements. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82, 27–56.

Coplen, T.B., (2011). Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25, 2538–2560.

Craig, H., Gordon, L.I., (1965). Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: Tongiorgi, E. (Ed.), *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*. Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, s. 9–130.

Douthitt, C.B., (2008). Applications of stable isotopes in analytical chemistry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390, 437–440.

Ejnik, J.W., Todorov, T.I., Mullick, F.G., Squibb, K., McDiarmid, M.A., Centeno, J.A., (2005). Measurement of isotopic ratios in biological systems using ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382, 73–79.

Epov, V.N., Benkhedda, K., Cornett, R.J., Evans, R.D., (2005). Precise isotope ratio measurements in environmental materials using ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20, 424–430.

Epov, V.N., Malinovskiy, D., Vanhaecke, F., Begue, D., Donard, O.F.X., (2011). Modern developments in isotopic analysis using multi-collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, 1142–1156.

Gelman, F., Halicz, L., (2010). High precision isotopic measurements by MC-ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 289, 167–169.

Georg, R., Reynolds, B., Frank, M., Halliday, A., (2006). Mechanisms controlling the silicon isotopic compositions of river waters. *Chemical Geology*, 235, 95–104.

Günther-Leopold, I., Waldis, J.K., Wernli, B., Kopajtic, Z., (2005). Isotope ratio measurements by ICP-MS in environmental studies. *International Journal of Mass Spectrometry*, 242, 197–202.

Hoefs, J., (2015). *Stable Isotope Geochemistry*, 7th ed. Springer, Cham.

Horita, J., Rozanski, K., Cohen, S., (2008). Isotope effects in the evaporation of water: A status report of the Craig–Gordon model. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 44, 23–49.

Irrgeher, J., Prohaska, T., (2016). Application of non-traditional stable isotopes in analytical sciences. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408, 369–385.

Ionov, D.A., Hoefs, J., Harmon, R.S., (2024). The stable isotope character of the Earth’s mantle — A review. *Chemical Geology*, 670, 122444.

Kim, S.-T., Coplen, T.B., Horita, J., (2015). Normalization of stable isotope data for carbonate minerals: Implementation of IUPAC guidelines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 158, 276–289.

Kita, N.T., Ushikubo, T., Fu, B., Valley, J.W., (2009). High precision SIMS oxygen isotope analysis and the effect of sample topography. *Chemical Geology*, 264, 43–57.

Liebmann, J., Kirkland, C.L., Cliff, J.B., Spencer, C.J., Cavosie, A.J., (2023). Strategies towards robust interpretations of in situ zircon oxygen isotopes. *Geoscience Frontiers*, 14, 101523.

Lu, D., Zhao, L., Chen, H., Li, S., (2017). Recent advances in MC-ICP-MS methodology for non-traditional stable isotope analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32, 865–882.

McCrea, J.M., (1950). On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of Chemical Physics*, 18, 849–857.

Meija, J., Coplen, T.B., Berglund, M., Brand, W.A., De Bièvre, 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, 293–306.

Platzner, T.I., Segal, I., Halicz, L., (2008). Improved isotope ratio measurements in geological materials. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390, 441–450.

Potter, E.-K., Stirling, C.H., Andersen, M.B., Halliday, A.N., (2005). High precision isotopic measurements using MC-ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 247, 10–17.

Sahoo, S.K., Masuda, A., (1998). Determination of isotope ratios by ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 370, 215–220.

Sangely, L., Boyer, B., De Chambost, E., Valle, N., Audinot, J.N., Ireland, T., Wiedenbeck, M., Aléon, J., Jungnickel, H., Barnes, J.P., Biennvenu, P., Breuer, U., (2015). Secondary ion mass spectrometry. In: Prohaska, T., Irrgeher, J., Zitek, A., Jakubowski, N. (Eds.), *Sector Field Mass Spectrometry for Elemental and Isotopic Analysis*, 3rd ed. Royal Society of Chemistry, Cambridge, s. 439–499.

Schauble, E.A., (2004). Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55, 65–111.

Sharp, Z.D., (2017). *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, 344 s.

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 °C and 1 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 288, 316–340.

Swart, P.K., Murray, S.T., Staudigel, P.T., Hodell, D.A., (2019). Oxygen isotopic exchange between CO<sub>2</sub> and phosphoric acid: Implications for the measurement of clumped isotopes in carbonates. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 20, 3730–3750.

Teng, F.-Z., Dauphas, N., Watkins, J.M., (2017). Non-traditional stable isotopes: retrospective and prospective. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82, 1–26.

Valley, J.W., Kita, N.T., (2009). In situ oxygen isotope geochemistry by ion microprobe. In: Fayek, M. (Ed.), *Secondary Ion Mass Spectrometry in the Earth Sciences*. Mineralogical Association of Canada Short Course 41, s. 19–63.

Vanhaecke, F., Degryse, P., (2012). *Isotopic Analysis: Fundamentals and Applications Using ICP-MS*. Wiley-VCH, Weinheim.

Vennemann, T.W., O’Neil, J.R., (1993). A simple and inexpensive method of hydrogen isotope and water analyses of minerals and rocks based on zinc reagent. *Chemical Geology*, 103, 227–234.

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.

Walczyk, T., von Blanckenburg, F., (2005). Natural iron isotope variations in human blood. *International Journal of Mass Spectrometry*, 242, 117–134.

Walder, A.J., Platzner, I., Freedman, P.A., (1993). Isotope ratio measurement of lead, neodymium and neodymium–samarium mixtures by ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8, 19–23.

Watkins, J.M., DePaolo, D.J., Watson, E.B., (2017). Kinetic fractionation of non-traditional stable isotopes by diffusion and crystal growth reactions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82, 85–125.

Wiederhold, J.G., (2015). Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry. *Environmental Science & Technology*, 49, 2606–2624.

Wieser, M.E., Buhl, D., Bouman, C., Schwieters, J., (2004). Improved precision in isotope ratio measurements by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 844–851.

Yang, L., (2009). Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS: A review. *Mass Spectrometry Reviews*, 28, 990–1011.

Yuan, H., Gao, S., Liu, X., Li, H., Günther, D., Wu, F., (2004). Accurate U–Pb age and trace element determinations of zircon by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28, 353–370.

# GELENEKSEL DURAYLI İZOTOP SİSTEMLERİ

EMEL ABDİOĞLU YAZAR<sup>1</sup>  
MEHMET ARSLAN<sup>2</sup>

## Giriş

Magmatik kayaçların kökeni ve evrimini değerlendirebilmek için, manto kaynaklı magma rezervuarlarının izotopik bileşimlerinin tanımlanması temel bir gerekliliktir. Ancak manto kökenli magmaların başlangıç izotopik bileşimi; fraksiyonel kristallenme, yan kayaç asimilasyonu, magma karışımı, gaz kaybı, hidrotermal alterasyon, yitimle ilişkili kontaminasyon ve manto metazomatizması gibi süreçlerle değişebilir. Bu nedenle duraylı izotop sistematiği, magmatik kayaçlarda hem kaynak bileşimini hem de magma evrimi sırasında gelişen açık sistem süreçlerini ayırt etmede önemli bir araçtır.

Oksijen, mantonun ana bileşenlerinden biri olması nedeniyle magmatik sistemlerde en yaygın kullanılan duraylı izotop göstergelerindendir. Karbon, kükürt, nitrojen ve hidrojen ise mantoda daha düşük derişimlerde bulunmasına karşın, uçucu

---

<sup>1</sup> Prof. Dr., Karadeniz Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Orcid: 0000-0001-5196-8060

<sup>2</sup> Prof. Dr., Karadeniz Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Orcid: 0000-0003-0816-4168

karakterleri ve yüzey-manto döngüsüne duyarlılıkları nedeniyle magmatik süreçlerin izlenmesinde önemlidir. Mantonun duraylı izotop bileşimi çoğu sistem için sınırlı bir aralık sunarken, kabuksal magmatik kayalarda kabuksal katkı, alterasyon, hidrotermal etkileşim ve yitimle geri dönüşüm gibi süreçlere bağlı olarak daha geniş izotopik değişimler gözlenir.

Manto, element konsantrasyonları, radyojenik izotoplar ve duraylı izotoplar açısından homojen değildir. Kıtasal kabuğun ayrılmasıyla uyumsuz elementlerce tüketilmiş manto rezervuarları gelişmiş; yitimle taşınan kabuksal malzeme ve akışkanlar ise mantoyu yeniden zenginleştirmiştir. Bu çerçevede Toplam Silikat Yer (Bulk Silicate Earth; BSE), tüketilmiş manto ve kıtasal kabuk temel uç bileşenler olarak değerlendirilebilir. Radyojenik izotoplar, asal gazlar ve iz element verileri, bu bileşenlerin ve farklı manto rezervuarlarının ayrıt edilmesini sağlar (bkz. van Keken vd., 2002).

Okyanus ortası sırtı bazaltları (OOSB) genellikle tüketilmiş manto bileşimini, okyanus adası bazaltları (OAB) ise daha değişken ve yer yer zenginleşmiş manto kaynaklarını temsil eder. Zindler ve Hart (1986), zenginleşmiş manto bileşenlerini HIMU, EMI ve EMII olarak ayırmış; Hart vd. (1992) ise bu sınıflamaya alt manto bileşenini eklemiştir. Bununla birlikte duraylı izotop sistematiği, bu sınıflamaya tamamlayıcı bir bakış sağlar. Özellikle yüzey kökenli karbonat, organik madde, altere okyanusal kabuk, hidrotermal akışkanlar ve uçucu kaybı gibi süreçlerin magmatik kayalardaki izotopik etkilerinin değerlendirilmesine olanak tanır.

## **Oksijen İzotopu**

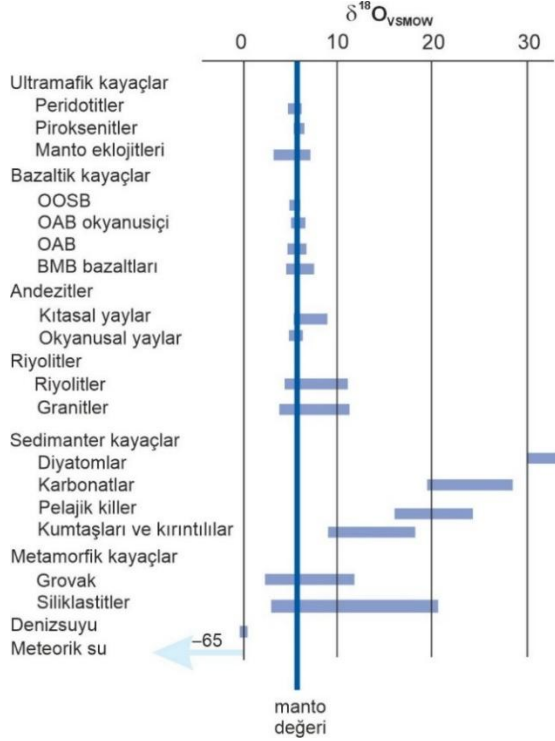
Oksijen doğada en yaygın bulunan elementlerden biri olduğu için, oksijen izotopları da yaygın olarak kullanılır. Oksijenin  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  ve  $^{18}\text{O}$  olmak üzere üç izotopu bulunur ve bu izotopların doğadaki bollukları sırasıyla %99.763, %0.0375 ve %0.1995'dir. İzotop analizlerinde bunlardan en yaygın bulunan  $^{18}\text{O}$  ve  $^{16}\text{O}$  kullanılır.

Oksijen izotop analizleri, araştırmanın amacına bağlı olarak, yapısında oksijen barındıran silikat, oksit, fosfat, ve karbonat gibi farklı mineral gruplarında yürütülebileceği gibi, tüm kayaç örneklerine ve sıvı/ergiyik kapanımlarına da uygulanabilmektedir.

Doğadaki  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri yaklaşık %100'lk geniş bir aralıktaki değişmekte olup, bu değişimin önemli bir bölümü meteorik sularda gözlenir. Okyanus bazaltlarından elde edilen veriler, mantonun  $\delta^{18}\text{O}$  değerinin yaklaşık  $\%5.7\pm 0.2$  (Bindeman, 2008) olduğunu ve bu değerin Ay bazaltları için belirlenen değerlerle benzerlik göstererek jeolojik zaman boyunca büyük ölçüde sabit kaldığını ortaya koymaktadır (Taylor, 1980). Kondritik meteoritlerin toplam  $\delta^{18}\text{O}$  değeri, Yer mantosuna yakın ya da ondan biraz daha düşük değerler sunar. Buna karşılık, felsik magmalar mafik ve ultramafik kayaçlara kıyasla daha geniş ve genellikle daha pozitif  $\delta^{18}\text{O}$  değerleriyle karakterize edilir. Tortul kayaçlar ve metasedimentler de çoğunlukla mantosal ve mafik kayaçlara göre izotopik olarak daha ağır bileşimler sergiler. Doğal suların oksijen izotop bileşimleri ise oldukça değişkendir ve özellikle bazı meteorik su türleri VSMOW standardına göre belirgin biçimde negatif  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerine sahiptir (şekil 1).

şekil 1'de görülen bu geniş izotopik dağılım, kabuksal kayaçların oluşum ve evrim süreçlerinde farklı rezervuarlarla etkileşimlerini yansıtması bakımından önemlidir. Yüksek  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerine sahip kabuksal kayaçlar genellikle metapelit veya grovak gibi yüksek  $\delta^{18}\text{O}$ 'li metasedimanter kayaçlarla etkileşim, kabuksal asimilasyon ya da kısmi kaynak katkısı ile ilişkilendirilebilir. Buna karşılık, manto değerlerinin altına düşen alışılmadık derecede düşük  $\delta^{18}\text{O}$ 'li kabuksal kayaçlar, çoğunlukla düşük  $\delta^{18}\text{O}$ 'li meteorik sularla gerçekleşen hidrotermal alterasyonun ya da bu tür altere olmuş kaynak malzemelerin daha sonra metamorfizması ve/veya yeniden ergimesinin ürünleri olarak yorumlanır (Ryan-Davis vd., 2019).

**Şekil 1.** Başlıca kayaç türleri ve rezervuarların manto değerine kıyasla  $\delta^{18}O_{V-SMOW}$  bileşimleri. Manto değeri  $\delta^{18}O_{V-SMOW} = \pm 5.7 \pm 0.2$  (Bindeman, 2008). Şekil Rollinson ve Pease (2021)'den alınmıştır.



Dolayısıyla, manto değerlerinden belirgin biçimde sapan oksijen izotop bileşimleri, kayaçların yüzeydeki malzemelerle etkileşim geçirdiğine işaret eder. Bu nedenle oksijen izotopları, kabuksal asimilasyon, kontaminasyon ve hidrotermal alterasyon süreçlerinin izlenmesinde güçlü bir jeokimyasal gösterge niteliğindedir. Nitekim Bindeman (2008), yüksek  $\delta^{18}O$ 'li yüzey/kabuk malzemelerinin asimilasyonunun yüksek  $\delta^{18}O$ 'lu magmalar, düşük  $\delta^{18}O$ 'li hidrotermal altere kayaçların asimilasyonunun ise düşük  $\delta^{18}O$ 'lu magmalar oluşturabileceğini göstermiştir.

Yiten malzeme ile kirletilmemiş bir manto örneği hem BSE'nin hem de genel olarak mantonun oksijen izotop bileşimini temsil edebilir. Ancak, değişime uğramamış ilksel manto örneğine ulaşmak neredeyse imkânsızdır. Günümüzde yüzeyde gözlenen örneklerin ana magmaları yükselim esnasında karışım, ayırılma (segregasyon), gaz kaybı (degassing), polimorfik dönüşümler, asimilasyon, yüksek basınç minerallerinin bozunması ve duraysız fazların ani yüzeysel alterasyonu gibi pek çok süreçten etkilenmiş olabilir. Bu nedenle manto oksijen izotop bileşiminin belirlenmesinde, ikincil değişimlerden en az etkilenen yaklaşımların kullanılması büyük önem taşır. Bu amaçla yaygın olarak üç temel yaklaşım izlenir: meteorit ve Ay bileşimlerinin manto bileşimine yaklaşım olarak kullanılması, mafik lavların analiz edilmesi ve ksenolitler ile zirkon ve kuvars gibi fenokristallerin oksijen izotop bileşimlerinin incelenmesi. Özellikle zirkon ve kuvars, yüksek dereceli metamorfizma koşullarında bile  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerini büyük ölçüde koruyabilmeleri nedeniyle magmatik sistemlerin oksijen izotop bileşimini belirlemede oldukça yararlıdır (Valley, 2003). Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda bu mineraller ile ergiyik arasındaki  $\delta^{18}\text{O}$  fraksiyonlaşmasının küçük olması, onların magmanın izotop bileşimini güvenilir biçimde yansıtmasını sağlar. Bindeman ve Valley (2002)'nin ampirik çalışmasına göre, riyolitik bir ergiyiğin  $\delta^{18}\text{O}$  değeri yaklaşık  $750^\circ\text{C}$ 'de zirkonunkinden yaklaşık %2 daha yüksektir; daha yüksek sıcaklıklarda ise bu fark biraz daha azalır. Benzer şekilde kuvarsin  $\delta^{18}\text{O}$  değeri, özellikle  $850^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, ergiyiğin oksijen izotop bileşimini büyük ölçüde temsil eder (Bindeman, 2008). Bu yaklaşım, magmatik kökeni kesin olarak bilinmeyen detritik zirkonların yorumlanmasında da özel bir önem taşır (Valley, 2003). Bununla birlikte, tüm bu yöntemlere rağmen derin mantonun  $\delta^{18}\text{O}$  değerini kesin sınırlarla belirlemek hâlâ güçtür.

Meteoritler ve Ay bazaltlarının  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri toplam Yer  $\delta^{18}\text{O}$  değerini anlamakta bir yaklaşım olarak kullanılmaktadır. Meteoritlerin  $\delta^{18}\text{O}$  ve  $\delta^{17}\text{O}$  değerleri oldukęa geniş bir aralıktadır. Örneğin, Mars meteoritlerinin çoğu  $\%3.5-5.5$   $\delta^{18}\text{O}$  değerlerine sahiptir ve  $\delta^{17}\text{O}=\%0.32$ 'dir (Franchi vd., 1999). Toplam Yer bileşimine en yakın örnekler olarak kabul edilen enstatit kondritlerin  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri daha dar bir alanda dağılım gösterip ortalama  $\%5-6$  arasındadır. Ay örnekleri  $\delta^{17}\text{O}-\delta^{18}\text{O}$  değerleri Yeryuvarına oldukęa benzerdir ve bu durum Yeryuvarı ile Ay'ın ortak bir kökene sahip olduğunu ya da en azından izotopik açıdan iyi karışmış bir sistemden türediklerini düşündürmektedir. Ay örneklerinin  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri genelde  $\%5.7$  civarındadır (Spicuzza vd., 2017). Dev Çarpışma esnasında Yeryuvarı ve Ay'ın izotopik olarak homojenleştiği kabul edilirse,  $\%5.7$   $\delta^{18}\text{O}$  değeri toplam Yer için de geçerli olmalıdır (Sharp, 2017).

Mafik lavlar ve manto nodülleri yeryüzünde manto bileşimine en yakın malzemelerdir. Ancak pek çok mafik lavın ilksel bileşiminin derinlerde magma odasında değiştiğine dair deliller bulunmaktadır. Mafik lavlar genellikle camsı ve ince tanelidirler. Yüzey alterasyonu, gaz kaybı ve hidrasyon olaylarından çok çabuk etkilenirler. Fenokristaller hamura göre alterasyondan daha az etkilenir ve  $\delta^{18}\text{O}$  bileşimleri toplam bazalta kıyasla daha dar bir alanda değişir (Kyser vd., 1981; Eiler vd., 1995).

OOSB'nin oksijen izotop bileşimi oldukęa homojendir. Ito vd. (1987) taze OOSB camlarının  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerinin  $\%5.3-6.2$  arasında değiştiğini (ortalama  $5.7\pm 0.2$ ) göstermiştir. Sr, Nd, Pb izotopik verileri ile korele edilebilen küçük farklılıklar az oranda kabuk kominasyonu olarak yorumlanmıştır. Lazer florinasyon analizleri ile ortalama  $\%5.5$  civarında dar bir alanda değişen  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerine ulaşılmış ve benzer sonuçlar yiten malzemeden kaynaklanan kontaminasyonun olduğu durumlarda da elde edilmiştir (Eiler, 2001). Okyanus Adası Bazaltları  $\%4.6-7.5$  (ortalama  $5.5\pm 0.5$

1σ), kıtasal bazaltlar ise %4.5-8.1 (ortalama 6.1±0.7) δ<sup>18</sup>O değerlerine sahiptir. Değişime uğramamış ilksel manto kısmi ergiyikleri (Mg#=0.68-0.75) %5-7'ye varan geniş oksijen izotop oranları açısından değerlendirildiğinde üst mantonun heterojen olduğu sonucu çıkarılabilir (Harmon ve Hoefs, 1995).

Pek çok çalışma, bazaltlardan elde edilen tüm-kayaç veya cam δ<sup>18</sup>O verilerinin mantonun birincil oksijen izotop bileşimini her zaman doğrudan yansıtmadığını göstermektedir. Bunun nedeni, zayıf hidrotermal alterasyonun veya magma yükselimi sırasında gerçekleşen kabuksal asimilasyonun ana ve iz element verilerinde her zaman belirgin iz bırakmamasıdır. Bu nedenle güncel çalışmalarda bazaltik cam verileri, olivin gibi alterasyona daha dayanıklı fenokristallerle birlikte değerlendirilmektedir. Örneğin, 2021 Fagradalsfjall (İzlanda) lavlarında taze bazaltik camların δ<sup>18</sup>O değerleri %5.4±0.3 olup normal OOSB/manto aralığıyla uyumludur. Buna karşılık Holuhraun lavlarında bildirilen daha düşük ortalama δ<sup>18</sup>O değeri ~%3.8, düşük δ<sup>18</sup>O'li hidrotermal altere kabuğun asimilasyonu ile ilişkilendirilmiştir (Bindeman vd., 2022a; Pietruszka vd., 2025). Benzer şekilde, Kamaehuakanaloa Lōihi denizaltı volkanında cam ve olivin için sırasıyla yaklaşık %5.4 ve %5.0 değerleri mantodan türeyen magma bileşimine en yakın yaklaşım olarak yorumlanmıştır (Pietruszka vd., 2025).

Manto ksenolitlerinde ana silikat fazları olivin ve piroksendir. Olivinin erken kristallenmesi, oksijen difüzyonuna karşı görece dirençli olması ve yüksek sıcaklıklarda ergiyik ile arasındaki fraksiyonlaşmanın sınırlı kalması, bu minerali mantosal δ<sup>18</sup>O bileşiminin belirlenmesinde önemli kılmıştır. Modern lazer florinasyon analizleri, klasik florinasyon yöntemlerinde olivinin eksik reaksiyon verimiyle ilişkili sorunları büyük ölçüde aşmış ve manto peridotitlerinin oksijen izotop bileşimini daha dar hata paylarıyla tanımlamaya olanak sağlamıştır.

Javoy (1980) peridotit masiflerinden pek çok olivinin analizini yapmış ve  $\%5.2 \pm 0.08$   $\delta^{18}\text{O}$  değerlerini elde etmiştir. Daha sonra yapılan çalışmalar olivinlerin  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerinin  $\%4.5-7.5$  arasında geniş bir alanda dağıldığını göstermiştir. Bu dağılım heterojen manto rezervuarı (Kyser, 1986) ve manto metazomatizması (Gregory ve Criss, 1986) şeklinde değerlendirilirken, günümüzde bir kısmı analitik hata olarak değerlendirilmektedir. Matthey vd. (1994), peridotit ksenolitlerinde olivin  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerinin  $\%4.8-5.5$  (ortalama  $5.18 \pm 0.28$ ), klinopiroksen-olivin fraksiyonlaşmasının ise yaklaşık  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{kp-ol}} = \%0.4$  olduğunu göstermiştir. Bu veriler, mantonun  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri açısından daha önce düşünülenlerden çok daha az heterojen olduğuna işaret etmektedir. Güncel çalışmalar bu temel aralığı desteklemekle birlikte, artık binde birkaç birimlik küçük farkların da jeolojik açıdan anlamlı olabileceğini ortaya koymaktadır. Örneğin, Bindeman vd. (2022b), 104 manto ksenolitinden elde edilen tek kristal olivin verilerinde yaklaşık  $\%0.2$ 'lik zamansal bir değişim tanımlamış; olivin  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerinin Mezoarkeyen'de yaklaşık  $\%5.38$ , Paleoproterozoyik'te  $\%5.21$  ve Fanerozoyik'te  $\%5.16$  düzeyine doğru azaldığını belirtmiştir. Bu sonuç, mantonun büyük ölçekte görece olarak homojen kabul edilebileceğini, ancak yüksek duyarlılıklı analizlerle litosferik mantoda düşük genlikli evrimsel farklılıkların ayırt edilebildiğini göstermektedir.

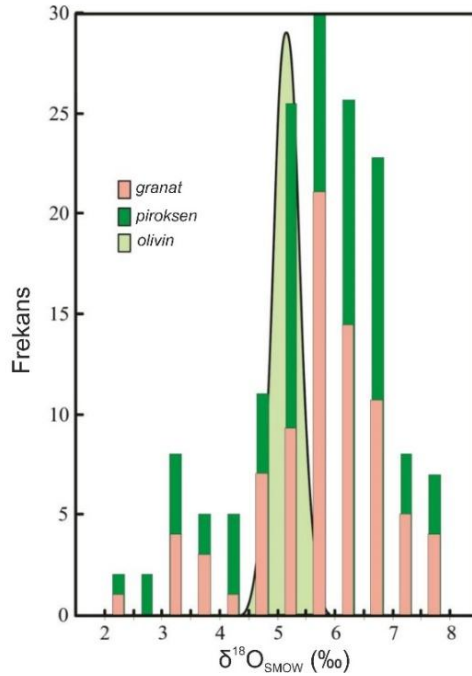
Fenokristal çalışmaları, mantosal bileşim ile kabuksal asimilasyon/alterasyon etkilerinin ayırt edilmesinde kritik öneme sahiptir. Özellikle kristal-içi oksijen izotop analizleri, tüm-kayaç veya cam verilerinde örtülebilen ikincil süreçleri ortaya koyabilir. Sunda yayı volkanlarında klinopiroksen kristalleri üzerinde yapılan SIMS analizleri, Merapi'den Agung'a doğru ortalama  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerinin  $\%5.8 \pm 0.5$ 'den  $\%5.2 \pm 0.2$ 'ye düştüğünü göstermiştir. Agung için hesaplanan ergiyik  $\delta^{18}\text{O}$  değeri ise  $\%5.7 \pm 0.2$  olup OOSB-tipi üst manto ergiyikleriyle uyumludur (Deegan vd., 2021).

Bu bulgu, fenokristal analizlerinin kabuksal etkileşimle değişmiş izotopik sinyali ayıklamada güçlü bir araç olduğunu göstermektedir. Mariana yay ve yay-ardı bazaltlarında da yüksek Fo içerikli olivinler mantoya yakın  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri sunarken, düşük Fo içerikli olivinlerde değerlerin  $\pm 3.87 \pm 0.30$ 'e kadar düşmesi, fraksiyonlaşan magmaların hidrotermal olarak altere olmuş düşük  $\delta^{18}\text{O}$ 'li üst levha/kabuk malzemesini asimile ettiğini ortaya koymuştur (Li vd., 2025). Bu nedenle fenokristal verileri, özellikle açık kimyasal kontaminasyon izlerinin zayıf olduğu magmatik sistemlerde, gizli kabuksal etkileşimleri belirlemede en güvenilir izotopik kayıtlardan biridir. Eğer manto, günümüzde genel olarak kabul edildiği kadar gerçekten homojen ise, o zaman çoğu çalışmada yalnızca “gürültü” olarak değerlendirilen yalnızca binde birkaç birimlik küçük değişimler bile jeolojik açıdan anlamlı kabul edilmelidir (Sharp, 2017).

Manto eklojitlerinde oksijen izotop anomallerinin keşfi, kabuksal malzemenin dalma-batma yoluyla mantoya taşınması ve geri dönüşümü için doğrudan jeokimyasal kanıt sağlamıştır. Başlangıçta, bu anomaliler yanlış biçimde fraksiyonel kristallenmenin bir fonksiyonu olarak yorumlanmışsa da manto eklojitlerindeki geniş  $\delta^{18}\text{O}$  değişimleri daha sonra MacGregor ve Manton (1986) ve Ongley vd. (1987) tarafından metamorfizmaya uğramış yiten okyanusal kabuk olarak yorumlanmıştır. Çok dar bir  $\delta^{18}\text{O}$  değerine sahip olan peridotitlerin aksine, manto eklojitleri  $\pm 2-8$  arasında değişen bir aralık sergiler (Şekil 2).  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerindeki bu büyük değişkenlik, bilinen herhangi bir manto süreciyle açıklanamaz. Buna karşılık,  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerindeki değişim, altere olmuş okyanusal kabuktakine dikkat çekici ölçüde benzerdir. İlerleyen bölümlerde verilen karbon ve kükürt izotop verileri, eklojitler için yüzeye yakın koşullarda gerçekleşen alterasyonun dalma-batma öncesi etkisini desteklemektedir. Olağandışı derecede yüksek  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri,  $>350$  km derinliklerde elmaslardaki silikat

kapanımlarında da bulunmuştur (Burnham vd., 2015); bu durum, yüzeye yakın ortamlarda alterasyona uğramış mafik kayaçların büyük derinliklere kadar dalmış olduğunu göstermektedir.

**Şekil 2.** Manto eklojitlerinde granat ve klinopiroksenin oksijen izotop değerleri. Ayrıca, peridotitlerin dağılımı da gösterilmiştir ( $n > 100$ , frekans ölçekleri aynı değildir). Şekil Sharp (2017)'den alınmıştır. Veriler; MacGregor ve Manton, 1986; Ongley vd., 1987; Shervais vd., 1988; Caporuscio, 1990; Matthey vd., 1994; Snyder vd., 1995; Viljoen vd., 1996; Smart vd., 2014.



## Hidrojen İzotopu

H elementi litolojik birimlerde özellikle sulu silikat mineralleri sıvı/ergiyik kapanımları tarafından içerilir. Başlıca izotopları  $^1H$  (protiyum, H),  $^2H$  (döteryum, D) ve  $^3H$  (trityum, T)'dir. Doğadaki bolluklar  $^1H$  için %99.9844, D için ise %0.0156. Kayaç örneklerinde genellikle döteryum (D) ve protiyum (H) ölçülürken,

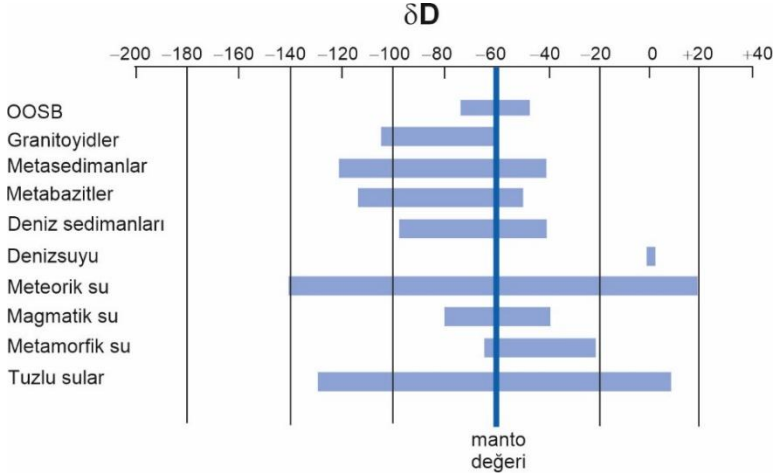
hidrojeolojik çalışmalarda ise döteyum ve trityum ölçülür. Gezegen bilimleri çalışmalarda  $\delta D$ , D/H olarak ifade edilebilir. Manto değerine kıyasla bazı kayaçlar ve akışkanların  $\delta D$  değeri Şekil 3’de verilmiştir.

İlksel mantonun hidrojen izotop bileşimini belirlemek hem güç hem de oldukça önemlidir. Çünkü mantodaki suyun miktarı ve D/H oranı, yeryuvarına suyun hangi kaynaklardan taşındığı, mantoda ne ölçüde korunduğu ve yitimle yüzey-manto arasında nasıl geri dönüştürüldüğü konusunda önemli bilgiler sağlar. Ancak magmanın yükselimi sırasında gelişen gaz kaybı, hidrotermal alterasyon, meteorik su ile etkileşim, metazomatizma ve hidrojenin mineraller içinde hızlı difüzyonu gibi süreçler, manto kökenli örneklerin birincil  $\delta D$  değerlerini kolaylıkla değiştirebilir (Kyser ve O’Neil, 1984; Feeley ve Sharp, 1996; Clog vd., 2013). Bu nedenle hidrojen izotop verileri, alterasyon varlığı, su içeriği, uçucu bileşenler ve diğer izotop sistemleriyle birlikte değerlendirilmelidir. Yeryuvarı rezervuarlarında hidrojen izotopik bileşimleri Şekil 3’de verilmiştir.

Hidrojen izotoplarının farklı ortamlardaki bileşimsel aralıkları Tüketilmiş Üst Manto, kabuk ve kil minerallerindeki değişimler açısından incelenmiştir.

(a) Tüketilmiş üst manto. Tüketilmiş üst mantonun  $\delta D$  değerine yaklaşımlar OOSB’den elde edilen magmatik su bileşimi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen değerler genellikle ‰-85 ile -65 arasında değişmektedir (Kyser ve O’Neil, 1984). Yakın dönemlerde yapılan çalışmalar tüketilmiş üst manto için önerilen değerlerin ‰-60±5 olduğunu ve ‰-76 ile -48 arasında bir değişimle ortalama değerlerin ise ‰-61 olduğu göstermiştir (Clog vd., 2013). Bu değer, Lécuyer vd. (1998) tarafından toplam Yer için hesaplanan ‰-40 değerine yakındır.

**Şekil 3.** Hidrojen izotoplarının bileşimsel değişimi (Rollinson ve Pease, 2021'den alınmıştır).



(b) Kabuksal litolojiler. Karasal rezervuarlar farklı süreçlerin etkileşimi nedeni ile geniş bir  $\delta D$  aralığına sahiptir. Bu durum magmatik kayalarda fraksiyonel kristallenme, gaz kaybı ve meteorik sularla etkileşim gibi süreçlerin devreye girmesi ile ilksel değerlerin maskelenmesi şeklinde kendini gösterebilir. Bu nedenle kabuksal litolojiler ayırt edici bir ölçüt olarak çok kullanışlı değildir.

(c) Ayrışma ortamındaki kil mineralleri. Ayrışma zonlarındaki kaolinitin izotopik bileşimi ile eşlik eden meteorik sular arasında güçlü bir ilişki vardır. Bu ilişki kil mineralleri için meteorik su çizgisine yarı-paralel bir “kaolinit çizgisi”nin çizilebilmesine olanak sağlar. Buna göre kil mineralleri meteorik suya kıyasla  $\delta^{18}O$  bakımından zenginleşmekte ve  $\delta D$  bakımından ise fakirleşmektedir. Kaolinit doğrusu aşağıdaki şekilde formülize edilmektedir.

$$\delta D = 7.5 \times \delta^{18}O - 220$$

Bu doğrusal ilişki, kaolinitin meteorik su ile dengede oluştuğunu göstermektedir (Taylor, 1974). Benzer biçimde, kil minerali simektit de  $\delta^{18}O$ - $\delta D$  diyagramlarında doğrusal bir dizi oluşturarak bir

“simektit çizgisi” olarak tanımlar. Ancak bu durumda simektit doğrusunun konumu sıcaklığa duyarlıdır; dolayısıyla denge sıcaklığı azaldıkça meteorik su çizgisi ile simektit doğrusu arasındaki uzaklık artar ve doğru daha yüksek  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerine kayar. Meteorik su ile kil mineralleri arasındaki bu ilişki, kaolinit ve simektitin paleoklimatik gösterge olma potansiyeli taşıdığını ve dengede buldukları meteorik suyun  $\delta^{18}\text{O}$  ve  $\delta\text{D}$  değerlerinin hesaplanmasına olanak sağladığını göstermektedir (Mix ve Chamberlain, 2014).

Manto mineralleri, denizaltı bazalt camları ve sıvı kapanımlar üzerinde yapılan çalışmalar değişime uğramamış mantonun yaklaşık %0-80 civarında bir  $\delta\text{D}$  değerine sahip olabileceği düşündürmüştür (Sheppard ve Epstein, 1970; Sheppard ve Dawson, 1975; Kyser ve O’Neil, 1984). Ancak daha güncel değerlendirmeler, özellikle taze ve az kirlenmiş OOSB camlarına dayanarak konvektif üst mantonun hidrojen izotop bileşiminin  $\delta\text{D}=\%0-60\pm 5$  olduğunu göstermektedir (Clog vd., 2013; Şekil 3). Bu değer, eski tahminlere göre daha yüksek olmakla birlikte, OOSB kaynaklı konvektif mantonun hidrojen izotopları bakımından görece dar bir bileşim aralığına sahip olduğunu destekler.

Kimberlitlerdeki flogopit ve amfibol gibi hidroksil mineraller de derin kökenli suyun izlenmesinde kullanılmıştır. Flogopitler genellikle mantosal değerlere yakın ve görece dar  $\delta\text{D}$  aralıkları sunarken, amfibol megakristallerinde çok daha geniş değerler (%0-113 ile +8) gözlenir. Bu geniş yayılım, çoğunlukla magmanın yükselimi sırasında gelişen gaz kaybı, geç evre metazomatik akışkanlar ve yüzeye yakın hidrotermal süreçlerle ilişkilendirilir (Boettcher ve O’Neil, 1980; Deloule vd., 1991). Bu nedenle kimberlitik minerallerden elde edilen  $\delta\text{D}$  değerleri, doğrudan manto bileşimi olarak değil, olası ikincil süreçler ayıklandıktan sonra yorumlanmalıdır.

Yitim zonlarında hidrojen izotopları, levha kaynaklı suyun manto kamasına aktarımını izlemek için önemli bir araçtır. Yay ve yay gerisi magmalarında OOSB'ye göre daha yüksek  $\delta D$  değerleri, genellikle altere okyanusal kabuk, gözenek suyu ve denizel sedimanlardan türeyen sulu bileşenlerin katkısını yansıtır (Poreda, 1985; Dobson ve O'Neil, 1987; Giggenbach, 1992). Daha güncel çalışmalar da hidrojen izotoplarının, yiten levhadan salınan akışkanların yalnızca sıg manto kamasında değil, bazı durumlarda daha derin manto alanlarına kadar izlenebileceğini göstermektedir (Kuritani vd., 2021).

Bununla birlikte, manto hidrojen izotopları bakımından tümüyle homojen değildir. Özellikle Baffin Adaları ve İzlanda gibi yüksek  $^3\text{He}/^4\text{He}$  oranına sahip derin manto kaynaklı lavlarda, olağan mantosal değerlerden çok daha düşük  $\delta D$  değerleri bildirilmiştir. Hallis vd. (2015), Baffin Adaları olivin ergime kapanımlarında  $\text{‰}-218$ 'den daha düşük  $\delta D$  değerleri tanımlamış ve bu bileşimi derin mantoda korunmuş ilksel (protosolar) hidrojen katkısı olarak yorumlamıştır. Dottin III vd. (2025), Baffin Adaları lavları için ortalama  $\text{‰}-144\pm 24$   $\delta D$  değeri rapor etmiş ve bu düşük değerlerin yalnızca magmatik fraksiyonlaşma veya kabuksal kirlenmeyle açıklanamayacağını, çekirdek-manto etkileşimiyle ilişkili bir hidrojen katkısının da dikkate alınması gerektiğini ileri sürmüştür.

Güncel veriler konvektif üst mantonun ortalama  $\delta D$  değerinin yaklaşık  $\text{‰}-60$  civarında olduğunu, ancak manto hidrojen izotop bileşiminin tekdüze olmadığını göstermektedir (Clog vd., 2013). OOSB kaynakları görece dar bir bileşim sunarken, yitim zonları daha yüksek  $\delta D$  değerleriyle yüzey kökenli su katkısını; bazı derin manto sorguç kaynakları ise çok düşük  $\delta D$  değerleriyle ilksel ya da çekirdek-manto etkileşimiyle ilişkili bileşenleri yansıtabilir (Hallis vd., 2015; Kuritani vd., 2021; Dottin III vd., 2025). Bu nedenle hidrojen izotopları, manto suyunun kökenini, yüzey-manto

geri dönüşümünü ve derin manto heterojenliklerini anlamada duyarlı izleyicilerden biridir.

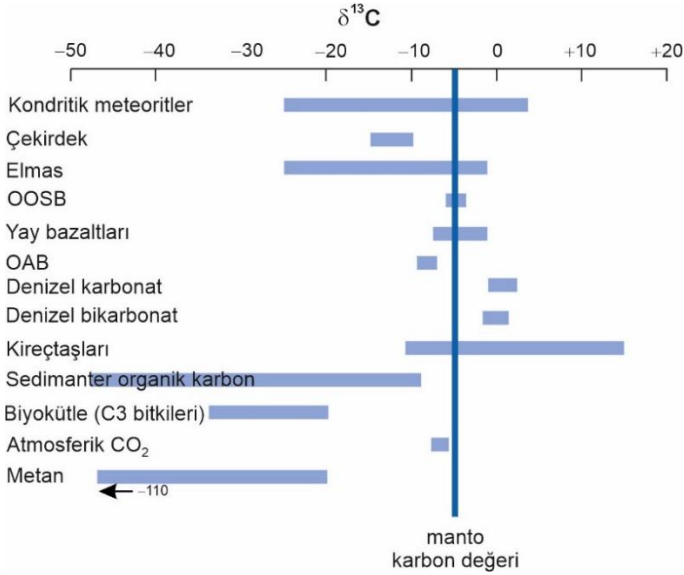
## **Karbon İzotopu**

Karbonun  $^{12}\text{C}$  ve  $^{13}\text{C}$  olmak üzere iki izotopu vardır. İzotop oranları  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  olarak ölçülür ve  $\% \delta^{13}\text{C}$  cinsinden ifade edilir. Doğal sistemlerde karbonun izotop bileşimleri  $\%100$ 'den fazla değişkenlik gösterir.  $^{12}\text{C}$  yaklaşık  $\%98,89$ ,  $^{13}\text{C}$  ise yaklaşık  $\%1,11$  oranında doğada bulunur.  $^{14}\text{C}$  ise yarılanma ömrü yaklaşık 5730 yıl olan kısa ömürlü radyoaktif bir izotopdur. Atmosferde kozmik ışınların nitrojen atomlarıyla etkileşimi sonucunda oluşur ve zamanla  $^{14}\text{N}$ 'e bozunur.

Karbon doğada oksitlenmiş karbon türleri olarak  $\text{CO}_2$ , karbonat mineralleri ve sulu çözeltilerde karbonat–bikarbonat iyonları şeklinde; indirgenmiş karbon türleri olarak karbürler, metan ve organik madde içinde; ayrıca elmas ve grafit gibi elementel karbon fazları halinde bulunur. Bunun yanında karbon, çekirdekten kabuğa kadar tüm katı Yer sisteminde, ayrıca okyanuslarda, atmosferde ve biyosferde de yer alır. Karbon, kondritik meteoritlerde organik bileşikler, karbonatlar, karbürler, grafit ve elmas şeklinde bulunur. Farklı kondritik meteoritlerde toplam  $\delta^{13}\text{C}$  değerli yaklaşık  $\%-25$  ile  $+4$  arasında değişmektedir (Grady ve Wright, 2003; Şekil 4). Demir meteoritlerde çözülmüş karbonun yanı sıra grafit ve karbür kapaçlarının bulunması, çekirdek-manto farklılaşması sırasında karbonun bir bölümünün metalik çekirdeğe taşınmış olabileceğini göstermektedir. Deneysel çalışmalar, bu süreçte hafif karbon izotopunun metalik fazı tercih ettiğini ortaya koymuştur (Satish-Kumar vd., 2011; Horita ve Polyakov, 2015). Bununla birlikte, yeryüvarı çekirdeğinin kesin  $\delta^{13}\text{C}$  değeri bilinmediğinden ve önemli belirsizlikler bulunduğundan, toplam Yer'in karbon izotop bileşimi için kondritik bileşimin doğrudan kullanılması uygun değildir (Mikhail ve Furi, 2019). Karbon izotop bileşimi açısından

manto değeri genellikle  $\delta^{13}\text{C}=\text{‰}-5.0$  olarak kabul edilmektedir (Deines, 2002). Buna karşılık, Toplam Yer Silikatu'nun (Bulk Silicate Earth; BSE)  $\delta^{13}\text{C}$  değeri, elmas bileşimlerinin ortalamasından hareketle yaklaşık  $\text{‰}-7.2$  olarak tahmin edilmiştir (Horita ve Polyakov, 2015).

**Şekil 4.** Manto bileşimine kıyasla başlıca  $\delta^{13}\text{C}$  değişimleri.  
Rollinson ve Pease (2021)'den alınmıştır.



Manto ergimesi sırasında CO<sub>2</sub> yüksek derecede uyumsuz davranarak büyük ölçüde ergiyik faza geçer (Dasgupta ve Hirschmann, 2010). Bu nedenle magmaların CO<sub>2</sub> içeriği, manto kaynağının karbon içeriği ve kısmi ergime derecesiyle ilişkilidir (Black ve Gibson, 2019). Ancak volkanik kayaçların ilksel CO<sub>2</sub> içeriğini belirlemek, gaz kaybı nedeniyle güçtür. Bu nedenle CO<sub>2</sub>/Nb ve CO<sub>2</sub>/Ba gibi oranlar yardımcı göstergeler olarak kullanılabilir. Okyanus ortası sırtı bazaltları yaklaşık  $\delta^{13}\text{C} = \text{‰}-5.2\pm 0.7$  değeriyle tüketilmiş manto bileşimine yakın bir aralık sunarken, yay bazaltları ve okyanus adası bazaltları daha değişken ve genellikle daha hafif değerler gösterebilir. Bu farklılıklar, mantosal karbonun yanı sıra

yitime uğramış karbonatlı veya organik karbon katkısıyla ilişkilendirilmektedir (Marty ve Zimmermann, 1999; Eguchi vd., 2020; Şekil 4).

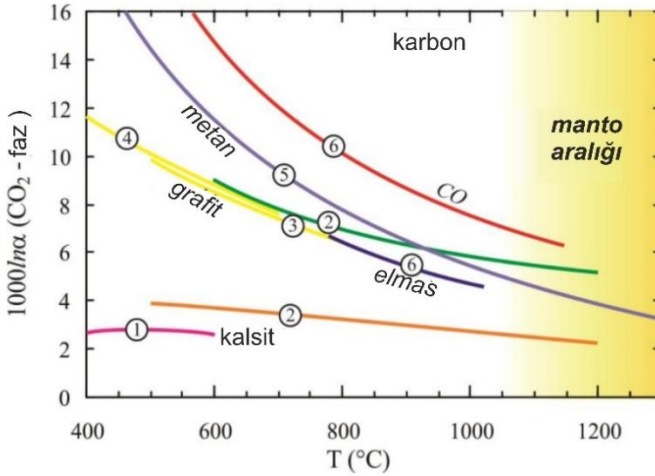
Hidrotermal volkanik akışkanların karbon izotop bileşimi, ergiyiklere göre daha değişkendir. Bu değişkenlik; gaz kaybı, karbonat çökelişi ve kabuksal kayalarla karışım süreçlerinden kaynaklanır. İzlanda ve Tanzania gibi farklı volkanik sistemlerden elde edilen veriler, bu akışkanların genel olarak mantosal karbon bileşimine yaklaşabildiğini, ancak çoğu durumda kireçtaşı veya organik karbon gibi kabuksal bileşenlerle karışım etkisi taşıdığını göstermektedir (Barry vd., 2013, 2014).

Okyanuslardaki karbonatların ve organik maddenin  $\delta^{13}\text{C}$  bileşimi, okyanus-atmosfer sistemine giren ve sistemden uzaklaştırılan karbon arasındaki dengeyle kontrol edilir. Günümüz deniz suyunun  $\delta^{13}\text{C}$  değeri yaklaşık ‰0'a yakındır. Bu nedenle denizel karbonatlar geçmiş deniz suyu bileşiminin önemli göstergeleri olarak kullanılabilir. Jeolojik zaman boyunca denizel karbonatlar ve organik karbondaki  $\delta^{13}\text{C}$  değişimleri, karbon döngüsünde büyük magmatik provenislerle ilişkili volkanik gaz çıkışı, organik karbon gömülmesi ve biyolojik üretkenlik gibi süreçlere bağlı önemli değişimler yaşandığını göstermektedir (Black ve Gibson, 2019; Krissansen-Totton vd., 2015; Eguchi vd., 2020).

Mantonun karbon izotop sistematikliğini anlamaya yönelik önemli çabalar gösterilmiştir. Günümüzde, mantodaki fazlarındaki karbon izotop değer aralığının, oksijeninkinden çok daha geniş olduğu açıkça ortaya konulmuştur. Bu büyük aralık için önerilen çeşitli açıklamalar vardır. Ancak, önerilen bu açıklamaların her biri farklı açılardan sorunludur. Karbon ve oksijen izotop sistematikleri arasındaki en önemli fark, ilgili manto fazları arasında karbon izotop fraksiyonlaşmasının yüksek sıcaklıklarda bile önemli ölçüde etkin olmasıdır çünkü karbon farklı oksidasyon durumlarında bulunur

(Şekil 5). Buna karşılık oksijende, fraksiyonlaşmalar manto sıcaklıklarında herhangi bir anlamlı sonuç doğuramayacak kadar küçüktür.

**Şekil 5.** Orta-yüksek sıcaklık fazları arasında karbon izotop fraksiyonlaşmaları. Şekil Sharp (2017)'den alınmıştır. Referanslar; (1) Bottinga (1969); (2) ve (4) Scheele ve Hoefs(1992); (3) Chacko vd. (1991); (5) Bottinga (1968); (6) Richet vd. (1977); (7) Deines (1980).

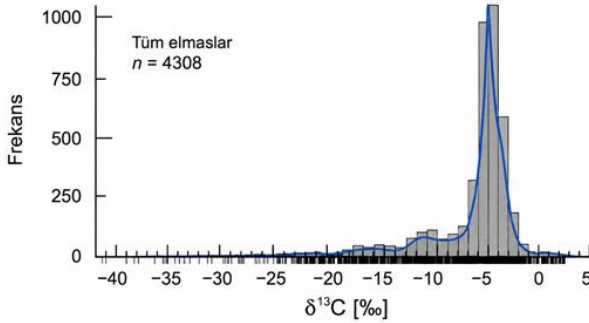


Kabuktaki tüm karbonun kaynağı mantodur. Okyanus ortası sırtları boyunca gerçekleşen büyük karbon akısı, 300-700 milyon boyunca yeryüzündeki tüm karbonu sağlamaya yetecek düzeydedir (Des Marais, 1985). Kabuksal rezervuardaki tüm karbonun önemli bir izotopik fraksiyonlaşma olmaksızın mantodan türediği kabul edilirse, mantonun  $\delta^{13}\text{C}$  değeri iki ana kabuksal rezervuarın (karbonat ve organik karbon) boyutu ve  $\delta^{13}\text{C}$  değerleri bilindiğinde, kütle dengesi denklemleri kullanılarak toplam kabuksal değerden hesaplanabilir. Karbonatların ve organik maddenin  $\delta^{13}\text{C}$  değerlerinin sırasıyla %0 ve %-25 ve bolluk oranlarının 4'e 1 olduğu varsayılırsa, kabuğun toplam  $\delta^{13}\text{C}$  değeri %-5 olur. Bu değer manto için de

geçerli olması gerekir. Literatürdeki diğer yaklaşımlar ‰-4.5 ile -7 arasında değişmektedir (örn., Hoefs, 1973).

Elmaslar, mantodaki karbon izotop bileşimini değerlendirmek için en önemli doğal arşivlerden biridir. Manto kökenli olmaları ve oluştuktan sonra karbon izotop oranlarını büyük ölçüde korumaları nedeniyle, elmasların  $\delta^{13}\text{C}$  değerleri mantodaki karbon kaynakları, karbon döngüsü ve yüzey kökenli malzemenin mantoya geri dönüşümü hakkında önemli bilgiler sağlar. Elmaslarda ölçülen  $\delta^{13}\text{C}$  değerleri oldukça geniş bir aralık sunmakta olup, yaklaşık ‰-40 ile +5 arasında değişmektedir (Şekil 6; Cartigny, 2005; Smart vd., 2011; Stachel vd., 2022).

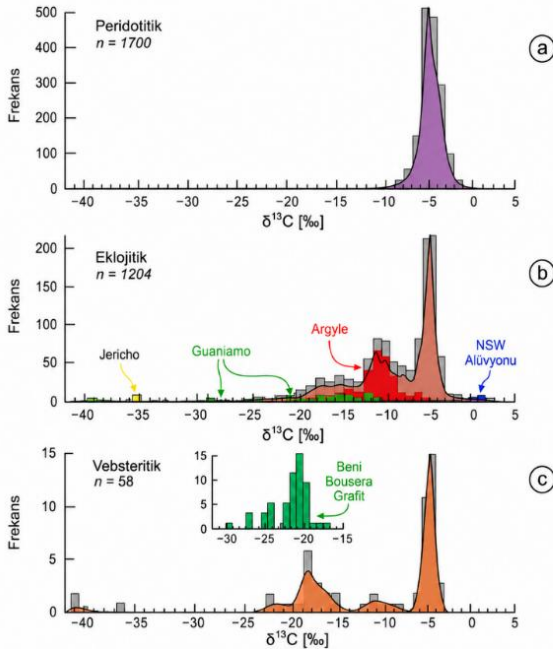
**Şekil 6.** Dünya genelindeki elmasların  $\delta^{13}\text{C}$  dağılımı. Histogram %1 sınıf aralığını, mavi eğri kernel yoğunluk tahminini göstermektedir (Stachel vd., 2022'den alınmıştır).



Şekil 6 incelendiğinde, ilk olarak elmasların  $\delta^{13}\text{C}$  dağılımında ‰-5 ile -6 civarında belirgin bir ana mod olduğu söylenebilir. Bu değer, genel olarak mantonun karakteristik karbon izotop bileşimini temsil eder. İkinci olarak, dağılım simetrik değildir; özellikle ‰-30'den daha düşük negatif değerlere doğru belirgin bir kuyruk gelişmiştir. Üçüncü olarak, birkaç istisna dışında elmaslarda yaklaşık ‰-1 civarında bir üst sınır gözlenir. Düşük  $\delta^{13}\text{C}$  değerleri çoğunlukla eklojitik elmaslarda yaygın iken, peridotitik elmaslarda genellikle görülmez (Şekil 7). Nitekim Stachel vd. (2022),

peridotitik elmasların dar bir  $\delta^{13}\text{C}$  aralığında ve manto değerine yakın yoğunlaştığını; eklojitik elmasların ise çok daha geniş ve düşük  $\delta^{13}\text{C}$  değerlerine uzanan bir dağılım sunduğunu vurgulamıştır (Şekil 7).

**Şekil 7.** a) Peridotit, b) eklojit ve c) vebsteritlerde bulunan elmas kapanımlarının  $\delta^{13}\text{C}$  dağılımları. Renkli eğriler Kernel yoğunluk tahminlerini, arka planda %1'lik sınıf aralığına sahip histogramlar yer almaktadır (Stachel vd., 2022'den alınmıştır).



Bu dağılımı açıklamak için başlıca üç mekanizma önerilmiştir;

a) Yüzeysel kökenli karbonun yitim yoluyla mantoya geri taşınması. En yaygın kabul edilen mekanizma olup, bu modele göre mantonun karakteristik  $\delta^{13}\text{C}$  değeri yaklaşık ‰-5 ile -6 aralığındadır. Bu değerden belirgin biçimde daha düşük değerler ise, organik maddece zengin yüzeysel karbonun yitimle manto derinliklerine

taşınarak elmas oluşum ortamına katılmasıyla açıklanır. Peridotitik elmaslar genellikle güncel manto değerine yakın, yaklaşık ‰-5.5 civarında ve dar bir  $\delta^{13}\text{C}$  aralığı sergilerken; eklojitik elmaslar ‰-40'a kadar inebilen çok daha geniş bir dağılım gösterir (Smart vd., 2011; Stachel vd., 2022). Bu özellik, düşük  $\delta^{13}\text{C}$  değerlerinin izotopik olarak hafif organik karbonun derin mantoya taşınmasıyla ilişkili olabileceğini düşündürmektedir.

Bu yorum, eklojitik elmaslar ve kapanımlarından elde edilen diğer izotopik verilerle de desteklenir. Eklojitik paranezlerde gözlenen  $\delta^{18}\text{O}$  anomalileri, bu malzemelerin düşük sıcaklıkta deniz suyu alterasyonuna uğramış okyanusal kabuk bileşenleriyle ilişkili olabileceğini gösterir. Benzer şekilde, bazı elmas kapanımlarında belirlenen sıfırdan farklı  $\Delta^{33}\text{S}$  değerleri de yüzeysel süreçlerin izini taşır. Çünkü kütlelen bağımsız kükürt izotop fraksiyonlaşması çoğunlukla atmosferik fotokimyasal süreçlerle ilişkilidir (Farquhar vd., 2002). Dolayısıyla düşük  $\delta^{13}\text{C}$ , anormal  $\delta^{18}\text{O}$  ve  $\Delta^{33}\text{S}$  verileri birlikte değerlendirildiğinde, eklojitik elmasların en azından bir bölümünde yitimle taşınmış kabuksal ve organik kökenli karbon katkısı güçlü bir olasılık olarak öne çıkar.

b) Manto akışkanlarında Rayleigh tipi fraksiyonlaşma. Karbon taşıyan bir akışkan veya ergiyikten  $\text{CO}_2$ 'nin uzaklaşması, geride kalan sistemin  $\delta^{13}\text{C}$  değerini düşürebilir (Cartigny vd., 2001). Ancak bu süreç, eklojitik elmaslardaki düşük  $\delta^{13}\text{C}$  değerlerinin yalnızca bir kısmını açıklayabilir; çünkü ‰-40 gibi çok düşük değerlere ulaşmak için gerçekçi olmayan ölçüde yüksek  $\text{CO}_2$  kaybı gerekir. Buna karşın bazı yerel örneklerde, örneğin Kanada'daki Panda kimberlitinde, derinliğin azalmasına bağlı olarak elmas  $\delta^{13}\text{C}$  değerlerinde gözlenen artış, yukarı doğru ilerleyen karbonatlı metazomatik akışkan veya ergiyiklerde gelişen izotopik fraksiyonlaşmayla ilişkilendirilmiştir (Melton vd., 2013).

c) İlksel izotopik hafif karbonun kalıtımı. Dünya dışı malzemeler geniş bir  $\delta^{13}\text{C}$  değer aralığı sergilemektedir. Bu nedenle, düşük  $\delta^{13}\text{C}$  değerlerinin, yeryuvarının oluşumu sırasında izotopik olarak hafif dünya dışı malzemenin sisteme katılması yoluyla kazanıldığı düşünülmektedir (Deines vd., 1993). Ancak bu model, özellikle E-tipi elmasların neden bu kadar düşük ilksel değeri koruduğunu açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Ayrıca,  $\delta^{13}\text{C}$  değeri -40‰ düşüklüğüne ulaşan dünya dışı malzeme son derece nadir olup, çoğunlukla Güneş Sistemi oluşumundan önceki elmaslarda tanımlanmıştır (Smart vd., 2011). Bu nedenle ilksel hafif karbon kalıtımı, düşük olasılıklı ve sınırlı bir açıklama olarak değerlendirilir.

Karbonatitler ve kimberlitlerde bulunan karbonatlar, mantonun karbon izotop bileşiminin belirlenmesinde önemli jeokimyasal arşivlerdir. Özellikle karbonatitler, büyük hacimli karbonatça zengin magmatik kayalar olmaları nedeniyle manto karbonunun  $\delta^{13}\text{C}$  bileşimini değerlendirmede yaygın biçimde kullanılır. Ancak bu kayaların güvenilir biçimde yorumlanabilmesi için birincil magmatik imzayı koruyan, alterasyon ve geç evre akışkan etkilerinden en az etkilenmiş örneklerin seçilmesi gerekir. Çünkü  $\text{CO}_2$  gaz kaybı, meteorik sularla alterasyon, hidrotermal değişim, diyajenez ve sedimanter/biyojenik karbonatlarla karışım gibi süreçler karbonatit ve kimberlit karbonatlarının  $\delta^{13}\text{C}$  ve özellikle  $\delta^{18}\text{O}$  bileşimini değiştirebilir (Taylor vd., 1967; Deines ve Gold, 1973; Deines, 1989; Sharp, 2017; Giuliani vd., 2014). Kimberlitlerde uçucu bileşenlerin kaybı, ksenolitlerle ve yan kayalarla etkileşim, ayrıca döterik, meteorik ve hidrotermal akışkanlarla yaygın alterasyon, birincil bileşimin yorumlanmasını özellikle güçleştirir. Diğer taraftan bu süreçlerin hiçbiri elmasın  $\delta^{13}\text{C}$  bileşimini etkilemez (Sharp, 2017).

Taylor vd. (1967), karbonatitlerdeki C-O izotop sistematiğini kullanarak en az değişime uğramış örnekleri altere örneklerden ayırt etmiş ve karbonatitler için mantosal bileşime yakın bir izotop alanı

tanımlamıştır. Daha sonraki derlemelerde birincil magmatik karbonatit alanı genellikle  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = \text{‰} -3.1$  ile  $-7.7$  ve  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = \text{‰} +5.3$  ile  $+8.4$  aralıklarıyla ifade edilmiştir (Taylor vd., 1967; Deines, 1989; Jones vd., 2013). Bu değerler, manto karbonunun ortalama  $\delta^{13}\text{C}$  bileşiminin yaklaşık  $\text{‰} -5$  civarında olduğunu destekler. Deines ve Gold (1973), seçilmiş karbonatit komplekslerinde ortalama  $\delta^{13}\text{C}$  değerini yaklaşık  $\text{‰} -5.1 \pm 1.4$  olarak vermiş ve bu değerlerin kimberlit karbonatları ile elmasların ortalama karbon izotop bileşimleriyle büyük ölçüde örtüştüğünü göstermiştir.

Kimberlit karbonatları da çoğunlukla manto karbon alanına yakın  $\delta^{13}\text{C}$  değerleri sunar; ancak  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri karbonatitlere göre daha değişken ve genellikle daha yüksektir. Giuliani vd. (2014) tarafından derlenen küresel kimberlit verilerinde  $\delta^{13}\text{C}$  medyanı yaklaşık  $\text{‰} -5.0$  olup, analizlerin büyük bölümü  $\text{‰} -2$  ile  $-8$  aralığında yer alır. Buna karşılık  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerinin geniş bir aralık göstermesi, kimberlit karbonatlarının özellikle yerleşim sırasında veya sonrasında gelişen döterik, meteorik ve hidrotermal akışkan etkileşimlerinden etkilendiğini gösterir. Bu nedenle karbonatit ve kimberlit karbonatları, mantonun karbon bileşiminin belirlenmesinde değerli olmakla birlikte, elmaslara göre daha dikkatli yorumlanmalıdır. En güvenilir sonuçlar,  $\delta^{13}\text{C}$  verilerinin C-O izotop sistematigi, petrografik tazelik, iz element oranları ve Sr-Nd-Pb gibi radyojenik izotop verileriyle birlikte değerlendirilmesiyle elde edilir.

Karbon, bazaltik cam içerisinde tane sınırları boyunca sıvı kapanım şeklinde ve çözülmüş bir bileşen olarak bulunmaktadır. Erken dönem çalışmalarda  $\delta^{13}\text{C}$  değerleri için geniş bir aralık bildirilmiş olmakla birlikte, günümüzde bu değişkenliğin büyük ölçüde analitik sorunlardan kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Örneklerin kademeli ısıtılması sırasında açığa çıkan karbonun, birbirinden ayırt edilebilen iki farklı popülasyon oluşturduğu

görülmektedir. 600°C'nin altındaki sıcaklıklarda, oksijenli atmosfer koşullarında gerçekleşen gaz kaybı, yaklaşık ‰-26  $\delta^{13}\text{C}$  değerine sahip CO<sub>2</sub> gazı üretmektedir. Buna karşılık, daha yüksek sıcaklıklarda (1000°C'nin üzerinde) gerçekleştirilen ek ısıtma sonucunda, yaklaşık ‰-6.6  $\delta^{13}\text{C}$  değerine sahip CO<sub>2</sub> açığa çıkmaktadır. Düşük sıcaklıklarda serbestleşen bu CO<sub>2</sub>'nin, organik kirlenmeden ya da yerleşim süreciyle ilişkili geç evre gaz kaybı/fraksiyonlaşma etkilerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. OOSB camları, yaklaşık ‰-6.3 düzeyinde oldukça tutarlı bir  $\delta^{13}\text{C}$  bileşimi sergilerken, diğer bazalt türleri bu değerden yalnızca sınırlı sapmalar göstermektedir (Exley vd., 1986).

Karbon, bazaltik camlarda hem çözünmüş karbon türleri hem de vesikül veya sıvı kapanımı biçiminde bulunabilir. Erken dönem çalışmalarda bazaltik camlar için geniş  $\delta^{13}\text{C}$  aralıkları bildirilmiş olsa da bu değişkenliğin önemli bir bölümü analitik zorluklar, ikincil kirlenme, düşük sıcaklıklı alterasyon ve gaz kaybı süreçleriyle ilişkilendirilmiştir. Kademeli ısıtma deneyleri, düşük sıcaklıklarda açığa çıkan izotopik olarak hafif karbonun çoğunlukla ikincil/organik kirlenme veya geç evre değişimle ilişkili olduğunu; buna karşılık yüksek sıcaklıkta açığa çıkan karbonun magmatik bileşime daha yakın değerler verdiğini göstermiştir (Sharp, 2017). OOSB camlarında yüksek sıcaklık bileşeni için ortalama  $\delta^{13}\text{C}$  değeri yaklaşık ‰-6.6 olarak belirlenmiş ve genel OOSB ortalaması ‰-6.4±0.9 olarak verilmiştir (Exley vd., 1986). Benzer şekilde, Blank vd. (1993) yüksek sıcaklıkta açığa çıkan karbon için yaklaşık ‰-4.8 ile -9.3 arasında  $\delta^{13}\text{C}$  değerleri rapor etmiş ve bu değerlerin OOSB'lerde birincil magmatik karbon bileşimiyle uyumlu olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, CO<sub>2</sub> gaz kaybı süreci çözünmüş karbon ile vesikül CO<sub>2</sub>'i arasında izotopik fraksiyonlaşmaya neden olabilir Vesikül CO<sub>2</sub>'sinin çözünmüş karbona göre yaklaşık ‰3.8 daha <sup>13</sup>C-zengin olabildiği belirtilmiştir (Des Marais ve Moore, 1984). Bu nedenle bazaltik camların  $\delta^{13}\text{C}$  verileri yorumlanırken

CO<sub>2</sub> doygunluğu, gaz kaybı derecesi, vesikül–cam ayrımı ve ikincil alterasyon dikkatle değerlendirilmelidir. Güncel çalışmalar, özellikle CO<sub>2</sub> bakımından doygunlaşmamış ergiyik kapanımlarının manto kaynak bileşimini daha doğrudan yansıtabileceğini ve üst mantonun karbon izotop bileşiminin tek bir sabit değerden ziyade sınırlı heterojenlik gösterebileceğini ortaya koymaktadır (Aubaud, 2022; Moussallam, 2025; Moussallam vd., 2025).

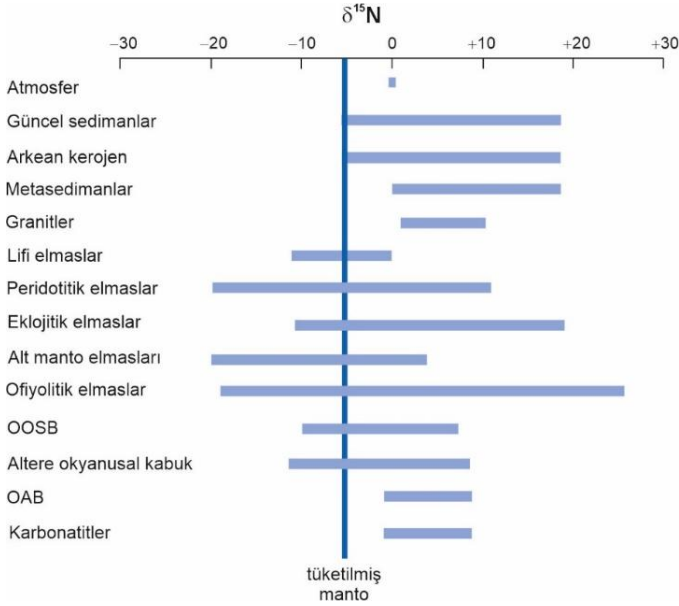
## **Nitrojen İzotopu**

Nitrojen, doğada N<sub>2</sub> gazı şeklinde bulunur. Yeryuvarı atmosferinin hacimce %78'ini oluşturur ancak oldukça uçucu fakir soy gazdır. Nitrojen, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(amonyum), NH<sub>3</sub><sup>-</sup> (amonyak), NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (nitrit) ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (nitrat) şeklinde farklı redoks durumlarında bulunur. Bu iyonik türlere insan etkinlikleriyle NO<sub>x</sub> (nitrojen oksitler) de eklenmiştir. Nitrojen ayrıca amino asitler, proteinler ve nükleik asitlerde bulunduğundan canlı organizmaların temel bileşenidir. Nitrojenin izotopları doğada genelde %99.63 oranda <sup>14</sup>N ve %0.37 oranda <sup>15</sup>N olarak bulunur. İzotop oranları <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N olarak ölçülür ve ‰<sup>15</sup>N biçiminde ifade edilir. Ölçümler, havanın nitrojen izotop bileşimine göre yapılır.

Nitrojen izotoplarının derin kökenli kayalarda görece sınırlı çalışılmış olması, büyük ölçüde analitik güçlüklerden kaynaklanır. Nitrojen magmatik kayalarda genellikle çok düşük derişimlerde bulunduğundan, atmosferik N<sub>2</sub> kaynaklı çok küçük bir kontaminasyon bile ölçülen ‰<sup>15</sup>N değerlerini önemli ölçüde değiştirebilir. Buna karşın, nitrojenin mantoda düşük derişimli olması önemli bir jeokimyasal avantaj da sağlar. Çünkü yitimle taşınan ya da kabuksal kökenli çok küçük miktardaki nitrojen katkısı bile manto malzemesinin ‰<sup>15</sup>N bileşiminde belirgin bir iz bırakabilir. Bu nedenle nitrojen izotopları, manto heterojenliklerini, yüzey-manto madde döngüsünü ve farklı manto rezervuarları arasındaki karışım süreçlerini izlemek için oldukça duyarlı bir araçtır (Marty ve

Dauphas, 2003; Cartigny ve Marty, 2013; Li, 2024). Güncel derlemeler, Dünya atmosferindeki nitrojen miktarının ve rezervuarlar (Şekil 8) arası izotopik ayırımın hâlâ tam olarak çözülemediğini vurgulamaktadır.

**Şekil 8.** Tüketilmiş manto bileşimine kıyasla Yeryuvarı ana rezervuarları ve kayaç türlerinde  $\delta^{15}\text{N}$  değişimleri (Rollinson ve Pease, 2021'den alınmıştır).



Mevcut veriler, konvektif mantonun atmosferik  $\text{N}_2$  standardına göre ortalama  $\delta^{15}\text{N}$  değerinin yaklaşık ‰-5 civarında olduğunu göstermektedir. OOSB camları ve elmaslardan elde edilen veriler çoğunlukla bu değere yakınsar. Ancak doğal örneklerde belirgin bir yayılım da vardır. Hava kontaminasyonu en düşük OOSB örneklerinde  $\delta^{15}\text{N}$  değerleri genellikle ‰-5 ile -3 aralığında yoğunlaşır. Daha güncel derlemelerde OOSB'lerin ortalama  $\delta^{15}\text{N}$  değerinin atmosferden yaklaşık ‰4 daha düşük olduğu belirtilmiş; Orta Atlantik Sırtı  $14^\circ\text{K}$  civarındaki bazaltik camlarda ise ort. ‰-4.49±1.40 olduğu rapor edilmiştir (Labidi, 2022; Bekaert vd., 2024).

Manto rezervuarlarında nitrojen izotop sistematikğine ilişkin kapsamlı bir değerlendirme Marty ve Dauphas (2003) tarafından yapılmıştır. Buna göre mantonun AIR standardına göre ortalama  $\delta^{15}\text{N}$  değeri yaklaşık ‰-5 olmakla birlikte, belirgin heterojenlikler de mevcuttur (şekil 8). Bu geniş yayılım, elmas oluşumu sırasında farklı manto rezervuarlarının, metazomatik akışkanların ve yitimle taşınmış bileşenlerin etkili olabildiğini gösterir (Stachel vd., 2022). MORB camı vesiküllerin gtlmesiyle elde edilen gazların  $\delta^{15}\text{N}$  değerleri ‰-5 ile +5 arasında değişmektedir. Yüksek  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  oranları gösteren, dolayısıyla hava kontaminasyonunun en aza indiği örneklerde ise  $\delta^{15}\text{N}$  değerleri ‰-5 ile -3 arasında llmştr (Marty ve Humbert, 1997). Negatif  $\delta^{15}\text{N}$  değerlerine sahip  $\text{N}_2$  gazları volkanik fmerollerde de rapor edilmiştir (Sano vd., 2001; Fischer vd., 2002). Bu veriler, diğer soy gaz jeokimyası bulgularıyla birlikte değerlendirildiğinde, fmerol kökenli örneklerin ‰-5’den belirgin biçimde daha düşük, hatta muhtemelen ‰-15’e kadar inebilen bir manto bileşenini göstermektedir (Mohapatra ve Murty, 2004). Elmasların  $\delta^{15}\text{N}$  değerleri de benzer şekilde ‰-5 civarında belirgin bir mod sergilemekle birlikte, ‰-25 ile +15 arasında değişen geniş bir yayılım göstermektedir. Bazı derin manto elmaslarında çok negatif  $\delta^{15}\text{N}$  değerlerinin tanımlanması, nitrojenin ilksel/enstatit kondrit benzeri kaynaklardan mı, yoksa erken yeryuvarındaki yüzey-manto döngüsünden mi türediği tartışmasını canlı tutmaktadır (Li vd., 2016; Shi vd., 2022; Li, 2024).

OOSB’nin aksine, okyanus adası bazaltları ve manto sorguları uzun süre daha pozitif  $\delta^{15}\text{N}$  değerleriyle ilişkilendirilmiş ve bu durum yitimle taşınmış sedimanter nitrojen katkısı şeklinde yorumlanmıştır. Ancak güncel çalışmalar bu yorumu daha temkinle ele almaktadır. Labidi (2022), yüksek  $^3\text{He}/^4\text{He}$  oranına sahip bazı sorguç kaynaklarında  $\delta^{15}\text{N}$  değerlerinin yaklaşık ‰-2 ile 0 arasında olduğunu ve bu değerlerin yalnızca sınırlı lde OOSB’den daha ağır olduğunu belirtmiştir. Buna göre bazı sorguç kaynaklarındaki

pozitif  $\delta^{15}\text{N}$  imzaları yitimle ilişkili olabilir. Ancak tüm derin manto nitrojen bütçesinin yaygın sedimanter geri dönüşümle açıklanması zorunlu değildir. Bu nedenle, manto nitrojen izotop sistematigi günümüzde hem erken gezegensel yığılma ve çekirdek-manto ayrımlanması, hem de uzun süreli yüzey-manto geri dönüşümü süreçlerinin birlikte değerlendirilmesini gerektiren karmaşık bir sistem olarak ele alınmaktadır (Labidi, 2022; Shi vd., 2022; Li, 2024).

Sonuç olarak, mantonun ortalama  $\delta^{15}\text{N}$  değeri yaklaşık ‰-5 kabul edilse de manto tekdüze bir nitrojen izotop rezervuarı değildir. Bu nedenle nitrojen izotopları, düşük derişimlerine rağmen, manto heterojenliği ve derin uçucu madde döngüsünü anlamada en duyarlı izleyicilerden biridir.

## **Kükürt İzotopu**

Kükürt, doğada birden fazla duraylı izotopa sahip olan ve jeolojik süreçlerin izlenmesinde yaygın biçimde kullanılan önemli bir elementtir. Doğal kükürt başlıca dört duraylı izotoptan oluşur:  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  ve  $^{36}\text{S}$ . Bunlar arasında  $^{32}\text{S}$  en bol izotop olup toplam kükürdün yaklaşık %95.04'ünü oluşturur. Daha düşük bolluklara sahip olan  $^{34}\text{S}$  yaklaşık %4.20,  $^{33}\text{S}$  yaklaşık %0.75 ve  $^{36}\text{S}$  ise yaklaşık %0.015 oranında bulunur. Bu izotopların bolluklarındaki küçük değişimler; magmatik, hidrotermal, sedimanter, biyojenik ve metamorfik süreçlerin ayırt edilmesinde önemli bilgiler sağlar. Kükürt izotop bileşimleri genellikle en bol izotop olan  $^{32}\text{S}$ 'ye göre tanımlanan izotop oranları üzerinden ifade edilir. Bu kapsamda  $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  ve  $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$  oranları ölçülür. En yaygın kullanılan ifade  $\delta^{34}\text{S}$  değeridir; bunun yanında özellikle kütleyle bağlı ve kütlelen bağımsız fraksiyonlaşma süreçlerinin değerlendirilmesinde  $\delta^{33}\text{S}$  ve  $\delta^{36}\text{S}$  değerleri de önem taşır.

Yer'in kükürt döngüsüne başlıca girdiler, stratosferde sülfat aerosollerine dönüşen volkanik  $\text{SO}_2$  ile okyanus ortası sirtlarındaki

denizaltı magma gaz çıkışı ve ilişkili hidrotermal sistemlerdir. Kükürt; yağış, ayrışma ve nehir girdileriyle okyanuslara taşınır, başlıca pirit çökelişi ve daha sınırlı olarak sülfat-evaporit oluşumu ile sistemden uzaklaştırılır. Sedimanter pirit ve sülfat daha sonra ayrışma döngüsüne geri dönebilir ya da yitimle mantoya taşınabilir. Bu süreçler farklı kükürt izotop fraksiyonlaşmalarına yol açar ve üç temel rezervuarın ayırt edilmesini sağlar: manto kökenli kükürt ( $\delta^{34}\text{S}$ , ‰-1 ile -2), deniz suyu sülfatı (günümüzde  $\delta^{34}\text{S}$ , ‰+21) ve güçlü biçimde indirgenmiş sedimanter kükürt. Bu nedenle kükürt izotopları, küresel kükürt döngüsünü, atmosfer-okyanus evrimini ve farklı jeolojik ortamlarda sülfür-sülfat kaynaklarını izlemek için kullanılır.

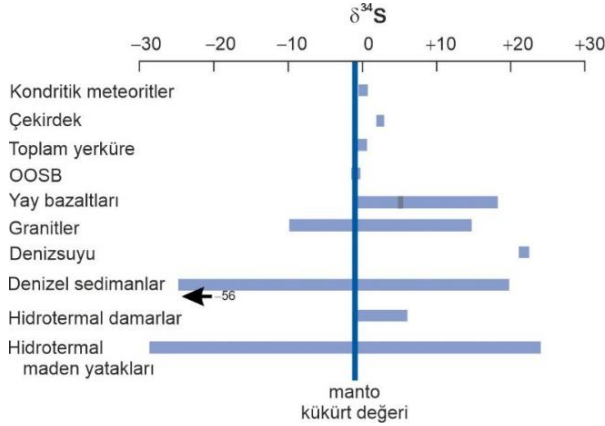
Manto bileşimine kıyasla Yer rezervuarları ve başlıca kayaç türlerinin kükürt izotopik bileşimleri Şekil 9'da verilmiştir. Kondritik meteoritler, kükürt izotop standardı olan Canyon Diablo demir meteoritindeki troilit (CDT) değerlerine yakın ve dar bir  $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$  aralığına sahiptir. Kondritlerin yaklaşık ‰0 civarındaki  $\delta^{34}\text{S}$  değerleri, toplam Yer kükürt bileşimi için temel karşılaştırma noktasıdır (Hulston ve Thode, 1965; Labidi ve Cartigny, 2016). Ergime deneyleri çekirdeğin  $^{34}\text{S}$  bakımından zenginleştiğini, artık mantonun ise toplam Yer'e göre  $^{34}\text{S}$  bakımından fakirleştiğini göstermektedir (Labidi ve Cartigny, 2016).

Özellikle taze OOSB camları üzerinde yapılan çalışmalar, tüketilmiş manto ve OOSB kaynaklarının çoğunlukla hafif negatif  $\delta^{34}\text{S}$  değerleri sergilediğini ortaya koymuştur. Güney Atlantik tüketilmiş manto uç üyesi için yaklaşık ‰-1.28±0.33, Pasifik-Antarktik sırt OOSB kaynakları için ise yaklaşık ‰-0.89±0.11 değerler önerilmiştir (Labidi vd., 2013, 2014).

Kükürt izotop sistematığının yorumlanmasında en önemli güncel gelişmelerden biri, yalnızca  $\delta^{34}\text{S}$  değerlerinin değil, aynı zamanda  $\Delta^{33}\text{S}$  ve  $\Delta^{36}\text{S}$  gibi kütlelen bağımsız kükürt izotop

anomalilerinin de dikkate alınmasıdır. Bu anomaliler, özellikle Büyük Oksidasyon Olayı öncesindeki Arkeen atmosferinde SO<sub>2</sub> fotokimyasıyla oluşan yüzey kükürdünün izlerini taşıyabilir (Farquhar vd., 2000).

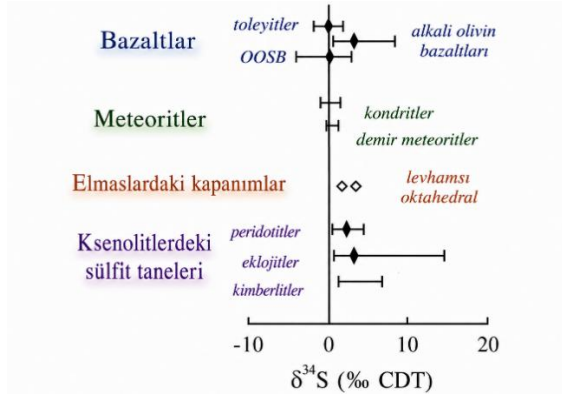
**Şekil 9.** Manto bileşimine kıyasla kondritik meteoritler, Yer rezervuarları ve başlıca kayaç türlerinin kükürt izotopik bileşimleri. Rollinson ve Pease (2021)'den alınmıştır.



Bu nedenle mantoda veya manto kökenli minerallerde sıfırdan anlamlı biçimde farklı  $\Delta^{33}\text{S}$  değerlerinin belirlenmesi, yüzey kökenli Arkeen kükürdünün yitim süreçleriyle derin mantoya taşındığını gösteren güçlü bir kanıt olarak değerlendirilmektedir (Farquhar vd., 2002). Bu açıdan elmas kapanımları ve manto ksenolitleri özel bir öneme sahiptir (Şekil 10). E-tipi eklojitik elmaslardaki sülfid kapanımlarında  $\delta^{34}\text{S}$  değerlerinin ‰+2.3 ile +8.2 arasında değişmesi, mantodaki kükürt izotop heterojenliğine ilişkin erken kanıtlardan biri olarak değerlendirilmiştir (Chaussidon vd., 1987). Benzer biçimde, Kaliforniya'daki Dish Hill metazomatize manto ksenolitlerinde yaklaşık ‰+7 dolayında  $\delta^{34}\text{S}$  değerlerinin belirlenmesi, yitime uğramış kabuksal kükürt bileşeninin litosferik mantoya aktarılmış olabileceğini düşündürmüştür (Wilson vd., 1996). Bununla birlikte, daha yeni çalışmalar toplam kayaç  $\delta^{34}\text{S}$

değerlerinin serpantinleşme, metazomatizma ve sülfid alterasyonu gibi ikincil süreçlerden etkilenebileceğini göstermektedir. Bu nedenle ksenolit verileri yorumlanırken yerli yerinde (in-situ) sülfid analizleri, mineralojik bağlam ve alterasyon derecesi birlikte değerlendirilmelidir (Giuliani vd., 2016).

**Şekil 10.** Sülfidlerin kükürt izotop bileşimleri. Verilerin büyük kısmı ‰ civarında toplanırken, eklojitler ve eklojit kökenli elmas kapanımları bu genel eğilimden belirgin biçimde ayrılmaktadır.  $\Delta^{33}\text{S}$  anomalileriyle de desteklenen bu veriler, eklojitlerdeki kükürdün yüzeye yakın ortamlardan türediğine işaret etmektedir. *Chaussidon vd. (1987) alınmıştır.*



Yay volkanik kayalar, OOSB ve okyanus adası bazaltı (OAB) kaynaklarına göre  $^{34}\text{S}$  bakımından zenginleşmiş bir manto kaynağından türemektedir. Küresel ölçekte bunlar,  $\delta^{34}\text{S} = \text{‰} -2.0$  ile  $+18.0$  arasında değişen geniş bir kükürt izotop aralığı sergiler; ancak tek tek yay sistemlerinde bu aralık daha dardır. Yay volkanik kayalar için küresel ortalama  $\delta^{34}\text{S}$  değeri  $\text{‰} +5.3 \pm 4.0$  olarak verilmiştir (de Hoog vd., 2001). Li vd. (2020), yay altı mantonun pozitif  $\delta^{34}\text{S}$  imzasının, bir yitim zonunda levhadan türeyen akışkanlardan kaynaklanamayacağını ve yitime uğrayan levhaların derin mantoya yaklaşık  $\text{‰} -3.7$ 'lik negatif bir  $\delta^{34}\text{S}$  katkısı geri taşıdığını ileri sürmüştür.

Kabuksal kayaçlar da geniş bir  $\delta^{34}\text{S}$  değer aralığı göstermektedir. Granitoidlerde tüm kayaç kükürt izotopu ölçümleri, bileşimlerin  $\delta^{34}\text{S}=\text{‰}-10$  ile  $+15$  arasında değiştiğini göstermektedir (örn., Yang ve Lentz, 2010). Bu değişim, granitoid oluşumunda rol oynayan çeşitli protolitleri ve granitik ergiyiklerle bunların yan kayaçları arasındaki etkileşimin farklı derecelerini yansıtmaktadır.

Modern deniz suyundaki sülfat için  $\delta^{34}\text{S}$  değeri ortalama  $\text{‰}21.24\pm 0.88$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$  değeri ise ortalama  $\text{‰}+0.05\pm 0.014$ 'dir. Akarsularla taşınan  $\delta^{34}\text{S}$  girdisi, ayrışma kaynağına bağlı olarak  $\text{‰}5$  ile  $15$  arasında değişmektedir (Tostevin vd., 2014). Güncel denizel sülfat evaporitleri, deniz suyuna göre  $\text{‰}1$  ile  $2$  arasında  $^{34}\text{S}$  bakımından zenginleşmiştir. Bu ilişki Claypool vd. (1980) ile Crockford vd. (2019) tarafından eski deniz suyunun  $\delta^{34}\text{S}$  değerini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Crockford vd. (2019), Arkeen'den bu yana sedimanter sülfattaki  $\delta^{34}\text{S}$  ve  $\Delta^{33}\text{S}$  değişimlerini özetlemiş ve evaporit verilerinden hareketle, jeolojik zaman boyunca modern değerlere göre hem büyük pozitif hem de büyük negatif sapmaların bulunduğunu göstermiştir. Güncel diğer denizel sedimanlardaki  $\delta^{34}\text{S}$  değerleri ise, deniz suyunun bileşimini yansıtan  $\text{‰}+20$ 'den, pirit oluşturmak üzere bakteriyel sülfat indirgenmesinin ürünü olan  $\text{‰}-56$ 'ye kadar uzanan geniş bir aralık sergiler.

Orta okyanus sırtı ortamlarındaki modern hidrotermal bacalarda  $\delta^{34}\text{S}$ , tüm kayaç ölçeğinde  $\text{‰}-1.0$  ile  $6.0$  aralığındadır. Bu değer aralığı, OOSB kökenli kükürdün deniz suyu sülfatı ile karışımını yansıtmaktadır (Butler vd., 1998). Volkanojenik ve sedimanter kökenli hidrotermal maden yataklarındaki sülfürler, bu ortamlardaki kükürdün çoklu kaynaklarını yansıtan çok geniş bir  $\delta^{34}\text{S}$  aralığı gösterir.

(a) Magmatik kayalar. Bazı magmatik kayaç topluluklarının, magmatik süreçler sırasında gerçekleşen görece küçük fraksiyonlaşmalarla kolayca açıklanamayacak geniş bir kükürt izotop oranı aralığına sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum özellikle yay bazaltları ve granitoidlerde belirgindir ve bu kayaç türlerinin, ya farklı kükürt izotop bileşimlerine sahip birden çok kaynaktan türediğini ya da manto kökenli ergiyiklerin kabuksal kirlenmesi gibi bir karışım süreciyle oluştuğunu düşündürmektedir. Kabuksal kirlenmeye bir örnek, Boztuğ ve Arehart (2007)'nin Orta Anadolu, Türkiye'deki çarpışma sonrası granitoidler üzerine yaptıkları çalışmada verilmiştir. Bu granitoidlerde tüm kayaç kükürt izotop oranları  $\delta^{34}\text{S}=\%1.9-15.3$  aralığındadır ve  $\delta^{34}\text{S}-\delta^{18}\text{O}$  diyagramında pozitif bir korelasyon göstermektedir; bu da düşük  $\delta^{34}\text{S}$  ve  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerine sahip manto kökenli ergiyiklerle, yüksek  $\delta^{34}\text{S}$  ve  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerine sahip kabuksal ergiyiklerin karışımına işaret etmektedir.

Yitime uğramış yüzey kükürdünün mantoya geri taşındığına ilişkin daha doğrudan kanıtlar, elmaslardaki sülfid kapanımlarında belirlenen kütlede bağımsız  $\Delta^{33}\text{S}$  anomalilerinden elde edilmiştir. Orapa kimberliti elmaslarında tanımlanan bu anomaliler, Arkeen yaşlı yüzey kükürdünün derin mantoya kadar taşınabildiğini göstermiştir (Farquhar vd., 2002). Daha güncel çalışmalar da bu yorumu desteklemiş ve genişletmiştir. Örneğin, Slave kratonundaki yaklaşık 3.5 Ga yaşlı elmaslarda belirgin S-MIF sinyali görülmezken, Kaapvaal, Zimbabwe ve Batı Afrika kratonlarına ait daha genç elmaslarda S-MIF sinyalinin bulunması, Arkeen'de kıtasal litosferin oluşumu ve yitim benzeri süreçlerin gelişimi açısından önemli kabul edilmiştir (Smit vd., 2019).

Manto sorguuları ve okyanus adası bazaltları da derin kükürt döngüsünün izlenmesinde önemli veriler sağlamaktadır. Mangaia lavlarındaki olivin-kapanımlı süflitlerde negatif  $\Delta^{33}\text{S}$  anomalilerinin

tanımlanması, Arkeen yaşlı yitmiş okyanusal kabuğun derin mantoda korunarak sorguç kaynaklarına aktarılabilceğini göstermiştir (Cabral vd., 2013). Buna karşılık, Pitcairn EM-I tipi kaynak için daha önce önerilen negatif S-MIF sinyali daha yeni çalışmalarla daha temkinli yorumlanmaktadır. Taze denizaltı bazalt camları üzerinde yapılan çoklu kükürt izotop analizleri, Pitcairn bazaltlarında  $\Delta^{33}\text{S}$  ve  $\Delta^{36}\text{S}$  anomalilerinin sifıra yakın olduğunu ve EM-I kaynağındaki tortul bileşenin Arkeen'den çok Proterozoyik yaşlı olabileceğini göstermiştir (Labidi vd., 2022). Bu durum, manto sorguçlarına ait S-MIF verilerinin örnek tipi, analitik yöntem, sülfid kapanımı-tüm kaya cam ayrımı ve ikincil süreçler dikkate alınarak yorumlanması gerektiğini göstermektedir.

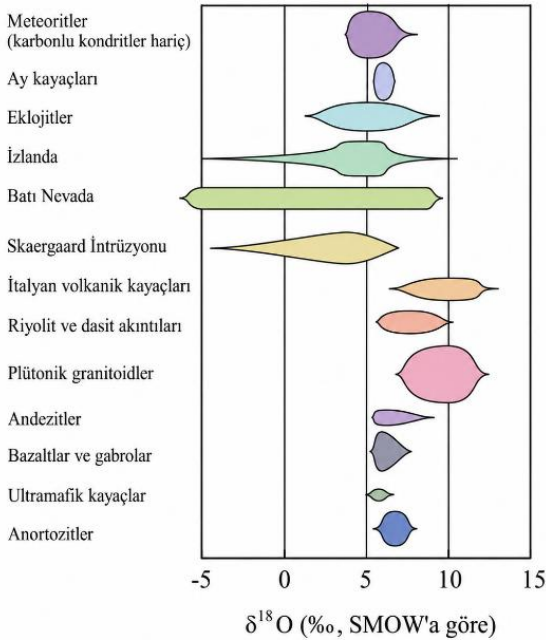
Yitim zonlarında kükürdün davranışı, derin kükürt döngüsünün anlaşılması açısından temel bir süreçtir. Yüksek basınç kayaçları ve damar sistemlerinden elde edilen veriler, yiten levhadan 30-230 km derinlik aralığında salınan kükürdün toplam yiten kükürdün yalnızca sınırlı bir bölümünü temsil ettiğini göstermektedir. Kükürt kaybının başlıca 70-100 km derinliklerde gerçekleştiği ve levha kökenli akışkanların net  $\delta^{34}\text{S}$  bileşiminin yaklaşık  $\% -2.5 \pm 3$  olduğu hesaplanmıştır (Li vd., 2020). Bu bulgular, yiten kükürdün önemli bir kısmının derin mantoya taşınabildiğini, böylece manto kaynaklarında hem  $\delta^{34}\text{S}$  hem de  $\Delta^{33}\text{S}$  açısından heterojen izotopik imzaların korunabileceğini gösterir.

### **Plütonik kayaçların yerleşimi esnasındaki süreçler**

Magmalar yeryüzüne yükselim ve yerleşim süreçleri boyunca izotopik bileşimlerini değiştirebilen çok sayıda fiziksel ve kimyasal etkileşime açıktır. Kabuksal malzemenin özümlemesi, fraksiyonel kristallenme, magma karışımı, uçucu/gaz kaybı ve hidrotermal alterasyon bu süreçlerin başlıcalarıdır. Denizaltı bazaltlarının deniz suyuyla etkileşimi veya sığ plütonların meteorik sularla ilişkili hidrotermal sistemleri tetiklemesi, kayaçların  $\delta^{18}\text{O}$  ve

$\delta D$  değerlerini etkileşim sıcaklığına, su/kayaç oranına ve mineralojik duyarlılığa bağlı olarak artırabilir veya azaltabilir. Granitik ve genel olarak plütonik kayaçlarda gözlenen bu izotopik değişimler Taylor (1974, 1978)'in çalışmalarıyla ayrıntılı olarak ortaya konmuştur (Şekil 11). Mineral ölçekli ve tek kristal analizleri ise aynı süreçlerin ayrıntılı ve seçici biçimde izlenmesini sağlamıştır (Bindeman, 2008).

**Şekil 11.** Çeşitli magmatik kayaçların oksijen izotop bileşimleri. Mafik–ultramafik kayaçlar, Ay örnekleri ve meteoritler manto değerlerine yakın dar bir  $\delta^{18}O$  aralığı sunarken, granitoidler genellikle daha yüksek değerler gösterir. Alterasyon  $\delta^{18}O$  değerlerinde geniş bir dağılıma neden olur. Şekil, Taylor (1974)'den alınmıştır.



Duraylı izotoplardan özellikle oksijen ve hidrojen izotopları magmatik kayaçların incelenmesinde birkaç nedenden dolayı son derece etkindir: 1) Kaynak bölgenin, yani mantonun, oksijen ve

hidrojen izotop bileşimi iyi tanımlanmış ve görece homojendir. 2) Basit fraksiyonel kristallenme bir magmanın  $\delta^{18}\text{O}$  değerini önemli ölçüde değiştirmez. Bu nedenle, manto değerlerinden görülen sapmalar, magmanın oluşumu ya da yerleşimi sırasında devreye giren bir açık sistem sürecine işaret eder. 3) Sedimanter kayaçların  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri, magmatik kayaçlara göre belirgin biçimde daha yüksektir (Sharp, 2017). Dolayısıyla bu parametre,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  gibi diğer izotop sistemleriyle birlikte kullanıldığında, sedimanter kirlenmeye duyarlı bir belirteçtir. 4) Meteorik ve okyanusal suların oksijen ve hidrojen izotop bileşimleri, derin kökenli magmatik kayaçlarla denge hâlindeki değerlerden belirgin biçimde farklıdır. Bu nedenle oksijen–hidrojen izotopları,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , Nd, Pb, Hf ve iz element verileriyle birlikte kullanıldığında kabuksal kirlenme, yitim bileşeni, hidrotermal etkileşim ve yan kayaç katkısının ayırt edilmesinde güçlü bir araç sağlar (Bindeman, 2008; Deegan vd., 2021).

Bununla birlikte, tüm kayaç  $\delta^{18}\text{O}$  verileri her zaman doğrudan magma bileşimini yansıtmaz. Feldispat, cam ve mafik mineraller hidrotermal alterasyona kuvars ve zirkona göre daha duyarlıdır. Bu nedenle güncel çalışmalarda yalnızca tüm kayaç analizleri değil, mineral ayrımları, tek kristal zirkon, kuvars, feldispat veya piroksen analizleri ve mümkün olduğunda yerli yerinde ölçümler birlikte değerlendirilmektedir. Bu yaklaşım, magmatik aşamada kazanılmış izotopik sinyal ile yerleşim sonrası hidrotermal veya düşük sıcaklıklı alterasyon etkilerinin ayrılmasını kolaylaştırır (Valley, 2003; Bindeman, 2008).

Taze magmatik kayaçların oksijen izotop bileşimleri benzer olup, tüm kayaç  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri genellikle %6-10 aralığında yer alır (Sharp, 2017). Aynı parajenezde bulunan mineraller  $\delta^{18}\text{O}$  zenginleşme derecelerine göre genel olarak manyetit, biyotit, hornblend, muskovit, plajiyoklas, potasyum feldispat ve kuvars şeklinde sıralanır. Kuvars–feldispat ve kuvars–plajiyoklas çiftleri

arasındaki izotopik farklar yüksek sıcaklık koşullarına ilişkin önemli bilgiler sunsa da katılma sonrası gelişen izotopik değişimler nedeniyle bu değerler ideal magmatik denge bileşimlerinden sapma gösterebilir (Taylor, 1978; Zhao ve Zheng, 2003). Volkanik kayaların  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri, kimyasal bakımdan eşdeğer olan plütonik kayalara göre çoğunlukla %1-2 daha düşüktür.  $\text{SiO}_2$  içeriği arttıkça  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerinde genel bir artış eğilimi görülür. Bu eğilim kısmen kayadaki kuvars ve feldispat gibi  $^{18}\text{O}$  bakımından görece zengin minerallerin modal artmasıyla ilişkilidir. Bununla birlikte bazı magmatik sistemlerde kabuksal malzemenin özümlemesi veya daha önce hidrotermal alterasyona uğramış kayaların yeniden ergimesi de izotopik bileşimin belirlenmesinde önemli rol oynar. Bu nedenle  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri yalnızca fraksiyonel kristallenme süreçleriyle değil, kaynak bileşimi, kabuksal katkı ve hidrotermal geçmişle birlikte değerlendirilmelidir (Grunder, 1987; Bindeman, 2008; Troch vd., 2020). Taylor (1978), oksijen ve hidrojen izotop özelliklerine dayanarak granitik kayaları normal, düşük  $\delta^{18}\text{O}$  ve yüksek  $\delta^{18}\text{O}$  olmak üzere üç ana grupta değerlendirmiştir (Tablo 1).

**Tablo 1.** Granitoidlerin sınıflandırılması (Taylor, 1978).

Tür	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta\text{D}$ (‰)	Açıklamalar
Normal	6–10	-85 ile -50	Bu grup, tüm granitlerin, granodiyoritlerin ve kuvars monzonitlerin büyük çoğunluğunu temsil eder.
Düşük $\delta^{18}\text{O}$	<6	>-150 ile -85	$\delta\text{D}$ değerleri daha yüksek olabilir. Hidrotermal olarak altere olmuş granitler.
Yüksek $\delta^{18}\text{O}$	>10	-	S-tipi granitler ve düşük sıcaklıkta hidrotermal etkileşimle ilişkili granitoidler.

Bu sınıflama günümüzde de kullanılmakla birlikte, modern çalışmalarda mineral ölçekli izotop analizleri ve Sr-Nd-Pb-Hf gibi radyometrik izotop sistemleriyle desteklenmesi önerilmektedir.

Sıg yerleşimli plütonlar, çevre kayalarda güçlü hidrotermal dolaşım sistemlerinin gelişmesine neden olan başlıca ısı kaynaklarıdır. Bu etki, özellikle izotopik olarak hafif meteorik suların etkin olduğu yüksek enlem veya yüksek rakım koşullarında belirginleşir. Skye Adası Tersiyer plütonik kompleksi ve Idaho Batoliti gibi klasik örneklerde, altere olmuş kayaların  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerinin taze eşdeğerlerine göre önemli ölçüde düştüğü ve bu düşüşlerin plüton merkezleri ile yüksek geçirgenlikli kırık zonlarında yoğunlaştığı gösterilmiştir (Forester ve Taylor, 1977; Criss ve Taylor, 1983).

Hidrotermal alterasyonun etkisi mineral ölçeğinde farklılık gösterir. Amfibol ve kloritlerin düşük  $\delta\text{D}$  değerleri, sistemde izotopik olarak hafif akışkanların etkili olduğunu gösterirken; kuvars ve plajiyoklasın  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri de normal granitik bileşimlere göre düşebilir. Ancak bu düşüş feldispatlarda daha belirgindir. Bu nedenle yüksek  $\Delta^{18}\text{O}$  kuvars-feldispat değerleri, hidrotermal alterasyonun feldispatları kuvarsa göre daha güçlü etkilediğini ortaya koyar. Buna karşılık zirkon gibi alterasyona dirençli minerallerde düşük  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerinin saptanması, bazı plütonların yerleşim öncesinde de düşük  $\delta^{18}\text{O}$  bileşimine sahip olabileceğini düşündürmektedir (Gilliam ve Valley, 1997).

Düşük  $\delta^{18}\text{O}$  bileşimli silisik magmaların doğrudan kristallenmekte olan magmaya meteorik su girişiyle oluşması genellikle beklenmez. Silisik magmaların yüksek viskozitesi, sınırlı su çözünürlüğü, yavaş difüzyon özellikleri ve litostatik basınç koşulları, meteorik suyun kristallenme öncesinde magmayı geniş ölçekte izotopik olarak değiştirmesini sınırlar. Bu nedenle düşük  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri çoğunlukla, daha önce yüksek sıcaklıkta meteorik sularla altere olmuş kabuksal kayaların kısmi ergimesi veya magmaya özümlemesiyle açıklanır. Birçok sistemde %30-40'tan daha düşük asimilasyon oranlarının gözlenen  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerini açıklayabildiği belirtilmiştir (Troch vd., 2020). Bu yorum,

İzlanda'daki Krafla merkez volkanı ve Britanya Tersiyer Kompleksi gibi örneklerle de desteklenmektedir. Krafla'daki düşük fakat homojen  $\delta^{18}\text{O}$  değerli silisik kayalar, geç evre meteorik su alterasyonundan çok, önceden hidrotermal olarak değişmiş bazaltik kabuğun kısmi ergimesiyle ilişkilendirilmiştir (Pope vd., 2013). Benzer şekilde, Skye ve Britanya Tersiyer Kompleksi'nde zirkonların düşük fakat homojen  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri göstermesi, bu minerallerin yerleşim sonrası alterasyondan ziyade düşük  $\delta^{18}\text{O}$  bileşimli magmadan kristallendiğini düşündürmektedir (Gilliam ve Valley, 1997; Monani ve Valley, 2001).

Idaho Batoliti'nde sığ granitik plütonlar çevresinde tanımlanan fosil hidrotermal sistemler, bu sürecin en belirgin örneklerinden biridir. Bu alanda altere olmuş plajiyoklasların  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri  $\%0-8.2$ 'ye kadar düşerken, başlangıç değerinin yaklaşık  $\%9.3$  olduğu belirtilmiştir. Alterasyonun  $15.000 \text{ km}^2$ 'den geniş bir alanı etkilemesi ve izotopik dağılımın plüton çevresinde hedef tahtası benzeri bir desen oluşturması, geniş ölçekli meteorik-hidrotermal dolaşımın etkisini açıkça ortaya koymaktadır (Criss ve Taylor, 1983). Özellikle kaldera çökmesiyle ilişkili halka kırık zonları gibi yüksek geçirgenlikli yapılar, düşük  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerinin geliştiği başlıca alanlardır.

Geç evre alterasyon etkilerini ayırt etmede refrakter mineraller önemli avantaj sağlar. Monani ve Valley (2001), Britanya Tersiyer Kompleksi'nden elde edilen zirkonların tek tek plütonlar içinde homojen, ancak tipik magmatik zirkonlara göre daha düşük  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerine sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum, zirkonların düşük  $\delta^{18}\text{O}$  bileşimli bir magmayla dengede kristallendiğine işaret eder. Bununla birlikte, Kuzey Çin Kratonu'ndaki bazı Arkeen granitoid zirkonlarında bildirilen çok düşük  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri, radyojenik Pb kaybı ve U içerikleriyle ilişkili olarak yerleşim sonrası izotop değişimiyle de açıklanabilmektedir (Wan vd., 2013).

Magmatik kayalarda yüksek  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri başlıca üç srele açıklanabilir: 1) İlksel magma yüksek değere sahip olabilir. Yüksek  $\delta^{18}\text{O}$  değerine sahip malzemenin anateksi ile ergimesi bu tür bir duruma yol açabilir. 2) Yüksek sıcaklıklı hidrotermal alterasyon sırasında yan kayaların yüksek  $\delta^{18}\text{O}$  karakterinin magmaya veya magmatik kütleye aktarılmasıdır. 3) Meteorik akışkanlarla düşük sıcaklıkta etkileşim sonucunda kayada  $\delta^{18}\text{O}$  artışının meydana gelmesidir. Bu srelerin ayrımı yalnızca tüm kayaa  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerine dayanılarak yapılamaz; mineral ölçekli oksijen izotop bileşimleri,  $\delta\text{D}/\delta^2\text{H}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  oranları, zirkon O-Hf izotopları, mineralojik alterasyon göstergeleri ve izotopik değerlerin plüton içindeki mekânsal dağılımı birlikte değerlendirilmelidir. Zirkonun kristallenme sırasındaki  $\delta^{18}\text{O}$  bileşimini büyük ölçüde koruyabilmesi, özellikle ilksel magma bileşimi ile geç evre alterasyon etkilerinin ayırt edilmesinde önemli bir avantaj sağlar (Valley, 2003; Zhang vd., 2020a)

Yüksek  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri en yaygın olarak, sedimanter kökenli veya güçlü biçimde kabuksal katkı içeren magmatik sistemlerde gözlenir. Tipik S-tipi ve peralminli granitler, çoğunlukla metasedimanter kaynak kayaların kısmi ergimesiyle oluştuğundan yüksek  $\delta^{18}\text{O}$ , yüksek  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ve düşük  $\epsilon\text{Nd}-\epsilon\text{Hf}$  değerleriyle karakterize edilebilir. Nitekim güncel çalışmalar, baskın sedimanter kaynaklı granitlerde  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerinin çoğunlukla %10–20 aralığına ulaşabildiğini; buna karşın manto veya meta-magmatik alt kabuk katkısının artmasıyla bu değerlerin düşebileceğini göstermektedir (Gardiner vd., 2017; Volante vd., 2025). Bu nedenle, bir plüton boyunca homojen biçimde yüksek  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerinin saptanması ve bu değerlerin zirkon, kuvars ve feldispat gibi minerallerde yüksek sıcaklık denge ilişkileriyle uyumlu olması, genellikle yüksek  $\delta^{18}\text{O}$ 'li bir kaynak bileşimine veya erken evre kabuksal katkıya işaret eder. Buna karşılık,  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerinin yan kayaa dokanağına doğru sistematik biçimde artması, izotopik değişimin yerleşim sırasında

veya sonrasında yan kayaç etkileşimiyle geliştiğini düşündürür. Son yıllarda üçlü oksijen izotopları ve Hf-O izotop sistematığı, özellikle kabuksal kirlenme, sedimanter katkı ve magma karışımı gibi süreçlerin daha güvenilir biçimde ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Kemp vd., 2007; Zhang vd., 2020b; Chamberlain vd., 2020; Bindeman, 2021).

Yerleşim sonrası gelişen düşük sıcaklıklı hidrotermal alterasyon da kayaçların  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerini yükseltebilir. Bu durumda izotopik değişim çoğunlukla tüm mineralleri eşit ölçüde etkilemez; feldispatlar ve alterasyona duyarlı fazlar kuvarsa göre daha kolay yeniden dengelenir. Bu nedenle kuvars-feldispat çiftlerinde beklenen yüksek sıcaklık denge ilişkilerinden sapma veya izotopik terslenme, düşük sıcaklıklı hidrotermal etkileşimin önemli göstergelerinden biridir. Okyanusal kabukta ve sığ hidrotermal sistemlerde düşük sıcaklıklı su-kayaç etkileşimi, akışkanın başlangıç  $\delta^{18}\text{O}$  değeri görece düşük olsa bile, mineral-su fraksiyonlaşmasının büyüklüğü nedeniyle kayaçta  $\delta^{18}\text{O}$  artışına yol açabilir. Bu tür sistemlerde alterasyonun derecesi, sıcaklık, akışkan/kayaç oranı ve akışkanın daha önce yan kayaçlarla izotopik olarak yeniden dengelenmiş olup olmadığı belirleyicidir (Gregory vd., 1989; Kuttyrev vd., 2024).

Bu sürece ilişkin güncel örneklerden biri, Kuzeydoğu İzlanda'daki kaldera içi riyolitlerinde tanımlanmıştır. Bu kayaçlarda yüksek tüm kayaç  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri, doğrudan ilksel magma bileşiminden çok, katılaşma sonrası gelişen ve  $^{18}\text{O}$  bakımından zenginleşmiş hidrotermal akışkanlarla gerçekleşen yaygın izotop değişimiyle açıklanmıştır. Feldispatların çok geniş  $\delta^{18}\text{O}$  aralığı göstermesi, buna karşılık piroksenlerin bölgesel magmatik değerlere daha yakın kalması, düşük sıcaklıklı subsolidus alterasyonun mineral seçici etkisini ortaya koymaktadır (Berg vd., 2018). Benzer şekilde, nadir-metal granitlerinde yapılan çalışmalar da magmatik-hidrotermal geçiş evresinde akışkan girdisinin kayacın oksijen

izotop sistematğini belirgin biçimde değiştirebildiği gösterilmiştir (Rocher vd., 2024).

Yüksek  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri tek başına doğrudan S-tipi granit veya sedimanter kaynak göstergesi olarak yorumlanmamalıdır. Bu değerler, yüksek  $\delta^{18}\text{O}$ 'li kaynak malzemenin anateksisi, kabuksal asimilasyon, magma karışımı ya da düşük sıcaklıklı hidrotermal alterasyon gibi farklı süreçlerle gelişebilir. Bu nedenle yorumlamada tüm kayaç verileri yerine mineral ölçekli izotop sistematğı, izotopik denge ilişkileri, radyometrik izotoplar ve saha ölçeğindeki mekânsal dağılım birlikte kullanılmalıdır.

### **Gaz kaybı, asimilasyon ve fraksiyonel kristallenme süreçleri**

Magmalardaki  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , S türleri ( $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{S}$ ),  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  ve diğer halojenler; magma yükselmesi, kristallenme, kabarcık çekirdeklenmesi ve patlayıcı püskürme geçişleri üzerinde belirleyicidir. Uçucu derişimlerinin güvenilir biçimde yorumlanması güçtür; çünkü çözünürlük basınç, sıcaklık, ergiyik bileşimi ve oksijen fugasitesine bağlı olarak değişir. Ayrıca gaz kaybı, dışsal akışkan girişi ve püskürme sonrası hidrasyon, özellikle cam ve sıvı kapanımlarında ölçülen H-C-S izotop sistematiklerini değiştirebilir (Wallace, 2005; Métrich ve Wallace, 2008; Edmonds ve Wallace, 2017).

Gaz kaybının  $\delta^{18}\text{O}$  üzerindeki etkisi genellikle sınırlıdır; çünkü sistemden ayrılan oksijen miktarı, silikat ergiyiğin toplam oksijen rezervuarına göre küçüktür. Buna karşılık H, C ve S elementleri uçucu faza daha güçlü biçimde geçtiğinden, gaz kaybı sırasında hem gaz fazının hem de kalan ergiyiğin  $\delta\text{D}/\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  ve  $\delta^{34}\text{S}$  değerleri belirgin biçimde değişebilir. Bu nedenle oksijen izotopları çoğu durumda kaynak ve asimilasyon bilgisini daha iyi korurken, hidrojen ve karbon izotopları gaz kaybı, diffüzyon kayıp ve geç evre rehidrasyona karşı daha duyarlıdır (Taylor vd., 1983; Befus vd., 2020; Giachetti vd., 2020).

Riyolitik camlarda H<sub>2</sub>O içeriği ile  $\delta D$  arasındaki negatif ilişki, açık sistem Rayleigh tipi gaz kaybının klasik göstergesidir. Bu süreçte D, buhar fazında tercihli olarak zenginleştiğinden, gazın sistemden uzaklaşması kalan ergiyiğin giderek daha düşük  $\delta D$  değerlerine sahip olmasına yol açar. Bununla birlikte, düşük  $\delta D$  değerleri tek başına meteorik su katkısı olarak yorumlanmamalıdır; püskürme sonrası hidrasyon, diffüzyon H kaybı veya kapalı/açık sistem gaz kaybı geometrisi benzer veri alanlarında farklı eğilimler oluşturabilir. Bu nedenle H izotopları; cam su içeriği, sıvı kapanımı verileri, petrografik bağlam ve modelleme sonuçlarıyla birlikte değerlendirilmelidir (Taylor vd., 1983; Walter ve Castro, 2020; Giachetti vd., 2020).

Magmatik sistemlerin izotopik evrimini anlamada, asimilasyon-fraksiyonel kristallenme (AFC) modelleri temel yaklaşımlardan birini oluşturur. Taylor (1980) ve DePaolo (1981), yan kayaç asimilasyonu ile fraksiyonel kristallenmenin magmaların izotop oranları üzerindeki birleşik etkilerini değerlendirmeye yönelik kuramsal modeller geliştirmiştir. Bu çalışmalar, özellikle <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ve <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr oranlarına dayanan basit ikili karışım modellerinin, asimilasyona bağlı izotopik değişimleri açıklamada çoğu kez yetersiz kaldığını göstermiştir. Bu nedenle AFC süreçleri, izotop jeokimyasında yalnızca basit karışım ilişkileriyle açıklanamayan magmatik evrimi değerlendirmek için önem taşır.

Bir magma odasında minerallerin kristallenmesi ve daha sonra çökerek ergiyikten ayrılması, kapalı sistem Rayleigh fraksiyonlaşması çerçevesinde modellenabilir. Bu durumda izotopik değişim şu bağıntıyla ifade edilir:

$$\delta_{ergiyik} - \delta_{ergiyik}^0 = (1000 + \delta_{ergiyik}^0)(F^{(\alpha-1)} - 1)$$

Burada F, ergiyikte kalan element miktarının fraksiyonunu;  $\delta_{ergiyik}^0$ , ergiyiğin ilksel bileşimi,  $\delta_{ergiyik}$ , belirli bir F değerindeki

ergiyiğin izotopik bileşimi,  $\alpha$ , kristal ile ergiyik arasındaki fraksiyonlaşma katsayısını göstermektedir. Oksijen izotopları için  $\alpha$  değeri yaklaşık 1.001 düzeyindedir ( $\Delta^{18}\text{O}_{\text{ergiyik-katı}}=\%0.1$ ). Bu nedenle %95 kristallenme gerçekleşse bile, rezidual ergiyiğin  $\delta^{18}\text{O}$  değeri yalnızca çok sınırlı ölçüde etkilenir. Benzer şekilde, hidrojenin %80'i ergiyik fazından uzaklaştırılsa dahi, ergiyiğin  $\delta\text{D}$  değeri %20'den daha az değişecektir (ergiyik-mineral fraksiyonlaşmasının %10'dan fazla olmadığı varsayımıyla). Başka bir deyişle, kristallenme sırasında H ve O izotoplarının fraksiyonlaşması büyük boyutlu olamaz. Fraksiyonel kristallenmenin Sr izotop oranları üzerinde ise herhangi bir etkisi olmayacaktır; çünkü bu ağır elementin izotopları arasındaki fraksiyonlaşma ihmal edilebilir düzeydedir.

Buna karşılık, yan kayaç asimilasyonu magmatik sistemlerde çok daha güçlü izotopik değişimlere yol açabilmektedir. Eğer yan kayacın başlangıç izotopik bileşimi magmadan belirgin biçimde farklıysa ve ergiyiğe önemli miktarda yan kayaç katılımı gerçekleşiyorsa, sistemin izotopik bileşimi önemli ölçüde değişebilir. Ancak bu süreç, sistemdeki etkin ısı miktarı ile sınırlıdır. Magmanın kristallenmesi sırasında açığa çıkan gizli ısı, çevre kayaçların kısmen eritilmesini ve böylece ergiyik tarafından asimile edilmesini mümkün kılar. Bu nedenle yan kayacın başlangıç sıcaklığı, ne kadarının eriyip magmaya katılabileceğini belirleyen temel etmenlerden biridir. Başlangıçta daha sıcak olan kayaçların ergitilmesi için daha az enerji gerekeceğinden, asimilasyonun derecesi yalnızca bileşimsel değil, aynı zamanda termal koşullara da bağlıdır.

Duraylı ve radyojenik izotoplar AFC süreçlerine farklı duyarlılık gösterir.  $\delta^{18}\text{O}$  ve  $\delta\text{D}$  değerleri mineral-ergiyik fraksiyonlaşmasıyla sınırlı ölçüde değişebilse de yüksek  $\delta^{18}\text{O}$ 'li sedimanter veya üst kabuksal malzeme asimilasyonu bu değerleri belirgin artırabilir. Buna karşılık  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\epsilon\text{Nd}$  ve  $\epsilon\text{Hf}$  gibi sistemler,

küçük kontaminant katkılarında bile güçlü kaymalar gösterebilir. Bu nedenle AFC yorumu tek bir izotop sistemine değil; iz elementler, mineral kimyası, petrolojik dokular ve saha ilişkileriyle desteklenen çoklu veri setine dayandırılmalıdır (DePaolo, 1981; Spera ve Bohrson, 2004; Bohrson vd., 2014).

Granite Harbour plütonları (Northern Victoria Land, Antarktika) bu açıdan iyi bir örnektir. Gabbro, diyorit, granodiyorit ve granitlerden elde edilen  $\delta^{18}\text{O}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  verileri, diyorit bileşimlerinin yalnızca gabro-granit karışımıyla açıklanamayacağını; yerel Mt. Abbott granülitlerinin asimilasyonunun da gerekli olduğunu göstermiştir (Dallai vd., 2003). Bu örnek, AFC yorumlarında basit ikili karışım eğrilerinin yanıltıcı olabileceğini ve yerel yan kayaç bileşiminin mutlaka dikkate alınması gerektiğini ortaya koyar.

## Kaynakça

Aubaud, C., (2022). Carbon stable isotope constraints on CO<sub>2</sub> degassing models of ridge, hotspot and arc magmas. *Chemical Geology*, 605, 120962.

Barry, P.H., Hilton, D.R., Fischer, T.P., de Moor, J.M., Mangasini, F., Ramirez, C., (2013). Helium and carbon isotope systematics of cold “mazuku” CO<sub>2</sub> vents and hydrothermal gases and fluids from Rungwe Volcanic Province, southern Tanzania. *Chemical Geology*, 339, 141–156.

Barry, P.H., Hilton, D.R., Füre, E., Halldórsson, S.A., Grönvold, K., (2014). Carbon isotope and abundance systematics, and CO<sub>2</sub> fluxes from Icelandic geothermal gases, fluids and subglacial basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 134, 74–99.

Befus, K.S., Walowski, K.J., Hervig, R.L., Cullen, J.T., (2020). Hydrogen isotope composition of a large silicic magma reservoir preserved in quartz-hosted glass inclusions of the Bishop Tuff Plinian eruption. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 21, e2020GC009358.

Bekaert, D.V., Barry, P.H., Curtice, J., Blusztajn, J., Hudak, M., Seltzer, A., Broadley, M.W., Krantz, J.A., Wanless, V.D., Soule, S.A., Mittelstaedt, E., Kurz, M.D., (2024). A carbon, nitrogen, and multi-isotope study of basalt glasses near 14°N on the Mid-Atlantic Ridge. Part A: Degassing processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 369, 160–178.

Berg, S.E., Troll, V.R., Harris, C., Deegan, F.M., Riishuus, M.S., Burchardt, S., Krumbholz, M., (2018). Exceptionally high whole-rock δ<sup>18</sup>O values in intra-caldera rhyolites from Northeast Iceland. *Mineralogical Magazine*, 82, 1147–1168.

Bindeman, I.N., (2008). Oxygen isotopes in mantle and crustal magmas as revealed by single crystal analysis. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 69, 445–478.

Bindeman, I.N., (2021). Triple oxygen isotopes in evolving continental crust, granites, and clastic sediments. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 86, 241–290.

Bindeman, I.N., Valley, J.W., (2002). Oxygen isotope study of the Long Valley magma system, California: Isotope thermometry and convection in large silicic magma bodies. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144, 185–205.

Bindeman, I.N., Deegan, F.M., Troll, V.R., Thordarson, T., Höskuldsson, Á., Moreland, W.M., Zorn, E.U., Shevchenko, A.V., Walter, T.R., (2022a). Diverse mantle components with invariant oxygen isotopes in the 2021 Fagradalsfjall eruption, Iceland. *Nature Communications*, 13, 3737.

Bindeman, I.N., Ionov, D.A., Tollan, P.M.E., Golovin, A.V., (2022b). Oxygen isotope ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\Delta^{17}\text{O}$ ) insights into continental mantle evolution since the Archean. *Nature Communications*, 13, 3779.

Black, B.A., Gibson, S.A., (2019). Deep carbon and the life cycle of large igneous provinces. *Elements*, 15, 319–324.

Blank, J.G., Delaney, J.R., Des Marais, D.J., (1993). The concentration and isotopic composition of carbon in basaltic glasses from the Juan de Fuca Ridge, Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 875–887.

Boettcher, A.L., O'Neil, J.R., (1980). Stable isotope, chemical, and petrographic studies of high-pressure amphiboles and micas: Evidence for metasomatism in the mantle source regions of alkali basalts and kimberlites. *American Journal of Science*, 280-A, 594–621.

Bohrson, W.A., Spera, F.J., Ghiorso, M.S., Brown, G.A., Creamer, J.B., Mayfield, A., (2014). Thermodynamic model for energy-constrained open-system evolution of crustal magma bodies undergoing simultaneous recharge, assimilation and crystallization: The Magma Chamber Simulator. *Journal of Petrology*, 55, 1685–1717.

Bottinga, Y., (1968). Calculated fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite–carbon dioxide–water. *Journal of Physical Chemistry*, 72, 800–808.

Bottinga, Y., (1969). Carbon isotope fractionation between graphite, diamond and carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, 5, 301–307.

Boztuğ, D., Arehart, G.B., (2007). Oxygen and sulfur isotope geochemistry revealing a significant crustal signature in the genesis of the post-collisional granitoids in central Anatolia, Turkey. *Journal of Asian Earth Sciences*, 30, 403–416.

Burnham, A.D., Thomson, A.R., Bulanova, G.P., Kohn, S.C., Smith, C.B., Walter, M.J., (2015). Stable isotope evidence for crustal recycling as recorded by superdeep diamonds. *Earth and Planetary Science Letters*, 432, 374–380.

Butler, I.B., Fallick, A.E., Nesbitt, R.W., (1998). Mineralogy, sulphur isotope geochemistry and the development of sulphide structures at the Broken Spur hydrothermal vent site, 29°10'N, Mid-Atlantic Ridge. *Journal of the Geological Society*, 155, 773–785.

Cabral, R.A., Jackson, M.G., Rose-Koga, E.F., Koga, K.T., Whitehouse, M.J., Antonelli, M.A., Farquhar, J., Day, J.M.D., Hauri, E.H., (2013). Anomalous sulphur isotopes in plume lavas reveal deep mantle storage of Archaean crust. *Nature*, 496, 490–493.

Caporuscio, F.A., (1990). Oxygen isotope systematics of eclogite mineral phases from South Africa. *Lithos*, 25, 49–57.

Cartigny, P., (2005). Stable isotopes and the origin of diamond. *Elements*, 1, 79–84.

Cartigny, P., Harris, J.W., Javoy, M., (2001). Diamond genesis, mantle fractionations and mantle nitrogen content: A study of  $\delta^{13}\text{C}$ –N concentrations in diamonds. *Earth and Planetary Science Letters*, 185, 85–98.

Cartigny, P., Marty, B., (2013). Nitrogen isotopes and mantle geodynamics: The emergence of life and the atmosphere–crust–mantle connection. *Elements*, 9, 359–366.

Chacko, T., Mayeda, T.K., Clayton, R.N., Goldsmith, J.R., (1991). Oxygen and carbon isotope fractionations between  $\text{CO}_2$  and calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 2867–2882.

Chamberlain, C.P., Ibarra, D.E., Lloyd, M.K., Kukla, T., Sharp, Z.D., Gao, Y., Sjostrom, D., (2020). Triple oxygen isotopes of meteoric hydrothermal systems: Implications for palaeoaltimetry. *Geochemical Perspectives Letters*, 15, 6–9.

Chaussidon, M., Albarède, F., Sheppard, S.M.F., (1987). Sulphur isotope heterogeneity in the mantle from ion microprobe measurements of sulphide inclusions in diamonds. *Nature*, 330, 242–244.

Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., Zak, I., (1980). The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28, 199–260.

Clog, M., Aubaud, C., Cartigny, P., Dosso, L., (2013). The hydrogen isotopic composition and water content of southern Pacific MORB: A reassessment of the D/H ratio of the depleted mantle reservoir. *Earth and Planetary Science Letters*, 381, 156–165.

Criss, R.E., Taylor, H.P., (1983). An  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  and D/H study of Tertiary hydrothermal systems in the southern half of the Idaho batholith. *Geological Society of America Bulletin*, 94, 640–663.

Crockford, P.W., Kunzmann, M., Bekker, A., Hayles, J., Bao, H., Halverson, G.P., Peng, Y., Bui, T.H., Cox, G.M., Gibson, T.M., Wörndle, S., Rainbird, R., Lepland, A., Swanson-Hysell, N.L., Master, S., Sreenivas, B., Kuznetsov, A., Krupenik, V., Wing, B.A., (2019). Claypool continued: Extending the isotopic record of sedimentary sulfate. *Chemical Geology*, 513, 200–225.

Dallai, L., Ghezzi, C., Sharp, Z.D., (2003). Oxygen isotope evidence for crustal assimilation and magma mixing in the Granite Harbour Intrusives, Northern Victoria Land, Antarctica. *Lithos*, 67, 135–151.

Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., (2010). The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth and Planetary Science Letters*, 298, 1–13.

de Hoog, J.C.M., Taylor, B.E., van Bergen, M.J., (2001). Sulfur isotope systematics of basaltic lavas from Indonesia: Implications for the sulfur cycle in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 189, 237–252.

Deegan, F.M., Whitehouse, M.J., Troll, V.R., Geiger, H., Jeon, H., le Roux, P., Harris, C., van Helden, M., González-Maurel, O., (2021). Sunda arc mantle source  $\delta^{18}\text{O}$  value revealed by intracrystal isotope analysis. *Nature Communications*, 12, 3930.

Deines, P., (1980). The carbon isotopic composition of diamonds: Relationship to diamond shape, color, occurrence and vapor composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 943–961.

Deines, P., (2002). The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. *Earth-Science Reviews*, 58, 247–278.

Deines, P., (1989). Stable isotope variations in carbonatites. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites: Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London, pp. 301–359.

Deines, P., Gold, D.P., (1973). The isotopic composition of carbonatite and kimberlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 1709–1733.

Deines, P., Harris, J.W., Gurney, J.J., (1993). Depth-related carbon isotope and nitrogen concentration variability in the mantle beneath the Orapa kimberlite, Botswana, Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2781–2796.

Deloule, E., Albarède, F., Sheppard, S.M.F., (1991). Hydrogen isotope heterogeneities in the mantle from ion-probe analysis of amphiboles from ultramafic rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 105, 543–553.

DePaolo, D.J., (1981). Trace-element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. *Earth and Planetary Science Letters*, 53, 189–202.

Des Marais, D.J., (1985). Carbon exchange between the mantle and the crust and its effect upon the atmosphere: Today compared to Archean time. In: Sundquist, E.T., Broecker, W.S. (Eds.), *The Carbon Cycle and Atmospheric CO<sub>2</sub>: Natural Variations from Archean to Present*. Geophysical Monograph Series, Vol. 32, pp. 602–611. American Geophysical Union.

Des Marais, D.J., Moore, J.G., (1984). Carbon and its isotopes in mid-ocean ridge basaltic glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 69, 43–57.

Dobson, P.F., O’Neil, J.R., (1987). Stable isotope compositions and water contents of boninite series volcanic rocks

from Chichi-jima, Bonin Islands, Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, 82, 75–86.

Dottin III, J.W., Horton, F., Alexander, C.M.O.D., Shahar, A., Wang, J., Boesenberg, J.S., Bullock, E., Shirey, S.B., (2025). Hydrogen isotopic evidence for a core component in Baffin Island lavas. *Science Advances*, 11, eadr2917.

Edmonds, M., Wallace, P.J., (2017). Volatiles and exsolved vapor in volcanic systems. *Elements*, 13, 29–34.

Eguchi, J., Seales, J., Dasgupta, R., (2020). Great Oxidation and Lomagundi events linked by deep cycling and enhanced degassing of carbon. *Nature Geoscience*, 13, 71–76.

Eiler, J.M., Farley, K.A., Valley, J.W., Stolper, E.M., Hauri, E.H., Craig, H., (1995). Oxygen isotope evidence against bulk recycled sediment in the mantle sources of Pitcairn Island lavas. *Nature*, 377, 138–141.

Eiler, J.M., (2001). Oxygen isotope variations of basaltic lavas and upper mantle rocks. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 43, 319–364.

Exley, R.A., Matthey, D.P., Clague, D.A., Pillinger, C.T., (1986). Carbon isotope systematics of a mantle “hotspot”: A comparison of Loihi Seamount and MORB glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 78, 189–199.

Farquhar, J., Bao, H., Thiemens, M., (2000). Atmospheric influence of Earth’s earliest sulfur cycle. *Science*, 289, 756–758.

Farquhar, J., Wing, B.A., McKeegan, K.D., Harris, J.W., Cartigny, P., Thiemens, M.H., (2002). Mass-independent sulfur of inclusions in diamond and sulfur recycling on early Earth. *Science*, 298, 2369–2372.

Feeley, T.C., Sharp, Z.D., (1996). Chemical and hydrogen isotope evidence for in situ dehydrogenation of biotite in silicic magma chambers. *Geology*, 24, 1021–1024.

Fischer, T.P., Hilton, D.R., Zimmer, M.M., Shaw, A.M., Sharp, Z.D., Walker, J.A., (2002). Subduction and recycling of nitrogen along the Central American margin. *Science*, 297, 1154–1157.

Forester, R.W., Taylor, H.P. Jr., (1977).  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , D/H and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  studies of the Tertiary igneous complex of Skye, Scotland. *American Journal of Science*, 277, 136–177.

Franchi, I.A., Wright, I.P., Sexton, A.S., Pillinger, C.T., (1999). The oxygen-isotopic composition of Earth and Mars. *Meteoritics and Planetary Science*, 34, 657–661.

Gardiner, N.J., Hawkesworth, C.J., Robb, L.J., Whitehouse, M.J., Roberts, N.M.W., Kirkland, C.L., Evans, N.J., (2017). Contrasting granite metallogeny through the zircon record: A case study from Myanmar. *Scientific Reports*, 7, 748.

Giachetti, T., Hudak, M.R., Shea, T., Bindeman, I.N., Hoxsie, E.C., (2020). D/H ratios and H<sub>2</sub>O contents record degassing and rehydration history of rhyolitic magma and pyroclasts. *Earth and Planetary Science Letters*, 530, 115909.

Giggenbach, W.F., (1992). Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 113, 495–510.

Gilliam, C.E., Valley, J.W., (1997). Low  $\delta^{18}\text{O}$  magma, Isle of Skye, Scotland: Evidence from zircons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 4975–4981.

Giuliani, A., Fiorentini, M.L., Martin, L.A.J., Farquhar, J., Phillips, D., Griffin, W.L., LaFlamme, C., (2016). Sulfur isotope

composition of metasomatised mantle xenoliths from the Bultfontein kimberlite (Kimberley, South Africa): Contribution from subducted sediments and the effect of sulfide alteration on S isotope systematics. *Earth and Planetary Science Letters*, 445, 114–124.

Giuliani, A., Phillips, D., Kamenetsky, V.S., Goemann, K., (2014). Stable isotope (C, O, S) compositions of volatile-rich minerals in kimberlites: A review. *Chemical Geology*, 374–375, 61–83.

Grady, M.M., Wright, I.P., (2003). Elemental and isotopic abundances of carbon and nitrogen in meteorites. *Space Science Reviews*, 106, 231–248.

Gregory, R.T., Criss, R.E., Taylor, H.P., (1989). Oxygen isotope exchange kinetics of mineral pairs in closed and open systems: Applications to problems of hydrothermal alteration of igneous rocks and Precambrian iron formations. *Chemical Geology*, 75, 1–42.

Gregory, R.T., Criss, R.E., (1986). Isotopic exchange in open and closed systems. In: Valley, J.W., Taylor, H.P. Jr., O’Neil, J.R. (Eds.), *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes* (Reviews in Mineralogy, 16, s. 91–127). Mineralogical Society of America.

Grunder, A.L., (1987). Low  $\delta^{18}\text{O}$  silicic volcanic rocks at the Calabozos Caldera Complex, Southern Andes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 95, 71–81.

Hallis, L.J., Huss, G.R., Nagashima, K., Taylor, G.J., Halldórsson, S.A., Hilton, D.R., Mottl, M.J., Meech, K.J., (2015). Evidence for primordial water in Earth’s deep mantle. *Science*, 350, 795–797.

Harmon, R.S., Hoefs, J., (1995). Oxygen isotope heterogeneity of the mantle deduced from global  $^{18}\text{O}$  systematics of

basalts from different geotectonic settings. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 120, 95–114.

Hart, S.R., Hauri, E.H., Oschmann, L.A., Whitehead, J.A., (1992). Mantle plumes and entrainment: Isotopic evidence. *Science*, 256, 517–520.

Hoefs, J., (1973). *Stable Isotope Geochemistry*. Springer.

Horita, J., Polyakov, V.B., (2015). Carbon-bearing iron phases and the carbon isotope composition of the deep Earth. *Earth and Planetary Sciences*, 112(1), 31–36.

Hulston, J.R., Thode, H.G., (1965). Variations in the <sup>33</sup>S, <sup>34</sup>S, and <sup>36</sup>S contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects. *Journal of Geophysical Research*, 70, 3475–3484.

Ito, E., White, W.M., Göpel, C., (1987). The O, Sr, Nd and Pb isotope geochemistry of MORB. *Chemical Geology*, 62, 157–176.

Javoy, M., (1980). 18O/16O and D/H ratios in high-temperature peridotites. In: *Physics of Magmatic Processes*, pp. 347–363. Princeton University Press.

Jones, A.P., Genge, M., Carmody, L., (2013). Carbonate melts and carbonatites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75, 289–322.

Kemp, A.I.S., Hawkesworth, C.J., Foster, G.L., Paterson, B.A., Woodhead, J.D., Hergt, J.M., Gray, C.M., Whitehouse, M.J., (2007). Magmatic and crustal differentiation history of granitic rocks from Hf-O isotopes in zircon. *Science*, 315, 980–983.

Krissansen-Totton, J., Buick, R., Catling, D.C., (2015). A statistical analysis of the carbon isotope record from the Archean to Phanerozoic and implications for the rise of oxygen. *American Journal of Science*, 315(4), 275–316.

Kuritani, T., Shimizu, K., Ushikubo, T., Xia, Q.-K., Liu, J., Nakagawa, M., Taniuchi, H., Sato, E., Doi, N., (2021). Tracing the subducting Pacific slab to the mantle transition zone with hydrogen isotopes. *Scientific Reports*, *11*, 18755.

Kutyrev, A., Bindeman, I.N., O'Neil, J., Rizo, H., (2024). Seawater–oceanic crust interaction constrained by triple oxygen and hydrogen isotopes in rocks from the Saglek-Hebron complex, NE Canada: Implications for moderately low- $\delta^{18}\text{O}$  Eoarchean ocean. *Chemical Geology*, *670*, 122378.

Kyser, T.K., (1986). Stable isotope variations in the mantle. In: Valley, J.W., Taylor, H.P. Jr., O'Neil, J.R. (Eds.), *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes* (Reviews in Mineralogy, Vol. 16, pp. 141–164). Mineralogical Society of America.

Kyser, T.K., O'Neil, J.R., Carmichael, I.S.E., (1981). Oxygen isotope thermometry of basic lavas and mantle nodules. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *77*, 11–23.

Kyser, T.K., O'Neil, J.R., (1984). Hydrogen isotope systematics of submarine basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *48*, 2123–2133.

Labidi, J., (2022). The origin of nitrogen in Earth's mantle: Constraints from basalts  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  and  $\text{N}_2/{}^3\text{He}$  ratios. *Chemical Geology*, *597*, 120780.

Labidi, J., Cartigny, P., (2016). Negligible sulfur isotope fractionation during partial melting: Evidence from Garrett transform fault basalts, implications for the late-veener and the Hadean mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, *451*, 196–207.

Labidi, J., Cartigny, P., Hamelin, C., Moreira, M., Dosso, L., (2014). Sulfur isotope budget ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  and  $^{36}\text{S}$ ) in Pacific–Antarctic ridge basalts: A record of mantle source heterogeneity and

hydrothermal sulfide assimilation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 133, 47–67.

Labidi, J., Cartigny, P., Moreira, M., (2013). Non-chondritic sulphur isotope composition of the terrestrial mantle. *Nature*, 501, 208–211.

Labidi, J., Dottin, J.W. III, Clog, M., Hémond, C., Cartigny, P., (2022). Near-zero  $^{33}\text{S}$  and  $^{36}\text{S}$  anomalies in Pitcairn basalts suggest Proterozoic sediments in the EM-1 mantle plume. *Earth and Planetary Science Letters*, 584, 117422.

Lécuyer, C., Gillet, P., Robert, F., (1998). The hydrogen isotope composition of seawater and the global water cycle. *Chemical Geology*, 145, 249–261.

Li, J.-L., Schwarzenbach, E.M., John, T., Ague, J.J., Huang, F., Gao, J., Klemd, R., Whitehouse, M.J., Wang, X.S., (2020). Uncovering and quantifying the subduction zone sulfur cycle from the slab perspective. *Nature Communications*, 11, 514.

Li, X., Zhang, Z., Li, S., Stern, R.J., Ishizuka, O., Yang, H., Suo, Y., Chen, L., Lai, Z., Zhong, Y., Hu, J., Wang, L., Dai, L., Yan, Q., Li, Q., (2025). Assimilation of upper plate rocks at convergent margins contributes to the low  $\delta^{18}\text{O}$  isotopic signature of erupted magma. *Communications Earth & Environment*, 6, 515.

Li, Y., (2024). The origin and evolution of Earth's nitrogen. *National Science Review*, 11, nwae201.

Li, Y., Marty, B., Shcheka, S., Zimmermann, L., Keppler, H., (2016). Nitrogen isotope fractionation during terrestrial core–mantle separation. *Geochemical Perspectives Letters*, 2, 138–147.

MacGregor, I.D., Manton, W.I., (1986). Roberts Victor eclogites: Ancient oceanic crust. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 91(B14), 14063–14079.

Marty, B., Dauphas, N., (2003). The nitrogen record of crust–mantle interaction and mantle convection from Archean to Present. *Earth and Planetary Science Letters*, 206, 397–410.

Marty, B., Humbert, F., (1997). Nitrogen and argon isotopes in oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 152, 101–112.

Marty, B., Zimmermann, L., (1999). Volatiles (He, C, N, Ar) in mid-ocean ridge basalts: Assessment of shallow-level fractionation and characterization of source composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3619–3633.

Mattey, D.P., Lowry, D., Macpherson, C.G., (1994). Oxygen isotope composition of mantle peridotite. *Earth and Planetary Science Letters*, 128(3–4), 231–241.

Melton, G.L., Stachel, T., Stern, R.A., Carlson, J., Harris, J.W., (2013). Infrared spectral and carbon isotopic characteristics of micro- and macro-diamonds from the Panda kimberlite, Central Slave Craton, Canada. *Lithos*, 177, 110–119.

Métrich, N., Wallace, P.J., (2008). Volatile abundances in basaltic magmas and their degassing paths tracked by melt inclusions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 69, 363–402.

Mikhail, S., Furi, E., (2019). On the origin(s) and evolution of Earth's carbon. *Elements*, 15(5), 307–312.

Mix, H.T., Chamberlain, C.P., (2014). Stable isotope records of hydrologic change and paleotemperature from smectite in Cenozoic western North America. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141, 532–546.

Mohapatra, R.K., Murty, S.V.S., (2004). Nitrogen and noble gas isotopes in lunar meteorites and implications for the origin of

nitrogen in the Earth–Moon system. *Meteoritics and Planetary Science*, 39, 225–241.

Monani, S., Valley, J.W., (2001). Oxygen isotope ratios of zircon: Magma genesis of low  $\delta^{18}\text{O}$  granites from the British Tertiary Igneous Province, western Scotland. *Earth and Planetary Science Letters*, 184, 377–392.

Moussallam, Y., (2025). Carbon isotopes in magmatic systems: Measurements, interpretations, and the carbon isotopic signature of the Earth's mantle. *Geosciences*, 15, 266.

Moussallam, Y., Koga, K.T., Rose-Koga, E.F., Aubaud, C., Lee, H.J., Georgeais, G., (2025). The carbon isotopic signature of the upper mantle is heterogeneous. *Communications Earth & Environment*, 6, 6.

Ongley, J.S., Basu, A.R., Kyser, T.K., (1987). Oxygen isotopes in coexisting garnets, clinopyroxenes and phlogopites from Roberts Victor eclogites: Implications for petrogenesis and mantle metasomatism. *Earth and Planetary Science Letters*, 83, 80–84.

Pietruszka, A.J., Cunningham, M.J., Bindeman, I.N., Garcia, M.O., Boro, J., Burns, D.H., Jiang, P., (2025). Melt flux from the mantle regulates the crustal processing and  $\delta^{18}\text{O}$  variations of Kama'euhuakanaloa magmas. *Journal of Petrology*, 66(1), egaf001.

Pope, E.C., Bird, D.K., Arnórsson, S., Fridriksson, T., Elders, W.A., Fridleifsson, G.Ó., (2013). Evolution of low- $\delta^{18}\text{O}$  Icelandic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 374, 47–59.

Poreda, R., (1985). Helium-3 and deuterium in back-arc basalts: Lau Basin and the Mariana Trough. *Earth and Planetary Science Letters*, 73, 244–254.

Richet, P., Bottinga, Y., Javoy, M., (1977). A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable

isotope fractionation among gaseous molecules. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 5, 65–110.

Rocher, O., Ballouard, C., Richard, A., Monnier, L., Carr, P., Laurent, O., Khebabza, Y., Lecomte, A., Bouden, N., Villeneuve, J., Barré, B., Fullenwarth, P., Leisen, M., Mercadier, J., (2024). Unravelling the magmatic and hydrothermal evolution of rare-metal granites through apatite geochemistry and geochronology: The Variscan Beauvoir granite (French Massif Central). *Chemical Geology*, 670, 122400.

Rollinson, H.R., Pease, V., (2021). *Using Geochemical Data: To Understand Geological Processes*. Cambridge University Press.

Ryan-Davis, J., Lackey, J.S., Bindeman, I.N., Valley, J.W., (2019). The origin of low- $\delta^{18}\text{O}$  silicic magmas and crustal recycling: Constraints from zircon oxygen isotope compositions. *Geosphere*, 15, 1–20.

Sano, Y., Takahata, N., Nishio, Y., Marty, B., (2001). Nitrogen recycling in subduction zones. *Geophysical Research Letters*, 28, 4239–4242.

Satish-Kumar, M., So, H., Yoshino, T., Kato, M., Hiroi, Y., (2011). Experimental determination of carbon isotope fractionation between iron carbide melt and graphite: Implications for carbon isotope evolution of the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters*, 310, 340–348.

Scheele, N., Hoefs, J., (1992). Carbon isotope fractionation between calcite, graphite and  $\text{CO}_2$ : An experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 112, 35–45.

Sharp, Z.D., (2017). *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, 344 s.

Sheppard, S.M.F., Dawson, J.B., (1975). Hydrogen, carbon and oxygen isotope studies of megacryst and matrix minerals from Lesotho and South African kimberlites. In: Ahrens, L.H., Dawson, J.B., Duncan, A.R., Erlank, A.J. (Eds.), *Physics and Chemistry of the Earth*, Vol. 9. Pergamon Press, Oxford, s. 747–763.

Sheppard, S.M.F., Epstein, S., (1970). D/H and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios of minerals of possible mantle or lower crustal origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 9, 232–239.

Shervais, J.W., Taylor, L.A., Lugmair, G.W., Clayton, R.N., Mayeda, T.K., Korotev, R.L., (1988). Early Proterozoic oceanic crust and the evolution of subcontinental mantle: Eclogites and related rocks from southern Africa. *Precambrian Research*, 42, 1–24.

Shi, L., Lu, W., Kagoshima, T., Sano, Y., Gao, Z., Du, Z., Liu, Y., Fei, Y., Li, Y., (2022). Nitrogen isotope evidence for Earth's heterogeneous accretion of volatiles. *Nature Communications*, 13, 4765.

Smart, K.A., Tappe, S., Stern, R.A., Webb, S.J., Ashwal, L.D., (2014). Early Archaean tectonics and mantle redox recorded in Witwatersrand diamonds. *Nature Geoscience*, 7, 255–259.

Smart, K.A., Chacko, T., Stachel, T., Muehlenbachs, K., Stern, R.A., Heaman, L.M., (2011). Diamond growth from oxidized carbon sources beneath the Northern Slave Craton, Canada: A  $\delta^{13}\text{C}$ –N study of eclogite-hosted diamonds from the Jericho kimberlite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 6027–6047.

Smit, K.V., Shirey, S.B., Hauri, E.H., Stern, R.A., (2019). Sulfur isotopes in diamonds reveal differences in continent construction. *Science*, 364, 383–385.

Snyder, G.A., Taylor, L.A., Crozaz, G., Halliday, A.N., Beard, B.L., Sobolev, V.N., Sobolev, N.V., (1995). Evidence from

stable isotopes and hydroxyl in garnet for a recycled origin of diamondiferous eclogites. *American Mineralogist*, 80, 799–809.

Spera, F.J., Bohron, W.A., (2004). Open-system magma chamber evolution: An energy-constrained geochemical model incorporating the effects of concurrent eruption, recharge, variable assimilation and fractional crystallization (EC-E'RA $\chi$ FC). *Journal of Petrology*, 45, 2459–2480.

Spicuzza, M.J., Day, J.M.D., Taylor, L.A., Valley, J.W., (2017). Oxygen isotope constraints on the origin and differentiation of the Moon. *Earth and Planetary Science Letters*, 469, 1–10.

Stachel, T., Cartigny, P., Chacko, T., Pearson, D.G., (2022). Carbon and nitrogen in mantle-derived diamonds. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 88, 809–876.

Taylor, B.E., Eichelberger, J.C., Westrich, H.R., (1983). Hydrogen isotopic evidence of rhyolitic magma degassing during shallow intrusion and eruption. *Nature*, 306, 541–545.

Taylor, H.P., (1974). The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Economic Geology*, 69, 843–883.

Taylor, H.P., (1978). Oxygen and hydrogen isotope studies of plutonic granitic rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 38, 177–210.

Taylor, H.P., (1980). The effects of assimilation of country rocks by magmas on  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  systematics in igneous rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 47, 243–254.

Taylor, H.P., Frechen, J., Degens, E.T., (1967). Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See District, West Germany and the Alnö District, Sweden. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31, 407–430.

Troch, J., Ellis, B.S., Harris, C., Bachmann, O., Bindeman, I.N., (2020). Low- $\delta^{18}\text{O}$  silicic magmas on Earth: A review. *Earth-Science Reviews*, 208, 103299.

Tostevin, R., Turchyn, A.V., Farquhar, J., Johnston, D.T., Eldridge, D.L., Bishop, J.K.B., McIlvin, M., (2014). Multiple sulfur isotope constraints on the modern sulfur cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 396, 14–21.

Valley, J.W., (2003). Oxygen isotopes in zircon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53(1), 343–385.

van Keken, P.E., Kiefer, B., Peacock, S.M., (2002). High-resolution models of subduction zones: Implications for mineral dehydration reactions and the transport of water into the deep mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 30, 493–525.

Viljoen, K.S., Smith, C.B., Sharp, Z.D., Roberts, M.A., (1996). Stable and radiogenic isotope study of eclogite xenoliths from the Orapa kimberlite, Botswana. *Chemical Geology*, 131, 235–255.

Volante, S., Pourteau, A., Li, Z.X., Collins, W.J., Doucet, L.S., Olierook, H.K.H., Martin, L., Smit, M.A., (2025). Oxygen isotope shifts reveal fluid-fluxed melting in continental anatexis. *Communications Earth & Environment*, 6, 282, 1–12.

Yang, X.-M., Lentz, D.R., (2010). Sulfur isotopic systematics of granitoids from southwestern New Brunswick, Canada: implications for magmatic-hydrothermal processes, redox conditions, and gold mineralization. *Mineralium Deposita*, 45, 795–816.

Wallace, P.J., (2005). Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas

data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 140, 217–240.

Walter, S., Castro, J., (2020). VolcDeGas: A program for modelling hydrogen isotope fractionation during degassing of rhyolitic melts. *Volcanica*, 3, 155–168.

Wan, Y., Zhang, Y., Williams, I.S., Liu, D., Dong, C., Fan, R., Shi, Y., Ma, M., (2013). Extreme zircon O isotopic compositions from 3.8 to 2.5 Ga magmatic rocks from the Anshan area, North China Craton. *Chemical Geology*, 352, 108–124.

Wilson, M.R., Kyser, T.K., Fagan, R., (1996). Sulfur isotope systematics and platinum group element behavior in REE-enriched metasomatic fluids: A study of mantle xenoliths from Dish Hill, California, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1933–1942.

Zhang, W., Lentz, D., Thorne, K., (2020a). Petrogenesis of the Nashwaak Granite, West-Central New Brunswick, Canada: Evidence from trace elements, O and Hf isotopes of zircon, and O isotopes of quartz. *Minerals*, 10, 614.

Zhang, C., Zhang, X., Santosh, M., Liu, D.-D., Ma, C., Zeng, J.-H., Jiang, S., Luo, Q., Kong, X.-Y., Liu, L.-F., (2020b). Zircon Hf–O–Li isotopes of granitoids from the Central Asian Orogenic Belt: Implications for supercontinent evolution. *Gondwana Research*, 83, 132–140.

Zhao, Z.F., Zheng, Y.F., (2003). Calculation of oxygen isotope fractionation in magmatic rocks. *Chemical Geology*, 193, 59–80.

Zindler, A., Hart, S.R., (1986). Chemical geodynamics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 14, 493–571.

# GELENEKSEL OLMAYAN DURAYLI İZOTOP SİSTEMLERİ

MEHMET ARSLAN<sup>1</sup>  
İRFAN TEMİZEL<sup>2</sup>

## Giriş

Petrolojik araştırmalar tarihsel olarak büyük ölçüde ana element, iz element ve radyojenik izotop sistemlerine (örn., Sr-Nd-Pb-Hf) dayanmıştır. Bu geleneksel sistemler, magmatik kayaların kaynak özelliklerini, gelişim yollarını ve yaşlarını belirlemede uzun yıllar boyunca temel araçlar olarak kullanılmıştır. Geleneksel duraylı izotop sistemleri (O, H, C, N, S) ise özellikle düşük sıcaklıklı jeokimyasal süreçlerin incelenmesinde temel araçlar olmakla birlikte, yüksek sıcaklık koşullarında gerçekleşen magmatik süreçlerde geleneksel olmayan duraylı izotopların fraksiyonlaşmasının genellikle sınırlı olduğu kabul edilmiştir. Ancak son yirmi yılda analitik teknolojilerdeki gelişmeler, orta-ağır elementlerin duraylı izotop oranlarının da ölçülebilir düzeyde fraksiyonlaşabildiğini ortaya koymuştur. 2000’li yıllardan itibaren

---

<sup>1</sup> Prof. Dr., Karadeniz Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Orcid: 0000-0003-0816-4168

<sup>2</sup> Prof. Dr., Karadeniz Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Orcid: 0000-0002-6293-8649

çoklu toplayıcı indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (MC-ICP-MS) teknolojisinin gelişmesiyle birlikte, Fe, Li, Cu, Zn, Mg, Ca ve Ti gibi geleneksel olmayan izotop sistemlerinin, özellikle geçiş metali izotoplarının, yüksek doğruluk ve hassasiyetle ölçülmesi mümkün hale gelmiştir (örn., Johnson vd., 2004; Dauphas ve Rouxel, 2006; Teng vd., 2017; Ionov ve Kang, 2025). MC-ICP-MS'in çok küçük izotopik farklılıkları yüksek doğruluk ve hassasiyetle ölçme kapasitesi, jeokimyasal araştırmalarda yeni ufuklar açmış; kabuk–manto etkileşimi, cevherleşme süreçleri ve yerküre sistemindeki element döngülerinin anlaşılmasına önemli katkılar sağlamıştır (Tablo 1). Geleneksel olmayan duraylı izotoplar, literatürde de belirtildiği gibi (örn., Teng vd., 2017; Ionov ve Kang, 2025), jeolojik rezervuarlar arasında geniş çeşitlilik gösterir. Bağlanma karakteri, uçuculuk, fraksiyonlaşma, redoks duyarlılığı ve biyolojik süreçlere katılım açısından belirgin farklılıklar gösteren bu izotop sistemleri, petrolojide ilksel mantonun (Palme ve O'Neill, 2014), ortalama N-OOSB ve E-OOSB'nin (Gale vd., 2014) ve kıtasal kabuğun (Rudnick ve Gao, 2014) jeokimyasal özelliklerinin ortaya konulmasında önemli bir rol oynamaktadır (Ionov vd., 2024).

### **Geleneksel olmayan duraylı izotop sistemleri**

Geleneksel olmayan duraylı izotoplar metal ve metalloid elementler olup, yaklaşık yarısı geçiş metalleri grubundadır. Geleneksel olmayan izotoplar, Goldschmidt (1937)'in sınıflandırmasına göre şu elementleri içerir: (i) silikatlara karşı afinitesi olan ve Yeryuvarı kabuğu ile mantosunda yoğunlaşan litofil element (Li, B, Mg, Si, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Br, Zr, Ba, U) izotopları, (ii) Yeryuvarı çekirdeğinde yoğunlaşan siderofil element (Fe, Ni, Mo, W) izotopları ve (iii) kükürde karşı afinitesi olan kalkofil element (Cu, Zn, Se, Hg, Tl) izotopları.

**Tablo 1.** Geleneksel olmayan duraylı izotop sistemlerinin magmatik süreçlerdeki fraksiyonlaşma davranışları ve uygulama alanları.

İzotop	Fraksiyonlaşma davranışı	Petrolojide başlıca uygulamalar	Ana mineraller / Fazlar	Magmatik kayalarda $\delta$ değişim aralığı
$\Delta^{26}\text{Mg}$	Olivin ve piroksen kristalleşmesi sırasında küçük fraksiyonlaşma	Manto kaynağı değişimleri, kısmi ergime, fraksiyonel kristalleşme	olivin, piroksen, spinel	~‰-0.5 ile +0.3
$\Delta^{56}\text{Fe}$	Kristal fraksiyonlaşması ve redoks değişimleri sırasında hafif fraksiyonlaşma	Manto kaynağı karakterizasyonu, magma farklılaşması, redoks koşulları, sülfid segregasyonu	olivin, piroksen, manyetit, sülfidler	~‰-0.5 ile +1.0
$\Delta^{44}\text{Ca}$	Yüksek sıcaklık kristalleşmesinde fraksiyonlaşır	Manto ve kabuk kaynakları, fraksiyonel kristalleşme	plajiyoklas, klinopiroksen, apatit	~‰-0.3 ile +1.0
$\Delta^{49}\text{Ti}$	Magmatik farklılaşma sırasında hafif fraksiyonlaşma	Manto kaynağı çalışmaları, fraksiyonel kristalleşme	ilmenit, titanit, piroksen	~‰-0.1 ile +0.2
$\Delta^{51}\text{V}$	Redoks duyarlı, hafif fraksiyonlaşma	Magma oksidasyon durumu, manto farklılaşması	spinel, piroksen, manyetit	~‰-0.2 ile +0.3
$\Delta^{53}\text{Cr}$	Redoks duyarlı; manto ergimesi sırasında fraksiyonlaşır	Mantonun oksidasyon durumu, farklılaşma, kromit oluşumu	kromit, spinel, piroksen	~‰-0.1 ile +0.3
$\Delta^{60}\text{Ni}$	Sülfid segregasyonu ve yüksek sıcaklık fraksiyonlaşması na duyarlı	Manto kaynağı izleme, sülfid segregasyonu, magmatik farklılaşma	olivin, piroksen, sülfidler (pentlandit, millerit)	~‰-0.3 ile +0.5
$\Delta^{66}\text{Zn}$	Kısmi ergime ve kabuk kontaminasyonu na duyarlı	Yiten levha kaynaklı katkıları izleme, kabuk asimilasyonu, hidrotermal etkileşimler	mafik/felsik silikatlar, sülfidler	~‰+0.1 ile +0.6

$\Delta^{65}\text{Cu}$	Sülfür segregasyonu ve magmatik-hidrotermal süreçler sırasında fraksiyonlaşır	Sülfür cevheri oluşumu, metal taşınımı, magma-hidrotermal etkileşimler	sülfürler (kalkopirit, bornit)	~‰-1.0 ile +1.5
$\Delta^7\text{Li}$	Ergiyik gelişimi, gazlaşma ve difüzyon sırasında güçlü fraksiyonlaşma	Magma farklılaşması, gazlaşma, kabuk asimilasyonu	mika, feldispat, ergiyik	~‰-10 ile +15
$\Delta^{41}\text{K}$	Potasyum kaynaklı sıvılar ve ergiyiklerde hafif fraksiyonlaşma	Magma farklılaşması, kabuk katkısı, potasyum zenginleşmesi	feldispatlar (ortoklas, plajiyoklas, mika)	~‰-0.3 ile +0.3
$\Delta^{98}\text{Mo}$	Sülfür fazları ve hidrotermal sistemlerde fraksiyonlaşır	Cevherleşme süreçleri, sülfür segregasyonu, kabuk kontaminasyonu	sülfürler, aksesuar molibdenit	~‰-1.0 ile +2.0
$\Delta^{186}\text{W}$	Yüksek sıcaklıkta hafif fraksiyonlaşma, çok küçük değişimler	Manto ve çekirdek-manto katkıları	volfram cevherleri (volframit), sülfürler	~‰-0.05 ile +0.05
$\Delta^{11}\text{B}$	Magmatik ve hidrotermal süreçlerde kolay fraksiyonlaşır	Magma-hidrotermal etkileşimler, su ve bor katkılarının takibi	turmalin, mineral içeren akışkanlar, bazı silikatlar	~‰-10 ile +20

Ayrıca bu element izotopları, üst manto malzemelerinde silikat katı-ergiyik ( $\pm$ akışkan) ayrışma süreçlerinde önemlerine ve jeokimyasal davranışlarına göre de gruplandırılmaktadır; (i) kayaç oluşturan element (Mg, Fe, Ca) izotopları, (ii) birinci seri geçiş metal element (Ti, V, Cr, Ni, Zn, Cu) izotopları, (iii) alkali element (Na, K, Li) izotopları, (iv) nadir litofil metal element (Zr, Ba, U) izotopları, (v) diğer nadir metal element (Ga, Mo, W, Se, Hg, Tl) izotopları ve (vi) ametal element (Si, B, Cl, Br) izotopları (Ionov vd., 2024).

### **Kayaç oluşturan element (Mg, Fe ve Ca) izotopları**

Magnezyum ve kalsiyum, iki değerlikli alkali toprak litofil elementleridir. Demir ise esas olarak manto içinde iki değerlikli ( $\text{Fe}^{+2}$ ), kısmen de üç değerlikli ( $\text{Fe}^{+3}$ ) halde bulunan bir birinci seri geçiş metalidir. Goldschmidt sınıflamasında siderofil bir element olarak kabul edilmesine karşın, demir esasen üst mantoda litofil davranış sergiler. Bu üç element —Mg, Fe ve Ca— hem başlıca manto minerallerinin (olivin, piroksen, granat) hem de ikincil minerallerin (spinel, amfibol, mika, karbonatlar, fosfatlar) temel bileşenleridir.

### **Mg izotopu**

Magnezyum (Mg), iki değerlikli bir toprak alkali metaldir; duraylı izotoplarının doğadaki bolluk oranları  $^{24}\text{Mg}=\%78.99$ ,  $^{25}\text{Mg}=\%10.00$  ve  $^{26}\text{Mg}=\%11.01$ 'dir.

Spinel ve granat peridotit ksenolitlerinde  $\delta^{26}\text{Mg}$  değerlerinin oldukça homojen ve genellikle  $\%0-0.25\pm0.04$  aralığında olduğu belirtilmiştir (örn., Teng vd., 2010; Lai vd., 2015; Wang vd., 2016a; An vd., 2017; Hu vd., 2016, 2020). Çift-spike analiz yöntemiyle 34 okyanusal ve kıtasal peridotit örneğinde  $\%0-0.269\pm0.023$  ile  $\%0-0.213\pm0.038$  (ort.  $\% -0.236\pm0.006$ ,  $2\sigma$ ) arasında dar bir  $\delta^{26}\text{Mg}$  aralığı ortaya konulmuştur (Hin vd., 2017; Liu vd., 2023a). Bu örneklerde  $\delta^{26}\text{Mg}$  ile MgO veya  $\text{Al}_2\text{O}_3$  arasında anlamlı bir korelasyonun bulunmaması, kısmi ergime sırasında belirgin bir Mg izotop fraksiyonlaşmasının olmadığını gösterir. Bu durum, ergime sırasında peridotitten yalnızca küçük miktarda Mg'nin ergiyiklere geçmesiyle (Ionov ve Kang, 2025) ve olivin-ergiyik fraksiyonlaşma faktörünün düşük olmasıyla ( $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{olivin/ergiyik}} = \%0-0.071\pm0.010$ ; Liu vd., 2022) uyumludur.

Hafif metazomatizma —örneğin, iz element zenginleşmeleri veya amfibol–flogopit çökelişi— Mg izotoplarını önemli ölçüde etkilemez (Pogge von Strandmann vd., 2011). Bu durum Kamçatka yayından amfibollü harzburjit ksenolitleri ve kratonik mantodan

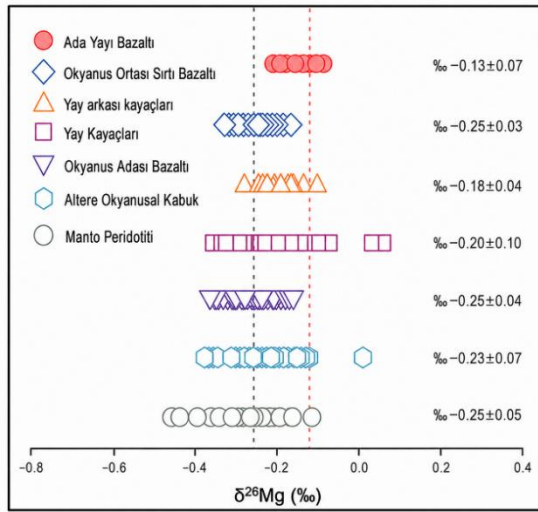
alınan deformasyonlu peridotitlerde de gözlenmiştir (Ionov vd., 2017; Hu vd., 2020). Bunun nedeni, Mg'nin peridotitte çok bol, ancak akışkanlarda çok düşük içerikte bulunması ve akışkan/kayaç oranlarının küçük olmasıdır. Bununla birlikte, Mg<sup>#</sup> <0.89 olan, Fe ve klinopiroksen açısından zengin peridotitlerde (verlitler, klinopiroksenli lezolitler) daha geniş  $\delta^{26}\text{Mg}$  aralıkları rapor edilmiştir. Bu değişimlerin, ergiyik geçişi ve metazomatizma sırasında difüzyon kaynaklı izotop fraksiyonlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Ionov vd., 2024).

OOSB ve OAB örneklerinde  $\delta^{26}\text{Mg}$  değerleri ‰-0.5 ile +0.1 (ort. ‰-0.26±0.07) arasındadır (Bourdon vd., 2010; Teng vd., 2010). Ancak çoğu bölgede ve kayaç tipinde bu aralık daha dardır. Pasifik Okyanusu'ndaki alkali OAB'lerde  $\delta^{26}\text{Mg}$  değeri ortalama ‰-0.24±0.02 ve toleyitik OAB'lerde ‰-0.31±0.04 olarak elde edilmiştir (Zhong vd., 2017). Deniz suyunun düşük  $\delta^{26}\text{Mg}$  değeri (‰ -0.43±0.01; Foster vd., 2010) nedeniyle, değişime uğramış okyanusal kabuklarda daha düşük değerler gözlenmiştir. OAB'lerdeki Mg izotop değişkenliğinin esasen kısmi ergime derecelerinden çok kaynak heterojenliğine (örn., yiten levha bileşenlerine) bağlı olduğu öne sürülmüştür (Zhong vd., 2017). Buna karşın, manto peridotitlerinin ergimesi sırasında belirgin bir Mg izotop fraksiyonlaşmasının oluşmadığı, dolayısıyla katı-ergiyik fraksiyonlaşma faktörünün sıfıra yakın olduğu belirtilmiştir (Soderman vd., 2022).

Yay lavlarında  $\delta^{26}\text{Mg}$  değerleri genellikle OOSB'a göre biraz daha yüksek olabilmektedir (örn., Antiller yayı), ancak bu farkın yitim akışkanlarının sınırlı etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Teng vd., 2016). Pitcairn OAB örneklerinde daha uç değerler yiten karbonatlarla ilişkili metazomatizmaya bağlanmıştır; ancak bu yorum kütle dengesi açısından zayıftır (Wang vd., 2018). Izu-Bonin adasında yay oluşumunun erken evresine ait bazaltlarda  $\delta^{26}\text{Mg}$  aralığı ‰-0.21 ile +0.08 (ort. ‰-0.13±0.07)

aralığında olup OAB bileşim alanına düşmektedir; bu durum da levha yitiminin başlangıcında farklı bileşenlerin rol oynayabileceğini düşündürmektedir (Yuan vd., 2023) (Şekil 1). İlk lavların OOSB benzeri  $\delta^{26}\text{Mg}$  değerleri gösterdiği, ancak farklılaşmış lavların izotopik olarak daha ağır bileşimlere sahip olduğu bildirilmiş ve bu değişim olivin fraksiyonlaşması ve/veya birikimiyle açıklanmıştır (Liu vd., 2022).

**Şekil 1.** Manto peridotitleri, okyanusal bazaltlar, yay kayaçları ve altere okyanusal kabuğun  $\delta^{26}\text{Mg}$  bileşimleri (Yuan vd., 2023).



Sonuç olarak, peridotitlere dayalı güncel BSE  $\delta^{26}\text{Mg}$  tahmini  $-0.236 \pm 0.006$  olup, manto ergimesi sırasında Mg izotop fraksiyonlaşması oldukça sınırlıdır (Ionov vd., 2024). Her ne kadar düşük sıcaklıklı yüzey materyallerinde (örn., Teng, 2017) geniş Mg izotop değişimleri gözlemlense de bu materyallerin manto kökenli magmalara katkısının güvenilir şekilde tespit edilmesi zordur. Bunun başlıca nedenleri: (i) analitik belirsizlikler, (ii) Mg açısından fakir yüzey bileşenlerinin Mg açısından zengin mantoya çok küçük oranlarda karışması ve (iii) ergiyik-kayaç etkileşimleri sırasında

difüzyon kaynaklı kinetik dengesizlik fraksiyonlaşmasıdır (Ionov ve Kang, 2025).

### **Fe izotopu**

Demir (Fe), birinci seri geçiş metali olup siderofil ve kalkofil eğilimler gösterir. Demirin duraylı izotoplarının doğadaki bolluk oranları  $^{54}\text{Fe}=\%5.85$ ,  $^{56}\text{Fe}=\%91.75$ ,  $^{57}\text{Fe}=\%2.12$  ve  $^{58}\text{Fe}=\%0.28$ 'dir.

Demir, çok değerli ve redoks duyarlı tek ana elementtir. Magnezyum gibi, olivin ve ortopiroksenin ana iki değerlikli katyonudur; ancak granat, spinel, klinopiroksen ve muhtemelen derin manto minerallerinde üç değerlikli formda ( $\text{Fe}^{+3}$ ) da bulunabilir. MC-ICP-MS analizleriyle yapılan çalışmalar, jeolojik materyaller (manto kayaları dahil) için  $\delta^{56}\text{Fe}$  ölçümlerinde  $\% \pm 0.03$  düzeyinde hassasiyet sağlar (Dauphas vd., 2017).  $^{56}\text{Fe}$  izotopları arasındaki kütle farkı yaklaşık  $\%3.6$ 'dır ve bu fark, yalnızca kabuk kayalarında ve biyokimyasal süreçlerde değil, yüksek sıcaklıklı ortamlarda da anlamlı kütle fraksiyonlaşmalarına yol açabilir (örn., Zhu vd., 2002). Kondritlerin ortalama  $\delta^{56}\text{Fe}$  değerinin sifıra yakın olduğu tahmin edilir ( $\% -0.005 \pm 0.006$ ; Dauphas vd., 2017). Düşük-orta basınçlarda ( $<3$  GPa) ve düşük ergime derecelerinde ( $<\%25$ ; örneğin OOSB oluşumu sırasında) Fe, ergiyik ve kalıntı fazlar arasında yaklaşık eşit şekilde dağılır (Gale vd., 2014). Ancak yüksek basınçlarda (örn., kratonik manto oluşumu sırasında) daha fazla demir ergiyik fazına geçer (Ionov vd., 2024).

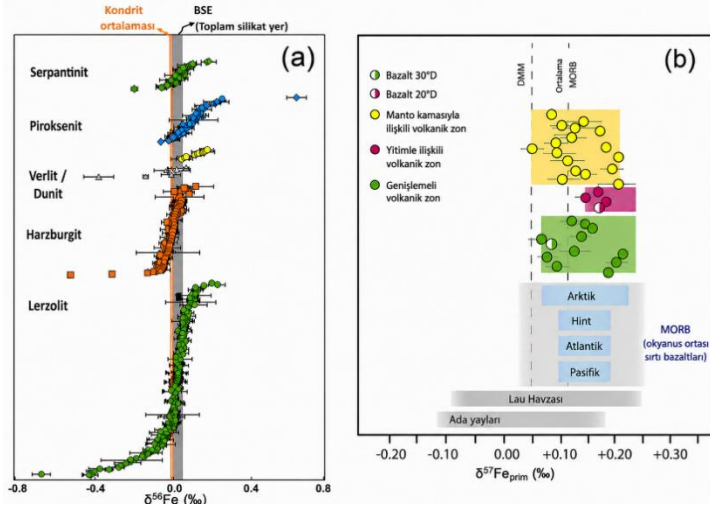
Kıta ve yay mantosuna ait (Moğolistan, Sibirya, Pireneler, Kamçatka) geniş jeokimyasal ve modal çeşitlilik gösteren peridotitlerin  $\delta^{56}\text{Fe}$  değerlerinin  $\% -0.06$  ile  $+0.04$  (ort.  $\% -0.016 \pm 0.060$ ;  $2\sigma$ ,  $n=20$ ) arasında değiştiği belirlenmiştir (Weyer ve Ionov, 2007). Bu örnekler verimli (fertil) mantodan yüksek oranda ergimeyle oluşan tüketilmiş peridotitlere kadar geniş bir bileşim yelpazesini temsil etmektedir ( $\text{FeO}=\%7.1-8.3$ ;  $\text{Mg}^{\#}=0.89-0.92$ ). Farklı tektonik ortamlardan gelen örnekler benzer Fe izotop

aralıkları göstermiş ve düşük dereceli metazomatizmanın (örneğin amfibol ilavesi) belirgin bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Bu veriler, yüksek Mg<sup>#</sup>’lı örneklerde  $\delta^{56}\text{Fe}$ ’nin hafifçe azaldığını ortaya koymuştur. Buna göre, verimli üst manto (dolayısıyla BSE) için  $\delta^{56}\text{Fe}=\%+0.02\pm 0.03$  ve Mg<sup>#</sup>=0.894 olarak önerilmiştir (Şekil 2a).

Yüksek Mg<sup>#</sup>’lı harzburjitlerin  $\delta^{56}\text{Fe}$  değerleri (Weyer ve Ionov, 2007), Güney Afrika’daki Kaapvaal ve Sibirya kratonlarından elde edilen harzburjit ksenolitleri (An vd., 2017) için verilen  $\%0-0.01\pm 0.07$  (2 $\sigma$ , n=20) aralığıyla uyumludur. Ancak bu örneklerde dağılım metazomatizma ve alterasyon nedeniyle daha fazladır. Craddock vd. (2013) ise yüksek ateşte kayıp (LOI %17’ye kadar) düzeltilmesi yaparak okyanus tabanı peridotitleri (abisal peridotit) için ortalama  $\delta^{56}\text{Fe}=\%+0.025\pm 0.025$  bulmuştur. Genel olarak, verimli ve kalıntı mantoya ait yaygın peridotitlerin Fe izotop bileşimleri kondritik değerlere yakın olup, verimli mantodan yüksek ergime dereceleriyle oluşan harzburjitlerde dahi Fe izotop fraksiyonlaşmasının zayıf olduğu görülmektedir (Dauphas, 2013). Ayrıca Fe bakımından zengin (FeO=%9–14; Mg<sup>#</sup>=0.83–0.88) ve ergiyikle metazomatizmaya uğramış peridotitlerde  $\delta^{56}\text{Fe}$  değerlerinin  $\%0-0.42$  ile  $+0.17$  arasında genişlediği gösterilmiştir (Weyer ve Ionov, 2007) (Şekil 2a). Bu anomali, ergiyik kanallarından çevredeki mantoya demirin difüzyonu sırasında gelişen kinetik izotop fraksiyonlaşmasına (Richter vd., 2009) bağlanmıştır. Benzer şekilde, Çin’deki çeşitli bölgelerden alınan peridotit ksenolitleri (Huang vd., 2011a; Zhao vd., 2012, 2015, 2021), güçlü metazomatizma belirtisi taşımayan örneklerde kondritik  $\delta^{56}\text{Fe}$  değerleri gösterirken, Fe açısından zengin kayalarda geniş  $\delta^{56}\text{Fe}$  dağılımı ve dengesiz mineral-arası Fe izotop fraksiyonlaşması sergilemiştir.

**Şekil 2.** (a) Manto kayalarının  $\delta^{56}\text{Fe}$  değişimi (Ionov ve Kang, 2025). Karşılaştırma için kondrit ortalaması ( $\delta^{56}\text{Fe}=\%0-0.01\pm 0.01$ ; Dauphas, 2017) ve Toplam Silikat Yeryuvarı (BSE) tahmini

( $\delta^{56}\text{Fe}=\text{‰}+0.02\pm 0.03$ ; Weyer ve Ionov, 2007) gösterilmiştir. (b) Arktik Okyanusu'ndaki Gakkel sırtından alınan okyanus ortası sırtı bazaltlarının (MORB) demir izotop bileşimi ( $\delta^{56}\text{Fe}$  ve  $\delta^{57}\text{Fe} \sim 1.5 \times \delta^{56}\text{Fe}$ ) OOSB verileriyle karşılaştırılmıştır.  $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{prim}}$  değerleri, olivin fraksiyonlaşmasına göre düzeltilmiş olup, kaynak manto ile dengede olan ilksel eriyiğin Fe izotop bileşimini temsil etmektedir (Richter vd., 2021).



Manto peridotitlerinde birlikte bulunan minerallerin izotop bileşimleri genellikle analitik hata payı içindedir; olivin:  $\delta^{56}\text{Fe}=\text{‰}+0.01\pm 0.18$ , ortopiroksen:  $\delta^{56}\text{Fe}=\text{‰}+0.04\pm 0.20$ , klinopiroksen:  $\delta^{56}\text{Fe}=\text{‰}+0.10\pm 0.19$ . Buna karşın spinel, genellikle daha yüksek  $\delta^{56}\text{Fe}$  değerleri gösterir; bu durum soğuma sırasında yeniden dengelenme veya geç evre metazomatizmasıyla açıklanabilir (Williams vd., 2005; Macris vd., 2015). Çin'in Hainan bölgesindeki peridotitlerde de olivin ve piroksenler arasında  $\delta^{56}\text{Fe}$  farkı genellikle  $<\text{‰}0.15$  bulunmuş, ancak gelişmiş bir ergiyikle tepkime sonucu oluşmuş bir verlit örneğinde  $\delta^{56}\text{Fe}=\text{‰}+0.22$  gibi olağanüstü yüksek bir değer gözlenmiştir (Kang vd., 2020).

Üst mantoda spinel, granat ve klinopiroksen içinde barındırılan  $Fe^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$ 'ye göre daha ağır Fe izotoplarıyla zenginleşmiştir; bu da redoks koşullarının Fe izotop fraksiyonlaşması üzerinde etkili olabileceğini göstermektedir (Williams vd., 2005). Farklı okyanus ortası sırtı segmentleri, okyanus adaları ve yay arkası havzalarına ait 93 lavın demir izotop bileşimi incelenmiştir (Teng vd., 2013). 43 OOSB ve 3 YGB örneğinde  $\delta^{56}Fe = \text{‰} + 0.07$  ile  $+0.14$  (ort.  $\text{‰} + 0.105 \pm 0.006$ ), 47 OAB örneğinde  $\delta^{56}Fe = \text{‰} + 0.05$  ile  $+0.18$  aralığında bulunmuştur (Teng vd., 2013). Bu veriler, okyanus bazaltlarının manto peridotit ve piroksenit ksenolitlerine göre  $^{56}Fe$  bakımından zengin olduğunu göstermektedir. Bu fark; (1) manto ergimesi sırasında Fe izotop fraksiyonlaşması, (2) olivin ve piroksenin fraksiyonel kristalleşmesi, (3) kaynak heterojenliği ve (4) magma depolanması ve taşınması sırasında gerçekleşen kinetik ve dengeye dayalı katı-ergiyik fraksiyonlaşmalarının birleşik etkisiyle açıklanabilir (Ruttor vd., 2022).

Gakkel Sırtı'ndaki (Arktik Okyanusu) ultra-yavaş yayılma sırtı bazaltlarının yüksek  $\delta^{56}Fe$  değerleri, bu kayaçların kaynak mantolarında daha önce daha yüksek dereceli kısmi ergime olaylarının gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 2b). Okyanus bazaltlarındaki yüksek  $\delta^{57}Fe$  değerleri, kaynak mantolarında piroksenitlerin bolluğuna bağlanmıştır (Richter vd., 2021). Benzer şekilde, Doğu Pasifik Sırtı yakınlarındaki deniz dağı camlarında gözlenen geniş  $\delta^{56}Fe$  aralığı ( $\text{‰} + 0.03$  ile  $\text{‰} + 0.36$ ) ve bunun ana ve iz elementler ile radyojenik izotop bileşimleriyle birlikte değişimini açıklamak için kaynak heterojenliği öne sürülmüştür (Sun vd., 2020). Boninitler ve birçok ada yayı bazaltının Fe izotop bileşimleri ise kondritler ve verimli manto peridotitleriyle benzerdir (Dauphas vd., 2009). Dünya genelinde 15 farklı yaydan alınan 130 mafik lavın ortalama  $\delta^{56}Fe$  değeri  $\text{‰} + 0.50 \pm 0.05$  olup, OOSB'lara ( $\delta^{56}Fe_{\text{ort.}} = \text{‰} + 0.10 \pm 0.03$ ) kıyasla belirgin şekilde daha yüksektir (Foden vd.,

2018). Sr-, Nd- ve Pb-izotop bileşimleri OOSB'a benzeyen yaylarda  $\delta^{56}\text{Fe}$  değerleri oldukça geniş bir aralık göstermektedir; ağır (OOSB benzeri) değerlerden çok hafif değerlere kadar değişmektedir (örn., Kamçatka yayında  $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{ort.}} = \text{‰} -0.07 \pm 0.03$ ). Foden vd. (2018), Pasifik'in doğu ve batı kısımlarındaki yay altı mantosunda ergime koşullarındaki büyük farklılıkları dikkate alarak, bu değişimlerin kaynak bileşimi farklılıklarından ziyade ergime süreçlerinden kaynaklandığını ileri sürmüştür; ancak, bu farklılıkların yay magmalarının oksidasyon durumu ile açık bir ilişkisi bulunmamıştır. Genel olarak, okyanusal bazaltlar, normal peridotitik mantoya kıyasla ağır Fe izotopları bakımından zengindir (yani daha yüksek  $\delta^{56}\text{Fe}$  değerlerine sahiptir); dolayısıyla, doğrudan manto kaynaklarını temsil etmezler, ancak bu farklar küçük ölçeklidir (Şekil 2b). Bu bazaltlardaki  $\delta^{56}\text{Fe}$  aralıkları; mantonun kısmi ergimesi, kaynak heterojenliği (önceki ergime ve magmatik olaylar, geri dönüşen bileşenler vb.), fraksiyonel kristalleşme ve magmanın depolanması ve taşınması sırasındaki kinetik difüzyon etkilerinden etkilenir; ancak bu süreçlerin ayrıntıları henüz tam olarak anlaşılmış değildir (Ionov vd., 2024).

Sonuç olarak, Yeryuvarı mantosunun Fe izotop bileşimi için en iyi tahminler, verimli manto peridotitlerinden elde edilen verilere dayanmaktadır ve bu değerler  $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{BSE}} = \text{‰} +0.02 \pm 0.03$  olarak hesaplanmıştır (Ionov vd., 2024). Bu değer, ortalama kondritler için tahmin edilen  $\delta^{56}\text{Fe} = \text{‰} -0.005 \pm 0.006$  ile belirsizlik sınırları içinde uyumludur (Weyer ve Ionov, 2007; Dauphas vd., 2017).

### **Ca izotopu**

Kalsiyum (Ca), iki değerlikli litofil bir toprak alkali elementtir. Kalsiyum duraylı izotoplarının doğadaki bolluk oranları  $^{40}\text{Ca} = \text{‰} 96.94$ ,  $^{42}\text{Ca} = \text{‰} 0.65$ ,  $^{43}\text{Ca} = \text{‰} 0.13$ ,  $^{44}\text{Ca} = \text{‰} 2.09$ ,  $^{46}\text{Ca} = \text{‰} 0.004$  ve  $^{48}\text{Ca} = \text{‰} 0.19$ 'dur.

Kalsiyum, büyük iyonik yarıçapı ( $r_i=112$  pm) nedeniyle manto ergimesi sırasında oldukça uyumsuz davranır. Bu nedenle, Mg ve Fe'nin aksine, verimli mantodan ergimiş fazın ayrılması, kalıntı kayaçlardaki CaO miktarını ciddi biçimde azaltır ve bu oran yaklaşık %0.4'e kadar (özellikle refrakter harzburjit ve dunitlerde) düşebilir. Manto peridotitlerinde başlıca CaO taşıyıcısı klinopiroksendir (%15-25), bunu granat (%4-7), ortopiroksen (%0.2-1.5) ve olivin (<%0.1) izler. Aksesuar karbonatlar (dolomit, kalsit) ise %30-50 CaO içerir (Ionov ve Kang, 2025). Kalsiyum, kabukta mantoya göre çok daha bol bulunur; özellikle denizel karbonatlar gibi bazı kabuksal kayaçlarda yoğunlaşmıştır. Bu nedenle, Ca izotoplarının, kabuk malzemelerinin mantoya geri dönüşümünün izlenmesinde jeokimyasal izleyici olarak kullanılabilceği yönünde çok sayıda araştırma yapılmıştır. Antonelli vd. (2023), manto kökenli kayaçların  $\delta^{44/42}\text{Ca}$  değerlerini BSE'ye göre derlemiştir ve özetlemiştir (Şekil 3a).

Kalsiyum izotop verileri, özellikle manto peridotitleri için uzun süre sınırlı kalmıştır. Kang vd. (2017), 28 adet değişmemiş manto ksenoliti (verimli ve refrakter, kraton ve kraton olmayan peridotitler) için tüm-kayaç  $\delta^{44}\text{Ca}$  değerleri bildirmiştir. Bu çalışmada, verimli spinel ve granat lertzolitler (CaO %3.2–4.0) için dar bir  $\delta^{44}\text{Ca}$  aralığı ( $\text{‰}+0.90$  ile  $+0.99$  arasında) elde edilmiş ve buna dayanarak ilk güvenilir BSE tahmini ( $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{ort.}}=\text{‰}+0.94\pm 0.05$ ,  $2\sigma$ ,  $n=14$ ) yapılmıştır. Benzer şekilde, spinifeks komatitler için  $\delta^{44}\text{Ca}=\text{‰}+0.92\pm 0.16$  ( $2\sigma$ ,  $n=7$ ) değeri bildirilmiştir (Amsellem vd., 2019). Bu magmalar, Arkeen manto kaynaklarından kalsiyumu neredeyse tamamen ergiterek türemiş olup, bu süreçte belirgin bir izotopik fraksiyonlaşma gözlenmemiştir. İtalya Alpleri'ndeki Balmuccia ve Baldissero masiflerinden alınan 22 adet orta derecede ergimiş spinel lertzolit (CaO=%1.6-3.0) için benzer, ancak daha dağınık  $\delta^{44}\text{Ca}$  değerleri ( $\text{‰}+0.94\pm 0.11$ ) elde edilmiştir (Chen vd., 2019). Bu veriler dikkate alınarak, kraton dışı kıtasal manto için

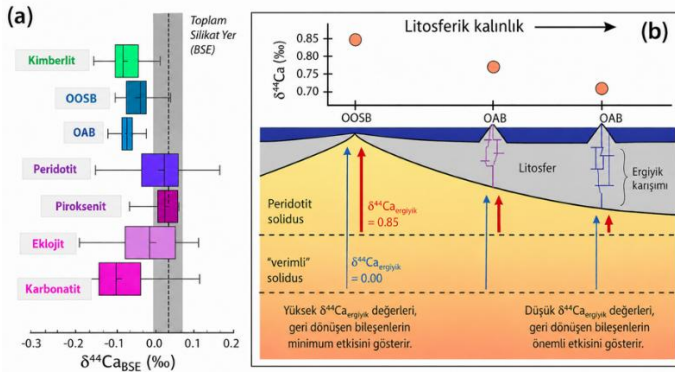
$\delta^{44}\text{Ca}_{\text{ort.}}$  değeri  $\text{‰}+0.94\pm 0.10$  ( $2\sigma$ ,  $n=47$ ) olarak hesaplanmıştır (Ionov vd., 2024). Bu geniş saçılma, özellikle İtalya masiflerinde, ergimiş faz ayrılması ve mantoda dolaşım sırasında oluşan Ca izotop fraksiyonlaşmasını yansıtmaktadır. Her iki manto tahmini de karbonat içermeyen kondritlerin  $\delta^{44}\text{Ca}$  aralığı ile uyumludur (Valdes vd., 2021). Manto peridotitleri ve piroksenitlerin büyük çoğunluğu, BSE tahmininin  $\text{‰}\pm 0.2$  sınırları içinde yer almakta olup hem ergime hem de metazomatizmanın genel olarak sınırlı etkilere sahip olduğunu göstermektedir (örn., Kang vd., 2016; Antonelli ve Simon, 2020; Dai vd., 2020). Bununla birlikte, manto kayaçları için bildirilen genel  $\delta^{44}\text{Ca}$  aralığı ( $\text{‰}-0.1$  ile  $+3.2$ ) oldukça geniştir (Ionov vd., 2024).

Yüksek derecede ergimeye uğramış ancak metazomatizmaya maruz kalmamış peridotitler,  $\delta^{44}\text{Ca}=\text{‰}+1.06\pm 0.04$  ortalama değeriyle BSE'den yaklaşık  $\text{‰}0.1$  daha yüksek değerlere sahiptir (Kang vd., 2017). Bu farklar, ergime sırasında kalıntı fazların ağır Ca izotopları bakımından zenginleşmesiyle açıklanır ve mineral/ergiyik fraksiyonlaşma dizisi (olivin > ortopiroksen > klinopiroksen > ergiyik) ile tutarlıdır (Huang vd., 2019). Ayrıca, izotopik olarak hafif klinopiroksenin ergiyik faza geçmesi, kalıntıda ağır Ca izotoplarının birikmesine yol açar. Bununla birlikte, aşırı dereceli ergime, düşük Ca içeriğine sahip dunitlerde gözlenen çok yüksek  $\delta^{44}\text{Ca}$  değerlerini ( $\text{‰}+1.1$  ile  $+1.8$ ) açıklayamaz; bu dunitler yüksek ergime kalıntılarında ziyade ergiyik kanal malzemeleri olarak yorumlanmaktadır (Chen vd., 2019; Ionov ve Kang, 2025). Metasomatize peridotitlerin  $\delta^{44}\text{Ca}$  değerleri genellikle  $\text{‰}+0.7$  ile  $+0.9$  arasında olup, BSE tahmininden biraz daha düşüktür (Kang vd., 2017, 2019). Bazı manto peridotitlerinde ve manto kökenli magmatik kayaçlarda gözlenen olağandışı düşük  $\delta^{44}\text{Ca}$  değerlerinin, geri dönüşen denizel karbonatların eklenmesiyle açıklanabileceği öne sürülmüştür (Huang vd., 2011b; Kang vd., 2017; Chen vd., 2019). Ancak bu yorumlar birkaç nedenle spekülatif kalmaktadır: (1)

Yüzey karbonatları ‰-1.1 ile +1.8 arasında değişen geniş bir  $\delta^{44}\text{Ca}$  aralığı gösterir (Blättler ve Higgins, 2017) ve bu değerler BSE ile örtüşmektedir; dolayısıyla yalnızca düşük  $\delta^{44}\text{Ca}$  değerlerini açıklamak için tek başına yeterli değildir, (2) birincil karbonatitler ve ilişkili silikat kayaçları, muhtemel karbonatça zengin metasomatik ortamlara karşılık gelir ve  $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{ort.}} = \text{‰} + 0.72 \pm 0.02$  ( $2\sigma$ ) ile dünya genelindeki bazaltlarla benzer değerlere sahiptir (Sun vd., 2021), (3) karbonat içeren metasomatize peridotitlerde gözlenen  $\delta^{44}\text{Ca}$  aralığı ( $\text{‰} + 0.75$  ile  $+0.95$ ), BSE sınırları içinde veya biraz altındadır (Kang vd., 2016; Ionov vd., 2019; Zhu vd., 2021), (4) karbonatit ve silikat metazomatizması ürünleri arasında Ca izotop farklılıkları gözlenmemiştir (Ionov vd., 2019).

Alternatif olarak, Ca izotop fraksiyonlaşması, ergiyiklerden çevreleyen mantoya doğru kimyasal difüzyon yoluyla da gerçekleşebilir. Hafif izotoplar, ağır izotoplara kıyasla daha hızlı difüze olduğundan, kalıntı ergiyikler ağır izotoplarca zenginleşirken, metazomatizmaya uğramış peridotitler hafif izotoplarca zenginleşir. Fraksiyonlaşmış kalıntı ergiyikler daha sonra diğer peridotitlere sızarak ağır izotop zenginleşmeleri oluşturabilir (Ionov vd., 2024). Bu mekanizma, Kuzey Çin'den Fe açısından zengin peridotitlerde gözlenen ve  $\delta^{44}\text{Ca}$  değerleri ‰-0.08 ile +0.92 arasında değişen (yani BSE tahmininden ‰~1 daha düşük) ve  $\delta^{56}\text{Fe}$  değerleri ‰-0.4'e kadar düşebilen, aşırı hafif Ca-Fe izotop imzalarını açıklamak için kullanılmıştır (Zhao vd., 2017). Aynı süreç, Güneydoğu Sibirya kratonundan Ca-Fe açısından zengin, ergiyikle tepkimeye girmiş peridotitlerde gözlenen ‰+0.65 ile +0.87 arasındaki düşük  $\delta^{44}\text{Ca}$  değerlerini (Kang vd., 2019) ve Güney Çin'den bir verlit örneğinde rapor edilen ‰+0.22 yüksek  $\delta^{56}\text{Fe}$  değerini açıklamak için de önerilmiştir (Kang vd., 2020). Bu çalışmalar, difüzyon temelli izotop fraksiyonlaşmasının mantoda hem hafif hem de ağır Ca ve Fe izotop anomalileri üretebileceğini göstermektedir (Ionov vd., 2024).

**Şekil 3.** (a) Manto kökenli kayalarda  $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{BSE}}$  değişimi (Antonelli vd., 2023). (b) Okyanusal kabuk boyunca şematik kesit, litosfer kalınlığının kısmi ergime derecesi (F) üzerindeki birincil kontrolünü, geri dönüşüm kaynaklı litolojilerin etkisini ve nihayetinde okyanusal bazaltların Ca izotop bileşimini nasıl belirlediğini göstermektedir (Eriksen vd., 2024). Pembe daireler, üç farklı ergime rejiminden türeyen ergiyiklerin  $\delta^{44}\text{Ca}$  değerlerini temsil etmektedir. Kırmızı oklar peridotit ergimesini ( $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{ergiyik}} \approx \%0.85$ ), mavi oklar ise kabuksal geri dönüşümle ilişkili verimli granatça zengin litolojilerin ergimesini ( $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{ergiyik}} \approx \%0.70$ ) göstermektedir. Okların boyutu (yani uzunluğu ve kalınlığı), her litolojiden üretilen ergiyik hacmini yaklaşık olarak ifade eder. Geri dönüşüm kaynaklı litolojiler, katılma sıcaklığının daha düşük olması nedeniyle kalın litosfer altında daha önemli bir rol oynar; bu durum, düşük dereceli ergimeler için izotopik olarak daha hafif Ca izotop bileşimleri üretir. Litosfer kalınlığı azaldıkça (soldan sağa doğru hareket edildiğinde), peridotit ergimesinin göreceli önemi artar ve sonuç olarak geri dönüşüm kaynaklı litolojilerin etkisi zayıflar.



Birlikte bulunan piroksenler, olivin ve granatın ayrıldığı peridotit ve piroksenitlerde  $\delta^{44}\text{Ca}$  değerleri  $\%0.09$  ile  $+2.16$  arasında belirlenmiştir (Ionov ve Kang, 2025). Denge koşullarında,

ağır kalsiyum izotopları daha kısa Ca-O bağlarına sahip fazlarda tercihli olarak birikir. Ancak piroksen analizleri (Huang vd., 2010; Kang vd., 2016, 2020; Zhao vd., 2017; Dai vd., 2020), denge durumundaki mineraller arası dağılımla açıklanamayacak kadar büyük  $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{opir-kpir}}$  aralıkları (%0 ile 1.6) göstermiştir. Önemlisi, ortopiroksen ve olivindeki kalsiyum içerikleri sıcaklık arttıkça, klinopiroksenin aleyhine olacak şekilde artış göstermektedir. Büyük  $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{opir-kpir}}$  değerlerinin, ergime sonrasında ve metazomatizma sonrası soğuma süreçlerinde, manto sıcaklığındaki değişimler ve piroksenlerin kimyasal bileşimlerdeki gelişim tarafından kontrol edilen, dengesiz koşullarda mineraller arası kalsiyumun yeniden dağılımını yansıttığı ileri sürülmüştür (Kang vd., 2020).

OOSB ve ilişkili gabroyik kayalar, sırt yayılma hızından bağımsız olarak, %0+0.75 ile +0.94 arasında değişen dar  $\delta^{44}\text{Ca}$  (ort. %0+0.84±0.09) aralığı sergiler (Zhu vd., 2018; Chen vd., 2020; Eriksen ve Jacobsen, 2022) ve bu ortalama  $\delta^{44}\text{Ca}$  değeri, BSE tahmininden yaklaşık %0.1 daha düşüktür. Bu durum, denge kısmi ergimesi sırasında sınırlı derecede Ca izotop fraksiyonlaşmasına işaret eder ve OOSB ergiyiklerinde gözlenen  $\delta^{44}\text{Ca}$  azalmalarının, ergime kalıntılarında görülen  $\delta^{44}\text{Ca}$  zenginleşmelerini dengelediğini göstermektedir (Kang vd., 2017; Eriksen ve Jacobsen, 2022). Benzer şekilde, yay gerisi havza bazaltları için de  $\delta^{44}\text{Ca}$  (ort. %0+0.80±0.08, 2 $\sigma$ , n=21) değeri rapor edilmiştir (Zhu vd., 2020). Bu kayaların kökenlerinde az miktarda yitim katkısı bulunmasına rağmen,  $\delta^{44}\text{Ca}$  değerleri (%0+0.73 ile +0.89) iz element veya radyojenik izotop göstergeleriyle herhangi bir korelasyon göstermez. Bu durum ya yiten levhadan gelen Ca'nın izotop bileşiminin kaynak mantoya benzer olduğunu ya da YGB manto kaynaklarına aktarılan kalsiyum miktarının ihmal edilebilir derecede az olduğunu düşündürür (Ionov vd., 2024). Yay magmalarında  $\delta^{44}\text{Ca}$  değerleri %0+0.70 ile +1.00 (ort. %0+0.82±0.12, 2 $\sigma$ , n=36) arasında değişmektedir (Kang vd., 2021). Bu değerler, segmente göre farklılık göstermekle birlikte, taze

OOSB'larla karşılaştırıldığında daha geniş bir  $\delta^{44}\text{Ca}$  aralığı sergiler ve BSE tahminlerinden daha düşüktür; bu durum manto kısmi ergimesinin etkilerine bağlanmıştır. Her ne kadar C ve Sr izotop verileri bu kayaçların kökenlerinde metazomatizma kanıtı sunsa da Kang vd. (2021), kalsiyum izotop değişimlerini bu metazomatizmaya bağlayamamış ve bunun manto kaması içerisinde Ca tamponlanmasından kaynaklanabileceğini ileri sürmüştür.

OAB örnekleri için dar bir  $\delta^{44}\text{Ca}$  aralığı belirtilmiş ve ortalama değerin ( $\%_0+0.85$ ) OOSB ile benzer olduğu, ancak Azorlar, Kanarya Adaları ve Pasifik OAB'lerine kıyasla daha geniş bir  $\delta^{44}\text{Ca}$  değişimi ( $\%_0+0.70$  ile  $+0.85$ ) ve  $\%_0\sim 0.08$  daha düşük ortalama değer içerdiği belirtilmiştir (Eriksen ve Jacobsen, 2022). Bu Ca izotop değişimi, sıg bir peridotit kaynağından türeyen ergiyiklerle daha derin, muhtemelen piroksen ve granatça zengin bir kaynaktan türeyen ergiyiklerin karışımı ile açıklanmıştır. Daha kapsamlı bir OAB çalışmasında, kalın litosfer altında kısmi ergime derecesinin sınırlı olduğu koşullarda, adalara göre ortalama Ca izotop bileşimlerinde radyojenik izotop bileşimlerine dayanan iki farklı grup gözlenmiştir (Eriksen vd., 2024) (Şekil 3b).

Kimberlitler, yüzeye çıkan en derin kaynaklı ( $>200$  km) magmalardır ve  $\text{CO}_2$  bakımından son derece zengindir. Kökenlerinde geri dönüşen kabuk malzemelerinin bulunduğu, düşük S izotop değerleri ve orta derecede radyojenik Sr izotop bileşimleri gibi göstergelerden çıkarılmıştır. Ancak, Kimberley kimberlitlerinde  $\delta^{44}\text{Ca}$  değerleri ile bu parametreler arasında korelasyon gözlemlenmemiş ve ana ergiyiklerin  $1400\text{-}1500$  °C'de normal karbon içeren granat lertzolitlerin düşük dereceli kısmi ergimesi ile üretilebileceği ileri sürülmüştür (Antonelli vd., 2023). Bu nedenle, Ca izotop bileşimlerini açıklamak için yitimle taşınan karbonatların kaynakta varlığı gerekli değildir. Karbonatit ergiyikleri, kimberlitlerde olduğu gibi, karbonat içeren mantodan türemektedir; ancak bunların normal mantodan mı yoksa geri dönüşen bileşenler

içeren manto alanlarından mı kaynaklandığı hâlen tartışmalıdır. Bu tartışma, Ca-Fe-Mg karbonatitlerine ait bazı yayımlanmış kalsiyum izotop verilerini etkileyen analitik sorunlar ve yiten denizel karbonatların karbonatit oluşumuna katıldığına dair kanıtsız varsayımlar nedeniyle karmaşıklaşmıştır (Amsellem vd., 2020). Buna karşın, birincil karbonatitlerde ve ilişkili silikat kayaçlarda bazaltlarla benzer  $\delta^{44}\text{Ca}$  değerleri belirlenmiş ve kaynaklarında geri dönüşen karbonatların varlığını gerektirmemiştir (Sun vd., 2021). Ayrıca yapılan deneysel çalışmalarda, karbonatit ergiyiklerinin birbirine karışmayan (immiscible) silikat ergiyiklerine kıyasla daha düşük  $\delta^{44}\text{Ca}$  değerlerine sahip olduğu gösterilmiş ve magmatik süreçlerin, geri dönüşen denizel karbonatların izotop katkısını gerektirmeden tüm karbonatit  $\delta^{44}\text{Ca}$  aralığını oluşturabileceği sonucuna varılmıştır (Antonelli vd., 2023).

Genel olarak, litosferik manto peridotitlerinin  $\delta^{44}\text{Ca}$  değerlerinin büyük çoğunluğu  $\%+0.94\pm 0.10$  gibi dar bir aralıkta yer almaktadır. Verimli lerzolitlere dayanan en iyi BSE tahmini olan  $\delta^{44}\text{Ca}=\%+0.94\pm 0.05$  değeri, karbonat içermeyen kondritlerin Ca izotop aralığına denk gelmektedir. Kısmi ergime, kalıntı mantoda oldukça sınırlı  $\delta^{44}\text{Ca}$  zenginleşmesine neden olur ve buna karşılık okyanusal bazaltlar, karbonatitler ve kimberlitler hafifçe daha düşük  $\delta^{44}\text{Ca}$  değerleri üretir; geri dönüşen malzeme katkısına dair net bir kanıt bulunmamaktadır (Ionov vd., 2024).

### **Birinci seri geçiş metal (Ti, V, Cr, Ni, Zn, Cu) izotopları**

Bu elementler siderofil ve/veya kalkofil eğilim gösterse de esas olarak üst mantoda litofildirler. Burada, ergiyiklere göre katı fazlarda uyumludan son derece uyumsuzu kadar değişirler ve genellikle belirli minerallerde yoğunlaşırlar. Bu elementlerin baskın değerlikleri Ni, Zn ve Cu için +2'den Ti için +4'e kadar değişir. Ti, Cr ve Ni verimli mantoda küçük elementlerdir ( $\%0.13-0.25$  ağırlıkça), V, Zn ve Cu ise iz elementlerdir (20–86 ppm). Dolayısıyla

bu elementlerin ve izotoplarının davranışı, mantodaki faz geçişleri ve ergime süreçlerine ilişkin önemli kanıtlar sağlar.

### **Ti izotopu**

Titanyum (Ti), manto ergimesi sırasında yüksek derecede uyumsuzdur ve akışkanlarda hareketsizdir. Titanyumun duraylı izotoplarının doğadaki bolluk oranları  $^{46}\text{Ti}=\%8.25$ ,  $^{47}\text{Ti}=\%7.44$ ,  $^{48}\text{Ti}=\%73.72$ ,  $^{49}\text{Ti}=\%5.41$  ve  $^{50}\text{Ti}=\%5.18$ 'dir.

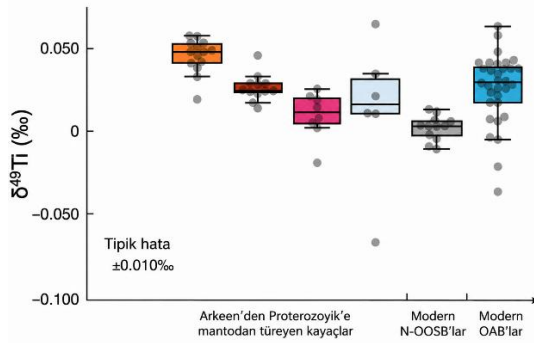
Mantoda Ti'nin ana mineral konağı çoğunlukla klinopiroksendir ( $\text{TiO}_2=\%0.1-0.7$ ; Carlson ve Ionov, 2019). Titanyum içeriği verimli lerzolitlerden bazı harzburjitlerde  $<\%0.01$ 'e kadar düşer, ancak nadir metasomatik kayalar, Ti açısından zengin oksit mineralleri içerebileceğinden ilksel mantodan daha fazla titanyum barındırabilir. Kondrit analizleri dar bir  $\delta^{49}\text{Ti}$  (ort.  $\%+0.053\pm 0.005$ ,  $2\sigma$ ,  $n=22$ ) aralığı verir (örn., Deng vd., 2023).

7 adet OOSB örneği için  $\%0-0.010$  ile  $+0.011$  arasında dar bir  $\delta^{49}\text{Ti}$  aralığı, 11 adet OAB ve ada yayı bazaltı için  $\%0-0.046$  ile  $+0.049$  arasında daha geniş bir aralık ve Beni-Bousera masifinden bir lerzolit ile 3 adet Alp serpantiniti için  $\%0-0.003$  ile  $+0.030$  arasında değerler bildirilmiştir (Millet vd., 2016). Ayrıca ilksel bazaltların belirgin Ti izotop değişimleri göstermediği, bunun da kısmi ergimenin Ti izotoplarını fraksiyonlaştırmadığını ve Yeryuvarı mantosunun tekdüze, kondritten daha düşük  $\delta^{49}\text{Ti}$  aralığına ( $\sim\%0.6$ ) sahip olduğunu düşündürdüğü belirtilmiştir (Millet vd., 2016). Ti-oksit fraksiyonundan etkilenen farklılaşmış mafik kayalar için çok daha geniş bir  $\delta^{49}\text{Ti}$  aralığı elde edilmiştir.

N-OOSB için ortalama  $\delta^{49}\text{Ti}$  değeri (ort.  $\%+0.001\pm 0.008$ ,  $2\sigma$ ,  $n=5$ ) E-OOSB'den (ort.  $\%+0.035\pm 0.007$ ,  $2\sigma$ ,  $n=5$ ) daha düşük bulunmuş olup, bu iki ortalama da kondrit  $\delta^{49}\text{Ti}$  ortalamasından düşüktür (Deng vd., 2018). Ayrıca, uyumsuz iz elementlerce tüketilmiş Geç Arkeen (2.9-2.7 Ga) komatitleri için N-OOSB benzeri ortalama  $\delta^{49}\text{Ti}$  değeri (ort.  $\%+0.003\pm 0.013$ ,  $2\sigma$ ,  $n=5$ ) ve iz

element desenleri fraksiyonlaşmamış Orta Arkeen komatitleri için E-OOSB benzeri değerler (ort.  $\text{‰}+0.038\pm 0.018$ ,  $2\sigma$ ,  $n=4$ ) rapor edilmiştir (Deng vd., 2018). Şeyl verilerinden elde edilen üst kıtasal kabuğun  $\delta^{49}\text{Ti}$  tahmini ( $\text{‰}+0.181\pm 0.015$ ) ise çok daha yüksektir (Greber vd., 2017). Bu veriler, okyanusal bazalt kaynaklarının 3.5 Ga öncesinde kondritik bileşimde olduğunu ve 3.5–2.7 Ga arasında N-OOSB benzeri Ti izotop bileşimine evrildiğini ileri sürmek için kullanılmıştır (Deng vd., 2018, 2023) (Şekil 4).

**Şekil 4.** Modern OOSB ve OAB'nin  $\delta^{49}\text{Ti}$  değişiminin Arkeen–Proterozoyik yaşlı mantodan türeyen kayalarla karşılaştırılması (Deng vd., 2023).



Günümüze kadar bildirilen tek verimli manto peridotitinden elde edilen  $\delta^{49}\text{Ti}$  değeri kondrite yakındır ( $\text{‰}+0.007\pm 0.022$ ; Millet vd., 2016). Buna karşılık, Japonya'daki Horoman masifinde 140 m'lik bir kesitten alınan 13 peridotit için  $\text{‰}-1.52$  ile  $+0.55$  arasında oldukça geniş bir  $\delta^{49}\text{Ti}$  aralığı rapor edilmiştir (Anguelova vd., 2022). Bu dizilimdeki aşırı düşük ve yüksek  $\delta^{49}\text{Ti}$  değerleri, Ti açısından çok fakir kayalarla sınırlıdır; bu nedenle ergime sonrası süreçlere duyarlıdır. Bu değişimler, manto kamasında ergiyik veya akışkan dolaşımı ya da masifin yerleşimi sırasında gerçekleşen kinetik izotop fraksiyonlaşmasına atfedilebilir. Diğer 8 örnek ise  $\text{‰}-0.09$  ile  $+0.25$  arasında daha az uç  $\delta^{49}\text{Ti}$  değerlerine sahiptir ve ortalaması  $\text{‰}+0.07\pm 0.11$ 'dir ( $1\sigma$ ). Litosferik mantoda Ti izotop

değişimlerini ve kökenlerini daha iyi belirlemek için, kimyasal bileşimi ilksel manto tahminlerine yakın (%0.21 TiO<sub>2</sub>) altere olmayan peridotitlerin incelenmesi gereklidir. Ti izotop fraksiyonlaşması, yüksek sıcaklık koşullarında bile ölçülebilir düzeydedir (Ionov vd., 2024).

## **V izotopu**

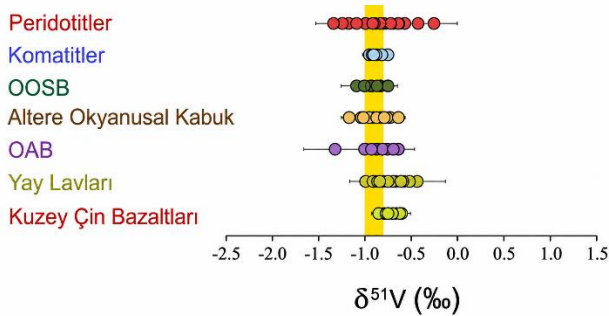
Vanadyum (V), orta derecede uyumsuz ve genel olarak akışkanlara karşı hareketsiz bir iz elementtir. Vanadyumun duraylı izotoplarının doğadaki bolluk oranları <sup>50</sup>V=%0.25 ve <sup>51</sup>V=%99.75'tir.

Vanadyum jeolojik malzemelerde +3, +4, +5 değerliklerine sahip olabilir; ancak mantoda ve mafik magmatik kayalarda baskın olarak +3 değerlikte bulunur. Vanadyum, çoğunlukla mantodaki spinel, klinopiroksen ve granat gibi Al içeren minerallerde yer alır; bu durum +3 değerliği ile uyumludur ve bu minerallerin bileşimine, basınca, sıcaklığa ve redoks koşullarına bağlıdır. Vanadyumun karmaşık jeokimyasal davranışı, izotoplarının mantonun oksijen fugasitesinin yeni ve güçlü bir göstergesi olarak kullanılma olasılığını ortaya koymaktadır. Vanadyumun değerlik durumunun redoks reaksiyonlarına duyarlı olması, örneğin manyetit-ergiyik sisteminde gösterildiği gibi izotop fraksiyonlaşmasına neden olabilir (Sossi vd., 2018a). İkincil alterasyon reaksiyonlarının ise izotop fraksiyonlaşmasına yol açmadığı görülmektedir.

Moğolistan'dan alınan değişime uğramamış verimli ve ergimeyle tüketilmiş spinel peridotit ksenolitlerinde dar bir  $\delta^{51}\text{V}$  değişim aralığı bildirilmiştir (Carlson ve Ionov, 2019); bu örneklerde V içeriği (15-91 ppm) veya ergime göstergeleri (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=%4.7-0.6; Mg<sup>#</sup>=0.89-0.90) ile sistematik bir ilişki göstermemektedir (Qi vd., 2019). Ayrıca verimli lerzolitler ile ergime derecesi farklı peridotitler ve akışkan metazomatizmasına uğramış harzburjit arasında  $\delta^{51}\text{V}$  bakımından fark olmadığı belirlenmiştir (Qi vd., 2019). Bu durum,

ergimenin veya metazomatizmanın V izotop bileşimini belirgin şekilde etkilemediğini gösterir; metazomatizmaya ilişkin sonuç, metasomatik akışkanlarda düşük V içerikleri ve düşük akışkan/peridotit oranları ile de uyumludur. Proterozoik–Arkeen komatitler için  $\delta^{51}\text{V}_{\text{ort.}} = \text{‰} -0.91 \pm 0.05$  ( $2\sigma$ ,  $n=10$ ) olarak bulunmuştur; bu değer, verimli peridotitlerle aynıdır (Qi vd., 2019) (Şekil 5). Bu peridotit ve komatit ortalamalarından ilksel manto (BSE)  $\delta^{51}\text{V}$  değeri  $\text{‰} -0.91 \pm 0.09$  ( $2\sigma$ ,  $n=18$ ) olarak tahmin edilmiştir (Qi vd., 2019). Bu değer, çeşitli meteoritlerdeki değerlere göre yaklaşık  $\text{‰}1$  daha yüksektir (Nielsen vd., 2014) ve BSE'nin V izotop bileşiminin kondritik olmadığını göstermektedir. Bu çalışma ayrıca, manto peridotitlerinde daha önce bildirilen daha dağınık  $\delta^{51}\text{V}$  verilerinin analitik problemlerden kaynaklandığını düşündüren bulguları netleştirmiştir (Prytulak vd., 2013).

**Şekil 5.** Peridotit ve farklı bazaltik kayalarda  $\delta^{51}\text{V}$  değişimleri (Wu ve Zeng, 2023).



Taze Pasifik Okyanusu OOSB'ları için  $\delta^{51}\text{V}_{\text{ort.}} = \text{‰} -0.84 \pm 0.02$  ( $2\sigma$ ,  $n=22$ ) olarak bildirilmiş olup, benzer  $\delta^{51}\text{V}$  aralığı ilişkili altere okyanusal kabuk (AOC) için de bulunmuştur (Wu vd., 2018, 2019) (Şekil 5). Bu, Prytulak vd. (2013) tarafından bildirilen serpantinleşmiş farklı okyanusal peridotitlerde alterasyon kaynaklı izotopik değişim bulunmaması ile birlikte değerlendirildiğinde, okyanus suyu ve hidrotermal alterasyonun V izotoplarını

etkilemediğini gösterir. Okyanusal kabuk için  $\delta^{51}\text{V}_{\text{ort.}}=\text{‰} -0.85\pm 0.02$  ( $2\sigma$ ,  $n=53$ ) olarak tahmin edilmiştir (Wu vd., 2018, 2019). Yay lavlarında da benzer fraksiyonlaşmamış  $\delta^{51}\text{V}$  aralıkları bulunmuş (Prytulak vd., 2016), ancak  $\delta^{51}\text{V}_{\text{ort.}}=\text{‰} -0.97\pm 0.17$  ( $2\sigma$ ,  $n=19$ ) değerleri bildirilmiş ve V izotopları ile kaynak redoks göstergeleri arasında ilişki gözlenmemiştir (Novella vd., 2020).

Pikrit ve ilişkili kümülatlar için  $\delta^{51}\text{V}_{\text{ort.}}=\text{‰} -0.80\pm 0.05$  ( $2\sigma$ ,  $n=4$ ) olarak bildirilmiş (Qi vd., 2019) olup, bu değer Arkeen komatitlerinden daha yüksek, fakat Pasifik OOSB değerleriyle aynıdır (Wu vd., 2018, 2019). Bu sonuçlar, düşük dereceli ( $<\text{‰}10$ ) kısmi ergimenin, köken mantoya kıyasla ergiyikte  $^{51}\text{V}$  zenginleşmesine yol açtığını göstermektedir (Ionov vd., 2024).

### **Cr izotopu**

Krom (Cr) elementinin duraylı izotoplarının doğadaki bolluk oranları  $^{50}\text{Cr}=\text{‰}4.34$ ,  $^{52}\text{Cr}=\text{‰}83.79$ ,  $^{53}\text{Cr}=\text{‰}9.50$  ve  $^{54}\text{Cr}=\text{‰}2.37$ 'dir.

Krom, silikat Yeryuvarı'nda az bulunan bir elementtir, mantoda ve magmatik kayalarda baskın değerlik durumu +3'tür. Mantoda Cr'un başlıca konakçıları, spinel, granat ve klinopiroksen gibi Al açısından zengin minerallerdir. Ergime kalıntılarında bu minerallerin modal bolluğu azalırken Cr içerikleri artar. Bu nedenle, verimli mantodan ergimiş mantoya kadar peridotitlerde tüm-kayaç  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  içeriği ( $\sim\text{‰}0.38$ ) oldukça tekdüzedir; ancak çok refrakter kayalarda dağılımı daha fazladır (Palme ve O'Neill, 2014). Ayrıca komatitler ve peridotitlerdeki Cr içerikleri benzerdir; bu durum Cr'nin mantoda ergime sırasında ergiyik ve kalıntı arasında eşit şekilde dağıldığını gösterir. Mantodan türeyen 45 ksenolit örneğinde  $\delta^{53}\text{Cr}$  değerlerinin  $\text{‰} -0.51$  ile  $+0.75$  arasında çok geniş bir aralıkta değiştiğini göstermiştir (Xia vd., 2017). Ancak bu uç değerler nadir olup, çoğunlukla ergiyiklerle reaksiyona girmiş kayalarda görülür.

En verimli ( $\text{Al}_2\text{O}_3=\text{‰}3.0-4.5$ ) ve metasomatize olmamış 12 lerzolitten BSE  $\delta^{53}\text{Cr}$  değeri  $\text{‰} -0.14\pm 0.12$  ( $2\sigma$ ) olarak elde edilmiştir

(Xia vd., 2017). Bu veri seti, Sibiryâ, Moğolistan ve Kuzey Çin'den verimli spinel ve granat lertzolit verileriyle birleştirilerek daha güvenilir bir BSE  $\delta^{53}\text{Cr}$  değeri  $\%0.129\pm0.098$  ( $2\sigma$ ,  $n = 26$ ) olarak hesaplanmıştır (Ionov ve Kang, 2025). Arkeen komatitlerde ( $\text{Cr}_2\text{O}_3=\%0.2-0.5$ ) benzer bir ortalama  $\delta^{53}\text{Cr}$  değeri ( $\%0.114\pm0.053$ ,  $2\sigma$ ,  $n=17$ ) elde edilmiş olup, yüksek dereceli kısmi ergimede anlamlı Cr izotop fraksiyonlaşması olmadığı vurgulanmıştır (Sossi vd., 2018b). Mantoda ergime ve Cr izotop fraksiyonlaşması hâlâ tartışmalıdır. 7 peridotit ve 16 magmatik kayaç üzerinde Cr izotoplarında fraksiyonlaşma olmadığı, ortalama  $\delta^{53}\text{Cr}$  değerinin  $\%0.12\pm0.10$  ( $2\sigma$ ) olduğu raporlanmış (Schoenberg vd., 2008) fakat bu değer daha sonra  $\%0.15\pm0.09$  olarak güncellenmiştir (Schoenberg vd., 2016). Kondritler ve BSE'nin Cr izotop bileşimleri benzer olup, bu durum gezegen oluşumu sırasında metal-silikat ayırımında belirgin fraksiyonlaşma olmadığını göstermektedir (Ionov vd., 2024).

Yüksek derecede ergimiş peridotitlerin verimli örneklerle göre daha yüksek  $\delta^{53}\text{Cr}$  değerleri gösterdiği ve Al-Ca ile negatif korelasyon sergilediği belirtilmiş ve bu durum kısmi ergimeyle ilişkilendirilmiştir (Xia vd., 2017). Ancak spinel harzburjitlerde  $\delta^{53}\text{Cr}$  ortalamasının verimli peridotitlerle aynı olduğu belirtilmiş ve önemli bir ergime kaynaklı fraksiyonlaşma olmadığı savunulmuştur (Shen vd., 2023). Bazı anormal  $\delta^{53}\text{Cr}$  değerleri, ergiyik geçişi ve kanalize akış sırasında kimyasal difüzyon kaynaklı kinetik izotop fraksiyonlaşmasına bağlanır. Moğolistan'daki piroksenit damarlı peridotitlerde damarlar, ana kayaca göre daha düşük  $\delta^{53}\text{Cr}$  ve  $\delta^{66}\text{Zn}$  değerleri gösterir (Fang vd., 2022) (Şekil 6). En düşük  $\delta^{53}\text{Cr}$  değeri ( $\%-1.36$ ) yine bu örneklerde bildirilmiştir. Bu hafif Cr izotoplarının ergiyiklerle hareketlenerek başka peridotitleri zenginleştirebildiği düşünülmektedir. Bazı Tariat lertzolitleri hafif Cr izotopları ( $\%0.51$  ile  $\%0.20$ ) açısından zenginleşmiştir, buna karşılık Cr kaybeden peridotitler yüksek  $\delta^{53}\text{Cr}$  değeri ( $\%0.39-0.75$ ) sergiler.



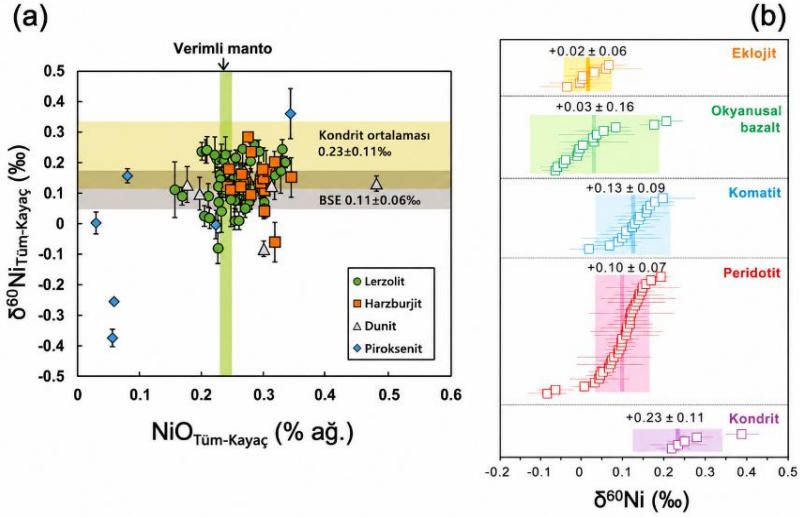
ve Ni'nin yalnızca küçük bir kısmı denge ergiyiklerine geçer; ilksel mantoda ~1860 ppm Ni bulunurken ortalama OOSB'da bu değer ~92 ppm'dir. Genel olarak, ergiyik ayrılması veya metasomatik ortamların eklenmesi kalıntı mantodaki Ni içeriğini önemli ölçüde etkilememektedir.

Yeryuvarının çeşitli bölgelerinden ksenolit ve masif peridotit örneğinin (>100) çift-spike analizleriyle manto peridotitlerinin Ni izotop bileşimi güvenilir şekilde belirlenmiştir (Klaver vd., 2020; Saunders vd., 2020; Wang vd., 2021). Bu peridotitlerin  $\delta^{60}\text{Ni}$  değeri ‰-0.08 ile +0.24 (ort. ‰+0.125±0.124) arasındadır (Şekil 7a). Alterasyon göstermeyen ve metazomatize olmamış, ergime derecesi değişken peridotitlerde daha dar bir  $\delta^{60}\text{Ni}$  aralığı tespit edilmiş olup, ergiyik ayrılma derecesi, tektonik konum veya derinlik fasiyesinin sistematik bir etkisi olmadığı belirtilmiş ve bu peridotitlerin ortalama  $\delta^{60}\text{Ni}$  değeri (‰+0.115±0.011) BSE (kıta altı manto) için güvenilir bir tahmin olarak önerilmiştir (Klaver vd., 2020). Wang vd. (2021) de benzer bir  $\delta^{60}\text{Ni}$  değeri (‰+0.10±0.07; 2 $\sigma$ , n=13) elde etmiştir. Bu çalışmaların birleşik verileri, BSE için  $\delta^{60}\text{Ni}$  değerinin ‰+0.11±0.06 olduğunu göstermektedir (Ionov ve Kang, 2025) ki bu, kondrit ortalamasından daha düşüktür (‰+0.23±0.11; Wang vd., 2021; Şekil 7b). Metazomatizma etkisindeki peridotitlerde  $\delta^{60}\text{Ni}$  değerleri daha yüksek olabilir; örneğin 6 kratonik harzburjit için  $\delta^{60}\text{Ni}$  değeri ‰+0.23±0.07 olarak bildirilmiştir (Gall vd., 2017).

Komatitlerdeki (yüksek dereceli manto ergimesi ile oluşmuş)  $\delta^{60}\text{Ni}$  değerleri ‰+0.13±0.09 (2 $\sigma$ , n=15) olup, verimli peridotitlerle örtüşmektedir (Wang vd., 2021). OAB ve OOSB gibi daha düşük ergime dereceleriyle oluşan okyanusal bazaltlarda  $\delta^{60}\text{Ni}$  değerleri (ort. ‰+0.03±0.16, 2 $\sigma$ , n=15) daha düşüktür. E-OOSB için daha düşük (‰ 0±0.06) ve N-OOSB için daha yüksek (‰+0.14±0.10) ortalamalar rapor edilmiş ve OAB'de geniş bir  $\delta^{60}\text{Ni}$  aralığı (‰-0.16 ile +0.20) bulunmuştur (Saunders vd., 2022). Bu değişimlerin nedeni

için kaynak heterojenitesi, kısmi ergime derecesi veya fraksiyonel kristallenme için kesin kanıt bulunmamaktadır (Ionov vd., 2024).

**Şekil 7.** (a) Manto peridotitlerinde ve piroksenitlerinde NiO içeriğine karşı  $\delta^{60}\text{Ni}$  değişimi (Ionov ve Kang, 2025). (b) Verimli ve metasomatize olmamış örneklerle dayalı peridotit ortalaması ile manto kökenli peridotitler ve kondritlerde  $\delta^{60}\text{Ni}$  değişimleri (Wang vd., 2021).



## Zn izotopu

Çinko (Zn), orta derecede uçucu ve genel olarak litofil davranış gösteren bir elementtir; duraylı izotoplarının doğadaki bolluk oranları  $^{64}\text{Zn} = \%48.63$ ,  $^{66}\text{Zn} = \%27.90$ ,  $^{67}\text{Zn} = \%4.10$ ,  $^{68}\text{Zn} = \%18.75$  ve  $^{70}\text{Zn} = \%0.62$ 'dir.

Çinko, peridotitlerde  $\text{Fe}^{+2}$  ile benzer iyonik yarıçaplara ( $\text{Zn}^{+2}: 74 \text{ pm}$ ;  $\text{Fe}^{+2}: 78 \text{ pm}$ ) sahip olduğundan mantoda benzer davranış gösterir. Manto peridotitlerinde Zn/Fe oranı dardır ( $8.5 \pm 0.9 \times 10^{-4}$ ) ve ergime derecesi ile belirgin bir ilişki göstermez. Zn'nin baskın değerlik durumu +2 olduğundan redoks koşullarına görece duyarsızdır. Manto ergimesi sırasında Zn orta derecede uyumsuzdur;

ilksel mantoda ~54 ppm, komatitlerde ~73 ppm, OOSB'da ~91 ppm ve piroksenitlerde/metasomatize peridotitlerde 65-113 ppm aralığındadır. Olivin, mantoda Zn'nin başlıca taşıyıcısıdır, ancak spinel mevcut ise toplam Zn'nin %60'ını barındırabilir; spinelde Zn içeriği olivine kıyasla 15-47 kat daha yüksek olabilir (Wang vd., 2017; Fang vd., 2022).

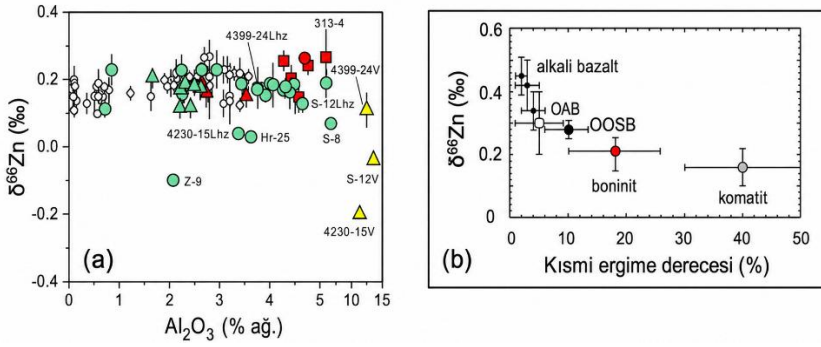
Manto peridotitleri üzerine yapılan bazı önceki çalışmalar,  $\delta^{66/64}\text{Zn}$  (kütle farkı ~%3.1) veya  $\delta^{66}\text{Zn}$  değerleri ve BSE tahminleri (% $\pm$ 0.14 $\pm$ 0.06 ile +0.30 $\pm$ 0.03; Ionov ve Kang, 2025) açısından çelişkili sonuçlar üretmiştir. Ancak, daha sonraki çalışmalarla önceki araştırmalardaki analitik, örnekleme ve diğer sorunlara (örneğin, örnek çözdürme sırasında spinelin tam çözünmemesi) dikkat çekilmiş ve bu sorunlar büyük ölçüde giderilmiştir (örn., Fang vd., 2022). 41 adet verimli ile refrakter spinel ve granat peridotitte dar bir  $\delta^{66}\text{Zn}$  aralığı (% $\pm$ 0.11 ile +0.26) ölçülmüş (Şekil 8a), bu da düşük hacimli sulu veya karbonatça zengin metasomatik ortamlarda kısmi ergime ve metazomatizmanın sınırlı etkilerini, ayrıca derinlik veya tektonik ortama bağlı önemli Zn izotop değişimlerinin olmadığını göstermektedir (Fang vd., 2022). Çeşitli, altere olmamış ve verimli peridotitlere dayanarak en iyi  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{BSE}}$  tahmini % $\pm$ 0.19 $\pm$ 0.08 ( $2\sigma$ ) olarak sunulmuştur (Fang vd., 2022). Sonraki çalışmalarda incelenen daha az sayıdaki peridotit de benzer aralıkta değerler göstermiştir (örn., Wang vd., 2017; Pickard vd., 2022).  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{BSE}}$  tahmini, pikritler için rapor edilen aralıkla (% $\pm$ 0.20 $\pm$ 0.03,  $2\sigma$ ) (McCoy-West vd., 2018) ve Arkeen komatitleri için bildirilen aralıkla (% $\pm$ 0.16 $\pm$ 0.06,  $2\sigma$ ) (Sossi vd., 2018c) örtüşmektedir ki bu değerler, manto kaynaklarındaki  $\delta^{66}\text{Zn}$  ile uyumludur. Fe-Zn izotop manto-kabuk ilişkisini kullanılarak  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{BSE}}$  aralığı % $\pm$ 0.18 ile +0.22 $\pm$ 0.03 olarak sınırlandırılmıştır (Doucet vd., 2020). Spinel peridotit ksenolitlerindeki piroksenit damarlarında alışılmadık derecede düşük  $\delta^{66}\text{Zn}$  değerleri bulunmuş, bu damarların konak peridotitlere göre hafif Cr izotopları bakımından da zengin olduğu gösterilmiştir

(Fang vd., 2022) (Şekil 8a). Kimyasal özellikleri oldukça farklı olan Zn ve Cr'nin hafif izotoplarındaki birlikte zenginleşme, mantoda difüzyon kontrollü kinetik duraylı izotop fraksiyonlaşması için güçlü kanıtlar sunar (örn., Richter vd., 2009; Ionov ve Kang, 2025). Ayrıca demir ve/veya klinopiroksen bakımından zenginleşmiş, ergiyik metazomatizmasına uğramış peridotitlerde düşük  $\delta^{66}\text{Zn}$  değerleri (Fang vd., 2022) ve metazomatize peridotitler için ise ‰-0.44 ile +0.42 arasında geniş bir  $\delta^{66}\text{Zn}$  aralığı raporlanmıştır (Wang vd., 2017).

Bir arada bulunan olivin ve piroksenlerde benzer Zn koordinasyon sayısı nedeniyle Zn izotop bileşimleri benzerdir; ancak spinel, daha güçlü Zn-O bağları nedeniyle birlikte bulunan silikatlara kıyasla  $^{66}\text{Zn}$  bakımından zengindir. Buna göre, kalıntı kayalarda modal spinel miktarındaki değişimler, katı-ergiyik izotop dağılımını etkileyebilir (Wang vd., 2017; Fang vd., 2022). Manto kayalarında olivin ve piroksenler arasında büyük  $\delta^{66}\text{Zn}$  farkları bulunması, ergiyik-kayaç etkileşimleri sırasında çinko izotoplarının kinetik fraksiyonlaşmasını gösterebilir. Yeryuvarı genelindeki OOSB'ler, oldukça tekdüze çinko izotop bileşimleri göstermektedir. Üç okyanustan alınan OOSB'lerde 22 örnek için ortalama  $\delta^{66}\text{Zn}$  değeri ‰+0.28±0.06 (2 $\sigma$ ) olarak raporlanmıştır (Day vd., 2022). Diğer çalışmalar da OOSB'larda  $\delta^{66}\text{Zn}$  değerleri yaklaşık ‰+0.28 olarak bildirilmiş (Wang vd., 2017; Beunon vd., 2020; Pickard vd., 2022) olup, bu değer, verimli manto peridotitlerinden yaklaşık ‰~0.1 daha yüksektir. Bu fark, kısmi ergime sırasında oluşan küçük fakat tespit edilebilir bir Zn izotop fraksiyonlaşmasına (‰~0.1) bağlanmaktadır. OAB'lerdeki  $\delta^{66}\text{Zn}$  aralığı, OOSB ile örtüşmekle birlikte daha yüksek değerlere ‰+0.40'e kadar çıkmaktadır (Beunon vd., 2020). OAB'lerdeki daha yüksek  $\delta^{66}\text{Zn}$  değerleri heterojen peridotit manto kaynaklarının daha düşük dereceli kısmi ergimesine bağlanmıştır (Day vd., 2022) (Şekil 8b). Özellikle, daha uç bileşimlere sahip bileşenlerin düşük ergime derecelerinde seçici

olarak ergiyip tükenmesi bununla ilişkilendirilmektedir (Ionov vd., 2024).

**Şekil 8.** (a) Peridotit ksenolitlerinde  $Al_2O_3$  içerikleriyle  $\delta^{66}Zn$  değerleri arasındaki ilişki (Fang vd., 2022): yeşil semboller spinel peridotitleri; kırmızı semboller granat peridotitleri; sarı üçgenler damarlı ksenolitleri; küçük boş semboller literatür verilerini temsil eder; örnek numaraları damarlı ve Fe açısından zengin, ergiyik-metazomatizmalı örnekler için gösterilmiştir. (b) Bazaltlarda kısmi ergime dereceleriyle  $\delta^{66}Zn$  değeri arasındaki ilişki (Day vd., 2022).



HIMU bazaltlarının, alt mantodan türeyen manto sorguçları tarafından beslendiği düşünülmektedir ve bu bazaltlar, diğer okyanusal bazaltlar için yayımlanan çoğu veriden daha yüksek  $\delta^{66}Zn$  değerlerine ( $\text{‰}+0.38\pm 0.03$ ; diğer okyanusal bazaltlar için  $\text{‰}+0.31\pm 0.10$ ) sahiptir (Zhang vd., 2022). Okyanusal bazaltlarda Zn içerikleri ve radyojenik izotoplar arasındaki korelasyonlarla birlikte değerlendirildiğinde, bu durum söz konusu kaynakların geri dönüşen malzemeler içerdiğini, özellikle de  $\text{‰}+0.3$  ile  $+1.4$  arasında  $\delta^{66}Zn$  değerlerine sahip olan denizel karbonatları içerebileceğini düşündürmektedir (örn., Beunon vd., 2020). Ancak karbonat içeren sedimanlar ile karbonat içermeyen sedimanların ayırt edilemeyen  $\delta^{66}Zn$  değerlerine sahip olduğu ve sırasıyla  $\text{‰}+0.26\pm 0.04$  ve  $\text{‰}+0.25\pm 0.04$   $\delta^{66}Zn$  değerleri gösterdikleri belirtilmiş (Qu vd., 2022) olup bu durum karbonat bileşenlerinin toplam sedimanların

Zn izotop bileşimi üzerinde önemli bir etkisi olmayabileceğini göstermektedir. Buna ek olarak, bazı yay bazaltları için OOSB'a kıyasla daha düşük  $\delta^{66}\text{Zn}$  değerlerini açıklamak üzere yitimle ilişkili bileşenler de önerilmiştir (Chen vd., 2021). Ada yayı lavları ( $\text{‰}+0.22\pm 0.01$ ), boninitler ( $\text{‰}+0.21\pm 0.06$ ) ve adakitler ( $\text{‰}+0.23$  ile  $\text{‰}+0.33$ ) için bildirilen  $\delta^{66}\text{Zn}$  aralıkları ve ortalamaları, OOSB'lara kıyasla daha düşüktür (Day vd., 2022; Liu vd., 2023b). Yine de bazı bölgelerde yay lavları önemli Zn izotop değişimleri göstermektedir. Kamçatka-Aleut yaylarından lavlar,  $\text{‰}+0.16$  ile  $+0.31$  arasında değişen  $\delta^{66}\text{Zn}$  değerleri göstermekte olup, büyük ölçüde OOSB ve yay arkası havzası bazaltları ile benzerdir. Ancak birçok yay lavı OOSB'den daha yüksek  $\delta^{66}\text{Zn}$  değerlerine sahiptir ve  $\delta^{66}\text{Zn}$  değerinin yitim bileşeni göstergeleriyle sistematik bir eş değişim göstermediği belirtilmiştir (Huang vd., 2018). Dolayısıyla OOSB ve yay magmaları arasındaki  $\delta^{66}\text{Zn}$  farkı, yitim bileşenlerinden katkıya gerek kalmadan, kısmi ergime sırasında gerçekleşen Zn izotop fraksiyonlaşmasına bağlanabilir (Ionov vd., 2024).

### **Cu izotopu**

Bakır (Cu), oldukça kalkofil, orta derecede uçucu ve siderofil eğilimli bir elementtir; duraylı izotoplarının doğadaki bolluk oranları  $^{63}\text{Cu}=\text{‰}69.17$  ve  $^{65}\text{Cu}=\text{‰}30.83$ 'tür.

Bakır, yüksek derecede uyumsuz bir iz elementtir ve verimli peridotit ksenolitlerine dayanarak ilksel mantoda yaklaşık 20 ppm, ortalama OOSB'de 74 ppm ve kabukta 27 ppm içeriğine sahiptir. Manto kayaçlarındaki silikat mineralleri çok az Cu içerir; Cu esas olarak aksesuar sülfidlerde, yani magma altı sıcaklıklarda monosülfid katı çözeltisinde (MSS) ve daha soğuk mantoda kalkopirit içerisinde bulunur (örn., Kempton vd., 2022).

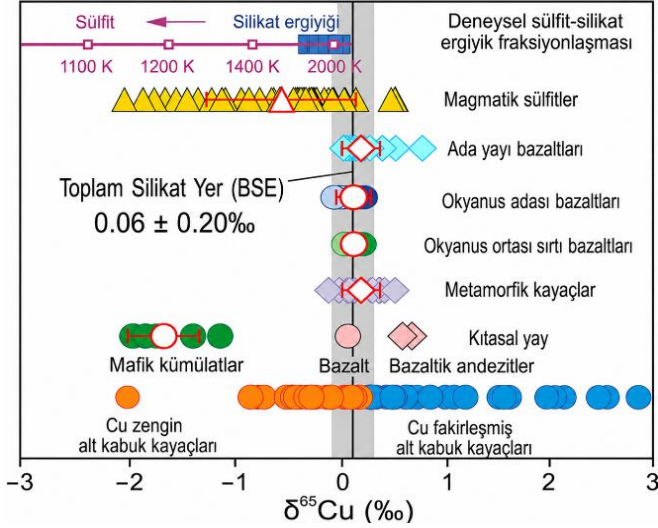
Manto peridotitleri için geniş bir  $\delta^{65}\text{Cu}$  aralığı raporlanmıştır; bunun büyük kısmı, taneler arası sülfidlerin alterasyona ve/veya akışkanlarla reaksiyona maruz kalmasından kaynaklanmaktadır.

Horoman masifinden gelen birincil doğal bakır ‰-0.03 ile +0.14 arasında  $\delta^{65}\text{Cu}$  değerlerine sahip olup, bu da 25 ppm Cu içeren bir Horoman lerzolitinin toplu  $\delta^{65}\text{Cu}$  değeri olan ‰+0.05 ile uyumludur (Ikehata ve Hirata, 2012). Metazomatize olmamiş (<30 ppm Cu) peridotit ksenolitleri (daha önce kratonik olarak tanımlanmiş) ve Çin'den orojenik peridotitler için  $\delta^{65}\text{Cu}$  değeri ‰-0.15 ile +0.18 (ort. ‰+0.03±0.24;  $2\sigma$ , n=16) arasında bildirilmiştir (Liu vd., 2015). Buna karşın, metazomatize olmuş peridotitlerde ‰-0.64 ile +1.82 arasında daha geniş bir  $\delta^{65}\text{Cu}$  aralığı tespit edilmiştir (Liu vd., 2015). Bu değişimler sülfitlerin bozunması veya okelmesi sırasında oluşan izotop fraksiyonlaşmasıyla açıklanmıştır; ancak bu olaylara dair doğrudan kanıt sunulmamıştır. Alp masif peridotitleri için  $\delta^{65}\text{Cu}$  değeri ‰-0.13 ile +0.38 arasında olup, Cu, Al ve S içerikleriyle  $\delta^{65}\text{Cu}$  arasında negatif bir eş değişim gözlenmiştir (Huang vd., 2017). Bu ilişki kısmi ergime ve/veya ergiyik ve akışkanlarla reaksiyonlara bağlanmıştır. Yitim süreçlerinin manto içindeki  $\delta^{65}\text{Cu}$  değişimlerine katkıda bulunabileceği ileri sürülmüştür (Kempton vd., 2022).

OOSB ve OAB için ölçülen birbirine çok yakın  $\delta^{65}\text{Cu}$  (‰+0.09±0.13;  $2\sigma$ ) aralıklarının metasomatize olmamiş peridotitlerin değerleriyle uyumlu olduğu ve bunun da manto ergimesi sırasında sınırlı Cu izotop fraksiyonlaşmasına işaret ettiği belirtilmiştir (Liu vd., 2015) (şekil 9). Komatitler için dar bir  $\delta^{65}\text{Cu}$  aralığı (ort. ‰+0.06±0.06,  $2\sigma$ , n=14) elde edilmiş olup, bu değer OOSB ve OAB ile çakışmaktadır (Savage vd., 2015). Ayrıca altere olmamiş bazaltların ve ultramafik kayaçların genel  $\delta^{65}\text{Cu}$  aralığının ‰-0.07 ile +0.16 arasında olduğu belirtilmiştir (Savage vd., 2015). Cu izotop fraksiyonlaşması için ergimeye dair bir kanıt bulunmamıştır ve  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{BSE}}$  değeri ‰0.06±0.20 olarak önerilmiştir. Atlantik ve Pasifik Okyanusu'ndan OOSB rnekleri için benzer  $\delta^{65}\text{Cu}$  değerleri (‰0.09±0.08) bildirilmiştir (Zou vd., 2024). Yay bazaltları çok daha geniş Cu izotop değişimleri gösterir ve genellikle

yiten levha kaynaklı oksitleyici akışkan göstergeleriyle pozitif ilişki kuran  $^{65}\text{Cu}$  açısından zenginleşmiştir (Chen vd., 2022a). Genel olarak manto peridotitleri (örn., Ionov ve Kang, 2025) ve manto kaynaklı volkanik kayalar, OOSB'a kıyasla çok geniş bir  $\delta^{65}\text{Cu}$  aralığı sergilemektedir (Şekil 9).

**Şekil 9.** Manto kökenli kayalarda  $\delta^{65}\text{Cu}$  değişimi (Liu vd., 2023c).



## Alkali element (Li ve K) izotopları

### Li izotopu

Lityum (Li), tek değerlikli, litofil, uyumsuz ve akışkan-hareketli bir elementtir; duraylı izotoplarının doğadaki bolluk oranları  $^6\text{Li}=\%7.59$  ve  $^7\text{Li}=\%92.41$ 'dir.

Lityum, küçük iyon yarıçapına sahiptir ve oktahedral koordinasyonda  $\text{Mg}^{+2}$  iyonuna benzerdir (Shannon, 1976). Bu nedenle Li, mantonun en yaygın mineralleri olan olivin ve piroksenlerde Mg'nin yerini alır; ancak mafik ergiyiklere ve akışkanlara göre uyumsuzdur ve bu nedenle metazomatizma ve metamorfik dehidrasyon sırasında yüksek derecede hareketlidir (Brenan vd., 1998; Ottolini vd., 2009; Penniston-Dorland vd., 2017).

Normal manto peridotitleri 1-2 ppm Li içerir; olivin piroksenlere göre yaklaşık iki kat daha fazla Li barındırır (örn., Ionov ve Kang, 2025). Bu değer, OOSB için ~6 ppm ve kıta kabuğu için 16 ppm'dir. Geleneksel olmayan duraylı izotop sistemleri arasında en büyük bağıl kütle farkına (%~17) sahiptir. Bu büyük fark, yüksek sıcaklıklarda bile belirgin Li izotop fraksiyonlaşmasının gerçekleşebileceğini göstermekte ve manto kökenli malzemelerde çok sayıda çalışmayı teşvik etmiştir. Deneysel çalışmalar, minerallerde ve mineral-ergiyik sınırlarında Li için büyük difüzyon farkları olduğunu göstermiştir; bu da Li izotop gradyanlarının lityum içeriklerinin gelişiminden bağımsız gelişebileceğini düşündürmektedir (Dohmen vd., 2010; Richter vd., 2009, 2014).

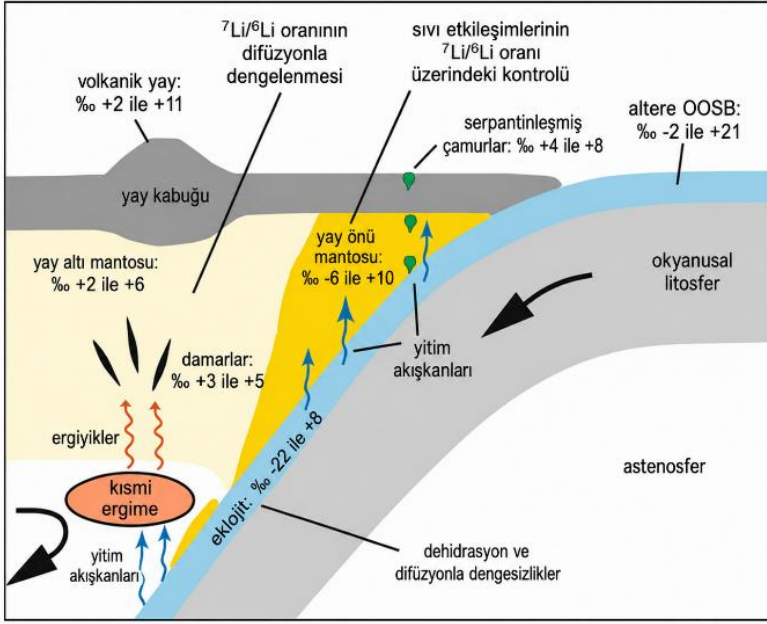
Minerallerde belirgin Li izotop zonlanması (örn., piroksenlerde %40'a kadar) ve peridotitlerde mineral arası dengesizlikler (olivin ve klinopiroksen arasında %23'e kadar  $\delta^7\text{Li}$  farkı) ölçülmüştür (Jeffcoate vd., 2007; Tang vd., 2007). Buna karşın andezitik tüf içinde yer alan peridotit ksenolitlerinde dar  $\delta^7\text{Li}$  aralığı (%+2 ile +6) ve belirgin mineral arası anomali olmadığı raporlanmıştır (Ionov ve Seitz, 2008). Bu durum, piroklastik kayalardan gelen ksenolitlerin çok hızlı soğuduğu, lav içindeki ksenolitlerin ise yavaş soğuduğu belirtilerek ve Li element/izotop dengesizliklerinin lav örneklerinde daha yaygın olmasını, uzun soğuma süreleri boyunca mineraller arasında yeniden dağılım ve/veya magma artık akışkanlarının infiltrasyonu ile açıklanmıştır (Ionov ve Seitz, 2008).

Lityumun yüksek hareketliliği, onun kısa süreli süreçler için bir "jeo-hızölçer" olarak kullanılma potansiyeli yaratsa da aşırı Li izotop dengesizliğinin mantoda uzun süre korunamayabileceği ileri sürülmüştür (Jeffcoate vd., 2007). Bu geçici etkilerden kaçınmak için, bozulmamış mantonun  $\delta^7\text{Li}$  aralığı başlangıçta, zengin, metasomatize olmamış lerzolitlerde ultrasonik temizlenmiş veya asitle yıkanmış minerallerin analizleri ile tahmin edilmiştir. Vitim

(Sibirya) ve Eifel (Almanya) lerzolit ksenolitlerindeki olivin ve piroksen analizlerine dayanarak BSE için  $\delta^7\text{Li}$  değeri  $\text{‰}+4$  olarak önerilmiştir (Seitz vd., 2004). Ayrıca Vitim ve Moğolistan lerzolitleri için ortalama  $\delta^7\text{Li}$  değeri  $\text{‰}+3.5$  elde edilmiştir (Jeffcoate vd., 2007). Diğer çalışmalar da benzer sonuçlar vermiş olup BSE  $\delta^7\text{Li}$  aralığı  $\text{‰}+3.5$  ile  $+4.0$  arasındadır. Olivin fenokristalleri ve bazaltik camda ayırt edilemeyecek  $\delta^7\text{Li}$  değerleri ölçülmüş ve normal manto ergimesinin, kaynakla benzer  $\delta^7\text{Li}$  değerine sahip ergiyikler oluşturduğu gösterilmiştir (Jeffcoate vd., 2007). Normal OOSB, nispeten homojen Li izotop bileşimine sahiptir. Büyük bir OOSB cam seti için ortalama  $\text{‰}+3.5 \pm 1.0$  raporlanmış (Marschall vd., 2017) olup, bu değer BSE ile uyumludur ve manto ergimesi sırasında kayda değer Li izotop fraksiyonlaşması olmadığını göstermektedir (örn., Liu vd., 2020).

Düşük sıcaklık süreçleri büyük Li izotop değişimleri ürettiğinden (Elliott vd., 2004), Li izotopları kabuk malzemesinin mantoya geri dönüşümünün güçlü bir izleyicisi olabilmektedir (Şekil 10). Ancak, yiten okyanusal litosferin dehidrasyonu yitim levhası ve akışkanlar arasında Li izotop fraksiyonlaşmasına yol açabilir. Buna rağmen, yay volkanik kayaların çoğu dar  $\delta^7\text{Li}$  aralıkları ( $\text{‰}+1.6$  ile  $+5.6$ ) sergilemekte olup, bu değerler OOSB değerleriyle büyük ölçüde örtüşür (Zhang vd., 2023). OAB lavları da OOSB benzeri  $\delta^7\text{Li}$  aralıklarına sahiptir (Krienitz vd., 2012). Okyanus bazaltlarında Li ve radyojenik izotopların kovaryasyonuna dikkat çekilmiş ve yitim levha izlerinin kısmen korunduğu önerilmiştir (Elliott vd., 2006; Chan vd., 2009; Krienitz vd., 2012). Azor lavlarındaki yüksek  $\delta^7\text{Li}$  değerlerinin ise kabuk asimilasyonu ile ilişkili olduğu öne sürülmüştür (Genske vd., 2014). Arkeen'den günümüze karbonatitler için  $\delta^7\text{Li}$  değerleri ( $\text{‰}+4.1 \pm 1.3$ ) manto kökenli kayalarla uyumludur (Halama vd., 2008).

**Şekil 10.** Yitim zonundaki Li izotop değişimlerinin şematik gösterimi (Halama vd., 2009). Altere OOSB ve yay önü mantosu, levhadan türeyen akışkanlarla etkileşim nedeniyle yüksek  $\delta^7\text{Li}$  değerlerine sahip olabilir.



Manto metazomatizmasının genel olarak Li izotop bileşimini değiştirdiğine dair net kanıt yoktur; yalnızca nadir, yüksek deformasyonlu veya ergiyikle reaksiyona uğramış düşük  $\text{Mg}^\#$  kayalarda sapmalar görülür (Aulbach vd., 2008; Ionov vd., 2017). Ksenolitlerdeki anomaliler, kabuk malzemesi katkısından ziyade tane sınırı ergiyik/akışkan infiltrasyonu ve soğuma sırasında difüzyonla açıklanmaktadır (Rudnick ve Ionov, 2007; Aulbach vd., 2009). Kamçatka Avacha volkanındaki metasomatize harzburjitlerde  $\delta^7\text{Li}$  değerleri OOSB kökenli manto aralığındadır (Ionov ve Seitz, 2008). Amfibollü damarlar da benzer  $\delta^7\text{Li}$  değerleri gösterir ve bu durum manto kamasında lityumun difüzyonla yeniden dengelendiğini destekler (Halama vd., 2009).

## K izotopu

Potasyum (K), tek değerlikli, litofil ve akışkan-hareketli bir metal elementtir; duraylı izotoplarının doğadaki bolluk oranları  $^{39}\text{K}=\%93.26$ ,  $^{41}\text{K}=\%6.73$  ve  $^{40}\text{K}=\%0.01$ 'dir.

Potasyum,  $\text{Mg}^{2+}$  iyonundan daha büyük iyonik yarıçapa sahip olduğundan peridotitlerde uyumsuzdur ve bu nedenle katı mantodan akışkanlara ve ergiyiklere güçlü şekilde fraksiyonlaşır. Bu özellik, yitim süreçleri sırasında izotop fraksiyonlaşmasına da yol açabilir. İlksel mantonun  $\text{K}_2\text{O}$  içeriği  $\sim\%0.03$  ve ortalama OOSB'nin ise  $\text{K}_2\text{O}$  içeriğinin  $\%0.16$  olduğu tahmin edilmektedir. Potasyum, mantoda amfibol ( $\text{K}_2\text{O}=\%0.01-2.0$ ; litosferik mantoda en yaygın metasomatik faz), flogopit ( $\text{K}_2\text{O}=\%8.5-11$ ) ve alkali feldispat ( $\text{K}_2\text{O}=\%0.1-11$ ) ile taneler arası mikrofazlarda tutulur (Ionov ve Wang, 2021).

Tipik manto peridotitlerinde potasyum bollukları düşük olduğundan (7-90 ppm), K izotop bileşimlerini doğru ve hassas ölçmek zordur; ancak geniş bir litosferik manto malzeme yelpazesi için  $\delta^{41}\text{K}$  değerleri raporlanmıştır (Ionov ve Wang, 2021; Wang ve Ionov, 2023). Tüm kayaç spinel ve granat içeren kıtasal levha içi ksenolit peridotitler için  $\delta^{41}\text{K}$  değerleri  $\%0-2.77$  ile  $-0.06$  ve piroksenitler için ise  $\%0-0.52$  ile  $-0.10$  arasındadır. Minimum metazomatizma geçirmiş kraton dışı kıtasal litosferik manto için belirlenen ortalama  $\delta^{41}\text{K}$  değeri  $\%0-0.57\pm 0.28$  olup, OOSB ve OAB manto kaynakları ile karşılaştırılabilir ve bu büyük silikat rezervuarlarının benzer toplu  $\delta^{41}\text{K}$  değerlerine sahip olduğunu gösterir. Metazomatizma ile potasyumca zenginleşmiş manto kayaçları (örn., flogopit, silikat camı veya karbonat içerenler) daha geniş  $\delta^{41}\text{K}$  aralığı sergiler ve tipik okyanusal bazaltlardan daha düşük  $\delta^{41}\text{K}$  değerlerine ( $\%0-2.15$  ile  $-0.41$ ) kadar uzanabilir (Hu vd., 2021a). Bu kadar düşük  $\delta^{41}\text{K}$  değerleri, özgün metasomatik ortamlara (örneğin, yiten levhadan türeyen sediman katkılı veya yüzeysel

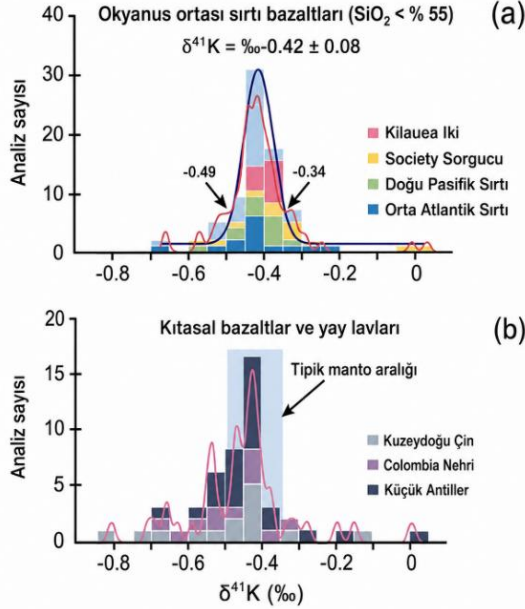
alterasyon geçirmiş kaynaklar) atfedilebilir (Hu vd., 2021b). Ancak bileşik ksenolitlerin (peridotit içinde flogopit damarları)  $\delta^{41}\text{K}$  değerleri ‰-2.77 ile +0.57 arasında olup, manto içi kinetik K izotop fraksiyonlaşmasına önemli kanıt sağlamaktadır (Ionov ve Wang, 2021). Metasomatik bir damarda birkaç santimetrelik mesafede flogopitte gözlenen  $\delta^{41}\text{K}$  değeri ‰-2.6 aralığı, izotopik olarak homojen bir akışkanın difüzyonla hafif  $^{39}\text{K}$  kaybetmesiyle açıklanmaktadır (Richter vd., 2014; Ionov ve Wang, 2021).

Kamçatka Avacha volkanitlerindeki spinel harzburjrit ksenolitlerinin  $\delta^{41}\text{K}$  değerleri ‰-1.7 ile +1.2 arasında geniş değişim sergiler ve çoğu BSE değerine göre  $^{41}\text{K}$  açısından zengindir (Wang ve Ionov, 2023). Bu durum, levha kökenli akışkanların, orijinal yiten okyanusal kabuk ve sedimanlardan izotopik olarak farklı K imzaları geliştirebileceğini ve yitim dehidrasyonu sırasında belirgin K izotop fraksiyonlaşması meydana gelebileceğini gösterir.

Magma farklılaşması sırasında belirgin K izotop fraksiyonlaşması görülmez (Tuller-Ross vd., 2019; Hu vd., 2021b). Altere olmayan okyanusal bazaltlar için ortalama  $\delta^{41}\text{K}$  değeri ‰-0.43±0.17 olup, OOSB ve OAB için de benzerdir (Hu vd., 2021b). Yay lavları için bildirilen  $\delta^{41}\text{K}$  aralığı (‰-0.66 ile +0.01) çok daha geniştir (Şekil 11) ve  $\delta^{41}\text{K}$  değerleri kimyasal parametreler ve radyojenik izotop oranları ile kovaryasyon gösterir; bu da kaynak alanlarına yiten malzeme katkısını yansıtır (Hu vd., 2021a).  $^{41}\text{K}$  zenginleşmesi, levha dehidrasyonu sırasında izotop fraksiyonlaşmasından ve farklı kaynak katkılarının değişken oranlarından kaynaklanabilir (magmatik okyanusal kabuk, sedimanlar, manto peridotiti; Parendo vd., 2022). Benzer şekilde, Çin'in kuzeydoğusundaki Senozoyik bazaltik lavlar için  $\delta^{41}\text{K}$  değeri ‰-0.8 ile -0.15 arasında değişmektedir (Sun vd., 2020). Okyanusal kabuktaki  $\delta^{41}\text{K}$  değeri oldukça değişken olup, ağır deniz suyunun alınması yüksek  $\delta^{41}\text{K}$  değerleri üretirken (Li vd., 2024), ayrışma

ve/veya kil oluşumu düşük  $\delta^{41}\text{K}$  değerleri oluşturabilir (Liu vd., 2021).

**Şekil 11.** Farklı bazaltlar ve yay lavlarında  $\delta^{41}\text{K}$  değişimi (Hu vd., 2021b). Mavi eğri Gauss dağılımını, kırmızı eğriler çekirdek yoğunluk tahmin eğrilerini temsil eder.



## Nadir siderofil metal (Mo, W) izotopları

### Mo izotopu

Molibden (Mo), ikinci seri geçiş metali ve siderofil olup değişken derecede kalkofildir; duraylı izotoplarının doğadaki bolluk oranları  $^{92}\text{Mo}=\%14.84$ ,  $^{94}\text{Mo}=\%9.25$ ,  $^{95}\text{Mo}=\%15.92$ ,  $^{96}\text{Mo}=\%16.68$ ,  $^{97}\text{Mo}=\%9.55$ ,  $^{98}\text{Mo}=\%24.13$  ve  $^{100}\text{Mo}=\%9.63$ 'tür.

Molibden, başlıca  $\text{Mo}^{+4}$  ve  $\text{Mo}^{+6}$  olmak üzere redoksa duyarlı oksidasyon durumlarına sahiptir. Molibden manto ergimesi sırasında oldukça uyumsuzdur ve Mo içeriğinin ilksel mantoda  $\sim 0.047$  ppm, N-OOSB'de 0.36 ppm ve E-OOSB ile kabukta  $\sim 0.8$  ppm olduğu tahmin edilmektedir. Mo'nun redoks duyarlılığı, düşük sıcaklık

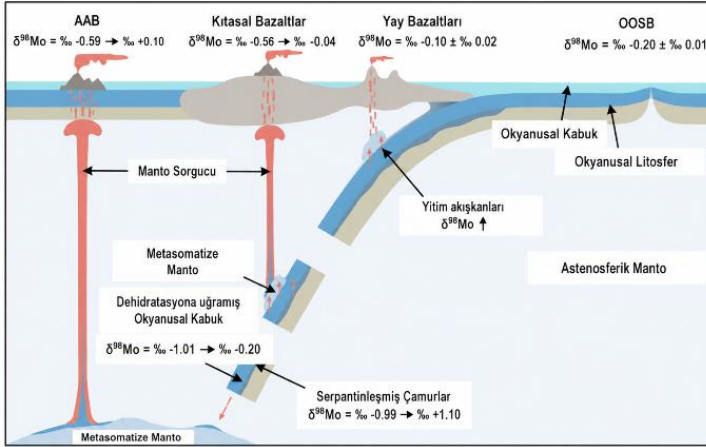
koşullarında (örneğin ayrışma, sediman çökmesi ve deniz tabanı alterasyonu sırasında) önemli kütle-bağımlı Mo izotop değişimlerine yol açmaktadır (Willbold ve Elliott, 2017). Buna karşılık, magmatik farklılaşmanın tetiklediği Mo izotop değişimleri, Mo'nun yaygın magmatik minerallerde uyumsuz olması nedeniyle önemsizdir (Yang vd., 2015; Gaschnig vd., 2021a; Chen vd., 2022b). Bu nedenle, manto kökenli bazaltik lavların Mo izotop bileşimleri kaynak mantonun bileşimlerini yansıtır.

Kondritler ve demir meteoritlerinin çoğu ortak bir  $\delta^{98}\text{Mo}$  değeri olan  $\% -0.16 \pm 0.02$  ile tanımlanır (Burkhardt vd., 2014; Liang vd., 2017). Üst mantonun Mo izotop bileşiminin çekirdek oluşumu tarafından kontrol edilmediği ve BSE'nin büyük olasılıkla kondritik  $\delta^{98}\text{Mo}$  değerine yakın olduğu ileri sürülmüştür (Hin vd., 2019). Mo izotop bileşimlerinin ölçüldüğü nadir manto peridotit ksenolitleri (Liang vd., 2017), yeterince tanımlanmamış olup fazla Mo içermekte ( $\sim 0.2$  ppm) ve saf ilksel veya tüketilmiş manto bileşimlerini temsil edecek kimyasal özelliklere sahip değildir. Bu nedenle, bu örneklerle dayanarak BSE veya ilksel mantonun Mo izotop bileşimini belirleme iddiaları desteklenmemektedir.

Bazaltik lavlar önemli Mo izotop değişimleri gösterir; bunların bir kısmı,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  dengesizliği ile de gösterildiği üzere ayrışma ve düşük sıcaklık alterasyonu ile ilişkilendirilmiştir (Gaschnig vd., 2021b). Pasifik, Atlantik ve Hint okyanuslarından alınan taze N-OOSB camlarında ( $\text{La}/\text{Sm}_\text{N} < 1$ )  $\delta^{98}\text{Mo}$  değerleri dar bir aralıkta olup hafifçe subkondritik ortalama değeri  $\% -0.22 \pm 0.03$  ( $2\sigma$ ) olarak bulunmuştur (Hin vd., 2022). Dolayısıyla, zenginleşmiş ve tüketilmiş OOSB için ağırlıklı ortalama  $\delta^{98}\text{Mo}$  değeri  $\% -0.20 \pm 0.01$  olarak belirlenmiştir (Hin vd., 2022). Bununla birlikte, bazı OOSB serileri için  $\delta^{98}\text{Mo}$  değerleri daha geniştir. Pasifik OOSB camlarında  $\delta^{98}\text{Mo}$  değerlerinin  $\% -0.23$  ile  $-0.06$  arasında değiştiği ve manto zenginleşme göstergeleri ile birlikte değiştiği raporlanmıştır (Chen vd., 2022b). Buna göre, zenginleşmiş uç

üyenin geri dönüşen okyanusal kabuğu değil, düşük ergime derecelerine sahip ergiyiklerle metasomatize olmuş tüketilmiş manto olduğu ileri sürülmüştür (Chen vd., 2022b). Genel olarak, taze OOSB camları genellikle ‰-0.2 civarında sınırlı Mo izotop değişimleri gösterir; daha geniş  $\delta^{98}\text{Mo}$  aralıklarının anlamı ise hâlâ araştırılmaktadır (örn., ‰ $0 \pm 0.02$ ; Liang vd., 2017; ‰-0.24 ile +0.15 arası; Bezarı vd., 2016). OAB’lerde  $\delta^{98}\text{Mo}$  değerleri OOSB’den daha yüksek olup, ‰-0.84 ile +0.10 arasında değişmektedir (Fang vd., 2023) (Şekil 12). Bu geniş değişimin, geri dönüştürülmüş farklı malzemelerin (sedimanlar, okyanusal kabuk ve eklojitler) OAB kaynaklarına katkısından kaynaklandığı düşünülmektedir (Gaschnig vd., 2021b; Willbold ve Elliott, 2023).

**Şekil 12.** Farklı kökenli bazaltlarda  $\delta^{98}\text{Mo}$  değişimi (Fang vd., 2023).



Güney Çin Denizi’ndeki OOSB-tipi bazaltlarda  $\delta^{98}\text{Mo}$  değişimleri (‰-0.80 ile +0.05), geri dönüşen okyanusal levhalar ve yakın mantodan yükselen sorguç ile açıklanmıştır (Cai vd., 2024). Mo izotop değişimlerinin en geniş olduğu magmalar yay magmaları olup,  $\delta^{98}\text{Mo}$  değerleri  $> \text{‰}1.5$  aralık gösterir (Fang vd., 2023). Levha dehidrasyonu, ağır Mo izotopları ile zenginleşmiş akışkan ve hafif

izotoplu kalıntı faz üretir (Freytmuth vd., 2015; König vd., 2016; Li vd., 2021). Ancak, yay lavlarındaki Mo izotop değişimleri sadece bu süreçle açıklanamaz; aynı zamanda sediman ve değişmiş okyanusal kabuk kaynaklı hibrit ergiyiklerle manto kamasının metazomatizmasına da bağlıdır (Yu vd., 2022).

## **W izotopu**

Tungsten (W), üçüncü seri geçiş metali ve orta derecede siderofil bir elementtir; duraylı izotoplarının doğadaki bolluk oranları  $^{180}\text{W}=\%0.12$ ,  $^{182}\text{W}=\%26.50$ ,  $^{183}\text{W}=\%14.31$ ,  $^{184}\text{W}=\%30.64$  ve  $^{186}\text{W}=\%28.43$ 'tür.

Tungsten, redoks duyarlı olup +4 ile +6 arasında değerlik alabilir. Yitim zonlarında akışkan-hareketli olup, kısmi ergime sırasında oldukça uyumsuzdur. Tahmini bolluklar, ilksel mantoda  $\sim 0.012$  ppm, N-OOSB'da 0.08 ppm, E-OOSB'da 0.31 ppm ve kabukta  $\sim 1$  ppm'dir. Kondritler, demir meteoritler ve Yeryuvarı örnekleri çok dar  $\delta^{186}\text{W}$  değişim aralığı gösterir; bu durum, Yeryuvarı çekirdeğinin oluşumu sırasında silikat Yeryuvarı'nda önemli bir W izotop fraksiyonlaşması olmadığını düşündürür.  $\Delta^{186}\text{W}$  değerleri, Orta Atlantik OOSB'lerinde  $\%+0.088\pm 0.017$  (n=8) ve OAB'lerinde  $\%+0.084\pm 0.019$  (n=17) olarak bulunmuştur (Kurzweil vd., 2019). Bu sonuçlar, manto kaynaklarının tekdüze W izotop bileşimine sahip olduğunu göstermekte olup, bu bileşim, kondritik  $\delta^{186}\text{W}$  değeri olan  $\%+0.063\pm 0.014$ 'ten biraz daha yüksektir (Krabbe vd., 2017).

Yitimle ilişkili bazaltlar daha değişken  $\delta^{186}\text{W}$  değerlerine ( $\%-0.009$  ile  $+0.195$  arası) sahip olup, bunun nedeni ağır W izotoplarınca zengin sedimanların kıta altı mantoya ilavesinden kaynaklanmaktadır (Stubbs vd., 2022).

## **Metalloid element B izotopu**

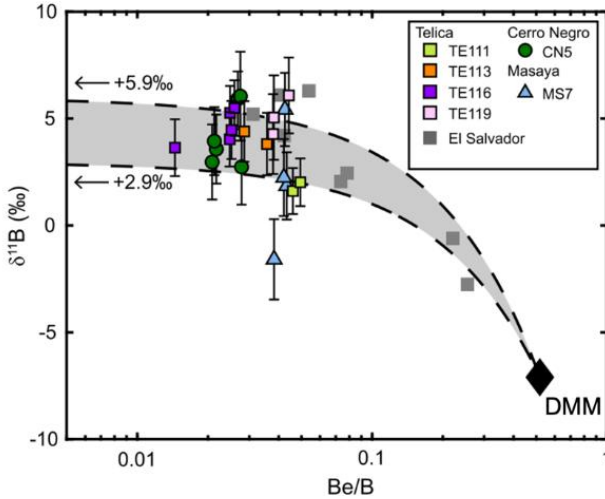
Bor (B), üç değerlikli, litofil, yüksek derecede uyumsuz ve akışkan-hareketli bir elementtir; duraylı izotoplarının doğadaki bolluk oranları  $^{10}\text{B}=\%19.90$  ve  $^{11}\text{B}=\%80.10$ 'dur.

Bor izotopları düşük sıcaklıklarda güçlü fraksiyonlaşma gösterir ve ağır izotoplarca zenginleşmeye neden olur; deniz suyunun  $\delta^{11}\text{B}$  değeri  $\%+39.6$ 'dır (Foster vd., 2010). Okyanus sedimanları ve altere bazaltlar çok yüksek B içeriklerine sahiptir (10-200 ppm), yani manto değerlerinden 2-3 kat daha yüksektir. Bu nedenle, deniz suyu ile altere olmuş malzemelerin yitim yoluyla mantoya taşınmasının izlenebilmesi, ilksel mantonun  $\delta^{11}\text{B}$  aralığının iyi tanımlanmış olması koşuluyla mümkündür. Manto kayaçlarında ve minerallerinde B bolluğu çok düşük olduğundan, yüksek hassasiyetle belirlenmesi zordur (örn., Marschall vd., 2017). Denge B izotop fraksiyonlaşması magmatik sıcaklıklarda ihmal edilebilir olduğundan, kontaminasyona uğramamış bazaltlar manto kaynağının izotop bileşimini değerlendirmek için kullanılabilir (Chaussidon ve Marty, 1995). OAB camlarının  $\delta^{11}\text{B}$  değerlerinin  $\%0-9.9\pm 1.3$  aralığında olduğu ve OOSB ile yay gerisi bazaltlarında daha yüksek ve değişken  $\delta^{11}\text{B}$  değerlerinin bulunduğu bildirilmiştir (Marschall vd., 2017). Ayrıca, manto-kabuk arasındaki B izotop dağılımına dayanarak ilksel manto için  $\delta^{11}\text{B}$  değerinin  $\%0-10\pm 2$  olduğu tahmin edilmiştir (Marschall vd., 2017).

OOSB için  $\delta^{11}\text{B}$  değeri ortalaması  $\%0-7.1\pm 0.9$ 'dur (Marschall vd., 2017). OAB'ler daha geniş  $\delta^{11}\text{B}$  değişimi gösterir, ancak çoğunlukla  $\%0-6$  ile  $-11$  arasında olup, OOSB aralığıyla örtüşür (Walowski vd., 2021). Örneğin, Azorlar'ın Flores ve Corvo adalarındaki okyanusal bazaltlarda gözlenen anormal  $\delta^{11}\text{B}$  değerleri ( $\%0-3.5$  ile  $+11.8$ ), yükselen magmanın altere okyanusal kabuğu asimile etmesine bağlanmıştır (Walowski vd., 2021). Yay volkanik kayaçları, yiten okyanusal kabuk, sedimanlar ve levhadan ayrılan akışkanlardan türeyen geniş  $\delta^{11}\text{B}$  değişimleri gösterir; sıklıkla  $^{11}\text{B}$  açısından zengindir (Straub ve Layne, 2002; Harvey vd., 2014;

Leeman vd., 2017). Örneğin, Nikaragua yay lavlarında görülen  $\delta^{11}\text{B}$  aralığı (Şekil 13),  $\delta^{11}\text{B}$  değeri  $\text{‰}+3$  ile  $\text{‰}+6$  olan levha kökenli bir bileşen ile tüketilmiş manto arasındaki karışım ile açıklanmıştır (Turner vd., 2023). Ergiyik kapanımlarının B izotop bileşimlerine dayanılarak, yitim zonu altındaki manto için suyun ana kaynağının sediman veya okyanusal kabuk yerine serpantin olduğu gösterilmiştir (Cooper vd., 2020).

**Şekil 13.** Yay volkanitleri için Be/B oranına göre  $\delta^{11}\text{B}$  değişimi. Nikaragua verileri renkli sembollerle (Turner vd., 2023), El Salvador verileri ise gri sembollerle (Tonarini vd., 2007) gösterilmiştir. Doğrusal karışım çizgileri, tüketilmiş manto (DMM; Marschall vd., 2017) ile Nikaragua lavlarındaki ortalama olivin ergiyik kapanımları ( $\delta^{11}\text{B}=\text{‰}+2.9\pm 1\sigma$  ile  $\text{‰}+5.9\pm 1\sigma$ ) arasında uzanır ve verilerin büyük bölümünü kapsamaktadır. Bu durum, B açısından zengin levha kökenli bir bileşen ile DMM arasındaki doğrusal karışım olarak yorumlanabilir (Turner vd., 2023).



Güney Afrika'daki Cullinan madeninden çıkan ve geçiş bölgesi-alt manto sınırında oluşan mavi B içeren elmaslar için OOSB'na göre daha geniş  $\delta^{11}\text{B}$  aralığı ( $\text{‰}-9.2\pm 2$  ile  $\text{‰}-0.5\pm 2$ )

bildirilmiştir (Regier vd., 2023). Bu elmaslar aynı zamanda ‰-20.6 ile -1.8 arasında değişen geniş  $\delta^{13}\text{C}$  aralığı (ort. ‰-17) göstermekte olup, tipik manto  $\delta^{13}\text{C}$  değerlerinden çok daha negatiftir (Regier vd., 2023). B ve C izotoplarının birlikte değerlendirilmesi, mavi elmas kaynak bölgelerine yiten okyanusal litosferden derin mantoya doğru akışkan transferini gerektirir.

## Kaynakça

Amsellem, E., Moynier, F., Puchtel, I.S., (2019). Evolution of the Ca isotope composition of the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 258, 195-206.

Amsellem, E., Moynier, F., Bertrand, H., Bouyon, A., Mata, J., Tappe, S., Day, J.M., (2020). Calcium isotopic evidence for the mantle sources of carbonatites. *Science Advances* 6, eaba3269.

An, Y., Huang, J.X., Griffin, W.L., Liu, C., Huang, F., (2017). Isotopic composition of Mg and Fe in garnet peridotites from the Kaapvaal and Siberian cratons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 200, 167-185.

Anguelova, M., Fehr, M.A., Takazawa, E., Schönbächler, M., (2022). Titanium isotope heterogeneity in the Earth's mantle: a case study of the Horoman peridotite massif. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 335, 356-368.

Antonelli, M.A., Simon, J.I., (2020). Calcium isotopes in high-temperature terrestrial processes. *Chemical Geology*, 548, 119651.

Antonelli, M.A., Sartori, G., Giuliani, A., Schauble, E.A., Hoffmann, J., Schmidt, M.W., (2023). Calcium isotope fractionation during melt immiscibility and carbonatite petrogenesis. *Geochemical Perspectives Letters*, 28, 13-19.

Aulbach, S., O'Reilly, S.Y., Griffin, W.L., Pearson, N.J., (2008). Subcontinental lithospheric mantle origin of high niobium/tantalum ratios in eclogites. *Nature Geoscience*, 1(7), 468–472.

Aulbach, R., Rudnick, R.L., 2019. Origins of non-equilibrium lithium isotopic fractionation in xenolithic peridotite

minerals: Examples from Tanzania. *Chemical Geology*, 258(1–2), 17-27.

Beunon, H., Mattielli, N., Doucet, L.S., Moine, B., Debret, B., (2020). Mantle heterogeneity through Zn systematics in oceanic basalts: evidence for a deep carbon cycling. *Earth-Science Reviews*, 205, 103174.

Bezard, R., Fischer-Gödde, M., Hamelin, C., Brennecke, G.A., Kleine, T., (2016). The effects of magmatic processes and crustal recycling on the molybdenum stable isotope composition of Mid-Ocean Ridge Basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 453, 171-181.

Blätter, C., Higgins, J.A., (2017), Testing Urey's carbonate–silicate cycle using the calcium isotopic composition of sedimentary carbonates. *Earth and Planetary Science Letters*, 479, 241-251.

Bonnand, P., Doucelance, R., Boyet, M., Bachelery, P., Bosc, C., Auclair, D., Schiano, P., (2020). The influence of igneous processes on the chromium isotopic compositions of ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 532, 116028.

Bourdon, B., Tipper, E.T., Fitoussi, C., Stracke, A., (2010). Chondritic Mg isotope composition of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 5069-5083.

Brenan, J.M., Neroda, E., Lundstrom, C.C., Shaw, H.F., Ryerson, F.J., Phinney, D.L., (1998). Behaviour of boron, beryllium, and lithium during melting and crystallization: constraints from mineral-melt partitioning experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 2129-41.

Burkhardt, C., Hin, R.C., Kleine, T., Bourdon, B., (2014). Evidence for Mo isotope fractionation in the solar nebula and during planetary differentiation. *Earth and Planetary Science Letters*, 391, 201-211.

Cai, Y.X., Huang, X.L., Xu, Y.G., Yu, Y., Li, J., Yang, F., Ge, Z.M., (2024). Contribution of recycled oceanic crust to the extremely light molybdenum isotopic compositions of mid-ocean ridge basalts from the South China Sea. *Chemical Geology*, 646, 121916.

Carlson, R.W., Ionov, D.A., (2019). Compositional characteristics of the MORB mantle and bulk silicate earth based on spinel peridotites from the Tariat Region, Mongolia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 257, 206-223.

Chan, L.H., Lassiter, J.C., Hauri, E.H., Hart, S.R., Blusztain, J (2009). Lithium isotope systematics of lavas from the Cook-Austral islands: constraints on the origin of the HIMU mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 277, 433-442.

Chaussidon, M., Marty, B., (1995). Primitive boron isotope composition of the mantle. *Science*, 269, 383-386.

Chen, C., Dai, W., Wang, Z., Liu, Y., Li, M., Becker, H., Foley, S.F., (2019). Calcium isotope fractionation during magmatic processes in the upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249, 121-137.

Chen, C., Ciazela, J., Li, W., Dai, W., Wang, Z., Foley, S.F., Li, M., Hu, Z., Liu, Y., (2020). Calcium isotopic compositions of oceanic crust at various spreading rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 278, 272-288.

Chen, Z., Chen, J., Zeng, Z., Tamehe, L.S., Zhang, T., Zhang, Y., Yin, X., Wang, X., Chen, S., Shuai, W., (2021). Zinc isotopes of the Mariana and Ryukyu arc-related lavas reveal recycling of forearc serpentinites into the subarc mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 126, e2021JB022261.

Chen, Z., Chen, J., Tamehe, L.S., Zhang, Y., Zeng, Z., Xia, X., Cui, Z., Zhang, T., Guo, K. (2022a) Heavy copper isotopes in

arc-related lavas from cold subduction zones uncover a sub-arc mantle metasomatized by serpentinite-derived sulfate-rich fluids. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 127, JB024910.

Chen, S., Sun, P., Niu, Y., Guo, P., Elliott, T., Hin, R.C., (2022b) Molybdenum isotope systematics of lavas from the East Pacific Rise: Constraints on the source of enriched mid-ocean ridge basalt. *Earth and Planetary Science Letters*, 578, 117283.

Cooper, G.F., Macpherson, C.G., Blundy, J.D., Maunder, B., Allen, R.W., Goes, S., Collier, J.S., Bie, L., Harmon, N., Hicks, S.P., Iveson, A.A., Prytulak, J., Rietbrock, A., Rychert, C.A., Davidson, J.P., VoiLA team, (2020). Variable water input controls evolution of the Lesser Antilles volcanic arc. *Nature*, 582, 525-529.

Craddock, P.R., Warren, J.M., Dauphas, N., (2013). Abyssal peridotites reveal the near-chondritic Fe isotopic composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 365, 63-76.

Dai, W., Wang, Z., Liu, Y., Chen, C., Zong, K., Zhou, L., Zhang, G., Li, M., Moynier, F., Hu, Z., (2020). Calcium isotope compositions of mantle pyroxenites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 270, 144-159.

Day, J.M., Moynier, F., Ishizuka, O., (2022). A partial melting control on the Zn isotope composition of basalts. *Geochemical Perspectives Letters*, 23, 11-16.

Dauphas, N., (2017). The isotopic nature of the Earth's accreting material through time. *Nature* 541, 521–524.

Dauphas, N., Craddock, P.R., Asimov, P.D., Bennett, V.C., Nutman, A., Ohnenstetter, D. (2009). Iron isotopes may reveal the redox conditions of mantle melting from Archean to Present. *Earth and Planetary Science Letters*, 288, 255-267.

Dauphas, N., John, S.G., Rouxel, O., (2017). Iron Isotope Systematics. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82 (1), 415–510.

Dauphas, N., Rouxel, O., (2006). Mass fractionation of transition metal isotopes. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 34, 351–406.

Deng, Z., Moynier, F., Sossi, P.A., Chaussidon, M., (2018). Bridging the depleted MORB mantle and the continental crust using titanium isotopes. *Geochemical Perspectives Letters*, 9, 11-15.

Deng, Z., Schiller, M., Jackson, M.G., Millet, M.A., Pan, L., Nikolajsen, K., Saji, N.S., Huang, D., Bizzaro, M., (2023). Earth's evolving geodynamic regime recorded by titanium isotopes. *Nature*, 621, 100-104.

Dohmen, R., Kasemann, S.A., Coogan, L., Chakraborty, S., (2010). Diffusion of Li in olivine. Part I: experimental observations and a multi species diffusion model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 274-292.

Doucet, L.S., Li, Z.X., Gamal, H., Pourteau, A., Murphy, J.B., Collins, W.J., Mattielli, N., Olierook, H., Spencer, C.J., Mitchell, R.N., (2020). Distinct formation history for deep-mantle domains reflected in geochemical differences. *Nature Geoscience*, 13, 511-515.

Elliott, T., Jeffcoate, A.B., Bouman, C., (2004). The terrestrial Li isotope cycle: light-weight constraints on mantle convection. *Earth and Planetary Science Letters*, 220, 231-245.

Elliott, T., Thomas, A., Jeffcoate, A., Niu, Y., (2006). Lithium isotope evidence for subduction-enriched mantle in the source of mid-ocean-ridge basalts. *Nature*, 443, 565-568.

Eriksen, Z.T., Jacobsen, S.B., (2022). Calcium isotope constraints on OIB and MORB petrogenesis: the importance of melt mixing. *Earth and Planetary Science Letters*, 593, 117665.

Eriksen, Z.T., Jacobsen, S.B., Day, J.M., White, W.M., (2024). Calcium isotope variability among ocean islands reveals the physical and lithological controls on mantle partial melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 373, 326-341.

Fang, S.B., Huang, J., Zhang, X.C., Ionov, D.A., Zhao, Z.F., Huang, F., (2022). Zinc isotope fractionation in mantle rocks and minerals and a revised  $\delta^{66}\text{Zn}$  value for the bulk silicate Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 338, 79-92.

Fang, W., Dai, L.Q., Zhao, Z.F., (2023). Molybdenum isotope heterogeneity for intraplate basalts and its origin. *Chemical Geology*, 641, 121784

Foden, J., Sossi, P. A., Nebel, O., (2018). Controls on the iron isotopic composition of global arc magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, 494, 190–201.

Foster, G.L., Pogge von Strandmann, P.A., Rae, J.W., (2010). Boron and magnesium isotopic composition of seawater. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11, Q08015.

Freyruth, H., Vils, F., Willbold, M., Taylor, R.N., Elliott, T., (2015). Molybdenum mobility and isotopic fractionation during subduction at the Mariana arc. *Earth and Planetary Science Letters*, 432, 176-186.

Gale, A., Langmuir, C.H., Dalton, C.A. (2014). The Global Systematics of Ocean Ridge Basalts and Their Origin. *Journal of Petrology*, 55(6), 1051–1082.

Gall, L., Williams, H.M., Halliday, A.N., Kerr, A.C., (2017). Nickel isotope composition of the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 199, 196-209

Gaschnig, R.M., Rader, S.T., Reinhard, C.T., Owens, J.D., Planavsky, N., Wang, X., Asael, D., Greaney, A., Helz, R., (2021a), Behavior of the Mo, Tl, and U isotope systems during differentiation in the Kilauea Iki lava lake. *Chemical Geology*, 574, 120239.

Gaschnig, R.M., Reinhard, C.T., Planavsky, N.J., Wang, X., Asael, D., Jackson, M.G., (2021b). The impact of primary processes and secondary alteration on the stable isotope composition of ocean island basalts. *Chemical Geology*, 581, 120416.

Genske, F., Turner, S., Beier, C., Chu, M.F., Tonarini, S., Pearson, N.J., Haase, K.M., (2014). Lithium and boron isotope systematics in lavas from the Azores islands reveal crustal assimilation. *Chemical Geology*, 373, 27-36.

Greber, N.D., Dauphas, N., Bekker, A., Ptacek, M.P., Bindeman, I.N., Hofmann, A. (2017). Titanium isotopic evidence for felsic crust and plate tectonics 3.5 billion years ago. *Science*, 357, 1271-1274.

Goldschmidt, V.M. (1937). The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks. *Journal of the Chemical Society*, 655-673.

Halama, R., McDonough, W.F., Rudnick, R.L., Bell, K., (2008). Tracking the lithium isotopic evolution of the mantle using carbonatites. *Earth and Planetary Science Letters*, 265(3-4), 726-742.

Halama, R., Savov, I.P., Rudnick, R.L., McDonough, W.F., (2009). Insights into Li and Li isotope cycling and sub-arc metasomatism from veined mantle xenoliths, Kamchatka. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 58, 197-222.

Harvey, J., Garrido, C.J., Savov, I., Agostini, S., Padron, J.A., Marchesi, C., Sanchez-Vizcaino, V.L., Gomez-Pugnaire, M.T., (2014). 11B-rich fluids in subduction zones: The role of antigorite dehydration in subducting slabs and boron isotope heterogeneity in the mantle. *Chemical Geology*, 376, 20-30.

Hin, R.C., Coath, C.D., Carter, P.J., Nimmo, F., Lai, Y.-J., Pogge von Strandmann, P.A.E., Willbold, M., Leinhardt, Z.M., Walter, M.J., Elliott, T., (2017). Magnesium isotope evidence that accretional vapour loss shapes planetary compositions. *Nature*, 549, 511–515.

Hin, R.C., Burnham, A.D., Gianolio, D., Walter, M.J., Elliott, T. (2019). Molybdenum isotope fractionation between Mo<sup>4+</sup> and Mo<sup>6+</sup> in silicate liquid and metallic Mo. *Chemical Geology*, 504, 177-189.

Hin, R.C., Hibbart, K.E., Chen, S., Willboldt, M., Anderson, M.B., Kiseeva, E., Wood, B.J., Niu, Y., Sims, K.W., Elliott, T., (2022). The influence of crustal recycling on the molybdenum isotope composition of the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 595, 117760.

Hu, Y., Teng, F.Z., Zhang, H.F., Xiao, Y., Su, B.X., (2016). Metasomatism-induced mantle magnesium isotopic heterogeneity: evidence from pyroxenites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 185, 88-111.

Hu, Y., Teng, F.Z., Ionov, D.A., (2020). Magnesium isotopic composition of metasomatized upper sub-arc mantle and its implications to Mg cycling in subduction zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 278, 219-334.

Hu, Y., Teng, F.Z., Chauvel, C., (2021a). Potassium isotope evidence for sedimentary input to the mantle source of Lesser Antilles lavas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 295, 98-111.

Hu, Y., Teng, F.Z., Helz, R.T., Chauvel, C., (2021b). Potassium isotope fractionation during magmatic differentiation and the composition of the mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 126, 2020JB021453.

Huang, F., Zhang, Z., Lundstrom, C.C., Zhi, X. (2011a), Iron and magnesium isotopic compositions of peridotite xenoliths from Eastern China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 3318-3334.

Huang, S., Farkas, J., Jacobsen, S., (2010). Calcium isotopic fractionation between clinopyroxene and orthopyroxene from mantle peridotites. *Earth and Planetary Science Letters*, 292, 337-344.

Huang, S., Farkas, J., Jacobsen, S.B., (2011b), Stable calcium isotopic compositions of Hawaiian shield lavas: evidence for recycling of ancient marine carbonates into the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 4987-97.

Huang, J., Huang, F., Wang, Z., Zhang, X., Yu, H., (2017). Copper isotope fractionation during partial melting and melt percolation in the upper mantle: Evidence from massif peridotites in Ivrea-Verbano Zone, Italian Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 211, 48-63.

Huang, J., Zhang, X.C., Chen, S., Tang, L., Wörner, G., Yu, H., Huang, F., (2018). Zinc isotope systematics of Kamchatka-Aleutian arc magmas controlled by mantle melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238, 85-101.

Huang, F., Zhou, C., Wang, W., Kang, J., Wu, Z., (2019). First-principles calculations of equilibrium Ca isotope fractionation: implications for oldhamite formation and evolution of lunar magma ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 510, 153–160.

Ikehata, K., Hirata, T., (2012). Copper isotope characteristics of copper-rich minerals from the Horoman peridotite complex, Hokkaido, Northern Japan. *Economic Geology*, 107, 1489-1497.

Ionov, D.A., Kang, J., (2025). New tools and new scales to study peridotites: Non-traditional stable isotopes in the mantle. *Treatise on Geochemistry (Third Edition)*, 1, 425-461.

Ionov, D.A., Bigot, F., Braga, R., (2017). The provenance of the lithospheric mantle in continental collision zones: Petrology and geochemistry of peridotites in the Ulten Nonsberg Zone (Eastern Alps). *Journal of Petrology*, 58, 1451–1472.

Ionov, D.A., Hoefs, J., Harmon, R. (2024). The stable isotope character of the Earth's mantle – A review. *Chemical Geology*, 670, 122444.

Ionov, D.A., Seitz, H.M., (2008). Lithium abundances and isotopic compositions in mantle xenoliths from subduction and intra-plate settings: mantle sources vs. eruption histories. *Earth and Planetary Science Letters*, 266, 316-331.

Ionov, D.A., Wang, K., (2021). Potassium distribution and isotope composition in the lithospheric mantle in relation to global Earth's reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 309, 151-170.

Jeffcoate, A.B., Elliott, T., Kasemann, S.A., Ionov, D., Cooper, K., Brooker, R., (2007). Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 202-218.

Johnson, C.M., Beard, B.L., Albarede, F., (2004). Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55, 855 s.

Kang, J.T., Zhu, H.L., Liu, Y.F., Liu, F., Wu, F., Hao, Y.T., Zhi, X.C., Zhang, Z.F., Huang, F., (2016). Calcium isotopic composition of mantle xenoliths and minerals from Eastern China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 174, 335-334.

Kang, J.T., Ionov, D.A., Liu, F., Zhang, C.L., Golovin, A.V., Qin, L.P., Zhang, Z.F., Huang, F., (2017). Calcium isotopic fractionation in mantle peridotites by melting and metasomatism and Ca isotope composition of the Bulk Silicate Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 474, 128-137.

Kang, J.T., Ionov, D.A., Zhu, H.L., Liu, F., Zhang, Z.F., Liu, Z., Huang, F., (2019). Calcium isotope sources and fractionation during melt-rock interaction in the lithospheric mantle: evidence from pyroxenites, wehrlites, and eclogites. *Chemical Geology*, 524, 272-282.

Kang, J.T., Zhou, C., Huang, J.Y., Hao, Y.T., Liu, F., Zhu, H.L., Zhang, Z.F., Huang, F., (2020). Diffusion- driven Ca-Fe isotope fractionations in the upper mantle: Implications for mantle cooling and melt infiltration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 290, 41-58.

Kang, J.T., Qi, Y.H., Li, K., Bai, J.H., Zheng, W., Zhang, Z.F., Huang, F., (2021). Calcium isotope compositions of arc magmas: implications for Ca and carbonate recycling in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 306, 1-13.

Kempton, P.D., Mathur, R., Harmon, R.S., Bell, A., Hoefs, J., Shaulis, B., (2022). Cu-isotope evidence for subduction modification of lithospheric mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 23, e2022GC010436.

Klaver, M., Ionov, D., Takazawa, E., Elliott, T., (2020). The non-chondritic Ni-isotope composition of Earth's mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 268, 405-421.

König, S., Wille, M., Voegelin, A., Schoenberg, R., (2016). Molybdenum isotope systematics in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 447, 95-102

Krabbe, N., Kruijer, T.S., Kleine, T., (2017). Tungsten stable isotope compositions of terrestrial samples and meteorites determined by double spike MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 450, 135-144.

Krienitz, M.S., Garbe-Schoenberg, C.D., Romer, R.L., Meixner, A., Haase, K.M., Stroncik, N.A., (2012). Lithium isotope variations in ocean island basalts: implications for the development of mantle heterogeneity. *Journal of Petrology*, 53, 2333-2347.

Kurzweil, F., Münker, C., Grupp, M., Braukmüller, N., Fechtner, L., Christian, M., Hohl, S.V., Schoenberg, R., (2019). The stable tungsten isotope composition of modern igneous reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 251, 176-191.

Lai, Y.-J., Pogge von Strandmann, P.A.E., Dohmen, R., Takazawa, E., Elliott, T., (2015). The influence of melt infiltration on the Li and Mg isotopic composition of the Horoman peridotite massif. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164, 318–332.

Leeman, W., Tonarini, S., Turner, S., (2017). Boron isotope variations in Tonga-Kermadec-New Zealand arc lavas: Implications for the origin of subduction components and mantle influences. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18, 1126–1162.

Li, H.Y., Zhao, R.P., Li, J., Tamura, Y., Spencer, C., Stern, R.J., Ryan, J.G., Xu, Y.G., (2021). Molybdenum isotopes unmask slab dehydration and melting beneath the Mariana arc. *Nature Communications*, 12, 6015.

Li, W., Coogan, L.A., Wang, K., Takahashi, Y., Shakouri, S., Hu, Y., Liu, X.M., (2024). Hydrothermal origin of heavy potassium isotope compositions in altered oceanic crust: Implications for

tracing the elemental cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 625, 118448.

Liang, Y.H., Halliday, A.N., Siebert, C., Fitton, J.G., Burton, K.W., Wang, K.L., Harvey, J., (2017). Molybdenum isotope fractionation in the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 199, 91–111.

Liu, S.A., Huang, J., Liu, J., Wörner, G., Yang, W., Tang, Y.J., Chen, Y., Tang, L., Zheng, J., Li, S., (2015). Copper isotope composition of the silicate Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 427, 95–103.

Liu, H., Xiao, Y., Sun, H., Tong, F., Heuser, A., Churikova, T., Wörner, G., (2020). Trace elements and Li isotope compositions across the Kamchatka arc: Constraints on slab-derived fluid sources. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 125, e2019JB019237.

Liu, H., Xue, Y.Y., Zhang, G., Sun, W.D., Tian, Z., Tuller-Ross, B., Wang, K., (2021). Potassium isotopic composition of low-temperature altered oceanic crust and its impact on the global K cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 311, 59–73.

Liu, X.N., Hin, R.C., Coath, C.D., van Soest, M., Melekhova, E., Elliott, T., (2022). Equilibrium olivine-melt Mg isotopic fractionation explains high  $\delta^{26}\text{Mg}$  values in arc lavas. *Geochemical Perspectives Letters*, 22, 42–47.

Liu, X.N., Hin, R.C., Coath, C.D., Bizimis, M., Su, L., Ionov, D.A., Takazawa, E., Brooker, R., Elliott, T., (2023a). The magnesium isotope composition of the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 358, 12–26.

Liu, W.R., Wang, Z.Z., Liu, S.A., (2023b). Zinc isotope systematics of deep crustal xenoliths from the southeastern North

China craton and implications for intra-crustal differentiation. *Lithos*, 448–449, 107178.

Liu, S.A., Rudnick, R.A., Liu, W.R., Teng, F.Z., Wu, T.H., Wang, Z.Z., (2023c). Copper isotope evidence for sulfide fractionation and lower crustal foundering in making continental crust. *Science Advances*, 9, eadg6995.

Ma, H., Xu, L.J., Shen, J., Liu, S.A., Li, S., (2022). Chromium isotope fractionation during magmatic processes: Evidence from mid-ocean ridge basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 327, 79–95.

Macris, C.A., Manning, C.E., Young, E.D., (2015). Crystal chemical constraints on inter-mineral Fe isotope fractionation and implications for Fe isotope disequilibrium in San Carlos mantle xenoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 154, 168–185.

Marschall, H.R., Wanless, V.D., Shimizu, N., Pogge von Strandmann, P.A., Elliott, T., Monteleone, B.D., (2017). The boron and lithium isotopic composition of mid-ocean ridge basalts and the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 207, 102–138.

McCoy-West, A.J., Fitton, J.G., Pons, M.L., Inglis, E.C., Williams, H.M., (2018). The Fe and Zn isotope composition of deep mantle source regions: Insights from Baffin Island picrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238, 542–562.

Millet, M.A., Dauphas, N., Greber, N.D., Burton, K.W., Dale, C.W., Debret, B., Macpherson, C.G., Nowell, G.M., Williams, H.M., (2016). Titanium stable isotope investigation of magmatic processes on the Earth and Moon. *Earth and Planetary Science Letters*, 449, 197–205.

Nielsen, S.G., Prytulak, J., Wood, B.J., Halliday, A.N., (2014). Vanadium isotopic difference between the silicate Earth and meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 389, 167–175.

Novella, D., MacLennan, J., Shorttle, O., Prytulak, J., Murton, B.J., (2020). A multi-proxy investigation of mantle oxygen fugacity along the Reykjanes Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 531, 115973.

Ottolini, L., Laporte, D., Raffone, N., Devidal, J.L., Le Fèvre, B., (2009). New experimental determination of Li and B partition coefficients during upper mantle partial melting. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 157, 313–325.

Palme, H., O’Neil, H.St.C., (2014). Cosmochemical estimates of mantle composition. In: Carlson, R.W. (Ed.), *Treatise on Geochemistry* (2nd Edition), Elsevier, 1–39.

Parendo, C.A., Jacobsen, S.B., Kimura, J.I., Taylor, R.N., (2022). Across-arc variations in K-isotope ratios in lavas on the Izu arc: Evidence for progressive depletion of the slab in K and similarly mobile elements. *Earth and Planetary Science Letters*, 578, 117291.

Penniston-Dorland, S., Liu, X.-M., Rudnick, R.L., (2017). Lithium isotope geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82, 165–217.

Pickard, H., Palk, E., Schönbächler, M., Moore, R.E.T., Coles, B.J., Kreissig, K., Nilsson-Kerr, K., Hammond, S.J., Takazawa, E., Hémond, C., Tropper, P., Barfod, D.H., Rehkämper, M., (2022). The cadmium and zinc isotope compositions of the silicate Earth – Implications for terrestrial volatile accretion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 338, 165–180.

Pogge von Strandmann, P.A.E., Elliott, T., Marschall, H.R., Coath, C., Lai, Y.J., Jeffcoate, A.B., Ionov, D.A., (2011). Variations of Li and Mg isotope ratios in bulk chondrites and mantle xenoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 5247–5268.

Prytulak, J., Nielsen, S.G., Ionov, D.A., Halliday, A.N., Harvey, J., Kelley, K.A., Niu, Y.L., Peate, D.W., Shimizu, K., Sims,

K.W., (2013). The stable vanadium isotope composition of the mantle and mafic lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, 365, 177–189.

Prytulak, J., Sossi, P.A., Halliday, A.N., Plank, T., Savage, P.S., Woodhead, J.D., (2016). Stable vanadium isotopes as a redox proxy in magmatic systems? *Geochemical Perspectives Letters*, 3, 75–84.

Qi, Y.H., Wu, F., Ionov, D.A., Puchtel, I.S., Carlson, R.W., Nicklas, R.W., Yu, H.M., Kang, J.T., Li, C.H., Huang, F., (2019). Vanadium isotope composition of the bulk silicate Earth: Constraints from peridotites and komatiites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 259, 288–301.

Qu, Y.R., Liu, S.A., Wu, H., Li, M.L., Tian, H.C., (2022). Tracing carbonate dissolution in subducting sediments by zinc and magnesium isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 319, 56–72.

Regier, M.E., Smit, K.V., Chalk, T.B., Stachel, T., Stern, R.A., Smith, E.M., Foster, G.L., Bussweiler, Y., DeBuhr, C., Burnham, A.D., Harris, J.W., (2023). Boron isotopes in blue diamond record seawater-derived fluids in the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 602, 117923.

Richter, F.M., Dauphas, N., Teng, F.Z., (2009). Non-traditional fractionation of non-traditional isotopes: Evaporation, chemical diffusion and Soret diffusion. *Chemical Geology*, 258, 92–103.

Richter, F.M., Watson, B., Chaussidon, M., Mendybaev, R., Ruscitto, D., (2014). Lithium isotope fractionation by diffusion in minerals. Part 1: Pyroxenes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126, 352–370.

Richter, M., Nebel, O., Schwindinger, M., Nebel-Jacobsen, Y., Dick, H.J., (2021). Competing effects of spreading rate, crystal fractionation and source variability on Fe isotope systematics in mid-ocean ridge lavas. *Scientific Reports*, *11*, 4123.

Rudnick, R.L., Gao, S., (2014). Composition of the continental crust. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry* (2nd Edition), Elsevier, Oxford, 1–51.

Rudnick, R.L., Ionov, D.A., (2007). Lithium elemental and isotopic disequilibrium in minerals from peridotite xenoliths from far-east Russia: Product of recent melt/fluid–rock reaction. *Earth and Planetary Science Letters*, *256*, 1–2.

Ruttor, S., Nebel, O., Williams, H., Beier, C., Richter, M., Nebel-Jacobsen, Y., Romer, R.H., Turner, S.P., Soderman, C.R., (2022). Iron isotope evidence in ocean island basalts for plume- and plate-controlled melting, Sao Miguel, Azores. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *335*, 111–123.

Saunders, N.J., Barling, J., Harvey, J., Halliday, A.N., (2020). Heterogeneous nickel isotopic compositions in the terrestrial mantle – Part 1: Ultramafic lithologies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *285*, 129–149.

Saunders, N.J., Barling, J., Harvey, J., Fitton, G., Halliday, A.N., (2022). Heterogeneous nickel isotope compositions of the terrestrial mantle – Part 2: Mafic lithologies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *317*, 349–364.

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*, *1*, 53–64.

Schoenberg, R., Zink, S., Staubwasser, M., von Blanckenburg, F., (2008). The stable Cr isotope inventory of solid

Earth reservoirs determined by double-spike MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 249, 294–306.

Schoenberg, R., Merdian, A., Holmden, C., Kleinhanns, I.C., Haßler, K., Wille, M., Reitter, E., (2016). The stable Cr isotope compositions of chondrites and silicate planetary reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 183, 14–30.

Seitz, H.M., Brey, G.P., Lahaye, Y., Durali, S., Weyer, S., (2004). Lithium isotopic signatures of peridotite xenoliths and isotopic fractionation at high temperature between olivine and pyroxenes. *Chemical Geology*, 212, 163–177.

Shannon, R., (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32, 751–767.

Shen, J., Zuo, Z., Yang, B., Ionov, D.A., Li, W.Y., Qin, L., (2023). Chromium isotope variations in garnet-facies mantle rocks and their minerals: Implications for Cr isotope behavior in high-temperature processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 360, 122–137.

Soderman, C.R., Shorttle, O., Matthews, S., Williams, H.M., (2022). Global trends in novel stable isotopes in basalts: Theory and observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 318, 388–414.

Sossi, P., Prytulak, J., O'Neill, H.S., (2018a). Experimental calibration of vanadium partitioning and stable isotope fractionation between hydrous granitic melt and magnetite at 800 °C and 0.5 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 173, 1–18.

Sossi, P., Moynier, F., van Zuilen, K., (2018b). Volatile loss following cooling and accretion of the Moon revealed by chromium isotopes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115, 10920–10925.

Sossi, P., Nebel, O., O'Neill, H.St.C., Moynier, F., (2018c). Zinc isotope composition of the Earth and its behaviour during planetary accretion. *Chemical Geology*, 477, 73–84.

Straub, S.M., Layne, G.D., (2002). The systematics of boron isotopes in Izu arc front rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 198, 25–39.

Stubbs, D., Yang, R., Coath, C.D., John, T., Elliott, T., (2022). Tungsten isotopic fractionation at the Mariana arc and constraints on the redox conditions of subduction zone fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 334, 135–154.

Sun, P., Niu, Y., Guo, P., Duan, M., Chen, S., Gong, H., Wang, X., Xiao, Y., (2020). Large iron isotope variation in the eastern Pacific mantle as a consequence of ancient low-degree melt metasomatism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 286, 269–288.

Sun, J., Zhu, X.-K., Belshaw, N.S., Chen, W., Henderson, G.M., Feng, X., Li, Q., Zhang, H., Zhao, X., Liu, Y., et al., (2021). Ca isotope systematics of carbonatites: Insights into carbonatite source and evolution. *Geochemical Perspectives Letters*, 17, 34–39.

Tang, Y.J., Zhang, H.F., Nakamura, E., Moriguti, T., Kobayashi, K., Ying, J.F., (2007). Lithium isotope systematics of peridotite xenoliths from Hannuoba, North China craton: Implications for melt-rock interaction in the considerably thinned lithospheric mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 4327–4341.

Teng, F.Z., (2017). Magnesium isotopes in the Earth's lithosphere. *Geochemical Perspectives*, 6, 1–84.

Teng, F.Z., Dauphas, N., Huang, S., Marty, B., (2013). Iron isotope systematics of oceanic basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 107, 12–26.

Teng, F.-Z., Hu, Y., Chauvel, C., (2016). Magnesium isotope geochemistry in arc volcanism. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113, 7082–7087.

Teng, F.Z., Dauphas, N., Watkins, J., (2017). Non-traditional stable isotopes: Geochemistry and applications. *Elements*, 13, 233–237.

Teng, F.Z., Li, W.-Y., Ke, S., Marty, B., (2010). Magnesium isotopic systematics of mantle materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 4150–4166.

Tonarini, S., Agostini, S., Doglioni, C., Innocenti, F., Manetti, P., (2007). Evidence for serpentinite fluid in convergent margin systems: The example of El Salvador (Central America) arc lavas. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8, Q09014.

Tuller-Ross, B., Marty, B., Chen, H., Kelley, K.A., Lee, H., Wang, K., (2019). Potassium isotope systematics of oceanic basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 259, 144–154.

Turner, S.J., Barickman, M.H., Rodriguez, J., Fike, D.A., Jones, C.M., Wang, K., Savov, I.P., Agostini, S., Krawczynski, M.J., Parai, R., (2023). Boron isotopes in Central American volcanics indicate a key role for the subducting oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 619, 118289.

Valdes, M.C., Bermingham, K.R., Huang, S., Simon, J.I., (2021). Calcium isotope cosmochemistry. *Chemical Geology*, 581, 120936.

Wagner, L.J., Kleinhanns, I.C., Varas-Reus, M.I., Rosca, C., König, S., Bach, W., Schoenberg, R., (2023). Light stable Cr isotope compositions of mid-ocean ridge basalts: Implications for mantle source composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 353, 76–91.

Walowski, K.J., Kirstein, L.A., DeHoog, J.C., Elliott, T., Savov, I.P., Jones, R.E., EIMF., (2021). Boron recycling in the mantle: Evidence from a global comparison of ocean island basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 302, 83–100.

Wang, K., Ionov, D.A., (2023). Potassium isotope evidence for slab-derived fluids in the sub-arc mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 619, 118315.

Wang, Z.Z., Liu, S.A., Ke, S., Liu, Y.C., Li, S.G., (2016a). Magnesium isotope heterogeneity across the cratonic lithosphere in eastern China and its origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 451, 77–88.

Wang, Z.Z., Liu, S.A., Liu, J., Huang, J., Xiao, Y., Chu, Z.Y., Zhao, X.M., Tang, L., (2017). Zinc isotope fractionation during mantle melting and constraints on the Zn isotope composition of Earth's upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 198, 151–167.

Wang, X.J., Chen, L.H., Hofmann, A.W., Hanyu, T., Kawabata, H., Zhong, Y., Xie, L.W., Shi, J.H., Miyazaki, T., Hirahara, Y., Takahashi, T., (2018). Recycled ancient ghost carbonate in the Pitcairn mantle plume. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115, 8682–8687.

Wang, S.-J., Wang, W., Zhu, J.-M., Wu, Z., Liu, J., Han, G., Teng, F.-Z., Huang, S., Wu, H., Wang, Y., (2021). Nickel isotopic evidence for late-stage accretion of Mercury-like differentiated planetary embryos. *Nature Communications*, 12, 294.

Weyer, S., Ionov, D., (2007). Partial melting and melt percolation in the mantle: The message from Fe isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 259, 119–133.

Williams, H.M., Peslier, A.H., McCammon, C., Halliday, A.N., Levasseur, S., Teutsch, N., Burg, J.P., (2005). Systematic iron

isotope variations in mantle rocks and minerals: The effects of partial melting and oxygen fugacity. *Earth and Planetary Science Letters*, 235, 435–452.

Willbold, M., Elliott, T., (2017). Molybdenum isotope variations in magmatic rocks. *Chemical Geology*, 449, 253–268.

Willbold, M., Elliott, T., (2023). Molybdenum isotopic evidence for subduction-modified recycled mafic oceanic crust in the mantle sources of oceanic island basalts from La Palma and Hawaii. *Earth and Planetary Science Letters*, 621, 118399.

Wu, F., Qi, Y., Perfit, M.R., Gao, Y., Langmuir, C.H., Wanless, V.D., Yu, H., Huang, F., (2018). Vanadium isotope compositions of mid-ocean ridge lavas and altered oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 493, 128–139.

Wu, F., Owens, J.D., Huang, T., Sarafian, A., Huang, K.-F., Sen, I.S., Horner, T.J., Blusztajn, J., Morton, P., Nielsen, S.G., (2019). Vanadium isotope composition of seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 244, 403–415.

Wu, F., Zeng, Z., (2023). Vanadium isotope geochemistry, recent advancements and developments in vanadium isotopic analysis by MC-ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 44, 298–310.

Xia, J., Qin, L., Shen, J., Carlson, R., Ionov, D.A., Mock, T.D., (2017). Chromium isotope heterogeneity in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 464, 103–115.

Yang, J., Siebert, C., Barling, M.J., Savage, P., Liang, Y.H., Halliday, A.N., (2015). Absence of molybdenum isotope fractionation at Hekla, Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 152, 126–136.

Yu, Y., Huang, X.L., Chung, S.L., Li, J., Lai, Y.M., Setiawan, I., Sun, M., (2022). Molybdenum isotopic constraint from Java on

slab inputs to subduction zone magmatism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 332, 1–8.

Yuan, S., Li, H., Arculus, R.J., He, Y., Ke, S., Sun, W., (2023). Heavy magnesium isotopic compositions of basalts erupted during arc inception: Implications for the mantle source underlying the nascent Izu-Bonin-Mariana arc. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 352, 14–23.

Zhang, X.Y., Chen, L.H., Wang, X.J., Hanyu, T., Hofmann, A.W., Komiya, T., Nakamura, K., Kato, Y., Zeng, G., Gou, W.X., Li, W.Q., (2022). Zinc isotopic evidence for recycled carbonate in the deep mantle. *Nature Communications*, 13, 6085.

Zhang, W., Kitagawa, H., Nakamura, E., (2023). Lithium isotope constraints on slab and mantle contribution to arc magmas. *Journal of Geophysical Research*, 128, JB025670.

Zhao, X., Zhang, H., Zhu, X., Tang, S., Yan, B., (2012). Iron isotope evidence for multistage melt–peridotite interactions in the lithospheric mantle of eastern China. *Chemical Geology*, 292, 127–139.

Zhao, X., Zhu, X., Zhu, B., Zhang, H., Cao, H., (2015). Effects of melt percolation on iron isotopic variation in peridotites from Yangyuan, North China Craton. *Chemical Geology*, 401, 96–110.

Zhao, X., Zhang, Z.F., Huang, S., Liu, Y., Li, X., Zhang, H., (2017). Coupled extremely light Ca and Fe isotopes in peridotites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 208, 368–380.

Zhao, X., Li, Z., Jia, X., Evans, N., et al., (2021). Multi-stage metasomatism revealed by trace element content and Fe isotopic composition of minerals in peridotite xenoliths from Niutoushan in the Cathaysia Block, South China. *Lithos*, 406–407, 106506.

Zhong, Y., Chen, L.H., Wang, X.J., Zhang, G.L., Xie, L.W., Zeng, G., (2017). Magnesium isotopic variation of oceanic island basalts generated by partial melting and crustal recycling. *Earth and Planetary Science Letters*, 463, 127–135.

Zhu, X.K., Guo, Y., Williams, R.J.P., O'Nions, R.K., Matthews, A., Belshaw, N.S., Canters, G.W., de Waal, E.C., Weser, U., Burgess, B.K., Salvato, B., (2002). Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 200, 47–62.

Zhu, H., Liu, F., Li, X., Wang, G., Zhang, Z., Sun, W., (2018). Calcium isotopic compositions of normal mid-ocean ridge basalts from the southern Juan de Fuca Ridge. *Journal of Geophysical Research*, 123, 1303–1313.

Zhu, H., Du, L., Li, X., Zhang, Z., Sun, W., (2020). Calcium isotopic fractionation during plate subduction: Constraints from back-arc basin basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 270, 379–393.

Zhu, H., Ionov, D.A., Du, L., Zhang, Z., Sun, W., (2021). Ca-Sr isotope and chemical evidence for distinct sources of carbonatite and silicate mantle metasomatism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 312, 158–179.

Zou, Z., Wang, Z., Xu, Y.G., Ciazela, J., Wang, X., Foley, S., Zhang, W.Q., Li, W., Li, M., Liu, Y., (2024). Contrasting Cu isotopes in mid-ocean ridge basalts and lower oceanic crust: Insights into the oceanic crustal magma plumbing systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 627, 118563.

