碲同位素研究进展及其地质应用展望

陈加杰^{1,2)},冷成彪¹⁾,许德如^{1,2)},王大钊¹⁾,李凯旋¹⁾

1) 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室,南昌,330013; 2) 东华理工大学地球科学学院,南昌,330013

内容提要:多接收电感耦合等离子体质谱仪以及色谱分离和纯化方法的应用,大大提高了碲(Te)同位素的分析精度和效率,推动了碲同位素研究。本文综述了 Te 同位素研究的最新进展及其地质应用。碲具有亲硫和亲氧双重属性,同时具有一定的挥发性。自然界(包括陨石)中碲同位素(∂^{130/125} Te)的变化范围为一4.12‰~2.15‰。 其同位素分馏受到不同过程的控制,其中球粒陨石碲同位素分馏主要受陨石形成过程中碲的蒸发和冷凝过程的控制,该过程中可引起高达 6.9‰的分馏;自然界中氧化还原反应也可以引起较大的碲同位素分馏(4‰),因此碲同位 素可能成为反应成岩成矿过程中氧化-还原条件变化的指标;此外,有机溶剂(如石油)参与的萃取作用可引起 1.8‰的碲同位素分馏效应,这一效应在重稳定同位素研究过程中需要引起足够的重视。随着碲同位素分馏机制 的进一步明晰,碲可能在示踪成矿物质来源、限定成矿时间以及指导矿产勘查等方面得到更为广泛的应用。

关键词:碲同位素;测试方法;分馏机理;地质应用

碲(Te)作为稀散元素中的一员,在高科技领域 有着重要的应用(Schulz et al., 2017)。全球碲资 源量约为 24000 t(2014 年估计值),其中秘鲁(3600 t)、美国(3500 t)和加拿大(800 t)的资源量排在前 三位(Schulz et al., 2017)。地壳中碲的含量非常 低 $(0.4 \times 10^{-9} \sim 12 \times 10^{-9})$ (McDonough and Sun, 1995),大部分岩浆岩的碲含量只有 n×10⁻⁹或者 $10n \times 10^{-9}$ (Beaty and Manuel, 1973; Forrest et al., 2009),但花岗岩类岩石的碲含量相对较高,可 达 100n×10⁻⁹(Beaty and Manuel, 1973)。研究表 明,与碱性岩相关的造山型和浅成低温热液型金矿 床中,碲的含量可达主量元素级别(Liu et al., 2013)。目前世界上独立的碲矿床仅有两例,分别是 我国四川的大水沟浅成低温热液脉型金-碲矿(Mao et al., 2002)和瑞典的 Kankberg 浅成低温热液型 矿床(Schulz et al., 2017)。此外,自然界很多矿床 中发现伴生碲的存在,存在或预期存在经济价值的 伴生碲矿床包括斑岩-砂卡岩矿床、VMS 矿床、岩浆 矿床、IOCG 矿床、浅成低温热液矿床、造山型和卡 林型金矿床等类型(Schulz et al., 2017)。

自然界中,碲存在8个同位素,分别是¹²⁰Te (0.09%), ¹²² Te (2.55%), ¹²³ Te (0.89%), ¹²⁴ Te (4.74%), ¹²⁵ Te (7.07%), ¹²⁶ Te (18.84%), ¹²⁸ Te (31.74%)和¹³⁰Te(34.08%),其中¹²⁰Te、¹²³Te、 ¹²⁸ Te和¹³⁰ Te 具有弱的放射性,但是考虑他们的半 衰期均很长(大于 2.2×10¹⁶ a),其放射性衰变对同 位素组成的影响可以忽略不计,因此通常作为稳定 同位素(Fehr et al., 2004; Hoefs, 2015)。不同环 境下,碲表现出亲氧和亲硫双重属性;自然界中,碲 存在 6 个价态, 分别为-2、-1、0、+2、+4和+6(Fornadel et al., 2017), 地表氧化环境下多以+4 和+6价的碲酸盐或亚碲酸盐的形式存在(Housley et al., 2011), 地球内部, 碲常以-2价金属碲化物 或者0价自然碲等形式存在于岩浆或者热液矿床 中,尤其是一些低温热液或者造山型金矿床中(Bi et al., 2011; Cook et al., 2009)。已有研究表明,在 热液系统中碲既能以氧化物相在溶液中迁移,也能 以气体相迁移(Bi et al., 2011; Cook et al.,

注:本文为江西省教育厅科技计划项目(编号 GJJ18038787)、东华理工大学博士科研启动基金项目(编号 DHBK2018009)和国家自然科学基金项目(编号 41673051)资助成果。

收稿日期:2019-12-19;改回日期:2020-03-23;网络发表日期:2020-03-28;责任编辑:周健。

作者简介:陈加杰,男,1989年生。博士,讲师,主要从事岩石学及矿床学研究。Email: chenjiajie03@126.com。通讯作者:冷成彪,男,博士,研究员,主要从事矿床地质与地球化学方面的研究。Email: lcb8207@163.com。

引用本文:陈加杰,冷成彪,许德如,王大钊,李凯旋.2020. 碲同位素研究进展及其地质应用展望. 地质学报,94(5):1655~1663, doi: 10.19762/j. cnki. dizhixuebao. 2020147. Chen Jiajie, Leng Chengbiao, Xu Deru, Wang Dazhao, Li Kaixuan. 2020. Analytical techniques for tellurium stable isotopes and their geological applications: a review. Acta Geologica Sinica, 94(5):1655~1663.

2009)。

研究过程中,低含量的碲在测试分析上有极大 困难,早期碲同位素的研究多采用(阳离子或阴离 子)热电离质谱仪(P-TIMS 或者 N-TIMS)(Smith et al., 1978; Smithers and Krouse, 1968),但是因 为碲的第一电离能较高(~9 eV),热电离的效率较 低,导致获得的数据误差较大。随着新的化学纯化 (如多步色谱分离) (Smith et al., 1978; Smithers and Krouse, 1968)、质量歧视校正方法(Fornadel et al., 2014; Fukami et al., 2018)和多接收电感耦合 等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)等的应用,碲同位 素的测试精度得到了极大的提高(Fehr et al., 2004),新方法被广泛用来测试陨石的碲同位素组 成(Fehr et al., 2004, 2006, 2009),并且逐渐运 用在地球样品,如沉积岩中的黄铁矿和多金属热 液矿床中的含碲矿物(Fehr et al., 2005; Fornadel et al., 2017)等。近些年来,碲同位素的研究取得 了一定的进展,并显示出较大的潜在应用前景。 基于前人资料,本文总结了目前碲同位素分析测 试常用的流程,并探讨了未来碲同位素应用可能 取得突破的方向,以期引起我国学者对碲同位素 相关领域研究的重视。

1 碲同位素的表示方法

碲(Te)与硫(S)和硒(Se)同属第 VI 主族元素, 在地球系统中,它们的地球化学行为极为相似。同 传统的稳定同位素硫(S)、氢(H)等的表示方法相 似,碲同位素也采用相对于标准物质碲同位素比值 的差异来表示。考虑到碲同位素之间的质量差较大 (¹²⁰ Te 和¹³⁰ Te 的质量差达 8.33%),同时理论计算 表明碲同位素在实验室或者自然过程中会发生显著 的分馏(Smithers and Krouse, 1968),因此碲同位 素通常不采用万分分馏($\epsilon^{m/125}$ Te)的方式来表示,而 是用的千分分馏的方式(Smith et al., 1978):

$$\delta^{m} \mathrm{Te}(\%_{0}) = \{ \frac{({}^{m} \mathrm{Te}/{}^{125} \mathrm{Te})_{\mathrm{sample}}}{({}^{m} \mathrm{Te}/{}^{125} \mathrm{Te})_{\mathrm{STD}}} - 1 \} \times 1000$$

其中 STD 代表标准物质,m 可以根据需要选择不同 的同位素(¹²² Te、¹²⁴ Te、¹²⁶ Te、¹²⁸ Te 或¹³⁰ Te),选择 ¹²⁵ Te作为参考同位素是因为¹²⁵ Te 有较高的自然含 量,同时同质异位干扰弱(Fornadel et al., 2014)。 值得注意的是,早期的研究也有学者将¹³⁰ Te 作为参 考同位素(Smithers and Krouse, 1968),万分分馏 的表示方法也偶尔使用(Fehr et al., 2004)。

由碲同位素的表示公式不难看出,标准物质的 不同会影响获得的 δ^{m/125} Te 值,使用相同的标准物 质计算的 δ^{m/125} Te 利于进行对比,然而目前国际上 还没有普遍认可的标准物质。早期研究者曾经使用 来自安大略湖 Coppercliff 精炼碲的同位素组成作 为参考标准(Smith et al., 1978);但是,现今研究者 更多的使用纯碲经酸溶后的溶液作为参考物质。 Fehr et al. (2004)在研究陨石和黄铁矿-磁黄铁矿的 碲同位素组成时将纯碲(来自美国)溶于 2M HNO3 中作为标准溶液(~100 µg/mL),而 Fukami and Yokoyama (2014)则使用了来自日本 Kanto Chemical 公司的碲标准溶液作为参考。虽然制作 标准溶液的纯碲的生产公司不同,这些标准溶液同 位素组成的测试方法也存在差异(表 1),但是除 了¹²³ Te/¹²⁸ Te 外,在误差范围内不同方法获得的这 些标准溶液的同位素组成基本一致(Fukami and Yokoyama, 2014)。从表 1 中可以看出,利用 N-TIMS 获得的¹²³ Te/¹²⁸ Te 比值相对于 MC-ICP-MS 获得的比值偏低,这可能与123Sb在 N-TIMS 测试中 的电离效率相对于 MC-ICP-MS 要低很多相关 (Fukami and Yokoyama, 2014).

表1 不同分析方法获得的不同公司碲标准溶液的同位素组成

Table 1 Summary of Te isotopic compositions obtained for various standards by different techniques							5
标准溶液	分析方法	$^{120}{ m Te}/^{128}{ m Te}$	$^{122}{ m Te}/^{128}{ m Te}$	$^{123}{ m Te}/^{128}{ m Te}$	$^{125}{ m Te}/^{128}{ m Te}$	$^{126}{ m Te}/^{128}{ m Te}$	$^{130}{ m Te}/^{128}{ m Te}$
Fukami and Yoloyama, 2014 (Kanto Chemical)	N-TIMS	0.002901 ± 25	0.079648±28	0.027865±18	0.222011±22	0.592222 \pm 26	1.076120 ± 71
Lee and Halliday,1995 (Johnson Matthey)	MC-ICP-MS	0.002919 ± 12	0.079603 ± 16	0.027904 ± 12	0.222041±25	0.592264 \pm 34	1.075950 ± 30
Fehr et al. 2004 (Alfa Aesar)	MC-ICP-MS	0.002896 \pm 13	0.079650 ± 11	0.027913 ± 26	0.222003±16	0.592196 \pm 26	1.076148 ± 53

注:所有的碲同位素比值均基于指数法则标准化至124 Te/128 Te=0.14853。

2 碲同位素的分析测试方法

同位素的分析测试精度高低,除了受元素本身

的含量影响,还取决于样品纯化方法、分析测试仪器、分析过程中的质量歧视校正方法(包括同质异位 干扰校正)等因素。早期碲同位素的分析测试主要 依赖于 P-TIMS,获得的数据精度较低。现今主要 通过 MC-ICP-MS 测试碲同位素,与此同时 N-TIMS 仪器测试方法也获得很大的改进。

2.1 碲同位素样品的化学前处理

化学前处理的主要目的有两个,其一是分离和 纯化目标测试元素,其二是消除或者降低同质异位 素或者基质元素的干扰。对于同位素的测试,尤其 是低含量元素的同位素测试,化学前处理是获得高 精度数据的基础。回收率和空白水平是化学前处理 过程中需要考虑的两个重要参数,当回收率不高时, 还需要考虑化学前处理过程中可能发生的同位素分 馏效应的影响。对于碲同位素测试而言,化学前处 理过程需要尽可能的分离 Cd、Sn、Sb、Xe、Ba 等干 扰元素(表 2)。

表 2 Te 同位素分析(MC-ICP-MS)过程中潜在的干扰离子

Table 2	Potential	interferences	of	isobars	and	ion	complex	for	Te	isotopes
---------	-----------	---------------	----	---------	-----	-----	---------	-----	----	----------

相对质量	同位素	干扰离子
120	¹²⁰ Te	${}^{120}\mathrm{Sn}^+ , {}^{119}\mathrm{Sn}\mathrm{H}^+ , {}^{106}\mathrm{Cd}^{14}\mathrm{Na}^+ , {}^{106}\mathrm{Pd}^{14}\mathrm{Na}^+ , {}^{104}\mathrm{Pd}^{16}\mathrm{O}^+ , {}^{104}\mathrm{Ru}^{16}\mathrm{O}^+ , {}^{80}\mathrm{Kr}^{40}\mathrm{Ar}^+ , {}^{80}\mathrm{Se}^{40}\mathrm{Ar}^+ $
122	¹²² Te	$^{122}\mathrm{Sn^{+}}, ^{121}\mathrm{SbH^{+}}, ^{108}\mathrm{Cd^{14}Na^{+}}, ^{108}\mathrm{Pd^{14}Na^{+}}, ^{106}\mathrm{Pd^{16}O^{+}}, ^{106}\mathrm{Cd^{16}O^{+}}, ^{82}\mathrm{Kr^{40}Ar^{+}}, ^{82}\mathrm{Se^{40}Ar^{+}}, ^{82}\mathrm$
123	¹²³ Te	$^{123}\mathrm{Sb^{+}}1^{22}\mathrm{SnH^{+}}1^{22}\mathrm{TeH^{+}}1^{09}\mathrm{Ag^{14}Na^{+}}1^{07}\mathrm{Ag^{16}O^{+}}8^{83}\mathrm{Kr^{40}Ar^{+}}$
124	¹²⁴ Te	${}^{124}Sn^+ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$
125	$^{125}\mathrm{Te}$	124 SnH ⁺ 124 TeH ⁺ 124 XeH ⁺ 111 Cd ¹⁴ Na ⁺ 109 Ag ¹⁶ O ⁺ 85 Rb ⁴⁰ Ar ⁺
126	¹²⁶ Te	${}^{126}\mathrm{Xe}^+ {}^{125}\mathrm{TeH}^+ {}^{112}\mathrm{Cd}^{14}\mathrm{Na}^+ {}^{112}\mathrm{Sn}^{14}\mathrm{Na}^+ {}^{110}\mathrm{Pd}^{16}\mathrm{O}^+ {}^{110}\mathrm{Cd}^{16}\mathrm{O}^+ {}^{86}\mathrm{Kr}^{40}\mathrm{Ar}^+ {}^{86}\mathrm{Sr}^{40}\mathrm{Ar}^+$
128	¹²⁸ Te	${}^{128}\mathrm{Xe}^+ {}^{127}\mathrm{IH}^+ {}^{114}\mathrm{Cd}^{14}\mathrm{Na}^+ {}^{114}\mathrm{Sn}^{14}\mathrm{Na}^+ {}^{112}\mathrm{Sn}^{16}\mathrm{O}^+ {}^{112}\mathrm{Cd}^{16}\mathrm{O}^+ {}^{88}\mathrm{Sr}^{40}\mathrm{Ar}^+$
130	¹³⁰ Te	${}^{130}\mathrm{Xe^{+}}, {}^{129}\mathrm{XeH^{+}}, {}^{130}\mathrm{Ba^{+}}, {}^{116}\mathrm{Cd^{14}Na^{+}}, {}^{116}\mathrm{Sn^{14}Na^{+}}, {}^{114}\mathrm{Sn^{16}O^{+}}, {}^{114}\mathrm{Cd^{16}O^{+}}, {}^{90}\mathrm{Zr^{40}Ar^{+}}$

注:表中数据来源于 Fehr et al. (2004)。

目前,关于样品的碲同位素分离和纯化主要利 用的是离子交换树脂法(色谱法)。相对很多其他同 位素(如 Os 等)使用的单步色谱法(Selby et al., 2009),碲同位素的化学前处理多使用多步色谱法, 以达到尽可能降低杂质元素的目的。Smith et al. (1978)直接将酸溶后的陨石样品依次载入 3 mL Dowex AG1-X8(100~200 目) 阴离子交换树脂和 0.75 mL Dowex AG50W-X8(100~200 目)阳离子 交换树脂来进行样品的纯化和分离,获得的空白水 平为 0.5±0.2 ng, 并认为该过程中碲可以达到全 部的回收。Fehr et al. (2004)对上述的两步色谱法 做了一定的改进,并将其运用于陨石和硫化物(黄铁 矿和磁黄铁矿)的碲同位素分析,其碲纯化的主要过 程是:首先将样品酸溶,利用溶剂(甲基异丁基酮: MIBK)萃取法将 Te 和样品其他物质分离;然后利 用两步色谱分离法依次分离残存的主要基质元素和 Sn(主要的干扰元素),该过程所用树脂分别为 AG1 X 8 阴离子交换树脂(200~400 目)和 Eichrom Tru-Spec[™]树脂。相对于 Smith et al. (1978)的化 学处理方法,Fehr et al. (2004)的方法在空白水平 方面有了一定的改善(陨石样品<0.3 ng;硫化物样 品<0.03 ng),但是值得注意的是,Fehr et al. (2004)的化学前处理方法中碲的总平均回收率(萃 取和两步色谱分离)只有 75%,这样的回收率必须 考虑色谱分离法对不同同位素差异性选择(质量歧 视)的影响,然而, Fehr et al. (2004)并没有对这一 可能影响进行定量评估。

Fornadel et al. (2014)在研究 Au-Ag-Te 热液 系统中含碲矿物的碲同位素的过程中对碲的纯化 方法进行了调整,他们使用 Bio-Rad AG 1-X8 树脂 对酸溶样品进行一次色谱分离可以清除~99%的 银(可能的干扰元素),并获得了~96%的回收率 (表 3)。同时,他们发现,他们研究的硫化物样品 中镉(Cd)对碲同位素同质异位干扰非常有限(± 0.005‰),而且^{116/114} Cd 值变化与标准溶液碲同 位素比值的变化具有耦合性,证明 Cd 可以作为 质谱分析时同位素质量歧视校正的内标,基于这 种改进的方法获得的^{130/125} Te 的精度达到了 ±0.08‰。

除了上述方法外,Fukami and Yokoyama (2014)针对玄武岩和陨石样品,设计了三步色谱法,其中第一步使用的是 2mL Bio-Rad AG 1-X8 树脂 (200~400 目)来清除主要的基质元素,第二步使用的是 0.2 mL Eichrom Tru-Spec 和 0.1 mL Amberchrom CG-71C 树脂来清除锡(Sn),第三步使用的是 0.01 mL Bio-Rad AG 1-X8 树脂(200~400 目)来清除前两步色谱分离过程中残留的树脂 有机质,该方法的回收率高达~98%(表 3)。

2.2 碲同位素的质谱测量

早期碲同位素的分析主要是利用 P-TIMS 完成,测试过程中将样品置于铼(Re)灯丝上,使用的 电离激发剂为硅胶(silica gel activator)(Smith et

表 3 Te 同位素的化学分离流程

Table 3 Chemical separation procedure of Te

三步色谱法(Fukami and Yokoyama;2014)							
洗脱液	体积(mL)	备注					
柱子 1:2 mL BioRad AG1-X8	3 树脂	树脂载入					
1 M HNO ₃	10	树脂清洗					
H_2O	10						
2MHCl	10	树脂环境调节					
2MHCl (样晶载入)	15	杂质元素洗脱					
2MHCl	15	杂质元素洗脱					
12MHCl	4	杂质元素洗脱					
5M HF	15	杂质元素洗脱					
1M HNO ₃	10	收集洗脱液(Sn, Te)					
柱子 2: 0.2 mL Eichrom TI	0.1 mL Amberchrom						
CG-71C 树脂							
0.5 MHCl	10	树脂清洗和环境调节					
0.5 MHCl (样品载人)	1	收集洗脱液(Te)					
0.5 MHCl	5	收集洗脱液(Te)					
柱子 3: 0.01 mL BioRad AG	1-X8 树脂						
1 MHNO ₃	0.05	树脂清洗					
H_2O	0.2	树脂清洗					
12 MHCl	0.1	树脂环境调节					
12 MHCl 样品载入)	0.1	杂质元素洗脱					
5 M HF	0.05	杂质元素洗脱					
1 MHNO ₃	0.1	收集洗脱液(Te)					
单步色谱法(Fornadel et al.,2014)							
2mL Bio-Rad AG1-X8 树脂	树脂载入						
1 N HNO ₃	10	树脂清洗					
2 NHCl	10	树脂环境调节					
溶有样品的 2 N HCl	2	样品载入					
2 NHCl	23	杂质元素 Ag 洗脱					
10 NHCl	1	丢弃洗脱液					
10 NHCl	3	收集洗脱液					
1 N HNO ₃	9	含 Te 洗脱液					

al., 1977)。随着 N-TIMS 技术的发展, Wachsmann and Heumann(1992)开始将这一技术 应用于碲同位素的分析,并使用 Ba(OH)2 作为激 发剂,这大大提高了离子的生成效率。利用这一方 法,Richter et al. (1998)测试了球粒陨石中金刚石 的碲同位素组成。Lee and Halliday(1995)最早利 用 MC-ICP-MS 对碲同位素进行了分析,测试获得 的数据可与早期 TIMS 或者 NTIMS 获得的数据进 行对比,并且测试的精度提高了两个数量级。 Fukami and Yokoyama(2014)将最新的化学前处理 方法和 N-TIMS 相结合获得的数据质量精度可以 与 MC-ICP-MS 获得的数据进行对比。综合来看, 目前已经很少采用 P-TIMS 方法来测试碲同位素的 组成,N-TIMS 与 MC-ICP-MS 方法可以获得相近 的碲同位素测试精度,但是 N-TIMS 的测试时间较 MC-ICP-MS长很多,这可能是很多研究者更多地 采用 MC-ICP-MS 开展碲同位素研究的原因 (Fornadel et al., 2017; Fehr et al., 2018; Fukam et al., 2018)。

无论采用哪种质谱技术,测试过程中均不可避 免地存在同质异位干扰和质量歧视效应。前述的化 学前处理方法可以大大提高样品的纯度,从而可以 在一定程度上降低同质异位干扰。对于仪器测试来 说,仪器校正包括两方面目的,其一是扣除一部分干 扰元素的同质异位干扰的影响(通过测试对应干扰 离子的某一同位素进行干扰校正),如碲同位素测试 过程中常见的干扰元素 Sn 和 Xe,可以在测试碲的 同时分析¹¹⁸ Sn⁺和¹²⁹ Xe⁺,然后根据同位素的相对 含量进行校正(Fehr et al., 2004);其二是对质量歧 视效应进行修正,通常包括外标法、内标法和双稀释 剂法。在碲同位素的分析过程中,目前用作内标的 元素主要是 Cd (Fehr et al., 2004),双稀释剂法选 用的同位素为¹²⁵ Te-¹²⁸ Te (Fehr et al., 2018; Fukam et al., 2018)。

3 不同储库碲同位素的组成

早期对于碲同位素主要集中于陨石研究,地球 样品很少,这与"陨石(~0.5×10⁻⁶~2.5×10⁻⁶)中 碲的含量相对于地球样品(×10⁻⁹级别)高得多"和 "测试分析相对容易"有关(Fehr et al., 2005),近年 来新增了几例专门针对地球样品碲同位素组成的报 道(Fehr et al., 2018; Fornadel et al., 2017)。然 而,目前获得的地球样品的碲同位素组成数据仍然 非常有限,并且由于不同研究者所使用的标准物质、 质量歧视校正方法的差异,以及选用的同位素表示 方法的不同(Fehr et al., 2004, 2018; Fukami et al., 2018),导致不同来源的数据间的对比变得尤 为困难。本文将近年获得的精度较高的陨石和地球 样品的碲同位素组成特征总结如图1所示。

(1)陨石。陨石的碲同位素组成数据相对较多, Smith et al. (1978)在研究碲元素同位素组成的时候利用固体源质谱仪分析了不同陨石的碲同位素组成,获得的球粒陨石的^{130/125} Te为4.70832~4.74226,一个铁陨石的^{130/125} Te为4.71854。Fehr et al. (2018)利用 MC-ICP-MS 双稀释剂法对球粒陨石进行了测试,获得的 $\delta^{130/125}$ Te为-4.12%~2.15‰(mesh),总体的变化幅度达6.3‰;其中碳质球粒陨石和顽火辉石类球粒陨石的变化范围较小,分别集中于-0.35‰~0.04‰和-0.55‰~-0.34‰,普通球粒陨石的变化范围较大(-4.12‰



Fig. 1 Summary of Te isotopic composition of natural samples (data from Fornadel et al., 2014, 2017; Fehr et al., 2018)

~2.51‰),这可能是普通球粒陨石在形成过程中经 历了强烈撞击,其中的 Te 经历了挥发和冷凝过程, 导致了 Te 同位素较大的分异作用(Fehr et al., 2018)。总体来看,碳质球粒陨石和顽火辉石类球粒 陨石的 Te 同位素组成变化范围与地球中样品的变 化范围较为吻合,表明所获得的碳质球粒陨石的和 顽火辉石类球粒陨石的 Te 同位素组成可能代表了 硅酸盐地球的碲同位素组成。

(2) 沉积物。Fehr et al. (2005) 首先对太古宙 沉积黄铁矿的碲同位素进行了研究,发现不同黄铁 矿的碲同位素组成在误差范围内一致,导致这一现 象的原因可能是沉积黄铁矿不存在碲同位素分馏或 者分馏因子太小,也可能是数据误差较大。Fukami et al. (2018)报道了大西洋和太平洋铁锰结核的 δ^{130/125} Te 为 1.49‰~1.96‰, 变化幅度为 0.47‰, Fehr et al. (2018)也对这些样品进行了分析,发现 他们的 δ^{130/125} Te 为 0.42‰ ~ 0.78‰, 变化幅度为 0.36‰,两位研究者报道的数据差异的原因可能是 其选用的标准物质的不同(Kanto chemical vs. Alfa Aesar metal;表 1),当然更可能的是样品自身不均 一性的影响。除了铁锰结核, Fehr et al. (2018)对 页岩、大西洋软泥和河流沉积物的碲同位素组成也 进行了研究,获得的 $\delta^{130/125}$ Te 分别为一0.08‰~ 0.42%, -0.11%和 0.39%(图 1)。

(3)矿床中碲矿物,包括碲化物、碲酸盐和亚碲 酸盐、自然碲等。其中碲化物的δ^{130/125} Te 为-1‰ ~1.54‰,自然碲的 δ^{130/125} Te 为一0.87‰~0.74‰, 碲酸盐或亚碲酸盐的 δ^{130/125} Te 为 0.14‰~1.27‰, 斜方晶系 TeO₂ 的 δ^{130/125} Te 为 0.46‰~1.58‰ (Fornadel et al., 2017; Fornadel et al., 2014)。 碲矿物中碲酸盐或亚碲酸盐(碲的表生矿物)和 TeO₂的 δ^{130/125} Te 都是正值,表现为重碲同位素的富 集,自然碲和碲化物的 δ^{130/125} Te 在零值附近浮动, 总体来看,价态高的碲矿物倾向富集重碲同位素,而 价态较低碲矿物既可以表现为重碲同位素的富集, 也可以表现为轻碲同位素的富集(图 1)。

此外,土壤、碧玉和铜粉均有单一的碲同位素数 据的报道,其 $\delta^{130/125}$ Te 分别为一0.15%±0.07%、 0.19%±0.0%8和0.45%±0.1% (Fehr et al., 2018);微生物样品的碲同位素组成也有少量研究 (Baesman et al., 2007);水体、火成岩、变质岩和地 幔岩石的碲同位素组成暂时未有报道。总体而言, 已报道的碲同位素数据还不足以用来区分不同储库 中碲同位素组成差异,仍然需要大量的数据进一步 限定。

4 碲同位素的分馏机理

引起同位素分馏的过程包括蒸发、扩散、氧化还 原、化学反应和生物吸附等。对于碲同位素而言,目 前关于其分馏机制的研究还处在起步阶段。现有少 量研究指示,碲同位素可能在还原过程、溶剂萃取过 程或者陨石撞击过程(蒸发和冷凝)发生同位素的分 馏(Fehr et al., 2006; Fornadel, 2014; Fornadel et al., 2014)。

4.1 氧化还原过程中碲同位素的分馏

碲的氧化还原分为有机和无机两类。Smithers and Krouse(1968)在实验中利用 H_2 SO₃将 K_2 TeO₃ 中+4 价的碲还原成单质碲,发现单质碲相对于反 应物(K_2 TeO₃)更富集轻碲同位素,计算表明该还原 反应中存在 7‰ 的同位素动力学效应(kinetic isotope effects)影响,这一效应受 Te-O 键断裂的 控制。

虽然碲具有一定的生物毒性(Baesman et al., 2007),但是前人研究表明革兰氏阴性细菌可以利用 细胞色素来将+4价的碲还原成自然碲(0价) (Trutko et al., 2000);此外,Csotonyi et al. (2006) 在研究深海热液排气孔时,也发现存在两种未知菌 群可以将+4价的碲还原成自然碲(0价),在这些细 菌的生长过程中碲主要作为电子受体的形式发挥作 用。为了进一步研究细菌生长过程中碲的作用以及 生物作用对碲同位素分馏的影响,Baesman et al. (2007)选取两种厌氧菌(Bacillus selenitireducens 和 Sulfurospirillum barnesii)开展实验研究,发现这 些厌氧菌可以将+4价亚碲酸盐或者+6价碲酸盐 还原成自然碲的纳米颗粒,在这一过程中碲同位素 会发生显著分馏(同位素富集因子达每毫升-0.4~ -0.1原子单位)。

由此可见,实验室中无论是无机还是有机还原 反应,均存在碲同位素的分馏。上述结论也得到了 理论计算的支持:Fornadel et al. (2017)通过计算, 发现在100℃的条件下,+6价碲酸盐和-2价碲化物 或者0价自然碲之间的分馏可以达4‰(♂^{130/125}Te;图 2)。然而,对自然界矿床中价态不同的含碲矿物的 分析发现,不同价态含碲矿物的碲同位素组成虽然 总体趋势上显示碲价态高的矿物相对富集重碲同位 素(图 1),但是它们的碲同位素变化范围接近,变化 规律也并不明显,可能指示自然界中氧化还原反应 对碲同位素的分馏作用有限(Fornadel et al., 2017)。

4.2 溶剂萃取过程中碲同位素分馏

为了检验非质量效应引起的亲铜元素的同位素 分馏,Moynier et al. (2008)将 TeCl₄ 溶于不同浓度 的盐酸中,并与二环己胺冠醚(crown ether of dicyclohexano-18-crown-6)充分混合,然后利用离 心机分离两种不混溶液体,并开展碲同位素组成测 试。该研究发现有机溶剂和水溶液平衡过程中碲同



位素存在明显的分馏(高达 1.8‰),并且这一分馏 效应与同位素之间的质量差异无关,而是核场偏移 效应(Nuclear field shift effect)导致,核场偏移效应 是由奇数质量数和偶数质量数的同位素不同的行为 引起的,其主要作用于重同位素的分馏,如 Te、U、 Hg、Tl(Yang and Liu, 2016)。基于这一实验认识 可以合理推测,自然界中有机流体(如石油等)的参 与可能对碲同位素的分馏起到一定的控制作用,而 有机流体萃取作用对同位素分馏的影响在很多非传 统重稳定同位素研究中未受到足够的重视。

4.3 陨石撞击(蒸发和冷凝)过程中碲同位素的 分馏

碲是一个中等挥发性元素,其 50%的冷凝温度 (half-mass condensation temperature;宇宙天体演 化过程中元素的一半呈固相时的温度)为 709 K (Lodders, 2003)。陨石在撞击热变质过程中,碲会 发生蒸发丢失和重新分配(Ngo and Lipschut, 1980),在蒸发过程中,气相倾向于富集轻同位素 (Richter et al., 2002),因此陨石热变质可能会导 致同位素的分馏。Fehr et al. (2014)对不同陨石的



碲同位素开展双稀释剂 MC-ICP-MS 分析发现碳质 球粒陨石和顽火辉石球粒陨石的 δ^{130/125} 变化范围只 有~1‰,而普通球粒陨石,尤其是非平衡的普通球 粒陨石的碲同位素存在较大的变化范围(δ^{130/125} Te 变化达 6.9‰),并且普通球粒陨石碲同位素的变化 与碲含量和陨石变质级别无关,推测普通球粒陨石 碲同位素较大的变化范围是在陨石母体在挥发和冷 凝过程中同位素分馏所致(Fehr et al., 2018)。

5 碲同位素的地质应用展望

近年来,地球样品中碲同位素的精确测定获得 一定的进展(Fehr et al., 2004; Fukami et al., 2018; Fukami and Yokoyama, 2014),目前对于不 同地质储库中的碲同位素组成还没有很好的限定 (如:尚未见火成岩碲同位素数据的报道),仍处于数 据初始积累阶段。此外,对于不同过程中碲同位素 的分馏机理的研究仍然很匮乏,这大大限制了碲同 位素在地球科学中的应用。但从已有研究看,碲同 位素在以下几个方面存在较大的应用潜力:

(1)示踪成矿物质来源。在浅成低温热液和造 山型金矿床中常见金和碲伴生产出(Liu et al., 2013)。金的源区一直是金矿床研究的难点,主要原 因是作为成矿元素的金只有一个稳定同位素,无法 通过分析金的同位素组成来限定其源区,考虑到碲 与金的密切共生,存在借助碲同位素来示踪金的源 区的可能。此外作为一种关键金属,碲同位素同样 可以作为独立或伴生碲矿床碲源区的指示剂 (Fornadel et al., 2014)。

(2)反演成矿物理化学条件及成矿过程。 Fukami et al. (2018)在研究不同物质的碲、硒含量 和碲同位素组成时发现,样品的δ^{130/125} Te 和 Te/Se 比值成正比。研究表明 Te/Se 比值可以作为氧化 还原性质的指标(Fukami et al., 2018),因此也可 以利用与 Te/Se 成正比的δ^{130/125} Te 来反应样品(矿 床)形成时的氧化还原环境或者反演成矿过程中氧 化还原条件的变化。此外,虽然目前碲同位素的平 衡分馏还鲜有研究,但是可以合理地推测平衡过程 中碲同位素的分馏系数是温度的函数。因此,随着 研究深入,同 S 等传统同位素类似,碲同位素同样可 以用来反演成矿过程中的温度变化。

(3)成矿年龄直接限定。研究发现¹³⁰ Te 经过双 β 衰变生成稳定稀有气体同位素¹³⁰ Xe (Kirsten et al., 1968)。利用上述放射性衰变体系,前人在含 碲热液金(银)矿床的成矿时间的研究中已经取得了 一定的成果(Srinvasan et al., 1972; Thomas et al., 2005)。目前获得的¹³⁰ Te-¹³⁰ Xe 年龄数据误差 较大(Thomas et al., 2005),其一是因为¹³⁰ Te-¹³⁰ Xe 体系的半衰期较长((1.25±0.16)×10²¹ a) (Thomas et al., 2005),放射性衰变引起的子体同 位素的积累有限,给测试分析造成了一定的挑战;其 二,目前获得的¹³⁰ Te-¹³⁰ Xe 体系的衰变常数或者半 衰期的误差较大(Srinvasan et al., 1972)。随着测 试分析技术的进展,¹³⁰ Te-¹³⁰ Xe 体系的衰变常数的 精度会进一步提高,同时同位素的测试精度也会不 断改善,如类比于 Ar-Ar 体系,研究者利用中子辐 射技术将放射性母体¹³⁰ Te 转化为¹³¹ Xe, 仪器分析 过程中直接一次性测试130 Xe/131 Xe 的比值计算年 龄,大大提高了分析的精度(Thomas et al., 2005)。 考虑到碲化物在金属矿床中一般作为矿石矿物存在 (Wang et al., 2018),¹³⁰ Te-¹³⁰ Xe 定年体系相较于 K(Ar)-Ar 和 Rb-Sr 等基于脉石矿物的定年体系具 有独特的优势,在直接限定热液矿床年龄方面具有 较好的应用前景。

(4)矿体地质勘探。Fornadel et al. (2019)在研 究浅成热液矿床时,发现含碲矿物碲同位素组成与 样品距岩体与围岩接触带(与成矿有关)的距离成反 比,虽然控制碲同位素变化规律的因素还有待深入 研究,但是基于这一规律,可以通过测试已知矿脉样 品的碲同位素组成来寻找与成矿有关的岩体,进而 通过成矿岩体的确定探寻新的矿体。

(5)记录古海洋环境。非传统稳定同位素在古 海洋环境的研究中获得了成功应用,同属硫族元素 的硒稳定同位素在古海洋环境中的应用也已经受到 一定的关注(Mitchell et al., 2012)。由于碲离子在 海水中存在+6和+4价两种价态,碲同位素组成或 者其含量可以用来限定海水的氧化还原环境。值得 注意的是,作为解码古海洋环境之一的海底铁锰氧 化物,其碲含量大大高于平均地壳(Hein et al., 2003),研究表明海洋铁锰氧化物中碲的富集受控于 多种过程,如六价的碲作为结构混入物进入铁氧化 物或氢氧化物和四价碲被锰氧化物所还原,这些过 程会影响同位素的分馏,因此通过研究铁锰氧化物 中碲的同位素组成必然可以反演海洋中不同的过程 (Fukami et al., 2018; Kashiwabara et al., 2014). 可以预见,随着海水中碲的来源、循环,分馏机制等 的深入研究,碲同位素在古海洋环境研究方面也会 占据一席之地(Fehr et al., 2018)。

6 结语

目前,已有的碲同位素研究主要集中在陨石学 领域。地球样品中碲同位素的研究才刚起步,积累 的数据仍然十分有限,地球不同储库的碲同位素特 征还没有得到很好的限定,碲同位素的分馏机制也 仅限于有限的几个研究案例,这与地球中碲同位素 相对较低的丰度、相关测试技术的复杂性、统一的同 位素国际标样的缺乏和研究时间较短等因素有关。

随着研究的深入和上述关键科学问题的逐步解决,碲同位素在地质学研究应用领域将会得到扩展, 在矿床学、海洋学等研究领域展现其独特性和优 越性。

致谢:感谢两位匿名评审人在论文评审过程中 给本文提出的宝贵意见。

References

- Baesman S M, Bullen T D, Dewald J, Zhang D, Curran S, Islam F S, Beveridge T J, Oremland R S. 2007. Formation of tellurium nanocrystals during anaerobic growth of bacteria that use Te oxyanions as respiratory electron acceptors. Applied and Environmental Microbiology, 73(7): 2135~2143.
- Beaty R D, Manuel O K. 1973. Tellurium in rocks. Chemical Geology, 12(2): 155~159.
- Bi S, Li J, Zhou M, Li Z. 2011. Gold distribution in As-deficient pyrite and telluride mineralogy of the Yangzhaiyu gold deposit, Xiaoqinling district, southern North China craton. Mineralium Deposita, 46(8): 925~941.
- Cook N J, Ciobanu C L, Spry P G, Voudouris P. 2009. Understanding gold-(silver)-telluride-(selenide) mineral deposits. Episodes, 32(4): 249~263.
- Csotonyi J T, Stackebrandt E, Yurkov V. 2006. Anaerobic respiration on tellurate and other metalloids in bacteria from hydrothermal vent fields in the eastern Pacific Ocean. Applied and Environment Microbiology, 72(7): 4950~4956.
- Fehr M A, Rehkämper M, Halliday A N. 2004. Application of MC-ICPMS to the precise determination of tellurium isotope compositions in chondrites, iron meteorites and sulfides. International Journal of Mass Spectrometry, 232(1): 83~94.
- Fehr M A, Rehkämper M, Halliday A N, Wiechert U, Hattendorf B, Günther D, Ono S, Eigenbrode J L, Rumble D. 2005. Tellurium isotopic composition of the early solar system—A search for effects resulting from stellar nucleosynthesis, ¹²⁶Sn decay, and mass-independent fractionation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(21); 5099~5112.
- Fehr M A, Rehkämper M, Halliday A N, Schönbächler M, Hattendorf B, Günther D. 2006. Search for nucleosynthetic and radiogenic tellurium isotope anomalies in carbonaceous chondrites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(13): 3436~ 3448.
- Fehr M A, Rehkámper M, Halliday A N, Hattendorf B, Gunther D. 2009. Tellurium isotope compositions of calcium-aluminumrich inclusions. Meteoritics & Planetary Science, 44(7): 971~ 984.
- Fehr M A, Hammond S J, Parkinson I J. 2018. Tellurium stable isotope fractionation in chondritic meteorites and some terrestrial samples. Geochimica et Cosmochimica Acta, 222: 17 \sim 33.
- Fornadel A P. 2014. Stable Tellurium Isotope Variability in Ore-

forming Systems: A Theoretical and Experimental Approach. ProQuest Dissertations Publishing.

- Fornadel A P, Spry P G, Jackson S E, Mathur R D, Chapman J B, Girard I. 2014. Methods for the determination of stable Te isotopes of minerals in the system Au-Ag-Te by MC-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 29: 623~637.
- Fornadel A P, Spry P G, Haghnegahdar M A, Schauble E A, Jackson S E, Mills S J. 2017. Stable Te isotope fractionation in tellurium-bearing minerals from precious metal hydrothermal ore deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta, 202: 215 \sim 230.
- Forrest A, Kingsley R, Schilling J. 2009. Determination of selenium and tellurium in basalt rock reference materials by isotope dilution hydride generation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ID-HG-ICP-MS). Geostandards and Geoanalytical Research, 33(2): 261~269.
- Fukami Y, Yokoyama T. 2014. Precise tellurium isotope analysis by negative thermal ionization mass spectrometry (N-TIMS). Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 29(3): 520~528.
- Fukami Y, Kimura J, Suzuki K. 2018. Precise isotope analysis of tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry using a double spike method. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 33(7): 1233~1242.
- Hein J R,Koschinsky A, Halliday A N. 2003. Global occurrence of tellurium-rich ferromanganese crusts and a model for the enrichment of tellurium. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67 (6): 1117~1127.
- Hoefs J. 2015. Stable Isotope Geochemistry. Springer.
- Housley R M, Kampf A R, Mills S J, Marty J, Thorne B. 2011. The remarkable occurrence of rare secondary tellurium minerals of Otto Mountain near Baker, California, including seven new species. Rocks & Minerals, 86(2): 132~145.
- Kashiwabara T, Oishi Y, Sakaguchi A, Sugiyama T, Usui A, Takahashi Y. 2014. Chemical processes for the extreme enrichment of tellurium into marine ferromanganese oxides. Geochimica et Cosmochimica Acta, 131: 150~163.
- Lee D, Halliday A N. 1995. Precise determinations of the isotopic compositions and atomic weights of molybdenum, tellurium, tin and tungsten using ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 146: 35~46.
- Kirsten T, Shaeffer O, Norton E, Stoenner R. 1968. Experimental evidence for the double-beta decay of ¹³⁰ Te. Physical Review Letters, 20(23): 1300~1303.
- Liu J, Zhao H, Zhao S, Zhao Z, Cook N J, BaiXiaodong, Zhang Zhaochong, Lu Jun. 2013. Bonanza-grade accumulations of gold tellurides in the Early Cretaceous Sandaowanzi deposit, northeast China. Ore Geology Reviews, 54: 110~126.
- Lodders K. 2003. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. The Astrophysical Journal, 591 (2): $1220 \sim 1247$.
- Mao J, Wang Y, Ding T, Chen Y, Wei J, Yin J. 2002. Dashuigou tellurium deposit in Sichuan Province, China: S, C, O, and H isotope data and their implications on hydrothermal mineralization. Resource Geology, 52(1): 15~23.
- Mcdonough W F, Sun S. 1995. The composition of the Earth. Chemical Geology, 120(3-4): 223~253.
- Mitchell K, Mason P R D, van Cappellen P, Johnson T M, Gill B C, Owens J D, Diaz J, Ingall E D, Reichart G, Lyons T W. 2012.
 Selenium as paleo-oceanographic proxy: A first assessment. Geochimica et Cosmochimica Acta, 89: 302~317.
- Moynier F, Fujii T, Telouk P, Albarede F. 2008. Isotope separation of Te in chemical exchange system with dyclohexano-18-crown-6. Journal of Nuclear Science and Technology, 45 (sup. 6): 10~14.
- Ngo H T, Lipschut M E. 1980. Thermal metamorphism of primitive meteorites—X. Additional trace elements in Allende (C3V) heated to 1400°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44(5): 731~739.

- Richter S, Begemann F, Ott U. 1998. Tellurium in pre-solar diamonds as an indicator for rapid separation of supernova ejecta. Nature, 391(6664): 261~263.
- Richter F M, Davis A M, Ebel D S, Hashimoto A. 2002. Elemental and isotopic fractionation of Type B calcium-, aluminum-rich inclusions: experiments, theoretical considerations, and constraints on their thermal evolution. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66(3): 521~540.
- Schulz K J, Deyoung J H, Seal R R I, Bradley D C. 2017. Critical mineral resources of the United States—economic and environmental geology and prospects for future supply. U. S. Geological Survey Professional Paper 1802, 797.
- Selby D, Kelley K D, Hitzman M W, Zieg J. 2009. Re-Os sulfide (bornite, chalcopyrite, and pyrite) systematics of the carbonate-hosted copper deposits at Ruby Creek, southern Brooks range, Alaska. Economic Geology, 104(3): 437~444.
- Smith C L, deLaeter J R, Rosman K J R. 1977. Mass spectrometric isotope dilution analyses of tellurium in meteorites and standard rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta, 41(5): 676~681.
- Smith C L, Rosman K J R, De Laeter J R. 1978. The isotopic composition of tellurium. International Journal of Mass

Spectrometry and Ion Physics, 28(1): 7~17.

- Smithers R M, Krouse H R. 1968. Tellurium isotope fractionation study. Canadian Journal of Chemistry, 46(4): 583~591.
- Srinvasan B, Alexander E C, Manuel O K. 1972. Te130-Xe130 age determinations of tellurium minerals. Economic Geology, 67: 592~596.
- Thomas H V, Pattrick R A D, Gilmour J D. 2005. Progress in developing Te-Xe dating of ore minerals. In: Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge. Berlin, Heidelberg: Springer, 1427~1430.
- Trutko S M, Akimenko V K, Suzina N E, Anisimova L A, Shlyapnikov M G, Baskunov B P, Duda V I, Boronin A M. 2000. Involvement of the respiratory chain of gram-negative bacteria in the reduction of tellurite. Archives of Microbiology, 173(3): 178~186.
- Wang D, Liu J, Zhai D, Carranza E J M, Wang Y, Zhen S, Wang J, Wang J, Liu Z, Zhang Fa. 2018. Mineral paragenesis and oreforming processes of the Dongping gold deposit, Hebei Province, China. Resource Geology, 69(3): 287~313.
- Yang S, Liu Y. 2016. Nuclear field shift effects on stable isotope fractionation: a review. Acta Geochimica, 35(3): 227~239.

Analytical techniques for tellurium stable isotopes and their geological applications: a review

CHEN Jiajie^{1,2)}, LENG Chengbiao^{*1)}, XU Deru^{1,2)}, WANG Dazhao¹⁾, LI Kaixuan¹⁾

State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang, 330013;
 School of Earth Sciences, East China University of Technology, Nanchang, 330013

* Corresponding author: lcb8207@163.com

Abstract

Data from multiple-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry and liquid chromatographic procedure have led to a significant improvement in precise and quick determination of Tellurium (Te) isotope compositions, thus promoting studies of these isotopes. This contribution provides a summary of recent advances in Te isotopes and their geological implications. Te is a chalcophile, lithophile and volatile element, with $\delta^{130/125}$ Te varying from -4.12% to 2.15% which can be attributed to different processes. The Te isotope compositions (with an overall variation of 6.9%) of chondrites are controlled by evaporation and condensation processes. Oxidation and reduction process can also cause Te isotopic fractionation (up to 4%), and thus Te isotopes may act as proxies for redox conditions. Besides, liquidliquid extraction, a process overlooked by many researchers, can cause 1.8% isotopic fractionation of Te and thus should be accounted for during the study of stable heavy isotopes. As the mechanism of Te isotope fractionation is further elucidated, Te isotopes may gain widely application on tracing sources of ore-forming materials, dating mineralization time, locating orebodies and so on.

Key words: tellurium isotopes; analytical method; isotopic fractionation mechanism; geological applications