

doi:10.3799/dqkx.2014.066

铊同位素分析技术及其在地学中的应用

邱啸飞, 卢山松, 谭娟娟, 杨红梅, 段瑞春

中国地质调查局武汉地质调查中心同位素地球化学研究室, 湖北武汉 430205

摘要: 应用多接收电感耦合等离子质谱(MC-ICP-MS)等分析技术进行铊(Tl)同位素分析已成为非传统稳定同位素地球化学研究的重要内容之一。对近年来 Tl 同位素的实验测试方法及其地质应用的有关研究进展做了详细论述, 包括 Tl 的地球化学行为、Tl 同位素分析测试技术、同位素分馏机理、在各地质储库中的组成特征以及 Tl 同位素的地质应用等多个方面。这些研究表明该分析技术为行星科学、古海洋学、地幔地球化学、岩石成因以及矿床学等领域的研究提供了其他同位素分析方法难以获得的重要信息, 充分展示了该分析技术在地球科学和环境科学领域的应用前景。

关键词: 同位素; 地质应用; 研究进展; 地球化学。

中图分类号: P597

文章编号: 1000-2383(2014)06-0705-11

收稿日期: 2013-08-25

Advances in Tl Isotopic Analysis and Its Geological Applications

Qiu Xiaofei, Lu Shansong, Tan Juanjuan, Yang Hongmei, Duan Ruichun

Isotope Geochemistry Laboratory, Wuhan Center of Geological Survey, Wuhan 430205, China

Abstract: The utilization of MC-ICP-MS on thallium isotope is an important development in nontraditional stable isotopic geochemistry. This paper presents the advances in analytical methods and geological applications of Tl isotope in recent years, including element geochemical behavior, analytical techniques of Tl isotope, isotopic fractionation mechanism, the variability in various geological reservoirs, and its applications. Tl isotopes, compared to other isotopes, offer distinctive implications in the fields of planetary science, paleoceanography, mantle geochemistry, petrology, and mineral deposits. Therefore, Tl isotopes can have a great prospect in the further applications in geological and environmental sciences.

Key words: isotope; geological application; advance; geochemistry.

近年来,随着多接收电感耦合等离子质谱(MC-ICP-MS)等测试技术的发展与广泛应用,其高电离率和稳定的质量分馏行为特点使得一些非传统稳定同位素(如 Tl、Se、Mo、Fe、Cu、Mg、Zn 等)组成的高精度测量变成可能,并迅速成为同位素地球化学领域新的生长点,在地质应用中获得了大量有意义的研究成果,受到国内外地学界的极大关注。这其中一些多价态、重质量数的元素(如 Tl、Mo、Se 等)由于对氧化还原条件相对敏感,因而在海洋学、环境地球化学、地幔地球化学等领域展现出广阔的应用前景。

本文对近 10 年来铊同位素分析技术的进展和

应用成果进行了综述,并对该方法在地学研究中的应用前景进行了分析。

1 铊的地球化学行为

铊(Tl)元素在各地质体中分布广泛,由于同时具有亲硫性和亲石性,可以类质同象替换进入云母和钾长石等富 K 矿物,或以氧化物形式广泛存在于沉积矿床中,也可以作为微量元素赋存于方铅矿、闪锌矿等硫化物矿物中。Tl 为大离子亲石元素,在部分熔融过程中地球化学行为与碱金属类似,表现出高度不相容性,因而在大陆地壳中相对富集(Shaw,

1952). Tl 的另一个重要的特点是具有 +1 和 +3 两种价态. Tl 的氧化态在水溶液中具有较高的颗粒活性,使其在大洋环境中容易吸附于自生铁锰化合物和粘土矿物,从而在河流、海洋中的含量明显低于大陆地壳(Nielsen *et al.*, 2005).

2 铊同位素分析的主要技术方法及其表示手段

2.1 Tl 同位素分析技术

对 Tl 同位素进行测量最早开始于 20 世纪 60 年代初,当时主要目的是尝试寻找现在已经灭绝的放射性同位素²⁰⁵Pb 衰变所产生的同位素变化,由于²⁰⁵Pb 可衰变为²⁰⁵Tl,故²⁰⁵Tl/²⁰³Tl 比值的变化可指示太阳系形成时曾存在²⁰⁵Pb(Anders and Stevens, 1960; Ostic *et al.*, 1969). 然而受限于当时的仪器性能和测试技术,在这期间开展的一系列 Tl 同位素研究主要使用热电离质谱(TIMS)来进行,而 TIMS 在测试过程中会产生同位素质量歧视效应,若不采用双稀释剂法将难以获得 TIMS 精确的同位素比值,而双稀释剂只能用于具有 4 个以上同位素组成的元素(Rudge *et al.*, 2009),这使得该方法测量 Tl 同位素时具有较大的分析误差(>2‰),使得在近 40 年里 Tl 同位素研究受到了制约(Anders and Stevens, 1960; Ostic *et al.*, 1969; Huey and Kohman, 1972; Chen and Wasserburg, 1987). 自多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)于 20 世纪 90 年代初诞生并成功应用于地质样品同位素测量后(Walder and Freedman, 1992),其高电离率和稳定的质量分馏行为特点使其在同位素分析中得到了广泛应用. Rehkämper and Halliday (1999)首次利用 MC-ICP-MS 对岩浆岩、深海铁锰结壳和陨石样品进行了高精度 Tl 同位素测量,创立了相应的实验方法. 该研究将 Tl 同位素分析误差降低了近 1 个数量级,达到 0.1‰~0.2‰,且在 2 个深海铁锰结壳中发现了明显 Tl 同位素分馏(Rehkämper and Halliday, 1999).

与 TIMS 相比,MC-ICP-MS 最大的优点是在进行 Tl 同位素测量时采用溶液进样,通过在样品中加入已知 Pb 同位素组成的溶液(如 NIST SRM 981),并假设质量数相近的 Pb 与 Tl 具有相似的同位素分馏行为(Rehkämper and Halliday, 1999; Nielsen *et al.*, 2004),从而利用对 Pb 同位素质量

分馏的监测,对样品测试过程中产生的 Tl 同位素分馏进行校正,这与利用 MC-ICP-MS 对 Pb 同位素进行测量时引入 Tl 同位素来对其进行质量分馏校正的原理相同(邱啸飞和凌文黎,2009). Rehkämper *et al.* (2002)在对大洋铁锰结壳、热液锰矿床以及海水 Tl 同位素组成进行研究时,对化学分离和仪器测试流程均做了进一步改进,使得测试精度明显提高,达到 0.05‰.

2.2 Tl 的化学分离

高精度 Tl 同位素分析需要将 Tl 元素从样品中完全分离出来,(Poirier and Doucelance, 2009; Shiel *et al.*, 2009). Tl 的分离技术最初由 Rehkämper and Halliday(1999)所建,随后 Nielsen *et al.* (2004, 2007)以及 Baker *et al.* (2009)都对这一方法进行了完善和改进,但基本原理一致,只是为了根据不同样品更有效地去除基体元素而对分离流程进行了优化.

对自然样品而言,通常要先测定样品中 Tl 的含量,因为不同的取样量对测量精度有明显影响,一般来讲至少需要 1 ng 取样量才可保证 Tl 同位素组成的精确测量(Nielsen *et al.*, 2004, 2007; Baker *et al.*, 2009). 将样品置于电热板上用 HNO₃+HF 进行消解后蒸干,随后加入 6 mol/L 的 HCl,再加入高纯水将样品逐渐稀释,最后需要加入一定量饱和 Br₂ 水并静置过夜以待进行树脂分离(因为 Tl 分离技术的原理主要是基于 Tl³⁺ 和卤素(Cl⁻ 或者 Br⁻) 在酸溶液中形成阴离子络合物并利用阴离子交换树脂进行分离,然而 Tl⁺ 不会形成类似阴离子络合物,因而样品需制备于氧化介质中,往盐酸消解的样品中加入少量 Br₂ 水以保证所有 Tl 以 Tl³⁺ 形式存在).

用于进行化学分离的阴离子交换树脂为 Bio-Rad AG1X8(200~400 目),采用二次过柱分离流程,第 1 步树脂柱用 100 mL 石英柱搭配 1.5 mL AG1X8 树脂,第 2 步为 Teflon 柱搭配 100 μL AG1X8 树脂. 第 1 次树脂分离时先用 0.1 mol/L HCl-SO₂ 进行洗柱,然后依次用稀 HCl 和 0.1 mol/L HCl-1% Br₂ 来平衡交换柱. 将处理过的样品移入离子交换柱后通过 HBr-HNO₃-Br₂ 混合试剂进行淋洗来除去基体元素,再以 0.1 mol/L HCl-1% Br₂ 淋洗来除去干扰元素 Pb,最后用 0.1 mol/L HCl-5% SO₂ 将 Tl 还原为 Tl⁺ 形式淋洗下树脂柱予以接收. 需要说明的是,由于 SO₂ 在溶液中并不稳定,因此每次进行化学分离前都需要对该试剂进

行重新配制.接收下的样品加入几滴浓 HNO_3 后蒸干,在最后 1 滴样品完全蒸干之前加入约 1 mL 浓 $\text{HBr}-10\% \text{Br}_2$ 再蒸干.重复此步骤,待冷却后加入约 0.5 mL 0.2 mol/L $\text{HBr}-5\% \text{Br}_2$,静置至少 4 h 来确保 Tl 完全转化为 Tl^{3+} .此后进行第 2 次过柱,进行第 2 次树脂分离时除所用试剂体积不同之外,各步骤的试剂类型、浓度及操作原理均与第 1 次相同.第 2 次树脂分离接收下的溶液在电热板上 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 蒸干以赶走由于 SO_2 氧化生成的 H_2SO_4 ,最后加入 1 滴浓 HNO_3 保存以待质谱测量.

2.3 Tl 同位素组成的表示方法和标准物质

Tl 由 2 个稳定同位素 ^{203}Tl 和 ^{205}Tl 组成,平均丰度分别为 29.5% 和 70.5% (Rehkämper and Nielsen, 2004). 与传统的稳定同位素表示方法略有不同,Tl 同位素采用样品的 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 测量值相对标准物质的万分偏差 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 来表示,即 $\epsilon^{205}\text{Tl} = 10\,000 \times (\frac{^{205}\text{Tl}}{^{203}\text{Tl}}_{\text{样品}} - \frac{^{205}\text{Tl}}{^{203}\text{Tl}}_{\text{标准}}) / (\frac{^{205}\text{Tl}}{^{203}\text{Tl}}_{\text{标准}})$,标准样品为 NIST 997 Tl,其 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl} = 2.387\,1 \pm 0.001\,0$ (Dunstan *et al.*, 1980). 采用万分偏差的同位素组成表达方式的原因一方面是 Tl 同位素最初被用作宇宙化学放射成因同位素,这类同位素体系传统上大多用万分偏差“ ϵ ”来表示,保持这种表示方式便于进行数据对比.此外由于自然界样品的 Tl 同位素变化范围较小,用传统的千分偏差“ δ ”表达方式不足以有效地反映样品间组成的差异.

在实际工作中,各实验室有时会采用次一级标准物质来进行样品同位素比值校正,通过确定这些标样相对于 NIST 997 Tl 的值来计算分析样品相对于 NIST 997 Tl 的值.目前 Tl 同位素最常用的次一级标准是 Aldrich 公司提供的高纯 Tl 标准溶液.在过去 10 余年里该标准物质在 4 个独立实验室 6 台不同质谱仪上测试的相对于 NIST 997 Tl 的加权平均值为 $\epsilon^{205}\text{Tl} = -0.81 \pm 0.33(2\sigma, n=133)$ (Nielsen and Rehkämper, 2012).

3 不同储库中的铊同位素组成特点

由于同位素之间相对质量差很小,Tl 同位素在自然界的组成变化范围小于大多数稳定同位素,自然界中主要物质储库和部分岩石、矿物的 Tl 同位素的组成示于图 1. 图 1 中 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值均以 NIST 997 Tl 为 Tl 的标准参考物质计算获得.从图 1 中可以看出,铁锰结壳具有自然界最高的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值,而蚀变洋壳则具有最轻的 Tl 同位素组成.

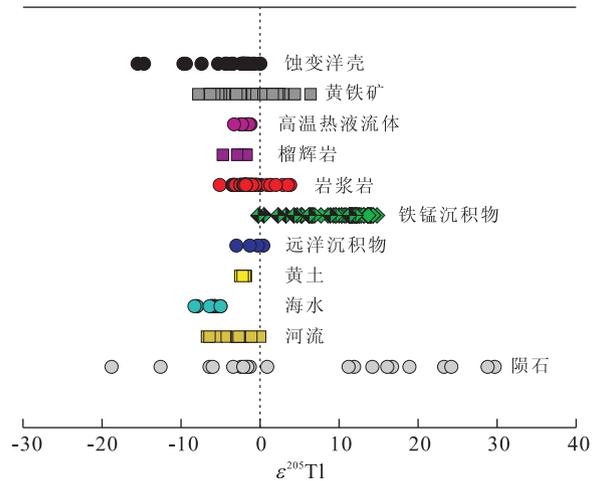


图 1 自然界中 Tl 同位素的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 变化

Fig. 1 Variation of $\epsilon^{205}\text{Tl}$ values in nature

数据引自 Rehkämper and Halliday, 1999; Rehkämper *et al.*, 2002, 2004; Nielsen *et al.*, 2004, 2005, 2006a, 2006b, 2006c, 2007, 2009a, 2009b, 2011; Rehkämper and Nielsen, 2004; Baker *et al.*, 2009, 2010; Prytulak *et al.*, 2013

3.1 陨石样品

陨石的 Tl 同位素组成变化范围很大, Nielsen *et al.* (2006a) 报道了部分铁陨石中的陨硫铁和金属相中 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值从 $-18.80 \sim 29.70$, 其中硫铁矿为 $-18.80 \sim 24.20$, 金属相的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 则为 $-2.40 \sim 29.70$, 高于硫铁矿. Rehkämper and Halliday (1999) 对碳质球粒陨石 Allende 进行了 Tl 同位素分析,测得其 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 为 -2.12 .

3.2 自然界水体

3.2.1 河水 河水中 Tl 含量非常低,仅为 $1 \times 10^{-12} \sim 10 \times 10^{-12}$. Nielsen *et al.* (2005) 对全球一系列河流中 Tl 同位素组成进行了测量,发现这些河流的 Tl 同位素组成为 $\epsilon^{205}\text{Tl} = -6.7 \sim 0$, 平均值为 -2.5 ± 1.0 . 河水 Tl 同位素组成明显受到流域岩石性质的影响,如流经碳酸盐岩区的河水 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值从 $-6.7 \sim -4.2$, 而流经硅酸岩区的河水 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值则从 $-3.0 \sim 0$ (Nielsen *et al.*, 2005).

3.2.2 海水 海水中 Tl 含量约为 131×10^{-12} (Schedlbauer and Heumann, 2000). 因 Tl 具有较长的海水居留时间 (Rehkämper and Nielsen, 2004), 远大于海水循环周期,故推测 Tl 元素在海水中应均匀分布,实际观测结果证实这一推论.已报道的北冰洋、大西洋和太平洋海水 Tl 同位素组成非常均一, $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值从 $-8.1 \sim -5.0$ 变化,均值为 -5.5 ± 1.0 (Rehkämper *et al.*, 2002; Nielsen *et al.*, 2004).

3.3 黄土

黄土的 Tl 同位素组成被认为可近似代表大陆上地壳的平均 Tl 同位素组成 (Nielsen *et al.*, 2005). 总体来说黄土样品的 Tl 同位素变化范围较窄, 4 个来自亚洲的黄土样品 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值从 $-2.3 \sim -1.8$, 而 2 个欧洲黄土样品的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值分别为 -2.5 和 -2.2 , 略低于亚洲黄土 (Nielsen *et al.*, 2005).

3.4 岩浆岩

前已有资料表明, 不同构造背景下形成的岩浆岩均具有较一致的 Tl 同位素组成, $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值从 $-3.5 \sim 3.8$, 平均值为 -1.4 ± 0.3 ($n = 95$) (Rehkämper and Halliday, 1999; Nielsen *et al.*, 2006b, 2006c, 2007; Baker *et al.*, 2010), 与大陆地壳 Tl 同位素组成相似, 表明高温的岩浆作用不会产生明显的 Tl 同位素分馏现象.

3.5 海洋沉积物

目前对海洋沉积物 Tl 同位素的研究开展较为深入, 已有研究显示, 不同沉积环境下海洋沉积物 Tl 同位素组成明显不同. 例如有研究表明深水铁锰沉积物中 $\epsilon^{205}\text{Tl} = 0.5 \sim 8.9$, 而浅水铁锰沉积物中则 $\epsilon^{205}\text{Tl} = -5.3 \sim -0.2$, 明显低于深水铁锰沉积物 (Nielsen *et al.*, 2006c). 深海铁锰结壳和铁锰结核具有自然界除陨石外最重的 Tl 同位素组成, 其 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值为 $4.7 \sim 14.8$ (Rehkämper *et al.*, 2002, 2004; Rehkämper and Nielsen, 2004), 而东太平洋远洋粘土沉积物则为 $2.6 \sim 5.0$. 此外, 不同时间形成的海洋沉积物 Tl 同位素也会发生变化, Rehkämper *et al.* (2004) 对来自大西洋、印度洋和太平洋的铁锰结壳进行的 Tl 同位素研究表明 < 25 Ma 的铁锰结壳 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值为 $11.3 \sim 14.3$, 而 > 25 Ma 之前样品则为 $4.7 \sim 12.4$.

3.6 变质岩

目前对变质岩 Tl 同位素进行研究的对象主要是遭受海底热液蚀变的变质洋壳, 其具有自然界最轻的 Tl 同位素组成. Nielsen *et al.* (2006c) 对来自哥斯达黎加和百慕大群岛钻孔 ODP 504B 和 DSDP 417D 的共 17 个蚀变洋壳样品 Tl 同位素组成进行了测定, 其 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 在 $-15.5 \sim -0.7$ 之间变化. 对大陆变质岩的 Tl 同位素研究近几年才开始, Nielsen *et al.* (2009b) 尝试对来自南非金伯利岩筒 6 个榴辉岩样品中的单矿物进行了 Tl 同位素分析, 其中绿辉石的 $\epsilon^{205}\text{Tl} = -5.3 \sim 2.3$, 石榴石的 $\epsilon^{205}\text{Tl} = -4.5 \sim -1.7$, 根据榴辉岩中矿物相互比例计算出

榴辉岩全岩的 $\epsilon^{205}\text{Tl} = -4.7 \sim -1.7$.

3.7 高温热液流体

热液系统中 Tl 的地球化学行为与碱金属相似 (Metz and Trefry, 2000), 使得高温热液流体中 Tl 得以富集, 含量约为 $(4.5 \pm 2.2) \times 10^{-9}$ (Nielsen *et al.*, 2006c). 高温热液 Tl 同位素变化范围较小, 说明在相对高的温度下 ($300 \sim 400$ °C) Tl 同位素分馏不明显. Nielsen *et al.* (2006c) 对来自东太平洋海隆和中大西洋洋脊的 10 个高温热液流体样品进行了 Tl 同位素分析, 其组成均与岩浆岩相似, $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 为 $-3.3 \sim -1.2$.

3.8 硫化物

到目前为止, 对于硫化物单矿物的 Tl 同位素了解仍非常有限. 仅有的报道来自 Nielsen *et al.* (2011) 对不同氧化还原条件下形成的沉积黄铁矿进行的分析, 他们的研究结果显示, 在相对富氧条件下沉积的黄铁矿 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值为 $-5.4 \sim 6.4$, 而大洋缺氧事件中形成的黄铁矿 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值则为 $-7.8 \sim -1.9$.

4 铊同位素的分馏机制

传统的同位素分馏理论认为, 稳定同位素的分馏类型主要分为动力学分馏和平衡分馏. 动力学分馏一般是单向不可逆过程, 而平衡分馏则伴随着化学交换过程. 但这 2 种分馏方式的分馏效应均主要取决于同位素之间的相对质量偏差 (Urey, 1947), 由于 Tl 的 2 个同位素质量数分别为 203 和 205, 相对原子质量差小于 1%, 加之早期仪器性能和测试技术的限制, 因此曾长期被认为在自然界不会产生大的稳定同位素分馏. 然而近年来随着测试条件的不断改善以及越来越多高精度 Tl 同位素数据得以发表, 目前已观测到的自然界 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 总变化量接近 40 (Rehkämper *et al.*, 2002, 2004; Nielsen *et al.*, 2006c; Coggon *et al.*, 2009). 这明显与经典同位素分馏理论不符, 表明对 Tl 同位素分馏机制亟待了解.

近年来越来越多的研究者逐渐开始关注一些与相对质量偏差无关的同位素分馏现象, 它们被认为在重质量元素同位素分馏过程中有时显得尤为重要 (Nielsen *et al.*, 2006a; Schauble, 2007; Baker *et al.*, 2009, 2010). 例如在火山去气过程中可能会造成 Tl 同位素动力学分馏现象, 原因是该过程中轻同位素会相对富集于挥发分中, 更为重要的是这一过程中的同位素分馏程度不仅取决于质量偏差, 还

取决于原子的相对运动速度,对于 Tl 同位素而言,其同位素分馏系数可表示为: $\alpha=(205/203)^\beta$,其中 β 可从 0~0.5 变化,理论上 Tl 同位素分馏系数最高可达 1.004 9,即 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 的变化量可达 49. Baker *et al.* (2009) 最近对采自 6 个不同火山中的 34 个火山岩样品气体颗粒物进行了 Tl 同位素研究,发现了各独立样品间确实存在明显的同位素变化,但与平均的岩浆岩相比火山气体中并没有预期中的任何同位素富集,34 个样品同位素组成的加权平均值为 $\epsilon^{205}\text{Tl}=-1.7\pm 2.0$ (Baker *et al.*, 2009),这和岩浆岩的平均值没有区别 (Nielsen *et al.*, 2005, 2006b, 2006c, 2007). Baker *et al.* (2009) 将火山岩气体中 Tl 同位素的变化解释为由于火山作用中复杂的蒸发和冷凝过程所致,而未对岩浆、地表环境以及大气造成明显的同位素分馏.此外, Baker *et al.* (2010) 还曾研究过硫化物矿床形成过程中 Tl 同位素分馏过程,其结果显示一些与矿化作用相关的热液过程会影响样品中的碱金属含量,同时也会对 Tl 的含量产生影响,并在一定程度上改变 Tl 同位素组成 ($\epsilon^{205}\text{Tl}=-5\sim 0$),而岩浆矿床形成过程中的高温过程以及 Tl 同位素之间相对小的质量差不可能导致明显的 Tl 同位素分馏.

实际上,自然界最显著的 Tl 同位素分馏表现在海水、铁锰化合物以及低温蚀变洋壳之间,它们的同位素组成差异很可能反映为平衡分馏效应 (Rehkämper *et al.*, 2002, Nielsen *et al.*, 2006c),部分研究者认为这是由所谓的“核场漂移(nuclear field shift)”同位素分馏机制引起 (Schauble, 2007; Nielsen and Rehkämper, 2012). 在 U 同位素中观察到的同位素分馏现象表明,自然界可能存在核场漂移同位素分馏行为 (Stirling *et al.*, 2007), Bopp *et al.* (2009) 利用 MC-ICP-MS 对 3 块砂岩型和 3 块岩浆岩型铀矿进行了多次高精度 U 同位素重复实验,获得了铀同位素比值 ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) 变化的相同结论,从而证明了自然界的确存在核场漂移同位素分馏现象.值得注意的是核场漂移同位素分馏并不依赖相对质量差,而仅与原子核的大小相关,因此在重质量元素同位素中的分馏作用更为明显.已有研究表明将核场漂移同位素分馏机制和传统的质量同位素分馏机制结合起来考虑,可以反映现今已观测到的 Tl 同位素变化量,尤其是能反映分别具有最重和最轻 Tl 同位素组成的铁锰结壳和低温蚀变洋壳之间的差异 (Schauble, 2007). 该研究进一步表明 Tl 同位素平衡分馏发生的必要条件之一是出现 Tl

价态变化 (Tl^0 、 Tl^+ 或是 Tl^{3+}) 的化学交换反应,而尤以 Tl^{3+} 参与时同位素分馏作用最为明显 (Schauble, 2007).

近年来部分研究者对铁锰沉积物吸附过程中的 Tl 同位素分馏现象展开了研究 (Peacock *et al.*, 2009). 与 Mo 类似 (Tribovillard *et al.*, 2006), Tl 对含锰氧化物和氢氧化物同样非常敏感,常吸附于这些矿物表面 (Peacock *et al.*, 2009). 对吸附于含锰氧化物上的 Tl 进行的初步 X 射线吸收光谱分析显示,六方水钠锰矿能够将 Tl 以 Tl^+ 形式进行吸附,然后再将 Tl 氧化成 Tl^{3+} ,这一过程产生了 Tl 同位素分馏现象 (Bidoglio *et al.*, 1993; Peacock *et al.*, 2009),而吸附到其他锰氧化物矿物(如 Na-水钠锰矿以及钡镁锰矿)的 Tl 未发现类似的氧化作用,也没伴随显著的同位素分馏作用 (Peacock *et al.*, 2009). 这些结果和自然界水成和热液铁锰结壳(分别为六方水钠锰矿和钡镁锰矿)获得的 Tl 同位素数据一致 (Rehkämper *et al.*, 2002; Peacock *et al.*, 2009).

总体看来,目前自然界所观察到的 Tl 同位素变化最为可能是由传统的质量同位素分馏和核场漂移平衡同位素分馏共同作用的结果,同时氧化还原反应过程,尤其是氧化态形式的 Tl^{3+} 在 Tl 同位素分馏过程中扮演了核心地位.有关 Tl 同位素分馏的研究才刚刚起步,对于自然环境中控制 Tl 同位素分馏的机理,包括生物有机作用、人类活动等对 Tl 同位素分馏影响的研究尚未开展,是将来 Tl 同位素理论研究的方向.

5 铊同位素分析技术的地质应用

5.1 在陨石和宇宙化学中的应用

Tl 同位素最初研究为寻找现今已经灭绝的放射性同位素 ^{205}Pb 曾经存在的证据,因为 Pb-Tl 同位素体系能提供早期太阳系演化的信息并对研究核合成机理具有重要意义. ^{205}Pb 可通过慢中子捕获过程衰变为 ^{205}Tl ,半衰期为 15.1 ± 0.4 Ma (Pengra *et al.*, 1978). Nielsen *et al.* (2006a) 报道了一系列铁陨石的陨硫铁和金属相中的 Tl 同位素组成数据,发现它们之间存在约 5‰ 的变化量,且 IAB 铁陨石 Toluca 和 Canyon Diablo 的 7 个金属相样品 Tl 同位素与 $^{204}\text{Pb}/^{203}\text{Tl}$ 之间呈现出良好的线性关系.这些样品的 Tl 同位素组成特征难以用稳定同位素动力学分馏以及不同端元组分的混合来进行解释,而

应与 $^{205}\text{Pb}/^{205}\text{Tl}$ 同位素体系有关. 将 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 与 $^{204}\text{Pb}/^{203}\text{Tl}$ 的线性关系作 Pb-Tl 等时线, 获得这些金属样品形成时初始 $^{205}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值为 $(7.4 \pm 1.0) \times 10^{-5}$, 利用 IAB 铁陨石 I-Xe 结晶年龄进一步获得了太阳系形成时 $^{205}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 2.1 \times 10^{-4}$, $\epsilon^{205}\text{Tl} = -2.8 \pm 1.7$. 然而依据这些结果进行模拟计算表明, 若要跟现今所观测到的硅酸盐地球 Tl 同位素组成相符合, 则可能在地球增生的过程中失去了 80%~90% 的 Tl 和 Pb, 或者在地核中具有比现在所认为的高得多的 Tl 和 Pb 含量(Nielsen *et al.*, 2006a).

5.2 在古海洋学研究中的应用

5.2.1 铁锰结壳的 Tl 同位素研究

水成铁锰结壳能反映大洋底层水不同元素同位素组成的变化特征(Lee *et al.*, 1999; 邱啸飞和凌文黎, 2009). 根据所研究元素的平均海洋居留时间, 其同位素组成的变化通常解释为海洋环流类型或是地质历史时期海洋源汇通量的变化, 从而反映古构造或古气候条件的演化(Burton *et al.*, 1997; van de Flierdt *et al.*, 2004). 观测结果显示, 全球铁锰结壳表面具有一致的 Tl 同位素组成, 表明在海水和铁锰结壳之间 Tl 存在平衡同位素分馏过程. 由于 Tl 在海洋中的平均居留时间约为 21 ka (Rehkämper and Nielsen, 2004), 明显高于大洋混合时间, 因此铁锰结壳中 Tl 同位素随时间的变化可能反映了不同地质历史时期海水 Tl 同位素组成的变化或海水—铁锰结壳同位素分馏系数发生改变.

Rehkämper *et al.* (2004) 对来自大西洋、印度洋和太平洋的一些铁锰结壳进行了深度剖面 Tl 同位素测量, 结果显示 25 Ma 以来铁锰结壳的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值为 11.3~14.3, 与现今铁锰结壳表面所获得的 Tl 同位素组成基本一致. 然而 25 Ma 之前则显示出随着年龄逐渐年轻 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值具增加趋势, 从 60~50 Ma 之前的约+6 增加至 25 Ma 之前的+12. 研究进一步指出, 早新生代铁锰结壳这种变化趋势所反映的海水 Tl 同位素变化主要是由海洋 Tl 元素源汇通量变化所致(Rehkämper *et al.*, 2004). Nielsen *et al.* (2009a) 对太平洋 2 个铁锰结壳进行了更高分辨率的 Tl 同位素时间序列分析, 以用来反映海水 Tl 同位素随时间的变化规律. 运用改进的铁锰结壳生长速率模型, 识别出发生于距今 55~45 Ma 之间的 Tl 同位素组成变化(Nielsen *et al.*, 2009a). 根据已有的海洋 Tl 源汇通量及其 Tl 同位素组成数据, 用简单箱式模型进行计算表明, 现今海水 Tl 同

位素组成主要受到海洋自生铁锰结壳沉积量的影响, 提出海水 Tl 同位素变化是早始新世远洋沉积物自生铁锰氧化物沉积量下降的结果(Nielsen *et al.*, 2009a).

5.2.2 示踪海洋中 Tl 的循环

Rehkämper and Nielsen(2004)总结出海洋中 Tl 最重要的来源是河流、高温热液流体、矿物颗粒胶体、火山喷气以及大陆边缘沉积孔隙水. 而只有 2 种沉淀方式, 分别为自生远洋粘土对 Tl 的吸附作用以及低温洋壳蚀变作用对 Tl 的摄取(图 2).

利用 Tl 同位素可对海洋中 Tl 的这些源汇通量进行有效计算. 例如用洋壳 Tl 同位素组成可对洋底高、低温热液通量进行计算. 根据钻孔 ODP 504B 样品和高温热液流体数据, 经计算可获得高温热液通量为 $0.17 \times 10^{13} \sim 2.93 \times 10^{13}$ kg/a(Nielsen *et al.*, 2006c). 同时, 根据钻孔 ODP 504B 数据还可估算出洋中脊翼部的低温热液流体通量为 $0.2 \times 10^{17} \sim 5.4 \times 10^{17}$ kg/a, 进一步计算出该热液流体对周围海水平均温度的影响仅 0.1~3.6 °C(Nielsen *et al.*, 2006c). 此外, Nielsen *et al.* (2005) 测量了一系列河流中的 Tl 同位素组成, 发现它们均类似于大陆地壳值. 河流的 Tl 同位素组成为 $\epsilon^{205}\text{Tl} = -2.5 \pm 1.0$, 与河流中颗粒物获得的结果($\epsilon^{205}\text{Tl} = -2.0 \pm 0.5$) 几乎一致. 在该研究中, 3 条河流显示出 Tl 同位素组成明显不同于大陆地壳($\epsilon^{205}\text{Tl} = -6 \sim -4$) 的特点, 认为这主要是因为这些河流流域的主要岩石类型均为海相碳酸盐岩, 根据现有的海水中的 Tl 同位素组成可推测碳酸盐岩中具有轻的 Tl 同位素组成(Nielsen *et al.*, 2005).

5.3 在地幔地球化学研究中的应用

DMM(亏损洋中脊地幔)、EMI(富集地幔 I)、EMII(富集地幔 II) 以及 HIMU(高 μ , $\mu = ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$)地幔端元的识别指示了地幔化学组成的不均一性(Zindler and Hart, 1986), 且部分大洋玄武岩的形成可能与洋壳物质的再循环有关(Hofmann, 1997). 然而传统上用来示踪大洋沉积物和(或)蚀变洋壳再循环的轻同位素体系(如 Li、Be、B、O 同位素等)在地幔温度条件下可能发生分馏(Williams *et al.*, 2009). 此外, 由于这些元素在地幔中含量相对较高, 少量的大洋沉积物或蚀变洋壳的混染通常难以使其地幔源区同位素组成产生显著变化, 故这些同位素体系对大洋玄武岩中壳源物质混染的识别作用相对有限(Thirlwall *et al.*, 2004).

低温蚀变洋壳和铁锰沉积物的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值分别为

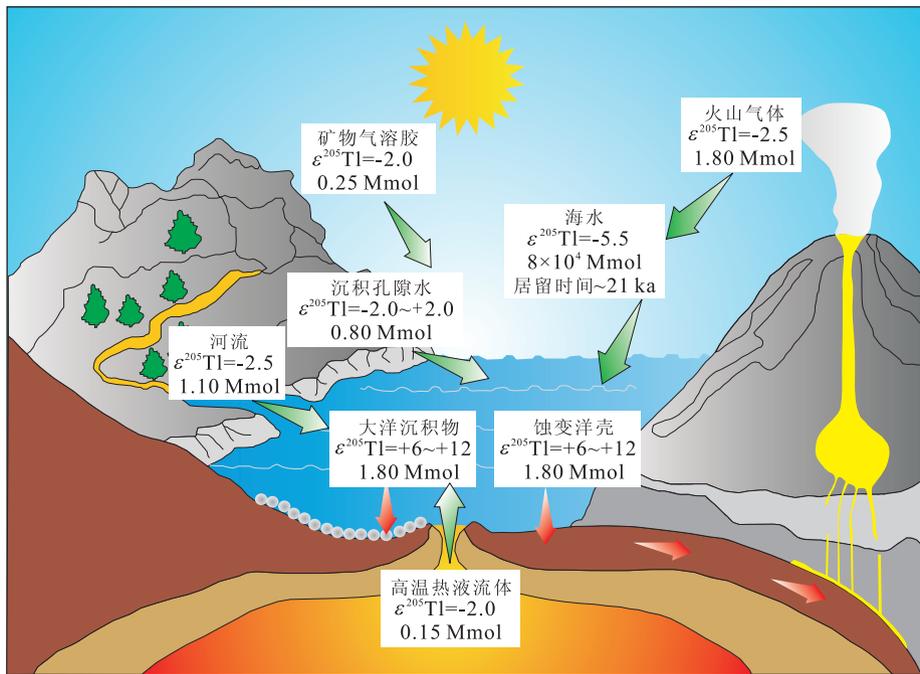


图 2 Tl 的大洋循环示意

Fig. 2 The ocean cycle of dissolved Tl

源汇通量的最佳估计值来自 Rehkämper *et al.*, 2002, 2004; Nielsen *et al.*, 2005, 2006c; Baker *et al.*, 2009, 2010

—8 和 +10, 显著区别于平均上地幔 Tl 同位素组成 ($\epsilon^{205}\text{Tl} = -2$), 加之它们具有比上地幔物质高得多的 Tl 含量, 铁锰沉积物中 Tl 含量可高达 150×10^{-6} (Rehkämper *et al.*, 2004), 而地幔 Tl 的平均含量仅约 0.0035×10^{-6} (McDonough and Sun, 1995). 此外, 已有研究也表明由于 Tl 同位素之间相对质量差很小, 且在岩浆和高温热液体系中几乎没有发生氧化还原过程, 使得在岩浆和高温热液过程中 Tl 同位素的分馏效应极微 (Nielsen *et al.*, 2005, 2006c). 因此, Tl 同位素被认为可以非常灵敏地识别地幔源区的蚀变玄武岩和(或)铁锰沉积物组分. 结合幔源岩浆岩中 Cs/Tl 比值, 可识别 <1% 的低温蚀变洋壳和(或)铁锰沉积物是否再循环进入地幔岩浆过程 (Nielsen *et al.*, 2006b), 进一步结合 Pb 同位素示踪, 可识别大洋沉积物是进入地幔源区还是在岩浆上升过程中受到壳源物质混染 (Nielsen *et al.*, 2006b, 2007). 例如 Nielsen *et al.* (2006b) 对来自夏威夷的洋岛玄武岩 (OIB) 样品进行了 Tl 同位素研究, 提供了较为可信的地幔源区存在再循环大洋沉积物的证据. 该研究认为, 约 10×10^{-6} 的大洋铁锰沉积物的加入可以用来解释这些 OIB 岩石中记录的重 Tl 同位素组成, 同时结合样品 Pb 同位素发现最重的 Tl 同位素组成的样品也具有最低的放射成因 Pb 同位素组成, 说明这些大洋铁锰沉

积物可能为较古老的大洋沉积物, 反映了地幔源区特征而非岩浆上升过程中现代大洋沉积物的混染 (Nielsen *et al.*, 2006b).

然而, 来自冰岛和亚述尔群岛熔岩的 Tl 同位素数据结果表明, 在应用 Tl 同位素作为地壳再循环过程指示剂之前仍需慎重考虑. 除去 2 个受到现代大洋沉积物混染的样品具有正的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值, 剩余样品显示了较为一致的 Tl 同位素组成和高度变化的 Cs/Tl 比值, 证明除了铁锰沉积物的加入之外低温蚀变洋壳也可能参与到岩石成因中来. 这一过程可能包括诸如 Tl 和(或)Cs 加入到硫化物、层状硅酸盐(如金云母)中以及板片熔融和脱水过程中这些元素的迁移 (Nielsen *et al.*, 2007). 此外, Tl 同位素在地幔地球化学中的应用还应考虑海水的 Tl 同位素随时间的变化, 该变化将导致大洋铁锰沉积物和蚀变洋壳的 Tl 同位素特征也会随时间产生变化, 而任何这种变化都会影响周围地幔和这些端元组分之间的混染混合趋势.

5.4 在岩石成因研究中的应用

由于地幔和海洋沉积物、低温蚀变洋壳之间存在明显不同的 Tl 含量和 Tl 同位素组成, 使得 Tl 同位素成为识别岩石形成过程中是否存在地壳物质组分参与的有效手段 (Nielsen *et al.*, 2009b; Prytulak *et al.*, 2013). Prytulak *et al.* (2013) 对马里亚纳

弧的熔岩及海沟外侧的蚀变洋壳和代表性沉积物进行了 Tl 同位素研究,显示熔岩的 Tl 同位素组成相对集中, $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值从 $-1.8 \sim -0.4$,类似于 MORB 的 Tl 同位素组成.他们认为这一结果可能是因为马里亚纳弧的俯冲物质 Tl 同位素变化范围有限,且大洋沉积物主要是火山碎屑岩而非远洋沉积物所造成的.

Tl 同位素还可对克拉通榴辉岩(大陆环境下深部岩浆快速上升过程中捕获的榴辉岩包体)成因提供线索. Nielsen *et al.* (2009b)对来自南非 Kaalvallei 和 Bellsbank 金伯利岩筒中榴辉岩的绿辉石和石榴石单矿物进行了 Tl 同位素分析,虽然所研究的 6 个样品中只有 1 个样品具有不同于地幔的 Tl 同位素组成,但若该样品 Tl 同位素的确代表了未受污染的榴辉岩矿物组成,则暗示该样品含有少量($<3\%$)的低温蚀变洋壳,从而表明该榴辉岩样品可能由洋壳俯冲作用形成.

5.5 在矿床学研究中的应用

对硫化物矿床和硫化物矿物的 Tl 同位素研究在近 2 年才开始逐步开展(Baker *et al.*, 2010). Baker *et al.* (2010)对智利北部 Collahuasi Formation 斑岩型铜矿床中与成矿相关的岩浆岩进行了 Tl 同位素研究,表明在铜矿形成过程中伴随的热液蚀变作用对 Tl 含量有影响,同时也一定程度上改变了 Tl 同位素组成($\epsilon^{205}\text{Tl} = -5.1 \sim 0.1$).对不同蚀变带岩石样品的 Tl 同位素测量结果显示,位于热液系统边部的青磐岩带样品相对于热液系统核部绢云母化和泥化带样品具有略低的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值(-2.7 ± 1.1 和 -1.4 ± 0.7 , 1σ). Baker *et al.* (2010)认为这一区别最可能反映了重 Tl 同位素更容易保存于富 K 蚀变矿物相,例如白云母和粘土矿物中,热液矿床绢云母化和(或)泥化蚀变反应将生成具有轻 Tl 同位素组成的流体,这些流体在热液体系边部引起青磐岩化蚀变作用,从而将其 Tl 同位素特征传递到青磐岩化蚀变带岩石中(Baker *et al.*, 2010).

显生宙以来地球经历了多次全球性大洋缺氧事件(Xie *et al.*, 2005),这些缺氧环境为某些金属、非金属矿产的形成提供了有利条件,同时还是油气烃源岩发育的主控因素之一,探索古缺氧环境的判别标志是固体矿产和油气资源基础研究的重要内容.由于 Tl 对氧化还原条件的变化相对敏感,而且大洋平均居留时间较长,故 Tl 同位素组成有望成为判断缺氧事件的新标志. Nielsen *et al.* (2011)对比了托尔阶大洋缺氧事件(T-OAE)和晚第三系相对富氧大洋环境下形成的黄铁矿中的 Tl 同位素数据;结果

表明,加勒比海以及东北太平洋晚第三系黄铁矿的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值为 $0 \sim 3.0$,明显高于海水值(-5.5),而来自英国约克郡的 T-OAE 黄铁矿代表性样品则显示出相对低的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值,从 $-7.8 \sim -1.9$,平均值为 -4.2 . 该研究认为不同氧化还原条件下沉积黄铁矿的 Tl 同位素差异是由大洋铁锰氧化物的沉积率造成,大洋铁锰沉积物具有明显相对重的 Tl 同位素组成,而全球缺氧事件还原条件下不利于铁锰氧化物的沉积,这造成缺氧事件下形成的黄铁矿具有相对轻的 Tl 同位素组成.将约克郡样品和同一沉积序列已发表的 Mo 同位素组成进行对比,显示在这 2 个同位素体系间存在明显负相关,表明早期沉积黄铁矿具有能反映过去海水氧化还原条件的潜在能力(Nielsen *et al.*, 2011).

6 存在问题及其前景展望

作为应用时间不长的新稳定同位素,Tl 同位素已经在古海洋学等领域的研究中显示其重要意义.然而高精度 Tl 同位素测试技术至今仅经历了 10 余年的发展时间,目前对 Tl 同位素了解仍十分有限,同时也存在诸多因素影响该方法的应用.例如目前 Tl 同位素研究对象更多局限于海洋沉积物、大洋玄武岩等大洋环境下地质体,而对于大陆环境样品研究甚少,部分原因是自然界 Tl 同位素分馏现象在海洋环境中最为明显,铁锰沉积物和低温热液蚀变洋壳之间显示 Tl 同位素($\epsilon^{205}\text{Tl}$)总的变化达 ~ 35 (Rehkämper *et al.*, 2002, 2004; Nielsen *et al.*, 2006c, 2009a; Coggon *et al.*, 2009),另一部分则是因为目前对于陆相地质体的 Tl 同位素数据积累相对较少,对 Tl 同位素在大陆环境中的分馏机制等尚不了解.

在今后的研究中应重视以下工作:(1) Tl 同位素已成为研究全球海洋环境变化的有效手段之一,应用其开展全球海洋环境变化及相应古地理、古气候的研究需要加强.例如 Tl 同位素可用于指示区域尺度下氧化还原环境变化.由于 Tl 的海水居留时间较长,相同地质历史时期全球海水应具有一致的 Tl 同位素组成,如果对某一时期还原环境下沉积的黑色页岩进行 Tl 同位素分析,得到不同于同时期海水的 Tl 同位素特征,则意味着该区域内水体应是全球大洋隔离的局部水体,从而对区域上氧化还原环境提供有效证据;(2)硫化物矿床是重要的金属矿床类型,但目前对不同条件下形成的硫化物 Tl 同位素

的研究十分有限,将成为以后 Tl 同位素研究的重要方向;(3)由于 Tl 有剧毒性,工业提炼 Tl 受到严格监控,故 Tl 目前对环境的排放主要来自燃煤过程和锌的熔炼(Nriagu, 1998). 研究表明 Tl 在煤和锌矿石中含量可高达 1×10^{-6} (Sager, 1993), 这些过程引起的 Tl 污染对于环境和人体健康危害极大(Kazantzis, 2000; Sasmaz *et al.*, 2007), 因此利用 Tl 同位素来监测工业污染可能提供有用信息. 需要指出的是,燃煤和锌矿石的熔炼过程都包括加热,产生气体和烟尘逸出到自然环境中. 这些过程中可能会发生 Tl 同位素动力学分馏,使得轻 Tl 同位素组成成为 Tl 污染的指示标志,这一特点和同位素相似(Cloquet *et al.*, 2006).

在今后的研究中,通过进一步提高 MC-ICP-MS 的分析灵敏度精度,探讨更多环境下 Tl 同位素的分馏机理, Tl 同位素有望在古环境、古气候、矿床学、岩石学等地球科学领域获得更多的应用成果.

References

- Anders, E., Stevens, C. M., 1960. Search for Extinct Lead 205 in Meteorites. *Journal of Geophysical Research*, 65 (10): 3043—3048. doi:10.1029/JZ065i010p03043
- Baker, R. G. A., Rehkämper, M., Hinkley, T., et al., 2009. Investigation of Thallium Fluxes from Subaerial Volcanism—Implications for the Present and Past Mass Balance of Thallium in the Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(20): 6340—6359. doi:10.1016/j.gca.2009.07.014
- Baker, R. G. A., Rehkämper, M., Ihlenfeld, C., et al., 2010. Thallium Isotope Variations in an Ore-Bearing Continental Igneous Setting: Collahuasi Formation, Northern Chile. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (15): 4405—4416. doi:10.1016/j.gca.2010.04.068
- Bidoglio, G., Gibson, P., O’Gorman, M., et al., 1993. X-Ray Absorption Spectroscopy Investigation of Surface Redox Transformations of Thallium and Chromium on Colloidal Mineral Oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(10): 2389—2394. doi:10.1016/0016—7037(93)90576—1
- Bopp, C. J., Lundstrom, C. C., Johnson, T. M., et al., 2009. Variations in $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ in Uranium Ore Deposits: Isotopic Signatures of the U Reduction Process? *Geology*, 37(7): 611—614. doi:10.1130/G25550A.1
- Burton, K. W., Ling, H. F., O’Nions, R. K., 1997. Closure of the Central American Isthmus and Its Effect on Deep-Water Formation in the North Atlantic. *Nature*, 386 (6623): 382—385. doi:10.1038/386382a0
- Chen, J. H., Wasserburg, G. J., 1987. A Search for Evidence of Extinct Lead 205 in Iron Meteorites. *Abstracts of the Lunar and Planetary Science Conference*, 18: 165—166.
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., et al., 2006. Tracing Source Pollution in Soils Using Cadmium and Lead Isotopes. *Environmental Science & Technology*, 40 (8): 2525—2530. doi:10.1021/es052232+
- Coggon, R., Rehkämper, M., Atteck, C., et al., 2009. Constraints on Hydrothermal Fluid Fluxes from Tl Geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(13): A234
- Dunstan, L., Gramlich, J., Barnes, I., et al., 1980. Absolute Isotopic Abundance and the Atomic Weight of a Reference Sample of Thallium. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 85(1): 1—10.
- Hofmann, A. W., 1997. Mantle Geochemistry: The Message from Oceanic Volcanism. *Nature*, 385 (6613): 219—229. doi:10.1038/385219a0
- Huey, J. M., Kohman, T. P., 1972. Search for Extinct Natural Radioactivity of ^{205}Pb via Thallium-Isotope Anomalies in Chondrites and Lunar Soil. *Earth and Planetary Science Letters*, 16(3): 401—412. doi:10.1016/0012—821X(72)90159—8
- Kazantzis, G., 2000. Thallium in the Environment and Health Effects. *Environmental Geochemistry and Health*, 22 (4): 275—280. doi:10.1023/A:1006791514080
- Lee, D. C., Halliday, A. N., Hein, J. R., et al., 1999. Hafnium Isotope Stratigraphy of Ferromanganese Crusts. *Science*, 285(5430): 1052—1054. doi:10.1126/science.285.5430.1052
- McDonough, W., Sun, S. S., 1995. The Composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120 (3—4): 223—253. doi:10.1016/0009—2541(94)00140—4
- Metz, S., Trefry, J. H., 2000. Chemical and Mineralogical Influences on Concentrations of Trace Metals in Hydrothermal Fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (13): 2267—2279. doi:10.1016/S0016—7037(00)00354—9
- Nielsen, S. G., Goff, M., Hesselbo, S. P., et al., 2011. Thallium Isotopes in Early Diagenetic Pyrite—A Paleo Redox Proxy? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(21): 6690—6704. doi:10.1016/j.gca.2011.07.047
- Nielsen, S. G., Mar-Gerrison, S., Gannoun, A., et al., 2009a. Thallium Isotope Evidence for a Permanent Increase in Marine Organic Carbon Export in the Early

- Eocene. *Earth and Planetary Science Letters*, 278(3–4):297–307. doi:10.1016/j.epsl.2008.12.010
- Nielsen, S. G., Rehkämper, M., 2012. Thallium Isotopes and Their Application to Problems in Earth and Environmental Science. In: Baskaran, M., ed., *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Springer, Berlin, 247–269. doi:10.1007/978-3-642-10637-8_13
- Nielsen, S. G., Rehkämper, M., Baker, J., et al., 2004. The Precise and Accurate Determination of Thallium Isotope Compositions and Concentrations for Water Samples by MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 204(1–2):109–124. doi:10.1016/j.chemgeo.2003.11.006
- Nielsen, S. G., Rehkämper, M., Brandon, A. D., et al., 2007. Thallium Isotopes in Iceland and Azores Lavas—Implications for the Role of Altered Crust and Mantle Geochemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, 264(1–2):332–345. doi:10.1016/j.epsl.2007.10.008
- Nielsen, S. G., Rehkämper, M., Halliday, A. N., 2006a. Large Thallium Isotopic Variations in Iron Meteorites and Evidence for Lead-205 in the Early Solar System. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(10):2643–2657. doi:10.1016/j.gca.2006.02.012
- Nielsen, S. G., Rehkämper, M., Norman, M. D., et al., 2006b. Thallium Isotopic Evidence for Ferromanganese Sediments in the Mantle Source of Hawaiian Basalts. *Nature*, 439(7074):314–317. doi:10.1038/nature04450
- Nielsen, S. G., Rehkämper, M., Porcelli, D., et al., 2005. Thallium Isotope Composition of the Upper Continental Crust and Rivers—An Investigation of the Continental Sources of Dissolved Marine Thallium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(8):2007–2019. doi:10.1016/j.gca.2004.10.025
- Nielsen, S. G., Rehkämper, M., Teagle, D. A., et al., 2006c. Hydrothermal Fluid Fluxes Calculated from the Isotopic Mass Balance of Thallium in the Ocean Crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 251(1–2):120–133. doi:10.1016/j.epsl.2006.09.002
- Nielsen, S. G., Williams, H. M., Griffin, W. L., et al., 2009b. Thallium Isotopes as a Potential Tracer for the Origin of Cratonic Eclogites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(24):7387–7398. doi:10.1016/j.gca.2009.09.001
- Nriagu, J. O., 1998. Thallium in the Environment. *Advances in Environmental Science and Technology*, 29:289.
- Ostic, R., El-Badry, H., Kohman, T., 1969. Isotopic Composition of Meteoritic Thallium. *Earth and Planetary Science Letters*, 7(1):72–76. doi:10.1016/0012-821X(69)90015-6
- Peacock, C. L., Moon, E. M., Nielsen, S. G., et al., 2009. Oxidative Scavenging of Tl by Mn Oxide Birnessite: Sorption and Stable Isotope Fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(Suppl.):A1003.
- Pengra, J. G., Genz, H., Fink, R. W., 1978. Orbital Electron Capture Ratios in the Decay of ²⁰⁵Pb. *Nuclear Physics A*, 302(1):1–11. doi:10.1016/0375-9474(78)90283-X
- Poirier, A., Doucelance, R., 2009. Effective Correction of Mass Bias for Rhenium Measurements by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33(2):195–204. doi:10.1111/j.1751-908X.2009.00017.x
- Prytulak, J., Nielsen, S., Plank, T., et al., 2013. Assessing the Utility of Thallium and Thallium Isotopes for Tracing Subduction Zone Inputs to the Mariana Arc. *Chemical Geology*, 345:139–149. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.03.003
- Qiu, X. F., Ling, W. L., 2009. Progress in In-Situ Common Pb Isotopic Analysis and Its Geological Applications. *Geological Science and Technology Information*, 28(5):118–124 (in Chinese with English abstract).
- Rehkämper, M., Frank, M., Hein, J., et al., 2002. Thallium Isotope Variations in Seawater and Hydrogenetic, Diagenetic, and Hydrothermal Ferromanganese Deposits. *Earth and Planetary Science Letters*, 197(1–2):65–81. doi:10.1016/S0012-821X(02)00462-4
- Rehkämper, M., Frank, M., Hein, J., et al., 2004. Cenozoic Marine Geochemistry of Thallium Deduced from Isotopic Studies of Ferromanganese Crusts and Pelagic Sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 219(1–2):77–91. doi:10.1016/S0012-821X(03)00703-9
- Rehkämper, M., Halliday, A. N., 1999. The Precise Measurement of Tl Isotopic Compositions by MC-ICPMS: Application to the Analysis of Geological Materials and Meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(6):935–944. doi:10.1016/S0016-7037(98)00312-3
- Rehkämper, M., Nielsen, S. G., 2004. The Mass Balance of Dissolved Thallium in the Oceans. *Marine Chemistry*, 85(3–4):125–139. doi:10.1016/j.marchem.2003.09.006
- Rudge, J. F., Reynolds, B. C., Bourdon, B., 2009. The Double Spike Toolbox. *Chemical Geology*, 265(3–4):420–431. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.05.010
- Sager, M., 1993. Determination of Arsenic, Cadmium, Mercury, Stibium, Thallium and Zinc in Coal and Coal Flyash. *Fuel*, 72(9):1327–1330. doi:10.1016/0016-2361(93)90132-L

- Sasmaz, A., Sen, O., Kaya, G., et al., 2007. Distribution of Thallium in Soil and Plants Growing in the Keban Mining District of Turkey and Determined by ICP-MS. *Atomic Spectroscopy-Norwalk Connecticut*, 28 (5): 157-194.
- Schauble, E. A., 2007. Role of Nuclear Volume in Driving Equilibrium Stable Isotope Fractionation of Mercury, Thallium, and Other Very Heavy Elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 (9): 2170-2189. doi: 10.1016/j.gca.2007.02.004
- Schedlbauer, O. F., Heumann, K. G., 2000. Biomethylation of Thallium by Bacteria and First Determination of Biogenic Dimethyl Thallium in the Ocean. *Applied Organometallic Chemistry*, 14 (6): 330-340. doi: 10.1002/(SICI)1099-0739(200006)14:6<330::AID-AOC994>3.0.CO;2-Y
- Shaw, D. M., 1952. The Geochemistry of Thallium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2 (2): 118-154. doi: 10.1016/0016-7037(52)90003-3
- Shiel, A. E., Barling, J., Orians, K. J., et al., 2009. Matrix Effects on the Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Analysis of High-Precision Cadmium and Zinc Isotope Ratios. *Analytica Chimica Acta*, 633 (1): 29-37. doi: 10.1016/j.aca.2008.11.026
- Stirling, C. H., Andersen, M. B., Potter, E. K., et al., 2007. Low-Temperature Isotopic Fractionation of Uranium. *Earth and Planetary Science Letters*, 264 (1): 208-225. doi: 10.1016/j.epsl.2007.09.019
- Thirlwall, M. F., Gee, M., Taylor, R. N., et al., 2004. Mantle Components in Iceland and Adjacent Ridges Investigated Using Double-Spike Pb Isotope Ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (2): 361-386. doi: 10.1016/S0016-7037(03)00424-1
- Tribovillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T., et al., 2006. Trace Metals as Paleoredox and Paleoproductivity Proxies: An Update. *Chemical Geology*, 232 (1): 12-32. doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.02.012
- Urey, H. C., 1947. The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 562-581. doi: 10.1039/JR9470000562
- van de Flierdt, T., Frank, M., Halliday, A. N., et al., 2004. Tracing the History of Submarine Hydrothermal Inputs and the Significance of Hydrothermal Hafnium for the Seawater Budget—A Combined Pb-Hf-Nd Isotope Approach. *Earth and Planetary Science Letters*, 222 (1): 259-273. doi: 10.1016/j.epsl.2004.02.025
- Walder, A. J., Freedman, P. A., 1992. Isotopic Ratio Measurement Using a Double Focusing Magnetic Sector Mass Analyser with an Inductively Coupled Plasma as an Ion Source. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7 (3): 571-575. doi: 10.1039/JA9920700571
- Williams, H. M., Nielsen, S. G., Renac, C., et al., 2009. Fractionation of Oxygen and Iron Isotopes in the Mantle: Implications for Crustal Recycling and the Source Regions of Oceanic Basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 283: 156-166. doi: 10.1016/j.epsl.2009.04.011
- Xie, S. C., Pancost, R. D., Yin, H. F., et al., 2005. Two Episodes of Microbial Change Coupled with Permo/Triassic Faunal Mass Extinction. *Nature*, 434 (7032): 494-497. doi: 10.1038/nature03396
- Zindler, A., Hart, S., 1986. Chemical Geodynamics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 14: 493-571. doi: 10.1146/annurev. ea. 14. 050186. 002425

附中文参考文献

- 邱啸飞, 凌文黎, 2009. 微区原位普通铅同位素分析技术及其地质应用进展. *地质科技情报*, 28 (5): 118-124.