

铊同位素及环境示踪研究进展

贾彦龙^{1,2}, 肖唐付¹, 宁曾平¹, 杨 菲^{1,2}, 姜 涛^{1,2}

1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

摘 要:近年来随着多道接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)的广泛应用,铊(Tl)同位素成为当前非传统同位素地球化学研究热点之一。本文综述了Tl同位素的最新研究进展。Tl是自然界迄今为止发现的具有同位素自然分馏效应的最重的元素之一。自然界中Tl同位素分馏值 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ ($\epsilon^{205}\text{Tl}$ 指样品与标准物质NIST SRM 997 Tl的 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 值的万分偏差)的变化为 $-6.8\sim+4.8$,陨石中 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值为 $-18.8\sim+29.7$ 。Tl同位素可用于示踪低温过程中的物质迁移、海洋沉积物沉积过程等,也可用于指示古气候的变化,以及佐证特定时期有机碳输出量。因此,Tl同位素可为深入了解局域海洋沉积环境的氧化还原条件、碳循环和海洋化学演化等提供新信息,将在地学与环境科学研究中得到广泛应用。

关 键 词:铊同位素;多道接收电感耦合等离子体质谱仪;分馏机制;环境示踪

中图分类号:X142 文献标识码:A 文章编号:1007-2802(2010)03-0311-06

Thallium Isotopes and Environmental Tracing

JIA Yan-long^{1,2}, XIAO Tang-fu¹, NING Zeng-ping¹, YANG Fei^{1,2}, JIANG Tao^{1,2}

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract: With the advent of multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS) in recent years, the new unconventional Tl stable isotope geochemistry has been developed, and Tl isotope has become a new isotopic tracer in earth science. This paper reviews the recent progress of Tl stable isotope studies. Thallium is identified to be the heaviest element with natural isotope fractionation. The natural range of $\epsilon^{205}\text{Tl}$ ($\epsilon^{205}\text{Tl}$ represents the deviation of the $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ ratio of a sample from the NIST SRM 997 Tl isotope standard in parts per 10⁴) varies from -6.8 to $+14.8$ in earth materials, and from -18.8 to $+29.7$ in meteorites. Tl isotope can be used as a tracer to reveal material transport in low temperature process, depositional processes of marine materials, palaeoclimate changes, and changes of organic carbon output. Therefore, Tl isotope can be used as a powerful tool in understanding redox conditions of local depositional environment, biogeochemical cycling of carbon, and geochemical evolution of oceans. It is believed that, with further studies of the thallium isotope fractionation mechanism, thallium isotopes will be applied widely in earth and environmental sciences.

Key words: Tl isotopes; MC-ICPMS; fractionation mechanism; tracer

铊具亲石性和亲铜性^[1],在自然界中分布广泛且分散,在地壳中的平均含量为 0.75 mg/kg ^[2]。随着多道接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)的广泛应用,使得原来无法高精度测定的一些非传

统稳定同位素的测定成为可能^[3]。Tl是自然界迄今为止发现的具同位素自然分馏效应的最重的元素之一,其同位素也成为近年来非传统重同位素研究的热点之一。本文综述了Tl同位素及其环境示踪

收稿日期:2010-03-11收到,04-15改回

基金项目:973前期研究专项(2009CB426307);国家科技支撑计划项目(2006BAC09B04);贵州省国际科技合作重点项目(黔科合外G字2008700124号)

第一作者简介:贾彦龙(1984—),男,博士研究生,从事环境地球化学研究。E-mail:jia-yanlong@163.com.

通讯作者:肖唐付,研究员,从事环境地球化学研究。E-mail:xiaotangfu@vip.gyig.ac.cn.

应用研究。

1 Tl 同位素质谱分析

Tl 有²⁰³Tl 和²⁰⁵Tl 两个稳定同位素,丰度值分别为 29.5% 和 70.5%。目前采用相对于标准物质的万分偏差 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 来表示:

$$\epsilon^{205/203}\text{Tl} = \left[\left(\frac{{}^{205}\text{Tl}/{}^{203}\text{Tl}}{({}^{205}\text{Tl}/{}^{203}\text{Tl})_{\text{标准}}} - 1 \right) \times 10\,000 \right]$$

其中, $({}^{205}\text{Tl}/{}^{203}\text{Tl})_{\text{样品}}$ 为测试样品中²⁰⁵Tl/²⁰³Tl 值; $({}^{205}\text{Tl}/{}^{203}\text{Tl})_{\text{标准}}$ 是标样中²⁰⁵Tl/²⁰³Tl 值。Tl 同位素标准采用 NIST SRM 997 Tl, 国际公认的²⁰⁵Tl/²⁰³Tl=2.3781±10^[5]。本文中 Tl 的同位素比值,除特别说明者外,都以 NIST SRM 997 Tl 为标准。

应用于 Tl 同位素测定的质谱分析技术主要包括热电离质谱仪(TIMS)^[6,7]和多道接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)^[4,8]。由于 Tl 同位素属于重同位素,同位素间(²⁰⁵Tl 和²⁰³Tl)的质量差很小,早期 TIMS 的 Tl 同位素测定不能精确反映 Tl 同位素的自然分馏^[4-6]。

国际上首次应用 MC-ICPMS 测定的 Tl 同位素,样品采自深海铁锰结壳和陨石,精度 0.2‰^[4]。采用 Biorad 阴离子树脂(AG1 × 8,200~400 目)和两步层析柱分离法,分离出环境样品中的 Tl(表 1),应用 MC-ICPMS 测定 Tl 同位素。进样系统为 CETAC MCN 6000 高效雾化器,获得 Tl 和 Pb 的离子束强度分别为 $>0.04 \times 10^{-11} \text{ A}/10^{-9}$ 。采用法拉第杯通道 Low4、Low3、Low2、Low1、Axial、High1 和 High2,分别捕获离子流²⁰²Hg、²⁰³Tl、²⁰⁴Pb、²⁰⁵Tl、²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb 和²⁰⁸Pb。改进上述两步层析柱分离法^[8],后提纯分离出海水中的 Tl,应用 MC-ICPMS 成功测定了海水中 Tl 同位素组成(表 1),精确度达 0.05‰。

表 1 层析柱化学分离提纯样品中 Tl 的流程

Table 1 Column chemistry procedure for the separation of thallium from samples

洗脱剂	消耗量	洗脱元素
0.03 M HBr-0.5 M HNO ₃ -1%Br ₂	3 mL	常量及部分微量元素
0.1 M HCl-1%Br ₂	7 mL	Pb
0.03 M HBr-0.5 M HNO ₃ -1%Br ₂	10 mL	常量及部分微量元素
0.1 M HCl-1%SO ₂	15 mL	Tl

MC-ICPMS 测定 Tl 同位素的精度会受记忆效应和质量歧视效应等的影响^[9-11]。目前通常采用标准-样品匹配法(SSB: standard-sample bracketing)进行质量歧视校正^[4,8]。通过指数方程^[12,13]确

定质量分馏系数 f :

$$f = \ln(R/r) / \ln(m_1/m_2)$$

式中, R 和 r 分别为核素质量 m_1 和 m_2 的同位素比值的理论“真值”和测定值。在测试样品中加入 Pb 标准物质(NIST SRM 981 Pb),标准溶液为 NIST-997 Tl 和 NIST 981 Pb 混合液,同时测定样品和标准溶液中的²⁰⁵Tl/²⁰³Tl 和²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 值,通过计算质量分馏系数 $f_{208/206}\text{Pb}$ 来校对²⁰⁵Tl/²⁰³Tl^[8]。

用离子交换树脂从地质样品中分离出 Tl 用于同位素测定^[4],证明在化学分离富集过程中 Tl 同位素不产生明显分馏。水体中 Tl 同位素组成的精确测定^[8],也认定 Tl 化学分离富集处理过程不会产生大的 Tl 同位素分馏。Tl 同位素测定过程中只引入了 NIST SRM 981 Pb 用于质量歧视校对,产生记忆效应的影响十分有限,在每次测定间隙,用空白溶液冲洗以有效消除记忆效应^[14]。

2 Tl 同位素分布特征

目前对 Tl 同位素的研究集中在海洋沉积物^[15,16]、铁锰结壳^[4,16]、铁锰结核^[8]、海水^[15,17]、河水、黄土^[18]和陨石^[4,19]等样品,利用 Tl 同位素示踪物质演化和循环过程。Tl 同位素组成数据表明,Tl 在自然界中有较明显的分馏, $\epsilon^{205}\text{Tl} = -6.8 \sim -14.8$ ^[4,8,15-18,20],陨石中为 $-18.8 \sim -29.7$ ^[4,19](表 2),Tl 同位素在不同成因类型陨石中的分馏差异颇大。

地球岩石样品中 Tl 同位素分馏比陨石小得多。火成岩中 $\epsilon^{205}\text{Tl} = -1.2 \sim -2.8$ ^[4],太平洋-南极洋中脊等地中央海岭玄武岩 $\epsilon^{205}\text{Tl} = -2.5 \sim -0.9$ ^[17],亚述尔群岛熔岩 $\epsilon^{205}\text{Tl} = -1.8 \sim 0.0$,冰岛苦橄岩 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值为 $-2.5 \sim -0.6$ ^[20]。

不同沉积环境介质中的 Tl 同位素组成变化较大, $\epsilon^{205}\text{Tl} = -5.9 \sim 14.3$ ^[15],仅次于陨石样品中铊同位素分馏。太平洋铁锰结壳 $\epsilon^{205}\text{Tl} = 10.4 \sim 14.3$,深水铁锰沉积物 $\epsilon^{205}\text{Tl} = 0.5 \sim 8.9$,浅水铁锰沉积物中 $\epsilon^{205}\text{Tl} = -5.3 \sim -0.2$,夏威夷热水沉积物 $\epsilon^{205}\text{Tl} = -5.9 \sim 7$ ^[15]。东太平洋远海粘土沉积物 $\epsilon^{205}\text{Tl} = 2.6 \sim 5.0$,南大西洋生物沉积物 $\epsilon^{205}\text{Tl} = -1.0 \sim 7.0$;黑海钙碱性泥浆 $\epsilon^{205}\text{Tl} = -2.8 \sim 2.2$ ^[16]。此外,同类型沉积物 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值的变化也不小,热水沉积物 $\epsilon^{205}\text{Tl} = -5.9 \sim 7$,变化最大(达 12.9),黑海钙碱性泥浆中 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 变化最小(仅 0.6)。

深海铁锰结壳的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 为 $4.72 \sim 14.8$ ^[4,16]。铁锰结壳中 Tl 同位素偏重,且组成变化范围宽: $\epsilon^{205}\text{Tl}$

表 2 地质和环境样品的 Tl 同位素 ($\epsilon^{205}\text{Tl}$) 组成
Table 2 Variation of Tl isotopic compositions in geology and environment samples

样品类型	国家(地区)	$\epsilon^{205}\text{Tl}$		n^{D}	文献
		范围	Mean \pm SD		
锰铁结壳	太平洋中心	4.72~11.85	+8.3 \pm 3.89	2	[4]
火成岩	南极洲		2.8 \pm 0.72	1	[4]
火成岩	冰岛		-1.2 \pm 0.78	1	[4]
碳质球粒陨石			-2.1 \pm 1.4 ^②	1	[4]
水成沉积物	太平洋等	10.4~14.3	12.8 \pm 1.17	19	[15]
深水沉积物	太平洋等	0.5~8.9	4.9 \pm 3.17	7	[15]
浅水沉积物	波的尼亚湾等	-5.3~-0.2	-2.7 \pm 2.92	4	[15]
热液沉积物	夏威夷等	-5.9~7	-0.07 \pm 4.82	6	[15]
海水	北冰洋等	-8.1~-5.2	-6.3 \pm 1.55	3	[15]
远海粘土沉积物	东太平洋等	2.6~5.0	3.6 \pm 1.08	3	[16]
生物成沉积物	南大西洋等	-1.0~7.0	2.0 \pm 2.55	6	[16]
石灰质泥浆	黑海	-2.8~-2.2	-2.5 \pm 0.3	3	[16]
热液成因铁锰壳	北大西洋等	5.3~14.8	11.8 \pm 2.2	6	[16]
铁锰结核	大西洋	10.3~10.9	10.7 \pm 0.5	1	[8]
黄土(上层陆壳)	中国等	-2.5~-1.8	-2.1 \pm 0.3	6	[18]
河水	德国等	-6.8~0.0	-3.1 \pm 1.9	17	[18]
铁陨石(铁)		-2.4~29.7	+11.8 \pm 11.9	13	[19]
铁陨石(硫铁矿)		-18.8~24.2	-1.69 \pm 14.7	7	[19]
高温热液	东太平洋等	-3.3~-1.2	-1.93 \pm 0.65	11	[17]
中央海岭玄武岩	太平洋-南极洋中脊等	-2.5~-0.9	-1.86 \pm 0.67	5	[17]
熔岩	亚述尔群岛	-1.8~0.0	-1.2 \pm 0.8	13	[20]
苦橄熔岩	冰岛	-2.5~-0.6	-1.7 \pm 0.5	17	[20]

注:①样品数;②3 σ 总量,详见文献[4]

=4.72~11.85^[4],大西洋铁锰结核与之类似 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ =10.3~10.9^[8]。

海水的 Tl 同位素组成较为均一。北冰洋海水的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ = -8.1~-5.2^[15]。Nielsen 等^[17]报道的其他地区海水 Tl 同位素与之相近(-6.1~-5.7)。

河水 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值分布范围较宽,为-6.8~0.0,黄土的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值分布范围较窄,为-2.5~-1.8^[18]。

3 Tl 同位素环境示踪应用

(1)海洋 Tl 物质循环及环境演化:Tl 同位素可以示踪 Tl 在海洋环境中的分布、迁移和循环过程,进而指示海洋环境的演化^[15-21]。

海洋 Tl 循环体系中,铁锰结壳的吸附或共沉淀是海水中 Tl 进入沉积物的主要过程,这使海水与铁锰结壳间有较大的 Tl 同位素组成差异,最高达 2%^[15]。深海铁锰结壳和铁锰结核中,Tl 含量普遍较高(30~200 mg/kg),平均值高达 100 mg/kg^[22,23]。Tl⁺ 和 Tl³⁺ 在海水中的组成研究指出,Tl³⁺ 在海水中主要以 Tl(OH)₃ 形式存在^[24]。由于 Tl(OH)₃ 溶解度很低,易形成沉淀而

导致 Tl³⁺ 富集于深海铁锰结壳和铁锰结核中。基于 Tl³⁺ 重于 Tl⁺ 同位素 25~30 个 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ ^[25],可以认为铁锰结壳和铁锰结核优先富集海水或海水铁锰沉积物中的 Tl³⁺,从而使铁锰结壳和铁锰结核中 Tl 同位素显著偏重。然而,Tl³⁺ 在海水中不稳定,因为只有少量研究报导了海水中 Tl 主要以自由离子 Tl³⁺^[26]或是以甲基化 Tl³⁺ 的形式^[27]存在,而在 Tl 的 Eh-pH 图中,Tl⁺ 几乎占了所有 Eh-pH 空间,只有在极强氧化条件下,Tl 才以 Tl³⁺ 形式存在(图 1)。Tl⁺ 化合物在水体中的溶解度一般都很高,因此认为 Tl 在海水中主要以 Tl⁺ 化合物形式存在^[16]。淋滤实验表明,铁锰结壳中的 Tl⁺ 优先与锰氧化物结合,而 Tl³⁺ 常常和铁氧化物结合^[28]。因此,铁锰结壳从海水中富集的 Tl 主要是 Tl⁺。铁锰结壳、 δ -MnO₂ 中的锰矿物强烈吸附 Tl⁺,Tl⁺ 进而被氧化成 Tl³⁺,导致铁锰结壳中 Tl³⁺ 的富集^[29,30]。尽管发生在铁锰结壳表面的 Tl⁺ 与 Tl³⁺ 间的氧化还原平衡和吸附反应的过程尚不清楚,Nielsen 等^[21]认为,Tl 同位素分馏发生在 Tl³⁺ 进入铁锰矿物晶格之前的氧化阶段。外部条件温度可能成为引

起 Tl 同位素在两种形态 (Tl^+ 和 Tl^{3+}) 间分馏的唯一因素(在很宽的 pH 值和离子强度范围内, Tl^+ 被吸附的效率都很高)^[29], 但依赖于温度的 Tl^+ 和 Tl^{3+} 平衡过程中发生的 Tl 同位素分馏却很小 ($<0.15 \epsilon^{205} Tl/^\circ C$)^[25], 这根本不能解释新生代早期铁锰结壳 Tl 同位素的显著分馏(约 $6 \epsilon^{205} Tl$)^[21], 因为新生代早期海底水温的变化小于 $10^\circ C$, 同期氧同位素记录也显示了海水温度发生了上升和下降过程^[31], 而同期铁锰结壳中 Tl 同位素却表现出 $\epsilon^{205} Tl$ 值的持续增大。Rehkämper 等^[16] 建立了铁锰结壳 Tl 同位素组成的时间序列, 发现 25 Ma 之前的铁锰结壳生长层表现出随着年龄减小而 $\epsilon^{205} Tl$ 增大的规律, 即从 60~50 Ma 的 $\epsilon^{205} Tl$ 为 6 增大到 25 Ma 的 $\epsilon^{205} Tl$ 为 12, 成岩蚀变、深海温度的变化和海水与铁锰结壳间 Tl 同位素分馏因素的改变, 似乎都不能解释这一现象, 海水 Tl 组成的变化可能是发生 Tl 同位素异常的原因。铊在海水中的滞留时间约为 20 Ka, 这就需要在新生代早期偏轻的 Tl 同位素在海水中输出较少或者大量输入^[16]。河流、热液流体、矿物质气溶胶、火山物质和大陆边缘沉积物是海洋 Tl 的主要来源, 海洋中 Tl 的主要汇为自生远洋矿物和低温蚀变洋壳^[32]。

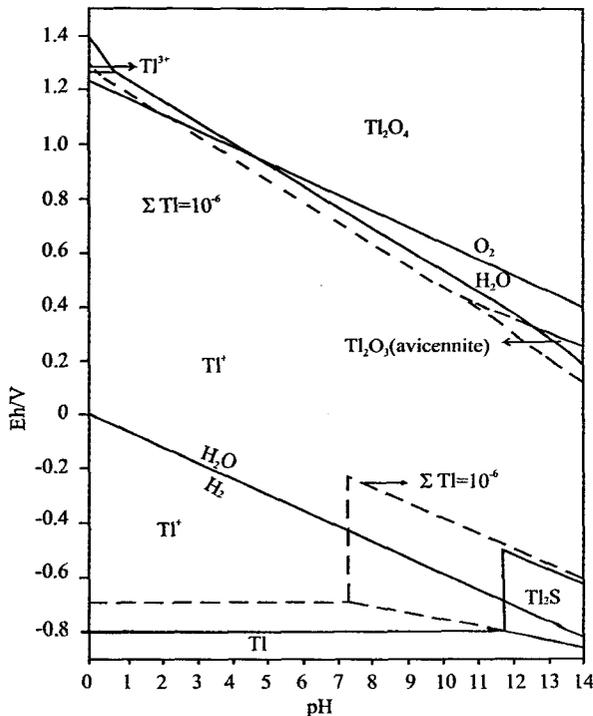


图1 离子交换树脂样品洗提示意图

Fig. 1 Flow-chart illustrating the column chemistry procedure for the separation of thallium from samples

古新世铁锰结壳沉淀速度是现代海洋铁锰结壳沉淀速度的 4 倍, 这可能导致当时较低的 $\epsilon^{205} Tl$ ^[21]。

从大约 55 Ma 到 45 Ma 前后的新生代海洋中, Tl 同位素体系表现出与 S 同位素体系相似的特征, 说明海洋有机碳持续输出导致更高的黄铁矿埋藏速率和更低的铁锰氧化物沉淀速率^[21]。亚述尔群岛和冰岛熔岩的 Tl 同位素组成研究发现^[20], Tl 同位素异常不是亚述尔群岛地幔柱自有的特征, 而是产自洋壳岩浆上升过程中现代铁锰沉积物同化作用的结果。低温环境下上洋壳 Tl 同位素分馏和 Tl 含量变化的研究认为, 与周围海水相比, 洋脊翼部热液流体产生的平均水温改变仅为 $0.1 \sim 3.6^\circ C$, 这样的低温严格限制了洋脊翼部热液体系对海水中 Mg 和 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 收支的影响^[33]。海洋水成沉积物表现出较大的 Tl 同位素分馏可能与不同温度下的 Tl 物质来源有关^[15], 因为 Tl 同位素分馏应该发生在较低的温度下。60~25 Ma 的不同生长层铁锰结壳表现出 $\epsilon^{205} Tl$ 的持续增大与利用有孔虫类的 B 同位素组成推导得来的海洋 pH 的降低^[34] 相一致。有氧和缺氧的海洋沉积物中 Tl 同位素组成存在系统的差异, 缺氧沉积物 $\epsilon^{205} Tl$ 都小于 -1.5 , 而有氧沉积物 $\epsilon^{205} Tl$ 值都大于 2.4 , 有氧沉积物与成岩铁锰结核的 Tl 同位素组成相似, 可能是它们有共同的 Tl 来源之故, 即来自处于封闭体系中的孔隙流体; 封闭体系限制了吸附过程中 Tl 同位素的分馏, 也可能有氧沉积物是其自生氧化物的一部分。在缺氧环境下, 不会有自生氧化物形成, 而自生氧化物的缺失可以解释缺氧沉积物 Tl 同位素偏轻的事实^[16]。

(2) 低温环境下的物质演化: Tl^{3+} 和 Tl^+ 在地表温度下的相互均衡过程会发生大的同位素分馏^[25], 这预示着一些陆源含 Tl 物质(如沉积物、矿石和生物化石)在合适的低温环境下会发生 Tl 同位素分馏, 表现出 Tl 同位素组成的差异; 利用这种差异可以示踪低温环境下物质的演化, 使 Tl 成为潜在的有用的稳定同位素示踪剂, 并广泛应用于地球化学和环境科学的研究^[4]。

河水中 Tl 的丰度约为 $6 \mu g/L$, $\epsilon^{205} Tl$ 分布范围较宽 ($-6.8 \sim 0.0$), 平均约为 -2.5 ^[18]。河水中 Tl 的不同岩性来源可能是导致 Tl 同位素差异的主要原因。在不同的河水入海口处 Tl 表现出不同的行为特征, 但都未表现出明显的同位素分馏效应。风化作用时黄土和河流颗粒物都容易发生 Tl 的丢失, 但它们有相同的 Tl 同位素组成, 据此推断在风化作用时不太可能产生 Tl 同位素分馏^[18]。随着低温过程 Tl 同位素分馏研究的深入, Tl 同位素示踪将会在表生地球化学和环境科学领域发挥重要作用。

4 结 语

随着高精度 Tl 同位素分析测试技术的改进和完善, Tl 同位素在新生代海洋演化、现代海洋物质循环等研究中显示了其优越性。它可用于佐证特定时期有机碳的输出量变化、示踪海洋沉积物的沉积过程以及低温过程中的物质迁移等。然而, Tl 在地表环境迁移转化过程中和生物作用下的同位素分馏效应仍不清楚, 而这些机理的阐明将有助于 Tl 同位素广泛应用于识别 Tl 污染来源和表生环境中 Tl 生物地球化学循环过程的示踪。随着研究和应用工作的进一步深入, Tl 同位素将有可能成为地球与环境科学研究中的一种新的地球化学研究手段。

致 谢: 本文得到了英国帝国理工学院 Mark Rehkämper 博士的指导, 在此深表感谢!

参考文献 (References):

- [1] Shaw D M. The geochemistry of thallium[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1952, 2(2):118-154.
- [2] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust; its composition and evolution; an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publishing, 1985.
- [3] Johnson C M, Beard B L, Roden E E, Newman D K, Nealson K H. Isotopic constraints on biogeochemical cycling of Fe[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55: 359-408.
- [4] Rehkämper M, Halliday A N. The precise measurement of Tl isotopic compositions by MC-ICPMS: Application to the analysis of geological materials and meteorites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(6):935-944.
- [5] Dunstan L P, Gramlich J W, Barnes I L, Purdy W C. Absolute isotopic abundance and the atomic weight of a reference sample of thallium[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1980, 85:1-10.
- [6] Arden J W. Distribution of lead and thallium in the matrix of the Allende meteorite and the extent of terrestrial lead contamination in chondrites[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1983, 62: 395-406.
- [7] Arden J W. Electrochemical separation and isotopic determination of thallium at the nanogram level by surface ionisation mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1983, 148: 211-223.
- [8] Nielsen S G, Rehkämper M, Baker J, Halliday A N. The precise and accurate determination of thallium isotope compositions and concentrations for water samples by MC-ICPMS[J]. *Chemical Geology*, 2004, 204(1-2):109-124.
- [9] Dixon P R, Perrin R E, Rokop D J, Maeck R, Janecky D R, Banar J P. Measurement of iron isotopes (Fe-54, Fe-56, Fe-57, and Fe-58) in submicrogram quantities of iron[J]. *Analytical Chemistry*, 1993, 65 (15):2125-2130.
- [10] Marechal C N, Telouk P, Albarede F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 1999, 156(1-4):251-273.
- [11] Rehkämper M, Schonbachler M, Stirling C H. Multiple collector ICP-MS: Introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities[J]. *Geostandards Newsletter—The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 2001, 25(1):23-40.
- [12] Russel W A, Papanastassiou D A, Tombrello T A. Ca isotope fractionation on the Earth and other Solar System materials[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42:1075-1090.
- [13] Hart S R, Zindler A. Isotope fractionation laws: A test using calcium[J]. *International Journal of Mass Spectrometry. Ion Processes*, 1989, 89:287-301.
- [14] Baker J, Waight T, Meycen C. Pb isotopic analysis of standards and samples using a ²⁰⁷Pb-²⁰⁴Pb double spike and thallium to correct for mass bias with a double focusing MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2004, 211:275-303.
- [15] Rehkämper M, Frank M, Hein J R, Porcelli D, Halliday A, Ingri J, Liebetrau V. Thallium isotope variations in seawater and hydrogenetic, diagenetic, and hydrothermal ferromanganese deposits[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, 197(1-2):65-81.
- [16] Rehkämper M, Frank M, Hein J R, Halliday A. Cenozoic marine geochemistry of thallium deduced from isotopic studies of ferromanganese crusts and pelagic sediments[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2004, 219(1-2):77-91.
- [17] Nielsen S G, Rehkämper M, Teagle D A H, Alt J C, Butterfield D A, Halliday A N. Hydrothermal fluid fluxes calculated from the isotopic mass balance of thallium in the ocean crust[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, 251:120-133.
- [18] Nielsen S G, Rehkämper M, Porcelli D, Andersson P S, Halliday A N, Swarzenski P W, Latkoczy C, Günther D. The thallium isotope composition of the upper continental crust and rivers—an investigation of the continental sources of dissolved marine thallium[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, 69(8):2007-2019.
- [19] Nielsen S G, Rehkämper M, Halliday A N. Large thallium isotopic variations in iron meteorites and evidence for lead-205 in the early solar system[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70(10):2643-2657.
- [20] Nielsen S G, Rehkämper M, Brandon A D, Norman M D, Turner S, O'Reilly S Y. Thallium isotopes in Iceland and Azores lavas—implications for the role of altered crust and mantle geochemistry[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, 264: 332-345.
- [21] Nielsen S G, Mar-Gerrison S, Gannoun A, La, Rowe D, Klemm V, Halliday A N, Burton K W, Hein J R. Thallium isotope evidence for a permanent increase in marine organic

- carbon export in the early Eocene[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, 278(3-4):297-307.
- [22] Iskowitz J M, Lee J H, Zeitlin H. Determination of thallium in deep-sea ferromanganese nodules [J]. *Marine Mining*, 1982, 3:285-295.
- [23] Ahrens I H, Willis J P, Oosthuizen C O. Further observations on the composition of manganese nodules with particular reference to some of the rarer elements[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1967, 31:2169-2180.
- [24] Savenko V S. Physicochemical state of thallium(I) and thallium(III) in seawater [J]. *Geochemistry International*, 2001, 39:88-91.
- [25] Schauble E A. Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, 71:2170-2189.
- [26] Batley G E, Florence T M. Determination of thallium in natural waters by anodic stripping voltammetry[J]. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1975, 61:205-211.
- [27] Schedlbauer O F, Heumann K G. Biomethylation of thallium by bacteria and first determination of biogenic dimethylthallium in the Ocean[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2000, 14:330-340.
- [28] Koschinsky A, Hein J R. Uptake of elements from sea-water by ferromanganese crusts: Solid-phase associations and sea-water speciation[J]. *Marine Geology*, 2003, 198:331-351.
- [29] Bidoglio G, Gibson P N, Ogorman M, Roberts K J. X-Ray-absorption spectroscopy investigation of surface redox transformations of thallium and chromium on colloidal mineral oxides[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57:2389-2394.
- [30] Nielsen S G, Peacock C L, Halliday A N. Investigation of Thallium isotope fractionation during sorption to Mn oxides [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, 72:A681-A681.
- [31] Zachos J, Pagani M, Sloan L, Thomas E, Billups K. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present [J]. *Science*, 2001, 292:686-693.
- [32] Rehkämper M, Nielsen S G. The mass balance of dissolved thallium in the oceans[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 85:125-139.
- [33] Rehkämper M, Nielsen S. G, Teagle D A H, Alt J C, Butterfield D A. Thallium isotope constraints on the water fluxes of ridge flank hydrothermal systems[C]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70(18):A524-A524.
- [34] Pearson P N, Palmer M R. Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years[J]. *Nature*, 2000, 406:695-699.

(上接第 310 页)

- cadmium in vegetable[J]. *Journal of Guangxi agriculture University*, 1997, 16(2):129-132. (in Chinese with English abstract)
- [56] 陈春羽, 王定勇. 水溶性有机质对土壤及底泥中汞吸附行为的影响[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(2):312-317.
Chen Chunyu, Wang Dingyong. Effect of dissolved organic matter on adsorption of mercury by soils and sediment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(2): 312-317. (in Chinese with English abstract)
- [57] 黄泽春, 陈同斌, 雷梅. 陆地生态系统中水溶性有机质的环境效应[J]. *生态学报*, 2002, 22(2):259-269.
Huang Zechun, Chen Tongbin, Lei Mei. Environmental effects of dissolved organic matters in terrestrial ecosystems: A review [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2002, 22(2): 259-269. (in Chinese with English abstract)
- [58] 郭杏妹, 吴宏海, 王伟伟, 曾丁才, 林怡英. 土壤溶解性有机质及其表面反应性的研究进展[J]. *生态科学*, 2007, 26(1): 88-92.
Guo Xingmei, Wu Honghai, Wang Weiwei, Zeng Dingcai, Lin Yiyong. Advances on research of dissolved organic matter and its surface reactivity in soils [J]. *Ecologic Science*, 2007, 26(1): 88-92. (in Chinese with English abstract)
- [59] 熊巍, 凌婉婷, 高彦征, 李秋玲, 代静玉. 水溶性有机质对土壤吸附菲的影响[J]. *应用生态学报*, 2007, 18(2):431-435.
Xiong Wei, Ling Wanting, Gao Yanzheng, Li Qiuling, Dai Jingyu. Effects of dissolved organic matter on phenanthrene adsorption by soil [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(2): 431-435. (in Chinese with English abstract)