

# 硒同位素测试技术进展及其地质应用

温汉捷 胡瑞忠 樊海峰 张羽旭

(中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室 贵阳 550002)

**摘要:** 硒同位素作为非传统稳定同位素的重要组成部分, 由于具多价态、多质量数、同位素分馏效应大的特点, 已成为目前发展最迅速的同位素之一。本文在综合前人研究成果基础上, 结合笔者最新的研究成果, 对硒同位素的测试技术做了较全面总结, 内容包括样品的化学前处理(TCF 技术)、在线的氢化物发生器系统、质谱测试技术、参考物质的标定等, 并就自然界中硒同位素的组成、分馏机制及应用潜力做了评述。

**关键词:** 硒同位素; 质谱; 化学前处理; 参考物质; 同位素分馏

中图分类号: P597<sup>+</sup>.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)04-0346-07

## Analytical technique of selenium stable isotope and geological applications

WEN Han-jie, HU Rui-zhong, FAN Hai-feng and ZHANG Yu-xu

(State Key Lab of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** In the end of past century, with the advent of analytical instruments such as TIMS and MC-ICP-MS, the non-traditional stable isotopes, including Fe, Cu, Zn, Se, Mo, Cr, Hg, Ca, Mg *etc.*, are developing rapidly, and have become a very important research frontier in isotope geochemistry. Because of the special feature with the multivalences, multi-mass number and larger isotopic fractionation, Se isotopes have caused more attention. Se isotope research to date has confirmed these measurements, developed new measurement techniques, and investigated Se isotope fractionation during several other critical processes. In this paper, we summarize the chemical preparation (TCF), on-line hydride generation system, mass spectrometry, scaling of standard reference materials concerning Se isotopes, and review the isotopic compositions and fractionation mechanism in natural and the experiments.

**Key words:** Se isotopes; mass spectrometry; chemical preparation; standard reference material; isotopic fractionation

20 世纪 90 年代, 随着新的分析技术(TIMS 和 MC-ICP-MS)的逐渐普及, 非传统稳定同位素(主要指原子量大于 S 的同位素, 包括 Fe、Cu、Zn、Se、Mo、Cr、Hg、Ca、Mg 等的同位素)得到了飞速发展(Johnson *et al.*, 2004)。目前, 非传统稳定同位素的研究是国际上同位素研究的一个前缘领域。尽管它们的同位素体系仍在不断完善中, 但是通过实际的观测和实验室模拟, 其不同地质过程中的同位素分馏现象已经被发现(Skulan *et al.*, 1997; Anbar *et al.*, 1998; Marechal *et al.*, 1999; Ball and Asset, 2000; Zhu *et al.*, 2000a, 2000b)。作为一种新的、潜在的地球化学示踪剂, 毫无疑问, 非传统稳定同位素在地球化学、环境科学、生物圈与地圈的相互作用、太阳系与地球物质的早期演化、成矿作用等方面有着巨大的

应用潜力。在这其中, 硒同位素作为非传统稳定同位素的重要组成部分, 由于具多价态、多质量数、同位素分馏效应大的特点, 已成为目前发展最迅速的同位素之一。本文在综合前人研究成果的基础上, 结合笔者最新的研究工作, 对硒同位素的测试技术及其在矿床地球化学研究领域的应用加以综述, 以期推动我国相关领域的研究。

## 1 样品的化学纯化方法

硒稳定同位素的化学前处理是硒同位素测试中最为关键和困难之处。根据硒稳定同位素自身的特点, 目前国际上多家实验室开发了适合硒稳定同位素测试的前处理系统, 其关键

收稿日期: 2008-04-03; 修订日期: 2008-05-28

基金项目: 国家重点基础研究项目(2007CB411402); 国家自然科学基金资助项目(40773034); 中国科学院“西部之光”项目; 贵州省自然科学基金资助项目

作者简介: 温汉捷(1971-), 研究员, 从事矿床地球化学和非传统稳定同位素研究, E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn

技术主要包括 TCF 技术( TCF ,thiol cotton fiber ,巯基棉纤维吸附分离技术)和 on-line HG 系统( on-line hydride generator system ,在线氢化物发生器系统)。

### 1.1 TCF 技术

TCF 技术原理是硫醇官能团对重金属离子有强烈的亲和性,反应形成双硫化物和一些不稳定的复合物,使得一些重金属离子能够被 TCF 吸附。TCF 一般用巯基乙酸( thioglycolic acid )来制备,原因在于巯基乙酸有硫醇官能团和羧基官能团,其中羧基官能团是一个强拉电子基团( electron withdrawing group ),能够稳定由硫醇官能团和重金属离子形成的复合物。目前本实验室制备 TCF 的程序如下: 50 mL 巯基乙酸放置在 500 mL 棕色玻璃瓶中,顺序加入 35 mL 乙酸酐( 无水乙酸, acetic anhydride ), 16 mL 冰醋酸( glacial acetic acid )和 0.15 mL 浓硫酸( concentrated sulfuric acid ), 5 mL 去离子水( milli-Q water )和 15 g 医用级脱脂棉。密封瓶口,剧烈震荡后,放置在 40℃ 烘箱中,5 天后将制备的硫醇棉取出,在分液漏斗中用去离子水洗至中性,40℃ 干燥。由于硫醇棉对紫外光十分敏感,需将硫醇棉避光保存。这一制备方法综合了 Yu 等( 2002, 2003 ), Marin 等( 2001, 2003 )和 Wulff( 2005 )个人通讯)的方法,在实际运用中有较好的效果。

TCF 技术的主要目的是:最大限度地回收硒,避免在化学分离过程中可能存在的质量分馏效应;去除可能对测量过程中产生同位素干扰的元素。为了达到这一目的,一般认为硒的回收率应大于 95%。Rouxel 等( 2002 )的分析认为经过 TCF 流程处理的标准溶液(回收率在 95% ~ 100%)和未经 TCF 流程处理的标准溶液其同位素组成基本一致,误差在测试精度范围内。在干扰元素的去除中,Ge、As、Sb、Te 是最重要的,因为 Ge 的同位素<sup>74</sup>Ge 和<sup>76</sup>Ge 存在同量异位素的干扰,而 As 可能存在 AsH<sup>+</sup>(质量数 76)的多原子离子的干扰。根据我们的实验结果,如果处理后的样品中 Se/Ge 比约为 100,大约对<sup>76</sup>Se 有 1.5% 左右的影响,影响较大。然而,在 TCF 流程处理中,Ge 的去除率一般可达 99.9% 以上,鉴于绝大多数地质样品 Ge 的含量很低,加上去除率很高,Se/Ge 比一般远大于 100(高几个数量级),不会对测试产生干扰。As 的干扰相对较小,例如当标准溶液加入 As,使 Se/As 比为 1 时,其同

位素组成与未加 As 的标准溶液差值仅为 0.02‰,在测试精度范围内。但考虑到很多样品中 As 的含量远远高于 Se,因此 As 的去除对保证质谱测量的精度十分关键。Sb 和 Te 则在后续的 HG 系统中会形成氢化物,也会产生一定的测量干扰。

TCF 吸附硒的过程中主要干扰来自共存阴阳离子、复杂络合物及有机化合物等。已有实验表明,在 pH 值为 1.5 ~ 2.0 时用 TCF 吸附 Se,共存离子如 Cu( II ), Ag( I ), Sn( II ), Bi( III ), Hg( II ), Sb( III ), As( III ), Au( III ), Tl( IV ), Pd( II ), Pt( II ) 都能被吸附,其他共存的碱金属、碱土金属、过渡元素和非金属元素在这种条件下不能被吸附。用 6 mol/L HCl 预洗涤, Cu( II ), Ag( I ), Sr( II ), Bi( III ), Hg( II ), Sb( III ) 将被定量解吸,只有 Pd( II ), Pt( II ), Tl( IV ), Au( III ) 和少量的 As( III ) 与硒共存于 TCF 上( Yu *et al.* , 2002, 2003 )。由于自然样品中 Te 的浓度通常比硒的浓度低 1 ~ 2 个数量级,因此质谱测量中 Te 不会产生干扰( Rouxel *et al.* , 2002 )。其他元素因不能被氢化而不会带入到质谱中。TCF 吸附装置对硒有很强的吸附效果,因此相应解吸条件的要求也比较高。为了解吸 TCF 吸附的硒,在存放 TCF 的比色管中加入 2 mL 浓盐酸和 2 滴浓硝酸,并在沸水浴中加热 3 min,然后冷却至室温( Yu and Liu, 1983 ; Marin *et al.* , 2001 ; Rouxel *et al.* , 2002 )。实验表明这种消解方法有很好的效果,但是 TCF 不能再重复利用。Yu 和 Liu( 1983 )的实验表明吸附在 TCF 上的硒可以保存 20 天。表 1 是我们实验所用的不同标准物质通过 TCF 方式得到的硒回收率,从中可以看到,大部分标准物质的回收率达到 95% 以上,可以说明此化学前处理流程是可行的。

### 1.2 on-line HG 系统

在线的氢化物发生器( on-line HG )是配合硒同位素测量的关键设备。其基本原理是将分离纯化的样品通过 NaBH<sub>4</sub> 氢化,产生 H<sub>2</sub>Se 气体直接通过接收装置进入 MC-ICP-MS 测试,使分离纯化样品中仍少量存在的某些难以氢化的元素去除。同时,最为关键的是在质谱测量中,硒的电离势很高( I<sub>n</sub> = 10.5 V ),如果采用溶液进样,等离子化效率低,很难得到好的信号强度。如表 2 所示,相比较溶液直接进样(不用膜去溶设备),气体进样所得到的信号强度要高约 100 倍以上,这对

表 1 化学前处理过程中标准参考物质的总硒回收率

Table 1 Total recovery of Se standard reference materials during chemical preparation

样品号	标准物质	推荐值/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	A*/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	B*/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	平均回收率/%
GBW07103	花岗岩	0.04	0.039 ± 0.004	0.045 ± 0.002	105.0
GBW07104	安山岩	0.04	0.042 ± 0.003	0.039 ± 0.001	101.3
GBW07105	橄榄玄武岩	0.073 ± 0.024	0.068 ± 0.002	0.071 ± 0.004	95.2
GBW07106	石英砂岩	0.08 ± 0.03	0.073 ± 0.005	0.078 ± 0.007	94.4
GBW07107	页岩	0.075 ± 0.015	0.076 ± 0.006	0.081 ± 0.006	104.7
GBW07108	碳酸盐岩	0.09 ± 0.02	0.095 ± 0.007	0.083 ± 0.003	98.9
GBW07302	水系沉积物	0.20 ± 0.05	0.187 ± 0.014	0.191 ± 0.018	94.5

A\* 代表 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 消解体系, B\* 代表 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-HF 消解体系。

低含量样品的测试至关重要。

表 2 不同进样方式所得到的硒同位素信号强度  
Table 2 Signal intensity of Se isotopes by the different introducing method

进样方式	进样浓度	$^{76}\text{Se}$	$^{77}\text{Se}$	$^{78}\text{Se}$
溶液直接进样(溶液)	$2 \times 10^{-6}$	0.324	0.271	0.881
在线氢化物发生器进样(气体)	$100 \times 10^{-9}$	0.895	0.757	2.46

## 2 硒同位素的质谱测量

硒同位素的研究由来已久。从 20 世纪 60 年代以来,按照测试手段的不同,硒同位素测试可分为 3 大类:气体同位素质谱法、TIMS 法和 MC-ICP-MS 法。

### (1) 气体同位素质谱(gas-source mass spectrometry)法

Krouse 和 Thode(1962)首次开展了硒稳定同位素的原位工作,运用气体同位素质谱法率先测定实验体系中亚硒酸盐到元素硒的硒同位素分馏,并且首次公布了在还原过程中硒同位素( $^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ )具有  $10\% \pm 1\%$  的同位素分馏。采用这一测试方法,国际上从 20 世纪 70 年代开始对硒同位素体系进行了较多的研究,Rees 和 Thode(1969)分析了硒酸盐和亚硒酸盐还原作用产生的同位素效应,Webster(1972)也测定了亚硒酸盐到元素硒还原过程的同位素分馏,获得了相似的同位素分馏值。Rashid 和 Krouse(1978,1985)测定了微生物对亚硒酸盐的还原作用,并对  $\text{SeO}_3^{2-} \rightarrow \text{Se}^0 \rightarrow \text{H}_2\text{Se}$  的还原反应进行了硒同位素测定。但是,气体同位素质谱法测定硒同位素的样品用量较大,一般需要 1 mg 以上,很多研究的对象无法满足,限制了硒同位素研究的进一步深入。

### (2) TIMS 法

上世纪 90 年代以来,随着 TIMS 技术的完善,特别是美国 Illinois 大学的 Johnson 和 Herbel 开发的固体同位素质谱-同位素双稀释剂法(double isotope spike N-TIMS),将测试样品用量降到小于 500 ng,使得硒同位素的研究得到了质的飞跃(Johnson *et al.*, 1999; Herbel *et al.*, 2000)。在这一测试方法中,质量歧视的校正是最关键的。为此,Johnson(2004)发展了  $^{74}\text{Se} + ^{82}\text{Se}$  的双同位素稀释剂技术来检测和校正设备的质量歧视,这一技术的运用使得  $^{80}\text{Se}/^{76}\text{Se}$  的测试精度达到  $\pm 0.2\%$ 。然而,双同位素稀释剂法也存在明显的缺点,一是双稀释剂的制备十分困难;二是在样品和标准中添加合适的双稀释剂步骤繁杂;三是后期的计算较为复杂(Johnson, 2004)。

### (3) MC-ICP-MS 法

近 5 年来,随着 MC-ICP-MS(多接收等离子质谱仪)技术的出现和完善,硒同位素测试样品用量降到了 10 ng,测试精度达到 0.2‰,几乎目前所有的地质样品和环境样品都能满足测试要求,同时 MC-ICP-MS 具有简便、准确、快速特点,又可满足低含量样品的测定,而且对样品纯度要求不像 TIMS 法那样高。目前国际上已有法国 CRPG-CNRS(岩石学和地球化学研究中心)的 Olivier Rouxel、John Ludden 和 Jean Carignan 及澳洲 Macquarie 大学的 David Wulff 开展了较为系统的工作(Rouxel *et al.*, 2002, 2004)。

常用的配备在线氢化物发生器的 MC-ICP-MS 装置如图 1 所示。样品溶液和  $\text{NaBH}_4$ (1%  $\text{NaBH}_4 + 0.05\% \text{NaOH}$ ) 强还原剂以 0.5 mL/min 的速度注入,在反应管中充分反应,通过气液分离器实现气体和液体的分离,气体经 0.45  $\mu\text{m}$  的过滤器过滤,以避免固体气溶胶对雾化器的堵塞(如  $\text{NaCl}$  等),再通过硅胶管与雾化器连接,经炬管再次稳定气流。载流气

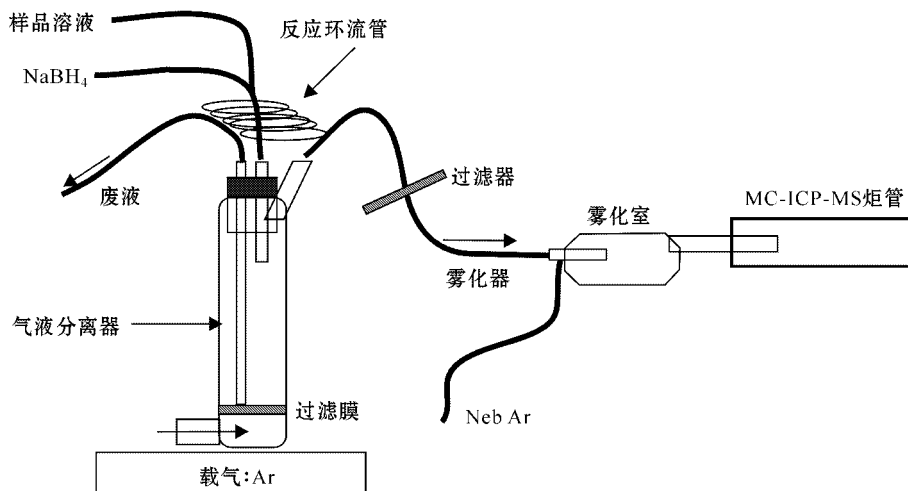


图 1 优化的配备在线氢化物发生器的 MC-ICP-MS 硒同位素测试装置

Fig. 1 Se isotope measurement system with online hydride generation coupled to MC-ICP-MS

体 Ar 气的流速一般为 0.3 L/min, 以获得最大和最稳定的信号强度。在 Isoprobe 型 MC-ICP-MS 中, 一般多配有碰撞池, 大大减少了氩的分子离子 ( $^{40}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$ ) 对测试的干扰, 一般  $^{40}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$  的信号强度小于 0.3 V, 而  $^{38}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$  和  $^{38}\text{Ar}-^{38}\text{Ar}$  对  $^{76}\text{Se}$  和  $^{78}\text{Se}$  的干扰则可忽略不计。根据我们的测试, 另一型号 Nu instrument MC-ICP-MS 尽管没有配备碰撞池, 但其氩的分子离子团对硒同位素的质谱测量的影响与 Isoprobe 型 MC-ICP-MS 相近, 而另一常用的 Neptune MC-ICP-MS 测量过程中则伴有氩的分子离子团的较强的干扰, 其原因还有待分析。

在 MC-ICP-MS 测试中, 样品 (气体) 由 Ar 载气流载入等离子体中离子化, 然后部分离子进入质谱系统被分析。这一过程中, 等离子源将产生一个较大的质量歧视, 必须被校正。Wulff 曾试图用  $^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}$  去校正, 但是实验结果表明并没有有效的改善测试的精度 (Wulff 口告, 2002)。Rouxel 等 (2002)、Carignan 和 Wen (2007) 用 “sample-standard bracketing” 方式校正质量歧视取得了很好的效果, 测试精度达到  $\pm 0.2\%$  (Rouxel *et al.*, 2002; Carignan and Wen, 2007)。这一方法已经被 Beard 等 (1999) 和 Zhu 等 (2000a, 2000b) 应用于 Fe 和 Cu 同位素, 其核心是基于设备产生的同位素分馏随测试时间的变化有规律地变化, 即设备的质量歧视服从 “稳定态 (steady state)” 现象, 样品的同位素组成可用前后测定的标准物质的同位素组成计算 (Beard *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2002a, 2002b)。这一技术的关键是在测试的同位素比值基本稳定后, 测试过程中必须选取线性变化或平滑变化的时间段, 而不采用有突变的时间段数据。

在质谱测量中, 在线的氢化物发生器是获得稳定信号的关键。目前商用的氢化物发生器对元素含量的测定准确性可以保证, 但对同位素测定均不够理想, 主要存在气体泵入不够稳定, 气液分离效果不佳, 如果用二次气液分离, 则信号的损失很大。目前我们根据实际操作的经验, 优化了气路设计、废液回收等关键部位, 获得了较为稳定持续、较高的信号强度。

综合笔者近 2 年的测试结果, 目前根据以上测试系统及原理, 获得的测试精度好于  $0.2\%$  ( $2\sigma$ ), 可以与目前国际上多家实验室的测试精度进行比较。图 2 为我们在一个时间段获得的信号, 可以看出, 在优化的质谱测试条件下可以获得非常完美的同位素比值测定。必须注意的是, 在运用基于 “sample-standard bracketing” 方法校正设备本身带来的质量歧视时, 必须仔细评估不同样品所带来的基质效应、浓度效应和介质效应等。在具体测试时, 必须尽可能地进行分离纯化, 同时尽量保持分析时样品与标准的浓度和介质一致。根据我们的测试和 Rouxel 等 (2002) 的评估, 在进行上述充分的实验条件保证情况下, 可以获得满意的测试精度。同时, 正如前面提到的, 双稀释剂法可以校正纯化过程中可能发生的同位素分馏, 而 “sample-standard bracketing” 方法则不能, 因此, 必须对每个样品的回收率进行评估, 只有在保证回收率的情况下, 才可获得理想的数据。

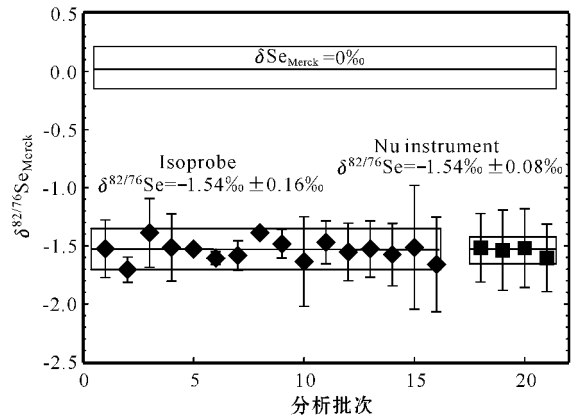


图 2 不同型号 MC-ICP-MS (Isoprobe 和 Nu instrument) 硒同位素内部标准测试结果

Fig. 2 Results of Se isotopes in the Isoprobe and Nu type MC-ICP-MS for the Se isotopic standard solutions

### 3 硒同位素标准及同位素表示方法

国际同位素参考物质是统一国际同位素测量工作的基准物质, 是保证国际上同位素数据可比性的重要依据。因此, 在硒同位素测量中, 另一个关键的问题是同位素标准的确定。到目前为止, 还没有一个国际认证的硒同位素标准。法国的 CRPG 中心用 “Merck” 和 “CRPG” 作为硒同位素标准, 美国 Illinois 大学的 Johnson 研究组则采用 “MH-495” 作为硒同位素标准。因此, 开发和制定一个新的 Se 同位素标准是当务之急。目前, 几家实验室都认为 NIST SRM3149 可能有希望成为一个潜在的新的同位素标准, 建议做相关的同位素标准标定工作。

表 3 为我们最近标定的不同实验室内部标准的结果, 可以看出, 不同实验室的硒同位素内部标准同位素组成存在较大的差异。根据我们对不同类型 MC-ICP-MS 的测定结果, 各个实验室不同类型的 MC-ICP-MS 均得到了比较一致的结果 (图 2)。图 3 为根据我们标定的不同硒同位素标准, 换算到以 NIST SRM 3134 为参考标准的自然样品硒同位素组成。可以看到, 尽管只有 4 个不同的陨石样品被分析, 然而它们的硒同位素组成 ( $\delta^{82/76}\text{Se}$ ) 非常接近于 0, 平均为  $-0.04\% \pm 0.38\%$ 。玄武岩和其他一些基性超基性岩的硒同位素组成与陨石之间没有明显的分馏, 平均为  $0.17\% \pm 0.72\%$ 。如果这些样品代表了全地球的同位素组成, 则 NIST SRM 3134 的硒同位素组成接近于全地球的同位素组成, 是一个较好的参照体系。笔者建议将 NISTSRM 3149 作为硒同位素的参考标准。

### 4 自然界中硒同位素组成及其基本分馏机制

尽管对自然界中各类地质体的硒同位素组成了解还不是很多, 目前仍处于数据积累阶段, 但近年来报道的有关数据大致可以勾画出自然界中硒同位素的总体变化。正如图 3 所示,

表 3 不同实验室内部硒同位素标准标定结果 ‰

Table 3 Calibration of different Se standard reference materials

实验室标准	$\delta^{82/76}\text{Se}$	$\delta^{82/77}\text{Se}$	$\delta^{82/78}\text{Se}$
NIST 3149	0	0	0
MERCK	$-1.54 \pm 0.20$	$-1.36 \pm 0.20$	$-1.03 \pm 0.20$
CRPG	$-2.01 \pm 0.15$	$-1.70 \pm 0.15$	$-1.36 \pm 0.22$
MH495	$-3.04 \pm 0.50$	$-2.48 \pm 0.45$	$-2.01 \pm 0.45$

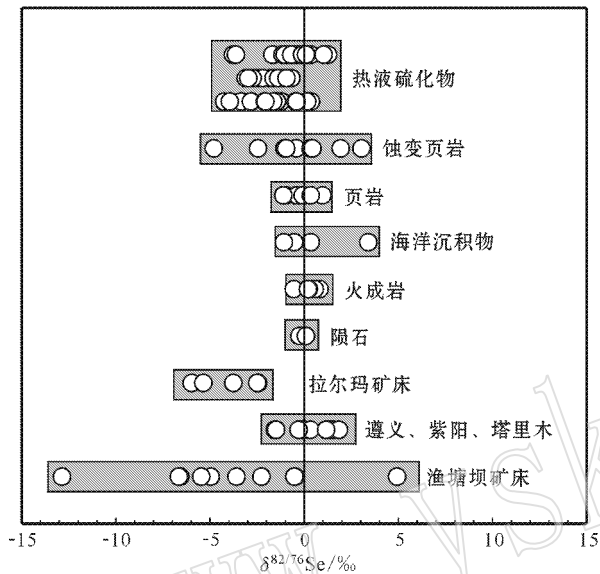


图 3 不同自然样品硒同位素组成

Fig. 3 Isotopic compositions of natural samples

数据引自 Hagiwara (2000), Rouxel 等 (2002, 2004), Carignan 和 Werf (2007), Wen 等 (2007) 及未发表的数据  
data after Hagiwara, 2000; Rouxel *et al.*, 2002, 2004; Carignan and Wen, 2007; Wen *et al.*, 2007 and unpublished data

代表全地球组成的陨石、火成岩的  $\delta^{82/76}\text{Se}$  接近于 0 值, 暗示了在高温条件下没有或者只有微少的硒同位素分馏。然而, 硒在热液矿床、现代和古代的黑色页岩、沉积物和土壤中显示了较大的硒同位素不均一性, 其同位素分馏可大于 10‰, 特别是在与表生淋滤蚀变作用有关的渔塘坝硒矿床中, 发现了迄今为止自然界中最大的硒同位素分馏 (17.7‰), 这暗示了低温过程中, 硒同位素能够产生有意义的同位素分馏。

研究已经证实硒同位素的主要分馏作用是硒酸盐和亚硒酸盐的还原过程造成的, 因此, 硒同位素可作为氧化还原反应发生及其程度的指示标志, 对于指示环境中溶解性氧阴离子的还原十分敏感 (Johnson *et al.*, 1999; Herbel *et al.*, 2000; Johnson, 2004)。不同的还原作用 (包括生物的、有机的、无机的) 所产生的同位素分馏也是不同的。目前, 关于硒同位素在一些基本的化学反应或化学过程中的同位素分馏已有较多的研究积累, 主要研究成果体现在图 4 中。由图 4 可以看出:

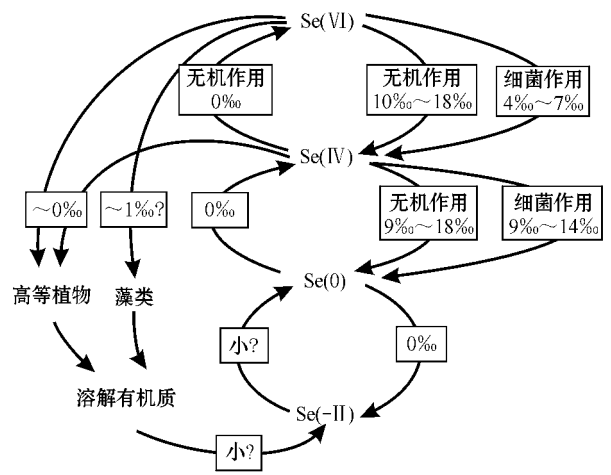


图 4 硒同位素系统示意图 (引自 Johnson, 2004)

Fig. 4 Summary of Se isotope systematics (after Johnson, 2004)

图中箭头代表反应方向, 方框内为反应的类型及其同位素分馏, ? 代表目前尚不清楚的同位素分馏  
arrows represent reactions between Se species, ? indicates an estimated or preliminary value

(1) 硒同位素的主要分馏作用是硒酸盐和亚硒酸盐的还原过程造成的, 无机和细菌或微生物的还原都将造成硒同位素较大的分馏, 例如, Krouse 和 Thode (1962) 用  $\text{NH}_2\text{OH}$  还原  $\text{Se(IV)}$  到  $\text{Se(0)}$  过程产生的同位素分馏为  $\delta^{82/76}\text{Se} = 10.0\% \pm 1.0\%$ 。这个还原过程存在两步反应, 随着反应速度的稳定, 第 2 步产生的分馏将大于第 1 步, 动力同位素分馏  $\delta^{82/76}\text{Se}$  分别为 4.8‰ 和 13.2‰。Rees 和 Thode (1969) 发现  $\text{Se(VI)}$  到  $\text{Se(IV)}$  的还原产生的同位素分馏  $\delta^{82/76}\text{Se}$  为  $12.0\% \pm 1.0\%$ , 用抗坏血酸还原  $\text{Se(IV)}$  到  $\text{Se(0)}$  的还原产生的同位素分馏为 11.8‰。Johnson 等 (1999) 用 4 N 的盐酸还原  $\text{Se(VI)}$  到  $\text{Se(IV)}$  的还原产生的同位素分馏  $\delta^{82/76}\text{Se}$  为  $5.5\% \pm 0.3\%$ , 这种差异可能由不同的温度、不同的反应机制所致 (Johnson *et al.*, 1999)。Johnson 和 Bullen (2003) 用氢氧化铁-硫酸盐 (green crust) 还原  $\text{Se(VI)}$  到  $\text{Se(IV)}$ , 产生的同位素分馏 ( $\delta^{82/76}\text{Se}$  为  $7.4\% \pm 0.2\%$ ) 小于 Rees 和 Thode (1969) 用盐酸作为还原剂的结果 ( $\delta^{82/76}\text{Se}$  为 12.0‰), 用  $\text{Fe(OH)}_2$  作为还原剂的结果证实了这个现象主要由氢氧化铁-硫酸盐的圈层结构所致。Se 的非生物还原产生的同位素分馏一般大于 7.3‰, 而生物还原产生的同位素分馏一般小于 5‰, 或更小。利用这个结果可以区分  $\text{Se(VI)}$  自然界的还原过程是生物或非生物因素控制。Herbel 等 (2000) 用 *B. Arsenicoselenatis* 和 *S. Barnesii* 还原  $\text{Se(VI)}$  到  $\text{Se(IV)}$  到  $\text{Se(0)}$ , 发现  $\text{Se(VI)}$  到  $\text{Se(IV)}$  的还原产生的同位素分馏  $\delta^{82/76}\text{Se}$  为  $5.0\% \pm 0.5\%$ ,  $\text{Se(IV)}$  到  $\text{Se(0)}$  的还原产生的同位素分馏  $\delta^{82/76}\text{Se}$  为 7.9‰ ~ 9.1‰, 但由于实验中采用的  $\text{Se(VI)}$  浓度远高于自然环境, 因此不能直接运用于自然环境。然而自然环境中由微生物还原产生的同位素分馏  $\delta^{82/76}\text{Se}$  可能接近  $5.0\% \pm 0.5\%$ 。之后

Ellis 等 (2003) 采用接近自然条件的沉积腐泥还原  $\text{Se( VI)}$  到  $\text{Se( 0)}$  证明了上面的结论,  $\text{Se( VI)}$  到  $\text{Se( IV)}$  的还原产生的同位素分馏  $\delta^{82/76}\text{Se}$  为 2.6‰~3.1‰,  $\text{Se( IV)}$  到  $\text{Se( 0)}$  的还原产生的同位素分馏  $\delta^{82/76}\text{Se}$  为 5.5‰~5.7‰, 并指出自然条件下微生物产生的同位素分馏可能更大。总之, 环境条件和生物化学过程、细菌还原总反应速度、不同生理的细菌、微生物溶液的不充分接触都可能影响同位素分馏。

(2) 氧化作用(无论是无机的还是有机的反应途径)不会引起大的  $\text{Se}$  同位素分馏, Johnson 等 (1999) 用  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化  $\text{Se( IV)}$  为  $\text{Se( VI)}$  研究还原态  $\text{Se}$  氧化过程的同位素分馏, 结果表明  $\text{Se( IV)}$  氧化过程不存在或有很小的同位素分馏, 其主要原因可能是  $\text{Se( IV)}$  的氧化过程形成新的  $\text{Se—O}$  键不能提供动力。另外氧化过程可能涉及微生物氧化, 当非生物的分馏不存在时, 微生物的分馏自然很小或没有。这一特征为反演古环境的氧化还原状态提供了有力的支持。

(3) 由高等植物和藻类的吸收作用(uptake)来还原  $\text{Se}$  所引起的分馏作用与微生物或细菌的还原作用是截然不同的, 前者不会引起大的  $\text{Se}$  同位素分馏, 这一机制为判别  $\text{Se}$  的生物地球化学循环提供了强有力的理论保证。

(4) 正如图 3 所示, 不同来源的  $\text{Se}$  显然有不同的  $\text{Se}$  同位素值, 这为利用  $\text{Se}$  同位素示踪提供了可能。同时, 原先一个传统的认识是在自然界中  $\text{Se}$  同位素的分馏是比较小的, 因此分辨不同来源  $\text{Se}$  或者判别不同来源  $\text{Se}$  的混合很困难, 然而, 根据我们目前对渔塘坝  $\text{Se}$  矿床的测试, 得到了  $\delta^{82/76}\text{Se}$  的同位素分馏约为 17.7‰(4.85‰~-12.9‰), 这一结果是目前获得的在自然界中最大的  $\text{Se}$  同位素分馏, 并且它的分馏与我们先前所建立的模型十分吻合 (Wen *et al.*, 2006, 2007)。

## 5 结论

同其他非传统稳定同位素相似, 作为一种新的同位素体系, 硒同位素已经在矿床学、环境学、海洋学等研究领域显示出优越性。然而由于发展时间短, 测试技术较为复杂, 没有统一的国际同位素标准, 数据积累相对较少等因素限制了硒同位素的进一步发展。然而, 随着分析测试技术的进一步提高, 对不同地质对象的深入研究以及对硒同位素分馏机制的明确, 硒同位素有望在地球和行星科学中得到进一步的应用, 成为具有巨大应用前景的一种新的地球化学手段。

## References

Anbar A D, Roe J E, Barling J, *et al.* 1998. Application of Cu And Mo isotope fractionations to the study of life in extreme environments [J]. *Eos, Transact., Amer. Geophys. Union*, 79(45, Suppl.): 57.

Ball J W and Asset R L. 2000. Ion exchange separation of chromium from natural water matrix for stable isotope mass spectrometric anal-

ysis[J]. *Chem. Geol.*, 168, 123~134.

Beard B L, Johnson C M, Cox L, *et al.* 1999. Iron isotope biosignatures[J]. *Science*, 285: 1889~1892.

Carignan J and Wen H. 2007. Scaling NIST SRM 3149 for Se isotope analysis and isotopic variations of natural samples[J]. *Chemical Geology*, 242(3~4): 347~350.

Ellis A S, Johnson T M, Herbel M J, *et al.* 2003. Stable isotope fractionation of selenium by natural microbial consortia[J]. *Chemical Geology*, 195(1~4): 119~129.

Hagiwara Y. 2000. Selenium isotope ratios in marine sediments and algae: A reconnaissance study. Dissertation for the Master Degree [D]. Urbana, IL: University of Illinois at Urbana-Champaign.

Herbel T D, Johnson T M, Oremland R S, *et al.* 2000. Fractionation of selenium isotopes during bacterial respiratory reduction of selenium oxyanion[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64(21): 3701~3709.

Johnson C M, Beard B L and Albarede F. 2004. Geochemistry of non-traditional stable isotopes[J]. *Mineralogical Society*, 55: 289~317.

Johnson T M. 2004. A review of mass-dependent fractionation of selenium isotopes and implications for other heavy stable isotopes[J]. *Chem. Geol.*, 204: 201~214.

Johnson T M and Bullen T D. 2003. Selenium isotope fractionation during reduction by  $\text{Fe( II)}$ - $\text{Fe( III)}$  hydroxide-sulfate (green rust) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(3): 413~419.

Johnson T M, Herbel M J, Bullen T D, *et al.* 1999. Selenium isotope ratios as indicators of selenium sources and oxyanion reduction[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(18): 2775~2783.

Krouse H R and Thode H. 1962. Thermodynamic properties and geochemistry of isotopic compounds of selenium[J]. *Can. J. Chem.*, 40(2): 367~375.

Marechal C N, Telouk P and Albarede F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotope compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. *Chem. Geol.*, 156: 251~273.

Marin L, Lhomme J and Carignan J. 2001. Determination of selenium concentration in sixty five reference materials for geochemical analysis by GFAAS after separation with thiol cotton[J]. *Geostandard Newsletter*, 25: 317~324.

Marin L, Lhomme J and Carignan J. 2003. GFAAS determination of selenium after separation with thiol cotton in lichens and plants: the importance of adding a mineral matrix before decomposition[J]. *Talanta*, 61: 119~125.

Rashid K and Krouse H R. 1978. Selenium isotope fractionation during bacterial selenite reduction [A]. *USGS Report [C]*. 347~348.

Rashid K and Krouse H R. 1985. Selenium isotopic fractionation during  $\text{SeO}_3$  reduction to  $\text{SeO}$  and  $\text{H}_2\text{Se}$  [J]. *Can. J. Chem.*, 63: 3195~3199.

Rees C B and Thode H G. 1969. Selenium isotope effects in the reduction of sodium selenite and sodium selenate[J]. *Can. J. Chem.*, 44: 419~427.

Rouxel O, Fouquet Y and Ludden J N. 2004. Subsurface processes at

- the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: Evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68( 10 ): 2 295~2 311.
- Rouxel O, Ludden J, Carignan L, *et al.* 2002. Natural variations of Se isotopic composition determined by hydride generation multiple collector inductively coupled plasma spectrometry [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66( 18 ): 3 191~3 199.
- Skulan J, DePaolo D J and Owens T L. 1997. Biological control of calcium isotopic abundances in the global calcium cycle [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61( 12 ): 2 505~2 510.
- Webster C L. 1972. Selenium isotope analysis and geochemical applications. ( PhD Dissertation [ D ]. Colorado State Univ., Fort Collins, CO.
- Wen H J, Carignan J, Hu R Z, *et al.* 2007. Large selenium isotopic variations and its implication in the Yutangba Se deposit, Hubei Province, China [ J ]. *Chinese Science Bulletin*, 52 : 2 443~2 447.
- Wen H, Carignan J, Qiu Yuzhuo, *et al.* 2006. Selenium Speciation in Kerogen from Two Chinese Selenium Deposits: Environmental Implications [ J ]. *Environ. Sci. Technol.*, 40 : 1 126~1 132.
- Yu Muqing and Liu Guiqin. 1983. Determination of trace arsenic, antimony, selenium and tellurium in various oxidation states in water by hydride generation and atomic-absorption spectrophotometry after enrichment and separation with thiol cotton [ J ]. *Talanta*, 30( 4 ): 265~270.
- Yu Muqing, Sun Daowei, Huang Rui, *et al.* 2003. Determination of ultra-trace gold in natural water by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry after in situ enrichment with thiol cotton fiber [ J ]. *Analytica Chimica Acta*, 479 : 225~231.
- Yu Muqing, Sun Daowei, Tian Wei, *et al.* 2002. Systematic studies on adsorption of trace elements Pt, Pd, Au, Se, Te, As, Hg, Sb on thiol cotton fiber [ J ]. *Analytica Chimica Acta*, 456 : 147~155.
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo U, *et al.* 2000a. Secular variations of iron isotopes in North Atlantic Deep Water [ J ]. *Science*, 287 : 2 000~2 002.
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, *et al.* 2000b. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: Implications for use as geochemical tracers [ J ]. *Chem. Geol.*, 163 : 139~149.

www.yskw.ac.cn