

方琳浩, 李敖, 卢远征, 吴可依, 邓胜徽, 周星语, 吕丹, 鲜本忠. 2026. 碲元素地球化学行为及其地质应用. 地质科学, 61(3): 750-764. DOI: 10.12017/dzxx.2026.051. CSTR: 32087.14.dzxx.2026.051.

Fang Linhao, Li Ao, Lu Yuanzheng, Wu Keyi, Deng Shenghui, Zhou Xingyu, Lü Dan, Xian Benzong. 2026. The geochemistry and geological applications of Tellurium (Te). *Chinese Journal of Geology*, 61(3): 750-764. DOI: 10.12017/dzxx.2026.051. CSTR: 32087.14.dzxx.2026.051.

碲元素地球化学行为及其地质应用*

方琳浩^{1,2} 李敖^{1,2} 卢远征³ 吴可依^{1,2}
邓胜徽³ 周星语^{1,2} 吕丹³ 鲜本忠^{1,2}

(1. 中国石油大学(北京)地球科学学院 北京 102249; 2. 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室 北京 102249;
3. 中国石油天然气股份有限公司勘探开发研究院 北京 100083)

摘 要 碲(Tellurium)元素的原子序数为52, 作为稀有的准金属元素具有独特的地球化学行为和地层标志作用, 其近年来在诸多地质研究领域发挥越来越重要的作用。本文旨在系统回顾碲元素的物理化学性质, 在不同地质环境中的分布特征, 富集及迁移机制, 以及其与汞、硒、砷和硫等挥发性元素在化学地层学中的关联关系及其地球化学原理, 从而探讨碲对记录重大地质事件与地层学研究的意义, 展望其未来的潜在应用价值。通过碲在陨石、火山喷发物、页岩、海洋结核、河湖水体等多种介质中的丰度变化, 探讨了其对氧化还原条件、火山热液活动及生物地球化学过程的响应机制。多个地质实证案例综合分析表明: 碲在新元古代大氧化事件、二叠纪—三叠纪灭绝事件以及侏罗纪煤层中的异常富集, 有潜力作为重大地质事件的敏感记录指标, 并有可能为建立高精度、跨盆地的等时地层对比框架提供关键化学地层学信号。本文也对当前的碲元素检测与同位素分析的技术手段进行了简述, 虽然面临分析技术和认识缺乏等挑战, 但随着技术进步和研究方法的完善, 其未来在重大地质环境演化及高分辨率地层厘定划分等应用中有望孕育出新的学科增长点。

关键词 化学地层学 哑地层 高精度地层对比 碲元素 大火成岩省 挥发性元素

中图分类号: P595

文献标识码: A

文章编号: 0563-5020(2026)03-750-15

The geochemistry and geological applications of Tellurium (Te)

Fang Linhao^{1,2} Li Ao^{1,2} Lu Yuanzheng³ Wu Keyi^{1,2} Deng Shenghui³
Zhou Xingyu^{1,2} Lü Dan³ Xian Benzong^{1,2}

(1. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249; 2. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, China University of Petroleum (Beijing) Beijing 102249; 3. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083)

Abstract Tellurium (Te), a rare metalloid with atomic number 52, exhibits unique geochemical behavior and stratigraphic significance, and has recently attracted growing attention in earth science research. This paper aims to provide a systematic review of the geochemical properties, distribution patterns, and stratigraphic applications of tellurium, and to explore its significance of major geological events and stratigraphic usage in the future. By analyzing its enrichment mechanisms across various geological settings and its correlations with volatile elements, we discuss the indicative significance of tellurium for major geological events and stratigraphic correlation. Prospects for its potential value in the future geochemical and stratigraphic research are also presented. This paper

* 基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 42472154)和中国石油天然气集团公司油气储层重点实验室开放课题项目(编号: 2023-KFKT-03)资助

本文作者: 方琳浩, 男, 1982年生, 副教授, 地层学与沉积学专业。E-mail: linhao.fang@cup.edu.cn

卢远征, 男, 1976年生, 高级工程师, 古生物学与地层学专业。本文通讯作者。E-mail: luyz@petrochina.com.cn

收稿日期: 2024-10-20, 修回日期: 2025-09-11

provides a comprehensive review of tellurium's physicochemical properties, its distribution in diverse geological settings, and the mechanisms of its enrichment and mobility. Special emphasis is placed on its geochemical relationships with volatile elements such as Hg, Se, As, and S within the framework of chemo-stratigraphy. By integrating evidence from meteorites, volcanic products, shales, ferromanganese nodules, and lacustrine-fluvial systems, we examine how Te responds to redox conditions, volcanic and hydrothermal processes, and biogeochemical cycles. Three case studies highlight that anomalous Te enrichments during the Neoproterozoic oxidation event, the Permian-Triassic mass extinction, and within Jurassic coal deposits demonstrate its potential as a sensitive proxy for major geological events. These anomalies may also serve as valuable chemo-stratigraphic markers for high-resolution, inter-basin stratigraphic correlation. Advances in analytical techniques of Te concentration and isotope measurements are briefly summarized. Although the current limitations remain, ongoing methodological progress suggests that Te has considerable promise for future applications in reconstructing Earth system evolution and refining high-resolution stratigraphic frameworks.

Keywords Chemo-stratigraphy, Barren strata, High-resolution stratigraphic correlation, Tellurium (Te), Large Igneous Province (LIP), Volatile elements

在众多地球化学元素中，碲作为稀有的准金属元素具有独特的地球化学行为，在不同氧化还原条件下展现出显著的价态变化与迁移机制，具有潜力成为追踪古环境变化与火山活动记录的重要地球化学示踪指标 (Fornadel et al., 2017; Armstrong et al., 2018)。地层学作为地质科学的核心分支，旨在通过对沉积岩层的时空关系与组成特征的研究，重建地球演化历史 (童金南和殷鸿福, 2015)。传统生物地层学在部分地层单元中面临化石稀缺、保存不良等局限，特别在中生代陆相红层沉积等“哑地层”中，传统以古生物化石为主要依据的地层划分与对比手段显得捉襟见肘 (吴智勇, 1999)。化学地层学作为地层学的重要分支，主要基于地层中元素含量或同位素变化，对地层进行划分和对比，其形成和保存过程在地层演化中具有超高时间分辨率 (万年至亚千年尺度)，对于地质过程发生的先后顺序和因果关系能提供强有力的证据和约束 (龚一鸣等, 2008)。化学地层学主要可以分为元素和同位素两个分支方向，前者是对地层中元素含量 (如碳、钙、硫在地层中含量浓度等) 进行精确测量，后者是对其元素的同位素 (如碳同位素、氧同位素、硫同位素等) 值进行精确测量 (Fang et al., 2014)。碲元素在火山喷发、大气沉降等快速地质事件中可实现全球性沉积记录，提供了构建高时间分辨率、等时性地层对比框架的独特基础，成为地层学研究新的发展方向，为地质事件的精确定位与

过程解析提供关键证据 (许莅宪阳, 2021)。本文旨在系统地评述碲元素的地球化学性质及其在地质学，尤其在地层学中的应用基础，通过典型案例分析其在不同地质事件中的异常富集特征，进一步探讨碲与其他挥发性元素在化学地层学中的协同应用潜力，并展望其在高精度地层序列对比、古气候演化重建及重大地质事件识别中的广阔应用前景。为跨盆地、跨海陆间的高时间精度 (万年至亚千年尺度) 等时地层格架建立提供强有力的全新工具。

1 碲元素的地球化学行为

1.1 碲元素性质与分布

碲元素通常与金、铜等金属共存，在地壳中相对稀有，于 1782 年由弗朗茨·赖兴斯泰因 (Franz-Joseph Müller von Reichenstein) 首次发现并命名。碲是一种银白色的、脆性的准金属，有金属光泽，多种同素异形体中六方晶系最为稳定。在化学性质上 (表 1)，碲与汞、硒、砷、硫具有相似性，可与多种元素形成化合物，展示为 -2、+2、+4 和 +6 等多种价态，也能与金属形成碲化物，并与卤素和酸发生反应。碲元素在地壳中丰度很低，仅为 $0.36 \times 10^{-9} \sim 10 \times 10^{-9}$ (Govett, 1983; McDonough and Sun, 1995)。碲常以类质同象、吸附状态及独立矿物形式存在，可与 Cu、Fe、Zn、Au、Pt、Ag、Sn、Mo、Pb、U、W 等元素伴生，呈嵌晶或

表1 元素碲、汞、硒、砷和硫的性质对比

Table 1 Comparison of properties of elements tellurium, mercury, selenium, arsenic and sulfur

	碲(Te)	汞(Hg)	硒(Se)	砷(As)	硫(S)
原子序数	52	80	34	33	16
原子量	127.6	200.59	78.96	74.9216	32.06
熔点	449.51 °C	-38.83 °C	221 °C	817 °C	115.21 °C
沸点	988 °C	356.73 °C	685 °C	614 °C	444.6 °C
密度/(g/cm ³)	6.24	13.534	4.79	5.727	2.07
晶体结构	六方晶系	六方晶系	六方晶系、单斜晶系	三方晶系	斜方晶系、单斜晶系
氧化态	-2, +2, +4, +6	+1, +2	-2, +2, +4, +6	-3, 0, +3, +5	-2, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6
电导率	半导体	导体	半导体	半导体	绝缘体
外观	银白色, 脆性	银色液体	灰红色(结晶体) 黑红色(无定形)	银灰色, 质硬而脆	黄色
毒性	微毒	高毒	微毒	剧毒	低毒
稳定同位素	8种 ¹²⁰ Te, ¹²² Te, ¹²³ Te, ¹²⁴ Te, ¹²⁵ Te, ¹²⁷ Te, ¹²⁸ Te, ¹³⁰ Te	7种 ¹⁹⁶ Hg, ¹⁹⁸ Hg, ¹⁹⁹ Hg, ²⁰⁰ Hg, ²⁰¹ Hg, ²⁰² Hg, ²⁰⁴ Hg	6种 ⁷⁴ Se, ⁷⁶ Se, ⁷⁷ Se, ⁷⁸ Se, ⁸⁰ Se, ⁸² Se	1种 ⁷⁵ As	4种 ³² S, ³³ S, ³⁴ S, ³⁶ S

络合物赋存在硫化物中, 当硫的浓度明显降低, 才独立成矿(王瑞江等, 2015)。国际矿物学协会(International Mineralogical Association, IMA)到2020年为止, 共认定180多种碲矿物(Pasero, 2020)。碲的原生矿物主要为自然碲、碲化物、碲氧化物、碲硫(硒)化物以及碲的含氧盐等; 次生碲矿物主要为碲氧化物、碲酸盐和亚碲酸盐(钱汉东等, 2000)。与碲元素相结合成矿的金属元素, 根据其地球化学性质可分4组: 1) 铜组: Cu、Au、Ag元素; 2) 铂组: Pt、Pd、Ru、Ir、Os等元素; 3) 铋组: Bi、As、Sb、Pb、Zn等元素; 4) 铁组: Fe、Mg、Ni、Mn等元素。其中, 铜组的元素成矿种类最多, 铁组最少。碲元素的地球化学性质受到地球化学作用和其电子构型的制约, 在高温时表现高亲氧性, 在中、低温时呈亲硫性; 同时作为一种中等挥发性元素, 在球粒陨石中表现为亲铁性和亲铜性。碲元素在还原条件及酸性介质条件下, 易得到电子而还原成(TeO₆)⁶⁻、(TeO₃)²⁻或自然碲Te; 在氧化条件下, 碲容易丢掉最外层电子形成Te⁶⁺或Te⁴⁺价。以上地球化学特性为地球化学过程提供了诸多重要的信息。

关于碲同位素, 其分馏机理尚处在初步探索阶段。已知碲有17种核异构体和38种同位素, 其中8种为稳定同位素(表1)。 $\delta^{130/125}\text{Te}$ 在顽辉石球粒陨石与碳质球粒陨石之间以及不同碳质球粒陨石

之间变化较小(Hellmann et al., 2021), 但在非平衡型普通球粒陨石中的同位素分馏较大, 达6.3‰(Fehr et al., 2018)。以球粒陨石作为参照物其分馏显著(图2), 陆地沉积物、海洋沉积物和矿床样品的 $\delta^{130/125}\text{Te}$ 有很大差异(图1)。碲元素在太阳系中含量丰富, 其丰度高于任何其他原子序数大于40的元素, 是值得关注的现象, C1型球粒陨石中碲为 $2.28 \times 10^{-6} \sim 2.32 \times 10^{-6}$ (Anders and Ebihara, 1982)。但是地壳中的碲丰度极低, 与贵金属Au和Pt元素相当(McDonough and Sun, 1995; Emsley, 2011), 碲在地壳中极度亏损可能原始碲富集在铁质的地核中, 仅少量分布在地壳外层, 在地质尺度上分布高度不均(Wang and Becker, 2013)。

近年来, 研究人员对地球表层圈层多种样品进行了碲元素含量(丰度、浓度)和同位素的研究, 包括: 陨石、橄榄岩、玄武岩、页岩、火山喷发物、河流和湖盆水体、海水及大洋富结核壳等。

陨石: 球粒陨石被认为在星系形成后, 没有经过较大演化, 保留了宇宙中某星系的初始特征。碲在球粒陨石中含量变化范围较大(最大约20倍的差异): 普通球粒陨石为 $0.262 \times 10^{-6} \sim 0.643 \times 10^{-6}$ 、碳质球粒陨石为 $0.91 \times 10^{-6} \sim 2.55 \times 10^{-6}$ 、顽辉石球粒陨石为 $0.148 \times 10^{-6} \sim 2.98 \times 10^{-6}$ (Hellmann et al., 2021)。碲在球粒陨石中的重要载体是硫化物相

(Kadlag and Becker, 2016), 在碳质球粒陨石中呈现亲铜性, 在普通球粒陨石中呈现亲铜和亲铁的复杂行为, 而在顽辉石球粒陨石中主要亲铁; 总体上, 球粒陨石的氧化性越低, 越亲铁(Kadlag and Becker, 2016; Fehr et al., 2018)(图1)。

橄榄岩和玄武岩: 法国比利牛斯橄榄岩中碲的含量代表地幔中的典型含量, 低至 $1 \times 10^{-9} \sim 11 \times 10^{-9}$ (Terashima, 2001; Lorand and Alard, 2010)。相似地, 碲在超基性岩石中的含量也很低, 相关副矿物原位分析几乎检测不到(Lorand and Alard, 2010)。大洋中脊玄武岩也延续贫碲的特征, 其含量低于 10×10^{-9} (Yi et al., 2000; Lorand and Alard, 2010; Lissner et al., 2014; Yierpan et al., 2019, 2021)(图1)。

页岩、泥岩和煤: 碲对有机物的亲和性与硫非常相似, 在页岩中含量变化范围较大, 泥盆系俄亥俄页岩SDO-1为 0.12×10^{-6} , 犹他州绿河页岩SGR-1为 $0.2 \times 10^{-6} \sim 0.23 \times 10^{-6}$ (Hall and Pelchat, 1997; Fehr et al., 2018), 大西洋缅甸湾海相泥岩Mag-1为 $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.07 \times 10^{-6}$ (Wang et al., 2015; Fehr et al., 2018)。碲在黑色页岩和煤等富含有机质的沉积岩中富集, 例如, 在苏格兰侏罗纪富黄铁矿煤中为 2×10^{-6} (Bullock et al., 2017), 在不列颠群岛的新元古代黑色页岩中高达 30×10^{-6} (Armstrong et al., 2018)(图1)。

火山和热液喷发物: 火山活动是地表环境中碲的重要来源之一, 其中气态的 H_2Te 可以通过火山喷发、静态脱气或热液作用释放, 含量范围为 $10 \times 10^{-6} \sim 1\ 000 \times 10^{-6}$ (Yu et al., 2019)。俄罗斯堪察加半岛的阿瓦查火山在 $600\ ^\circ C$ 的高温喷气孔中, 其碲含量为 15.9×10^{-6} (Okrugin et al., 2017); 海底黑烟囱产生的块状硫化物中, 碲的含量通常比地壳的平均含量高4个数量级(Yu et al., 2019)(图1)。

河流和湖泊: 河流和湖泊中的碲浓度范围较低。例如, 闽江为 2.8×10^{-9} (An and Zhang, 1983)、亚马逊河为 0.13×10^{-9} 、奥里诺科河为 0.28×10^{-9} 、密西西比河为 0.53×10^{-9} (Yoon et al., 1990)、日本琵琶湖为 $36 \times 10^{-9} \sim 43 \times 10^{-9}$ (Fujino et al., 1997)(图1)。

海水: 开放大洋中碲的浓度比河流和湖泊更低, 其浓度范围为 $0.051 \times 10^{-9} \sim 0.166 \times 10^{-9}$ (Lee and

Edmond, 1985)。碲在海洋中的滞留时间为107年, 远小于海水千年尺度的混合时间(Whitfield and Turner, 1987; Hein et al., 2000)。其中溶解的碲主要以 $TeO(OH)_5^-$ (IV)和 $TeO(OH)_3^-$ (VI)形式存在, 后者比前者高2~3.5倍(Lee and Edmond, 1985; Byrne, 2002)(图1)。相反地, 在海洋结核和结壳中碲非常富集, 通常 $>30 \times 10^{-6}$ (可达 205×10^{-6}), 是已知海洋结壳中富集系数最高的元素, 比地壳丰度高上万倍(McDonough and Sun, 1995; Hein et al., 2000; Fu and Wen, 2020)。中、西太平洋结核中的水成型碲含量为 $26.9 \times 10^{-6} \sim 57.1 \times 10^{-6}$ (Fu and Wen, 2020)。铁锰结核和结壳的碲含量在大陆边缘海低于远洋处, 可能是陆源沉积物输入稀释的结果(Conrad et al., 2017; Guan et al., 2017)(图1)。在浅水层中, 结壳表层的碲含量随着深度的增加迅速降低, 在深水层则呈现出较为缓慢的下降趋势。碲的同位素在浅水层中随着水深的增加逐渐变轻, 在深水层中则随着水深的增加变重, 展现出碲含量与同位素组成在不同水深条件下的差异关联(Fukami et al., 2022)。

1.2 碲元素溶解度受酸碱度的控制

在 $25\ ^\circ C$ 条件下, 碲元素溶解度、水相优势化合物与pH关系如图2所示。图中蓝线和红线分别代表Grundler et al.(2013)与Filella and May(2019)的研究成果。前者碲元素用圆圈表示; 空心圆圈代表缓冲溶液(离子强度 <0.5), 实心圆圈对应于具有约1 mol NaCl和约0.2 mol缓冲液的溶液。当 $NaCl \leq 1$ mol时, 溶液中氯络合物可忽略不计(Grundler et al., 2013)。以离子强度=1计算的碲元素(TeO_2)溶解度在不同的pH值下呈现出U形趋势(图2)。在pH为4左右时, 碲的溶解度到达最小值, 大约为 10^{-5} molal。此时, 碲元素在水相中主要以中性的 $H_2TeO_3(aq)$ 形式存在, 既可以质子化生成阳离子(如 $H_3TeO_3^+$), 也可以去质子化形成 $HTeO_3^-$ 和 TeO_3^{2-} , 在酸性或碱性条件下碲的溶解度增大(Grundler et al., 2013)。而其后研究者改进测量评估则显示, 在相似的pH值范围内, 溶解度稍低一些, 但总体趋势一致(Filella and May, 2019)。

在自然界中, 陆相地层的浅埋砂岩具有近地表、高氧且pH为中性或弱碱性的条件, 碲元素主要以 $HTeO_3^-$ 形式存在, 从地下水吸附并沉积在铁

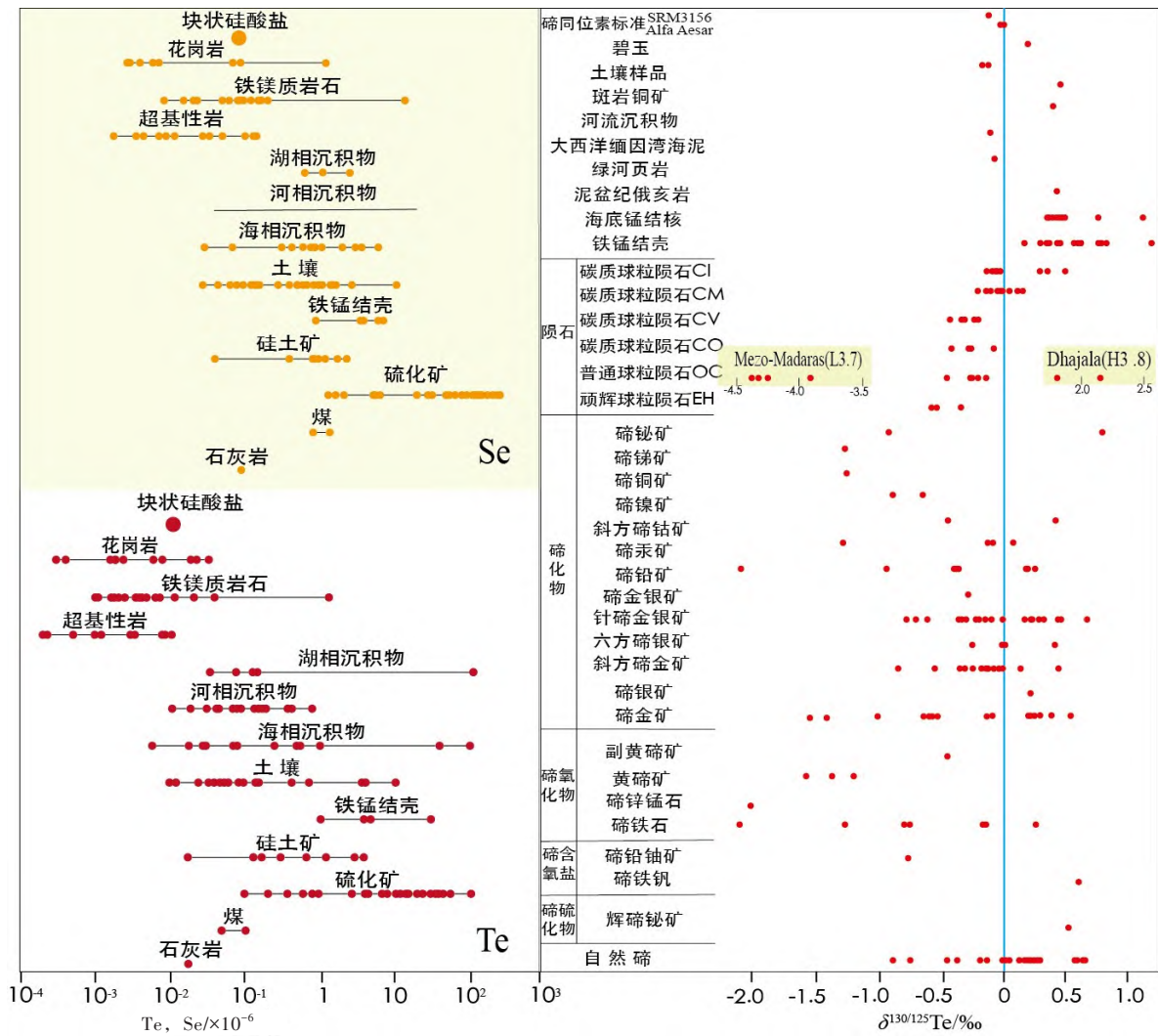


图1 自然界不同物质中Te和Se元素含量以及 $\delta^{130/125}\text{Te}$ 同位素变化范围

(据 Schirmer et al., 2014; 符亚洲, 2023 修改)

Fig. 1 The content of Te and Se elements, and range of $\delta^{130/125}\text{Te}$ in nature (modified after Schirmer et al., 2014; Fu et al., 2023)

氧化物颗粒中 (Zielinski et al., 1983; Cave and Harmon, 1997; Ran et al., 2002)。当介质条件发生改变时, 例如, 华南玉豆县花岗岩残留土壤在干湿循环和酸雨综合环境影响下从 $\text{pH} = 7$ 下降到 4 (Liu et al., 2019), 由图 2 可知碲元素溶解度快速下降, 以 Te(IV) 内层络合物形式富集在铁氧化物颗粒 (Parnell et al., 2016, 2018), 而水相中则呈现 $\text{H}_2\text{TeO}_3(\text{aq})$ 形式。浓缩在铁氧化物颗粒的碲元素遇还原条件将会在自生矿物中沉淀, 而在氧化环境中具流动性。土壤中的 Te(IV) 的 $\text{H}_2\text{TeO}_3(\text{aq})$ 通过地下水迁移, 当环境 pH 值增大、氧逸度升高时, 有利于碲与 Bi、Au、Ag、Cu 等结合形成相应的碲化物, 如四川石棉大水沟碲矿床 (李保华等,

1999)。

1.3 碲元素在地球系统中的地球化学循环

碲元素的地球化学循环在地史演化中往复不断, 其始于地幔柱、岩浆热液作用 (图 3), 此类作用促进了富含碲元素的岩石和矿床的形成。在海洋结核和结壳中, 碲元素物质来源包括: 星际物质、热液作用、陆源输入、风尘输入和生物活动等。基性岩母岩浆来源于地幔, 其分离出的流体中富含碲 (Gao et al., 2015; Smith et al., 2017; Hou and Wang, 2019)。岩浆作用将碲由地球深部圈层携带至浅部圈层, 并在特定的温度、压力和地球化学条件下可以产生富集。碲在地幔中的含量较高, 为 0.85×10^{-6} , 地壳中的丰度很低, 为 $1 \times 10^{-9} \sim$

5×10^{-9} 。大陆径流携带大量碎屑物质进入海洋，河流中碲的含量为 2×10^{-9} 。在大气环流作用下，由大气沉降携带大量陆源粉尘或火山喷发物质入海，使风尘物质成为潜在的大洋碲源。气溶胶中碲含量浓度 $< 10^{-9}$ ，且大约75%的碲集中在细颗粒物之

中 (Chiou and Manuel, 1986)。另外，星际物质在地球上每年大约有 90 000 t 溶解到海水中 (Peucker-Ehrenbrink, 1994)，陨石中的碲浓度约为地壳的 1 000 倍以上，每年大约有 0.04 ~ 0.19 t 的碲溶解于海水。在地质尺度上，星际物质碲源

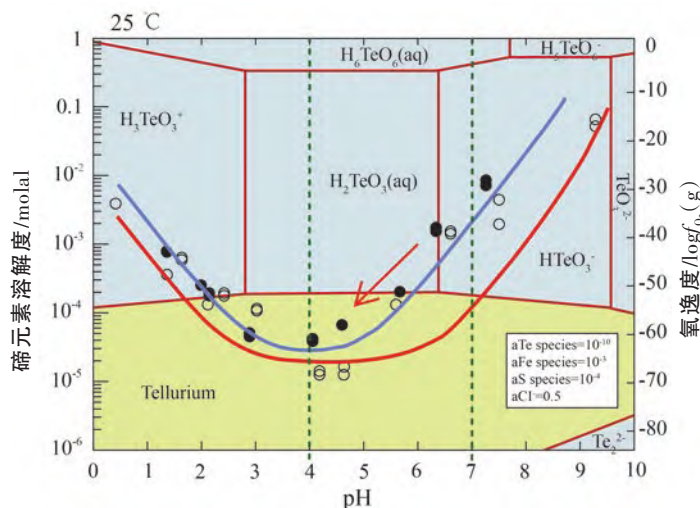


图2 在 25 °C 碲元素溶解度和水相优势化合物与 pH 值、氧逸度 $\log f_{O_2} (g)$ 的关系 (据 Grundler et al., 2013; Filella and May, 2019 修改)

Fig. 2 The relationship between the solubility of Te and dominant compounds in aqueous phase at 25 °C, pH value, and oxygen fugacity (modified after Grundler et al., 2013; Filella and May, 2019)

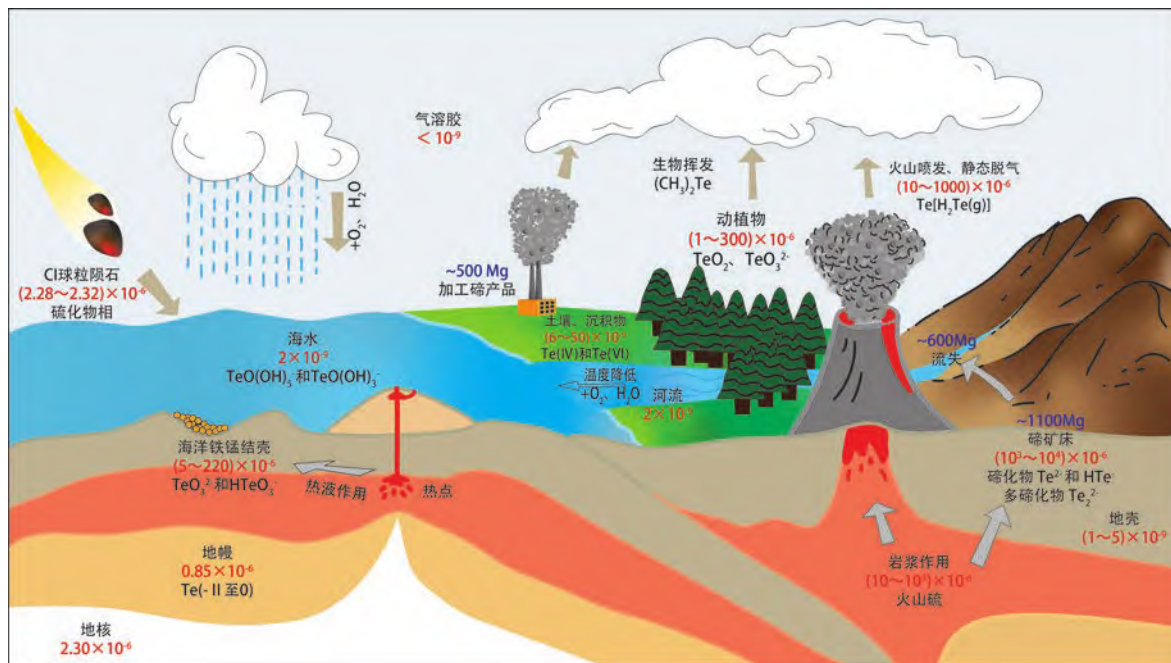


图3 碲元素地球化学循环示意图，汇集了不同碲元素储库及其之间发生的转化过程(据 Missen et al., 2020) 红色字体代表不同储库中含量，紫色字体代表年通量

Fig. 3 A schematic diagram of Te geochemical cycle, displaying the transformation processes between various Te reservoirs (after Missen et al., 2020)

也是地表圈层环境中重要的碲物源之一。火山活动是碲的另一个重要来源,挥发性的 H_2Te (气相)通过喷发、静态脱气释放出来,浓度为 $10 \times 10^{-6} \sim 1\,000 \times 10^{-6}$,远远高于地壳平均水平,火山成因硫矿床通常富集碲元素,浓度为 $10^3 \times 10^{-6} \sim 10^4 \times 10^{-6}$ 。碲元素经过风化过程,以固、液、气相迁移到环境中。固态碲元素可能吸附在土壤中的铁氧化物中,含量约为 $6 \times 10^{-9} \sim 50 \times 10^{-9}$ 。当环境条件发生改变,碲将溶解成亚碲酸根等离子,少量碲元素也通过微生物进入生物体,一部分通过生物挥发到大气中,另一部分将保留在生物体,导致煤层中碲的含量高于其地壳丰度,因此现代工业燃烧煤也是碲释放到大气中的一种方式(Missen et al., 2020)。

2 碲与其他挥发性元素的比较及其潜在应用

在地球的演化过程中,地幔柱的活动和大火成岩省(LIP)等事件的爆发均会对地壳中化学元素的分布及地球化学行为产生重大影响。在火山爆发过程中,碲(Te)、汞(Hg)、砷(As)、硒(Se)和硫(S)等作为高度挥发性元素,是追踪岩浆演化过程和大火成岩省对地表环境影响的有力手段(Rubin, 1997; Mather, 2015; Edmonds and Woods, 2018)。前人研究表明,在岩浆活动过程中以上几种元素之间存在正相关性,但其各自的耦合机制还有待进一步研究,简述其特性对比如下:

(1) 碲与汞:汞和碲在地壳中的丰度都很低,但常温下汞以液态形式存在,火山活动过程中,汞主要以汞蒸气和汞矿(如辰砂 HgS)形式存在,而碲则主要以固态碲化物矿物形式出现。汞的挥发性使其容易通过大气循环进入环境,具有较高的迁移性,而碲的迁移与热液活动关系更加密切。

(2) 碲与硒:硒和碲是同族元素,地球化学行为具有一定的相似性,两者都易与贵金属共存,但硒在地壳中的丰度比碲高1~2个数量级。元素地球化学研究表明,硒在氧化和还原环境中均具有较强的迁移能力,而碲则更易在氧化环境中富集,因此两者的分布模式在地质记录中会有所不同。在大部分地质环境中硒都比碲的含量要高,而在湖相沉积物、海相沉积物和铁锰结壳这3种

地质环境中出现了异常,碲的含量超过了硒的含量。 Te/Se 比值可作为氧化还原性质的指标(Fukami et al., 2018),指示海洋和其他水体中古氧化还原条件(Schirmer et al., 2014)。块状硅酸盐的平均 Te/Se 值约为0.14,但在沉积物中,特别是在海洋环境和海洋锰铁结壳中,明显高于该比值;此富集现象可用表面氧化过程来解释(Hein et al., 2000)。

(3) 碲与砷:砷和碲同属于硫族元素(第15族和第16族),虽然二者化学性质有所不同,但在地质环境中经常共存。在自然界中砷的含量比碲高1~2个数量级,常以砷化物(如毒砂)或氧化态(如砷酸盐)存在。相比之下,碲主要以碲化物形式存在,如金碲矿(AuTe_2)和银碲矿(Ag_2Te)。砷在还原条件下易形成砷化物矿物,在氧化条件下形成氧化物,这与碲的富集条件相似。然而,砷的迁移性和毒性在水文和环境地质过程中起到重要作用,碲的迁移性主要体现在火山热液环境中,并与贵金属矿床的形成密切相关,而砷更多与低温沉积环境和地热活动有关。

(4) 碲与硫:硫和碲同为第16族元素,具相似的化学行为。然而硫在自然界中分布更广泛,尤其是在沉积岩和火山岩中,硫的含量高于碲2~5个数量级。硫常以硫化物(如黄铁矿 FeS_2)形式存在,碲则以碲化物形式出现。硫的富集相比碲更受控于还原一氧化条件,而碲受控于氧化还原条件的同时更多与火山热液活动相关。此外,虽然目前碲同位素的平衡分馏研究较少,但推测其分馏系数与硫类似,是温度的函数;因此,碲同位素同样用来反演地史中的诸多地球化学过程。

3 碲元素的地质应用案例

3.1 案例一:埃迪卡拉纪全球规模氧化事件与碲元素富集

碲元素在沉积过程中的富集与氧化还原条件关系密切,为研究地球大气氧化过程提供了有效途径。Armstrong et al.(2018)通过将英国威尔士Gwna群黑色页岩的地球化学与现代深海锰铁结壳对比,揭示了新元古代深海沉积环境与全球大气氧化事件之间的关联。Gwna群沉积于580~570 Ma之间,位于新元古代晚期的第二次大氧化事件(GOE2)之后。当时大气氧气浓度显著增加,从约

10% PAL(现代大气氧含量)上升至60%~100% PAL(Canfield, 2005)。该氧化事件对全球微量元素的沉积产生了重要影响,尤其是黑色页岩中Te、Se和Co等元素的富集。其碲元素富集程度与现代深海锰铁结壳相似,尽管两者在不同氧化还原环境下沉积,但它们的元素积累机制可能具相似性(Large et al., 2015)。锰铁结壳通过沉淀铁和锰的氢氧化合物,在氧化环境下富集微量元素,而黑色页岩在还原环境中通过形成硫化物和有机络合物,积累了类似的元素(Brown and Calas, 2012)。

Gwna群黑色页岩中的碲浓度显著高于其下方玄武岩,表明其富集并非来自岩浆活动,而更可能是与大气氧化及沉积过程中海水中的微量元素富集密切相关(Sato et al., 2015)。该黑色页岩中Te、Se、Mo、As和Co的浓度均高于平均水平,其中碲的富集尤其显著,与现代锰铁结壳中碲的浓度相似(Kashiwabara et al., 2014),同时其沉积速率缓慢,与锰铁结壳的沉积速率接近(Hein et al., 2000)。尽管沉积速率缓慢,碲固存率依然很高,表明其在沉积过程中具备元素固定机制。综上,该研究表明其可以作为全球氧化事件的标志性元素,展示了碲元素作为全球大气氧化和海洋沉积过程的指标,其富集程度反映了古海洋环境的变化,也为资源勘探提供了重要的线索;同时,全球大气氧化事件在海洋沉积物中的响应,也为碲元素联合其他相关元素(例如,Se、As等)进行化学地层学的厘定和对比提供了全球等时性基础,提供了地层学应用重要路径。

3.2 案例二:大火成岩省与地层中碲元素异常

在靠近北极的挪威斯瓦尔巴群岛最大岛屿——斯匹次卑尔根岛(Spitsbergen)的剖面中,Regelous et al.(2020)测定了Ni、Zn、Cd、Sb、Te、Re、Tl和Hg等43种微量元素的含量,发现碲含量在晚二叠纪灭绝事件地层附近显著增加,约为其下地层的10~20倍,最高达到 359×10^{-9} 。该现象难以用矿物学或岩性变化来解释,推测与西伯利亚大火成岩省的喷发密切相关。二叠纪—三叠纪大灭绝(PTME)是显生宙最具灾难性的生物危机,大于90%的海洋物种在此事件中消亡,该时期西伯利亚大火成岩省的喷发,被认为是主要因素之一。火山活动特别是大火成岩省爆发时,会产生大量挥发性微量元素,大量的气溶胶包括富含微量元

素的火山颗粒被释放到大气中,通过平流层的全球环流分布到世界各地,最终沉降地表。碲等挥发性元素可以通过干、湿沉降机制落回地表的沉积物中。这些元素通常还包括其他亲铜元素,如Hg、Re、Se、Cd、As等。对现代活火山喷发的研究表明,火山气体中的Te、Se、Sb等元素的富集程度远高于地壳岩石的平均水平(Zelenski et al., 2013)。碲作为高度挥发的元素,可以卤化物或氢化物的形式出现,并通过大气环流快速扩散和沉降,因此,火山气体中的这些元素,例如,碲可以作为火山活动的代用指标物,用于推测地史时期中火山活动的强度和频率(Regelous et al., 2020)。此外,除了Te浓度,Te/Th比值也可反映火山活动的强度。从而推测西伯利亚大火成岩省的主要喷发阶段可能始于PTME延续至早三叠世,并可较好地解释全球性海洋缺氧的持续时间及早三叠世生态系统的延迟恢复(Regelous et al., 2020)。

火山活动引发的碲等元素的扩散及其在沉积物中的记录,为全球尺度的、跨海陆的高精度地层对比提供了等时性基础。Te/Th和Hg/TOC比值的综合对比和应用,可能作为火山爆发在沉积地层中留下记录的潜在代用指标,为更好地理解大规模火山活动与全球生物事件之间的关系提供强有力的新工具。

3.3 案例三:苏格兰Brora侏罗纪煤层中碲元素富集

苏格兰北部Brora村的中侏罗统煤层中的黄铁矿显著富集碲(Bullock et al., 2017)。与石炭纪煤相比,Brora煤中黄铁矿的碲含量高一个数量级,尤其是在黄铁矿边缘处,伴随着硒和汞的富集。黄铁矿的形成可以分为两个阶段。早期埋藏作用导致初期黄铁矿的生成,随后出现Te、Se、Hg和Pb的掺入现象。碲在煤中的高富集率与其伴随以黄铁矿为主的硫化物沉积密切相关,其中黄铁矿的形成可能与微生物硫酸盐还原有关,黄铁矿的草莓状形态进一步证明了这一点。因为草莓状黄铁矿的粒径特征可指示沉积水体的氧化还原条件,为恢复古水体氧化还原条件的有效手段(Wilkin et al., 1997)。在硫化环境中,水体的氧化还原界面位于沉积物—水界面之上,草莓状黄铁矿形成于氧化—还原界面之下的水柱中,具有很快的生长

速率, 形成后很快沉积到沉积物中随后发生埋藏, 造成草莓状黄铁矿形成的时间严重受限, 从而形成较小粒径草莓状黄铁矿, 且粒径变化范围较窄, 平均粒径为 $5.0 \pm 1.7 \mu\text{m}$, 最大一般小于 $20 \mu\text{m}$; 而在含氧—贫氧的水体环境中氧化还原界面位于沉积物—水界面之下, 草莓状黄铁矿原位形成于缺氧至硫化的沉积物孔隙水中, 有较长的生长时间, 形成较大粒径, 介于 $4 \sim 50 \mu\text{m}$, 且粒径均一性较差(王天天, 2021)。该过程使黄铁矿在早期沉积阶段捕获微量元素, 后期的热液活动则为其富集带来更多碲和其他元素。与石炭纪煤不同, Brora 煤中黄铁矿的碲含量显著较高, 黄铁矿边缘 Te 浓度高达 6×10^{-6} , 与 Se、Hg 富集趋势一致, 而整体碲含量在 $1.8 \times 10^{-6} \sim 2.9 \times 10^{-6}$ 之间。Se 浓度平均为 18×10^{-6} ; Hg 为 5.1×10^{-6} , Pb 为 242.7×10^{-6} , 均表现出富集现象。Brora 煤层中碲及其他元素的富集, 可能与热液活动密切相关, 如周边地区的花岗岩和泥盆纪的红砂岩可能是碲的主要来源之一(Bullock et al., 2017)。

4 碲元素的分析方法

4.1 样品前处理

处理碲元素样品的方法多为开放酸溶法, 使用硝酸、氢氟酸等强酸对样品进行溶解。然而, 碲的氯化物和氟化物挥发性较强(如 TeCl_4 的沸点为 390°C , TeF_4 的沸点为 380°C), 在高温下易损失, 因此开放酸溶法逐渐被密闭的微波消解法取代(李刚和李文莉, 2002)。微波消解法试剂用量少、溶解完全、损失小, 密闭条件下微波加热, 控制在 200°C 以下, 可避免碲化合物的挥发损失。此外, 硝酸—氢氟酸—高氯酸的混酸体系进行消解也常被采用。Varvara et al.(2022)研究表明, 采用 HF 和 HNO_3 的混酸体系对样品进行 24 h 预处理后, 通过微波消解法获得了理想的精确度和检测精密密度。对于硅含量较低的地质样品, 王水消解—水浴加热法是一种理想的前处理方法, 可有效控制消解温度, 防止碲的挥发性化合物生成, 且无需氢氟酸, 操作更加简便。采用王水溶解样品, 通过电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对碲进行

检测, 得到理想结果, 内标回收率(70%~130%)和平行样误差都进一步缩小(籍建峰和王桂芹, 1997)。对于 Si 含量较高的样品, 则需采用 Na_2O_2 熔融法来完全溶解样品中的碲, 但需关注大量加入碱熔融剂带来的基体干扰(韩丽荣等, 2003)。

4.2 碲浓度测量

随着碲元素的检测方法不断革新, 早期的分光光度法或原子吸收光谱法已被灵敏度高、检出限低、分析速度快的 ICP-AES(电感耦合等离子体发射光谱)和 ICP-MS(电感耦合等离子体质谱)取代, 这两种方法均可实现多元素同时分析(董学林等, 2016)。目前最常用的方法有 3 种: 1) ICP-AES 法, 该方法能够同时测定多种元素的含量, 在碲的检测中有广泛应用。张忠亭等(2011)通过选定合适的观测高度和气流速率, 建立了 ICP-AES 法测定炼锑泡渣中碲含量的方法。该方法采用王水消解样品, 有效排除镧、钒等元素的干扰, 检测结果准确。2) ICP-MS 法, 该方法是目前碲检测最常用的技术, 其检测限低、灵敏度更高, 适用于微量和痕量检测。冯廷建等(2021)对样品进行密闭微波消解前处理后, 采用该法测量获得准确可靠结果; 郑省政等^①(2019)研究了高硒碲渣中碲元素的检测方法, 采用硝酸、硫酸溶样, 再通过盐酸和高锰酸钾处理, 分离碲与硒后用该法进行分析, 回收率高且精度好; 侍金敏等(2019)通过微波消解结合 ICP-MS 法, 实现了对包括碲在内的多元素同时测定, 检测速度快且准确度高。3) 氢化物—原子荧光光谱法(HG-AFS), 该法用于高灵敏度碲元素检测, 适用于含高硫或其他干扰物质的样品。通过氢化物发生法形成碲氢化物, 可以显著提高检测灵敏度, 有效消除干扰(柴昌信等, 2009)。

4.3 碲同位素分析方法

碲在自然界中有 8 种同位素, 分别是 ^{120}Te (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 ^{130}Te (34.08%), 其中 ^{120}Te 、 ^{123}Te 、 ^{128}Te 和 ^{130}Te 具有弱放射性, 半衰期均大于 $2.2 \times 10^{16} \text{a}$, 对同位素组成的影响可以忽略不计, 被看作稳定

^① 郑省政, 王同敏, 赵海军等. 2019. 一种酒石酸过氧化氢络合分离测定冶炼污酸中铼的方法. 专利号: CN201410679481.3.

同位素(Hoefs, 2015)。早期测试分析多采用(阳离子或阴离子)热电离质谱仪(P-TIMS或者N-TIMS)(Smithers and Krouse, 1968; Smith et al., 1978), 但该方法的数据误差较大, 主要因为碲元素的第一电离能较高(约9 eV), 和热电离的效率较低导致。随着化学纯化方法(如多步色谱分离)(Smith et al., 1978)、质量歧视校正方法(Fornadel et al., 2014; Fukamiet al., 2018)和多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)开始应用, 测试精度大幅提升(Fehr et al., 2004), 新方法被广泛应用于测试陨石样品(Fehr et al., 2009), 之后逐渐在地球样品中使用, 如沉积岩中的黄铁矿等(Fornadel et al., 2017)。碲与硫的地球化学行为相似, 其表示方法也同传统稳定同位素硫相似, 采用相对于标准物质碲同位素比值的差异来表示:

$$\delta^m\text{Te} = \left\{ \frac{({}^m\text{Te}/{}^{125}\text{Te})_{\text{sample}}}{({}^m\text{Te}/{}^{125}\text{Te})_{\text{STD}}} - 1 \right\} \times 1000 \quad (1)$$

公式中, STD代表标准物质, m可以根据具体需要选择不同的同位素, 包括 ${}^{120}\text{Te}$ 、 ${}^{122}\text{Te}$ 、 ${}^{123}\text{Te}$ 、 ${}^{124}\text{Te}$ 、 ${}^{126}\text{Te}$ 、 ${}^{128}\text{Te}$ 或 ${}^{130}\text{Te}$, 选择自然丰度高且同质异位素干扰较弱的 ${}^{125}\text{Te}$ 作为参考同位素(Fornadel et al., 2014)。标准物质(标样)不同也会获得不同 $\delta^m\text{Te}/{}^{125}\text{Te}$ 值, 使用相同标样有助对比 $\delta^m\text{Te}/{}^{125}\text{Te}$ 数据, 但目前还没有统一的国际标样, 研究者多使用经过酸溶解纯碲后的溶液作为工作标样。

化学前处理对碲同位素测试准确性至关重要, 其主要达到两个目的: 第一是对目标测试元素进行分离和纯化, 第二是消除或者降低同质异位素或者基质元素对实验的干扰。回收率和空白水平是在化学前处理过程中需要考虑的两个关键参数,

当回收率较低时, 还需要考虑在化学前处理中可能发生的同位素分馏效应(陈加杰等, 2020)。对于碲同位素的测试而言, 化学前处理过程应尽量实现干扰元素的有效分离(表2)(Fehr et al., 2004)。目前, 对样品中的碲同位素分离和纯化主要依赖于离子交换树脂法(色谱法)。与其他(如钼)同位素使用单步色谱法相比(Selby et al., 2009), 使用多步色谱法可以达到尽可能降低杂质元素的目的。Fehr et al.(2004)改进了两步色谱法, 并应用于陨石和硫化物(黄铁矿和磁黄铁矿)的碲同位素分析。此方法碲纯化的主要流程为: 先将样品酸溶, 然后采用甲基异丁基酮溶剂萃取法将碲与样品中的其他物质分离, 最后利用两步色谱分离法依次分离残余的主要基质元素和主要干扰元素Sn。值得注意的是, 在该化学前处理方法中, 碲的总平均回收率在经过萃取和两步色谱分离后只达到75%, 这可能对于不同的同位素差异性选择(质量歧视)造成影响, 但作者未对此进行定量评估。Fornadel et al.(2014)采用Bio-Rad AG 1-X8树脂对酸溶样品进行一次色谱分离可以去除约99%的潜在干扰元素(银), 同时获得大约96%的回收率。

早期对于碲同位素的分析主要是运用P-TIMS完成, 该法在测试过程中将样品置于铼(Re)灯丝上, 使用硅胶作为电离激发剂(Smith et al., 1977)。随后N-TIMS技术发展, Wachsmann and Heumann(1992)开始将这一技术应用到碲同位素的分析。Lee and Halliday(1995)最早运用MC-ICP-MS对碲同位素进行分析, 并与早期P-TIMS和N-TIMS获得的数据进行比较, 结果显示测试的精度提高了两个数量级。综合来看, 目前

表2 碲同位素分析(MC-ICP-MS)过程中潜在的干扰(据陈加杰等, 2020)

Table 2 Potential interference in tellurium isotope analysis on MC-ICP-MS (after Chen et al., 2020)

相对质量	同位素	潜在干扰离子
120	${}^{120}\text{Te}$	${}^{120}\text{Sn}^+$, ${}^{119}\text{SnH}^+$, ${}^{106}\text{Cd}^{14}\text{Na}^+$, ${}^{106}\text{Pd}^{14}\text{Na}^+$, ${}^{104}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$, ${}^{104}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$, ${}^{80}\text{Kr}^{40}\text{Ar}^+$, ${}^{80}\text{Se}^{40}\text{Ar}^+$
122	${}^{122}\text{Te}$	${}^{122}\text{Sn}^+$, ${}^{121}\text{SbH}^+$, ${}^{108}\text{Cd}^{14}\text{Na}^+$, ${}^{108}\text{Pd}^{14}\text{Na}^+$, ${}^{106}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$, ${}^{106}\text{Cd}^{16}\text{O}^+$, ${}^{82}\text{Kr}^{40}\text{Ar}^+$, ${}^{82}\text{Se}^{40}\text{Ar}^+$
123	${}^{123}\text{Te}$	${}^{123}\text{Sb}^+$, ${}^{122}\text{SnH}^+$, ${}^{122}\text{TeH}^+$, ${}^{109}\text{Ag}^{14}\text{Na}^+$, ${}^{107}\text{Ag}^{16}\text{O}^+$, ${}^{83}\text{Kr}^{40}\text{Ar}^+$
124	${}^{124}\text{Te}$	${}^{124}\text{Sn}^+$, ${}^{124}\text{Xe}^+$, ${}^{123}\text{SbH}^+$, ${}^{123}\text{TeH}^+$, ${}^{110}\text{Cd}^{14}\text{Na}^+$, ${}^{110}\text{Pd}^{14}\text{Na}^+$, ${}^{108}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$, ${}^{108}\text{Cd}^{16}\text{O}^+$, ${}^{84}\text{Kr}^{40}\text{Ar}^+$, ${}^{84}\text{Sr}^{40}\text{Ar}^+$
125	${}^{125}\text{Te}$	${}^{124}\text{SnH}^+$, ${}^{124}\text{TeH}^+$, ${}^{124}\text{XeH}^+$, ${}^{111}\text{Cd}^{14}\text{Na}^+$, ${}^{109}\text{Ag}^{16}\text{O}^+$, ${}^{85}\text{Rb}^{40}\text{Ar}^+$
126	${}^{126}\text{Te}$	${}^{126}\text{Xe}^+$, ${}^{125}\text{TeH}^+$, ${}^{112}\text{Cd}^{14}\text{Na}^+$, ${}^{112}\text{Sn}^{14}\text{Na}^+$, ${}^{110}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$, ${}^{110}\text{Cd}^{16}\text{O}^+$, ${}^{86}\text{Kr}^{40}\text{Ar}^+$, ${}^{86}\text{Sr}^{40}\text{Ar}^+$
128	${}^{128}\text{Te}$	${}^{128}\text{Xe}^+$, ${}^{127}\text{IH}^+$, ${}^{114}\text{Cd}^{14}\text{Na}^+$, ${}^{114}\text{Sn}^{14}\text{Na}^+$, ${}^{112}\text{Sn}^{16}\text{O}^+$, ${}^{112}\text{Cd}^{16}\text{O}^+$, ${}^{88}\text{Sr}^{40}\text{Ar}^+$
130	${}^{130}\text{Te}$	${}^{130}\text{Xe}^+$, ${}^{129}\text{XeH}^+$, ${}^{130}\text{Ba}^+$, ${}^{116}\text{Cd}^{14}\text{Na}^+$, ${}^{116}\text{Sn}^{14}\text{Na}^+$, ${}^{114}\text{Sn}^{16}\text{O}^+$, ${}^{114}\text{Cd}^{16}\text{O}^+$, ${}^{90}\text{Zr}^{40}\text{Ar}^+$

P-TIMS法的使用已经明显减少, N-TIMS和MC-ICP-MS法能够提供更高的碲同位素测试精度, 但N-TIMS的测试时间比MC-ICP-MS更久, MC-ICP-MS法目前更受欢迎(Fornadel et al., 2017; Fehr et al., 2018; Fukami et al., 2018)。无论哪种技术, 在测试过程均存在同质异位干扰和质量歧视效应, 化学前处理大大提高样品纯度后, 能够降低同质异位干扰。对于仪器测试方面, 仪器校正主要有两方面目的: 一是可扣除部分干扰元素所产生的同质异位干扰(通过测试对应干扰离子进行校正), 如对碲同位素测试过程中常见的干扰元素Sn和Xe(表2), 具体方法是在测试碲的同时分析 $^{118}\text{Sn}^+$ 和 $^{119}\text{Xe}^+$, 并根据同位素的相对含量进行校正(Fehr et al., 2004); 二是对质量歧视效应进行修正, 可采用外标法、内标法和双稀释剂法(陈加杰等, 2020)。目前在碲同位素的分析过程中, 可用作内标的元素主要为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; Fukami et al., 2018)。

5 挑战与展望

5.1 当前问题与挑战

碲元素含量和同位素作为新的元素化学地层学手段, 目前还处于起步阶段, 尤其对于不同地质过程中碲同位素的分馏机理的研究匮乏, 限制了其在地球科学中的应用。对于不同端元碲的同位素特征研究不足, 也会限制碲元素在化学地层学和其他地质过程研究的应用。因此, 未来还需要积累大量的碲同位素数据以及开展相关的实验和理论研究。虽然近年来地球样品中碲同位素的精确测定获得了一定的进展, 但总体上不同地质储库中的碲同位素组成数据非常少, 处于积累的初期阶段。

5.2 在古环境演化和化学地层学中的应用展望

(1) 碲元素在重建古海洋环境及其演化方面具有重要应用价值。海洋面积占据地表总面积的70%左右, 地史中海洋古环境演化的重建有非常重要的意义。由于碲离子在海水中存在+6和+4价两种价态, 含量和同位素组成可以用来限定海水的氧化还原环境。海底铁锰氧化物可以指示古海洋环境, 碲在其中的富集受控于价态, 影响同位

素的分馏, 因此研究铁锰氧化物中碲的同位素组成可以反演海洋中的多种过程。未来随着海水中碲的来源、循环和同位素分馏机制等的深入研究, 碲元素和同位素的相关研究必将在古海洋环境方面发挥重要作用。

(2) 化学地层学发端于20世纪50年代, 氧同位素地层学的理论和实际基础率先建立发展起来(碳同位素地层学紧随其后), 通过识别特殊的地球化学成分来表征沉积单元, 并将它们与其他地区的同时代地层联系起来, 同时化学地层学还可以补充和约束由其他地质数据和手段得到的结论。近年越来越多的国内外学者利用化学地层学方法来确定关键的地质年代界线或地层界线, 如寒武纪—奥陶纪、泥盆纪—石炭纪、二叠纪—三叠纪、三叠纪—侏罗纪、侏罗纪—白垩纪和古新世—始新世的界线等。进一步, 查明导致地层化学组成变化的特殊原因, 其应用范围有望扩展到地球科学其他学科中。随着分析地球化学成分的仪器在速度和精度上的提高, 化学地层学将更广泛地应用于石油勘探等能源行业中进行地层格架的约束。由于化学地层学具有良好的独立性和客观性, 所以化学地层学能够给出独立的依据。化学地层学能提供更高的地层和年代分辨率, 理论上可比生物地层和地震地层框架所能提供的分辨率高1~3个数量级。然而, 获取化学地层数据周期较长, 分析精度要求较高, 其结果解释也需要多学科综合。随着科学技术和分析手段的提高, 能方便快速地分析出地层记录中的化学信号, 碲元素的化学地层学必将迎来更大的发展。

(3) 碲与其他元素的联合研究对于化学地层学应用具有广阔的前景。首先, 碲与其他元素(如汞、硒、砷和硫)的研究可以共同揭示不同元素在地质过程中的分布、迁移和富集规律。碲的地球化学行为与火山热液活动密切相关, 常以碲化物的形式与贵金属(如金和银)共生。在这种背景下与挥发性汞的比较研究, 有助于理解不同元素在火山活动和热液系统中的迁移路径和沉积机制。到达地表后, 汞具有更高的挥发性, 易通过大气循环影响广泛的区域环境, 而碲更多以固态形式存在。通过这类对比研究, 可以进一步了解碲和汞在地球化学系统中的迁移差异。其次, 碲与硒这两种同族元素具有相似的化学性质, 但在地球

化学环境中的迁移行为存在显著差异。硒在氧化和还原条件下均具有较强的迁移能力，而碲更易在氧化环境中富集，这种差异使得碲和硒在不同地质背景中的分布模式不同。对它们的联合研究可以揭示地层沉积和发育的规律，将有望促进发展出新的综合性化学地层学技术。

总之，碲元素地球化学行为及其地质应用的研究尚处于起步阶段，面临诸多挑战，但也孕育着广阔的发展前景。随着仪器技术的提升和理论研究的进展，其在古环境重建以及化学地层学领域有望成为新的学科增长点，并在解决实际地质问题中发挥越来越重要的作用。

参 考 文 献

- 柴昌信, 陈世焱, 陈月源等. 2009. 氢化物发生—原子荧光光谱法直接测定多金属矿中的硒和碲. *岩矿测试*, 28(2): 143-146.
- Chai Changxin, Chen Shiyan, Chen Yueyuan et al. 2009. Direct determination of selenium and tellurium in polymetallic ore samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. *Rock and Mineral Analysis*, 28(2): 143-146.
- 陈加杰, 冷成彪, 许德如等. 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.
- Chen Jiajie, Leng Chengbiao, Xu Deru et al. 2020. Advances in tellurium isotope research and prospects for geological applications. *Acta Geologica Sinica*, 94(5): 1655-1663.
- 董学林, 贾正勋, 汪慧平等. 2016. 共沉淀分离—电感耦合等离子体质谱法测定多金属矿石中硒和碲. *冶金分析*, 36(3): 6-10.
- Dong Xuelin, Jia Zhengxun, Wang Huiping et al. 2016. Determination of selenium and tellurium in polymetallic ores by co-precipitation separation-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Metallurgical Analysis*, 36(3): 6-10.
- 冯廷建, 侍金敏, 燕娜等. 2021. 微波消解—电感耦合等离子体发射光谱法同时测定铜阳极泥中的有害元素Pb、As、Cd、Cr. *当代化工研究*, (10): 44-46.
- Feng Tingjian, Shi Jinmin, Yan Na et al. 2021. Simultaneous determination of Pb, As, Cd, Cr in copper anode mud by inductively coupled plasma emission spectrometry combined with microwave digestion. *Contemporary Chemical Engineering Research*, (10): 44-46.
- 符亚洲, 黄粟诚, 李嘉荣等. 2023. 碲的地球化学与碲资源研究现状. *矿物岩石地球化学通报*, 42(4): 741-754.
- Fu Yazhou, Huang Sucheng, Li Jiarong et al. 2023. Geochemistry of tellurium and current status of tellurium resource research. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 42(4): 741-754.
- 龚一鸣, 杜远生, 童金南等. 2008. 旋回地层学: 地层学解读时间的第三里程碑. *地球科学*, 33(4): 443-457.
- Gong Yiming, Du Yuansheng, Tong Jinnan et al. 2008. Cyclostratigraphy: The third milestone in stratigraphy's interpretation of time. *Earth Science*, 33(4): 443-457.
- 韩丽荣, 李冰, 马新荣. 2003. 乙醇增强—电感耦合等离子体质谱法直接测定地质样品中碲. *岩矿测试*, 22(2): 98-102.
- Han Lirong, Li Bing and Ma Xinrong. 2003. Direct determination of tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry with ethanol as a signal enhancer. *Rock and Mineral Analysis*, 22(2): 98-102.
- 籍建峰, 王桂芹. 1997. 氢化物原子荧光法直接测定地质样品中痕量硒和碲. *河北冶金*, (4): 45-47.
- Ji Jianfeng and Wang Guiqin. 1997. Direct determination of selenium and tellurium in geological sample with hydride AFS. *Hebei Metallurgy*, (4): 45-47.
- 李保华, 曹志敏, 金景福等. 1999. 大水沟碲矿床成矿物理化学条件研究. *地质科学*, 34(4): 463-472.
- Li Baohua, Cao Zhimin, Jin Jingfu et al. 1999. Study on the physicochemical conditions of mineralization in the Dashuigou tellurium deposit. *Chinese Journal of Geology*, 34(4): 463-472.
- 李刚, 李文莉. 2002. 氢化物—原子荧光法测定铜矿中微量硒和碲. *岩矿测试*, 21(3): 223-226.
- Li Gang and Li Wenli. 2002. Determination of trace selenium and tellurium in copper ore by hydride atomic fluorescence spectrometry. *Rock and Mineral Analysis*, 21(3): 223-226.
- 钱汉东, 陈武, 谢家东等. 2000. 碲矿物综述. *高校地质学报*, 6(2): 178-187.
- Qian Handong, Chen Wu, Xie Jiadong et al. 2000. A review of tellurium minerals. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 178-187.
- 侍金敏, 冯廷建, 付鹏飞等. 2019. 微波消解—电感耦合等离子体质谱法同时测定金属硫化矿中的稀散元素. *岩矿测试*, 38(6): 631-639.
- Shi Jinmin, Feng Tingjian, Fu Pengfei et al. 2019. Determination of dispersed elements in metal sulfide ores by inductively coupled plasma-mass spectrometry using microwave digestion. *Rock and Mineral Analysis*, 38(6): 631-639.
- 童金南, 殷鸿福. 2015. 三叠纪年代地层与中国建阶. *地球科学*, 40(2): 189-197.
- Tong Jinnan and Yin Hongfu. 2015. Triassic chronostratigraphy and Chinese stages. *Earth Science*, 40(2): 189-197.
- 王瑞江, 王登红, 李建康等. 2015. 稀有稀土稀散矿产资源及其开发利用. 北京: 地质出版社. 1-426.
- Wang Ruijiang, Wang Denghong, Li Jiankang et al. 2015. Rare, Rare Earth, and Scattered Mineral Resources and Their Development and Utilization. Beijing: Geological Publishing House. 1-426.
- 吴智勇. 1999. 化学地层学及其研究进展. *地层学杂志*, 23(3): 76-82.
- Wu Zhiyong. 1999. Chemostratigraphy and its development. *Journal of Stratigraphy*, 23(3): 76-82.

- 许莅宪阳. 2021. 胶科2井化学地层框架与K/Pg界线(硕士学位论文). 北京: 中国地质大学(北京). 1-56.
- Xu Lixianyang. 2021. Chemical Stratigraphic Framework and K/Pg Boundary of Jiao Ke 2 Well (Master's Thesis). Beijing: China University of Geosciences (Beijing). 1-56.
- An J R and Zhang Q. 1983. An analytical method of ultra-trace tellurium for samples of sea- and environmental-water. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 14(1): 73-80. DOI: 10.1080/03067318308071608.
- Anders E and Ebihara M. 1982. Solar-system abundances of the elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46 (11) : 2363-2380. DOI: 10.1016/0016-7037(82)90208-3.
- Armstrong J G T, Parnell J, Bullock L A et al. 2018. Tellurium, selenium and cobalt enrichment in Neoproterozoic black shales, Gwna Group, UK: Deep marine trace element enrichment during the Second Great Oxygenation Event. *Terra Nova*, 30(3): 244-253. DOI: 10.1111/ter.12331.
- Brown E G and Calas G. 2012. Mineral-aqueous solution interfaces and their impact on the environment. *Geochemical Perspectives*, 1 (4): 483-742. DOI: 10.7185/geochempersp.1.4.
- Bullock L, Parnell J, Perez M et al. 2017. Tellurium enrichment in Jurassic coal, Brora, Scotland. *Minerals*, 7(12): 231. DOI: 10.3390/MIN7120231.
- Canfield D E. 2005. The early history of atmospheric oxygen: Homage to Robert M. Garrels. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 33: 1-36. DOI: 10.1146/annurev.earth.33.092203.122711.
- Cave M R and Harmon K. 1997. Determination of trace metal distributions in the iron oxide phases of red bed sandstones by chemometric analysis of whole rock and selective leachate data. *Analyst*, 122: 501-512. DOI: 10.1039/A607953I.
- Chiou K Y and Manuel O K. 1986. Tellurium and selenium in aerosols. *Environmental Science & Technology*, 20 (10) : 987-991. DOI: 10.1021/es00152a003.
- Edmonds M and Woods W A. 2018. Exsolved volatiles in magma reservoirs. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 368: 13-30. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2018.10.018.
- Emsley J. 2011. Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements. Oxford: Oxford University Press. 1-720.
- Fang L H, Lu Y Z and Deng S H. 2014. Why terrestrial stable carbon-isotope stratigraphy works: A review. *Acta Geologica Sinica*, 88(5): 1603-13. DOI: 10.1111/1755-6724.12322.
- Fehr M A, Rehkämper M and 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. DOI: 10.1016/j.ijms.2003.11.006.
- Fehr M A, Rehkämper M, Halliday N A et al. 2009. Tellurium isotope compositions of calcium-aluminum-rich inclusions. *Meteoritics & Planetary Science*, 44 (7) : 971-984. DOI: 10.1111/j.1945-5100.2009.tb00782.x.
- Fehr M A, Hammond S J and Parkinson I J. 2018. Tellurium stable isotope fractionation in chondritic meteorites and some terrestrial samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 222: 17-33. DOI: 10.1016/j.gca.2017.10.010.
- Filella M and May P M. 2019. The aqueous chemistry of tellurium: Critically-selected equilibrium constants for the low-molecular-weight inorganic species. *Environmental Chemistry*, 16 (4): 289-295. DOI: 10.1071/EN19017.
- Fornadel A P, Spry P, Jackson S et al. 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. DOI: 10.1039/C3JA50237F.
- Fornadel A P, Spry P G, Haghnegahdar M A et al. 2017. Stable Te isotope fractionation in tellurium-bearing minerals from precious metal hydrothermal ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 202: 215-230. DOI: 10.1016/j.gca.2016.12.025.
- Fu Y and Wen H. 2020. Variabilities and enrichment mechanisms of the dispersed elements in marine Fe-Mn deposits from the Pacific Ocean. *Ore Geology Reviews*, 121: 103470. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103470.
- Fujino O, Hara K, Ikejima S et al. 1997. Determination of tellurium in lake water by ICP-MS. *Bunseki Kagaku*, 46 (11) : 857-862. DOI: 10.2116/bunsekikagaku.46.857.
- Fukami Y, Kimura J and 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. DOI: 10.1039/C8JA00010G.
- Fukami Y, Kashiwabara T, Amakawa H et al. 2022. Tellurium stable isotope composition in the surface layer of ferromanganese crusts from two seamounts in the Northwest Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 318: 279-291. DOI: 10.1016/j.gca.2021.12.005.
- Gao S, Xu H, Zhang D S et al. 2015. Ore petrography and chemistry of the tellurides from the Dongping gold deposit, Hebei Province, China. *Ore Geology Reviews*, 64: 23-34. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2014.06.010.
- Govett G J S. 1983. Rock Geochemistry in Mineral Exploration. Elsevier Scientific Publishing Company. 1-461.
- Grundler P V, Brugger J, Etschmann B E et al. 2013. Speciation of aqueous tellurium (IV) in hydrothermal solutions and vapors, and the role of oxidized tellurium species in Te transport and gold deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 120: 298-325. DOI: 10.1016/j.gca.2013.06.009.
- Guan Y, Sun X, Ren Y et al. 2017. Mineralogy, geochemistry and genesis of the polymetallic crusts and nodules from the South China Sea. *Ore Geology Reviews*, 89: 206-227. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2017.06.020.
- Hall G E M and Pelchat J C. 1997. Determination of As, Bi, Sb, Se and Te in fifty-five reference materials by hydride generation ICP-MS. *Geostandards Newsletter*, 21 (1) : 85-91. DOI: 10.1111/j.1751-908X.1997.tb00534.x.

- Hein J R, Koschinsky A, Bau M et al. 2000. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific. // Cronan D S. Handbook of Marine Mineral Deposits. Boca Raton: CRC Press. 239-279.
- Hellmann J L, Hopp T, Burkhardt C et al. 2021. Tellurium isotope cosmochemistry: Implications for volatile fractionation in chondrite parent bodies and origin of the late veneer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 309: 313-328. DOI: 10.1016/j.gca.2021.06.038.
- Hoefs J. 2015. Stable Isotope Geochemistry. Springer Nature. 1-529. DOI: 10.1007/978-3-319-19716-6.
- Hou Z Q and Wang R. 2019. Fingerprinting metal transfer from mantle. *Nature Communications*, 10 (1): 3510. DOI: 10.1038/s41467-019-11445-w.
- Kadlag Y and Becker H. 2016. ^{187}Re - ^{187}Os systematics, highly siderophile element, S-Se-Te abundances in the components of unequilibrated L chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 172: 225-246. DOI: 10.1016/j.gca.2015.09.026.
- Kashiwabara T, Oishi Y, Sakaguchi A et al. 2014. Chemical processes for the extreme enrichment of tellurium into marine ferromanganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131: 150-163. DOI: 10.1016/j.gca.2014.01.020.
- Large R R, Halpin J A, Lounejeva E et al. 2015. Cycles of nutrient trace elements in the Phanerozoic Ocean. *Gondwana Research*, 28(4): 1282-1293. DOI: 10.1016/j.gr.2015.06.004.
- Lissner M, König S, Luguët A et al. 2014. Selenium and tellurium systematics in MORBs from the southern Mid-Atlantic Ridge (47-50° S). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 144: 379-402. DOI: 10.1016/j.gca.2014.08.023.
- Liu W P, Song X Q, Huang F M et al. 2019. Experimental study on the disintegration of granite residual soil under the combined influence of wetting-drying cycles and acid rain. *Geomatics, Natural Hazards and Risk*, 10 (1): 1912-1927. DOI: 10.1080/19475705.2019.1651407.
- Lee D S and Edmond J M. 1985. Tellurium species in seawater. *Nature*, 313(6005): 782-785. DOI: 10.1038/313782a0.
- Lee D C and 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*, 146-147: 35-46. DOI: 10.1016/0168-1176(95)04201-U.
- Lorand J P and Alard O. 2010. Determination of selenium and tellurium concentrations in Pyrenean peridotites (Ariege, France): New insight into S/Se/Te systematics of the upper in mantle samples. *Chemical Geology*, 278 (1-2): 120-130. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2010.09.007.
- Mather A T. 2015. Volcanoes and the environment: Lessons for understanding Earth's past and future from studies of present-day volcanic emissions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 304: 160-179. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2015.08.016.
- McDonough W F and Sun S S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120 (3-4): 223-253. DOI: 10.1016/0009-2541(94)00140-4.
- Missen O P, Ram R, Mills S J et al. 2020. Love is in the earth: A review of tellurium (bio) geochemistry in surface environments. *Earth-Science Reviews*, 204: 103150. DOI: 10.1016/j.earscirev.2020.103150.
- Okrugin V, Favero M, Liu A et al. 2017. Smoking gun for thallium geochemistry in volcanic arcs: Nataliyamalikitite, TII, a new thallium mineral from an active fumarole at Avacha volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *American Mineralogist*, 102 (8): 1736-1746. DOI: 10.2138/am-2017-6057.
- Parnell J, Spinks S and Bellis D. 2016. Low-temperature concentration of tellurium and gold in continental red bed successions. *Terra Nova*, 28(3): 221-227. DOI: 10.1111/ter.12213.
- Parnell J, Spinks S and Brolly C. 2018. Tellurium and selenium in Mesoproterozoic red beds. *Precambrian Research*, 305: 145-150. DOI: 10.1016/j.precamres.2017.12.022.
- Pasero M. 2020. The new IMA list of minerals. <http://cnmnc.units.it>.
- Peucker-Ehrenbrink B. 1994. Cosmic dust: Terrestrial accretion rate and solubility in seawater. *Mineralogical Magazine*, 58(2): 718-719. DOI: 10.1180/MINMAG.1994.58A.2.111.
- Ran Y, Fu J, Rate A et al. 2002. Adsorption of Au (I, III) complexes on Fe, Mn oxides and humic acid. *Chemical Geology*, 185(1-2): 33-49. DOI: 10.1016/S0009-2541(01)00393-X.
- Regelous M, Regelous A, Grasby S E et al. 2020. Tellurium in Late Permian-Early Triassic sediments as a proxy for Siberian flood basalt volcanism. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 21 (11): e2020GC009064. DOI: 10.1029/2020GC009064.
- Rubin K. 1997. Degassing of metals and metalloids from erupting seamount and mid-ocean ridge volcanoes: Observations and predictions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61 (17): 3525-3542. DOI: 10.1016/S0016-7037(97)00179-8.
- Sato T, Sawaki Y, Asanuma H et al. 2015. Redox condition of the Late Neoproterozoic pelagic deep ocean: ^{57}Fe Mössbauer analyses of pelagic mudstones in the Ediacaran accretionary complex, Wales, UK. *Tectonophysics*, 662: 472-480. DOI: 10.1016/j.tecto.2015.08.002.
- Schirmer T, Koschinsky A and Bau M. 2014. The ratio of tellurium and selenium in geological material as a possible paleo-redox proxy. *Chemical Geology*, 376: 44-51. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2014.03.005.
- Selby D, Kelley K D, Hitzman M W et al. 2009. Scientific communications: Re-Os sulfide (bornite, chalcocopyrite, and pyrite) systematics of the carbonate-hosted copper deposits at ruby creek, southern Brooks Range, Alaska. *Economic Geology*, 104 (3): 437-444. DOI: 10.2113/gseecongeo.104.3.437.
- Smith D J, Naden J, Jenkin G R T et al. 2017. Hydrothermal alteration and fluid pH in alkaline-hosted epithermal systems. *Ore Geology Reviews*, 89: 772-779. DOI: 10.1016/j.

- oregeorev.2017.06.028.
- Smithers R M and Krouse H R. 1968. Tellurium isotope fractionation study. *Canadian Journal of Chemistry*, 46 (4) : 583-591. DOI: 10.1139/v68-096.
- Varvara I, Shchetnikov A, Semeny E et al. 2022. LA-ICP-MS analysis of rare earth elements in tooth enamel of fossil small mammals (Ust-Oda section, Fore-Baikal area, Siberia) : Paleoenvironmental interpretation. *Journal of Quaternary Science*, 37(7): 1246-1260. DOI: 10.1002/jqs.3428.
- Wang Z C and Becker H. 2013. Ratios of S, Se and Te in the silicate Earth require a volatile-rich late veneer. *Nature*, 499(7458) : 328-331. DOI: 10.1038/nature12285.
- Wang Z C, Becker H and Wombacher F. 2015. Mass fractions of S, Cu, Se, Mo, Ag, Cd, In, Te, Ba, Sm, W, Tl and Bi in geological reference materials and selected carbonaceous chondrites determined by isotope dilution ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(2) : 185-208. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2014.00312.x.
- Whitfield M and Turner D R. 1987. The role of particles in regulating the composition of seawater. // Stumm W. Aquatic Surface Chemistry. New York: John Wiley & Sons. 457-493.
- Yi W, Halliday A N, Alt J C et al. 2000. Cadmium, indium, tin, tellurium, and sulfur in oceanic basalts: Implications for chalcophile element fractionation in the Earth. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105 (B8) : 18927-18948. DOI: 10.1029/2000JB900152.
- Yierpan A, König S, Labidi J et al. 2019. Selenium isotope and S-Se-Te elemental systematics along the Pacific-Antarctic ridge: Role of mantle processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249: 199-224. DOI: 10.1016/j.gca.2019.01.028.
- Yierpan A, Redlinger J and König S. 2021. Selenium and tellurium in Reykjanes Ridge and Icelandic basalts: Evidence for degassing-induced Se isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 313: 155-172. DOI: 10.1016/j.gca.2021.07.029.
- Yoon B M, Shim S C, Pyun H C et al. 1990. Hydride generation atomic absorption determination of tellurium species in environmental samples with in situ concentration in a graphite furnace. *Analytical Sciences*, 6(4): 561-566. DOI: 10.2116/analsci.6.561.
- Yu M Z, Chen X G, Garbe-Schnberg D et al. 2019. Volatile chalcophile elements in native sulfur from a submarine hydrothermal system at Kueishantao, offshore NE Taiwan. *Minerals*, 9(4): 245. DOI: 10.3390/min9040245.
- Zelenski E M, Fischer P T, Moor D M J et al. 2013. Trace elements in the gas emissions from the Erta Ale volcano, Afar, Ethiopia. *Chemical Geology*, 357: 95-116. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2013.08.022.
- Zielinski R A, Bloch S and Walker T R. 1983. The mobility and distribution of heavy metals during the formation of first cycle red beds. *Economic Geology*, 78 (8) : 1574-1589. DOI: 10.2113/gsecongeo.78.8.1574.