

Silver, cadmium and tellurium isotopes: Exploring the formation and evolution of the early Solar System and Earth

Doctoral Thesis

Author(s):

Toth, Eniko Reka

Publication date:

2019

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-b-000406399>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

DISS. ETH No. 26151

**SILVER, CADMIUM AND TELLURIUM ISOTOPES:
EXPLORING THE FORMATION AND EVOLUTION
OF THE EARLY SOLAR SYSTEM AND EARTH**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

ENIKO REKA TOTH

MEarthSci Geology with Planetary Science, The University of Manchester

born on 03.02.1992

citizen of the United Kingdom and Hungary

accepted on the recommendation of:

Prof. Dr. Maria Schönbächler

Dr. Manuela Fehr

Dr. Frank Wombacher

2019

Abstract

The central focus of this study is the investigation of the moderately volatile and chalcophile elements Ag, Cd and Te. These elements exhibit resolvable isotope variations in a range of terrestrial and extra-terrestrial rocks and this renders them ideal tracers of early solar system processes, such as condensation, volatile depletion, planetary accretion and differentiation. Determining the building blocks of Earth is crucial to understand the source of volatiles that permit life as we know it.

The determination of precise and accurate mass-dependent Ag isotope data for geological materials is very challenging from several respects. Silver has only two stable isotopes and during its analysis, external normalisation is necessary to correct for instrumental mass bias. This technique poses several problems: (i) it provides no correction for fractionation that can occur during the Ag isolation procedure or incomplete sample re-dissolution, (ii) it requires molecular interferences to be negligible for both Ag and the element used for mass bias correction, in this case Pd, and (iii) it renders Ag isotopes more vulnerable to matrix effects that lead to differential mass bias behaviour of Ag and Pd. In this thesis, these analytical challenges were explored and practises for their mitigation were developed to aid accurate and precise Ag isotope data collection. Low Ag yields due to incomplete recovery from the ion exchange procedure or as a result of incomplete re-dissolution can generate well resolved Ag isotope variations. Both the chemical separation and re-dissolution procedure were investigated and optimised. The results show that Ag elution throughout the separation procedure needs to be monitored. Impurities even at blank levels in the Ag sample solution after ion exchange chromatography, namely Nb and Zr, can also generate inaccurate Ag isotope data through oxide and nitride interferences. To improve the oxide formation rate and, therefore, the tolerance threshold of these impurities, different measurement set-ups were tested. Conventionally, a wet plasma stable introduction system (SIS) is used for Ag isotope analysis combined with X-skimmer and normal sampler cones on a Neptune multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS). Major improvements accounting for a two- to five-fold reduction of oxide rates were achieved by employing the SIS in conjunction with H-skimmer and Jet sampler cones. Using an Apex sample introduction system with X-skimmer, normal sampler cones and additional nitrogen resulted in an exceptional ~20-fold reduction of oxides compared to the conventional set-up. Cadmium was tested as a new alternative element to monitor the instrumental mass bias during Ag isotope analyses. During measurements of Ag

standard solutions doped with Ir, the instrumental mass bias affected Cd isotopes in the same manner as Ag, while Pd isotopes were affected differently. This suggests that Cd may be a promising and robust element to correct for instrumental mass bias. However, because of the element specific nature of matrix effects, this cannot be taken as a generalisation for all sample solutions.

In a second project, a novel approach for the combined separation of Sn and Cd from geological samples, followed by high-precision isotope measurements was developed. This procedure improved the previously reported method for Cd isotope analyses and was optimised for accurate analyses of all Cd isotopes including the two low abundance isotopes ^{106}Cd and ^{108}Cd . The new procedure was employed to determine the mass-independent Cd isotope composition of bulk carbonaceous and enstatite chondrites, as well as acid leachates of the CM2 chondrite Jbilet Winselwan. These samples showed no evidence for nucleosynthetic isotope variations, in agreement with other moderately volatile elements, such as Te and Se. This restricts Cd condensation into presolar phases and indicates homogenisation of Cd isotopes in the interstellar medium, as well as during processing in the solar nebula and on the meteorite parent bodies. Cosmogenic mass-independent Cd isotope variations were resolved for chondrites with longer exposure ages than a few million years due to thermal neutron capture onto ^{113}Cd . This led to ^{113}Cd deficits and concomitant ^{114}Cd excesses. These variations provide compelling evidence that Cd may be a powerful thermal neutron dosimeter for chondrites with sufficiently high Cd concentrations that allow for high precision Cd isotope analyses.

This thesis also reports new Te isotope data to constrain the composition of late accreted material to Earth. This is often referred to as the late veneer, whose composition is debated at present. The very first mass-dependent Te isotope data for mantle and igneous rocks are reported. Basalts showed large mass-dependent Te isotope variations, potentially as the result of magmatic degassing and crustal recycling/assimilation. Peridotites from France and Canada were seemingly unaffected by secondary processes involving mantle refertilisation, and were used to derive the composition of the Bulk Silicate Earth (BSE). With a $\delta^{130/125}\text{Te}$ of -0.15 ± 0.13 , the BSE shows a very good overlap with the composition of carbonaceous and ordinary chondrites, but not with enstatite chondrites. This agrees well with isotope studies of the chalcophile element Se and Se/Te elemental ratios, but is difficult to reconcile with the evidence from Ru isotopes, which argues for enstatite chondrites. The potential implications are that i) different groups of chondrites contributed to its composition, ii) that some of the HSEs were retained in the pre-late veneer mantle to a different extent than currently predicted, or iii) the late veneer comprised of previously unsampled material.

Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Untersuchung der moderat volatilen und chalkophilen Elemente Ag, Cd und Te. Diese Elemente weisen auflösbare Isotopenvariationen in einer Reihe von terrestrischen und extraterrestrischen Gesteinen auf. Dies macht sie zu idealen Tracern für Prozesse der Frühzeit des Sonnensystems, wie zum Beispiel Kondensation, der Verarmung von volatilen Elementen, planetare Akkretion und Differenzierung. Es ist essentiell die Bausteine der Erde zu bestimmen, um die Quelle der flüchtigen Stoffe zu verstehen, die das Leben, wie wir es kennen, ermöglichen.

Massenabhängige Ag-Isotopendaten für geologische Materialien mit hoher Genauigkeit zu bestimmen, ist in mehrfacher Hinsicht sehr schwierig. Silber hat nur zwei stabile Isotope, daher ist für die Analyse eine externe Normalisierung erforderlich, um den instrumentellen Massenbias zu korrigieren. Diese Methode bringt jedoch mehrere Probleme mit sich: (i) Sie beinhaltet keine Korrektur für die Fraktionierung, die während der chemischen Trennung von Ag oder der unvollständigen Probenauflösung auftreten kann. (ii) Sie erfordert, dass die molekularen Interferenzen sowohl für Ag, als auch für das zur Massenbias-Korrektur verwendete Element, in diesem Fall Pd, vernachlässigbar sind. (iii) Sie macht Ag-Isotope anfälliger für Matrixeffekte, die zu einem unterschiedlichen Massenbias-Verhalten von Ag und Pd führen. In dieser Dissertation wurden diese analytischen Herausforderungen untersucht und Verfahren entwickelt, um die hochpräzise Messung von Ag-Isotopen zu verbessern. Niedrige Ag-Ausbeuten aufgrund einer unvollständigen Rückgewinnung aus dem Ionenaustauschverfahren oder infolge einer unvollständigen Auflösung können gut aufgelöste Ag-Isotopenvariationen erzeugen. Sowohl die chemische Trennung, als auch das Auflösungsverfahren wurden untersucht und optimiert. Die Ergebnisse zeigen, dass die Elution von Ag während des gesamten Trennverfahrens kontrolliert werden muss. Verunreinigungen in der Ag-Probenlösung, wie Nb und Zr, können selbst in Mengen nahe dem Blindwert durch Oxid- und Nitridinterferenzen ungenaue Ag-Isotopendaten verursachen. Um die Oxidbildungsrate und damit den Grenzwert dieser Verunreinigungen zu verbessern, wurden verschiedene Messkonfigurationen getestet. Herkömmlicherweise wird für die Isotopenanalyse von Ag ein Neptune Multikollektor-Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (MC-ICP-MS) mit einem „wet plasma stable introduction system“ (SIS) in Kombination mit X-Skimmer und normalem Sampler Cone verwendet. Durch den Einsatz des SIS in Verbindung mit H-Skimmer und Jet-Sampler Cone konnten wesentliche Verbesserungen erzielt werden, die

zu einer zwei- bis fünffachen Verringerung der Oxidraten führten. Die Verwendung eines Apex-Probenzuführungssystems mit X-Skimmer Cone, normalem Sampler Cone und zusätzlichem Stickstoff führte zu einer bemerkenswerten Reduktion der Oxide um das ~ 20-fache im Vergleich zur herkömmlichen Konfiguration. Cadmium wurde als alternatives Element getestet, um den instrumentellen Massenbias während Isotopenanalysen von Ag zu kontrollieren. Bei der Messung von Ir-dotierten Ag-Standardlösungen beeinflusste der instrumentelle Massenbias die Cd- und Ag-Isotopie in gleicher Weise, während Pd-Isotope anders beeinträchtigt wurden. Dies lässt vermuten, dass Cd ein vielversprechendes und robustes Element zur Korrektur des instrumentellen Massenbias ist. Aufgrund der elementspezifischen Eigenschaften von Matrixeffekten kann dies jedoch nicht als Verallgemeinerung für alle Probenlösungen angesehen werden.

In einem zweiten Projekt wurde ein neuartiger Ansatz für die kombinierte Trennung von Sn- und Cd-Isotopen für hochpräzise Isotopenmessungen von geologischen Proben entwickelt. Diese Methode verbesserte die zuvor publizierte Methode für Isotopenanalysen von Cd und wurde für präzise Analysen aller Cd-Isotope, einschließlich der beiden Isotope mit geringer Häufigkeit, ^{106}Cd und ^{108}Cd , optimiert. Die neue Methode wurde angewendet, um die massenunabhängige Cd-Isotopenzusammensetzung von kohligen und Enstatit-Chondriten, sowie Fraktionen vom schrittweisen Auflösen des CM2 Chondriten Jbilet Winselwan zu bestimmen. In Übereinstimmung mit anderen moderat volatilen Elementen wie Te und Se zeigten diese Proben keine Anzeichen von nukleosynthetischen Isotopenvariationen. Dies beschränkt die Kondensation von Cd in präsolare Phasen und deutet auf eine Homogenisierung von Cd-Isotopen im interstellaren Medium, während Prozessen im Sonnennebel und auf den Mutterkörpern von Meteoriten hin. Für Chondrite mit einem Expositionsalter von mehr als einigen Millionen Jahren wurden kosmogene, massenunabhängige Cd-Isotopenvariationen aufgelöst, die auf thermischen Neutroneneinfang auf ^{113}Cd zurückzuführen sind. Dies führte zu Defiziten von ^{113}Cd und damit einhergehenden Überschüssen von ^{114}Cd . Diese Variationen liefern überzeugende Beweise dafür, dass Cd ein leistungsstarkes thermisches Neutronendosimeter für Chondrite ist, bei denen ausreichend hohe Konzentrationen von Cd hochpräzise Cd-Isotopenanalysen ermöglichen.

Diese Dissertation liefert auch neue Te-Isotopendaten, um die Zusammensetzung von spät akkretierten Material der Erde zu bestimmen. Diese Akkretionsphase wird oft als „late veneer“ bezeichnet und über dessen Zusammensetzung derzeit debattiert. Hier werden die ersten massenabhängigen Te-Isotopendaten für Mantel- und magmatische Gesteine gezeigt. Basalte wiesen große massenabhängige Te-Isotopenvariationen auf, die möglicherweise das

Ergebnis magmatischer Ausgasung und Recycling/Assimilation der Erdkruste sind. Peridotite aus Frankreich und Kanada sind von Sekundärprozessen wie Mantelrefertilisierung scheinbar unberührt und wurden verwendet, um die Zusammensetzung der silikatischen Gesamterde abzuleiten. Mit einem $\delta^{130/125}\text{Te}$ von -0.15 ± 0.13 zeigt die silikatischen Gesamterde eine sehr gute Übereinstimmung mit der Zusammensetzung von kohligen und gewöhnlichen Chondriten, jedoch nicht mit Enstatit-Chondriten. Dies ist in Übereinstimmung mit Studien der Isotopenzusammensetzung des chalkophilen Elements Se sowie der elementaren Verhältnisse von Se/Te, ist jedoch schwer mit den Befunden von Ru-Isotopen zu vereinbaren, die für Enstatit-Chondrite sprechen. Die möglichen Implikationen sind, dass i) verschiedene Gruppen von Chondriten zu der Zusammensetzung beigetragen haben, ii) ein Teil der HSEs in einem anderen Ausmaß als derzeit vorhergesagt in dem „pre-late veneer Mantel“ erhalten geblieben ist, oder iii) das „late veneer“ aus zuvor nicht beprobten Bestandteilen besteht.