

氧同位素地球化学

译文集



科学技术文献出版社

重同位素地球化学译文集

编辑者：中国科学院地球化学研

出版者：科学技术文献出

印刷者：中国科学技术情报研究所印

新华书店北京发行所发行 各地新华书

· 开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 26.75印张 683千

科技新书目128—13

统一书号：13176·64 定价：2.5

1979年6月出版 印数：4500

前 言

氧是地球上最丰富的元素，它占地壳重量的46%，水圈的86%和大气圈的23%。氧是非常活泼的元素，在各种地球化学过程中它起着突出的作用。氧常呈气体、液体和固体化合物产出，这些化合物大多数在很宽的温度范围内都是稳定的。因而研究氧同位素的天然变化具有重大的意义。

氧有三种稳定同位素： ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O ，其丰度分别为99.763%；0.0375%；0.1995%。自然界 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值的变化可达10%。而这种同位素比值的变化主要是自然界各种物理化学作用的结果。换句话说，通过测定这种变化就有可能查明造成这种变化的原因。目前化学萃取和质谱技术已发展到几乎可以精确测定任何物质中氧同位素比值的程度。另外氧同位素分馏机理的实验和理论研究也为解释观测到的自然界氧同位素的变异提供了基础。因而在最近十多年中氧同位素地球化学获得了突飞猛进的发展。最初它主要是用于地质测温，最近在同位素示踪，特别是与氧同位素一起在研究水的成因和历史，以及它在成岩、成矿，地球演化中的作用方面获得了重大的突破。对许多传统的概念提出了挑战，为一些长期争论的地质问题的解决提供了关键性的依据。

目前我国氧同位素地球化学工作尚处于初建阶段。国内广大地质工作者迫切需要了解这方面的基本知识和具体应用的实例。然而据了解，现在国际上尚还没有氧同位素地球化学的专著。为此，我们从国外历年来发表的500多篇氧同位素地球化学论文中，选取了有代表性的33篇，编译成这本译文集。内容有氧同位素的实验技术，标准、矿物-水体系中的平衡交换实验，以及在矿物、岩石、矿床、地球演化等方面的应用。但由于种种条件所限，在本书中不可能对氧同位素地球化学的各个领域都进行全面、系统的介绍。为了适应广泛读者的需要，在最后编译了已收集到的400多篇氧同位素地球化学参考文献目录。

全书按其内容可分为十个部分：

一、（1—3篇）：主要是介绍目前普遍采用的从硅酸盐、水和碳酸盐样品中提取氧，并转换成 CO_2 供质谱分析的实验技术，即五氟化溴法； $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡法和磷酸分解法。

二、（4—6篇）：主要介绍氧同位素标准。目前国际上采用的氧同位素标准是标准平均海水（SMOW）。

三、（7—12篇）：介绍的是矿物-水体系中平衡氧同位素交换反应的实验研究和理论计算。这是研究氧同位素在自然界的分馏机理、氧同位素地质测温 and 计算各种地质作用中 H_2O 的同位素组成的实验理论基础。

四、（13—18篇）：是介绍氧同位素在矿床学中的应用。前三篇侧重于大气降水在热液矿床形成中的作用。第四篇主要是研究矿床的形成温度和沉积环境。最后两篇是探讨成矿物质的来源。

五、（19—22篇）：是介绍与酸性岩浆作用有关的氧同位素地球化学研究。前三篇侧重于论证大气降水和围岩同化混染作用在岩浆形成过程中的作用。最后一篇是研究在伟晶岩形成过程中温度变化和结晶构造对矿物中氧同位素分馏的影响。

六、(23—25篇):是介绍与玄武岩、金伯利岩、超镁铁岩等基性、超基性岩有关的氧同位素地球化学研究。第一篇是论证从边缘大洋盆地采来的新鲜玄武岩的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值与大洋脊拉斑玄武岩相同,而与岛弧玄武岩无关,并以此说明洋壳形成的过程。第二篇研究了可能来自地幔或下地壳含水矿物的D/H和 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值,并讨论了“初生水”的D/H比值。第三篇对不同地质环境,不同类型的超镁铁岩体的蛇纹石及其它有关矿物的D/H和 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 的变化进行了比较,并探讨了各种蛇纹石化的成因。

七、(26—27篇):主要是与区域变质作用有关的氧同位素地球化学研究。第一篇着重阐述了泥质岩石的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值随着变质程度升高而降低的特点,并与大理石进行了比较。第二篇主要是讨论了应用氧同位素组成来区分变质沉积或变质火山片麻岩与深成成因片麻岩的可能性。

八、(28—30篇):是与沉积作用有关的氧同位素地球化学。第一篇是通过氧同位素组成的变化研究泥质沉积物成岩作用的机理,以及在成岩作用过程中其对液体流动开放的程度,并对埋藏温度范围内(40°C — 180°C)用氧同位素测量页岩的温度进行了探讨。第二篇是研究粗粒、碎屑沉积物的母岩类型。第三篇是碳酸钙白云石化过程中氧同位素的分馏作用。

九、(31—33篇):是研究燧石,碳酸岩和硫酸岩中氧同位素比值在地质历史中的变化,并探讨造成这种变化的原因。燧石 δ 值随时间的变化可以很好的解释古气候温度的变化。

十、是按论文内容分类的氧同位素地球化学文献目录。

限于编译者的水平,译文中难免有不一致、错误和不妥之处。敬希读者批评指正。

1978年11月

目 录

用五氟化溴从氧化物和硅酸盐中析出供同位素分析的氧	(1)
毫克量水样的氧同位素分析方法及其应用	(8)
碳酸盐的同位素化学及古温度计	(14)
报导天然水中D和 ^{18}O 浓度的标准	(25)
标准平均海水 ^{18}O 的绝对含量	(27)
NBS-28标准样和某些硅酸盐参照样的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值	(30)
长石的氧同位素和阳离子交换的化学问题	(32)
二价金属碳酸盐中氧同位素的分馏作用	(46)
白云母和水之间的氧同位素平衡	(61)
石英和水之间的氧同位素交换	(68)
评氧同位素地质测温法	(77)
稳定同位素在矿物学中的应用	(93)
热液含矿流体的多种来源	(104)
氧和氢同位素在热液蚀变和成矿作用问题研究中的应用	(122)
美国田纳西州鸭镇块状硫化物矿床的成因:氧、碳和氢的同位素研究	(157)
西澳大利亚哈默斯利山地区前寒武纪条带状含铁建造的氧同位素研究	(180)
氧同位素和菱铁矿成矿作用	(194)
根据氧同位素数据讨论沉积铝土矿的红土性质	(203)
深成花岗岩的氧和氢同位素研究	(211)
意大利中部罗马岩石省钾质火山岩的氧同位素研究	(240)
日本西南部广岛花岗岩杂岩体氧同位素比值的带状分布	(259)
在伟晶岩体矿物形成过程中氧同位素的分馏	(263)
边缘盆地和大洋中脊玄武岩中氧同位素的变异	(267)
可能来自地幔或下地壳矿物的D/H和 $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ 比值	(274)
超镁铁岩蛇纹石化作用的D/H和 $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ 研究	(279)
希腊纳克索斯区域变质杂岩的碳、氢、氧同位素研究	(304)
太古代碎屑变质沉积岩的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值——太古代片麻岩的岩石成因标志	(321)
泥质沉积物埋藏变质作用的机理:氧同位素证据	(332)
粗粒沉积岩和矿物的氧同位素组成	(346)
碳酸钙白云石化过程中氧同位素的分馏作用	(349)
结核状和层状燧石中的氢、氧同位素比值	(358)
沉积碳酸岩中 $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ 和 $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ 的长期变化	(373)
前寒武纪到近代的某些蒸发岩的氧同位素比值	(381)
文献索引	(386)
文献期刊缩写—全称对照表	(423)

用五氟化溴从氧化物和硅酸盐中析出 供同位素分析的氧

R.N. 克莱顿 T.K. 梅达
(Clayton) (Mayeda)

绪 言

以前已有很多文章介绍过一些为了精确的同位素分析而从硅酸盐和其它氧化物中析出氧的分析流程 (Baertschi 和 Silverman (1951), Baertschi 和 Schwander (1952), Clayton (1955), Clayton 和 Epstein (1958), Dontsova (1959), Schwander (1953), Taylor 和 Epstein (1962), Tudge (1960), Vinogradov et. al. (1958))。他们全都是建立在下列两种反应类型之一上: < 1 > 在高温下 (1600~2000°C) 与碳还原生成一氧化碳; < 2 > 用氟或卤氟化物氧化生成 O_2 。根据对两种方法的经验, 我们选择了氧化反应。本文所描述的流程与 Silverman (1951) 和 Baertschi 和 Silverman (1950) 所用的氟化流程不同, 是用五氟化溴作为氧化剂。

还原法和氧化法在设备的费用和复杂程度, 操作技巧, 每个样品的反应时间等方面大致是相同的。对某些矿物这两个流程能给出的同位素重现性为 0.1~0.2%。

当用同一种试验样品对碳还原法和氟氧化法进行比较时, 可以看出这两个流程所做出的石英样品之间的 O^{18}/O^{16} 的差异是相同的, 但用碳还原法生成的二氧化碳样品比用氟化法生成的大约要富含 0.5% 的 O^{18} (Clayton 和 Epstein 1958; Taylor 和 Epstein, 1962)。这种系统的差异可能是由于在碳还原分析中, 某些硅的挥发作用使之产额低 (95~97%) 所引起的。Schwander (1953), Baertschi 和 Schwander (1952) 以及 Clayton 和 Epstein (1958) 所应用的碳还原法从含有碱性金属、碱土金属或铝的矿物样品中所得到的氧产额为 50—80%。这样低的产额伴随着大的同位素分馏。最近碳还原技术的改进使这些矿物中氧的产额提高到 95—100% (Vinogradov, Dontsova 和 Chupakhin 1958; 以及 Dontsova 1959) 据推测是降低了分馏效应。

Baertschi 和 Silverman (1951) 所用的氟化法对大多数岩石和矿物来说氧的产额是定量的, 但是对基性和超基性岩则下降到大约 80%。同样 Taylor 和 Epstein (1962) 所报导的橄榄石、磁铁矿、绿帘石和石榴石的氧也不能定量的提取。总的来说当反应温度升高时氧产额也增高, 但是超过 500°C, 氟就会由于与镍容器反应而耗尽。我们的经验表明, 无论是氧化反应还是还原反应, 氧产额的完全是最重要的。当反应产额低于理论量的 98 或 99% 时, 几乎不可避免地要发生同位素分馏作用, 而它对给定的矿物或样品有可能完全再现, 这就导致了同位素分析的系统误差。因此, 所有发表的氧的产额低的分析结果都值得怀疑, 除非用其它流程作了验证。

文献中描述的所有技术是不是都能给出精确的结果, 目前还不清楚 (是指质谱气体样品中的 O^{18}/O^{16} 比值与矿物和岩石标本中的相同)。要得到精确的分析结果所必须的标准是:

- (1) 没有外来的氧的污染。
- (2) 样品中的氧与设备或试剂中的氧之间不发生交换。
- (3) 无论是氧从矿物中定量的提取或用化学反应来提取都不能存在同位素分馏。

对于含羟基的矿物，碳还原流程是不成功的。分析流程通常要求对含有样品的碳反应容器进行高温真空去气。为了有效起见，去气必须在1000℃或更高的温度下进行，它可以析出矿物样品中的结合水，这样最终分析的氧就与原矿物中的不一样。氟化反应并不要求那样高的去气温度，因而在这个过程中就不会出现结合水明显丢失的情况。

装 置

采用的高真空装置与Baertschi和 Silverman (1951), Clayton (1955) 和 Taylor 以及 Epstein (1962) 所描述的是一样的。图 1 中给出了真空线路金属部分的示意图，图 2 是玻璃部分。金属线路是莫涅耳 (Monel) 合金，银焊到铜配件上，并应用莫涅耳阀。垫圈为聚四氟乙烯，而反应管是纯镍的，容积为60厘米³。反应管用的是3/4英吋外径镍管，用一个有聚四氟乙烯垫圈的法兰与上述阀门连结。当反应管加热时，为了保持阀门和垫圈处于低温，通过一个焊在紧挨法兰盘下边的反应管上的螺旋铜管在每个反应管的上端使用冷却水。

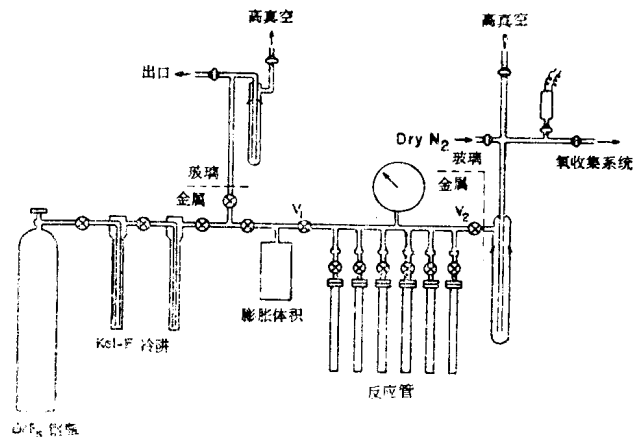


图 1 氧化物与BrF₅反应的装置

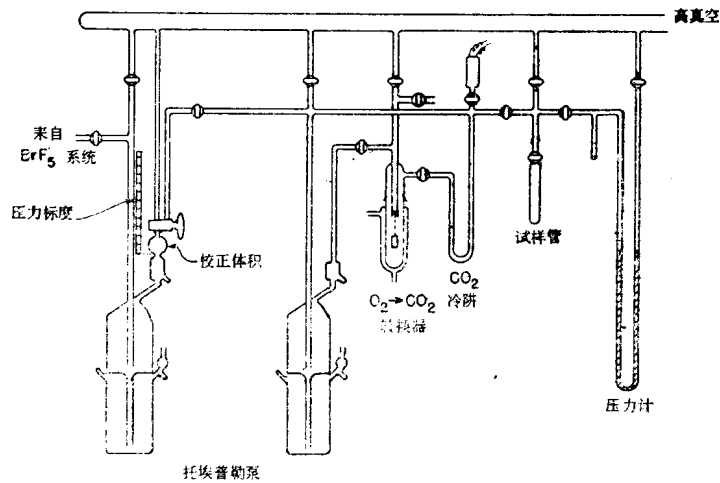


图 2 收集O₂并转化为CO₂的装置

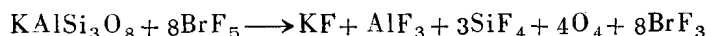
试 剂

本工作中使用的氧化试剂是五氟化溴 (BrF_5)，在室温下它是一种无色的液体 (熔点 -61.3°C ，沸点 40.5°C)。从商业中得到的是放在钢瓶里，在实验室是在铜、莫涅耳合金和镍的金属真空系统中处理。在室温条件下很容易与玻璃起反应，但是在液氮温度条件下没有反应迹象。它对氧化物和硅酸盐的反应率看来与氟大致相同。

在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 的高温条件下，镍是已知的唯一的适用于存放五氟化溴的材料。我们接触到的反应温度可高达 700°C ，在这个温度下未见 BrF_5 分解的迹象，并且与镍容器的反应也不是太大。

分 析 流 程

下列的反应式是五氟化溴与硅酸盐的一种典型反应：



矿物样品用量在 $5\sim 30$ 毫克左右，大约超过化学反应计算要求的五倍。除下边描述的一些例外情况，反应通常在 450°C 进行 12 小时。在下面一段中将对分析流程进行详细的描述。

在除去先前反应的气体产物之后，在六个反应管中充进一个大气压的干燥氮气。把阀门关闭，从阀门上面垫圈连接处把反应管从系统上取下来。把反应管和称重的样品放在一个含有用 P_2O_5 干燥后的空气的干燥箱中。过三小时以后，在干燥器内把每一个反应管打开，把前一次反应的固体产物倒出来，把新的样品放到反应管的底部，再次把管子关闭。然后把管子再放回到真空系统上，并抽真空。

反应管在 400°C 加热一小时，与此同时在高真空系统中把它打开。除去吸附的空气和水，但是不能加热到足以使含羟基的矿物分解。去气以后，继之是用 BrF_5 对反应管进行预处理。试剂扩散到反应管和金属真空系统中达到 15 厘米水银柱的压力。把管子与系统隔断，在 100°C 加热一小时。这个流程是除去可能在镍壁上形成的氧的化合物，同时样品已放入。这个预处理可能并不需要，因为这时释放出的氧量是很少的。事实上对某些在 100°C 时与 BrF_5 发生广泛反应的矿物就不能进行预处理。这些矿物包括长石和含水氧化硅 (也包括磷酸盐 (Tudge, 1960) 和碳酸盐 (Clayton, 1961))。其它常见矿物，大多数在 100°C 时与 BrF_5 是不起作用的，如石英、云母、辉石、橄榄石、磁铁矿。曾经发现，在有等量石英存在的情况下，在 100°C 下进行反应可以从长石中得到很好的氧同位素分析结果。

预处理后对反应管抽真空，然后将 BrF_5 充进每个反应管。从商用钢瓶中蒸馏过来的一部分液态试剂，再蒸馏一次，然后使其蒸发到一个 600厘米^3 的膨胀室中，压力达 0.1 大气压。

然后把管子浸在液氮中，使大约 $\frac{1}{400}$ 克分子的 BrF_5 试剂凝聚到一个样品管中。通过同样的方法把试剂定量的放入到每个样品管中。矿物样品量的选择是给出 $100\sim 400$ 微克分子的氧，试剂的量大约为化学计算要求量的五倍。不管样品颗粒的大小或组成都采用同量试剂。

然后把反应管关闭，用高频电炉加热。石英、云母和长石在 450°C 下反应 12 小时；磁铁矿、赤铁矿和钛铁矿在 600°C 下反应 12 小时；石榴石和橄榄石在 690°C 下反应 12 小时。

反应后把炉子移开，然后把管子冷却到室温。再按下述步骤从每个样品管中提取氧：打开反应管的阀门，使气体混合物进入金属真空系统 V_1 到 V_2 的范围内 (图 1)。然后轻轻地打开阀门 V_2 ，使气体慢慢地通过用液氮冷却的玻璃冷阱。所有可能的挥发反应产物： C_2 、

BrF₅、BrF₃、Br₂、SiF₄、HF中只有氧可以通过冷阱。用一个自动的托氏泵抽到作为测量氧用的较准的容积中。完全收集氧的样品需要进行20分钟。

在收集和测量氧量以后，气体经过热的碳定量地按下列反应转化成二氧化碳：



此法 Clayton (1955) 和 Taylor和Epstein (1962) 曾报导过。在我们实验室使用的装置中，炽热的碳是用光谱电极做的一个空心筒。尺寸是：直径 1/2 吋，长 1 吋，壁厚 $\frac{1}{32}$ 吋。碳筒悬挂在一个带水套的玻璃管中间，并用高频电炉加热。温度大约为 550°~600°C，尽可能低到不至于产生可估量的一氧化碳。氧在炽热的碳上循环，生成的二氧化碳冻结在用液氮冷却的 U 型管中。一个氧样品转化为二氧化碳大约需要 15 分钟。与此同时可以进行把下一个样品中的氧从镍反应管中收集起来的工作。大约做 30 个样品之后就要换石墨筒。将二氧化碳转移到压力计测量反应产额，然后收集到样品管中供质谱分析。

完成一组包括 5 个氧样和 1 个空白样的提取需要 3~5 小时。整夜进行 BrF₅ 反应，早晨提取氧，一天可完成一组样品。

空白的氧通常要小于 1 微克分子。这种氧的来源是反应管壁（来自放入样品时与空气的反应）；试剂本身的氧含量完全可以忽略不计。对任何同位素分析均不需要进行空白校正。

质谱分析是在 Nier (1947) 和 Mckinney 等 (1950) 设计的 6 吋双接收同位素比值谱仪上进行的。分析数据用 δ 值表示，即与标准 SMOW (Craig 1961) O¹⁸/O¹⁶ 比值的千分差 (‰)。(O¹⁸/O¹⁶) CO₂ 气体 / (O¹⁸/O¹⁶) H₂O 液体在 25.2°C 时的比值取为 1.04070 (Compston 和 Epstein 1957)。由于谱仪阀门的混入和根据 Craig (1957) 给出的方程得出的 C¹³ 变异，所以要对测定值进行校正。

同 位 素 的 重 现 性

为了连续地检查分析流程，在 15 个月中对几个矿物样品进行了重复分析。这些样品常常是在出现异常事件之后进行分析的，例如：修理真空系统，清洗反应管等等。因此重现性比正常分析的样品要差一些。同位素分析的平均值和平均偏差列于表 1。

表 1

样 品	δO ¹⁸ (BrF ₅)	δO ¹⁸ (BrF ₃)
波茨坦砂岩	15.44±0.26 (9 次分析)	
圣彼得砂岩	11.02±0.15 (13 次分析)	11.07±0.14 (6 次分析)
兰德维尔伟晶岩石英	10.07±0.20 (9 次分析)	10.08±0.14 (14 次分析)
兰德维尔伟晶岩正长石	8.80±0.10 (5 次分析)	
Rc-11-60 斜长石	9.90±0.11 (4 次分析)	9.85±0.07 (3 次分析)
JL-3 热液石英	11.52±0.12 (41 次分析)	11.46±0.07 (2 次分析)
HJ-10a-59 磁铁矿	-0.15±0.09 (5 次分析)	-0.28±0.04 (5 次分析)

用 BrF₃ 做 氧 化 剂

BrF₃ 曾用来从铀的氧化物 (Hoekstra 和 Katz 1955) 和磷酸盐中释放氧 (Tudgc 1960)。

在我们实验室曾经用 BrF_3 做试剂做过几百次硅酸盐的 $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ 分析,其流程与上述 BrF_5 的一样。这些分析结果与用 BrF_5 试剂的相一致(见表1)。我们觉得五氟化溴用起来更合适,因为它的压力高,在室温条件下为390毫米,而 BrF_3 为5毫米。由于蒸气压力高,所以很容易测量试剂转移到反应管中的量。它同样提高了反应管中试剂蒸气相的量,因为 BrF_3 要凝聚在被水冷却的反应管的上端。

与其它技术和分析结果的比较

对以前在其它实验室用其它技术测过的某些样品进行了分析。在表2中列出了与已知的同位素分析值和氧产额的比较结果。

虽然所有的同位素分析结果都是用与海水标准对比来表示,但所有各数据组所采用的标准并不统一。Silverman (1951)确定同位素标度的零点是单个海水样品“夏威夷海水 No. RT-6”的氧。在Clayton和Epstein (1958)以及Taylor和Epstein (1962)发表的资料中所确定的标准,其氧的 $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ 比值为 0.98473Rp ,这里的Rp是Silverman所用的波茨坦砂岩样的 $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ 比值。按这个规定,这三组数据都得出波茨坦砂岩的 $\delta = +15.5$ 。如果任何分析流程对测定的 δ 值带来了系统的误差,那么用归一化到石英样品的方法可以使不同分析方法的结果在石英样品上取得一致,而对其它的矿物和岩石就没有必要了。这就是基本情况。

平均海水的氧是用来报导大气降水,岩石和矿物等天然物质中氧同位素变异的逻辑标准。(但是对测定海洋与温度的碳酸盐分析却是一个例外,因为有一个碳酸盐标准迄今仍在使用)。Craig (1961)和Clayton和Craig (1962)已推荐把这个标准用做天然水以及岩石和矿物的标准。“标准平均海水”(SMOW)定义为:

$$\text{O}^{18}/\text{O}^{16} (\text{SMOW}) = 1.008 \text{ O}^{18}/\text{O}^{16} (\text{NBS-1})$$

其中NBS-1是国家标准局分发的一种水样。用大家都很容易得到的物质来确定一个海水标准,要比用波茨坦砂岩这样一种数量有限的特殊样品更好一些。

然而至今还未发表一个完全令人满意的从水中定量提取氧做同位素分析的方法。通过测量在 25°C 下与水保持平衡的二氧化碳的 $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ 比值的方法通常可以对水样之间 $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ 差异进行高精度的测量。这个平衡作用的平衡常数:

$$K = (\text{O}^{18}/\text{O}^{16})_{\text{CO}_2} / (\text{O}^{18}/\text{O}^{16})_{\text{H}_2\text{O}}$$

据Compston和Epstein (1955)报导为 1.0407 ± 0.0003 。在本工作中采用了这个值。实际上,我们的氧同位素比值是相对于一个碳酸盐工作标准的二氧化碳进行测量的,然后再换算成SMOW标准。因此,任何进一步的测量如果改变了现在众所公认的水-二氧化碳平衡常数值的的话,就会使所有的 δ 值按一固定值来改变。

碰巧,根据海水标准的两个定义:

$$\langle 1 \rangle (\text{O}^{18}/\text{O}^{16})_{\text{海水}} = 0.98473 (\text{O}^{18}/\text{O}^{16})_{\text{波茨坦砂岩}^*2039}$$

$$\langle 2 \rangle (\text{O}^{18}/\text{O}^{16})_{\text{SMOW}} = 1.008 (\text{O}^{18}/\text{O}^{16})_{\text{NBS-1}}$$

对Taylor和Epstein (1962)和本次工作所分析的样品,以及Silverman (1951)所分析的大量样品都给出了相同的 δ 值,因此重新定义这个标准并不要求改变根据定义(1)所报导的 δ 值。

把Clayton和Epstein (1958)的结果按其原始资料进行了复算,并根据SMOW标准的定义(2)做了报导。正如Taylor和Epstein (1962)所报导的那样,这个方法得到的结果都比氧化法重大约0.5%。

表2 氧产额和 O^{18}/O^{16}

样	品	理论产额 ($\mu\text{mol}/\text{mg}$)	1	2	3
波茨坦砂岩	*2039	16.65	16.70 ± 0.15		16.2 ± 0.4
圣彼得砂岩	*46	16.65	16.63 ± 0.17	15.9	15.9 ± 0.4
兰德维尔伟晶岩石英	*10	16.65	16.69 ± 0.37	16.8	15.6 ± 0.4
兰德维尔伟晶岩正长石	*11	14.38	14.46 ± 0.04	14.7	
多费尔燧石	*2	16.65	16.64 ± 0.43		15.5 ± 0.4
威萨特正石英岩	*75	16.65	16.74 ± 0.26		
格拉弗顿正石英岩	*778	~ 16.6	16.48 ± 0.19		
切什尔正石英岩	*410	~ 16.6	16.36 ± 0.03		
底部角砾岩	*45	~ 16.6	16.37 ± 9.24	17.6	
黑色千枚板岩	*20		15.09 ± 0.20	15.1	
黑云石榴片岩	*28		14.30 ± 0.09	15.9	
石榴片岩	*19		15.24 ± 0.04	15.9	
黄石黑曜岩	*47		14.89 ± 0.04	15.1	
角闪石带	*327c	~ 13.3	13.51 ± 0.22		
伍德森山花岗闪长岩		15.38*	15.47 ± 0.06		
圣马科斯辉长岩		14.38*	14.13 ± 0.06		
阿迪朗达克斜长岩		14.80**	14.10 ± 0.45		
斯卡尔加德斜长岩	*EG5181	14.74**	14.79 ± 0.20		
黑云母	*WH-3	~ 13.4	13.56 ± 0.09		
黑云母	*WH-7	~ 13.4	13.56 ± 0.15		
赫基姆“金刚石”		16.65	16.68 ± 0.04		15.0 ± 0.2
磁铁矿	*12	$\sim 8.8^{***}$	8.80 ± 0.07		8.72 ± 0.04
磁铁矿	*188	$\sim 8.8^{***}$	9.03 ± 0.09		9.22 ± 0.78
磁铁矿	*179	$\sim 8.9^{***}$	8.87 ± 0.01		8.67 ± 0.19
磁铁矿	*191	$\sim 8.9^{***}$	9.10 ± 0.05		8.75 ± 0.32
磁铁矿	*243		9.75 ± 0.12		9.47 ± 0.12
磁铁矿	*242		8.64 ± 0.25		9.00 ± 0.69
磁铁矿	*203	9.0***	9.19 ± 0.03		8.77 ± 0.06

1. 本次工作: BrF_5 试剂2. Silverman, 1951; Baertschi 和Silverman, 1951; F_2 试剂

3. Clayton和Epstein, 1958; C试剂

4. Taylor和Epstein, 1962; F_2 试剂

结 果 的 讨 论

表2中列出了氧的理论含量,以便与测得的氧产额进行比较。产额的单位是每毫克矿物或岩石样品中 CO_2 的微克分子数($\mu\text{mol}/\text{mg}$)。一致性一直保持在1~2%,误差可能完全是由于样品的称量和在简单的汞压力计上测量气体体积所造成的。

碳还原方法氧的产额对石英要低百分之几,但对磁铁矿是定量的。这反映在这两种方法之间,石英的 δO^{18} 有系统的差异,而磁铁矿的 δO^{18} 是一致的。Taylor和Epstein (1962)发现在磁铁矿的氟化分析和碳还原分析之间的不一致性可能是由于在氟化反应中氧的产额不完

比值与早期工作的比较

测量产额 ($\mu\text{mol/mg}$)			
δO^{18} (1)	δO^{18} (2)	δO^{18} (3)	δO^{18} (4)
15.44 $\pm$ 0.26(9)	15.5 $\pm$ 0.0(2)	16.1 $\pm$ 0.2(12)	15.5 $\pm$ 0.2(40)
11.02 $\pm$ 0.15(13)	10.9 $\pm$ 0.2(2)	11.7 $\pm$ 0.2(8)	11.1 $\pm$ 0.2(9)
10.07 $\pm$ 0.20(9)	10.3 $\pm$ 0.2(4)	10.6 $\pm$ 0.2(6)	10.2 $\pm$ 0.2(5)
8.80 $\pm$ 0.10(5)	8.8 $\pm$ 0.2(4)		9.1 $\pm$ 0.2(5)
32.87 $\pm$ 0.10(3)	29.3 $\pm$ 0.5(2)	33.4 $\pm$ 0.2(5)	32.3 $\pm$ 0.3(7)
15.90 $\pm$ 0.07(2)	15.1 $\pm$ 1.4(2)		
15.87 $\pm$ 0.08(2)	14.7 $\pm$ 0.3(2)		
12.74 $\pm$ 0.11(2)	10.2 $\pm$ 0.0(3)		
15.71 $\pm$ 0.03(2)	13.2 $\pm$ 0.3(2)		
18.06 $\pm$ 0.10(2)	15.7 $\pm$ 0.4(2)		
15.57 $\pm$ 0.04(2)	12.9 $\pm$ 0.0(2)		
13.81 $\pm$ 0.00(2)	12.7 $\pm$ 0.5(2)		
7.98 $\pm$ 0.08(2)	7.7 $\pm$ 0.8(2)		
9.21 $\pm$ 0.10(2)	8.8 $\pm$ 0.1(3)		
8.51 $\pm$ 0.03(2)			8.9 (1)
7.00 $\pm$ 0.07(2)			7.1 $\pm$ 0.2(2)
10.00 $\pm$ 0.03(2)			9.8 $\pm$ 0.2(2)
6.66 $\pm$ 0.20(2)			6.8 $\pm$ 0.2(2)
12.53 $\pm$ 0.11(3)			11.3 (1)
11.14 $\pm$ 0.09(6)			10.8 $\pm$ 0.1(3)
23.48 $\pm$ 0.04(2)		23.8 $\pm$ 0.1 (2)	22.9 $\pm$ 0.3(5)
2.20 $\pm$ 0.18(2)		2.58 $\pm$ 0.25(2)	
2.06 $\pm$ 0.16(2)		2.38 $\pm$ 0.12(2)	
-0.28 $\pm$ 0.06(2)		-0.15 $\pm$ 0.19(2)	
3.68 $\pm$ 0.05(2)		3.55 $\pm$ 0.05(2)	
4.43 $\pm$ 0.05(2)		4.27 $\pm$ 0.01(2)	
3.46 $\pm$ 0.14(4)		3.51 $\pm$ 0.03(2)	
6.73 $\pm$ 0.01(2)		6.46 $\pm$ 0.03(2)	

- * 根据 Larsen (1948) 得出的平均分析值计算的
- ** 根据 Taylor 和 Epstein (1962) 所用的长石组成计算的
- *** 根据 Buddington等 (1955) 得出的部分分析结果估计的

全 (~80%) 所造成。

本文发表的数据,除No.WH-3黑云母样品外,与Taylor和Epstein的结果是非常一致的。

我们的数据与Silverman (1951) 发表的值大约有一半是很一致的,但其它的都很不一致。这种不一致性总是具有相同的倾向, Silverman的结果表现出低的 $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ 比值。有5个样品的差异保持在2.5‰,说明这是标准计算上的误差而不是某种化学效应的误差。

结 论

业已证明与五氟化溴反应释放氧对很大范围内的氧化物和硅酸盐矿物都是一个可靠的分

析方法，给出的氧同位素分析结果与大多数实验物质从前的分析结果是一致的。

用氧化法释放氧 (O_2) 的分析方法总的说来比用还原方法释放氧 (CO) 更令人满意。前者在测量误差范围内可给出定量的氧产额，而后者给出的典型产额对于硅酸盐为90—97%带来的分馏效应可达1‰，几倍于实验的重现性。

五氟化溴 (和三氟化溴) 比氟在氧化反应中有若干优点：

(1) 试剂在室温条件下是液体，避免了高压氟瓶的危险。

(2) 试剂很容易蒸发使其完全没有氧。商用氟通常含有大约1%的氧，为此需要进行本底校正。

(3) 从反应产物中分离出过剩的 BrF_5 试剂的方法很简单，只需要把气体混合物通过冷阱即可。在氟化反应之后，气体必须通过一个装满固体 KBr 的热阱，它与氟起反应放出溴，再在冷阱中冷凝。这个过程浪费时间，并且是一个可能的污染源。

(4) 有些矿物，例如：磁铁矿、石榴石和橄榄石用 BrF_5 都给出定量的氧产额，而用 F_2 则不行。

我们期望在我们应用的气体测定技术方面能有所改进，从而能以其它主要组分所具有的精度来直接定量的测定岩石和矿物中的氧。

译自《Geochim. Cosmochim. Acta》1963, Vol. 27, №1 于津生译 徐仲伦校

毫克量水样的氧同位素分析方法及其应用

J.R. 奥尼尔 (ONeil)

S. 爱泼斯坦 (Epstein)

绪 言

有许多具有化学、地球化学、生物学和气象学意义的问题只能有毫克量的水可用来做氧同位素分析。曾报导过一些对少量水 O^{18} 分析的方法〔见Boger等, 1961〕, 但它们只能用于富 O^{18} 物质的示踪研究。在许多涉及具有正常同位素丰度的水的研究中希望测量误差能优于 $\pm 0.2\%$ 。使 CO_2 在某一温度下与水平衡, 然后用质谱分析达到平衡的 CO_2 , 可以非常精确地测量水样中 O^{18}/O^{16} 比值的差异〔见Epstein和Mayeda, 1953〕。在这些平衡中所用的水溶液为0.5至30毫升。除去无法分析毫克数量的水以外, CO_2 平衡法还有如下的缺点: 即当与非水相的另一 O^{18}/O^{16} 比值对比时, 用这个方法测量 O^{18}/O^{16} 比值就必需用一个大的 CO_2-H_2O 分馏系数 (而对它知道的不精确)。

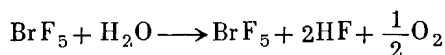
Compston和Epstein(1958)发展了一种技术, 把水蒸气导入到装有石墨-铁粉混合物的炉子中。在 $500^\circ C$ 时铁与水反应生成氧化铁和氢气。去氢后, 把温度上升到 $950^\circ C$, 结果生成 CO 。然后再把 CO 通过镍催化剂转变为 CO_2 。由于去气和循环浪费时间, 再加上某些反应的动力学问题, 用这个方法对大量水样进行常规分析是不实用的。这个方法同样存在有比较大的记忆效应。记忆效应的意思就是说样品的同位素组成反应出这个装置中有前一次样品带来的污染 (可达到百分之几的数量级)。因此为了精确地测量一个样品需要反复两次或更多次, 或者一次用比较大量的样品来克服这个效应。

Majzoub(1966) 用更加直接的水-气体反应来分析毫克数量级水的 O^{18} 含量。按这个方

法, 水蒸气在1100℃和1200℃温度之间与石墨反应获得CO和H₂。用扩散通过铂管的方法除去氢, 然后通过镍催化剂把CO转换为CO₂。把4毫克水样完全转换成CO₂仅需要45分钟, 虽然重现性好, 并且反应时间短, 但在用催化剂转换为CO₂时仍然伴随有大的记忆效应, 通常三次分析就要有校正值。

实 验 流 程

这里介绍的方法是将水蒸气与五氟化溴按下列反应式进行反应¹⁾。



Hoekstra和katz[1953]发展了一种与BrF₃反应来测量金属和似金属氧化物中全氧的方法, 而BrF₅已用来从矿物中释放出氧以做同位素分析[Clayton和Mayeda, 1963]。当把试剂放在透明的氟塑料反应器中时, 发生了强烈的反应, 生成红色的溶液, 推测是溴。随着时间溴被过剩的五氟化溴氧化成三氟化溴。虽然在室温下就会发生反应, 但获得的产额和同位素组成是无规律的。在比较高温时(没有建立最低的下限)这个问题就可以消除。很可能是在室温下形成的氧-卤素化合物, 臭氧和过氧化氢在较高温度下不能存在。将加热炉任选为150℃分析了200多个样品, 后来发现反应器只要燃烧2分钟就足够产生100%的产额。

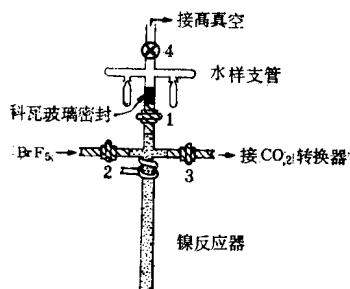


图1 BrF₅与少量H₂O的反应装置

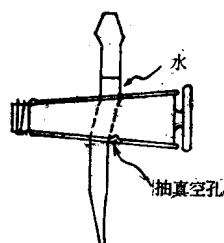


图2 经改进的高压活塞, 用来把水样放入反应带中

这些分析中最困难的一个问题是使水样的量和同位素组成不随反应发生变化。图1所示是本次研究中所用的装置。阀门1、2、3是球阀, 是用带聚四氟乙烯垫圈不锈钢制做的。阀门4是普通的4毫米高真空玻璃活塞。所有金属部分用Swagelock配件装配在一起。系统抽真空以后, 把阀门2、3和4关闭, 并且把装液氮的杜瓦瓶放在镍反应管的周围, 使液面在管的一半的位置。然后把水样转移到镍管中(见下面)。通常用5~10分钟来转移, 然后对系统抽真空(打开阀门4)以除去水样中所包含的任何空气。把液氮水平升高, 关闭阀1和3。打开阀2使定量的BrF₅(化学计算当量的3至4倍)凝聚在反应器的较高部位。当完全转移后, 关闭阀2, 反应器用气体烧几分钟(温度在80~100℃左右)。冷却以后, 通过阀3把反应物从反应带取出, 并通过液氮冷阱, 这样除氧之外其余东西都被冷阱捕获。然后用烧热的碳杆把氧转换成CO₂。

对活塞1要给予特别的注意。如果它在有BrF₅时打开, 那么通常不在反应带的金属部分将要氟化。金属氟化物的吸水性很强, 因而在转移时有一部分水蒸气将要跑掉, 而未参加

¹⁾ 如能对从反应器中输入和排除氟的部分进行简化改进, 那么用F代替BrF₅是合理的。

反应。在分析非常少量样品时，这就是个严重的问题。

采用了两种不同输入水样的方法。一种方法用的是一个改进的高压玻璃活塞（图2）。在这个实验室中曾用来取少量水样做氢同位素分析。在固体塞上钻有一个小孔（体积大约为0.02厘米³），小孔所在位置可以通过与标准圆锥连接的部分抽真空，而所有其它的部分都是密封的。在抽真空后，把活塞从真空系统上移开，然后把水倒进到图2所指出的位置。然后转动活塞使小孔中装满水样。然后把活塞中余下的水排出，用空气干燥，再接到图1所指的支管上。这个孔的大小可以有几种，虽然浪费一点时间，但是这个方法可以保证少量的水不会以任何可能方式发生改变。

另外一个通常用来测量少量水D/H比值的方法是把水样密封在毛细管中。然后可以用不同的方法将毛细管打破，使水样进入真空系统中。必须特别注意的是在封接管子时不要因蒸发作用而丢失掉水，因为蒸发作用会引起同位素的分馏，结果导致错误的分析结果。

在很多分析中都采用了活塞装置，然而还需要用毛细管来证明化学计算当量。把5到30毫克的水样放进称重的毛细管中。通过称密封后的毛细管的重量可以测得样品的精确重量。CO₂产额可达到99±2%。

为了证明这个方法没有固有的分馏效应，制备了一种已知同位素组成的大量水样品。在一个派热克斯玻璃容器中放进称重的CuO样品加热到300℃与过量的氢气还原获得了18克水。水的产额是好的（未精确测量），与玻璃壁可能发生的交换效应很小，因为制备水的量很大。用F₂和BrF₅两种释放氧的方法对CuO分析过五次，得到的平均δ值²⁾为-6.5±0.2‰。CuO对氟化很不活泼，因为CuF₂对颗粒形成保护膜，虽然氧的产额从30%变化到87%，但是同位素组成是恒定的。用BrF₅所作的两次水分析得到的δ值为-6.7±0.1‰。Craig (1961) 用CO₂—平衡法对国家标准局的两个水样进行的分析表明NBS—1相对于NBS—1A是16.8‰。用BrF₅反应测得的差别相同，为16.7‰。

用连续分析O¹⁸/O¹⁶比值的差超过40‰的水样品来检查记忆效应。表1中列出了十次连

表1 方法的记忆效应试验

样 品	δ 值	平 均 δ 值
95水-4	-35.85	水-2 +1.20(7)*
96水-7	+ 5.75	
97水-4	-36.15	
98水-4	-36.25	水-3 -11.96(6)
99水-3	-12.06	
100水-3	-12.08	水-4 -36.02(9)
101水-2	+ 1.16	
102水-2	+ 1.18	水-7 +5.62(6)
103水-7	+ 5.69	
104水-7	+ 5.57	

* 制备的数目

$$\delta_x = \left[\frac{(O^{18}/O^{16})_x}{(O^{18}/O^{16})_{标准}} - 1 \right] 10^3$$

续分析的 δ 值。样品P5至P7表明没有可测量的记忆效应。好像在水-2后分析的水-7(差4.4‰)与在水-4后分析的水-7(差41.6‰)是一致的。在P7号样品以后,每个样品按顺序分析两次,第二次分析(在任何情况下其记忆效应可忽略不计)与第一次是一致的。由于该方法不产生记忆效应,所以它比别的方法优越。虽然通常都希望对一个样品分析两次以上,但是如果偶然物质只够做一次分析的,那么在这种情况下 BrF_5 反应将要给出更加可靠的结果。方法的重现性为 $\pm 0.1\%$ (表2)。

表2 方法重现性的实验结果

$\delta\text{NBS-1}^*$	$\delta\text{水-4}^*$	$\delta\text{NBS-1}^*$	$\delta\text{水-4}^*$
-32.11	-36.02	平均值 -32.01 ± 0.07	-36.25
-31.99	-35.95		-35.82
-31.99	-35.85		-36.07
-31.89	-36.15		-35.95
-32.11	-36.15		平均值 -36.02 ± 0.12

- * 两天内完成的分析。
校正的 δ 值是相对于Caltech的工作标准
- ** 在几个月当中不同时间做的分析。

25°C时 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 的分馏系数和SMOW标准

文献中报导的大多数水的氧同位素组成都是用 CO_2 平衡法分析的。由于此法非常精确,并简便易行,所以当样品量足够时无疑还是要继续选择这个方法。为了确定这些分析与其它含氧相的分析的关系,就必需应用25°C时(通常用的平衡温度) $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 的分馏系数。通过精确测定这个分馏系数同样可以在不同工作者所用的标准间建立一种相互关系[见Clayton和Mayeda(1963)的讨论]。

Epstein和Mayeda(1953)所推荐的“平均海水”可以做为报导大气降水中 O^{18} 含量变化的标准(craig, 1961)。同样这个标准也是用来报导岩石和矿物中氧同位素变化的一个逻辑标准。虽然不存在有标准平均海水(SMOW)的样品,但Craig根据国家标准局水样确定其 O^{18} 含量为:

$$\text{O}^{18}/\text{O}^{16}(\text{SMOW}) = 1.008 \text{O}^{18}/\text{O}^{16}(\text{NBS-1})$$

为了把自己的分析按这个定义来与SMOW标准对比,既可用本文中描述的方法直接分析NBS-1,也可使其与 CO_2 平衡和应用 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 分馏系数。此外,由于知道了这个分馏系数,因此现在所使用的许多“付标准”就可以与海水标准相对比。

根据Silverman(1951)的分析确定波茨坦砂岩样品是+15.5‰, Taylor和Epstein报导了岩石和矿物相对于夏威夷海水的分析结果。由于目前可以直接分析NBS-1水样,所以波茨坦砂岩付标准就可与SMOW做对比。这个值是+15.6,非常接近于原先所确定的值,因而以前用这个标准报导的 δ 值事实上与用SMOW标准报导的一样。

在本次工作过程中,对25°C时 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 分馏系数做了测定(表3)。公布的 δ 值是与Caltech工作标准对比的,并根据Craig(1957)方程对阀门污染、本底、峰尾和 C^{13} 含量进行了校正。使同位素组成较大范围内的几种水与 CO_2 达到平衡,然后直接用 BrF_5 来分析在此平衡中所使用的同一水样。每组的 CO_2 样品和 H_2O 样品连续地在质谱上进行测定以避免随

时间可能发生的机械变化。根据 δ 值得出的 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 分馏系数为:

$$\alpha = \frac{1 + \delta\text{CO}_2/1000}{1 + \delta\text{H}_2\text{O}/1000} = \frac{(\text{O}^{18}/\text{O}^{16})\text{CO}_2}{(\text{O}^{18}/\text{O}^{16})\text{H}_2\text{O}}$$

表 3 25℃时所测定的 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 分馏系数

样 品	δCO_2	$\delta\text{H}_2\text{O}$	α
水-2	+ 41.62	+ 0.87	1.04071
NBS-1	+ 7.49	- 32.01	1.04081
水-4	+ 3.14	- 36.02	1.04066
NBS-1A	- 9.07	- 47.78	1.04073

注: 平均的 $\alpha = 1.04073 \pm 0.00005$

除去表 3 中列举的资料以外, 还把在加利福尼亚工学院制备和分析的五个 H_2O 样又在圣叠戈 (San Diego) 加利福尼亚大学 M. Craig 的实验室内做了重复分析, 做为这个分馏系数的外验。其中三个样品是 Craig 曾做过平衡的 CO_2 分析的标准, 其余两个平衡的 CO_2 样品是在加利福尼亚工学院制备的。这次 BrF_5 反应不是在最佳条件下做的, 但是在这样的条件下测得的分馏系数值为 1.0406 ± 0.0002 , 它和表 3 中列出的结果是一致的。

实验结果精度高并不意味着已经知道的平衡分馏作用也具有同样的精度。经许多工作者反复证明由 Mckinney 等 (1950) 改进过的 Nier (1947) 型质谱计测定 δ 值的精度通常为 $\pm 0.1\%$, 对小的 δ 绝对值会更好。然而当测量的 δ 值为 40% 时, 就再也不可能保证 $\pm 0.1\%$ 的精度, 因为与正确的 $46/44$ 比值无关的 $46/44$ 比值的任何变化都会引起 δ 值的变化。诸如本底污染和进入离子束接收器的二次电子所引起的这种外加变化都会改变 δ 值。 $46/44$ 比值只要有 1% 的误差可以引起 δ 值的最大误差是 $\pm 1\%$ 。在这种情况下, 当 CO_2 和 H_2O 之间 δ 值的差接近 40% 时, 分馏系的误差最好给 $\pm 0.4\%$ 或 ± 0.0004 。

目前文献中所报导的这个常数有四人测定值:

< 1 > 1.0407 [Compston 和 Epstein, 1958]

< 2 > 1.0424 [Staschewski, 1964]

< 3 > 1.0417 [Majzoub, 1965]

< 4 > 1.0407 [本工作]

Staschewski 没有直接分析水, 但他制备了一个已知同位素组成的氧气, 并使 CO_2 与之平衡。先把氧气通过在石英玻璃容器中加热到 700°C 的石墨转变成 CO_2 , 然后测量它的同位素组成。在这样的条件下, 无论是 O_2 还是 CO_2 都会与玻璃进行交换, 因而它所测定的水的值可能是错误的。Compston 和 Epstein 与我们本次工作用的是同一台质谱。这两个一致, 而和其它的非常不一致的事实表明, 这种差异至少有一部分是质谱造成的。在没有用绝对标准对质谱计作适当校正以前, 这个矛盾是无法解决的。

气 流 通 过 时 O^{18} 的 变 化

曾用这个分析方法研究了 1964. 11. 16 开始的寒流经过加利福尼亚、帕萨迪纳时水蒸气、雨和 CO_2 中 O^{18} 的变化。在空气温度下打开已抽空的长颈瓶来收集空气样品。长颈瓶的大小