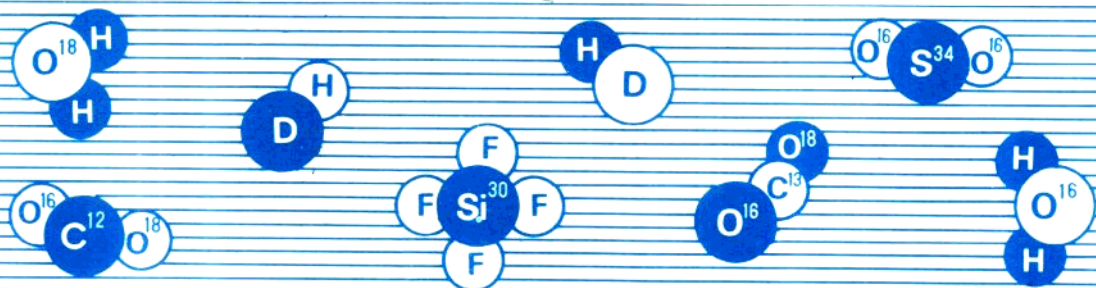


PROGRESS OF ANALYTIC METHODS OF STABLE ISOTOPES

稳定同位素分析方法 研究进展

地质矿产部矿床地质研究所
同位素地质研究室 著



北京科学技术出版社

序 言

稳定同位素地球化学的重要组成部分是稳定同位素分析方法的研究，它是开展同位素理论和应用研究的实验基础。因此，稳定同位素分析方法研究一直受到国内外同位素地球化学家们的高度重视。

矿床地质研究所同位素地质研究实验室自 1973 年建立以来，在建立和改进稳定同位素分析方法方面进行了长期不懈的努力。在 70 年代建立了氢、氧、硫、碳等同位素分析的一些常规方法，在“六五”和“七五”期间研究实验室不但对已有的 SO_2 法、磷酸法和用 BrF_3 制备氧同位素分析样品的常规方法又做了许多改进，还在国内首次建立了用 SF_6 分析硫同位素的先进方法和硅同位素分析方法，获得了国际先进水平的研究成果。在自行设计和研制稳定同位素综合制样装置方面和单样多元素同位素连续测定方面均取得明显进展。同时在建立氧、氢、硫、碳同位素标准样品方面也取得了重要成果。以上研究，除增强了研究能力，还提高了理论和应用研究的水平。本书是对研究实验室 80 年代在方法研究方面进展的一个概括。

本书的及时出版，我相信不但会对稳定同位素分析方法研究本身起到应有的推动作用，而且会增加地质工作者对同位素分析方法的了解，以便更合理地更好地加以运用。

现在，矿床地质研究所同位素研究实验室已是国内稳定同位素地质的重要研究中心，并已成为地质矿产部同位素地质研究开放实验室的一个组成部分，我深信该室继续发展，科学工作者不但在同位素分析方法研究方面能作出新的成就，而且在同位素基本理论研究和同位素地质应用方面会做出突出的更大的贡献。

宋叔和

1991.10.18.

目 录

硅同位素测量方法研究

..... 丁悌平、万德芳、李金城、蒋少涌、刘志坚、李延河、宋鹤彬 (1)

- 一、制样装置
- 二、制样方法
- 三、质谱分析
- 四、实验结果
- 五、地质应用情况
- 六、结论

六氟化硫法测量 $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ 、 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 和 $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ 的方法研究

..... 丁悌平、黎红、张国柄、李延河、樊天益、李金城 (9)

- 一、制样装置
- 二、制样方法
- 三、质谱测量
- 四、实验结果及讨论
- 五、结论

用磷酸法分析碳酸盐碳、氧稳定同位素组成的方法研究

..... 白瑞梅、吴静淑、宋鹤彬、董燕玲 (26)

- 一、实验装置
- 二、实验操作步骤
- 三、实验数据
- 四、工作标准的建立

氧化物、硅酸盐矿物的氧同位素分析方法—— BrF_5 法

..... 李延河、万德芳、张国柄、丁悌平 (37)

- 一、制样装置
- 二、实验方法
- 三、实验结果
- 四、问题讨论
- 五、结论

多元素稳定同位素综合分析装置及其实验方法研究 刘裕庆、樊天益 (44)

- 一、前言
- 二、综合分析装置的功能和特点
- 三、实验方法研究
- 四、结语

微量进样器的使用及实验结果 刘志坚、宋鹤彬、李金城 (67)

- 一、基本操作
- 二、微量进样量最佳值选择

MAT-251EM 质谱计测定硅同位素方法 李金城、刘志坚、宋鹤彬 (69)

- 一、条件实验
- 二、高阻选择
- 三、仪器调试
- 四、结果及讨论

氢、氘稳定同位素标准水样的研制

. . . 张国柄、马建武、罗续荣、孙莉、宋鹤彬、蒋少涌、李金城、刘志坚 (74)

- 一、特性量值
- 二、样品
- 三、均匀性检验
- 四、定值
- 五、关于样品的稳定性

碳酸盐碳、氘稳定同位素标准样的研制

. 白瑞梅、董燕玲、宋鹤彬、刘志坚、王义昌 (85)

- 一、引言
- 二、样品的制备
- 三、均匀性检验
- 四、定值
- 五、关于样品稳定性的检验

硫化银硫同位素标样的研制

. 丁悌平、万德芳、蒋少涌、李金城、刘志坚、吴静淑 (99)

- 一、硫同位素标样研制历史和我们的任务
- 二、硫化银硫同位素标样的制备和分装
- 三、均匀性检查和定值时用的硫同位素分析方法
- 四、硫同位素组成均匀性检查结果
- 五、硫同位素组成定值分析
- 六、结论

Contents

A study on analytic method of silicon isotope compositions	Ding Tiping et al (1)
A study on SF ₆ method for ³³ S / ³² S, ³⁴ S / ³² S and ³⁶ S / ³² S determination	Ding Tiping et al (9)
A study on H ₃ PO ₄ method of carbon and oxygen isotope analyses of carbonates	Bai Ruimei et al (26)
A study on BrF ₃ method of oxygen isotope analyses of oxide and silicate	Li Yanhe et al (37)
A study on device and methods for stable isotope analyses of multi elements	Liu Yuqing and Fan Tianyi (44)
The application of micro sample inlet system and experimental results	Liu Zhijian et al (67)
Analytic method on silicon isotope measurement with MAT- 251EM mass-spectrometer	Li Jincheng et al (69)
Preparation and calibration of water standards for oxygen and hydrogen stable isotopes	Zhang Guobing et al (74)
Preparation and calibration of carbonate standards for carbon and oxygen stable isotopes	Bai Ruimei et al (85)
Preparation and calibration of silver sulphide standards for sulphur isotopes	Ding Tiping et al (99)

硅同位素测量方法研究

丁悌平 万德芳 李金城 蒋少涌 刘志坚 李延河 宋鹤彬

当前稳定同位素地球化学中用得较多、比较成熟的有氢、氧、硫、碳和氮等五种元素的稳定同位素。增加研究的同位素的种类依然是一个重要的研究方向。在这方面，最引人注意的是硼和硅同位素研究。

对于硅同位素，国外从 50 年代起就开始研究。Reynold 与 Verhoogen (1953)，Allenby (1954) 及 Tilles (1961) 曾发表过硅同位素研究成果。但由于硅同位素组成的自然变化小，研究难度较大，进展不明显。直到 70 年代以后，在研究月岩和陨石的过程中，发现了它们的硅同位素组成有一些有意思的变化 (Epstein 和 Taylor, 1970; Epstein 和 Yeh, 1977; Clayton 等, 1978; Clayton, 1986)，才又引起人们的注意。

现在国际上采用的硅同位素分析方法有两类。一类是离子探针质谱分析法，另一类是常规质谱分析法。前一种方法可以做微区分析，但是精度较低，目前还不适于研究地球样品，仅限于对陨石的研究。Stone 等 (1990) 曾用此方法研究过碳质球粒陨石中碳化硅相的硅同位素组成。由于这些样品的硅同位素组成变化较大， $\delta^{29}\text{Si}$ 由 -10—120‰， $\delta^{30}\text{Si}$ 由 20—110‰，虽然分析精度低于 $\pm 10\%$ ，仍能给予有意义的结果。后一种方法是分析地球样品的常规方法，即将各类样品中的硅转化为 SiF_4 ，在气体同位素质谱计上进行同位素分析。

为将样品中的硅氟化成 SiF_4 ，需要用氟化剂。目前采用的氟化剂有两种。一种为氟气 (F_2)，如加州理工学院 Epstein 实验室所采用。另一种用 BrF_5 ，如芝加哥大学 Clayton 实验室所采用。两种氟化剂在使用上各有优缺点。氟气杂质较少，但危险性大。 BrF_5 杂质较多，但易于操作。常规方法的精度比离子探针质谱的精度高得多。据 Douthitt (1982) 报道，他在 Epstein 实验室得到的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值分析精度为 $\pm 0.15\text{—}0.3\%$ ，比用离子探针质谱的精度高数十倍。

为开拓硅同位素地球化学研究的新领域，我们于 1988 年在国内首次建立了硅同位素分析方法。我们的装置和方法与 Clayton (1963) 的装置与方法相似，但在一些方面做了改进。用我们的装置和方法制备 SiF_4 ，在 MAT-251EM 质谱计上进行硅同位素测量，得到了比前人好的分析结果，为硅同位素地球化学研究创造了良好的条件。下面对我们在这方面的研究结果作一介绍。

一、制样装置

将样品中的硅转化为 SiF_4 并加以纯化的整个过程在真空密封的制样装置中进行。我们所建立的制样装置如图 1 所示。

图的左侧为 SiF_4 制备和提取部分，包括反应管、 BrF_5 贮瓶、废气冷阱及分离

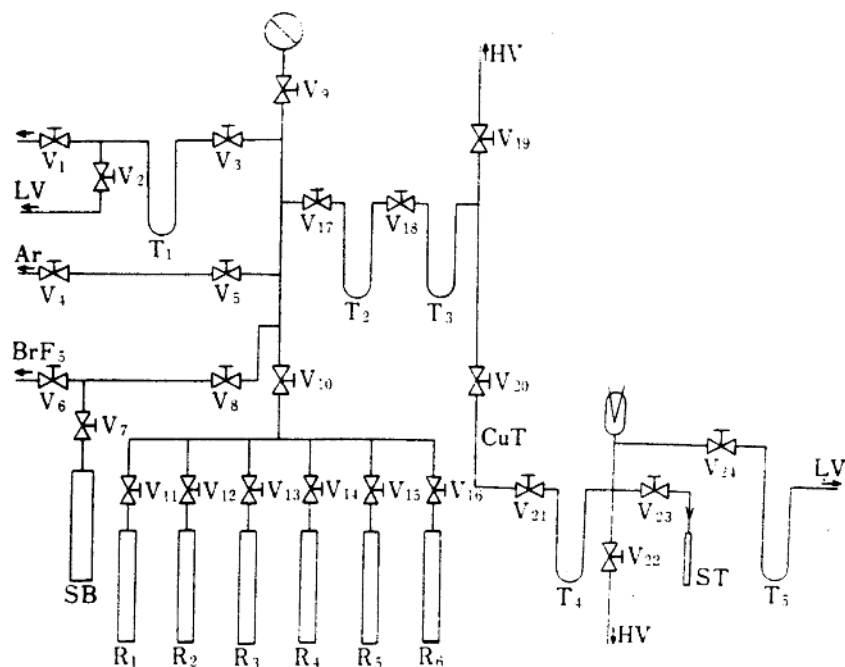


图1 SiF₄制样装置图

R₁—R₆—反应管；V₁—V₂₄—金属阀门；T₁—T₅—金属冷阱；CuT—装锌粒的铜管；SB—BrF₅贮瓶；ST—样品管；LV—通低真空；HV—通高真空

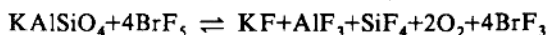
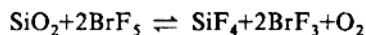
冷阱、Ar气进气管道、废气处理管道、压力表、金属阀门和连接管道。图的右下侧为SiF₄纯化、收集部分，包括锌粒管、冷阱、电阻规管、金属阀门、连接管道及样品管。

反应管由纯镍制成。锌粒管为紫铜管制成，内填满高纯锌粒。样品管由玻璃制成。其余管道、冷阱和贮瓶全由不锈钢制成。所用阀门全为Whity二通或三通真空金属球阀。

系统的低真空用旋片式机械泵获得。高真空采用以机械泵为前级的涡轮分子泵获得。全系统动态真空由分子泵罩口处的电离规管测定可达 1×10^{-3} Pa；24小时停抽后，静态真空可保持2—4Pa。

二、制样方法

我们采用的SiF₄制备方法为BrF₅法，即使含硅样品与BrF₅试剂反应，生成SiF₄，如



整个制样方法包括以下方面：

(一) 试剂纯化

我们使用的试剂为武汉化工研究所生产的工业用 BrF_3 试剂。其中除含有 BrF_3 和 BrF_5 外, 还含有 CF_4 、 SiF_4 和 SF_6 等杂质。这些杂质对 SiF_4 的测定有明显影响。故在使用前, 必须对试剂先进行纯化。这一步骤是前人没有的。

已知在常压下, SiF_4 的熔点为 -90°C , 升华点为 -95.1°C ; SF_6 的熔点为 -80.4°C , 沸点为 -63.7°C ; CF_4 的熔点为 -184°C , 沸点为 -128°C 。在真空条件下将略有降低, 但尚无准确资料。根据这些资料, 我们采用在干冰-丙酮混合液 (-80°C) 或乙醇-液氮混合液 (温度可调, 最低 -100°C) 冷冻情况下蒸馏的办法, 对 BrF_3 试剂进行纯化。这时 SiF_4 、 CF_4 和 SF_6 等杂质均呈气态而逸出, 而 BrF_3 呈固态而得以保存。考虑到 BrF_3 在常压下的熔点为 -61.3°C , 沸点为 40.5°C , 为了达到较好的分离效果, 我们常用将温度调到 -70°C 左右的乙醇-液氮混和液作为冷冻剂, 对 BrF_3 进行多次冷冻蒸馏, 加以纯化。

(二) 样品处理

各种含硅物质都可以制备 SiF_4 , 进行硅同位素分析。

1. 对于纯度较高的 SiO_2 和硅酸盐样品, 如果其中不含 S、C、B 等元素的杂质, 则可以直接进行氟化。只是样品要磨细到 -200 目。

2. 对于含 S、C、B 较高的样品 ($>1\%$) 则必须先进行化学处理。化学处理的方法视样品的情况而异。

a. 如果样品中只含碳酸盐杂质, 则可用酸溶的办法除去。只含闪锌矿、方铅矿、磁黄铁矿等酸可溶硫化物的样品也可同样处理。

b. 如果样品中只含有机碳, 则可用煅烧的办法将其除去。

c. 对于含硫酸盐、盐酸不溶硫化物的样品, 或复杂样品, 则须通过一系列化学流程, 提纯二氧化硅。办法是: 将样品与氢氧化钠和过氧化钠混合, 置于石墨坩埚中, 放在九孔炉内熔融。熔融物冷却后, 用 $1:1$ HCl 提取。将提取液低温蒸干, 加 10ml 浓盐酸, 在水浴中温热 10 分钟。加动物胶使 SiO_2 沉淀, 溶液过滤, 用 1% HCl 溶液洗涤沉淀若干次, 再用蒸馏水清洗数次。将带沉淀的滤纸放在铂坩埚中, 加热到 700°C 灰化, 在 1000°C 温度下燃烧。得到的氧化硅保存备氟化用。

(三) SiF_4 的制备和提纯

1. 装样和反应

a. 装样: 处理完前次反应留下的 BrF_3 和其它气体后, 将反应管充满 Ar 气, 逐一将反应管自系统上取下, 倒出前次氟化的固体产物。将称好的样品倒进反应管, 然后将反应管接回真空系统。一般每次装样量为含硅 5mg 左右, 但在必要时可降低到含硅 1mg 。

b. 抽真空去气: 在废气冷阱上 (T_1) 套上液氮杯, 打开阀门 V_{11} — V_{16} 和阀门 V_{10} 、 V_9 、 V_3 。几分钟后, 缓慢打开阀门 V_1 , 用机械泵对反应管抽低真空。数分钟后, 在分离冷阱 T_2 和 T_3 上套液氮杯, 关 V_3 阀, 开 V_{17} 、 V_{18} 和 V_{19} 阀, 通过分子泵抽高真空。当分子泵附近的电离管显示真空度达到 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 时, 表明反应管密封良好、无漏气, 可以加入 BrF_3 。

c. 加 BrF_3 : 关闭反应管阀门 V_{11} — V_{16} , 在反应管 R_1 — R_6 上套液氮杯, 关阀门 V_{17} , 开阀门 V_7 、 V_8 , 让 BrF_3 气体扩充到纵、横主管道中, 并达到 $1/3$ 大气压。关 V_8 , 开

V_{11} , 将主管道中之 BrF_5 冻入 R_1 。关 V_{11} , 开 V_8 , 将 BrF_5 放入主管道。再关 V_8 , 开 V_{12} , 将 BrF_5 冻入 R_2 。重复以上步骤, 将 BrF_5 冻入 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 。在向 R_6 加 BrF_5 时, 关 V_7 , 开 V_8 , 将两阀之间的少量 BrF_5 也冻入 R_6 。加 BrF_5 完毕后, 打开 V_{11} — V_{16} , 缓慢开 V_3 , 抽低真空。10 分钟后, 关 V_3 , 开 V_{17} , 抽高真空。待分子泵口电离管指示恢复 $2 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 时, 关 V_{11} — V_{16} , 撤下套在 R_1 — R_6 上之液氮杯, 用水浴使反应管中之 BrF_5 化冻。同时关 V_{19} , 开 V_3 , 撤走套在 T_2 和 T_3 上之液氮杯, 用水浴使 T_2 、 T_3 恢复室温, 使其中可能有的少量 BrF_5 转至废气冷阱 T_1 。将 V_{18} 、 V_{17} 、 V_3 、 V_1 相继关闭。

d. 反应: 在 R_1 — R_6 上套加热炉, 调节电压以控制炉温。反应温度视样品性质不同而异, 对石英、硅华、长石、云母和花岗岩等较易反应的矿物岩石, 一般用 550 — 600°C 的温度。对橄榄石、辉石、阳起石、黄玉、电气石等矿物和基性、超基性岩类, 则采用 650 — 700°C 的温度。反应时间一般超过 14 小时。

以上步骤与氧同位素制样完全相同。实际上, 硅同位素制样与氧同位素制样往往同时进行。

2. 提取和纯化 SiF_4

反应完毕后, 将反应加热炉撤走。用冷水将各反应管冷至室温。在各反应管及 T_1 、 T_2 和 T_3 上套液氮杯, 冻好后, 开 V_{11} — V_{16} 、 V_{10} 、 V_3 、 V_1 抽低真空。10 分钟后关 V_3 , 开 V_{17} 、 V_{18} 和 V_{19} , 经分子泵抽高真空。这样先抽走样品与 BrF_5 反应析出的氧气, 为以后提取 SiF_4 作好准备。抽气完毕后, 关 V_{11} — V_{16} 阀。

在氧、硅同位素同时制样时, 不用上述抽气步骤, 而是逐一将 R_1 — R_6 中之 O 先转为 CO_2 (见氧同位素制样的叙述), 然后再提取硅。

a. SiF_4 的提取: 在 R_1 上套干冰-丙酮杯。关 V_{18} , 开 V_{11} , 让 SiF_4 由 R_1 转移到 T_2 中。一分钟后, 缓慢开 V_{18} , 抽高真空。5 分钟后, SiF_4 向 T_2 中转移完毕。关 V_{17} 、 V_{19} 。用干冰-丙酮杯换下 T_2 上之液氮杯, 让 SiF_4 向 T_3 中转移。一分钟后, 缓慢打开 V_{19} , 抽高真空。5 分钟后关 V_{18} 、 V_{19} , 开 V_{20} 、 V_{21} , 关 V_{22} 、 V_{24} 。用干冰-丙酮杯替下 T_3 上之液氮杯, 让 SiF_4 经锌粒管 (50 — 60°C), 转移到套有液氮杯的 T_4 中。2 分钟后, 开 V_{22} , 抽高真空。8 分钟后, 关 V_{21} 、 V_{22} , 撤走 T_4 上的液氮杯。用水浴使 T_4 中之 SiF_4 化冻, 由电阻规管估计 SiF_4 产量, 然后开 V_{23} , 在样品管上套液氮杯, 将 SiF_4 收入样品管。5 分钟后, 关上样品管活塞, 关 V_{23} , 将样品管摘下, 送质谱分析。重复以上步骤, 提取和纯化 R_2 — R_6 中之 SiF_4 。

在 SiF_4 提取过程中, 三次用液氮温度和干冰-丙酮温度交替冷冻、蒸馏的办法, 将 SiF_4 与 O_2 、 N_2 和 BrF_5 分开。通过这几次分离, SiF_4 中已不含 O_2 、 N_2 , 但仍可能含有极微量的 BrF_5 和其它活性氟化物。如果不去掉这些杂质, 则它们会与样品管玻璃和活塞油脂反应, 生成 SiF_4 和 CF_4 等干扰杂质, 影响硅同位素测定结果。因此, 在本研究中新加了用加热的锌粒管纯化 SiF_4 的步骤。加热的锌能与 BrF_5 和其它含氟活性气体反应, 将之吸收, 而 SiF_4 相对稳定, 得以通过。用这一办法, 我们可以得到纯净的 SiF_4 气体。由图 2 所示的质谱扫描结果可以充分证明这一点。

3. 废气的处理

每天将 SiF_4 提取纯化完毕后, 要对残留在反应管中和废气冷阱中的有害杂质气体及时处理。我们的办法是: 关 V_{17} 、 V_1 阀, 开 V_3 阀, 依次打开 V_{11} — V_{16} 阀, 使反应管中的

BrF₃ 和其它杂质气体冻入废气冷阱 T₁。15 分钟后, 关 V₁₀, 通过 V₄、V₅、V₃, 将氩气放入 T₁ 中。关 V₃, 取下 T₁ 上套的液氮杯, 用水浴使冻在 T₁ 中的 BrF₃ 化冻。开 V₃ 和 V₂ 阀, 用 Ar 气将 T₁ 中之 BrF₃ 吹入废气管道, 在通风橱中进入石灰水桶。在那里, BrF₃ 等含氟杂质和残余气体与石灰水反应, 生成 CaF₂ 和 CaBr₂。反应完毕后, 继续吹氩 5 分钟。然后依次关氩气瓶、V₄ 和 V₂。这样处理废气, 比较安全、方便, 且避免了环境污染。

按上述流程, 一天可制备一批 6 个样品。

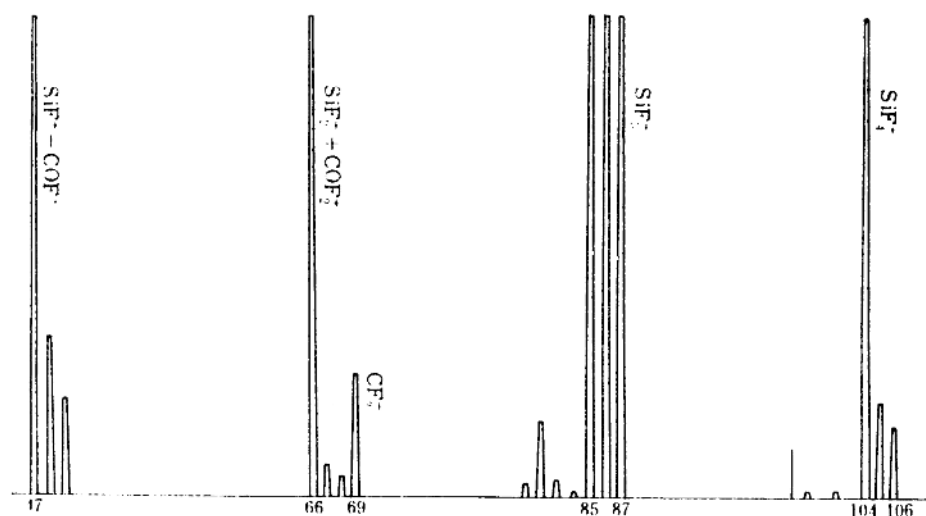


图2 纯化后的 SiF₄ 气体的质谱扫描图

三、质谱分析

提取和纯化后的 SiF₄ 样品, 在一台 MAT-251EM 质谱计上进行同位素分析。

我们知道, 硅有 3 种天然稳定同位素, 其丰度大致为 (Holden 等, 1983):

²⁸Si: 92.23%; ²⁹Si: 4.67%; ³⁰Si: 3.10%。

在一般情况下, 对于地球样品, 只研究样品的 δ³⁰Si 值。在特殊情况下, 为了探讨与质量无关的同位素效应, 或寻找同位素异常, 才做 δ²⁹Si 值测量。

本研究着重于 δ³⁰Si 值的分析。此时, 分析的离子为强度最高的 SiF₃⁺ 离子。同时用两个接收器, 分别收集质量为 85 的 ²⁸SiF₃⁺ 离子和质量为 87 的 ³⁰SiF₃⁺ 离子。

分析时加速电压为 10kV, 磁场强度为 5587T。测量时, 离子流强度设在 6V 档。测量时所用工作标准为 NBS-28 石英砂标准, 测量结果也用相对 NBS-28 的 δ³⁰Si 值表示, 即

$$\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}\text{‰} = \frac{(\frac{^{30}\text{Si}}{^{28}\text{Si}})_{\text{样}} - (\frac{^{30}\text{Si}}{^{28}\text{Si}})_{\text{NBS-28}}}{(\frac{^{30}\text{Si}}{^{28}\text{Si}})_{\text{NBS-28}}} \times 10^3$$

由于氟只有原子量为 19 的一种原子, 因此在用 SiF_3^+ 分析 $\delta^{30}\text{Si}$ 值时, 无须做同位素校正, 测量的 $\delta 87$ 值即为 $\delta^{30}\text{Si}$ 值。

每一样品测 6 组数据, 质谱测量精度为 $\pm 0.05-0.1\%$ 。

在研究中, 也探讨了测量 $\delta^{29}\text{Si}$ 值的可能性。限于已有的 8 个接收器的排列方式, 无法利用 SiF_3^+ 离子测量 $\delta^{29}\text{Si}$ 值。因此用现有仪器无法一次测出 $\delta^{30}\text{Si}$ 和 $\delta^{29}\text{Si}$ 值。但是, 利用 SiF_4^+ 离子, 仍有可能测出 $\delta 105$ 值, 进而算出 $\delta^{29}\text{Si}$ 值。因此, 虽然麻烦一点, 获得一样品的 $\delta^{29}\text{Si}-\delta^{30}\text{Si}$ 值关系仍是有可能的。

关于质谱测量的细节, 文集中另有专文讨论。有兴趣者可参看李金城等的文章。

四、实验结果

研究中为了解整个方法的精度, 对 NBS-28 样品, 一个实验室工作标准和一个硅藻土样品进行了多次测量, 对一个陨石和一个玻陨石样品进行了双样测量, 结果如表 1 所示。实验结果表明, 用我们的装置与方法, 得到的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值的标准偏差 (1σ) 为 $\pm 0.03-0.1\%$, 明显高于 Douthitt (1982) 在 Epstein 实验室得到的精度。

表 1 某些样品的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值分析结果

样品号	样品名称	$\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}} (\%)$	$\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 平均值及误差 (%)
NBS-28	石英砂	0.03	0.0 ± 0.06
	石英砂	0.03	
	石英砂	0.02	
	石英砂	0.05	
	石英砂	-0.04	
	石英砂	-0.10	
	石英砂	0.00	
88-52	石英岩	0.00	-0.04 ± 0.07
	石英岩	0.00	
	石英岩	-0.01	
	石英岩	0.04	
	石英岩	-0.13	
	石英岩	-0.11	
	石英岩	-0.09	
88-43	硅藻土	-1.18	-1.06 ± 0.1
	硅藻土	-0.94	
	硅藻土	-1.05	
	硅藻土	-1.06	
88-13	吉林陨石	-0.46	-0.50 ± 0.05
	吉林陨石	-0.55	
88-44	泰国玻陨石	-0.23	-0.26 ± 0.03
	泰国玻陨石	-0.29	

自 1988 年以来, 在实验室分析样品时, 用 NBS-28 样品进行监控。每批实验中, 对 $\delta^{30}\text{Si}$ 值的测量精度也优于 $\pm 0.1\text{‰}$ 。

五、地质应用情况

自方法建立以来, 已经分析了 500 多个天然样品的硅同位素组成。测量的样品包括陨石、玻陨石、基性火成岩、流纹岩、花岗岩、热液石英脉、石英砂岩、角岩、片岩、片麻岩、变粒岩、浅粒岩、硅质岩、硅藻、硅华等岩石和石英、长石、黑云母、石榴石、钠闪石和钠辉石等矿物。根据测量数据已撰写了数篇论文, 在国内刊物上发表, 并在国际会议上作了宣讲, 引起国内外同行的重视。对这方面的工作将另行总结, 这里只简单介绍已获得的成果。

1. 基本确定了天然样品硅同位素组成变化范围 (图 3)。
2. 对某些硅同位素分馏机制, 如 SiO_2 从热液系统沉淀过程中的分馏进行了研究。
3. 发现可以利用硅同位素组成判断高岭土的成因。
4. 发现可以从硅同位素组成了解到硅质岩形成环境的信息, 并利用硅同位素组成判断高度变质的硅质岩的原岩。这对研究经变质的海底喷气矿床特别有意义。
5. 可以根据硅同位素组成追溯脉石英的硅质来源, 为脉状矿床的形成机制提供依据。
6. 可以根据火成岩、变质岩中共生矿物在硅同位素组成上的关系, 研究岩石形成和变化过程。

这些初步结果表明硅同位素地球化学研究有重要地质意义, 并有着广泛的应用前景。

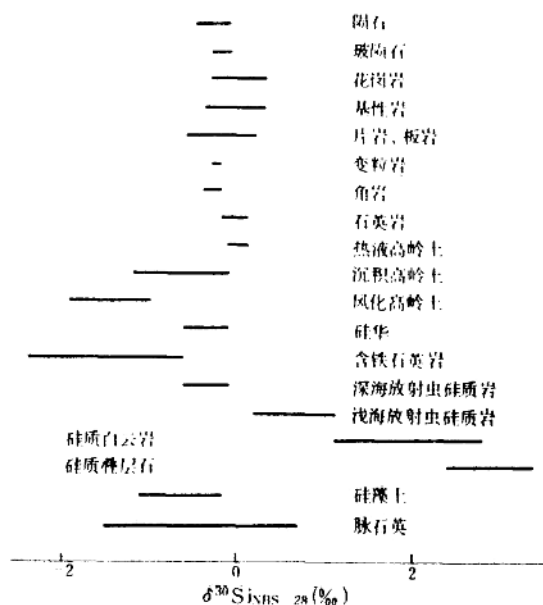


图 3 天然样品硅同位素组成变化范围

六、结 论

在国内首次建立了硅同位素研究方法,在装置和方法上都进行了关键性的改进,得到了比国外先进实验室更好的分析精度,并在地质问题研究上加以应用,取得明显效果,为推动国内外硅同位素地球化学研究作出了贡献。

致 谢

感谢郑直、宋天锐、卢纪仁、赵一鸣、洪大卫、黄成彦等在提供样品方面给予的帮助。感谢邹晓秋等在提纯 SiO_2 方面所做的努力。本研究得到中国地质科学院基金的支持,在此特表感谢。

参 考 文 献

- (1) Reynold, J.H. and Verhoogen, J., 1953, Natural variations in the isotopic constitution of silicon. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, Vol.3. pp.224-234.
- (2) Allenby, R. J., 1954, Determination of the isotopic ratios of silicon in rocks. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, Vol.5. pp.40-48.
- (3) Tilles, D., 1961, Natural variations in isotopic abundances of silicon. *J. Geophys. Res.* Vol.66. pp.3003.
- (4) Epstein, S. and Taylor, H. P. Jr., 1970, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$, D/H and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ studies of lunar rocks and minerals. *Sciences*. Vol.167. pp.533-535.
- (5) Epstein, S. and Yeh, H-W., 1977, The $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{30}\text{Si}$ and $\delta^{29}\text{Si}$ of oxygen and silicon in stony meteorites and Allende inclusions (abstract). *Lunar and Planetary Science*. Vol.1. pp.287-289. The lunar and planetary Science Institute, Houston.
- (6) Clayton, R.N. Mayeda, T.K., and Epstein, S., 1978, Isotopic fractionation of silicon in Allende inclusions. *Proc 9th Lunar Planet. Science conf.* Houston. Vol. 1. pp.1267-1278. Pergamon Press.
- (7) Clayton, R. N., 1986, High temperature isotope effects in the early solar system. In: *Reviews in Mineralogy*, Vol.16. Ed by Valley et al. pp.129-139.
- (8) Douthitt, C.B., 1982, The geochemistry of the stable isotopes of silicon. *Geoch. et Cosmoch. Acta*. Vol.46. no.8. p.1449.

六氟化硫法测量 $^{33}\text{S} / ^{32}\text{S}$ 、 $^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$ 和 $^{36}\text{S} / ^{32}\text{S}$ 的方法研究

丁悌平 黎红 张国柄 李延河 樊天益 李金城

目前硫同位素测量方法普遍采用 SO_2 法。 SO_2 法制样设备简单、操作方便、速度快、费时少,因而迅速得到推广。自 Thode (1949) 创建这一方法以来,世界上已建立了成百个 SO_2 法硫同位素制样装置,发表了数以万计的数据,为硫同位素地球化学的发展做出了巨大的贡献。现在国外对于 SO_2 法仍在不断地进行改进^[1, 2]。

硫同位素研究工作的深入发展,对硫同位素测量提出了某些新的要求,对此 SO_2 法已无法满足。例如, SO_2 法要求样品含有 4mg 以上的硫。然而,有些特殊的样品,如月岩,可提供的样品很少,一份样品往往只有 2—3mg,乃至零点几毫克的硫。又如,在硫同位素测温研究中,由于 SO_2 法测量误差 ($\pm 0.2\%$) 带来的测温误差就达 30—50℃,不能令人满意。特别是对硫同位素异常和对硫同位素分馏机理作深入研究时,不但要做常规的 $\delta^{34}\text{S}$ 值测量,还要分析 $\delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta^{36}\text{S}$ 值。对此, SO_2 法却根本无能为力。

人们不得不寻找新的方法, SF_6 法于是应运而生。自 1965 年以来,国外一些研究者先后报导了用 F_2 和 BrF_3 作氟化剂制备 SF_6 的方法^[3-5]。1984 年丁悌平和 Rees 对矿床的硫同位素也用 SF_6 法作过研究。

与 SO_2 法相比, SF_6 法有三大优点:①灵敏度高,样品用量小(只需 SO_2 法样品用量的 $1/10$ — $1/100$);②精度和准确度高,比 SO_2 法精度高一倍以上;③可以同时测量 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{36}\text{S}$ 值。

所有这些优点对硫同位素研究水平的进一步提高都是十分关键的。因此,各国同位素研究者对 SF_6 法的发展极为关注。当前除了用 SF_6 法对地质样品做一些测量外,对方法本身的研究集中于三个方面:①扩大 SF_6 法对样品的适应范围;②查明 SF_6 气体中所含杂质的性质和来源,寻找清除这些杂质的合适办法,以提高测量 $\delta^{36}\text{S}$ 值的精度;③加快制样速度,简化手续和提高可靠性。

我们的研究开始于 1982 年,经过几年的工作建立了国内第一个 SF_6 实验装置,并进行了一系列方法试验。我们的实验装置较前人的装置有所改进;实验方法研究也在某些方面得到了新的进展。本文对我们已做的工作和取得的成果加以较详细的讨论。

一、制样装置

我们的制样装置如图 1 所示。图 1 的左侧表示 SF_6 的制备和提取部分,包括反应器、 BrF_3 贮存瓶、废气冷阱、分离冷阱、压力表、电阻规管、金属阀门、金属连接管道、Ar 气进气管道和废气处理管道,图 1 的右下侧表示色谱分离纯化部分,包括冷阱、色谱柱、热导池检测器、电阻规管、过滤器、氦气通道、金属阀门和连接管道。

除反应器用纯镍做成外,其余冷阱、贮瓶和连结管道全部用不锈钢制成。阀门采用

Whity 二通和三通球阀。色谱柱用外径为 6.3mm，壁厚 1mm，长 2m 的紫铜管绕成，内装 0.5nm 分子筛。

系统的低真空获得采用旋片式机械泵，高真空获得采用以机械泵为前级的涡轮分子泵。全系统的动态真空为 2×10^{-3} Pa。停止抽气 24 小时后，系统静态真空保持在 2.0—4.0 Pa。

图 1 右上方为氧同位素制样用的玻璃系统，与 SF_6 法无关。

与 Rees 的装置相比，本装置的反应器接头和色谱线路更便于操作，系统的真空度和稳定性更好，并增加了废气处理装置，以避免环境污染，保证制样的可靠性和安全性，提高制样速度和质量。

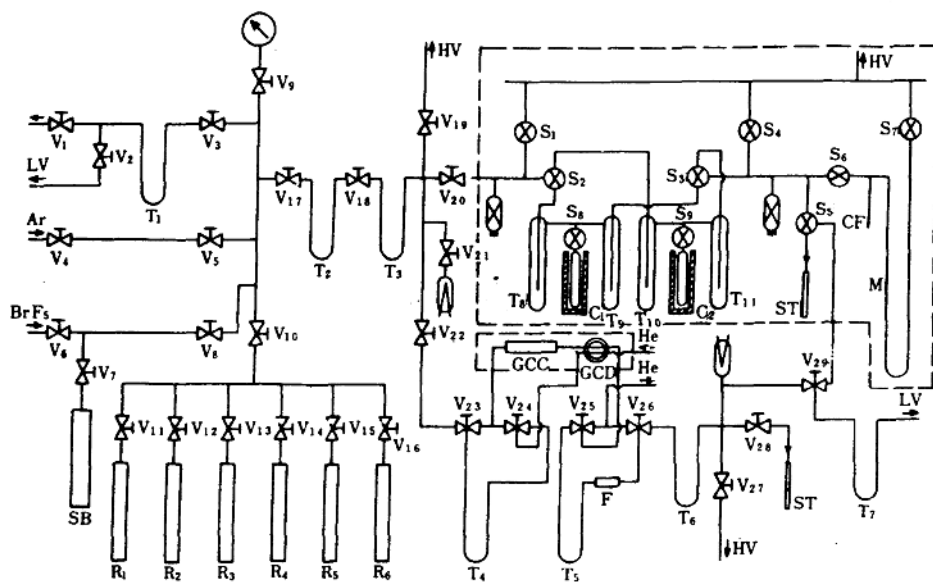


图 1 硫氧同位素分析用的 SF_6 和 CO_2 制样装置图

R_1-R_6 —反应器； V_1-V_{20} —金属阀门； S_1-S_9 —玻璃活塞； T_1-T_{11} —冷阱； C_1-C_2 —转化器；CF—冷指；M—U 型压力计；SB— BrF_3 的贮气瓶；ST—样品管；GCC—气相色谱柱；GCD—气相色谱检测器；LV—通低真空；HV—通高真空；F—过滤器

二、制样方法

我们的制样方法基本上采用了 Rees 的流程，但做了重要改进。

（一）样品

参照 Rees 的经验，先对 Ag_2S 样品进行了制备 SF_6 的试验。 Ag_2S 每次氟化的取样量为 2—3mg。许多样品，如有机硫、硫酸盐及岩石、土壤、空气和水中的硫，均需先转化为 Ag_2S ，再进行氟化。因此，做好 Ag_2S 样品是十分重要的。

此外，我们对黄铁矿、陨硫铁、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿等五种天然硫化物样品也进

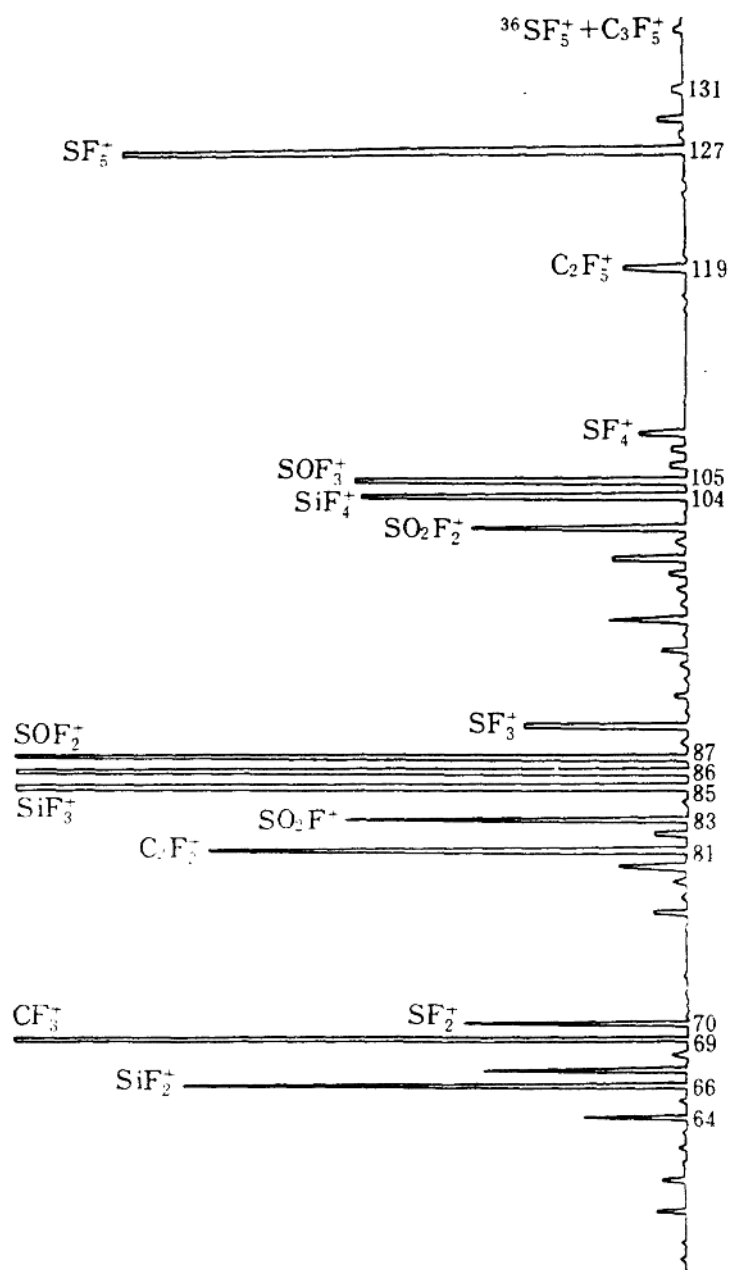


图2 BrF_5 试剂中, 用乙醇-液氮冷冻液不能冻结的气体杂质之质谱扫描图

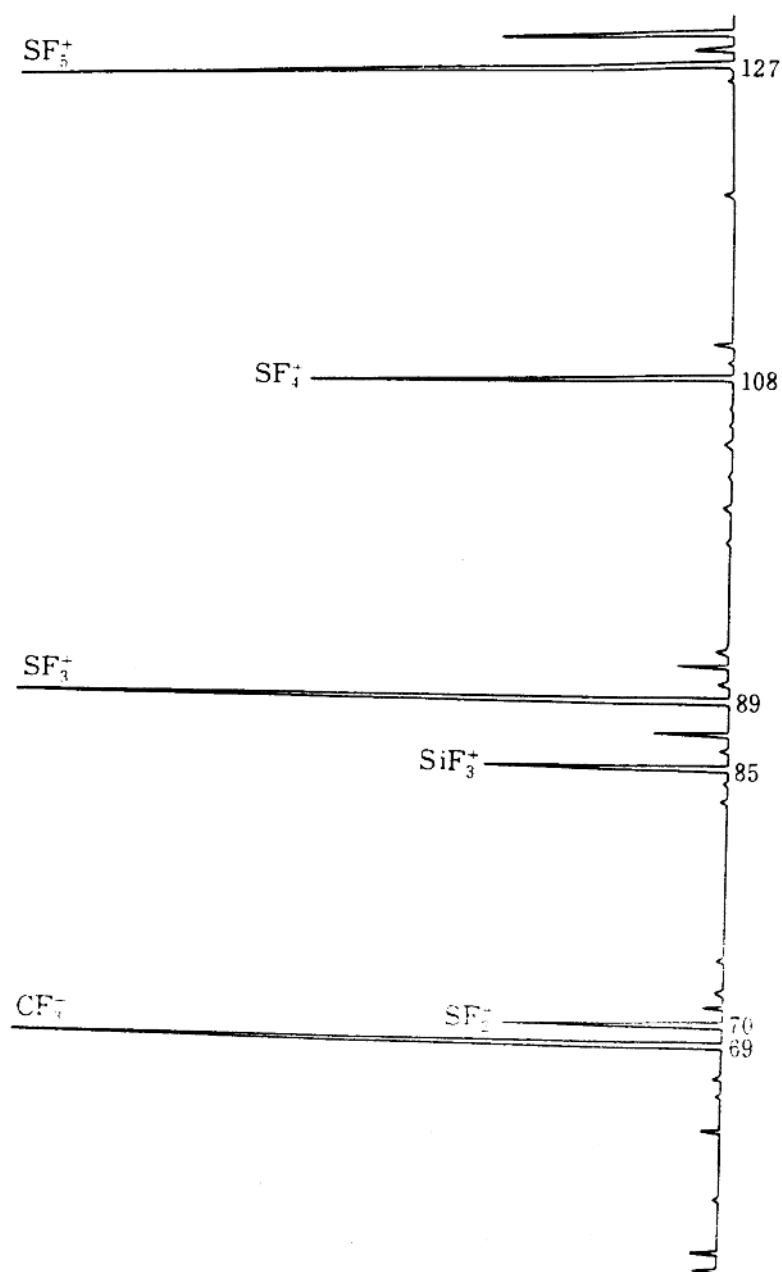


图3 经色谱分离的 SF_6 气体的质谱扫描图