

张建锋, 刘汉彬, 石晓, 等. 五氟化溴法测定硅酸盐及氧化物矿物氧同位素组成的影响因素研究[J]. 岩矿测试, 2019, 38(1): 45-54.

ZHANG Jian-feng, LIU Han-bin, SHI Xiao, et al. Study on Influence Factors for Determination of Oxygen Isotopic Composition of Silicates and Oxide Minerals by BrF₅ Method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(1): 45-54.

[DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201805170062]

五氟化溴法测定硅酸盐及氧化物矿物氧同位素组成的影响因素研究

张建锋, 刘汉彬, 石晓, 金贵善, 李军杰, 张佳, 韩娟, 郭东侨, 钟芳文
(核工业北京地质研究院, 北京 100029)

摘要: 应用五氟化溴法(BrF₅)测定硅酸盐及氧化物矿物的氧同位素组成, 试剂纯化、样品预处理、环境湿度、反应器洁净程度以及实验质量控制是影响该法准确度的主要因素。为确定BrF₅法最佳实验条件, 提高分析精度, 本文以国家标准物质为参考, 对硅酸盐及氧化物矿物在不同焙烧温度下的氧同位素组成进行分析, 并对实验环境湿度和反应器洁净程度对分析数据质量的影响进行了系统研究。实验确定了焙烧温度设置为650~750℃, 可去除硅酸盐全岩样品中的炭质成分, 避免了温度因素引起的同位素分馏; 将实验环境相对湿度降低至50% RH, 并在0.5min内完成样品装填, 可解决由于水汽造成 $\delta^{18}\text{O}$ 值明显偏低的突出问题; 对于新使用的反应器, 或反应器在使用中有黄色物质脱落、内壁受到污染, 及时进行氟化处理和清洗, 可避免因氧气产率降低所引起的氧同位素分馏; 反应器交替进行样品和标准物质CO₂试样的制备, 可对样品同位素数据的可靠性进行监测。对国家标准GBW04409的氧同位素组成进行测试, $\delta^{18}\text{O}$ 测试结果与推荐值一致, 分析精度优于0.1‰。以上途径有效控制了氧同位素分馏, 提高了BrF₅氧同位素分析方法的适用性。

关键词: 氧同位素; 硅酸盐及氧化物矿物; 五氟化溴法; 焙烧温度; 相对湿度

要点:

- (1) 应用五氟化溴法对硅酸盐及氧化物矿物氧同位素组成分析的影响因素进行研究。
- (2) 650~750℃为有效去除炭质成分进行硅酸盐氧同位素分析的最佳焙烧温度。
- (3) 缩短样品装填时间可以降低环境湿度对氧同位素分析结果的影响。

中图分类号: P578.94

文献标识码: A

氧元素作为地壳中含量最高的元素, 伴随着地球演化、构造运动、岩浆活动、成藏成矿等各个活动过程。氧同位素地球化学研究被广泛应用于天体、水圈、生物圈、岩石、矿物、矿床及地学领域各个方面, 氧同位素分析已成为岩石学研究的强有力的工具^[1-2], 利用矿物和岩石的氧同位素组成可以对矿物和岩石形成的条件和机制、岩浆的来源、岩浆的产生和演化以及岩浆与围岩的相互作用等进行研究。

硅酸盐及氧化物矿物是氧在地壳中最主要的存在形式, 对其进行氧同位素组成研究可获得成岩成矿物质来源、成因、演化等重要信息, 是揭示地壳中各类地质、地球化学过程的重要手段。

自1963年Clayton等^[3]建立了硅酸盐等矿物氧同位素分析的五氟化溴法(BrF₅)以来, 该分析方法和实验装置得到了不断的完善和改进^[4-7], 并在氧同位素组成分析对象上如硫酸盐^[8]、硝酸盐^[9]等含

收稿日期: 2018-05-17; 修回日期: 2018-08-07; 接受日期: 2018-08-10

基金项目: 国家重点研发计划项目“华南热液型铀矿基地深部探测技术示范”(2017YFC0602600); 中国核工业集团公司集中研发项目“高分辨微区分析技术研究”(测 LTC1605)

作者简介: 张建锋, 高级工程师, 从事同位素地球化学科研工作。E-mail: 11675220@qq.com。

氧矿物及岩石进行扩展,使得氧同位素地球化学的研究广泛开展起来。随着氧同位素组成分析逐渐向微区原位方向发展,相继出现了CO₂激光探针法、紫外激光探针法、二次离子质谱法(SIMS)。1990年,Sharp^[10]首次报道了采用CO₂激光探针方法进行氧同位素组成分析,随后他又对装置和方法进行改进^[11],1998年以来在我国也陆续开展了相应的工作^[12-16]。CO₂激光器激光光斑在180~3000μm范围内连续可调,样品用量减少到0.5~1mg,但该方法对真空度及氟化剂纯度提出了更高要求,同时样品的粒径效应、系统记忆效应、边缘效应以及粉末飞溅等因素易引起氧同位素分馏^[17-18],使得CO₂激光探针方法仅适合分析微量样品的氧同位素组成而不能实现微区原位分析。1992年Elsenheimer等^[19]采用Nd:YAG激光器对石英、长石样品进行氧同位素分析,激光光斑在10~20μm范围内可调,但同样存在上述易引起氧同位素分馏的问题。1995年Wiechert等^[20]采用紫外激光进行实验研究,激光光斑可小至5μm,但高能量的激光束对常规粉末样品溅射厉害,因此紫外激光不适用于分析粉末样品。1998年,Valley等^[21]采用SIMS分析锆石环带中的氧同位素组成,可实现样品量小于1ng、空间分辨率低于1μm的微区原位分析。SIMS分析技术对于研究同位素组成差异较大的天体样品具有独特的优越性^[18],但分析普通矿物样品时,严重的基体效应即各种散射的离子之间相互发生干扰,分析精度仅为传统方法的1/5~1/10,使得该方法的地球化学应用受到非常大的限制^[14,22]。

传统、经典的BrF₅氧同位素组成分析方法自该方法建立至今,因其较高的测试精度(优于0.1‰)一直在国内外实验室得到了很好的应用,后来逐渐发展起来的激光探针、SIMS氧同位素分析所得实验数据均与之进行比较评价其准确度。然而,BrF₅法在实际应用中,实验影响因素较多,对真空系统气密性、环境湿度、样品纯度、氟化试剂纯度、反应温度及反应时间等均有较高要求。有研究者对不同矿物的反应温度及反应时间进行了系统研究与探讨^[3,7,18,23-24],取得了大量实验数据。还有研究者认为反应器在分析铁含量高的样品如磁铁矿、赤铁矿后,接着分析石英样品往往得不到准确的结果,指出可能是形成的FeF₂和FeF₃冷凝在反应器冷端,再分析石英样品时在较高的蒸汽压下与石英发生了化学反应,产生了氧同位素分馏^[23]。另有研究者对于分析方法中的产率、系统密封性、样品预处理等影响因

素也作了报道^[7,25],而对于特殊样品的预处理、环境相对湿度、反应器处理以及实验数据可靠性监测等因素的影响报道较少,给实验研究人员参考带来不便。

为了进一步明确BrF₅法应用于分析硅酸盐及氧化物矿物氧同位素组成,所引起氧同位素分馏的影响因素,本文以实际样品及国家标准物质为研究对象,通过确定最佳实验条件,提高BrF₅分析方法的精密度和准确度,拟为方法的发展和应用提供科学依据。

1 五氟化溴法实验装置

1.1 主要实验原理

在真空条件下,试样与BrF₅试剂在恒温加热环境下发生氧化反应释放出O₂,O₂与其他副产物经液氮充分冷冻分离、纯化后转入700℃缠绕铂丝的石墨反应炉内生成CO₂气体,CO₂气体经液氮冷冻收集、纯化后送气体同位素质谱仪进行氧同位素分析。

天然物质中氧同位素比值通常用δ¹⁸O表示,为了便于国际比较,通过对国家标准物质δ¹⁸O值的测定,将样品δ¹⁸O值转换成相对国际标准VSMOW的δ¹⁸O_{VSMOW}值。

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{样品}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{标准}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{标准}}} \times 1000\%$$

1.2 实验装置

BrF₅法实验装置参照丁悌平等^[26]的设计,对装置进行了优化和改进,主要由金属系统及玻璃系统两部分构成。金属系统为氧气制备和提取两部分,主要包括:BrF₅储集罐、反应器、反应管道、废气冷阱、分离冷阱、真空表、氩气或氮气进气管道及废气处理系统;玻璃系统将生成的O₂转化成CO₂气体并进行纯化收集,主要包括:有内置缠绕铂丝的碳棒转换炉、玻璃冷阱、真空计、收集管及玻璃管线等。

金属管线全部采用316型不锈钢材料,管路内壁经过特殊抛光处理,除金属冷阱外,管线全部缠绕加热带,便于对系统进行真空烘烤去气,降低空气中O₂及水汽对样品测试的影响;玻璃系统部分采用高真空无油脂阀门代替玻璃活塞,克服了玻璃活塞定期涂抹真空润滑油而使系统暴露于大气的缺陷。制样装置的低真空由旋片式机械泵获得,高真空由以旋片式机械泵为前级的涡轮分子泵获得。

2 实验方法

将待提纯的样品用玛瑙研钵磨细至200目

(0.075 mm),称取含氧量大约5 mg的样品置于真空干燥箱内,于105℃进行烘烤去气1~2 h后转入干燥器内备用。将预抽真空的镍反应器内充入0.4 MPa的氩气,关闭反应器阀门。逐个卸下反应器并将干燥器内烘干备用的样品用长柄匙装入反应器底部,并迅速接回制样装置。缓慢打开各反应器阀门,将反应器内气体扩散至金属系统主管道,通过旋片式机械泵抽系统低真空,同时反应器外部套上加热炉于150~200℃对样品及反应器加热去气30 min后,将系统转入高真空,真空度达到 5×10^{-5} Pa后继续抽真空约2 h。撤下加热炉,套上循环水,反应器外套上液氮杯进行充分冷冻,将反应所需5倍的BrF₅逐个转入反应器内,再次抽系统低真空、高真空。

当真空度达到 5×10^{-5} Pa后关闭各个反应器阀门,撤下液氮杯并用热水对反应器进行解冻,重新套上加热炉。设定反应温度为600℃,反应时间为12 h,然后对样品反应产生的氧气进行提取制备。反应所生成的O₂引入700℃缠绕铂丝的石墨反应炉内与石墨反应生成CO₂气体,CO₂气体经液氮冷冻收集、纯化后采用气体同位素质谱仪进行氧同位素分析。

3 实验影响因素分析与讨论

BrF₅氧同位素组成分析方法具有较高的分析精度,该方法对实验条件要求较高,涉及氟化试剂、样品预处理、环境湿度以及反应器处理等诸多因素,测试时需注重影响因素分析,控制好实验条件方可获得理想数据结果。

3.1 氟化试剂转移与纯化处理

目前所能购置的BrF₅试剂纯度不高,除了含BrF₅和BrF₃,还含有大量杂质。质谱分析表明这些杂质主要为CF₄、SiF₄和SF₆,对氧同位素分析有不同程度的影响^[27]。尤其是其中的CF₄在700℃以下可与O₂反应,生成CO₂,从而使样品中的氧不能全部以O₂的形式释放出来,导致氧同位素分馏^[8]。因此使用前必须对BrF₅试剂进行纯化。

将购买的BrF₅试剂钢瓶接入制样系统,抽BrF₅储集罐及金属管线低真空、高真空,并检查系统真空密闭性。将BrF₅储集罐用液氮充分冷冻,打开BrF₅试剂钢瓶阀门,BrF₅试剂被冻入BrF₅储集罐内。通过真空表持续观察转移过程中系统压力变化情况,若真空表示数异常升高应及时关闭BrF₅试剂钢瓶阀门,如果系统压力仍然不能降下来,则应关闭BrF₅储集罐阀门,将系统内剩余BrF₅试剂通过废气

冷阱排到通风橱内的石灰水桶中;转移一段时间后,可以通过降低BrF₅储集罐外液氮面观察转入BrF₅试剂量,达到需要转入量后(不超过容量的1/2),关闭BrF₅储集罐及钢瓶阀门,将系统内残存的试剂及杂质排到通风橱内的石灰水桶中。

撤下BrF₅储集罐外的液氮,抽系统低真空后,将BrF₅试剂钢瓶拆离系统。待BrF₅储集罐解冻完全后,套上干冰-酒精混合冷冻剂对其进行再次充分冷冻,CF₄、SiF₄和SF₆等杂质可以分离出来,排到通风橱内的石灰水桶中。

许多研究者采用液氮-酒精混合剂作为冷冻剂,但冷冻剂温度极不稳定,温度变化范围较大,可操控性差;另有研究者使用干冰-丙酮混合剂作为冷冻剂,虽然温度比较稳定,但丙酮具有挥发性且对人体有害,应避免长时间接触。本次研究采用的干冰-酒精混合剂,具有温度稳定、易于操控、对人体无害的特点,经多次冷冻、解冻进行杂质分离,可将BrF₅试剂中的杂质降低到实验允许的范围内。

3.2 焙烧温度的确定

对于含有机碳的全岩样品,可以在马弗炉内进行高温焙烧去除有机碳。焙烧温度的选择至关重要,温度低不利于有机碳的去除,而温度过高,在去除有机碳的同时还会造成样品分解,因此焙烧温度过低或过高均会引起氧同位素分馏。

本次研究通过实验最终确定了适宜的焙烧温度。选取黑色含炭质硅质页岩(Sa-1)、黑色含炭质黏土质页岩(Sa-2)、石英单矿物及国家一级标准物质GBW04409(石英)进行焙烧温度条件实验。所有样品均粉碎至200目,并用盐酸进行酸化处理。考虑到温度对样品氧同位素分析可能引起同位素分馏,马弗炉初始温度设定在100℃,以50℃为升温梯度,每个温度点控温时间为4 h。样品在不同焙烧温度下其中的有机碳含量及颜色变化见表1。

从表1中可以看出,Sa-1及Sa-2样品在焙烧温度低于350℃时,其颜色没有发生明显变化,有机碳含量仍较高,说明其炭质成分没有被燃烧去除;焙烧温度在400~550℃时,样品颜色逐渐变浅,有机碳含量明显降低,说明其中大部分炭质已经燃烧灰化;焙烧温度在550~1000℃时,样品颜色均为灰白色,有机碳含量已经非常低,几乎接近于仪器检出限,炭质已经完全被燃烧灰化。实验中还发现,石英单矿物及GBW04409标准物质两件样品因其不含炭质等杂质,在200~1000℃焙烧无颜色变化,均为白色。

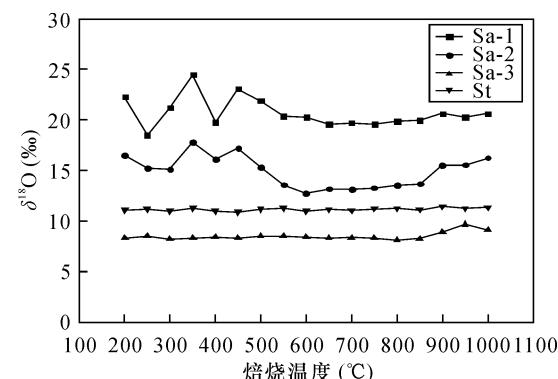
表1 在不同焙烧温度下测定样品的有机碳含量及颜色变化情况

Table 1 Measured organic carbon content in samples and their color information at different calcination temperature

焙烧温度 (℃)	黑色含炭质硅质页岩 (Sa-1)		黑色含炭质黏土质页岩 (Sa-2)	
	有机碳含量 (%)	样品颜色	有机碳含量 (%)	样品颜色
100	4.3825	黑色	2.1145	黑色
150	4.3765	黑色	2.1142	黑色
200	4.3124	黑色	2.0116	黑色
250	4.2939	黑色	1.9427	浅黑色
300	4.2276	浅黑色	1.8739	浅黑色
350	3.0262	浅黑色	1.4662	浅灰色
400	1.5870	浅灰黑色	0.2394	浅灰色
450	0.6530	浅灰色	0.1695	灰白色
500	0.0314	浅灰色	0.0374	灰白色
550	0.0284	灰白色	0.0251	灰白色
600	0.0211	灰白色	0.0088	灰白色
650	0.0090	灰白色	0.0076	灰白色
700	0.0024	灰白色	0.0053	灰白色
750	0.0021	灰白色	0.0035	灰白色
800	0.0016	灰白色	0.0015	灰白色
850	0.0011	灰白色	0.0012	灰白色
900	0.0008	灰白色	0.0009	灰白色
950	0.0008	灰白色	0.0008	灰白色
1000	0.0006	灰白色	0.0008	灰白色

岩石样品中的炭质在被燃烧灰化过程中,主要是在高温条件下炭质与空气中的O₂发生化学反应从而被消耗掉,此过程中样品是否发生高温分解或与空气中的O₂发生同位素交换从而引起氧同位素分馏必须予以考虑。因此,此次研究选用含炭质页岩样品(Sa-1和Sa-2)、一件石英单矿物(Sa-3)和石英国家一级标准物质GBW04409(St)进行相同的预处理,测定其氧同位素值($\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$)的变化,各样品的氧同位素测定结果见图1。

从图1可以看出,Sa-1及Sa-2样品在焙烧温度低于550℃时,其氧同位素值 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 变化范围较大,分别为18.5‰~24.5‰和13.6‰~17.8‰。造成 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值变化较大的主要原因是在样品焙烧过程中其所含的炭质未被完全去除。在进行样品制备时,炭质成分参与系列化学反应,使得样品中的氧未被完全提取而引起氧同位素分馏。焙烧温度在600~850℃时, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值变化范围较小,趋于恒定,分别为19.6‰~20.3‰和12.8‰~13.7‰。焙烧温度在900~1000℃时, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 略有增大,可能是由于样品中的黏土矿物脱羟基所引起的。



Sa-1:黑色含炭质硅质页岩,Sa-2:黑色含炭质黏土质页岩,
Sa-3:石英单矿物,St:石英标准物质 GBW04409。

图1 不同焙烧温度下测定的氧同位素值

Fig. 1 Measured $\delta^{18}\text{O}$ values at different calcination temperature

对于石英单矿物样品(Sa-3),焙烧温度在200~850℃时, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值较为稳定,变化范围为8.1‰~8.5‰,与其成分相对单一有关。焙烧温度在900~1000℃时, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值同样略有增大,可能是石英单矿物中含有的微量杂质成分在高温焙烧过程中发生了物理化学反应。

对于石英标准物质GBW04409(St),焙烧温度在200~1000℃时, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值较为稳定,变化范围为10.9‰~11.4‰,表明在高温焙烧条件下石英矿物未与空气中的O₂发生同位素交换,与该标准物质的成分单一、纯度高、性质稳定有关。

通过综合实验发现:①样品中炭质成分对于进行BrF₅氧同位素分析有明显干扰;②对于需要采用焙烧方法去除炭质成分的样品,在焙烧温度低于550℃时仍有炭质成分残留,且氧同位素值 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 波动范围较大,当焙烧温度在600~1000℃时,虽然能够有效去除炭质成分,但当焙烧温度高于850℃时 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值略有偏高;③综合样品中炭质去除情况及其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值变化以及不同样品的形成环境等因素,既要有效去除炭质成分,又不能因焙烧温度过高而引起含羟基矿物分解和氧同位素分馏,因此采用650~750℃的焙烧温度进行预处理较为适宜。

3.3 环境湿度的确定

对空气中的水蒸气冷凝收集进行氧同位素组成测定,获得其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值为-29.1‰,而自然界中硅酸盐及氧化物矿物的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值分布范围大多在5‰~44‰,仅有少部分样品的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值为负值。水蒸气与硅酸盐及氧化物矿物两者之间的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值差异显著,使得环境湿度对样品的氧同位素测定结果影响明显。在进行样品氧同位素组成

分析的过程中,样品装填以及反应器拆卸等实验环节均在暴露大气环境下完成,因此,空气中水汽对实验结果的影响必须予以考虑。

分析硅酸盐及氧化物矿物中的氧同位素时,采用石英标准 GBW04409 进行质量监控。图 2 是在进行大量实验后对 GBW04409 在全年各月份的氧同位素值变化进行的统计分析。为表述及实验条件对比需要,GBW04409 的氧同位素按常规流程进行制备,图中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值为通过参考气直接比较给出,未进行相应校正。从图 2 可以看出,1 月至 6 月 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值为 $10.8\text{‰} \sim 11.8\text{‰}$,变化范围相对较小;7 月至 9 月 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值($8.5\text{‰} \sim 11.8\text{‰}$)明显偏低,最低达 8.5‰ ,显示出变化范围波动较大的特点;10 月至 12 月 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值逐渐恢复正常,变化范围为 $10.5\text{‰} \sim 11.6\text{‰}$,并相对趋于稳定。

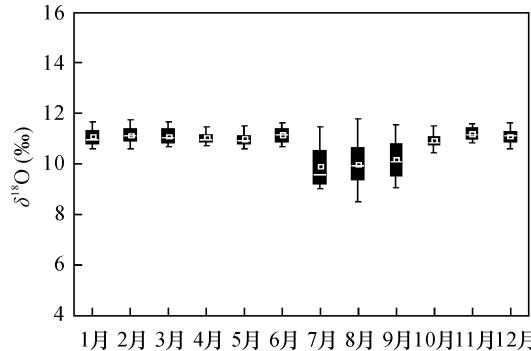
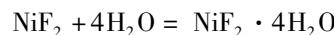
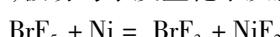


图2 不同月份测定的石英标准物质 GBW04409 氧同位素值

Fig. 2 Measured $\delta^{18}\text{O}$ values of quartz standard material GBW04409 in different months

造成石英标准物质 GBW04409 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值随月份波动的主要原因是受空气中水汽的影响。在 1~6 月、10~12 月,空气中水汽含量低,相对湿度在 $10\% \text{ RH} \sim 40\% \text{ RH}$;在 7~9 月,空气中水汽含量高,相对湿度在 $50\% \text{ RH} \sim 80\% \text{ RH}$,最高可超过 $90\% \text{ RH}$ 。在氧同位素样品制备过程中,从 BrF_5 试剂加入到氧气制取、纯化、分离、转化及收集均是在真空条件下进行,空气中的水汽不会进入系统,只有在进行样品装填环节,需要将反应器从制样装置中卸下,此时反应器暴露于空气中。反应器在进行样品制备前需进行氟化处理,目的是去除反应器内的杂质,同时 BrF_5 试剂与镍反应器发生反应并在镍反应器内部形成保护膜,阻止试剂对反应器进一步反应消耗。反应器内的保护膜成分主要为 NiF_2 ,然而 NiF_2 具有吸湿性,极易与水发生化学反应,整个反应过程如下。



正是由于 NiF_2 具有吸湿性、极易与水发生化学反应的特性,使得在 7~9 月实验环境相对湿度在 $50\% \text{ RH} \sim 80\% \text{ RH}$,最高可超过 $90\% \text{ RH}$ 的情况下,吸收空气中的水汽并将其带入制样系统。在进行样品氧同位素制取过程中,样品中的氧和水汽中的氧同时释放出来,最终转化为 CO_2 进行质谱测量,从而造成 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 测定值明显偏低。在 1~6 月、10~12 月,空气干燥,水汽含量低,对样品氧同位素分析影响较小。因此,在 7~9 月进行 BrF_5 法氧同位素分析实验时一定要考虑空气中水汽的影响,利用除湿机尽可能将实验环境相对湿度降低至 $50\% \text{ RH}$;将镍反应器从制样装置上卸下,对敲击反应器进行除去残留物,这些动作要迅速,快速完成样品装填操作并将反应器接入制样装置。

在 8 月湿度为 $60\% \text{ RH} \sim 80\% \text{ RH}$ 的情况下,将镍反应器从制样装置上卸下到完成样品装填并接入制样装置所用时间,与 GBW04409 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值变化关系进行了实验。从图 3 实验结果可以看出,卸下镍反应器到完成样品装填并接入制样装置用时在 $1.5 \sim 5\text{ min}$, GBW04409 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值为 $7.8\text{‰} \sim 10.7\text{‰}$,出现较大范围的波动,并且随着用时的增加 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值有偏低的趋势;用时在 1 min 时, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值波动范围相对较小,在 $10.4\text{‰} \sim 11.0\text{‰}$;用时在 0.5 min 时, $\delta^{18}\text{O}$ 值波动范围较小,在 $10.8\text{‰} \sim 11.2\text{‰}$ 。通过对实验可以看出,将卸下镍反应器到完成样品装填并接入制样装置用时控制在 0.5 min 以内,空气中水汽对样品的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值影响不明显,水汽对 $\delta^{18}\text{O}$ 值的影响可以忽略。

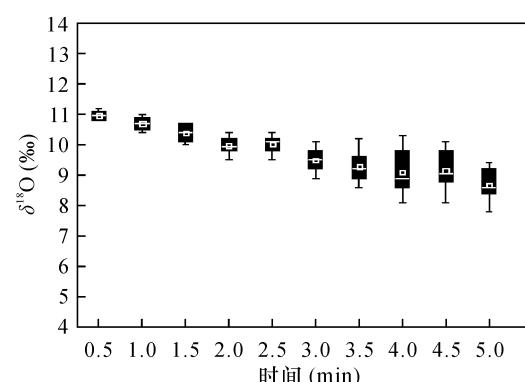


图3 不同装样时间测定的石英标准物质 GBW04409 氧同位素值

Fig. 3 Measured $\delta^{18}\text{O}$ values of quartz standard material GBW04409 at different sample loading time

3.4 反应器处理

在进行大量样品氧同位素制备后,尤其是硅酸盐全岩样品,因其成分较为复杂且易与化学性质活泼的 BrF_5 试剂发生系列化学反应而形成未知产物。生成的部分产物附着在镍反应器内壁,呈现深灰色、灰白色、棕褐色等颜色,通过正常加热及敲击等方法均不能有效去除,如未进行有效处理直接进行下一样品分析,则会引起产率大幅降低,从而引起氧同位素分馏。每次完成样品制备后,在装填样品之前要观察镍反应器内壁,如出现上述情况需要及时进行清洗。清洗时可以在反应器中加入浓盐酸浸泡 8 h,根据实际需要进行重复浸泡清洗,直至盐酸溶液较为清澈。经清洗后的反应器可直接接入制样装置,进行真空加热烘烤抽去杂质成分,烘烤温度控制在 200℃ 左右,动态抽真空 4 h。经清洗、加热烘烤处理的反应器在制样前应至少进行一次氟化处理,氟化完成后装填石英标准物质进行氧同位素制备并送入质谱测量,以对反应器清洗情况进行验证。如果是使用全新的镍反应器,需要先进行氟化处理 1~2 次后方可进行石英标准氧同位素制备,根据石英标准 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值的变化对反应器氟化处理情况进行评判。

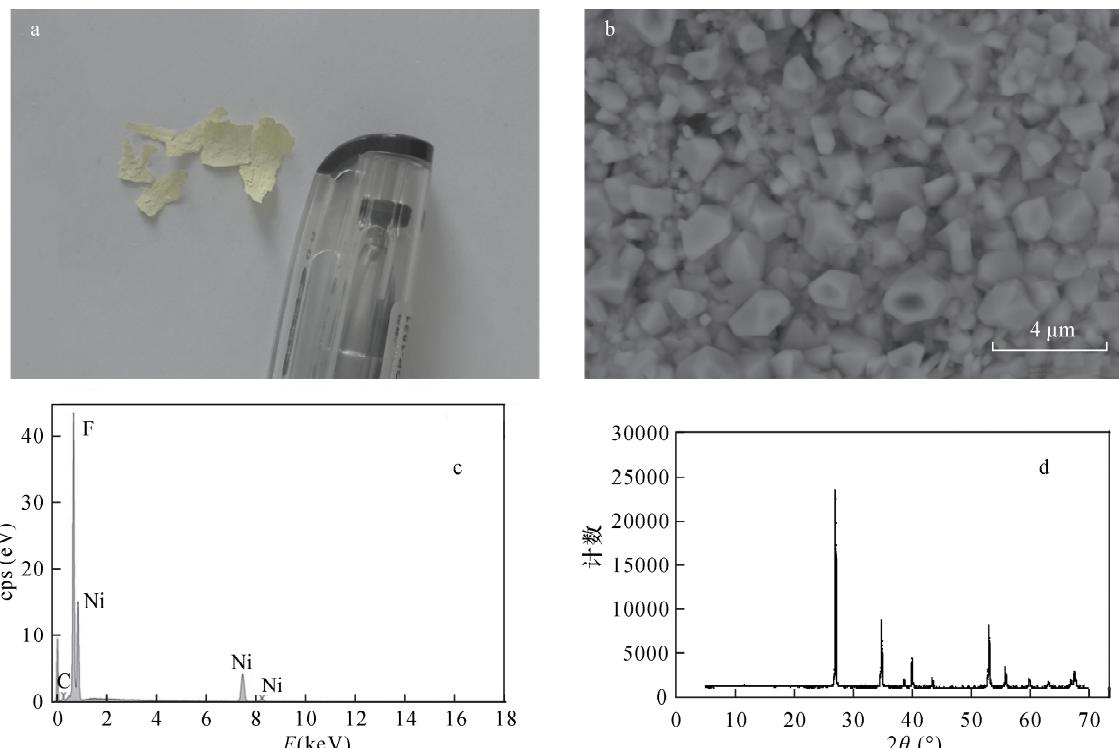
对大量的磁铁矿、赤铁矿等含铁高的矿物进行氧同位素分析后,镍反应器内常会发现大片黄色物质脱落。对脱落物质进行扫描电镜、能谱及 X 射线衍射分析,最终确定了黄色脱落物质为 NiF_2 (图 4)。如果镍反应器内的 NiF_2 保护膜脱落,在进行下一样品氧同位素制备时,所加入的 BrF_5 试剂在与样品发生反应的同时还与镍反应器发生反应,增加了 BrF_5 试剂消耗,可能造成样品反应所需 BrF_5 试剂不足,不能将氧完全提取转化,从而引起氧同位素分馏。

实验过程中,如发现镍反应器内有大片黄色物质脱落,则应对反应器进行再次氟化处理,并通过制备石英标准物质氧同位素样品进行检验,若氟化处理效果不明显则需要对反应器进行清洗或更换。

3.5 质量控制

BrF_5 法所制取的 CO_2 气体经液氮冷冻收集、纯化后送气体同位素质谱仪采用双路进样系统进行氧同位素分析,按下列公式换算出样品氧同位素相对于国际标准 VSMOW 的 $\delta^{18}\text{O}$ 。

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{sa-VSMOW}} = \frac{(n\delta^{18}\text{O}_{\text{sa-ref}} + 1000)(\delta^{18}\text{O}_{\text{std-VSMOW}} + 1000)}{n\delta^{18}\text{O}_{\text{std-ref}} + 1000} - 1000$$



a—黄色脱落物质;b—脱落物质扫描电镜图;c—脱落物质能谱分析谱图;d—脱落物质 X 射线衍射谱图。

图 4 反应器内的黄色脱落物质及其物相分析谱图

Fig. 4 Yellow substance in reactor and its spectrograms of phase analysis

$$\text{式中: } n = \frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{std1-VSMOW}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{std2-VSMOW}}}{\delta^{18}\text{O}_{\text{std1-ref}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{std2-ref}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{std1-VSMOW}} \times \delta^{18}\text{O}_{\text{std2-ref}} / 1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{std1-ref}} \times \delta^{18}\text{O}_{\text{std2-VSMOW}} / 1000}$$

其中, $\delta^{18}\text{O}_{\text{sa-VSMOW}}$ —样品相对于国际标准 VSMOW 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值; $\delta^{18}\text{O}_{\text{sa-ref}}$ —样品相对于工作参考气的 $\delta^{18}\text{O}$ 值; $\delta^{18}\text{O}_{\text{std-VSMOW}}$ —工作标准相对于国际标准 VSMOW 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值; $\delta^{18}\text{O}_{\text{std-ref}}$ —工作标准相对于工作参考气的 $\delta^{18}\text{O}$ 值; n —仪器校准系数; $\delta^{18}\text{O}_{\text{std1-VSMOW}}$ —工作标准 1 相对于国际标准 VSMOW 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值; $\delta^{18}\text{O}_{\text{std2-VSMOW}}$ —工作标准 2 相对于国际标准 VSMOW 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值; $\delta^{18}\text{O}_{\text{std1-ref}}$ —工作标准 1 相对于工作参考气的 $\delta^{18}\text{O}$ 值; $\delta^{18}\text{O}_{\text{std2-ref}}$ —工作标准 2 相对于工作参考气的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。

对于双路进样系统,仪器的状态在一定时间内非常稳定,因此,可选择 $\delta^{18}\text{O}$ 值差异尽可能大的两个标准样品测定仪器校准系数 n 。

在样品制备加入标准物质进行质量控制时,不能用固定反应器进行标准物质氧同位素样品制备,应轮换反应器进行制备。每个反应器在完成不同样品制备后会有不同程度的污染,尤其是全岩或磁铁矿等样品,肉眼观察并不能完全发现问题,在继续装入下一样品进行分析时,可能会对下一个样品氧同位素分析有不同程度的影响。可以通过装填标准物质进行氧同位素制备分析,对反应器污染程度进行评估,还可通过标准物质的 $\delta^{18}\text{O}$ 值对该反应器制备的样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 值进行校准。

应用 BrF_5 法对国家标准物质 GBW04409 进行了氧同位素组成分析, $\delta^{18}\text{O}$ 值测定在 MAT 253 型气体同位素质谱仪型上完成。标准物质 GBW04409 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 值范围为 $10.9\text{‰} \sim 11.2\text{‰}$, 12 次测量结果平均值为 11.08‰ , 偏差为 0.09‰ , 优于 0.1‰ 。

4 结论

对 BrF_5 法测定硅酸盐及氧化物矿物氧同位素组成实验过程中易引起氧同位素分馏的影响因素进行深入分析,确定了相应实验条件及方法,对于提高本方法的精度具有参考价值。研究表明:①采用干冰与酒精混合冷冻剂对 BrF_5 试剂进行纯化,可控性强、易于操作,可将 BrF_5 试剂中的杂质降低到实验允许的范围内;②对于含有有机碳的硅酸盐全岩样品,有效去除有机碳的最佳焙烧温度应控制在 $650 \sim 750^\circ\text{C}$, 可避免由温度造成的氧同位素分馏;③环境

湿度对氧同位素数据的影响明显,降低实验环境的相对湿度,并且将卸下镍反应器到完成样品装填的时间缩短至 0.5min 以内,湿度的影响则可以忽略;④对使用中出现各类情况的反应器或新更换的反应器进行氟化和清洗,并交替进行样品与标准物质氧同位素制备,可实现对样品同位素数据的可靠性进行监测。

BrF_5 法作为传统、经典的分析方法,在严格控制实验条件的前提下,可更好地应用于稳定同位素组成分析。

致谢: 在镍反应器内壁脱落产物研究中得到核工业北京地质研究院分析测试研究所葛祥坤高级工程师、于阿朋高级工程师的无私帮助,样品有机碳含量分析得到刘高辉高级工程师的帮助与指导,在此一并表示感谢。特别感谢评审专家提出的宝贵修改建议。

5 参考文献

- [1] Taylor H P. The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks [J]. Contribution to Mineralogy and Petrology, 1968, 19:1–71.
- [2] 李铁军. 氧同位素在岩石成因研究的新进展 [J]. 岩矿测试, 2013, 32(6):841–849.
Li T J. Progress in the application of oxygen isotopes in the study of petrogenesis [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(6):841–849.
- [3] Clayton R N, Mayeda T K. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1963, 27:43–52.
- [4] Clayton R N. High Temperature Isotope Effects in the Early Solar System [M]//Valley J W, eds. Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. Review in Mineralogy and Geochemistry, 1986, 16: 129–139.
- [5] Clayton R N, Mayeda T K, Epstein S. Isotopic Fractionation of Silicon in Allende Inclusions [C]//Proceedings of the 9th Lunar and Planetary Science Conference. Houston, 1978:1267–1278.
- [6] 丁悌平, 万德芳, 李金城, 等. 硅同位素测量方法及其

- 地质应用[J]. 矿床地质, 1988, 7(4): 90–95.
- Ding T P, Wan D F, Li J C, et al. The analytic method of silicon isotopes and its geological application [J]. Mineral Deposits, 1988, 7(4): 90–95.
- [7] 李延河, 万德芳, 张国炳, 等. 氧化物、硅酸盐矿物的氧同位素分析方法——BrF₅法 [M]// 稳定同位素分析方法研究进展. 北京: 北京科学技术出版社, 1992: 37–43.
- Li Y H, Wan D F, Zhang G B, et al. A Study on BrF₅ Method of Oxygen Isotope Analyses of Oxides and Silicates [M]// Progress of Analytic Methods of Stable Isotopes. Beijing: Beijing Science and Technology Publishing House, 1992: 37–43.
- [8] 万德芳, 李延河. 硫酸盐的氧同位素测量方法 [J]. 高校地质学报, 2006, 12(3): 378–383.
- Wan D F, Li Y H. Analytical method of oxygen isotope composition in sulphates [J]. Geological Journal of China Universities, 2006, 12(3): 378–383.
- [9] 秦燕, 李延河, 刘锋, 等. 新疆吐—哈地区硝酸盐矿床的氧同位素非质量效应 [J]. 地球学报, 2008, 29(6): 729–734.
- Qin Y, Li Y H, Liu F, et al. Mass independent oxygen isotope fractionation in nitrate deposits of the Turpan—Hami area, Xinjiang [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2008, 29(6): 729–734.
- [10] Sharp Z D. A laser-based microanalytical method for the *in situ* determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54(5): 1353–1357.
- [11] Sharp Z D. *In situ* laser microprobe techniques for stable isotope analysis [J]. Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 1992, 101: 3–19.
- [12] 肖益林, 傅斌, 郑永飞. 激光探针分析在氧同位素地球化学研究中的应用 [J]. 地学前缘, 1998, 5(1–2): 283–294.
- Xiao Y L, Fu B, Zheng Y F. Applications of laserprobe method to oxygen isotope geochemistry [J]. Earth Science Frontiers, 1998, 5(1–2): 283–294.
- [13] 龚冰, 郑永飞, 赵子福, 等. 硅酸盐和金属氧化物矿物氧同位素组成的CO₂激光氟化分析 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(4): 428–430.
- Gong B, Zheng Y F, Zhao Z F, et al. Oxygen isotope analysis of silicate and metal oxide minerals by CO₂ laser fluorination [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2001, 20(4): 428–430.
- [14] 龚冰, 郑永飞. 硅酸盐矿物氧同位素组成的激光分析 [J]. 地学前缘, 2003, 10(2): 279–286.
- Gong B, Zheng Y F. A CO₂-laser technique for oxygen isotope analysis of silicates [J]. Earth Science Frontiers, 2003, 10(2): 279–286.
- [15] 高建飞, 丁悌平. 激光熔蚀微量氧同位素分析方法及其地质应用 [J]. 地质论评, 2007, 54(1): 139–144.
- Gao J F, Ding T P. Laser microprobe oxygen isotope analysis method and geology applications [J]. Geological Review, 2007, 54(1): 139–144.
- [16] 刘熙, 邓文峰, 魏静娴, 等. 利用激光氟化系统分析硅酸盐矿物的三氧同位素组成 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 35(3): 448–453.
- Liu X, Deng W F, Wei J X, et al. Analysis of triple oxygen isotopic compositions of silicate minerals by using laser fluorination system [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2016, 35(3): 448–453.
- [17] Johnson W D. Method and Apparatus for Laser Pest Control [P]. United States, 5915949 [1994–06–29].
- [18] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- Zheng Y F, Chen J F. Stable Isotope Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [19] Elsenheimer D, Valley J W. *In situ* oxygen isotope analysis of feldspar and quartz by Nd: YAG laser microprobe [J]. Chemical Geology: Isotope Geoscience Section, 1992, 101(1–2): 21–42.
- [20] Wiechert U, Fiebig J. Excimer laser isotope-ratio-monitoring mass spectrometry for *in situ* oxygen isotope analysis [J]. Chemical Geology, 2002, 182(2–4): 179–194.
- [21] Valley J W, Kinny P D, Schulze D J, et al. Zircon megacrysts from kimberlite: Oxygen isotope variability among mantle melts [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1998, 133(1–2): 1–11.
- [22] 丁悌平. 稳定同位素测试技术与参考物质研究现状及发展前景 [J]. 岩矿测试, 2002, 21(4): 291–300.
- Ding T P. Present status and prospect of analytical techniques and reference materials for stable isotopes [J]. Rock and Mineral analysis, 2002, 21(4): 291–300.
- [23] 郑淑慧, 郑斯成, 莫志超. 稳定同位素地球化学分析 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1986: 194–216.
- Zheng S H, Zheng S C, Mo Z C. Stable Isotope Analyses of Geochemistry [M]. Beijing: Peking University Press, 1986: 194–216.
- [24] 石晓, 刘汉彬, 张建锋, 等. BrF₅法分析难熔矿物氧同位素组成的反应温度探讨 [J]. 世界核地质科学, 2018, 35(1): 52–59.

- Shi X, Liu H B, Zhang J F, et al. Study on reaction temperature of oxygen isotopes composition of refractory minerals using BrF_5 method [J]. World Nuclear Geoscience, 2018, 35(1): 52–59.
- [25] 袁维玲,潘飞云. 氧同位素分析方法—— BrF_5 法的实验研究[J]. 矿产与地质,1996,10(5):356–361.
- Yuan W L, Pan F Y. Experiment study of BrF_5 method—An analysis method of oxygen isotope [J]. Mineral Resources and Geology, 1996, 10(5): 356–361.
- [26] 丁悌平,黎红,张国柄,等. 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[J]. 矿床地质,1987,6(4):81–93.
- Ding T P, Li H, Zhang G B, et al. A study on determining $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ and $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ by SF_6 method [J]. Mineral Deposits, 1987, 6(4): 81–93.
- [27] 丁悌平,蒋少涌,万德芳,等. 硅同位素地球化学 [M]. 北京:地质出版社,1994;9–12.
- Ding T P, Jiang S Y, Wan D F, et al. Silicon Isotope Geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1994;9–12.

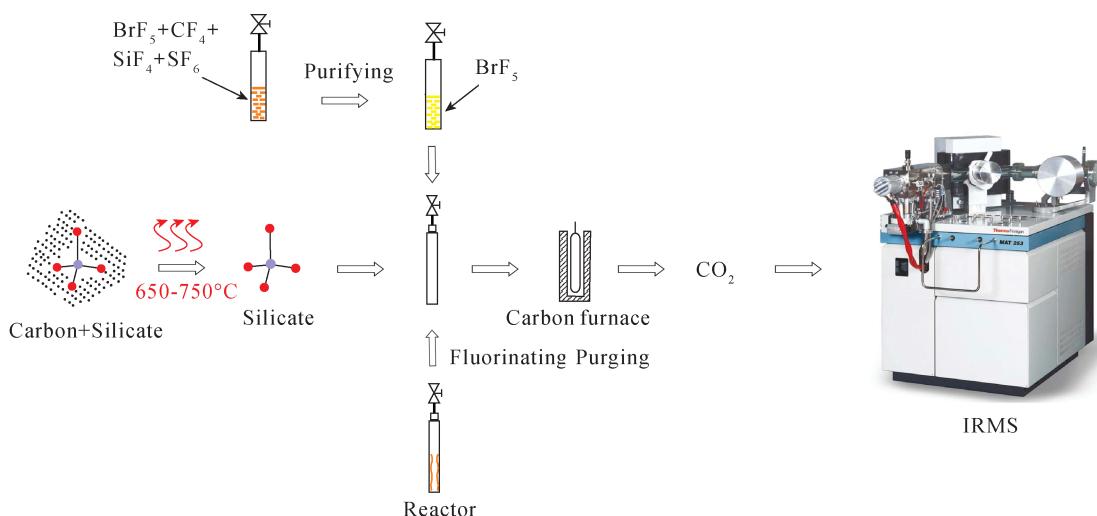
Study on Influence Factors for Determination of Oxygen Isotopic Composition of Silicates and Oxide Minerals by BrF_5 Method

ZHANG Jian-feng, LIU Han-bin, SHI Xiao, JIN Gui-shan, LI Jun-jie, ZHANG Jia, HAN Juan, GUO Dong-qiao, ZHONG Fang-wen

(Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Influence factors for determination of oxygen isotopic composition of silicates and oxide minerals by BrF_5 method were studied.
- (2) $650–750^\circ\text{C}$ is the best calcination temperature range for removing carbon components during oxygen isotope analysis.
- (3) Shortening the sample loading time can reduce the effect of environmental humidity on oxygen isotope analysis.



ABSTRACT

BACKGROUND: Reagent purification, sample pretreatment, environmental humidity, reactor cleanliness and experimental quality control are the main influence factors for determination of oxygen isotopic composition of silicates and oxide minerals by BrF_5 method.

OBJECTIVES: To determine the optimal experimental conditions and improve the accuracy by selecting silicates and oxide minerals as laboratory raw materials for oxygen isotopic composition analysis. To discuss the influence factors for determination of oxygen isotopic composition of silicates and oxide minerals by BrF_5 method.

METHODS: Using BrF_5 analysis method and taking standard sample as the reference, oxygen isotopic compositions of silicates and oxide minerals were determined at different calcination temperatures. At the same time, the effects of environmental humidity and reactor cleanliness on the analytical results were also studied.

RESULTS: The results show that 650 – 750°C is the best calcination temperature range for removing carbon components during oxygen isotope analysis, which can avoid the isotope fractionation caused by temperature. By reducing the relative environment humidity or the sample loading time within 0.5min, the lower $\delta^{18}\text{O}$ values caused by vapor was improved. The new reactor, or the reactor with large yellow substance falling off, or the contaminated reactor will reduce the yield of oxygen and cause oxygen isotope fractionation, so the reactors should be fluorinated or purged in time. The sample and standard material is loaded alternately for each reactor to monitor the reliability of the isotopic composition of the sample. The results of oxygen isotopic composition of GBW04409 are consistent with the recommended values. The relative standard deviation is better than 0.1‰ for $\delta^{18}\text{O}$ under the optimized conditions.

CONCLUSIONS: The proposed method can effectively control oxygen isotope fractionation and improve the applicability of BrF_5 oxygen isotope analysis method.

KEY WORDS: oxygen isotope; silicates and oxide minerals; BrF_5 method; calcination temperature; relative humidity