

## 金刚石剥层燃烧法分析其碳同位素组成

韩友科 安娜

地矿部宜昌地矿所

本文采用氧化铜为氧化剂测定元素碳（金刚石、石墨、煤）的同位素组成。将样品与氧化铜混合（1:14），在1050—1100℃下燃烧生成CO<sub>2</sub>，再用氧化亚铜炉在900℃下纯化，除去CO和剩余O<sub>2</sub>，获得谱分析CO<sub>2</sub>。试验中，首先对国际标准NBS<sub>21</sub>和我室光谱纯碳（作标准用）进行了单因素精密

度试验统计分析。结果是，用NBS<sub>21</sub>时，对于置信度为 $1-\alpha=95\%$ ， $\mu$ 的置信区间为-28.21—-28.10‰；光谱纯碳，其水平参照值（ $m_0$ ）定为-27.91‰，对于置信度为 $1-\alpha=95\%$ ，其 $\mu$ 的置信区间为-27.97—-27.85‰。根据瑞利分馏的原理，粒状金刚石采用剥层燃烧法，提出：

$\alpha_{外-内} = (\delta_{外} \cdot 10^{-3} + 1) / (\delta_{内} \cdot 10^{-3} + 1)$  公式, 预测金刚石第四次及以后各次燃烧时的  $\delta^{13}\text{C}$  值。对毫克级 (5—10mg) 金刚石剥层燃烧, 可以研究金刚石结晶过程中碳同位素分馏机理。因此, 该方法优于国外激光切割分层分析金刚石方法。

目前, 元素碳 (金刚石、石墨、煤) 的同位素分析, 国外多数实验室是用通氧气, 高温下燃烧生成  $\text{CO}_2$ , 然后经过 650—700℃ 氧化铜炉纯化, 收集其  $\text{CO}_2$  做质谱分析; 也有少数实验室用氧化铜为氧化剂<sup>[1]</sup>。国内所有实验室都采用上面第一种方法, 分析煤、石墨的碳同位素组成, 而金刚石的碳同位素分析尚未报导过。本文介绍的剥层燃烧分析金刚石碳同位素组成的方法, 填补了我国这方面的空白。该方法操作简便, 质量稳定, 成本低, 纯化效果好, 是目前元素碳同位素分析较理想的方法。

## 一、制样原理

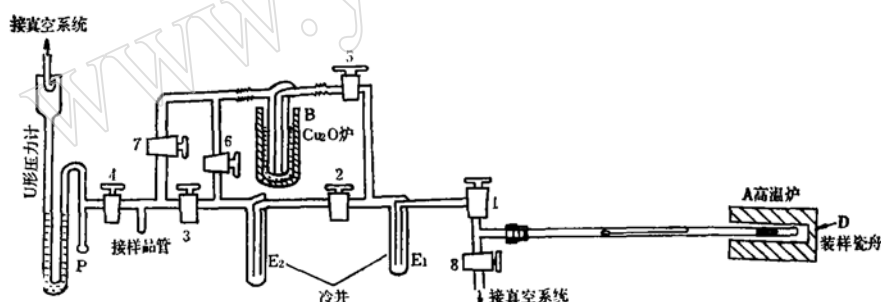
金刚石硬度大, 不易磨成粉状, 是金刚石碳同位素分析中的难题之一。金刚石从岩浆热液中结晶出, 常是核心部分先结晶, 外部后结晶。根据瑞利分馏原理, 先结晶的部分相对富集  $^{12}\text{C}$ , 后结晶的则贫。为此, 在金刚石碳同位素分析中, 我们采用剥层燃烧法, 由外向内分层分析金刚石的碳同位素组成。用粉状氧化铜为氧化剂, 改氧化铜纯化炉为氧化亚铜炉纯化。其反应机理: 元素碳加一定比例的氧化铜, 在高温下燃烧生成  $\text{CO}_2$ ; 反应中可能有  $\text{CO}$  的生成和  $\text{O}_2$  的剩余, 再通过 900℃ 的氧化亚铜炉纯化, 最后收集  $\text{CO}_2$ , 送质谱测定碳同位素组成。

## 二、实验装置及操作步骤

### (一) 实验装置图 (如下图所示)

### (二) 操作步骤

#### 1. 制备氧化亚铜炉。



图：实验装置示意图

2. 金刚石用丙酮、盐酸清洗, 除去表面油脂和碳酸盐物质等。

3. 称样: 石墨、煤样品量为 1—1.5mg, 不含或含杂质很少的金刚石样品 1mg 左右, 与一定比例的氧化铜 (1:14) 混合。粒状金刚石重在 6mg 以下的, 按上述比例配制粉状氧化铜, 用剥层燃烧法。即第一次燃烧后, 收集其  $\text{CO}_2$ ; 余下的金刚石再次配制氧化剂, 进行第二次燃烧; 这样反复进行多次, 直到金刚石燃烧完为止。称此法为金刚石剥层燃烧

法。

4. 对  $\text{Cu}_2\text{O}$  炉 B, 高温燃烧炉 A 分别加热到 800℃ 和 1050—1100℃, 同时对系统抽真空达  $n \times 10^{-5}$  托。然后将装有样品的瓷舟放入石英管内, 接入真空系统, 抽真空到  $n \times 10^{-5}$  托时, 关闭活塞 1、2、3、4、5、6、7、8。冷井  $E_1$ 、 $E_2$  套上液氮, 将装有样品的瓷舟送入高温炉内。2 分钟后打开活塞 1, 随后打开活塞 5、6, 使反应生成的  $\text{CO}_2$  冻入冷井  $E_1$ 。CO 通过 900℃ 的  $\text{Cu}_2\text{O}$  炉转变为

CO<sub>2</sub>吸收到冷井E<sub>2</sub>,而反应中剩余O<sub>2</sub>经900℃ Cu<sub>2</sub>O 炉净化掉了。

5. 关闭活塞5, 打开活塞2, 同时取下冷井E<sub>2</sub>上的液氮瓶, 使CO<sub>2</sub>转移到冷井E<sub>1</sub>, 大约2分钟后, 关闭活塞2, 打开活塞5, 冷井E<sub>1</sub>换上一76℃的冷井瓶, 冷井E<sub>2</sub>套上液氮瓶, 约2分钟。

6. 冷指P套上液氮瓶, 同时打开活塞4、3, 取下冷井E<sub>2</sub>上的液氮瓶, CO<sub>2</sub>全部转移到冷指P, 测量CO<sub>2</sub>的量, 再收集到样品管送质谱测量同位素比值。

### 三、质谱测量及数据处理

用上述方法将国际标准NBS<sub>21</sub>, 光谱纯炭和样品制备成CO<sub>2</sub>。由于二氧化碳形成质荷比为45的离子为<sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O和2<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>17</sup>O, 为46的离子为2<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O、2<sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sup>17</sup>O、<sup>12</sup>C<sup>17</sup>O<sup>17</sup>O, 而<sup>12</sup>C<sup>17</sup>O<sup>17</sup>O的相对丰度很小, 可略去。而质谱给出的是δ<sub>45</sub>, δ<sub>46</sub>值, 欲测δ<sup>13</sup>C值需进行校正。

样品、标准均按一定比例的粉状氧化铜混合, 同样在1050—1100℃反应生成CO<sub>2</sub>, 而少量CO通过Cu<sub>2</sub>O炉转化生成CO<sub>2</sub>, 然后使所有CO<sub>2</sub>通过900℃的Cu<sub>2</sub>O炉, CO<sub>2</sub>中的氧

与Cu<sub>2</sub>O中的氧达到氧同位素均一化, 以便氧同位素校正计算, 样品对PDB标准。PDB标准的同位素丰度:

$$R^{18} = 207.00 \times 10^{-5}, \quad R^{17} = 3.80 \times 10^{-4},$$

$$R^{13} = 1123.72 \times 10^{-5}, \quad R^{45} = 11.97 \times 10^{-3},$$

代入三筒型接收器的同位素校正式, 经运算得:

$$\delta^{13}C = 1.0677\delta_{45} - 0.0338\delta_{46} \quad (1)$$

样品(x)、工作标准(ST) 分别对参考气(高纯钢瓶CO<sub>2</sub>) 测量值δ<sub>x-CO<sub>2</sub></sub>, δ<sub>ST-CO<sub>2</sub></sub>, 然后换算到样品对工作标准的测量值δ<sub>x-ST</sub>为:

$$\delta_{x-ST} = \frac{\delta_{x-CO_2} - \delta_{ST-CO_2}}{\delta_{ST-CO_2} + 1000} \cdot 10^3 \quad (2)$$

δ值的千分差值为:

$$\delta_{(‰)} = \left[ \frac{R_{(x)}}{R_{(ST)}} - 1 \right] \cdot 10^3 \quad (3)$$

样品对PDB标准的计算式:

$$\delta_{x-PDB} = \delta_{x-ST} + \delta_{ST-PDB} + \delta_{x-ST} \cdot \delta_{ST-PDB} \cdot 10^{-3} \quad (4)$$

### 四、实验结果

本实验先对国际标准NBS<sub>21</sub> 和光谱纯炭进行了碳同位素测定(表1)。以此为标准,

表 1. NBS<sub>21</sub>标准和光谱纯炭的δ<sup>13</sup>C<sub>PDB</sub>值(‰)  
Table 1. δ<sup>13</sup>C(‰) of the NBS<sub>21</sub> SI and of the carbon of spectrum

| 标准                | δ <sup>13</sup> C<br>条件 | 次数                                 |                                    |
|-------------------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
|                   |                         | n = 3                              | n = 3                              |
| NBS <sub>21</sub> | 1100℃                   | (82年11月)<br>-28.25, -28.11, -28.29 | (83年7月)<br>-28.18, -28.17, -27.93  |
|                   | 1050℃                   | (82年11月)<br>-28.20, -28.18, -28.17 | (85年5月)<br>-28.14, -28.21, -28.22  |
| 光谱纯炭              | 专门试验                    | (84年7月)<br>-27.87, -27.93, -27.94  | (84年9月)<br>-27.87, -27.95, -28.01  |
|                   | 生产状态                    | (84年7月)<br>-27.75, -28.07, -27.95  | (84年12月)<br>-28.00, -27.78, -27.79 |

表2 石墨、金刚石的平行试验

Table 2 Experiment of equal rank of the graphite diamond

| 石 墨 a |                                 | 金 刚 石、石 墨 b |                                 |                |
|-------|---------------------------------|-------------|---------------------------------|----------------|
| 样品号   | $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ | 样品号         | $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ | 说 明            |
| (1)   | -12.60                          | IIc-3-1     | -25.80                          | 生成金刚石前石墨       |
| "     | -12.62                          | IIc-2-1     | -25.78                          | 人造金刚石          |
| "     | -12.44                          | "           | -25.82                          | "              |
| "     | -12.22                          | "           | -25.47*                         | "              |
| (2)   | -12.41                          | IIc-4-1     | -25.84                          | 未生成金刚石石墨       |
| "     | -12.28                          | 561         | -17.60                          | 561 金刚石经压碎纯粉状  |
| (3)   | -13.70                          | 561         | -17.21                          | 561 金刚石经压碎不纯粉状 |
| "     | -13.66                          |             |                                 |                |
| (4)   | -13.80                          |             |                                 |                |
| "     | -13.97                          |             |                                 |                |

\* 系统有微量漏气

a 资料来源陕西地质三队

b 宜昌地矿所刘观亮同志提供资料

c CuO炉纯化

d Cu<sub>2</sub>O炉纯化表3 不同类型煤的 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ 值Table 3  $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$  of the coal of different type

| 样品号   | 名称 | $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ | 成煤环境   |
|-------|----|---------------------------------|--------|
| Q1427 | 镜煤 | -25.05                          | 陆植煤    |
| Q1446 | 镜煤 | -24.21                          |        |
| Q1864 | 镜煤 | -24.36                          |        |
| Q1870 | 藻煤 | -27.27                          | 腐质煤    |
| Q0011 | 亮煤 | -21.59                          | 以陆植煤为主 |
| Q0015 | 亮煤 | -21.81                          |        |
| Q0018 | 亮煤 | -22.21                          |        |

资料来源宜昌地矿所谌建国

然后测定了石墨、煤和金刚石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值(表2—4)。数据稳定,令人满意。

### 五、数据的统计分析

#### (一) 正态性检验( $\omega$ 检验)

对NBS<sub>21</sub>在1100℃下燃烧时的测定值按非降次序排列成:  $-28.29 \leq -28.25 \leq -28.18 \leq -28.17 \leq -28.11 \leq -27.93$ , 列表如下。

计算统计量:

表4 本试验单个金刚石剥层燃烧的 $\delta^{13}\text{C}$ 值Table 4  $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$  of the individual diamond of the experiment on the occasion of stripper combustion

| 样 品          | 层次  | $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ | 金刚石的晶形、颜色        |
|--------------|-----|---------------------------------|------------------|
| A<br>(5mg)   | 1 外 | -25.59                          | 曲形十二面体<br>褐色     |
|              | 2 ↓ | -25.68                          |                  |
|              | 3 ↓ | -25.97                          |                  |
|              | 4 内 | -26.08                          |                  |
| B<br>(10mg)  | 1 外 | -7.39                           | 阶梯状八面体<br>黑色连生晶体 |
|              | 2 ↓ | -4.91                           |                  |
|              | 3 ↓ | -4.04                           |                  |
|              | 4 ↓ | -4.76                           |                  |
|              | 5 ↓ | -5.18                           |                  |
|              | 6 内 | -5.10                           |                  |
| C<br>(7.4mg) | 1 外 | -6.95                           | 菱形十二面体<br>四六聚形晶  |
|              | 2 ↓ | -6.59                           |                  |
|              | 3 ↓ | -7.07                           |                  |
|              | 4 ↓ | -8.07                           |                  |
|              | 5 内 | -8.10                           |                  |

宜昌地矿所刘观亮同志提供资料

| K | $X_K$  | $X_{(n+1-k)}$ | $X_{(n+1-k)} - X_K$ | $a_k(\omega)$ |
|---|--------|---------------|---------------------|---------------|
| 1 | -28.29 | -27.93        | -0.36               | 0.6431        |
| 2 | -28.25 | -28.11        | -0.14               | 0.2806        |
| 3 | -28.18 | -28.17        | -0.01               | 0.0875        |

$$\omega = \frac{\left\{ \sum_{k=1}^l a_k(\omega) [X_{(n+1-k)} - X_k] \right\}^2}{\sum_{k=1}^n X_{(k)} - \bar{X}}^2$$

$$= 0.0021$$

当  $\alpha = 0.05$  时, 表值  $P$  分位数  $Z_{0.05} = 0.788$ , 故  $\omega < Z_{0.05}$ , 则不拒绝  $H_0$  (即原假设

$H_0$  为正态分布  $N(\mu, \sigma^2)$ ).

对 NBS<sub>21</sub> 在 1050℃ 下燃烧和光谱纯碳在专门性和生产状态下, 采用该方法分析均为正态分布  $N(\mu, \sigma^2)$ .

(二) 异常值检验 (Crubbs 检验)

将表 1 的四列观测值, 按非降次序排列, 然后计算统计量  $G_n$ :

$$G_n = \max \left\{ \frac{X_{(n)} - \bar{X}}{S}, \frac{\bar{X} - X_{(1)}}{S} \right\}$$

$$\text{式中: } S = \left\{ \frac{1}{n-1} \left( \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right) \right\}^{1/2}$$

其检验结果见下表。

| 标准                | 检 验   | $G_n$            | $G_{n0.05}$ | 检 验               | 注    |
|-------------------|-------|------------------|-------------|-------------------|------|
| NBS <sub>21</sub> | 1100℃ | {1.7705, 1.0623} | 1.822       | $G_n < G_{n0.05}$ | 无异常值 |
|                   | 1050℃ | {1.5870, 1.1337} | 同上          | 同上                | 同上   |
| 光谱纯碳              | 专门试验  | {1.1499, 1.6114} | "           | "                 | "    |
|                   | 生产状态  | {1.0447, 1.3433} | "           | "                 | "    |

(三) 两个总体均值比较

如果将 NBS<sub>21</sub> 在 1100℃ 与 1050℃ 下燃烧的观测值, 作为两个总体; 同样光谱纯碳在专门性试验与生产状态下的观测值也作为两个总体。将它们各自之间的平均值比较。

计算统计量:

$$|t| = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{S_1 + S_2}{n+m-2} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}}}}$$

式中:  $\bar{X}_i$  为某组观测值平均值

$$S_i = \sum (x_i - \bar{X})^2$$

$n$ 、 $m$  分别为重复数

两总体均值比较结果

| 标准                      | t 检 验 | t      | t <sub>0.05</sub> | t <sub>0.01</sub> | 比较                                                | 显 著 性 |
|-------------------------|-------|--------|-------------------|-------------------|---------------------------------------------------|-------|
| NBS <sub>21</sub> (n=6) |       | 1.354  | 2.280             | 3.169             | t  < t <sub>0.05</sub><br> t  < t <sub>0.01</sub> | 无显著差别 |
| 光谱纯碳 (n=6)              |       | -0.713 | 2.280             | 3.169             | t  < t <sub>0.05</sub><br> t  < t <sub>0.01</sub> | 无显著差别 |

比较表明, NBS<sub>21</sub> 在 1100℃ 与 1050℃ 下燃烧时所得观测值和光谱纯碳的专门性试验与正常生产状态下的观测值, 在 95—99% 的概率水平内, 无明显差别。

(四) NBS<sub>21</sub> 的水平均值  $m$  与重复性  $r$  和再现性  $R$  的数据分析。统计表如下。

| NBS <sub>21</sub> | $y_1$   | Si      | n |
|-------------------|---------|---------|---|
| 1100℃ (1)         | -28.155 | 0.01277 | 6 |
| 1050℃ (2)         | -28.187 | 0.02533 | 6 |

由统计计算:  $m = -28.171, r = 0.22402$ ,  $R = 0.22638$ 。NBS<sub>21</sub> 测定结果的水平均值 ( $m = -28.171$ ) 与该水平参照值 ( $m_0 = -28.19$ —美国国家标准局) 的比较。

样品分析的数据结构方程:

$$\bar{y}_i = m + B_i + \bar{e}_i$$

( $B_i$  为系统误差;  $\bar{e}_i$  为随机误差)

故此假设  $m = m_0$  时,

$$\text{则 } \bar{y}_i - m_0 = B_i + \bar{e}_i$$

分布为  $N(0, \sigma_L^2 + \frac{1}{n}\sigma_r^2)$  时, 其 95% 概率区间为

$$|\bar{y}_i - m_0| \leq 2\sqrt{\sigma_L^2 + \frac{1}{n}\sigma_r^2} \\ = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{R^2 - \frac{n-1}{n}r^2}$$

故

$$|\bar{y}_i - m_0| = 0.019 \leq \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{R^2 - \frac{n-1}{n}r^2} \\ = 0.0687$$

(五) NBS<sub>21</sub> 区间值的确定

当观测值为正态分布  $N(\mu, \sigma^2)$  时, 又  $\hat{\sigma} = 0.100$ ,  $\bar{X} = -28.155$ , 对于置信度为  $1 - \alpha = 95\%$ ,  $\mu$  的置信区间为

$$\left(\bar{X} - \frac{\hat{\sigma}u_{\alpha}}{\sqrt{n}}, \bar{X} + \frac{\hat{\sigma}u_{\alpha}}{\sqrt{n}}\right) \\ \approx (-28.210, -28.096)$$

( $u_{\alpha}$  由表值可查)。

NBS<sub>21</sub> 采用该方法, 在本装置中, 其平均值大致在  $-28.210\%$  到  $-28.096\%$  之间。

(六) 光谱纯碳的单因素水平试验

据水平试验数据, 由统计计算得到工作状态方差分析表:

| 方差来源           | 平方和     | 自由度 | 均方      | $F_{比}$ | $F_{0.05(1,10)}$ | 显著性 |
|----------------|---------|-----|---------|---------|------------------|-----|
| $S_A^2$ (工作状态) | 0.00439 | 1   | 0.0043  | 0.414   | 4.96             |     |
| $S_B^2$ (误差)   | 0.1039  | 10  | 0.01039 | —       | —                | —   |
| $S_T^2$ (合计)   | 0.1083  | 11  | —       | —       | —                | —   |

数据表明,  $F_{比} < F_{0.05(1,10)}$ , 样本值同原假设没有明显矛盾, 接受原假设  $H_0$ 。即样本值在专门性试验与正常生产状态下无显著差别。

光谱纯碳的统计数据表

| 专 门 性 试 验      |          |       | 正常生产状态         |          |       |
|----------------|----------|-------|----------------|----------|-------|
| $\bar{y}_{1j}$ | $S_{1j}$ | $n_1$ | $\bar{y}_{2j}$ | $S_{2j}$ | $n_2$ |
| -27.913        | 0.0379   | 3     | -27.923        | 0.1617   | 3     |
| -27.943        | 0.0702   | 3     | -27.857        | 0.1242   | 3     |

由统计计算得到:  
 $m_1 = -27.928, r_1 = 0.15943, R_1 = 0.14943$   
 $m_2 = -27.890, r_2 = 0.3297, R_2 = 0.34389$   
 $m_1$  与  $m_2$  均为负数, 其函数类型不是对

(七) 建立光谱纯碳的  $r$  (或  $R$ ) 与水平均值  $m$  之间的回归方程及确定重复性  $r$  和再现性  $R$  的最终值。

数关系。所以, 以直线函数  $r = a + bm$  (或  $R = a + bm$ ) 进行拟合。利用加权二次迭代回归求  $a$ 、 $b$  的值, 得到回归方程:  
 $\hat{r} = 0.03790 - 0.00549m_j$

$$\hat{R} = 0.09770 - 0.00345 m_i$$

(八) 光谱纯碳均值的区间值的确定

当光谱纯碳的观测值为  $N(\mu, \sigma^2)$  分布, 又  $\hat{\sigma} = 0.100$ ,  $\bar{X} = -27.909$ , 对于置信度为  $1 - \alpha = 95\%$ ,  $\mu$  的置信区间为:

$$\left( \bar{X} - \frac{\hat{\sigma} u_{\alpha}}{\sqrt{n}}, \bar{X} + \frac{\hat{\sigma} u_{\alpha}}{\sqrt{n}} \right)$$

$$= (-27.966, -27.852)$$

光谱纯碳利用该方法, 在本装置上分析, 其均值大致在  $-27.966\%$  到  $-27.852\%$  之间。

## 六、结果讨论

### (一) 精密度试验统计分析

由上面统计分析表明:

1. 该方法所得观测值, 经正态性检验, 不拒绝原假设  $H_0$ , 而拒绝对立假设  $H_1$ , 故为正态分布。在不同条件下所测 NBS<sub>21</sub> 和光谱纯碳的值, 经 Crubbs 检验, 均无异常值。

2. NBS<sub>21</sub> 在  $1100^\circ\text{C}$  与  $1050^\circ\text{C}$  下燃烧, 光谱纯碳的专门性试验与正常生产状态下的观测值各作为两个总体, 由其均值比较以及方差分析表明, 其观测值, 在  $95-99\%$  的概率水平内, 均无显著差别。

3. NBS<sub>21</sub> 的观测值的水平均值 ( $m = -28.171$ ) 与该水平参照值 ( $m_0 = -28.190$ ) 比较, 为  $N\left(0, \sigma_L^2 + \frac{1}{n}\sigma_r^2\right)$  分布, 其  $95\%$  概率

区间为  $|\bar{y}_i - m_0| = 0.019 \leq \sqrt{R^2 - \frac{n-1}{n}r^2}$   
 $= 0.0687$ 。使用 NBS<sub>21</sub> 标准时, 对于置信度为  $1 - \alpha = 95\%$ ,  $\mu$  的置信区间为  $-28.210\%$  到  $-28.096\%$ 。

4. 光谱纯碳的重复性  $r$  与  $m_i$  (再现性  $R$  与  $m_i$ ) 之间的直线函数为:

$$\hat{r} = 0.0379 - 0.0055 m_i$$

$$\hat{R} = 0.0977 - 0.0035 m_i$$

该水平的参照值定为  $m_0 = -27.91\%$ 。

使用本标准时, 对于置信度为  $1 - \alpha = 95\%$ ,  $\mu$  的置信区间为  $-27.966\%$  到  $-27.852\%$ 。

### (二) 平行试验与纯化炉的选择

用石墨 a, 选用 CuO 和 Cu<sub>2</sub>O 炉纯化, 其  $\delta^{13}\text{C}$  值基本一致(表 2)。但前者所需纯化时间为  $50-80$  分钟, 后者只需要  $15-30$  分钟。本试验选用 Cu<sub>2</sub>O 炉为纯化炉。从表 2 中石墨、人造金刚石和 651 金刚石的平行试验来看, 每个样品的平行试验结果之差小于  $\pm 0.20\%$ 。

### (三) 单个金刚石剥层燃烧

Swart P. K., Pillinger C. T., Milledge H. J., Seal & M. (1983) 用激光切割的方法, 对单个 I 型金刚石 ( $0.5\text{g}$ ) 由外向内分割为外壳、内部外壳、内部核心和核心四个部分, 然后分别测定各部分的  $\delta^{13}\text{C}$  值<sup>[2]</sup>。结果表明, I 型金刚石由外向内  $^{12}\text{C}$  渐趋富集, 反映了瑞利分馏作用现象。本试验采用剥层燃烧法, 对单个金刚石 A ( $5\text{mg}$ ) 试验, 其结果(表 4)与 Milledge, H. J. 等人(1983)所得的, 对于单个金刚石由外到内相对富集  $^{12}\text{C}$  的结论是一致的。首先, 假定金刚石为均质体, 含杂质很少或不含。A 金刚石基本符合上述条件。经三次分析后, 得到每两层之间碳同位素的分馏系数  $\alpha$  值, 其  $\alpha_1 = 1.00009$ ,  $\alpha_2 = 1.00029$ , 由  $\alpha_1$  到  $\alpha_2$ , 其分馏值为  $0.20\%$ 。因而分馏系数为  $1.00020$ 。如以该值为分馏级数, 即有:

$\alpha_{n-n} = (\delta_n \cdot 10^{-3} + 1) / (\delta_n \cdot 10^{-3} + 1)$  公式, 便可求得 A 金刚石第四次分析的  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-26.16\%$ 。考虑到  $\pm 0.10\%$  (前面已论证的误差) 该值可能落在  $-26.06$ — $-26.26\%$  之间。而实测值为  $-26.08\%$ 。上述公式也适用于 Milledge, H. J. 等人(1983)资料的表 1 和表 2 中的 D 样品<sup>[2]</sup>。本文表 4 中 B、C 样品, 由于它们分别为黑色连生晶体与聚形晶, 除最外 1—2 层不符合这一规律外, 其他层仍为环带分布。我们认为金刚石在结晶

过程中由内向外,碳同位素呈有规律的分馏。当只要符合上述假设条件,分析方法稳定,对于大粒金刚石不必剥层燃烧完,就可以预测该金刚石的碳同位素组成。这一点,对于金刚石结晶过程中碳同位素分馏机理的探讨是很重要的。利用金刚石碳同位素组成,讨论一般地质问题,没有必要对金刚石进行剥层分析,完全可以满足地质研究的要求。

(四)方法的优点 (1) 操作简便,质量稳定; (2) 样品量少,成本低; (3) 该方法研究金刚石结晶过程中碳同位素分馏机理,优于国外用激光切割分层法。切割分层法只适用于大粒金刚石,对于毫克级 (5—10 mg) 金刚石则无能为力。

#### (五) 适用性

(1) 碳来源相同的人造金刚石和石墨。石墨在高温高压下,一部分石墨形成粉状人造金刚石,另一部分石墨仍为石墨。由表2可见,生成金刚石前的石墨和未生成金刚石的石墨以及人造金刚石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本一致。表明在一个恒定的高温高压下,虽然物质的形态发生变化,由石墨转变为粉状金刚

石,但它的碳同位素未发生同位素分馏。这完全符合同位素分馏是温度的函数规律。

(2) 不同地区的金刚石,因碳的来源不同,则其 $\delta^{13}\text{C}$ 值也不同。如我国有的地区的金刚石 $\delta^{13}\text{C}$ 值,从-2.81到-8.84‰,绝大多数在-4.00到-7.00‰,反映碳质来源于上地幔;有的地区金刚石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化大,从-1.31到-25.83‰,可能与地壳物质中的有机成份混染有关。同一地区的不同岩体,以及同一岩体的不同类型的金刚石 $\delta^{13}\text{C}$ 值的差别也能反应出来。此外,还对煤、石墨进行了适用性研究(表2、3),效果良好。因此,该方法具有广泛的适用性。

#### 参 考 文 献

- [1] Valley J. W., Oneil J. R.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  exchange between calcite and graphite a possible thermometer in Grenville marbles. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. Vol. 45, No. 3, p. 411—419. 1980.
- [2] Swart P. K., Pillinger C. T., Milledge H. J., Seal & M. 1983. Carbon isotopic variation within individual diamonds. *Nature* Vol. 303, No. 30, June, p. 793—794, 1983.

### A Stripping Combustion Method for The Analysis of Carbon Isotopes in Dimonds

Han Youke      An Na

The fractionation of the carbon isotopic composition in the diamonds during the crystallization process might be studied by stripping combustion of the diamonds. The granular diamonds (weighing 5—10 mg) were combusted by stripping combustion method at 1050—1100°C to produce  $\text{CO}_2$  which is further purified by passing through a  $\text{Cu}_2\text{O}$  furnace at 900°C to get rid of CO and O.

A formula for the stripping combustion of granular diamonds can be written as follows:

$$\alpha_{\text{cs.}-\text{in.}} = (\delta_{\text{ex.}} \cdot 10^{-3} + 1) / (\delta_{\text{in.}} \cdot 10^{-3} + 1)$$

the  $\delta^{13}\text{C}$  of the fractions from the fourth and the later combustions of diamonds could be predicted.