

文章编号: 0254-5357(2007)02-0093-04

天青石中锶同位素组成测定 ——酸溶和碱熔样品分解方法的对比

唐索寒¹, 王进辉¹, 朱祥坤¹, 马红岩²

(1. 国土资源部同位素地质重点实验室, 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037;

2. 安徽出入境检验检疫局, 安徽 合肥 230061)

摘要: 利用酸溶法和碱熔法分解天青石样品, 经过离子交换分离得到纯净的 Sr, 测定 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值, 实验结果表明两种样品分解方法得到的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值的偏差 < 0.0001 , 证明在天青石锶同位素组成测定中, 酸溶法和碱熔法都是可行的; 但与碱熔法相比, 酸溶法更简易并且利于本底值的控制。

关键词: 锶同位素; 天青石; 酸溶法; 碱熔法

中图分类号: O652.4; O611.7; O614.232

文献标识码: A

Determination of Strontium Isotopic Composition in Celestite ——Comparison of Sample Decomposition Using Acid Digestion and Alkali Fusion

TANG Suo-han¹, WANG Jin-hui¹, ZHU Xiang-kun¹, MA Hong-yan²

(1. Key Laboratory of Isotopic Geology, The Ministry of Land and Resources; Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

2. Anhui Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Hefei 230061, China)

Abstract: Celestite samples were decomposed by both acid digestion and alkali fusion techniques. Strontium isotopic composition was determined by thermal ionization-mass spectrometry after purification using cation-exchange resin. Isotopic dilution experiments were also carried out to quantify the strontium content after sample decomposition. Though large difference in strontium recovery exists between the two decomposition techniques, the measured $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios are identical with deviations of less than 0.0001. This suggests that both acid digestion and alkali fusion techniques are suitable for strontium isotopic composition measurement of celestite. Relative to alkali fusion techniques, the method of partial digestion of celestite using acids is simpler and easier in purification blank control.

Key words: strontium isotope; celestite; acid digestion; alkali fusion

1 研究背景

铷-锶同位素体系是地学研究的重要工具之一。它不仅用于同位素定年, 还是重要的地球化学示踪剂, 在地壳演化、岩浆作用、矿物质来源和全

球气候环境演变等方面的研究中有着广泛的应用。

天青石(SrSO_4)是重要的锶矿物, 主要以沉积形成为主, 亦可产出于热液脉中。依据成矿作用和成矿地质特征, 我国(天青石)锶矿床划分为沉积

收稿日期: 2006-05-19; 修订日期: 2006-07-04

基金项目: 地质调查资助项目(1212010611702); 国土资源部科技司项目

作者简介: 唐索寒(1961-), 女, 北京市人, 副研究员, 同位素地球化学专业。E-mail: tangsuohan@yahoo.com.cn。

型、岩浆热液型、沉积热卤水改造型和表生淋积型等四大类^[1]。天青石锶同位素研究是天青石成矿作用研究的重要手段。

Muller 在天青石溶解度的研究中发现,当海水蒸发至原有体积的 1/4 时,就有天青石的沉积^[2];海水中大部分锶都能形成独立的天青石矿物沉积^[3]。这类天青石中锶同位素组成可以反映同期海水锶同位素组成,从而为古海水锶同位素成分的恢复提供了很好的记录。如颜佳新等^[4]通过对天青石和天青石假象、天青石围岩的锶同位素的研究,认为围岩中的锶受到了晚期成岩作用的改造,而天青石则更好地记录了海水的锶同位素组成。因此,准确测定海相沉积物中天青石的锶同位素组成对古海洋学研究具有重要意义。

天青石不易溶于酸。因此,以往分析天青石通常是加入碳酸钠在铂坩埚中熔融分解^[5],即碱熔法。也有报道天青石用 Na_2CO_3 溶液淋滤,将 SrSO_4 转化成易溶于 HCl 或 HNO_3 的 SrCO_3 ^[6]。Hattori 在研究热事件作用时,选择 $\text{BaSO}_4 - \text{SrSO}_4$ 共生物测定其中的锶同位素比值,将样品放入 2 mol/L NaCl 溶液中不断震荡下保持两天提取 Sr,以防碳酸盐和硅酸盐中的 Sr 混入^[7]。但与 HCl 、 HNO_3 、 HF 等试剂相比, Na_2CO_3 不易在实验室中进行再纯化。因此,使用前需对试剂的纯度进行评估。

由于天青石中的 Rb/Sr 含量比值极低,Rb 随时间衰变对天青石中锶同位素组成的贡献可以忽略不计。因此,天青石记录是其结晶时的锶同位素初始值。如果没有经历多期生长,天青石晶体不同部位的锶同位素成分应是均一的。这样,在样品量足够的前提下,进行天青石样品处理时,就没有必要全溶。文献^[8]报道,天青石在热液条件下, F^- 和 OH^- 可与 SO_4^{2-} 交换,形成 SrF_2 。实际上,当天青石在酸中长期加热时总会有部分样品分解。如果析出的部分 Sr 足以进行锶同位素测定,则酸溶法将为天青石锶同位素分析提供一个更简易的化学处理方法。

为了探索天青石锶同位素分析时酸溶方法的可行性,本实验进行了天青石碱溶法与酸溶法的对比研究。首先确定了碱熔剂中的 Sr 含量,然后分别检查了不同溶样方法的溶解效果,对经不同溶样方法处理测定的天青石样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值进行了比较。

2 样品描述

天青石及围岩采自湖南浏阳、石门陈家湾、

泸溪,陕西宁强和湖北黄石。通过对浏阳和黄石两地天青石样品的岩石薄片鉴定和 X 射线衍射分析,这些天青石均系原生矿物。天青石围岩样品为发育菊花状天青石的手标本(全为泥晶灰岩)。

3 实验方法

3.1 仪器和主要试剂

MAT-262 固体同位素质谱仪(德国 Finnigan 公司)。

DOWEX50W-X8 阳离子交换树脂(美国): 0.074~0.038 mm(200~400 目)。

锶稀释剂: SrCO_3 (美国产)。

Na_2CO_3 :高纯试剂,天津津科精细化工研究所;Milli-Q 水:电阻率 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$;所用 HCl 、 HNO_3 均为双瓶重蒸馏。

3.2 样品分解方法

3.2.1 碱熔法

准确称取样品 10 mg,加入 50 mg Na_2CO_3 ,放入铂坩埚中,在马弗炉中以 850 $^{\circ}\text{C}$ 熔融 30 min。冷却后取出,加入 Milli-Q 水放置过夜,而后移入离心管,在离心机中以 3000 r/min 离心分离。离心管中沉淀物用 Milli-Q 水洗三次并离心分离,弃去上清液。沉淀以 4 mol/L HCl 溶解,准确称取出部分溶液,定量加入锶稀释剂,此溶液经离子交换分离后用于含量测定,未加稀释剂的溶液分离后用于 Sr 同位素比值测定。

3.2.2 酸溶法

准确称取样品 100 mg(考虑不能全溶,多称样),加入 HF 和 HNO_3 ($V_{\text{HF}}:V_{\text{HNO}_3}=3:1$),加热溶解三天以上,蒸干,赶 HF 后,以 4 mol/L HCl 溶解。准确称取出部分溶液,定量加入锶稀释剂。加和未加入锶稀释剂的溶液,经离子交换分离后分别测定 Sr 含量和 Sr 同位素比值。

3.3 锶同位素分析方法^[9]

3.3.1 锶的化学分离纯化

样品溶解蒸干后,以 1 mL 4 mol/L HCl 溶解,离心分离后,将上层清液加入装有阳离子交换树脂柱中进行分离纯化,收集 Sr 部分,蒸干后待质谱测定。

Sr 含量分析,采用同位素稀释法。溶解后的样品定容,分出一部分加入锶稀释剂,混匀蒸干。以 1 mL 4 mol/L HCl 溶解,同上述一样分离。

3.3.2 锶的质谱测试

使用 MAT-262 固体同位素质谱仪,可调多法拉第接收器接收,电离带用铯带,蒸发带为钨带。质量

分馏用 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=8.37521$ 校正,标准样品 NBS 987 的 SrCO_3 测定结果为: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.710247\pm14(2\sigma)$ 。

4 结果与讨论

4.1 碳酸钠中锶含量对样品污染可能性评估

碱熔法是在天青石(SrSO_4)中加入 Na_2CO_3 高温熔融,使 SrSO_4 转变为 SrCO_3 , SrCO_3 可以被 HCl 溶解。由于实验室无法对购买的 Na_2CO_3 进行再纯化,为了确保碱溶过程中不会因试剂中 Sr 杂质的带入造成样品污染,必须对使用的 Na_2CO_3 进行评估。为此,利用同位素稀释法测定了 Sr 含量。

测定结果表明,所用 Na_2CO_3 中 Sr 含量为 $0.13\text{ }\mu\text{g/g}$ 。以最极端的情况对所用 Na_2CO_3 试剂中 Sr 杂质对天青石样品造成 Sr 同位素污染的可能性进行评估。设样品与 Na_2CO_3 试剂间的 Sr 同位素差异为 5%,仪器的 Sr 同位素测试精度为十万分之一,那么,只有当 Na_2CO_3 试剂带入的 Sr 量大于样品中 Sr 含量的 0.02% 时,才有可能造成对样品的污染。根据天青石(SrSO_4)和实验测得的 Na_2CO_3 中 Sr 含量计算,这需要熔样时所用 Na_2CO_3 的量为样品量的 700 倍以上。实际熔样时,加入 Na_2CO_3 只是天青石的 5~7 倍。所以 Na_2CO_3 带入的 Sr 是完全可以忽略的。

4.2 碱熔法 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 测定结果的重现性

根据上述分析,碱熔过程中所用的 Na_2CO_3 试剂不对样品造成 Sr 同位素污染。为了进一步考察碱熔之后样品的处理过程对 Sr 同位素测定的可能影响,进行了天青石样品的平行处理实验。

实验选用 5 个天青石样品,每个样品称两份,利用碱熔法,采取相同的化学流程和质谱测试条件, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值测定结果见表 1。

表 1 碱熔法锶同位素比值平行测定结果

Table 1 Duplicate measurements of Sr isotopic ratios by TIMS after alkali fusion decomposition of samples			
样品 编号	$A(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})\pm2\sigma^{\text{①}}$		偏差
	第 1 份	第 2 份	
1	0.707517 ± 8	0.707457 ± 13	0.000060
2	0.707508 ± 11	0.707492 ± 11	0.000020
3	0.707580 ± 13	0.707594 ± 13	-0.000014
4	0.707568 ± 13	0.707570 ± 9	-0.000002
5	0.707625 ± 10	0.707570 ± 11	0.000055

① $A(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$ 为 Sr 同位素比值; 2σ 数据对应表中 $A(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$ 数据的最后两位,即 0.707457 ± 0.000013 。

5 个样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平行测定结果,偏差绝对

值在 $0.000002\sim0.000060$,显示了很好的重现性。

4.3 不同分解方法的溶解效果

将三个天青石及天青石围岩(泥晶灰岩)共 6 个样品,分别以碱熔法和酸溶法分解样品。样品溶解后加入锶稀释剂,经离子交换分离,接收液蒸干后以浓 HNO_3 涂于灯丝上,由质谱仪测定,计算 Sr 含量,酸溶法与碱熔法测定的 Sr 含量之比列于表 2。

表 2 不同溶样方法溶解效果比较

Table 2 Comparison of sample decomposition using acid digestion and alkali fusion					
样品 编号	岩性	$\frac{\text{Sr}_{\text{酸溶法}}}{\text{Sr}_{\text{碱熔法}}}/\%$	样品 编号	岩性	$\frac{\text{Sr}_{\text{酸溶法}}}{\text{Sr}_{\text{碱熔法}}}/\%$
1-1	天青石	38	2-2	天青石围岩	102
1-2	天青石围岩	104	3-1	天青石	44
2-1	天青石	40	3-2	天青石围岩	101

泥晶灰岩主要以碳酸岩和硅酸岩为主,酸溶法和碱熔法都能使它完全溶解,所测得的 Sr 含量一致。而天青石酸溶法相对于碱熔法只溶解了 40% 左右。由于天青石中 Sr 的含量非常高,部分溶解的 Sr 样品量用于同位素质谱测试足够,但所测得的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值能否代表天青石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值是令人关注的。

4.4 不同溶样方法及锶同位素测定结果比较

理论上,天青石记录的是其结晶时的 Sr 同位素初始值,其 Sr 同位素组成是均一的。因此溶解部分的 Sr 同位素比值与全部溶解的 Sr 同位素比值应该一致。为了对这一设想进行验证,对同一样品分别采用碱熔法和酸溶法分解,测定其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值。

取 14 个样品,分别用碱熔法和酸溶法分解,经过化学分离纯化得到纯净的 Sr,由质谱仪测定 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值。由表 3 可知,对于同一样品不同溶样方法, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值测定结果基本一致,偏差绝对值在 $0.000004\sim0.000080$,此精度对于锶同位素年代学和锶同位素示踪是可以适用的。

4.5 讨论

(1) 对于天青石围岩(泥晶灰岩),酸溶是标准的样品处理方法。这类样品经碱熔处理后获得的 Sr 同位素结果与酸溶处理后的结果在误差范围内一致,表明实验所用的熔剂 Na_2CO_3 没有造成 Sr 同位素污染。也就是说,样品经碱熔处理后的 Sr 同位素结果是可靠的。

(2) 对于天青石样品,虽然酸溶法不能使天青石完全溶解,但酸溶获得的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值与碱熔(全溶)获得的结果在误差范围内一致,表明对天青石样品的酸溶处理方法是可行的。

表3 不同溶样方法 Sr 同位素比值测定结果

Table 3 Determination results of Sr isotopic ratios of samples using acid digestion and alkali fusion

样品	岩性	$A(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$		偏差 ($A_{\text{酸溶}} - A_{\text{碱熔}}$)
		酸溶法	碱熔法	
1-2	天青石	0.707453	0.707533	-0.000080
1-2	天青石围岩	0.707708	0.707712	-0.000004
2-1	天青石	0.707438	0.707406	0.000032
2-2	天青石围岩	0.707558	0.707606	-0.000048
3-1	天青石	0.707314	0.707352	-0.000038
3-2	天青石围岩	0.707594	0.707625	-0.000031
4	天青石	0.707304	0.707267	0.000037
5	天青石	0.707246	0.707234	0.000012
6	天青石	0.707277	0.707294	-0.000017
7	天青石	0.707314	0.707252	0.000062
8	天青石	0.710085	0.710110	-0.000025
9	天青石	0.710074	0.710133	-0.000059
10	天青石脉	0.710469	0.710548	-0.000079
11	脉状天青石	0.710392	0.710352	0.000040

5 结语

通过实验研究,明确了在测定天青石中 Sr 同位素组成时,不同的样品分解方法对 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值结果是没有影响的,即采用酸溶法和碱熔法都是可行的。但是碱熔法需要铂金器皿和碱熔剂,处理过程复杂,熔样过程中对铂金坩埚有腐蚀。对天青石等 Sr 含量较高的样品,酸溶法更简便,并且由于酸易于纯化,酸溶法更有利于实验过程中本底值的控制。

酸溶法对于石膏、重晶石等矿物的 Sr 同位素组成测定具有参考意义。由于类质同象作用,石膏、重晶石等矿物的 Sr 含量较高,这类样品的部分溶解对 Sr 进行同位素测定已足够。尽管碱熔法能对石膏、重晶石等矿物全溶,但由于 Sr 在这些矿物中的含量远低于天青石,用碱熔法进行这类

样品的处理时,应对熔剂 Na_2CO_3 中的 Sr 杂质对样品 Sr 同位素测定的影响进行更严格的评估。

天青石锶同位素测定方法的建立,对于运用 Sr 同位素体系进行天青石矿床成矿作用研究和古海洋中锶同位素组成的恢复研究有着重要意义。

致谢:感谢中国地质大学(武汉)颜佳新教授、中国地质科学院矿产资源研究所李延河研究员为本研究提供了地质样品;感谢张宗清研究员对本文提出的宝贵修改意见。

6 参考文献

[1] 杨清堂. 中国(天青石)锶矿床概述[J]. 化工矿产地质,1999,21(3):141-148.

[2] Müller G. Zur Geochemie des Strontiums in Ozeanen Evaporiten unter besonderer Berücksichtigung der Sedimentaren Celestin-lagerstätte von Hemmelte-West (Sub-Oldenburg) [J]. *Geology*,1962,35(1):1-90.

[3] 杨清堂. 沉积型天青石矿床的地质特征及其成因探讨[J]. 化工矿产地质,1998,20(1):32-37.

[4] 颜佳新,伍明. 华南二叠系栖霞组菊花状天青石锶同位素特征及其地质意义[J]. 古地理论,2004,6(2):191-195.

[5] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 2版. 北京:地质出版社,1974:172.

[6] Castillejos E A H, de al Cruz del B F P, Uribe S A. The Direct Conversion of Celestite to Strontium Carbonate in Sodium Carbonate Aqueous Media[J]. *Hydrometallurgy*,1996,40(1):207-222.

[7] Hattori K. Barite-Celestine Intergrowths in Archean Plutons: The Product of Oxidizing Hydrothermal Activity Related to Alkaline Intrusions[J]. *American Mineralogis*,1989,74:1270-1277.

[8] Suárez-Orduña R, Rendón-Angeles J C, Matamoros-Velozab Z, et al. Exchange of SO_4^{2-} Ions with F^- Ions in Mineral Celestite under Hydrothermal Conditions[J]. *Solid State Ionics*,2004,172:393-396.

[9] 张宗清,刘敦一,付国民. 北秦岭变质地层同位素年代研究[M]. 北京:地质出版社,1994:6.