

硅同位素测量方法及其地质应用

丁悌平 万德芳 李金城 蒋少涌
宋鹤彬 李延河 刘志坚

(中国地质科学院矿床地质研究所)

内容提要:建立了硅同位素测量方法,获得了比前人更高的测量精度。分析了52个地质样品,探讨了硅同位素地质应用的前景。

主题词:同位素 硅同位素 硅同位素测量 硅同位素地质应用

在50—60年代,就有人对硅同位素自然变化作过多次探索(Reynold 和 Verhoogen, 1953; Allenby, 1954; Tilles, 1961)。但由于硅同位素组成的自然变化较小,研究难度较大,因而进展较慢。70年代,在研究月岩和陨石过程中,发现了其硅同位素组成的一些有意思的变化(Epstein 和Taylor, 1970; Epstein 和 Yeh, 1977; Clayton等, 1978; Clayton, 1986)。此后,Douthitt (1982)又对地球上各种岩石和矿物做了较为广泛的硅同位素测量,进一步引起了人们对硅同位素研究的关注。

但是,与氢氧等同位素研究相比,硅同位素研究仍处在初级阶段。为了发挥硅同位素研究的潜力,必须在提高测量方法的精度和探讨各种地质应用方面做进一步努力。本研究在这两方面作了一些探索。

一、硅同位素测量方法研究

(一) 硅同位素测量方法的现状 目前世界上采用的硅同位素测量方法,都是将样品中的硅转化为 SiF_4 ,在气体同位素比值质谱计上测量硅同位素组成。测量结果用 $\delta^{30}\text{Si}$ 表示

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

常见的标准有美国国家标准局的 NBS-28 号标样和加州理工学院的蔷薇石英(RQS)。

制备 SiF_4 时使用的氟化剂有 F_2 和 BrF_3 。

对于一般的硅酸盐和氧化硅样品,可以直接氟化。对于含硫、碳等杂质的样品,预先都要经化学处理,提纯氧化硅,然后进行氟化,以排除干扰,保证分析精度(Douthitt, 1982)。

Douthitt(1982)用 F_2 作氟化剂,用双接收器质谱测量,并对 ^{29}Si 的影响作了校正。他报导的 $\delta^{30}\text{Si}$ 分析精度(2σ)为 ± 0.3 (对标样)— ± 0.6 (某些地质样品)。

在国内,还未见过有关硅同位素分析结果的报导。

(二) 本研究采用的 SiF_4 制样装置 本研究采用的制样装置如图1所示。该装置与Clayton (1963)的装置相近,只是增加了锌粒管。装置为金属系统,反应管为纯镍制成,

锌粒管为紫铜管, 其余部分全为不锈钢。阀门采用 Whity 金属球阀。各联结管道及锌粒管均用电热丝缠绕, 备提取 SiF_4 时加热管道。锌粒管中填满分析纯锌粒, 管长 80cm, 内径 4.4mm。

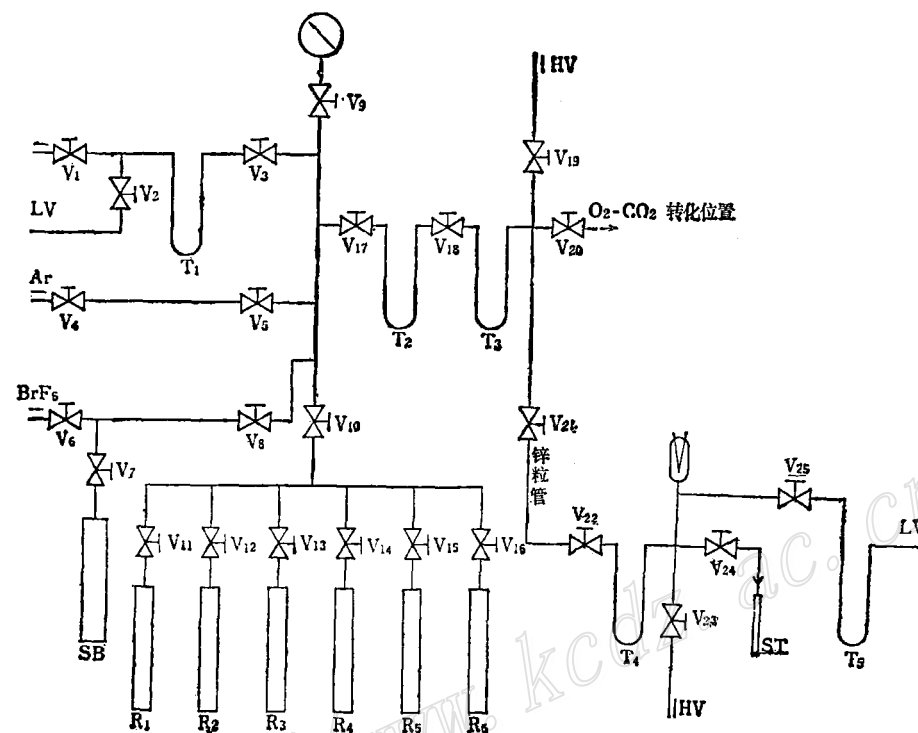


图 1 SiF_4 制样装置图

R_1-R_6 —反应器; V_1-V_{25} —金属阀门; T_1-T_5 —金属冷阱; SB— BrF_5 贮气瓶; ST—样品管; LV—通低真空; HV—通高真空

Fig. 1. A preparation line of SiF_4 .

R_1-R_6 —Reaction vessels; V_1-V_{25} —Whity valves; T_1-T_5 —Cold traps; SB—Storage vessel of BrF_5 ; ST—Sample tube; LV—Low vacuum line; HV—High Vacuum Line.

(三) BrF_5 试剂和样品的预处理:

1. 我们的实验采用 BrF_5 作氟化剂。 BrF_5 试剂购自武汉化工研究所, 其中含有相当数量的 SF_6 、 SiF_4 和 CF_4 等干扰杂质。因此, 使用前对 BrF_5 试剂按丁悌平等 (1987, 《矿床地质》第 4 期) 叙述的方法进行纯化。

2. 在分析的样品中含有硫、碳等杂质时, 先进行化学处理, 提纯氧化硅。化学处理流程为: 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, 加浓盐酸 10ml, 在水浴中温热 10 分钟。加动物胶使 SiO_2 沉淀。滤液过滤, 用 1% HCl 洗涤沉淀若干次, 然后用蒸馏水洗数次。将带沉淀的滤纸放入铂坩埚, 加热到 700℃ 灰化, 在 1000℃ 温度下燃烧。得到的氧化硅作氟化用。

(四) SiF_4 制备和提纯方法: 在制备 SiF_4 时, 装样方法和反应条件与氧同位素分析时相同, 此处不加赘述。

在提纯 SiF_4 时采用的步骤如下:

以提取反应管 R_1 中生成的 SiF_4 为例。首先将反应管用液氮杯冷冻, 同时在冷阱 T_2 、 T_3 上也套上液氮杯。依次缓慢地打开反应管上方的阀门 V_{11} 及阀门 V_{17} 、 V_{18} 、 V_{19} , 经涡轮分子泵抽走氧气和其它液氮不冷冻气体。将反应管上的液氮杯取下, 换上干冰-丙酮杯, 使 SiF_4 由反应管逸出, 转移到 T_2 冷阱中。5 分钟后, 关闭 V_{11} 和 V_{17} , 将 T_2 冷阱上的液氮杯取下, 换上干冰-丙酮杯, 使 SiF_4 由 T_2 冷阱转到 T_3 冷阱中。5 分钟后, 关 V_{18} 和 V_{19} 阀门, 开 V_{21} 、 V_{22} 阀门, 使 T_3 冷阱与预先抽好真空的锌粒管和冷阱 T_4 接通。锌粒管由热丝预先加热至 $50-60^\circ\text{C}$ 。在 T_4 冷阱上套液氮杯。将 T_3 冷阱上的液氮杯取下, 换上干冰-丙酮杯, 使 SiF_4 经过加热的锌粒管向 T_4 冷阱转移。8 分钟后, 转移完毕。关 V_{22} 和 V_{23} 阀门, 取下冷阱 T_4 上的液氮杯, 使 SiF_4 汽化。通过电阻管估计 SiF_4 压强。最后用液氮将 SiF_4 冻入事先抽空的样品管中, 备质谱分析。

提取过程中, 多次用干冰-丙酮冷冻, 为的是尽可能除去残余的 BrF_5 和其余的反应残余物。锌粒管的作用也是将可能混入 SiF_4 气体中的微量 BrF_5 和其它易反应的氟化物反应掉, 进一步纯化 SiF_4 。 SiF_4 中混有极少量的 BrF_5 等杂质时, 如果不去掉, 这些杂质就会与活塞油或玻璃样品管反应, 产生 CF_4 和 SiF_4 , 干扰对样品的硅同位素测量。质谱扫描证明, 上述纯化步骤的纯化效果是理想的。

SiF_4 提取完毕后, 要将留在系统中的残余 BrF_5 和 BrF_3 等进行处理 (丁悌平等, 1987)。

采用我们的装置和方法, 一天可制备一组共 6 个 SiF_4 样品。这套装置可同时制备氧和硅同位素分析样品。

(五) SiF_4 的质谱分析

我们制备的 SiF_4 在 Mat-251EM 质谱计上进行同位素分析。测量的离子为 SiF_4^+ 。使用了 2 个接收器, 1 个接受质量为 85 的离子 $^{28}\text{SiF}_4^+$, 一个接收质量为 87 的离子 $^{30}\text{SiF}_4^+$ 。由于多接收器原始排列的限制, 这次未能测量 $^{29}\text{SiF}_4^+$, 但也无须对 $^{29}\text{SiF}_4^+$ 的影响作校正。

分析时, 用 NBS-28 作工作标准, 测量结果用相对 NBS-28 的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值表示。实验中对 NBS-28、实验室石英标样和一个硅藻土样品进行了多次氟化和测量, 对陨石和玻陨石样品作了双样, 得到的标准偏差为 ± 0.03 — $\pm 0.1(\%)$, 意味着分析精度高于 $\pm 0.2(\%)$ (2σ)。这一精度明显优于 Douthitt (1982) 所得到的精度。

二、某些地质样品的分析结果及讨论

这次研究中分析了陨石、玻陨石、沉积岩、火成岩及单矿物样品共 52 件, 获得 $\delta^{30}\text{Si}$ 分析数据 70 个, 结果列于表 1。

(一) 陨石和玻陨石 这次对吉林陨石雨 1 号样品进行了两次氟化分析, 得出的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值分别为 -0.4% 和 -0.5% 。这些值与 Clayton (1986) 提出的陨石全岩平均 $\delta^{30}\text{Si}$ 值 (-0.5%) 相近。

研究中对泰国一个玻陨石样品进行了两次氟化分析, 得出的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值分别为 -0.2% 和 -0.3% 。

(二) 火成岩 这次分析的火成岩样品共 14 件, 其中中酸性岩类 (花岗岩、流纹岩、花

表 1 某些岩石和矿物的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值
Table 1. $\delta^{30}\text{Si}$ values of some rocks and minerals

样品号	样品性质	$\delta^{30}\text{Si}$ NBS-2 ^o (‰)	产地及地质情况	供样者	样品号	样品性质	$\delta^{30}\text{Si}$ NBS-2 ^o (‰)	产地及地质情况	供样者
Si-13	*普通球粒陨石	-0.47 ± 0.05(2)	吉林陨石雨 1 号样	陈克燊	-20	高岭土	-11.2	湖南衡阳界牌, 复杂	郑直
-44	玻璃石	-0.26 ± 0.03(2)	泰国北部	赵一鸣	-21	高岭土	-0.8	广东合浦, 沉积型	
-27	二长花岗岩	0	湖南广南花岗岩, S 型		-22	高岭土	-0.1	广东合浦, 沉积型	
-28	花岗岩长岩	-0.1	湖南桂东花岗岩, I 型		-23	高岭土	-0.1	广东合浦, 沉积型	
-29	石英闪长岩	0	湖南桂东花岗岩中暗色包体		-24	高岭土	-0.6	广东合浦, 沉积型	
-30	二长花岗岩	-0.1	湖南下村花岗岩, S 型		-25	粘土矿	-0.1	意大利撒丁岛, 热液型	
-31	二长花岗岩	-0.1	湖南小江花岗岩, S 型		-26	埃洛石	-0.1	美国科罗拉多, 热液型	
-32	二长花岗岩	-0.1	湖南小茅庄花岗岩, S 型	洪大卫	-1	*硅质白云岩	2.8	北京中元古地层	
-33	钠长晶洞花岗岩	-0.1	福建冠豸岩体, A 型		-2	*瓷土岩	1.1	黑龙江 K 地层	
-34	钾长晶洞花岗岩	-0.1	福建新村花岗岩, A 型		-3	*放射虫岩	0.6	湖北 P ₁ 地层	
-35	流纹岩	0	江西相山岩体		-4	*放射虫硅质岩	0.8	祁连山 E 地层	
-36	花岗岩	0	广西大寺岩体, S 型		-5	*放射虫硅质岩	0.2	西昆仑 C ₂ 地层	
-45	黑云母花岗岩	-0.2	江西西华山岩株, S 型		-6	*放射虫硅质岩	0.7	西藏 T 地层	
-46	黑云母花岗岩	-0.1	湖南桃林幕阜山, S 型	丁悌平	-7	*放射虫硅质岩	0.6	广西 D 地层	宋天锐
-37	辉长岩	0.3	四川攀枝花	卢纪仁	-8	*放射虫硅质岩	0.7	西藏 J 地层	
-38	辉长岩	0.1	四川攀枝花		-9	*放射虫硅质岩	-0.3	祁连山 E ₂ 地层	
-39	石英	-0.2	江西荔坪含锡石英脉	丁悌平	-10	*放射虫硅质岩	-0.6	祁连山 E-O 地层	
-40	石英	-0.1	内蒙红花沟含金石英脉		-11	*放射虫硅质岩	-0.3	青海 T-J 地层	
-41	石英	-0.2	内蒙红花沟含金石英脉		-12	*放射虫硅质岩	0.6	西藏 J ₁₋₄ 地层	黄成彦
-42	石英	-0.2	内蒙红花沟含金石英脉	李延河	-43	*硅质土	-1.1 ± 0.1(4)	云南腾冲现代湖泊	
-51	石英	-0.1	内蒙红花沟含金石英脉		-47	灰色燧石结核	2.7	北京中元古杨庄组	宋天锐
-14	高岭土	0.1	江苏苏州, 热液型		-48	Δ硅化球状叠层石	2.4	北京中元古高干庄组	
-15	高岭土	-1.8	广东恩阳, 风化型		-49	Δ硅化藻席	0.1	北京中元古大红峪组	
-16	高岭土	-1.2	广东茂名, 沉积型		-50	Δ硅化球状叠层石	3.4	北京中元古雾迷山组	
-17	高岭土	-1.9	广西博白, 风化型	郑直	-52	石英岩	-0.04 ± 0.07(7)	北京中元古常州沟组	丁悌平
-18	高岭土	-0.3	广西南宁, 沉积型			NBS-28 标样	0 ± 0.06(7)	非洲石英砂	
-19	高岭土	-1.0	福建东官下, 风化型						

* 氟化前经化学提纯 (岩矿测试所完成); Δ 氟化前用 HCl 处理, 除去 CaCO₃; () 中的数字代表氟化制样次数

岗斑岩、花岗闪长岩、石英闪长岩等) 12件, 辉长岩 2 件。样品中花岗岩类岩石占有很高比例, 目的是想探讨一下不同类型花岗岩在硅同位素组成上是否有系统差别。结果发现采自不同地区的花岗岩类岩石, 不论其成因类型和形成深度如何, 在硅同位素组成上均十分相近, $\delta^{30}\text{Si}$ 值变化于 $0-0.2\%$ 之间。由此看来, 要用硅同位素方法研究花岗岩类岩石, 在方法精度上还需进一步提高。

对攀枝花岩体的两个辉长岩样品分别进行了分析, 其 $\delta^{30}\text{Si}$ 值分别为 0.1% 和 0.3% , 明显高于花岗岩类岩石的值。这两个值与一般的铁镁质岩石的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值 (常低于花岗岩类) 有所差别, 也许能表明攀枝花岩体的某种区域地球化学特点。因此, 对这个岩体硅同位素组成的地质意义, 值得进一步追究。

(三) 热液脉石英和长石 这次分析了热液脉石英样品 4 个, 长石样品 1 个。脉石英中有 3 个采自内蒙赤峰红花沟金矿, 为产于太古代混合片麻岩中的热液石英脉。这 3 个样品的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值分别为 -0.1% 、 -0.2% 和 -0.2% 。产在同样脉中的一个长石的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值为 -0.1% , 略比石英为高。采自荡坪钨矿的一个含钨石英脉的样品的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值为 -0.2% , 与荡坪花岗岩的值相同。

(四) 粘土矿物 这次分析的粘土矿物包括中国南方数省和美国及意大利的高岭石和埃洛石样品共 13 件。这些样品的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值变化范围为 $-11.2\%-+0.1\%$, 大大超出 Douthitt (1982) 等所报导的地球样品变化幅度 (约 6%)。

样品中苏州高岭土、意大利高岭土和美国科罗拉多的埃洛石的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值(‰)分别为 0.1 、 -0.1 和 -0.1 , 与花岗岩类岩石的值相近。这些粘土矿物都有明显的热液蚀变成因特点。

广东惠阳、广西博白等地的风化高岭土, $\delta^{30}\text{Si}$ 值都比较低 ($-1.0- -1.9\%$), 表现在风化过程中有明显的硅同位素分馏, 使产生的粘土矿物 ^{30}Si 含量降低。

广东茂名、合浦、广西南宁等地的沉积高岭土的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值为 $-1.2- -0.1\%$, 介于热液高岭土和风化高岭土之间, 也许反映了不同来源高岭石的混和。合浦高岭土 $\delta^{30}\text{Si}$ 值变化较大 ($-0.1- -0.8\%$), 也可能是不同程度混和的证据。

最特殊的是湖南衡阳界牌高岭土, 其 $\delta^{30}\text{Si}$ 值为 -11.2% , 远远低于 Douthitt (1982) 所报导的高岭石值的下限 (-2.3%), 是目前报导的地球样品的最低值。界牌高岭土的形成历史复杂。原岩花岗岩经过混合岩化、伟晶岩化、钠长石化作用, 然后风化形成高岭土。对于其硅同位素组成还需结合其地质和地球化学背景, 进一步加以研究, 以阐明其 $\delta^{30}\text{Si}$ 变化的原因和规律。

由以上情况, 研究粘土矿物硅同位素组成也许能为粘土矿物成因研究提供一定依据。

(五) 生物硅质沉积物 这次分析的生物硅质沉积物共 17 件, 包括硅质白云岩、瓷土岩、放射虫硅质岩、硅藻土、硅化球状叠层石和燧石结核。

其中, 云南腾冲硅藻土的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值最低 (-1.1%)。

青海祁连山的三个放射虫硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值(‰)为 -0.3 、 -0.3 和 -0.6 , 接近于陨石值。这些岩石均形成于深海环境, 靠近海底火山活动中心。

其它地区放射虫硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值均为正值, 变化于 $0.2-0.8\%$ 之间。

北京附近中元古代地层中的一个燧石结核样品 (杨庄组) 的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值为 2.7% , 二个硅化

球状叠层石样品的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值分别为2.4‰(高于庄组)和3.4‰(雾迷山组),一个硅质白云岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值为2.8‰。据认为这些岩石都是浅海沉积岩。但这些岩石的高 $\delta^{30}\text{Si}$ 值究竟是反映了浅海特点,还是反映元古代特点,还值得进一步考究。北京元古代地层中,只有大红峪组的一个硅化藻的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值较小(0.1‰)。

以上资料表明,利用硅同位素研究硅质沉积岩可能有一定前途。

(六) 沉积石英岩 对长城系常州沟组石英砂岩中的石英进行多次分析, $\delta^{30}\text{Si}$ 平均值为-0.04‰(近似为0),与NBS-28相同。表明碎屑石英来自花岗岩类。

三、结 论

本研究在国内首次建立了用 SiF_4 分析硅同位素的实验装置和方法,与Clayton的装置和方法相比,在一些方面有所改进。采用我们的装置和方法,得到了比前人更高的分析精度。

为探讨硅同位素地质应用的前景,分析了52个岩石和矿物样品。获得的陨石、火成岩及热液矿物分析结果与前人的相近,表明为开展这方面的研究,还需进一步提高方法精度。对粘土矿物和生物硅质岩得到了一些很有意义的结果,显示在这些方面,硅同位素研究有可能发挥重要作用。

在研究工作中蒙郑直、宋天锐、卢纪仁、赵一鸣、洪大卫、黄成彦同志提供样品和热情介绍地质情况,特此致谢。

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. p. 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.

THE ANALYTIC METHOD OF SILICON ISOTOPES AND ITS GEOLOGICAL APPLICATION

Ding Tiping, Wan Defang, Li Jincheng, Jiang Shaoyong, Song Hebing, Li Yanhe and Liu Zhijian

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing)

Abstract

A SiF_4 preparation line as shown in Fig.1 was assembled and the analytic method of silicon isotopes was developed in this study. In order to improve the purity of produced SiF_4 , two steps were added to the ordinary procedure of SiF_4 preparation. One is cleaning of the impurities, such as SiF_4 , SF_6 and CF_4 , existent in BrF_5 reagent beforehand by using dry ice-aceton freezing separation technique. The other is cleaning away the trace amount of BrF_5 and other active F-bearing residue, which may exist in produced SiF_4 , even after several steps of freezing separation, by reacting them with Zn particles in a heated copper tube. By using these methods much purer SiF_4 gas can be obtained. The $\delta^{30}\text{Si}$ values of SiF_4 were analysed in a Mat-251 EM mass-spectrometer with multiply collectors.

The NBS-28 standard, a working standard of quartz in our laboratory, a SiO_2 sample chemically prepared from diatom and a meteorite were analysed repeatedly and the standard deviations of $\delta^{30}\text{Si}$ values obtained for these samples were $\pm 0.03-0.1\%$, which is better than those reported by Douthitt (1982).

The $\delta^{30}\text{Si}$ values for 52 samples of rocks and minerals were reported in Table 1. The fractionations of silicon isotopes in igneous rocks and hydrothermal minerals are quite small, and are the same as those reported in Douthitt (1982). However, clay minerals show much wider range of $\delta^{30}\text{Si}$ variation ($0.1-11.2\%$) than the range reported in Douthitt (1982). Our results show also the possibility of using $\delta^{30}\text{Si}$ values to discriminate clays of different geneses. Besides, the $\delta^{30}\text{Si}$ values of biological silicon sediments also show some interesting variations.