

编号: 0258-7106 (2011) 04-0749-05

碳还原法分析硫酸盐的氧同位素组成^{*}

万德芳, 李延河, 秦 燕

(国土资源部同位素地质重点实验室 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘 要 硫酸盐矿物是自然界最常见矿物,也是自然界少数具有氧同位素非质量分馏效应的矿物之一。硫酸盐矿物的氧同位素组成可以为研究其形成过程和生成条件提供大量信息。目前,在国内外分析硫酸盐氧同位素的 3 种方法中,碳还原方法乃是分析硫酸盐中氧同位素组成的最精准方法。本次研究建立了分析硫酸盐中氧同位素组成的碳还原方法,介绍了硫酸钡的分析流程,分析了硫酸盐氧同位素国际标样 NBS-127、实验室工作标准化学试剂硫酸钡 S04-1、S04-2 等样品的氧同位素组成。研究表明,该测试技术流程简单、操作便捷、分析精密度为 $\pm 0.2\text{‰}$ (1σ), 达到国际同类实验的先进水平。

关键词 地球化学 碳还原法 硫酸盐 氧同位素 分析方法

中图分类号: P597+.2

文献标志码: A

Carbon reduction method for oxygen isotope composition of sulfates

WAN DeFang, LI YanHe and QIN Yan

(Key Laboratory of Isotope Geology of Ministry of Land and Resources, Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China)

Abstract

The oxygen isotopic composition and mass independent fractionation of sulfates can provide useful information for the formation conditions of sulfates, reveal special processes that cannot be acquired by element concentration or single isotope ratio measurements. This aspect is a frontier and hot topic in the isotope geochemical study both in China and abroad. The carbon-reduction method for oxygen isotope analysis of BaSO_4 samples was founded in the authors' laboratory. The analytical processes of BaSO_4 samples are described in this paper. The oxygen isotope compositions of an international standard sample NBS-127, laboratory work standard samples (S04-1) and laboratory work standard samples (S04-2) were measured. This analytical method is simple and its operation is easy. The precision of oxygen isotope ratios of these samples is up to $\pm 0.2\text{‰}$ (1σ), better than $0.15\text{‰} \sim 0.29\text{‰}$ (1σ) by Wasserman (1992).

Key words: geochemistry, carbon-reduction method, sulfate, oxygen isotope, analytical method

由不同地质作用形成的硫酸盐广泛分布于表生和内生环境。在表生条件下,硫酸盐主要呈石膏、硬石膏、钙芒硝、钠芒硝等矿物存在。在热液活动中,则主要呈重晶石、天青石、明矾石、石膏等热液矿物存

在。硫酸盐矿物的氧同位素组成可以揭示其形成过程、限定其生成条件(Wasserman et al, 1992)。另外,硫酸盐矿物是自然界少数具有氧同位素非质量分馏效应的矿物之一。氧同位素非质量分馏效应可以揭示

^{*} 本文得到中国地质科学院基本科研业务费专项经费(编号: SYS0710)及中国地质科学院矿产资源研究所基本科研业务费项目(编号: K0716-3)的联合资助

第一作者简介 万德芳, 女, 1950 年生, 研究员, 主要从事硅、氧同位素地球化学研究。Email: wandf4950@sina.com

收稿日期 2010-08-27; 改回日期 2011-02-11。许德煊编辑。

一些用单个同位素比值测量无法获得的特殊作用过程(Kornexi et al., 1999; Thiemens, 1999; Bao, 2006; Bao et al., 2000a; 2000b; Michalski et al., 2003), 是国际上同位素地球化学研究的前缘和热点之一。

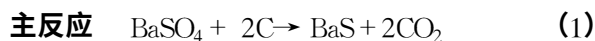
当前, 国内外分析硫酸盐氧同位素的方法主要有 3 种: 氟化法, 高温裂解法, 碳还原法。尽管氟化法具有可直接测量 $\delta^{17}\text{O}$ 值等诸多优点(Friedman et al., 1973; 丁梯平等, 1988; 李延河等, 1992; 万德芳等, 2006), 但相对而言, 该方法的分析流程较复杂, 氧的产率仅为 50% 左右, 所测得的 $\delta^{18}\text{O}$ 值还须进行校正。而碳还原法的分析流程简单, 分析数据更为准确。目前有学者认为, 碳还原方法乃是分析硫酸盐中氧同位素组成的最精准方法(郑淑慧等, 1986)。因此, 用碳还原法分析研究硫酸盐中氧同位素组成是颇有裨益的。

碳还原法是一种在高温条件下将硫酸盐(BaSO_4)与石墨反应后还原成 CO_2 并测定 CO_2 中氧同位素组成的分析技术。为了进行硫酸盐中氧同位素组成的研究, 20 世纪 60 年代前叶提出了用碳作为还原剂的构想, 并首次创建了用石墨还原法分析硫酸盐中氧同位素组成的分析方法。其后, 该方法便被世界上很多实验室广为采用。

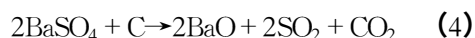
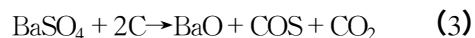
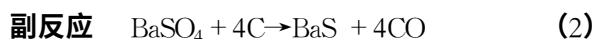
2008 年秋, 本实验室开始筹建碳还原法, 于

2009 年建立了硫酸盐氧同位素分析方法——碳还原分析法。研究表明, 用碳还原法分析硫酸盐中氧同位素组成, 便捷且分析结果准确可靠。

在碳还原分析方法中, 硫酸盐(BaSO_4)与碳(石墨)的作用一般以下列反应式表示:



实际上, BaSO_4 与碳(石墨)在高温下还存在其他副反应, 例如:



根据热力学平衡常数计算反应式(3)和(4)(Barin et al., 1973), 从理论上讲, 反应温度愈高, 副反应生成物中 CO 比例愈大。鉴于反应生成物中 COS 、 SO_2 的浓度很小, 这两个副反应可以忽略不计。

由上述反应式不难看出, 硫酸盐内的氧大部分在主反应中以 CO_2 形式析出, 同时, 在副反应中产生少量的 CO 。本次研究用铂金丝作催化剂, 将副反应中所产生的 CO 转化为 CO_2 。

1 制样装置

制样装置如图 1 所示。

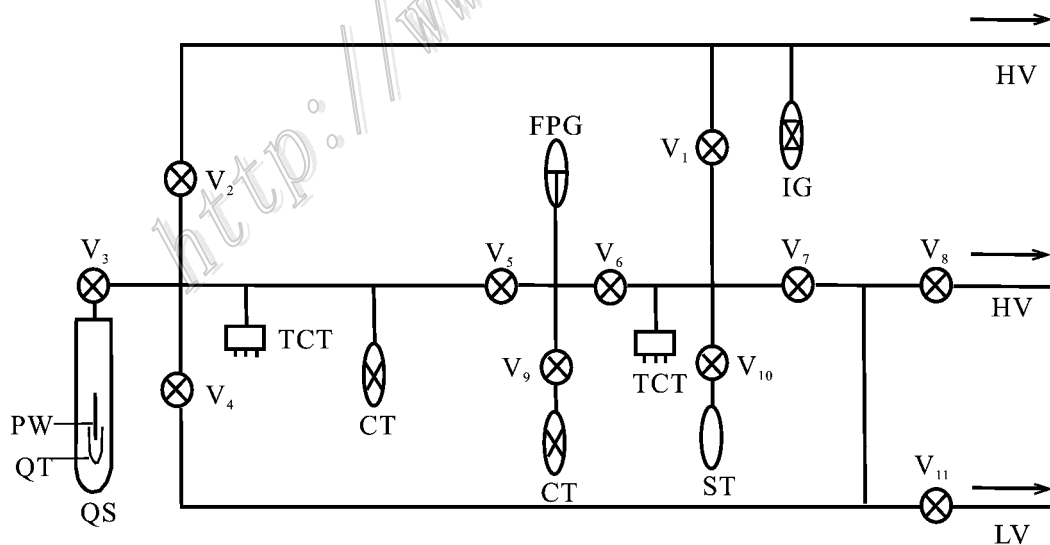


图 1 硫酸盐氧同位素制样系统

QS—石英炉; PW—铂金丝; QT—石英管; $V_1 \sim V_{11}$ —活塞; TCT—热耦管; IG—电离管; CT—冷阱; ST—样品管;

FPG—薄膜压力计; HV—通高真空; LV—通低真空

Fig. 1 Sample preparation system for oxygen isotopes in sulfate

QS—Quart stove; PW—Platinum wire; QT—Quart tube; $V_1 \sim V_{11}$ —Pistons; TCT—Thermal coupling tube; IG—Ionization tube;

CT—Cold trap; ST—Sample tube; FPG—Film pressure gage; HV—High vacuum Line; LV—Low vacuum Line

整个制样过程都在高真空状态下完成。该制样系统的低真空用机械泵产生,高真空则由玻璃油扩散泵获得。该系统的动态真空为 2.0×10^{-3} Pa,停止抽气 24 h 后,系统的静态真空应保持在 $2.0 \sim 4.0$ Pa 之间。

2 样品

一般而言,硫酸盐矿物样品中都不同程度地含有一些杂质,因此,最好将硫酸盐矿物用化学方法转化成硫酸钡后再进行氧同位素分析。

本次研究所采用的样品为硫酸钡,分别为:国际标样硫酸钡(NBS-127)、高纯化学试剂硫酸钡(实验室工作标准)(S04-1)、分析纯化学试剂硫酸钡(实验室工作标准)(S04-2)、矿产资源研究所同位素实验室工作标准(标 2)和国家一级标准(GBW04410)。

3 实验方法、制样流程及质谱测量

本次研究采用碳还原法,其制样流程如下:

先将硫酸钡、石墨粉按 1:2 比例(本次试验用 30 mg 硫酸钡样品、60 mg 石墨粉)混合后置于玛瑙研钵内研磨,使硫酸钡样品与石墨粉充分混匀,然后,将混合物装入石英小管内,置于石英炉底部,并接到真空系统中。此时,整个制样系统用旋片式机械泵抽低真空,在抽低真空的同时,将加热到 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的加热炉套在石英炉上,以便样品去气更快,同时,将可控硅控制的加热炉升温到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 备用。待低真空抽好后,再采用以机械泵为前级的玻璃油扩散泵对制样系统抽高真空。

等到整个制样系统的高真空达到 2.0×10^{-3} Pa 后,关闭活塞 V_1 、 V_2 、 V_4 、 V_7 ,以隔离抽真空系统与反应系统。撤下石英炉上 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的加热炉,换上已升温到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的用可控硅控制的加热炉,同时,在样品管上套上液氮杯,收集主反应所生成的 CO_2 气体。这时,反应炉中副反应所产生的 CO 在铂金丝的催化下即可全部转化为 CO_2 。15 min 后,真空回升至 $1.9 \sim 7.4$ Pa,30 min 后反应完毕。关闭样品管活塞 V_{10} ,撤掉加热炉,取下样品管。

将制备的 CO_2 气体,在 MAT-253EM 质谱计上进行同位素分析。由 $\delta^{46}\text{CO}_2$ 值直接计算出 $\delta^{18}\text{O}$ 值。测量时所使用的质谱参考气为高纯的钢瓶 CO_2 气体。质谱计测得的 $\delta^{46}\text{CO}_2$ 值的测量精度为 $\pm 0.02\text{ }^{\circ}\text{‰}$ 。

4 $\delta^{18}\text{O}$ 值的计算

将国际标样硫酸钡(NBS-127)、高纯化学试剂硫酸钡(实验室工作标准)(S04-1)和分析纯化学试剂硫酸钡(实验室工作标准)(S04-2)等样品制备出 CO_2 气体,然后,用 MAT-253EM 质谱计测定这些 CO_2 气体的 $\delta^{46}\text{CO}_2$ 值(相对于 CO_2 气体参考气)。由于样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与标准的 $\delta^{13}\text{C}$ 值完全相同, ^{17}O 含量很低, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 对 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 的影响很小,可以忽略不计,因此,可直接用 $\delta^{46}\text{CO}_2$ 值来计算 $\delta^{18}\text{O}$ 值。然后,按下列公式换算出 BaSO_4 样品相对于 V-SMOW 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{样品-V-SMOW}} = (\delta^{18}\text{O}_{\text{样品-参考气}} + 10^3) / (\delta^{18}\text{O}_{\text{工标-V-SMOW}} + 10^3) / (\delta^{18}\text{O}_{\text{工标-参考气}} + 10^3) - 10^3$$

5 实验结果与讨论

在本次研究中,笔者首次使用碳还原法对国际标样硫酸钡(NBS-127)、实验室工作标准 S04-1、实验室工作标准 S04-2、矿产资源研究所同位素实验室工作标准(标 2)和国家一级标准(GBW04410)等 5 种参考物质进行了氧同位素组成的对比分析,并将所获之分析数据列入表 1~表 5,其量值为相对于参考气的 $\delta^{46}\text{CO}_2$ 值。

表 1~表 5 的分析数据表明,国际标样(NBS-127)、实验室工作标准 S04-1、实验室工作标准 S04-2 的 $\delta^{46}\text{CO}_2$ 值的测量精密度均在 $\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{‰}$ 以内,说明分析结果稳定。

本实验室只有一个国际标样硫酸钡(NBS-127),为了检验所建方法的可靠性和准确性,笔者采用 2 个 $\delta^{18}\text{O}$ 值相差较大的石英标准(标 2($\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = 10.92$)和国家一级标准 GBW04410($\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$

表 1 国际标样硫酸钡(NBS-127)的氧同位素分析结果
Table 1 Analyses of oxygen isotopes in international standard BaSO_4 samples(NBS-127)

分析号	原编号	名称	m/mg	$\delta^{46}\text{CO}_2/^{\circ}\text{‰}$
14	NBS-127	BaSO_4	30	0.063
15	NBS-127	BaSO_4	30	0.112
16	NBS-127	BaSO_4	30	0.043
17	NBS-127	BaSO_4	30	0.013

$\delta^{46}\text{CO}_2: n=4; \bar{x}=0.06; s=\pm 0.04$ (中国科学院数学研究所, 1973,以下各表同)。

表 2 实验室工作标准 S04-1 的氧同位素分析结果
Table 2 Analyses of oxygen isotopes of laboratory work standard samples(S04-1)

分析号	原编号	名称	m/mg	$\delta^{46}\text{CO}_2/\text{‰}$
6	S04-1	BaSO ₄	30	3.413
7	S04-1	BaSO ₄	30	3.746
8	S04-1	BaSO ₄	30	3.453
9	S04-1	BaSO ₄	30	漏气
18	S04-1	BaSO ₄	30	3.270
19	S04-1	BaSO ₄	30	3.221
20	S04-1	BaSO ₄	30	漏气
21	S04-1	BaSO ₄	30	3.279

$\delta^{46}\text{CO}_2 : n = 6 ; \bar{x} = 3.40 ; s = \pm 0.19\text{‰}$

表 3 实验室工作标准 S04-2 的氧同位素分析结果
Table 3 Analyses of oxygen isotopes of laboratory work standard samples (S04-2)

分析号	原编号	名称	m/mg	$\delta^{46}\text{CO}_2/\text{‰}$
1	S04-2	BaSO ₄	30	-6.372
2	S04-2	BaSO ₄	30	-6.411
3	S04-2	BaSO ₄	30	-6.412
4	S04-2	BaSO ₄	30	-6.570
5	S04-2	BaSO ₄	30	-6.740
10	S04-2	BaSO ₄	30	-6.598
11	S04-2	BaSO ₄	30	-6.241
12	S04-2	BaSO ₄	30	-6.380
13	S04-2	BaSO ₄	30	-6.523
22	S04-2	BaSO ₄	30	-6.423
23	S04-2	BaSO ₄	30	-6.582
24	S04-2	BaSO ₄	30	-6.222
25	S04-2	BaSO ₄	30	-6.551

$\delta^{46}\text{CO}_2 : n = 13 ; \bar{x} = -6.46 ; s = \pm 0.15\text{‰}$

表 4 矿产资源研究所同位素室实验室工作标准 (标 2) 的氧同位素分析结果
Table 4 Analyses of oxygen isotopes in the Laboratory work standard sample of Institute of Mineral Resources

分析号	原编号	名称	m/mg	$\delta^{46}\text{CO}_2/\text{‰}$
1	标 2	石英	10	1.618
2	标 2	石英	10	1.641
3	标 2	石英	10	1.747
4	标 2	石英	10	1.567

$\delta_{46}\text{CO}_2 : n = 4 ; \bar{x} = 1.64 ; s = \pm 0.08\text{‰}$

= 1.75)) 的氧同位素,来标定国际标样硫酸钡(NBS-127)氧同位素相对于 V-SMOW 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,并获得了列于表 6 和表 7 的分析结果。

石英标样的氧同位素组成是用 BrF₅ 方法(李延河等,1992)获得的,与分析硫酸钡氧同位素组成的

表 5 国家一级标准(GBW04410)的氧同位素分析结果
Table 5 Analyses of oxygen isotopes in grade-1 national standard samples(GBW04410)

分析号	原编号	名称	m/mg	$\delta^{46}\text{CO}_2/\text{‰}$
1	GBW04410	石英	10	-10.986
2	GBW04410	石英	10	-11.011
3	GBW04410	石英	10	-10.802
4	GBW04410	石英	10	-10.640

$\delta^{46}\text{CO}_2 : n = 4 ; \bar{x} = -10.86 ; s = \pm 0.17\text{‰}$

表 6 以实验室工作标准(标 2)标定 NBS-127 的氧同位素结果

Table 6 Analyses of oxygen isotopes in international standard BaSO₄ samples(NBS-127) standardized by laboratory work standard samples of Institute of Mineral Resources

分析号	原编号	名称	m/mg	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$
14	NBS-127	BaSO ₄	30	9.32
15	NBS-127	BaSO ₄	30	9.38
16	NBS-127	BaSO ₄	30	9.30
17	NBS-127	BaSO ₄	30	9.28
平均				9.32 ± 0.04

$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} : n = 4 ; \bar{x} = 9.32 ; s = \pm 0.04$ 实验室工作标准(标 2) :

$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = 10.92$ 国际标样 NBS-127 : $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = 9.34\text{‰}$

表 7 以国家一级标准(GBW04410)标定 NBS-127 的氧同位素分析结果

Table 7 Analyses of oxygen isotopes in international standard BaSO₄ samples(NBS-127) standardized by grade-1 nation standard samples (GBW04410)

分析号	原编号	名称	m/mg	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$
14	NBS-127	BaSO ₄	30	9.27
15	NBS-127	BaSO ₄	30	9.32
16	NBS-127	BaSO ₄	30	9.25
17	NBS-127	BaSO ₄	30	9.22
平均				9.27 ± 0.04

$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} : n = 4 ; \bar{x} = 9.27 ; s = \pm 0.04$; 国家一

级标准(GBW04410) : $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = -1.75$; 国际标样(NBS-127) :

$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = 9.34\text{‰}$

碳还原方法完全不同。由表 6 和表 7 的分析结果可见,本次研究用标 2 和国家一级标准所标定的国际标样 NBS-127 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值与国际上报道的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值完全一致,说明该方法是准确且可靠的。由副反应产生的 CO 的量很少,对分析结果影响很小,在误差范围之内。

同时,由表 1~表 7 不难看出,国际标样(NBS-127)、实验室工作标准 S04-1、S04-2 的测量误差均在

$\pm 0.2\text{‰}$ 以内,即使用该碳还原法分析硫酸钡中氧同位素组成的精密度 $s \leq 0.2\text{‰}$ (1σ),达到国际同类实验的先进水平。

References

- Bao H, Thiemens M H, Farquhar J, et al. 2000a. Anomalous ^{17}O compositions in massive sulphate deposits on the Earth [J]. *Nature*, (6): 176-178.
- Bao H and Thiemens M H. 2000b. Generation of O_2 from BaSO_4 using a CO_2 -laser fluorination system for simultaneous analysis of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ [J]. *Analytical Chemistry*, 72: 4029-4032.
- Bao H. 2006. Purifying barite for oxygen isotope measurement by dissolution and reprecipitation in a chelating solution [J]. *Analytical Chemistry*, 78: 304-309.
- Barin I, Kuaoke O and Kubaschewski O. 1973. Thermochemical properties of inorganic substances [J]. Berlin: Springer, 11 (2) (Suppl.): 132-135.
- Ding T P, Wan D F, Li J C, Jiang S Y, Song H B, Li Y H and Liu Z J. 1988. The analytic method of silicon isotopes and its geological application [J]. *Mineral Deposits*, 7 (4): 90-95 (in Chinese with English abstract).
- Friedman I and Gleason J D. 1973. Notes on the bromine pentafluoride technique of oxygen extraction [J]. *J. Res. U. S. Geol. Surv.*, 1 (6): 678-680.
- Institute of Mathematics, Chinese Academy of Sciences. 1973. Commonly mathematical statistics [M]. Beijing: Science Press. 19-32 (in Chinese).
- Kornexi B E, Gehre M, Hofling R and Werner R A. 1999. On-line $\delta^{18}\text{O}$ measurement of organic and inorganic substances [J]. *Rapid Commun. Mass Spectrom*, 13: 1685-1693.
- Li Y H, Wan D F, Zhang G B and Ding T P. 1992. A study on BrF_5 method of oxygen isotope analyses of oxide and silicate [A]. In: *Progress of analytic methods of stable isotopes* [C]. Beijing: Beijing Science and Technology Press, 37-43 (in Chinese).
- Michalski G, Scott Z, Kabling M and Thiemens M H. 2003. First measurements and modeling of $\delta^{17}\text{O}$ in atmospheric nitrate [J]. *Geophysical Research Letters*, 30: 1870.
- Thiemens M H. 1999. Mass-independent isotope effects in planetary atmospheres and the early solar system [J]. *Science*, 283: 341-345.
- Wan D F and Li Y H. 2006. A Study on analytic method of oxygen isotope compositions in sulphate [J]. *Geology of Chinese Universities*, 12 (3): 378-384 (in Chinese with English abstract).
- Wasserman M D, Rye R O, Bethke P M and Arribas A Jr. 1992. Methods for separation and total stable isotope analysis of alunite [J]. U. S. Geological Survey Open-File Report, 92 0009: 20.
- Zheng S H, Zheng S C and Mo Z C. 1986. Stable isotope analyses of geochemistry [M]. Beijing: Peking University Press. 232-240 (in Chinese).

附中文参考文献

- 丁悌平, 万德芳, 李金城, 蒋少涌, 宋鹤彬, 李延河, 刘志坚. 1988. 硅同位素测量方法及其地质应用 [J]. *矿床地质*, 7 (4): 90-95.
- 李延河, 万德芳, 张国柄, 丁悌平. 1992. 氧化物、硅酸盐矿物的氧同位素分析方法—— BrF_5 法 [A]. 见: *稳定同位素分析方法研究进展* [C]. 北京: 北京科学技术出版社. 37-43.
- 万德芳, 李延河. 2006. 硫酸盐的氧同位素测量方法研究 [J]. *高校地质学报*, 12 (3): 378-384.
- 郑淑蕙, 郑斯成, 莫志超. 1986. 稳定同位素地球化学分析 [M]. 北京: 北京大学出版社. 232-240.
- 中国科学院数学研究所. 1973. 常用数理统计方法 [M]. 北京: 科学出版社. 19-32.