

利用激光氟化系统分析硅酸盐矿物的 三氧同位素组成

刘熙^{1,2}, 邓文峰^{1*}, 魏静娴¹, 韦刚健¹

1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 本文报道了利用激光氟化系统对一系列硅酸盐标准矿物三氧同位素组成 ($\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 和 $\Delta^{17}\text{O}$) 高精度的分析结果。由于目前国际上缺乏已知 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 的标准物质, 利用空气中 O_2 的 $\Delta^{17}\text{O}$ 和已知的参考气体 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 对实验室参考气体的 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 进行了标定; 据此测定的标准矿物的 $\Delta^{17}\text{O}$ 结果与前人发表的利用 V-SMOW 直接标定参考气体 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 的结果在误差范围内一致。被分析矿物的 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 之间展示了很好的质量控制分馏关系, 其回归线的斜率和截距分别为 $0.525 (\pm 0.006)$ 和 $-0.160 (\pm 0.05)$ 。随着分析次数的增加, 新纯化的 BrF_5 中 NF_3 的量会持续降低, 这对更准确地把握 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 的测定条件具有重要意义。

关键词: 激光氟化系统; 硅酸盐矿物; 三氧同位素组成

中图分类号: P597 文章编号: 1007-2802(2016)03-0448-06 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2016.03.006

Analysis of the Triple Oxygen Isotopic Compositions of Silicate Minerals by Using Laser Fluorination System

LIU Xi^{1,2}, DENG Wen-feng^{1*}, WEI Jing-xian¹, WEI Gang-jian¹

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The high precision triple oxygen isotopic compositions ($\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ and $\Delta^{17}\text{O}$) of silicate minerals are analyzed by using a laser fluorination system. Because of the lack of mineral references with certified $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$, we calibrate the $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ of our reference gas based on the $\Delta^{17}\text{O}$ of air O_2 and the known $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ of the reference gas. Our results calibrated in this way are consistent within the analytical error range with those of the reference gas calibrated by other laboratories using the V-SMOW. Moreover, a single mass-dependent line with slope and intercept of 0.525 ± 0.006 and -0.160 ± 0.05 , respectively, is shown in a $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ diagram of our analytical results. In addition, it is noticed that the amount of NF_3 in the newly purified BrF_5 will be gradually decreased along with the increase of numbers of analysis. This provides a way to reduce the isobaric interference from NF^+ , and is helpful for establishing a better analytical procedure for the precise $\delta^{17}\text{O}$ measurement.

Key words: laser fluorination system; silicate minerals; triple oxygen isotopic compositions

在非质量相关分馏被发现前,通常认为由物理、化学及生物作用引起的热力学或动力学同位素分馏都与质量有关,称为质量相关分馏(mass-dependent fractionation),如物质的氧同位素组成有如

下关系: $\delta^{17}\text{O} \approx 0.52 \delta^{18}\text{O}$ (Matsuhisa *et al.*, 1978)。相反地,不遵循质量相关分馏定律或背离地球分馏曲线的同位素分馏称为非质量相关分馏(mass-independent fractionation)。Clayton 等(1973)首次在碳

收稿日期: 2015-12-01 收到, 2016-02-25 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目(41325012, 41373006); 中国科学院广州地球化学研究所 135 项目(Y234091001)

第一作者简介: 刘熙(1990-), 男, 博士研究生, 专业方向: 同位素地球化学。E-mail: liuxi@gig.ac.cn.

* 通讯作者简介: 邓文峰(1979-), 男, 副研究员, 研究方向: 同位素地球化学。E-mail: wfdeng@gig.ac.cn.

质球粒陨石的富钙铝包体(CAIs)中发现氧同位素组成不遵循质量相关分馏,氧同位素组成存在关系 $\delta^{17}\text{O} \approx \delta^{18}\text{O}$ 。Thiemens 和 Heidenreich(1983)在电击 O_2 产生 O_3 的过程中第一次发现了非质量相关分馏,反应产物的氧同位素组成同样存在关系 $\delta^{17}\text{O} \approx \delta^{18}\text{O}$; 该研究不仅证实了化学反应能产生非质量相关分馏,而且认为光化学反应是 ^{17}O 异常的一个重要来源。在此基础上,研究者不断在平流层中发现 O_3 、 O_2 、 CO_2 和 NO_x 等气体存在 ^{17}O 异常,并深入探讨了这些气体 ^{17}O 异常的形成和迁移机制(Thiemens *et al.*, 1995; Thiemens, 2002)。目前, $\Delta^{17}\text{O}$ 被用作 ^{17}O 异常的量化指标,其数学定义为:

$$\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - \lambda \cdot \delta^{18}\text{O}$$

式中: $\lambda = 0.50 \sim 0.5305$ 。但是,为了抑制因 λ 选取不精确而带来的偏差,一般要对 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 进行线性处理(Miller, 2002),即

$$\Delta^{17}\text{O} \approx 10^3 \cdot \ln(10^{-3} \cdot \delta^{17}\text{O} + 1) - \lambda \cdot 10^3 \cdot \ln(10^{-3} \cdot \delta^{18}\text{O} + 1)$$

在传统激光氟化技术(Sharp, 1990)的基础上,Miller等(1999)利用两级分子筛吸附、转移纯化后的 O_2 将其直接送入 IRMS 进行测定,成功获得了硅酸盐、氧化物矿物高精度的 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 。该技术的建立极大地促进了岩石圈三氧同位素组成的研究。目前,已有学者对地幔、地壳岩石和矿物的三氧同位素组成进行了研究(Levin *et al.*, 2014; Pack and Herwartz, 2014)。研究发现,地幔的三氧同位素组成均一,其 $\Delta^{17}\text{O}$ 较 SMOW 偏负;而且,按火成岩→变质岩→沉积岩→生物类岩石的顺序,随着形成温度的降低,三氧同位素分馏指数 θ 逐渐减小, $\Delta^{17}\text{O}$ 逐渐偏负。同时, Pack 和 Herwartz(2014)还提出可以利用矿物与矿物/流体间的三氧同位素分馏系数

θ 与温度的关系建立低温温度计,这对拓展三氧同位素用于反演沉积岩的成岩条件和重建沉积水体的三氧同位素组成研究具有重要意义。

激光氟化技术是分析硅酸盐矿物三氧同位素组成的关键。国内激光氟化系统建立已有一段时间(高建飞和丁悌平, 2008; 龚冰等, 2001; 万德芳和李延河, 2006),主要用于分析矿物或岩石的 $\delta^{18}\text{O}$,而有关 $\delta^{17}\text{O}$ 的报道还比较少见。龚冰和郑永飞(2003)报道了一条斜率为 0.52 的大陆分馏线。但是,三氧同位素的研究和应用报道还比较少见。本文主要利用激光氟化系统分析了一系列硅酸盐标准矿物的三氧同位素组成,并尝试利用空气 O_2 的 $\Delta^{17}\text{O}$ 和实验室参考气体 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 对实验室参考气体的 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 进行校正。

1 激光氟化系统

本文使用的激光氟化系统主要由 4 个部分构成: BrF_5 纯化装置、激光和样品室、 O_2 纯化和转移部分、气体稳定同位素质谱仪。其结构简图见图 1。

BrF_5 纯化装置包括一个储存 BrF_5 的钢瓶、两支 Kel-F 蒸馏管、一支波尔登压力表和一个缠绕加热丝的 NaCl 阱。

激光是美国 Photon-Machines 公司生产的 Fusions 10.6 型 CO_2 激光。该激光配备均质透镜系统,使激光光束均匀分布,实现对样品的均匀加热。针对不同样品,输出功率可由 $\sim 1\text{ W}$ 连续变化到 55 W,激光光束直径可选 1 mm、1.5 mm、2 mm、3 mm 和 3.5 mm。激光发生器使用一移动控制装置悬挂于样品室之上,使之能在 $52 \times 52 \times 52\text{ mm}^3$ 的空间中移动,最小移动距离 $1\ \mu\text{m}$ 。激光发射器中

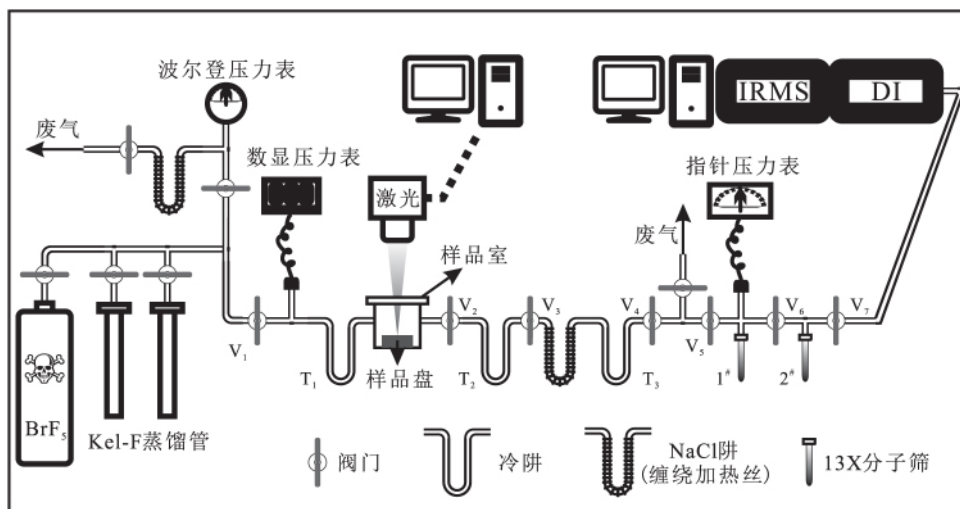


图 1 激光氟化系统简图

Fig. 1 The sketch plan of the laser fluorination system

装有一套与激光光束同轴的可视化系统,不仅能实时监控样品室中样品的情况,而且支持图像的放大和缩小,极大地方便了对不同粒径矿物的观察。该激光与电脑联机,采用 Photon-Machines-Chromium 2 软件完成对激光的所有操控。

样品室是由 304 不锈钢制成的内径 38 mm、深 49 mm 的金属圆柱腔体。窗片选用不与 BrF_5 反应且对红外光吸收弱的 BaF_2 晶体,其规格为直径 44.4 mm、厚 3.6 mm。利用 1 个内螺纹金属卡套和 2 个 O 型氟橡胶圈将 BaF_2 窗片密封到样品室上。样品盘为 1 个直径 35 mm 的镍盘,其上均匀分布 44 个直径 3.3 mm、深度 2 mm 的圆孔。

1 个 NaCl 阱、3 个冷阱 T_1 、 T_2 和 T_3 、2 个 13X 分子筛 1[#]和 2[#]构成了 O_2 的纯化和转移通道。实验室使用的气体稳定同位素质谱仪为 SerCon 20-22 型,配备双路进样系统,可实现三氧同位素的精确测定。

2 实验流程

2.1 BrF_5 的纯化

BrF_5 纯化之前,先用液氮冻住废气冷阱和一支蒸馏管,以防管中残留 BrF_5 扩散。然后,依次打开被冻住蒸馏管和 BrF_5 钢瓶阀门,将钢瓶中的 BrF_5 转移到蒸馏管中。10 min 后,关闭钢瓶阀门,打开通往废气冷阱的两个阀门,让残余氟化物(如 F_2 、 SF_6 等)通过 NaCl 阱($\sim 180^\circ\text{C}$),生成 Cl_2 保存于废气冷阱中。最后,对整个纯化装置进行抽真空操作。重复以上流程,直到蒸馏管中保存足够多的 BrF_5 。

2.2 分子筛和样品的预处理

分子筛是一种具有均匀微孔结构的钠/钙的硅铝酸盐,其孔径与一般分子直径相当,具有极强的吸附能力。分子筛按晶体结构可分为 A 型、X 型和 Y 型,激光氟化实验室常用 5A 或 13X 分子筛。

笔者使用 13X 型的分子筛收集 O_2 。在进行实验前,要对新购买的分子筛进行活化处理,以除去其吸附的水汽。将 9 粒 13X 分子筛装入内径 4 mm、外径 6 mm、长 85 mm 的石英玻璃管中,利用马弗炉在 300°C 下对分子筛烘烤 ~ 12 h。烘烤之后,从马弗炉中迅速取出分子筛,放入到干燥器中,稍冷却后快速安装到激光氟化系统上。然后,对分子筛进行去气处理:在抽真空状态下,利用电烘枪加热分子筛,使其去气,直到压力表读数降到零。

每个样品称取 ~ 2 mg 矿物颗粒置于样品盘的样品孔中,然后把样品和样品盘放入烘箱并抽气,

70°C 下烘烤样品 ~ 12 h。样品干燥完毕后,迅速将样品盘放入样品室中。

2.3 样品的预氟化和分子筛的再去气

实验开始前,向样品室放入 ~ 10 kPa BrF_5 ,对样品室、样品盘和样品进行预氟化,以除去金属管壁、样品表面可能附着的湿气。预氟化的条件需要根据样品的性质来决定,比如黏土矿物常温下就能与 BrF_5 反应,干燥之后可以不进行预氟化,或者减少预氟化的时间;长石矿物常温下也会和 BrF_5 反应,但是在进行长石分析时,一般预氟化较长时间,待长石矿物表面形成氟化物的保护膜之后,再对其进行分析(Elsenheimer and Valley, 1992)。

预氟化的同时,对分子筛再次进行去气处理,每支分子筛去气 10 min。预氟化之后,将样品室中的气体排出,样品进入待测状态。

2.4 样品的反应

打开阀门 V_1 ,向样品室放入 $7 \sim 10$ kPa BrF_5 ,关闭 V_1 。打开激光之前,选择最大的激光束斑(3.5 mm),并把输出功率调到最低;利用实时视频,将激光中心对准待测样品。需要注意,激光功率过大会击穿 BaF_2 窗片,造成 BrF_5 的泄漏。因此,激光输出功率一般只升到其总功率的 $\sim 15\%$ 。打开激光,对待测样品进行加热,在不造成样品飞溅的前提下,缓慢提高激光的输出功率至样品反应并发光。缓慢移动激光光束对反应样品进行扫描,使样品孔中的样品都能受到激光的照射。样品反应/发光强度明显变弱后,再缓慢提高输出功率以维持反应强度。当输出功率达到总功率的 $\sim 15\%$ 时,关闭激光,将输出功率调到最低,束斑直径选择 3 mm。再一次打开激光,由低到高逐渐增加输出功率,使样品继续反应。上述过程不断重复(束斑直径越来越小),直到待测样品完全反应为止。

2.5 O_2 的纯化、转移

样品完全反应后,将冷阱 T_1 、 T_2 、 T_3 浸没于液氮中。 T_1 和 T_2 冷阱主要用于冻住反应剩余的 BrF_5 、生成的 SiF_4 和其他在液氮温度下能凝结的杂质气体。待数显压力表数值稳定后,打开阀门 V_2 。5 min 之后,打开阀门 V_3 ,令气体与 NaCl 阱($\sim 180^\circ\text{C}$)接触,将可能存在的 F_2 和 HF 转化为 Cl_2 ,并冻于 T_3 冷阱中。将 1[#]分子筛浸没于液氮中,待气体与 NaCl 阱接触 ~ 10 min 后,打开阀门 V_4 和 V_5 ,利用分子筛吸附 O_2 。指针压力表回到基准值后(~ 10 min),关闭阀门 V_5 ,移去 1[#]分子筛处的液氮,将其重新浸没于 -115°C 的酒精(用液氮调配)中,

释放所吸附的 O₂; 同时, 将 2[#] 分子筛浸没于液氮中, 打开阀门 V₆, 让 1[#] 分子筛处的 O₂ 转移到 2[#] 分子筛中, 转移过程持续 ~10 min。转移完毕后, 关闭 V₆, 打开 V₇, 用 ~6 min 时间将 2[#] 分子筛吸附的 O₂ 放入双路进样系统。

2.6 质谱测量

质谱仪配备了 3 个法拉第杯, 可同时接收 *m/z* 32、33 和 34 的信号。O₂ 进入双路进样系统并充分平衡后, 关闭进样阀门, 调节样品气体和参考气体压力平衡。为保证 δ¹⁷O 的分析精度, 调节气体压力时, 需使 *m/z* 33 的信号强度大于 10 nA。压力平衡之后, 调节离子束接收中心, 以获得最优的 ¹⁷O/¹⁶O 与 ¹⁸O/¹⁶O 的线性关系。上述工作完成后, 开始对样品的质谱分析。

3 结果和讨论

3.1 参考气体的校正

激光氟化实验室使用的矿物标样, 如 NBS 28 石英、UWG-2 石榴子石和 San Carlos 橄榄石等, 均无国际公认的 δ¹⁷O_{V-SMOW} 参考值。这给参考气体 δ¹⁷O_{V-SMOW} 值的精确校正带来很大不便。目前, 对硅酸盐、氧化物矿物 δ¹⁷O_{V-SMOW} 的标定是用 V-SMOW 氟化放出的 O₂ 直接标定参考气体, 而大部分不具备分析水的三氧同位素组成的实验室, 通常假定某一固体标样的氧同位素组成达到平衡, 根据该矿物的 δ¹⁸O_{V-SMOW} 算出 δ¹⁷O_{V-SMOW}, 再进行参考气体的校正; 或者, 在报道数据时, 直接使用样品相对于参考气体的 δ¹⁷O。这既不方便不同实验室间的数据对比, 而且还不利于固体样品质量分馏线的精确确定。

在利用溶解氧的三氧同位素组成评估生物生产力的研究中, 研究人员亦采用纯化的大气氧气作为参考物质, 称为 HLA (holy land air)。Barkan 和 Luz (2003) 利用其制备的 HLA 对空气 O₂ 的三氧同位素组成进行了长期观测, 表明同一区域空气 O₂ 的三氧同位素组成均一。Pack 等 (2007) 对不同钢瓶气体进行了氧同位素组成分析, 发现钢瓶气体的 δ¹⁸O_{V-SMOW} 虽然变化很大, 但是相对于 TFL 的 Δ¹⁷O 却基本恒定。这说明在钢瓶气体生产过程中, O₂ 的同位素分馏遵循质量相关分馏, 分馏系数类似于 TFL。换言之, 钢瓶气体的 ¹⁷O 异常与空气 O₂ 保持一致。2011 年到 2013 年, Young 等 (2014) 对空气 O₂ 进行了氧同位素组成的观测, 发现其 δ¹⁷O_{V-SMOW} = 11.979‰ ± 0.023‰ (1σ)、δ¹⁸O_{V-SMOW} = 23.533‰ ± 0.045‰ (1σ)。如果选取 λ = 0.526, 那么空气 O₂

的 Δ¹⁷O = -0.327‰。本次实验使用的钢瓶气体 δ¹⁸O_{V-SMOW} = 25.65‰, 根据三氧同位素组成的定义, 最终计算可得出钢瓶气体 δ¹⁷O_{V-SMOW} ≈ 13.25‰。

3.2 实验结果

作者分析了 6 种硅酸盐矿物的氧同位素组成, 样品分别为 NBS 28 石英、Gee Whiz 石英、清湖石英、San Carlos 橄榄石和 Puerco 橄榄石, 结果见表 1 和图 2。

表 1 硅酸盐矿物的三氧同位素组成

Table 1 The triple oxygen isotopic compositions of silicate minerals

样品	种类	δ ¹⁷ O _{V-SMOW} /‰	SD	δ ¹⁸ O _{V-SMOW} /‰	SD	Δ ¹⁷ O /‰	SD	N
NBS 28	石英	4.79	0.05	9.56	0.11	-0.21	0.04	3
Gee Whiz	石英	6.40	0.07	12.45	0.14	-0.10	0.03	5
QHq	石英	4.27	0.10	8.53	0.10	-0.19	0.07	6
UWG-2	石榴子石	3.00	0.05	6.01	0.07	-0.14	0.06	10
San Carlos	橄榄石	2.53	0.07	5.23	0.22	-0.21	0.08	5
Puerco	橄榄石	2.76	0.06	5.35	0.17	-0.04	0.03	3

注: * λ = 0.524。

如图 2 所示, 将数据在 δ¹⁷O_{V-SMOW}-δ¹⁸O_{V-SMOW} 图解中进行线性拟合, 获得硅酸盐矿物的质量分馏线, 其斜率为 0.525 ± 0.06, 截距为 -0.160‰ ± 0.05‰。

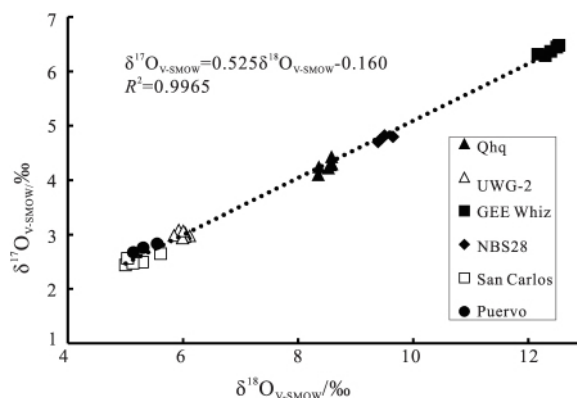


图 2 硅酸盐矿物的 δ¹⁷O_{V-SMOW}-δ¹⁸O_{V-SMOW} 图解

Fig. 2 The diagram of δ¹⁷O_{V-SMOW}-δ¹⁸O_{V-SMOW} of silicate minerals

3.3 数据对比

表 2 收集了不同实验室报道的 NBS 28 石英、UWG-2 石榴子石和 San Carlos 橄榄石的三氧同位素组成, 这些实验室均是用 V-SMOW 校正了参考气体。其中, Kusakabe 和 Matsuhisa (2008) 的钢瓶气体的三氧同位素组成为 δ¹⁷O_{V-SMOW} = 14.36‰, δ¹⁸O_{V-SMOW} = 27.89‰, Δ¹⁷O = -0.211‰; Tanaka 和 Nakamura (2013) 的钢瓶气体的三氧同位素组成为 δ¹⁷O_{V-SMOW}

表2 不同实验室 NBS 28 石英、UWG-2 石榴子石和 San Carlos 橄榄石三氧同位素组成素对比

Table 2 Comparison of triple oxygen isotopic compositions of NBS 28 quartz, UWG-2 garnet and San Carlos olivine obtained by different laboratories

样品	$\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ ‰	$\Delta^{17}\text{O}^*$ ‰	来源
NBS28	4.79 ± 0.05	9.56 ± 0.11	-0.21 ± 0.04	本文
	4.96 ± 0.04	9.56 ± 0.07	-0.05 ± 0.024	Tanaka(2013)
	5.06 ± 0.11	9.75 ± 0.20	-0.05 ± 0.008	Pack(2014)
	4.76 ± 0.06	9.04 ± 0.07	0.02	Kusakabe(2008)
UWG-2	3.00 ± 0.05	6.01 ± 0.07	-0.14 ± 0.06	本文
	2.93 ± 0.03	5.71 ± 0.05	-0.06 ± 0.029	Tanaka(2013)
	3.06 ± 0.07	5.99 ± 0.13	-0.08 ± 0.007	Pack(2014)
	2.91 ± 0.08	5.50 ± 0.10	0.03	Kusakabe(2008)
an Carlos	2.53 ± 0.07	5.23 ± 0.22	-0.21 ± 0.08	本文
	—	—	—	Tanaka(2013)
	2.69 ± 0.08	5.28 ± 0.16	-0.08 ± 0.008	Pack(2014)
	2.84 ± 0.08	5.19 ± 0.09	0.12	Kusakabe(2008)

注: * $\lambda = 0.524$ 。

$= 7.36\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = 14.63\text{‰}$ $\Delta^{17}\text{O} = -0.307\text{‰}$ 。

对比发现,除了 Kusakabe 和 Matsuhisa(2008) 的数据外,本文的 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 在误差范围内同其余实验室保持一致; 本文 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 的最小标准偏差分别为 $\pm 0.05\text{‰}$ (1σ) 和 $\pm 0.07\text{‰}$ (1σ), 分析精度与国际水平相当。UWG-2 的 $\Delta^{17}\text{O}$ 在误差范围内与 Tanaka 和 Nakamura(2013) 和 Pack 和 Herwartz(2014) 的数据一致, NBS 28 和 San Carlos 的 $\Delta^{17}\text{O}$ 均负于这 2 个实验室。本文所得硅酸盐矿物质量分馏线的截距为 $-0.160\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$, 在误差范围内与 Pack 和 Herwartz(2014) 一致, 然而平均值均稍微负于 Tanaka 和 Nakamura(2013) 和 Pack 和 Herwartz(2014) 的数据。

VSMOW 制备 O_2 的过程中, 氧同位素的分馏不可避免, 所以, 参考气体或空气 O_2 的氧同位素组成并不能严格校正到 VSMOW 参考系上。这就导致了不同实验室发表的数据存在略微的不同。本文的 $\Delta^{17}\text{O}$ 和质量分馏线截距略微负于相关研究, 这是由于笔者所在的参考气体 $\Delta^{17}\text{O}$ 比其他实验室偏负了 $\sim 0.02\text{‰}$ 。Kusakabe 和 Matsuhisa(2008) 标定的参考气体 $\Delta^{17}\text{O} = -0.211\text{‰}$, 比空气 O_2 的 $\Delta^{17}\text{O}$ 偏正 $\sim 0.12\text{‰}$, 这导致了其报道的矿物 $\Delta^{17}\text{O} > 0$ 。但是, 从数据对比看, 本文采用空气 O_2 的 $\Delta^{17}\text{O}$ 和参考气体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 直接标定参考气体的 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$, 获得的数据在误差范围内与国际已有报道保持一致, 证

明此校正方法可行。

3.4 BrF_5 中的 NF_3

在质谱分析中, NF_3 产生的 $^{14}\text{N}^{19}\text{F}^+$ 会对 $^{17}\text{O}^{16}\text{O}^+$ 造成质量干扰。所以, 利用氟化法测定硅酸盐、氧化物矿物的 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 时, NF_3 的存在会造成 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 异常偏高。 NF_3 对 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 的影响程度因氟化剂的不同而不同。相比以 BrF_5 为氟化剂的实验室, 以 F_2 为氟化剂的实验室面临着更严重的 $^{14}\text{N}^{19}\text{F}^+$ 干扰。这些实验室会测得异常偏高的 $\Delta^{17}\text{O}$ (高达 100‰), 需要利用气相色谱分离 NF_3 和 O_2 、或者利用 NF_2^+ 的强度校正测得 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$, 才能获得准确的 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 和 $\Delta^{17}\text{O}$ 。相反, 使用 BrF_5 的实验室鲜有异常偏高的 $\Delta^{17}\text{O}$, 而且, 只需使用分子筛在不同温度下吸附和释放 O_2 , 就能有效抑制 NF_3 对 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 的影响。

可是, 利用刚刚纯化出的 BrF_5 进行分析时, 还是发现了在前几次的分析中, 数据出现了异常偏高的 $\Delta^{17}\text{O}$, 并且随着分析次数的增加 $\Delta^{17}\text{O}$ 迅速减小, 最后维持在一个稳定水平(如图 3)。这一现象一方面说明刚刚纯化出的 BrF_5 还是存在一定量的 NF_3 造成 $\Delta^{17}\text{O}$ 的异常偏高, 而且随着使用次数的增加, BrF_5 中 NF_3 的量迅速减小; 另一方面说明分子筛冷冻法只能除去少量的 NF_3 , 对于大量 NF_3 存在的情况, 去除效果不明显。因此, 在利用 BrF_5 分析矿物的 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 时, 刚纯化出的 BrF_5 可以先用于获得只需要 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 的样品, 待 $\Delta^{17}\text{O}$ 降到稳定值之后, 再进行样品的 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 分析; 或者, 通过对 NF_2^+ 强度的监测, 建立 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 的校正方程。

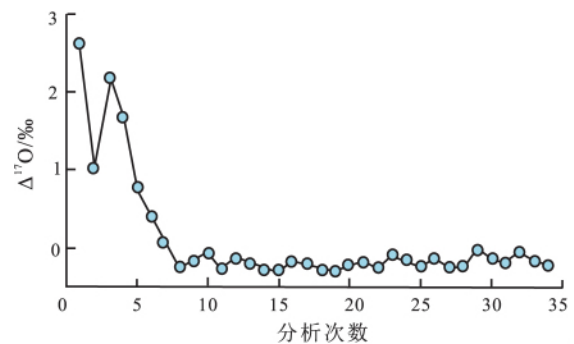


图3 $\Delta^{17}\text{O}$ 与分析次数的关系

Fig. 3 The relationship between $\Delta^{17}\text{O}$ and analysis times

4 结论

本实验室利用激光氟化系统分析了硅酸盐矿物的三氧同位素组成, 得到 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 和 $\Delta^{17}\text{O}$ 的最优分析精度分别为 $\pm 0.05\text{‰}$ (1σ)、

$\pm 0.07\%$ (1σ) 和 $\pm 0.03\%$ (1σ); 获得了高精度的硅酸盐矿物质量分馏线, 其斜率标准偏差为 ± 0.006 , 截距标准偏差为 $\pm 0.05\%$ 。

由于目前没有已知 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 的标准矿物, 本文报道的利用空气 O_2 的 $\Delta^{17}\text{O}$ 和已知的参考气体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 对参考气体的 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 进行了校正。以此获得的矿物 $\delta^{17}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 与前人发表的数据在误差范围内一致, 说明此校正方法可行。

另外, 分析过程还发现新纯化的 BrF_5 中存在大量 NF_3 , 能够造成 $\Delta^{17}\text{O}$ 异常偏高。但是, 随着分析次数的增加, BrF_5 中的 NF_3 会迅速减少, 最后几乎不影响 $\Delta^{17}\text{O}$ 的分析结果。

致谢: 感谢 New Mexico 大学的 Sharp Z D 教授在激光氟化系统安装过程中给予了帮助。

参考文献 (References):

- Barkan E, Luz B. 2003. High-precision measurements of $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ of O_2 and O_2/Ar ratio in air. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 17 (24): 2809 – 2814, doi: 10.1002/rcm.1267
- Clayton R N, Grossman L, Mayeda T K. 1973. A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites. *Science*, 182 (4111): 485 – 488, doi: 10.1126/science.182.4111.485
- Elsenhimer D, Valley J W. 1992. In situ oxygen isotope analysis of feldspar and quartz by Nd: YAG laser microprobe. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 101 (1 – 2): 21 – 42, doi: 10.1016/0009-2541(92)90200-O
- Kusakabe M, Matsuhisa Y. 2008. Oxygen three-isotope ratios of silicate reference materials determined by direct comparison with VSMOW-Oxygen. *Geochemical Journal*, 42(4): 309 – 317, doi: 10.2343/geochemj.42.309
- Levin N E, Raub T D, Dauphas N, Eiler J M. 2014. Triple oxygen isotope variations in sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 139: 173 – 189, doi: 10.1016/j.gca.2014.04.034
- Matsuhisa Y, Goldsmith J R, Clayton R N. 1978. Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250°C and 15 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(2): 173 – 182, doi: 10.1016/0016-7037(78)90130-8
- Miller M F, Franchi I A, Sexton A S, Pillinger C T. 1999. High precision $\delta^{17}\text{O}$ isotope measurements of oxygen from silicates and other oxides: Method and applications. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 13(13): 1211 – 1217, doi: 10.1002/(SICI)1097-0231(19990715)13:13<1211::AID-RCM576>3.0.CO;2-M
- Miller M F. 2002. Isotopic fractionation and the quantification of ^{17}O anomalies in the oxygen three-isotope system: An appraisal and geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(11): 1881 – 1889, doi: 10.1016/S0016-7037(02)00832-3
- Nakashima D, Kita N T, Ushikubo T, Noguchi T, Nakamura T, Valley J W. 2013. Oxygen three-isotope ratios of silicate particles returned from asteroid itokawa by the hayabusa spacecraft: A strong link with equilibrated LL chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 379: 127 – 136, doi: 10.1016/j.epsl.2013.08.009
- Pack A, Toulouse C, Przybilla R. 2007. Determination of oxygen triple isotope ratios of silicates without cryogenic separation of NF_3 – technique with application to analyses of technical O_2 gas and meteorite classification. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 21 (22): 3721 – 3728, doi: 10.1002/rcm.3269
- Pack A, Herwartz D. 2014. The triple oxygen isotope composition of the earth mantle and understanding $\Delta^{17}\text{O}$ variations in terrestrial rocks and minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, 390: 138 – 145, doi: 10.1016/j.epsl.2014.01.017
- Sharp Z D. 1990. A laser-based microanalytical method for the *in situ* determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 (5): 1353 – 1357, doi: 10.1016/0016-7037(90)90160-M
- Tanaka R, Nakamura E. 2013. Determination of ^{17}O -excess of terrestrial silicate/oxide minerals with respect to vienna standard mean ocean water (VSMOW). *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 27 (2): 285 – 297, doi: 10.1002/rcm.6453
- Thiemens M H, Heidenreich J E. 1983. The mass-independent fractionation of oxygen: A novel isotope effect and its possible cosmochemical implications. *Science*, 219 (4588): 1073 – 1075, doi: 10.1126/science.219.4588.1073
- Thiemens M H, Jackson T L, Brenninkmeijer C A M. 1995. Observation of a mass independent oxygen isotopic composition in terrestrial stratospheric CO_2 , the link to ozone chemistry, and the possible occurrence in the martian atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 22 (3): 255 – 257, doi: 10.1029/94GL02996
- Thiemens M H. 2002. Mass-independent isotope effects and their use in understanding natural processes. *Israel Journal of Chemistry*, 42 (1): 43 – 54, doi: 10.1560/VM6G-LWEC-H5EX-39NR
- Young E D, Yeung L Y, Kohl I E. 2014. On the $\Delta^{17}\text{O}$ Budget of Atmospheric O_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 135: 102 – 125, doi: 10.1016/j.gca.2014.03.026
- 高建飞, 丁梯平. 2008. 激光熔蚀微量氧同位素分析方法及其地质应用. *地质论评*, 54 (1): 139 – 144, doi: 10.3321/j.issn:0371-5736.2008.01.016
- 龚冰, 郑永飞, 赵子福, 赵彦冰. 2001. 硅酸盐和金属氧化物矿物氧同位素组成的 CO_2 激光氟化分析. *矿物岩石地球化学通报*, 20 (4): 428 – 430, doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2001.04.063
- 龚冰, 郑永飞. 2003. 硅酸盐矿物氧同位素组成的激光分析. *地学前缘*, 10 (2): 279 – 286, doi: 10.3321/j.issn:1005-2321.2003.02.003
- 万德芳, 李延河. 2006. 硫酸盐的氧同位素测量方法. *高校地质学报*, 12 (3): 378 – 383, doi: 10.3969/j.issn.1006-7493.2006.03.010

(本文责任编辑: 刘莹)

特约主题:分析地球化学新进展

编者按语:“工欲善其事,必先利其器”,任何分析技术改进和方法创新都值得让人兴奋和激动。科学研究进步很大程度上依赖于分析技术的创新,因此实验技术改进和分析方法创新是推动地球科学研究取得进展的重要驱动力。近年来,中国许多地球科学研究单位在实验室建设和先进仪器引进方面都取得了重要进展,各种岩矿测定新技术和新方法取得了重大突破,尤其是在同位素定年和非传统稳定同位素分析技术方面和国际同行之间的差距逐渐缩小,实现了从追赶到并行,甚至在部分方面已经成为技术引领者。本专栏收集的论文既有展示相关实验室最新成果的方法研究论文,也有总结分析地球化学相关领域最新研究进展的综述性文章,不仅有助于读者了解国内外相关分析技术和分析方法的最新进展,也为新方法开发和科研应用建立了纽带。



特邀主编简介:刘勇胜,1971年生。中国地质大学(武汉)教授。长期从事岩石圈地球化学和 LA-ICP-MS 分析技术研究,具体包括:(1)微区元素和同位素分析技术和方法研究,(2)古洋壳俯冲作用对华北陆下岩石圈地幔的改造,(3)地球深部碳循环作用。在壳-幔相互作用示踪研究和激光原位分析技术研究方面取得了一些创新成果,发表 SCI 论文 100 多篇,被 SCI 论文总引用 6800 多次。曾先后获得国家自然科学二等奖、中国青年科技奖、侯德封矿物岩石地球化学青年科学家奖、湖北省

青年五四奖章等。2011 年获得国家杰出青年科学基金资助,2014 年入选国家创新人才推进计划中青年科技创新领军人才。

专栏作者简介



邓文峰,男,1979年3月生,博士。现任中国科学院广州地球化学研究所高级工程师。主要从事南海及周边地区的气候和环境演变研究,近年来主要开展南海北部及西太平洋全新世以来的珊瑚古气候重建研究以及相关的元素、同位素分析技术和方法研究。



黄小文,中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室,助理研究员。研究方向:Re-Os 同位素及矿物原位微量元素研究。正在承担国家自然科学基金青年项目 1 项,已发表 SCI 和核心期刊论文各 10 余篇。



黄方,中国科学技术大学地球化学专业教授,入选“青年千人计划”,2013 年获得国家杰出青年科学基金资助,并获得第 13 届中国青年科技奖。在金属稳定同位素、铀系不平衡、岩石圈演化、实验室岩石学的领域取得一系列成果,在一流国际期刊上发表第一或通讯作者文章 20 余篇。



柯珊,中国地质大学(北京)讲师,2006 年在中国地质大学(北京)获得博士学位。主要从事岩浆岩岩石学和非传统稳定同位素地球化学研究。



李秋立, 博士, 中国科学院地质与地球物理研究所研究员。长期从事微量-微区同位素年代学研究, 研发了多种副矿物的离子探针 U-Th-Pb 定年技术, 应用到高级变质岩、碱性岩、沉积岩、热液矿床、陨石等定年困难领域。



倪倩, 女, 35 岁, 中国地质大学(武汉) 讲师。从事分析地球化学和环境地球化学研究。主要研究激光剥蚀电感耦合等离子体质谱技术在地质样品元素和同位素分析中的应用以及城市重金属污染评价等。近年把氮气增敏技术应用于激光微区分析, 建立了地质样品中重金属元素分析方法, 为从更微观的角度探讨地质的问题提供了可能。



杨涛, 南京大学地球科学与工程学院副教授。从事海洋地球化学、同位素地球化学、矿床学研究。主要研究海域天然气水合物矿区的孔隙水地球化学、金属矿床的矿物微区同位素以及微量元素地球化学特征等。近几年来针对上述研究对象进行了部分同位素以及微量元素分析方法的研发工作。



杨岳衡, 教授级高级工程师, 国家杰出青年基金获得者。主要从事多接收等离子体质谱实验方法研究, 探究地质样品激光原位微区 Sr-Nd-Hf 同位素和 U-Th-Pb 年代学实验方法工作。



袁洪林, 男, 42 岁, 西北大学地质学系教授, 博士生导师。从事同位素及微量元素微区分析地球化学研究。主要从事激光剥蚀与四极杆、高分辨、多接收等离子体质谱联用技术开发及仪器研发。近年来研发多层吸附 Hg 过滤器并在硅酸盐矿物、硫化物等中的 Pb 同位素飞秒激光剥蚀多接收等离子体质谱原位微区分析, 多种同位素同时原位分析等技术研究取得进展。



周炼, 中国地质大学(武汉) 教授, 博士生导师。从事非传统稳定同位素新方法及在地质学中的应用研究。主要研究显生宙重大生物绝灭期古海洋演化及缺氧事件的成因, 并涉及成矿过程及表生过程中非传统稳定同位素分馏机理的研究。



卞霄鹏, 现就读于南京大学地球科学与工程学院, 硕士二年级。从事同位素分析方法的研究。主要研究 MC-ICP-MS 测试过程中的基体效应和硫、硼、氯同位素的测试方法。已作为第一作者和共同作者发表 SCI 论文 3 篇。



程琤, 西北大学地质学系 2013 级在读硕士研究生。主要研究方向为硅同位素的仪器分析及其应用。2013 ~ 2016 年在西北大学地质学系大陆动力学国家重点实验室参与稳定同位素的相关研究工作。



李瑞瑛, 中国地质大学(北京) 攻读矿物学、岩石学、矿床学专业的硕士学位, 主要从事非传统稳定同位素领域的研究工作。



梁鹏, 西北大学地质学系 2014 级在读硕士研究生, 地球化学专业。研究方向为铁同位素测试方法及其地质应用, 2014 年至今在西北大学地质学系大陆动力学国家重点实验室从事非传统稳定同位素的相关研究。



蔺洁, 中国地质大学(武汉) 博士生。主要从事 LA-ICP-MS 对主微量元素的原位测定以及 LA-MC-ICP-MS 对同位素比值准确测定的技术开发和研究。近年来在中国地质大学(武汉) 建立了地质样品中锂同位素的化学分离和溶液测试方法, 参与共建了地质样品中 Cu 同位素和 Hf 同位素的溶液测试方法, 并且对超低含量的 Sr 同位素分离测试方法进行了改进, 目前, 主要致力于 LA-MC-ICP-MS 原位准确测定地质样品中 Li 同位素方法和 LA-ICP-MS 原位测定硫化物中主微量元素方法的开发和研究。



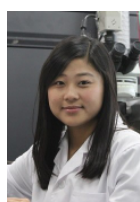
刘熙, 中国科学院广州地球化学研究所博士研究生, 专业方向为同位素地球化学, 主要从事硅酸盐岩氧同位素的分析方法和应用研究。



董钰云, 中国地质大学(武汉) 地质过程与矿产资源国家重点实验室硕士研究生, 研究方向: 过渡元素同位素地球化学。主要从事长江河水钙同位素分馏规律研究及锌同位素方法研究。



王倩, 中国地质大学(武汉) 地质过程与矿产资源国家重点实验室硕士研究生。从事地球化学研究, 主要研究河水、海水中铜同位素与钼同位素的变化和意义。



张晨西, 女, 23 岁, 现就读于中国地质大学(武汉) 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 硕士研究生。从事分析地球化学研究。主要研究激光剥蚀电感耦合等离子体质谱技术(LA-ICP-MS) 在地质样品元素和同位素分析中的应用, 近年主要开展 LA-ICP-MS 应用于地质粉末样品全岩分析的前处理方法的研究工作。