

矿物包体水中氢氧稳定同位素分析

郑淑蕙 侯发高 穆治国

(北京大学地质系)

本文采用加温爆破法提取矿物的包体水。包体水中氘的分析采用金属铀法, 氧-18的分析采用五氟化溴法。对金属铀法分析水的精密度和准确度进行了检查, δD 值的平均偏差为 $\pm 1.2\%$, 对北大自来水分析所得的 δD 值与镁粉法测定的 δD 值结果相符。不同矿物样品中包体水的重复测定表明, δD 的偏差不超过 2.5% , $\delta^{18}O$ 的偏差约为 0.6% 。

矿物结晶时, 由于结晶构造的缺陷和窝穴, 被成矿溶液充填后又封闭起来, 形成矿物包体。包体密封以后, 基本上没有物质的流入及流出, 因此包体水的成分可以看作是原始成矿溶液的成分。自然界各种类型水中的氢氧稳定同位素成分有其一定的特征(表1)。氢氧稳定同位素分析数据结合其它地质证据能有效地确定成矿溶液的来源, 这对矿床成因的解释能起很重要的作用。

表1 天然水中氘和氧-18分布*

Tab. 1 Distribution of D and O-18 in Natural Waters

类 型 Type	$\delta D(SMOW), \%$	$\delta^{18}O(SMOW), \%$	备 注 Note
岩浆水 Magmatic water	-50—-85	+6—+8	随地区位置而改变 沉积物埋藏时的古海水 受变质原岩所制约
海水 Ocean water	+10—-10	+1—-1	
大气降水 Meteoric water	+50—-400	+10—-55	
建造水 Formation water	-2—-25	-4—+5	
变质水 Metamorphic water	-20—-120	+4—+25	

* 综合文献资料。

包体水中氢氧稳定同位素分析有以下几个特点: 一是水量很少, 几十克包体发育的矿物中一般祇能提取微升级的水量, 所以必须采用微量水的转化方法。二是所用矿物样品量大, 因此要注意除去样品的吸附水和检查矿物的纯度, 特别要避免含水矿物的混入。三是在提取水样过程中, 必须防止氢和氧的分馏, 例如样品中有亚铁存在时, 在高温条件下, 水能与亚铁生成氢气, 影响分析结果。

文献〔1, 2〕中使用液压千斤顶将紫铜或不锈钢管中的矿物样品压碎, 使包体破裂, 将水释放出来。也有少数文献〔3〕用加温使包体爆破的方法, 但未见详细报道。

本文采用爆破法释放矿物中的包体水, 水中氘的分析采用金属铀高温转化的方法。水中

1980年1月8日收到。本工作曾于1979年9月核化学与放射化学论文报告会上报告。

氧-18的分析采用五氟化溴法。

一、实验装置

图1, 2分别为包体水中氢的转化装置和氧的转化装置简图。两套装置的包体爆破均在石英管中进行。图1中铀炉和吸收炉系石英制成, 其中放置金属铀屑, 宽约3—4毫米, 厚约0.2毫米。石英管下部用电炉加热, 上部绕以电炉丝, 上部温度始终保持在100℃以上, 以除去管壁吸附水并防止爆破后包体水的吸附。铀炉中金属铀量约5—6克, 可转化5微升样品100次左右, 吸收炉中铀量约3—4克。热偶规管的作用是检查吸收炉对氢气的吸收是否完全, 水银U形管用来测定样品的大致产率和检查放气完全与否。图2氧转化装置中五氟化溴贮存瓶和反应管均系纯镍制成, 管路为紫铜做成, 阀门为SO-101型金属真空阀门。碳炉(石英制)采用外加热的方法, 碳棒长约2厘米, 直径为6毫米, 包以铂片, 铂片起催化作用, 能加快反应速度并防止一氧化碳的生成。热偶规管的作用是检查氧气转化为二氧化碳的完全程度。

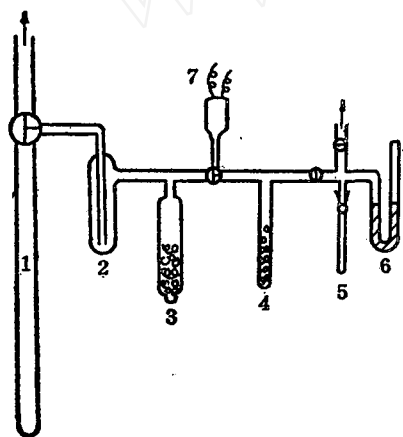


图1 氢的转化装置简图

Fig. 1 Diagram of the equipment for hydrogen transformation

1——石英管 quartz tube; 2——冷阱 cold trap; 3——铀炉U-furnace; 4——铀吸收炉 U-absorption furnace; 5——样品管 sample tube; 6——U形管 U-tube; 7——热偶规管 couple gauge.

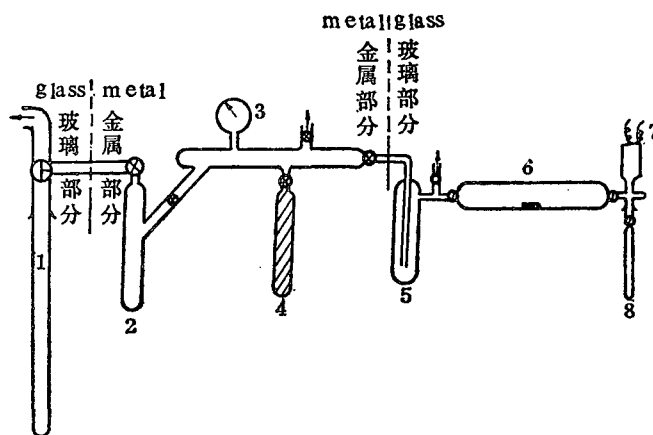


图2 氧的转化装置简图

Fig. 2 Diagram of the equipment for oxygen transformation

1——石英管 quartz tube; 2——镍反应管 Ni reaction tube; 3——膜片真空计 diaphragm vacuum meter; 4——五氟化溴贮存瓶 BrF_5 reservoir; 5——冷阱 cold trap; 6——碳炉 carbon furnace, 700℃; 7——热偶规管 couple gauge; 8——样品管 sample tube.

二、实验方法

1. 样品处理 根据包体的多少选择适当数量的样品, 使释放出的包体水量在3—10微升之间, 包体样品用蒸馏水洗净后在180℃烘箱中烘干24小时, 立即装入石英管中在150℃加热并同时抽高真空8小时左右, 以便充分除去吸附水气。从爆破法曲线选择适当爆破温度, 一般为500℃左右。有时矿物中有次生包体或结晶水(如石膏), 则可选择高于150℃, 而又低于爆破的温度, 充分加热除去之。达到爆破温度后, 关上抽气通道, 用冷冻剂收集包体水至玻璃冷阱或反应管中, 时间约为20分钟, 冷冻剂用液氮或干冰, 后者在包体中含二氧化碳

量较多时使用。收集完毕,系统又抽高真空,使其它不冷冻气体抽走。

2. 金属铀转化方法 方法的原理是水与金属铀在高温时生成氢气,又利用低温时金属铀能大量吸收氢气的性质将氢气转移。其步骤是解冻冷阱中的包体水,使与金属铀在750℃时作用15分钟,打开铀吸收炉(温度为100℃左右),吸收氢气15分钟,此时打开规管检查氢气是否被吸收完全,如已完全(<0.1托),即加热吸收炉放出氢气,转移到样品管中待测。

3. 五氟化溴转化方法 五氟化溴与水作用产生氧气,在碳炉中又将氧气转化为二氧化碳。其步骤是在包体水冻入反应管后,再冻入过量五氟化溴,抽至高真空,关上阀门加热(250℃)半小时后,用液氮冷冻反应管,在此温度下,其它气体在反应管中均能冷冻下来,祇有氧气不冷冻,放出氧气进入常温的碳炉内,升温到700℃后20分钟内反应完全,生成的二氧化碳用液氮吸收到样品管中待测。

三、质谱分析和标准

氘的质谱分析在英制602D质谱计上进行,二氧化碳中氧-18的分析在西德制MAT-CH5型质谱计上进行。测定时用钢瓶氢气和钢瓶二氧化碳作比较,采用双进样双接收方法。工作标准采用北大自来水,其 δD (SMOW), $\delta^{18}O$ (SMOW)已确定。除注明外,文中数据均换算为SMOW标准(标准平均大洋水)。根据 δ 值的定义为

$$\delta D = \left[\frac{(D/H)_{\text{样品}}}{(D/H)_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000,$$

$$\delta^{18}O = \left[\frac{(^{18}O/^{16}O)_{\text{样品}}}{(^{18}O/^{16}O)_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000.$$

四、实验结果

1. 回收试验 为了验证实验过程中各种因素对氘和氧-18分析的影响,用已知 δD 和 $\delta^{18}O$ 值的水样加入样品中进行回收试验,分析结果表明,回收在实验误差范围内,在 δD 分析中偏差小于1.5%,在 $\delta^{18}O$ 分析中偏差小于0.15%。

2. 水的金属铀转化方法 表2列出了同一种水(5微升)的九次分析结果,平均偏差为 $\pm 1.2\%$ 。为了验证分析方法的可靠性,采用含氘量不同的标准水溶液。进行多次实验,结果见表3,不同氘含量的水经过转化测得的 δD 值与D/H成很好的线性关系,计算得到的钢瓶氢气的D/H值很一致。再以北大自来水的分析结果为例,表4列出了三种分析结果进行比较,得出的 δD 值很一致,说明方法的可靠性和质谱计的k值校正可以忽略。镁粉法结果

表2 水中氘的分析结果

Tab. 2 Result of deuterium analysis in water

序号 No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均 Mean
$\delta D^*, \%$	226.0	224.7	225.2	225.8	228.0	223.0	226.0	225.6	228.9	225.9 ± 1.2

* 以钢瓶氢气为标准。

表3 含氘量不同的水的分析结果

Tab. 3 Result in different Deuterium content water

序 号 №	水中 D/H 值 D/H value in water	δD^* , ‰ 测定值 Deter. value	钢瓶氢 D/H 计算值 Cal. D/H value in tank hydrogen
1	115.07	$-42.2 \pm 1.4(6)$	120.14
2	125.18	$+41.3 \pm 0.9(4)$	120.21
3	135.12	$+123.9 \pm 1.3(4)$	120.22
平 均			120.19

* 以钢瓶氢气为标准。

表4 北大自来水分析结果

Tab. 4 Result of deuterium analysis of Tap water in Beijing Univ

分 析 方 法 Method	金 属 铀 法 U-metal method	镁 粉 法 Mg-powder method	外 检 结 果 External examine
D/H 值	145.66	145.70	145.68
$\delta D(\text{SMOW})\text{‰}$	-64.84	-64.59	-64.72

系北大化学系稳定同位素教研室求得。第三个结果系日本东京工业大学分析。

为了观察实验的记忆效应，表5列出了检查记忆效应的实验结果。当前次样品与后次样品的 δD 值相差在80‰左右，如1，2所示，则测得的 δD 值与平均值在误差范围之内，没有明显的记忆效应。当 δD 值相差大时，如3，4所示，则记忆效应明显，因此在本文实验中，凡是前后两次实验所用水的 δD 值差别大于80‰时，第一次实验结果作废，第二个实验结果即恢复正常值。当 δD 值相差大至250‰时，情况也是如此。

表5 记 忆 效 应

Tab. 5 Memory effect

序 号 №	前次样品的 δD 值, ‰ δD value of preceeding sample	后次样品的 δD 值, ‰ δD value of later sample	后次样品的平均 δD 值, ‰ Mean δD value of later sample
1	-42.2	+40.3	+41.3
2	+123.9	+212.8	+211.9
3	+126.1	-26.8	-40.1
4	-40.1	+209.2	+216.1

* δD 均以钢瓶氢气为标准。

3. 水的五氟化溴转化方法 关于此法的详细讨论见文献〔4〕。

4. 包体水中氘和氧-18的分析结果 表6中列出部分矿物包体水的氘和氧-18分析结果，每个样品进行2—3次实验，从实验精度来看，包体水中 δD 的偏差不大于2.9‰， $\delta^{18}\text{O}$

的偏差约为0.5‰, 已能满足地质研究中对包体水中稳定同位素分析的要求。含氧矿物中的包体水在矿物结晶后继续与包体内壁的矿物进行氧同位素交换, 因此这类矿物中包体水的氧-18数据没有多大地质意义。

表6 矿物包体水中氘和氧-18分析

Tab. 6 D and O-18 analysis in the inclusion water of mineral

矿物名称 Mineral	矿物用量, 克 Weight of mineral, g	包体水量, 微升 Amount of water, μ l	平均 δD , ‰ Mean	平均 $\delta^{18}O$, ‰ Mean
磷灰石 Apatite	25	5	-108.4 $\pm$ 25	
萤石 Fluorspar	50	3.5	-77.6 $\pm$ 2.9	
重晶石 Barite	40	6	-66.2 $\pm$ 0.1	
硬石膏 Anhydrite	10	5	-75.6 $\pm$ 0.1	
白云石 Dolomite	30	>20	-33.3 $\pm$ 0.5	
磁黄铁矿 Dipyrite	10	6	-137.0 $\pm$ 1.2	
方解石 Calcite	30	3	-61.7 $\pm$ 1.3	
黄铁矿 Pyrite	20	15		-11.73 $\pm$ 0.5

本文中氘的质谱分析由地震地质所进行分析, 氧-18的质谱分析由北大化学系质谱实验室进行分析。氘标准溶液由北大化学系稳定同位素教研室提供, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] E. Roedder et al., Econ. Geol., 58, 353 (1963).
- [2] R. O. Rye et al., Econ. Geol., 63, 232 (1968).
- [3] B. W. Robinson, Econ. Geol., 69, 910 (1974).
- [4] 郑淑惠等, 化学通报, 1, 15 (1980).

OXYGEN AND HYDROGEN STABLE ISOTOPIC ANALYSIS IN THE FLUID INCLUSION OF MINERALS

ZHENG SHUHUI HOU FAGAO MU ZHIGUO

(Department of Geology, Beijing University)

ABSTRACT

The explosive method at elevated temperature is used for releasing inclusion water of mineral samples, and deuterium analyses of the water are performed using the metallic uranium method, while oxygen-18 analyses are made by reaction of the water with bromine pentafluoride. The precision and accuracy in the deuterium measurements are investigated. The mean deviation is $\pm 1.2\%$. The result of this method is compatible with the data determined by the method of Mg powder reduction. Replicate analysis are made for the inclusion water in several samples and the D reported are precise to $\pm 2.5\%$ and the deviation of ^{18}O is $\pm 0.5\%$.