

地质样品硅同位素分析影响因素

张建锋, 刘汉彬, 金贵善, 李军杰, 韩娟, 张佳, 钟芳文, 郭东侨
核工业北京地质研究院, 北京, 100029

硅是地壳中分布最广的元素之一, 硅同位素组成研究可为解决各类岩石、矿床(藏)成因, 探讨硅质来源提供重要手段。国际上硅同位素研究始于上个世纪 50 年代, 国内自 80 年代末丁悌平首次建立了高精度硅同位素五氟化溴研究方法, 分析测试了大量地质样品的硅同位素组成, 为硅同位素的地质应用研究奠定了基础。

由于硅同位素组成在自然界中变化小, 研究其同位素组成难度相对较大。测试结果决定其能否进行合理地质解释及应用。随着高精度的同位素质谱仪更新换代, 使得硅同位素分析精度逐步提高, 但影响硅同位素分析结果的因素众多, 其主要集中在同位素样品制备过程中。本文试图从各类含硅矿物、岩石样品预处理以及实验过程中需要注意的问题等方面加以讨论。

1 样品预处理

地质样品进行硅同位素分析时主要涉及有机矿藏、无机矿床及其他样品。针对不同性质的样品采取相应的预处理方法。

1.1 有机矿藏样品预处理

该类样品主要来自油气田, 其特点是富含有机质如原油、沥青、有机碳等。岩石或矿物类型有: 硅质岩、泥岩、页岩、含硅质碳酸盐岩、孔洞充填石英、石英脉等。有机质在硅同位素分析中如若去除不彻底, 必将对测试结果产生影响。

对于该类岩石或矿物进行预处理主要分为以下几个步骤:

①碎样: 将样品进行粉碎至~200 目, 充分打开矿物中包含的有机包裹体;

②酸化: 用 1: 2 的盐酸溶液对样品进行酸化处理, 去除碳酸盐矿物。对于含硅质碳酸盐岩的样品应视其含硅质的量进行酸化处理, 保证实验所需

样品量;

③清洗: 用去离子水对酸化后的样品进行 3 次清洗, 去除残留盐酸;

④烘干: 倒掉去离子水, 将样品于烘箱中低温 105℃进行烘干;

⑤煅烧: 烘干后的样品转入坩埚内, 在马弗炉中以 1000℃进行煅烧 4 小时, 除去有机碳等杂质;

⑥储存: 煅烧后的样品保存于烘箱或干燥器内备用, 避免样品吸收空气中的水蒸汽。

1.2 无机矿床样品预处理

该类样品主要来自金属矿床, 其有机质含量低或不含有机质。岩石或矿物类型有: 硅质岩、燧石、玉髓、硅华、花岗岩、流纹岩、基性岩、变质岩、片岩、粘土矿物、石英脉等。

对于该类岩石或矿物进行预处理主要分为以下几个步骤:

①碎样: 样品进行粉碎至~200 目;

②酸化: 用 1: 2 的盐酸溶液对样品进行酸化处理, 去除可能存在的碳酸盐矿物及黄铁矿、方铅矿、闪锌矿等可溶于酸的硫化物;

③清洗: 用去离子水对酸化后的样品进行 3 次清洗, 去除残留盐酸;

④烘干: 倒掉去离子水, 将样品于烘箱中低温 105℃进行烘干;

⑤储存: 烘干后的样品保存于烘箱或干燥器内备用, 避免样品吸收空气中的水蒸汽。

对于含有盐酸不能溶解的硫酸盐样品, 或更为复杂的样品, 必须进行一系列化学处理, 最终提取纯二氧化硅后方可进行硅同位素样品制备。

2 化学反应试剂纯化

进行化学反应所需的氟化剂五氟化溴由市场购买, 其纯度不高, 含有一定数量的 CF_4 、 SiF_4 和

SF₆ 等杂质, 为不影响测量结果必须对其进行纯化处理。纯化方法是将五氟化溴钢瓶连接到制样系统的金属真空管线部分, 将系统中的五氟化溴储存罐及连接五氟化溴钢瓶的管线用机械泵和油扩散泵抽真空后, 用液氮充分冷冻五氟化溴储存罐, 打开五氟化溴钢瓶阀门, 五氟化溴蒸汽自动扩散到五氟化溴储存罐内, 根据需要控制五氟化溴的转入量。关闭五氟化溴钢瓶阀门, 对连接管线及储存罐抽真空后关闭连接五氟化溴钢瓶及储存罐阀门, 将五氟化溴钢瓶从系统中分离。移去五氟化溴储存罐外的液氮, 迅速用干冰-乙醇混合冷冻剂充分冷冻五氟化溴储存罐, 在冷冻条件下抽低真空, 再抽高真空。在真空系统中对储存罐内的五氟化溴进行解冻、液氮冷冻、抽真空、干冰-酒精混合冷冻剂冷冻、抽真空多次纯化后得到满足实验所需的五氟化溴。纯化过程中所使用干冰-乙醇冷冻剂替代干冰-丙酮或液氮-乙醇冷冻剂, 避免了丙酮有机化学试剂对人体危害, 同时弥补液氮-乙醇冷冻剂温度不稳定的缺陷, 在实验过程中取得了良好效果。

3 反应器氟化及清洗

3.1 反应器氟化

接入制样系统的纯镍新反应器, 可能在生产过程中接触油质等有机物, 必须经过处理方可使用。处理方法是将反应器置于容器内, 用无水乙醇将反应器浸泡完全, 放入超声波振荡器中振荡 30min, 重复 2~3 次直至浸泡反应器的乙醇溶液清澈透明。取出反应器放入烘箱中以 110~120℃ 的温度烘烤数小时, 使乙醇挥发彻底。经振荡清洗处理后的反应器需接入制样系统进行氟化处理。其方法流程与制样系统正常进行样品制备过程相同, 每个反应器内转入的五氟化溴量可以适当增加到 0.03~0.05MPa, 以 700℃ 氟化 12 小时。氟化后的反应器会在其内部形成氟化薄膜, 使得镍反应器与五氟化溴不再继续发生反应, 避免了五氟化溴的过多消耗, 同时氟化过程也可进一步去除反应器内的杂质成分。

3.2 反应器清洗

每次反应完毕后, 在进行下次样品制备前, 需将反应器内的残渣倒出, 用木棒敲击后通氮气或氦气对反应器内部进行吹扫。进行多次反应后, 可以用钢丝刷对反应器内壁进行清洁, 然后进行一次氟化处理可继续使用, 但仍需制备工作标准样品进行检验清洁效果。若在多次制样后发现反应器内壁污

染严重并有大量残渣倒出, 则需对其进行彻底清洗。具体方法是将浓盐酸倒入反应器内部, 使其与杂质成分发生化学反应, 浸泡反应时间为 8~12 小时, 倒掉残余盐酸, 清除反应器边缘及内壁上的杂质。此清洗过程据反应器污染程度可进行重复操作。经盐酸清洗后的反应器可以按照新反应器接入系统前进行一系列处理。值得注意的是经盐酸清洗过的反应器或新反应器, 避免用水进行冲洗。清洗烘干后的反应器重新接入系统, 加热 200℃ 抽真空 4 小时, 去除可能残留的盐酸或无水乙醇后进行氟化处理。

4 收集管改进

实验过程中样品收集管多采用玻璃油脂活塞收集管, 活塞需涂抹真空油脂进行润滑和密封。这种涂抹真空油脂的收集管重复使用几次后便会出现气线, 密封效果变差; 此外若环境温度降低明显, 收集管密封活塞旋转灵活性大大降低。针对此情况实验室在国内最先引入玻璃超高真空无油脂螺旋阀门, 对其进行焊接和改进制作全新的收集管。改进后的样品收集管不仅操作方便而且密封效果得以显著提高。玻璃超高真空无油脂螺旋阀门在氧同位素分析制样系统中也得到很好的应用效果。

5 结论

针对硅同位素分析过程中的影响因素, 对不同地质特性样品采取相应的预处理方法, 对实验所需化学反应试剂进行纯化, 对反应器氟化及清洗, 对样品收集管进行改进。控制好各影响因素并结合高精度的分析测试仪器, 使得地质样品硅同位素分析结果准确性大大提高, 为科学合理揭示各地质现象、地质过程提供重要数据支撑。

参 考 文 献 / References

- 丁梯平, 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. 矿床地质, 7(4): 90~95.