

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2021.052>



高反应温度对五氟化溴法氧同位素组成测定的影响

张建锋, 刘汉彬*, 石 晓, 金贵善, 韩 娟, 李军杰, 张 佳, 郭东侨

核工业北京地质研究院, 北京 100029

摘 要: 五氟化溴法在分析氧化物和硅酸盐矿物的氧同位素组成时, 反应温度与反应时间是关键要素. 在保证反应时间的前提下, 研究较高反应温度条件(550~800 °C)对五氟化溴法氧同位素组成分析的影响. 在高反应温度条件下对国家标准物质 GBW04409 进行氧同位素样品制备与同位素组成分析表明: 反应温度在 550~675 °C, 获得了较足量的 O₂ 产率, $\delta^{18}\text{O}$ 集中在 10.4‰~11.8‰ 范围, 准确度较高; 反应温度高于 700 °C 后, O₂ 产率降低, $\delta^{18}\text{O}$ 分布在 10.8‰~26.8‰ 范围, $\delta^{18}\text{O}$ 产生明显的正偏差; 通过分次氟化反应、合并收集气体的方式获得了与标准物质推荐值相吻合的 $\delta^{18}\text{O}$ 分析结果. 在高于 700 °C 的反应温度条件下, BrF₅ 与镍反应器发生反应, 增加了试剂消耗. 由于 BrF₅ 试剂量不足, 导致 O₂ 产率偏低从而引起氧同位素分馏.

关键词: 氧同位素组成; 五氟化溴法; 反应温度; 产率; 地球化学.

中图分类号: P599

文章编号: 1000-2383(2021)12-4470-10

收稿日期: 2021-01-12

High Reaction Temperature Influence on Determination of Oxygen Isotopic Composition by BrF₅ Method

Zhang Jianfeng, Liu Hanbin*, Shi Xiao, Jin Guishan, Han Juan, Li Junjie, Zhang Jia, Guo Dongqiao

Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China

Abstract: Reaction temperature and reaction time are key factors for the determination of oxygen isotopic composition of oxides and silicate minerals by BrF₅ method. This work aims to study the effect of the higher temperature (550–800 °C) on the oxygen isotopic composition analysis by BrF₅ method. The national standard sample GBW04409 for oxygen isotopic composition were prepared and analyzed at high reaction temperatures. The results show that sufficient yields of O₂ could be achieved when sample was reacted with BrF₅ at 550–675 °C, under which condition the $\delta^{18}\text{O}$ value fell in the range of 10.4‰–11.8‰ with high accuracy. However, when the reaction temperature was higher than 700 °C, the yields of O₂ were low, and the $\delta^{18}\text{O}$ values were in the range of 10.8‰–26.8‰, which had a significant positive deviation to the given $\delta^{18}\text{O}$ values. To solve the problem due to effect of the higher temperature, fractional fluorination was conducted. The results of oxygen isotopic composition obtained were consistent with the recommended value when the oxygen liberated after each time fluorination was all collected. The consumption of BrF₅ by the nickel reactor at higher temperature results in the insufficient amount of BrF₅ reacted with the sample, which causes the low yield of O₂, thus the fractionation of oxygen isotope.

Key words: oxygen isotopic composition; BrF₅ method; reaction temperature; yield; geochemistry.

基金项目: 国家重点研发计划项目“华南热液型铀矿基地深部探测技术示范”(No.2017YFC0602600); 核工业北京地质研究院院长青年科技创新基金项目(No. 测 QJ2008).

作者简介: 张建锋(1978—), 男, 高级工程师, 主要从事同位素地球化学研究工作. E-mail: hdyzjf@163.com

* **通讯作者:** 刘汉彬, 研究员. E-mail: hanbinliu@sina.com

引用格式: 张建锋, 刘汉彬, 石晓, 等, 2021. 高反应温度对五氟化溴法氧同位素组成测定的影响. 地球科学, 46(12):4470–4479.

稳定同位素分析方法研究是稳定同位素地球化学的重要组成部分,它是开展同位素理论及应用的实验基础.目前已发现的矿物中,氧化物矿物已逾 200 种,在地壳中广泛分布;发现的硅酸盐矿物有 600 余种,约占已知矿物种的 1/4,是三大类岩石的主要造岩矿物(潘兆橹等,1994).氧化物及硅酸盐矿物中的氧同位素组成研究可获得成岩成矿物质来源(卢琦园等,2018;梁维,2019;赵如意等,2020)、成因(姜军胜等,2015)、演化(郝光明等,2020)等重要信息,是揭示地壳中各类地质、地球化学过程的重要手段之一.自 Clayton and Mayeda(1963)建立了硅酸盐及氧化物等矿物五氟化溴(BrF_5)氧同位素分析方法以来,因其具有较高的分析精度,使得该分析方法和实验装置能够在氧同位素地球化学应用中得以不断完善和改进(Clayton, 1986; 丁梯平等, 1988, 李延河等, 1992; 张建锋等, 2021), 并成为经典的氧同位素分析方法.

当前用于岩石和矿物中氧同位素组成的分析方法,主要有五氟化溴法、激光氟化法(Laser-fluorination)以及二次离子质谱法(secondary ion mass spectrometry, SIMS).五氟化溴法是在真空条件下,试样与 BrF_5 试剂在恒温加热环境下发生氧化反应释放出 O_2 , 直接对 O_2 (张建锋等, 2021) 或转化为 CO_2 (Clayton and Mayeda, 1963; 李延河等, 1992) 收集, 用气体同位素质谱仪进行氧同位素分析; 激光氟化法是在真空腔体内, 通过红外激光器对镍反应盘内的试样进行高温加热, 并与预先引入的 BrF_5 试剂发生氧化反应释放出 O_2 , 通过分子筛吸附收集, 引入气体同位素质谱仪进行氧同位素组成分析(Sharp, 1990; 龚冰和郑永飞, 2003; 高建飞和丁梯平, 2008; 刘熙等, 2016); 二次离子质谱法是利用热电离铯源产生 $^{133}\text{Cs}^+$ 一次离子轰击样品表面, 使小部分粒子电离, 二次离子经样品表面高压加速后进入质谱仪按荷质比进行分离, 并通过法拉第杯对 $^{16}\text{O}^-$ 和 $^{18}\text{O}^-$ 进行接收, 经标准样品校正后计算其氧同位素组成(Valley *et al.*, 1998; 周丽芹等, 2012; 王润等, 2013). 由于岩石和矿物中的氧同位素组成分析的标准物质多采用五氟化溴法进行定值, 这使得激光氟化法(Laser-fluorination)和二次离子质谱法(SIMS)所得实验数据均与之进行比较, 评价其准确度.

BrF_5 氧同位素组成分析方法虽然测试精度较

高, 但实验影响因素较多. 已有研究者对真空系统气密性(李延河等, 1992)、环境湿度(郑淑蕙等, 1986, 李延河等, 1992; 张建锋等, 2019)、样品纯度(李延河等, 1992)、氟化试剂纯度(李延河等, 1992; 万德芳和李延河, 2006)、测试气体对象(李延河等, 1992; 龚冰和郑永飞, 2003; Matthey and Macpherson, 1993)、反应温度及反应时间(Clayton and Mayeda, 1963; Garlick and Epstein, 1967; 李延河等, 1992; 石晓等, 2018)等对氧同位素组成分析的影响进行了研究与报道. Garlick and Epstein(1967) 报道指出, 由于反应温度或反应时间不足, 造成样品中的氧提取不完全而导致的产率偏低, 会引起分析结果产生负偏差, 由于氟化试剂不足导致的产率偏低会引起分析结果产生正偏差; 袁维玲和潘飞云(1996)认为样品与 BrF_5 反应过程的影响因素, 反应温度是主要的, 而反应时间是次要的, 但两者之间需要适当调节. 高的反应温度会加快化学反应进程, 尤其对于化学反应速度缓慢、反应时间较长的石榴子石、橄榄石、绿帘石、蓝晶石及磁铁矿等高温难熔矿物. 以往对于高反应温度对岩石和矿物中氧同位素组成分析结果的影响研究报道较少, Clayton and Mayeda(1963)认为在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 未见 BrF_5 分解的证据, 并且在此温度下, BrF_5 与镍反应器反应不太明显; 袁维玲和潘飞云(1996)提及温度过高会加剧 BrF_5 与镍金属材料的反应; 陈忠民(1990)提到反应温度过高, 试剂腐蚀反应器, 且析出的氧与反应器内壁反应生成氧化物, 上述观点均缺乏系统性实验证据, 给实验研究人员参考带来不便. 因此, 本文以用于岩石和矿物氧同位素组成分析进行质量监控的国家标准物质 GBW04409(石英)为研究对象, 开展高温条件下 BrF_5 氧同位素组成分析实验, 探讨高反应温度对氧同位素组成分析的影响, 确定岩石和矿物 BrF_5 法氧同位素组成分析的反应温度上限范围, 为获取高精密度、高准确度的实验结果提供参考依据.

1 实验部分

1.1 实验原理

在真空条件下, 将一定量的含氧矿物或岩石试样与 BrF_5 试剂在恒温加热条件下进行氟化反应释放出 O_2 , 将生成的 O_2 与其他副产物分离、纯化后, 使用 5 \AA 分子筛对 O_2 进行收集, 解吸后引入气体同位素质谱仪的双路进样系统进行氧同位素组成分析.

天然物质中氧同位素组成通常用 $\delta^{18}\text{O}$ 表示,为了便于国际比较,通过样品与国家标准物质 GBW 04409(石英) $\delta^{18}\text{O}$ 值的比较测量,将样品 $\delta^{18}\text{O}$ 值转换成相对国际标准 V-SMOW 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值.

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}(\text{‰}) = \frac{(\text{^{18}O/^{16}O})_{\text{样品}} - (\text{^{18}O/^{16}O})_{\text{标准}}}{(\text{^{18}O/^{16}O})_{\text{标准}}} \times 1000. \quad (1)$$

1 000.

1.2 实验装置

实验制备装置: BrF_5 法实验装置参照丁梯平等(1988)的设计,并对装置进行了优化和改进(图 1),装置构成及操作方法见张建锋等(2021).

实验仪器:采用 Thermo Fisher 公司生产的 Delta V Advantage 型气体同位素质谱仪对制备的 O_2 进行同位素组成测量,测量精度优于 0.05‰.

测温仪:FLUKE 54-II 型接触式测温仪,测温范围 $-200 \sim 1\,372\text{ }^\circ\text{C}$,准确度 $\pm(0.05\% \times \text{测量值} + 0.3\text{ }^\circ\text{C})$.

1.3 实验流程

将国家标准物质 GBW04409(石英)用玛瑙研钵磨细至 200 目(0.075 mm),分别称取含氧量大约 5 mg 的试样置于真空干燥箱内,于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤去气

2 h 后转入干燥器内备用.在预抽真空的镍反应器内充入 0.4 MPa 的氩气,并将干燥器内称量备用的试样用长柄匙装入镍反应器底部,并迅速接回制样装置.通过旋片式机械泵抽系统低真空,同时在反应器外部套上加热炉以 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 对试样及反应器加热去气 30 min 后,将系统转入高真空,当真空度达到 $5 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ 后继续抽真空约 2 h.撤下加热炉,套上循环水,在反应器外套上液氮对其进行充分冷冻,并将反应所需 5 倍的 BrF_5 冻入反应器内,再次抽系统低真空、高真空.

当真空度再次达到 $5 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ 后关闭各个反应器阀门,撤下液氮并用热水对反应器进行解冻,重新套上加热炉,并根据实验需要设定反应温度及反应时间.对试样氟化反应产生的氧气进行分离、纯化与收集后,采用气体同位素质谱仪双路进样系统进行氧同位素组成测定.

1.4 实验条件

本实验反应时间均设定为 12 h, BrF_5 试剂量按试样完全反应所需 5 倍加注,对国家标准物质 GBW04409(石英)在不同反应温度条件下进行氧同位素制备、分析.

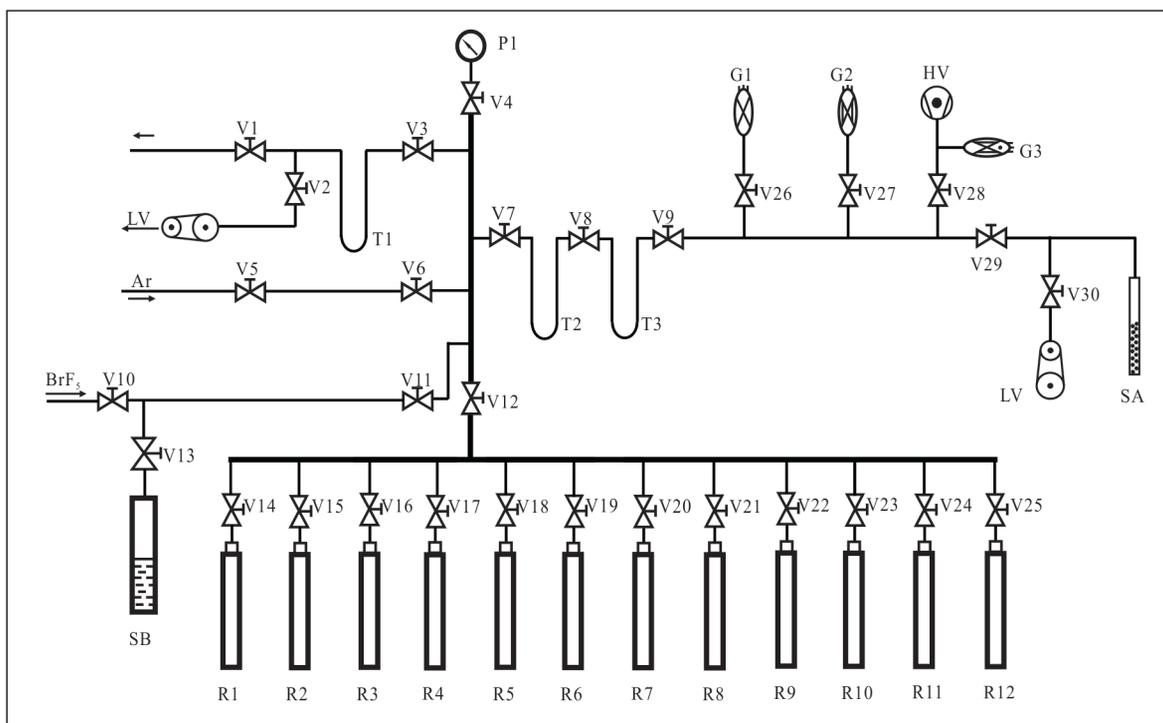


图 1 BrF_5 法氧同位素分析制样装置示意

Fig.1 Schematic diagram of oxygen isotope extraction device in BrF_5 method

据张建锋等(2021);R1~R12.镍反应器;T1~T3.金属冷阱;G1.热偶真空规;G2.电容薄膜真空规;G3.电离真空规;SA.收集管;V1~V30.金属阀门;SB. BrF_5 储集罐;HV.涡轮分子泵;LV.旋片式真空泵;P1.真空压力表

2 结果与讨论

2.1 高反应温度对 O₂ 产率的影响

岩石或矿物中的氧是否被提取完全是氧同位素组成分析的关键.通过测定氟化反应所释放出的 O₂,并与按样品质量计算所含氧的物质的量进行比较即为产率.本实验直接采用 O₂ 作为氧同位素组成测试对象,在实验装置中对不同质量的国家标准物质 GBW04409 进行氧同位素样品制备,通过系列实验来确定标准物质质量与氟化反应所释放出 O₂ 在制样装置中压强之间的线性关系: $P=107.38 \times m$, 相关系数 $R^2=0.9857$ (张建锋等, 2021). 由样品制备装置中的电容真空计测出 O₂ 气体压强值,并与利用线性关系式计算所得压强值相比较,实现产率测定. O₂ 产率受反应温度、反应时间以及氟化试剂用量制约. 相对较高的反应温度会加快化学反应速度,有利于岩石或矿物中氧的释放、提取. 选取最佳的反应温度、反应时间以及足量的 BrF₅ 试剂条件,可获得准确度较高的氧同位素分析结果. 本研究针对反应温度尤其是在相对较高的反应温度 (550~800 °C) 条件下,对 BrF₅ 法氧同位素组成分析中的 O₂

产率以及同位素结果进行分析与探讨. 实验在保证反应时间为 12 h 的前提下,将不同质量的标准物质 GBW04409 及与其完全反应所需 5 倍的 BrF₅ 试剂在不同反应温度下进行氟化反应,测量反应所释放 O₂ 的压强进行产率计算,并对氧同位素组成进行测定,结果见表 1. 氟化反应温度与 O₂ 产率关系如图 2b. 从表 1 和图 2 中可以看出,当反应温度在 550~675 °C 区间内,氟化反应释放出氧气的产率主要分布在 98.1%~102.8% 范围内;当温度高于 700 °C 以后,氧气的产率显著降低,主要分布在 43.8%~92.8% 范围内. 岩石或矿物中的氧被完全提取是氧同位素组成分析的关键,有研究 (李延河等, 1992) 表明产率低/高于理论值 2% 将不可避免造成氧同位素分馏. 通过本次对标准物质 GBW04409 进行氧同位素样品制备实验表明,当氟化反应温度在 550~675 °C 范围时,能够获得比较理想的产率结果,说明在此温度范围下,试样中的氧释放、提取较充分;当反应温度高于 700 °C 后,产率变化远超过理论值的 2% 范围,表明试样中的氧未被充分提取、释放.

表 1 不同反应温度下 GBW04409 标准物质释放 O₂ 压强、产率与 δ¹⁸O 值

Table 1 The measured pressure of O₂ liberated from quartz standard material GBW04409 and yield and δ¹⁸O values at different reaction temperatures

序号	反应温度(°C)	质量(mg)	气体压强(Pa)	产率(%)	δ ¹⁸ O _{V-SMOW} (‰)	序号	反应温度(°C)	质量(mg)	气体压强(Pa)	产率(%)	δ ¹⁸ O _{V-SMOW} (‰)
1	762	10.4	743	66.3	21.14	56	595	11.6	1 258	100.6	10.49
2	742	11.8	1 145	90.0	12.98	57	593	10.5	1 148	101.4	10.90
3	730	10.1	564	51.8	24.34	58	583	11.6	1 264	101.1	11.12
4	730	11.2	681	56.4	23.04	59	592	10.7	1 131	98.1	11.29
5	720	10.7	505	43.8	26.83	60	587	11.8	1 286	101.1	11.12
6	760	11.6	1 008	80.6	12.87	61	616	10.7	1 165	101.0	11.10
7	720	13.1	1 053	74.6	15.27	62	596	11.3	1 248	102.5	11.29
8	710	10.2	845	76.8	16.96	63	596	11.6	1 263	101.0	10.89
9	805	10.6	704	61.6	19.85	64	592	11.6	1 244	99.5	10.50
10	724	13.7	878	59.5	22.94	65	620	10.9	1 208	102.8	11.39
11	714	11.0	1 100	92.8	12.38	66	597	11.3	1 302	106.9	11.68
12	703	12.8	868	62.9	21.85	67	613	10.3	1 127	101.5	11.36
13	702	12.9	816	58.7	23.74	68	601	11.7	1 270	100.7	10.42
14	701	12.9	977	70.3	18.76	69	599	11.4	1 228	99.9	11.33
15	723	11.9	666	51.9	21.15	70	574	10.8	1 147	98.5	11.09
16	720	11.3	1 112	91.3	13.08	71	583	11.8	1 265	99.4	11.59
17	726	11.7	710	56.3	25.03	72	622	10.0	1 107	102.7	11.26
18	710	11.5	902	72.8	19.26	73	588	9.9	1 068	100.1	11.48
19	620	12.3	1 320	99.6	11.67	74	590	10.3	1 117	100.6	10.92

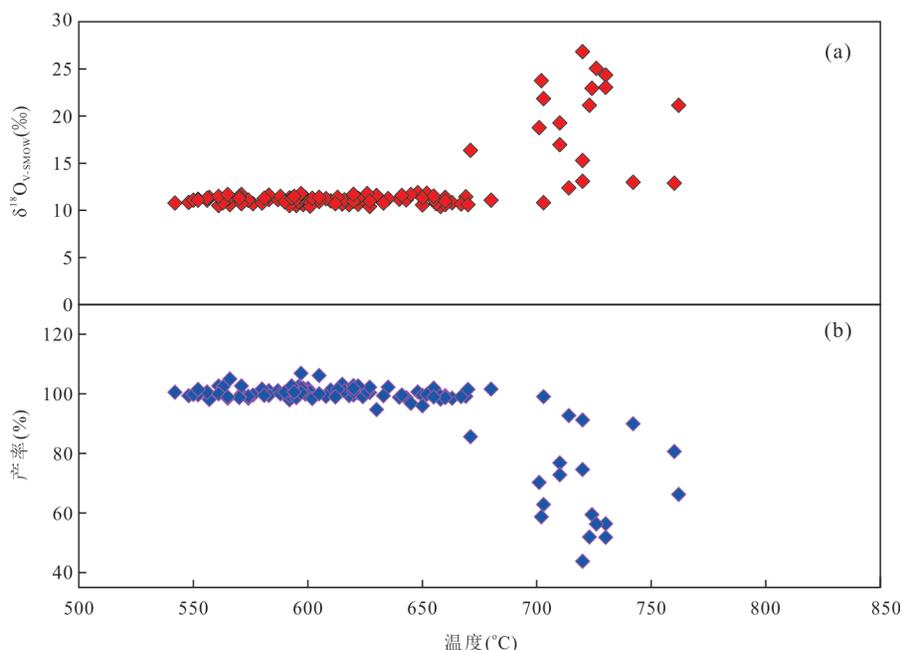
续表1

序号	反应温度(°C)	质量(mg)	气体压强(Pa)	产率(%)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ (‰)	序号	反应温度(°C)	质量(mg)	气体压强(Pa)	产率(%)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ (‰)
20	622	12.1	1 309	100.4	10.62	75	602	10.9	1 157	98.5	11.28
21	624	11.8	1 260	99.1	11.18	76	605	10.8	1 165	100.1	11.38
22	618	13.2	1 414	99.4	10.60	77	571	11.9	1 283	100.0	11.66
23	640	12.4	1 321	98.8	11.18	78	580	11.8	1 292	101.6	10.78
24	648	12.2	1 324	100.7	11.88	79	641	13.7	1 471	99.6	11.58
25	650	13.0	1 395	99.5	10.58	80	650	15.1	1 563	96.0	11.34
26	630	12.4	1 267	94.8	11.58	81	667	10.4	1 111	99.1	10.67
27	660	11.9	1 275	99.4	11.37	82	703	11.0	1 175	99.1	10.79
28	663	10.6	1 126	98.5	10.80	83	655	9.8	1 046	99.0	11.50
29	658	10.6	1 122	98.2	10.39	84	670	12.9	1 412	101.5	10.61
30	643	11.4	1 213	98.7	11.11	85	548	9.5	1 018	99.4	10.84
31	660	11.5	1 226	98.9	10.59	86	552	11.4	1 226	99.8	11.18
32	627	12.0	1 299	100.4	10.39	87	557	13.1	1 385	98.1	11.38
33	656	10.6	1 150	100.6	10.70	88	574	8.3	887	99.1	11.09
34	669	10.6	1 133	99.2	11.45	89	597	8.8	967	101.9	11.38
35	671	11.3	1 043	85.6	16.37	90	597	12.8	1 384	100.3	11.68
36	635	11.0	1 212	102.2	11.25	91	595	10.8	1 150	98.8	11.18
37	633	10.4	1 114	99.4	10.78	92	566	12.1	1 370	105.0	10.59
38	655	11.1	1 220	102.0	11.14	93	620	13.4	1 455	100.7	10.99
39	680	10.9	1 194	101.6	11.06	94	570	11.2	1 196	99.1	11.48
40	645	11.4	1 190	96.8	11.68	95	571	10.9	1 207	102.7	10.69
41	652	11.3	1 216	99.8	11.82	96	597	12.0	1 299	100.4	11.78
42	660	12.6	1 341	98.7	10.96	97	556	11.1	1 203	100.5	11.28
43	600	11.7	1 284	101.8	10.91	98	550	11.0	1 184	99.8	11.09
44	596	11.1	1 208	101.0	11.00	99	552	11.2	1 226	101.5	11.09
45	576	11.6	1 246	99.6	10.69	100	593	11.5	1 273	102.7	11.28
46	626	10.0	1 086	100.7	11.78	101	612	11.6	1 237	98.9	10.69
47	600	13.4	1 455	100.7	10.96	102	565	11.6	1 232	98.5	11.18
48	598	11.7	1 285	101.9	10.59	103	561	10.4	1 151	102.7	10.49
49	556	11.4	1 237	100.7	11.09	104	570	12.5	1 331	98.8	11.28
50	542	12.0	1 301	100.6	10.78	105	620	11.8	1 295	101.8	11.68
51	627	11.1	1 223	102.2	10.99	106	581	10.1	1 083	99.5	11.28
52	615	10.6	1 179	103.2	10.68	107	594	10.5	1 140	100.7	11.48
53	610	11.0	1 201	101.3	11.01	108	563	10.4	1 148	102.4	10.79
54	608	11.4	1 219	99.2	11.23	109	561	10.4	1 122	100.1	11.48
55	605	12.0	1 374	106.2	10.92	110	565	10.1	1 077	98.9	11.68

2.2 高反应温度对氧同位素组成的影响

标准物质 GBW04409 在不同反应温度下的氧同位素组成变化见图 2a。从图 2a 中可以看出,当反应温度在 550~675 °C 区间内,标准物质 GBW04409 经氟化反应释放出 O₂ 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 测定值分布范围较为稳定,主要集中在 10.4‰~11.8‰,平均值为 11.12‰±0.38‰(n=90,剔除了 1 个异常值),接近推荐值(11.11‰±0.06‰),准确度相对较好;当温

度高于 700 °C 以后, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 变化范围显著增大,分布在 10.8‰~26.8‰ 范围,平均值为 19.07‰±4.93‰(n=19),产生明显正偏差,远离标准物质推荐值,分析结果准确度较差。每件标准物质 GBW04409 在不同反应温度下测定的 O₂ 产率与同位素组成对应关系见图 2,可以看出,产率与氧同位素值具有很好对应性,产率变化在理论计算值的 2% 范围内,可获得比较精确的氧同位素结果;产率

图2 反应温度与GBW04409标准物质的O₂产率、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 关系Fig.2 Diagram of relationship among reaction temperature and yield of O₂ liberated from quartz standard material GBW04409 and $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$

变化超过理论计算值的2%范围后,氧同位素分析结果准确度较差.

在较高的反应温度条件下,导致O₂产率显著偏低主要有以下3种可能:(1)在高温环境下,镍反应器内的BrF₅以及反应生成的O₂及其他副产物如BrF₃、SiF₄都以气态形式存在,具有较高的内部分压,对反应器的密封性能有更高要求,若密封性能变差,可能引起O₂及其他副产物向外释放;(2)氟化反应所释放的O₂与其他物质在高温条件下发生化学反应,生成了氧化物;(3)矿物内的氧未被释放完全,即反应不完全、不彻底.

在制样装置中,镍反应器在金属螺母带动下通过挤压聚四氟乙烯垫圈接入制样系统并实现真空密封,金属螺母外部套上恒温冷却循环水对密封垫圈进行保护.冷却循环水系统控温精度为 $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$,在进行高温氟化反应时设定冷却循环水温度为23 $^\circ\text{C}$,此温度远低于聚四氟乙烯垫圈耐受温度(250 $^\circ\text{C}$),因此,在反应过程中造成镍反应器内气体向外逸散的可能性极低,可以排除上述导致O₂产率显著变低的第(1)种可能.

BrF₅具有极强的氧化性,高温下几乎能与所有含氧矿物进行反应.在进行岩石或矿物BrF₅法氧同位素样品制备过程中,通常按反应所需5倍的BrF₅量加注.因此,在高温氟化反应过程中所释放的O₂

在过量BrF₅环境下生成其他氧化物是不可能的,可以排除上述导致O₂产率显著变低的第(2)种可能.

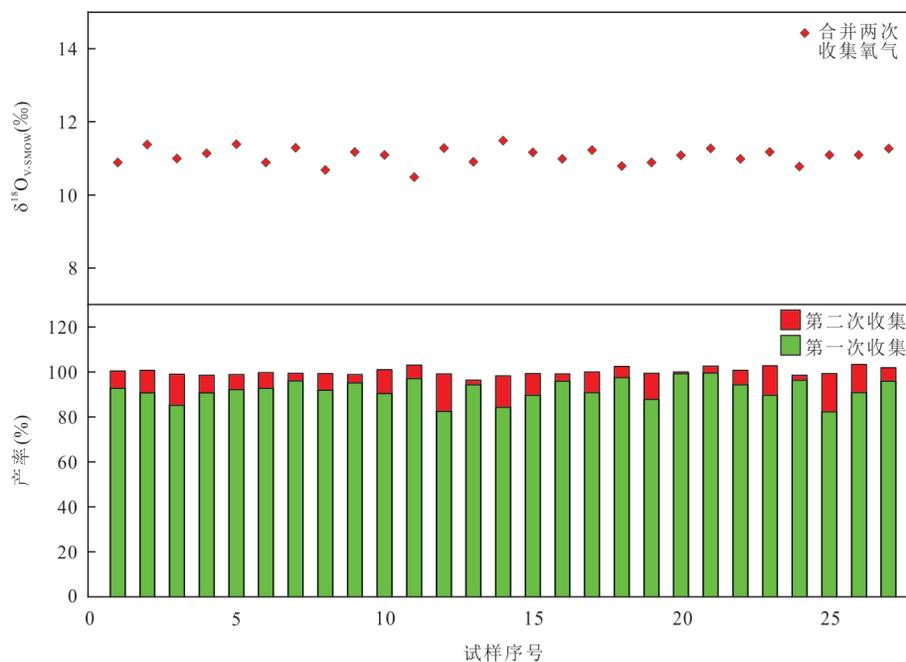
排除上述导致O₂产率显著偏低的第(1)、(2)种可能,需要对第(3)种可能进行实验分析,提供实验依据确定出现产率偏低的原因,便于建立岩石或矿物BrF₅氧同位素组成分析方法的反应温度条件.

2.3 分次氟化反应对氧同位素组成的影响

通过高温氟化反应实验发现,每个镍反应器内的标准物质在进行氧同位素样品制备过程中,氟化反应所释放的O₂与利用线性关系式($P=107.38 \times m$,相关系数 $R^2=0.9857$)计算的气体压强大多相差几十甚至几百帕.实际释放的O₂与按线性方程计算的压强相差越大, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值越偏正.对产率不足的镍反应器在不装填样品的情况下进行二次氟化反应,结果发现仍有O₂释放,并且所释放的O₂与第一次氟化反应按线性方程计算相差的O₂气体量十分接近.对第二次氟化产生的O₂进行收集测定其氧同位素组成,其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值明显偏负.上述实验结果表明:在较高的反应温度(高于700 $^\circ\text{C}$)条件下,即使按试样完全反应所需5倍的BrF₅量加注,仍然会出现试样氟化反应不完全情况,造成O₂产率偏低,从而引起氧同位素分馏,并且 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值产生正偏差,可能在高温氟化反应中最先释放出的O₂更富集¹⁸O;未反应完全的试样相对于全部试样已经相对

表 2 不同质量 GBW04409 标准物质分次氟化释放 O₂ 的气体压强与产率Table 2 The measured pressure of O₂ liberated fractionally from quartz standard material GBW04409 and yield

序号	质量(mg)	第一次收集 O ₂ 压强(Pa)	第二次收集 O ₂ 压强(Pa)	产率(%)	序号	质量(mg)	第一次收集 O ₂ 压强(Pa)	第二次收集 O ₂ 压强(Pa)	产率(%)
1	10.8	1 076	89	100.4	15	11.5	1108	118	99.3
2	11.2	1 092	120	100.8	16	10.5	1082	36	99.1
3	11.5	1 052	170	99.0	17	11.8	1152	116	100.1
4	12.0	1 169	102	98.7	18	10.6	1110	57	102.5
5	12.4	1 227	89	98.9	19	11.3	1065	142	99.5
6	12.5	1 246	93	99.8	20	10.3	1098	8	100.0
7	11.6	1 197	41	99.4	21	10.9	1 166	35	102.6
8	11.6	1 144	93	99.3	22	11.4	1 155	78	100.7
9	11.6	1 186	46	98.9	23	11.0	1 060	154	102.8
10	13.9	1 350	159	101.1	24	11.3	1 169	27	98.5
11	10.4	1 084	67	103.0	25	11.2	990	204	99.3
12	12.5	1 107	224	99.1	26	11.5	1 123	153	103.3
13	11.8	1 195	26	96.3	27	11.5	1 185	73	101.9
14	10.9	987	164	98.3					

图 3 分次收集标准物质 GBW04409 释放 O₂ 的产率与合并两次收集 O₂ 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 关系图Fig.3 Diagram of relationship between yield of O₂ liberated partially from quartz standard material GBW04409 and $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ values

较少,第二次氟化反应过程中仍按全部试样完全反应所需 5 倍的 BrF₅ 量加注,确保剩余试样能够反应完全,由于在第一次氟化反应中所释放的 O₂ 更富集 ¹⁸O,剩余试样中的氧应亏损 ¹⁸O,与实际测试的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 结果偏负相符。

基于以上实验现象,在高温条件下(700~750 °C)重新对不同质量的 GBW04409 标准物质进

行氧同位素组成分析。在实验过程中,对氟化反应不完全导致 O₂ 产率偏低的试样,先记录释放出 O₂ 的压强,并通过分子筛吸附收集 O₂,再对镍反应器内残余试样重新加注 BrF₅ 试剂进行第二次氟化反应,再次记录所释放出 O₂ 的压强,将两次氟化反应所释放 O₂ 的压强之和用于产率计算(表 2)。由表 2 可以看出,两次氟化反应所释放 O₂ 的压强之和与按线性

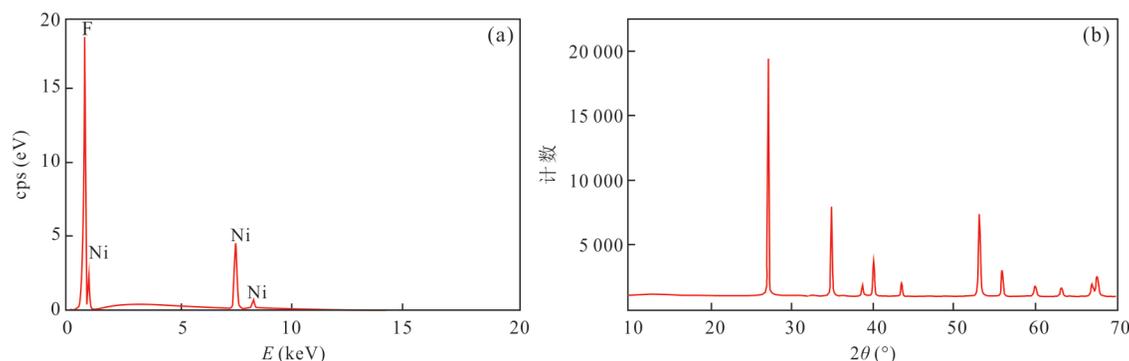


图4 镍反应器内壁脱落物质物相分析谱图

Fig.4 Spectrograms of phase analysis of falling substance in nickel reactor

a. 脱落物质能谱分析谱图;b.脱落物质X射线衍射谱图

方程计算的压强吻合较好,且绝大部分试样 O_2 的产率分布在98.3%~102.8%范围,说明在经过第二次氟化反应后,试样中的氧能够得以充分释放.将两次氟化反应所释放的 O_2 合并在一起测定其氧同位素组成,分析结果见图3.GBW04409标准物质经过两次氟化反应后其 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 值主要分布在10.79‰~11.38‰范围,平均值为 $11.07\% \pm 0.23\%$ ($n=27$),与其推荐值 $11.11\% \pm 0.06\%$ 相吻合.

上述实验结果表明,在较高的反应温度下,即使按试样完全反应所需5倍的 BrF_5 量加注,仍然会出现试样氟化反应不完全的情况.制样装置中的全新镍反应器在进行样品制备前需进行氟化处理,其目的是去除反应器内杂质,并且 BrF_5 试剂可与镍反应器发生反应在镍反应器内壁形成 NiF_2 保护膜,阻止试剂对反应器进一步反应消耗(郑淑蕙等,1986;张建锋等,2019).在进行试样氧同位素样品制备过程中,当反应温度过高时,会导致大量保护膜脱落,对镍反应器内的脱落物进行扫描电镜能谱分析及X射线衍射物相分析(图4),物相分析结果证实脱落物为 NiF_2 .由于 NiF_2 保护膜脱落后,反应器新鲜内壁重新暴露于 BrF_5 氛围中,在高温条件下, BrF_5 与镍反应器进一步反应消耗.正是由于 BrF_5 试剂的额外消耗,使得试样所需氟化试剂量不足,导致试样中的氧不能释放完全,致使 O_2 产率偏低而引起氧同位素分馏.

3 结论

采用 BrF_5 法对用于岩石和矿物中氧同位素组成分析进行质量监控的标准物质GBW04409进行氧同位素样品制备及组成分析,系统研究了较高的反应温度对试样中 O_2 产率及氧同位素组成的影响,

明确了引起氧同位素分馏的原因,对于提高 BrF_5 氧同位素组成方法在高反应温度条件下的精密性及准确度具有参考价值.研究表明:(1) O_2 产率对于氧同位素组成影响明显,低于或高于理论产率的2%, $\delta^{18}O$ 分析结果准确度较差;(2)反应温度在550~675℃,可获得较足量的 O_2 产率, $\delta^{18}O$ 值准确度较高;(3)反应温度高于700℃后,试样中 O_2 的产率明显变低, $\delta^{18}O$ 值高于标准物质的推荐值;(4)高反应温度条件下, BrF_5 试剂与镍反应器的进一步反应消耗,造成试样所需氟化试剂量不足,致使 O_2 产率偏低从而引起氧同位素分馏.

采用 BrF_5 法测定岩石和矿物中的氧同位素组成,应注重产率分析,并选择适宜的温度条件,过高的反应温度会增加氟化试剂与镍反应器反应消耗,造成实际参与氟化反应的试剂量不足,导致试样中的氧不能提取完全而产生氧同位素分馏.对于高温难熔矿物如石榴子石、橄榄石、绿帘石、磁铁矿等可尝试分次氟化、合并收集的方式进行同位素组成分析,以提高分析测试精密性及准确度.

致谢:本文在研究过程中得到了于阿朋和李婷等高工的支持和帮助;两位评审专家的细心审阅和中肯建议,编辑老师认真细致地雕琢让本文瑕疵更少.在此,表示衷心的感谢!

References

- Chen, Z.M., 1990. Preliminary Experiment in Analyzing Oxygen Isotope in Minerals and Rocks by BrF_5 Method. *Geological Laboratory*, 6(6):377-379(in Chinese).
- Clayton, R.N., 1986. High Temperature Isotope Effects in the Early Solar System. *Review in Mineralogy and Geochemistry*, 16:129-139.
- Clayton, R.N., Mayeda, T.K., 1963. The Use of Bromine Pen-

- tafluoride in the Extraction of Oxygen from Oxides and Silicates for Isotopic Analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27(1):43–52. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(63\)90071-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(63)90071-1)
- Ding, T. P., Wan, D. F., Li, J. C., et al., 1988. The Analytic Method of Silicon Isotopes and Its Geological Application. *Mineral Deposits*, 7(4):90–96(in Chinese with English abstract).
- Gao, J. F., Ding, T. P., 2008. Laser Microprobe Oxygen Isotope Analysis Method and Geology Applications. *Geological Review*, 54(1):139–144(in Chinese with English abstract).
- Garlick, G. D., Epstein, S., 1967. Oxygen Isotope Ratios in Coexisting Minerals of Regionally Metamorphosed Rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(2): 181–214. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(67\)80044-9](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(67)80044-9)
- Gong, B., Zheng, Y. F., 2003. A CO₂-Laser Technique for Oxygen Isotope Analysis of Silicates. *Earth Science Frontiers*, 10(2):279–286(in Chinese with English abstract).
- Hao, G. M., Xie, H. Q., Liu, Y. S., et al., 2020. SHRIMP Zircon U-Pb Ages, Geochemistry, Nd-Hf-O Isotopic Compositions of the Huai'an Complex in the Northwest of Hebei Province and Its Geological Significance. *Earth Science*, 45(9): 3353–3371(in Chinese with English abstract).
- Jiang, J. S., Zheng, Y. Y., Gao, S. B., et al., 2015. Genesis of Chazangcuo Cu-Pb-Zn Deposit, Tibet: Constrains from C-H-O-S-Pb Isotope Geochemistry. *Earth Science*, 40(6): 1006–1016(in Chinese with English abstract).
- Li, Y. H., Wan, D. F., Zhang, G. B., et al., 1992. A Study on BrF₅ Method of Oxygen Isotope Analyses of Oxides and Silicates: Progress of Analytic Methods of Stable Isotopes. Science and Technology Publishing House, Beijing, 37–43(in Chinese).
- Liang, W., 2019. Characteristics of Ore-Forming Fluids in Himalayan Au-Sb-Pb-Zn Polymetallic Belt: Constraints from H-O Isotopes. *Earth Science*, 44(7):2308–2321(in Chinese with English abstract).
- Liu, X., Deng, W. F., Wei, J. X., et al., 2016. Analysis of Triple Oxygen Isotopic Compositions of Silicate Minerals by Using Laser Fluorination System. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(3):448–453(in Chinese with English abstract).
- Lu, Q. Y., Zheng, Y., Wang, C. M., et al., 2018. S-Pb-Sr-Nd-C-H-O Isotopic Geochemistry of the Wulasigou Cu Deposit in the South Altay: Constraints for the Fluid and Metal Sources. *Earth Science*, 43(9): 3141–3153(in Chinese with English abstract).
- Mattey, D., MacPherson, C., 1993. High - Precision Oxygen Isotope Microanalysis of Ferromagnesian Minerals by Laser-Fluorination. *Chemical Geology*, 105(4):305–318. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90133-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90133-4)
- Pan, Z. L., Zhao, A. X., Pan, T. H., 1994. Crystallography and Mineralogy II (Third Edition). Geological Publishing House, Beijing, 50–102(in Chinese).
- 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. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90160-m](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90160-m)
- Shi, X., Liu, H. B., Zhang, J. F., et al., 2018. Study on Reaction Temperature of Oxygen Isotopes Composition of Refractory Minerals Using BrF₅ Method. *World Nuclear Geoscience*, 35(1):52–59(in Chinese with English abstract).
- Valley, J. W., Kinny, P. D., Schulze, D. J., et al., 1998. Zircon Megacrysts from Kimberlite: Oxygen Isotope Variability among Mantle Melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 133(1–2): 1–11. <https://doi.org/10.1007/s004100050432>
- Wan, D. F., Li, Y. H., 2006. Analytical Method of Oxygen Isotope Composition in Sulphates. *Geological Journal of China University*, 12(3): 378–383(in Chinese with English abstract).
- Wang, R., Chen, J. B., Zhao, L. S., et al., 2013. In-Situ Oxygen Isotope Analysis of Conodonts by SIMS and Its Implication for Paleo-Sea Surface Temperature. *Global Geology*, 2013, 32(4): 652–658(in Chinese with English abstract).
- Yuan, W. L., Pan, F. Y., 1996. Experiment Study of BrF₅ Method: An Analysis Method of Oxygen Isotope. *Mineral Resources and Geology*, 10(5): 356–361(in Chinese with English abstract).
- Zhang, J. F., Liu, H. B., Shi, X., et al., 2019. Study on Influence Factors for Determination of Oxygen Isotopic Composition of Silicates and Oxide Minerals by BrF₅ Method. *Rock and Mineral Analysis*, 38(1): 45–54(in Chinese with English abstract).
- Zhang, J. F., Liu, H. B., Jin, G. S., et al., 2021. Improvement of Analysis Device and Method of Oxygen Isotopic Compositions in Rocks and Minerals. *World Nuclear Geoscience*, 38(1):97–105(in Chinese with English abstract).
- Zhao, R. Y., Chen, Y. C., Chen, Y. J., et al., 2020. Geological Characteristics and Its Genesis of the Jiling Na-Metasomatic Uranium Deposit in Longshou Mountains, Gansu Province. *Earth Science*, 45(1): 90–107(in Chinese with English abstract).

- Zheng, S. H., Zheng, S. C., Mo, Z. C., 1986. Stable Isotope Analyses of Geochemistry. Peking University Press, Beijing, 194—216(in Chinese).
- Zhou, L. Q., Williams, I. S., Liu, J. H., et al., 2012. Methodology of SHRIMP In-Situ O Isotope Analysis on Conodont. *Acta Geologica Sinica*, 86(4): 611—618(in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 陈忠民, 1990. BrF₅法分析岩石矿物中氧同位素的条件试验. *地质实验室*, 6(6): 377—379.
- 丁悌平, 万德芳, 李金城, 等, 1988. 硅同位素测量方法及其地质应用. *矿床地质*, 7(4): 90—96.
- 高建飞, 丁悌平, 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.
- 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.
- 郝光明, 颀颀强, 刘永顺, 等, 2020. 冀西北怀安杂岩的年代学、地球化学、Nd-Hf-O 同位素组成及其地质意义. *地球科学*, 45(9): 3353—3371.
- 姜军胜, 郑有业, 高顺宝, 等, 2015. 西藏查藏错铜铅锌矿床成因: C-H-O-S-Pb 同位素制约. *地球科学*, 40(6): 1006—1016.
- 李延河, 万德芳, 张国柄, 等, 1992. 氧化物、硅酸盐矿物的氧同位素分析方法: BrF₅法: 稳定同位素分析方法研究进展. 北京: 科学技术出版社, 37—43.
- 梁维, 2019. 特提斯喜马拉雅金锑铅锌多金属成矿带成矿流体特征: 来自 H-O 同位素的约束. *地球科学*, 44(7): 2308—2321.
- 刘熙, 邓文峰, 魏静娟, 等, 2016. 利用激光氟化系统分析硅酸盐矿物的三氧同位素组成. *矿物岩石地球化学通报*, 35(3): 448—453.
- 卢琦园, 郑义, 王成明, 等, 2018. 阿尔泰山南缘乌拉斯沟铜矿床 S-Pb-Sr-Nd-C-H-O 同位素特征及其对成矿物质和流体来源限定. *地球科学*, 43(9): 3141—3153.
- 潘兆橹, 赵爱醒, 潘铁虹, 1994. 结晶学及矿物学下册(第三版). 北京: 地质出版社, 50—102.
- 石晓, 刘汉彬, 张建锋, 等, 2018. BrF₅法分析难熔矿物氧同位素组成的反应温度探讨. *世界核地质科学*, 35(1): 52—59.
- 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.
- 王润, 陈剑波, 赵来时, 等, 2013. 二次离子质谱微区原位牙形石氧同位素分析及其在古海表水温记录中的应用. *世界地质*, 32(4): 652—658.
- 袁维玲, 潘飞云, 1996. 氧同位素分析方法: BrF₅法的实验研究. *矿产与地质*, 10(5): 356—361.
- 张建锋, 刘汉彬, 金贵善, 等, 2021. 岩石和矿物中氧同位素组成分析制样装置改进及分析方法. *世界核地质科学*, 38(1): 97—105.
- 张建锋, 刘汉彬, 石晓, 等, 2019. 五氟化溴法测定硅酸盐及氧化物矿物氧同位素组成的影响因素研究. *岩矿测试*, 38(1): 45—54.
- 赵如意, 陈毓川, 陈云杰, 等, 2020. 甘肃省龙首山茂岭钠交代型铀矿床地质特征与成因. *地球科学*, 45(1): 90—107.
- 郑淑蕙, 郑斯成, 莫志超, 1986. 稳定同位素地球化学分析. 北京: 北京大学出版社, 194—216.
- 周丽芹, Williams, I. S., 刘建辉, 等, 2012. 牙形石 SHRIMP 微区原位氧同位素分析方法. *地质学报*, 86(4): 611—618.