

元素同位素质谱测定新方法及其应用研究^{*}

肖应凯 刘卫国 祁海平 王蕴慧 周引民

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

摘要 该项研究成果总结了利用石墨的非还原热离子发射特性所建立的高精度热电离质谱测定硼、氯、溴同位素的方法, 实现了硼、氯、溴同位素测定的一项重要突破。该成果对质谱中的热电离理论进行了较深入地讨论, 建立了高精度质谱测定锂、铷、铯同位素的方法。采用以上所建立的方法, 开展了我国盐湖硼、锂、氯、溴稳定同位素化学及地球化学的研究, 初步揭示了柴达木盐湖中硼、锂、氯同位素的分布特征, 在我国开辟了稳定同位素研究的新领域。

关键词 石墨 硼、锂、氯、溴、铷、铯 同位素测定 盐湖 同位素地球化学

1 前言

元素同位素有放射性同位素和稳定同位素之分, 放射性同位素可自发放射出某种粒子而变成另一种放射性同位素或稳定同位素, 后者将广泛用来进行地质样品年龄的测定。放射性同位素会因半衰期的长短产生某种明显的变化, 这种变化可用放射性测量方法进行测量。自然界某种元素的稳定同位素(包括放射性成因的稳定同位素)则具有相对稳定的组成, 但是它们会因各种物理、化学、地质、生物等过程产生微小的变化, 就是这种微小的变化记录了某种过程的重要信息, 这是科学界——特别是地质学家最感兴趣的。因为在自然界稳定同位素组成的变化在很多情况下十分微小, 这就要求有一种精密而准确的测量方法对这种微小的差别加以定量区分。质谱是测定稳定同位素最精密而准确的方法, 所以建立高精度质谱同位素测定方法对同位素化学和地球化学研究的发展十分重要, 而一种新的高精度同位素质谱测定方法的建立将会极大地推动同位素化学及地球化学等某一研究领域向更深层次的发展。

2 石墨的非还原热离子发射特性⁽¹⁾

在高温下石墨或碳具有还原性, Studier 等⁽²⁾首先将这一特性用在铀同位素热电离质谱法的测定中, 他们将碳直接涂在带上或者将带事先在苯蒸汽中处理, 用此方法大大增强了铀金属离子流。Arden 等⁽³⁾在加石墨的同时加入 H_3PO_4 , 能从微量铀($10^{-8}g$)样品中获得强而稳定的 U^+ 离子流, 金属离子与氧化物离子的比例可达 1000 : 1。石墨涂样技术还被 Fassett 等和孟宪厚等⁽⁴⁾用来测定 V 和某些稀土元素的同位素组成。

* 1997 年度国家自然科学基金二等奖获奖项目

本项研究发现了石墨的另一种热离子发射特性,它与上面所介绍的高温下的还原热离子发射特性完全不同。本研究发现在低温下(约 700--800℃)下,石墨的存在能极大地增强 $M_2BO_2^+$ 型离子和 M_2X (M 为碱金属, X 为卤素元素) 型离子的热发射,在低温下石墨不具有还原性,而且在离子的形成过程中不存在价态的变化,没有还原反应发生,所以它与高温下石墨的还原热离子发射特性完全不同,是一种非还原热离子发射特性^[1]。本研究利用这种特性建立了硼氯溴同位素高精度热电离质谱的测定方法。

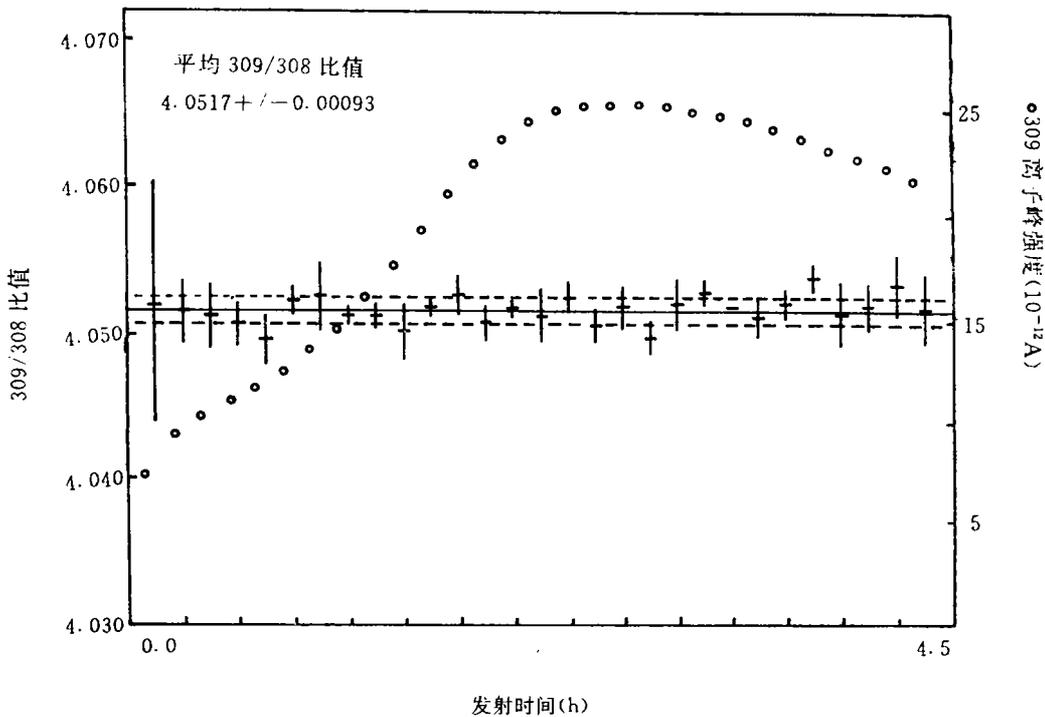


图 1. 309 离子峰强度、309/308 比值随发射时间的变化

2.1 硼同位素高精度质谱法测定^[5]

Palmer^[6]1958 年首次采用 $Na_2BO_2^+$ 离子测定硼同位素比值,使硼同位素测定取得了突破性进展,但是由于 $Na_2BO_2^+$ 离子质量数低,测定精度受到测定时的同位素分馏效应的限制而难以提高。Spivack^[7]采用质量数高得多的 $Cs_2BO_2^+$ 离子测定硼同位素,测定精度得到较大的提高,但是他们所存在的共同问题是 $Cs_2BO_2^+$ 离子流强度低[(1-2) × 10⁻¹²A],不稳定,发射时间短,而且 $Cs_2BO_2^+$ 离子流强度严重受到所涂样品的 Cs/B 比值的影响,所以测定精度一般只能达到 0.1—0.2% 左右。虽然 Spivaka 获得了 0.012% 的精度,但是条件要求严格,难以重复。但是,如果在涂样时在带中事先加入石墨,则能极大地增强 $Cs_2BO_2^+$ 离子的发射。将 1μg B 涂于已涂有石墨的带上,与一定量的 CsOH 混合,B/Cs 摩尔比范围为 1:2—1:4,加热电流为 1.2—1.3A 时,能在五个多小时内获得强度为 2 × 10⁻¹¹A 稳定的 $Cs_2BO_2^+$ 离子流,可进行硼同位素比值的精确测定。我们对此进行了深入研究^[5]。图 1 是获得的 $Cs_2BO_2^+$ 离子流强度、测

得有 309 峰/308 峰($\text{Cs}_2^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^+/\text{Cs}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$)比值随时间的变化图。当涂样量降低至 $0.05\mu\text{g}$ B 时,仍能获得足够强的 Cs_2BO_2^+ 离子流而获得 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值的精确测定。石墨的加入,极大地改变了 Cs_2BO_2^+ 离子发射状态,使 Cs_2BO_2^+ 离子的发射强度提高了近两个数量级,所获得的离子流稳定,而且操作简单,不需对涂样及测定条件进行严格控制。对 NIST SRM 951 硼酸同位素标准液的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值重复测定的精度达到 0.0035% (表 1)。

表 1 对 NIST SRM 951 标准样的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值重复测定值

涂样	测定的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值	涂样	测定的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值
1	4.05032	6	4.05038
2	4.05055	7	4.05019
3	4.05017	8	4.05003
4	4.05020	9	4.05060
5	4.05064	10	4.05066
平均	4.05037		
偏差(2 σ)	0.00014		
测定精度(%)	0.0035		

最近,采用石墨涂样测定 Cs_2BO_2^+ 离子的方法已被 Leemann^[8], Nakamura^[9], Ishikawa^[10] 和 Swihart^[11] 所采用,分别进行了洋壳、海洋沉积物、天然岩石以及硼酸盐矿物的硼同位素地球化学研究。他们对 NIST SRM 951 样品测得的结果列于表 2。

表 2 采用石墨涂样技术对 NIST SRM 951 标准样的测定结果

作者	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 测定值 (2 σ)	测定精度 (%)	Cs_2BO_2^+ (10^{-12}A)	涂样量 μgB	次数 n
Xiao ^[5]	4.05037(14)	0.0035	20	1.0	10
Leeman ^[8]	4.04990(12)	0.0030	3-5	1.0	3
Nakamura ^[9]	4.0512(4)	0.0099	3-10	0.5-1.0	15
Ishikawa ^[10]	4.0513(4)	0.0099	10		
Swihart ^[11]	4.05595(68)	0.017	1.0		7

采用石墨涂样技术,我们精确地测定了核材料中 B_4C 中的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值^[12]。 B_4C 作为一种中子吸收剂,广泛用在核反应堆中, B_4C 中 ^{10}B 丰度的高低能有效地控制核反应速度,因此准确地控制 B_4C 中 ^{10}B 的丰度是很重要的。以往通常将 B_4C 用碱熔融后,用离子交换法分离出硼,再加适量的 NaOH 或 CsOH 形成 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 或 $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 进行 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值的测定,但这种方法费时,精度也低,不能满足常规分析的要求。应用石墨涂样技术,将 B_4C 粉直接涂在带上用 Cs_2CO_3 熔融后进行 Cs_2BO_2^+ 离子流的测定,能获得足够强度($2 \times 10^{-11}\text{A}$)的离子流供质谱测定,测定的精度优于 0.03% ,与传统的熔融法相比, $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 测定比值只相差 0.05% ,采用石墨

涂样技术测定 B_4C 的 $^{11}B/^{10}B$ 比值,方法简单、快速,测定精度高,是目前测定 B_4C 中 $^{11}B/^{10}B$ 比值的最好方法。

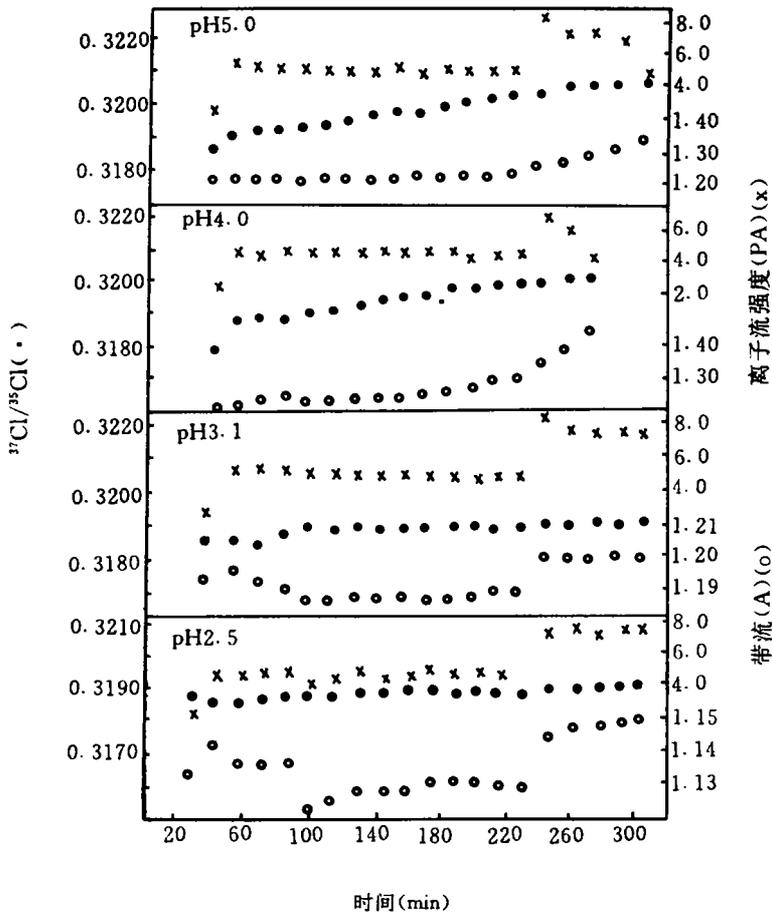


图2 pH=2,3,4,5 时,带流、离子强度、 $^{37}Cl/^{35}Cl$ 随时间的变化

2.2 氯同位素的高精度质谱法测定

氯是卤素元素,以前氯同位素的测定主要采用 CH_3Cl^{+13} 、 HCl^{14} 等气体的电子轰击质谱法或以测定 Cl^{-15} 离子的负离子质谱法测定, HCl 有强烈的腐蚀性, CH_3Cl^+ 离子系列中要考虑 ^{13}C 、 2H 、 3H 等峰的叠加,而 Cl^- 具有相对轻的质量数,测定精度很低。采用石墨涂样技术,获得了强而稳定的 Cs_2Cl^+ 离子流,实现了氯同位素的正热电离质谱法测定。我们的研究表明^[16],在石墨存在下,维持涂样溶液 pH 为 3—5 范围内,在 1.05—1.20A 带电流下,从 $CsCl$ 样品获得了强度为 $1 \times 10^{11}A$ 水平的稳定的 Cs_2Cl^+ 离子流供质谱测定。图 2 是在不同 pH 值带流、 Cs_2Cl^+ 离子流强度和测得的 $^{37}Cl/^{35}Cl$ 比值变化图。改进后,对海水中 $^{37}Cl/^{35}Cl$ 比值的测定精度可达 0.014% (2 σ)^[17],与气体质谱法的测定精度相当(见表 2)。这种方法操作简单,灵敏度高,特别是容易制样,使对自然界氯同位素组成的微小变化的研究成为可能。Magenheim^[18] 采用此方法进行了低浓度氯样品的氯同位素组成的测定,认为这是测定低氯浓度样品氯同位

素组成最精密而又灵敏的方法,随后采用此方法。Vople^[19]和 Ransom^[20]分别测定了海洋气溶胶和孔穴水的氯同位素组成。

表 2 氯同位素测定方法的比较

电离方式	测定离子	样品	³⁷ Cl/ ³⁵ Cl 比值	精度(%)	文献
负热电离	Cl ⁻	NaCl	0.31977±0.00084	0.26	15
电子轰击	HCl ⁻	KCl			14
电子轰击	CH ₃ Cl ⁺	NaCl		0.024	19
正热电离	Cs ₂ Cl ⁺	海水	0.318988±0.00002	0.007	17

* :不能直接给出³⁷Cl/³⁵Cl 比值

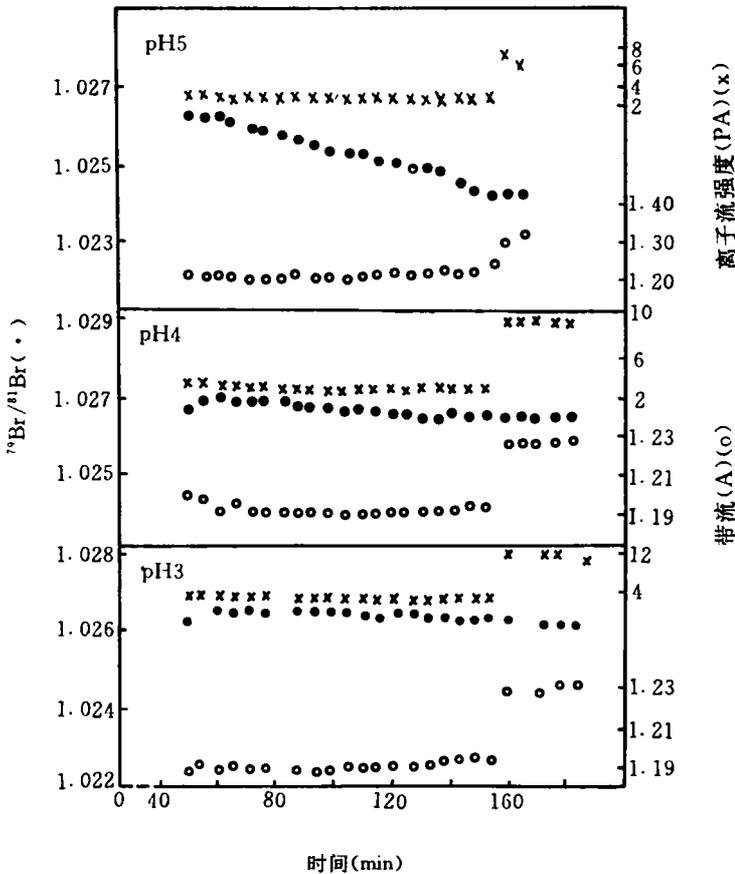


图 3. 不同 pH 值条件、离子流强度的⁷⁹Br/⁸¹Br 及带电流随时间的变化

2.3 溴同位素的高精度质谱法测定

直到目前,所发表的溴同位素比值测定的文章还很少,方法有溴蒸气的电子轰击测定

Br^+ 、 B^{++} 、 Br^- 离子^[21] 或用负热电离法测定 Br^- ^[22], 所获得的最精确的 $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ 比值为 1.02784 ± 0.00190 。不言而喻, 这些方法都是时代的产物, 但至今很少有更好的方法取代它们。因此, 溴同位素地球化学的研究至今毫无进展。采用石墨涂样技术, 以 CsBr 涂样, 测定 Cs_2Br^+ 离子, 使溴同位素比值测定取得了突破性进展。我们的研究结果表明^[23], 在石墨存在下, 控制 CsBr 样品溶液的 pH 值为 3—5, 在带电流为 1.05—1.2A 时, 从 CsBr 中能获得强度为 1×10^{-11} A 量级的稳定的 Cs_2Br^+ 离子流, 发射时间长达 4 小时以上(图 3), 对试剂溴化钾中 $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ 比值的测定精度可达 0.011%, 比以往的任何方法优越得多(见表 3)。我们对几种不同来源的溴化物试剂的 $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ 比值测定值均明显低于 Catanzaro 的测定值 1.02784 ^[22], 而且彼此间存在着明显的差异, 说明自然界中溴同位素组成是有变化的。

表 3 溴同位素测定方法的比较

电离方式	测定离子	样品	$^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ 比值	精度(%)	参考文献
电子轰击	$\text{Br}^+, \text{Br}^{+2}$	KBr	1.021 ± 0.004	0.34	24
电子轰击	Br^+		1.0217 ± 0.0002	0.020	21
负热电离	Br^-	RSM106	1.02784 ± 0.00190	0.18	22
正热电离	Cs_2Br^+	KBr	1.02654 ± 0.00012	0.011	23

2.4 石墨对 M_2BO_2^+ 和 M_2X^+ 离子发射机理的探讨

石墨对 M_2BO_2^+ 和 M_2X^+ (M 为 Rb、Cs, X 为 Cl、Br) 离子发射的增强作用是一个复杂的过程, 从对石墨特性研究的大量资料表明, 在适当温度下, 石墨能与多种金属化合物形成插入化合物, 当石墨与 $\text{M}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 或 MX 在带上混合后, 在适当的温度下形成石墨— $\text{M}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 或 MX 插入物, 即 $\text{M}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 或 MX 分子渗入到石墨的层状结构之中, 石墨各层间的孔隙便成为 M_2BO_2^+ 和 M_2X^+ 离子的发射库, 这种设想因条件的限制, 不能用其它的实验加以证实, 但从表面现象上看, 石墨的加入确能降低 M_2Cl^+ , M_2Br^+ 和 Cs_2BO_2^+ 离子发射的电离电位, 即降低它们的发射温度, 因温度的降低, 从而减少了 MCl 、 MBr 或 $\text{M}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 分子的蒸发和分解以及 M^+ 离子的形成, 这一点从 $\text{M}^+/\text{M}_2\text{Cl}^+$ 或 M_2Br^+ 和 $\text{M}^+/\text{M}_2\text{BO}_2^+$ 比值得到证明。当无石墨时, $\text{M}^+/\text{M}_2\text{Cl}^+$ 、 $\text{M}^+/\text{M}_2\text{Br}^+$ 和 $\text{M}^+/\text{M}_2\text{BO}_2^+$ 比值很大 ($\sim 10^4$), 甚至无 M_2Cl^+ 或 M_2Br^+ 离子产生; 加普通碳时, 这些比值大约为 $10^2 - 10^3$, 且随带流的增加而迅速增加。但当有石墨存在时, 在 M_2BO_2^+ 、 M_2Cl^+ 或 M_2Br^+ 开始发射时 $\text{M}^+/\text{M}_2\text{BO}_2^+$ 、 $\text{M}^+/\text{M}_2\text{Cl}^+$ 或 $\text{M}^+/\text{M}_2\text{Br}^+$ 比值大约为 1, 随后增加到 10。

3 锂铷铯同位素的高精度质谱法测定

3.1 锂

除了氢和氦, 锂的两种稳定同位素 ^6Li 和 ^7Li 具有最大的相对质量差, 在测定中的同位素分馏效应极大地限制了锂同位素测定精度的提高。人们曾为提高锂同位素的测定精度做出了极大努力, 其中有以多带法代替单带法、采用大分子量的锂化合物涂样和测定锂的分子离子三项

进展。在多带法中由于锂以分子形式蒸发,降低了锂在蒸发过程中的同位素分馏而使测定精度得以提高,最常采用的涂样物质有 LiNO_3 , LiCl , LiI , LiF , Li_2SO_4 , Li_3PO_4 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ^[25], 被检测的离子有 Li^+ , LiF^+ 和 Li_2BO_2^+ 。

我们对锂同位素质谱法测定中的分馏效应^[26]和各种涂样形式的比较^[27]进行了系统研究, 研究表明, 在采用三带源时, 锂有可能沉积在电离带上而再次蒸发或样品带上的锂直接以原子锂的形式蒸发, 当这两种情况发生时, 都会造成锂同位素分馏的增加。为了避免以上情况的发生, 建议采用 TaReTa 三带组合形式, 在控制电离带温度的情况下, 测定精度可优于 0.2%^[26]。在对各种涂样形式比较的研究中发现^[25, 27], 在 1200℃ 以下的低温下, 测定的 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比值均偏低, 并随温度的增加而迅速增加, 在 1200℃ 以上时才趋于平稳。其中以 LiI , LiCl , Li_3PO_4 或 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 涂样时, 在较低的电离温度下(1000℃), $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 测定比值便能趋于稳定(图 4), 但采用 LiI 和 LiCl 涂样时存在较大的记忆效应, 因此采用 Li_3PO_4 或 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 涂样将是最佳的选择。

基于以上研究结果, 我们建立了采用 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 涂样测定 Li^+ 离子的高精度测定锂同位素的方法, 在最佳的测定条件下, 对 NBSL-SVEC 锂同位素标准样品的测定精度达到了 0.023%^[25]。但 You^[28]认为采用 Li_3PO_4 涂样更适合低浓度锂样品的同位素测定。

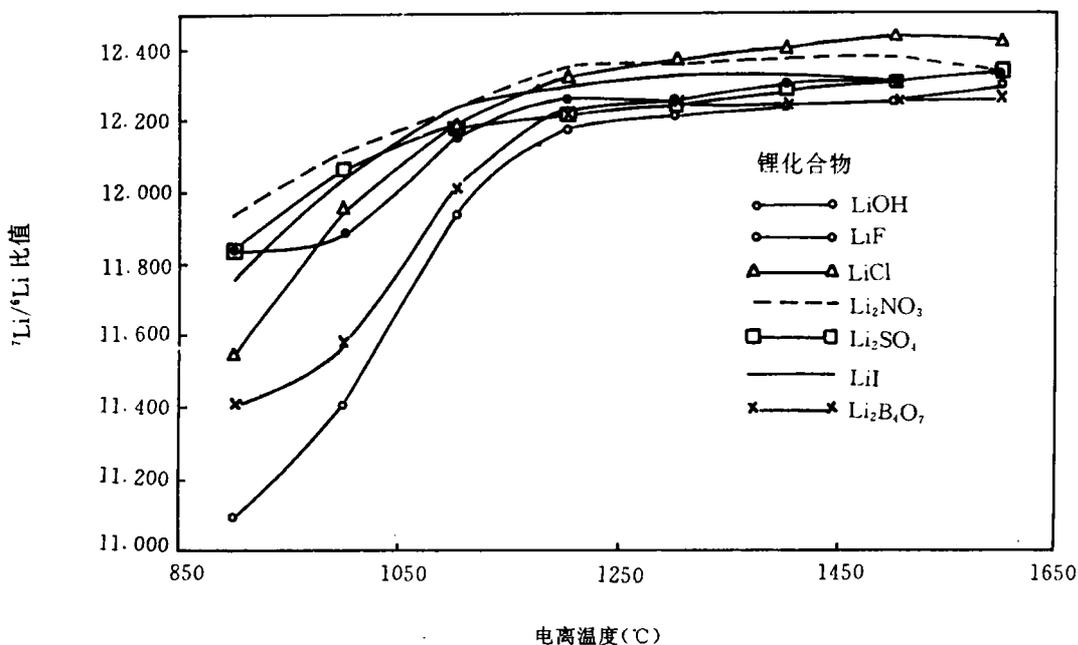


图 4 电离温度对 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 测定比值的影响

3.2 铟

自然界铟有两种稳定同位素 ^{113}In 和 ^{115}In , 早期曾采用 InCl_3 的电子轰击和金属铟的热电质谱法测定, 近来, Saito^[29]采用硅胶-磷酸涂样技术, 铟同位素的测定精度大约为 0.1%。我们对铟同位素的测定进行了详细研究^[30], 试验了五种铟的化合物, 其中以采用 InPO_4 涂样最好, 涂样量为 0.05 μg In 时, 仍能在数小时内获得 3×10^{-11} A 的 ^{115}In 离子流, $^{113}\text{In}/^{115}\text{In}$ 比值的测定

精度优于 0.05%。实验中对 Cd 与 Sn 的干扰及排除进行了研究,对五种铟试剂的¹¹³In/¹¹⁵In 比值的平均测定值为 0.044804(55),据此计算的铟原子量为 114.81813(10),此测定结果于 1991 年被 IUPAC 接受为铟原子量新的国际标准^[31]。

3 铈

自然界铈具有四种同位素¹³⁶Ce, ¹³⁸Ce, ¹⁴⁰Ce 和¹⁴²Ce,其中¹³⁶Ce, ¹⁴⁰Ce 和¹⁴²Ce 是稳定的,而¹³⁸Ce 则部分是¹³⁸La 的放射性产物,其半衰期为 3×10^{11} 年。由于 La—Ce 同位素体系在地质年代及地球化学示踪方面的应用,铈同位素的精确测定变得非常重要。在铈同位素的测定中,以往均采用测定 CeO⁺ 离子的方法^[32],此法中必须进行¹⁸O 的校正。我们利用石墨高温下的还原热离子发射特性,采用 Ce(NO₃)₃ 获得了强而稳定的 Ce⁺ 离子流,文章中对¹³⁶Ba, ¹³⁸Ba, ¹³⁸La 和¹⁴²Nd 的干扰进行了讨论,并采用校正的方法排除¹⁴²Nd 对¹⁴²Ce 峰的迭加干扰,但是如果待测样品中 Nd 的杂质含量很低,可不必进行这种校正。采用这种测定 Ce⁺ 离子的方法对五种不同来源的铈化学试剂测得的平均¹³⁶Ce, ¹³⁸Ce, ¹⁴⁰Ce 和¹⁴²Ce 的丰度(%)分别为 0.1878(4), 0.2535(5), 88.4808(50) 和 11.0779(44),由此计算的铈原子量为 140.1148(1),与 IUPAC 1991 年发表的值 140.115(4)相符^[31],且更为准确。

4 盐湖硼、锂、氟同位素地球化学研究

4.1 硼

由于自然界硼具有的两种稳定同位素¹¹B 和¹⁰B 具有大的相对质量差,作为一种活泼元素,它广泛参与各种地质化学过程,这些过程将会引起自然界中硼同位素组成的大范围的变化。在八十年代中期以来,随着硼同位素质谱测定精度的提高,硼同位素技术作为一种新的研究手段已在硼的陆海相物质来源^[34],海洋中硼的物质循环^[35],自然界硼同位素分馏^[36],硼酸盐沉积矿床和电气石的硼同位素组成^[37,38]的研究中获得广泛应用。

但盐湖中硼同位素地球化学的研究国外虽有不少零星报导,却只有 A. Vengosh 对澳大利亚盐湖硼同位素组成进行了系统研究^[36]。中国的盐湖主要分布在内蒙、山西、陕西、甘肃、青海和西藏的广大地区,多数盐湖中都含有硼。我们对中国 54 个盐湖硼同位素组成的测定表明^[39],中国盐湖的 $\delta^{11}\text{B}$ 值的变化范围为 -4.5—24.6%,均明显低于海水,说明中国盐湖均属陆相成因。各地区的 $\delta^{11}\text{B}$ 值存在着明显的差异,平均 $\delta^{11}\text{B}$ (‰) 值是:新疆(13.8‰) > 内蒙(11.6‰) > 青海(8.9‰) > 西藏(1.3‰)。并且对产生这种差异的原因进行了分析,认为这与盐湖的形成演化历史与现在的地质环境有关。

我们于 1993 年夏季赴青海柴达木盆地近三十个盐湖进行了考察,与印度国家海洋所合作,进行了该地区盐湖的硼同位素分布特征的研究^[40,41]。按照 $\delta^{11}\text{B}$ 值的高低,柴达木盆地盐湖划分为三个地带,盆地北部及西北部其中包括牛郎织女湖、钾湖、昆特依湖、尕斯库勒和芒崖,具有最高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值,盆地东部及东北地区次之,而盆地广大的中南部地区的 $\delta^{11}\text{B}$ 值最低。除了这种地域性的变化以外, $\delta^{11}\text{B}$ 值还与卤水的 pH 值、硼含量、B/Cl 比值及补给水源有关。实验证实了卤水与共存的沉积物间(粘土矿物)有明显的硼同位素分馏,其平均分馏因数为 1.005,在硼被粘土矿物吸附时,¹⁰B 优先进入固相。

4.2 锂

自然界锂有两种稳定同位素⁶Li 和⁷Li,由于它们相当大的相对质量差,可导致自然界锂同

位素组成因分馏作用而发生明显的变化。早期的研究表明^[42],在离子交换过程中会发生明显的锂同位素分馏,Cameron^[43]研究自然界锂同位素变化时指出,在锂以磷酸盐或碳酸盐分部沉淀时产生锂同位素分馏,但 Bievre^[44]却认为自然界发现的锂同位素组成宽的变化可能归结于仪器因素,然后 Chan^[45]证实了海洋环境中锂同位素组成的变化。

我们对我国察尔汗盐湖的锂同位素组成进行了初步研究^[46],察尔汗地区分布着面积约为70km²的干盐湖,地下蕴藏着丰富的晶间卤水资源,成为我国钾盐生产的重要矿产原料,这些晶间卤水平均 $\delta^6\text{Li}$ 值为-30.5‰,与海水的值近似(32.2‰)。但察尔汗盐湖是陆相成因,锂不可能来自海水,这种相似的锂同位素组成与沉积过程中锂同位素分馏有关,并直接受补给水源的控制。研究结果还表明,在钻井中的 $\delta^6\text{Li}$ 值随深度而降低,与锂的浓度成反比关系,这是锂离子扩散的结果。

4.3 氯

由于氯同位素测定方法的限制,早期氯同位素地球化学的研究进展甚微。近些年来,由于氯同位素高精度测定方法的建立^[16,47],氯同位素在自然界的变化已被证实,并在地下水扩散中的氯同位素分馏、油田水、盐湖卤水^[48]的研究中获得应用。Vople 采用 Cs_2Cl^+ 的方法,发现海洋大气气溶胶的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值明显高于对应海水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值,Eggenkamp^[49]研究了卤水蒸发析盐时的氯同位素效应,发现³⁷Cl 优先进入固相。

在国家自然科学基金的资助下,我们对盐湖中氯同位素地球化学进行了深入的研究^[50,51,52]。柴达木盆地盐湖大都是 NaCl 的饱和卤水,氯将会以 NaCl、KCl 或 MgCl_2 形式析出,析出时将引起氯同位素分馏,³⁷Cl 优先进入固相造成了卤水中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值的降低,柴达木盆地盐湖的氯同位素组成的变化直接与此有关。结果表明,卤水中的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值随卤水的 pH 值的降低、氯含量和密度的增高而降低,这是卤水蒸发析盐的结果,卤水与共存盐矿物间的平均分馏系数为 1.0006。盐湖卤水、咸水湖、补给水源、油田水及盐类矿物的平均 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值分别为 -0.97‰、-0.27‰、0.94‰、-0.62‰和 -0.58‰,盐湖卤水具有最低的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值。

我们还对盐湖中盐类矿物沉积过程中的氯同位素效应进行了初步研究^[53]。自然界盐类矿物自盐湖水中结晶时,³⁷Cl 优先进入固相,这是造成盐湖卤水 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值变化的重要原因。对察尔汗地区晶间卤水及其共存的石盐和光卤石间的平均分馏分别为 1.0019 和 1.0010。本文首次观察到了一种相反的氯同位素分馏,即在实验室及某些特殊的自然条件下,当盐类矿物自卤水中快速结晶时,³⁵Cl 在固相中得到富集,几个实测的平均分馏系数为 0.9986,作者将这种截然相反的氯同位素分馏归结为结晶前水合离子的脱水过程所造成的。

由以上研究结果表明,盐湖卤水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值受卤水蒸发程度所控制,所对应的沉积盐类的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值自然与当时的沉积气候环境有关,我们对马海和察尔汗两个钻孔的石盐沉积的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值的变化进行了研究^[54,55],初步研究结果表明,石盐的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值有可能成为古气候变化的重要指示剂。

5 大柴达木湖的稳定同位素地球化学研究

自五十年代开始,我国盐湖科学工作者就开始了对我国大柴达木湖(又称大柴旦湖)的科学考察和综合研究,取得了许多非常重要的研究成果。

1989年我们对大柴达木湖进行了系统的采样,样品包括表面湖水、晶间卤水、湖底沉积物和各种补给水源,对这些样品中的硼锂和氯同位素组成分别进行了研究^[56,57,58]。大柴达木湖是

一个典型的富含硼、锂的盐湖,它的硼、锂同位素地球化学行为有相似的地方,但也有许多不同之处。对硼同位素的研究结果表明^[56],大柴达木湖的平均 $\delta^{11}\text{B}$ 值为+5.4‰,明显低于海水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(40.5‰),证明了它的陆相成因。大柴达木湖表面湖水的 $\delta^{11}\text{B}$ 值存在着区域性变化,明显与补给水源有关,说明这些水源是该湖硼的重要物质来源。大柴达木湖的各种补给水源中,以温泉为代表的深部水(含有较高含量的硼)具有比湖水低的 $\delta^{11}\text{B}$ 的值,而那些降雨来源的补给水(通常硼含量很低)具有高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(与湖水相当)。大柴达木湖的沉积物及所产出的几种硼酸盐矿物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值均明显低于湖水,存在着明显的同位素分馏,平均分馏系数分别为0.9877和0.9862。这些硼同位素数据揭示了大柴达木湖的硼的沉积循环过程。硼由补给水源带入湖区,被湖底粘土矿物所吸附或以硼酸盐矿物形式析出,产生了硼的贫化(相对氯)。同时造成了湖水中 $\delta^{11}\text{B}$ 值的升高。

一些研究表明,大柴达木湖的硼和锂有着共同的物质来源,从大柴达木湖的硼、锂同位素数据得到进一步证明^[58]。大柴达木湖湖水的平均 $\delta^6\text{Li}$ 值为-21.7‰。比海水值要高,且没有明显的区域性变化,这与补给水源的 $\delta^6\text{Li}$ 值也无区域性变化有关。补给水源的 $\delta^6\text{Li}$ 值与 $\delta^{11}\text{B}$ 值相似,具有深部来源的补给水具有高的 $\delta^6\text{Li}$ 值,而降雨来源的补给水具有低的 $\delta^6\text{Li}$ 值。大柴达木湖沉积物的平均系数为1.009。在锂被粘土矿物吸附时或进行M/Li取代时, ^6Li 优先进入固相,造成了湖水中 ^6Li 及Li的贫化,锂的这种地球化学行为与硼相似,说明大柴达木湖中硼和锂具有相似的地球化学行为。

大柴达木湖是一个硫酸盐型的湖泊,在湖底有大量的石盐沉积,该湖卤水的平均 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值为-0.4‰(以海水为标准),和锂一样也没有明显的区域性变化,这与在大柴达木湖中氯具有简单的地球化学行为有关。大柴达木湖各种补给水源的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值变化范围为1.8‰-4.5‰,平均为2.8‰,明显高于海水。和硼、锂同位素组成不一样,降雨及深部来源的补给水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值没有明显的差异,表明自然界氯同位素的相对稳定性。对湖底沉积的石盐的分析结果表明,石盐与卤水间存在着氯同位素分馏,平均分馏系数为1.0006,远低于该湖沉积物(粘土)与卤水间硼(1.012)和锂(1.009)的同位素分馏。在石盐沉积时, ^{37}Cl 优先进入固相,造成了相对补给水源湖水中 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值的降低,这也是该湖卤水的 $\delta^{37}\text{Cl}$ 值低于海水的原因^[58]。

总起来看,大柴达木湖硼、锂和氯稳定同位素地球化学研究揭示了湖中硼、锂和氯的沉积循环过程。由于这三种元素在沉积中具有不同的分馏机理,在同位素分馏上表现出很大的差异。硼是最活泼的元素,具有复杂的地球化学行为,表现出最大的同位素分馏,锂次之,而氯是一种较为稳定的元素,同位素分馏系数最低。

参 考 文 献

- [1] Y. K. Xiao, L. Jin et al., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1991, 107: 205—213.
- [2] M. H. Studier, E. N. Sloth, et al., *J. Phys. Chem.*, 1962, 66: 133—134.
- [3] J. W. Arden and N. H. Gale, *Anal. Chem.*, 1974, 46: 657—661.
- [4] 孟宪厚, 黄达峰, *质谱学报*, 1988, 9(2): 1—6.
- [5] Y. K. Xiao, E. S. Beary and Fassett, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1988, 85: 203—213.
- [6] G. H. Palmer, *J. Nucl. Energy*, 1958, 7: 1—12.
- [7] A. J. Spivack and J. M. Edmond, *Anal. Chem.*, 1986, 58: 31—35.
- [8] W. P. Leemam, R. D. Vocke, et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 55: 3901—3907.
- [9] E. Nakamura, T. Ishikawa, et al., *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 1992, 94: 193—204.
- [10] T. Ishikawa and E. Nakamura, *Anal. Chem.*, 1990, 62: 2612—2616.
- [11] G. H. Swihart, E. H. McBay, et al., *U. S. A., Chem. Geol.*, 1996, 127: 241—250.
- [12] E. S. Beary and Y. K. Xiao, *Analyst*, 1990, 115: 911—913.
- [13] R. Kaufmann, A. Long, et al., *Nature*, 1984, 309: 338—340.
- [14] T. C. Hoering and P. L. Parker, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1961, 23: 186—199.
- [15] E. J. Catanzaro, T. J. Murphy, E. L. Garner, et al., *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1964, A68, 593—599.
- [16] Y. K. Xiao and C. G. Zhang, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1992, 116: 183—192.
- [17] Y. K. Xiao, Y. M. Zhou and W. G. Liu, *Analytical Letters*, 1995, 28: 1295—1304.
- [18] A. J. Magenheimer, A. J. Spivack, et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58: 3117—3121.
- [19] C. Vople and A. J. Spivack, *Geoph. Res. Lett.*, 1994, 21: 1161—1164.
- [20] B. Ransom, A. J. Spivack, et al., *Geology*, 1995, 23: 715—718.
- [21] A. E. Camerron and E. L. Lippert, *Science*, 1995, 121: 136—137.
- [22] E. J. Catanzaro, T. J. Murphy, E. L. Garner, et al., *J. Res. Natl. Bur. Sta.*, 1964, 68A(6): 593—599.
- [23] Y. K. Xiao, W. G. Liu, Y. M. Zhou, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1993, 123: 117—123.
- [24] D. Williams and P. Yuster, *Phys. Rev.*, 1946, 49: 556—567.
- [25] Y. K. Xiao and E. S. Beary, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1989, 94: 101—104.
- [26] 肖应凯, 王蕴慧, 祁海平等, *科学通报*, 1988, 33: 1336—1338.
- [27] 肖应凯, 祁海平, 王蕴慧等, *科学通报*, 1991, 36: 1386—1388.
- [28] C. F. You and L. H. Chan, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 60: 909—915.
- [29] T. Saito and H. S. Akimasa, *Geochemical Journal*, 1987, 21: 237.
- [30] 肖应凯, 王蕴慧, *分析化学*, 1992, 20: 465—467.
- [31] IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances, Atomic weight of the

- elements 1991, *Pure Appl. Chem.*, 1992, 64:1519—1534.
- [32] A. Makishima and E. Nakamura, *Chem. Geol.*, 1991, 94:1—11.
- [33] Y. K. Xiao, W. G. Liu, et al., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1994, 136:181—189.
- [34] G. H. Swihart, P. B. Moore, et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, 50:1297—1301.
- [35] A. J. Spivack and J. M. Edmond, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, 51:1033—1043.
- [36] A. Vengosh, Y. Kolodny, et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55:2591—2606.
- [37] G. H. Swihart, E. H. Mcbay, et al., *U. S. A., Chem. Geol.*, 1996, 127:241—250.
- [38] M. R. Palmer and J. F. Slack, *Contrib Mineral Petrol.*, 1989, 103:434—451.
- [39] 祁海平, 王蕴慧, 肖应凯等, *科学通报*, 1993, 38:634—637.
- [40] 肖应凯, P. V. Shirodkar, 刘卫国等, *壳幔演化与成岩成矿同位素地球化学*, 地震出版社, 1993, P. 236.
- [41] P. V. Shirodkar and Y. K. Xiao, *Current Res.*, 1997, 72:74—77.
- [42] S. R. Taylor and H. C. Urey, *J. Chem. Phys.*, 1938, 6:429.
- [43] A. E. Cameron, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, 77:2731.
- [44] P. De Bievre, *Z. Anal. Chem.*, 1977, 264:365—371.
- [45] L. H. Chan and J. M. Edmond, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, 52:1711—1717.
- [46] 肖应凯, 祁海平等, *盐湖研究*, 1993, 1:1—5.
- [47] A. Long, C. J. Eastoe and R. S. Kaufmann, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57:2907—2912.
- [48] A. Vengosh, A. Chivas, et al., *Chem. Geol.*, 1989, 79:333—343.
- [49] H. G. M. Eggenkamp, R. Kreulen and V. K. Koster, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59:5169—5175.
- [50] 刘卫国, 肖应凯, 孙大鹏等, *地球化学*, 1995, 25:296—303.
- [51] 肖应凯, 刘卫国, 周引民等, *科学通报*, 1996, 41:2067—2070.
- [52] W. G. Liu, Y. K. Xiao, Q. Z. Wang, et al., *Chemical Geology*, 1997, 136:271—279.
- [53] 肖应凯, 刘卫国, 张崇耿, *盐湖研究*, 1994, 2:35—38.
- [54] 刘卫国, 肖应凯, 孙大鹏等, *盐湖研究*, 1995, 3:29—33.
- [55] 王庆忠, 肖应凯, 刘卫国等, *盐湖研究*, 1995, 3:40—44.
- [56] Y. K. Xiao, D. P. Sun, Y. H. Wang, et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56:1561—1568.
- [57] 肖应凯, 祁海平, 王蕴慧等, *地球化学*, 1994, 23:329—338.
- [58] 肖应凯, 金琳, 刘卫国等, *科学通报*, 1994, 39:1319—1322.

The New Methods for Isotopic Measurement of Elements by Mass Spectrometry and Investigation of Its Application

Xiao Yingkai, Liu Weiguo, Qi Haiping, Wang Yunhui and Zhou Yinming
(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining, Qinghai 810008*)

Abstract

The new methods for isotopic measurements of boron, chlorine and bromine by thermal ionization mass spectrometry using the non-reduction characteristics of thermal ion emission have been summarized and the important evolution in isotopic measurements of boron, chlorine and bromine has been achieved in this study. The theory of thermal ionization mass spectrometry has been deeply discussed and the procedures for high-precision measurement of isotopes of lithium, indium and cerium have been established. Using these method the stable isotopic chemistry and geochemistry of boron, lithium and chlorine in salt lakes of China have been investigated. The isotopic distribution specialties of boron, lithium and chlorine in salt lakes of Qaidam Basin were revealed. A new research field in study of stable isotope in China was opened.

Keywords Graphite, Boron chlorine bromine lithium indium and cerium, Isotopic determination, Salt lake, Isotopic geochemistry