

硅同位素动力学分馏的实验 研究及地质应用*

李延河 丁悌平 万德芳

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京)

提 要: 由于硅在自然界中没有化学价态变化, 主要呈硅氧四面体形式存在, 因此硅同位素的热力学分馏很小, 由此产生的硅同位素变化不大。溶液中 SiO_2 沉淀过程同位素动力学分馏是引起自然界硅同位素明显变化的主要原因。本文实验测定了溶液中 SiO_2 沉淀过程的硅同位素动力学分馏系数 α ; 并结合所测定的硅同位素动力学分馏系数对现代海底黑烟囱、太古代条带状磁铁石英岩、风化成因粘土矿物的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值明显偏低, 浅海碳酸盐台地中硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值明显偏高的现象做了理论上的解释。

主题词: 硅同位素 动力学分馏 实验 应用

硅是地壳中分布最广的元素之一, 硅同位素无疑是解决各类岩石、矿床成因, 探讨硅质来源的重要手段。国际上的硅同位素研究始于50年代, 但由于硅同位素组成在自然界中变化小, 分析精密度要求高, 研究难度大, 进展甚小; 只对硅同位素变化较大的陨石、月岩进行了一些研究。1988年作者在实验装置上进行了关键改进, 把硅同位素分析精密度由国际上的 $\pm 0.3\% \sim 0.6\%$ ^[7], 提高到 $\pm 0.1\%$ 以内^[1], 大大拓宽了硅同位素的应用范围。迄今已分析了600多个硅同位素样品, 基本上划定了硅同位素在自然界中的分布轮廓, 并在判别硅质岩成因、研究粘土矿物的形成环境、探讨矿床成因和脉石英的硅质来源等方面取得了重大进展。

由于硅在自然界中没有化学价态变化, 主要呈硅氧四面体形式存在, 因此硅同位素的热力学分馏很小, 由其引起的硅同位素变化不大。溶液中 SiO_2 沉淀过程的硅同位素动力学分馏可能是引起硅同位素明显变化的主要原因, 因此硅同位素动力学分馏的实验研究是进一步拓宽硅同位素应用范围, 提高硅同位素研究程度的关键。

1 实验方法

盐酸与硅酸钠反应生成硅酸 (H_4SiO_4):



最初硅酸存在于水溶液中, 但这种硅酸溶液不稳定。随着时间的推移, 硅酸逐渐聚合形成硅

* 本文获1993年第二届全国矿物岩石地球化学青年科学家学术讨论会优秀论文
李延河, 男, 1962年生, 副研究员, 从事同位素地球化学工作。邮政编码: 100037
1993-9-2收稿, 1994-3-18修改回

胶沉淀。具体步骤如下：

(1) 准确称取试剂硅酸钠5~10 g，加水 200 ml 溶解；向硅酸钠溶液中加入 2 滴甲基橙指示剂。向硅酸钠溶液中加入 4 mol/L HCl 溶液，边加酸边搅拌，至溶液由橙黄变为红色。这时硅在溶液中主要呈单分子硅酸 (H_4SiO_4) 存在。

(2) 于室温下 (16~18℃) 放置 1~4 天。硅酸 (H_4SiO_4) 不稳定，自动聚合形成硅胶。用定量滤纸过滤，用水洗去硅胶沉淀物中的 NaCl。

(3) 向过滤后溶液中加入 0.5 mol/L NaOH 稀溶液，调 pH 值至 7 左右，使溶液中的硅全部沉淀。再次过滤。

(4) 将过滤后的溶液慢慢蒸干，再加水使 NaCl 溶解。过滤，使溶液中的硅全部回收。

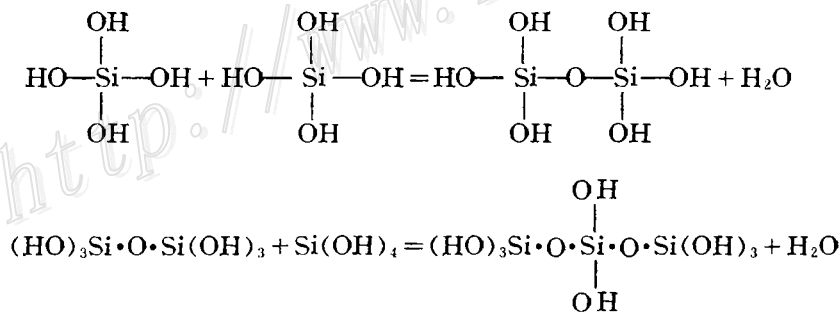
(5) 将硅胶沉淀连同滤纸一起置于马弗炉中，从低温开始缓慢升温，于 800℃ 恒温 2 小时。

(6) 准确称量各次沉淀析出 SiO_2 的重量，并把第 3 步和第 4 步得到的 SiO_2 合并，作为溶解硅的量，第 2 步得到的 SiO_2 为沉淀硅的量。

SiO_2 的 $\delta^{30}\text{Si}$ 用 SiF_4 方法分析^[1]，精密度优于 $\pm 0.1\%$ 。

2 结果及讨论

硅在溶液中主要呈单分子硅酸 $\text{HO}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{Si}}}-\text{OH}$ 形式存在，硅在溶液中的沉淀实际是硅酸的聚合过程：



进一步聚合，则形成更大的分子，最后形成硅胶沉淀。这是一个化学过程，为不可逆反应。从动力学角度看，化学反应中轻同位素分子 $\text{H}_4^{28}\text{SiO}_4$ 相对重同位素分子 $\text{H}_4^{30}\text{SiO}_4$ 总是优先反应（沉淀），即溶解硅相对沉淀硅富含 ^{30}Si 。

硅从溶液中沉淀出去之后，就不再与溶液中的硅交换同位素，所以这一过程也是一个瑞利分馏过程。瑞利方程为：

$$R/R^0 = f^{\alpha-1} \quad (1)$$

此处 $R = (^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si})_{\text{剩余溶解硅}}$ ； $R^0 = (^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si})_{\text{初始溶解硅}}$ ， $f = \text{剩余溶解硅的份数}$ ； $\alpha = \text{沉淀/溶解硅间的硅同位素分馏系数}$ 。

如果用 \bar{R} 表示任一瞬间之前沉淀生成的 SiO_2 的 $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ 平均比值；根据质量守恒原理：

$$R \cdot f + \bar{R} \cdot (1-f) = R^0 \quad (2)$$

联立方程 (1)、(2)，求得：

$$f^\alpha = \frac{f}{1 + (1-f)\delta^{30}\text{Si}_{\bar{R}-R} \times 10^{-3}} \quad (3)$$

$\delta^{30}\text{Si}_{\bar{R}-R}$ 为沉淀硅 (平均) 相对溶解硅的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值。计算结果见表 1、图 1。由图可以看出，

表 1 溶液中硅沉淀过程的硅同位素动力学分馏的实验结果

Table 1. Experimental results of silicon isotope dynamic fractionation in the process of precipitation of silica from the solution

实验号	样重 (mg)			$\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}(\text{‰})$		f	放置时间 (天)	分馏系数 (α)
	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	沉淀 SiO_2	溶解 SiO_2	沉淀 SiO_2	溶解 SiO_2			
1	6787.12	1387.70	35.70	0.1	1.4	0.025	1	0.9996
2	8762.10	839.00	1013.30	-0.1	1.2	0.547	4	0.9990
3	5157.20	1050.90	9.20	0.1	3.9	0.009	3	0.9992

注: $10^3 \ln \alpha_{\text{沉-溶}} = -0.4 \sim -1.0$

首先沉淀的硅其 $\delta^{30}\text{Si}$ 最低，随着沉淀所占份额的增加，沉淀硅的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值不断升高，最后沉淀的硅 $\delta^{30}\text{Si}$ 为一大正值。

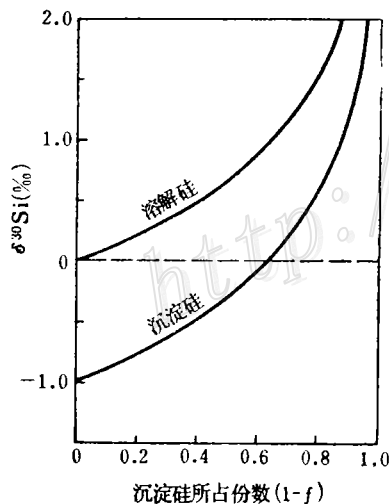


图 1 溶液中硅沉淀过程的硅同位素动力学分馏曲线

$\alpha_{\text{沉-溶}} = 0.9990$ $\delta^{30}\text{Si}_{\text{Si}} = 0.0\text{‰}$
Fig. 1. Curves of silicon isotope dynamic fractionation in the process of precipitation of silica from the solution.

在很多体系中，这一动力学分馏的存在总是被掩盖着。只有在下列两种情况下硅同位素的动力学分馏才能观察到：①硅从溶液中沉淀出来时，溶液中的溶解硅能够得到不断补充，即沉淀出的 Si 原子数 \ll 溶液中的硅原子数， $(1-f) \approx 0$ 。②最后从溶液中沉淀出来的硅，能与早期沉淀的硅分离。

动力学同位素分馏不仅取决于温度^[2] ($\alpha = e^{-\Delta E/RT}$)，还与化学反应的速度有关^[3]。动力学同位素分馏与反应速度的关系，在本实验中也观测到：硅的沉淀速度越快，其动力学同位素分馏就越小，反之分馏越大。如 1 号实验，硅的沉淀速度最快，2 号实验硅的沉淀速度最缓慢，3 号实验硅的沉淀速度介于上述二者之间。其分馏系数刚好与反应速度的大小相反，2 号实验的硅同位素动力学分馏最大， α 为 0.9990；1 号最小， α 为 0.9996；3 号居中， α 为 0.9992。

实验是在室温、硅酸 (H_4SiO_4) 浓度很高、硅的沉淀速度很快的条件下进行的，总的说来硅同位素的动力学分馏不大。只有在温度较低，溶液中硅的沉淀

速度非常缓慢的条件下，硅同位素的动力学分馏才能达到最大值。

3 地质应用

(1) 现代温泉 我们测定了我国腾冲温泉石英脉、温泉口泉华和泉水的硅同位素组成见表2。石英脉的 $\delta^{30}\text{Si} = -0.4\text{‰} \sim -0.8\text{‰}$, 平均 -0.6‰ (5) (胡云中, 1991); 泉华的 $\delta^{30}\text{Si} = -0.6\text{‰} \sim 0.2\text{‰}$, 平均 -0.1‰ (7); 泉水的 $\delta^{30}\text{Si} = 0.0\text{‰} \sim 0.7\text{‰}$, 平均 0.3‰ (4)。即先沉淀的石英脉的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值最低 -0.6‰ , 泉水中溶解硅的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值最高 0.3‰ , 而在温泉口沉淀的泉华的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值介于二者之间为 -0.1‰ 。这与实验结果是一致的(图2)。

表2 某些地质样品的硅同位素组成

Table 2. Silicon isotope composition of some samples

产 状	样 品 名 称	样 品 数	$\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ (‰)		资料来源
			变化范围	平均值	
云南腾冲温泉	石英脉	5	$-0.8 \sim -0.4$	-0.6	胡云中, 1991
	泉华	7	$-0.6 \sim 0.2$	-0.1	本文
	泉水	4	$0.0 \sim 0.7$	0.3	本文
马里亚那海槽海底黑烟囱	海底热液沉积物	23	$-0.4 \sim -3.1$	-1.6	吴世迎, 1992
风化成因粘土矿物	高岭土	3	$-1.9 \sim -1.0$	-1.6	丁悌平, 1988
前寒武条带状磁 铁石英岩	弓长岭磁铁石英岩	8	$-2.2 \sim -0.8$	-1.3	蒋少涌, 1992
	迁安磁铁石英岩	2	$-1.4 \sim -0.8$	-1.1	
	加拿大苏必利尔磁 铁石英岩	2	-1.6	-1.6	万德芳, 1992
元古宙地层中的 硅质岩	硅质岩	4	$0.1 \sim 3.4$	2.2	丁悌平, 1988

(2) 现代海底黑烟囱 马里亚那海槽23件现代海底喷气沉积硅质物——海底热液黑烟囱的 $\delta^{30}\text{Si} = -0.4\text{‰} \sim -3.1\text{‰}$, 平均 -1.6‰ (23)^①, 这是作者目前所测得的最低值之一(图3)。这是因为海底热液烟囱仅是大规模海底喷气活动在喷口附近最早缓慢沉淀下来的很小一部分, 而大部分在远离喷口的地方沉淀下来。由于动力学分馏, 使其 $\delta^{30}\text{Si}$ 值较低, 而且喷气温度越低, SiO_2 的沉淀速度越慢, 其 $\delta^{30}\text{Si}$ 值也越低。

(3) 风化成因粘土矿物 现代扫描电镜、X光衍射研究表明, 长石类矿物风化形成粘土矿物的过程, 实际上是其缓慢水合、溶液、再沉淀的过程^[4]。溶解是沿着晶体表面或裂隙逐层进行的, 而不是选择性进行的, 这一过程没有可辨别的硅同位素分馏。沉淀过程则不然, 由于硅同位素动力学分馏, 硅酸的轻同位素分子 $\text{H}_4^{28}\text{SiO}_4$ 相对重同位素分子 $\text{H}_4^{30}\text{SiO}_4$ 优先聚合, 与 Al_2O_3 结合形成粘土矿物缓慢沉淀下来, 而重同位素分子 $\text{H}_4^{30}\text{SiO}_4$ 刚好相反。由于长

① 吴世迎, 1992, 马里亚那海槽海底热液烟囱物的稳定同位素组成及其地质意义, 全国金属矿床同位素地球化学学术讨论会论文摘要

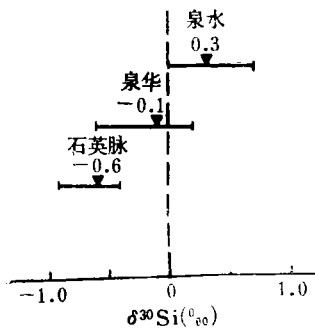


图2 腾冲温泉水、泉华和石英脉的硅同位素组成

Fig. 2. Silicon isotopic composition of hot spring water, sinter and quartz veins from the Tengchong hot spring, Yunnan Province

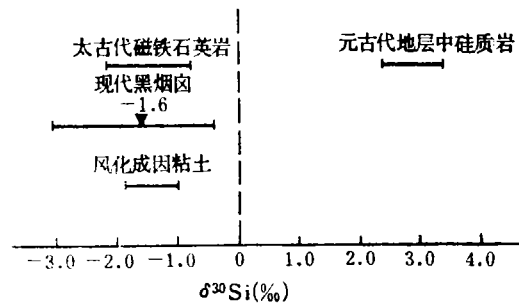


图3 几种矿物岩石的硅同位素分布图
Fig. 3. Silicon isotopic composition of several mineral or rock samples.

石风化形成粘土矿物的温度较低, 速度非常缓慢, 沉淀/溶解硅之间的硅同位素分馏较大, 结果造成风化成因粘土矿物的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值很低, 在 $-1.0\text{‰} \sim -1.9\text{‰}$ 之间^[1] (图3)。富含 ^{30}Si 的溶解硅被水带走; 由于硅同位素的动力学分馏, 硅在搬运过程中 ^{28}Si 相对 ^{30}Si 优先沉淀, 使溶解硅的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值不断升高, 最后被河水带到海洋中沉淀下来的部分 (自生 SiO_2) 应富含 ^{30}Si 。这已被浅海碳酸盐地层中硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值普遍偏高^[5] ($1.1\text{‰} \sim 3.4\text{‰}$) 所证实, 而与喷气有关的硅质岩除外。

(4) 太古代、元古代磁铁石英岩建造 我国辽宁弓长岭、河北迁安地区10件太古宙磁铁石英岩的 $\delta^{30}\text{Si} = -0.8\text{‰} \sim -2.2\text{‰}$ ^[6], 加拿大苏必利尔湖2件元古宙磁铁石英岩的 $\delta^{30}\text{Si} = -1.6\text{‰}$ (图3)^①。两者均与现代海底黑烟囱的 $\delta^{30}\text{Si}$ 非常相似, 说明太古宙、元古宙磁铁石英岩建造也可能是海底喷气作用形成的。与现代海底喷气作用不同的是, 太古代火山活动、喷气活动非常强烈, 且呈面形分布, 海水的温度、酸度相对较高, 其中溶解了大量的硅酸 H_4SiO_4 。每次火山活动、喷气活动都带来很多硅、铁和酸性还原性物质。铁进入海水之后, 由于 Eh、pH 值升高, 被氧化首先沉淀下来, 形成铁矿层。硅质进入海水之后也由于温度下降, pH 值升高, 一部分硅呈过饱和状态在喷口附近缓慢沉淀下来, 形成硅质层。由于硅的沉淀速度很慢, 沉淀硅所占份额较小, 硅同位素动力学分馏较大, 使磁铁石英岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值很低。

太古代海水中溶解硅演化到最后沉淀的部分应富含 ^{30}Si 。北京地区中元古地层中的硅质白云岩、燧石结核和硅化球状叠层石的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值明显偏高, 大部分位于 $2.4\text{‰} \sim 3.4\text{‰}$ 之间^[1] (图3); 很可能就是海水中硅同位素不断分馏演化的结果。当然有一部分可能是陆壳岩石风化形成的溶解硅, 经河水长期搬运、沉淀 (分馏), 最后被带到海洋中沉淀而成的。

4 结论

溶液中硅沉淀过程的硅同位素动力学分馏是引起自然界硅同位素变化的最主要原因, 我

① 万德芳, 1992, 前寒武磁铁石英岩的硅同位素特征, 全国金属矿床同位素地球化学学术讨论会论文摘要

们实验测定了室温下(16~18℃)沉淀/溶解之间的硅同位素动力学分馏系数, α 为0.9996~0.9990。实验中还观测到硅同位素动力学分馏系数不仅取决于温度, 还与硅的沉淀速度有关; 沉淀速度愈快, 分馏系数就愈小, 反之, 越大。

根据这一实验结果, 对现代温泉、现代海底黑烟囱、风化成因粘土矿物、前寒武条带状磁铁石英岩及浅海碳酸盐地层中硅质岩的硅同位素组成进行了研究, 对其硅同位素变化机理给出了理论上的解释。

文中引用了吴世迎、胡云中未公开发表的数据, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 丁梯平等. 硅同位素测量方法及地质应用研究. 矿床地质, 1988, 7(4)
- 2 郭正谊. 稳定同位素化学. 北京: 科学出版社, 1984, 192~193
- 3 沈渭洲. 稳定同位素地质. 北京: 原子能出版社, 1987, 27~31
- 4 张汝藩. 扫描电镜在矿物变化研究中的应用——长石的粘土矿物转化. 地质科学, 1992, (1)
- 5 丁梯平等. 硅同位素地球化学. 北京: 地质出版社, 1991.
- 6 蒋少涌等. 辽宁弓长岭太古代条带状硅铁建造(BIF)的硅同位素组成特征. 中国科学(B辑), 1992, 37(6)
- 7 Douthit B B. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(8)

EXPERIMENTAL STUDY OF SILICON ISOTOPE DYNAMIC FRACTIONATION AND ITS GEOLOGICAL APPLICATION

Li Yanhe, Ding Tiping and Wan Defang

(*Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037*)

Key words: silicon isotope, dynamic fractionation, experiment, application

Abstract

Silicon has no valence change in nature and is present mainly as tetravalent cations in silicon-oxygen tetrahedra, showing very small silicon isotope equilibrium fractionation. Dynamic fractionation is the major cause for obvious change in silicon isotope composition. One of the most effective processes that cause silicon isotope dynamic fractionation is the precipitation of silica gel from the solution. In our experimental study, a silica acid solution (H_4SiO_4) was prepared at temperature (16~18℃) by reaction of 4 mol/l HCl with sodium-silicate (Na_2SiO_3). The solution was unstable, and a polyreaction automatically proceeded, resulting in silica gel precipitation. Silicon isotope compositions of the precipitates and the solution were determined, and the precipitated/dissolved silicon isotope dynamic fractionation factors (α) were in the range of 0.9990~0.9996. The experiment shows that silicon isotope dynamic fractionation is controlled both by temperature and by precipitation speed.

The faster the speed of silicon precipitation, the smaller the dynamic fractionation factor between the precipitated and the dissolved phases.

The experimental results have been used to account theoretically for silicon isotope variation of some natural occurrences, of which modern hot spring sinters, siliceous rocks from black smokers on seafloor, weathering clay minerals and Precambrian exhalative banded magnetite-quartzite show large negative $\delta^{30}\text{Si}$ values, whereas siliceous rocks from shallow-sea carbonate rock sequence, on the other hand, possess obvious high $\delta^{30}\text{Si}$ values.

书 讯

地质出版社即将出版发行《英汉地质词典中文索引》。它是《英汉地质词典》的姊妹篇，两者配合使用相当于一本容量为12万字的汉英地质词典。该索引是目前收词最全、最有权威的地球科学英汉翻译工具书，它在保证选词精当、通用性强的同时，尽可能保留了其它汉英工具书中难以查找的地学科技词条。此外，它还附录了《英汉地质词典（第二版）》后的新增英汉词条（约3000条）；这些词条也被编入索引。词条编排利用计算机排序软件完成，可由读音顺序或由部首检字表查寻中文词条在《英汉地质词典》中的位置，从而获得对应的英文词汇拼写法。

<http://www.kcdz.com>