

杨林,石震,于慧敏,等.多接收电感耦合等离子体质谱法测定岩石和土壤等国家标准物质的硅同位素组成[J].岩矿测试,2023,42(1):136-145.

YANG Lin, SHI Zhen, YU Huimin, et al. Determination of Silicon Isotopic Compositions of Rock and Soil Reference Materials by MC-ICP-MS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(1): 136-145. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202112060195】

# 多接收电感耦合等离子体质谱法测定岩石和土壤等国家标准物质的硅同位素组成

杨林<sup>1</sup>,石震<sup>1</sup>,于慧敏<sup>1,2\*</sup>,黄方<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学技术大学地球和空间科学学院,中国科学院壳幔物质与环境重点实验室,安徽 合肥 230026;  
2. 中国科学院比较行星学卓越创新中心,中国科学技术大学,安徽 合肥 230026)

**摘要:**随着分析方法的进步和分析精度的提高,硅(Si)同位素被越来越多地应用于地球化学、宇宙化学和环境化学研究中,可以用于示踪壳幔物质循环、俯冲流体的来源,以及制约月球和地外天体的起源与演化等。为确保不同类型样品中硅同位素测量的准确性和不同实验室间数据可以进行对比,需标定一系列标准物质的硅同位素组成。前人工作中已经标定一系列来自美国地质调查局(USGS)的标准物质的硅同位素,为硅同位素的研究奠定了坚实的基础。但由于这些标准物质已经售罄,今后继续开展硅同位素研究面临无标样可用的境况。为了能持续性地用高精度硅同位素数据对相关领域研究提供支持,急需对新的标准物质进行高精度的硅同位素的测量。本文采用氢氧化钠碱熔法消解样品,经化学纯化后,利用多接收电感耦合等离子体质谱法精确测量了30个国家标准物质的硅同位素组成,δ<sup>30</sup>Si值测试精度优于0.08‰。这些标准物质包括11个火成岩、2个变质岩、2个沉积岩、6个河流和海洋沉积物以及9个土壤,SiO<sub>2</sub>含量范围为32.69%~90.36%,覆盖了大部分自然样品的变化范围。在这些标准物质中,河流沉积物GBW07310具有最高的δ<sup>30</sup>Si值,为0.85‰±0.01‰,而受高度风化作用影响的黄红色土壤GBW07405和砖红壤GBW07407具有较低的δ<sup>30</sup>Si值,硅同位素组成为-0.68‰±0.03‰和-1.82‰±0.03‰,其余大部分标准物质的δ<sup>30</sup>Si值变化范围为-0.42‰~-0.07‰。本文对这些国家标准物质硅同位素组成的精确标定,丰富了硅同位素研究的标准样品数据库,为全球不同实验室的硅同位素测试提供了基础数据,为后续在多种领域开展硅同位素研究打下坚实的基础。

**关键词:** 硅同位素; 国家标准物质; 碱熔法; 多接收电感耦合等离子体质谱法; 高精度测试方法  
**要点:**

- (1) 采用碱熔法能有效分解硅酸岩、沉积物以及土壤样品,且实验处理简单安全。
- (2) 利用MC-ICP-MS技术,实现了对国家标准物质高精度的硅同位素组成分析。
- (3) 为不同类型样品的硅同位素测量和不同实验室间数据质量监测补充了标准物质数据库。

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

硅是位于元素周期表第三周期第四主族的元素,在自然界中分布广泛,含量丰富。在上地壳中,硅是含量居于第二的元素<sup>[1]</sup>(约27.7%~30.9%),

在整个地球上硅含量排名第三<sup>[2]</sup>(约为16.1%)。硅是一种亲石元素,在硅酸盐地球中,硅酸盐是硅最主要的存在形式,其次是SiO<sub>2</sub>,组成它们的基本单

收稿日期: 2021-12-06; 修回日期: 2022-01-28; 接受日期: 2022-03-13

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDB 41000000); 国家自然科学基金项目(41873007, 42173003)

第一作者: 杨林,硕士研究生,地球化学专业。E-mail: lv1314@mail.ustc.edu.cn。

通信作者: 于慧敏,博士,副研究员,从事非传统稳定同位素研究。E-mail: huy16@ustc.edu.cn。

位都是硅氧四面体。在水溶液中,少量的硅以原硅酸  $\text{Si}(\text{OH})_4$  及其解离形式存在于海水和河水等水体中。另外,在一些低等生物体内,例如硅藻、海绵等生物,硅也是它们的重要组成部分<sup>[3-4]</sup>。

硅有三种稳定同位素:<sup>28</sup>Si(92.23%)、<sup>29</sup>Si(4.67%)、<sup>30</sup>Si(3.10%)<sup>[5]</sup>。早在二十世纪五十年代,Reynolds等(1953)<sup>[6]</sup>对陨石和月球等地外样品开展了硅同位素组成研究,为太阳系平均硅同位素组成以及早期行星演化研究提供了重要信息。早期由于仪器的限制,只能采用氟化法将硅转化为气态的四氟化硅,并利用气质质谱仪(GS-MS)对硅同位素进行测量。该方法的测试精度并不高, $\delta^{30}\text{Si}$ 的测试精度(2SD)一般为0.10‰~0.30‰<sup>[7-10]</sup>。直到二十世纪末,随着多接收电感耦合等离子体质谱仪在同位素分析中的应用,结合改进的碱熔法对样品进行消解,并采用阳离子交换树脂进行纯化,硅同位素的测试精度大大提高, $\delta^{30}\text{Si}$ 的测试精度(2SD)优于0.10‰<sup>[11-15]</sup>。在此基础上,高温地质样品中较小的硅同位素组成差异可以被精确地识别出来,因此硅同位素可以被广泛应用于包括行星演化<sup>[16-17]</sup>、俯冲带流体来源<sup>[18]</sup>等高温地质过程研究领域。

随着硅同位素越来越广泛地应用于不同领域的研究,全球各实验室间硅同位素数据的对比也越来越重要,因此需要对不同类型标准物质的硅同位素进行准确的标定。之前的研究多选用美国地质调查局(USGS)的标准物质(例如BHVO-2、AGV-2等)进行实验室间的对比,基于此发表了一系列标准物质的高精度硅同位素数据<sup>[9-12]</sup>。但随着这些标准物质售罄,目前已经缺少可以作为实验室间对比硅同位素分析精度和准确度的标准物质。为了将来更好地开展硅同位素的研究,急需对新的标准物质进行高精度的硅同位素测量。在对不同类型的样品分析其同位素组成时,多会采用与其本身基质元素类似的标准物质。例如,分析玄武岩时,多选取玄武岩标准物质;分析土壤时,多选取土壤标准物质;分析沉积物时,则选取成分类似的沉积物标准物质。目前,硅同位素地球化学涉及的样品主要集中在火成岩(从基性到酸性)、变质岩、沉积岩(沉积物)。因此,为了适用于不同的研究方向,本文对火成岩、变质岩、沉积岩、河流和海洋沉积物以及土壤在内的30个国家标准物质进行了精确的硅同位素分析,这些标准物质的化学成分分布广泛,种类齐全,可拟对硅同位素的标准样品数据库进行补充,也为不同实验室间硅同位素数据比较提供更多的选择。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和主要试剂

硅同位素分析所用仪器为Neptune Plus型多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS,美国ThermoFisher公司)。实验所用的盐酸、硝酸均为美国ThermoFisher公司生产的超纯酸,并经过亚沸腾装置进行二次纯化。实验中所用的水均经过Millipore系统纯化,电阻率为 $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ (以下称为“二次超纯水”)。氢氧化钠用作助熔剂(成都艾科达化学试剂有限公司生产,批号202006151),纯度为99.5%。离子交换色谱柱使用的树脂为AG50W-X12阳离子交换树脂(200~400目,Bio-Rad公司)。

实验过程需要的器材为:含盖银坩埚(容积10mL),聚四氟乙烯材质(PFA)溶样罐(容积50mL,南京滨正红仪器有限公司),聚四氟乙烯材质杯子(30mL和15mL,Savillex公司),以及聚乙烯(PE)材质的枪头和离心管。在对样品进行溶解和分离纯化之前,需要在超净实验室对上述耗材清洗干净。其中:银坩埚需要加入约200mg氢氧化钠,盖上盖子后在马弗炉内于730℃加热10min,之后用二次超纯水将其清洗干净;溶样罐和杯子需要置于120℃电热板上酸洗和水洗;离心管和枪头需要用体积比10%的硝酸静置泡两天。

### 1.2 样品消解

样品粉末的溶解采用的方法是碱熔法<sup>[11]</sup>,在银坩埚内称取约3~5mg样品粉末与约200mg氢氧化钠助熔剂充分混合,置于马弗炉中于730℃下加热10min,待银坩埚冷却后用二次水清洗银坩埚的外壁和底侧,之后放入50mL溶样罐中,加入20mL二次超纯水,在常温下静置过夜。

为保证实验室分析误差降到最低<sup>[19]</sup>,样品的化学分离与提纯过程均在中国科学技术大学中国科学院壳幔物质与环境重点实验室的超净化学实验室(ISO-class 6)完成。次日观察样品是否溶解完全,若银坩埚底部存在一些不溶的深色沉淀,超声将其溶解完全后,将溶液转移至干净溶样罐中(标记为母液)。用总共25mL二次超纯水,分两次冲洗银坩埚和漏斗内壁,保证样品溶液充分转移。之后加入约0.5mL二次蒸馏硝酸(15.4mol/L)对母液进行酸化,使母液pH值保持在1~2,最终样品母液的体积约为45mL。

### 1.3 化学纯化

本实验硅的化学分离与纯化过程通过一次阳离

子层析色谱柱来完成,采用2mL的G50W-X12阳离子交换树脂(200~400目),在树脂柱清洗过程中,溶液加入要遵循少量多次的原则<sup>[20]</sup>,具体流程见表1。

表1 硅的化学纯化流程

Table 1 Chemical purification method of silicon

淋洗液	使用体积 (mL)	实验目的
6mol/L 硝酸	3	清洗树脂
6mol/L 硝酸	3	清洗树脂
6mol/L 硝酸	3	清洗树脂
二次超纯水	2	清洗树脂, 调节 pH 值
二次超纯水	3	清洗树脂, 调节 pH 值
二次超纯水	3	检验滤出液 pH 值为中性
样品母液	1	上样接硅
二次超纯水	3	接硅
二次超纯水	3	接硅

水洗平衡树脂之后,即可开始上样,上样量为1mL母液。在上样同时即开始接取样品,之后再加入两次3mL二次超纯水,用来淋洗硅,最终总的接样量为7mL。在上机测试前需要再加0.8mL体积的5%(*m/m*)硝酸,使上机测试溶液中保持为0.5%(*m/m*)硝酸介质。

#### 1.4 质谱测量

硅同位素组成是由中国科学技术大学中国科学院壳幔物质与环境重点实验室的多接收电感耦合等离子体质谱仪测定的。仪器主要工作条件见表2。仪器的进样系统包括PFA材质雾化器(50μL/min, ESI)、石英材质的双路气旋式雾室(ESI)、H截取锥以及Ni Jet样品锥(美国ThermoFisher公司)。硅的三种稳定同位素<sup>28</sup>Si<sup>+</sup>、<sup>29</sup>Si<sup>+</sup>、<sup>30</sup>Si<sup>+</sup>分别由L3、C和H3三个法拉第杯接取。测试采用高分辨率模式,能够很好地区分干扰离子团(<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>+</sup>、<sup>14</sup>N<sup>16</sup>O<sup>+</sup>等)与硅同位素的信号,从而排除多原子离子对硅同位素测试的干扰。在进行硅同位素测量时,仪器有很高的灵敏度<sup>[21]</sup>,<sup>28</sup>Si信号强度约5V/(μg/g)。

硅同位素测量过程中仪器产生的质量歧视效应由样品-标样间插法(SSB)校正,使用的间插标样为国际标准物质NBS-28。该间插标样为二氧化硅粉末,也需要采用与样品同样的消解和化学纯化过程,所得的上机测试溶液也用0.5%(*m/m*)硝酸介质进行稀释。测试时,样品和间插标样的溶液浓度为3μg/g。样品都至少进行3次重复测量,每次测量1个block,采集40个数据点,每个数据的积分时间为4.194s。间插国际标准物质NBS-28的硅浓度需要

表2 MC-ICP-MS仪器测试Si同位素的主要工作条件

Table 2 Operating conditions for Si isotopic determination of MC-ICP-MS instrument

工作参数	实验条件	工作参数	实验条件
射频功率	1200W	锥	H截取锥和Ni Jet样品锥
冷却气流速	~16L/min	雾化器	PFA雾化器(50μL/min)
辅助气流速	~0.8L/min	雾室	双路气旋式石英雾室
样品气流速	~1.0L/min	杯结构	L3( <sup>28</sup> Si), C( <sup>29</sup> Si), H3( <sup>30</sup> Si)
灵敏度	<sup>28</sup> Si为~5V/(μg/g)	分辨率	高分辨(>6000)

与待测样品的硅浓度进行匹配,要求两者的浓度尽量一致。而为了避免不同样品之间的交叉污染,在每两个样品测量之间都需要用0.5%(*m/m*)硝酸对进样系统进行彻底的清洗直至<sup>28</sup>Si信号低于10mV。测量结果以δ的形式表示:

$$\delta^{30}\text{Si} = \left[ \frac{R_{\text{样品}}}{R_{\text{NBS-28}}} - 1 \right] \times 1000\%$$

式中:  $R = {}^{30}\text{Si}/{}^{28}\text{Si}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅同位素测量准确性和精确性检验

本实验室对玄武岩标样BHVO-2和石英标样USTC-Si进行了长期的分析测量以监控实验室的长期外部精度。标样BHVO-2的δ<sup>30</sup>Si长期分析结果为-0.29‰±0.06‰(2SD, n=320),石英标样USTC-Si的δ<sup>30</sup>Si长期分析结果为-0.07‰±0.06‰(2SD, n=117)。本次研究中测量的所有标准物质的δ<sup>29</sup>Si值与δ<sup>30</sup>Si值两者之间呈线性关系,相关性为δ<sup>29</sup>Si=(0.529±0.011)δ<sup>30</sup>Si+(0.016±0.005)(R<sup>2</sup>=0.987),符合理论计算的平衡分馏为0.517,动力学分馏值为0.509<sup>[22]</sup>。

本次实验过程中也对USGS的两个岩石学标样(安山岩标样AGV-2和玄武岩标样BHVO-2)进行了硅同位素测量。测量结果以及前人文献报道的硅同位素数据列于表3。本次测量的国际标样AGV-2和BHVO-2的硅同位素组成与前人文献中报道的数据在误差范围内一致,说明了本次测量数据的可靠性。

本次实验还随机选取2个标准物质进行重复检测(表4)。这两个样品各称取两份,单独溶样和进行化学纯化。结果显示,标准物质GBW07113及其重复样GBW07113R的δ<sup>30</sup>Si值分别为-0.21‰±0.08‰(n=3)和-0.18‰±0.04‰(n=3),在误差范围内一

表3 国际标准物质的硅同位素组成测量结果

Table 3 Silicon isotopic compositions of reference materials with different laboratories and our data

标准物质 编号	$\delta^{29}\text{Si}$ (‰)	2SD (‰)	$\delta^{30}\text{Si}$ (‰)	2SD (‰)	n	来源文献
AGV-2 (安山岩)	-0.08	0.04	-0.19	0.07	9	本文研究
	-0.10	0.03	-0.21	0.07	11	Savage 等 <sup>[23]</sup> (2011)
	-0.07	0.05	-0.15	0.06	6	Zambardi 等 <sup>[24]</sup> (2011)
	-0.09	0.06	-0.21	0.07	3	Yu 等 <sup>[25]</sup> (2018)
BHVO-2 (玄武岩)	-0.14	0.05	-0.29	0.05	27	本文研究
	-0.14	0.05	-0.27	0.10	192	Savage 等 <sup>[12]</sup> (2010)
	-0.14	0.05	-0.27	0.08	42	Zambardi 等 <sup>[24]</sup> (2011)
	-0.15	0.03	-0.30	0.05	24	Yu 等 <sup>[25]</sup> (2018)

注: 2SD 为一份溶液测量 n 次的标准偏差的 2 倍。

致; 标准物质 GBW07301a 及其重复样 GBW07301aR 的  $\delta^{30}\text{Si}$  值分别为  $-0.20\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$  ( $n = 3$ ) 和  $-0.18\text{‰} \pm 0.02\text{‰}$  ( $n = 3$ ), 也在误差范围内一致。这

些结果进一步证明了本次测量数据的可靠性。

## 2.2 国家标准物质(GBW)的硅同位素组成

本文测量的国家标准物质根据样品种类和性质不同, 可以分为火成岩、变质岩、沉积岩、河流沉积物以及土壤这五类 [ 具体分类见表 4 及 An 等 (2020)<sup>[26]</sup> ]。其中火成岩样品 11 个, 分别为: 超基性岩(2 个)、玄武岩、辉长岩、辉绿岩、安山岩、粗面安山岩、花岗闪长岩、霓石正长岩、流纹岩、花岗岩,  $\text{SiO}_2$  含量变化范围为 34.34%~72.83%; 变质岩样品有 2 个, 分别为角闪岩和花岗片麻岩,  $\text{SiO}_2$  含量分别为 49.62% 和 66.27%; 沉积岩样品有 2 个, 分别为页岩和石英砂岩,  $\text{SiO}_2$  含量分别为 59.23% 和 90.36%; 河流和海洋沉积物样品有 6 个,  $\text{SiO}_2$  含量变化范围为 54.00%~88.89%; 土壤样品有 9 个,  $\text{SiO}_2$  含量从 32.69%(砖红壤) 变化至 78.30%(砂壤)。

表4 30个国家标准物质(GBW)的硅同位素组成

Table 4 Silicon isotopic composition of thirty Chinese geological reference materials (GBW)

样品类型	标准物质编号	岩石类型	$\delta^{29}\text{Si}$ (‰)	2SD (‰)	$\delta^{30}\text{Si}$ (‰)	2SD (‰)	n	$\text{SiO}_2$ 含量 (%)
火成岩序列	GBW07101	超基性岩 (Ultramafic)	-0.16	0.08	-0.37	0.06	3	34.34
	GBW07102	超基性岩 (Ultramafic)	-0.11	0.09	-0.29	0.03	3	37.75
	GBW07103	花岗岩 (Granite)	-0.07	0.03	-0.23	0.06	3	72.83
	GBW07104	安山岩 (Andesite)	-0.05	0.04	-0.15	0.05	3	60.62
	GBW07105	玄武岩 (Basalt)	-0.13	0.05	-0.20	0.06	3	44.64
	GBW07109	霓石正长岩 (Ijolite syenite)	-0.10	0.03	-0.29	0.02	3	54.48
	GBW07110	粗面安山岩 (Trachyte andesite)	-0.01	0.09	-0.07	0.01	3	63.06
	GBW07111	花岗闪长岩 (Granodiorite)	-0.15	0.04	-0.31	0.06	3	59.68
	GBW07112	辉长岩 (Gabbro)	-0.09	0.01	-0.19	0.04	3	35.69
	GBW07113	流纹岩 (Rhyolite)	-0.09	0.05	-0.21	0.08	3	72.78
	GBW07113R	流纹岩 (Rhyolite)	-0.07	0.08	-0.18	0.04	3	72.78
	GBW07123	辉绿岩 (Diabase)	-0.17	0.04	-0.28	0.06	3	49.88
变质岩序列	GBW07121	花岗片麻岩 (Granite gneiss)	-0.07	0.07	-0.19	0.06	3	66.27
	GBW07122	角闪岩 (Amphibolite)	-0.15	0.01	-0.27	0.05	3	49.62
沉积岩序列	GBW07106	石英砂岩 (Quartz sandstone)	-0.15	0.01	-0.27	0.05	3	90.36
	GBW07107	页岩 (Shale)	-0.08	0.02	-0.16	0.04	3	59.23
河水/海洋沉积物系列	GBW07301a	河流沉积物 (Stream sediment)	-0.12	0.01	-0.20	0.04	3	59.07
	GBW07301aR	河流沉积物 (Stream sediment)	-0.11	0.01	-0.18	0.02	3	59.07
	GBW07309	河流沉积物 (Stream sediment)	-0.12	0.12	-0.22	0.06	3	64.89
	GBW07310	排水沉积物 (Drainage sediment)	0.47	0.07	0.85	0.01	3	88.89
	GBW07312	河流沉积物 (Stream sediment)	-0.12	0.11	-0.22	0.02	3	77.29
	GBW07314	近岸海洋沉积物 (Offshore marine sediment)	-0.11	0.08	-0.29	0.05	3	61.91
	GBW07333	海洋沉积物 (Marine sediment)	-0.21	0.10	-0.42	0.06	3	54.00
土壤序列	GBW07402	栗色土壤 (Chestnut soil)	-0.07	0.06	-0.18	0.05	3	73.35
	GBW07405	黄红色土壤 (Yellow-red soil)	-0.33	0.04	-0.68	0.03	3	52.57
	GBW07407	砖红壤 (Latosol)	-0.95	0.01	-1.82	0.03	3	32.69
	GBW07408	黄土 (Loess)	-0.09	0.02	-0.19	0.03	3	58.61
	GBW07423	湖成沉积土壤 (Lacustrine deposit)	-0.14	0.02	-0.29	0.04	3	61.69
	GBW07425	土壤 (Soil)	-0.12	0.05	-0.23	0.05	3	69.42
	GBW07426	来自上覆地区的土壤 (Soil from overburden region)	-0.06	0.03	-0.22	0.07	3	60.01
	GBW07427	土壤 (Soil)	-0.08	0.02	-0.22	0.05	3	64.88
	GBW07446	砂壤 (Sandy soil)	-0.08	0.07	-0.14	0.04	3	78.30

注: GBW07113R 和 GBW07113、GBW07301a 和 GBW07301aR 是单独称样的一对重复样。

本研究中样品的  $\delta^{30}\text{Si}$  值范围从  $-1.82\text{\textperthousand} \pm 0.03\text{\textperthousand}$  (GBW07407) 变化至  $0.85\text{\textperthousand} \pm 0.01\text{\textperthousand}$  (GBW07310) (表 4 和图 1), 硅的同位素变化范围是实验室测量精度  $0.06\text{\textperthousand}$  的 44 倍。变化范围最大的为河流/海洋沉积物样品和土壤样品, 说明自然风化、沉积等低温过程会造成显著的硅同位素分馏。

## 2.2.1 火成岩标准物质的硅同位素组成

本次研究的 11 个火成岩标准物质的  $\delta^{30}\text{Si}$  值变化范围为  $-0.37\text{\textperthousand}$  至  $-0.07\text{\textperthousand}$  (表 4 和图 1), 均落在大陆上地壳的硅同位素范围之内<sup>[27]</sup> ( $\delta^{30}\text{Si} = -0.25\text{\textperthousand} \pm 0.16\text{\textperthousand}$ )。

前人研究表明, 在岩浆演化过程中, 硅同位素组成与  $\text{SiO}_2$  含量存在正相关关系, 并由此得出一条经验的岩浆分异线<sup>[23]</sup> [ $\delta^{30}\text{Si} (\text{\textperthousand}) = 0.0056 \times \text{SiO}_2 - 0.567$ ]。火成岩的硅同位素组成与  $\text{SiO}_2$  含量大多落在这条分异线上。但前人也有研究发现, 一些 S 型花岗岩具有较低的  $\delta^{30}\text{Si}$  值 ( $-0.40\text{\textperthousand}$  ~  $-0.25\text{\textperthousand}$ ), 可能反映了源区中低  $\delta^{30}\text{Si}$  沉积物的混入<sup>[28-29]</sup>。在本次研究的 11 个火成岩样品中,  $\delta^{30}\text{Si}$  与  $\text{SiO}_2$  含量间并没有明显的相关性(图 2), 说明除了岩浆演化过程, 很可能还有其他过程影响这些样品的硅同位素组成。

## 2.2.2 变质岩标准物质的硅同位素组成

2 个变质岩标准物质的硅同位素组成在误差范围内没有明显差异(图 1), GBW07121 花岗片麻岩的硅同位素  $\delta^{30}\text{Si}$  值为  $-0.19\text{\textperthousand} \pm 0.06\text{\textperthousand}$ , GBW07122

角闪岩的硅同位素  $\delta^{30}\text{Si}$  值为  $-0.27\text{\textperthousand} \pm 0.05\text{\textperthousand}$ , 都落在大陆上地壳的变化范围内, 接近大陆上地壳的平均组成  $\delta^{30}\text{Si} = -0.25\text{\textperthousand} \pm 0.16\text{\textperthousand}$ 。说明在这两个花岗片麻岩和角闪岩的形成过程中, 存在有限的硅同位素分馏。这也与前人的研究一致, 即硅同位素在变质和交代等地质过程中不易受到影响, 能较好地保留古老物质的原始信息<sup>[30-31]</sup>, 可以很好地示踪俯冲再循环过程。然而, 仅有两个样品不能很好地代表各种复杂的变质过程, 未来需要对更多类型的变质岩进行更详细的研究, 以追踪变质事件中硅同位素的行为。

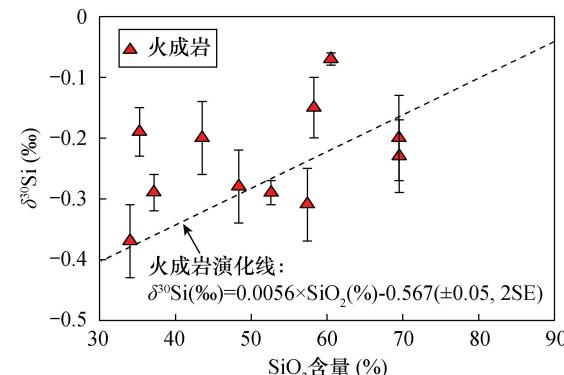


图 2 火成岩标准物质  $\delta^{30}\text{Si}$  值和  $\text{SiO}_2$  相关性, 虚线为 Savage 等<sup>[23]</sup>中得到的岩浆演化线

Fig. 2  $\delta^{30}\text{Si}$  vs  $\text{SiO}_2$  (%) of igneous rocks analyzed in this study. The dotted line represents ‘the igneous array’ (Savage, et al<sup>[23]</sup>).

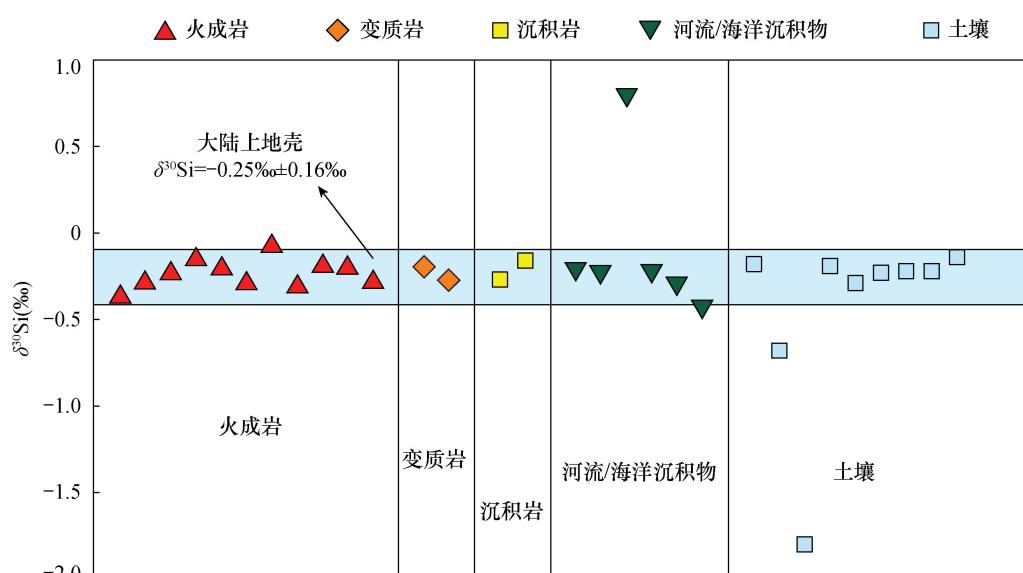


图 1 国家标准物质的  $\delta^{30}\text{Si}$  值与大陆上地壳的对比, 其中浅蓝色阴影部分为大陆上地壳的  $\delta^{30}\text{Si}$  变化范围<sup>[27]</sup>

Fig. 1  $\delta^{30}\text{Si}$  values of GBW reference materials. The blue shaded area represents  $\delta^{30}\text{Si}$  variation of the upper continental crust<sup>[27]</sup>.

### 2.2.3 沉积岩标准物质的硅同位素组成

2个沉积岩国家标准物质为石英砂岩和页岩。石英砂岩GBW07106的 $\text{SiO}_2$ 含量为90.36%,原岩除了含有石英外,还包括少量的白云母。石英砂岩是碎屑物质经长期或反复侵蚀、搬运的产物。页岩GBW07107的 $\text{SiO}_2$ 含量为59.23%,其形成涉及许多复杂的过程,如化学和物理侵蚀、搬运、沉积和成岩作用。石英砂岩和页岩的硅同位素变化不大,硅同位素 $\delta^{30}\text{Si}$ 值对应分别为 $-0.27\pm0.05\text{\textperthousand}$ 和 $-0.16\pm0.04\text{\textperthousand}$ ,也落在大陆上地壳的变化范围内,可能代表其源区物质在风化和转移过程中没有发生硅同位素分馏。

### 2.2.4 河流/海洋沉积物标准物质的硅同位素组成

6个河流和海洋沉积物标准物质的 $\text{SiO}_2$ 含量范围为54.00%~88.89%。这些样品中,GBW07310具有第二高的 $\text{SiO}_2$ 含量(88.89%)和最重的硅同位素组成( $\delta^{30}\text{Si}$ 值为 $0.85\pm0.01\text{\textperthousand}$ )。GBW07310是取自广西宜山支流的河流沉积物,其偏重的硅同位素可能代表了源区物质的特征。前人研究表明,硅酸盐溶解时,溶解态的硅倾向富集偏重的硅同位素<sup>[32]</sup>。当这些溶解态的硅沉淀下来,则可能形成GBW07310这样具有偏重硅同位素组成的沉积物。除了支流沉积物样品GBW07310具有较高的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值,其余5个样品的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值均在大陆上地壳范围之内(图1)。

### 2.2.5 土壤标准物质的硅同位素组成

土壤是地球表层生态系统中的重要组成部分,它是在非常复杂的地质过程中形成的集有机物、气体、土壤溶液和多种矿物的混合物。在土壤经历原生矿物破碎及分解、次生黏土矿物的形成以及与生物有关的活动等过程中,有可能会造成硅同位素分馏,因此硅同位素可以成为研究土壤形成演化的一个潜在工具。

本次研究的9个土壤标准物质反映了不同的陆源、气候条件以及成岩过程。除了黄红色土壤GBW07405和砖红壤GBW07407显示出明显偏轻的硅同位素组成,其余7种土壤 $\delta^{30}\text{Si}$ 值均在大陆上地壳范围之内。图3显示,土壤的硅同位素组成与化学蚀变指数(CIA)具有一定的相关性。随着CIA值的增高,土壤的硅同位素组成逐渐偏轻。黄红色土壤GBW07405是在湖南七宝山潮湿的山地采样,底部基岩为花岗斑岩,CIA值为92.62,其 $\delta^{30}\text{Si}$ 测量值为 $-0.68\pm0.03\text{\textperthousand}$ ,与前人测得的 $\delta^{30}\text{Si}=-0.69\text{\textperthousand}$

0.08%结果一致<sup>[33]</sup>。砖红壤GBW07407采自雷州半岛,下伏基岩为玄武岩,CIA值为98.54,其 $\delta^{30}\text{Si}$ 测量值为 $-1.82\pm0.03\text{\textperthousand}$ ,与前人测得的 $\delta^{30}\text{Si}=-1.82\pm0.17\text{\textperthousand}$ 结果在误差范围内一致<sup>[34]</sup>。这两个样品的风化程度均很高,硅同位素都明显偏轻。这表明在强风化过程中,这两类土壤经历过脱硅作用,较重的硅同位素从土壤中浸出,导致残留土壤富集偏轻的硅同位素<sup>[35-36]</sup>。

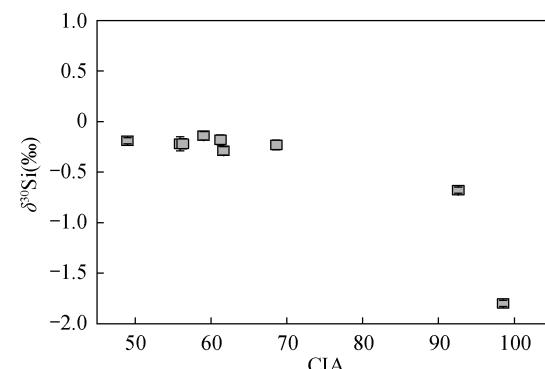


图3 土壤标样 $\delta^{30}\text{Si}$ 值与化学蚀变指数(CIA)关系图

Fig. 3 Correlation between  $\delta^{30}\text{Si} (\text{\textperthousand})$  value and CIA (chemical index of alteration) of soil samples.

## 3 结论

本研究提供了30个国家标准物质的高精度硅同位素数据,补充了地质样品硅同位素组成的数据。这些标准物质硅同位素数据显示:河流沉积物GBW07310具有很高的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值,为 $0.85\pm0.01\text{\textperthousand}$ ,说明其可能由溶解态的硅沉淀形成,这些溶解态的硅富集偏重的硅同位素;而高度风化的黄红色土壤GBW07405和砖红壤GBW07407具有较低的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值,分别为 $-0.68\pm0.03\text{\textperthousand}$ 和 $-1.82\pm0.03\text{\textperthousand}$ ,说明风化脱硅过程可能导致偏重的硅同位素丢失。其余大部分标准物质的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值变化范围在 $-0.42\text{\textperthousand}$ ~ $-0.07\text{\textperthousand}$ 之间,基本落在大陆上地壳的变化范围内。11个火成岩样品的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值与 $\text{SiO}_2$ 含量间并没有明显的相关性,说明除了岩浆演化过程,可能有其他过程影响这些样品的硅同位素组成。

在USGS标样已告罄的情况下,这些高精度的国家标准物质硅同位素数据的报道,将为全球不同实验室的硅同位素测试提供基础数据,为后续在不同领域开展硅同位素研究奠定坚实的基础。

## 4 参考文献

- [1] MacDonad R. Silicon in igneous and metamorphic rocks [M]//Aston S R. Silicon geochemistry and biogeochemistry. London:Pergamon Press Inc,1983:248.
- [2] McDonough W F. Compositional model for the Earth's core[J]. Treatise on Geochemistry,2003,2:547-568.
- [3] Poitrasson F. Silicon isotope geochemistry[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry,2017,82(1):289-344.
- [4] Nelson D M D, Tréguer P, Brzezinski M A, et al. Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: Revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation [J]. Global Biogeochemical Cycles, 1995,9(3):359-372.
- [5] Barnes I L, Moore L J, Machlan L A, et al. Absolute isotopic ratios and atomic weight of a reference sample of silicon[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards,1975,79:727-735.
- [6] Reynolds J H, Verhoogen J. Natural variations in the isotopic constitution of silicon [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1953,3(5):224-234.
- [7] Douthitt C B. The geochemistry of the stable isotopes of silicon[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1982,46(8):1449-1458.
- [8] Moliniv-elsko C, Mayeda T K, Clayton R N. Isotopic composition of silicon in meteorites [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1986,50(12):2719-2726.
- [9] Ding T P. Analytical methods for silicon isotope determinations [M]//de Groot P A. Handbook of stable isotope analytical techniques. Elsevier B V, 2004: 523-537.
- [10] Basile-Doelsch I, Meunier J D, Paron C. Another continental pool in the terrestrial silicon cycle[J]. Nature,2005,433(7024):399-402.
- [11] Georg R B, Reynolds B C, Frank M, et al. New sample preparation techniques for the determination of Si isotopic compositions using MC-ICPMS [J]. Chemical Geology,2006,235(1-2):95-104.
- [12] Savage P S, Georg R B, Armytage R M G, et al. Silicon isotope homogeneity in the mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters,2010,295(1-2):139-146.
- [13] Yuan H L, Cheng C, Chen K Y, et al. Standard-sample bracketing calibration method combined with Mg as an internal standard for silicon isotopic compositions using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Acta Geochimica,2016,35(4):421-427.
- [14] 程琤,陈开运,包志安,等.大型多接收等离子体质谱测定地质样品的硅同位素[J].矿物岩石地球化学通报,2016,35(3):454-457.
- Cheng C, Chen K Y, Bao Z A, et al. Determination of Si isotopic compositions of geological samples using high resolution multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry,2016,35(3):454-457.
- [15] 王俊霖,王微,魏海珍.高精度硅同位素分析方法研究进展[J].高校地质学报,2021,27(3):275-288.
- Wang J L, Wang W, Wei H Z. Progress in high precision analytical approaches of silicon isotope [J]. Geological Journal of China Universities,2021,27(3):275-288.
- [16] Armytage R M G, Georg R B, Savage P S, et al. Silicon isotopes in meteorites and planetary core formation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75 ( 13 ): 3662-3676.
- [17] Zambardi T, Poitrasson F, Corgne A, et al. Silicon isotope variations in the inner Solar system: Implications for planetary formation, differentiation and composition [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2013,121:67-83.
- [18] Chen A X, Li Y H, Chen Y, et al. Silicon isotope composition of subduction zone fluids as recorded by jadeites from Myanmar[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology ,2020,175:6.
- [19] 王学求,张勤,白金峰,等.地球化学基准与环境监测实验室分析指标对比与建议[J].岩矿测试,2020,39(1):1-14.
- Wang X Q, Zhang Q, Bai J F, et al. Comparison of laboratory analysis parameters and guidelines for global geochemical baselines and environmental monitoring [J]. Rock and Mineral Analysis,2020,39(1):1-14.
- [20] 李津,唐索寒,马健雄,等.金属同位素质谱中分析样品处理的基本原则和方法[J].岩矿测试,2021,40(5):627-636.
- Li J, Tang S H, Ma J X, et al. Principles and treatment methods for metal isotopes analysis [ J ]. Rock and Mineral Analysis,2021,40(5):627-636.
- [21] 李超,王登红,屈文俊,等.关键金属元素分析测试技术方法应用进展 [ J ]. 岩矿测试, 2020, 39 ( 5 ): 658-669.
- Li C, Wang D H, Qu W J, et al. A review and perspective on analytical methods of critical metal elements [ J ]. Rock and Mineral Analysis,2020,39(5):658-669.
- [22] Young E D, Galy A, Nagahara H. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance [ J ]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66 ( 6 ): 1095-1104.
- [23] Savage P S, Georg R B, Williams H M, et al. Silicon

- isotope fractionation during magmatic differentiation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75 ( 20 ): 6124–6139.
- [24] Zambardi T, Poitrasson F. Precise determination of silicon isotopes in silicate rock reference materials by MC-ICP-MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2011, 35(1):89–99.
- [25] Yu H M, Li Y H, Gao Y J, et al. Silicon isotopic compositions of altered oceanic crust: Implications for Si isotope heterogeneity in the mantle [J]. *Chemical Geology*, 2018, 479:1–9.
- [26] An Y J, Li X, Zhang Z F. Barium isotopic compositions in thirty-four geological reference materials analysed by MC – ICP – MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2020, 44(1):183–199.
- [27] Savage P S, Georg R B, Williams H M, et al. The silicon isotope composition of the upper continental crust [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 109:384–399.
- [28] Savage P S, Georg R B, Williams H M, et al. The silicon isotope composition of granites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 92:184–202.
- [29] Liu X C, Li X H, Liu Y, et al. Insights into the origin of purely sediment-derived Himalayan leucogranites: Si–O isotopic constraints [J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(19): 1243–1245.
- [30] André L, Cardinal D, Alleman L Y, et al. Silicon isotopes in ~ 3. 8Ga West Greenland rocks as clues to the Eoarchean supracrustal Si cycle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 245(1–2):162–173.
- [31] Savage P S, Georg R B, Williams H M, et al. Silicon isotopes in granulite xenoliths: Insights into isotopic fractionation during igneous processes and the composition of the deep continental crust [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013b, 365:221–231.
- [32] Frings P J, Rocha C D L, Struyf E, et al. Tracing silicon cycling in the Okavango Delta, a sub-tropical flood-pulse wetland using silicon isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 142:132–148.
- [33] Zeng Z, Sun Y F, Tang H Y, et al. Silicon isotope compositions of reference materials for soils and sediments determined by MC – ICP – MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2021, 46(1):117–127.
- [34] Delvigne C, Guihou A, Schuessler J A, et al. Silicon isotope analyses of soil and plant reference materials: An inter-comparison of seven laboratories [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2021, 45(3):525–538.
- [35] Pogge von Strandmann P A P, Opfergelt S, Lai Y L, et al. Lithium, magnesium and silicon isotope behaviour accompanying weathering in a basaltic soil and pore water profile in Iceland [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 339:11–23.
- [36] Cornelis J T, Weis D, Opfergelt S, et al. Past and current geochemical conditions influence silicon isotope signatures of pedogenic clay minerals at the soil profile scale, Ethiopia [J]. *Chemical Geology*, 2019, 524:174–183.

## Determination of Silicon Isotopic Compositions of Rock and Soil Reference Materials by MC-ICP-MS

YANG Lin<sup>1</sup>, SHI Zhen<sup>1</sup>, YU Huimin<sup>1,2\*</sup>, HUANG Fang<sup>1,2</sup>

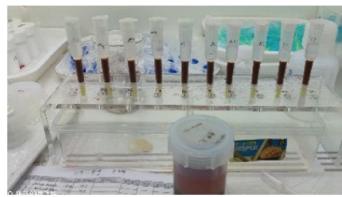
(1. Key Laboratory of Crust–Mantle Materials and Environments, Chinese Academy of Sciences; School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;  
 2. Center for Excellence in Comparative Planetology, Chinese Academy of Sciences; University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

### HIGHLIGHTS

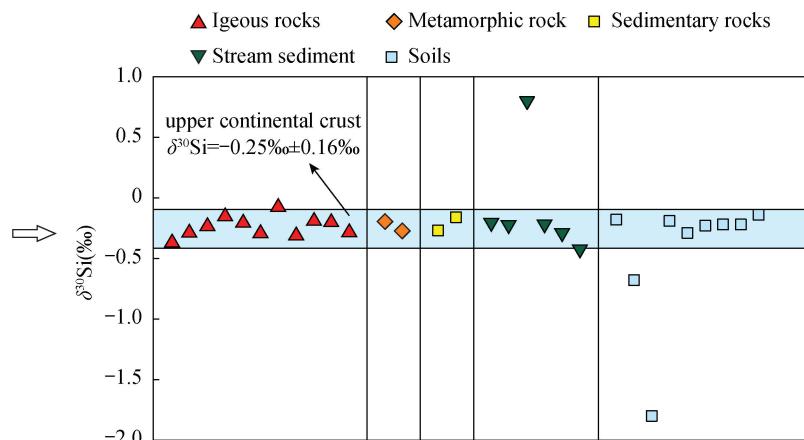
- (1) Alkali fusion method is a simple and safe method, which can effectively decompose samples, including silicate rocks, sediments and soils, for Si isotope analysis.
- (2) The Si isotopes of 30 GBW reference materials were analyzed using MC-ICP-MS with high-precision and accuracy.
- (3) This study builds up a useful database for Si isotopes, which can be used for interlaboratory comparison.



Alkali fusion method



Chemical purification method of silicon



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** With the analytical technique development, the precision of Si isotopes analysis increases rapidly. Silicon isotopes are widely used in geochemistry, cosmochemistry, environmental chemistry and so on, and can be used to trace the circulation of crust–mantle material, the source of subducting fluid, and constrain the origin and evolution of the moon and extraterrestrial materials. To compare the precision and accuracy of Si isotope analysis results in different laboratories, it is necessary to analyze Si isotopes of reference materials with published Si isotope data. As generally used USGS reference materials are currently unavailable, it is important to report Si isotopes of new reference materials.

**OBJECTIVES:** In order to continuously conduct research in various fields with high-precision silicon isotope data, by providing a supply of new reference materials. Silicon isotopes of 30 GBW reference materials with different compositions, including 11 igneous rocks, 2 sedimentary rocks, 2 metamorphic rocks, 6 river/marine sediments and 9 soils, were analyzed. The SiO<sub>2</sub> content of these reference materials ranged from 32.69% to 90.36%, covering the variation range of most natural samples.

**METHODS:** Alkali fusion method was used for sample digestion. Approximately 3–5mg of sample powder and 200mg of powdery NaOH were weighed in a 10mL silver crucible and heated. The Si purification was obtained using cation exchange resin AG50W-X12. 6mol/L HNO<sub>3</sub> and ultrapure water were used to clean the resin before sample loading. Silicon isotopes were measured by multi-collector inductively coupled plasma–mass spectrometry (MC-ICP-MS, Neptune Plus) at the laboratory in the University of Science and Technology of China (USTC), and the instrument mass bias was corrected by standard–sample–standard method, with a bracketing standard of NBS-28. The long-term reproducibility (over two years) of Si isotope analysis of one in-house standard (USTC-Si) and one international rock reference material (BHVO-2) were represented, with the δ<sup>30</sup>Si values of USTC-Si and BHVO-2 of  $-0.07\text{\textperthousand} \pm 0.06\text{\textperthousand}$  ( $n=117$ , 2SD) and  $-0.29\text{\textperthousand} \pm 0.06\text{\textperthousand}$  ( $n=320$ , 2SD), respectively. During Si isotope analysis, two rock reference materials BHVO-2 and AGV-2 were also analyzed to ensure the precision and accuracy of the data. The Si isotopic compositions of BHVO-2 and AGV-2 were consistent with the reported data in the previous literature (Figure 3), demonstrating the reliability of this measurement.

**RESULTS:** Except one sediment and two soil samples, the δ<sup>30</sup>Si values of most reference materials analyzed in this study range from  $-0.42\text{\textperthousand}$  to  $-0.07\text{\textperthousand}$ , within the range of upper continental crust. The drainage sediment GBW07310 has the highest δ<sup>30</sup>Si value ( $0.85\text{\textperthousand} \pm 0.01\text{\textperthousand}$ ), while the yellow-red soil GBW07405 and the latosol GBW07407 have the lowest δ<sup>30</sup>Si values of  $-0.68\text{\textperthousand} \pm 0.03\text{\textperthousand}$  and  $-1.82\text{\textperthousand} \pm 0.03\text{\textperthousand}$ , respectively.

**CONCLUSIONS:** The high-precision Si isotope data of 30 GBW reference materials helps replenish the database for Si isotope analysis. The Si isotope data of these standard materials show that the river sediment GBW07310 has a very high  $\delta^{30}\text{Si}$  value of  $-1.82\text{\textperthousand} \pm 0.03\text{\textperthousand}$ , indicating that it may be formed by dissolved silicon precipitation, which are enriched in heavy Si isotopes; while highly weathered yellow-red soil GBW07405 and the latosol GBW07407 have the lowest  $\delta^{30}\text{Si}$  values of  $-0.68\text{\textperthousand} \pm 0.03\text{\textperthousand}$  and  $-1.82\text{\textperthousand} \pm 0.03\text{\textperthousand}$ , respectively, indicating that the weathering and desiliconization process may lead to the loss of heavy Si isotopes. The  $\delta^{30}\text{Si}$  values of most remaining reference materials analyzed in this study vary from  $-0.42\text{\textperthousand}$  to  $-0.07\text{\textperthousand}$ , within the variation range of the upper continental crust. There is no obvious correlation between  $\delta^{30}\text{Si}$  values and  $\text{SiO}_2$  contents of the 11 igneous rock reference materials, revealing that their Si isotopes were not controlled by partial melting or mineral crystallization processes, and there may be other processes which would affect the Si isotopic composition of these standards. In the case that generally used USGS reference materials have been sold out, these high-precision Si isotope data of GBW reference materials will supplement basic data for Si isotope testing in different laboratories and lay solid isotope research in various fields.

**KEY WORDS:** silicon isotopes; GBW reference materials; alkali fusion; multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry; high-precision analysis method