



中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0184.1~0184.22—1997

同位素地质样品分析方法

1997-07-01 发布

1998-01-15 实施

中华人民共和国地质矿产部 发布

序 言

同位素地质学是近几十年内快速发展起来的地质学领域里的一个新的分支学科,是当代地质学研究中的热门。作为同位素地质学研究的基础的同位素分析测试技术,也随着技术和仪器的不断发展而取得了重大突破。近年来国际上同位素地质学研究已达到很高的水平,很多方法都已进入单颗粒矿物微区分析直接测定同位素组成的阶段,同时经典分析方法的灵敏度和精确度也有了很大的提高。我国于五十年代末开始建立同位素地质实验室,相继建立了 K-Ar、U-Pb、Rb-Sr、Sm-Nd、 ^{14}C 、铀系等年代学方法和 C、H、O、S、Si 等稳定同位素分析方法,并开展了包括 Re-Os、Lu-Hf、La-Ce、裂变径迹、电子自旋共振(ESR)等年代学和 B、N 等稳定同位素在内的新方法的探索研究,建立了一大批实验室,为地质、水文、环境、能源、考古等研究提供了数以万计的同位素数据。然而纵观国内外同位素地质学的发展,迄今还没有形成公认的同位素地质样品分析方法标准,国内各实验室在分析程序 and 数据处理等方面均不同程度的存在差异,有的甚至还没有成文的分析规程,这就使同位素地质样品分析的规范化和同位素数据的对比遇到很大的困难和障碍,因此制定同位素地质样品分析方法标准既是一项重要的基本建设,也是一项紧迫的任务。

“同位素地质样品分析方法标准的制定”是地质矿产部地发(1992)267 号文下达的“1993 年地质矿产行业制定、修订标准项目计划”的项目之一,编号 TC93/SC8-93-5。

本标准按国家标准 GB 1.1—93《标准化工作导则 标准编写的基本规定》、GB 1.4—88《标准化工作导则 化学分析方法标准编写规定》和 GB 6379—86《测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性》的规范编写。

本项目由地质矿产部宜昌地质矿产研究所负责。项目组由宜昌地质矿产研究所张自超,地质研究所刘敦一和矿床地质研究所丁梯平三同志组成。项目组于 1992 年 3 月提出书面立项申请,1992 年 5 月上报项目设计书(项目任务书),地质矿产部于 1992 年 12 月正式批准下达,1993 年元月开始执行。除项目组成员外,应邀参加起草的单位和研究测试人员还有:地矿部海洋地质研究所的业渝光、赫哲、寇亚平、刁少波、和杰、王雪娥,天津地质矿产研究所的李惠民,地质研究所的张宗清、富云莲、罗修泉,矿床地质研究所的白瑞梅、万德芳、李延河,宜昌地质矿产研究所的李华芹、朱家平、庄龙池、张理刚和韩友科等同志。

本标准规定了当前国内广泛应用的地质年代学和稳定同位素地质学的大部分分析方法,计 21 项。对于同位素地质样品分析中若干共同问题的说明和要求,以《总则及一般规定》单独列出,放在各个分析方法之前,单个方法标准中一般不再重复叙述。本系列标准中的大部分分析方法标准都是在现行的行之有效的和公认的分析规程的基础上按照《标准化工作导则》的要求进行起草的。编制过程经过几次反复,首先由起草人起草了各个分析方法标准的初稿,项目组汇集并按照《标准化工作导则》的要求统一编写了《讨论稿》,再返回起草人进行讨论和修改;然后由项目组修编成《征求意见稿》,《征求意见稿》送请国内近 20 位同行专家分别审阅修改,项目组再次集中并编辑成《送审稿》,《送审稿》报请全国地质矿产标准化技术委员会岩矿测试标准样品及分析方法分技术委员会金秉慧等 21 位委员和同位素地质专家评审,项目组根据评审意见并按 GB/T 1.1—1993 的格式进一步作了重要修改,最后定稿成目前的《报批稿》。

应当说明,本标准不是同位素地质样品分析方法的全部,还有许多分析方法没有涉及,例如油气及有机物质的同位素分析由于在起草编写时不得其便未能纳入,一些近期建立的新方法,也因需要一个成熟阶段,或者还没有成为常规方法,因此也没有企图在现阶段全都纳入本标准。对于这些随后可以补充

编写相应的方法标准,以满足同位素地质样品分析技术日新月异发展的需要。最后,纳入本标准的方法既是独立的,又是“同位素地质样品分析方法(系列)标准”的组成部分。鉴于需要一个试行和考验时期,而且本标准在编写方法和格式上都是以 GB 1.1—87 为依据,与新版 GB 1.1—93 的要求有较大的差别,尚需作较大修改。因此,建议先作为地质矿产行业标准先行审批执行,然后在总结实践情况的基础上经过修改,再上报国家技术监督局作为国家标准审批。

本方法标准在编写过程中得到地质矿产部科技司与中国地质科学院实验管理处的大力支持和各有关单位和科技人员的积极参与,陈毓蔚、王松山、李喜斌、夏明、仇士华等近 20 位专家、教授帮助审阅修改,金秉慧等 21 位全国地质矿产行业标准化技术委员会委员和同位素地质专家们在百忙中认真对本标准《送审稿》进行评审,提出了很多宝贵意见,在此一并表示感谢。由于编者专业知识和水平所限,错误疏漏在所难免,诚挚地欢迎批评指正。

前 言

本标准是在总结我国长期工作实践的基础上制定的。

本标准的附录 A 和附录 B 都是标准的附录。

本标准由中华人民共和国地质矿产部提出。

本标准由中华人民共和国地质矿产部科技司归口。

本标准起草单位：地质矿产部宜昌地质研究所。

本标准主要起草人：庄龙池。

水和不含氧矿物包裹体水中氧同位素
组成的五氟化溴法测定

DZ/T 0184.20—1997

1 主题内容和适用范围

本标准规定了用五氟化溴法测定水和不含氧矿物包裹体水中氧同位素的分析方法。

本标准适用于水、萤石、硫化物矿物(闪锌矿、方铅矿等)包裹体水氧同位素组成的测定。

2 方法提要

水和不含氧矿物包裹体中水试样在真空中于 300℃ 下与纯五氟化溴进行恒温反应生成氧气,用冷冻法分离生成的 BrF_3 、 HF 等杂质组份,收集纯净的氧气,于 700℃ 在铂催化剂的作用下与石墨进行恒温反应,冷冻收集生成的二氧化碳气体,进行质谱同位素分析。

3 试剂和材料

- 3.1 去离子水。
- 3.2 盐酸,分析纯,(1+1)。
- 3.3 玻璃气体收样管,自制。
- 3.4 汽油。
- 3.5 真空油脂。
- 3.6 五氟化溴(BrF_5),化学纯。
- 3.7 液氮。
- 3.8 无水乙醇,分析纯。
- 3.9 混合冷冻剂,由 3.7 和 3.8 配制,现配现用。
- 3.10 石墨棒,光谱纯,用前用氯铂酸铵饱和溶液(3.19)处理过。
- 3.11 国际标准物质 SLAP、GISP 和 V-SMOW 标准水样。
- 3.12 工作标准物质 GBW(E)-070016,GBW(E)-070017(水样)。
- 3.13 水样进样器。
- 3.14 金属(不锈钢)二通阀门(标准螺丝接口)。
- 3.15 聚四氟乙烯垫圈。
- 3.16 钢瓶氮气或氩气。
- 3.17 石英样品管。
- 3.18 95 料玻璃管。
- 3.19 氯铂酸铵饱和溶液。
- 3.20 石灰水(桶装)。

4 仪器设备与装置

- 4.1 干燥器。
- 4.2 镍反应器。
- 4.3 恒温电热干燥箱。
- 4.4 机械真空泵,极限真空 10^{-1} Pa。
- 4.5 油扩散泵,极限真空 10^{-4} Pa。
- 4.6 五氟化溴储存罐。
- 4.7 管式电炉,自制。
- 4.8 电热丝带,自绕在真空系统金属管道上。
- 4.9 架盘天平。
- 4.10 微量水进样器, $10\mu\text{L}$ 。
- 4.11 稳压电源, 5kVA 。
- 4.12 调压器, 3kVA , 2个; 1kVA 8个。
- 4.13 热偶真空计。
- 4.14 电离真空计。
- 4.15 分析天平。
- 4.16 气体质谱计,测量精度好于 0.005% 。
- 4.17 试样制备的金属-玻璃真空系统,见附录 A(示意图)。
- 4.18 标准筛。
- 4.19 电热吹风机。

5 分析步骤

5.1 准备工作

5.1.1 水样(及水标样)的准备

5.1.1.1 毛细管的准备

分别用自来水和去离子水(3.1)清洗 95 料玻璃管(3.18),最后用无水乙醇(3.8)清洗,吹干,在氧气-汽油(或煤气)火焰上拉成毛细管,毛细管的长度一般约 60mm,其一端用火焰封死。

5.1.1.2 水标样的称重

用分析天平(4.15)称重检查水标样的重量是否与标样封装前的重量相符,以确定该水标样是否发生同位素分馏及能否使用。

5.1.1.3 取样与封装

在取水样和打开水标样之前,将水样充分摇匀,等数分钟后,开启容器,用水进样器(4.10)吸取 $6\mu\text{L}$ ~ $8\mu\text{L}$ 水样注入准备好的毛细管中,仔细检查,当毛细管待封的一端不存在水珠时,用小火将其封死。

5.1.2 不含氧矿物包裹体的处理

对于纯净的不含氧矿物包裹体样品(粒径为 0.25mm ~ 0.5mm),以去离子水(3.1)洗净,于 105°C 烘箱(4.3)内烘干 48h,取出放在干燥器(4.1)中待用。

5.1.3 五氟化溴的纯化

购买的钢瓶五氟化溴(3.6)纯度不高,含有相当数量的 CF_4 、 SiF_4 和 SF_6 ,必须经反复纯化后方能使用,方法是将五氟化溴储存罐(4.6)连接到制样系统(4.17,附录 A)金属管道上,将系统中供实验用的五氟化溴纯化镍管用机械真空泵(4.4)和油扩散泵(4.5)抽真空后,用于冰-乙醇混合冷冻剂(3.9)冷冻,隔离抽空后,打开五氟化溴储存罐(4.6)阀门,五氟化溴蒸汽自动扩散冷冻入纯化镍管中,然后关闭储存瓶阀门,从系统中撤离五氟化溴储存瓶(并放置于安全场所),冷冻入纯化镍管中的五氟化溴,在冷冻条件

下先抽低真空,再抽高真空,在真空系统中,经解冻、冷冻、转移,抽真空多次纯化,直至真空度达到 10^{-3} Pa,储存备用。

5.1.4 玻璃样品管的清洗

气体收样管(3.3)的标准磨口及活塞部分的油脂在使用2个月左右后,应预先用汽油(3.4)和无水乙醇(3.8)清洗干净,烘干后,重新涂以真空油脂(3.5),并使其密封良好,没有气纹,塞芯转动自如。

5.1.5 真空系统的准备

根据实际情况,依次用汽油(3.4)和无水乙醇(3.8)清洗制样系统(4.17,附录A)的玻璃真空系统玻璃活塞上的真空油脂,并重新涂以新的真空油脂(3.5),确保活塞密封良好,塞芯转动自如。检查金属系统(见附录A)阀门(3.14)及垫圈(3.15)的真空保存性,如发现密封不好,即应更换阀门或垫圈。对整个系统进行抽空试验,系统剩余气体压强达到 10^{-3} Pa,即符合要求,可以开始分析样品。

5.1.6 装样

5.1.6.1 水样装样

将金属系统中镍金属主管道和反应管在真空条件下充入约0.1MPa的氮(或氩)气(3.16)。然后将装有 $4\mu\text{L}\sim 8\mu\text{L}$ 水样的毛细管装入绕有加热带(4.8)的水进样器(5.10),接入真空系统,立即抽真空。用管式电炉(4.7)加热镍反应管至 300°C ,真空去气1h,并用电热丝带(4.8)将整个金属主管道加热至 100°C 去气,抽真空达到 4×10^{-3} Pa。

5.1.6.2 矿物包裹体的装样

将金属系统中镍金属主管道和反应管在真空条件下充入约0.1MPa的氮(或氩)气(3.16)。按矿物包裹体含水资料,称取相当于含水 $4\mu\text{L}\sim 8\mu\text{L}$ 的试样重量(无含水资料的情况下,一般取萤石 $20\text{g}\sim 40\text{g}$;闪锌矿、方铅矿 $30\text{g}\sim 50\text{g}$),装入石英样品管中,接入真空系统,接通真空系统抽气。

5.2 试样分析步骤

5.2.1 水样分析

给镍反应管套上液氮(3.7),打开纯化镍管之金属阀门,往反应管中冻入纯化好的五氟化溴,依次抽低真空和高真空,当真空度达到 2×10^{-3} Pa后,关闭反应管上的阀门,转动水进样器活塞,扭断水样毛细管,5min内试样水即被完全冻入反应管。撤离反应管的液氮杯,用管式电炉(4.7)将反应管加热至 300°C ,使水与五氟化溴反应20分钟。

反应完毕后,取下加热炉,用冷水使反应器迅速降至室温。然后用液氮冷冻反应器这时五氟化溴及其他反应产物均呈固态形式存在,而氧气仍呈气态。待真空抽至 2×10^{-3} Pa,打开阀门 V_{11} 将氧气从其他反应产物中分离出来。氧气连续通过 T_2 、 T_3 两个液氮冷阱进入二氧化碳转化系统。转化炉温度为 700°C ,由可控硅控制。氧气与炽热碳棒(使用前用氯铂酸铵饱和溶液(3.19)处理过)反应,生成 CO_2 。反应生成的 CO_2 ,用液氮冻结在 T_8 和 T_9 或 T_{10} 和 T_{11} 内。反应析出的氧气全部转化完毕,热偶管真空指示回升。

5.2.2 矿物包裹体水的分析

低温(根据包裹体测温资料确定温度,如无测温资料,一般用 110°C)加热样品管去气,以去除吸附水及次生包裹体水,真空度达到 2×10^{-3} Pa。

关上反应管 $R_2\sim R_5$ 的金属阀门,在 R_1 反应管上套上液氮(3.7),将石英样品管加热至 $300^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ (萤石 400°C ;闪锌矿、方铅矿 320°C)使包裹体爆裂释放出所含水分并与五氟化溴反应,爆裂时间为30min。爆裂出来的矿物包裹体水被液氮冻入反应管中,撤下反应管的液氮,换套上温度为 -70°C 的混合冷液(3.9),抽低真空和高真空,当真空达到 2×10^{-3} Pa后,关闭抽气阀门(V_3),打开镍纯化管的阀门(V_9),往反应管中冻入纯化后的五氟化溴,撤下反应管的混合冷液杯,用管式电炉(4.7)将反应管加热至 300°C ,使水与五氟化溴反应20min。

反应完毕后,取下加热炉,用冷水使反应器迅速降至室温。然后用液氮冷冻反应器这时五氟化溴及其他反应产物均呈固态形式存在,而氧气仍呈气态。待系统真空抽至 2×10^{-3} Pa,打开阀门 V_{11} 将氧气从

其他反应产物中分离出来。氧气连续通过 T_2 、 T_3 两个液氮冷阱进入二氧化碳转化系统。转化炉温度为 700°C ，由可控硅控制。氧气与炽热碳棒（碳棒使用前用氯铂酸饱和溶液（3.19）处理过）反应，生成二氧化碳。反应生成的二氧化碳，用液氮冻结在 T_8 和 T_9 或 T_{10} 和 T_{11} 内。反应析出的氧气全部转化完毕，热偶管真空指示回升。

5.2.3 产率测量

转化完毕，借冷指 CF 将生成的二氧化碳转入水银压力计 M 中测量产率。水银压力计使用前已经标定。测过产率的样品二氧化碳用液氮转入样品管 ST(3.3)中。取下收样管，送质谱同位素分析。

以 5.2.2~5.2.3 的相同程序将装于 $R_2\sim R_5$ 中的所有样品逐个进行分析。

5.2.4 废气处理

一批样品全部转化完后，将反应器中残余的五氟化溴及生成的其他挥发性产物用液氮冷冻转移至冷阱 T_1 中，为了转移完全将反应器底部加热 $150^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ 。解冻后用氩气将转移至冷阱 T_1 中的废气运送到通风橱内的石灰水桶（3.20）中。 BrF_5 、 BrF_3 等与石灰水反应生成 CaF_2 、 CaBr_2 和氧气等，避免直接排入空气中污染环境。

5.2.5 同位素质谱分析

同位素分析在气体质谱计（4.14）上进行，分析时采用三接收器同时收集质量数为 44、45 和 46 的离子，加速电压 10kV，磁场强度 3700T，灯丝发射电流 0.8mA~1.2mA。通过待测样品与工作标准（或分别与参考气）的直接比较，由连机计算机直接给出样品相对于工作标准（或参考气）的 δ^{45} 和 δ^{46} 值，试样分析按编定程序测定 6~8 组数据，计算平均值并给出测定精度。

由于标准与样品的碳同位素组成完全相同，无需进行 $\delta^{13}\text{C}$ 校正。 ^{17}O 含量很低，在一般情况下可以用 δ^{46} 值直接代表 $\delta^{18}\text{O}$ 值。

6 分析结果的表述和计算

试样中氧同位素组成以其对标准样品中相应同位素比值的千分差表示，

即：

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SA-ST}}(\text{‰}) = [({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{SA}}/({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{ST}} - 1] \times 10^3 \quad \text{..... (1)}$$

式中：SA——表示待测样品；ST——表示标准样品。

样品相对于国际标准 SMOW 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值按下式计算：

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SA-SMOW}}(\text{‰}) = \frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{SA-RE}} + 10^3}{\delta^{18}\text{O}_{\text{ST-RE}} + 10^3} \cdot (\delta^{18}\text{O}_{\text{ST-SMOW}} + 10^3) - 10^3 \quad \text{..... (2)}$$

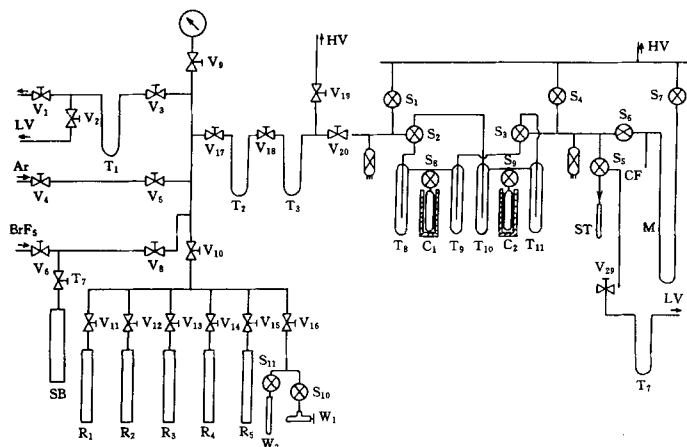
7 精密度和准确度

本方法对水中氧同位素测定的精密度好于 $\pm 0.2\text{‰}$ ，重复样分析结果的相对双差小于 $\pm 0.5\text{‰}$ ，其准确度由标准物质的测定结果间接给出，一般好于 $\pm 0.2\text{‰}$ 。对矿物包裹体水的测定精密度为 $\pm 1\text{‰}$ 。

附录 A

(标准的附录)

氧同位素分析制样装置(真空系统)图



$R_1 \sim R_6$ —反应器; $V_1 \sim V_{29}$ —金属阀门; $S_1 \sim S_{11}$ —玻璃活塞; $T_1 \sim T_{11}$ —冷阱;
 $C_1 \sim C_2$ —转换器; CF—冷指; MU—形压力计; SB— BrF_5 贮存器; ST—样品管;
 LV—通低真空; HV—通高真空; W_1 —微量水进样器; W_2 —石英样品管

附录 B

(标准的附录)

分析质量监测

B1 分析质量监测按中华人民共和国地质矿产行业标准 DZ 0130.2—94 执行。

常用有关标准物质的同位素数据列于表 B1。其 δD 和 $\delta^{18}O$ 均以国际标准物质 V-SMOW 为比照标准。

表 B1 常用氢、氧同位素标准水样的数据

标准物质	类型	$\delta D/\text{‰}$	$\delta^{18}O/\text{‰}$
V-SMOW	水	-0.2	0
SLAP(~V-SMOW)	水	-428	-55.5
GISP(~V-SMOW)	水	-189.7	-24.79
GBW-04401	水	-0.4 ± 1.0	0.32 ± 0.19
GBW-04402	水	-64.8 ± 1.1	-8.79 ± 0.14
GBW-04403	水	-189.1 ± 1.1	-24.52 ± 0.20

表 B1(完)

标准物质	类型	$\delta D/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$
GBW-04404	水	-428.3 ± 1.2	-55.16 ± 0.24
GBW(E)-070016	水	-4.8 ± 0.9	-0.90 ± 0.04
GBW(E)-070017	水	-157.6 ± 0.6	-19.74 ± 0.14
注：V-SMOW 为以大洋海水为主配制的国际通用标准，其 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 被定义为零，该标准水的 D/H 比的绝对值为 $(155.76 \pm 0.05) \times 10^{-6}$ ； $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比的绝对值为 $(2005.20 \pm 0.45) \times 10^{-6}$			