



# 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、 $^{14}\text{C}$ 、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、附录 B、附录 C、附录 D 和附录 E 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和矿床地质研究所。

本标准主要起草人：韩友科、白瑞梅。

# 中华人民共和国地质矿产行业标准

## 碳酸盐矿物或岩石中碳、氧同位素组成 的磷酸法测定

DZ/T 0184.17-1997

### 1 主题内容和适用范围

本标准规定了用磷酸法测定碳酸盐矿物或岩石中碳、氧同位素组成的分析方法。

本标准适用于方解石、文石、白云石、菱铁矿等碳酸盐矿物、石灰岩等岩石及由碳酸盐组成的珊瑚、贝壳等化石的碳、氧同位素组成的测定。

### 2 方法提要

碳酸盐试样在真空条件下与 100% 磷酸进行恒温反应,用冷冻法分离生成的水,收集纯净的二氧化碳( $\text{CO}_2$ )气体,进行质谱同位素分析,可同时测得  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  的数据。

### 3 试剂和材料

- 3.1 去离子水。
- 3.2 双氧水,分析纯。
- 3.3 汽油。
- 3.4 无水乙醇。
- 3.5 真空油脂。
- 3.6 磷酸,  $\phi(\text{H}_3\text{PO}_4)=85\%$ ,  $\rho 1.55\text{g/mL}$ , 分析纯。
- 3.7 五氧化二磷( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 分析纯。
- 3.8 磷酸,  $\phi(\text{H}_3\text{PO}_4)=100\%$ , 由 3.6 和 3.7 配制。
- 3.9 重铬酸钾, 分析纯。
- 3.10 液氮。
- 3.11 冷冻剂, 由 3.10 和 3.4 配制, 沸点  $-70^\circ\text{C}$ , 现配现用。
- 3.12 钢瓶氮气。
- 3.13 国家标准物质 GBW 04416 和 GBW 04417。

### 4 仪器设备与装置

- 4.1 玛瑙研钵。
- 4.2 恒温电热干燥箱。
- 4.3 干燥器。
- 4.4 三角烧瓶, 带磨口盖。
- 4.5 电动加热磁力搅拌器。
- 4.6 烧杯, 2 000mL。

中华人民共和国地质矿产部 1997-07-01 批准

1998-01-15 实施

- 4.7 电热丝炉, 220V/1.5kW。
- 4.8 可调变压器。
- 4.9 恒温振荡水浴。
- 4.10 机械真空泵, 极限真空  $10^{-1}$ Pa。
- 4.11 油扩散泵, 极限真空  $10^{-4}$ Pa。
- 4.12 热偶真空计。
- 4.13 电离真空计。
- 4.14 分析天平。
- 4.15 反应器。
- 4.16 石英小舟。
- 4.17 玻璃实验装置(系统)一套, 示意如图(见附录 A)。
- 4.18 气体质谱计, 测量精度好于 0.005%。

## 5 分析步骤

### 5.1 准备工作

#### 5.1.1 样品的预处理

- 5.1.1.1 对于纯净的碳酸盐样品, 先用玛瑙研钵(4.1)研磨至 200 目左右, 放入烘箱(4.2)在 105℃ 下烘干 2h, 去除吸附水, 放入干燥器(4.3)内备用。
- 5.1.1.2 对于泥质碳酸盐样品, 用温热的去离子水(3.1)浸泡、漂洗数次, 去除易溶于水的 Li、Na、K 类碳酸盐, 收集沉淀, 105℃ 烘干备用。
- 5.1.1.3 含有有机质的碳酸盐样品, 先用双氧水(3.2)浸泡, 去除有机物, 用水漂洗数次, 收集沉淀, 105℃ 烘干备用。

#### 5.1.2 样品反应器及气体收集管的清洗

样品反应器及气体收集管的接头及活塞磨口部分的油脂应预先用汽油(3.3)和无水乙醇(3.4)清洗干净, 反应管用水和乙醇清洗, 烘干后, 重新涂以真空油脂(3.5)并使其密封良好, 塞芯转动自如。

#### 5.1.3 100%磷酸的配制, 可采取两种方法:

- 5.1.3.1 将 85%磷酸(3.6)装入磨口三角瓶(4.4)中, 放在电动加热磁力搅拌器(4.5)上, 边搅拌边缓慢加入  $P_2O_5$ (3.7), 用冷毛巾冷却三角瓶, 当密度达到 1.85 时(可视稍过饱和为止), 放置过夜, 即可使用。配好的磷酸(3.8)放入干燥器(4.3)中保存, 以防止吸收空气中的水分。
- 5.1.3.2 称取 367g 分析纯五氧化二磷(3.7)于 2 000mL 烧杯(4.6)中, 缓慢加入 85%的磷酸(3.6) 500mL, 不断用玻璃棒搅拌, 待五氧化二磷溶解后, 再加入少量重铬酸钾(3.9), 搅拌均匀, 将烧杯敞口放置在电炉(4.7)上, 以可调变压器(4.8)调节温度至 200℃, 保持 7h, 关闭电炉, 放置过夜。第二天, 向烧杯中加入 1.5mL 双氧水(3.2), 搅拌均匀。烧杯敞口放置在电炉上, 升温至 220℃, 保持 5h。关闭电炉, 使磷酸冷却至 60℃~70℃后, 倒入具塞的三角烧瓶(4.4)中, 放入干燥器(4.3)备用。操作全过程在通风橱(4.9)中进行。

#### 5.1.4 真空系统(如附录 A)的准备

视情况清洗真空系统玻璃活塞磨口上的真空油脂, 并涂以新真空油脂, 确保密封良好, 塞芯旋转自如。

启动机械真空泵(4.10), 检查系统有无漏气, 当热电偶真空计(4.12)指示达到 3Pa 后, 启动油扩散泵(4.11), 对整个系统进行抽空试验, 系统剩余气体压强达到  $10^{-3}$ Pa 以下(由电离真空计(4.13)指示)真空即符合要求, 可以开始进行样品分析。

### 5.2 样品分析步骤

#### 5.2.1 装样

在分析天平(4.14)上称取 20mg 左右的纯净样品,装入反应器(3.15)底部,在反应器的支管中注入 4mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (3.8), (也可将  $\text{H}_3\text{PO}_4$  装在反应器底部,并放入一个包有铁芯的玻璃搅拌子,而将样品装入小石英舟(4.16)并置于反应器的支管中),迅速将反应器接入真空系统(4.17),开始抽真空,并用液态氮冷冻吸附系统及  $\text{H}_3\text{PO}_4$  吸附的水汽。

### 5.2.2 样品的分解和分离

抽真空时,用电热丝[或电热磁力搅拌器(4.5)]加热磷酸至  $60^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ ,连续抽真空 2h 左右,真空度达到 1Pa 且磷酸中不再产生气泡后,即可关闭反应器上部的活塞,关闭电热丝电源,关闭抽气系统,并向系统管道放气。将反应器(4.15)取下,旋转支管将支管中的磷酸倾流入装有试样的反应器底部(或将支管中的装样小舟(4.16)滑入反应器底部的磷酸中)使样品与磷酸混合,并马上放置于恒温振荡水浴(4.9)中进行振荡,使之进行恒温反应。

根据不同测试对象,确定恒温反应的时间和反应温度(附录 B)。

### 5.2.3 二氧化碳( $\text{CO}_2$ )的收集

从恒温水浴(4.9)中取出反应器(4.15),马上置入配好的乙醇—液氮冷冻剂(3.11)中,随即接入真空系统(4.17)。将样品管和系统抽真空至  $6 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ,关闭抽气系统活塞,向分离部分的冷阱注入乙醇—液氮冷冻剂(3.11),打开反应器上部的活塞,将样品管套上液氮(3.10),4min 后,关闭反应器活塞,打开抽气系统活塞(C),对收集的二氧化碳进行纯化处理,当真空度达到 0.1Pa 时,关闭样品管活塞和抽气系统,取下样品管,制样结束。

### 5.2.4 同位素质谱分析

同位素分析在气体质谱计(4.18)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,通过待测样品与工作标准(或参考样气)的直接比较,由连机计算机直接给出样品相对于工作标准(或参考样气)的  $\delta_{45}$  和  $\delta_{46}$  值,并经校准到试样相对于国际标准物质 PDB 的  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  值。

试样分析按编定程序取 6~8 组数据,计算平均值并给出测定精度。

## 6 分析结果的表述和计算

### 6.1 分析结果的表述

碳酸盐中碳、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:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{SA-ST}}(\text{‰}) = ((^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{SA}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{ST}} - 1) \times 10^3 \quad (1)$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SA-ST}}(\text{‰}) = ((^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SA}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{ST}} - 1) \times 10^3 \quad (2)$$

式中 SA 代表待测样品;ST 代表标准样品。

为了便于国际上的认同和交流,所有测定结果,不管用何种工作标准或中间参考气体,最后都必须以样品相对于国际公认标准物质的同位素比值的千分差来表述,即:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{SA-PDB}}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SA-PDB}}$$

和

因此必须对测定结果进行校准。

### 6.2 分析结果的计算和校准

6.2.1 采用待测样品与工作标准直接比较时,先计算样品对工作标准的  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  值,即:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{SA-ST}}(\text{‰}) = A \cdot \delta^{45}\text{M} - B \cdot \delta^{46}\text{M} \quad (3)$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SA-ST}}(\text{‰}) = C \cdot \delta^{46}\text{M} - D \cdot \delta^{45}_{\text{SA-ST}} \quad (4)$$

式中: A、B、C 和 D 分别为用工作标准导出的同位素校正常数;SA、ST 分别为样品和工作标准。

然后根据下述公式:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{SA-PDB}}(\text{‰}) = \delta^{13}\text{C}_{\text{SA-ST}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{ST-PDB}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{SA-ST}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{ST-PDB}} \cdot 10^{-3} \quad \text{..... (5)}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SA-PDB}}(\text{‰}) = \delta^{18}\text{O}_{\text{SA-ST}} + \delta^{18}\text{O}_{\text{ST-PDB}} + \delta^{18}\text{O}_{\text{SA-ST}} \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{ST-PDB}} \cdot 10^{-3} \quad \text{..... (6)}$$

计算样品对国际标准物质 PDB 的  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  值。

6.2.2 采用试样与工作标准分别对参考气体进行比较时,先计算出  $\delta_{\text{SA-ST}}^{45}$  和  $\delta_{\text{SA-ST}}^{46}$  值,即:

$$\delta_{\text{SA-ST}}^{45}(\text{‰}) = \frac{\delta_{\text{SA-CO}_2}^{45} - \delta_{\text{ST-CO}_2}^{45}}{\delta_{\text{SA-CO}_2}^{45} + 1000} \times 1000 \quad \text{..... (7)}$$

$$\delta_{\text{SA-ST}}^{46}(\text{‰}) = \frac{\delta_{\text{SA-CO}_2}^{46} - \delta_{\text{ST-CO}_2}^{46}}{\delta_{\text{SA-CO}_2}^{46} + 1000} \times 1000 \quad \text{..... (8)}$$

然后按 6.2.1 的步骤进行计算,最后求得待测样品对国际标准 PDB 的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  和  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  的值。

6.2.3 换算成全氧的校正

由于在磷酸与碳酸盐的反应中,  $\text{CO}_3^{2-}$  中的三个氧原子只有两个进入  $\text{CO}_2$  相(另一个氧原子与氢反应生成水),质谱分析测得的  $\text{CO}_2$  中的氧只是碳酸盐全氧的 2/3,其中存在分馏效应,而这种分馏效应的大小与反应温度有关,但其分馏系数在一定温度下是一常数(附录 C)。因此,对所测得的碳酸盐氧同位素数据要进行全氧校正,有时还要进行氧同位素的温差校正。其综合校正式为:

$$\begin{aligned} \delta^{18}\text{O}_{\text{SA}(\text{CO}_3) - \text{PDB}(\text{CO}_3)}(\text{‰}) = & K[\delta^{18}\text{O}_{\text{SA}(t_2) - \text{ST}(t_1)} + \delta^{18}\text{O}_{\text{ST}(t_1) - \text{PDB}(t_1)} \\ & + \delta^{18}\text{O}_{\text{SA}(t_2) - \text{ST}(t_1)} \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{ST}(t_1) - \text{PDB}(t_1)} \cdot 10^3 + 10^3] - 10^3 \quad \text{..... (9)} \end{aligned}$$

式中  $t_1 = 25^\circ\text{C}$ ;  $t_2 = 50^\circ\text{C}$  或  $75^\circ\text{C}$ ;  $K$ ——综合校正系数(附录 D)

6.3 测定结果的报出

碳、氧同位素组成测定结果由试样与标准物质(或参考气)6 次以上的比较测量数据计算出平均( $\bar{\delta}$ )值,并给出由  $\sigma = \pm \sqrt{[\sum(x_i - \bar{X})^2 / (n-1)]}$  计算的标准偏差。

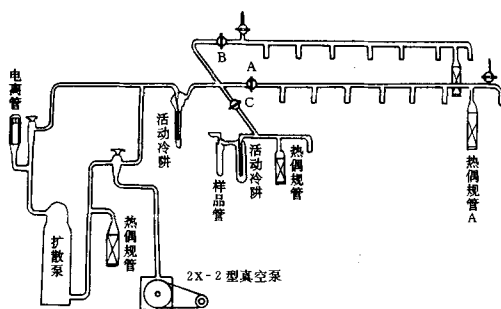
7 精密度和不确定度

本方法的重复性和再现性根据 GB 6379—87 规定,通过在碳酸盐碳、氧同位素标准物质 GBW-04416 和 GBW-04417 的研制中由六个实验室分别对两个标样各两个试样的双份重复测定结果计算,结果如表 1:

表 1 本方法对碳、氧同位素测定的重复性和再现性

测定样品	项 目	水平值	重复性		再现性	
			Sr	r	SR	R
GBW-04416	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	1.61	0.04	0.11	0.03	0.07
	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	-11.59	0.05	0.15	0.06	0.16
GBW-04417	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	-6.06	0.06	0.16	0.05	0.15
	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	-24.12	0.08	0.22	0.20	0.55
注:表中给出的是 95%置信概率下的绝对差值						

附录 A  
(标准的附录)  
玻璃真空系统示意图



A、B、C 玻璃真空活塞

附录 B  
(标准的附录)

表 B1 不同矿物需要的反应温度和反应时间

方解石	$25 \pm 0.1$	°C	4 h 以上	菱铁矿	$50 \pm 0.1$	°C	72 h 以上
石灰岩	$25 \pm 0.1$	°C	16 h 以上	菱铁矿	$75 \pm 1$	°C	3 h 以上
白云石	$50 \pm 0.1$	°C	36 h 以上	铁白云石	$75 \pm 1$	°C	3 h 以上
白云石	$75 \pm 1$	°C	3 h 以上	菱锰矿	$75 \pm 1$	°C	3 h 以上

## 附录 C

(标准的附录)

表 C1 碳酸盐矿物的氧同位素分馏系数

矿 物	$\alpha_{\text{CO}_2-\text{CO}_3}$	资料来源	矿 物	$\alpha_{\text{CO}_2-\text{CO}_3}$	资料来源
方解石	1.01025(25℃)	Shaman 等, 1969	铁白云石	1.00893(50℃)	韩友科等, 1988
方解石	1.00854(75℃)	Baur 等, 1980	菱铁矿	1.01169(25℃)	Beck, 1976
文石	1.01034(25℃)	Shaman 等, 1969	菱铁矿	1.01102(50℃)	北京大学地质系
菱锰矿	1.01012(25℃)	Garlick	菱铁矿	1.01131(50℃)	北京大学地质系
菱锰矿	1.00911(50℃)	韩友科等, 1988	菱铁矿	1.00972(75℃)	北京大学地质系
白云石	1.01190(25℃)	Bye 等, 1981	菱锆矿	1.01030(25℃)	Taylor, 1976
白云石	1.01109(25℃)	Friedman 等, 1977	毒重石	1.01078(25℃)	Taylor, 1976
白云石	1.01110(25℃)	Sheppard 等, 1971	菱锌矿	1.01111(25℃)	Taylor, 1976
白云石	1.01008(25℃)	北京大学地质系	菱镉矿	1.01125(25℃)	Taylor, 1976
白云石	1.00914(25℃)	北京大学地质系	白铅矿	1.00996(25℃)	Taylor, 1976
铁白云石	1.01098(25℃)	Beck, 1976	菱镁矿	1.01230(25℃)	Perry, 1972

## 附录 D

(标准的附录)

表 D1 某些碳酸盐矿物的氧同位素综合校正系数

矿 物	制样温度℃	$\alpha_{\text{O}(12)}$	综合校正系数(K)
菱铁矿	50	1.01102	0.99924
菱铁矿	75	1.00972	1.00052
菱锰矿	50	1.00911	1.00113
白云石	50	1.01008	1.00017
白云石	75	1.00914	1.00110
铁白云石	50	1.00893	1.00131

## 附录 E

(标准的附录)

## 分析质量监测

E1 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 E1。其  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  均以国际标准物质 PDB 为比照标准。

表 E1 常用碳、氧同位素标准物质的数据

标准物质	类 型	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$
GBW-04405	$\text{CaCO}_3$	$0.57 \pm 0.03$	$-8.49 \pm 0.14$
GBW-04406	$\text{CaCO}_3$	$-10.85 \pm 0.05$	$-12.40 \pm 0.15$
GBW-04416	$\text{CaCO}_3$	$1.61 \pm 0.03$	$-11.59 \pm 0.11$
GBW-04417	$\text{CaCO}_3$	$-6.06 \pm 0.06$	$-24.12 \pm 0.19$
PDB	$\text{CaCO}_3$	0	0
PDB 为美国南卡罗莱纳州白垩系皮狄组的美洲拟箭石			