



# 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、赫桂、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。

## 水中氢同位素的锌还原法测定

### 1 主题内容和适用范围

本标准规定了用金属锌法测定水中氢同位素的分析方法。

本标准适用于各种水样,石英、长石、方解石、白云石、萤石、重晶石、石榴子石、闪锌矿等矿物包裹体水;云母类和闪石类、辉石类、粘土类矿物的结构水;火成岩类、沉积岩类和变质岩类岩石的结晶水中的氢同位素组成的测定。

### 2 方法提要

水试样在真空条件下通过加热到 400℃ 的装有锌粒和二氧化硅的反应炉,水立即分解产生氢气,用活性炭在液氮冷冻下收集氢气,进行质谱同位素分析。

### 3 试剂和材料

- 3.1 去离子水。
- 3.2 高纯锌粒,纯度 99.999%。
- 3.3 线状氧化铜,分析纯。
- 3.4 硝酸(1+1),分析纯。
- 3.5 浓硫酸( $\rho$ 1.84g/mL),分析纯。
- 3.6 无水乙醇。
- 3.7 汽油。
- 3.8 真空油脂,2号(耐温 35℃)和 4号(耐温 135℃)。
- 3.9 真空硅脂,7501。
- 3.10 玻璃丝套管。
- 3.11 铬镍加热丝。
- 3.12 二氧化硅(纯石英砂)。
- 3.13 液体氮。
- 3.14 钢瓶氢,纯度 99.999%。
- 3.15 冷冻剂,由 3.6 和 3.13 配制,沸点 $-78^{\circ}\text{C}$ ,现配现用。
- 3.16 活性炭,粒状。
- 3.17 保温杯。
- 3.18 95 料玻璃管。
- 3.19 石英玻璃管。
- 3.20 国际标准物质:SLAP、GISP、V-SMOW 水样。
- 3.21 工作标准,GBW(E)-070016,GBW(E)-070017。

## 4 仪器设备与装置

- 4.1 分析天平。
- 4.2 架盘天平。
- 4.3 恒温烘箱。
- 4.4 烧杯, 50mL 和 200mL。
- 4.5 可调变压器。
- 4.6 机械真空泵, 配套设备, 极限真空  $10^{-1}$  Pa。
- 4.7 油扩散泵, 配套设备, 极限真空  $10^{-4}$  Pa。
- 4.8 复合真空计, Fzh 型。
- 4.9 电热丝炉, 自制。
- 4.10 控温仪, XCT-191 型。
- 4.11 可控硅电压调节器(2K1, 与 4.10 配套使用)。
- 4.12 电子交流稳压器。
- 4.13 玻璃实验装置(真空系统)一套, 见图 1。
- 4.14 气体质谱计, 测量精度优于 0.005%。
- 4.15 电热板, 450mm×600mm。
- 4.16 探漏仪。
- 4.17 微量进样器, 10 $\mu$ L。
- 4.18 玛瑙碾钵。
- 4.19 干燥器。

## 5 分析步骤

### 5.1 准备工作

#### 5.1.1 水样(和水标样)的准备

##### 5.1.1.1 玻璃毛细管的制备

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(3.6)清洗, 吹干, 在氧气一汽油火焰上拉成毛细管, 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

用天平(4.1)称重检查水标样的重量是否与原封装前的重量一致, 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 封样

在打开水标样和水样之前, 先将水样均匀摇晃, 等数分钟后, 打开, 用水进样器(4.17)吸取 4 $\mu$ L~6 $\mu$ L 水样装入制备好的毛细管中, 仔细检查, 当待封的一端不存在水珠时, 用小火将其封死。

#### 5.1.2 矿物包裹体及矿物和岩石样品的处理

5.1.2.1 对于纯净的矿物包裹体样品(粒径为 0.25mm~0.5mm), 以去离子水(3.1)洗净, 于 105℃烘箱(4.3)烘 48h, 取出放在干燥器内待用。

5.1.2.2 对于含有少量硫化物或硫酸盐等杂质的矿物包裹体样品, 称重 5g~10g, 放于 50mL 烧杯(4.4)中, 加去离子水(3.1)和硝酸(3.4), 在电热板(4.15)上加热处理 30min~60min, 以去掉硫化物和硫酸盐, 用去离子水洗净, 并于 105℃烘箱内烘干, 放入干燥器内备用。

5.1.2.3 对于纯净的矿物和岩石(不含硫化物)样品, 先用玛瑙碾钵(4.18)碾磨至 200 目左右, 在 105℃烘箱(4.3)内烘干备用。对于片状矿物(如白云母), 粒径小于 3mm 即可。

5.1.2.4 对于含有少量硫化物杂质的全岩样品, 先用玛瑙碾钵(4.18)研磨至 200 目, 称样重 1g, 放入

50mL 烧杯(4.4)中,加入去离子水(3.1)和硝酸(3.4),放在电热板上加热 30min~60min,使硫化物溶掉,以去离子水洗净样品,105℃下烘干备用。

5.1.2.5 对于含少量硫化物杂质的沉积岩样品,如果是原岩最好用沉降法进行分离,取其上部不含硫化物的样品。

### 5.1.3 锌反应器的准备

用过的锌反应器,先用硝酸(3.4)浸泡,溶去剩余的锌,倒去剩下的二氧化硅,用去离子水(3.1)冲洗,再用无水乙醇(3.6)清洗,最后在烘箱(4.3)中低温烘干。在天平(5.1)上以 1:1 的比例称取金属锌(3.2)和二氧化硅(3.12)各 20g,混匀,装入洗净的锌反应器。

### 5.1.4 氧化铜石英管的准备

氧化铜石英管用硫酸(3.5)浸泡,去掉氧化铜薄膜,依次用去离子水(3.1)和无水乙醇(3.6)清洗,低温烘干。取氧化铜(3.3)装入石英管中。

### 5.1.5 真空系统的准备

用汽油(3.7)和无水乙醇(3.6)清洗玻璃真空活塞,用电风吹干后,按活塞在真空系统中的位置(即在分析中该部位的承受的温度)分别重新涂上 4 号、2 号真空油脂(4.8)或真空硅脂(3.9),确保真空活塞密封良好,塞芯转动自如。启动机械真空泵(4.6),系统在加热状态下,抽真空,当复合真空计(4.8)指示达到低真空后,启动油扩散泵(4.7),对整个系统抽高真空,系统达到  $10^{-3}$ Pa 后,可以开始进行样品分析。

## 5.2 样品分析步骤

### 5.2.1 水样的分析步骤

将装有水样的毛细管装入绕有加热丝的水进样器(4.17),接入试样制备装置(见附录 A)的真空系统,抽真空至  $10^{-3}$ Pa。转动微量水进样器,扭断毛细管,同时打开活塞  $V_6$ 、 $V_7$ ,用液氮冷冻冷阱  $T_2$  5min,并加热进样器使水全部转入  $T_2$ 。关闭活塞  $V_7$ ,交替冷冻和加热  $T_2$ 、 $T_3$  25min,使水与锌充分反应。打开活塞  $V_8$ 、 $V_9$ ,使碳管(已用液氮冷冻)与锌反应器连通,经 7min~10min 后,记录热偶规管(4.8)的真空度,关闭活塞  $V_8$ ,撤去碳管外的液氮,并使其升温。打开活塞  $V_{11}$ ,由水银压力计测量氢气的量,并由每微升标准水样的氢气产率监测水样的转换率,打开活塞  $V_{12}$ ,收集样气送质谱分析。

### 5.2.2 矿物包裹体样爆裂法分析步骤

按矿物包裹体含水量资料,称取相当于含  $2\mu\text{L}$ ~ $6\mu\text{L}$  水的试样重量(无含水量资料的情况下,一般称取石英 3g~5g),装入石英管中,接入系统。低温加热试样并抽真空至  $10^{-1}$ Pa,以去除吸附水及次生包裹体中的水,加热温度根据矿物包裹体测温资料而定,无测温资料时,石英去气温度 180℃~200℃,方解石去气温度 110℃。当系统真空度达到  $10^{-3}$ Pa 时,升温至 400℃~500℃(方解石热裂温度 400℃,石英热裂温度 500℃)加热使包裹体爆裂,打开活塞  $V_2$ 、 $V_3$ 、 $V_4$ ,给冷阱  $T_1$  套上液氮,此时由包裹体中释放出的水、氢气、碳氢化合物等经氧化铜氧化成水后冷冻于冷阱  $T_1$  中。炸裂时间为 30min。关闭活塞  $V_4$ ,打开  $V_5$ ,抽走废气。当真空抽至  $10^{-3}$ Pa 时,将  $V_3$  转向  $T_2$ ,给冷阱  $T_2$  套上液氮,打开  $V_7$ ,取下冷阱  $T_1$  外的液氮,使水全部转入冷阱  $T_2$ 。以下同水样分析步骤。由氢气量可以算出包裹体中水的含量。

### 5.2.3 矿物和岩石试样熔融法分析步骤

按矿物和岩石含水量资料称取相当于含  $2\mu\text{L}$ ~ $6\mu\text{L}$  水的试样重量,在无含水量资料的情况下,估算矿物和全岩的含水量,如粘土矿物含水量高,称样量可少一些,一般矿物称取几十毫克至 200mg,全岩试样称几十至 500mg,试样装入石英管( $\phi=8\text{mm}$ )。低温加热去除吸附水,云母类、角闪石类矿物去气温度为 120℃,全岩和其他矿物为 110℃。并将试样抽真空至  $10^{-3}$ Pa。加热熔样。熔样温度视不同矿物而定,黑云母、角闪石、全岩为 1200℃,白云母为 1300℃。打开活塞  $V_2$ 、 $V_3$ 、 $V_4$ ,此时矿物不仅释放出水气,而且还有少量的  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$  等气体。若试样为含亚铁的矿物,其部分羟基受热分解也会释放出氢气。这些气体经氧化铜氧化成  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$ ,用液氮冷冻于冷阱  $T_1$  中。加热熔样时间为 30min。撤去冷阱  $T_1$  外的液氮,换上一78℃的冷冻剂(3.15),关闭活塞  $V_4$ ,打开  $V_5$  抽走  $\text{CO}_2$  和废气,当真空抽至  $10^{-3}$ Pa 时,将  $V_5$

转向 T<sub>2</sub>, 给冷阱 T<sub>2</sub> 套上液氮, 打开 V<sub>7</sub>, 取下冷阱 T<sub>1</sub> 外的冷冻剂, 使水全部转入冷阱 T<sub>2</sub>。以下同水样分析步骤。由氢气的量可以计算矿物结构水和全岩结晶水的含量。

#### 5.2.4 同位素质谱分析

同位素分析在气体质谱计(4.19)上进行, 分析时采用双接收器同时收集<sup>1</sup>H<sup>+</sup>和<sup>2</sup>H<sup>+</sup>离子, 通过待测试样和工作标准(或参考样气)轮回进样进行比较, 由连机计算机直接给出试样相对于工作标准(或参考样气)的 δ<sub>D</sub> 值, 并经校准到试样相对于国际标准物质 SMOW 的 δ<sub>D</sub> 值。

试样分析按编定程序由试样与标准物质(或参考气)不少于 6 次的比较测量数据计算平均值并给出标准偏差。

### 6 分析结果的表述和计算

氢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:

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

式中 SA 代表被测样品, ST 代表标准样品。

采用待测试样和工作标准与参考气比较进行测定时, 先计算样品对工作标准的 δD 值, 即:

$$\delta D_{SA-ST}(\text{‰}) = \left( \frac{\delta D_{SA-RE} - \delta D_{ST-RE}}{1000 + \delta D_{ST-RE}} \right) \times 10^3 \quad \text{..... (2)}$$

式中 SA、ST 意义同上, RE 代表参考气。

样品对国际标准物质 SMOW 的 δ 值为:

$$\delta D_{SA-SMOW}(\text{‰}) = \delta D_{SA-ST} + \delta D_{ST-SMOW} + \delta D_{SA-ST} \cdot \delta D_{ST-SMOW} \times 10^3 \quad \text{..... (3)}$$

### 7 本方法的重复性和再现性

由国内四个实验室采用本方法(包括铗法和铈法)对两个国家二级氢同位素标准物质(GBW(E) 070016 和 GBW(E)070017)进行定值分析的数据按 GB 6379—86 的方法计算本方法的重复性和再现性如表 1:

表 1 本方法对氢同位素组成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(E)070016	δ D(‰)	4.8	0.40	1.1	0.66	1.9
GBW(E)070017	δ D(‰)	-157.8	0.68	1.9	0.70	2.0

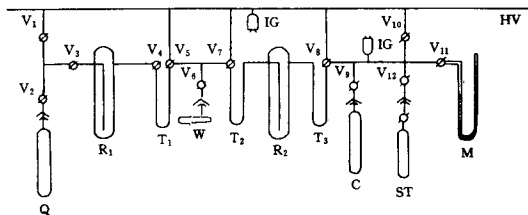
注: 表中给出的是 95% 置信概率下的绝对差值



## 附录 A

(标准的附录)

玻璃真空系统示意图(图 1)



V—活塞;Q—石英管;R<sub>1</sub>—氧化铜反应管;R<sub>2</sub>—锌反应管;  
IG—电离规管;TG—热偶规管;W—微量水进样器;C—活  
性炭;ST—收样管;M—水银压力计

## 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  $\delta D$  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	$-0.4 \pm 1.0$	$0.32 \pm 0.19$
GBW-04402	水	$-64.8 \pm 1.1$	$-8.79 \pm 0.14$
GBW-04403	水	$-189.1 \pm 1.1$	$-24.52 \pm 0.20$
GBW-04404	水	$-428.3 \pm 1.2$	$-55.16 \pm 0.24$
GBW(E)-070016	水	$-4.8 \pm 0.9$	$-0.90 \pm 0.04$
GBW(E)-070017	水	$-157.6 \pm 0.6$	$-19.74 \pm 0.14$

注: V-SMOW 为以大洋海水为主配制的国际通用标准,其  $\delta D$  和  $\delta^{18}O$  被定义为零,该标准水的 D/H 比的绝对值为  $(155.76 \pm 0.05) \times 10^{-6}$ ;  $^{18}O/^{16}O$  比的绝对值为  $(2.005.20 \pm 0.45) \times 10^{-6}$