



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 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：地质矿产部矿床地质研究所。

本标准主要起草人：白瑞梅。

硫酸盐中硫同位素组成的测定

1 主题内容与适用范围

- 1.1 本标准规定了硫酸盐中硫同位素组成的分析方法。
- 1.2 本标准适用于各种含硫酸根的矿物、水样,以及含硫全岩和自然硫的硫同位素组成的测定。

2 方法提要

待测试样经碳酸钠—氧化锌半熔法转化为硫酸钡(BaSO_4),再用五氧化二钒(V_2O_5)法将 BaSO_4 转化为二氧化硫(SO_2),纯化并收集 SO_2 ,用气质谱计分析硫同位素成分。

3 试剂和材料

- 3.1 去离子水。
- 3.2 无水碳酸钠,分析纯。
- 3.3 碳酸钠溶液, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=0.4\text{mol/L}$,由 3.1 与 3.2 配制。
- 3.4 氧化锌,分析纯。
- 3.5 氯酸钾,分析纯。
- 3.6 盐酸($\rho 1.19\text{g/mL}$),分析纯。
- 3.7 盐酸,分析纯, $c(\text{HCl})=6\text{mol/L}$ 。
- 3.8 氯化钡,分析纯。
- 3.9 氯化钡溶液, $c(\text{BaCl}_2)=1\text{mol/L}$ 。
- 3.10 无水乙醇,分析纯。
- 3.11 硝酸银溶液。
- 3.12 甲基橙指示剂。
- 3.13 滤纸:定性快速滤纸及定量慢速滤纸。
- 3.14 五氧化二钒,分析纯,固体粉末。使用前装于瓷皿(3.18)内,并置于箱式高温炉(4.3)中在 500°C 的温度下灼烧 1h,冷却后存放于干燥器(4.14)中备用。
- 3.15 石英砂,分析纯。
- 3.16 铜丝,纯度 99.9%。
- 3.17 瓷舟,72mm 或 77mm。
- 3.18 真空油脂。
- 3.19 硫同位素工作标准 GBW-04414,GBW-04415。
- 3.20 液氮。

4 仪器设备

- 4.1 架盘天平。
- 4.2 分析天平。

- 4.3 箱式高温电炉。
- 4.4 电炉, 2kW。
- 4.5 玛瑙研钵。
- 4.6 烧杯, 400mL, 250mL。
- 4.7 漏斗。
- 4.8 玻璃表面皿。
- 4.9 瓷皿。
- 4.10 漏斗架。
- 4.11 保温杯。
- 4.12 升降架。
- 4.13 干燥器。
- 4.14 瓷坩埚, 18mL, 10mL。
- 4.15 玻璃棒, $\phi 5\text{mm}$, L160mm; $\phi 5\text{mm}$, 180mm。
- 4.16 复合真空计。
- 4.17 热偶真空计。
- 4.18 动圈式温度控制器。
- 4.19 可控硅电压调整器。
- 4.20 真空机械泵。
- 4.21 玻璃扩散泵。
- 4.22 气体质谱计, 分析精度好于 0.005%。
- 4.23 制样装置, 见附录 A。

5 分析步骤

5.1 矿样的化学处理。

5.1.1 水样的处理

用盐酸(3.6)调节水样的 pH 值至呈酸性(即加酸使预先已滴加了甲基橙指示剂(4.12)的水溶液变成红色), 在电炉(4.4)上加热沸腾几分钟, 趁热加入适量 0.5mol/L 氯化钡溶液(3.9), 保温半小时, 放置 4h 以上, 然后用致密(定量)滤纸(3.20)过滤, 用热去离子水(3.1)洗涤沉淀至无氯离子[用硝酸银溶液(3.11)检验], 连同滤纸将沉淀移入 10mL 瓷坩埚(4.14), 在电炉(4.4)烘干, 碳化, 在箱式高温炉(4.3)中灼烧灰化。所得到的硫酸钡再用 5.1.2 条的方法处理。

5.1.2 碳酸钠-氧化锌半熔法处理样品

试样用玛瑙研钵(4.5)研磨至 $<0.1\text{mm}$, 用分析天平(4.2)称取适量试样(含硫元素 15mg 左右), 置于预先盛有 4g 混合熔剂[无水碳酸钠(3.2)与氧化锌(3.4)重量比为 3:2]的 18mL 瓷坩埚(4.14)中, 若试样为重晶石(BaSO_4), 需加少许氯酸钾(3.5), 搅匀, 再覆盖 1g~2g 混合熔剂, 放入箱式高温炉(4.3)内, 从室温逐渐升温至 850℃并保持一小时(稍开炉门), 取出冷却, 置于 250mL 烧杯(4.6)中, 用热水浸取(如有绿色锰酸盐, 加数滴乙醇还原), 加热煮沸数分钟, 捣碎熔块, 用快速滤纸(3.20)过滤, 滤液用 400mL 烧杯(4.6)承接, 用热的 0.2mol/L 碳酸钠(3.3)洗涤烧杯 4~5 次及沉淀 7~8 次。在溶液中加入几滴甲基橙指示剂(3.12), 用 6 mol/L 盐酸(3.7)中和并过量 3mL, 用去离子水(3.1)稀释体积至 300mL。加热煮沸至赶尽二氧化碳, 趁热加入 0.5mol/L 氯化钡溶液 10mL~15mL(视硫含量而定), 煮沸并保温半小时, 放置 4h 以上。沉淀用致密滤纸(3.13)过滤, 用热去离子水洗涤至无氯离子反应为止(用硝酸银溶液检验)。将滤纸及沉淀移入 10mL 瓷坩埚(4.14), 碳化, 在 800℃灼烧灰化 1h, 取出冷却, 用于空白纸包装待用。

5.2 瓷舟的处理

瓷舟先用自来水浸泡,洗去泥土及机械杂质。再用 6mol/L 盐酸(3.7)煮沸数分钟,用自来水冲洗数遍后用去离子水(3.1)冲洗三遍,电炉(4.4)上烘干,放入箱式高温炉(4.3)于 1 100℃灼烧半小时,冷却后装于干燥器(4.13)中备用。

5.3 制备 SO₂

5.3.1 称样

用分析天平(4.2)按比例称取 BaSO₄、V₂O₅ 和石英砂[BaSO₄ 与 V₂O₅(3.14)及石英砂(3.15)重量比为 1:3.5:3.5],称好后将三者混合均匀。

5.3.2 装样

将称好混匀的样品倒入瓷舟(3.17),上面覆盖 0.4g 左右铜丝(3.16)。瓷舟放入试样制备系统(见附录 A)的石英管中,依次放入带有铁螺母的石英杆,戴上玻璃磨口帽。

5.3.3 启动制样系统并进行真空准备

开启机械泵(4.20),关闭活塞 1,将活塞 2 转向扩散泵(4.21),待真空抽达 3Pa 时,开扩散泵电炉和冷却水,开反应炉升温。20 分钟后扩散泵进入工作状态。

冷阱套上液氮(3.20),将活塞 2 转向熔样系统,打开活塞 4 和 5 及样品管活塞,抽低真空。当真空度达到 3Pa 左右,将活塞 2 转向扩散泵,活塞 3 转向熔样系统,抽高真空。

5.3.4 反应

当炉温达到 980℃的指定温度,真空达 2.0×10^{-2} Pa 后,关闭活塞 4、5,用磁铁把瓷舟推入反应炉中央,样品管套液氮(3.20),捕集生成的 SO₂。

5.3.5 纯化 SO₂

反应进行 20min,热偶真空计(4.17)指针不再上升,反应进行完毕。将套在样品管外的液氮(3.20)升高,打开活塞 4(或 5),反应生成的 SO₂ 被冷冻入样品管,用扩散泵(4.11)抽高真空,抽走剩余的氧气及其他杂质气体,纯化 SO₂。当真空度达 3Pa 时,关闭样品管活塞及活塞 4(或 5),取下样品管,用质谱计(4.22)进行硫同位素组成分析。

5.4 标准样品

用同样试剂和分析程序对 GBW-04414 或 GBW-04415(3.18)工作标准和待测样品进行化学处理化成 BaSO₄,制备 SO₂ 进行同位素分析,制样时每五个未知样品跟随一个标准样品。

5.5 质谱同位素分析

制好的 SO₂ 样品在气体质谱计(4.22)上进行硫同位素组成分析。仪器为双进样,多接收器,采用试样与工作标准轮回进样,双样比较,分别接收质量数为 66、64 和 65 的离子并由连机计算机给出待测试样相对于工作标准的 δ 值。质谱计(指 MAT-230C)的工作条件为:加速电压 580V 左右,永久磁场强度 0.585T,灯丝发射电流为 300 μ A。

由试样与标准物质(或参考气)不少于 6 次比较测量数据计算测定结果的平均值及其标准偏差。

6 计算公式

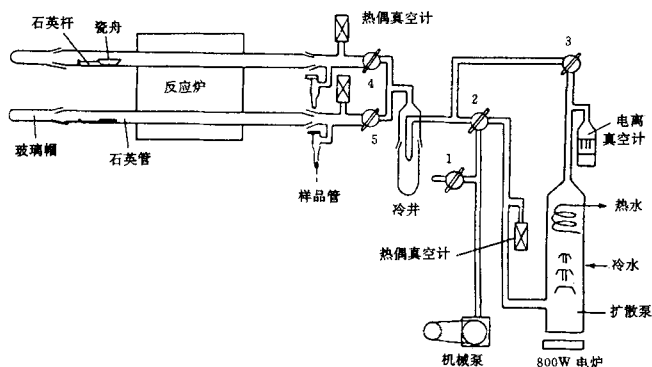
$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SA}-\text{CDT}}(\text{‰}) = (\delta^{34}\text{S}_{\text{SA}-\text{RE}} + 10^3) \left(\frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{ST1}-\text{CDT}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{ST2}-\text{CDT}}}{\delta^{34}\text{S}_{\text{ST1}-\text{RE}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{ST2}-\text{RE}}} \right) - 10^{-3} \dots\dots\dots (1)$$

式中:ST₁ 和 ST₂ 分别代表标准样品 GBW-04415 和 GBW-04414;SA 代表被测试样;RE 代表质谱测量参考气;CDT 代表国际标准样品。

7 精密度和准确度

本方法的精密度为 $\pm 0.2\text{‰}$,重复样品分析的相对双差小于 $\pm 0.5\text{‰}$,其准确度通过对标准物质的测定给出,一般情况下好于 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

附 录 A
(标准的附录)
硫同位素分析试样制备装置图



图中数字 1~5 为玻璃真空活塞,磨口密封

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。

常用标准物质的硫同位素数据列于表 2。其 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{33}\text{S}$ 值均以国际标准物质 CDT 为比照标准。

表 1 常用硫同位素标准物质的数据

标准物质	类 型	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	$\delta^{33}\text{S}/\text{‰}$
LTB-1	磁黄铁矿	-0.32	
LTB-2	黄铁矿	1.84	
CDT	陨硫铁	0	
GBW-04414	Ag_2S	-0.07 ± 0.13	-0.02 ± 0.11
GBW-04415	Ag_2S	22.15 ± 0.14	11.36 ± 0.14

注: CDT 为迪亚布洛峡谷陨石中的陨硫铁,其 $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ 绝对比为 22.22