



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、附录 B、附录 D 都是标准的附录。

本标准的附录 C 是提示的附录。

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：地质矿产部海洋地质研究所。

本标准主要起草人：赫喆、寇亚平。

微量古生物化石中碳酸盐的碳、
氧同位素组成的测定

DZ/T 0184.18—1997

1 主题内容和适用范围

本标准规定了微量古生物化石中碳酸盐的碳、氧同位素的测定方法。

本标准适用于微量(1mg 以下)古生物化石(有孔虫、介形虫等)中碳酸盐的碳、氧同位素测定,也适用于微量方解石、石灰石等碳酸盐矿物中碳、氧同位素的测定。

2 方法提要

将微量化石(碳酸盐)样品加入到 100% 的磷酸中,在 $90^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 下反应,生成的 CO_2 经去水后,收集于样品管中送质谱进行碳、氧同位素分析。

3 试剂和材料

- 3.1 去离子水。
- 3.2 硫酸($\rho 1.84\text{g/mL}$),分析纯。
- 3.3 重铬酸钾,分析纯。
- 3.4 磷酸($\rho 1.55\text{g/mL}$),分析纯。
- 3.5 五氧化二磷,分析纯。
- 3.6 双氧水,分析纯。
- 3.7 无水乙醇,分析纯。
- 3.8 三氯甲烷,分析纯。
- 3.9 甲醇,分析纯。
- 3.10 2 号真空脂。
- 3.11 液氮。
- 3.12 变色硅胶。
- 3.13 重铬酸钾洗液,由 3.1、3.2 和 3.3 配制。
- 3.14 100% 磷酸,由 3.4、3.5 配制,见附录 A。
- 3.15 NBS-20,国际碳酸盐碳、氧同位素标准物质。
- 3.16 NBS-19,国际碳酸盐碳、氧同位素标准物质。
- 3.17 CM,瑞士苏黎士联邦高工地质研究所碳酸盐碳、氧同位素标准物质。
- 3.18 GBW 04405,国家一级标准物质。

4 仪器设备

- 4.1 气体质谱计,分析精度好于 0.005%。
- 4.2 碳酸盐碳、氧同位素微量样品制样装置(见附录 B 示意图)。

- 4.3 高温燃烧定碳炉。
- 4.4 石英管。
- 4.5 机械泵。
- 4.6 复合真空计。
- 4.7 样品预处理装置,由 4.3、4.4、4.5 和 4.6 组成。
- 4.8 烧杯,2 000mL。
- 4.9 烧杯,100mL。
- 4.10 烧杯,50mL。
- 4.11 超声波清洗机。
- 4.12 玻璃样品舟。
- 4.13 小磁铁。
- 4.14 保温杯。
- 4.15 低温温度计。
- 4.16 干燥器。
- 4.17 带磨塞的锥形烧瓶,1 000mL。
- 4.18 热偶真空规管。
- 4.19 干燥箱,300℃。
- 4.20 磁力搅拌器。
- 4.21 暖水瓶。
- 4.22 液氮瓶,10L³。
- 4.23 液氮瓶,35L³。
- 4.24 试管,5mL。
- 4.25 分析天平。

5 分析步骤

5.1 样品处理

- 5.1.1 一般将碳酸盐样品研磨至 100~200 目,在 105℃烘箱(4.19)中烘干 2h,去除吸附水,再放入干燥器(4.16)中储存待用。
- 5.1.2 有孔虫样品需要先在甲醇(3.9)中进行超声波清洗,然后放在小玻璃舟内研碎,再放入样品预处理装置中的管式炉内,在低真空下于 350℃烘烤 35min。取出并放在干燥器(4.16)中待用。
- 5.1.3 含有机质的碳酸盐样品,也要按 5.1.2 的程序进行预处理,以去除有机质。

5.2 器皿清洗

所有实验用的玻璃器皿都要在重铬酸钾洗液(3.13)中浸泡 4h 以上,然后用去离子水清洗干净,并在烘箱(4.19)中烘干。

5.3 制样过程

5.3.1 磷酸纯化

在真空条件下将配制好的 100%磷酸(3.14)加入制样装置(4.2)的反应瓶中,并将此磷酸加热到 90℃,同时用磁力搅拌器(4.20)搅拌,用机械泵(4.5)把磷酸中的水分抽掉,抽除时间视磷酸情况而定。

5.3.2 标样测试

磷酸处理好后,用分析天平(4.25)称取 30μg~100μg 标样放入小玻璃舟(4.12)内,并放入制样装置(4.2)的样品管中。等系统内真空达到 0.5Pa 以下,用磁铁(4.13)把盛有标样的小玻璃舟(4.12)推入磷酸中,控制反应温度在 90℃±0.5℃,反应时间方解石为 3 分钟,白云石、菱铁矿为 10min,当磷酸中无气泡后 1min 即可。反应生成的 CO₂,经用液氮(3.11)和乙醇(3.7)配制的冷冻剂(≈-80℃)冷阱去水,用

液氮(3.11)将 CO_2 收集到冷指中,再转入质谱计(4.1)中进行测试(制样装置直接与质谱计联机)。

5.3.3 样品测试

标样测试完毕后,将盛有 $30\mu\text{g}\sim 100\mu\text{g}$ 样品的玻璃舟装入制样装置(4.2)的样品管中,再按测试标样的同样步骤进行样品的测试。

5.3.4 同位素分析

当质谱计工作正常,样品室和分析室的真空均达到 10^{-5}Pa 后,按仪器规定的程序利用质谱计本身微量进样系统测定 CO_2 中碳和氧的同位素组成。

6 分析结果的计算

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:

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

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

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:

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

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

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:

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

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

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同时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:

$$\delta_{\text{SA-ST}}^{45}(\text{‰}) = \frac{\delta_{\text{SA-CO}_2}^{45} - \delta_{\text{ST-CO}_2}^{45}}{\delta_{\text{SA-CO}_2}^{43} + 1000} \times 1000 \quad (7)$$

$$\delta_{\text{SA-ST}}^{46}(\text{‰}) = \frac{\delta_{\text{SA-CO}_2}^{46} - \delta_{\text{ST-CO}_2}^{46}}{\delta_{\text{SA-CO}_2}^{44} + 1000} \times 1000 \quad (8)$$

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, CO_3^{2-} 中的三个氧原子只有两个进入 CO_2 相(另一个氧原子与氢反应生成水),质谱分析测得的 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:

$$\begin{aligned} \delta^{18}\text{O}_{\text{SA}(\text{CO}_3^{2-})-\text{PDB}(\text{CO}_3^{2-})}(\text{‰}) = & K[\delta^{18}\text{O}_{\text{SA}(t_1)-\text{ST}(t_1)} + \delta^{18}\text{O}_{\text{ST}(t_1)-\text{PDB}(t_1)} \\ & + \delta^{18}\text{O}_{\text{SA}(t_2)-\text{ST}(t_2)} \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{ST}(t_2)-\text{PDB}(t_2)} \cdot 10^3 + 10^3] - 10^3 \quad (9) \end{aligned}$$

式中 $t_1 = 25^\circ\text{C}$, $t_2 = 50^\circ\text{C}$ 或 75°C , K 为综合校正系数(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(δ)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

7.1 精密度

当有孔虫或介形虫为同一种属,大小一致而且生物壳体中的填充物很少,并没有钙质化时,本方法测定碳、氧同位素的精密度好于 $\pm 0.2\%$,重复样品分析的相对双差小于 $\pm 0.5\%$,其准确度由标准物质的测定结果间接给出,一般好于 $\pm 0.2\%$ 。

附录 A

(标准的附录)

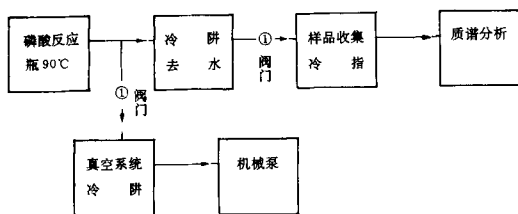
100%磷酸的配制

将 85% 的磷酸(3.2)倒入 2 000mL 烧杯(4.8)中,在搅动中缓慢加入五氧化二磷(3.5),将烧杯置于凉水中冷却,防止因放热导致温度过高生成焦磷酸酐,当溶液密度达到 1.85 时,转移至适当容器并保存在干燥器中备用,以防止吸入空气中的水分。

附录 B

(标准的附录)

制样装置流程示意图



附录 C

(提示的附录)

确保测试成功的关键和措施

- C1 尽可能使反应的产率达到 100%，以避免反应不完全而产生同位素分馏。
- C2 反应生成的 CO_2 要尽可能 100% 的收集起来进行分析，以避免在去水、收集和转移中因凝结、蒸发和扩散等过程而发生同位素分馏影响测定结果。
- C3 制样过程中要保证使用的器具清洁无污染，使用优质试剂，以防止样品受到污染而引起同位素成份的改变。
- C4 实验中要保证仪器的真空系统不存在漏气，制样过程中产生的水气要充分去除掉，否则都会导致产生同位素分馏，严重干扰和影响同位素测定结果。

附录 D

(标准的附录)

分析质量监测

- D1 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 D1。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 D1 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	CaCO_3	0.57 ± 0.03	-8.49 ± 0.14
GBW-04406	CaCO_3	-10.85 ± 0.05	-12.40 ± 0.15
GBW-04416	CaCO_3	1.61 ± 0.03	-11.59 ± 0.11
GBW-04417	CaCO_3	-6.06 ± 0.06	-24.12 ± 0.19
PDB	CaCO_3	0	0
注：PDB 为美国南卡罗莱纳州白垩系皮狄组的美洲拟箭石			