

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、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;然后由项目组修编为《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 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。

硫化物中硫同位素组成的测定

1 主题内容和适用范围

本标准规定了硫化物中硫同位素组成的测定方法。

本标准适用于各种硫化物单矿物的硫同位素组成的测定。

2 方法提要

各种硫化物单矿物与氧化亚铜在真空状态下加热,进行氧化反应,生成二氧化硫,用气体同位素质谱计分析硫同位素组成。

3 试剂和材料

- 3.1 氧化亚铜(Cu_2O),化学试剂,分析纯。
- 3.2 石英舟。
- 3.3 盐酸($\rho=1.19\text{g/mL}$),分析纯。
- 3.4 盐酸, $c(\text{HCl})=6\text{mol/L}$,由 3.3 和 3.7 配制。
- 3.5 瓷舟:72mm 或 77mm。
- 3.6 液氮。
- 3.7 去离子水。
- 3.8 真空油脂。
- 3.9 硫同位素工作标准 GBW-04414,GBW-04415。

4 仪器设备

- 4.1 真空机械泵。
- 4.2 玛瑙研钵。
- 4.3 干燥器。
- 4.4 保温杯。
- 4.5 升降架。
- 4.6 分析天平。
- 4.7 复合真空计。
- 4.8 热偶真空计。
- 4.9 动圈式温度控制器。
- 4.10 可控硅电压调整器。
- 4.11 玻璃扩散泵。
- 4.12 电炉,2kW。
- 4.13 箱式高温炉。
- 4.14 气体质谱计,分析精度好于 0.005%。

4.15 制样装置,见附录 A。

5 分析步骤

5.1 准备

5.1.1 纯化氧化亚铜

将粉末状分析纯氧化亚铜(3.1)装入一特制石英舟(3.2),把石英舟推至制样系统(4.15)的反应炉中央,用机械泵(4.1)边抽真空边缓慢升温,至 800℃。真空抽到 1.5Pa 左右,关闭反应炉,边抽真空边降温。炉温降至 300℃,关机械泵。降至室温后,取出,用玛瑙研钵(4.2)研细,放入干燥器(4.3)中备用。

5.1.2 处理瓷舟

瓷舟(3.4)用自来水浸泡、冲洗,除去杂质。再用 6mol/L HCl(3.3)煮沸数分钟,以自来水洗净后用去离子水(3.7)冲洗三遍,电炉(4.12)烘干,放入箱式高温炉(4.13)于 1100℃灼烧半小时。冷却后装入干燥器(4.3)备用。

5.1.3 称样

矿样用玛瑙研钵(4.2)研磨至 200 目左右。用分析天平(4.6)称样。试样称好后,再用玛瑙乳钵(4.2)将氧化亚铜(3.1)和试样一起研磨,使之混合均匀。氧化亚铜与试样的比例因样品种类不同而异(见附录 B)。

5.2 二氧化硫(SO₂)的制备

5.2.1 装样

将前述混合均匀并称好的样品倒入瓷舟(3.5),瓷舟安放入试样制备系统(见附录 A)石英管中,再依次放入带有铁螺母的石英杆,戴上玻璃磨口帽。

5.2.2 启动制样装置的真空系统

开启机械泵(4.1),关闭活塞 1,将活塞 2 转向扩散泵(4.11),待真空抽达 3Pa 后,开扩散泵电炉和冷却水,开反应炉,使升温,20min 后,扩散泵进入工作状态。

冷阱套上液氮(3.6),将活塞 2 转向熔样系统,打开活塞 4、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(4.11),活塞 3 转向熔样系统,抽高真空。

5.2.3 反应

当炉温达到指定温度,真空达 2.0×10^{-3} Pa 后,关闭活塞 4、5,用磁铁把装有样品的瓷舟(3.5)推入反应炉中央,样品管套液氮(3.6),捕集生成的 SO₂。

5.2.4 纯化二氧化硫

反应进行约 20min,热偶真空计(4.6)指针不再上升,反应进行完毕。将套在样品管外的液氮(3.6)升高,打开活塞 4(或 5),反应生成的 SO₂ 被冷冻在样品管,用扩散泵(4.11)抽真空,抽走剩余的氧气及其他杂质气体,纯化 SO₂,当真空度达到 3Pa 时,关闭样品管活塞及活塞 4(或 5),取下样品管,用质谱计(4.14)进行硫同位素组成分析。

5.3 标准样品

每五个未知样品跟随一个标准样品(3.9),以完全相同的步骤进行分析。

5.4 质谱测量

制好的 SO₂ 试样在气体质谱计(4.14)上按规定程序进行硫同位素成分分析。采用工作标准与待测试样轮回进样,双样比较,以多接收器分别接收质量数为 66、64 和 65 的离子并由联机计算机给出待测试样相对于工作标准的 δ 值。质谱计的工作条件(对 MAT-230C)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和标准偏差。

6 计算公式:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SA-CDT}}(\text{‰}) = (\delta^{34}\text{S}_{\text{SA-RE}} + 10^3) \left(\frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{ST}_1\text{-CDT}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{ST}_2\text{-CDT}}}{\delta^{34}\text{S}_{\text{ST}_1\text{-RE}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{ST}_2\text{-RE}}} \right) - 10^{-3} \dots\dots\dots (1)$$

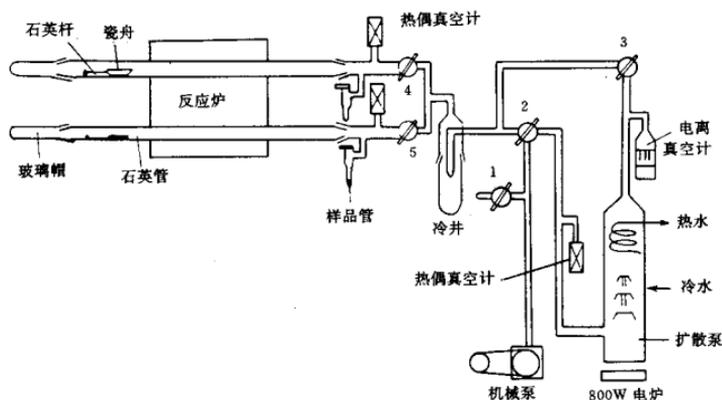
式中:ST₁和ST₂分别代表标准样品 GBW 04415 和 GBW 04414;SA 代表被测试样;RE 代表质谱测量参考气;CDT 代表国际标准样品。

7 精密度和准确度

本方法测定硫同位素组成其 $\delta^{34}\text{S}$ 测定值的精密度高 $\pm 0.2\text{‰}$ 。重复样品分析的相对双差小于 $\pm 0.5\text{‰}$,其准确度由标准物质的分析结果间接给出,一般情况下为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

附录 A
(标准的附录)

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

附录 B
(标准的附录)

各种硫化物的分析条件

矿样名称	样品重量 (mg)	矿样/Cu ₂ O (重量比)	反应温度 °C	矿样名称	样品重量 (mg)	矿样/Cu ₂ O (重量比)	反应温度 °C
黄铁矿	10	1:10	980	黝铜矿	20	1:3	980
磁黄铁矿	10	1:9	980	辉铋矿	30	1:3	980
黄铜矿	15	1:8	980	硫锰矿	15	1:5	980
斑铜矿	20	1:4	980	铜兰	15	1:3	980
辉铜矿	25	1:3	980	硫化银	20	1:4	900
辉铋矿	20	1:6	980	闪锌矿	10	1:9	900
毒砂	25	1:8	980	雌黄	13	1:6	900
脆硫铋铅矿	40	1:5	980	雄黄	17	1:7	900
辉钼矿	15	1:8	980	方铅矿	20	1:4	850

附 录 C
(标准的附录)
分析质量监测

C1 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 C1 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 $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ 绝对比值为 22.22