ICS 73.080
CCS D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0184.28—202X
代替 DZ/T 0184.17-1997

地质样品同位素分析方法 第28部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 磷酸法

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 28: Determination of carbon and oxygen isotopic compositions in carbonate rocks and minerals—Phosphoric acid-Isotope Ratio Mass Spectrometry

（报批稿）

202X－XX－XX 发布　　202X－XX－XX 实施

中华人民共和国自然资源部　　发 布

目　　次

前言 II
引言 IV
1　范围 1
2　规范性引用文件 1
3　术语和定义 1
4　方法原理 1
5　试剂和耗材 1
6　仪器设备 2
7　分析步骤 2
7.1　准备工作 2
7.2　样品分析步骤 3
8　分析结果的表述和计算 4
8.1　分析结果的表述 4
8.2　分析结果的计算 5
9　精密度 6
10　质量保证和控制 6
附录A（资料性）　玻璃真空系统示意图 7
附录B（资料性）　不同矿物所需的反应温度及时间 8
附录C（资料性）　碳酸盐矿物的氧同位素分馏系数 9
附录D（资料性）　分析质量监控 10

前　言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则　第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

本文件为DZ/T 0184-202X的第28部分。DZ/T 0184已经发布了以下部分：

——第1部分：总则和一般规定；
——第2部分：锆石 铀-铅体系同位素年龄测定 热电离质谱法；
——第3部分：锆石 微区原位铀-铅年龄测定 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法；
——第4部分：地质样品 钐-钕体系同位素年龄和钕同位素比值测定 热电离质谱法；
——第5部分：地质样品 铷-锶体系同位素年龄和锶同位素比值测定 热电离质谱法；
——第6部分：脉石英 铷-锶体系同位素年龄测定 热电离质谱法；
——第7部分：辉钼矿 铼-锇体系同位素年龄测定 电感耦合等离子体质谱法；
——第8部分：地质样品 钾-氩体系同位素年龄测定 熔炉法；
——第9部分：地质样品 氩-氩同位素年龄及氩同位素比值测定 熔炉法；
——第10部分：地质样品 碳-14地质年龄测定 液闪能谱法；
——第11部分：碳酸盐岩 铀系不平衡地质年龄和铀钍同位素比值测定　α能谱法；
——第12部分：沉积物 铅-210地质年龄测定 α能谱法；
——第13部分：沉积物 铅-210地质年龄测定 γ能谱法；
——第14部分：沉积物 铯-137地质年龄测定 γ能谱法；
——第15部分：地质样品 铅同位素组成测定 热电离质谱法；
——第16部分：地质样品 铅同位素组成测定 多接收电感耦合等离子体质谱法；
——第17部分：岩石 锇同位素组成测定 负热电离质谱法；
——第18部分：锆石 微区原位铪同位素组成测定 激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法；
——第19部分：硫化物矿物 硫同位素组成测定 二氧化硫法；
——第20部分：硫酸盐矿物 硫同位素组成测定 二氧化硫法；
——第21部分：硫化物矿物 硫同位素组成测定 六氟化硫法；
——第22部分：地质样品 硅同位素组成测定 四氟化硅法；
——第23部分：硅酸盐和氧化物矿物 氧同位素组成测定　五氟化溴法；
——第24部分：水和非含氧矿物包裹体水 氧同位素组成测定 五氟化溴法；
——第25部分：天然水 氧同位素组成测定 二氧化碳-水平衡法；
——第26部分：水 氧同位素组成测定 连续流水平衡法；
——第27部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 连续流磷酸法；
——第28部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 磷酸法；
——第29部分：微量碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 连续流磷酸法；
——第30部分：水中溶解无机碳 碳同位素组成测定 连续流磷酸法；
——第31部分：水中颗粒有机碳 碳同位素组成测定 连续流燃烧法；
——第32部分：水中溶解有机碳 碳同位素组成测定 燃烧法；
——第33部分：天然气单体烃 碳同位素组成测定 连续流燃烧法；
——第34部分：水和含氢矿物 氢同位素组成测定 锌还原法；
——第35部分：水 氢同位素组成测定 连续流水平衡法；
——第36部分：水 氢氧同位素组成测定 激光光谱法；
——第37部分：富硼矿物 微区原位硼同位素组成测定 激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法。

本文件代替 DZ/T 0184.17—1997《同位素地质样品分析方法 第 17 部分：碳酸盐矿物和岩石中碳、氧同位素组成的磷酸法测定》，与 DZ/T 0184.17—1997 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a) 文件名称改为“地质样品同位素分析方法 第28部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 磷酸法”（见名称，1997年版的名称）；
b) 增加了“前言”、“引言”和“警示”（见前言、引言、警示）；
c) 将“主题内容与适用范围”改为“范围”，更改了其适用范围（见第1章，1997年版的第1章）；
d) 增加了“规范性引用文件”、“术语和定义”（见第2章、第3章）；
e) 将“方法提要”改为“方法原理”，更改了“方法原理”内容（见第4章，1997年版的第2章）；
f) 对“试剂和材料”内容重新排序，删除了实验室常规使用材料，增加了试剂警示内容（见第5章，1997年版的第3章）；
g) 将“仪器设备与装置”改为“仪器设备”，对其内容重新排序，删除了实验室常规使用设备（见第6章，1997年版的第4章）；
h) 更改了“分析结果的表述”内容 （见8.1，1997年版的6.1），将“分析结果的计算和校准”改为“分析结果的计算”，更改了“换算成全氧的校正”公式（见8.2，1997年版的6.2），删除了“测定结果的报出”（见1997年版的6.3）；
i) 将“精密度和不确定度”改为“精密度”，重新评估了方法精密度（见第9章，1997年版的第7章）；
j) 增加了“质量保证和控制”（见第10章）；
k) 删除了“附录D（标准的附录）某些碳酸盐矿物的氧同位素综合校正系数”（见1997年版的附录D）；
l) 更改了“分析质量监控”，增加了用于质量控制的标准物质（见附录D）；

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC 93）归口。

本文件起草单位：中国地质调查局武汉地质调查中心、中国地质科学院矿产资源研究所。

本文件主要起草人：蔡应雄、韩友科、白瑞梅、杨红梅、段瑞春。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——1997 年首次发布为 DZ/T 0184.17-1997；

——本次为第一次修订。

引　言

运用地质样品同位素分析方法行业标准，严格规范分析技术要求，提交客观、可靠的同位素测试数据，是地质调查和地球科学研究工作可持续发展的重要保证。现行的行业标准 DZ/T 0184.1～22-1997《同位素地质样品分析方法》，在地质样品同位素分析工作中发挥了重要作用。然而，自 1997 年发布实施以来一直未作过相应修订。随着地球科学研究的纵深发展，新的同位素实验室、新技术方法与新仪器日益增多，DZ/T 0184-1997 已无法满足实际应用需求，修订该系列标准已是迫在眉睫。

本次修订工作，依据各方法使用和发展状况，将原22个标准修订为21个标准（DZ/T 0184.2-1997与DZ/T 0184.3-1997合并修订为1个方法），新制定16个标准方法。修订后的DZ/T 0184更名为《地质样品同位素分析方法》，由37个部分构成。

——第1部分：总则和一般规定。旨在确立同位素分析中需要遵守的总体原则和相关规则。

——第2部分：锆石 铀-铅体系同位素年龄测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阴离子树脂分离纯化、热电离质谱法测定锆石铀-铅体系同位素年龄的分析方法。

——第3部分：锆石 微区原位铀-铅年龄测定 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法。旨在确立激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法测定锆石铀-铅体系同位素年龄的分析方法。

——第4部分：地质样品 钐-钕体系同位素年龄和钕同位素比值测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阳离子树脂分离纯化、热电离质谱法测定地质样品钐-钕体系同位素年龄和钕同位素比值的分析方法。

——第5部分：地质样品 铷-锶体系同位素年龄和锶同位素比值测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阳离子树脂分离纯化、热电离质谱法测定地质样品铷-锶体系同位素年龄和锶同位素比值的分析方法。

——第6部分：脉石英 铷-锶体系同位素年龄测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阳离子树脂分离纯化、同位素稀释热电离质谱法测定脉石英铷-锶体系同位素年龄的分析方法。

——第7部分：辉钼矿 铼-锇体系同位素年龄测定 电感耦合等离子体质谱法。旨在确立混合酸分解、蒸馏法分离—电感耦合等离子体质谱法测定辉钼矿铼-锇体系同位素年龄的分析方法。

——第8部分：地质样品 钾-氩体系同位素年龄测定 熔炉法。旨在确立熔炉—惰性气体质谱法测定地质样品钾-氩体系同位素年龄的分析方法。

——第9部分：地质样品 氩-氩同位素年龄及氩同位素比值测定 熔炉法。旨在确立熔炉—惰性气体质谱法测定地质样品氩-氩同位素年龄及氩同位素比值的分析方法。

——第10部分：地质样品 碳-14地质年龄测定 液闪能谱法。旨在确立液体闪烁能谱法测定地质样品碳-14地质年龄的分析方法。

——第11部分：碳酸盐岩 铀系不平衡地质年龄和铀钍同位素比值测定 α能谱法。旨在确立α能谱法测定碳酸盐岩铀系不平衡地质年龄和铀钍同位素比值的分析方法。

——第12部分：沉积物 铅-210地质年龄测定 α能谱法。旨在确立α能谱法测定海洋、湖泊沉积物^{210}Pb地质年龄的分析方法。

——第13部分：沉积物 铅-210地质年龄测定 γ能谱法。旨在确立γ能谱法测定海洋、湖泊沉积物中^{210}Pb地质年龄的分析方法。

——第14部分：沉积物 铯-137地质年龄测定 γ能谱法。旨在确立γ能谱法测定海洋、湖泊沉积物中^{137}Cs含量及其地质年龄的分析方法。

——第15部分：地质样品 铅同位素组成测定 热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、阴离子树脂分离纯化、热电离质谱法测定地质样品铅同位素组成的分析方法。

——第16部分：地质样品 铅同位素组成测定 多接收电感耦合等离子体质谱法。旨在确立混合酸分解、阴离子树脂分离纯化、多接收电感耦合等离子体质谱法测定地质样品铅同位素组成的分析方法。

——第17部分：岩石 锇同位素组成测定 负热电离质谱法。旨在确立混合酸分解、四氯化碳萃取分离、微蒸馏纯化、负热电离质谱法测定岩石样品锇同位素组成的分析方法。

——第18部分：锆石 微区原位铪同位素组成测定 激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法。旨在确立激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法测定锆石铪同位素组成的分析方法。

——第19部分：硫化物矿物 硫同位素组成测定 二氧化硫法。旨在确立氧化亚铜法转化收集SO_2、双路进样气体同位素质谱法测定硫化物矿物硫同位素组成的分析方法。

——第20部分：硫酸盐矿物 硫同位素组成测定 二氧化硫法。旨在确立碳酸钠-氧化锌半熔法和五氧化二钒法转化收集SO_2、双路进样气体同位素质谱法测定硫酸盐矿物硫同位素组成的分析方法。

——第21部分：硫化物矿物 硫同位素组成测定 六氟化硫法。旨在确立五氟化溴法转化收集SF_6、双路进样气体同位素质谱法测定硫化物矿物硫同位素组成的分析方法。

——第22部分：地质样品 硅同位素组成测定 四氟化硅法。旨在确立五氟化溴法转化收集SiF_4、双路进样气体同位素质谱法测定地质样品硅同位素组成的分析方法。

——第23部分：硅酸盐和氧化物矿物 氧同位素组成测定 五氟化溴法。旨在确立五氟化溴氟化—石墨还原法转化收集CO_2、双路进样气体同位素质谱法测定硅酸盐和氧化物矿物氧同位素组成的分析方法。

——第24部分：水和非含氧矿物包裹体水 氧同位素组成测定 五氟化溴法。旨在确立五氟化溴氟化—石墨还原法转化收集CO_2、双路进样气体同位素质谱法测定水和非含氧矿物包裹体水氧同位素组成的分析方法。

——第25部分：天然水 氧同位素组成测定 二氧化碳-水平衡法。旨在确立二氧化碳-水平衡交换法收集CO_2、双路进样气体同位素质谱法测定水样中氧同位素组成的分析方法。

——第26部分：水 氧同位素组成测定 连续流水平衡法。旨在确立水平衡—连续流进样气体同位素质谱法在线测定水样中氧同位素组成的分析方法。

——第27部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 连续流磷酸法。旨在确立磷酸法转化二氧化碳—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定碳酸盐岩和矿物碳氧同位素组成的分析方法。

——第28部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 磷酸法。旨在确立磷酸法转化收集二氧化碳、双路进样气体同位素质谱法测定碳酸盐岩和矿物碳氧同位素组成的分析方法。

——第29部分：微量碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 连续流磷酸法。旨在确立磷酸法转化二氧化碳—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定微量古生物化石中碳酸盐碳氧同位素组成的分析方法。

——第30部分：水中溶解无机碳 碳同位素组成测定 连续流磷酸法。旨在确立磷酸法转化二氧化碳—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定地下水、地表水、大气降水中溶解无机碳碳同位素组成的分析方法。

——第31部分：水中颗粒有机碳 碳同位素组成测定 连续流燃烧法。旨在确立燃烧法转化二氧化碳—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定地下水、地表水、海水中颗粒有机碳碳同位素组成的分析方法。

——第32部分：水中溶解有机碳 碳同位素组成测定 燃烧法。旨在确立燃烧法转化收集二氧化碳、双路进样气体同位素质谱法测定地表水中溶解有机碳碳同位素组成的分析方法。

——第33部分：天然气单体烃 碳同位素组成测定 连续流燃烧法。旨在确立气相色谱分离—燃烧—连续流进样气体同位素质谱法，在线测定天然气单体烃碳同位素组成的分析方法。

——第34部分：水和含氢矿物 氢同位素组成测定 锌还原法。旨在确立金属锌还原法转化收集氢气、双路进样气体同位素质谱法测定水和含氢矿物氢同位素组成的分析方法。

——第35部分：水 氢同位素组成测定 连续流水平衡法。旨在确立水平衡—连续流进样气体同位素质谱法在线测定地下水、地表水、大气降水氢同位素组成的分析方法。

——第36部分：水 氢氧同位素组成测定 激光光谱法。旨在确立激光光谱法测定地下水、地表水、大气降水氢氧同位素组成的分析方法。

——第37部分：富硼矿物 微区原位硼同位素组成测定 激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法。旨在确立激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法测定电气石、硼镁石等富硼矿物硼同位素组成的分析方法。

本文件为DZ/T 0184-202X《地质样品同位素分析方法》的第28部分，采用磷酸法测定碳酸盐岩和矿物的碳、氧同位素组成。本次修订，除注重表述规范外，重点修改了分析结果的计算公式、方法的精密度、质量保证和控制等内容，提高了文件的质量和应用效率及实验室间的测试数据比对水平。

地质样品同位素分析方法 第28部分：碳酸盐岩和矿物 碳氧同位素组成测定 磷酸法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题，使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了用磷酸法测定碳酸盐矿物和岩石的碳、氧同位素组成分析方法。

本文件适用于方解石、文石、白云石、菱铁矿、菱锰矿等碳酸盐矿物，石灰岩等岩石及由碳酸盐组成的珊瑚、贝壳等化石的碳、氧同位素组成的离线制备后质谱测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

DZ/T 0130.8 地质矿产实验室测试质量管理规范 第8部分：地质样品同位素分析

3 术语和定义

DZ/T 0184.1对涉及到的术语进行了定义，本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

碳酸盐矿物或岩石在真空条件下与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（CO_2）气体通过双路系统导入气体质谱仪进行碳、氧同位素组成分析，通过与监测的标准物质的碳、氧同位素组成比对，得到样品相对于国际标准的$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$和$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$值。

5 试剂和耗材

5.1 磷酸 ρ（H_3PO_4）=1.55 g/mL，分析纯。

5.2 五氧化二磷 ρ（P_2O_5）=2.39 g/cm^3，分析纯。

5.3 双氧水 ρ（H_2O_2）=1.13 g/mL，分析纯。

5.4 重铬酸钾 ρ（$K_2Cr_2O_7$）= 2.676 g/cm^3，分析纯。

5.5 碳、氧同位素标准物质（参考附录D）。

5.6 高纯二氧化碳（CO_2）：≥99.999%。

5.7 100%磷酸，由 5.1 和 5.2 按照 7.1.3 配制。

5.8 去离子水（25 ℃时电阻率大于 18MΩ·cm）。

5.9 无水乙醇 ρ（C_2H_6O）=0.790 g/mL，分析纯。

5.10 液氮。**警示——常压下是超低温液体，操作不当易引起冻伤。**

5.11 冷冻剂，由 5.9 和 5.10 配置，沸点-78 ℃，现配现用。**警示——常压下是低温液体，操作不当易引起冻伤。**

5.12 2 号真空油脂。

5.13 汽油。**警示——易燃易爆，操作不当易引起爆炸或燃烧。**

5.14 三角烧瓶，带磨口盖。

5.15 玻璃反应器。

5.16 玻璃搅拌子（包有铁芯，～0.6 cm 长，～0.2 cm 宽）。

5.17 特制石英小舟（～ 2 cm 长，0.3cm～0.5 cm 宽）。

5.18 收样管。

6 仪器设备

6.1 试样制备装置（离线制样系统）一套（见附录 A）。

6.2 气体质谱仪，分析精度大于 0.05%。

注：与分析方法的精密度不同，此处的“分析精度”为仪器的一项技术指标，指单次质谱分析采集的多组数据的标准偏差。

6.3 机械真空泵，极限真空 10^{-1} Pa。

6.4 油扩散泵，极限真空 10^{-4} Pa。

6.5 热偶真空计。

6.6 电离真空计。

6.7 真空探漏仪。

6.8 电动加热磁力搅拌器。

6.9 恒温水浴振荡器。

7 分析步骤

7.1 准备工作

7.1.1 样品的预处理

7.1.1.1 纯净碳酸盐样品处理

对于纯净的碳酸盐样品，先用玛瑙研钵研磨至 200 目左右，放入恒温电热干燥箱在 105 ℃下烘干 2h，去除吸附水，放入干燥皿内备用。

7.1.1.2 泥质碳酸盐样品处理

对于200目泥质碳酸盐样品，用45 ℃去离子水（5.8）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。

7.1.1.3 含有机质碳酸盐样品处理

对于200目含有机质的碳酸盐样品，先用双氧水（5.3）浸泡，去除有机质，用水漂洗3~5次，收集沉淀，105℃烘干备用。

7.1.2 样品反应器及收样管的清洗

样品反应器（5.15）及收样管（5.18）的接头及活塞磨口部分的油脂应预先用汽油（5.13）和无水乙醇（5.9）清洗干净（反应管用水和乙醇清洗），烘干后，重新涂以2号真空油脂（5.12）并使其密封良好，塞芯转动自如。

7.1.3 100％磷酸的配制（两种配制方法）

7.1.3.1 磷酸中加五氧化二磷

将85%磷酸（5.1）装入磨口三角瓶（5.14）中，放在电动加热磁力搅拌器（6.8）上，边搅拌边缓慢加入P_2O_5（5.2），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（5.7）放入干燥皿中保存，以防止吸收空气中的水分。

7.1.3.2 五氧化二磷中加磷酸

称取367g分析纯五氧化二磷（5.2）于2 000 mL烧杯中，缓慢加入85％的磷酸（5.1）500 mL，不断用玻璃棒搅拌，待P_2O_5溶解后，再加入2 g~3 g重铬酸钾（5.4），搅拌均匀。将烧杯敞口放置在电炉上，以可调变压器调节温度至200 ℃，保持7 h，关闭电炉后放置12 h以上。向烧杯中加入1.5 mL双氧水（5.3），搅拌均匀后，敞口放置在电炉上，升温至220 ℃，保持5 h。关闭电炉，使磷酸冷却至60 ℃～70 ℃后，倒入具塞的三角烧瓶（5.14）中，放入干燥皿备用。操作全过程在通风橱中进行。

7.1.4 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2号真空油脂（5.12），确保密封良好，塞芯旋转自如。

启动机械真空泵（6.3），检查系统有无漏气，当热电偶真空计（6.5）指示达到3 Pa后，启动油扩散泵（6.4）；当电离真空计（6.6）指示系统剩余气体压强达到8×10^{-3} Pa以下时，可以开始进行样品分析。

7.2 样品分析步骤

7.2.1 装样

称取 5 mg~20 mg 样品装入反应器（5.15）底部，在反应器的支管中注入 4 mL H_3PO_4（5.7）（也可将 H_3PO_4 装在反应器底部，并放入一个玻璃搅拌子（5.16），然后将样品装入石英小舟（5.17）并置于反应器（5.15）的支管中），迅速将反应器接入真空系统（6.1）。系统抽真空分为两步：①先关闭机械真

空泵（6.3）和油扩散泵（6.4）的玻璃活塞，打开反应器活塞使真空系统（6.1）达到气体平衡，关闭反应器活塞后，再抽真空，重复此步骤 2～3 次；②打开反应器活塞直接抽真空。抽真空过程中，用液氮冷冻吸附真空系统和 H_3PO_4 中的水气。

7.2.2 样品的分解和分离

连续抽真空至真空度达1Pa且磷酸中不再产生气泡后，依次关闭反应器上部的活塞、电炉电源、抽气系统活塞，向系统管道放气。将反应器（5.15）取下，旋转支管使支管中的磷酸流入装有试样的反应器底部（或将支管中的石英小舟（5.17）滑入反应器底部的磷酸中），使样品与磷酸混合，并马上置于恒温水浴振荡器（6.9）中振荡，进行恒温反应。

根据测试对象，采用不同的恒温反应时间和温度（见附录B）。

7.2.3 二氧化碳（CO_2）的收集

从恒温水浴振荡器（6.9）中取出反应器（5.15），迅速接入真空系统（6.1），抽真空至6×10^{-3} Pa，关闭抽气系统活塞，向分离二氧化碳和水的冷阱注入冷冻剂（5.11），打开反应器上部的活塞，收样管（5.18）套上装有液氮（5.10）的保温杯，4 min后关闭反应器活塞，打开抽气系统活塞C（见附录A），对收集的二氧化碳进行纯化处理。真空度达到0.1 Pa时，关闭收样管（5.18）活塞和抽气系统所有活塞，取下收样管（5.18）完成二氧化碳的收集。

7.2.4 质谱分析

待气体质谱仪（6.2）的真空达到要求（$n\times10^{-6}$ pa）后，开启高压，调节好磁场强度及灯丝发射电流，依次对二氧化碳（5.6）参考气进行峰对中、聚焦和精度测试（精度测试过程中同时监测质量数为 44、45 和 46 的离子流强度），当离子流峰型、灵敏度、稳定性处于最佳状态，且二氧化碳参考气的 δ^{45} 和 δ^{46} 测定精度都好于 0.05 ‰之后，完成质谱仪性能调试。

将收集有二氧化碳的收样管（5.18）接入气体质谱仪（6.2）的双路进样系统，通过标准气（或参考气）与样品气依次进样，由联机计算机计算得出样品相对于标准物质（或参考气）的 δ^{45} 和 δ^{46} 值。分析数据按编定程序取 6～8 组数据，计算平均值并给出标准偏差。

8 分析结果的表述和计算

8.1 分析结果的表述

碳酸盐中碳、氧同位素组成采用相对于标准物质的千分差表示，用 δ 符号，以‰为单位，见式(1)和(2)：

$$\delta^{13}C_{SA\text{-}ST}(‰)=\left[\frac{(^{13}C/^{12}C)_{SA}}{(^{13}C/^{12}C)_{ST}}-1\right]\times10^{3} \quad \cdots\cdots (1)$$

$$\delta^{18}O_{SA\text{-}ST}(‰)=\left[\frac{(^{18}O/^{16}O)_{SA}}{(^{18}O/^{16}O)_{ST}}-1\right]\times10^{3} \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

SA —— 待测样品；

ST —— 标准样品。

方便国际上的认同和交流，使用任何工作标准或中间参考气体测定的结果，都以样品相对于国际公认标准物质 V-PDB 的同位素比值的千分差表述，即：

$\delta^{13}C_{SA\text{-}V\text{-}PDB}$和$\delta^{18}O_{SA\text{-}V\text{-}PDB}$

8.2 分析结果的计算

8.2.1 公式计算

$$\delta^{13}C_{SA\text{-}V\text{-}PDB}(‰)=\left[\frac{(\delta^{13}C_{SA-M}+1000)(\delta^{13}C_{ST-V\text{-}PDB}+1000)}{(\delta^{13}C_{ST-M}+1000)}\right]-1000 \quad \cdots\cdots (3)$$

$$\delta^{18}O_{SA\text{-}V\text{-}PDB}(‰)=\left[\frac{(\delta^{18}O_{SA-M}+1000)(\delta^{18}O_{ST-V\text{-}PDB}+1000)}{(\delta^{18}O_{ST-M}+1000)}\right]-1000 \quad \cdots\cdots (4)$$

式中：

$\delta^{13}C_{SA\text{-}V\text{-}PDB}$、$\delta^{18}O_{SA\text{-}V\text{-}PDB}$ ——样品对国际标准 V-PDB 的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 值，以千分号（‰）表示；

$\delta^{13}C_{ST\text{-}V\text{-}PDB}$、$\delta^{18}O_{ST\text{-}V\text{-}PDB}$ ——标准对国际标准 V-PDB 的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 值，以千分号（‰）表示；

$\delta^{13}C_{SA\text{-}M}$、$\delta^{18}O_{SA\text{-}M}$ ——样品对参考气的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 值，以千分号（‰）表示；

$\delta^{13}C_{ST\text{-}M}$、$\delta^{18}O_{ST\text{-}M}$ ——标准对参考气的$\delta^{13}C$和$\delta^{18}O$值，以千分号（‰）表示。

8.2.2 换算成全氧的校正

碳酸盐在与磷酸的反应过程中，碳酸盐的碳全部转化成 CO_2，碳同位素不会分馏，而氧只有 2/3 转化成 CO_2，生成的 CO_2 与碳酸盐之间存在氧同位素分馏，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，校正公式见（5）：

$$\delta^{18}O_{SA\text{-}V\text{-}PDB,c}(‰)=\frac{\alpha_{ST}}{\alpha_{SA}}\delta^{18}O_{SA\text{-}V\text{-}PDB}+(\frac{\alpha_{ST}}{\alpha_{SA}}-1)\times 1000 \quad \cdots\cdots (5)$$

式中：

$\delta^{18}O_{SA\text{-}V\text{-}PDB,c}$ ——样品校正后对国际标准 V-PDB 的 $\delta^{18}O$ 值，以千分号（‰）表示；

$\delta^{18}O_{SA\text{-}V\text{-}PDB}$ ——样品未经校正计算得到的对国际标准 V-PDB 的 $\delta^{18}O$ 值，以千分号（‰）表示；

α_{ST}——标准的分馏系数；

α_{SA}——样品的分馏系数；

当标样和待测样品为同一类型样品，且反应温度相同时：

$$\alpha_{ST}=\alpha_{SA} \quad \cdots\cdots (5)$$

$$\delta^{18}O_{SA\text{-}V\text{-}PDB,c}=\delta^{18}O_{SA\text{-}V\text{-}PDB} \quad \cdots\cdots (6)$$

9 精密度

根据 GB/T 6379.2 规定，选择不同同位素水平试样，进行了方法精密度试验，精密度结果见表 1。

表 1 本方法对碳、氧同位素测定的精密度

分析项目	水平范围 m（‰）	重复性标准差 S_r	再现性标准差 S_R
$\delta^{13}C_{V\text{-}PDB}$	0.576 ～ -10.813	0.08	0.12
$\delta^{18}O_{V\text{-}PDB}$	-8.517 ～ -24.169	0.17	0.25
注：m为测试结果的总平均值			

10 质量保证和控制

对离线制样系统、反应器、样品收样管活塞的油脂定期清洗、更换，定期检查离线制样系统的气密性；

试样质谱测量前，应先使用标准物质样品检验仪器性能，标准物质的 $\delta^{13}C$、$\delta^{18}O$ 测量值满足证书给定值范围方可进行试样测量；

试样质谱测量时 46 的离子流强度小于 500 mv 时，需要增加试样进样量重新测定，以验证测定值的可信度；

整个试验流程采用标准物质和重复分析均匀分布在试样中进行质量监控，质量控制符合 DZ/T 0130.8《地质矿产实验室测试质量管理规范 第 8 部分：地质样品同位素分析》质量要求。

附 录 A
（资料性）
玻璃真空系统示意图

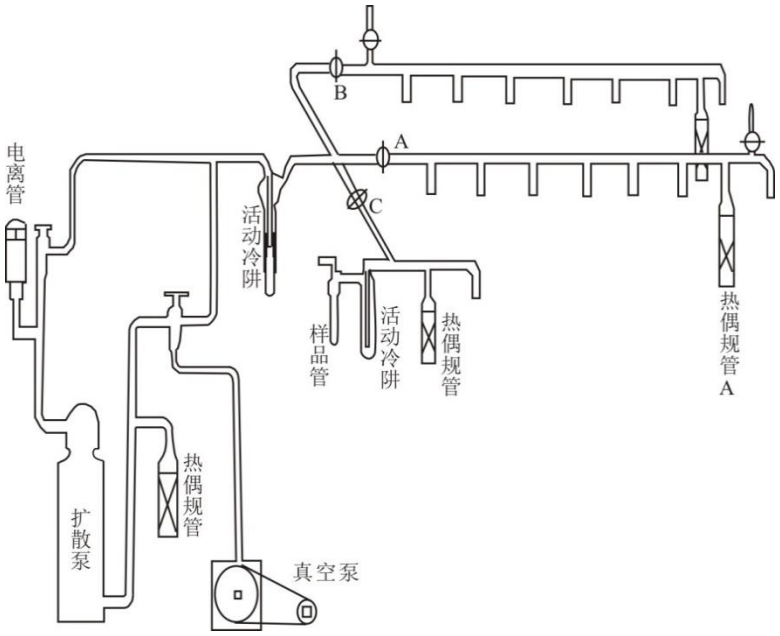


图 A.1 玻璃真空系统示意图

图A.1中A、B、C 均为玻璃真空活塞

附 录 B
（资料性）
不同矿物所需的反应温度及时间

不同矿物所需的反应温度和反应时间列于表B.1。

表 B.1 不同矿物需要的反应温度和反应时间

矿物类型	反应温度（℃）	反应时间	矿物类型	反应温度（℃）	反应时间
方解石	25±0.1	4 小时以上	菱铁矿	50±0.1	72 小时以上
石灰岩	25±0.1	16 小时以上	菱铁矿	75±1	3 小时以上
白云石	50±0.1	36 小时以上	铁白云石	75±1	3 小时以上
白云石	75±1	3 小时以上	菱锰矿	75±1	3 小时以上

附 录 C
（资料性）
碳酸盐矿物的氧同位素分馏系数

不同碳酸盐矿物的氧同位素分馏系数列于表C.1。

表 C.1 碳酸盐矿物的氧同位素分馏系数

矿 物	$\alpha_{CO_2\text{-}CO_3^{2-}}$	资料来源	矿 物	$\alpha_{CO_2\text{-}CO_3^{2-}}$	资料来源
方解石	1.01025（25℃）	Shaman et al. ,1969	铁白云石	1.00893（50℃）	韩友科等，1988
方解石	1.00854（75℃）	Baur et al. ,1980	菱铁矿	1.01169（25℃）	Beck ,1976
文 石	1.01034（25℃）	Shaman et al. ,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 et al. ,1981	菱锶矿	1.01030（25℃）	Taylor ,1976
白云石	1.01109（50℃）	Friedman et al. ,1977	毒重石	1.01078（25℃）	Taylor ,1976
白云石	1.01110（75℃）	Sheppard et al. ,1971	菱锌矿	1.01111（25℃）	Taylor ,1976
白云石	1.01008（50℃）	北京大学地质系	菱镉矿	1.01125（25℃）	Taylor ,1976
白云石	1.00914（75℃）	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
（资料性）
分析质量监控

分析质量的监控参照DZ/T 0130.8《地质矿产实验室测试质量管理规范 第8部分：地质样品同位素分析》执行。

常用有关标准物质的同位素数据列于表D.1。其$\delta^{13}C$和$\delta^{18}O$均以国际标准物质V-PDB为比照标准。

表 D.1 常用碳、氧同位素标准物质的数据

标准物质	类型	$\delta^{13}C$/‰	$\delta^{18}O$/‰
GBW04405	$CaCO_3$	0.57±0.03	-8.49±0.14
GBW04406	$CaCO_3$	-10.85±0.05	-12.40±0.15
GBW04416	$CaCO_3$	1.61±0.03	-11.59±0.11
GBW04417	$CaCO_3$	-6.06±0.06	-24.12±0.19
V-PDB	$CaCO_3$	0	0
NBS18	$CaCO_3$	-5.014	-23.2
NBS19	$CaCO_3$	1.95	-2.2
IAEA-CO-8	$CaCO_3$	-5.764	-22.7