ICS 73.080
CCS D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0184.34—202X
代替 DZ/T 0184.19-1997

地质样品同位素分析方法 第34部分：水和含氢矿物 氢同位素组成测定 锌还原法

Methods for isotope analysis of geological samples—Part 34: Determination of hydrogen isotopic composition in water and hydrogen-bearing minerals—Reduction of water with zinc-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　试剂和材料 1
7　分析步骤 2
7.1　准备工作 2
7.2　样品分析步骤 4
8　分析结果的计算和表述 5
8.1　分析结果的表述 5
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）　分析质量监控 8

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34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 0184.19—1997《同位素地质样品分析方法 第 19 部分：水中氢同位素的锌还原法测定》，与 DZ/T 0184.19—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34部分：水和含氢矿物 氢同位素组成测定 锌还原法”（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“主题内容和适用范围”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) 对“分析结果的表述和计算”内容进行了分类整合（见第8章，1997年版的6），设置了条标题“分析结果的表述”（见8.1）、“分析结果的计算”（见8.2）和下一层次条标题（见8.2.1、8.2.2），增加了“双标准法”计算公式（见8.2.2）；
i) 将“本方法的重复性和再现性”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) 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B，1997年版的附录B）；

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。

本文件主要起草人：蔡应雄、杨红梅、段瑞春、庄龙池。

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 0184.19-1997；

——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 铊同位素组成测定 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铊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34部分，采用锌还原法测定水和含氢矿物的氢同位素组成。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34部分：水和含氢矿物 氢同位素组成测定 锌还原法

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

本文件规定了用金属锌还原法测定水和含氢矿物氢同位素组成的分析方法。

本文件适用于各种水样，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

水试样在真空条件下通过装有锌粒和二氧化硅的400 ℃高温反应炉后分解产生氢气（H_2），收集反应的氢气通过双路系统导入气体质谱仪进行氢同位素组成分析，通过与监测的标准物质水的氢同位素组成比对，得到样品相对于国际标准的$\delta D_{V\text{-}SMOW}$值。

5 试剂和材料

5.1 硝酸，$\rho(HNO_3)$ = 1.42 g/mL，分析纯。

5.2 硫酸，$\rho(H_2SO_4)$ = l.84 g/mL，分析纯。**警示——稀释不当易引起烧伤，小心操作！**

5.3 高纯锌粒，纯度 99.999％。

5.4 线状氧化铜，分析纯。

5.5 二氧化硅（石英砂），分析纯。

5.6 活性炭，粒状，分析纯。

5.7 水的氢、氧同位素标准物质（参考附录 B）。

5.8 高纯氢气（H_2）：≥99.999%。**警示——易燃易爆，气体泄漏易引起爆炸。**

5.9 硝酸溶液：φ(HNO3)=50%，将 500 mL 硝酸（5.1）缓慢倒入 500 mL 去离子水（5.11）中。

5.10 无水乙醇，ρ(C_2H_6O)= 0.790 g/mL，分析纯。

5.11 液氮。**警示——常压下是超低温液体，操作不当易引起冻伤。**

5.12 冷冻剂，由无水乙醇（5.10）和液氮（5.11）配制，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。**

5.13 去离子水（25 ℃时电阻率大于 18 MΩ·cm）。

5.14 汽油。**警示——易燃易爆，操作不当易引起爆炸或燃烧。**

5.15 2 号真空油脂（耐温 35 ℃）。

5.16 4 号真空油脂（耐温 135 ℃）。

5.17 7501 真空硅脂。

5.18 玻璃丝套管。

5.19 铬镍加热丝。

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 注射器，10 μL。

6.4 机械真空泵，极限真空 10^{-1} Pa。

6.5 油扩散泵，极限真空 10^{-4} Pa。

6.6 复合真空计。

6.7 控温仪，XCT-191 型。

6.8 可控硅电压调节器（与 6.6 配套使用）。

6.9 真空探漏仪。

7 分析步骤

7.1 准备工作

7.1.1 水样（和水标样）的准备

7.1.1.1 玻璃毛细管的制备

依次用自来水、去离子水（5.13）、无水乙醇（5.10）清洗 95 料玻璃管，吹干后在氧气-汽油火焰上拉成长度约 60 mm 毛细管，并将其一端用火焰封死。

7.1.1.2 封样

将水样（包括水标样）摇晃均匀，等待数分钟后打开，用注射器（6.3）吸取4 μL～6 μL水样装入制备好的毛细管中，当待封的一端不存在水珠时，用小火将其封死。

7.1.2 矿物包裹体及矿物和岩石样品的处理

7.1.2.1 挑纯的矿物包裹体样品处理

对于挑纯的矿物包裹体样品（粒径为0.25 mm～0.5 mm），用去离子水（5.13）清洗干净，在105 ℃恒温电热干燥箱中烘干48 h后，取出放在干燥皿中待用。

7.1.2.2 含硫的矿物包裹体样品处理

对于含有少量硫化物或硫酸盐等杂质的矿物包裹体样品，先称取5 g～10 g样品置于50 mL烧杯中，加去离子水（5.13）和硝酸（5.1）在电热板上加热30 min～60 min后，再按照7.1.2.1清洗、烘干备用。

7.1.2.3 纯净的矿物和岩石样品处理

对于纯净的矿物和岩石（不含硫化物）样品，先用玛瑙研钵碾磨至200目左右（对于片状矿物如白云母，粒径小于3毫米即可），再按照7.1.2.1清洗、烘干备用。

7.1.2.4 含硫全岩样品处理

对于含有少量硫化物杂质的全岩样品，先用玛瑙研钵研磨至200目左右，称取1 g样品置于50 mL烧杯中，加去离子水（5.13）和硝酸（5.1）在电热板上加热30 min～60 min后，再按照7.1.2.1清洗、烘干备用。。

7.1.2.5 含硫沉积岩样品处理

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。

7.1.3 锌反应器的准备

用过的锌反应器，先用硝酸（5.1）溶解剩余的锌，倒出剩余的二氧化硅，再依次用去离子水（5.13）、无水乙醇（5.10）清洗，最后在恒温电热干燥箱中低温烘干，将质量各20 g的金属锌（5.3）、二氧化硅（5.5）混匀后装入锌反应器。

7.1.4 氧化铜石英管的准备

氧化铜石英管用硫酸（5.2）浸泡，去掉氧化铜薄膜后，依次用去离子水（5.13）和无水乙醇（5.10）清洗，低温烘干，最后装入氧化铜（5.4）。

7.1.5 真空系统的准备

依次用汽油（5.14）和无水乙醇（5.10）清洗玻璃真空活塞，电吹风吹干后，按活塞在真空系统中的位置（即在分析中该部位承受的温度）分别涂抹2号真空油脂（5.15）、4号真空油脂（5.16）和真空硅脂（5.17），确保真空活塞密封良好，塞芯转动自如。启动机械真空泵（6.4），系统在加热状态下抽真空，当复合真空计（6.6）指示达到低真空后，启动油扩散泵（6.5）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。

7.2 样品分析步骤

7.2.1 水样的分析步骤

将 7.1.1.3 步骤中封好的水样装入绕有加热丝的水进样器 W（见附录 A），接入试样制备装置的真空系统，抽真空至 10^{-3} Pa 后，转动水进样器 W 使毛细管折断，同时打开活塞 V_6、V_7，用液氮冷冻冷阱 T_2 5 min，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 25 min 两次，使水与锌充分反应；打开活塞 V_8、V_9，使预先已用液氮冷冻的活性碳管 C 与锌反应管 R_2 连通，经 7 min～10 min 后，记录热偶规管 TG 的真空度，关闭活塞 V_8，撤去活性碳管外的液氮，并使其升温至室温；打开活塞 V_{11}，由水银压力计 M 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}，用装有活性碳的收样管 ST 收集产生的氢气。

7.2.2 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 μL～6 μL水的试样（无含水量资料的情况下，一般称取矿物3 g～5 g），装入石英管Q（见附录A）后接入试样制备装置系统。低温加热试样并抽真空至10^{-1} Pa，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反应管R_1氧化成水后冷冻于冷阱T_1中。包裹体爆裂30 min后，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_5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。接着按照7.2.1水样的分析步骤收集氢气，并可由氢气量算出包裹体中水的含量。

7.2.3 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 μL～6 μL水的试样（在无含水资料的情况下，估算矿物和全岩的含水量，如粘土矿物含水量高，称样量可少一点，一般称取几十毫克至200 mg，全岩试样可称几十毫克至500 mg），试样装入石英管Q后接入试样制备装置系统。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后加热熔样（熔样温度视不同矿物而定，黑云母、角闪石、全岩为1 200 ℃，白云母为1 300 ℃），打开活塞V_2、V_3 、V_4，此时矿物不仅释放出水气，还有少量的H_2、CO、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），这些气体经氧化铜反应管R_1氧化后用液氮冷冻于冷阱T_1中。熔样30 min后，撤去冷阱T_1外的液氮，换上-78 ℃的冷冻剂（5.12），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_5转向T_2，给冷阱T_2套上液氮，打开V_7，取下冷阱T_1外的冷冻剂，使水全部转入冷阱T_2。接着按照7.2.1水样的分析步骤收集氢气，由氢气的量可以计算矿物和岩石的含水量。

7.2.4 同位素质谱分析

待气体质谱仪（6.2）的真空达到要求（$n\times10^{-6}$ pa）后，打开高压，调节好磁场强度及灯丝发射电流，依次对氢气（5.8）参考气进行峰对中、聚焦、H_3^+因子和精度测试（精度测试过程中同时测试 $^1H^+$和 $^2H^+$离子流强度），当离子流强度峰型、灵敏度、稳定性处于最佳状态，且 H_3^+因子小于 12、δD 测定精度好于 0.5 ‰之后，完成质谱仪性能调试。

将收集有氢气的样品管接入气体质谱仪（6.2）的双路进样系统进行氢同位素组成分析，由联机计算机直接给出样品相对于标准物质（或参考气）的 δD 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 分析结果的计算和表述

8.1 分析结果的表述

氢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)：

$$\delta D_{SA\text{-}ST}(‰)=\left[\frac{(D/H)_{SA}}{(D/H)_{ST}}-1\right]\times10^3 \quad \cdots\cdots (1)$$

最后换算成$\delta D_{SA\text{-}V\text{-}SMOW}$

式中：

SA —— 待测样品；

ST —— 标准样品。

8.2 分析结果的计算

8.2.1 单标准法

$$\delta D_{SA\text{-}V\text{-}SMOW}(‰)=\left[\frac{(\delta D_{SA-M}+1000)(\delta D_{ST-V\text{-}SMOW}+1000)}{(\delta D_{ST-M}+1000)}\right]-1000 \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

$\delta D_{SA\text{-}V\text{-}SMOW}$——样品对国际标准 V-SMOW 的 δD 值，以千分号（‰）表示；

$\delta D_{ST\text{-}V\text{-}SMOW}$——标准对国际标准 V-SMOW 的 δD 值，以千分号（‰）表示；

$\delta D_{SA\text{-}M}$——样品对参考气的 δD 值，以千分号（‰）表示；

$\delta D_{ST\text{-}M}$——标准对参考气M的δD值，以千分号（‰）表示。

8.2.2 双标准法

$$\delta D_{SA\text{-}V\text{-}SMOW}(‰)=\frac{\delta D_{ST1\text{-}V\text{-}SMOW}-\delta D_{ST2\text{-}V\text{-}SMOW}}{\delta D_{ST1\text{-}M}-\delta D_{ST2\text{-}M}}\times(\delta D_{SA\text{-}M}-\delta D_{ST2\text{-}M})+\delta D_{ST2\text{-}V\text{-}SMOW} \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：

$\delta D_{ST1\text{-}V\text{-}SMOW}$——标准 1 对国际标准 V-SMOW 的 δD 值，以千分号（‰）表示；

$\delta D_{ST2\text{-}V\text{-}SMOW}$——标准 2 对国际标准 V-SMOW 的 δD 值，以千分号（‰）表示；

$\delta D_{ST1\text{-}M}$——标准 1 对参考气的 δD 值，以千分号（‰）表示；

$\delta D_{ST1\text{-}M}$——标准2对参考气的δD值，以千分号（‰）表示。

9 精密度

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

表 1 本方法对氢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
$\delta D_{V\text{-}SMOW}$	-0.25～-428.57	0.71	1.01
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、平衡器、样品收样管活塞的油脂应定期清洗、更换，定期检查离线制样系统的气密性；

样品离线制备过程中，应尽量减小氢同位素记忆效应，需对活性碳管与锌反应管做预热处理减少氢气残留；

试样质谱测量前，应先使用标准物质样品检验仪器性能，标准物质测量值满足证书给定值范围方可进行试样测量；

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

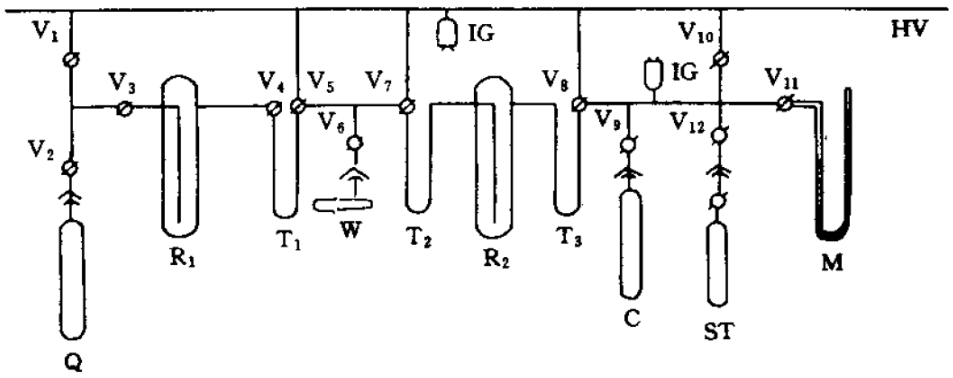


图 A.1 玻璃真空系统示意图

图 A.1 中：V-活塞；Q-石英管；R_1-氧化铜反应管；R_2-锌反应管； IG-电离规管；TG-热偶规管；W-微量水进样器；C-活性炭管；S T-收样管；M-水银压力计

附 录 B
（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B.1。其δD和δ18O均以国际标准物质V-SMOW为比照标准。

表 B.1 常用氢、氧同位素标准水样的数据

标准物质	类型	δD/‰	δ^{18}O/‰
V-SMOW	水	-0.2	0
SLAP(~V-SMOW)	水	-428	-55.5
GISP(~V-SMOW)	水	-189.7	-24.79
USGS45	水	-10.3	-2.238
USGS46	水	-235.8	-29.80
USGS47	水	-150.2	-19.80
GBW04401	水	-0.4±1.0	0.32±0.19
GBW04402	水	-64.8±1.1	-8.79±0.14
GBW04403	水	-189.1±1.1	-24.52±0.20
GBW04404	水	-428.3±1.2	-55.16±0.24
GBW04458	水	-1.7±0.4	-0.15±0.07
GBW04459	水	-63.4±0.6	-8.61±0.08
GBW04460	水	-144.0±0.8	-19.13±0.07
GBW04461	水	-433.3±0.9	-55.73±0.08
GBW(E)040001	水	-0.2±1.3	
GBW(E)040002	水	-48.3±1.3	
GBW(E)040003	水	-98.4±1.2	
GBW(E)040004	水	-151.4±2.2	
GBW(E)040005	水	-201.8±2.8	
GBW(E)040006	水	-299.9±2.3	
GBW(E)040007	水	-403.6±2.0	
GBW(E)070016	水	-4.8±0.9	-0.90±0.04
GBW(E)070017	水	-157.6±0.6	-19.74±0.14
注：V-SMOW为以大洋海水为主配制的国际通用标准，其δD和δ^{18}O被定义为0，该标准水的D/H比的绝对值为（155.76±0.05）×10^{-6}；^{18}O/^{16}O比的绝对值为（2005.20±0.45）×10^{-6}			