

方解石-白云石混合物碳、氧同位素组成的 Gasbench-IRMS 选择性酸提取法研究

韩娟, 刘汉彬, 金贵善, 张建锋, 李军杰, 张佳, 石晓

(核工业北京地质研究院, 北京 100029)

摘要:砂岩中不同时期形成的碳酸盐胶结物的矿物组成、结构特征、碳氧同位素组成各不相同,利用胶结物中碳稳定同位素组成可指示成岩流体中碳的来源,用氧稳定同位素可估算其结晶时的温度和流体来源。为了获得砂岩胶结物中不同种类碳酸盐的碳氧同位素组成,一般采用离线式选择性酸提取法,分步提取并测试各自的碳、氧同位素组成。针对离线法过程繁琐、效率低的缺点,配制不同比例的石英砂、方解石及白云石混合物样品,采用连续流装置 Gasbench 与同位素质谱(IRMS)联用技术进行混合物样品与 100%磷酸反应的温度及时间优化实验。样品主要粒度范围为 63~75 μm ,反应温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 2 h 时生成的 CO_2 表示方解石的碳、氧同位素组成;反应温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 时,白云石与 100%磷酸反应 1 h 几乎没有 CO_2 生成,2 h 时 CO_2 的产率仅约 3%。混合物实验表明,在方解石含量大于白云石时, Gasbench-IRMS 可以利用选择性酸提取法对方解石、白云石混合物样品进行在线分离,并且分别测试方解石、白云石各自的碳、氧同位素组成。25 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h 生成的 CO_2 代表方解石的碳、氧同位素组成,之后再反应 2 h 后将 CO_2 气体去掉,升温至 50 $^{\circ}\text{C}$ 反应 18 h 测试 CO_2 可代表白云石的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 。本方法的分析精度 $\delta^{13}\text{C}$ 优于 $\pm 0.15\text{‰}$ (1σ)、 $\delta^{18}\text{O}$ 优于 $\pm 0.20\text{‰}$ (1σ)。

关键词:方解石;白云石;碳、氧同位素组成;选择性酸提取法

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2022)02-0210-10

doi:10.7538/zpzb.2021.0071

Carbon and Oxygen Isotope Analysis of Calcite and Dolomite Mixtures Using Selective Acid Extraction by Gasbench-IRMS

HAN Juan, LIU Han-bin, JIN Gui-shan, ZHANG Jian-feng,

LI Jun-jie, ZHANG Jia, SHI Xiao

(Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: Carbonate cements formed at different stages in sandstone have different mineral compositions, structural characteristics and carbon and oxygen isotope compositions. Carbon stable isotope compositions in cements can be used to indicate the source of carbon in diagenetic fluids, while oxygen stable isotope can be used to estimate the temperature and the source of fluid at the time of crystallization. In order to obtain the carbon and oxygen isotope compositions of different kinds of carbonates in sandstone

cements, off-line selective acid extraction method was usually used to extract and test the carbon and oxygen isotope compositions of each carbonate. In order to overcome the shortcomings of the off-line method such as cumbersome process and low efficiency, the temperature and time experiments of the reaction of the mixture sample with 100% phosphoric acid were carried out for the first time by using Gasbench-IRMS with different ratios of quartz, calcite and dolomite mixture samples in this study. When the particle size of the sample is mainly about 63-75 μm , the reaction temperature is 25 $^{\circ}\text{C}$ and the reaction time is 2 h, the generated CO_2 represents the carbon and oxygen isotopic compositions of calcite. When the reaction temperature is 25 $^{\circ}\text{C}$, there is almost no CO_2 generated in reaction of dolomite with 100% phosphoric acid for 1 h, and the yield of CO_2 is only about 3% for 2 h. The mixture experiment showed that this method is only suitable for the mixture samples with more calcite than dolomite. When the content of calcite is higher than that of dolomite, Gasbench-IRMS can be used to separate calcite and dolomite mixture samples online, and test C and O isotope compositions. The carbon dioxide produced at 25 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h represents the C and O isotope compositions of calcite. The CO_2 gas is removed after another 2 h of reaction, then the carbon dioxide produced at 50 $^{\circ}\text{C}$ for 18 h represents $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of dolomite. The precision of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ is better than 0.15‰ (1 σ) and 0.20‰ (1 σ), respectively.

Key words: calcite; dolomite; carbon and oxygen isotope compositions; selective acid extraction

碳酸盐矿物在自然界中分布广泛,主要为外生成因,可形成大面积的沉积地层,对该类碳酸盐碳、氧同位素组成的研究可用于沉积相的判断^[1-4]、古水温及盐度的推断^[5-7]、地层划分^[8];其次为内生成因,分布常与深断裂有关,分析此类碳酸盐碳、氧同位素组成可以示踪流体来源^[9-11]、反映成矿流体的热力学演化^[12-13]。砂岩中碳酸盐常以胶结物形式存在,方解石、白云石经常交叉伴生,采用物理方法很难分离,可行的方法是制成薄片后采用微区原位技术^[14]测试其同位素组成。微区原位技术存在测试精密度差的缺点,较为成熟的方法是化学分离法,该方法根据不同碳酸盐矿物与 100%磷酸在不同温度下完全反应的时间差,采用选择性酸抽提法^[15-24],实现同一样品中不同碳酸盐矿物碳、氧同位素组成的分析。

影响方解石、白云石与磷酸反应速率的因素主要为粒度和反应温度。对于粒度约为 75 μm ^[15,17,19]的方解石与白云石混合物样品,25 $^{\circ}\text{C}$ 时与 100%磷酸反应,反应 1 h 或者 2 h 生成的 CO_2 代表方解石的碳、氧同位素组成,4 h 方解石反应完全,反应 4~72 h 生成的 CO_2 代

表白云石的碳、氧同位素组成;而在 50 $^{\circ}\text{C}$ 时,24~28 h 白云石反应完全。一般认为,反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 时,粒度越小,方解石与 100%磷酸反应越迅速;5~44 μm ^[16,20]的方解石、白云石混合物样品,反应 1 h 生成的 CO_2 代表方解石的碳、氧同位素组成,反应 1~3 h 生成的 CO_2 代表方解石与白云石共同产生的 CO_2 ,3 h 后至反应完全生成的 CO_2 代表白云石的碳、氧同位素组成;对于 0.5~5 μm ^[20]的样品,20 min 方解石反应完全,20 min 后至反应完全生成的 CO_2 代表白云石的碳、氧同位素组成。

对于已有的选择性酸提取法,主要存在以下几个问题:1) 离线式选择性酸提取法^[15-17,19-20]样品用量较大,费时费力;2) 半自动化在线方法^[22,24]存在样品管密封及 CO_2 气体转换过程中易造成同位素分馏的问题;3) 大多数研究集中在一定的粒度范围^[15-17,19-20],甚至 0.5 μm 粒度的样品更适合理论研究,对于常规砂岩样品处理具有一定的难度。随着在线连续流方法^[25-28]的出现,针对上述问题,在已有的选择性酸抽提法研究成果的基础上,本研究拟制备不同比例的石英砂、方解石、白云石混合物样

品,将样品研磨至 75 μm 以下,应用 Gasbench-IRMS 方法探讨反应时间和温度与方解石、白云石同位素组成的关系,优化混合物中方解石、白云石同位素组成测试方法,避免传统离线法的繁杂工作,实现在线自动化测试,提高分析精度及分析效率。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

MAT253 稳定同位素质谱仪 (IRMS): 美国 Thermo Fisher 公司产品; 在线制样装置 Gasbench II: 美国 Thermo Fisher 公司产品, 包括酸泵、自动进样器 GC PAL 及恒温样品盘; 12 mL 样品管: 英国 Labco 公司产品; 烘箱: 北京科伟永兴仪器有限公司产品。

1.2 样品与试剂

高纯 CO_2 ($\geq 99.999\%$) 及 He ($\geq 99.999\%$): 北京氢谱北分气体工业有限公司产品; 100% 脱水磷酸: 由美国 Merck 公司 99% 正磷酸配制而成; 方解石及石英砂: 国药集团化学试剂有限公司产品; 白云石: 上海麦克林生化科技有限公司产品; 国际原子能机构碳酸盐标准物质 IAEA-603 和 NBS-18; 美国国家标准局碳酸盐标准物质 LSVEC。

1.3 样品处理

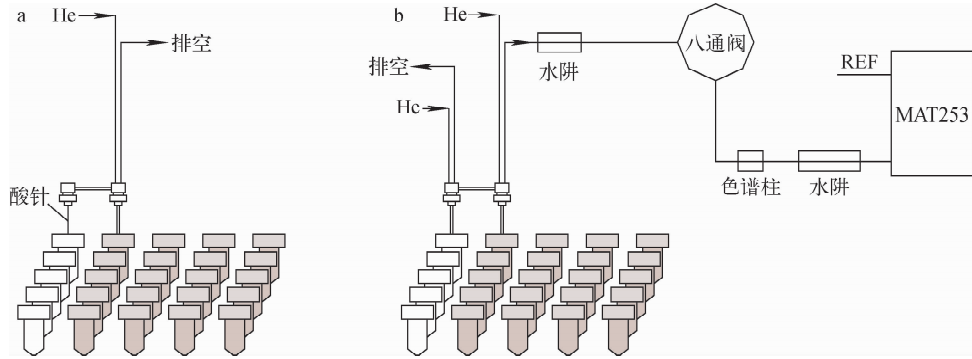
为了模拟砂岩胶结物样品, 将石英砂样品与方解石、白云石混合均匀, 考虑到砂岩胶结物含量一般为 10%~30%, 添加石英砂质量百分比为 80%。根据文献^[15,17,19]对粒度的研究结果, 结合实验操作的便捷性, 选择将方解石、白

云石样品及混合样品用玛瑙研钵研磨至肉眼可见的粉末状, 采用标准检验筛统计样品的粒度情况, 200~250 目样品约 90%, 250 目以下约 10%, 即样品主要粒度范围为 63~75 μm 。将样品在 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱烘烤 2 h, 去除吸附水。

1.4 分析流程

分别取约 150 μg 方解石、白云石, 对于混合样品而言, 需保证方解石或白云石最低含量约为 150 μg 。样品管充气加酸示意图示于图 1a, 将样品装入样品管后放入 Gasbench 样品盘中, 首先利用充气针对样品管充气, 时间为 12 min, 第 1 列为空瓶, 第 1 列的第 1 个样品加酸的同时给第 2 列的第 1 个样品充气, 第 1 列完成后, 第 2 列的第 1 个样品加酸的同时给第 3 列的第 1 个样品充气, 完成所有样品后, 返回给第 2 列的第 1 个样品测试时, 可以确保每个样品与酸的反应时间一致, 通过酸泵和酸针向反应瓶中加入 7 滴磷酸 (足量), 加上反应温度一样, 可以使样品反应条件一致。

每个样品充气和加酸的时间共计为 12 min, 与测试时间一致, 每 5 个样品为 1 组 (列) 的完成时间为 1 h。如果同时装载 2 组 (列) 样品, 全部加酸完成后, 第 1 组 (列) 的第 1 个样品反应时间为 2 h, 然后测试第 1 组 (列) 的剩余样品, 则该列样品的反应时间均为 2 h。通过设定程序, 第 1 组 (列) 测试完成后, 使仪器停止运行 1 h, 则第 2 组 (列) 及后续的样品反应时间为 3 h, 依次类推, 可以精确控制每组 (列) 的每个样品反应时间为整数小时, 即达到每组 (列) 样品反应条件一致, 且自动控制, 以获得更精确的同位素数据。



注: a. 样品管充气加酸; b. 样品测试

图 1 充气、加酸及测试示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of flushing, acid dosing and testing

样品与酸反应生成的 CO₂ 气体在 He 带动下经过水阱除水,进入八通阀转换进样,气体经色谱柱分离后,再次经过水阱除水,最后进入同位素质谱仪 MAT253 中测试其 m/z 44、45、46 离子流强度,与参考气比对后得出相对于参考气的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值。

2 结果与讨论

2.1 方解石 25 °C 反应时间实验

使用研钵将方解石研磨至 75 μm 以下,称取 150 μg 方解石样品 50 个,每 5 个样品为 1 组,放入 25 °C 的 Gasbench 恒温样品盘中,与 100% 磷酸反应,进行 1、2、4、6、8、12、16、20、24、36 h 实验,每个反应时间段做 5 个重复样品,其同位素组成及测试精度列于表 1,测试精度为 0.10‰ 左右。

表 1 25 °C 方解石反应时间与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 的关系

Table 1 Relationship between calcite reaction time and the values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ at 25 °C				
反应时间 Reaction time/h	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/$ ‰	标准 偏差 SD	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}/$ ‰	标准 偏差 SD
1	0.58	0.11	-26.16	0.09
2	0.78	0.08	-25.68	0.10
4	0.76	0.06	-25.59	0.09
6	0.80	0.07	-25.61	0.07
8	0.82	0.10	-25.59	0.05
12	0.83	0.08	-25.63	0.08
16	0.80	0.08	-25.62	0.11
20	0.80	0.07	-25.55	0.07
24	0.79	0.11	-25.59	0.08
36	0.80	0.09	-25.59	0.09

方解石粒度越小,反应越快,但是过细的粒度很难获取,且费时费力,另外,反应过快不利于在线分离测试。本实验大部分的方解石样品粒度为 63~75 μm ,25 °C 时与 100% 磷酸反应 1 h 后,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 及 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 都存在明显的偏负现象,不能代表原始方解石的碳、氧同位素组成。当反应时间延长至 2 h 及以上时,其 $\delta^{13}\text{C}$ 及 $\delta^{18}\text{O}$ 变正至一个稳定区间。因此,可以认为方解石与 100% 磷酸反应 2 h 生成的 CO₂ 代表

了方解石的碳、氧同位素组成,这与文献^[15,17,19]结论一致。一般认为,4 h 以上方解石才能反应完全,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 及 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 值取平均后分别为 $(0.80\pm0.03)\text{‰}$ 及 $(-25.60\pm0.05)\text{‰}$ (表 1),该值代表方解石的原始同位素值。

2.2 白云石 25 °C 反应时间实验

设置 Gasbench 恒温样品盘温度为 25 °C,称取 150 μg 白云石样品,研磨至 75 μm 以下,1、2、4、6、8、12、16、20、24、36 h 反应时间与反应产率的实验结果示于图 2。白云石与 100% 磷酸反应 1 h 几乎没有 CO₂ 生成,反应 2 h 仅有大约 3% 的产率,即使反应至 24 h 以上,产率仅为 30% 左右,同文献^[19]的研究结果一致。白云石与 100% 磷酸反应生成 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 相对于其参考值均有一定程度的偏移,不能代表白云石原始碳、氧同位素组成。该实验目的是为了证明后续混合样品分别用于测试方解石及白云石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 及 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 具有可行性。

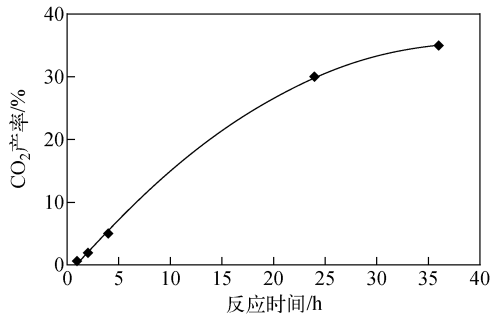


图 2 反应时间与 CO₂ 产率的关系
Fig. 2 Relationship between reaction time and CO₂ yield

2.3 白云石 50 °C 反应时间实验

为了保证白云石反应完全,提高反应温度至 50 °C,分别称取 150 μg 白云石样品 50 个,每 5 个样品为 1 组,进行 2、4、6、8、12、18、24、30、36、42 h 实验,且每个反应时间段做 5 个重复样品。

反应温度 50 °C 时,Liu 等^[24]认为,75~80 μm 白云石与 100% 磷酸反应 45 min 的 CO₂ 产率约为 10%;Al-aasm 等^[19]认为,75 μm 白云石与 100% 磷酸完全反应至少需要 24 h,采用传统离线方法,样品量较多(20 mg)。产率对白云石碳同位素组成的影响极小,而氧同位素

组成在 CO₂ 产率小于 20% 时可能偏移 0.8‰。本研究对 75 μm 白云石与 100% 磷酸在 50 °C 下不同反应时间实验后发现, 反应 2 h 生成 CO₂ 产率约 15%, 4 h 产率约 50%, 18 h 后产率可达 100%, 其 δ¹³C_{VPDB} 稳定, 几乎不受产率的影响, 但是 δ¹⁸O_{VPDB} 偏移随着 CO₂ 产率的减

少而增大, 在 18 h 以上趋于稳定, 示于图 3。确定反应 18 h 代表白云石的碳、氧同位素组成, 与文献^[16, 19-20, 24] 结论基本一致, 而样品量减少至 0.2 mg 左右。反应 18 h 以上, 5 个平行实验的碳、氧同位素组成平均值分别为 (−6.60 ± 0.02)‰、(−17.11 ± 0.04)‰。

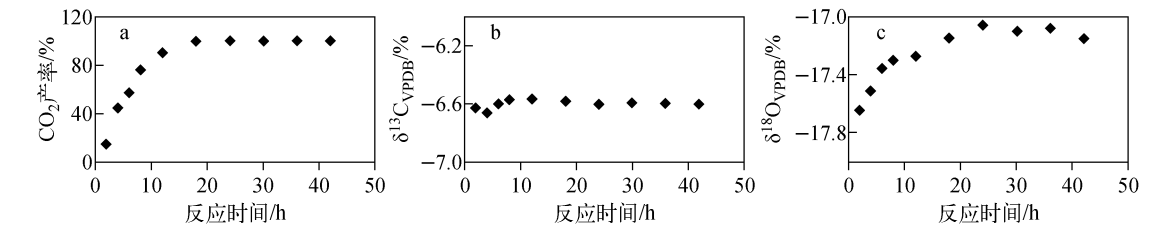


图 3 反应时间与 CO₂ 产率 (a)、δ¹³C_{VPDB} (b) 及 δ¹⁸O_{VPDB} (c) 的关系

Fig. 3 Relationship between reaction time and CO₂ yield (a), δ¹³C_{VPDB} (b) and δ¹⁸O_{VPDB} (c)

2.4 石英砂、方解石、白云石混合物实验

根据上述单一矿物的反应时间实验, 确定方解石在 25 °C 下与 100% 磷酸反应 2 h 代表其碳、氧同位素组成, 白云石在 50 °C 下与 100% 磷酸反应 18 h 代表其碳、氧同位素组成。由于一般砂岩胶结物中碳酸盐含量约为 20%, 为了模拟真实的砂岩胶结物样品, 添加石英砂粉末, 将石英砂、方解石、白云石按照不同比例混合成 7 个混合样品, 即 Mix1(400 : 95 : 5)、Mix2(400 : 80 : 20)、Mix3(400 : 60 : 40)、Mix4(400 : 50 : 50)、Mix5(400 : 40 : 60)、Mix6(400 : 20 : 80) 及 Mix7(400 : 5 : 95), 混合后充分研磨至粒度 75 μm 以下, 每个样品分别做 25 °C 下反应 1、2、3、4、5 h 的方解石提取实验。图 1b 中, 以列为充气加酸测试顺序调整成以行的顺序, 测试的同时给前 1 个样品充气除掉 CO₂ 气体, 即测试第 1 行第 2 个样品的同时给第 1 行第 1 个样品充气, 依次类推, 完成各个反应时间段的测试及充气、去气过程。升温至 50 °C, 反应 18 h, 讨论混合物样品中方解石与白云石的碳、氧同位素组成的相互影响, 探讨最佳的在线分步提取测试条件。另外, 方解石与白云石的碳、氧同位素组成差别分别为 −7.40‰ 及 −8.49‰, 差别较大, 有利于观察其相互影响的程度, 从而探寻最佳的分离条件。

混合物样品在 25 °C 下反应 1 h, 白云石几乎没有反应, CO₂ 的贡献主要来自方解石, 但

是从其 δ¹³C_{VPDB} 及 δ¹⁸O_{VPDB} 可以看出, 均出现一定程度的偏负现象, 主要原因在于方解石反应不够完全而造成了同位素分馏。随着白云石相对方解石含量的增加, 虽然白云石反应微弱, 但是 Mix7 相对于方解石 19 倍的含量抵消了 CO₂ 贡献少的不足, 从而影响到方解石的碳、氧同位素组成, 造成其 δ¹³C 偏负达 1.4‰。当反应时间延长至 2 h, 虽然白云石 CO₂ 的生成量增加, 但是在方解石含量大于白云石的情况下, 方解石接近 100% 反应, 其 δ¹³C_{VPDB} 及 δ¹⁸O_{VPDB} 均接近方解石原始值, 最大偏差仅为 0.2‰, 与文献^[16, 18] 结果一致。在方解石含量明显大于白云石的情况下, δ¹³C_{VPDB} 及 δ¹⁸O_{VPDB} 与方解石原始值几乎没有差别, 但是当白云石含量大于方解石时, 白云石中 CO₂ 产率增加, 虽然很微量, 也较大地影响到方解石的碳、氧同位素组成。尤其在反应 4 h 以上时, 白云石的产率达到 5% 左右, 其对方解石的碳、氧同位素组成影响更明显。

对于在 25 °C 下反应 1~5 h 的混合物样品, 反应 1、2、3、4、5 h 后分别进行 CO₂ 去气处理, 再升温至 50 °C, 分别反应 18 h, 然后测试其中 CO₂ 的 δ¹³C_{VPDB} 及 δ¹⁸O_{VPDB}, 结果列于表 2。在 25 °C 下反应 1 h 后去气的样品, 由于方解石还有部分没有反应完全, 升温至 50 °C 后又与白云石反应生成 CO₂ 气体, 从而影响白云石的碳、氧同位素组成。尤其是白云石含量低时, 其

表 2 石英砂、方解石及白云石混合物样品实验结果

Table 2 Experimental results of the mixture of quartz, calcite and dolomite

实验条件 Experimental condition	样品 Sample	质量比	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	$\pm\text{SD}$ ($n=5$)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	$\pm\text{SD}$ ($n=5$)
		(石英砂 : 方解石 : 白云石)				
		Proportion (quartz : calcite : dolomite)				
无需预处理, 反应时间 1 h, 反应温度 25 ℃	Mix1	400 : 95 : 5	0.60	0.05	-26.16	0.06
	Mix2	400 : 80 : 20	0.58	0.04	-26.14	0.11
	Mix3	400 : 60 : 40	0.54	0.08	-26.09	0.11
	Mix4	400 : 50 : 50	0.51	0.13	-26.06	0.09
	Mix5	400 : 40 : 60	0.46	0.13	-26.01	0.09
	Mix6	400 : 20 : 80	0.24	0.08	-25.76	0.12
	Mix7	400 : 5 : 95	-0.67	0.12	-24.58	0.14
无需预处理, 反应时间 2 h, 反应温度 25 ℃	Mix1	400 : 95 : 5	0.79	0.05	-25.62	0.12
	Mix2	400 : 80 : 20	0.76	0.06	-25.57	0.12
	Mix3	400 : 60 : 40	0.68	0.14	-25.48	0.06
	Mix4	400 : 50 : 50	0.62	0.05	-25.41	0.06
	Mix5	400 : 40 : 60	0.53	0.13	-25.31	0.08
	Mix6	400 : 20 : 80	0.13	0.12	-24.83	0.09
	Mix7	400 : 5 : 95	-1.57	0.06	-22.84	0.10
无需预处理, 反应时间 3 h, 反应温度 25 ℃	Mix1	400 : 95 : 5	0.79	0.13	-25.61	0.08
	Mix2	400 : 80 : 20	0.74	0.05	-25.56	0.07
	Mix3	400 : 60 : 40	0.64	0.13	-25.44	0.06
	Mix4	400 : 50 : 50	0.57	0.14	-25.35	0.14
	Mix5	400 : 40 : 60	0.46	0.13	-25.22	0.08
	Mix6	400 : 20 : 80	-0.05	0.13	-24.62	0.14
	Mix7	400 : 5 : 95	-1.98	0.06	-22.35	0.07
无需预处理, 反应时间 4 h, 反应温度 25 ℃	Mix1	400 : 95 : 5	0.78	0.14	-25.60	0.11
	Mix2	400 : 80 : 20	0.71	0.13	-25.52	0.08
	Mix3	400 : 60 : 40	0.57	0.12	-25.36	0.10
	Mix4	400 : 50 : 50	0.46	0.09	-25.23	0.07
	Mix5	400 : 40 : 60	0.30	0.05	-25.05	0.08
	Mix6	400 : 20 : 80	-0.40	0.14	-24.24	0.06
	Mix7	400 : 5 : 95	-2.71	0.07	-21.57	0.11
无需预处理, 反应时间 5 h, 反应温度 25 ℃	Mix1	400 : 95 : 5	0.78	0.11	-25.60	0.08
	Mix2	400 : 80 : 20	0.69	0.09	-25.49	0.06
	Mix3	400 : 60 : 40	0.50	0.08	-25.28	0.15
	Mix4	400 : 50 : 50	0.36	0.14	-25.11	0.09
	Mix5	400 : 40 : 60	0.16	0.07	-24.88	0.13
	Mix6	400 : 20 : 80	-0.69	0.05	-23.90	0.09
	Mix7	400 : 5 : 95	-3.18	0.08	-20.99	0.10

续表 2

实验条件 Experimental condition	样品 Sample	质量比	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	±SD ($n=5$)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	±SD ($n=5$)
		(石英砂 : 方解石 : 白云石)				
		Proportion				
		(quartz : calcite : dolomite)				
25 ℃ 反应 1 h, 气体去除, 反应 18 h, 反应温度 50 ℃	Mix1	400 : 95 : 5	−0.88	0.13	−24.09	0.17
	Mix2	400 : 80 : 20	−3.38	0.08	−20.96	0.16
	Mix3	400 : 60 : 40	−4.92	0.12	−19.02	0.09
	Mix4	400 : 50 : 50	−5.38	0.13	−18.43	0.06
	Mix5	400 : 40 : 60	−5.74	0.09	−17.98	0.13
	Mix6	400 : 20 : 80	−6.25	0.12	−17.54	0.16
	Mix7	400 : 5 : 95	−6.52	0.09	−17.60	0.11
25 ℃ 反应 2 h, 气体去除, 反应 18 h, 反应温度 50 ℃	Mix1	400 : 95 : 5	−2.94	0.13	−21.11	0.20
	Mix2	400 : 80 : 20	−5.33	0.04	−18.36	0.15
	Mix3	400 : 60 : 40	−6.06	0.13	−17.52	0.08
	Mix4	400 : 50 : 50	−6.23	0.13	−17.32	0.18
	Mix5	400 : 40 : 60	−6.35	0.07	−17.19	0.17
	Mix6	400 : 20 : 80	−6.50	0.16	−17.02	0.08
	Mix7	400 : 5 : 95	−6.57	0.06	−17.03	0.10
25 ℃ 反应 3 h, 气体去除, 反应 18 h, 反应温度 50 ℃	Mix1	400 : 95 : 5	−5.38	0.04	−18.31	0.10
	Mix2	400 : 80 : 20	−6.30	0.13	−17.15	0.15
	Mix3	400 : 60 : 40	−6.48	0.12	−16.84	0.19
	Mix4	400 : 50 : 50	−6.52	0.04	−16.79	0.10
	Mix5	400 : 40 : 60	−6.54	0.14	−16.87	0.09
	Mix6	400 : 20 : 80	−6.57	0.09	−16.93	0.16
	Mix7	400 : 5 : 95	−6.59	0.15	−16.91	0.16
25 ℃ 反应 4 h, 气体去除, 反应 18 h, 反应温度 50 ℃	Mix1	400 : 95 : 5	−6.52	0.06	−17.00	0.19
	Mix2	400 : 80 : 20	−6.58	0.15	−16.93	0.09
	Mix3	400 : 60 : 40	−6.60	0.09	−16.96	0.12
	Mix4	400 : 50 : 50	−6.62	0.13	−16.92	0.14
	Mix5	400 : 40 : 60	−6.65	0.06	−16.98	0.14
	Mix6	400 : 20 : 80	−6.49	0.10	−16.93	0.15
	Mix7	400 : 5 : 95	−6.59	0.09	−16.91	0.13
25 ℃ 反应 5 h, 气体去除, 反应 18 h, 反应温度 50 ℃	Mix1	400 : 95 : 5	−6.62	0.07	−16.92	0.12
	Mix2	400 : 80 : 20	−6.58	0.11	−16.90	0.16
	Mix3	400 : 60 : 40	−6.57	0.14	−16.97	0.12
	Mix4	400 : 50 : 50	−6.68	0.04	−16.91	0.14
	Mix5	400 : 40 : 60	−6.64	0.12	−16.82	0.25
	Mix6	400 : 20 : 80	−6.59	0.10	−16.97	0.14
	Mix7	400 : 5 : 95	−6.55	0.09	−16.90	0.10

$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 及 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 的偏差放大到 5.70‰ 及 7.10‰, 远超出稳定同位素组成测试的误差范围。当白云石含量远大于方解石时, 其碳、氧同位素组成接近白云石的原始值。25 ℃ 下, 2~3 h 反应时间的规律与 1 h 相同, 白云石含

量越高, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 及 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 越接近于白云石的原始值。随着反应时间延长到 4~5 h 时, 去气后并在 50 ℃ 反应 18 h, 混合样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 与白云石的原始值几乎没有差异, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 有部分偏差, 最大偏差达 0.30‰ 左右。由于本方法采

用 He 充气排空的方式测试样品,每个样品垫被扎入 5 次,可能存在微漏造成微量空气进入样品瓶。调取 Mix5(25 ℃下反应 5 h,气体去除)5 次测试原始质谱峰图,发现其中 1 次测试 N₂O 峰略高于其他 4 次,表明确实受到了空气的影响, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 比原始值偏正 0.80‰,从而造成 5 次测试整体标准偏差为 0.25‰,扣除该异常值,其他 4 次测试结果正常。

应用 Gasbench-IRMS 选择性酸提取法测试混合样品,实验结果表明,25 ℃时,与 100% 磷酸反应 2 h 生成的 CO₂ 代表了方解石的碳、氧同位素组成,这与离线法^[15,17,19]结论一致,而此时白云石仅反应了 3% 左右。Liu 等^[24]采用 50 ℃反应 15 min 来分离测试方解石与白云石,但是,如此短的反应时间只适合离线测试,操作不易控制,每次只能处理 1 个样品,效率较低,容易出现白云石产率的提高从而造成方解石碳、氧同位素组成出现偏差的现象。为了获得更准确的白云石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 及 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$,将混合物样品在 25 ℃反应 4 h 并去气后升温至 50 ℃反应 18 h,测试代表白云石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 及 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 。本方法的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 与原始值几乎没有差别, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 仅发生 0.20‰ 左右的偏移。

2.5 实际样品测试结果

利用本研究方法对含有碳酸盐胶结物的砂岩样品进行同位素分析,取 Y1、Y2、Y3、Y4 共 4 个样品,每个样品分成 3 份,测试结果列于表 3。可见,4 个样品中白云石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 都偏正于方解石,最小和最大偏差分别为 1.08‰、2.44‰。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 值并不统一,Y1 相差不大,Y2、Y3 偏正 1.5‰ 左右,Y4 偏负 4.38‰。这些结果显示,运用在线连续流方法可以有效地分别测试同一个砂岩样品中方解石与白云石的碳、氧同位素组成,为其成因判别提供更准确有效的数据。样品的多次测试结果显示, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 及 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 的标准偏差分别小于 $\pm 0.15\text{‰}$ 及 $\pm 0.2\text{‰}(1\sigma)$,与已有的离线选择性酸抽提法的分析精度相当^[15-17,19-20,22-24],明显优于微区原位技术^[14]。

4 结论

相对于传统离线法,Gasbench-IRMS 选择性酸提取法具有效率高、样品量小、在线自动分

析的优点。通过对石英砂、方解石、白云石混合物进行反应温度及反应时间的条件实验,以及对含有碳酸盐胶结物的砂岩样品进行分析后,得出以下结论:1) Gasbench-IRMS 测试碳酸盐混合物样品时,可以在线自动控制每个样品与酸反应的平衡时间,条件一致的情况下有利于获得更精确的同位素组成结果;2) 对于方解石含量大于白云石的混合物样品,可以在线有效地分离,并且准确测试各自的碳、氧同位素组成;3) 25 ℃反应 2 h 生成的 CO₂ 代表方解石的碳、氧同位素组成,之后再反应 2 h 后将 CO₂ 气体去掉,升温至 50 ℃反应 18 h 后测试 CO₂,代表白云石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 及 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 没有差异, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 偏移约 0.20‰;4) Gasbench-IRMS 选择性酸提取法测试方解石含量大于白云石的混合物样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 精密度分别优于 $\pm 0.15\text{‰}(1\sigma)$ 、 $\pm 0.20\text{‰}(1\sigma)$ 。

表 3 碳酸盐胶结物样品的碳、氧同位素组成测试结果

Table 3 Results of C and O isotope composition of carbonate cements			
样品编号 Sample ID	反应温度 Reaction	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$
	temperature/℃		
Y1	25	-11.23±0.08	-18.36±0.19
Y1	50	-9.20±0.05	-18.39±0.15
Y2	25	-12.98±0.15	-21.20±0.12
Y2	50	-10.54±0.07	-19.70±0.08
Y3	25	-11.75±0.14	-23.50±0.13
Y3	50	-10.66±0.15	-21.97±0.11
Y4	25	-10.73±0.11	-19.23±0.09
Y4	50	-8.99±0.10	-23.48±0.10

参考文献:

[1] ALOISI G, BAUDRAND M, LÉCUYER C, ROUCHY J M, PANCOST R D, AREF M A M, GROSSI V. Biomarker and isotope evidence for microbially-mediated carbonate formation from gypsum and petroleum hydrocarbons[J]. Chemical Geology, 2013, 347: 199-207.

[2] GREGG J M, BISH D L, KACZMAREK S E, MACHEL H G. Mineralogy, nucleation and growth of dolomite in the laboratory and sedi-

- mentary environment; a review[J]. *Sedimentology*, 2015, 62(6): 1 749-1 769.
- [3] FURUYAMA S, KANO A, KUNIMITSU Y, ISHIKAWA T, WANG W. Diagenetic overprint to a negative carbon isotope anomaly associated with the Gaskiers glaciation of the Ediacaran Doushantuo Formation in South China[J]. *Precambrian Res*, 2016, 276: 110-122.
- [4] CHENG Z, ZHANG Z, HOU T. Decoupling of Mg-C and Sr-Nd-O isotopes traces the role of recycled carbon in magnesiocarbonatites from the Tarim Large Igneous Province[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2017, 202: 159-178.
- [5] 邹海峰, 高福红, 徐学纯, 刘立. 大港探区中区下第三系砂岩碳酸盐岩胶结物与填隙物的成因机理[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2002, 32(1): 34-38.
- ZOU Haifeng, GAO Fuhong, XU Xuechun, LIU Li. Geochemistry study on the forming mechanism of the cement of dagang exploration area[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2002, 32(1): 34-38(in Chinese).
- [6] 陶成, 把立强, 李广友, 杨华敏. Gasbench-IRMS在碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 在线连续分析中的应用[J]. *岩矿测试*, 2006, 25(4): 334-336.
- TAO Cheng, BA Liqiang, LI Guangyou, YANG Huamin. Application of GasBench-IRMS in on-line continuous measurement of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in carbonate rock samples[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2006, 25(4): 334-336(in Chinese).
- [7] DEAN J R, JONES M D, LENG M J. Eastern mediterranean hydroclimate over the late glacial and holocene, reconstructed from the sediments of Nar lake, central Turkey, using stable isotopes and carbonate mineralogy[J]. *Quat Sci Rev*, 2015, 124: 162-174.
- [8] 余光模, 梁斌, 钟长洪, 胡立, 唐顿俊, 任志栋. 攀西宁南地区上震旦统灯影组麦地坪段碳、氧同位素特征和震旦系/寒武系界线的划分[J]. *地质通报*, 2010, 29(6): 901-906.
- YU Guangmo, LIANG Bin, ZHONG Changhong, HU Li, TANG Zhenjun, REN Zhidong. Carbon and oxygen isotopic compositions of the Dengying Formation Maidiping Member of Upper Sinian and Sinian-Cambrian boundary division in Ningnan area, western Panzhihua, Sichuan, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2010, 29(6): 901-906(in Chinese).
- [9] 张文进, 王钦贤, 陈多福. 西藏岗巴地区晚白垩世冷泉碳酸盐岩地球化学特征及其对流体来源及沉积环境的示踪[J]. *地球化学*, 2018, 47(2): 217-227.
- ZHANG Wenjin, WANG Qinxian, CHEN Duo-fu. Implications of fluid source and sedimentary environment from the sedimentary geochemistry of Late Cretaceous cold seep carbonates from Gamba, Tibet[J]. *Geochimica*, 2018, 47(2): 217-227(in Chinese).
- [10] ZHANG Y, HAN R S, DING X, HE J J, WANG Y R. An experimental study on metal precipitation driven by fluid mixing: implications for genesis of carbonate-hosted lead-zinc ore deposits[J]. *Acta Geochimica*, 2019, 38(2): 202-215.
- [11] NGIA N N, HU M Y, GAO D, HU Z G, SUN C Y. Application of stable strontium isotope geochemistry and fluid inclusion microthermometry to studies of dolomitization of the deeply buried cambrian carbonate successions in west-Central Tarim Basin, NW China[J]. *Journal of Earth Science*, 2019, 30(1): 176-193.
- [12] MAGLAMBAYAN V B, ISHIYAMA D, MI-ZUTA T, MATSUBAYA O, ISHIKAWA Y. Oxygen and carbon isotope study of calcite and dolomite in the disseminated Au-Ag Telluride Bulawan Deposit, Negros Island, Philippines[J]. *Resour Geol*, 2001, 51(2): 107-116.
- [13] 刘关勇, 王旭东, 黄慧文, 孙跃东, 梁前勇, 李牛, 胡钰, 冯东. 南海北部烟田状碳酸盐岩记录的冷泉流体活动演化特征研究[J]. *地球化学*, 2018, 46(6): 567-579.
- LIU Guanyong, WANG Xudong, HUANG Huiwen, SUN Yuedong, LIANG Qianrong, LI Niu, HU Yu, FENG Dong. Variations in fluid sources and seepages archived in carbonate chimneys from the Northern South China Sea[J]. *Geochimica*, 2018, 46(6): 567-579(in Chinese).
- [14] 邹洁琼, 韦刚健, 邓文峰, 陈雪霏, 杨晴, 张彦强, 夏小平. 二次离子质谱测定珊瑚氧同位素的制靶技术评价[J]. *质谱学报*, 2018, 39(6): 697-704.
- ZOU Jieqiong, WEI Gangjian, DENG Wenfeng, CHEN Xuefei, YANG Qing, ZHANG Yanqiang, XIA Xiaoping. Assessing of sample prep-

- aration on oxygen isotope measurements using secondary ion mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2018, 39(6): 697-704(in Chinese).
- [15] EPSTEIN S, GRAF D L, DEGENS E T. Oxygen isotope studies on the origin of dolomites[C]// In: Craig, H., Miller, S. L. and Wasserburg, G. J., Eds., Isotopic and Cosmogenic Chemistry, North-Holland Publication Co., Amsterdam, 1964: 169-180.
- [16] WALTERS L J, CLAYPOOL G E, CHOQUETTE P W. Reaction rates and $\delta^{18}\text{O}$ variation for the carbonate-phosphoric acid preparation method[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1972, 36(2): 129-140.
- [17] WADA H, SUZUKI K. Carbon isotopic thermometry calibrated by dolomite-calcite solvus temperatures[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47(4): 697-706.
- [18] WACHTER E A, HAYES J M. Exchange of oxygen isotopes in carbon dioxide-phosphoric acid systems[J]. Chemical Geology: Isotope Geoscience Section, 1985, 52(3/4): 365-374.
- [19] AL-AASM I S, TAYLOR B E, SOUTH B. Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction[J]. Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 1990, 80(2): 119-125.
- [20] RAY J S, RAMESH R. Stable carbon and oxygen isotope analysis of natural calcite and dolomite mixtures using selective acid extraction[J]. Geol Soc India, 1998, 52(3): 323-332.
- [21] YUI T F, GONG S Y. Stoichiometry effect on stable isotope analysis of dolomite[J]. Chemical Geology, 2003, 201(3/4): 359-368.
- [22] BAUDRAND M, ALOISI G, LÉCUYER C. Semi-automatic determination of the carbon and oxygen stable isotope compositions of calcite and dolomite in natural mixtures[J]. Appl Geochem, 2012, 27(1): 257-265.
- [23] MORERA-CHAVARRÍA A, GRIFFIOEN J, BEHRENDTS T. Optimized sequential extraction for carbonates: quantification and $\delta^{13}\text{C}$ analysis of calcite, dolomite and siderite[J]. Chemical Geology, 2016, 443: 146-157.
- [24] LIU X, DENG W F, WEI G J. Carbon and oxygen isotopic analyses of calcite in calcite-dolomite mixtures: optimization of selective acid extraction[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2018, doi:10.1002/rcm.8365.
- [25] 朱园园, 邱海鸥, 杜永, 汤志勇, 帅琴, 宋虎跃. 应用 GasBench II-IRMS 优化碳氧同位素分析方法[J]. 岩矿测试, 2014, 32(6): 789-794.
- ZHU Yuanyuan, QIU Haiou, DU Yong, TANG Zhiyong, SHUAI Qin, SONG Huyue. Evaluation and optimization of experimental conditions for carbon and oxygen isotopes analysis using GasBench II-IRMS method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 32(6): 789-794(in Chinese).
- [26] 王华, 吴夏, 蓝高勇, 杨会, 唐伟, 应启和. GasBench II-IRMS 稳定同位素质谱法高精度测定环境水体中 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ CDIC 同位素比值: 实验室间对比研究[J]. 地质学报, 2015, 89(10): 1 804-1 813.
- WANG Hua, WU Xia, LAN Gaoyong, YANG Hui, TANG Wei, YING Qihe. High precision measurement of hydrogen, oxygen and dissolve inorganic carbon isotope in water samples by Gasbench II-IRMS: an interlaboratory comparison study[J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(10): 1 804-1 813(in Chinese).
- [27] 杜广鹏, 王旭, 张福松. GasBench 顶空瓶内空气背景对 $<100\ \mu\text{g}$ 碳酸盐中碳氧同位素在线测定的影响及校正方法初探[J]. 岩矿测试, 2010, 29(6): 631-638.
- DU Guangpeng, WANG Xu, ZHANG Fusong. Influence of the air background in GasBench II Vials on the measurements of C and O isotopes in carbonates and a preliminary study on blank correction strategy[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(6): 631-638(in Chinese).
- [28] 查向平, 龚冰, 郑永飞. 高灵敏度元素分析仪-连续流同位素质谱法对硅酸盐岩中碳及碳同位素组成的精确测定[J]. 岩矿测试, 2017, 36(4): 327-339.
- ZHA Xiangping, GONG Bing, ZHENG Yongfei. Precise measurement of carbon concentration and isotopic ratios in silicate rocks by a high sensitivity elemental analyzer coupled with a continuous flow isotope mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(4): 327-339.

(收稿日期: 2021-05-05; 修回日期: 2021-09-19)