

文章编号: 0254-5357(2012)04-0627-05

元素分析仪-同位素比值质谱仪测定海洋沉积物有机碳稳定同位素方法初探

张媛媛^{1,2}, 贺行良^{1,2}, 孙书文³, 朱志刚^{1,2}

(1. 国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室, 山东 青岛 266071;

2. 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071;

3. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 初步建立了利用元素分析仪-同位素比值质谱仪(EA-IRMS)联用技术测定海洋沉积物中有机碳稳定同位素的方法。标定了标准工作参考气 CO₂ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{vsPDB}}$ 为 -32.053‰); 验证了仪器的稳定性, 标准偏差为 0.009‰ ; 当离子流强度范围为 $0.4 \sim 8.7 \text{ V}$ 时, 总体线性为 0.0337‰/V , 小于仪器线性指标 0.06‰/V 的要求; 同时测定了国家标准物质 GBW 04408、国际标准物质 Urea 和海洋沉积物样品 M01 的精密度和准确度, 标准偏差在 $0.04\text{‰} \sim 0.13\text{‰}$ 范围内; 并在三家实验室进行了测量比对实验, 标准偏差小于 0.20‰ , 满足地质样品再现性 0.5‰ 的要求。所选样品区域 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 范围为 $-25.29\text{‰} \sim -22.30\text{‰}$, 表明该海域总有机碳是陆源和海源两种来源的混合物。

关键词: 海洋沉积物; 有机碳稳定同位素; 元素分析仪-同位素比值质谱法

中图分类号: O628.21; O657.63 文献标识码: A

A Preliminary Study on the Determination of Organic Carbon Stable Isotope of Marine Sediment by Element Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometer

ZHANG Yuan-yuan^{1,2}, HE Xing-liang^{1,2}, SUN Shu-wen³, ZHU Zhi-gang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology,

Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, China;

2. Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China;

3. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Element Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometer (EA-IRMS) technology was applied to determine organic carbon stable isotopes of marine sediment. Pure CO₂ reference gas was calibrated via GBW 04408, and the $\delta^{13}\text{C}_{\text{vsPDB}}$ value of pure CO₂ was determined to be -32.053‰ . The stability and linearity of the EA-IRMS system were tested and verified through several experimental comparisons. The standard deviation of stability was 0.009‰ . When ion intensities ranged from 0.4 to 8.7 V , the linearity of EA-IRMS system was 0.0337‰/V which was less than the requirement of linearity proxy of 0.06‰/V . Moreover, the precision and accuracy of the results for the national standard material of GBW 04408, international standard material of Urea and marine sediment sample of M01 were measured. The standard deviation was 0.13‰ . The marine sediment samples were measured at three different labs. The standard deviation of the comparison results was less than 0.20‰ and met the need of reproducibility of 0.5‰ . The TOC contents from marine sediment samples ranged from 0.13‰ to 1.11‰ , with $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values ranging from -25.29‰ to -22.30‰ , which indicate the derivation of organic matter from mixed terrestrial and marine organic materials.

Key words: marine sediment; organic carbon stable isotope; Element Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometry

收稿日期: 2011-12-08; 接受日期: 2012-03-28

基金项目: 中国地质大调查项目(1212011120271)

作者简介: 张媛媛, 助理研究员, 主要从事海洋环境地球化学研究与测试工作。E-mail: qdzhangyy@yahoo.cn。

有机碳是指存在于沉积物中的总有机质碳(TOC),有机碳同位素含量的比值是区分海源和陆源有机质的敏感指标,通过测量 TOC 中碳同位素的比值可以辨别沉积物中的有机质来源、成岩作用以及环境信号^[1-2]。有机碳稳定同位素的研究成果已在全球碳循环、古气候变化、生物演化、地层对比研究等领域得到了应用^[3-12]。

目前,海洋沉积物中稳定碳同位素分析的常见方法是分步加热法,大致包括3个步骤^[13]:①样品的提取或分离;②同位素样品制备;③对制备的气体进行同位素质谱分析。该方法需要把样品置于装有氧化铜和银丝的真空高温反应炉中^[14],在恒温800℃及高纯氧条件下充分燃烧,并用液氮和冷液提取纯净 CO₂ 气体,生成的 CO₂ 气体转移进质谱分析。该常见方法中同位素样品的制备与同位素质谱分析是两个独立的过程,不能一次完成,方法耗时费力,样品需求量大,而且对微量碳含量的测定存在较大的不确定性。因此,准确、高效地测定海洋沉积物中稳定碳同位素比值是有待解决的问题。随着科学技术的不断发展,元素分析仪-同位素比值质谱仪(EA-IRMS)联用技术逐渐兴起,它与传统的测定方法相比,同位素样品的制备与同位素质谱分析是个连续的过程,该方法将样品包裹于锡舟中^[15],放入 EA 自动进样器,此后样品的燃烧、注入参考气体、质谱分析和数据处理均由计算机控制完成,方法时间短,大大减少了操作步骤和前处理过程带来的误差,方法高效,准确度高。

EA-IRMS 联用技术的快速发展,推进了稳定碳同位素的测定和在地球化学方面的应用^[16-26]。但是,用 EA-IRMS 联用法系统测定海洋沉积物中有机碳稳定同位素的报道不多,本文利用 EA-IRMS 进行仪器稳定性、线性,样品精密度和准确度以及实验室间的测量比对实验,初步建立了一套适合海洋沉积物样品测定的方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Flash EA1112 型元素分析仪, MAT 253 同位素比值质谱仪,连续流接口 ConFlo III,以上仪器配置均为美国 Thermo Finnigan 公司产品。元素分析仪条件:炉温 950℃,柱温 50℃,He 流量为 300 mL/min,氧气注入流量为 175 mL/min,通氧时间选为 3 s; ConFlo III 氦气压力 120 kPa, CO₂ 压力 150 kPa; IRMS 真空度为 2.6 × 10⁻⁸ kPa,发射电流 1.5

mA;测定 δ¹³C 时,IRMS 监测离子(m/z)为 44、45、46。EA-IRMS 系统结构图见图 1。

δ¹³C 值的表达式为:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{R_{\text{样品}}}{R_{\text{标准}}} - 1 \right) \times 1000\text{‰}$$

式中:R_{样品}、R_{标准} 分别为样品、国际标准物质 PDB 中¹³C 与¹²C 的丰度比(¹³C/¹²C)。

1.2 标准物质与主要试剂

国家标准物质 GBW 04408(国家标准物质研究中心);国际标准物质 Urea、USGS-24(美国 IAEA)。

Cr₂O₃、Co₃O₄/Ag、Mg(ClO₄)₂、高纯还原铜,均购自美国 Thermo Finnigan 公司;高纯 He、高纯 O₂ 和高纯 CO₂ 浓度均为 99.999%(青岛天祥宇气体有限公司)。

1.3 样品采集与预处理

渤海沉积物样品用箱式采样器采集,移取表层 0~2 cm 的适量样品,用预先处理过的锡纸(经 450℃ 高温灼烧 4 h)包好,放入自封袋并立即存放于 -20℃ 冰箱。

样品经冷冻干燥后研磨过 0.178 mm 筛,取研磨后的样品约 5 g 经 20 mL 6 mol/L HCl 浸泡 48 h 以除去其中无机碳,直至无 CO₂ 冒出,再用超纯水反复冲洗酸化后的样品至 pH 为 7,然后将样品于 50℃ 下烘干至恒重,将烘干后的样品用 450℃ 灼烧过的锡纸包好,置于干燥器中密封保存,备用^[27]。

2 结果与讨论

2.1 工作标准高纯 CO₂ 的标定

以国家标准物质 GBW 04408 (δ¹³C_{VSPDB} = -36.91‰)作为参考标准,将 GBW 04408 中的 δ¹³C 定义为 -36.91‰,对高纯 CO₂ 钢瓶气连续进行 9 次标定,得到高纯 CO₂ 的 δ¹³C 测定范围为 -32.185‰ ~ -31.925‰,平均值为 -32.053‰,标准偏差为 0.089‰,所测数据见表 1。

表 1 工作标准高纯 CO₂ 中 δ¹³C 的标定值

Table 1 Calibrated results of δ¹³C in pure CO₂ gas of worked standard

CO ₂ 峰组数	离子强度/V	δ ¹³ C/‰	CO ₂ 峰组数	离子强度/V	δ ¹³ C/‰
1	4.65	-31.958	6	4.65	-32.126
2	4.64	-32.156	7	4.66	-32.062
3	4.67	-32.045	8	4.64	-31.925
4	4.65	-32.038	9	4.65	-31.986
5	4.67	-32.185	平均值	4.65 ± 0.01	-32.053 ± 0.089

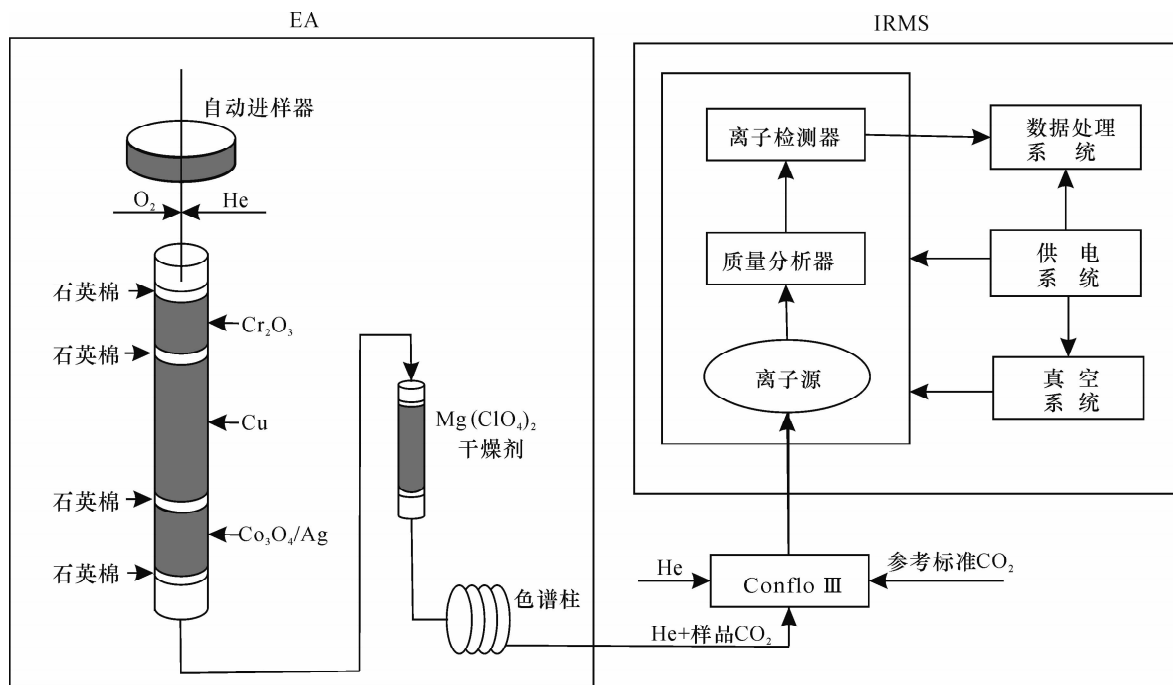


图 1 EA-IRMS 系统结构图

Fig. 1 Structure of EA-IRMS system

2.2 仪器稳定性的测定

在上述仪器条件下,通入 8 组 CO₂ 标准气,把标准气 CO₂ 的 δ¹³C 定义为 -32.053‰,重复进行 on/off 检测,计算 EA-IRMS 系统的稳定性,测定值及计算结果见表 2。表 2 数据表明,标准气 CO₂ 的 δ¹³C 测定平均值为 -32.067‰,δ¹³C 的标准偏差为 0.009‰,满足仪器 0.05‰ 的要求,因此 EA-IRMS 仪器稳定性可靠。

2.3 仪器分析的线性范围

按照同位素质谱的要求,仪器线性指标为 δ¹³C_{vswst} 值与离子流强度的回归直线斜率的绝对值,并要求其斜率绝对值 S < 0.06‰/V。δ¹³C_{vswst} 值为参考气 CO₂ 的 δ¹³C 测定值相对于工作标准 CO₂ 标准定值的 δ 值(即二者间的差值)。工作标准 CO₂ 的 δ¹³C 定值为 -32.053‰。在相同仪器条件下,通过改变 conflo III 中 CO₂ 标准气的进气量,得到 11 组不同离子流强度的 δ¹³C 值,获得不同离子流强度下的 δ¹³C_{vswst} 值,所得线性方程见图 2。从图 2 可以看出,离子流强度范围为 0.4~8.7 V 时,总体线性为 0.0337‰/V,符合仪器线性指标小于 0.06‰/V 的测定要求。

2.4 样品分析方法的精密度和准确度

将工作标准参考气 CO₂ 的 δ¹³C 定义为 -32.053‰,称取合适的样品量,保证其测定离子强

表 2 EA-IRMS 系统的稳定性

Table 2 Stability of EA-IRMS system

CO ₂ 峰组数	离子强度/V	δ ¹³ C/‰	CO ₂ 峰组数	离子强度/V	δ ¹³ C/‰
1	5.13	-32.060	6	5.12	-32.073
2	5.12	-32.053	7	5.12	-32.083
3	5.12	-32.072	8	5.10	-32.063
4	5.13	-32.069	平均值	5.12	-32.067
5	5.13	-32.062	标准偏差	0.01	0.009

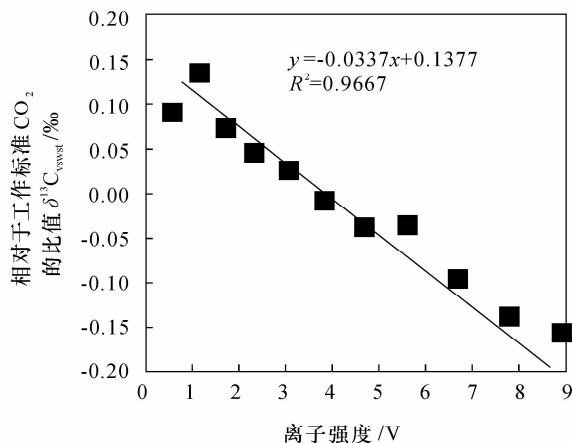


图 2 EA-IRMS 仪器的线性范围

Fig. 2 Linear range of EA-IRMS instrument

度在仪器分析的线性范围内,分别测定 GBW 04408、Urea 和渤海沉积物样品 M01。经过6次重复测定,结果见表3。GBW 04408、Urea 和 M01 的测定平均值分别为 -36.93‰、-49.12‰、-24.44‰,稳

定碳同位素的标准偏差在 ±0.15‰ 以内,测定精度良好。其中国家标准物质 GBW 04408、国际标准物质 Urea 与标准物质证书参考值接近,说明该方法满足沉积物样品的准确度测定。

表3 样品测定结果精密度及准确度

Table 3 Precision and accuracy tests of the method

样品编号	$\delta^{13}C/‰$						平均值	标准偏差	参考值
	1	2	3	4	5	6			
GBW 04408	-36.90	-36.97	-36.95	-36.97	-36.92	-36.89	-36.93	0.04	-36.91
Urea	-49.30	-48.90	-49.10	-49.13	-49.11	-49.21	-49.12	0.13	-49.10
M01	-24.45	-24.46	-24.37	-24.45	-24.44	-24.47	-24.44	0.04	-

注:“-”表示未测定。

2.5 实验室间测量比对

在相同的仪器条件下,称取合适的样品量,保证其测定离子强度在仪器分析的线性范围内,选取3个海洋沉积物样品在3家实验室进行实验室间测量比对,所测结果列于表4。从表4可以看出,3份沉积物样品在3家实验室测定结果的标准偏差分别为0.14‰、0.17‰和0.11‰,再现性满足地质样品的测试要求^[28],同时说明该方法对测定海洋沉积物中有机碳稳定同位素适用。

表4 不同实验室间的比对结果

Table 4 Comparison of results from different laboratories

样品编号	$\delta^{13}C/‰$				
	实验室 A	实验室 B	实验室 C	标准偏差	参考值
GBW 04408	-36.89	-36.93	-	-	-36.91
Urea	-49.07	-49.12	-	-	-49.10
USGS-24	-	-	-16.08	-	-16.05
M02	-22.37	-22.54	-22.65	0.14	-
M03	-22.24	-22.49	-22.57	0.17	-
M04	-23.02	-23.23	-23.15	0.11	-

注:“-”表示未测定。

3 地球化学应用

有机碳稳定同位素比值可用于识别海洋沉积物有机质来源,典型的陆源有机质 $\delta^{13}C_{org}$ 值为 -28‰ ~ -26‰,海洋有机质 $\delta^{13}C_{org}$ 值为 -22‰ ~ -19‰^[29]。选取渤海沉积物样品 M01 ~ M20,测定该样品区域的总有机碳(TOC)及 $\delta^{13}C_{org}$ 值,测定结果见表5。从表中看出所选区域 TOC 的含量为 0.13% ~ 1.11%, $\delta^{13}C_{org}$ 值为 -25.29‰ ~ -22.30‰,可判断出该海域 TOC 是陆源和海源两种来源的混合物,同时表明 EA-IRMS 联用技术在海洋沉积物 TOC 含量为 0.13% ~ 1.11% 时适用。

表5 样品总有机碳和有机碳同位素的测定结果

Table 5 Total organic carbon contents and $\delta^{13}C_{org}$ values of sample

样品编号	w(TOC)/%	$\delta^{13}C_{org}/‰$	样品编号	w(TOC)/%	$\delta^{13}C_{org}/‰$
M01	1.08	-24.44	M11	0.48	-22.36
M02	0.28	-22.54	M12	0.13	-22.30
M03	0.55	-22.49	M13	0.19	-22.89
M04	0.43	-23.23	M14	0.51	-22.71
M05	0.39	-23.30	M15	0.40	-22.58
M06	0.23	-25.29	M16	0.30	-22.43
M07	0.57	-22.68	M17	0.27	-22.40
M08	0.50	-24.26	M18	0.44	-22.40
M09	0.52	-22.37	M19	1.06	-22.54
M10	0.80	-22.95	M20	1.11	-23.18

4 结语

本文利用 EA-IRMS 初步建立了一套适合测定海洋沉积物中有机碳稳定同位素的分析方法,通过对所选海域沉积物 TOC 和 $\delta^{13}C_{org}$ 的研究,识别了海洋沉积物有机质来源,验证了仪器的稳定性和线性;通过测定 GBW 04408、Urea 和海洋沉积物样品 M01 验证了该方法的精密度和准确度。在三家实验室间进行了测量比对实验,所测结果满足地质样品再现性要求。因此,该方法适用于海洋沉积物样品的分析需要。

5 参考文献

[1] Dean W E, Arthur M A, Claypool G E. Depletion of ^{13}C in Cretaceous marine organic matter: Source, diagenetic, or environmental signal? [J]. *Marine Geology*, 1986, 70(1-2): 119-157.

[2] Philip A M, Elisabeth L V. Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quaternary paleoclimates [J]. *Journal of Paleolimnology*, 1999, 21(3): 345-372.

- [3] 曾芳,毛治超. 稳定碳同位素分析技术及其在地球化学中的应用[J]. 石油天然气学报:江汉石油学院学报, 2010, 32(2): 228-231.
- [4] Muzuka A N N, Shunula J P. Stable isotope compositions of organic carbon and nitrogen of two mangrove stands along the Tanzanian coastal zone [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2006, 52(12): 1625-1633.
- [5] 王万春,吉利明. 有机碳和有机分子碳同位素的地球化学意义[J]. 地球科学进展, 1997, 12(5): 474-478.
- [6] Ranjan R K, Routh J, Ramanathan A L, Klump J V. Elemental and stable isotope records of organic matter input and its fate in the Pichavaram mangrove-estuarine sediments [J]. *Marine Chemistry*, 2011, 126(1-4): 163-172.
- [7] 张恩楼,沈吉,夏威夷,朱育新,王苏民. 青海湖沉积物有机碳及其同位素的气候环境信息[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2002, 22(2): 105-108.
- [8] 薛博,严重玲,傅强. 水体沉积物中有机碳和有机分子碳稳定同位素研究进展[J]. 海洋科学, 2007, 31(6): 87-97.
- [9] 王秋良,谢远云,梅惠. 湖泊沉积物中有机碳同位素特征及其古气候环境意义[J]. 安全与环境工程, 2003, 10(4): 17-21.
- [10] 葛晨东,王颖, Pedersen T F, Laymaker O S. 海南岛万泉河口沉积物有机碳、氮同位素的特征及其环境意义[J]. 第四纪研究, 2007, 59(7): 249-256.
- [11] Boutton T W, Archer S R, Midwood A J. $\delta^{13}\text{C}$ values of soil organic carbon and their use in documenting vegetation change in a subtropical savanna ecosystem [J]. *Geoderma*, 1998, 82(1-3): 5-41.
- [12] Galimov E M. Isotope organic geochemistry [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(10): 1200-1262.
- [13] 储雪蕾. 一种新的快速的碳、氮、硫同位素测定手段——EA-IRMS连线分析技术[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1996, 15(4): 259-262.
- [14] 马龙,吴敬禄. 安固里淖湖积物中总有机碳含量及其碳同位素的环境意义[J]. 自然资源学报, 2009, 24(6): 1009-1104.
- [15] 郑永飞,龚冰,王峥荣. 岩石中碳同位素比值的EA-IRMS测定及其地球化学应用[J]. 地质论评, 1999, 45(5): 529-538.
- [16] Grassineau N V. High-precision EA-IRMS analysis of S and C isotopes in geological materials [J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(5): 756-765.
- [17] Rogers K M. Stable carbon and nitrogen isotope signatures indicate recovery of marine biota from sewage pollution at Moa Point, New Zealand [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46(7): 821-827.
- [18] 祁彪,丁玲玲,崔杰华,王颜红. EA-IRMS法测定不同类型土壤有机碳稳定性同位素组成[J]. 核农学报, 2009, 23(3): 492-496.
- [19] 崔杰华,祁彪,王颜红. 植物样品中稳定碳同位素EA-IRMS系统分析方法[J]. 质谱学报, 2008, 29(1): 24-29.
- [20] Jiang G Q, Wang X Q, Shi X Y, Xiao S H, Zhang S H, Dong J. The origin of decoupled carbonate and organic carbon isotope signatures in the early Cambrian (ca. 542-520 Ma) Yangtze platform [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 317-318: 96-110.
- [21] 尹观,倪师军. 同位素地球化学[M]. 北京:地质出版社, 2009: 285-288.
- [22] Bird M I, Grocke D R. Determination of the abundance and carbon isotope composition of elemental carbon in sediment [J]. *Geochimica et Cosmochimica*, 1997, 61(16): 3413-3423.
- [23] 王政,刘卫国,文启彬. 土壤样品中氮同位素组成的元素分析仪-同位素质谱分析方法[J]. 质谱学报, 2005, 26(2): 71-75.
- [24] Feurstein T P, Ostrom P H, Ostrom N E. Isotopic biogeochemistry of dissolved organic nitrogen: A new technique and application [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27(7-8): 363-370.
- [25] 丁梯平. 稳定同位素测试技术与参考物质研究现状及发展趋势[J]. 岩矿测试, 2002, 21(4): 291-300.
- [26] Jiang G Q, Wang X Q, Shi X Y, Zhang S H, Xiao S H, Dong J. Organic carbon isotope constraints on the dissolved organic carbon (DOC) reservoir at the Cryogenian-Ediacaran transition [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 299(1-2): 159-168.
- [27] Williford K H, Ward P D, Garrison G H, Buick R. An extended organic carbon-isotope record across the Triassic-Jurassic boundary in the Queen Charlotte Islands, British Columbia, Canada [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 244(1-4): 290-296.
- [28] GB/T 18340.2-2010, 地质样品有机地球化学分析方法 第2部分: 有机质稳定碳同位素测定 同位素质谱法[S].
- [29] Müller A, Voss M. The palaeoenvironments of coastal lagoons in the southern Baltic Sea. II. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ ratios of organic matter-sources and sediments [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1999, 145(1-3): 17-32.