

酸分馏效应对 GasBench-IRMS 测定 碳酸盐碳、氧同位素的影响

王楠^{1,2}, 赵彦彦^{1,2}, 田有荣³

(1. 中国海洋大学海洋地球科学学院, 海底科学与探测技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100;

2. 中国海洋大学, 海洋高等研究院深海圈层与地球系统前沿科学中心, 山东 青岛 266100;

3. 赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 上海 201206)

摘要: 本文利用在线制样装置(GasBench)和稳定同位素质谱仪(IRMS)测试一系列碳酸盐标准物质和现代海洋浮游有孔虫样品, 在不同测试条件下, 分析不同性状碳酸盐矿物的氧同位素分馏程度, 计算氧同位素酸分馏系数, 探讨酸分馏效应对不同碳酸盐矿物氧同位素测定的影响机制和控制因素, 以及对氧同位素测试值($\delta^{18}\text{O}_m$)的校正方法。结果表明, 酸分馏效应对氧同位素值的影响主要是由于生成的 CO_2 气体与顶空瓶中气态水(高温时主要影响)或酸中游离态自由水(低温时主要影响)之间发生氧同位素交换引起的。不同性状碳酸盐标准物质的氧同位素酸分馏系数具有显著差异, 且与氧同位素组成相关。 $\delta^{18}\text{O}_m$ 值发生偏移的程度与反应温度、样品量、磷酸含水量以及酸中游离态和气态水的氧同位素组成与样品氧同位素组成之间的差异等因素有关。氧同位素酸分馏效应与信号强度具有显著相关性。建议精确称量相同质量的标准物质和样品, 遵循信号强度匹配的原则, 并采用多种标准物质线性校正的方法有效校正氧同位素分馏现象。在较低的反应温度(25 °C)下, 氧同位素分馏程度较轻微, $\delta^{18}\text{O}$ 分析精度更高, 优于 0.05‰。本方法为精确测定碳酸盐中碳、氧同位素组成提供了参考, 可有效提高相关的测试精度。

关键词: 在线制样装置-稳定同位素质谱仪(GasBench-IRMS); 磷酸法; 碳酸盐; 氧同位素; 酸分馏效应

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)03-0401-11

doi: 10.7538/zpxb.2023.0066

Influences of Acid Fractionation on Determination of Carbon and Oxygen Isotope Analysis of Carbonates Using GasBench-IRMS

WANG Nan^{1,2}, ZHAO Yan-yan^{1,2}, TIAN You-rong³

(1. Key Lab of Submarine Geosciences and Prospecting Techniques, MOE and College of Marine Geosciences,

Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Frontiers Science Center for Deep Ocean

Multispheres and Earth System, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

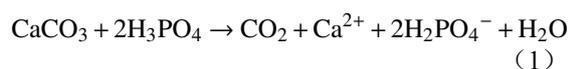
3. Thermo Fisher Scientific (China) Company Ltd., Shanghai 201206, China)

Abstract: Phosphoric acid is commonly used to react with carbonates to generate carbon dioxide for determining the carbon and oxygen isotopes of carbonates by using online reaction device, for example, GasBench coupled to an isotope ratio mass spectrometer (IRMS). During the measurement, oxygen isotope fractionation will arise due to various factors, which can result differences between

the measured oxygen isotope values and the actual ones. In this study, a series of carbonate standard materials (international standard materials IAEA-603, NBS18, and national standard materials GBW04416 and GBW04405) and modern marine planktonic foraminiferal samples were determined to explore the contribution of acid fractionation on the oxygen isotope values under different conditions. The effects of acid fractionation on the oxygen isotope values for each standard material, and the underlying mechanism were investigated and discussed. The results showed that: 1) The acid fractionation effect is mainly caused by the exchange of oxygen isotopes between the sample CO₂ gas and the evaporated gas phase water in the headspace bottle (at high temperatures) or by the liquid water in the acid (at low temperatures); 2) The acid fractionation coefficients of oxygen isotope in carbonate reference materials with different characteristics show significant differences and are related to their oxygen isotope compositions; 3) The degree of deviation of oxygen isotopes is related to the factors such as reaction temperature, sample quantity, water content of phosphoric acid, and the difference between the oxygen isotope composition of liquid and gaseous water in the acid and the oxygen isotope composition of the samples; 4) The acid fractionation effect on oxygen isotopes is significantly correlated with signal intensity. It is recommended to effectively correct the oxygen isotope fractionation of acid by accurately weighing reference materials and samples, following the principle of peak intensity matching and adopting linear correction method for determination of oxygen isotopes in carbonates. Besides, a lower reaction temperature (25 °C) generates slighter degree of oxygen isotope fractionation. This study provides a useful reference for the accurate determination of carbon and oxygen isotope composition in carbonates, and is of great significance for improving analysis accuracy.

Key words: GasBench coupled to an isotope ratio mass spectrometer (GasBench-IRMS); phosphoric acid method; carbonate; oxygen isotope; acid fractionation

碳酸盐矿物的碳、氧同位素组成是同位素地球化学领域和古气候、古海洋沉积环境研究的重要信息^[1-5]。目前,主要利用在线制样装置(GasBench)和稳定同位素质谱仪(IRMS)测定碳酸盐样品的碳、氧同位素组成,对探讨和指示不同成岩过程、海底冷泉流体活动演化以及重建古气候和沉积环境等研究具有重要意义^[6-10]。一般采用磷酸法使碳酸盐矿物与磷酸在一定温度下发生反应,利用离线或在线连续流装置制备并收集产生的CO₂气体,然后利用IRMS测定其碳、氧同位素组成^[11-15]。化学反应方程式如下:



反应生成的CO₂包含了碳酸盐矿物中全部的碳元素,因此,得到的 $\delta^{13}\text{C}$ 值能够代表碳酸盐的碳同位素组成^[16-18]。然而,氧同位素容易受到多种因素干扰,形成明显的氧同位素分馏。其中最重要的一个干扰因素是反应过程中形成H₂O,且高浓度磷酸容易吸水,导致顶空瓶中存在

微量H₂O,生成的CO₂气体会与这些H₂O之间发生氧同位素交换^[19-22],从而导致 $\delta^{18}\text{O}$ 的测定值($\delta^{18}\text{O}_m$)与标准值($\delta^{18}\text{O}_R$)存在偏差,即酸分馏效应。有研究^[23-28]表明,酸分馏系数是与温度相关的函数,随着碳酸盐标准物质的性状不同,氧同位素的酸分馏系数也不同,不同制备方法得到的酸分馏系数存在差异。Swart等^[29]对比了真空密闭瓶法和酸浴法离线制备CO₂气体时的酸分馏系数,结果表明,不同方法条件下,碳酸盐与磷酸反应生成的CO₂气体与酸中存在的微量水之间发生的氧同位素交换可造成氧同位素测定值存在约0.2‰~0.4‰差异。崔琳琳等^[30]利用GasBench-IRMS顶空瓶磷酸法测定并对比了碳酸盐标准物质与泥灰岩、石笋和蜗牛壳体等不同地质样品之间的酸分馏系数差异,发现这些差异会导致不同程度的氧同位素分馏。

GasBench-IRMS系统仅需较少的样品量,且具有快速、自动化的优点。以方解石样品为例,需要约几十至数百微克的样品量,加入磷酸后

于 70 °C 反应 1 h, 测定生成的 CO₂ 中碳、氧同位素组成, 并采用标准物质进行单点或线性校正, 将 $\delta^{18}\text{O}_m$ 值标准化到国际标准 (VPDB)^[31-34]。碳同位素的测试精度通常优于 0.1‰, 而由于存在酸分馏效应, 氧同位素的测定精度较低, 约为 0.2‰^[35-36]。目前, 鲜有研究 GasBench-IRMS 顶空瓶磷酸法测定过程中酸分馏效应影响氧同位素分馏的主要机制和影响程度的报道。

本文拟利用连续流 GasBench-IRMS 自动分析系统测试一系列碳酸盐标准物质以及现代海洋浮游有孔虫样品, 在不同测试条件下, 分析不同性状碳酸盐矿物氧同位素分馏的程度, 计算不同标准物质的氧同位素酸分馏系数, 探讨酸分馏效应对氧同位素测定产生影响的机制和因素, 以及对 $\delta^{18}\text{O}$ 值进行校正的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

253plus 稳定同位素质谱仪: 美国 Thermo Fisher 公司产品, 配有 GasBench II 在线制样装置、GCPAL 型自动进样器和恒温样品盘; WXTS3DU 型百万分之一天平: 瑞士 Mettler 公司产品; 12 mL 样品管: 英国 Labco 公司产品。

1.2 样品与试剂

Honeywell 100%磷酸(浓度 19.08 mol/L, 密度 1.87 g/mL): 美国 Thermo Fisher 公司产品; 高纯 He、高纯 CO₂: 纯度均为 99.999%, 青岛德海伟业科技有限公司产品; 碳酸盐标准物质 (IAEA-603、NBS18): 购自国际原子能机构; 国家标准物质 (GBW04416、GBW04405): 国家标准物质中心产品; 碳酸盐标准物质信息列于表 1, 具体组成和性状参考文献^[28]。

表 1 实验采用的碳酸盐标准物质及其碳、氧同位素标准值

Table 1 Carbonates reference materials (RM) and certified values of carbon and oxygen isotopes used in the experiment

碳酸盐标准物质 Carbonates RM	标准值 Certified value/‰	
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$
IAEA-603大理岩	2.46±0.01	-2.37±0.04
NBS18碳酸岩	-5.01±0.04	-23.2±0.10
GBW04405灰岩	0.57±0.03	-8.49±0.14
GBW04416碳酸岩	1.61±0.03	-11.59±0.11

1.3 实验方法

实验 1: 采用 GasBench-IRMS 连续流系统测定标准物质 IAEA-603、NBS18、GBW04416 和 GBW04405 的碳、氧同位素组成。为保证样品和磷酸在较低温度下反应充分, 所有样品均粉碎研磨至约 200 目。用去离子水清洗样品管 3 次, 并于 80 °C 烘箱中干燥 5 h, 用百万分之一天平称量 6 组约 350 μg (含纯碳约 40 μg) 各标准物质, 置于 12 mL 样品管。将样品管放入恒温样品盘中, 常温下先用充气针对样品管充入高纯氦气以置换其中的空气, 持续 9 min, 然后向每个样品管加入过量的 100%磷酸(约 80 μL), 以保证样品充分反应; 并考察 25 °C、6 h, 50 °C、2 h, 70 °C、1 h 3 种反应条件; 然后用采样针提取反应产生的 CO₂ 气体, 经 70 °C 色谱柱和除水阱后, 进入同位素质谱仪测量。每次测定时加入 1 个空样品管进行空白监测, 其 CO₂(*m/z* 44) 的信号强度均小于 15 mV。

实验 2: 设定质量梯度范围 100~1 000 μg, 称取 50 个不同质量的标准物质, 在实验 1 的 3 种反应条件下, 按照相同方法测定碳、氧同位素, 以考察不同信号强度(与样品量有关)对碳、氧同位素测定的影响。

实验 3: 为进一步考察不同实验条件对真实样品测试精度的影响, 分别在上述 3 种反应条件下测定现代海洋浮游有孔虫样品的碳、氧同位素值, 每个条件平行测定 3 次。每个测试序列的开始和结尾均采用 4 种标准物质进行过程监控和数据校正(共 33 个)。

GasBench-IRMS 磷酸法测定碳、氧同位素的流程示意图示于图 1。

2 结果与讨论

2.1 不同温度下碳酸盐标准物质的碳、氧同位素

将不同温度下碳酸盐标准物质 IAEA-603、NBS18、GBW04416 和 GBW04405 的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 测试值($\delta^{13}\text{C}_m$ 和 $\delta^{18}\text{O}_m$)与标准值($\delta^{13}\text{C}_R$ 、 $\delta^{18}\text{O}_R$)分别投影到 *x* 和 *y* 轴, 并进行线性拟合。结果表明, 反应温度对 $\delta^{13}\text{C}_m$ 值几乎没有影响, 示于图 2a。然而, 在不同温度下, 4 种标准物质的氧同位素组成均发生了不同程度的分馏现象。随着反应温度升高, $\delta^{18}\text{O}_m$ 值发生明显的负偏, 不同标准物质的负偏程度不同, 示于图 2b。

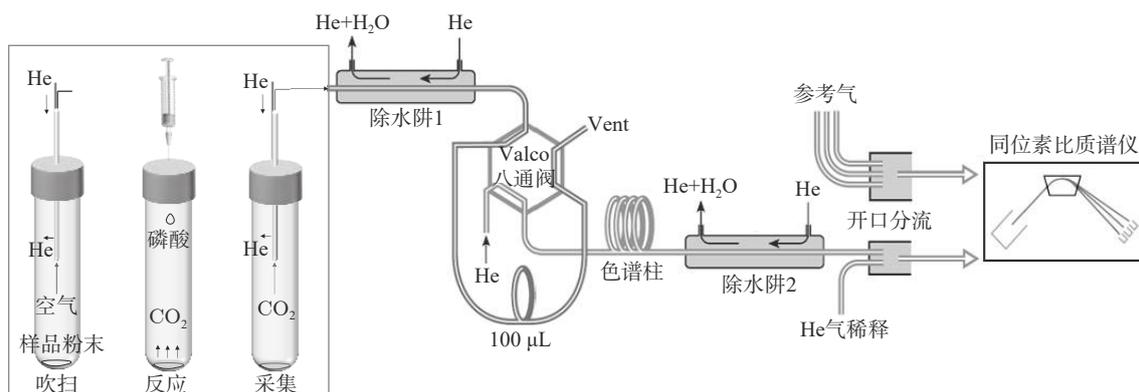


图1 GasBench-IRMS 磷酸法测定碳、氧同位素流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the process for determining of carbon and oxygen isotopes using phosphoric acid method by GasBench-IRMS

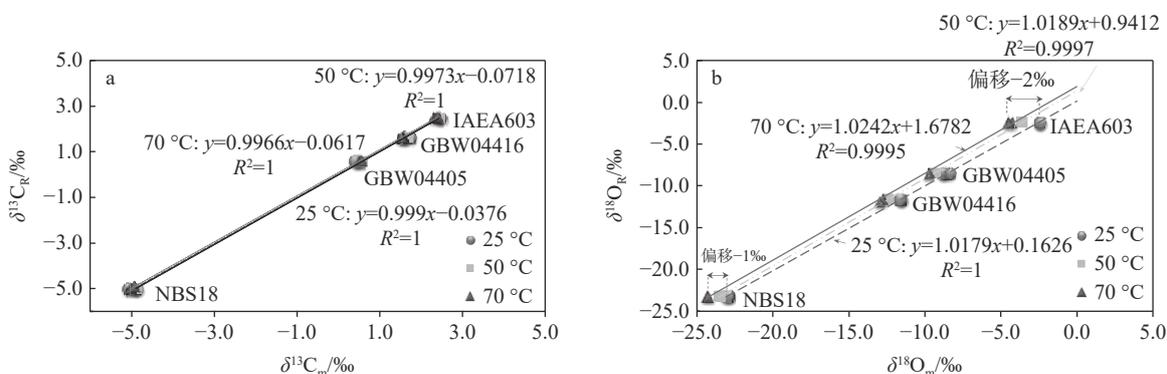


图2 不同温度下,碳酸盐标准物质 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 测试值 ($\delta^{13}\text{C}_m$ 和 $\delta^{18}\text{O}_m$) 与标准值 ($\delta^{13}\text{C}_R$ 和 $\delta^{18}\text{O}_R$) 的线性关系

Fig. 2 Linear relationships between the test values and the certified values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ for carbonate reference materials at different temperatures

2.2 温度对碳、氧同位素测定的影响程度

实验1结果表明,在不同反应温度下,测得的 $\delta^{13}\text{C}_m$ 与标准值 $\delta^{13}\text{C}_R$ 的差值 $\Delta^{13}\text{C}$ 均小于 $\pm 0.1\text{‰}$, 验证了反应温度对碳酸盐矿物的碳同位素组成几乎没有影响,示于图3a; 而 $\delta^{18}\text{O}_m$ 与 $\delta^{18}\text{O}_R$ 的差值 $\Delta^{18}\text{O}$ 随温度的升高发生了不同程度的负偏,受温度影响显著,示于图3b。在反应温度 50 °C 和 70 °C 下, $\delta^{18}\text{O}_m$ 比 25 °C 时均发生不同程度的负偏,且随着反应温度的升高,负偏程度更强。当反应温度较低(25 °C)时,几种碳酸盐标准物质的 $\delta^{18}\text{O}_m$ 值相对于标准值会发生轻微偏移,幅度均小于 $\pm 0.2\text{‰}$, 其中 NBS18 的 $\delta^{18}\text{O}_m$ 值发生 +0.2‰ 正向偏移, GBW04416、GBW04405 和 IAEA603 的 $\delta^{18}\text{O}_m$ 值发生 -0.1‰ ~ -0.2‰ 负向偏移。此外, $\delta^{18}\text{O}_m$ 值负偏幅度还与碳酸盐标准物质的 $\delta^{18}\text{O}$ 值有关。标准物质的 $\delta^{18}\text{O}$ 值越正, $\delta^{18}\text{O}_m$ 值相对标准

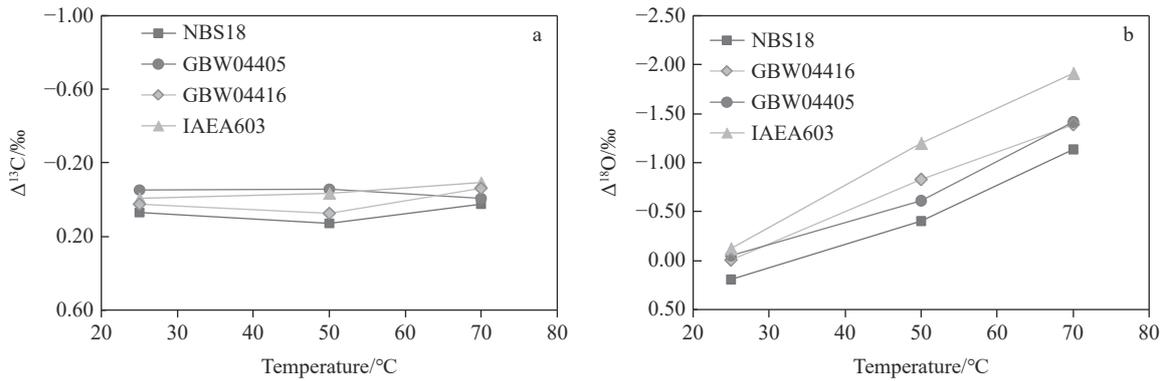
值的负偏幅度越大,如 IAEA603 的 $\delta^{18}\text{O}$ 标准值为 -2.37‰, 70 °C 的测试值 $\delta^{18}\text{O}_m$ 为 -4.4‰, 其最大可偏移幅度为 -2‰; 反之,碳酸盐标准物质的 $\delta^{18}\text{O}$ 值越负, $\delta^{18}\text{O}_m$ 值相对标准值的偏移越小,如 NBS18 的 $\delta^{18}\text{O}$ 标准值为 -23.2‰, 70 °C 时的测试值为 -24.2‰, 偏移幅度约 -1‰。这表明,不同碳酸盐矿物 $\delta^{18}\text{O}_m$ 值的负偏程度与其 $\delta^{18}\text{O}_R$ 值和反应温度有关,温度越高、 $\delta^{18}\text{O}_R$ 值越正,其负偏程度越大。

2.3 碳酸盐标准物质的氧同位素酸分馏系数

在校正 $\delta^{18}\text{O}_m$ 值时,需要计算出不同温度下碳酸盐矿物的氧同位素酸分馏系数 (α_T), 示于式(2)^[30]:

$$\alpha_T = \left(\frac{\delta^{18}\text{O}_T}{1000} + 1 \right) \times \alpha_{25} / \left(\frac{\delta^{18}\text{O}_{25\text{°C}}}{1000} + 1 \right) \quad (2)$$

式中, $\alpha_{25} = 1.01025$ 为 25 °C 时碳酸盐方解石矿



注: $\Delta^{13}\text{C}$ 和 $\Delta^{18}\text{O}$ 值分别表示不同温度下 $\delta^{13}\text{C}_m$ 和 $\delta^{18}\text{O}_m$ 测定值与 $\delta^{13}\text{C}_R$ 和 $\delta^{18}\text{O}_R$ 标准值的差值

图3 不同温度下,碳酸盐标准物质的 $\Delta^{13}\text{C}$ (a)和 $\Delta^{18}\text{O}$ (b)值变化

Fig. 3 Changes of $\Delta^{13}\text{C}$ (a) and $\Delta^{18}\text{O}$ (b) values of carbonate reference materials at different temperatures

物的氧同位素酸分馏系数^[37]; α_T 表示样品在 T °C 时的氧同位素酸分馏系数; $\delta^{18}\text{O}_{25\text{°C}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_T$ 分别为 25 °C、 T °C 时样品的 $\delta^{18}\text{O}_m$ 值。

由式(2)可知,某温度下测定的 $\delta^{18}\text{O}_T$ 越低,则 α_T 越小。计算结果表明,不同碳酸盐标准的氧同位素酸分馏系数 α_T 具有显著差异,IAEA603 的 α_T 最小, NBS18 的 α_T 最大, GBW04416 和 GBW04405 的 α_T 介于二者之间,列于表 2。对于

同种碳酸盐矿物,温度越高, α_T 越小, $\delta^{18}\text{O}_m$ 值会逐渐发生负偏。这表明, α_T 越小,酸分馏效应影响越大,氧同位素值发生负偏移的程度越大。同时, α_T 与标准物质的 $\delta^{18}\text{O}_R$ 值有关, $\delta^{18}\text{O}_R$ 值越大, α_T 表现出显著降低的趋势,如 IAEA-603 的 α_T 最小 ($\alpha_{70}=1.00844\pm 0.00006$, $\alpha_{50}=1.00916\pm 0.00006$), NBS18 的 α_T 最大 ($\alpha_{70}=1.00887\pm 0.00005$, $\alpha_{50}=1.00963\pm 0.00007$),这与文献^[30]报道一致。

表 2 不同温度下碳酸盐标准物质的氧同位素酸分馏系数

Table 2 Oxygen isotope phosphoric acid fractionation factors of carbonate reference materials at different temperatures

碳酸盐标准物质 Carbonates RM	氧同位素值 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	氧同位素酸分馏系数 α_T Oxygen isotope phosphoric acid fractionation factor		测试次数 Number of measurement
		70 °C	50 °C	
IAEA-603	-2.37	1.00844±0.00006	1.00916±0.00006	6
GBW04405	-8.49	1.00876±0.00008	1.00958±0.00007	6
GBW04416	-11.59	1.00883±0.00006	1.00941±0.00005	6
NBS18	-23.2	1.00887±0.00005	1.00963±0.00007	6

2.4 酸分馏效应的机理和主要影响因素

2.4.1 酸分馏效应产生的机理 有报道^[19-22]认为,碳酸盐矿物和磷酸反应时生成的 CO_2 与顶空瓶中存在的 H_2O 之间发生氧同位素交换是导致氧同位素发生偏移的重要原因。研究^[31]表明,实验常采用的商品化 100%磷酸的 $\delta^{18}\text{O}$ 值约为 13‰,其中存在的游离态自由水及水蒸气的氧同位素组成相对负偏,25 °C 时磷酸中游离水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值约为 -10‰,气态水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值约为 -22.5‰,其 $\delta^{18}\text{O}$ 值相对于磷酸的氧同位素值分馏程度分别可达 -22‰和 -34.5‰。水-水蒸气的氧同位素分馏系数关系表明,随着温度升高,水蒸气的氧同位素

分馏程度增大,即水蒸气的氧同位素值在温度较高时比 25 °C 时更加负偏^[38-39]。在不同温度下,顶空瓶内的水在较低温度时以酸中游离水为主要存在形态,较高温度时则部分转化为气态,温度越高,水蒸气分压越大。因此,在不同温度下,酸分馏效应可能主要是由于样品生成的 CO_2 气体与顶空瓶中的气态水(高温时产生主要影响)或酸中游离态水(低温时产生主要影响)之间发生氧同位素交换引起的,示于图 4。样品与酸生成的 CO_2 气体的氧同位素组成与酸中游离态或气态水的氧同位素组成差异越显著、交换程度越大,引起的氧同位素分馏越强烈。



注: $\Delta^{18}\text{O}$ 值表示样品与酸生成的 CO_2 气体的氧同位素组成与酸中游离态或气态水的氧同位素组成之间的差异

图4 顶空瓶中氧同位素交换相关反应示意图

Fig. 4 Schematic diagram of oxygen isotope exchange related reactions in headspace bottles

2.4.2 温度对不同碳酸盐标准物质氧同位素分馏的影响 当反应温度较高(70 °C)时,磷酸中游离态水会蒸发,因此,磷酸中极少量的水也会造成顶空瓶中水蒸气压力增加。此时,碳酸盐与磷酸反应生成的 CO_2 与水蒸气在顶空瓶中发生氧同位素交换。当 CO_2 的氧同位素组成与水蒸气的差异较大时,根据同位素平衡分馏原理, CO_2 与顶空瓶中存在的气态 H_2O 发生氧同位素交换,造成样品气 CO_2 氧同位素发生不同程度的负偏。碳酸盐矿物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值越正,受水蒸气影响越大,其负偏程度越大。本研究中,IAEA603、GBW04405、GBW04416 和 NBS18 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 -2.37‰ 、 -8.49‰ 、 -11.59‰ 和 -23.2‰ , 70 °C 条件下的氧同位素负偏程度大小依次为 IAEA603 > GBW04405 > GBW04416 > NBS18。其中,IAEA603 的 $\delta^{18}\text{O}$ 测试值的负偏约 -2‰ ; GBW04405 和 GBW04416 氧同位素值负偏约 -1.4‰ ; NBS18 的 $\delta^{18}\text{O}$ 测试值的负偏程度最小,约 -1‰ 。

当反应温度较低(25 °C)时,由于采用 100% 磷酸,游离水很少,且蒸发程度很小,顶空瓶中水蒸气压力较低,碳酸盐矿物与磷酸生成的 CO_2 受水蒸气的氧同位素影响很小,主要受磷酸中游离态水中氧同位素的影响。由于磷酸中存在的游离水 $\delta^{18}\text{O}$ 值约 -10‰ ,会引起样品气中 $\delta^{18}\text{O}$ 值发生不同程度的正偏或负偏,其偏移程度与样品气的 $\delta^{18}\text{O}_\text{R}$ 值有关。样品气的 $\delta^{18}\text{O}_\text{R}$ 值较高时, $\delta^{18}\text{O}_\text{m}$ 值发生负偏; $\delta^{18}\text{O}_\text{R}$ 值较低时, $\delta^{18}\text{O}_\text{m}$ 值发生正偏。

如 IAEA603 的 $\delta^{18}\text{O}_\text{R}$ 标准值为 -2.37‰ , $\delta^{18}\text{O}_\text{m}$ 值受游离水的氧同位素影响发生约 -0.2‰ 负偏;而 NBS18 的 $\delta^{18}\text{O}_\text{R}$ 标准值为 -23.2‰ ,其 $\delta^{18}\text{O}_\text{m}$ 值则发生约 0.2‰ 正偏。

2.4.3 信号强度对氧同位素分馏的影响 实验 2 采用不同质量的标准物质(以 IAEA603 为例)与磷酸分别在 25、50 和 70 °C 反应。结果表明,反应温度较低时,随着样品量的增加, CO_2 样品气浓度升高,在磷酸用量不变的情况下, $\delta^{13}\text{C}$ 测定值几乎没有变化,与标准值 (2.46 ± 0.05) ‰ 一致,且标准偏差很小,示于图 5a; $\delta^{18}\text{O}_\text{m}$ 值具有较大的标准偏差 (-2.39 ± 0.29) ‰ ,且随着信号强度增大,逐渐接近标准值的非线性趋势,示于图 5b。当 CO_2 浓度较低时, $\delta^{18}\text{O}_\text{m}$ 值显著负偏,根据同位素质量平衡关系可知,酸中游离水具有较负的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,导致样品气的 $\delta^{18}\text{O}_\text{m}$ 值发生负偏,证实了 CO_2 会与酸中游离水发生氧同位素交换,并影响样品气的氧同位素组成。当反应温度较高时, $\delta^{18}\text{O}_\text{m}$ 值也表现出类似趋势,但负偏程度更大,温度越高,负偏越严重(50 °C 时: $(-3.273 \pm 0.20)\text{‰}$, 70 °C 时: $(-3.989 \pm 0.30)\text{‰}$)。

在本实验条件(10 滴磷酸, m/z 44 信号强度约 4 000 mV)下,根据同位素质量平衡方程计算得到,高温(70 °C)时约有 10% CO_2 气体与水蒸气发生了氧同位素交换,低温(25 °C)时约有 4% CO_2 气体与酸中的水发生了氧同位素交换。

实验结果表明,氧同位素酸分馏效应与信号强度具有显著相关性。当标准样品与样品的信号强度差异较大时,酸分馏效应对二者的影响程度不同,导致出现较大偏差。因此,建议精确称量标准样品和样品,确保二者的信号强度大致相同,即强度匹配原则。

2.4.4 交换速率和磷酸用量 体式显微镜下观察实验表明,碳酸盐样品与磷酸在 25 °C 反应 6 h 后基本完全溶解。因此,此时发生的氧同位素分馏并非由反应不完全引起,推测可能由于低温状态下样品气体 CO_2 以小气泡的形式从酸中缓慢释放,以气相-液相形式与周围酸中游离态水中的氧同位素发生部分交换,交换程度和速率均较低。同时,100%磷酸中参与交换的游离态水分子数远小于顶空瓶中碳酸盐与酸生成的 CO_2 分子数。相比之下,高温时生成的样品气体 CO_2 会从酸中迅速释放到顶空瓶中,与气态水发生气相-气相的快速交换。因此,在低温条件下,

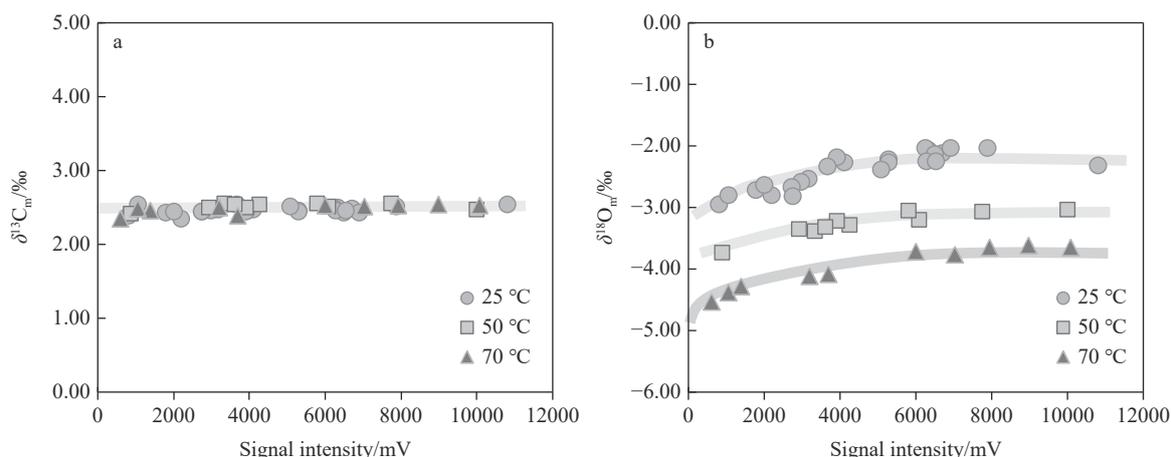


图5 不同反应温度下,信号强度对碳(a)、氧(b)同位素测定的影响

Fig. 5 Influence of signal intensity on the determination of carbon (a) and oxygen (b) isotopes at different reaction temperatures

游离态水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值对顶空瓶中 CO_2 只有轻微影响,对样品气中 $\delta^{18}\text{O}_m$ 值影响较小。

此外,实验还发现,采用不同磷酸体积(约20、40和80 μL)时,不同温度下氧同位素的分馏程度基本一致。这可能由于磷酸具有很小的蒸气压,充满氮气的顶空瓶内压力高于大气压力,随着温度升高,虽然磷酸中水的蒸发会造成瓶内蒸气压增大,但在较高的瓶内压力下,磷酸内仅有小部分的游离态水蒸发即可达到分压平衡状态。因此,当采用100%磷酸时,不同用量对测试结果的影响很小。不同浓度和品牌磷酸的酸分馏效应对氧同位素的影响有待进一步研究。

2.5 氧同位素酸分馏效应的校正方法

根据同位素分析的“同等对待原则”^[40-41],测定实际样品的氧同位素组成时,应注意以下几

点:1)选择标样时,应使标样的酸分馏系数与样品大致相同,且氧同位素值的范围要涵盖样品的氧同位素组成,并采用线性校正的方法对测定的氧同位素值进行校正;2)须保持标样与样品的反应条件(加酸量、温度等)一致;3)须精确称量标样和样品,确保测试时样品和标样的信号强度大致相同,避免因信号强度差异而导致的氧同位素分馏。

当标样的反应条件、 $\delta^{18}\text{O}_R$ 值以及峰强度与样品差异较大时,由于酸分馏效应的影响,会导致得到的样品氧同位素 $\delta^{18}\text{O}_m$ 值与标准值相差较大,且无法校正^[42]。建议采用具有不同 $\delta^{18}\text{O}_R$ 值的碳酸盐标准物质与信号强度匹配的方法进行校正。4种标准物质的碳、氧同位素组成的校正结果列于表3, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的分析精度均优于0.1‰。

表3 不同温度下的碳酸盐标准物质校正后的碳、氧同位素组成

Table 3 Carbon and oxygen isotope compositions of carbonate reference materials after correction at different temperatures

温度 Temperature/°C	碳酸盐标样 Carbonates RM	测定次数 Number of measurement	碳同位素值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$, 1σ	碳同位素值与标准值之差 $\Delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	氧同位素值 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$, 1σ	氧同位素值与标准值之差 $\Delta^{18}\text{O}/\text{‰}$
25	NBS18	6	-4.94±0.05	0.07	-23.15±0.01	0.05
	IAEA603	6	2.45±0.03	-0.01	-2.39±0.03	-0.02
	GBW04416	6	1.63±0.06	0.02	-11.59±0.05	0
	GBW04405	6	0.55±0.04	-0.02	-8.53±0.06	-0.04
70	NBS18	6	-4.99±0.05	0.02	-23.2±0.05	0
	IAEA603	6	2.37±0.05	-0.09	-2.40±0.06	-0.03
	GBW04416	6	1.55±0.02	-0.06	-11.62±0.07	-0.03
	GBW04405	6	0.52±0.03	-0.05	-8.47±0.03	0.02

2.6 地质样品测试

在不同温度下,用上述方法对海洋碳酸盐样品(有孔虫)进行测试并校正,获得样品的碳、氧同位素组成,结果列于表4。参考文献[12]进行样品前处理:首先,每种样品均选取15~20枚完整、洁净无污染、壳径一致的同一种属有孔虫的壳体,放入1.5 mL离心管中,用细针将壳体房室戳破,加入1 mL无水乙醇,通过超声振荡(40 kHz, 10 s)清洗3次,并用移液枪分离上层浊液,清除掉壳体内的钙质软泥等杂质;然后,将样品转移至50 °C烘箱中烘干6 h,

精密称量约200 μg有孔虫壳体碎片,转移到顶空样品瓶中;同时,各称取约200 μg 4种标准物质放入样品瓶中,每个测试序列包括3个样品和2组标准物质,按照“标准物质-样品-标准物质”的顺序排列待测。使用吹扫针对样品瓶氦气吹扫9 min,充分置换其中的空气。采用手动加入磷酸的方式滴入10滴(约80 μL)磷酸,并考察25 °C、6 h, 50 °C、2 h, 70 °C、1 h 3种反应条件。分别用采样针提取样品和磷酸产生的CO₂气体,经70 °C色谱柱分离和除水阱后进入同位素质谱仪测量。

表4 不同反应条件测定海洋碳酸盐样品(有孔虫)的碳、氧同位素组成
Table 4 Carbon and oxygen isotope compositions of marine carbonate samples (foraminifera) measured at different reaction conditions

反应条件 Reaction condition	测试次数 Number of measurement	同位素测试值 Measured isotope value		多点归一化线性校正结果 Result after correction by multiple-point linear normalization	
		$\delta^{13}\text{C}_m/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_m/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}, 1\sigma$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}/\text{‰}, 1\sigma$
25 °C, 6 h	3	1.45	-2.47	1.47±0.03	-2.36±0.03
		1.42	-2.53		
		1.48	-2.51		
50 °C, 2 h	3	1.44	-3.56	1.41±0.02	-2.39±0.04
		1.41	-3.62		
		1.42	-3.63		
70 °C, 1 h	3	1.32	-4.51	1.43±0.05	-2.44±0.08
		1.37	-4.36		
		1.41	-4.48		

结果表明,当反应条件为25 °C、6 h时, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的测试值分别为(1.45±0.03)%和(-2.50±0.03)%;反应条件为50 °C、2 h时, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的测试值分别为(1.42±0.02)%和(-3.60±0.04)%;反应条件为70 °C、1 h时, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的测试值分别为(1.37±0.05)%和(-4.45±0.08)%($n=3$)。可见,在不同反应条件下发生了不同程度的氧同位素酸分馏现象,温度越高,氧同位素的酸分馏程度越大。由于标准物质和样品的质量大致相同,碳峰信号强度相同,在这种情况下,酸分馏效应对样品和标准物质的氧同位素分馏的影响一致。因此,可以通过匹配信号强度,并采用多个标准物质线性校正的方法校正氧同位素酸分馏现象。3种不同反应条件测试的结果经校正后的碳、氧同位素值之间的误差均小于0.1%, $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 的分析精度分别优于0.05%、0.1%。相比

较高的反应温度(70 °C),采用较低的反应温度(25 °C)时,氧同位素分馏的情况更轻微, $\delta^{18}\text{O}$ 分析精度更高,可优于0.05%。

对于海洋浮游有孔虫样品,不同实验室采用GasBench-IRMS测定氧同位素的精度可能存在差异。在实验过程中,反应温度、磷酸浓度及用量等参数容易控制,而样品量较易被忽视。当样品与标准样品的含量相差较大时,与磷酸反应的产物CO₂气体量会存在差异,从而产生不同的信号强度。通过大量测试发现,在一定的温度下,氧同位素酸分馏效应受信号强度影响显著,从而造成测试精度发生一定偏差,尤其在反应温度不同的情况下,更应考虑信号强度对氧同位素的影响。因此,为得到更精确的氧同位素值,建议精确称量标准物质和样品,保证二者产生的气体量接近。

3 结论与建议

本文采用连续流 GasBench-IRMS 自动分析系统测试一系列碳酸盐标准物质以及现代海洋浮游有孔虫样品, 以探讨不同测试条件下酸分馏效应对 $\delta^{18}\text{O}$ 值的影响, 计算各不同性状碳酸盐矿物的氧同位素酸分馏系数, 分析酸分馏效应对不同碳酸盐矿物氧同位素值的影响机制, 以及对 $\delta^{18}\text{O}_m$ 值进行校正的方法。

实验结果表明: 1) 酸分馏效应对氧同位素值的影响主要是由于样品 CO_2 气体与顶空瓶中蒸发的气相态水(高温时主要影响)或酸中游离态自由水(低温时主要影响)之间发生氧同位素交换引起的。温度较高时, 酸分馏效应强烈, 氧同位素值显著负偏; 温度较低时, 酸分馏效应较弱, 氧同位素值发生轻微的分馏。2) 不同性状的碳酸盐标准的氧同位素酸分馏系数具有显著差异, 且与样品的氧同位素组成相关。碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}_R$ 值越高, 温度越高, 其 $\delta^{18}\text{O}_m$ 值发生负偏移的程度越大。3) $\delta^{18}\text{O}_m$ 值发生偏移的程度与反应温度、样品量、磷酸含水量及酸中游离态和气态水的氧同位素组成与样品氧同位素组成之间的差异等因素相关。4) 氧同位素酸分馏效应与信号强度具有显著相关性。建议精确称量相同质量的标准物质和样品, 遵循信号强度匹配的原则, 并采用多种标准物质线性校正的方法有效校正氧同位素分馏现象。当采用较低的反应温度(25 °C)时, 氧同位素仅发生轻微分馏, $\delta^{18}\text{O}$ 分析精度更高, 可优于 0.05‰。

本方法具有良好的精度和准确性, 可为精确测定碳酸盐中碳、氧同位素组成提供参考, 对提高相关测试精度具有重要意义。

致谢 感谢赛默飞世尔科技(中国)有限公司工程师杜岩、谢小磊、刘祥东和马潇在仪器使用中给予的技术支持。

参考文献:

- [1] 朱明军. 末次冰期以来冰岛东北部陆架的古海洋学研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2020.
- [2] 王薇. 西北太平洋现代风尘特征及其物源与输运机制对比研究[D]. 青岛: 中国科学院大学(中国科学院海洋研究所), 2019.
- [3] 李琼玉. 东海内陆架泥质区全新世沉积环境及有孔虫多样性研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.

- [4] 鲍睿. 陆生蜗牛壳体碳氧同位素组成与环境因素的定量关系研究[D]. 南京: 南京大学, 2016.
- [5] ZHAO Y Y, ZHENG Y F. Stable isotope evidence for involvement of deglacial meltwater in Ediacaran carbonates in South China[J]. *Chemical Geology*, 2010, 271(1/2): 86-100.
- [6] 向荣, 方力, 陈忠, 张兰兰, 杜恕环, 颜文, 陈木宏. 东沙西南海域表层底栖有孔虫碳同位素对冷泉活动的指示[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2012, 32(4): 17-24. XIANG Rong, FANG Li, CHEN Zhong, ZHANG Lanlan, DU Shuhuan, YAN Wen, CHEN Muhong. Carbon isotope of benthic foraminifera and its implications for cold seepage in the southwestern area off Dongsha Islands, South China Sea[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2012, 32(4): 17-24(in Chinese).
- [7] 吴雨. 安达曼海 MIS25 期以来浮游有孔虫记录的印度季风演化[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
- [8] 苏新, 曲莹, 陈芳, 杨胜雄, 周洋, 崔鸿鹏, 于翀涵, 滕田田. 台西南深海底栖有孔虫及其 5 万年来冷泉微生境变迁记录[J]. *地学前缘*, 2020, 27(6): 255-275. SU Xin, QU Ying, CHEN Fang, YANG Shengxiong, ZHOU Yang, CUI Hongpeng, YU Chonghan, TENG Tiantian. Deep sea benthic foraminifera from the Taixinan Basin and changes of their cold seep microhabitats during the past 50000 years[J]. *Earth Science Frontiers*, 2020, 27(6): 255-275(in Chinese).
- [9] 刘关勇, 王旭东, 黄慧文, 孙跃东, 梁前勇, 李牛, 胡钰, 冯东. 南海北部烟囱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*, 2017, 46(6): 567-579. LIU Guanyong, WANG Xudong, HUANG Huiwen, SUN Yuedong, LIANG Qianying, LI Niu, HU Yu, FENG Dong. Variations in fluid sources and seepages archived in carbonate chimneys from the northern South China Sea[J]. *Geochimica*, 2017, 46(6): 567-579(in Chinese).
- [10] 陈选博, 韩喜球. 南海东北陆坡烟囱状冷泉碳酸盐岩生长剖面的碳、氧同位素特征与生长模式[J]. *沉积学报*, 2013, 31(1): 50-55. CHEN Xuanbo, HAN Xiqiu. Carbon and oxygen isotope characteristics of the growth profile of a seep carbonate chimney from the northeastern slope of the South China Sea and its formation model[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2013, 31(1): 50-55(in Chinese).
- [11] 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, 33(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, 33(6): 789-794(in Chinese).
- [12] 郭启梅, 徐焯, 刘静, 李保华. 有孔虫稳定氧碳同位素实验处理、测试与应用[J]. *微体古生物学报*, 2022, 39(3): 276-283.
- GUO Qimei, XU Ye, LIU Jing, LI Baohua. Experimental treatment, measurement and application of foraminiferal stable oxygen and carbon isotopes[J]. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 2022, 39(3): 276-283(in Chinese).
- [13] BREITENBACH SEBASTIAN F M, BERNASCONI STEFANO M. Carbon and oxygen isotope analysis of small carbonate samples (20 to 100 μg) with a GasBench II preparation device[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25(13): 1910-1914.
- [14] 吴静淑, 李金城, 朱井泉. 连续测定方解石和白云石中碳、氧同位素比值的方法及其意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 1990, 9(2): 174-180.
- WU Jingshu, LI Jincheng, ZHU Jingquan. The successive determination of carbon and oxygen isotopes in calcite and dolomite: its method and significance[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 1990, 9(2): 174-180(in Chinese).
- [15] VONHOF H B, de GRAAF S, SPERO H J, SCHIEBEL R, VERDEGAAL S J A, METCALFE B, HAUG G H. High-precision stable isotope analysis of 5 μg CaCO_3 samples by continuous-flow mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2020, 34(19): e8878.
- [16] 韩友科. 磷酸法制备碳酸盐氧同位素样品中的分馏效应及其校正计算[J]. *宜昌地质矿产研究所所刊*, 1988, 13: 143-148.
- HAN Youke. Fractionation effect in preparation of oxygen isotopes of carbonate with phosphoric acid and its corrected calculation[J]. *Yichang institute of geology and mineral resources, CAGS*, 1988, 13: 143-148(in Chinese).
- [17] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [18] 曹亚澄. 气体同位素质谱分析 300 问[M]. 北京: 科学出版社, 2020.
- [19] 龚冰, 郑永飞. 不同碳酸盐与磷酸反应的 C、O 同位素效应[J]. *地球学报 (中国地质科学院院报)*, 1997(S): 254-256.
- GONG Bing, ZHENG Yongfei. Effects of the reaction of different carbonates with phosphoric acid on C、O isotopes[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 1997(S): 254-256(in Chinese).
- [20] 郑永飞, 周根陶, 龚冰. 碳酸盐矿物氧同位素分馏的理论研究[J]. *高校地质学报*, 1997, 3(3): 241-255.
- ZHENG Yongfei, ZHOU Gentao, GONG Bing. Theoretical study on oxygen isotope fractionation of carbonate minerals[J]. *Geological Journal of China Universities*, 1997, 3(3): 241-255(in Chinese).
- [21] WACHTER E A, HAYES J M. Exchange of oxygen isotopes in carbon dioxide-phosphoric[correction of phosphoric]acid systems[J]. *Isotope Geoscience*, 1985, 52: 365-374.
- [22] ELSIG J, LEUENBERGER M C. ^{13}C and ^{18}O fractionation effects on open splits and on the ion source in continuous flow isotope ratio mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2010, 24(10): 1419-1430.
- [23] ROSENBAUM J, SHEPPARD S M F. An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(6): 1147-1150.
- [24] 韩娟, 刘汉彬, 金贵善, 张建锋, 李军杰, 张佳, 石晓. 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[J]. *质谱学报*, 2022, 43(2): 210-219.
- HAN Juan, LIU Hanbin, JIN Guishan, ZHANG Jianfeng, LI Junjie, ZHANG Jia, SHI Xiao. Carbon and oxygen isotope analysis of calcite and dolomite mixtures using selective acid extraction by GasBench-IRMS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2022, 43(2): 210-219(in Chinese).
- [25] FERNANDEZ A, van DIJK J, MÜLLER I A, BERNASCONI S M. Siderite acid fractionation factors for sealed and open vessel digestions at 70 $^{\circ}\text{C}$ and 100 $^{\circ}\text{C}$ [J]. *Chemical Geology*, 2016, 444: 180-186.
- [26] LIU X, DENG W, WEI G. Carbon and oxygen isotopic analyses of calcite in calcite-dolomite mixtures: optimization of selective acid extraction[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2019, 33(5): 411-418.
- [27] CROWLEY S F, SPERO H J, WINTER D A, SLOANE H J, CROUDACE I W. Oxygen isotope analysis of carbonates in the calcite-dolomite-magnesite solid-solution by high-temperature pyrolysis: initial results[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2008, 22(11): 1703-1713.
- [28] 胡志中, 晏雄, 王坤阳, 王冠, 潘忠习, 杜谷. 碳酸盐碳氧同位素标准物质性状对分析和保存的影响[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(4): 476-490.

- HU Zhizhong, YAN Xiong, WANG Kunyang, WANG Guan, PAN Zhongxi, DU Gu. Characteristics of carbon and oxygen isotope standard materials of carbonates and their effect on isotope analysis and standard preservation[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(4): 476-490(in Chinese).
- [29] SWART P K, BURNS S J, LEDER J J. Fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon in carbon dioxide during the reaction of calcite with phosphoric acid as a function of temperature and technique[J]. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 1991, 86(2): 89-96.
- [30] 崔琳琳, 王旭. GasBench II/IRMS 测定碳酸盐氧同位素: 酸分馏系数差异的讨论[J]. *地球环境学报*, 2012, 3(4): 923-928.
- CUI Linlin, WANG Xu. Oxygen isotope analysis of carbonates using GasBench II/isotope ratio mass spectrometer: a discussion about phosphoric acid fractionation factors[J]. *Journal of Earth Environment*, 2012, 3(4): 923-928 (in Chinese).
- [31] WENDEBERG M, RICHTER J M, ROTHE M, BRAND W A. $\delta^{18}\text{O}$ Anchoring to VPDB: calcite digestion with ^{18}O -adjusted ortho-phosphoric acid[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25(7): 851-860.
- [32] YU E J, LEE K S. Improved method for simultaneous determination of the carbon isotopic composition and concentration of atmospheric CO_2 using CF-IRMS[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2020, 452: 116-127.
- [33] SPÖTL C. Long-term performance of the GasBench isotope ratio mass spectrometry system for the stable isotope analysis of carbonate microsamples[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25(11): 1683-1685.
- [34] PAUL D, SKRZYPEK G. Assessment of carbonate-phosphoric acid analytical technique performed using GasBench II in continuous flow isotope ratio mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 262(3): 180-186.
- [35] 陈永权, 蒋少涌, 凌洪飞, 潘家永, 赖鸣远. 利用 Finnigan MAT-252 气体同位素质谱计分析碳酸盐氧同位素的结果校正[J]. *质谱学报*, 2005, 26(2): 115-118.
- CHEN Yongquan, JIANG Shaoyong, LING Hongfei, PAN Jiayong, LAI Mingyuan. Oxygen isotope calibration of carbonate minerals measured by finnigan MAT-252 gas mass spectrometer[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2005, 26(2): 115-118(in Chinese).
- [36] 陶成, 把立强, 李广友, 杨华敏. GasBench-IRMS 在碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 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).
- [37] PASSEY B H, CERLING T E, LEVIN N E. Temperature dependence of oxygen isotope acid fractionation for modern and fossil tooth enamels[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2007, 21(17): 2853-2859.
- [38] 原杰, 刘耘. “水-水蒸气”分馏机理的理论解释[J]. *矿物学报*, 2007, 27(增刊1): 239-241.
- YUAN Jie, LIU Yun. Theoretical explanation of “water-water vapour” fractionation mechanism[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2007, 27(S1): 239-241(in Chinese).
- [39] GONFIANTINI R, WASSENAAR L I, ARAGUAS-ARAGUAS L, AGGARWAL P K. A unified Craig-Gordon isotope model of stable hydrogen and oxygen isotope fractionation during fresh or saltwater evaporation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 235: 224-236.
- [40] CARTER J F, FRY B. Ensuring the reliability of stable isotope ratio data-beyond the principle of identical treatment[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(9): 2799-2814.
- [41] WERNER R A, BRAND W A. Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2001, 15(7): 501-519.
- [42] WANG N, LIU J, ZHANG Y, XIA C, LIN D, CHE Y, WU J, BAO R. Influences of oxidation ability on precision in nitrogen isotope measurements of organic reference materials using elemental analysis-isotope ratio mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2021, 35(14): e9122.

(收稿日期: 2023-06-05; 修回日期: 2024-03-01)