

文章编号:1001-4810(2013)01-0117-06

不同方法萃取的溶解无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值比较分析

孙海龙,刘再华,晏浩,杨睿,曾成,王海静

(中国科学院地球化学研究所/环境地球化学国家重点实验室,贵州 贵阳 550002)

摘要:为了测定水中溶解无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,通常可以利用两种方法对水中的 DIC 进行萃取:沉淀法和脱气法。但是,一直以来未有研究对这两种方法萃取同一水样 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间的差异进行对比分析,尤其是对于具有高 CO_2 分压 ($p\text{CO}_2$) 的水样。本文对两组分别代表深部岩溶系统(高 $p\text{CO}_2$)和表层岩溶系统(低 $p\text{CO}_2$)的水样分别同时利用这两种萃取方法萃取其 DIC 然后测定 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值。对比发现利用脱气法萃取物测定得到的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值要显著高于利用沉淀法萃取物测定得到的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值。这是因为在脱气法萃取 DIC 的过程中,由于水的 $p\text{CO}_2$ 高于大气的 $p\text{CO}_2$,水中富含 ^{12}C 的 CO_2 通过扩散作用逃逸到大气中,从而使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏正。这表明利用沉淀法萃取物测定的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的精度要高于脱气萃取法的精度。对两种 DIC 萃取方法萃取物测定的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值之间的差与水样和大气之间的 CO_2 分压差进行分析后发现,两者之间具有较好的正相关关系。由于深部岩溶系统的水样具有很高的 $p\text{CO}_2$,富含 ^{12}C 的 CO_2 向大气逸出的量相对较多,从而导致相应的深部岩溶系统线性关系的斜率和截距均比表层岩溶系统的线性关系的斜率和截距为大。文中所建立的这些线性关系为校正脱气法萃取物测定得到的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值提供了一个可能的经验校正公式。

关键词:溶解无机碳;碳稳定同位素;沉淀法;脱气法;差异; CO_2 分压;校正

中图分类号:O652 **文献标识码:**A

0 引言

在岩溶系统中,水中溶解无机碳(DIC)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值对于全球水循环中的碳循环^[1-2]、岩溶洞穴系统^[3]和地表钙华系统^[4-5]中的水化学过程研究具有重要意义。

在测定 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值之前,需要将水中的 DIC 从水中萃取出来。现在主要有两种常用的 DIC 萃取方法:沉淀法和脱气法。DIC 的沉淀萃取法是通过向水中加入 $\text{BaCl}_2 - \text{NaOH}$ (或是 $\text{SrCl}_2 - \text{NaOH}$) 溶液,使水中的 DIC 以 BaCO_3 或 SrCO_3 的形式沉淀下来,然后通过过滤和真空干燥得到 BaCO_3 或 SrCO_3

样品并进行测定^[6-8]。脱气法则是将水样加酸酸化后收集分解的 CO_2 气体进行测定^[9-12]。沉淀法的优点是便宜,易用。比如可以在野外对水样进行快速处理,从而减少由于 CO_2 气体逸出导致的碳流失及碳同位素异常^[13]。但是,由于 BaSO_4 (SrSO_4) 晶体在形成过程中能够包裹 BaCO_3 晶体,从而影响 BaCO_3 的碳同位素组成,因此沉淀法并不适用于 SO_4^{2-} 含量很高的水样的 DIC 萃取^[8]。脱气法的优点是需要的水样较少且操作较简单^[10],但是它的缺点是不适用于碳酸钙过饱和水样 DIC 的萃取^[8],并且样品的测量精度随着水中 DIC 浓度的降低而降低^[8],同时水样的保存方法和时间都会对水样 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值有

基金项目:中科院“百人计划”项目、国家自然科学基金项目(40872168,41172232)

第一作者简介:孙海龙(1980-),男,博士,主要从事地球化学和环境生态学研究。E-mail: shldragon@163.com。

通讯作者:刘再华(1963-),男,研究员,主要从事岩溶水文生物、地球化学与全球变化研究。E-mail: liuzaihua@vip.gyig.ac.cn。

收稿日期:2012-12-14

影响^[14]。

如今,实验室内利用高度专业化和高精度的仪器测定非常纯净的CO₂气体样品的精度可以达到0.09‰^[15]。并且,许多学者也对两种DIC萃取方法的适用性进行了研究^[8, 13-14]。Bishop (1990)^[13]发现,在DIC沉淀萃取法的实施过程中,如果BaCO₃(SrCO₃)样品在空气中进行过滤和在烘箱中干燥,由于污染以及沉淀样品与大气CO₂进行同位素交换,从而使BaCO₃(SrCO₃)样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值发生改变。Taipale和Sonninen (2009)^[14]发现,在DIC脱气萃取法的实施过程中,如果水样用玻璃瓶或是聚乙烯(PE)瓶盛放,不管水样中是否加入CuSO₄(用于抑制水中的生物活性),水样的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值都会随着存放时间的增加而出现系统性的增加,而水样如果用Exetainer[®]瓶子存放,并用丁基橡胶质的塞子盖紧,则水样的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值不会随水样放置时间的增加而增加。

但是,上述研究中既没有比较两种DIC萃取方法萃取同一水样所测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值之间的差异,也没有对两种DIC萃取方法同时应用于深部(高 $p\text{CO}_2$)

和表层(低 $p\text{CO}_2$)岩溶系统水样DIC萃取时,两种方法测定的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值之间的差异进行比较。本文中,对两组分别取自深部岩溶系统(高 $p\text{CO}_2$)和表层岩溶系统(低 $p\text{CO}_2$)的水样,分别同时用两种DIC萃取方法进行DIC的萃取并测定其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$,并对结果进行了比较分析。

1 材料及方法

两组分别代表深部岩溶系统(高 $p\text{CO}_2$)和表层岩溶系统(低 $p\text{CO}_2$)的水样被分别采集。

代表深部岩溶系统的水样取自云南白水台的S1-3号泉,该泉水具有较高的 $p\text{CO}_2$ 和较高的DIC含量^[16]。S1-3号泉中的DIC主要以HCO₃⁻的形式存在,HCO₃⁻的含量在400 mg/L至500 mg/L之间,而泉水的 $p\text{CO}_2$ 在0.03 atm至0.05 atm之间(表1)。野外,由S1-3号泉补给的引水渠道中有大量的钙华(碳酸钙)沉积。

表1 S1-3 泉的水化学及两种DIC萃取法萃取物测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值及两者之间的差值

Tab. 1 General hydrochemical compositions and the measured $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values of the water samples representing the endogenic karst system by the direct precipitation extraction method and the gas evolution extraction method as well as the D-value of $\delta^{13}\text{C}$ between the two methods in S1-3 spring

取样点	取样时间 (2010年)	pH值	水温 /°C	电导率 ($\mu\text{s}/\text{cm}$, 25°C)	HCO ₃ ⁻ /mg/L	Ca ²⁺ /mg/L	SO ₄ ²⁻ * /mg/L	SI _c ⁽¹⁾	$p\text{CO}_2$ ⁽²⁾ /atm	$\delta^{13}\text{C}-\text{DP}$ ⁽³⁾ (‰, PDB)	$\delta^{13}\text{C}-\text{GE}$ ⁽⁴⁾ (‰, PDB)	$\delta^{13}\text{C}$ 差异
S1-3	6月20日	7.11	8.2	741	508.45	170.00	10.9	0.28	0.030 2	-0.04	4.85	4.89
S1-3	6月30日	7.08	9.1	599	405.58	135.56	10.9	0.10	0.025 7	-1.10	2.18	3.28
S1-3	7月28日	7.06	8.1	614	416.45	139.20	10.9	0.08	0.027 9	-1.65	2.60	4.25
S1-3	8月8日	7.06	8.1	639	434.56	145.26	10.9	0.11	0.029 2	-1.19	3.34	4.53
S1-3	8月18日	7.04	7.7	659	449.05	150.11	10.9	0.11	0.031 3	-0.95	3.81	4.76
S1-3	8月28日	7.01	7.7	650	442.53	147.93	10.9	0.07	0.034 0	-1.34	3.82	5.16
S1-3	9月9日	6.96	7.2	765	525.85	175.83	10.9	0.14	0.043 7	-0.78	4.48	5.26
S1-3	9月19日	6.99	7.4	723	495.42	165.64	10.9	0.13	0.038 6	-1.04	3.36	4.40
S1-3	9月29日	6.90	7.1	807	556.27	186.02	10.9	0.13	0.052 7	-0.64	4.83	5.47
S1-3	10月10日	7.00	7.3	648	441.08	147.45	10.9	0.05	0.033 7	-1.26	2.71	3.97

注: * 2006年平均值;(1)水中方解石的饱和指数($SI_c = \lg IAP/K$, 其中IAP为离子活度积,K为平衡常数), $SI_c > 0$ 为过饱和; $SI_c < 0$,则水对方解石具有侵蚀性; $SI_c = 0$ 即为平衡态;(2)水的CO₂分压,由WATSPEC软件(Wigley, 1977)计算得到;(3)沉淀法萃取物测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值;(4)脱气法萃取物测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值。

代表表层岩溶系统的水样分别取自贵州普定县后寨地下河流域和荔波县板寨和皇后地下河流域,这些水样的共同特点是具有相对较低的 $p\text{CO}_2$ 和较低的DIC含量。DIC主要以HCO₃⁻的形式存在,

HCO₃⁻的含量在160 mg/L至300 mg/L之间(表2),而泉水的 $p\text{CO}_2$ 在0.001 atm至0.01 atm之间。野外,未发现现代钙华沉积。

水的CO₂分压($p\text{CO}_2$)利用WATSPEC^[17]软件

计算得到, CO_2 分压 ($p\text{CO}_2$) 的计算公式:

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)}{K_H K_1}$$

式中: K_1 和 K_H 分别是 H_2CO_3 和 CO_2 的平衡常数^[18]。

利用 WATSPEC 软件计算 $p\text{CO}_2$ 至少需要 9 个参数, 它们是水温、pH 值和 7 种主要离子浓度 (HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-})。水中 pH 和水温的值由 WTW350i 多参数仪现场测定, pH 探头的测试精度为 ± 0.01 , 其在测试前用 pH=4 和 pH=7 的 2 种缓冲溶液进行校正。 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 的离子浓度数据使用德国 Merck 公司生产的碱度计和硬度计现场滴定的结果, 精度分别为 6 mg/L 和 4 mg/L。而 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 由于浓度较低对计算的影响可以忽略不计。因此 $p\text{CO}_2$ 的整体计算误差为 5 % 左右。

上述 2 种岩溶系统的水样同时用沉淀法和脱气法进行 DIC 的萃取并测定其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值。所有的样品

从野外采集回实验室后, 尽快进行样品的测定, 以减少存放时间可能对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的影响。

用于沉淀法萃取 DIC 的水样, 先加入 2 mol/L 的 NaOH 使水样的 pH 值达到 12.00 以上 (特别需要注意的是要尽量避免碱液吸收大气的 CO_2), 然后加入饱和的 BaCl_2 溶液以现场沉淀水中所有的溶解无机碳^[19]。实验室内, 在通有氮气的通风橱内过滤水样, 过滤后所得到的 BaCO_3 样品在真空冷冻干燥机内冷冻干燥, 以尽量避免过滤过程中碱液对大气 CO_2 的吸收以及干燥过程中 BaCO_3 样品与大气 CO_2 发生同位素交换。样品干燥后, 将 2 mg 的 BaCO_3 样品放入一个放有磁力搅拌子的 20 mL 的玻璃瓶内, 用丁基橡胶塞盖紧后抽真空, 随后加入 100 % 纯磷酸 3 mL 使其与 BaCO_3 发生反应并释放出 CO_2 。在本实验室建立的真空线上萃取, 通过液氮-酒精冷阱分离, 收集纯化的 CO_2 气体。

表 2 普定和荔波各取样点的水化学及两种 DIC 萃取方法萃取物测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值及两者之间的差值

Tab. 2 General hydrochemical compositions and the measured $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values of the water samples representing the epigenic karst system by the direct precipitation extraction method and the gas evolution extraction method as well as the D-value of $\delta^{13}\text{C}$ between the two methods in the samples at Puding and Libo

取样点	取样时间 (2011 年)	pH 值	水温 /°C	电导率 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	HCO_3^- /mg/L	Ca^{2+} /mg/L	SO_4^{2-} /mg/L	$SI_c^{(1)}$	$p\text{CO}_2^{(2)}$ /atm	$\delta^{13}\text{C}-\text{DP}^{(3)}$ (‰, PDB)	$\delta^{13}\text{C}-\text{GE}^{(4)}$ (‰, PDB)	$\delta^{13}\text{C}$ 差值
陈旗	7 月 22 日	7.12	19.6	717	280.0	139	96.48	0.33	0.010 5	-13.73	-12.97	0.76
湾田	7 月 22 日	8.18	19.0	567	323.3	100	47.85	1.08	0.001 8	-12.29	-11.79	0.50
后寨地表河	7 月 22 日	7.74	25.9	403	164.7	74	54.38	0.36	0.002 9	-8.24	-7.70	0.54
冒水坑	7 月 22 日	7.60	19.1	525	250.1	96	100.86	0.38	0.005 5	-9.09	-8.26	0.83
响水河	7 月 31 日	7.57	19.3	325	176.9	84	9.72	0.22	0.004 3	-11.33	-10.55	0.78
板寨-A	7 月 31 日	7.82	18.6	368	231.8	88	12.27	0.57	0.003 1	-14.68	-14.28	0.40
板寨-B	7 月 31 日	8.19	28.6	321	189.1	72	12.27	0.90	0.0012	-10.62	-10.24	0.38

注: (1) 水中方解石的饱和指数 ($SI_c = \lg IAP/K$, 其中 IAP 为离子活度积, K 为平衡常数); $SI_c > 0$ 为过饱和; $SI_c < 0$, 则水对方解石具有侵蚀性; $SI_c = 0$ 即为平衡态; (2) 水的 CO_2 分压, 由 WATSPEC 软件 (Wigley, 1977) 计算得到; (3) 沉淀法萃取物测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值; (4) 脱气法萃取物测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值。

而用于 DIC 脱气萃取法的水样要经过以下处理: 首先, 在野外用 0.45 μm 的玻璃纤维滤膜将水中的颗粒有机碳滤除, 随后加入 2 滴饱和的 HgCl_2 溶液以抑制水中微生物的活性进而消除微生物活动对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的影响; 实验室内, 将水样通过注射器注入进 20 ml 已抽好真空并放有 2 ml 85 % 磷酸及磁力搅拌子的玻璃瓶中。在水浴 50 °C 加热, 在本实验室建立的真空线上萃取, 通过液氮-酒精冷阱分离, 收集纯化的 CO_2 气体。

纯化得到的 CO_2 气体, 用 Finnigan MAT 253 气体质谱仪测定其 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 测定值相对于国际标准 PDB, $\delta^{13}\text{C}$ 的分析误差为 0.01 ‰。

2 结 果

表 1 列出了代表深部岩溶系统的 S1-3 号泉的水化学组成及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值, 其中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值分为 2 组, 分别为采用 DIC 沉淀法萃取物和脱气法萃取物的测

定值。表 2 列出的是代表表层岩溶系统的普定县及荔波县各取样点的水化学组成和相应的利用 2 种 DIC 萃取法萃取测定的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值。

从表 1 可以看出,采用 DIC 沉淀法萃取测定深部岩溶系统水样的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的变化范围为 -0.04‰ 至 -1.65‰ ,而采用 DIC 脱气法萃取物测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化范围为 2.18‰ 至 4.85‰ 。因此,2 种方法萃取同一深部岩溶系统水样的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值之间的差异范围为 3.28‰ 至 5.47‰ 。

另一方面,从表 2 可以看出,在表层岩溶系统水样中,应用 DIC 沉淀法萃取物测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化范围为 -8.24‰ 至 -14.68‰ ,而利用 DIC 脱气法萃取物测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化范围为 -7.70‰ 至 -14.28‰ 。因此,2 种方法萃取同一表层岩溶系统水样的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值之间的差异范围为 0.38‰ 至 0.83‰ ,明显小于深部岩溶系统的差异。

3 讨论

从表 1 和表 2 中可以看出,所有水样的方解石饱和指数都大于零,均为过饱和 ($SI_c > 0$),且表层岩溶系统水样的方解石饱和指数甚至大于深部岩溶系统水样的方解石饱和指数。另一方面,两种方法萃取物测定的表层岩溶系统水样的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值之间的差异却小于深部岩溶系统水样的差异。因此,方解石饱和指数 (SI_c) 并不是导致两种 DIC 萃取方法萃取物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值之间差异的主要控制因素。

由于在 CO_2 的扩散逸出过程中,富含 ^{12}C 的 CO_2 优先逸出,因此大气和水样之间的 CO_2 分压差应是导致两种 DIC 萃取方法萃取物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值之间差异的主要控制因素。因此,在考虑 DIC 脱气法适用性^[10]的时候,应着重考虑水和大气之间的 CO_2 分压差,因为具有高 CO_2 分压的水样更容易向大气逸出 CO_2 气体。

从表 1 和表 2 还可以看出,应用 DIC 脱气萃取法萃取物测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值都明显比采用 DIC 沉淀法萃取物测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏正。在 DIC 脱气萃取法的处理过程中,水中的 CO_2 向大气逸出是造成上述现象的主要原因。对于采集自深部岩溶系统的水样,由于其具有更高的 CO_2 分压,水中的 CO_2 向大气逸出的量相对更多,因此两种 DIC 萃取方法萃取物测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值之间的差异相对更大。这说明,脱气法并不适宜用于具有高 $p\text{CO}_2$ 水样的 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 测定。

图 1 和图 2 分别显示的是深部岩溶系统水样和表层岩溶系统水样中,两种 DIC 萃取方法萃取物测定的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值之间的差异与各自水样和大气之间的 CO_2 分压差之间的线性关系。从图中可以看出,两者

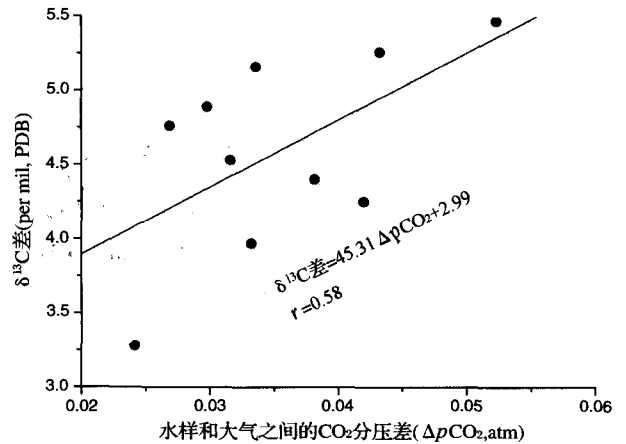


图 1 S1-3 号泉水样(深部岩溶系统)中,两种 DIC 萃取方法萃取物测定的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 之间的差异与水样和大气之间 CO_2 分压差之间的关系

Fig. 1 The relationship between the difference of the measured $\delta^{13}\text{C}$ values of DIC in the water samples taken from S1-3 spring (endogenic karst system) by the two methods and the D-value of CO_2 partial pressures between the water sample and atmosphere

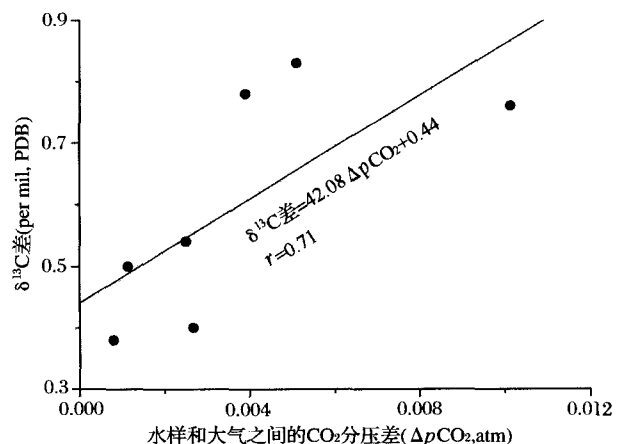


图 2 取自普定和荔波的水样(表层岩溶系统)中,两种 DIC 萃取方法萃取物测定的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 之间的差异与水样和大气之间 CO_2 分压差之间的关系

Fig. 2 The relationship between the difference of the measured $\delta^{13}\text{C}$ values of DIC in the water samples taken from Puding and Libo (epigenic karst system) by the two methods and the D-value of CO_2 partial pressure between the water sample and the atmosphere

之间具有较好的正相关关系。但是,深部岩溶系统水样和大气之间的 CO_2 分压差与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值差异之间线性关系的斜率和截距都明显大于表层岩溶系统水样的线性关系的斜率和截距。该结果进一步表明,DIC 的脱气萃取法并不适合对具有高 CO_2 分压的水样进行 DIC 的萃取,对于该种水样,应采用沉淀法萃取水中的 DIC,以尽量减少 CO_2 逸出对 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响。

图 1 和图 2 中所建立的线性关系可以认为是一种经验的校正公式(尽管样本量有待增加),用于对采用 DIC 脱气萃取法萃取物测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的校正(由于 $p\text{CO}_2$ 分压的计算误差在 5% 左右, $\Delta p\text{CO}_2$ 的误差应该也在 5% 左右,因此此校正公式应该也是可靠的),即

对于表层系统有: $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-脱气萃取法}} - 42.08\Delta p\text{CO}_2 - 0.44, r=0.71$

对于深部系统有: $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-脱气萃取法}} - 45.31\Delta p\text{CO}_2 - 2.99, r=0.58$

DIC 脱气萃取法并不适合深部系统或是具有高 $p\text{CO}_2$ 分压的水体,应采用沉淀法萃取其中的 DIC。但是本文中针对深部系统的校正公式可以用作那些没有采用沉淀法,而是采用脱气萃取法获得 DIC 无机碳同位素数值的高 $p\text{CO}_2$ 分压水体样品的一个补救措施,以获得相对可信的数据。

4 结 论

通过对两组分别代表深部岩溶系统(高 $p\text{CO}_2$)和表层岩溶系统(低 $p\text{CO}_2$)的水样分别同时利用两种 DIC 萃取法萃取物测定的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的对比发现:

(1)沉淀法萃取物测定 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的精度要高于脱气萃取法,前者更接近真实值。

(2)水中富含 ^{12}C 的 CO_2 向大气逸出是脱气法萃取物测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值明显高于沉淀法萃取物测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的主要原因。可见,脱气法并不适宜用于具有高 $p\text{CO}_2$ 水样的 DIC 的 $\delta^{13}\text{C}$ 测定。

(3)两种 DIC 萃取法萃取物测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值之间的差与水样和大气之间的 CO_2 分压差之间具有较好的正相关关系。该线性关系为校正脱气法萃取物测得的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值提供了一个可能的经验公式。

参 考 文 献

- [1] Liu Z, Dreybrodt W, Wang H. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO_2 budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms [J]. *Earth—Science Reviews*, 2010, 99: 162—172.
- [2] 刘再华, Wolfgang Dreybrodt, 王海静. 一种由全球水循环产生的可能重要的 CO_2 汇 [J]. *科学通报*, 2007, 52(20): 2418—2422.
- [3] Bar-Matthews M, Ayalon A, Matthews A, et al. Carbon and oxygen isotope study of the active water carbonate system in a karstic Mediterranean cave: Implications for paleoclimate research in semiarid regions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 337—347.
- [4] 孙海龙, 刘再华, 吕保樱, 等. 云南白水台现代钙华 $\delta^{13}\text{C}$ 的季节和空间变化特征研究 [J]. *地球与环境*, 2008, 36(4): 324—329.
- [5] Sun H, Liu Z. Wet-dry seasonal and spatial variations in the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of the modern endogenic travertine at Baishuitai, Yunnan, SW China and their paleoclimatic and paleoenvironmental implications [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74: 1016—1029.
- [6] Gleason J D, Friedman I, Hanshaw B B. Extraction of dissolved carbonate species from natural waters for carbon-isotope analysis [M]. *U. S. Geol. Surv., Prof. Pap.*, 1969, 650—D: 248—250.
- [7] Hassan A A. Methodologies for extraction of dissolved inorganic carbon for stable carbon isotope studies: Evaluation and alternatives [M]. *U. S. Geol. Surv., Water-Resour. Invest.*, 1982, No. 82—6, 51pp.
- [8] Kusakabe M. A simple method for sampling total dissolved carbonate in carbonate-rich natural waters and CO_2 preparation for $\delta^{13}\text{C}$ determination [J]. *Geochemical Journal*, 2001, 35: 459—464.
- [9] Sackett W M, Moore W S. Isotope variations of dissolved inorganic carbon [J]. *Chemical Geology*, 1966, 1: 323—328.
- [10] Graber E R, Aharon P. An improved microextraction technique for measuring dissolved inorganic carbon (DIC), $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ from milliliter-size water samples [J]. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 1991, 94: 137—144.
- [11] Salata G S, Roelke L A, Cifuentes L A. A rapid and precise method for measuring stable carbon isotope ratios of dissolved inorganic carbon [J]. *Marine Chemistry*, 2000, 69: 153—161.
- [12] Capasso G, Favara R, Grassa F, et al. On-line technique for preparing and measuring stable carbon isotope of total dissolved inorganic carbon in water sample ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) [J]. *Annals of Geophysics*, 2005, 48: 159—166.
- [13] Bishop P K. Precipitation of dissolved carbonate species from natural water for $\delta^{13}\text{C}$ analysis—A critical appraisal [J]. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 1990, 80: 251—259.
- [14] Taipale S J, Sonninen E. The influence of preservation method and time on the $\delta^{13}\text{C}$ value of dissolved inorganic carbon in water samples [J]. *Rapid Communications In Mass Spectrometry*, 2009, 23: 2507—2510.
- [15] Blair N E, Plaia G R, Boehme S E, et al. The remineralization

- of organic carbon on the North Carolina Continental slope [J]. *Deep-Sea II*, 1994, 41(4-6):755-766.
- [16] Liu Z, Sun H, Lu B, et al. Wet-dry seasonal variations of hydrochemistry and carbonate precipitation rates in a travertine-depositing canal at Baishuitai, Yunnan, SW China: Implications for the formation of biannual laminae in travertine and for climatic reconstruction[J]. *Chemical Geology*, 2010, 273: 258-266.
- [17] Wigley T M L. WATSPEC. A computer program for determining the equilibrium of aqueous solutions [J]. *British Geomorphological Research Group Technical Bulletin*, 1977, 20: 1-46.
- [18] White W B. *Geomorphology and Hydrology of Karst Terrains* [M]. New York: Oxford University Press, 1988.
- [19] Liu Z, Zhang M, Li Q, You S. Hydrochemical and isotope characteristics of spring water and travertine in the Baishuitai area (SW China) and their meaning for paleoenvironmental reconstruction[J]. *Environmental Geology*, 2003, 44: 698-704.

Comparison to the $\delta^{13}\text{C}$ value in dissolved inorganic carbons extracted with different methods

SUN Hai-long, LIU Zai-hua, YAN Hao, YANG Rui, ZENG Cheng, WANG Hai-jing

(Institute of Geochemistry / State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, CAS, Guiyang, Guizhou 550002, China)

Abstract: To obtain the $\delta^{13}\text{C}$ values in dissolved inorganic carbon (DIC), the DIC is usually extracted from the water by the direct precipitation method or the gas evolution method. However, what is the difference between those measured $\delta^{13}\text{C}$ values in DIC extracted with the two different methods, especially for the water samples with high CO_2 partial pressure ($p\text{CO}_2$)? Two groups of water samples representing endogenic karst system (with high $p\text{CO}_2$) and epigenic karst system (with low $p\text{CO}_2$) respectively are measured by the two methods. It is found that all of the measured $\delta^{13}\text{C}$ values of DIC by the gas evolution method are higher than those by the direct precipitation method. This is resulted from the diffusive escape of CO_2 from the water to the atmosphere when transferring the water to the glass vials in the laboratory because of the higher water $p\text{CO}_2$ than that of the atmosphere. The finding demonstrates that the precision of the measured $\delta^{13}\text{C}$ values by the direct precipitation method for DIC extraction is better than the gas evolution one. There is a linear positive correlation between the difference of the measured $\delta^{13}\text{C}$ values of DIC by the two methods and the CO_2 partial pressure difference between the water and the atmosphere. However, the linear correlation of the endogenic karst system is different with that of the epigenic karst system, the former having a higher constant term which is related to the increase of $\delta^{13}\text{C}$ values of DIC caused by the de-gassing of CO_2 with low $\delta^{13}\text{C}$ from vials. The linear correlations established here provide a possible calibration method for the measured $\delta^{13}\text{C}$ values by using the gas evolution method, especially for the water samples taken from the endogenic karst system with high $p\text{CO}_2$.

Key words: dissolved inorganic carbon; stable carbon isotope; direct precipitation method; gas evolution method; difference; CO_2 partial pressure; calibration

(编辑 韦复才)