

长积分双路进样 (LIDI) 方法及其在 Clumped 同位素测量中的应用

胡斌^{1,2,3)}, Jens Radke⁴⁾, Hans-Jürgen Schlüter⁴⁾, Frank Torsten Heine⁴⁾, 周力平^{2,5)},
Stefano M. Bernasconi³⁾

1) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037;

2) 北京大学地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京, 100871;

3) Geological institute, ETH Zürich, 8092 Zürich, Switzerland;

4) Thermo Fisher Scientific, 28199 Bremen, Germany;

5) 北京大学海洋研究院, 北京, 100871

1 前言

最近几年, clumped 同位素地球化学得到快速发展, 在地球化学界受到较大关注 (Eiler, 2007; Eiler, 2011)。Clumped 同位素主要研究同时含有多种重同位素的分子及其丰度变化 (以 Δ 值表示), 主要应用于单相测温。这类分子的天然丰度极低 (如 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 的丰度仅为 45×10^{-6}), 其温度灵敏度也不高 (如碳酸盐的 Δ_{47} 仅为 $\sim 0.004\text{‰}/^\circ\text{C}$), 因此准确测量的难度较大。目前 clumped 测量系统的结构和测量方法仍然与 Alfred O. Nier 和 Charles R. McKinney 在 20 世纪中叶提出并改进的经典双路进样 (dual-inlet, DI) 系统和测量方法类似 (Nier, 1947; McKinney et al., 1950)。双路进样系统通过样品和工作参考气的多次比较和长时间积分提高测量精度, 如对碳酸盐 Δ_{47} 的测量精度好于 $\pm 0.01\text{‰}$ (Huntington et al., 2009)。但该方法需要较大的样品量 (3~15 mg 碳酸盐; Eiler, 2011), 其中一个重要原因是传统双路进样系统对样品的利用率较低, 主要原因包括: 第一, 要求波纹管 (bellow) 或毛细管中待测气体的压力至少要达到 15~20 mbar, 在测量结束时仍有部分气体未被利用, 在使用波纹管模式时剩余气体超过 90%, 使用微体积模式时也有 20%~30%; 第二, 压力平衡过程消耗了部分样品, 在使用微体积模式时这部分气体可占~50%; 第三,

当使用双路进样方法测量工作气时, 样品被切换阀 (changeover valve, COV) 送至废气泵缓慢排出, 在使用微体积模式时, 这部分气体可占到~10%。

本文介绍一种新的测量方法“长积分双路进样 (long-integration dual-inlet, LIDI)”方法 (Hu et al., 2014)。该方法改进了传统双路进样流程, 避免了压力平衡过程和频繁多次的样品—工作气参比以及 COV 切换, 在相同机时内可进行更长时间积分, 具有更优的计数统计和散粒噪声 (shot-noise), 且能够得到与 DI 方法可比的精度和准确度。LIDI 方法对样品的利用率远高于双路进样, 可通过该方法降低 clumped 同位素测量所需的样品量。

2 实验方法

2.1 仪器及材料

气体的测量使用苏黎世联邦理工学院地质研究所的 MAT 253 型 (Thermo Fisher Scientific®, Bremen, Germany) 双路进样气体源同位素质谱仪。该质谱仪的接收器阵列由 6 个法拉第杯组成, 分别测量 m/z 44~49 的离子束。该仪器装备标准不锈钢毛细管, 在测量 CO_2 的 Δ_{47} 测量主信号 m/z 44 强度为~20 V, 对应波纹管的压力为~100 mbar。

共测量三种同位素组成差异较大的高纯 CO_2 气体: Linde Gas ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -48.1\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -22.5\text{‰}$), Carba Gas ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -28.7\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$

注: 本文为国家自然科学基金会项目 (编号 41073008) 资助的成果。

收稿日期: 2015-09-28; 改回日期: 2015-09-28; 责任编辑: 刘志强。

作者简介: 胡斌, 男, 1986 年生。博士, 助理研究员。第四纪地质学专业。Email: hubin@cags.ac.cn。

= -17.5‰) 和 Ref Gas (即仪器的工作气; $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -7.25\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = +1.65\text{‰}$)。与一般 clumped 同位素测量要求 (Ghosh et al., 2006) 不同的是, 因所用气体均为纯度超过 99.995% 的高纯气体, 所有气体样品在测量前未经纯化; 且因本文旨在比较 LIDI 方法和常规双路进样方法在准确度和精确度上的差别, 所有 Δ_{47} 值未进行高温气体和/或绝对参考系校正 (Huntington et al., 2009; Dennis et al., 2011)。

2.2 测量流程

2.2.1 标准双路进样方法

双路进样测量使用 Isodat 3.0 软件 (Thermo Fisher Scientific) 提供的标准双路进样流程和 clumped 同位素常用的数据采集参数。在气体导入波纹管后, 先进行质谱仪的背景测量, 再进行峰中心和压力调节 (将主信号 m/z 44 调至 ~20 V 或 ~25 V)。测量先从工作气开始 (“pre-standard”), 之后按样品—工作气交替进行。每次切换完成后需等待 10 s (闲置时间, idle time), 再进行信号的积分测量。每次样品和工作气的积分时间 (integration time) 均为 26 s, 每一次数据采集 (acquisition) 总共进行 8 次样品—工作气循环 (cycle), 因此样品和工作气的总积分时间均为 208 s (pre-standard 未计算在内)。单个循环的样品 δ 值由样品的束流比值和其前后两次工作气束流比值的平均值比对得到。每个样品测量 10 次 (10 个采集), 对 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的测量重复性为 $\pm 0.03\text{‰}$ (1 SD), 对 δ^{47} 为 $\pm 0.05\text{‰}$ (1 SD), 对 Δ_{47} 则为 $\pm 0.010\text{‰}$ (1 SE)。不考虑到压力平衡过程, 每次数据采集过程中样品通向离子源的时间为 ~600 s, 但被用于积分测量的时间仅为 ~200 s。

2.2.2 基于微体积模式的 LIDI 方法

使用长积分双路进样方法时要在 Isodat 软件中对其 ISL 运行脚本进行修改。在按常规完成背景测量和峰中心后, 将样品毛细管与样品波纹管连通, 等待 10 s 闲置时间, 在积分开始之前关闭波纹管通向毛细管的阀门。这样, 积分时毛细管中的气体压力和其产生的信号值开始迅速衰减, 与使用 Kiel IV 装置测量碳酸盐小样品的情形一致。对样品连续积分 600 s (采用双路进样时样品通气的时间接近), 然后 COV 切换至工作气, 等待 10 s 后用同样方法对工作气连续测量 600 s。每个采集结束后毛细管中剩余的气体 (通常占全部气体的 ~1/3) 被抽走, 在下一个采集开始时从波纹管中抽取一份新的气体

进行测量, 因此每个采集均可视为一个独立的平行样。在数据处理时使用 “数据块匹配” 法, 将连续积分取得的 m/z 47~49 的束流数据分割成以 20 s 为单位的数据块, 输出至数据表, 并将样品与压力平衡状态下的工作气数据块参比得到一组 δ 值, 计算所有组的 δ 值得到采集的统计数据。使用 “数据块匹配” 法的目的在于模拟双路进样数据采集过程中反复多次的样品—工作气参比, 继而得到并优化每个采集的统计结果。使用 LIDI 方法可以避免在压力平衡过程中损失样品, 因为压力平衡可在样品测量结束后单独对参考气进行。

2.3 LIDI 与 DI 对比实验

共进行 15 个气体样品的长时间分析。其中 8 个使用 LIDI 方法, 7 个使用常规的 DI 方法。8 个 LIDI 测量中的 7 个使用微体积模式, 另外一个使用波纹管模式。无论采用 DI 还是 LIDI 方法, 每个独立样品的分析都进行 10 个采集的平行测量, 因此每个样品的总积分时间分别为 2080 s (DI) 和 6000 s (LIDI)。尽管积分时间不同, 但 DI 和 LIDI 实验的样品消耗量大致相同 (即样品通向离子源的时间基本相同, 但 DI 方法需要的样品总量仍远高于基于微体积模式的 LIDI)。这 15 个分析中包含 7 组 DI 和 LIDI 的对比实验, 其中有一组使用 Ref Gas 的对比实验使用 “zero-enrichment” 流程, 即在测量全过程中使样品和参考气的波纹管相互连通。所有测量实验的时间跨度达数周, 因此可代表仪器和方法的长期稳定性。

3 结果

LIDI 与 DI 对比实验的 15 个测量结果如表 1 所示。LIDI 方法的整体测量精度很高, 对 δ^{45} , δ^{46} 和 δ^{47} 的测量精度分别达 $\pm 0.02\text{‰}$, $\pm 0.03\text{‰}$ 和 $\pm 0.05\text{‰}$, 在样品气通入离子源的时间大体相同的条件下, 其精度与 DI 方法相比大致相同甚至略优, 这是因为在此情况下 LIDI 方法能够达到更长的积分时间。DI 和 LIDI 方法对 Δ_{47} 的测量精度分别为 $\pm 0.008\text{‰}$ 和 $\pm 0.007\text{‰}$, 可能反映了目前测量技术所能达到的精度上限。在准确度方面, LIDI 方法得到的 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, δ^{47} 和 Δ_{47} 与 DI 方法无明显差别, 且与这些气体样品的真实值 (指 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$) 较为接近。这些结果表明 LIDI 方法具有较高的准确度和精度, 有潜力替代目前使用的标准 DI 方法。

4 讨论

测量结果表明使用 LIDI 方法进行 10 次 600 s 采集得到的数据是可靠的。使用 LIDI 进行一次分析所需的气体量大致相当于 1~1.5 mg 碳酸盐, 这种样品量比目前已经发表的绝大多数 clumped 同位素研究所用的样品量都要小得多。但在实际应用中, 仍有许多研究(如使用海洋沉积物中的有孔虫进行高分辨率古温度重建)难以满足这种样品量(Grauel et al., 2013)。为检验 LIDI 方法测量 clumped 同位素所需样品量的下限, 重新计算了 7 组对比实验的测量数据。

共对 LIDI 数据进行三组新的计算, 使每次分析仅包含 4 次, 5 次和 6 次数据采集, 而非原来的 10 次, 而得到的三组数据的 Δ_{47} 外精度分别为 $\pm 0.010\text{‰}$, $\pm 0.009\text{‰}$ 和 $\pm 0.008\text{‰}$, 接近这三个条件下 Δ_{47} 信号散粒噪声极限的理论值(分别为 $\pm 0.008\text{‰}$, $\pm 0.007\text{‰}$ 和 $\pm 0.006\text{‰}$, 基于 Zaarur et al., 2013 的计算方法)。而且与 10 个平行样的 DI 数据相比, 尽管这三组数据的平行样数量更少, 且每个平行样所需的样品也更少, 但其测量精度与 DI 方法的精度($\pm 0.008\text{‰}$)相当(图 1), 更明显高于同等平行样数量的 DI 数据。但当平行样测量的次数降低到 4 次时, 得到的 Δ_{47} 数据开始明显偏离 DI 方法得到的

结果(去趋势后使用 Student 配对 T 检验得到 $P = 0.025$), 而当采集重复次数为 5 和 6 时与 DI 方法的结果不存在显著差异($P > 0.05$)。因此, 出于准确度和精度的考虑, 使用基于微体积模式的 LIDI 方法进行 600 s 积分(样品量相当于 100~150 μg 碳酸钙), 数据采集重复次数(平行样测量次数)可降低至 5~6 次, 但不得低于 4 次。

5 结语

目前碳酸盐的 clumped 同位素的测量系统主要分为两种, 一种是真空线+气相色谱+MAT 253(Eiler, 2011), 另一种是 Kiel IV + MAT 253 (Schmid and Bernasconi, 2010), 前者需要约 3~10 mg 碳酸盐, 后者则需要约 2 mg 碳酸盐。对某些样品量受限的应用来说(如沉积物芯中的浮游和底栖有孔虫, 陨石中的碳酸盐, 冰芯中的气体等), DI 方法对样品的低利用率可能是限制样品量的主要因素。若采用 LIDI 方法, 在 Kiel IV + MAT 253 系统上进行一个平行样测量所需的样品量有可能大大减少至~100 μg 甚至更低, 平行样数量也可减少至 5~6 个, 在保证测量精度达到 $\pm 0.01\text{‰}$ 的前提下有望将总样品量降低至 1 mg 以下, 因此将大大扩展 clumped 同位素的应用。

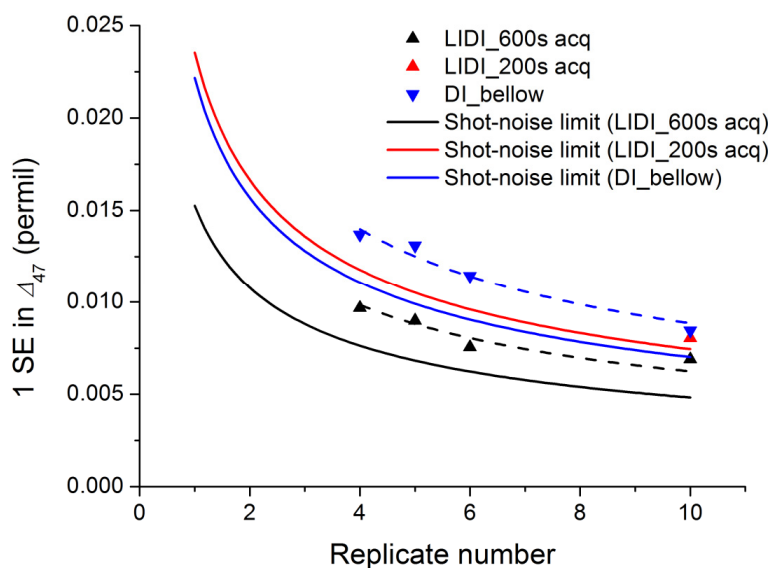


图 1 测量不同平行样数量时 LIDI 方法对 Δ_{47} 的测量精度 (1 SE) 及散粒噪声极限的理论值。虚线由在不同平行样数量下 LIDI (600 s 采集) 和标准 DI 方法得到的 Δ_{47} 测量精度进行非线性拟合得到 (固定指数为 -1/2)。

表 1 DI 和 LIDI 对比实验结果

样品	方法	束流 (V)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} (\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} (\text{‰})$	$\delta^{47} (\text{‰})$	1 SD (‰)	$\Delta_{47} (\text{‰})$	1 SE (‰)
Ref 0*	LIDI	25	-7.262	1.624	0.002	0.024	0.025	0.005
Ref 1*	DI	25	-7.253	1.649	-0.008	0.025	-0.008	0.011
Ref 1*	LIDI	25	-7.269	1.622	-0.029	0.027	0.006	0.009
Ref 2	DI	20	-7.212	1.737	0.127	0.037	0.002	0.009
Ref 2	LIDI	20	-7.216	1.726	0.119	0.011	0.003	0.005
Ref 3	DI	25	-7.214	1.738	0.127	0.047	0.006	0.007
Ref 3	LIDI	25	-7.216	1.730	0.120	0.027	0.008	0.012
Carba 1	DI	25	-28.737	-17.513	-40.092	0.023	-0.167	0.007
Carba 1	LIDI	25	-28.778	-17.587	-40.221	0.015	-0.173	0.006
Carba 2	DI	20	-28.735	-17.518	-40.070	0.039	-0.151	0.011
Carba 2	LIDI	20	-28.772	-17.590	-40.196	0.020	-0.156	0.008
Linde 1	DI	20	-48.032	-22.700	-63.748	0.048	-0.418	0.013
Linde 1	LIDI	20	-48.085	-22.712	-63.799	0.048	-0.409	0.008
Linde 2	DI	20	-48.110	-22.869	-63.985	0.022	-0.416	0.009
Linde 2	LIDI	20	-48.189	-22.951	-64.141	0.039	-0.418	0.008

* 使用 zero-enrichment 方法进行测量

参 考 文 献 / References

- Dennis K J, Affek H P, Passey B H, Schrag D P, Eiler, J M. 2011. Defining an absolute reference frame for 'clumped' isotope studies of CO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 (22): 7117~7131.
- Eiler J M. 2007. "Clumped-isotope" geochemistry - The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth and Planetary Science Letters*, 262 (3~4): 309~327.
- Eiler J M. 2011. Paleoclimate reconstruction using carbonate clumped isotope thermometry. *Quaternary Science Reviews*, 30 (25~26): 3575~3588.
- Ghosh P, Adkins J, Affek H, Balta B, Guo W F, Schauble E A, Schrag D, Eiler J M. 2006. ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 (6): 1439~1456.
- Grauel A-L, Schmid T W, Hu B, Bergami C, Capotondi L, Zhou L, Bernasconi S M. 2013. Calibration and application of the 'clumped isotope' thermometer to foraminifera for high-resolution climate reconstructions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 108 (0): 125~140.
- Hu B, Radke J, Schlüter H-J, Heine F T, Zhou L, Bernasconi S M. 2014. A modified procedure for gas-source isotope ratio mass spectrometry: the long-integration dual-inlet (LIDI) methodology and implications for clumped isotope measurements. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 28 (13): 1413~1425.
- Huntington K W, Eiler J M, Affek H P, Guo W, Bonifacie M, Yeung L Y, Thiagarajan N, Passey B, Tripati A, Daeron M, Came R. 2009. Methods and limitations of 'clumped' CO_2 isotope (Δ_{47}) analysis by gas-source isotope ratio mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 44 (9): 1318~1329.
- McKinney C R, McCrea J M, Epstein S, Allen H A, Urey H C. 1950. Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. *Review of Scientific Instruments*, 21 (8): 724~730.
- Nier A O. 1947. A mass spectrometer for isotope and gas analysis. *Review of Scientific Instruments*, 18 (6): 398~411.
- Schmid T W, Bernasconi S M. 2010. An automated method for 'clumped-isotope' measurements on small carbonate samples. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24 (14): 1955~1963.
- Zaarur S, Affek H P, Brandon M T. 2013. A revised calibration of the clumped isotope thermometer. *Earth and Planetary Science Letters*, 382 (0): 47~57.