

杨 会,王 华,吴 夏,等.样品采集和保存方法对水中溶解无机碳同位素分馏的影响[J].中国岩溶,2015,34(6):642—647.
DOI:10.11932/karst201506014

样品采集和保存方法对水中溶解无机碳 同位素分馏的影响

杨 会,王 华,吴 夏,唐 伟,涂林玲,应启和

(中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部、广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室,广西 桂林 541004)

摘 要:为探明不同的样品前处理方法对水中溶解无机碳同位素的影响,寻找最佳的样品前处理方法,本文系统研究了不同样品采集方法(顶空样品瓶和聚乙烯瓶)和保存方法(不同的温度和是否加饱和氯化汞)以及储存时间对不同类型水样溶解无机碳同位素值的影响。结果表明:在水样类型相同的情况下,顶空瓶法较聚乙烯瓶法采集的水样 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值更稳定;用聚乙烯瓶采集水样,加入饱和氯化汞能抑制微生物生长,不加饱和氯化汞的水样 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化无规律且幅度大,而加了饱和氯化汞的水样 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值更接近初始值,但随保存温度的升高和保存时间的推移,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值逐渐偏重,主要受温度升高有利于 HCO_3^- 水解并释放 CO_2 的影响;不同类型水样在不加饱和氯化汞条件下,随保存时间加长,岩溶水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值较初始值偏重,混合水和非岩溶区水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值较初始值偏轻。实验表明,用顶空样品瓶采集的水样保存 100 天, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 最大变化值为 0.42‰;用顶空样品瓶采集的水样保存时间长, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化小,最能反映样品的初始值,是最佳的样品前处理方法。用聚乙烯瓶采集的水样加饱和氯化汞并保存在 5℃ 能满足样品短时间的保存。

关键词:溶解无机碳同位素;同位素分馏;前处理条件;岩溶地区

中图分类号: O652

文献标识码: A

文章编号: 1001-4810(2015)06-0642-06

0 引 言

碳是陆地生态系统中最重要生源元素,能在岩石圈、水圈、气圈、生物圈和土壤圈之间相互转换和运移。碳循环在水体中主要以可溶解无机碳(DIC)和可溶解有机碳(DOC)存在,两者之间存在相互转化^[1]。溶解无机碳同位素作为揭示水中不同物质中碳循环的重要手段,被广泛应用于定量评价碳源、碳汇和碳通量问题^[2-5]。

水中含有大量的微生物和细菌,生物体的活动能导致水中溶解无机碳同位素值($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$)的变化。有些水藻和水生有机体可以利用¹²C 进行光合作用,从而导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏重;有些微生物能分解有机物产生 CO_2 导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏轻^[6-7]。为了使水样的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值保持不变,必须对采集的样品进行保存,其保

存方法主要有以下几种:①将 DIC 转化成碳酸盐沉淀,避免微生物的作用^[8-10];②在采样时可加入抑制剂,如饱和氯化汞或硫酸铜溶液,防止微生物的生长^[11-14];③用 Gasbench II 的顶空样品瓶取样,样品瓶事先加入磷酸并用氦气吹扫^[14-15]。碳酸盐沉淀法所需要的样品量大,在碳酸盐快速沉淀过程中容易产生同位素分馏现象^[16]。随着连续流技术的发展,越来越多实验室采取在线检测水中溶解无机碳同位素。该方法所需要水样少,操作简单,需要加入抑制剂防止微生物的生长。但 Taipale 和 Sonninen^[15] 在水样中加入硫酸铜溶液作为抑制剂将样品保存 6 个月,发现不管是否加抑制剂,水中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值均增加,而用顶空样品瓶采集的水样 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化不明显。但用顶空样品瓶采集水样时,测量精度随着 DIC 浓度的降低也降低。由于不同的水样含有的 DIC 浓度不一

基金项目:广西科技创新能力与条件建设计划项目(桂科能 14123006-26);国土资源部公益性行业科研专项(201411075);中国地质调查局项目(12120113005200);广西青年科学基金项目(2014GXNSFBA118227);国家自然科学基金(441501222)

第一作者简介:杨会(1981-),助理研究员,主要从事同位素地球化学研究。E-mail: hy53022@163.com。

收稿日期:2015-10-26

样,很难确定加入样品瓶中水样的体积^[17]。

关于样品储存时间方面,现在还没有统一的定论。Atekwana 和 Krishnamurthy^[18]认为只要储存时间不超过 43 d, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化不大。Taipale 等^[15]认为水样保存在酸化的顶空样品瓶中可以保存 6 个月。Li 等^[17]认为水样在野外用 0.4 μm 的滤纸过滤后保存在 0~4 $^{\circ}\text{C}$ 存储 3 个月对水样中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的分析结果并无显著差异。吴夏等^[15]对溶解无机碳同位素的前处理方法进行了研究,结果表明用聚乙烯瓶法和顶空样品瓶法采集的水样碳同位素测试结果相同,BaCl₂沉淀法测得结果较另两种方法偏重。他们对样品采集后只进行了一次实验分析,对样品的保存时间和保存温度没有做详细研究。

本文采用不同的样品瓶(顶空样品瓶和聚乙烯瓶)采集不同类型的水样,包括岩溶水、混合水(岩溶水与外源水的混合)和非岩溶水,加入饱和氯化汞溶液作为抑制剂,在不同的温度下保存,旨在系统地比较不同的取样方法和保存方法对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值的影响,为样品的预处理提供参考。

1 实验部分

1.1 水样采集

为了比较不同的预处理方法对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值测试结果的影响,本文采集了含有不同 HCO_3^- 浓度的岩溶水、混合水和非岩溶区水样。2013 年 9 月 12 日在毛村地下河流域^[19]选择背地坪和毛村地下河出口为研究点(图 1)。背地坪位于岩溶区,具有典型的岩溶水,坐标位置为 N25°10′57″,E110°33′35″。毛村地下河出口为岩溶水与外源水的混合水,坐标位置为 N25°11′27″,E110°31′51″。为了与非岩溶区含低浓度 DIC 的水样作比较,2014 年 7 月 10 日选择广东省河源市的东江为研究点,坐标位置为 N114°42′36″,E23°42′24″。在野外使用 Meck 碱度试剂盒滴定 HCO_3^- 的浓度;使用 WTW Multi3420 多参数水质分析仪现场测定采集水样的 pH 值和温度。水样的物理指标列于表 1。

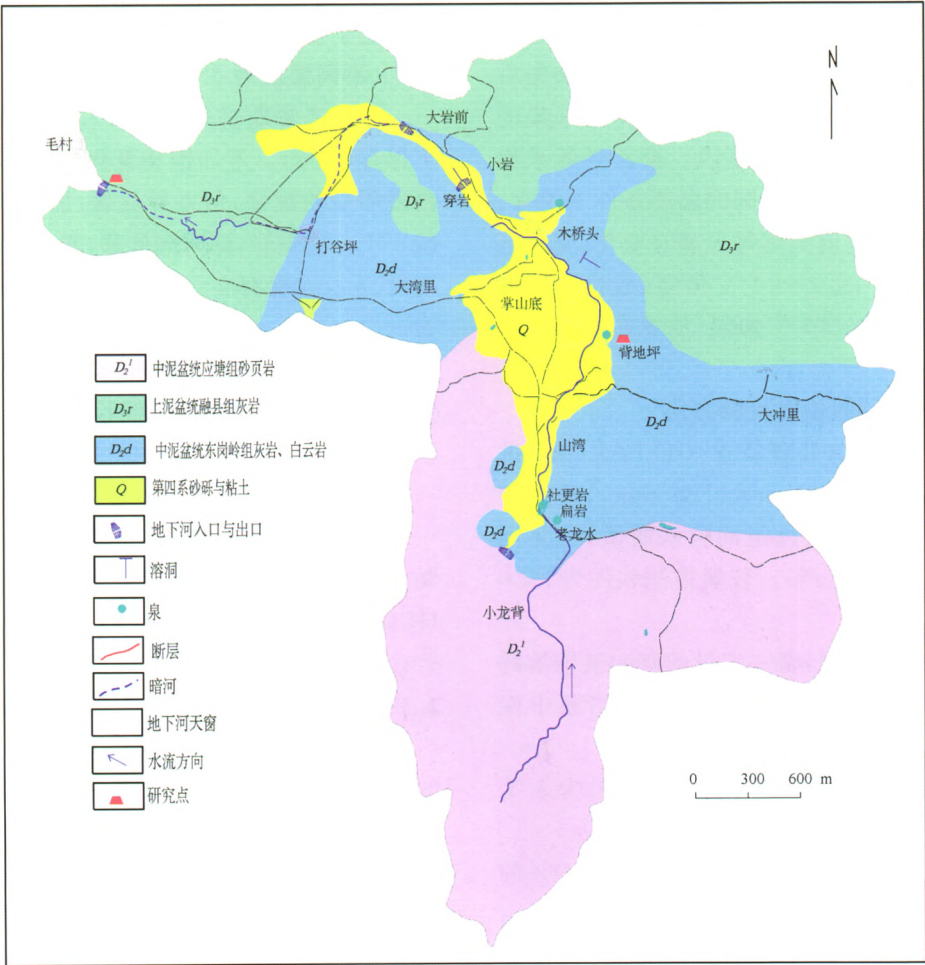


图 1 毛村水文地质图
Fig. 1 Hydrogeological map of Maocun

表 1 水样的物理指标
Table 1 Physical indicators of water samples

研究点	水样类型	HCO ₃ ⁻ 浓度 /mmol/L	pH 值	水温 /℃
背地坪	岩溶水	4.6	7.38	20.1
毛村	混合水	3.6	7.74	20.4
东江	非岩溶水	0.5	6.57	27.8

1.2 水样预处理

在野外采样时,先将 50 mL 聚乙烯瓶用水样润洗 3 次再取水样,每个点共取 30 瓶水样,其中 15 瓶用注射器加入 4 滴饱和氯化汞溶液,取样时尽量避免样品瓶中有气泡。用顶空样品瓶采集 10 瓶水样。顶空样品瓶需要做如下处理:在顶空样品瓶中加入 6 滴 100% 的磷酸(德国 Merck 公司生产),盖好瓶盖,放在 Gasbench II 样品盘中,利用 GC PAL 自动进样器吹扫 He 气 540 s(纯度>99.999%)。取样时先将一次性注射器用水样润洗 3 次,背地坪和毛村水样分别取 0.6 mL 缓慢注入顶空样品瓶中,东江水样取 1.0 mL 缓慢注入顶空样品瓶。背地坪和毛村的水样采集回来后当天送到实验室测试。东江水样采集后于第二天运回送到实验室测试。顶空样品瓶采集的水样放置在温度为 25±1℃ 的室内。聚乙烯瓶采集的水样用黑色袋子装好后在不同的温度条件下保存:①室温(放置在室内,室内温度每天都有变化,变化范围为 36.6~14.2℃);②25±1℃ 恒温(放置在温度为 25±1℃ 的恒温室);③5℃ 恒温(放置在温度设置为 5℃ 的冰箱中)。

1.3 水中溶解无机碳同位素检测方法

仪器:GasBench II 前处理装置;GC PAL 自动进样器,PoraPlotQ 色谱柱(25 m×0.32 mm),恒温样品盘。检测器为 MAT253 稳定同位素质谱计(美国 Thermo Finnigan 公司生产)。仪器控制软件为 ISO-DATNT 3.0。

工作标准溶液的配制:将一定量的碳酸氢钠溶解在超纯水中,送到药厂封装在 2 mL 的安培瓶中保存。

CO₂标准气:纯度>99.999%,标定结果为 δ¹³C = -22.939‰。

水样的测试过程:在样品瓶中加入 6 滴 100% 的磷酸,盖好瓶盖后放入 GasBench II 样品盘中,利用 GC PAL 自动进样器吹扫 He 气 540 s;用一次性注射器往样品瓶中加入 0.6 mL 样品,反应平衡 20 h 后开始测量^[20]。

水样碳同位素测试结果相对于 V-PDB 标准,分析精度小于 0.2‰。背地坪和毛村的水样,分别于采样的第 1、8、20、60、100 天测试,东江的水样于第 2、8、25、63、100 天测试,每个样品均重复测试两次取平均值,两次测试结果误差在 0.2‰ 以内。所有样品测试均在国土资源部岩溶地质资源环境监督检测中心完成。

2 结果与分析

2.1 不同采样方法对 δ¹³C_{DIC} 值的影响

在水样类型相同的情况下,顶空瓶法较聚乙烯瓶法采集的水样 δ¹³C_{DIC} 值更稳定(如图 2)。用聚乙烯瓶采集的水样随着时间的变化均有一定的波动。即前者随时间变化小,后者随时间波动幅度大,且波动幅度随水样的不同而有所差别。这是由于用已经加有磷酸的顶空样品瓶采集水样,水中的 DIC 转化成 CO₂ 在酸性条件下比较稳定,避免了样品在采集、运输、保存过程中由于人为操作等外界因素影响各组分的动态平衡导致的同位素分馏^[14-15]。

2.2 不同温度对 δ¹³C_{DIC} 值的影响

用聚乙烯瓶采集的水样在 3 种不同的温度条件下保存(图 2)。不加饱和氯化汞时,不同温度下没有出现明显的规律,但差异显著;加饱和氯化汞时,5℃ 的 δ¹³C_{DIC} 值最轻,随时间推移,变化幅度最小,背地坪、毛村、东江水保存在 5℃ 下 δ¹³C_{DIC} 值的变化范围分别为: -14.71‰~-14.05‰、-13.75‰~-13.37‰、-10.69~-9.69‰;而在温度变化的室内条件下,δ¹³C_{DIC} 值最重,且随时间推移变幅加大,保存在室温下 δ¹³C_{DIC} 值的变化范围分别为: -14.71‰~-11.41‰、-13.75‰~-12.95‰、-10.69‰~-7.48‰。这是由于 3 种不同类型的水样的 DIC 主要是以 HCO₃⁻ 的形式存在,当温度升高时有利于 HCO₃⁻ 的水解,释放出 CO₂ 气体,从而导致水中 δ¹³C_{DIC} 值偏重。

2.3 加入饱和氯化汞对 δ¹³C_{DIC} 值的影响

东江水样采集后于第二天测试,不加饱和氯化汞的 δ¹³C_{DIC} 值为 -11.61‰,加饱和氯化汞的 δ¹³C_{DIC} 值为 -10.69‰,顶空样品瓶采集的水样 δ¹³C_{DIC} 值为 -10.77‰,说明加入饱和氯化汞的水样 δ¹³C_{DIC} 值更接近水样的初始值。背地坪、毛村水、东江水加入饱和氯化汞在 5℃ 下存放 20 天左右,δ¹³C_{DIC} 的变化值分别为 0.23‰、0.30‰、0.34‰,均较接近水样的初始值,说明加入饱和氯化汞保存在 5℃ 的水样存放 20

天 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化不明显。

加入饱和氯化汞保存在 5℃ 下的水样随着时间的增长 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值逐渐变重,保存 100 天后背地坪、毛村水、东江水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的变化值分别为 0.66‰、0.38‰、1.00‰。Li^[17] 在实验中也发现 50 mL 水样中加入 200 μL 饱和氯化汞抑制剂,随着时间的增长 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变重,他认为可能是由于加入的饱和氯化汞不够,在较长的时间内不足以完全抑制微生物的生长,微生物能够利用水中 HCO_3^- 中的 ^{12}C 进行光合作用,从而导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏重。Taipale 和 Sonninen^[15] 在实验中加入硫酸铜溶液作为抑制剂,随着时间的增

长 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值也变重,他们认为这是由于加入的硫酸铜能使溶液的 pH 值降低,从而导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏重。

2.4 不同类型水样的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化情况

在不加饱和氯化汞时,水样中的 DIC 受到微生物的影响,从图 2 可以看出,不同类型的水样产生的同位素分馏不一样。随保存时间的推移,背地坪的水样 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值较初始值明显偏重,而毛村和东江水样的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值较初始值偏轻。背地坪主要是灰岩和白云岩,如图 1 所示,Tang 等人^[21] 采用非培养方法分析白云岩和石灰岩表生微生物的多样性,发现存在多种自养菌(如有固氮和光合作用的蓝细菌以及非产氧

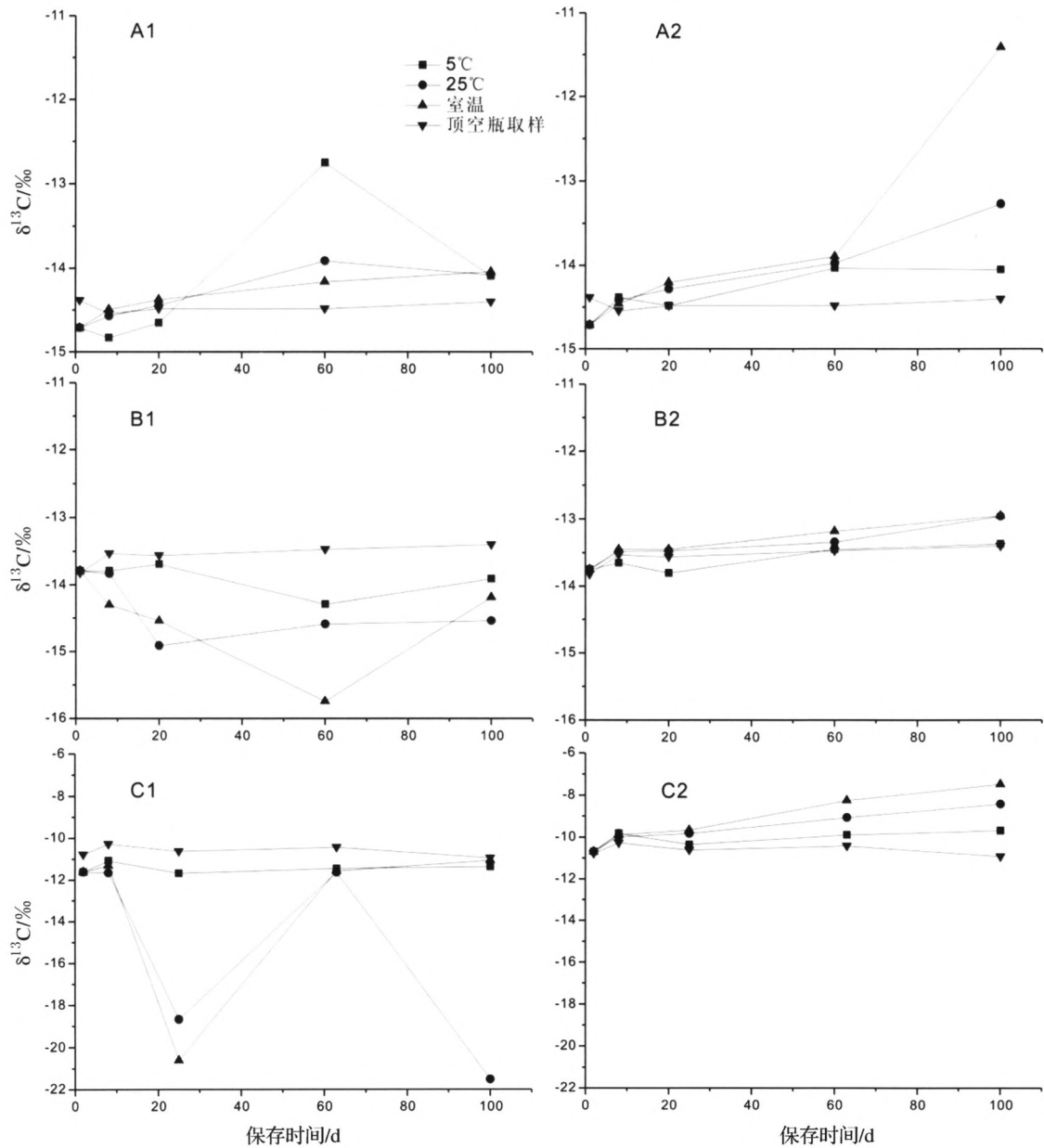


图 2 不同类型水样的碳同位素分析结果

Fig. 2 Analytical results of carbon isotope with different types of water sampled
A—背地坪水样 B—村水样 C—东江水样 1—不加饱和氯化汞 2—加饱和氯化汞

的光合绿非硫细菌),这些自养菌可以利用 CO_2 进行光合作用,从而导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏重。在毛村和东江可能是由于微生物能分解有机物产生 CO_2 从而导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏轻^[6-7]。

在加入饱和氯化汞时,从图 2 看,随时间推移,放置在室温的背地坪水样较毛村水样和东江水样偏重显著,这可能是由于岩溶水微生物活性更强,饱和氯化汞对岩溶水微生物的抑制作用不足,微生物利用 CO_2 进行光合作用,导致 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏重。即,等量的饱和氯化汞对岩溶水微生物的抑制作用和持续的时间可能较非岩溶区的小。

3 讨 论

从实验结果看,用顶空样品瓶采集水样保存 100 天,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化不明显,是最佳的样品保存方法。但该方法需要了解采样区水样中 DIC 的浓度,确保加入足够的水样量,若水样量太少将影响分析结果的精度,且顶空样品瓶采集的水样只能分析一次,若想得到平行样品的结果,必须在野外采集两瓶水样。

用聚乙烯瓶采集的水样加入饱和氯化汞并保存在 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 下存放 20 天,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化不大,能够满足样品短时间保存。随着时间的增长 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值逐渐偏重,不同类型的水样 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值偏重的程度不一样,对于 HCO_3^- 含量低的水样产生的同位素分馏最大。

在本研究中加入饱和氯化汞作为抑制剂后,随着时间的增长 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值逐渐偏重,是否与加入的饱和氯化汞不够或是饱和氯化汞影响水中的 pH 值有关,需要做进一步研究。

4 结 论

(1)用聚乙烯瓶采集的水样不加饱和氯化汞时,不同温度下水样的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值随时间推移没有出现明显的变化趋势,但不同温度下的差异显著,不同类型的水样产生的同位素分馏不一样:岩溶区的水样是 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值较初始值偏重,混合水和非岩溶区的水样是 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值较初始值偏轻。

(2)用聚乙烯瓶采集的水样加入饱和氯化汞后,水样的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值受温度的影响比较大。保存在室温的水样 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化最大,其次是保存在 $25\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温室的,变化最小的是保存在 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 下的水样。后者在

20 天内其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化不大,随着时间的增长 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值有所偏重。加饱和氯化汞并保存在 $5\text{ }^\circ\text{C}$,能满足样品短时间的保存要求。

(3)用顶空样品瓶采集的水样保存 100 天, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值变化不明显,能保证样品测试结果的准确性,是样品的最佳保存方式。

参考文献

- [1] 赖冬蓉,严兆彬,陈益平,等. 南昌市湖水可溶解无机碳与碳同位素特征及其影响因素分析[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2012, 35(2):143-147.
- [2] Parker S R, Gammons C H, Smith M G, et al. Behavior of stable isotopes of dissolved oxygen, dissolved inorganic carbon and nitrate in groundwater at a former wood treatment facility containing hydrocarbon contamination[J]. Applied Geochemistry, 2012, 27:1101-1110.
- [3] Abongwa P T, Atekwana E A. Assessing the temporal evolution of dissolved inorganic carbon in waters exposed to atmospheric $\text{CO}_2(\text{g})$: A laboratory approach[J]. Journal of Hydrology, 2013, 250-265.
- [4] Gustafsson E, Mörtz C M, Humborg C, et al. Modelling the ^{13}C and ^{12}C isotopes of inorganic and organic carbon in the Baltic Sea[J]. Journal of Marine Systems, 2015, 148:122-130.
- [5] Porowska D. Determination of the origin of dissolved inorganic carbon in groundwater around a reclaimed landfill in Otwock using stable carbon isotopes[J]. Waste Management, 2015, 39: 216-225.
- [6] Leng M G, Marshal J D. Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives[J]. Quaternary Science Reviews, 2004, 23, 811-831.
- [7] Eastwood W J, Leng M J, Roberts N, et al. Holocene Climate Change in the Eastern Mediterranean Region: a Comparison of Stable Isotope and Pollen Data from a Lake Record in Southwest Turkey[J]. Journal of Quaternary Science, 2007, 22(4):327-341.
- [8] 焦树林,陶贞,高全洲,等. 西江河口段溶解无机碳稳定同位素组成的时空变化[J]. 地理学报, 2008, 63(5): 553-560.
- [9] Parker S R, Gammons C H, Poulson S R, et al. Diel behavior of stable isotopes of dissolved oxygen and dissolved inorganic carbon in rivers over a range of trophic conditions, and in a mesocosm experiment[J]. Chemical Geology, 2010, 269:22-32.
- [10] 贾国东,陈法锦,邓文锋. 北江河水溶解无机碳同位素的季节变化[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 2012, 37(2):365-369.
- [11] Das A, Krishnaswami S, Bhattacharya S K. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: Sources of DIC and their magnitudes[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 236: 419-429.
- [12] Górka M, Sauer P E, Lewicka-Szczepak D, et al. Carbon isotope signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in precipitation and atmospheric CO_2 [J]. Environmental Pollution, 2011,

- 159:294–301.
- [13] 王华, 张春来, 杨会, 等. 利用稳定同位素技术研究广西桂江流域水体中碳的来源[J]. 地球学报, 2011, 32(6): 691–698.
- [14] 吴夏, 涂林玲, 杨会, 等. 水样中溶解性无机碳同位素测试前处理方法对比研究[J]. 岩矿测试, 2013, 32(4): 659–664.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Li X Z, Liu W G. Effect of preservation on the $\delta^{13}\text{C}$ value of dissolved inorganic carbon indifferent types of water samples [J]. Isotopes in Environmental and Health Studies, 2011, 47 (3): 379–389.
- [18] Atekwana E A, Krishnamurthy R V. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ of surface waters: application of a modified gas evolution technique [J]. Journal of Hydrology, 1998, 205(3): 265–278.
- [19] 唐伟, 曹建华, 杨会, 等. 外源水对碳酸盐侵蚀速率研究: 以桂林毛村地下河为例[J]. 地球与环境, 2014, 42(2): 207–212.
- [20] 杨涛, 蒋少涌, 赖鸣远, 等. 连续流同位素质谱测定水中溶解无机碳含量和碳同位素组成的方法研究[J]. 地球化学, 2006, 35(6): 675–680.
- [21] Tang Y, Lian B, Dong H L, et al. Endolithic bacterial communities in dolomite and limestone rocks from the Nanjiang Canyon in Guizhou karst area (China)[J]. Geomicrobiology Journal, 2012, 29: 213–225.

The influence of different pretreatment methods on the $\delta^{13}\text{C}$ value of dissolved inorganic carbon in water

YANG Hui, WANG Hua, WU Xia, TANG Wei, TU Lin-ling, YING Qi-he

(Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Dynamic, MLR & GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract In order to research the influence of different sample preparation methods on the dissolved inorganic carbon isotope in water samples, and to establish the best sample preparation method, this paper systematically study the sample collection (headspace vial and polyethylene bottle) methods, storage temperature, saturation mercuric chloride and storage duration which affect the dissolved inorganic carbon isotope value in different types of water samples. The results show that $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ headspace vial collection method is more stable than the polyethylene bottle collection method for the same water type. Using polyethylene bottle collection method and adding saturated mercury chloride may inhibit the growth of microorganisms. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ value irregularly varies in a big range in case of no saturated mercury chloride added. In contrast, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ value roughly stabilizes at its initial value. The value increased in the case of the relative high temperature or long duration, which is mainly attributed to the release of CO_2 in this condition of sample preservation. Different types of water samples without saturated mercuric chloride and with prolonged preservation, the karst water $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ was more positive than the original value, and the mixed water and non-karst water was negative than the original value. The experiment results show, the maximum difference of $\delta^{13}\text{C}$ value was merely 0.42‰ after 100 days of storage by using headspace vial sample collection, which is proved to be the best way of sample collection and preservation. In the meantime, the water sampled by polyethylene bottle collection method and stored in a 5 °C condition can last a short time to maintain the reliable $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ value.

Key words dissolved inorganic carbon isotope, isotope fractionation, pretreatment conditions, karst area

(编辑 吴华英)