

不同实验条件对早新生代沉积物有机碳同位素的影响

迟云平^{1, 2)}, 张 洒¹⁾, 吴 松¹⁾, 宋春晖^{1, 2)*}, 颜茂都³⁾, 苗运法⁴⁾

1) 兰州大学地质科学与矿产资源学院, 甘肃兰州 730000;

2) 兰州大学西部环境教育部重点实验室, 甘肃兰州 730000;

3) 中国科学院青藏高原研究所, 北京 100085;

4) 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 沙漠与沙漠化重点实验室, 甘肃兰州 730000

摘 要: 利用沉积物中有机质碳同位素相对丰度变化重建古环境、古植被已成为有效的方法和手段, 然而由于实验方法、所用仪器及测试环境不同, 使有机碳同位素测量结果与真实值之间存在较大偏差。对于年代较老地层的样品来说, 影响其有机质碳同位素的因素更为复杂, 而实验条件的研究相对较少, 从而限制了有机碳同位素在老地层中的应用。为此, 我们以早新生代沉积物为对象, 针对实验材料、不同仪器和实验温度等可能影响实验结果的因素进行了系统的对比实验分析。结果表明: (1) PC 离心管在低温环境下对样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值无影响, 与利用玻璃烧杯的结果没有差别。(2) EA-IRMS 在线技术整体比 MAT-252 离线技术 $\delta^{13}\text{C}$ 值高 2‰~4‰, 氧化温度和仪器测试环境的不同是导致偏差的关键。(3) 对于老地层样品来说, 850℃ 的氧化温度不能使其完全氧化, 平行样品结果的重现性较差, 说明样品氧化没有达到稳定状态, 随着氧化温度的升高, $\delta^{13}\text{C}$ 值有偏正的趋势; 1020℃ 能使其完全氧化, 平行样品测试结果重现性较好, 达到稳定状态。(4) 含石膏样品进行测试时, 应注意及时去除石膏加热时产生的水汽, 以减少水汽的不利影响。

关键词: 有机碳同位素; 条件实验; 沉积物

中图分类号: P534.6; P597.2 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2012.06.17

The Influences of Different Experimental Conditions on Organic Carbon Isotopes of Early Cenozoic Sediments

CHI Yun-ping^{1, 2)}, ZHANG Sa¹⁾, WU Song¹⁾, SONG Chun-hui^{1, 2)}, YAN Mao-du³⁾, MIAO Yun-fa⁴⁾

1) School of Earth Sciences, Lanzhou University, Lanzhou, Gansu 730000;

2) Key Laboratory of Western China's Environmental Systems, Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou, Gansu 730000;

3) Institute of Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085;

4) Key Laboratory of Desert and Desertification, Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000

Abstract: The carbon isotope composition of organic matter has become an effective method and means in the reconstruction of paleoclimate and paleovegetation. However, because experimental methods, instruments and testing environments are different, there exists remarkable deviation between the measured $\delta^{13}\text{C}$ values and the true values. As for the older strata sample, the factors affecting the $\delta^{13}\text{C}$ values of organic matter are more complex, and the study of the experimental conditions is relatively insufficient, thus restricting the application of the $\delta^{13}\text{C}$ of organic matter to the old strata. In view of such a situation, the authors took the early Cenozoic sediments as the

本文由国家 973 重点基础研究发展计划项目(编号: 2013CB956400, 2011CB403000)、国家自然科学基金委基金(编号: 41021001, 41272128, 40920114001, 41172153)、国家教育部博士点基金资助项目(编号: 20090211110021)联合资助。

收稿日期: 2012-08-25; 改回日期: 2012-10-23。责任编辑: 魏乐军。

第一作者简介: 迟云平, 男, 1982 年生。博士研究生。主要从事古生物学与地层学专业新生代地质与环境方向研究。通讯地址: 730000, 甘肃省兰州市天水南路 222 号兰州大学研究生院地质科学与矿产资源学院。E-mail: 1982cyp@163.com。

*通讯作者: 宋春晖, 男, 1959 年生。教授, 博士生导师。主要从事沉积演化、盆地分析与沉积矿产、青藏高原构造隆升与环境变化研究。E-mail: songchh@lzu.edu.cn。

study object and made a comparative study and analysis of the experimental materials, apparatuses and temperatures. Some conclusions have been reached: (1) PC centrifuge tube has no influence on sample $\delta^{13}\text{C}$ values in a low temperature environment, and there exists no difference in experimental result between the use of PC centrifuge tube and the use of glass beaker. (2) The EA-IRMS $\delta^{13}\text{C}$ values are higher than MAT-252 $\delta^{13}\text{C}$ values by 2‰–4‰, and the difference of the instrument test environments and the oxidation temperatures seems to be the key factor causing the deviation. (3) As for the old strata samples, the oxidation temperature of 850 °C cannot cause complete oxidation, and the repeated sample results show rather poor reproducibility, implying that the oxidation fails to reach a steady state; along with the increase of temperature, the $\delta^{13}\text{C}$ values tend to become positive; the temperature of 1020 °C can result in complete oxidation, and the repeated sample results show fairly satisfying reproducibility, suggesting arriving at a steady state. (4) When gypsum samples are tested, we must pay attention to removing water vapor, thus reducing the adverse effect of water vapor.

Key words: organic carbon isotopes; conditional experiments; sedimentary rock

随着稳定碳同位素技术的进步和发展, 其在地学领域的应用也日益广泛和深入, 已有许多学者利用有机碳同位素来进行古环境、古植被和古气候的研究(林本海等, 1992; 刘东生等, 1994; 张平中等, 1995; 吴敬禄等, 1996; 段毅等, 1998; 沈吉等, 1998; Kump et al., 1999; 郭正堂等, 2001; 张恩楼等, 2002; 刘卫国等, 2002; Gu et al., 2003; Liu et al., 2003; 何勇等, 2004; Liu et al., 2005; 饶志国等, 2005; Chen et al., 2006; 杨桂芳等, 2008)。

目前有机碳同位素分析主要采用 EA-IRMS 在线技术和离线制备技术两种分析方法。EA-IRMS 在线技术主要是把元素分析仪(EA)与气体质谱仪(MS)通过一个 CONFLO 接口连接起来, 样品由元素分析仪燃烧并经气相色谱分离, 通过载气将待测气体带入选入质谱仪进行稳定同位素比值测定(Glesemann et al., 1994; 郑永飞等, 1999), 一个步骤即可完成 CO_2 气体的生成和质谱分析, 中间不需要人为进行操作。而离线技术与前者主要的不同点在于其包括两个独立步骤即待测样品的气体提取及其纯化, 和对制备气体的质谱分析(郑永飞等, 1999)。

近年来随着同位素质谱分析精度的不断提高, 稳定同位素地球化学的研究也逐步深入。对影响样品碳同位素变化的因素也有了一定的认识(Dodd et al., 1981; 陈锦石, 1983; Des Marais et al., 1992; Popp et al., 1997; Kuypers et al., 1999)。此外, 有机碳同位素测定过程中的实验方法也在很大程度上影响了结果的准确性, 许多研究表明相同样品由于采取分析方法不同, 可能导致结果产生较大偏差。前人做过一些有机碳同位素实验影响因素分析, 比如前处理过程中对于样品粒度、加酸浓度、是否水洗中性、是否加氢氟酸等; CO_2 气体制备和质谱分析过程中是否加铜丝、氧化温度等可能的影响因素进行研

究(Midwood et al., 1998; Schubert et al., 2000; 王金权, 2005; 曹蕴宁等, 2005a, b; 吴夏等, 2008)。目前有机碳同位素应用于地学研究比较广泛的是现代植被、土壤、湖泊沉积物以及黄土等领域, 实验方法也比较成熟。而对于年代更久远的老地层中样品而言, 因影响其有机碳同位素的因素更为复杂, 实验细节问题的研究并没有涉及, 实验条件的差别对于样品有机质碳同位素比值到底有多大的影响还不能确定, 限制了有机碳同位素在老地层中的应用。为此, 本文拟对有机碳同位素实验中可能的影响因素进行较系统的研究, 选取早新生代沉积岩样品, 进行不同材质、不同仪器、不同温度、以及含石膏样品的对比分析, 探讨不同试验条件对有机碳同位素测量结果的影响程度, 为高精度有机碳同位素分析提供更为合理、可靠的实验条件。

1 样品采集

样品分别采自青藏高原东北缘西宁盆地(Dai et al., 2006; 方小敏等, 2007)(图 1)和藏北伦坡拉盆地(马立祥等, 1996; 杜佰伟等, 2004; Rowley et al., 2006)(图 2)。其中, 西宁盆地样品采集自谢家剖面, 剖面新生代地层总厚度为 819 m, 地层自下而上划分为祁家川组(厚度 20~69 m)、洪沟组(厚度 69~224 m)、马哈拉沟组(厚度 224~504 m)、谢家组(厚度 504~667 m)、车头沟组(厚度 667~778 m)和咸水河组(厚度 778~819 m)(图 1), 第三纪地层主要特征为: 下部古近系为紫红—棕红色砂砾岩、砂岩和粉砂岩、泥岩, 其中中部泥岩含大套石膏沉积; 上部新近系为杂色(褐红、灰绿、褐黄)泥岩和粉砂岩夹砂岩和蓝灰色泥灰岩(徐丽, 2008)。伦坡拉盆地样品采集自 LPL-1 剖面(总厚度 1896 m)、LPL-2 剖面(总厚度 500 m)、LPL-3 剖面(总厚度 205 m)(图 2), 第三纪

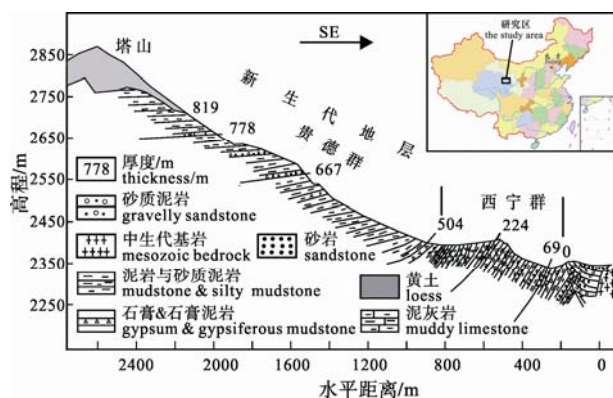


图1 西宁盆地谢家剖面地层剖面图
(据 Dai et al., 2006 和方小敏等, 2007 修改)

Fig. 1 Stratigraphic section of Xiejia, showing the measured stratigraphic successions of Xining and Guide Groups (modified after Dai et al., 2006; FANG et al., 2007)

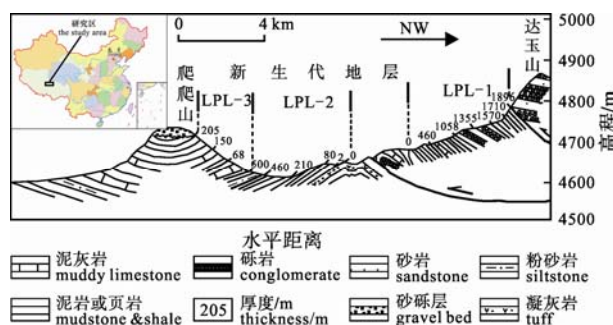


图2 伦坡拉盆地新生代地层剖面示意图

Fig. 2 Cenozoic stratigraphic section of Lunpola basin

地层主要特征为: 下部古近系牛堡组主要为紫红色泥岩、砂岩、粉砂岩, 并夹杂灰绿色钙质泥岩以及页岩; 上部古近系-新近系丁青湖组主要为灰绿色泥岩、页岩、泥灰岩、砂岩。本次研究主要挑选有代表性的泥岩、页岩、粉砂质泥岩、石膏质泥岩等样品进行实验分析, 样品采样位置及岩性如表1所示。

2 分析方法

样品的有机碳同位素分析主要包括三个步骤: 样品前处理(去除碳酸盐岩)、二氧化碳气体的制备、质谱分析。

根据研究目的, 样品的前处理使用 PC 离心管和玻璃烧杯两种不同材质, 其中, 采用 PC 离心管的步骤为: 样品低温烘干并研磨至 100 目, 取适量样品放入 PC 离心管中, 随后加过量 10% 盐酸, 反应 12 h, 期间用玻璃棒多次搅拌并加入少量盐酸保证其碳酸盐去除完全, 加超纯水并离心 4~5 遍至中性, 40℃ 烘干, 研磨均匀待分析。采用玻璃烧杯的步骤为: 样品低温烘干并研磨至 100 目, 取适量样品放

入玻璃烧杯中, 随后加过量 10% 盐酸, 反应 12 h, 期间用电炉把烧杯低温加热促进盐酸反应, 并用玻璃棒多次搅拌并加入少量盐酸保证其碳酸盐去除完全, 加入超纯水多次稀释、静止沉淀、抽取、过滤至中性, 40℃ 低温烘干, 研磨均匀待分析。

样品的碳同位素分析采用 EA-IRMS 在线技术和离线制备技术两种分析方法。其中, EA-IRMS 在线技术使用 Thermo 公司生产的 Delta V 型气体稳定同位素质谱仪, 通过 CONFLO III 连接附件 Flash EA 1112 元素分析仪, 其氧化管的填料为氧化铬和镀银氧化钴, 还原管的填料为线状铜, 吸水阱填料为高氯酸镁, 该方法二氧化碳气体的制备和质谱分析是一步完成的, 中间不需要人为操作。而离线分析方法使用 Finnegan 公司生产的 MAT-252 型气体稳定同位素质谱仪, 该方法二氧化碳气体的制备和质谱分析是两个独立的步骤, 二氧化碳气体的制备采用通纯氧燃烧-冷冻分离的方法, 主要步骤为抽真空、通纯氧并高温氧化、通过还原炉来消除杂气的影响(还原炉中的填料为铜片和银丝)、冷冻收集 CO₂ 气体(冷冻装置为液氮和酒精液氮)、纯化, 上机进行碳同位素的测定。

样品的同位素分析分别在中国科学院青藏高原研究所和中国科学院兰州地质研究所进行, 各类样品的测定精度用实验室工作标准控制, 每批样品至少带 3 个标准样品, 选用炉黑(GBW04407)和槽黑(GBW04408)作为标准样品, 标准样品均采用 V-PDB 标准, 对标准样品的重复分析误差小于 0.2‰。有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值用下式定义(陈锦石, 1983):

$$\delta^{13}\text{C}/\text{‰} = [({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{样品}} / ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{标准}} - 1] \times 1000$$

3 结果和讨论

3.1 玻璃烧杯与塑料离心管对结果的影响

在有机碳同位素分析前处理中较常见的是采用玻璃烧杯或者 PC 材质离心管。PC 塑料离心管加热时会分解少量有机质, 但是在有机碳同位素前处理中使用 PC 材质的离心管对于样品中有机质的影响一直无人深入研究。因此, 设计了一套对比试验来进行验证。试验分为两套平行样品, 其中一套使用 PC 离心管进行前处理, 另一套使用玻璃烧杯进行前处理。两批样品测试方法采用 EA-IRMS 在线技术(楚雪蕾, 1996; 郑永飞等, 2000; 杨涛等, 2005; 王旭等, 2006), 测试结果如图 3。

从这两套平行样品的测试结果来看, 最大误差 0.35‰, 最小误差为 0.03‰, 平均误差为 0.18‰。对这两套平行样品测量结果进行标准偏差(SD)分析,

表 1 样品采样位置和样品岩性
Table 1 Sampling sites and sample lithology

样品编号	采样地点	厚度 /m	岩性	样品编号	采样地点	厚度 /m	岩性
A-1	西宁盆地谢家剖面	84	浅棕色粉砂岩	A-39	西宁盆地谢家剖面	800	棕色泥岩
A-2	西宁盆地谢家剖面	90	灰绿色粉砂岩	A-40	西宁盆地谢家剖面	802	棕色泥岩
A-3	西宁盆地谢家剖面	112	棕红色泥岩	A-41	西宁盆地谢家剖面	806	棕色泥岩
A-4	西宁盆地谢家剖面	130	棕红色泥岩	A-42	西宁盆地谢家剖面	808	棕色泥岩
A-5	西宁盆地谢家剖面	142	灰绿色泥灰岩	A-43	西宁盆地谢家剖面	816	棕色泥岩
A-6	西宁盆地谢家剖面	146	棕红色泥岩含少量石膏	B-1	伦坡拉盆地-LPL-1 剖面	1058	紫红色泥岩
A-7	西宁盆地谢家剖面	154	棕红色泥岩	B-2	伦坡拉盆地-LPL-2 剖面	2	紫红色粉砂质泥岩
A-8	西宁盆地谢家剖面	160	棕红色泥岩	B-3	伦坡拉盆地-LPL-2 剖面	460	页岩
A-9	西宁盆地谢家剖面	170	灰绿色泥灰岩	B-4	伦坡拉盆地-LPL-3 剖面	68	紫红色泥岩
A-10	西宁盆地谢家剖面	190	灰绿色泥灰岩	B-5	伦坡拉盆地-LPL-3 剖面	150	灰绿色泥灰岩
A-11	西宁盆地谢家剖面	196	棕红色泥岩	B-6	西宁盆地谢家剖面	122	棕红色泥岩
A-12	西宁盆地谢家剖面	198	棕红色泥岩	B-7	西宁盆地谢家剖面	202	灰绿色泥岩
A-13	西宁盆地谢家剖面	202	灰绿色泥岩	C-1	伦坡拉盆地-LPL-1 剖面	1355	紫红色砂质泥岩
A-14	西宁盆地谢家剖面	230	浅棕色泥岩含少量石膏	C-2	西宁盆地谢家剖面	394	紫红色泥岩
A-15	西宁盆地谢家剖面	260	灰绿色泥岩含少量石膏	C-3	伦坡拉盆地-LPL-1 剖面	1570	紫红色粉砂质泥岩
A-16	西宁盆地谢家剖面	276	灰绿色泥岩含石膏	C-4	西宁盆地谢家剖面	344	紫红色泥岩
A-17	西宁盆地谢家剖面	280	棕红色泥岩含石膏	C-5	伦坡拉盆地-LPL-2 剖面	210	绿黑色页岩
A-18	西宁盆地谢家剖面	340	棕色泥岩	C-6	伦坡拉盆地-LPL-1 剖面	1710	紫红色泥岩
A-19	西宁盆地谢家剖面	370	棕红色泥岩含石膏	C-7	伦坡拉盆地-LPL-2 剖面	2	紫红色粉砂质泥岩
A-20	西宁盆地谢家剖面	380	灰色泥质石膏	C-8	伦坡拉盆地-LPL-2 剖面	80	灰绿色页岩
A-21	西宁盆地谢家剖面	400	棕色泥岩	C-9	西宁盆地谢家剖面	384	紫红色泥岩
A-22	西宁盆地谢家剖面	434	棕色泥岩	C-10	伦坡拉盆地-LPL-2 剖面	460	页岩
A-23	西宁盆地谢家剖面	440	棕色泥岩	C-11	伦坡拉盆地-LPL-3 剖面	68	紫红色泥岩
A-24	西宁盆地谢家剖面	490	棕色泥岩	C-12	西宁盆地谢家剖面	292	紫红色泥岩含石膏
A-25	西宁盆地谢家剖面	530	棕色泥岩	C-13	伦坡拉盆地-LPL-1 剖面	460	浅栗色夹灰绿色泥岩
A-26	西宁盆地谢家剖面	620	棕色泥岩	C-14	伦坡拉盆地-LPL-3 剖面	150	灰绿色泥灰岩
A-27	西宁盆地谢家剖面	660	棕色泥岩	D-1	西宁盆地谢家剖面	100	紫红色泥岩、含石膏
A-28	西宁盆地谢家剖面	680	棕色泥岩	D-2	西宁盆地谢家剖面	162	灰绿色泥灰岩、含石膏
A-29	西宁盆地谢家剖面	700	棕色泥岩	D-3	西宁盆地谢家剖面	168	灰绿色泥灰岩、含石膏
A-30	西宁盆地谢家剖面	706	棕色泥岩	D-4	西宁盆地谢家剖面	496	棕红色泥岩含石膏
A-31	西宁盆地谢家剖面	710	棕色泥岩	D-5	西宁盆地谢家剖面	500	棕红色泥岩含石膏
A-32	西宁盆地谢家剖面	720	棕色泥岩	D-6	西宁盆地谢家剖面	274	灰绿色泥岩含石膏
A-33	西宁盆地谢家剖面	730	棕色泥岩	D-7	西宁盆地谢家剖面	220	灰绿色泥灰岩含石膏
A-34	西宁盆地谢家剖面	740	棕色泥岩	D-8	西宁盆地谢家剖面	240	浅棕红色泥岩含少量石膏
A-35	西宁盆地谢家剖面	750	棕色泥岩	D-9	西宁盆地谢家剖面	126	棕红色泥岩含石膏
A-36	西宁盆地谢家剖面	770	棕色泥岩	D-10	西宁盆地谢家剖面	180	灰绿色泥灰岩
A-37	西宁盆地谢家剖面	780	棕色泥岩	D-11	西宁盆地谢家剖面	146	棕红色泥岩含少量石膏
A-38	西宁盆地谢家剖面	790	棕色泥岩	D-12	西宁盆地谢家剖面	270.1	棕红色泥岩含石膏

注：厚度/m 代表采样的具体米数位置，如图 1 和图 2 中厚度所示。

表明标准偏差分布在 $\pm 0.006\%$ ~ $\pm 0.265\%$, 标准偏差均值为 $\pm 0.13\%$ 。可见采用塑料离心管和玻璃烧杯前处理样品时得到的两组结果具有很好的重现性, 平行样品的误差基本在仪器的误差范围($\pm 0.2\%$)之内, 说明这两种方法同样可行, PC 离心管在低温加热的情况下对于样品有机碳同位素值基本无影响。而在前处理中采用 PC 材质离心管相对于玻璃烧杯而言, 更加方便, 使样品前处理的效率提高。

目前, 降水对于大陆有机碳同位素组成的影响得到了普遍的认同, 认为降雨量增大导致碳同位素变轻(Edwards et al., 2000; 韩家懋等, 2002; Fox et al., 2003; 王国安等, 2003; 饶志国等, 2005)。在 A-16 至 A-20 段, 有机碳同位素组成明显偏重达到峰值, 预示着降水量在该段明显减少; 而从岩性上看, 该段主要为含石膏的泥岩, 是干旱环境的产物, $\delta^{13}\text{C}$ 值与岩性所揭示的环境信息相符合, 也说明了有机碳同位素组成实验分析结果的准确性和揭示环境信息的有效性。

3.2 不同测试技术对结果的影响

目前, 在线和离线两种同位素分析方法都被广泛地应用于地学领域。但是, 不同仪器因环境和条件的不同使同一样品的同位素分析结果不同, 无法进行对比, 一定程度上限制了该领域的发展, 针对这一问题, 本次试验挑选有代表性的样品进行不同仪器不同测试技术平行样品的对比研究, 以探讨不同的仪器环境和不同测试技术对于 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响。两套平行样品均采用 PC 离心管进行前处理, 分别用 EA-IRMS 在线技术和离线制备技术两种分析方法, EA-IRMS 在线技术所用仪器为 Delta V 质谱仪, 采用仪器标准氧化温度 1020°C ; 离线分析方法所用仪器为 MAT-252 质谱仪, 采用仪器标准氧化温度 850°C 。测试结果如图 4。

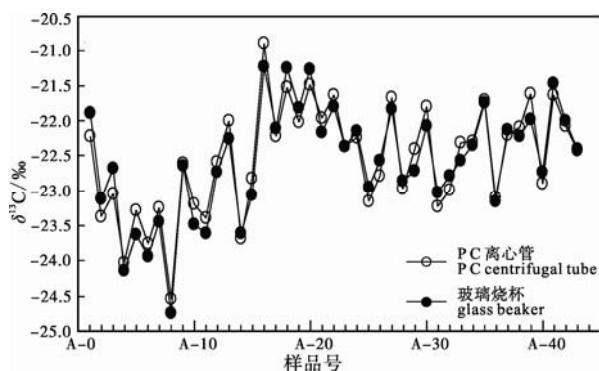


图 3 玻璃烧杯与 PC 离心管对比结果
Fig. 3 Comparison between glass beaker and PC centrifugal tube

结果表明, Delta V 的在线技术结果比 MAT-252 的离线技术结果最大高出 5% 左右, 最小高出 0.8% , 整体高出 2% ~ 4% , 标准偏差分布在 $\pm 0.54\%$ ~ $\pm 3.54\%$, 标准偏差均值为 $\pm 2.29\%$, 可见两者的变化幅度及误差极大, 其偏差原因可能是: (1)不同的仪器物理环境的不同导致结果的偏差: 通过对仪器线性稳定性分析和对标准样品重复测量分析, 表明对标准样品的重复测量误差均小于 $\pm 0.2\%$, 可见由于仪器物理环境的不同导致结果的偏差不会很大, 最大应该不会超过 1% 。(2)MAT-252 离线技术采用的 850°C 温度对于老地层样品来说没有氧化完全, 样品的氧化没有达到稳定状态。(3)离线制备和收集 CO_2 气体时人为因素可能引起一定的误差。两种测试方法产生偏差的原因是上述因素叠加作用的结果, 对于老地层样品来说氧化温度应该是其主要的因素, 要提高对老地层样品氧化温度或者保证充足的燃烧时间, 以使样品氧化完全。目前在进行有机碳同位素试验中氧化温度的设定没有统一的标准, 如 550°C (Tao et al., 2001)、 800°C (Cerling, 1984)、 850°C (Midwood et al., 1998; 沈吉等, 1998)、 $875 \sim 900^\circ\text{C}$ (Quade et al., 1995; Wang et al., 1997), $1020 \sim 1050^\circ\text{C}$ (郑永飞等, 1999; 楚雪蕾, 1996; 王旭等, 2006)等, 通过上述两种仪器不同温度的误差来看, 在进行有机碳同位素实验中对于不同时代的样品, 氧化温度要根据实际情况加以区分, 不能一概而论, 实验前首先做一些条件实验来确定适宜的氧化温度才能保证结果的准确性。

3.3 同一仪器不同氧化温度对结果的影响

针对上述 Delta V 比 MAT-252 结果明显偏正这一现象, 我们采用 EA-IRMS 在线技术, 设计了两套实验来分析这一问题, 一套实验是采用同一仪器不同温度进行有机碳同位素的测定, 一套实验是采用同一温度下对每个样品多次测试观察其结果的可重复性, 以验证采用 EA-IRMS 在线技术分析老地层样品的可行性以及适宜的氧化温度。选出有代表性的

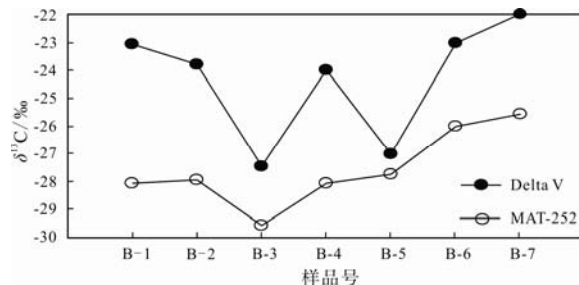


图 4 Delta V 与 MAT-252 测试结果
Fig. 4 Test result of Delta V and MAT-252

样品, 用 Delta V 型气体稳定同位素比质谱仪进行两种温度测试, 测试温度分别为 1020℃(郑永飞等, 1999; 楚雪蕾, 1996; 王旭等, 2006)和 850℃(沈吉等, 1998), 试图分析同一样品在同一仪器下不同氧化条件对结果的影响; 以及同一温度下的平行样品测试, 以分析 $\delta^{13}\text{C}$ 值结果的稳定性, 结果如图 5。

结果表明: (1)在 1020℃的条件下, 两组平行样品的结果具有很好的重现性, 误差范围在 $\pm 0.1\text{‰}$, 在仪器误差范围之内, 标准偏差分布在 $\pm 0.02\text{‰} \sim \pm 0.29\text{‰}$, 标准偏差均值为 $\pm 0.12\text{‰}$, 说明温度为 1020℃时样品能够完全氧化, $\delta^{13}\text{C}$ 值能达到稳定状态, 反映的是真实的结果。(2)在 850℃的条件下, 两组平行样品的结果重现性较差, $\delta^{13}\text{C}$ 值不能达到一个稳定值, 标准偏差分布在 $\pm 0.01\text{‰} \sim \pm 1.09\text{‰}$, 标准偏差均值为 $\pm 0.46\text{‰}$, 变化幅度很大, 说明温度为 850℃时样品不能够完全氧化, 结果有很大的误差。(3)绝大部分样品 1020℃比 850℃结果明显偏正, 这也跟上述使用不同仪器测试出来的结果相似, 并且平行样品 850℃测出来的结果的波动幅度很大, 原因主要是 850℃样品没有被氧化完全使结果偏负。曹蕴宁等通过对较年轻的现代植物、表土以及黄土的研究认为氧化温度确实对 $\delta^{13}\text{C}$ 值有一定的影响, 也提出对于年代较老地层的样品, 随着氧化温度的升高, 结果有偏正的趋势(曹蕴宁等, 2005b)。通过以上分析, 笔者认为, 对于早新生代地层沉积岩进行 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定时, 必须有足够的氧化温度才能保证结果的准确性, 1020℃的温度可以使其达到完全氧化。而这种因氧化条件不同所引起的 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏差幅度差别很大, 有些样品偏差能达到 5‰左右(如 C-1,

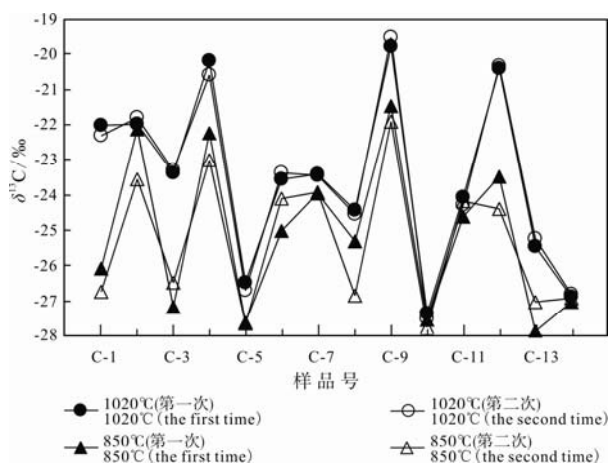


图 5 EA-IRMS 在线技术 1020℃和 850℃氧化条件下平行样品测试结果

Fig. 5 Test results of EA-IRMS online technology 1020℃ and 850℃ parallel samples

C-12), 有些样品偏差幅度则很小(如 C-10, C-11, C-14), 同一岩性的样品在不同区域表现出来的这种偏差幅度也不同。这可能由于老地层样品成岩作用强, 样品中含有一些含碳的矿物包裹体, 随温度上升到一定程度, 才逐渐分解, 释放出气体(曹蕴宁等, 2005a); 也可能跟样品的岩性和成分有关系, 岩石成分不同, 高温燃烧转化成气体的速率不同, 导致 $\delta^{13}\text{C}$ 值产生不同的偏差; 也可能由于区域环境以及成岩作用强度不同导致 $\delta^{13}\text{C}$ 值产生不同的偏差, 原因有待进一步考证。

3.4 含石膏样品对结果的影响

在进行质谱分析时水汽会影响质谱仪内部的干燥环境, 进而对测试结果产生影响。在有机碳同位素实验前处理阶段, 一个必要的环节就是要把样品烘干, 以避免水汽对质谱测量的影响。在已有文献报道中, 关于水汽对于样品有机碳同位素的影响程度没有明确的讨论, 而老地层岩石中有些物质成分本身就含有一定的结晶水, 这些结晶水是前处理烘干过程中无法去掉的, 为了弄清这一影响程度到底如何, 在早新生代沉积岩中挑选含石膏样品进行分析。石膏是自然界中常见的一种矿物, 是进入硫酸盐演化阶段的产物, 常指示干旱的环境。石膏成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 加热时存在 3 个排出结晶水阶段, 由于石膏加热产生大量水汽这种特性, 所以对含石膏样品进行有机碳同位素分析, 能很有针对性地探讨这一问题。本实验挑选西宁盆地谢家剖面中含石膏样品, 采用 EA-IRMS 在线技术, 进行平行样品有机碳同位素的质谱分析, 结果如图 6。

结果表明: 经平行样品对比分析, 两组含石膏的平行样品最大误差为 0.3‰, 最小误差为 0.006‰, 平均误差为 0.18‰, 标准偏差分布在 $\pm 0.004\text{‰} \sim \pm 0.24\text{‰}$, 标准偏差均值为 $\pm 0.13\text{‰}$, 变化幅度很小, 误差范围在仪器误差之内, 两组样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值的重现性较好, 说明其 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本稳定。通过含石膏样品与该区域相邻样品有机碳同位素总体趋势的对比, 发现二者没有出现特别明显的波动, 含石膏样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值都在相邻区域不含石膏样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值的范围之内, 两者有很好的一致性(图 7), 说明含石膏样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值能够反映其真实的比值。通过以上分析, 笔者认为在应用有机碳同位素进行环境变化研究时, 可以进行含石膏样品的有机碳同位素分析。虽然含石膏样品加热时产生的水汽对质谱分析时仪器内部所处的干燥环境有一定的影响, 但是只要每一批次少做几个样品, 对仪器吸水阱中的高氯酸镁试剂及时更换, 尽量把水汽的影响降到最低, 所测定的 $\delta^{13}\text{C}$ 值还是较准确的。

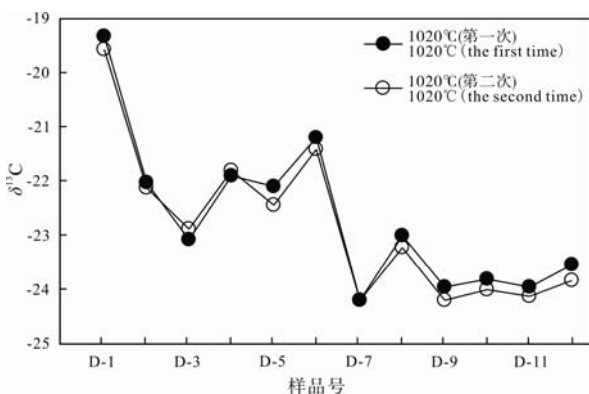


图6 含石膏样品在 1020℃氧化条件下两次分析结果

Fig. 6 Two analytical results of gypsum-bearing samples at 1020℃

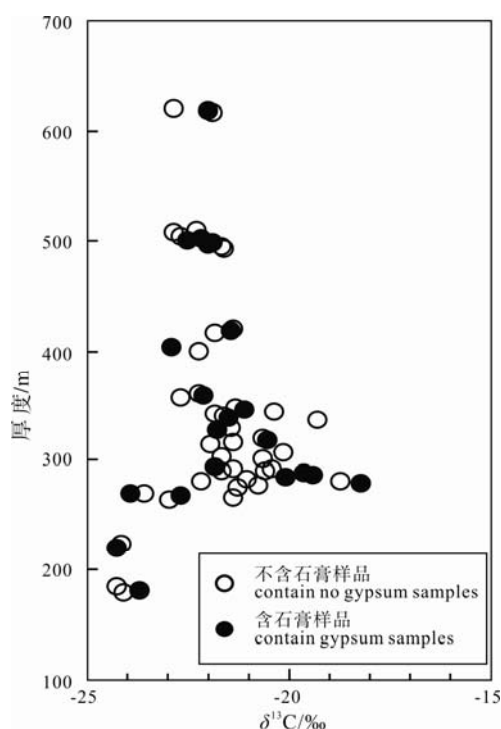


图7 含石膏样品与相邻不含石膏样品分析结果对比

Fig. 7 Comparison of analytical results between gypsum-bearing samples and adjacent samples with no gypsum

4 结论

通过对早新生代沉积物有机碳同位素实验中可能影响其 $\delta^{13}\text{C}$ 值的因素进行系统研究, 得出以下初步结论:

1) 不同材质仪器对于结果的影响: PC 离心管在低温环境下分解的有机质很少, 对有机碳同位素测定无影响, 可以使用 PC 离心管这一材质进行有机碳同位素的前处理实验, 与利用玻璃烧杯的结果没有差别, 并且能够提高前处理的效率。

2) 不同测试技术对于结果的影响: 在线技术结

果整体比离线技术高 2‰~4‰, 仪器环境、氧化温度和人为误差的叠加作用共同导致了结果的偏差, 其中氧化温度是导致老地层样品有机碳同位素比值产生偏差的主要因素, 对于不同的样品, 要根据实际情况进行有针对性的试验, 不能一概而论。

3) 同一仪器不同氧化温度对结果的影响: 1020℃的氧化温度条件下, 平行样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值重现性较好, 该温度能使早新生代地层中的样品完全氧化达到稳定状态。850℃的氧化温度不能使老地层中的样品完全氧化, 平行样品结果的重现性较差, 说明样品氧化没有达到稳定状态。两者偏差幅度差异的原因可能是成岩作用的强度不同、矿物成分和岩性的差别造成的。

4) 虽然含石膏样品在加热过程中产生的水汽会对仪器测试环境产生一定的影响, 但是只要及时清理水阱, 人为使水汽的影响降到最低, 同样可以对其有机碳同位素进行分析, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值还是比较可靠的。

5) 通过对早新生代地层中沉积岩有机碳同位素的研究, 讨论了可能影响 $\delta^{13}\text{C}$ 值的一些因素, 为有机碳同位素扩展到早新生代甚至更老时代地层提供一定的实验基础, 然而许多不确定因素会导致老地层中 $\delta^{13}\text{C}$ 值产生偏差, 合理可靠的实验条件以及成岩作用、矿物成分和岩性、区域沉积环境等对 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响还有待进一步研究。

参考文献:

- 曹蕴宁, 刘卫国, 宁有丰, 张庆乐, 王政. 2005a. 土壤有机碳同位素样品制备过程的影响因素讨论[J]. 地球化学, 34(4): 395-403.
- 曹蕴宁, 刘卫国, 宁有丰, 张庆乐, 王政. 2005b. 氧化条件对样品有机碳同位素测定的影响因素讨论[J]. 地球学报, 26(增刊): 55-56.
- 陈锦石, 陈文正. 1983. 碳同位素地质学概论[M]. 北京: 地质出版社: 1-5.
- 楚雪蕾. 1996. 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, 15(4): 259-262.
- 杜伟伟, 谭富文, 陈明. 2004. 西藏伦坡拉盆地沉积特征分析及油气地质分析[J]. 沉积与特提斯地质, 24(4): 46-54.
- 段毅, 罗斌杰. 1998. 深海现代沉积有机质碳同位素组成变化的古气候证据[J]. 海洋地质与第四纪地质, 18(4): 53-58.
- 方小敏, 宋春晖, 戴霜, 朱迎堂, 高军平, 张伟林. 2007. 青藏高原东北部阶段性变形隆升: 西宁、贵德盆地高精度磁性地层

- 和盆地演化记录[J]. 地学前缘, 14(1): 230-242.
- 郭正堂, 吴海斌, 魏建晶, 姜文英, 赵希涛. 2001. 用古土壤有机质碳同位素探讨青藏高原东南缘的隆升幅度[J]. 第四纪研究, 21(5): 392-398.
- 韩家懋, 王国安, 刘东生. 2002. C₄ 植物的出现与全球环境变化[J]. 地学前缘, 9(1): 233-243.
- 何勇, 秦大河, 任贾文, 李凤霞. 2004. 塬堡全新世黄土剖面有机质碳同位素的气候记录[J]. 地球化学, 33(2): 178-184.
- 林本海, 刘荣谟. 1992. 最近 800 ka 黄土高原夏季风变迁的稳定同位素证据[J]. 科学通报, 37(18): 1691-1693.
- 刘东生, 郭正堂, 吴乃琴, 吕厚远. 1994. 史前黄土高原的自然植被景观——森林还是草原?[J]. 地球学报, 25(3-4): 226-234.
- 刘卫国, 宁有丰, 安芷生, 吴振海, 鹿化煜, 曹蕴宁. 2002. 黄土高原现代土壤和古土壤有机碳同位素对植被的响应[J]. 中国科学(D 辑), 32(10): 830-836.
- 马立祥, 张二华, 鞠俊成, 雷清亮, 邹家健. 1996. 西藏伦坡拉盆地第三系沉积体系域基本特征[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 21(2): 174-178.
- 饶志国, 陈发虎, 曹洁, 张平中, 张平宇. 2005. 黄土高原西部地区末次冰期和全新世有机碳同位素变化与 C₃/C₄ 类型转换研究[J]. 第四纪研究, 25(1): 107-114.
- 沈吉, 吴瑞金, 安芷生. 1998. 大布苏湖沉积剖面有机碳同位素特征与古环境[J]. 湖泊科学, 10(3): 8-12.
- 王国安, 韩家懋, 刘东生. 2003. 中国北方黄土区 C₃ 草本植物同位素组成研究[J]. 中国科学(D 辑), 33(6): 550-556.
- 王金权. 2005. 样品预处理对有机碳同位素分析结果的影响[J]. 古生物学报, 44(3): 472-477.
- 王旭, 张福松, 丁仲礼. 2006. EA-Conflo-IRMS 联机系统的燃烧转化率漂移及其对氮、碳同位素比值测定的影响[J]. 质谱学报, 27(2): 104-109.
- 吴敬禄, 王苏民, 沈吉. 1996. 湖泊沉积物有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 所揭示的环境气候信息[J]. 湖泊科学, 8(2): 113-118.
- 吴夏, 黄俊华, 白晓, 王友珍. 2008. 沉积岩总有机质碳同位素分析的前处理影响[J]. 地球学报, 29(6): 677-683.
- 徐丽. 2008. 西宁盆地古近纪沉积物颜色、磁化率特征及其古环境意义[D]. 兰州: 兰州大学.
- 杨桂芳, 黄俊华, 谢树成, 胡超涌, 戴晴, 葛之亮. 2008. 天目山泥炭有机碳同位素特征及其古环境意义[J]. 地球学报, 29(6): 778-782.
- 杨涛, 蒋少涌, 赖鸣远, 杨兢红, 凌洪飞, 吴能友, 黄永祥, 刘坚, 陈道华. 2005. 海洋沉积物孔隙水中溶解无机碳(DIC)的碳同位素分析方法[J]. 地球学报, 26(增刊): 51-52.
- 张恩楼, 沈吉, 夏威夷, 朱育新, 王苏民. 2002. 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, 22(2): 105-108.
- 张平中, 王先彬, 陈践发, 李春园, 王苏民. 1995. 青藏高原若尔盖盆地 RH 孔沉积有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和氢指数记录[J]. 中国科学(B 辑), 25(6): 631-638.
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社: 30-35.
- 郑永飞, 龚冰, 王峥荣, 李一良, 杨晓勇. 1999. 岩石中碳同位素比值的 EA-MS 测定及其地球化学应用[J]. 地质论评, 45(5): 529-538.

References:

- CAO Yun-ning, LIU Wei-guo, NING You-feng, ZHANG Qing-le, WANG Zheng. 2005a. Effects of soil sample preparation process on $\delta^{13}\text{C}$ of organic matter[J]. Geochimica, 34(4): 395-403(in Chinese with English abstract).
- CAO Yun-ning, LIU Wei-guo, NING You-feng, ZHANG Qing-le. 2005b. A discussion on the effects of oxidation conditions on $\delta^{13}\text{C}$ of organic matter[J]. Acta Geoscientica Sinica, 26(S1): 55-56(in Chinese with English abstract).
- CERLING T E. 1984. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate[J]. Earth and Planetary Science Letters, 71(2): 229-240.
- CHEN Fa-hu, RAO Zhi-guo, ZHANG Jia-wu, JIN Ming, MA Jian-ying. 2006. Variations of organic carbon isotopic composition and its environmental significance during the Last Glacial on Western Chinese Loess Plateau[J]. Chinese Science Bulletin, 51(13): 1593-1602.
- CHEN Jin-shi, CHEN Wen-zheng. 1983. Carbon isotope overview of Geology[M]. Beijing: Geological Publishing House: 1-5(in Chinese).
- CHU Xue-lei. 1996. A new method of rapid measurement for C, N and S Isotope ratios — On-line analytical method of EA-IRMS[J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry, 15(4): 259-262(in Chinese with English abstract).
- DAI S, FANG X M, DUPONT-NIVET G, SONG C H, GAO J P, KRIJGSMAN W, LANGEREIS C, ZHANG W L. 2006. Magnetostratigraphy of Cenozoic sediments from the Xining Basin: Tectonic implications for the northeastern Tibetan Plateau[J]. Journal of Geophysical Research, 111: B11102.
- DODD J R, STANTON R J. 1981. Paleocology: concepts and applications[M]. New York: Wiley Interscience: 160-164.
- DU Bai-wei, TAN Fu-wen, CHEN Ming. 2004. Sedimentary fea-

- tures and Petroleum Geology of the Lunpola Basin, Xizang[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 24(4): 46-54(in Chinese with English abstract).
- DUAN Yi, LUO Bin-jie. 1998. Palaeoclimate evidence for carbon isotopic changes of organic matters in modern Deep sea sediments[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 18(4): 53-58(in Chinese with English abstract).
- EDWARDS T W D, GRAF W, TRIMBORN P, STICHLER W, LIPP J, PAYER H D. 2000. $\delta^{13}\text{C}$ response surface resolves humidity and temperature signals in trees[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64(2): 161-167.
- FANG Xiao-min, SONG Chun-hui, DAI Shuang, ZHU Ying-tang, GAO Jun-ping, ZHANG Wei-lin. 2007. Cenozoic deformation and uplift of the NE Qinghai-Tibet Plateau: evidence from high-resolution magnetostratigraphy and basin evolution[J]. Earth Science Frontiers, 14(1): 230-242(in Chinese with English abstract).
- FOX D L, KOCH P L. 2003. Tertiary history of C_4 biomass in the Great Plains, USA[J]. Geology, 31(9): 809-812.
- GLESEMANN A, JAEGER H J, NORMAN A L, KROUSE H R, BRAND W A. 1994. Online sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer[J]. Analytical Chemistry, 66(18): 2816-2819.
- GU Zhao-yan, LIU Qiang, XU Bing, HAN Jia-mao, YANG Shi-ling, DING Zhong-li, LIU Tung-sheng. 2003. Climate as the dominant control on C_3 and C_4 plant abundance in the Loess Plateau: Organic carbon isotope evidence from the last glacial-interglacial Loess-soil sequences[J]. Chinese Science Bulletin, 48(12): 1271-1276.
- GUO Zheng-tang, WU Hai-bin, WEI Jian-jing, JIANG Wen-ying, ZHAO Xi-tao. 2001. Tentative estimate of the southeast margin uplift of Qinghai-Xizang Plateau using organic carbon isotope composition of paleosols[J]. Quaternary Sciences, 21(5): 392-398(in Chinese with English abstract).
- HAN Jia-mao, WANG Guo-an, LIU Dong-sheng. 2002. Appearance of C_4 Plants and global changes[J]. Earth Science Frontiers, 9(1): 233-243(in Chinese with English abstract).
- HE Yong, QIN Da-he, REN Jia-wen, LI Feng-xia. 2004. Climatic significance of $\delta^{13}\text{C}$ record of organic matters in the paleosol from the Yuanbao Holocene profile, Gansu Province[J]. Geochimica, 33(2): 178-184(in Chinese with English abstract).
- KUMP L R, ARTHUR M A. 1999. Interpreting carbon isotope excursion: Carbonates and organic matter[J]. Chemical Geology, 161(1-3): 181-198.
- KUYPERS M M M, PANCOST R D, DAMSTÉJ S S. 1999. A Large and abrupt fall in atmospheric CO_2 concentration during Cretaceous times[J]. Nature, 399(6734): 342-345.
- LIN Ben-hai, LIU Rong-mo. 1992. Stable isotopic evidence of the summermonsoon evolution during the last 800 ka in Chinese Loess Plateau[J]. Chinese Science Bulletin, 37(18): 1691-1693(in Chinese).
- LIU Dong-sheng, GUO Zheng-tang, WU Nai-qin, LU Hou-yuan. 1994. Prehistoric vegetation on the Loess Plateau: Steppe or forest?[J]. Acta Geoscientia Sinica, 15(3-4): 226-234(in Chinese with English abstract).
- LIU W G, AN Z S, ZHOU W J, HEAD M J, CAI D L. 2003. Carbon Isotope and C/N ratios of suspended matter in rivers: An indicator of seasonal change in C_3/C_4 vegetation[J]. Applied Geochemistry, 18(8): 1241-1294.
- LIU Wei-guo, NING You-feng, AN Zhi-sheng, WU Zheng-hai, LU Hua-yu, CAO Yun-ning. 2005. Carbon isotopic composition of modern soil and paleosol as a response to vegetation change on the Chinese Loess Plateau[J]. Science in China (Earth Sciences), 48(1): 93-99.
- LIU Wei-guo, YANG Hong, CAO Yun-ning, NING You-feng, LI Li, ZHOU Jie, AN Zhi-sheng. 2005. Did an extensive forest ever develop on the Chinese Loess Plateau during the past 130 ka?: A test using soil carbon isotopic signatures[J]. Applied Geochemistry, 20(3): 519-527.
- MA Li-xiang, ZHANG Er-hua, JU Jun-cheng, LEI Qing-liang, ZOU Jia-jian. 1996. Basin characteristics of paleogene deposition systems tract in Lunpola Basin, Xizang[J]. Earth Science--Journal of China Univeisity of Geosciences, 21(2): 174-178(in Chinese with English abstract).
- DES MARAIS D J, STRAUSS H, SUMMONS R E, HAYES J M. 1992. Carbon isotope evidence for the stepwise oxidation of the Proterozoic environment[J]. Nature, 359(6396): 605-609.
- MIDWOOD A J, BOUTTON T W. 1998. Soil carbonate decomposition by acid has little effect on $\delta^{13}\text{C}$ of organic matter[J]. Soil Biology and Biochemistry, 30(10-11): 1301-1307.
- POPP B N, PAREKH P, TILBROOK B, BIDIGARE R R, LAWS E A. 1997. Organic carbon $\delta^{13}\text{C}$ variations in sedimentary rocks as chemostratigraphic and paleoenvironmental tools[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 132(1-4): 119-132.
- QUADE J, CERLING T E. 1995. Expansion of C_4 grasses in the

- Late Miocene of Northern Pakistan: Evidence from Stable Isotopes in Paleosols[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 115(1-4): 91-116.
- RAO Zhi-guo, CHEN Fa-hu, CHAO Jie, ZHANG Ping-zhong, ZHANG Ping-yu. 2005. Variation of soil organic carbon isotope and C_3/C_4 vegetation type transition in the western Loess Plateau during the last glacial and holocene periods[J]. *Quaternary Sciences*, 25(1): 107-114(in Chinese with English abstract).
- ROWLEY D B, CURRIE B S. 2006. Palaeo-altimetry of the late Eocene to Miocene Lunpola Basin, central Tibet[J]. *Nature*, 439(7077): 677-681.
- SCHUBERT C J, NIELSEN B. 2000. Effects of decarbonation treatments on $\delta^{13}C$ values in marine sediments[J]. *Marine Chemistry*, 72(1): 55-59.
- SHEN Ji, WU Rui-jin, AN Zhi-sheng. 1998. Characters of the organic $\delta^{13}C$ and paleoenvironment in the section of Dabusu Lake[J]. *Journal of Lake Science*, 10(3): 8-12(in Chinese with English abstract).
- TAO F X, AUCOUR A M, SHEPPARD S M F, LIU C Q, LENG X T, WANG S L, LIU G S, XU W B. 2001. Evaluation of the sealed-tube low-temperature combustion method for the $^{13}C/^{12}C$ and $^2H/^1H$ ratio determinations of cellulose nitrate[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 19(11): 1089-1096.
- WANG Guo-an, HAN Jia-mao, LIU Dong-sheng. 2003. The carbon isotope composition of C_3 Herbaceous plants in Loess Area of Northern China[J]. *Science in China (Series D)*, 46(10): 1069-1076.
- WANG H, AMBROSE S H, LIU C L J, FOLLMER L R. 1997. Paleosol stable isotope evidence for early hominid occupation of East Asian temperate environments[J]. *Quaternary Research*, 48(2): 228-238.
- WANG Jin-quan. 2005. Sample-pretreatment effects on analytical results of organic C-isotopes[J]. *Acta Palaeontologica Sinica*, 44(3): 472-477(in Chinese with English abstract).
- WANG Xu, ZHANG Fu-song, DING Zhong-li. 2006. Changes in the combustion transformation capability of EA-Conflo-IRMS and Their Impacts on Nitrogen and Carbon isotope ratio measurement[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 27(2): 104-109(in Chinese with English abstract).
- WU Jing-lu, WANG Su-min, SHEN Ji. 1996. Informations of climate and environment deduced from the organic matters $\delta^{13}C$ of lacustrine Sediments[J]. *Journal of Lake Sciences*, 8(2): 113-118(in Chinese with English abstract).
- WU Xia, HUANG Jun-hua, BAI Xiao, WANG You-zhen. 2008. Sample-pretreatment effects on analytical results of total organic carbon isotopes in sedimentary rocks[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 29(6): 677-683(in Chinese with English abstract).
- XU Li. 2008. The color and magnetic susceptibility records and palaeoenvironmental change in Xining Basin of Paleogene[D]. Lanzhou: Lanzhou University(in Chinese with English abstract).
- YANG Gui-fang, HUANG Jun-hua, XIE Shu-cheng, HU Chao-yong, DAI Qing, GE Zhi-liang. 2008. Organic carbon isotopic characteristics and their paleoenvironmental implications: A case study of the Tianmushan Peat bog[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 29(6): 778-782(in Chinese with English abstract).
- YANG Tao, JIANG Shao-yong, LAI Ming-yuan, YANG Jing-hong, LING Hong-fei, WU Neng-yong, HUANG Yong-xiang, LIU Jian, CHEN Dao-hua. 2005. An analytical method for carbon isotopic composition of dissolved inorganic carbon (DIC) in pore Waters from marine sediments[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 26(S1): 51-52(in Chinese with English abstract).
- ZHANG En-lou, SHEN Ji, XIA Wei-lan, ZHU Yu-xin, WANG Su-min. 2002. Environmental records from organic carbon and its isotope of Qinghai Lake sediment[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 22(2): 105-108(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Ping-zhong, WANG Xian-bin, CHEN Jian-fa, LI Chun-yuan, WANG Su-ming. 1995. $\delta^{13}C$ values and Hydrogen index records in sediment organic matter of RH core of Zoig Basin Eastern Qing-zang (Tibet) Plateau and their environmental significance[J]. *Science in China (Series B)*, 25(6): 631-638(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Yong-fei, CHEN Jiang-feng. 2000. Stable isotope geochemistry[M]. Beijing: Science Press: 30-35(in Chinese).
- ZHENG Yong-fei, GONG Bing, WANG Zheng-rong, LI Yi-liang, YANG Xiao-yong. 1999. EA-MS online analysis of both carbon concentration and isotopic ratio of silicate rocks and its geological applications[J]. *Geological Review*, 45(5): 529-538(in Chinese with English abstract).