

彭亚君,王玉珏,刘东艳,等. 酸化过程对海洋沉积物中有机碳同位素分析的影响[J]. 海洋学报, 2015, 37(12): 85—92, doi: 10. 3969/j. issn. 0253-4193. 2015. 12. 009

Peng Yajun, Wang Yujue, Liu Dongyan, et al. Acid treatment effects on the carbon stable isotope values of marine sediments[J]. Haiyang Xuebao, 2015, 37(12): 85—92, doi: 10. 3969/j. issn. 0253-4193. 2015. 12. 009

酸化过程对海洋沉积物中有机碳同位素分析的影响

彭亚君^{1,2}, 王玉珏¹, 刘东艳^{1*}, 唐丹玲³

(1. 中国科学院 烟台海岸带研究所 海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东 烟台 264003; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院 南海海洋研究所 热带海洋环境动力学重点实验室, 广东 广州 510000)

摘要: 海洋沉积物中有机碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)可以示踪海洋生态系统中有机质来源,对环境研究具有重要意义。分析沉积物中有机物的 $\delta^{13}\text{C}$,需要对样品进行酸化,以去除无机碳的影响。由于不同来源的沉积物中无机碳的含量和组份存在差异,需要针对样品性质,优化酸化处理过程。本研究分别选取了无机碳含量不同的温带与热带河口、海湾沉积物样品,比较了3种不同酸化过程对有机物 $\delta^{13}\text{C}$ 分析的影响。研究表明:方法1(酸洗法)中6% H_2SO_3 和1 mol/L H_3PO_4 对无机碳含量较高的热带河口、海湾样品去除效率较低,而2 mol/L HCl去除无机碳酸盐的效果较理想。方法2(酸蒸法)并不适用于无机碳含量较高的热带河口、海湾样品;而对于无机碳含量相对较低的温带河口、海湾样品,9 h酸蒸较为适宜。方法3(非原位酸洗)的结果较方法1和方法2偏正,表明其对含 ^{13}C 丰富的有机组分破坏较小,且方法3中残留的酸对 $\delta^{13}\text{C}$ 的分析没有影响。因此,方法3是去除海洋沉积物中无机碳较理想的方法。

关键词: 有机碳同位素;酸化处理;沉积物;无机碳

中图分类号:P736.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4193(2015)12-0085-08

1 引言

陆源与海源有机碳在近岸海域与河口呈混合状态,识别其来源对研究生物地球化学过程具有重要意义^[1-3]。沉积物中有机碳同位素分析($\delta^{13}\text{C}$)是示踪有机质来源的重要手段之一,已得到广泛应用^[2-4]。其原理是基于陆源与海源自生有机碳的终端不同,分别来源于 CO_2 ($\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$)和 HCO_3^- ($\delta^{13}\text{C} = 1\text{‰}$)^[1]。沉积物中 $\delta^{13}\text{C}$ 范围多为 $-6\text{‰} \sim -35\text{‰}$;典型的陆源 C_3 植物多为 $-23\text{‰} \sim -30\text{‰}$, C_4 植物多为 -13‰

($-9\text{‰} \sim -17\text{‰}$);典型的海洋浮游植物约为 -22‰ ($-17\text{‰} \sim -24\text{‰}$)^[4-5]。海洋沉积物中的碳存在有机和无机两种形式,无机碳主要以碳酸盐的形式存在^[6-7],含 ^{13}C 丰富的无机碳酸盐,会导致 $\delta^{13}\text{C}$ 值显著偏正,影响对有机碳来源的判断^[8]。因此,海洋沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 分析前,必需进行酸化处理以去除无机碳的影响^[9]。

在样品酸化过程中,一方面要保证无机碳酸盐完全去除,另一方面要避免有机物被氧化,挥发或分馏,以及酸溶性有机物的流失^[10]。目前,常用的方法包

收稿日期:2015-06-01;修订日期:2015-09-09。

基金项目:中国科学院战略先导研究项目(XDA11020405);国家自然科学基金面上项目(41376121);山东省自然科学基金杰出青年基金项目(JQ201414)。

作者简介:彭亚君(1987—),女,四川省巴中市人,博士研究生,主要从事海洋生态学研究。E-mail: yjpeng0916@163.com

*通信作者:刘东艳,研究员,主要从事海洋藻类生态学研究。E-mail: dyliu@yic.ac.cn

括酸洗法、酸蒸法和原位酸洗法^[11-12]。酸洗法是指用非氧化性酸性溶液(常用的有 HCl、H₂SO₃ 和 H₃PO₄)去除样品中的无机碳酸盐,然后用 Mill-Q 水洗至中性,减少对仪器的影响,但在洗至中性的过程中可能导致部分酸溶性有机碳流失^[9]。酸蒸法是将适量样品放于银杯中,用 Mill-Q 水浸润后,置于盐酸蒸汽中去除无机碳酸盐,并避免酸溶性有机碳的流失,但较强的酸性环境会破坏样品中较易分解的有机组份^[11,13]。原位酸洗法是对银杯中适量的样品,逐步增加非氧化性酸的滴加体积,直至无机碳酸盐完全去除,该方法可以避免酸溶性有机碳的流失以及高浓度的酸性环境对有机质的破坏。但是,原位酸洗法和酸蒸法对无机碳去除效率较低,尤其是对白云石和菱铁矿,并且生成的氯化物会对仪器产生影响^[7]。除上述常用方法外,部分实验室用非原位酸洗法(如法国 Littoral Environment et Sociétés (LIENSs)-UMR7266 实验室)。非原位酸洗法是称取适量样品于玻璃小瓶中,采取从低浓度开始,加入完全去除样品中无机碳酸

盐的酸,该方法对无机碳去除效率较高,但因未对多余的酸进行处理,样品中的残留酸可能会影响 $\delta^{13}\text{C}$ 的分析。鉴于不同酸化方法存在的优势和劣势,需要针对不同沉积物选择不同的酸化方法。

国外学者利用不同的酸以及不同酸化方式,对不同类型的沉积物进行了处理,发现酸化结果与沉积物中无机碳含量的高低以及无机碳酸盐的类型(方解石、文石和菱铁矿等)显著相关^[11-12,14]。研究表明,我国近海海域沉积物中无机碳酸盐矿物主要为方解石和文石,但不同海区两种组分所占比例有所不同,且总无机碳含量存在差异,大亚湾(南海)较低,而长江口(东海)相对较高(表 1),然而,国内学者对不同海洋沉积物酸化方法缺乏优化研究。因此,本研究分别选取了无机碳含量差异显著的温带与热带河口、海湾海洋沉积物样品,比较了 3 种不同酸化方法(酸洗法、酸蒸法和非原位酸洗法)对有机碳同位素分析的影响,期望为我国海洋沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 分析提供更为合理、可靠的前处理方法。

表 1 我国近海海域沉积物中无机碳含量

Tab. 1 Content of inorganic carbon in the coastal marine sediments, China

研究区域	类型	无机碳含量/%	主要碳酸盐矿物	参考文献
渤海湾(渤海)	沉积物	0.14~0.92	方解石、文石	[15]
四十里湾(渤海)	沉积物	0.52~1.20	方解石、文石	[16]
胶州湾(黄海)	沉积物	0.67~1.03	方解石、文石	[17]
长江口(东海)	沉积物	0.93~1.23	方解石、文石	[17]
大亚湾(南海)	沉积物	0.21~0.47	方解石、文石	[16]

2 实验方法

2.1 样品选取及相关信息

本研究选取了 4 个来源于澳大利亚热带河口、海湾的高无机碳含量样品,以及 6 个来源于我国温带河口、海湾的低无机碳含量样品,将样品冷冻干燥,用玛

瑙研钵研磨混匀后用大进样量元素分析仪(德国 Elementar 公司,型号:Vario MACRO cube)对碳含量进行分析。称取约 150 mg 原样测定总碳,称取约 150 mg 酸化后的样品(酸洗法,详细步骤见 2.2)测定有机碳。无机碳的含量为总碳与有机碳之差。详细信息见表 2。

表 2 所选样品中有机碳(organic carbon, OC)和无机碳(inorganic carbon, IC)含量

Tab. 2 Content of organic carbon (OC) and inorganic carbon (IC) in the sediment samples

样品名称	样品来源	经纬度	有机碳含量/%	无机碳含量/%
CB1	澳大利亚热带海湾	32°08'15.9"S	0.319	6.22
	Cygnet Bay	115°43'51.06"E		
CB2	澳大利亚热带海湾	32°08'15.9"S	0.486	4.723
	Cygnet Bay	115°43'51.06"E		

续表 2

样品名称	样品来源	经纬度	有机碳含量/%	无机碳含量/%
KGR1	澳大利亚热带河口 King George River	13°55'26.4"S 127°19'13.8"E	0.679	4.072
KGR2	澳大利亚热带河口 King George River	13°55'26.4"S 127°19'13.8"E	0.859	3.031
YRE1	黄河口潮间带 米草区	38°01'13.39"N 118°58'25.20"E	0.257	1.272
YRE2	黄河口	38°02'16.0"N 119°23'35"E	0.372	1.169
YRE3	黄河口潮间带 碱蓬区	37°32'39.51"N 118°55'43.06"E	0.455	0.891
SYS	南黄海	33°59'55.02"N 123°35'06"E	0.722	0.47
SSLB	我国温带海湾 四十里湾	37°32'31.80"N 121°28'57.07"E	0.572	0.413
JZB	我国温带海湾 胶州湾	36°09'42.84"N 120°20'49.74"E	0.868	0.052

2.2 样品酸化

方法 1: 酸洗法

称取约 1 g 样品于 15 mL 聚丙烯离心管中, 每个样品 3 个平行样, 分别加入 10 mL 2 mol/L HCl、6% H₂SO₃ 和 1 mol/L H₃PO₄, 充分摇匀后, 超声 2 min, 然后静置 24 h, 其间应摇匀样品 2~3 次, 使其充分反应。24 h 后离心倒出上清液, 再加入 10 mL Mill-Q 水, 摇匀离心, 重复以上水洗步骤直至用 pH 试纸检测溶液为中性。将样品冷冻干燥后, 在玛瑙研钵中研磨使其均质化。精确称取适量样品于锡舟中压实包样, 上机测试。

方法 2: 酸蒸法

该实验主要参考 Harris 等^[9]和 Komada 等^[18]的研究结果, 将最短和最长时间分别设定为 6 h 和 48 h。称取适量样品于银杯中, 放入 96 孔板, 每个样品 3 个平行样。先在每个银杯中滴加 50 μL Mill-Q 水, 浸润样品, 以使样品能够充分接收酸蒸汽。大约 50 mL 浓盐酸 (37% HCl) 倒入准备好的玻璃烧杯中, 放在干燥器的底部, 将 96 孔板放在干燥器内, 置于通风橱中。分别在 6 h、9 h、12 h、15 h、18 h、24 h、30 h 和 48 h 将样品依次取出 60°C 烘干, 用锡舟将银杯一起压实包样, 上机测试。

方法 3: 非原位酸洗

称取样品约 80~100 mg 于玻璃小瓶中, 先加入 1 mL 0.5 mol/L HCl, 轻轻晃动, 使无机碳酸盐与 HCl 充分反应, 根据沉积物中无机碳的含量确定添加 HCl 的浓度 (如: 1 mol/L, 2 mol/L), 直到瓶内无气泡产生, 使加入的盐酸将沉积物中的无机碳完全去除, 然后将样品超声, 超声好的样品 60°C 烘干。烘干后的样品加入 1 mL Mill-Q 水, 同时冲洗玻璃瓶内壁, 晃动均匀并超声, 然后冷冻干燥。干燥后在玛瑙研钵中研磨使其均质化。精确称取适量样品于锡舟中压实包样, 上机测试。

2.3 样品同位素分析

本研究中的样品 δ¹³C 分析由气体稳定同位素质谱 (美国 Thermo Fisher 公司, 型号: MAT 253) 测定, 仪器的精度小于 0.2‰。样品 δ¹³C (‰) 是相对于国际标准物质 PDB (Pee Dee Belemnite), 其表达如下:

$$\delta^{13}C = (R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}} - 1) \times 10^3, \quad (1)$$

式中, $R_{\text{样品}}$ 指样品的碳同位素比值 (¹³C/¹²C), $R_{\text{标准}}$ 指标样的碳同位素比值 (¹³C/¹²C)。

2.4 数据分析

本研究的数据分析方法主要是单因素方差分析 (ANOVA), 在 α=0.05 的显著性水平下, 如果 $p >$

0.05, 表明不存在显著差异。所涉及数据用 SPSS16.0 分析处理, 图表在 SigmaPlot12.5 中完成。

3 结果与讨论

3.1 酸洗法中酸种类的影响

酸洗法因对仪器影响小, 在国内应用最为广泛。因此, 本研究选取了 3 种不同酸 2 mol/L HCl、6% H₂SO₃ 和 1 mol/L H₃PO₄ 进行处理。结果表明: 对于无机碳含量较高的澳大利亚样品, 用 2 mol/L HCl、6% H₂SO₃ 和 1 mol/L H₃PO₄ 处理后 $\delta^{13}\text{C}$ 的范围分别为 -19.28‰ ~ -21.46‰、-3.06‰ ~ -16.63‰ 和 -3.62‰ ~ -18.53‰ (图 1)。比较发现, 6% H₂SO₃ 和 1 mol/L H₃PO₄ 酸洗后的结果偏正于海洋沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 的范围, 而 2 mol/L HCl 酸洗的结果更符合海洋沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 特征。可能是由于 6% H₂SO₃ 和 1 mol/L H₃PO₄ 对菱铁矿和白云石的去除效率较低^[19], 比如白云石需要在 70℃ 高温下才能溶解^[8], 故难以去除样品中的无机碳酸盐, 而 HCl 对不同类型的无机碳酸盐去除效率都很高^[20]。

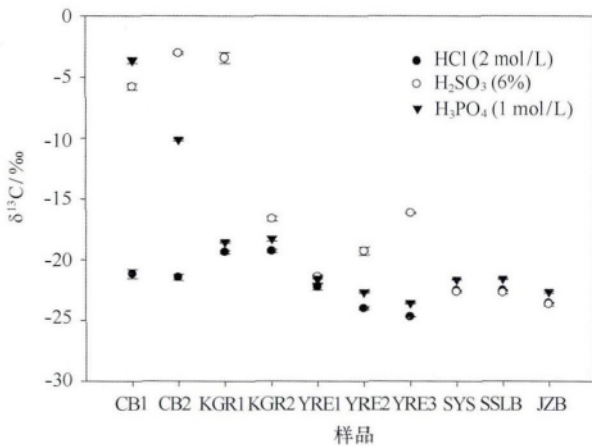


图 1 3 种不同酸洗后 (2 mol/L HCl、6% H₂SO₃ 和 1 mol/L H₃PO₄) 沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 的测定结果比较

Fig. 1 Comparison of $\delta^{13}\text{C}$ values using three acid solutions (2 mol/L HCl, 6% H₂SO₃ and 1 mol/L H₃PO₄) treatment

对于无机碳含量较低的我国温带河口、海湾样品, 除了 6% H₂SO₃ 酸洗的样品 YRE2 (-19.28‰) 和 YRE3 (-16.63‰) 的 $\delta^{13}\text{C}$ 结果异常外, ANOVA 分析表明其余样品 3 种酸洗后 $\delta^{13}\text{C}$ 的结果差异并不显著 ($p > 0.05$), 范围为 -21‰ ~ -24‰, 与其他学者在邻近区域的研究结果一致^[21-22]。酸洗法的研究结果表明, 6% H₂SO₃ 和 1 mol/L H₃PO₄ 去除无机碳酸盐的效率较低, 对于无机碳含量较高的样品并不适

合; 而 2 mol/L HCl 去除无机碳效率高且稳定性最好, 适用于不同无机碳含量的海洋沉积物, 这与 Kennedy 等^[8] 研究结果一致。

3.2 酸蒸法中酸蒸时间的影响

图 2 给出了不同酸蒸时间下 (6~48 h), 样品 $\delta^{13}\text{C}$ 的测定结果。结果表明: 除样品 KGR2 外, 其余样品均随酸蒸时间的增加, $\delta^{13}\text{C}$ 值表现出 3 个阶段: 逐渐偏负、相对稳定、突然偏负 (图 2)。对于无机碳含量较高的澳大利亚样品, 6~15 h 酸蒸后, $\delta^{13}\text{C}$ 值逐渐偏负约 1‰, 表明样品中的无机碳酸盐正逐渐被去除; 15~24 h 酸蒸后, $\delta^{13}\text{C}$ 值变化幅度小于 0.5‰, 表明样品中的无机碳酸盐已经完全去除, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 -23.7‰ ~ -26.8‰; 24 h 酸蒸后, $\delta^{13}\text{C}$ 值突然偏负约 2‰ ~ 3‰, 且样品平行性较差。这可能是由于较强的酸性环境破坏样品中较易分解的有机组分, 以酸蒸汽的形式挥发^[11,13]; 或者是由于酸蒸时间过长导致 C 被污染^[15]。

对于无机碳含量相对较低的我国温带河口、海湾样品, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 变化的 3 个阶段表现为: 6~9 h 逐渐偏负约 1‰; 9~15 h 相对稳定 (样品 SSLB 12~15 h 相对稳定), $\delta^{13}\text{C}$ 值变化幅度小于 0.3‰, 范围为 -21.3‰ ~ -24.9‰; 15 h 后, 尤其是 18 h 后, 突然偏负约 2‰ ~ 3‰, 且不稳定。酸蒸法的研究结果表明, 酸蒸时间超过 24 h, 会导致 $\delta^{13}\text{C}$ 分析结果显著偏负, 这与 Komada 等^[18] 研究结果一致。对于无机碳含量较高的澳大利亚样品, 15 h 酸蒸较为合理, 而对于无机碳含量相对较低的我国温带河口、海湾样品, 9 h 酸蒸较为适宜。

3.3 非原位酸洗法结果

由于 KGR1、KGR2、YRE1 和 YRE3 样品量不足, 本研究只对其余 6 个样品进行了方法 3 (非原位酸洗) 处理。该方法采取直接滴加盐酸的方法去除无机碳酸盐, 同时在酸化过程中可以观察玻璃小瓶内的反应情况, 以判断无机碳是否完全去除。在操作过程中, 采取从低浓度开始, 加入刚好去除样品中无机碳酸盐的酸体积, 减少样品中的残留酸。表 3 为样品测定结果, 与海洋沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 的范围相吻合。

3.4 3 种酸化方法的比较

根据 3.1、3.2 和 3.3 的优化结果, 将方法 1 中 2 mol/L HCl 酸洗的结果, 方法 2 中 15 h (澳大利亚温带河口、海湾海洋沉积物样品) 和 9 h (我国温带河口、海湾海洋沉积物样品) 酸蒸后的结果与方法 3 的结果进行了对比 (图 3)。对于无机碳含量较高的澳

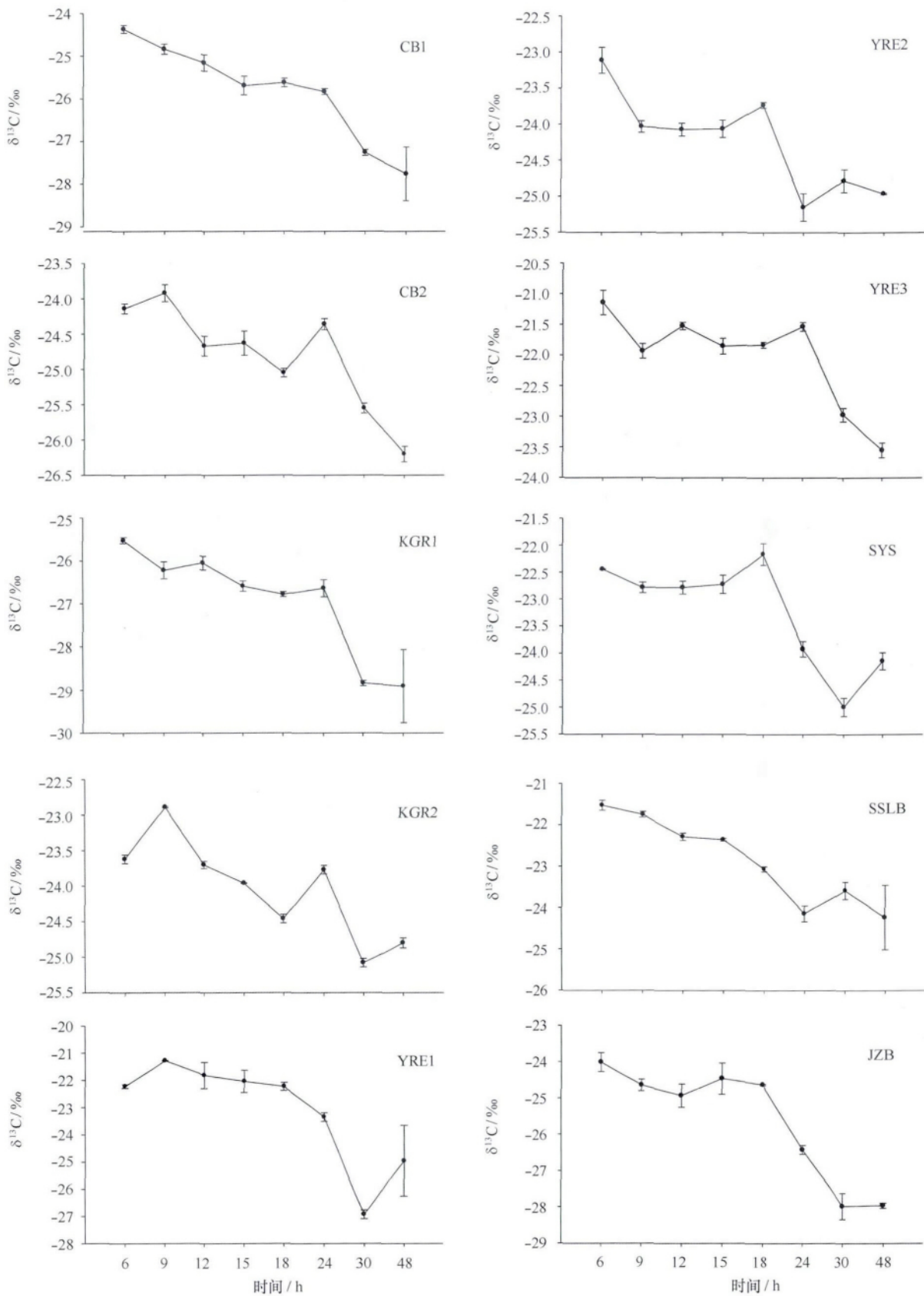


图 2 不同酸蒸时间下样品 $\delta^{13}\text{C}$ 测定结果变化的比较

Fig. 2 Comparison of $\delta^{13}\text{C}$ values with different fumigation hours

表 3 方法 3 处理后样品 $\delta^{13}\text{C}$ 测定结果
Tab. 3 Results of $\delta^{13}\text{C}$ values using the third method

样品名称	CB1	CB2	YRE2	SYS	SSLB	JZB
$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	-20.7	-21.6	-22.9	-22.1	-21.8	-23.1

大利亚样品(CB1 和 CB2),方法 1 和方法 3 的结果差异较小,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 $-21\text{‰} \sim -22\text{‰}$,而方法 2 的结果显著偏负约 4‰ (约 -26‰),表明酸蒸法并不适用于无机碳含量较高的澳大利亚热带河口、海湾沉积物样品。对于无机碳含量较低的我国温带河口、海湾样品,3 种酸化方法的结果差异较小,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值均在 $-22\text{‰} \sim -23\text{‰}$ 的范围内,其中方法 3 的结果相对偏正于方法 1 和方法 2(图 3),表明 3 种酸化方法都适用于无机碳含量相对较低的我国温带河口、海湾沉积物样品。

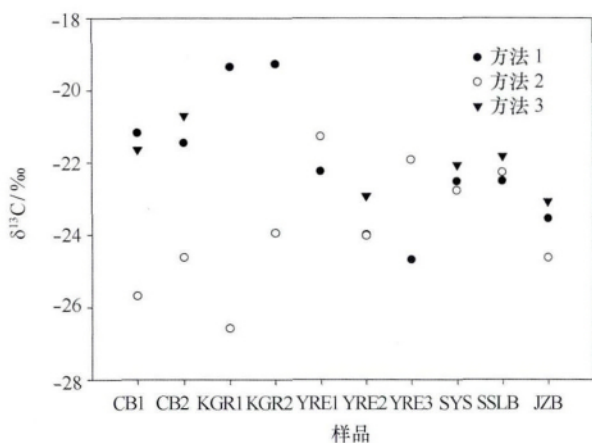


图 3 3 种酸化方法获取 $\delta^{13}\text{C}$ 结果的比较

Fig. 3 Comparison of $\delta^{13}\text{C}$ values among three acidification methods

方法 1 中, HCl 在去除无机碳酸盐的过程中会生成吸湿性盐(如 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)^[23],特别是对于碳酸钙含量较高的沉积物。这会导致样品吸收空气中的水分,对包样的精确性造成影响;其次,这类氯化物腐蚀性很强,会影响仪器检测的准确性^[24]。水洗可以避免吸湿性盐对 $\delta^{13}\text{C}$ 分析的影响,但含 ^{13}C 丰富的化合物(如:蛋白质、氨基酸以及多糖类物质)易水解流失^[6,13],导致方法 1 中 $\delta^{13}\text{C}$ 结果相对于方法 3 偏负(图 3)。方法 2(酸蒸法)和方法 3(非原位酸洗)避免了酸洗过程中可溶性有机物的流失,但是,方法 2 中有机质暴露在强酸环境中,对较易分解的 ^{13}C 丰富的有机组分破坏较大,导致 $\delta^{13}\text{C}$ 结果相对于方法 3 偏负(图 3),这与 Komada 等^[18]研究结果一致。方法 3

避免了方法 2 中高浓度酸环境对有机组分的破坏,故 $\delta^{13}\text{C}$ 结果较方法 1 和方法 2 偏正(图 3)。

然而,方法 3 与方法 2 面临同样一个问题,即部分未挥发的酸和生成的吸湿性盐会残留在样品中,可能会影响 $\delta^{13}\text{C}$ 的分析。为证实该影响的程度,本研究从黄渤海挑选了 16 个沉积物样品,用方法 3 进行酸化处理,处理后的样品于 2015 年 1 月第一次上机测试,然后放置于干燥器中 2 个月后(2015 年 3 月)第二次上机测试,发现两者之间差异较小(图 4),表明残留酸对 $\delta^{13}\text{C}$ 的分析影响轻微。通过以上分析可知,方法 3 不但可以保证无机碳酸盐完全去除,而且对样品中的有机组分以及仪器的影响最小。此外,方法 3 操作安全,避免了离心水洗过程中(方法 1),底部沉积物随上清液倒出的可能性;也避免了酸化过程中(方法 2),因反应剧烈导致样品飞溅、以及产生的吸湿性盐包裹未反应无机碳的可能性。因此,方法三是去除海洋沉积物中不同无机碳酸盐含量较为理想的方式。

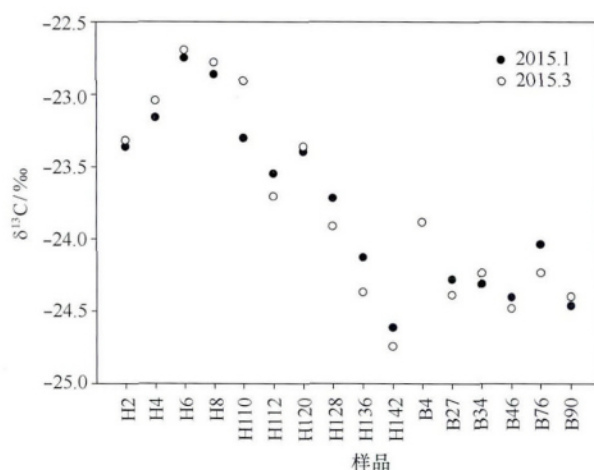


图 4 方法 3 中残留酸对 $\delta^{13}\text{C}$ 测定的影响

Fig. 4 Effects of residual acid on $\delta^{13}\text{C}$ values in the third method

4 结论

通过研究酸化过程对海洋沉积物中有机碳同位素分析的影响,我们得到如下结论:

(1) 酸洗法中 6% H_2SO_3 和 1 mol/L H_3PO_4 并

不能完全去除较高无机碳含量样品中的无机碳酸盐; 2 mol/L HCl 对去除海洋沉积物中不同无机碳含量更为理想。

(2) 酸蒸法并不适用于无机碳含量较高的沉积物样品; 无机碳含量较低的沉积物样品, 9 h 酸蒸较为

适宜。

(3) 非原位酸洗达到了较为理想的效果, 不仅避免了水洗过程中酸溶性有机物的流失, 而且降低了残留酸对样品有机组份以及仪器设备的影响。

参考文献:

- [1] Thornton S F, McManus J. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay estuary, Scotland[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1994, 38(3): 219—233.
- [2] Andrews J E, Greenaway A M, Dennis P F. Combined carbon isotope and C/N ratios as indicators of source and fate of organic matter in a poorly flushed, tropical estuary: hunts Bay, Kingston harbour, Jamaica[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1998, 46(5): 743—756.
- [3] Logan B, Taffs K H. The Burrum River estuary: identifying reference sites for Australian sub-tropical estuarine systems using paleolimnological methods[J]. *Journal of Paleolimnology*, 2011, 46(4): 613—622.
- [4] Boutton T W. Stable carbon isotope ratios of natural materials. II. Atmospheric, terrestrial, marine, and freshwater Environments[C]// Coleman D C, Fry B. *Carbon Isotopes Techniques*. New York: Academic Press, 1991: 173—185.
- [5] Maksymowska D, Richard P, Piekarek-Jankowska H, et al. Chemical and isotopic composition of the organic matter sources in the Gulf of Gdansk (Southern Baltic Sea)[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2000, 51(5): 585—598.
- [6] Schmidt M W I, Gleixner G. Carbon and nitrogen isotope composition of bulk soils, particle-size fractions and organic material after treatment with hydrofluoric acid[J]. *European Journal of Soil Science*, 2005, 56(3): 407—416.
- [7] Galy V, Bouchez J, France-Lanord C. Determination of total organic carbon content and $\delta^{13}\text{C}$ in carbonate-rich detrital sediments[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2007, 31(3): 199—207.
- [8] Kennedy P, Kennedy H, Papadimitriou S. The effect of acidification on the determination of organic carbon, total nitrogen and their stable isotopic composition in algae and marine sediment[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2005, 19(8): 1063—1068.
- [9] Harris D, Horwath W R, Van Kessel C. Acid fumigation of soils to remove carbonates prior to total organic carbon or carbon-13 isotopic analysis[J]. *Soil Science Society of America*, 2001, 65(6): 1853—1856.
- [10] King P, Kennedy H, Newton P P, et al. Analysis of total and organic carbon and total nitrogen in settling oceanic particles and a marine sediment: an interlaboratory comparison[J]. *Marine Chemistry*, 1998, 60(3/4): 203—216.
- [11] Schubert C J, Nielsen B. Effects of decarbonation treatments on $\delta^{13}\text{C}$ values in marine sediments[J]. *Marine Chemistry*, 2000, 72(1): 55—59.
- [12] Brodie C R, Leng M J, Casford J S L, et al. Evidence for bias in C and N concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ composition of terrestrial and aquatic organic materials due to pre-analysis acid preparation methods[J]. *Chemical Geology*, 2011, 282(3/4): 67—83.
- [13] Sephton M A, Verchovsky A B, Bland P A, et al. Investigating the variations in carbon and nitrogen isotopes in carbonaceous chondrites[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67(11): 2093—2108.
- [14] Fernandes M, Krull E. How does acid treatment to remove carbonates affect the isotopic and elemental composition of soils and sediments?[J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 5(1): 33—39.
- [15] 王允周, 高学鲁, 杨玉玮. 渤海湾北部和西部海域表层沉积物中无机碳形态研究[J]. *海洋科学*, 2011, 35(2): 52—57.
Wang Yunzhou, Gao Xuelu, Yang Yuwei. Fractionation of inorganic carbon in the surface sediments of northern and western Bohai Bay[J]. *Marine Sciences*, 2011, 35(2): 52—57.
- [16] 解学良, 王允周, 张培玉, 等. 大亚湾和四十里湾附近海域表层沉积物中无机碳形态研究[J]. *环境化学*, 2011, 30(6): 1108—1113.
Jie Xueliang, Wang Yunzhou, Zhang Peiyu, et al. Fractionation of inorganic carbon in surface sediments of Daya Bay and Sishili Bay areas[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(6): 1108—1113.
- [17] 李学刚. 近海环境中无机碳的研究[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2004.
Li Xuegang. Studies on inorganic carbon in offshore environments[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2004.
- [18] Komada T, Anderson M R, Dorfmeier C L. Carbonate removal from coastal sediments for the determination of organic carbon and its isotopic signatures, $\delta^{13}\text{C}$ and $\Delta^{14}\text{C}$: comparison of fumigation and direct acidification by hydrochloric acid[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, 6(6): 254—262.
- [19] Nelson D W, Sommers L E. *Methods of Soil Analysis Part 3—Chemical Methods* [M]. Madison: American Society of Agronomy—Soil Science Society of America, 1996: 961—1010.
- [20] Bisutti I, Hilke I, Raessler M. Determination of total organic carbon—an overview of current methods[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2004, 23(10/11): 716—726.
- [21] Cai Deling, Shi Xuefa, Zhou Weijian, et al. Sources and transportation of suspended matter and sediment in the southern Yellow Sea: evidence from stable carbon isotopes[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(1): 21—29.
- [22] Wang Yujue, Liu Dongyan, Richard P, et al. A geochemical record of environmental changes in sediments from Sishili Bay, northern Yellow Sea,

- China: anthropogenic influence on organic matter sources and composition over the last 100 years[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 77(1/2): 227–236.
- [23] Hedges J I, Stern J H. Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids[J]. *Limnology and Oceanography*, 1984, 29(3): 657–663.
- [24] Brooks P D, Geilmann H, Werner R A, et al. Improved precision of coupled $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ measurements from single samples using an elemental analyzer/isotope ratio mass spectrometer combination with a post-column six-port valve and selective CO_2 trapping; improved halide robustness of the combustion reactor using CeO_2 [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2003, 17(16): 1924–1926.
- [25] 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*, 2002, 262(3): 180–186.

Acid treatment effects on the carbon stable isotope values of marine sediments

Peng Yajun^{1,2}, Wang Yujue¹, Liu Dongyan¹, Tang Danling³

(1. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Laboratory for Tropical Marine Environment Dynamics, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510000, China)

Abstract: Carbon stable isotope ratio ($\delta^{13}\text{C}$) has been regarded as an important factor tracing the organic material sources in marine ecosystem. Prior to analysis, samples have to be decarbonated. Inorganic carbon content and component are different in different marine sediments, and appropriate decarbonate methods should be chosen to get exact results. This study compared the effects of three acid treatments on $\delta^{13}\text{C}$ values during the decarbonation of estuarial and bay sediments with different inorganic carbon content. The results showed that for the first method (rinse method), 6% H_2SO_3 and 1 mol/L H_3PO_4 could not remove inorganic carbon in high inorganic carbon content samples collecting from tropical estuarial and bay completely, while 2 mol/L HCl could remove inorganic carbon in all marine sediments completely. The second method (fumigation method) is not suitable for sediment samples with high inorganic carbon content from tropical estuarial and bay, but could be used for sediments with lower inorganic carbon content, and it showed that 9 h is the best fumigate time. $\delta^{13}\text{C}$ values obtained from the third method (non-capsule method) showed more positive values compared to the other two methods, indicated that the third method did not damage the ^{13}C enriched materials. Also the residual acid showed not impact the $\delta^{13}\text{C}$ values in the third method. The third method is confirmed as the most appropriate acid treatment for decarbonation of marine sediments.

Key words: carbon stable isotope ratio; decarbonation; sediments; inorganic carbon