

DOI:10.7522/j.issn.1000-0240.2023.0148

LI Qiuyu, HU Huanting, ZHANG Wangbin, et al. High precision measurement method and correction of stable isotope and gas ratios in trapped gases from ice cores[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2023, 45(6):1940-1949. [李秋钰, 胡焕婷, 张王滨, 等. 冰芯包裹气体的稳定同位素和气体比值的高精度测量方法与校正[J]. 冰川冻土, 2023, 45(6):1940-1949.]

冰芯包裹气体的稳定同位素和气体比值的高精度测量方法与校正

李秋钰¹, 胡焕婷¹, 张王滨², 侯书贵¹

(1. 上海交通大学海洋学院, 上海 200030; 2. 南京大学地理与海洋科学学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 冰芯包裹气的稳定同位素和气体比值不仅可用于冰芯定年, 也是反演古代大气组成及气候变化的重要指标, 准确重建历史时期的气候信息对包裹气体同位素组成的测量精度和准确性有很高的要求。本文系统描述了冰芯包裹气体在实验室真空管线上提取、纯化, 并在同位素质谱仪上测量的流程, 详细介绍了氧、氮稳定同位素及其气体比值的校正方法。冰芯包裹气的稳定同位素和气体比值易受到多种过程的干扰, 如现代大气污染、质谱仪的稳定性、气体比值不同引起的质量干扰等。针对以上问题, 本研究在高真空条件下处理冰芯样品, 利用零点校正检测仪器的稳定性, 进行化学斜率校正消除气体比值不同对同位素值造成的质量干扰, 并最终将所有数据以现代空气为标样进行均一化校正。经校正后的空气标样的氧、氮同位素值($\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$)和气体比值($\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 、 $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$)的外部精度分别为 $\pm 0.043\text{‰}$ 、 $\pm 0.044\text{‰}$ 、 $\pm 0.7\text{‰}$ 和 $\pm 0.7\text{‰}$ 。本研究重点强调了化学斜率校正对氧、氮同位素值的影响, 综合2020年1月—2022年10月期间3次离子源更换后的化学斜率数据表明, $\delta^{18}\text{O}-\delta\text{N}_2/\text{O}_2$ 和 $\delta^{15}\text{N}-\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 的化学斜率量级范围分别为 $10^{-5}\sim 10^{-3}$ 和 $10^{-4}\sim 10^{-3}$ 。样品气体比值不同对氧、氮同位素值造成的干扰不容忽视, 必须予以校正。基于本文描述的方法, 成功实现了青藏高原崇测冰芯包裹气体同位素的高精度测量。经过校正后, 崇测冰芯顶部200 m样品的冰芯包裹气 $\delta^{18}\text{O}$ 合并标准误差为 $\pm 0.009\text{‰}$, 说明本文所描述的冰芯包裹气体的测量及数据校正方法具有可行性, 对于未来青藏高原及南极冰芯的包裹气研究具有一定的应用前景。

关键词: 冰芯包裹气; 氧同位素; 氮同位素; 化学斜率校正; 气体同位素测量

中图分类号: P597⁺.2; P343.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-0240(2023)06-1940-10

0 引言

冰芯中蕴含了丰富的物质成分, 如气溶胶微粒^[1-3]、火山尘埃^[4]、黑碳^[5-6]、放射性物质^[7-8]、化学离子^[9-10]和包裹气体^[11]等。目前, 利用在南极和格陵兰冰盖钻取的连续深冰芯及其中各物质的物理、化学性质, 重建了最长至80万年前的连续的高分辨率气候记录。基于冰芯中水的氧同位素值及包裹气泡中的 CO_2 和 CH_4 的含量, 发现了温室气体与温度之间的关系, 揭示了过去百万年尺度内地球冰期—间冰期的气候旋回, 推动了对地质历史时期大气组

成和气候演化的认识^[11-15]。

冰芯自上而下分为多孔粒雪层和不渗透冰川层, 粒雪层在沉积、压实、转化成不渗透冰川层的过程中, 冰中的孔隙逐渐封闭并将古代大气直接保存在气泡中^[16-17](图1)。因此, 冰芯包裹气体是研究地球古代大气组成的直接样品。除温室气体外, 包裹气体中主要气体(N_2 、 O_2 、 Ar)的同位素值和气体比值对认识气候变化的历史也有重要意义。氧、氮同位素组成及气体比值一般用样品的同位素或气体比值相对于标准物质对应值的千分差(δ)来表示。

收稿日期: 2023-02-26; 修订日期: 2023-05-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(42106229); 上海交通大学“深蓝计划”项目(SL2021PT105); 上海市极地前沿科学研究基地项目资助

作者简介: 李秋钰, 硕士研究生, 主要从事冰芯包裹气体的稳定同位素研究. E-mail: liqiuyu0729@sjtu.edu.cn

通信作者: 胡焕婷, 助理研究员, 主要从事海洋溶解氧和冰芯包裹气体的同位素及其气候环境信息研究. E-mail: huanting.hu@sjtu.edu.cn

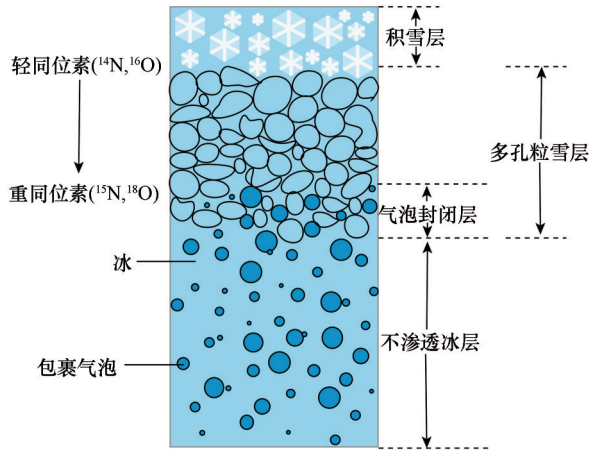


图1 粒雪层和冰芯内的包裹气泡

Fig. 1 Firn layer and gas bubbles in an ice core

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

式中: δ 为千分差(‰), 可以为 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 或 $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$; R 为轻、重同位素之间或不同气体组分之间的比值(如 $^{18}\text{R} = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{15}\text{R} = ^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $R_{\text{O}_2/\text{N}_2} = \text{O}_2/\text{N}_2$, $R_{\text{Ar}/\text{N}_2} = \text{Ar}/\text{N}_2$); 下标 sample 和 standard 分别代表样品和标样。本研究以现代大气为标样, R_{standard} 为其对应的同位素比值或气体组分比值。

冰芯包裹气体中氧、氮稳定同位素($\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$)及气体比值($\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 、 $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$)在古气候研究中具有广泛的应用。冰芯包裹氧气的 $\delta^{18}\text{O}$ 可被用于冰芯定年, 其原理是大气的快速混合使得全球大气的同位素组成具有均一性, 因此, 可以将未知年龄冰芯的包裹气 $\delta^{18}\text{O}$ 记录与已知年龄冰芯的包裹气 $\delta^{18}\text{O}$ 数据进行匹配来定年^[18-20]。包裹气 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 也间接记录了当地夏季日照的特点, Bender^[21]通过重建 Vostok 冰芯 160~380 ka 年间包裹气的记录发现, $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 与光照强度之间存在着良好的相关关系。因为气泡在粒雪层中封闭时发生了气体及同位素分馏, 气体的排出和同位素的分馏与冰粒的物理性质有关, 而夏季的日照强度影响了冰粒的结构, 进而控制了气泡封闭时 O_2 及其同位素的排出程度。此外, 氮同位素可以指示粒雪层的厚度^[22]。由于重力分馏的影响, 重的氮同位素(^{15}N)更倾向于在粒雪层的底部聚集(图1)。因此, 冰芯包裹气的 $\delta^{15}\text{N}$ 值越大, 说明重力分馏的程度越大, 即气泡封闭时粒雪层的厚度越大。基于包裹气 $\delta^{15}\text{N}$ 和重力分馏的公式即可计算出粒雪层的厚度, 进而推算出该地区的降雪量等信息^[22]。气体比值 $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$ 可以反映冰芯受后期融化影响的程度^[20,23], 大气的 $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$ 值为 0,

气体溶解于水则会导致溶解气体的 $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$ 值升高至 +1 000‰^[20]。若冰芯遭受过后期融化的影响, 则测得的样品 $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$ 值是包裹气泡内的古代大气和融化层内溶解气体的 $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$ 值混合的结果, $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$ 越大说明冰芯遭受后期融化影响的程度越大。

准确重建历史时期的气候信息对包裹气体稳定同位素组成及气体比值的测量精度和准确性有很高的要求。本文系统描述了冰芯样品的储存和切割方式, 包裹气体的实验室提取及纯化方法和 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 和 $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$ 数据在同位素质谱仪上的测量流程。对于得到的原始数据, 给出了同位素校正的具体步骤和公式。最后, 基于多个测量周期的数据校正斜率, 深入探讨了气体比值不同引发的质量干扰对数据准确度的影响。

1 冰芯包裹气体稳定同位素和气体比值的测量方法

1.1 冰芯样品的保存与切割

冰芯长时间储存在 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的环境中会发生气体泄露, 即包裹气体会从气泡中缓慢溢出, 此过程会引起同位素及气体分馏^[24-25]。因此, 用于冰芯包裹气研究的样品, 最好能够在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及以下的温度储存, 最高不宜超过 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。本研究使用的崇测冰芯(Core 4)样品在切割前储存在南京大学 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冷库中, 切割后储存在上海交通大学海洋学院 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冷库中。长时间储存在较高温度冷库中的冰芯样品, 因遭受气体损失分馏的影响, 需进行相应的气体损失校正^[20]。

为保证包裹气 $\delta^{18}\text{O}$ 的测量精度, 双路进样的气体质谱仪完成一次测量需要约 $15\text{ }\mu\text{mol O}_2$ 。南极和格陵兰冰芯的包裹气总气体含量分别约为 $0.10\sim 0.12\text{ scc}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.08\sim 0.10\text{ scc}\cdot\text{g}^{-1}$ (scc 为 standard cubic centimeters, 标准立方厘米)^[26-28]。完成相应的冰芯包裹气同位素测量需要约 15 g 两极冰芯样品。与极地冰芯相比, 青藏高原冰芯的气体含量较低。崇测冰芯和达普索冰芯平均总气体含量分别为 $0.038\text{ scc}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.050\text{ scc}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[20,29], Hou 等^[30]揭示过去 2 000 年珠峰东绒布冰芯的气体含量从 $0.050\text{ scc}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低至 $0.028\text{ scc}\cdot\text{g}^{-1}$, 古里雅冰帽末端底部的冰样总气体含量范围为 $0.032\sim 0.059\text{ scc}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[31]。因此, 青藏高原冰芯包裹气 $\delta^{18}\text{O}$ 的测量需增加样品量至约 30 g 。此外, 青藏高原冰芯易遭受季节性融化层的影响。季节性融化会破坏粒雪层的孔隙结构, 导致

冰芯的总气体含量显著降低^[27,30]。因此,一般需要测量2~3个同深度的平行样品以确保同位素数据的准确性和精度。对于总气体含量未知的样品,初次测量一般选取约30 g冰样,并根据质谱仪样品气缸侧的信号强度调整后续测量的样品量。在冷库中将冰样切割至所需的质量后,需将表面的2~3 mm去除,以减少玷污现代空气的表层冰对内部冰芯包裹气的污染。切割后的样品置于-40℃的保温箱转运到同位素质谱仪实验室-40℃的冰柜中。一般来说,为减少样品表面的污染,当天切割的样品需在当天完成同位素测量。

1.2 冰芯包裹气的提取与数据测量

由于包裹气的主要气体 O_2 、 N_2 和Ar不与水发生反应,提取冰芯包裹气体一般采用湿提取法,即在真空的环境中融化冰芯释放包裹气体。提取包裹气的方法主要有融化-再冻结法^[24,32]和融化-平衡法^[33-34]。融化-平衡法相较于融化-再冻结法多了融水和包裹气体平衡的过程,目的是使释放出的包裹气体与融水达到气体溶解及同位素平衡,以便后续利用气体的溶解度及平衡溶解的氧、氮同位素分馏系数进行数据的校正^[34-35]。

本实验室采用融化-平衡法提取冰芯包裹气中的 N_2 、 O_2 和Ar,并测量其相应的氧、氮同位素值($\delta^{18}O$ 、 $\delta^{15}N$)和主要气体比值($\delta O_2/N_2$ 、 $\delta Ar/N_2$)^[34]。将切割好的冰芯样品放入提前在-40℃的冰柜中冷冻好的样品瓶中,迅速将样品瓶底部浸没在-30℃的乙醇浴中,并把样品瓶的支管一端连接至真空管线上抽去瓶内的现代空气。冰芯在冷冻的情况下抽真空约10分钟,最终样品瓶内真空度需达到约 10^{-5} mbar(图2)。同体积条件下冰芯包裹气的产量约为2 mbar,因此存在于真空线内的背景气体对同位素值的影响可以忽略不计。随后,关闭样品瓶顶端阀门,于真空管线上取下样品瓶,利用温水水浴

将样品瓶内的冰样融化,此时冰芯包裹气会释放到样品瓶的顶空中。冰样全部融化后,将样品瓶固定在振荡器上摇晃1小时,使样品瓶内顶空的包裹气与溶解于融水中的包裹气达到同位素平衡。之后,将样品瓶连接至真空泵,即可在真空条件下,利用内外压力差排出样品瓶内大部分的融水,此时样品瓶内剩余的气体即为冰芯包裹气。对于未被提取出来的、溶解于冰芯融水中的部分包裹气体也需进行相应的同位素校正,基于气体的溶解度、样品瓶的体积(约200 mL)及冰样(融水)的质量,计算出分配在顶空内的气体含量和溶解在融水中的气体含量^[35]。随后再根据平衡溶解时氧、氮同位素的分馏系数(约0.7‰),校正不完全提取对包裹气同位素的影响^[35-36]。以30 g冰样为例,本方法对 N_2 、 O_2 、Ar的提气效率均大于99%,对同位素值的影响小于仪器测量误差的检测范围。

从融水中分离出来的冰芯包裹气,需要进行进一步的干燥、纯化和富集。将含有冰芯包裹气的样品瓶连接到真空管线上,并将样品瓶底部没入-30℃的乙醇浴中冻住剩余的少许融水。待真空管线真空达到约 10^{-5} mbar后,关闭真空泵与管线之间的阀门,打开样品瓶上的真空阀释放包裹气。气体先后经过两个液氮冷阱(-196℃),去除包裹气中的水蒸气和 CO_2 ,并最终收集至填充有硅胶颗粒(45~60 mesh)的样品收集阀内(图2)。纯化后的包裹气主要成分为 N_2 、 O_2 和Ar。最终,将样品阀加热,释放纯化后的 N_2 、 O_2 和Ar至双路进样的Thermo Fisher Delta V Plus气体同位素质谱仪上进行稳定同位素及气体比值的测量。Delta V Plus上配备了质量数为28、29、32、34和40的法拉第杯,可同时实现对 $\delta^{18}O$ 、 $\delta^{15}N$ 、 $\delta O_2/N_2$ 和 $\delta Ar/N_2$ 的测量。目标信号强度为质量数为28的 $^{14}N^{14}N$ 达到3 000 mV,一个测量周期共包含15次参考气与样品气之间的循环对比,每个样品测量三个周期,共耗时45分钟左右。基于以上方法观测到的空气标样 $\delta^{18}O$ 、 $\delta^{15}N$ 、 $\delta O_2/N_2$ 和 $\delta Ar/N_2$ 的外部精度分别为 $\pm 0.043\text{‰}$ 、 $\pm 0.044\text{‰}$ 、 $\pm 0.7\text{‰}$ 和 $\pm 0.7\text{‰}$ (表1)。以上所有的前处理过程和稳定同位素的测量均在上海交通大学极地与气候变化实验室进行。

2 同位素值的校正

2.1 零点校正

零点校正即为对仪器“零点”的测量,其作用是

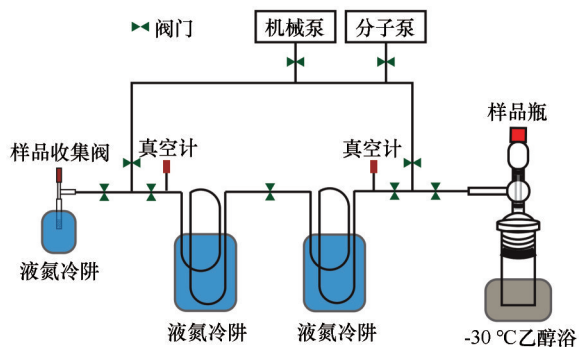


图2 气体提取和纯化管线

Fig. 2 Gas extraction and purification line

表1 实验室测量的气体标样同位素数据
Table 1 Lab measured isotopic data for air standards

测量周期	零点校正					空气标样精度				
	数量/个	$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	$(\delta\text{O}_2/\text{N}_2)/\text{‰}$	$(\delta\text{Ar}/\text{N}_2)/\text{‰}$	数量/个	$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	$(\delta\text{O}_2/\text{N}_2)/\text{‰}$	$(\delta\text{Ar}/\text{N}_2)/\text{‰}$
2020年1月—2020年10月	66	-0.004	-0.001	-0.02	-0.03	60	± 0.048	± 0.036	± 0.7	± 0.6
2020年10月—2021年8月	26	-0.009	-0.011	-0.03	-0.06	81	± 0.041	± 0.037	± 0.6	± 0.6
2021年8月—2022年10月	70	-0.006	-0.004	-0.06	0	78	± 0.043	± 0.055	± 0.7	± 0.7

验证仪器的稳定性及内部精度^[24]。操作方法为在样品气缸和参考气缸中都引入相同的参考气(reference gas),根据 δ 值的定义[式(1)],相同气体对比测量出的即为仪器的“零点”。若零点的同位素值和气体比值均接近于0,则说明两侧的气缸及毛细管流速在该测量时间段内保持平衡,不存在明显的偏移。在2020年1月—2020年10月、2020年10月—2021年8月和2021年8月—2022年10月三次不同离子源灯丝的测量周期中,实验室分别测定了66、26和70个零点的数据。观察到 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的平均值范围为 $-0.009\text{‰}\sim-0.004\text{‰}$ 和 $-0.011\text{‰}\sim-0.001\text{‰}$, $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 和 $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$ 的平均值范围为 $-0.06\text{‰}\sim-0.02\text{‰}$ 和 $-0.06\text{‰}\sim 0\text{‰}$ (表1)。 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 和 $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$ 的仪器内部测量精度分别为 $\pm 0.006\text{‰}$ 、 $\pm 0.005\text{‰}$ 、 $\pm 0.039\text{‰}$ 和 $\pm 0.030\text{‰}$ 。

用样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 和 $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$ 值减去零点相应的同位素或气体比值就完成了数据的零点校正。由于本实验室质谱仪的零点值远小于长期观测的空气标样的外部精度(表1),且绝对值均非常接近于0。因此,样品数据并未进行零点校正。但为检测仪器的稳定性和内部精度,在质谱仪上间歇性地测量零点是不可缺少的。质谱仪的离子束聚焦状态随时间的推移可能会发生一定程度的偏移,质谱仪两侧气缸和毛细管流速也可能产生偏差。因此,可以通过零点校正来评估测量期间仪器的稳定性,及时发现并排查故障,确保在仪器正常的状态下开展常规的样品测量。

2.2 化学斜率校正

通入质谱仪内部的冰芯包裹气体为 N_2 、 O_2 和Ar的混合气体。不同元素之间的电荷交换会改变电离的动力学同位素效应,进而影响离子源内不同同位素的分子流^[24,33]。简单来说,即气体在质谱仪离子源发生电离时,可能会产生与 N_2 、 O_2 、Ar的各同位素分子质量数相同的化合物,引发质量干扰^[26]。如 N_2 和 O_2 可能会电离产生 $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$,其质量数与 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 相同,进而对 $^{18}\text{O}^{16}\text{O}/^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 比值,即 $\delta^{18}\text{O}$ 值产生影响。

若参考气与样品气的 N_2 、 O_2 、Ar组成比例完全相同,混合气体产生的质量干扰对于参考气和样品气则是相同的。根据式(1)中 δ 的定义,此情况下质量干扰可抵消,最终对样品的 δ 值没有影响。但是,当两侧的 N_2 、 O_2 、Ar气体比值不同时,混合气体对 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 及相应气体比值产生质量干扰的程度也不同。此时,即需要对质量干扰进行校正,称为化学斜率校正^[24]。

氮和氧的同位素值主要是对参考气与样品气之间 O_2/N_2 比值的差异敏感。通过改变样品气缸内 O_2 和 N_2 的比值并与标准参考气进行对比即可探究混合气体比值对单个元素同位素值($\delta^{18}\text{O}$ 或 $\delta^{15}\text{N}$)的影响。探究 N_2 对 $\delta^{18}\text{O}$ 的影响时,从零点校正实验开始,首先在质谱仪的样品气缸与参考气缸内均引入实验室的标准参考气(reference gas),以保证质谱仪左右两侧气体的气体组分完全一致,此时测得的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta\text{N}_2/\text{O}_2$ (相对于参考气的值)均为0。之后,分别少量多次往样品气缸中加入纯度为99.999%的 N_2 ,并依次测量其对应的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta\text{N}_2/\text{O}_2$ 值。随着样品气缸中 N_2 含量的增加,测得的 $\delta\text{N}_2/\text{O}_2$ 相应升高。实验中 $\delta\text{N}_2/\text{O}_2$ 的变化范围可以根据实际样品的 $\delta\text{N}_2/\text{O}_2$ 最大范围来决定,对于冰芯样品来说,控制在200‰即可,但对于海洋溶解氧的样品来说,其范围需增加至2 000‰左右。随着 $\delta\text{N}_2/\text{O}_2$ 的改变, $\delta^{18}\text{O}$ 也因受到气体比值不同的影响而发生改变。由此得到的 $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{N}_2/\text{O}_2$ 之间的斜率A即为校正氧同位素所需的化学斜率。同理,探究 O_2 对 $\delta^{15}\text{N}$ 的影响时,需在质谱仪两侧气缸内引入标准参考气并测量 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 。少量多次往样品气缸中加入纯度为99.999%的 O_2 ,并分别测量此时的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 。随着样品气缸中 O_2 含量的增加,测得的 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 相应升高,本实验将 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 的最高值控制在500‰~1 000‰左右。随着 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 的改变, $\delta^{15}\text{N}$ 也因受到气体比值不同的影响而发生改变,由此得到的 $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 之间的斜率B即为校正氮同位素所需的化学斜率。

基于以上实验,分别确定 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的化学斜

率校正系数,再结合测量样品的 $\delta\text{N}_2/\text{O}_2$ 和 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 对质谱仪初测的原始数据进行校正,这一过程即为“化学斜率校正”^[24,37]。具体校正公式为

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{chem-corrected}} = \delta^{18}\text{O} - A \times \delta\text{N}_2/\text{O}_2 \quad (2)$$

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{chem-corrected}} = \delta^{15}\text{N} - B \times \delta\text{O}_2/\text{N}_2 \quad (3)$$

式中: $\delta^{18}\text{O}_{\text{chem-corrected}}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{chem-corrected}}$ 为化学斜率校正后的同位素值。式(2)~(3)中所有的同位素值和气体比值均为相对于参考气的值。

气体同位素质谱仪离子源内的灯丝属于易耗品,需定期更换。且每根灯丝的性质及安装时在离子源内的位置都会有细微的差异。每次更换灯丝后质谱仪的聚焦参数都会发生改变,进而对气体分子在离子源内的电离产生不同程度的影响。所以,每根灯丝对应的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 的化学斜率也不同。因此,当质谱仪更换灯丝后必须要重新进行化学斜率校正的实验,并用新的斜率对后续数据进行校正。

本研究进行期间,共进行了3次离子源灯丝的更换,时间分别为2020年1月8日,2020年10月23日和2021年8月19日。每次灯丝更换后都重新进行了化学斜率校正实验,三次化学斜率校正的斜率如图3所示。用于 $\delta^{18}\text{O}$ 校正的化学斜率 A 分别为 $-5.51 \times 10^{-5} \text{‰} \cdot \text{‰}^{-1}$, $1.54 \times 10^{-3} \text{‰} \cdot \text{‰}^{-1}$ 和 $-1.35 \times 10^{-4} \text{‰} \cdot \text{‰}^{-1}$ 。用于 $\delta^{15}\text{N}$ 校正的化学斜率 B 分别为 $6.36 \times 10^{-4} \text{‰} \cdot \text{‰}^{-1}$, $2.04 \times 10^{-3} \text{‰} \cdot \text{‰}^{-1}$ 和 $1.07 \times 10^{-3} \text{‰} \cdot \text{‰}^{-1}$ (表2)。Huber等^[33]通过分析 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 之间的关系,分别得到了 $0.001 \text{‰} \cdot \text{‰}^{-1}$ 和 $-0.01 \text{‰} \cdot \text{‰}^{-1}$ 的化学斜率。Sowers等^[24]实验得出 $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{N}_2/\text{O}_2$ 之间的斜率范围为 $(0.047 \sim 0.056) \text{‰} \cdot \text{‰}^{-1}$, $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 斜率范围为 $(0 \sim 0.004) \text{‰} \cdot \text{‰}^{-1}$ 。通过与其他实验室的数据进行对比可知,本实验室的化学斜率数据量级小于其他实验室。进行化学斜率校正实验时,同一根灯丝上重复实验的数据显示出较高的一致性,且线性很好($R^2 > 0.93$)(图3)。总体上, $\delta^{15}\text{N}$ 化学斜率值 B 高于 $\delta^{18}\text{O}$ 的化学斜率值 A ,但二者之间并没有

固定的倍数关系,且 $\delta^{15}\text{N}$ 校正实验数据的线性($R^2 > 0.99$)好于 $\delta^{18}\text{O}$ 。由此说明, $\delta^{15}\text{N}$ 对气体比值的差异更为敏感。

化学斜率的大小与仪器的测量参数有关,如聚焦条件、提取电压、仪器的线性等。对比不同时间段的斜率发现,2020年10月—2021年8月区间的化学斜率偏高且 $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{N}_2/\text{O}_2$ 线性拟合的 R^2 值较低。原因可能是在该灯丝的运行期间,质谱仪本身的线性参数(linearity)斜率较高。质谱仪的线性斜率高可提高仪器的灵敏度,即当气体达到目标强度时(如质量数为28的 $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ 达到3 000 mV),需要的样品量相对较小,适用于样品稀缺的情况。但反之也会增加气体比值不同对离子源的影响,导致化学斜率校正实验的斜率升高。此时,样品与参考气的气体比值差异较大时对同位素值的影响也会更大。在样品量充足的条件下,适当降低质谱仪的提取电压(extraction,如从100%降低至85%),可使仪器的线性参数降低,进而有效地降低化学斜率校正的斜率值,减小气体比值不同对样品同位素值的影响。

本实验室得到的 $\delta^{15}\text{N}$ 化学斜率值 B 的量级为 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 。对于两极冰芯样品来说,其 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 常见的变化范围为 $-20 \text{‰} \sim 0 \text{‰}$ 。即使是在本实验室化学斜率最高的测量周期,其带来的 $\delta^{15}\text{N}$ 变化为 -0.041‰ 。同理, $\delta^{18}\text{O}$ 化学斜率 A 的变化范围量级为 $10^{-5} \sim 10^{-3}$,在化学斜率最高的条件下引起 -0.038‰ 的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化,与实验室空气标样长时间观测的外部精度相当。经化学斜率校正后,这些偏差也会被消除,但青藏高原等中低纬度的山地冰芯易受到季节性融化、冰内呼吸作用等冰川沉积后作用影响。冰内呼吸作用可能导致包裹气 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 值达到 -100‰ 甚至更低。这时化学斜率所引起的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 变化可达到约 0.1‰ 和约 0.2‰ ,远高于测量误差。而融化过样品的 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 值则接近 $+1 000 \text{‰}$,质量干扰将引起更大 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化。此时,质谱仪上得到的原始数据必须经过化学斜率校正,才能还原出真实的包裹气同位素组成。

由于化学斜率校正的斜率本身也存在一定的误差(表2),适当降低仪器灵敏度,进而降低化学斜率也能有效降低化学斜率校正本身带来的误差。以2020年10月—2021年8月的测量周期为例,100‰的 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 差异会引起 0.154‰ 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值改变,化学斜率校正的误差为 $\pm 0.014 \text{‰}$ 。而同样的 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 差异,在2020年1月—2020年10月测量周期引起的

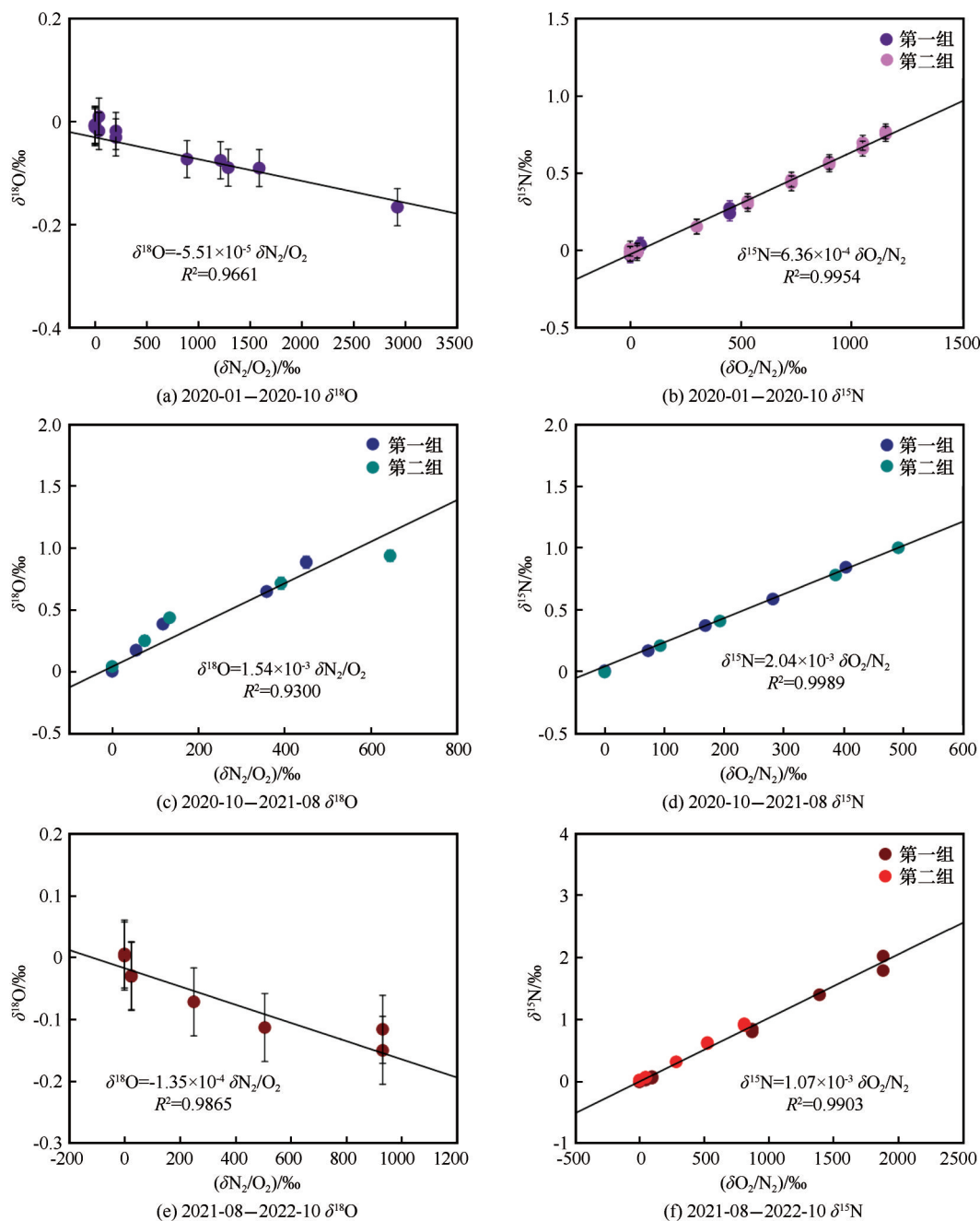
表2 实验室测量的化学斜率

Table 2 Lab measured chemical slopes

测量周期	$(\delta^{18}\text{O}-\delta\text{N}_2/\text{O}_2)/$ (‰·‰ ⁻¹)	$(\delta^{15}\text{N}-\delta\text{O}_2/\text{N}_2)/$ (‰·‰ ⁻¹)
2020年1月—2020年10月	$-5.51(\pm 0.33) \times 10^{-5}$	$6.36(\pm 0.10) \times 10^{-4}$
2020年10月—2021年8月	$1.54(\pm 0.14) \times 10^{-3}$	$2.04(\pm 0.02) \times 10^{-3}$
2021年8月—2022年10月	$-1.35(\pm 0.21) \times 10^{-4}$	$1.07(\pm 0.02) \times 10^{-3}$

注: 括号内的数值为斜率的误差。

Note: The values in parentheses represent error of the slope.



注：误差棒为对应测量周期观测到的空气标样的外部精度 (1σ)，部分图因纵坐标量程较大，导致误差棒小于数据点而未显示。

Note: Error bars are external precisions observed from air standards (1σ) during the same analytical session, and some error bars are not shown because they are smaller than data points.

图3 $\delta^{18}\text{O}$ (a, c, e) 和 $\delta^{15}\text{N}$ (b, d, f) 的化学斜率校正实验数据

Fig. 3 Chemical slope correction data for $\delta^{18}\text{O}$ (a, c, e) and $\delta^{15}\text{N}$ (b, d, f)

$\delta^{18}\text{O}$ 值改变为 -0.00055‰ ，化学斜率校正引起的误差仅为 $\pm 0.0003\text{‰}$ 。同位素校正的绝对值和误差都有数量级上的降低。因此，在化学斜率较低的情况下，斜率本身带来的校正误差几乎是可以忽略的，更有利于提高数据的精度。对于保存较好的两极冰芯样品来说，线性斜率为 10^{-3} 量级在测量误差范围内是可以接受的。但对于受融化或呼吸改造过

的样品，应该尽量保证线性斜率在 10^{-4} 的量级甚至更低。针对线性斜率高的情况，可以通过降低离子源的提取电压 (extraction)，牺牲部分灵敏度来降低化学斜率，进而提高化学斜率校正后数据的精度和准确度。综上，气体比值差异对同位素值的影响是不容忽视的，对包裹气体的氧、氮同位素数据必须要进行化学斜率校正。

2.3 校正到空气标准

测量冰芯包裹气的同位素值和气体比值需要有标准气体作为参考,实验室质谱仪的参考气是由纯 O₂、N₂ 和 Ar 按 34.35%、63.93% 和 1.72% 的比例混合制成的。而工业上纯 O₂、N₂ 和 Ar 的制备涉及一系列氧化还原工艺,气体压缩装瓶过程也可能导致工作参考气的同位素值相对于现代大气存在一定程度的分馏。由于各实验室使用的参考气同位素组成各不相同,因此相较于工作参考气的冰芯包裹气同位素值和气体比值需要归一化到现代大气标准。本实验室采用 Bender 等^[38]发展的方法收集和处理空气标准。利用二通管活塞,每天于实验室室外收集空气,并于真空管线上进行干燥和纯化。干燥与纯化步骤与处理冰芯包裹气样品的流程一致。随后,通入 Delta V 气体同位素质谱仪进行同位素及气体比值的测量。

在 2020 年 1 月—2020 年 10 月、2020 年 10 月—2021 年 8 月和 2021 年 8 月—2022 年 10 月三次更换灯丝的测量周期分别测定了 60、81 和 78 个空气标样。测量结果显示 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的外部精度均为约 $\pm 0.04\text{‰}$, 气体比值 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 和 $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$ 的外部精度为 $\pm 0.7\text{‰}$ 左右(表 1)。表 1 中所列的空气标样外部精度为实验室最大精度,可能包含了样品处理过程和质谱仪随时间偏移等误差,通常大于样品及标样单次测量内部测量精度。冰芯包裹气体的测量值校正到空气标准的公式为

$$\delta_{\text{vs. air}} = \left[\left(\frac{\delta_{\text{chem-corrected}}/1000 + 1}{\delta_{\text{air}}/1000 + 1} \right) - 1 \right] \times 10^3 \quad (4)$$

式中: $\delta_{\text{vs. air}}$ 可以是 $\delta^{18}\text{O}_{\text{vs. air}}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{vs. air}}$ 、 $\delta\text{O}_2/\text{N}_{2\text{vs. air}}$ 、 $\delta\text{Ar}/\text{N}_{2\text{vs. air}}$; δ_{air} 分别为冰芯包裹气测量期间空气标准的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 和 $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$ 相对于参考气的平均观测值。

由于所有样品最终都要相对于空气标样进行归一化,因此确保空气标样数据的准确性对于实验室数据的质量至关重要。实验室在测量样品的同一天都会确保至少测定 1 个空气标样。若发现空气标样数据的明显偏移,应暂缓样品的测量,及时排查仪器及样品前处理过程中的问题。此外,若在测量期间发生过潜在影响仪器状态的事件,如断电、仪器进气等,则应该对事件前后的样品数据进行区分,分别用对应时间段内的空气标样对样品数据进行校正。

2.4 重力分馏校正

由于地球引力的存在,包裹气同位素值和气体

比值在粒雪层内会发生重力分馏(图 1)。重力分馏遵循如下气压方程(barometric equation)。

$$\delta = (e^{\Delta m g z / RT} - 1) \times 1000 \quad (5)$$

式中: δ 为粒雪层某一深度的同位素值或气体比值; Δm 为轻重同位素或气体比值的质量数差; g 为重力加速度; z 为粒雪层的深度(从积雪层往下计算); R 为气体常数($8.314 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T 为冰芯钻取时的温度(K)。

根据方程可知,重的同位素(如 ^{18}O)和重的气体(如 Ar)随深度(z)的增加而逐渐在粒雪层底部富集,且富集程度与同位素质量数差(Δm)成正比^[38-39]。由于大气中的 N₂ 组分及其同位素组成在过去几百万年间基本保持稳定,因此可利用 $\delta^{15}\text{N}$ 作为校正 $\delta^{18}\text{O}$ 和相关气体比值重力分馏效应的基准值^[24-25,39]。校正重力分馏的公式为

$$\delta_{\text{grav-corr}} = \delta_{\text{vs. air}} - \Delta m \cdot \delta^{15}\text{N}_{\text{vs. air}} \quad (6)$$

式中: $\delta_{\text{grav-corr}}$ 可以是 $\delta^{18}\text{O}_{\text{grav-corr}}$ 、 $\delta\text{O}_2/\text{N}_{2\text{grav-corr}}$ 、 $\delta\text{Ar}/\text{N}_{2\text{grav-corr}}$; 质量数差(Δm)为重的分子与轻的分子之间的质量数差。如对于 $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 和 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 的氧气分子来说, Δm 是 2, 即 $\delta^{18}\text{O}_{\text{grav-corr}}$ 相对于 $\delta^{15}\text{N}_{\text{vs. air}}$ 的校正系数为 2。同理, $\delta\text{O}_2/\text{N}_{2\text{grav-corr}}$ 的校正系数是 4, $\delta\text{Ar}/\text{N}_{2\text{grav-corr}}$ 的校正系数是 12。

由重力分馏的公式可知,冰芯包裹氧气的真实 $\delta^{18}\text{O}$ 值,其本身除受到化学斜率校正的影响外,还受到 $\delta^{15}\text{N}$ 变化的影响。且 $\delta^{15}\text{N}$ 本身也受化学斜率校正的影响。根据式(6)可知,任何 $\delta^{15}\text{N}$ 的偏差都会导致 $\delta^{18}\text{O}$ 偏差 2 倍。因此,还原真实的古代大气 $\delta^{18}\text{O}$ 值,不仅需要高精度的氧同位素测量技术,还需要高精度的氮同位素的数据及准确的化学斜率校正。

Hu 等^[20]已发表的青藏高原崇测冰芯包裹氧气数据验证了本方法的可行性。崇测冰芯 Core 4 顶部 200 m 的三个深度,含平行样品共计 6 个样品的包裹氧气 $\delta^{18}\text{O}$ 值和精度如表 3 所示^[20]。由于崇测冰芯受到后期演化等多种过程的影响,除了重力分馏校

表 3 崇测冰芯(Core 4)样品校正后的包裹气 $\delta^{18}\text{O}$ 及精度
Table 3 Trapped O₂ $\delta^{18}\text{O}$ and precisions for Chongce ice core (Core 4) samples after correction

样品号	深度/m	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	精度/ ‰
Run170-A	98.570~98.653	-0.015	± 0.008
Run170-B1		-0.026	
Run195-A	109.875~109.965	-0.014	± 0.003
Run195-B2		-0.009	
Run384-B1	199.925~200.005	0.042	± 0.014
Run384-B2		0.062	

正,样品还进行了气体损失校正,具体校正方法可参考文献[20]。Run170、Run195 和 Run384 三组平行样经过化学斜率校正、空气标准校正、重力分馏校正和气体损失校正后的包裹氧气 $\delta^{18}\text{O}$ 精度分别为 $\pm 0.008\text{‰}$ 、 $\pm 0.003\text{‰}$ 和 $\pm 0.014\text{‰}$,合并标准误差为 $\pm 0.009\text{‰}$ 。说明本研究所描述的包裹气测量及校正方法是可行的。

3 结论

本文系统阐述了冰芯包裹气体稳定同位素及气体比值的测量方法,并详细介绍了对同位素数据进行的零点校正、化学斜率校正、空气标准校正和重力分馏的校正。本文深入探讨了化学斜率校正的重要性及化学斜率的影响因素。基于本实验室三个测量周期的化学斜率校正实验,得到了 $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta\text{N}_2/\text{O}_2$ 的化学斜率量级范围为 $10^{-5}\sim 10^{-3}$, $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 的化学斜率量级范围为 $10^{-4}\sim 10^{-3}$ 。校正后的空气标样 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ 和 $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$ 的外部精度分别为 $\pm 0.043\text{‰}$ 、 $\pm 0.044\text{‰}$ 、 $\pm 0.7\text{‰}$ 和 $\pm 0.7\text{‰}$ 。基于本文描述的测量及数据校正方法,得到青藏高原崇测冰芯(Core 4) 200 m 以上的包裹气氧同位素数据,经校正后样品包裹气的 $\delta^{18}\text{O}$ 合并标准误差为 $\pm 0.009\text{‰}$,说明本实验的包裹气测量及校正方法是可行的。

冰芯包裹气体稳定同位素的成功测量和高精度的包裹气 $\delta^{18}\text{O}$ 数据为青藏高原冰芯的定年提供了新的指标。青藏高原冰芯底部年层迅速减薄,导致其定年难度较大。而全球大气由于其极短的混合周期(约 1 a),使其氧同位素在全球尺度上具有均一性。利用青藏高原冰芯包裹气 $\delta^{18}\text{O}$ 并协同其他定年指标,有助于解决青藏高原冰芯的定年难题。同时,冰芯包裹气 $\delta^{18}\text{O}$ 也可实现对我国自主钻取的南极冰芯定年。综上,本实验所描述的方法在三极冰芯研究中具有广阔的应用前景,对于推进对三极环境及气候变化的认知具有重要的意义。

参考文献(References):

- [1] Wu Guangjian, Yao Tandong. Progress in studies on insoluble microparticle in ice cores[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2005, 27(4): 528-538. [邬光剑, 姚檀栋. 冰芯中不溶微粒的研究进展[J]. 冰川冻土, 2005, 27(4): 528-538.]
- [2] Zhang Wangbin. Study on climate records of insoluble particles in Miao'ergou ice core in East Tianshan Mountains[D]. Nanjing: Nanjing University, 2018. [张王宾. 东天山庙儿沟冰芯不溶微粒气候记录研究[D]. 南京: 南京大学, 2018.]
- [3] Wu Xiaobo, Li Quanlian, He Jianqiao. Composition characteristics and its environmental implication of insoluble microparti-

cles in snow cover on Yehelong Glacier, Mt. Anyemaqen, source region of the Yellow River[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2021, 43(6): 1746-1754. [武小波, 李全莲, 贺建桥. 黄河源区阿尼玛卿山耶和龙冰川积雪中不溶微粒组成特征及环境意义[J]. 冰川冻土, 2021, 43(6): 1746-1754.]

- [4] Lorius C, Jouzel J, Ritz C, et al. A 150,000-year climatic record from Antarctic ice[J]. *Nature*, 1985, 316(6029): 591-596.
- [5] Ming Jing, Qin Dahe, Xiao Cunde. Black carbon in snow and ice: a review[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2005, 27(4): 539-544. [明镜, 秦大河, 效存德. 雪冰中的黑碳记录研究的历史回顾[J]. 冰川冻土, 2005, 27(4): 539-544.]
- [6] Ma Xiangyu, Li Chuanjin. Research progress on black carbon in snow and ice in the three polar regions[J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2021, 43(1): 92-106. [马翔宇, 李传金. 三极地区雪冰中黑碳研究进展[J]. 冰川冻土, 2021, 43(1): 92-106.]
- [7] Maggi V, Orombelli G, Stenni B, et al. 70 years of northern Victoria Land (Antarctica) accumulation rate[J]. *Annals of Glaciology*, 1998, 27: 215-219.
- [8] Tian Lide, Yao Tandong, Wu Guangjian, et al. Chernobyl nuclear accident revealed from the 7010 m Muztagata ice core record[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(10): 1436-1439. [田立德, 姚檀栋, 邬光剑, 等. 慕士塔格海拔 7010 m 冰芯中记录到的切尔诺贝利核泄漏事件[J]. 科学通报, 2006, 51(20): 2453-2456.]
- [9] Severi M, Becagli S, Caiazzo L, et al. Sea salt sodium record from Talos Dome (East Antarctica) as a potential proxy of the Antarctic past sea ice extent[J]. *Chemosphere*, 2017, 177: 266-274.
- [10] Shi G, Buffen A M, Hastings M G, et al. Investigation of post-depositional processing of nitrate in East Antarctic snow: isotopic constraints on photolytic loss, re-oxidation, and source inputs[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(16): 9435-9453.
- [11] Petit J R, Jouzel J, Raynaud D, et al. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica[J]. *Nature*, 1999, 399(6735): 429-436.
- [12] Augustin L, Barbante C, Barnes P R F, et al. Eight glacial cycles from an Antarctic ice core[J]. *Nature*, 2004, 429(6992): 623-628.
- [13] Siegenthaler U, Stocker T F, Monnin E, et al. Stable carbon cycle-climate relationship during the late Pleistocene[J]. *Science*, 2005, 310(5752): 1313-1317.
- [14] Louergue L, Schilt A, Spahni R, et al. Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH_4 over the past 800,000 years[J]. *Nature*, 2008, 453(7193): 383-386.
- [15] Lüthi D, Le Floch M, Bereiter B, et al. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000—800,000 years before present[J]. *Nature*, 2008, 453(7193): 379-382.
- [16] Blunier T, Schwander J. Gas enclosure in ice: age difference and fractionation[C]// *Physics of ice core records*. Shikotsukohan, Hokkaido, Japan: Hokkaido University Press, 2000: 307-326.
- [17] Hou Shugui, Li Yuansheng, Xiao Cunde, et al. Preliminary results of bubble sealing depth and stable isotope records of 109.91 m ice core in Dome A area, Antarctica[J]. *Scientia Sinica: Terrae*, 2008, 38(11): 1376-1383. [侯书贵, 李院生, 效存德, 等. 南极 Dome A 地区 109.91 m 冰芯气泡封闭深度及稳定同位素记录的初步结果[J]. 中国科学: 地球科学, 2008,

- 38(11): 1376-1383.]
- [18] Landais A. A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in Greenland based on new gas measurements in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108(D18): 1399-1407.
- [19] Extier T, Landais A, Bréant C, et al. On the use of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ for ice core dating[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2018, 185: 244-257.
- [20] Hu Huanting, Li Qiuyu, Zhang Wangbin, et al. $\delta^{18}\text{O}$ of O_2 in a Tibetan ice core constrains its chronology to the Holocene[J]. *Geophysical Research Letters*, 2022, 49(21): e2022GL098368.
- [21] Bender M L. Orbital tuning chronology for the Vostok climate record supported by trapped gas composition[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 204(1/2): 275-289.
- [22] Sowers T, Bender M, Raynaud D, et al. $\delta^{15}\text{N}$ of N_2 in air trapped in polar ice: a tracer of gas transport in the firm and a possible constraint on ice age-gas age differences[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1992, 97(D14): 15683-15697.
- [23] Yau A M. Extending polar ice core records: studies on the trapped air of glacial ice from Antarctica, Greenland, and the Canadian Arctic[D]. Princeton, NJ, USA: Princeton University, 2014.
- [24] Sowers T, Bender M, Raynaud D. Elemental and isotopic composition of occluded O_2 and N_2 in polar ice[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1989, 94(D4): 5137.
- [25] Bender M, Sowers T, Lipenkov V. On the concentrations of O_2 , N_2 , and Ar in trapped gases from ice cores[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100(D9): 18651-18660.
- [26] Raynaud D, Lebel B. Total gas content and surface elevation of polar ice sheets[J]. *Nature*, 1979, 281(5729): 289-291.
- [27] Raynaud D, Chappellaz J, Ritz C, et al. Air content along the Greenland Ice Core Project core: a record of surface climatic parameters and elevation in central Greenland[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1997, 102(C12): 26607-26613.
- [28] Buizert C, Baggenstos D, Jiang Wei, et al. Radiometric ^{81}Kr dating identifies 120,000-year-old ice at Taylor Glacier, Antarctica[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(19): 6876-6881.
- [29] Li Jiule, Xu Baiqing, Chappellaz J. Variations of air content in Dasuopu ice core from AD 1570—1927 and implications for climate change[J]. *Quaternary International*, 2011, 236(1/2): 91-95.
- [30] Hou S, Chappellaz J, Jouzel J, et al. Summer temperature trend over the past two millennia using air content in Himalayan ice[J]. *Climate of the Past*, 2007, 3(1): 89-95.
- [31] Tian Lide, Ritterbusch F, Gu Jiqiang, et al. ^{81}Kr dating at the Guliya ice cap, Tibetan Plateau[J]. *Geophysical Research Letters*, 2019, 46(12): 6636-6643.
- [32] Petrenko V V, Severinghaus J P, Brook E J, et al. Gas records from the West Greenland ice margin covering the Last Glacial Termination: a horizontal ice core[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2006, 25(9/10): 865-875.
- [33] Huber C, Leuenberger M, Zumbinnen O. Continuous extraction of trapped air from bubble ice or water for on-line determination of isotope ratios[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(10): 2324-2332.
- [34] Emerson S, Quay P D, Stump C, et al. Chemical tracers of productivity and respiration in the subtropical Pacific Ocean[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100(C8): 15873-15887.
- [35] Hamme R C, Emerson S R. The solubility of neon, nitrogen and argon in distilled water and seawater[J]. *Deep-Sea Research I*, 2004, 51(11): 1517-1528.
- [36] Benson B B, Krause D, Jr. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere[J]. *Limnology and Oceanography*, 1984, 29(3): 620-632.
- [37] Severinghaus J P, Grachev A, Luz B, et al. A method for precise measurement of argon 40/36 and krypton/argon ratios in trapped air in polar ice with applications to past firm thickness and abrupt climate change in Greenland and at Siple Dome, Antarctica[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(3): 325-343.
- [38] Bender M L, Tans P P, Ellis J T, et al. A high precision isotope ratio mass spectrometry method for measuring the O_2/N_2 ratio of air[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(21): 4751-4758.
- [39] Craig H, Horibe Y, Sowers T. Gravitational separation of gases and isotopes in polar ice caps[J]. *Science*, 1988, 242(4886): 1675-1678.

High precision measurement method and correction of stable isotope and gas ratios in trapped gases from ice cores

LI Qiuyu¹, HU Huanting¹, ZHANG Wangbin², HOU Shugui¹

(1. School of Oceanography, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China; 2. School of Geography and Ocean Science, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Ice core is one of the most important archives for paleoclimate reconstructions. Paleo-atmosphere is directly enclosed in bubbles when the pores in ice cores are closed. Therefore, trapped air in ice cores are direct samples to study the atmospheric compositions during the glacial-interglacial time period. Trapped air in ice cores and its isotopic and gas ratio compositions have been widely used in paleoclimate reconstructions. Due to the subtle variations in the gas compositions of paleo-atmosphere, high precision measurements of its isotopic

and gas ratio compositions are required. First, extraction and purification of trapped gases from ice cores need to be proceeded under strict vacuum conditions, because modern atmosphere can contaminate the gas compositions of paleo-atmosphere. In this study, we describe the detail procedures of storage and cutting methods of ice core samples, as well as the extraction and purification of trapped gases from ice cores. We also show the structure of our lab vacuum line, which is used for removing CO_2 and water vapor in the ice core gas mixtures. Isotopic and gas ratios for major gases (N_2 , O_2 and Ar), including $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ and $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$, are measured on a dual-inlet gas ratio mass spectrometer (Thermo Fisher Delta V Plus). However, raw data obtained from the mass spectrometer could not be directly used in paleoclimate interpretations. We perform a series of data corrections, including zero enrichment correction, chemical slope correction, air standards correction and gravitational correction, in order to reconstruct the real paleo-atmosphere isotopic compositions. These data corrections also improve the data precision and accuracy. Zero enrichment experiment and long-term observations of air standards are also useful for tracking the status of the mass spectrometer and for evaluating the data quality. Among all the data corrections, chemical slope correction is very important for studies of trapped gases from ice cores, because trapped gases from ice cores are measured as gas mixtures in the mass spectrometer. Different sample has different gas ratios, which will lead to mass interferences during oxygen and nitrogen isotopic measurements. The magnitude of mass interferences is related to the differences in gas ratios between sample gas and reference gas, filament status, and parameters of mass spectrometer. From January 2020 to October 2022, we have three analytical sessions based on three different filaments. We observe the chemical slopes for $\delta^{18}\text{O}-\delta\text{N}_2/\text{O}_2$ and $\delta^{15}\text{N}-\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ range between $10^{-5}\sim 10^{-3}$ and $10^{-4}\sim 10^{-3}$, respectively. The isotopic variations caused by mass interferences are not negligible, especially for ice cores experiencing post-depositional alterations, such as melting and respiration. For those ice core samples affected by melting or respiratory alteration, the linear slope should be kept as low as possible in the order of 10^{-4} or even lower. For high linear slopes, the chemical slope can be minimized by reducing the extraction of the ion source and sacrificing some of the sensitivity, which would then improve the precision and accuracy of the corrected data after chemical slope. Therefore, chemical slope corrections are essential for studies of trapped gases from ice cores. Based on our method, we observe the long-term external precision for air standards are $\pm 0.043\text{‰}$, $\pm 0.044\text{‰}$, $\pm 0.7\text{‰}$ and $\pm 0.7\text{‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ and $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$, respectively. We applied this method to the Chongce ice core, and observe a pooled standard deviation for samples above 200 m of $\pm 0.009\text{‰}$. This indicates that our method is capable for detecting subtle variations in the isotopic and gas ratios for trapped gases from ice cores. Stable isotope measurements of trapped air in ice cores and high precision $\delta^{18}\text{O}$ data of trapped air provide a new indicator for the chronology of ice cores on the Qinghai-Xizang (Tibet) Plateau, which can provide extra information and help to solve the dating challenges for the ice cores. The $\delta^{18}\text{O}$ of trapped air can also be used to establish the chronology for the Antarctic ice cores drilled independently by China, like the Dome A ice core. Therefore, the method described in our study has great potential to apply to the ice cores from the three polar regions.

Key words: trapped gases from ice cores; oxygen isotope; nitrogen isotope; chemical slope correction; gas isotope measurement

(责任编辑: 张强弓)