Vol.11, No.1 Feb., 1992

维普资讯 http://www.cqv

[3-] 质谱技术在海洋科学中的应用

洪阿实

P714.1

(国家海洋局第三海洋研究所、厦门 361005)

摘要 质谱技术广泛应用于海洋地质、海洋生态、海洋环境监测、大洋环流、全球海洋通量、海洋矿产资源等与海洋科研调查有关的许多专题的研究之中。本文就不同质谱技术在海洋科学诸多方面的应用作了概要评述。

灰 省 次 关键词 质谱测定法 <u>海洋科学</u> 分析技术

, 环流,对年资源

现代质谱技术及其联用技术已成功地对同位素、元素、成分、结构、微粒、微区、深度 及薄层进行高灵敏度、高精度的快速分析。其应用范围已遍及各学科的科学研究领域、成为 可靠的分离、分析、研究及过程控制技术。

一、同位素质谱技术

1.轻元景气体稳定同位素质谱技术

稳定同位素在自然环境中发生的物理、化学、生物化学及生物地球化学过程中,发生了同位素分馏作用。在为研究这种分馏作用的测试方法中,质谱法具有快速、灵敏、精确的突出特点,几乎适用于所有同位素(含放射性同位素)的测定^[1]。近十多年来,同位素质谱技术发展极快,以CO₂中8¹³C测定为例¹¹,内部精度已达到 5 × 10⁻⁸。

通过D/H、C、N、O和S的高精度同位素分析可获得与海洋古环境、古温度、古气候、古盐度、古风暴等有关信息¹²¹。研究海洋生物化石中O、C稳定同位素的分配、迁移与变异、将获得过去漫长岁月中自然环境的信息。同位素质谱技术的进展,是海洋同位素 地层学、同位素古气候学、同位素古海洋学及同位素水文学等新兴交叉学科的出现与发展的重要因素。Emiliami和Shackleton提出了70万年以来的氧同位素古气候年表,其间海洋水温变动19次,或升高,或降低,但都不超过22~28℃,两次最高水温的间断时间不超过100万年。Shackleton等总结了赤道太平洋160万年以来的水温、低纬度区和南极冰岩芯同位素的测定数据呈现出温度变化的周期性,与地球绕太阳自转轴和黄道面变动的周期相吻合。全球各大洋深海岩芯的研究表明,氧同位素成分的变化具有全球性、周期性和同时性的特点,这对于地层划分、全球性气候及海洋环境的物理、化学、生物因素随时间演变的研究是一项重要的

收稿日期: 1991年 5月 6日; 收修改稿日期: 1991年 8月26日。

^{、1)} 洪阿实等, 1984, 气体同位素质谱技术的研究概况, 矿物岩石地球化学通讯, 3, 101~104。

11巻

突破。

运用稳定同位素的示踪原子特性, &D、&¹⁸C、&¹⁶N、&¹⁸O、&²⁴S等在海洋生态¹³、初级生产力¹⁴、光合作用¹⁵¹、生物地球化学过程¹⁶¹、全球海洋通量研究 (JGOFS)、世界大洋环流试验 (WOCE)、海气相互作用及不同界面的交换与通过温跃层的垂直交换、水团混合与运移¹⁷¹、极地海与冰川、海平面变化、悬浮物、污染监测以及沉积物来源中广泛作为稳定同位素示踪物。

在海洋碳同位素记录中,恰好在白垩纪/第三纪分界处发生过急剧的负向偏移。到 晚 古新世恢复正值以后,于接近古新世/始新世分界处再次发生负向偏移。利用这些重要 的 碳同位素事件可以进行精确的地层对比⁽⁸⁾。为研究白垩纪末的灾变事件,通过质谱同位素分析,发现深海岩芯中K/Tr界线的化石骨髂中δ¹⁸O和δ¹³C出现大波动,表明当时的海水温 度 和 化学特征发生过急剧变化⁽⁹⁾。

在大洋沉积地层研究中,氧同位素地层学、生物地层学、地磁地层学及年代地层学都是必不可少的,相互配合的。Wang等根据南海南部晚更新世深海岩芯沉积物内的浮游有孔虫的碳氧稳定同位素记录,借助氧同位素地层学,推测岩芯底部年代为14万年,计算出每一氧同位素阶的沉积速率,作出了14万年以来的氧同位素曲线,配合碳同位素记录,探讨了该海区晚第四纪以来的古气候和古环境^[10]。

稳定碳同位素示踪是研究海气交换、阐明水体的碳源、计算碳支出和研究大洋深水循环 历史等的重要手段⁽¹¹⁾。

陈振雄等测定了圣劳伦斯河口到港湾表层及不同深度水的δ¹³C在总溶解CO₂中的分布,结合盐度、沉积有机质及无机碳酸盐中的同位素结果研究港湾的古环境。他还利用氧、碳同位素研究海冰的来源及其运动规律,并监控沿岸海域的水质^[12~11]。

沉积物中δ¹⁸O可用于判别矿物是海相自生或是陆源沉积物,阐明其形成条件与物质来源。不同深度岩芯的底栖和浮游有孔虫的氧、碳稳定同位素记录被作为最后冰消期中挪威海的大洋环流的同位素证据^[15]。

在食物网研究中,δ¹³C、δ¹⁵N•是阔明生物地球化学过程的重要方法。Stephenson等利用δ¹³C示踪研究了海洋大型水生植物的变异性,呈现出明显的季节规律^[16]。Mills等以δ¹³C为示踪物测定了Scotian生态系,研究其浮游与底栖食物网的结构及能量流,获得食物链、生态系的迁移率等许多重要结果^[17]。

在沉积地球化学研究中,利用氢、氧稳定同位素探讨沉积物的形成环境及物质来源已成为有效的手段。同位素质谱技术在海洋沉积学中的应用使一门新的边缘学科——稳定同位素沉积学应运而生。

西南季风在阿拉伯海沿岸造成强烈的上升流,使该海域的表层水温和营养盐呈现出明显的梯度。Prell测定了有孔虫的同位素变化及其相应的温度和磷酸盐梯度,表明氧同位素值在西南季风期间与表层水温密切相关,氧同位素值变化的梯度反映了上升流的特征(18)。

颗粒有机碳 (POC) 中b13C可作为研究颗粒有机质 (POM) 的来源和运移的示踪物。

¹⁾ Fairbanks, R.G.,1986, History of Ocean Deep Water Circulation and the Global Carbon Budget Using the Carbon Isotope Tracer (来华学术报告)。

由于POM的粒径分布与悬浮泥沙的粒径分布一致,因而可作为研究悬浮泥沙运移、POM的污染来源的天然示踪物。陈振雄等深入研究了加拿大圣劳伦斯湾、亚马逊河等的 POC 的来源、分布、迁移规律,采用两组分线性混合模式定量计算了 POM 在不同方向上向大西洋输送的距离^[19, 20]。

2. 固体同位素质谱技术

(1)热表面电离质谱法 利用热表面电离质谱法(TIMS)进行Pb、Sr、Nd、K、Ca、Os、Hf、B、La等高精度质谱同位素分析,广泛地用于同位素计时与示踪,研究海洋环境中同位素的时空变化及海洋的形成演化,其中尤以Sr同位素的应用最为普遍。Depaolo(1986)深入地研究了晚第三纪海相碳酸盐沉积物中Sr同位素,获得海水中Sr同位素演化的高分辨记录⁽²¹⁾。日本学者利用Sr同位素结合年代学探讨了菲律宾海的成因与演化。Hess等(1986)根据有孔虫中⁸⁷Sr/⁸⁸Sr的数据,获得了100Ma以来海水中Sr同位素的详细记录⁽²²⁾。海水中Sr同位素的演化可用以评价全球Sr同位素平衡的长期变化、对比和确定自生海洋沉积物的年龄。现已发现,海水中⁸⁷Sr/⁸⁶Sr在白垩纪/第三纪界线处呈现出急剧变化。

近年来,利用Sr和Nd同位素研究了南中国海板块向菲律宾板块俯冲产生的岛弧 与 欧亚板块之间的碰撞所发生的快速造山运动^[23]。南海锰结核与现代海水完全一致的Sr同 位 素 特征表明它们是海水化学沉淀作用的产物¹。¹⁴³Nd—⁸⁷Sr同位素对和Nd-Sr-O-Ar-He 多同位素体系,在研究地幔、地壳、岛弧、火山岛等的形成演化方面近年来已取得重大成果。

在全球海洋通量 (JGOFS) 的研究中,采用脉冲计数的热表面电离质谱法测量海水中Pu和Th,检测限可达10⁻¹⁶到10⁻¹⁶g的数量级"。周载华等指出,以²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb 作为示踪物研究海洋与沿岸水域的铅污染源是一种有效的方法^[24, 25]。

(2)同位素稀释质谱法 这种方法实际上是通过加入特定同位素稀释剂由质谱同位素分析而达到元素测定的一种新方法。它已被广泛用于测定海水、近代海洋沉积物、大洋中玄脊武岩、大洋多金属结核和海洋生物中的重金属、稀土元素和放射性元素,Cu、Cd、Pb、Zn、Mn、Cr、Ni、Fe、Ag、Ti、Tl、Td、Be、U、Th,以及海洋环境中的某些其他元素,它灵敏度极高,如分析海水中Cu可达10⁻¹¹g/L,Cd可达3×10⁻¹⁴/L,检测限在10⁻¹³g量级⁽²⁶⁾。同位素稀释质谱法(IDMS)、二次离子质谱法(SIMS)与其他方法〔如离子选择电极原子吸收、喇曼光谱、火焰光谱、微探针、透射式电子显微镜、电子(损失)能谱、飞行时间谱仪、X射线谱仪、活化分析等〕的联合使用,已成为现代污染监测的强有力手段。

3.稀有气体质谱技术

通过He、Ne、Ar、Kr、Xe同位素变异的研究,以获得有关天体、地幔、海洋的 重要信息,已日益引起国际科学界的瞩目"。利用高灵敏度静态质谱技术,对海洋环境稀有气体

¹⁾陈毓蔚等,1986,南海盆地玄武岩、锰结核及海洋沉积物的Pb-Sr同位素研究,第三届全国同位素地球化学学术讨论 会论文(核型)汇编。138.

²⁾ Buesseler, K. O., 1990, The Need to Develop Thermal Ionization Mass Spectrometry for the U.S. Joint Global Ocean Flux Study Program, U.S. JGOFS Planning Report, 12,59~61.

³⁾ 洪阿实. 1982. 稀有气体同位素在地球化学与宇宙化学研究中的意义。第二届全国同位素地球化学学术讨论会论文(摘要)汇编,501~502。

的研究,有助于阐明全球构造运动规律,研究海洋底流、沉积环境与成 岩 作用^[27]。³He、^{12®}Xe是地球原始气体的示踪物,以³He为示踪物,已用于研究深部洋流的混合作用,阐明海底构造发育史。在各种稀有气体及其同位素比值中,以³He/⁴He、^{4®}Ar/^{3®}Ar及Xe 同位素应用最多。Ozima等(1984)认为,大洋沉积物中³He/⁴He的高比值,可能受来自行星际物质的影响^[26]。稀有气体还在测定陨石的落地年龄与暴露年龄,指示油气运移,以及应用^{4®}K/^{3®}Ar法、³⁸Ar稀释法、^{4®}Ar/^{3®}Ar 法作为计时手段,在测定作为指示古海岸线标志的海绿石的年龄和大洋多金属结核研究中受到了人们的重视。

二、有机质谱技术

有机质谱技术用于有机物质的定量分析、精测分子量及结构分析等。它已被用于海洋污染监测及近海油气资源中有机地球化学过程的研究。色谱一质谱(GC/MS)联用技术已作为监测水质和大气中有机污染物的标准方法。电子电离质谱、正离子与负离子及化学电离质谱在环境有机污染物,特别是在多环芳香族化合物中的分析应用发展极为迅速。二次离子质谱法已用于难挥发或不挥发的有机物分析。

气相色谱一质谱一计算机联用技术已用于确定沉积物中芳烃和多环芳香烃的来源""。我国学者应用这种技术研究了济州岛和长江口沉积物中脂肪酸的分布特征,鉴定出一元、二元脂肪酸甲脂的偶奇优势,分离鉴定出冲绳海槽沉积物中藿类有机物,为有机地球化学及早期成岩作用中的物质组成与演化特征的研究提供了有益的资料⁽³⁰⁾。GC/MS 法还可测定海洋浮游植物的氨基酸生产量,分析近岸海域底质中类萜等有机污染,阐明陆源有机物在海洋中的行为⁽³⁰⁾。热喷雾接口技术使得LC/MS技术大为改行,使其更适合于分析带极性溶液中的低挥发性样品。

三、无机质谱技术

电感藕合等离子体质谱法(ICPMS)、辉光放电质谱法(GDMS)、激光质谱法(LMS)、二次离子质谱法(SIMS)和火花源质谱法(SSMS)等已广泛地应用于陆地与海洋中岩石、矿物及陨石中微粒、微量、微区与深度及薄层的元素和同位素分析。同位素稀释火花源质谱法(IDICPMS)具有多元素检测与高精度的优点,而在海洋环境中重金属污染监测、年代学与矿物学的研究中受到重视。同位素稀释火花源质谱法、石墨炉原子吸收分光光度法(GFAAS)及电感藕合等离子体发射光谱法(ICPES)等已成为海水中痕量金属含量分析的重要方法^[32, 33]。ICPMS兼有SSMS和TIMS两者的优点,是超痕量多元素分析的新手段,用ICPMS分析REE,灵敏度比ICP高出10倍,可测定单同位素的稀土元素,如Pr、Tb、Ho、Tm等。一些学者利用激光微探针质谱法(LMMS)测定了海滩、内陆区和重工业区的大气微粒特征。此外,原子探针质谱法(AMMS)和二次中子探针质谱法(SNMMS)等也相继出现,成为无机质谱分析的新技术。

四、加速器质谱技术

加速器质谱法 (AMS) , 又称高能质谱法 (HEMS) , 把质谱技术与加速器技术 相 结合,具有很高的灵敏度。近年来,它特别在海洋环境中¹⁴C、¹⁰Be、²⁶Al、³⁶Cl、⁴¹Ca、⁵⁸Ni、⁶⁰Fe、¹²⁸I、²⁰⁵Pb等超高灵敏度、高精度的测定中大显身手,作为示踪物以及在大洋多金属结核、深海沉积速率、年代学、海岸侵蚀速率、古气象及古地震活动等的研究中倍受重视,开拓了一系列的研究领域,其中,尤以¹⁴C和¹⁰Be的应用居多^(34~38)。

在AMS方法中,由于用直接原子计数替代了衰变计数,使灵敏度大为提高,对¹¹C/¹²C 测定的极限灵敏度达到 3 × 10⁻¹°,¹¹C测年上限达到7~8万年,与常规的β衰变计数法相比,样品消耗量从几克减至 1毫克以下,甚至仅需几十微克碳样即可准确地测定全新世样品的年代,测量时间从十几小时缩短至 20~30分钟。AMS 法接近于实现了无损检测,可以开展某些常规质谱方法与传统β衰变计数法所无法胜任的工作。¹゚Be的半衰期为160 万年,适合于大详多金属结核生长的年龄测定。AMS法测定宇成核素¹゚Be已被用于研究极冰、海水、深海沉积物、微体生物、大洋多金属结核、海底钻孔岩芯、大气、大气降水、土壤、黄土、湖沿沉积物、骨化石和生物圈等的环境系统中的分布特征。¹゚Be是研究侵蚀作用很有用的 示 踪物,已用¹゚Be-AMS法研究了台湾岛的侵蚀速率与侵蚀历史⁽³⁰⁾。对冰和深海沉积物的测定表明,¹゚Be是研究太阳活动及日地关系如11年太阳黑子周期、Munder极小期和地磁极性 倒转产生的地球物理效应的有效工具⁽⁴⁰⁾。

此外,AMS法测定³⁶Cl可确定蒸发盐沉积物的来源及年龄⁴¹¹,AMS法测定³⁶Cl/Cl 的极限灵敏度达到0.2×10⁻¹⁵,它已成功地测定了南极Yamato陨石的落地年龄和暴露年龄。利用AMS法测量铂族元素Pt和Ir的稳定核素,发现在白垩纪/第三纪界面上的Pt和Ir 出现异常。

综上所述,质谱技术在海洋学诸多领域有着愈来愈广泛的应用。展望90年代,随着科学技术的发展,质谱技术将向自动化、智能化方向发展。而同位素质谱技术(特别是轻元素气体同位素质谱技术)在当代世界海洋科学前沿课题(WOCE、JGOFS等)中作为同位素示除物的应用一定会发挥更大的作用。进一步改进完善的超高灵敏度的加速器质谱技术(包括克服微量样品处理困难及提高测量精度等),有可能促使某些交叉科学和边缘科学取得新突破。

会 者 寸 献

- (1) 赵墨田, 1985, 稳定同位素分析法, 科学出版社、
- (2) Duplessy, J.C. et al., 1984, ¹³C record of benthic foraminifera in the last interglacial ocean; implications for the carbon cycle and the global deep water circulation, Quaternary Research. 21, 2, 225~243.
- (3) Княшко С.И., 1987. Изущение потоков углерода В Мороских экосистемах по природным соотностениям стабильных изотопов (13 C/12 C), Биология Моря. 5. 3 ~12.
- (4) Bender, M. et al., 1987. A comparison of four methods for determining planktonic community production. Limnology and Oceanography, 32, 5, 1085~1098.

10卷

- (5) Slawyk, G. et al., 1984, Comparison of radioactive and stable isotope tracer: Technique for measuring photosynthesis; ¹³C and ¹⁵N uptake by marine phytoplankton, Journal of Plankton Research, 6, 2, 249~258.
- (6) Rau, G.H. et al., 1987, ¹⁵N/¹⁴N variations in cretaceous Atlantic sedimentary sequences, implication for past changes in marine nitrogen biogeochemistry, Earth and Planetary Science Letters, 82, 3/4, 269~279.
- (7) 吴世迎, 1988, 大洋和近岸水的氧同位素组成研究, 黄龙海海洋、6, 3, 43~53.
- (8) Shackleton N.J., 1980, Paleogene stable isotope events, Paleeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeocol., 57, 1, 91~102.
- [9] 许靖华,1988,洋底地质学的进展,海洋地质与第四纪地质,8,2,1~13,
- (10) Wang, C.H, et al., 1986, Stable isotope records of Late Pleistocene sediments from the south China Sea, Bulletin of the Institute of Earth Sciences, Academia Sinica (台湾, 中央究研院 地球科学研究所刊集), 6, 185~196.
- (11) Kroopnick, P.M., 1977, 8¹³C variations in marine carbonate sediments as indicators of the CO₂ balance between the atmosphere and ocean, the fate of fossil fuel CO₂ in the oceans, 295~323.
- (12) Tan, F,C. et al., 1978, Stable isotope studies in the Gulf of St. Lawrence, Canada DSIR Bulletin, New Zealand, 220, 27~37.
- (13) Tan, F.C. et al., 1976, Oxygen isotope studies on sea ice in the Gulf of St. Lawrence, I, Fish. Res. Board. Con., 33, €, 1397~1401.
- (14) Tan, F.C. et al., 1975. The application of stable carbon isotope ratios as water quality indicators in coastal areas of Canada, IAEA-SM-191/5.
- (15) Jansen, E. et al., 1985, Ocean circulation in the Norwegian Sea during the last deglaciation; isotopic evidence, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 49, 3/4, 189~206.
- (16) Stephensen, R.L. et al., 1984, Stable carbon isotope variability in marine macrophytes and its implications for food web studies, Marine Biology, 81, 3, 223~230.
- (17) Mills, E.L. et al., 1984, Food-web structure on the Scotian shelf, eastern Canada: A study using ¹³C as a food-chain tracer, Cons. int. Explor. Mer., 183, 111~118.
- (18) Prell, W. et al., 1981, Faunal and isotopic indices of monsoonal upwell. Western arabian Sea, Oceanologica Acta. 4, 1, 91~98.
- (19) Tan. F.C. et al., 1979, Carbon isotope ratios of Particulate organic matter in the Gulf of St. Lawrence, J. Fish. Res. Board Can., 36, 6, 678~682.
- (20) Cai. D. L. et al., 1988. Sources and transport of particulate organic carbon in the Amazon river and estuary, Estuarine, Coastal, and Shelf Science, 26, 1, 1~14.
- (21) Depaolo, D.J., 1986, Detailed record of the Neogene Sr isotopic evolution of seawater from DSDP site 590 B, Geology, 14, 2, 103~106.
- (22) Hess, J. et al., 1986, Evolution of the ratio of strontium-87 to strontium-86 in seawater from Cretaceons to present, Science, 231, 4741, 979~984.
- (23) Lan, C. et al., 1986, Isotopic records of arc-continent collision at Taiwan, TERRA cognita, 6. 2. 204.
- (24) Chow, T.J. et al., 1975, Isotope ratios of lead as pollutant source indicators, IAEA-SM-191/4.
- (25) Stukas, V.J. et al., 1981, Stable lead isotopes as a tracer in coastal waters. Science, 2111,4489, 1424~1427.
- (26) 孟宪原等,1985,质谱同位豪稀释法同时测定海水中痕量铀和钍,海洋学报,7、6、728~782,
- (27) 王先彬, 1988, 稀有气体地球化学及其应用前景, 地质地球化学。8.39~47。
- (28) Ozima. M. et al., 1984, High 3He/4He ratio in ocean sediments, Nature, 311. 5985. 448~450,

- (29) Sportsol, S. et al., 1983, Source identification of aromatic hydrocarbons in sediments using GC/MS, Environmental Science & Technology, 17, 5, 282~286.
- [30] 姜善春等, 1983, 东海沉积物中脂肪酸的分布特征, 地球化学, 3, 285~293.
- (31) 山岡到保, 1981, GC-MS による底質中テルバン類の分析, 日本化學会誌, 111, 3, 462~465.
- (32) Sturgeon, K.E., 1980, Comparison of method for the determination of trace elements in sea water, Anal. Chem., 52, 11, 1585~1688.
- (33) Houk, R.S. et al., 1988, Inductively coupled plasma mass spectrometry, Mass Spectrometry Reviews, 7, 4, 425~461.
- (34) Wilson, G.C. et al., 1984, Dating of sediments using accelerator mass spectrometry, Chemical Geology, 44, 1/3, 1~18.
- (35) 洪阿实、1986、蓬勃发展的同位素地质学、台湾海峡、5. 2. 202~206.
- (36) 陈铁梅等, 1989, 加速器质谱计在地球化学中的应用,海洋地质与第四纪地质, 9, 1, 103~114.
- (37) Bard, E. et al., 1987, Retreat velocity of the North Atlantic polar front during the last deglaciation determined by ¹⁴C accelerator mass spectrometry, Nature, 328, 6133, 791~794.
- [38] 仇士华等, 1990, AMA ¹⁴C法在地学中应用的发展近况, 第四纪冰川与第四纪地质论文集, 第六集, 地质出版社,17~24,
- (39) Chen-Pen You et al., 1988. 10Be study of rapid erosion in Taiwan, Geochimica et Cosmo-chimica Acta, 52, 11, 2887~2691.
- (40) 注承您等, 1989, 地球环境中的宇宙成因核素10Be, 中国第四纪研究, 111, 1, 1~11,
- (41) Magaritz, M, et al., 1986, 30Cl in a halite layer from the bottom of the Dead Sea, Nature, 320, 6069, 256~257.

APPLICATION OF MASS SPECTROMETRY IN MARINE SCIENCES

Hong Ashi

(Third Institute of Oceanography, SOA, Xiamen 361005)

Abstract The mass spectrometry technique has been widely used in many research fields related to marine sciences such as marine geology, marine ecology, marine environmental monitoring, ocean circulation, global ocean flux, marine mineral resources and so on. In this paper a summary was given on the application of different methods of mass spectrometry technique to tackling the problems in marine scientific researches

Key Words Mass spectrometry Marine science Analytic technique