

大气和海洋中 $\delta^{13}\text{C}$ 研究的进展及意义

ADVANCEMENT AND SIGNIFICANCE OF STUDIES ON $\delta^{13}\text{C}$ OF ATMOSPHERE AND OCEAN

焦秀玲 詹滨秋

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

当前,稳定同位素比分析(SIRA)的碳循环研究(即测定 $\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{R_{\text{样}}}{R_{\text{标}}}-1\right) \times 1000$, $R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$)在地球科学和生命科学中已得到了广泛的应用,主要包括地质年代的测定,了解元素的地球化学循环,进行产品鉴定,质量分析等工作^[1]。随着 SIRA 分析技术的迅速发展,它在碳循环中的研究从 50 年代开始应用到了化学海洋学研究的领域中,通过对大气和海洋中 $\delta^{13}\text{C}$ 的测定,了解大气与海洋间的相互作用,碳在海洋中的转移通道,大气中 CO_2 的变化趋势,海洋吸收、转移 CO_2 的能力,估算人类所放出的 CO_2 总量和海洋吸收的 CO_2 量,预测世界范围内的气候变化趋势,开辟出化学海洋学研究中的一个新领域^[2]。

1 $\delta^{13}\text{C}$ 在化学海洋学研究中的意义

80 年代以来,人们已经认识到全球变暖与大气中 CO_2 浓度的升高有着直接的关系,大气中 CO_2 浓度正以每年 0.8×10^{-6} 体积的速度增大,而大气温度也正以 $0.1 \sim 0.5 \text{C}/10\text{a}$ 的速度上升^[3]。过去,人们没有对 $\delta^{13}\text{C}$ 值的降低给予足够的重视。由于植物光合作用优先利用 ${}^{12}\text{CO}_2$,致使化石燃料和植物中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较低(约为 -27% ,而大气中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 高达 -8%)。人类活动燃烧大量的化石燃料放出 CO_2 进入大气,随大气中 CO_2 浓度的升高, $\delta^{13}\text{C}$ 在逐渐变小。由于 $\delta^{13}\text{C}$ 在不同物质中的大小差别,可以把 $\delta^{13}\text{C}$ 作为 CO_2 交换、转移的示踪指标;通过对 $\delta^{13}\text{C}$ 的研究,了解大气与海洋间的相互作用,海洋吸收、贮存和转移 CO_2 的能力,碳在海洋中的转移通道及大气 CO_2 的变化倾向,对海洋 CO_2 上升所要达到的物质平衡进行一个评价,预测世界范围内的气候变化趋势^[5]。

$\delta^{13}\text{C}$ 研究通常采用 PDB 国际标准(Pec Dee Belemnite 标准)^[1],所测得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可以进行统一的平行对比,弥补了直接的碳测定方法中标准不统一而无法进行平行比较的不足,为国际间进行碳循环研究比较提供了

一个可靠的方法。

2 $\delta^{13}\text{C}$ 在化学海洋学方面的研究现状

60 年代以来,人们完成了若干同位素丰度的绝对测量,建立起一些同位素基准物质,同位素分析开始应用到生物学、临床医学、药学、农学和环境科学等领域^[1]。 $\delta^{13}\text{C}$ 在化学海洋学方面的研究最早开始于 20 世纪 50 年代,40a 来,在 $\delta^{13}\text{C}$ 研究中,美国芝加哥大学的 H. Gaig, 华盛顿大学的 P. D. Quay, Hawaii 大学的 P. Kroopnick 以及 Scripps 研究所的 Keeling 等人作出了较大的贡献。

P. Kroopnick 的测量数据表明:从北大西洋到北太平洋, $\delta^{13}\text{C}$ 值由 1.7% 降到 -0.01% ,相对于 CO_2 含量增加了 $158 \mu\text{mol}$;并证明了 $\delta^{13}\text{C}$ 值与温度、pH 均有关;海洋中有机碳和无机碳之间有着高达 -20% 以上的差别。另外,还对太平洋、大西洋、印度洋三大洋的 $\delta^{13}\text{C}$ 作了综合分析,给出了 $\delta^{13}\text{C}$ 分布的一般规律:

(1) 表层水的 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般为 2.0% 左右,但由于生物过程和海气混合会变高;

(2) 北大西洋深层水(NADW)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 1.0% ,而在南大西洋和绕极水域中降为 0.5% ;

(3) 太平洋水的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在阿留申附近达到最小值 -0.5% ;

(4) 在印度洋深层水中, $\delta^{13}\text{C}$ 从南部的 0.5% 降低到北纬 20° 的 0% ^[6,7]。

P. D. Quay 的研究结果表明,在 1970~1990 年的 20a 中,海洋中溶解无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值降低了 0.4% ,在 1970~1989 年间,大气中 CO_2 浓度由 324.0×10^{-6} 体积上升到了 351.0×10^{-6} 体积;在 1978~1988 年的 10a 中,大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 由 -7.49% 降至 -7.74% ,并由此推算出大气中平均每年增加 $29 \times 10^9 \text{t}$ 的 CO_2 ,占燃烧放

收稿日期:1995 年 5 月 20 日

出 CO₂ 量的 57%，海洋每年吸收 21×10⁸tCO₂，占燃烧放出 CO₂ 的 41%^[8]。

Keeling 根据 22a 的研究数据报道，在 1956~1978 年间，大气中 CO₂ 浓度已由 314.2×10⁻⁶ 体积上升到 334.2×10⁻⁶ 体积，而 δ¹³C 却从 -6.69‰ 降为 -7.24‰^[9]。

我国海洋界关于 δ¹³C 方面的研究工作起步较晚，但近年来关于黄河口和长江口地区的有机碳(POC)同位素进行了研究^[3,4]，通过对 δ¹³C 的研究，估算出黄河颗粒有机碳和总碳的入海通量，提出了黄河细颗粒泥沙入海扩散的新模式^[3]，并对长江口和东海中的颗粒有机碳的来源和转移进行了研究，说明东海陆架区沉积有机碳主要是海洋性来源^[4]。

3 化学海洋学中 δ¹³C 研究方法

3.1 基准的确定

在 δ¹³C 测定中使用的是国际 PDB 通用标准，该标准是按一定的标定程序，通过迭代和交替测量的方法最后测定的^[1]。

3.2 样品的采集

3.2.1 气体样品的采集 将带三通活塞的玻璃烧瓶抽真空，关闭活塞，带至取样点，打开活塞使之平衡 5~10min，关闭活塞。烧瓶大小可根据气体中 CO₂ 含量而定，一般大气需 5L 左右^[11]。

3.2.2 液体样品的采集 液体样品可用带磨口塞的玻璃瓶收集。将样品装入瓶中，加入饱和 HgCl₂ 溶液(加入体积比为 1:500)，然后将涂有真空脂的磨口塞塞紧瓶口^[11]。

3.2.3 固体样品的采集 固体样品如泥样、过滤后的颗粒物可干燥后保存。

3.3 样品预处理及测定

样品需经预处理后收集 CO₂ 气体方可进入同位素比例质谱仪进行测定。

3.3.1 气体样品 采集来的气体样品，在真空系统中，通过浸在液氮中的铜管，使水和 CO₂ 气体浓缩，除去其他杂质气体，然后将液氮换作冷液(可在酒精中加入液氧，温度约为 -80℃)，用浸在液氮中的样品管收集 CO₂。纯化后的 CO₂ 气体进入同位素比例质谱仪进行测量^[10]。

3.3.2 液体样品 液体样品可在真空系统中，加入浓磷酸(体积比为 1L 液体:3ml 浓磷酸)，放出气体先经过一浸入冷液(约为 -80℃)的冷阱，除去水蒸气等杂质气体，然后收集到浸在液氮中的样品管中。纯化后的

气体可直接测定^[11]。

3.3.3 固体样品 样品装入石英管中，放入高温炉内。系统先抽真空，然后在通氧气状态下进行高温氧化(温度一般为 900~950℃)，放出的 CO₂ 气体经过冷液管后，收集在浸入液氮中的样品管中，然后用质谱仪进行测量^[10]。

3.4 结果处理

一般可对 δ¹³C 作时间系列、深度系列及大面分布的分析。根据 δ¹³C 的时间系列分布，可以找出它随年代变化的关系，从而推测气候随年代的变化趋势。根据 δ¹³C 的深度分布和大面分布，找到它与溶解氧、CO₂、pH、碱度、叶绿素之间的关系，并根据海水和沉积物中间的 δ¹³C 区别，推算出碳的沉积通量。

4 结语

由于同位素法比质谱法有“准、精、少、稀、快”的特点，经过 40a 的发展，理论和技术上都有了进步。它所制定的国际通用 PDB 标准，弥补了目前在 CO₂ 直接测定中，由于标准不一，使得结果难以平行比较；用它代替¹⁴C 方法进行的初级生产力和新生产力研究则避免了由于¹⁴C 的放射性而对人体造成的危害。但是，目前的 δ¹³C 研究也还存在着几个问题，现在一般是采集样品带回实验室分析，时间问题会使得测量结果存在一定的偏差；另外，通过 δ¹³C 研究来估算 CO₂ 含量还停留在一个定性和半定量的研究水平上，还未获得一个准确、简便的定量方法。鉴于此，今后 δ¹³C 方法的改进应朝着定量的现场自动检测的方向发展，并在此基础上建立起海洋大气 CO₂ 交换及 CO₂ 在海洋中运输、转移的模式。

参考文献

- [1] 刘炳寰, 1983. 质谱学方法与同位素分析, 科学出版社. 126~189.
- [2] 詹滨秋等, 1989. 海洋与湖沼 20(1): 92~99.
- [3] 蔡德陵、蔡爱智, 1993. 中国科学 23B(10): 1105~1113.
- [4] 蔡德陵等, 1992. 地球化学 3: 305~312.
- [5] P. D. Quay, 1993. U. S. JGOPS NEWS 5: 1-7.
- [6] P. Kroopnick, 1974. Earth and Planetary Science Lett. 22(3): 397-403.
- [7] P. Kroopnick, 1985. Deep-Sea Research 32(1): 57-84.
- [8] P. D. Quay et al., 1992. Science 256(3): 74-79.
- [9] C. D. Keeling et al., 1979. Nature 277(5692): 121-123.

[10] H. Craig, 1953. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **3**(1):
53-72.

[11] P. Kroopnick, 1974. *Deep-Sea Research* **21**(3): 211-
227.