

氧同位素非质量分馏在 CO₂ 相关研究中的进展

曹佳璐^{1,2,4}, 牛振川^{1,4,5*}, 梁 单^{3,5}, 冯 雪^{3,5}, 吕梦妮^{3,5}, 王国卫^{3,5}, 刘婉玉^{1,6}

1. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061
2. 陕西省加速器质谱技术与应用重点实验室, 西安加速器质谱中心, 西安 710061
3. 西安地球环境创新研究院, 西安 710061
4. 中国科学院大学, 北京 100049
5. 陕西关中平原区域生态环境变化与综合治理国家野外科学观测研究站, 西安 710061
6. 北京师范大学 地球科学前沿交叉研究中心, 北京 100875

摘 要: 氧同位素异常 ($\Delta^{17}\text{O}$) 常用来衡量氧同位素非质量分馏的程度, 也是目前研究大气 CO₂ 相关问题的有力手段之一。本文综述大气 CO₂ 氧同位素非质量分馏效应的研究进展。首先介绍氧同位素非质量分馏程度的表示方法 ($\Delta^{17}\text{O}$) 和成因; 其次概括 CO₂ 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 的测量方法, 并对比质谱法和光谱法测量 $\Delta^{17}\text{O}$ 的优缺点; 最后总结 $\Delta^{17}\text{O}$ 在估算平流层向对流层输入的 CO₂ 通量、估算全球生产力和示踪 CO₂ 不同来源方面的应用, 并对 $\Delta^{17}\text{O}$ 在 CO₂ 未来的研究方向提出展望。

关键词: CO₂; 氧同位素非质量分馏; $\Delta^{17}\text{O}$; 光谱法; 示踪研究

Progress on mass independent fractionation of oxygen isotope in CO₂ related researches

CAO Jialu^{1,2,4}, NIU Zhenchuan^{1,4,5*}, LIANG Dan^{3,5}, FENG Xue^{3,5}, LÜ Mengni^{3,5}, WANG Guowei^{3,5}, LIU Wanyu^{1,6}

1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China
2. Shaanxi Key Laboratory of Accelerator Mass Spectrometry Technology and Application, Xi'an Accelerator Mass Spectrometry Center, Xi'an 710061, China
3. Xi'an Institute for Innovative Earth Environment Research, Xi'an 710061, China
4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
5. National Observation and Research Station of Regional Ecological Environment Change and Comprehensive Management in the Guanzhong Plain, Shaanxi, Xi'an 710061, China
6. Interdisciplinary Research Center of Earth Science Frontier, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

Abstract: Background, aim, and scope As an important component in atmosphere and the main greenhouse gas, CO₂ has always been a research focus in the field of atmosphere. The concentration of CO₂ in the atmosphere has significantly increased in recent decades and still shows an upward trend. In order to control carbon emission and achieve the goals of “carbon peak” and “carbon neutrality” as soon as possible, we must clearly understand the sources of atmospheric CO₂ and the global carbon cycle processes. Recently, the development of oxygen isotope

收稿日期: 2023-07-05; 录用日期: 2023-10-14; 网络出版: 2023-10-31

Received Date: 2023-07-05; Accepted Date: 2023-10-14; Online first: 2023-10-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42173082); 中国科学院战略性先导科技专项 (XDA23010302)

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (42173082); Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDA23010302)

通信作者: 牛振川, E-mail: niuzc@ieecas.cn

Corresponding Author: NIU Zhenchuan, E-mail: niuzc@ieecas.cn

引用格式: 曹佳璐, 牛振川, 梁 单, 等. 2023. 氧同位素非质量分馏在 CO₂ 相关研究中的进展 [J]. 地球环境学报, 14(6): 714–724.

Citation: Cao J L, Niu Z C, Liang D, et al. 2023. Progress on mass independent fractionation of oxygen isotope in CO₂ related researches [J]. Journal of Earth Environment, 14(6): 714–724.

anomaly ($\Delta^{17}\text{O}$) provides a new tracer for studying CO₂ related issues, and now $\Delta^{17}\text{O}$ is becoming a more and more important tracer. **Materials and methods** This article provides a review of the research progress on oxygen isotope mass independent fractionation in atmospheric CO₂. Firstly, a brief introduction is given to the definition and origin of oxygen isotope mass independent fractionation. Secondly, this article summarizes the measurement methods of $\Delta^{17}\text{O}$ and compares the advantages and disadvantages between mass spectrometry and spectroscopy for measuring isotopes. Finally, this article summarizes the application of $\Delta^{17}\text{O}$ in estimating the input of CO₂ flux from stratosphere to troposphere and global productivity, as well as tracing CO₂ different sources, and proposes prospects for future research directions of $\Delta^{17}\text{O}$ in CO₂. **Results** The $\Delta^{17}\text{O}$ produced by the photochemical reaction of stratospheric ozone has become a powerful tool for studying CO₂ related issues. As a tracer, it has been applied to estimate the input of CO₂ from the stratosphere to the troposphere and global productivity, as well as tracing different sources of CO₂. **Discussion** (1) $\Delta^{17}\text{O}$ is generated by photochemical reactions of ozone in the stratosphere. At present, both mass spectrometry and spectroscopy can be used to measure $\Delta^{17}\text{O}$, with a precision of 0.01‰. (2) The oxygen isotope mass independent fractionation in stratospheric CO₂ transports from stratosphere to troposphere through the Brewer-Dobson circulation. Therefore, the $\Delta^{17}\text{O}$ value in tropospheric CO₂ can be used to estimate the input of CO₂ flux from stratosphere to troposphere. (3) The efficient isotope exchange between CO₂ and leaf water during photosynthesis leads to the close relation between the $\Delta^{17}\text{O}$ value in troposphere CO₂ and the productivity of the biosphere. Therefore, the $\Delta^{17}\text{O}$ value in troposphere CO₂ can be used to estimate global productivity. (4) There is a significant difference between the $\Delta^{17}\text{O}$ value of CO₂ generated by combustion and the $\Delta^{17}\text{O}$ value in background CO₂, and the $\Delta^{17}\text{O}$ produced in different biochemical processes also varies, so we can utilize the $\Delta^{17}\text{O}$ value in tropospheric CO₂ to distinguish different sources of atmospheric CO₂. Due to the influence of fractionation slope λ selection, measurement accuracy and environmental factors impact limitations, there is still room for improvement in the tracing accuracy of $\Delta^{17}\text{O}$. **Conclusions** The production and transportation process of $\Delta^{17}\text{O}$ is closely related to the biochemical reactions that occur in the atmosphere, such as photosynthesis and combustion reactions. Due to this close correlation, $\Delta^{17}\text{O}$ has become a new atmospheric tracer to better understand the global carbon cycle process and has been used in multiple fields for tracing research. For examples, $\Delta^{17}\text{O}$ has been used to estimate the input of CO₂ flux from stratosphere to troposphere and global productivity, as well as to trace CO₂ sources. **Recommendations and perspectives** The current usage of $\Delta^{17}\text{O}$ as a tracer tool has achieved some results, further researches can be strengthened in the following aspects: when establishing a model for estimating the input of CO₂ flux from stratosphere to troposphere, estimating global productivity, and tracing CO₂ different sources, we should (1) choose a more suitable fractionation slope λ ; (2) add more biogeochemistry processes involving CO₂ in the model and fully consider the impact of environmental factors.

Key words: CO₂; oxygen isotope mass independent fractionation; $\Delta^{17}\text{O}$; spectrometry; tracing research

CO₂作为主要的温室气体,贡献了约80%的总辐射强迫,与气候变化密切相关(Folberth et al., 2015)。CO₂浓度已从工业革命前的280 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ (Etheridge et al., 1996)升至2022年的419.5 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ (NASA, 2023-02-15)。我国作为全球主要的CO₂排放国之一,若不采取减排措施,在未来十五年内CO₂排放量将增加50%以上(Liu et al., 2015)。我国力争在2030年之前实现“碳达峰”,在2060年之前实现“碳中和”;为了控制

碳排放,认识大气CO₂的来源和全球碳循环过程十分必要。

氧同位素异常($\Delta^{17}\text{O}$)是研究CO₂相关问题的新兴示踪工具,目前在大气圈和地球物质中均发现了氧同位素非质量分馏现象并已开展研究(Bao et al., 2016)。对流层CO₂中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 与平流层向对流层输入的CO₂通量有关(Boering et al., 2004);且CO₂可以和水进行同位素交换改变CO₂中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值,光合作用中CO₂与叶水

的高效同位素交换将 $\Delta^{17}\text{O}$ 和全球生产力联系在一起 (Miller et al., 1999)。此外, CO_2 的不同产生过程会使 CO_2 中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 有所区别, 可利用 $\Delta^{17}\text{O}$ 区分 CO_2 不同来源 (Horváth et al., 2012)。因此, $\Delta^{17}\text{O}$ 可以作为研究地球各个圈层与 CO_2 相关问题的有力工具。本文简单概括氧同位素非质量分馏程度的表示方法、成因和测定方法, 详细介绍 $\Delta^{17}\text{O}$ 在估算平流层向对流层输入的 CO_2 通量、估算全球生产力、示踪 CO_2 不同来源方面的应用, 并对 $\Delta^{17}\text{O}$ 在 CO_2 未来研究中的发展方向提出建议。

1 氧同位素非质量分馏表示方法与成因

氧在环境中三种稳定同位素, 分别为 ^{16}O 、 ^{17}O 和 ^{18}O , 其自然丰度分别为 99.762%、0.038% 和 0.200% (Bao et al., 2016)。由于较重同位素的自然丰度较低, 所以采用 δ 来表示某种同位素的相对含量, 以氧同位素为例:

$$\delta^x\text{O} = \left(\frac{x_{\text{O样品}}/^{16}\text{O}_{\text{样品}}}{x_{\text{O标准}}/^{16}\text{O}_{\text{标准}}} - 1 \right) \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

式中: $x\text{O}$ 代表氧同位素种类 (^{17}O , ^{18}O), 标准是指氧同位素的国际标准样品, 目前采用标准平均大洋水 (SMOW) 及南极标准轻降水 (SLAP) 为氧同位素国际标准 (Craig, 1957)。

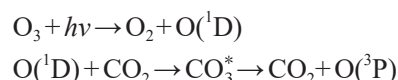
同位素的相对含量不是恒定不变的, 会随着物理、化学和生物过程中的同位素分馏发生变化 (Lacombe and Bazinet, 2021)。同位素分馏是指某元素的同位素在物理、化学或生物反应过程中按照不同比例分配在不同物质中的现象, 一般和同位素质量相关 (Urey, 1947)。氧同位素在发生质量分馏过程中, $\delta^{18}\text{O}$ 富集量约为 $\delta^{17}\text{O}$ 的 2 倍 (Luz and Barkan, 2005)。与同位素质量分馏不同, O_3 在平流层中发生光化学反应会导致 ^{18}O 和 ^{17}O 均匀分配, $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{17}\text{O}$ 近似相等, 这一过程称为同位素非质量分馏 (Luz et al., 1999)。常用氧同位素异常 ($\Delta^{17}\text{O}$) 来衡量氧同位素非质量分馏的程度, 其定义如下:

$$\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - \lambda \times \delta^{18}\text{O} \quad (2)$$

式中: 分馏斜率 λ 并不是一个确定的数字, 而是在 0.500—0.529 浮动变化 (Hoag et al., 2005)。选择合适的 λ 值非常重要, 它关系到 $\Delta^{17}\text{O}$ 的计算结果以及 $\Delta^{17}\text{O}$ 示踪的准确性。同时, 为了方便比

较不同实验室之间 $\Delta^{17}\text{O}$ 的测量结果, λ 值还需要具有普遍性, 常根据经验选择 λ 为 0.516 (Boering et al., 2004)。

氧同位素的非质量分馏最初由 Clayton et al. (1973) 在 Allende 陨石 CAIs 中的氧同位素组成中发现, 当时认为是来自不同源区的同位素混合形成。随后 Thiemens and Heidenreich (1983) 通过实验证实纯 O_2 在失去电子生成 O_3 时会产生与质量无关的分馏。Yung et al. (1997) 认为 O_3 中的氧同位素非质量分馏信号可以通过平流层 O_3 的紫外线光解转移到 CO_2 中, 反应如下:



生成带有氧同位素非质量分馏信号的 CO_2 由平流层输入对流层参与大气碳循环。Wiegel et al. (2013) 使用汞灯对 O_2/CO_2 混合气体进行紫外线光解实验并进行光化学模拟, 发现当 O_2/CO_2 的混合比接近大气时, 光解后 CO_2 的同位素组成可以仅由形成 O_3 过程中不同的动力学同位素效应 (KIE) 来定量解释, 无需考虑反应中发生了新的同位素非质量分馏。在由实验室推广到整个平流层的过程中, 还需考虑太阳光化通量 (波长 $\geq 380\text{ nm}$ 的光辐射强度) 条件下 O_3 的光解同位素效应, 以及形成 $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 和 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ 过程中各个 KIE 的温度依赖性对 O_3 中的同位素组成的影响, 但这些 KIE 仍需进一步测量 (Carlstad and Boering, 2023)。此外, O_2 在中间层由于太阳莱曼- α 辐射光解产生的 $\text{O}(^1\text{D})$ 由空气输送到平流层上部, 也可为平流层 CO_2 提供氧同位素非质量分馏来源, 但其贡献小于 O_3 的平流层光解 (Liang et al., 2007)。

在对流层中, 除 CO_2 外, CO 中也检测出较大的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值, 这个氧同位素非质量分馏信号主要来自于 CO 在大气中的汇反应, 即 CO 和 OH 的氧化反应 (Röckmann et al., 1998):



在此反应过程中 C^{18}O 氧化速率明显高于 C^{16}O 和 C^{17}O , 大部分 C^{17}O 未参加反应, 所以 CO 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 值明显, 仅有少部分 C^{17}O 被转移到 CO_2 中, 因此对流层 CO_2 中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值受对流层 CO 氧化过程的影响很小。Koren et al. (2019) 的模拟结果也表明这种影响较小。

大气中 CO_2 、 CO 、 N_2O 、 H_2O 、碳酸盐等的氧

同位素异常分馏均可追溯到 O₃ 在平流层的光化学反应 (Lyons, 2001)。Bao et al. (2008) 的模拟结果表明对流层 O₂ 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 有 83% 来自平流层光化学反应, 但 Young et al. (2014) 以水的分馏线为基准, 模拟发现平流层输入对对流层 O₂ 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 的贡献度仅为 33%, 而地表蒸发作用对对流层 O₂ 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 的贡献度占 10%。氧同位素非质量分馏信号从平流层进入对流层大气参与各种反应, $\Delta^{17}\text{O}$ 可用于评估不同地球化学过程的强弱, 故 $\Delta^{17}\text{O}$ 可作为一种可靠的同位素示踪剂。

2 $\Delta^{17}\text{O}$ 的测定方法

为提高 CO₂ 样品的纯净度, 采样前需先用干燥的、高纯度的氮气冲洗采样瓶, 大约冲洗 5 min 后开始采样 (Liang and Mahata, 2015)。大气 CO₂ 中的氧同位素易与水发生同位素交换 (Mortazavi and Chanton, 2002), 为避免该情况发生, 采样过程中可使用高氯酸镁柱进行样品收集、冲洗和填充, 以去除水分 (Laskar et al., 2020)。在提纯 CO₂ 的过程中, 空气样品需先通过干冰-丙酮冷阱 (-77℃) 去除水分和挥发性有机物, 然后再通过液氮冷阱 (-196℃) 收集 CO₂ (Liang et al., 2017a)。

目前 $\Delta^{17}\text{O}$ 常用的检测方法有同位素比值质谱法 (IRMS) 和光谱法, 表 1 对比了不同方法测量 $\Delta^{17}\text{O}$ 的优缺点。最初的检测方法采用 CO₂ 作为进样气体, 但由于 $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 和 $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 分子质量相等, 测量时存在等压干扰, 所以在检测同位素比值前需要将纯化的 CO₂ 样品转化为 O₂ 进气, 常用的转化方法有: (1) CO₂ 和 BrF₅ 在 800℃ 的镍管中发生氟化反应产生 O₂ (Thiemens et al., 1991); (2) CO₂ 和 H₂O 在密封的玻璃安瓶中进行同位素交换, 达到平衡后用水氟化产生 O₂ (Barkan and Luz, 2012); (3) CO₂ 和 H₂ 在 560℃ 铁催化下反应生成 CH₄ 和 H₂O, H₂O 和 CoF₃ 在 560℃ 下氟化生成 O₂ (Passey et al., 2014); (4) CO₂ 和 O₂ 在 670℃ 铂催化下发生同位素交换, 通过测定同位素交换前后 O₂ 的 $\delta^{17}\text{O}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值来计算样品 CO₂ 中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值 (Mahata et al., 2013); (5) CO₂ 和 CeO₂ 在 650℃ 进行同位素交换, 通过测定同位素交换前后的多项同位素比率 R 来计算样品 CO₂ 中的 $\delta^{17}\text{O}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 从而得到样品 CO₂ 中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值 (Mahata et al., 2012)。此外, Adnew et al.

(2019) 提出一种新方法, 该方法是对质谱仪离子源内电子电离后形成的碎片离子进行测量, 无需化学转化, 可以实现对 CO₂ 中 $\delta^{17}\text{O}$ 、 $\Delta^{17}\text{O}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的直接测量。

光谱法由于探测的是同位素的吸收频率而不是同位素的质量, 所以不受等压干扰, 近年来也被很多研究使用。直接吸收光谱法可实现高度特异性和准确的气体检测, 中红外检测可实现最大的测量灵敏度。Stoltmann et al. (2017) 开发了一种直接测量 $\Delta^{17}\text{O}$ 的新仪器, 该仪器基于 1.6 μm 附近的光反馈稳频腔衰荡技术, 采用超稳超窄激光光源并与高稳定性光腔衰荡光谱相耦合, 10 min 内测量 $\Delta^{17}\text{O}$ 精度优于 0.01‰。美国 Aerodyne Research 公司开发的 4.3 μm 量子级联激光器 (QCL) 和 2.773 μm 可调节二极管激光器 (TDL) 结合的双激光仪器可以实现对 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\Delta^{17}\text{O}$ 等的高精度测量 (McManus et al., 2015)。Aerodyne 仪器使用中红外波长的可调谐红外激光直接吸收光谱 (TILDAS) 来探测分子最强的跃迁频率, 仪器吸收池可提供长达 400 m 的光程, 工作频率为 10 Hz, 可实现对同位素的连续在线测量。对于离散样品的 $\Delta^{17}\text{O}$ 测量, 单个样品 (0.25 μmol CO₂) 3 min 内测量的精度为 0.04‰, 10 个样品 (2.5 μmol CO₂) 30 min 内测量的精度为 0.013‰。对于 $\Delta^{17}\text{O}$ 连续测量, 1 s 内的测量精度为 0.13‰, 1 min 内的测量精度为 0.04‰, 20 min 内的测量精度为 0.013‰。此外, TILDAS 仪器相对不受其他分子种类的测量干扰, 从而能够进行非常特异的检测 (Wehr et al., 2013; Wehr et al., 2016; Sakai et al., 2017; Steur et al., 2021)。Hare et al. (2022) 采用 Aerodyne TILDAS 分析仪测量 CO₂ 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 值并验证该方法的再现性, 研究中样品的需求量为 8—9 μmol , 且支持多种进气方式, 测量前 CO₂ 需与 N₂ 充分混合稀释至 400 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, 该研究测量碳酸盐酸化产生的 CO₂ 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 值与高精度 IRMS 相当, 仪器的再现性可达 0.004‰。Perdue et al. (2022) 用 Aerodyne TILDAS 分析仪和定制的进气系统测量 CO₂ 中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值并评估仪器对多种参数的敏感性, 认为当样品和参比气体具有相似的混合比和 $\delta^{18}\text{O}$ 值时, 仪器的测量值较为准确, 该研究对样品的需求量更少 (3 μmol), 30 min 内的测量精度为 0.01‰。

表 1 $\Delta^{17}\text{O}\text{-CO}_2$ 的分析方法对比
Tab. 1 Comparison of $\Delta^{17}\text{O}\text{-CO}_2$ analysis methods

方法 Methods	优点 Advantages	缺点 Disadvantages	文献 Reference
Finnigan MAT 251/253 质谱仪 Finnigan MAT 251/253 mass spectrometer	自动化程度高，测量精度可达 0.01‰。 High degree of automation, and measurement accuracy can reach up to 0.01‰.	存在氧同位素干扰，需要进行前处理将 CO_2 转化为 O_2 进气测量；测量精度受前处理影响。 Exist oxygen isotope interference, pre-treatment is required to convert CO_2 to O_2 for inlet; measurement accuracy is affected by pre-treatment.	Thiemens et al., 1995; Bhattacharya et al., 2000; Boering et al., 2004; Laskar et al., 2016; Laskar et al., 2019
Thermo Scientific 253 超高分辨率同位素比值质谱仪 Thermo Scientific 253 ultra high-resolution isotope ratio mass spectrometer	无需前处理将 CO_2 转化为 O_2 进气，12 h 测量精度为 0.037‰。 No pre-treatment is required to convert CO_2 into O_2 for inlet, with a measurement accuracy of 0.037 ‰ within 12 h.	测量精度受到其他含氧杂质（ H_2O 、 O_2 、 N_2O 等）的 O 碎片离子干扰。 The measurement accuracy is interfered by other oxygen-bearing impurities such as H_2O , O_2 , N_2O .	Adnew et al., 2019
改进的光腔衰荡光谱（CRDS） Improved cavity-ring-down-spectroscopy（CRDS）	测量速度快，无需前处理，可直接测量 CO_2 ，需要样品少（300 μmol 纯 CO_2 ），10 min 测量精度可达 0.01‰。 Fast measurement speed, can directly measure CO_2 without pre-treatment, and require less samples (300 μmol pure CO_2), with a measurement accuracy of 0.01‰ in 10 min.	吸收线受到电池压力影响，具有温度敏感性。 The absorption line is affected by battery pressure and is temperature sensitive.	Stoltmann et al., 2017
Aerodyne 光谱仪 Aerodyne spectroscopy	测量速度快，可实现连续在线检测，无需前处理，离散样品测量精度高达 0.013‰（30 min）；连续测量样品精度高达 0.013‰（20 min）。 Low cost, can measure online continuously, and the measurement accuracy of discrete samples can reach up to 0.013‰ (30 min); continuous measurement of sample accuracy can reach up to 0.013‰ (20 min).	吸收线受到电池压力和温度的影响。 The absorption line is affected by battery pressure and temperature.	Wehr et al., 2013; Wehr et al., 2016; Sakai et al., 2017; Steur et al., 2021

3 $\Delta^{17}\text{O}$ 在 CO_2 相关研究中的应用

3.1 估算平流层向对流层输入的 CO_2 通量

平流层向对流层输入的 CO_2 通量是认识全球碳循环的一个重要组成部分，而直接测量平流层向对流层输入的 CO_2 通量目前还较为困难。平流层 CO_2 中出现 ^{17}O 富集的原因是 O_3 在平流层光解产生一个电子激发态的氧原子 $\text{O}(^1\text{D})$ ， $\text{O}(^1\text{D})$ 与 CO_2 通过形成过渡态 CO_3 交换氧同位素使得 CO_2 中出现氧同位素非质量分馏（Alexander et al., 2001）。这种氧同位素非质量分馏通过大规模的 Brewer-Dobson 环流由平流层输送到对流层，进而引起对流层 CO_2 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 值异常（Liang et al., 2017b）。因此，对流层 CO_2 的 $\Delta^{17}\text{O}$ 反映了平流层 CO_2 向对流层的输入情况（Thiemens et al.,

2014），可以利用 $\Delta^{17}\text{O}$ 来确定平流层向对流层输入的 CO_2 通量。

目前已有不少学者针对这一想法做了尝试。Liang et al.（2008）建立了一个从地表到海拔 130 km 的 CO_2 同位素组成的纬度 - 高度二维模型，通过测量对流层 CO_2 中的 ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O 组成，初步估算出平流层向对流层输入的 CO_2 通量平均值为 $59.4 \text{ Pg} \cdot \text{a}^{-1}$ （以碳计，下同）。为了得到更加精确的输入通量数值，Liang and Mahata（2015）在假设大气处于稳态条件下，建立了一个将平流层 CO_2 输入通量、地表释放到对流层的 CO_2 通量和对流层 $\Delta^{17}\text{O}$ 相结合的方程，可以由对流层 $\Delta^{17}\text{O}$ 估算出平流层向对流层输入的 CO_2 通量，但这需要准确的地表碳通量值。为了提高估算的准确性，需要明

确划分地表碳通量的源和汇。Laskar et al. (2019) 将地表通量划分为两个主要过程: 陆地通量和海洋通量, 通过双箱模型和对流层 CO₂ 中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值相结合估算出来自地表的通量范围为 327—772 Pg·a⁻¹, 该值可用于更为准确地计算平流层向对流层输入的 CO₂ 通量。为了获得更准确的平流层和对流层 CO₂ 交换通量, Koren et al. (2019) 使用大气传输模型 TM5 建立了大气 CO₂ 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 的 3-D 模型框架, 该模型有更全面的 CO₂ 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 的各种来源, 包括双向交换的平流层、植被、土壤、海洋来源和单向释放的生物质燃烧源和化石燃烧源, 并考虑 CO 氧化对 CO₂ 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 值的影响, 模拟了大气 CO₂ 及其同位素的时空变化, 得出平流层向对流层输入的 CO₂ 通量为 63.4 Pg·a⁻¹, 对流层向平流层输入的 CO₂ 通量为 63.9 Pg·a⁻¹。

3.2 估算全球生产力

携带氧同位素非质量分馏信号的 CO₂ 由平流层进入对流层后参与陆地生物圈碳循环, 通过与叶水、土壤水和海洋水进行同位素交换转移氧同位素非质量分馏信号 (Boering et al., 2004)。由于叶片中碳酸酐酶 (CA) 的存在, 在发生光合作用时 CO₂ 与叶水同位素交换是最高效的 (Gillon and Yakir, 2001)。因此, 对流层 CO₂ 的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值与生物圈的生产力密切相关。与用 $\delta^{18}\text{O}$ 估算全球生产力 (GPP) 相比 (Welp et al., 2011), 采用 $\Delta^{17}\text{O}$ 估算全球生产力的优势在于无需土壤水、叶水等的详细同位素组成 (Cuntz et al., 2003); 且碳通量收支公式更为简化, 因为植物与大气进行气体交换的过程均不涉及氧同位素的非质量分馏, 不会影响 CO₂ 中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值 (Adnew et al., 2020)。

目前已经建立了多种将对流层 CO₂ 中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 与全球生产力相联系的模型。Hoag et al. (2005) 提出对流层 CO₂ 中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 可以作为全球生产力示踪剂, 并建立了将 $\Delta^{17}\text{O}$ 与全球生产力联系起来的箱模型, 该模型包括平流层-对流层交换、陆地生物圈、海洋、土壤以及化石燃料燃烧通量; 此外, 他们还模拟了当全球生产力值从 100 Pg·a⁻¹ 的基础值改变时, 对流层 CO₂ 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 的变化情况。但由于对 ^{17}O 分馏斜率的选择差异以及 $\Delta^{17}\text{O}$ 测量精度的限制, 该模型运算结果的不确定性较高。Hofmann et al. (2017) 考虑不同情况下 CO₂ 和 H₂O 的分馏因子, 建立了一个修正的箱模型, 计算得出当 GPP 从 50 Pg·a⁻¹ 增加到 150 Pg·a⁻¹ 时,

对流层 CO₂ 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 减少约 0.08‰, 此外, 还使用大气传输模型 TM5 和生物圈模型 SIB CASA 模拟了德国哥根廷对流层 CO₂ 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 的三维变化, 结果表明对流层 CO₂ 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 的季节变化主要由 GPP 的季节变化驱动, 但关于模型的其他参数如平流层输入的 CO₂ 通量仍需细化。上述两个模型均说明对流层 CO₂ 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 与全球生产力的高度相关性。图 1 展示了全球生物地球化学循环中涉及的各种碳相关数值及仍需继续研究的科学问题。

上述模型和其他类似模型已被用于估算全球生产力。Liang et al. (2017b) 利用对流层 CO₂ 中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 估算全球陆地总生产力为 (120±30) Pg·a⁻¹。为估算不同过程生产力结果, Liang et al. (2023) 使用具有更广空间和时间覆盖度的对流层 O₂ 和 CO₂ 中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 数据估算出陆地总生产力为 170—200 Pg·a⁻¹, 海洋总生产力为 90—120 Pg·a⁻¹, 全球总生产力为 (290±30) Pg·a⁻¹。目前多数学者对全球陆地生产力的估算结果约为 120 Pg·a⁻¹ (Beer et al., 2010; Mahecha et al., 2010; Ryu et al., 2011), Liang et al. (2023) 估算结果较大的原因是未充分考虑气候和环境因子变化引起的生态系统变化; 其海洋总生产力的估算结果与 Carvalho et al. (2017) 利用 ^{14}C 估算的全球海洋生产力 70—145 Pg·a⁻¹ 的范围一致。以上研究表明 $\Delta^{17}\text{O}$ 正在成为示踪全球生产力的新兴工具。

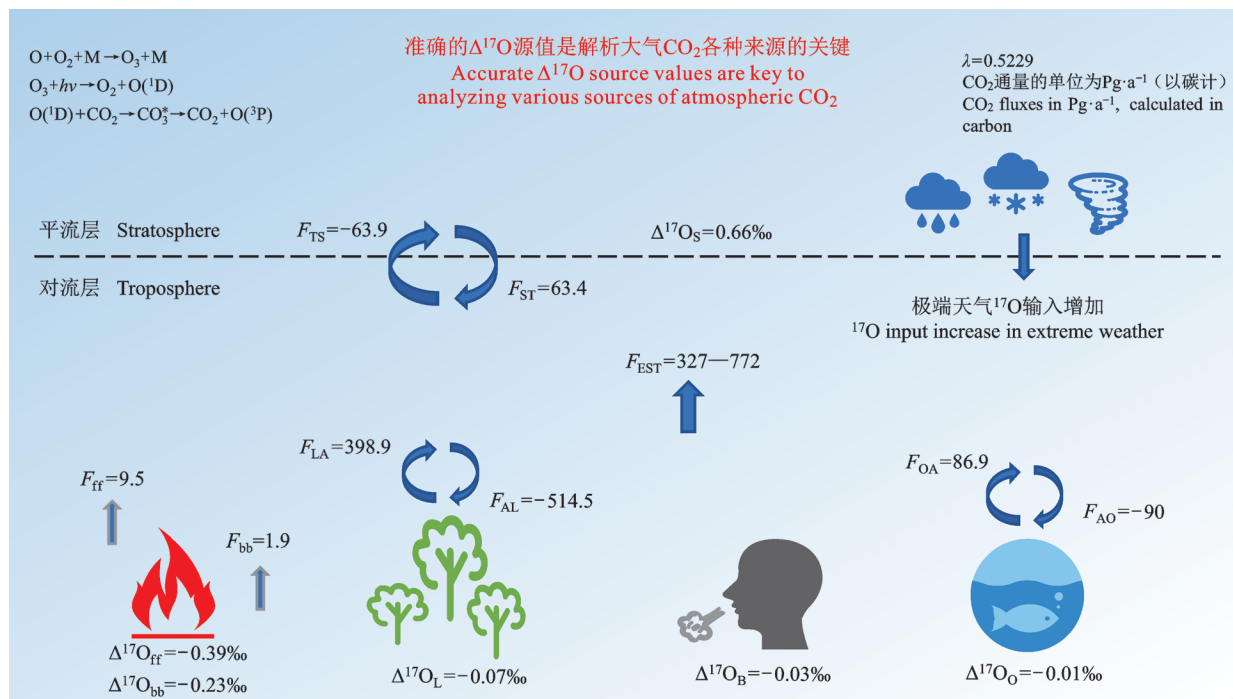
3.3 区分大气 CO₂ 的不同来源

区分大气 CO₂ 的来源对于研究全球碳循环和控制碳排放具有重要意义。目前常用于源示踪的稳定同位素为 ^{13}C 和 ^{18}O (Krajnc et al., 2016; Yamanashi et al., 2016; Esposito et al., 2019; Sun et al., 2022), 但二者在识别 CO₂ 某些源方面还有局限性, 例如汽油 (-25.5‰—-28.3‰) 和地上/地下呼吸 (-26.2‰±0.2‰) 产生的 CO₂ 具有相似的 $\delta^{13}\text{C}$, 使用 $\delta^{18}\text{O}$ 进行示踪除了需要不同源 CO₂ 中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值以外, 还需要详细的土壤水等水体的同位素组成信息 (Djuricin et al., 2010), 而采用 $\Delta^{17}\text{O}$ 示踪可以弥补这两者的不足。

除平流层 CO₂ 输入外, 燃烧所产生的 CO₂ 保留了对流层中 O₂ 的氧同位素非质量分馏信号, 使得对流层中燃烧产生的 CO₂ 中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值与背景 CO₂ 中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值有明显区别 (Hoag et al., 2005) (表 2)。此外, 不同来源 CO₂ 的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值存在差异, Horváth et al. (2012) 测量了天然气、丙烷-

丁烷、汽车尾气、木材燃烧和人类呼吸产生的 CO_2 中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值, 结果表明化石燃料燃烧、木材燃烧和人类呼吸产生的 $\Delta^{17}\text{O}$ 有所不同 (表 2)。木材燃烧产生的 CO_2 中氧同位素不仅受到大气 O_2 影

响, 还与木材本身含有的氧同位素有关; 呼吸产生的 CO_2 中氧同位素受到环境水的限制, $\Delta^{17}\text{O}$ 值近似为零, 而燃烧源 CO_2 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 值明显偏负。因此 $\Delta^{17}\text{O}$ 可用于区分大气 CO_2 的不同来源。



F 指通量, 吸收为负, 排放为正。下标 L 指叶片、B 指呼吸、O 指海洋、A 指大气、S 指平流层、T 指对流层、ff 指化石燃料、bb 指生物质燃烧。 F_{ST} 指平流层进入对流层的 CO_2 通量, F_{TS} 指对流层进入平流层的 CO_2 通量, F_{ff} 指化石燃料燃烧向大气释放的 CO_2 通量, F_{bb} 指生物质燃烧向大气释放的 CO_2 通量, F_{LA} 指叶片向大气释放的 CO_2 通量, F_{AL} 指大气进入叶片的 CO_2 通量, F_{EST} 指地球表面释放到对流层的 CO_2 通量, F_{OA} 指海洋向大气释放的 CO_2 通量, F_{AO} 指大气进入海洋的 CO_2 通量。

F means flux, absorption is negative and emission is positive. Subscript L means leaf, B means breath, O means ocean, A means atmosphere; S means stratosphere; T means troposphere; ff means fossil fuel; bb means biomass burning, respectively. F_{ST} means the CO_2 flux from stratosphere to troposphere; F_{TS} means the CO_2 flux from troposphere to stratosphere; F_{ff} means the CO_2 flux released into the atmosphere by fossil fuel combustion; F_{bb} means the CO_2 flux released into the atmosphere by biomass burning; F_{LA} means the CO_2 flux from leaf to atmosphere; F_{AL} means the CO_2 flux from atmosphere to leaf; F_{EST} means CO_2 flux from Earth surface to troposphere; F_{OA} means the CO_2 flux from ocean to atmosphere; F_{AO} means the CO_2 flux from atmosphere to ocean.

图 1 不同源 CO_2 的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值及不同圈层间 CO_2 的交换通量值 (数据来自 Boering et al., 2004; Liang et al., 2008; Thieme et al., 2014; Koren et al., 2019; Laskar et al., 2019)

Fig. 1 The $\Delta^{17}\text{O}$ value of different sources CO_2 and the flux value of CO_2 exchange between different spheres (data from Boering et al., 2004; Liang et al., 2008; Thieme et al., 2014; Koren et al., 2019; Laskar et al., 2019)

表 2 不同源 CO_2 的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值
Tab. 2 $\Delta^{17}\text{O}$ value of CO_2 from different sources

CO_2 来源	Source of CO_2	$\Delta^{17}\text{O}$ 值	Value of $\Delta^{17}\text{O}/\text{‰}$	参考文献	Reference
天然气燃烧	Natural gas combustion	$-0.34 \sim -0.25$	(-0.30 ± 0.02)	Horváth et al., 2012 ($\lambda=0.522$)	
丙烷-丁烷燃烧	Propane-butane combustion	$-0.38 \sim -0.29$	(-0.32 ± 0.02)	Horváth et al., 2012 ($\lambda=0.522$)	
汽车尾气	Car exhaust	$-0.43 \sim -0.24$	(-0.32 ± 0.03)	Horváth et al., 2012 ($\lambda=0.522$)	
木屑燃烧	Wood chips burning	$-0.27 \sim -0.17$	(-0.21 ± 0.02)	Horváth et al., 2012 ($\lambda=0.522$)	
稻草燃烧	Rice straw burning		0.05 ± 0.02	Laskar et al., 2020 ($\lambda=0.516$)	
人类呼吸	Human breath	$-0.07 \sim 0.04$	(-0.03 ± 0.03)	Horváth et al., 2012 ($\lambda=0.522$)	
背景 (南海)	Background (South China Sea)		0.335 ± 0.034	Liang et al., 2017a ($\lambda=0.516$)	

通过测定对流层 CO₂ 中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值可以追溯其来源。Laskar et al. (2016) 采用 Keeling 图对燃烧产生的 CO₂ 与其 $\Delta^{17}\text{O}$ 值进行线性回归和多项式回归拟合, 得出了化石燃料源的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值。Liang et al. (2017a) 选用两个 λ 值 ($\lambda_1=0.516$, $\lambda_2=0.528$) 测定了台湾“中央研究院”、台湾大学校园草地、台湾大安森林公园、台湾大学内罗斯福路、南海附近大气 CO₂ 中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值, 根据 Keeling 图的截距, 除罗斯福路周围大气 CO₂ 受到明显人为源影响外, 其余采样点周围大气 CO₂ 主要受生物活动和偶尔的平流层入侵影响。 λ 的不同取值导致 $\Delta^{17}\text{O}$ 测定值差异明显, 当选择 $\lambda=0.516$ 时南海附近大气样品的 CO₂ 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 计算值为 0.335‰, 而当 $\lambda=0.528$ 时 $\Delta^{17}\text{O}$ 的计算值为 -0.149‰, 因此 λ 的取值会影响大气 CO₂ 的溯源结果。通过对印度德里核心区及周边偏远地区和台湾稻草燃烧处理厂周边空气采样并测定 CO₂ 的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值, Laskar et al. (2020) 建立了优化后的背景-稻草燃烧-化石燃料燃烧三组分混合模型, 改进后的模型可以更加全面准确地分析不同燃料对大气 CO₂ 的贡献, 结果表明稻草燃烧贡献的 CO₂ 约占研究当日人为 CO₂ 总量的 70%, 约为化石燃料燃烧贡献量的 2 倍。

4 总结及展望

综上所述, $\Delta^{17}\text{O}$ 是研究与 CO₂ 相关问题的新兴示踪剂。本文对氧同位素非质量分馏程度的表示方法、成因和 $\Delta^{17}\text{O}$ 常用检测方法做了简单介绍, 详细阐述了 $\Delta^{17}\text{O}$ 在估算平流层向对流层输入的 CO₂ 通量和全球生产力以及区分大气 CO₂ 不同来源方面的应用。

CO₂ 是大气的重要组成成分, 其相关研究对深入认识全球碳循环有重要意义。我国作为全球碳排放量占比较高的国家, 有必要深化 CO₂ 的相关研究, 尤其是各种自然过程 (包括平流层输入等) 和人为过程对大气 CO₂ 的贡献。但由于国内目前关于大气 CO₂ 中 $\Delta^{17}\text{O}$ 的研究还不足, 限制了对大气 CO₂ 一些来源过程的认识。根据目前的研究状况, 提出未来研究方向如下:

(1) 在建立用于估算平流层向对流层输入的 CO₂ 通量、估算全球生产力以及 CO₂ 溯源的模型时, 选择更加适合的 $\Delta^{17}\text{O}$ 分馏斜率 λ 来提高模型准确度。

(2) 不断扩展用于估算平流层向对流层输入的 CO₂ 通量和全球生产力模型中所包含的涉及

CO₂ 的生物地球化学过程, 尽可能全面地将 CO₂ 的各种通量和来源都考虑在内, 并考虑环境因子的影响, 从而提高估算全球生产力和 CO₂ 溯源的准确度。

参考文献

- Adnew G A, Hofmann M E G, Paul D, et al. 2019. Determination of the triple oxygen and carbon isotopic composition of CO₂ from atomic ion fragments formed in the ion source of the 253 Ultra high-resolution isotope ratio mass spectrometer [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 33(17): 1363–1380.
- Adnew G A, Pons T L, Koren G, et al. 2020. Leaf-scale quantification of the effect of photosynthetic gas exchange on $\Delta^{17}\text{O}$ of atmospheric CO₂ [J]. *Biogeosciences*, 17(14): 3903–3922.
- Alexander B, Vollmer M K, Jackson T, et al. 2001. Stratospheric CO₂ isotopic anomalies and SF₆ and CFC tracer concentrations in the Arctic polar vortex [J]. *Geophysical Research Letters*, 28(21): 4103–4106.
- Bao H M, Cao X B, Hayles J A. 2016. Triple oxygen isotopes: fundamental relationships and applications [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 44: 463–492.
- Bao H M, Lyons J R, Zhou C M. 2008. Triple oxygen isotope evidence for elevated CO₂ levels after a Neoproterozoic glaciation [J]. *Nature*, 453(7194): 504–506.
- Barkan E, Luz B. 2012. High-precision measurements of $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in CO₂ [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26(23): 2733–2738.
- Beer C, Reichstein M, Tomelleri E, et al. 2010. Terrestrial gross carbon dioxide uptake: global distribution and covariation with climate [J]. *Science*, 329(5993): 834–838.
- Bhattacharya S K, Savarino J, Thiemens M H. 2000. A new class of oxygen isotopic fractionation in photodissociation of carbon dioxide: potential implications for atmospheres of mars and earth [J]. *Geophysical Research Letters*, 27(10): 1459–1462.
- Boering K A, Jackson T, Hoag K J, et al. 2004. Observations of the anomalous oxygen isotopic composition of carbon dioxide in the lower stratosphere and the flux of the anomaly to the troposphere [J]. *Geophysical Research Letters*, 31(3): L03109. DOI: 10.1029/2003GL018451.
- Carlstad J M, Boering K A. 2023. Isotope effects and the atmosphere [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 74:

- 439–465.
- Carvalho M C, Schulz K G, Eyre B D. 2017. Respiration of new and old carbon in the surface ocean: implications for estimates of global oceanic gross primary productivity [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 31(6): 975–984.
- Clayton R N, Grossman L, Mayeda T K. 1973. A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites [J]. *Science*, 182(4111): 485–488.
- Craig H. 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12(1/2): 133–149.
- Cuntz M, Ciais P, Hoffmann G, et al. 2003. A comprehensive global three-dimensional model of $\delta^{18}\text{O}$ in atmospheric CO_2 : 1. validation of surface processes [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D17): 4527. DOI: 10.1029/2002JD003153.
- Djuricin S, Pataki D E, Xu X M. 2010. A comparison of tracer methods for quantifying CO_2 sources in an urban region [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D11): D11303. DOI: 10.1029/2009JD012236.
- Esposito M, Achterberg E P, Bach L T, et al. 2019. Application of stable carbon isotopes in a subtropical North Atlantic mesocosm study: a new approach to assess CO_2 effects on the marine carbon cycle [J]. *Frontiers in Marine Science*, 6: 616. DOI: 10.3389/fmars.2019.00616.
- Etheridge D M, Steele L P, Langenfelds R L, et al. 1996. Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO_2 over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101(D2): 4115–4128.
- Folberth G A, Butler T M, Collins W J, et al. 2015. Megacities and climate change — a brief overview [J]. *Environmental Pollution*, 203: 235–242.
- Gillon J, Yakir D. 2001. Influence of carbonic anhydrase activity in terrestrial vegetation on the ^{18}O content of atmospheric CO_2 [J]. *Science*, 291(5513): 2584–2587.
- Hare V J, Dyroff C, Nelson D D, et al. 2022. High-precision triple oxygen isotope analysis of carbon dioxide by tunable infrared laser absorption spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 94(46): 16023–16032.
- Hoag K J, Still C J, Fung I Y, et al. 2005. Triple oxygen isotope composition of tropospheric carbon dioxide as a tracer of terrestrial gross carbon fluxes [J]. *Geophysical Research Letters*, 32(2): L02802. DOI: 10.1029/2004GL021011.
- Hofmann M E G, Horváth B, Schneider L, et al. 2017. Atmospheric measurements of $\Delta^{17}\text{O}$ in CO_2 in Göttingen, Germany reveal a seasonal cycle driven by biospheric uptake [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 199: 143–163.
- Horváth B, Hofmann M E G, Pack A. 2012. On the triple oxygen isotope composition of carbon dioxide from some combustion processes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 95: 160–168.
- Koren G, Schneider L, van der Velde I R, et al. 2019. Global 3-D simulations of the triple oxygen isotope signature $\Delta^{17}\text{O}$ in atmospheric CO_2 [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124(15): 8808–8836.
- Krajnc B, Fujiyoshi R, Vaupotič J, et al. 2016. Using ^{222}Rn and carbon isotopes (^{12}C , ^{13}C and ^{14}C) to determine CO_2 sources in forest soils developed on contrasting geology in Slovenia [J]. *Environmental Earth Sciences*, 75(13): 1068. DOI: 10.1007/s12665-016-5866-0.
- Lacombe R J S, Bazinet R P. 2021. Natural abundance carbon isotope ratio analysis and its application in the study of diet and metabolism [J]. *Nutrition Reviews*, 79(8): 869–888.
- Laskar A H, Mahata S, Bhattacharya S K, et al. 2019. Triple oxygen and clumped isotope compositions of CO_2 in the middle troposphere [J]. *Earth and Space Science*, 6(7): 1205–1219.
- Laskar A H, Mahata S, Liang M C. 2016. Identification of anthropogenic CO_2 using triple oxygen and clumped isotopes [J]. *Environmental Science & Technology*, 50(21): 11806–11814.
- Laskar A H, Maurya A S, Singh V, et al. 2020. A new perspective of probing the level of pollution in the megacity Delhi affected by crop residue burning using the triple oxygen isotope technique in atmospheric CO_2 [J]. *Environmental Pollution*, 263(Pt A): 114542. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114542.
- Liang M C, Blake G A, Lewis B R, et al. 2007. Oxygen isotopic composition of carbon dioxide in the middle atmosphere [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(1): 21–25.
- Liang M C, Blake G A, Yung Y L. 2008. Seasonal cycle of

- C¹⁶O¹⁶O, C¹⁶O¹⁷O, and C¹⁶O¹⁸O in the middle atmosphere: implications for mesospheric dynamics and biogeochemical sources and sinks of CO₂ [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D12): D12305. DOI: 10.1029/2007JD008392.
- Liang M C, Laskar A H, Barkan E, et al. 2023. New constraints of terrestrial and oceanic global gross primary productions from the triple oxygen isotopic composition of atmospheric CO₂ and O₂ [J]. *Scientific Reports*, 13: 2162. DOI: 10.1038/s41598-023-29389-z.
- Liang M C, Mahata S, Laskar A H, et al. 2017b. Oxygen isotope anomaly in tropospheric CO₂ and implications for CO₂ residence time in the atmosphere and gross primary productivity [J]. *Scientific Reports*, 7: 13180. DOI: 10.1038/s41598-017-12774-w.
- Liang M C, Mahata S, Laskar A H, et al. 2017a. Spatiotemporal variability of oxygen isotope anomaly in near surface air CO₂ over urban, semi-urban and ocean areas in and around Taiwan [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 17(3): 706–720.
- Liang M C, Mahata S. 2015. Oxygen anomaly in near surface carbon dioxide reveals deep stratospheric intrusion [J]. *Scientific Reports*, 5: 11352. DOI: 10.1038/srep11352.
- Liu Z, Guan D B, Moore S, et al. 2015. Climate policy: steps to China's carbon peak [J]. *Nature*, 522(7556): 279–281.
- Luz B, Barkan E, Bender M L, et al. 1999. Triple-isotope composition of atmospheric oxygen as a tracer of biosphere productivity [J]. *Nature*, 400(6744): 547–550.
- Luz B, Barkan E. 2005. The isotopic ratios ¹⁷O/¹⁶O and ¹⁸O/¹⁶O in molecular oxygen and their significance in biogeochemistry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(5): 1099–1110.
- Lyons J R. 2001. Transfer of mass-independent fractionation in ozone to other oxygen-containing radicals in the atmosphere [J]. *Geophysical Research Letters*, 28(17): 3231–3234.
- Mahata S, Bhattacharya S K, Wang C H, et al. 2012. An improved CeO₂ method for high-precision measurements of ¹⁷O/¹⁶O ratios for atmospheric carbon dioxide [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26(17): 1909–1922.
- Mahata S, Bhattacharya S K, Wang C H, et al. 2013. Oxygen isotope exchange between O₂ and CO₂ over hot platinum: an innovative technique for measuring Δ¹⁷O in CO₂ [J]. *Analytical Chemistry*, 85(14): 6894–6901.
- Mahecha M D, Reichstein M, Carvalhais N, et al. 2010. Global convergence in the temperature sensitivity of respiration at ecosystem level [J]. *Science*, 329(5993): 838–840.
- McManus J B, Nelson D D, Zahniser M S. 2015. Design and performance of a dual-laser instrument for multiple isotopologues of carbon dioxide and water [J]. *Optics Express*, 23(5): 6569–6586.
- Miller J B, Yakir D, White J W C, et al. 1999. Measurement of ¹⁸O/¹⁶O in the soil-atmosphere CO₂ flux [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 13(3): 761–774.
- Mortazavi B, Chanton J P. 2002. Carbon isotopic discrimination and control of nighttime canopy δ¹⁸O-CO₂ in a pine forest in the southeastern United States [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(1): 8-1–8-13.
- NASA. (2023-02-15) [2023-07-04]. Global climate change [DB/OL]. <https://climate.nasa.gov/>.
- Passey B H, Hu H T, Ji H Y, et al. 2014. Triple oxygen isotopes in biogenic and sedimentary carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141: 1–25.
- Perdue N, Sharp Z, Nelson D, et al. 2022. A rapid high-precision analytical method for triple oxygen isotope analysis of CO₂ gas using tunable infrared laser direct absorption spectroscopy [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 36(21): e9391. DOI: 10.1002/rcm.9391.
- Röckmann T, Brenninkmeijer C A M, Neeb P, et al. 1998. Ozonolysis of nonmethane hydrocarbons as a source of the observed mass independent oxygen isotope enrichment in tropospheric CO [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D1): 1463–1470.
- Ryu Y, Baldocchi D D, Kobayashi H, et al. 2011. Integration of MODIS land and atmosphere products with a coupled-process model to estimate gross primary productivity and evapotranspiration from 1 km to global scales [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 25(4): GB4017. DOI: 10.1029/2011GB004053.
- Sakai S, Matsuda S, Hikida T, et al. 2017. High-precision simultaneous ¹⁸O/¹⁶O, ¹³C/¹²C, and ¹⁷O/¹⁶O analyses for microgram quantities of CaCO₃ by tunable infrared laser absorption spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 89(21): 11846–11852.
- Steuer P M, Scheeren H A, Nelson D D, et al. 2021.

- Simultaneous measurement of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ of atmospheric CO_2 — performance assessment of a dual-laser absorption spectrometer [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 14(6): 4279–4304.
- Stoltmann T, Casado M, Daëron M, et al. 2017. Direct, precise measurements of isotopologue abundance ratios in CO_2 using molecular absorption spectroscopy: application to $\Delta^{17}\text{O}$ [J]. *Analytical Chemistry*, 89(19): 10129–10132.
- Sun S J, Zhang J S, Yin C J, et al. 2022. Stable isotopes reveal differences in climate sensitivity and physiological responses between dieback and healthy trees in a shelter forest [J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 325: 109090. DOI: 10.1016/j.agrformet.2022.109090.
- Thiemens M H, Chakraborty S, Jackson T L. 2014. Decadal $\Delta^{17}\text{O}$ record of tropospheric CO_2 : verification of a stratospheric component in the troposphere [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(10): 6221–6229.
- Thiemens M H, Heidenreich J E 3rd. 1983. The mass-independent fractionation of oxygen: a novel isotope effect and its possible cosmochemical implications [J]. *Science*, 219(4588): 1073–1075.
- Thiemens M H, Jackson T L, Brenninkmeijer C A M. 1995. Observation of a mass independent oxygen isotopic composition in terrestrial stratospheric CO_2 , the link to ozone chemistry, and the possible occurrence in the Martian atmosphere [J]. *Geophysical Research Letters*, 22(3): 255–257.
- Thiemens M H, Jackson T, Mauersberger K, et al. 1991. Oxygen isotope fractionation in stratospheric CO_2 [J]. *Geophysical Research Letters*, 18(4): 669–672.
- Urey H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances [J]. *Journal of the Chemical Society*: 562–581.
- Wehr R, Munger J W, McManus J B, et al. 2016. Seasonality of temperate forest photosynthesis and daytime respiration [J]. *Nature*, 534(7609): 680–683.
- Wehr R, Munger J W, Nelson D D, et al. 2013. Long-term eddy covariance measurements of the isotopic composition of the ecosystem-atmosphere exchange of CO_2 in a temperate forest [J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 181: 69–84.
- Welp L R, Keeling R F, Meijer H A J, et al. 2011. Interannual variability in the oxygen isotopes of atmospheric CO_2 driven by El Niño [J]. *Nature*, 477(7366): 579–582.
- Wiegel A A, Cole A S, Hoag K J, et al. 2013. Unexpected variations in the triple oxygen isotope composition of stratospheric carbon dioxide [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(44): 17680–17685.
- Yamanashi J, Takayanagi H, Isaji A, et al. 2016. Carbon and oxygen isotope records from *Tridacna derasa* shells: toward establishing a reliable proxy for sea surface environments [J]. *PLoS One*, 11(6): e0157659. DOI: 10.1371/journal.pone.0157659.
- Young E D, Yeung L Y, Kohl I E. 2014. On the $\Delta^{17}\text{O}$ budget of atmospheric O_2 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 135: 102–125.
- Yung Y L, Lee A Y, Irion F W, et al. 1997. Carbon dioxide in the atmosphere: isotopic exchange with ozone and its use as a tracer in the middle atmosphere [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D9): 10857–10866.