

刘立新,周凌晞,夏玲君,等. 2012. 气体稳定同位素比质谱法分析本底大气 CO₂ 的 δ¹³C 和 δ¹⁸O[J]. 环境科学学报, 32(6): 1299-1305

Liu L X, Zhou L X, Xia L J, *et al.* 2012. Gas stable isotopic ratio mass spectrometry for measuring δ¹³C and δ¹⁸O in background atmospheric CO₂[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 32(6): 1299-1305

气体稳定同位素比质谱法分析本底大气 CO₂ 的 δ¹³C 和 δ¹⁸O

刘立新,周凌晞*,夏玲君,张芳,顾帅

中国气象科学研究院,北京 100081

收稿日期:2011-08-23

修回日期:2011-10-14

录用日期:2011-10-31

摘要:将商用 MAT253 稳定同位素比质谱仪、Airtrap 高效预浓缩气体捕集阱与自加工 16 口自动进样器集成,建立了高精度气体稳定同位素比质谱分析系统,用于程序化自动分析本底大气 CO₂ 的 δ¹³C 和 δ¹⁸O。气样分析时用工作标气定量并穿插目标气测定,还定期用实验室上一级标气对工作标气和参比气进行标校,以保证分析结果的可靠和可比。结果表明,利用不同稳定同位素比范围的标气重复进样测试,发现该系统对 δ¹³C 和 δ¹⁸O 的分析精度分别优于 0.03‰ 和 0.06‰,能基本满足本底大气 CO₂ 的碳氧稳定同位素比分析需求和 WMO/GAW 质量目标。

关键词:气体稳定同位素比质谱;本底大气;CO₂;δ¹³C;δ¹⁸O

文章编号:0253-2468(2012)06-1299-07

中图分类号:X511

文献标识码:A

Gas stable isotopic ratio mass spectrometry for measuring δ¹³C and δ¹⁸O in background atmospheric CO₂

LIU Lixin, ZHOU Lingxi*, XIA Lingjun, ZHANG Fang, GU Shuai

Chinese Academy of Meteorological Sciences (CAMS), Beijing 100081

Received 23 August 2011;

received in revised form 14 October 2011;

accepted 31 October 2011

Abstract: A high precision gas stable isotopic ratio mass spectrometry system was set up to measure CO₂ stable isotopes in background air samples. The system consisted of a MAT253 isotopic ratio mass spectrometry, an efficient airtrap extraction line and a custom designed auto sampler. In combination with periodic target injection, two working standards were injected before and after each of the unknown sample to control and monitor the system performance. The working standards were calibrated regularly to trace back higher level reference and to ensure measurement comparability. From repeated test, the system precision was better than 0.03‰ and 0.06‰ for δ¹³C and δ¹⁸O, respectively. The system could apply to the δ¹³C and δ¹⁸O analysis in background atmospheric CO₂ and essentially meet the WMO/GAW quality target.

Keywords: gas stable isotopic ratio mass spectrometry; background atmosphere; CO₂; δ¹³C; δ¹⁸O

1 引言(Introduction)

CO₂是最重要的温室气体,其循环过程和源汇收支是认识和控制全球气候变化的基础,也是当前全球气候变化研究的核心。通过研究各种轻元素稳定同位素在自然界的丰度、变化机理及其分馏行

为,可推断物质的来源、运移过程,经历过的物理化学反应和条件(Jochen *et al.*, 2002; Ghosh *et al.*, 2005)。大气 CO₂ 中的¹³C/¹²C 在自然界中近乎恒定,但由于煤炭、石油、天然气等化石燃料的大量使用导致 δ¹³C 逐年降低(植物光合作用对¹³CO₂ 的歧视效应)(Tans *et al.*, 1993; Ciais *et al.*, 1995a;

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金(No. 40905066);国家重点基础研究发展计划(No. 2010CB950601);中国气象科学研究院基本科研业务费专项资金(No. 2009Y003);公益性行业科研专项(No. GYHY200806026)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40905066), the National Key Basic Research and Development Program (No. 2010CB950601), the Research Funds of CAMS (No. 2009Y003) and the National Non-profit Research Project (No. GYHY200806026)

作者简介:刘立新(1977—),女,副研究员(博士),E-mail:liulx@cams.cma.gov.cn; * 通讯作者(责任作者),E-mail:zhoulx@cams.cma.gov.cn

Biography: LIU Lixin (1977—), female, associate professor (Ph. D.), E-mail: liulx@cams.cma.gov.cn; * **Corresponding author**, E-mail: zhoulx@cams.cma.gov.cn

1995b). 而大气 CO₂ 中的 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O}$ 在与陆地生态系统发生氧库交换时(主要是叶片), 由于叶片水中 $\delta^{18}\text{O}$ 比例较高, 致使 CO₂ 返回大气中时 $\delta^{18}\text{O}$ 增高. 因此, 研究 CO₂ 浓度及其 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 观测数据的耦合关系, 可用于区分大气 CO₂ 与陆地和海洋交换的份额及从生态系统总呼吸中区分光合作用交换的 CO₂ (Flanagan *et al.*, 1997; Bakwin *et al.*, 1998; Ciais *et al.*, 1995a).

美国自 1957 年开始在夏威夷 Mauna Loa 观测站对大气 CO₂ 浓度长期监测 (Keeling *et al.*, 1976a), 此后各国有关机构相继在不同经纬度地区设立观测站, 并于 1989 年开始组建全球大气观测体系 (WMO/GAW) (WMO/GAW, 2001). 20 世纪 80 年代起, WMO/GAW 在一些站点陆续增设了主要温室气体同位素监测分析项目, 以推动温室气体源汇机制深入研究, 并结合温室气体浓度观测数据, 进一步估算温室气体排放源和吸收汇的时空分布及输送特征. 但这种研究方法需要以极高的样品分析精度和数据可比性为基础 (Tans *et al.*, 1993; Ciais *et al.*, 1995b; Keeling *et al.*, 1995; Francy, *et al.*, 1995; Trolier *et al.*, 1996; Ferretti *et al.*, 2000), 因此, 研究者均十分重视其观测数据质量. WMO/GAW 推荐的国际实验室间对非污染区域大气 CO₂ 中 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 比对分析结果差值应低于 0.01‰ 和 0.05‰ (WMO, 2009), 而样品重复分析精度则不超过 0.09‰ 和 0.15‰ (Trolier *et al.*, 1996).

我国是温室气体排放大国, 在树木年轮、冰芯、黄土、矿物质等领域开展了大量的稳定同位素研究工作 (陈拓等, 2000; 刘洪滨等, 2002; 宋献方等, 2007), 但针对大气 CO₂ 浓度及其碳氧同位素分析还鲜有报道 (周凌晞等, 2003; Zhou *et al.*, 2005, 2006; Liu *et al.*, 2009). 同时由于研究目的不同, 上述研究中仪器配置、分析方法、数据精度等方面的要求尚不能满足准确捕捉大气 CO₂ 稳定同位素微小变化的要求. 因此, 我国在应用稳定同位素分析技术探讨大气 CO₂ 浓度变化及其源汇特征方面的能力还相对薄弱, 进一步的分析工作尚难展开. 基于此, 本研究借鉴国际先进技术经验, 初步建立适用于我国本底大气 CO₂ 碳氧稳定同位素研究的样品分析系统, 用于程序化自动分析本底大气 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$.

2 实验材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验仪器及原理

将 ThermoFisher 公司商用 MAT253 型双路进样

稳定同位素质谱仪、德国 BGC-ISOTHERM 公司高效预浓缩气体捕集阱 (Airtrap) 与自加工 16 位多口阀自动进样器进行集成 (Ghosh *et al.*, 2004, 2005), 用于程序化自动分析本底大气 CO₂ 中的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$.

系统测试气均为在中国青海瓦里关本底站不同季节压制的自然大气, 用美国 Scott Marrin 公司特制 29.5 L 铝合金钢瓶盛装, 并经多轮对标校, 可溯源至 WMO 一级标准; 参比气为工业源纯 CO₂ 气体, 40 L 不锈钢瓶盛装, 亦经过多轮对标校 (表 1).

表 1 系统测试使用标气及其 CO₂ 中 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的标称值

Table 1 The information of standard gases for the system testing

标气用途	瓶号	<i>n</i>	$\delta^{13}\text{C}$	标准差	$\delta^{18}\text{O}$	标准差
测试气	W1	6	-8.751‰	0.022‰	-0.955‰	0.035‰
	W2	6	-9.005‰	0.013‰	-0.683‰	0.035‰
	W3	6	-8.177‰	0.027‰	0.199‰	0.066‰
	W4	6	-8.522‰	0.026‰	-4.466‰	0.054‰
参比气	R	7	-20.51‰	0.022‰	-39.57‰	0.026‰

2.2 分析流程

在分析大气 CO₂ 的碳氧稳定同位素比时, 首先将 flask 采样瓶中的空气样品接入 16 位自动进样器 (应保证至少 400 mL 的样品量), 16 口阀前端预抽真空至 0.5 mbar 以下 (1 mbar = 1000 Pa), 然后空气样品经由质量流量控制器 (80 mL · min⁻¹) 进入 Airtrap, 经一级冷阱 (双层不锈钢材质, 通过干冰与无水乙醇的混合物降温至 -70 °C) 将空气中的水汽冷凝 (冷凝后的水汽经外置隔膜泵抽空), 其他气体进入二级冷阱 (双层不锈钢镀金材质, 用液氮降温至 -196 °C), 将其中的 CO₂ 冷凝 (残余气体经 MAT253 内置泵抽空), 将冷凝后的 CO₂ 气体与参比气分别释放入样品池 (Bellow), 通过直接与离子源衔接的切换阀反复交互进入离子源, 再经电离-离子的引出、聚焦、加速和分离-束流的接收检测等步骤, 最后获取样品分析数据, 系统原理如图 1 所示.

质谱分析流程、运行序列及数据采集均由 MAT253 配套软件 (版本 Isodat2.5) 及配套的数据采集和样品前处理自动处理方法软件进行控制, 相关运行参数见表 2.

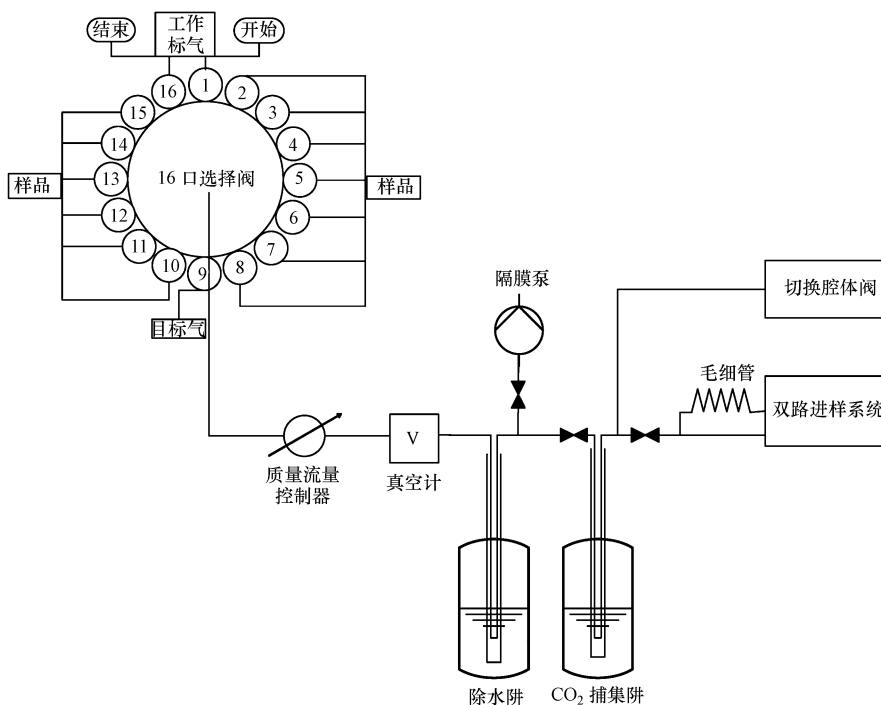


图 1 气体稳定同位素比质谱系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the IRMS system

表 2 系统工作条件

Table 2 Specifications for the IRMS system

相关运行	运行时间/s
用隔膜泵抽真空除水阱	5
用前级真空泵抽真空 CO ₂ 阱	5
用分子泵抽真空 CO ₂ 阱	90
用分子泵抽真空冷阱管线	120
冷凝除水阱	20
冷凝 CO ₂ 阱, 检查 flask 瓶口是否打开	2100
冷凝等待	60
抽真空毛细管	120
等待	30
冷凝 CO ₂ 后抽真空去除杂质	300
释放 CO ₂	600
阀切换	10

3 系统测试(System test)

由于本系统是将双路 MAT253 质谱与 Airtrap 高效预浓缩气体捕集阱及 16 位自动进样器集成, 因此, 有必要对 3 套子系统进行单独测试和对集成系统的整体测试。

3.1 双路系统测试

灵敏度测试: 将电参数调整为最大灵敏度模式, 灯丝电流设为 1.5 mA, 在诊断 (Diagnosis) 模式下, 离子源的电离效率值为 598 molecules · ion⁻¹, 符合仪器灵敏度 < 800 molecules · ion⁻¹ 的要求。

线性测试: 将电参数调整为线性模式, 灯丝电

流设为 1.5 mA, 在 Diagnosis 模式下, 质量数 45/44 线性回归斜率为 0.007‰ V⁻¹, 质量数 46/44 的线性回归斜率为 -0.016‰ V⁻¹, 表明仪器线性条件在各个电子学参数设置下, 得到的 CO₂ 同位素比值与其信号强度无关, 不存在由于不同信号强度引起的同位素比值测量偏差。

内精度测试: 在双路系统中通入纯 CO₂ 气体, 调整 Bellow 内压力, 保持 CO₂ 质量数 44 的信号强度在 6 V 左右, 进行样品气与参比气交替重复进样, 8 次重复测量结果显示, 双路系统 δ¹³C 的精度为 0.003‰, δ¹⁸O 的精度为 0.008‰, 表明双路进样系统稳定, 满足内精度 δ¹³C < 0.005‰ 和 δ¹⁸O < 0.01‰ 的要求 (表 3)。

表 3 系统内精度测试结果

Table 3 The test result of inner precision

序号	精度	
	δ ¹³ C	δ ¹⁸ O
1	0.031‰	0.033‰
2	0.028‰	0.025‰
3	0.025‰	0.022‰
4	0.027‰	0.008‰
5	0.030‰	0.010‰
6	0.026‰	0.013‰
7	0.030‰	0.017‰
8	0.034‰	0.009‰
平均值	0.029‰	0.017‰
标准差	0.003‰	0.009‰

3.2 增加 Airtrap 和 16 路自动进样后的系统测试

3.2.1 对 16 口阀和 Airtrap 的测试 将测试气 W1 (铝合金钢瓶盛装) 直接连入 16 口阀的一个接口, 重复 10 次进样. 分析结果显示, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的均值分别为 -8.723‰ 和 -0.983‰ (测定结果相对于 VPDB 标准, PDB 是 C 同位素的国际标准物质, 为美国南卡罗来纳州白垩系皮狄组的美洲似箭石标本

(PeeDee Belemnite), 但 PDB 现已用尽, 目前普遍采用 VPDB 即 NBS-19 和 NBS-20 两种标样代替, 下同), 标准偏差分别为 0.018‰ 和 0.043‰ (图 2), 说明 16 口阀、Airtrap 及质谱主机连通的气密性较好, 未引入其它污染, 对待测样品无明显影响, 同时 Airtrap 冷凝、提取后的 CO_2 样品纯度较高, 引入外设后系统总体稳定性、精密度和准确度满足要求.

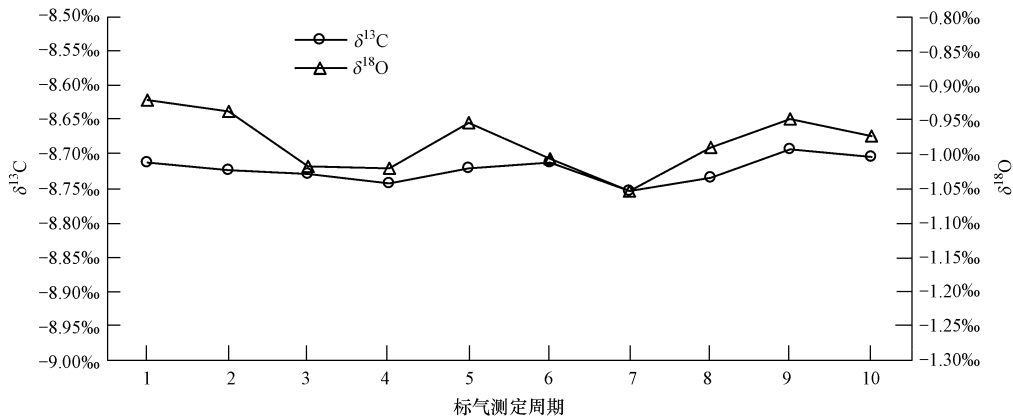


图 2 对 16 口阀和 Airtrap 的测试结果

Fig. 2 The test result of standard gas in cylinder

3.2.2 对采样流程及 16 位自动进样器的测试 模拟野外实际采样流程, 将测试气 W2 (铝合金钢瓶盛装) 视为待测大气样品, 首先将钢瓶通过采样器与 flask 样品瓶连接, 然后用待测气体冲洗 flask 瓶 5 min, 再按照采样器操作流程, 将待测气体充入 16 个 flask 瓶, 最后将 flask 样品瓶连入 16 位自动进样器接口进行样品分析. 结果显示, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的均值分别为 -9.039‰ 和 -0.744‰ , Std. dev 分别为

0.028‰ 和 0.047‰ (图 3), 可以看出, 样品分析精度略有下降, 这可能是采样器与 flask 瓶及 16 口阀与 flask 瓶的连接处有极微小的漏气所致. 但总体来看, 并未对待测样品产生明显影响, 分析结果仍有较高的精密度和准确度, 满足样品分析要求, 说明采样过程和 flask 样品分析的进气过程气密性符合要求, 未引入明显污染, 对待测样品无明显影响, 分析结果准确可靠.

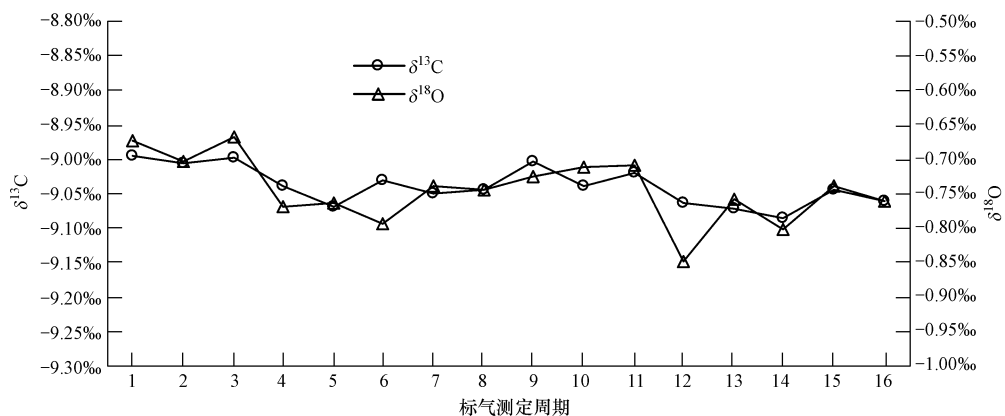


图 3 单口 flask 瓶标气的系统测试结果

Fig. 3 The test result of standard gas in flask

3.2.3 对 flask 样品进行自动序列分析的测试 同 3.2.2 节方法, 通过采样器从 W3 测试气中将待测

气体转入 10 个 flask 样品瓶 (W3-3, W3-4, ..., W3-16), 然后将 flask 样品瓶连入 16 位自动进样器的接

口,同时将 1、2、6、7、11、12 位串联另一瓶测试气 W4 作为目标气 T(T-1, T-2, …, T-12)。分析结果显示,6 个目标气(W4)δ¹³C 和 δ¹⁸O 的均值分别为 -8.518‰ 和 -4.322‰,标准差分别为 0.010‰ 和 0.027‰;10 个 flask 样品气均值分别为 -8.184‰ 和 0.318‰,标准差分别为 0.023‰ 和 0.056‰(表 4),说明样品序列分析过程中,16 口阀保压及维持真空能力较强,不会造成明显气体污染,同时 16 位自动进样器切换过程中无明显样品交叉污染,可连续对不同样品进行序列分析,分析结果的精度和准确度基本满足要求。

表 4 序列运行测试结果

Table 4 The test result of sequence

序列	δ ¹³ C	δ ¹⁸ O
T-1	-8.506‰	-4.337‰
T-2	-8.513‰	-4.278‰
W3-3	-8.199‰	0.283‰
W3-4	-8.163‰	0.355‰
W3-5	-8.152‰	0.375‰
T-6	-8.534‰	-4.357‰
T-7	-8.524‰	-4.319‰
W3-8	-8.141‰	0.444‰
W3-9	-8.192‰	0.307‰
W3-10	-8.173‰	0.362‰
T-11	-8.514‰	-4.330‰
T-12	-8.514‰	-4.309‰
W3-13	-8.152‰	0.372‰
W3-14	-8.187‰	0.270‰
W3-15	-8.239‰	0.176‰
W3-16	-8.243‰	0.232‰
平均值(T)	-8.518‰	-4.322‰
平均值(W)	-8.184‰	0.318‰

3.2.4 野外台站样品大气 CO₂ 中 δ¹³C 和 δ¹⁸O 分析结果示例 将 2010 年 11—12 月青海瓦里关每周 1 次采集的空气样品,在实验室开展 CO₂、CH₄、N₂O 等浓度分析之后,应用本系统进行 CO₂ 中 δ¹³C 和 δ¹⁸O 的分析。表 5 中, S1 ~ S2 为 11 月 3 日在瓦里关双瓶串联采样, S3 ~ S4 为 11 月 10 日双瓶串联采样, S5 ~ S18 同理。同时, S1 ~ S10 为同一天集中程序化分析结果, S11 ~ S18 为第 2 天集中程序化分析结果。每个序列开始和结束时进行工作气 W(W4)分析,中间穿插目标气 T(W1)分析。可以看出, W 和 T 的分析结果已明显接近于各自的标称值(W4 的 δ¹³C 标称值为 -8.522‰, δ¹⁸O 为 -4.466‰; T 的

δ¹³C 标称值为 -8.751‰, δ¹⁸O 为 -0.955‰),同时双瓶串联采样的两个样品气的分析结果的差值也进一步减小,除 11 月 24 日和 12 月 29 日采集样品的 δ¹⁸O 分析结果异常外(样品差值分别为 0.058‰ 和 0.27‰),双瓶样品差值 δ¹³C < 0.03‰, δ¹⁸O < 0.05‰。

表 5 青海瓦里关站部分样品分析结果

Table 5 The analysis result at the WLG station

样品号	采样日期	δ ¹³ C	δ ¹⁸ O
W		-8.520‰	-4.537‰
S1	2010-11-03	-8.411‰	-0.239‰
S2		-8.381‰	-0.281‰
S3	2010-11-10	-6.848‰	0.070‰
S4		-6.858‰	0.050‰
T		-8.747‰	-0.986‰
T		-8.741‰	-0.979‰
S5	2010-11-17	-8.261‰	-0.054‰
S6		-8.247‰	-0.029‰
S7	2010-11-24	-8.342‰	0.062‰
S8		-8.331‰	0.004‰
S9	2010-12-01	-8.118‰	-0.002‰
S10		-8.084‰	-0.032‰
W		-8.507‰	-4.501‰
W		-8.530‰	-4.480‰
S11	2010-12-08	-8.369‰	-0.189‰
S12		-8.393‰	-0.231‰
S13	2010-12-15	-8.394‰	-0.101‰
S14		-8.377‰	-0.113‰
T		-8.723‰	-0.938‰
T		-8.722‰	-0.954‰
S15	2010-12-22	-8.400‰	0.071‰
S16		-8.405‰	0.084‰
S17	2010-12-29	-8.461‰	-0.322‰
S18		-8.437‰	-0.052‰
W		-8.546‰	-4.502‰

4 讨论(Discussion)

对以上各测试气体不同进样方式的重复分析可知, δ¹³C 与标称值较为接近(差值 < 0.03‰),而在测试 2 和测试 3 中, δ¹⁸O 值与标称值尚存在较大偏差(测试 2 中为 0.061‰,测试 3 中目标气与样品气分别为 0.144‰ 和 0.119‰),但在对瓦里关样品的分析结果中,本系统对 δ¹³C 和 δ¹⁸O 分析的准确性已明显提高,2 天的分析过程中工作气 δ¹³C 和 δ¹⁸O 的平均值分别为 -8.526‰ 和 -4.505‰,与标称值的偏

差分别为 0.004‰和 0.039‰,目标气与标称值的偏差分别为 0.018‰和 0.009‰. 可能原因是在样品分析过程中,水汽可以不断累积附着于 Airtrap、进样口、离子源等位置,进而使待测 CO₂中的氧产生分馏 (Trolier *et al.*, 1996; Ghosh *et al.*, 2005). 而在瓦里关站样品分析之前,对上述部位进行了 8 h 加热烘烤及持续抽真空处理,并于每天样品分析前进行水汽背景检测,使系统水汽背景信号低于 200 mV,尽量降低进样及分析系统中附着的水汽对分析结果的影响;同时瓦里关样品的采样时间为 11 至 12 月,此季节该地区气候干燥,空气样品中的水汽含量相应较低,也减小了水汽分馏的影响,因此,δ¹⁸O 分析结果的精密度和准确度均有所提高. 为保证数据质量,建议在气候湿润地区或湿润季节采样时,应先对空气样品进行冷凝除水. 导致 δ¹⁸O 值存在偏差的另一个原因可能是本系统选用的 CO₂参比气由工业源气体制备而成,其碳氧稳定同位素比值相对较负,与待测样品的实际结果差距过大. 国际上通常采用自行制备纯 CO₂的方法来获取与大气 CO₂中碳氧稳定同位素较为接近的 CO₂参比气 (Ghosh *et al.*, 2005), 而国内尚不具备此条件.

5 结论 (Conclusions)

本研究通过将商用 MAT253 稳定同位素质谱仪、Airtrap 高效预浓缩气体捕集阱与自加工 16 口自动进样器集成,建立了可程序化自动分析本底大气 CO₂中 δ¹³C 和 δ¹⁸O 的气体稳定同位素质谱分析系统. 分析测试表明,引入的 16 位进样口气密性较好,未引入其它污染,对待测样品无明显影响;16 口阀切换过程中无明显交叉污染,可对不同样品进行序列分析;Airtrap 冷凝提取系统提取效率较高,提取出的 CO₂可满足对本底大气的 δ¹³C 和 δ¹⁸O 分析要求;对已知标称值的不同测试气重复进样试验证明,本系统具有较好的稳定性和准确度,δ¹³C 和 δ¹⁸O 的分析精度分别为 0.03‰和 0.06‰,优于 WMO/GAW 推荐的不超过 0.09‰和 0.15‰的质量目标,能满足本底大气 CO₂中碳氧稳定同位素高精度分析需求,并可使分析结果溯源至 WMO 一级标准. 本系统的建立,将弥补我国在气体稳定同位素比分析技术研究方面的不足,以此准确获取我国大气 CO₂中碳氧稳定同位素的区域变化信息;同时,将为其它观测台站和相关部门开展相关研究提供参考和示范,为我国建立标准化的气体稳定同位素比分析系

统奠定基础.

致谢:德国马普生物地球化学研究所 Dr. Willi A. Brand 和 Dr. Michael Rothe 等专家对本系统设计和组装调试提供了大量技术支持,日本国立环境研究所 Dr. Hitoshi Mukai、加拿大气象局同位素实验室黄琳和中国科学院地质与地球物理研究所张福松研究员为本系统调试提供了部分标准样品进行比对校正,在此一并表示感谢.

责任作者简介:周凌晔 (1965—),女,研究员,博士生导师,主要研究方向为温室气体及相关微量成分的高精度协同观测与标校方法、温室气体的时空变化及源汇反演与校验、温室气体与气候变化和臭氧层损耗. E-mail: zhoulx@cams.cma.gov.cn.

参考文献 (References):

- Bakwin P S, Tans P P, White J W C, *et al.* 1998. Determination of the isotopic (¹³C/¹²C) discriminate CO₂ on by terrestrial biology from a global network of observations [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 12(3): 555-562
- 陈拓, 秦大河, 李江风, 等. 2000. 新疆昭苏云杉纤维素¹³C 的气候意义 [J]. *冰川冻土*, 22 (4): 347-352
- Chen T, Qin D H, Li J F, *et al.* 2000. Study on climatic significance of fir tree-ring δ¹³C from Zhaosu County of Xinjiang Region, China [J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 22 (4): 347-352 (in Chinese)
- Ciais P, Tans P P, White W C, *et al.* 1995a. Partitioning of ocean and land uptake of CO₂ as inferred by δ¹³C measurements from the NOAA/CMDL global air sampling network [J]. *Journal Geophysical Research*, 100:5051-5070
- Ciais P, Tans P P, Trolier M, *et al.* 1995b. A large Northern Hemisphere terrestrial CO₂ sink indicated by ¹³C/¹²C of atmospheric CO₂ [J]. *Science*, 269:1098 -1102
- Ferretti D F. 2000. A new chromatograph-isotope ratio mass spectrometry technique for high-precision, N₂O-free analysis of δ¹³C and δ¹⁸O in atmospheric CO₂ from small air samples [J]. *Geophysical Research*, 105:6709-6718
- Flanagan L B, Brooks J, Varney G T, *et al.* 1997. Discrimination against C¹⁸O¹⁶O during photosynthesis and the oxygen isotope ratio of respired CO₂ in boreal forest ecosystems [J]. *Global Biogeochem Cycles*, 11(1):83-98
- Francy R J, Tans P P, Allison C E, *et al.* 1995a. Changes in oceanic and terrestrial uptake since 1982 [J]. *Nature*, 373:326-330
- Ghosh P, Brand W A. 2004. The effect of N₂O on the isotopic composition of air-CO₂ samples [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 18:1830-1838
- Ghosh P, Patecki M, Rothe M, *et al.* 2005. Calcite-CO₂ mixed into CO₂-free air: a new CO₂-in-air stable isotope reference material for the VPDB scale [J]. *Rapid Common Mass Spectrum*, 19:1097-1119
- Jochen H, 李季花, 石学法, 卜文瑞 (译). 2002. 稳定同位素地球化学

- [M]. 北京:海洋出版社. 6-11
- Jochen H, Li J H, Shi X F, Bu W R (translate). 2002. Stable Isotope Geochemistry [M]. Beijing: Ocean Press. 6-11 (in Chinese)
- Keeling C D, Whorf T P, Wahlen M, *et al.* 1995. Internal extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980 [J]. *Nature*, 375:666-670
- 刘洪滨, 邵雪梅, 黄磊, 等. 2002. 中国陕西关中及周边地区近 500 年来初夏干燥指数序列的重建[J]. *第四纪研究*, 22 (3): 220-229
- Liu H B, Shao X M, Huang L, *et al.* 2002. Reconstruction of early-summer drought indices in mid-north of China after 1500 using tree ring chronologies [J]. *Quaternary Sciences*, 22 (3): 220-229 (in Chinese)
- Liu L X, Zhou L X, Zhang X C, *et al.* 2009. The characteristics of atmospheric CO₂ concentration variation of four national background stations in China [J]. *Sci China Ser D-Earth Sci*, 52 (11): 1857-1863, doi: 10.1007/s11430-009-0143-7
- 宋献方, 柳鉴容, 孙晓敏, 等. 2007. 基于 CERN 的中国大气降水同位素观测网络 [J]. *地球科学进展*, 22 (7): 339-347
- Song X F, Liu J R, Sun X M, *et al.* 2007. Establishment of Chinese network of isotopes in precipitation (CHNIP) based on CERN [J]. *Advances in Earth Science*, 22 (7): 339-347 (in Chinese)
- Tans P P, Berry J A, Keeling R A. 1993. Oceanic ¹³C/¹²C observations; A new window on ocean CO₂ uptake [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 7 (2): 353-368
- Trolier M, White J W C, Tans P P, *et al.* 1996. Monitoring the isotopic composition of atmospheric CO₂: Measurements from the NOAA global air sampling network [J]. *Geophysical Research*, 101 (D20): 25897-25916
- World Meteorological Organization/Global Atmosphere Watch (WMO/GAW). 2001. Global Atmosphere Watch Measurement Guide [M]. Geneva, Switzerland: WMO/GAW. 1-9
- WMO. 2009. 15th WMO/IAEA Meeting of experts on carbon dioxide, other greenhouse gases and related tracers measurement techniques [R]. WMO TD No. 1553 Jena, Germany: WMO. 8
- 周凌晞, 李金龙, 温玉璞, 等. 2003. 瓦里关山大气 CO₂ 及其 δ¹³C 本底变化 [J]. *环境科学学报*, 23 (3): 295-300
- Zhou L X, Li J L, Wen Y P, *et al.* 2003. Background variations of atmospheric carbon dioxide and its stable carbon isotopes at Mt. Waliguan [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 23 (3): 295-300 (in Chinese)
- Zhou L X, James W C, Thomas J C, *et al.* 2006. Long-term record of atmospheric CO₂ and stable isotopic ratios at Waliguan Observatory: Seasonally averaged 1991—2002 source/sink signals, and a comparison of 1998—2002 record to the 11 selected sites in the Northern Hemisphere [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 20, doi: 10.1029/2004GB002431
- Zhou L X, Thomas J C, James W C, *et al.* 2005. Long-term record of atmospheric CO₂ and stable isotopic ratios at Waliguan Observatory: Background features and possible drivers, 1991-2002 [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 19, doi: 10.1029/2004GB002430