

树木年轮碳稳定同位素在气象中的应用

吕 军 屠其璞

钱君龙

(南京气象学院,南京 210044) (中国科学院南京地理与湖泊研究所)

提 要

对树木年轮碳同位素方法在气象中的应用及其成果作了综合评述,并对该领域目前存在的问题和前景作了一定的展望。

关键词: 树木年轮 $\delta^{13}\text{C}$ 大气 CO_2 浓度 气候重建

引 言

树木年轮气候学,作为一门树木年轮和气候学交叉的分枝学科,目前在世界范围内已经成为研究气候和环境变迁的重要途径之一。自从本世纪 20 年代,美国科学家 A. E. Douglass 构造出第一个年轮宽度年表,拉开了树木年轮学研究的序幕,到现在的数十年中,树木年轮气候学发展极为迅速,且已取得巨大成就。在科学界,已肯定了树木年轮与气候变化的关系,确认年轮资料的准确性和可靠性。同时,森林和古木资源丰富,且在世界各地广泛分布,这许多因素造成了树木年轮气候学的重要地位。

但更值得注意的是,在近 20 多年来,在树木年轮气候学中兴起一个新的研究领域,即树木年轮稳定同位素的研究,它不仅包含了年轮学中常用的宽度方法的种种特点,而且还有着自身的许多优势。同位素法即通过研究树木纤维素中碳、氢、氧同位素的变化,探讨生长时期一些重要气候要素及其相关的环境因子的变化规律和趋势。在古气候研究中,利用碳、氢和氧等稳定同位素分析,推断许多沉积物形成的年代及当时的温度状况或湿度状况,已经是极为有效的途径之一。树木年轮的木质部分几乎全都是由碳、氢、氧三元素组成的,它们都含有可测的稳定同位素,其比值又在一定程度上取决于气温和降水。因

此设法了解树木年轮中某些同位素含量变化,并确定它们与某个气候要素之间的可能关系,就能大体了解年轮形成时的气候状况,进而通过这种关系,重建当地的历史气候资料,对于研究这一地区的气候变化提供了可靠的依据。

在碳、氢、氧三元素中,碳同位素比较稳定,且分析方法简单可靠、成本低,因此,碳同位素的研究进行得最多,取得的成就也比氢和氧显著得多。本文对树木年轮碳同位素的研究进展做一概述。

1 树轮碳同位素的测定

1947 年,Urey 提出:“植物在不同温度下合成的碳化合物可能含有不同数量的 $\delta^{13}\text{C}$ ”将同位素方法最早引入到树木年轮气候学领域。随着科学技术的发展,实验技术不断提高及计算机技术的快速发展,使得树轮中同位素的测定更加精确,方法更趋于完善。树轮碳同位素测定的关键是如何可靠地从树木中分离出适合质谱分析的样品。树木的化学组成为:纤维素占 50%,木质素占 30%,半纤维素占 15%,树脂和树蜡约占 5%。起初,人们对纤维素和木质素都进行过研究,到目前,几乎一致的结果为:纤维素能稳定地保留树木生长期间的同位素成分。因此,基本通用的方法是用纤维素或用 α -纤维素通过充分燃烧来提取 CO_2 ,供质谱分析。燃烧的方法有多

种,常用的是全封闭燃烧法,此方法简单可靠,成本低,结果误差小。提取纤维素及全封闭燃烧法的主要步骤如下:将逐年雕刻好的样品磨至30~60目,通过有机溶液抽提,去除全部类脂物,再通过氯化作用和碱洗过程,提取出纤维素;将提取出的纤维素与氧化铜、铂丝在真空下密封于小石英管中高温燃烧,产生供质谱分析的 CO_2 ,在质谱仪上测得逐轮的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值。此比值通常采用PDB标准,即样品的同位素比值对于一个公共参考物(实验标准)偏差的千分数,即 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (简写为 $\delta^{13}\text{C}$)^[1],其计算公式为:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{sample}}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

2 在大气 CO_2 浓度研究中的应用

近20年来,树轮碳同位素研究的发展很快,取得的成果也很多。人们已普遍得到共识,认为树轮中 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化主要受环境温度、水分、云量多少及周围 CO_2 浓度大小的影响。其中大气 CO_2 浓度的增加,树木的自身生长特征等决定着 $\delta^{13}\text{C}$ 的长期趋势;而气候的短期变化主要决定树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 的高频变化。

目前,关于大气 CO_2 的研究是科学界所热衷的问题。而树轮中碳同位素能反映树木生长时大气中的 CO_2 浓度,因此用测定树轮中的碳同位素组成方法已成为对大气 CO_2 进行研究的重要手段。

众所周知,自工业革命以来,大气 CO_2 浓度迅速增加,相应的 $\delta^{13}\text{C}$ 减小,其主要原因是由于化石燃料的大量燃烧向大气中排放了大量的 CO_2 所致。H. Friedli等^[2]利用南极冰芯测出大气中 CO_2 浓度从1744年的276.8ppm增加到1953年的312.7ppm,而相应的 $\delta^{13}\text{C}$ 由-6.48‰减小到-6.85‰,此外D. Keeling等^[3]对大气 CO_2 的直接测量,发现到1978年 CO_2 浓度已增至334.2ppm,而 $\delta^{13}\text{C}$ 降为-7.55‰。大气 CO_2 浓度的增

加必然对树木的生长产生影响,树轮的 $\delta^{13}\text{C}$ 很好地记录了大气 CO_2 浓度的增加趋势。在已进行的树轮碳同位素研究中,几乎遍及全球各地的树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 记录都呈现出自工业革命以来明显下降趋势。许多学者因此用树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 重建了过去大气 CO_2 浓度。Farmer^[4]1974年最早计算出大气 CO_2 浓度从1900年的290.5ppm上升到1920年的312.7ppm;Stuiver^[5]用 $\delta^{13}\text{C}$ 值计算出工业革命以前大气 CO_2 浓度为240~310ppm;Pen^[6]用曲线拟合法计算出1800年大气 CO_2 浓度为230ppm,Steven^[7]发现南美洲树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 有着与北半球一致的下降趋势,且与大气 CO_2 中 $\delta^{13}\text{C}$ 的下降趋势一致;Feng^[8]利用4个不同的干旱地区树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 值重建了大气 CO_2 浓度。以上的结果都可清楚表明,由于大量化石燃料的应用,使得自工业革命以来,大气 CO_2 浓度急剧增加,对全球的气候变化及生态环境变化有着巨大的影响。

但是,也有少数地区 $\delta^{13}\text{C}$ 序列并未显示出下降趋势,如欧洲某些地区^[9,10]及美国的Tasmania地区^[11]等。Anderson^[10]采自瑞士中部的树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 序列在近50年有着3‰的升高趋势,其原因主要是采样树木处于茂密森林的内部,没有完全暴露于大气中,仅受到周围的局部 CO_2 浓度影响,因而没有记录全球大气 CO_2 浓度的变化。所以在用树轮碳同位素来研究大气 CO_2 变化时,在选取样本时必须选择能够充分暴露于森林外部大气中的树木。

为了解释树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 对大气 CO_2 的记录问题,Francey和Farquhar^[12]提出了植物中碳同位素的分馏模式。模式考虑了大气中 $\delta^{13}\text{C}$ 变化以及植物生长时大气环境中局部 CO_2 压力对植物本身的影响:

$$\delta^{13}\text{C}_p = \delta^{13}\text{C}_a - a - (b - a) \times C_i/C_a \quad (2)$$

式中 $\delta^{13}\text{C}_p$, $\delta^{13}\text{C}_a$ 分别指植物纤维素和大气中 $\delta^{13}\text{C}$ 的值; a 为空气 CO_2 进入叶片细胞间

隙产生的碳同位素动力学分馏因子,其值为4.4‰; b 为叶片细胞间隙 CO_2 分子在 RUBP 羧化酶催化下,产生的生物学分馏因子,其值约为30‰; C_a 和 C_i 分别为空气 CO_2 浓度和叶片细胞间隙 CO_2 浓度。此外还有:

$$C_i = C_a - A/g \quad (3)$$

式中 A 为植物对 CO_2 的吸收速率, g 为叶片气孔导通数。

此模式的建立是树轮碳同位素方法的一重要进展。许多学者在此基础上研究了树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 与大气 CO_2 浓度及其它气象要素的关系。Long^[13]利用模式计算得出 A/g 比值就是树木对 CO_2 的吸收速率,也就是树轮宽度指示器。李正华等^[14]发现在干旱半干旱地区,冷湿年份常对应宽轮, $\delta^{13}\text{C}$ 值小;而干热年份对应窄轮, $\delta^{13}\text{C}$ 值大;Feng^[15]通过计算得出近百年来 C_i/C_a 的变化情况。

3 在气候重建中的应用

除去大气 CO_2 浓度的影响外,一些气象要素的变化对 $\delta^{13}\text{C}$ 也有着直接的影响。已有许多研究表明树轮中 $\delta^{13}\text{C}$ 值的高频变化主要受温度、湿度及云量多少等的影响。由许多不同国家的学者利用经验方法求得的不同地区的树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 随温度及湿度变化的系数表明,不同地区、不同树种的温度系数值及湿度系数值都不尽相同,甚至符号相反。但较为一致的结果表明 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化确实与温度及湿度的变化有着密切的关系。此外,由于树木分馏机制的复杂性,温度及湿度等气象要素对树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 的影响程度也随着环境的不同、树种的不同在一年中不同的时期也有差异。

70年代人们^[16]发现,挪威白杨松 $\delta^{13}\text{C}$ 与春季温度滑动平均值的系数为 $-0.1\text{‰}/\text{℃}$,新西兰的蒙特雷松与夏季平均温度系数为 $0.2\text{‰}/\text{℃}$,美国马萨诸塞州榆松与夏季温度系数为 $-0.7\text{‰}/\text{℃}$ 。之后,Leavitt等^[17]分析美国亚利桑那州西方柏中 $\delta^{13}\text{C}$ 对12月气温和降水的效应均为负值,分别为 $-$

$0.27\text{‰}/\text{℃}$ 和 $-0.04\text{‰}/\text{mm}$ 。Freyer等^[18]得到瑞典北部苏格兰松 $\delta^{13}\text{C}$ 与秋季的温度系数为 $0.18\text{‰}/\text{℃}$,而与春秋两季的湿度系数为 $0.019\text{‰}/\text{mm}$ 。J. Lipp^[19]用德国黑森林19棵样本的晚材进行碳和氢同位素分析,发现 $\delta^{13}\text{C}$ 与8月温度、湿度及降水量相关很好,在此基础上利用回归方程重建了过去气候,而氢同位素 $\delta^3\text{H}$ 与气候要素的相关性较差。Steven. W^[20]利用美国加州白山松样本,建立了超过一千年的 $\delta^{13}\text{C}$ 序列,发现其与当地7月份Palmer干旱指数呈较大的正相关。刘禹等^[21]用黄陵地区的树木 $\delta^{13}\text{C}$ 值重建了当地6月温度5~7月的降水序列。W. T. Anderson等^[10]的结果显示在瑞士中部树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 值的高频变化与当地的气温、降水及相对湿度等气候要素有很好的相关,而且在不同的时段受上述几个气候要素的影响也不同。

因为对 $\delta^{13}\text{C}$ 有影响的气候要素很多,所以找出哪种要素是影响 $\delta^{13}\text{C}$ 的主要因素就成为研究的关键,因此在选择树木样本时,人们往往选择一些气候限制性地区,如干旱、寒冷、高海拔地区等。然而在一些湿润、炎热地区,由于影响因子众多,不易找出一个能起明显主导作用的气候影响因子,对气候重建工作造成一些困难,所以在这方面的研究还较少。I. Robertson等^[22]将东英格兰栎树序列用高斯滤波法去除低频变化后,发现其高频变化与7、8月温度相关很好,而且较干旱地区的相关性比湿润地区稍好,但这种区别在统计意义上不显著。这表明碳同位素方法不仅局限于干旱、寒冷等限制性因子地区,而在湿润、温暖等非限制性地区,也有可能有很好的效果。

本文作者通过研究我国东部天目山地区树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 序列,发现天目山树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 有着与全球其它地区一致的下降趋势,且较好地反映了大气 CO_2 浓度的变化。还发现当地夏

季和秋季的降水不仅对当年的树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 有影响,而且对下一年的 $\delta^{13}\text{C}$ 也有影响,即有一定的滞后效应。通过这种关系,我们重建了160多年来浙江北部地区的夏季和秋季降水资料,为分析当地的气候变化状况提供了依据。

4 问题与展望

然而,随着我们对树轮碳同位素的深入了解,对其有了更深的认识和发现。已有许多树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 值序列表现出在生长前期存在着不同程度的幼龄效应^[12,18]。还有人发现树轮碳同位素组成的不均一性, $\delta^{13}\text{C}$ 值沿周向和径向均有变化^[23,24,25]。Freyer^[26]发现树木在污染地区 $\delta^{13}\text{C}$ 值会升高。总而言之,树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 对环境的变化极为敏感,而环境的变化原因更为复杂,因此,一些例如太阳黑子的变化、厄尔尼诺的发生、局地 CO_2 浓度的变化、台风的侵袭、火山爆发及森林虫灾火灾等等都会对树木生长有影响,进而对 $\delta^{13}\text{C}$ 产生影响。所有的这些使我们对树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 的研究增加了困难。因此,这就要求我们在对 $\delta^{13}\text{C}$ 进行研究时,要充分考虑,仔细研究,尽量排除干扰因素,抓住主要影响因子。

Francey 的分馏模式的建立为根据树轮碳同位素组成重建大气 CO_2 的浓度及其 $\delta^{13}\text{C}$ 提供了理论依据,但模式没能阐述气候参数对植物碳同位素分馏的影响,这使得利用碳同位素组成序列重建古气候的工作仍无理理论依据,多数情况下采用数学拟合方法。因此,对分馏机制的进一步研究,对从理论上建立信息转换函数是我们将继续努力的目标之一。

如今,气象站点已遍及全球,而树木资源也在全球广泛分布,通过树轮碳同位素方法,各个站点可以用其古树资源重建当地的历史气候资料,进而研究气候变化状况。这是一项非常有实际意义,且目前已在全球应用越来越广泛的工作。

然而树木的生长受气候的影响极为复杂,其碳同位素分馏机制也因树种的不同,在不同地区不同环境下都有差异。因此,在每个气候区域内,树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 与气候参数之间的联系有各自的特点,进而将不同气候区域的特征联系起来,就可组成全球性树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 特征,这极大地有利于研究全球的气候变化。

树木年轮气候学是一门交叉学科,而碳同位素的研究涉及的知识领域广泛,是气象学、植物学、化学、环境学等学科知识的综合利用。因此,为了更好地进行碳同位素研究,使其应用更为广泛,就必须在提高试验技术和计算方法的同时,更要提倡学科交叉,知识互补,从而更快地推动其发展,使其成果更为丰硕。

因此,可以断定,树轮碳同位素研究在不断壮大,展现出光辉前景的同时,对探索大自然奥秘的进程起着积极的推动作用。

参考文献

- 1 Craig H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for Mass-Spectrometric Analysis of CO_2 . *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1957 (12): 133~149.
- 2 Friedli H, Lotscher H, Oeschger et al. Ice-core record of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmospheric CO_2 in the past two centuries. *Nature*, 1986(324): 237~238.
- 3 Keeling C D, Mook W M, Tans P. Recent trends in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmosphere dioxide. *Nature*, 1979 (277): 121~123.
- 4 J G Farmer, M S Baxter. Atmospheric carbon dioxide levels as indicated by the carbon isotope record in wood. *Nature*, 1974(247): 273~274.
- 5 Stuiver M, Burk R L, Quay P D. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in tree rings and the transfer of biospheric carbon to the atmosphere. *Jour. Geophys. Res.* 1984 (89): 11731~11748.
- 6 Pen T H, Broecker W S, Freyer H D, et al. A deconvolution of tree ring based record. *Jour. Geophys. Res.* 1983(88): 3609~3620.
- 7 Steven W Leavitt. South American tree rings show declining $\delta^{13}\text{C}$ trend. *Tellus*, 1994(46B): 152~157.

- 8 Xiaohong Feng, Samuel Epstein. Carbon isotopes of trees from arid environments and implications for reconstructing atmospheric CO₂ concentration. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 1995, 59(12): 2599~2608.
- 9 Robertson I, J Rolfe, V R Switsur, et al. Signal strength and climate relationship in ¹³C/¹²C ratios of tree ring cellulose from oak in southwest Finland, *Geophys. Res. Lett.*, 1997(24): 1487~1490.
- 10 W T Anderson, S M Bernasconi, J A McKenzie. Oxygen and carbon isotopic record of climatic variability in tree ring cellulose: An example from central Switzerland. *Jour. Geophys. Res.*, 1998(103, D24): 31625~31636.
- 11 R J Francey. Tasmanian tree ring belie suggested anthropogenic ¹³C/¹²C trends, *Nature*, 1981 (290): 232~235.
- 12 R J Francey, G D Farquhar. An explanation of ¹³C/¹²C variations in tree rings. *Nature*, 1982(297): 28~31.
- 13 Long A, Leavitt S W, Cheng S L. ¹³C/¹²C variation in Bristlecone Pine over the past 600 years and relation to climate and global atmospheric CO₂. *Proc. Int. Meet. 6 on Ecological Aspects of Tree-ring analysis.* New York: 1986: 485~493.
- 14 李正华, 刘荣谟, 安芷生等. 工业革命以来大气 CO₂ 浓度不断增加的树轮稳定碳同位素证据. *科学通报*, 1994 (39): 2172~2174.
- 15 Xiaohong Feng. Long-term C_i/C_a responds of trees in western North America to atmospheric CO₂ concentration derived from carbon isotope chronologies. *Oeco-logia*, 1998(117): 19~25.
- 16 M K Hughes, P M Kelly, J R Pilcher, et al. *Climate from the rings.* London: Cambridge University Press, 1982: 15~17.
- 17 Leavitt S W, A Long. An atmospheric ¹³C/¹²C reconstruction generated through remove of climate effects from tree ring ¹³C/¹²C measurements. *Tellus*, 1983(35B): 92~102.
- 18 Freyer H D, N Belacy. ¹³C/¹²C record in northern hemispheric tree during the past 500 years, *Geophys. Res. 1983(88)*: 6844~6852.
- 19 J Lipp, P Trimborn, P Fritz, et al. Stable isotopes in tree ring cellulose and climatic change, *Tellus*, 1991 (43B): 322~330.
- 20 Steven W Leavitt. Major wet interval in white mountains medieval warm period evidenced in δ¹³C of bristlecone pine tree rings, *Climatic Change*, 1994 (26): 299~307.
- 21 刘禹, 吴祥定, S W Leavitt 等. 黄陵树木年轮稳定碳同位素与气候变化. *中国科学(D辑)*, (26): 125~130.
- 22 I Robertson, V R Switsur, A H C Carter. Signal strength and climate relationships in ¹³C/¹²C ratios of tree ring cellulose from oak in east England, *Jour. Geophys. Res.* 1997, 102(D16): 19507~19516.
- 23 Tans P P, Mook W G. Past atmospheric CO₂ levels and the ¹³C/¹²C ratios in tree rings. *Tellus*, 1980(32B): 268~283.
- 24 Neil Ogle, F G McCormac. High-resolution δ¹³C measurements of oak show a previously unobserved spring depletion. *Geophys Research Letters*, 1994, 21 (22): 2373~2375.
- 25 Mazany y, Lermen J C, Long A. Carbon-13 in tree-ring cellulose as an indicator of past climates, *Nature*, 1980, (287): 432~435.
- 26 Freyer H D. On the δ¹³C record in tree rings, Part I. *Tellus*, 1979(31): 308~312.

The Application of Carbon Isotopes in Tree Rings to Meteorology

Lü Jun Tu QiPu

(Nanjing Institute of Meteorology, Nanjin 210044)

Qian Junlong

(Nanjing Institute of Geography and Lake, The Chinese Academy of Sciences)

Abstract

A substantial review on the results and application of the carbon isotope in tree ring to meteorology was presented, along with a prospective study in this filed.

Key Words: tree ring δ¹³C CO₂ concentration climatic reconstruct