

刘晓宏 任贾文 秦大河^②

(中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 兰州 730000)

提 要

对树木年轮氢同位素反映的气候信息提取及其在全球气候变化的应用和成果作了综合评述, 分析了该领域目前存在的问题并对其前景作了展望。

关键词: 树轮氢同位素 气候 环境

引 言

全球气候变化及其影响已成为世界各国科学家和政府所关心的重大问题之一。自然档案中同位素比例的变化与当时的气候因子(温度、降水等)存在着某种联系, 建立起它与当时气候变化的关系是可能的。树木年轮具有精确定年、连续性好、时间分辨率高、对气候变化敏感和记录保真性好的特点。随着同位素技术的发展, 树轮纤维素氢同位素研究也就成为气候学家研究古环境气候变化的有力工具。

1 树轮纤维素氢同位素前处理

1.1 树轮纤维素的选择和提取

树木年轮纤维素是由具有不同同位素组成的化合物(纤维素、木质素和树脂等)组成。在这些化合物中, 除纤维素的化学性质稳定且不易移动外, 其它化合物均有流动性, 对树轮所产生的气候信息产生干扰。研究得知纤维素中 H 存在 C-H 和 O-H 两种结构, 其中以 C-H 结构的氢同位素更能反映气候信息, 因此在对树轮氢同位素研究中, 常采取化学处理方法除去纤维素中易发生同位素后期分馏的 O-H 结构的氢来消除气候干扰信息^[1,2]。这种经化学处理后的产物为硝化纤维。

树轮中硝化纤维提取方法有多种, 其主要步骤可归结为: 混合酸硝化处理、稳定处

理、纯化(真空干燥)、分离。具体流程如图 1 所示。

1.2 氢同位素的分析处理

树轮氢同位素的分析方法主要是从硝化纤维中提取 H₂ 作同位素质谱测定。

其原理为: $(\text{CH}_2\text{N})_2 + \text{Cu} (450^\circ\text{C}, \text{氧化燃烧}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} (\text{Cu}, 750^\circ\text{C} \text{ 还原}) \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$, 最后对 H₂ 气体进行质谱分析。所采取的还原物质还可使用铀和镍, 但在不确定性上存在差异。

2 植物氢同位素分析背景

碳、氢、氧是植物年轮中最基本的元素, 来自大气圈和水圈。氢可以代表地球水圈的地球化学行为, 所以树轮氢同位素记录含有水圈(环境水体条件)的同位素组成和气候的特点。

2.1 大气降水同位素分馏过程

由于水分子间具有不同的同位素组成, 其分子间分子量差异和不同水分子重心的改变, 使其在水循环过程中产生差异。全球自然降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 之间存在一种线性关系^[3], 即:

$$\delta\text{D} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10\text{‰} (\text{SMOW, 即标准平均海水}) \quad (1)$$

① 本文由 KZ951-A1-402-03; G1999043401 项目资助

② 现在中国气象局工作

在降水过程中,水汽凝结和蒸发过程使得凝结水中同位素发生分馏。同位素分馏系数大小取决于当时的环境温度,所以降水中氢同位素比值就与当时气温存在一种关系。气温的降低,可促进水汽进一步凝结,降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 也就更低。

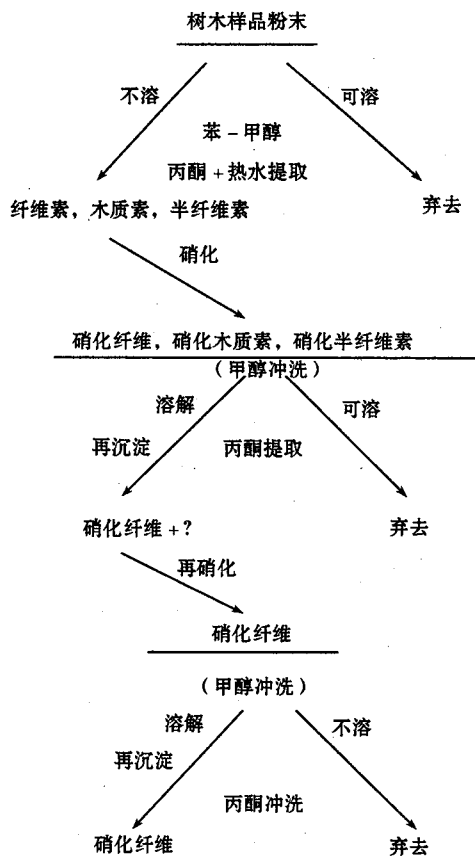


图1 树轮硝化纤维提取流程

(Crayton J. Yapp and Samuel Eptein, 1982)

2.2 植物叶片氢同位素分馏过程

植物吸收水分过程不发生同位素分馏^[4],除非在极不寻常的条件下。从根对水分吸收到达叶片,没有蒸发过程发生,所以植物汁液水同位素组成可以反映植株所利用水的同位素组成状况,但必须保证降水事件和被吸收之间无蒸发作用发生。另外还须保证吸收水分来自降水和地下水两部分。

从植物汁液水到叶片蒸发过程发生同位素的分馏。一般认为,叶水中富集了重同位

素,所以从分析植物组织中 δD 可以重建过去气候或叶片生理过程^[5,7]。在呼吸叶片中,水中氢、氧同位素可定量描述如下:

$$R_L = \alpha \cdot \{ \alpha_K \cdot R_X ((e_i - e_a)/e_i) + R_a (e_a/e_i) \} \quad (2)$$

R :重同位素对轻同位素比率,下标 L 、 x 、 a 分别指叶、木质部、空气。 α :平衡分馏因子, α_K :动力分馏因子, e :水蒸发偏压, i 、 a :分子间空间和周围空气。如果 R_X 、 R_a 、叶温恒定,就保证 α 和 e_i 恒定, R_L 就由 e_a/e_i 决定,则同位素组成就依赖于空气相对湿度。

2.3 生化同位素分馏

植物体中对氢同位素的合成过程中发生分馏作用。此时,水分被吸收进入植物体内参与光合作用。在形成碳水化合物过程中,不同分子内氢的分布各不相同。由于 C_3 和 C_4 作物分子内的氢同位素氘的分布上不同,导致它们的 δD 值大约相差20‰,但并不是所有情况均如此。利用NMR光谱法对谷物(C_4)、菠菜叶淀粉(C_3)、菠菜叶蔗糖(C_3)分子上6个氢的差别研究表明,不同作物合成产物同位素在分子内分布不同,这也说明植物纤维素氢同位素分子的分布存在较大差异^[7]。

生物体内由于不同代谢方式引起合成碳水化合物分子内同位素分布差异。无论 $\text{C}(2)$ 位置上D分馏同位素还是其它位置富集同位素,均引起 H/D 比率的变化^[8]。Yakir和Deniro研究表明,淀粉中D的分馏是在甘油醛-3磷酸脱氢酶的作用下,由NAPDH中的氘混合到碳水化合物中的过程中发生,因此在葡萄糖形成时在 $\text{C}(4)$ 位置上发生同位素分馏^[9]。

另外,不同生长环境也引起生化反应过程中同位素分馏差异。不同 CO_2 水平下, $(\text{C}(6) - \text{D}^R)/(\text{C}(1) - \text{D})$ 差异明显($P = 0.003$)。在高 CO_2 水平, $(\text{C}(6) - \text{D}^R)/(\text{C}(1) - \text{D})$ 将达到一限定值,说明 $(\text{C}(6) - \text{D}^R)/(\text{C}(1) - \text{D})$ 比例提高, $\text{C}(6) - \text{D}^R$ 位置上D含量的变化也就是植物纤维素中同位素丰度的变

化^[10]。

3 树轮硝化纤维中 δD 同位素气候环境意义

3.1 在重建地区水汽来源上的应用

植物氢和氧同位素组成来源于植物利用的环境水。众所周知,环境水的同位素组成与气候存在相关关系^[3],因而植物同位素组成可能包含环境气候信息。

现有的研究表明,树轮同位素组成与降水同位素组成、降水量、温度和湿度直接相关。树轮同位素序列可用来恢复气候记录、评价最近发生的气候事件和探讨引起气候长期波动的原因。

由于不同来源的水具有不同的同位素比值,通过对植物同位素的研究,有助于了解植物利用的环境水是雪融水,还是河水,抑或是浅层地表水或深层土壤水^[11]。对于干旱半干旱地区,植物的源水一般是当年的降水。这样该地区树轮同位素组成可反映降水同位素组成,因而有助于了解大气环流的特征或降水模式的时空变化。Xiahong Feng^[12]等研究表明,树轮纤维素中氢和氧稳定同位素组成可反映当地降水的组成,而且夏季季风的强度可以导致同位素进一步分馏,因此树轮氢同位素在一定程度上可作为反映亚洲夏季季风强弱指标。目前,越来越多的证据揭示,无论在年际尺度上还是在单个生长季内,植物纤维素同位素组成的差异均可反映植物源水同位素组成的变化^[13]。研究表明,在干旱半干旱地区,树轮同位素比值与环境水(降水)的同位素比值线性相关,树轮同位素提供了降水同位素组成的可靠信息^[14]。Edwards 等^[15]和 Buhay 等^[16]用树轮 δD 序列推导了环境水同位素的历史变化。但是,通过线性回归分析发现,源水(降水)同位素与树轮纤维素同位素之间的转换受到了干扰(斜率小于1)。这可能是因为当年形成的年轮利用了一部分前一年的光合产物,因而树轮中同位素信号也许是降水与生长率权衡的结果。

3.2 在气候和生态环境重建中的作用

(1) 温度

因为源水(降水)同位素的变化是温度的函数,树轮同位素的变化可以反映温度变化。Kuilian Tang^[17]等研究表明,树轮 δD 序列与当年温度相关,且其与温度的变化率范围为 $4.7\text{‰} \sim 13.4\text{‰}/^{\circ}\text{C}$ 之间。最近的研究结果表明,对于气候条件简单或地势平坦的地区,树轮同位素序列是温度变化历史的良好载体,但由于不同地貌类型的影响,使得储存于树轮中的气候信息会有所减弱^[18]。温度的变化是树轮同位素组成长期波动的主要原因。然而,利用树轮同位素序列研究气温的变化难点,就是温度信号相对较弱。Houghton 等^[19]指出,在中纬度大多数地区近 130 年来,平均温度变化幅度不到 1°C 。这样微弱的信号在其从降水到树木的源水,最后到树轮纤维素的传输过程中可能被丢失。

(2) 降水量

植物生理学研究结果表明,在树木生长季期间,如果树木吸收的水分受到限制,那么树木吸收水分的多少对叶片蒸发率有明显的影响,因而可能影响纤维素的同位素组成。因此,正如在中纬度地区及赤道附近岛屿上的降水同位素组成具有雨量效应一样,降水量的多少也可能影响树轮同位素组成。Epstein 等^[20]认为利用降水量的变化可以较好地解释树轮同位素的短期波动。树轮同位素组成与降水量之间的关系已被许多试验结果证明,特别是水分条件受到限制的地区。树轮同位素组成与降水量呈反相相关。Ramesh 等^[21]发现 δD 与生长季降水量之间的关系为: $-0.06\text{‰} \pm 0.02\text{‰}/\text{mm}$ 。但是,地形和距海洋的远近对于树轮同位素组成与降水量的相关关系影响明显,在山区和海洋附近,它们之间的相关程度明显降低。

(3) 相对湿度

相对湿度与叶片蒸发速率相关,因而也与光合作用速率存在相关关系。Epstein 等^[20]认为树轮 δD 与源水 δD 之间的线性相关的偏差是由于采样地点的湿度不一致引起的。Edwards 等^[22]的试验结果证明了这一

观点。事实上,很多研究结果表明,树轮同位素与相对湿度之间线性相关是存在的。Edwards等^[22]总结前人的研究结果发现,纤维素与源水同位素之间的差相对于测得的和推导的相对湿度具有比较一致的关系。利用湿度的变化至少可以半定量解释叶片水同位素的差异^[23]。这些结果揭示了重建古湿度可以考虑树轮同位素分析资料。然而,在一些研究中并没有发现树轮同位素与湿度之间的相关关系^[24, 25],这也许是大气水汽同位素与湿度之间存在一种反馈机制。White等^[25]认为如果大气水汽与树木的源水未达到完全的同位素平衡,那么大气水汽同位素的变化将掩盖掉树轮同位素的湿度信号。

4 存在问题和展望

树轮同位素与气候因子之间的关系研究表明,某一地区的树轮同位素序列往往真实地反映该地区的气候变化。因此,研究全球各个地区的树轮同位素序列对于了解全球规模上的气候变化是很有意义的。Lawrence等^[26]指出,将不同地区的多棵树木的同位素结果综合起来考虑,不仅可以反映单个地区降水同位素的差异,而且可以反映降水同位素在时空上的历史分布。Xiahong Feng^[27]等1996年利用不同地区树轮的稳定同位素序列研究得出,不论在时间和空间尺度上20世纪的气候变化会比19世纪更加明显。

因此,从目前的研究结果可以看出,树轮同位素组成在一定程度上记录了气候的时空变化,树轮同位素资料与冰芯、黄土、湖泊沉积等均可成为古气候变化的有效替代资料。但是,作者认为在以下几个方面还有待于加强。

(1)树木的生长地点和本身的生长状况(树龄)对树轮同位素序列与气候因子的相关关系的影响常常很大。如树木生长地点的土质渗透性较差,当降水缓慢地渗入土壤时,在土壤表面可能发生蒸发作用,导致降水和植物源水的同位素值发生差异;树木的生理生化过程的净分馏系数大小也随树种或树龄的不同而有所差别;另外,关于后光合作用对纤

维素同位素的干扰还没有定论;地貌(地形)影响着树木利用的源水是季节性降水还是累积的多年降水等问题尚待解决。这说明要很好地提取树轮同位素序列的气候信息,加强地质学、植物生理学、生态学和气候学之间的交叉是很有必要的。

(2)在一个生长季内,气候变量(如温度与相对湿度)变化幅度比年际间变化更大,因此,通过分析同一年轮内同位素组成的变化,有助于研究温度和相对湿度的变化对树轮同位素记录的影响及确定生物分馏系数的大小,从而有利于根据同位素组成去更好地估测过去的气候变化。然而,由于受分析技术手段的限制,往往不能准确地估算出同一年轮内每一个部分的生长时间的长短,这一方面的研究还有待进一步的加强。

参考文献

- 1 Michael J. DeNiro. The effects of different methods of preparing cellulosic nitrate on the determination of the D/H ratios of non-exchangeable hydrogen of cellulose. *Planetary science letters*, 1981, 54: 177 - 185.
- 2 Yapp C J, Epstein S. A re-examination of cellulose carbon bound hydrogen δD measurement and some factors affecting plant-water D/H relationships. *Geochim Cosmochim Acta*, 1982, 46(6): 955 - 965.
- 3 Craig H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 1961, 133(3465): 1702 - 1703.
- 4 Dawson T E. Water sources of plants as determined from xylem-water isotope composition: perspectives on plant competition, distribution, and water relations. In: *Stable isotope and plant Carbon-water relations*, Academic Press, San Diego, CA, 1993: 465 - 496.
- 5 Walker, C. D., Brunel, J-P. Examining evapotranspiration in a semi-arid region using stable isotopes of hydrogen and oxygen. *J. Hygrol.* 1990, 118, 55 - 75.
- 6 Walker C D, Richardson S B. The use of stable isotopes of water in characterizing the source of water in vegetation. *Chemical Geology (Isotope Geoscience section)*, 1991, 94, 145 - 158.
- 7 Griffiths H. Stable isotopes (integration of biological, ecological and geochemical processes), Bios scientific publishers, 1998: 63 - 67.
- 8 Sternberg L S L. Oxygen and hydrogen isotopes in plant cellulose: mechanisms and application. In: *Stable Isotopes*

- in Ecological Research, Springer, New York, 1989: 124–141.
- 9 Yakir D and Deniro M. Oxygen and hydrogen isotope fractionation during cellulose metabolism of *Lemna gibba* L. *Plant Physiol.* 1990, 93: 325–332.
 - 10 Griffiths H. Stable isotopes (integration of biological, ecological and geochemical processes), Bios scientific publishers, 1998, 68–72.
 - 11 Gat J R. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 1996, 24(1): 225–262.
 - 12 Xiahong Feng and Haiting Cui. Tree-ring δD as an indicator of Asia monsoon intensity. *Quaternary Research*, 1999, 51: 262–266.
 - 13 White J W C. Stable hydrogen isotope ratios in plants: a review of current theory and some potential application. In: Rundel P W, Ehleringer J R and Nagy K A eds. *Stable Isotopes in Ecological Research* New York: Springer-Verlag, 1988. 142–162.
 - 14 Feng X, Epstein S. Climatic implication of an 8000-year hydrogen isotope time series from Bristlecone pine trees. *Science*, 1994, 265(5175): 1079–1081.
 - 15 Edwards T W D, Aravena R O, Fritz P et al. Interpreting paleoclimate from ^{18}O and 2H in wood cellulose: comparison with evidence from fossil insects and relict permafrost in Southwestern Ontario. *Can J Earth Sci*, 1985, 22(11): 1720–1726.
 - 16 Buhay W M, Edwards T W D. Climate in Southwestern Ontario, Canada, between AD 1610 and 1885 inferred from oxygen and hydrogen isotopic measurements of wood cellulose from tree in different hydrologic settings. *Quat Res*, 1995, 44(3): 438–446.
 - 17 Kuilian Tang, Xiahong Feng and GreGory J. Ettl. The variations in δD of tree rings and the implications for climatic reconstruction. *Geochimical et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(10): 1663–1673.
 - 18 Feng X, Epstein S. Climatic temperature records in δD data from tree rings. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(14): 3029–3037.
 - 19 Houghton J T, Jenkins G J, Ephraums T J, ed. *Climate change: The IPCC Scientific Assessment*. Cambridge University Press, 1990.
 - 20 Epstein S, Yapp C J. Climatic implication of the D/H ratio of hydrogen in C–H groups in tree cellulose. *Earth Planet Sci Lett*, 1976, 30(2): 252–261.
 - 21 Epstein S, Thompson P, Yapp C J. Oxygen and hydrogen isotopic ratios in plant cellulose. *Science*, 1977, 198(4323): 1209–1215.
 - 22 Edwards T W D, Fritz P. Assessing meteoric water composition and relative humidity from ^{18}O and 2H in wood cellulose: paleoclimatic implications for Southern Ontario, Canada. *Appl Geochem*, 1986, 1: 715–723.
 - 23 Dongmamn G, Nurnberg H W, Forstel H, et al. On the enrichment of $H_2^{18}O$ in the leaves of transpiring plants. *Rad Environ Biophys*, 1974, 11(1): 41–52.
 - 24 Gray J, Song S J. Climatic implications of the natural variations of D/H ratios in tree ring cellulose. *Earth Planet Sci Lett*, 1984, 70(1): 129–138.
 - 25 White J W C, Lawrence J R, Broecker W S. Modeling and interpreting D/H ratios in tree rings: A test case of white pine in the northwestern United States. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(2): 851–862.
 - 26 Lawrence J R, White J W C. Growing season precipitation from the D/H ratios of eastern white pine. *Nature*, 1984, 311(5986): 558–560.
 - 27 Xiahong Feng and Samuel Epstein. Climatic trends from isotopic records of tree rings: the past 100–200 years. *Climatic Change*, 1996, 33: 551–562.

Climatic and Environmental Information as Inferred from Tree-ring Cellulose Hydrogen Isotopo

Liu Xiaohong Ren Jiawen Qin Dahe

(The Laboratory of Ice Core and Cold Regions Environment, Cold and Arid Regions Environment and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou Gansu 730000)

Abstract

A review on the distilling climatic and environmental information from tree-ring hydrogen isotope and their application and achievements to global climatic change is conducted, and the existent problems and prospects in this field are also investigated.

Key Words: Tree-ring Hydrogen isotope climate environment