



第四届全国稳定同位素生态学学术研讨会

稳定同位素红外光谱(IRIS)技术在生态系统碳水循环研究中的应用



温学发

中国科学院地理科学与资源研究所
生态系统观测与模拟重点实验室

提纲

- 1、研究背景与意义
- 2、同位素光谱与质谱技术
- 3、同位素光谱技术在水循环中的应用
- 4、同位素光谱技术在碳循环中的应用
- 5、未来工作展望

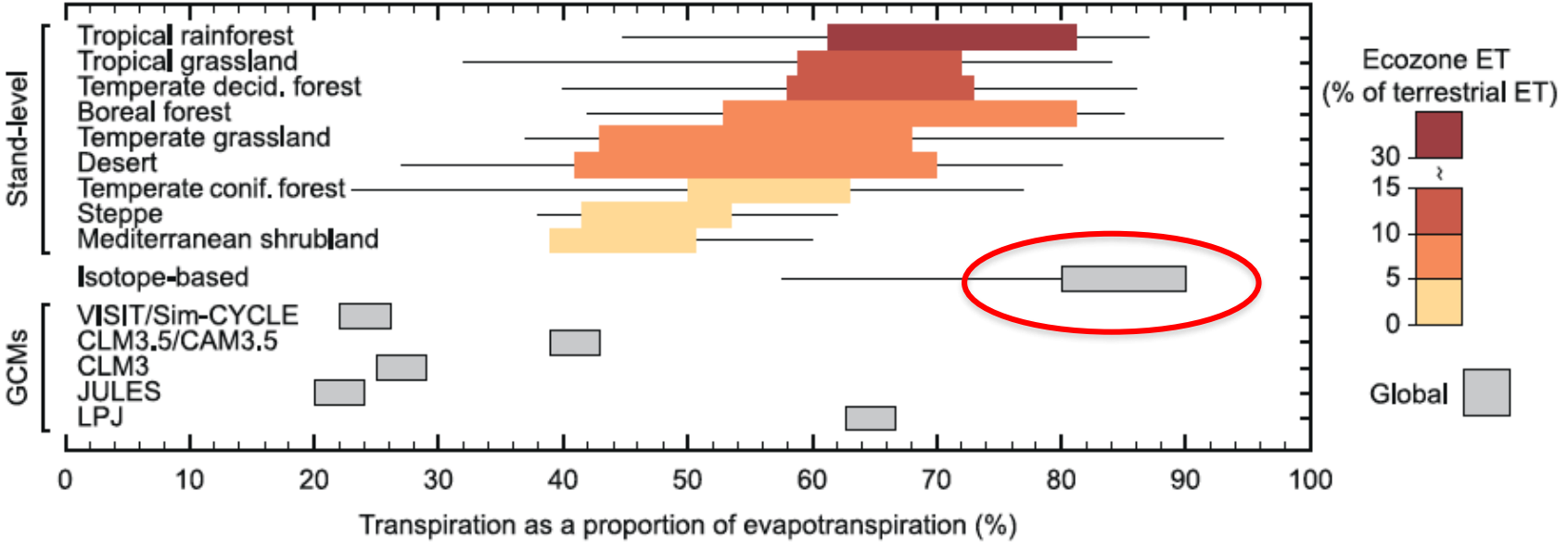


同位素ET拆分结果挑战了传统认识！

Short communication

Transpiration in the global water cycle

William H. Schlesinger^{a,*}, Scott Jasechko^b



LETTER

doi:10.1038/nature11983

Terrestrial water fluxes dominated by transpiration

Scott Jasechko¹, Zachary D. Sharp¹, John J. Gibson^{2,3}, S. Jean Birks^{2,4}, Yi Yi^{2,3} & Peter J. Fawcett¹

同位素NEE拆分结果挑战了传统认识！

LETTER

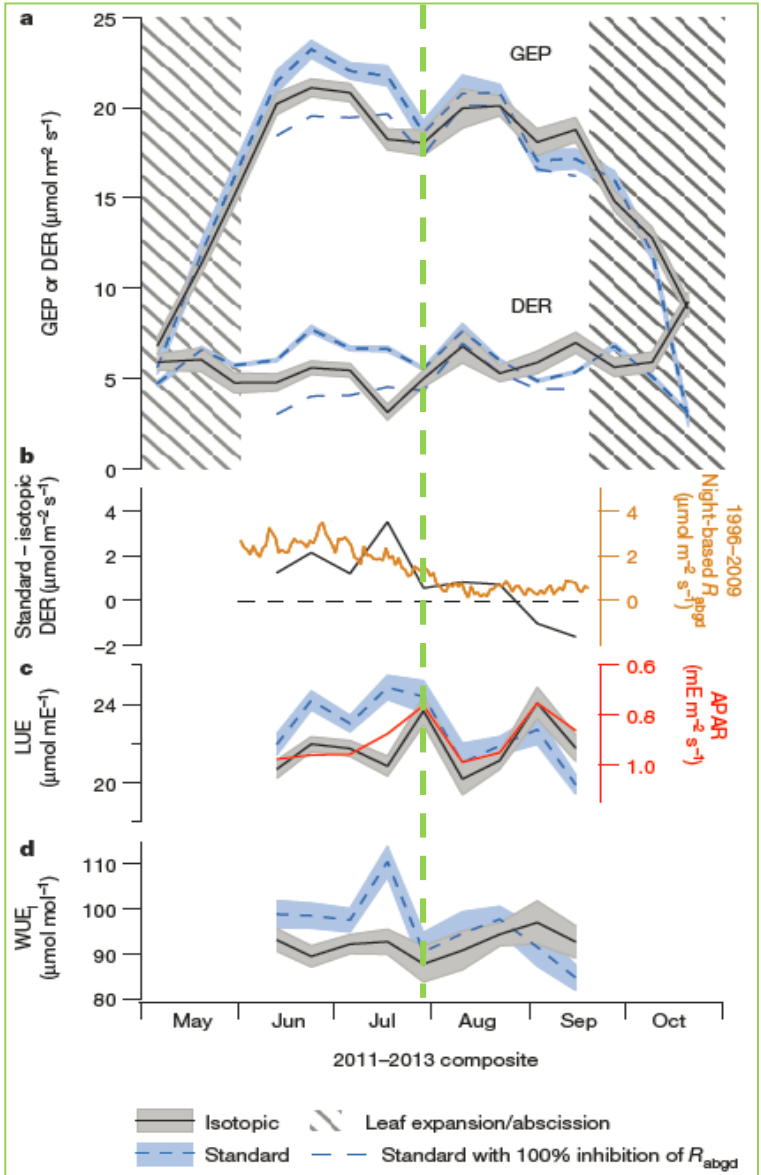
doi:10.1038/nature17966

Seasonality of temperate forest photosynthesis and daytime respiration

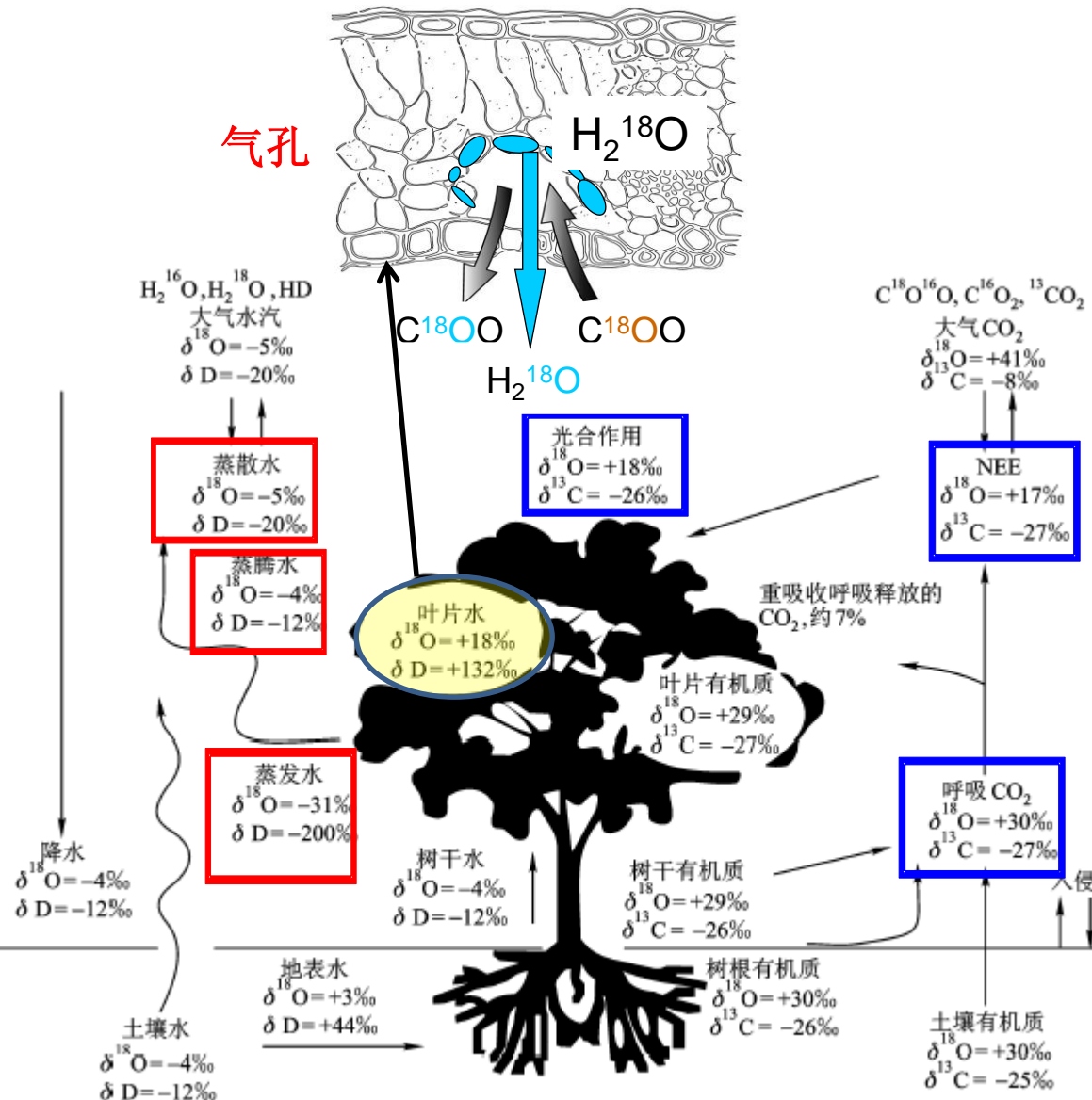
R. Wehr¹, J. W. Munger², J. B. McManus³, D. D. Nelson³, M. S. Zahniser³, E. A. Davidson⁴, S. C. Wofsy² & S. R. Saleska¹

在温带落叶森林生态系统中：

- 生态系统光合作用的光利用效率在春季展叶后达到峰值，其后逐渐下降。可能是由于叶片老化和水分胁迫。
- 白天生态系统呼吸低于夜间，这表明在生态系统尺度上存在光照抑制叶片呼吸效应。
- 与同位素通量拆分方法相比，标准拆分方法高估了生长季前期的生态系统光合和白天呼吸，错误的描述了生态系统光合光利用效率。



稳定同位素技术：促进生态系统水-碳循环过程的理解



➤ 涡度相关技术：碳吸收 (NEP) 和蒸散 (ET) !

瓶颈问题：

➤ 大气水汽冷阱/ CO_2 气瓶采样与质谱仪 (IRMS) 技术，时间分辨率低且耗时费力

➤ 稳定同位素红外光谱 (IRIS)：浓度依赖性和时间漂移问题

➤ IRIS 仪器需要 IRMS 提供标准气体

土壤-植被-大气系统水-碳同位素的分馏特征

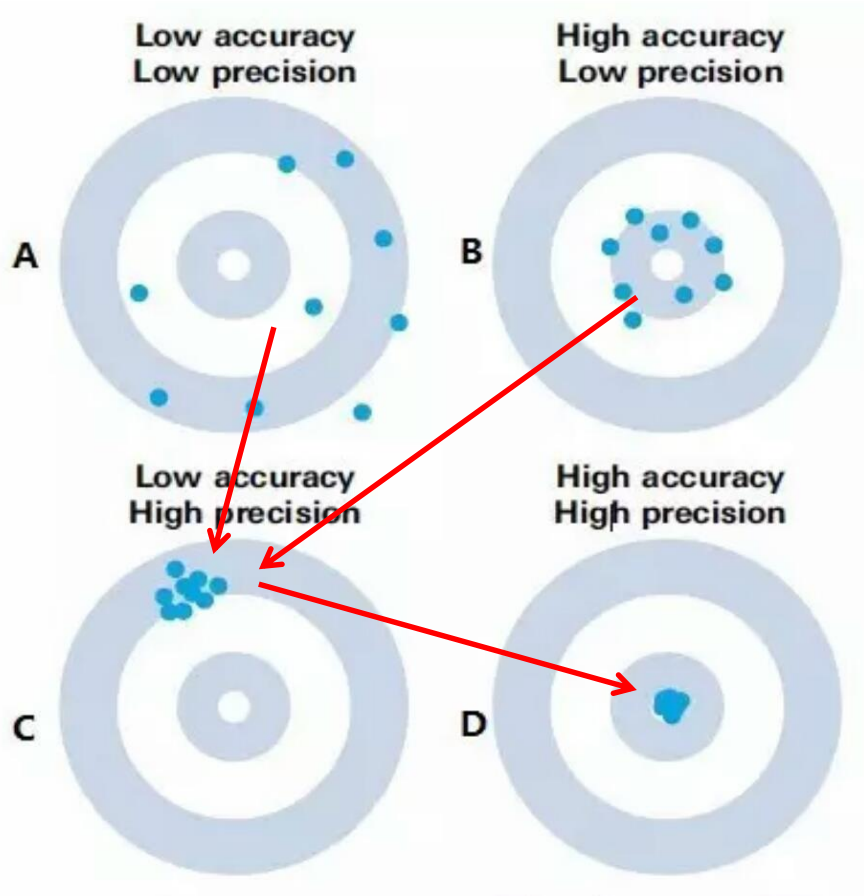
提纲

- 1、研究背景与意义
- 2、同位素光谱与质谱技术
- 3、同位素光谱技术在水循环中的应用
- 4、同位素光谱技术在碳循环中的应用
- 5、未来工作展望



精度和准确度的重要性

- Accuracy准确度是表示测量值与真实值的差值；
- Precision精度是指测量的重复性(短期精度、长期精度)。



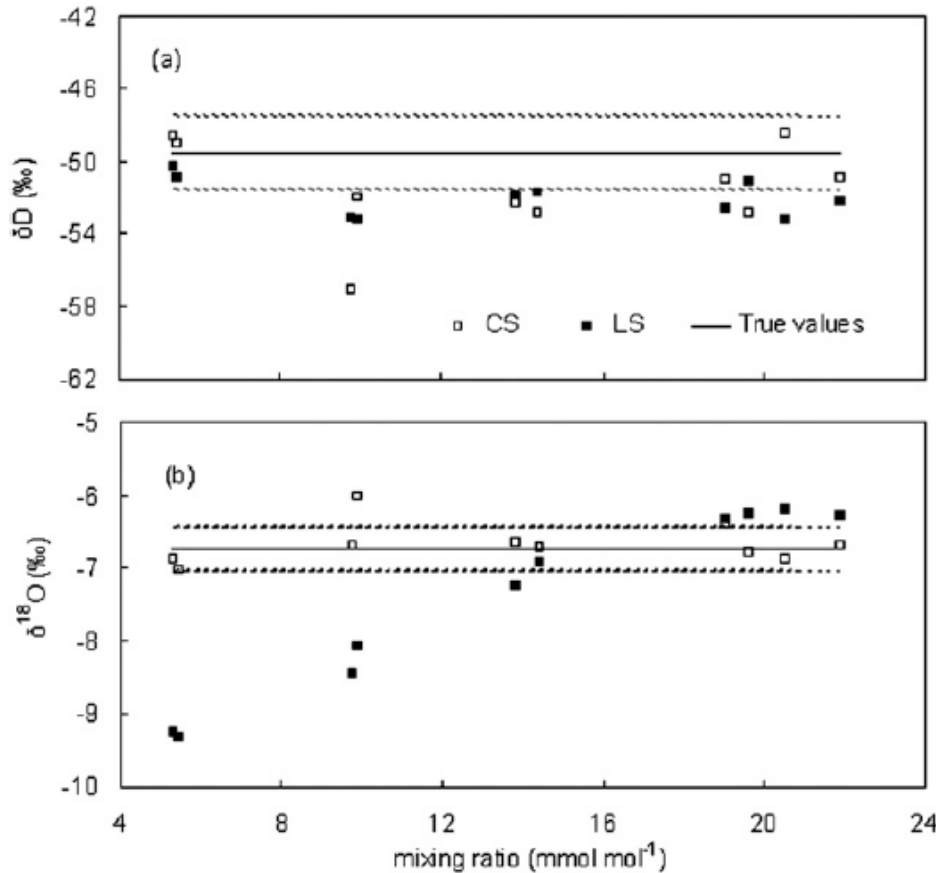
- A: 低准确度，低精度
- B: 高准确度、低精度
- C: 低准确度，高精度
- D: 高准确度，高精度

***将高精度数据C校正至高准确度数据D

图1 精度和准确度是评价仪器性能表现的重要指标

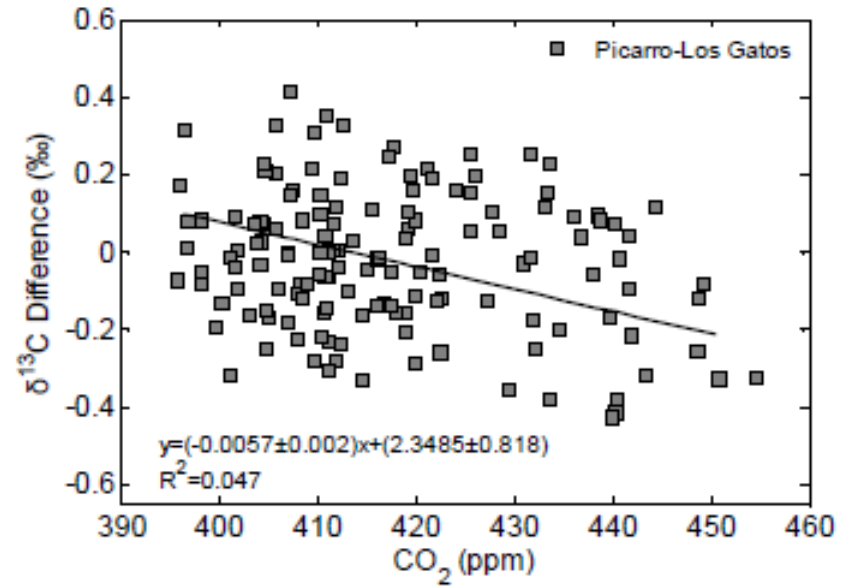
稳定同位素红外光谱(IRIS) —— 浓度依赖性现象

浓度依赖性是指仪器测量具有相同的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 或 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的不同浓度的 CO_2 或水汽时表现出的测量值与 CO_2 或水汽浓度的非线性关系。



仪器观测大气水汽 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 与 H_2O 浓度的关系

(Wen et al., 2012)

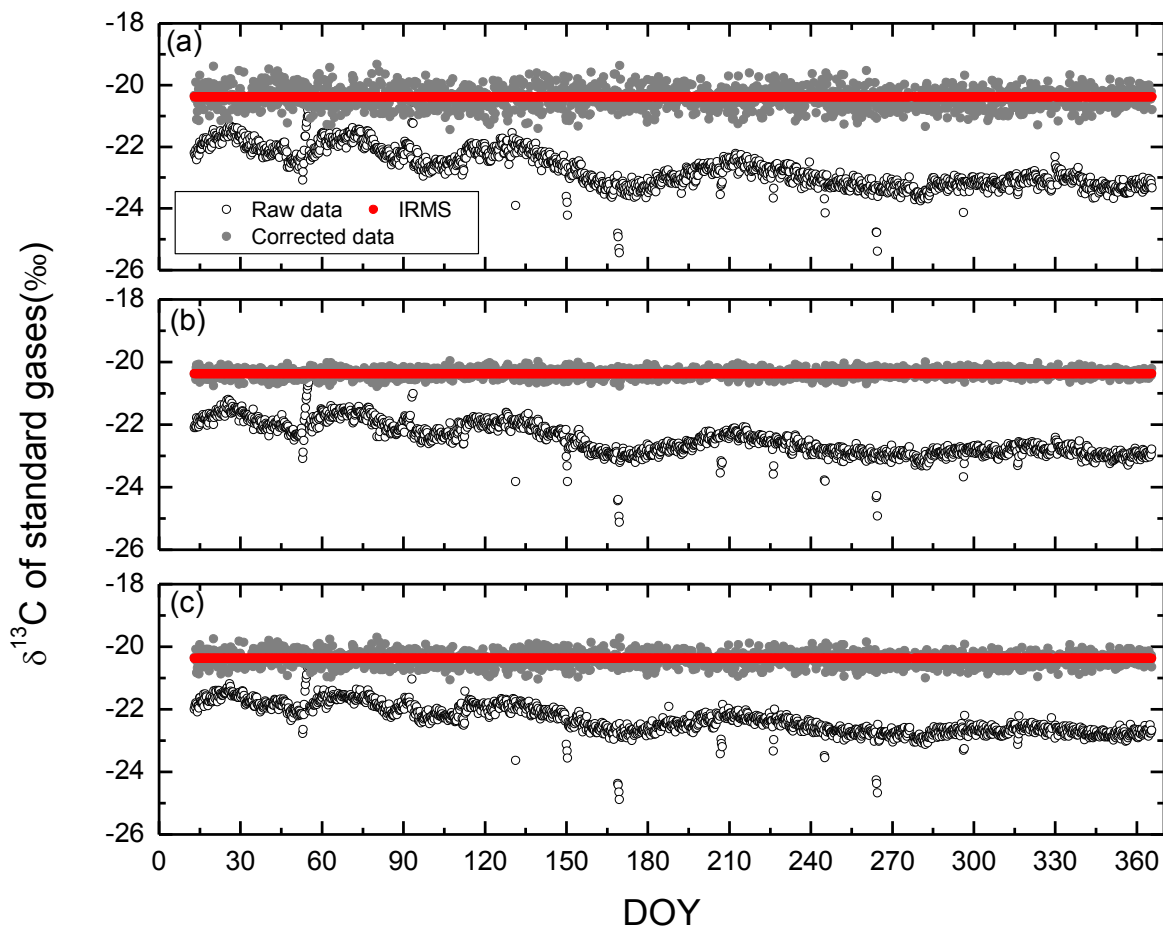


仪器观测大气 CO_2 $\delta^{13}\text{C}$ 差异与 CO_2 浓度的关系

(Wen et al., 2013)

稳定同位素红外光谱(IRIS) —— 时间漂移现象

时间漂移是指仪器测量具有固定 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 或 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的某浓度的 CO_2 或水汽时表现出的测量值随时间的变化特征。



三个标气 CO_2 $\delta^{13}\text{C}$ 测定值的时间变化系列

浓度依赖性校正的基本原理与方法

□ 同位素组成 δ (isotopic composition)定义:

$$\delta_{\text{sample}} = (R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}} - 1) * 10^3$$

式中 R_{sample} 是所测定样品的同位素比值, 即

Methods 1 (delta offset) and **Methods 2** (delta gain and offset)

$$R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} = {}^{13}\text{CO}_2/{}^{12}\text{CO}_2$$

$$R = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} = \text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}/(2 * \text{CO}_2)$$

式中 R_{standard} 是碳氧(CO_2)同位素标准物(VPDB)的同位素比值, 分别为0.0111797和0.002088349077。

Methods 3: isotopic mixing ratio gain and offset

Methods 4: mixing ratio gain and offset

Continuous measurement of water vapor D/H and (18)O/(16)O isotope ratios in the atmosphere

被引频次: 74

(来自所有数据库)

作者: Wen, Xue-Fa; Sun, Xiao-Min; Zhang, Shi-Chun; 等.

JOURNAL OF CLIMATE Intercomparison of Four Commercial Analyzers for Water Vapor Isotope Measurement

被引频次: 21

(来自所有数据库)

作者: Wen, Xue-Fa; Lee, Xuhui; Sun, Xiao-Min; 等.

JOURNAL OF CLIMATE Evaluating calibration strategies for isotope ratio infrared spectroscopy for atmospheric (CO2)-C-13/(CO2)-C-12 measurement

被引频次: 12

(来自所有数据库)

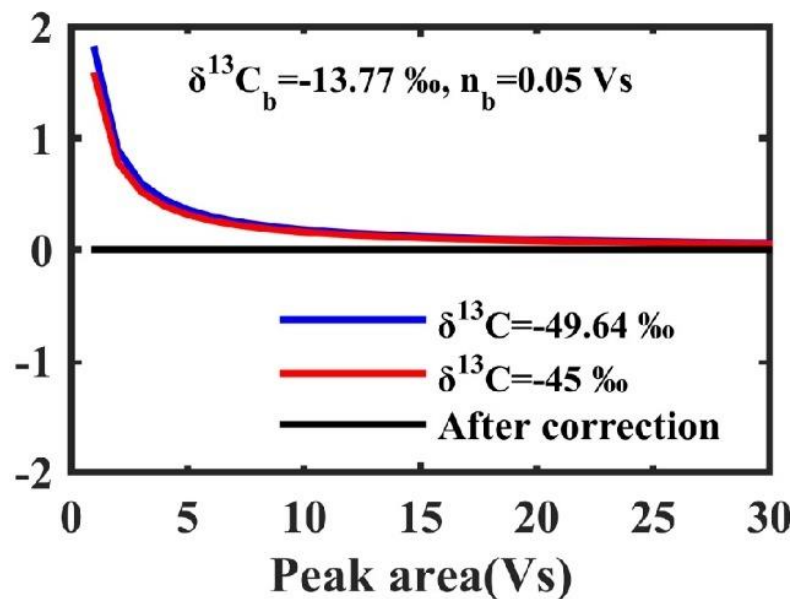
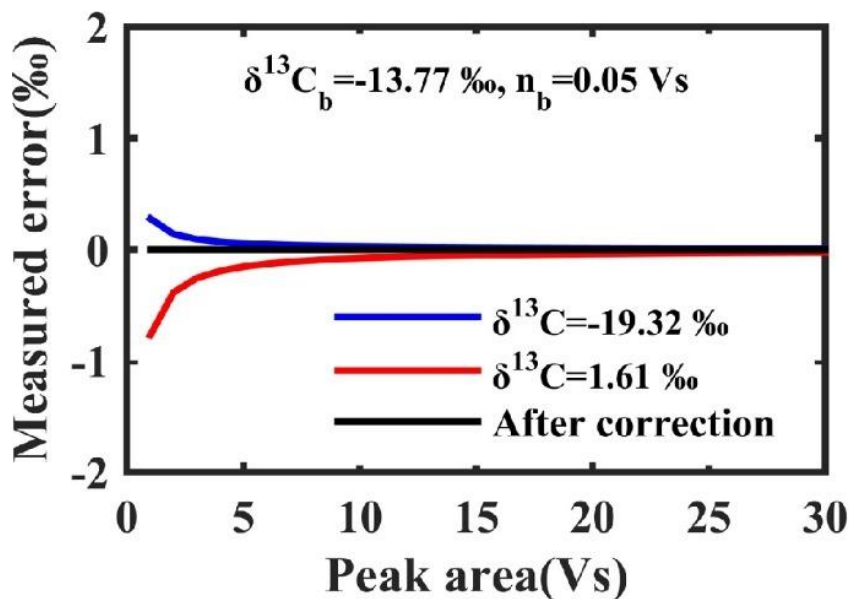
作者: Wen, X. -F.; Meng, Y.; Zhang, X. -Y.; 等.

ATMOSPHERIC MEASUREMENT TECHNIQUES 卷: 6 期: 6 页: 1491-1501 出版年: 2013

使用次数 \checkmark

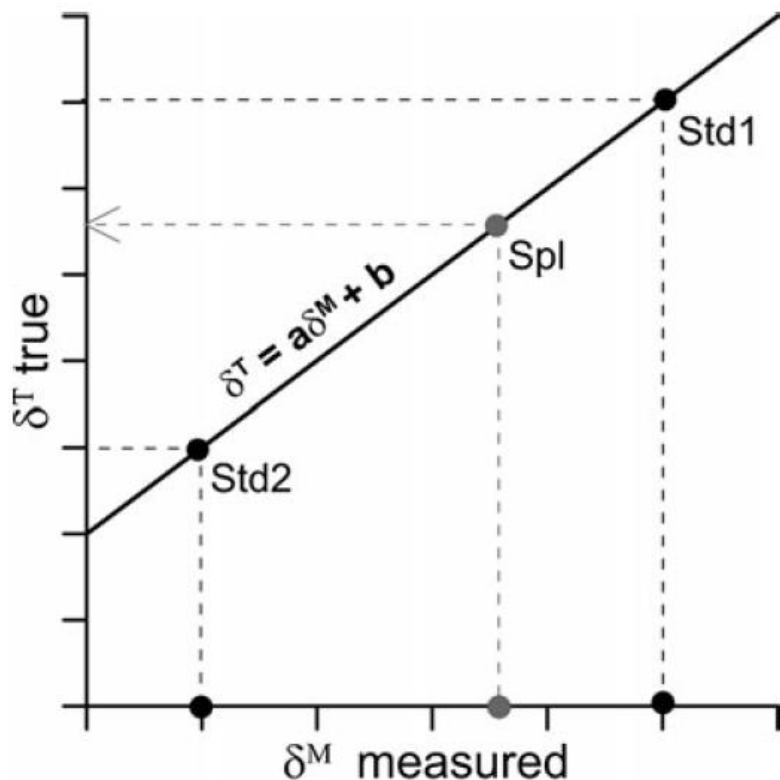
稳定同位素质谱(IRIS) —— 信号强度依赖性和时间漂移

- ◆ 信号强度 (峰面积/峰高) 依赖性和时间漂移是影响 IRMS 测定精度的主要原因；
 - 信号强度 (峰面积/高) 依赖性是由外源的样品本底效应和内源的仪器自身效应两方面引起的，需要分开考虑并校正。
- ◆ IRMS 为相对测量技术，为保证测定数据的准确性，需溯源至国际标准；



样品本底效应对不同信号强度 CO_2 $\delta^{13}\text{C}$ 测定值的影响

稳定同位素质谱(IRMS) —— 数据溯源



利用两个已知同位素组成的标准物质 (std1, std2) 线性回归溯源IRMS的同位素组成测定值(Skrzypek, 2013)。

□ CF-IRMS为相对测量技术，数据溯源是保证数据国际实验室间对比的前提；

□ 溯源方法和同等处理原则是保证溯源准确性的关键。

□ 同等处理：标准物质与样品经过同样的处理过程及路径进入IRMS离子源；标准物质化学组分与样品一致

提纲

- 1、研究背景与意义
- 2、同位素光谱与质谱技术
- 3、同位素光谱技术在水循环中的应用
- 4、同位素光谱技术在碳循环中的应用
- 5、未来工作展望



技术与方法：实现了大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的同时观测研究

Continuous measurement of water vapor D/H and $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$ isotope ratios in the atmosphere

作者: Wen, Xue-Fa; Sun, Xiao-Min; Zhang, Shi-Chun; 等.
 JOURNAL OF HYDROLOGY 卷: 349 期: 3-4 页: 489-500 出版年: FEB 1 2008

被引频次: 74
 (来自所有数据库)

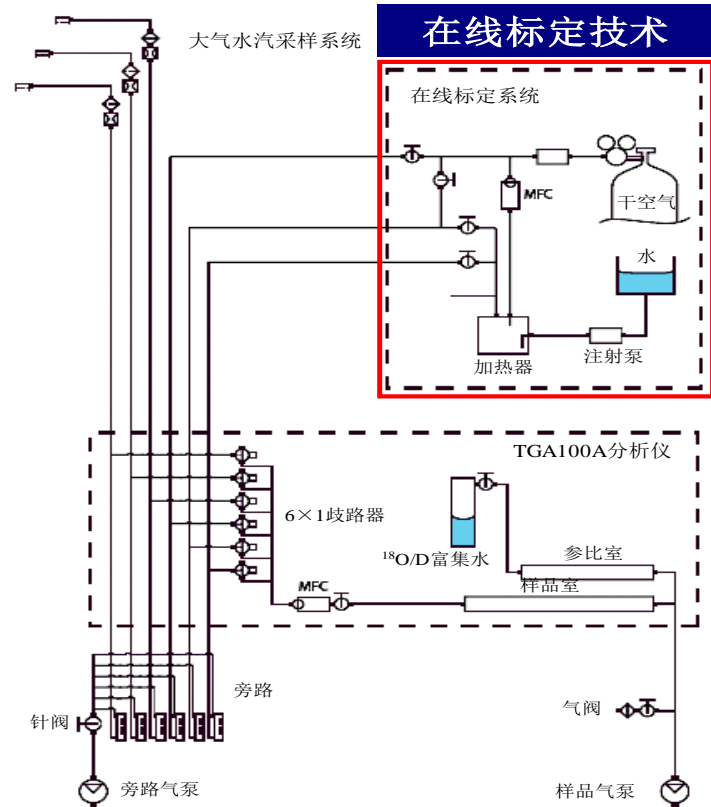
使用次数 ∇

Water vapor and precipitation isotope ratios in Beijing, China

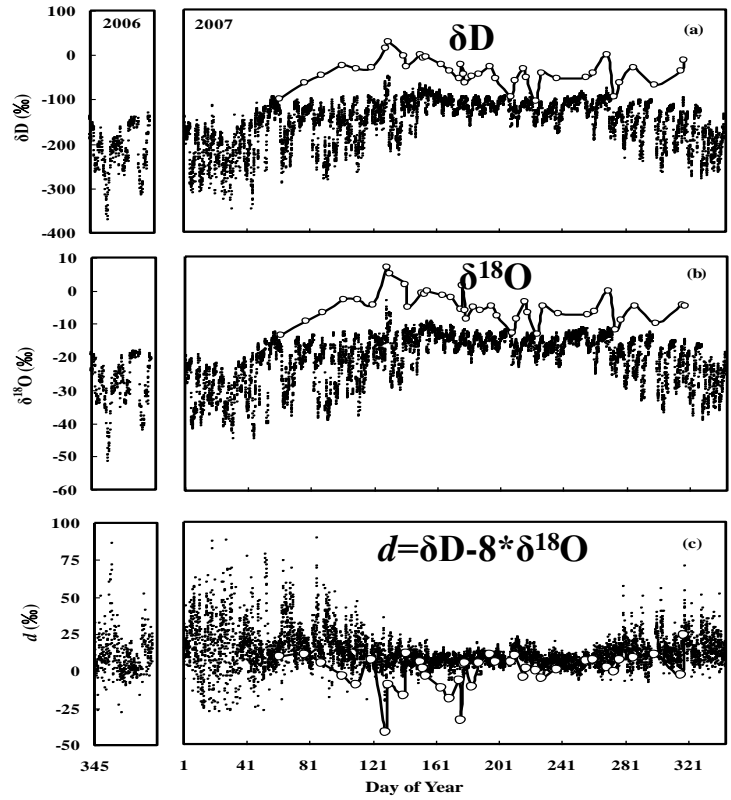
作者: Wen, Xue-Fa; Zhang, Shi-Chun; Sun, Xiao-Min; 等.
 JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH-ATMOSPHERES 卷: 115 文献号: D01103 出版年: JAN 6 2010

被引频次: 61
 (来自所有数据库)

使用次数 ∇



大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 原位连续观测系统




北京大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 时间变化系列图

技术与方法：实现了生态系统水碳同位素通量的观测研究


协同观测：**H₂O**: 北京大气(2007)、河北栾城冬小麦-夏玉米(2008)、内蒙古多伦草地(2009)、甘肃张掖春玉米(2012)、千烟洲人工林(2011~至今)

CO₂: 北京大气(2013)、千烟洲人工林(2015~至今)、长白山森林(2016~至今)


内蒙古多伦草地




甘肃张掖农田




河北栾城农田




涡度相关技术




稳定性同位素技术




吉林长白山森林

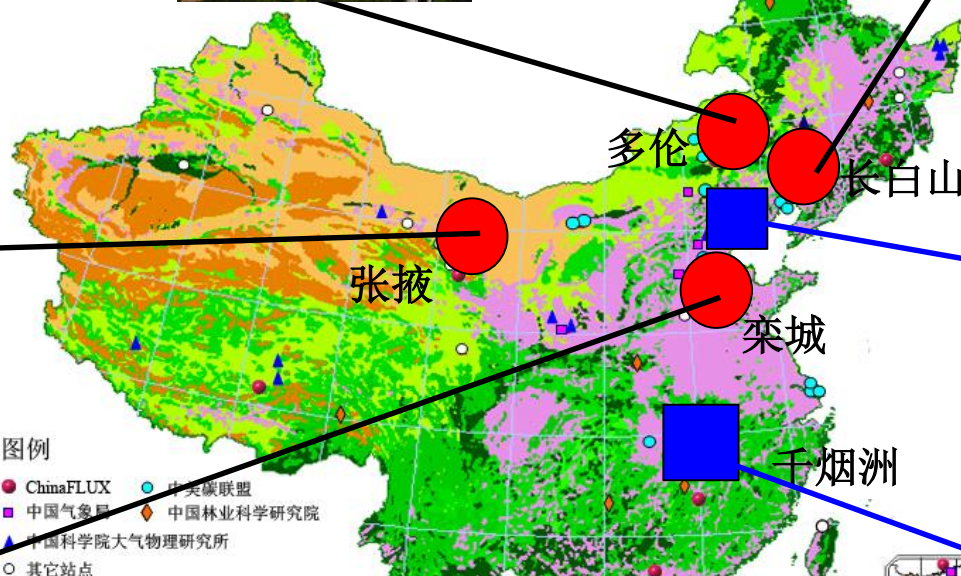


北京IRIS/IRMS实验室



江西千烟洲人工林





图例

- ChinaFLUX
- 中美碳联盟
- 中国气象局
- ◆ 中国林业科学研究院
- ▲ 中国科学院大气物理研究所
- 其它站点

Soil moisture effect on the temperature dependence of ecosystem respiration in a subtropical Pinus plantation of southeastern China

Ecosystem carbon exchanges of a subtropical evergreen coniferous plantation subjected to seasonal drought, 2003-2007

被引频次: 94
(来自所有数据库)

被引频次: 68
(来自所有数据库)

应用案例：揭示了生态系统露水的来源及其比例

Dew water isotopic ratios and their relationships to ecosystem water pools and fluxes in a cropland and a grassland in China

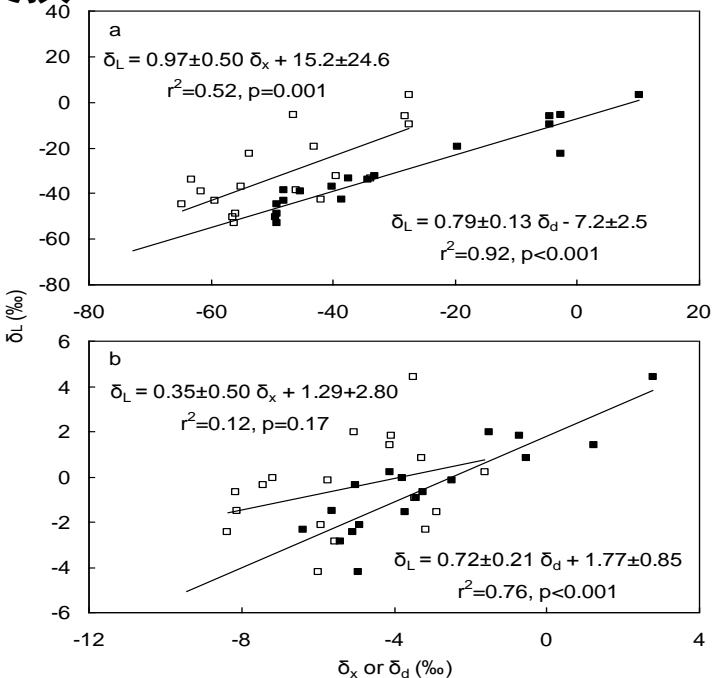
作者: Wen, Xue-Fa; Lee, Xuhui; Sun, Xiao-Min; 等.
 OECOLOGIA 卷: 168 期: 2 页: 549-561 出版年: FEB 2012

被引频次: 36
 (来自所有数据库)

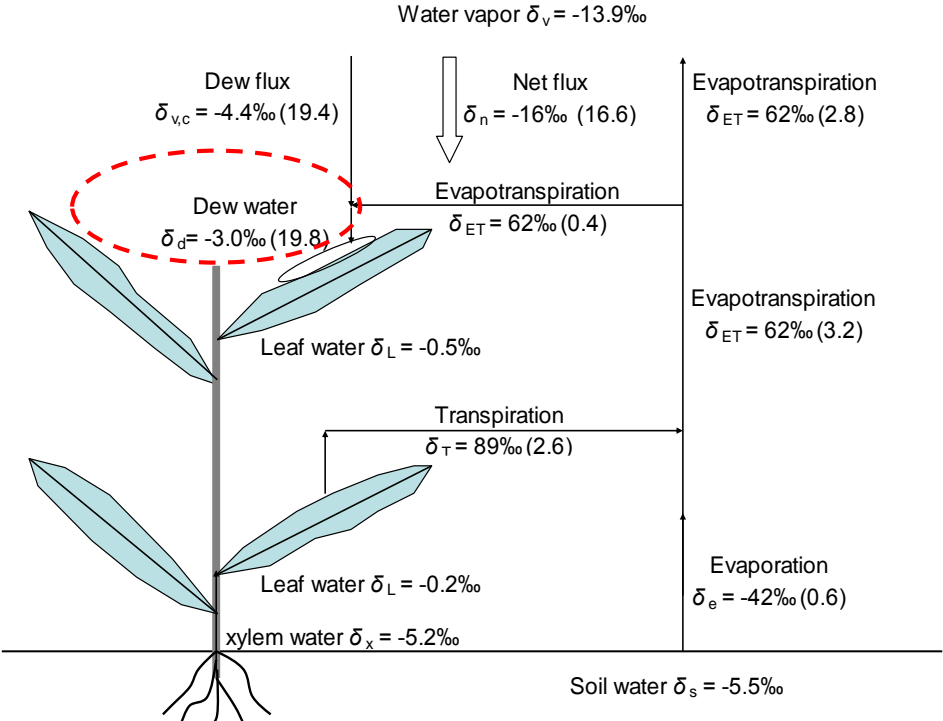
使用次数 \checkmark

- 叶片水平平衡受两个过程调控：
 - 叶片水与大气水汽间以露水为媒介的“top-down”模式水汽交换；
 - 叶片水与茎水间的“bottom-up”模式水分交换。

- 凝露期间露水来源：冠层上方向下的水汽通量(98%)、土壤蒸发和冠层下部叶片植物蒸腾(2%)



露水或茎杆水与叶片水 δD 和 $\delta^{18}O$ 的相互关系



凝露过程中水库和通量及其 ^{18}O 特征值

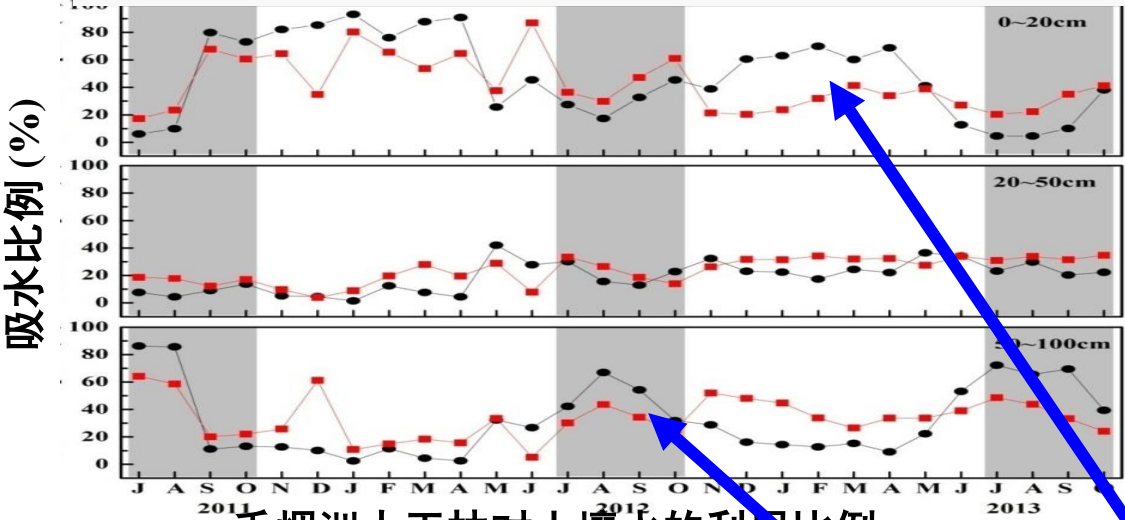
应用案例：揭示了人工林水分竞争及对季节性干旱的响应

Seasonal variations in depth of water uptake for a subtropical coniferous plantation subjected to drought in an East Asian monsoon region

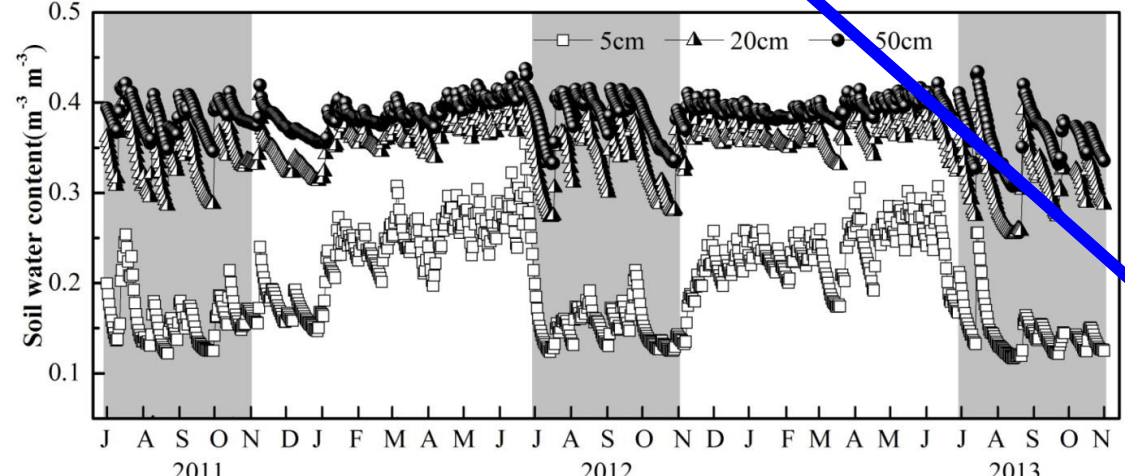
作者: Yang, Bin; Wen, Xuefa; Sun, Xiaomin

AGRICULTURAL AND FOREST METEOROLOGY 卷: 201 页: 218-228 出版年: FEB 15 2015

被引频次: 17
(来自所有数据库)
使用次数



千烟洲人工林对土壤水的利用比例



千烟洲人工林土壤水含水量季节变化特征

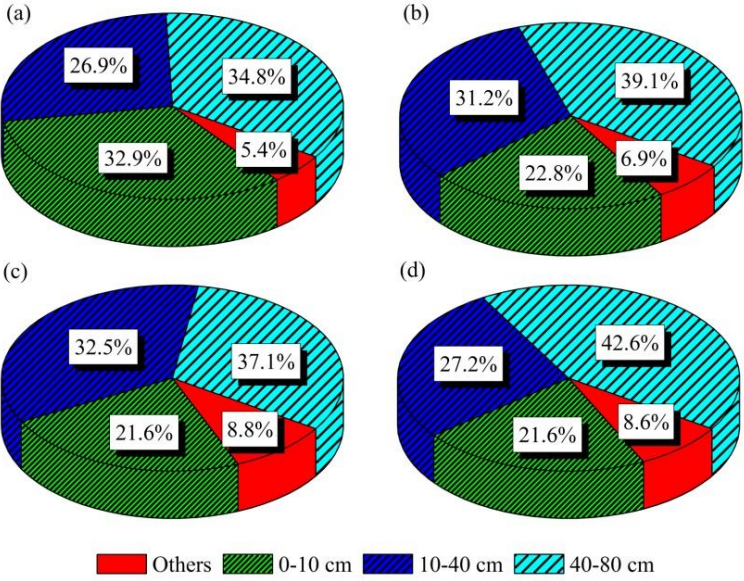
➤ 三种主要树种(马尾松、湿地松和杉木)具有相似的水分来源, 存在明显的水分竞争关系

➤ 非干旱时期(11-6月)主要利用浅层0-20cm土壤水 ($\delta^{18}O$ 和 δD , $75.8 \pm 12.3\%$ 和 $60.6 \pm 16.7\%$ 。)

➤ 干旱时期(7-10月)主要利用深层50-100cm土壤水 ($\delta^{18}O$ 和 δD , $54.9 \pm 12.3\%$ 和 $41.0 \pm 8.6\%$ 。)

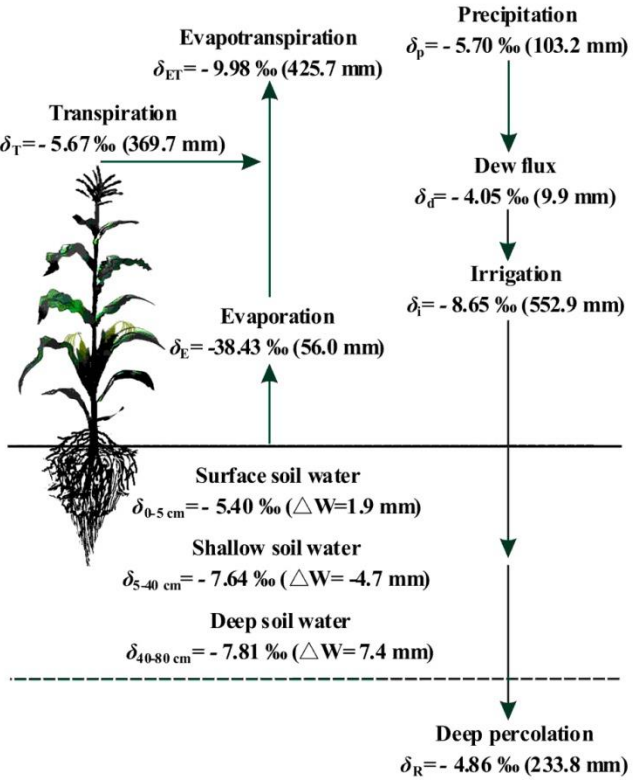
应用案例：揭示了绿洲农田灌溉水分下渗过程与利用

- 灌溉水 (552.9 mm) 中 $24.7 \pm 5.5\%$ 渗入0-10 cm土壤,
- 渗入10-40和40-80 cm分别占 $29.5 \pm 2.8\%$ 和 $38.4 \pm 3.3\%$ 。
- 其余 (深层下渗等) 占 $7.5 \pm 1.6\%$ 。



张掖春玉米111.6, 141.9, 149.7 和149.7 mm灌溉水去向

- 生长季期间的深层下渗水 (> 80 cm) 占灌溉水、降水和露水总量的35%。
- 漫灌提升地下水位, 同时增加了土壤养分随着深层渗漏水淋溶流失, 也加剧了土壤盐碱化。

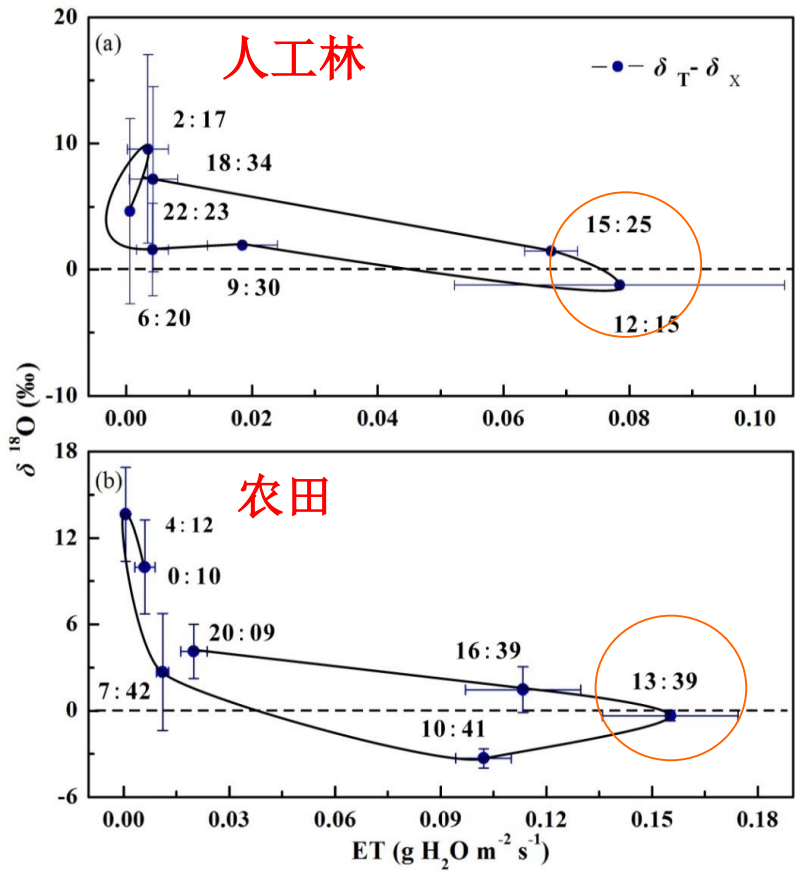


张掖春玉米各水库和水通量 ^{18}O 特征值

Yang, B., Wen, XF*, Sun, XM, 2016. Scientific Report. ; Wen, XF*, et al., 2016 Agricultural and Forest Meteorology.

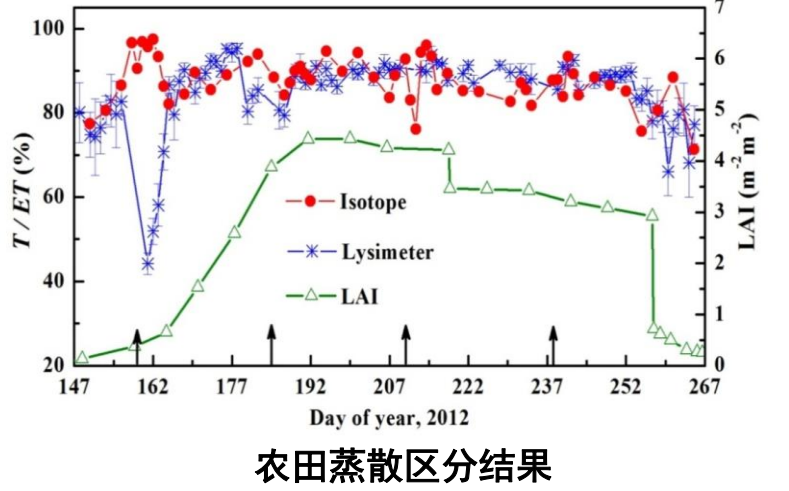
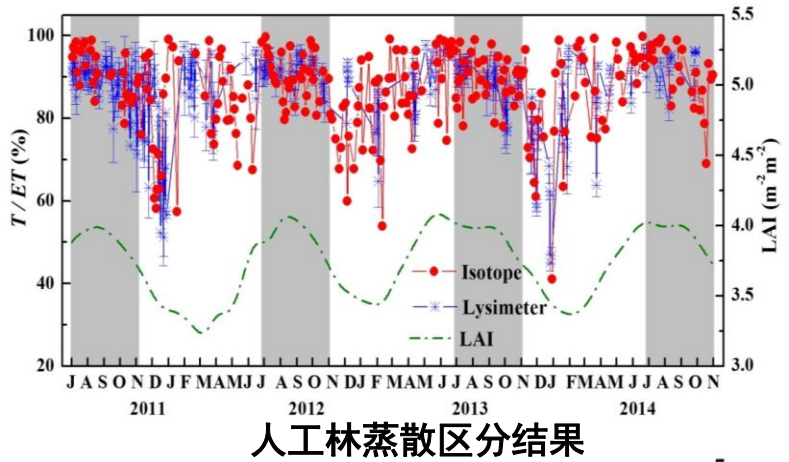
应用案例：揭示了人工林和绿洲农田生态系统蒸散组分特征

植物蒸腾与植物茎秆水 $\delta^{18}\text{O}$ 的差异 ($\delta_T - \delta_x$) 在蒸散达到最大时几乎为零，稳态假设 (ISS) 在午后13:00-15:00间成立。



千烟洲人工林和张掖农田 δ_T 与 δ_x 的差异与 ET 相关关系

- 千烟洲人工林 T/ET 平均分为 $86.9 \pm 10.0\%$ 。
- 张掖农田 T/ET 平均值分别为 $86.8 \pm 5.2\%$ 。



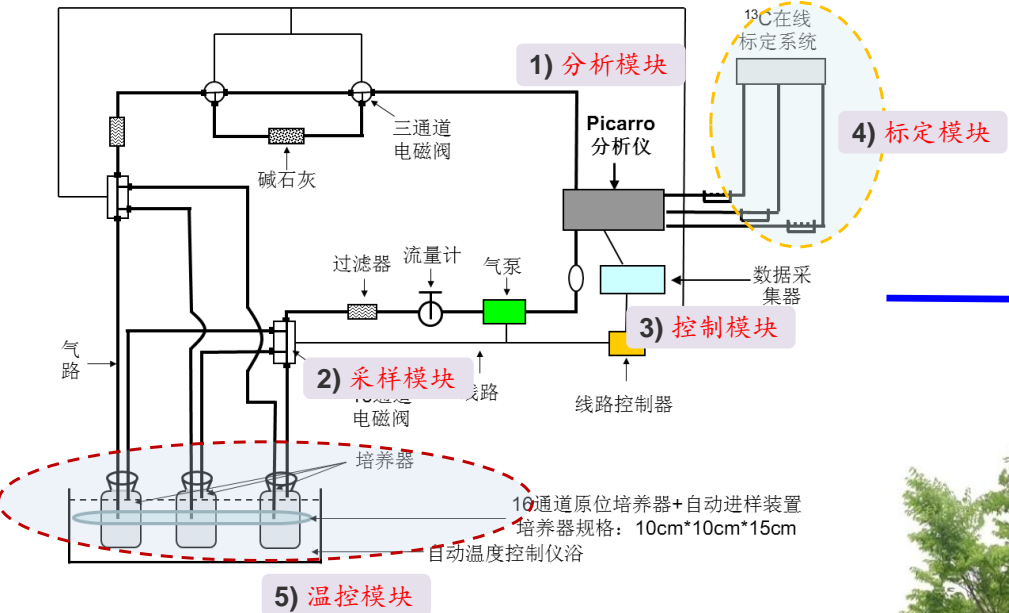
提纲

- 1、研究背景与意义
- 2、同位素光谱与质谱技术
- 3、同位素光谱技术在水循环中的应用
- 4、同位素光谱技术在碳循环中的应用
- 5、未来工作展望



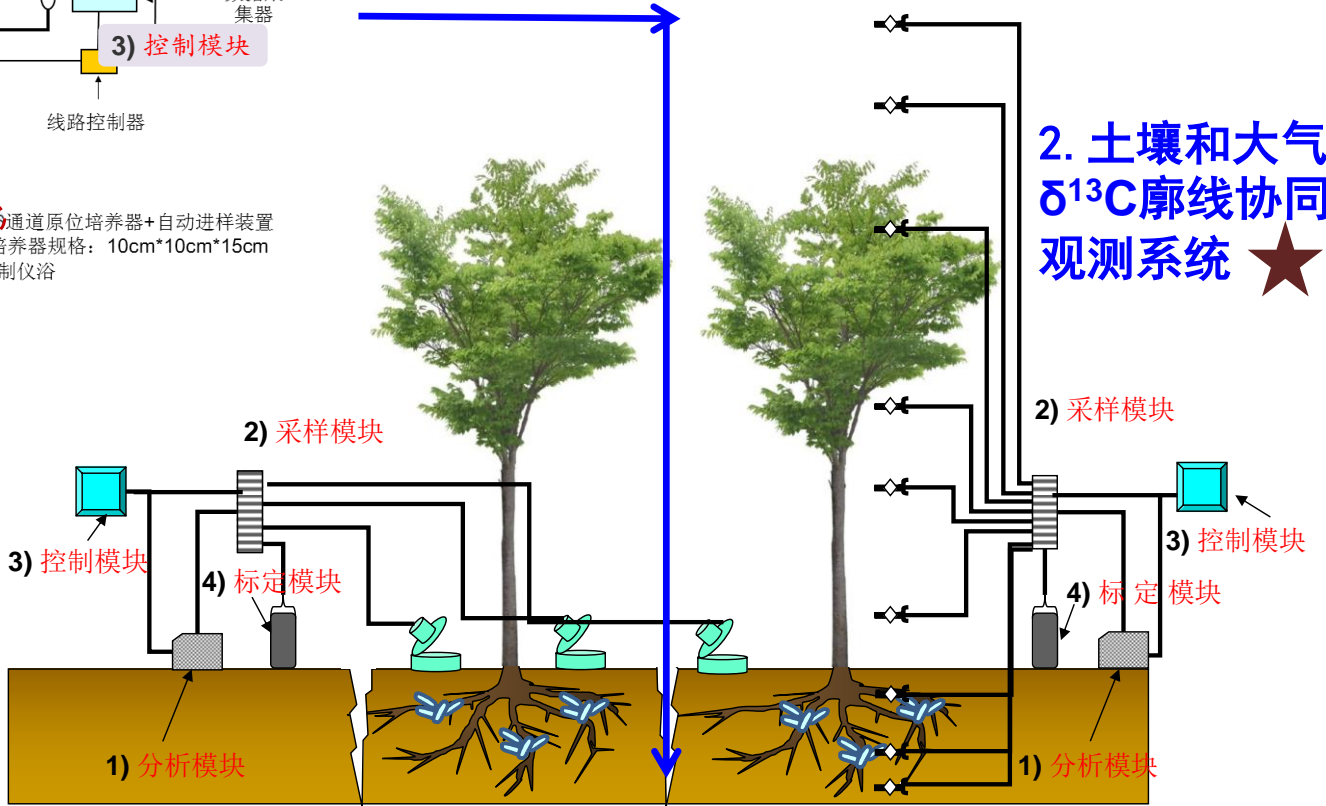
技术与方法：完善了大气CO₂δ¹³C的原位连续观测技术

3. 土壤微生物呼吸δ¹³C全自动变温模拟与测定系统



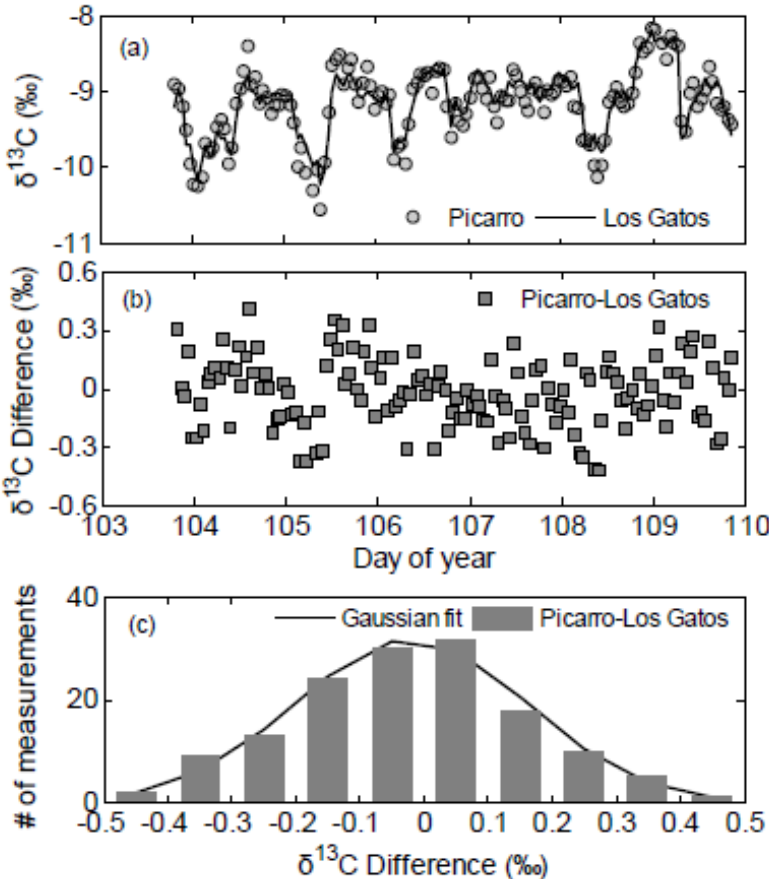
Wen et al., 2013; Pang & Wen*, 2016a/2016b; Chen & Wen*, 2017

1. 多通道双循环土壤呼吸δ¹³C观测系统



应用案例：揭示了稳定同位素仪器校正策略与误差传递

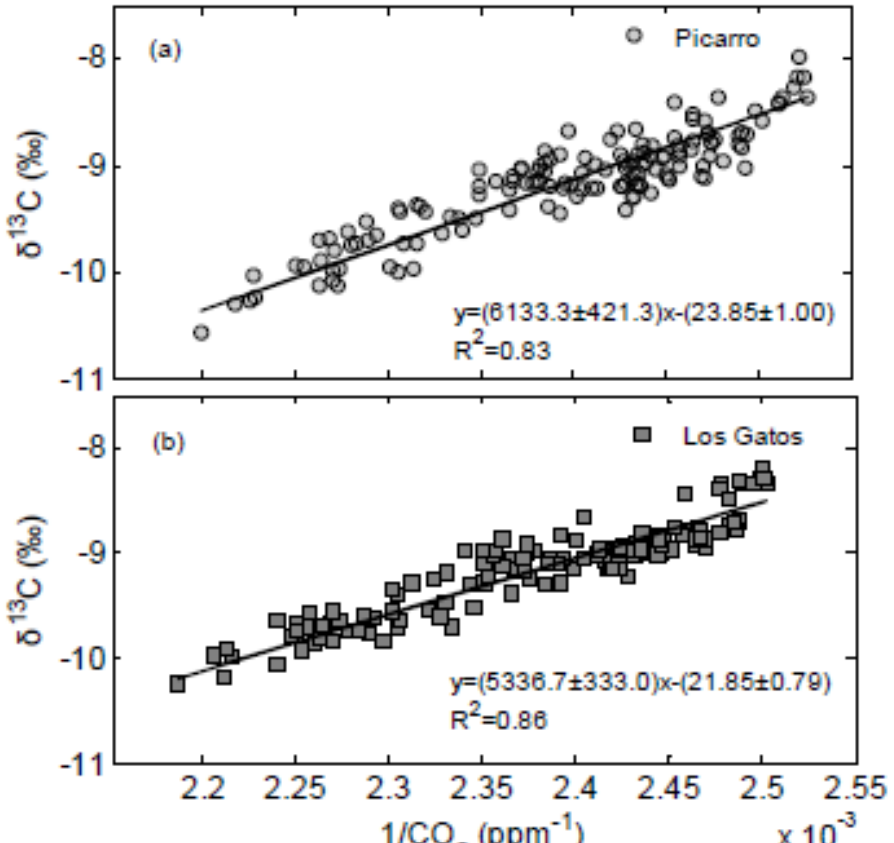
□ Picarro和Los Gatos仪器观测大气CO₂ δ¹³C的平均差异 **-0.02 ± 0.18%**



Picarro和Los Gatos仪器观测大气CO₂ δ¹³C差异

□ Picarro和Los Gatos仪器观测大气CO₂ δ¹³C的Keeling曲线截距的差异为**2.00 %**

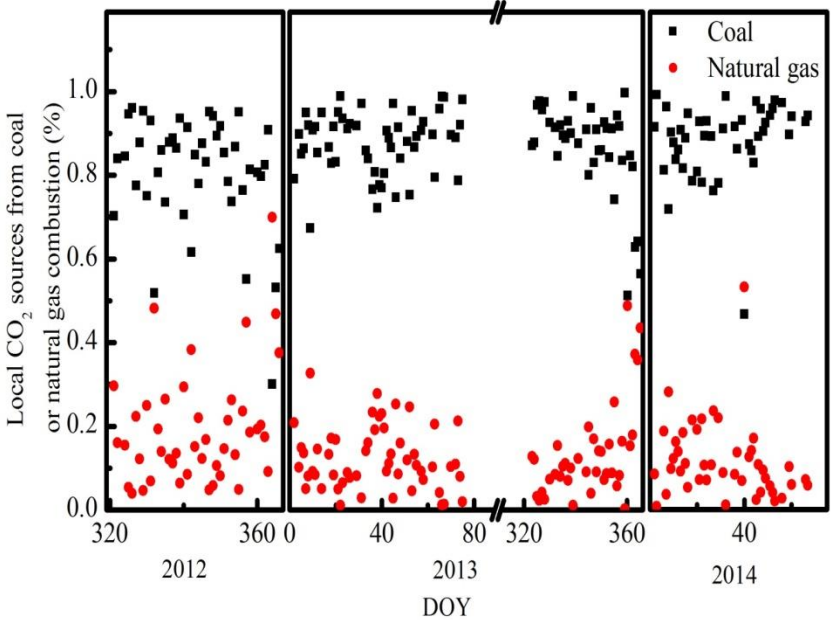
□ **浓度依赖性**是稳定同位素红外光谱技术需要克服的瓶颈问题



Picarro和Los Gatos观测大气CO₂ δ¹³C的Keeling曲线

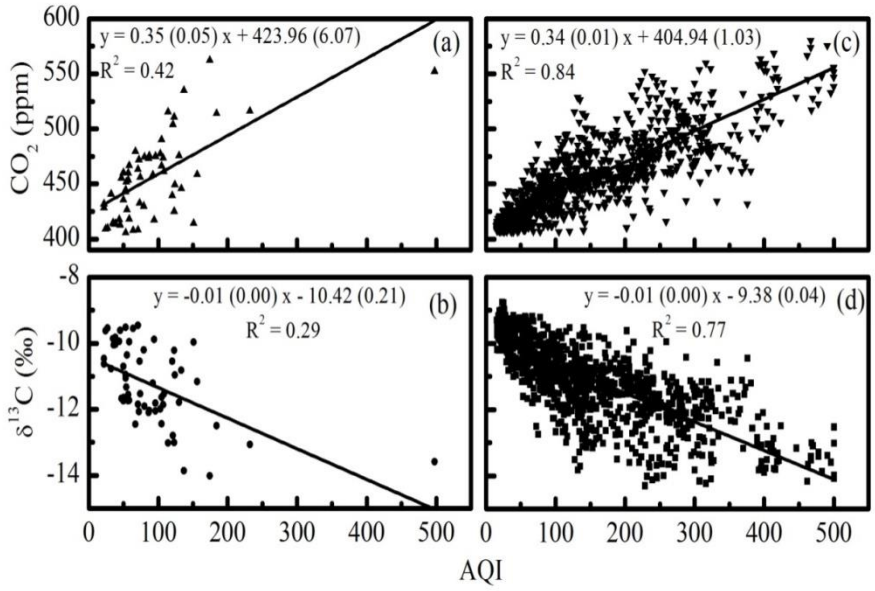
应用案例：利用同位素技术拆分城市CO₂主要来源

- 供暖季I和II煤炭燃烧的贡献分别达到 $83.83 \pm 14.11\%$ 和 $86.84 \pm 12.27\%$ ；
- 天然气燃烧的贡献则只有 $16.17 \pm 14.11\%$ 和 $13.16 \pm 12.27\%$ ；
- 背景大气CO₂δ¹³C是影响模型拆分结果的重要因素。



供暖季I和II煤炭和天然气燃烧的比例

- 供暖季I和II CO₂和δ¹³C与空气质量评价指数(AQI)均呈现显著的线性关系；
- 供暖季北京大气CO₂的主要来源以污染较重的煤炭燃料为主；
- 能源消费结构的调整可以改善北京大气污染状况。



北京大气CO₂和δ¹³C与AQI的关系

提纲

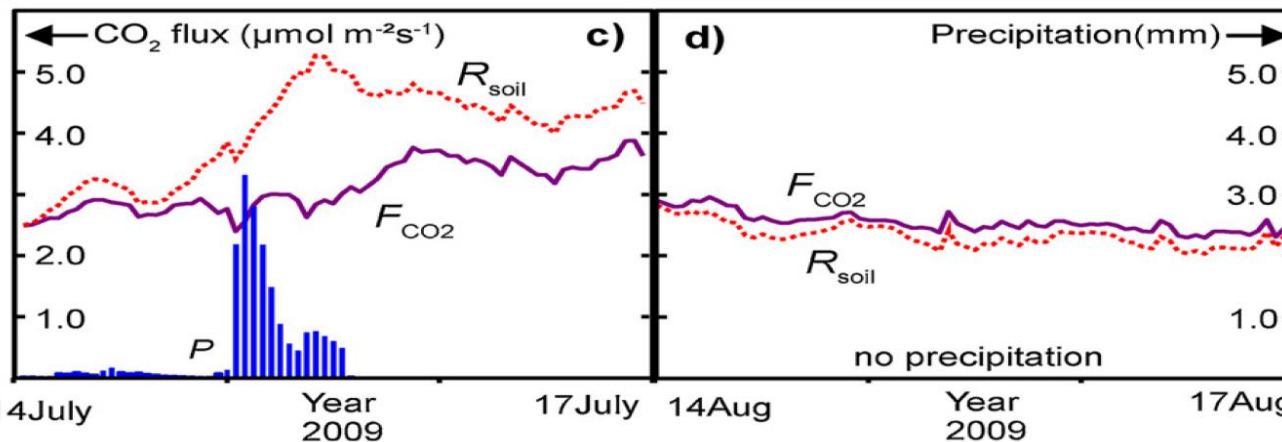
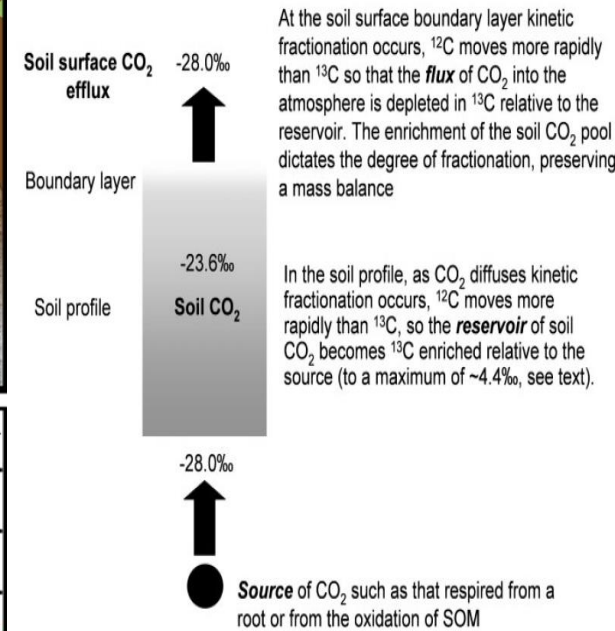
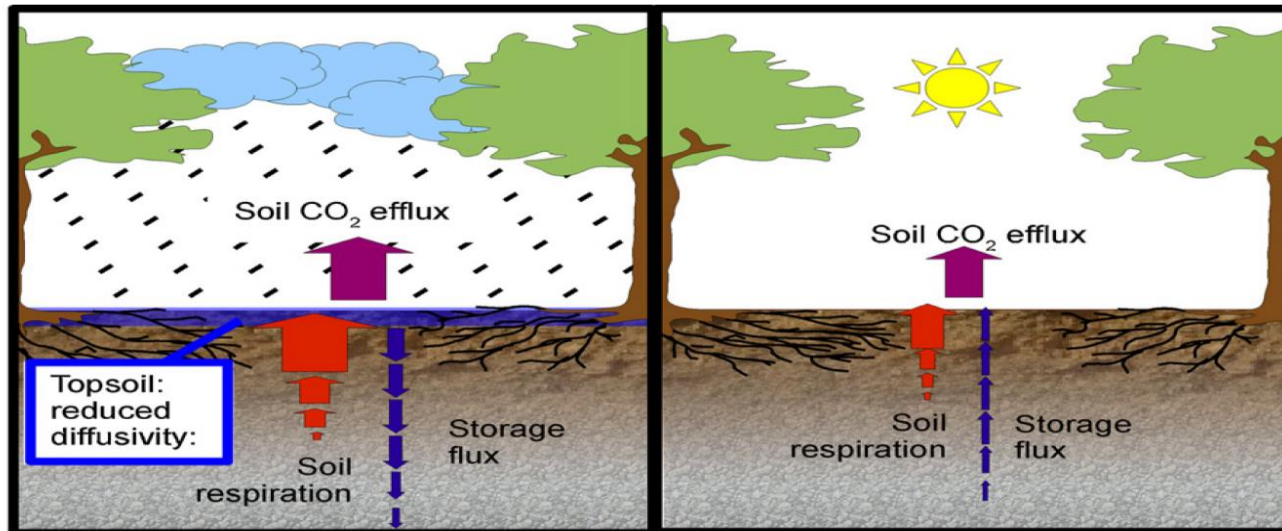
- 1、研究背景与意义
- 2、同位素光谱与质谱技术
- 3、同位素光谱技术在水循环中的应用
- 4、同位素光谱技术在碳循环中的应用
- 5、未来工作展望



“土壤呼吸” 不一定等于 “土壤CO₂释放量”

土壤呼吸：单位面积、单位时间内生态系统从土壤中产生的CO₂数量。

土壤CO₂释放量：单位面积、单位时间从土壤进入大气的CO₂数量。

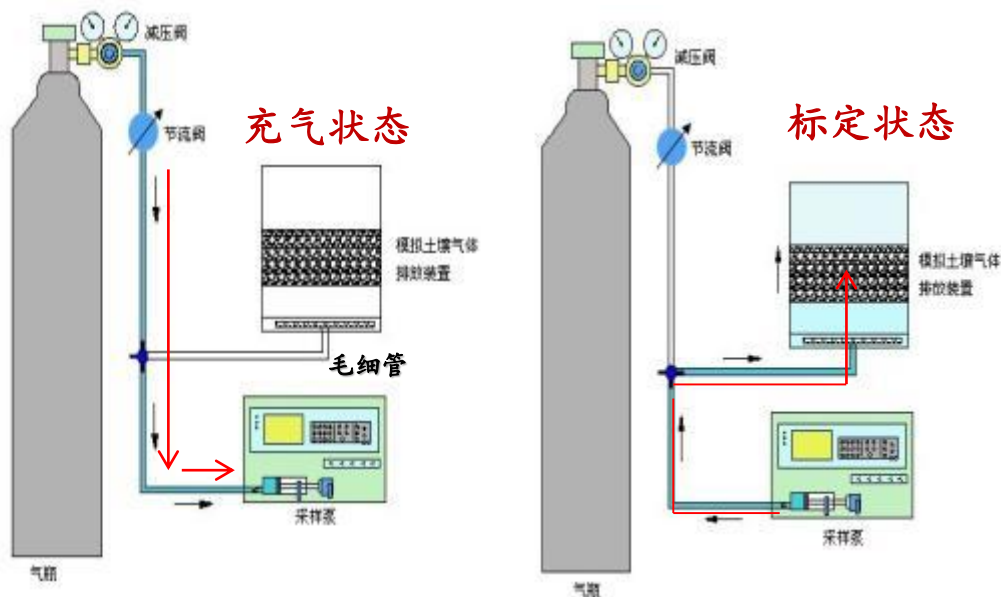
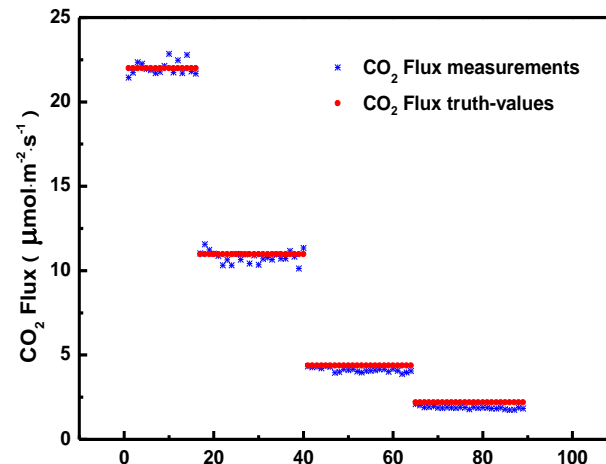


Midwood and Millard, 2010

土壤CO₂向上传输受土壤剖面状况影响 (Maier, M., et al. 2011)

土壤CO₂ δ¹³C释放量测定精度和准确度的验证

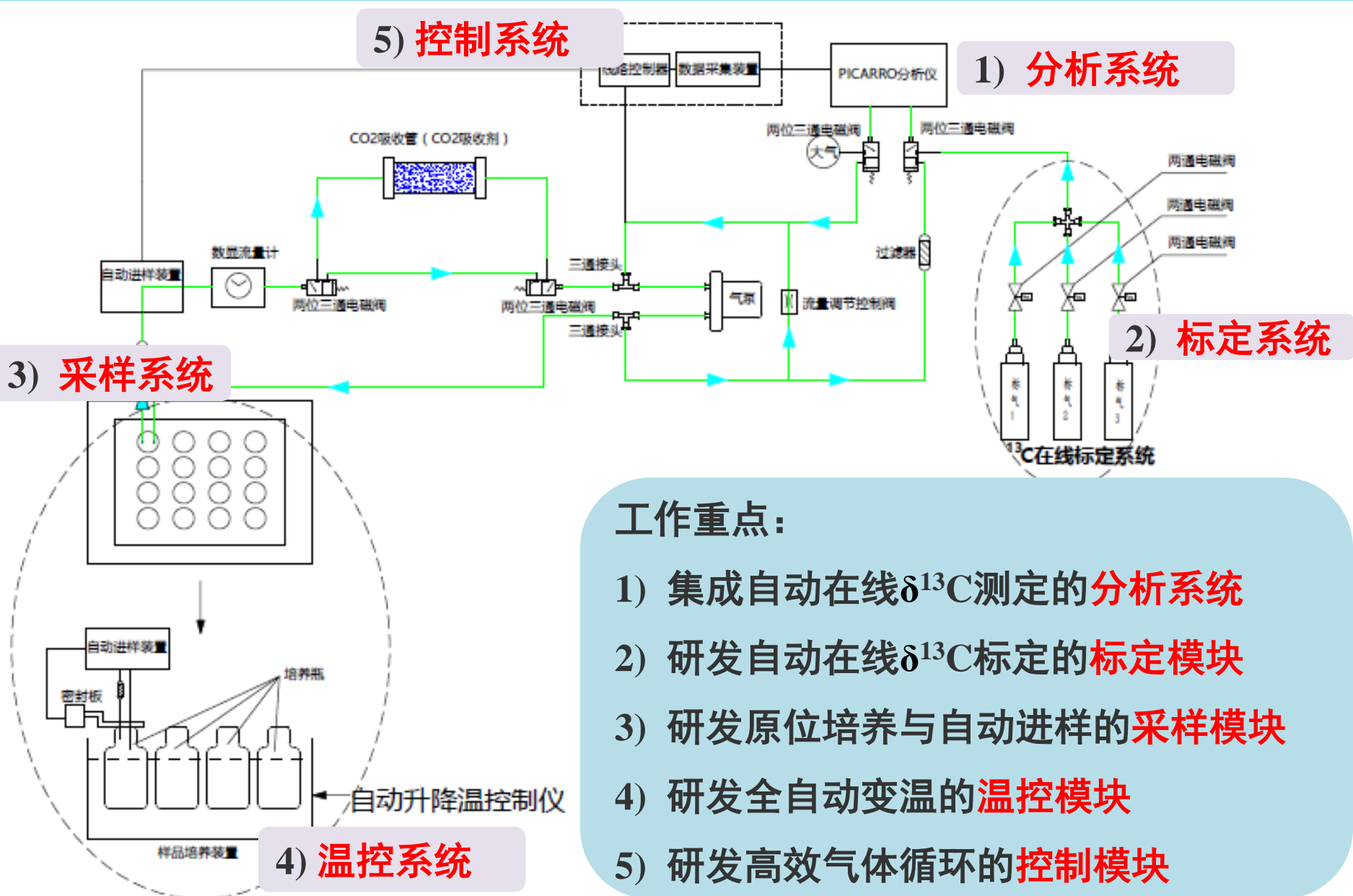
验证系统： 气体钢瓶（CO₂ δ¹³C混合气体）、减压阀、三通连接器、高精度注射泵、毛细管和土壤排放模拟装置。



项目	CO ₂ Flux (μmol·m ⁻² ·s ⁻¹)			
	实测值	真实值	重复性	准确度
流速 (mL·min ⁻¹)				
1	22.04 ± 0.41	22.00	0.04	-0.18%
0.5	10.79 ± 0.35	10.97	-0.18	-1.64%
0.2	4.12 ± 0.13	4.38	-0.26	-5.94%
0.1	1.88 ± 0.08	2.19	-0.31	-14.16%

验证系统的结构设计示意图

土壤微生物呼吸 $\delta^{13}\text{C}$ 全自动变温模拟与测定系统



工作重点:

- 1) 集成自动在线 $\delta^{13}\text{C}$ 测定的**分析系统**
- 2) 研发自动在线 $\delta^{13}\text{C}$ 标定的**标定模块**
- 3) 研发原位培养与自动进样的**采样模块**
- 4) 研发全自动变温的**温控模块**
- 5) 研发高效气体循环的**控制模块**

稳定同位素光谱(IRIS)和质谱(IRMS) 实验室

敬 请 批 评 指 正

中国科学院地理科学与资源研究所
生态系统网络观测与模拟重点实验室
所级中心室内分析平台

——生态要素分析实验室

参考文献 (同位素)

1. Wang J, [Wen XF*](#), Li SG. 2017 Differentiated correction on the signal intensity dependence of GasBench II - IRMS from blank effect and instrument nonlinear effect. International Journal of Mass Spectrometry. doi.org/10.1016/j.ijms.2017.08.012
2. Chen CH, Pang JP Wei J, [Wen XF*](#), Sun XM*. 2017. Inter-comparison among three models for the $\delta^{13}\text{C}$ of respiration with four regression approaches. Agricultural and Forest Meteorology. 247, 229-239
3. [Wen, XF*](#), Yang, B, Sun, XM, Lee, X. 2016. Evapotranspiration partitioning through in-situ oxygen isotope measurements in an oasis cropland. Agricultural and Forest Meteorology , 230-231, 89-96
4. Pang JP, [Wen, XF*](#), Sun, XM, 2016. Inter-comparison of two cavity ring-down spectroscopy analyzers for atmospheric $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ measurement. Atmospheric Measurement Techniques, 9, 3879–3891
5. Yang, B, [Wen, XF*](#), Sun, XM, 2016. Irrigation depth far exceeds water uptake depth in an oasis cropland in the middle reaches of Heihe River Basin. Scientific Report. 5, 15206; doi: 10.1038/srep15206.
6. Pang JP, [Wen, XF*](#), Sun, XM, 2016. Mixing ratio and carbon isotopic composition investigation of atmospheric CO_2 in Beijing, China. Science of the Total Environment, 539, 322-330
7. Yang, B, [Wen, XF*](#), Sun, XM, 2015. Seasonal variations in depth of water uptake for a subtropical coniferous plantation subjected to drought in an East Asian monsoon region. Agricultural and Forest Meteorology, 201, 218-228, 10.1016/j.agrformet.2014.11.020
8. Huang Lvjun, [Wen, X.F.*](#), 2014. Temporal variations of atmospheric water vapor δD and $\delta^{18}\text{O}$ above an arid artificial oasis cropland in the Heihe River Basin. Journal of Geophysical Research–Atmospheres, 119, doi:10.1002/2014JD021891
9. [Wen, X.F.*](#), Y. Meng, X.Y. Zhang, X.M. Sun, X. Lee*. 2013: Evaluating calibration strategies for isotope ratio infrared spectroscopy for atmospheric $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ measurement. Atmospheric Measurement Techniques, 6, 1491-1501.
10. [Wen, X.F.*](#), X. Lee*, X.M. Sun, J.L. Wang, Z.M. Hu, S.G. Li, and G.R. Yu. 2012: Dew water isotopic ratios and their relations to ecosystem water pools and fluxes in a cropland and a grassland in China. Oecologia. 168, 549-561.

参考文献 (同位素)

1. [Wen, X.F. *](#), X. Lee, X.M. Sun, J.L. Wang, YK Tang, S.G. Li, and G.R. Yu. 2012: Inter-comparison of four commercial analyzers for water vapor isotope measurement. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 29, 235-247.
2. Xiao Wei, Lee Xuhui*, [Wen X.F.*](#), Sun Xiaomin, Zhang Shichun 2012. Modeling biophysical controls on canopy foliage water ^{18}O enrichment in wheat and corn. *Global Change Biology*, doi:10.1111/j.1365-2486.2012.02648.x.
3. Zhang, S.C., Sun, X.M., Wang, J.L., Yu, G.R., [Wen, X.F. *](#), 2011. Short-term variations of vapor isotope ratios reveal the influence of atmospheric processes. *Journal of Geographical Sciences*, 21,401-416
4. [Wen, X.F.](#), Zhang, S.C., Sun, X.M., Yu, G.R., Lee*, X., 2010. Water vapor and precipitation isotope ratios in Beijing, China. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 115, D01103, doi:10.1029/2009JD012408
5. [Wen, X.F.](#), Sun, X.M., Zhang, S.C., Yu, G.R., Sargent, S.D., Lee, X*., 2008. Continuous measurement of water vapor D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratios in the atmosphere. *Journal of Hydrology*, 349, 489-500.
6. 王小婷, [温学发*](#) 2016. 黑河中游春玉米叶片水 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的富集过程和影响因素. *植物生态学报*, 40 (9): 912-924
7. 孟宪菁, [温学发*](#), 张心昱, 韩佳音, 孙晓敏, 李晓波. 2012. 有机物对红外光谱技术测定植物叶片和茎秆水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的影响.. *中国生态农业学报*, 20(10), 1359-1365
8. 杨斌, 谢甫绋, [温学发*](#), 孙晓敏, 王建林. 2012. 华北平原农田土壤蒸发 $\delta^{18}\text{O}$ 的日变化特征及其影响因素. *植物生态学报* 2012, 36 (6): 539-549
9. [温学发](#), 张世春, 孙晓敏, 于贵瑞. 2008. 叶片水 H_2^{18}O 富集的研究进展. *植物生态学报*, 32, 961-966.
10. [温学发*](#), 何念鹏, 孙晓敏, 魏杰. 2016. 土壤微生物呼吸 $\delta^{13}\text{C}$ 连续测定装置. 申请号: 201610947236.5
11. [温学发*](#), 孙晓敏, 王建林, 于贵瑞, 李胜功. 2012. 水汽氢氧稳定同位素通量的模拟装置与方法. 国家发明专利, 授权号: ZL201110004555.X.
12. [温学发*](#), 孙晓敏, 王建林, 张心昱, 于贵瑞, 李胜功, 李旭辉. 2012. 恒定氢氧稳定同位素比值的水汽发生器及用途. 国家发明专利, 授权号: ZL201010223551.6.

敬请批评指正

