

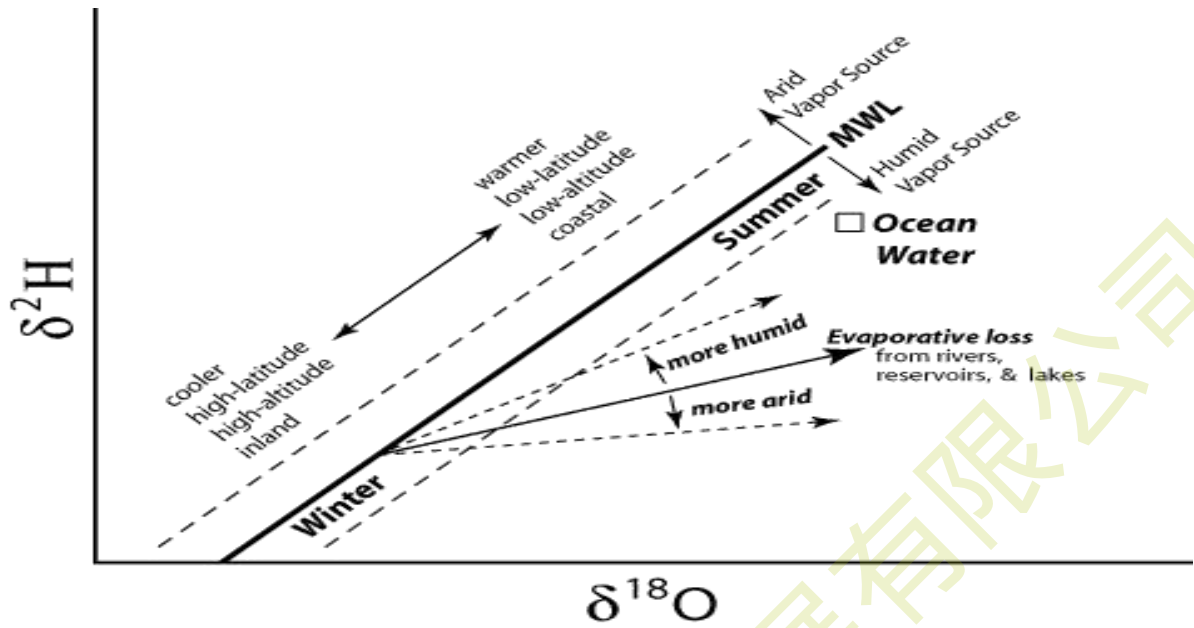
## Picarro应用系列之 $^{17}\text{O}$ -盈余测量与应用-相对湿度与 $^{17}\text{O}$ -盈余

早期的理论和实验表明，降水中 $^{17}\text{O}$ -盈余（即 $^{17}\text{O}$ -excess）的变化源自水源区域相对湿度的变化。然而，随后对极地和干旱地区降水 $^{17}\text{O}$ -盈余的研究表明，其他分馏作用的重要性（如积雪形成以及雨滴再蒸发过程），降低了海洋水汽源区域的相对湿度。研究展示了位于东亚季风区一个海岛上两年的降水 $^{17}\text{O}$ -盈余记录，并重建了水汽源区域的相对湿度。结果表明，亚热带岛屿降水 $^{17}\text{O}$ -盈余在很大程度上是由海洋蒸发过程中的扩散分馏决定。因此，测量热带/亚热带地区的降水 $^{17}\text{O}$ -盈余，可以成为海洋水分源区域相对湿度表征的一种独特定量示踪方法。



### 1. $^{17}\text{O}$ -盈余背景介绍

1964年，Dansgaard提出，降水中的氧和氢同位素比（分别为 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta\text{D}$ ）可用作水循环的示踪方法。这两种同位素比率的组合产生了一个水分源参数，即氘-盈余（d-盈余 =  $\delta\text{D} - 8 \delta^{18}\text{O}$ ），其源于蒸发过程中的扩散分馏，并表示为非零截距全球大气水线（Craig, 1961年）。同位素模型预测 d-盈余可以有效反映海洋水分源中的相对湿度和海面温度，该理论得到了边界层水汽观测结果的支持。



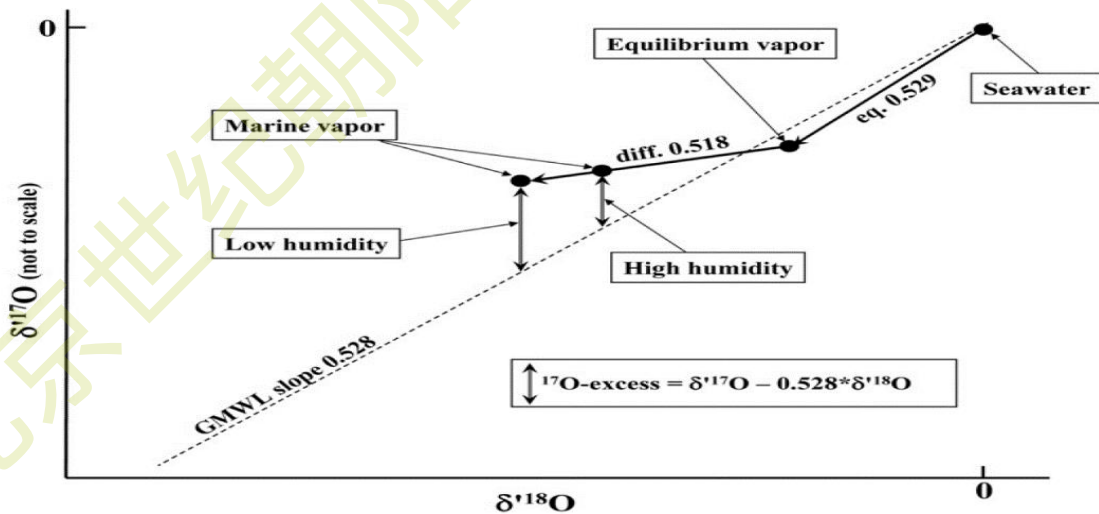
科技进步让我们可以使用一个称为 $^{17}\text{O}$ -excess 的新参数。同位素组成 $\delta$ 表示 ( $\delta = R_{\text{sample}} / R_{\text{ref}} - 1$ ) 以per mil (‰) 表示, 其中 $R$ 是同位素比,  $R_{\text{sample}}$ 和 $R_{\text{ref}}$ 分别是样品和参考水的同位素比。使用对数  $\delta$  表示:

$$\delta = \ln(\delta + 1) = \ln(R_{\text{sample}} / R_{\text{ref}})$$

$^{17}\text{O}$ -盈余定义如下:

$$^{17}\text{O}\text{-盈余} = \delta^{17}\text{O} - 0.528 \times \delta^{18}\text{O}$$

其中per meg ( $= 1 \times 10^{-6}$ ) 为 $^{17}\text{O}$ -盈余的单位。



类似于d-盈余， $^{17}\text{O}$ -盈余是由海洋蒸发过程中扩散同位素分馏引起的。此外，理论和实验都表明 $^{17}\text{O}$ -盈余反映了海洋表面相对湿度的变化，且 $^{17}\text{O}$ -盈余的温度依赖性小于d-盈余的温度依赖性。实际上，对海洋上空大气水蒸汽的观测表明， $^{17}\text{O}$ -盈余与相对湿度呈负相关。为了评估降水中 $^{17}\text{O}$ -盈余能否作为海洋水分源区域相对湿度的替代指标，研究者测量了冲绳副热带岛屿上降水中的 $^{17}\text{O}$ -盈余。该岛上的降水是进行这种评估的理想样本，因为 (i) 空气中的高湿度使雨滴的再蒸发作用最小化；(ii) 强东亚季风导致整个热带地区相对湿度出现季节性变化。

## 2. 测量方法

2.1. 雨水样品是使用取样机收集的，该仪器在下雨时会自动打开盖子。该系统最大程度地减少了干粉尘的二次蒸发和污染。

### 2.2. 稳定同位素测量

配置了高精度气化室的光腔衰荡光谱仪 L2140-i，同时测量 $\delta^{17}\text{O}$ ， $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta\text{D}$ 值。为了获得足够精度的 $^{17}\text{O}$ -盈余，需要进行多次重复测量。因此，我们使用了一个 $350\mu\text{L}$ 的样品瓶，并用环氧树脂密封了样品瓶内壁和外壁之间的间隙，以防止蒸发。每组测量包括20个样品和两个工作标准样品。工作标品使用 VSMOW – SLAP 进行标定。每次进样 $1\mu\text{L}$ ，每个样品进行10次进样测量。使用平均值的标准误差 ( $1\sigma/\sqrt{n}$ ；以下称SE)，估算不确定度分别为 $\delta^{17}\text{O}$ ： $0.007\text{‰}$ ， $\delta^{18}\text{O}$ ： $0.008\text{‰}$  以及  $\delta\text{D}$ ： $0.05\text{‰}$ 、 $^{17}\text{O}$ -盈余和d-盈余分别为5 per meg和 $0.09\text{‰}$ 。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 GISP水中的 $^{17}\text{O}$ -盈余

对于国际原子能机构 (IAEA) 提供的格陵兰冰盖降水 (GISP) 的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta\text{D}$ 测量值分别为 $-24.774\pm 0.033$  ( $\pm 1\sigma$ ) 和 $-189.39\pm 0.30$  ‰。考虑到测量次数，基于标准误差的不确定度对于 $\delta^{18}\text{O}$ 为 $\pm 0.007\text{‰}$ ，对于 $\delta\text{D}$ 为 $\pm 0.07\text{‰}$ 。为了进行比较，IAEA推荐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $-24.76\pm 0.01\text{‰}$ ，而 $\delta\text{D}$ 的推荐值为 $-189.5\pm 0.2\text{‰}$ 。测量结果表明， $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta\text{D}$ 在误差范围内且与国际推荐值高度吻合，研究所采用的校准方法与测量方法都是可信的。在这项研究中，GISP水的 $^{17}\text{O}$ -盈余值为 $33\pm 12$  per meg ( $\pm 1\sigma$ )。这些 $^{17}\text{O}$ -盈余数据表现出正态频率分布，表明系统误差可忽略不计。将重复测量次数计入标准误差，我们对GISP水的 $^{17}\text{O}$ -盈余测量值为 $33\pm 2$  per meg。为了进行比较验证，可以参考近年使用不同测量方法报告的结果：OFF-ICOS： $23\pm 2$  per meg，IRMS： $28\pm 4$  per meg，CRDS： $27\pm 4$  per meg。将这些结果经过 VSMOW-SLAP 归一化，不同测量方法平均值为 $27\pm 11$  per meg ( $\pm 1\sigma$ )，表明本次测量数据与多种方法测量结果在误差范围内是一致的。

### 3.2 降水 $^{17}\text{O}$ -盈余

冲绳岛上的降水同位素组成和气象数据见图2。通过降水加权平均值计算每月同位素比。在温度和相对湿度方面观察到明显的季节性周期，二者在夏季均较高，而在冬季

均较低。在雨季和夏季（4-9月），降水量呈不规则规律，但通常较大。 $^{17}\text{O}$ -盈余同样反映出明显的季节性，夏季偏低（5–25 permeg），冬季较高（25–50 permeg）。

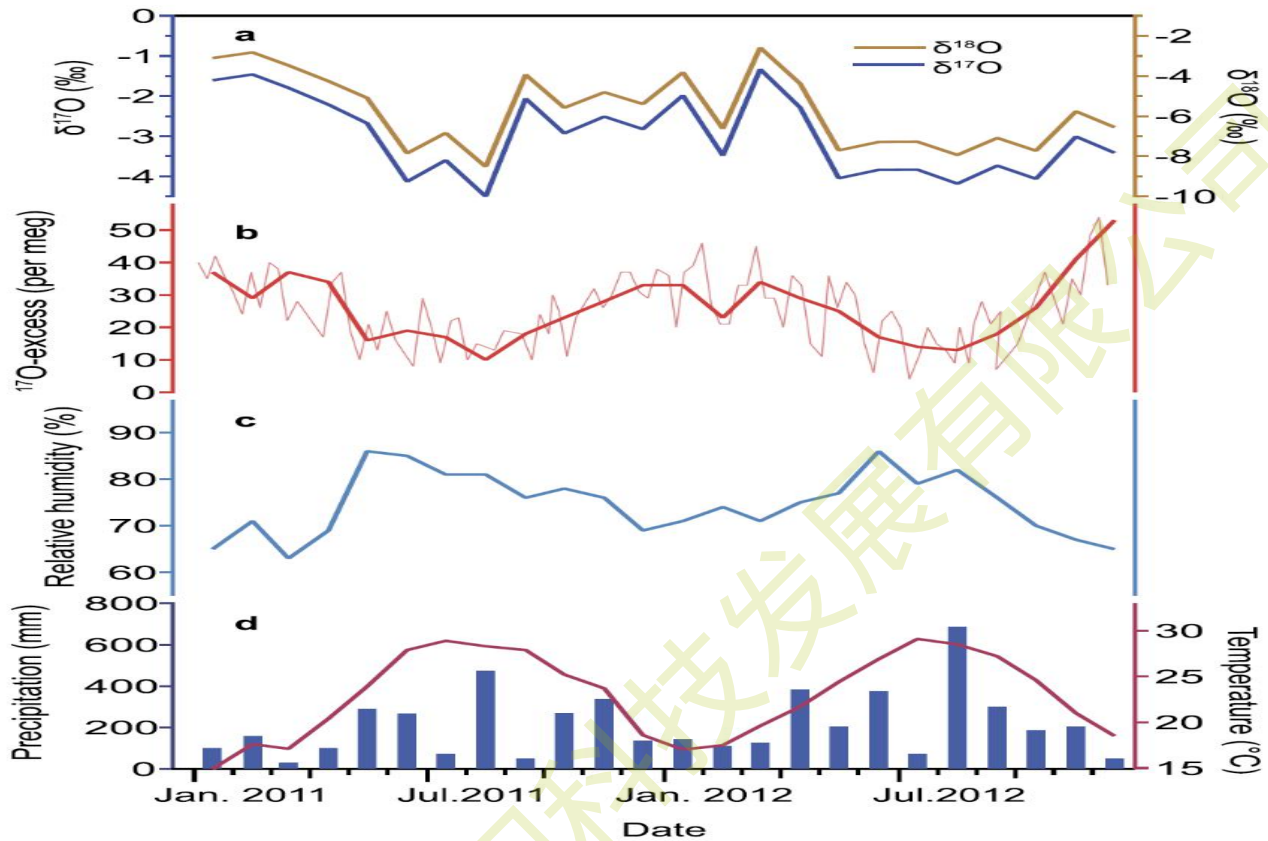


图2. 冲绳降水氧同位素比和气象数据的关系图：

- (a) 月降水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{17}\text{O}$ 加权平均值
- (b) 细线为每周降水 $^{17}\text{O}$ -盈余，粗线为每月降水 $^{17}\text{O}$ -盈余的加权平均值
- (c) 气象站记录的每月相对湿度
- (d) 气象站记录每月降水量（蓝线）和气温（红线）。

### 3.3 相对湿度与 $^{17}\text{O}$ -盈余

冲绳岛降水 $^{17}\text{O}$ -盈余与相对湿度呈负相关关系（图3），这与对海洋蒸发模型的预测相符。由于冲绳岛被海洋所包围，因此那霸气象站（距海岸3公里）的湿度主要受海洋相对湿度变化的影响。与此相反，在西非的降水 $^{17}\text{O}$ -盈余观察到明显的雨滴再蒸发效应：在较低湿度条件下观测到的 $^{17}\text{O}$ -盈余值较低，可归因为雨滴再蒸发所致，降水 $^{17}\text{O}$ -盈余值与相对湿度呈正相关（图3）。在雨滴再蒸发模型中，高相对湿度下的再蒸发量很低，雨滴和周围的水蒸气接近同位素平衡。由于冲绳岛湿度较高，雨滴再蒸发的影响可以忽略不计。因此，研究中观测到的 $^{17}\text{O}$ -盈余与相对湿度之间的负相关也表明，雨滴蒸发过程的影响微不足道。

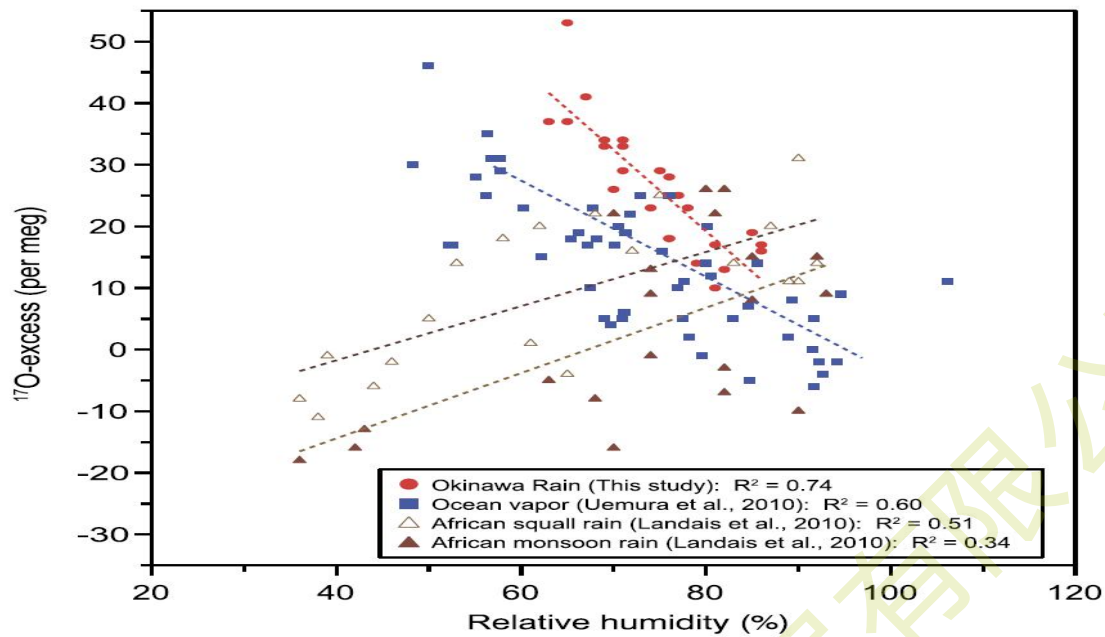


图3.  $^{17}\text{O}$ -盈余与采样点的相对湿度图，包括：  
 红色圆点：那霸气象站相对湿度与降水 $^{17}\text{O}$ -盈余的关系；  
 蓝色正方形：南部海域的水汽 $^{17}\text{O}$ -盈余与相对湿度的关系；  
 三角形：西非降水 $^{17}\text{O}$ -盈余与相对湿度的关系  
 虚线：每个数据集的线性回归。

#### 4 总结

冲绳岛上 $^{17}\text{O}$ -盈余表现出明显的季节因素。根据降水 $^{17}\text{O}$ -盈余，使用简单的蒸发模型，即可重建海洋水气源区域中经海表温度归一化的相对湿度，与观测到的相对湿度表现出很好的一致性。这些结果表明，通过扩散同位素分馏强度的变化，冲绳岛上降水中的 $^{17}\text{O}$ -盈余主要受水气源区域影响的相对湿度的控制。因此，在潮湿的热带和亚热带地区， $^{17}\text{O}$ -盈余是调查过去和现在的水文地质循环的重要而独特的示踪方法。

以上内容出自琉球大学化学生物和海洋科学系上野优名与上村龙教授的研究报告。

如果希望进一步了解文章应用，欢迎与我们联系讨论：

+86-13701917489 或 +86-18969955870

james@cen-sun.com 或 [chenxf@cen-sun.com](mailto:chenxf@cen-sun.com)

北京世纪朝阳科技发展有限公司