

## Picarro 应用系列—L2140-i 为 $^{17}\text{O}$ -盈余测量提供助力

**摘要：**什么是  $^{17}\text{O}$ -盈余？为什么要测量  $^{17}\text{O}$ -盈余？如何测试  $^{17}\text{O}$ -盈余？



### 引言

在水中氢、氧稳定同位素研究领域，虽然大多数研究关注于氧最重稳定同位素  $^{18}\text{O}$  和更普遍的轻同位素  $^{16}\text{O}$ ，却常常忽略了另外一个氧同位素  $^{17}\text{O}$ 。 $^{17}\text{O}$  在自然态氧的组成中少于 0.04%，但是它可以通过冰芯研究过去的湿度；通过叶片和茎秆可以研究蒸散；通过液态水可以研究常规的蒸发机制。

### 背景知识拓展：

在几乎所有的自然过程中，对一种同位素的偏好与每种同位素的质量有关——通常被称为“质量依赖分馏”。对于氧，这意味着对  $^{18}\text{O}$  相对于  $^{16}\text{O}$  (2 个原子质量单位差) 的偏好大约是对  $^{17}\text{O}$  相对  $^{16}\text{O}$  (1 个原子质量单位差) 的偏好的两倍。例如，考虑降雨事件中氧同位素的分馏：由于水分子中化学键的稳定性， $^{18}\text{O}$  优先进入液相，剩下的水蒸气  $\delta^{18}\text{O}$  逐渐变小。相反，较之于云团本身的  $\delta^{18}\text{O}$ ，降雨中的  $^{18}\text{O}$  就变得丰富。如果我们评估相同的事件中  $\delta^{17}\text{O}$ ，倾向于  $^{17}\text{O}$  进入液相的优先度大约是  $^{18}\text{O}$  的一半。因此，云团剩余的水份和降雨中的  $\delta^{17}\text{O}$  大约是  $\delta^{18}\text{O}$  的一半。通过绘制  $\delta^{18}\text{O}$  与  $\delta^{17}\text{O}$  关系图可以看出其数据点的斜率大约为 0.5 (图 1 和图 2)。

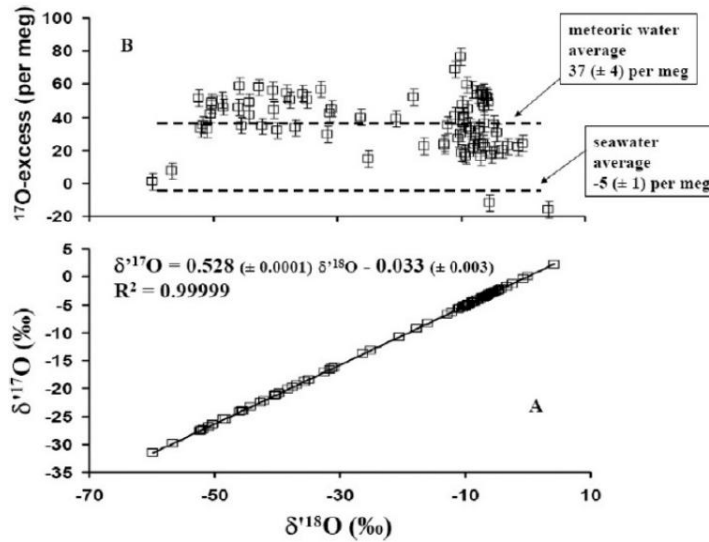


图 1. 大气水汽的 $\delta^{18}\text{O}$ 与 $\delta^{17}\text{O}$ 关系图，以及 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $^{17}\text{O}$ -盈余关系图（图形来自 Luz 和 Barkan, 2010; 数据来自 Barkan 和 Luz, 2005; Luz 和 Barkan, 2010; Landais 等人, 2008）。大气水与海水相比 $^{17}\text{O}$ -盈余更高。

### 什么是 $^{17}\text{O}$ -盈余？

除了少数例外，几乎所有的地球物质的水同位素都落在这条线上。然而，仔细观察就会发现，该坡度并不完全是 0.5，而是稍微大一些，而且不同的过程会导致不同的坡度。特别是，几乎所有的大气降水，从热带到极地地区的冰，其斜率为 0.528 (Meijer 和 Li, 1998)。该斜率是液相与气相平衡分馏综合效应的体现(斜率为 0.529; Barkan 和 Luz, 2005)和动力学过程，如蒸发、凝结、空气中的水蒸气扩散和叶片蒸腾，所有这些都与较浅的斜坡有关(< 0.52)。

为评估 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 之间的异常关系,科学家们定义了参数 $\Delta^{17}\text{O}$ ：

$$\Delta^{17}\text{O} = \ln(\delta^{17}\text{O} + 1) - 0.528 * \ln(\delta^{18}\text{O} + 1)$$

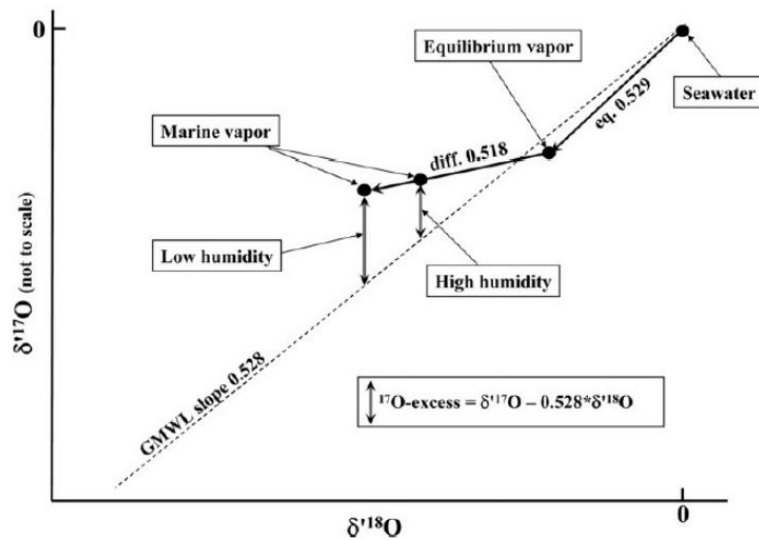


图 2 为了帮助展示  $^{17}\text{O}$ -盈余是如何表现出来的，可以用不同斜率的过程矢量图。在这个例子中，来自 Luz 和 Barkan(2010)，展示了  $^{17}\text{O}$ -盈余的海洋水蒸气起源。在海洋附近形成的水汽(100%湿度)将遵循平衡分馏，斜率为 0.529，使  $^{17}\text{O}$  相对于全球大气降水线略有减少。现在扩散到干燥的空气中，斜率下降到  $\sim 0.518$ 。这导致水蒸气中的  $^{17}\text{O}$ -盈余，这将随着气团的相对湿度而演变。

### 为什么测试 $^{17}\text{O}$ -盈余？

$\Delta^{17}\text{O}$  被称为 “ $^{17}\text{O}$ -盈余”，它量化了与 “全球大气降水线” 的偏差，这里  $\lambda = 0.528$ 。因为  $^{17}\text{O}$ -盈余对温度的变化不太敏感，其可以用来探测水文系统，对传统的 “氘-盈余” 方法 ( $d$ -盈余  $= \delta D - 8\delta^{18}\text{O}$ ) 基础上添加了额外的信息。Uemura 等人(2010)测量海洋水汽  $^{17}\text{O}$ -盈余，发现其与相对湿度呈负相关，而来自极地冰芯的  $^{17}\text{O}$ -盈余记录提供了关于过去全球水循环变化的有价值的信息，例如，海洋上相对湿度的大规模变化；降水的水分来源 ((Landais 等人, 2008; Winkler 等人, 2012)。

### 如何测试 $^{17}\text{O}$ -盈余？

通常情况下， $^{17}\text{O}$ -盈余的量往往非常小(小于 0.01‰)，因此，需要非常高精度的测量(通常为 5-8 per meg)。这也使得对  $^{17}\text{O}$ -盈余的测量极其困难，通常需要极高精度的仪器设备(精度优于 0.01 ‰，或 10 per meg)才能捕捉到；其次，传统的技术测量  $^{17}\text{O}$  需要将其转化为  $\text{O}_2$ ，这是一个复杂且费时的方法，且只能在实验室进行，全球 < 10 个实验室用传

统的 IRMS 技术来测定  $^{17}\text{O}$ -盈余。

#### 方法推荐：

华盛顿大学 Andrew J. Schauer 等学者采用 Picarro L2140-i 超高精度液态水同位素分析仪，在原测样方法的基础上对其进行改进，通过减少样品注射次数和延长每个注入样品的分析时间来获得更高的  $^{17}\text{O}$  和  $^{17}\text{O}$ -盈余测量精度，为简单的和连续测量  $\delta^{18}\text{O}$   $\delta^{17}\text{O}$   $\delta\text{D}$  和  $^{17}\text{O}$ -盈余提供了可能。



#### 测量结果：

使用改进后的高精度模式获得  $\delta\text{D}$  ,  $\delta^{17}\text{O}$  ,  $\delta^{18}\text{O}$  ,  $d$  和  $\Delta^{17}\text{O}$  精度分别为 0.4 mUr , 0.04 mUr , 0.07 mUr , 0.5 mUr 和  $8\mu\text{Ur}$  , 其中  $\text{mUr} = 0.001 \text{‰}$  ,  $\mu\text{Ur} = 10^{-6}$ 。通过改进 Picarro L2140-i 的测量方法，使原本  $^{17}\text{O}$ -excess 确保精度在 15 per meg 能提高到 8 per meg ; 这个质的提升可以为更多的科学家们解决质谱仪做  $^{17}\text{O}$ -盈余繁杂，需要将样品寄到国外实验室并支付高额的测样费用的烦扰。

**如果希望进一步了解文章涉及的应用方法，欢迎与我们联系讨论：**

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

Phone: +86-15205149997 或 +86-18969955870

**北京世纪朝阳科技发展有限公司**