

稳定性同位素技术与 Keeling 曲线法在陆地生态系统碳/水交换研究中的应用

孙伟¹ 林光辉^{1,2*} 陈世莘¹ 黄建辉¹

(1 中国科学院植物研究所植被数量生态学重点实验室, 北京 100093)

(2 斯坦福大学华盛顿卡耐基研究所全球生态学研究, 加利福尼亚 94305, 美国)

摘要 稳定性同位素技术和 Keeling 曲线法是现代生态学研究的重要手段和方法之一。稳定性同位素能够整合生态系统复杂的生物学、生态学和生物地球化学过程在时间和空间尺度上对环境变化的响应。Keeling 曲线法是以生物过程前后物质平衡理论为基础, 将 CO₂ 或 H₂O 的同位素组成 (δD 、 $\delta^{13}C$ 或 $\delta^{18}O$) 与其对应浓度测量结合起来, 将生态系统净碳通量区分为光合固定和呼吸释放通量, 或将整个生态系统水分蒸散区分为植物蒸腾和土壤蒸发。在全球尺度上, 稳定性同位素技术、Keeling 曲线法与全球尺度陆地生态系统模型相结合, 还可区分陆地生态系统和海洋生态系统对全球碳通量的贡献以及不同植被类型 (C₃ 或 C₄) 在全球 CO₂ 同化量中所占的比例。然而, 生态系统的异质性使得稳定性同位素技术和 Keeling 曲线法从冠层尺度外推到生态系统、区域或全球尺度时存在有一定程度的不确定性。此外, 取样时间、地点的选取也会影响最终的研究结果。尽管如此, 随着分析手段的不断精确和研究方法的日趋完善, 稳定性同位素技术和 Keeling 曲线法与其它测量方法 (如微气象法) 的有机结合将成为未来陆地生态系统碳/水交换研究的重要手段和方法之一。

关键词 稳定性同位素 Keeling 曲线 通量区分 CO₂ 再循环 陆地生态系统

APPLICATIONS OF STABLE ISOTOPE TECHNIQUES AND KEELING PLOT APPROACH TO CARBON AND WATER EXCHANGE STUDIES OF TERRESTRIAL ECOSYSTEMS

SUN Wei¹ LIN Guang-Hui^{1,2*} CHEN Shi-Ping¹ and HUANG Jian-Hui¹

(1 Laboratory of Quantitative Vegetation Ecology, Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100093, China)

(2 Department of Global Ecology, Carnegie Institution of Washington, Stanford, CA 94305, USA)

Abstract Stable isotopes are used as both natural integrators and tracers of complicated biological, ecological and biogeochemical processes, and their responses to environmental changes at different spatial and temporal scales. In this article, the application of stable isotopes and the Keeling plot approach to carbon and water exchange studies of terrestrial ecosystems were reviewed. We focused mainly on the current applications and potential development of stable isotope techniques and the Keeling plot approach in conjunction with concentration and flux measurements of CO₂ and water in terrestrial ecosystems. For these applications it is critical to know the isotopic identities of specific ecosystem components, such as the isotopic compositions of CO₂, organic matter, liquid water, and water vapor, as well as the associated isotopic fractionations, in the soil-plant-atmosphere continuum. Based on the principle of mass conservation, the Keeling plot approach combines measurements of stable isotope ratios and concentrations of CO₂, water or other trace gases, and allows the identification of the contributions of various ecosystems, or ecosystem components, to the net exchange fluxes between the terrestrial biosphere and atmosphere, and the estimation of net ecosystem isotopic discrimination and disequilibrium effect. Net ecosystem carbon fluxes can be partitioned into C uptake during photosynthesis and C release during respiration or evapotranspiration into leaf transpiration and soil evaporation by the Keeling plot technique. This approach also allows partitioning urban CO₂ sources into gasoline combustion, natural gas combustion and biogenic respiration. Recent modifications of the Keeling plot approach permit examination of CO₂ recycling in forest ecosystems. At the global scale, we can estimate relative contributions of terrestrial and ocean ecosystems to the global carbon cycle by combining stable isotope techniques, the Keeling plot approach and terrestrial ecosystem models. However, applications of stable isotope techniques and the Keeling plot ap-

收稿日期: 2004-07-05 接受日期: 2004-12-21

基金项目: 中国科学院“百人计划”资助项目(林光辉)和知识创新工程重要方向课题(KSCX2-SW-109)

* 通讯作者 Author for correspondence E-mail: ghlin@ibcas.ac.cn/glin@globalecology.stanford.edu

proach to ecological research are sometimes constrained by the heterogeneity of terrestrial ecosystems. In addition, selection of suitable isotopic sampling protocols is another factor that we should consider in its application. Nevertheless, with new improvements in analytic protocols in the near future, stable isotope techniques and the Keeling plot approach will become one of the most effective techniques for understanding carbon and water relationships in terrestrial ecosystems.

Key words Stable isotopes, Keeling plot approach, Flux partitioning, CO₂ recycling

陆地生态系统碳/水交换显著影响着大气 CO₂ 浓度变化和全球水分循环。随着全球变化趋势的日趋明显,陆地生态系统在碳素的吸收、转移、贮存和释放过程中以及区域乃至全球水分循环过程中所起的作用越来越受到人们的关注(Ciais *et al.*, 1995; Francey *et al.*, 1995; Conway *et al.*, 1994; Lin *et al.*, 1999)。利用微气象法,人们已经能够测定生态系统 CO₂ 或 H₂O 通量,但是不能精确量化不同生态过程(碳通量中的光合作用和呼吸;蒸散通量中的蒸腾和蒸发)对碳、水通量变化的相对贡献(Baldocchi *et al.*, 1988, 1996)。稳定性同位素(Stable isotopes)贯穿于生态系统复杂的生物、物理、化学过程中,能够在时间和空间尺度上整合反映生物生理生态过程对环境条件变化的响应,并逐渐成为人们深入了解生态系统对环境变化响应的重要工具(Ehleringer, 1993; Yakir & Sternberg, 2000; Dawson *et al.*, 2002; Ehleringer *et al.*, 2002)。

Keeling 于 1958 年开始测量北美太平洋沿岸多个生态系统大气稳定性同位素(C 和 O 同位素)与大气 CO₂ 摩尔浓度,并发现碳同位素变化与大气 CO₂ 摩尔浓度倒数之间存在有线性关系,并构建了二者之间的响应方程,即所谓的 Keeling 曲线(Keeling plot)(Keeling, 1958, 1961):

$$\delta^{13}\text{C} = I(^{13}\text{C}) + M(1/\mu\text{CO}_2) \quad (1)$$

其中, $\delta^{13}\text{C}$ 、 $I(^{13}\text{C})$ 、 M 、 μCO_2 分别表示大气 CO₂ 的¹³C 同位素组成、添加源的¹³C 同位素组成、响应系数和大气 CO₂ 浓度。

Keeling 曲线以生物学过程前后的物质平衡原理为基础,将稳定性同位素含量测定与物质(CO₂ 或 H₂O)浓度测定相结合,利用植被不同高度样点之间同位素组成和 CO₂ 或水浓度之间的差异,构建同位素组成与 CO₂ 或水蒸气浓度倒数之间的线性关系,该直线的截距即为生态系统呼吸释放 CO₂ 或水分蒸散的同位素组成(Keeling, 1958, 1961; Yakir & Sternberg, 2000)。Keeling 曲线法与微气象法结合,能够区分光合和呼吸对整个生态系统 C 通量的贡献,以及蒸腾和蒸发占生态系统蒸散的比例(Lloyd *et al.*,

1996; Yakir & Wang, 1996; Moreira *et al.*, 1997; Bowling *et al.*, 1999a, 1999b, 2001; Ferretti *et al.*, 2003; Yepez *et al.*, 2003; Scott *et al.*, 2003; Williams *et al.*, 2004)。利用 Keeling 曲线法求得的生态系统呼吸释放 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值($\delta^{13}\text{C}_R$),能够将叶片尺度的同位素判别外推到生态系统尺度,通过生态系统判别(Δ_e),结合全球植被模型,则能够确定不同植被类型在全球碳循环中的源-汇关系(Buchmann *et al.*, 1998; Pataki *et al.*, 2003a)。

作为一种重要的生态学研究手段,稳定性同位素技术在生态学研究的许多领域得到广泛应用。近年来,关于稳定性同位素在生态学不同研究领域内和不同研究尺度上的应用,发表了一些综述性论文,例如 Ehleringer 等(2000)以及 Staddon(2004)分别就碳同位素在地下碳循环及土壤生态学研究过程中所起的作用进行了总结和阐述;陈世莘等(2002)综述了稳定性碳同位素在光合途径判别、水分利用效率确定以及生态系统乃至全球碳平衡中的应用;Flanagan 和 Ehleringer(1998)以及 Yakir 和 Sternberg(2000)总结了稳定性同位素在生态系统气体交换研究中的应用,并阐明了稳定性同位素技术使用存在的问题和未来的研究方向;Dawson 等(2002)从物质循环角度对碳、氢、氧和氮同位素在不同尺度植物生态学研究过程中的应用进行了概要的阐述。王建柱等(2004)还综述了稳定同位素技术在陆地生态系统动-植物关系研究中的应用。随着陆地生态系统碳/水交换研究的不断深入,稳定性同位素技术和 Keeling 曲线法已成为进一步揭示生态系统碳/水交换对环境条件变化响应的重要手段。本文在简要介绍稳定性同位素有关术语及 Keeling 曲线法的由来后,着重介绍稳定性同位素技术和 Keeling 曲线法在陆地生态系统碳/水交换研究中的应用。

1 CO₂ 与 H₂O 的稳定性同位素特征

1.1 CO₂ 中的碳、氧同位素比率

大气 CO₂ 中¹³C 同位素比率主要取决于光合判别和呼吸释放 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,以及这些过程与大气的湍流混合程度(Sternberg, 1989; Lloyd *et al.*,

1996)。光合判别指的是不同光合途径植物(C_3 、 C_4 和 CAM)因光合羧化酶(RuBP 羧化酶和 PEP 羧化酶)和羧化的时空上的差异对 ^{13}C 有不同的识别和排斥,导致了不同光合途径植物具有显著不同的 $\delta^{13}C$ 值(O'Leary, 1981; Farquhar & Sharkey, 1982)。 C_3 植物光合作用过程中, RuBP 羧化酶对 $^{13}CO_2$ 有较强的排斥作用,导致叶片 $\delta^{13}C$ 值($-20\text{‰} \sim -35\text{‰}$)小于 C_4 植物($-11\text{‰} \sim -15\text{‰}$)。CAM 植物 $\delta^{13}C$ 值则介于二者之间(Farquhar *et al.*, 1989; Griffiths, 1992)。Lin 和 Ehleringer(1997)研究发现,线粒体呼吸过程中几乎不发生同位素分馏。因此,呼吸 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值取决于植物和土壤有机碳的平均同位素组成(Rochette & Flanagan, 1997; Rochette *et al.*, 1999; Lin *et al.*, 1999)。以 C_3 植物为主的热带和温带森林生态系统呼吸释放 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 较低,而以 C_4 植物为主的稀树草原和温带草原其呼吸释放 CO_2 则具有相对较高的 $\delta^{13}C$ 值(Farquhar *et al.*, 1989)。然而,最近 Duranceau 等(1999)和 Ghashghaie 等(2001)的研究结论认为,植物叶片呼吸过程可能存在同位素分馏。无论叶片年龄和相对含水量如何变化,暗呼吸释放 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值始终比蔗糖高。不同光合途径植被在演替过程中,土壤有机碳在很长时间内保留原有植被的同位素特征,从而导致土壤呼吸释放 CO_2 同位素组成与取样时期植被同位素组成的显著差异,这种现象被称为同位素失衡(Isotopic disequilibrium)(Buchmann & Ehleringer, 1998)。大量化石燃料燃烧释放的贫 ^{13}C 的 CO_2 ,导致大气和植物C同位素组成的显著变化(Trailer *et al.*, 1996),进而形成现存植被与来自早期植被的土壤有机碳的平均 $\delta^{13}C$ 值之间有一定的差异(Enting *et al.*, 1995)。

在时间和空间梯度上,生态系统不同成份之间 ^{13}C 同位素组成存在明显的差异。热带雨林植物同位素特征在垂直剖面上存在很大的异质性,冠层上部植物组织 $\delta^{13}C$ 值介于 -28‰ 和 -26‰ 之间,而冠层底部植物组织 $\delta^{13}C$ 值明显减小(介于 -36‰ 与 -32‰ 之间)(Stenberg, 1989)。以 C_3 植物为主的生态系统,冠层内部和边界层大气 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值高于以 C_4 植物为主的生态系统。因强烈的光合判别作用和相对较弱的湍流混合,在热带雨林和农田生态系统内部或其边界层内, CO_2 的C同位素比率可能高于大气 CO_2 的C同位素比率(Yakir & Wang, 1996; Buchmann & Ehleringer, 1998)。光合判别受日变化和季节变化影响,生态系统中光合作用的同位素特征

也同样存在日变化和季节变化(Quay *et al.*, 1989)。

大气 CO_2 中O同位素组成主要受叶水和土壤水O同位素组成的影响(Farquhar *et al.*, 1993; Tans, 1998)。 C_3 植物光合作用过程中,扩散进入叶片的 CO_2 并非全部被固定下来,2/3的 CO_2 在碳酸酐酶(CA)的催化作用下,经过与叶水的同位素平衡反应后重新扩散回大气。叶水因蒸腾作用而富集 ^{18}O ,因而经过叶片同位素平衡反应之后的 CO_2 ,其 ^{18}O 含量明显升高。有些植物的碳酸酐酶活性不全,造成 CO_2 与叶水的同位素平衡反应不彻底,经过叶片的 CO_2 之 ^{18}O 含量比预测的低(Gillon & Yakir, 2000, 2001)。叶片呼吸释放 CO_2 的O同位素组成除了受叶绿体(C_3 植物)或叶肉(C_4 植物)内水分O同位素比率、叶温(影响 CO_2-H_2O 交换反应平衡分馏因子)和 CO_2 从叶片内部向大气扩散的分馏作用影响之外,还受扩散分馏以及与土壤和植物组织中水的同位素平衡反应所影响(Farquhar *et al.*, 1989, 1993)。 CO_2 从土壤向大气扩散的判别因子约为8.8,但该值因呼吸释放 CO_2 量、 CO_2 与 H_2O 之间的平衡程度、 CO_2 向大气的扩散程度和大气 CO_2 向土壤扩散程度的不同而有一定程度的变异。由于植物水和土壤水O同位素组成变异程度较大,因此冠层内呼吸产生 CO_2 的O同位素组成不如C同位素组成均衡(Farquhar *et al.*, 1993; Flanagan & Varney, 1995)。

1.2 H_2O 的同位素组成

植物蒸腾与土壤蒸发能够显著影响大气水蒸气H和O同位素组成,从而使土壤水、植物水和大气水蒸气之间,以及三者之间的水分通量具有不同的同位素特征(Gat, 1996)。Craig 和 Gordon(1965)最先描述了水蒸气同位素组成与表面水体同位素组成之间的关系。相对蒸发水体而言,水蒸气呈同位素贫化趋势。土壤水蒸发过程与水体蒸发过程基本类似。大量实验证明 Craig-Gordon 模型预测值与实测数据的一致性很高(Allison & Leaney, 1982; Barnes & Allison, 1988; Mathieu & Bariac, 1996)。土壤水随着深度的不断增加,重同位素含量逐渐增加,通常在0.1~0.5 m处达到最大值,即形成所谓的蒸发面(Evaporation front)(Barnes & Allison, 1988)。

植物叶片蒸发通量与其水分含量之间比率相对较高,叶片通常处在同位素稳定状态(Isotopic steady state),即输入叶片的水和通过叶片蒸发的水具有相同的同位素比率。当叶片处于同位素稳定状态时,蒸腾水蒸气的同位素组成与植物利用的土壤水的同

位素组成一致(Dawson & Ehleringer, 1993; Wang & Yakir, 1995)。这就导致了经过高度分馏的土壤蒸发水与没有分馏的植物冠层蒸腾产生水蒸汽之间具有明显的同位素组成差异。二者之间同位素组成差异是利用同位素方法将生态系统蒸散通量区分为土壤蒸发通量和植物蒸腾通量的基础(Moreira *et al.*, 1997)。当然, 尽管当叶片处于同位素稳定状态时, 通过叶片蒸腾的水分没有发生分馏, 但土壤深度剖面变化、茎水富集和季节变化还是会显著影响叶片蒸腾水的同位素组成(Dawson & Ehleringer, 1993; Dawson & Pate, 1996)。

2 Keeling 曲线法

Keeling 曲线的基础是生物学过程前后的物质平衡, 即群落冠层或相临边界层气体浓度是大气本底浓度与增加源的气体浓度之和, 这种关系可以用公式(2)来表示(以 CO₂ 为例)。

$$C_a = C_b + C_s \quad (2)$$

其中: C_a , C_b 和 C_s 分别表示生态系统中大气的 CO₂ 浓度、CO₂ 浓度的本底值和源添加的 CO₂ 浓度。公式(1)不仅适用于 CO₂, 也适用于生态系统其它气体, 如水蒸汽或甲烷(Pataki *et al.*, 2003a)。将公式(2)的各项组分分别乘以各自的 CO₂ 同位素比率($\delta^{13}C$), 就能够得到稳定性同位素¹³C 的质量平衡方程公式(3)。

$$\delta^{13}C_a \times C_a = \delta^{13}C_b \times C_b + \delta^{13}C_s \times C_s \quad (3)$$

其中 $\delta^{13}C_a$, $\delta^{13}C_b$ 和 $\delta^{13}C_s$ 分别表示 3 个部分的同位素比率。将公式(1)和公式(2)合并之后, 我们就可以得到公式(4)

$$\delta^{13}C_a = C_b(\delta^{13}C_b - \delta^{13}C_s)(1/C_a) + \delta^{13}C_s \quad (4)$$

其中 $\delta^{13}C_s$ 是生态系统中, 自养呼吸和异养呼吸释放 CO₂ 的整合同位素比率。由此可见, $\delta^{13}C_a$ vs $1/C_a$ 的直线在 y 轴的截距即为 $\delta^{13}C_s$ 。

在冠层尺度, Keeling 曲线截距表示植被和土壤呼吸释放 CO₂ 的 $\delta^{13}C$ 在空间上的整合。同时, 它也表示植被和土壤不同年龄 C 库(周转时间和 $\delta^{13}C$ 值不同)在时间上的一种整合(Dawson *et al.*, 2002)。Keeling 曲线法经过不断的修改和完善, 广泛应用于森林生态系统(Sternberg *et al.*, 1989; Buchmann *et al.*, 1997a, 1997b; Flanagan *et al.*, 1996; Bowling *et al.*, 2001)、农田生态系统(Buchmann & Ehleringer, 1998)和草地生态系统(Ometto *et al.*, 2002)C 通量研究, 以及植物蒸腾和土壤蒸发对生态系统蒸散的贡

献(Harwood *et al.*, 1999; Moreira *et al.*, 1997; Yopez *et al.*, 2003; Williams *et al.*, 2004)。

应用 Keeling 曲线法时有两个基本假设, 首先假设该模型为两部分气体的简单混合模型(源气体和本底气体的混合), 其次假设观察过程中两部分气体的同位素比率不发生显著变化。在野外条件下, 两种假设同时成立的情况很少, 因此在实际运用该方法时, 在时间和空间的选择上一定要慎重(Pataki *et al.*, 2003a)。

3 Keeling 曲线法在生态系统碳循环研究中的应用

3.1 生态系统呼吸释放 CO₂ 的同位素组成及生态系统判别

通过 Keeling 曲线法测得的生态系统呼吸释放 CO₂ 的碳同位素组成($\delta^{13}C_R$)能够反映出所有植物物种土壤根系和微生物呼吸释放 CO₂ 的¹³C 同位素组成。在时间尺度上, 生态系统呼吸所表示的不仅仅局限在一个生长季内, 它是一个生态系统内不同年龄碳分解释放的整合(Bird *et al.*, 1996; Kaplan *et al.*, 2002)。在空间尺度上, 生态系统呼吸可以表示多尺度(斑块、生态系统和区域)水平碳通量(Flanagan & Ehleringer, 1998)。Pataki 等(2003a)对多个样点的研究表明, 仅由 C₃ 植物构成的生态系统, 其 $\delta^{13}C_R$ 的平均值为 $-26.2\% \pm 0.2\%$, 变化范围为 -19.0% 到 -32.6% 。不同生物群系之间, $\delta^{13}C_R$ 存在显著差异, 但二者之间似乎没有清晰明了的规律, 温带阔叶林 $\delta^{13}C_R$ 最高, 热带雨林 $\delta^{13}C_R$ 值最低(Pataki *et al.*, 2003a)。这主要是因为 $\delta^{13}C_R$ 不仅受植物光合判别的影响, 还受土壤呼吸及纬度差异导致的环境条件变化影响。例如水分有效性的降低, 可能导致光合速率不变的情况下, 植物叶片气孔的暂时关闭, 进而导致有机物质的同位素富集和 $\delta^{13}C_R$ 的增大。Pataki 等(2003a)的研究结果表明, 随着年平均降雨量(从 230 增至 2 250 mm)的增加, $\delta^{13}C_R$ 逐渐减小, 88% 的 $\delta^{13}C_R$ 空间变异是由年平均降雨量的差异造成的。Ometto 等(2002)对热带常绿林的研究结果表明, 受降水季节变化的影响, $\delta^{13}C_R$ 存在明显的季节变化。生态系统呼吸释放 CO₂ 的 O 同位素组成($\delta^{18}O_R$)也存在明显的时空变化。Bowling 等(2003a)沿一个降水梯度(年降水从 227 到 2 760 mm)的研究结果表明, 受降水 O 同位素组成和蒸发的影响, $\delta^{18}O_R$ 存在很大变异(24.2% ~ 35.3%)。

此外,降水以及土壤蒸发和叶片蒸腾富集也导致了 $\delta^{18}\text{O}_R$ 在时间尺度上的变化(Flanagan *et al.*, 1999; Bowling *et al.*, 2003b; McDowell *et al.*, 2004)。

陆地生物圈是由众多形态、结构和功能各异的生态系统构成的,不同生态系统由于物种组成、垂直剖面结构和土壤有机物质的不同,其生态系统 C 同位素判别(Δ_e)之间存在显著差异。Lloyd 和 Farquhar (1994)利用优势种植物的生态生理指标(气孔对叶片到大气蒸气压差值摩尔分数变异的响应)及气候因子(温度、降水和相对湿度)来计算整个冠层的同位素判别(Δ_A)。这个模型为自下而上(Bottom-up)的生态系统研究方法提供了理论基础,但 Δ_A 仅能反映少数优势种的同位素判别,且在时间尺度上仅仅是一个生长季的生态系统生理过程整合。Buchmann 等(1998)将叶片尺度同位素判别(Δ_{leaf})公式(5)外推到生态系统尺度上,从而可以利用呼吸 CO_2 同位素组成计算生态系统同位素判别(Δ_e)公式(6)。

$$\Delta_{\text{leaf}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{air}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{leaf}}) / (1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{leaf}}) \quad (5)$$

$$\Delta_e = (\delta^{13}\text{C}_{\text{trop}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{resp}}) / (1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{resp}}) \quad (6)$$

其中, Δ_{leaf} 和 Δ_e 分别表示叶片和生态系统的 C 同位素判别; $\delta^{13}\text{C}_{\text{air}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{leaf}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{trop}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{resp}}$ 分别表示大气、植物叶片、对流层和生态系统呼吸的 CO_2 同位素比率。 Δ_e 受降水、水分有效性、蒸气压亏缺、林龄和物种组成的影响,具有很大的时间和空间变异性(Bowling *et al.*, 2002; Fessenden & Ehleringer, 2002; Buchmann *et al.*, 1997b)。这些因子既影响冠层判别又影响叶片和根系呼吸的大小,同时也影响利用根系渗出物的根际微生物呼吸(Lloyd *et al.*, 1996; Bowling *et al.*, 2001; Buchmann *et al.*, 1998)。Buchmann 和 Kaplan(2001)对 26 个研究样点的数据分析结果表明, Δ_e 随着年均温度的升高而降低,随着年均降水的增大而增大。Buchmann 等(1998)对不同生态系统 Δ_e 分析结果表明,北方森林生态系统(包括常绿和落叶)与温带森林之间 Δ_e 差异不大,二者平均值分别为 18.2‰ 和 18.0‰,而热带雨林 Δ_e 变化范围较窄(19.5‰ ~ 21.1‰),平均为 20.4‰。生态系统呼吸 $\delta^{13}\text{C}$ 变化主要受新固定 CO_2 的影响,因此 Δ_e 可以用来估测生态系统对最近环境变化的整合响应(Pataki *et al.*, 2003a; Bowling *et al.*, 2002)。

3.2 森林生态系统内的 CO_2 再循环

生态系统呼吸释放的 CO_2 并非完全能与外界大气进行湍流混合,其中一部分气体被植物重新吸收

利用,这就导致了生态系统内部的 CO_2 再循环(CO_2 recycling)。Sternberg(1989)通过对 Keeling 公式做了一定程度的修改,将再循环指数(f_s)定义为重新固定的呼吸释放 CO_2 与生态系统呼吸通量的比值。将 CO_2 再循环考虑在内的 Keeling 公式如下:

$$\delta_F = \{(\delta_a - \delta_R) [\text{CO}_2]_a (1 - f_s) + [\text{CO}_2]_F\} + \delta_R + f_s \Delta \quad (7)$$

其中, δ_F 、 δ_a 和 δ_R 分别表示环境、大气和呼吸释放 CO_2 的同位素组成; $[\text{CO}_2]_a$ 和 $[\text{CO}_2]_F$ 分别表示对流层和周围环境 CO_2 浓度; Δ 表示光合过程对 ^{13}C 的判别。当没有发生再循环时($f_s = 0$),则公式(6)就变成最基本的 Keeling 公式。Lloyd 等(1996)则通过微气象通量测量提出了不同的再循环指数(F_L),即重新固定 CO_2 量与整个 CO_2 同化量的比值。两个再循环指数的最大区别就是对 $[\text{CO}_2]_a$ 和 δ_a 的定义不同,Lloyd 等认为,冠层边界层(CBL)和对流层之间 CO_2 浓度和同位素组成存在显著差异,实际进入冠层的气体浓度和同位素组成应以 CBL 为准。Sternberg 则认为,对流层与 CBL 之间同位素组成和浓度差异是由呼吸、湍流混合和光合等过程造成的,因此,对流层 CO_2 浓度和同位素组成应该是该混合模型真正的最终组分。Lloyd 等(1996)对亚马逊热带雨林和西伯利亚针叶林的研究结果表明,两种森林的再循环指数分别为不到 0.01 和 0.004,这一数值远远小于 Sternberg(1989)对巴拿马热带雨林的研究结果(0.09)。我们认为这两种再循环指数表现了相似的生态学现象,只是在表示方式上有所不同而已。

3.3 生态系统碳通量研究

利用微气象法,人们已经能够测得冠层与大气之间 CO_2 或水交换的净通量(Baldocchi *et al.*, 1988)。但是,微气象法无法确定不同的生态过程对净通量的影响和贡献。土壤呼吸 CO_2 释放的增加和光合吸收 CO_2 的减少都可能导致冠层 CO_2 净吸收的减少。Keeling 曲线法与同位素测量及冠层尺度通量测量相结合,能够将冠层 CO_2 或水的净通量区分为不同组分通量。以冠层与大气 CO_2 交换为例,假设 F_N 为净通量, F_1 和 F_2 是两个初级通量组分(如光合 CO_2 吸收和土壤呼吸 CO_2 释放),三者的同位素组成分别为 δ_N 、 δ_1 和 δ_2 。根据同位素质量平衡法,

$$F_N \delta_N = F_1 \delta_1 + F_2 \delta_2 \quad (8)$$

能够推导出通量 F_1 和 F_2 的计算公式:

$$F_1 = F_N (\delta_N - \delta_2) / (\delta_1 - \delta_2); F_2 = F_N (\delta_1 - \delta_N) / (\delta_1 - \delta_2) \quad (9)$$

F_N 可以通过微气象法测得, δ_N 可以通过 Keeling 曲线计算, δ_1 和 δ_2 可以分别通过土壤和植物样品测得。到目前为止, 这种方法的应用在一定程度上受到取样及分析技术和仪器的限制。CO₂ 中 C 和 O 同位素组成测量能够精确到 $\pm 0.3\text{‰}$ (Troiler *et al.*, 1996), 观测到的冠层边界层¹³C 和¹⁸O 同位素组成梯度通常为 $0.3\text{‰} \cdot \text{m}^{-1}$ 或 $(0.02\text{‰} \sim 0.1\text{‰}) \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{CO}_2$ (Yakir & Wang, 1996; Buchmann & Ehleringer, 1998; Harwood *et al.*, 1998), 只有在高光合速率群落冠层或者在非理想状态下才能够产生较大的同位素梯度。Yakir 和 Wang (1996) 采用这种方法, 成功的将农田生态系统 CO₂ 净交换区分为光合同化和呼吸释放, 并量化了光合吸收减少(56%) 和呼吸减少(71%) 对生长季晚期麦田生态系统 CO₂ 净吸收变化(从 44.2 到 20.6 $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) 的相对贡献。利用浓度梯度-同位素法来区分生态系统净通量至少需要两个假设, 首先假设两个通量组分来自同一位置(即忽略了来自土壤和来自冠层的高度差异), 其次假设背景大气(通常取自上风向或冠层边界层之上)同位素组成在浓度-同位素梯度上是均一的(Yakir & Sternberg, 2000)。

Bowling 等 (1999a) 利用气瓶取样 (Flask sampling), 通过实验室同位素分析和 Keeling 曲线法估计 δ_N 值, 并进一步将同位素组成与传统的涡度相关公式相结合, 从而能够计算¹³C 和¹⁸O 的通量。

$$F_{13}(\text{or } F_{18}) = \frac{\rho \omega [c(mc + b)]}{\rho \omega [c(mc + b)]} \quad (10)$$

其中, ρ 为干燥空气的密度; ω 为垂直风速组分; c 为干燥空气化学要素混合比率或摩尔分压, 可以通过涡度相关系统计算得到, 常数 m 和 b 则可以利用与涡度相关测量同时进行的取样-同位素分析法所获得的 δ 与 c 之间的相关关系获得。Bowling 等 (1999b) 强调了利用这种取样法获得的 Keeling 关系与涡度相关取样之间的差异, 他们将同位素测量与条件取样技术 (Conditional sampling technique) 相结合, 通过直接测量¹³C 或¹⁸O 通量来独立验证公式 (10) 的有效性, 但未得出确切的结论, 需要进一步更深入的研究。尽管如此, 随着技术手段和分析方法的不断进步, 稳定性同位素分析与涡度相关技术相结合, 将能够更精确的区分光合吸收和呼吸释放通量对生态系统 CO₂ 净通量的贡献 (Bowling *et al.*, 2003c)。

生态系统通量组分之间同位素组成的显著差异是利用 Keeling 曲线结合微气象法区分组分通量的

先决条件。当土壤呼吸释放和植物光合吸收 CO₂ 之间¹³C 差异较小时, 我们还可以利用¹⁸O 来研究生态系统的气体交换过程。叶水的大量蒸腾造成其¹⁸O 的富集, 从而导致与叶水和土壤水进行同位素交换之后的 CO₂ 具有不同的¹⁸O 同位素组成。Nakazawa 等 (1997) 研究发现, 对流层内取样梯度上, ¹⁸O/CO₂ 约为¹³C/CO₂ 的二倍。Troiler 等 (1996) 观察到大气 CO₂ 中同样的¹⁸O 和¹³C 存在同样程度的季节变化幅度。Lloyd 等 (1996) 利用质量平衡法估测光合气体交换判别、呼吸 CO₂ 同位素比率和湍流混合对冠层 CO₂ 的 O 同位素比率影响。以同位素效应作为权重, 3 个主要通量对大气 CO₂ 中 O 同位素组成的影响可以表示如下:

$$M_i [\text{CO}_2]_i (d\delta^{18}\text{O}_i/d_i) = A\Delta C^{18}\text{O}^{16}\text{O} + R(\delta^{18}\text{O}_R - \delta^{18}\text{O}_i) + F_{oi}(\delta^{18}\text{O}_o - \delta^{18}\text{O}_i) \quad (11)$$

其中, M_i 为森林冠层内空气的摩尔密度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$); $[\text{CO}_2]_i$ 为冠层平均 CO₂ 浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$); $\delta^{18}\text{O}_i$ 为冠层 CO₂ 平均 O 同位素比率 (‰); A 为净 CO₂ 同化速率 ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$); $\Delta C^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 为光合气体交换对¹⁸O/¹⁶O 的判别 (‰); R 为植物和土壤的呼吸速率 ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$); $\delta^{18}\text{O}_R$ 为植物与土壤呼吸 CO₂ 的 O 同位素组成 (‰); F_{oi} 为由大气向冠层的单向 CO₂ 湍流混合通量 ($\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$); $\delta^{18}\text{O}_o$ 为大气 CO₂ 平均 O 同位素比率 (‰)。Flanagan 等 (1997) 将森林生态系统 CO₂ 的微气象测量与 O 同位素组成分析相结合, 结果表明, 白天光合 CO₂ 交换显著促进了冠层 CO₂ 的 O 同位素富集, 夜晚呼吸释放 CO₂ 通常导致冠层 CO₂ 中 O 同位素的贫化。将同位素效应与响应过程 CO₂ 通量相结合, 他们发现在南部加拿大短叶松 (*Pinus banksiana*) 样地, 尽管 7 月和 9 月的 $\Delta C^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 值相近, 但由于水分条件的限制, 9 月光合气体交换判别显著降低。Bowling 等 (2003b) 则利用 $\delta^{18}\text{O}_R$ 区分俄勒冈州森林生态系统夜晚呼吸组分, 结果表明土壤呼吸对总生态系统呼吸通量贡献为 $80\% \pm 12\%$ 。

3.4 城市生态系统碳循环

Keeling 曲线法与稳定性同位素技术不仅能够区分自然生态系统中不同组分对碳通量的贡献, 而且还能够用于研究城市生态系统中生物和人类活动对大气 CO₂ 浓度变化的影响和贡献 (Takahashi *et al.*, 2002)。Pataki 等 (2003b) 对美国盐湖城的研究结果表明, 利用夜晚和交通高峰时期 (冬季) 数据, 通过 Keeling 曲线法求得的 $\delta^{13}\text{C}_s$ 存在明显季节变化, 春

季和夏季明显高于冬季; $\delta^{18}\text{O}_s$ 在冬季变化较小, 春秋较高, 夏季相对较低。 ^{13}C 和 ^{18}O 同位素质量平衡法计算结果表明, 人类活动(汽油和天然气燃烧)和生物过程对夜晚城市 CO_2 浓度变化的影响存在明显的季节变化。汽油燃烧对大气 CO_2 浓度变化贡献较为恒定, 冬季天然气燃烧以及春季和夏季的生物呼吸对不同季节大气 CO_2 浓度变化影响较大。目前为止, 该方法还存在一定程度的不确定性, 进一步量化城市生态系统地上植被和土壤呼吸对整个呼吸释放 CO_2 的贡献并测量叶片水、茎水和土壤水同位素组成将有助于验证通过模型计算的 $\delta^{13}\text{C}_R$ 和 $\delta^{18}\text{O}_R$ 。自下而上的燃料消耗统计将有助于验证同位素质量平衡法的计算结果的可靠性以及该方法是否能在区域或全球尺度上反映出化石燃料燃烧释放 CO_2 同位素组成在时间和空间上的变化(Kuc & Zimnoch, 1998; Pataki *et al.*, 2003b)。由于石油资源的日益枯竭以及对大气 CO_2 升高所带来效应的高度关注, 未来城市能源结构势必出现巨大变化, Keeling 曲线法与稳定性同位素技术的应用将有助于了解城市不同化石能源利用的动态变化。

4 Keeling 曲线法在生态系统水循环研究中的应用

在生态系统水分循环研究中, Keeling 曲线法的另一个重要用途是区分植物蒸腾(Transpiration)和土壤蒸发(Evaporation)对整个生态系统蒸散(Evapotranspiration)的贡献(Brunel *et al.*, 1992; Yakir & Wang, 1996; Moreira *et al.*, 1997; Harwood *et al.*, 1999; Yepez *et al.*, 2003; Williams *et al.*, 2004)。采用 Keeling 曲线法时, 除需要假设水蒸气与大气湍流混合之外, 还需假设该生态系统没有其它的水蒸气散失或来源。Yakir 和 Wang(1996)、Moreira 等(1997)及 Harwood 等(1999)分别在麦田、亚马逊森林和欧洲橡树林利用高度梯度上稳定性同位素组成与水蒸气浓度倒数来确定蒸腾和蒸发对蒸散的贡献, 实验结果表明, 蒸散水蒸气 $\delta^{18}\text{O}$ 值与植物茎水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值非常接近, 即大部分的蒸散来自于植物的蒸腾。Moreira 等(1997)利用不同源水蒸气同位素组成差异以及通过 Keeling 曲线计算所得蒸散水蒸气同位素组成, 进一步确定植物蒸腾对蒸散贡献的百分比:

$$F_T(\%) = (\delta_{ET} - \delta_E) / (\delta_T - \delta_E) \quad (12)$$

其中, $F_T(\%)$ 表示蒸腾对蒸散通量贡献的百分数; δ_{ET} 、 δ_E 和 δ_T 分别表示蒸散、蒸腾和蒸发水蒸气的

同位素组成, δ_{ET} 可以利用 Keeling 曲线计算; δ_T 可以通过 Craig-Gordon 公式计算。研究结果表明, 在亚马逊盆地森林, 植物蒸腾对整个蒸散通量的贡献为 76% ~ 100% (Moreira *et al.*, 1997)。Wang 和 Yakir (1995) 在麦田生态系统的研究结果表明, 96% ~ 98% 的蒸散来自于植物的蒸腾。以上研究中, 均假设植物处于同位素稳定状态, 即植物蒸腾水蒸气同位素组成与茎水同位素组成相同。叶尺度(Wang & Yakir, 1995)和冠层尺度(Harwood *et al.*, 1998)研究结果表明, 稳定状态假设只是一个近似值, 蒸腾水蒸气 $\delta^{18}\text{O}$ 值在早晨比茎水 $\delta^{18}\text{O}$ 值低, 而在下午则比茎水 $\delta^{18}\text{O}$ 值高。因此, Harwood 等(1998)建议直接测量蒸腾水蒸气同位素组成, 以减小稳定状态假设所带来的误差。

最近, Yepez 等(2003)还利用 Keeling 曲线法区分半干旱稀树草原林地上层林冠蒸发(以牧豆树(*Prosopis velutina*)为主)、林下冠层蒸发(以鼠尾粟(*Sporobolus wrightii*)为主)及地表的蒸散。该生态系统乔木层和草本层之间层次分明, 在湍流混合较弱的情况下, 利用 Keeling 曲线在接近地表层(0.1 ~ 1 m)所测得的水蒸气同位素组成(δ_D 或 $\delta^{18}\text{O}$)能够反映土壤蒸发和底层草本植物蒸发通量整合, 而整个冠层剖面(3 ~ 14 m)所做的 Keeling 曲线则能够反映整个冠层蒸腾和土壤蒸发对生态系统蒸散的贡献。利用 Keeling 曲线和公式(9), Yepez 等(2003)测量并计算得到 60% 的生态系统蒸散来自灌木的蒸腾, 22% 来自草本蒸腾, 剩余的 18% 来自土壤蒸发。尽管利用 Keeling 曲线法的假设在野外条件下有时不能完全满足, 但是 Gat(1996)及 Wang 和 Yakir(2000)认为由此导致的同位素组成变异对于区分蒸散通量影响较小。

5 Keeling 曲线法在全球尺度碳循环研究中的应用

在全球尺度 CO_2 循环研究过程中, 同位素信号同样可以提供精确估算的方法。将 ^{13}C 同位素分析结合到全球碳循环模型中, 我们能够有效地将全球 CO_2 交换区分为陆地来源和海洋来源(Ciais *et al.*, 1995; Francey *et al.*, 1995)。而 ^{18}O 同位素分析则能够将陆地全球尺度 CO_2 交换通量区分为光合固定和呼吸释放。Francey 和 Tans(1987)、Farquhar 等(1993)及 Ciais 等(1997)的研究结论认为, 生物圈活动的 ^{18}O 特征在全球大气中能够清楚地观测到(如纬度梯度和季节变化), 并且全球尺度大气 CO_2 的 ^{18}O 质量平

衡与生态过程一致。全球尺度 $\text{CO}_2 \delta^{18}\text{O}$ 预算中, 整个生态系统判别是全球每年的整合值。

$$d\delta_a/dt = 1/C_a [F_{oa}(\delta_o - \delta_a) + \epsilon_w(F_{oa} - F_{ao}) + F_{ff}(\delta_{ff} - \delta_a) + F_{bb}(\delta_{bb} - \delta_a) + F_A(\delta_l - \delta_a + \epsilon_l) + F_{sa}(\delta_{eq} - \delta_a + \epsilon_{eff}) + F_l(\delta_{eq} - \delta_a)] \quad (13)$$

其中: C 表示浓度; F 表示通量; δ 表示同位素比率; A 表示净光合吸收。下标表示 CO_2 进入或离开的库: a 表示大气; o 表示海洋; ff 表示化石燃料; bb 表示燃烧生物量; l 表示叶片; s 表示土壤; eq 表示与土壤水平衡的土壤 CO_2 ; ϵ 表示库间通量的动态分馏 (Miller *et al.*, 1999)。土壤与叶片同位素通量对大气 ^{18}O 同位素比率的影响远远大于大气与海洋同位素交换通量及化石燃料燃烧对大气 $\delta^{18}\text{O}$ 的影响。精确测量和模拟土壤及叶片 ^{18}O 同位素比率, 并与净生态系统生产力估测相结合, 将能够更好地推测 F_{sa} 和 F_A (Yakir & Sternberg, 2000)。

Fung 等 (1997) 通过类似的同位素质量平衡方法, 利用 ^{13}C 区分陆地和海洋的 CO_2 交换通量。随着测量尺度的不断扩大, 生态系统异质性增大, 同位素特征的刻画变得越来越困难。Lloyd 和 Farquhar (1994) 将全球植被图、叶片尺度生理模型和全球范围内 Δ 对气候条件变化的响应结合起来, 推导出生物群区尺度的 ^{13}C 判别。Buchmann 和 Ehleringer (1998) 则认为, 整个生态系统判别 (Δ_e) 应当通过对流层 CO_2 浓度和同位素组成及整个生态系统呼吸同位素特征的比较和推导而得出, 整个生态系统呼吸同位素组成可以通过 Keeling 曲线获得。

6 利用 Keeling 曲线法的一些问题及其解决办法

Keeling 曲线法往往需要外推不同梯度上 C、O 或 H 同位素比率及 CO_2 或水的浓度倒数之间的比例关系, 从而获得生态系统呼吸释放 CO_2 或蒸散水分的同位素比率。因这种外推远远超过实际测量范围, 实际测量的微小误差可能导致外推结果的较大变异。因此, 在测量过程中, CO_2 或 H_2O 的变化范围应该足够大, 以便降低外推截距的不确定性。Pataki 等 (2003a) 的研究结果表明, 随着取样 CO_2 浓度差的增加, Keeling 曲线截距的标准误差逐渐降低, CO_2 变化范围大于 $75 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右时, $\delta^{13}\text{C}_R$ 的标准误差低于 1‰。因此, Pataki 等 (2003a) 建议 CO_2 变化范围应不低于 $75 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

利用 Keeling 曲线法研究生态系统呼吸同位素组成, 取样时间只能选择在夜间, 因为白天边界层活

动较为频繁, 边界层厚度变化过程中背景环境同位素信号也发生较大的变化。同时, 如果在测量过程中, 背景大气 $\delta^{13}\text{C}$ 发生变化, 则来自不同生态系统的空气水平对流也会影响 Keeling 混合线 (Pataki *et al.*, 2003a)。白天, 土壤呼吸释放的 CO_2 可能会被底层植被重新固定, 尤其是在热带雨林生态系统 (Sternberg, 1989; Lloyd *et al.*, 1996)。此外, 光合和呼吸通常处于同位素失衡状态 (Isotopic-dis-equilibrium), 即单位呼吸通量所导致的大气 CO_2 同位素比率变化与单位光合固定所导致的变化并不相等。因此, 将夜晚和白天的测量相结合, 将会导致 Keeling 截距的不确定性。Pataki 等 (2003a) 对 (Biosphere-atmosphere Stable Isotope Network, BASIN) 的数据分析表明, 白天测量结果与夜晚测量最多可相差高达 5‰。取样时间也是影响 Keeling 曲线截距有效性的的重要因素。以 O 同位素为例, 取样时间过长必然会导致水汽压亏缺 (VPD) 和温度的较大变化, 这与 Keeling 曲线法的基本假设相悖。Bowling 等 (2003a) 认为, Keeling 曲线法的取样时间不能超过 5 h。

不同梯度水平取样代表具有不同同位素特征的不同来源的碳或水与大气背景浓度的混合, 因此, 取样地点的选取及取样剖面的设置均会影响 Keeling 曲线的结果。量化取样剖面设置对 Keeling 曲线截距的影响已经引起越来越多学者的关注。在较大尺度上, 通常利用飞行器在混合较好的对流边界层取样。Lloyd 等 (2001) 发现, 在很小的 CO_2 浓度变化范围情况下, 对流边界层 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $1/\text{CO}_2$ 之间存在很好的相关性。

7 小结与展望

生源要素如碳、水、氮和氧等的稳定性同位素组成是生态系统生物过程、生态过程和生物地球化学过程的整合反映。尽管存在一些不确定性因素, 稳定性同位素技术与传统方法的结合将逐渐成为进一步揭示和解释生态学问题和现象的有效工具 (Yakir & Sternberg, 2000; Ehleringer *et al.*, 2002; Dawson *et al.*, 2002)。尤其是在全球变化背景下, Keeling 曲线法与已有生态系统模型相结合, 能够进一步确定陆地生态系统和海洋生态系统在整个碳循环过程中的源-汇关系 (Yakir & Wang, 1996; Ciais *et al.*, 1995), 而 Keeling 曲线法与微气象法相结合则能够进一步区分生态系统不同组分对碳-水通量的影响和贡献 (Flanagan *et al.*, 1997; Bowling *et al.*, 2001; Yakir & Wang, 1996; Wang & Yakir, 2000)。当然, 稳定性同

位素技术及其应用方法还存在一定程度的不确定性因素,例如生态系统不同组分对稳定性同位素的判别作用还需进一步确定。在大尺度条件下,利用 Keeling 曲线法的精确度也受测量地点、时间及高度设置的影响(Pataki *et al.*, 2003a)。这些因素对解释稳定性同位素数据及其反映的生态学过程均有显著影响,因此进一步研究不同生态系统同位素判别,并将研究尺度从生态系统水平外推到区域,乃至全球水平,并与区域或全球植被模型相结合是未来的研究重点(Bowling *et al.*, 2003c; Schauer *et al.*, 2003)。

参 考 文 献

- Allison GB, Leaney FW (1982). Estimation of isotopic parameters, using constant-feed pans. *Journal of Hydrology*, 55, 151 – 161.
- Baldocchi DD, Hicks BB, Meyers TP (1988). Measuring biosphere-atmosphere exchanges of biologically related gases with micrometeorological methods. *Ecology*, 69, 1331 – 1340.
- Baldocchi DD, Valentini R, Running S, Oechel W, Dahlman R (1996). Strategies for measuring and modeling carbon dioxide and water vapor fluxes over terrestrial ecosystems. *Global Change Biology*, 2, 159 – 168.
- Barnes CJ, Allison GB (1988). Tracing of water movement in the unsaturated zone using stable isotopes of hydrogen and oxygen. *Journal of Hydrology*, 100, 143 – 176.
- Bird ML, Chivas AR, Head J (1996). A latitudinal gradient in carbon turnover times in forest soils. *Nature*, 381, 143 – 146.
- Bowling DR, Baldocchi DD, Monson RK (1999a). Dynamics of isotopic exchange of carbon dioxide in a Tennessee deciduous forest. *Global Biogeochemical Cycles*, 13, 903 – 922.
- Bowling DR, Delany AC, Turnipseed AA, Baldocchi DD, Monson RK (1999b). Modification of the relaxed eddy accumulation technique to maximize measured scalar mixing ratio differences in updrafts and downdrafts. *Journal of Geophysical Research*, 104, 9121 – 9133.
- Bowling DR, Tans PP, Monson RK (2001). Partitioning net ecosystem carbon exchange with isotopic fluxes of CO₂. *Global Change Biology*, 7, 127 – 145.
- Bowling DR, McDowell NG, Bond BJ, Law BE, Ehleringer JR (2002). ¹³C content of ecosystem respiration is linked to precipitation and vapor pressure deficit. *Oecologia*, 131, 113 – 124.
- Bowling DR, McDowell NG, Welker JM, Bond BJ, Law BE, Ehleringer JR (2003a). Oxygen isotope content of CO₂ in nocturnal ecosystem respiration: 1. Observations in forests along a precipitation transect in Oregon, USA. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(4), 31, 1 – 14.
- Bowling DR, McDowell NG, Welker JM, Bond BJ, Law BE, Ehleringer JR (2003b). Oxygen isotope content of CO₂ in nocturnal ecosystem respiration: 2. Short-term dynamics of foliar and soil component fluxes in an old-growth ponderosa pine forest. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(4), 34, 1 – 12.
- Bowling DR, Sargent SD, Tanner BD, Ehleringer JR (2003c). Tunable diode laser absorption spectroscopy for stable isotope studies of ecosystem-atmosphere CO₂ exchange. *Agricultural and Forest Meteorology*, 118, 1 – 19.
- Brunel JP, Simpson HJ, Herczef AL, Whitehead R, Walker GR (1992). Stable isotope composition of water vapour as an indicator of transpiration fluxes from rice crops. *Water Resource Research*, 28, 1407 – 1416.
- Buchmann N, Cuehl JM, Barigah TS, Ehleringer JR (1997a). Interseasonal comparison of CO₂ concentrations, isotopic composition and carbon dynamics in an Amazonian rainforest (French Guiana). *Oecologia*, 110, 120 – 131.
- Buchmann N, Kao WY, Ehleringer JR (1997b). Influence of stand structure on carbon-13 of vegetation, soils, and canopy air within deciduous and evergreen forests in Utah, United States. *Oecologia*, 110, 109 – 119.
- Buchmann N, Brooks JR, Flanagan LB, Ehleringer JR (1998). Carbon isotope discrimination of terrestrial ecosystems. In: Griffiths H ed. *Stable Isotopes: Integration of Biological, Ecological and Geochemical Processes*. BIOS Scientific Publisher, Oxford, England, 203 – 221.
- Buchmann N, Ehleringer JR (1998). CO₂ concentration profiles and carbon and oxygen isotopes in C₃ and C₄ crop canopies. *Agricultural and Forest Meteorology*, 89, 49 – 58.
- Buchmann N, Kaplan JO (2001). Carbon isotope discrimination of terrestrial ecosystems—How well do observed and modeled results match? In: Schulze ED, Heimann M, Harrison SP, Holland E, Lloyd J, Prentice I, Schimel D eds. *Global Biogeochemical Cycles in the Climate System*. Academic Press, San Diego, California, 253 – 268.
- Ciais P, Tans PP, Trolier M, White JWC, Francey RJ (1995). A large northern hemisphere terrestrial CO₂ sink indicated by the ¹³C/¹²C ratio of atmospheric CO₂. *Science*, 269, 1098 – 1102.
- Ciais P, Tans PP, Denning AS, Francey RJ, Trolier M, Meijer AJ, White WC, Berry JA, Randall DA, Collatz GJ, Sellers PJ, Monfray P, Heiman M (1997). A three-dimensional synthesis study of ¹⁸O in atmospheric CO₂. 1. Surface fluxes. *Journal of Geophysical Research*, 102, 5873 – 5883.
- Chen SP (陈世莘), Bai YF (白永飞), Han XG (韩兴国) (2002). Applications of stable carbon isotope techniques to ecological research. *Acta Phytocologica Sinica* (植物生态学报), 26, 549 – 560. (in Chinese with English abstract)
- Conway TJ, Tans PP, Waterman LS, Thoning KW, Kitzis DR, Massarie KA, Zhang N (1994). Evidence for interannual variability of the carbon cycle for the National Oceanic and Atmospheric Administration/Climate Monitoring Diagnostic Laboratory Global Air Sampling Network. *Journal of Geophysical Research*, 99, 22831 – 22855.
- Craig H, Gordon LI (1965). Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: Tongiorgi E ed.

- Proceedings of the Conference on Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*. Laboratory of Geology and Nuclear Science, Pisa, Italy, 9 – 130.
- Dawson TE, Pate JS (1996). Seasonal water uptake and movement in root systems of Australian phraeatophytic plants of dimorphic root morphology: a stable isotope investigation. *Oecologia*, 107, 13 – 20.
- Dawson TE, Ehleringer JR (1993). Gender-specific physiology, carbon isotope discrimination and habitat distribution in boxelder. *Acer negundo*. *Ecology*, 74, 798 – 815.
- Dawson TE, Mambelli S, Plamboeck AH, Templer PH, Tu KP (2002). Stable isotopes in plant ecology. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 33, 507 – 599.
- Duranceau M, Ghashghaie J, Badeck F, Deleens E, Cornic G (1999). $\delta^{13}\text{C}$ of CO_2 respired in the dark in relation to $\delta^{13}\text{C}$ of leaf carbohydrates in *Phaseolus vulgaris* L. under progressive drought. *Plant, Cell and Environment*, 22, 515 – 523.
- Ehleringer JR (1993). Carbon and water relation in desert plants, an isotope perspective. In: Ehleringer JR, Hall AE, Farquhar GD eds. *Stable Isotope and Plant Carbon-Water Relation*, Academic Press, San Diego, 155 – 172.
- Ehleringer JR, Buchmann N, Flanagan LB (2000). Carbon isotope ratios in belowground carbon cycle processes. *Ecological Applications*, 10, 412 – 422.
- Ehleringer JR, Bowling DR, Flanagan LB, Fessenden J, Helliker B, Martinelli LA, Ometto JP. 2002. Stable isotope and carbon cycle processes in forests and grasslands. *Plant Biology*, 4, 181 – 189.
- Enting IG, Trudinger CM, Francey RJ (1995). A synthesis inversion of the concentration and $\delta^{13}\text{C}$ of atmospheric CO_2 . *Tellus B*, 47, 35 – 52.
- Farquhar GD, Sharkey TD (1982). Stomatal conductance and photosynthesis. *Annual Review of Plant Physiology*, 33, 317 – 345.
- Farquhar GD, Ehleringer JR, Henry KT (1989). Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 40, 503 – 537.
- Farquhar GD, Lloyd J, Taylor JA, Flanagan LB, Syvertsen JP, Hubick KT, Wong SC, Ehleringer JR (1993). Vegetation effects on the isotope composition of oxygen in atmospheric CO_2 . *Nature*, 363, 439 – 443.
- Ferretti DF, Pendall E, Morgan JA, Nelson JA, LeCain D, Mosier AR (2003). Partitioning evapotranspiration fluxes from a Colorado grassland using stable isotopes: seasonal variations and ecosystem implications of elevated atmospheric CO_2 . *Plant and Soil*, 254, 291 – 303.
- Fessenden JE, Ehleringer JR (2002). Age-related variations in ^{13}C of ecosystem respiration across a coniferous forest chronosequence in the Pacific Northwest. *Tree Physiology*, 22, 159 – 167.
- Flanagan LB, Varney GT (1995). Influence of vegetation and soil CO_2 exchange on the concentration and stable oxygen isotope ratio of atmospheric CO_2 within a *Pinus resinosa* canopy. *Oecologia*, 101, 37 – 44.
- Flanagan LB, Brooks J, Varney GT, Berry SC, Ehleringer JR (1996). Carbon isotopic discrimination during photosynthesis and the isotope ratio of respired CO_2 in boreal forest ecosystem. *Global Biogeochemical Cycles*, 10, 629 – 640.
- Flanagan LB, Brooks JR, Varney GT, Ehleringer JR (1997). Discrimination against concentration and stable oxygen isotope ratio of atmospheric CO_2 in boreal forest ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles*, 11, 83 – 98.
- Flanagan LB, Ehleringer JR (1998). Ecosystem-atmosphere CO_2 exchange: interpreting signals of change using stable isotope ratios. *Trends in Ecology and Evolution*, 13, 10 – 14.
- Flanagan LB, Kubien DS, Ehleringer JR (1999). Spatial and temporal variation in the carbon and oxygen stable isotope ratio of respired CO_2 in a boreal forest ecosystem. *Tellus B*, 51, 367 – 384.
- Francey RJ, Tans PP (1987). Latitudinal variation in O^{18} of atmospheric CO_2 . *Nature*, 327, 495 – 497.
- Francey RJ, Tans PP, Allison CE, Enting IG, White JWC, Trolier M (1995). Changes in oceanic and terrestrial uptake since 1982. *Nature*, 373, 326 – 330.
- Fung I, Field CB, Berry JA, Thompson MV, Rndrson TJ, Malmstrom CM, Vitousek PM, Collatz GJ, Sellers PJ, Randall DA, Denning AS, Badeck F, John J (1997). Carbon 13 exchange between the atmosphere and biosphere. *Global Biogeochemical Cycles*, 11, 507 – 533.
- Gat JR (1996). Oxygen and hydrogen stable isotopes in the hydrologic cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 24, 225 – 262.
- Ghashghaie J, Duranceau M, Badeck FW, Cornic G, Adeline MT, Deleens E (2001). $\delta^{13}\text{C}$ of CO_2 respired in the dark in relation to $\delta^{13}\text{C}$ of leaf metabolites: comparison between *Nicotiana sylvestris* and *Helianthus annuus* under drought. *Plant, Cell and Environment*, 24, 505 – 515.
- Gillon JS, Yakir D (2000). Naturally low carbonic anhydrase activity in C_4 and C_3 plants limits discrimination against C^{18}O during photosynthesis. *Plant, Cell and Environment*, 23, 903 – 915.
- Gillon JS, Yakir D (2001). Influence of carbonic anhydrase activity in terrestrial vegetation on the ^{18}O content of atmospheric CO_2 . *Science*, 291, 2584 – 2587.
- Griffiths H (1992). Carbon isotope discrimination and the integration of carbon assimilation pathways in terrestrial CAM plants: commissioned review. *Plant, Cell and Environment*, 15, 1051 – 1062.
- Harwood KG, Gillon JS, Griffiths H, Broadmeadow MSJ (1998). Diurnal variation of $\delta^{13}\text{CO}_2$, $\delta\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ and evaporative site enrichment of $\delta\text{H}_2^{18}\text{O}$ in *Piper aduncum* under field conditions in Trinidad. *Plant, Cell and Environment*, 21, 269 – 283.
- Harwood KG, Gillon JS, Roberts A, Griffiths H (1999). Determinants of isotopic coupling of CO_2 and water vapour within a *Quercus petraea* forest canopy. *Oecologia*, 119, 109 – 119.

- Kaplan JO, Prentice IC, Buchmann N (2002). The stable carbon isotope composition of the terrestrial biosphere: modeling at scales from the leaf to the globe. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4), 8, 1 – 11.
- Keeling CD (1958). The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 13, 322 – 334.
- Keeling CD (1961). The concentration and isotopic of carbon dioxide in rural marine air. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 24, 277 – 298.
- Kuc T, Zimnoch M (1998). Changes of the CO₂ sources and sinks in a polluted urban area (southern Poland) over the last decade, derived from the carbon isotope composition. *Radiocarbon*, 40, 417 – 423.
- Lin GH, Ehleringer JR (1997). Carbon isotopic fractionation does not occur during dark respiration in C₃ and C₄ plants. *Plant Physiology*, 114, 391 – 394.
- Lin GH, Ehleringer JR, Rygielwicz PT, Johnson MG, Tingey DT (1999). Elevated CO₂ and temperature impacts on different components of soil CO₂ efflux in Douglas-fir terracosms. *Global Change Biology*, 5, 157 – 168.
- Lloyd J, Farquhar GD (1994). ¹³C discrimination during CO₂ assimilation by the terrestrial biosphere. *Oecologia*, 99, 201 – 215.
- Lloyd J, Kruijt B, Hollinger DY, Grace J, Francey RJ, Wong SC, Kelliher FM, Miranda AC, Farquhar GD, Gash JHC, Vygodakaya NN, Wright IR, Miranda HS, Schulze ED (1996). Vegetation effects on the isotopic composition of atmospheric CO₂ at local and regional scales: theoretical aspects and a comparison between a rain forest in Amazonia and a boreal forest in Siberia. *Australian Journal of Plant Physiology*, 23, 371 – 399.
- Lloyd J, Francey RJ, Mollicone D, Raupach MR, Sogachev A, Arneth A, Byers JN, Kelliher FM, Rebmann C, Valentini R, Wong SC, Bauer G, Schulze ED (2001). Vertical profiles, boundary layer budgets, and regional flux estimates for CO₂ and its ¹³C/¹²C ratio and for water vapor above a forest/bog mosaic in central Siberia. *Global Biogeochemical Cycles*, 15, 267 – 284.
- Mathieu R, Bariac T (1996). An isotopic study (²H and ¹⁸O) of water movements in clayey soils under a semi-arid climate. *Water Resource Research*, 32, 779 – 789.
- McDowell NG, Bowling DR, Bond BJ, Irvine J, Las BE, Anthoni P, Ehleringer JR (2004). Response of the carbon isotopic content of ecosystem, leaf, and soil respiration to meteorological and physiological driving factors in a *Pinus ponderosa* ecosystem. *Global Biogeochemical Cycles*, 18, GB1013, 1 – 12.
- Miller JB, Yakir D, White JWC, Tans PP (1999). Measurement of ¹⁸O/¹⁶O in the soil-atmosphere CO₂ flux. *Global Biogeochemical Cycles*, 13, 761 – 774.
- Moreira M, Sternberg L, Martinelli L, Reynaldo L, Barbosa E, Bonates L, Nepstad D (1997). Contribution of transpiration to forest ambient vapour based on isotopic measurement. *Global Change Biology*, 3, 439 – 450.
- Nakazawa T, Sugawara S, Inoue G, Machida T, Makshyutov S, Mukai H (1997). Aircraft measurements of the concentrations of CO₂, CH₄, N₂O, and CO and carbon and oxygen isotopic ratios of CO₂ in the troposphere over Russia. *Journal of Geophysical Research*, 102, 3843 – 3859.
- O'Leary MH (1981). Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry*, 20, 553 – 567.
- Ometto JPHB, Flanagan LB, Martinelli LA, Moreira MZ, Higuchi N, Ehleringer JR (2002). Carbon isotope discrimination in forest and pasture ecosystems of the Amazon Basin, Brazil. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4), 56, 1 – 10.
- Pataki DE, Ehleringer JR, Flanagan LB, Yakir D, Bowling DR, Still CJ, Buchmann N, Kaplan JO, Berry JA (2003a). The application and interpretation of Keeling plots in terrestrial carbon cycle research. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(1), 22, 1 – 14.
- Pataki DE, Bowling DR, Ehleringer JR (2003b). Seasonal cycle of carbon dioxide and its isotope composition in an urban atmosphere: Anthropogenic and biogenic effects. *Journal of Geophysical Research*, 108(D23), 8, 1 – 8.
- Quay P, King S, Wilbur D, Wofsy S, Richey J (1989). ¹³C/¹²C of atmospheric CO₂ in the Amazon basin: forest and river sources. *Journal of Geophysical Research*, 94, 18327 – 18336.
- Rochette P, Flanagan LB (1997). Quantifying rhizosphere respiration in a corn crop under field conditions. *Soil Science Society of American Journal*, 61, 466 – 474.
- Rochette P, Flanagan LB, Gregorich EG (1999). Separating soil respiration into plant and soil components using analyses of the natural abundance of carbon-13. *Soil Science Society of American Journal*, 63, 1207 – 1213.
- Schauer AJ, Lai CT, Bowling DR, Ehleringer JR (2003). An automated sampler for collection of atmospheric trace gas samples for stable isotope analyses. *Agricultural and Forest Meteorology*, 118, 113 – 124.
- Scott RL, Watts C, Garatuzza J, Edwards E, Goodrich DC, Williams DG, Shuttleworth WJ (2003). The understory and overstory partitioning of energy and water fluxes in a semi-arid woodland ecosystem. *Agricultural and Forest Meteorology*, 114, 127 – 139.
- Staddon PL (2004). Carbon isotope in functional soil ecology. *Trends in Ecology and Evolution*, 19, 148 – 154.
- Sternberg LL, Mulkey SS, Wright JS (1989). Ecological interpretation of leaf carbon isotope ratios: influence of respired carbon dioxide. *Ecology*, 70, 1317 – 1324.
- Sternberg LL (1989). A model to estimate carbon dioxide recycling in forests using ¹³C/¹²C ratios and concentrations of ambient carbon dioxide. *Agricultural and Forest Meteorology*, 48, 163 – 173.
- Takahashi HA, Konohira E, Hiyama T, Minami M, Nakamura T, Yoshida N (2002). Diurnal variation of CO₂ concentration, δ¹⁴C

- and $\delta^{13}\text{C}$ in an urban forest: estimate of the anthropogenic and biogenic CO_2 contributions. *Tellus B*, 54, 97 – 109.
- Tans PP (1998). Oxygen isotopic equilibrium between carbon dioxide and water in soils. *Tellus B*, 50, 162 – 178.
- Troiler M, White JWC, Tans PP, Masarie KA, Gernery PA (1996). Monitoring the isotopic composition of atmospheric CO_2 : measurements from the NOAA Global Air Sampling Network. *Journal of Geophysical Research*, 101, 25897 – 25916.
- Wang JZ, Lin GH, Huang JH, Han XG (2004). Applications of stable isotopes to study animal-plant relationships in terrestrial ecosystems. *Chinese Science Bulletin*, 49, 2339 – 2347.
- Wang XF, Yakir D (1995). Temporal and spatial variations in the oxygen-18 content of leaf water in different plant species. *Plant, Cell and Environment*, 18, 1377 – 1385.
- Wang XF, Yakir D (2000). Using stable isotopes of water in evaporation studies. *Hydrological Processes*, 14, 1407 – 1421.
- Williams DG, Cable W, Hultine K, Hoedjes JCB, Yopez EA, Simonneaux V, Er-Raki S, Boulet G, de Bruin HAR, Chehbouni A, Hartogensis OK, Timouk F (2004). Evapotranspiration components determined by stable isotope, sap flow and eddy covariance technique. *Agricultural and Forest Meteorology*, 125, 241 – 258.
- Yakir D, Wang XF (1996). Fluxes of CO_2 and water between terrestrial vegetation and the atmosphere estimated from isotope measurement. *Nature*, 380, 515 – 517.
- Yakir D, Sternberg LL (2000). The use of stable isotopes to study ecosystem gas exchange. *Oecologia*, 123, 297 – 311.
- Yopez EA, Williams DG, Scott RL, Lin GH (2003). Partitioning overstory and understory evapotranspiration in a semiarid savanna woodland from the isotopic composition of water vapor. *Agricultural and Forest Meteorology*, 119, 53 – 68.

责任编辑: 欧阳 华 责任编辑: 张丽赫