

【综述】

# 海洋环境中溶解氧稳定氧同位素研究进展

叶 丰, 贾国东, 韦刚健

(中国科学院广州地球化学研究所 边缘海地质重点实验室 广东 广州 510640)

**摘要:**溶解氧(DO)的稳定氧同位素组成( $\delta^{18}\text{O}_{\text{DO}}$ )是水生系统 DO 生物地球化学循环研究的有效示踪剂之一,不同生物地球化学过程引起的氧同位素分馏会反馈到溶解氧同位素组成上。在近年来水生环境中溶解氧同位素研究的基础上,回顾了溶解氧同位素的分馏机理及其影响因素,以及氧同位素的测试技术和海洋环境中溶解氧同位素的应用。在现阶段取得的主要研究进展基础上,提出今后研究及发展趋势应侧重于同位素分析测试技术的提高,特别是高效、快速、连续预处理方法的建立,基础理论研究和关键物理过程在海洋环境溶解氧同位素分布中的作用及其控制机制等方面。

**关键词:**溶解氧;稳定氧同位素;同位素分馏

中图分类号:X145 文献标识码:A 文章编号:1007-6336(2014)04-0636-07

DOI:10.13634/j.cnki.mes.2014.04.025

## Progress in oxygen isotopic composition of dissolved oxygen in marine systems

YE Feng, JIA Guo-dong, WEI Gang-jian

(CAS Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:**The stable isotopic composition of dissolved oxygen ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{DO}}$ ) can provide important information about the oxygen cycling in the aquatic systems. Different biogeochemical processes, including atmospheric  $\text{O}_2$  dissolution, biological respiration and photosynthesis, play an important role on the isotopic composition of DO. In this paper, we review recent progress of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{DO}}$  in marine systems, including the oxygen isotopic fractionation during the different biogeochemical processes, the analysis techniques and the applications in various dissolved oxygen studies. Key directions for future research include an analytical advance, especially an effective pre-treatment method, theoretical studies of some unknown aspects and a future understanding of the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{DO}}$  dynamics under the influence of key physical processes.

**Key words:** dissolved oxygen; stable oxygen isotopes; isotopic fractionation

海水中的溶解氧(dissolved oxygen, DO)是海洋生物维持生命的基础,其含量变化往往是反映生物生长状况和水体污染程度的一个主要指标。海洋中氧的生物地球化学循环影响着海洋生态系统的结构和功能,并和全球气候变化有着密切的联系,一直是海洋科学研究的重点和热点。特别是,在过去几十年间,由于人为排污活动的加剧和/或区域气候的变化,海水的缺氧现象(DO浓

度低至 2 mg/L ~ 3 mg/L)在全球范围内屡有报道,并且已成为许多河口与海洋生态系统的主要生态环境问题之一<sup>[1-3]</sup>。在中国,长江口外和珠江口及其邻近海域也存在季节性缺氧的现象<sup>[4-7]</sup>。

为了有效控制河口与海洋系统缺氧现象,确定 DO 的来源以及氧的生物地球化学循环显得尤为重要。过去判断 DO 来源及其生物地球化学过程是通过调查研究区域的 DO 浓度并结合物理、

收稿日期:2013-07-11,修订日期:2013-10-28

基金项目:国家自然科学基金(41061160498,41306102);中国博士后科学基金(2012M521629)

作者简介:叶 丰(1984-)男,江西鹰潭人,博士,主要从事同位素与海洋生物地球化学研究,E-mail: yefeng@gig.ac.cn

化学和生物特征进行辨析。然而,由于控制 DO 浓度的因素较为复杂,传统的 DO 含量测定往往很难获取足够有效的溶解氧动力过程的信息。分子氧同位素比 [氧同位素 18 (<sup>18</sup>O) / 氧同位素 16 (<sup>16</sup>O)] 在示踪陆源和水生系统溶解氧输运和生物地球化学过程具有独特的优势,其主要原因在于其同位素不容易与水(H<sub>2</sub>O)或其它气体发生同位素交换,<sup>18</sup>O 同位素的分馏主要来自于氧气(O<sub>2</sub>)的扩散输运、生物地球化学消耗和氧化-还原过程。

由于受到分析方法的限制,早期开展的研究较少。近年来,随着分析方法的改进和新方法的出现,溶解氧同位素的研究便逐渐开展起来,并在揭示浮游植物初级生产力、呼吸速率和海洋水团来源等方面表现出巨大的优势,业已成为国际海洋科学研究的热点领域。尽管水体的稳定氧同位素在我国许多领域(如植物水分、大气降水和近岸水体)得到广泛的应用<sup>[8-10]</sup>,但是国内有关水生环境中溶解氧同位素的研究还未见有报道。为了促进溶解氧同位素分析技术在我国科研机构的建立和在相关领域的应用,本文系统归纳和总结了国际上近年来在海洋环境溶解氧同位素(<sup>18</sup>O<sub>DO</sub>)研究方面取得的一些最新进展,讨论了相关研究存在的问题,并对今后的研究重点进行展望。

## 1 水生环境中溶解氧同位素的表示及分馏机理

### 1.1 溶解氧同位素的表示方法

氧有三种稳定同位素:氧同位素 16 (<sup>16</sup>O)、氧同位素 17 (<sup>17</sup>O) 和氧同位素 18 (<sup>18</sup>O),在自然界中的丰度分别为 99.76%、0.04% 和 0.20%。类似于 C、H 等稳定同位素,天然海水中的氧同位素(<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O)组成也以 δ 值来表示,通用的表示方法为:

$$\delta^{18}O = [({}^{18}O/{}^{16}O_{sample} - {}^{18}O/{}^{16}O_{standard}) / ({}^{18}O/{}^{16}O_{standard})] \times 1000$$

其中 δ<sup>18</sup>O 用千分数(‰)表示,是目前最常用的表示方法。若 δ<sup>18</sup>O 为正值,即表明样品相对于标准平均海洋水(vienna standard mean ocean water, VSMOW)富集了<sup>18</sup>O;反之,则表明样品中<sup>18</sup>O含量较 VSMOW 标准低。

### 1.2 溶解氧同位素的分馏机理

通常情况下,水体环境中溶解氧同位素的分布和变化主要受控于不同循环过程引起的同位素分馏和不同水团的混合过程,其中氧的同位素分馏能够作为 DO 生物地球化学循环示踪剂的理论基础。对于自然水体而言,光合作用、呼吸作用和水汽交换过程都能引起氧同位素的分馏(图 1)。

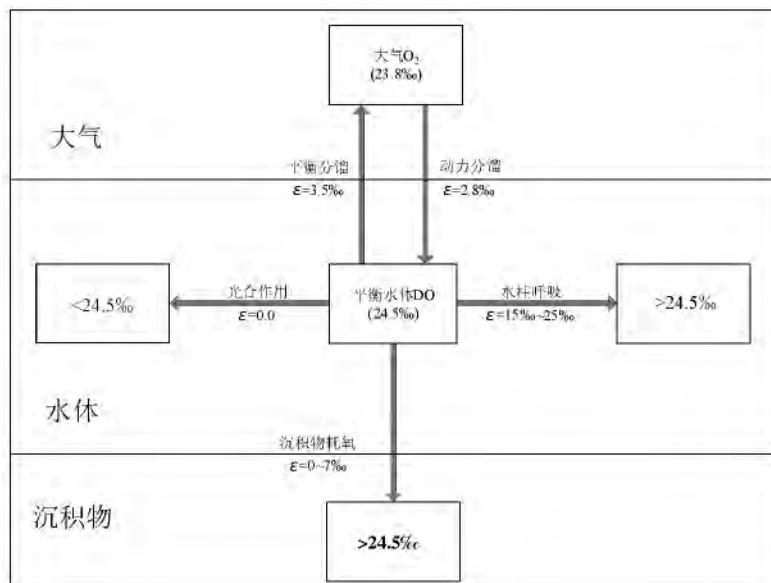


图 1 水体环境中氧同位素比值分馏过程示意(ε 为分馏系数)

Fig. 1 Schematic diagram of oxygen pools and ecosystem metabolic processes

浮游植物吸收 CO<sub>2</sub> 进行光合作用的同时,也向水体释放出大量的 O<sub>2</sub>,而其中所释放的 O<sub>2</sub>来自

于 H<sub>2</sub>O。大量的研究表明,光合作用过程一般不会发生明显的氧同位素分馏现象,使得经由光合

作用生成的  $O_2$  与环境水体具有相同的  $\delta^{18}O$  比值<sup>[11-12]</sup>。因此,水分子中  $\delta^{18}O$  比值是水环境中 DO 同位素最直接的影响因素之一。由于绝大多数天然水体的中氧同位素组成  $\delta^{18}O_{H_2O}$  值低于大气  $O_2$  的  $\delta^{18}O$  值(目前全球淡水和海水已知的  $\delta^{18}O_{H_2O}$  值的变化范围是  $-25\text{‰} \sim 0$ ),光合作用将使得水环境中 DO 的  $\delta^{18}O$  值更趋向于水分子的氧同位素组成。

有氧呼吸作用是自然界产生氧同位素分馏的最重要过程。生物呼吸耗氧可能通过不同作用机制实现,主要包括细胞色素氧化酶途径、交替氧化酶途径、光化学还原(Mehler 反应)和光呼吸。不同作用机制之间氧的同位素分馏存在较大差异。由于生物总是倾向于优先利用较轻的  $^{16}O$ ,从而使剩余水体中富集  $^{18}O$ 。相对于一些微生物(特别是细菌),浮游植物主导的呼吸作用通常具有更强的同位素分馏作用<sup>[13]</sup>,而不同的呼吸机制是造成这种差异的最主要原因。目前,已有不少学者对水生环境中呼吸作用的氧同位素效应进行了研究<sup>[13-15]</sup>,其中 Kiddon 等<sup>[13]</sup>通过对一系列海洋生物(从细菌到鲑鱼等)的培养实验,分析了海洋生物呼吸作用对海水 DO 同位素组成的影响。研究发现,单细胞海洋生物(包括自养和异养生物)呼吸作用导致的平均同位素分馏效应为  $(20 \pm 3)\text{‰}$ ,而异养细菌呼吸引起的平均分馏效应为  $(18.6 \pm 0.5)\text{‰}$ ,这些数值在随后的研究中得到进一步证实<sup>[12,16]</sup>。

大气中  $O_2$  具有全球均一的氧同位素值,其相对于 VSMOW 的  $\delta^{18}O$  值为  $23.8\text{‰}$ (亦称为道尔效应,早期推荐值为  $23.5\text{‰}$ )<sup>[17-20]</sup>。尽管许多学者对大气具有相对较高氧同位素比值的主要机理进行了研究,但至今仍然存在较大分歧<sup>[21-23]</sup>。一种观点认为可能与平流层光化学反应引起  $CO_2$  与  $O_2$  的同位素交换、植物叶片蒸腾作用导致的氧同位素富集、或者是海水中光合作用和呼吸作用的稳态平衡控制密切相关<sup>[24]</sup>;另一种观点认为陆源土壤和植物呼吸分馏、植物叶片蒸腾分馏和海洋中浮游植物的生物活动是引起道尔效应的主要原因,并且道尔效应受到低纬度地区水文条件的改变和海洋生物圈分馏的可能变化的控制<sup>[23]</sup>。在  $O_2$  溶解达到平衡的情况下, $^{18}O$  将发生约  $0.7\text{‰} \sim 0.8\text{‰}$  的变化(平衡分馏)<sup>[18,25]</sup>,使得溶解平衡水

体中 DO 的  $\delta^{18}O$  值为  $24.5\text{‰}$ 。在生物活动引起水体 DO 浓度迅速变化的水生生态系统中, $\delta^{18}O$  值将明显偏离溶解平衡时的同位素比值。

## 2 溶解氧同位素的测试技术

准确、快速、方便地测定水体溶解氧的稳定同位素比值,是进行应用研究的基础和前提。自 20 世纪 90 年代以来,溶解氧同位素的测试技术一直在发展之中。从早期的离线双路进样同位素质谱法(off-line dual-inlet IRMS),到后来发展为自动化程度较高的在线连续流同位素质谱法(on-line CF-IRMS)。目前,应用于水体  $\delta^{18}O$  同位素研究的常用方法通常包括平衡气体的预处理和同位素比值质谱测定两个步骤。

### 2.1 样品的预处理

样品预处理是分析过程中的重要步骤,并且关系到不同分析方法的优劣。目前有 3 种方法能够提取、分离和纯化样品中的溶解气体。包括:(1)最传统的预处理方法是水体样品采集后,通过形成达到气液平衡的顶空样品(单个样品需要  $8 \sim 24$  h),再对顶空样品作进一步的分离和纯化处理<sup>[26-27]</sup>;(2)样品通过中空纤维超滤膜组件实现气液快速直接分离(单个样品需要  $30$  min)<sup>[28]</sup>;(3)直接使用高效的平衡装置达到气液快速分离(单个样品处理时间为  $7 \sim 8$  min)<sup>[29]</sup>。传统的预处理方法是目前最常用的方法,该方法能够实现平衡气体组分的高效分离,缺点在于处理耗时,限制了样品的可测试量。与传统方法相比,超滤膜法和平衡装置法的优点在于有效地缩短了样品的预处理时间,实现了样品的快速连续测定,明显不足的是需要对其他共存气体的离子干扰(特别是  $N_2$ )进行校正,平衡装置法还存在少量海水可能进入质谱仪的风险<sup>[29-31]</sup>。

对于传统的离线预处理方法,提取气体样品的分离和纯化技术也在不断的发展和完善。20 世纪 90 年代以前,常用的方法是经低温液化分离( $CO_2$  和  $H_2O$ )的平衡气体通过加热系统使得  $O_2$  完全转化为  $CO_2$ ,并最终测定气体产物的氧同位素比值<sup>[18,32]</sup>。然而,转化的不完全以及  $CO_2$  与  $H_2O$  之间的交换将引起显著的氧同位素分馏<sup>[18]</sup>。在过去 20 多年来,随着气体富集浓缩技术的发展,许多研究在低温分离平衡气体的基础上,通过液 He 来浓缩剩余气体,并最终直接测定纯化气

体(包括  $O_2$ 、 $N_2$  和 Ar) 的氧同位素比值<sup>[15 26, 33-34]</sup>。需要指出的是, 双路进样同位素质谱方法测定氧同位素比值对  $N_2$  的浓度非常敏感(离子化程度差异), 当样品气体和参考气体的  $O_2:N_2$  比值相差较大时, 需要考虑其中存在的非线性同位素效应。近年来, 随着色谱分离技术的发展, 对混合气体特别是其中  $O_2$  与  $N_2$  的完全分离已成为可能。譬如, Wassenaar 和 Koehler<sup>[35]</sup> 在对平衡气体去除  $H_2O$  和  $CO_2$  的基础上, 通过气相色谱柱(分子筛氧分离柱)实现质谱测定前  $O_2$  (和 Ar) 与  $N_2$  的分离, 而 Ar 的共存一般不会干扰到氧同位素质谱测定<sup>[36]</sup>。最近, Barth 等<sup>[27]</sup> 提出了改进的色谱分离前处理方法, 基本达到样品批量处理的自动化和样品用量最小化(12 mL)。

## 2.2 同位素质谱测定

早在 20 世纪 70 年代, 就有学者利用传统的离线双路进样同位素质谱仪(dual-inlet IRMS)对 DO 同位素进行研究<sup>[15-18]</sup>。dual-inlet IRMS 具有分析精密度和准确度高的特点, 但是记忆效应较明显, 并且耗时和程序复杂, 这在一定程度上限制了氧同位素的深入发展。直到 90 年代在线连续流同位素质谱技术的广泛应用, 氧同位素的研究才获得蓬勃发展。在线 CF-IRMS 的应用使得氧同位素的分析精度得到显著改善, 样品用量大大减少, 同时分析速度大大提高。近年来, 应用 CF-IRMS 技术测试  $^{18}O$  同位素的技术已日趋成熟<sup>[25 27]</sup>。

## 3 溶解氧氧同位素在海洋环境研究中的应用

海洋生态系统中溶解氧氧同位素的大量观测和研究始于上世纪 90 年代, 并且研究集中在开放的大洋系统, 包括北大西洋、亚北极太平洋和亚热带太平洋等<sup>[24 26 37]</sup>, 这主要与某些大洋系统的动力条件和控制因素可以简化处理有关。相比之下, 由于河口及近海海域溶解氧同位素的分布规律及其影响因素较大洋系统更为复杂, 迄今的研究还处于不断深化当中<sup>[38-41]</sup>。由于溶解氧  $^{18}O$  同位素具有独特的优势, 使得其已在海洋环境的许多领域得到广泛应用。

### 3.1 海洋初级生产力和水柱呼吸耗氧速率的氧同位素示踪

初级生产力和群落呼吸是水生环境中生物地球化学循环的关键调节者, 二者之间的平衡通常

用于指示营养盐富集程度、营养级状况、外源有机碳利用和整体水质条件。为有效评价不同水域碳、氧和营养盐循环过程, 有必要对初级生产力和呼吸作用速率等进行精确的估算。传统的初级生产力和呼吸耗氧速率研究主要是在玻璃培养瓶中进行, 测量方法包括藻类生物量或叶绿素随时间的变化、 $CO_2$  吸收/排放速率、 $O_2$  生产/消耗速率和碳同位素示踪法等<sup>[32 42]</sup>。对于较大时空尺度的海域, 海洋水色卫星遥感资料反演也是估算初级生产力的重要研究手段<sup>[43-44]</sup>。在过去几十年, 这些方法在全球海洋生产力研究中发挥了重要作用。然而, 由于各种方法都只关注在光合作用或呼吸作用的不同过程, 使得不同方法估算得到的结果差异较大<sup>[32]</sup>。对于玻璃瓶培养法, 其主要缺点在于不能真实反映海洋环境条件(如生产力和呼吸速率的时空变化、温度、光照等)、需要耗费大量时间和人力, 并且无法针对整个研究海域进行定量分析。而海洋卫星遥感法存在需要利用传统方法进行校正和受到云量的影响等问题。

由于浮游植物光合作用和呼吸耗氧作用产生的  $O_2$  与呼吸作用和周围环境的  $^{18}O$  同位素比值存在明显差异。在深刻理解物理和生物化学过程相互作用的基础上, 通过建立 DO 和  $^{18}O$  收支平衡方程(通常包含海气交换通量、光合作用和呼吸作用部分), 或者在明确  $O_2$  的净产量/消耗量和  $^{18}O$  同位素比值的情况下, 通常能够推断得到海洋系统的净初级生产力和呼吸耗氧速率。在早期的研究中, 利用氧同位素示踪海洋初级生产力和呼吸速率主要集中在近似封闭的或处于稳态的大洋系统中。譬如, Bender 和 Grande<sup>[37]</sup> 及 Quay 等<sup>[26]</sup> 根据海水中 DO 浓度及其  $\delta^{18}O$  比值研究了海洋环境中的总初级生产力和呼吸耗氧速率。然而, 由于其中的重要参数——呼吸耗氧过程中氧同位素分馏系数, 通常使用理论估测值或者前人研究结果, 这在一定程度上限制了该方法对初级生产力和呼吸速率的估算能力。另外, 对于绝大多数海洋生态系统(如许多河口和近海系统)而言, DO 及其  $^{18}O$  同位素存在显著的周日变化, 使得稳态假设往往无法满足。考虑到上述问题, 近年来已有学者针对非稳态的河口生态系统进行了研究, 其中 Quinones-Rivera 等<sup>[39-40]</sup> 基于有限差分模型, 根据 DO 和  $^{18}O$  同位素比值估算了墨西哥湾北部表层水体的净初级生产力和呼吸作用的时空分布

情况。由于溶解氧<sup>18</sup>O同位素和<sup>17</sup>O同位素的联合应用 [ $^{17}\Delta = \ln(\delta^{17}\text{O} + 1) - 0.516\ln(\delta^{18}\text{O} + 1)$ ] 能够降低估算过程中的不确定性(与呼吸作用的同位素分馏效应无关),并且可以根据经验公式直接估算,使得该方法在近年来成为海洋初级生产力研究的重要手段之一<sup>[45-47]</sup>。

### 3.2 生物因素和物理因素对溶解氧动态变化的影响

对于季节性缺氧河口及近海海域而言,物理过程和生物过程对底层DO亏损的相对贡献是许多学者比较关心的问题。如果单纯依靠DO浓度,通常较难判别二者在河口缺氧现象形成过程中起的作用。由于物理因素(海气交换和垂向混合)与生物因素(光合作用和呼吸作用)具有不同的DO和<sup>18</sup>O同位素分布格局,往往可以将二者对水体氧收支平衡的影响加以辨析。其中,海气交换作用主导的水层往往具有饱和DO浓度和溶解达到平衡的<sup>18</sup>O值(~24.5‰);而主要受浮游植物光合作用或呼吸作用控制的水层也具有特定的DO浓度和<sup>18</sup>O值组合。基于墨西哥湾北部海域DO浓度及其<sup>18</sup>O值的时空变化规律,Quinones-Rivera等<sup>[40]</sup>的研究表明,物理混合作用(风)是秋季和冬季溶解氧动力的主要控制因素,而在水体层化的夏季,氧动力主要受沉积物耗氧和水柱耗氧等生物过程的控制。

与淡水生态系统(如湖泊和河流)不同,垂向扩散作用是影响许多河口和大洋系统<sup>18</sup>O分布的重要过程<sup>[26,37,48]</sup>。诸多研究表明,由于扩散混合的影响,无光层海水中溶解氧<sup>18</sup>O值随DO呼吸消耗增加的速率受到明显的抑制。因此在早期的研究中,对海洋中溶解氧<sup>18</sup>O变化进行分析时通常需要探讨扩散混合作用的相对贡献。平流输运也是控制大洋系统水文特征的重要过程,必然影响到DO及其同位素体系。然而,关于平流输运对大洋<sup>18</sup>O时空分布影响的研究直到近年来才有涉及。其中Levine等<sup>[48]</sup>以南大西洋热带海洋为例,根据一系列扩散-平流-反应模型研究了物理和生物过程相互作用对<sup>18</sup>O/[O<sub>2</sub>]关系的影响,指出<sup>18</sup>O是海洋生物呼吸作用和海水运输的有效指标物,并强调扩散和平流作用在<sup>18</sup>O分布中的同等重要性。这些研究成果对于未来利用<sup>18</sup>O同位素结合数学模型示踪平流和扩散作用强烈的河口及近海海域的氧动力平衡具有重要的指

导作用。

### 3.3 水柱和沉积物耗氧在底层DO亏损中的相对贡献

水柱耗氧和沉积物耗氧(SOD)是引起海洋环境中DO含量减少的最直接过程。研究海洋环境中水柱耗氧和SOD的相对贡献,对于制定有效的溶解氧管理策略具有重要意义,特别是在季节性缺氧的河口及近海海域。相比于水柱耗氧研究,对沉积物耗氧作用产生的<sup>18</sup>O同位素分馏的研究相对较少。有限的研究(现场观测和数学模型)表明,由于沉积物的呼吸作用受到扩散供氧的限制,SOD引起的溶解氧<sup>18</sup>O同位素分馏程度相对较小,分馏系数 $\epsilon$ 大致在0~7.0‰之间,其中在水深较浅和呼吸速率较快的河口及近海海域更为显著<sup>[38-39,49]</sup>。研究显示,沉积物O<sub>2</sub>渗透深度、生物灌溉作用(bio-irrigation)和扩散至氧化层的还原物质(氨、硫化物、二价铁等)的氧化作用是不同海洋系统中SOD过程氧同位素分馏程度的主要影响因素<sup>[36,47]</sup>。

由于沉积物和水柱耗氧过程在氧同位素分馏效应方面存在显著差异( $\Delta\alpha \geq 10\text{‰}$ ),往往可以利用简单的(氧同位素)二元混合端元模型估算底层水体DO亏损中二者的相对贡献情况,尤其是在水体分层强烈的缺氧河口及近海海域<sup>[36,38]</sup>。譬如Lehmann等<sup>[38]</sup>以加拿大圣劳伦斯河口为研究对象,根据测定的溶解氧浓度和同位素比值,以及理论方法(瑞利分馏模型和沉积物扩散-反应同位素模型)推导的表观氧同位素效应和沉积物耗氧引起的氧同位素效应,研究了水柱和沉积物耗氧在深层缺氧水团形成中的作用,研究结果表明SOD是导致该河口底层水体DO亏损的最主要原因,其比例约占底层DO亏损量的2/3,这也与现场观测结果基本一致。需要指出的是,通过现场培养或理论方法(适用于大洋和分层强烈的河口)获取特定区域的氧同位素效应是该方法能够应用于不同海域的前提条件。

## 4 结论与展望

现阶段,海洋环境中溶解氧同位素研究取得了重要进展,纵观同位素发展历史和研究现状,其发展趋势应侧重在以下方面:

(1) 溶解氧同位素测试技术的发展。传统的预处理技术由于处理耗时,在一定程度上限制了

样品的大批量测试和溶解氧同位素在海洋环境中的应用。新的预处理方法为样品的连续测定提供了可能,并且在进一步的优化和完善当中,继而实现样品的高效、快速和连续测定。另外,提高同位素比值质谱仪测定的灵敏度也是溶解氧同位素高效连续测试和应用范围扩大的关键。

(2)基础理论研究还需不断深入。目前,海洋系统中呼吸耗氧同位素分馏的研究主要是基于黑暗环境条件下的培养实验,而光化学还原、光呼吸和硝化作用等其他呼吸机制的同位素效应依旧知之甚少。另外,溶解氧同位素在短时间尺度(周日变化)变化的研究尚未得到有效开展。同时,有必要加强与其它和DO有关指标及其同位素(如DOC和DIC的 $\delta^{13}\text{C}$ 、无机营养盐及其 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 等)的联合应用,以便更深入和全面地开展溶解氧动态机制的研究工作。

(3)海洋环境中溶解氧同位素对关键物理过程响应的研究。海洋系统中关键物理过程(潮汐、锋面、跃层和混合等)直接或间接影响着海水中溶解氧的分布。揭示溶解氧同位素对关键物理过程的响应及其机理,是阐明海洋环境(特别是河口与近海海域)DO源汇过程的重要科学问题之一。需要研究的内容包括:锋面、混合和跃层等关键物理过程对DO同位素时空变化过程的影响;DO与其同位素组成的模拟研究,尤其是三维耦合模式的研究,提高模拟的真实性。

#### 参考文献:

- [1] DIAZ R J, ROSENBERG R. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems [J]. *Science*, 2008, 321: 926-929.
- [2] STRAMMA L, JOHNSON G C, SPRINTALL J, et al. Expanding oxygen-minimum zones in the tropical oceans [J]. *Science*, 2008, 320: 655-658.
- [3] HELLY J J, LEVIN L A. Global distribution of naturally occurring marine hypoxia on continental margins [J]. *Deep-Sea Research I*, 2004, 51: 1159-1168.
- [4] LI D, ZHANG J, HUANG D, et al. Oxygen depletion off the Changjiang (Yangtze River) Estuary [J]. *Science in China (Series D)*, 2002, 45(12): 1137-1146.
- [5] YIN K, LIN Z, KE Z. Temporal and spatial distribution of dissolved oxygen in the Pearl River Estuary and adjacent coastal waters [J]. *Continental Shelf Research*, 2004, 24: 1935-1948.
- [6] DAI M, GUO X, ZHAI W, et al. Oxygen depletion in the upper reach of the Pearl River Estuary during a winter drought [J]. *Marine Chemistry*, 2006, 102: 159-169.
- [7] 张莹莹,张经,吴莹,等. 长江口溶解氧的分布特征及影响因素研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(8): 1649-1654.
- [8] 吴世迎. 大洋和近岸水的氧同位素组成研究[J]. *黄渤海海洋*, 1988, 6(3): 43-54.
- [9] 罗维均,王世杰,刘秀明. 中国大气降水 $\delta^{18}\text{O}$ 区域特征及其对古气候研究的意义[J]. *地球与环境*, 2008, 36(1): 47-55.
- [10] 巩国丽,陈辉,段德玉. 利用稳定氢氧同位素定量区分白刺水来源的方法比较[J]. *生态学报*, 2011, 31(24): 7533-7541.
- [11] GUY R D, FOGEL M L, BERRY J A. Photosynthetic fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon [J]. *Plant Physiology*, 1993, 101: 37-47.
- [12] HELMAN Y, BARKAN E, EISENSTADT D, et al. Fractionation of three stable oxygen isotopes by oxygen-producing and oxygen-consuming reactions in photosynthetic organisms [J]. *Plant Physiology*, 2005, 138: 2292-2298.
- [13] KIDDON J, BENDER M L, ORCHARDO J, et al. Isotopic respiration of oxygen by respiring marine organisms [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1993, 7: 679-694.
- [14] GUY R D, BERRY J A, FOGEL M L, et al. Differential fractionation of oxygen isotopes by cyanide-resistant and cyanide-sensitive respiration in plants [J]. *Planta*, 1989, 177(4): 483-491.
- [15] QUAY P D, WILBUR D O, RICHEY J E, et al. The  $^{18}\text{O}:^{16}\text{O}$  of dissolved oxygen in rivers and lakes in the Amazon Basin: Determining the ratio of respiration to photosynthesis rates in freshwaters [J]. *Limnology and Oceanography*, 1995, 40(4): 718-729.
- [16] HENDRICKS M B, BENDER M L, BARNETT B A, et al. Triple oxygen isotope composition of dissolved  $\text{O}_2$  in the equatorial Pacific: A tracer of mixing, production, and respiration [J]. *Journal of Geophysical Research*, 110, C12021, doi: 10.1029/2004JC002735.
- [17] DOLE M, LANE G A, RUDD D P, et al. Isotopic composition of atmospheric oxygen and nitrogen [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1954, 6: 65-78.
- [18] KROOPNICK P, CRAIG H. Atmospheric oxygen: Isotopic composition and solubility fractionation [J]. *Science*, 1972, 175: 54-55.
- [19] COPLEN T B, HOPPLE J A, BOHLKE J K, et al. Compilation of minimum and maximum isotope ratios of selected elements in naturally occurring terrestrial materials and reagents [R]. U. S Geological Survey Water Resources Investigation Report 01-4222, U. S. Department of the Interior, 2002.
- [20] BARKAN E, LUZ B. High precision measurements of  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios in  $\text{H}_2\text{O}$  [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2005, 19: 3737-3742.
- [21] BENDER M L, SOWERS T, LABEYRIE L. The Dole effect and its variations during the last 130 000 years as measured in the Vostok ice core [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1994,

- 8(3): 363-376.
- [22] HOFFMANN G, CUNTZ M, WEBER C, et al. A model of the Earth's Dole effect [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004, 18, GB1008, doi: 10.1029/2003GB002059.
- [23] LUZ B, BARKAN E. The isotopic composition of atmospheric oxygen [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2011, 25, GB3001, doi: 10.1029/2010GB003883.
- [24] KROOPNICK P M. Respiration, photosynthesis, and oxygen isotope fractionation in oceanic surface water [J]. *Limnology and Oceanography*, 1975, 20(6): 988-992.
- [25] KNOX M P, QUAY D, WILBUR. Kinetic isotopic fractionation during air-water gas transfer of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub> [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992, 97: 20335-20343.
- [26] QUAY P D, EMERSON S, WILBUR D O, et al. The <sup>18</sup>O of dissolved O<sub>2</sub> in the surface waters of the Subarctic Pacific: a tracer of biological productivity [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1993, 98: 8447-8458.
- [27] BARTH J A C, TAIT A, BOLSHAW M. Automated analyses of <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ratios in dissolved oxygen from 12-mL water samples [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2004, 2: 35-41.
- [28] SARMA V V S S, ABE O, YOSHIDA N, et al. Continuous shipboard sampling system for determination of triple oxygen isotopes and O<sub>2</sub>/Ar ratio by dual-inlet mass spectrometry [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2006, 20: 3503-3508.
- [29] RAFELSKI L E, PAPLAWSKY B, KEELING R F. An equilibrator system to measure dissolved oxygen and its isotopes [J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 2012, 30(2): 361-377.
- [30] ABE O, YOSHIDA N. Partial pressure dependency of <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O of molecular oxygen in the mass spectrometer [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2003, 17: 395-400.
- [31] BARKAN E, LUZ B. High-precision measurements of <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O of O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/Ar ratio in air [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2003, 17: 2809-2814.
- [32] BENDER M, GRANDE K, JOHNSON K, et al. A comparison of four methods for determining planktonic community production [J]. *Limnology and Oceanography*, 1987, 32(5): 1085-1098.
- [33] EMERSON S, QUAY P, STUMP C, et al. O<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>, <sup>222</sup>Rn in surface waters of the subarctic ocean: Net biological O<sub>2</sub> production [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1991, 5: 49-69.
- [34] EMERSON S, STUMP C, WILBUR D, et al. Accurate measurement of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar gases in water and the solubility of N<sub>2</sub> [J]. *Marine Chemistry*, 1999, 64: 337-347.
- [35] WASSENAAR I, KOEHLER G. An on-line technique for the determination of the δ<sup>18</sup>O and δ<sup>17</sup>O of gaseous and dissolved oxygen [J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71: 4965-4968.
- [36] CRAIG H, HAYWARD T. Oxygen supersaturation in the ocean: biological versus physical contributions [J]. *Science*, 1987, 235: 199-202.
- [37] BENDER M L, GRANDE K D. Production, respiration, and the isotope geochemistry of O<sub>2</sub> in the upper water column [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1987, 1(1): 49-59.
- [38] LEHMANN M F, BARNETT B, GELINAS Y, et al. Aerobic respiration and hypoxia in the Lower St. Lawrence Estuary: stable isotope ratios of dissolved oxygen constrain oxygen sink partitioning [J]. *Limnology and Oceanography*, 2009, 54(6): 2157-2169.
- [39] QUINONES-RIVERA Z J, WISSEL B, JUSTIC D. Development of productivity models for the Northern Gulf of Mexico based on oxygen concentrations and stable isotopes [J]. *Estuaries and Coasts*, 2009, 32: 436-446.
- [40] QUINONES-RIVERA Z J, WISSEL B, JUSTIC D, et al. Partitioning oxygen sources and sinks in a stratified, eutrophic coastal ecosystem using stable oxygen isotopes [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2007, 342: 69-83.
- [41] QUINONES-RIVERA Z J, WISSEL B, JUSTIC D, et al. Effects of biological and physical factors on seasonal oxygen dynamics in a stratified, eutrophic coastal ecosystem [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55(1): 289-304.
- [42] PETERSON B J. Aquatic primary productivity and the <sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> method: A history of the productivity problem [J]. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 1980, 11: 359-385.
- [43] ANTOINE D, ANDRE J M, MOREL A. Oceanic primary production 2. Estimation at global scale from satellite (coastal zone color scanner) chlorophyll [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1996, 10(1): 57-69.
- [44] WESTBERRY T, BEHRENFELD M J, SIEGEL D A, et al. Carbon-based primary productivity modeling with vertically resolved photoacclimation [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2008, 22, GB2024, doi:10.1029/2007GB003078.
- [45] LUZ B, BARKAN E. Assessment of oceanic productivity with the triple-isotope composition of dissolved oxygen [J]. *Science*, 2000, 288: 2028-2031.
- [46] SARMA V V S S, ABE O, HASHIMOTO S, et al. Seasonal variations in triple oxygen isotopes and gross oxygen production in Sagami Bay, central Japan [J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50(2): 544-552.
- [47] JURANEK L W, QUAY P D. Using triple isotopes of dissolved oxygen to evaluate global marine productivity [J]. *Annual Reviews of Marine Science*, 2012, 5: 503-524.
- [48] LEVINE N M, BENDER M L, DONEY S C. The δ<sup>18</sup>O of dissolved O<sub>2</sub> as a tracer of mixing and respiration in the mesopelagic ocean [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2009, 23, GB1006, doi: 10.1029/2007GB003162.
- [49] BRANDES J A, DEVOL A H. Isotopic fractionation of oxygen and nitrogen in coastal marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(9): 1793-1801.