

doi:10.7515/JEE201506005

利用放射性碳 (^{14}C) 示踪华山冬季化石源 CO_2 随海拔高度变化特征

谢邵文^{1,2}, 周卫健^{1,3,4}, 熊晓虎^{1,3}, 周杰^{1,2}, 牛振川^{1,3},
卢雪峰^{1,3}, 程鹏^{1,3}, 吴书刚^{1,3}

(1. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 西安加速器质谱中心, 西安 710061;
4. 西安交通大学, 西安 710049)

摘要: 放射性碳 (^{14}C) 是化石源 CO_2 最有效的示踪剂, 为了更好地了解华山冬季化石源 CO_2 的时空变化特征, 于2014年冬季在华山三个不同海拔高度——玉泉院 (504 m)、北峰 (1634 m)、东峰 (2079 m) 进行大气 CO_2 采样。通过放射性碳同位素分析研究发现: 华山冬季不同海拔高度大气 CO_2 浓度随海拔升高而减小, 三个海拔高度大气 CO_2 平均浓度依次为 461.8 ± 14.1 ppm (ppm 表示 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$)、 414.6 ± 2.7 ppm 和 413.2 ± 3.4 ppm, 皆高于我国四个大气 CO_2 本底站点的同期浓度水平。不同海拔高度大气 CO_2 浓度及其 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈显著的反相关关系, $R^2=0.906$, 表明华山大气 CO_2 主要受区域生态系统的时空变化和源汇特征影响, 而海洋的影响较弱。三个不同海拔高度的化石源 CO_2 浓度均值依次为 42.3 ± 5.7 ppm、 14.9 ± 3.8 ppm 和 10.6 ± 1.0 ppm, 表明华山不同海拔高度大气 CO_2 都受到化石源 CO_2 不同程度的影响。华山冬季化石源 CO_2 浓度和海拔高度具有显著的反相关关系, $R^2=0.914$, 随着海拔的不断升高, 化石源 CO_2 浓度逐渐减小。利用 Hysplit 模式分层后向轨迹分析结果表明: 在采样时段内, 玉泉院和北峰受到同源路径气团的影响, 其化石源 CO_2 浓度呈现出较一致的变化趋势, 东峰受到异源路径气团的影响, 其化石源 CO_2 浓度呈现出不同的变化趋势。因此, 在分析评价高海拔地区化石源 CO_2 浓度时, 不仅要考虑到近源排放影响, 同样不能忽视远源传输影响。

关键词: 华山; ^{14}C ; 化石源 CO_2 ; 海拔高度

中图分类号: X831 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-9901(2015)06-0419-08

The use of radiocarbon tracing the characteristic variations of fossil-derived CO_2 with altitude in the winter of Mt. Hua

XIE Shao-wen^{1,2}, ZHOU Wei-jian^{1,3,4}, XIONG Xiao-hu^{1,3}, ZHOU-jie^{1,2}, NIU Zhen-chuan^{1,3},
LU Xue-feng^{1,3}, CHENG Peng^{1,3}, WU Shu-gang^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Xi'an Accelerator Mass Spectrometry Center, Xi'an 710061, China; 4. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Radiocarbon (^{14}C) is the most effective tracer of fossil-derived CO_2 . In order to better understand the spatial and temporal variations of fossil-derived CO_2 with altitude, three locations in Mt. Hua area of different altitudes were chosen, Yuquan Temple (504 m), North Peak (1634 m), East Peak (2079 m), for the sampling of atmospheric CO_2 in the winter of 2014. Through radiocarbon measurement, we found that atmospheric

收稿日期: 2015-08-12

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2013CB955904); 黄土与第四纪地质国家重点实验室自主部署重点课题 (LQ0705)

通讯作者: 周卫健, E-mail: weijian@loess.llqg.ac.cn

CO₂ concentrations decreased with increasing altitudes. The average concentrations of atmospheric CO₂ at three locations were 461.8±14.1 ppm (ppm represents μL·L⁻¹), 414.6±2.7 ppm and 413.2±3.4 ppm respectively. All of them were higher than four background sites' atmospheric CO₂ concentrations in China. The negative correlation between CO₂ concentration and δ¹³C value was also observed ($R^2=0.906$), suggesting that atmospheric CO₂ in Mt. Hua area were mainly affected by regional ecosystem characteristics and source-sink effects, while the impact of ocean was minor. The average concentrations of fossil-derived CO₂ at three different altitudes were 42.3±5.7 ppm, 14.9±3.8 ppm, 10.6±1.0 ppm, indicating that atmospheric CO₂ at different altitudes are subject to the impact of fossil fuel to varying degrees. There was a strong negative correlation between fossil-derived CO₂ and altitude ($R^2=0.914$). Using the Hysplit mode and backward trajectories simulation analysis showed that, during the sampling period, Yuquan Temple and North Peak were affected by the homologous path air mass whose fossil-derived CO₂ exhibited a consistent trend, and East Peak was affected by heterologous path air mass, the fossil-derived CO₂ of which showed a different trend. Therefore, tracing the fossil-derived CO₂ in the areas of high altitude, we should take into account not only the impact of near-source emissions, but also transmission from the distant sources.

Key words: Mt. Hua; radiocarbon (¹⁴C); fossil-derived CO₂; altitude

全球气候变暖备受世界关注, 大气 CO₂ 浓度的持续增加是造成全球气候变暖的重要原因。工业革命前大气 CO₂ 浓度只有 278 ppm (ppm 表示 μL·L⁻¹), 至 2013 年大气 CO₂ 浓度首次突破 400 ppm, CO₂ 浓度累计增加已经超过 43%。全球大气 CO₂ 浓度增加, 主要是由于人为化石燃料(煤、石油和天然气)的大量使用 (IPCC, 2007)。2009 年哥本哈根世界气候大会达成共识, 为防止全球平均气温再上升 2℃, 到 2050 年, 全球温室气体减排量需达到 1990 年的 80%, 大气 CO₂ 浓度不超过 450 ppm, 为此世界各国着手制定各自的“碳减排”政策。定量监测和评估全球不同区域的碳排放动态已成为各国实施“碳减排”政策所关注的焦点, 准确有效地示踪化石源 CO₂ 的时空变化特征对全球“碳减排”和气候变化研究都具有重要意义。

放射性碳同位素 (¹⁴C) 的半衰期为 5730±40 年 (Godwin, 1962)。在漫长地质历史时期形成的化石燃料, 由于放射性衰变, 其 ¹⁴C 已经枯竭, 其燃烧释放的 CO₂ 中不含有 ¹⁴C, 非化石源 CO₂ 由于自然界碳循环而含有相当数量的 ¹⁴C。通过化石源与非化石源 CO₂ 的 ¹⁴C 组成差异, 可以定量计算出化石源 CO₂ 占大气总 CO₂ 的比例。已有研究表明, 1 ppm 不含 ¹⁴C 的化石源 CO₂ 将对 380 ppm 的现代大气的 Δ¹⁴C 产生 2.8‰ 的耗损 (Turnbull et al, 2006)。大气中 ¹⁴CO₂ 被认为是监测化石源 CO₂ 排放最直接有效的示踪剂 (Levin and Hesshaimer, 2000; Levin et al, 2003; Turnbull et al, 2006; Kuc et al, 2007)。我国 ¹⁴CO₂ 的观测研究起步较晚,

自 1989 年在青海省瓦里关建立我国第一个全球大气本底监测站之后, 相继在北京上甸子、浙江临安、黑龙江龙凤山等地开展了大气 CO₂ 浓度变化的观测研究, 少有涉及 ¹⁴CO₂ 的观测及化石源 CO₂ 的示踪研究 (牛振川等, 2013)。目前仅在北京 (奚娴婷等, 2011)、广州 (丁平等, 2013) 和西安 (Zhou et al, 2014) 开始了初步的相关研究, 且主要限于对 ¹⁴CO₂ 在城市区域及其水平空间的时空变化特征研究。城市区域和高山区域、水平空间和垂直空间的化石源 CO₂ 变化特征存在较大差异, 了解高山区域化石源 CO₂ 的垂直空间变化特征, 不仅有助于完善对化石源 CO₂ 时空变化规律的认识, 更为进一步建立化石源 CO₂ 的三维空间传输模型提供有力的数据支持, 更好地研究化石源 CO₂ 对于全球气候变化的影响。华山作为关中平原的制高点, 海拔超过 2000 m, 远离城市, 是研究高山区域化石源 CO₂ 的垂直时空变化特征的有利地点。基于此, 本文选取华山作为研究地点, 开展大气化石源 CO₂ 随海拔高度变化特征的示踪研究。

1 样品采集与分析

1.1 采样地点与时间

华山 (Mt. Hua), 位于陕西省华阴市境内 (图 1), 向西距渭南市 60 km, 距西安市 120 km, 最高海拔 2154.9 m, 作为关中平原地区的制高点, 由于山体挺拔峻峭, 风光旖旎, 是享誉海内外的旅游胜地。本研究采样点分别位于华山景区内 (34°29'N, 110°04'E): 玉泉院 (海拔 504 m)、北峰 (海拔

1634 m) 和东峰 (2079 m)。采用分层同步采样的方法, 在 3 个不同海拔高度采样点使用 5 L 铝箔气袋, 进行 4 小时间隔气泵采样。采样时间为: 2014 年 12

月 25 日 11 时、15 时、19 时、23 时和 2014 年 12 月 26 日 3 时、7 时, 采样时段内天气状况良好, 晴朗微风。

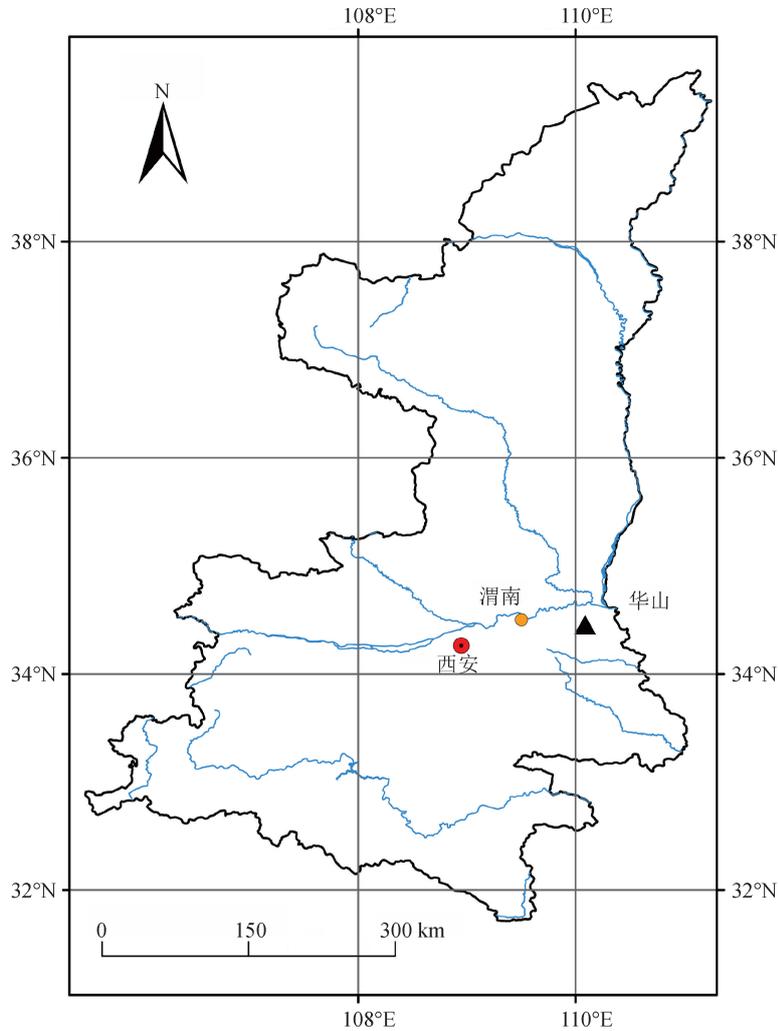


图 1 采样点位置
Fig.1 Sampling location

1.2 数据分析与处理

本文大气样品的 CO_2 浓度和 $\delta^{13}\text{C}$ 值均使用 Picarro G2131-i 型碳同位素分析仪进行测定, 测量精度 $<0.1\text{‰}$ 。 $\Delta^{14}\text{C}$ 值采用西安加速质谱中心 3 MV 串列加速质谱仪进行测量, 测试精度可达 2‰ (Zhou et al, 2006, 2007)。在大气研究中通常用 $\Delta^{14}\text{C}$ 来描述大气中 ^{14}C 的变化情况 (Stuiver and Polach, 1977), 其定义为:

$$\Delta^{14}\text{C}(\text{‰}) = \left(\frac{A_{\text{SN}}}{A_{\text{abs}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

A_{SN} 和 A_{abs} 分别代表样品的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值与国际绝

对放射性碳标准的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值, A_{SN} 和 A_{abs} 都经过同位素分馏校正和放射性衰变校正。

长期的观测研究表明: 大气 CO_2 浓度主要由大气背景 CO_2 、化石源 CO_2 和生物源 CO_2 三部分组成, 根据 ^{14}C 质量守恒, 可得:

$$\text{CO}_{2\text{obs}} = \text{CO}_{2\text{bg}} + \text{CO}_{2\text{bio}} + \text{CO}_{2\text{ff}} \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{obs}} \text{CO}_{2\text{obs}} = \Delta_{\text{bg}} \text{CO}_{2\text{bg}} + \Delta_{\text{bio}} \text{CO}_{2\text{bio}} + \Delta_{\text{ff}} \text{CO}_{2\text{ff}} \quad (3)$$

$\text{CO}_{2\text{obs}}$ 、 $\text{CO}_{2\text{bg}}$ 、 $\text{CO}_{2\text{bio}}$ 、 $\text{CO}_{2\text{ff}}$ 分别代表大气 CO_2 观测浓度值、 CO_2 背景浓度值、生物源 CO_2 浓度值和化石源 CO_2 浓度值。 Δ_{obs} 、 Δ_{bg} 、 Δ_{bio} 、 Δ_{ff} 分别代表大气 $\Delta^{14}\text{C}$ 观测值、 $\Delta^{14}\text{C}$ 背景值、生物源 $\Delta^{14}\text{C}$ 值

和化石源 $\Delta^{14}\text{C}$ 值。

化石源 CO_2 的 $\Delta^{14}\text{C} = -1000\text{‰}$ ，而生物源 $\Delta^{14}\text{C}$ 值来源非常复杂，难以定量，通常假设 $\Delta_{\text{bio}} = \Delta_{\text{bg}}$ (Levin et al, 2003; Kuc et al, 2007; Turnbull et al, 2009; Zimnoch et al, 2012)。

由 (2)、(3) 即可推出化石源 CO_2 浓度值：

$$\text{CO}_{2\text{fr}} = \frac{\text{CO}_{2\text{obs}} (\Delta_{\text{obs}} - \Delta_{\text{bg}})}{\Delta_{\text{fr}} - \Delta_{\text{bg}}} \quad (4)$$

从公式 (4) 中我们可以发现，求出 $\text{CO}_{2\text{fr}}$ ，除了需要获得样品 CO_2 浓度值和 $\Delta^{14}\text{C}$ 值，还必须获得 $\Delta^{14}\text{C}$ 背景值。样品的 CO_2 浓度值和 $\Delta^{14}\text{C}$ 值可以通过实测获得，而 $\Delta^{14}\text{C}$ 背景值通常需要长期的观测得到。由于我国现阶段还没有大气 $^{14}\text{CO}_2$ 的长期观测站点，已有的研究多使用西欧和北美提供的大气 $\Delta^{14}\text{C}$ 背景值 (奚娴婷等, 2011; 丁平等, 2013)。通过全球不同地区大气 $^{14}\text{CO}_2$ 观测站点的数据对比分析可知，不同区域大气 $\Delta^{14}\text{C}$ 背景值存在一定的区域差异。因此，对于华山区域的 $\Delta^{14}\text{C}$ 背景值，应当选取我国的大气 $\Delta^{14}\text{C}$ 背景值，以尽可能减小由于 $\Delta^{14}\text{C}$ 背景值的偏差造成的 $\text{CO}_{2\text{fr}}$ 的高估或者低估。本研究选用 Zhou et al 于 2012 年在我国海南七仙岭采集的 $\Delta^{14}\text{C}$ 背景值 (39.0 ± 2.0) ‰ (Zhou et al, 2014)，同时考虑到 $\Delta^{14}\text{C}$ 背景值每年大约有 5.0‰ 的自然衰减 (Graven et al, 2012)，故本研究使用 $\Delta_{\text{bg}} = (29.0 \pm 2.0)$ ‰ 进行计算。

2 结果与讨论

2.1 华山冬季不同海拔高度大气 CO_2 浓度变化特征

采样时段内，玉泉院大气 CO_2 浓度变化范围

为 450.7~489.2 ppm，平均浓度为 461.8 ± 14.1 ppm，最大值出现在 19 时，最小值出现在 23 时；北峰大气 CO_2 浓度变化范围为 410.4~417.6 ppm，平均浓度为 414.6 ± 2.7 ppm，最大值出现在 7 时，最小值出现在 11 时；东峰大气 CO_2 浓度变化范围为 409.6~418.7 ppm，平均浓度为 413.2 ± 3.4 ppm，最大值出现在 3 时，最小值出现在 23 时 (图 2)。通过将华山不同海拔高度的大气 CO_2 浓度值与西安市 (Zhou et al, 2014) 及我国四个国家级大气 CO_2 本底站的监测数据 (刘立新等, 2009) 对比可以发现，玉泉院大气 CO_2 浓度接近于西安市大气 CO_2 浓度，而北峰和东峰大气 CO_2 浓度则接近于本底站的大气 CO_2 浓度 (表 1)。采样时期的四个国家级大气 CO_2 本底站大气 CO_2 浓度数据由刘立新公布的 2009 年大气 CO_2 浓度数据以及全球大气 CO_2 浓度背景值的年际涨幅 2.07 ppm (WMO, 2014) 推算得出。

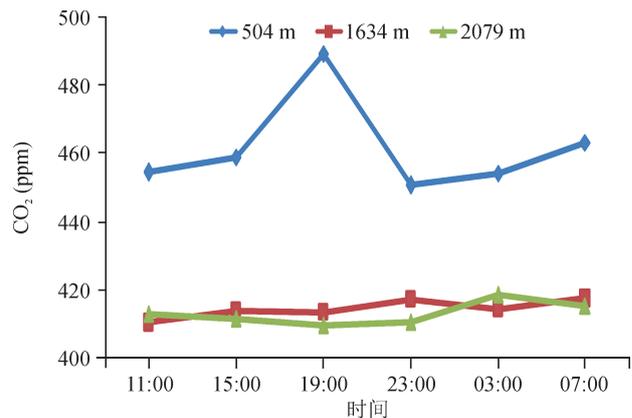


图 2 华山冬季不同采样点大气 CO_2 浓度随时间变化
Fig.2 Diurnal variations of CO_2 at different altitude in the winter of Mt. Hua

表 1 不同观测点 2014 年冬季大气 CO_2 平均浓度值

Tab.1 Average atmospheric CO_2 concentration at different observation sites in the winter of 2014

观测站点	纬度	经度	海拔 (m)	距城市距离 (km)	冬季大气 CO_2 平均浓度 (ppm)
瓦里关	36°17'N	100°54'E	3816	150, 西宁市	401.5
上甸子	40°39'N	117°07'E	293	150, 北京市	406.9
临安	30°18'N	119°44'E	138	50, 杭州市	409.8
龙凤山	44°44'N	127°36'E	330	180, 哈尔滨市	411.1
西安市	34°14'N	108°59'E	430	0, 西安市	473.5
华山玉泉院	34°29'N	110°05'E	504	120, 西安市	461.8
华山北峰	34°29'N	110°05'E	1634	120, 西安市	414.6
华山东峰	34°29'N	110°05'E	2079	120, 西安市	413.2

已有的研究表明, 城市区域和高山区域具有不同的大气 CO₂ 浓度日变化特征 (何新星等, 2005; 赵玉成等, 2006; 浦静姣等, 2012)。城市区域交通线路密集, 人口稠密, 工厂排放、机动车尾气排放等造成了城市区域通常有较高的大气 CO₂ 浓度值, 且 CO₂ 浓度高值时段常常与城市上下班的高峰时段相吻合。高山区域植被覆盖茂盛, 人为化石燃料使用相对较少, 生态系统的光合作用和呼吸作用往往占主导。近年来, 由于华山旅游资源的不断开发, 华山景区的游览人数日趋增多, 玉泉院已经体现出了城市区域的大气 CO₂ 浓度特征。特别是在下班、居民做饭高峰的 19 时, 玉泉院大气 CO₂ 浓度达到峰值 489.2 ppm, 超过了西安市冬季平均 CO₂ 浓度值, 反映了在下班高峰时段, 由于人车流量短时间内的急剧增加、居民做饭、旅游餐饮业消费等的释放导致大气 CO₂ 浓度的显著升高。玉泉院和北峰大气 CO₂ 浓度, 整体上表现为白天高、晚上低的城市区域大气 CO₂ 浓度日变化特征, 且由于北峰海拔远高于玉泉院, 气团自由扩散需要一定的时间, 因此浓度高峰值相对滞后, 出现在 23 时。东峰大气 CO₂ 浓度变化趋势则与玉泉院和北峰存在显著差异, 整体呈现出白天低, 晚上高的特征。东峰海拔超过 2000 m, 作为关中平原内的一个制高点, 地表排放源较难影响到山顶区域, 山上植被茂盛, 白天植物光合作用强烈, 晚上植物呼吸作用占主导, 因此大气 CO₂ 浓度呈现出白天略低于晚上的高山区域大气 CO₂ 浓度日变化特征。同时, 随着海拔的升高, 大气 CO₂ 浓度的变幅减小使得单从浓度变化角度捕获大气 CO₂ 时空变率及原因变得困难, 如何进一步示踪大气 CO₂ 浓度变化的原因变得更加重要。

2.2 华山冬季不同海拔高度大气 CO₂ 浓度与其 δ¹³C 相关关系

周凌晞等通过长期观测数据对瓦里关大气 CO₂ 及其 δ¹³C 本底特征与源汇间关系探讨发现, 大气 CO₂ 浓度变化如果仅由陆地生物圈吸收和释放引起, 则 CO₂ 与其 δ¹³C 呈线性相关, 而两者间相关关系对于拟合直线的偏离则显示了某地点大气 CO₂ 及其 δ¹³C 平均变化中大气圈—生物圈、大气圈—海洋交换间相对贡献的变化 (周凌晞等, 2003)。华山冬季大气 CO₂ 浓度及其 δ¹³C 值呈现显著的反相关关系 (图 3), R²=0.906, 小于瓦里关冬季 R²_冬=0.946,

大于瓦里关全年序列 R²_全=0.865。华山地处我国内陆腹地, 远离海洋, 山上植被茂盛, 华山冬季大气 CO₂ 浓度与其 δ¹³C 值的显著反相关关系反映了陆地生物圈光合作用和呼吸作用的时空变化对大气圈的强烈影响, 表明华山冬季大气 CO₂ 浓度及其 δ¹³C 值变化主要体现了华山区域自然生态系统的时空变化和源汇特征, 而来自海洋的作用相对较弱。

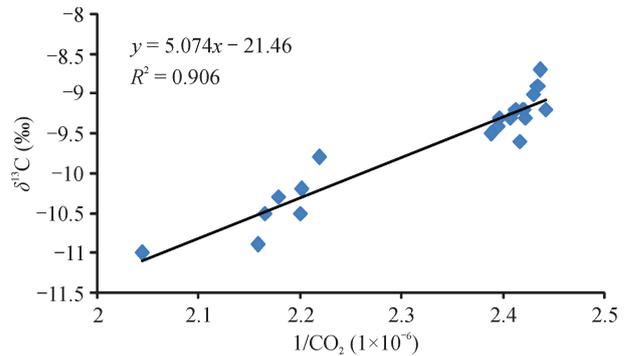


图 3 华山冬季大气 CO₂ 浓度与 δ¹³C 值相关关系
Fig.3 The correlation of CO₂ concentrations and δ¹³C values in the winter of Mt.Hua

2.3 华山冬季不同海拔高度化石源 CO₂ 浓度变化特征

采样时段内, 玉泉院大气 CO₂ 的 Δ¹⁴C 值的变化范围为 -88.8‰~-53.3‰, 平均值为 (-65.2±12.4)‰, 最大值出现在 11 时, 最小值出现在 7 时; 北峰大气 CO₂ 的 Δ¹⁴C 值的变化范围为 -24.8‰~2.9‰, 平均值为 (-8.0±9.3)‰, 最大值出现在 11 时, 最小值出现在 7 时; 东峰大气 CO₂ 的 Δ¹⁴C 值的变化范围为 0.1‰~7.3‰, 平均值为 (2.7±2.5)‰, 最大值出现在 7 时, 最小值出现在 23 时 (图 4)。

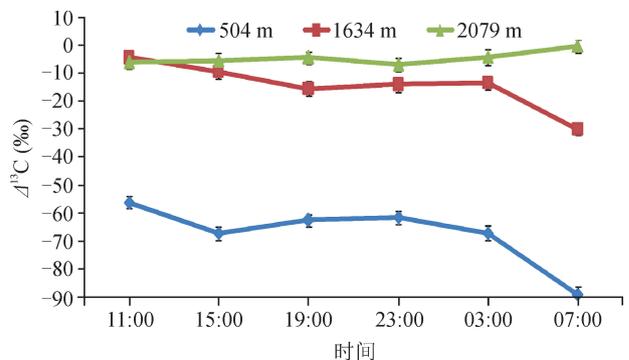


图 4 华山冬季不同海拔高度大气 Δ¹⁴C 值随时间变化
Fig.4 Diurnal variations of Δ¹⁴C at different altitude in the winter of Mt. Hua

通过公式(4)计算出华山冬季不同海拔高度大气化石源 CO₂ 浓度。采样时段内, 玉泉院化石源 CO₂ 浓度变化范围为 36.4~53 ppm, 平均值为 42.3±5.7 ppm, 最大值出现在 7 时, 最小值出现在 11 时; 北峰化石源 CO₂ 浓度变化范围为 10.4~21.8 ppm, 平均值为 14.9±3.8 ppm, 最大值出现在 7 时, 最小值出现在 11 时; 东峰化石源 CO₂ 浓度变化范围为 8.8~11.6 ppm, 平均值为 10.6±1.0 ppm, 最大值出现在 23 时, 最小值出现在 7 时(图 5)。华山冬季化石源 CO₂ 浓度和海拔高度具有显著的反相关关系, $R^2=0.914$, 随着海拔的不断升高华山冬季化石源 CO₂ 浓度逐渐减小(图 6)。

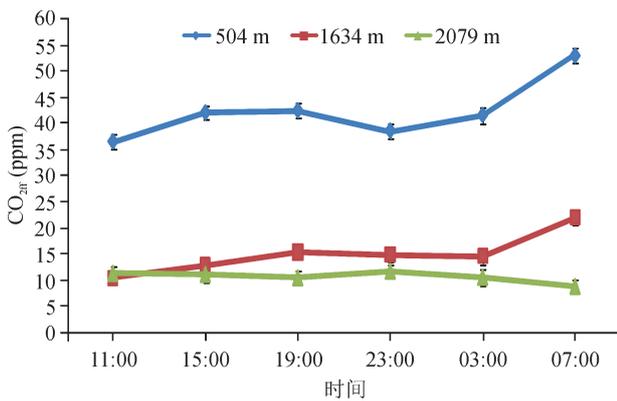


图 5 华山冬季不同海拔高度化石源 CO₂ 随时间变化
Fig.5 Diurnal variations of fossil-derived CO₂ at different altitude in the winter of Mt. Hua

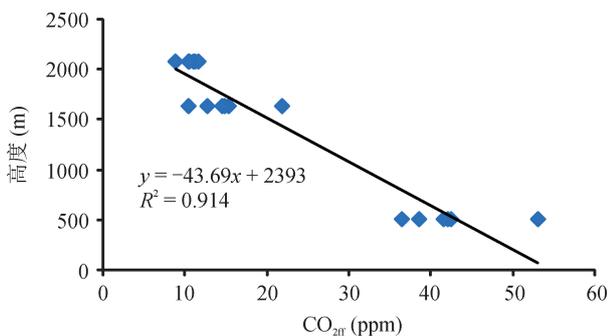


图 6 华山冬季化石源 CO₂ 浓度和海拔高度相关关系
Fig.6 The correlation of fossil-derived CO₂ concentrations and altitude in the winter of Mt. Hua

相比于华山冬季不同海拔高度大气 CO₂ 浓度值, 冬季化石源 CO₂ 浓度值即使在较高的海拔仍有敏锐的响应。玉泉院和北峰化石源 CO₂ 浓度呈现出较一致的变化特征, 在傍晚 19 时呈现出次高

值, 而在凌晨 7 时呈现出最高值。这是由于在傍晚, 人车流量显著上升, 居民做饭以及旅游餐饮业消费等的释放, 大气 CO₂ 总体浓度呈现出最高值, 但由于大气 CO₂ 来源多样, 非化石源 CO₂ 占有相当大的比例, 化石源 CO₂ 呈现出次高值。在深夜, 人类活动减弱, 冬季夜晚取暖, 燃煤释放的 CO₂ 成为最主要的源。经过一夜的累积, 化石源 CO₂ 浓度在凌晨 7 时达到最高值。同时, 随着海拔高度不断增加, 气体扩散需要一定时间, 北峰化石源 CO₂ 浓度变化相对于玉泉院存在一定的时间滞后性。

2.4 后向轨迹分析模拟

通过采用美国国家海洋和大气管理局大气资源实验室 (NOAA Air Resources Laboratory) 大气边界层模拟分析表明: 在采样时段内, 华山大气边界层均在海拔 1000 m 左右。北峰海拔已经达到 1634 m, 远高于边界层变化范围, 但北峰依然呈现出和玉泉院一致的化石源 CO₂ 浓度变化趋势, 而海拔达到 2079 m 的东峰却呈现不同的变化趋势, 这表明: 在采样时段内, 华山不同海拔高度大气化石源 CO₂ 浓度变化可能受到更为复杂的化石源 CO₂ 传输源影响。为了检验在采样时段内华山不同海拔高度大气气团的可能来源, 采用美国国家海洋和大气管理局大气资源实验室的 Hysplit 模式, 对采样时段进行 48 小时后向轨迹分析。采用三层模型模拟, 高度分别设置为 500 m, 1600 m 和 2100 m, 气象数据采用 GDAS 数据库中的相关资料。48 小时后向轨迹分析结果表明: 影响华山 500 m 和 1600 m 高度的气团具有同源性, 主要来自华山的东南部地区; 而在 2100 m 的山顶, 气团主要来源为华山的西部地区(图 7)。因此, 在采样时段内, 玉泉院和北峰受到同源路径气团的影响, 其化石源 CO₂ 浓度呈现出一致的变化趋势, 而东峰由于受到异源路径气团的影响, 其化石源 CO₂ 呈现出不同的变化趋势。同时, 玉泉院和北峰更多的是受到来自近源气团的影响, 而海拔更高的东峰则在近源影响的同时更多的受到远源气团传输的影响。

3 结论

(1) 华山冬季不同海拔高度大气 CO₂ 浓度随海拔升高而逐渐减小, 随着海拔高度的变化, 大气 CO₂ 的源汇特征也在发生变化。不同海拔高度大气 CO₂ 浓度与其 $\delta^{13}\text{C}$ 值的显著反相关关系表明: 华山冬季大气 CO₂ 主要受华山区域自然生态系统的时空变化和源汇特征影响, 而来自海洋的作用相对较弱。

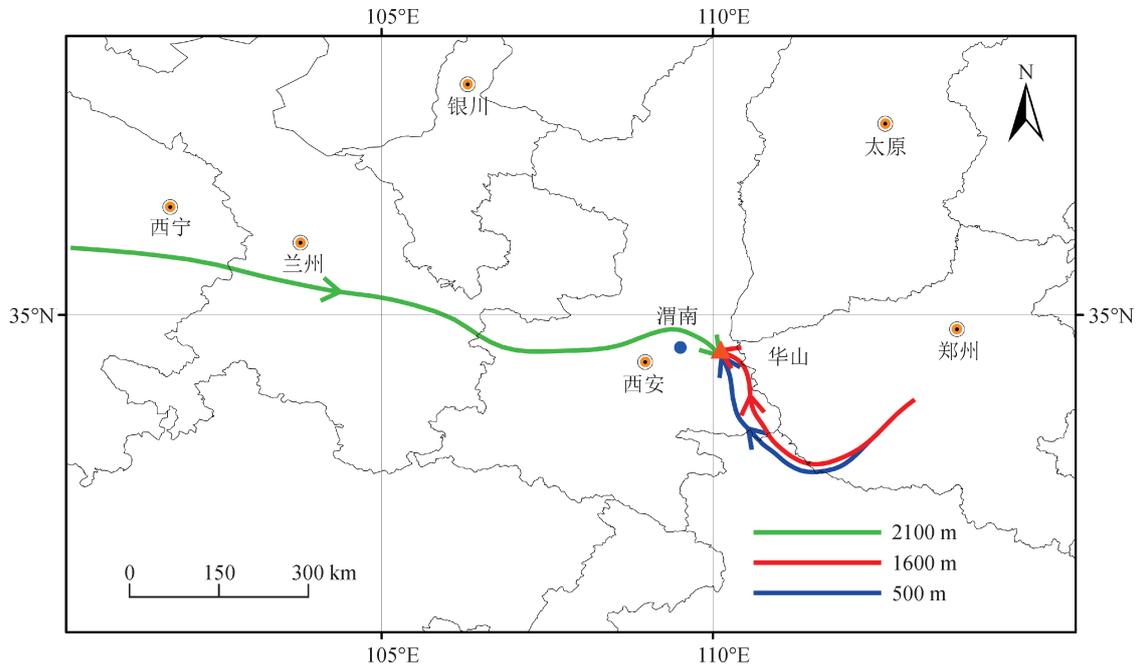


图7 华山48小时后向轨迹模拟分析

Fig.7 48 hours backward trajectories simulation analysis of Mt. Hua

(2) ^{14}C 作为示踪化石源 CO_2 最有效的示踪剂, 通过测量华山冬季不同海拔高度的大气 $\Delta^{14}\text{C}$ 值可以计算出华山冬季不同海拔高度大气化石源 CO_2 浓度值。随着海拔的不断升高, 华山冬季大气化石源 CO_2 浓度逐渐减小, 化石源 CO_2 浓度和海拔高度具有显著的反相关关系。相比于大气 CO_2 总浓度, 化石源 CO_2 浓度的变化特征即使在高海拔区域也能有敏感响应, 华山周边冬季取暖, 燃煤释放 CO_2 成为夜晚化石源 CO_2 浓度升高的主要原因。

(3) 对于高海拔区域, 气象条件和气团传输来源都会对大气化石源 CO_2 浓度变化特征产生重要影响, 利用大气边界层模拟和后向轨迹模拟分析结果表明: 在分析评价高海拔区域大气化石源 CO_2 浓度变化特征时, 近源排放与远源传输的影响都不容忽视。

致谢: 感谢范煜坤、杜花、王鹏等在实验和采样过程中给予的帮助。

参考文献

丁平, 沈承德, 易惟熙, 等. 2013. 大气 $^{14}\text{CO}_2$ 观测: 2010—2011年广州城市大气中化石源 CO_2 浓度变化特征[J]. *地球化学*, 42(4): 297–306. [Ding P, Shen C D, Yi W X, et al. 2013. Fossil fuel-derived CO_2 contribution

to the urban atmosphere in Guangzhou, South China by $^{14}\text{CO}_2$ observation, 2010—2011 [J]. *Geochimica*, 42(4): 297–306.]

何新星, 王跃思, 刘广仁, 等. 2005. 北京大气 CH_4 , CO_2 , TOC 日变化规律及垂直分布的自动连续观测[J]. *中国环境监测*, 21(3): 62–66. [He X X, Wang Y S, Liu G R, et al. 2005. Auto-measurement of the diurnal variation and uprightness distributing of atmospheric CH_4 , CO_2 , TOC in Beijing [J]. *Environmental Monitoring in China*, *Environmental Monitoring in China*, 21(3): 62–66.]

刘立新, 周凌晞, 张晓春, 等. 2009. 我国4个国家级本底站大气 CO_2 浓度变化特征[J]. *中国科学D辑: 地球科学*, 39: 222–228. [Liu L X, Zhou L X, Zhang X C, et al. 2009. The characteristics of atmospheric CO_2 concentration variation of four national background stations in China [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 39: 222–228.]

牛振川, 周卫健, 吴书刚, 等. 2014. 大气 $^{14}\text{CO}_2$ 的时空分异特征及其在化石源 CO_2 示踪中的应用[J]. *地球环境学报*, 5(1): 1–9. [Niu Z C, Zhou W J, Wu S G, et al. 2014. Spatial-temporal characteristics of atmospheric $^{14}\text{CO}_2$ and its applications on the tracing of fossil fuel CO_2 [J]. *Journal of Earth Environment*, 5(1): 1–9.]

浦静姣, 徐宏辉, 顾骏强, 等. 2012. 长江三角洲背景地区 CO_2 浓度变化特征研究[J]. *中国环境科学*, 32(6):

- 973–979. [Pu J J, Xu H H, Gu J Q, et al. 2012. Study on the concentration variation of CO₂ in the background area of Yangtze River Delta [J]. *China Environmental Science*, 32(6): 973–979.]
- 奚娴婷, 丁杏芳, 付东坡, 等. 2011. 用一年生植物研究大气 $\delta^{14}\text{C}$ 分布与化石源 CO₂ 排放 [J]. *科学通报*, 56(13): 1026–1031. [Xi X T, Ding X F, Fu D P, et al. 2011. Regional ^{14}C patterns and fossil fuel derived CO₂ distribution study in the Beijing area using annual plants [J]. *Chinese Science Bulletin*, 56(13): 1026–1031.]
- 赵玉成, 温玉璞, 周晓春, 等. 2006. 青海瓦里关大气 CO₂ 本底浓度的变化特征 [J]. *中国环境科学*, 26(1): 1–5. [Zhao Y C, Wen Y P, Zhou X C, et al. 2006. Change characteristics of atmospheric CO₂ background concentration in Waliguan Qinghai [J]. *China Environmental Science*, 26(1): 1–5.]
- 周凌晞, 李金龙, 温玉璞, 等. 2003. 瓦里关山大气 CO₂ 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 本底变化 [J]. *环境科学学报*, (3): 295–300. [Zhou L X, Li J L, Wen Y P, et al. 2003. Background variations of atmospheric carbon dioxide and its stable carbon isotopes at Mt. Waliguan [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, (3): 295–300.]
- Godwin H. 1962. Half-life of Radiocarbon [J]. *Nature*, 195(4845): 984.
- Graven H D, Guilderson T P, Keeling R F. 2012. Observations of radiocarbon in CO₂ at seven global sampling sites in the Scripps flask network: Analysis of spatial gradients and seasonal cycles [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 117(D2): 262–269.
- IPCC. 2007. Climate change 2007: The Physical Science Basis: Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Kuc T, Rozanski K, Zimnoch M, et al. 2007. Two decades of regular observations of $^{14}\text{CO}_2$ and $^{13}\text{CO}_2$ content in atmospheric carbon dioxide in central Europe: Long-term changes of regional anthropogenic fossil CO₂ emissions [J]. *Radiocarbon*, 49(2): 807–816.
- Levin I, Hesshaimer V. 2000. Radiocarbon—a unique tracer of global carbon cycle dynamics [J]. *Radiocarbon*, 42(1): 69–80.
- Levin I, Kromer B, Schmidt M, et al. 2003. A novel approach for independent budgeting of fossil fuel CO₂ over Europe by $^{14}\text{CO}_2$ observations [J]. *Geophysical Research Letters*, 30(23), doi: 10.1029/2003GL018477.
- Stuiver M, Polach H A. 1997. Discussion; reporting of ^{14}C data [J]. *Radiocarbon*, 19(3): 355–363.
- Turnbull J C, Miller J B, Lehman S J, et al. 2006. Comparison of $^{14}\text{CO}_2$, CO, and SF₆ as tracers for recently added fossil fuel CO₂ in the atmosphere and implications for biological CO₂ exchange [J]. *Geophysical Research Letters*, 33(1), L01817, doi: 10.1029/2005GL024213.
- Turnbull J, Rayner P, Miller J, et al. 2009. On the use of $^{14}\text{CO}_2$ as a tracer for fossil fuel CO₂: Quantifying uncertainties using an atmospheric transport model [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984—2012)*, 114(D22), doi: 10.1029/2009JD012308.
- WMO. 2014. The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2013 [J]. *World Meteorological Organization Greenhouse Gas Bulletin*, (9): 1–8.
- Zhou W, Lu X, Wu Z, et al. 2007. New results on Xi'an-AMS and sample preparation systems at Xi'an-AMS center [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 262(1): 135–142.
- Zhou W, Wu S, Huo W, et al. 2014. Tracing fossil fuel CO₂ using $\delta^{14}\text{C}$ in Xi'an City, China [J]. *Atmospheric Environment*, 94: 538–545.
- Zhou W, Zhao X, Xuefeng L, et al. 2006. The 3 MV multi-element AMS in Xi'an, China: Unique features and preliminary tests [J]. *Radiocarbon*, 48(2): 285–293.
- Zimnoch M, Jelen D, Galkowski M, et al. 2012. Partitioning of atmospheric carbon dioxide over Central Europe: insights from combined measurements of CO₂ mixing ratios and their carbon isotope composition [J]. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 48(3): 421–433.