

全球碳循环变化：生物界对大气圈中CO₂浓度变化反应的勒曼特利埃原理（报导 I）

В. Г. Горшков, К. Л. Кондратьев, С. Г. Шерман

引言 在《全球碳循环的人为干扰》研究中，得出了一组方程，可描述碳的主要同位素和稀有同位素全球周转变化的。这组方程不利用生物界和海洋模型，具有以下形式：

$$\Delta \dot{x}_a = -\Delta \dot{X}_f - \Delta \dot{X}_l - k \Delta x_a, \quad (1)$$

$$\Delta \delta^\circ C_a = \sigma_f \Delta \dot{X}_f + \sigma_l \Delta \dot{X}_l - K \Delta \delta^\circ C_a + k \sigma \Delta x_a, \quad (2)$$

$$K = k^* + k_f, \quad (3)$$

方程（1）确定主要同位素的变化（无标号 v ），而方程式（2）确定带标号 $v=13$ 和 14 的稀有同位素的变化。下列标号确定碳储量（ a ——大气圈， f ——矿物燃料， l ——大陆生物界， s ——大洋）， ΔX_i ——储量中碳含量变化与大气圈中原始碳量（未扰动量）之比， $\Delta x_a = \Delta X_a$ ——大气圈中CO₂浓度的相对变化。量 $\Delta \delta^\circ C_a = \delta^\circ C_a - \delta^\circ C_{a0} = \Delta x_a - \Delta x_{a0}$ 是大气圈中稀有同位素相对含量对未扰动值（ $\delta^\circ C_{a0}$ ）的变动量（ $\delta^\circ C_a$ ）的变化。在无论 $\Delta x_a \ll \Delta x_{a0}$ 时，还是 $\Delta x_a \sim 1$ 时 $\Delta x_a \ll 1$ 的条件下，该式意义保持不

变。常数 R 和 R^* 用通过界面的系数 $R_{a,s}$ （交换系数）和碳的大洋无机吸收系数（ R^- ）与有机吸收系数（ R^+ ）来表示：

$$k = (k_{a,f}^{-1} + k_{a,l}^{-1})^{-1}, \quad k_s = k^+ + k^- / \zeta, \quad (4)$$

$$k^* = (k_{a,f}^{-1} + (k^-)^{-1})^{-1}, \quad \zeta = 10 \pm 1, \quad (5)$$

式中 ζ ——已知的缓冲因素。系数 $R_{a,s}$ 确定短寿命大陆生物界对碳的吸收。研究表明， $R_{a,l}^* \ll R^*$ 。值 σ 考虑了同位素分馏的影响，具有形式：

$$\sigma = k^* / (k^* + k_s) (\sigma^+ k^+ + \sigma^- k^- / \zeta), \quad (6)$$

式中 σ^+ 和 σ^- ——已溶CO₂（ $\delta^\circ C$ ）中与大洋生物界（ $\delta^\circ C^+$ ）中和已溶CO₂（ $\delta^\circ C$ ）中与全溶无机碳 ΣCO_2 （ $\delta^\circ C_\Sigma$ ）中的碳同位素相对含量变动量之差，相应为：

$$\sigma^+ = \delta^\circ C - \delta^\circ C^+, \quad \sigma^- = \delta^\circ C - \delta^\circ C_\Sigma \quad (7)$$

除方程（1）和（2）外，还可通过文献[1]中方程（30）和（31）的右部相等的方法，求出大气圈无机碳中和大洋表层中碳稀有同位素相对含量变动量的变化（ $\Delta \delta^\circ C_a$ 和 $\Delta \delta^\circ C$ ）之间的关系：

然这是一种令人满意的特征，但估计的近似本质是不会改变的。我们的统计是以美国各州和经济合作与发展组织成员国对年排放量估计为基础的，准备这些估计资料是一极其复杂的过程，它需要有关排放因子、源的类型等详尽的资料。不同国家的资料不可能具有相同的精确度，不同的年份精确度也不会相同，同样，收集各国年燃料耗量这一繁琐的过程可能导致错误。我们方法的主要优点是用简单的方法能够给出全世界各国一致的估计。可以料想，更多的国家出版了可靠的排放资料，这一方法可进一步改进，能将全球分为更多的区域，并得出其相应的回归关系。

把1966年和1980年源自化石燃料燃烧的NO_x和SO_x排放量估计看成是经度和纬度的函数，来表明其全球分布的变化。此结果在图2和图4中给出，并证明了最大的增长率出现在工业发展中国家，如果这一增长率继续保持下去，可以预料在广大的热带地区和南半球，空气和降水的组成将发生实质性的改变，从而与北半球中纬度的观测结果相似。

图2(a)给出了1980年NO_x源的分布情形，最近已用于建立一个三维化学——输送模型，用来计算对流层NO_x和HNO₃的浓度以及全球范围的HNO₃干、湿沉降分布（Hameed等，1987；Walton等，1987）。

邓峰译自《Atmospheric Environment》，Vol. 22, No. 3, P 441—449, 1988, 周惠君校

$$\Delta\delta^1C = (k^*/k^-)\Delta\delta^1C_s + (k/k_{ss})^v\sigma\Delta x_s, (8)$$

由于 $\sigma^-(T)$ 不随时间变化,大洋中稀有同位素相对含量变动量的变化值对已溶 CO_2 和全溶无机碳 ΣCO_2 (波林-埃利逊关系式)是一样的:

$$\Delta\delta^1C = \Delta\delta^1C_s. (9)$$

本文从满足勒夏特利埃原理的观点来分析方程式(1)、(2)、(8),勒夏特利埃原理能对最终结果的不确定性做出重要判断,对彼此不协调的实验数据提供选择标准。

大洋吸收碳的勒夏特利埃原理。碳的所有同位素从大气圈进入大洋的通过速度均以交换系数 R_{ss} 值为限,交换系数表征分界面的放行能力。因此,在引入所有其余系数 R_i 与交换系数 R_{ss} 的无量纲比:

$$\mu \equiv \frac{k}{k_{ss}}, \mu^* \equiv \frac{k^*}{k_{ss}}, \mu^\pm \equiv \frac{k^\pm}{k_{ss}}, \\ \mu_1^* \equiv \frac{k_1^*}{k_{ss}}, \mu_s \equiv \frac{k_s}{k_{ss}} (10)$$

时,选择 R_{ss} 作为主要量度单位较方便。

利用关系式(4)和(5),可通过 μ 和 μ^* 来表示 μ^\pm :

$$\mu^- = \mu^*/(1-\mu^*), \mu_s = \mu/(1-\mu), \\ \mu^+ = \mu_s - \mu^-/\zeta = \mu/(1-\mu) - \mu^*/(1-\mu^*)\zeta. (11)$$

同位素分馏的变量(10)修正值(7)还可通过系数 μ 和 μ^* 来表示:

$$\mu^v\sigma = \mu(1-\mu^*)^v\sigma^+ - \mu^*(1-\mu)^v \cdot ({}^v\sigma^+ - {}^v\sigma^-)/\zeta. (12)$$

大洋表层和大气圈中稀有同位素相对含量变动量的变化间的关系式(8)有以下形式:

$$\Delta\delta^1C = (1-\mu^*)\Delta\delta^1C_s + \mu^v\sigma\Delta x_s. (13)$$

大气圈—大洋—生物界系统的长期存在表明,这一系统是稳定的。由此得出,这一系统遵从了勒夏特利埃原理:当系统受到扰动时,系统内应发生能抵消扰动作用的过程(用控制过程的术语来说,这意味着有所谓的负反馈存在)。例如,当大气圈中 CO_2 浓度较常态值(未受扰动值)有所增加时,大洋就开始通过界面吸收大气圈中多余 CO_2 。这表明,交换系数 $R_{ss} > 0$ 。假如条件 $R_{ss} < 0$ 成立,那么随着大气圈中 CO_2 浓度增加,大洋也开始向大气圈中排放 CO_2 ,系统就不可能是稳定的。大陆生物界吸收大气圈中多余的稀有同位素的吸收系数 R_i^* 也应为正。当 R_{ss} 为正时,所以,系数 μ_1^* 也应为正。

因为大气圈对世界大洋结构的扰动至今仍不大,可以认为大洋的稳定性不变。这表明,表征大洋内部结构的系数 R^+ 和 R^- 仍为正; $R^\pm > 0$ 。例如, $R^+ > 0$ 表示,随着大气圈中 CO_2 浓度的增长,大洋生物界开始从大气圈中吸收 CO_2 ($R^+ > 0$) 或大洋

生物界对这一过程仍是不敏感($R^+ = 0$)。条件 $R^+ < 0$ 意味着系统不稳定和勒夏特利埃原理被破坏。设 $R^+ > 0$ 和 $R^+ < 0$,从方程(11)中可得满足勒夏特利埃原理的下列条件:

$$\mu > 0 \text{ или } 1 > \mu^* > 0, (14)$$

$$\mu^+ > 0 \text{ или } 1 > \mu > \mu_{\min}, (15)$$

$$\mu_{\min} = \frac{\mu^*}{(1-\mu^*)\zeta + \mu^*} = \frac{1}{1 + \zeta/\mu^-} \approx \frac{\mu^-}{\zeta}. (16)$$

式中

因为 μ^* 为正,所以交换系数值有以下限制条件:

$$0 < k_{ss} = \frac{K}{\mu^* + \mu_1^*} \leq K/\mu^*. (17)$$

我们将看到,当大洋生物界对大气圈中 CO_2 浓度变化没有反应时,即当 $\mu^+ = 0$ 时,(以前所有模型都有这一假设),我们得 $\mu = \mu_{\min}$ 。所以,在这种条件下,全吸收系数 μ 和 R 完全由系数 μ (或 μ^-)来决定,而不取决于大陆生物界的特性。如某些研究和下面内容所示,系数 μ^* 可按大气圈中和树木年轮中放射性同位素 ^{14}C 含量变化的数据来确定。 ^{13}C 数据对测定 μ 是无用的。在树木年轮、大气圈、大洋中的 ^{13}C 数据可用来测定系数 μ^+ ,亦即测定大洋对碳的生物吸收量和大陆生物界的贡献。

按放射碳数据来测定常数 μ^* 和 K 到1962年大气中的 ^{14}C 由于核爆炸增加一倍。因此,在1962年后,(2)式右部第一项、第二项和最后一项和(13)式右部最后一项当 $v=14$ 时都可舍弃,因为 $\Delta\delta^{14}C_s \sim 1$,而对所有其余环境 $\delta^{14}C_s \sim 10^{-2}$ 。结果得:

$$\mu^* = 1 - \Delta\delta^{14}C / \Delta\delta^{14}C_s, (18)$$

$$\Delta\delta^{14}C_s = -K\Delta\delta^{14}C_s \text{ или } K = \frac{\Delta\delta^{14}C_s}{\Delta\delta^{14}C_s}, t > 1963 \text{ г.}, (19)$$

式中 $\Delta\delta^{14}C$ 和 $\Delta\delta^{14}C_s$ ——相应为大洋表层和大气圈中 ^{14}C 相对含量变动量的变化。

式(18)允许按大气圈中($\Delta^{14}C_s$)和大气圈中($\Delta^{14}C$) ^{14}C 含量变化数据来直接测定相对系数 μ^* 。该式不含对时间的导数,不包括大陆生物界的贡献。

为计算 μ^* 和 K ,曾利用了大气圈中 $\Delta^{14}C_s$ 的测量数据:14个观测站、1051个实验点和大气圈中 $\Delta^{14}C$ 的测量数据:88个观测站和480个实验点。计算 μ^* 按下述进行。计算中引用自1963年第一周起的几周平均值。取大气和大洋中每年所有观测站数据的平均值。取平均值要考虑每个值的贡献,并与标准公式误差平方成反比来取(图1)。

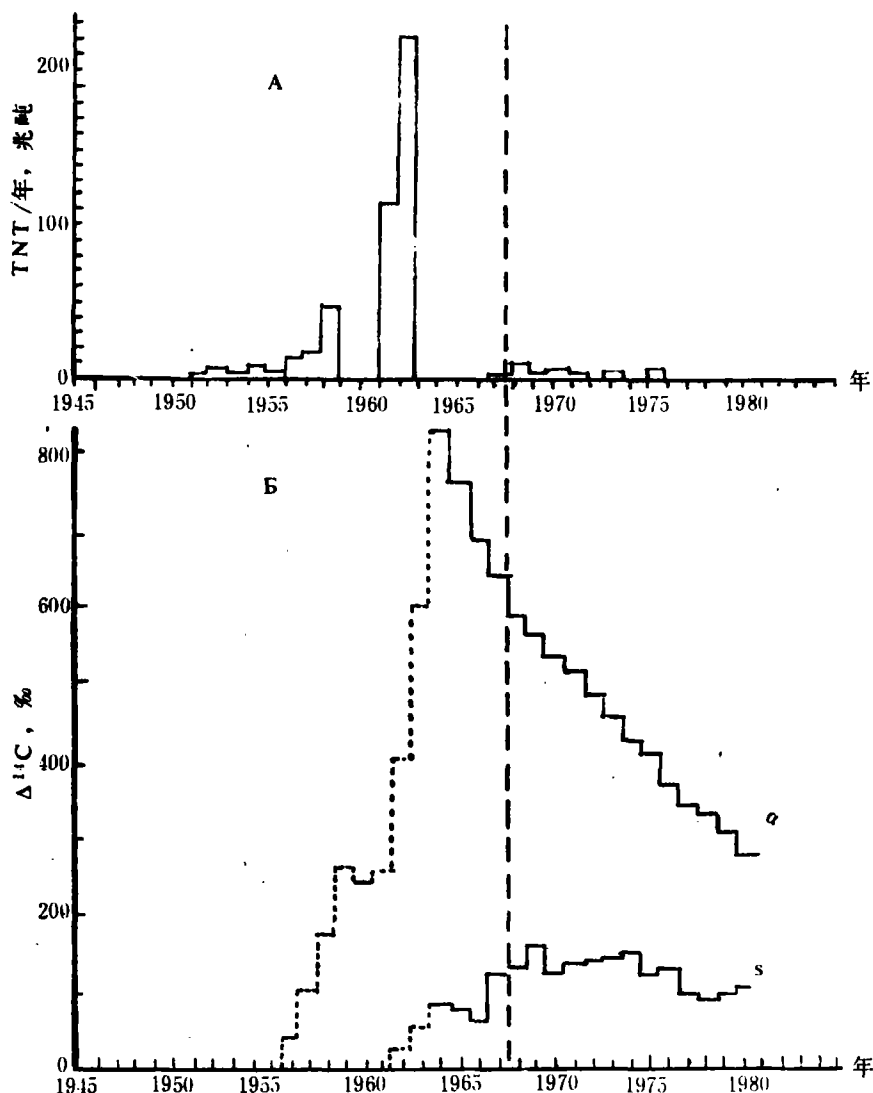


图1 核武器爆炸后大气和大洋中 ^{14}C 的浓度。A——不同年代大气中核武器爆炸强度。
B——大气(a)和大洋(s)中 $\Delta^{14}\text{C}$ 的变化。每年值是所有观测站数值的平均值。点线部分是
按观测数据绘制的1962年前的矩形图，分划线——与大气混合有关的季节波动停止年。

大洋内的数据误差最大。然而大洋中的 $\Delta^{14}\text{C}$ 却不超过大气中 $\Delta^{14}\text{C}_a$ 的三分之一。因此，大洋中 $\Delta^{14}\text{C}$ 的误差对式(18)的误差影响不大。

大气圈中大多数观测站的数据都具有衰减季节波动，这种衰减波动与主要同位素的 CO_2 浓度的季节波动正好成反相进行。这些波动从1963年起日渐明显，到1968年实际上完全停止。对与 CO_2 季节波动反相的 $\Delta^{14}\text{C}$ 波动可做如下解释。在1963年核爆停止后， ^{14}C 因大陆和大洋生物界的吸收而出现指数下降。靠大陆生物界呼吸而产生的 CO_2 季节波动可导致大气中比 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的季节变化。在靠 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 正常的(没有核爆富集)生物界释放 CO_2 而使大气圈中 CO_2 含量增加的时期，大气圈中出现该比值的

下降。在生物界从大气圈中吸收 CO_2 的时期，大气圈中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值不应发生变化，因为生物界对同位素分馏作用甚微。据观察，这一时期大气中比 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 出现急剧增长，证明有进入大气的 ^{14}C 通量存在，尽管核爆停止了。这种通量的存在只有用经过调正的大气混合才能解释，亦即用 ^{14}C 因纵横混合(包括平流层)由大气圈其他区域向观察地涌入才能解释。

因为纵横混合的时间具有一年左右的数值，这一数值的数量级与大陆短寿命生物界的周转时间相符。所以，所有的波动几年后都必平息，这也与观察相符。为避免与大气混合的准确参数功用有关的误差产生，在计算系数 μ^* 的平均值时，我们只考虑

起于1968年的数据,那时 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的季节波动还未表现出来, μ^* 值已停止随时间变化(图2)。

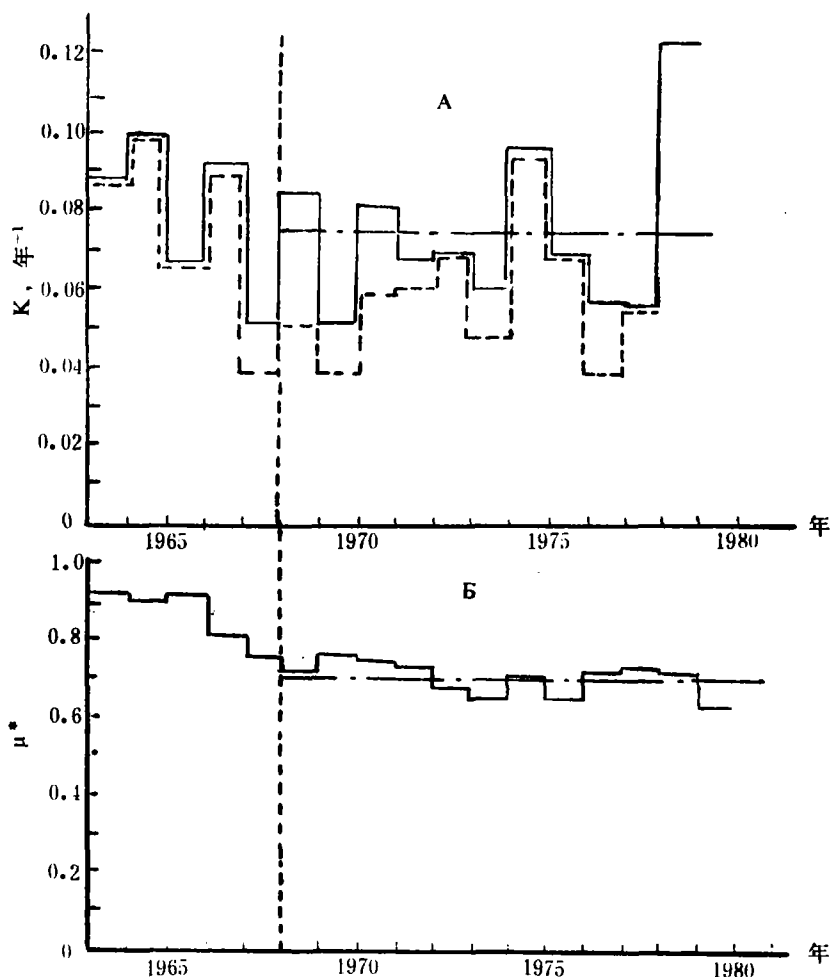


图2 同位素的吸收常数。A——不同年份常数K值(19)、实线——考虑1962年后核爆炸修正值的常数K值,分划线——不考虑这一修正值的常数K值;B——常数 μ^* 值(18)式。点线——大气中季节波动停止年,从停止这一年起来计算K和 μ^* 的平均值(点划线)。

然而在1968年后大气中又继续发生过法国和中国的核爆炸,这两国均未签署禁止核试验条约(图1)。这些爆炸对 μ^* 值没有影响,因为该值只取决于大气中和大洋中比值 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的可观测到的增长。能决定常数K的平衡方程(2)应考虑1968年后的爆炸。对这一问题可做如下处理。

核爆使大气中 ^{14}C 浓度增加,因此,在一年内 $\Delta^{14}\text{C}_a$ 的下降要少于无核爆时。可以认为,每单位核爆强度可在大气中生成一定的 ^{14}C 原子数,于是, $\Delta^{14}\text{C}_a$ 就增加一定量。1960年以前强度为100兆吨梯恩梯的爆炸使 $\Delta^{14}\text{C}_a$ 大约增加230%。1961和1967年强度为330兆吨梯恩梯的爆炸导致 $\Delta^{14}\text{C}_a$ 在一年后继续增长大约760%(图1)。因此,可以认为,强度

为1兆吨的核爆可使 $\Delta^{14}\text{C}_a$ 一年后增2.3%。这一增量相应于每兆吨核爆使大气可得 0.8×10^{26} 个 ^{14}C 原子。这一数值约占核爆产生的 ^{14}C 总产量的一半(估算值)(另一半可能在地面被吸收)。从1945到1976年的大气中核爆强度取自文献[7]。 μ^* 和K的计算结果记入图2上。系数 μ^* 的平均值由图2可得:

$$\mu^* = 0.70 \pm 0.013. \quad (20)$$

在核爆前,海洋生物的贝壳和树木年轮就对大洋和大气中的 $\Delta^{14}\text{C}$ 进行过相应地测量,根据这些测量,在大洋中 $+6\% \leq -\Delta\delta^{14}\text{C} \leq 12\%$,在大气中 $-\Delta\delta^{14}\text{C}_a = 25\%$ 。这些数据确定: $0.5 < \mu^* < 0.76$,这一范围与方程(20)相符。由方程(20)和(16)得出,大洋对碳的全吸收无量纲系数的最小值为:

$$\mu_{\min} = 0.19. \quad (21)$$

从图 2 得系数 K 的平均值为:

$$K = (0.075 \pm 0.0061) \text{ год}^{-1} \quad (22)$$

(22) 式在误差范围内与文献 [4] 中 (13) 式的 K 值相符; 平均值的差别与 $\Delta^{11}\text{C}_a$ 的季节波动区的排除和其研究中计算 $\Delta^{11}\text{C}_a$ 的平均值的实验误差的核算有关)。

所得系数 K 值比 1953 年前按聚斯效应数据求出的系数值少 25%。该值可用大气中生成的 ^{11}C 的自然基数值的变化来说明, 据估计, 自然基数为可观测到的比 $^{11}\text{C}/^{12}\text{C}$ 下降部分的 15% 左右。我们将看到, 与聚斯效应可比的自然基数波动的影响与核试验产生的 $^{11}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的变化相比是极其微小的。因此,

据核试验数据所得 (22) 式中的 K 值比按聚斯效应数据所得 K 值更准确。

由式 (20) 和 (22) 值可推得交换系数值 K_{as} 的上限:

$$K_{as} \leq 0.11 \text{ год}^{-1} \quad (23)$$

这一上限与文献 [1, 9] 中所用的 K_{as} 值相符。

用这种方法所得交换系数值的上限与以前一些模型研究中所用的 K_{as} 值相符。我们注意到, 以前曾利用世界大洋某种水循环模型测过交换系数的全球平均值。这里为测定 K_{as} 值的上限, 利用了能确定大陆短寿命生物界贡献的系数 K_1^* 的正值性。因此, 所得 K_{as} 的上限与大洋和大陆生物界模型无关。

按树木年轮和大洋中的 ^{14}C 的含量变化数据来

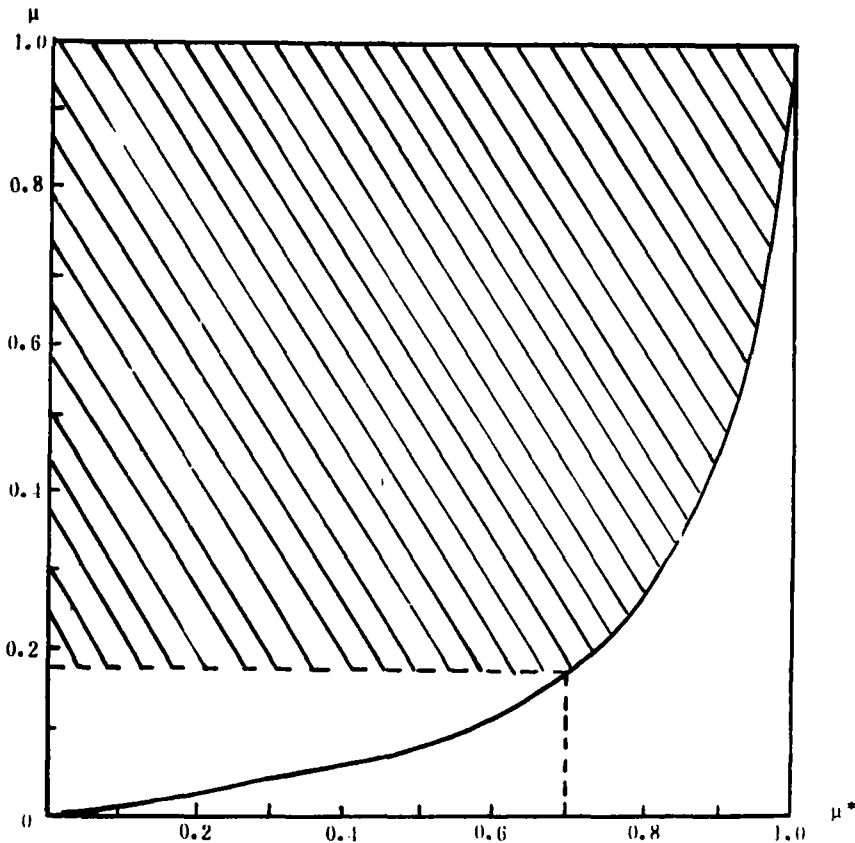


图3 碳各种同位素吸收系数允许值的区域。 μ 和 μ^* 是按 (10) 式确定的碳主要同位素 (μ) 和稀有同位素 (μ^*) 的吸收系数。实线——没有碳的大洋生物吸收时的 μ 与 μ^* 的结合线。分划线—— μ^* (20) 和 μ_{\min} (21) 的经验值。阴影区——勒夏特利埃原理适用区。

用加速器质谱法测定花粉的放射性碳年代

Thomas A. Brown 等

内容提要 总沉积物的放射性碳测年一直作为建立湖相沉积岩芯年代的标准方法, 这一方法对于我们了解晚第四纪古环境做出了很大的贡献。这些总沉积物的年代被假定为直接代表实际研究标本(如花粉和大化石)的年代。然而新近的几个研究加深了对这一假定长期存在的疑虑。在本研究中, 我们首次提出了用加速器质谱法测定花粉浓缩物的放射性碳年代。用此方法获得的年代为古环境研究提供了比用总沉积物测年所获得的更为可靠的年代。

一、引言 重建古环境和了解影响气候变化的机理已是很多研究的目的(如Duplessy等, 1986; Mott 等, 1986; Heusser and Rabassa, 1987; Broecker 等, 1988; COMAP, 1988)。用于这方面研究的代表性气候记录的精确年表的建立具有非常的重要性, 尤其是在试图确定相对短期事件(如地区性冰退, 新仙女木冰期或者树种的迁移)的时代和地理范围方面更为重要。在大陆古环境研究中, 主要依据取自湖相沉积岩芯中的花粉或植物大化石为其记录, 这些岩芯的年代序列是通过总沉积物(bulk sediments)中全部有机碳的放射性碳测

测定大洋对碳的生物吸收 如果认为, 大洋生物界对大气中 CO_2 增加没有反应, 因为设生物吸收系数 μ^+ (11)等于零, 则大洋全吸收系数仅能满足勒夏特利埃原理的最小值(16)。这时 K 和 μ 完全由系数 μ^* 来决定, μ^* 是前一节中按大气和海洋中 ^{13}C 含量变化数据来求出的。如果认为, 来自独立源的 CO_2 通过界面的变换系数已知, 则关于另一稀有同位素 ^{13}C 含量变化的任何数据都不需要了, 这时所得大洋对碳的全吸收结果和大陆生物界有机碳含量的减少速度都与以前模型所得结果相符。

当 $\mu^+ = 0$, $\mu = \mu_{\min} = 0.19$ 和交换系数 $K_{\text{as}} = 0.12 \text{年}^{-1}$ 时, 我们的确得到碳的大洋全吸收系数 $K = 0.023 \text{年}^{-1}$ 。这可给出大洋吸收碳的速度 $\Delta \dot{M}_{\text{as}} = K \Delta M_{\text{as}} = 3.2 \text{千兆吨碳/年}$ ($\Delta M_{\text{as}} = 140 \text{千兆吨碳}$)。当 $\Delta \dot{M}_{\text{as}} = 3 \text{千兆吨碳/年}$, $\Delta \dot{M}_{\text{f}} = -5 \text{千兆吨/年}$, 由平衡方程(1)得大陆生物界中碳减少速度 $\Delta \dot{M} = -1.2 \text{千兆吨碳/年}$, 这与以前模型实验结果相符。 $\Delta \dot{M}_{\text{f}}$ 和 $\Delta \dot{M}_{\text{f}}$ 的负值相应于这些储库碳量的减少和向大气圈中排放。

为查明大洋对碳的生物吸收贡献值, 对于稳定的碳稀有同位素可利用方程(2)和(13)。从这些方程中可得到全吸收系数 μ 的以下表式:

$$\mu = \frac{a(\mu^* + \mu_1^*) - \mu^* \varepsilon}{1 - (1 - \mu^*)c^+ - \mu^* \varepsilon},$$

$$a = \frac{-K \Delta \delta^{13}\text{C}_{\text{a}} - \Delta \delta^{13}\text{C}_{\text{a}} - {}^{13}\sigma_1 \Delta \dot{X}_{\text{a}}}{K {}^{13}\sigma_1 \Delta x_{\text{a}}},$$

$$\Sigma \equiv (c^+ - c^-)/c, \quad c^{\pm} \equiv {}^{13}\sigma^{\pm}/{}^{13}\sigma_1, \quad (21)$$

$$\mu = \frac{b + \mu^* \Sigma}{(1 - \mu^*)c^+ + \mu^* \Sigma},$$

$$b = \frac{\Delta \delta^{13}\text{C} - (1 - \mu^*) \Delta \delta^{13}\text{C}_{\text{a}}}{{}^{13}\sigma_1 \Delta x_{\text{a}}}. \quad (25)$$

(24)式与文献[9]中的式(51)相符, 所不同的只是形式, 因为利用了无量纲系数(12)。

含有 $\Delta \delta^{13}\text{C}_{\text{a}}$ 的项是式(24)的主要贡献。包含在与 c^+ 成比例的项中的同位素分馏的修正值对系数 μ 的改变不大。测量这些修正值的一些误差值对结果的精确度实际上没有影响。与此相反, 对 μ 值(25)的主要贡献正是同位素分馏修正值提供的。所以, 结果的确精度严重依赖于这些修正值的测量误差。这样, 全吸收系数可根据两组完全无关的经验数据来求出。这就为检查在利用扰动理论(按小参数分解)的框架内所提出的全部假设是否协调提供了可能。

在下一期杂志上将发表本文的后一部分, 在该文中我们将分析大气和海洋中的 $\Delta \delta^{13}\text{C}$ 变化的现有实验数据。将获得方程(21)和(25)中的系数值 μ 和 μ_1 , 并得到大陆生物界排放 CO_2 的速率。

孙维杰译自《Изв. ВГО》, Т. 121, вып. 1, 1989