

# 温室气体同位素分析及应用研究进展

夏 滑<sup>1,2</sup>, 张志荣<sup>1,2,\*</sup>, 余润磬<sup>1,2</sup>, 孙鹏帅<sup>1,2</sup>, 庞 涛<sup>1,2</sup>, 吴 边<sup>1,2</sup>, 王前进<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院 安徽光学精密机械研究所 光子器件与材料安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230031; 2. 中国科学院合肥物质科学研究院 安徽光学精密机械研究所 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

**摘要:** 为应对持续升高的温室气体(CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O)浓度, 仅测量浓度不足以精准评估其来源及复杂的生物地球化学过程。温室气体的稳定同位素(如 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ )提供了强大的“自然指纹”, 能够有效区分生物源与化石燃料源, 量化不同排放过程的贡献, 并揭示其产生与消耗的微生物机制。综述了温室气体同位素分析技术的研究进展, 重点介绍了同位素比率质谱法(IRMS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、可调谐二极管激光吸收光谱法(TDLAS)、光腔衰荡光谱法(CRDS)及离轴积分腔光谱技术(OA-ICOS)等主流同位素分析技术的原理、特点与适用场景。系统阐述了同位素技术在城市排放溯源、水域生态系统、土壤与湿地碳循环、南极苔原温室气体通量分析以及地质源碳循环模型验证等领域的创新应用。最后, 对同位素分析及应用面临的挑战(如原位、高频、多组分同步测量)和未来发展方向进行了展望, 强调多同位素联合观测与模型融合将是精准解析温室气体收支和制定有效减排策略的关键。

**关键词:** 温室气体; 同位素; 质谱; 激光光谱; 碳排放机理

中图分类号: X511

文献标识码: A

## Advances in Greenhouse Gas Isotopic Analysis and Applications

XIA Hua<sup>1,2</sup>, ZHANG Zhirong<sup>1,2,\*</sup>, YU Runqing<sup>1,2</sup>, SUN Pengshuai<sup>1,2</sup>,  
PANG Tao<sup>1,2</sup>, WU Bian<sup>1,2</sup>, WANG Qianjin<sup>1,2</sup>

(1. *Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;*  
2. *Key Lab of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

**Abstract:** In addressing the critical challenge of persistently increasing atmospheric concentrations of greenhouse gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O), merely measuring their bulk concentrations has proven insufficient for accurately assessing their diverse sources, sinks, and the complex biogeochemical processes that control their global budgets. The stable isotopic compositions of these gases (such as  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ) provide powerful "natural fingerprints", offering unique insights that transcend concentration data alone. These isotopic signatures enable researchers to effectively discriminate between biogenic and fossil fuel emission sources, quantitatively apportion contributions from different anthropogenic and natural processes, and reveal the underlying microbial mechanisms governing their production and consumption across various ecosystems. This comprehensive review synthesizes recent methodological advancements in isotopic analysis techniques specifically applied to greenhouse gases. It critically

收稿日期: 2025-09-30

修回日期: 2025-11-05

接受日期: 2025-11-07

DOI: 10.20078/j.eep.20251108

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFB3207601); 安徽省自然科学基金杰出青年科学基金资助项目(2408085J001); 合肥市自然科学基金资助项目(HZR2430)

第一作者: 夏 滑(1984—), 女, 河南滑县人, 副研究员, 主要研究方向为高灵敏激光光谱技术及应用。E-mail: huaxia@aiofm.ac.cn

\*通讯作者: 张志荣(1981—), 男, 山东淄博人, 研究员, 主要研究方向为激光光谱及光纤传感技术。E-mail: zhangzr@aiofm.ac.cn

examines the fundamental principles, technical characteristics, and optimal application scenarios of mainstream analytical methods. These include the established benchmark technique of isotope ratio mass spectrometry (IRMS), alongside rapidly developing optical methods such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS), cavity ring-down spectroscopy (CRDS), and off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS). The comparative advantages and limitations of each technique are discussed in the context of precision, operational requirements, and field-deployability. Furthermore, the article systematically elaborates on the transformative applications of these isotopic techniques across a wide spectrum of environmental research. Key areas covered include high-precision tracing of urban emission sources, elucidating production and consumption pathways in aquatic ecosystems, constraining carbon cycling dynamics in soils and wetlands, quantifying greenhouse gas fluxes in sensitive polar regions like Antarctic tundra, and providing crucial validation for carbon cycle models that incorporate geological sources. Finally, the review critically discusses the persistent challenges confronting the field, particularly the pressing need for advanced capabilities in in-situ, high-frequency, and simultaneous multi-component isotopic measurements. It outlines promising future research directions, strongly emphasizing that the integration of multi-isotope observational networks with sophisticated atmospheric and process-based models will be paramount for precisely deciphering global and regional greenhouse gas budgets. Such integrated approaches are identified as foundational for formulating targeted and effective emission reduction strategies and for advancing our predictive understanding of the biosphere's response to a changing climate.

**Keywords:** Greenhouse gases; Isotopic; Mass spectrometry; Laser spectroscopy; Carbon emission mechanisms

## 0 引 言

工业革命以来,人类活动导致大气中二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、甲烷(CH<sub>4</sub>)、氧化亚氮(N<sub>2</sub>O)等温室气体浓度持续上升,引发全球气候变暖、海平面上升、极端天气事件频发等严峻挑战,严重威胁着生态系统的稳定性和人类社会的可持续发展。准确识别温室气体的来源(源)与吸收(汇),明晰其在大气圈、生物圈、水圈和岩石圈的循环过程,成为预测未来气候变化趋势和制定有效减排策略的科学基础<sup>[1]</sup>。

同位素作为同一元素中质子数相同而中子数不同的原子,其丰度差异(同位素组成)在物理、化学和生物反应过程中会发生规律性的分馏效应。这种分馏如同一种天然的“指纹”,记录了温室气体产生、消耗和迁移的路径与机制。例如,微生物产甲烷过程与化石燃料燃烧产生的CH<sub>4</sub>具有显著不同的 $\delta^{13}\text{C}$ 值;土壤硝化与反硝化过程产生的N<sub>2</sub>O,其 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值也存在差异。因此,通过精确测量温室气体中碳(<sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C)、氢(D, <sup>1</sup>H)、氧

(<sup>16</sup>O, <sup>18</sup>O)、氮(<sup>14</sup>N, <sup>15</sup>N)等同位素的组成,能够为追溯气体来源、量化不同源的相对贡献、揭示其生物地球化学转化机理提供不可替代的关键信息<sup>[2-5]</sup>。

温室气体同位素分析与应用的发展历程,主要体现在分析技术的飞跃与应用的不断深化两大方面。在分析技术层面,该领域已从早期依赖烦琐离线预处理的传统同位素比率质谱(IRMS),进入了以连续流-IRMS、傅里叶红外光谱(FTIR)、激光吸收光谱(TDLAS)、光腔衰荡光谱(CRDS)、离轴积分腔输出光谱(OA-ICOS)等为代表的在线、原位、高精度分析新时代<sup>[5-10]</sup>。CRDS和OA-ICOS等激光吸收光谱技术,凭借其极高的灵敏度(可达ppb, 10<sup>-9</sup>级,甚至ppt, 10<sup>-12</sup>级)、快速响应(每秒一次测量)及可野外部署的便携性,实现了对大气和生态系统温室气体同位素组成的连续原位观测,极大地拓展了数据采集的时空维度。同时,色谱-同位素比值质谱(GC-IRMS)联用技术的成熟,使得对复杂混合物中特定组分的同位素分析成为可能。此外,多同位素联合分析(如同时分析CH<sub>4</sub>的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta\text{D}$ , N<sub>2</sub>O的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ )能提供丰

富的过程信息,从而更严格地约束和区分不同的源与汇机制。为确保数据的可靠性,对同位素采样分析过程有严格的流程规定<sup>[11]</sup>。在应用研究层面,同位素技术已渗透至温室气体研究的各个核心领域。在源解析方面,它被成功用于区分城市大气中 CH<sub>4</sub> 的生物源(如湿地、废弃物)与热成因源(如天然气泄漏),量化农业生态系统 N<sub>2</sub>O 的硝化与反硝化贡献比例。在过程机理研究方面,同位素分馏系数成为揭示土壤微生物活动、植物光合/呼吸作用、大气·OH 自由基氧化反应等关键过程强度的探针。在全球尺度上,通过建立全球大气同位素观测网络(如 NOAA、AGAGE 等)并结合大气传输模型<sup>[12-13]</sup>,科学家得以更准确地“自上而下”验证和优化全球温室气体收支估算。近年来,该技术更被应用于碳排放监测、核实与验证体系,为评估区域减排成效、识别未知泄漏源提供了强大的技术支撑。

本文旨在系统梳理近年来温室气体同位素分析领域的关键技术突破,包括其工作原理、技术特点与发展历程;全面评述这些技术在碳、氮循环关键过程解析、源汇识别及全球变化研究中的代表性应用案例;展望其未来发展方向,如技术微型化与自动化、多同位素联合示踪体系的构建,以及与大数据和人工智能分析的深度融合等。通过系统性的综述,以期对相关领域研究人员提供清晰的技术图谱和应用视角,推动同位素技术在应对气候变化研究中发挥更大作用。

表 1 同位素比值国际标准

Table 1 International Standard for Isotope Ratios

元素	国际标准名称	标准用途	同位素比值
碳(C)	《维也纳皮迪组灰》(VPDB), 基于美国南卡罗来纳州的灰岩样品	碳酸盐、有机碳的 δ <sup>13</sup> C 标准	1 123.72 × 10 <sup>-5</sup>
氧(O)	《维也纳标准平均海》(VSMOW), 代表全球海水的平均同位素组成	水、碳酸盐的 δ <sup>18</sup> O 标准	(2 005.20 ± 0.45) × 10 <sup>-6</sup>
氢(H)	与氧的 VSMOW 为同一标准	水的 δ <sup>2</sup> H(δD)标准	(155.76 ± 0.05) × 10 <sup>-6</sup>
氮(N)	以全球大气氮气(N <sub>2</sub> )为标准, 其 δ <sup>15</sup> N 定义为 0	大气、有机氮的 δ <sup>15</sup> N 标准	质谱测定标准气的 N <sup>15</sup> 比值

## 1.2 温室气体同位素分析技术

当前温室气体同位素分析技术主要分为实验室高精度分析技术和野外原位检测技术 2 大类。气体同位素质谱(Isotope Ratio Mass Spectrometry, IRMS)是目前最经典、精度最高的温室气体同位素分析技术,常用于实验室气体同位素的高精度分析<sup>[14]</sup>。典型的质谱分析仪原理如图 1 所示。其分析原理是首先通过样品预处理,如将采集的气

## 1 温室气体同位素分析技术

### 1.1 同位素比值原理

同位素比值表示法是描述物质中不同同位素(尤其是稳定同位素)相对丰度的标准化方法,其核心是通过“相对比值”或“相对于标准的偏差”,量化样品中轻、重同位素的丰度差异。首先定义原始同位素比值( $R$ ),即样品中重同位素丰度与轻同位素丰度的比值(轻同位素为丰度更高的同位素,如 <sup>12</sup>C、<sup>16</sup>O、<sup>14</sup>N),计算公式见式(1):

$$R = \frac{\text{重同位素丰度}}{\text{轻同位素丰度}} \quad (1)$$

原始  $R$  值的绝对变化极小(如不同碳样品的  $R$  差异可能仅为  $0.01 \times 10^{-2}$ ),直接比较不直观。因此,学界引入了  $\delta$  值表示法,将样品  $R$  值与“国际标准样品的  $R$  值”进行对比,放大差异。 $\delta$  值是最常用的同位素比值表示法,定义为样品同位素比值( $R_{\text{样品}}$ )相对于国际标准同位素比值( $R_{\text{标准}}$ )的千分偏差,见式(2):

$$\delta(\text{‰}) = \frac{(R_{\text{样品}} - R_{\text{标准}})}{R_{\text{标准}}} \times 1000 \quad (2)$$

当  $\delta > 0$  时,样品比标准富含重同位素(称为“重同位素富集”);当  $\delta = 0$  时,样品与标准的同位素比值完全一致;当  $\delta < 0$  时,样品比标准贫化重同位素(称为“重同位素亏损”)。 $\delta$  值对比的前提是统一的国际标准(不同元素有专属标准,确保全球数据可对比),常见标准见表 1。

体样品(如大气、土壤气、工业尾气)通过低温预浓缩、色谱分离(如 GC-IRMS 联用)去除干扰成分(如 H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>),富集目标温室气体。预处理后的气体进入离子源,被电子轰击电离为带电离子(如 CO<sub>2</sub><sup>+</sup>、CH<sub>4</sub><sup>+</sup>),离子在磁场中因质量差异发生偏转,不同质量的同位素离子(如 <sup>12</sup>CO<sub>2</sub><sup>+</sup>、<sup>13</sup>CO<sub>2</sub><sup>+</sup>、<sup>18</sup>O<sup>12</sup>CO<sup>+</sup>)被分别检测,通过与标准样品的同位素比值相比较得到待测气体的同位素比例( $\delta$  值)。

通过切换检测器类型,可同时测量跨越 10 个数量级的离子流强度。

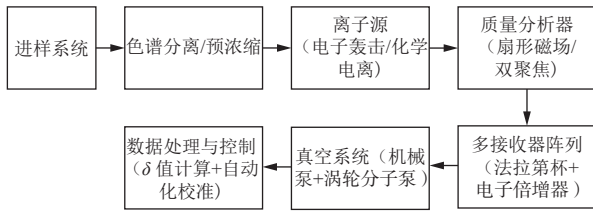


图 1 同位素质谱分析仪原理图

Fig. 1 Schematic diagram of isotope mass spectrometer

FTIR 技术是近几十年来迅速发展并得到广泛应用的一种先进光学监测手段,具有高分辨率、高信噪比、宽波段覆盖以及快速扫描等优势,其工作原理基于迈克尔逊干涉仪采集红外光源发出的干涉图信号,再经傅里叶变换将时域干涉图转换为频域吸收光谱,从而实现对气体样品定性与定量分析,图 2 是 FTIR 技术原理图。其定量分析的核心在于对吸收光谱的精确反演,该过程高度依赖于 HITRAN(High-Resolution Transmission)分子光谱数据库。该数据库提供了包括不同气体分子及其同位物种的精确光谱参数,如吸收线位置、线强、线宽以及压力展宽系数等,是 FTIR 定性识别和定量计算的基础。图 3 是基于 FTIR 测量的 CO<sub>2</sub> 气体同位素红外光谱图。通过研究温室气体及碳同位素比值定量分析中气体特性敏感性和水汽吸收敏感性修正方法,研究人员开展理论模拟和实验研究,建立气体特性与水汽吸收敏感性定量修正函数,有效提高了各测量组分的精密度<sup>[15-16]</sup>。

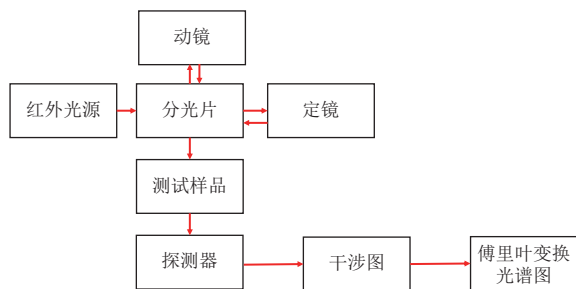


图 2 FTIR 测量原理图

Fig. 2 Schematic diagram of FTIR spectrometer

激光光谱技术是近年来发展最快的温室气体同位素测量技术,核心优势是实时、原位、便携,无需复杂样品预处理,可直接在户外(如森林、农田、城市)连续监测。激光光谱技术的核心是通过窄线宽激光匹配目标同位素分子的单根特征吸收线,利用光与物质的相互作用反演同位素浓度或

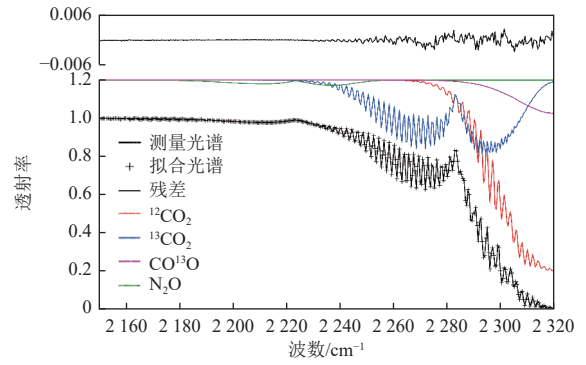
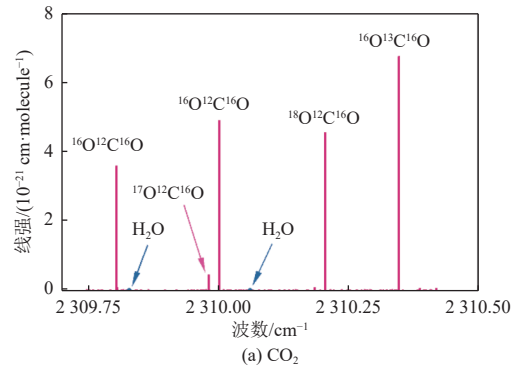


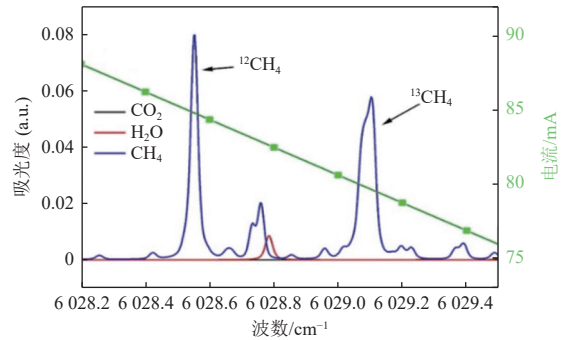
图 3 基于 FTIR 测量的 CO<sub>2</sub> 气体同位素红外光谱图<sup>[17]</sup>

Fig. 3 Infrared spectrum of CO<sub>2</sub> isotopes based on FTIR measurements<sup>[17]</sup>

比值<sup>[18]</sup>。图 4 是激光光谱通常选用的中红外 CO<sub>2</sub> 和近红外 CH<sub>4</sub> 同位素吸收谱线。



(a) CO<sub>2</sub>



(b) CH<sub>4</sub>

图 4 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 同位素吸收谱线

Fig. 4 Absorption lines of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> isotopes

目前在温室气体同位素测量中应用最广泛的激光光谱技术包括以下 3 类:可调谐激光吸收光谱技术(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)、腔衰荡光谱(Cavity Ringdown Spectroscopy, CRDS)和离轴积分腔吸收光谱技术(Off Axis Integrating Cavity Absorption Spectroscopy, OA-ICOS)。3 种技术的光学部件核心是通过多次反射池或高精度光腔提升分子的有效吸收路径,其中 TDLAS 技术基于各种类型的多

次反射池,其有效光程在几米至百米量级,适用于气体浓度较高的同位素比值分析<sup>[18]</sup>。TDLAS原理如图5所示,窄线宽可调谐半导体激光经过低频锯齿扫描和三角信号调制,通过充有目标样气的多次反射池,由探测器接收并进行光电转换,之后经过锁相放大器解调谐波信号,最终由数据采集和处理单元反演气体浓度及同位素比值信息。

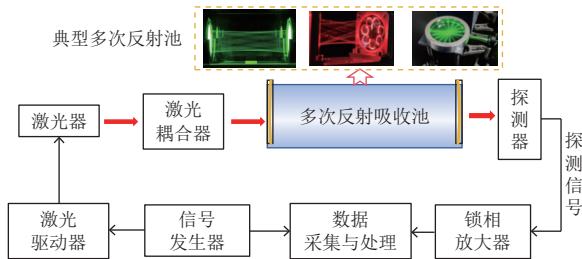


图5 TDLAS原理图

Fig. 5 Schematic of the TDLAS

CRDS和OA-ICOS技术基于高精度光学谐振腔,分别利用共轴谐振和离轴谐振的形式将有效光程提升至千米甚至几十千米量级,极大地提高了测量灵敏度,适用于低浓度(ppb甚至ppt)气体同位素分析。其中CRDS测量原理如图6所示,一束激光被注入由2个高反射率镜片构成的光学谐振腔内并形成共轴谐振,之后通过AOM调制器(Acousto-optic Modulator)切断谐振腔入射光,此时光强会因腔内存在的损耗(如镜面散射、吸收等)而随时间呈指数衰减,通过光电探测器记录光强衰减曲线,可得到光子在腔内的衰减时间,该时间与腔内的总损耗相关。通过精确测量有无样品时衰荡时间的变化,并根据比尔-朗伯定律建立衰减时间与气体吸收系数之间的关系,即可反演出气体的浓度及其同位素比值。CRDS通过测量光强衰减的时间参数(而非直接测量光强),显著降低了对激光强度波动的敏感性,同时利用长光程放大吸收信号,实现了极高的检测灵敏度,适用于

表2 温室气体同位素分析技术对比

Table 2 Comparison of greenhouse gas isotope analysis techniques

对比参数	IRMS	FTIR	TDLAS	CRDS/OA-ICOS
检测限	ppb级	ppm( $10^{-6}$ )级	ppm/ppb级	ppb/ppt级
分辨率	最高(无干扰分离)	低(算法校准)	高(窄线宽光源)	高(窄线宽+高精度光腔)
响应时间	分钟级	秒级	毫秒级	秒级
样品需求	样品预处理	直接进样分析	直接进样分析	直接进样分析
适用场景	实验室离线高精度分析	多组分监测	快速动态过程	高灵敏在线分析

痕量气体检测和精密光谱分析<sup>[19]</sup>。

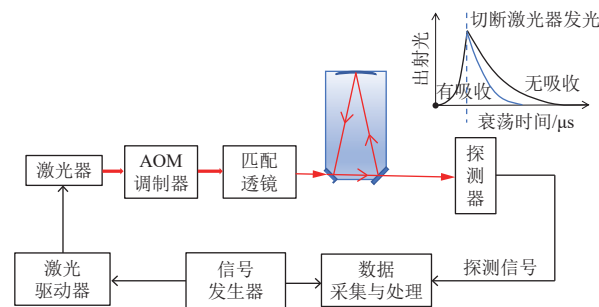


图6 CRDS原理图

Fig. 6 Schematic of the CRDS

由于CRDS共轴模式配难度大,对光电器件的带宽、分辨率要求高,研究人员提出了OA-ICOS测量技术,采用离轴入射的方式,激光在光学谐振腔内部经过多次反射,形成有效光程极长的吸收光路,通过探测透射光的时间积分光强,并采集相关数据,再经由系统处理与分析,最终反演出气体的浓度、同位素比值等信息<sup>[20-23]</sup>。该方法保留了传统光腔衰荡光谱(CRDS)技术中的光学谐振腔结构,但降低了对光电探测器和电光调制器响应速度与灵敏度的要求,测量原理如图7所示。

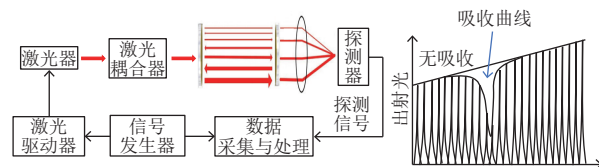


图7 OA-ICOS原理图

Fig. 7 Schematic of the OA-ICOS

综上所述,几种温室气体同位素分析技术特点见表2,分别对比了检测限、分辨率、响应时间、样品是否需要预处理及响应的适用场景。

### 1.3 温室气体同位素观测网络及其特点

激光光谱技术使得建立全球范围的连续观测网络成为可能,并能够捕捉到同位素组成的昼夜、季节变化,揭示了前所未有的细节。目前全球建

立了多个温室气体同位素观测网络(如 United States Geological Survey, USGS、National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA、Integrated Carbon Observation System, ICOS 等), 积累了长达

数十年的高精度时间序列数据<sup>[12-13]</sup>, 见表 3。长期数据为识别趋势、分离自然变率和人类活动信号提供了坚实基础, 数据共享促进了模型-数据融合研究。

表 3 温室气体同位素观测网络  
Table 3 Greenhouse gas isotope observation network

特征	USGS	NOAA	ICOS
覆盖范围	北美局地, 侧重地下水与土壤	全球, 侧重大气与海洋	欧洲, 侧重陆地生态与海洋耦合
同位素种类	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ (水与碳)	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ (大气与水汽)	$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ (碳氮循环)
技术优势	高精度实验室分析	全球覆盖与实时反演	生态-大气-海洋协同观测
数据应用	水文示踪与排放源解析	全球模型与政策制定	区域碳预算与生态系统服务评估
数据共享	需合作申请	完全公开, 支持模型同化	标准化平台, 支持跨学科研究

## 2 温室气体同位素应用研究

温室气体(如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  等)是驱动全球气候变化的核心因子, 但其排放源复杂、迁移转化过程多样, 仅通过浓度观测难以精准区分来源贡献或量化关键过程。同位素技术通过分析温室气体中不同同位素的组成差异(即“同位素分馏效应”), 为解决该问题提供了独特视角。不同排放源的同位素“指纹”不同, 不同生物地球化学过程会导致同位素分馏, 通过从“总量观测”到“来源-过程-汇”的精细化研究, 实现从来源解析到全局循环机制的研究。

同位素分馏是温室气体同位素应用的核心原理: 不同来源的温室气体, 因生成过程(如燃烧、微生物代谢、光合作用)的差异, 其同位素组成(如  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ )存在显著差异; 而气体在迁移(如大气传输)、转化(如氧化、分解)过程中, 轻同位素(如  $^{12}\text{C}$ 、 $^1\text{H}$ )更易参与反应, 导致剩余气体中重同位素(如  $^{13}\text{C}$ 、 $^2\text{H}$ )富集, 形成“分馏信号”。

### 2.1 温室气体同位素在城市排放溯源的应用

温室气体同位素在城市排放溯源的应用主要通过监测  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta\text{D}$  的日变化和季节变化, 解析化石源与生物源的贡献。研究表明, 交通排放是许多城市  $\text{CO}_2$  的主要来源<sup>[24]</sup>。利用  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta\text{D}$  有效区分天然气泄漏、垃圾填埋场和污水处理厂排放。位楠楠<sup>[25]</sup>用  $\text{CO}_2$  浓度和  $^{14}\text{C}$  同位素比值( $\Delta^{14}\text{C}$ )定量估算化石燃料和生物质的贡献, 用  $\text{CO}_2$  浓度和稳定同位素比( $\delta^{13}\text{C}$ )值定量估算来自燃煤和机动车尾气的贡献, 并基于该方法在国内外率先初步定量估算上海市  $\text{CO}_2$  中来自燃煤、机动车尾气

和生物质产物的贡献。夏玲君<sup>[26]</sup>基于上甸子及临安站的大气  $\text{CO}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$  及  $\text{CO}$  瓶采样观测数据, 分析讨论了 2 站大气  $\text{CO}_2$  及  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$  本底浓度变化特征及  $\text{CO}_2$  源汇特征, 揭示了我国京津冀及长三角地区的大气  $\text{CO}_2$  浓度水平、趋势变化和源汇特。杨舒然<sup>[27]</sup>基于实时移动监测的方法给出了近地面大气  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  及其碳同位素特征比率的空间变化的快照。同时, 结合碳同位素和气象数据进行分析, 探讨了空间变化的可能原因, 分析了城市排放对温室气体浓度变化的影响及物质来源。NATHAN 等<sup>[28]</sup>使用光腔衰荡移动甲烷分析仪, 对波士顿市的甲烷泄漏点进行了测绘, 同时对其中部分泄漏点的  $\delta^{13}\text{CH}_4$  同位素特征进行了测量。测量  $\delta^{13}\text{CH}_4$  同位素特征(平均值为  $-42.8\text{‰} \pm 1.3\text{‰}$ (标准误差), 样本量  $n=32$ )有力表明, 大多数泄漏点的甲烷来源为化石燃料, 而非生物源。在估算垃圾填埋场甲烷排放量时, 甲烷氧化的量化是主要不确定性来源之一。CHANTON 等<sup>[29]</sup>基于  $^{13}\text{CH}_4$  稳定同位素标记为垃圾填埋场覆盖层土壤中甲烷氧化的量化提供了一种实用的现场研究方法。通过目标区域氧化气体与厌氧区甲烷的同位素组成差异, 以及甲烷氧化菌在区分  $^{13}\text{CH}_4$  时发生同位素分馏, 确定不同垃圾填埋场土壤中  $\text{CH}_4$  的自然变异性。城市污水处理过程中释放的温室气体主要包括  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$ <sup>[30]</sup>, 刘建华等<sup>[31]</sup>利用  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC(溶解性无机碳)示踪污水处理厂污水中  $\text{CO}_2$  的释放过程, 解释了污水处理过程中有机质降解机理, 为管理人员进一步掌握污水处理厂运行状况拓展新思路, 并为准确计算城镇污水处理厂碳排放提供理论支撑。国秋艳等<sup>[32]</sup>以西安市

皂河为例,利用氮( $^{15}\text{N}$ )、氧( $^{18}\text{O}$ )稳定同位素解析了河流硝态氮污染来源。

## 2.2 温室气体同位素在水域生态系统中的应用

湖泊、河流等水域作为全球碳循环的热点区域,一方面通过浮游植物光合作用固碳发挥碳汇效应,另一方面又通过有机物的降解向大气中排放  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$ 。根据同位素分馏效应,通过精确测量水体中溶解的或释放到大气中的温室气体的同位素比值,可以反推其产生的具体途径和来源。戴会超等<sup>[33]</sup>总结并探讨了水库水域生态系统中温室气体排放通量常用测量分析技术的基本原理,指出水库中甲烷 $^{13}\text{C}$ 和D的波动可以反映 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 源(如被淹没植物的腐烂分解)等重要的变化。另外通过对水库与自然水体中的甲烷 $^{13}\text{C}$ 和D长期观测,结合水库、自然水体统计数据,可以更精确地估计水库水域生态系统对大气 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 的贡献。吴铭杰<sup>[34]</sup>通过静态箱法测定了太湖蓝藻生长和衰亡不同阶段 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 的排放通量,对 $^{13}\text{C}$ 同位素分析发现,所有处理组的 $\text{CH}_4$ 主要产自乙酸发酵途径,揭示了蓝藻的生长衰亡会促使湖泊变成碳汇,加强湖泊的固碳作用。蒋成勇<sup>[35]</sup>通过碳稳定同位素技术对长江重庆主城段河道进行溯源研究,并利用质量平衡模型对碳素各个来源进行贡献度占比分析,分析碳源气体( $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ )产汇的季节变化特征和来源。另外,许多学者利用碳同位素技术追踪河流湖泊不同营养水平之间的碳流,分析河流湖泊中有机碳的陆源与自源相对贡献率<sup>[36]</sup>。LI等<sup>[37]</sup>采用基于 $^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{15}\text{N}$ 比值的蒙特卡罗三端元混合模型对太湖水体有机质来源进行分析,指出水生植被生长、藻华现象及水动力条件变化共同导致了太湖有机质来源与组成在空间上的差异性。为进一步精确解析河流湖泊沉积物中有机质的来源,并推进对水生生态系统及其沉积环境演变过程的理解,现有研究通常将碳同位素示踪技术<sup>[38]</sup>与 $\delta^{15}\text{N}$ 、C/N等多指标结合运用。

海洋环境作为全球环境的重要组成部分,其生态环境的变化将对全球环境造成极为深远的影响,对于海洋沉积物中甲烷氧化速率和同位素分馏规律的研究是深刻理解海洋生态环境与全球气候变化之间关系的重要前提。陈宇峰<sup>[39]</sup>以渤海沉积物为研究对象,首次对不同的氧气含量、培养方式、培养温度、气体流速对于甲烷氧化速率和碳氢同位素分馏规律进行了探索研究。李雪等<sup>[40]</sup>

以我国东部典型海湾——象山湾作为研究对象,通过对 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 的浓度与同位素的时空变化特征分析来揭示海岸带对全球气候变化的影响,结论表明海湾区 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 浓度的昼夜变化受温度、潮汐作用、大气源汇强度等影响显著。顾卫华<sup>[41]</sup>基于中国极地科学考察采集的气溶胶样品,探究了2012—2020年覆盖北冰洋、白令海、西北太平洋、南大洋等多个海区的海洋碳质气溶胶时空分布特征,通过碳同位素解析了北极航线上不同海区的甲烷来源,发现北冰洋的碳质气溶胶生产力增加可能在年际尺度上主导了海洋新鲜碳库稳定碳同位素的增加,提供了迄今为止覆盖范围最广、时间最长的船基海洋观测资料。

## 2.3 温室气体同位素在土壤碳循环中的应用

土壤是温室气体的主要排放源之一,大气中约有5%~20%的 $\text{CO}_2$ 来自土壤。土壤生态系统是 $\text{CO}_2$ 的源或汇,很大程度上取决于土壤呼吸和 $\text{CO}_2$ 固定的对比关系。钱明媚<sup>[42]</sup>采用微宇宙培养方法,选择2种免耕水稻土壤并设置 $^{13}\text{CO}_2$ 标记与 $^{12}\text{CO}_2$ 对照处理,直接示踪分析二氧化碳固定微生物多样性,明确免耕稻田土壤环境的主要固碳微生物类群。刘琦<sup>[43]</sup>利用土壤呼吸释放 $\text{CO}_2$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值定量区分土壤呼吸碳来源的组分及其贡献比例,分析了研究区坡耕地、人工草地、灌木林地、林地、果园5种土地利用方式在旱季和雨季土壤呼吸释放 $\text{CO}_2$ 中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值日变化特征,以及其与水热因子的相关性,并利用基于贝叶斯分析的稳定同位素混合模型SIAR(Stable Isotope Analysis in R),考虑稳定同位素值及分馏因子等的变异和不确定性,进行土壤呼吸的碳来源分析,并长期监测该值,从而精确揭示土壤呼吸的变化特征及碳释放规律。张晓艳等<sup>[44]</sup>利用甲烷氧化菌在氧化 $\text{CH}_4$ 时对 $^{12}\text{CH}_4$ 和 $^{13}\text{CH}_4$ 的选择性不同,研究了不同地区稻田土壤甲烷氧化同位素分馏特征。甲烷氧化菌可以更快地氧化 $^{12}\text{CH}_4$ ,导致排向大气中 $\text{CH}_4$ 的 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比率发生变化,这种变化反映了甲烷氧化菌喜好 $^{12}\text{CH}_4$ 的程度,对减少和调控稻田 $\text{CH}_4$ 排放具有重要意义。CORNELIUS等<sup>[45]</sup>采用 $^{13}\text{CO}_2$ 连续标记法,结合土壤有机质粒径分级技术,研究了氮肥施用与干湿交替管理对水稻光合碳固定效率的协同促进作用。该研究进一步通过 $^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ 脉冲标记试验<sup>[46]</sup>,比较了不同有机质含量水稻土中水稻光合碳的转化与周转特征,揭示了其差异机制<sup>[47]</sup>。于志慧<sup>[48]</sup>以荒漠草原为研究对

象,通过分析不同放牧强度(对照、轻度放牧、重度放牧)下草地植被群落特征、土壤理化性质及土壤 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 排放、吸收通量及其稳定碳同位素值的相关性,为放牧对荒漠草原土壤温室气体排放的影响机制提供理论依据。张涵等<sup>[49]</sup>以广州南沙区红树林潮汐湿地为研究对象,系统开展了土壤 CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 排放通量的时空动态变化特征及其影响因子的研究。通过结合稳定碳同位素示踪技术,确定有机质的分解程度,进一步解析了 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的产生途径与贡献来源。

## 2.4 温室气体同位素在湿地碳循环中的应用

湿地碳库是区域生态系统中最重要碳库之一,湿地碳循环是全球碳循环的重要环节<sup>[50-51]</sup>。陈玲等<sup>[52]</sup>基于碳同位素方法在湿地生物过程、水体、沉积物和土壤以及温室气体排放等具体方面进行了实例应用探讨。陈菀等<sup>[53]</sup>研究指出滨海湿地碳输出多以 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 释放,其中 CO<sub>2</sub> 主要源于土壤呼吸(异氧、植物根系自养),CH<sub>4</sub> 排放与厌氧还原菌相关,还受自然植被、昼夜季节变化、潮汐水文过程影响。王维奇<sup>[54]</sup>从原位甲烷与电子受体浓度剖面特征、甲烷同位素比值剖面特征出发,系统深入地探讨了河口湿地甲烷厌氧氧化证据、发生机制、速率时空变化、影响因子等甲烷代谢过程的关系。XIA 等<sup>[55]</sup>开展了基于大空间尺度下沿海湿地土壤 δ<sup>13</sup>C 和 δ<sup>15</sup>N 的纬度分布格局及其控制机制研究,揭示了植被组成和植物碳输入直接控制 δ<sup>13</sup>C 格局的空间变异性,气候和土壤变量(如土壤含水量、pH)是影响 δ<sup>15</sup>N 分布的主要因素。这些发现为理解土壤有机质周转及其对气候和环境变化的响应提供了新见解,并提升了沿海湿地碳稳定性与碳埋藏预测能力。泥炭地作为湿地中一个非常特殊和重要的子类,通过长期维持高水位来调节温室气体通量。在高水位导致的厌氧环境中,CO<sub>2</sub> 被吸收,但同时会排放甲烷,MANDER 等<sup>[56]</sup>论述了泥炭地温室气体时空动态研究方法、多学科交叉技术、直接与间接人为影响,以及泥炭地研究发展前景。杨倩楠<sup>[57]</sup>选取地处东亚季风区长白山区典型泥炭地,通过测试剖面不同深度的泥炭和植物残体的稳定碳、氮同位素,探究不同环境因子如何影响历史时期泥炭和植物残体的稳定碳、氮同位素的变化。发现泥炭的 δ<sup>13</sup>C 主要受微生物分解对植物特定成分的偏好、温度、水位变化以及有机质不同的转化速率等因素影响,同时判断是否有甲烷产生和甲烷氧化作用,而大气

CO<sub>2</sub> 浓度和埋深对于泥炭全样和不同植物残体的 δ<sup>15</sup>N 变化有着重要的影响。

## 2.5 温室气体同位素在南极苔原温室气体通量的应用

全球变暖导致南极冰川融化退缩,南极沿海无冰区苔原面积日益扩大,大量海洋动物排泄物为苔原土壤提供了丰富的养分,从而为土壤中 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 等温室气体的产生与排放创造了有利条件。刘雅淑<sup>[58]</sup>首次应用稳定同位素手段研究了南极苔原土壤源温室气体的产生机理,在第 22 次南极科学考察期间获得了南极极端环境下海洋动物聚居地 N<sub>2</sub>O 稳定同位素的自然丰度,表明厌氧反硝化过程是南极海洋动物聚居地土壤 N<sub>2</sub>O 的主要产生途径。通过对东南极米洛半岛近地面大气 N<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub> 浓度及同位素 δ<sup>15</sup>N、δ<sup>18</sup>O 和 <sup>13</sup>C 的检测分析发现,南极大气 N<sub>2</sub>O 受到平流层低浓度、富集重同位素的 N<sub>2</sub>O 向对流层反向注入的影响,南极大气 CH<sub>4</sub> 可能受到了科考站区富<sup>13</sup>C 的人为源的影响。包韬<sup>[59-60]</sup>通过研究南极不同类型鸟粪土甲烷的排放对南极苔原 CH<sub>4</sub> 碳同位素组成的影响,揭示了企鹅的活动显著增加了 CH<sub>4</sub> 的产生速率,但降低了<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub>,从宏观和微观层次上揭示了南极沿海苔原温室气体产生与排放特征及影响因素。

## 2.6 温室气体同位素在地质源温室气体检测中的应用

CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 渗漏至地球表面是一种普遍的地质现象,这些释放的温室气体对全球气候变化和碳循环产生重要影响,示踪其来源及构造活动信息,对油气和天然气水合物勘探、地震和岩浆活动监测以及温室气体环境效应的评估均有重要意义。黄华谷等<sup>[61]</sup>对青藏公路沿线地表渗漏气体的 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 碳同位素组分以及 He 同位素组成进行了分析,研究区内大量释放的慢源 CO<sub>2</sub> 与区域性深大断裂(班公湖-怒江断裂带和可可西里-金沙江断裂带)以及藏北新生代火山活动有关,而渗漏气体中有限的慢源 He 输入,可能指示了断裂带深部的开放性程度较低,反映了该区处于挤压构造环境和地壳增厚的地质背景中。张丽红等<sup>[62]</sup>对藏南羊八井地热田的气体进行 He、C 等同位素分析,为进一步定量计算地热区温室气体的释放通量、断裂活动发育程度对土壤微渗漏温室气体释放通量规模的影响程度和对深部碳循环贡献的研究提供依据。该研究组<sup>[63]</sup>继而研究了藏南



新生代火山谷露-亚东裂谷内火山-地热气体的 He、C 同位素比值, 揭示了重要的地幔组分, 同时裂谷内地幔来源的流体组分从南向北逐渐递增的趋势表明, 印度大陆岩石圈的向北俯冲作用是导致谷露-亚东裂谷内剧烈的水热活动和大规模温室气体释放最终的动力来源和成因机制。

综上所述, 将温室气体同位素研究的典型应用, 依据其类别、所利用的同位素特征(如  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta\text{D}$  等)、核心应用与独特的指示作用, 系统性地整理并汇总为表 4 的核心内容, 从而为追溯温室气体来源、辨析其转化过程提供关键的科学依据。

表 4 温室气体同位素的典型应用

Table 4 Typical applications of greenhouse gas isotopes

类别	特征同位素	核心应用与指示作用
城市排放	$\delta^{13}\text{C}$ , $\Delta^{14}\text{C}$ , $\delta\text{D}$ , $\delta^{15}\text{N}$ , $\delta^{18}\text{O}$	解析城市 $\text{CO}_2$ 来源; 溯源 $\text{CH}_4$ 泄漏; 示踪污水处理过程与河流氮污染
水域生态系统	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$ , $\delta\text{D}$	揭示水域碳源汇过程与 $\text{CH}_4$ 产生途径; 研究海洋沉积物 $\text{CH}_4$ 氧化与海-气交换因子
土壤碳循环	$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CO}_2$ , $\text{CH}_4$ )	识别土壤固碳微生物; 定量区分土壤呼吸来源; 量化甲烷氧化程度; 评估放牧
湿地碳循环	$\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{15}\text{N}$	揭示温室气体排放机制; 反演泥炭地碳氮周转; 探明碳同位素空间的控制因素
南极苔原	$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CH}_4$ ), $\delta^{15}\text{N}$ , $\delta^{18}\text{O}$ ( $\text{N}_2\text{O}$ )	确认 $\text{N}_2\text{O}$ 产生途径; 揭示企鹅对 $\text{CH}_4$ 通量与同位素的影响; 识别温室气体来源
地质源检测	$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CO}_2$ , $\text{CH}_4$ ), He 同位素	示踪深部碳释放; 定量地热区温室气体通量; 反演构造活动与成因机制

### 3 总 结

本文通过阐述比较温室气体质谱与光谱同位素分析技术特点及适用范围, 将其分为实验室高精度与户外原位分析 2 类。总结了全球建立的 USGS、NOAA、ICOS 等观测网络, 描述了其主要观测地区和研究对象。最后阐述了温室气体同位素在不同领域应用的研究进展, 如城市排放溯源中, 借  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta\text{D}$  可区分  $\text{CH}_4$  化石源与生物源, 定量城市  $\text{CO}_2$  排放构成; 水域生态系统中, 通过同位素反推  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  产生途径, 如揭示太湖蓝藻对湖泊碳汇的影响; 土壤与湿地碳循环研究中, 可区分土壤呼吸碳来源、解析湿地甲烷代谢机制; 南极苔原研究明确了  $\text{N}_2\text{O}$  主要产生途径及企鹅活动对  $\text{CH}_4$  排放的影响; 地质源检测中, 通过同位素示踪气体来源与构造活动, 为相关勘探和监测提供依据。

尽管温室气体同位素分析及应用取得了长足进步, 但其发展与挑战并存, 未来机遇与方向已然清晰。当前研究存在以下几方面特点与不足: 首先, 不同技术平台之间的数据比对与标准化仍需加强, 以确保全球观测数据的可比性与一致性。其次, 虽然原位测量技术发展迅猛, 但其精度在某些应用场景下仍略逊于经典的 IRMS 实验室分析, 且高昂的成本在一定程度上限制了其大规模布设。再者, 对许多复杂环境(如永久冻土、深海、城市复杂下垫面)中温室气体产生的同位素分馏的基础参数认识仍不充分, 制约了模型反演源

汇的准确性。最后, 如何将多同位素信息与大气化学传输模型、生态系统过程模型更紧密地耦合, 实现从“指纹”识别到“定量”模拟的跨越, 是当前研究的难点。

#### 参考文献 (References):

- [1] 赵佳龙, 冯和平, 胡树国, 等. 稳定气态同位素分析技术在大气环境监测中的研究进展与应用 [J]. 环境工程, 2023, 41(10): 20-29+44.  
ZHAO Jialong, FENG Heping, HU Shuguo, et al. Development and application of stable gaseous isotope analysis technique in atmospheric environment monitoring[J]. Environmental Engineering, 2023, 41(10): 20-29+44.
- [2] 许子怡, 刘硕. 基于质谱和光谱分析的同位素气体检测技术研究进展 [J]. 激光与光电子学进展, 2024, 61(13): 32-43.  
XU Ziyi, LIU Shuo. Research progress in isotope gas detection techniques based on mass spectrometry and spectral analysis[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2024, 61(13): 32-43.
- [3] 安艳文, 李福芬, 那钊宇, 等. 温室气体监测标准物质和测量技术的研究进展 [J]. 低温与特气, 2023, 41(5): 1-7.  
AN Yanwen, LI Fufen, NA Zhaoyu, et al. Research progress of reference materials and measurement techniques for greenhouse gas monitoring[J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2023, 41(5): 1-7.
- [4] FRIEDLI H, LÖTSCHER H, OESCHGER H, et al. Ice core record of the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio of atmospheric  $\text{CO}_2$  in the past two centuries[J]. Nature, 1986, 324: 237-238.
- [5] 李庚昱, 马若梦, 臧金亮, 等. 基于红外吸收光谱技术的

- CO<sub>2</sub> 同位素测量研究进展 [J]. 计量科学与技术, 2024, 68(3): 15–21.
- LI Gengyu, MA Ruomeng, ZANG Jinliang, et al. Research progress on CO<sub>2</sub> isotope measurement based on infrared absorption spectroscopy[J]. Metrology Science and Technology, 2024, 68(3): 15–21.
- [6] 张志荣, 夏滑, 孙鹏帅, 等. 基于高灵敏激光吸收光谱技术的稳定气态同位素测量及其应用(特邀)[J]. 光子学报, 2023, 52(3): 127–143.
- ZHANG Zhirong, XIA Hua, SUN Pengshuai, et al. Stable gaseous isotope measurement method based on highly sensitive laser absorption spectroscopy and its applications (invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(3): 127–143.
- [7] 张佳民, 张向辉, 陈金海, 等. 激光频率调制吸收光谱测量钻井气样中甲烷<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 同位素比 [J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(2): 213–216.
- ZHANG Jiamin, ZHANG Xianghui, CHEN Jinhai, et al. Measurement of methane <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C isotope ratio of slurry gas from oil wells by laser frequency-modulation absorption spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, 23(2): 213–216.
- [8] 张志荣, 庞涛, 孙鹏帅, 等. 基于激光吸收光谱技术的甲烷碳同位素测量及其成因类型分析 [J]. 中国激光, 2019, 46(12): 265–272.
- ZHANG Zhirong, PANG Tao, SUN Pengshuai, et al. Measurement of carbon isotope of methane and analysis of its genesis type using laser absorption spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(12): 265–272.
- [9] 王薇. 温室气体及其稳定同位素排放通量测量技术和方法研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013: 45–62.
- WANG Wei. Study of techniques and methods for measuring emissions of greenhouse gases and stable isotopes[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013: 45–62.
- [10] 董俊航, 朱振利, 丁涵清, 等. 光谱分析方法在同位素检测中的研究和应用进展 [J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(8): 2325–2333.
- DONG Junhang, ZHU Zhenli, DING Hanqing, et al. Research progress of isotope analysis method based on optical spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(8): 2325–2333.
- [11] 顾帅. 我国温室气体本底采样分析过程中的质控方法研究 [D]. 北京: 中国气象科学研究院, 2009: 31–42.
- GU Shuai. Research of quality control methods of sampling and analyzing greenhouse gases in china[D]. Beijing: Chinese Academy of Meteorological Sciences, 2009: 31–42.
- [12] Integrated Carbon Observation System[EB/OL]. [2025-09-16]. <https://www.icos-cp.eu/news-and-events/news/new-european-obspack-data-product-released-co2-ch4-n2o-co-decades-long>.
- [13] TROLIER M, WHITE J W C, TANS P P, et al. Monitoring the isotopic composition of atmospheric CO<sub>2</sub>: Measurements from the NOAA global air sampling network[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, 101(D20): 25897–25916.
- [14] 武超, 胡石林, 任英, 等. 高分辨率气体同位素质谱法测定氢同位素丰度 [J]. 质谱学报, 2024, 45(5): 647–655.
- WU Chao, HU Shilin, REN Ying, et al. Analysis of hydrogen isotope abundance by high resolution isotope ratio mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2024, 45(5): 647–655.
- [15] 李相贤, 徐亮, 高闽光, 等. 温室气体及碳同位素比值红外光谱反演精度的影响因素研究 [J]. 物理学报, 2015, 64(2): 235–243.
- LI Xiangxian, XU Liang, GAO Minguang, et al. Influence factors of quantitative analysis precision of greenhouse gases and carbon isotope ratio based on infrared spectroscopy[J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64(2): 235–243.
- [16] 李相贤, 王振, 徐亮, 等. 温室气体及碳同位素比值傅里叶变换红外光谱分析的温度依赖关系研究 [J]. 红外与激光工程, 2015, 44(4): 1178–1185.
- LI Xiangxian, WANG Zhen, XU Liang, et al. Study on temperature dependence of the greenhouse gases and carbon isotope ratio spectral analysis[J]. Infrared and Laser Engineering, 2015, 44(4): 1178–1185.
- [17] VARDAG S N, HAMMER S, SABASCH M, et al. First continuous measurements of δ<sup>18</sup>O-CO<sub>2</sub> in air with a Fourier transform infrared spectrometer[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2015, 8(2): 579–592.
- [18] 聂伟, 阚瑞峰, 杨晨光, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱技术的应用研究进展 [J]. 中国激光, 2018, 45(9): 9–29.
- NIE Wei, KAN Ruifeng, YANG Chenguang, et al. Research progress on the application of tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(9): 9–29.
- [19] 徐毓阳, 余锦, 翁泽强, 等. 腔衰荡吸收光谱技术的研究进展及典型应用 [J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(19): 1–16.
- XU Yuyang, YU Jin, MO Zeqiang, et al. Advances in cavity ring-down absorption spectroscopy research and typical applications[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(19): 1–16.
- [20] 韩萃, 夏滑, 董凤忠, 等. 腔增强吸收光谱技术研究进展及其应用 [J]. 中国激光, 2018, 45(9): 43–54.
- HAN Luo, XIA Hua, DONG Fengzhong, et al. Progress and application of cavity enhanced absorption spectroscopy technology[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(9): 43–54.
- [21] 陈东阳, 周力, 杨复沫, 等. 腔增强吸收光谱技术在大气环境研究中的应用进展 [J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(9): 2688–2695.
- CHEN Dongyang, ZHOU Li, YANG Fumo, et al. Appli-

- cation progress of cavity-enhanced absorption spectroscopy (CEAS) in atmospheric environment research[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(9): 2688–2695.
- [22] 超星, 胡臻, 朱宁. 腔增强吸收光谱技术研究与应用进展 (特邀)[J]. *光子学报*, 2023, 52(3): 25–43.  
CHAO Xing, HU Zhen, ZHU Ning. Research and application progress of cavity-enhanced absorption spectroscopy (invited)[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2023, 52(3): 25–43.
- [23] 杨玉冰, 高光珍, 杨慧, 等. 基于 OA-CEAS 技术的大气 CO<sub>2</sub> 同位素测量 [J]. *光子学报*, 2025, 54(7): 166–175.  
YANG Yubing, GAO Guangzhen, YANG Hui, et al. Atmospheric CO<sub>2</sub> isotope measurement based on OA-CEAS technology[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2025, 54(7): 166–175.
- [24] PATAKI D E, BOWLING D R, EHLERINGER J R, et al. High resolution atmospheric monitoring of urban carbon dioxide sources[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(3): L03813.
- [25] 位楠楠. 用碳同位素比技术定量分析城市碳排放的来源 [D]. 衡阳: 南华大学, 2011: 33–44.  
WEI Nannan. Quantitative estimating sources of city carbon emission by using carbon isotope composition[D]. Hengyang: University of South China, 2011: 33–44.
- [26] 夏玲君. 稳定同位素示踪研究北京上甸子站及浙江临安站大气 CO<sub>2</sub> 本底浓度及源汇特征 [D]. 北京: 中国气象科学研究院, 2016: 77–86.  
XIA Lingjun. Study on variation of atmospheric CO<sub>2</sub> and source/sink characteristics based on stable carbon isotopes at Shangdianzi in Beijing and Lin'an in Zhejiang. Beijing: Chinese Academy of Meteorological Sciences, 2016: 77–86.
- [27] 杨舒然. 中国区域尺度大气 CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 及其碳同位素空间变化研究 [D]. 昆明: 云南大学, 2021: 23–34.  
YANG Shuran. Spatial variations of atmospheric CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations and their carbon isotopes in China[D]. Kunming: Yunnan University, 2021: 23–34.
- [28] PHILLIPS N G, ACKLEY R, CROSSON E R, et al. Mapping urban pipeline leaks: Methane leaks across Boston[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 173: 1–4.
- [29] CHANTON J P, POWELSON D K, ABICHOU T, et al. Effect of temperature and oxidation rate on carbon-isotope fractionation during methane oxidation by landfill cover materials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(21): 7818–7823.
- [30] 张海亚, 李思琦, 黎明月, 等. 城镇污水处理厂碳排放现状及减污降碳协同增效路径探讨 [J]. *环境工程技术学报*, 2023, 13(6): 2053–2062.  
ZHANG Haiya, LI Siqi, LI Mingyue, et al. Carbon emission analysis of municipal wastewater treatment plants and discussion on synergistic path of pollution and carbon reduction[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2023, 13(6): 2053–2062.
- [31] 刘建华, 吴洋洋, 刘健, 等. 城镇生活污水厂 CO<sub>2</sub> 释放过程中碳同位素组成变化 [J]. *环境工程技术学报*, 2025, 15(2): 446–453.  
LIU Jianhua, WU Yangyang, LIU Jian, et al. Changes in carbon isotope composition during CO<sub>2</sub> release from urban sewage treatment plants[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2025, 15(2): 446–453.
- [32] 国秋艳, 张秋英, 舒旺, 等. 典型城市河流硝态氮污染来源的氮氧同位素解析 [J]. *环境工程技术学报*, 2023, 13(5): 1820–1828.  
GUO Qiuyan, ZHANG Qiuying, SHU Wang, et al. Nitrogen and oxygen isotope analysis of nitrate-nitrogen pollution sources in a typical urban river[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2023, 13(5): 1820–1828.
- [33] 戴会超, 李华, 郑铁刚. 水库水域生态系统温室气体排放测量技术 [J]. *中国工程科学*, 2010, 12(9): 21–28.  
DAI Huichao, LI Hua, ZHENG Tiegang. The measuring techniques of greenhouse gas emission from reservoir aquatic ecosystem[J]. *Engineering Sciences*, 2010, 12(9): 21–28.
- [34] 吴铭杰. 太湖蓝藻生长与衰亡阶段含碳温室气体产生和排放特征研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2024: 29–39.  
WU Mingjie. Study on the characteristics of carbon-containing greenhouse gas production and emission during the growth and decay of cyanobacteria in Taihu Lake[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2024: 29–39.
- [35] 蒋成勇. 长江重庆主城段河道碳同位素时空分布研究 [D]. 重庆: 重庆交通大学, 2021: 42–59.  
JIANG Chengyong. Study on the spatial and temporal distribution of carbon isotope in the main city section of the Yangtze River in Chongqing[D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2021: 42–59.
- [36] 段巍岩, 黄昌. 河流湖泊碳循环研究进展 [J]. *中国环境科学*, 2021, 41(8): 3792–3807.  
DUAN Weiyang, HUANG Chang. Research progress on the carbon cycle of rivers and lakes[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(8): 3792–3807.
- [37] LI Zhichun, LI Xiang, WANG Xuan, et al. Isotopic evidence revealing spatial heterogeneity for source and composition of sedimentary organic matters in Taihu Lake, China[J]. *Ecological Indicators*, 2020, 109: 105854.
- [38] WEN Zhidan, SONG Kaishan, LIU Ge, et al. Characterizing DOC sources in China's Haihe River basin using spectroscopy and stable carbon isotopes[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113684.
- [39] 陈宇峰. 渤海沉积物中甲烷氧化速率及碳氢同位素分馏规律研究 [D]. 青岛: 青岛大学, 2018: 27–33.  
CHEN Yufeng. Study on methane oxidation rate and carbon isotope fractionation in Bohai sea sediments[D]. Qingdao: Qingdao University, 2018: 27–33.
- [40] 李雪, 段晓勇, 印萍, 等. 象山湾大气中 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 时空分布及其同位素组成特征 [J]. *中国环境科学*, 2023, 43(10): 5062–5069.

- LI Xue, DUAN Xiaoyong, YIN Ping, et al. Spatial and temporal variation and isotopic composition of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in Xiangshan Bay[J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(10): 5062–5069.
- [41] 顾卫华. 海洋边界层甲烷和气溶胶来源的碳同位素示踪[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2023: 43–56.  
GU Weihua. Tracing the source of methane and aerosols in the marine boundary layer based on carbon isotope analysis[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2023: 43–56.
- [42] 钱明娟. 碳稳定性同位素示踪免耕土壤微生物多样性研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2015: 25–41.  
QIAN Mingmei. Diversities of microbes in no-tillage soils revealed by stable isotope probing[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2015: 25–41.
- [43] 刘琦. 黄土丘陵区不同土地利用土壤呼吸及其碳来源研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2018: 43–55.  
LIU Qi. The soil respiration and its carbon source under different land use conditions in loess hilly region[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2018: 43–55.
- [44] 张晓艳, 徐华, 马静, 等. 不同地区稻田土壤甲烷氧化碳同位素分馏特征及其影响因素研究[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(6): 927–933.  
ZHANG Xiaoyan, XU Hua, MA Jing, et al. CH<sub>4</sub> oxidation isotope fractionation and the influences in rice fields in different regions in China[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(6): 927–933.
- [45] ATERE C T, GE Tida, ZHU Zhenke, et al. Rice rhizodeposition and carbon stabilisation in paddy soil are regulated via drying-rewetting cycles and nitrogen fertilisation[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2017, 53(4): 407–417.
- [46] ZHU Zhenke, GE Tida, XIAO Mouliang, et al. Below-ground carbon allocation and dynamics under rice cultivation depends on soil organic matter content[J]. *Plant and Soil*, 2017, 410(1): 247–258.
- [47] 吴金水, 李勇, 童成立, 等. 亚热带水稻土碳循环的生物地球化学特点与长期固碳效应[J]. *农业现代化研究*, 2018, 39(6): 895–906.  
WU Jinshui, LI Yong, TONG Chengli, et al. The key geo-biochemical processes of the long-term carbon sequestration and its mechanisms in the subtropical paddy soils[J]. *Research of Agricultural Modernization*, 2018, 39(6): 895–906.
- [48] 于志慧. 放牧强度对荒漠草原土壤温室气体通量的影响[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2022: 28–31.  
YU Zhihui. Effect of grazing intensity on greenhouse gas fluxes in desert grassland soils[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2022: 28–31.
- [49] 张涵, 唐常源, 棚映雪, 等. 珠江口红树林土壤甲烷和二氧化碳通量特征及其影响因素研究[J]. *生态环境学报*, 2022, 31(5): 939–948.  
ZHANG Han, TANG Changyuan, XUAN Yingxue, et al. The regular pattern and influencing factors of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> fluxes from mangrove soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2022, 31(5): 939–948.
- [50] 沙晨燕, 王敏, 王卿, 等. 稳定同位素技术在湿地碳循环研究中的应用[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(S2): 338–343.  
SHA Chenyan, WANG Min, WANG Qing, et al. Applications of stable carbon isotope techniques to wetland carbon cycle research[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 34(S2): 338–343.
- [51] 李卫卫. 碳稳定同位素在湿地碳循环中应用的研究[J]. *科学技术创新*, 2018, 34(34): 23–25.  
LI Weiwei. Research on the application of stable carbon isotopes in wetland carbon cycle[J]. *Scientific and Technological Innovation*, 2018, 34(34): 23–25.
- [52] 陈玲, 王中良. 碳同位素在湿地碳循环研究中的应用及进展[J]. *生态学杂志*, 2012, 31(7): 1862–1869.  
CHEN Ling, WANG Zhongliang. Applications of carbon isotopic method in wetland carbon cycle and related research advances[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2012, 31(7): 1862–1869.
- [53] 陈蕊, 郝敏, 李悦, 等. 稳定碳同位素在滨海湿地碳生物地球化学循环中的应用[J]. *生态学杂志*, 2013, 32(6): 1613–1619.  
CHEN Wan, XI Min, LI Yue, et al. Applications of stable carbon isotope to the studies of carbon biogeochemical cycle in coastal wetland: A review[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2013, 32(6): 1613–1619.
- [54] 王维奇. 闽江河口湿地甲烷厌氧氧化及其机制研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2014.  
WANG Weiqi. Anaerobic oxidation of methane and its mechanism in the Minjiang River estuarine wetland[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2014: 51–76.
- [55] XIA Shaopan, SONG Zhaoliang, SINGH B P, et al. Contrasting patterns and controls of soil carbon and nitrogen isotope compositions in coastal wetlands of China[J]. *Plant and Soil*, 2023, 489(1): 483–505.
- [56] MANDER Ü, ÖPIK M, ESPENBERG M. Global peatland greenhouse gas dynamics: State of the art, processes, and perspectives[J]. *New Phytologist*, 2025, 246(1): 94–102.
- [57] 杨倩楠. 长白山区泥炭地碳、氮累积的控制因素及机制研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2023: 27–75.  
YANG Qiannan. The controlling factors and mechanism of peatland carbon and nitrogen accumulation in the Changbai Mountains Region[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2023: 27–75.
- [58] 刘雅淑. 南极苔原温室气体通量时空变化规律与产生机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2011: 106–127.  
LIU Yashu. Temporal and spatial variations of greenhouse gas fluxes and their production mechanism in Antarctic tundra[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2011: 106–127.

- [59] BAO Tao, ZHU Renbin, BAI Bo, et al. Potential methane production rates and its carbon isotopic composition from ornithogenic tundra soils in coastal Antarctic[J]. *Advances in Polar Science*, 2016, 27(1): 21–30.
- [60] 包韬. 多环境变量对南极苔原温室气体通量的影响 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018: 107–134.  
BAO Tao. Effects of multiple environmental variables on greenhouse gas fluxes from Antarctic tundra[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018: 107–134.
- [61] 黄华谷, 罗敏, 张鹏, 等. 青藏公路沿线地表渗漏气体地球化学特征及来源 [J]. *天然气地球科学*, 2014, 25(6): 874–881.  
HUANG Huagu, LUO Min, ZHANG Peng, et al. Geochemistry and origins of gas discharging along Qinghai-Tibet highway, northern Qinghai-Tibet Plateau[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2014, 25(6): 874–881.
- [62] 张丽红, 郭正府, 张茂亮, 等. 高温地热区土壤微渗漏的温室气体释放通量研究: 以藏南羊八井地热田为例 [J]. *岩石学报*, 2014, 30(12): 3612–3626.  
ZHANG Lihong, GUO Zhengfu, ZHANG Maoliang, et al. Study on soil micro-seepage gas flux in the high temperature geothermal area: An Example from the Yangbajing geothermal field, South Tibet[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, 30(12): 3612–3626.
- [63] 张丽红, 郭正府, 郑国东, 等. 藏南新生代火山-地热区温室气体的释放通量与成因——以谷露-亚东裂谷为例 [J]. *岩石学报*, 2017, 33(1): 250–266.  
ZHANG Lihong, GUO Zhengfu, ZHENG Guodong, et al. Flux and genesis of greenhouse gases emissions from Cenozoic volcanic-geothermal fields, South Tibet: A case study of volcanic-geothermal fields in Gulu-Yadong rift[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2017, 33(1): 250–266.