

# 水体溶解氧中三氧同位素测试技术与应用进展

郑弘民<sup>1</sup>, 尹希杰<sup>2</sup>, 杨海丽<sup>2</sup>, 吴自军<sup>1</sup>

(1. 同济大学 海洋与地球科学学院, 上海 200092;

2. 自然资源部第三海洋研究所, 厦门 361000)

**摘要:** 氧是地球生态系统中重要元素之一, 其稳定同位素包括 $^{16}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$ 和 $^{18}\text{O}$ 。由于氧稳定同位素组成( $\delta^{17}\text{O}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ )在不同的生物地球化学反应中具有不同的分馏模式, 因此常被作为生物地球化学循环的示踪剂。水体溶解氧(DO)稳定同位素可用于示踪研究水团混合、氧元素的源汇平衡等。相比于 $^{18}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ 自然丰度较低, 前处理以及质谱分析过程中都极易受到空气干扰, 导致目前有关 $\delta^{17}\text{O}$ 的研究尚十分有限。随着双路进样质谱测试技术的不断发展,  $\delta^{17}\text{O}$ 可以被精确的测定, 但前处理过程耗时耗力, 效率更高的连续流进样质谱则由于难以避免空气干扰而导致精度不足。结合溶解氧的稳定同位素 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ (TOI)在生物过程和化学过程中的不同分馏模式, 为估算水体初级生产力提供了全新的思路, 也大大降低了传统方法中的误差。同时, 借助冰芯中保存的古大气可以推断古气候演化过程。三氧同位素在生态学、环境科学、气候学以及海洋科学等领域的应用价值不断被挖掘, 本文回顾了近年来水体DO稳定同位素分析测试技术的发展历程, 重点综述三氧同位素在初级生产力估算及古气候演化中的科学应用, 并展望了三氧同位素未来发展趋势。

**关键词:** 溶解氧; 三氧同位素; 连续流质谱; 双路进样质谱; 初级生产力估算

中图分类号: TL99;734.4+1

文献标志码: A

文章编号: 1000-7512(2025)01-0103-10

doi: 10.7538/tws.2024.youxian.050

## Progress of Analytical Techniques and Application of Triple Oxygen Isotopes in Dissolved Oxygen

ZHENG Hongmin<sup>1</sup>, YIN Xijie<sup>2</sup>, YANG Haili<sup>2</sup>, WU Zijun<sup>1</sup>

(1. School of Ocean and Earth Science, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Third Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Xiamen 361000, China)

**Abstract:** Oxygen is one of the essential elements in Earth's ecosystem, with stable isotopes including  $\delta^{16}\text{O}$ ,  $\delta^{17}\text{O}$ , and  $\delta^{18}\text{O}$ . The composition of oxygen stable isotopes ( $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) exhibits different fractionation patterns in various biogeochemical reactions, making them useful as tracers for biogeochemical cycles. The stable isotopes of dissolved oxygen (DO) in water bodies can be used to trace water mass mixing and the source-sink balance of oxygen elements. Compared to  $^{18}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  has a lower natural abundance and is highly susceptible to air interference during sample preparation and mass spectrometry analysis. Currently, research on  $\delta^{17}\text{O}$  is still quite limited. With the continuous development of dual-inlet mass spectrometry technology,  $\delta^{17}\text{O}$  can now be accurately

收稿日期: 2024-04-11; 修回日期: 2024-06-28

基金项目: 国家自然科学基金“海洋甲烷拦截带对冷泉流体的消耗研究: 来自南海东沙海域的观测与研究”(42176057)

通信作者: 吴自军, 尹希杰

measured, but the preparation process is time-consuming and labor-intensive. Continuous flow injection mass spectrometry offers higher efficiency but suffers from reduced precision due to unavoidable air interference. Combining the different fractionation patterns of  $\delta^{17}\text{O}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  (TOI) in biological and chemical processes provides a new approach for estimating primary productivity in water bodies, avoiding errors in traditional methods. Additionally, ancient atmospheres preserved in ice cores can be used to infer paleoclimate evolution processes. The triple oxygen isotopes are increasingly being recognized for their value in fields such as ecology, environmental science, climatology, and marine science. This paper reviews the recent advancements in DO stable isotope analysis techniques in water bodies, introduces the current research and developments of triple oxygen isotopes in primary productivity estimation and paleoclimate evolution, and discusses future directions and trends for triple oxygen isotopes.

**Key words:** dissolved oxygen; triple oxygen isotopes; continuous flow mass spectrometry; dual-inlet mass spectrometry; primary productivity estimation

氧元素有三种稳定同位素( $^{16}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$ 和 $^{18}\text{O}$ ),其原子丰度分别为99.758%、0.038%和0.205%<sup>[1]</sup>。由于氧参与了诸多生物地球化学反应并发生差异性的分馏过程,因此氧同位素比值( $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ )是地球科学研究中较为常见的地球化学示踪指标。同时,因水体中溶解氧分子 $^{18}\text{O}$ (0.205%)丰度远高于 $^{17}\text{O}$ (0.038%),故过去的研究多集中在溶解氧中 $\delta^{18}\text{O}$ 的应用,例如海气交换<sup>[2]</sup>、光合及呼吸作用<sup>[3]</sup>、水团混合<sup>[4]</sup>等。近年来,随着前处理和测试技术的不断发展,溶解于水体中的氧(DO)丰度较低的 $^{17}\text{O}$ 也逐渐受到学界的重视,其科研价值不断被挖掘<sup>[5]</sup>。

近些年的研究表明,与海洋水分子中的氧同位素组成相比,大气中的氧气在 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素上会呈现富集状态,其最新的数值测定结果为 $(28.88\pm 0.02)\text{‰}$ <sup>[6]</sup>。目前,稳定氧同位素常用于示踪溶解氧的源汇,在海洋领域中其还可以用于估算水柱耗氧和沉积物耗氧的比例<sup>[7]</sup>,这对于低氧区氧气源汇的研究意义尤为重要。

$^{17}\text{O}$ 相对 $^{18}\text{O}$ 具有不同的分馏特征,可以更深入的探究氧元素的生物地球化学循环。在一些特殊的化学反应或物理过程(如光化学反应)中, $^{17}\text{O}$ 表现出与质量效应不一致的分馏特征,即所谓的“非质量依赖分馏”(mass-independent fractionation, MIF)<sup>[8]</sup>。这种分馏通常由光化学反应、磁场效应等因素引起,导致 $^{17}\text{O}$ 的分馏偏离常规的质量依赖关系。因此,在地球化学、气候变化以及行星科学等领域具有重要应用。例如,通过分析冰芯、沉积物、陨石等样品中的 $^{17}\text{O}$

和 $^{18}\text{O}$ 比例,可以重建古气候演化、估算初级生产力,揭示行星形成过程等<sup>[9]</sup>。

本文重点综述了现有溶解氧中三氧同位素的测试方法及不同方法的优缺点,分析三氧同位素的科学意义及前沿应用,介绍溶解氧中三氧同位素在环境科学、海洋科学研究中的应用。通过对溶解氧同位素方法的回顾与分析,为进一步研究水体中溶解氧同位素的动态变化及其在全球生物地球化学循环中的作用提供理论依据和技术支持。

## 1 溶解氧中三氧同位素质谱分析技术

水体中的溶解气由多种气体混合而成,主要有 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 和少量的Ar,因此在测试前需要进行前处理,从水体中提取出溶解气体,去除其中的干扰气体。其中,最容易去除的是 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}_2$ 分子,这是因为 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}_2$ 相较于 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 和Ar有更高的沸点,常用方法是通过设置冷阱或是吸水材料(如高氯酸镁)来去除。在 $\delta^{18}\text{O}$ 的研究中,只需要将 $\text{O}_2$ 还原为 $\text{CO}_2$ 后进行质谱分析,不会受到 $\text{N}_2$ 和Ar的影响。但是由于受不同质量数 $\text{CO}_2$ 的干扰,这一方法无法准确分析 $\text{O}_2$ 的 $\delta^{17}\text{O}$ <sup>[10]</sup>。因此,在溶解氧中三氧同位素( $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{17}\text{O}$ )的检测中需要将溶解气体中的 $\text{O}_2$ 进一步纯化。

目前的溶解氧稳定同位素测试技术中,国内外研究者在提取溶解气体的前处理上已经发展出顶空法(headspace)<sup>[11-14]</sup>、气体滤膜法(semipermeable membrane)<sup>[15-17]</sup>、气液平衡法

(equilibrator)<sup>[18-20]</sup>等,其提取的溶解气体再通过填充有分子筛的色谱柱分离出 O<sub>2</sub>,最初对氧气稳定同位素的质谱分析技术是将 O<sub>2</sub> 氧化为 CO<sub>2</sub>,而后采用双路进样质谱测定,这种方法最终只能得到氧气的  $\delta^{18}\text{O}$  值<sup>[21-22]</sup>。为了得到氧气中 <sup>17</sup>O 的含量,科学家将 O<sub>2</sub> 直接引入双路进样质谱仪<sup>[23]</sup>,并采用双路进样质谱(dual-inlet

IRMS)或连续流进样质谱(CF-IRMS)分析。经过数十年的发展,这一方法已经趋向成熟,目前已经实现了较高精度的三氧同位素测量<sup>[24]</sup>,并继续朝着原位、微量、快速精准、连续动态监测的方向发展<sup>[12, 25-26]</sup>。双路进样质谱和连续流进样质谱的优缺点以及报道精度列于表1。

表1 双路进样与连续流进样方式对比

Table 1 Comparison of the two sample injection methods

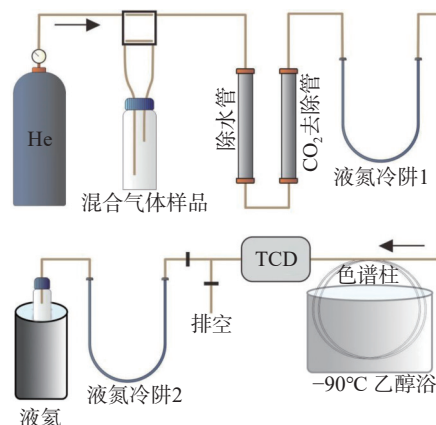
	优势	缺点	标准误差( $\delta^{18}\text{O}$ )	标准误差( $\delta^{17}\text{O}$ )	参考文献
双路进样质谱 (dual-inlet IRMS)	测试精度高	所需样品量大, 离线制样耗时, 检测时间长, 记忆效应明显。	0.003‰	0.008‰	[14, 24, 27]
连续流进样质谱 (CF-IRMS)	所需样品量少, 前处理流程简单。	精度较低	0.17‰	0.5‰	[11-13]

### 1.1 双路进样质谱

双路进样质谱的优点在于测试精度高,但需要的样品量大、离线制样耗时、检测时间长、记忆效应明显等,从而限制了溶解氧同位素的应用。目前对  $\delta^{17}\text{O}$  的精确测定中,双路进样质谱需要离线制样对样品气体进行纯化捕集,去除样品气中的水蒸气、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>,对精度要求更高的测试中还需要将 Ar 去除。最初,Thiemens 等<sup>[10]</sup>运用低温法分离了 N<sub>2</sub>,随后运用双路进样质谱仪测定了 O<sub>2</sub> 的稳定同位素值,但最后得到的三氧同位素值测量精度并不高。另一种分离 N<sub>2</sub> 的方法是采用色谱分离,Barkan 等<sup>[24]</sup>设计了一套 O<sub>2</sub>-Ar 纯化装置以进一步去除混合气体中的 N<sub>2</sub>,该系统在 25 °C 下使用 5A、45×60 目分子筛,以 He 作为载气进行色谱分离混合气体中的 N<sub>2</sub>,通过双路进样质谱检测最后得到的  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{17}\text{O}$  标准误差(SE)分别达到了 0.003‰ 和 0.009‰,满足多数三氧同位素科学应用的测试精度要求。该系统另一优势是可以同时测定 O<sub>2</sub>/Ar 这一重要的地球化学参数,但实验方法中需要考虑开展针对 Ar 的化学矫正。研究还表明,液氮温度下捕集的 O<sub>2</sub>-Ar 混合气体从分子筛直接引入质谱仪时,由于吸附相到气相的转变会产生一定的分馏,对同位素有明显影响。此外,由于使用液氮成本较高,Abe 等<sup>[28]</sup>提出在 60 °C 下烘烤分子筛 10 min 作为分子筛活化条件,使得液氮温度下使用 5A 分子筛可以富集 O<sub>2</sub>,但该方法需要进一步校正升

温释放氧气时可能由于释放不充分导致的同位素分馏。

为了完全消除其他气体的干扰,进一步提高三氧同位素的测试精度,Goyette 等<sup>[29]</sup>设计了一套色谱分离系统,使用 10.98 m 长的 Haysept-A (80~100 目)色谱柱来分离混合气体中的 N<sub>2</sub> 和 Ar,但在 O<sub>2</sub> 分压占比大于 10% 的情况下,需要在热导检测器(TCD)检测前再次通过 Haysept-A 柱进行二次洗脱。鉴于此,Sarma 和 Abe<sup>[30]</sup>开发了一种对所有 O<sub>2</sub> 浓度水平都适用的干扰气体分离系统,该系统中使用不锈钢色谱柱填充 45/60 目 5A 分子筛,在 -90 °C 乙醇浴中,利用 Ar、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 的不同洗脱时间分离收集 O<sub>2</sub>,分离纯化得到的 O<sub>2</sub> 可以保存长达 6 个月(图1),同

图1 O<sub>2</sub> 提取纯化流程示意图Fig.1 Diagram of continuous flow O<sub>2</sub> extraction and purification process

样使用双路进样质谱最终检测的  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{17}\text{O}$  精度分别达到了 0.003‰ 和 0.008‰。但是, 这一套系统在测样前需要在 300 °C 下烘烤约 10 h 以去除可能残留的气体, 并且每测定 5~6 份不同样品就需要重复烘烤以确保结果准确可靠, 因此其检测效率还有进一步提升的空间。

## 1.2 连续流进样质谱

自上世纪九十年代末开始, 有学者尝试采用 He 作为载气, 以连续流的形式测定  $\text{O}_2$  稳定同位素值。1999 年 Wassenaar<sup>[11]</sup> 将提取的溶解气体在除去  $\text{CO}_2$  和水后, 利用 1 m 长的 Carlo Erba 5A 色谱柱在 35 °C 下分离  $\text{N}_2$ , 以连续流方式同时测定了  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{17}\text{O}$ , 其标准误差分别为 0.17‰ 和 0.5‰; 2000 年 Roberts 等<sup>[31]</sup> 采用了类似的方法, 得到的标准误差分别为 0.3‰ 和 0.5‰。连续流进样质谱的一大优势在于所需要的样品量少。2003 年 Barth 和 Tait<sup>[12]</sup> 在此基础上进一步优化, 设计出一套连续流进样装置, 仅需 12 mL 水样就可以检测水体溶解氧  $\delta^{18}\text{O}$ , 精度达到了 0.3‰。与双路进样相比, 该方法仅用较少量的样品, 快速测定气态  $\text{O}_2$  的同位素组成; 但相较于双路进样质谱, 检测精度较低是其一大缺点。精度损失影响因素可能在于前处理系统中气路容易受到空气污染导致  $\text{O}_2$  背景值较高, 以及连续流进样过程中没有将 Ar 有效分离。后续研究表明, Ar 的含量虽然较低, 但是对  $\text{O}_2$  的  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{17}\text{O}$  具有比  $\text{N}_2$  更高的压力效应<sup>[24, 32]</sup>。若能进行校正或除去 Ar, 如选择合适色谱柱类型, 调整色谱柱长度和温度, 最终分离  $\text{O}_2$  和 Ar, 则连续流进样质谱法将能获得更高的测试精度。

随着检测技术的不断发展, 除了氧气的三氧同位素以外, 国内学者逐渐关注各类化合物中三氧同位素的组成, 如范昌福等<sup>[33]</sup> 在 2020 年设计了一套在线系统, 用于检测硝酸盐中的三氧同位素值, 进一步拓展了三氧同位素的研究范畴。

## 2 三氧同位素的科学应用

随着研究的深入和同位素质谱技术的发展, 含量较低的  $^{17}\text{O}$  也逐渐受到学界的关注, 成为评估全球以及海洋初级生产力或固碳速率的有效手段。由于平流层中  $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  以及  $\text{CO}_2$  之

间受紫外诱导产生光化学反应时发生的同位素分馏与分子质量无关, 故  $^{17}\text{O}$  和  $^{18}\text{O}$  表现出同样的可利用性, 即在反应中变化幅度相同。与之相反的是, 发生在近地表的分馏过程如生物光合作用和呼吸作用导致的  $\text{O}_2$  分馏却是质量分馏, 受此影响,  $^{17}\text{O}$  的富集作用仅约为  $^{18}\text{O}$  的一半<sup>[5, 34]</sup>。正因如此, 在给定的  $\delta^{18}\text{O}$  条件下, 生物作用等质量依赖分馏过程产生的  $\text{O}_2$  与标准空气  $\text{O}_2$  相比, 具有更高的  $\delta^{17}\text{O}$ 。1999 年 Luz 将超出的这一部分定义为  $^{17}\text{O}$  异常 ( $\Delta^{17}\text{O}$ )<sup>[35]</sup>:

$$\Delta^{17}\text{O} = \ln(\delta^{17}\text{O} + 1) - \lambda \ln(\delta^{18}\text{O} + 1) \quad (1)$$

由于  $\Delta^{17}\text{O}$  值通常很小, 因此引入 per meg 作为单位 (1000 per meg = 1‰)。其中,  $\lambda$  取决于生物呼吸作用导致质量分馏中  $^{17}\text{O}$  和  $^{18}\text{O}$  的比例, 在不同的研究和计算方法中略有不同, 通常范围在 0.515~0.528 之间。根据计算,  $\lambda$  选取值每改变 0.1, 计算出的海域初级生产力会发生 10%~20% 的偏差, 因此对该参数的准确选取至关重要。2005 年 Luz 等在区分了呼吸作用和光合作用影响的基础上, 测定出  $\lambda$  为 0.518<sup>[36]</sup>, 该值被多数三氧同位素的研究所采用。但需要指出的是, 由于  $\lambda$  的影响因素较多, 其值不断修正, 表 2 中列举了近年来部分三氧同位素在海洋学研究中的  $\lambda$  的选取。

表 2 三氧同位素在海洋领域研究中  $\lambda$  选取  
Table 2 Selection of the value of  $\lambda$  in marine studies

作者	年份	$\lambda$	参考文献
Bender等	2016	0.518	[37]
Haskell等	2017	0.518	[38]
Ash等	2019	0.522	[39]
Howard等	2020	0.518	[40]
Zhu等	2021	0.518	[41]
Yang等	2022	0.516	[42]
Jurikova等	2022	0.516	[43]
Sutherland等	2022	0.5305	[44]
Li等	2022	0.518	[45]
Musan等	2023	0.518	[46]

### 2.1 海洋初级生产力的估算

DO 是调控生物地球化学过程的关键参数, 其时空分布和同位素组成受生物作用、水气交换以及矿物的相互作用等因素共同驱动<sup>[47]</sup>。DO 最重要的源汇是水生植物光合作用和生物呼吸消耗, 通过这些过程, 碳和氧的生物地球化学循



环相互作用与耦合,从而对影响水体初级生产力和固碳速率<sup>[48]</sup>。由于大气氧气中 $^{18}\text{O}$ 含量几乎不变,并且光合作用产生的 $\text{O}_2$ 中,氧原子来自于水分子,故同位素值与水中的氧接近而比大气中的氧气更轻<sup>[48]</sup>;相比而言,呼吸作用优先消耗较轻的氧气分子,会使得剩余 $\text{O}_2$ 变重。由此可见,光合作用和呼吸作用的比例很大程度决定了氧气的 $^{18}\text{O}$ 含量<sup>[49]</sup>。

以往的研究中,通常利用封闭系统中不同光照条件下 DO 的含量变化来推算水体初级生产力和呼吸速率<sup>[50]</sup>。然而,这一方法仅能对少量水样进行检测,难以反映出大范围水域平均值与实际反应速率的差异。同时通过光瓶和暗瓶的长时间微生物培养来分别获得净 $\text{O}_2$ 产率和呼吸速率这一方法,由于存在瓶效应以及浮游植物时空上的分布不均,得到的实验室结果与实际具有很大偏差<sup>[51]</sup>。基于传统方法测定水体初级生产力存在缺陷,Luz等<sup>[5]</sup>在1999年基于 $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 和 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 开发了 DO 三氧同位素(triple oxygen isotopes, TOI)新技术,这一新方法考虑了生物作用和光化学反应中氧同位素的不同分馏模式,以此来估算光合作用氧气产量,并应用于海洋生态系统初级生产力计算。由于受到生物光合或呼吸作用影响的 $\text{O}_2$ 主要依赖质量分馏,使得 $^{17}\text{O}$ 和 $^{18}\text{O}$ 发生富集,并且 $^{17}\text{O}$ 的富集度约为 $^{18}\text{O}$ 的二分之一。与之相反的是,平流层中非生物作用的 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 和 $\text{CO}_2$ 之间的光化学反应中, $\text{O}_2$ 依照非质量分馏, $^{17}\text{O}$ 和 $^{18}\text{O}$ 含量发生均等下降。因此,通过对两个端元氧气 TOI 的测定,结合水气交换速率,可以估算水域的初级生产力<sup>[35]</sup>。除了估算初级生产力,TOI 还应用于海洋碳循环、低氧化化等研究中,逐渐成为海洋科学、环境科学、生态学等学科领域中的重要研究手段<sup>[52-53]</sup>。

通过 $\Delta^{17}\text{O}$ 可以更加全面地反映水生系统的初级生产力。在海洋表层,光合作用产生的光合氧气与大气中的氧气发生交换,意味着海水中的溶解氧同位素组成有两种来源。由于光合作用所产生 $\text{O}_2$ 中的氧元素来自于水分子,因此光合作用使得氧气同位素组成接近水的氧同位素(图2),并有 $\Delta^{17}\text{O}_{\text{max}}$ 最大值(约为 $249 \pm 15$  per meg)<sup>[35]</sup>;而无生物作用只有海气交换,此条件下具有 $\Delta^{17}\text{O}_{\text{eq}}$ 最小值(约为4 per meg)<sup>[54]</sup>。实

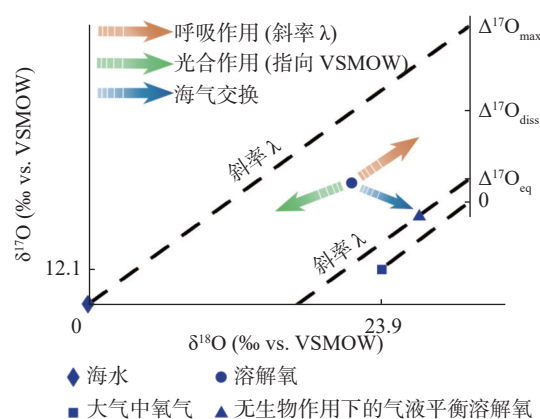


图2 溶解氧 $\Delta^{17}\text{O}$ 主要变化机制(根据参考文献<sup>[54]</sup>修改)

Fig.2 Mechanism of change in  $\Delta^{17}\text{O}$  of DO

际情况下,由于受海气交换,DO的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值在上述两者范围内波动<sup>[43]</sup>。

为了计算海洋生态系统初级生产力,还需要测定另一个重要参数,即 $\text{O}_2$ 的水气交换速率,这是因为水气交换使得 $\Delta^{17}\text{O}$ 下降,而生物的初级生产则会使之上升。因此基于 $\Delta^{17}\text{O}$ ,可以估算某海域的总 $\text{O}_2$ 产率(GOP),这一计算方法最早由Luz于2000年提出<sup>[35]</sup>:

$$\text{GOP} = K C_0 \frac{(\Delta_{\text{diss}} - \Delta_{\text{eq}})}{(\Delta_{\text{max}} - \Delta_{\text{diss}})} \quad (2)$$

其中, $K$ 为水气交换系数,其可以由风速计算; $C_0$ 为水气平衡状况下的溶解氧浓度。在后续的研究中,Prokopenko等<sup>[55]</sup>于2011年在该公式的基础上进一步优化,避免了数学近似带来的误差。

$$\frac{\text{GOP}}{K \times C_0} = \frac{\left(1 - \frac{\delta^{17}\text{O}_{\text{eq}}}{\frac{1}{1000} + 1}\right) - \lambda \times \left(1 - \frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{eq}}}{\frac{1}{1000} + 1}\right)}{\left(\frac{\delta^{17}\text{O}_{\text{max}}}{\frac{1}{1000} + 1} - 1\right) - \lambda \times \left(\frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{max}}}{\frac{1}{1000} + 1} - 1\right)} \quad (3)$$

TOI方法的另一优势在于其可以实现连续的动态检测,从而可以实现更大尺度上的GOP估算。目前TOI的应用已经趋于成熟且不断出现新的应用场景。

此外,由于Ar与 $\text{O}_2$ 的物理性质非常相似,且氩气为惰性气体没有生物来源或汇,因此其溶解饱和度( $[\text{Ar}]/[\text{Ar}]_{\text{eq}}$ )仅受物理因素影响(如水温变化、气压变化),即 $[\text{O}_2]_{\text{phys}}/[\text{O}_2]_{\text{eq}} \approx [\text{Ar}]/[\text{Ar}]_{\text{eq}}$ 。

在进一步的研究中, Luz 和 Barkan(2009 年)引入了生物氧过饱和度(biological  $O_2$  Supersaturation)的概念<sup>[54]</sup>,用于衡量生物作用对于氧气饱和度的影响,并且可以通过质谱仪可以直接测得,其表达式如下:

$$\left(\frac{[O_2]}{[O_2]_{eq}}\right)_{bio} = \frac{\left(\frac{O_2}{Ar}\right)_{meas}}{\left(\frac{O_2}{Ar}\right)_{eq}} = \frac{\delta\left[\left(\frac{O_2}{Ar}\right)_{meas}\right] + 1}{\delta\left[\left(\frac{O_2}{Ar}\right)_{eq}\right] + 1} \quad (4)$$

通过 Ar 可以校准溶解氧动态变化中受物理因素的影响(公式(5)),使得推算出的净产氧量(net oxygen production, NOP)更加精准有效。

$$NOP = K * [O_2]_{eq} * \left(\left(\frac{[O_2]}{[O_2]_{eq}}\right)_{bio} - 1\right) \quad (5)$$

其中,  $K$  为水气交换系数。近年来, TOI 应用于初级生产力估算的报道显著增加, Reuer 等在 2022 年的研究中利用  $\Delta^{17}O$  技术并结合遥感叶绿素模型,对南大洋海洋生物生产力进行了评估<sup>[14]</sup>; Haskell 等通过测定溶解氧 TOI 和  $O_2/Ar$ , 评估了南加州湾沿海上升流对生态系统光合作用和呼吸作用关系的影响<sup>[38]</sup>。目前,随着研究的深入,不论是大气还是海域中初级生产力的估算方法仍在不断完善。有学者提出,海洋异养生物会对氧同位素造成分馏。研究发现,海洋异养生物的对氧同位素分馏系数  $\lambda$  在  $0.5214 \pm 0.0004$  (*Vibrio harveyi*) 和  $0.5213 \pm 0.0003$  (*Ruegeria pomeroyi* DSS-3) 之间,这与传统的氧同位素分馏参数( $\lambda \approx 0.518$ )有所不同,这种差异可能导致总氧产量估算中的误差高达 40%<sup>[56]</sup>。另一方面,溶解有机碳(DOC)可发生光氧化反应,在这个过程中,DOC 与水分子和氧气相互作用,生成活性氧种类(reactive oxygen species, ROS),如单线态氧( $^1O_2$ )、超氧化物( $O_2^-$ )等。这些活性氧进一步参与一系列化学反应,导致氧同位素分馏,其分馏系数  $\lambda$  的范围在  $0.4994 \pm 0.0026$  (陆源 DOC) 和  $0.5190 \pm 0.0001$  (海源 DOC) 之间。Sutherland 等(2022 年)认为目前的 GOP 估算方法低估了这一系列异常分馏反应的影响,造成的误差  $> 20\%$ <sup>[57]</sup>。

此外,在三氧同位素的应用中应该考虑水团的混合作用。以往通过  $O_2/Ar$  来进行校正,溶解 Ar 主要由海气交换进入水体,这一指标容易由于深层含有低氧浓度的水被带到表层而导致 NOP 被低估。而  $N_2O$  主要来自于深海处的

生物分解作用,表层水体的生产量较小并且由于  $N_2O$  与  $O_2$  在深海中具有线性关系,这意味着  $N_2O$  信号可以示踪水团的垂直混合。Cassar 等(2014 年)<sup>[58]</sup>在  $O_2/Ar$  校正的基础上提出利用  $N_2O$  校正了 NOP 计算中的垂直混合效应,同时考虑了温度变化对  $N_2O$  溶解度的影响,使 NOP 的估算接近真实值(图 3)。通过上述校正,可以消除三氧同位素估算出的 GOP 以及 NOP 的误差高达 20%<sup>[19]</sup>。

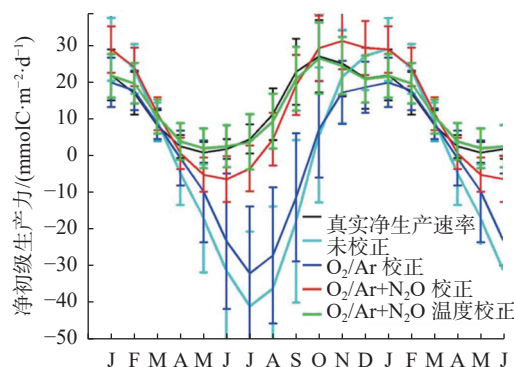


图 3 三氧同位素 NOP 年估算中的误差校正效果  
(根据参考文献<sup>[59]</sup>修改)

Fig.3 Error correction in NOP estimation of triple oxygen isotopes

## 2.2 古气候演化

最初  $\Delta^{17}O$  被应用在大气中,通过测定大气中  $O_2$  的  $\Delta^{17}O$ ,可以衡量当前全球整体光合速率<sup>[58]</sup>。与此同时,这种全新的初级生产力计算方法也描述了 O 和 C 的耦合变化。随着研究的深入,冰芯内保存的古大气 TOI 也被应用于古气候演化研究中。冰芯中保存气体提取方法与水体类似,Blunier 等(2002 年)利用极地地区永久冰层中保留气体的  $\Delta^{17}O$  评估了末次冰期时的全球初级生产力<sup>[60]</sup>随着采样和检测技术的升级发展,在一项最新的研究中, Yang 等(2022 年)同样通过极地冰芯中储存古大气中  $O_2$  的  $\Delta^{17}O$ ,评估了过去 80 万年间的 8 个冰期的全球初级生产力的变化,并且证明  $CO_2$  变化和全球光合作用之间存在密切相互作用<sup>[42]</sup>(图 4)。

全球生物圈初级生产力对  $CO_2$  变化的响应存在滞后性表明,  $CO_2$  在冰川-间冰川周期中对全球生物圈生产力具有主导作用,同时也说明了二氧化碳与全球光合作用之间存在普遍的负反馈关系(图 4)。由于生产力的变化导致  $\Delta^{17}O$

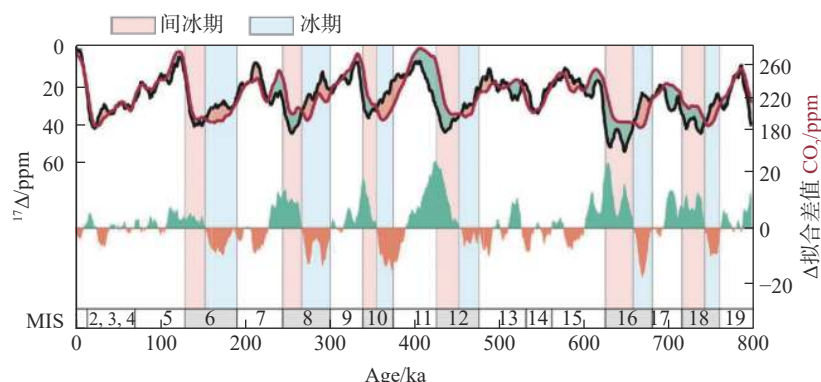


图4 冰期间冰期  $\text{CO}_2$  与  $\Delta^{17}\text{O}$  的关系  
(ppm: 百万分之一, 修改自参考文献<sup>[42]</sup>)

Fig.4  $\text{CO}_2$  versus  $\Delta^{17}\text{O}$  during ice ages and interglacials (ppm: parts per million)

和  $\text{CO}_2$  的脱耦, 故  $\Delta^{17}\text{O}$  与  $\text{CO}_2$  拟合曲线之间的差值可以很好的反应生产力的变化情况, 从而更好地了解全球碳循环在长时间尺度下的演变<sup>[42]</sup>。随后, Bereiter 等<sup>[61]</sup>(2018 年)在前人基础上, 进一步设计出一套可用于测试冰芯稀有气体同位素的装置系统, 结合不同参数可以为全球气候变化和碳循环演变提供更独特的见解。

溶解氧  $\Delta^{17}\text{O}$  还可以用于揭示不同气候条件下所形成水团的运动。例如地球处于冰期时, 由于海冰覆盖阻挡了海气交换, 导致冰层下海水溶解氧  $\Delta^{17}\text{O}$  大部分来自光合作用; Musan 等(2023 年)利用这一原理, 揭示了大西洋深部水团的来源<sup>[46]</sup>。通常情况下, 较重的氧同位素 ( $^{18}\text{O}$ ) 更易溶于水, 这说明溶解氧和大气氧之间的同位素分馏因子  $\alpha > 1$ , 其对应的富集因子  $\epsilon$  为正, 同时使用了一维垂直模型, 模拟深层水的溶解氧同位素浓度, 并结合了生物和非生物过程的影响。通过对北大西洋海域的海水进行分析, 发现不同深层水体的溶解氧同位素浓度存在差异, 并与海冰覆盖、海洋生产力等因素相关。研究表明, 近年海气交换通量的增大明显导致深层水的溶解氧同位素浓度降低。

由于碳氧元素的生物地球化学循环存在相互作用与耦合, 故溶解氧 TOI 在海洋固碳和初级生产力的研究至关重要。初级生产力和呼吸速率的估算是理解这些基本的代谢关系的前提, 也是了解海洋生态系统中的碳储存历史演化及其对未来气候变化影响的关键。但是由于氧气分馏机制的多样化, 这一方法仍然需要不断改进和完善。例如, 科学家最近观察到, 细胞

周围存在非呼吸耗氧反应, 并且在体外普遍产生 ROS(如  $\text{H}_2\text{O}_2$  和超氧化物  $\text{O}_2^-$ )<sup>[62]</sup>。Sutherland 等<sup>[63]</sup>(2022 年)进一步证实这是海洋环境中的重要  $\text{O}_2$  汇, 其中  $\text{O}_2^-$  的产生占溶解氧汇比例高达 5%~20%, 这无疑会对氧气同位素组成产生明显的分馏效应。因此, 当使用溶解氧 TOI 估算海域初级生产力时, 还应考虑 ROS 循环的影响。目前该方向的研究仍然处于起步阶段, 其在生产力估算和古气候重建中起到的作用尚待研究。

### 3 结论与展望

不论是对于大气还是水中溶解氧气, TOI 都展现出了巨大的优势和科研应用价值。未来, DO 三氧同位素测试技术将向三个主要的方向发展: (1)高精度自动前处理方法, 保证测试精度的前提下减少前处理过程中人为因素的干扰; (2)减少样品需求量, 这对于样品稀少珍贵的研究方向尤为重要, 例如冰芯气体分析; (3)原位实时连续监测。测试技术的进步将进一步扩展三氧同位素应用的深度和广度, 这对于加深对碳氧元素生物地球化学循环的理解意义重大。同时, 需要制定标准化方法, 即统一的溶解氧同位素分析标准和方法, 确保不同研究之间的数据可比性和一致性。

在分析测试技术进步的推动下, TOI 的研究则朝着多学科交叉和新领域应用发展, 如结合海水扩散、大气条件变化, 生物代谢机制等过程, 揭示更复杂的生物地球化学过程和环境变化规律。另一方面, 除了扩大对浅层水域 DO

三氧同位素的研究外,不同生态系统(如地下水、海底热液系统等极端环境中)无光合作用下 DO 三氧同位素变化及分馏机制也需加以关注,以进一步完善海洋 DO 的源汇过程与模式。随着技术的不断进步,相信三氧同位素将在更多科学领域中发挥重要作用。

# 参考文献:

- [1] Aron P G, Levin N E, Beverly E J, et al. Triple oxygen isotopes in the water cycle[J]. *Chemical Geology*, 2021, 565: 120026.
- [2] Benson B B, Krause D. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere1[J]. *Limnology and Oceanography*, 1984, 29(3): 620-632.
- [3] Lane G A, Dole M. Fractionation of oxygen isotopes during respiration[J]. *Science*, 1956, 123(3197): 574-576.
- [4] Rafelski L E, Paplawsky B, Keeling R F. Continuous measurements of dissolved O<sub>2</sub> and oxygen isotopes in the Southern California coastal ocean[J]. *Marine Chemistry*, 2015, 174: 94-102.
- [5] Luz B, Barkan E, Bender M L, et al. Triple-isotope composition of atmospheric oxygen as a tracer of biosphere productivity[J]. *Nature*, 1999, 400: 547-550.
- [6] 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 ratios in H<sub>2</sub>O[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2005, 19(24): 3737-3742.
- [7] Zhou J, Zhu Z Y, Hu H T, et al. Clarifying water column respiration and sedimentary oxygen respiration under oxygen depletion off the Changjiang Estuary and adjacent East China Sea[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2021, 7: 623581.
- [8] Farquhar J, Bao H, Thiemens M. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle[J]. *Science*, 2000, 289(5480): 756-759.
- [9] Luz B, Barkan E, Yam R, et al. Fractionation of oxygen and hydrogen isotopes in evaporating water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(22): 6697-6703.
- [10] Thiemens M H, Meagher D. Cryogenic separation of nitrogen and oxygen in air for determination of isotopic ratios by mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1984, 56(2): 201-203.
- [11] Wassenaar L I, Koehler G. An on-line technique for the determination of the  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{17}\text{O}$  of gaseous and dissolved oxygen[J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71(21): 4965-4968.
- [12] 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(2): 35-41.
- [13] Sarma V V S S, Abe O, Hashimoto S, et al. Seasonal variations in triple oxygen isotopes and gross oxygen production in the Sagami Bay, central Japan[J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50(2): 544-552.
- [14] Reuer M K, Barnett B A, Bender M L, et al. New estimates of Southern Ocean biological production rates from O<sub>2</sub>/Ar ratios and the triple isotope composition of O<sub>2</sub>[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2007, 54(6): 951-974.
- [15] Kana T M, Darkangelo C, Hunt M D, et al. Membrane inlet mass spectrometer for rapid high-precision determination of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and Ar in environmental water samples[J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66(23): 4166-4170.
- [16] Kaiser J, Reuer M K, Barnett B, et al. Marine productivity estimates from continuous O<sub>2</sub>/Ar ratio measurements by membrane inlet mass spectrometry[J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32(19): 2005GL023459.
- [17] 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(23): 3503-3508.
- [18] Schneider B, Sadkowiak B, Wachholz F. A new method for continuous measurements of O<sub>2</sub> in surface water in combination with pCO<sub>2</sub> measurements: Implications for gas phase equilibration[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 103(1-2): 163-171.
- [19] Cassar N, Barnett B A, Bender M L, et al. Continuous high-frequency dissolved O<sub>2</sub>/Ar measurements by equilibrator inlet mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(5): 1855-1864.
- [20] 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*, 2013, 30(2): 361-377.
- [21] Kroopnick P, Craig H. Atmospheric oxygen: isotopic composition and solubility fractionation[J]. *Science*, 1972, 175(4017): 54-55.
- [22] Kroopnick P, Craig H. Oxygen isotope fractionation in



- dissolved oxygen in the deep sea[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1976, 32(2): 375-388.
- [23] Quay P D, Emerson S, Wilbur D O, et al. The  $\delta^{18}\text{O}$  of dissolved  $\text{O}_2$  in the surface waters of the subarctic Pacific: a tracer of biological productivity[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1993, 98(C5): 8447-8458.
- [24] Barkan E, Luz B. High-precision measurements of  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  and  $\text{O}_2/\text{Ar}$  ratio in air[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2003, 17(24): 2809-2814.
- [25] Mächler L, Brennwald M S, Kipfer R. Membrane inlet mass spectrometer for the quasi-continuous on-site analysis of dissolved gases in groundwater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(15): 8288-8296.
- [26] Köhler I, Piatka D, Barth J A C, et al. Beware of effects on isotopes of dissolved oxygen during storage of natural iron-rich water samples: A technical note[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2021, 35(6): e9024.
- [27] Clark I D, Fritz P. Environmental isotopes in hydrogeology[M]. Florida: CRC press, 2013.
- [28] Abe O. Isotope fractionation of molecular oxygen during adsorption/desorption by molecular sieve zeolite[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2008, 22(16): 2510-2514.
- [29] Goyette B, Vigneault C, Raghavan G S V. Effect of argon on gas chromatographic analysis for controlled atmosphere storage[J]. *Transactions of the ASAE*, 1994, 37(4): 1221-1224.
- [30] Sarma V V, Abe O, Saino T. Chromatographic separation of nitrogen, argon, and oxygen in dissolved air for determination of triple oxygen isotopes by dual-inlet mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(18): 4913-4917.
- [31] Roberts B, Russ M, Ostrom N. Rapid and precise determination of the  $\delta^{18}\text{O}$  of dissolved and gaseous dioxygen via gas chromatography isotope ratio mass spectrometry[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(11): 2337-2341.
- [32] Abe O, Yoshida N. Partial pressure dependency of  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  of molecular oxygen in the mass spectrometer[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2003, 17(5): 395-400.
- [33] 范昌福, 曲冬梅, 秦燕, 等. 细菌反硝化法测定  $10^{-6}$  级硝酸盐的氮和三氧同位素[J]. *地球学报*, 2020, 41(5): 591-604.
- Fan Changfu, Qu Dongmei, Qin Yan, et al. Measurements of nitrogen and triple oxygen isotope composition of nitrate at  $10^{-6}$  level by the denitrifier method[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2020, 41(5): 591-604 (in Chinese).
- [34] Matsuhisa Y, Goldsmith J R, Clayton R N. Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250 °C and 15 kbar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42(2): 173-182.
- [35] Luz B, Barkan E. Assessment of oceanic productivity with the triple-isotope composition of dissolved oxygen[J]. *Science*, 2000, 288(5473): 2028-2031.
- [36] Luz B, Barkan E. The isotopic ratios  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  in molecular oxygen and their significance in biogeochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(5): 1099-1110.
- [37] Bender M L, Tilbrook B, Cassar N, et al. Ocean productivity south of Australia during spring and summer[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2016, 112: 68-78.
- [38] Haskell W Z II, Prokopenko M G, Hammond D E, et al. Annual cyclicity in export efficiency in the inner Southern California Bight[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2017, 31(2): 357-376.
- [39] Ash J L, Hu H, Yeung L Y. What fractionates oxygen isotopes during respiration? insights from multiple isotopologue measurements and theory[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2020, 4(1): 50-66.
- [40] Howard E M, Spivak A C, Karolewski J S, et al. Oxygen and triple oxygen isotope measurements provide different insights into gross oxygen production in a shallow salt marsh pond[J]. *Estuaries and Coasts*, 2020, 43(8): 1908-1922.
- [41] Zhu Z, Wang J, Zhang G, et al. Using triple oxygen isotopes and oxygen-argon ratio to quantify ecosystem production in the mixed layer of northern South China Sea slope region[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2021, 40(6): 1-15.
- [42] Yang J W, Brandon M, Landais A, et al. Global biosphere primary productivity changes during the past eight glacial cycles[J]. *Science*, 2022, 375(6585): 1145-1151.
- [43] Jurikova H, Abe O, Shiah F K, et al. New constraints on biological production and mixing processes in the South China Sea from triple isotope composition of dissolved oxygen[J]. *Biogeosciences*, 2022, 19(7): 2043-2058.

- [44] Sutherland K M, Hemingway J D, Johnston D T. The influence of reactive oxygen species on “respiration” isotope effects[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 324: 86-101.
- [45] Li B, Hu H, Berelson W M, et al. On the use of dissolved oxygen isotopologues as biogeochemical tracers in the Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 127(12): e2022J-C018617.
- [46] Musan I, Gildor H, Barkan E, et al. Evidence from dissolved O<sub>2</sub> isotopes in North Atlantic deep water for a recent climatic shift[J]. *Geophysical Research Letters*, 2023, 50(3): e2022G-e100489G.
- [47] Mader M, Schmidt C, van Geldern R, et al. Dissolved oxygen in water and its stable isotope effects: a review[J]. *Chemical Geology*, 2017, 473: 10-21.
- [48] Guy R D, Fogel M L, Berry J A. Photosynthetic fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon[J]. *Plant Physiology*, 1993, 101(1): 37-47.
- [49] Craig H, Hayward T. Oxygen supersaturation in the ocean: biological versus physical contributions[J]. *Science*, 1987, 235(4785): 199-202.
- [50] Pusch M. The metabolism of organic matter in the hyporheic zone of a mountain stream, and its spatial distribution[J]. *Hydrobiologia*, 1996, 323(2): 107-118.
- [51] Bender M, Grande K, Johnson K, et al. A comparison of four methods for determining planktonic community production1[J]. *Limnology and Oceanography*, 1987, 32(5): 1085-1098.
- [52] Juranek L W, Quay P D. *In vitro* and *in situ* gross primary and net community production in the North Pacific Subtropical Gyre using labeled and natural abundance isotopes of dissolved O<sub>2</sub>[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2005, 19(3): 2004GB002384.
- [53] Juranek L W, Quay P D. Basin-wide photosynthetic production rates in the subtropical and tropical Pacific Ocean determined from dissolved oxygen isotope ratio measurements[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2010, 24(2): 2009GB003492.
- [54] Luz B, Barkan E. Net and gross oxygen production from O<sub>2</sub>/Ar, <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ratios[J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 2009, 56: 133-145.
- [55] Prokopenko M G, Pauluis O M, Granger J, et al. Exact evaluation of gross photosynthetic production from the oxygen triple - isotope composition of O<sub>2</sub>: Implications for the net - to - gross primary production ratios[J]. *Geophysical research letters*, 2011, 38(14): L14603
- [56] Helman Y, Barkan E, Eisenstadt D, et al. Fractionation of the three stable oxygen isotopes by oxygen-producing and oxygen-consuming reactions in photosynthetic organisms[J]. *Plant Physiology*, 2005, 138(4): 2292-2298.
- [57] Sutherland K M, Wankel S D, Hansel C M. Dark biological superoxide production as a significant flux and sink of marine dissolved oxygen[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020, 117(7): 3433-3439.
- [58] Bender M, 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.
- [59] Cassar N, Nevison C D, Manizza M. Correcting oceanic O<sub>2</sub>/Ar-net community production estimates for vertical mixing using N<sub>2</sub>O observations[J]. *Geophysical Research Letters*, 2014, 41(24): 8961-8970.
- [60] Blunier T, Barnett B, Bender M L, et al. Biological oxygen productivity during the last 60, 000 years from triple oxygen isotope measurements[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2002, 16(3): 1029-1044
- [61] Bereiter B, Kawamura K, Severinghaus J P. New methods for measuring atmospheric heavy noble gas isotope and elemental ratios in ice core samples[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2018, 32(10): 801-814.
- [62] Hansel C M, Diaz J M. Production of extracellular reactive oxygen species by marine biota[J]. *Annual Review of Marine Science*. 2021, 13: 177-200.
- [63] Sutherland K M, Wankel S D, Hansel C M. Dark biological superoxide production as a significant flux and sink of marine dissolved oxygen[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020, 117(7): 3433-3439.