

黔中碳酸盐岩和非碳酸盐岩上覆土壤 CO₂ 来源的对比研究*

黎廷宇 王世杰

(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

郑乐平

(上海大学环境科学与工程系, 上海 200072)

摘要 利用含量和碳稳定同位素组成相结合的分析方法, 分别对黔中灰岩、白云岩和粘土岩上覆土层中 CO₂ 的来源进行对比研究. 结果显示: 不同基岩上覆土壤 CO₂ 浓度相比, 灰岩 > 白云岩 > 粘土岩; 土层 20 cm 深度以下, 灰岩上覆土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 $-12.811\text{‰} \sim -13.492\text{‰}$ (PDB)、白云岩上覆土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 $-13.212\text{‰} \sim -14.271\text{‰}$ (PDB), 粘土岩土壤剖面 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 $-20.234\text{‰} \sim -21.485\text{‰}$ (PDB). 以土壤有机碳和碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为两个同位素端元, 计算 CO₂ 来自于碳酸盐岩溶蚀产生的比例, 灰岩上覆土壤为 21%~25%, 白云岩上覆土壤为 19%~21%, 粘土岩上覆土壤基本上没有碳酸盐岩溶解产生的 CO₂ 混入.

关键词 碳酸盐岩 非碳酸盐岩 土壤 CO₂

碳酸盐岩是地球上最大的碳库, 该碳库质量的微小变化能极大地影响大气 CO₂ 的浓度, 它在地质历史上和当今全球碳循环中起着重要的作用^[1]. 探讨岩溶作用与大气 CO₂ 的相互关系成了岩溶学者最感兴趣的问题^[2]. 然而, 由于气体的易流动性, 直接观测裸露的碳酸盐岩和大气 CO₂ 相互作用的过程存在较大困难, 以岩溶地区的土壤 CO₂ 作为该过程研究的中间环节引起了广泛的注意^[3,4]. 然而前人的研究多侧重于应用水化学的方法, 始终没有对岩溶地区土壤 CO₂ 的来源进行过专门的探讨.

在基岩为碳酸盐岩这一特殊的地质背景下, 岩溶地区土壤 CO₂ 会不会与其他地区不同, 有没有可能存在其特殊的来源, 这是本文最关心的问题. 岩溶地区土壤位于碳酸盐岩和大气圈的过渡带, 是地球上生命活动最为强烈的圈层. 土壤中植物根系的分泌物、微生物的活动可以提供有机酸等酸性物质. 另外, 黔中是我国酸雨较为严重的地区. 酸的作用可以加速碳酸盐岩的溶蚀进程. 这暗示了岩溶地区土壤 CO₂ 和其他地区的土壤相比可能存在特殊的来源, 即来源于碳酸盐岩在酸性条件下的溶蚀作用. Jean 等人所做的工作也认为现代湿地土壤 CO₂ 在酸性条件下可以由海相方解石溶蚀产生^[5]. 但是他们的工作不是直接以土壤 CO₂ 作为研究对

2001-02-10 收稿

* 国家自然科学基金(批准号: 49833002)、国家攀登计划(95-预-39)、中国科学院知识创新工程(KZCX2-105)和环境地球化学国家重点实验室创新领域项目联合资助

象, 而是通过成土过程中产生的针铁矿的 $\delta^{13}\text{C}$ 值进行推断. 如果直接研究岩溶地区典型土壤剖面 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 必将使上述推论更具有说服力.

本文选取黔中地区几个不同基岩的土壤剖面, 对其 CO_2 的浓度和碳稳定同位素以及土壤有机碳和碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值进行了测定, 并对不同地质背景下土壤 CO_2 的来源进行了初步探讨.

1 采样和实验

1.1 采样

选取黔中地区基岩分别为灰岩、白云岩和粘土岩的土壤剖面进行对比研究. 采集的主要样品为地表气体和土壤层的气体, 此外还采集了土壤和基岩样品. 采样的基本情况见表 1. 土壤温度直接在现场测定, 土壤湿度采用失重法测定.

表 1 野外采样的基本情况

| 名称 | 灰岩上覆土壤剖面 | | 白云岩上覆土壤剖面 | | 粘土岩上覆土壤剖面 | |
|---------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|
| 采样时间 | 1999 年 10 月 2 日 13:00~14:00 | | 1999 年 10 月 2 日 10:00~11:00 | | 1999 年 10 月 1 日 15:00~16:30 | |
| 采样位置 | 花溪玻璃厂 | | 花溪桐木岭 | | 贵阳森林公园 | |
| 植被 | 草本 | | 草本 | | 乔木 | |
| 土壤厚度 | 65 cm | | 70 cm | | 大约 1 m | |
| 土壤深度/cm | 温度/°C | 湿度/% | 温度/°C | 湿度/% | 温度/°C | 湿度/% |
| 0 | 37.2 | 20.8 | 33.2 | 18.2 | 31.7 | 9.4 |
| 5 | 28.4 | 18.1 | 26.1 | 18.2 | 27.1 | 10.5 |
| 10 | 24.5 | 21.1 | 23.0 | 21.3 | 21.7 | 11.8 |
| 15 | 22.8 | 20.5 | 21.8 | 15.3 | 20.6 | 18.3 |
| 20 | 21.8 | 20.5 | 21.8 | 15.3 | 20.4 | 18.3 |
| 25 | 21.4 | 21.9 | 22.0 | 11.9 | - | 14.4 |
| 30 | - | 21.9 | - | - | - | 18.3 |
| 40 | - | 21.9 | - | - | - | - |

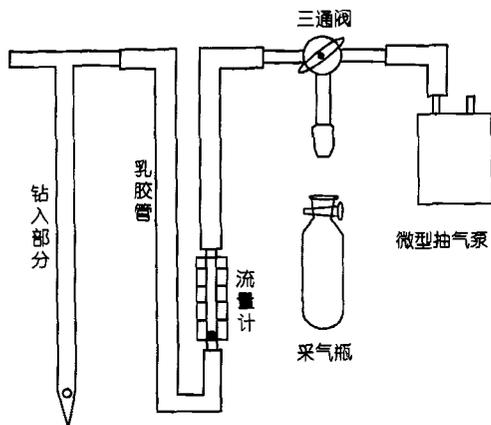


图 1 土壤气体采样装置

土壤气体样品的采样装置见图 1. 采样前在室内真空系统上将采样瓶抽成真空 (一般 $<5\text{Pa}$). 采样时将采样装置的钻入部分插入土层中合适的深度, 连接采样瓶与采样装置. 用微型抽气泵将采样装置管道原有的空气抽走, 关闭抽气泵, 打开采样瓶的真空活塞, 由于土壤气压高于瓶内气压, 土壤气体自动流入采样瓶. 当采样瓶内的气压与土壤气压平衡, 关闭采样瓶的真空活塞, 完成气体样品的采集.

1.2 土壤 CO_2 浓度及其碳稳定同位素的测定

利用负压进样装置, 在 Auto GC-9000 气相色谱仪上用外标法测定 CO_2 的浓度. 在前处理系统上将气体样品中的 CO_2 进行纯化, 利用 MAT-252 质谱仪测定碳稳定同位素组成. 实验结

果见表 2.

表 2 土壤 CO₂ 浓度及其碳稳定同位素、土壤有机碳稳定同位素分析结果

| 基岩 | 样品号 | 深度/cm | 土壤 CO ₂ | | | 土壤有机碳 | |
|-----|-------|-------|-------------------------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|
| | | | 质量分数 × 10 ⁻⁶ | δ ¹³ C/‰(PDB) | σ/‰ | δ ¹³ C/‰(PDB) | σ/‰ |
| 灰岩 | hy-0 | 0 | 393 | -10.576 | 0.040 | | |
| | hy-5 | 5 | 525 | -11.424 | 0.042 | -22.423 | 0.012 |
| | hy-10 | 10 | 9161 | -12.480 | 0.023 | -19.488 | 0.022 |
| | hy-20 | 20 | 9965 | -12.811 | 0.012 | -17.750 | 0.011 |
| | hy-30 | 30 | 12976 | -13.027 | 0.003 | -17.002 | 0.028 |
| | hy-40 | 40 | 17583 | -13.279 | 0.012 | -17.275 | 0.011 |
| | hy-50 | 50 | 22272 | -13.198 | 0.013 | -17.582 | 0.022 |
| | hy-60 | 60 | 28408 | -13.492 | 0.001 | | |
| 白云岩 | by-0 | 0 | 388 | -13.653 | 0.129 | | |
| | by-5 | 5 | 418 | -15.734 | 0.009 | -17.182 | 0.019 |
| | by-10 | 10 | 1057 | -11.899 | 0.018 | 17.094 | 0.020 |
| | by-20 | 20 | 3102 | -13.212 | 0.015 | -17.170 | 0.013 |
| | by-30 | 30 | 7132 | -13.656 | 0.022 | -17.485 | 0.013 |
| | By-40 | 40 | 7888 | -14.271 | 0.013 | -18.155 | 0.008 |
| 粘土岩 | sl-0 | 0 | 383 | -10.571 | 0.025 | | |
| | sl-5 | 5 | 401 | -10.467 | 0.053 | -23.748 | 0.006 |
| | sl-10 | 10 | 823 | -17.128 | 0.021 | -21.416 | 0.019 |
| | sl-20 | 20 | 2147 | -20.234 | 0.022 | -21.379 | 0.020 |
| | sl-30 | 30 | 3102 | -20.865 | 0.005 | -22.201 | 0.013 |
| | sl-40 | 40 | 3462 | -21.485 | 0.035 | -22.173 | 0.013 |
| | sl-50 | 50 | 4971 | -21.485 | 0.008 | -20.766 | 0.008 |

1.3 土壤有机碳和碳酸盐岩 δ¹³C 值的测定

土壤有机碳 δ¹³C 值是在 850℃ 的高温下以 Pt 丝作为催化剂, 用过氧化铜将土壤有机碳全部氧化为 CO₂, 经纯化后上 MAT-252 质谱仪测定, 实验结果见表 2; 碳酸盐岩 δ¹³C 值的测定使用磷酸法, 用过量的正磷酸将碳酸盐岩全部转化为 CO₂, 纯化后测定.

2 结果分析

2.1 土壤 CO₂ 浓度变化特征

从图 2 可见, 碳酸盐岩上覆土层中 CO₂ 浓度变化趋势由基岩→地表方向逐渐降低, 与郑乐平等^[6]在中国科学院清镇喀斯特生态环境综合实验站草地、林地和何师意等^[3]在桂林岩溶水文地质实验场 TOP 土壤剖面得出的结果相同. 此外, 在我国其他碳酸盐岩地区基本上也很少发现土壤浅部 CO₂ 浓度高过土壤深部 CO₂ 浓度的情况^[7, 8]. 所研究的粘土岩土壤剖面 CO₂ 浓度从

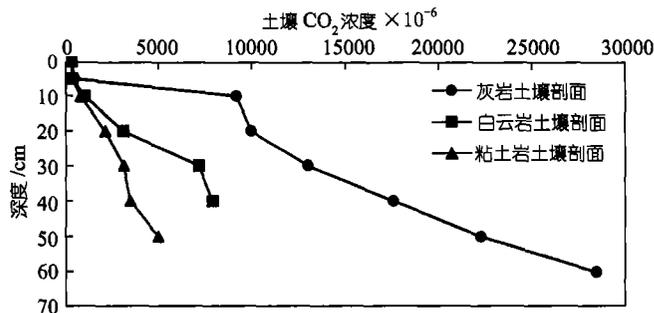


图 2 不同基岩上覆土层 CO₂ 浓度随深度的变化

深部向地表也是逐渐递减,而前人在其他地区所做的工作认为土壤 CO_2 在一定深度达到最大值,然后随深度的增加而减小^[9],其原因可能是该土壤剖面植物根系发育的深度超过了所研究的深度范围所致.3个剖面的不同之处在于灰岩上覆土层中的 CO_2 浓度高于白云岩上覆土层相同深度的 CO_2 浓度,粘土岩上覆土层中 CO_2 浓度相对最低.

2.2 土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值组成特征

从地表到土层 20 cm 深度范围内, CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值受地-气交换作用强度的影响较大^[10].在 20 cm 深度以下,土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随基岩是否为碳酸盐岩而大有差异:所研究的灰岩上覆土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于 $-12.811\text{‰} \sim -13.492\text{‰}$ (本文关于碳同位素的表示一律采用 PDB 标准),白云岩上覆土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值位于 $-13.212\text{‰} \sim -14.271\text{‰}$,粘土岩土壤剖面 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围为 $-20.234\text{‰} \sim -21.485\text{‰}$;相同土壤深度,灰岩上覆土层 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般比白云岩上覆土层 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏正,碳酸盐岩上覆土层 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于粘土岩上覆土层 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值.

2.3 土壤有机碳和碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值

土壤有机物主要来源于植物的枯枝落叶及农作物秸秆.陆地植物群主要由 C_3 植物和 C_4 植物组成,不同类型的植物其 $\delta^{13}\text{C}$ 值不同, C_3 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -27‰ ,而 C_4 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -13‰ ^[11,12].所研究的灰岩土壤剖面有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 0~10 cm 深度处为 $-19\text{‰} \sim -23\text{‰}$,此深度下稳定在 $-17\text{‰} \sim -18\text{‰}$,显示了地表植被含有相当一部分的 C_4 植物,灰岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 1.849‰ ;白云岩土壤剖面有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也基本稳定在 $-17\text{‰} \sim -18\text{‰}$,同样显示了相当一部分 C_4 植物混入的特征,白云岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 1.821‰ ;粘土岩土壤剖面有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围在 $-20\text{‰} \sim -24\text{‰}$ 之间,表明地表植被主要是 C_3 植物.

3 讨论和结论

3.1 土壤 CO_2 来源于碳酸盐岩溶蚀作用的可能性

前人的研究表明,土壤 CO_2 的可能来源有:植物根呼吸、有机质的氧化分解和微生物活动、大气 CO_2 混入以及地球深部来源的 CO_2 ^[13~16].所研究 3 个土壤剖面没有位于地热或火山活动区,可排除地球深部来源的 CO_2 .同时,微生物的活动在土壤表层最为强烈,对深部土壤的影响可以忽略不计^[17].此外,深部土壤还可排除大气 CO_2 混入的可能:研究证实土壤表层每年都在向大气释放大量的 CO_2 ^[18,19],即使在荒芜人烟的沙漠^[20]和寒冷的北极冰原地带^[21]都能直接检测出土壤向大气释放 CO_2 的通量,土壤向大气释放 CO_2 的过程使得大气 CO_2 很难进入

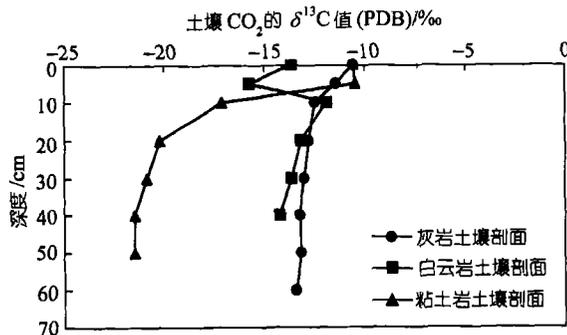


图 3 不同基岩上覆土层 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随深度的变化

土壤深部,尤其是本次研究的采样时间又正好是土壤向大气释放 CO_2 最强的时候.3个研究的土壤剖面从土壤深部向地表 CO_2 浓度都具有逐渐降低的变化趋势(图 2),更加验证了这一点.根据土壤 CO_2 浓度及其 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化趋势(图 2, 3),本研究以 20 cm 作为深部土壤和浅部土壤的分界线.这样,深部土壤 CO_2 只可能来源于植物根呼吸、有机质氧化分解.植物根呼吸生成的

CO₂, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值和土壤有机物氧化分解生成 CO₂的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本一致^[22]。根据这样的分析, 所研究的3个土壤剖面深部土壤 CO₂的 $\delta^{13}\text{C}$ 值应该大致等于土壤有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。实际上, 只有粘土岩土壤剖面存在这样的情况: 深部土壤 CO₂的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-20.234\text{‰} \sim -21.485\text{‰}$, 有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-20.766\text{‰} \sim -22.201\text{‰}$ 。而灰岩、白云岩土壤剖面深部土壤 CO₂的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本上大于土壤有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 并存在至少3‰的差值: 土壤 CO₂的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-12.811\text{‰} \sim -14.271\text{‰}$, 土壤有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-17.002\text{‰} \sim -18.155\text{‰}$ (表2)。显然, 碳酸盐岩上覆的深部土层必然有 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于 -14‰ 的 CO₂混入。这样的 CO₂源有大气 CO₂(-7‰)^[23]、地球深部的 CO₂($-8.1\text{‰} \sim -3.8\text{‰}$)^[24,25]和碳酸盐岩酸性条件下溶蚀作用产生的 CO₂($-3\text{‰} \sim +1\text{‰}$)^[26]。前面的分析已排除前两个来源的可能性。因此, 这部分 CO₂只可能来自酸性条件下碳酸盐岩的溶蚀作用。

3.2 土层中来源于碳酸盐岩溶蚀作用 CO₂ 的比例

从同位素分析的角度, 将上一节的讨论概括为本次研究的碳酸盐岩土壤剖面深部 CO₂来自两个源的贡献: 一部分为土壤有机质的氧化分解产生的 CO₂; 另一部分为碳酸盐岩在酸性条件下溶蚀作用产生的 CO₂。根据同位素两端元法对两个源的贡献量进行计算:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = f\delta^{13}\text{C}_{\text{MeCO}_3} + (1-f)\delta^{13}\text{C}_{\text{有机碳}},$$

其中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{MeCO}_3}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{有机碳}}$ 分别代表土壤 CO₂、碳酸盐岩和土壤有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, f 代表土壤 CO₂来自于碳酸盐岩溶蚀的比例。通过计算, 深部土壤 CO₂中来自于碳酸盐岩溶蚀释放的 CO₂的比例为: 灰岩土壤剖面约为21%~25%; 白云岩土壤剖面约为19%~21%。

本研究计算有以下两个基本的假设条件: (1)土壤 CO₂浓度远高于大气 CO₂浓度的情况下, 大气 CO₂和土壤 CO₂发生同位素交换的深度在20 cm以内, 深部土壤不考虑大气 CO₂的混入; (2)土壤有机质的氧化分解反应和基岩碳酸盐岩在酸性条件下的溶蚀作用是完全的, 不存在同位素的分馏效应, 对来自碳酸盐岩溶蚀产生的 CO₂量的计算结果是一个保守的值。如考虑这两个过程的同位素分馏, 来自碳酸盐岩溶蚀产生 CO₂的量会更大。

致谢 对李瑞玲硕士帮助清绘图表、刘启明博士和安宁助理工程师协助完成了碳稳定同位素组成的测定, 卞直上、何美英高级工程师帮助完成 CO₂浓度的测定, 作者均致谢意。

参 考 文 献

- 1 翁金桃. 碳酸盐岩在全球碳循环过程中的作用. 地球科学进展, 1995, 10(2): 154~158
- 2 袁道先. 碳循环与全球岩溶. 第四纪研究, 1993, 1: 1~6
- 3 何师意, 徐胜友, 张美良. 岩溶土壤中 CO₂浓度、水化学观测及其与岩溶作用关系. 中国岩溶, 1997, 16(4): 319~323
- 4 潘根兴, 曹建华. 表层带岩溶作用: 以土壤为媒介的地球表层生态系统过程——以桂林峰丛洼地岩溶系统为例. 中国岩溶, 1999, 18(4): 287~296
- 5 Hsieh J C C, Yapp C J. Stable carbon isotope budget of CO₂ in a wet, modern soil as inferred from Fe(CO₃)OH in pedogenic goethite: Possible role of calcite dissolution. Geochim et Cosmochim Acta, 1999, 63(6): 767~783
- 6 Zheng L P, Li T Y, Wan G J, et al. The seasonal and daily CO₂ concentration variance in karst meadow soil profile with depth in Central Guizhou, China. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(suppl. 2): 93~94
- 7 刘再华, 何师意, 袁道先, 等. 土壤中的 CO₂的及其对岩溶作用的驱动. 水文地质工程地质, 1998, 4: 42~45
- 8 唐 灿, 周平根. 北京典型岩溶区土壤中的 CO₂及其对岩溶作用的驱动. 中国岩溶, 1999, 18(3): 213~218
- 9 Buyanovsky G A, Wager G H. Annual cycles of carbon dioxide level in soil air. Soil Sci Soc Am, 1983, 47: 1139~1145

- 10 郑乐平. 黔中岩溶地区土壤 CO₂ 的稳定同位素组成研究. 中国科学, D 辑, 1999, 29(6): 514~519
- 11 Cerling T E. The stable isotope composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth and Planet Sci Lett*, 1984, 71: 229~240
- 12 Marrison G M, Introne D S, Cleve KV. The stable isotope geochemistry of CaCO₃ on the Tanana River floodplain of interior Alaska, U.S.A.: Composition and mechanisms of formation. *Chemical Geology (Iso Geo Sec)*, 1991, 86: 97~110
- 13 Witkamp M. Cycles of temperature and carbon dioxide evolution from litter and soil. *Ecology*, 1969, 50: 922~924
- 14 Davidson G R. The stable isotopic composition and measurement of carbon in soil CO₂. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1995, 59(12): 2485~2489
- 15 Solomon D K, Cerling T E. The annual carbon dioxide cycle in a montane soil: observations, modeling, and implications for weathering. *Water Resources Research*, 23(12): 2257~2265
- 16 Chiodini G, Cioni R, Raco B, et al. Soil CO₂ flux measurements in volcanic and geothermal areas. *Applied Geochemistry*, 1998, 13(5): 543~552
- 17 Piao H C, Wu Y Y, Hong Y T, et al., Soil-released carbon dioxide from microbial biomass carbon in the cultivated soils of karst areas of Southwest China. *Biol Fertil Spils*, 2000, 31: 422~426
- 18 James W R, Christopher S P. Global patterns of carbon dioxide emissions from soils. *Global Biogeochemical Cycles*, 1995, 9(1): 23~36
- 19 宋文质, 王少彬, 苏维瀚, 等. 我国农田土壤的主要温室气体 CO₂、CH₄ 和 N₂O 排放研究. *环境科学*, 1996, 17(1): 85~88
- 20 Parker L W, Miller J, Steinberger Y, et al. Soil respiration in a chihuahuan desert rangeland. *Soil Biol Biochem*, 1983, 15(3): 303~309
- 21 Walter C O, George V, Steven J H. Cold season CO₂ emission from arctic soils. *Global Biogeochemical Cycles*, 1997, 11(2): 163~172
- 22 Wang Y, Amundson R, Trumbore S. A model for soil ¹⁴CO₂ and its implications for using ¹⁴C to date pedogenic carbonate. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1994, 58: 393~399
- 23 Craig H. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1953, 3: 53~92
- 24 Juan C C, Antonio P B, Carlos S G. Isotopic identification of CO₂ from a deep drigin in thermomineral waters of southeastern Spain. *Chemical Geology*, 1998, 149: 251~258
- 25 刘再华, 袁道先, 何师意, 等. 地热 CO₂-水-碳酸盐岩系统的地球化学特征及其 CO₂ 来源——以四川黄龙沟、康定和云南中甸下给为例. *中国科学, D 辑*, 2000, 30(2): 209~214
- 26 Hoefs J. *Stable Isotope Geochemistry (Germany)*. Berlin, Herdelberg: Springer-Verlag 1997. 153~154