

黔中岩溶地区草地土壤 CO₂ 的稳定碳同位素组成

郑乐平^{1,2}, 欧阳自远², 张晓岚¹, 王世杰², 黎廷宇², 万国江², 曾世文¹ (1. 上海大学环境科学与工程系, 上海 200072, E-mail: lpzheng@shu.edu.cn; 2. 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)

摘要: 黔中岩溶地区草地土壤 CO₂ 的 δ¹³C 值在地-气界面上随土层深度的增加而降低, 在地-气界面以下, 土壤 CO₂ 的 δ¹³C 值基本不变. 土壤 CO₂ 的 δ¹³C 值存在季节变化与昼夜变化的特征. 夏季 CO₂ 的 δ¹³C 值最高(- 15.5‰), 冬季 CO₂ 的 δ¹³C 值最低(- 18.9‰); 从夏季到冬季, 土壤 CO₂ 的 δ¹³C 稳定值逐渐降低, 降低幅度超过 3‰. 在一天中, 中午土壤 CO₂ 的 δ¹³C 值最高(- 14.0‰), 早晚土壤 CO₂ 的 δ¹³C 值较低(- 15.4‰).

关键词: 岩溶地区; 土壤 CO₂; 稳定碳同位素

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)05-0038-04

The Stable Carbon Isotopic Composition of Soil CO₂ in the Karst Meadow, the Middle Parts of Guizhou Province

Zheng Leping^{1,2}, Ouyang Ziyuan², Zhang Xiaolan¹, Wang Shijie², Li Tingyu², Wan Guojiang², Zeng Shiwen¹ (1. Department of Environmental Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China E-mail: lpzheng@shu.edu.cn; 2. The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract In the karst meadow, the middle parts of Guizhou province, the δ¹³C values of soil CO₂ decrease with the increase of soil depth on the interface of soil and land surface air; below the interface, the δ¹³C values of soil CO₂ are stable. The δ¹³C values of soil CO₂ occur the seasonal variation and the day and night variation. The δ¹³C values of soil CO₂ is maximal in the summer(- 15.5‰), the δ¹³C values of soil CO₂ is lowest in the winter(- 18.9‰). From the summer to the winter, the δ¹³C values of soil CO₂ decrease gradually, the decreased range over 3‰. In one day, the δ¹³C values of soil CO₂ is top at noon(- 14.0‰), the δ¹³C values of soil CO₂ is lower in the morning and at night(- 15.4‰).

Keywords: karst area; soil CO₂; stable carbon isotope

大气 CO₂ 浓度的快速升高将导致未来几十年全球气候的显著变化, 然而经过 40 多年大气和海洋 CO₂ 含量的监测后, 对全球大气 CO₂ 的评价仍不能确定, 其原因在于人为 CO₂ 的源与汇不平衡, 存在未知汇^[1]. 自 Callendar (1983) 首次撰文讨论这个问题以来^[2], 60 多年过去了, 它依然是困扰科学界的难题. 人为 CO₂ 的源主要是由于矿物燃料的燃烧以及森林退化和土地利用变化所致, CO₂ 的汇主要是大气圈和海洋.

为北半球陆地生态系统(陆地植被或土壤)可能是 CO₂ 的未知汇以来, 一些学者开始探讨土壤 CO₂ 与大气 CO₂ 的源、汇关系, 但是这些研究对占全球陆地总面积 15% 的岩溶地区尚未涉及. 我国是世界上岩溶分布最广、面积最大、类型最多的国家. 近年来, 我国的一些学者开始探讨岩溶地区土壤 CO₂ 含量的变化特征以及土壤 CO₂

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49703048、49833002)和环境地球化学国家重点实验室开放课题资助项目
作者简介: 郑乐平(1966~), 男, 博士, 主要研究方向为元素的界面环境地球化学及环境变化.
收稿日期: 1999-12-26

自 Tans 等 1990 年在 SCIENCE 上撰文认

与大气 CO₂ 的源、汇关系,但对岩溶地区土壤 CO₂ 的稳定同位素研究较少^[3]. 土壤 CO₂ 来自于植物根呼吸、土壤有机物氧化分解、土壤微生物活动产生的 CO₂ 以及大气 CO₂ 的扩散输入^[4,5]. 不同来源的 CO₂, 其同位素组成不同. 现代大气 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-6\text{‰} \sim -8\text{‰}$. 根呼吸生成 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与土壤有机物氧化分解生成 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 基本一致^[6]. 土壤有机物主要来源于植物的枯枝落叶及农作物桔杆,而陆地生物群由超过 95% 的 C₃ 植物和余下的 C₄ 植物组成^[7]; C₃ 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-26 \pm 4\text{‰}$, 平均为 -27‰ , 而 C₄ 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-13 \pm 3\text{‰}$, 平均为 -13‰ ^[8,9,10]; 一般而言,生成的 CO₂ 最大限度地继承其母质的碳同位素组成^[11]. 土壤微生物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较土壤有机物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值稍高^[12]. 因此,对土壤 CO₂ 的稳定 C 同位素组成进行研究,有助于探讨土壤 CO₂ 的来源.

1 采样与实验

采样地点位于贵州高原中部的中国科学院清镇喀斯特生态环境综合试验站的草地. 草地上生长的植被主要为蔷薇科与禾本科,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-27.58\text{‰} \sim -30.45\text{‰}$, 为典型的 C₃ 植物^[1]. 基岩为中石炭纪的白云岩. 采样时间分别为春季(1998-04)、夏季(1998-08)、秋季(1998-11)及冬季(1999-01)的早晨、中午和晚上. 用研制的采样装置^[13], 分别采集距地表 200cm、5cm 的空气、0cm (土壤-地表大气层)的气体及地下 -5cm 、 -10cm 、 -15cm 、 -25cm 、 -35cm 与 -45cm 处的土壤气.

对所采集的气体,用液氮和酒精液氮冷冻法分离纯化 CO₂ 气体. 在环境地球化学国家重点实验室的 MAT-252 型稳定同位素气体质谱仪上测量 CO₂ 气体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 计算公式:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = \left[\left(\frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \right)_{\text{样品}} / \left(\frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \right)_{\text{标准}} - 1 \right] \times 1000\text{‰}$$

分析精度优于 0.1‰. 由于少量采气瓶破碎,一些样品没有分析.

2 结果与讨论

2.1 土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随深度的变化

土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值小于地表空气中 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值. 自地表向下,土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随土层深度的增加而减小. 在地-气界面层上,自地表向下,随着土壤深度的增大,土壤气中 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值减小(图 1). 产生土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值减小的原因有: ①土壤 CO₂ 与土壤呼吸 CO₂ 之间超过 4‰ 的同位素分馏^[9,14,15]. ②地表大气 CO₂ 与土壤自身生成 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异. 研究区地表大气中 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -9.82‰^* . 土壤自身生成的 CO₂ 来自于植物根呼吸、土壤有机物氧化分解、土壤微生物活动, C₃ 植物根呼吸的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值与来源于地表植物枯枝落叶的土壤有机物氧化分解的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值基本一致^[6], 土壤中有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-21 \pm 1.5\text{‰}^*$, 而生成的 CO₂ 最大限度地继承其母质的碳同位素组成^[11]. 因此,根呼吸和有机物氧化分解生成 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值接近 -21‰ ; 土壤微生物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值较土壤有机物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值稍高^[16]; 因此,土壤自身生成的 CO₂ 与地表大气 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有较大的差异. ③土壤中含丰富的有机物,改变了土壤的结构,增加了土壤的渗透性,使得地表大气中具有较重同位素的 CO₂ 与土壤自身生成的具有较轻同位素的 CO₂ 混合,导致土壤的 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在地-气界面层产生自地表向下减小的特征. 在地-气界面层下,土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本稳定,与非岩溶地区土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值一致^[14,17,18](图 1). 导致土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随着土层深度的增加不发生变化的原因可能为: ①土壤自身生成的 CO₂ 具有稳定的碳同位素组成. ②气象条件对下层土壤的物理性质影响较小,使得土壤自身产生的具有较轻 $\delta^{13}\text{C}$ 值的 CO₂ 与地表大气具有较重 $\delta^{13}\text{C}$ 值的 CO₂ 的扩散和混合作用保持不变. 在土-岩界面层

* 郑乐平. 中国科学院地球化学研究所博士后出站研究报告. 1998

上, 土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值略有上升; 导致土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值略有上升的原因将是进一步研究的重点.

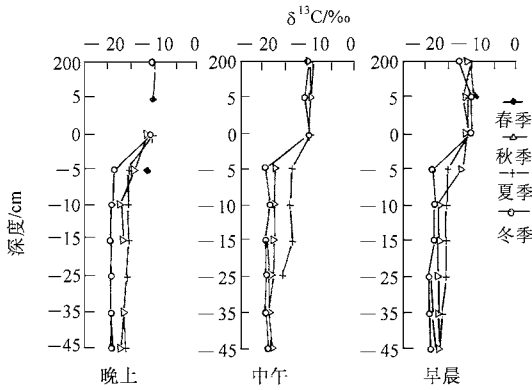


图1 土壤 CO₂ 的稳定同位素组成随深度变化

2.2 土壤 CO₂ 稳定碳同位素组成的季节变化
土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定值存在明显的季节变化. 春季土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定值为 $-18.3 \pm 1.0\text{‰}$, 夏季、秋季、冬季土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定值分别为 $-15.5 \pm 1.5\text{‰}$ 、 $-17.1 \pm 1.0\text{‰}$ 、 $-18.9 \pm 0.5\text{‰}$. 从夏季到冬季, 土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定值逐渐降低, 降低幅度超过 3‰, 表明土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定值具有明显的季节变化; 春季与冬季土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定值基本一致(图2). Reardon 等^[17]认为土壤 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值的季节变化是由于 CO₂ 在扩散逃逸的过程中, 具有较轻同位素组成的 CO₂ 从土壤水份中出溶, 使得土壤气中的 CO₂ 富含较重同位素组成; 然而, 本研究认为导致草地植被下土壤 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值随季节变化的原因在于土壤 CO₂ 的来源. 土壤 CO₂ 来自于植物根呼吸、土壤有机物氧化分解、土壤微生物活动产生的 CO₂ 以及大气 CO₂ 的扩散输入^[19, 20]. 在草地植被下的土壤中, 植物根系欠发达, 植物根呼吸作用产生的具有较轻 $\delta^{13}\text{C}$ 值的 CO₂ 对下部土壤中的 CO₂ 影响较小, 下部土壤 CO₂ 主要来源于土壤有机物氧化分解和土壤微生物活动. 然而, 在下部土壤中, 有机物主要是以较稳定的腐殖质以及有机质与矿物的结合体形式存在, 而腐殖质的半衰期超过 1000

年. 因此, 下部土壤中 CO₂ 的主要贡献者是土壤微生物活动. 在夏季, 适宜的温度有利于土壤微生物的活动^[21, 22]产生大量的具有较重 $\delta^{13}\text{C}$ 值的 CO₂ 使得土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值增高^[23]. 从夏季到冬季, 随着土壤温度的降低, 土壤微生物活动减弱, 起源于土壤微生物活动的具有较重 $\delta^{13}\text{C}$ 值的 CO₂ 对土壤中总 CO₂ 的贡献减少, 导致土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定值降低.

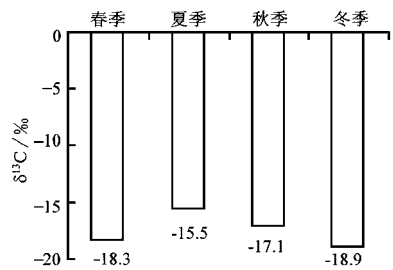


图2 土壤 CO₂ 的稳定碳同位素季节变化

2.3 夏季土壤 CO₂ 稳定碳同位素组成的昼夜变化

在夏季, 土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值存在显著的昼夜变化. 在 $-5\text{cm} \sim -25\text{cm}$ 深度的土层范围内, 中午土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-14.0 \pm 1.0\text{‰}$, 早晚分别为 $-15.4 \pm 0.1\text{‰}$ 、 $-15.4 \pm 0.3\text{‰}$ (图3). 导致土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值存在昼夜变化的原因主要有 2 方面: ①土壤自身 CO₂ 源的变化而引起土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值产生变化. 土壤自身生成的 CO₂ 来自于植物根呼吸、土壤有机物氧化分解、土壤微生物活动, 不同来源的 CO₂, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 的组成略有差别, 因此, 各自 CO₂ 源的贡献大小变化将导致土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值产生变化. ②地表及土壤温度的昼夜变化导致地表空气中 CO₂ 对土层中 CO₂ 的贡献变化, 从而引起土壤 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值的昼夜变化. 当地表及表层土壤温度高于深层土壤的温度时, 热对流的方向为自地表→土壤浅部→土壤深部, 使得具有较高 $\delta^{13}\text{C}$ 值的地表空气 CO₂ 对土层 CO₂ 的贡献增大, 导致土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值增大; 反之, 地表空气 CO₂ 对下覆土层 CO₂ 的贡献减小, 导致土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值降低.

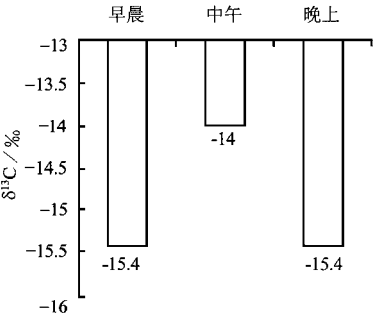


图3 土壤 CO₂ 稳定同位素的昼夜变化

3 结论

黔中岩溶地区草地植被下土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值低于大气 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值; 在地-气界面层上, 土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随土壤深度的增加而降低; 在地-气界面层下, 土壤中 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本不变; 在土-岩界面上, CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值略有增加. 土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 稳定值存在明显的季节变化; 在夏季, 土壤 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有显著的昼夜变化.

参考文献:

1 Tans PP, Fung PP, Takahashi T. Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget. *Science*, 1990, 247: 1431~ 1438.

2 Callendar G S. The artificial production of carbon dioxide and its influence on temperature. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 1938, 64: 223~ 240.

3 郑乐平. 黔中岩溶地区土壤 CO₂ 的稳定碳同位素组成研究. *中国科学(D 辑)*, 1999, 29: 514~ 520.

4 Wood W W, Petraitis M J. Origin and distribution of carbon dioxide in the unsaturated zone of the Southern High Plains of Texas. *Water Resources Research*, 1984, 20: 1193~ 1208.

5 Fritz P, Mozeto A A, Reardon E J. Practical considerations on carbon isotope studies on soil carbon dioxide. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 1985, 58: 89~ 95.

6 Yang Wang, Amundson R, Tumbore S. A model for soil ¹⁴CO₂ and its implications for using ¹⁴C to date pedogenic carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994, 58: 393~ 399.

7 Warrick R, Gifford R, Parry M. CO₂: Climate change and agriculture, in *The Greenhouse Effect, Climate Change and Ecosystems*, SCOPE 29, edited by B Bolin et al., New York: John Wiley, 1986, 393~ 473.

8 Denies F. The isotopic composition of reduced organic

carbon, in: *Handbook of Environment Isotope Geochemistry*, 1. The Terrestrial Environment, Fritz A P and JCh Fontes eds. Amsterdam: Elsevier, 1980. 329~ 406.

9 Cerling T E. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth and Planet Sci. Lett.*, 1984, 71: 229~ 240.

10 Marrison G M, Introne D S, K van Cleve. 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.

11 Pankina R G et al. Origin of CO₂ in petroleum gases (from the isotopic composition of carbon). *International Geology Review.*, 1978, 21: 535~ 539.

12 Brulsema T W, Duxbury J M. Simultaneous measurement of soil microbial nitrogen, carbon, and carbon isotope ratio. *Soil Sci Soc. Am. J.*, 1996, 60: 1787~ 1791.

13 郑乐平. 土壤气体采样装置的研制. *地质地球化学*, 1999, (1): 113~ 114.

14 Dorr H, Munnich K O. Carbon-14 and carbon-13 in soil CO₂. *Radiocarbon*, 1980, 22: 909~ 918.

15 Davidson G R. The stable isotopic composition and measurement of carbon in soil CO₂. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1995, 59: 2485~ 2489.

16 Brulsema T W, Duxbury J M. Simultaneous measurement of soil microbial nitrogen, carbon, and carbon isotope ratio. *Soil Sci Soc. Am. J.*, 1996, 60: 1787~ 1791.

17 Reardon E J, Allison G B, Fritz P. Seasonal chemical and isotopic variation of soil CO₂ at Trout Creek, Ontario. *Journal of Hydrology*, 1979, 43: 355~ 371.

18 Thorstenson D C, Weeks E P, Hass H et al. Distribution of gaseous ¹²CO₂, ¹³CO₂ and ¹⁴CO₂ in the sub-soil unsaturated zone of the western US great plains. *Radiocarbon*, 1983, 25: 315~ 346.

19 Wood W W, Petraitis M J. Origin and distribution of carbon dioxide in the unsaturated zone of the Southern High Plains of Texas. *Water Resources Research*, 1984, 20: 1193~ 1208.

20 Fritz P, Mozeto A A, Reardon E J. Practical considerations on carbon isotope studies on soil carbon dioxide. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 1985, 58: 89~ 95.

21 Wildung R E, Garland T R, Buschbom R L. The interdependent effects of soil temperature and water content on soil respiration rate and plant root decomposition in arid grassland soil. *Soil Biol. Biochem.*, 1975, 7: 373~ 378.

22 Buyanovsky G A, Wagner G H. Annual cycles of carbon dioxide level in soil air. *Soil Sci Soc. Am.*, 1983, 47: 1139~ 1145.

23 Brulsema T W, Duxbury J M. Simultaneous measurement of soil microbial nitrogen, carbon, and carbon isotope ratio. *Soil Sci Soc. Am. J.*, 1996, 60: 1787~ 1791.