

土壤有机碳地球化学及其与岩溶作用的关系^①

—以桂林丫吉村岩溶试验场为例

陶于祥¹ 潘根兴² 孙玉华² 滕永忠² 韩富顺²

(1 南京地质矿产研究所, 南京 210016)

(2 南京农业大学资源环境学院, 南京 210095)

摘要 岩溶土壤有机碳地球化学研究表明:岩溶土壤是有机碳的巨大储库;土壤有机碳含量以松结态为主,紧结态次之,稳结态最少;土壤表层,鞍部、坡地土壤有机碳较活跃(较多松结态),为岩溶作用 CO₂ 的丰富来源。有机碳可氧化性分级分析表明:表层土壤有机碳中易氧化态占 60—85%,A 层土壤较 B 层更易被氧化;土壤来源 CO₂ 是岩溶驱动 CO₂ 的潜在动力。从鞍部一坡地一洼地,B 层土壤有机碳可氧化性由弱到强递增。野外监测表明:在干、晴气候下,岩溶土壤 CO₂ 含量高且 CO₂ 释放速率大,岩溶作用欠发育;在湿雨气候下,岩溶土壤 CO₂ 含量及 CO₂ 释放速率急剧降低,岩溶作用发育;雨后转晴,岩溶土壤 CO₂ 含量及 CO₂ 释放速率逐渐增高,岩溶作用减弱。

关键词 岩溶土壤 土壤有机碳 地球化学 CO₂ 岩溶作用

过去,对岩溶作用的研究主要侧重于岩石(CaCO₃)、大气 CO₂、水三相的相互作用^[1]。从地质学的角度研究岩石、大气 CO₂、水文地球化学特征对岩溶作用的影响,对岩溶土壤的研究也主要关注的是石灰岩土壤的发生学特点、发生分类地位以及石灰岩土壤的肥力问题^[2~5]。但对岩溶作用与土壤的相互关系的研究尚少涉及^[6~9]。笔者研究认为:土壤在岩溶作用过程中起着不容忽视的重要作用。本文以土壤有机碳的地球化学行为为主线对之进行探讨。

1 研究区地质地貌概况及野外采样

研究区选定桂林丫吉村岩溶水文地质试验场。该场位于桂林市东南郊约 8km 的丫吉村附近。从地质构造上看,场区位于尧山小背斜南端,场区地层全部为上泥盆统上部的灰岩(融县组);地层走向近 EW 向,倾角较缓(5—10°),局部地段由于受断裂影响,岩层倾角较陡,可达 30—50°;从区域地貌上看:场区位于桂林峰林平原与黄沙河之间一条南北向山脉(尧山)之南段。只有山间小路自西向东横穿该山脉,路面高差约 200m,崎岖难行,交通极为

① 国家自然科学基金资助项目,项目编号:49272141, 收稿日期:1997—12—8

第一作者简介:陶于祥,男,1966 年生,博士后,地球化学专业。代表性论文有“长乐—南澳变形变质带地球化学特征”等。

不便。山坡到处出露石灰岩,山体上部土层薄,植被稀少,山腰土层较厚,鞍部和洼地土层最厚,尤其洼地土层可厚达 6m,植被非常茂密,夏天人畜不能通行。试验场属于典型的湿润亚热带峰丛洼地,为湿润亚热带岩溶环境。

根据研究需要,选取不同部位,不同剖面采集供试土样(见表 1)。

表 1 供试土壤样品及其环境条件
Table 1 Soil samples and their environment conditions

部面号	采样地点	标高(m)	气候	植被	土壤	采样时间
SO ₂	1 号洼地	120	温湿	灌丛	棕色石灰土	1994.10
SO ₃	1 号鞍部	180	温湿	灌丛	棕色石灰土	1994.10
S ₃₄	1 号坡地 54 号泉附近	140	温湿	灌丛	棕色石灰土	1995.9

2 测定方法

2.1 土壤有机碳组成

采用重铬酸钾外加热法提取有机碳。在加热恒温的条件下(180℃ 沸腾 5 分钟),用一定浓度的重铬酸钾—硫酸溶液氧化土壤有机质(碳),剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁滴定,从所消耗的重铬酸钾量,计算出有机碳的含量。

2.2 土壤结合态有机碳分组

用 0.1mol L⁻¹ NaOH 溶液提取松结态有机碳;用 0.1mol L⁻¹ NaOH 和 0.1mol L⁻¹ Na₄P₄O₇ 混合液提取稳结态有机碳;紧结态(与粘土矿物紧密结合)有机碳用 0.1mol L⁻¹ NaOH 和 0.5mol L⁻¹ Na₂SO₄ 混合液提取。

2.3 土壤有机碳可氧化性性分级

Grame 等(1995)提出 KMnO₄ 氧化性分级方法^[10]:称取过 0.25mm 筛的土壤样品(含碳 15mg)装入加盖的塑料离心管,加入 25ml 1/3mol L⁻¹ 的 KMnO₄ 溶液,将离心管盖紧,振荡 1 小时,然后以每分钟 2000 转离心 5 分钟,取上清液加水稀释 2500 倍,然后在分光光度计上 565nm 波长处比色,同时设置空白样品并用同样的方法配制标准曲线。1/30mol L⁻¹ 和 1/6mol L⁻¹ 的 KMnO₄ 溶液氧化处理,方法同前,不同的是在比色前其稀释的倍数分别为 250 倍和 1250 倍。其计算方法:每损失 1m mol KMnO₄ 溶液相当于氧化 9mg 碳。

2.4 土壤 CO₂ 释放

土壤 CO₂ 释放的野外测定,采用 A.L 佩奇等编著,J.P.E 安德森介绍的方法^[11]。具体步骤如下:选定适当土壤表面位置,用吸管吸取 25ml 1.0N NaOH 溶液加入有螺旋盖(气密)的塑料瓶(或玻璃瓶)(开口直径 6.0cm,瓶高 8.0cm)中,制成 CO₂ 吸收阱,将其放于三角架上置于土壤表面,使瓶底和土壤表面相距 2cm。然后用金属圆筒(直径 25cm,高 30cm)把碱吸收阱罩住,并将其下缘压入土壤表层约 2cm,压实密封。为防止阳光直射,圆筒应遮阳。NaOH 溶液暴露一定时间后,移出玻璃瓶,用盖盖紧,然后用 HCl 滴定测定未与 CO₂ 反应的碱量。其方法:把过量 BaCl₂ 溶液加入 NaOH 溶液产生碳酸钡(BaCO₃)沉淀,加几滴酚酞指示剂(溶液变红),用 HCl 直接滴定塑料瓶中未反应的 NaOH,直至溶液变白为止,记录下滴

定耗酸的体积。同时,在附近作平行实验吸收空白圆筒(吸收阱直接放在玻璃板上,不与土壤表面接触)内空气中 CO₂,用相同的方法滴定,记录消耗 HCl 的体积,然后用下列公式计算土壤 CO₂ 的释放量:

$$C \text{ 或 } CO_2(\text{mg}) = (B - V)NE \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中 B 为滴定空白圆筒内 NaOH 至终点时消耗 HCl 的体积(ml),V 为滴定暴露于空气中圆筒内 NaOH 至终点时消耗 HCl 的体积(ml),N 为 HCl 的摩尔浓度,E 为常量(C 为 6,CO₂ 为 22)。

土壤 CO₂ 含量测定:用真空泵抽取土壤 CO₂,使其与 CO₂ 含量测试管反应,直接于测试管上读出 CO₂ 含量。

3 分析结果与讨论

3.1 岩溶土壤有机碳组成及其与岩溶作用的关系

表 2 岩溶试验场土壤有机碳组成及其分组
Table 2 Soil organic carbon composition(g kg⁻¹) and
fractions based on their combined-form in karst experimental field

部面代号	层次	深度 (m)	标高 (m)	采样部位	总碳	松结态		稳结态		紧结态		松/紧
						含量	%	含量	%	含量	%	
SO ₃	A	0-18	180	1 号鞍部	45.48	26.635	58.560	0.726	1.595	15.415	33.900	1.728
	B ₁	18-70			12.13	6.414	52.875	0.366	2.990	5.085	41.900	1.261
	A ₁	0-5			44.97	21.331	47.435	2.888	6.420	20.360	45.300	1.048
S ₃₄	A ₂	15-20	140	1 号坡地	23.90	13.548	56.685	1.650	6.900	10.430	43.650	1.299
	B	45-50			13.01	5.333	40.990	2.475	19.025	5.915	45.450	0.902
SO ₂	A	0-32	120	1 号洼地	45.69	19.810	43.360	0.990	2.170	16.825	36.850	1.177
	B ₁	33-90			25.41	6.411	25.225	0.908	3.570	8.630	34.750	0.726

从表 2 可看出:

(1)表层土松结态有机碳含量最高,占总碳的 43.360—58.560×10⁻²;紧结态次之,占总碳的 33.9 00—45.300×10⁻²;稳结态最少,仅占总碳的 1.595 —6.900×10⁻²。B 层土松结态有机碳占总碳 25.225—52.875×10⁻²,含量变化范围大,含量较高;紧结态占总碳 34.750—45.450×10⁻²;稳结态含碳最少,占总碳的 2.990—19.025×10⁻²。由此可见,在岩溶环境中,无论 A 层还是 B 层,土壤有机碳含量以松结态为主,紧结态次之,稳结态最少。松结态的有机碳容易分解转化成 CO₂,证明岩溶土壤可为岩溶作用提供大量游离 CO₂。

(2)在同一剖面,从 A 层到 B 层,松结态有机碳含量由高到低,松结态(10⁻²)/紧结态(10⁻²)之值由高到低规律性变化。说明 A 层土壤有机碳较为活跃,在岩溶过程中发挥极其重要的作用。

(3)从地形地貌上看,从鞍部到坡地再到洼地,松结态占总碳的百分含量依次降低,松结态(10⁻²)/紧结态(10⁻²)之值依次降低,说明鞍部、坡地松结态有机碳聚集较多,可为岩溶作用提供较多 CO₂。

3.2 岩溶土壤有机碳的化学活泼性

为了进一步查明岩溶作用有机碳氧化并为岩溶过程提供 CO₂ 的可能性,进行了有机碳可氧化性分级分析,结果(表 3)表明:

表 3 岩溶土壤有机碳可氧化性分级
Table 3 Karst SOC oxidizable fraction

剖面	层次(cm)	总碳	1/30MKMnO ₄		1/6MKMnO ₄		1/3MKMnO ₄		残余碳	
			碳量	%	碳量	%	碳量	%	碳量	%
SO ₃	A (0-18)	45.48	9.560	21.02	17.328	38.10	27.534	60.54	17.94	39.46
	B ₁ (18-70)	12.13	0.506	4.17	0.842	6.94	1.824	15.04	10.306	84.46
	A ₁ (0-5)	44.97	13.518	30.06	25.363	56.40	37.820	84.10	7.150	15.90
S ₅₄	A ₂ (15-20)	23.90	2.772	11.60	4.761	19.92	8.516	35.63	15.384	64.37
	B (45-50)	13.01	0.855	6.57	1.961	15.07	2.840	21.83	10.170	78.17
SO ₂	A (0-33)	45.69	12.131	26.55	19.062	41.72	40.194	87.97	5.497	12.03
	B ₁ (33-90)	25.41	3.395	13.36	4.757	18.72	14.646	57.64	10.764	42.36

(1)不同氧化强度的水溶液均能使岩溶土壤有机碳氧化,可被氧化的有机碳占总碳的 4.17—87.97×10⁻²不等。

(2)表层(A 层)土比 B 层土更易被氧化。如:对同一氧化强度溶液(1/30mol L⁻¹KMnO₄),在 S₅₄剖面上,从 A₁—A₂—B,被氧化有机碳含量从 30.06—11.60—6.57×10⁻²,依次减少。

(3)A 层土有机碳可氧化性与地形的关系不密切,对于 B 层土,从鞍部—坡地—洼地,有机碳可氧化性由弱到强递增。

3.3 岩溶土壤 CO₂ 释放及其与岩溶的关系

如上所述,岩溶土壤既能为岩溶过程提供充足的 CO₂ 来源,还能被氧化程度不同的水溶液氧化释放 CO₂。为进一步查明土壤 CO₂ 的释放和转化规律,野外测试土壤 CO₂ 含量和释放量是必要的。

表 4 晴天无雨气候条件下试验场岩溶土壤 CO₂ 排放(1996.4.29)
Table 4 Soil CO₂ emission of karst experimental field in the shining days

地点	项目	装进时	取出时	耗 HCl (ml)	CO ₂ 释 放量(g)	释放速率 (mg m ⁻² h ⁻¹)
1 号坡地	土壤	当日 10 时 50 分	次日 10 时 50 分	2.00	363.34	308.35
	土壤	当日 11 时 5 分	次日 11 时 5 分	5.00	292.56	248.27
1 号洼地	土壤	当日 11 时 45 分	次日 11 时 45 分	3.6	306.71	260.08
	空白*	当日 11 时 55 分	次日 11 时 55 分	16.6	0	0

* 晴天、阴天坡地空气 CO₂ 设同一值;HCl 浓度为 1.07242M

从表 4 可知,在晴天气候条件下,土壤水不湿润,其 CO₂ 释放速率较大,为 248.27~308.35mg m⁻²h⁻¹。

表 5* 新雨转阴气候条件下试验场岩溶土壤 CO₂ 排放(1996.5.1)
Table 5 soil CO₂ emissions of karst experimental field in cloudy days after rain

地点	项目	装进时	取出时	耗 HCl(ml)	CO ₂ 释放量(g)	CO ₂ 释放速率 (mgm ⁻² h ⁻¹)
1 号 坡 地	土壤	当日 9 时 30 分	次日 9 时 30 分	12.1	125.04	106.11
	土壤	当日 9 时 36 分	当日 14 时 36 分	16.5	21.23	86.56
	土壤	当日 9 时 42 分	当日 16 时 42 分	15.5	44.83	101.43
	土壤	当日 9 时 47 分	次日 9 时 47 分	11.95	128.58	109.16
	空白	当日 9 时 59 分	当日 14 时 20 分	17.4	0	0

* 4.30 晚大雨,5.1 阴转晴;HCl 浓度为 1.07242M

从表 5 可知,下雨之后,雨水充填土壤孔隙,致使其 CO₂ 释放速率明显降低,为 86.56~109.16mg m⁻²h⁻¹。从当日 14 时 36 分到 18 时 42 分再到次日 9 时 30 分,岩溶土壤从湿润一半湿润—不湿润,其 CO₂ 释放速率从 85.56—104.43—106.11、109.16mg m⁻²h⁻¹,逐渐增长。结合土壤表层约 15cm 处 CO₂ 浓度测定结果(表 6),并综合对比(表 4,5,6)可知:

表 6 雨后试验场 1 号坡地岩溶土壤 CO₂ 含量变化(1996.5.1~1996.5.2)
Table 6 Various soil contents of karst experimental field in Slope 1 after rain

时间	CO ₂ 含量(mg/kg)	日测土壤水性
01 / 05	10:30	土 壤 水 湿 润
	12:00	土 壤 水 半 湿 润
	14:00	土 壤 水 半 湿 润
	16:00	土 壤 水 半 湿 润
	18:00	土 壤 水 湿 润
02 / 05	7:30	土 壤 水 不 湿 润
	9:30	土 壤 水 不 湿 润

一方面雨水淋滤可氧化部分土壤有机碳产生大量的 CO₂,另方面土壤 CO₂ 含量和 CO₂ 释放量均急剧减少。这可能是因为:雨水溶解大量的土壤 CO₂ 并沿土壤孔隙下渗,随下渗深度增加,压力增加,水中 CO₂ 含量亦越高,这种高酸度(高 CO₂ 含量)的水与 CaCO₃(石灰岩)接触,发生如下反应:CaCO₃ + H₂O + CO₂ = 2HCO₃⁻ + Ca²⁺,石灰岩溶蚀。这是在湿润气候条件下岩溶作用特别发育的主要原因之一。

雨停转晴之后,土壤 CO₂ 含量和 CO₂ 释放速率逐渐增加,岩溶作用则随之减弱。

4 结论

综上所述,可以得出如下结论:

(1)岩溶土壤是有机碳的巨大储库,可为岩溶过程提供充足的 CO_2 , 土壤有机碳以松结态为主,土壤表层、鞍部、坡地土壤有机碳较活跃(松结态聚集较多)。

(2)岩溶系统中表层土壤有机碳较易氧化且与地形关系不密切;对 B 层土,从鞍部一坡地一洼地,有机碳可氧化性由弱到强递增。

(3)在晴天干燥气候条件下,岩溶土壤 CO_2 含量高且释放速率大,岩溶作用不发育;雨天,土壤 CO_2 含量及释放速率急剧降低,岩溶作用高度发育;雨后转晴土壤水分减少,其 CO_2 含量及土壤 CO_2 释放量逐渐增大,岩溶作用变弱。

野外工作得到地科院岩溶地质所何师意、徐胜友、张美良工程师的帮助,同时得到林玉石高级工程师的指导,深表谢意。

5 参考文献

- 1 何师意. 岩溶地球化学的野外研究方法及其实例. 见:中国地质学会岩溶地质专业委员会编,岩溶与人类生存、环境、资源和灾害. 桂林:广西师范大学出版社,1996,98-103
- 2 周清湘. 关于石灰岩发育分类的讨论. 广西农业科学,1988(2):25-30
- 3 郭魁士. 广西石灰岩区土壤之初步观察. 土壤季刊,1941,1(14):32-47
- 4 顾新运,许冀泉. 中国土壤胶体研究:V, 滇桂地区石灰岩发育的三种土壤的粘土矿物组成和浓度. 土壤学报,1963,11(4):411-415
- 5 向师庆. 北京地区棕色石灰土的初步研究. 北京林业大学学报,1986(1),61-69
- 6 袁道先,蔡桂鸿. 岩溶环境学. 重庆:重庆出版社,1988
- 7 万国江. 碳酸盐岩与环境(卷一). 北京:地震出版社,1995
- 8 韦启璠. 广西弄岗自然保护区石灰土的地球化学特征. 土壤学报,1983,20(1):30-41
- 9 Singer A: Weathering pattern in representative soil of Guangxi province, southeast China, as indicated by detailed clay mineralogy, Soil Science, 1993, 44: 173-188
- 10 Grame J B, Rod D B. Lefory and leanne lisle degree of oxidization and the development of a carbon management; Index for agricultural systems. Aust. J. Agric. Res. 1995, 46: 1459-1466
- 11 A.L 佩奇. 土壤分析法(闵九康译). 北京:中国农业出版社,1991,543-546

THE RELATIONSHIP BETWEEN KARST SOIL ORGANIC CARBON GEOCHEMISTRY AND KARSTIFICATION —TAKING YAJICHUN KARST EXPERIMENTAL FIELD IN GUILIN AS AN EXAMPLE

*Tao Yuxiang*¹ *Pan Genxing*² *Sun Yuhua*²

*Teng Yongzhong*² *Han Fushun*²

(1 IGMR, Nanjing 210016)

(2 College of Resources and Environment Science, Nanjing Agriculture University 210095)

Abstract

The study of karst soil organic carbon(SOC)geochemistry shows: karst soil is a vast reservoir of organic carbon. The major soil organic carbon is combined in loose form, the minor in tight form and the least in stable form. Organic carbon in Layer A soil, col soil and slope soil is more active(more in loose form). It can provide enough CO₂ source for karstification. The soil organic carbon fractionation analysis based on their degree of oxidation displays: easily - oxidized form organic carbon in Layer A accounts for 60 - 85%, The soil is more easily oxidized in Layer A than that in Layer B; Therefore soil CO₂ is an important potential source of karst system CO₂. The oxidizable degree of Layer B soil from col, slope to depression, increased progressively. Detection of CO₂ content of karst soil in fields under different conditions shows: in dry and shining weather condition, CO₂ contents of karst soil and CO₂ emission rate are high, karstification is low; Whereas in humid, rainy condition, CO₂ contents of karst soil and CO₂ emission rate are rapidly decreased, karstification well develops. In shine after rian condition, karst soil CO₂ content and CO₂ emission rates are gradually increased, in contrast karstification is reduced.

Key words karst soil soil organic carbon geochemistry CO₂ karstification