

土壤碳酸盐是一个重要的大气 CO₂ 汇吗?

刘再华

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

E-mail: liuzaihua@vip.gyig.ac.cn

2010-06-28 收稿, 2010-11-16 接受

中国科学院“百人计划”(2006-067)和国家自然科学基金(40872168)资助项目

摘要 风化碳汇概念被提出至今已有 18 年(Berner, 1992). 而今, 我们可以用最新的数据对其地质含义进行重新评估. 近来, Ryskov 等人以碳同位素的分析数据为基础认为: 在过去 5000 年干旱时期的成土过程中, 俄罗斯的土壤以土壤碳酸盐的形式将大气中的 CO₂ 固定下来, 其中黑钙土的固碳速率为 2.2 kg C m⁻² a⁻¹、深栗钙土为 1.13 kg C m⁻² a⁻¹、浅栗钙土为 0.86 kg C m⁻² a⁻¹. 然而, 他们对数据的解释却是间接而缺乏说服力的, 因此, 其观点很可能误导读者. Dart 等人则持有相反的观点, 他们的研究表明, 澳大利亚风化层碳酸盐形成并没有吸收任何额外的 CO₂, 而仅是在库与库之间进行简单迁移的结果. 本文从以下两个问题对上述观点及其解释进行评述: (1) 土壤碳酸盐的成因: 硅酸盐风化和碳酸盐风化的比较; (2) 用碳同位素示踪土壤碳酸盐来源存在的问题. 得出的结论是: 土壤碳酸盐可能根本不是一个重要的大气 CO₂ 汇, 也即是说, 碳酸盐风化成因的土壤碳酸盐没有吸收任何额外的 CO₂; 另一方面, 由于硅酸盐风化过程相当缓慢, 其形成的土壤碳酸盐在短时间尺度内对大气 CO₂ 汇的能力很弱.

关键词

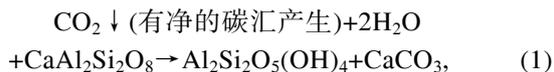
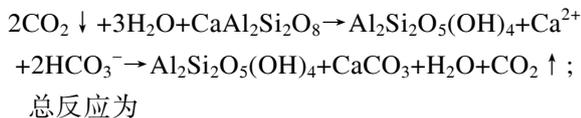
土壤碳酸盐
碳酸盐风化(碳酸盐
溶解-再沉积)
硅酸盐风化
大气 CO₂ 汇

土壤碳酸盐是整个全球碳循环系统中的第三大碳库, 其容纳的碳总量为 940 Pg C (1 Pg C=10¹⁵ g C)^[1], 超过了大气(740 Pg C)和陆生植物(550 Pg C)^[2]. 尽管碳酸盐溶解-再沉积的化学反应已为人们所知超过 1 个世纪之久, 但是, 土壤碳酸盐, 特别是成土碳酸盐在碳的吸收过程中扮演的角色却依旧十分复杂, 因为土壤碳酸盐的形成涉及到诸多相互联系和影响因素, 包括气候、植被、微生物以及硅酸盐矿物和碳酸盐矿物的风化等. 我们要想了解土壤碳酸盐形成过程中对碳的吸收起到的作用还有赖于对整个系统从区域到大陆空间尺度, 以及从季节到千年时间尺度的调查.

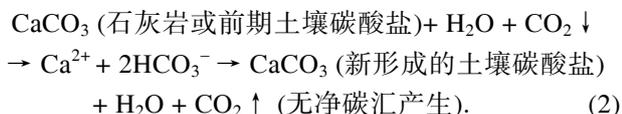
Ryskov 等人^[3]用碳同位素技术对色楞格河流域土壤以及俄罗斯平原不同时期的古土壤中的碳酸盐沉积物进行了研究. 他们发现, 所有的土壤中都包含母岩风化残留的碳酸盐碎屑以及成土过程中形成的

土壤碳酸盐. 成土部分以及母岩组分这两者的比例通过土壤碳酸盐中碳同位素的混合计算得出. 通过放射性碳同位素测年法, 他们进一步发现, 土壤碳酸盐形成的两个时期很明显地表露在俄罗斯的土壤中, 这两个时期分别与 3750 年前和 2300 年前的气候干旱期相对应. 这一切看起来似乎都是合理的, 但是, 该论文的另一个主要结论, 即“在过去 5000 年干旱时期的成土过程中, 俄罗斯的土壤以土壤碳酸盐的形式将大气中的 CO₂ 固定下来, 其中黑钙土的固碳速率为 2.2 kg C m⁻² a⁻¹、深栗钙土为 1.13 kg C m⁻² a⁻¹、浅栗钙土为 0.86 kg C m⁻² a⁻¹, 似乎在误导我们. 因为, 土壤碳酸盐形成时可能没有吸收任何额外的 CO₂, 即, 如果土壤碳酸盐是由碳酸盐的溶解-再沉积这一过程形成的, 那它仅仅是在不同库之间进行迁移而已^[4,5]. 而只有硅酸盐风化形成的碳酸盐才能固定大气 CO₂^[6]. 所以, 探讨土壤碳酸盐的成因显得尤为重要.

土壤碳酸盐在饱和 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的环境下沉积形成^[7]. 这些离子通常来自硅酸钙和碳酸盐岩(如石灰岩)的风化. 在土壤碳酸盐的形成过程中, 每 1 mol 硅酸钙风化净消耗 1 mol 大气 CO_2 ^[6]. 这个过程吸收大气 CO_2 并固定在含碳酸钙的土壤中, 具体可以表示如下:



上式就是 Ryskov 等人^[3]推论的理论出发点. 他们认为土壤吸收大气 CO_2 并固定到碳酸盐中, 在碳循环过程中充当了额外的碳汇. 然而, 碳酸盐风化, 或者说碳酸盐的溶解-再沉积是形成土壤碳酸盐的更加重要的途径^[4,5,8-11]. 因为碳酸盐溶解-再沉积的动力学反应速率($10^{-6} \sim 10^{-9} \text{ mmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)^[12-16]至少比硅酸盐的风化速率($10^{-10} \sim 10^{-18} \text{ mmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)^[5,17-21]快 1 个数量级. 虽然每溶解 1 mol 碳酸盐会消耗 1 mol 大气 CO_2 , 但是, 当其以土壤碳酸盐的形式重新沉积时, 每沉积 1 mol 碳酸盐就会向大气返回 1 mol 的 CO_2 ^[6]. 因此, 在这种土壤碳酸盐的形成过程中, 没有产生净的大气 CO_2 汇, 这个过程可表示为



由前面所述的 Ryskov 等人^[3]的数据, 可以计算出俄罗斯土壤中土壤碳酸盐的累积速率大约在 $10^{-7} \text{ mmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 数量级, 它远高出硅酸盐的风化速率($10^{-10} \sim 10^{-18} \text{ mmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)^[17-21], 但正好处于方解石的溶解-再沉积速率范围($10^{-6} \sim 10^{-9} \text{ mmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)^[12-16]内, 这很可能指示出俄罗斯土壤中的土壤碳酸盐主要源自碳酸盐的风化, 而非硅酸盐的风化. 如果是这样的话, 那么俄罗斯土壤中土壤碳酸盐形成时就几乎没有吸收任何额外的 CO_2 . 事实上, 据 Ryskov 等人^[3], 他们研究的土壤存在碳酸盐岩作为母质的地质条件, 因此, 这一结论是有地质基础的.

在开放系统中(如土壤), 土壤碳酸盐的碳同位素组成, 除了受土壤 CO_2 的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值控制外(因为土壤碳酸盐的形成要先吸收土壤 CO_2), 还与碳酸盐从土壤溶液中析出过程中产生的同位素分馏效应有关^[22-24]. 因此, 尽管如 Ryskov 等人^[3]所述, 碳同位素

技术的应用可以帮助我们区分成土碳酸盐和碳酸盐母岩, 但是无法区分硅酸盐风化和碳酸盐风化形成的土壤碳酸盐. 那么怎样解决土壤碳酸盐的来源示踪问题呢? 其中一个可行的办法是, 利用锶同位素技术对来自碳酸盐岩风化的钙和硅酸盐矿物化学风化成因的钙进行分辨^[4,5,9-11,24]. 例如, Capo 和 Chadwick^[5]对美国新墨西哥州拉斯克鲁塞斯附近“美国农业部-水土保持局沙漠项目”研究区内的更新世沙漠土壤以及钙质结砾岩中的锶和钙的来源进行了示踪研究. 他们发现, 土壤 A, B, K 层中不稳定离子和碳酸盐的锶同位素比值在 0.7087~0.7093, 与当地的易溶性粉尘以及雨水的同位素比值相当, 而这些土壤的母质-非钙质 Camp Rice 冲积物的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.7165. 混合计算的结果表明, 大气粉尘对土壤碳酸盐的贡献在 94%以上. 土壤硅酸盐 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的变幅(0.7131~0.7173)和火山生成的沉积物的风化产物以及石化钙积层中的新生黏土矿物的同位素比值一致. 他们进一步得出结论, 无论是近期还是长期以来, 土壤硅酸盐的风化对土壤钙的贡献都不足 2%, 并藉此证明沙漠土壤的形成并不是一个重要的大气 CO_2 汇. 同样, Chiquet 等人^[9]在西班牙中部以及 Hamidi 等人^[10]在摩洛哥的阿特拉斯中部的研究中也得到相似的结论. 另一个重要的例子是 Dart 等人^[4]开展的工作. 他们对澳大利亚中部和南部的风化层碳酸盐中的钙进行了研究. 他们用锶同位素技术对澳大利亚内陆大约 $1.6 \times 10^6 \text{ km}^2$ 范围的风化层碳酸盐覆盖区域内的 Ca 进行示踪, 发现几乎所有的碳酸盐的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值都在 0.7094~0.7211 范围内. 他们的研究结果显示出风化层碳酸盐中的 Ca 只有大约 10% 是来自于基岩风化, 而余下的部分都是系统外的海相来源. 因此, 他们得出结论: 尽管澳大利亚很大一部分陆地都覆盖有风化层碳酸盐, 但这些碳酸盐的形成并没有吸收额外的 CO_2 , 而仅表现为从一个库(海洋)向另外一个库(陆地)之间的迁移^[4].

我们已经阐明了土壤碳酸盐的两种成因, 即碳酸盐风化成因和硅酸盐风化成因. 如果是碳酸盐风化形成的土壤碳酸盐, 那么它的形成不会吸收任何额外的 CO_2 . 如果是硅酸盐岩风化形成的土壤碳酸盐, 那么由于硅酸盐风化极其缓慢, 使得在短时期尺度内, 其形成过程中吸收的 CO_2 的量很少.

总之, Ryskov 等人^[3]提供的所有证据都不能得出他们最终认为的“土壤吸收大量大气 CO_2 并以碳酸盐

的形式储存和固定下来,形成碳循环中另一个重要的 CO₂ 汇”这样一个结论.而真正的情况是,大量的

土壤碳酸盐只是在库与库之间进行迁移而已,而没有吸收任何额外的大气 CO₂^[4,5,9-11].

致谢 感谢刘煜研究员的有益讨论.

参考文献

- 1 Eswaran H, Reich P F, Kimble J M, et al. Global carbon stocks. In: Lal R, Kimble J M, Eswaran H, et al, eds. *Global Climate Change and Pedogenic Carbonates*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1999. 15–25
- 2 Schlesinger W H. *Biochemistry: An Analysis of Global Change*. 2nd ed. New York: Academic Press, 1997
- 3 Ryskov Ya G, Demkin V A, Oleynik S A, et al. Dynamics of pedogenic carbonate for the last 5000 years and its role as a buffer reservoir for atmospheric carbon dioxide in soils of Russia. *Global Planet Change*, 2008, 61: 63–69
- 4 Dart R C, Barovich K M, Chittleborough D J, et al. Calcium in regolith carbonates of central and southern Australia: Its source and implications for the global carbon cycle. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2007, 249: 322–334
- 5 Capo R C, Chadwick O A. Sources of strontium and calcium in desert soil and calcrete. *Earth Planet Sci Lett*, 1999, 170: 61–72
- 6 Berner R A. Weathering, plants and the long-term carbon cycle. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 3225–3231
- 7 Salomons W, Goudie A, Mook W G. Isotopic composition of calcrete deposits from Europe, Africa and India. *Earth Surface Proc Landforms*, 1978, 3: 43–57
- 8 Salomons W, Mook W G. Isotope geochemistry of carbonate dissolution and re-precipitation in soils. *Soil Sci*, 1976, 122: 15–24
- 9 Chiquet A, Michard A, Nahon D, et al. Atmospheric input vs. *in situ* weathering in the genesis of calcretes: An Sr isotope study at Galvez (Central Spain). *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 311–323
- 10 Hamidi E M, Colin F, Michard A, et al. Isotopic tracers of the origin of Ca in a carbonate crust from the Middle Atlas, Morocco. *Chem Geol*, 2001, 176: 93–104
- 11 Van der Hoven S J, Quade J. Tracing spatial and temporal variations in the sources of calcium in pedogenic carbonates in a semiarid environment. *Geoderma*, 2002, 108: 259–276
- 12 Dreybrodt W. *Processes in Karst Systems-Physics, Chemistry, and Geology*. Heidelberg: Springer, 1988
- 13 Liu Z, Svensson U, Dreybrodt W, et al. Hydrodynamic control of inorganic calcite precipitation in Huanglong Ravine, China: Field measurements and theoretical prediction of deposition rates. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 3087–3097
- 14 Liu Z, Dreybrodt W. Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H₂O-CO₂ solutions in turbulent flow: The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction H₂O+CO₂↔H⁺+HCO₃⁻. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 2879–2889
- 15 刘再华, Wolfgang D, 王海静. 一种由全球水循环产生的可能重要的 CO₂ 汇. *科学通报*, 2007, 52: 2418–2422
- 16 Liu Z, Sun H, Lu B, et al. Wet-dry seasonal variations of hydrochemistry and carbonate precipitation rates in a travertine-depositing canal at Baishuitai, Yunnan, SW China: Implications for the formation of biannual laminae in travertine and for climatic reconstruction. *Chem Geol*, 2010, 273: 258–266
- 17 White A F, Brantley S L. *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals: Reviews in Mineralogy*. Washington D C: Mineralogical Society of America, 1995
- 18 White A F, Blum A E, Schulz M S, et al. Chemical weathering rates of a soil chronosequence on granitic alluvium: I. Quantification of mineralogical and surface area changes and calculation of primary silicate reaction rates. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 2533–2550
- 19 White A F, Bullen T D, Schulz M S, et al. Differential rates of feldspar weathering in granitic regoliths. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65: 847–869
- 20 Berg A, Banwart S A. Carbon dioxide mediated dissolution of Ca-feldspar: Implications for silicate weathering. *Chem Geol*, 2000, 163: 25–42
- 21 Hilley G E, Chamberlain C P, Moon S, et al. Competition between erosion and reaction kinetics in controlling silicate-weathering rates. *Earth Planet Sci Lett*, 2010, 293: 191–199
- 22 Deines P, Langmuir D, Harmon R S. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate waters. *Geochim Cosmochim Acta*, 1974, 38: 1147–1164
- 23 Cerling T E. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relation to climate. *Earth Planet Sci Lett*, 1984, 71: 229–240
- 24 Quade J, Chivas A R, McCulloch M T. Strontium and carbon isotope tracers and the origins of soil carbonate in South Australia and Victoria. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 1995, 113: 103–117