

① 2000.20 (4)

305-315

第20卷 第4期  
2000年 7月第四纪研究  
QUATERNARY SCIENCESVol.20, No.4  
July, 2000

# 我国南方岩溶区和北方黄土区的大气 CO<sub>2</sub> 效应\*

万国江 王仕禄

P593

(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** 我国南方岩溶区与北方黄土区都是巨大的碳库。碳酸盐的溶蚀及再结晶是两个碳库与大气 CO<sub>2</sub> 交换的重要过程; 碳的区域平衡是评价化学风化消耗或逸散 CO<sub>2</sub> 的基础。岩溶区与黄土区在地球化学风化的环境背景、溶蚀过程、产物运移和归宿等差异很大。黄土区化学风化消耗大气 CO<sub>2</sub> 通量较岩溶区小, 目前评价两类地区土壤与大气 CO<sub>2</sub> 的源汇关系尚不成熟, 需要定量认识土壤 CO<sub>2</sub> 与下伏碳酸盐岩溶蚀或与下伏黄土次生碳酸盐化作用, 岩溶区湖泊沉积物中有机质分解产生的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 制约外源及内生碳酸盐溶解和自生碳酸盐形成。

**关键词** 岩溶区 黄土区 化学风化 土壤 CO<sub>2</sub> 沉积归宿

大气  
二氧化碳 地球化

越来越多的研究表明, 地球大气 CO<sub>2</sub> 浓度呈现出增高的总趋势, 并需要从现代碳循环的总体框架上寻求不同地质体与大气 CO<sub>2</sub> 之间的源汇关系<sup>[1-3]</sup>。其中, 地球化学风化和沉积过程的认识、地表土层中有机碳-无机碳及其与大气 CO<sub>2</sub> 的平衡、海洋-陆地生态系统与大气 CO<sub>2</sub> 的交换等问题构成了研究工作的聚焦点<sup>[3-6]</sup>。尽管目前在碳汇的位置和幅度认识上还存在争议, 但一些研究者仍然认为北半球中纬度陆地生态系统(植被和土壤)是一个重要的碳汇区<sup>[2,6]</sup>。

我国南方大面积连片分布的碳酸盐岩正在发生的溶蚀作用及其区域环境系统与大气 CO<sub>2</sub> 的关系是认识现代碳循环的重要方面; 北方巨厚堆积的黄土和面积覆盖的次生黄土中碳酸盐的聚集和转化及其区域生态系统与大气 CO<sub>2</sub> 的关系也是认识现代碳循环不可缺少的内容。在大气 CO<sub>2</sub> 的运移转化与源汇关系中, 上述两个环境系统可能都占有重要地位。

对比研究我国南方岩溶区与北方黄土区地质环境中现代地球化学过程与大气 CO<sub>2</sub> 的关系, 对建立全球 CO<sub>2</sub> 地球化学循环模型和认识大气 CO<sub>2</sub> 浓度增高的环境影响具有重要价值<sup>[7-10]</sup>。然而, 获取准确的科学资料, 认识其地球化学过程的机理, 从区域总体角度考察其地球化学平衡关系更显得必要。

## 1 南方岩溶区和北方黄土区都是巨大的碳库

碳酸盐岩的产出是岩溶发育的物质基础, 其碳蓄积量可达地球碳总蓄积量的 4/5。在

第一作者简介: 万国江 男 60岁 研究员 地球化学专业 E-mail: gjw@public1.gy.gz.cn

\* 国家自然科学基金(批准号: 49894170, 49903007和49773207)资助项目和中国科学院“九五”重大项目(批准号: KZ951-A1-402-06-04)

2000-05-20收稿, 2000-05-21收修改稿

我国碳酸盐岩产出面积  $2 \times 10^6 \text{km}^2$  中, 华南连片的碳酸盐岩分布区域达  $5.4 \times 10^5 \text{km}^2$ , 是世界碳酸盐岩溶蚀作用强烈的地区之一。贵州位于华南碳酸盐岩出露的中心部位<sup>[1,12]</sup>, 碳酸盐岩分布面积有  $1.3 \times 10^5 \text{km}^2$ , 其总厚度达 8 500m。

我国北方黄土分布面积  $4.4 \times 10^5 \text{km}^2$ 。其中, 黄河中游地区厚层黄土连续覆盖面积达  $2.76 \times 10^5 \text{km}^2$ , 估计更新世以来我国黄土的堆积量为  $(1.89 \sim 9.47) \times 10^{19} \text{g}$ <sup>[13]</sup>。中国黄土富含碳酸盐矿物, 其含量一般都近 10% 或在 10% 以上<sup>[13~15]</sup>。按此数据估计, 中国黄土含碳总量约  $(2 \sim 10) \times 10^{16} \text{mol}$ , 大约相当于工业革命以来矿物燃料总燃烧碳量的 2~8 倍, 同样是一个巨大的碳库。

因矿物燃料大量燃烧而导致大气  $\text{CO}_2$  浓度不断增高, 致使碳的现代地球化学循环关系产生诸多方面的变化<sup>[1~3,7~9]</sup>。其中, 岩石的化学风化作用、土壤中碳的转化、现代沉积物中有机碳和无机碳的蓄积等都是与大气  $\text{CO}_2$  循环密切相关的重要环节(图 1), 必然在与地球碳库的物质交换过程中出现新的特点。

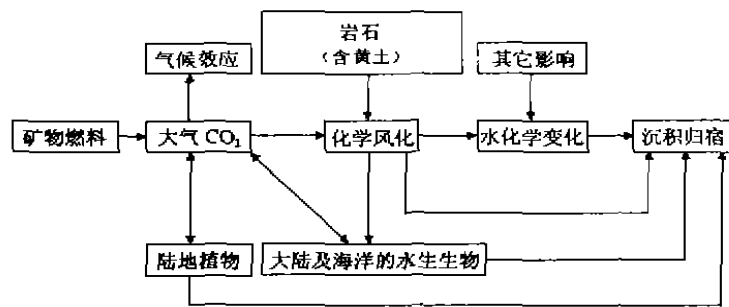


图1 大气 $\text{CO}_2$ 转移关系示意图

Fig.1 Sketch showing the transference track of atmospheric  $\text{CO}_2$

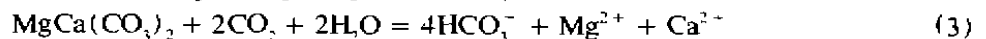
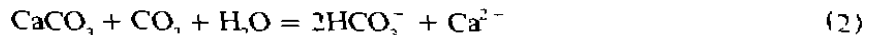
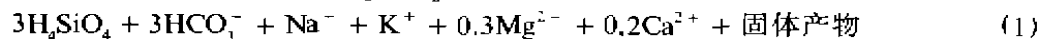
## 2 岩溶区和黄土区化学风化与大气 $\text{CO}_2$

### 2.1 化学风化过程

化学风化是大气组分参与下, 地表岩石与水相互作用而导致其中部分矿物组分被溶蚀、搬运的一种地球化学过程。水是风化作用的基本营力, 大气二氧化碳和氧在化学风化过程中起着重要作用。同时, 生物及微生物也都是重要的营力。

化学风化过程中, 各种岩石及其组成岩石的矿物都可能不同程度地发生溶蚀。业已成土的矿物仍然可以继续变化。如下几个反应基本上控制着岩石的化学风化作用<sup>[3,16,17]</sup>

(Na, K, Mg, Ca)的硅酸盐 +  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$



不同产出类型碳酸盐矿物的化学侵蚀及侵蚀后作用均可在常温常压下进行。在大气二氧化碳、水和碳酸盐矿物三者之间,碳酸盐矿物的盐基是碳酸根(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>),决定了其溶蚀过程中大气 CO<sub>2</sub> 占有独特的地位。水不仅是化学反应的参与者,更是溶蚀产物的搬运者。碳酸盐矿物的化学风化过程可能消耗大气 CO<sub>2</sub> 并导致 CaCO<sub>3</sub> 或 MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的溶蚀搬运,而溶蚀后的搬运和寄宿过程中又可能产生 CaCO<sub>3</sub> 或 MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 结晶或其它酸根离子的替换作用,并向大气逸散 CO<sub>2</sub>。这种消耗和逸散 CO<sub>2</sub> 的过程是碳酸盐岩或碳酸盐矿物化学风化的重要特点<sup>[16-18]</sup>。

## 2.2 碳酸盐和非碳酸盐矿物的化学风化相随发生

碳酸盐矿物的溶蚀是岩溶区和黄土区两个碳库与大气 CO<sub>2</sub> 之间物质交换的重要过程。如果这一交换过程出现不平衡,自然会带来显著的影响。但是,这种溶蚀过程与非碳酸盐矿物的化学风化相伴进行。虽然不同矿物之间存在着差异风化,但具有区域平衡关系。

碳酸盐岩主要由碳酸盐矿物组成,但是碳酸盐岩常与非碳酸盐岩(如碎屑岩等)交替更迭产出,二者具有特定的镶嵌分布关系<sup>1)</sup>。在同一地区,碳酸盐岩发生溶蚀作用的同时,各类非碳酸盐岩的矿物也参与区域化学风化作用。例如,贵州红枫湖流域虽然是典型的岩溶地区,但是根据水化学分析资料的矿物化学平衡计算表明,该流域只有大约 2/3 的溶蚀产物来自碳酸盐矿物。

尽管富含碳酸盐是中国黄土的一大特征,但是黄土物质组成中绝大部分仍为非碳酸盐矿物<sup>[1]</sup>。黄土层中的非碳酸盐矿物也与碳酸盐矿物一起,同样参与到化学风化过程之中。

## 2.3 岩溶区与黄土区的风化溶蚀作用具有明显差异

我国南方岩溶区与北方黄土区在地球化学风化作用的环境背景条件和溶蚀过程方面具有很大的差异,在溶蚀作用产物的存在、运移和归宿方面也很不相同。

南方岩溶区主要分布在水热条件充沛的亚热带和暖温带,碳酸盐岩的溶蚀作用强烈。溶蚀作用主要发生在岩石表面或岩石裂隙;溶蚀产物主要通过地表或地下水流搬运,并在水流运移过程中部分发生再沉积作用。碳酸盐结晶沉淀既可能发生在地表土层中,也可能发生在湖泊水库中。

北方黄土区主要分布在中纬度干旱-半干旱气候带,黄土中碳酸盐矿物的溶蚀作用在很大程度上受制于水热条件。同时,黄土中碳酸盐矿物的溶蚀作用主要在土层中进行;溶蚀产物除部分随地表水流搬运外,主要通过水载体向下伏土层渗透,并可能在下伏土层中重新结晶沉淀,形成次生碳酸盐矿物。按黄土中碳酸盐的成因特点,原生方解石大约占 2%~20.8%,平均为 10.3%;而次生碳酸盐矿物约占 90% 左右<sup>[15]</sup>。这说明在黄土堆积过程中绝大部分碳酸盐都经历了次生碳酸盐化作用。黄土中原生碳酸盐和硅酸盐物质的溶蚀可能吸收上覆表层土壤放出的 CO<sub>2</sub> 或大气 CO<sub>2</sub>。因此,黄土次生碳酸盐化作用的第一阶段,可能消耗一定量的 CO<sub>2</sub>。但是在溶液下渗过程中碳酸盐矿物结晶析出,即黄土次生碳

1) 陈耀安,万国江. 喀斯特景观发育的地质基础——以贵州地区为例. 2000

酸盐化作用的第 2 阶段,又可能逸散出几乎等量的  $\text{CO}_2$ 。

李勇通过黄土地区风化淋溶作用的现场原位观测获知<sup>1)</sup>:黄土的化学风化作用一方面受制于碳酸盐矿物溶蚀,被淋溶的白云石和方解石物质量约为硅酸盐物质量的 10 倍,方解石约为白云石的 5 倍;另一方面受植被类型影响,下伏土层中不同植物根系增强作用的差异明显。油松林地约为白草地的 2 倍,为无根系土的 14 倍。溶蚀作用在土层中的影响深度小于 1m。图 2 系根据李勇现场原位观测资料绘出,该图给出了黄土次生碳酸盐化作用进程的一个初级量化概念。

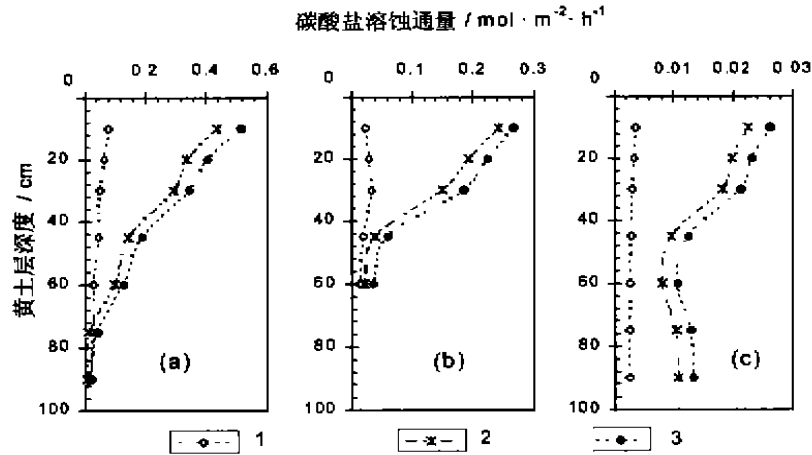


图2 不同类型植被下伏黄土层中碳酸盐溶蚀剖面  
(a) 油松林地 (b) 白草地 (c) 无根系土  
1. 白云石 2. 方解石 3. 总碳酸盐

Fig.2 The vertical profiles of carbonate erosion in loess underlying the different kinds of vegetation

#### 2.4 区域化学侵蚀与再结晶过程的碳平衡

大气  $\text{CO}_2$  参与岩石中矿物的化学风化过程可以分解为如下两个阶段:

第 1 阶段  $\text{CO}_2$  溶解并与碳酸盐、硅酸盐矿物反应,同时,还存在大气降水或地表渗入的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  及  $\text{NO}_3^-$  等阴离子与矿物的反应,当剔除大气降水组分的影响后,碳酸盐类矿物的溶蚀量 ( $M_{\text{CaCO}_3}$ ) 等于溶液中  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  摩尔总量 ( $M_{\text{Ca-Mg}}$ ) 减去与硅酸盐平衡的  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  摩尔数 ( $M_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ ), 即

$$M_{\text{CaCO}_3} = M_{\text{Ca-Mg}} - M_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \quad (6)$$

第 2 阶段 碳酸盐再结晶及  $\text{CO}_2$  逸散。碳酸盐矿物溶蚀后(乃至同时)的水溶液流经地表的的过程中,可能出现碳酸盐的再结晶和  $\text{CO}_2$  自水溶液中逸出。同时,溶液中  $\text{HCO}_3^-$  被其它阴离子替换也可能导致  $\text{CO}_2$  自水相逸出。此过程中还可能因表土中碱类、某些金属螯合物及碳酸脱水酶等天然催化剂的加入而产生  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCO}_3^-$  的脱水合反应。 $\text{CO}_2$  逸

1) 李 勇. 植物根系控制黄土土层风化淋溶的效应及机理. 中国科学院地球化学研究所博士后研究报告, 1993

散量 ( $M_{\text{CO}_2}$ ) 等于与  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  等阴离子平衡的  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  摩尔数 ( $M_{\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-}$ ), 即

$$M_{\text{CO}_2} = M_{\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-} \quad (7)$$

无论黄土区还是岩溶区, 当对其输出的水化学组分进行矿物化学平衡计算时, 由碳酸盐溶蚀和 CO<sub>2</sub> 逸散两个阶段平衡结果即可获得一个区域范围或一个水体中因碳酸盐矿物化学风化所消耗的 CO<sub>2</sub> 量 (或向大气逸散的 CO<sub>2</sub> 量)。对于北方黄土区, 搬运部分溶蚀产物的地表水的矿化度高 (大于 300mg/L), 属于重碳酸盐水, 但其它易溶盐组分占有相当的比例; 地表水的年径流深很小<sup>1)</sup>。因而区域化学风化中消耗大气 CO<sub>2</sub> 通量很小。对于南方岩溶区, 根据贵州红枫湖水化学资料和水输送情况, 估算得该湖汇水区消耗大气 CO<sub>2</sub> 总量为  $6.4 \times 10^8 \text{ mol/a}$ , 或通量为  $0.4 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ <sup>[16, 18]</sup>。

在一些研究中, 采用了简单的水化学方法和石灰岩溶蚀试片方法估算碳酸盐岩区域侵蚀中的大气 CO<sub>2</sub> 消耗量<sup>[19, 20]</sup>。前者以水体中的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度为基础, 假设其碳量的 1/2 来自大气 CO<sub>2</sub>, 并以此计算其通量。这种方法简单明了, 易于计算。但是忽略了流域侵蚀与沉积过程中元素的地球化学平衡关系, 将所有被侵蚀的矿物全归于碳酸盐。如果按此方法计算, 前例红枫湖汇水区每年消耗大气 CO<sub>2</sub> 的量将被增大 1 倍。后者根据石灰岩溶蚀试片侵蚀量的野外观测结果, 以估算大气 CO<sub>2</sub> 的消耗量。试片方法是直接获取现场真实科学资料的有效途径, 在认识其影响规律后可望作为区域碳酸盐岩侵蚀过程中大气 CO<sub>2</sub> 关系评价的重要手段。

### 3 岩溶区与黄土区土壤中 CO<sub>2</sub> 关系的差异

因植物根系的呼吸作用、微生物的分解作用及有机质氧化还原作用导致表层土壤中 CO<sub>2</sub> 的产生。同时, 因土壤有机质含量、水分和温度条件变化而影响土层中 CO<sub>2</sub> 的浓度和分布特征。岩溶区和黄土区表层土壤 (及古土壤) 中生成 CO<sub>2</sub> 的原理与一般土壤一致。但是, 岩溶区和黄土区都存在无植被、低有机质类型的表土<sup>[12, 15] 2)</sup>, 其土层 CO<sub>2</sub> 生成又可能有别于一般土壤。特别是, 岩溶区不仅土层浅薄, 而且还下伏碳酸盐岩, 表层土壤中产生的 CO<sub>2</sub> 可能进一步参与下伏岩石的溶蚀作用<sup>[21]</sup>; 黄土区虽然土层巨厚, 但表土层中产生的 CO<sub>2</sub> 可能进一步参与下伏黄土层的次生碳酸盐化作用。

已有调查表明:

(1) 岩溶区和黄土区近地表空气 CO<sub>2</sub> 浓度可能较大气平均浓度略高, 但存在着植被类型的差异, 以及日变化和季节变化。同时, 其碳同位素值  $\delta^{13}\text{C}$  一般为  $-14\text{‰} \sim -9\text{‰}$  (标准为 PDB, 下同), 低于现代大气 CO<sub>2</sub> 的  $\delta^{13}\text{C}$  平均值 ( $-8\text{‰} \sim -6\text{‰}$ )<sup>[21~24]</sup>。

(2) 黄土土层深度达到 3m 左右时, CO<sub>2</sub> 浓度仍然具有较高水平, 但黄土区土壤和古土壤中 CO<sub>2</sub> 浓度比邻近层位的黄土中高<sup>[23, 24]</sup>。例如, 不同深度黄土层 29 个样品中 CO<sub>2</sub> 浓度平均为  $2.0 \times 10^{-3}$  (以体积计), 土壤和古土壤中 9 个样品中 CO<sub>2</sub> 则达  $3.8 \times 10^{-3}$  (以体积计)<sup>3)</sup>。

1) 陕西省水文总站, 陕西省地表水资源, 1984

2) 王仕禄, 邵树勋, 万国江, 碳酸盐岩地区镶嵌景观表土的地球化学特征, 2000

3) 刘 强, 刘嘉麒, 黄土中主要温室气体组分特征, 2000

(3) 岩溶区土壤中,  $\text{CO}_2$  的含量是大气的几十倍至几百倍, 土壤层中  $\text{CO}_2$  的含量和垂直剖面因植被类型而异, 并具季节性变化<sup>[10, 21, 22, 25, 26]</sup>。图 3 给出了岩溶区土壤层中  $\text{CO}_2$  垂直分布的观测实例<sup>1)</sup>。在土壤-大气界面附近, 由于表层土质疏松,  $\text{CO}_2$  浓度随土层深度变化的升幅较小并在 5cm 以下急剧升高。在土层较深部位 (100~120cm) 达到最大值后, 又随深度而减小, 呈现出双梯度变化特征<sup>[21, 25, 26]</sup>。

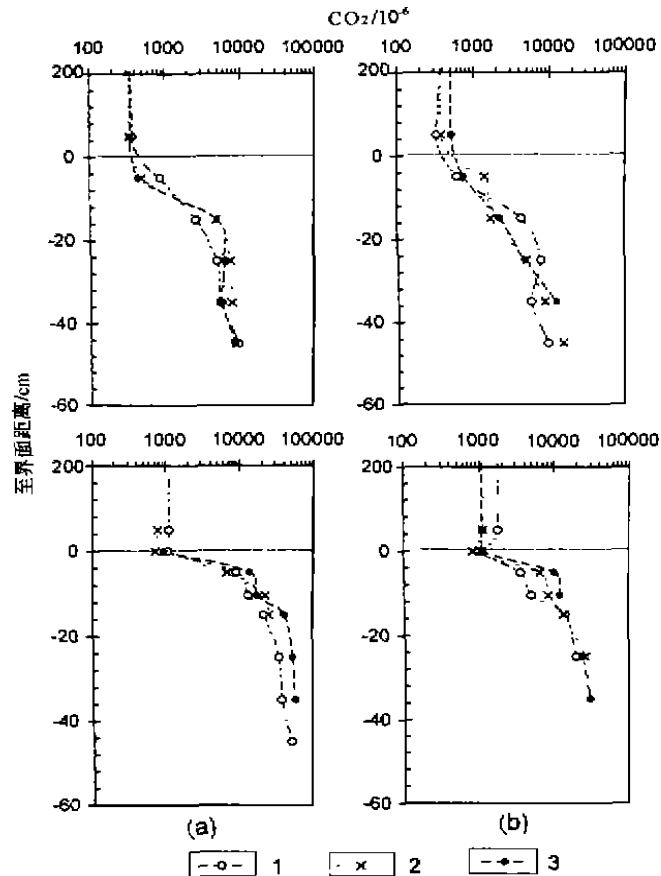


图3 岩溶区草地(a)和灌丛地(b)土壤-大气界面附近 $\text{CO}_2$ 浓度变化

上排为春季, 下排为夏季

1. 早上 2. 中午 3. 晚上

Fig.3 The  $\text{CO}_2$  concentration in the soil-atmosphere interface with grassplot (a) and shrub-land (b) in carbonate areas

虽然不同作者对其观测结果有各自的解释, 但至少可以看出: 岩溶区土壤中  $\text{CO}_2$  主要来自土壤有机质的分解, 也不能排除土壤孔隙水中无机碳酸盐矿物的结晶沉淀而逸出  $\text{CO}_2$ ; 气温、水分和土层结构的变化对  $\text{CO}_2$  生成和蓄积的不同机制具有不同程度的影响, 从而导致  $\text{CO}_2$  在土层中的浓度和分布呈季节性乃至昼夜变化; 土壤-大气界面附近, 土壤气体与大气混

1) 郑乐平, 万国江. 碳酸盐岩地区表土层中的  $\text{CO}_2$ . 2000

合作用后可能导致土壤 CO<sub>2</sub> 向大气的扩散。从一定程度上来说,土壤 CO<sub>2</sub> 向大气输送的情况可能与非岩溶区域是一致的。但根据岩溶区域土层浅薄、下伏有正在进行溶蚀作用的碳酸盐岩石的特点,揭示土壤 CO<sub>2</sub> 的生成速率及其向大气输送的通量仍然是值得探索的课题。潘根兴等已经注意到岩溶区土层作为碳酸盐岩溶蚀作用缓冲体的重要性<sup>[21]</sup>。同理,对于黄土区而言,黄土层中原生碳酸盐和硅酸盐物质的溶解可能吸收上覆土壤中产生的 CO<sub>2</sub>, 然后在次生碳酸盐形成的过程中再返回,致使较深部位黄土层中仍然保存了较高浓度的 CO<sub>2</sub> 气体。

上述分析表明,目前评价黄土区和岩溶区土壤与大气 CO<sub>2</sub> 的源汇关系尚不成熟,更有必要定量认识其土壤 CO<sub>2</sub> 与下伏碳酸盐岩溶蚀作用或与下伏黄土次生碳酸盐化作用的地球化学过程。

#### 4 岩溶区湖泊沉积过程的碳平衡

湖泊沉积物中既存在无机碳酸盐的溶蚀和结晶,又存在生物残骸有机碳的分解和转化。碳酸盐包括外源、内生和自生 3 种来源<sup>[27]</sup>。有机碳主要源于流域生物碎屑、水体浮游和底栖生物残骸、底层微生物组织中的油脂、碳氢化合物和蛋白质等。沉积物中的有机质参与了各种生物地球化学作用,是活泼的生物地球化学要素。沉积物中的碳酸盐既反映大气 CO<sub>2</sub> 变化特征,又反映湖水系统生物交换和有机质分解平衡关系。特别是 CO<sub>2</sub> 的水气交换、湖水与无机及有机含碳微粒的平衡、沉积物中无机和有机碳的转化等问题在碳酸盐岩区域的碳循环研究中更具典型意义<sup>[28,29]</sup>。湖泊沉积物早期成岩过程中,有机质分解而产生 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 并制约沉积物孔隙水碱度和溶解无机碳含量,进而改变孔隙水的碳酸盐溶解平衡关系<sup>[30]</sup>。

对岩溶区分布的泸沽湖、洱海、红枫湖等现代沉积作用的研究表明,由于早期成岩过程中,有机质降解速率大于方解石溶解速率,沉积物上部孔隙水对方解石不饱和;水-沉积物界面处的碳酸盐不饱和程度直接影响孔隙水饱和度的变化,进而形成界面处 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 pH 的特征分布。随沉积物深度增加孔隙水碳酸盐趋于饱和, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 Ca<sup>2+</sup> 的浓度梯度比值大于理论值 1.34<sup>[31]</sup>。泸沽湖作为水寄宿时间较长的半封闭深水湖泊,沉积物中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的扩散作用对上覆水体碱度产生重要影响,并伴随 Ca<sup>2+</sup> 和 K<sup>+</sup> 的水质影响<sup>[32,33]</sup>。

早期成岩作用对湖泊沉积物碳酸盐含量的影响,反映出外源和内生碳酸盐的溶解及自生碳酸盐的产生。泸沽湖、洱海、红枫湖沉积物柱芯中孔隙水 Ca<sup>2+</sup> 垂直剖面变化表明,孔隙水 Ca<sup>2+</sup> 浓度远较上覆水体高。但 Ca<sup>2+</sup> 向上覆水体的扩散通量仅为沉降通量的 5% 以下,因而有机质降解过程中沉降碳酸盐的溶解及再沉淀过程正是在 Ca<sup>2+</sup> 异核生长方式的前提下进行。因此沉积物碳酸盐含量的垂直剖面不因早期成岩过程而改变,仍记录了碳酸盐沉积时的环境信息。

洱海深水湖区沉积物柱芯中,总碳(C<sub>total</sub>),有机碳(C<sub>org</sub>)及无机碳(C<sub>inorg</sub>)平均含量分别为 2.05%、1.79% 和 0.27%; C<sub>org</sub> 占 C<sub>total</sub> 的 87.9%, 在沉积物柱芯中呈现出明显的“沉降—降解—堆积”3 个阶段的分布特征<sup>[34]</sup>。根据精确的沉积计年<sup>[35,36]</sup>, 获得洱海沉积物柱芯中碳的归宿是: C<sub>org</sub> 的平均沉降通量为 1.1 mol/(m<sup>2</sup>·a)、堆积通量为 0.6 mol/(m<sup>2</sup>·a), 堆积通量仅为平均沉降通量的 54.5%; 早期成岩过程中 C<sub>org</sub> 的降解速率常数为 0.017/a, 寄宿时间为 40a, C<sub>inorg</sub> 的堆积通量为 0.052 mol/(m<sup>2</sup>·a), 相当于有机碳堆积通量的 8.6%。根据洱海汇水区元素循环的补给情况可知湖泊沉积物中反映的流域平均生物固碳为 0.01 mol/(m<sup>2</sup>·

a), 并约有 50% 按 40a 的寄宿时间重返大气; 而无机碳的归宿比例较小<sup>1)</sup>。根据洱海沉积物柱芯的同位素记录可进一步反映其区域碳循环的历史变化趋势(图 4)。

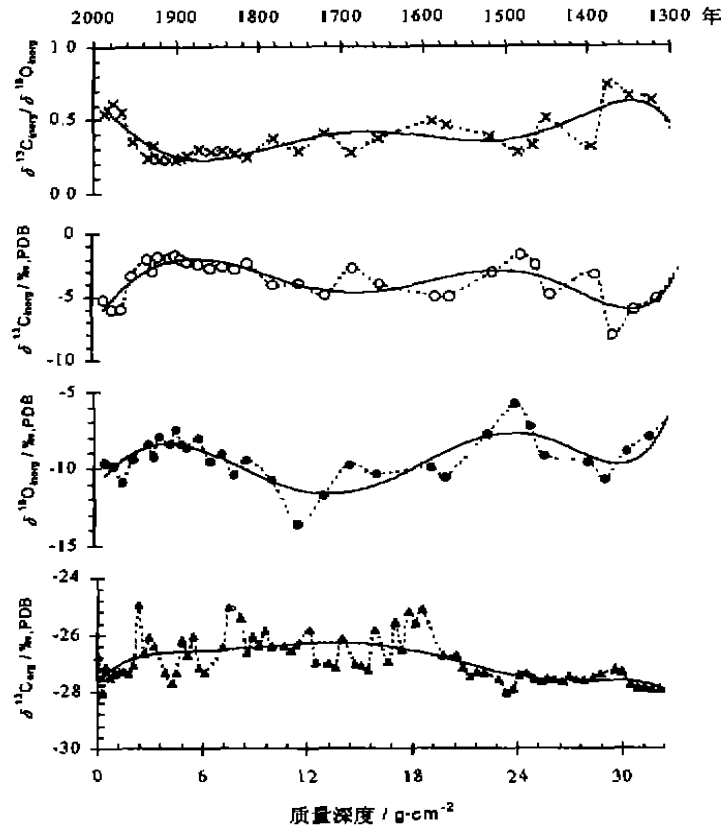


图4 洱海沉积物柱芯中碳氧同位素记录

Fig.4 Isotopic records of carbon and oxygen in sediment cores of Lake Erhai

由图 4 可见: 1) 近 700 年间,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{inorg}}/\delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}}$  值存在减小的总趋势, 指示洱海地区生物地球化学作用增强的趋势; 2)  $\delta^{13}\text{C}_{\text{inorg}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}}$  及  $\delta^{18}\text{O}_{\text{inorg}}/\delta^{13}\text{C}_{\text{inorg}}$  值在不同时段的波动反映出相应时段大气  $\text{CO}_2$  交换及生物生产力的急剧变化; 3) 近 460 年以来,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  存在小幅度的频繁波动, 相应地指示出洱海汇水区人为活动对植物生产力的明显影响。

## 5 结语

(1) 鉴于地球大气  $\text{CO}_2$  浓度增高的趋势, 需要从现代碳循环的总体框架上认识不同地质体与大气  $\text{CO}_2$  之间的源汇关系。我国南方岩溶区和北方黄土区都是巨大的碳库, 碳酸盐矿物的溶蚀及侵蚀后再结晶是两个碳库与大气  $\text{CO}_2$  之间物质交换的重要过程。而非碳酸盐与碳酸盐矿物的化学风化相随发生。贵州红枫湖流域虽然是典型的岩溶地区, 但只

1) Wan G J, Bai Z G, Qing H R *et al.* Geochemical records in recent sediments of Lake Erhai: Implications for environmental changes in a low latitude-high altitude lake in Southwest China. 2000



有大约 2/3 的溶蚀产物来自碳酸盐矿物。

(2) 北方黄土区碳酸盐矿物的溶蚀作用受制于水热条件,溶蚀作用主要在土层中进行,溶蚀产物主要向下伏土层渗透,并重新结晶而形成次生碳酸盐矿物。黄土次生碳酸盐化消耗与逸散 CO<sub>2</sub> 几乎等量。南方岩溶区水热条件充沛,碳酸盐矿物的溶蚀作用强烈,溶蚀作用主要发生在岩石表面或岩石裂隙,溶蚀产物可部分再结晶。区域侵蚀与沉积过程的碳平衡是评价碳酸盐矿物化学风化所消耗或逸散 CO<sub>2</sub> 的基础。红枫湖流域消耗大气 CO<sub>2</sub> 通量约为 0.4 mol / (m<sup>2</sup> · a)。北方黄土区化学风化中消耗大气 CO<sub>2</sub> 通量远较南方岩溶区小。

(3) 岩溶区和黄土区都存在无植被,低有机质类型的表土,其中 CO<sub>2</sub> 的生成有别于一般土壤。特别地,岩溶区土层浅薄,下伏碳酸盐岩,表层土壤中产生的 CO<sub>2</sub> 进一步参与下伏岩石的溶蚀作用;黄土区土层巨厚,表层土壤中产生的 CO<sub>2</sub> 进一步参与下伏黄土层的次生碳酸盐化作用,致使较深部位黄土层中仍然保存了较高浓度的 CO<sub>2</sub> 气体。目前评价黄土区和岩溶区土壤与大气 CO<sub>2</sub> 的源汇关系尚不成熟,有必要定量认识其土壤 CO<sub>2</sub> 与下伏碳酸盐岩溶蚀作用或与下伏黄土次生碳酸盐化作用的地球化学过程。

(4) 湖泊沉积物中的有机质参与了各种生物地球化学作用;沉积物中的碳酸盐既反映大气 CO<sub>2</sub> 变化特征,又反映湖泊流域生物交换和有机质分解平衡关系。碳酸盐岩区域湖泊沉积物早期成岩过程中,有机质分解而产生 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,并通过孔隙水制约外源及内生碳酸盐的溶解和自生碳酸盐形成。洱海沉积物保存的流域平均生物固碳为 0.01 mol / (m<sup>2</sup> · a),并约有 50% 按 40a 的寄宿时间重返大气;而无机碳的归宿仅为有机碳的 8.6%。

#### 参 考 文 献

- 1 Tans P P, Fun I Y, Tankahash T. Observational constraints on the global atmospheric CO<sub>2</sub> budget. *Science*, 1990, **265**: 1 431~1 438
- 2 Sundquist E T. The global carbon dioxide budget. *Science*, 1993, **259**: 934~941
- 3 万国江. 环境质量的地球化学原理. 北京: 中国环境科学出版社, 1988. 22~24, 173~181, 203~211
- 4 Berner R A. Geocarbon II: A revised model of atmospheric CO<sub>2</sub> over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, 1994, **294**: 56~91
- 5 Cerling T E. Carbon dioxide in the atmosphere: Evidence from Cenozoic and Mesozoic paleosols. *American Journal of Science*, 1991, **291**: 377~400
- 6 Ciais P, Tans P P, Troier M A. Large northern hemisphere terrestrial CO<sub>2</sub> sink indicated by the <sup>13</sup>C / <sup>12</sup>C ratio of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Science*, 1995, **269**: 1 098~1 102
- 7 万国江. 论大气微量气体增加的环境效应及地质记录研究. *第四纪研究*, 1991, (2): 158~164
- 8 袁道先. 碳循环与全球岩溶. *第四纪研究*, 1993, (1): 1~6
- 9 沈承德, 易惟熙, 刘东生. CO<sub>2</sub> 全球循环及其同位素示踪研究. *第四纪研究*, 1995, (1): 53~62
- 10 李 彬, 袁道先. 碳酸盐岩区域表层岩溶带碳循环. 见: 万国江等. 碳酸盐岩与环境(卷一). 北京: 地震出版社, 1995. 1~15
- 11 杨明德. 论喀斯特地貌地域结构及其环境效应——以贵州高原为例. 见: 贵州省环境科学学会编. 贵州喀斯特环境研究. 贵阳: 贵州人民出版社, 1988. 19~26
- 12 万国江. 论贵州资源环境. *贵州环保科技*, 1996, **2**(1): 1~6
- 13 刘东生等. 黄土与环境. 北京: 科学出版社, 1985. 1~8, 14~25, 239~247, 288~302
- 14 卢演传. 黄土地层中 CaCO<sub>3</sub> 含量变化与更新世气候旋回. *地质科学*, 1981, (2): 122~131

- 15 文启忠等. 中国黄土地球化学. 北京: 科学出版社, 1989. 115~145
- 16 白占国, 万国江. 碳酸盐岩区域侵蚀的地球化学. 见: 万国江等. 碳酸盐岩与环境(卷一). 北京: 地震出版社, 1995. 16~40
- 17 Stumm W, Morgan J J. Aquatic Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1981. 1~780
- 18 万国江, 白占国. 论碳酸盐岩侵蚀与环境变化. 第四纪研究, 1998, (3): 279
- 19 徐胜友, 蒋忠诚. 我国岩溶作用与大气 CO<sub>2</sub> 源汇关系的初步估算. 科学通报, 1997, 42(9): 953~956
- 20 Li Bin, Yuan Daoxian. Relationship between carbon cycle in karst areas and CO<sub>2</sub> source-sink of atmosphere—case of Guizhou karst. 中国岩溶, 1996, 15(1~2): 41~48
- 21 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. 中国岩溶, 1999, 18(4): 287~296
- 22 郑乐平. 黔中岩溶地区土壤 CO<sub>2</sub> 的稳定碳同位素组成研究. 中国科学(D辑), 1999, 29(16): 514~519
- 23 刘嘉麒, 钟 华, 刘东生. 渭南黄土剖面中温室气体组分初步研究. 科学通报, 1996, 41(124): 2257~2260
- 24 刘 强, 刘嘉麒. 北京高堂黄土中主要温室气体组分特征. 第四纪研究, 1999, (5): 478
- 25 Xu Shengyou, He Shuyi. The CO<sub>2</sub> regime of soil profile and drive to dissolution of carbonate rock. 中国岩溶, 1996, 15(1~2): 50~56
- 26 曹建华, 潘根兴, 袁道先等. 桂林岩溶洼地生态系统中大气 CO<sub>2</sub> 动态及环境意义. 地质论评, 1999, 45(1): 105~111
- 27 Jones B F, Bowser C J. The mineralogy and related chemistry of lake sediments. In: Lerman A ed Lake: Chemistry, Geology, Physics. Berlin: Springer-Verlag, 1978. 179~235
- 28 万国江, 徐义芳, 李荪蓉等. 云贵高原若干湖泊水库水化学组分研究. 环境科学丛刊, 1988, 9(3): 37~51
- 29 万国江, 唐德贵, 吴丰昌等. 湖泊水-沉积物碳系统研究新进展. 地质地球化学, 1996, (12): 1~4
- 30 Lerman A, Stumm W. CO<sub>2</sub> storage and alkalinity trends in lakes. *Water Research*, 1989, 23(2): 139~146
- 31 唐德贵, 万国江. 高原湖泊沉积物孔隙水碳酸盐体系的研究. 见: 《物理化学力学进展》编辑委员会. 物理化学力学进展(卷3). 北京: 地震出版社, 1992. 60~75
- 32 吴丰昌, 万国江, 黄荣贵. 云贵高原湖泊沉积物-水界面碱度扩散通量研究. 海洋与湖沼, 1997, 28(1): 66~71
- 33 Wu F C, Qing H R, Wan G J et al. Geochemistry of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> at the sediment-water interface of lakes from the southwestern Chinese Plateau. *Water, Air and Pollution*, 1997, 99: 381~390
- 34 万国江, 白占国, 王浩然等. 洱海近代沉积物中碳-氮-硫-磷的地球化学记录. 地球化学, 2000, 29(2): 189~197
- 35 万国江. 现代沉积的<sup>210</sup>Pb 计年. 第四纪研究, 1997, (3): 230~239
- 36 万国江. 现代沉积年分辨的<sup>137</sup>Cs 计年——以云南洱海和贵州红枫湖为例. 第四纪研究, 1999, (1): 73~80

## EFFECTS OF THE ATMOSPHERIC CO<sub>2</sub> IN KARST AREA OF SOUTHERN AND LOESS AREA OF NORTHERN CHINA

Wan Guojiang      Wang Shilu

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

### Abstract

In order to understand the rise trend of the atmospheric CO<sub>2</sub>, it is necessary to study the relationship of source and sink between CO<sub>2</sub> and the geo-mass based on the outline of recent carbon cycle. The karst region in southern China is a giant carbon

reservoir, as well as the area of loess cover in northern China. The dissolution and re-crystallization of carbonate are important processes in the exchange of atmospheric CO<sub>2</sub> with above carbon reservoirs. It is simultaneously that both of carbonate and non-carbonate experience the chemical weathering. For example, only 2/3 of aquatic composition comes from calcite and dolomite in the Lake Hongfeng, though its catchment is a typical karst region.

The dissolution of carbonate mineral in the area of loess cover is dominated by drought weather. Most of weathering solution penetrate down and re-crystallize to form the secondary carbonate in the lower layer, in the processes of which CO<sub>2</sub> emission almost equates the amount of the consumed CO<sub>2</sub>. In comparison, the intensive dissolution of carbonate mainly takes place on the surface and/or cranny of carbonate rock in karst area. The part of dissolution product subsequently maybe re-crystallizes during transformation. Thus, assessing the CO<sub>2</sub> consumption or emission due to the chemical weathering of carbonates must base on the carbon balance between the erosion and sedimentation. The flux of the consumed CO<sub>2</sub> from atmosphere approximates 0.4mol / (m<sup>2</sup> · a) in the watershed of the Lake Hongfeng. It is much more than in the area of loess covers.

A part of soil is uncovered by the vegetation with lower organic matter in both loess and karst areas, in which the production of CO<sub>2</sub> is different from the other soil. Particularly, the soil layer is very thin in karst region. Carbonate rock is dissolved by CO<sub>2</sub> forming in the overlying soil. But loess layer is very thick. CO<sub>2</sub> producing in the soil involves into the secondary carbonatation and leads to high concentration of CO<sub>2</sub> in deeper layer of loess. In order to know the relationship between soil and atmospheric CO<sub>2</sub> in two kinds of geo-environments, it is necessary to research the geochemical processes, including: the dissolution of carbonate rock underlying soil in karst region and the secondary carbonatation in loess layer, quantitatively.

Carbonate in lake sediments reflects not only the change of the atmospheric CO<sub>2</sub>, but also the balance between biological exchange and decomposition of organic matter in watershed. During the early diagenesis of sediments in the region of carbonate rock, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, producing from the decomposition of organic matter, controls the dissolution of the allogenic and endogenic carbonate and formation of authigenic carbonate by diffusion in pore water. The fixed organic carbon of the watershed preserved in sediments of Lake Erhai equates 0.01mol / (m<sup>2</sup> · a), a half of which will return to the atmosphere with a residence time of 40a. However, the fate of inorganic carbon is only 8.6% of organic carbon.

**Key words** karst area, area of loess covers, chemical weathering, CO<sub>2</sub> forming in the soil, fate by deposition