

用稳定同位素探讨土壤 及钙质结核的碳酸盐来源

张 民 龚子同

(中国科学院南京土壤研究所)

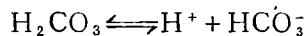
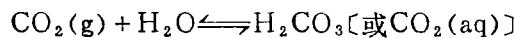
摘要

本文通过对4个钙质变性土剖面中数层土壤和钙质结核的碳稳定同位素分析和放射性碳断代,阐明了钙质土壤中碳酸盐的来源和钙质结核的成因。

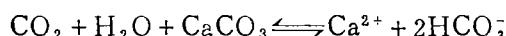
土壤中的钙质结核是表征土壤发生的新生体。关于土壤中碳酸盐的来源以及钙质结核的成因问题,虽然以往有较多的研究,但仍是一个尚未完全解决的问题。在由石灰岩或石灰性母质上发育的土壤中,尽管某些形态的碳酸盐如结核、假菌丝体、碳酸盐晶霜等是容易鉴别的,但区别从母质中遗留下来的碳酸盐和土壤发生过程中新形成的碳酸盐常常是困难的。土壤是一个开放体系,在这个体系中存在着土壤溶液与土壤 CO_2 之间的平衡。无论是热力学因子还是动力学因子都已引起碳和氧同位素的分馏作用,这就为研究土壤学的某些理论问题提供了可能性。

一、土壤中 CaCO_3 的溶解—沉淀平衡

当土壤溶液开放于 CO_2 气体中时, CaCO_3 的溶解和沉淀存在着下列的平衡反应:



这可概括为一个方程式:



从这个反应方程式本身来看,溶解性的 HCO_3^- 中的C有1/2是来源于 CaCO_3 ,其余的1/2来自于溶解的 CO_2 气体。但是土壤是一个开放体系,存在着 $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ 与 $\text{CO}_2(\text{g})$ 之间的化学平衡。当体系中 CO_2 分压增加时, CaCO_3 的溶解度也增加。一旦 CaCO_3 在溶液中变成了溶解态的 HCO_3^- ,其再沉淀就取决于 CO_2 的分压的降低或蒸发作用。当雨水进入土壤时,溶解碳酸盐,并保持土体潮湿,随着时间的延长, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ 中的C将主要起源于 CO_2 气体。但如果由于某些原因,在 CaCO_3 发生沉淀之前,并不是都允许 HCO_3^- 与土壤 CO_2 达到平衡状态。例如在高pH值下引起的迅速沉淀,在土壤中某些溶液态 H_2CO_3 部分地与土壤 CO_2 脱离联系,类似的情况常可发生。

二、同位素的分馏与平衡

按照正常的物理化学过程，一个基于同位素分馏的平衡也同时存在于 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3$ 体系的各项之间。同位素在 A 和 B 项之间的分馏指数 α 定义为 $\alpha_{AB} = R_{相A}/R_{相B}$ 。如果 A 相比 B 相富重同位素，则 α_{AB} 值将多少要比 1 大些。为了表示 ^{13}C 同位素相对丰度的变化，通常用同位素比率与 PDB 标准比率的相对偏差来计算：

$$\delta^{13}\text{C} (\text{\%}) = \frac{R_s - R_{st}}{R_{st}} \times 1000$$

其中 $R = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ s—样品 st—标准样品 (PDB)

土壤空气中 CO_2 分压比大气中大得多，大气中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值约为 -7\% 左右，而土壤中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值则低得多。Bightmire 等人 (1973) 报道了土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值非常类似于土壤有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值，并主要依赖于当地的植被类型。大多数海相碳酸盐的平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值接近于零 ($0.56 \pm 1.55\text{\%, n} = 272$)，淡水灰岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值低于零 (平均值为 -4.93\%)，而土壤发生学碳酸盐更明显地低于二者。

现已证实，很多土壤中， CO_2 的分压是随深度增加而增大的。除非土壤中存在长的裂缝和孔隙，造成土壤空气和大气的迅速气体交换，而使 CO_2 分压降低。对很多土壤来说，蒸发失水应该是土壤中碳酸盐沉淀的主要动力。特别是干旱、半干旱地区地下水位较浅的土壤更是如此。当土壤进行排水和蒸发时，水被排出土体，空气则进入这些孔隙中，考虑到土壤的持水容量、湿润的深度和土壤蒸发、蒸腾速率等，土壤变为干燥可能需几天到几个星期。土壤空气中的 CO_2 气体与土壤溶液中溶解态的 HCO_3^- 建立并保持着平衡状态，这和土壤“开放系统”的描述相一致。因此在土壤溶液中 H_2CO_3 和母质来源的 CaCO_3 的反应中，同位素平衡仍建立在溶解态 HCO_3^- 和 CO_2 气体之间。于是，溶解态 HCO_3^- 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值是不依赖于母质碳酸盐的。

因为 CaCO_3 的沉淀速度相对地比所包含的同位素平衡过程慢，在蒸发为主要动力而使 CaCO_3 沉淀的过程中，一直保持着 $\text{HCO}_3^-(aq)$ 和 $\text{CO}_2(g)$ 之间的同位素平衡。所以土壤发生过程中形成的发生学碳酸盐的碳同位素组成主要取决于 CO_2 的 C 同位素组成和 CO_2 分压。因此利用土壤碳酸盐中 C 同位素的变化可以追溯碳酸盐的成因。

三、土壤及钙质结核中碳酸盐来源探讨

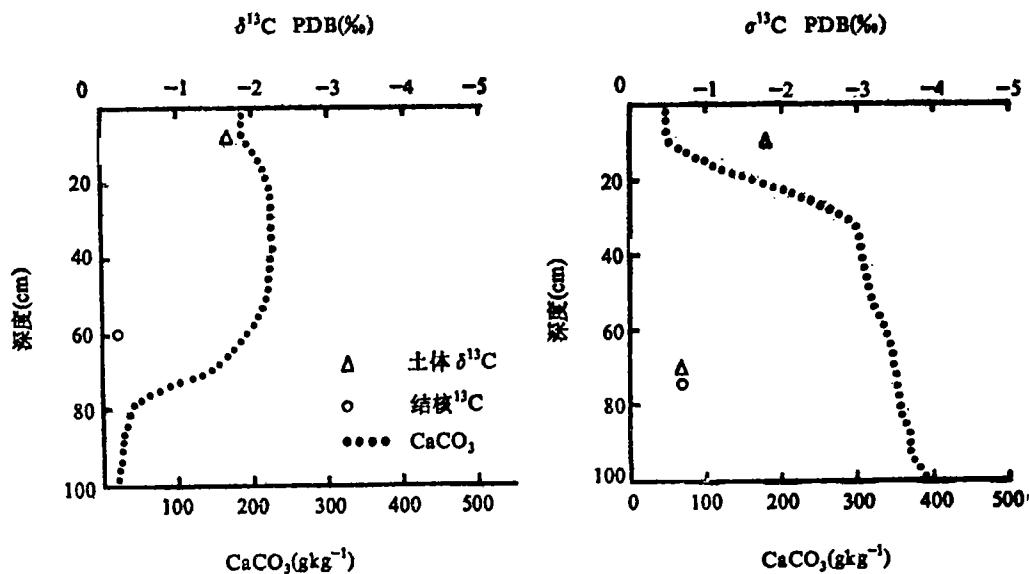
根据对广西和山东 4 个钙质变性土剖面某些土层中土体和钙质结核的 C 同位素的测定结果 (表 1)，可以看出，由于成土母质的不同，两地区钙质变性土中碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值存在明显的差异。

广西 I-1 和 I-2 两剖面土体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化在 $-0.645\text{\%} \sim -2.944\text{\%}$ 之间，结核的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 -0.176\% 和 -0.681\% 。这些值均接近于海相灰岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值，证明土体中虽然碳酸盐含量很高，但这些碳酸盐中所含土壤发生学碳酸盐的比例很小，主要是母质遗留的碳酸盐成分。而结核中土壤发生学碳酸盐的比例则更少，在其形成过程中很少与大气或土壤中的 CO_2 发生碳同位素的交换。经测定，两剖面中钙质结核的 ^{14}C 年龄分别为 6225 ± 110 年 (B.P.) 和 4410 ± 105 年 (B.P.) (表 1)，这相当于全新世中期，那时气候干暖，两剖面都处在河湖

表1

土体和钙质结核的碳酸盐含量及 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 ^{14}C 年龄

剖面代号 及 地 点	深 度 (cm)	碳酸盐含量(g kg^{-1})						$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	PDB	钙质结核 的 ^{14}C 年龄 (年, 距今)
		CaCO ₃		MgCO ₃		总量				
		土体	结核	土体	结核	土体	结核	土体	结核	
I-1 广西田东	0—14	190.9	—	5.0	—	195.9	—	1.669	—	—
	14—38	219.9	—	1.8	—	221.7	—	—	—	—
	38—78	34.4	848.7	2.5	2.0	36.9	850.7	-2.944	-0.176	6225 ± 110
	78—97	17.8	—	3.7	—	21.5	—	—	—	—
I-2 广西百色	0—18	51.8	—	1.8	—	53.6	—	-1.777	—	—
	18—50	309.0	—	1.6	—	310.6	—	—	—	—
	50—90	344.4	625.8	0.9	9.4	345.3	635.2	-0.645	-0.681	4410 ± 105
	90—100	365.0	—	0.3	—	365.3	—	—	—	—
II-2-4 山东高密	0—20	15.5	—	1.1	—	16.6	—	-7.864	—	—
	20—35	19.2	—	8.3	—	27.5	—	—	—	—
	35—82	16.5	555.4	8.0	14.2	24.5	569.6	-9.799	—	—
	82—103	68.9	282.9	10.6	7.4	79.5	290.3	—	-5.749	6515 ± 100
	103—150	174.5	592.8	10.3	4.1	184.8	596.9	-6.041	-5.778	23635 ± 410
	150—200	149.2	532.6	14.2	4.1	163.4	536.7	-6.066	-6.052	22910 ± 490
II-2-5 山东淄博	0—20	73.4	—	6.5	—	79.9	—	—	—	—
	20—30	50.2	—	4.1	—	54.3	—	—	—	—
	30—60	50.7	—	4.1	—	54.8	—	-4.734	—	—
	60—75	158.2	542.4	9.3	9.4	167.5	551.8	-4.947	-4.437	—
	75—120	124.7	—	8.0	—	132.7	—	—	—	—
	120—200	163.9	417.0	9.3	6.2	173.2	423.2	—	-5.685	—

图1 土体和钙质结核中 CaCO_3 含量及 $\delta^{13}\text{C}$ 值的剖面变化

左图为剖面 I-1(田东); 右图为剖面 I-2(百色)

盆地中, 地下水位高, 促使了 $\text{HCO}_3^--\text{Ca}^{2+}$ 型地下水的强烈蒸发, CaCO_3 大量淀积, 并以结核的形式出现在土体的中部。钙质结核内部包裹了多量的铁锰结核也证明了钙质结核形成时, 土体内具有地下水升降引起的强烈的氧化还原过程。后来的新构造运动, 使这些湖盆地区出现河流下切现象, 呈现出目前多级河成阶地的地貌景观。处于较高阶地的 I-2 剖面, 表

层土壤中 CaCO_3 出现侧向的淋失现象(图 1),母质成分 CaCO_3 的比例相对减少, $\delta^{13}\text{C}$ 值比结核层土体碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值低些。结核层土体和结核碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本相同(表 1),表明没有或很少接受上层土壤 CaCO_3 的淀积,所以表层 CaCO_3 的淋溶只是侧向的淋失。由于质地特别粘重,致使结核层难以发生较强的淋溶作用, CaCO_3 含量高达 300g kg^{-1} 以上,基本上保持了母质遗留的碳酸盐成分,土壤发育过程十分微弱。但处在较低阶地的 II-1 剖面的情况稍有差异。表层 CaCO_3 表现微弱淋溶,结核层表现出有少量 CaCO_3 的淀积(图 1),因此结核层的 $\delta^{13}\text{C}$ 值比表层稍低,但其值却接近于零,证明结核中的 CaCO_3 成分并不是来自土体上部的 CaCO_3 的淋溶淀积,而是来自母质和当时 $\text{HCO}_3^--\text{Ca}^{2+}$ 型地下水的蒸发作用。

山东半岛北部平原两剖面土体和结核碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值比广西两剖面有较大的负值(表 1)。由于山东两剖面成土母质同时受次生黄土、南部山区灰岩及 $\text{HCO}_3^--\text{Ca}^{2+}$ 型地下水的影响,其碳酸盐的来源就比广西的情况复杂得多。但从分析结果可以看出,山东两剖面中土壤发生学碳酸盐的量高于广西两剖面。 CaCO_3 的淋溶淀积和土层的分化也都强于广西的两个剖面。但山东的 II-2-4 和 II-2-5 两剖面之间也有差别。从图 2 可以看出,II-2-4 剖面土体碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在垂直方向上的变化较大,黑土层最低,表层高于黑土层但低于砂姜层,证明黑土层中的碳酸盐以土壤发生学碳酸盐为主。但因黑土层 CaCO_3 含量较低,所以其总量并不高。很明显表层是黑土层形成后又复盖的粘土层, $\delta^{13}\text{C}$ 值比黑土层稍高,而下部的砂姜层土体中含土壤发生学碳酸盐的比例比黑土层少,说明面砂姜层土体中的碳酸盐的富集,主要的并不是上部土体的淋溶淀积作用,而是继承母质和来自地下水的蒸发作用。

土壤中的软结核(面砂姜)和硬结核的 $\delta^{13}\text{C}$ 值差别不大,与同层土体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本相同(图 2)。

从钙质结核的 ^{14}C 年龄来看,软结核形成于 6500 年左右的中全新世时期,而下部的硬结核则形成于 23000 年左右的晚更新世末期。从土壤颗粒组成来看,黑土层与下伏土层为

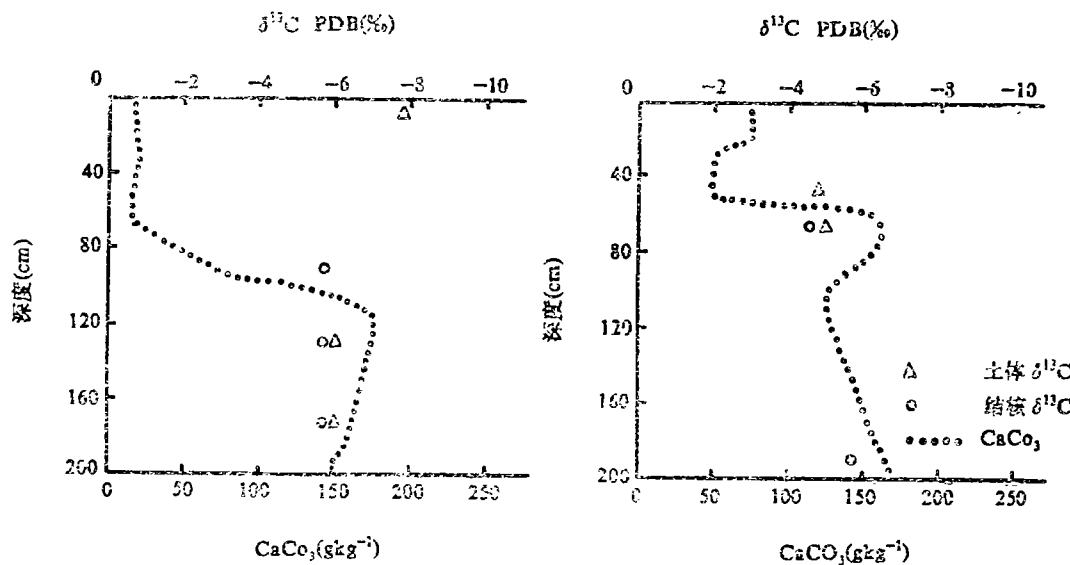


图 2 土体和钙质结核 CaCO_3 含量及 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化
左图为剖面 II-2-4(高密);右图为剖面 II-2-5(淄博)

明显的二元母质。下部硬结核的形成时期又远早于上伏土层的年龄，因此硬结核中 CaCO_3 很少来自上部土体的淋溶淀积，而主要来自富含 $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$ 型地下水，以及结核所在土层内 CaCO_3 的溶解和再沉淀过程。面砂姜层紧位于黑土层之下，其 ^{14}C 年龄也大于黑土层形成的年龄，并且其 $\delta^{13}\text{C}$ 值远大于黑土层碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值，说明面砂姜中的 CaCO_3 也很少来自黑土层的淋淀作用。另外在面砂姜层土体和结核中也可见铁锰斑和铁子等，说明面砂姜形成时期所处的土层是地下水升降频繁的层次。因此可以推断面砂姜中的 CaCO_3 也主要来自地下水。

Ⅱ-2-5剖面土体和结核的 $\delta^{13}\text{C}$ 值均高于Ⅱ-2-4剖面(图2)。这与母质中碳酸盐的来源有关。Ⅱ-2-5剖面通体 CaCO_3 含量较高，土壤深受南部灰岩及次生黄土的影响，造成黑土层和面砂姜层的 $\delta^{13}\text{C}$ 值都较高。同时在这两层中均发现较多的螺壳，说明面砂姜及黑土层形成时期，地下水位高，并常有地表积水的情况。在这两层也有较多的铁锰斑及铁子出现，也证明当时地下水升降频繁，富含 $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$ 的地下水由于水分蒸发必然发生 CaCO_3 的沉淀。从面砂姜的 $\delta^{18}\text{C}$ 值来看，其土壤发生学碳酸盐的含量也较少，主要成分是来自于地下水以及包裹在砂姜中的母质碳酸盐的成分。而目前上部土体中 CaCO_3 的淋溶和地下水上升并在面砂姜层中发生 CaCO_3 的沉淀则是面砂姜层土体 CaCO_3 含量明显高于上下土层的主要原因。

关于淮北平原及山东半岛平原砂姜黑土中钙质结核的成因，许多报道表明，钙质结核的形成主要是富含 $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$ 的浅层地下水和孔隙承压水上升过程中，由于水分蒸发、重碳酸钙转变为 CaCO_3 沉淀的作用。钙质结核也正是位于地下水位变动的范围内。为了进一步说明这个问题，我们测定了C同位素丰度的变化，还测定了淮北平原和山东半岛平原几个剖面的地下水化学组成，并计算了地下水的饱和指数(表2)。结果表明，地下水阳离子以 Ca^{2+} 为主，阴离子以 HCO_3^- 为主，其饱和指数均为正值，都说明有从地下水中沉淀 CaCO_3 的可能。研究还表明，钙质结核层的上限常与裂隙的下限相衔接，并在许多黑土层中发现少量较小的硬结核，有时硬结核为主的层次中也夹有少量软结核，或以软结核为主的层次中也夹有少量硬结核。显然钙质结核的形成除地下水的主导作用外，与土壤淋溶也有一定的关系，但地下水的来源是主要的。由于地史时期地壳升降或气候变迁，地下水在一定时期内发生变动，每次变动则可形成一个新的结核层，所以淮北第四纪地层中有多个钙质结核层。

表2 地下水的化学性质和饱和指数

剖面代号	地 点	pH	矿化度		离 子 含 量 (mmolL^{-1})					饱和指 数	
			(gL^{-1})		CO_3^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
Ⅱ-1-1	安徽蒙城	8.15	0.28	—	2.58	0.55	0.31	0.75	0.45	1.24	0.01 0.21
Ⅱ-1-2	安徽涡阳	8.32	0.50	0.18	4.52	0.54	0.76	0.79	1.22	2.66	0.02 0.63
Ⅱ-2-1	山东枣庄	8.05	0.49	—	2.81	1.56	1.29	1.18	0.54	3.26	0.06 0.29
Ⅱ-2-2	山东临沂	8.06	0.36	—	3.15	0.96	0.43	1.09	0.59	1.42	0.01 0.35
Ⅱ-2-3	山东宁阳	8.01	0.49	—	4.31	0.96	1.26	1.93	0.65	1.33	0.02 0.65
Ⅱ-2-4	山东高密	8.66	1.45	0.48	9.57	6.36	2.01	0.98	1.38	15.2	0.03 1.26
Ⅱ-2-5	山东淄博	7.85	0.86	—	3.36	4.62	2.50	3.28	1.71	2.93	0.28 0.54

(下转第94页)

如下：

$$y = 24.2043 - 0.0843x \quad r = -0.9228^{**} \quad n = 15$$

水稻是喜硅作物，水稻植株叶茎含 SiO_2 量可达 10%，说明一季水稻从土壤中带走的硅素是可观的。目前南通地区，土壤有效硅含量 $> 230 \text{ mg kg}^{-1}$ 时，已能满足水稻对硅的需求，施用硅肥已没有明显的增产作用。从 1991 年 10 个样点试验结果分析，当每亩施 5 公斤高效硅肥（含可溶性 $\text{SiO}_2 > 50\%$ ）时，已能满足水稻高产稳产对硅素的需要。

四、大田试验效果

1991 年在启东市的寅阳、大兴、聚南乡和南通县的刘桥、平东乡等地及海安县雉周、如皋县林梓、如东县新店、郊区闸东等乡进行硅肥大田试验，结果表明，施用硅肥有明显的抗倒伏作用，倒伏程度减轻 61—81%，并对水稻后期有明显的保叶作用，植株完熟推迟 3~5 天，成穗率增加 6.5%，实粒增多 8.7%，粒重提高 1.2%，每亩增产稻谷 67.0 公斤，增产率达 12.3%。

旱稻是一种易倒伏的作物，在生产上抗倒伏成为夺取旱稻高产的关键问题。1990、1991 两年在王鲍乡的试验中，充分显示出了增施硅肥的抗倒伏作用。旱稻施用硅肥将是生产上必要的增产措施。此外，在南通县刘桥镇和如皋县林梓乡土壤有效硅含量在 $150—200 \text{ mg kg}^{-1}$ 水平条件下，还进行了硅肥基施和水稻拔节期追肥对比研究，结果表明硅肥在水稻上作基肥或追肥都有增产效果，其中尤以拔节期追施高效硅肥效果更优。

两年来，南通市水稻应用硅肥示范试验，取得了明显的增产效果，结果显示，在石灰性土壤上，推广水稻施用水溶性硅肥增产技术，是南通地区提高粮食产量的一项重要措施。

（参考文献 5 篇略）

（上接第 69 页）

至于钙质结核具有不同的大小和形态，则与地下水保持在这一层的时间长短和蒸发速率有关。根据 ^{14}C 断代结果，地表至 3.5 米内钙质结核形成的年代，可能距今 2000 年到 4 万年以上，而且同一剖面中钙质结核埋藏越深， ^{14}C 年龄就越古老，反映了地壳阶段性的缓慢下降。同时证明这些土壤是发育在多元的母质上。（参考文献 10 篇略）