

岩土系统地球化学行为及其对岩溶作用驱动 ——以丫吉村岩溶试验场为例*

陶于祥

(中国地质科学院南京地质矿产研究所, 南京 210016)

潘根兴 孙玉华 滕永忠 韩富顺

(南京农业大学资源环境学院, 南京 210095)

主题词 岩土系统 地球化学 有机碳 溶蚀实验 岩溶作用

提要 岩溶成土过程为 C、Ca、Mg 淋失, Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 和酸不溶物相对累积的地球化学过程。试验场生物碳库量巨大, 实验表明: 植物残体在第一季度快速分解, 可产生大量 CO₂ 参与岩溶作用; 岩溶土壤有机碳含量高、储量大, 表层土、鞍部、坡地土松结态有机碳含量高, 为岩溶 CO₂ 的潜在来源; 土壤有机碳可被酸性溶液(KMnO₄)氧化, A层土比B层土更易被氧化。土壤 CO₂ 含量、释放的野外监测实验结果: 湿润气候条件下岩溶作用较为发育。C¹³特征表明: 土壤有机碳为土壤 CO₂ 的主要来源, 土壤 CO₂ 为岩溶泉 HCO₃⁻ 不容忽视的重要来源。土壤有机质对石灰岩溶蚀实验表明: 土壤有机质对石灰岩溶蚀具明显的促进作用, 雨季比旱季、坡地比洼地岩溶作用更加发育。

地球各圈层(岩、土、水、大气、生物)具有复杂的相互作用, 地球是一个密不可分的整体系统, 必须用系统科学的方法研究地球才能得到更全面、更合理的研究成果。生态环境脆弱、敏感的岩溶地区是岩溶学、土壤学、环境学研究的热点。与岩、水、大气一样, 土壤参与了岩溶作用过程, 土壤中气相 CO₂ 不仅与大气 CO₂ 的汇源密切相关, 而且对表层岩溶带的碳循环有很大的影响。本文以桂林丫吉村岩溶试验场为例, 重点讨论土壤地球化学特征及其与岩溶作用的关系。

1 岩土地球化学演化

1.1 岩石地球化学特征

试验场出露泥盆纪融县组(D₃r)灰岩, 灰岩常量元素含量及其与国内外灰岩比较如下(表1):

- (1) 与贵州、云南、广西其它地区同一时代碳酸盐岩相比, 场区灰岩 CaO 含量高, CaO/MgO 值大, 说明试验场灰岩质纯, 白云质含量少。
- (2) 场区灰岩与英国、美国碳酸盐岩相比, 三者 CaO 含量相近, MgO 含量稍高。
- (3) 场区灰岩与国内外同(或相近)时代灰岩相比, 酸不溶物含量最低, 说明场区灰岩成

* 国家自然科学基金资助项目, 项目编号为 49272141

第一作者简介 陶于祥, 男, 1966 年出生, 博士后, 副研究员, 从事土壤环境研究。

本文收稿日期 1998-03-09, 改回日期 1998-04-10

土条件最差。

场区与贵州灰岩微量元素含量对比见表2。

表1 试验场及其他地区灰岩常量元素含量

Table 1 Major element contents of limestone from the experimental site and from the other area

| 地点 | 成岩时代 | CaO | MgO | 不溶物 | CaO/MgO |
|-------|----------------|-------|-------|------|---------|
| 试验场 | D ₃ | 54.5 | 1.34 | 0.38 | 41 |
| 广西* | D | 48.04 | 5.50 | 1.42 | 8.73 |
| 贵州* | D ₃ | 26.89 | 19.08 | 7.00 | 1.41 |
| 云南东部* | D ₃ | 40.35 | 13.42 | 1.15 | 3.01 |
| 英国* | | 54.84 | 0.26 | 1.56 | 210.92 |
| 美国* | | 54.54 | 0.59 | 1.46 | 92.44 |

* 转引自袁道先, 1988^[11]; 试验场灰岩样品数为7; 测试方法: 硅酸盐化学全分析法

表2 场区与贵州灰岩微量元素含量(10⁻⁶)

Table 2 Trace element contents of limestone from the district and from Guizhou

| 地点 | 岩性 | Fe | Mn | Cu | Pb | Zn |
|------|-----|------|-----|------|------|------|
| 试验场* | 灰岩 | 500 | 100 | 10 | 2 | 100 |
| 贵州 | 白云岩 | 3500 | 150 | 33.4 | 22.8 | 680 |
| 贵州 | 灰岩 | 4200 | 60 | 36.5 | 36.2 | 24.5 |

* 据袁道先等, 1996^[2]; 其余据万国江等, 1995^[3]

(1) 场区灰岩与贵州灰岩相比, Fe、Pb、Cu 含量较低, Mn、Zn 含量稍高(相近)。

(2) 场区灰岩与贵州白云岩相比, Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 含量均较低。

1.2 土壤地球化学

场区发育有现代土壤, 主要有棕色石灰土, 按中国土壤系统分类(修订稿)为钙质湿润淋溶土。与国内其它地区类比(表3)如下:

(1) 试验场土壤比贵州(岩溶地区)红黄土富 Si、Ca, 贫 Fe、Al。

(2) 试验场土壤与邻近地区(广西贵县)相比, 两者常量元素含量相近。

从表4可知: 试验场土壤 Cu、Pb、Zn 含量比全球土壤平均值高。

表3 试验场与其它地区土壤常量元素含量

Table 3 Major element contents of soil from the experimental site and from other area

| 地点 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | CaO/MgO |
|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|---------|
| 试验场 | 51.00 | 20.27 | 9.11 | 1.16 | 1.11 | 1.06 |
| 贵州红黄土* | 42.96 | 26.39 | 13.34 | 0.17 | 1.14 | 0.15 |
| 广西贵县* | 47.69 | 27.99 | 10.33 | 0.82 | 1.18 | 0.69 |
| 中国土壤* | 64.17 | 12.86 | 6.58 | 1.17 | 0.91 | 1.29 |

* 据严健汉等, 1985^[4]; 试验场土壤样品采自 S₅₄泉附近坡地、一号鞍部、一号坡地、一号洼地; 分析方法: 硅酸盐化学全分析方法

1.3 岩-土地球化学演化

从表5可知:

(1) 在岩石→土壤的成土过程中, CaO 从 54.5% 降到 1.16%, MgO 从 1.34% 降到 1.11%, 说明方解石、白云石可溶性物质在成土过程中被淋失。灰岩 CaO/MgO 值为 41, 土壤中 CaO/MgO 为 1.05, 说明岩溶过程突出地表现为 Ca 的淋溶, 岩溶过程中 Mg 的移动性大大低于 Ca, Mg 在土壤中相对累积。

表 4 场区土壤与全球土壤 Cu、Pb、Zn 含量(10^6) 对比

Table 4 Comparison in Cu, Pb, Zn contents between soil of the district and global soil

| 地点 | Cu | Pb | Zn |
|---------|-------|-------|-----|
| 试验场 | 33.06 | 56.37 | 233 |
| 全球土壤平均* | 20 | 10 | 50 |

* 据严健汉等, 1985^[4]

(2) 与 Ca、Mg 淋失相伴的另一地球化学过程为酸不溶物高度累积(0.38% 增至 80.12%, 累积倍数为 210.84) 过程。

若忽略系统外物质的加入, 经粗略估算, 形成 1m 厚的土壤需剥蚀掉 154m 厚的灰岩并需经历 51~154 万年之久, 因此, 试验场土壤资源非常珍贵。

表 5 试验场岩土常量元素含量对比

Table 5 Comparison in major element contents between rock and soil of the experimental site

| 样品 | CaO | MgO | 酸不溶物 | CaO/MgO |
|-----|-------|-------|--------|---------|
| 石灰岩 | 54.5 | 1.34 | 0.38 | 41 |
| 土壤 | 1.16 | 1.11 | 80.12 | 1.05 |
| 土/岩 | 0.021 | 0.828 | 210.84 | |

从表 6 可知: 岩溶成土过程为一富集 Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 等微量元素的地球化学过程。Fe 的富集倍数高达 130.66, 即使富集倍数最低的 Zn 也达 2.33。

表 6 试验场岩土微量元素含量对比(10^6)

Table 6 Comparison in trace element contents between rock and soil of the experimental site

| 样品 | Fe | Mn | Cu | Pb | Zn |
|-----|--------|-------|-------|-------|------|
| 石灰岩 | 500 | 100 | 10 | 2 | 100 |
| 土壤 | 65330 | 2190 | 33.06 | 56.37 | 233 |
| 土/岩 | 130.66 | 21.90 | 3.31 | 28.19 | 2.33 |

2 有机碳地球化学及其与岩溶作用的关系

2.1 生物碳

(1) 试验场生物碳量

丫吉村岩溶土壤生态系统地上生物(植物)量为 2.5kgm^{-2} (风干), 生物碳量为 898.7gm^{-2} ; 地下生物(植物)量为 6.0kgm^{-2} (粗根 1.55kgm^{-2} , 每 1kg 土壤含可辨识细根及根毛

7.8g), 地下生物碳量为 $1429\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 远高于温带湿润草地生态系统生物碳含量。枯落物量为 $0.7\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ (风干), 生物碳量为 $220.1\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 稍低于亚热带森林系统^[5]。因此, 试验场土壤生态系统生物碳库量巨大, 可为岩溶作用提供大量 CO_2 。

(2) 植物残体分解实验

土壤植物残体(有机质)的分解速率是评价和估算土壤 CO_2 释放能力的重要依据^[6]。因此, 土壤有机质的分解(矿化)是影响岩溶作用的重要因素。野外测定土壤有机质分解速率主要采用砂滤管法: 将土壤与供试的植物物质按一定比例混合均匀后, 盛入透水透气性能良好(与土壤环境一致)但不透细根的砂滤管内, 然后将管和仅装有供试土壤的砂滤管一起埋入田间表土内。经过一定时间分

表7 土壤有机质分解速率(%)
Table 7 Decomposition rate of organic matter in soil

| 地点 | 时间 | 分解速率 |
|----|-----------|------|
| 坡地 | 96.4~7 | 10.5 |
| | 96.4~10 | 16.0 |
| | 96.4~97.1 | 18.1 |
| 洼地 | 96.4~7 | 12.5 |
| | 96.4~10 | 14.4 |

解后, 取管定碳, 用差异法即可求得植物物质的分解量、残留量及分解速率。实验结果如(表7)。

①有机质埋入的第一季度, 中春→盛夏(1996.4~7), 有机质快速分解, 其分解量为10.5%~12.5%; 第二季度盛夏→中秋(1996.7~10), 有机质分解速率明显下降, 分解量仅为1.9%~5.5%; 第三季度中秋→隆冬(1996.10~1997.1), 有机质分解速率进一步降低, 分解量仅为2.1%。

②植物残体埋入地下三个季度后, 有机质分解量较高, 为10.5%~18.1%。植物残体分解可产生大量 CO_2 , 参予岩溶作用过程。

2.2 土壤有机碳

(1) 土壤有机碳含量分析结果:

①岩溶土壤有机碳含量高(可大于 $120\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 分布深(深逾1m处, 有机碳还高达 $30\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 说明土壤有机碳的储量较大, 可为岩溶作用提供充足的碳源。

②剖面上土壤有机碳含量规律性变化^[5]。表土层(0~30cm)土壤有机碳含量高($20.0\sim 120.0\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 随深度递增而锐减; 亚表层(30~50cm)土壤有机碳含量中等($10.0\sim 30.0\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 随深度加大平缓递减; 底土层(>50cm)土壤有机碳含量低且基本稳定(洼地 $30\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 坡地 $10\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

③土壤有机碳含量与地形密切相关。洼地土壤有机碳含量高于坡地。

(2) 土壤有机碳化学结合态分析结果^①表明:

①试验场岩溶土壤以松结态为主(25.23%~58.56%), 紧结态次之(34.75%~45.45%), 稳结最少(1.60%~19.03%), 松结态的有机碳较易被微生物作为碳源的有机质转化为 CO_2 , 表明岩溶土壤可为岩溶作用提供大量 CO_2 。

②剖面上, 从表层到深层, 松结态/紧结态之值由高到低规律变化, 说明表层土有机碳较为活跃, 表层(A层)土中活泼的有机碳在岩溶过程中发挥着重要的作用。

③从地形地貌上看: 从鞍部到坡地再到洼地, 松结态占总有机碳百分含量依次降低, 松

① 韩富顺. 岩溶土壤中有机碳化学行为与岩溶作用的相互关系, 南京农业大学学士学位论文, 1996。

结态/紧结态之值依次降低,说明鞍部/坡地松结态有机碳聚积较多,可为岩溶过程提供较多的 CO_2 。

(3) 土壤有机碳的化学活泼性

为了进一步证实岩溶土壤有机碳可被氧化并为岩溶过程提供 CO_2 ,本研究还进行了有机碳可氧化性分级分析,土壤有机碳分级分析采用 KMnO_4 氧化分级方法^[7]。分析结果如下:

①不同氧化强度的 KMnO_4 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%不等。

②表层(A层)土比B层土更易被氧化。例如:对同一氧化强度溶液($1/30\text{mol L}^{-1}\text{KMnO}_4$),在54号泉附近(坡地)剖面上,从表层(A_1)到亚表层(A_2)再到深层(B),被氧化的有机碳占总有机碳比例从30.06%到11.06%再到6.57%,依次减少,进一步证明表层土有机碳较为活跃。

2.3 土壤 CO_2 含量、释放及其与岩溶作用的关系

野外测定土壤 CO_2 方法采用安德森介绍的方法^[8],测试结果表明:在晴天土壤不湿润条件下,其 CO_2 释放速率较大,为 $248.27\sim 308.35\text{mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$,下雨之后土壤湿润条件下,土壤表层 CO_2 释放速率较小,为 $86.56\sim 109.16\text{mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$;与之相应,土壤不湿润条件下,土壤 CO_2 含量高($3600\sim 4500\text{mg kg}^{-1}$);土壤湿润条件下,土壤 CO_2 含量低($2000\sim 3500\text{mg kg}^{-1}$)。

结合土壤 CO_2 含量、释放结果综合分析可知:在晴天,土壤不湿润条件下,土壤呼吸产生大量 CO_2 并大量排放 CO_2 ;在雨后,一方面酸雨(桂林为酸雨沉降区)氧化土壤,有机碳产生大量 CO_2 ,另一方面野外测试结果却表明:土壤 CO_2 含量、释放率急剧降低。由此推论:雨水溶解大量土壤 CO_2 并沿土壤孔隙下渗形成 CO_2 含量高的地下水,与石灰岩接触发生如下反应: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$,石灰岩溶蚀,这是湿润气候条件下岩溶作用较为发育的原因之一。

2.4 岩土系统 C^{13} 特征及其环境指示

碳同位素是研究岩溶作用机理的重要手段, C^{13} 特征是查明土壤 CO_2 与岩溶作用关系的重要线索。分析结果(表8)表明:

(1)土壤有机碳为土壤 CO_2 的主要来源。土壤有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ (PDB)值为 $-21.55\text{‰}\sim -23.48\text{‰}$,土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ (PDB)值为 $-20.74\text{‰}\sim -23.95\text{‰}$,两者非常接近,说明土壤 CO_2 主要由土壤有机碳分解转化而来。

(2)岩溶泉碳来源有:石灰岩、大气 CO_2 和土壤 CO_2 ,土壤 CO_2 为岩溶过程不容忽视的重要来源。岩溶泉水 $\delta^{13}\text{C}$ (PDB)之值($-12.30\text{‰}\sim -14.07\text{‰}$),远较石灰岩 $\delta^{13}\text{C}$ (PDB)值(0.4‰)和自由大气 $\delta^{13}\text{C}$ (PDB)值(-7‰)低,说明其碳来源不只是石灰岩和大气;岩溶泉 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于土壤之 $\delta^{13}\text{C}$ 值($-20.74\text{‰}\sim -23.95\text{‰}$)与自由大气 $\delta^{13}\text{C}$ (PDB)值(-7‰)之间,间接说明土壤碳乃岩溶泉中不可忽视的重要来源。

3 土壤有机质对石灰岩溶蚀实验

3.1 土壤对石灰岩试片溶蚀

用 $1/10000$ 天平准确称取石灰岩试片重量,将试片放入砂滤管底部,装 100g 土于砂滤

管, 分别埋入坡地、洼地土壤中, 分期分批取出, 用 1/10000 天平准确称取实验后试片重量, 实验结果:

表 8 岩土系统 $\delta^{13}\text{C}$ 值
Table 8 $\delta^{13}\text{C}$ values of the rock-soil system

| 样号 | 样品 | 样位 | $\delta^{13}\text{C}(\text{PDB})(\%)$ |
|--------------------------------|---------------------|---|---------------------------------------|
| 岩 S ₅₄ | 石灰岩 | S ₅₄ 泉附近岩石 | 0.40 |
| S ₅₄ A ₁ | 土壤有机碳 | S ₅₄ 泉补给区 A ₁ 层土壤 | - 23.48 |
| S ₅₄ A ₂ | 土壤有机碳 | S ₅₄ 泉补给区 A ₂ 层土壤 | - 21.55 |
| S ₅₄ B | 土壤有机碳 | S ₅₄ 泉补给区 B 层土壤 | - 24.98 |
| TQ ₁ | 土壤 CO ₂ | S ₅₄ 泉补给区土壤空气 | - 21.22 |
| TQ ₂ | 土壤 CO ₂ | S ₅₄ 泉补给区土壤空气 | - 20.74 |
| TQ ₅ | 土壤 CO ₂ | S ₅₄ 泉补给区土壤空气 | - 23.95 |
| TQ ₇ | 土壤 CO ₂ | S ₅₄ 泉补给区土壤空气 | 20.94 |
| S ₅₄ a | 岩溶泉 | S ₅₄ 号泉水 | - 12.30 |
| S ₅₄ b | 岩溶泉 | S ₅₄ 号泉水 | - 12.68 |
| S ₅₄ c | 岩溶泉 | S ₅₄ 号泉水 | - 14.07 |
| | 自由大气 ^[1] | | - 7‰ |

采样地点: S₅₄号泉附近; 测试方法: 质谱分析

(1) 土壤对石灰岩具明显的溶蚀作用。未加土壤的空白试片的溶蚀量为 4.3mg/100 天, 加入土壤后石灰岩试片的溶蚀率为 10.44~16.29mg/100 天, 证实土壤促进岩溶作用的发育并加速石灰岩的溶蚀。

(2) 在相同时期(1996.4.28~10.21)内, 坡地石灰岩试片溶蚀率(15.59mg/100 天) 高于洼地石灰岩试片溶蚀率(13.45mg/100 天), 说明坡地岩溶作用比洼地更为发育。

(3) 石灰岩试片的溶蚀率与气候有关。雨季(1996.4~10)溶蚀率(13.45~16.29mg/100 天), 高于旱季(1996.10~1997.1)溶蚀率(10.44mg/100 天)。

3.2 有机质对石灰岩试片溶蚀

用 1/10000 天平准确称取石灰岩试片重量后, 将试片放入砂滤管底部, 装 100g 土加 10g 粗有机质的均匀混合物于管内, 分别埋入坡地、洼地土壤中, 分期分批取出, 用 1/10000 天平准确称取岩石试片重量, 实验结果表明:

(1) 有机质含量高的土壤对岩石溶蚀具显著的促进作用。加有机质的土壤对石灰岩试片的溶蚀率较高(大多为 24.35~40.34mg/100 天), 明显高于土壤及空白试片的溶蚀率。

(2) 春夏季石灰岩试片的溶蚀率高(24.36~40.34mg/100 天), 冬季溶蚀率低(2.17~17.97mg/100 天)。

4 结 论

(1) 岩溶成土过程为 C、Ca、Mg 淋失, Fe、Mn、Cu、Pb、Zn 和酸不溶物相对累积的地球化学过程。

(2) 试验场土壤生态系统生物碳库量巨大, 可为岩溶作用提供大量 CO₂, 植物残体分解可产生大量 CO₂ 参与岩溶作用过程; 岩溶土壤有机碳含量高且易被酸性溶液氧化, 为岩溶

CO₂ 的又一来源; 碳同位素特征表明土壤有机碳为土壤 CO₂ 的主要来源, 土壤 CO₂ 为岩溶泉中 HCO₃⁻ 的重要来源。

(3) 土壤有机质对石灰岩溶蚀具明显的促进作用; 雨季比旱季, 坡地比洼地岩溶作用更加活跃。

在野外工作和室内研究工作中得到袁道先院士的指导, 野外工作中得到中国地质科学院岩溶所何师意、徐胜友、曹建华、张美良等同志的帮助, 深表感谢。

参 考 文 献

- 1 袁道先, 蔡桂鸿. 岩溶环境学. 重庆出版社, 1988.
- 2 袁道先. 湿润亚热带岩溶研究——以丫吉村岩溶试验场为例. 广西师范大学出版社, 1996.
- 3 万国江. 碳酸盐岩与环境(卷一). 地震出版社, 1995.
- 4 严健汉, 詹重慈编著. 环境土壤学. 华中师范大学出版社, 1985.
- 5 Pan Genxing, Tao yuxiang et al. Some features of carbon cycles in karst system and the implication for epikarstification. *J. of Chinese Geography*. 1997, 17(3): 48~ 57.
- 6 文启孝编著. 土壤有机质研究法. 农业出版社, 1984, 285~ 295.
- 7 Graeme J B. Rod D B Leforv and Leanne. Lisle degree of oxidization, and the development of a Carbon management index for agricultural systems. *Aust. Agric. Res.*, 1995, 46: 1459~ 1466.
- 8 A. L. 佩奇等. 闵九康译. 土壤分析法. 中国农业出版社, 1991, 543~ 546.

Geochemical Behavior of the Rock-Soil System and Its Driving Action on Karstification —Exemplified by the Yaji Karst Experimental Site

Tao Yuxiang

(Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, CAGS, Nanjing 210016)

Pan Genxing Sun Yuhua Teng Yongzhong Han Fushun

(College of Resource & Environment Science, Nanjing Agriculture University, Nanjing 210095)

Key words: rock and soil system; geochemistry; organic carbon; dissolution experiment; karstification

Abstract

The process of karst soil formation lies in the decrease of C, Ca, Mg and accumulation of Fe, Mn, Cu, Pb, Zn and acid indissoluble substance. The biomass carbon is vast at the experimental site. Experiments show that plant remnant is rapidly decomposed in the first season after bury and hence releases a large volume of CO₂ to take part in karstification. The organic

(下转第 330 页)

(上接第 322)

carbon content of soil (SOC) is great, and SOC is preserved in large quantities. Loosely combined SOC content of surface material, slope and saddle soil is high, serving as the potential source of karst CO₂. SOC may be oxidized by acid solution (KMnO₄ solution). SOC in Layer A is more easily oxidized than that in Layer B. The field monitoring experimental study on CO₂ in soil and its emission rate suggests that karstification is more active under the humid weather condition. The characteristics of C¹³ indicate that SOC is the main source of soil CO₂, and soil CO₂ is an important source of karst spring HCO₃⁻. The experiments on relationships of soil, organic matter and limestone dissolution reveal that karstification is obviously stimulated by soil and organic matter. Karst is better developed in humid season and in slope.