土壤无机离子对 CO_2 封存泄漏的响应

陈 妮[1]，马俊杰[1]，华 雯[2]，李晓春[1]，邵 强[1]

(1. 西北大学 城市与环境学院，陕西 西安 710127；2. 中国地质调查局 西安地质调查中心，陕西 西安 710054)

摘 要：[目的] 旨在研究土壤中无机离子含量对 CO_2 封存泄漏的响应。[方法] 在 CO_2 人工气候箱中分别种植绿豆、荞麦两种作物，模拟 10 000，20 000，40 000 和 80 000 μl/L 这 4 个浓度梯度，外加一个空白浓度对照组，观测土壤无机离子含量变化及作物生长情况。[结果] 随着大气中 CO_2 浓度升高，土壤中的 Cl^-，K^+，Ca^{2+} 含量基本先降后升，SO_4^{2-} 呈现先升后降再升再降的 M 型变化趋势，Na^+，Mg^{2+}，HCO_3^- 变化不显著，而 CO_3^{2-} 始终未检出。绿豆、荞麦的光合速率及生物量均在 CO_2 浓度 10 000 μl/L 时达到最大。[结论] 大气中 CO_2 浓度升高一方面会直接影响土壤溶液酸碱度、碳平衡，发生离子沉淀；另一方面还会影响作物和微生物生长，改变其对土壤离子的吸收和代谢。

关键词：CO_2 浓度；土壤离子；离子沉淀；农作物生长；微生物生长

文献标识码：A **文章编号**：1000-288X(2015)01-0037-05 **中图分类号**：S153

DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2015.01.008

Response of Soil Inorganic Ions to Carbon Dioxide Leakage

CHEN Ni[1], MA Junjie[1], HUA Wen[2], LI Xiaochun[1], SHAO Qiang[1]

(1. *Northwest University, Xi'an, Shaanxi* 710127, *China*;
2. *Xi'an Geological Research Centre, China Geological Surrey, Xi'an, Shaanxi* 710054, *China*)

Abstract: [Objective] This research focuses on the response of soil inorganic ions to CO_2 leakage. [Methods] We grew two crops including buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) and mung beans (*Vigna radiate*) in the artificial climate box with five simulated CO_2 concentration gradients of 0 (control group), 10 000, 20 000, 40 000, 80 000 μl/L, to observe the variations of soil inorganic icons and plant growth. [Results] With the increase of CO_2 concentrations, Cl^-, K^+, Ca^{2+} decreased firstly and then increased. The trend of SO_4^{2-} exhibited as an "M" shape pattern, while variations in Na^+, Mg^{2+} and HCO_3^- were not significant. No carbonate (CO_3^{2-}) was found during the testing. Photosynthetic rate and biomass of buckwheat and mung beans were the maximum when the concentration of CO_2 reached 10 000 μl/L. [Conclusion] Increases in the concentration of CO_2, can influence the pH value and carbon balance of the soil, and result in the precipitation of ions. In addition, the rise in CO_2 concentration affects the growth of crops and microbial activity, and changes the absorption and metabolism to soil ions.

Keywords: concentration of carbon dioxide; soil ions; precipitation of ions; crop growth; microbial growth

自工业革命以来，由于人口急剧增长、现代工业迅猛发展、化石燃料空前利用、森林乱砍滥伐以及草原过度开垦等原因，引起大气中 CO_2 浓度剧增，从工业化之前的 280 μl/L 上升到现在的 400 μl/L。随着大气 CO_2 浓度的不断上升，各种低碳减排技术迅速发展。碳捕获和储存(carbon capture and storage, CCS)技术也得以应用和发展。碳封存的核心问题是有地方存，存得住并且要安全和持久。然而二氧化碳的封存地点主要是石油废井、天然气储层和不可采煤层。由于封存地层上部的完整性研究不足，实际地质体的不连续性，以及断层、微裂隙、开采井等的存在，其中的任何一个环节都可能存在 CO_2 封存泄漏的危险。一旦发生这种情况，考虑到未来 CO_2 封存的规模可能在亿吨级，那么释放出的 CO_2 可能引发显著的气候变化，对大气、土壤、水体乃至整个生态系统产生巨大影响。土壤是地球表面陆生生态系统中最大的碳库，土壤碳总储量在 1 300～2 000 Pg，是陆地植物碳库的 2～3 倍，是全球大气碳库的 2 倍多[1]。同

收稿日期：2014-03-22 修回日期：2014-04-23
资助项目：国家高技术研究发展计划燃煤电厂烟气 CCUS 关键技术 3 级子课题“CO_2 泄漏风险的近地表与地面监测技术”(2012AA050103-4)
第一作者：陈妮(1990—)，女(汉族)，陕西省旬阳县人，硕士，研究方向为环境规划与评价。E-mail:chenjiabei027@gmail.com。

时土壤也是陆地生态系统生物循环和地球生物化学循环过程的重要介质。因此土壤环境对中大气 CO_2 浓度变化的响应研究极为重要。

目前国内外关于高浓度 CO_2 对土壤性质的研究，从研究对象上来说主要集中在土壤肥力、重金属、腐殖质方面；从研究区间上看普遍基于全球变暖的尺度，浓度范围在 300～700 μl/L。而关于极高浓度 CO_2 对土壤无机离子影响的研究还未有人涉及。因此，本文在实验室中模拟在 10 000，20 000，40 000 和 80 000 μl/L 的极高浓度 CO_2 泄露状态下，农作物种植土壤中 K^+，Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，CO_3^{2-}，CO_3^-，SO_4^{2-} 和 Cl^- 这 8 大无机盐离子的响应情况，旨在研究土壤中无机离子含量对 CO_2 封存泄漏的影响。

1 材料和方法

1.1 材料与设备

研究所用土壤来自于陕西省榆林市靖边县，全县海拔 1 123～1 823 m，温差较大，气候干燥，通风条件好，光照充足，平均气温在 7.8 ℃ 左右，年平均降水量为 395 mm。土层深度为 0—0.2 m，典型的黄绵土，是黄土母质经直接耕种而形成的一种幼年土壤。土体疏松、软绵，土色浅淡，全剖面皆为砂质壤土。研究作物选用绿豆和荞麦。因为绿豆和荞麦是当地的两种主要作物，且都属于 C_3 作物，有研究表明 C_3 作物对 CO_2 浓度变化的响应较为灵敏[2-3]。种子来自于靖边县农业技术推广站。

二氧化碳人工气候箱（RXZ-500C-CO_2）是在智能型人工气候箱的基础上，通过增加二氧化碳感应器及二氧化碳控制板改装成的。LI-6400 便携式光合仪可以用来测定农作物的光合速率、蒸腾速率、气孔导度等生理特性。

1.2 研究方法

试验采用盆栽方式，将土壤晒干、碾磨、过筛处理后放入花盆（盆口直径 0.15 m×0.10 m），分别撒入绿豆和荞麦种子，每种作物做 6 个平行样。待作物长出幼苗后放入二氧化碳人工气候箱中。设置白天 12 h温度 25 ℃，湿度 75%，光强 100%RH；夜晚12 h 温度 20 ℃，湿度 75%，光强 20% RH，共进行了 10 000，20 000，40 000 和 80 000 μl/L 这 4 个浓度梯度，外加一个空白浓度对照组。

一个月后每种作物分别选取长势较为接近的 5 盆，测量其生物量，光合速率，土壤中的 K^+，Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，CO_3^{2-}，HCO_3^-，SO_4^{2-}，Cl^- 含量以及土壤溶液 pH 值。生物量每盆任意选取一株测量，取 5 株的平均值。光合速率每盆测 5 个叶片，每个叶片记录 5～8 个数据，删掉误差较大的数据，最后取平均数。CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的含量测定采用中和滴定法；Cl^- 离子的含量测定采用沉淀滴定法；Ca^{2+}，Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的含量测定采用络合滴定法；K^+ 和 Na^+ 用火焰光度法。

2 结果与分析

2.1 土壤无机离子含量

1 个月后测量绿豆、荞麦种植土壤中 8 大无机盐离子含量，结果如分别如图 1—2 所示。

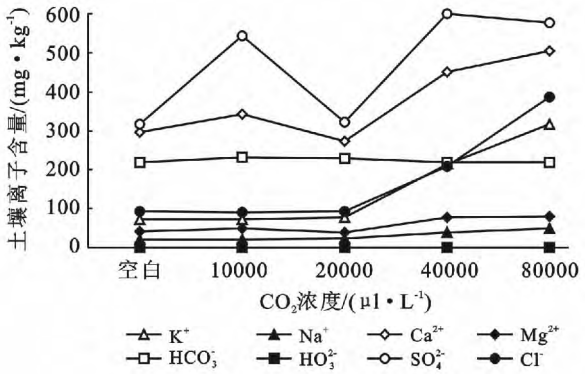


图 1 绿豆种植土壤中各离子含量随 CO_2 浓度变化

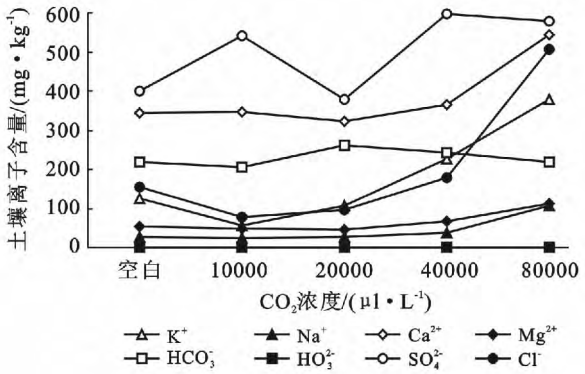


图 2 荞麦种植土壤中各离子含量随 CO_2 浓度变化

随着大气中 CO_2 浓度的升高，土壤中 K^+，Na^+，Mg^{2+}，Ca^{2+}，Cl^-，SO_4^{2-} 以及 HCO_3^- 的含量都发生了变化。其中 Na^+，Mg^{2+} 和 HCO_3^- 的变化曲线较为平缓；K^+，Ca^{2+}，Cl^- 及 SO_4^{2-} 的变化幅度很大。说明相比于 Na^+，Mg^{2+} 及 HCO_3^- 而言，K^+，Ca^{2+}，Cl^- 和 SO_4^{2-} 对 CO_2 浓度的升高的响应更为敏感。

K^+，Na^+，Ca^{2+}，Cl^- 以及 SO_4^{2-} 在种植绿豆和荞麦的土壤中对 CO_2 浓度变化都有相同的响应。K^+，Na^+ 以及 Cl^- 的含量在 CO_2 浓度为 10 000 μl/L 时出现含量最低值，之后随着 CO_2 浓度升高而持续升高；Ca^{2+}，SO_4^{2-} 的含量从空白到 10 000 μl/L 先有一个上升，之后都在 20 000 μl/L 处出现最低值，然后 Ca^{2+}

持续上升,而 SO_4^{2-} 的含量峰值出现在 40 000 μl/L 处,随后又有下降趋势。

Mg^{2+} 和 HCO_3^- 在两种作物的土壤中却对 CO_2 浓度升高表现出不同的变化规律。CO_2 浓度从空白到 10 000 μl/L,在种植绿豆土壤中两种离子含量都升高,而在种植荞麦土壤中却减少。但 Mg^{2+} 含量的最低点都出现在 20 000 μl/L 时,之后又随 CO_2 浓度增大而升高。而 HCO_3^- 含量的最高点在绿豆、荞麦土壤中分别出现在 10 000 和 20 000 μl/L 处,之后随 CO_2 浓度升高都表现出下降趋势。

CO_3^{2-} 含量在任意 CO_2 浓度下,在两种作物土壤中都未检测出。

2.2　土壤溶液 pH 值

绿豆和荞麦的土壤溶液 pH 值如图 3 所示。

由图 3 可得,随着大气 CO_2 浓度升高,土壤溶液 pH 值总体呈现下降趋势。CO_2 在土壤溶液中存在以下溶解平衡:

$$CO_2+H_2O==HCO_3^-+H^+==CO_3^{2-}+2\ H^+$$

随着大气 CO_2 浓度升高,溶解平衡右移,产生更多 H^+,土壤溶液 pH 值降低。CO_3^{2-} 和 Ca^{2+},Mg^{2+} 生成 $CaCO_3$,$MgCO_3$ 沉淀,这也解释了所有土壤样本中 CO_3^{2-} 含量全部未检出以及 HCO_3^- 的变化趋势线始终比较平缓。

值得注意的是绿豆土壤溶液中 pH 值在 10 000 μl/L 处有略微的上升。对比图 1 中土壤离子数据,可得绿豆土壤中的 Ca^{2+},Mg^{2+} 含量在 10 000 μl/L 时有一个较显著的上升,在土壤溶液中 Ca^{2+},Mg^{2+} 会和 HCO_3^- 生成 $Ca(HCO_3)_2$ 和 $Mg(HCO_3)_2$,水解呈碱性。

此外,由图 3 可知,所有土壤溶液的 pH 值均大于 7,在碱性环境下,Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 还会生成 $Ca(OH)_2$,$Mg(OH)_2$ 沉淀。

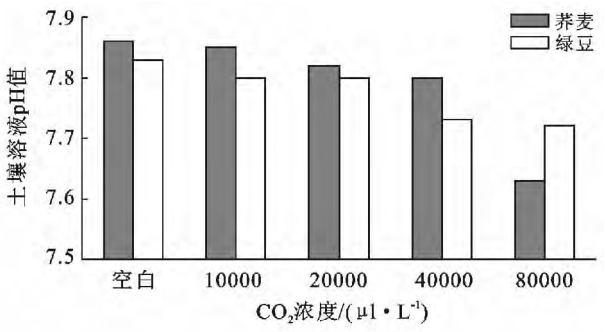


图 3　不同 CO_2 浓度下绿豆、荞麦土壤溶液 pH 值

2.3　作物生长情况

表 1 显示了绿豆、荞麦在不同 CO_2 浓度下的生物量和光合速率,其中绿豆与荞麦的生物量呈现先升后降的变化趋势,均在 10 000 μl/L 处达到最大值。从空白浓度到 10 000 μl/L,绿豆的光合速率有略微的提高,而荞麦的光合速率有略微下降,之后随着 CO_2 浓度升高均呈现显著下降趋势。

表 1　绿豆、荞麦在不同 CO_2 浓度下的生物量和光合速率

项目	作物	CO_2 浓度/(μl·L^{-1})				
		空白	10000	20000	40000	80000
生物量/g	绿豆	0.356	0.386	0.274	0.204	0.094
	荞麦	0.030	0.044	0.029	0.026	0.026
光合速率/(umol·m^{-2}·s^{-1})	绿豆	7.348	7.356	4.310	3.938	1.999
	荞麦	7.608	7.347	3.939	3.935	2.778

国内外已有大量研究表明,CO_2 浓度的升高对农作物的生长有直接影响[4-7],而作物生长与土壤无机盐离子之间亦有着密不可分的关系。因此,我们推断 CO_2 浓度的变化会影响作物的生长从而影响土壤无机离子的含量。利用 SPSS 软件分别对作物的生物量与土壤无机离子含量,以及光合速率与土壤无机离子含量进行相关性分析,结果见表 2。

表 2　土壤离子与作物生物量、光合速率的相关系数

土壤离子		K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Cl^-
绿豆	生物量	−0.945	−0.967	−0.818	−0.838	−0.542	−0.587	−0.930
	光合速率	−0.856	−0.892	−0.706	−0.739	−0.462	−0.436	−0.839
荞麦	生物量	−0.806	−0.590	−0.521	−0.651	−0.107	−0.553	−0.626
	光合速率	−0.751	−0.658	−0.586	−0.649	−0.298	−0.583	−0.612

整体看来,绿豆生物量、光合速率与土壤离子含量的相关性好于荞麦。这表明在种植绿豆的土壤中各离子含量对 CO_2 浓度的响应受绿豆生长状况的影响要大于荞麦对其土壤离子的影响。生物量的相关性要好于光合速率的相关性。

K^+,Na^+,Mg^{2+},Ca^{2+} 以及 Cl^- 含量与农作物生长的相关系数基本都在 −0.6～−1 之间,达到了强相关性。绿豆的生物量与它们的相关系数甚至都达到了 −0.8 以上,属于极强的相关性。说明 K^+,Na^+,Mg^{2+},Ca^{2+} 和 Cl^- 都与农作物的生长密切相关。SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 含量与作物生长的相关性最差,相关系数在 −0.6～0 之间,属于弱相关或不相关。

说明不同 CO_2 浓度下土壤中 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 含量的改变并非单纯受到作物生长变化的影响。

3 讨 论

CO_2 浓度升高对土壤无机离子产生的影响可分为直接影响和间接影响。直接影响是指 CO_2 进入土壤并影响土壤碳平衡及酸碱度,从而发生离子沉淀使其含量发生变化。间接影响是指 CO_2 浓度升高影响农作物以及土壤微生物生长,改变了他们对土壤无机离子的吸收、代谢,从而导致其含量变化。

3.1 CO_2 浓度升高对土壤离子的直接影响

正常情况下,土壤中 CO_2 浓度为 300～2 000 μl/L,大于近地层大气二氧化碳含量数 10 倍多。刁一伟等[8]研究发现,Face 系统旱地麦田中,大气 CO_2 浓度升高 40～200 μl/L,耕层土壤 CO_2 气体浓度增加了 5%～14%。当大气中 CO_2 浓度升高时,土壤中 CO_2 浓度的变化受两个因素的影响:一是土壤颗粒间要有足够的空隙;二是要有促使气体扩散的动力,也就是浓度差和近地层空气湍流[1]。本试验所用土壤为黄绵土,其中黏粒土壤粒径 <0.002 mm 的黏粒占 9.8%,粒径在 0.002～0.02 mm 的粉粒占 19.3%,粒径处于 0.02～2 mm 的砂粒占 71.9%,质地属砂质壤土,土体疏松、软绵,有利于气体扩散。人工气候箱所提供的 10 000,20 000,40 000 和 80 000 μl/L 的 CO_2 浓度,也保证了土壤和大气间足够的浓度差。因此可判断本试验条件下,土壤中 CO_2 浓度会有所增加。

土壤碳库由无机碳和有机碳组成。IPCC(政府间气候变化专门委员会)估计在 1—100 cm 的土层深度中,全球土壤总碳库储量约为 2 400 Pg,无机碳占 835 Pg[9],包括气态 CO_2,液态 HCO_3^- 以及碳酸盐沉淀。当大气中 CO_2 进入土壤,就会破坏原有的土壤碳平衡以及酸碱度,从而影响土壤无机离子的含量。在正常外界大气条件下,排水条件良好以及土壤 pH 值大于 6.5 时,就量而言,固相碳酸盐的沉淀远大于液相 HCO_3^- 和气相 CO_2 的数量总和,这也可以解释为什么土壤中 CO_3^{2-} 全部未检出。但该试验控制了极高的大气 CO_2 浓度,因此要从内在机理上分析土壤中 CO_2 对无机离子的影响,还需要进一步测量土壤表面的 CO_2 通量,定量分析土壤中 CO_2 浓度和存在形式的变化。

3.2 CO_2 浓度升高对土壤离子的间接影响

CO_2 浓度是影响作物生长的重要因素,而无机离子是作物生长的必须营养因子。因此当 CO_2 浓度升高,作物生长受到影响时,它们对土壤离子的吸收和代谢就会发生变化,从而影响土壤中无机离子含量。从表 2 可知作物生物量、光合速率与土壤离子含量的相关系数全部为负数,这是因为作物生长要从土壤中吸收所需离子,所以作物长势越好,吸收的离子越多,土壤中所含离子就会越少。因此,作物生长情况与土壤离子含量呈现负相关性。K^+ 可以提高光合作用,Mg^{2+} 是叶绿素的重要组分,Cl^- 参与光合作用中水的光解反应和促进 ATP 的合成[10]。因此 K^+,Mg^{2+},Cl^- 与光合速率的相关性很好。Ca^{2+} 与荞麦的生长的相关性在 -0.5～-0.6 之间,相比于其他离子较差,主要是因为绿豆和荞麦的生物量都在 CO_2 浓度为10 000 μl/L 时达到最大值,而 Ca^{2+} 的含量最低值却出现在 CO_2 浓度 20 000 μl/L 处。但对比荞麦其他形态指标,我们发现它的根系数和根重却在 20 000 μl/L处达到最大值。由此可以推断,Ca^{2+} 有促进根系生长发育的作用,这也与已有研究相符[11]。此外,K^+,Cl^- 不会与土壤溶液中 CO_2 或 HCO_3^- 发生直接反应,排除这方面干扰,因此它们与作物生长的相关性好于其他离子。

土壤离子还为微生物生长提供必须的无机盐离子。其中,Mg^{2+} 是细菌叶绿素的成分,是核算聚合酶的活性中心组分;Ca^{2+} 维持酶的稳定性;Na^+ 是细胞运输系统组分;K^+ 维持细胞渗透压;SO_4^{2-} 是维生素的组分,还可以调节细胞内氧化还原电位;Cl^- 含量过多反而会抑制微生物生长。因此 CO_2 浓度升高对微生物生长的影响也会间接影响到土壤无机离子的含量。而 CO_2 对土壤微生物的影响主要有两方面原因:一方面农作物通过光合作用固定的同化物约有 20%～50%运送到地下,通过根系分泌或根体死亡输入土壤而成为微生物生长的营养源[12],因此我们说大气中 CO_2 通过影响作物而影响微生物;另一方面,当土壤中 CO_2 含量过多时反而会抑制土壤呼吸从而影响微生物。此外,微生物生物量本身就存在高度的变异性。所以通过研究土壤微生物来分析土壤离子含量对 CO_2 浓度变化的响应是一个很复杂的问题,需要进一步分析试验土壤中的微生物数量和理化性质。从而定量分析土壤中无机离子含量与土壤微生物在不同 CO_2 浓度下的相关性。

4 结 论

(1) 土壤中 K^+,Na^+,Mg^{2+},Ca^{2+},Cl^-,SO_4^{2-} 及 HCO_3^- 含量对大气 CO_2 浓度升高产生了不同程度的响应,其中 K^+,Ca^{2+} 和 Cl^- 随 CO_2 浓度升高基本呈现先降后升的变化趋势,SO_4^{2-} 对 CO_2 浓度升高的响

应较剧烈，呈先升后降再升再降的 M 型变化趋势，Na^+，Mg^{2+} 和 HCO_3^- 变化相对平缓。而 CO_3^{2-} 未检出，全部以碳酸盐形式存在。

（2）通过 SPSS 相关性分析得出 K^+，Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+} 以及 Cl^- 的含量与农作物的生物量及光合速率呈现出很高的相关性，表明 CO_2 浓度升高会对绿豆和荞麦的生长情况产生影响，从而影响它们对土壤中 K^+，Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+} 以及 Cl^- 离子的吸收利用。而 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 与作物生长的相关性很弱，可能是它们的浓度变化还受其他因素影响。

（3）大气 CO_2 浓度升高，土壤碳汇增加，影响土壤酸碱度和碳平衡。CO_2 和 HCO_3^- 溶解平衡发生变化，土壤溶液 pH 值降低。Ca^{2+}，Mg^{2+}，CO_3^{2-}，HCO_3^- 以及 OH^- 之间生成沉淀，直接导致土壤离子浓度的改变。

（4）要进一步研究 CO_2 浓度变化对土壤离子含量的影响的内在机理，需要从以下几方面寻找突破：一是在试验过程中测量土壤表面 CO_2 通量，以定量探究大气 CO_2 浓度变化对土壤中 CO_2 浓度及土壤溶液酸碱度的影响；二是对试验土壤中的微生物数量和理化性质进行研究，从而分析土壤中无机离子含量与土壤微生物在不同 CO_2 浓度下的相关性。

[参 考 文 献]

[1] 高程达. 温带干旱地区近地层 CO_2 浓度和土壤 CO_2 通量[D]. 北京：北京林业大学，2008.

[2] 王修兰，徐师华，梁红. CO_2 浓度增加对 C_3，C_4 作物生育和产量影响的试验研究[J]. 中国农业科学，1998，31(1)：1-7.

[3] 王春乙，郭建平，王修兰，等. CO_2 浓度增加对 C_3，C_4 作物生理特性影响的试验研究[J]. 作物学报，2000，26(6)：813-817.

[4] 陈平平. 大气二氧化碳浓度升高对植物的影响[J]. 生物学通报，2002，37(3)：20-22.

[5] Rogers H H，Runion G B，Krupa S V. Plant responses to atmospheric CO_2 enrichment with emphasis on roots and the rhizosphere [J]. Environment Pollut.，2004，83(1/2)：155-189.

[6] 李萍，郝兴宇，杨宏斌，等. 大气 CO_2 浓度升高对绿豆生长发育与产量的影响[J]. 核农学报，2011，25(2)：0358-0362.

[7] 郭建平，高素华. 高温、高 CO_2 对农作物影响的试验研究[J]. 中国生态农业学报，2002，10(1)：17-20.

[8] Diao Yiwei，Zheng Xunhua，Wang Yuesi，et al. Measurement of CO_2 profiles in non-waterlogged soil in a FACE study[J]. Chinese Journal of Aplied Ecology，2002，13(10)：1249-1252.

[9] 许乃政，刘红樱，魏峰. 土壤碳库及其变化研究进展[J]. 江苏农业科学，2011，39(2)：1-4.

[10] 孙慧敏，王益权，刘军. 氯离子在土壤水分与作物生长关系研究中的指示作用[J]. 西北植物学报，2006，6(11)2302-2306.

[11] 王月. CO_2 浓度升高对不同供磷番茄根系生长和根系分泌物的影响[D]. 南京：浙江大学，2008.

[12] Schotemeyer M，Hartwig U A，Hendrey G R. Microbial community changes in the rhizospheres of white clover and grass exposed to free air carbon dioxide enrichment(FACE)[J]. Soil Bio.(l)：Biochem.，2006，28(16)：1717-1724.