



化石有机碳风化及其生物地球化学循环效应

李高军^{1*}, Gen K. LI²

1. 南京大学地球与行星科学系, 南京 210023;

2. Department of Earth Science, University of California, Santa Barbara, CA 93106, USA

* 通讯作者, E-mail: ligaojun@nju.edu.cn

收稿日期: 2024-03-05; 收修改稿日期: 2024-04-29; 接受日期: 2024-05-16; 网络版发表日期: 2024-05-21

国家自然科学基金项目(42325302)资助

生命过程是地球物质循环有别于其他行星最重要的特征之一。生命过程的重要一环是碳基生物通过光合作用将大气CO₂转化为有机形式的碳化合物, 并释放氧气(Derry, 2014)。化石有机碳, 亦称为岩石有机碳, 是一类在漫长地质历史时期积累并石化在岩石圈中的独特有机碳。化石有机碳与碳酸盐为主的无机形式碳一起成为固体地球去气作用CO₂释放最主要的汇, 共同组成地球系统的两大核心碳储库, 活跃参与地球表层生物地球化学循环。岩石圈中贮藏的化石有机碳达1.25×10⁷Mt C, 约为大气碳库储量的两万倍(Sundquist和Ackerman, 2014), 并且这一庞大的化石有机碳库能够积极的参与到地球表面同时期的生物地球化学循环。

近年来研究发现, 相当部分的化石有机碳具有较高的风化活性, 在地表环境下能够很容易的发生反应、迁移以及转化。因此, 化石有机碳在全球生物地球化学循环中扮演了关键但尚未被充分认识的角色(Hilton和West, 2020; Zondervan等, 2023)。例如, Zondervan等(2023)最新估算全球有机碳风化CO₂释放通量达每年68⁺¹⁸/₋₆Mt C, 我们发现这个量与硅酸盐风化通量在一个量级(Gaillardet等, 1999), 并且已经超过大陆和玄武质洋岛Ca、Mg硅酸盐风化的长期CO₂消耗通量(Gaillardet等, 1999)。这项研究表明需要重新评估

大陆剥蚀调节大气CO₂浓度的效应, 特别是需要考虑剥蚀作用导致的有机碳风化CO₂释放。由于化石燃料的使用是富集分布的化石有机碳通过人为作用加速分解, 化石有机碳自然风化的生物地球化学效应在一定程度上还可以当作工业革命以来全球变化的地质类比。因此, 化石有机碳风化研究还具有重要的现实意义。

化石有机碳风化研究对于理解不同时间、空间尺度生物地球化学循环均甚为关键。在轨道(万年)时间尺度, 化石有机碳风化变化34%即可在1万年之内导致相当于冰期-间冰期变化幅度(~80ppmv, 1ppmv=1μL L⁻¹)的大气CO₂浓度变化。因此, 我们认为有机碳风化可能是解释冰期-间冰期尺度大气pCO₂变化缺失的一环。同时, 海洋碳同位素记录的40万年周期(Wang等, 2004)也很可能与季风气候驱动下具有低δ¹³C特征有机碳风化有关。第四纪冰川活动导致有机碳风化和黄铁矿风化增强(Horan等, 2017; Torres等, 2017), 可能一起导致了大气O₂的长期降低和大气pCO₂的阶段演化(Stolper等, 2016)。在构造时间尺度, 新生代一些重要山脉(例如, 喜马拉雅造山带)的隆升引起的化石有机碳风化增强可能抵消了硅酸盐风化增强的CO₂消耗(Hilton和West, 2020), 而有机碳风化和硅酸盐风化的解耦在很大程度上解释了新生代大气pCO₂的阶段演化

中文引用格式: 李高军, Li G K. 2024. 化石有机碳风化及其生物地球化学循环效应. 中国科学: 地球科学, 54(6): 2098–2102, doi: 10.1360/SSTe-2024-0067

英文引用格式: Li G, Li G K. 2024. Fossil organic carbon weathering: A nexus in global biogeochemical cycles. Science China Earth Sciences, 67(6): 2068–2072, <https://doi.org/10.1007/s11430-024-1340-6>

(Torres等, 2014). 在更古老的时期, 化石有机碳风化随着大气 O_2 含量的增加而增强, 从而形成有机碳风化 O_2 消耗与大气 O_2 含量之间的负反馈机制, 对解析地球大气氧化和生命演化进程具有重要意义(Derry, 2014; Daines等, 2017; Planavsky等, 2022). 尽管缺乏系统性的有机碳风化跨尺度研究, 但是同样属于氧化风化机制且具有高风化反应活性的黄铁矿风化研究表明, 氧气参与的风化反应至少在三个空间尺度上具有不同的控制机制(Gu等, 2020): 即在纳米级分子尺度受控于氧分子扩散, 在微米-米的颗粒与剖面尺度上受控于裂隙发育, 在公里级以上的地貌尺度上受控于剥蚀过程. 与硫化物风化相似, 这些机制也预期作用于有机碳风化. 在这些认知基础上, 我们认为解析有机碳风化在不同时间和空间尺度生物地球化学循环中的作用还至少面临五个方面的挑战.

(1) 化石有机碳风化活性的表征. 化石有机碳的形态、结构、活性很大程度上可以指示化石有机碳的风化潜力. 不同于 CO_2 等小分子气态碳、 HCO_3^- 等溶解离子态碳以及糖元等简单的生物分子, 由于经历了漫长和复杂的沉积成岩作用改造, 化石有机碳分子通常结构复杂、分子量巨大, 并且经常与无机矿物结合, 导致其表征与示踪极为困难(Galy等, 2008). 这类结构复杂的化石有机碳分子中的很大部分又被称为干酪根, 但是完整全面表征干酪根的技术仍有待发展. 基于有机溶剂萃取的生物标志化合物可以提供部分化石有机碳的源区信息或者形成路径, 但可萃取的生物标志化合物仅占干酪根的很小一部分. 近年来, 基于热裂解氧化技术发展的活化能谱图解析为化石有机碳的全面表征提供了新思路(Hemingway等, 2019). 基于热裂解氧化处理得到的 CO_2 升温谱图可以根据阿伦尼苏斯方程(Arrhenius Equation)与一级反应方程推导得到活化能谱图. 化石有机碳的活化能反映其分子内部的化学键强度. 更高的活化能表明自然风化过程需要更高的能量来打破化石有机碳内部的化学键, 风化反应发生更难. 因此活化能谱图可以指示化石有机碳的风化潜力. 在土壤研究中广泛应用的氧化方法也提供了另一种评估化石有机碳氧化潜力的途径(Eusterhues等, 2005). 针对北半球高纬地区的土壤氧化实验发现, 相比于双氧水(H_2O_2)与次氯酸钠($NaClO$), 过硫酸钠($Na_2S_2O_8$)可以最大化的氧化易于反应的 ^{14}C 年龄较新

的土壤有机碳, 得到 ^{14}C 年龄较老的顽固土壤有机碳(Helfrich等, 2007). 有研究将过硫酸钠氧化法用于长江流域的页岩样品(Li等, 2021), 发现长江流域页岩中的化石有机碳有相当可观的组分(30%~80%)可被过硫酸钠氧化, 这部分在氧化实验中损失的化石有机碳很可能在剥蚀搬运过程中被风化. 此外, 有少部分化石有机碳以结构较简单的石墨存在, 使得对石墨有效的拉曼光谱也成为鉴定表征石墨化惰性化石有机碳的可靠方法(Galy等, 2008).

(2) 化石有机碳风化的示踪与监测. 风化通量是评估化石有机碳风化影响全球生物地球化学循环的重要参考指标. 化石有机碳风化产物为 CO_2 , 与土壤呼吸产生的大量 CO_2 气体混合后难以区分. 同时, 有机岩石的分布和有机碳富集程度具有极强的空间不均一性. 因此, 难以从风化剖面的角度直接估算全球有机碳风化通量(Zondervan等, 2023). 在很长时间内, 化石有机碳风化通量主要依赖于碳同位素质量平衡计算(Li和Elderfield, 2013; Derry, 2014). 以全球通量为例, 已知地球整体 CO_2 排气 $\delta^{13}C$ 值的情况下, 通过测量平均沉积碳酸盐和平均有机碳的 $\delta^{13}C$ 值, 估算沉积地层中有机碳和无机碳酸盐碳的比例, 然后假定化石有机碳风化和沉积碳酸盐风化相互耦合, 则可以通过测量大河流域碳酸盐风化通量推测有机碳风化通量. 但是, 该方法不但受各储库 $\delta^{13}C$ 值限定准确度的影响, 更大程度上受化石有机碳风化和碳酸盐风化解耦的影响. 比如某些地区的化石有机碳具有超高风化活性, 很大程度上受剥蚀速度影响的新鲜岩石供应控制(Zondervan等, 2023), 而碳酸盐风化则更多受水文条件限制. ^{14}C 也可以有效区分河流沉积物中的化石有机碳和新生有机碳(Galy等, 2008), 但是 ^{14}C 测试较为昂贵并且容易受到人类使用的化石用品的污染(Li等, 2021). 因此, 有学者提出利用亲生物的Re元素和Se元素的通量测量有机碳风化通量(Zondervan等, 2023; 张玉红等, 2024). 特别是Re在河流中具有更高的溶解活性, 最近全球有机碳风化通量即基于河流Re通量校正(Zondervan等, 2023). 但是, Re等亲生物元素会受到煤炭燃烧、金属矿产资源利用等人类活动的极大影响, 有机地层Re与有机碳的化学计量比值也存在很大不确定性. 从原理上讲, 大部分亲生物的元素都容易受到化石燃料利用的污染. 因此, 通过现代有机岩石风化剖面地球化学调查, 寻找可以避免人类活动影响的有机碳风化标识可能是

未来研究的重点。在这方面可以考虑碘(I)等不受金属矿产资源利用影响,且在一般有机地层中含量高,而在化石能源中富集程度一般的元素开展工作。同时,利用石墨等化学惰性碳,并结合生物标志化合物和 ^{14}C 示踪也是重要的研究方向(Galy等, 2008)。

(3) 化石有机碳风化的调控机理。风化调控机理决定了化石有机碳风化如何响应和反馈构造、气候、生物等要素。化石有机碳风化与氧化作用有关,并且可能伴随微生物的参与(Hemingway等, 2018)。因此,一般认为在深时地球时期,大气氧气含量较低的情况下,氧气含量是控制有机碳风化的第一要素,有机碳风化与大气 O_2 含量直接组成负反馈机制,限制了大气氧气浓度的升高(Derry, 2014; Daines等, 2017; Planavsky等, 2022)。但是,大气氧气含量与有机碳风化速度之间的转换方程还停留在理论猜想阶段,并没有实测数据支撑。当前并不明确大气 O_2 在多低的情况下成为限制因子,很大程度上影响了深时氧循环和大气氧化进程的理解,我们认为这是值得研究的方向。一般认为在现今高大气氧浓度条件下,氧气不再是化石有机碳风化的限制因子。与硅酸盐风化类似,化石有机碳风化通量很可能既受到本身活性控制,又受到构造、地貌与气候因素的影响(Hilton和West, 2020)。岩性可能是控制化石有机碳活性的首要因素。例如,变质沉积岩地区的化石有机碳经过高温高压改造,通常含有石墨等稳定形态的化石碳(Galy等, 2008),而单一沉积岩地区的化石有机碳相对活性较高,石墨等稳定组分较少,易于风化(Dellinger等, 2023)。构造抬升与物理剥蚀向地表贡献可供风化的化石有机碳,因而抬升-剥蚀速度也会影响总风化通量。同时,平原地区长久的暴露也有利于高山剥蚀的化石有机碳进一步风化(Dellinger等, 2023)。在风化剖面尺度,生物过程,例如维管植物的呼吸作用,可以轻松改变风化带的 O_2 含量。风化带的 O_2 含量还受与基岩特征、构造应力、硅酸盐风化等过程有关的孔隙发育影响,以及与温度等因子有关的生物/微生物呼吸作用影响(Soulet等, 2021)。在百万年构造时间尺度,除极端高剥蚀区以外,大部分地区化石有机碳有足够的反应时间参与地表风化反应,风化通量很可能主要受物理剥蚀速度控制。但在第四纪轨道时间尺度($10^3\sim 10^5\text{a}$),气候、生物活动等因子可能导致风化剖面风化前锋带发生非稳态的迁移,推进速度与长期剥蚀速度解耦,从而响应和反馈第四纪气候变化。因

此,有必要系统调查不同气候、构造、地貌环境下有机碳风化剖面和流域的地球化学,并结合典型区域沉积记录,特别是第四纪冰期旋回有机碳风化的沉积记录,解析控制化石有机碳风化的机理。

(4) 化石有机碳风化与营养元素P释放的耦合。化石有机碳风化的生物地球化学效应主要体现为释放 CO_2 和吸收 O_2 。同时,化石有机碳的风化也释放了与有机碳结合的营养元素P。由于在构造时间尺度有机碳的埋藏受营养元素P的限制(Tyrrell, 1999),沉积地层中化石有机碳与营养元素P的含量存在化学计量关系,有机碳风化释放的营养元素输入到海洋后最终会形成相等比例有机碳的埋藏,导致化石有机碳风化对 CO_2 释放和 O_2 消耗的净效应为零。因此,我们认为化石有机碳风化、P循环以及有机碳埋藏之间的耦合关系是理解全球生物地球化学循环的核心问题之一。这其中的关键科学问题是,在不同时间尺度下,有机岩石风化过程中P的释放是否与化石有机碳风化具有一致性。P主要存在于磷灰石矿物中,其风化反应动力学可能与化石有机碳非常不同。有机碳风化直接向大气释放 CO_2 ,但P释放后更多与铁氧化物等次生矿物相结合,进入海洋之前在风化剖面和流域中存留较长时间。因此,在万年轨道时间尺度,有机碳风化与营养元素P释放可能发生解耦,可能是解释轨道时间尺度大气 CO_2 和碳同位素周期性变化的重要机制。在更长时间尺度,有机地层主要是由海洋和陆地生物长期积累结果,而海洋生物的C/P化学计量比低于陆生生物,对应生成的化石有机碳C/P可能也存在系统区别。因此,古老海相有机体地层释放的P营养元素通过与陆生生物结合,可能会固定更多的 CO_2 ,导致化石有机碳风化整体上表现为 CO_2 汇而非 CO_2 源。因此,化石有机碳风化可能导致了新生代气候变冷,也可能对显生宙陆生生物登陆后大气的 O_2 升高有所贡献。因此,需要开展风化剖面和流域尺度化石有机碳与P风化释放效率的对比研究,同时研究P的赋存形态与搬运过程,解析不同时间尺度下有机碳风化与营养元素P释放的耦合和解耦过程。

(5) 关键地质时期化石有机碳风化的重建与模拟。化石有机碳风化的生物地球化学效应可能是解析深时地球一系列关键环境演化的突破口。例如第四纪冰期循环问题和碳循环40万年周期问题、新生代构造隆升驱动气候变化问题、新元古代-显生宙大气氧化过程

问题等。但是, 目前还缺乏能有效反映全球化石有机碳风化历史的指标, 从而解析化石有机碳风化在关键地球环境演化过程中的作用。化石有机碳一般具有较高的Re/Os比值和Re、Os含量, 导致有机地层一般具有较高的 $^{188}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ 比值。因此, 海水Os同位素记录被认为是全球化石有机碳风化最敏感的指标。该指标初步显示了新生代以来化石有机碳风化的增加(Li和Elderfield, 2013)和冰期-间冰期尺度的波动(Kuwahara等, 2021)。但是, Os同位素指标具有一定的多解性, 同时受热液活动、硅酸盐风化影响。冰期-间冰期尺度海洋Os同位素重建也仅限于最后几次旋回, 难以与四十万年周期碳同位素记录对比(Wang等, 2004)。新生代重建也依赖于绝对定年较差的铁锰结壳。显生宙及其更古老时期海水Os同位素记录更是依赖于零星页岩的Os同位素研究。因此, 有必要寻找更多的反映不同时间尺度区域和全球化石有机碳风化的地球化学指标, 重建元古宙大陆暴露以来不同时间尺度海水Os同位素记录, 并与其他同位素记录对比, 建立地球化学循环模型, 降低多解性, 解析化石有机碳风化与关键地质时期地表环境变化之间的关联。

参考文献

- 张玉红, 汪进, 曲远馨, 朱超, 金章东. 2024. 风化过程中铷和铯的活性及其对化石有机碳风化的指示. *中国科学: 地球科学*, 54: 760–770
- Daines S J, Mills B J W, Lenton T M. 2017. Atmospheric oxygen regulation at low Proterozoic levels by incomplete oxidative weathering of sedimentary organic carbon. *Nat Commun*, 8: 14379
- Dellinger M, Hilton R G, Baronas J J, Torres M A, Burt E I, Clark K E, Galy V, Ccahuana Quispe A J, West A J. 2023. High rates of rock organic carbon oxidation sustained as Andean sediment transits the Amazon foreland-floodplain. *Proc Natl Acad Sci USA*, 120: e2306343120
- Derry L A. 2014. 12.9—Organic carbon cycling and the lithosphere. In: Holland H D, Turekian K K, eds. *Treatise on Geochemistry*, 2nd Ed. Oxford: Elsevier. 239–249
- Eusterhues K, Rumpel C, Kögel-Knabner I. 2005. Stabilization of soil organic matter isolated via oxidative degradation. *Org Geochem*, 36: 1567–1575
- Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, Allègre C J. 1999. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem Geol*, 159: 3–30
- Galy V, Beyssac O, France-Lanord C, Eglinton T. 2008. Recycling of graphite during himalayan erosion: A geological stabilization of carbon in the crust. *Science*, 322: 943–945
- Gu X, Heaney P J, Reis F D A A, Brantley S L. 2020. Deep abiotic weathering of pyrite. *Science*, 370: eabb8092
- Helfrich M, Flessa H, Mikutta R, Dreves A, Ludwig B. 2007. Comparison of chemical fractionation methods for isolating stable soil organic carbon pools. *Eur J Soil Sci*, 58: 1316–1329
- Hemingway J D, Hilton R G, Hovius N, Eglinton T I, Haghypour N, Wacker L, Chen M C, Galy V V. 2018. Microbial oxidation of lithospheric organic carbon in rapidly eroding tropical mountain soils. *Science*, 360: 209–212
- Hemingway J D, Rothman D H, Grant K E, Rosengard S Z, Eglinton T I, Derry L A, Galy V V. 2019. Mineral protection regulates long-term global preservation of natural organic carbon. *Nature*, 570: 228–231
- Hilton R G, West A J. 2020. Mountains, erosion and the carbon cycle. *Nat Rev Earth Environ*, 1: 284–299
- Horan K, Hilton R G, Selby D, Ottley C J, Gröcke D R, Hicks M, Burton K W. 2017. Mountain glaciation drives rapid oxidation of rock-bound organic carbon. *Sci Adv*, 3: e1701107
- Kuwahara Y, Yasukawa K, Fujinaga K, Nozaki T, Ohta J, Sato H, Kimura J I, Nakamura K, Yokoyama Y, Kato Y. 2021. Rapid coupling between solid earth and ice volume during the Quaternary. *Sci Rep*, 11: 5695
- Li G, Elderfield H. 2013. Evolution of carbon cycle over the past 100 million years. *Geochim Cosmochim Acta*, 103: 11–25
- Li G K, Fischer W W, Lamb M P, West A J, Zhang T, Galy V, Wang X T, Li S, Qiu H, Li G, Zhao L, Chen J, Ji J. 2021. Coal fly ash is a major carbon flux in the Chang Jiang (Yangtze River) basin. *Proc Natl Acad Sci USA*, 118: e1921544118
- Planavsky N J, Fakhraee M, Bolton E W, Reinhard C T, Isson T T, Zhang S, Mills B J W. 2022. On carbon burial and net primary production through Earth's history. *Am J Sci*, 322: 413–460
- Soulet G, Hilton R G, Garnett M H, Roylands T, Klotz S, Croissant T, Dellinger M, Le Bouteiller C. 2021. Temperature control on CO_2 emissions from the weathering of sedimentary rocks. *Nat Geosci*, 14: 665–671
- Stolper D A, Bender M L, Dreyfus G B, Yan Y, Higgins J A. 2016. A Pleistocene ice core record of atmospheric O_2 concentrations. *Science*, 353: 1427–1430
- Sundquist E T, Ackerman K V. 2014. 10.9—The geologic history of the carbon cycle. In: Holland H D, Turekian K K, eds. *Treatise on Geochemistry*, 2nd Ed. Oxford: Elsevier. 361–398
- Torres M A, Moosdorf N, Hartmann J, Adkins J F, West A J. 2017. Glacial weathering, sulfide oxidation, and global carbon cycle

- feedbacks. *Proc Natl Acad Sci USA*, 114: 8716–8721
- Torres M A, West A J, Li G. 2014. Sulphide oxidation and carbonate dissolution as a source of CO₂ over geological timescales. *Nature*, 507: 346–349
- Tyrrell T. 1999. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. *Nature*, 400: 525–531
- Wang P, Tian J, Cheng X, Liu C, Xu J. 2004. Major Pleistocene stages in a carbon perspective: The South China Sea record and its global comparison. *Paleoceanography*, 19: PA4005
- Zondervan J R, Hilton R G, Dellinger M, Clubb F J, Roylands T, Ogrič M. 2023. Rock organic carbon oxidation CO₂ release offsets silicate weathering sink. *Nature*, 623: 329–333

(责任编辑: 谢树成)