

# 稳定性同位素分馏理论及土壤学应用

谢祖彬

土壤与农业可持续发展国家重点实验室  
(中国科学院南京土壤研究所)

# Kinetic isotope effects

产生同位素动力学效应的因素主要有：速度和键强速度。经典动力学理论：在一定温度条件下，所有理想气体的平均动能(average kinetic energy (KE))是相同的。例如分子 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 与分子 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ 在一定温度下，其平均动能： $\text{KE} (^{12}\text{C}^{16}\text{O}) = \text{KE} (^{12}\text{C}^{18}\text{O})$

$$\text{又 } \text{KE} = \frac{1}{2} m v^2$$

$$1/2(28)(v_{28})^2 = 1/2(30)(v_{30})^2$$

$$\text{即 } v_{28} = \sqrt{30/28} v_{30} = 1.035 v_{30}$$

## Kinetic isotope effects (续)

键强理论：含重同位素分子比含轻同位素分子更稳定，离解能和活化能高。

根据反应速度的碰撞理论：

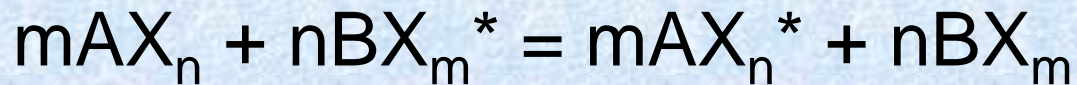
$$V = Pfz_0[a][b]$$

式中 $P$ ,  $f$ ,  $z_0$ 分别为取向因子（能使反应发生的活化分子间碰撞占活化分子间总碰撞次数的比例），活化分子分数（活化分子占总分子数的比例）和反应物均为单位浓度时的碰撞频率， $[a]$ ,  $[b]$ 分别为反应物A, B的摩尔浓度（活度）。

根据麦克斯韦—玻尔兹曼定律，活化分子分数：

$$f = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

# Thermodynamic isotopic effect



$$K = \frac{[AX_n^*]^m [BX_m]^n}{[AX_n]^m [BX_m^*]^n} = \left(\frac{AX_n^*}{AX_n}\right)^m / \left(\frac{[BX_m]}{[BX_m^*]}\right)^n$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$$

当交换反应达到平衡时,  $\Delta G = 0$ ,  $\Delta G^0 = -RT \ln K$



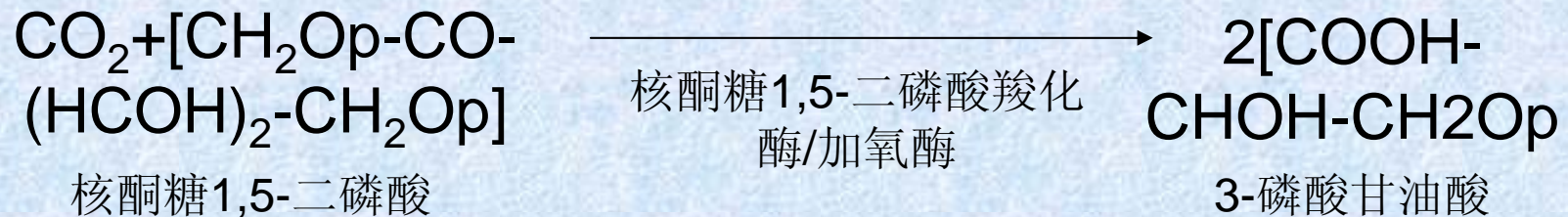
$\Delta G^0$ 为“-”,  $\ln K < 0$ , 则  $\Delta G < 0$ , 反应向右进行;

$\Delta G^0$ 为“-”,  $0 < RT \ln K < |\Delta G^0|$ , 则  $\Delta G < 0$ , 反应向右进行;

$\Delta G^0$ 为“-”,  $|\Delta G^0| < RT \ln K$ , 则  $\Delta G > 0$ , 反应向左进行。

# Biological isotopic effect-Calvin cycle (C3)

植物同化CO<sub>2</sub>包含两个过程：CO<sub>2</sub>通过细胞壁进入细胞质、将CO<sub>2</sub>-C经酶转化为有机化合物碳。



Material	δ 13C(‰)	
	Ex1	Ex 2
Ribulose 1,5-diphosphate	-13.7	-13.7
CO <sub>2</sub> source	-5.4	-0.2
Triphosphoglyceric acid	-15.2	-13.9
CO <sub>2</sub> incorporated	-22.8	-14.9

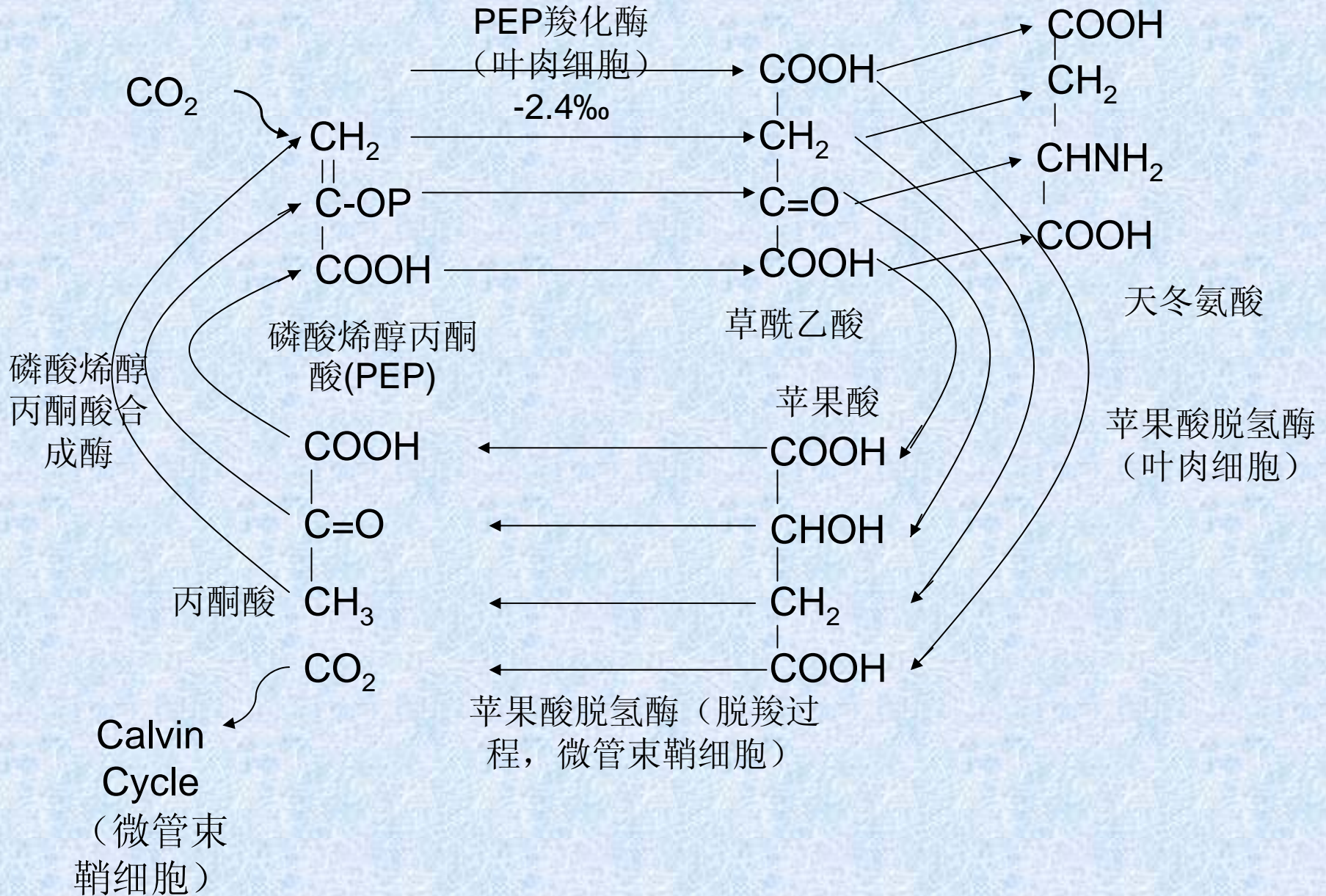
CO<sub>2</sub>由大气进入细胞质<sup>13</sup>C贫化分馏7‰，其他在酶羧化反应过程中贫化分馏。

# Biological isotopic effect-Hatch Slack Cycle (C4)

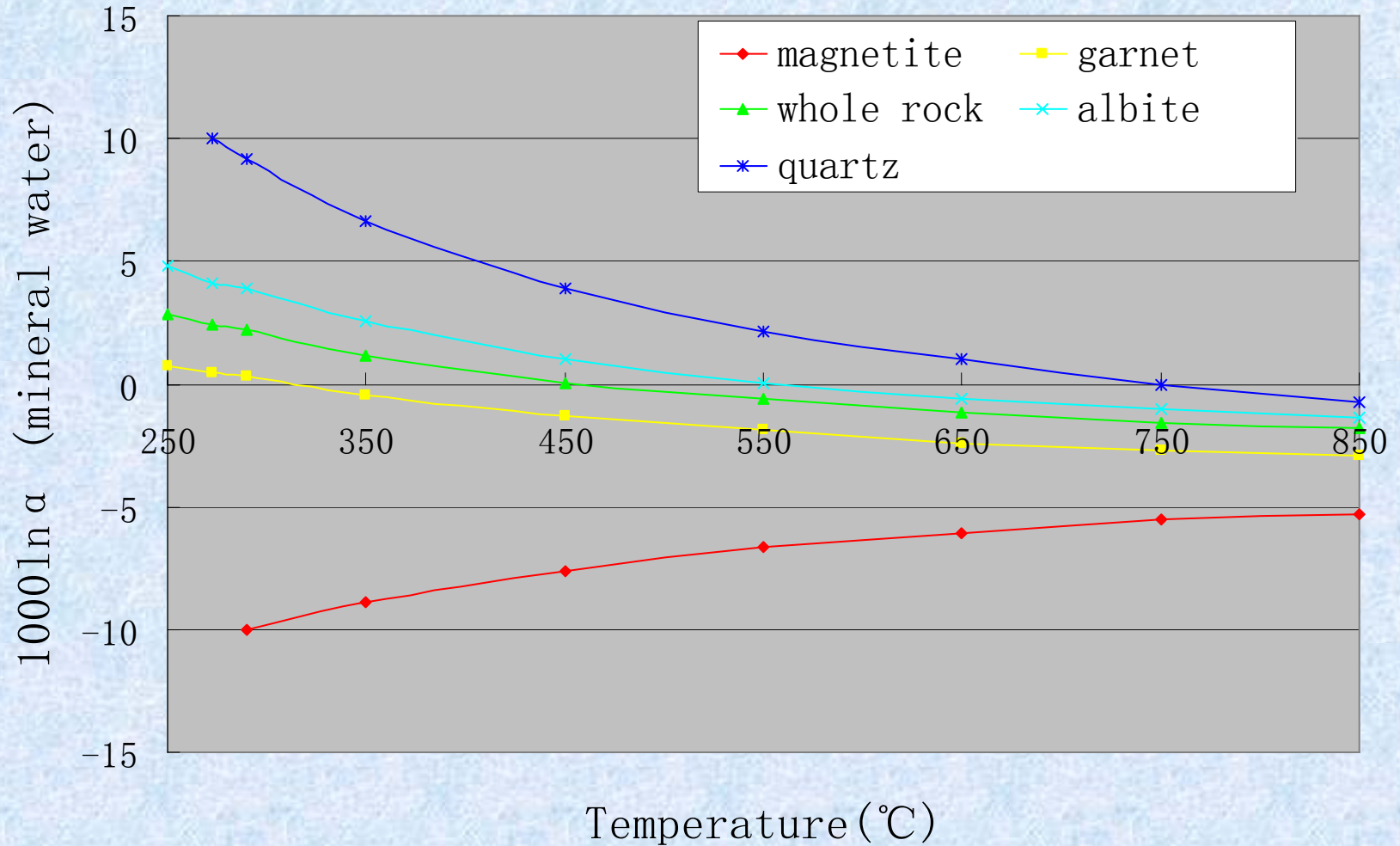
离体PEP(磷酸烯醇丙酮酸)酶羧化过程中碳同位素的分馏效应

分离PEP酶植物	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$			
	$\text{HCO}_3^-$	PEP	malate	$\Delta C_{\text{fix}}-\text{HCO}_3^-$
玉米	-31.25	-19.7	-22.31	-0.51
	-31.10	-19.2	-22.31	-3.55
	-5.7	-18.7	-16.6	-4.6
	-5.7	-18.7	-15.8	-1.8
高粱	-29.1	-21.2	-23.9	-2.9
	-29.1	-19.1	-22.2	-2.5
平均				-2.6

# Biological isotopic effect-Hatch Slack Cycle (C4)



# Temperature and coexisting phases



$$1000 \ln \alpha \approx \delta \text{ Oa} - \delta \text{ Ob}$$

$$f \rightarrow 1/T^2$$

# 稳定性同位素分馏基本规律

## Isotope composition of international reference standards (Fry, 2006)

	H/L	value	%H	%L
Standard mean ocean water (SNOW)	$^2\text{H}/^1\text{H}$	0.00015576	0.015574	99.984426
	$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	0.0003799	0.03790	99.76206
	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	0.0020052	0.20004	99.76206
(Vienna)PeeDee Belemnite (VPDB)	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	0.011180	1.1056	98.8944
	$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	0.0003859	0.0385	99.7553
	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	0.0020672	0.2062	99.7553
Air(AIR)	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	0.0036765	0.36630	99.63370
(Vienna) Canyon Diablo Troilite (VCDT)	$^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$	0.0078772	0.74865	95.03957
	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	0.0441626	4.19719	95.03957
	$^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$	0.0001533	0.01459	95.03957

# Atmosphere over Continents

$0.01 \times 10^{15} \text{m}^3$ ,  
 $\delta^{18}\text{O} = -20 \pm 10\text{‰}$

Episodic, longterm transfer

Precipitation  
 $107 \times 10^{12} \text{m}^3/\text{yr}$

Ice caps and glaciers  
 $25.6 \times 10^{15} \text{m}^3$ ,  
 $\delta^{18}\text{O} = -30 \pm 15\text{‰}$

Episodic, longterm transfer

Vapor transport  
 $36 \times 10^{12} \text{m}^3/\text{yr}$

Evaporation  
 $71 \times 10^{12} \text{m}^3/\text{yr}$

# Atmosphere over Oceans

$0.05 \times 10^{15} \text{m}^3$ ,  
 $\delta^{18}\text{O} = -12 \pm 10\text{‰}$

Precipitation  
 $398 \times 10^{12} \text{m}^3/\text{yr}$

Evaporation  
 $434 \times 10^{12} \text{m}^3/\text{yr}$

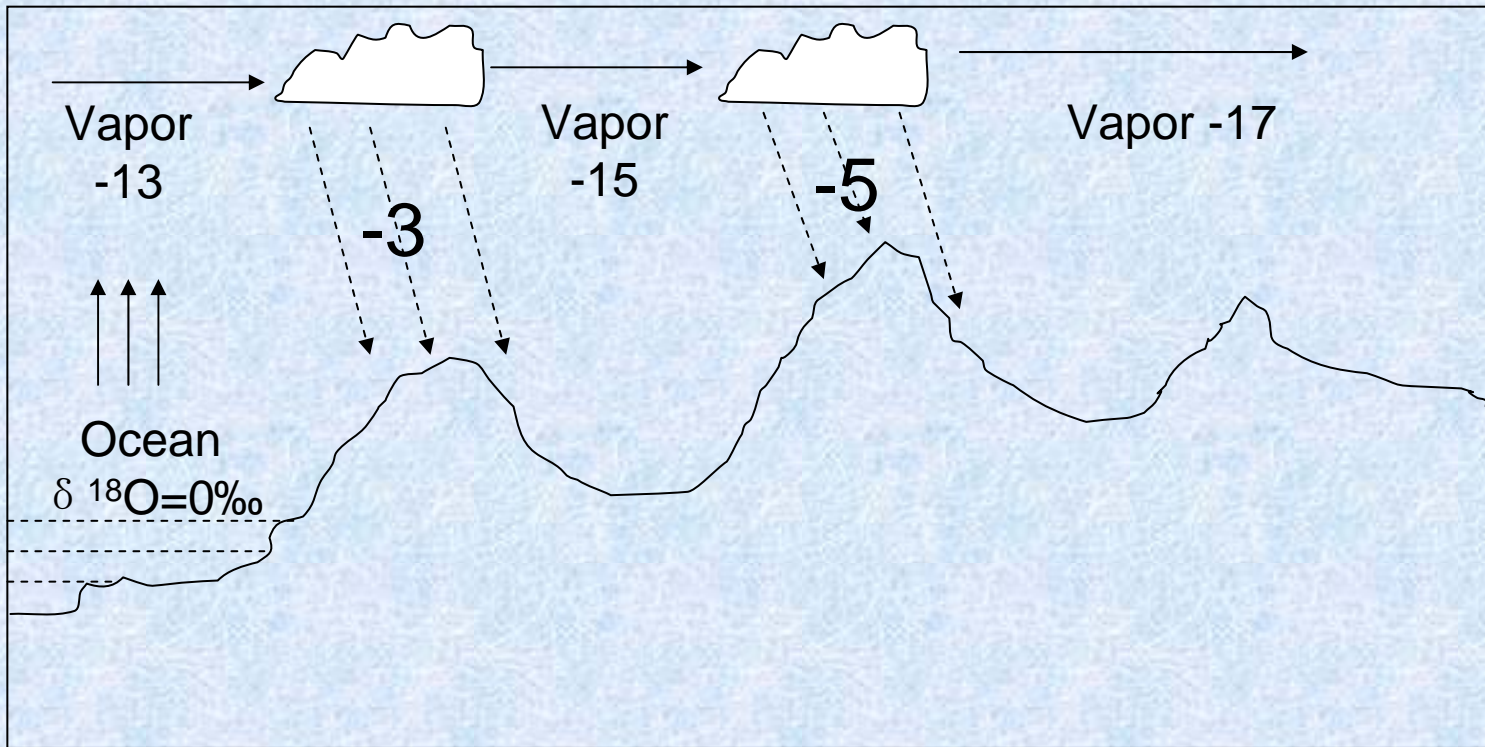
陆地 (不包括冰层)  
 $9 \times 10^{15} \text{m}^3$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -8 \pm 7\text{‰}$

runoff

$36 \times 10^{12} \text{m}^3/\text{yr}$

Oceans  
 $1350 \times 10^{15} \text{m}^3$   
 $\delta^{18}\text{O} = 0.0 \text{‰}$

陆地—海洋—大气水循环及 $^{18}\text{O}$ 同位素分布

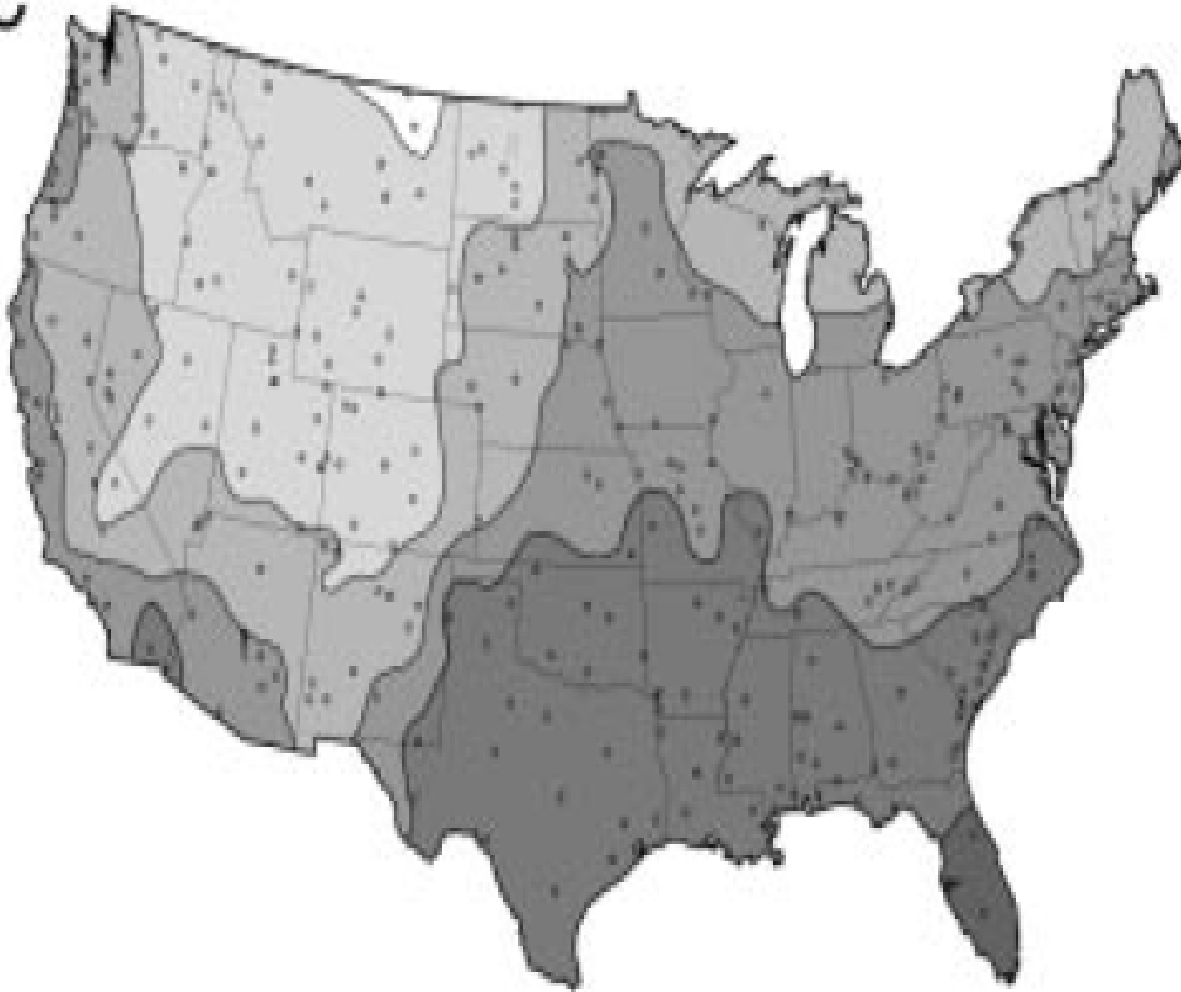


离海洋距离越远，大气水  $\delta^{18}\text{O}$  越小

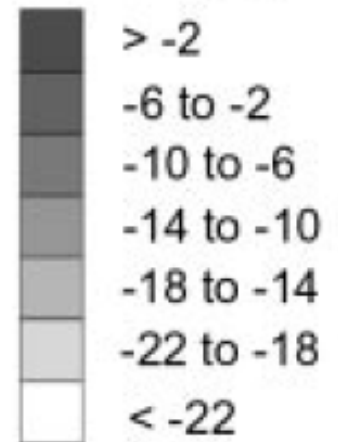
大气C, N没有这样的规律，城市上空大气 $^{13}\text{C}$ 含量可能比乡村低。

[Sharp, 2007]

C



$\delta^{18}\text{O}$  (‰)



美国河流水  $\delta^{18}\text{O}$  分布

Kendall and Coplen, 2001

章新平等, 2004

乌鲁木齐  
-10.76

西宁-6.83

包头-7.82

西安-7.41

银川-6.62

太原-8.5

天津-7.66

石家庄-8.05

烟台-7.24

郑州-7.04

南京-8.41

武汉-6.67

拉萨-15.24

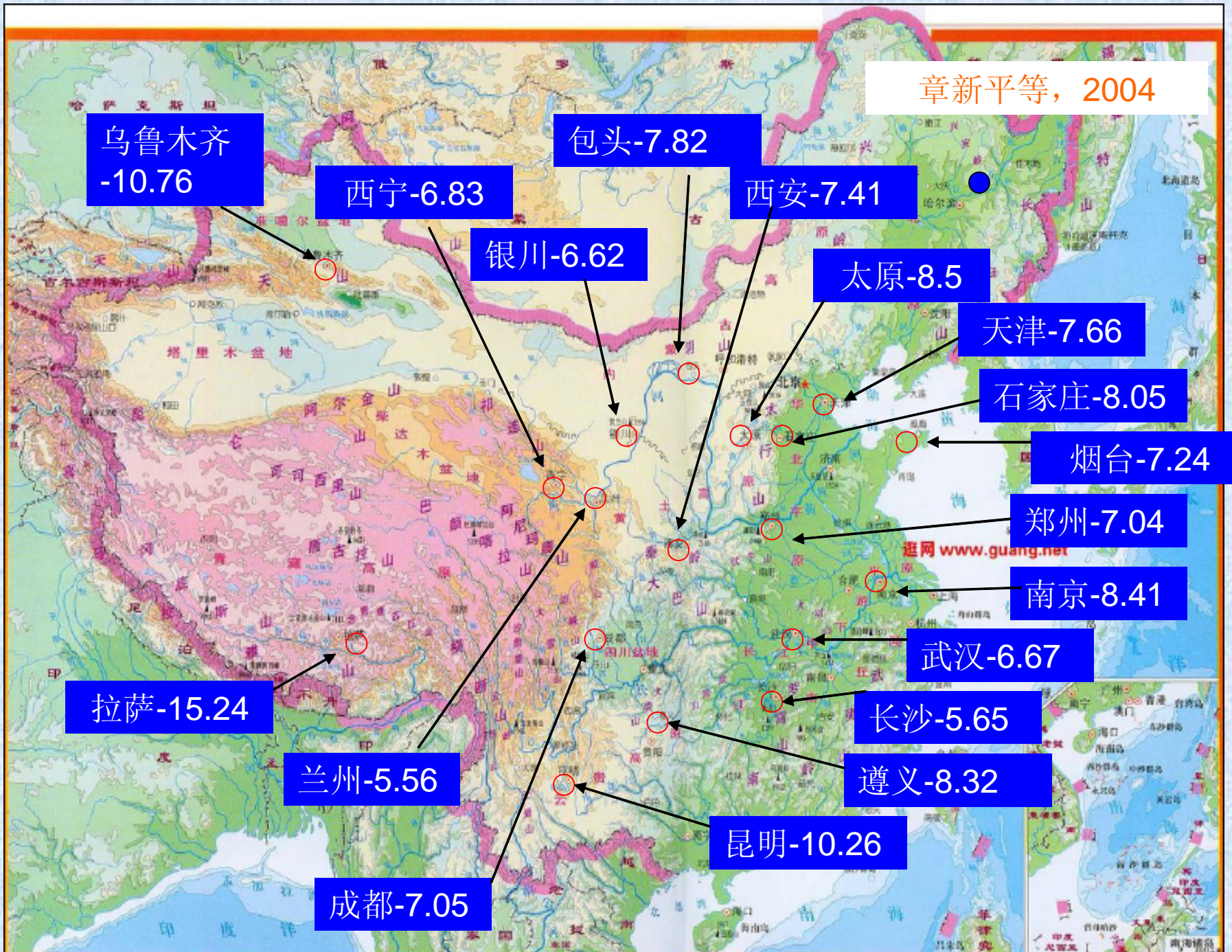
兰州-5.56

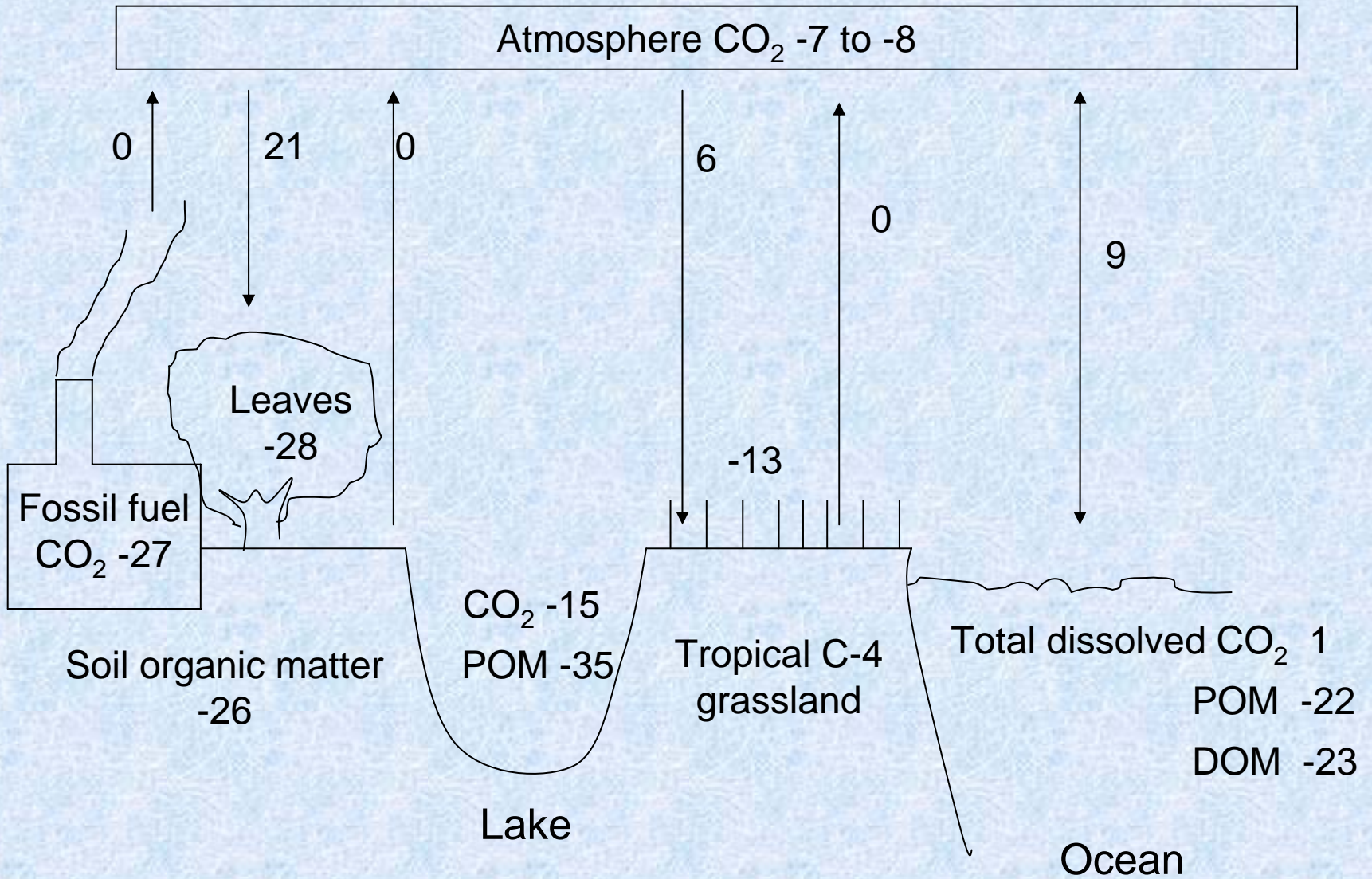
长沙-5.65

遵义-8.32

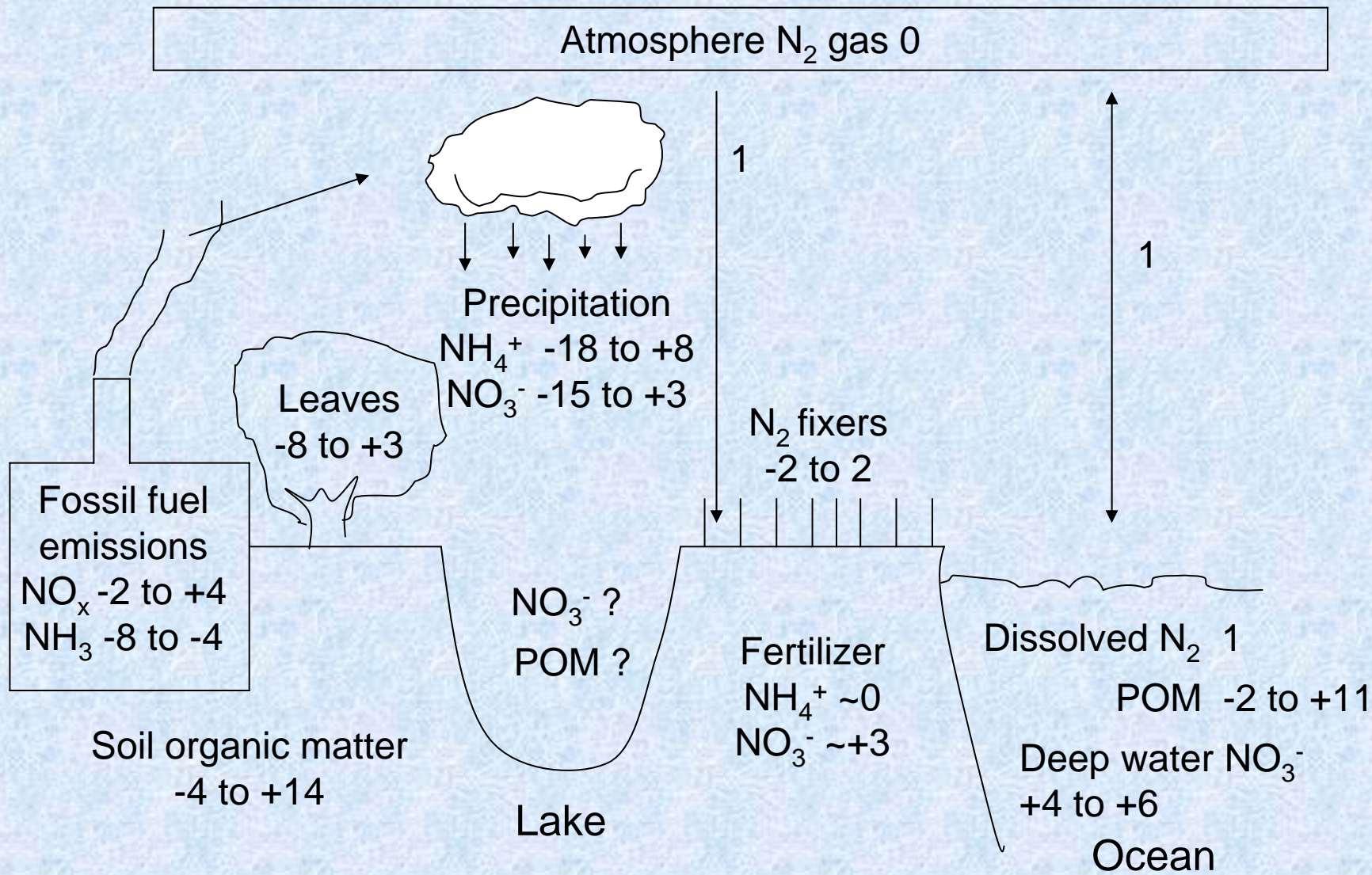
昆明-10.26

成都-7.05

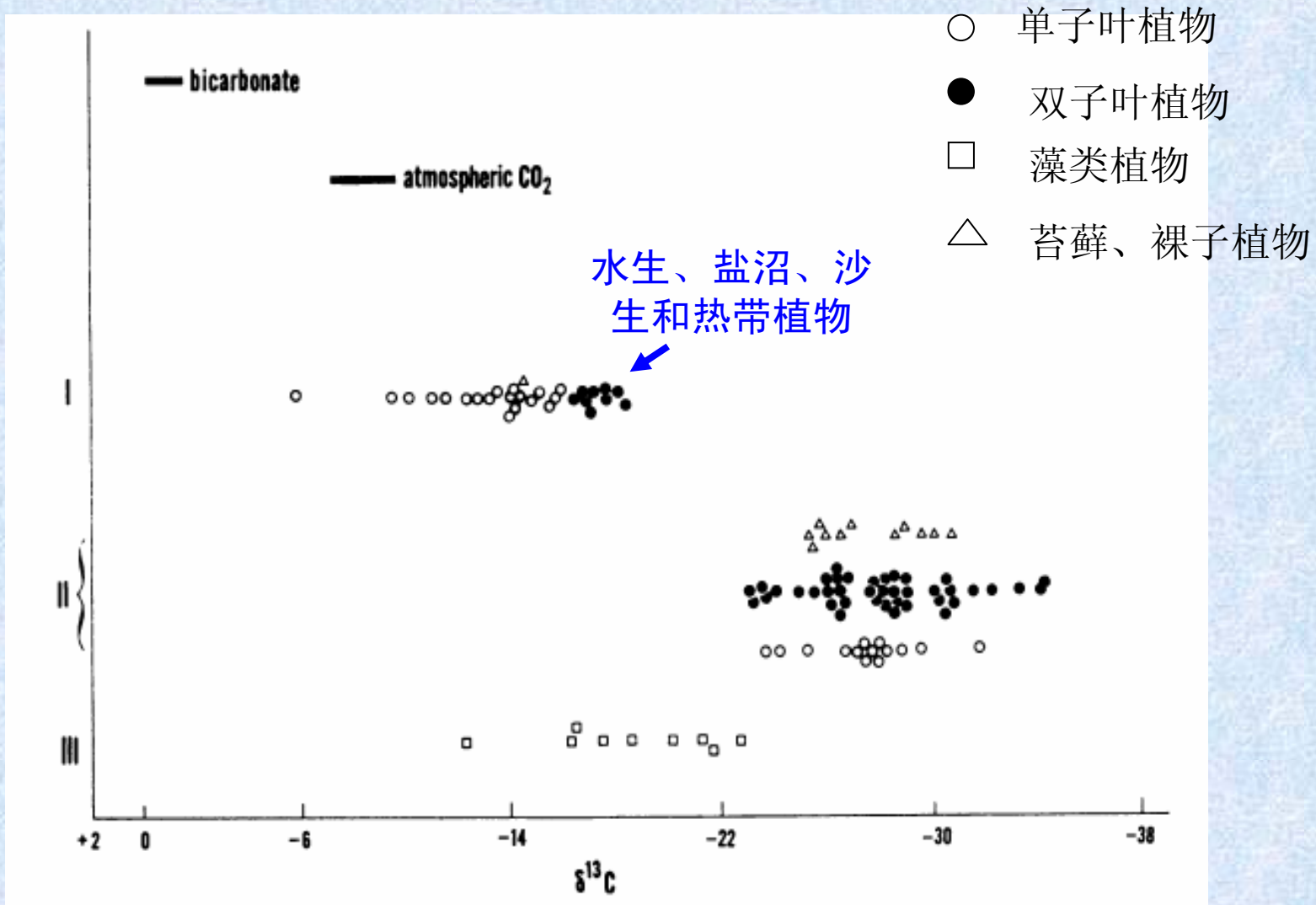




$\delta^{13}\text{C}$  distribution in ecosystem



$\delta^{15}\text{N}$  distribution in ecosystem



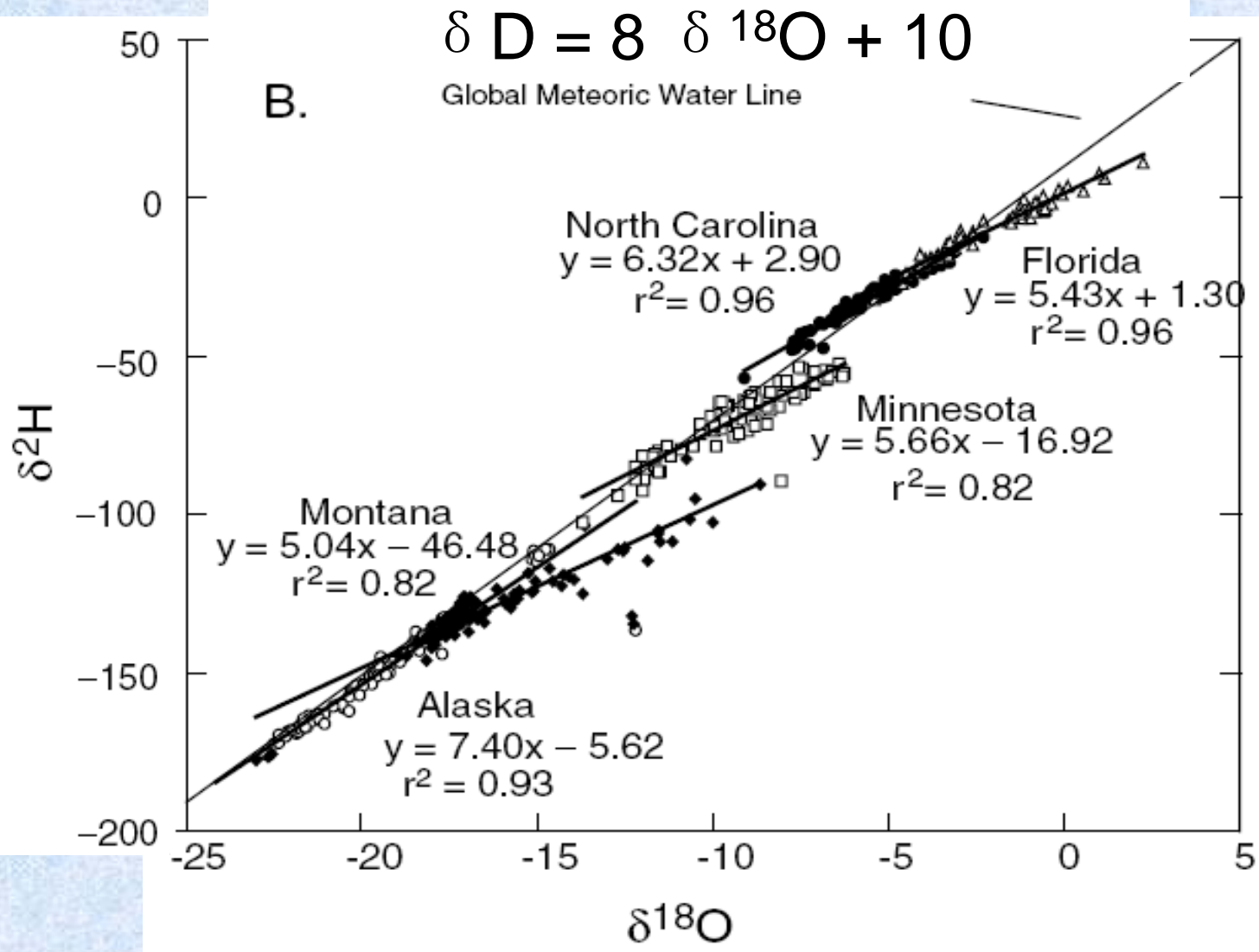
$\delta^{13}\text{C}$  values of plant groups

植被年龄对 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 没有显著影响(Wickman, 1952)

相对于自养呼吸植物环境中 $^{13}\text{C}$ 含量，自养呼吸植被 $^{13}\text{C}$ 含量低于环境中 $^{13}\text{C}$ 含量。异养生物体内 $^{13}\text{C}$ 含量与它们的有机碳源 $^{13}\text{C}$ 含量相似 (Galimov et al, 1985)。

淡水生物 $^{13}\text{C}$ 含量( $\delta^{13}\text{C}$  -20 to -30‰)小于海洋生物( $\delta^{13}\text{C}$  -17 to -22‰)，主要是淡水中 $\text{CO}_2$ 有很多来自陆地生物残体，造成淡水中 $^{13}\text{C}$ 含量小于海洋。

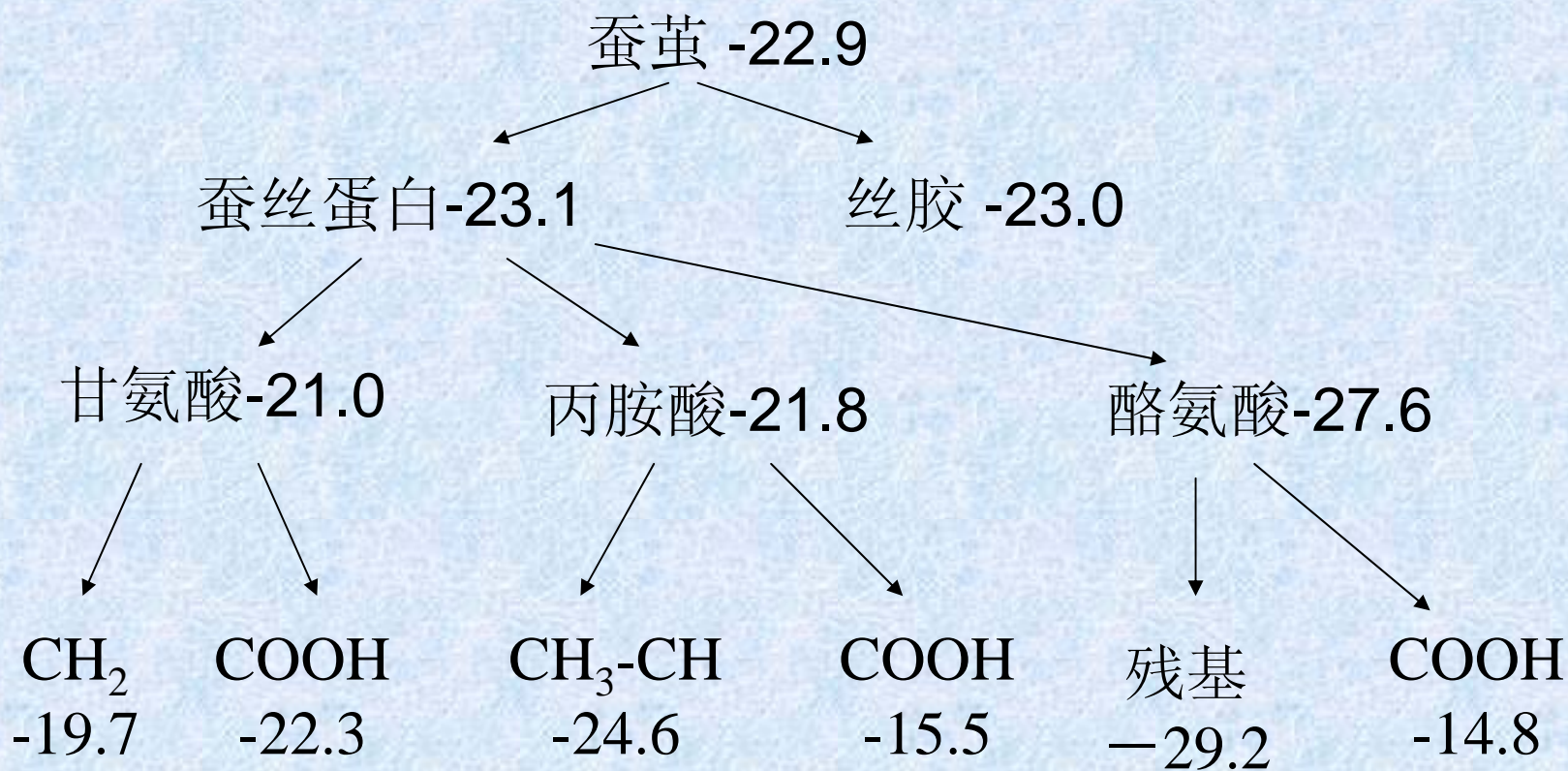
温度越低，生物体内 $^{13}\text{C}$ 含量越低。高纬度寒冷地区生物体 $^{13}\text{C}$ 含量小于低纬度炎热地区。



河、湖、雨、雪中  $\delta D$  与  $\delta^{18}O$  关系

# Isotopic composition of the carbon of lipids, total amino acid fractions and carbon of organism as a whole

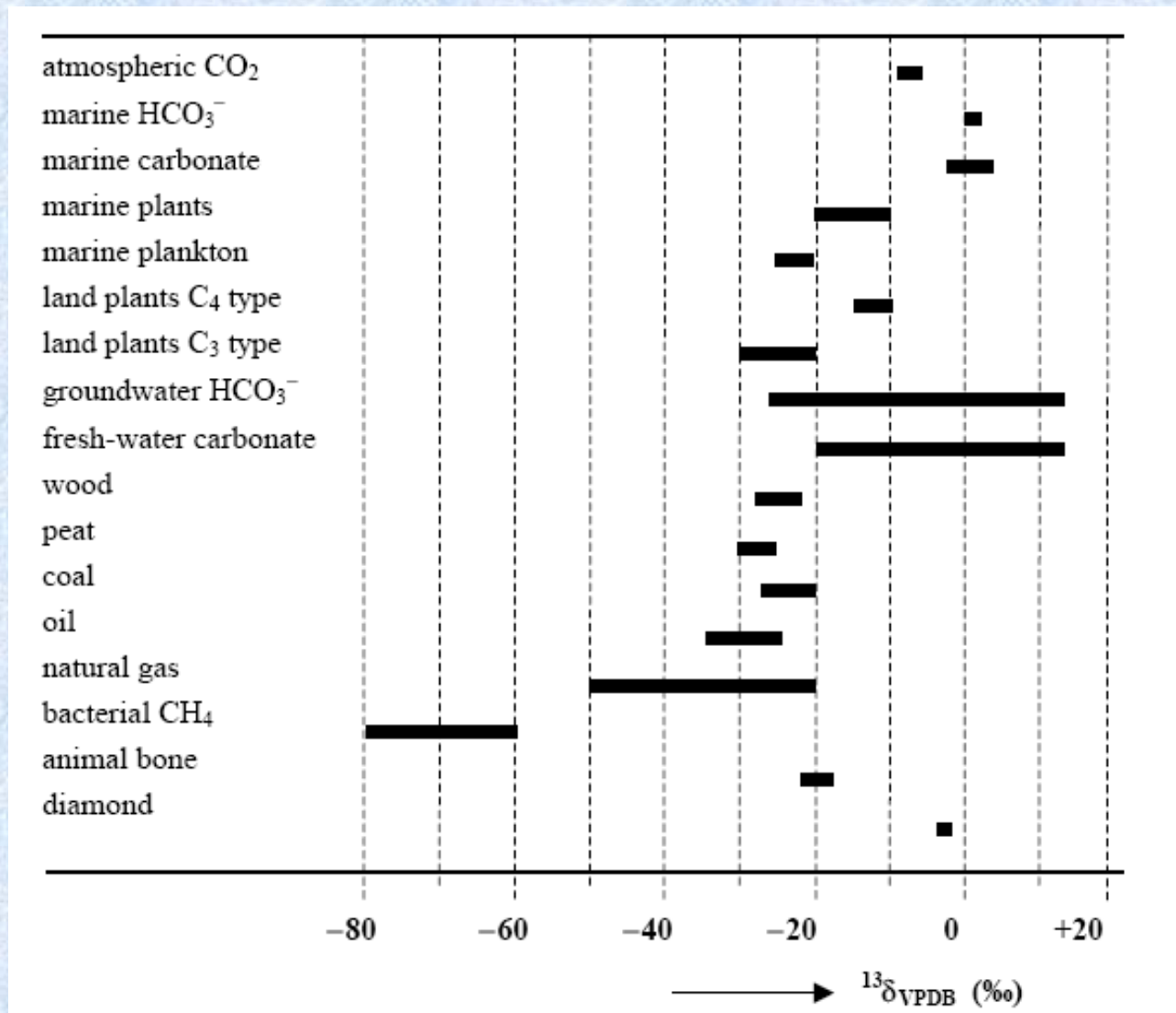
	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$			
organism	Organism as a whole	lipids	Amino acids	Residue after extraction of lipids
海带	-18.4	-25.1	--	-17.0
黄花羽扇豆	-27.6	-33.0	-26.0	-26.5
南极磷虾	-25.2	-28.7	-24.0	-24.3
鱼腥藻	-27.5	-32.2	-26.4	-26.8



蚕茧蛋白<sup>13</sup>C分馏效应

# 浮游生物体内碳水化合物<sup>13</sup>C同位素含量(δ<sup>13</sup>C‰)

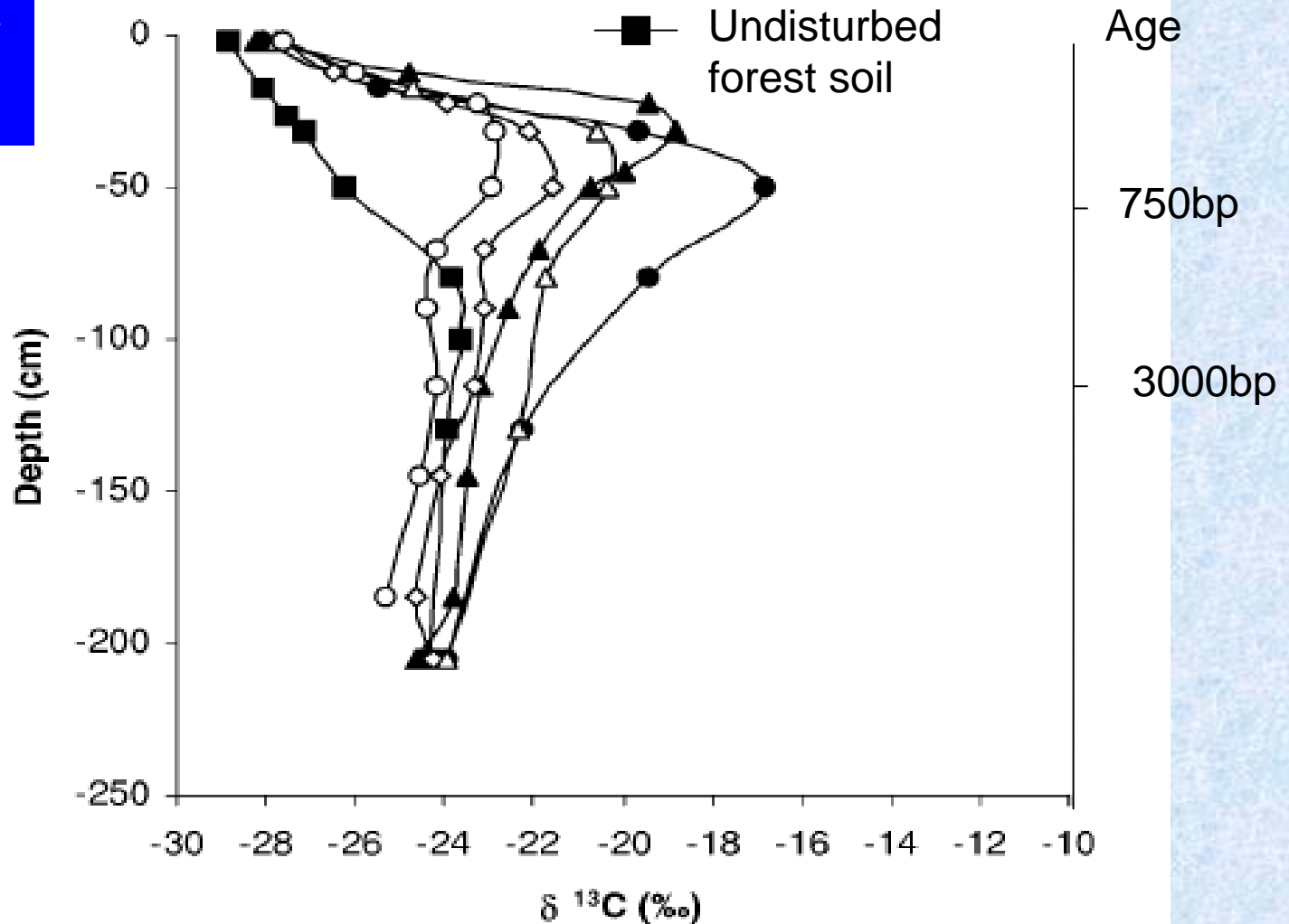
Sample numbers	Total C	果胶	半纤维素	纤维素	总糖	木质素
1	-21.2	-16.3	-16.7	-20.4	-19.0	-23.8
2	-19.8	-37.4	-17.3	-20.2	-19.6	-25.2
9	-20.2	-17.0	-18.2	-21.6	-18.1	ND
12	-19.9	-16.4	-18.3	-21.5	-18.4	-21.8
14	-20.2	-15.5	-19.7	-23.2	---	-20.2
16	-20.4	-17.2	-21.0	-23.6	-19.2	-22.6
18	-20.1	-17.1	-19.6	-26.7	-21.2	-25.3



General view of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  variations in natural compounds

# 稳定性同位素应用

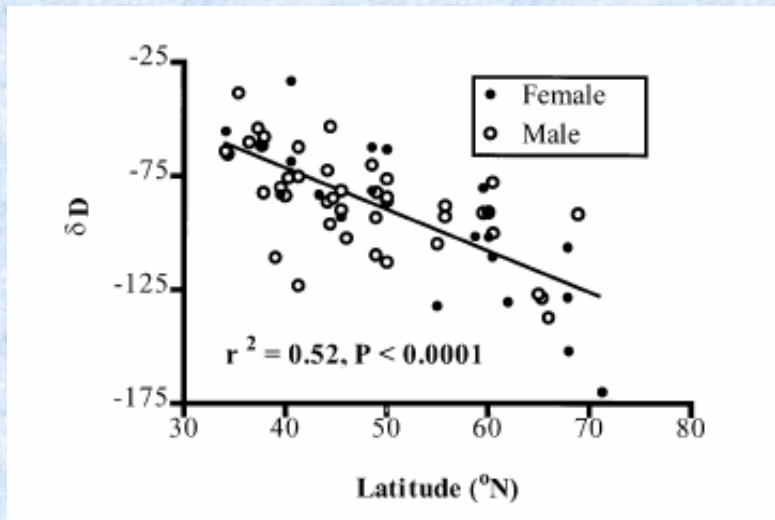
# Community shift



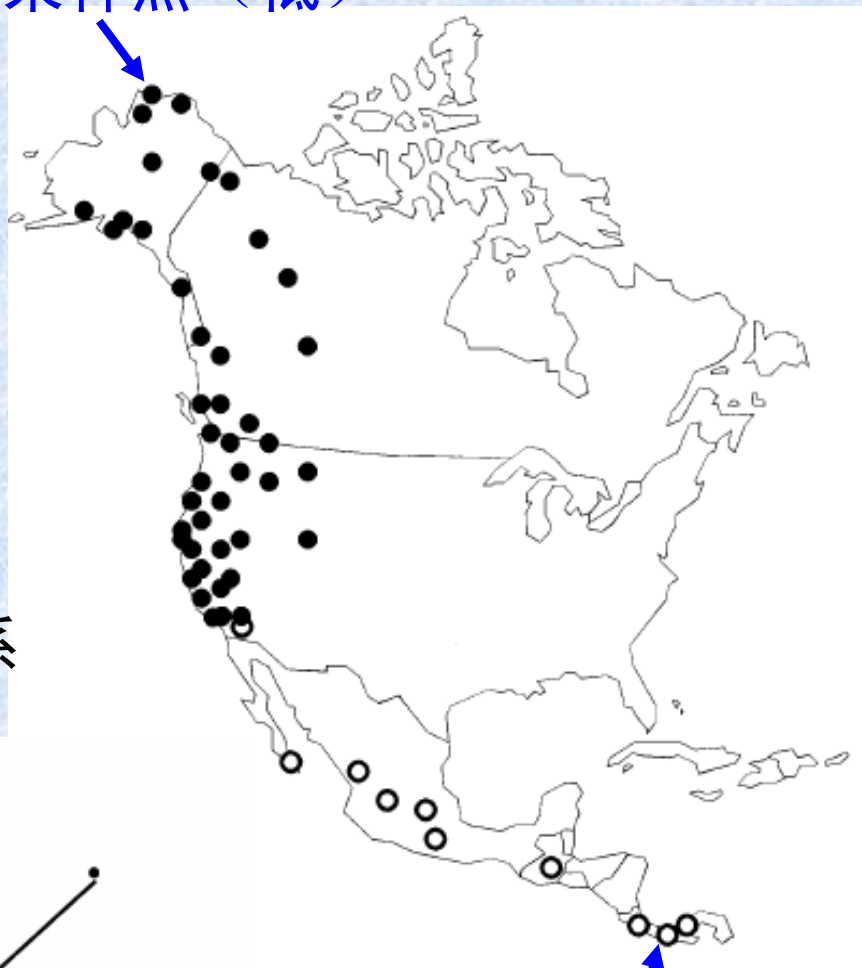
$\delta^{13}\text{C}$  dynamics after shift between forest and savannah in Africa [Delegue, 2001]

# Bird migration

春夏采样点 (低)

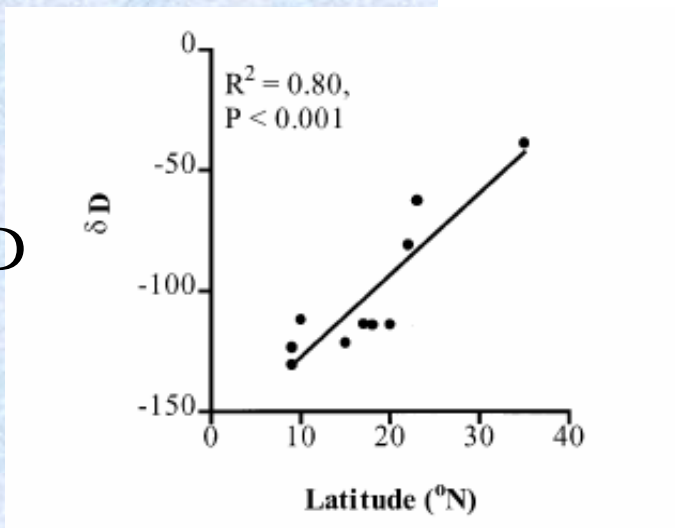


繁育地羽毛  $\delta D$  与纬度关系



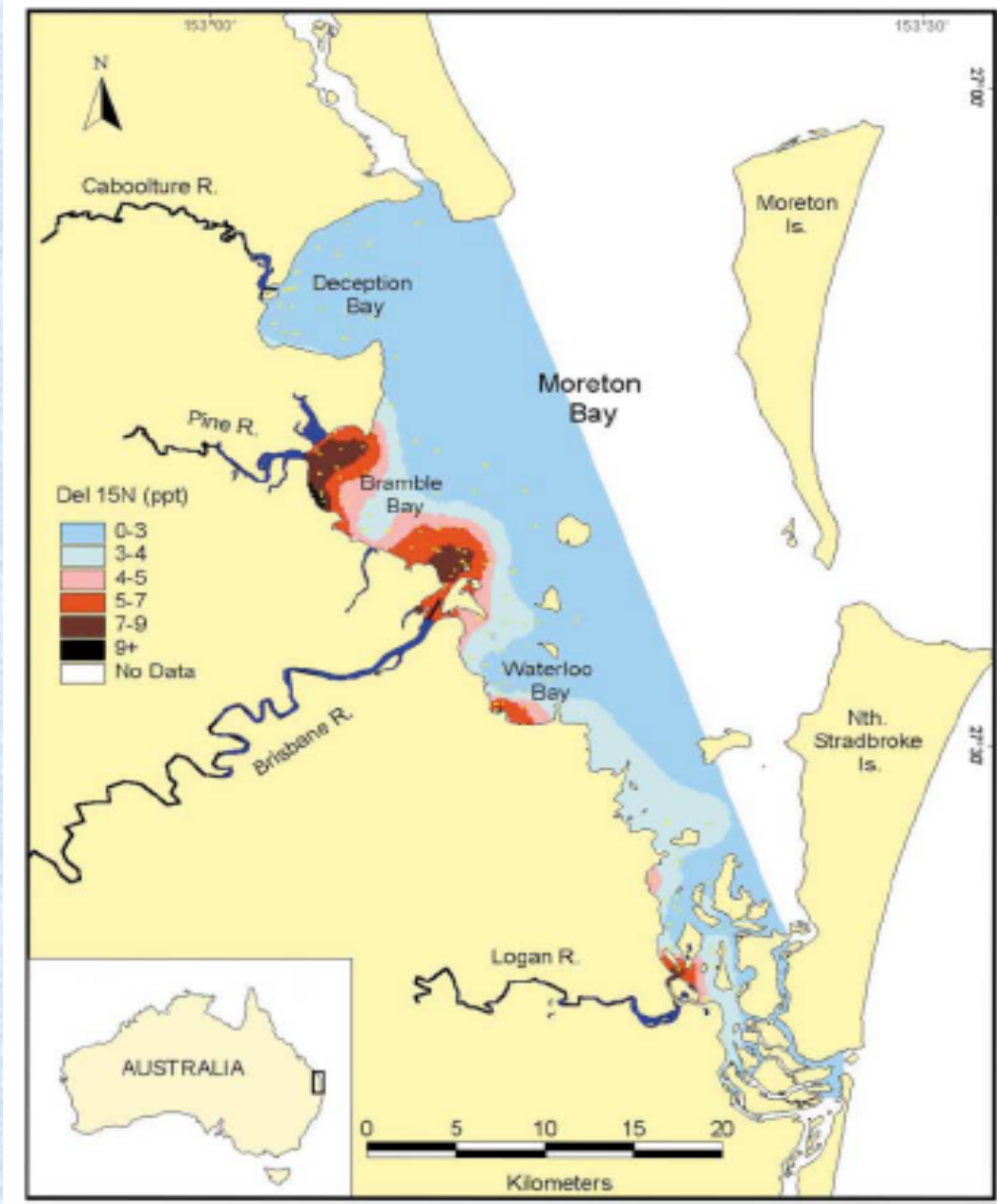
秋冬采样点 (高)

越冬地羽毛  $\delta D$  与纬度关系

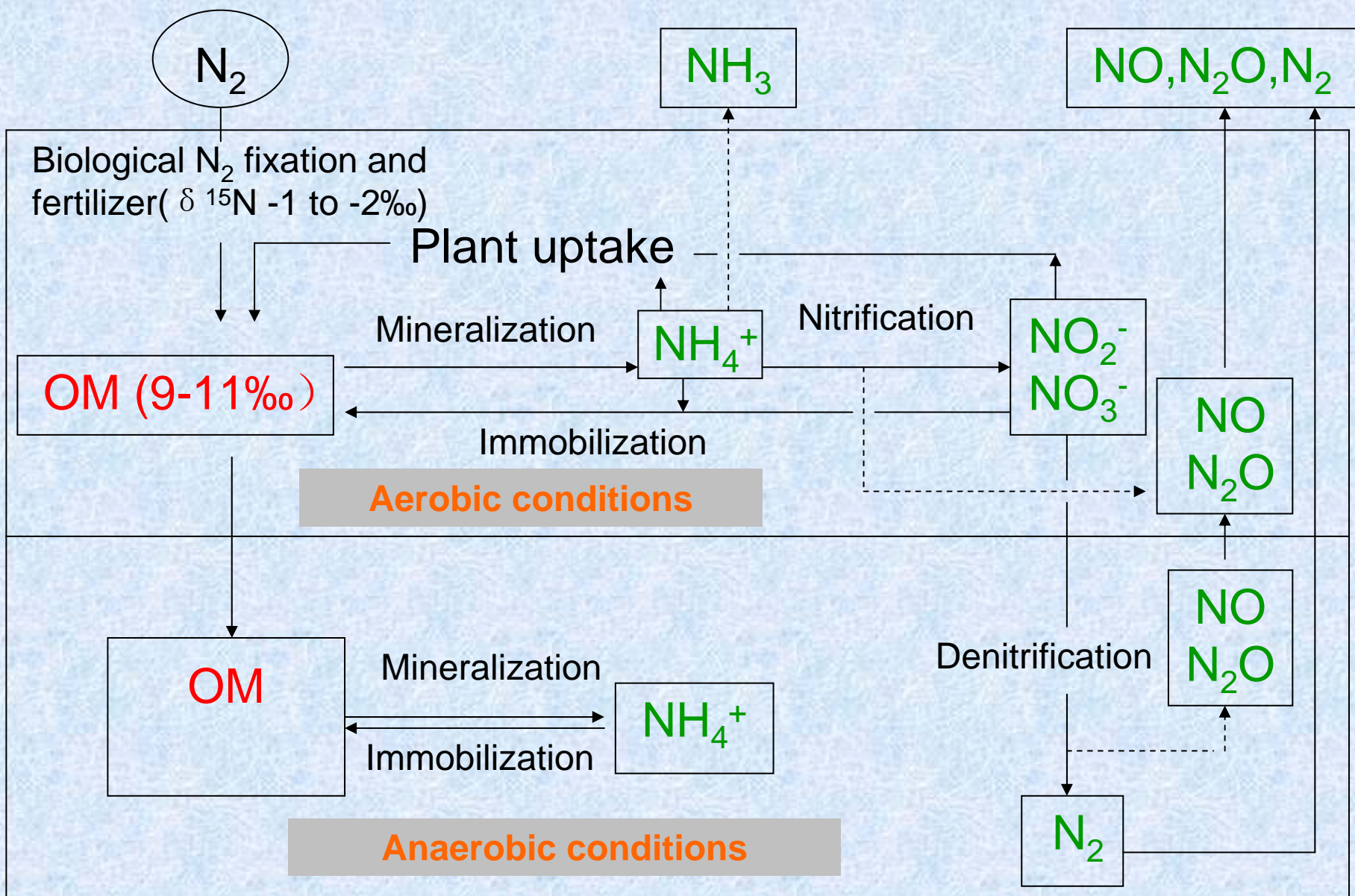


Kelly et al., 2001

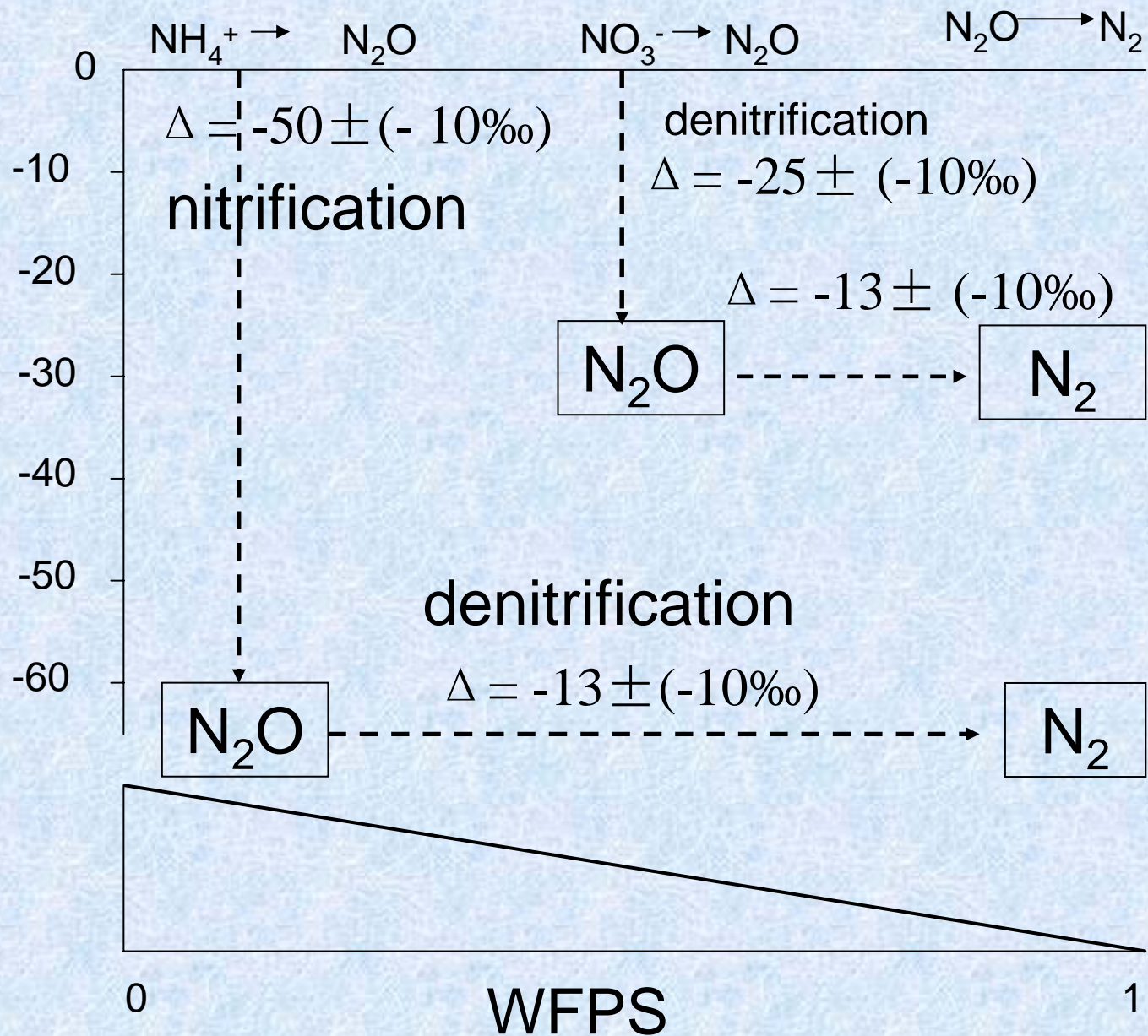
## Pollutant track



Spatial  
distribution of  
deployed  
macroalga  
 $\delta^{15}\text{N}$  values  
in September,  
1997  
(Costanzo,  
2001)

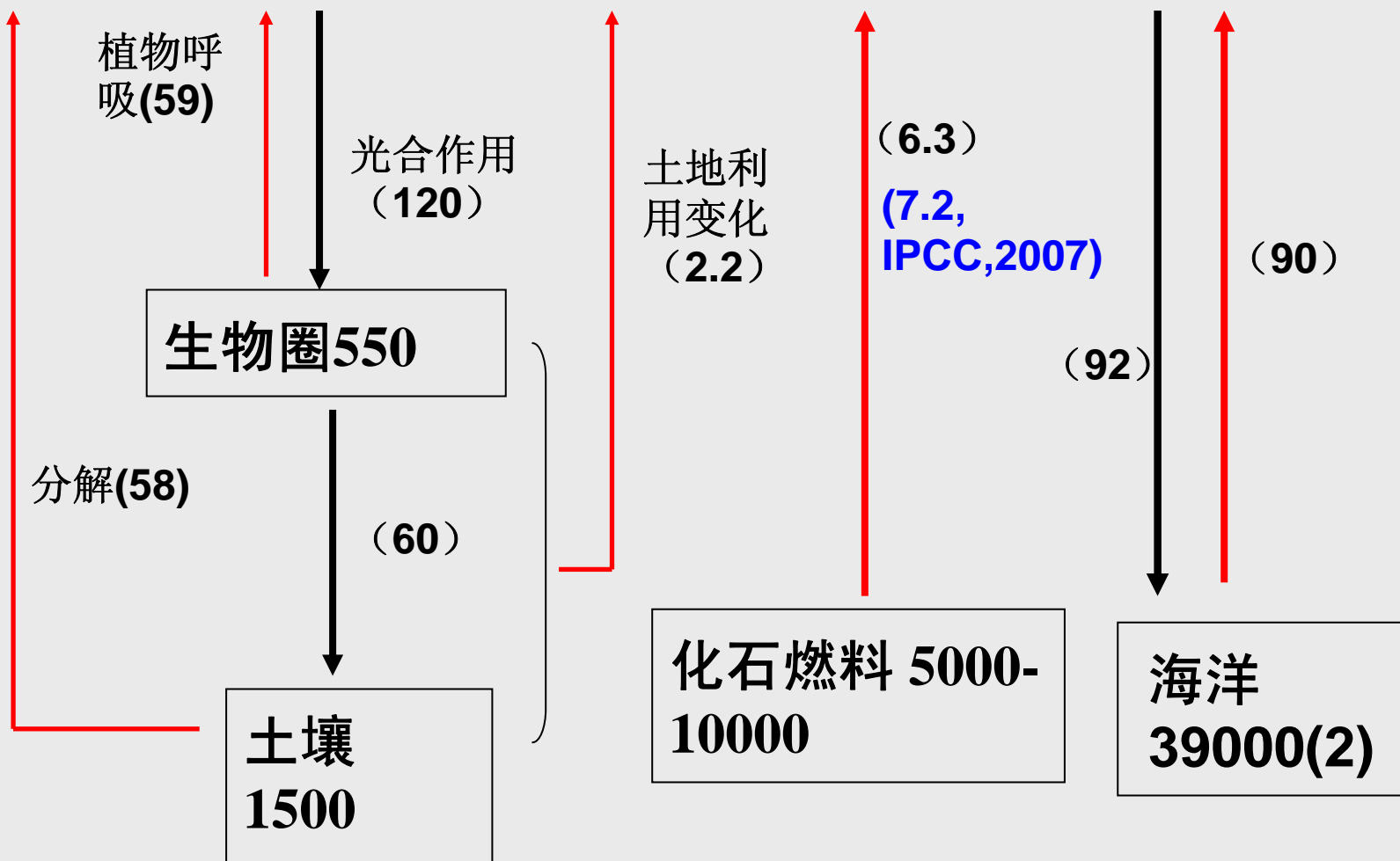


**N cycling**

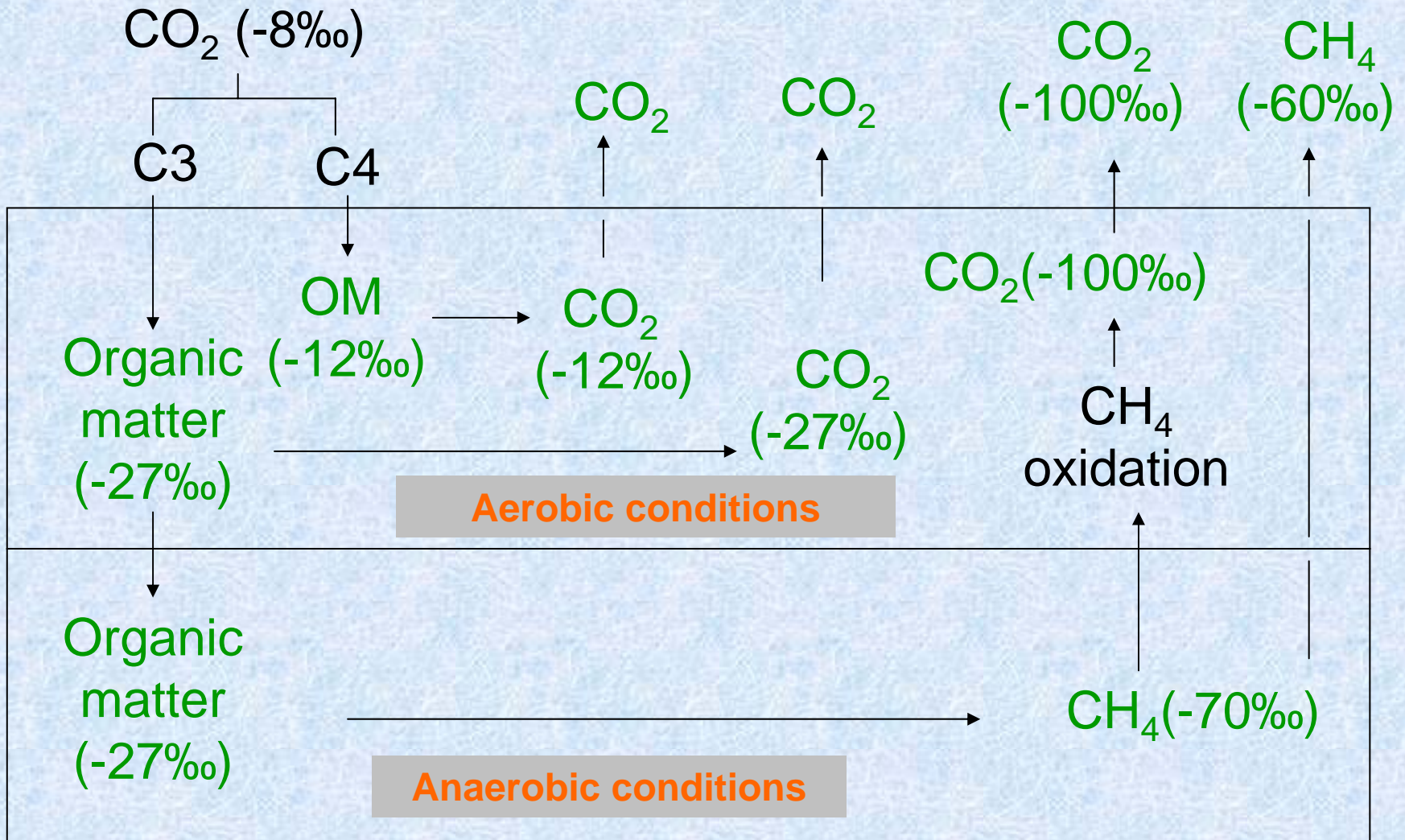


硝化和反硝化过程中 $\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{N}_2$   $\delta^{15}\text{N}$ 变化

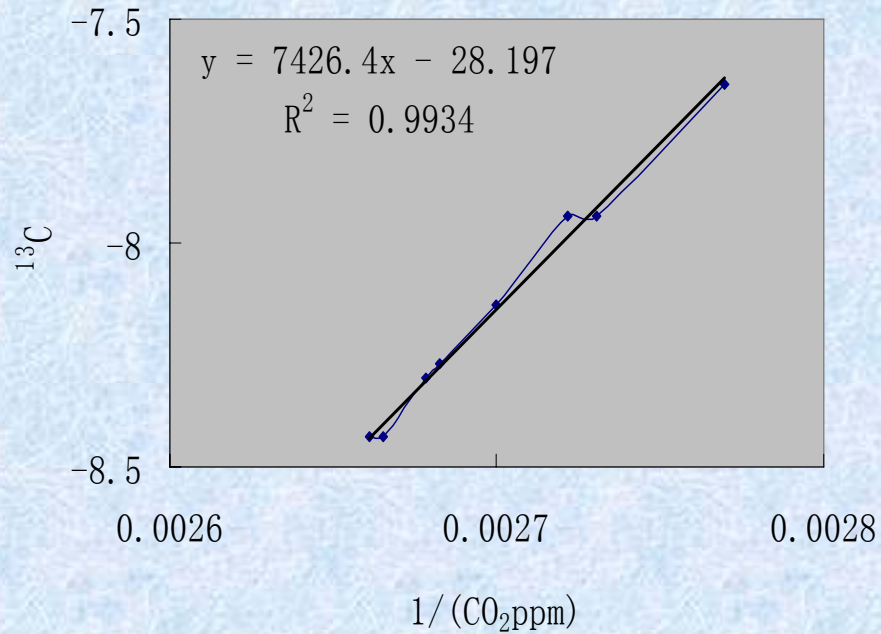
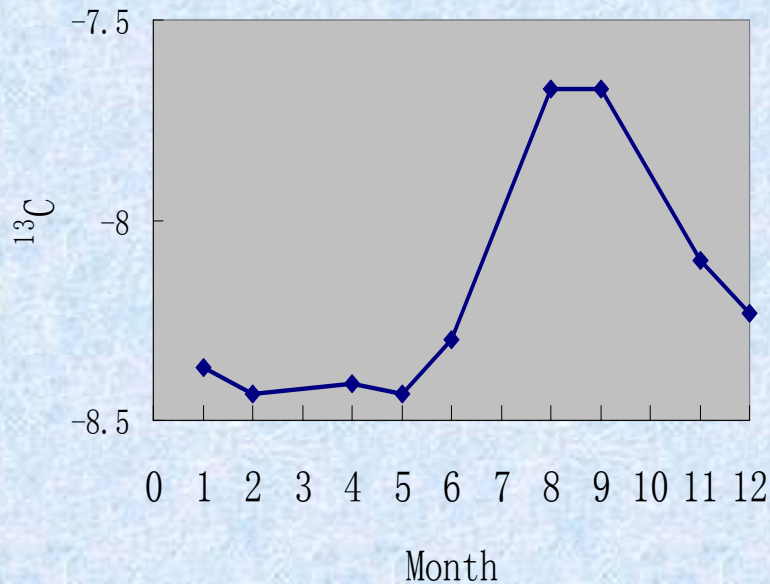
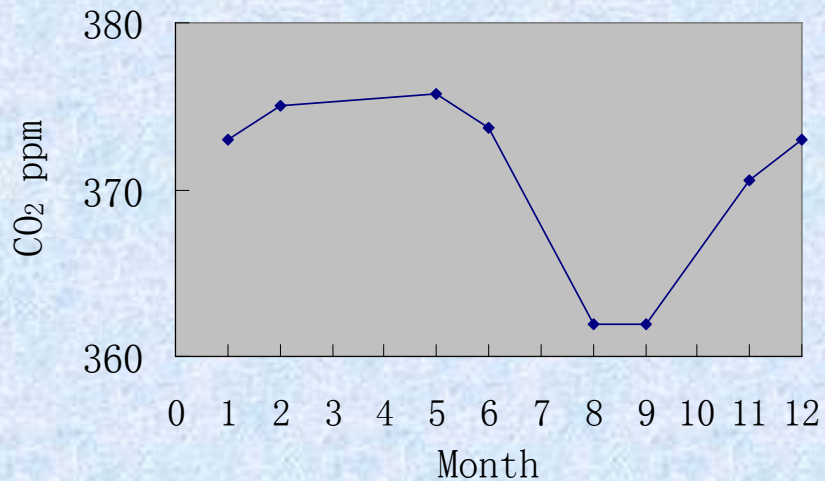
# 大气圈780 (3.2)



Pg, Houghton, 2005



**Carbon cycling**

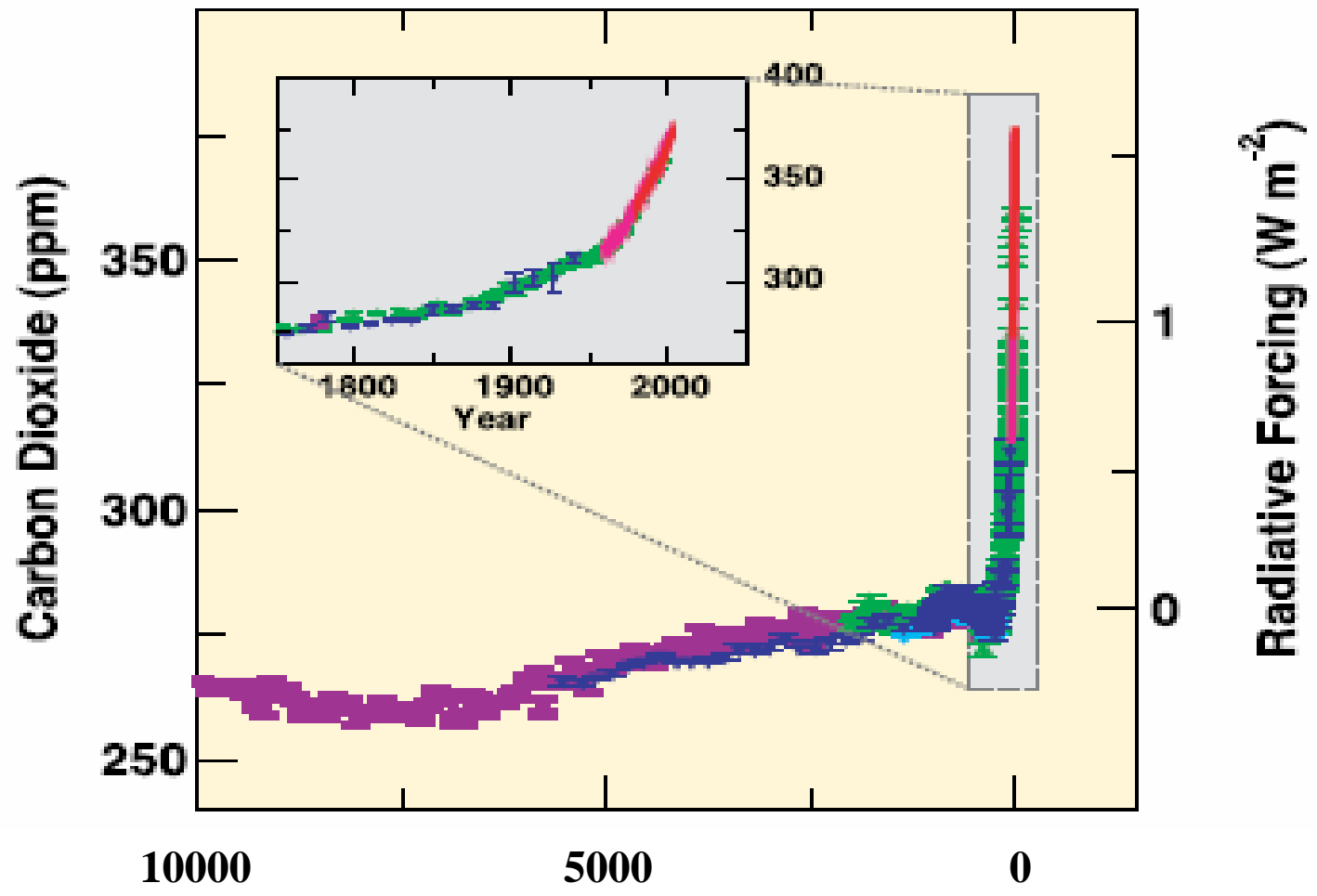


加拿大东北部CO<sub>2</sub>浓度和  
δ<sup>13</sup>C季节性变化

<http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/co2/contents.htm>

# 麦季土壤呼吸源强度及生态系统生产力对大气CO<sub>2</sub>浓度升高的响应

# 大气CO<sub>2</sub>浓度变化(IPCC,2007)



2005年之前年数(年)

# 研究背景

土壤碳库是陆地生态系统最大的碳库(1500Pg)，是大气碳库(780Pg)的两倍和植被碳库的3倍(550Pg)。土壤碳库减少1%，大气CO<sub>2</sub>浓度将增加7ppm。

大气CO<sub>2</sub>浓度升高促进植被生长，输入土壤碳增加且品质下降。土壤呼吸是土壤与大气碳交换的主要途径，每年通过植被输入土壤碳约为60Pg，通过土壤呼吸输出58Pg (Houghton, 2005)。那么大气CO<sub>2</sub>浓度升高怎样影响土壤—大气碳交换过程？

土壤原有有机碳

新输入有机碳

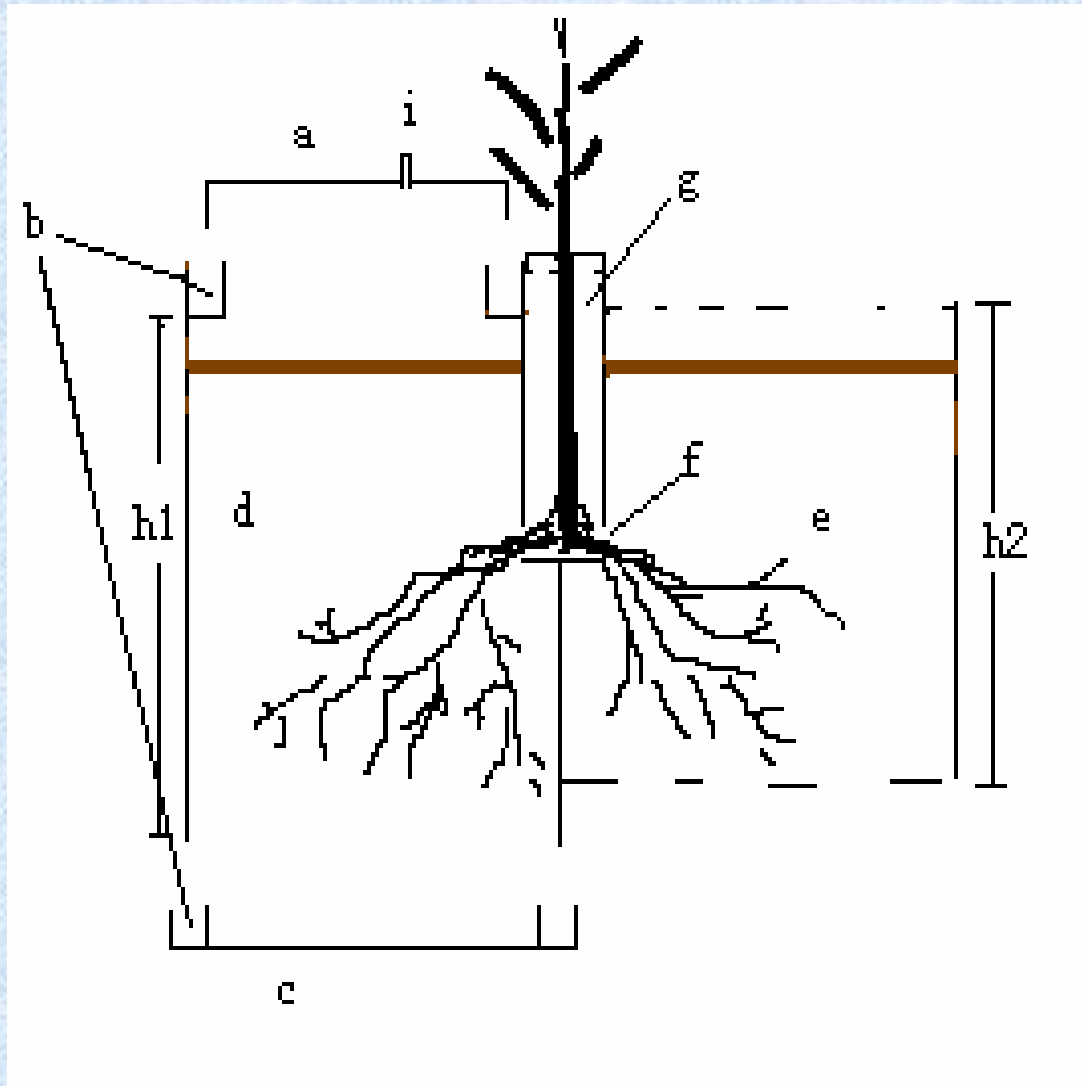
根系呼吸

异养呼吸

土壤呼吸

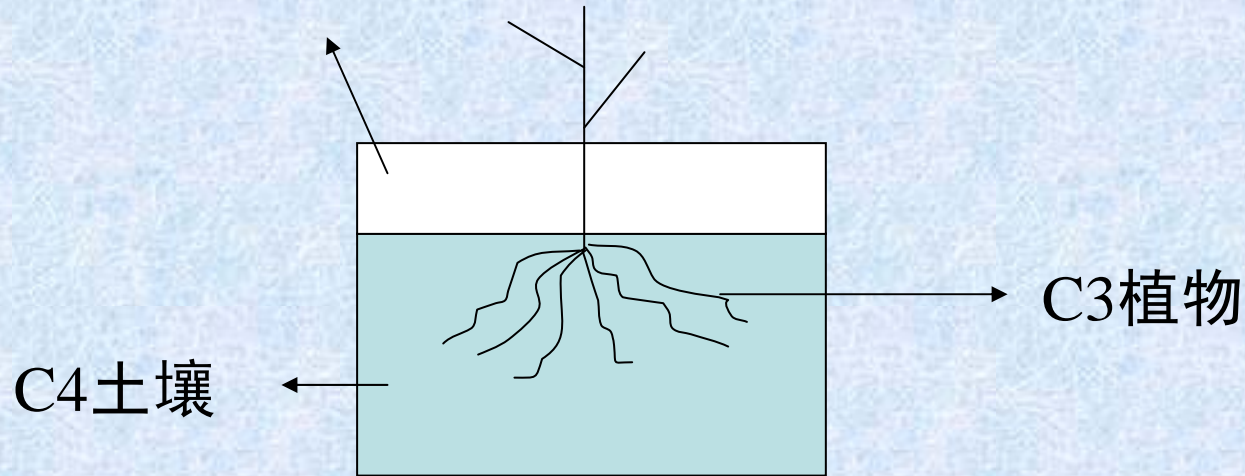
土壤呼吸CO<sub>2</sub>源解析





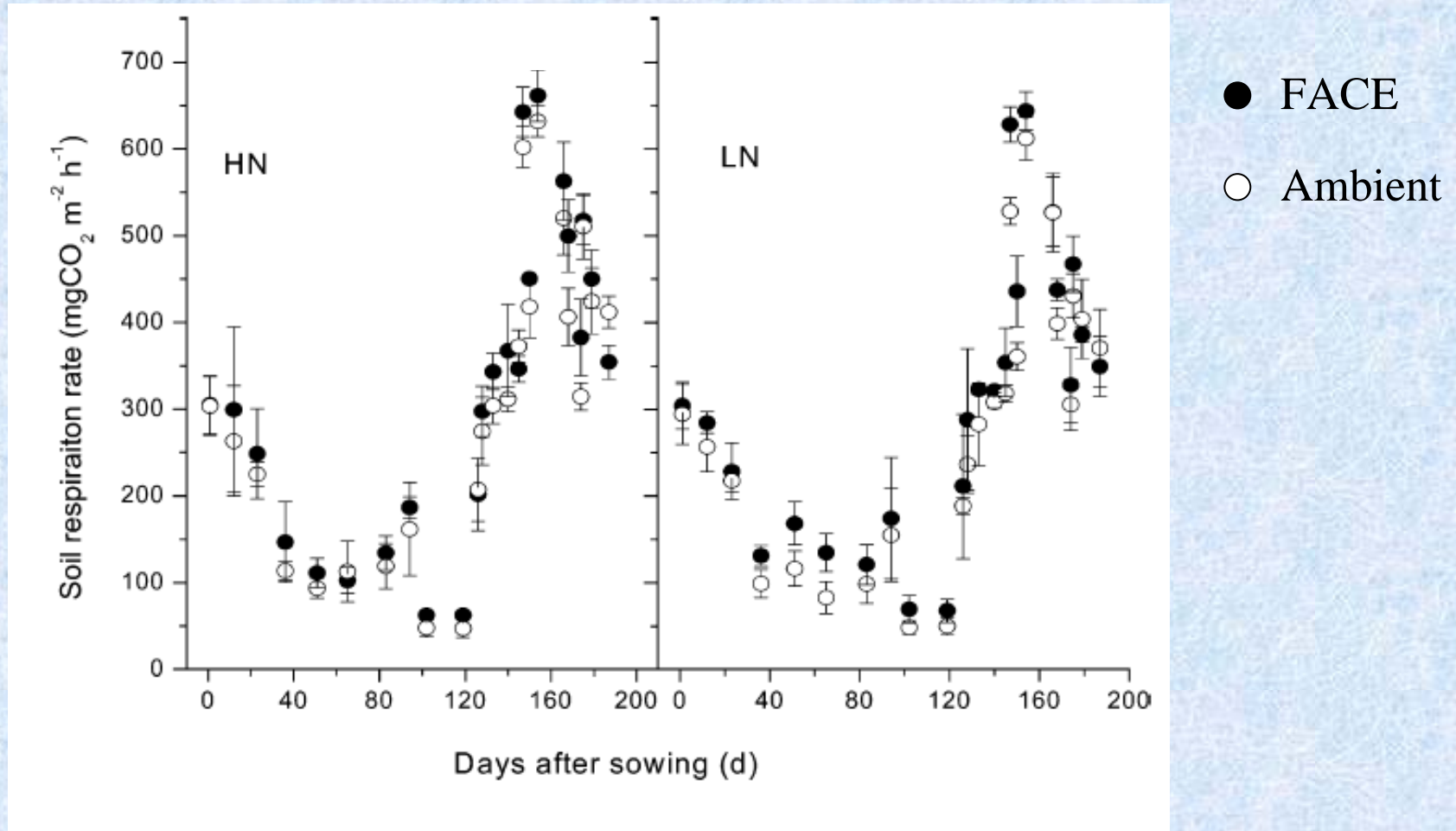
分根集气法测定根系呼吸(Kou et al., Plant and Soil, 2007)

$\text{CO}_2 = \text{C3植物} + \text{C4土壤}$



$^{13}\text{C}$ 稳定性同位素技术区分土壤呼吸 $\text{CO}_2$ 来源

# 结果



冬小麦生长期间土壤呼吸速率的变化规律(Kou et al., 2007)

# 小麦不同生长发育期的根系呼吸( $\text{mmolCO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )

处理	2004—2005			2005—2006		
	133	150	174	144	161	194
<b>FACE-HN</b>	<b>4.47</b> <b>(0.31)</b>	<b>5.17</b> <b>(0.23)</b>	<b>2.29</b> <b>(0.18)</b>	<b>4.79</b> <b>(0.63)</b>	<b>5.36</b> <b>(0.70)</b>	<b>2.95</b> <b>(0.07)</b>
<b>Ambient-HN</b>	<b>4.43</b> <b>(0.62)</b>	<b>4.00</b> <b>(0.25)</b>	<b>3.34</b> <b>(0.20)</b>	<b>4.58</b> <b>(0.42)</b>	<b>4.33</b> <b>(0.32)</b>	<b>3.93</b> <b>(0.01)</b>
<b>FACE-LN</b>	<b>3.87</b> <b>(0.26)</b>	<b>5.12</b> <b>(0.21)</b>	<b>1.91</b> <b>(0.13)</b>	<b>4.31</b> <b>(0.40)</b>	<b>5.20</b> <b>(0.50)</b>	<b>2.79</b> <b>(0.14)</b>
<b>Ambient-LN</b>	<b>3.88</b> <b>(0.44)</b>	<b>3.56</b> <b>(0.37)</b>	<b>2.51</b> <b>(0.19)</b>	<b>4.17</b> <b>(0.29)</b>	<b>4.03</b> <b>(0.57)</b>	<b>3.43</b> <b>(0.45)</b>

# 小麦不同生长发育期的根系呼吸占土壤呼吸的比例 (%)

处理	2004—2005			2005—2006		
	133	150	174	144	161	194
<b>FACE-HN</b>	<b>29.1</b> <b>(0.7)</b>	<b>25.7</b> <b>(1.0)</b>	<b>13.8</b> <b>(1.9)</b>	<b>23.1</b> <b>(2.9)</b>	<b>22.3</b> <b>(3.7)</b>	<b>14.1</b> <b>(2.2)</b>
<b>Ambient-HN</b>	<b>31.9</b> <b>(4.3)</b>	<b>21.4</b> <b>(1.4)</b>	<b>23.8</b> <b>(0.5)</b>	<b>25.9</b> <b>(4.1)</b>	<b>20.4</b> <b>(0.7)</b>	<b>20.4</b> <b>(2.2)</b>
<b>FACE-LN</b>	<b>26.9</b> <b>(2.2)</b>	<b>26.4</b> <b>(1.4)</b>	<b>13.1</b> <b>(0.9)</b>	<b>24.2</b> <b>(1.6)</b>	<b>26.0</b> <b>(2.9)</b>	<b>14.8</b> <b>(0.4)</b>
<b>Ambient-LN</b>	<b>30.7</b> <b>(2.9)</b>	<b>22.0</b> <b>(1.6)</b>	<b>18.5</b> <b>(1.5)</b>	<b>28.9</b> <b>(4.2)</b>	<b>21.3</b> <b>(2.7)</b>	<b>19.2</b> <b>(2.1)</b>

## 冬小麦生长期土壤呼吸和根系呼吸

年份	处理	土壤呼吸总量	根系呼吸总量
		(molCO <sub>2</sub> m <sup>-2</sup> )	(molCO <sub>2</sub> m <sup>-2</sup> )
2004-2005	<b>FACE-HN</b>	<b>41.16 ± 2.11</b>	<b>13.34 ± 0.62</b>
	Ambient-HN	33.81 ± 0.98	13.67 ± 1.0
	<b>FACE-LN</b>	<b>36.87 ± 0.77</b>	<b>12.32 ± 0.66</b>
	Ambient-LN	32.02 ± 0.95	12.41 ± 0.40
2005-2006	<b>FACE-HN</b>	<b>45.15 ± 1.65</b>	<b>14.16 ± 1.01</b>
	Ambient-HN	41.63 ± 1.15	13.70 ± 0.83
	<b>FACE-LN</b>	<b>43.55 ± 1.32</b>	<b>13.04 ± 0.72</b>
	Ambient-LN	39.61 ± 2.08	12.44 ± 0.42

# 小麦生长季异养呼吸量

年份	处理	异养呼吸量
		(molCO <sub>2</sub> m <sup>-2</sup> )
2004-2005	<b>FACE-HN</b>	<b>27.82</b>
	Ambient-HN	20.14
	<b>FACE-LN</b>	<b>24.55</b>
	Ambient-LN	19.61
2005-2006	<b>FACE-HN</b>	<b>30.99</b>
	Ambient-HN	27.93
	<b>FACE-LN</b>	<b>30.51</b>
	Ambient-LN	27.71

# 小麦不同生长时期土壤呼吸的CO<sub>2</sub>的 δ<sup>13</sup>C的变化(‰)

处理		拔节期	孕穗期	抽穗期	成熟期
		132 d	151 d	158d	183 d
FACE-HN	Plant	<b>-19.1±0.8</b>	<b>-21.0±0.1</b>	<b>-24.0±0.2</b>	<b>-22.2±0.7</b>
	ck	-15.2±0.5	-18.0±2.3	-22.2±1.1	-21.0±1.2
Ambient-HN	Plant	<b>-19.9±0.9</b>	<b>-19.9 ±0.5</b>	<b>-22.2 ±0.6</b>	<b>-21.8 ±0.9</b>
	ck	-16.5±0.5	-18.0 ±0.5	-20.3 ±0.3	-21.0 ±1.1
FACE-LN	Plant	<b>-20.2±0.7</b>	<b>-20.9 ±0.6</b>	<b>-22.7 ±0.6</b>	<b>-22.4 ±0.4</b>
	ck	-15.2±0.7	-17.4 ±0.4	-21.2 ±0.9	-21.4 ±0.3
Ambient-LN	Plant	<b>-18.3±0.5</b>	<b>-19.7 ±0.2</b>	<b>-22.8 ±0.1</b>	<b>-22.5 ±0.4</b>
	ck	-15.4±0.7	-17.9 ±0.8	-21.2 ±0.9	-21.8 ±0.4

## 新有机质、原有机质和根系呼吸对土壤呼吸的贡献（%）

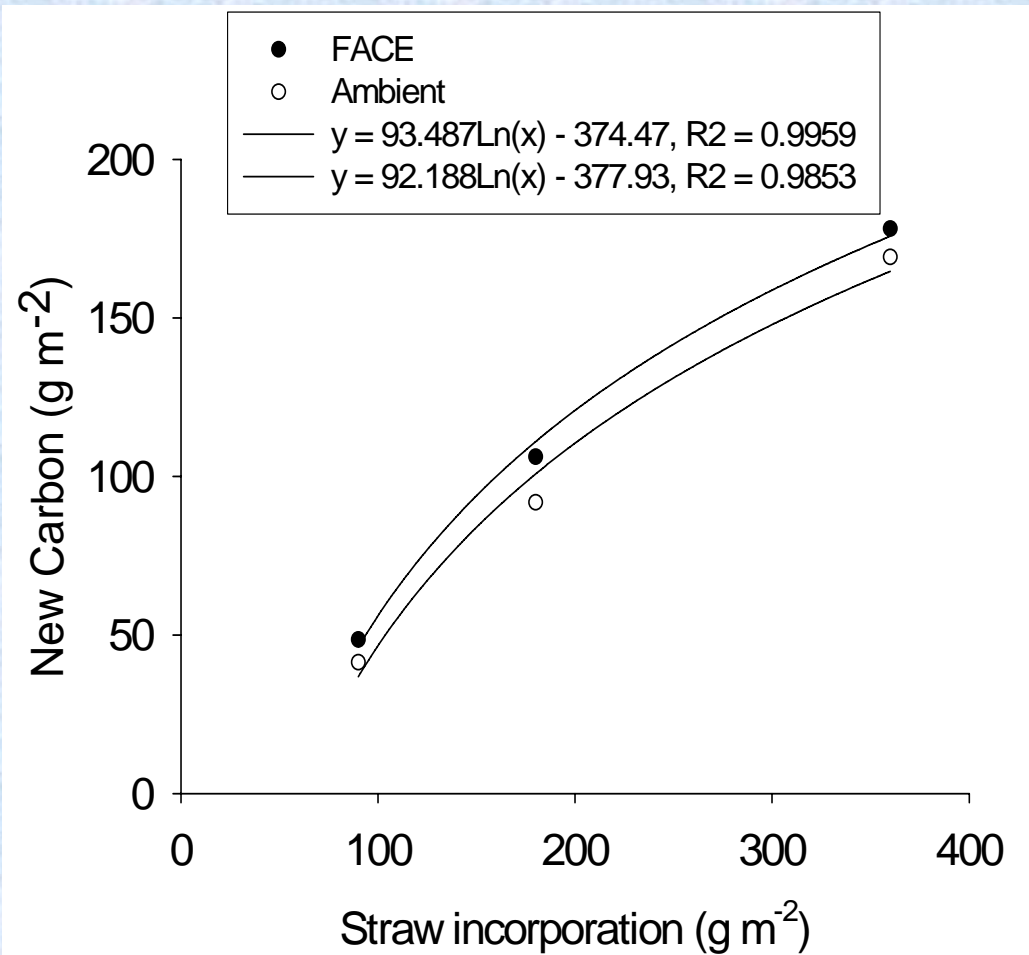
处理	土壤总释放量	源于新有机质	源于原有机质	源于根系呼吸
	%	%	%	%
FACE-HN	100	34.1	40.8	25.1
Ambient-HN	100	19.9	50.4	29.7
FACE-LN	100	30.9	44.1	25.0
Ambient-LN	100	16.2	54.9	28.9

## 种植小麦后土壤有机质的更新率

处理	土壤 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	根系 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	更新率(%)
FACE-HN	<b>-19.40</b> $\pm$ 0.248	-25.175 $\pm$ 0.295	<b>8.55</b> $\pm$ 0.039
Ambient-HN	-19.18 $\pm$ 0.113	-25.825 $\pm$ 1.055	4.59 $\pm$ 0.016
FACE-LN	<b>-19.29</b> $\pm$ 0.169	-25.210 $\pm$ 0.390	<b>6.72</b> $\pm$ 0.032
Ambient-LN	-19.11 $\pm$ 0.124	-25.875 $\pm$ 0.095	3.61 $\pm$ 0.018
原土 $\delta^{13}\text{C}$	-18.86		

# 高CO<sub>2</sub>浓度条件下小麦净同化碳的分配 和小麦-土壤系统生产力

	2004-2005 (g C m <sup>-2</sup> )			
	FACE-HN	Ambient-HN	FACE-LN	Ambient-LN
净同化碳	<b>1023.3</b>	<b>773.4</b>	<b>839.7</b>	<b>638.2</b>
地上生物量碳	<b>663</b>	<b>570</b>	<b>543</b>	<b>476</b>
根系碳	<b>38</b>	<b>40</b>	<b>39</b>	<b>35</b>
残留土壤新碳	<b>153.9</b>	<b>82.62</b>	<b>121</b>	<b>64.98</b>
异养呼吸新碳	<b>168.4</b>	<b>80.74</b>	<b>136.7</b>	<b>62.23</b>
土壤原碳损失	<b>201.5</b>	<b>204.5</b>	<b>195.1</b>	<b>210.9</b>
土壤碳亏损	<b>47.6</b>	<b>121.9</b>	<b>74.1</b>	<b>145.9</b>
生产力	<b>653.4</b>	<b>488.12</b>	<b>507.9</b>	<b>375.08</b>



维持土壤碳平衡需还田

FHN: 91.35 g m<sup>-2</sup>

FLN: 121.3 g m<sup>-2</sup>

AHN: 226.3 g m<sup>-2</sup>

ALN: 293.6 g m<sup>-2</sup>

Relationship between new carbon formation  
and straw incorporation

谢谢各位老师和同事