

doi: 10.12029/gc20240604001

耿文达, 季文兵, 刘冰权, 叶桂琦, 马旭东, 侯青叶, 余涛, 杨忠芳. 2025. 碳同位素在土壤-植被-生态-环境中的研究现状与进展[J]. 中国地质, 52(3): 867-889.

Geng Wenda, Ji Wenbing, Liu Bingquan, Ye Guiqi, Ma Xudong, Hou Qingye, Yu Tao, Yang Zhongfang. 2025. Research status and progress of carbon isotope in soil-vegetation-ecology-environment[J]. Geology in China, 52(3): 867-889(in Chinese with English abstract).

碳同位素在土壤-植被-生态-环境中的 研究现状与进展

耿文达¹, 季文兵², 刘冰权^{3,4}, 叶桂琦¹, 马旭东¹, 侯青叶¹, 余涛⁵, 杨忠芳¹

(1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 生态环境部南京环境科学研究所, 江苏 南京 210042; 3. 江西省地质调查勘查院基础地质调查所, 江西 南昌 330030; 4. 江西有色地质矿产勘查开发院, 江西 南昌 330030; 5. 中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083)

摘要:【研究目的】近几十年来, 稳定碳同位素理论逐渐完善, 并随着测试技术的进步和发展, 碳同位素分析变得更加精确和高效。碳同位素示踪技术作为一种强大的工具, 广泛应用于土壤-植被-生态-环境研究中, 并发挥着重要作用。【研究方法】本文通过查阅大量碳同位素技术应用方面的文献, 综述了国内外关于稳定碳同位素技术的原理及实践应用的最新研究进展。【研究结果】利用稳定碳同位素技术, 可有效识别煤、石油、天然气等天然有机物的成因来源。通过洞穴石笋、黄土沉积物、湖泊沉积物、树轮、海洋有孔虫、海相碳酸盐岩和冰芯等不同地质体中的碳同位素组成的变化, 可以有效地反演全球气候变化。此外, 碳稳定同位素还被用于示踪土壤有机碳地球化学循环, 解决干旱—半干旱地区无机碳汇源转化与碳库识别等问题。【结论】稳定碳同位素技术广泛应用于煤-石油-天然气领域、全球气候变化、表生系统有机碳循环和无机碳汇源等领域的研究中, 取得了大量研究成果, 未来随着仪器设备和测试技术的不断进步, 相关理论和研究方法将日趋成熟与完善, 碳同位素示踪必将发挥更大的作用。

关键词: 碳同位素; 煤-石油-天然气; 全球变化; 有机碳循环; 无机碳汇源; 环境地质调查工程

创 新 点: (1) 本文通过查阅国内外大量文献, 系统地总结了碳同位素的基本性质、分馏原理以及稳定碳同位素技术应用的原理与实践。(2) 本文重点综述了稳定碳同位素技术在煤-石油-天然气领域、全球变化、表生系统有机碳循环和无机碳汇源研究中的应用进展, 并提出展望, 以期为稳定碳同位素技术的发展及应用提供参考。

中图分类号: P597; X142 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2025)03-0867-23

Research status and progress of carbon isotope in soil-vegetation-ecology-environment

GENG Wenda¹, JI Wenbing², LIU Bingquan^{3,4}, YE Guiqi¹, MA Xudong¹,

收稿日期: 2024-06-04; 改回日期: 2024-07-17

基金项目: 广东省地质勘查与城市地质调查项目(2023-25), 宁夏回族自治区重点研发计划重大(重点)项目“宁夏中北部土壤碳汇源转化因素与碳库保育研究”(2022BBF02036), 江西省地质勘查项目“江西省 1: 25 万多目标区域地球化学调查成果集成研究”(20240084)联合资助。

作者简介: 耿文达, 男, 1998 年生, 硕士生, 主要从事环境地球化学研究工作; E-mail: gengwd0911@163.com。

通信作者: 季文兵, 男, 1991 年生, 助理研究员, 主要从事生态地球化学和土壤污染治理与修复研究工作;
E-mail: 13121531228@163.com。

HOU Qingye¹, YU Tao⁵, YANG Zhongfang¹

(1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, Jiangsu, China; 3. Basic Geological Survey Institute of Jiangxi Geological Survey and Exploration institute, Nanchang 330030, Jiangxi, China; 4. Jiangxi Nonferrous Geological Mineral Exploration and Development institute, Nanchang 330030, Jiangxi, China; 5. School of Science, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: This paper is the result of environmental geological suvery engineering.

[Objective] In recent decades, the theory of stable carbon isotopes has been gradually perfected, and with the progress and development of testing techniques, carbon isotope analysis has become more accurate and efficient. As a powerful tool, carbon isotope tracer technology is widely used in soil-vegetation-ecology-environment research and plays an important role. **[Methods]** In this paper, a large number of literatures on the application of carbon isotope technology are reviewed, and the latest research progress on the principle and practical application of stable carbon isotope technology at home and abroad is reviewed. **[Results]** Using stable carbon isotope technology, the genetic source of natural organic matter such as coal, oil and natural gas can be effectively identified. Global climate change can be effectively retrieved through the changes of carbon isotope composition in different geological bodies such as cave stalagmites, loess sediments, lake sediments, tree rings, Marine foraminifera, Marine carbonate rocks and ice cores. In addition, carbon stable isotopes are also used to trace the geochemical cycle of soil organic carbon, and solve the problems of inorganic carbon sink transformation and carbon pool identification in arid and semi-arid areas. **[Conclusions]** Stable carbon isotope technology has been widely used in the research of coal-oil-natural gas field, global climate change, organic carbon cycle in superorganism system and inorganic carbon sink source, and has achieved a lot of research results. In the future, with the continuous progress of equipment and testing technology, relevant theories and research methods will become increasingly mature and perfect, and carbon isotope tracer will play a greater role.

Key words: carbon isotope; coal-oil-gas; global change; organic carbon cycle; inorganic carbon sink; environmental geological suvery engineering

Highlights: (1) The basic properties of carbon isotope, the principle of fractionation and the application principle and practice of stable carbon isotope technology are systematically summarized by referring to a large number of literatures at home and abroad. (2) The application of stable carbon isotope technology in coal-oil-gas field, global change, organic carbon cycle in superbiotic system and inorganic carbon sink are reviewed, and prospects are put forward to provide reference for the development and application of stable carbon isotope technology.

About the first author: GENG Wenda, male, born in 1998, master candidate, engaged in environmental geochemistry research; E-mail: gengwd0911@163.com.

About the corresponding author: JI Wenbing, male, born in 1991, assistant researcher, engaged in research on ecological geochemistry and soil pollution treatment and remediation; E-mail: 13121531228@163.com.

Fund support: Supported by the project of Guangdong Geological Exploration and Urban Geology (No.2023-25), “Research on the transformation factors of soil carbon sinks and carbon pool conservation in north-central Ningxia” of the Key R&D Program of Ningxia Hui Autonomous Region (No.2022BBF02036), Jiangxi Provincial Geological Survey Project “Integration Study of 1:250000 Multi-objective Regional Geochemical Survey Results in Jiangxi Province” (No.20240084).

1 引言

碳是地球上一切生命赖以生存的基础,是生物圈最重要的元素之一。碳以各种价态存在于地球中,其存在形式有自然碳(金刚石、石墨)、氧化碳

(CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_2 和 CO 等)和还原碳(煤、甲烷、石油、现代动植物体等有机化合物),碳在不同价态和化合物之间的转化都存在同位素分馏。

碳同位素的研究始于 20 世纪初,研究者开始注意到不同样品中的碳同位素组成存在差异。

Keeling(1958)开始稳定碳同位素组成测定,并提出了 Keeling 曲线。20 世纪 80 年代以来,稳定碳同位素分馏理论逐渐完善,并开始应用于解决实际问题。随着质谱仪等精密仪器和先进分析技术的出现,碳同位素组成分析变得更加精确和高效。同时,与地球化学模型、数值模拟等研究方法相结合,碳同位素示踪技术提供了更深入的洞察力,以理解地球系统的复杂性和全球变化的驱动机制。在过去几十年中,碳同位素示踪技术快速发展,作为一种强大的工具,在自然科学不同领域中发挥着重要作用。

碳同位素技术作为一种工具和方法,通过测量和分析不同物质中的碳同位素组成,可以深入了解各种自然过程和环境变化情况。例如,通过分析测试煤、石油和天然气中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,可以获取其烃源岩中有机质的来源,生油、生气层位,天然气的类型以及运移等方面的信息。通过对洞穴石笋、黄土沉积物、湖泊沉积物、树轮、海洋有孔虫、海相碳酸盐岩和冰芯等不同载体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分析,可以揭示过去全球变化的驱动机制和过程,为理解和应对当前及未来的全球气候变化提供重要的科学依据。稳定碳同位素示踪技术在研究土壤有机碳的来源、动态转化与稳定性等方面具有高度的专一性和灵敏度,且标记方法成熟(陈世莘等,2002),被广泛应用于土壤碳地球化学循环和汇源转化等研究领域。近几十年来,干旱—半干旱地区无机碳碳汇的确认与无机碳库时空分布、影响因素等成为国际研究热点问题,稳定碳同位素在成岩碳酸盐和成土碳酸盐的识别中同样发挥了重要作用(李畅等,2023)。本文在查阅国内外研究现状基础上,系统总结了碳同位素组成、分馏机制,及其在煤—石油—天然气领域、全球气候变化、生态环境演化、有机碳循环和无机碳汇源转化等领域的应用,并指出了碳同位素示踪的未来发展趋势,以期对该领域的研究学者有所帮助。

2 碳同位素基本性质

碳有 ^{12}C 、 ^{13}C 和 ^{14}C 三种同位素, ^{12}C 和 ^{13}C 为稳定碳同位素,其自然丰度分别是 98.89% 与 1.11%, ^{14}C 为宇成放射性成因同位素,含量极微,半衰期为 5730 a。

稳定碳同位素组成通常由 $\delta^{13}\text{C}$ 表示,即为样品的 R 值与标准样品 R 值的千分偏差, $R=^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 。其计算公式为:

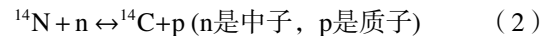
$$\delta(\text{‰}) = (R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}} - 1) \times 1000 \quad (1)$$

式中, $R_{\text{标准}}$ 为标准物的 R 值,在过去的研究中,碳同位素的标准物为美国南卡罗来纳州白垩系皮狄组地层中的美洲拟箭石(Pee Dee Belemnite, PDB),其 R 值为 1.124×10^{-2} ,现已耗尽。目前,多使用人工制备的 V-PDB 标准物,其 R 值为 1.11797×10^{-2} (朱书法等,2005)。

适合于碳同位素组成分析的样品为含有碳元素的矿物、岩石、有机物和矿物包裹体中的 CO_2 和 CH_4 。

自然界 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围约为 160‰,最高值见于碳质球粒陨石中的碳酸盐(70‰),地球物质中已发现 $\delta^{13}\text{C}$ 为 55‰的白云石。天然气甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 可达 -90‰,大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 约为 -8‰,海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 约为 0‰(图 1)。

^{14}C 是在大气层形成的宇成放射性碳同位素,核反应方程为:



^{14}C 在大气中迅速被氧化成 $^{14}\text{CO}_2$, 并均匀分布于大气中,通过光合作用进入植物,经食物链以及生物地球化学循环,逐渐扩散至整个生物圈、水圈、岩石圈中(Agnihotri et al., 2020)。在活着的生物体中, ^{14}C 与大气中的 ^{14}C 处于动态平衡状态,基本保

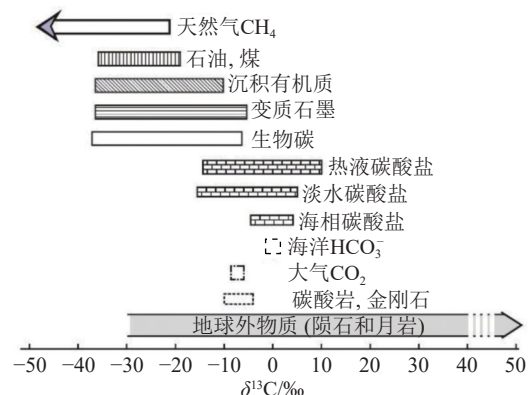


图 1 一些重要地质体的碳同位素组成
(据魏菊英等,1988 修改)

Fig.1 Carbon isotope composition of some important geological bodies (modified from Wei Juying et al., 1988)

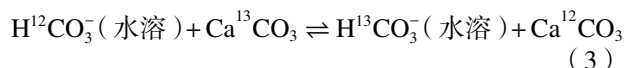
持不变。而当生物体死亡后,其组织内的 ^{14}C 便以5730 a的半衰期开始衰变,形成 ^{14}N ,其体内 ^{14}C 含量与死亡时间成反比。因此,对于任何含有机碳的死亡生物体,只要测定其剩下的放射性 ^{14}C 含量,就可推断其死亡年代(Larsen et al., 2018)。

3 碳同位素分馏基本原理

碳同位素分馏可分为热力学分馏(或平衡分馏)和动力学分馏。

3.1 同位素热力学分馏

由于轻、重同位素原子的热力学性质(如内能、热容等)不同,而使同位素发生分馏效应,被称为同位素热力学平衡分馏。碳同位素热力学分馏的主要方式为同位素交换反应。例如:



油气藏中的同位素交换反应主要集中在油气组分与环境物质(水、岩石)间的同位素交换。在碳酸盐储油(气)层中,水、岩之间的同位素交换,可以导致水中的 HCO_3^- 富含 ^{13}C 。当储层温度较高,油气储存时间较长时,油气组分与水中的 HCO_3^- 的同位素交换可造成油气组分中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值升高。

3.2 同位素动力学分馏

由于同位素质量不同,扩散速度、化学反应速率存在差异,由此产生的分馏效应称为同位素动力学分馏。一般情况下,化学反应的生成物中易富集轻同位素分子,碳同位素动力学分馏的方式主要有光合作用、氧化还原反应、有机质裂解和天然气运移等。

3.2.1 光合作用过程的动力学分馏

植物通过光合作用,优先利用空气中的 $^{12}\text{CO}_2$,导致固碳反应中植物合成的有机碳富 ^{12}C ,未被利用的 CO_2 相对富 ^{13}C ,这一过程伴随着较大的碳同位素分馏。

不同植物光合作用的生物化学反应机理不一样,同位素的分馏效果也不同。地球上的植物按其光合作用的方式,可分为 C_3 、 C_4 和CAM三类。 C_3 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -34‰ ~ -24‰ , C_4 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -19‰ ~ -6‰ ,CAM植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值处在二者之间,为 -30‰ ~ -10‰ 。

大气中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 -7‰ ,pH值接近

8.1的海水会溶解空气中的 CO_2 形成 HCO_3^- (海水中 $\delta^{13}\text{C}-\text{HCO}_3^-$ 约为 0‰)。陆地上的植物,在光合作用过程中是同化空气中的 CO_2 ,而海洋中的植物更多利用溶于海水中的 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- ,所以,海洋植物要比陆生植物富 ^{13}C 。

3.2.2 氧化还原过程的动力学分馏

氧化还原反应是不可逆的化学过程。在该过程中,轻、重同位素参与反应速率不同,因此会引起同位素分馏。碳是变价元素,在氧化还原过程中会产生较大的同位素分馏(Ono et al., 2021),表现出随着碳元素价态升高,重同位素富集的趋势。

3.2.3 有机质裂解过程的动力学分馏

在碳氢化合物裂解过程中,碳同位素会发生分馏作用。由于 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键比 $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ 键更易断裂,因此,在干酪根生成油、气的热裂解过程中, ^{12}C 优先富集于先形成的轻有机化合物中(Eldridge et al., 2023), ^{13}C 富集于晚形成的重有机化合物中。

3.2.4 天然气运移过程的动力学分馏

天然气运移过程中,碳同位素存在“质量分馏效应”与“溶解分馏效应”。

以游离相运移的天然气,运移过程中碳同位素的分馏由“质量分馏效应”控制。由于天然气中 ^{12}C 较 ^{13}C 的质量小,扩散能力强,运移距离大,因此,在运移方向上,逐渐富集 ^{12}C 轻同位素(Xia and Tang, 2012)。此外,还有一种扩散运移,由于天然气中的碳同位素存在质量差异,在重力作用下,轻同位素扩散快,趋于向上富集,重同位素扩散慢而在深部相对富集。

以水溶相运移的天然气,运移过程中碳同位素的分馏由“溶解分馏效应”控制。天然气中 ^{13}C 组分在水中溶解度大, ^{12}C 组分在水中溶解度较小(陈义林和秦勇, 2017),在运移过程中,溶解度小的 ^{12}C 组分先从水中溶出,溶解度大的 ^{13}C 组分后从水中溶出,结果是随着运移距离的增加,在运移方向上逐渐富集 ^{13}C 重同位素。

4 碳同位素的应用

4.1 碳同位素在煤-石油-天然气领域的应用

煤、石油和天然气碳同位素组成与原始母质的碳同位素组成、形成环境、热裂解与运移过程的碳同位素分馏有关,碳同位素示踪技术可提供极为重

要的原始母质类型、热演化程度、油气运移与储存等方面的信息。

4.1.1 在煤炭领域的应用

煤是由地史中植物死亡堆积并经漫长地质年代的煤化作用而成的集中有机质固体, 煤中有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围较广, Suto and Kawashima(2016)收集了全球 10 个国家 95 个煤样本的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 发现印尼煤的碳同位素最轻(平均 -27.4‰), 南非煤最重(平均 -23.7‰)。此外, 煤碳同位素具有“年龄效应”, 新生代煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值总体上比古生代煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值轻。同时, Suto and Kawashima(2016)对 13 个产煤国 121 个地区煤中 $\delta^{13}\text{C}$ 值绘制了等值线图, 发现煤中碳同位素具有一定的空间分布规律。总体上, 非洲和欧洲煤的碳同位素相对较重, 印度尼西亚煤的碳同位素相对较轻; 中国北部煤比南部煤的碳同位素更重。

腐泥型煤为 I 型干酪根, $\delta^{13}\text{C}$ 值一般在 -26‰ ~ -27‰ , 腐殖型煤为 III 型干酪根, $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -22.5‰ ~ -26.0‰ 。李江涛(2018)分析了西山矿区屯兰矿 19 个煤碳同位素组成, 发现屯兰煤中有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围在 -25.6‰ ~ -23.3‰ , 平均值为 -24.3‰ , 在华北地区腐殖煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围之内。

近年来, 碳同位素示踪在二氧化碳减排、恢复古气候、古植被等方面发挥了重要作用。Schwarzbauer et al.(2013)根据化合物特异性同位素分析出的单个有机化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值确定了 34 种晚古生代煤中脂肪族生物标志物的稳定碳同位素组成。Warwick and Ruppert(2016)完成了煤在燃烧过程中煤的碳同位素与二氧化碳排放之间关系的初步研究。李江涛(2018)研究得出屯兰煤中有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈逐渐正偏的总体变化趋势, 表明主要是受到二叠纪华北地区温度上升的影响。Ding et al.(2018)研究发现, 淮南煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要受与现代气候有关的成煤植物群的 $\delta^{13}\text{C}$ 值影响。Ding et al.(2019)探究了煤中碳的类型对煤中碳同位素的影响机制, 指出随着氢碳比和脂肪碳含量的降低以及芳香族碳含量的升高, 煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值会变大。

4.1.2 在石油领域的应用

(1) 石油的碳同位素组成

石油 $\delta^{13}\text{C}$ 一般为 -20‰ ~ -36‰ , 且变化依赖于原油的生成环境、原始有机物的性质、类型和成熟

演变情况。因此, 石油碳同位素组成是石油成因与演化的重要标志, 研究意义重大。

正常情况下, 原油中的族组分存在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{饱和烃}} \leq \delta^{13}\text{C}_{\text{芳烃}} \leq \delta^{13}\text{C}_{\text{非烃}} \leq \delta^{13}\text{C}_{\text{沥青}}$ 的基本特征, 即碳同位素组成随有机分子的极化率或极性增强而增加。

(2) 确定石油的形成环境

一般认为, 石油是由海相或陆相盆地沉积物中动植物残体逐渐演化形成。海相石油碳同位素组成一般较陆相石油碳同位素组成更重。由于有机质在演化成为石油的过程中, 碳同位素组成一般不发生明显的变化, 因而可以根据目前测定的石油 $\delta^{13}\text{C}$ 推测其原始生油母质的沉积环境。当然也存在部分海相石油碳同位素组成轻于陆相石油碳同位素组成的情况, 所以需要结合其他方法指标做进一步验证。

Zvi(1984)依据大量分析数据, 认为石油中饱和烃和芳烃的碳同位素组成可用于区分海相与陆相烃源岩产生的石油, 具体方法是以 $\delta^{13}\text{C}_{\text{饱和烃}}$ 为横轴, $\delta^{13}\text{C}_{\text{芳烃}}$ 为纵轴建立散点图(Sofer 图), 并统计回归出两者的最佳分界线: $\delta^{13}\text{C}_{\text{芳烃}} = 1.14\delta^{13}\text{C}_{\text{饱和烃}} + 5.46$, 位于分界线左上为陆相石油, 位于分界线右下为海相石油, 图 2 为伊拉克南部 Mesopotamian 盆地南部油田早白垩世碎屑岩海相石油 Sofer 图(Al-Khafaji et al., 2021)。

同时 Zvi(1984)还提出用 CV 值 ($\text{CV} = -2.53$

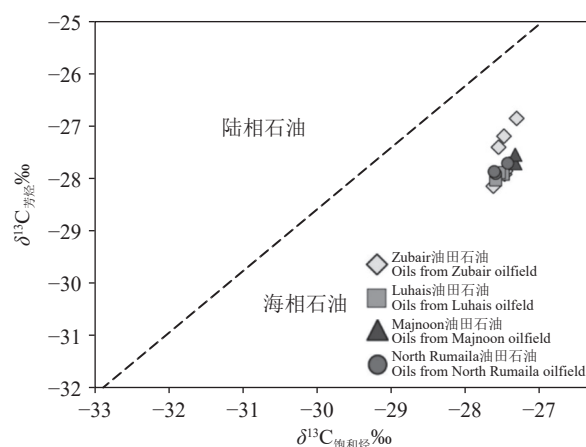


图 2 Mesopotamian 盆地南部油田早白垩世碎屑岩海相石油 Sofer 图(据 Al-Khafaji et al., 2021)

Fig.2 Sofer map of marine oil in Early Cretaceous clastic rocks in the southern oil fields of the Mesopotamian Basin (after Al-Khafaji et al., 2021)

$\delta^{13}\text{C}_{\text{饱和烃}} + 2.22\delta^{13}\text{C}_{\text{芳烃}} - 11.65$) 来区分海洋和陆源石油来源, 两者界限为 0.47。CV>0.47, 为陆相石油; CV<0.47, 为海相石油。该方法被广泛应用于确定石油形成的沉积环境, 例如: Baniasad et al. (2023) 收集了阿拉伯板块东部地区 112 个油田的 500 多个石油样本, 对石油中的饱和烃和芳烃的碳同位素组成数据进行统计分析, 得到其饱和烃和芳烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 $-28.5\text{‰} \sim -26.1\text{‰}$ 和 $-27.9\text{‰} \sim -25.2\text{‰}$, CV 值为 $-4.38 \sim 0.29$, 均小于 0.47, 因此, 这些石油均可归类为海相石油。

(3) 石油碳同位素组成在油源对比中的应用

油源对比的目的是追索油气来源、判断油气运移方向和距离以及油气的次生变化, 厘清油气与源岩之间的成因联系, 圈定可靠的油源区, 确定勘探目标, 进而指导油气勘探工作。研究表明, 原油的碳同位素组成主要受控于烃源岩有机碳同位素组成, 热演化过程中原油的碳同位素组成变化一般不超过 2‰。因此, 原油碳同位素组成可作为进行油源对比的有效手段 (Zhu et al., 2017a)。

油源对比中三个主要研究对象是干酪根、可溶的沥青和聚集在圈闭中的油气。近年来, 单体烃碳同位素组成也成为油源对比的研究对象。

沥青“A”被看作是残留在生油层中的原油物质, 与储层中的原油应具有相同的碳同位素组成。干酪根随着埋藏的加深、温度升高, 受热分解而逐渐形成石油, 故也称油母质。烃源岩中干酪根的碳同位素组成主要受控于埋存的生物类型和海洋、大气中 CO_2 的碳同位素组成, 原油的碳同位素组成取决于生油岩中干酪根的碳同位素值 (张科等, 2023)。因此, 沥青“A”和干酪根的稳定碳同位素值作为油源对比参数被广泛应用。杨平等 (2021) 在尼泊尔代莱克地区采集了 4 个原油和 11 个烃源岩样品, 通过对比分析原油与烃源岩中氯仿沥青“A”和干酪根的碳同位素组成, 确定第一期油来源于 Surkhet 群的 Melpani 组和 Gondwana 群煤系烃源岩, 第二期油来源于 Surkhet 群的 Swat 组浅海陆棚相黑色页岩。

Stahl (1978) 首次将石油的族组分与原油的碳同位素组成按一定顺序联接成折线 (或趋势线), 并称其为碳同位素类型曲线。碳同位素类型曲线是进行油源对比的有效手段。与石油成因有关的

源岩中干酪根与原油族组分之间存在如下关系: $\delta^{13}\text{C}_{\text{饱和烃}} \leq \delta^{13}\text{C}_{\text{芳烃}} \leq \delta^{13}\text{C}_{\text{非烃}} \leq \delta^{13}\text{C}_{\text{沥青质}} \leq \delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}$ 。模拟实验表明, 在生烃演化过程中干酪根的碳同位素组成变重, 但不超过 2‰~3‰。李美俊等 (2000) 利用碳同位素类型曲线对辽河盆地西部凹陷地区的原油进行油源对比。图 3 是西部凹陷高升雷家地区未熟低熟油碳同位素类型曲线, 推测其干酪根碳同位素值约为 -27.33‰ , 而实测该区烃源岩的干酪根碳同位素值沙三段为 -25.44‰ , 沙四段为 -27.69‰ , 从结果看与沙四段非常接近, 表明高升雷家地区未熟低熟油主要来自沙四段烃源岩。

单体烃的碳同位素可以从分子级别反映单个化合物的来源。与原油和族组分碳同位素相比, 具有更明显的优越性, 在油源对比中也发挥着重要的作用。常用的单体烃包括正构烷烃、环烷烃、芳香烃和异构烷烃等。杨易卓等 (2022) 为明确羌塘盆地毕洛错地区古油藏油源, 对古油藏和烃源岩样品中正构烷烃的碳同位素组成进行对比分析 (图 4), 依据 $\delta^{13}\text{C}$ 的高低分布特征和“锯齿”状变化, 说明 I 类油藏主要是以上三叠统扎那组烃源岩贡献为主, 而 II 类油藏主要是以下侏罗统曲色组烃源岩贡献为主。

4.1.3 在天然气领域的应用

(1) 天然气的碳同位素组成及特征

天然气中烃类组分主要是烷烃, 其中甲烷占绝大多数, 还有少量乙烷、丙烷和丁烷等 (贺聪等, 2016)。与石油和煤相比, 天然气甲烷碳同位素相对富 ^{12}C , 且 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围大, 而天然气中 C_{2+} 碳氢化合物的 $\delta^{13}\text{C}_{2+}$ 变化范围相对小; 天然气中

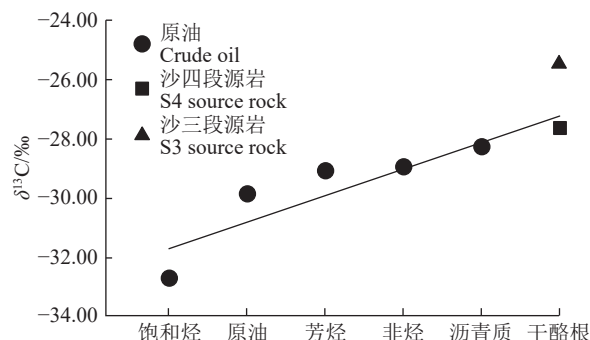


图 3 西部凹陷高升雷家地区未熟油碳同位素类型曲线 (据李美俊等, 2000)

Fig.3 Carbon isotope type curve of immature oil in Gaosheng Leijia area of Western Depression (after Li Meijun et al., 2000)

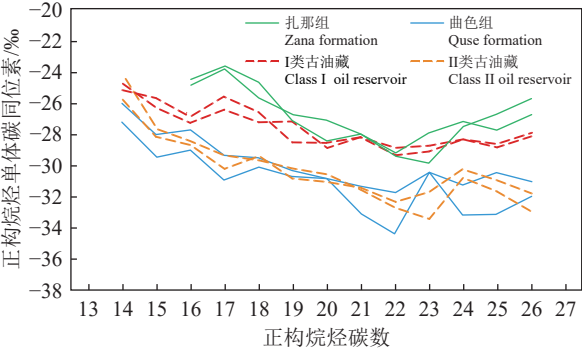


图 4 油藏与烃源岩单体烃同位素对比(据杨易卓等, 2022)
Fig.4 Comparison of individual hydrocarbon isotopes between oil reservoirs and source rocks (after Yang Yizhuo et al., 2022)

CO₂ 则相对最富¹³C。戴金星等(2024)根据中国有机成因大气田 1390 个气样的 δ¹³C₁₋₄ 值, 研编了 δ¹³C₁₋₄ 箱线图, 显示我国有机成因大气田天然气的 δ¹³C₁~δ¹³C₄ 值的变化范围与变化趋势(图 5)。

烷烃气碳同位素组成的特征(图 5): ①甲烷、乙烷、丙烷和丁烷的碳同位素最轻值和平均值随着分子中碳数逐增而变重, 而甲烷、乙烷、丙烷和丁烷的碳同位素最重值随着分子中碳数逐增而变轻。②甲烷、乙烷、丙烷和丁烷的碳同位素组成的变化区间, 随着分子中碳数逐增由大变小。

(2)天然气的成因类型及鉴别

天然气成因类型的划分是油气研究的一项重要内容, 戴金星(1993)研究提出的碳同位素鉴别不同成因天然气的方法得到了广泛应用。除高成熟

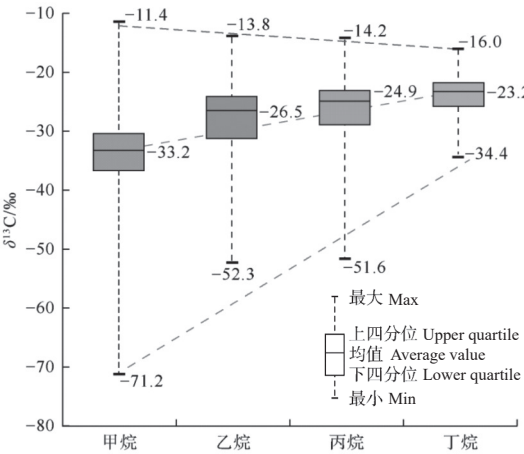


图 5 中国大气田 C₁₋₄ 碳同位素箱线图(据戴金星等, 2024)
Fig.5 C₁₋₄ carbon isotope box plot of atmospheric fields in China (after Dai Jinxing et al., 2024)

和过成熟的极少量煤型气甲烷外, 凡甲烷碳同位素 (δ¹³C₁) 大于-30‰的是无机甲烷, 绝大部分有机甲烷 δ¹³C₁ 值小于-30‰。烷烃气的碳同位素系列对比可鉴别有机和无机烷烃气, 有机烷烃气具有正碳同位素系列 (δ¹³C₁<δ¹³C₂<δ¹³C₃<δ¹³C₄), 无机烷烃气具有负碳同位素系列 (δ¹³C₁>δ¹³C₂>δ¹³C₃>δ¹³C₄)(贺聪等, 2016)。

δ¹³C₂ 是区别煤成气和油型气的重要指标, 主要受源岩母质类型的影响, 且随热演化程度变化不明显。普遍情况下, 煤成气的 δ¹³C₂ 比油型气的要重, 不同研究者给出的两者 δ¹³C₂ 值分界值略有差异(表 1)。

此外, Bernard et al.(1976)提出的 δ¹³C-C₁ 与 C₁/(C₂+C₃)关系图、Schoell(1980, 1983)提出的 δ¹³C-C₁ 与 δ²H-C₁ 关系图与 Gutsalo and Plotnikov(1981)提出的 δ¹³C-C₁ 与 δ¹³C-CO₂ 关系图均被广泛用于解释天然气的起源, 鉴定不同天然气的成因类型。但是这些二元图是基于 20 世纪 70 年代和 80 年代初相对较小的数据集所建立的, Milkov and Etiope(2018)使用 20621 个天然气样品数据更新了这些图(图 6)。利用这些图可以区分生物气、热成因气、次生生物气和无机气。

天然气成因复杂, 多项指标综合确定较单一指标鉴别天然气成因更可靠, 且需与地质条件结合起来, 相互印证。

(3)判别天然气的成熟度

随着天然气热演化程度增加, 其碳同位素会变重, 尤其是甲烷的碳同位素值受热成熟作用影响更大。按生成天然气的有机质成熟度的高低, 可将其分为微生物形成的干气带、与油伴生的气带、与凝析油有关的气带和热解生成的干气带。早期微生物分解形成的天然气成分基本上是甲烷, 其 δ¹³C 值

表 1 不同研究者提出的煤成气和油型气的 δ¹³C₂ 值界定范围

Table 1 Different researchers have proposed a range for defining the δ ¹³ C ₂ values of coal-formed gas and oil-based gas		
研究者	油型气	煤成气
戴金星, 1993	δ ¹³ C ₂ <-28.8‰	δ ¹³ C ₂ >-25.1‰
王玲辉等, 2008	δ ¹³ C ₂ <-28‰	δ ¹³ C ₂ >-28‰
宋成鹏等, 2009	δ ¹³ C ₂ <-27.5‰	δ ¹³ C ₂ >-27.5‰
宋岩和徐永昌, 2005	δ ¹³ C ₂ <-29‰	δ ¹³ C ₂ >-26‰
胡国艺等, 2007	δ ¹³ C ₂ <-29‰	δ ¹³ C ₂ >-27‰

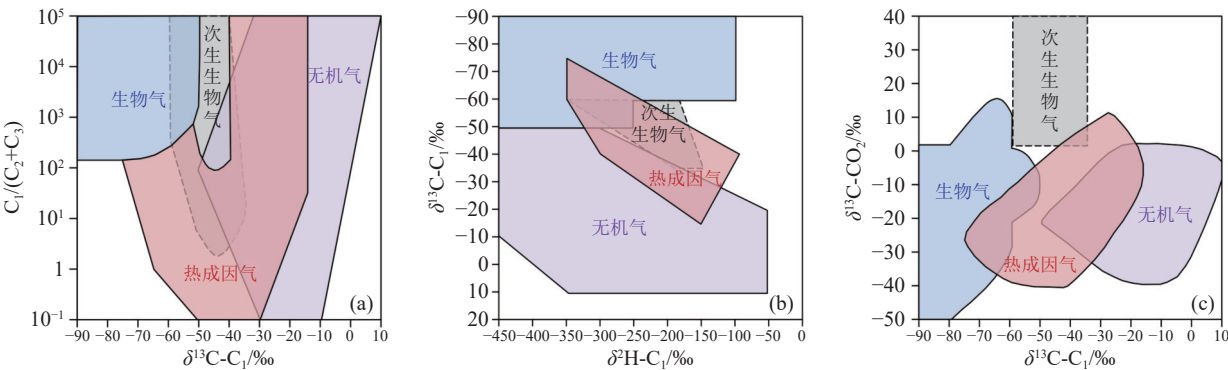


图6 修正后的天然气成因类型鉴别图
a— $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$ 与 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 关系图; b— $\delta^2\text{H}-\text{C}_1$ 与 $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$ 关系图; c— $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$ 与 $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ 关系图(据 Milkov and Etiope, 2018)
Fig.6 Revised identification chart of natural gas genesis types
a-Relationship diagram between $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$ and $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$; b-Relationship diagram between $\delta^2\text{H}-\text{C}_1$ and $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$; c-Relationship diagram between $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_1$ and $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ (after Milkov and Etiope, 2018)

为-50‰~-80‰,成熟期与油伴生的天然气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-42‰~-58‰,成熟后期与凝析油伴生的天然气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-35‰~-42‰,过成熟后形成的干气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于-35‰。

国内外学者在研究天然气成熟度时利用热压模拟的方法,求得烃源岩模拟产物中甲烷碳同位素值随温度的变化,建立了相应的 $\delta^{13}\text{C}_1-\text{Ro}$ 关系式。但不同研究者建立的关系略有差异(表2)。

(4)天然气运移路径的示踪

$\delta^{13}\text{C}_1$ 值和 $\delta^{13}\text{C}_2-\delta^{13}\text{C}_1$ 值在天然气运移路径的示踪中具有广泛应用(叶素娟等, 2017)。尤其是 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值,在示踪天然气运移路径方面具有巨大优势,因为天然气中的 CH_4 无论以游离相运移还是以

水溶相运移,运移过程中碳同位素的分馏幅度都较大, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值变化较为明显(图7),这种变化可以有效的判断运移路径与运移方向。

与甲烷相比,乙烷的碳同位素在运移方向上变

表 2 不同研究者建立的天然气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与成熟度 Ro 关系式
Table 2 Relationship between $\delta^{13}\text{C}_1$ and maturity Ro of natural gas established by different researchers

研究者	$\delta^{13}\text{C}_1$ 和 Ro 关系式	
	油型气	煤成气
Stahl and Carey, 1975	$\delta^{13}\text{C}_1 = 17\lg\text{Ro} - 42$	$\delta^{13}\text{C}_1 = 8.6\lg\text{Ro} - 28$
戴金星, 1993	$\delta^{13}\text{C}_1 = 15.80\lg\text{Ro} - 42.21$	$\delta^{13}\text{C}_1 = 14.13\lg\text{Ro} - 34.39$
陈安定等, 1991	$\delta^{13}\text{C}_1 = 14.18\ln\text{Ro} - 43.5$	$\delta^{13}\text{C}_1 = 5.41\ln\text{Ro} - 33.25$
陈建平等, 2021	$\delta^{13}\text{C}_1 = 25\lg\text{Ro} - 37.5$	$\delta^{13}\text{C}_1 = 25\lg\text{Ro} - 42.5$

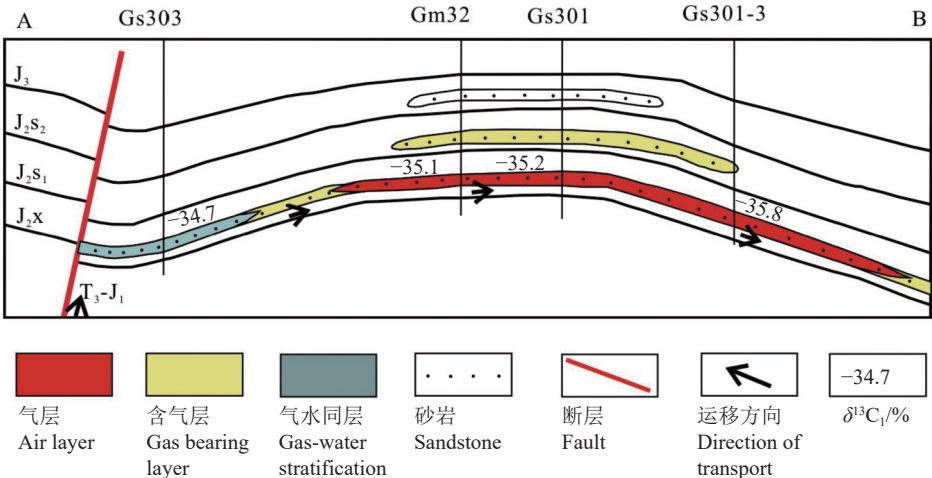


图7 川西坳陷侏罗系气藏连井剖面图(据叶素娟等, 2017)
Fig.7 Cross section profile of Jurassic gas reservoir in the western Sichuan depression (after Ye Sujuan et al., 2017)

化较小, $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 值在运移方向上会发生规律性变化: 以游离相运移的天然气, 在运移的方向上, $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 值会随着运移距离的增加而逐渐增大(沈忠民等, 2011)(图 8); 以水溶相运移的天然气, 在运移的方向上, $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 值会随着运移距离的增加而逐渐减小。

(5) 天然气气源对比

天然气在形成过程中具有“多源复合、多阶连续”的特点, 形成后的运移过程具有多相态运移的特点, 所以在现今已发现的气藏中, 有相当比例的气藏属于混源气藏。因此, 天然气气源对比一直是天然气地质学研究中的难点。

利用碳同位素研究天然气来源主要采用的方法是通过天然气甲烷碳同位素与烃源岩成熟度 R_o 之间的关系, 来反推气源岩的成熟度, 进而找到相对应的源岩层位。表 2 示出了天然气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与成熟度 R_o 的关系方程, 由天然气 $\delta^{13}\text{C}_1$, 计算获得成熟度 R_o , 通过样品深度与 R_o 的关系, 求得深度, 该深度对应的地层, 即为气藏生成的源岩层位。尹倩倩(2020)利用天然气甲烷碳同位素与成熟度关系方程进行气源分析得出: 松辽盆地孤店断陷深层天然气气藏是典型的近源成藏, 沙河子组深层天然气主要来自于相邻的沙河子组深层烃源岩, 火石岭组深层天然气主要来自火石岭组与沙河子组深层烃源岩

的混源。

此外, 天然气乙烷、丙烷碳同位素主要取决于其气源岩的碳同位素组成, 虽然在运移过程中会产生一定的分馏, 但较甲烷而言, 由于乙烷和丙烷的相对分子质量较大, 同位素分馏程度相对要小得多, 故而 $\delta^{13}\text{C}_2$ 与 $\delta^{13}\text{C}_3$ 可以作为较好的气源判识参数。张迈等(2024)通过比较天然气与烃源岩的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 与 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值, 推测鄂尔多斯盆地杭锦旗地区新召区带天然气主要由下伏山西组烃源岩供烃, 独贵加汗和什股壕区带天然气则来源于断裂南部太原组和山西组烃源岩的共同贡献, 但前者太原组烃源岩贡献比例相对更高。

4.2 碳同位素在全球变化中的应用

碳同位素是一种非常重要的全球变化指示器, 可以通过其在洞穴石笋、黄土沉积物、湖泊沉积物、树轮、海洋有孔虫、海相碳酸盐岩和冰芯等不同物质中的碳同位素变化来反演历史时期的气候变化、植被变化, 获得与全球变化有关的信息。

4.2.1 洞穴石笋

在开放系统中, 洞穴石笋碳酸盐沉积的 $\delta^{13}\text{C}$ 仅取决于植被的呼吸作用和有机质降解产生 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 与石灰岩本身的 $\delta^{13}\text{C}$ 无关, 而 CO_2 中 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化主要取决于当时环境条件下, 不同植被的类型。C₃ 植物主要生活在温度较低、日照不强、高降雨量和高土壤湿度的环境, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值较轻; C₄ 植物则不同, 温度越高, 日照越强, 生长越茂盛, 较偏爱干旱低湿度的土壤环境, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对更重。所以在温暖、多雨的环境条件下, 环境中 CO_2 主要来自 C₃ 植被(森林、灌木林等)的呼吸作用和有机质的生物降解, 形成的碳酸盐沉积物具有较低的 $\delta^{13}\text{C}$; 而在气候干热条件下, C₄ 植被发育, 形成的碳酸盐沉积物具有较高的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(Zhang et al., 2015)。石笋中 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化忠实地继承了地表植被、土壤中有机的基本信息, 记录了过去几万年来气候变化信息, 在重建古气候、古植被变化等方面具有独特的优势。

Burns et al.(2016)通过从马达加斯加西北部 Anjohibe 洞穴采集的两个石笋样品来调查过去 1800 年来马达加斯加西北部的古生态和古气候。碳稳定同位素数据表明, 约公元 890 年, $\delta^{13}\text{C}$ 开始突然增加, 并在接下来的 100 年里, 两个石笋中的 $\delta^{13}\text{C}$

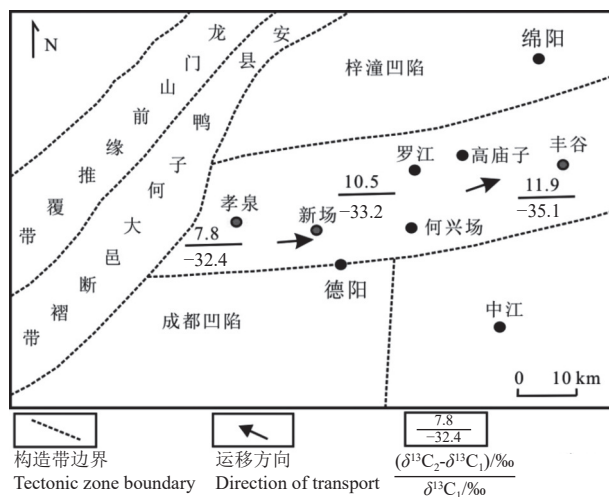


图 8 川西坳陷须家河组四段天然气运移
(据沈忠民等, 2011)

Fig.8 Natural gas migration in the 4th member of the Xujiahe Formation in the western Sichuan depression
(after Shen Zhongmin et al., 2011)

都增加了约 8‰(图 9),反映了当地在一个世纪内发生了以 C_3 植物为主的植物系统到 C_4 草原系统快速、完全的转变。

4.2.2 黄土沉积物

黄土记录了几百万年来的气候和环境变化,具有分布广、厚度大、发育全、代表性强且沉积连续的特点。黄土沉积物中土壤有机碳、次生碳酸盐、正构烷烃或黑碳(Zhou et al., 2017)的 $\delta^{13}C$ 变化可被用于重建古植被的空间分布或时间演化,通过重建的古植被信息可进一步推断同时期的古环境信息(图 10;徐向春等, 2021)。

表生植被死亡分解后,在原地埋藏的情况下,其残余物质的混合体是土壤沉积物中有机质的主要来源,即土壤有机碳直接继承了植被的 $\delta^{13}C$ 信号。因此,可将黄土中有机碳的碳同位素组成($\delta^{13}C_{TOC}$)记录用于重建当地古植被信息。Pötter et al.(2021)通过黄土中有机碳的 $\delta^{13}C$ 证实在中更新世至晚更新世期间, C_3 植被在欧洲东南部 Carpathian 盆地中占主导地位。

次生碳酸盐的碳同位素组成($\delta^{13}C_{PC}$)取决于土壤孔隙中 CO_2 的碳同位素组成,后者又由两部分构成:土壤呼吸成因 CO_2 和大气 CO_2 ,在高土壤生产力条件下,植物根系呼吸作用或微生物氧化作用产生的 CO_2 分压远大于大气 CO_2 分压,此时植被类型与比例是决定 $\delta^{13}C_{PC}$ 的主导因素,所以 $\delta^{13}C_{PC}$ 可反

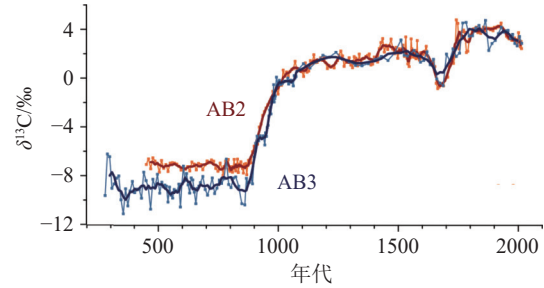


图 9 马达加斯加 Anjohibe 洞穴石笋 AB2(橙色)和 AB3(蓝色)的碳稳定同位素的时间序列(据 Burns et al., 2016)

Fig.9 Time series of carbon stable isotopes in stalagmites AB2 (orange) and AB3 (blue) from Anjohibe Cave, Madagascar (after Burns et al., 2016)

映其生长期的古植被、古气候信息。Bayat et al. (2017)发现次生碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 表明伊朗东北部地区碳酸盐形成有两个独立时期。一个时期温度低于今天,以 C_3 植物为主,另一个时期温度高于今天,以 C_4 植物为主。

正构烷烃的单体碳同位素组成($\delta^{13}C_{n-alkanes}$)取决于植物体生长所利用碳源的碳同位素组成及伴随着固碳作用和生物合成作用相关的碳同位素分馏,因此 $\delta^{13}C_{n-alkanes}$ 可用于反映古植被、古气候信息。Schäfer et al.(2018)发现西班牙中部地区黄土中正构烷烃的 $\delta^{13}C$ 值在海洋同位素阶段(MIS)3 期间最高,表明干旱的环境条件,而在 MIS4 和 2 期间较低的值则代表相对潮湿的环境条件。

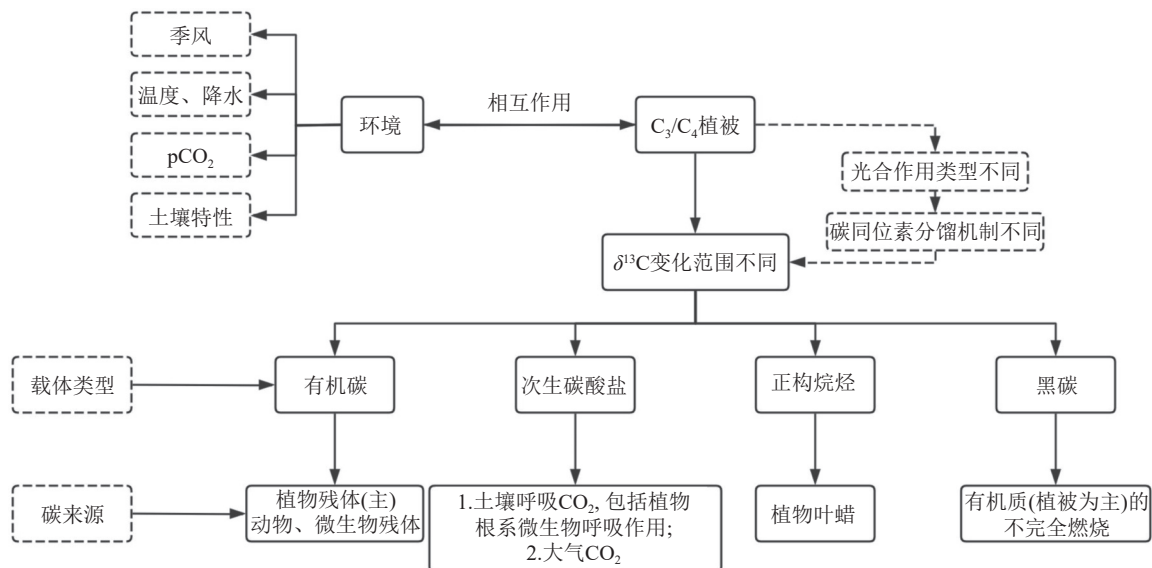


图 10 黄土中碳同位素不同载体类型综合对比图(据徐向春等, 2021)

Fig.10 Comprehensive comparison of different carrier types of carbon isotopes in loess (after Xu Xiangchun et al., 2021)

黑碳是由有机质或化石燃料的不完全燃烧产生的连续统一体, 只在燃烧过程中存在微小的碳同位素分馏, 燃烧后变成一种“死碳”, 不再与外界进行碳交换, 所以黑碳的碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$)可代表燃烧植被的稳定碳同位素组成, 而燃烧植被的碳同位素组成又由植被类型、气候环境等共同决定, 因此 $\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}}$ 可用于反演古植被信息。Wang et al. (2018) 通过黄土中黑碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 反映出在全新世中期, 黄土高原南部有更多的 C_4 植物, 而在黄土高原西北部则表现出更多的 C_3 植物。

4.2.3 湖泊沉积物

湖泊沉积物能够更好地反映短时间尺度上区域气候变化, 是重建高分辨率记录、揭示气候突变机制的理想载体。湖泊沉积物中有机质主要有两大来源: 一是内源的湖泊水生生物, 二是外源的入湖湖水带入的陆源植物。内源有机质响应湖泊水体的环境信息, 外源有机质则反映了区域陆地的环境特征。

不同来源有机质具有不同的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 陆生 C_3 植物 $\delta^{13}\text{C}$ 值较低, C_4 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较高; 水生沉水植物具有较高的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 吸收大气 CO_2 的浮游生物或挺水植物 $\delta^{13}\text{C}$ 值会相对较低, 吸收水中重碳酸盐溶解释放出的 CO_2 的浮游生物或挺水植物则具有较高的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

此外, 湖泊沉积物中源于植物叶蜡的正构烷烃和脂肪酸的分子分布特征可用于区分不同来源的植物, 源于陆地植物叶蜡的组分主要是长链正构烷烃 (C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31}) 和长链脂肪酸, 而源于水生生物的主要为短—中链长 (C_{17} 、 C_{19} 和 C_{21}) 正构烷烃和短链脂肪酸 (Hu et al., 2014)。

由于湖泊沉积物中有机质来源复杂, 目前, 常用有机分子化合物组成特征、碳同位素组成特征和 C/N 值来综合分析, 进行示踪判识其沉积环境。如果湖泊有机质主要源于陆生植物, 水生生物的影响很小, 那么湖泊沉积物中有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值反映湖区周围的植被类型及其随气候变化而发生的改变。湖泊沉积物中长链正构烷烃或长链脂肪酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化也揭示着过去历史时期陆地 C_3/C_4 植被的变化 (Jia et al., 2015)。

李秀美等 (2022) 发现在过去一千年间, 青藏高原则错湖湖泊沉积物中有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值高低波

动变化明显, 反映湖区经历了多次寒冷干燥和温暖湿润气候的转变。Ortiz et al. (2021) 通过地中海 Padul 盆地湖泊沉积物中正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 证实 MIS 7 期间以及 Heinrich 事件 3、2、1 和 Younger Dryas 期间, 全球气候振荡, 也证实了在 MIS 7 期间, C_4 植物在 Padul 盆地中的存在较少。Aichner et al. (2015) 通过新疆卡拉库里湖湖泊沉积物中脂肪酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 证实晚全新世期间, 帕米尔高原东部植被以 C_3 植物为主。

4.2.4 树轮

树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化能够反映树木生长期合成和利用有机碳光合产物时的气候和环境条件。树轮稳定同位素指标以其相对明确的分馏机制、较高的信噪比和受年龄效应影响较小等优势, 成为古气候、古环境和全球变化生态学研究中的一重要指标 (Sleen et al., 2015)。

目前, 广泛采用树轮 α -纤维素来分析树轮 $\delta^{13}\text{C}$, 其分馏主要受气孔导度和光合速率的影响。气孔导度主要受水分条件 (相对湿度和干旱等) 的限制; 光合速率主要受到温度、辐射强度等影响。因此, 树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 可以用于温度、辐射强度、相对湿度、干旱等气象要素的重建。

Kang et al. (2022) 通过从中国中北部半干旱地区的油松中提取的树轮 α -纤维素的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 重建了过去 270 年的树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 序列, 发现树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 与自校准 Palmer 干旱严重程度指数 (scPDSI) 具有强相关性, 由此重建过去 130 年的 scPDSI 序列, 揭示了 20 世纪 20 年代的严重干旱事件和 20 世纪 80 年代以来的持续干旱趋势 (图 11), 表明树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 是研究历史水文气候变化的良好工具。

4.2.5 海洋有孔虫

有孔虫是单细胞真核生物, 壳体依靠环境水体生长, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 包含形成时海水的 $\delta^{13}\text{C}$ 信息 (Reitner and Thiel, 2011), 被广泛用于古海洋环境和古气候的重建。浮游有孔虫和底栖有孔虫的 $\delta^{13}\text{C}$ 在反映水团性质和海洋环境时有所差异。同时, 在利用有孔虫壳体的同位素组成数据反映古海洋环境信息时, 大多数研究将碳同位素与氧同位素结合使用, 相互对照, 综合分析。

浮游有孔虫在生长过程中壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 与环境水体 $\delta^{13}\text{C}$ 保持平衡, 因此能反映周围海水 $\delta^{13}\text{C}$ 的状

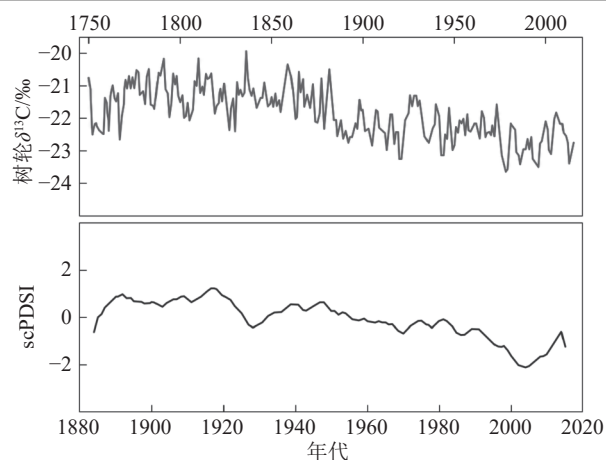


图 11 过去 270 年的树轮 $\delta^{13}\text{C}$ 序列和过去 130 年的自校准 Palmer 干旱严重程度指数(scPDSI)序列

scPDSI 负值表示干旱条件, 正值表示湿润条件, 接近 0 的值表示正常的水分状况(据 Kang et al., 2022)

Fig.11 Tree-ring $\delta^{13}\text{C}$ sequence from the past 270 years and self calibrated Palmer Drought Severity Index (scPDSI) sequence from the past 130 years

Negative values of scPDSI indicate drought conditions, positive values indicate wet conditions, and values close to 0 indicate normal moisture conditions (after Kang et al., 2022)

况。在中高纬度海域, 浮游有孔虫 $\delta^{13}\text{C}$ 值用来指示表层海水的通风状况(或海气交换作用), 良好的海气交换使得大气中的碳得以进入到海水中。叶孝贤(2022)通过研究北大西洋中纬度海域岩心中两种浮游有孔虫化石的 $\delta^{13}\text{C}$, 发现在 MIS3 期和 MIS1 期 $\delta^{13}\text{C}$ 偏重, 说明海气交换良好, 而在 MIS4 期和 MIS2 期海气交换减弱。此外, Erbacher et al. (2020)通过分析位于德国北部下萨克森州 Wunstorf 地区的两个钻孔样本中有脊浮游有孔虫的高分辨率 $\delta^{13}\text{C}$ 复合曲线, 发现有脊浮游有孔虫在北德盆地的出现或缺失与海平面变化和大陆架盆地的环境条件有关。近年来, Hoogakker et al. (2022) 及其团队比较了来自北大西洋南北向横断面的多个浮游有孔虫物种的有机碳同位素($\delta^{13}\text{Corg-pforam}$)与悬浮颗粒有机质的有机碳同位素($\delta^{13}\text{Corg-POM}$), 发现浮游有孔虫的 $\delta^{13}\text{Corg-pforam}$ 与 $\delta^{13}\text{Corg-POM}$ 之间具有相似性, 表明 $\delta^{13}\text{Corg-pforam}$ 可以作为重建过去上层海洋 $\delta^{13}\text{Corg-POM}$ 变化的有效代理指标, 有助于理解地质时间尺度上碳循环的演变。

底栖有孔虫钙质壳体的 $\delta^{13}\text{C}$ 可以对过去地质历史时期的海底甲烷渗漏活动进行记录、重建和揭示。甲烷渗漏事件发生时, 水合物甲烷极轻的碳同

位素组成会影响周围水体中的溶解无机碳(DIC), 并参与底栖有孔虫的成壳过程, 引起底栖有孔虫碳酸钙壳体-4‰~-2‰的 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏(Deng et al., 2021), 明显低于正常海洋背景下底栖有孔虫壳体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。例如, 苗晓明等(2022)通过总结收集到的南海多处海域柱状沉积物中底栖有孔虫 *Uvigerina peregrine* 的碳氧同位素数据(图 12), 发现南海各海域不同沉积物地层中都有着明显的底栖有孔虫 *Uvigerina peregrine* 壳体 $\delta^{13}\text{C}$ 负偏现象, 认为这是由于古甲烷渗漏事件的发生所造成。

4.2.6 海相碳酸盐岩

海相碳酸盐岩记录了原始沉积时期古海水的特征信息, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化可能与全球环境变化有关。当海平面上升时, 会有大量的相对富含 ^{12}C 的生物被埋藏到海底。在海洋深部, 生物体发生氧化作用, 消耗海洋底部水中的氧。随着这一过程的进行, 海水严重缺氧趋势不断从海洋底部向上扩展, 形成了强还原的沉积环境, 使得沉积堆积的生物有机碳大量保存下来, 不再产生富含 ^{12}C 的 CO_2 , 返回大气圈的 CO_2 数量也大量减少, 从而大气圈中的 CO_2 相对富 ^{13}C (Liu et al., 2016)。同时, 大气 CO_2 和海洋表层含碳水溶化合物之间发生碳同位素平衡分馏, 使得这种变化在当时海洋中形成的碳酸盐沉积中保存下来(Tao et al., 2023)。全球性的大洋缺氧事件常常伴随着海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 朝更正的方向漂移。相反, 在某一地质时期内, 海平面下降, 富含 ^{12}C 的有机碳大量氧化, 大气圈中富含 ^{12}C 的 CO_2 显著增加, 此时生成的海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值就会相对降低(张钰莹等, 2017)。因此, 海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化可以反映出当时的海平面升降、有机碳埋藏和气候变化等信息。

Li et al. (2022)发现中国南华地块北部边缘地区早—中二叠世海相碳酸盐岩的碳同位素剖面显示出 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有长期增加的趋势, 可能反映了早期瓜达卢佩海平面的持续上升, 这与二叠纪最大的一次海侵事件相关。Tao et al. (2023)发现塔里木盆地塔中地区晚奥陶世梁利塔格组海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 曲线显示出经历四次变化, 指示了四次海平面的变化。Liu et al. (2016)研究发现塔里木盆地北部地区中—晚奥陶世海相碳酸盐岩记录了三次正碳同位素偏移, 偏移事件与有机碳的埋藏有关, 同时表明

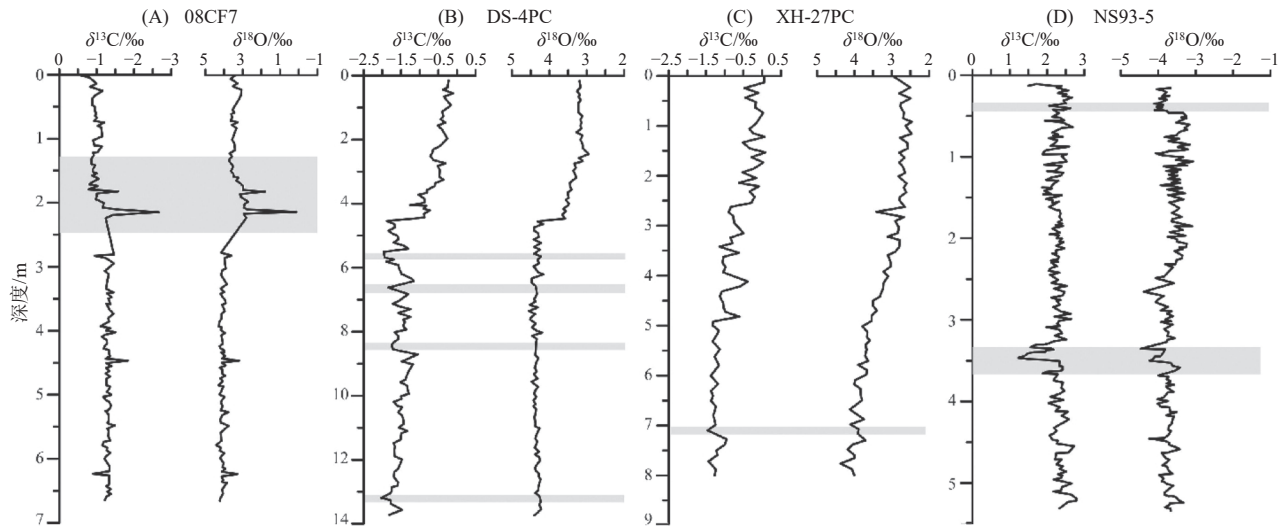


图 12 南海底栖有孔虫碳氧同位素

阴影部分为古甲烷渗漏事件发生层位(据苗晓明等, 2022)

Fig.12 Carbon and oxygen isotope of benthic foraminifera in the South China Sea

The shaded area is the layer where the palaeomethane seepage event occurred (after Miao Xiaoming et al., 2022)

古海洋环境发生了显著变化,晚奥陶世出现了明显的冰室气候。

4.2.7 冰芯

冰芯记录以其分辨率高、时间尺度长、信息量大、保真度高等特点,成为研究全球气候变化和环境演化的重要方法之一。目前冰芯研究主要集中在南极、北极和青藏高原。冰芯中的气体是目前能够直接获取历史时期大气成分、同位素比值的唯一途径(Yan et al., 2019),通过冰芯中 CO_2 和 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化,可以分析其过去历史时期的变化情况和不同碳源的贡献量。

Bauska et al.(2015)提取了南极 WAIS Divide 冰芯中的 CO_2 ,并进行了高分辨率的碳同位素分析,重建了过去千年间大气 CO_2 浓度及其 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化情况(图 13)。值得注意的是在工业时期开始时(约公元 1850 年), CO_2 浓度上升, $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ 下降,变化速率显著增加,这反映了工业革命之后,人类活动(尤其是化石燃料的大量燃烧)产生了大量 CO_2 ,这种 CO_2 加入到大气中,使得大气中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 不断变小。整个研究期间, $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ 的变化与 CO_2 浓度的变化呈现出相反的趋势。

不同来源的甲烷具有不同的碳同位素组成特征。例如,化石燃料燃烧产生的甲烷具有较高的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,而生物源(如湿地和农业活动)产生的甲烷具有

较低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。Schaefer et al.(2016)从冰芯和历史存档的空气中提取过去几十年的甲烷样本,通过测量这些样本中的甲烷浓度和 $\delta^{13}\text{C}$ 值,并结合全球监测站收集的数据,重建了过去几十年全球甲烷浓度及其 $\delta^{13}\text{C}$ 值随时间的变化趋势(图 14)。研究发现,1999—2006 年,甲烷浓度出现了一个平台期,可能是由于化石燃料燃烧产生的甲烷排放停滞或减少所导致;2006 年之后,全球甲烷浓度的上升则主要是由生物源产生的甲烷排放增加引起的。

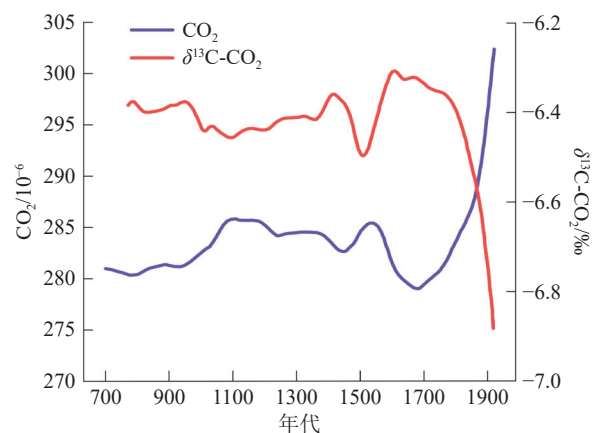


图 13 通过 WAIS Divide 冰芯中 CO_2 重建的过去千年间大气 CO_2 浓度及其 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化情况(据 Bauska et al., 2015)
Fig.13 Changes in atmospheric CO_2 concentration and its $\delta^{13}\text{C}$ value over the past millennium reconstructed from CO_2 in WAIS Divide ice cores (after Bauska et al., 2015)

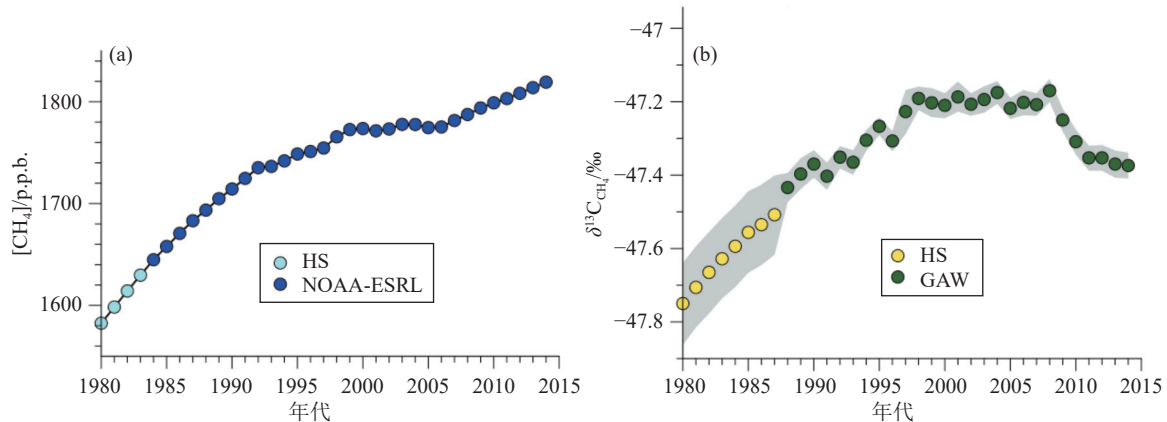


图 14 (a)全球甲烷浓度($[\text{CH}_4]$)和(b)全球甲烷稳定碳同位素比率($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$)的时间序列

HS 是指历史样条数据; NOAA-ESRL 是指 NOAA-ESRL 全球监测网络数据; GAW 是指全球大气监测站数据(据 Schaefer et al., 2016)

Fig.14 Time series of (a) global methane concentration and (b) stable carbon isotope ratio of global methane

HS refers to historical spline data; NOAA-ESRL refers to the global monitoring network data of NOAA-ESRL; GAW refers to global atmospheric monitoring station data (after Schaefer et al., 2016)

4.3 碳同位素在土壤有机碳循环中的应用

陆地生态系统一方面通过植物光合作用吸收大气中的 CO_2 , 另一方面通过如土壤微生物等的自养呼吸或异养呼吸等方式将碳以气体形式返还到大气。土壤在陆地生态系统与大气 CO_2 交换过程中起着重要的作用, 因此土壤碳周转过程是生态系统能量流动的核心问题(刘丽贞等, 2021)。

稳定碳同位素技术在研究土壤有机碳(SOC)的来源、动态转化与稳定性等方面具有高度的专一性和灵敏度, 且标记方法比较成熟(陈世莘等, 2002; 李发东等, 2023), 在农田 SOC 周转、土壤呼吸及其来源区分、地上与地下碳分配等方面得到广泛应用, 碳同位素示踪方法有自然丰度法和富集标记法。

4.3.1 碳同位素自然丰度法

碳同位素自然丰度法是基于 C_3 和 C_4 植物具有不同的 $\delta^{13}\text{C}$, 将 $\text{C}_3(\text{C}_4)$ 植物种植在具有 $\text{C}_4(\text{C}_3)$ 植物种植历史的土壤, 植物来源与原有有机质来源的 $\delta^{13}\text{C}$ 存在差异, 可以以此来区分植物来源和土壤来源的碳。该方法成本低且容易操作, 但是需要注意的是, 选取的 $\text{C}_4(\text{C}_3)$ 土壤需要长期一直种植 $\text{C}_4(\text{C}_3)$ 植物, 且该方法灵敏度相对较低, 在植物生长季后期可靠性下降(Rochette et al., 1999)。

C_3 和 C_4 植物交互种植时会改变土壤有机质的 $\delta^{13}\text{C}$, 即将 C_4 植物作为外源碳添加到具有 C_3 植物生长史的土壤中, 将导致土壤有机碳富集 ^{13}C ; 若在具有 C_4 植物生长历史的土壤上种植 C_3 作物, 会减

小土壤有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 。因此, 以未交互种植作物土壤为对照, 通过土壤有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化可以研究土壤有机碳的周转速度, 以及不同植物来源碳占土壤各碳库的比例和其对土壤呼吸的贡献, 揭示激发效应的方向和强度等(Kuzyakov, 2010), 也可以通过土壤碳自然丰度 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化来研究土壤碳库中活性组分碳(微生物生物量碳(MBC))的周转速率和稳定性(葛体达等, 2020)。

近年来, 利用碳同位素自然丰度法进行相关研究, Blagodatskaya et al. (2011) 发现 SOC 和 MBC 的周转时间分别为 16.8 a 和 29~30 d, 且随种植时间增加, 周转时间延长。新碳和老碳对土壤各碳库和呼吸作用的贡献不同, MBC 中 20% 的碳来源于老碳(来自 C_3 作物), CO_2 气体中 60% 的碳来源于老碳(来自 C_3 作物), 由于土壤微生物偏好矿化老碳而同化新碳, SOC 中新碳(来自 C_4 作物)的贡献将逐年增加。此外, 长期种植 C_3 作物(小麦)的土壤在连续耕种 C_4 作物(玉米)13 年后, 土壤有机碳库更新了 22%, 且 SOC 的周转速率在不同粒径团聚体中各不相同, 在 $>50 \mu\text{m}$ 与 $<2 \mu\text{m}$ 粒径的团聚体中包含更多新碳, 而黏粒中有机碳的更新速度最慢(袁红朝等, 2014)。 ^{13}C 自然丰度法为明确土壤新老碳库对 SOC、MBC 和 CO_2 排放的贡献, 解析陆地生态系统 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化及其在全球碳平衡中的应用提供了重要依据。随着测试精度的提高, 采用碳同位素配对标记实验, 只要 SOC 和其他一种或是两种碳源的

碳同位素比值间有较为明显的差别,也可以解析多碳源相互作用及其对土壤呼吸的贡献,这对于研究复杂生态系统中碳通量和净碳平衡具有重要的应用价值(Whitman and Lehmann, 2015)。

4.3.2 碳同位素富集标记法

碳同位素富集标记法是指采用外源高丰度 ^{13}C 标记化合物为示踪剂的示踪技术。与碳同位素自然丰度法相比,碳稳定同位素标记技术的灵敏度和分辨率更高,而且不易受 C_3 和 C_4 植物更替及同位素分馏效应等因素的影响,对仪器的精密度要求也较低,已在土壤碳循环研究中得到广泛应用。

(1) $^{13}\text{CO}_2$ 同位素标记法

$^{13}\text{CO}_2$ 同位素标记法,是指通过 ^{13}C 标记 CO_2 ,以高丰度 $^{13}\text{CO}_2$ 为示踪物,定量光合产物的分配。植物体内光合碳的分配是在高度完整的体系内进行的,涉及从源器官到库器官以及输导组织等复杂的活动。利用 $^{13}\text{CO}_2$ 同位素标记法,可以指示和追踪相应碳元素或其化合物在生物体及其环境介质中的迁移、转化和积累,有效地追踪植物光合碳在“植物-土壤”碳库中的动态变化和土壤碳的微小迁移与转换,明确植物土壤系统中的碳来源及其周转规律等(Liu et al., 2019b)。 $^{13}\text{CO}_2$ 同位素标记法在根际激发效应的方向和强度研究中也有着广泛应用(Rosenzweig et al., 2017)。

常用的 $^{13}\text{CO}_2$ 标记技术可分为脉冲标记法和连续标记法两种(表 3)。 $^{13}\text{CO}_2$ 脉冲标记法是指在植物生长的某一个或多个阶段添加高丰度 $^{13}\text{CO}_2$,以定量研究特定时间段内标记碳在植物体内的分布,明确植物生长关键时期的光合碳分配特征(Zang et al., 2019)。 $^{13}\text{CO}_2$ 连续标记法是在植物整个生长期中进行高丰度 $^{13}\text{CO}_2$ 标记,用以追踪光合碳在整个生长期中的动态及对 $^{13}\text{CO}_2$ 浓度升高的响应,同时可以定量整个生长期的植物-土壤系统光合碳分配特征,研究土壤碳的固持和周转特征等(Conrad et al., 2012)。

Zhu et al. (2017c)采用 $^{13}\text{CO}_2$ 脉冲标记技术,对生长在不同有机质含量水稻土上的水稻进行标记,发现水稻土中有机质高、低对水稻光合碳的转化和周转具有显著差异,揭示了水稻光合碳向地下传输过程的“马太效应”。Butterly et al. (2015)运用 $^{13}\text{CO}_2$ 脉冲标记法在小麦灌浆期和成熟期对植株进行

^{13}C 标记,以研究不同阶段的小麦光合碳分配和转运特征,发现在灌浆期标记后,小麦根系和土壤中 ^{13}C 含量显著增加,说明土壤中新碳的积累绝大部分是在灌浆期输入的;在成熟期标记时,小麦根系 ^{13}C 含量显著低于灌浆期,说明成熟期植株主要将光合产物转移至果实。石元豹等(2016)采用 $^{13}\text{CO}_2$ 脉冲标记技术研究了 CO_2 倍增对宁夏枸杞光合产物积累的影响,发现 CO_2 浓度倍增使光合产物在各器官中的积累增加,在速生期光合产物在茎中的增加比例最大,而生长后期则在果实和叶中的增加比例较大。

在水稻拔节期和灌浆期进行 $^{13}\text{CO}_2$ 连续标记,可以定量研究生长过程中水稻光合碳对 SOC 各组分的贡献(Wang et al., 2016),以及对土壤原有有机质的激发效应(Zhu et al., 2018)。Ge et al. (2012)通过 $^{13}\text{CO}_2$ 连续标记法发现,在水稻拔节期和灌浆期内,通过根际沉积作用,有 4%~6% 的光合碳进入土壤有机碳库,这部分新碳对土壤可溶性有机碳的贡献为 2%~4%,对土壤微生物生物量碳的贡献为 9%~18%。Ge et al. (2017)采用 $^{13}\text{CO}_2$ 连续标记法研究了水稻光合碳的传输和转化数量特征及其对氮肥施用的响应,发现了高氮肥施用条件下水稻光合碳在土壤中的传输和积累比率非线性骤升的规律。Atere et al. (2017)通过 $^{13}\text{CO}_2$ 连续标记法和土壤有机质的粒径组分分离技术联用,发现水稻光合碳的固定效率在氮肥施用结合干湿交替条件下有显著提高。Zhu et al. (2016)对水稻进行 $^{13}\text{CO}_2$ 连续标记,量化了水稻根际沉积碳的周转,发现水稻光合碳的输入对土壤有机碳矿化产生了明显的负激发效应。

(2) ^{13}C 富集底物标记法

利用 ^{13}C 富集标记小分子有机物或是植物秸秆,结合生物标志物技术等,可以表征不同来源的有机质在土壤中的相对丰度和降解状况,也可以定量评价新老有机碳对碳储量的相对贡献(Zhu et al., 2017b)。 ^{13}C 富集底物标记法一般用于室内培养实验, ^{13}C 富集底物可分为简单的小分子有机物(如葡萄糖、丙氨酸等)和复杂的大分子有机物(如纤维素、木质素、植物秸秆等)。在实验土壤中加入 ^{13}C 标记的底物,以未标记的底物为对照,结合磷脂脂肪酸、氨基糖等生物标志物技术,测定 ^{13}C 在土壤各有机碳组分的量及其来源,有助于阐明外源碳对土

表 3 脉冲标记法和连续标记法的比较 (据葛体达等, 2020)

Table 3 Comparison between pulse marking method and continuous marking method (after Ge Tida et al., 2020)		
	脉冲标记法	连续标记法
标记持续时间	短 (小时或天)	植物生长的全部时期
CO ₂ 输入的同位素组成变化	时间短而丰度高	时间长 (不一定需要高丰度) , 长期持续富集
应用	简单	复杂
成本	便宜	昂贵
目的	不同生长阶段植物-土壤系统的碳流动力学 地下碳分配 净碳同化 植物根系和土壤呼吸 新同化碳的命运 (分配和运输) 碳转移速度	可以达到脉冲标记的所有目的 植物碳在CO ₂ , 微生物生物量碳, 可溶性有机质和土壤有机质等中的分配 植物碳分配的季节动态 根际激发效应
碳输入到土壤中	在特定的植物生长阶段	在植物生长的整个时期
缺点	特定生长阶段不能代表整个生长时期, 同位素丰度在植物整株中分布不均匀 同位素丰度随时间变化	需要特殊设备长期标记植物 为保证空气湿度, 需要良好的温度控制和空气循环系统

壤碳储量的贡献(Liang et al., 2017)。

将¹³C 标记的有机物加入土壤进行田间或室内培养实验, 通过测定¹³CO₂ 可以区分外源有机物和原有有机质来源的碳, 量化外源有机物添加对有机质分解的影响。高丰度¹³C 标记的有机物结合稳定同位素探针-磷脂脂肪酸技术(PLFA-SIP)和稳定同位素核酸探针技术(DNA-SIP), 可以准确示踪微生物在土壤有机碳周转过程中的参与机制(Apostel et al., 2015; Wang et al., 2016)。

4.3.3 稳定碳同位素技术与其他技术的结合

(1)稳定碳同位素技术与原位检测技术的结合

拉曼光谱成像能高分辨率捕捉不同化学成分在样品中的空间分布特征, 具有样本需求量少、无需前处理、非侵入性、无损伤、对样品物理状态要求低等诸多优势。¹³C 稳定同位素探针-拉曼显微光谱技术(SIRM)利用重同位素的光谱红移, 可原位连续检测含碳化合物在生态系统和生物体内的合成、分解、运输、分配等过程, 不仅能够在单细胞水平上提供微生物的生理生态特征信息, 还能够检测到自然环境丰度较低但能发挥重要作用的微生物类群(Wiesheu et al., 2018)。

纳米二次离子质谱(NanoSIMS)能够完成对元素空间分布的超高分辨率显微镜成像, 具有较高的灵敏度和准确度, 可应用于碳、氮、硫等元素生物地球化学循环的微生物驱动机制和土壤-微生物-植物相关作用关系的研究, 对于认识多元素耦合的生物地球化学循环规律具有重要意义(Berry et al., 2013)。

目前,¹³C 稳定同位素探针-纳米二次离子质谱技术(NanoSIP)已在植物/动物-微生物共生关系、微生物群落中碳的食物链传递、厌氧甲烷氧化的碳氮耦合机制等研究中取得重要突破(Musat et al., 2016)。在土壤有机碳周转的研究中, NanoSIP 直接呈现了外源碳与土壤矿物的结合形态与动态过程, 有力推动了有机碳的稳定机制的研究(Rumpel et al., 2015)。

(2)稳定碳同位素技术与分子生物学技术的结合

稳定同位素探针-磷脂脂肪酸技术 (PLFA-SIP) 是在土壤碳循环微生物驱动机制的研究中广泛应用的技术。该方法灵敏度高, 常用于指示活体微生物生物量和群落结构, 能够定量检测微生物对标记底物的同化利用。近年来, 以氨基糖为主要成分的微生物残留物的相对稳定性及其对 SOC 的贡献得到广泛关注 (Liang et al., 2017), 将 PLFA-SIP 与氨基糖生物标志物相结合, 建立外源碳-微生物-土壤碳库的碳周转连续体模型, 有助于揭示 SOC 的累积机制。Liu et al.(2019a)通过¹³CO₂ 脉冲标记法结合 PLFA-SIP 技术, 发现了碳从水稻向土壤微生物快速转移的现象, 且随着水稻生长期的变化, 根际碳的微生物同化量显著增加, 真菌及革兰氏阴性菌是主要的同化微生物。

以 DNA/RNA 测序为基础的稳定同位素核酸探针技术 (DNA/RNA-SIP) 通过选择合适的底物和目的基因, 能准确解析关键微生物在土壤中的群落结构和功能变化, 特异性地将微生物群体与生态过程、生理特性相关联, 揭示微生物驱动下的土壤元

素循环过程及其调控机制(Morrissey et al., 2017)。近年来, Hungate et al.(2015)将 ^{13}C 与 ^{18}O 标记相结合,建立了定量 DNA-SIP 技术,揭示了参与土壤中新输入的有机碳(新碳)和土壤原有有机碳(老碳)周转过程的微生物群落差异。

4.4 碳同位素在土壤无机碳汇源中的应用

干旱—半干旱区土壤无机碳作为全球碳循环举足轻重的组成部分,其碳汇效应不容忽视(李畅等, 2023)。近年来,在土壤无机碳汇源问题的研究过程中,稳定碳同位素的技术手段同样发挥着重要作用。Liu et al.(2015)在宁夏毛乌素沙漠排除了生物因素影响之后,通过高频率测量和 ^{13}C 同位素示踪技术互相印证,验证并发现了大气 CO_2 进入土壤并溶解在土壤水中后,一部分溶解的 CO_2 将以碳酸盐的形式被固定。Gao et al.(2020)在黄土高原地区应用类似方法也观察到 33.2% 被吸收的 CO_2 固定在土壤固相中。

土壤无机碳究竟是否是一个有效的碳汇? 这是当前研究的焦点与难点。这个问题的解决始终离不开对与土壤无机碳碳库有关的土壤碳酸盐成因来源辨析。根据碳酸根离子来源,可将土壤固相碳酸盐分为成岩碳酸盐(LC)和成土碳酸盐(PC)两种。成岩碳酸盐不涉及固碳作用,成土碳酸盐则是通过大气 CO_2 溶解于土壤溶液,形成碳酸根或重碳酸根离子,然后与各种矿物的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在适宜的水分、pH 等条件下沉淀形成的(Batjes, 1996),在较短的时间尺度上(ka),可以近似地认为次生碳酸盐的形成是主要的固碳过程。

成岩碳酸盐和成土碳酸盐的识别对于土壤无机碳的碳汇研究尤为重要。为了解决这一问题,稳定碳同位素被成功地应用于识别成岩碳酸盐和成土碳酸盐。成土碳酸盐的同位素组成受其形成的土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和碳酸盐从土壤溶液析出过程中的同位素分馏控制(Ryskov et al., 2008)。在土壤溶液中,溶解的碳酸氢盐与土壤 CO_2 的同位素交换在成土碳酸盐形成之前就已经完成。因此,成土碳酸盐岩的碳同位素组成取决于土壤 CO_2 的碳同位素值。这一数值受控于植被根系与土壤微生物的呼吸作用与有机质的分解,以及大气 CO_2 的混入比例(Da et al., 2020)。有研究显示,土壤 CO_2 的碳同位素值比其来源的土壤有机碳重约 4.4‰,该值也可通过对土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 实测得到(李杨梅等, 2018)。在开放的土壤体系中,成土碳酸盐从土壤溶液中沉积时,存在与温度相关的碳同位素分馏,依据分馏值和土壤 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可得到成土碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(Ryskov et al., 2008),由于条件和过程的多样性,成土碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可介于-10~0‰。而原生碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 0‰左右,约-2‰~+2‰(Marion et al., 1991)。利用两者的差异,可以使用式 4 确定土壤中成土碳酸盐(PC)的比例(Ryskov et al., 2008):

$$\text{PC}(\%) = [\delta^{13}\text{C}_{\text{SIC}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{LC}}] / [\delta^{13}\text{C}_{\text{PC}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{LC}}] \times 100 \quad (4)$$

在众多研究中,已成功利用这一方法明确了土壤无机碳中的成土碳酸盐占比与含量(表 4)。

表 4 基于 $\delta^{13}\text{C}$ 值估算的不同地区土壤无机碳 PC 与 LC 占比

Table 4 Estimated percentage of soil inorganic carbon PC and LC in different regions based on $\delta^{13}\text{C}$ values

地点	PC 占比/%	PC 含量/(g/kg)	文献来源
塔里木盆地阿拉尔垦区	1.33~35.7	1.34~56.36	李杨梅等, 2018
俄罗斯	20~50	/	Morgun et al., 2008
俄罗斯	66.8~73.8	26.9~60.1	Ryskov et al., 2008
美国德克萨斯州	2~11, 9~20, 60~70, 17~100	/	Nordt et al., 1998
以色列	30~60	/	Magaritz and Amiel, 1980

5 结论

(1)碳同位素在煤、石油和天然气领域应用广泛,煤的碳同位素组成主要取决于其原始母质,可以反映其形成时的古环境,但是石油和天然气的碳

同位素组成变化则相对复杂,受有机质来源类型、沉积环境、成熟度等多方面因素的影响。碳同位素技术在煤、石油、天然气领域的研究中表现出巨大的潜力,同时生物标志物分析近年来也取得显著进步,在应用碳同位素技术时,要结合实际地质情况

和其他多种识别标志物综合分析。

(2)碳同位素可以通过其在不同载体中 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化来反映历史时期的气候变化、植被变化等信息。在全球变化研究中,碳同位素已经在洞穴石笋、黄土沉积物、湖泊沉积物、树轮、海洋有孔虫、海相碳酸盐岩和冰芯等地质体中得到广泛应用,并取得显著研究进展。但需要注意,应将碳同位素与其他同位素或生物标志物等指标对比结合使用,使研究结果更加准确,以免偏颇。

(3)目前应用稳定碳同位素技术对植物与土壤间、个体与生态系统间等宏观尺度上的土壤碳周转研究已较为成熟,但是微观尺度的研究,如微生物对有机碳的分解转化作用仍处于起步阶段,尽管原位检测技术和分子生物学技术发展有力推动了微生物群落与生态系统功能的关联研究,但微生物驱动机制的深入揭示仍需要进一步的研究,相关技术耦合的发展与推广仍是关键。

(4)干旱—半干旱地区的土壤无机碳汇源对全球固碳极其重要,查清土壤无机碳汇源与影响因素必将是未来一段时间的研究热点。碳同位素技术在确定碳汇与识别成岩碳酸盐和成土碳酸盐等方面发挥了巨大作用,但真正具备长期稳定碳汇作用的硅质成土碳酸盐还需要通过锶同位素技术进行识别。目前基于碳、锶同位素技术对土壤无机碳成因来源的识别研究,成果局限于全球少数区域,且不同区域得出的结论也不尽相同,需要更广泛的实践与应用检验,研究方法也需要进一步完善。

References

- Agnihotri R, Gahlaud S K S, Patel N, Sharma R, Kumar P, Chopra S. 2020. Radiocarbon measurements using new automated graphite preparation laboratory coupled with stable isotope mass-spectrometry at Birbal Sahni Institute of Palaeosciences, Lucknow (India)[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 213: 106156.
- Aichner B, Feakins S J, Lee J E, Herzsuh U, Liu X. 2015. High-resolution leaf wax carbon and hydrogen isotopic record of the late Holocene paleoclimate in arid Central Asia[J]. *Climate of the Past*, 11(4): 619–633.
- Al-Khafaji A J, Hakimi M H, Mohialdeen I M J, Idan R M, Afify W E, Lashin A A. 2021. Geochemical characteristics of crude oils and basin modelling of the probable source rocks in the Southern Mesopotamian Basin, South Iraq[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196: 107641.
- Apostel C, Dippold M, Kuzyakov Y. 2015. Biochemistry of hexose and pentose transformations in soil analyzed by position-specific labeling and ^{13}C -PLFA[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 80: 199–208.
- Atere C T, Ge T, Zhu Z, Tong C, Jones D L, Shibistova O, Guggenberger G, Wu J. 2017. Rice rhizodeposition and carbon stabilisation in paddy soil are regulated via drying–rewetting cycles and nitrogen fertilisation[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 53(4): 407–417.
- Baniasad A, Littke R, Abeed Q. 2023. Petroleum systems analysis of the eastern arabian plate: Chemometrics based on a review of the geochemical characteristics of oils in Jurassic–Cenozoic reservoirs[J]. *Journal of Petroleum Geology*, 46(1): 3–45.
- Batjes N H. 1996. Total carbon and nitrogen in the soils of the world[J]. *European Journal of Soil Science*, 47(2): 151–163.
- Bauska T K, Joos F, Mix A C, Roth R, Ahn J, Brook E J. 2015. Links between atmospheric carbon dioxide, the land carbon reservoir and climate over the past millennium[J]. *Nature Geoscience*, 8(5): 383–387.
- Bayat O, Karimi A, Khademi H. 2017. Stable isotope geochemistry of pedogenic carbonates in loess-derived soils of northeastern Iran: Paleoenviromental implications and correlation across Eurasia[J]. *Quaternary International*, 429: 52–61.
- Bernard B B, Brooks J M, Sackett W M. 1976. Natural gas seepage in the Gulf of Mexico[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 31(1): 48–54.
- Berry D, Stecher B, Schintlmeister A, Reichert J, Brugiroux S, Wild B, Wanek W, Richter A, Rauch I, Decker T, Loy A, Wagner M. 2013. Host-compound foraging by intestinal microbiota revealed by single-cell stable isotope probing[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(12): 4720–4725.
- Blagodatskaya E, Yuyukina T, Blagodatsky S, Kuzyakov Y. 2011. Turnover of soil organic matter and of microbial biomass under C3–C4 vegetation change: Consideration of ^{13}C fractionation and preferential substrate utilization[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(1): 159–166.
- Burns S J, Godfrey L R, Faina P, McGee D, Hardt B, Ranivoharimanana L, Randrianasy J. 2016. Rapid human-induced landscape transformation in Madagascar at the end of the first millennium of the Common Era[J]. *Quaternary Science Reviews*, 134: 92–99.
- Butterly C R, Armstrong R, Chen D, Tang C. 2015. Carbon and nitrogen partitioning of wheat and field pea grown with two nitrogen levels under elevated CO_2 [J]. *Plant and Soil*, 391(1–2): 367–382.
- Chen Anding, Liu Guixia, Lian Liwen, Qian Yibe, Zhang Hui. 1991. An experiment on the formation of biogenic methane and a discussion of the favorable geologic conditions of the accumulation of biogenic natural gas[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 12(3): 7–16, 158 (in Chinese with English abstract).

- Chen Jianping, Wang Xulong, Chen Jianfa, Ni Yunyan, Xiang Baoli, Liao Fengrong, He Wenjun, Yao Limiao, Li Erting. 2021. New equation to decipher the relationship between carbon isotopic composition of methane and maturity of gas source rocks[J]. *Science China Earth Sciences*, 51(4): 560–581 (in Chinese).
- Chen Shiping, Bai Yongfei, Han Xingguo. 2002. Applications of stable carbon isotope techniques to ecological research[J]. *Chinese Journal of Plant Ecology*, 26(5): 549–560 (in Chinese with English abstract).
- Chen Yilin, Qin Yong. 2017. Characterization and mechanism of exchange reaction through gas–water interface of gaseous inorganic CO₂[J]. *Journal of China Coal Society*, 42(7): 1811–1817 (in Chinese with English abstract).
- Conrad R, Klose M, Yuan Q, Lu Y, Chidthaisong A. 2012. Stable carbon isotope fractionation, carbon flux partitioning and priming effects in anoxic soils during methanogenic degradation of straw and soil organic matter[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 49: 193–199.
- Da J, Zhang Y G, Li G, Ji J. 2020. Aridity–driven decoupling of $\delta^{13}\text{C}$ between pedogenic carbonate and soil organic matter[J]. *Geology*, 48(10): 981–985.
- Dai Jinxing, Ni Yunyan, Gong Deyu, Huang Shipeng, Liu Quanyou, Hong Feng, Zhang Yanling. 2024. Characteristics of carbon isotopic composition of alkane gas in large gas fields in China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 51(2): 223–233.
- Dai Jinxing. 1993. Hydrocarbon isotope characteristics of natural gas and identification of various types of natural gas[J]. *Natural Gas Geoscience*, (Z1): 1–40 (in Chinese).
- Deng Y, Chen F, Guo Q, Hu Y, Chen D, Yang S, Cao J, Chen H, Wei R, Cheng S, Zhou J, Liu C, Jiang X, Zhu J. 2021. Possible links between methane seepages and glacial–interglacial transitions in the South China Sea[J]. *Geophysical Research Letters*, 48(8): e2020GL091429.
- Ding D, Liu G, Fu B, Wang W. 2018. New insights into the nitrogen isotope compositions in coals from the Huainan Coalfield, Anhui Province, China: Influence of the distribution of nitrogen forms[J]. *Energy & Fuels*, 32(9): 9380–9387.
- Ding D, Liu G, Fu B. 2019. Influence of carbon type on carbon isotopic composition of coal from the perspective of solid–state ^{13}C NMR[J]. *Fuel*, 245: 174–180.
- Eldridge D L, Turner A C, Bill M, Conrad M E, Stolper D A. 2023. Experimental determinations of carbon and hydrogen isotope fractionations and methane clumped isotope compositions associated with ethane pyrolysis from 550 to 600 °C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 355: 235–265.
- Erbacher J, Bornemann A, Petrizzo M R, Huck S. 2020. Chemostratigraphy and stratigraphic distribution of keeled planktonic foraminifera in the Cenomanian of the North German Basin[J]. *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften*, 171(2): 149–161.
- Gao Y, Zhang P, Liu J. 2020. One third of the abiotically–absorbed atmospheric CO₂ by the loess soil is conserved in the solid phase[J]. *Geoderma*, 374: 114448.
- Ge T, Li B, Zhu Z, Hu Y, Yuan H, Dorodnikov M, Jones D L, Wu J, Kuzyakov Y. 2017. Rice rhizodeposition and its utilization by microbial groups depends on N fertilization[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 53(1): 37–48.
- Ge T, Yuan H, Zhu H, Wu X, Nie S, Liu C, Tong C, Wu J, Brookes P. 2012. Biological carbon assimilation and dynamics in a flooded rice–soil system[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 48: 39–46.
- Ge Tida, Wang Dongdong, Zhu Zhenke, Wei Liang, Wei Xiaomeng, Wu Jinshui. 2020. Tracing technology of carbon isotope and its applications to studies of carbon cycling in terrestrial ecosystem[J]. *Chinese Journal of Plant Ecology*, 44(4): 360–372 (in Chinese with English abstract).
- Gutsalo L K, Plotnikov A M. 1981. Carbon isotopic composition in the CH₄–CO₂ system as a criterion for the origin of methane and carbon dioxide in Earth natural gases (in Russian)[J]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 259: 470–473.
- He Cong, Ji Liming, Su Ao, Wu Yuandong, Zhang Mingzhen. 2016. Genesis analysis and geological application of gas component carbon isotope reversal[J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 23(4): 14–19, 151 (in Chinese with English abstract).
- Hoogakker B A A, Anderson C, Paoloni T, Stott A, Grant H, Keenan P, Mahaffey C, Blackbird S, McClymont E L, Rickaby R, Poulton A, Peck V L. 2022. Planktonic foraminifera organic carbon isotopes as archives of upper ocean carbon cycling[J]. *Nature Communications*, 13(1): 4841.
- Hu Guoyi, Li Jian, Li Jin, Li Zhisheng, Luo Xia, Sun Qingwu, Ma Chenghua. 2007. Discussion on light hydrocarbon index for identifying the origin of natural gas[J]. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 37(S2): 111–117 (in Chinese).
- Hu X, Zhu L, Wang Y, Wang J, Peng P, Ma Q, Hu J, Lin X. 2014. Climatic significance of n–alkanes and their compound–specific δD values from lake surface sediments on the southwestern Tibetan Plateau[J]. *Chinese Science Bulletin*, 59(24): 3022–3033.
- Hungate B A, Mau R L, Schwartz E, Caporaso J G, Dijkstra P, Van Gestel N, Koch B J, Liu C M, McHugh T A, Marks J C, Morrissey E M, Price L B. 2015. Quantitative microbial ecology through stable isotope probing[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 81(21): 7570–7581.
- Jia G, Bai Y, Yang X, Xie L, Wei G, Ouyang T, Chu G, Liu Z, Peng P. 2015. Biogeochemical evidence of Holocene East Asian summer and winter monsoon variability from a tropical maar lake in southern China[J]. *Quaternary Science Reviews*, 111: 51–61.
- Kang S, Loader N J, Wang J, Qin C, Liu J, Song M. 2022. Tree–Ring Stable Carbon Isotope as a Proxy for hydroclimate Variations in Semi–Arid Regions of North–Central China[J]. *Forests*, 13(4): 492.
- Keeling C D. 1958. The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas[J]. *Geochimica et*

- Cosmochimica Acta*, 13(4): 322–334.
- Kuzyakov Y. 2010. Priming effects: Interactions between living and dead organic matter[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 42(9): 1363–1371.
- Larsen T, Yokoyama Y, Fernandes R. 2018. Radiocarbon in ecology: Insights and perspectives from aquatic and terrestrial studies[J]. *Methods in Ecology and Evolution*, 9(1): 181–190.
- Li Chang, Yang Zhongfang, Yu Tao, Niu Rongchen, Guo Rucan, Yu Baocheng, Xia Xueqi, Yu Chaoyang, Cao Yuan Yuan. 2023. Carbon sink of soil inorganic carbon in arid regions and its contribution to carbon sequestration and emission reduction: A review[J]. *Geology in China*, 51(4): 1210–1242 (in Chinese with English abstract).
- Li Fadong, Li Zhaoxin, Qiao Yunfeng, Liu Shanbao, Tian Chao, Zhu Nong, Hubert Hirwa, Simon Measho. 2023. Using soil organic carbon isotope composition analysis to elucidate the carbon cycle of agroecosystems[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 31(2): 194–205 (in Chinese with English abstract).
- Li Jiangtao. 2018. Relationship between organic carbon isotope characteristics and maturity in Xishan coalfield[J]. *Safety in Coal Mines*, 49(11): 164–167 (in Chinese with English abstract).
- Li Meijun, Ren Ping, Hu Liguang, Jiao Yunjing. 2000. Application of carbon isotope typical curve to oil source correlation in Liaohe basin[J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 7(2): 11–12, 27–51 (in Chinese with English abstract).
- Li Q, Azmy K, Yang S, Chen H, Xu S, Lin L, Su Z, Chen A, Yu Y, Sun F. 2022. Early–Middle Permian carbon–isotope stratigraphy of marine carbonates in the northern edge of the South China: Implications for global correlation[J]. *Carbonates and Evaporites*, 37(1): 1.
- Li Xiumei, Fan Baowei, Hou Juzhi, Wang Mingda, He Yue. 2022. Characteristics of compositions of organic matter $\delta^{13}\text{C}$ in lake sediments from Dagze Co in Tibetan Plateau and its paleoclimatic and paleoenvironmental significance[J]. *Earth Science*, 47(6): 2275–2286 (in Chinese with English abstract).
- Li Yangmei, Gong Lu, An Shenqun, Sun Li, Chen XinLi Yangmei, Gong Lu, An Shenqun, Sun Li, Chen Xin. 2018. Transfer of soil organic carbon to inorganic carbon in arid oasis based on stable carbon isotope technique[J]. *Environmental Science*, 39(8): 3867–3875 (in Chinese with English abstract).
- Liang C, Schimel J P, Jastrow J D. 2017. The importance of anabolism in microbial control over soil carbon storage[J]. *Nature Microbiology*, 2(8): 17105.
- Liu C G, Qi L X, Liu Y L, Luo M X, Shao X M, Luo P, Zhang Z L. 2016. Positive carbon isotope excursions: Global correlation and genesis in the Middle–Upper Ordovician in the northern Tarim Basin, Northwest China[J]. *Petroleum Science*, 13(2): 192–203.
- Liu J, Fa K, Zhang Y, Wu B, Qin S, Jia X. 2015a. Abiotic CO_2 uptake from the atmosphere by semiarid desert soil and its partitioning into soil phases[J]. *Geophysical Research Letters*, 42(14): 5779–5785.
- Liu Lizhen, Pang Danbo, Wang Xinyun, Chen Lin, Li Xuebin, Wu Mengyao, Liu Bo, Zhu Zhongyou, Li Jingyao, Wang Jifei. 2021. Application of stable carbon isotope technique in soil organic carbon research: A literature review[J]. *Arid Zone Research*, 38(1): 123–132 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y, Ge T, Ye J, Liu S, Shibistova O, Wang P, Wang J, Li Y, Guggenberger G, Kuzyakov Y, Wu J. 2019a. Initial utilization of rhizodeposits with rice growth in paddy soils: Rhizosphere and N fertilization effects[J]. *Geoderma*, 338: 30–39.
- Liu Y, Ge T, Zhu Z, Liu S, Luo Y, Li Y, Wang P, Gavrichkova O, Xu X, Wang J, Wu J, Guggenberger G, Kuzyakov Y. 2019b. Carbon input and allocation by rice into paddy soils: A review[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 133: 97–107.
- Magaritz M, Amiel A J. 1980. Calcium Carbonate in a Calcareous Soil from the Jordan Valley, Israel: Its Origin as Revealed by the Stable Carbon Isotope Method[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 44(5): 1059–1062.
- Marion G M, Introne D S, Van Cleve K. 1991. The stable isotope geochemistry of CaCO_3 on the Tanana River floodplain of interior Alaska, U. S. A. : Composition and mechanisms of formation[J]. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 86(2): 97–110.
- Miao Xiaoming, Feng Xiuli, Li Jingrui, Xiao Qianwen, Dan Xiaopeng, Wei Jiangong. 2022. Research progress on methane seepage and its implications for site selection for scientific drilling in the South China Sea[J]. *Acta Geologica Sinica*, 96(8): 2877–2895 (in Chinese with English abstract).
- Milkov A V, Etiope G. 2018. Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20, 000 samples[J]. *Organic Geochemistry*, 125: 109–120.
- Morgun E G, Kovda I V, Ryskov Ya G, Oleinik S A. 2008. Prospects and problems of using the methods of geochemistry of stable carbon isotopes in soil studies[J]. *Eurasian Soil Science*, 41(3): 265–275.
- Morrissey E M, Mau R L, Schwartz E, McHugh T A, Dijkstra P, Koch B J, Marks J C, Hungate B A. 2017. Bacterial carbon use plasticity, phylogenetic diversity and the priming of soil organic matter[J]. *The ISME Journal*, 11(8): 1890–1899.
- Musat N, Musat F, Weber P K, Pett–Ridge J. 2016. Tracking microbial interactions with NanoSIMS[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 41: 114–121.
- Ono S, Rhim J H, Gruen D S, Taubner H, Kölling M, Wegener G. 2021. Clumped isotopologue fractionation by microbial cultures performing the anaerobic oxidation of methane[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 293: 70–85.
- Ortiz J E, Torres T, Delgado A, Valle M, Soler V, Araujo R, Rivas M R, Julià R, Sánchez–Palencia Y, Vega–Panizo R. 2021. Bulk and compound–specific $\delta^{13}\text{C}$ and n–alkane indices in a palustrine intermontane record for assessing environmental changes over the past 320 ka: the Padul Basin (Southwestern Mediterranean realm)[J]. *Journal of Iberian Geology*, 47(4): 625–639.
- Pötter S, Schmitz A, Lücke A, Schulte P, Obrecht I, Zech M, Wissel H,

- Marković S B, Lehmkuhl F. 2021. Middle to Late Pleistocene environments based on stable organic carbon and nitrogen isotopes of loess - palaeosol sequences from the Carpathian Basin[J]. *Boreas*, 50(1): 184–204.
- Reitner J, Thiel V. 2011. Encyclopedia of Geobiology[M]. Berlin: Springer Netherlands.
- Rochette P, Flanagan L B, Gregorich E G. 1999. Separating Soil Respiration into Plant and Soil Components Using Analyses of the Natural Abundance of Carbon-13[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 63(5): 1207–1213.
- Rosenzweig S T, Schipanski M E, Kaye J P. 2017. Rhizosphere priming and plant-mediated cover crop decomposition[J]. *Plant and Soil*, 417(1–2): 127–139.
- Rumpel C, Baumann K, Remusat L, Dignac M F, Barré P, Deldicque D, Glasser G, Lieberwirth I, Chabbi A. 2015. Nanoscale evidence of contrasted processes for root-derived organic matter stabilization by mineral interactions depending on soil depth[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 85: 82–88.
- Ryskov Y, Demkin V, Oleynik S, Ryskova E. 2008. Dynamics of pedogenic carbonate for the last 5000 years and its role as a buffer reservoir for atmospheric carbon dioxide in soils of Russia[J]. *Global and Planetary Change*, 61(1–2): 63–69.
- Schaefer H, Fletcher S E M, Veidt C, Lassey K R, Brailsford G W, Bromley T M, Dlugokencky E J, Michel S E, Miller J B, Levin I, Lowe D C, Martin R J, Vaughn B H, White J W C. 2016. A 21st-century shift from fossil-fuel to biogenic methane emissions indicated by 13 C H₄[J]. *Science*, 352(6281): 80–84.
- Schäfer I K, Bliedtner M, Wolf D, Kolb T, Zech J, Faust D, Zech R. 2018. A $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ leaf wax record from the Late Quaternary loess-paleosol sequence El Paraíso, Central Spain[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 507: 52–59.
- Schoell M. 1980. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(5): 649–661.
- Schoell M. 1983. Genetic Characterization of Natural Gases[J]. *AAPG Bulletin*, 67: 2225–2238.
- Schwarzbauer J, Littke R, Meier R, Strauss H. 2013. Stable carbon isotope ratios of aliphatic biomarkers in Late Palaeozoic coals[J]. *International Journal of Coal Geology*, 107: 127–140.
- Shen Zhongmin, Wang Peng, Liu Sibing, Lv Zhengxiang, Feng Jierui. 2011. Carbon isotopes of Xujiahe Formation nature gas in middle part of western Sichuan depression[J]. *Natural Gas Geoscience*, 22(5): 834–839 (in Chinese with English abstract).
- Shi Yuanbao, Cao Bing, Song Lihua, Wang Guibin. 2016. Effect of doubled CO₂ concentration on accumulation of photosynthate in *Lycium barbarum* by 13C isotope tracer technique[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 32(10): 201–206 (in Chinese with English abstract).
- Sleen P V D, Groenendijk P, Vlam M, Anten N P R, Boom A, Bongers F, Pons T L, Terburg G, Zuidema P A. 2015. No growth stimulation of tropical trees by 150 years of CO₂ fertilization but water-use efficiency increased[J]. *Nature Geoscience*, 8(1): 24–28.
- Song Chengpeng, Zhang Xiaobao, Wang Liquan, Xu Ziyuan, Ma Lixie. 2009. A study on genetic types and source discrimination of natural gas in the north margin of the Qaidam Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 30(1): 90–96 (in Chinese with English abstract).
- Song Yan, Xu Yongchang. 2005. Origin and identification of natural gases[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 32(4): 24–29 (in Chinese with English abstract).
- Stahl W J, Carey B D. 1975. Source-rock identification by isotope analyses of natural gases from fields in the Val Verde and Delaware basins, west Texas[J]. *Chemical Geology*, 16(4): 257–267.
- Stahl W J. 1978. Source rock-crude oil correlation by isotopic type-curves[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(10): 1573–1577.
- Suto N, Kawashima H. 2016. Global mapping of carbon isotope ratios in coal[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 167: 12–19.
- Tao Y, Gao D, He Y, Ngia N R, Wang M, Sun C, Huang X, Wu J. 2023. Carbon and oxygen isotopes of the Lianglitage Formation in the Tazhong area, Tarim Basin: Implications for sea-level changes and palaeomarine conditions[J]. *Geological Journal*, 58(3): 967–980.
- Wang J, Chapman S J, Yao H. 2016. Incorporation of 13 C-labelled rice rhizodeposition into soil microbial communities under different fertilizer applications[J]. *Applied Soil Ecology*, 101: 11–19.
- Wang Linghui, Shen Zhongmin, Zhao Hu. 2008. Carbon isotope features and genetic type of natural gas in the middle section of western Sichuan Depression[J]. *Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration*, 30(4): 326–330, 265 (in Chinese with English abstract).
- Wang X, Cui L, Yang S, Zhai J, Ding Z. 2018. Stable carbon isotope records of black carbon on Chinese Loess Plateau since last glacial maximum: An evaluation on their usefulness for paleorainfall and paleovegetation reconstruction[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 509: 98–104.
- Warwick P D, Ruppert L F. 2016. Carbon and oxygen isotopic composition of coal and carbon dioxide derived from laboratory coal combustion: A preliminary study[J]. *International Journal of Coal Geology*, 166: 128–135.
- Wei Juying, Wang Yuguan. 1988. Isotope Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Whitman T, Lehmann J. 2015. A dual-isotope approach to allow conclusive partitioning between three sources[J]. *Nature Communications*, 6(1): 8708.
- Wiesheu A C, Brejcha R, Mueller C W, Kögel-Knabner I, Elsner M, Niessner R, Ivleva N P. 2018. Stable-isotope Raman microspectroscopy for the analysis of soil organic matter[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410(3): 923–931.
- Xia X, Tang Y. 2012. Isotope fractionation of methane during natural gas flow with coupled diffusion and adsorption/desorption[J].

- Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77: 489–503.
- Xu Xiangchun, Zhou Bin, Zhou Xuehang, Wang Zhe. 2021. A review for the stable carbon isotope proxies in the paleovegetation researches in the loess–paleosol deposits on the Chinese loess Plateau[J]. *Quaternary Sciences*, 41(4): 931–947 (in Chinese with English abstract).
- Yan Y, Bender M L, Brook E J, Clifford H M, Kemeny P C, Kurbatov A V, Mackay S, Mayewski P A, Ng J, Severinghaus J P, Higgins J A. 2019. Two-million-year-old snapshots of atmospheric gases from Antarctic ice[J]. *Nature*, 574(7780): 663–666.
- Yang Ping, Tan Fuwen, Shi Meifeng, Wang Zhenghe, Li Zhongxiong, Zhan Wangzhong, Sudhir Rajaure, Ganesh N. Tripathi. 2021. Oil–source correlation and hydrocarbon accumulation in the Lesser Himalayan belt of Nepal[J]. *Acta Geologica Sinica*, 95(11): 3426–3441 (in Chinese with English abstract).
- Yang Yizhuo, Huang Zhilong, Zhao Zhen, Tang Youjun. 2022. Geochemical characteristics and oil source correlation of paleo–reservoirs in Biluocuo Area, Qiangtang Basin[J]. *Earth Science*, 47(5): 1834–1848 (in Chinese with English abstract).
- Ye Sujuan, Zhu Hongquan, Li Rong, Yang Yingtao, Li Qing. 2017. Tracing natural gas migration by integrating organic and inorganic geochemical data: A case study of the Jurassic gas fields in western Sichuan Basin, SW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 44(4): 549–560 (in Chinese with English abstract).
- Ye Xiaoxian. 2022. The Evolution of the Paleo–Ocean Environment Revealed by Planktonic Foraminifera Since 70 Ka in the Mid–Latitude North Atlantic[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 1–95 (in Chinese with English abstract).
- Yin Qianqian. 2020. Study on Origin of Deep Natural Gas And Gas and Source Rocks Correlation of Gudian Depression in Songliao Basin[D]. Beijing: China University of Petroleum, Beijing, 1–80 (in Chinese with English abstract).
- Yuan Hongzhao, Li Chunyong, Jian Yan, Geng Meimei, Xu Liwei, Wang Jiurong. 2014. Stable isotope technique in the soil carbon cycling research of agricultural ecosystems[J]. *Journal of Isotopes*, 27(3): 170–178 (in Chinese with English abstract).
- Zang H, Xiao M, Wang Y, Ling N, Wu J, Ge T, Kuzyakov Y. 2019. Allocation of assimilated carbon in paddies depending on rice age, chase period and N fertilization: Experiment with $^{13}\text{CO}_2$ labelling and literature synthesis[J]. *Plant and Soil*, 445(1–2): 113–123.
- Zhang H, Cai Y, Tan L, Cheng H, Qin S, An Z, Edwards R L, Ma L. 2015. Large variations of $\delta^{13}\text{C}$ values in stalagmites from southeastern China during historical times: implications for anthropogenic deforestation[J]. *Boreas*, 44(3): 511–525.
- Zhang Ke, Su Jin, Chen Yongquan, Ma Sihong, Zhang Haizu, Yang Chunlong, Fang Yu. 2023. The biogeochemical features of the Cambrian–Ordovician source rocks and origin of ultra–deep hydrocarbons in the Tarim basin[J]. *Acta Geologica Sinica*, 97(6): 2026–2041 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Mai, Song Daofu, Wang Tieguan, He Faqi, Zhang Wei, An Chuan, Liu Yue, Lu Zhengang. 2024. Geochemical characteristics and sources of natural gas in Hangjinqi area of Ordos Basin[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 46(1): 124–135 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yuying, He Zhiliang, Gao Bo, Liu Zhongbao. 2017. Sedimentary environment of the Lower Cambrian organic–rich shale and its influence on organic content in the Upper Yangtze[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 39(2): 154–161 (in Chinese with English abstract).
- Zhou B, Bird M, Zheng H, Zhang E, Wurster C M, Xie L, Taylor D. 2017. New sedimentary evidence reveals a unique history of C_4 biomass in continental East Asia since the early Miocene[J]. *Scientific Reports*, 7(1): 170.
- Zhu Shufa, Liu Congqiang, Tao Faxiang. 2005. Use of $\delta^{13}\text{C}$ method in studying soil organic matter[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 42(3): 495–503 (in Chinese with English abstract).
- Zhu X, Chen J, Wu J, Wang Y, Zhang B, Zhang K, He L. 2017a. Carbon isotopic compositions and origin of Paleozoic crude oil in the platform region of Tarim Basin, NW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 44(6): 1053–1060.
- Zhu Z, Ge T, Hu Y, Zhou P, Wang T, Shibistova O, Guggenberger G, Su Y, Wu J. 2017b. Fate of rice shoot and root residues, rhizodeposits, and microbial assimilated carbon in paddy soil – part 2: Turnover and microbial utilization[J]. *Plant and Soil*, 416(1/2): 243–257.
- Zhu Z, Ge T, Liu S, Hu Y, Ye R, Xiao M, Tong C, Kuzyakov Y, Wu J. 2018. Rice rhizodeposits affect organic matter priming in paddy soil: The role of N fertilization and plant growth for enzyme activities, CO_2 and CH_4 emissions[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 116: 369–377.
- Zhu Z, Ge T, Xiao M, Yuan H, Wang T, Liu S, Atere C T, Wu J, Kuzyakov Y. 2017c. Belowground carbon allocation and dynamics under rice cultivation depends on soil organic matter content[J]. *Plant and Soil*, 410(1–2): 247–258.
- Zhu Z, Zeng G, Ge T, Hu Y, Tong C, Shibistova O, He X, Wang J, Guggenberger G, Wu J. 2016. Fate of rice shoot and root residues, rhizodeposits, and microbe–assimilated carbon in paddy soil–Part 1: Decomposition and priming effect[J]. *Biogeosciences*, 13(15): 4481–4489.
- Zvi S. 1984. Stable carbon isotope compositions of crude oils: Application to source depositional environments and petroleum alteration[J]. *AAPG Bulletin*, 68: 31–49.

附中文参考文献

- 陈安定, 刘桂霞, 连莉文, 钱贻伯, 张辉. 1991. 生物甲烷形成试验与生物气聚集的有利地质条件探讨[J]. *石油学报*, 12(3): 7–16, 158.
- 陈建平, 王绪龙, 陈践发, 倪云燕, 向宝力, 廖凤蓉, 何文军, 姚立遑, 李二庭. 2021. 甲烷碳同位素判识天然气及其源岩成熟度新公式[J]. *中国科学: 地球科学*, 51(4): 560–581.
- 陈世苹, 白永飞, 韩兴国. 2002. 稳定性碳同位素技术在生态学研究

- 中的应用[J]. 植物生态学报, 26(5): 549–560.
- 陈义林, 秦勇. 2017. 无机成因二氧化碳气-水界面交换反应表征与机制[J]. 煤炭学报, 42(7): 1811–1817.
- 戴金星, 倪云燕, 龚德瑜, 黄士鹏, 刘全有, 洪峰, 张延玲. 2024. 中国大气田烷烃气碳同位素组成的若干特征[J]. 石油勘探与开发, 51(2): 223–233.
- 戴金星. 1993. 天然气碳氢同位素特征和各类天然气鉴别[J]. 天然气地球科学, (Z1): 1–40.
- 葛体达, 王东东, 祝贞科, 魏亮, 魏晓梦, 吴金水. 2020. 碳同位素示踪技术及其在陆地生态系统碳循环研究中的应用与展望[J]. 植物生态学报, 44(4): 360–372.
- 贺聪, 吉利明, 苏奥, 吴远东, 张明震. 2016. 天然气组分碳同位素倒转成因分析及地质应用[J]. 特种油气藏, 23(4): 14–19, 151.
- 胡国艺, 李剑, 李谨, 李志生, 罗霞, 孙庆伍, 马成华. 2007. 判识天然气成因的轻烃指标探讨[J]. 中国科学 (D 辑: 地球科学), 37(S2): 111–117.
- 李畅, 杨忠芳, 余涛, 牛荣琛, 郭茹琛, 余保成, 夏学齐, 于朝阳, 曹圆圆. 2023. 干旱区土壤无机碳碳汇作用及其对固碳减排贡献研究进展[J]. 中国地质, 51(4): 1210–1242.
- 李发东, 栗照鑫, 乔云峰, 刘山宝, 田超, 朱农, Hubert Hirwa, Simon Measho. 2023. 土壤有机碳同位素组成在农田生态系统碳循环中的应用进展[J]. 中国生态农业学报 (中英文), 31(2): 194–205.
- 李江涛. 2018. 西山矿区煤中有机碳同位素特征与其成熟度之间的联系[J]. 煤矿安全, 49(11): 164–167.
- 李美俊, 任平, 胡礼国, 焦运景. 2000. 碳同位素类型曲线在辽河盆地油源对比中的应用[J]. 特种油气藏, 7(2): 11–12, 27–51.
- 李秀美, 范宝伟, 侯居峙, 王明达, 贺跃. 2022. 青藏高原达则错沉积物有机碳同位素特征及古气候环境意义[J]. 地球科学, 47(6): 2275–2286.
- 李杨梅, 贡璐, 安申群, 孙力, 陈新. 2018. 基于稳定碳同位素技术的干旱区绿洲土壤有机碳向无机碳的转移[J]. 环境科学, 39(8): 3867–3875.
- 刘丽贞, 庞丹波, 王新云, 陈林, 李学斌, 吴梦瑶, 刘波, 祝忠有, 李静尧, 王继飞. 2021. 稳定碳同位素技术在土壤有机碳研究中的应用进展[J]. 干旱区研究, 38(1): 123–132.
- 苗晓明, 冯秀丽, 李景瑞, 肖倩文, 但孝鹏, 尉建功. 2022. 南海甲烷渗漏研究进展及其对我国南海科学钻探选址的启示[J]. 地质学报, 96(8): 2877–2895.
- 沈忠民, 王鹏, 刘四兵, 吕正祥, 冯杰瑞. 2011. 川西坳陷中段须家河组天然气碳同位素特征[J]. 天然气地球科学, 22(5): 834–839.
- 石元豹, 曹兵, 宋丽华, 汪贵斌. 2016. 用 ^{13}C 示踪研究 CO_2 浓度倍增对枸杞光合产物积累的影响[J]. 农业工程学报, 32(10): 201–206.
- 宋成鹏, 张晓宝, 汪立群, 徐子远, 马立协. 2009. 柴达木盆地北缘天然气成因类型及气源判识[J]. 石油与天然气地质, 30(1): 90–96.
- 宋岩, 徐永昌. 2005. 天然气成因类型及其鉴别[J]. 石油勘探与开发, 32(4): 24–29.
- 王玲辉, 沈忠民, 赵虎. 2008. 川西坳陷中段天然气碳同位素特征及其成因类型[J]. 物探化探计算技术, 30(4): 326–330, 265.
- 魏菊英, 王关玉. 1988. 同位素地球化学[M]. 北京: 地质出版社.
- 徐向春, 周斌, 周雪航, 王者. 2021. 中国黄土高原沉积物稳定碳同位素指标在古植被环境研究中的进展[J]. 第四纪研究, 41(4): 931–947.
- 杨平, 谭富文, 施美凤, 王正和, 李忠雄, 占王忠, Sudhir Rajaure, Ganesh N. Tripathi. 2021. 尼泊尔低喜马拉雅推覆带油源对比及油气成藏[J]. 地质学报, 95(11): 3426–3441.
- 杨易卓, 黄志龙, 赵珍, 唐友军. 2022. 羌塘盆地毕洛错地区古油藏地球化学特征与油源对比[J]. 地球科学, 47(5): 1834–1848.
- 叶素娟, 朱宏权, 李嵘, 杨映涛, 黎青. 2017. 天然气运移有机-无机地球化学示踪指标——以四川盆地川西坳陷侏罗系气藏为例[J]. 石油勘探与开发, 44(4): 549–560.
- 叶孝贤. 2022. 北大西洋中纬度海域浮游有孔虫揭示的 70ka 以来古海洋环境演化[D]. 上海: 上海海洋大学, 1–95.
- 尹倩倩. 2020. 松辽盆地孤店断陷深层天然气成因研究及气源对比[D]. 北京: 中国石油大学 (北京), 1–80.
- 袁红朝, 李春勇, 简燕, 耿梅梅, 许丽卫, 王久荣. 2014. 稳定同位素分析技术在农田生态系统土壤碳循环中的应用[J]. 同位素, 27(3): 170–178.
- 张科, 苏劲, 陈永权, 马巳翊, 张海祖, 杨春龙, 方巧. 2023. 塔里木盆地寒武系—奥陶系烃源岩油源特征与超深层油气来源[J]. 地质学报, 97(6): 2026–2041.
- 张迈, 宋到福, 王铁冠, 何发岐, 张威, 安川, 刘悦, 陆振港. 2024. 鄂尔多斯盆地杭锦旗地区天然气地球化学特征及气源探讨[J]. 石油实验地质, 46(1): 124–135.
- 张钰莹, 何治亮, 高波, 刘忠宝. 2017. 上扬子区下寒武统富有机质页岩沉积环境及其对有机质含量的影响[J]. 石油实验地质, 39(2): 154–161.
- 朱书法, 刘从强, 陶发祥. 2005. $\delta^{13}\text{C}$ 方法在土壤有机质研究中的应用[J]. 土壤学报, 42(3): 495–503.