

DOI: 10.5846/stxb202011102895

余珂, 张尹, 吕雪艳, 于志国. 泥炭沼泽湿地关键元素地球化学特征及其对碳排放的影响机制. 生态学报, 2021, 41(24): 9705-9716.

Yu K, Zhang Y, Lü X Y, Yu Z G. Geochemical characteristics of key elements in peatland and its underlying potential impact on carbon emission. Acta Ecologica Sinica, 2021, 41(24): 9705-9716.

# 泥炭沼泽湿地关键元素地球化学特征及其对碳排放的影响机制

余 珂<sup>1,3</sup>, 张 尹<sup>2</sup>, 吕雪艳<sup>1</sup>, 于志国<sup>1,\*</sup>

1 南京信息工程大学水文与水资源工程学院, 南京 210044

2 水利部珠江水利委员会水文水资源局, 广州 510611

3 郑州市象局, 郑州 450000

**摘要:** 硫、铁是泥炭沼泽湿地(泥炭地)中重要的生源要素,其参与下的生物地球化学过程对泥炭地碳循环意义重大。选取德国中部两处典型的雨养型泥炭地高海拔样点(TBP)和低海拔样点(TSP),通过原位采集泥炭剖面孔隙水和可溶性气体等,研究了硫、铁元素等地球化学变化规律,结合 DOC、甲烷(CH<sub>4</sub>)和二氧化碳(CO<sub>2</sub>)浓度分布,探讨其对泥炭地碳排放的影响。研究结果表明:(1)TBP 中总还原无机硫(TRIS)浓度随深度先增后减,且上部 0—87 cm 平均浓度远高于 87 cm 深度以下,上部硫酸盐还原作用强烈。结合上部亚铁、硫化氢(H<sub>2</sub>S)浓度分布,得知该范围内 H<sub>2</sub>S 主要是通过微生物硫酸盐还原作用(BSR)生成,同时 H<sub>2</sub>S 在孔隙水扩散过程中易与亚铁结合为硫化亚铁,进而生成稳定的黄铁矿,这一反应过程在约 60 cm 处减缓。(2)TBP、TSP 两处采样点中 DOC 与亚铁、硫酸盐均有较强相关性,是由于地下水位的波动影响氧化还原程度以及微生物活性。两处采样点 DOC 均与亚铁呈显著正相关关系,表明铁氧化物在厌氧环境中被还原溶解产生亚铁,与其结合的有机碳被释放到溶液中从而导致 DOC 浓度的升高。TBP 中 DOC 与硫酸盐呈显著负相关关系,表明硫酸盐作为电子受体被还原的过程中消耗酸度使 pH 值升高,增强了其中微生物的活性,DOC 浓度由此增加。(3)CH<sub>4</sub>与硫酸盐、TRIS 浓度在剖面上均呈现相反变化趋势,表明硫酸盐输入的增加以及硫酸盐还原活动均会抑制 CH<sub>4</sub>生成。CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>均大于 4,表明硫酸盐作为替代电子受体会使厌氧条件下碳矿化转向多 CO<sub>2</sub>和少 CH<sub>4</sub>生成。此外,亚铁对于 CH<sub>4</sub>生成一定程度上会起到低促高抑的效果,而对于 CO<sub>2</sub>的生成的影响较弱。表明硫酸盐对于 CH<sub>4</sub>和 CO<sub>2</sub>生成的影响高于亚铁。研究着重探究硫、铁等关键元素地下部生物地球化学过程对碳排放的影响机制,研究结果可为泥炭地碳排放核算提供理论支撑。

**关键词:** 碳排放;泥炭地;硫;铁

## Geochemical characteristics of key elements in peatland and its underlying potential impact on carbon emission

YU Ke<sup>1,3</sup>, ZHANG Yin<sup>2</sup>, LÜ Xueyan<sup>1</sup>, YU Zhiguo<sup>1,\*</sup>

1 School of hydrology and Water Resources Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China

2 Bureau of Hydrology and Water Resources, PRWRC, Guangzhou 510611, China

3 Zhengzhou Meteorological Bureau, Zhengzhou 450000, China

**Abstract:** Sulfur and iron are important biogenic elements in peatland. Their participation in biogeochemical process is of great significance to carbon cycle of peatland. This study aimed to investigate impact of key elements on carbon emission of ombrotrophic peatlands, at top broad position (TBP) and top slope position (TSP) sites. The concentrations and

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(41877337,41601090);江苏省自然科学基金项目(BK20160950)

**收稿日期:** 2020-11-10; **网络出版日期:** 2021-08-04

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: zhiguo.yu@nuist.edu.cn

distributions of carbon as DOC, GHG (particularly  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$ ) were estimated through an in-situ collection of pore water and soluble gas in peat profile. Combined with the geochemical characteristics of sulfur (S) and iron (Fe) elements, their impacts on carbon emissions from peatland were discussed. The results showed that (1) the concentrations of total reduced inorganic sulfur (TRIS) in TBP first increased and then decreased with depth. The average concentration of the upper part was much higher than that of deeper part. The sulfate reduction in the upper part was strong. Combined with the concentrations and distributions of ferrous iron and hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ) in the corresponding range, it is inferred that  $\text{H}_2\text{S}$  is mainly generated by bacterial sulfate reduction (BSR) in this range. Meanwhile, during the diffusion process of  $\text{H}_2\text{S}$  in pore water, it is easy to combine with ferrous iron into  $\text{FeS}$ . And then stable  $\text{FeS}_2$  was formed. The reaction process slowed down at about 60 cm. (2) The DOC had a strong correlation with ferrous iron and sulfate in TBP and TSP because the fluctuation of groundwater level affects the redox degree and microbial activity. DOC had a significantly positive correlation with ferrous iron in the two sampling sites, indicating that iron oxide was reduced to dissolved ferrous iron in the anaerobic environment, and the organic carbon combined with ferrous oxide was released into pore water, resulting in the increase of DOC concentration. DOC had a negative correlation with sulfate in TBP, indicating that the acidity was consumed in the reduction process of sulfate as electron acceptor, and the pH value increased, which enhanced the activity of microorganism. Thus the concentration of DOC was increased. (3) The concentrations of  $\text{CH}_4$  and sulfate,  $\text{CH}_4$  and TRIS in the two sampling sites showed opposite trends with depth on the profile, indicating that increasing sulfate input and sulfate reduction would inhibit the formation of  $\text{CH}_4$ . The  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  ratios of the two sampling sites were greater than 4, indicating that sulfate as an alternative electron acceptor may shift carbon mineralization under anaerobic conditions to more  $\text{CO}_2$  and less  $\text{CH}_4$  production. In addition, high concentration of ferrous iron can inhibit the formation of  $\text{CH}_4$ , and low concentration of ferrous iron can promote the formation of  $\text{CH}_4$ . But ferrous iron had a weak effect on the formation of  $\text{CO}_2$ . The results also show that sulfate concentration plays a dominative role over ferrous iron in  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  production. In this study, the effects of underground geochemical factors such as sulfur and iron on carbon emissions were also discussed, which provided more rigorous theoretical support for the correction of carbon emissions from peatlands.

**Key Words:** carbon emission; peatland; sulfur; iron

泥炭沼泽湿地(泥炭地)是全球土壤碳的主要储存地<sup>[1]</sup>。世界自然保护联盟(International Union for Conservation of Nature, IUCN)指出,近天然泥炭地(大于 300 万平方公里)含有超过 5.5 亿吨的碳,占有土壤碳的 42%,泥炭地的碳排放对全球气候变化具有重要意义。研究表明,泥炭地的碳排放主要有两种形式,一方面直接排放二氧化碳( $\text{CO}_2$ )和厌氧分解产生的甲烷( $\text{CH}_4$ )到大气中,另一方面通过溶解有机碳(Dissolved organic carbon, DOC)溶解流失到地表水中<sup>[2]</sup>。泥炭地中的 DOC 既是土壤生物化学过程的产生物,又是土壤微生物生长、分解有机碳的重要来源<sup>[3]</sup>,在陆地生态系统碳循环中具有重要的作用。近几十年来,部分高纬地区泥炭地或其他富含有机质土壤的排水 DOC 浓度增加<sup>[2]</sup>,表明泥炭地向其他地表水释放的碳量显著增加,因而可能促进  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  释放并对温室效应产生积极的推动作用。

硫、铁是泥炭地中最主要的关键元素,硫、铁元素地球化学过程对碳的循环和活性具有十分重要的意义。在西北欧、中欧等地区,工业时期矿物燃料的消耗增加了泥炭地和其他生态系统的硫(S)输入<sup>[4-6]</sup>。通常,硫在泥炭地中主要以硫酸盐形式存在,是雨养型泥炭地中重要的电子受体。另外,铁(Fe)作为最具氧化还原敏感性的元素,参与泥炭地中大量的地球化学循环过程,且与 S 循环密切相关,研究表明活性铁是硫循环重要的参与者<sup>[7-9]</sup>。因此,硫、铁元素可能会强烈影响泥炭地中有机质的分解,进而影响碳排放<sup>[10-13]</sup>。

本研究选址德国中部典型雨养泥炭沼泽湿地,位于中高纬地区,该类型泥炭地在全球变暖的背景下对气候变化、干沉降的敏感性更高,对研究泥炭地的碳排放机制有重要价值。当前对于泥炭地碳排放的研究主要集中于受地上部因素影响的温室气体排放<sup>[14-15]</sup>( $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 等),而对于地下部重要元素的地球化学过程与碳

排放交互机制报道较少<sup>[16]</sup>。因此,本研究选取雨养泥炭地进行原位采样,探究两地孔隙水中硫、铁元素的地球化学成分组成特征及变化规律,以探讨其与 DOC 以及 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>排放的关联性,阐明地下部地球化学过程对于碳排放的影响机制,以期了解泥炭地碳排放的关键影响因素,为厘清碳排放规律的变化机制以及泥炭沼泽湿地碳排放核算提供理论支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样地概况

本研究调查区域为德国图林根森林泥炭沼泽地,包括两个采样点:高海拔采样点(TBP)和低海拔采样点(TSP),两者均为典型雨养型泥炭地。TBP 采样点位于北坡(50°39′34″N, 10°44′34″E),属于森林生物圈保护区的核心地带,海拔 945—983 m,年降水量为 1300 mm<sup>[16]</sup>,年平均气温为 4℃。该采样点泥炭层平均厚度超过 3—4 m<sup>[17]</sup>,泥炭沼泽植被以矮小灌木为主,覆盖彩色泥炭藓。TSP 采样点位于海拔 884—893 米山脊状斜坡,沿西南方向倾斜坡度在 2°到 4°之间<sup>[17]</sup>,年降雨量为 1230 mm,年平均气温为 5℃,泥炭层厚度达 2.5 m,植被覆盖类型主要是矮小灌木和丰富的泥炭藓。

### 1.2 采样方法

使用分段式气液采样装置(MLP)原位采集 TBP 和 TSP 采样点泥炭土壤剖面中的孔隙水,采样时间为 2018 年 6—7 月。将 MLP 采样器置于土壤中平衡 4 周后分段采样孔隙水。TBP 和 TSP 采样点采样深度分别为 270 cm 和 200 cm,其中,150 cm 深度以上以 10 cm 分辨率采集样品,而 150 cm 深度以下以 20 cm 分辨率采集样品。将采集样品储存于容积为 20 mL 顶空样品瓶中,注入超纯水并用 0.2 μm 渗透膜覆盖。静置一段时间后,在顶空样品瓶中抽取 2 mL 气体样品,注入盛有 50 μL 6 mol/L HCl 的 7.5 mL 顶空样品瓶中,用丁基橡胶塞(Wicom, Heppenheim, Germany)紧塞瓶口,测定可溶性温室气体浓度。因泥炭浅层生物地球化学过程活跃,沉积物表面至 60 cm 深的沉积物层是微生物反应活性最高的活性带,是研究地球化学活动的关键区域。使用长度为 60 cm 的高分辨率(1 cm)孔隙水采样器(DC)采集浅层孔隙水。采样器置于土壤中平衡 4 周后分段采集孔隙水,将收集的孔隙水样品注入盛有 20 μL 6 mol/L HCl 的 1.8 mL 顶空样品瓶中备用,测定可溶性气体浓度。本研究选取的雨养泥炭地相对变异性较小,由于野外采样的时间和空间以及工作量较大的限制,故本次实验使用的数据是在前期预实验基础上有代表性的原位采样结果。此外,本研究的采样为被动式扩散采样法,孔隙水及气体扩散收集到的样品即为长期动态平衡的结果,与自然环境中的实际浓度较为接近,因此样品的代表性较高,2 个采样点均无重复采样。整个采样过程持续 4 周,将累积的样品量作研究值。

利用俄罗斯箱式采样器采集泥炭土壤样品,TBP 采样深度为 340 cm,TSP 采样深度为 210 cm。对采集到的泥炭芯每隔 5—10 cm 进行分层置于采样袋冷冻保存以待分析。

### 1.3 分析方法

(1)对分段式气液采样装置采集样品测定以下内容:用总有机碳分析仪(Shimadzu TOC 5050)分析可溶性有机碳(dissolved organic carbon,DOC)浓度。利用气相色谱仪(SRI 8610 C, SRI Instruments, USA)测定 CO<sub>2</sub>和 CH<sub>4</sub>,用亨利定律计算 CO<sub>2</sub>和 CH<sub>4</sub>浓度<sup>[18]</sup>。通过化学抑制离子色谱(Metrohm modular IC system, A Supp 4 Column, Metrohm, Filderstadt, Germany)分析硫酸盐、硝酸盐浓度。(2)对高分辨率孔隙水采样器采集的样品测定以下内容:根据生成亚甲基蓝颜色深浅,运用分光光度法测定硫化氢(H<sub>2</sub>S)浓度,使用邻菲罗啉分光光度法<sup>[19]</sup>测定溶解态亚铁浓度。(3)对泥炭土壤样品测定以下内容:使用硫酸提取固体样品中亚铁,并使用邻菲罗啉分光光度法进一步测定。使用能量色散微探针多元素分析仪(EMMA)测定总铁浓度。用亚甲基蓝法(Varian Cary 1E, Agilent, Santa Clara, USA)还原铬后<sup>[20]</sup>以 H<sub>2</sub>S 定量测定固相中 TRIS 含量。

### 1.4 数据处理

本研究数据处理使用 Excel 2010,作图使用 Sigmaplot 14.0 软件。统计分析使用 SPSS 17.0 软件,文中所

提及的 DOC 与硝酸盐、硫酸盐、亚铁、pH 以及  $\text{CH}_4$  与硫酸盐、亚铁的相关系数,其计算方法均为 Pearson 相关性分析方法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 泥炭剖面硫、铁地球化学变化特征

还原无机硫(RIS)是沉积物中硫重要高活性成分,两处采样点 TRIS 浓度分布如图 1 所示。由于测量过程中样品受到污染,TSP 采样点缺失部分测量数据,仅保留深度 5—30 cm 范围 TRIS 数据(图 1)。TBP 采样点 TRIS 浓度在上部(0—87 cm)先增后减,超过 87 cm 深度后无明显波动。TRIS 在上部(0—87 cm)平均浓度远高于下部(87 cm 以下),表明上部深度范围内硫酸盐还原作用活跃。两处采样点表层 TRIS 浓度均为  $0.5 \mu\text{mol/g}$ ,自表层至 ~20 cm 深度范围均急剧增加,其中,TBP 采样点在 23 cm 处 TRIS 浓度最大,为  $29.8 \mu\text{mol/g}$ 。在 23—87 cm 范围内 TRIS 浓度急剧降低至  $1.24 \mu\text{mol/g}$ ,超过 87 cm 后 TRIS 浓度均低于  $1 \mu\text{mol/g}$  且无明显波动,平均值约为  $0.51 \mu\text{mol/g}$ 。与 Broder 等<sup>[21]</sup>在 Patagonia 泥炭地 PBr2 采样点发现的变化趋势相似,TRIS 浓度在 40 cm 深度达到最高值后开始减少。推断是由于随着硫酸盐浓度的增加,TRIS 可能被再氧化而减少,相似的结果在 Blodau 等<sup>[22]</sup>在加拿大 Mer Bleue 泥炭地也有发现。本研究 TBP 采样点近 80% 深度范围内 TRIS 的浓度均小于  $1 \mu\text{mol/g}$ ,远低于 Broder 等<sup>[21]</sup>在 PBr2 站点观测到的 TRIS 浓度范围( $2.5\text{—}5 \mu\text{mol/g}$ ),这是因为 PBr2 站点常受海浪侵袭,有较高的硫酸盐输入,而 TBP 泥炭地接受的硫酸盐输入主要来自大气沉降,浓度远低于 PBr2 站点。

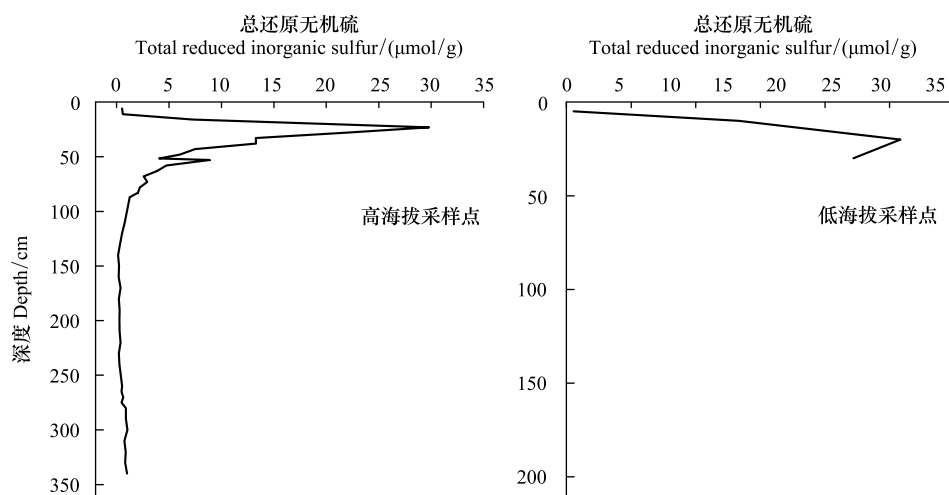


图 1 不同采样点总还原无机硫浓度随深度分布

Fig.1 Distributions of total reduced inorganic sulfur concentrations with depth in different sampling sites

由图 2 可以看出,两处采样点亚铁浓度随深度均呈减少趋势。在 0—20 cm 范围内,TSP 和 TBP 中亚铁浓度分别由  $18.29 \mu\text{mol/L}$  减少到  $10.72 \mu\text{mol/L}$  和  $32.99 \mu\text{mol/L}$  减少到  $12.61 \mu\text{mol/L}$ 。在 20—60 cm 范围内,亚铁浓度波动减少,TSP 和 TBP 中波动范围分别为  $1.88\text{—}11.979 \mu\text{mol/L}$  和  $2.03\text{—}21.77 \mu\text{mol/L}$ 。此外,TBP 和 TSP 中  $\text{H}_2\text{S}$  平均浓度相差较大,分别为  $2.27 \mu\text{mol/L}$  和  $0.75 \mu\text{mol/L}$ ,且两处采样点  $\text{H}_2\text{S}$  浓度总体呈现先增后减的趋势(图 2),TBP 和 TSP 分别在 9 cm( $4.82 \mu\text{mol/L}$ )和 35 cm( $1.17 \mu\text{mol/L}$ )深度达到最大浓度。

$\text{H}_2\text{S}$  的形成机理主要包括微生物成因、热化学成因和岩浆成因等<sup>[23-24]</sup>,考虑研究区的地理位置特点,重点关注微生物成因。微生物作用生成  $\text{H}_2\text{S}$  主要有两种途径,第一种主要发生在地表并由腐败作用主导,生成的  $\text{H}_2\text{S}$  含量不会很高。第二种是通过微生物硫酸盐还原菌利用有机质或烃类来还原硫酸盐生成  $\text{H}_2\text{S}$ ,这种方式被称为微生物硫酸盐还原作用(BSR),是微生物作用生成  $\text{H}_2\text{S}$  的主要途径,需在严格的厌氧环境中进行,



且地层介质条件必须适宜硫酸盐还原菌的生长和繁殖,因此在深层难以发生<sup>[25]</sup>。

根据图 2 两者浓度变化趋势,将  $\text{H}_2\text{S}$  成因以及硫、铁的地球化学过程按深度划分分析:(1)在泥炭地最表层约 0—5 cm 深度范围:两采样点  $\text{H}_2\text{S}$  均有小幅度增加过程,表明  $\text{H}_2\text{S}$  有低浓度生成。此深度下  $\text{H}_2\text{S}$  可能主要通过泥炭地表生物降解腐殖作用生成,但由于接近地表,痕量溶解氧导致硫酸盐还原菌还原硫酸盐作用较弱。同时,有氧环境还抑制了硫酸盐的还原性,并易于将较强还原性  $\text{H}_2\text{S}$  氧化成硫酸盐。(2)在约 5—20 cm 深度范围:两采样点亚铁浓度急剧减少, $\text{H}_2\text{S}$  也均呈现减少的趋势(图 2)。推断是  $\text{H}_2\text{S}$  在孔隙水扩散过程中易与阳离子  $\text{Fe}^{2+}$  结合为硫化亚铁( $\text{FeS}$ ),进而与  $\text{H}_2\text{S}$ 、S、聚硫化物经过一系列生物地球化学过程生成稳定的黄铁矿<sup>[26]</sup>( $\text{FeS}_2$ ),从而使两者浓度均减少。与 TRIS 约 20 cm 深度范围观察到的高值相对应,此深度范围是厌氧环境,适宜硫酸盐还原菌的生长和繁殖,在硫酸盐还原菌作用下硫酸盐还原作用最为强烈。因此, $\text{H}_2\text{S}$  主要通过硫酸盐还原菌还原硫酸盐生成,而生物降解腐殖作用较小。(3)在 20 cm 至 35 cm(TSP)/39 cm(TBP)深度范围内: $\text{H}_2\text{S}$  浓度随深度波动增加,亚铁浓度随深度波动减少(图 2)。随深度增加,由于游离亚铁离子减少,反应速率减缓, $\text{H}_2\text{S}$  消耗也随之减少。由于生成  $\text{H}_2\text{S}$  浓度增加,并且始终大于消耗  $\text{H}_2\text{S}$  量, $\text{H}_2\text{S}$  呈增加趋势,直到 35—39 cm 左右浓度达到最大。该深度范围  $\text{H}_2\text{S}$  主要由硫酸盐还原菌将硫酸盐还原生成。(4)底部深度范围:两采样点  $\text{H}_2\text{S}$  都随深度减少(图 2),推测此深度范围不适宜硫酸盐还原菌生长,BSR 作用弱,且无足量硫酸盐参与反应。亚铁在此范围随深度波动变化不大(图 2),与  $\text{H}_2\text{S}$  反应进一步减弱,此范围内铁不以  $\text{FeS}$  或  $\text{FeS}_2$  形式存在。

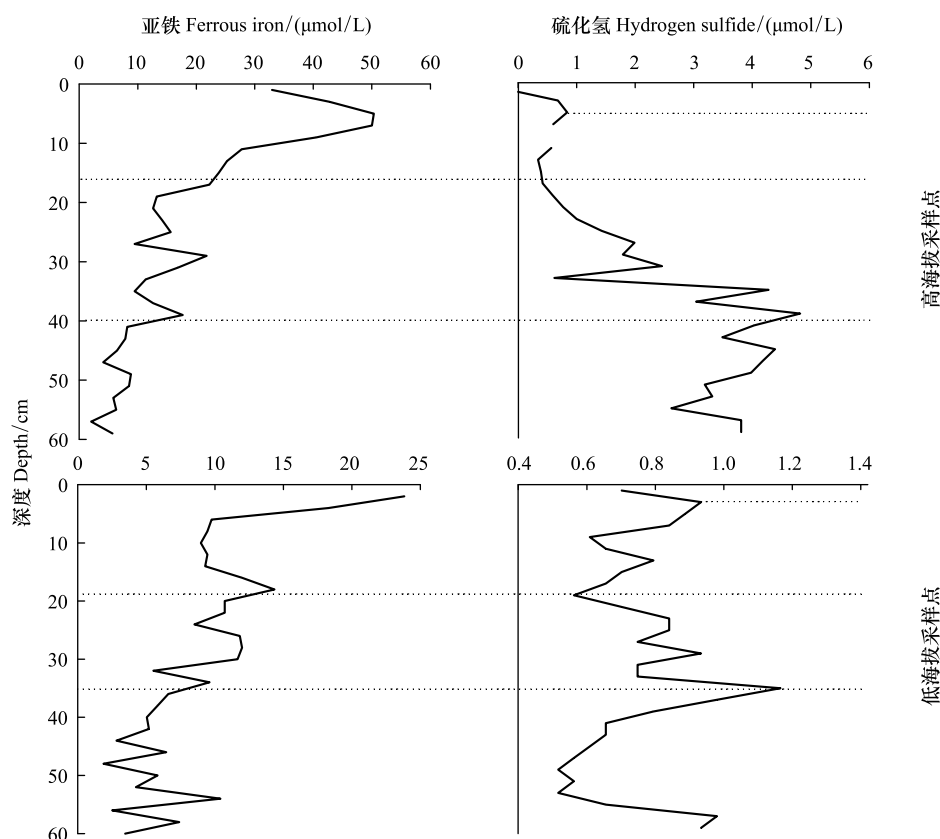


图 2 不同采样点中亚铁、硫化氢浓度随深度分布

Fig.2 Distributions of ferrous iron and hydrogen sulfide concentrations with depth in different sampling sites

## 2.2 泥炭剖面 DOC 浓度分布和影响 DOC 排放的地球化学因素

由图 3 可知,两处采样点 DOC 高浓度均出现在泥炭地上部以及表层附近。TBP 和 TSP 中 DOC 浓度分别

在 10 cm 和 20 cm 深度最高,分别为 27.93 mg/L 和 20.81 mg/L。此外,TBP 中 DOC 浓度随深度呈减少趋势,平均浓度 19.79 mg/L;TSP 中的 DOC 浓度随深度无明显变化规律,90 cm 以上波动较大,但超过 90 cm 后波动较小,平均浓度 10.33 mg/L,略低于 TBP 中 DOC 浓度。

根据表 1 相关性分析发现,TBP 中 DOC 与亚铁呈显著正相关,相关系数为 0.507,DOC 与硫酸盐呈显著负相关,相关系数为 0.699。根据表 2 相关性分析发现,TSP 中 DOC 与亚铁呈显著正相关,相关系数为 0.380,而 DOC 与硫酸盐无显著相关性。进一步比较表 1、2 可发现 TSP 泥炭地中多数项相关性均低于 TBP。此外,TSP 剖面上 DOC 浓度波动较大(图 3),浓度变化接近 7 倍,原因是腐殖酸等在水溶液中的扩散非常低<sup>[27]</sup>。

根据王东香等<sup>[28]</sup>对神农架大九湖泥炭地的研究结果表明,DOC 与亚铁、硫酸盐均有较强的相关性,泥炭地水位是一个重要因素,泥炭地中水位的波动会影响氧化还原程度和微生物活性<sup>[29-30]</sup>。Knorr 等<sup>[31]</sup>对巴伐利亚东北部的 Lehestenbach 流域的代表性湿地研究中发现,在孔隙水的样品中,DOC 与亚铁呈极显著正相关( $R^2=0.78$ ),证实 DOC 浓度与铁的氧化还原动态变化过程密切相关。铁氧化物可作为胶结剂促进土壤微团聚体的形成,其通过吸附和共沉淀作用与土壤有机碳结合形成复合体,实现物理保护提高有机碳的稳定性实现有机碳累积。淹水环境中,铁还原的微生物代谢过程不仅直接耦合有机碳矿化,从而导致溶解有机碳浓度的增加,这与我们研究发现结果一致。本研究中 DOC 浓度与硫酸盐的相关性与 Knorr 等<sup>[31]</sup>的研究中观察到结果相似,均呈显著负相关。硫酸根是强酸性阴离子,在淹水环境中,硫酸盐的还原过程可消耗酸度提高 pH 值<sup>[32]</sup>,而 DOC 的溶解度受 pH 值和离子强度的控制<sup>[33-34]</sup>,故 pH 值升高也可提高 DOC 浓度增加。同时在本研究中,两个采样点的 DOC 浓度与硝酸盐和 pH 均无显著相关性,两个采样点孔隙水中硝酸盐浓度过低(0.02—0.03 mg/L 范围),推断是对于 DOC 浓度影响不明显主要原因。

综上,对两处采样点的 DOC 浓度与铁、硫等关键元素关系发现,在厌氧环境中,铁氧化物还原性溶解产生的亚铁,与其结合的有机碳被释放到溶液中会导致 DOC 浓度的升高,因此 DOC 浓度与亚铁呈正相关;而硫酸盐还原的过程中消耗酸度使 pH 值升高,可促进 DOC 溶出,因此 DOC 浓度与硫酸盐呈负相关。铁、硫的氧化还原过程对泥炭地碳循环的直接和间接影响值得进一步关注。

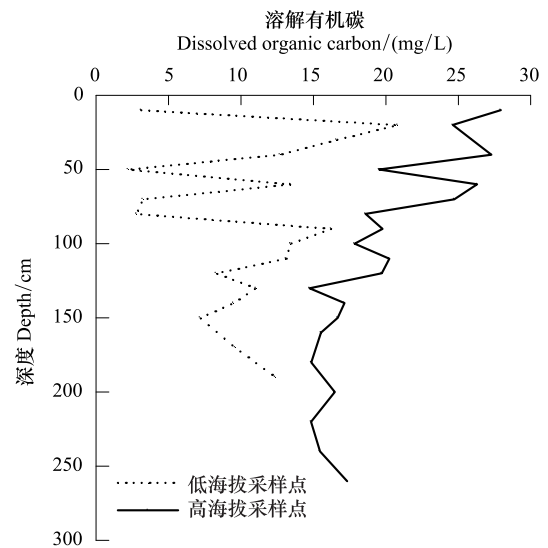


图 3 不同采样点中溶解有机碳浓度随深度分布  
Fig.3 Distributions of dissolved organic carbon concentrations with depth in different sampling sites

表 1 高海拔采样点硝酸盐、硫酸盐、亚铁、pH 与溶解有机碳的 Pearson 相关系数

Table 1 Correlations between nitrate, sulfate, ferrous iron, pH and dissolved organic carbon in tap broad position

	溶解有机碳/ (mg/L)	硝酸盐/ (mg/L)	硫酸盐/ (mg/L)	亚铁/ (μmol/g)	pH
溶解有机碳 Dissolved organic carbon/(mg/L)	—	-0.244	-0.699 **	0.507 *	-0.074
硝酸盐 Nitrate/(mg/L)		—	-0.136	-0.031	-0.504 *
硫酸盐 Sulfate/(mg/L)			—	-0.641 **	0.392
亚铁 Ferrous iron/(μmol/g)				—	0.109
pH					—

\* 和 \*\* 分别表示通过 0.05 和 0.01 水平的显著性检验

表 2 低海拔采样点硝酸盐、硫酸盐、亚铁、pH 与溶解有机碳的 Pearson 相关系数

Table 2 Correlations between nitrate, sulfate, ferrous iron, pH and dissolved organic carbon in top slope position

	溶解有机碳/ (mg/L)	硝酸盐/ (mg/L)	硫酸盐/ (mg/L)	亚铁/ ( $\mu\text{mol/g}$ )	pH
溶解有机碳 Dissolved organic carbon/(mg/L)	—	-0.103	-0.042	0.380 *	-0.283
硝酸盐 Nitrate/(mg/L)		—	0.040	0.006	0.915 **
硫酸盐 Sulfate/(mg/L)			—	-0.033	-0.123
亚铁 Ferrous iron/( $\mu\text{mol/g}$ )				—	-0.234
pH					—

\* 和 \*\* 分别表示通过 0.05 和 0.01 水平的显著性检验

### 2.3 泥炭剖面 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 浓度分布和影响 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 排放的地球化学因素

如图 4 所示,两处采样点  $\text{CH}_4$  浓度均随深度增加而增加。TBP 中  $\text{CH}_4$  浓度为 1.88—735.90  $\mu\text{mol/L}$ , 最大浓度出现在 260 cm, 表层至 60 cm 深度范围增长速率较为缓慢, 60 cm 以下增长速率较快。TSP 中表层至 60 cm 以上深度范围的  $\text{CH}_4$  浓度在 300  $\mu\text{mol/L}$  左右, 最大值出现在 170 cm 深度处, 60 cm 以下波动幅度较大, 浓度范围为 223.71—543.51  $\mu\text{mol/L}$ 。由于地下水位的不断下降, 氧气进入到原本因淹水而缺氧的土层中, 致使甲烷氧化区从近地表向下延伸至近 60 cm 深度处, 从而使较深层的  $\text{CH}_4$  被氧化<sup>[35]</sup>, 表层至 60 cm 深度范围的  $\text{CH}_4$  增长速率缓慢。此外, 两处采样点  $\text{CO}_2$  浓度都随深度先增后减。两处采样点在 0—60 cm 深度范围波动较小, TBP 中在 90 cm 处达到最大浓度 4191.94  $\mu\text{mol/L}$ , TSP 在 120 cm 达到最大浓度 4210.74  $\mu\text{mol/L}$ 。两处采样点在达到最大浓度后均随深度急剧降低, TBP 在 100 cm 降低至 3148.78  $\mu\text{mol/L}$ , TSP 在 130 cm 降低至 1464.78  $\mu\text{mol/L}$ 。两处采样点 ~130 cm 以下的深度范围  $\text{CO}_2$  随深度减少,  $\text{CH}_4$  随深度增加, 是由于在较深、活性较低的泥炭地层以  $\text{H}_2$  还原  $\text{CO}_2$  产  $\text{CH}_4$  占主导<sup>[35]</sup>, 由此解释产生的  $\text{CH}_4$  高值。

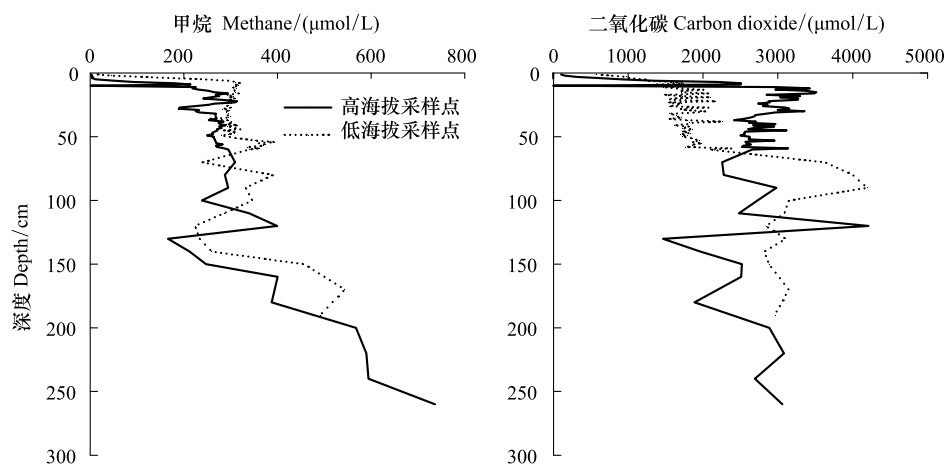


图 4 不同采样点中甲烷、二氧化碳浓度随深度分布

Fig.4 Distributions of methane and carbon dioxide concentrations with depth in different sampling sites

如图 5 所示在 TBP 和 TSP 采样点中硫酸盐和  $\text{CH}_4$  在剖面上变化趋势相反。TBP 采样点  $\text{CH}_4$  浓度随深度先增后减再增, 硫酸盐浓度随深度先减后增再减。80—150 cm 深度范围硫酸盐平均浓度较高为 0.52 mg/L, 而  $\text{CH}_4$  平均浓度偏低为 276.74  $\mu\text{mol/L}$ , 此范围内硫酸盐和  $\text{CH}_4$  呈显著负相关, 相关系数达到 -0.823。TSP 采样点硫酸盐在 40 cm 达到最大浓度, 在 120—140 cm 深度范围浓度相对较高, 但此范围内  $\text{CH}_4$  浓度相对较低, 40 cm 处  $\text{CH}_4$  浓度为 291.18  $\mu\text{mol/L}$ , 120—140 cm 深度范围平均浓度 238.80  $\mu\text{mol/L}$ 。Broder 等<sup>[21]</sup>对智利泥炭地研究发现,  $\text{CH}_4$  浓度最高的深度对应硫酸盐浓度较低。以上结果均表明硫酸盐浓度较高条件下,  $\text{CH}_4$  生成

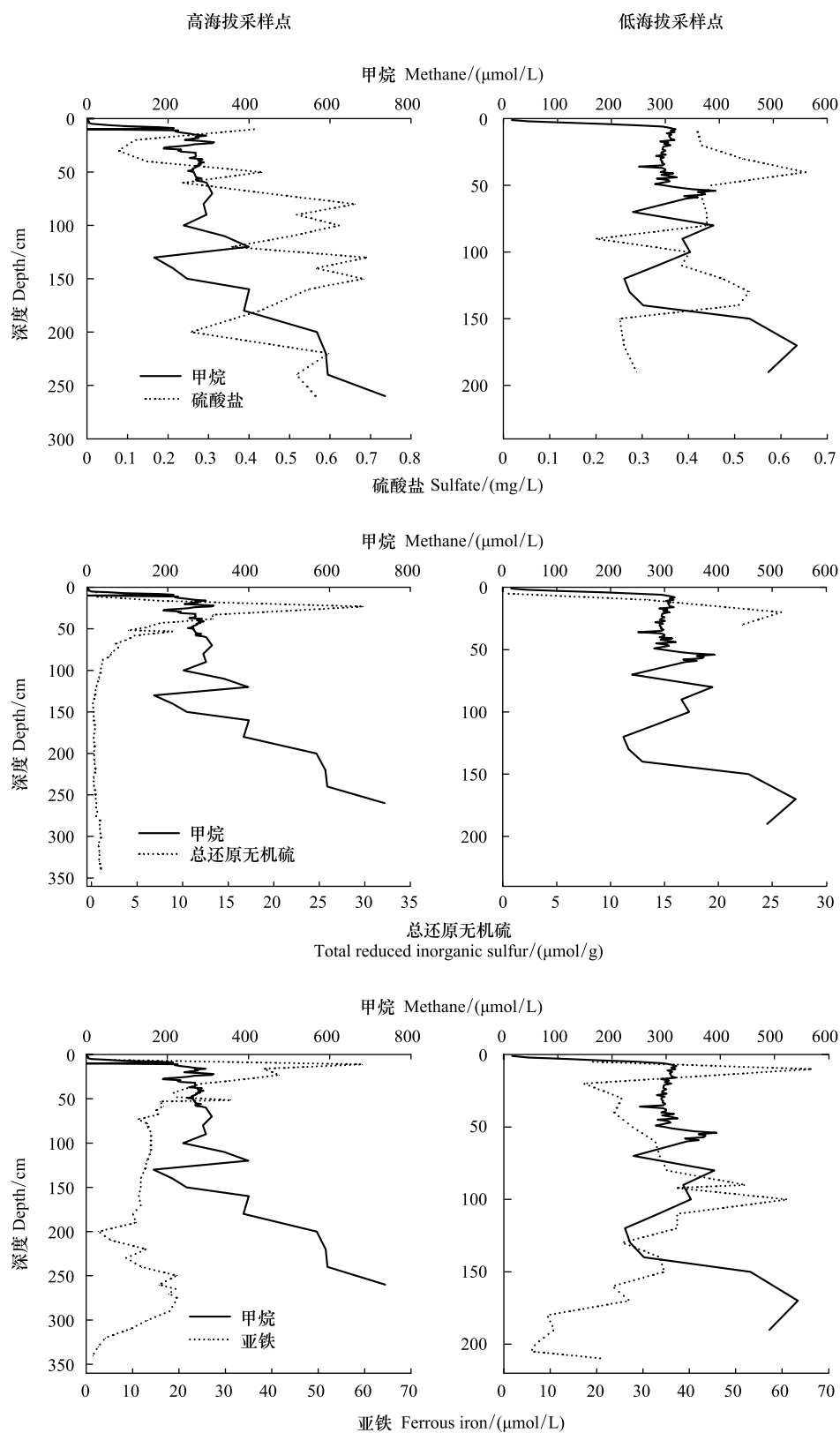


图5 不同采样点中甲烷和硫酸盐、甲烷和总还原无机硫、甲烷和亚铁浓度随深度的分布

Fig.5 Distributions of methane and sulfate, methane and total inorganic sulfur, methane and ferrous iron concentrations with depth in different sampling sites



被抑制,此结果与过往研究结果相一致<sup>[36-38]</sup>。同时,两处泥炭地底部较低硫酸盐浓度与  $\text{CH}_4$  急剧增加相一致。如图 5 中所示,TBP 和 TSP 中 TRIS 在 0—87 cm 范围浓度较高,此深度范围内  $\text{CH}_4$  浓度整体偏低。表明较高的还原性无机硫含量可能抑制  $\text{CH}_4$  生成,这与 Broder 等<sup>[21]</sup>对 Patagonia 泥炭地采样结果一致。泥炭沼泽中两种产甲烷菌可利用醋酸和氢产生  $\text{CH}_4$ ,而硫酸盐还原菌对氢和醋酸的亲和力高于产甲烷菌<sup>[39]</sup>,可与产甲烷菌竞争基质醋酸和氢<sup>[40]</sup>,从而抑制  $\text{CH}_4$  的产生。

如图 5 所示,TBP 采样点  $\text{CH}_4$  和亚铁在剖面呈现相反变化趋势, $\text{CH}_4$  浓度随深度增加而增加,而亚铁浓度则随深度增加而减少,两者呈显著负相关,相关系数为 -0.684。0—50 cm 深度范围亚铁浓度较高, $\text{CH}_4$  浓度相对偏低。50 cm 深度以下范围亚铁浓度较低, $\text{CH}_4$  较高。同样,TSP 采样点浅层高浓度的亚铁也导致  $\text{CH}_4$  生成率偏低。亚铁能够满足产甲烷菌对于营养元素的需求,促进  $\text{CH}_4$  生成,但由于铁和镍是硝酸盐、亚硝酸盐还原酶的组成成分,会促进氨氮氧化并造成高氨氮毒害产甲烷菌,亚铁浓度对产  $\text{CH}_4$  生成具有“低促高抑”的效应<sup>[41-43]</sup>。

理论上,泥炭湿地地下部排放的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  是 1:1,但是由于饱和水条件会使土壤中电子受体浓度升高,厌氧细菌可利用电子受体进行还原反应产生  $\text{CO}_2$ ,使得实际情况下  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  比率大于 1。经计算,TBP 与 TSP 采样点中  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  除近地表层的高值外,TBP 中两者比值处于 5—13 范围内,TSP 中两者比值处于 4—10 范围内。Steinmann 等<sup>[44]</sup>在瑞士的雨养泥炭沼泽观察到的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  比率约为 5,Blodau 等<sup>[45]</sup>在加拿大三处不同类型的泥炭沼泽观察到溶解的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  比率约为 6,均与本研究的结果相近。表明硫酸盐仅在泥炭沼泽内部循环时可作为替代电子受体,使厌氧条件下碳矿化转向生成更多  $\text{CO}_2$ <sup>[46]</sup>。TBP 采样点 0—50 cm 深度范围内亚铁和  $\text{CO}_2$  浓度相对较高,两者变化趋势相似,均随深度先增后减(图 6),但超 50 cm 后两者呈现相反变化趋势,亚铁浓度先减后增, $\text{CO}_2$  浓度先增后减。然而,TSP 采样 0—50 cm 深度范围内亚铁浓度相对较高, $\text{CO}_2$  浓度相对较低,超过 50 cm 后两者均呈现先增后减趋势。TBP 和 TSP 采样点中亚铁浓度对于  $\text{CO}_2$  生成的影响作用较小,Blodau 等<sup>[45]</sup>的研究结果也表明铁还原对于碳排放量的影响相较于硫酸盐还原作用较小。

以上结果表明硫酸盐和亚铁均影响  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  排放,且硫酸盐影响高于亚铁。增加硫酸盐输入作为替代电子受体会使厌氧条件下碳矿化转向生成更多  $\text{CO}_2$ ,硫酸盐还原也可抑制  $\text{CH}_4$  的生成。亚铁对于  $\text{CH}_4$  生成一定程度上会起到低促高抑的效果,而对于  $\text{CO}_2$  的生成的影响较弱。

### 3 结论

(1) 两个采样点的总还原无机硫(Total Reduced Inorganic Sulfur, TRIS)浓度均随深度先增后减。TBP 采样点的 TRIS 在上部(0—87 cm)平均浓度远高于下部(87 cm 以下),表明该泥炭地上部深度范围内硫酸盐还原作用活跃。TBP 泥炭地上部的  $\text{H}_2\text{S}$  主要是通过微生物硫酸盐还原作用(BSR)生成,同时  $\text{H}_2\text{S}$  在孔隙水扩散过程中易与阳离子  $\text{Fe}^{2+}$  结合为  $\text{FeS}$ ,进而与  $\text{H}_2\text{S}$ 、S 或者聚硫化物经过一系列生物地球化学过程生成稳定的黄铁矿,在接近 60 cm 处反应减缓。表明活性铁是泥炭地中硫地球化学循环重要的参与者。

(2) 根据各地球化学影响因素与 DOC 的相关性计算,TBP 中 DOC 与亚铁呈显著正相关,与硫酸盐呈显著负相关。TSP 中 DOC 与亚铁呈显著正相关。DOC 与亚铁、硫酸盐均有较强的相关性,是由于泥炭地中水位的波动会影响氧化还原程度和微生物活性。相关性计算结果表明,在厌氧环境中,铁氧化物被还原溶解产生亚铁,与其结合的有机碳被释放到溶液中从而导致 DOC 浓度的升高;而硫酸盐作为电子受体被还原的过程中消耗酸度使 pH 值升高,泥炭孔隙水中微生物活性增强,DOC 浓度由此增加。地下水位变化引起的铁、硫的氧化还原活动对泥炭地碳循环的直接和间接影响具有重要意义。

(3) 两处采样点的高硫酸盐浓度、TRIS 浓度均对应较低的  $\text{CH}_4$  浓度,表明较高的硫酸盐浓度以及硫酸盐还原过程都会抑制  $\text{CH}_4$  的生成。两处采样点的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  均高于 4,表明硫酸盐作为替代电子受体会使厌氧条件下的碳矿化转向更多的  $\text{CO}_2$  和更少的  $\text{CH}_4$  生成。而两处采样点亚铁与  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  只有特定深度范围的相关性,亚铁对于  $\text{CH}_4$  生成一定程度上会起到低促高抑的效果,而对于  $\text{CO}_2$  的生成影响较小。铁的还原对于  $\text{CH}_4$ 、

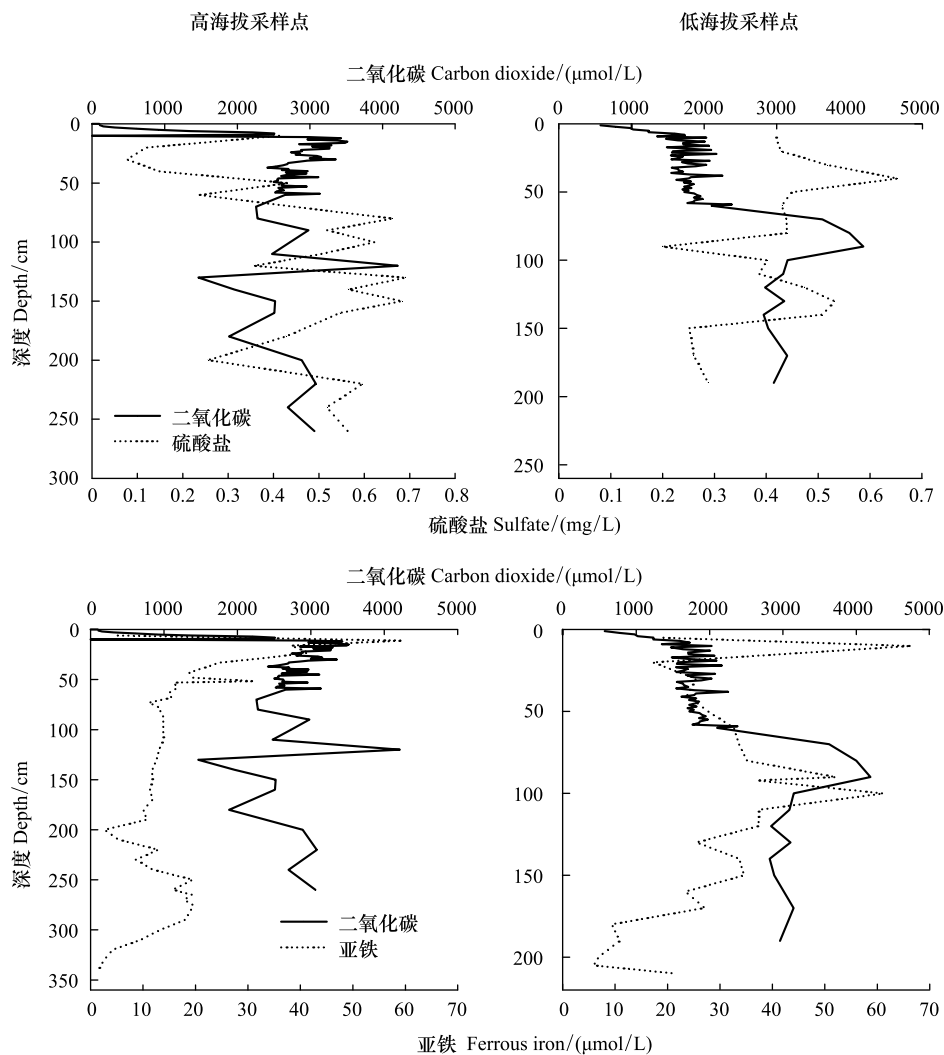


图 6 不同采样点中二氧化碳和亚铁、二氧化碳和硫酸盐浓度随深度的分布

Fig.6 Distributions of carbon dioxide and ferrous iron, carbon dioxide and sulfate concentrations with depth in different sampling sites

CO<sub>2</sub>的生成影响小于硫酸盐。

#### 参考文献 (References):

- [1] Gorham E. Northern peatlands: role in the carbon cycle and probable responses to climatic warming. *Ecological Applications*, 1991, 1(2): 182-195.
- [2] Freeman C, Evans C D, Monteith D T, Reynolds B, Fenner N. Export of organic carbon from peat soils. *Nature*, 2001, 412(6849): 785.
- [3] 柳敏, 宇万太, 姜子绍, 马强. 土壤活性有机碳. *生态学杂志*, 2006, 25(11): 1412-1417.
- [4] Ferguson P, Lee J A, Bell J N B. Effects of sulphur pollutants on the growth of *Sphagnum* species. *Environmental Pollution* (1970), 1978, 16(2): 151-162.
- [5] Gorham E, Eisenreich S J, Ford J, Santelmann M V. Chemistry of bog waters//Stumm W, ed. *Chemical Processes in Lakes*. New York: John Wiley and Sons, 1985.
- [6] Bottrell S, Coulson J, Spence M, Roworth P, Novak M, Forbes L. Impacts of pollutant loading, climate variability and site management on the surface water quality of a lowland raised bog, Thorne Moors, E. England, UK. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(3): 413-422.
- [7] Smith P A, Cronan D S. Chemical composition of Aegean Sea sediments. *Marine Geology*, 1975, 18(1): M7-M11.
- [8] Myers C R, Nealson K H. Microbial reduction of manganese oxides: interactions with iron and sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(11): 2727-2732.

- [ 9 ] Thamdrup B, Fossing H, Jørgensen B B. Manganese, iron and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus bay, Denmark. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(23): 5115-5129.
- [ 10 ] Schroth A W, Bostick B C, Graham M, Kaste J M, Mitchell M J, Friedland A J. Sulfur species behavior in soil organic matter during decomposition. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2007, 112(G4): G04011.
- [ 11 ] Hall S J, Silver W L. Iron oxidation stimulates organic matter decomposition in humid tropical forest soils. *Global Change Biology*, 2013, 19(9): 2804-2813.
- [ 12 ] Sun Z, Qian X Y, Shaaban M, Wu L, Hu J L, Hu R G. Effects of iron(III) reduction on organic carbon decomposition in two paddy soils under flooding conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 12(12): 12481-12490.
- [ 13 ] Dubinsky E A, Silver W L, Firestone M K. Tropical forest soil microbial communities couple iron and carbon biogeochemistry. *Ecology*, 2010, 91(9): 2604-2612.
- [ 14 ] 彭凤姣, 葛继稳, 李艳元, 李金群, 周颖, 张志麒. 神农架大九湖泥炭湿地 CO<sub>2</sub> 通量特征及其影响因子. *生态环境学报*, 2017, 26(3): 453-460.
- [ 15 ] 周文昌, 索郎夺尔基, 崔丽娟, 王义飞, 李伟. 围栏禁牧与放牧对若尔盖高原泥炭地 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 排放的影响. *生态环境学报*, 2015, 24(2): 183-189.
- [ 16 ] Rosset T, Gandois L, Roux G L, Teisserenc R, Jimenez P D, Camboulive T, Binet S. Peatland contribution to stream organic carbon exports from a montane watershed. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2019, 124(11): 3448-3464.
- [ 17 ] Görner M, Haupt, R, Hiekel, W, Niemann, E, Westhus, W. *Handbuch der Naturschutzgebiete der Deutschen Demokratischen Republik Bezirke Erfurt, Suhl und Gera*. Leipzig: Urania-Verlag Leipzig Jena Berlin, 1984: 344.
- [ 18 ] Lide D R, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 76th edition. Boca Raton: CRC Press, 1995.
- [ 19 ] Tamura H, Goto K, Yotsuyanagi T, Nagayama M. Spectrophotometric determination of iron(II) with 1,10-phenanthroline in the presence of large amounts of iron(III). *Talanta*, 1974, 21(4): 314-318.
- [ 20 ] Wieder R K, Lang G E, Granus V A. An evaluation of wet chemical methods for quantifying sulfur fractions in freshwater wetland peat. *Limnology and Oceanography*, 1985, 30(5): 1109-1115.
- [ 21 ] Broder T, Blodau C, Biester H, Knorr K H. Sea spray, trace elements, and decomposition patterns as possible constraints on the evolution of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> concentrations and isotopic signatures in oceanic ombrotrophic bogs. *Biogeochemistry*, 2015, 122(2/3): 327-342.
- [ 22 ] Blodau C, Roulet N T, Heitmann T, Stewart H, Beer J, Lafleur P, Moore T R. Belowground carbon turnover in a temperate ombrotrophic bog. *Global Biogeochemical Cycles*, 2007, 21(1): GB1021.
- [ 23 ] 田继先, 赵健, 张静, 孔骅, 房永生, 曾旭, 沙威, 王牧. 柴达木盆地英雄岭地区硫化氢形成机理及分布预测. *岩性油气藏*, 2020, 32(5): 84-92.
- [ 24 ] 赵兴齐, 陈践发, 张晨, 吴雪飞, 刘娅昭, 徐学敏. 天然气藏中硫化氢成因研究进展. *新疆石油地质*, 2011, 32(5): 552-556.
- [ 25 ] 马秀贞, 印明善, 王大珍. 我国盐湖沉积物中的硫酸盐还原细菌及其地球化学作用. *沉积学报*, 1987, 5(2): 57-61.
- [ 26 ] Luther G W, Church T M, Powell D E. Sulfur speciation and oxidation in Black Sea Waters. *Deep Sea Research Part II Topical Studies in Oceanography*, 1991, 38(S2A): S1121-S1137.
- [ 27 ] Cornel P K, Summers R S, Roberts P V. Diffusion of humic acid in dilute aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986, 110(1): 149-164.
- [ 28 ] 王东香, 张一鸣, 王锐诚, 赵炳炎, 张志麒, 黄咸雨. 神农架大九湖泥炭地孔隙水溶解有机碳特征及其影响因素. *长江流域资源与环境*, 2018, 27(11): 2568-2577.
- [ 29 ] Fenner N, Freeman C. Drought-induced carbon loss in peatlands. *Nature Geoscience*, 2011, 4(12): 895-900.
- [ 30 ] WANG Y, WANG H, HE J S, et al. Iron-mediated soil carbon response to water-table decline in an alpine wetland. *Nature Communications*, 2017, 8: 15972.
- [ 31 ] Knorr K H. DOC-dynamics in a small headwater catchment as driven by redox fluctuations and hydrological flow paths-are DOC exports mediated by iron reduction/oxidation cycles? *Biogeosciences*, 2013, 10(2): 891-904.
- [ 32 ] Stumm W, Morgan J. *Aquatic Chemistry*. 3rd ed. New York: Wiley Interscience, 1996.
- [ 33 ] Thurman E M. *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Dordrecht Boston: Kluwer Academic Publishers Group, 1985.
- [ 34 ] Andersson S, Nilsson S I, Saetre P. Leaching of dissolved organic carbon (DOC) and dissolved organic nitrogen (DON) in mor humus as affected by temperature and pH. *Soil Biology and Biochemistry*, 2000, 32(1): 1-10.
- [ 35 ] Hornibrook E R C, Longstaffe F J, Fyfe W S. Spatial distribution of microbial methane production pathways in temperate zone wetland soils: stable carbon and hydrogen isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(4): 745-753.
- [ 36 ] Nedwell D B, Watson A. CH<sub>4</sub> production, oxidation and emission in a U.K. ombrotrophic peat bog: influence of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> from acid rain. *Soil Biology*

- and Biochemistry, 1995, 27(7): 893-903.
- [37] Watson A, Nedwell D B. Methane production and emission from peat: the influence of anions (sulphate, nitrate) from acid rain. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(19): 3239-3245.
- [38] Gauci V, Matthews E, Dise N, Walter B, Koch D, Granberg G, Vile M. Sulfur pollution suppression of the wetland methane source in the 20th and 21st centuries. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004, 101(34): 12583-12587.
- [39] 柳铮铮, 曾从盛, 钟春棋, 仝川. 酸沉降对泥炭地甲烷排放和碳循环的影响. *生态学杂志*, 2008, 27(10): 1799-1805.
- [40] Schönheit P, Thauer R K. Different  $K_s$  values for hydrogen of methanogenic bacteria and sulfate reducing bacteria: an explanation for the apparent inhibition of methanogenesis by sulfate. *Archives of Microbiology*, 1982, 131(3): 278-282.
- [41] Lee H, Shoda M. Stimulation of anaerobic digestion of thickened sewage sludge by iron-rich sludge produced by the Fenton method. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2008, 106(1): 107-110.
- [42] 许敬亮, 高勇生, 陈立伟, 陈军, 李顺鹏. 运行负荷对酶制剂废水厌氧颗粒污泥形成的影响. *环境科学学报*, 2005, 25(3): 379-384.
- [43] Hagemeyer C H, Shima S, Thauer R K, Ermler U. The structure of  $F_{420}$ -dependent methylenetetrahydromethanopterin dehydrogenase: a crystallographic 'superstructure' of the selenomethionine-labelled protein crystal structure. *Acta Crystallographica. Section D, Biological Crystallography*, 2005, 61(Pt 2): 198-202.
- [44] Steinmann P, Eilrich B, Leuenberger M, Burns S J. Stable carbon isotope composition and concentrations of  $CO_2$  and  $CH_4$  in the deep catotelm of a peat bog. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(24): 6015-6026.
- [45] Blodau C, Roehm C L, Moore T R. Iron, sulfur, and dissolved carbon dynamics in a northern peatland. *Archiv für Hydrobiologie*, 2002, 154(4): 561-583.
- [46] Blodau C, Mayer B, Peiffer S, Moore T R. Support for an anaerobic sulfur cycle in two Canadian peatland soils. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, 112(G2): G02004.