

DOI: 10.5846/stxb201407201477

高杰,李锐,李今今,张莉,季宏兵.白云岩风化剖面的粒度分布、元素迁移及碳同位素特征——以黔北新蒲剖面为例.生态学报,2016,36(5): 1409–1420.

Gao J, Li R, Li J J, Zhang L, Ji H B. Grain size distribution, element migration, and stable carbon isotope characteristics of dolomite weathering profiles in Xinpu, North of Guizhou Province. Acta Ecologica Sinica, 2016, 36(5): 1409–1420.

白云岩风化剖面的粒度分布、元素迁移及碳同位素特征

——以黔北新蒲剖面为例

高杰¹, 李锐¹, 李今今¹, 张莉¹, 季宏兵^{1,2,*}

¹ 首都师范大学, 北京 100048

² 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002

摘要: 研究了影响喀斯特地区土壤有机碳 (SOC) 更替的因素及其与元素地球化学行为的关系。选取黔北新蒲地区的两个白云岩风化剖面,以粒度分布、有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 和元素质量迁移系数为基础,对该区域红色风化壳中有机碳及 $\delta^{13}\text{C}$ 值随深度变化的趋势和元素的地球化学特征进行了探讨。结果显示,该区土壤分级后粉粒 (5–50 μm) 含量占 50%–80%,粘粒次之,砂粒最少; $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ 值介于 -26.4‰ – -23.6‰ ,且分级后的土样和原样中 $\delta^{13}\text{C}$ 值随着剖面深度的增加均减小,各粒级间差异不明显;草地覆被的剖面中铁、钾、钡、钒和锌表现出一定的富集,钠和钴在风化原岩处有一个富集端点,锰在岩粉处富集,镁、钙则完全迁出土体。而耕地剖面中,钒和锌呈现一定程度富集,铁、钾在岩土界面富集,钴在风化原岩富集,而钡在表层微弱富集。

关键词: 有机碳; 分粒级; 元素迁移; 碳同位素

Grain size distribution, element migration, and stable carbon isotope characteristics of dolomite weathering profiles in Xinpu, North of Guizhou Province

GAO Jie¹, LI Rui¹, LI Jinjin¹, ZHANG Li¹, JI Hongbing^{1,2,*}

¹ Capital Normal University, Beijing 100048, China

² Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China

Abstract: The relation of the vertical distribution and cycle characteristics of soil organic carbon (SOC) with the elements in the soil is an important area of research on the soil geochemical circulation and climate change. At the same time, the distribution characteristics of soil elements can also affect the cycle rate of soil organic carbon. To identify the parameters that may influence the turnover rate of soil organic carbon in karst terrain and their relations with the geochemical behavior of chemical elements, we selected two dolomite weathering profiles for analysis (the surface layer is grass and new cultivated land), which are located in Zunyi, Guizhou Province. On the basis of particle size distribution, of the $\delta^{13}\text{C}$ value of SOC, and the quality migration coefficient of the elements, we discuss the trends of soil organic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ values with the deepening of the red weathering crust in this area and the geochemical characteristics of the elements. Pearson's correlation coefficients were calculated to quantify the relations. Our results indicated that SOC concentrations in the grass profile

基金项目: 国家自然科学基金 (41473122, 41073096); 国家重点研究项目 (2013CB956702); 中国科学院“百人计划”

收稿日期: 2014-07-20; 网络出版日期: 2015-07-22

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: jih_0000@126.com

<http://www.ecologica.cn>

decreased with the deepening of soil layers, but in the farmland profile, SOC content of the surface layer increased rapidly at the depth of 25 cm, and then decreased with deepening of the profile. The pH value of the surface layer was acidic in both profiles, and the acidity of the grass profile was stronger than that in the farmland profile. The pH value increased with the deepening of soil layers, but the rising trend of the grass profile was more obvious. Soil grain size fraction showed that the silt fraction (5—50 μm) made up 50%—80% of the soil, whereas the sand fraction was the least prevalent. The share of each particle size varied with the deepening of the profile. By means of mass balance approximation and by selecting Ti as an inactive reference element, we obtained a quality migration coefficient of each relevant element. The results showed that almost all elements in the profile showed a certain degree of loss or enrichment. In the grass profile, Fe, K, Ba, V, and Zn showed some enrichment; Na and Co were enriched in the weathering protolith; Mn was enriched in the dolomite powder. In contrast, Mg and Ca were almost absent in the profile. In the farmland profile, V and Zn showed certain enrichment. Fe and K were enriched at the interface of the soil and dolomite; Co was enriched in the weathering protolith, and Ba showed weak enrichment at the surface. Analysis of the $\delta^{13}\text{C}$ value of SOC showed that this metric was between -26.4% and -23.6% . The $\delta^{13}\text{C}$ value of both the original soil samples and the silt fraction samples decreased with increasing profile depth, and there was no obvious difference among soil grain fractions. In the grass profile, $\delta^{13}\text{C}$ and pH significantly correlated with most elements; SOC correlated negatively with Fe, K, and Li ($P < 0.05$); the migration of elements in the farmland profile was mainly affected by pH. Among all of the elements, there was a significant relation in both soil profiles. Thus, it is possible that the basement carbonate in the vertical direction is inhomogeneous in the Xinpu region, and the local hydrogeological conditions have some influence on the distribution of soil particles. The distribution and migration of elements in the profile are related to soil pH, SOC, and clay content in a soil-forming process; there is also a good covariant relation among the elements.

Key Words: soil organic carbon; grain size distribution; quality migration coefficient; stable carbon isotope

中国西南喀斯特地区属于典型的生态环境脆弱区,加之人类不合理地开发利用土地资源,区域生态安全面临诸多威胁^[1]。在土壤侵蚀退化与全球碳循环过程中,作为土壤重要组成部分和代表土壤主要碳库的有机质在生态系统中起重要作用^[2]。对土壤碳循环机制的研究是探讨陆地生态系统碳循环的重要前提,也是深入理解陆地生态系统对全球变化响应机理的重要基础^[3]。SOC 垂直分布和循环特征及其与土壤中元素的相互关系是研究土壤地球化学循环及气候变化的重要领域^[4]。土壤中 Ca, Fe, Mg, Cu, Zn, K, S 和 P 等元素循环和分布特征反映了土壤性质,同时这些元素也与土壤生物和微生物及地表植被有紧密联系,土壤元素的分布特征也影响着土壤有机碳的循环速率^[5]。当前对喀斯特山地石漠化与风化成土过程的地球化学特征的研究较为深入,但从地球化学角度系统地黔北地区土壤有机碳与元素地球化学循环的关系及其影响因子的报道还比较少,开展这方面的研究有利于提高人们在土壤元素地球化学循环对 SOC 含量和垂直分布的影响机理方面的认识。研究选取黔北新蒲两个白云岩风化剖面,根据 SOC 含量及其 $\delta^{13}\text{C}$ 组成差异,结合土壤 pH、颗粒组成及元素地球化学特征等分析结果,探讨土壤内在性质对 SOC 在风化剖面中更替的影响及其与元素地球化学的关系,为揭示喀斯特地区碳循环和元素地球化学特征提供基础资料。

1 剖面特征及分析方法

1.1 研究区概况

研究区位于黔北新蒲岩溶山地背景上的丘陵台地,本区属中亚热带气候,多年平均气温 $15.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,年降水量 $1000\text{—}1150\text{ mm}$,日照少,阴雨多雾,区内地形起伏较大,地貌类型复杂。自然土壤以黄壤、黄色石灰土为主,成土母质为碳酸盐岩、砂页岩。区内分布有马尾松林、混交林,也有部分灌丛、草被出现。所研究的白云岩剖面是寒武系娄关山群白云岩经自然风化形成,基岩面起伏强烈,岩土界面清晰。剖面所处位置地质背景及示

意图如图 1 研究区地质图引自《贵州省 1:50 万地质图》。

2013 年 7 月,在研究区内取两个剖面(27°40.174'N,107°00.170'E;27°41.142'N,107°00.26'E),分别编号为 X 和 Y。剖面 X 从基岩到地表厚 450 cm,垂向上划分为表土层(A)、土层(B)、岩粉层(C)、风化原岩层(D)和基岩层(E)。A 层为黑褐色,厚 25 cm 左右,含大量植物根系。B 层为红褐色土层,是剖面的主体部分,厚约 4 m,剖面 245—165 cm 处发现少许黑色物质,125 cm 以上部分发现微量根系残留物。C 层呈灰褐色,厚约 15 cm。表层植被为草丛;剖面 Y 表层为新开垦的耕地,厚 2.5 m,未见有明显的岩粉层,风化原岩易碎,用手轻搓即成粉砂状,A 层为黄褐色表土层,B 层红褐色,地表植被为玉米。由于边坡有着近 70°的倾角,认为剖面近似垂直。

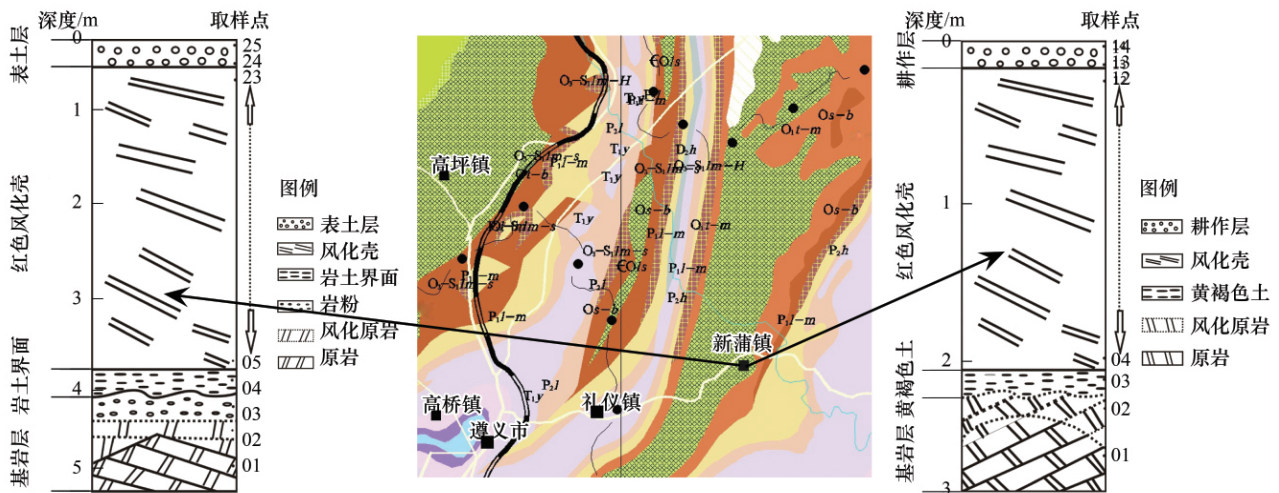


图 1 采样区地质背景及剖面示意图

Fig.1 Geological background of the sampling area and profile sketch

1.2 取样及样品分析

为了消除坡积物的影响,采样过程中去除剖面表层覆被物,按 15 cm 间隔自下向上采集 5 cm 厚新鲜土层,并采集了基岩、风化原岩和岩粉,土样风干备用。

土壤 pH 值的测定参考“中华人民共和国农业行业标准”;取研磨过 100 目筛的土样 1 g,用 1 mol/L 的盐酸溶液浸泡 24 h,以去除土壤中的碳酸盐,然后用去离子水洗涤至中性,60 °C 烘干后研磨,用 TOC 分析仪测定土壤中的有机碳含量;基于中国科学院南京土壤研究所等单位制定的土粒分级标准,以去离子水为分散剂,采用连续分级法,结合使用筛分、沉降、离心及错流超滤(CFF)等技术,将过 60 目筛的土样提取分级为细砂粒(50—250 μm)、粉粒(5—50 μm)、粗粘粒(1—5 μm)、细粘粒(<1 μm) 4 个组分^[6];根据中国地质科学院地质实验测试中心标准 Q/GD001-2002-岩石、土壤、水系沉积物中微量元素的密闭溶液-电感耦合等离子质谱法测定土壤中常、微量元素,测试均用标样控制,测试结果误差为±15%;土壤有机质稳定碳同位素的测定参见文献^[7]。将预处理的土样送中国科学院地球化学研究所,用 MAT252 型质谱仪测定样品有机质的 δ¹³C 值(稳定碳同位素组成),分析误差小于±0.1‰。

2 结果与讨论

2.1 剖面的 SOC 和 pH 值分布特征

SOC 作为土壤的重要组成部分,在维持土壤的物理、化学和生物特征中起重要作用,土壤 pH 值则通过影响微生物活性而影响有机质降解。自然条件下,表层土壤是植被枯枝落叶的主要接受层,在这一层土壤获得大量腐殖化、半腐殖化有机物和新鲜枯枝落叶等有机碳。随着土壤深度的加深,SOC 的来源转为植物根系和微生物量,以及表层 SOC 向下迁移,其来源的量相对表层直接接受枯枝落叶所积累的 SOC 明显降低^[8]。因

此, 表层 SOC 含量为整个剖面最高。

由图 2 两剖面中 SOC 的含量均低于 11 g/kg。SOC 含量存在一个最高临界值为 20 g/kg, 当低于此值时, 土壤结构将变得不太稳定, 土地生产力也将降低^[9]。说明该区土壤质量已经下降到对土壤结构及土地生产不利的程度, 这也说明该区土壤侵蚀比较严重, 养分流失较多。剖面 X 中, SOC 在 0—25 cm 范围急剧增加。以 25 cm 为分界线, SOC 含量急剧减少。这可能是因为该剖面表层植被为草丛, 大量的根系残留在 10—25 cm 深度的缘故。从 25 cm 深度到岩粉, SOC 含量随剖面深度的变化呈倒“L”型, 即随剖面深度的加深, SOC 含量减少。土体内部 SOC 的累积主要依靠表层 SOC 溶解于水或吸附于土壤粘粒表面向下迁移, 或依靠土体内部根系分泌物和微生物量的结果。SOC 在土体内部的迁移累积形式非常缓慢, 具有层次性, 使得剖面 X 中 SOC 含量随深度增加而降低; 剖面 Y 中 SOC 从表层到 65 cm 深度急剧减少, 65—125 cm 范围 SOC 略微增加, 125—165 cm 逐渐减少, 165—225 cm 范围略微增加, 而到半风化原岩又骤然减少。即在 125 cm 到半风化原岩层 SOC 呈“S”型分布。这可能是因为人类活动对土壤的扰动(翻耕以及对作物秸秆的回收等), 减少了有机质的输入, 改变了土壤物理性状, 特别是耕作层土壤的通透性, 加速了微生物对这一层次土壤有机质的降解, 从而使得表层土壤 SOC 到 65 cm 深度急剧减少。而 65 cm 以下土壤中 SOC 含量的波动则可能是因为外来物质的加入, 扰动了 SOC 在剖面中的迁移转化。

表层土壤的 pH 值均呈酸性, 且剖面 X 较 Y 酸性强(图 2)。随着深度的增加剖面 X 的 pH 值逐渐升高, 145—165 cm 深度时突然减小, 但很快继续升高, 一直到岩土界面, pH 值接近中性; 剖面 Y 中 pH 值随深度增加而升高的趋势并不明显。在 0—85 cm, pH 值稳定在 5.2—5.4, 之后 pH 值逐渐升高, 一直到风化原岩 pH 值为 6.5。剖面表层土壤 pH 值差异明显, 可能和地表不同植被有关。

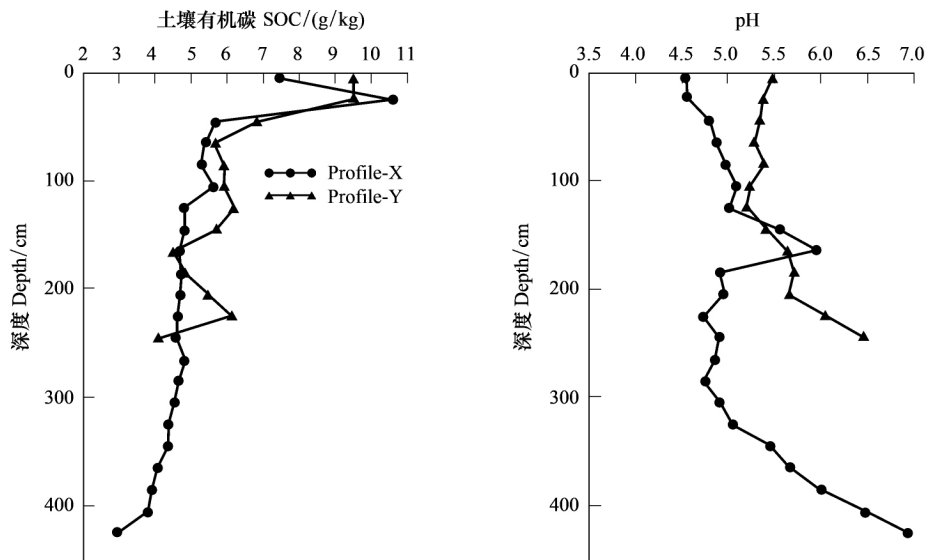


图 2 剖面中 SOC 和 pH 分布特征

Fig.2 Distribution characteristics of soil organic carbon (SOC) and pH

2.2 剖面的粒度分布特征

土壤颗粒是构成土壤固相骨架的基本颗粒, 它们数目众多, 大小和性状迥异, 按照不同的比例进行组合形成不同的土壤质地类型, 进而通过影响土壤的物理、化学和生物条件来改变物质循环和能量流动。因此, 定量描述土壤的颗粒组成在研究物质循环和能量流动过程中有着重要的现实意义^[10]。

由图 3 总体上两个剖面分级后的土粒基本集中于粉粒(5—50 μm), 最高为 Y 表层, 为 86.4%, 最低为剖面 X 125—145 cm 处, 但是也占到 49.1%。剖面 X 中, 各粒级颗粒含量随剖面深度的增加波动明显, 其中粉粒含量在 0—25 cm 土壤中明显下降, 在 25—145 cm 处呈先增加后减少的趋势, 在 145—305 cm 又逐渐增加,

305—425 cm 之间基本稳定;粘粒含量在 0—365 cm 深度范围波动明显,且总体呈下降趋势,但是之后又逐渐升高,到剖面底部粘粒含量达到 46%。砂粒含量在整个剖面中变化较粉粒和粘粒稍显和缓,从表层土壤到 65 cm 处先减少再增加,在 65 cm 深度达到 20.4%,65—145 cm 处,逐渐减少到 2.6%,之后一直到 325 cm 处波动明显,从 325 cm 深度处一直到岩土界面,砂粒含量一直减少,其中岩土界面最低,为 0.3%。

剖面 Y 中各粒级含量随剖面深度的变化趋势较剖面 X 缓和。表层到 85 cm 深度,粉粒随剖面深度的增加而减少,变幅为 14%,从 85 cm 到 185 cm 处粉粒含量在 45%—80% 范围波动。之后粉粒含量逐渐增加,到岩土界面达到最大 86.4%。而粘粒的变化趋势与粉粒基本相反。砂粒在整个剖面中变化平缓,从表层到 25 cm 先减少,25 cm 到 125 cm 逐渐增加,达到 13.9%,从 125 cm 到 185 cm 又逐渐减少为 0.2%,之后又增加,到半风化原岩,砂粒含量达 13.4%。

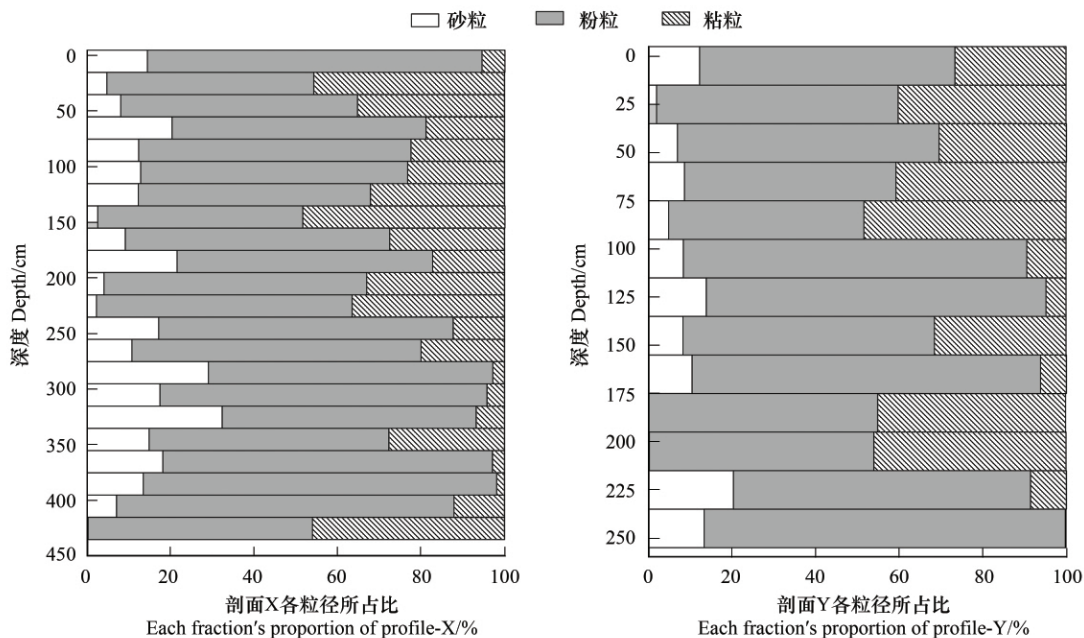


图3 剖面 X 和 Y 粒度分布图

Fig.3 Particulate size distribution of profile-X and profile-Y

颗粒组成的深度分布反映了成土淋溶淀积的特点,在土壤剖面长期成土演化的过程中,表层土粘粒含量最低,随剖面深度的增加不断升高,直至出现明显的粘粒富集层^[3]。而据本文研究,土壤颗粒主要为粉粒,这与张冬青等^[11]的研究结果一致。粘粒含量在整个剖面中呈现有规律的波动,只在较浅层土壤中(X: 0—145 cm; Y: 0—85 cm)与上述说法相符,即随着剖面深度增加而粘粒含量增加,且两个剖面中粘粒含量随剖面的变化趋势与粉粒含量随剖面的变化趋势呈现此消彼长的态势,这可能是因为在成土过程中,两个剖面一方面受成土母质的影响,另一方面也说明了剖面中的物质移动或者外来物质的加入,从而使其深度排列变的复杂。

对于均一母岩上发育的风化壳,理想的剖面(假定不发生淋溶淀积作用)变化趋势自下向上为小于 5 μm 含量(粘粒)逐渐增大^[12]。剖面 Y 中 125—85 cm 处与半风化原岩到 205 cm 处表现出均一母岩发育的典型残积风化壳特征,即从下向上,粘粒含量逐渐增加,但是在 85 cm 到表土层,粘粒含量自下向上呈减少的趋势;而剖面 X 在 385—145 cm 处与 65—25 cm 处自下向上在整体上保持风化壳正向演化方向(即粘粒含量呈增加趋势)的基础上,出现一定幅度的波动。从岩粉到 385 cm 处与 145—65 cm 范围粘粒含量自下向上逐渐减少。粘粒含量自下向上逐渐减少的现象可能是风化壳表层受大气水垂直下渗的影响,由于机械淋溶导致粘粒的向下迁移^[13]。由裂隙和碎屑矿物组成渗流通道,便于粘粒矿物的迁移,随着风化程度增强,剖面逐渐变厚,淀积的深度随之加深。同时,随着大量粘粒矿物的形成,原生碎屑变少、变小,渗流管道变窄,变少,从而阻碍了细粒物质的移动,于是出现了剖面越厚,风化程度越强,反之亦然^[12]。

剖面中部以下粒度参数出现的波动一方面是受水文条件变化的影响,如地下水位及地下水的溶蚀能力。岩-土界面发生的风化作用代表生物地球化学过程。剖面下部发育时代较新,风化程度低,不稳定矿物含量高,抗物理化学作用弱,对岩溶地下水条件变化反应敏感,所以剖面下部粒度参数的波动,可以看作是当地水文地质条件的指标;另一方面,也可能是基岩的垂向不均一,导致了上覆风化壳粒度分布的差异性^[12]。

2.3 剖面的元素分布特征

成土过程中,土壤母质中的常、微量元素经历一系列物理、化学和生物化学反应,使其形态及含量发生转化、移动和再分配,构成了土壤中元素的循环。元素的浓度变化不能真实地反映风化成土过程中元素的地球化学行为,因为在化学风化过程中,由于体积的变化可能导致样品中相对稳定元素含量的增加,从而掩盖这一过程中元素活动的真实信息。因此,为了表示风化成土过程中元素的地球化学行为,目前主要是采用质量平衡逼近的方式来实现,计算公式见文献^[14]。

一般认为,Ti、Al、Fe、Zr、Th 在风化过程中相对稳定,因此常被选作质量平衡计算中的参比元素。但是 Zr、Th 在岩石中含量较低且分布不均匀,而 Ti 是常量元素,在样品中含量高且分布均匀,取样和测试分析产生的误差小,另从其土层、酸不溶物中的含量来看,Ti 有很强的稳定性^[15],因此本文选取 Ti 作为不活化性参比元素,以原岩作对比基础。各元素在剖面中的迁移变化如图 4、图 5 所示。

由图 4 剖面 X 中常量元素钙、镁相对 Ti 显著迁出(或称亏损),并且在岩土界面以上,元素的质量迁移系数基本稳定,只在岩土过渡带上有一个骤变。从原岩到岩粉,钠呈现明显迁入(或称富集),而岩粉以上则表现为迁出。铁除了在剖面表层(0—85 cm 亏损程度渐弱)、风化原岩和极个别土层中呈微弱的亏损之外,在整个剖面呈不同程度的富集态势。钾从原岩到表层整体呈现迁出的特征。从岩土界面到 325 cm 处,迁移系数波动明显,且有两个弱富集端点,在 165—125 cm 处,迁出趋势减缓,之后恢复正常;微量元素的变化最明显的有锰、钴元素。从原岩到岩粉,钴呈显著富集,而锰从原岩到风化原岩为亏损,风化原岩到岩粉表现为富集。岩粉以上整个剖面,锰、钴都呈显著亏损;钒从原岩到岩粉表现为亏损,从岩土界面到剖面中上部(105 cm 处)呈现一定程度的富集,而从剖面中上部到表土层富集程度逐渐减弱,甚至表现为亏损且程度逐渐加强;钡和锌在整个剖面上总体表现为亏损,只有钡在剖面中下部有两个富集端点。

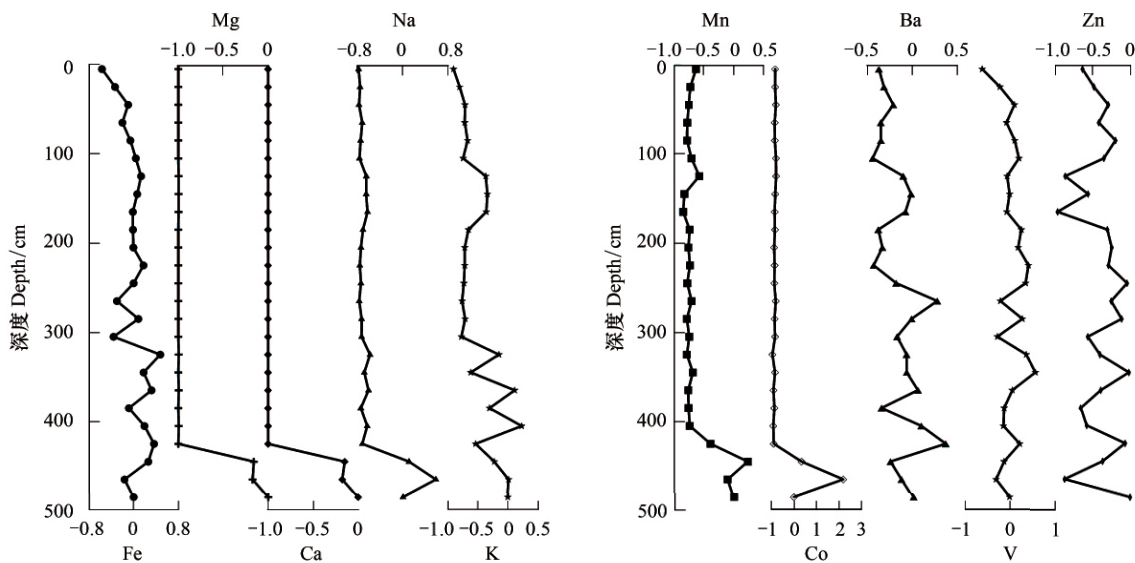


图 4 剖面 X 中主、微量元素的分布特征

Fig.4 Distribution characteristics of major elements and trace elements in profile X

从图 5 看出,剖面 Y 中除了铁和钾从原岩到岩土界面有微弱富集外,在整个剖面中铁、钾、钠、钙、镁等常量元素均为亏损,且钙和镁、钠和钾的变化趋势相似,而铁的迁移分布则在剖面有一定的微弱波动;微量

元素中锰和钡在剖面上整体亏损。其中锰从原岩到岩土界面,亏损趋势明显,岩土界面以上基本完全迁出;钡在风化原岩处有一个富集端点;钡从原岩到岩土界面亏损趋势明显,而岩土界面以上亏损趋势趋于减弱,到表层有微弱富集;钒和锌在表层和 145—205 cm 处迁出,而在 25—125 cm 和 205—250 cm 处风化原岩及岩土界面处表现为富集。

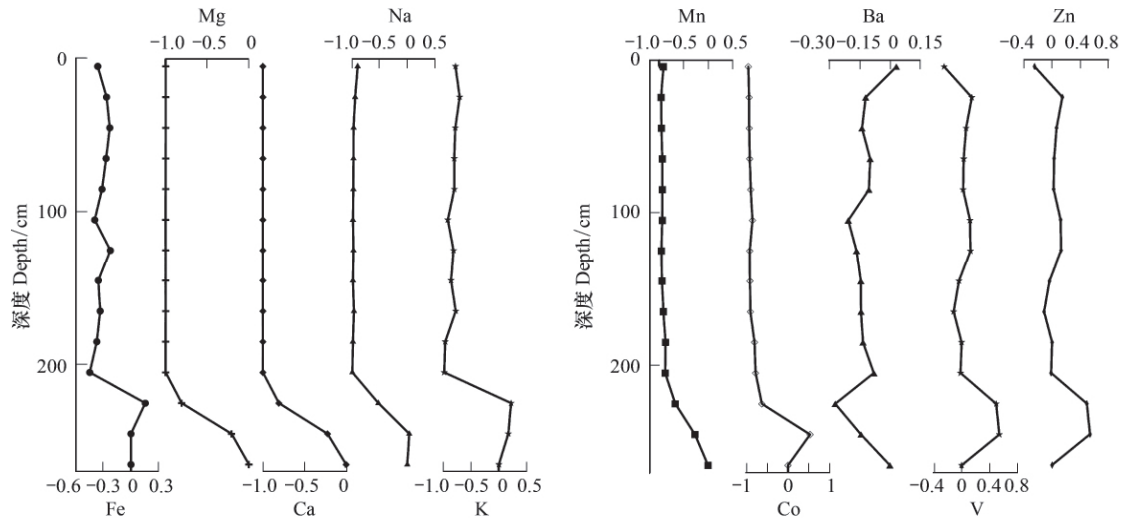


图 5 剖面 Y 中主、微量元素分布特征

Fig.5 Distribution characteristics of major elements and trace elements in profile-Y

元素亏损或零获得正是风化壳剖面的基本特征,即部分元素迁出剖面并随流体进入地表或地下水系统,部分元素保持稳定^[16]。剖面中钙、镁、钠的迁移系数从原岩到岩土界面的土壤中很快就降低,反映了白云石迅速溶解过程中可溶性离子淋失现象,与大多数风化剖面在岩土界面上发生较大的元素丢失相近(如 Ca, Na, Si 等)^[17]。剖面中铁的富集现象则可能是上部富铁土层(现已被剥蚀)的物理或化学迁移所致。剖面中钾的亏损反映出随着风化的进行,含钾矿物不断的淋失。岩土界面附近出现的波动以及弱富集层有 3 种可能的解释,一是受当地水文地质条件及土壤 pH 值的影响,剖面中钾的固定与释放反复进行的结果;二是剖面演化过程中环境变迁的原因,如大气沉降等;三是风化母岩是不均一的,这也从侧面证实了粒度分析的结果,在文献^[12]中亦有所体现。

钡的主要赋存矿物为长石、碳酸钙等,在风化剖面演化中它们是持续溶解的,故 Ba 元素随着赋存矿物的淋失而产生亏损。但是两个剖面中都表现出了钡的富集端元,这一方面说明了外来物质的加入,另一方面也证明了母岩的不均一性。钴和钒为变价元素,它们在表生环境很容易被氧化,钒易被粘土矿物吸附难以迁移,钴则在酸性氧化环境溶解,碱性环境沉淀。当原生矿物氧化时,钴可以进入淋滤溶液,但它的迁移受吸附作用控制。在酸性土壤中,锰以两价 Mn^{2+} 为主,中性附近有利于三价 Mn^{3+} 的生成,而当 pH 值 > 8 时,大部分向 MnO_2 转化^[18]。而两剖面土壤 pH 均为酸性到中性,故剖面中锰以迁出为主。

2.4 剖面中 $\delta^{13}C_{SOC}$ 的分布特征

土壤中的有机碳主要来自陆生高等植物,由于 SOC 分解过程中的分馏作用很小^[19],而且碳同位素分馏产生于早期的植物残体分解阶段^[20],经过长期分解稳定后的土壤总有机碳的碳同位素组成是稳定的,因此 SOC 中的 $\delta^{13}C$ 值与作为该有机碳来源的植物的 $\delta^{13}C$ 值基本一致^[21-22],能够反映局部地区植被碳固定过程的同位素组成。土壤有机碳含量及其 $\delta^{13}C$ 值随深度变化的趋势可以反映植物残体的输入及其在土壤中的分解累积特征,有助于揭示 SOC 循环过程及规律^[23]。

粒度分级后的土样只测试了原样和粉粒的全部样品(图 6)和剖面表层、中部和下部的砂粒与粘粒的 $\delta^{13}C$ 值(表 1)。由图 6,两个剖面中 $\delta^{13}C$ 值随着剖面深度的增加而减小。总体来看,剖面 X 中 $\delta^{13}C$ 值随剖面深度

的增加波动明显。剖面表层和岩土界面的 $\delta^{13}\text{C}$ 值最大相差 2.8‰, 在 0—25 cm 深度 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显减小, 25—45 cm 基本保持不变。45 cm 往下 $\delta^{13}\text{C}$ 值随着剖面深度的增加呈“S”形不规则波动, 仅在 65—85 cm 和 140—165 cm 处 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异小于 0.06‰。粉粒的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较原样微弱偏正, 但是其随剖面深度增加的变化趋势与原样基本一致。砂粒和粘粒虽然只测试了剖面表层、中部和下部的样品, 但是依然可以看出, 粘粒较砂粒的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在表层偏负, 而中部和岩土界面则是较砂粒偏正。两者的 $\delta^{13}\text{C}$ 值总体变化趋势和原样基本一致。

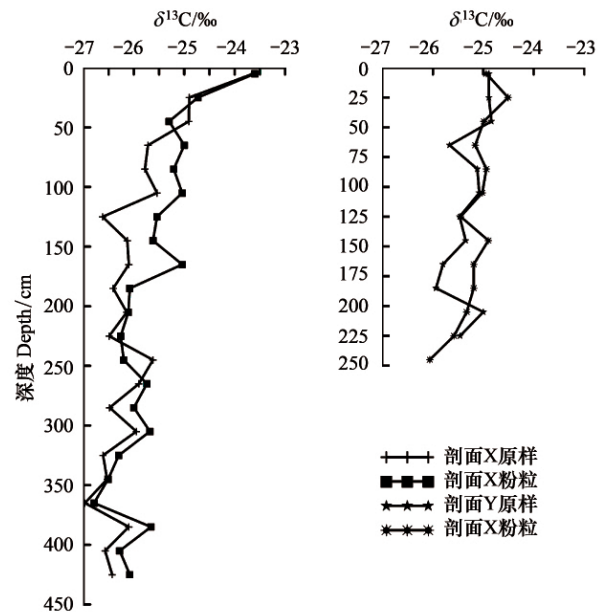
表 1 两剖面表层、中部和岩土界面 $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ 值Table 1 The value of $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ in the surface, middle and interface of rock and soil of the profiles

成分 Ingredient	$\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}/\text{‰}$					
	剖面表层		剖面中部		岩土界面	
	Y	X	Y	X	Y	X
原样 Original sample	-24.89	-23.63	-25.47	-26.14	—	-26.43
粉粒 Silt fraction	-24.94	-23.60	-25.45	-26.11	-26.06	-26.08
粘粒 Clay fraction	-25.45	-24.58	-25.66	-26.16	-25.08	-26.40
砂粒 Sand fraction	-25.11	-24.66	-25.71	-25.99	-25.93	-26.03

Y, X: 研究区两个剖面; “—”表示未测出

剖面 Y 原样风化原岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值未测出。整体上 $\delta^{13}\text{C}$ 值随剖面深度增加而减小, 变幅在 1‰ 左右。在 0—45 cm 原样的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本稳定。在 45 cm 以下 $\delta^{13}\text{C}$ 值随剖面深度呈不规则波动, 但是均集中在 -25‰—-26‰ 之间。粉粒中, 在 0—25 cm 深度 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏正, 25 cm 以下 $\delta^{13}\text{C}$ 值随剖面深度的增加缓慢偏负, 仅在 85 cm 和 145 cm 处微弱偏正。粘粒在剖面表层、中部和下部的 $\delta^{13}\text{C}$ 值整体偏负, 但是变化不明显, 变幅在 0.48‰。砂粒则表现出先偏负再偏正的趋势。而且砂粒和粘粒在表层和中部 $\delta^{13}\text{C}$ 值均较原样和粉粒偏负, 而在剖面底部即半风化原岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较粉粒偏正。剖面 X 与剖面 Y 相比较, X 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较 Y 偏负。土壤剖面成土演化对有机质深度分布具有显著制约作用^[24]。虽然两个剖面发育明显, 土壤厚度较大, 但是, 在相似的地形条件下, 不同层段土壤的成土环境也可能不相同, 从而使土壤有机质分解程度出现差异, 这可能是导致两剖面的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ 值深度分布不同的主要因素。表层土壤有机质主要来源于地表植被的枯枝落叶。剖面 X 表层土壤 $\delta^{13}\text{C}$

C 值高于 Y, 可能是 X 表层土壤植被为草丛, 当地优势植物种类为 C_4 光合作用的草本植物——芒草, 从而使其土壤有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值高于 Y 表层土壤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。随着深度的增加, 剖面 X 中 $\delta^{13}\text{C}$ 值开始减小, 而剖面 Y 中 $\delta^{13}\text{C}$ 值稍微增加, 随后向减小的方向波动。这可能是因为: (1) 植物新陈代谢产生的分馏作用, 使组成土壤有机质不同组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有一定的变化范围。相对于整体植物组织, 脂类、木质素和纤维素通常亏损 ^{13}C , 而糖类、氨基酸、半纤维素和果胶富集 ^{13}C ^[25], 由于其相对化学稳定性不同, 在土壤有机质分解早期, 富集 ^{13}C 的糖类和氨基酸等物质优先被降解, 亏损 ^{13}C 的脂类和木质素可能被优先积累, 导致它们的含量随着土层深度的增加而升高, 从而使土壤有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随着剖面深度的增加而降低。(2) 在质地黏重的土壤中, 淋溶淀积作用强烈, 由于毛管作用, 下部富 ^{13}C 的有机质可能向上迁移, 由于土壤粘粒的聚集导致 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏负。(3) 据 Guggenberger^[26] 等的研究在 pH 值小于 5 的土壤中, 木质素的含量明显偏高, 而在 pH 值大于 5 的土壤

图 6 原样及粉粒 $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ 值的分布特征Fig. 6 $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ distribution characteristics of original samples and silt samples

中很少有木质素的存在。剖面中 $\delta^{13}\text{C}$ 随剖面深度的增加有偏负的趋势,可能是酸性水解反应去除了土壤有机质中富集 ^{13}C 的组分,木质素等亏损 ^{13}C 的组分在土壤中积累所致。 $\delta^{13}\text{C}$ 值在剖面中的不规则波动可能是两剖面所处的坡度较大,强烈的侵蚀堆积过程使得剖面内部新老有机质混杂所致。这说明了土壤有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 值剖面分布的复杂性。

由图 6 两剖面中粉粒的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(除了 Y 下部的几个点)在整个剖面中均高于原样,与粉粒结合的有机质具有最高的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。而砂粒 $\delta^{13}\text{C}$ 值在剖面表层土壤、中部均较粉粒和原样偏负。与砂粒结合的表层土壤有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 分别为 X: -24.66% ; Y: -25.11% 。土壤中与砂粒相结合的有机质称为颗粒有机质,通常认为是由部分分解的植物残体所组成,处于有机质分解的早期阶段,因而由分解作用所产生的同位素分馏很小^[27],它的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要由土壤有机质的来源植物所决定,因此在土壤不同粒径组分中,与砂粒结合的有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值是最有可能代表输入到土壤中地表生物量的有机碳的平均结果^[28],这说明输入到两剖面有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 不一致。

2.5 土壤中元素地球化学循环及有机碳的更替

SOC 及其 $\delta^{13}\text{C}$ 受很多因素影响,植被输入及微生物对有机质的分解和有机质淋溶和流失等过程是影响土壤有机碳循环的重要因素。土壤质地也直接或间接影响着土壤中有机碳的分解和转化方向。研究土壤剖面的元素分布特征可以从土壤性质的角度发掘影响土壤中 $\delta^{13}\text{C}$ 和 SOC 的垂直分布特征的决定因素。土壤中 C 含量和元素含量相关,有研究发现 0—50 cm 土壤剖面 P、Ca、Na 和 Al 等元素都与 C 含量有很好的相关性,但是基岩不同,相关性也不相同^[4]。植被的根系等条件也决定着植物从土壤深层吸收元素的能力^[29],这些因素也决定着土壤剖面的元素分布特征。表 2—表 5 列出了剖面中 SOC 含量、 $\delta^{13}\text{C}$ 、pH 值和粘粒含量及其与各元素质量迁移系数的 Pearson 相关分析结果。

由表 2 剖面 X 中 $\delta^{13}\text{C}$ 与 SOC 含量相关($r=0.653$),而 $\delta^{13}\text{C}$ 与 pH 值之间呈低度负相关。 $\delta^{13}\text{C}$ 与所测得的大多数常、微量元素(Fe、Li、Na、K、V、Mg、Ba)呈中度负相关,与 Co 存在低度正相关;SOC 与 Fe、K、Li 呈低度负相关,与粘粒含量则存在低度正相关关系;土壤 pH 值与 Ba 和 Fe 呈中度正相关,与 Mg、Ca 和 K 呈低度正相关,与 Co 则存在低度负相关关系。以上结果很好地说明了土壤 pH 和有机质对成土过程中元素迁移转化过程的影响。土壤中的有机质含有多种功能基,这些功能基对重金属离子有较强络合和富集能力。重金属离子的存在形态还受腐殖物质的络合作用和氧化还原作用的影响,如腐殖物质能将 V^{5+} 还原为 V^{4+} 、 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 等。土壤有机质中不同组分的含量与土壤 pH 值密切相关,低 pH 值能够促进土壤中酸性水解反应的进行,从而去除土壤中的蛋白质、核酸和多糖等富集 ^{13}C 的组分^[30],使得亏损 ^{13}C 的组分在土壤中积累。

表 2 剖面 X 中 $\delta^{13}\text{C}$ 、SOC、pH 和粘粒与各元素质量迁移系数的相关性

Table 2 The correlation of $\delta^{13}\text{C}$ SOC pH and the clay with quality migration coefficient of the elements in profile-X

参数 Factor	Fe	Mg	Ca	Na	K	Li	Co	Ba	V	$\delta^{13}\text{C}$	SOC	pH
$\delta^{13}\text{C}$	-0.788**	-0.474*		-0.640**	-0.601**	-0.738**	0.431*	-0.425*	-0.567**	1	0.653**	-0.455*
pH	0.520*	0.439*	0.426*	0.462*	0.652**		-0.440*	0.585**		-0.455*		1
SOC					-0.435*	-0.440*				0.653**	1	
粘粒 Clay											0.430*	

** 在 0.01 水平(双侧)上显著相关; * 在 0.05 水平(双侧)上显著相关

由表 3 剖面 X 中各元素之间呈现良好的相关性。其中 Fe 与 Li、V 和 K 呈中度正相关; Mg 与 Ca、Na、Mn 和 Co 呈高度正相关, r 均大于 0.9; Ca 与 Mg、Na、Mn 和 Co 呈高度正相关, r 均大于 0.9; Na 与 Co、Mg、Ca、Mn 呈高度正相关,与 K 有中度正相关关系; K 与 Fe 和 Na 中度正相关,与 Zn 中度负相关。Mn 与 Ca、Mg 和 Na 高度正相关与 Co 中度正相关; Li 与 Fe 和 V 中度正相关,与 Ba 低度正相关,与 Co 则低度负相关; Co 与 Na、Mg、Ca 高度正相关,与 Mn 中度相关,与 Li 低度负相关; Ba 与 Li 低度正相关; V 与 Zn、Fe 和 Li 中度正相关; Zn 与 K 低度负相关。元素之间良好的相关性,说明了在成土过程中各元素之间的协变关系。

表 3 剖面 X 各元素质量迁移系数的相关性

Table 3 The correlation among quality migration coefficient of the elements in profile-X

参数 Factor	Fe	Mg	Ca	Na	K	Mn	Li	Co	Ba	V	Zn
Fe	1										
Mg	0.065	1									
Ca	0.063	1.000 **	1								
Na	0.114	0.957 **	0.954 **	1							
K	0.555 **	0.394	0.387	0.537 **	1						
Mn	0.151	0.907 **	0.909 **	0.811 **	0.291	1					
Li	0.790 **	-0.389	-0.392	-0.277	0.331	-0.356	1				
Co	-0.085	0.904 **	0.901 **	0.956 **	0.368	0.739 **	-0.441 *	1			
Ba	0.359	-0.037	-0.04	0.057	0.391	0.081	0.411 *	-0.02	1		
V	0.671 **	-0.285	-0.284	-0.266	-0.09	-0.257	0.670 **	-0.314	0.028	1	
Zn	0.268	-0.248	-0.241	-0.358	-0.422 *	-0.111	0.221	-0.35	0.1	0.669 **	1

由表 4 剖面 Y 中有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与 SOC 含量呈中度正相关关系; 土壤的 pH 值与所测得的大多数常、微量元素呈高度正相关(Mn、Na、Co、Ca、Mg、K) 或中度正相关(V、Fe) 关系。而粘粒含量与各元素质量迁移系数之间不相关或没有线性相关关系。说明在剖面 Y 中, 元素的迁移转化主要受 pH 的影响。

表 4 剖面 Y 中 $\delta^{13}\text{C}$ 、SOC、pH 和粘粒与各元素质量迁移系数的相关性Table 4 The correlation of $\delta^{13}\text{C}$ SOC pH and the clay with quality migration coefficient of the elements in profile-Y

参数 Factor	SOC	Fe	Mg	Ca	Na	K	Mn	Co	V
pH		0.634 *	0.852 **	0.852 **	0.886 **	0.808 **	0.927 **	0.858 **	0.648 *
$\delta^{13}\text{C}$	0.684 **								

从表 5 可以看出剖面 Y 中各元素之间质量迁移系数的相关性几乎均达到了中度相关以上。其中 Fe 尤为突出, 与所有被测元素的迁移系数均相关。Ba 的迁移系数除了与 Fe、V 和 Zn 呈中度负相关外, 与其它元素均不相关或没有线性关系。

同一气候条件下, 土壤质地的不同可能导致两个剖面的持水能力、养分状况、淀积作用的强度、土壤总氧气的扩散能力、土壤穿透阻力、净初级生产力等方面的差异, 这些因素中的一些将影响输入到土壤中的有机质的性质和数量, 另一些将影响土壤中的物理和化学过程^[31], 从而影响到土壤中元素的迁移富集, 从以上的讨论可以看出土壤酸碱度对土壤元素的迁移分布影响较大, 因此两个剖面粘粒分布的差异及 pH 值的不同也许是剖面 Y 中元素之间的相关性明显高于剖面 X 的原因。

表 5 剖面 Y 各元素质量迁移系数的相关性

Table 5 The correlation among quality migration coefficient of the elements in profile-Y

参数 Factor	Fe	Mg	Ca	Na	K	Mn	Li	Co	Ba	V	Zn、
Fe	1										
Mg	0.647 *	1									
Ca	0.649 *	1.00 **	1								
Na	0.760 **	0.979 **	0.979 **	1							
K	0.945 **	0.801 **	0.803 **	0.900 **	1						
Mn	0.679 *	0.980 **	0.980 **	0.983 **	0.841 **	1					
Li	0.868 **	0.297	0.299	0.42	0.702 **	0.287	1				
Co	0.567 *	0.990 **	0.990 **	0.951 **	0.738 **	0.977 **	0.184	1			
Ba	-0.559 *	-0.179	-0.181	-0.234	-0.438	-0.218	-0.45	-0.165	1		
V	0.862 **	0.748 **	0.749 **	0.794 **	0.854 **	0.761 **	0.623 *	0.721 **	-0.683 *	1	
Zn	0.862 **	0.748 **	0.749 **	0.794 **	0.854 **	0.761 **	0.623 *	0.721 **	-0.683 *	1.00 **	1

3 结论

通过对遵义地区红色风化壳的土壤属性、元素地球化学特征和有机质稳定碳同位素的分析,得出如下结论:

(1) 新蒲红色风化壳的粒度分析结果表明,其成土母岩在垂向上是不均一的,而且当地的水文地质条件对土粒在剖面中的迁移分布有一定的影响。

(2) 总体上两剖面中有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 随剖面深度的增加均减小,而且 $\delta^{13}\text{C}$ 值在各粒级不同组分中的变化幅度较小。

(3) 对剖面中常、微量元素迁移分布的研究表明,草地剖面中,铁、钾、钡、钒和锌表现为一定程度的富集,锰在岩粉处,钴和钠在风化原岩处富集,而镁、钙则几乎完全迁出土体;农耕地剖面中,钒和锌从原岩到岩土界面是富集的,而岩土界面以上富集趋缓,到表层表现为较明显的亏损。铁在岩土界面,钾和钴在风化原岩处富集,钡在表层微弱富集,其它元素均亏损。

(4) 通过对剖面中 $\delta^{13}\text{C}$ 、SOC、pH 值和粘粒特征及其与元素垂直分布关系的研究,发现草地剖面中 $\delta^{13}\text{C}$ 、SOC 和 pH 与元素迁移分布相关性显著;而在农耕地剖面中各元素在剖面中迁移分布主要与 pH 值呈显著正相关,同时各元素之间也呈现高度相关性。

致谢: 中国科学院地球化学研究所张风雷硕士在野外采样和同位素测试给予帮助,特此致谢。

参考文献(References):

- [1] 王世杰. 喀斯特石漠化——中国西南最严重的生态地质环境问题. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(2): 120-126.
- [2] Xie X L, Sun B, Zhou H Z, Li A B. Soil organic carbon storage in China. *Pedosphere*, 2004, 14(4): 491-500.
- [3] 刘丛强. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特土壤-植被系统生源要素循环. 北京: 科学出版社, 2009: 214-214.
- [4] 沈亚婷. EDXRF 测定土壤元素含量及其在有机碳垂直分布特征研究中的应用. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(11): 3117-3122.
- [5] Potočić N, Čosić T, Pilaš I. The influence of climate and soil properties on calcium nutrition and vitality of silver fir (*Abies alba* Mill.). *Environmental Pollution*, 2005, 137(3): 596-602.
- [6] 王楠, 姚佳佳, 高彦征, 刘娟. 黄棕壤中不同粒径组分的提取分级与表征. 中国环境科学, 2012, 32(12): 2253-2260.
- [7] 朱书法, 刘丛强, 陶发祥. ^{13}C 方法在土壤有机质研究中的应用. 土壤学报, 2005, 42(3): 495-503.
- [8] Chen Q Q, Shen C D, Sun Y M, Peng S L, Li Z A, Jiang M T. Spatial and temporal distribution of carbon isotopes in soil organic matter at the Dinghushan Biosphere Reserve, South China. *Plant and Soil*, 2005, 273(1/2): 115-128.
- [9] Loveland P, Webb J. Is there a critical level of organic matter in the agricultural soils of temperate regions: A review. *Soil and Tillage Research*, 2003, 70(1): 1-18.
- [10] 黄冠华, 詹卫华. 土壤颗粒的分形特征及其应用. 土壤学报, 2002, 39(4): 490-497.
- [11] 张冬青, 何腾兵, 林昌虎, 何佳芳. 贵州乌江流域喀斯特土壤物理性质的研究. 贵州科学, 2006, 24(2): 39-43.
- [12] 冯志刚, 王世杰, 周德全, 孙承兴, 刘秀明. 黔北新蒲红色风化壳剖面的粒度分布特征——兼论岩溶区上覆土层的物质来源. 地质科学, 2004, 39(3): 440-451.
- [13] 冯志刚, 王世杰, 孙承兴. 引起红土表层硅铝比值增大原因的可能性探讨. 地质地球化学, 2002, 30(4): 7-14.
- [14] 季宏兵, 欧阳自远, 王世杰, 周德全. 白云岩风化剖面的元素地球化学特征及其对大陆壳平均化学组成的意义——以黔北新蒲剖面为例. 中国科学(D辑), 1999, 29(6): 504-513.
- [15] 周德全, 王世杰, 刘秀明. 石灰土(碳酸盐岩风化壳)形成地球化学过程研究. 地球与环境, 2005, 33(2): 31-38.
- [16] Nesbitt H W, Markovics G. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(8): 1653-1670.
- [17] White A F, Blum A E, Schulz M S, Vivit D V, Stonestrom D A, Larsen M, Murphy S F, Eberl D. Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: I. Long-term versus short-term weathering fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(2): 209-226.
- [18] 黄昌勇. 土壤学. 北京: 中国农业出版社, 2000: 209-212.
- [19] Natelhoffer K J, Fry B. Controls on natural nitrogen-15 and carbon-13 abundances in forest soil organic matter. *Soil Science Society of America*

- Journal, 1988, 52(6): 1633-1640.
- [20] Connin S L, Feng X, Virginia R A. Isotopic discrimination during long-term decomposition in an arid land ecosystem. *Soil Biology and Biogeochemistry*, 2001, 33(1): 41-51.
- [21] 王国安, 韩家懋, 周立平, 熊小刚, 谭明, 吴振海, 彭隽. 中国北方黄土区 C_4 植物稳定碳同位素组成的研究. *中国科学(D 辑)*, 2005, 35(12): 1174-1179.
- [22] 朴河春, 刘启明, 余登利, 郭景恒, 冉景丞. 用天然 ^{13}C 丰度法评估贵州茂兰喀斯特森林区玉米地土壤中有机碳的来源. *生态学报*, 2001, 21(3): 434-439.
- [23] 李龙波, 涂成龙, 赵志琦, 崔丽峰, 刘文景. 黄土高原不同植被覆盖下土壤有机碳的分布特征及其同位素组成研究. *地球与环境*, 2011, 39(4): 441-449.
- [24] 陈庆强, 沈承德, 孙彦敏, 彭少麟, 易惟熙, 李志安, 姜漫涛. 鼎湖山土壤有机质深度分布的剖面演化机制. *土壤学报*, 2005, 42(1): 1-8.
- [25] Boutton T W. Stable carbon isotope ratios of soil organic matter and their use as indicators of vegetation and climate change // Boutton T W, Yamasaki S I, eds. *Mass Spectrometry of Soils*. New York: Marcel Dekker, 1996: 47-82.
- [26] Guggenberger G, Christensen B T, Zech W. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: I. Lignin and carbohydrate signature. *European Journal of Soil Science*, 1994, 45(4): 449-458.
- [27] Krull E S, Skjemstad J O, Burrows W H, Bray S G, Wynn J G, Bol R, Spouncer L, Harms B. Recent vegetation changes in central Queensland, Australia: Evidence from $\delta^{13}C$ and ^{14}C analyses of soil organic matter. *Geoderma*, 2005, 126(3/4): 241-259.
- [28] Bird M, Kracht O, Derrien D, Zhou Y. The effect of soil texture and roots on the stable carbon isotope composition of soil organic carbon. *Australian Journal of Soil Research*, 2003, 41(1): 77-94.
- [29] Berger T W, Swoboda S, Prohaska T, Glatzel G. The role of calcium uptake from deep soils for spruce (*Picea abies*) and beech (*Fagus sylvatica*). *Forest Ecology and Management*, 2006, 229(1/3): 234-246.
- [30] Krull E S, Skjemstad J O. $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$ profiles in ^{14}C -dated Oxisol and Vertisols as a function of soil chemistry and mineralogy. *Geoderma*, 2003, 112(1/2): 1-29.
- [31] Jobbagy E G and Jackson R B. The vertical distribution of soil organic carbon and its relation to climate and vegetation. *Ecological Application*, 2000, 10: 423-436.