

锶同位素在森林生态系统研究中的进展*

李富山^{1,2} 韩贵琳^{1**}

(¹ 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; ² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 放射性成因锶同位素($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)作为一种有效的示踪工具,对理解陆相生态系统结构有极其重要的作用。而非传统稳定同位素 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 可以揭示以前所忽略的阳离子在植被中的迁移过程。本文对锶元素在森林生态系统中的循环过程以及定量计算方法进行了综述,阐明了利用放射性成因锶同位素 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在低温地表迁移过程中不分馏的特性示踪物质来源以及循环途径,利用非传统稳定锶同位素 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 来示踪生态系统中生物分馏过程,以及锶元素在植被中的内循环机理,总结采用锶同位素在环境响应和生态系统演化的应用。指出非传统稳定锶同位素与放射性成因锶同位素联立应用将是其在陆地生态系统研究中的发展方向。

关键词 放射性成因锶同位素; 稳定锶同位素; 森林生态系统; 营养阳离子

中图分类号 S963 文献标识码 A 文章编号 1000-4890(2012)11-2935-08

Strontium isotopes in forest ecosystem study: A review. LI Fu-shan^{1,2}, HAN Gui-lin^{1**} (¹State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; ²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). *Chinese Journal of Ecology*, 2012, **31**(11): 2935-2942.

Abstract: Radiogenic strontium (Sr) isotope ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) is an effective tool for tracing the sources and behaviors of Sr in the environment, playing a very important role in understanding the structure and function of terrestrial ecosystems, whereas non-traditional stable Sr isotope ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) can reveal the translocation of the previously neglected cations in vegetations. This paper reviewed the biogeochemical cycling of Sr in forest ecosystems and the related quantification methods, elaborated the principles of using the non-fractionation characters of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the low-temperature hypergenic environment to trace the sources and cycling paths of nutrient cations, the principles of using $\delta^{88/86}\text{Sr}$ to trace the biological fractionation processes in ecosystems, and the mechanisms of the biogeochemical cycling of Sr in vegetations, and summarized the applications of Sr isotopes in the studies of environmental changes and of the evolution of ecosystems. It was suggested that the combined application of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{88/86}\text{Sr}$ could be the future direction in the study of terrestrial ecosystems.

Key words: radiogenic strontium isotope; stable strontium isotope; forest ecosystem; nutrient cations.

锶有4种稳定同位素: ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 和 ^{88}Sr ,丰度分别为:0.56%、9.86%、7.02%、82.56%(Faure, 1986)。其中 ^{87}Sr 由 ^{87}Rb 的放射性衰变产生,导致其相对丰度逐渐增加, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 作为宇宙与地质产物的定年与示踪的重要手段早已得到广泛应用。由于 ^{87}Rb 的半衰期较长(4.9×10^{10} a),因此 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 变

化主要与岩石组成和年龄相关。锶元素的质量数相对轻同位素(如C、H、O、N、S等)要高,因此在地质与生物循环过程中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的质量分馏极小,并且在质谱分析过程中由自然成因和仪器质量歧视所产生的质量分馏被 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ (0.1194)校正,故其可以忽略不计。由于锶、钙元素同为碱土金属元素,且离子半径和土壤中的水合离子半径相似性导致其地球化学行为相似(Marcus & Kertes, 1969),所以锶同位素通常被应用于示踪森林生态系统钙的来源及循环

* 中国科学院知识创新重要方向项目(KZCX2-YW-QN109)和国家自然科学基金项目(40973088和41021062)资助。

** 通讯作者 E-mail: hanguilin@vip.skleg.cn

收稿日期: 2012-03-31 接受日期: 2012-06-27

途径 (Palmer & Edmond, 1989; Hodell *et al.*, 1990; Richter *et al.*, 1992; Bailey *et al.*, 1996; Dasch *et al.*, 2006)。近年来,随着非传统稳定同位素的发展,稳定锶同位素($\delta^{88/86}\text{Sr}$)在低温地表循环过程中分馏效应的发现,改变了利用锶同位素在陆相生态系统中循环过程的应用。

在森林生态系统生物地球化学的研究中,锶循环相对氮、硫的循环较简单,且在低温地表化学反应中不会发生氧化还原反应。营养阳离子一般不会限制森林的生长,但是如果其供应量过低,就会限制森林生产力。长久以来对森林生态系统的研究集中于轻同位素的研究,但是由于复杂的来源以及生物化学反应的多样性,使得研究结果产生了多解性。在森林流域内物质研究过程中,主要关注阳离子通量的变化,但是由于其来源的多向性,难以对森林内部物质结构变化得到及时响应,通过森林生态系统中各端元放射性成因($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)锶同位素变化也可以了解通量的变化。另外,利用非传统稳定同位素($\delta^{88/86}\text{Sr}$)可以揭示生态系统中生物的内循环以及次生沉积的过程。因此放射性成因($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)和稳定锶同位素($\delta^{88/86}\text{Sr}$)的联立应用可以完整理解森林生态系统结构变化的相互关系。

Graustein 和 Armstrong (1983) 首先将 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 应用于不同类型森林,对其营养元素来源进行辨识。其后,不同研究者利用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 以及 Ca/Sr 来判断物质风化来源 (Kennedy *et al.*, 2002; Dijkstra *et al.*, 2003; Poszwa *et al.*, 2004; Blum *et al.*, 2008; Pett-Ridge *et al.*, 2009)。de Souza 等 (2010) 利用放射性成因锶同位素($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)和稳定锶同位素($\delta^{88/86}\text{Sr}$)对瑞士中部格申阿尔卑地区的小流域的内循环进行了初步探究。目前我国关于森林系统中的锶同位素应用研究还鲜见报道。本文系统总结了近年来对森林生态系统中锶同位素的分布、循环过程及其影响因素等方面所取得的最新进展,旨在对今后森林生态系统锶同位素研究有一定的借鉴和启迪作用。

1 锶元素在森林生态系统中的循环

随着人类活动加剧导致很多森林土壤中营养阳离子的亏损,引起森林生态系统的退化,在欧美及北美已开展了大量相关研究 (Wesselink *et al.*, 1995; Likens, *et al.*, 1996)。采用锶同位素研究森林生态系统中营养阳离子循环过程,首先要了解包括土壤

母质、降水及扬尘、地表径流水及地下水等各源区的同位素特征值 (Capo *et al.*, 1998), 锶元素迁移过程见图 1。森林营养元素主要来源于大气沉降、矿物风化输入,但是森林系统的维持主要依靠土壤有机层与植被之间生物内循环来完成。利用锶同位素研究营养阳离子迁移过程,主要采用建立质量平衡 (Chadwick *et al.*, 1990) 和锶同位素二端元混合方程 (Gosz & Moore, 1989; Miller *et al.*, 1993) 来进行定量研究。

1.1 大气输入

流域内的大气源输入主要受海相输入、大陆扬尘以及本地物源的控制。靠近海岸区域大气的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值与海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值(0.70916)相近,但是其中的锶元素浓度要小几个数量级 (Miller *et al.*, 1993; Åberg, 1995)。Gosz 和 Moore (1989) 分析了新墨西哥州森林的降水,发现由于地形效应降水体积随海拔高度急剧增加,但是锶元素浓度减少,说明流域内锶元素的输入在海拔高度上是一致的。Andersson 等 (1990) 对斯堪的纳维亚半岛的积雪剖面分析发现,从大西洋向东 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值从 0.7098 上升到 0.7194,同时锶元素浓度依次递减。他们推断靠近海岸部分 90% 的锶来源海洋,而在内陆 300 km 处,海洋输入贡献率大约为 10%~30%。Drouet 等 (2005) 对比利时森林的研究发现,在距离海洋约 100 km 比利时中部地区的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.709101 与海水相近,同样的在距离海洋约 250 km 处的比利时高地 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.709238,表明其同样也受到海相气溶胶的控制。

大陆扬尘的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值一般高于海相输入,

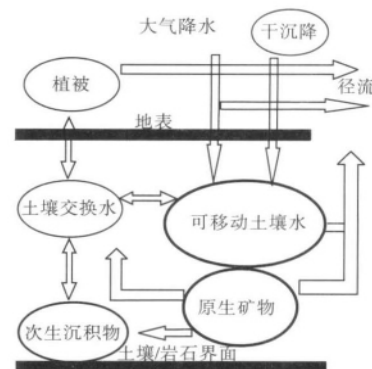


图 1 锶元素在土壤-植被-大气系统中迁移模型 (Stewart *et al.*, 1998)

Fig. 1 Model of strontium fluxes in soil-vegetation-atmosphere system

源自于撒哈拉大沙漠的扬尘在东北信风的作用下横穿大西洋, 其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值介于 0.715 ~ 0.747 (Muhs *et al.*, 1990); 亚洲扬尘横越大西洋也是重要的陆相输入 (Muhs *et al.*, 1990; Chadwick *et al.*, 1999)。而本地物源主要包括本地化扬尘、生物碎屑颗粒物以及人为活动的输入。Bailey 等 (1996) 对 White Mountain 国家森林研究发现, 降水中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.710, 略高于海水 (0.70916), 在排除矿物颗粒相污染物后, 分析其原因认为是生物质的影响, 某种程度上生物质也反映了本地母岩的锶同位素组成, 并估算生物质对大气输入的影响约为 3%。同时 Han 和 Liu (2006) 和 Han 等 (2010) 对贵阳和茂兰雨水锶同位素组成以及主要离子化学性质进行研究, 通过 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 Cl/Na 比值对雨水溶质分析发现, 贵阳和茂兰雨水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值受到海相因素影响较小, 其中贵阳的雨水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值 (0.707934 ~ 0.709080) 主要是以人为活动输入为主, 而茂兰森林 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值 (0.70746 ~ 0.71275) 主要以风化产物及农业活动的输入为主。

另外, 由于稳定锶同位素 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 降水数据不足, 目前尚处于普遍地质调查过程中, 但可以通过河水了解降水稳定锶同位素的范围。Krabbenhöft 等 (2010) 对世界 13 条大河研究结果表明, 河水的 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 值变化较大, $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 值变化范围为 0.243‰ ~ 0.42‰, 其平均值为 0.315‰ ± 0.08‰。

1.2 风化输入

研究区域内的风化输入时, 首先需要确定基岩锶同位素比值范围。基岩是土壤风化主要来源, 由于在成土过程中没有发现明显分馏现象, 原生土壤中继承了锶同位素比值。例如, 前寒武花岗岩具有较高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (>0.71), 而来源显生宙石灰岩和白云岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值较低 (0.707 ~ 0.709) (Capo *et al.*, 1998), 年轻海相玄武岩则具有更低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值 (0.702 ~ 0.705) (Graustein & Armstrong, 1983)。尽管土壤继承了基岩的锶同位素比值, 但是以及成土过程的复杂性, 以及风成物质输入的影响 (Chadwick & Davis, 1990), 导致风化端员估算困难。

多数学者在确定风化输入锶同位素比值时, 采用缓冲溶液 (如氯化铵/甲醇) 淋滤干燥土壤来确定土壤阳离子交换库 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 特征值, 并随土壤深度将其视为连续的阳离子交换库 (Stewart *et al.*, 1998; Poszwa *et al.*, 2004)。多数学者认为, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值在土壤中从 eluvial (E) 层到 parent

rock (C) 层随风化程度递减 (Poszwa *et al.*, 2004; Bern *et al.*, 2005), 而到达 C 层后 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值保持稳定 (Bailey *et al.*, 1996)。由于土壤中矿物空间分布不均 (Gosz & Moore, 1989; Bailey *et al.*, 1996; Dijkstra *et al.*, 2003), 通过对土壤中易风化的含锶贫铀的矿物进行单体分析, 主要包括角闪石、黑云母、斜长石、绿泥石等, 来评估风化端员值。同时, 由于外源物质的输入 (如火山灰的沉降或冰期作用) 导致土壤的异质化 (Miller *et al.*, 1993; Kennedy *et al.*, 2002), 进而导致了锶同位素在土壤层序上的分布不均。另外, 土壤中水循环或生物活动的扰动对锶同位素的分布也会造成影响, 引起土壤结构变化, 致使阳离子交换库与孔隙水之间锶同位素并未达到平衡 (Bullen *et al.*, 1997; Poszwa *et al.*, 2000; Pett-Ridge *et al.*, 2009), 但大多数地球化学家认为这两种储库之间会快速平衡 (Davis & Kent, 1990; Johnson & DePaolo, 1997)。因此, 有部分学者采用土壤中 SiO_2/CaO 比和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值来分析土壤风化过程 (Drouet *et al.*, 2005); 或者通过土壤溶液中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 与树液中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比较来确定锶来源的土壤层 (Poszwa *et al.*, 2004); 还有通过特定树种与土壤 Ca/Sr 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值来确定风化端员值 (Blum *et al.*, 2008)。

目前, 稳定锶同位素 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 在流域风化过程研究处于初始阶段, 主要集中于各类地质体广泛调查。Halicz 等 (2008) 和 de Souza 等 (2010) 研究表明, 碳酸盐岩的 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 变化范围为 0.16‰ ~ 0.37‰, 其平均值为 0.22‰ ± 0.07‰。不同形态的碳酸盐岩 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 是有差异的, 生物成因的文石微孔珊瑚 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 值为 0.16‰ ~ 0.31‰, 方解石 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 为 0.14‰ ~ 0.27‰, 黄土样品 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 为 0.29‰ ± 0.14‰, 土壤样品 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 为 0.19‰ ~ 0.37‰, 陆相洞穴堆积物与红色石灰土 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 为 -0.20‰ ~ -0.14‰, 平均值为 -0.17‰ ± 0.06‰。尽管大量非传统稳定同位素如锂、镁、钙、以及过渡元素锌、铁在风化过程中均发现同位素分馏的现象 (Pistiner & Henderson, 2003; Schmitt *et al.*, 2003; Fantle & DePaolo, 2004; de Villiers *et al.*, 2005; Viers *et al.*, 2007), 但是相对较高质量数锶在初始风化过程中并没有发现明显的分馏 (Halicz *et al.*, 2008; de Souza *et al.*, 2010)。Fietzke 和 Eisenhauer (2006) 根据锶稳定同位素 ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) 在低温地球物理化学过程中产生质量分馏的研究, 发现海水与海相碳酸盐岩

产生 0.15‰ 的分馏, 轻的锶同位素更易进入海相碳酸盐岩。因此, 非传统稳定锶同位素在陆相次生沉积过程中可能存在分馏 (de Souza *et al.*, 2010)。

1.3 生物内循环

植被是森林营养物质循环的主要动力, 由于在生物吸收过程并不发生分馏作用, 不同学者发现放射性成因锶同位素比值在植物体内几乎没有发生变化 (Bailey *et al.*, 1996; Kennedy *et al.*, 2002), 故采用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 来示踪其物质来源。大气中的营养阳离子被植被吸附捕获 (Gosz & Moore, 1989), 然后由于降水对叶片的淋滤作用, 形成贯穿水将营养阳离子返还土壤 (Bailey *et al.*, 1996; Poszwa *et al.*, 2004; Pett-Ridge *et al.*, 2009); 同时根系在土壤中延伸至可交换离子库中对营养元素进行吸收, 并且通过土壤和植被中锶同位素组成变化可以确定根部活动的主要区域 (Wickman & Jacks, 1993; Dambrine *et al.*, 1997)。对土壤剖面根系密度分析发现, 大多数植物根部主要发生在土壤上层 (Kennedy *et al.*, 2002), 即植物落叶等形成凋落层以及被微生物分解形成浅层有机土, 因此通过植物体内元素混合完成了大气和风化输入锶同位素的均一化 (Graustein & Armstrong, 1983)。不同学者在研究森林元素循环过程中均发现浅层有机土对植被营养阳离子循环的重要作用, 该层可以滞留大气源阳离子和保存凋落物的养分, 是植被直接阳离子营养源而不是通常认为的离子可交换库 (Blum *et al.*, 2008; Pett-Ridge *et al.*, 2009)。植被内循环的速率要比外源物质输入快 (Graustein & Armstrong, 1983), 有学者通过淋滤实验发现, 锶元素的循环周期为 3 a, 比一般认为的周转周期快 10 倍 (28 a) (Kennedy *et al.*, 2002)。为了定量评估内循环作用, 有学者通过生产力计算植被吸收和归还阳离子的流量, 并结合锶元素浓度, 得到内循环约占总输入的 55%, 并认为由于孔隙流的影响该值被低估 (Pett-Ridge *et al.*, 2009)。

1.4 锶同位素定量计算以及与钙定量关系

目前放射性成因锶同位素定量计算应用, 主要采用稳态模型和时间相关模型, Stewart 等 (1998) 认为大气输入与风化输入为生态系统的输入端元, 利用锶同位素 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 在风化以及其他地表循环过程中不发生分馏作用, 且同位素值的变化仅与同位素混合有关的特性。

1.4.1 稳态过程 质量平衡技术应用于描述土柱中元素的输入与输出, 这种方法也可以扩展到风成

或淋失添加到土壤部分的定量计算。同位素比值表达为 (Stewart *et al.*, 1998):

$$\delta^{87}\text{Sr} = 10^3 \left\{ \frac{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{samples}}}{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{seawater}}} - 1 \right\}$$

混合方程采用锶同位素比例计算相对输入组分的贡献值, 方程如下:

$$f_1 = \frac{M_1}{M_1 + M_2} = \frac{\delta_{\text{mix}} - \delta_2}{\delta_1 - \delta_2}$$

式中 M_1 、 M_2 、 M_{mix} 分别为组分 1、组分 2、混合物的质量, δ_1 、 δ_2 、 δ_{mix} 为对应的组分的同位素特征值, f_1 为组分 1 的贡献率。该公式同时也适用于穿冠水组分的分析。通常研究钙 (或其他与锶不分馏的元素) 来源, 可以利用锶同位素来计算, 需引入组分中的 Sr/Ca, 在简单的二端元系统中 Ca 的贡献率方程为:

$$\frac{M_1^{\text{Ca}}}{M_1^{\text{Ca}} + M_2^{\text{Ca}}} = \frac{(\delta_{\text{mix}} - \delta_1) K_2}{(\delta_{\text{mix}} - \delta_2) K_2 + (\delta_1 - \delta_{\text{mix}}) K_1}$$

式中 K_1 、 K_2 分别为端元 1、2 中的 Sr/Ca。在动态的自然系统中, 使用通量来替代物质质量, 动态模型相对于静态混合模型更为实用。其方程表示为:

$$\delta_{\text{mix}}^{\text{Sr}} = \frac{J_1^{\text{Sr}} \delta_1^{\text{Sr}} + J_2^{\text{Sr}} \delta_2^{\text{Sr}} + \dots + J_n^{\text{Sr}} \delta_n^{\text{Sr}}}{J_1^{\text{Sr}} + J_2^{\text{Sr}} + \dots + J_n^{\text{Sr}}}$$

J_n^{Sr} 为从 n 组分获得的锶年通量 ($\mu\text{g} \cdot \text{a}^{-1}$), 详细推导过程见 Capo 等 (1998)。

1.4.2 时间相关方程 新土壤的形成, 需要把存在的扰动加以考虑。在固定容量土壤交换/溶液系统中输入速率为 $J_{\text{inflow}}^{\text{Sr}}$, 同位素组成为 δ_{inflow} , 那么不稳定库中的锶的变化速率为:

$$\frac{d\delta_L}{d\delta_t} = J_{\text{inflow}}^{\text{Sr}} (\delta_{\text{inflow}} - \delta_L) / m_L^{\text{Sr}}$$

输入作为恒定值, 且 m_L^{Sr} 符合一阶线性方程, 积分后方程为:

$$\delta_L(t) = \delta_{\text{inflow}} + (\delta_L^0 - \delta_{\text{inflow}}) e^{-J_{\text{inflow}}^{\text{Sr}} t / m_L^{\text{Sr}}}$$

1.4.3 稳定锶同位素 ($\delta^{88}\text{Sr}$) 定量计算的应用 利用稳定锶同位素 ($\delta^{88}\text{Sr}$) 生物分馏的特性, 建立的植物与土壤箱式模型见图 2 (Holmden & Bélanger, 2010), 该模型建立的主要依据是维持森林生态系统的主要营养物质来源是森林凋落物层 (即新鲜的枯枝落叶层) 与根系富集的上 B 层 (亚土层), 由于植被不断对土壤中矿质营养阳离子的吸收, 然后随叶片的凋落形成了森林层, 其中包含了生物分馏产生稳定锶同位素的特征值, 另外上 B 层也是植物主

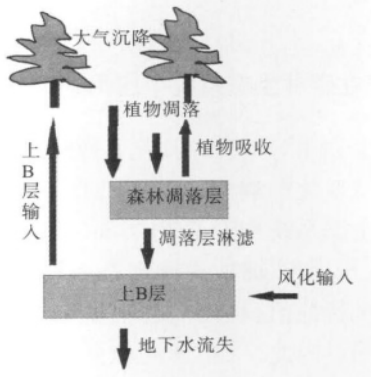


图2 森林生态系统中锶循环的二元箱式模型 (Holmden & Bélanger 2010)

Fig.2 Two-box model of the Sr cycle in forest ecosystem

要营养来源之一,该模型可以完整理解大气-植被-土壤中锶元素的循环,并引入了生物分馏对锶元素循环的影响。

森林层 FF(forest floor) 层和土壤 B 层质量平衡方程如下:

$$\frac{d(M_{FF})}{dt} = f_a + f_{lf} - (f_z + f_z X)$$

$$\frac{d(M_B)}{dt} = f_w + f_z - [f_u(1 - X) + f_{gw}]$$

其次为同位素平衡方程:

$$\frac{d(M_{FF}\delta_{FF})}{dt} = f_a\delta_a + f_{lf} - [f_z\delta_{FF} + f_z X(\delta_{FF} + \Delta_{soil}^{veg})]$$

$$\frac{d(M_B\delta_B)}{dt} = f_w\delta_w + f_z\delta_{FF} - [f_u(1 - X)(\delta_B + \Delta_{soil}^{veg}) + f_{gw}\delta_B]$$

式中: f_i 为锶组分 i 的流量密度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$) ($i = a, lf, z, w, u, gw$); M_i 为锶在组分 i 中的摩尔数 (mol m^{-2}); X 为细根部分通过森林 FF 层吸收锶的比例; Δ 为植被(veg)和土壤(soil)之间的分馏系数; FF 为森林枯枝凋落层(forest floor); a 为大气沉降; w 为风化; lf (litter fall) 为植被以凋落物形式返还土壤的部分; u 为植物吸收; z 为森林层淋失; gw 为 B 层淋滤到地下水部分。

2 锶同位素在森林生态系统中的应用

2.1 环境变化响应

由于酸沉降大气阳离子输入减少 (Hedin *et al.*, 1994; Likens *et al.*, 1996) ,或森林采伐 (Johnson *et al.*, 1992) 导致森林生态系统的退化。为了鉴别影响森林生态系统变化的控制因子,采用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

来研究森林生态系统对环境变化的响应,主要是由于在森林土壤中随着酸性离子的增多,锶元素流失加剧,导致流域内地表或地下径流中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值发生改变。另外,利用森林生态系统中各端员具有可不同的放射性成因锶同位素特征值,来示踪森林结构中锶的来源,判断酸雨的沉降对植被营养源是否有直接影响。Miller 等(1993)对河水锶同位素组成分析发现,70% 来源岩石风化,30% 来源可交换离子库,说明森林中酸雨加剧了岩石风化,但是对森林 FF 层(即维持生态系统主要营养源)并没有明显影响,处于森林生态系统可承受的范围之类。Åberg 等(1995)发现,云杉树轮中的锶同位素和钙浓度减少,说明森林的确受到酸沉降的影响。Drouet 等(2005)对比比利时森林的研究中强调了酸性土壤对大气环境变化的敏感性,酸沉降导致大气阳离子输入减少,从而影响导致森林退化。

另外,多数学者根据锶、钙地球化学性质的相似性,采用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值来示踪钙循环过程 (Miller *et al.*, 1993; Bailey *et al.*, 1996; Kennedy *et al.*, 2002; Drouet *et al.*, 2005)。钙元素是植物必需元素,对形成细胞壁和细胞膜有重要作用 (Marschner, 1995),在某些热带森林中钙的可获取性被认为是森林生产力的限制因子 (Silver *et al.*, 1994),钙的减少导致土壤中 Ca/Al 比值升高,可吸收的钙减少 (Shurtle & Smith, 1988),同时在热带森林中随着氮沉降的增多,钙将取代氮而限制树木的生长 (Bailey *et al.*, 1996)。传统上采用流域质量平衡估算导致误差较大,锶同位素的采用可以定量研究可交换库钙的流失并说明钙元素的循环机理。但是有学者认为,钙、锶在土壤-植被系统循环过程中存在差异性 (Poszwa *et al.*, 2000; Blum *et al.*, 2008),并指出,在土壤交换库中钙、锶可能存在分馏 (Drouet *et al.*, 2005),由于植被对钙、锶营养需求不同,导致两者之间较大分馏,从根部到叶片的分馏呈逐步增大的趋势。因此,不同学者采用 Ca/Sr 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比作为同位素系来计算各端员物质特征值,发现钙、锶在凋落层滞留时间的差异,表明两者之间的循环时间是不同的 (Dijkstra *et al.*, 2003; Poszwa *et al.*, 2004; Pett-Ridge *et al.*, 2009)。

2.2 生态系统的演化

森林生态系统外源物质的最终来源于岩石风化和大气沉降输入,不同学者通过锶同位素来计算两

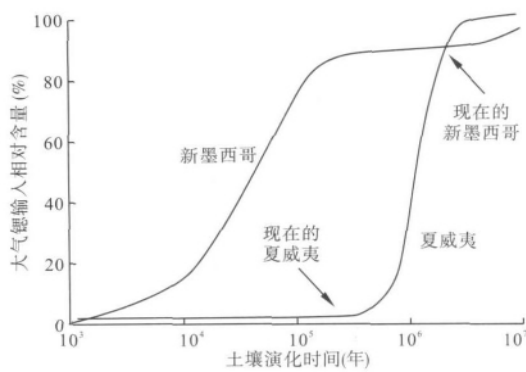


图3 夏威夷及新墨西哥土壤中锶同位素演化模型 (Stewart *et al.*, 2001)

Fig. 3 Model for the isotopic evolution of strontium in Hawaii and New Mexico

者之间对植被的相对贡献率。随着森林生态系统的发展,岩石来源元素逐渐流失,导致生态系统达到不可逆转的营养亏损状态,会发生阳离子的主导来源由岩石风化转变为大气输入,尤其以强烈淋滤作用导致高度风化热带土壤地区更易依赖于大气输入 (Jordan *et al.*, 1985)。对夏威夷群岛上一系列土壤剖面的研究也支持了这一观点 (Kennedy *et al.*, 1998; Chadwick *et al.*, 1999) 此地区雨水也存在锶同位素梯度的现象,随着土壤淋溶程度加剧,阳离子不断亏损,导致生态系统对大气输入阳离子依赖更大 (Stewart *et al.*, 2001)。但是在哥斯达黎加两个不同的研究地点却发现,风化程度较高的古土壤和氧化土中植被的阳离子主要来源依然是岩石风化,导致这一现象的原因可能是由于深部的根系活动和地壳隆起引起的高强度的侵蚀速率带来营养阳离子的补充 (Bern *et al.*, 2005; Porder *et al.*, 2006)。另外,对未受污染的智利温带森林研究发现,植被的营养来源与深部风化发生分离 (Kennedy *et al.*, 2002),主要以生物内循环和大气提供主要离子来源。

Stewart 等 (1998) 通过上述定量计算的方法,采用时间相关模型对夏威夷以及新墨西哥两地区之间放射成因锶同位素进行比较 (图3)。图3中平滑部分为大气输入与风化输入相对平衡状态,当原生矿物亏损锶元素的时候,那么大气输入部分将成为阳离子来源的主导部分。Chadwick 等 (1999) 对夏威夷群岛选择从 0.3 ~ 1400 千年不同年龄阶段地质区域,也发现由阳离子的主导来源由岩石风化转变为

大气输入。

3 锶元素在森林生态系统中应用的展望

传统上利用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 来指示短时期内森林生态系统对环境变化的响应,以及长时间尺度上锶同位素在森林生态系统中营养物质源的变化。但是,单纯地利用 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 研究森林生态系统,依然难以确定风化端元特征值,且无法评估生物分馏过程对物质循环影响。因此,采用锶同位素对森林生态系统的研究将会集中以下几个方面: 1) 提高分析技术的精度,提高 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 作为一种示踪剂的分辨率,并且开展广泛的地质调查,确定森林生态系统中各端元组成的特征值的变化。2) 非传统稳定同位素($\delta^{88/86}\text{Sr}$)在海水与生物成因文石的分馏被报道 (Fietzke & Eisenhauer 2006),并且利用其分馏过程与温度的相关性重建古温度 (Rüggeberg *et al.*, 2008),因此也可以利用 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 在树轮中记录来研究陆相区域环境变化。3) 森林生态系统的锶同位素研究中,目前研究者并没有在河水中发现明显的生物分馏,认为其主要原因是生物对锶元素的固定作用 (de Souza *et al.*, 2010),但是也有可能是在水循环的过程中同时对土壤和植被中锶进行淋滤导致的同位素混合,因此需要进行模拟淋滤实验,来评估其中土壤风化特征值。4) Halicz 等 (2008) 发现碳酸盐岩中的 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 不受到水循环的影响,同时发现洞穴堆积物中红色石灰土 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 为 -0.17% ,但是其他样品的变化不大,因此说明有可能在次生沉积过程中产生了十分重要的分馏,而 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ 也可以作为次生沉积过程的重要示踪剂在森林生态系统中进行研究。

锶同位素作为一种独特的元素,在上述研究过程中通过 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 来了解物质来源,同时通过($\delta^{88/86}\text{Sr}$)来评估其生物地球化学过程,联立 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{88}\text{Sr}$ 来示踪森林生态系统锶元素循环,将会对森林生态系统的理解更加完整。

参考文献

- Åberg G. 1995. The use of natural strontium isotopes as tracers in environmental studies. *Water, Air, & Soil Pollution*, **79**: 309–322.
- Andersson P, Lofvendahl R, Åberg G. 1990. Major element chemistry, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in a snow profile across central Scandinavia. *Atmospheric Environment*, **24**: 2601–2608.
- Bailey SW, Hornbeck JW, Charles TD, *et al.* 1996. Calcium

- inputs and transport in a base-poor forest ecosystem as interpreted by Sr isotopes. *Water Resources Research*, **32**: 707–719.
- Bern CR, Townsend AR, Farmer GR, et al. 2005. Unexpected dominance of parent-material strontium in a tropical forest on highly weathered soils. *Ecology*, **86**: 626–632.
- Blum JD, Dasch AA, Hamberg SP, et al. 2008. Use of foliar Ca/Sr discrimination and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios to determine soil Ca sources to sugar maple foliage in a northern hardwood forest. *Biogeochemistry*, **87**: 287–296.
- Bullen T, White A, Blum WA, et al. 1997. Chemical weathering of a soil chronosequence on granitoid alluvium: II. Mineralogic and isotopic constraints on the behavior of strontium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**: 291–306.
- Capo RC, Stewart BW, Chadwick OA. 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: Theory and methods. *Geoderma*, **82**: 197–225.
- Chadwick OA, Brimhall GH, Hendricks DM. 1990. From a black to a gray box: A mass balance interpretation of pedogenesis. *Geomorphology*, **3**: 369–390.
- Chadwick OA, Davis JO. 1990. Soil-forming intervals caused by eolian sediment pulses in the Lahontan basin, northwestern Nevada. *Geology*, **18**: 243–246.
- Chadwick OA, Derry LA, Vitousek PM, et al. 1999. Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development. *Nature*, **397**: 491–497.
- Dambrine E, Loubet M, Vega JA, et al. 1997. Localisation of mineral uptake by roots using Sr isotopes. *Plant and Soil*, **192**: 129–132.
- Dasch AA, Blum JD, Eagar C, et al. 2006. The relative uptake of Ca and Sr into tree foliage using a whole-watershed calcium addition. *Biogeochemistry*, **80**: 21–41.
- Davis JA, Kent D. 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **23**: 177–260.
- de Souza GF, Reynolds BC, Kiczka M, et al. 2010. Evidence for mass-dependent isotopic fractionation of strontium in a glaciated granitic watershed. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**: 2596–2614.
- de Villiers S, Dickson JA, Dellam RM. 2005. The composition of the continental river weathering flux deduced from seawater Mg isotopes. *Chemical Geology*, **216**: 133–142.
- Dijkstra FA, Breemen NV, Jongmans AG, et al. 2003. Calcium weathering in forested soils and the effect of different tree species. *Biogeochemistry*, **62**: 253–275.
- Drouet T, Herbauts J, Gruber W, et al. 2005. Strontium isotope composition as a tracer of calcium sources in two forest ecosystems in Belgium. *Geoderma*, **126**: 203–223.
- Fietzke J, Eisenhauer A. 2006. Determination of temperature-dependent stable strontium isotope ($^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) fractionation via bracketing standard MC-ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **7**: Q08009, doi: 10.1029/2006GC001243.
- Fantle MS, DePaolo DJ. 2004. Iron isotopic fractionation during continental weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, **228**: 547–562.
- Faure G. 1986. Principles of Isotope Geology (2nd edition). New York: John Wiley & Sons.
- Gosz JR, Moore DI. 1989. Strontium isotope studies of atmospheric inputs to forested watersheds in New Mexico. *Biogeochemistry*, **8**: 115–134.
- Graustein WC, Armstrong RL. 1983. The use of strontium-87/strontium-86 ratios to measure atmospheric transport into forested watersheds. *Science*, **219**: 289–292.
- Halicz L, Segal I, Fruchter N, et al. 2008. Strontium stable isotopes fractionate in the soil environments? *Earth and Planetary Science Letters*, **272**: 406–411.
- Han GL, Liu CQ. 2006. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China. *Science of the Total Environment*, **364**: 165–174.
- Han G, Tang Y, Wu Q, et al. 2010. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in karst virgin forest, Southwest China. *Atmospheric Environment*, **44**: 174–181.
- Hedin LO, Granat L, Likens GE, et al. 1994. Steep declines in atmospheric base cations in regions of Europe and North America. *Nature*, **367**: 351–354.
- Hodell DA, Mead GA, Mueller PA, et al. 1990. Variation in the strontium isotopic composition of seawater (8 Ma to present): Implications for chemical weathering rates and dissolved fluxes to the oceans. *Chemical Geology*, **80**: 291–307.
- Holmden C, Bélanger N. 2010. Ca isotope cycling in a forested ecosystem. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**: 995–1015.
- Johnson CE, Johnson AH, Siccama TG. 1992. Whole-tree clear-cutting effects on exchangeable cations and soil acidity. *Soil Science Society of America Journal*, **55**: 502–508.
- Johnson TM, DePaolo DJ. 1997. Rapid exchange effects on isotope ratios in groundwater systems. I. Development of a transport-dissolution-exchange model. *Water Resources Research*, **33**: 187–195.
- Jordan CF. 1985. Nutrient Cycling in Tropical Forest Ecosystems: Principles and their Application in Management and Conservation. New York: John Wiley & Sons.
- Kennedy MJ, Chadwick OA, Vitousek PM, et al. 1998. Changing sources of base cations during ecosystem development, Hawaiian Islands. *Geology*, **26**: 1015–1018.
- Kennedy MJ, Hedin LO, Derry LA, et al. 2002. Decoupling of unpolluted temperate forests from rock nutrient sources revealed by natural $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$ and ^{84}Sr tracer addition. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **99**: 9639–9644.
- Krabbenhöft A, Eisenhauer A, Böhm F, et al. 2010. Constraining the marine strontium budget with natural strontium isotope fractionations ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$, $\delta^{88}/^{86}\text{Sr}$) of carbon-

- ates, hydrothermal solutions and river waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**: 4097–4109.
- Likens GE, Driscoll CT, Buso DC, et al. 1996. Long-term effects of acid rain: Response and recovery of a forest ecosystem. *Science*, **272**: 244–246.
- Marcus Y, Kertes AS. 1969. Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes. New York: John Wiley & Sons.
- Marschner H. 1995. Mineral Nutrition of Higher Plants. London: Academic Press.
- Miller EK, Blum JD, Friedland AJ, et al. 1993. Determination of soil exchangeable-cation loss and weathering rates using Sr isotopes. *Nature*, **362**: 438–441.
- Muhs DR, Bush CA, Stewart KC, et al. 1990. Geochemical evidence of Saharan dust parent material for soils developed on Quaternary limestones of Caribbean and western Atlantic islands. *Quaternary Research*, **33**: 157–177.
- Palmer M, Edmond J. 1989. The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **92**: 11–26.
- Pett-Ridge JC, Derry LA, Barrows JK. 2009. Ca/Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios as tracers of Ca and Sr cycling in the Rio Icacos watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Chemical Geology*, **267**: 32–45.
- Porder S, Clark DA, Vitousek PM. 2006. Persistence of rock-derived nutrients in the wet tropical forests of La Selva, Costa Rica. *Ecology*, **87**: 594–602.
- Poszwa A, Dambrine E, Pollier B, et al. 2000. A comparison between Ca and Sr cycling in forest ecosystems. *Plant and Soil*, **225**: 299–310.
- Poszwa A, Ferry B, Pollier B, et al. 2004. Variations of bioavailable Sr concentration and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in boreal forest ecosystems. *Biogeochemistry*, **67**: 1–20.
- Pistiner JS, Henderson GM. 2003. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth and Planetary Science Letters*, **214**: 327–339.
- Rüggeberg A, Fietzke J, Liebetrau V, et al. 2008. Stable strontium isotopes ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) in cold-water corals: A new proxy for reconstruction of intermediate ocean water temperatures. *Earth and Planetary Science Letters*, **269**: 570–575.
- Richter FM, Rowley DB, DePaolo DJ, et al. 1992. Sr isotope evolution of seawater: The role of tectonics. *Earth and Planetary Science Letters*, **109**: 11–23.
- Schmitt AD, Stille P, Vennemann T. 2003. Variations of the $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ratio in seawater during the past 24 million years: Evidence from $\delta^{44}\text{Ca}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of Miocene phosphates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**: 2607–2614.
- Shortle WC, Smith KT. 1988. Aluminum-induced calcium deficiency syndrome in declining red spruce. *Science*, **240**: 1017–1018.
- Silver WL. 1994. Is nutrient availability related to plant nutrient use in humid tropical forests? *Oecologia*, **98**: 336–343.
- Stewart BW, Capo RC, Chadwick OA. 1998. Quantitative strontium isotope models for weathering, pedogenesis and biogeochemical cycling. *Geoderma*, **82**: 173–195.
- Stewart BW, Capo RC, Chadwick OA. 2001. Effects of rainfall on weathering rate, base cation provenance, and Sr isotope composition of Hawaiian soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**: 1087–1099.
- Viers J, Oliva P, Nonell A, et al. 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chemical Geology*, **293**: 124–137.
- Wesselink LG, Meiwes KJ, Matzner M, et al. 1995. Long-term changes in water and soil chemistry in spruce and beech forests, Solling, Germany. *Environmental Science & Technology*, **29**: 51–58.
- Wickman T, Jacks G. 1993. Base cation nutrition for pine stands on lithic soils near Stockholm, Sweden. *Applied Geochemistry*, **8**: 199–202.

作者简介 李富山,男,1986年生,硕士研究生,从事同位素环境地球化学研究。E-mail: lifushan123@126.com
责任编辑 魏中青
