



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士后研究工作报告

花岗岩风化过程中磷和硫的生物地球化学 过程特征与机理

Biogeochemical behaviors of phosphorus and sulfur during
weathering of granite

博士后姓名： 章倬君

合作导师： 王世禄 研究员 中国科学院地球化学研究所

流动站（一级学科）名称： 地质学

专业（二级学科）名称： 地球化学

流动站设站单位： 中国科学院地球化学研究所

2023年3月

摘 要

风化过程的研究对于解决全球气候变化、物质循环等环境问题有着重要意义。磷和硫是植物生长必需的第二、第四重要的营养元素。研究风化过程中磷和硫的赋存形态、迁移转化等生物地球化学循环过程,对进一步揭示硫和磷元素的表生地球化学循环以及全球气候变化影响下的生态环境的演变具有重要意义。

本研究选择中温带气候区的内蒙古剖面(NMG)和长白山剖面(CBS),暖温带气候区的秦皇岛剖面(QHD),亚热带气候区的江西剖面(JLN-S1、S2、S3、S4),以及热带气候区的海南剖面(HN)共计八个花岗岩风化剖面为研究对象,对比研究了不同气候环境下花岗岩风化过程中磷和硫的分布规律及其演化特征,得到了以下几点结论:

一. 花岗岩风化过程中磷的地球化学行为及其对气候变化的响应

利用 Hedley 化学提取法和同步辐射 X 射线吸收光谱技术(XANES),研究风化剖面中磷的形态及其生物有效性,揭示风化成土过程中磷的生物地球化学循环过程及其驱动机制,并结合气候、大气降尘输入等因素探讨它们对磷生物地球化学行为的影响。同时比较两种方法在剖面样品磷形态研究中的优缺点,为完善土壤磷的生物地球化学循环研究提供新途径。

(1) 典型风化剖面中磷的生物地球化学循环过程及其驱动机制探讨: A 层由于大气降尘输入和植物泵吸作用,总磷含量较高。磷形态以铁铝结合态磷为主(59.7%),其次是有机磷(23.1%),钙结合态磷较低(17.2%)。该层较强的微生物活动促进有机磷矿化,使得磷表现出较高的生物有效性(24.2-39.1%)。B 层受风化成土、植被吸收和淋溶等因素作用下,总磷含量显著下降。磷形态以铁铝结合态磷为主(84.4-97.2%),有机磷普遍较低(2.8-11.2%),钙结合态磷几乎消失(0-4.4%)。B 层最明显的特征是植物根系广泛分布以及较高的铁/铝氧化物含量。植物根系通过分泌酸性物质酸化土壤而促进钙结合态磷溶解,使得磷表现出较高的生物有效性(21.7-46.2%)。其中大部分溶解态磷通过植物吸收和淋溶作用而移出该层,其余溶解态磷被土壤中的铁/铝氧化物固定。C 层上部由于流体下渗受限,上部活跃风化反应淋溶下来的磷与钙在此发生累积,并沉淀生成新的钙

结合态磷(~50%),因此总磷含量增加。C层下部总磷含量与基岩相比几乎不变。磷形态只有钙结合态磷和铁铝结合态磷,其转化只受化学风化程度的影响,随剖面深度的加深,钙结合态磷比重逐渐增加,而铁铝结合态磷比重逐渐减少。

(2) 气候条件是影响不同气候带剖面风化程度的主要因素,风化程度又直接影响了磷形态与生物有效性。钙结合态磷和非闭蓄态磷相对含量表现为中温带 > 暖温带 > 热带,有机磷和闭蓄态磷相对含量表现为中温带 < 暖温带 < 热带。各形态磷随气候的变化趋势很好地体现了随土壤发育磷酸盐的转化方向,即原生的钙结合态磷(磷灰石)在风化成土过程中逐步溶解,向铁铝结合态磷和有机磷转化,且非闭蓄态磷减少,而闭蓄态磷增加,这种变化模式与 Walker-Syers 模型一致。但是各形态磷在不同气候带剖面内部的分布特征都比较相似,其分布特征主要是剖面自身性质作用的结果,主要受土壤性质(如,pH、铁铝氧化物和有机质含量)的影响,但受气候条件的影响并不大。

(3) 通过对我国东北沙尘源区边缘的半湿润气候的土壤剖面,研究发现大气降尘输入携带的钙结合态磷在酸性土壤中易溶解,显著提高了土壤磷的生物有效性。降尘的连续输入和随后的溶解维持了土壤磷的生物有效性。同时,大气降尘输入的铁氧化物可以促进土壤铁结合态磷和闭蓄态磷的形成,因此降尘所释放的生物有效磷可能被固定,从而降低土壤磷的生物有效性。该研究表明大气降尘输入会显著影响森林生态系统中土壤磷的形态及其生物有效性,其不仅可以提供生物可利用的磷源,而且还改变土壤的化学性质和风化程度。

(4) 比较 Hedley 连续提取法与 XANES 方法测的磷形态结果,显示连续提取法在一定程度上高估了土壤中的钙结合态磷,而低估了铁铝结合态磷,故 Hedley 连续提取法不能准确定量磷的真实形态。但连续提取法在定量表述生物有效磷方面具有优势,而 XANES 方法对磷的化学形态有更好的分辨能力。二者结合可以更好的评估磷的环境意义。

二. 花岗岩风化过程中硫的地球化学行为及其对气候变化的响应

通过测定风化剖面中不同形态硫同位素组成,分析风化剖面中硫源和迁移转化过程,并结合气候条件探讨气候因素影响下硫循环的演化及其控制机理。

(1) 典型风化剖面中硫的生物地球化学循环过程及其驱动机制探讨:江西四个剖面总硫含量均在 B 层达到峰值,这与该层铁/铝氧化物累积,吸附态 SO_4^{2-}

含量显著提高有关。有机硫和吸附态 SO_4^{2-} 是剖面硫的主要形态。植物枯枝落叶和北方远距离传输硫可能是剖面硫的两大重要来源，而大气降水和母岩的贡献很小。剖面中的 SO_4^{2-} 主要来自于有机硫的矿化。上层剖面中有机硫矿化使得有机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随剖面深度加深而增大。同时，具有高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的有机硫继续矿化产生的 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值也较高，所以水溶态和吸附态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随深度增加也增大。中层剖面中各形态硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值均保持在较高的值不变，这表明强烈淋溶作用下上层剖面中形成的具有高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的有机硫和 SO_4^{2-} 向下迁移。C 层随深度的增加，含硫矿物风化的贡献增强，因而各形态硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐趋向于基岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。

(2) 气候影响总硫含量在剖面中的分布。中温带剖面表现为表层总硫含量最高，随剖面加深而逐渐降低。而亚热带和热带剖面总硫含量在 B 层达到峰值。这是因为亚热带和热带剖面中有机硫的矿化、淋溶以及铁铝氧化物含量都远远大于中温带剖面。

(3) 不同气候带剖面总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值呈现 NMG 剖面 \approx CBS 剖面 $<$ JLN-S1 剖面 $<$ HN 剖面，这是因为我国东部由北向南水热条件增强促进有机硫矿化所致。但是总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值在不同气候带剖面内部的分布特征都比较相似，其分布特征主要是剖面自身性质作用的结果，受气候条件的影响并不大。可总结为：上层剖面中有机硫持续矿化，导致总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值升高；有些剖面的亚表层中总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值略有降低，这可能与 SO_4^{2-} 异化还原有关。中层剖面中高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的无机或有机硫酸盐淋溶向下迁移，导致总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值维持在较高的值。下层剖面中，几乎只受化学风化的控制，总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随深度增加而逐渐趋于基岩。

(4) 剖面硫含量受土壤 pH 值、铁/铝氧化物含量和粘粒含量的影响较大。气候因子通过影响土壤微生物活性、有机质储量和矿化速率、淋溶作用，以及风化成土过程中形成的铁/铝氧化物或粘土矿物含量来控制剖面中的硫循环。

关键词： 花岗岩风化、磷循环、硫循环、气候变化

Abstract

Weathering studies play a vital role in tackling environmental challenges (e.g., climate change and material cycling). Phosphorus (P) and sulfur (S) are the second and fourth most important nutrients for plant growth, respectively. The biogeochemical cycles of P and S (e.g., speciation, transport and transformation) during weathering are required for understanding the cycles of P and S in supergene environments, and the ecological responses to the global climate change.

To understand the biogeochemical cycles of P and S during the granite weathering processes and evaluate their availability and limitation for ecosystems under different climate conditions, eight granitic weathering profiles in four different climate zones (mid-temperate zone, warm-temperate zone, subtropical zone, and tropical zone) along the east coast in China were studied. The main conclusions are as follows:

I. Geochemical behavior of P and its response to climate change during weathering of granite

In order to investigate the biogeochemical cycle of P and its driving mechanism during weathering, we characterized P speciation in the weathering profiles using Hedley extractions combined with P K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy. Combined with climatic conditions, we evaluated the effect of climate on the biogeochemical behavior of P during weathering. Finally, the results as determined by Hedley extractions and P K-edge XANES spectroscopy were compared, which provides a new approach for the study on the biogeochemical cycle of P in soils.

(1) The biogeochemical cycle of P and its driving mechanism in the representative granite weathering profile. The distribution, speciation and mechanism of P in different horizons are as follows: P is enriched in the A horizon because of dust deposition and biolifting. P is composed of 59.7% Fe/Al-P, 23.1% organic P, and 17.2% Ca-P. The strong microbial activity in the surface layer can promote the mineralization of organic P and the bioavailability of P (24.2-39.1%). The depletion of P in the B horizon is the result of weathering, plant uptake and strong leaching. Ca-P is negligible (0-4.4%); the

P consists almost exclusively (84.4-97.2%) of Fe-P and additionally of organic P (2.8-11.2%). B horizon is characterized by the highly concentrated roots and the accumulation of Fe and Al oxides. The plant roots significantly accelerate dissolution of apatite due to increased production of organic acids, which lead to an increase in the bioavailability of P (21.7-46.2%). The decline in total P is driven by phosphate loss via (1) uptake by roots, or/and (2) leaching and runoff after release from weathering processes. Simultaneously, a large amount of phosphate is fixed by Fe and Al oxides in B horizon under acidic conditions. P is also enriched in the upper parts of C horizon. P and Ca are leached from the upper layers and accumulated in this layer due to limited infiltration, which provide the condition for neoformation of Ca-P (~50%). Thus, the total P contents in the upper parts of C horizon are higher than in the lower parts of C horizon. Total P shows little variation in the lower parts of C horizon. Only Ca-P and Fe/Al-P dominate this layer. The proportion of Ca-P increases but Fe/Al-P decreases with increasing depth. The change in P speciation in the lower parts of C horizon indicates that chemical weathering is the dominant process controlling P transformations in this layer.

(2) The climatic constraints are the main factors affecting the degree of chemical weathering in the profiles under different climate zones. The degree of chemical weathering will affect the speciation and bioavailability of P. The proportions of Ca-P and non-occluded P in different climate zones decrease in the order of mid-temperate zone > warm-temperate zone > tropical zone. The proportions of organic P and occluded P in different climate zones increase in the order of mid-temperate zone < warm-temperate zone < tropical zone. The changes of P speciation in the profiles in different climate zones well reflects P transformations with soil development. As soil developments, Ca-P (apatite) gradually dissolves and transforms to Fe/Al-P and organic P. Eventually, the occluded and organic forms dominate the soil P pools. Such transformation pattern is consistent with the Walker and Syers model. However, the distribution of P speciation within the profiles under different climate zones follows a similar pattern. Such distribution pattern of P speciation in the profiles is the result of

the nature of the profiles, including soil properties (e.g., pH, the contents of Fe and Al oxides and organic matter), but it is not affected by the climatic conditions.

(3) By investigating the soil profile of the semi-humid ecosystems at the margin of the dust source area in the Northeast of China, we found that the dissolution of dust-borne Ca-P compounds replenishes the labile P_i pool. The continuous deposition and subsequent dissolution of dust-borne Ca-P compounds in acidic soils sustain the P availability in the soils. On the other hand, weathering of the Fe rich dusts leads to formation of abundant Fe oxides that in turn favors formation of occluded P and Fe (and Al)-bound P, which may fix released P from the dust-borne Ca-P dissolution and reduce soil P availability in a long term. The study highlights that aeolian dust inputs affect soil P availability and dynamics in a sub-humid forest ecosystem not only by acting as a bioavailable P source but also altering soil chemistry and weathering.

(4) With comparison of the results as determined by the modified Hedley sequential chemical extractions and P K-edge XANES spectroscopy, we found that the Hedley extractions overestimate Ca-P and underestimate Fe/Al-P. This indicates that the Hedley method can not assess the true speciation of P accurately, but it can improve the understanding of the bioavailability of P. The XANES spectroscopy can provide more detailed and precise information on P speciation.

II . Geochemical behavior of S and its response to climate change during weathering of granite

Different facies of S abundance and isotopic composition were utilized for tracing the sources and identifying the biogeochemical cycles of S in the weathering profiles. Combined with climatic conditions, we evaluated the effect of climate on the biogeochemical behavior of S in the profiles.

(1) S cycle and its influencing factors in the representative granite weathering profiles: a case study from a series of JLN (Jiangxi, China) weathering profiles in the subtropical zone. The peak values of total S contents in B horizon are attributed to the accumulation of Fe and Al oxides in this layer and thus the significant increase in adsorbed SO_4^{2-} . Organic S and adsorbed SO_4^{2-} are the dominant forms of S in the

profiles. Both the litter and the long-range transported SO_2 from north China are two major sources of S in the profiles, while the contributions of precipitation and bedrock are minor. SO_4^{2-} is mainly derived from the mineralization of organic S in the profiles. In the upper section, $\delta^{34}\text{S}$ ratios of organic S increases with increasing depth due to the mineralization of organic S. Simultaneously, $\delta^{34}\text{S}$ ratios of water-soluble and adsorbed SO_4^{2-} also increases with increasing depth because high $\delta^{34}\text{S}$ ratios of SO_4^{2-} are produced by continuous mineralization of organic S with high $\delta^{34}\text{S}$ ratios. In the middle section, the $\delta^{34}\text{S}$ ratios of all facies of S maintain at the relatively high values, likely because inorganic and organic SO_4^{2-} with high $\delta^{34}\text{S}$ ratios in the upper section are transported downward to the middle layers. In the lower section, the $\delta^{34}\text{S}$ ratios of all facies of S gradually decrease with depth and close to the $\delta^{34}\text{S}$ ratios of the bedrock.

(2) Climatic conditions affect the vertical distribution of total S contents in the profiles. The profiles located in the mid-temperate zone show that the total S contents at surface are the highest and gradually decrease with increasing depth. However, the profiles located in the subtropical and tropical zones show a peak at the B horizon. This is because the intensity of mineralization of organic S and leaching, and the contents of Fe and Al oxides in the subtropical and tropical profiles are much higher than those in the mid-temperate profiles.

(3) The $\delta^{34}\text{S}$ ratios of total S in the profiles under different climate zones show NMG profile \approx CBS profile < JLN-S1 profile < HN profile, which is because the increases in the temperature and precipitation from north to south China accelerate the mineralization of organic S. However, the vertical changes of $\delta^{34}\text{S}$ ratios of total S in different profiles are similar, which is the result of the nature of the profiles, but it is not affected by the climatic conditions. In the upper profile, organic S is mineralized, which leads to an increase in $\delta^{34}\text{S}$ ratios of total S. However, the decreases in $\delta^{34}\text{S}$ ratios of total S are found in the upper profile of some profiles, which may be caused by sulfate dissimilatory reduction. In the middle section, the $\delta^{34}\text{S}$ ratios of total S maintain at the relatively high values, likely because inorganic and organic SO_4^{2-} from continuous mineralization in the upper section are transported downward to the middle

layers. In the lower section, S is primarily controlled by chemical weathering, and the $\delta^{34}\text{S}$ ratios of total S gradually decrease with depth and close to the $\delta^{34}\text{S}$ ratios of the bedrock.

(4) The pH values, Fe and Al oxides and clay contents have important effects on the total S contents in the profiles. Climatic factors control the S cycle in the profiles by affecting microbial activity, organic matter reserves and mineralization rates, leaching, and the formation of Fe and Al oxides during weathering.

Key Words: Weathering of granite, P cycle, Sulfur cycle, Climate change

目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 选题依据与意义	1
1.2 地表风化过程中磷及其形态研究现状	4
1.2.1 地表风化主要储库磷分布与影响因素.....	4
1.2.2 风化成土过程中磷的来源、赋存形态和生物有效性.....	5
1.2.3 风化成土过程中磷的转化途径与影响因素.....	7
1.2.4 磷赋存形态的表征.....	9
1.2.5 风化成土过程中磷形态转化的研究现状.....	10
1.3 地表风化过程中硫及其同位素研究现状	12
1.3.1 风化成土过程中硫的来源、输出和分布.....	12
1.3.2 风化成土过程中硫的形态及生物有效性.....	13
1.3.3 风化成土过程中硫的转化.....	14
1.3.4 硫同位素技术在硫循环中的应用.....	16
1.3.4.1 地表风化主要储库硫同位素分布	17
1.3.4.2 风化成土过程中硫同位素的分馏.....	17
1.4 研究目标和内容	20
第 2 章 研究区概况.....	22
2.1 研究区域地质与地理概况	22
2.1.1 内蒙古鄂伦春地质与地理概况.....	22
2.1.2 吉林敦化地质与地理概况.....	23
2.1.3 秦皇岛地质与地理概况.....	24
2.1.4 江西龙南地质与地理概况.....	25
2.1.5 海南乐东地质与地理概况.....	27
2.2 土壤发生学特性分析	29
第 3 章 材料与方法.....	32
3.1 样品采集	32
3.2 样品处理与测试方法	33
3.2.1 基本物理化学性质.....	33

3.2.2	常量元素分析.....	33
3.2.3	不同形态铁/铝氧化物的测定	33
3.2.4	全样和可交换态阳离子的锶同位素组成分析.....	34
3.2.5	磷形态分析.....	34
3.2.5.1	Hedley 磷分级方法	34
3.2.5.2	磷的 K 边 X 射线吸收谱 (XANES) 分析.....	35
3.2.6	硫形态及同位素组成的分析.....	36
3.2.6.1	剖面总硫含量及其同位素组成的测定	36
3.2.6.2	剖面各形态硫含量及其同位素组成的测定	37
3.2.6.3	硫同位素的测定	38
3.3	数据获取与表达	38
第 4 章 典型花岗岩风化剖面中磷地球化学行为及其影响因素		40
4.1	大气物源的贡献	40
4.1.1	全样锶同位素.....	40
4.1.1.1	不同来源的锶同位素值	40
4.1.1.2	风化剖面上的锶同位素分异特征	41
4.1.1.3	风化剖面中大气物源贡献率	42
4.1.2	可交换态锶同位素.....	42
4.2	剖面基本物理化学性质	44
4.2.1	pH 值.....	44
4.2.2	容重和含水率.....	47
4.2.3	有机质含量.....	48
4.2.4	CIA 值和常量元素.....	49
4.2.5	粒度分布特征.....	50
4.2.6	铁/铝氧化物含量	51
4.3	剖面总磷分布特征	53
4.4	剖面磷形态分布特征	57
4.4.1	连续提取方法获得的磷形态特征.....	57
4.4.2	XANES 方法获得的磷形态特征	58
4.4.2.1	磷标准物质同步辐射 K 边吸收光谱特征	58
4.4.2.2	剖面样品同步辐射 K 边吸收光谱特征	60
4.4.3	Hedley 连续提取法与 XANES 方法对土壤磷形态研究的比较.....	63

4.5	剖面土壤磷形态变化及其驱动因素	66
4.6	小结	70
第5章	不同气候带花岗岩风化剖面中磷分布规律讨论	73
5.1	不同气候带花岗岩风化剖面的化学风化程度	73
5.2	不同气候带花岗岩风化剖面的磷形态组成	74
5.2.1	中温带季风气候	74
5.2.2	暖温带季风气候	76
5.2.3	热带季风气候	78
5.3	不同气候带花岗岩风化剖面的各形态磷分布规律	80
5.3.1	钙结合态磷	80
5.3.2	铁铝结合态磷	80
5.3.3	有机磷	81
5.3.4	非闭蓄态磷与闭蓄态磷	81
5.4	风化剖面中磷分布的影响因素	84
5.4.1	土壤理化性质	86
5.4.1.1	土壤 pH	86
5.4.1.2	土壤中铁/铝氧化物组成	88
5.4.1.3	土壤有机碳	90
5.4.2	气候条件	92
5.5	小结	93
第6章	大气降尘磷输入对土壤磷循环的影响与机理	95
6.1	大气物源的贡献	97
6.2	剖面基本物理化学性质	97
6.2.1	土壤性质的指标	97
6.2.2	土壤基本物理化学性质	98
6.3	剖面磷形态分布特征	100
6.3.1	全样的磷形态分布特征	100
6.3.2	不同粒径的磷形态分布特征	102
6.4	大气降尘的溶解性	103
6.5	大气降尘输入对土壤磷形态和生物有效性的影响机制	106
6.5.1	表层土中磷的形态和浓度	106
6.5.2	C 层土壤中磷的形态和浓度	107

6.5.3 降尘输入对土壤磷的生物有效性的影响.....	107
6.6 小结.....	108
第 7 章 典型花岗岩风化剖面中硫生物地球化学循环及其影响因素	109
7.1 剖面基本理化性质	109
7.2 剖面序列各形态硫含量特征	112
7.2.1 剖面中总硫含量分布特征.....	112
7.2.2 剖面中有机硫含量分布特征.....	113
7.2.3 剖面中水溶态 SO_4^{2-} 含量分布特征.....	114
7.2.4 剖面中吸附态 SO_4^{2-} 含量分布特征.....	115
7.3 剖面序列各形态硫同位素组成分布特征	115
7.4 剖面硫循环的同位素示踪	117
7.4.1 剖面中有机硫的迁移转化.....	117
7.4.2 剖面中 SO_4^{2-} 的来源及迁移转化.....	118
7.5 小结	120
第 8 章 不同气候带花岗岩风化剖面总硫及其同位素分布规律讨论	122
8.1 不同气候带剖面总硫含量特征	122
8.2 不同气候带剖面总硫同位素特征	123
8.3 剖面中硫分布的影响因素	125
8.3.1 pH 值.....	125
8.3.2 有机质含量.....	126
8.3.3 铁/铝氧化物含量	127
8.3.4 粒度分布特征.....	128
8.4 气候因子对土壤硫的影响	129
8.5 小结	131
第 9 章 结论与展望.....	133
9.1 主要结论	133
9.2 问题与展望	136
参考文献.....	138

第 1 章 绪论

1.1 选题依据与意义

地表岩石-土壤-生物-水-大气相互作用带被称之为关键带(The Critical Zone)(图 1.1)(National Research Council, 2001)。岩石、土壤、生物、水和空气在其中发生着复杂的相互作用。这种相互作用调控着自然环境平衡的同时,也为人类经济社会的发展持续提供着自然资源。在横向上,关键带包含了已经风化的松散层以及植被、湖泊、海岸带、河流与浅海环境。纵向上自上边界的植物冠层向下穿越了地表层、土壤层、非饱和的包气带、饱和的含水层,下边界一般为含水层的基岩底板。关键带中多个圈层交互作用,主要是指岩石圈与大气圈、水圈和生物圈之间发生的不同时间空间尺度上的交互作用,很大程度上控制着岩石圈演化、水气循环与生物演变的过程。在这些交互作用过程中,营养物质的运移是关键带中最为重要的动力机制之一。

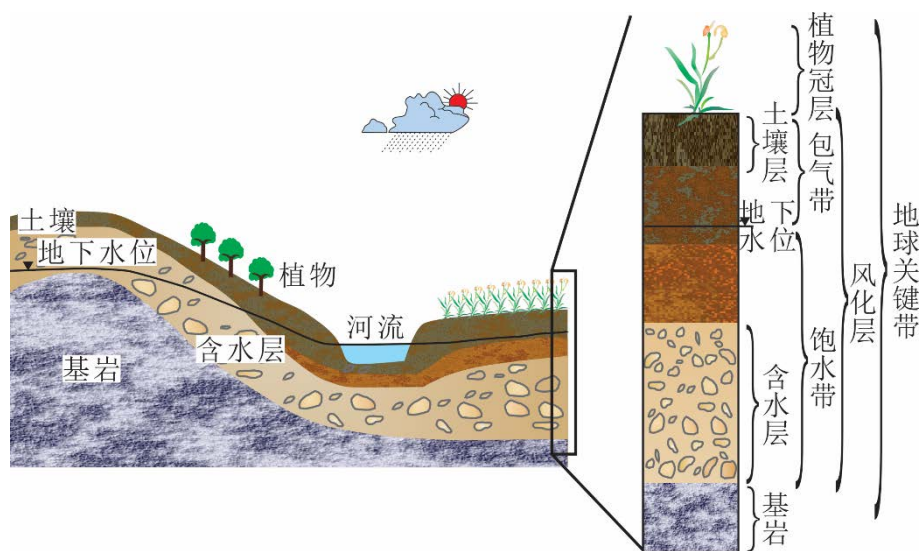


图 1.1 地球关键带各组分示意图

Figure 1.1 Schematic diagram of critical zone

岩石和矿物的化学风化与成土过程是圈层相互作用的主要形式,因此传统的风化壳是关键带中重要的组成部分。地表/近地表环境由于其热力条件不同于内生地质环境,因此大多数原生矿物在该环境处于不稳定状态,在机械、水、热、电荷等作用下,将发生分解并形成新的矿化,这就是化学风化作用。土壤是岩石在一定风化成土条件下形成的产物,故土壤肥力与成土母岩密切相关。因此,地表风化过程中营养物质发生剧烈变化,并且影响着其他圈层,控制了地表物质迁移转化过程,为生态系统提供着养分,影

响着陆地生态系统植被的演替。

地表风化是一个受到岩性、气候、地貌、生物和外源输入(或/和人为活动)影响的复杂过程(如, White et al., 2001; Porder et al., 2007; Brantley and Lebedeva, 2011; Hasenmueller et al., 2017; Riebe et al., 2017)。在上述多因素影响下风化壳发育特征、演变过程和组成变化差异很大,因此,选择相同的岩性,利于专注气候、生物等有限的影响因素,有助于我们认识岩石暴露之后的风化过程。花岗岩类分布面积占全球陆地总面积的 10%左右,花岗岩类(含花岗闪长岩)占上地壳体积的 77%(Taylor and McLennan, 1985)。而且花岗岩成分比较均一,在原位风化后形成的剖面可以表征风化过程中原岩的演变而非不同深度基岩的差异。因此,花岗岩及其上覆风化壳是研究风化过程元素地球化学行为以及不同环境因素对岩石风化过程影响的理想对象。

磷和硫是植物生长必需的第二、第四重要的营养元素,在植物生长发育过程中具有重要的作用,如参与蛋白质、氨基酸的合成、光合作用、呼吸作用等;同时对维持生态系统的健康发展也有着重要的意义。作为生产初级产物的植物系统,缺磷或者缺硫都会导致代谢紊乱、生长发育受阻乃至死亡(王庆仁 and 崔岩山, 2003)。而土壤是提供植物磷和硫的主要来源(王凡 et al., 2007),土壤供磷和供硫能力取决于它们在土壤中的含量、形态及其有效性,这些性质与风化成土过程密切相关。因此,研究风化过程中的磷和硫的赋存形态、迁移转化等生物地球化学循环过程,对于揭示磷和硫的表生地球化学循环以及全球气候变化影响下的生态环境的演变具有重要意义。

二者在地表风化中有以下共性:(1)花岗岩发育来的风化壳普遍缺硫(陶其骧 et al., 2001)和缺磷(袁可能, 1983);(2)以多种形态存在,且不同形态之间在一定条件下可以相互转化,它们的形态决定元素的生物有效性;(3)速效磷和有效硫均以负价酸根的形式存在,铁/铝氧化物对二者有较强的吸附性;(4)均存在于有机质中;(5)从作物吸收的角度来看,均以负价酸根的形式吸收。二者也有各自不同的特性:(1)花岗岩风化过程中磷主要来自于岩石的化学风化和枯枝落叶,而硫主要来自于大气沉降和枯枝落叶(硅酸盐矿物含硫量低);(2)磷主要受非生物因素影响,而硫受生物因素影响较大。但目前对二者在风化剖面中的地球化学循环还需要进一步研究和完善。

地表风化过程中磷素的研究主要运用年代序列(chronosequence)的研究方法,即采用一组年龄不同而其他成土因素基本相同的表层土壤(<15 cm)。Walker and Syers, 1976 运用该研究方法提出了磷素在风化作用下的转化模型,即随风化过程进行,总磷含量逐渐降低,磷灰石等钙结合态磷逐渐溶解,非闭蓄态磷先增后降,闭蓄态磷和有机

磷增加并最终占主导（图 1.2）。此后的诸多研究也验证了该模型的准确性(Crews et al., 1995; Eger et al., 2011; Izquierdo et al., 2013)。然而，该方法仅从单一因素（时间）去研究磷素的转化，而未考虑垂直方向的运移（如淋溶作用、植物泵吸）。从作物吸收的角度来看，年代序列的研究方法只研究表层土壤，而森林生态系统中植物根系普遍较深(Kautz et al., 2013)，故单单研究表层土中磷的形态和转化规律是远远不够的。从陆地-水体间磷输移角度来看，由于缺少对垂直方向上的磷迁移转化的了解，年代序列的研究方法很难评估陆地风化输入水体的磷的量及其生物有效性。风化剖面是地表环境中广泛存在的大陆风化产物，它不仅记录了从原岩到土壤的风化过程中磷的转化，又包含了垂直方向上磷的迁移。因此，风化剖面中磷生物地球化学循环的研究，是探讨生态系统磷供给、建立陆地-水体间磷输移模式的重要基础。

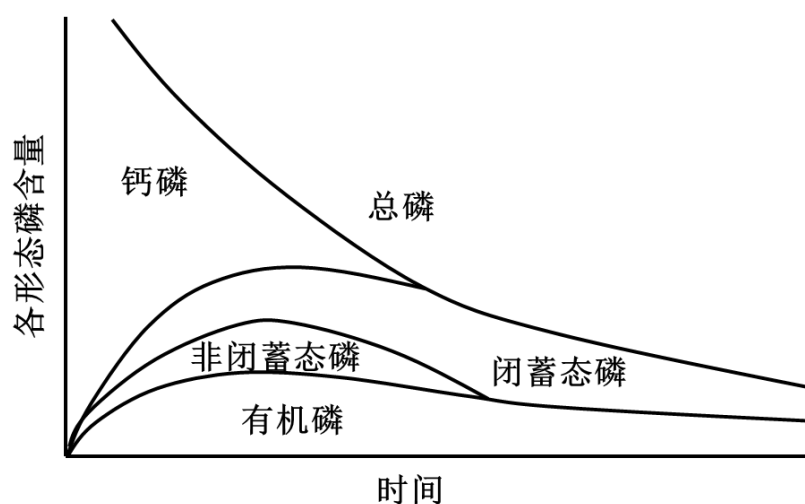


图 1.2 风化作用下磷素转化的 Walker-Syers 模型(修改自 Walker and Syers, 1976)

Figure 1.2 Walker and Syers model of phosphorus transformations with pedogenesis (modified from Walker and Syers, 1976)

而对风化过程中硫素的研究集中在有限的生态系统中，前人的研究主要关注酸沉降地区(Novák et al., 1996; Prietzel et al., 2004)或者酸敏感地区(张伟, 2009)生态系统中硫的生物地球化学循环以及酸化的环境效应问题，对花岗岩发育剖面的研究报道甚少。花岗岩发育剖面普遍含硫量较低，因此加强花岗岩风化剖面中硫的生物地球化学循环规律及其生态环境效应的研究十分必要。

气候是影响岩石风化的重要因素，不同气候条件对物质迁移转化的影响是长期的研究课题，需要持续进行下去。因为这类问题既与全球气候变化密切相关，又是解决现今所面临的重大资源、环境问题的关键。据预测，地球表面气温在 21 世纪末将上升 1.1-6.4°C，温度上升致使大气环流和水文过程的改变从而降雨量也会发生变化(Solomon et

al., 2007; Andrews and Forster, 2010)。磷库和硫库一方面对环境条件极为敏感，气候因素（如温度和降雨）会显著影响风化程度，进而影响风化剖面的磷形态及其生物有效性；另一方面，磷和硫素的改变可以影响作物的生长继而影响消耗温室气体的功能，从而对全球气候变化产生反馈。因此，研究风化成土过程中磷和硫素对气候变化的响应和反馈机制可以指导全球气候变化背景下养分的管理。

1.2 地表风化过程中磷及其形态研究现状

磷作为地球生命系统的主要营养元素及生态系统中常见的营养限制因子，其循环影响着包括碳、氮循环在内的多种元素的生物地球化学循环过程。岩石圈和土壤圈作为水圈、生物圈、大气圈重要的磷库，地表风化过程中磷循环是自然界磷循环的关键。因此，风化成土过程中磷的生物地球化学循环及其生态、环境效应是全球变化与陆地生态系统研究的关键。

1.2.1 地表风化主要储库磷分布与影响因素

地壳中磷素的平均含量为 0.12%（以 P 计，下同），土壤中磷素的含量远低于地壳中的含量，平均为 0.05%（袁可能, 1983）。土壤中的磷源于地壳，其土壤磷的含量显著受到母岩性质的影响。如岩浆岩中，基性岩含磷最高，中性岩次之，酸性岩最低，即岩浆岩中磷的含量随其 SiO_2 含量的升高而降低。故发育于基性岩的土壤类型可能含有较高的磷素，发育于酸性岩的土壤含磷相对较低。沉积岩中磷的含量低于岩浆岩，其含量顺序为页岩（0.07）> 砂岩（0.035）> 石灰岩（0.017）（袁可能, 1983）。由此可知，成土母质（母岩）的含磷量会对土壤含磷量产生显著影响。

成土母质的影响会因风化成土作用的增强而逐渐减小。气候是影响土壤成土过程的重要因素，因而也是影响土壤磷含量的重要因素。我国北方地区，降雨量较少，化学元素的生物累积作用强于淋溶作用，故多数土壤含磷较高；南方地区高温多雨，生物分解与淋溶作用均较为强烈，故土壤含磷均较低。如东北的黑土，含磷为 0.06-0.15%；华北平原土壤含磷为 0.05-0.10%；南方红壤含磷为 0.02-0.03%。北方土壤含磷约为南方土壤的 3.5-4.4 倍。

土壤质地与土壤总磷含量也密切相关。对于 $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ 比值低的粘重土壤，粘粒部分可吸附较多的无机磷，固磷能力强。同时，由于粘土通透性较差，有机磷的分解较慢，因此在相似环境条件下粘土总磷含量往往高于砂土。

人类活动亦会对土壤总磷含量产生重要影响。一般肥力水平高的耕作土壤其有机质与土壤总磷含量均较高，土壤总磷与有机质含量成明显正相关。如我们南部第四纪红土发育的水稻土，土壤有机质含量为 0.5-1.0%时，土壤磷素含量平均为 0.05%；有机质含量为 1.0-2.0%时，土壤总磷平均含量为 0.088%(盛学斌 and 孙建中, 1995)。对同一土壤剖面来说也有大体相似的结果。

1.2.2 风化成土过程中磷的来源、赋存形态和生物有效性

风化成土过程中磷的天然源主要来自于岩石的风化(Walker and Syers, 1976)。风化过程中，含磷矿物中的磷酸盐大量的被释放到自然环境中，参与磷素的地球化学循环。另外，大气沉降、化肥、植物残体分解等也是磷素可能的来源，其中在农田生态系统中人为施用磷肥占主要地位。

根据存在形式，土壤磷可分为无机磷和有机磷。(1) 无机磷占总磷的 60%-80%(孙桂芳 et al., 2011)，是土壤磷的重要组分。多数土壤中的磷来自原生矿物磷灰石，包括氟磷灰石、氯磷灰石、羟基磷灰石、碳磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{X})(\text{PO}_4)_6]$ ，X 代表 F^- , Cl^- , OH^- , CO_3^{2-}](张林 et al., 2009)。随着风化成土作用增强，磷灰石逐渐溶解，向磷酸铁/铝盐及有机磷转化。极少量的无机磷以 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 离子形式存在，在土体中主要通过扩散作用迁移被植物根系吸收利用，其含量受土壤 pH 影响较大。当 $\text{pH} > 7.2$ 时，主要以 HPO_4^{2-} 形式存在；当 $\text{pH} = 7.2$ 时， $\text{HPO}_4^{2-} \approx \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ；当 $\text{pH} < 7.2$ 时，主要以 H_2PO_4^- 形式存在(冯晨, 2012)。一部分溶解性无机磷酸盐可交换粘土矿物、铁/铝氧化物、碳酸盐表面或边缘的 H_2O 或 OH^- 以单齿配位或双齿配位的形式被吸附。其余大部分无机磷以铁、铝、钙盐的矿物形式存在(丁怀香 and 宇万太, 2008)。一般而言，土壤无机磷的赋存形态受土壤 pH 影响较大，在石灰性土壤中以钙结合态磷为主，而在酸性土壤中以铁/铝结合态磷为主(McLaughlin et al., 2011; 王永壮 et al., 2013)。(2) 土壤有机磷一般占总磷的 30-65%(鲁如坤, 1998; Stevenson and Cole, 1999)。成土过程中，土壤有机磷的累积常伴随土壤有机质的累积过程，因而在高有机质土壤中有机磷可高达总磷 90%(Condon et al., 2005)。有机磷主要来源于动植物残体，也有相当一部分来源于土壤生物，特别是土壤微生物。绝大部分的土壤有机磷以单酯键与土壤腐殖酸结合，尤其肌醇磷酸盐，包括一磷酸盐到六磷酸盐的一系列磷酸盐，其中肌醇六磷酸盐占较大比例，是最稳定的一种有机磷形态，通常是土壤有机磷的主体成分(Dalai, 1977; 严玉鹏 et al., 2012)。而其它有机磷形态(如核酸、磷脂、磷壁酸、膦酸盐和磷酸酐聚合物)含量在土壤中通常较低(Turner

et al., 2003; Turner et al., 2005; Turner et al., 2012)。土壤有机磷的矿化，尤其在缺磷土壤中，对磷循环及植物可利用磷的补给具有重要作用，矿化过程主要受土壤微生物活动及磷酸酶活性影响，两者随土壤碳磷比、水热条件等因素的差异而不同(Tiessen et al., 1984; Turner and Newman, 2005)。

根据磷被生物利用的难以程度，可分为有效磷和缓效磷。目前常用的修正的 Hedley 连续提取法(Tiessen and Moir, 1993)将磷分为以下几种形态：(1) Resin-P (树脂提取态磷)，土壤中可自由交换的无机磷，最易被植物和微生物利用，一般含量较低；(2) $\text{NaHCO}_3\text{-Pi}$ (碳酸氢钠提取的无机磷)，生物有效磷，可代表植物根系呼吸作用引起的与土壤磷的交换；(3) NaOH-Pi (氢氧化钠提取的无机磷)，被吸附于铁/铝氧化物表面的无机磷，pH 发生变化时可为生物利用；(4) $\text{NaHCO}_3\text{-Po}$ 和 NaOH-Po ：被吸附于铁/铝氧化物表面的有机磷；(5) DHCl-Pi (稀盐酸提取的无机磷)，代表原生矿物磷；(6) CHCl-Pi (浓盐酸提取的无机磷)，较难为生物利用；(7) CHCl-Po (浓盐酸提取的有机磷)，可能来自很难被碱性提取剂溶解的颗粒态有机质；(8) Residual-P (残渣态磷)，浓盐酸都无法溶解的残余态磷 (含有机磷和无机磷)，极难被生物利用。其中 (1) (2) (3) 这三组形态的磷被 Walker and Syers, 1976 归类为生物有效磷，称之为非闭蓄态磷 (non-occluded P)。(6) 和 (8) 被认定为闭蓄态磷 (occluded P)，主要是指被氧化物胶膜所包蔽的磷酸铁/铝，其活性低，供磷能力弱。

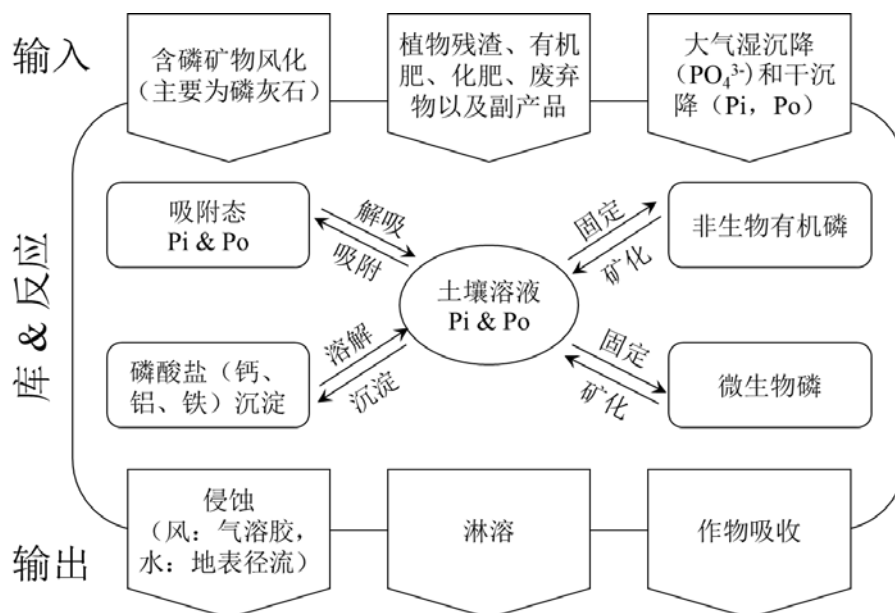


图 1.3 土壤磷循环(修改自 Kruse et al., 2015)

Figure 1.3 Soil phosphorus cycle (modified from Kruse et al., 2015)

1.2.3 风化成土过程中磷的转化途径与影响因素

风化成土过程中磷素的转化包括一系列复杂的化学和生物化学反应过程，主要包括吸附/解吸、沉淀/溶解、以及有机磷的矿化和无机磷的生物固定等（图 1.3），具体过程如下：

（1）吸附/解吸反应

土壤磷的吸附反应是指存在于液相中的磷酸或磷酸根离子被土壤中的铁/铝氧化物、粘土矿物以及有机质等土壤固相所吸附和固定。土壤磷的吸附固定分为非专性吸附和专性吸附。非专性吸附是指在低 pH 条件下，粘土矿物或铁/铝氧化物表面的-OH 基团被 H⁺ 质子化，质子化过程产生的库仑力对磷酸根离子的牵引吸附过程。库仑力产生的非专性吸附是物质表面随环境条件变化而产生的一种吸附作用力，吸附质与吸附剂间并没有产生化学反应，不属于化学吸附。在较低 pH 条件时，质子化作用强，吸附速率和吸附容量相对较高。非专性吸附是可逆的，随着外部条件的变化，特别是 pH 的变化，非专性吸附过程会发生改变，甚至完全终止。专性吸附是指磷酸根离子与粘土矿物或铁/铝氧化物等表面金属原子配位壳中的-OH 或-OH₂ 配位体进行交换，而被吸附在胶体的表面的过程，也成为配位交换吸附或化学吸附。磷酸根离子在粘土矿物或铁/铝氧化物等粘粒表面被吸附时，无论粘粒表面带正电荷或负电荷，甚至不带电，专性吸附均能发生。专性吸附属于化学力的作用，主要是基于化学成键作用，其吸附力比非专性吸附大，离子选择性也要强得多。单键吸附时，被吸附的磷容易重新释放；随着时间的推移，发生双键吸附，则吸附变得牢固，出现磷的“老化”，最后变成晶体状态，使磷的生物有效性大大降低。研究表明(袁东海 et al., 2004; 袁东海 et al., 2005)，不同的粘土矿物类型，对无机磷的吸持作用有显著差异，从而影响无机磷的有效性。一般而言，2:1 型粘土矿物对磷素的吸持力较弱，吸附容量也较小；1:1 型粘土矿物吸持力较强；无定形铁/铝氧化物对磷的吸持力最为强烈。

磷的解吸是指固相吸附的磷重新进入到土壤溶液中的过程，土壤中固相吸附磷主要是指土壤无机磷。影响土壤吸附磷的解吸的因素多种多样，如更强络合离子的竞争、外部 pH 的变化、微生物作用、氧化还原电位的变化等。其中最重要的应该是 pH 的影响，特别是土壤生物、微生物、植物等分泌的小分子有机酸，可有效改变其周边的土壤 pH，对磷的解吸有着重要影响。除此之外，与植物共生的土壤微生物，如内生菌根、外生菌根等活跃的生物活动，也可有效改变土粒的结构和 pH，据谷林静 et al., 2013 研究发现，菌根可有效增加土壤磷的活性，有利于难以生物利用态磷转化为可生物利用的无机磷。

此外，一些小分子有机酸（如，草酸根、醋酸根、酒石酸根、柠檬酸根）、多价含氧酸根（如硒酸根）、氟离子等都会与磷酸盐阴离子产生吸附竞争而促进磷的解吸(Parfitt, 1978; Traina et al., 1987; Singh and Gilkes, 1991; 赵晓齐 and 鲁如坤, 1991; Kastelan-Macan and Petrovic, 1996)。

（2）沉淀/溶解反应

土壤磷的沉淀反应主要是指土壤溶液的水溶性磷与钙、镁、铝、铁、锰等金属离子发生化学沉淀反应，使水溶性磷转变成难溶的颗粒态磷的过程，也称为土壤磷的化学固定。不同的土壤体系中，土壤中的沉淀反应是由不同的金属离子所控制的。在中性或石灰性土壤中，反应发生在钙、镁体系中。当可溶性磷浓度增高时，磷酸根离子可与碳酸钙或方解石以及交换性钙生成二水磷酸二钙、无水磷酸二钙等磷酸钙盐沉淀(陆欣, 2001)，并且随着时间的推移逐步形成八钙、十钙磷酸盐，高钙磷酸盐随着钙含量的增加，其生物可利用性逐步下降，土壤的供磷能力也随之下降。在酸性土壤中，反应发生在铁、铝体系中，磷酸根离子可与铁离子、铝离子发生化学沉淀，形成无定形的铁磷、铝磷盐，并且随时间的推移，多化学键的形成，逐步使磷老化，最终变成晶体状态。在该过程中形成的磷酸盐经历了溶解态转变成无定形态、结晶态，最终转变成闭蓄态，磷酸盐溶解度逐渐降低，磷的生物有效性逐渐降低。

溶解反应是指原生的和次生的矿物态磷酸盐或化学沉淀生成的磷酸盐经过物理、化学或生物化学的风化作用，使之变为溶解度较大的磷酸盐或非闭蓄态磷的过程(廖菁菁, 2007)。溶解反应是土壤磷素有生物不可利用（或难利用）态向生物可利用（或易利用）态转变的过程，该过程易受外界环境影响，特别是环境 pH 的变化(华兆哲 et al., 2000)。当环境 pH 因各种原因而急剧变化时，土壤磷的生物可利用性也将随之变化。土壤中的难溶性磷酸盐在碳酸、小分子有机酸以及根际分泌物等的作用下(Corrales et al., 2007)，通过溶解反应转变为生物有效性高的磷酸盐，该过程是缓慢的、渐进的，并且还可能伴随着其他的反应。在自然环境下，沉淀反应总是伴随着溶解反应的发生过程，它们是一对相反的磷素形态变化过程，此消彼长。

（3）固定/矿化作用

无机磷生物固定是指土壤中的有效磷被微生物所吸收，用于构成微生物成分。在微生物分解有机残体时，当有机残体的碳磷比大于 300，微生物在分解有机质过程中就需要从土壤吸收速效性磷组成其有机体，从而发生磷的生物固定。这种固定随着微生物世代更替能较快地被释放出来，因而这种固定不仅对磷的有效性影响较小，而且还可以在

一定程度上避免土壤其它物质对磷的化学固定等过程的发生,保持了磷在更长时间内的生物有效性。有机磷矿化是指土壤中有机磷在微生物作用下转化为无机磷的过程。土壤有机磷的矿化,尤其在缺磷土壤中,对磷循环及植物可利用磷的补给具有重要作用。固定/矿化作用主要受土壤微生物活动及磷酸酶活性影响,两者随土壤碳磷比、水热条件等因素的差异而不同(Tiessen et al., 1984; Turner and Newman, 2005)。

1.2.4 磷赋存形态的表征

受生物地球化学过程与人类活动的影响,风化成土过程中磷以多种形态存在,不同磷形态决定了土壤的供磷能力及环境风险差异。因此有效准确地识别磷形态一直是土壤化学领域颇受关注的热点。

但目前,土壤磷形态表征方面的研究尚不完善,一方面由于土壤磷素组成本身的复杂性和多变性,另一方面也与研究手段的局限性有关。长期以来,土壤磷形态分析多借助于化学连续提取法,即将化学组成或分解矿物能力较为接近的化合物归为相同组分,分别以依次渐强的化学提取剂分级提取(Hedley and Stewart, 1982)。多年来,在以化学连续提取法研究土壤磷组分的发展过程中形成了众多适用于不同土壤类型的提取方法,但由于提取剂缺乏专一性以及不同分级提取间的相互干扰等,该方法得到的磷组分分级仅具有操作意义,并不能确切反映土壤磷的真实形态(Hunger et al., 2005),这对准确评价磷的生物有效性带来困难。

近年来,逐渐发展起了多种技术手段来弥补这一缺陷,如基于同步辐射光源的 X 射线吸收近边结构谱技术(XANES),在分子水平上给出目标元素周围的局部结构和化学信息(Beauchemin et al., 2003; Toor et al., 2006; 刘瑾 et al., 2011; Prietzel et al., 2013; Zhang et al., 2018),从而准确区分与不同金属氧化物相结合的磷。Hesterberg et al., 1999 发现不同金属(Fe、Al、Ca)配位结合态磷的 K 边 XANES 谱有可识别的特征峰,证明了 XANES 技术在环境介质中磷素固态形态表征的可行性。利用不同磷化合物 K 边 XANES 谱的指纹特征,如边前峰的位置和强度,白线峰 E_0 的位置以及边后多重散射峰(图 1.4),将样品谱与标准样品谱进行比对,可以定性分析样品中的磷形态;此外,以最小二乘法线性拟合(least-squares linear combination fittings, LCF)可对各种磷形态进行定量分析(Ajiboye et al., 2007)。典型含磷化合物磷的 K 边 XANES 谱的特征峰见 4.4.2.1 节。

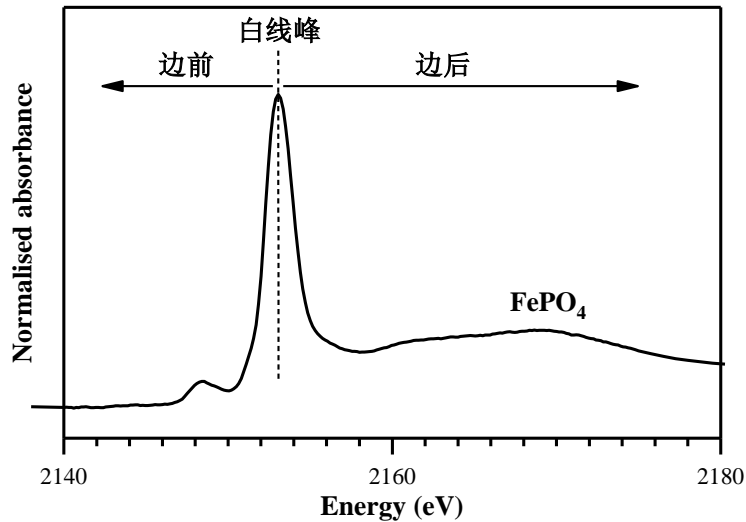


图 1.4 磷的 K 边 XANES 谱 (以 FePO_4 为例)

Figure 1.4 P K-edge X-ray adsorption near-edge structure spectrum (FePO_4 as an example)

1.2.5 风化成土过程中磷形态转化的研究现状

土壤磷总量、形态和生物有效性随风化成土过程变化显著(如, Walker and Syers, 1976; Crews et al., 1995; Parfitt et al., 2005; Turner et al., 2007)。风化作用导致原生矿物磷的溶解, 使得生物有效磷增加, 风化导致的次生粘土矿物和铁/铝氧化物出现又通过吸附作用降低了生物有效磷的含量; 同时有机磷随腐殖质的增加而积聚, 成为土壤磷的重要成分; 表现为随着时间的推移, 钙结合态磷(磷灰石和其它含磷化合物)逐渐降低, 铁/铝结合态磷和有机磷逐渐增加。在风化中期土壤释放的生物有效磷最高(Walker and Syers, 1976), 随后由于土壤侵蚀和淋溶作用(Hedin et al., 2003)、生物固定(Walker and Syers, 1976; Richter et al., 2006)、新生矿物吸附和固定(Walker and Syers, 1976; Wardle et al., 2004)等过程, 使得总磷和生物有效磷均逐渐减少, 且逐步转化为难被生物所利用的磷形态(如, 被铁/铝氧化物胶膜所包蔽的有机/无机磷)(Crews et al., 1995)。Walker and Syers, 1976 提出了磷在风化成土作用下的转化模型, 即随风化过程进行, 总磷含量逐渐降低, 磷灰石等钙结合态磷逐渐溶解, 非闭蓄态磷先增后降, 闭蓄态磷和有机磷增加并最终占主导。此后的诸多研究也证实了该模型的准确性(如, Crews et al., 1995; Lichter, 1998; Wardle et al., 2004; Parfitt et al., 2005; Turner et al., 2007; Föllmi et al., 2009; Eger et al., 2011; Izquierdo et al., 2013)。

近年来, 随着磷形态分析技术的发展, 一些学者利用磷的 K 边 XANES 技术对风化成土过程中磷形态进行表征, 也得到与化学连续提取法一致的结果。Prietz et al., 2013 利用磷的 K 边 XANES 技术对中国海螺沟和瑞士 Damma 冰川退缩区土壤磷形态的研究

表明，钙结合态磷和铝结合态磷是原始矿物磷，随成土作用强度增强而持续减少，铁结合态磷和有机磷持续增加。Sato et al., 2009 利用磷的 K 边 XANES 技术对土壤生物成因的钙结合态磷形态在大时间尺度上的转化规律进行了研究，结果表明：来源于鱼骨的生物成因的钙结合态磷（碳酸羟基磷灰石为主）在风化成土过程中随着时间推移向溶解性更大的钙结合态磷（如磷酸钙）转化；600-1000 年间，羟基磷灰石（占总磷的 34%，下同）是钙结合态磷的主要形态；900-1100 年之后，磷酸三钙增加至 16%；2000 年以后两种形态的钙结合态磷几乎消失，并伴随铁结合态磷出现；同时在整个转化过程中，溶解态磷和有机磷相对稳定（58-65%）。可见，生物成因的钙结合态磷的消失需几千年，较热带雨林地区地质成因的钙结合态磷的转化速度增加了十几倍。

以上关于风化成土过程中磷素的研究均限于年代序列（chronosequence）的研究方法，即采用一组年龄不同而其他成土因素基本相同的表层土壤（<15 cm）。然而，该方法仅从单一因素（时间）去研究磷素的转化，而未考虑垂直方向的运移（如淋溶作用、植物泵吸）。从作物吸收的角度来看，年代序列的研究方法只研究表层土壤，而森林生态系统中植物根系普遍较深(Kautz et al., 2013)，故单单研究表层土中磷的形态和转化规律是远远不够的。从陆地-水体间磷输移角度来看，由于缺少对垂直方向上的磷迁移转化的了解，年代序列的研究方法很难评估陆地风化输入水体的磷的量及其生物有效性。风化剖面是地表环境中广泛存在的大陆风化产物，它不仅记录了从原岩到土壤的风化过程中磷的转化，又包含了垂直方向上磷的迁移。因此，风化剖面中磷生物地球化学循环的研究，是探讨生态系统磷供给、建立陆地-水体间磷输移模式的重要基础。

磷在风化剖面中的分布是不均衡的，这是生物作用（植物泵吸）、成土母质和水分条件（淋溶作用）共同决定。因为陆地生态系统对磷的反馈仅限于土壤层，而磷来源于母质层，从而造成了磷在垂向分布的异质性。目前对风化剖面中磷素分布及其驱动因素的认识还很不足。有学者认为植物对磷的垂直向上迁移起决定作用(Jobbágy and Jackson, 2001; Ippolito et al., 2010; Bullen and Chadwick, 2015, 2016)；也有研究认为土壤水分条件是控制磷垂直分布的主要因素(Porder and Chadwick, 2009)。Amelung et al., 2015 研究发现，总磷在剖面中呈现表层总磷含量最高，亚表层最低，B 层有所增加，而后至母质层逐渐降低。该研究还测定了稀盐酸提取液（根据 Hedley 连续提取法）中磷酸盐的氧同位素，结果表明剖面不同深度的稀盐酸提取态磷酸盐的来源不同，0-50 cm 深度来源于磷的生物循环，50-80 cm 只有一小部分被微生物利用，80 cm 以下没有微生物参与。但这些研究均未对风化剖面中磷的生物地球化学迁移转化过程及其生物有效性进行深入

研究。

1.3 地表风化过程中硫及其同位素研究现状

风化壳作为水圈、生物圈、大气圈和岩石圈的交汇中心，是整个生物圈极为重要的组成部分，也是人类关系最为密切的环境要素之一。风化成土过程中硫的来源、赋存形态、迁移转化过程直接影响各圈层之间硫的交换和循环，而且与土壤肥力及其他一些土壤环境过程、植物生长和地球能量变化有着密切的联系。因此，风化成土过程中硫的生物地球化学循环及其生态、环境效应是全球变化与陆地生态系统研究的关键。

1.3.1 风化成土过程中硫的来源、输出和分布

在非农田陆地生态系统中，母质、大气沉降和有机质分解是风化成土过程中硫的三大主要来源。首先，岩石或成土矿物自然风化后，其主要含硫矿物，如石膏、泻盐、芒硝、黄铁矿、黄铜矿、辉钴矿及碳酸盐类矿物等，在通气性良好的条件下经过物理、化学和生物风化作用，释放出水溶性硫酸根。另一个重要来源是大气干湿沉降，大气中硫主要来自于煤和其他化石燃料的燃烧，以及火山喷发、湿地和海洋排放等自然现象(Noggle et al., 1986)。硫素气体一部分随干湿沉降回到地面，一部分可直接被植物吸收。每年随雨水进入土壤的硫约为 3.0-4.5 kg/hm²·a，而我国南方土壤可高达 6.9 kg/hm²·a(刘崇群, 1995)。第三个重要来源是含硫有机质的矿化分解，土壤中含硫的动植物残体经微生物矿化分解也会向土壤释放有机态硫。另外，农田灌溉水、施肥等也会将硫带入土壤，是农田生态系统中硫素的重要来源(王凡 et al., 2007)。

风化成土过程中硫也会随淋溶、径流、土壤侵蚀、气体损失和作物带走等方式输出(黄界颖 et al., 2003)。淋溶是土壤硫流失的重要方面，主要是指硫沿土壤剖面上层移到下层，最终进入地下水或低洼地带，多发生在高降雨区和地势不平地带，造成硫的缺失或累积(McLaren et al., 1993)。径流输出和气体损失主要出现在刚追加过化肥或厩肥的土壤。有研究表明，土壤是释放还原性含硫气体的重要源，发生在土壤中的氧化反应是产生这种挥发性含硫气体的主要原因，释放的含硫气体主要有 H₂S、COS（羰基硫）、DMS（二甲基硫）、DMDS（二甲基二硫）、CS₂ 以及 MSH（甲硫醇）等，每年通过土壤释放的含硫气体的量达到 7-77 Tg(S)(Aneja, 1990)。土壤中的硫主要受风和水的侵蚀，尤其在降雨量高、树木稀少的坡地。由于化肥的施用使得作物大大增产，因此由作物带走的硫也大幅度提高。

硫广泛分布在地壳中，其在岩石圈中的含量约为 600 $\mu\text{g/g}$ 。土壤中硫的含量变化比较大，且受多种因素影响，其含量一般在 30-1600 $\mu\text{g/g}$ 之间，其中值约为 700 $\mu\text{g/g}$ 。土壤含硫量主要与成土母质、风化程度、气候、土壤质地和有机质含量等因素有关。岩浆岩含硫量较低，沉积岩含硫量较高，矿质土壤含硫量一般在 0.1-0.5g/kg 之间，随有机质含量增加而增加。一般有机质较丰富的土壤和石灰性土壤含硫量较高，个别有机土可高达 5000 $\mu\text{g/g}$ (刘光崧, 1996)。随着风化程度增加和有机质含量降低，土壤含硫量亦降低，如热带地区高风化土壤，含硫量一般低于 100 $\mu\text{g/g}$ 。一般地，我国南方土壤含硫量在 0.001-0.072% 之间，华北地区土壤含硫量高于南方土壤，其含量范围为 0.014-0.155%(孙建中 et al., 1997)。

1.3.2 风化成土过程中硫的形态及生物有效性

风化成土过程中硫的形态直接影响着硫的生物有效性，并且与硫在土-水-植被-大气中的迁移转化有着密切的关系。硫在土壤中以多种价态，多种形态存在，主要包括无机硫和有机硫两大部分，其中约有 35-98% 是以有机态存在(Howarth et al., 1992)，主要包括碳键硫 (C-S)、酯键硫 (C-O-S) 和未知态有机硫 (UO-S)。有机硫是植物有效硫的重要“仓库”。有机硫主要来自枯枝落叶，或者在土壤有机物的分解和腐殖化过程中形成。

根据土壤有机硫对还原剂的相对稳定性不同可将其分为两大组分，即 HI 酸可还原的酯键硫和不能还原的碳键硫(Freney et al., 1975; 陈怀满, 2002)。酯键硫主要来自微生物的合成，包含硫酸酯 (C-O-S)、氨基磺酸硫 (C-N-S) 和 S-磺酸半胱氨酸 (C-S-S) 等，这类有机硫化物的特点是 S 原子通过 O、N 等原子与 C 结合，形成 C-O-S 键或 C-N-S 键。酯键硫可以通过剧烈的物理或化学方法及酸碱处理转化为硫酸盐，土壤微生物和植物根系也可以将酯键硫水解以提供机体所必需的硫(McGill and Cole, 1981)，因此，酯键硫属于土壤中的活性有机硫组分，易被生物利用。土壤有机硫的另一大组分为碳键硫，主要来自于枯枝落叶层和死亡根系(Kononova, 1975; David et al., 1984)，其特点是 S 原子直接和 C 原子成键。碳键硫主要包含含硫氨基酸 (半胱氨酸和蛋氨酸等)、硫醇 (R-C-SH)、亚砷 (R-C-SO-CH₃)、亚磺酸 (R-C-SO-OH) 和与芳香核相连的磺酸，腐殖酸中也可能含有一些碳键硫。与酯键硫相比，碳键硫比较稳定，因此不容易被生物利用(Fitzgerald et al., 1982)。但在一定条件下，碳键硫可以矿化为酯键硫并最终转化为无机硫而供植物吸收利用(Freney et al., 1975; Maynard et al., 1985)。

土壤无机硫主要以水溶态、吸附态和难溶态硫酸盐的形式存在。在通气良好的土壤中，无机硫主要以 SO_4^{2-} 的形式存在。 SO_4^{2-} 是土壤中最容易迁移的硫的形式，它主要来自大气干湿沉降、矿物风化和有机硫的生物代谢。水溶态 SO_4^{2-} 通常是植物吸收硫的主要形态，受土地利用类型、对植物残体和大气沉降的影响，表层土壤中的水溶态 SO_4^{2-} 的浓度变化很大。在酸性土壤中存在吸附态的 SO_4^{2-} ，尤其是含有高岭石和水化氧化铁/铝的土壤。土壤吸附态 SO_4^{2-} 和水溶态 SO_4^{2-} 处于动态平衡之中，因此，它也是植物吸收硫的主要形态之一。难溶态硫酸盐常见的有 CaSO_4 ，它在石灰性土壤中常以与 CaCO_3 共沉淀或共结晶的杂质形式存在。同位素示踪研究结果表明，作物能吸收 3-11% 的难溶态硫，因此，石灰性土壤中难溶态硫酸盐也具有一定的生物有效性(陈怀满, 2002)。此外，某些土壤还存在不溶性硫酸盐，包括钡、锶硫酸盐和基性铁、铝硫酸盐，如基性铁钾硫酸盐 $[\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Williams, 1975)，这部分硫酸盐因难溶而难以被生物利用。各种形式硫的比例关系受土壤类型、剖面深度、有机质含量、排水状况、pH 值、矿物组成等影响(Edwards, 1998b; Prietzel et al., 2001; 马强, 2011)。

1.3.3 风化成土过程中硫的转化

硫从-2 价到+6 价，以固、液、气三种形态存在，风化成土过程中不同形态硫之间的转化主要包括 SO_4^{2-} 的吸附与解吸、生物固定、无机硫的氧化还原以及有机硫的矿化等过程 (图 1.5)。

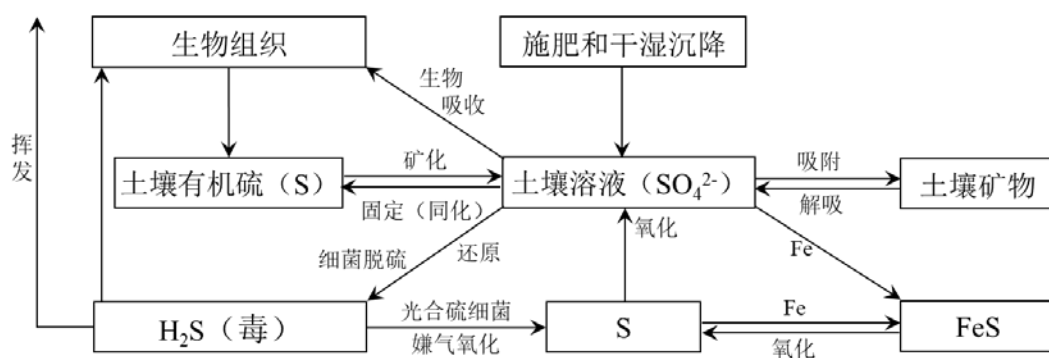


图 1.5 土壤硫循环(王凡 et al., 2007)

Figure 1.5 Soil sulfur cycle(王凡 et al., 2007)

无机硫的同化作用主要是指生物利用 SO_4^{2-} ，组成自身细胞物质的过程。由于微生物对硫的需求量相对较小，土壤中的 SO_4^{2-} 只有一小部分被微生物同化吸收而转为自身有机硫组分(Mitchell and Fuller, 1988; Edwards, 1998a)，即土壤微生物生物硫含量通常是最低的。例如，Wu et al., 1994 调查了 14 个温带偏酸性土壤的微生物生物硫含量，其范

围仅为微生物碳含量的 0.7-1.9%，平均为 1.2%。Banerjee et al., 1993 报道了稍高一点的含量，为 3% 的微生物碳含量。也就是说，土壤中大部分 SO_4^{2-} 被植物吸收或进入 SO_4^{2-} 异化还原过程。

有机硫的矿化主要是指简单有机硫化物经微生物降解形成 SO_4^{2-} 的过程。参与这一过程的微生物种类很多，好氧和厌氧微生物均可以降解有机硫化物。酯键硫是有机硫中较为活跃的组分，易于转化为无机硫酸盐而被植物吸收利用(McGill and Cole, 1981)。碳键硫相对比较稳定，要先矿化为酯键硫后才能进一步转化为无机态硫。既不是碳键硫也不是酯键硫的有机硫部分称为未知态有机硫或惰性硫，这部分有机硫的无机态转化尚不清楚(Fitzgerald et al., 1982; Maynard et al., 1985; McLaren et al., 1985)。另外，微生物矿化酯键硫和碳键硫的驱动力是不同的，酯键硫被矿化是用于满足微生物对硫营养的需求；而碳键硫的矿化是用于满足微生物对能量的需求，只有当微生物需要碳，并且有足量的富硫基质存在时碳键硫的矿化才会发生。如果含硫基质不存在或难以利用，但需要碳时，微生物会矿化含有其他元素的碳化合物(McGill and Cole, 1981; Maynard et al., 1984; Edwards, 1998a)。

SO_4^{2-} 的吸附反应是指存在于液相中的 SO_4^{2-} 被土壤中的铁/铝氧化物等土壤固相所吸附和固定(Gu et al., 2016; Wang et al., 2018)。在一些酸性土壤中吸附态 SO_4^{2-} 可占有相当的比重，如 Cappellato et al., 1998 的研究表明，在总硫沉降量超过植物需硫量两倍以上时，超过 95% 的大气沉降的硫通过铁氧化物和氢氧化物吸附态的 SO_4^{2-} 的形式滞留在土壤中。土壤对 SO_4^{2-} 的吸附可分为特异性吸附和非特异性吸附两种，不能只通过水而解吸下来。特异性吸附主要以配位基交换为主(Parfitt and Smart, 1978)，即 SO_4^{2-} 取代 H_2O 或 OH^- 与金属离子（主要是铁和铝）的氧化物或氢氧化物成键结合，吸附量与 SO_4^{2-} 浓度密切相关，低浓度时主要取代 H_2O ，随浓度升高以取代 OH^- 为主，吸附量亦增加(Rajan, 1978; Bohn et al., 1985; Harrison et al., 1989)，特异性吸附的 SO_4^{2-} 完全被解吸下来是非常困难的。非特异性吸附是指 SO_4^{2-} 仅通过静电作用被吸附在有机物、层状硅酸盐矿物、氧化物或氢氧化物的表面(Bohn et al., 1985)，随 pH 值降低，矿物表面的 H^+ 增加，吸附 SO_4^{2-} 能力增强，因此非特异性吸附的 SO_4^{2-} 可以通过增加溶液的 pH 值或者被其它具有更强亲合势的离子解吸下来。鉴于可变电荷土壤吸附 SO_4^{2-} 过程中伴随有 OH^- 释放和吸附物质表面负电荷的增加，一般认为土壤对 SO_4^{2-} 的吸附以配位基交换，即特异性吸附为主(Johnson and Henderson, 1979; Neary et al., 1987)。土壤 SO_4^{2-} 配位基交换反应的主要载体是铁/铝氧化物胶体，有机质能影响铁/铝氧化物的结晶度或竞争吸附点位

而干扰 SO_4^{2-} 吸附(Rajan, 1978; 陈怀满, 2002), 因此, 减少铁/铝氧化物的含量、增加有机物也会减少 SO_4^{2-} 的吸附(Howarth et al., 1992)。无论是特异性还是非特异性吸附, 土壤吸附 SO_4^{2-} 的量均有随 pH 值升高而降低的趋势(Couto et al., 1979), 当 pH 接近 8 时, 土壤和土壤矿物表面就有可能不存在 SO_4^{2-} 吸附(陈怀满, 2002)。

硫化(硫氧化)作用是指 H_2S 、单质硫(S^0)、硫化亚铁等硫化物经化学或硫氧化细菌作用氧化, 最后生成硫酸及其盐类的过程。一般情况下, 硫化物经化学氧化过程较慢, 因此土壤中的硫化反应主要是由微生物驱动的。由于土壤无氧区生成的硫化物可以向上扩散到有氧区, 因此在土壤无氧区和有氧区交界处硫氧化细菌较高(Holmer and Storkholm, 2001)。

SO_4^{2-} 异化还原作用是指缺氧条件下微生物以有机质为电子供体, 还原硫酸盐并释放 H_2S 的过程。 SO_4^{2-} 异化还原过程具有高度特异性, 参与这一过程的微生物统称为硫酸盐还原菌。 SO_4^{2-} 在化学上非常稳定, 在正常的自然环境条件下不能自发发生还原作用, 只有硫酸盐还原菌利用 SO_4^{2-} 作为最终电子受体进行异化还原用于产能。硫酸盐还原菌在还原 SO_4^{2-} 过程中需要消耗有机质作为电子供体, 而还原终产物 H_2S 也是一种重要的天然产物, 可被氧化为单质硫, 或与环境中的某些活性金属离子结合形成硫化物沉淀, 所以, 自然界中的硫循环往往是与其他元素(如碳、氮、铁和锰)循环耦合在一起进行(Sørensen and Jeørgensen, 1987; Jørgensen and Bak, 1991; Holmer and Storkholm, 2001)。

过去简单传统的化学手段已经不足以阐明硫在土壤中的来源、循环和迁移途径、转化等过程。而硫同位素组成却蕴含着丰富的信息, 如今已经被广泛的应用于风化成土过程中硫来源和硫循环的研究中。

1.3.4 硫同位素技术在硫循环中的应用

自然界中硫有 4 种稳定同位素, ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S , 其百分含量分别为 95.0, 0.75, 4.20 和 0.017(Macnamara and Thode, 1950)。在硫同位素研究中, 最常用的是 ^{34}S 和 ^{32}S 两种同位素的比值。硫同位素丰度用样品的同位素比值相对于标准样品同位素比值的千分偏差来表示, 即:

$$\delta^{34}\text{S} (\text{‰}) = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{样品}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000$$

通常采用的标准为 CDT 标准, 即用 Canyon Diablo 铁陨石中的陨硫铁(Troilite), 其绝对硫同位素比值 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}=0.0450045 \pm 93$, 定义其 $\delta^{34}\text{S}=0\text{‰}$ 。

1.3.4.1 地表风化主要储库硫同位素分布

自然界中不同来源的硫有着不同的同位素值(图 1.6), 98%的分析样品都处在-40~40‰之间(Nielsen, 1979)。海水硫酸盐有着稳定的同位素值(20‰左右)(Thode et al., 1961; Sasaki, 1972), 火山活动带来的硫同位素值为-15~15‰, 生物硫源同位素值大概为-25~10‰(Krouse and Grinenko, 1991)。陆地生物新陈代谢所释放的 DMS (二甲基硫)、H₂S 等含硫气体和有机硫的同位素值通常为负值, 在-30~10‰之间, 并且此过程中涉及同位素的分馏作用, 即植物本身富集重硫 ³⁴S, 而释放的气体富集轻硫 ³²S。随着经济的发展, 人类活动产生的硫越来越多。特别是化石燃料的燃烧, 其同位素值有较大的变化范围, 处于-30~30‰, 平均值接近 0‰(Krouse and Grinenko, 1991)。其中石油中硫的同位素值为-10~40‰。Xiao and Liu, 2011 研究显示中国煤炭中硫同位素值有较大的变化范围, 介于-15~50‰, 其中将近 70%处于 0-50‰范围内。中国北方煤中硫的同位素值+3.69‰, 高于南方煤中硫的同位素值-0.32‰(Xiao et al., 2010)。

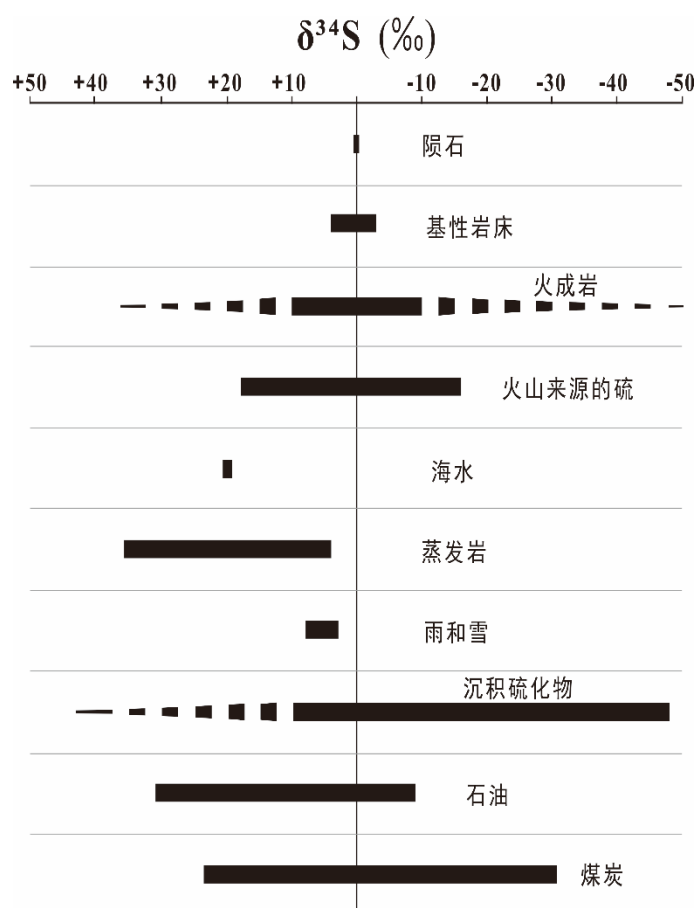


图 1.6 自然界中硫同位素组成分布(修改自 Krouse and Grinenko, 1991)

Figure 1.6 Sulfur isotope distribution in nature (modified from Krouse and Grinenko, 1991)

1.3.4.2 风化成土过程中硫同位素的分馏

风化成土过程中硫同位素组成主要由两个因素控制：不同来源（大气沉降输入、硫化物矿物风化、有机质矿化等）的硫同位素组成的差异以及硫在循环转化过程中的同位素分馏，这两个因素导致了土壤中 $\delta^{34}\text{S}$ 值具有较大的变化范围（-40 ~ 40‰）(Krouse and Grinenko, 1991)。风化成土过程中硫循环及其可能的硫同位素分馏过程见图 1.7。

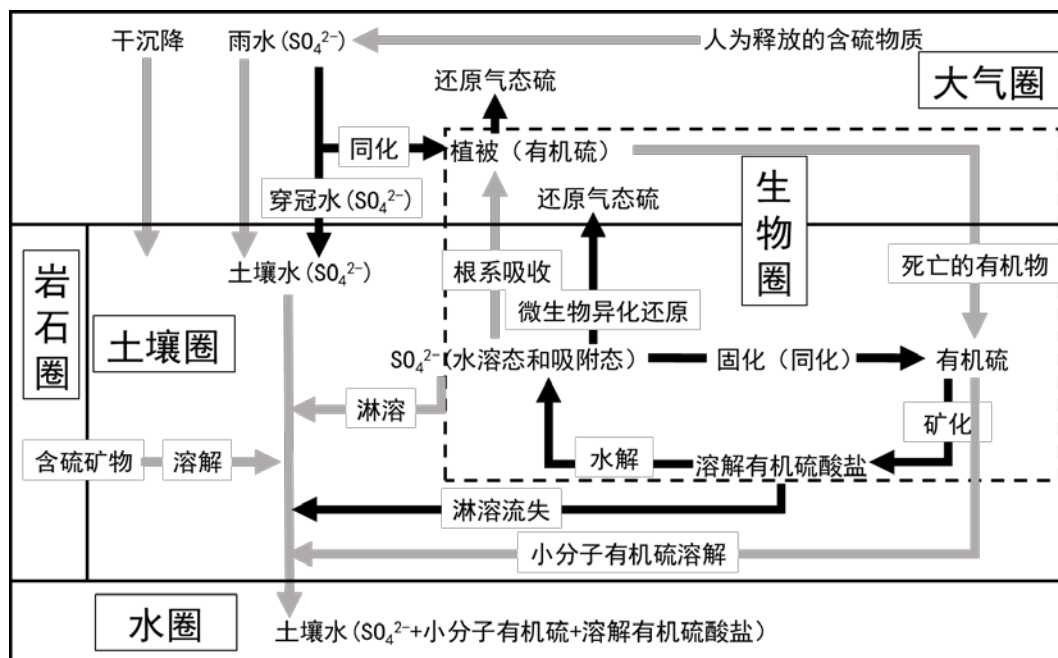


图 1.7 关键带中硫循环示意图（黑色箭头表示可能有硫同位素分馏的过程）(修改自张伟, 2009)

Figure 1.7 The sulfur cycle in the Critical Zone (Black arrows indicate the processes which may give rise to sulfur isotope fractionation)(modified from 张伟, 2009).

首先，硫同位素组成可以指示硫的来源。例如，Mizota and Sasaki, 1996 分析了日本近海地区土壤中硫的同位素组成，其值在 10.9-17.5‰之间，表明土壤硫主要来源为海洋飞沫，而离海岸 16 km 的土壤 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 1.7-8.9‰，证明存在人为来源的硫的贡献；他们还对比了土壤和硫肥中的硫同位素组成，并认为硫肥的广泛使用已经对日本和新西兰可耕土壤中的硫同位素组成产生了影响。Schoenau and Bettany, 1989 通过测定土壤硫酸根的硫同位素值发现，有机硫是发育不良土壤中硫的主要来源，而对于发育良好的土壤，大气硫则是其主要来源。Prietz et al., 2004 采集加拿大 Alberta 一个酸性气体处理厂附近的土壤样品，测定了土壤中硫的同位素组成认为森林土壤中的总硫大部分来自酸气处理厂，导致土壤酸化、可交换 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 亏损 50% 以及氮退化。很多研究还发现，通过地表水输出的硫明显超过了大气沉降输入的硫(Driscoll et al., 1998; Mitchell et al., 2001)。这部分额外的硫可以来自岩石矿物，或者来自土壤，稳定硫同位素组成可以用来区分这两种潜在的硫源。通过测定土壤有机硫和无机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值，可以指示过量的硫

究竟来自先前吸附的 SO_4^{2-} 的解吸还是来自以有机硫循环的硫(Novák et al., 2000)。郭庆军 et al., 2011 通过测定首钢工业区和城郊土壤中不同形态硫同位素组成差异, 认为煤渣和燃煤排放的烟尘颗粒物、雨水、石膏溶解等可能是工业区土壤中不同形态硫主要来源之一, 而自然剖面土壤中雨水沉降和生物成因硫可能是其硫的主要来源。

其次, 硫同位素组成也有助于认识复杂的硫循环过程。首先, 有机硫矿化过程也可产生明显的硫同位素分馏。随着矿化产生的贫 ^{34}S 的硫酸盐被淋溶迁移至下层或带出土壤, 淋滤剩下的有机硫组分明显富集 ^{34}S 。很多研究表明土壤总硫的同位素组成随剖面加深而增加是由有机硫的矿化造成的(Mayer et al., 1995a; Novák et al., 1996; Novak et al., 2003)。其次, SO_4^{2-} 在厌氧微生物(如硫酸盐还原菌)的作用下被异化还原为硫化物, 在这个过程中由于 $^{32}\text{S-O}$ 键比 $^{34}\text{S-O}$ 键更容易破裂, 导致 ^{34}S 在剩余 SO_4^{2-} 中富集, 而 ^{32}S 则在硫化物中富集。这种生物动力学效应导致硫循环过程中较大的同位素分馏(Krouse and Grinenko, 1991)。此外, 土壤中 SO_4^{2-} 的吸附/解吸和含硫矿物的风化作用几乎不会引起硫同位素的分馏(Van Stempvoort et al., 1990; Norman et al., 2002a)。植物对 SO_4^{2-} 的同化还原仅能导致轻微的同位素分馏(Krouse and Grinenko, 1991; Novák et al., 2001)。

另外, 硫同位素组成还可以指示硫在土壤中的迁移转化。由于硫酸盐异化还原和有机硫矿化均有明显的硫同位素分馏, 通过测定硫酸盐、硫酸盐异化还原产物以及有机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 可以很好的示踪土壤硫与深度相关的氧化/还原和同化/矿化过程。同时土壤硫同位素组成的深度变化也能示踪各形态硫在土壤中的迁移过程, 如 SO_4^{2-} 在剖面中的淋溶迁移。土壤缺氧环境中 SO_4^{2-} 异化还原将导致 $\delta^{34}\text{S}$ 值随着土壤深度不同而不同。Krouse and Grinenko, 1991 对泥炭的研究发现, 1.2 m 深处, 黄铁矿是硫的主要存在形态, $\delta^{34}\text{S}$ 值接近-24‰; 当向上接近表面有氧环境时, 单质硫成为主要的硫形态, $\delta^{34}\text{S}$ 值在-28‰~-30‰之间; 泥炭表层硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值接近-33‰, 硫同位素的这种分布特征是由一系列 SO_4^{2-} 异化还原的同位素分馏效应造成的。除 SO_4^{2-} 异化还原以外, 有机硫矿化也会影响硫的同位素组成(Khademi et al., 1997), 对德国(Mayer et al., 1995a; Mayer et al., 1995b; Alewell and Gehre, 1999)、捷克(Novák et al., 1996; Novák et al., 2000)、挪威(Torssander and Morth, 1998)、美国东北部(Fuller et al., 1986; Alewell et al., 1999)的研究表明, 山地土壤溶液中 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值一般低于穿冠水中 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 这说明有机硫矿化可能是土壤溶液中 SO_4^{2-} 的来源, 因为土壤微生物总是优先利用 ^{32}S 原子。一般情况下, 学者们都认为土壤溶液中较低的 $\delta^{34}\text{S}$ 值及有机/无机硫之间不同的硫同位素组成只能用硫在土壤中的同化/矿化过程来解释(Krouse and Grinenko, 1991; Novák et al., 2000;

Alewell and Novak, 2001)。

目前研究者多关注酸沉降对森林土壤硫循环以及土壤酸化的环境效应问题(Novák et al., 1996; Novák et al., 2000; Novak et al., 2003; Prietzel et al., 2004), 而对其他地表生态系统的研究较少。花岗岩类岩石是大陆上分布最广泛的岩石之一, 是构成大陆地壳的重要组成部分。我国的花岗岩类岩石出露面积达 $86 \times 10^4 \text{ km}^2$, 约占全国陆地面积的 9%(洪大卫 et al., 2007)。普遍认为花岗岩发育的土壤易发生缺硫现象(陶其骧 et al., 2001), 从而影响地表生态系统。但是, 目前对花岗岩发育的土壤中硫的生物地球化学迁移转化过程及其环境效应的研究是不足的。

1.4 研究目标和内容

本论文以相似地形地貌环境下的花岗岩风化剖面为研究对象, 选取八个位于不同气候带的风化剖面, 研究花岗岩风化和成土过程中的磷和硫的地球化学行为及其控制因素和机理。针对磷素的研究, 主要利用化学提取法和同步辐射 X 射线吸收光谱技术, 研究上述剖面中磷的形态及其生物可利用性, 揭示风化成土过程中磷形态转化过程, 并结合气候条件探讨气候对磷形态转化的影响机制。针对硫素, 通过测定风化剖面中硫的赋存形态及其同位素组成, 研究风化剖面中硫的生物地球化学循环过程, 并结合气候条件探讨气候因素影响下硫循环的演化及其控制机理。具体内容如下:

(1) 典型花岗岩风化剖面中磷的地球化学行为及其影响因素讨论

选择处于中温带气候区的花岗岩风化剖面作为典型剖面, 通过对剖面样品磷形态的分析, 结合剖面的物质的来源、理化性质、矿物学性质、常量元素等, 揭示风化成土过程中磷的迁移转化过程; 并结合土壤理化性质, 探讨不同物理化学条件对土壤磷的生物地球化学循环的控制过程和制约机理。

(2) 不同气候带花岗岩风化剖面中磷分布规律

选择处于中温带、暖温带、热带气候区的三个花岗岩风化剖面, 结合气候条件分析不同气候带风化过程中形态磷的分布特征及其差异, 讨论气候因素与它们之间的关系及其影响机制。

(3) 典型花岗岩风化剖面中硫循环及其影响因素讨论

选择硫污染较严重的东南沿海地区(江西)剖面序列进行硫形态及其同位素研究, 通过分析风化剖面总硫和各形态硫的含量及其同位素组成深度变化特征, 揭示风化壳中的硫的来源及迁移转化过程, 有助于加深对风化成土过程中硫循环的认识。

(4) 不同气候带花岗岩风化剖面总硫及其同位素分布规律讨论

选择处于中温带、亚热带、热带气候区的四个花岗岩风化剖面，通过分析风化剖面中的总硫含量及其同位素，结合气候条件分析不同气候带风化过程中硫含量及其同位素的分布特征，讨论气候因素与它们之间的关系及其影响机制。

第 2 章 研究区概况

2.1 研究区域地质与地理概况

本研究的研究对象为我国东部 4 个气候带中的 8 个花岗岩风化壳。其中包括处于中温带的内蒙古鄂伦春自治旗乌鲁布铁镇 (NMG) 和吉林敦化 (CBS); 处于暖温带的河北秦皇岛 (QHD); 处于亚热带的江西龙南 (JLN-S1、S2、S3、S4); 和处于热带的海南乐东 (HN) 等地的共计 8 个花岗岩风化壳剖面。

表 2.1 风化剖面地理景观特征

Table 2.1 Geographic landscape characteristics of weathering profiles

剖面代号	剖面地点	MAP* (mm)	MAT* (°C)	气候类型	地貌	坡度 (°)	植被类型
NMG	内蒙古鄂伦春自治旗乌鲁布铁镇	460-493	-2.7~0.8	中温带季风性	山地	~5	红松阔叶混交林
CBS	吉林敦化	550-630	2.6	中温带季风性	山地	~3	红松阔叶混交林
QHD	河北秦皇岛	698	11.2	暖温带季风性	沿海平原	~2	落叶阔叶林
JLN-S1、S2、S3、S4	江西龙南	1510	18.9	亚热带季风性	丘陵	3~25	常绿阔叶林
HN	海南乐东	1600	24	热带季风	丘陵	~3	山地雨林

*MAP: 年均降雨量; MAT: 年均气温。

*MAP: mean annual precipitation. MAT: mean annual temperature.

2.1.1 内蒙古鄂伦春地质与地理概况

内蒙古鄂伦春自治旗乌鲁布铁镇位于大兴安岭东坡。地处兴安地块的东南缘, 东临松嫩地块, 嫩江断裂的西缘, 属于大兴安岭成矿带北段。在古生代晚期和中生代岩浆侵入活动强烈, 并伴随着大量的火山喷发。特别是在华力西期, 由于西伯利亚古板块与中朝古板块之间的地壳运动形成的岩浆活动导致了大量的花岗岩类侵入地层, 形成大规模的华力西期花岗质岩浆侵位。

内蒙古剖面 (以下简称 NMG 剖面) 位于大兴安岭主脊断裂和鄂伦春-头道桥断裂东侧, 天山-内蒙-兴安地槽褶皱大区, 东乌珠穆沁旗华里西褶皱带, 伊尔斯-加格达奇复背斜中, 大兴安岭 NNE 隆起带的东侧。该地层主要由晚古生代中酸性花岗质岩体组成, 沿大兴安岭主脊分布, 是大兴安岭火山-侵入带的主要组成

部分(余宏全 et al., 2009)。采样点南部发育有一些小型的褶曲及断裂构造。采样点位于岩体东侧, 该岩体东侧与白垩系甘河组地层侵入接触。采样点基岩为华力西中晚期花岗岩。根据黑云母 K-Ar 法测得岩体年龄约为 300-328 Ma (中国地质科学院地质研究所中国地质图集)。

研究区整体属低山丘陵区。乌鲁布铁镇属于中温带半湿润季风气候。气候寒冷, 年均气温在-2.7~0.8℃之间, 冬季寒冷漫长, 夏季炎热短暂, 且寒暑变化悬殊, 冬季最低气温达-35℃, 夏季最高达 35℃。结冰期一般由 10 月至翌年 4 月末, 长达 6 个月, 解冻期为 5 月至 9 月, 无霜期平均 95 天。年降水量 460-493 mm。

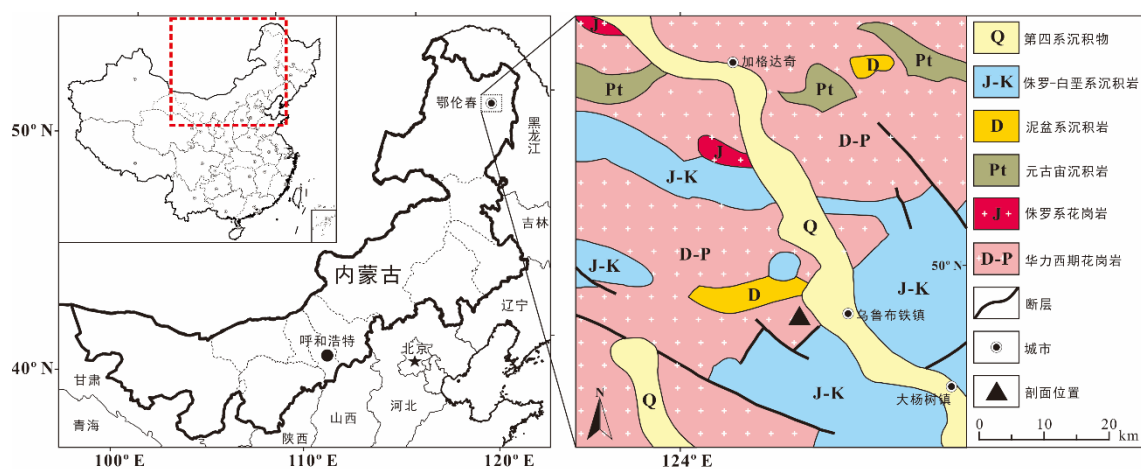


图 2.1 内蒙古鄂伦春采样点地质简图

Figure 2.1 Schematic geologic map of the NMG profile, Inner Mongolia, China. Inset shows the location of the profile in China.

2.1.2 吉林敦化地质与地理概况

吉林敦化位于长白山北坡, 地处天山-兴蒙造山系东段、佳木斯-兴凯地块西部、敦化-密山断裂与西拉木伦-长春缝合线交汇地带。区内构造运动剧烈, 大量的新生代玄武岩喷发。45 Ma 出现小规模拉斑玄武岩喷溢; 11-7 Ma 出现大量的碱性玄武岩喷溢。区内出露大面积新生代玄武岩与中生代花岗岩, 以及少量的中生代地层。长白山剖面 (以下简称 CBS 剖面) 位于敦化东南部的花岗岩岩体上, 该岩体形成时间为 200-130 Ma(李春锋 et al., 2006)。

研究区内山峰海拔主要为 600~700 m, 为低中山-中山区。区内植被覆盖率 90% 以上, 为红松阔叶混交林。研究区属于中温带湿润季风气候, 冬季漫长寒冷, 夏季短而炎热, 1 月份最低气温达-30.4℃, 7 月最高气温达 34.3℃, 年均气温

2.6°C。年降水量 550-630 mm，雨量多集中在 6-9 月。11 月到次年 4 月为冷冻期，冻土深 0.5-1.5 m，11 月到次年 4 月为积雪期，积雪约厚 0.3-1.2 m。

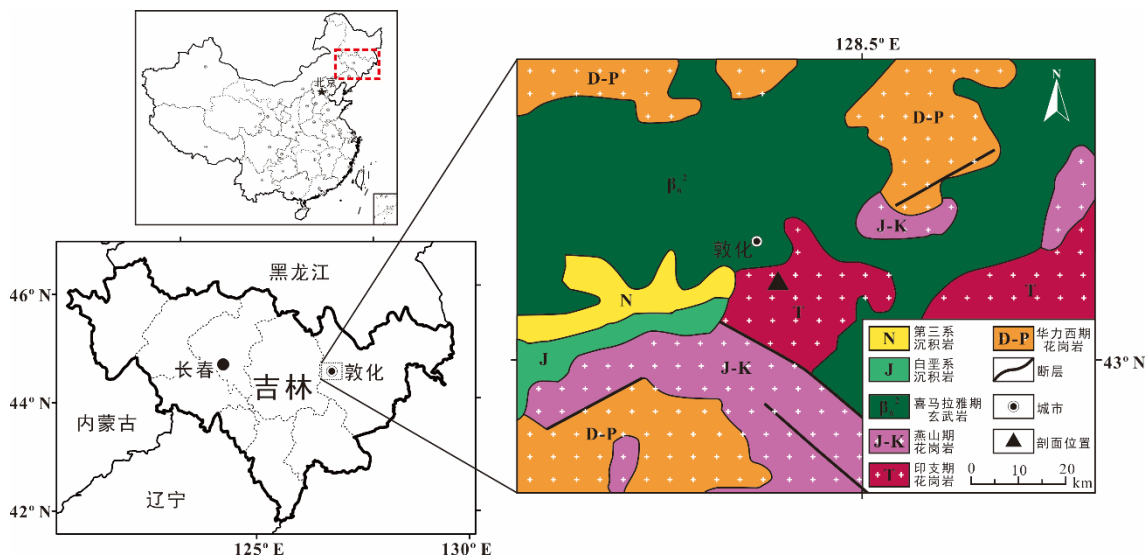


图 2.2 吉林敦化采样点地质简图

Figure 2.2 Schematic geologic map of the CBS profile, Jilin, China. Inset shows the location of the profile in China.

2.1.3 秦皇岛地质与地理概况

秦皇岛地区位于河北省东北部，东接辽宁，北邻承德，西倚唐山，南连渤海，海岸线长 113 千米，水域面积 1 万多平方公里。总的地势北高南低，北部为燕山山脉东段，南部为华北平原北端的滨海冲积平原。秦皇岛地区地质构造复杂，断裂发育，主要包括纬向构造、新华夏构造、华夏构造三大构造体系。

秦皇岛剖面（以下简称 QHD 剖面）位于秦皇岛市北戴河燕山大学北侧公路旁小山坡处，剖面近南北走向（图 2.3）。基岩为新太古代微斜长石花岗岩，主要矿物为微斜长石（34%~61%）、钠长石（25%~32%）、石英（26%~31%）、斜长石（5%~7%）、黑云母（1%~8%），副矿物为白云母、绿帘石等(熊志方 and 龚一鸣, 2006)。根据 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 测年法得出的基岩年龄约为 2500 Ma。

研究区周围地貌类型为沿海平原，海拔 25 m。研究区处于中纬度地带，属于暖温带半湿润季风气候。主要特征是四季分明，光照充足，水热资源丰富。年均气温 11.2°C。年降水量为 400-1000 mm，年均降雨量为 698 mm，多集中于 7-8 月份，可达年降水量的 70%，山洪也多集中在这个季节。主要风向受季风影响，夏季多西南风，冬春季多东北风。除季风外，还有台风影响。由于本区风向常是西南，强风向是东北，故海岸侵蚀、堆积和滨岸沙丘堆积方向均与风向一致。

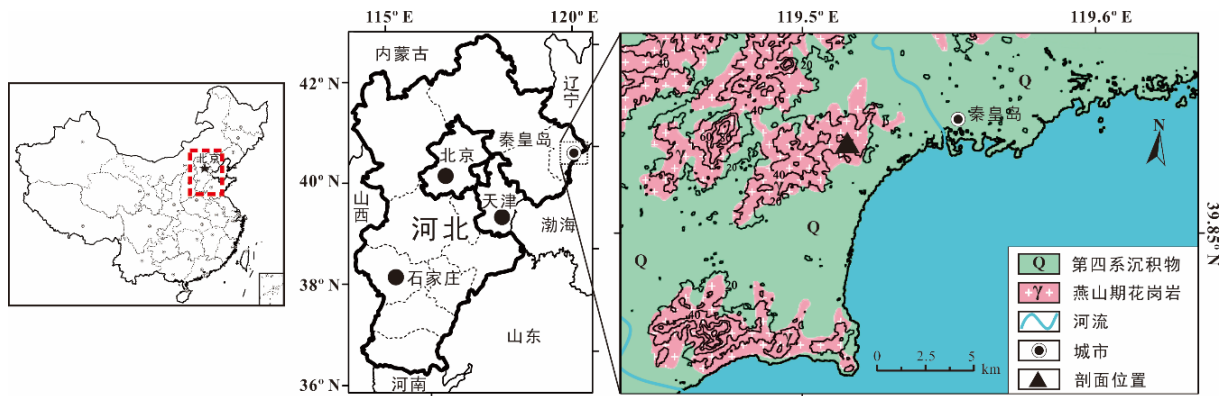


图 2.3 秦皇岛采样点地质简图

Figure 2.3 Schematic geologic map of the QHD profile, Hebei, China. Inset shows the location of the profile in China.

2.1.4 江西龙南地质与地理概况

龙南县位于江西赣州地区的最南端，地处南岭东西复杂构造带的东段北侧，武夷山北北东向复式隆起带西侧。东邻武夷山（福建），南接九连山（广东），西靠诸广山、万洋山（湖南），北与井冈山、抚州两地区相依。在漫长的地质历史发展过程中，区内构造运动剧烈，岩浆活动频繁。除志留系外，各时代地层均有分布，因加里东运动的影响，本区下古生代地层产生区域变质作用。但在不同地段，构造运动的强度，岩浆岩分布特点，以及地层组合形式均有所不同。

江西剖面（以下简称 JLN 剖面）位于龙南县北部陂头岩体，该岩体受南岭 EW 向构造带控制，是南岭花岗岩带北带东段的组成部分。岩体呈岩基产出，出露面积 400 km² 以上（图 2.4）。岩体主要岩性为钾长花岗岩。矿物组成为石英（20-39%），钾长石（58-66%），斜长石（12-22%），黑云母（1-3%）及少量锆石、磁铁矿。黑云母和角闪石的结晶明显晚于长石和石英，呈填隙物充填于它们的颗粒之间。中粒似斑状结构，块状构造。采样点位于岩体南侧，南侧多与泥盆-三叠系地层侵入接触。围岩主要为碎屑岩类及碳酸盐岩。该岩体全岩-矿物 Rb-Sr 等时线年龄为 178.2±0.84 Ma，为燕山早期 A 型花岗岩(范春方 and 陈培荣, 2000)。

研究区整体地貌以低山、丘陵为主，这两种地貌基本上沿北东-南西方向相间分布。研究区平均海拔 300-400 m，地势较为平缓。龙南县县境处于中纬度偏南区，属典型的亚热带湿润季风气候。年平均气温 18.9℃，一月平均气温 8.3℃，七月平均气温 27.4℃。年均降水量 1510 mm 左右，降水季节分配不均，全年降水 50% 以上集中在 4-7 月。无霜期 280 天。气候温暖湿润，植被发育良好。温湿

的气候条件和低缓的丘陵地貌有利于化学风化作用长期持续稳定地进行，导致该地区各类风化壳广泛分布。该地区山地、丘陵土壤以红黄壤和红壤为主，河谷盆地多冲积土。

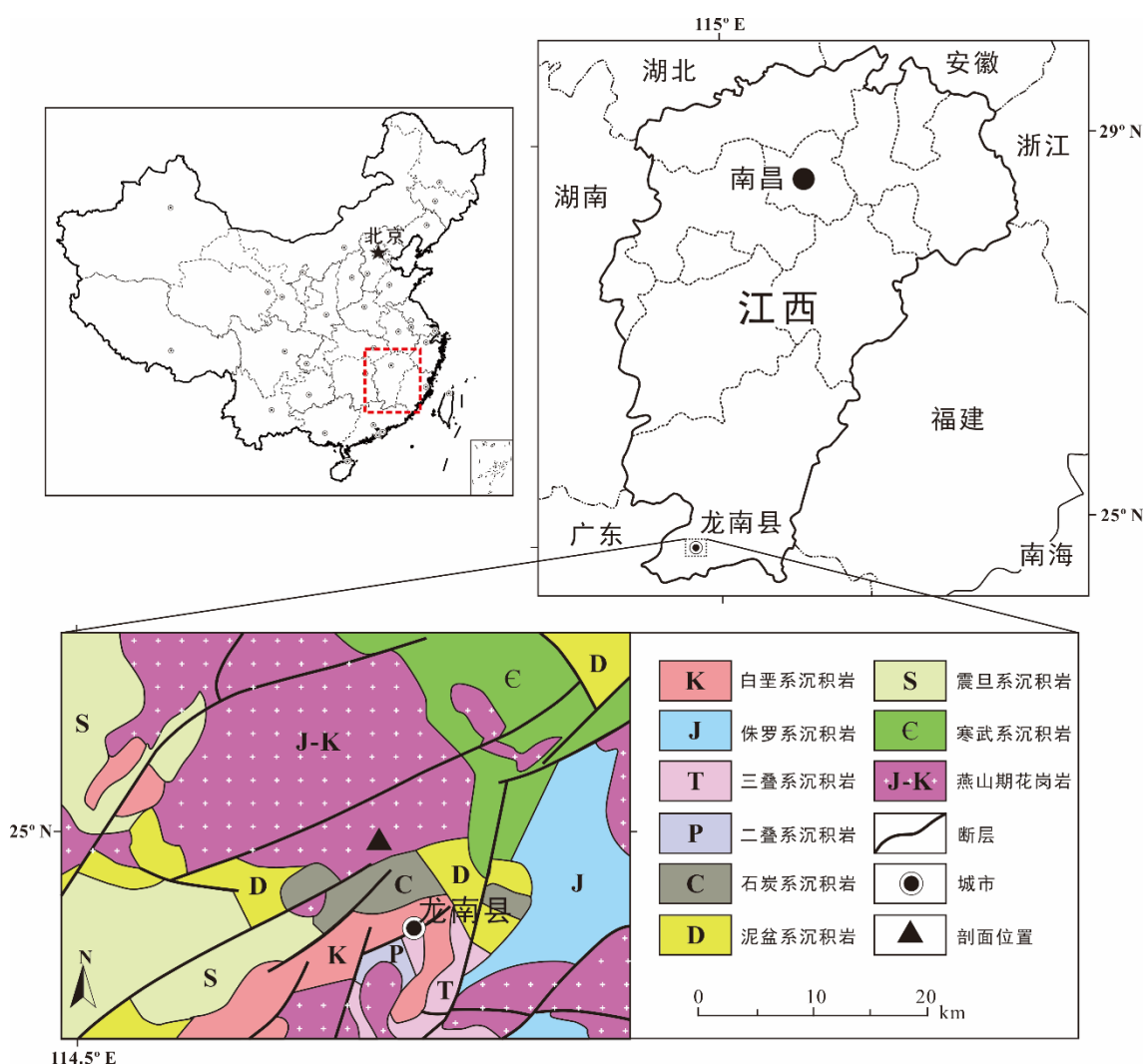


图 2.4 江西龙南采样点地质简图

Figure 2.4 Schematic geologic map of the JLN-S1, S2, S3 and S4 profiles, Jiangxi, China.

Inset shows the location of the profile in China.

我们在江西龙南县采集了发育于低缓山坡上的一个花岗岩岩风化剖面 and 土壤序列作为研究对象 (图 2.5)。从山脚到山顶的相对高差只有三十余米。山脚为一个高十米，垂直分带性良好的花岗岩风化剖面 JLN-S1，以及沿坡向山脊顶部方向的三个土壤剖面 JLN-S2, JLN-S3, JLN-S4 组成的花岗岩风化和成土剖面序列。

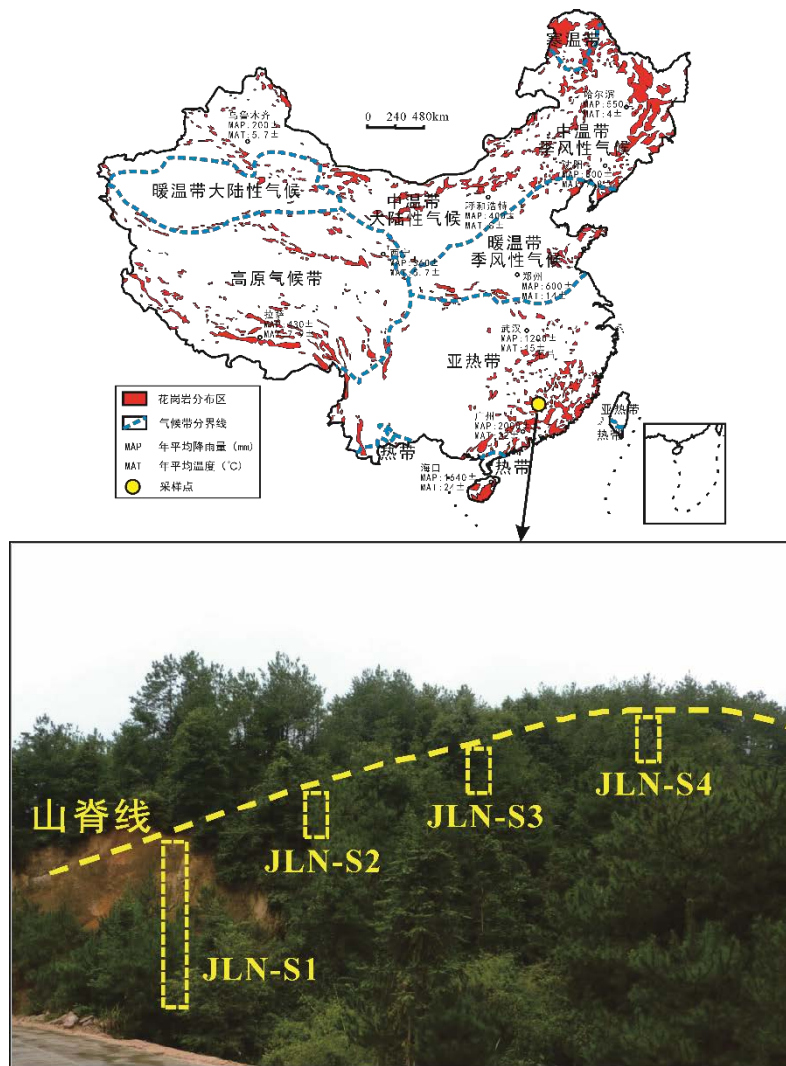


图 2.5 江西省龙南县花岗岩剖面序列采集点示意图

Figure 2.5 The site location map of a series of weathering profiles distributed along a sloping ridgeline located in Longnan, Jiangxi, China.

2.1.5 海南乐东地质与地理概况

海南岛位于太平洋板块、印度-澳大利亚板块和欧亚板块三叉结合的位置，受太平洋构造域和特提斯构造域两大地球动力学系统控制。海南岛岩浆活动强烈，岩浆岩分布广泛，具有多期次活动特征。侵入岩占全岛面积的 51%，喷出岩占全岛面积的 13%；侵入岩以中-酸性岩为主，其中以海西-印支期花岗岩类分布最为广泛，占全岛面积的 40%；其次为燕山晚期的花岗岩类，岩性主要为花岗闪长岩和黑云母二长花岗岩，喷出岩以新生代玄武岩为主，主要分布在王五-文教断裂以北。

海南剖面（以下简称 HN 剖面）位于海南乐东地区南部志仲岩体西侧（图

2.6)。该岩体形成于早二叠世晚期，呈北东东向展布，侵入下志留统空列村组，北侧和南侧分别被印支晚期及燕山晚期花岗岩侵入。岩体 U-Pb 年龄为 272 Ma。采样点基岩岩性为黑云母二长花岗岩，中细粒似斑状花岗结构，斑晶为钾长石，其主要矿物组成包括有石英 (~28%)、钾长石 (~35%)、斜长石 (~28%)、黑云母 (~7%)、角闪石 (~2%)，副矿物为榍石、锆石、磷灰石(云平 et al., 2005; 温淑女 et al., 2013)。

乐东黎族自治县位于海南省西南部，东和东北与五指山市、白沙县接壤，东南与三亚市交界，北与东方市、昌江县毗邻，西南临南海。区内气候条件好，属热带季风气候，土地资源丰富。年平均温度 24°C，年降水量 1600 mm，光照充足，热量丰富，雨量充沛，轻风无霜，农作物一年可三熟。全县土地面积大、土质肥沃，耕地面积 45.5 万亩，可开发利用土地面积 90 多万亩。

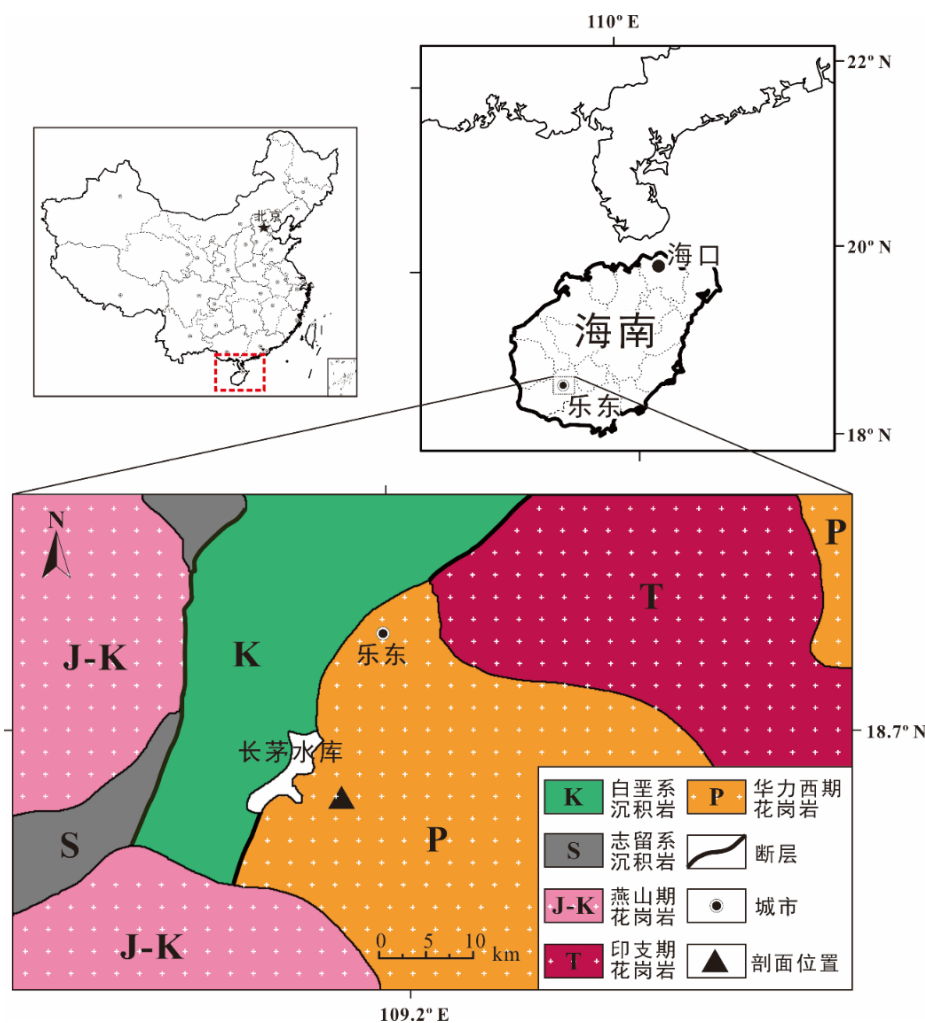


图 2.6 海南乐东采样点地质简图

Figure 2.6 Schematic geologic map of the HN profile, Hainan, China. Inset shows the location of the profile in China.

2.2 土壤发生学特性分析

在土壤形成以后，各土层在组成和性质上是不同的，所以，反映在剖面特征上，各层也是有差别的。土壤重要的特征有：土壤颜色、结构和质地等。研究剖面的土层组成、形态特征以及土壤基本理化性质见表 2.2。除 HN 剖面外，其余研究剖面的发生学层次均为 A-B-C 结构，发生层次清晰。

土壤颜色与土壤中的腐殖质含量、水分含量、暗色矿物（如氧化铁、氧化锰、黑云母等）含量、浅色矿物含量（如二氧化硅、氧化铝、碳酸钙等）含量密切相关。因此，土壤颜色可以反映土壤内在物质组成和性质的变化，它是划分土壤层次、研究土壤性质的重要依据。本文土壤颜色以 Munsell 比色卡比色，使用色调、明度（亮度）、彩度（饱和度）三个属性来表示土壤颜色。5 个剖面的表层土壤（A 层和部分 B 层）较于深层土壤较深，主要以黑棕色、暗灰棕色和暗红棕色为主，明度色度普遍较小，集中在 1-4 之间，颜色较暗。深层土壤（部分 B 层和 C 层）土壤湿态颜色色调主要是 7.5YR 的黄橙色，明度在 4-5 之间，个别剖面的 C 层色调为 10YR，土壤呈黄棕色。虽然不同气候带发育得到的土壤剖面颜色相差较大，但绝大多数的土壤剖面随深度的增加其颜色逐渐变浅、变亮，即表层颜色较深，深层颜色较浅。考虑到土壤表层有机质含量较高，可能是导致表层土壤颜色较深的原因之一。

土壤结构是土壤固相颗粒排列方式、孔隙性和稳定性的综合表现。5 个研究剖面多数土层呈团粒状结构，即土壤团聚体呈不规则球形，直径在 0.5-5 mm 之间，实际上它是一种微团聚体，有一定调节土壤水、肥、气、热的能力，多形成于腐殖质含量较高的土壤上。5 个剖面表层土壤都发育良好，土壤层（土壤层为 A 层与 B 层厚度之和，下同）厚度 ≥ 45 cm。剖面从北到南土壤层厚度加深，NMG、CBS、QHD、JLN、HN 剖面土壤层厚度分别为 45cm、100 cm、110 cm、190 cm，这是由于从北到南，气温和降水增加，剖面发育增强的缘故。

土壤质地是不同大小的土壤颗粒的组成，它是重要的土壤物理性状之一，直接关系到土壤保肥、供肥性能，并与土壤通气、持水、水分渗入和热量状况等均有紧密的联系。本文参考美国农业部制的土壤质地系统来命名。5 个研究剖面土壤质地多数为壤土，壤土粗细搭配适中，既有较好的保水保肥性能，又有量好的通透性，抗逆性强。

5 个研究剖面的部分理化性质，主要有以下特点：（1）土壤 pH 在 3.3-6.8 之

间，总体呈弱酸性；（2）土壤表层疏松，下覆土壤容重普遍高于表层土壤容重。

关于土壤理化性质的具体分析见 5.4.1 和 7.3 节。

表 2.2 土壤剖面主要形态特征

Table 2.2 Main morphological characteristics of soil profiles

剖面号	发生层	深度 (cm)	颜色（润态）	质地	结构	容重 (g/cm ³)	pH
NMG	A	0-10	Black (10YR 2/1)	砂质壤土	团粒	1.0	5.2-6.2
	Bw1	10-25	Brown (7.5YR 3/4)	砂质壤土	团粒	1.1	4.8
	Bw2	25-35	Strong brown (7.5YR 4/4)	砂质壤土	团粒	1.2	4.8-5.9
	BC	35-45	Strong brown (7.5YR 4/4)	壤质砂土	团块	1.5	6.2
	C1	45-150	Strong brown (7.5YR 4/4)	壤质砂土	团块	1.6	6.2-6.9
	C2	150-300+	Strong brown (7.5YR 4/4)	砂土	无结构	-	6.2-6.9
CBS	A	0-20	Very dark brown (10YR 2/2)	壤土	团粒	0.89	5.3-5.5
	Bw1	20-30	Very dark grayish brown (10YR 3/2)	壤土	团粒	1.28	5.0
	Bw2	30-60	Strong brown (7.5YR 4/6)	砂质壤土	团粒	-	5.1
	BC	60-100	Strong brown (7.5YR 5/6)	壤质砂土	团块	-	5.2-5.6
	C	100-250	Light yellowish brown (10YR 6/4)	壤质砂土	无结构	-	5.5-6.2
QHD	A	0-10	Dark reddish brown (5YR 3/2)	壤土	团粒	1.34	6.09
	Bw1	10-30	Very dark grayish brown (5YR 3/4)	粉质壤土	团粒	1.26	5.5-5.0
	Bw2	30-60	Strong brown (7.5YR 4/6)	粉质壤土	团粒	1.12	6.3-6.7
	Bw3	60-110	Strong brown (7.5YR 5/6)	粉质壤土	团粒	1.37	6.6-6.8
	C1	110-190	Strong brown (7.5YR 4/6)	砂质壤土	团粒	-	6.3-6.7
	C2	190-360+	Strong brown (7.5YR 5/6)	壤质砂土	无结构	-	6.3

续表

剖面号	发生层	深度 (cm)	颜色 (润态)	质地	结构	容重 (g/cm ³)	pH
JLN-S1	A	0-20	Very dark brown (10YR 2/2)	壤土	团粒	0.9	4.65
	BA	20-30	Brown (7.5YR 4/4)	壤土	团粒	1.25	4.75
	Bt1	30-70	Yellowish red (5YR 4/6)	粘质壤土	团粒	1.34	4.9-5.1
	Bt2	70-100	Yellowish red (5YR 5/8)	壤土	团粒	1.44	5.2-5.3
	Bt3	100-170	Strong brown (7.5YR 5/8)	壤土	团粒	1.36	5.3-5.5
	BC	170-190	Strong brown (7.5YR 5/8)	壤土	团粒	1.42	5.5-5.6
	C1	190-360	Strong brown (7.5YR 5/6)	砂质壤土	团块	-	5.7-6.2
	C2	360- 1000+	Dark yellowish brown (10YR 4/4)	砂土	无结构	-	5.9-6.7
JLN-S2	A	0-5	Dark brown (7.5YR 3/2)	-	-	0.75	4.84
	BA	5-15	Dark brown (7.5YR 3/4)	-	-	1.29	4.7
	Bt1	15-60	Strong brown (7.5YR 4/6)	-	-	1.35	4.9-5.3
	Bt2	60-120	Strong brown (7.5YR 5/8)	-	-	1.33	5.3-5.5
JLN-S3	A	0-5	Dark brown (7.5YR 3/3)	-	-	0.95	4.76
	Bt1	5-40	Strong brown (7.5YR 4/6)	-	-	1.2	4.9-5.6
	Bt2	40-120	Strong brown (7.5YR 4/6)	-	-	-	5.5-5.8
JLN-S4	A	0-5	Dark reddish brown (5YR 3/4)	-	-	1.15	4.54
	Bt1	5-30	Yellowish red (5YR 4/6)	-	-	1.25	4.6-4.8
	Bt2	30-120	Yellowish red (5YR 5/8)	-	-	1.3	5.0-5.2
HN	A	0-10	Strong brown (7.5YR 4/6)	-	-	1.36	5.76
	Bt1	10-85	Yellowish red (5YR 4/6)	-	-	1.32	3.4-4.0
	Bt2	85-270	Yellowish red (5YR 4/6)	-	-	1.6	4.7-5.7
	BC	270-700	Strong brown (5YR 6/8)	-	-	1.4	5.2-5.6

-: 未测。

-: no measure.

第3章 材料与方法

3.1 样品采集

我们东部自北向南可分为五个气候带，分别为寒温带、中温带、暖温带、亚热带和热带。以此气候分带为基础，根据我们东部地区花岗岩的区域分布特征，本研究分别采集了处于中温带气候区的 NMG 剖面 and CBS 剖面，处于暖温带气候区的 QHD 剖面，处于亚热带气候区的 JLN 剖面（JLN-S1、S2、S3、S4），以及处于热带气候区的 HN 剖面的共计 8 个花岗岩风化剖面。共计 200 余个样品，基岩样品 7 个。采样点位置分布如图 3.1。

所有风化剖面的采集均为自上而下连续采集，以不同风化带为基础，选择适当的采样间隔（上部 10 m，中部 20 cm，下部 50 cm）进行采样。采集的样品均用布制样品袋封存运回。

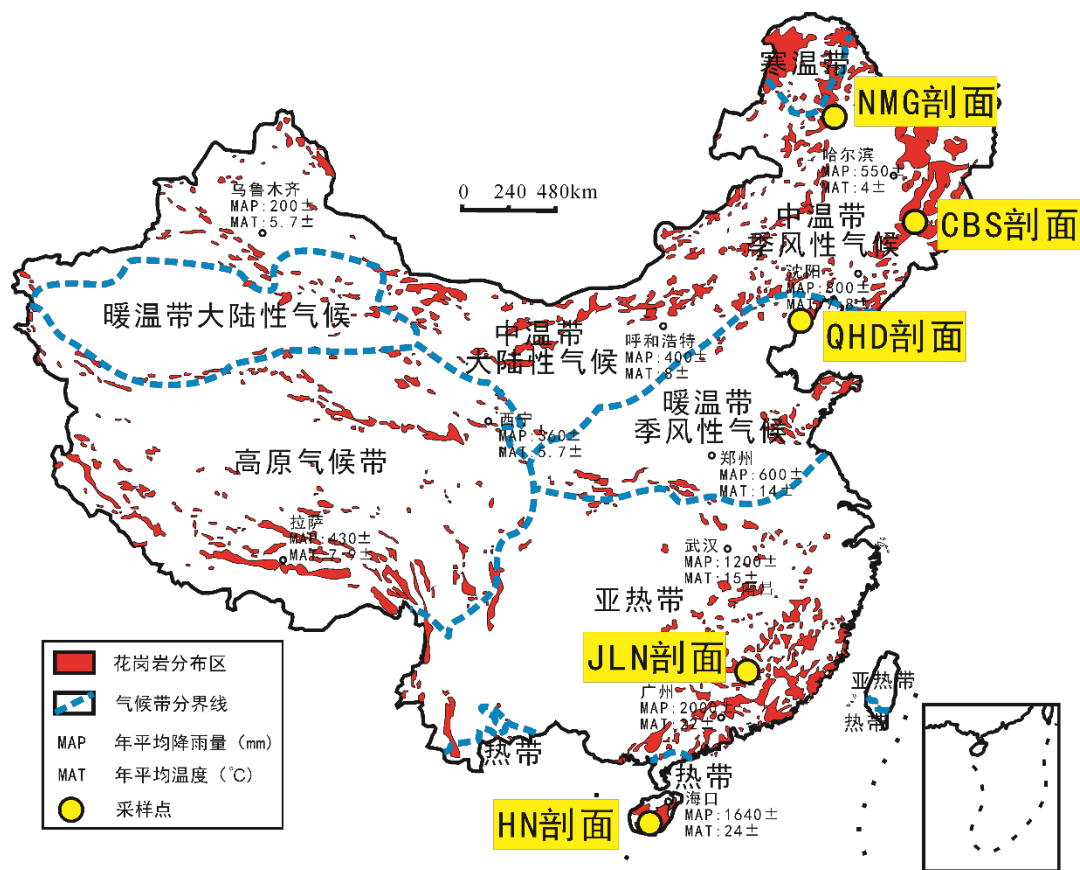


图 3.1 中国花岗岩与气候带分布示意图及采样点位置图

Figure 3.1 Schematic diagram of the distribution of granite and climatic zones in China and location of sampling sites

3.2 样品处理与测试方法

土壤层样品经自然风干清除大石砾和肉眼可见的凋落物后，粗磨过 10 目（2mm）筛，用四分法缩分，一份取适量用于土壤 pH 值的测定，其余三份混合后继续缩分，将缩分得到的样品用玛瑙研钵充分磨制，过 100 目筛，缩分出的土样待用，剩余样品继续磨制，过 200 目筛，缩分出 30g 待用，其余样品装袋，干燥保存备用。C 层样品不过 10 目筛，取原样分别研磨至 100 目和 200 目待用。基岩样品用地质锤敲碎，取内部新鲜部分磨制至 200 目待用。

3.2.1 基本物理化学性质

土壤 pH 值采用无 CO₂ 去离子水浸提，水土比为 2.5:1 电极法测定；容重采用环刀法测定(刘光崧, 1996)。土壤粒度分析采用 Mastersizer 2000 (Malvern, UK) 激光粒度仪进行测定。该仪器的测试粒度范围为 0.02-2000 μm，多次重复测量误差 < 3%。

有机碳含量测定：称取 1.00 g 过 100 目筛的土样于 50 mL 离心管中，加入 0.5 mol/L 盐酸溶液 20 mL，浸泡 24 h，其间每 8 h 摇动一次，以去除土壤中的碳酸盐，然后用去离子水洗涤至中性并 60°C 烘干，研磨后用元素分析仪 (Vario Macro Cube, ELEMENTAR) 测定土样有机碳含量。

3.2.2 常量元素分析

采用 X 射线荧光光谱仪 (X-ray Fluorescence, XRF) 测定样品的常量元素，包括 SiO₂、Al₂O₃、FeO_T、P₂O₅、TiO₂、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、MnO 和烧失量等十一个指标。标样为中国国家一级岩石标准 GBW07101-07114, GBW07295-07429。

由于磷元素含量低，多数样品的磷含量低于 XRF 检测限。所以磷含量采用偏硼酸锂熔融后用电感耦合等离子体发射光谱仪 (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES) 测定其浓度。

3.2.3 不同形态铁/铝氧化物的测定

土样先用草酸铵法(Schwertmann, 1964)提取无定形铁/铝氧化物 (Fe_o、Al_o)，随后用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠法(Holmgren, 1967)提取晶质铁/铝氧化物 (Fe_d、Al_d)。具体步骤如下：0.5 g 土样 (<100 目) 置于含 30 mL 0.175 M 草酸铵溶液

的离心管中，避光振荡 2 h 后以 $5000 \times g$ 离心 30 min，分离上清液用于测定 P_o 、 Fe_o 和 Al_o 。土样残渣中继续加入 0.5g 连二亚硫酸钠、6.5 g 柠檬酸钠和 30 mL 去离子水，振荡过夜（16 h）后离心，分离上清液用于测定 P_d 、 Fe_d 和 Al_d 。两步提取液中 P、Al 和 Fe 的测定均采用 ICP-OES。无定形与晶质铁/铝氧化物含量之和即为游离态铁/铝氧化物。

3.2.4 全样和可交换态阳离子的锶同位素组成分析

土壤（岩石）样品消解：称取适量的过 200 目筛的样品（一般为 50 mg）置于聚四氟乙烯消解罐中，用二次纯化的硝酸和氢氟酸混合酸液密闭消解后，赶酸，用 2% HNO_3 定容至 15 mL。其中 7.5 mL 用于主微量元素的测定，剩余 7.5 mL 用于锶同位素的分析。

可交换态锶的提取：取 3.00 g 过 10 目筛的土壤样品与 30 mL 1mol/L 中性乙酸铵溶液混合，振荡过夜后离心，上清液用 $0.45 \mu m$ 的醋酸纤维膜过滤。将滤液蒸干，用 2% HNO_3 定容至 20 mL。其中 5 mL 用 ICP-OES 测定可交换态阳离子浓度（包括锶），剩余 15 mL 用于锶同位素的分析。

锶（Sr）同位素组成分析的样品预处理需在 2000 级超净实验室中进行，以上两种清液在聚四氟乙烯烧杯中蒸干，经再生好的阳离子交换树脂（AG-500W-X8）柱分析纯化后，用多接收电感耦合等离子体质谱（Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, MC-ICP-MS）测试 Sr 同位素（ $^{87}Sr/^{86}Sr$ ），采用 NBS987 锶标准检测仪器漂移，样品测试期间，NBS987 的平均 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值为 0.710235 ± 0.000014 （ $\pm 2r$, $n = 26$ ）。

3.2.5 磷形态分析

3.2.5.1 Hedley 磷分级方法

土壤磷组分采用修正的 Hedley 连续提取法(Tiessen and Moir, 1993)的基础上，参考 He et al., 2006 的研究方法，增加了盐酸态有机磷的分级测定。土壤磷组分分析流程如图 3.2 所示。该分级方法操作较为简易，但耗时较长。具体操作步骤如下：第一天，称取 0.5 g 土（ < 100 目）于 50 mL 离心管中，加入 30 mL 去离子水和 2 片 HCO_3^- 饱和的阴离子交换树脂膜（9 mm \times 62 mm），在室温下振荡过夜（16 h）；第二天，取出树脂膜后，将离心管在 $0^\circ C$ 下离心 30 min（ $5000 \times g$ ）后过滤，再加入 30 mL 0.5 M $NaHCO_3$ 溶液后振荡过夜（16 h）；第三天，离心过

滤，再加入 30 mL 0.1 M NaOH 溶液后振荡过夜（16 h）；第四天，离心过滤，再加入 30 mL 1 M HCl 溶液后振荡过夜（16 h）。第五天，离心过滤，再加入 10 mL 浓盐酸，置于 80°C 水浴中，10 min 后再加入 5 mL 浓盐酸，放置 1 h，期间每 15 min 涡旋一次，冷却后离心过滤，残留的土样用超纯水清洗两次，合并上清液。

传统的 Tiessen 法不测定 DHCl 提取液中的有机磷，但本论文中增加了 DHCl-P_o 的测定，并在 DHCl 提取液中的检测出有机磷。树脂膜上的无机磷用 0.5 M HCl 交换振荡提取测定。上述滤液采用钼锑抗比色法测定溶液中的磷即为无机磷，然后再将 NaHCO₃ 和 NaOH 剩余的过滤液经过硫酸铵-硫酸消化后再用钼锑抗比色法测定溶液中的磷即为总磷。对 DHCl 和 CHCl 提取液用 ICP-OES 测定溶液中的总磷含量。各形态的总磷和无机磷含量的差值为对应形态的有机磷的浓度，分别为：NaHCO₃-P_o，NaOH-P_o，DHCl-P_o 和 CHCl-P_o。残渣经偏硼酸锂熔融后 (Robertson et al., 1999)溶于 5%王水中，通过 ICP-OES 测定总磷含量。各步提取磷形态分别为树脂提取态磷 (Resin-P)、碳酸氢钠提取态磷 (NaHCO₃-P)、氢氧化钠提取态磷 (NaOH-P)、稀盐酸提取态磷 (DHCl-P)、浓盐酸提取态磷 (CHCl-P)、残渣态 P。

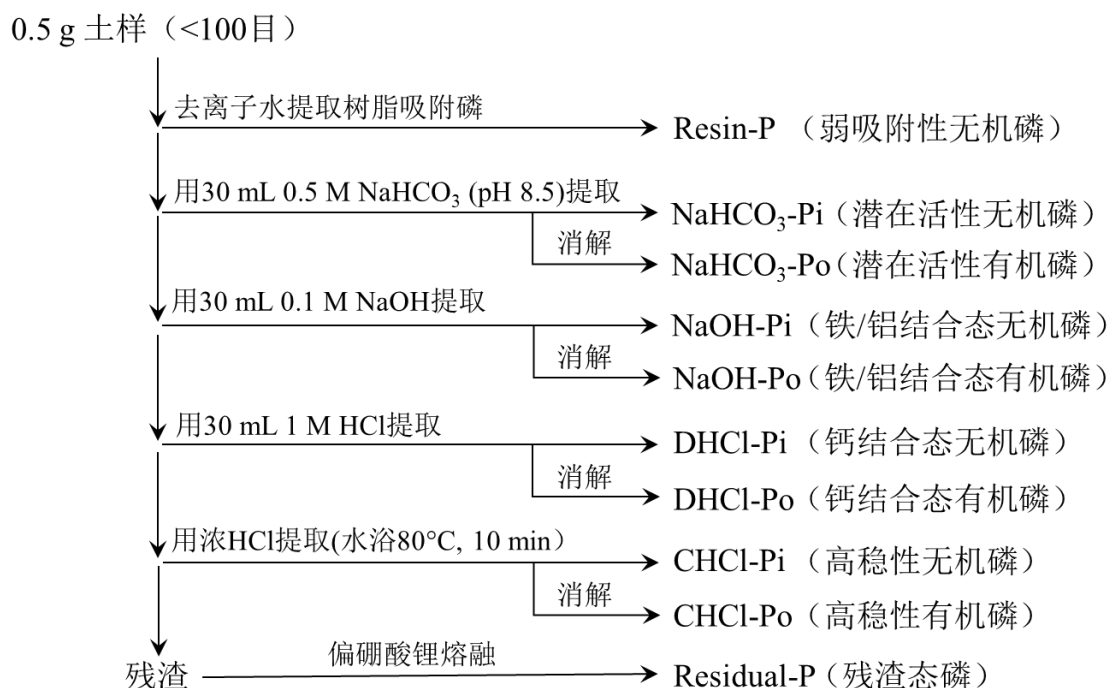


图 3.2 土壤形态磷连续提取法(修改自 Tiessen and Moir, 1993)

Figure 3.2 Flow chart of the sequential extractions (modified from Tiessen and Moir, 1993)

3.2.5.2 磷的 K 边 X 射线吸收谱 (XANES) 分析

本论文中所有样品的 X 射线吸收谱都是在加拿大光源 (Canadian Light Source, CLS) SXRMB (Soft X-ray Microcharacterization Beamline 06B1-1) 站线测试获得。CLS 的储存环中电子能为 2.9 GeV, 最大束流强度为 250 mA。选取如下含磷标准样品: 弱结晶磷灰石、水铁矿吸附态磷、磷酸铁 (FePO_4)、高岭石吸附态磷、植酸。磷标准样品谱以电子产额模式采集。土壤样品以部分荧光模式 (四元素荧光探测器) 采集磷的 K 边 XANES 谱。所有样品和标样谱多次扫描取平均。XANES 谱以 Athena 去背景, 归一, 以标样谱对边前 10 eV 至边后 30 eV 的样品谱进行线性拟合。用 Origin 软件绘制堆叠的磷 K 边 XANES 图谱。

3.2.6 硫形态及同位素组成的分析

硫形态分析流程如图 3.3 所示。

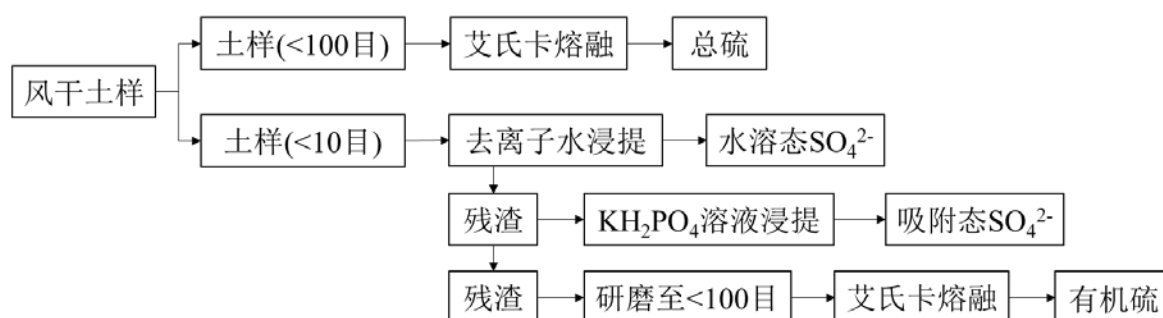


图 3.3 土壤硫形态分析流程

Figure 3.3 Flow chart of the sulfur analysis

3.2.6.1 剖面总硫含量及其同位素组成的测定

剖面总硫用艾氏卡试剂提取 (Alewell and Novak, 2001; Backlund et al., 2005), 具体步骤如下: 30mL 坩埚, 预先用去离子水冲洗烘干, 底部覆盖 0.5g 艾氏卡试剂 (Sigma-Aldrich), 然后取 2-10 g 土样 (<100 目), 按样品量: 艾氏卡试剂量 = 1:2.5 (重量比) 称取艾氏卡试剂, 混合均匀, 加入坩埚中, 在最上面覆盖 1 g 左右的艾氏卡试剂, 放入马弗炉, 使其在 1-2 h 之内升温到 850°C, 在 850°C 烘烤 2h, 取出冷却。用玻璃棒将坩埚内的灼烧物捣碎, 转入 50 mL 离心管中。用 30 mL 去离子水浸提, 置于涡旋仪上涡旋 2 min 直至无小团粒为止, 然后超声 10 min, 离心, 上清液用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤, 残渣继续加水、涡旋、超声、离心、上清液过滤, 如此重复 6 次, 将滤液收集于 300 mL 烧杯中, 洗液总体积约为 250-300 mL。此时样品中的硫全部转化为硫酸盐态硫。从洗液中取出 10 mL 置于 15 mL 离心管中, 用离子色谱 (DIONEX ICS-90) 测定 SO_4^{2-} 含量。在剩余

滤液中加入 5-10mL 浓盐酸, pH 调至 2, 加热烧杯, 在微沸状态下缓慢滴加 10 mL 的 10% BaCl₂ 溶液, 则样品中的硫全部沉淀形成 BaSO₄。在近沸状态下保持约 2h, 使溶液体积约为 200 mL 左右。将溶液冷却, 室温下静置陈化 24 h。将溶液用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤, 用少许热蒸馏水反复洗涤沉淀, 洗涤到无氯离子, 用 AgNO₃ 溶液检验无白色沉淀生成为止。将沉淀小心包好, 放入 30 mL 瓷坩埚中, 先放入马弗炉在 350-450°C 下进行烘干和炭化; 将马弗炉温度调至 800-850°C 灼烧 3 h。取出坩埚, 在空气中冷却至室温, 将 BaSO₄ 样品封装在 1.5 mL 离心管中, 准备硫同位素的测定。

本论文在江西龙南采样点采集到枯枝落叶样品。样品采回后用去离子水冲洗干净, 将洗净的样品装入纸袋, 低温烘干。随后用植物粉碎机粉碎, 装袋密封保存。植物硫同位素组成分析方法与土壤总硫同位素组成分析方法相同。

3.2.6.2 剖面各形态硫含量及其同位素组成的测定

水溶态 SO₄²⁻的测定(Johnson and Henderson, 1979): 准确称取 160 g (精确到 0.01g) 土样 (<10 目) 于 1 L 离心瓶中, 采用水土比为 5:1 的比例与水混合, 摇床振荡提取 1-2 h, 然后 5000 × g 离心 15min, 分离出上清液, 再用 0.45μm 滤膜过滤, 离子色谱 (DIONEX ICS-90) 测定水溶态 SO₄²⁻含量, 并换算为水溶态硫酸盐硫含量 (SO₄²⁻-S)。

吸附态 SO₄²⁻的测定(Alewel and Novak, 2001): 将水溶态 SO₄²⁻处理过的土样残渣以水土比 5: 1 的比例加入 0.016 mol/L KH₂PO₄ 溶液, 振荡 1-2 h, 5000 × g 离心 15 min, 分离出上清液, 再用 0.45 μm 滤膜过滤, 离子色谱 (DIONEX ICS-90) 测定吸附态 SO₄²⁻含量, 并换算为吸附态硫酸盐硫含量 (SO₄²⁻-S)。

SO₄²⁻的硫同位素组成的测定: 以上滤液中滴入盐酸, pH 调至 2, 加热烧杯, 在微沸状态下加入 10 mL 的 10% BaCl₂ 溶液, 会有白色 BaSO₄ 沉淀生成。在近沸状态下保持约 2 h, 室温放置过夜, 次日过滤沉淀, 并用热蒸馏水淋洗沉淀数次。沉淀与滤纸一起放在瓷坩埚中在 350-450°C 下炭化, 然后调至 800-850°C 灼烧 3 h, 可得到纯净的 BaSO₄ 用于硫同位素的测定。

有机硫的测定: 通过以上分离所剩余的残余固体 (只含有机硫) 经冷冻干燥后, 研磨至 <100 目。有机硫同位素组成分析方法与土壤总硫同位素组成分析方法相同。

3.2.6.3 硫同位素的测定

经预处理后的 BaSO₄ 样品中硫同位素值组成采用连续流同位素质谱仪 CF-IRMS (EA-IsoPrime, 型号为 Euro3000, GV instruments) 测定。硫同位素标准物质取自 Canyon Diablo 铁陨石中的陨硫铁 (Troilite), 简称 CDT。结果表示为相对国际标准物质的千分差δ值, δ³⁴S 定义为:

$$\delta^{34}\text{S} (\text{‰}) = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{样品}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{CDT}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (3.1)$$

样品称样量在 0.47-0.53 mg 之间, 每个样品至少测定两个平行样。所用标准为中国国家参考标准: GBW04414 (硫化银, δ³⁴S = -0.1‰) 和 GBW04415 (硫化银, δ³⁴S = 22.2‰)。测试精度优于 ±0.2‰。

3.3 数据获取与表达

本文数据获取与处理主要用到 Excel 2017、Coreldraw X8、OriginPro 2016、SPSS 20 等绘图和统计分析软件。

为方便对不同剖面、不同深度和不同过程进行比较和讨论, 引入一些常用参数:

(1) CIA 指数

化学蚀变指数 (Chemical Index of Alteration, CIA) (Nesbitt and Young, 1982): 衡量硅酸盐矿物化学风化程度的定量指标。CIA 值越高, 表明该样品的化学风化程度越高。计算公式:

$$\text{CIA} = \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \times 100 \quad (3.2)$$

式中各氧化物以摩尔分数计算, CaO*为硅酸盐矿物中 CaO 含量, 不包括碳酸盐和磷酸盐等矿物中结合的 Ca。对于 CaO 的校正, 本文采用 McLennan, 1993 校正法:

$$\text{CaO}^* = \text{CaO} - (10/3 \times \text{P}_2\text{O}_5) \quad (3.3)$$

如果校正后 CaO 的摩尔分数小于 Na₂O 的摩尔分数, 则采用校正后 CaO 的摩尔分数作为 CaO*的摩尔分数; 反之, 则采用 Na₂O 的摩尔分数作为 CaO*的摩尔分数。

(2) 元素的富集因子

为评价土壤中 X 元素相对母岩的富集或亏损, 需要对比土壤与原岩之间的

元素含量变化。但是，由于不同风化阶段将引起风化后新体系相对于原岩发生质量和体积的变化，直接对比原岩与土壤样品间元素含量的变化并不能准确反映基岩风化过程中元素的地球化学行为，即是否发生了净带出或净带入部分元素，而需要建立可比较的参照指标。本论文采用稳定元素法，即选择一个绝对含量保持相对稳定的元素（即非移动元素，immobile element），通过对比体系变化前后 X 元素与稳定元素的比值来确定其在风化过程中的富集与亏损行为。

非移动元素需要具备以下条件：极低的水溶性，主要存在于抗风化矿物内而又均匀分布于整个母岩中(Nesbitt, 1979; Braun et al., 1990)。目前用作非移动元素主要有 Ti, Zr 和 Th。在这三种元素中，Zr 和 Th 较 Ti 更难溶于水，风化成土过程中极难移动。但 Zr 和 Th 在岩石中含量低，分布不匀；Ti 虽相对移动性稍大，然而在样品中分布均匀且含量高，不易产生取样和分析误差(Brimhall et al., 1988; Middelburg et al., 1988; Nieuwenhuysen and van Breemen, 1997)。所以本文采用 Ti 作为非移动元素，元素变化率（富集或亏损） τ 采用以下公式计算：

$$\tau = \frac{[X]_w/[Ti]_w}{[X]_p/[Ti]_p} - 1 \quad (3.4)$$

式中 $[Ti]_w$ 和 $[Ti]_p$ 分别为 Ti 在风化土壤和基岩中的含量， $[X]_w$ 和 $[X]_p$ 分别为 X 元素在风化土壤和基岩中的含量。 $\tau > 0$ 表示该元素在成土过程中发生富集， $\tau < 0$ 则为亏损或迁移。

（3）土壤磷饱和度

土壤磷饱和度（The degree of P saturation, DPS）是衡量土壤磷水平和土壤固磷能力的综合指标，可反映土壤磷从固相进入液相的难易程度(Allen et al., 2006)。计算公式如下：

$$DPS = \frac{100P_o}{Fe_o + Al_o} \quad (3.5)$$

式中 P_o 、 Fe_o 、 Al_o 分别为草酸-草酸盐提取态铁、铝、磷，单位均为 mmol/kg。DPS 值的大小在很大程度上决定了土壤磷向水体的释放量，可以作为评价水土界面磷迁移能力的可靠指标(Nair and Graetz, 2002)。DPS 值越大，磷越容易从土壤表面迁移到水体；DPS 值越小，土壤固磷能力越强。

第 4 章 典型花岗岩风化剖面中磷地球化学行为及其影响因素

土壤磷主要来源于岩石的风化,因此磷分布典型剖面的选择应尽可能满足如下条件:可以采集到从基岩到土壤表层整个风化剖面;剖面发育完整,发生层次清晰。这与岩石风化强度有关,而气候是控制风化性质和强度的主要因素。在高寒地区气温低,干旱荒漠地区日照强烈且年降雨量小,这些地区由于缓慢的风化速度限制了剖面发育,土壤层较薄,分层不明显;而在湿热地区,由于岩石风化剧烈,一般一个完整的风化壳有 20-30 m,有的达 60 m,采集到一个完整的风化剖面难度较大。因此,这里我们选择一个中温带形成的花岗岩风化剖面,该地区气候条件适中,剖面发育完整,并且在采集的 3 m 厚度内观察到 A、B、C 层。

花岗岩是大陆上部地壳的主要组成部分,占大陆上地壳体积的 77%(Taylor and McLennan, 1985)。矿物化学成分较均一,是研究岩石风化成土过程理想对象。花岗岩中的主要矿物长石和石英晶格能大,抗风化能力强,风化速度较慢,但由于花岗岩的强烈崩解作用,水分广泛渗入,可形成深厚的风化壳。综上,花岗岩分布广,且风化速度适中,是研究风化成土过程中磷生物地球化学循环的理想材料。

4.1 大气物源的贡献

土壤磷素主要来源于母岩的风化,但越来越多的研究表明大气降尘对土壤磷的影响较大(Chadwick et al., 1999a; Okin et al., 2004a; Aciego et al., 2017)。因此,明确降尘对土壤的贡献,对于研究土壤磷的地球化学行为具有非常重要的意义。

4.1.1 全样锶同位素

由于 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 不易受风化、搬运或沉积等地质作用以及物理或生物过程而发生分馏,所以 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的变化将是通过不同来源 Sr 的混合造成的。因此,锶同位素比值分析法是探讨物源示踪的有效手段。

4.1.1.1 不同来源的锶同位素值

本章所研究的土壤剖面是在花岗岩上原位发育的土壤。由于选择采样点位置已考虑选择在人为活动影响较小的区域,所以土壤剖面除继承母质的特征之外,

影响土壤物质组成特征的另一个重要因素是外源物质的输入,即受到来自大陆源的矿物风化产生的大气降尘的重要物质补给。以下是花岗岩和陆源大气沉降的锶同位素值对比分析。

(1) 陆源大气降尘

中国北方黄土高原大陆扬尘是 NMG 剖面所在地区最重要的风尘来源之一(鲍崑山, 2012)。Sun, 2005 已经测出中国黄土中硅酸盐分数 $< 20 \mu\text{m}$ 的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的比值为 0.72462。Asahara et al., 1999 测定的中国北方黄土 2-20 μm 粒级硅酸盐组分 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.72420。Godfrey, 2002 测得的北太平洋中部的红粘土的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.72230。因此,我们采用 Sun, 2005、Asahara et al., 1999 和 Godfrey, 2002 测得的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值作为过去几百年来亚洲大气沉降到土壤中的 Sr 同位素值(表 4.1)。

表 4.1 NMG 剖面不同物源组分的锶同位素值

Table 4.1 Sr isotopic compositions for granitic bedrock and continental dust

来源	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	出处
花岗岩	0.705956	本研究
陆源大气降尘	0.7246	(Biscaye et al., 1997; Asahara et al., 1999; Jahn et al., 2001; Godfrey, 2002; Sun, 2005)

(2) 花岗岩

在剖面采样点采集新鲜花岗岩样品。花岗岩中 Sr 含量为 $459 \mu\text{g/g}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.705956。因此,我们采用测得的花岗岩 Sr 同位素值作为母岩的同位素端元值(表 4.1)。

4.1.1.2 风化剖面上的锶同位素分异特征

由图 4.1a 示,近地表层土壤相对于深土层具有较高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值,最高可达 0.709378,该值略靠近于陆源大气降尘的 Sr 同位素比值 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7246$)。从 A 层到 BC 层 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值先略微升高后逐渐降低;BC 层以下比值趋于恒定,非常接近花岗岩母岩的 Sr 同位素比值 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.705956$)。因此,近地表层土壤受到了来自陆源大气降尘组分的影响,而深土层则呈现出花岗岩物源特征。近地表层土壤而言,最先接受大气降尘的物源输入并在近地表层得到积累,并通过淋滤作用向下迁移,但与上层相比迁移量逐渐减少,因此陆源大气沉降的影响随深度增加而减小;对于母岩层(C)而言,淋滤作用几乎没有,因此该层样品的

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值继承了花岗岩母岩的低同位素比值特征。

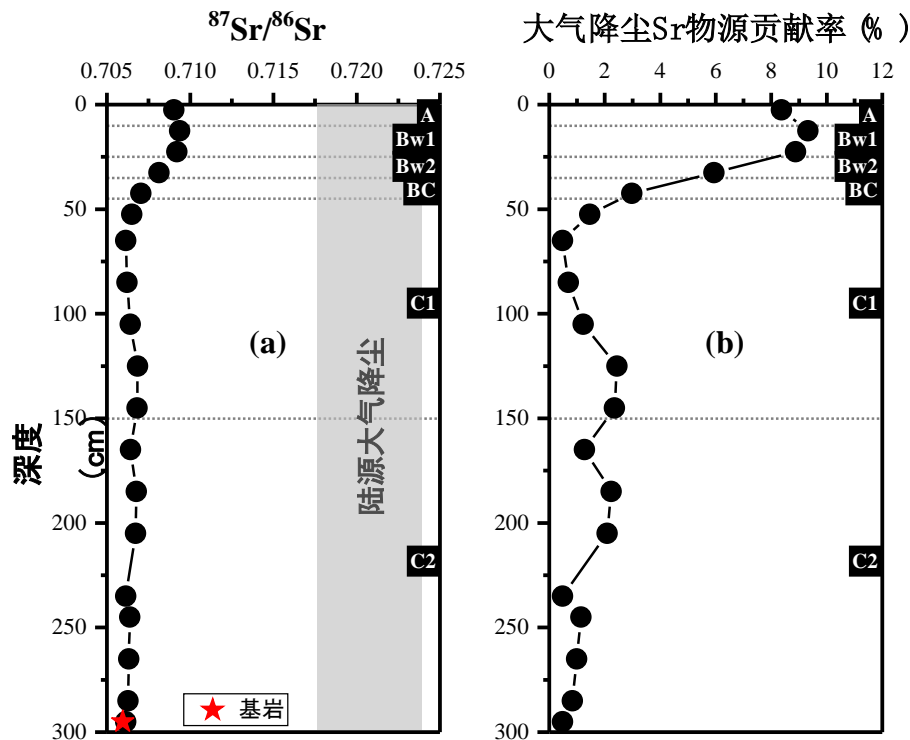


图 4.1 NMG 剖面中全样 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值 (a) 和大气降尘的 Sr 物源贡献率 (b) 随深度变化特征

Figure 4.1 (a) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of bulk samples, and (b) the mass fraction of dust-derived Sr (f_{dust}^{Sr}) plotted versus depth for NMG profile.

4.1.1.3 风化剖面中大气物源贡献率

依据花岗岩端元 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.705956$) 和陆源大气降尘端元 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7246$) 的 Sr 同位素值 (表 4.1), 运用元素质量平衡原理(Stewart et al., 1998), 可以计算出剖面中来自大气降尘的物源贡献率 (f_{dust}^{Sr}), 计算公式如下:

$$f_{dust}^{Sr} = \frac{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{soil} - (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{granite}}{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{dust} - (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{granite}} \quad (4.1)$$

式中 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{soil}$, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{dust}$ 和 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{granite}$ 分别指土壤、陆源大气降尘和花岗岩的 Sr 同位素值。

根据公式 (4.1) 计算得到的土壤中来自陆源大气降尘的贡献率 (%), 如图 4.1b 所示。近地表层土壤的 f_{dust}^{Sr} 值最高可达 9.32%。

4.1.2 可交换态锶同位素

剖面的可交换态 Sr 地球化学特征可在一定意义上指示矿物风化对 Sr 的释

放、植物泵吸、大气干湿沉降的输入以及在剖面中的淋失特征。研究显示，随风化作用的进行，土壤中离子交换态 Sr 和河水中 Sr 的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值都逐渐降低 (Blum et al., 1993; Blum and Erel, 1997; Bullen et al., 1997)，表明矿物风化速率随时间而变化，并且离子的释放也存在一定的选择性(马英军, 刘从强, 1999)。植物吸收利用的主要是土壤中可交换态离子 (包括水溶态和代换吸附态)，因此土壤中可交换态锶同位素可敏感的指示这一过程。过程中植物优先吸收轻的同位素 (^{86}Sr)，并以枯枝落叶的形式回到地表，因此土壤可交换态 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值随深度的减小而降低(Bullen and Chadwick, 2015, 2016)。雨水的混入也会降低土壤中可交换态 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值(郑厚义, 2007)。另一方面，大气降尘的输入会对土壤可交换态 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值有着相反的影响，它的加入会提高土壤中可交换态 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值 (Coble et al., 2015)。另外，Sr 的离子形式易于在风化过程中淋失，因此上层土壤中的可交换态的锶可通过淋溶作用迁移至下层。

图 4.2b 为研究剖面样品可交换态 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值随深度的变化特征。如图所示，可交换态 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值随剖面深度变化呈现明显的两个阶段。100 cm 以下的层位，控制 Sr 地球化学行为的主要是风化作用，从底部向上至 100 cm，风化程度增强，可交换态 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值逐渐降低，这与先前的研究结果一致(Blum et al., 1993; Blum and Erel, 1997; Bullen et al., 1997)。100 cm 以上的层位，大气降尘、植物循环和淋失作用将会影响该层可交换态 Sr 的行为。可交换态 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值随深度减小而增加，这与植物泵吸所能引起的可交换态锶同位素的变化趋势相反，而与降尘导致的结果一致，因此我们认为该剖面 100 cm 以上大气降尘为主要控制因素，而植物泵吸的影响相对较少。全样的 Sr 同位素结果已显示在 45 cm 以上有降尘的积累，并随深度的增加其贡献逐渐降低，因此在 45 cm 以上可交换态 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值也随深度的增加而降低。45-100 cm 深度，可能受淋滤作用的影响，可交换态 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值逐渐降低，也从侧面证实了淋滤对剖面的影响可以达到 100 cm 左右，与土壤含水率的结果一致 (4.2.2 节)。

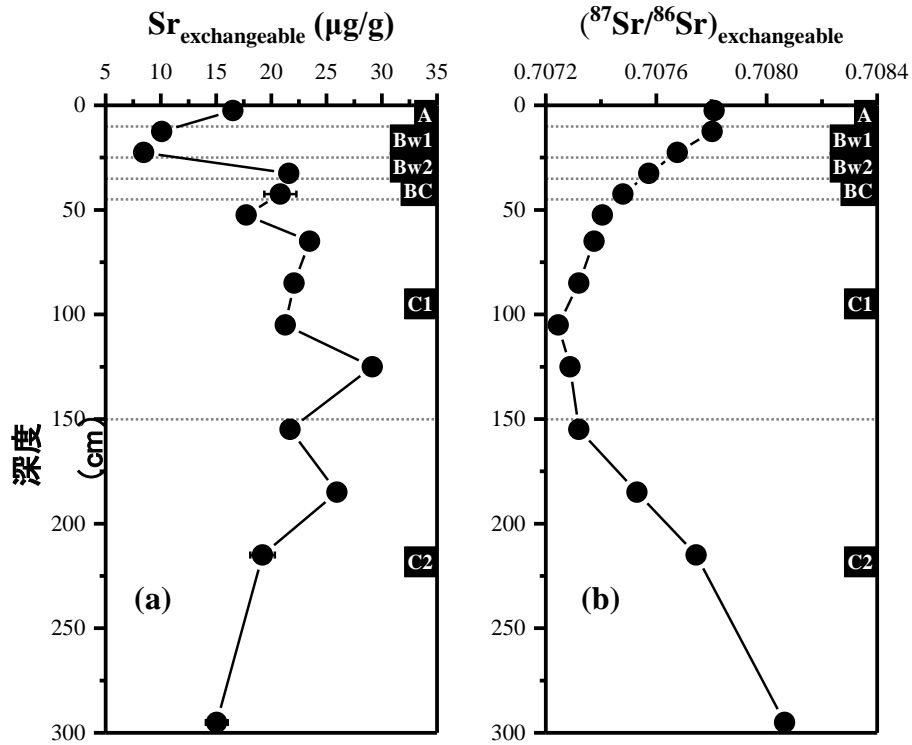


图 4.2 NMG 剖面中交换态 Sr 含量 (a) 和 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值 (b) 随深度变化特征

Figure 4.2 (a) Sr concentrations, and (b) ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios of exchangeable fractions plotted versus depth for NMG profile.

4.2 剖面基本物理化学性质

NMG 剖面土壤样品 pH 值、容重、含水率、有机碳含量、粒度分布和化学风化程度 (CIA) 均列于表 4.2。弄清风化剖面的基本理化性质、矿物学特征以及常量元素含量分布，有助于探讨磷在剖面中的行为。

4.2.1 pH 值

土壤酸碱性是土壤的一个重要属性，直接影响土壤无机磷存在形态，从而影响磷的有效性和土壤供磷水平。土壤中无机磷以吸附态和钙、铁、铝等的磷酸盐为主，土壤中无机磷存在的形态受 pH 的影响很大。石灰性土壤中以磷酸钙盐为主，酸性土壤中则以磷酸铝和磷酸铁占优势。中性土壤中磷酸钙、磷酸铝和磷酸铁的比例大致为 1:1:1。酸性土壤特别是酸性红壤中，由于大量游离氧化铁存在，很大一部分磷酸铁被氧化铁薄膜包裹成为闭蓄态磷，磷的有效性大大降低。土壤 pH 值由母质、生物和人为作用等多种因素控制(黄昌勇, 2000)。

表 4.2 NMG 剖面基本性质

Table 4.2 Physical and chemical properties of NMG profile.

深度 cm	pH	容重 (g/cm ³)	含水率 (%)	有机碳 (g/kg)	粒径 (%)			CIA
					砂粒 (20 μm - 2000 μm)	粉粒 (2 μm - 20 μm)	粘粒 (< 2 μm)	
2.5	6.19			111.80	55.3	38.0	6.67	65.2
7.5	5.22	1.02	8.63	29.97	-	-	-	68.9
12.5	4.87	0.97	8.27	12.35	56.7	37.0	6.29	70.1
17.5	4.79	1.22	7.08	9.21	-	-	-	69.2
22.5	4.93	1.16	7.14	6.58	59.1	35.1	5.85	69.3
27.5	5.64	1.25	6.30	4.86	-	-	-	67.9
32.5	5.94	1.21	7.59	4.15	62.4	32.4	5.14	70.5
37.5	6.15	1.44	5.95	-	-	-	-	68.8
42.5	6.25	1.51	5.49	1.21	83.9	14.8	1.33	70.3
47.5	6.24	1.62	5.37	-	-	-	-	67.1
52.5	6.23	1.52	4.67	0.75	84.1	14.7	1.25	66.0
57.5	6.44	1.55	6.31	-	-	-	-	66.3
65	6.30	1.62	7.34	0.79	88.6	10.7	0.67	66.3
75	6.46	1.58	7.88	-	-	-	-	66.0
85	6.36	1.70	7.12	0.62	84.3	14.4	1.28	64.7
95	6.44	1.56	5.27	-	-	-	-	64.2
105	6.54	-	-	0.40	86.9	12.2	0.96	63.6
115	6.38	-	-	-	-	-	-	63.8
125	6.43	-	-	-	77.0	21.0	2.00	63.9
155	6.49	-	-	-	-	-	-	63.6
165	-	-	-	-	87.9	11.3	0.81	-
185	6.41	-	-	-	88.7	10.5	0.89	64.7
215	6.67	-	-	-	89.2	10.2	0.61	63.7
295	6.91	-	-	-	92.1	7.6	0.32	60.8

-: 未测。

-: no measure.

整个剖面的 pH 值变化范围为 4.79-6.91，变幅较大。随剖面深度的增加，土壤 pH 值呈现先降后升的变化趋势，在 Bw1 层 pH 值最低（图 4.3）。A 层土壤 pH 值较高，一是因为降水在带走部分养分离子的同时也带走大量的酸性离子；二是因为来自于西北地区的降尘含有大量碳酸盐乃至盐分，土壤表层从降尘矿物中释放出盐基离子，需要消耗土壤中的部分酸，在一定程度上滞缓了土壤酸化(王秀丽 et al., 2013)；三是因为凋落物降解释放的元素离子通过与 H^+ 交换，可以起到缓冲作用(Salim and Khalaf, 1994; 毛友发 et al., 1999)。Bw1 层土壤 pH 最低，其范围在 4.79-4.93 之间，这与研究点植被以乔木为主，其根系比较发达有关。植物根系、土微生物可产生多种有机酸，如草酸等，易导致土壤酸化(Pallant and Riha, 1990; 旷远文 et al., 2003)。同时，土壤交换态 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在 Bw1 层大量减少（图 4.4），表明盐基离子对土壤酸度的缓冲能力在该层显著下降。Bw1 以下土壤受植被影响较小，而受到母岩影响较强而表现出 pH 值升高的趋势。

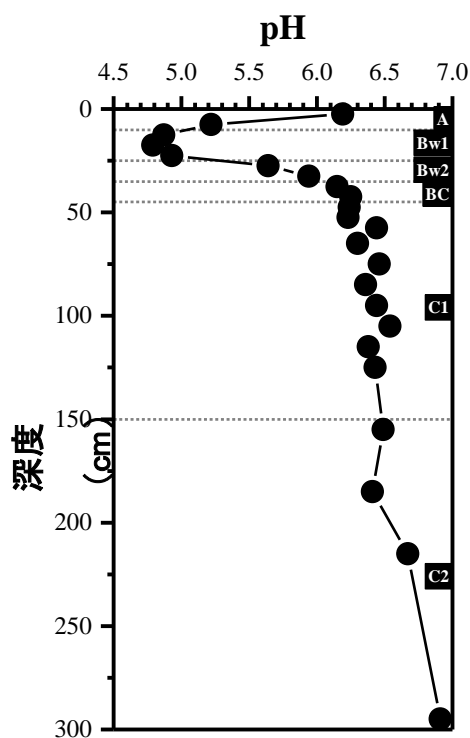


图 4.3 NMG 剖面 pH 值随深度变化特征

Figure 4.3 pH value plotted versus depth for NMG profile.

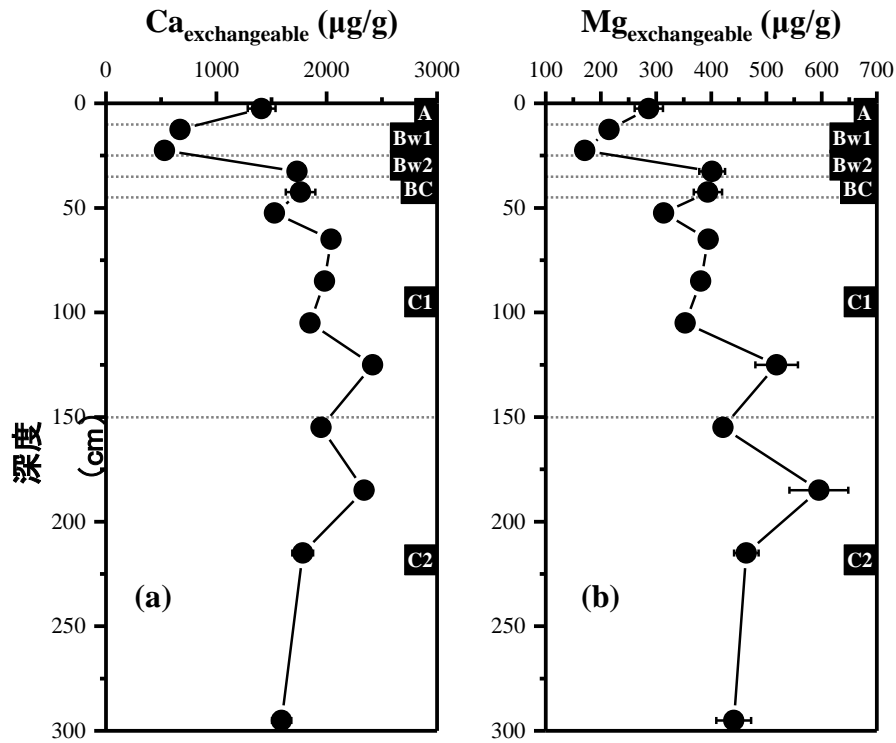


图 4.4 NMG 剖面中交换态 Ca^{2+} 含量 (a) 和 Mg^{2+} 含量 (b) 随深度变化特征

Figure 4.4 (a) Ca^{2+} concentrations, and (b) Mg^{2+} concentrations of exchangeable fractions plotted versus depth for NMG profile.

4.2.2 容重和含水率

土壤容重的大小与土壤质地、空隙结构、有机质含量及土壤紧实度等密切相关。土壤容重整体呈现随深度增加而升高的特征，变化范围为 $0.97\text{-}1.70\text{ g/cm}^3$ (图 4.5a)。A 至 Bw2 层容重均低于 1.25 g/cm^3 ，表明浅层土壤内土壤疏松和空隙较多。BC 层开始明显增加 (1.52 g/cm^3)，随后缓慢升高，表明土壤空隙较少，渗透水性大大减弱。

土壤水分是土壤的重要组成部分，在土壤形成过程中起着及其重要的作用，不仅是形成土壤剖面的土层内各种物质运移的介质，还参与土壤内进行的许多物质转化。土壤含水率在 $5.27\text{-}8.62\%$ 之间变化，A 层含水率最高，在土壤层 (A 层和 B 层之和，下同) 内随着剖面深度的增加逐渐降低；C1 层 $55\text{-}100\text{ cm}$ 范围内先升后降，在 80 cm 处达 7.88% (图 4.5b)。结果表明，表层土壤水分受大气降水补给及时，含水量较高；向下有所减小，主要可能受大气降水补给的滞后性和植物根系吸收的双重影响；到了剖面深部 ($55\text{-}100\text{ cm}$)，由于蒸发作用弱和没有植物根系的直接吸收时含水量有所增加。降水入渗深度可达 100 cm 左右，因此

也是元素迁移的关键深度。在此深度以下，流体的向下迁移作用相当有限，因而很多元素表现出在 55-100 cm 富集（图 4.7d, e, f, g, h）可能与上部活跃风化反应淋失下来的元素在该深度受到流体下渗的限制而发生累积有关。

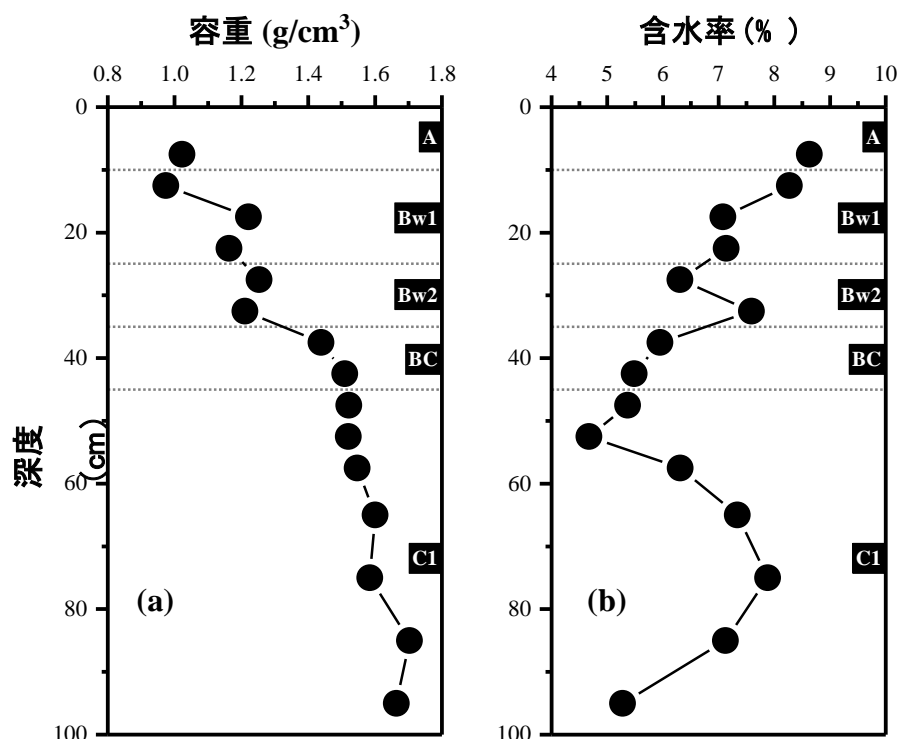


图 4.5 NMG 剖面土壤容重 (a) 和含水率 (b) 随深度变化特征

Figure 4.5 (a) Bulk density and (b) moisture contents versus depth for NMG profile.

4.2.3 有机质含量

土壤有机质对磷形态的影响较复杂，主要集中在三个方面：（1）土壤有机质矿化降解会引起土壤氧化还原点位、酸碱度等物理化学条件变化，进而影响磷在土壤中的存在形态；（2）有机磷是有机质的重要组成部分，土壤有机质的含量越高，有机磷含量也越高；（3）小分子量有机酸和可溶性有机质能与磷竞争吸附点位，从而抑制土壤对磷的吸附。（Geelhoed et al., 1998; Lilienfein et al., 2004; 胡红青 et al., 2004; Anderson and Magdoff, 2005; Guppy et al., 2005）。

NMG 剖面土壤有机碳含量如图 4.6 所示，表层土壤有机碳含量最高，达到 112 g/kg。A 层土壤有机碳含量自上而下迅速减小，此后向下变化不大。土壤剖面有机质主要来自于生长在其上的自然植被及动物残体，在一定程度上也会随着淋溶作用向土壤剖面下层迁移，但与上层有机质含量相比迁移量并不大，因此上层含量还是大于下层。

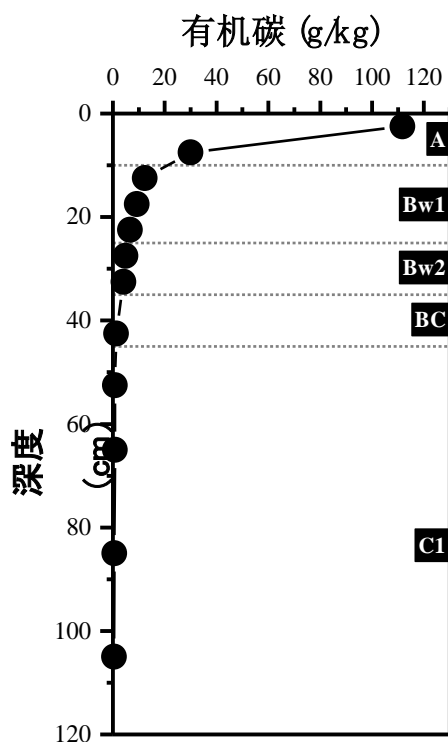


图 4.6 NMG 剖面土壤有机碳随深度变化特征

Figure 4.6 Organic carbon contents plotted versus depth for NMG profile.

4.2.4 CIA 值和常量元素

NMG 剖面的 CIA 值范围介于 60.8-70.5 之间，基岩的 CIA 值为 54.4（图 4.7a）。整体呈现随着剖面深度的增加而减小的趋势。土壤层 CIA 值较 C 层显著提高，这是因为土壤层中植物根系发达且微生物作用强烈，生成的有机酸大大促进了矿物的化学风化。值得注意的是剖面顶层 CIA 值略低，这主要是因为剖面在一定程度上接受了自上部由雨水冲刷等作用带来的相对抗风化的矿物碎屑来源或者接受了风化程度较低的大气降尘的输入(张崧 et al., 2008)。

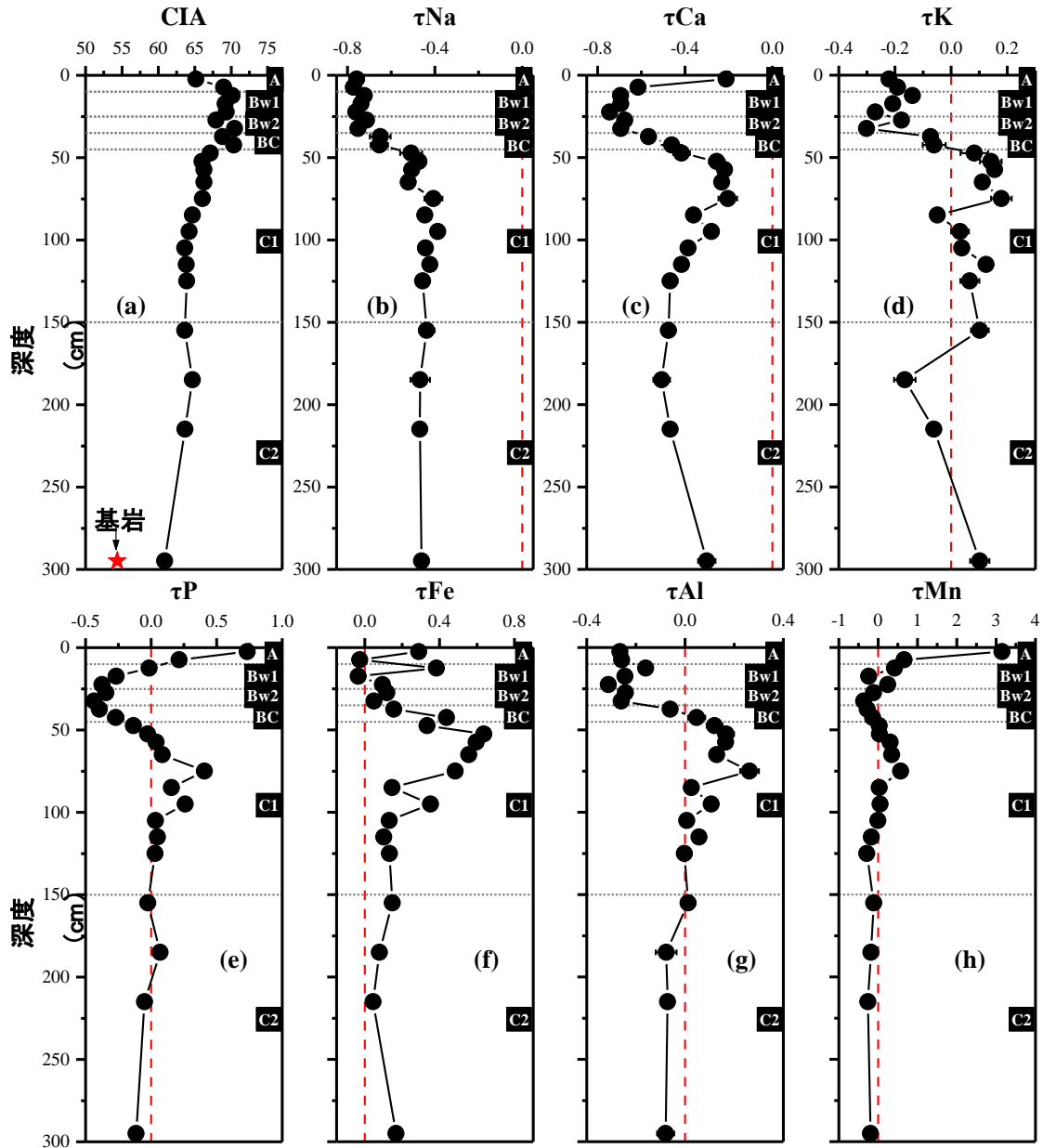


图 4.7 NMG 剖面 CIA 值 (a) 和主量元素 Ti 标准化富集因子随深度变化图

Figure 4.7 CIA (a), τ_{Na} (b), τ_{Ca} (c), τ_{K} (d), τ_{P} (e), τ_{Fe} (f), τ_{Al} (g), and τ_{Mn} (h) plotted versus depth for NMG profile.

4.2.5 粒度分布特征

剖面样品的粒度分布指的是不同粒度颗粒所占的比例，它决定于风化剖面母岩矿物粒径、抗风化能力差异、风化程度高低、剖面水力条件等因素。另外，特定粒径范围颗粒的变化也在一定程度上指示原生矿物的破坏碎裂和次生粘土矿物的生成。如：粒径小于 $2\ \mu\text{m}$ 的范围内，主要是粘土矿物和风化过程中产生的细粒矿物。粒度直接反映风化剖面的机械组成，决定剖面内部孔隙度，进而影响

剖面水的渗透和剖面内部与大气 CO₂ 的连通，不仅成为促进风化作用进行的流体供给通道，又提供了风化产物和细小颗粒在剖面中运移条件。

根据国际土壤质地分级标准，分别将 < 2 μm、2-20 μm 和 20-2000 μm 粒径土粒分为粘粒、粉粒和砂粒。粒径随深度变化趋势如图 4.8，剖面中粘粒、粉粒和砂粒的含量分别为 0.3-6.7%，7.6-38.0%，55.3-92.1%。表层土壤中粘粒、粉粒和砂粒含量分别为 6.7%、38.0%、55.3%。从 A 层到 Bw2 层，粘粒和粉粒含量缓慢降低，砂粒含量缓慢升高，但三者总体变幅较小。在 BC 层，粘粒和粉粒含量分别骤降至 1.3% 和 14.8%，砂粒含量骤升至 83.9%。这与土壤容重的结果一致。除在 C1 和 C2 界面粘粒和粉粒含量有轻微增加而砂粒含量轻微降低外，BC 层以下三个粒度范围的颗粒含量整体而言随深度的增加没有显著的变化。

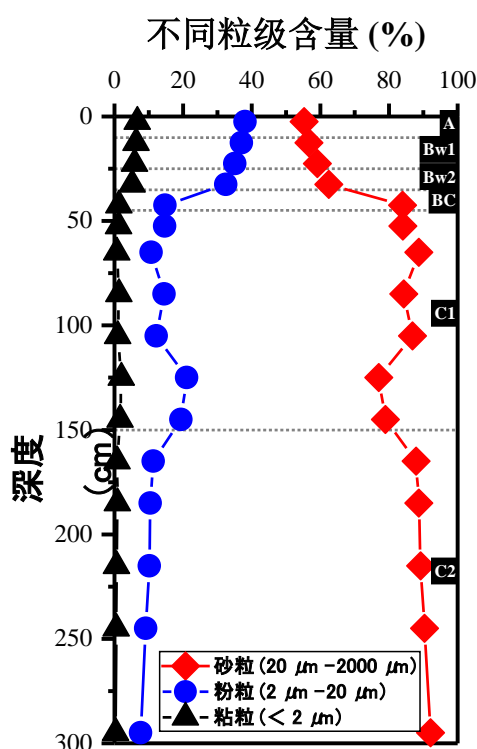


图 4.8 NMG 剖面不同粒径范围所占比例随深度变化趋势

Figure 4.8 Grain size composition plotted versus depth for NMG profile.

4.2.6 铁/铝氧化物含量

土壤中的铁/铝氧化物对磷的吸附解吸，特别是无定形铁/铝氧化物，在极大程度上控制着磷素在土壤中的浓度、形态、化学行为和生物有效性。这些铁/铝氧化物主要是风化成土作用的产物，因此这几种氧化物不同化学形态的含量及其比例关系与土壤发育过程有关(黄成敏 and 龚子同, 2000)。

NMG 剖面中无定形铁 (Fe_o)、铝 (Al_o) 氧化物及其结合态磷 (P_o) 含量范围分别为 1.00-3.49 mg/g、0.42-2.37 mg/g 和 0.146-0.913 mg/g (图 4.9a, b, c)。晶质铁 (Fe_d)、铝 (Al_d) 氧化物及其结合态磷 (P_d) 含量范围分别为 3.11-8.87 mg/g、0.284-0.853 mg/g 和 0.020-0.163 mg/g (图 4.9e, f, g)。无定形和晶质的铁/铝氧化物及其结合态磷的含量均以 A 和 Bw1 层最高。另外, 晶质铁/铝氧化物结合态磷的含量明显低于无定形铁/铝氧化物结合态磷, 表明无定形铁/铝氧化物对磷的吸附量比晶质铁/铝氧化物大得多, 这与无定形铁/铝氧化物具有更高的表面反应活性有关(Ng Kee Kwong and Huang, 1978; Slomp et al., 1996)。

Fe_o 、 Al_o 、 P_o 、 Fe_d 、 Al_d 和 P_d 含量在剖面中均表现为: 从 A 层到 BC 层逐渐降低, C1 层几乎不变。但在 C2 层的表现有所不同: 随剖面深度的增加, Fe_o 含量略有升高; Al_o 和 P_o 维持稳定; Fe_d 、 Al_d 和 P_d 含量逐渐降低 (图 4.9)。另外, 反映铁氧化物结晶程度的铁活化度 [$Fe_o/(Fe_o+Fe_d)$] 的变化趋势与 Fe_o 一致。结果表明, C2 层主要受风化控制, 由底部向上风化程度逐渐增强, 土壤中铁的活化度减小, 即铁氧化物结晶程度提高, 无定形铁含量降低。这与铁氧化物的产生过程一致, 随风化成土过程的发展, 原生硅酸盐矿物晶格被破坏、释放出铁, 开始阶段铁与水结合形成无定形氧化铁, 它们以凝胶的形式包被在粘粒表面, 这类铁化学活性非常高, 极易发生转化, 并逐渐脱水结晶, 形成针铁矿、赤铁矿等晶质铁氧化物; 不同于铁氧化物, 无定形和晶质的铝氧化物均随着风化的进行而增加。C1 层各指标几乎保持恒定, 该层铁/铝氧化物的含量除受风化影响外, 还会受淋溶作用的影响。土壤水分的结果已表明降水可入渗深度达 100 cm 左右(见 4.2.2), 铁/铝氧化物会随着淋溶作用从剖面上层迁移下来, 从铁/铝含量富集图上可以看出铁/铝富集(图 4.7f, g)。土壤层中有机质含量较高(图 4.6), 微生物作用强烈, 生成的有机酸促进矿物的化学风化, 使得无定形和晶质铁/铝氧化物的含量大大增加。同时, 有机质还能通过与无定形铁氧化物形成复合物而抑制其向晶质铁氧化物转变。铁的活化度在土壤层随深度的减小而升高, 这可能是因为 A 层有机质含量较 BC 层土壤高, 使得 A 层铁氧化物的结晶程度较 BC 层差。

土壤磷饱和度 (DPS) 是土壤磷水平和土壤固磷能力的总和指标, 能反映土壤固相中的磷进入液相的难易程度。从图 4.9d 中可以看出, A 层和 C1 层 DPS 值较高, 表明这些土层释磷能力较强。B 层 DPS 值较低, 表明该层土壤吸附磷的能力较大。

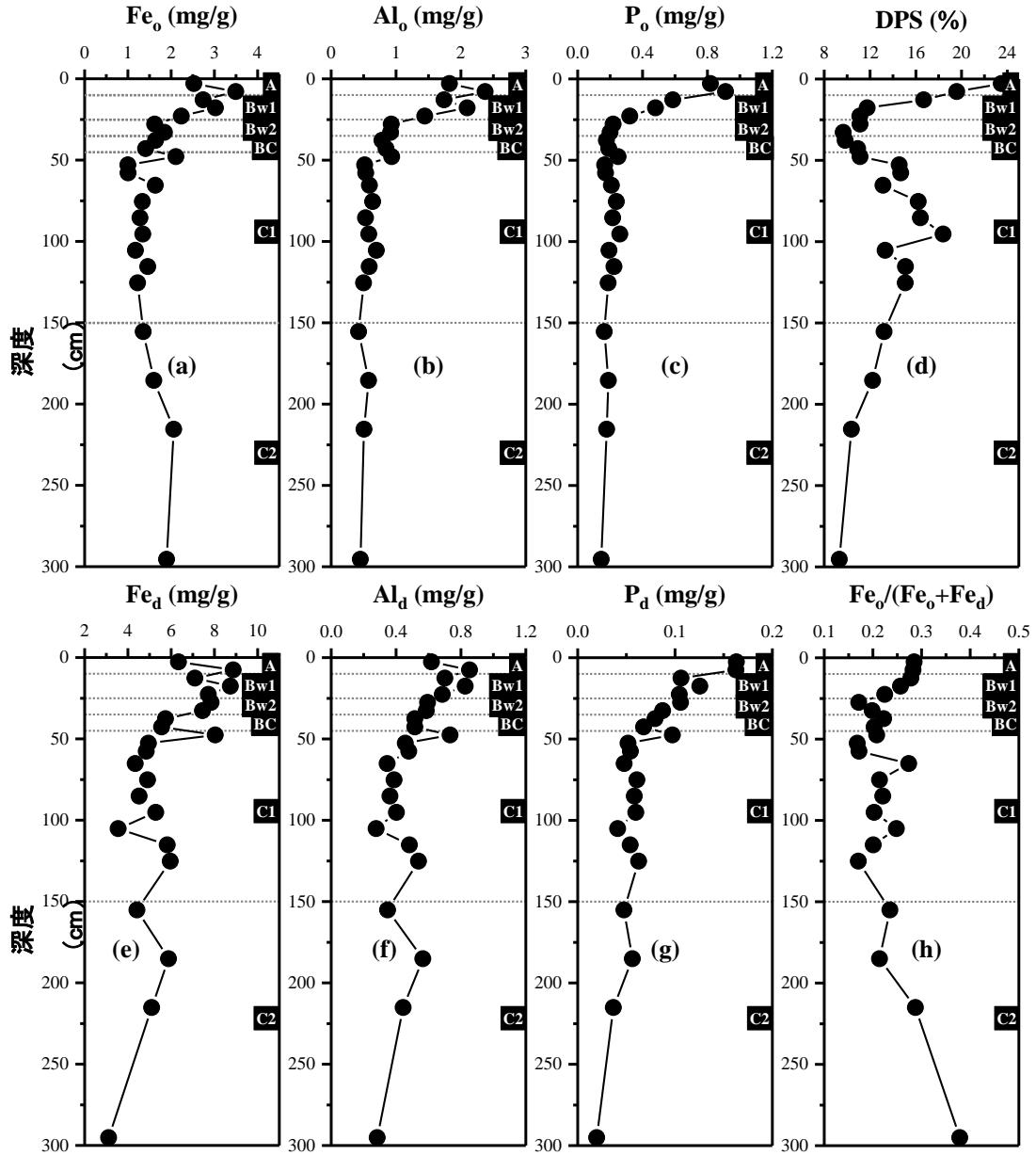


图 4.9 NMG 剖面 Fe_0 (a)、 Al_0 (b)、 P_0 (c)、DPS (d)、 Fe_d (e)、 Al_d (f)、 P_d (g) 和 $Fe_0/(Fe_0+Fe_d)$ (h) 随深度变化趋势

Figure 4.9 Fe_0 (a), Al_0 (b), P_0 (c), DPS (d), Fe_d (e), Al_d (f), P_d (g), and $Fe_0/(Fe_0+Fe_d)$ (h) plotted versus depth for NMG profile.

4.3 剖面总磷分布特征

图 4.10a 为总磷在剖面中的变化图，剖面总磷含量变化范围较大，介于 510-1284 $\mu\text{g/g}$ 之间，且变化趋势较为复杂。表层向下到 40 cm 左右，P 含量从 1284 $\mu\text{g/g}$ 急剧减小至 510 $\mu\text{g/g}$ ，然后随深度增加而增加，在 80 cm 处增至 861 $\mu\text{g/g}$ ，并在 80-100 cm 深度内维持在 820 $\mu\text{g/g}$ 左右，而后向底部缓慢减小至 620 $\mu\text{g/g}$ 。

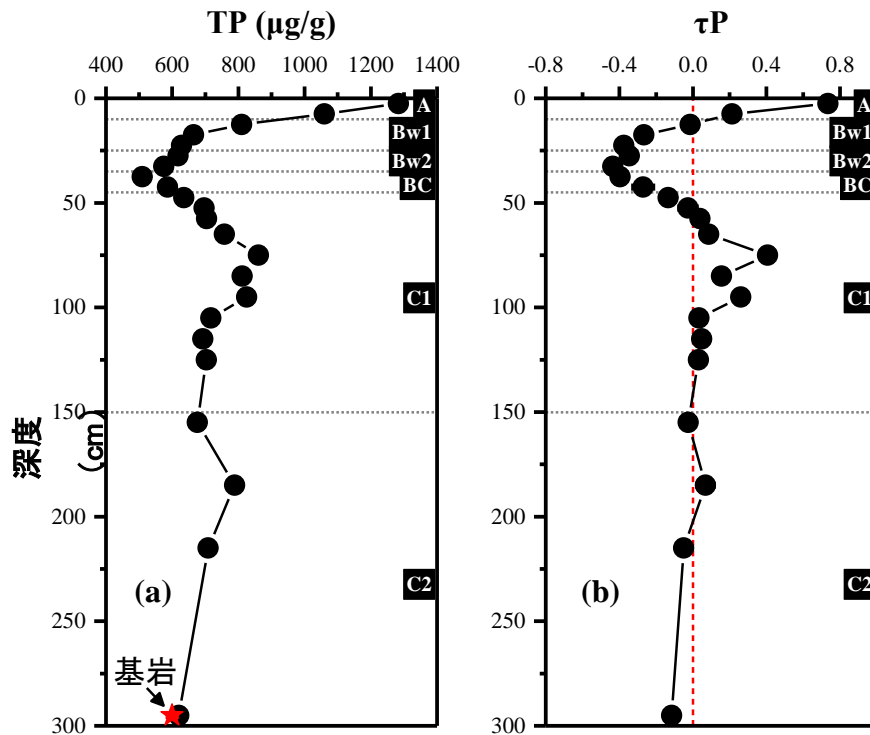


图 4.10 NMG 剖面总磷 (a) 和 τ_P (b) 随深度变化趋势

Figure 4.10 Total P (a) and τ_P (b) plotted versus depth for NMG profile.

由图 4.10b 可见，剖面中总磷的变化具有明显的分段性，我们将整个剖面中磷的变化划分为以下四个阶段：

(1) A 层为磷富集层，总磷的富集因子在顶层最大，随深度的增加而迅速下降。4.1 节中已讨论大气降尘的输入是影响上层剖面的主要因素。来自于西北干旱区的降尘含有大量钙结合态磷，当它落到土壤表面上时，便会把磷带入土壤，因此总磷在表层大量积累，随深度增加而降低。此外，植物根系从土壤磷库中获取所需的磷素，在植物体内将其转化为各种有机形态和无机形态的磷，然后以枯枝落叶和残根的形式归还给地表，即植物的泵吸作用(Jobbágy and Jackson, 2001)，这也在一定程度上促进了磷在表层的积累。

(2) B 层 (Bw1-BC 层) 为磷亏损层，P 发生了明显的亏损，在 Bw2 层富集因子减至-43.5%，这可能与该层强烈的生物活动有关。根系集中广泛分布在该层，通过吸收利用 P 导致该层含量降低。同时，植物根系分泌的酸性物质也会导致与 P 发生絮凝作用的钙离子被强烈淋失，使得 P 含量降低。

(3) C 层中的 55-110 cm 为磷富集层，P 出现不同程度的富集，最大可达 40.6%。这是因为 100-110 cm 以下，流体下渗受限 (见 4.2.2 节)，上部活跃风化

反应淋滤下来的 P 在此发生累积。其他多种元素（如：Ca、Fe、Al）也在该深度累积（图 4.7c, f, g），故可能与 P 结合，P 形态的变化将在下一节讨论。

(4) C 层中的 110 cm 以下为 P 稳定层，P 的富集因子在 0 左右，与基岩相比未发生明显的变化。

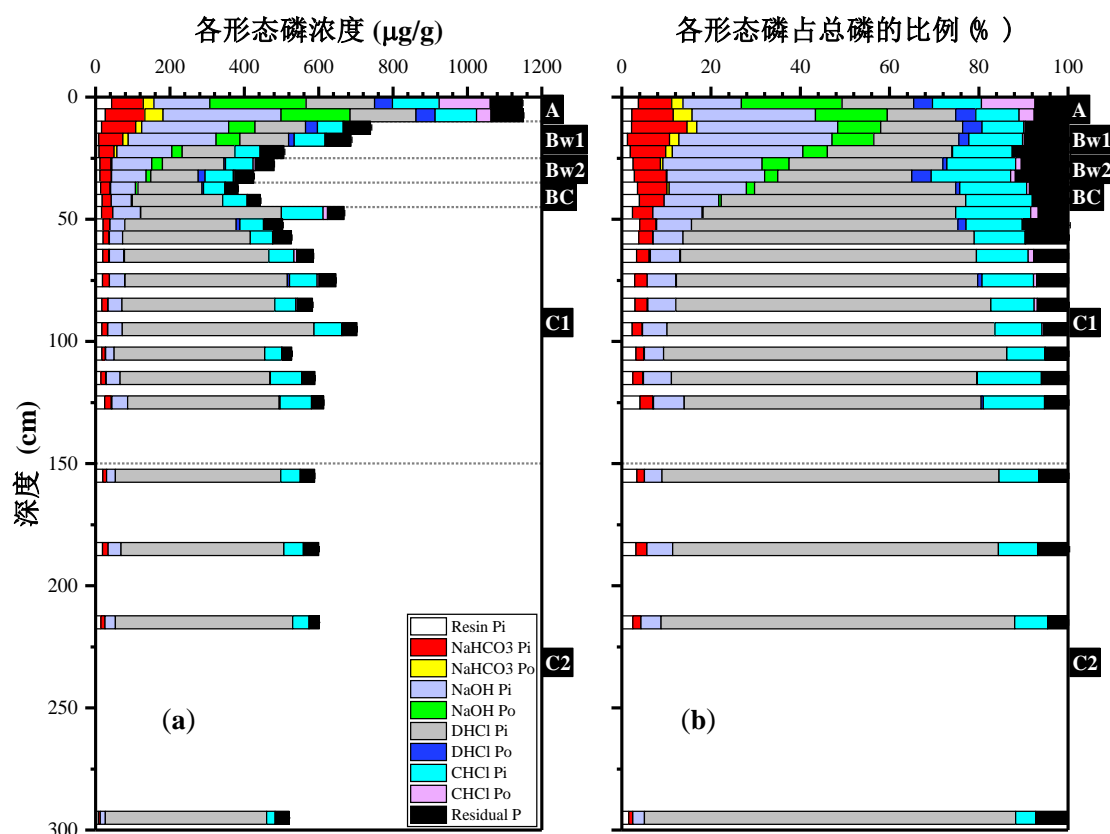


图 4.11 NMG 剖面中连续提取磷形态组成。(a) 各形态磷浓度，(b) 各形态磷占总磷的比例。

Figure 4.11 The concentrations (a) of P pools of the Hedley fractionation and their contributions (b) for profile.

表 4.3 NMG 剖面中连续提取磷形态组成 (单位: $\mu\text{g/g}$) (括号内为标准偏差, $n = 2$)

Table 4.3 Phosphorus fractionation in profile. Standard deviations are given in parentheses ($n = 2$) (P concentration unit, $\mu\text{g/g}$)

Depth (cm)	Hedley 连续提取结果										总磷*	
	Resin	NaHCO ₃		NaOH		DHCl		CHCl		残渣态		提取总和
	Pi	Pi	Po	Pi	Po	Pi	Po	Pi	Po	P		
0-5	43.1 (0.15)	85.3 (1.52)	28.8 (4.53)	150 (1.75)	259 (7.55)	184 (5.9)	48.3 (5.87)	126 (0.99)	138 (3.54)	84.9 (2.21)	1147 (9.4)	1284 (2.6)
5-10	25.8 (0.72)	107 (5.36)	48.9 (9.21)	317 (6.03)	186 (7.04)	176 (7.9)	51.8 (8.43)	111 (2.46)	39.1 (6.19)	87.2 (1.28)	1150 (10.6)	1060 (10.5)
10-15	16.3 (0.25)	91.9 (1.19)	15.9 (3.77)	234 (11.8)	71.5 (11.9)	135 (1.0)	32.3 (2.84)	69.0 (2.77)	2.56 (4.99)	70.9 (2.91)	739 (7.0)	810 (15.1)
15-20	8.52 (0.05)	64.8 (1.92)	14.9 (3.00)	236 (0.55)	64.1 (1.28)	131 (1.9)	15.6 (2.52)	82.6 (1.00)	2.98 (2.63)	67.2 (2.54)	687 (4.7)	665 (10.4)
20-25	9.48 (0.19)	40.3 (0.16)	7.46 (0.44)	148 (2.00)	27.7 (2.01)	141 (4.7)	0.72 (7.60)	67.6 (2.15)	0.00 (2.98)	63.5 (2.84)	506 (6.9)	628 (2.6)
25-30	12.0 (0.40)	29.4 (1.66)	2.67 (2.12)	107 (1.37)	29.2 (3.65)	165 (4.7)	4.51 (7.51)	74.0 (1.84)	6.08 (3.13)	50.2 (1.59)	480 (7.5)	618 (7.6)
30-35	12.0 (0.47)	30.5 (0.32)	0.53 (0.97)	93.0 (0.38)	12.4 (0.38)	128 (6.1)	18.6 (8.84)	75.5 (4.06)	4.55 (5.21)	50.2 (1.60)	425 (7.4)	574 (12.7)
35-40	13.4 (0.49)	25.3 (0.27)	2.04 (0.27)	66.3 (2.03)	6.79 (2.16)	173 (8.5)	3.46 (10.97)	57.4 (0.69)	2.48 (1.05)	33.2 (1.43)	383 (7.2)	510 (1.7)
40-45	17.5 (1.01)	24.5 (1.03)	0.00 (1.45)	54.3 (2.12)	2.47 (2.45)	243 (3.4)	0.00 (6.11)	65.9 (3.29)	0.83 (3.76)	34.9 (1.69)	443 (6.0)	586 (26.0)
45-50	15.8 (0.54)	30.8 (1.70)	0.00 (1.91)	73.7 (0.28)	1.15 (0.42)	378 (8.8)	0.00 (10.58)	112 (5.20)	11.5 (7.62)	44.6 (2.18)	668 (8.4)	635 (8.5)
50-55	20.2 (0.88)	18.4 (0.39)	0.67 (0.49)	39.1 (0.81)	0.00 (1.76)	300 (13.4)	9.37 (15.74)	63.3 (1.68)	1.44 (1.77)	50.0 (2.37)	503 (8.8)	697 (25.8)
55-60	20.0 (1.07)	16.6 (0.65)	0.44 (0.96)	35.1 (0.19)	0.00 (0.19)	344 (1.4)	0.00 (11.68)	60.0 (2.66)	0.79 (3.93)	50.1 (1.47)	527 (12.1)	704 (6.6)
60-70	19.2 (1.01)	16.6 (0.26)	1.67 (1.04)	38.7 (0.49)	1.06 (0.49)	388 (9.7)	0.00 (11.03)	68.0 (2.87)	7.50 (3.93)	44.8 (0.71)	586 (6.1)	758 (8.6)
70-80	18.5 (0.56)	18.3 (0.77)	0.00 (0.77)	41.5 (0.38)	0.59 (0.59)	437 (8.4)	6.09 (12.45)	74.4 (1.64)	4.93 (3.38)	45.2 (0.98)	646 (9.7)	861 (3.8)
80-90	17.3 (0.78)	15.8 (0.31)	0.97 (0.57)	36.5 (0.61)	0.00 (0.85)	411 (3.3)	0.00 (15.51)	56.8 (0.90)	4.11 (1.21)	40.1 (1.65)	583 (15.3)	812 (2.1)
90-100	16.5 (0.29)	15.6 (0.08)	0.63 (0.94)	38.6 (0.30)	0.00 (0.68)	516 (14.0)	0.00 (16.33)	74.1 (0.77)	3.17 (1.86)	38.0 (1.02)	703 (8.8)	825 (0.6)
100-110	16.6 (0.75)	9.39 (0.27)	0.65 (0.27)	22.9 (0.97)	0.00 (0.97)	406 (17.0)	0.08 (23.99)	44.9 (1.26)	0.88 (2.26)	26.7 (1.22)	528 (17.1)	717 (1.7)
110-120	14.4 (0.38)	13.6 (0.07)	0.66 (0.47)	36.8 (0.63)	0.00 (0.95)	404 (4.2)	0.88 (8.90)	84.6 (1.96)	0.00 (2.18)	35.3 (0.84)	590 (8.0)	693 (4.9)
120-130	24.8 (0.42)	17.7 (0.10)	1.04 (0.83)	42.4 (0.39)	0.03 (0.40)	408 (7.9)	2.73 (10.08)	84.1 (1.44)	0.00 (3.37)	32.5 (1.11)	613 (7.1)	703 (21.2)
150-160	19.8 (0.95)	10.0 (0.37)	0.00 (0.65)	23.1 (0.70)	0.00 (0.71)	445 (4.7)	0.00 (19.74)	52.8 (0.79)	0.00 (1.28)	38.3 (1.07)	589 (19.3)	754 (15.3)
180-190	19.0 (0.43)	14.6 (0.44)	0.00 (0.51)	34.8 (1.68)	0.00 (1.68)	438 (7.4)	0.00 (12.70)	52.9 (0.53)	0.00 (1.26)	40.7 (2.13)	600 (10.6)	789 (22.8)
210-220	14.7 (0.33)	11.0 (0.26)	0.00 (0.34)	27.2 (0.37)	0.00 (0.51)	477 (11.7)	0.00 (21.10)	44.1 (1.54)	0.00 (1.76)	27.6 (0.73)	601 (17.6)	709 (6.6)
290-300	7.92 (0.29)	4.89 (0.22)	0.00 (0.22)	13.5 (0.45)	0.00 (0.59)	433 (4.0)	0.00 (4.02)	23.1 (1.15)	0.00 (1.62)	37.9 (0.19)	521 (1.3)	620 (2.3)

*全样消解后用 ICP-OES 测定总磷含量。

*Total P contents were analyzed by ICP-OES after digestion of the profile samples.

4.4 剖面磷形态分布特征

4.4.1 连续提取方法获得的磷形态特征

表 4.3 和图 4.11 为 NMG 剖面连续提取方法获得的磷形态组成随深度的变化。连续提取各步的总和普遍低于用消解所得的总磷浓度（表 4.3），这可能是因为提取步骤中损失了部分磷素。

C 层土壤中几乎只有 DHCl-Pi、CHCl-Pi、NaOH-Pi 和 Residual-P 四种形态，尤其是 DHCl-Pi 占总磷的 56.6-83.2%，CHCl-Pi 占 4.4-16.8%，NaOH-Pi 占 2.6-11.0%，Residual-P 占 4.6-10.0%；而 Resin-P 和 NaHCO₃-Pi 两种形态含量很低，分别只占总磷的 1.5-4.0%和 1.8-4.6%；C 层有机磷可以忽略。

土壤层中土壤磷形态组成较 C 层发生了很大变化，最明显的特征是 DHCl-Pi 的显著降低和其他形态磷含量的增加；另一特征是有机磷随深度的减小而持续增加，以 NaOH-Po 的增加最为显著。土壤层各层磷形态的详细变化如下：

A 层为磷富集层，总磷含量最高，且磷形态最为复杂。有机磷和 NaOH-Pi 是其中最主要的两个形态，分别占总磷的 28.3-41.3%和 13.1-27.6%；DHCl-Pi、CHCl-Pi、Residual-P、NaHCO₃ 和 Resin-P 分别占 15.3-16.0%、9.7-11.0%、7.4-7.6%、7.4-9.3%和 2.2-3.8%。其中 0-5 cm 土壤中 NaOH-Pi 相对含量（13.1%）明显低于 5-10 cm（27.6%），而有机磷相对含量（41.3%）明显高于 5-10 cm（28.41%），这与 0-5 cm 土壤中 Fe_o 和 Al_o 含量较 5-10 cm 低（图 4.9a, b），而有机质含量较 5-10 cm 高（图 4.6）一致。先前研究已发现，较高的有机质含量能影响铁/铝氧化物的结晶度或竞争吸附点位而干扰磷的吸附(Geelhoed et al., 1998; 陈怀满, 2002; Lilienfein et al., 2004; 胡红青 et al., 2004; Anderson and Magdoff, 2005; Guppy et al., 2005)。

4.3 节中已讨论大气降尘的输入和枯枝落叶回归是影响 A 层总磷富集的两个重要因素。由于降尘主要来源于黄土高原，所以降尘物质含有大量碳酸盐及盐分，pH 偏碱性，磷主要以钙结合态磷的形式存在。当降尘进入土壤后，不仅能消耗土壤中部分酸，缓解土壤酸化，同时还能释放出磷酸根。在磷形态组成上将表现为钙结合态磷增加（连续提取的结果中 A 层钙结合态磷的增加并不明显，而在 XANES 结果中增加显著，见图 4.14。连续提取法不能准确区分钙结合态磷的分析见 4.4.3 节），Resin-P 和 NaHCO₃ 含量（这两部分磷为生物可直接吸收利用的生物有效磷）明显增加。另外，由于植物的泵吸作用(Jobbágy and Jackson, 2001)，

磷素在土壤剖面中向上迁移,因而 A 层中总磷含量增加,尤其枯枝落叶回归地表的过程是土壤有机磷的主要来源;同时部分有机磷经过矿化分解为转化为生物有效磷,也可引起土壤表层 Resin-P 和 NaHCO_3 含量的增加。

B 层 (Bw1-BC 层) 为磷亏损层,总磷含量明显低于 A 层和 C 层,这主要是因为以下三个原因:(1)微生物和植物根部在 B 层中产生的有机酸,促进土壤矿物的化学风化(Johnson et al., 1996; Uroz et al., 2009), CIA 的结果也证明在该层中风化程度显著增强(图 4.7a),因此钙结合态磷明显减少(图 4.11);(2)随着 B 层钙结合态磷的大量溶解,释放的磷酸根或通过植物的泵吸作用向上迁移至 A 层,或通过淋溶作用向下迁移至 C 层或流出剖面;(3)不像 A 层有大量外来磷的输入(大气降尘和枯枝落叶),A 层向下迁移至 B 层的量远小于钙结合态磷溶解的量。

B 层的不同深度磷形态组成也有明显差异,其中以 NaOH-Pi 、 $\text{NaHCO}_3\text{-Pi}$ 、 DHCl-Pi 和有机磷变化最为显著。Bw1 层磷的主要形态为 NaOH-Pi ,其浓度为 148-236 $\mu\text{g/g}$,占总磷的 1/3,是整个剖面中 NaOH-Pi 含量的最高值,这与该层较高的无定形铁/铝氧化物含量一致(图 4.9a,b)。随着深度增加, NaOH-Pi 明显降低,Bw2 和 BC 层 NaOH-Pi 分别占总磷的~22%和~14%。 $\text{NaHCO}_3\text{-Pi}$ 相对含量与 NaOH-Pi 有相同的趋势,从 Bw1 层的 12.4%降低至 BC 层的 5.5%。 DHCl-Pi 组分从 Bw1 层的 18.3-27.9%增加到 Bw2 层的 30.0-34.3%,再增加到 BC 层的 45.1-54.8%,这与土壤 pH 结果一致,pH 值随深度的增加而增加(图 4.3),因此钙结合态磷的溶解作用逐渐减弱。有机磷随深度的增加而大大降低,这与土壤有机质在剖面的分布趋势一致(图 4.6)。土壤剖面有机磷主要来自于植物,也有一部分来自于土壤微生物,在一定程度上也会随着淋溶作用向下层迁移,但与上层有机磷含量相比迁移量并不大,因此上层含量仍然大于下层。另外,其他组分变化趋势不明显, CHCl-Pi 、Residual-P 和 Resin-P 分别占总磷的 9.3-17.8%、7.9-12.5 和 1.2-4.0%。

4.4.2 XANES 方法获得的磷形态特征

4.4.2.1 磷标准物质同步辐射 K 边吸收光谱特征

根据土壤磷素的主要结合形态,选用弱结晶磷灰石、水铁矿吸附态磷和磷酸铁 (FePO_4)、高岭石吸附态磷、植酸分别为钙结合态磷 (Ca-P)、铁结合态磷 (Fe-

P)、铝结合态磷 (Al-P)、有机磷 (Po) 的标准物质。

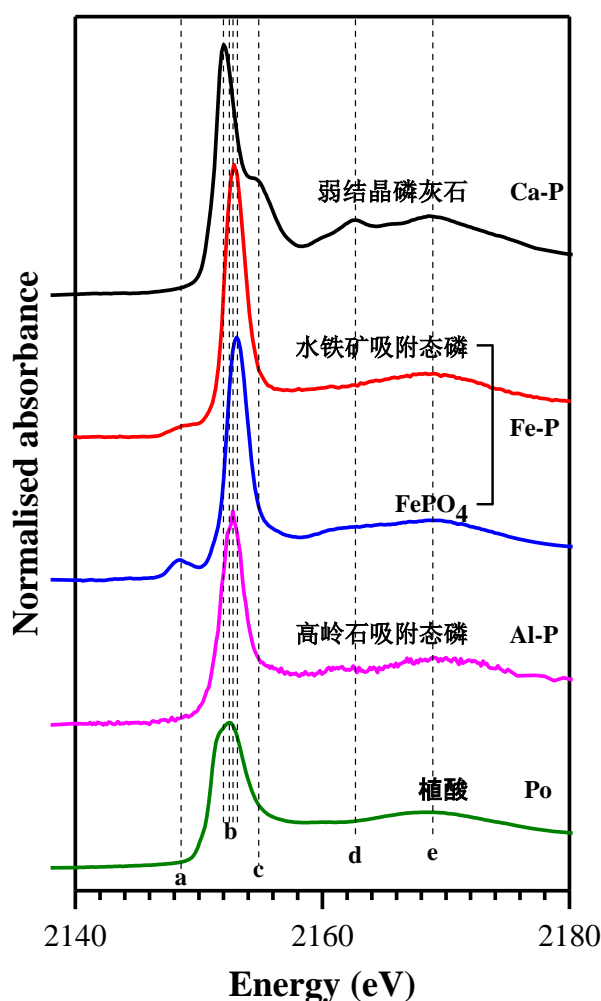


图 4.12 磷标准物质的 K 边 XANES 谱。虚线表示不同磷形态的特征峰：(a) 铁结合态磷，(b) 白线峰，(c) - (d) 钙结合态磷，(e) 氧多重散射。

Figure 4.12 Phosphorus K-edge XANES spectra for P standards. The dashed lines indicate spectral features for different P species: (a) Fe-P, (b) absorption edge, (c)-(d) Ca-P, (e) oxygen oscillation.

磷标准物质的 XANES 谱如图 4.12 所示，不同配位结合态磷的 K 边 XANES 谱有明显差异，证明了分析土壤中磷素固相形态的可行性。白线峰 (white line, 峰 b) 的产生是由磷的 1s 电子到 3p 空轨道跃迁所致，而峰 e 是正磷酸盐中氧原子的多重散射所致 (Toor et al., 2006)。而且，由于磷的 3p 空轨道受磷结合原子影响，不同磷化合物的白线峰的位置有所不同。Ca-P、有机磷、Al-P 和 Fe-P 的白线峰能量值分别为 2152.0 eV、2152.5 eV、2152.8 eV 和 2152.8-2153 eV。其中，Al-P 和 Fe-P 的白线峰能量值非常接近。另外，有些标准物质图谱还呈现良好的特征峰。磷酸铁在 2148 eV 附近呈现边前峰 (峰 a)，并且水铁矿吸附态磷的边前

峰比磷酸铁的边前峰弱很多(Hesterberg et al., 1999; Khare et al., 2005); 该峰是由于磷的 1s 电子向铁的 3d 电子、氧的 2p 电子及磷的 3p 电子形成的杂化轨道跃迁所致。钙结合态磷标样分别在 2155 eV (峰 c) 及 2163 eV 附近 (峰 d) 呈现边后特征峰。

4.4.2.2 剖面样品同步辐射 K 边吸收光谱特征

NMG 剖面样品的同步辐射 K 边吸收光谱特征见图 4.13。剖面不同深度样品的 XANES 图谱差异较大。土壤层样品在 2148 eV 附近均有铁磷的边前峰(峰 a); 并在 2153 eV 处有峰 b, 与铁磷的峰 b 位置一致; 以上结果均表明这些层的土壤中磷大多与铁氧化物结合。C 层的土样在 2155 eV (峰 c) 及 2163 eV 附近 (峰 d) 出现边后峰, 表明 C 层土壤样品中可能含有较多的钙结合态磷所致。

通过 Athena 软件拟合结果可以看出 (表 4.4), 供试样品与所选取的磷标样的拟合度较高, R 值介于 0.004-0.023 之间。考虑到实际土壤中往往是多种矿物混合存在, 磷素在多元矿物体系表面进行吸附分配; 另一方面, 铝结合态磷的 XANES 图谱的白线峰与铁结合态磷图谱的白线峰非常接近, 拟合结果可能存在较大误差; 综合以上两点因素, 要区分磷素在多元矿物体系中铁/铝氧化物的吸附分配情况是比较困难。因此, 本论文将铁/铝吸附态磷作为整体, 而不分开讨论。

从表 4.4 和图 4.14 可以看出, A 层的顶层 (0-5 cm) 土壤中, 铁结合态磷的相对含量最高 (59.7%), 其次是有机磷 (23.1%), 钙结合态磷含量较低 (17.2%)。钙结合态磷在 Bw 层几乎消失, 该层主要以铁铝结合态磷为主 (二者之和 84.4-97.2%), 还有少量的有机磷 (2.8-11.2%)。BC 层以下, 有机磷几乎消失; 随深度的增加, 铁铝结合态磷相对含量 (25.9-72.3%) 整体呈逐渐降低的趋势; 钙结合态磷变化趋势较复杂, 与 Bw 层相比钙结合态磷迅速增加, 尤其在 70-110 cm 高达~50%, 110 - 130 cm 又有所降低 (43%), 随后向下至底部逐渐增加, 最底部 (295 cm) 达 74%。4.3 节中已讨论总磷在 C1 层中的 55-110 cm 累积, 根据该深度磷形态信息, 总磷的累积可能是因为钙结合态磷在此深度的增加。根据 4.2.2 节分析已知 NMG 剖面水下渗的深度可达 100-110 cm 左右, 因此从上层剖面迁移下来的磷在该深度累积; 同时该深度的 pH 值接近中性 (图 4.3), 钙浓度也在此深度增加 (图 4.7c), 也给磷和钙元素的絮凝沉淀提供了条件。

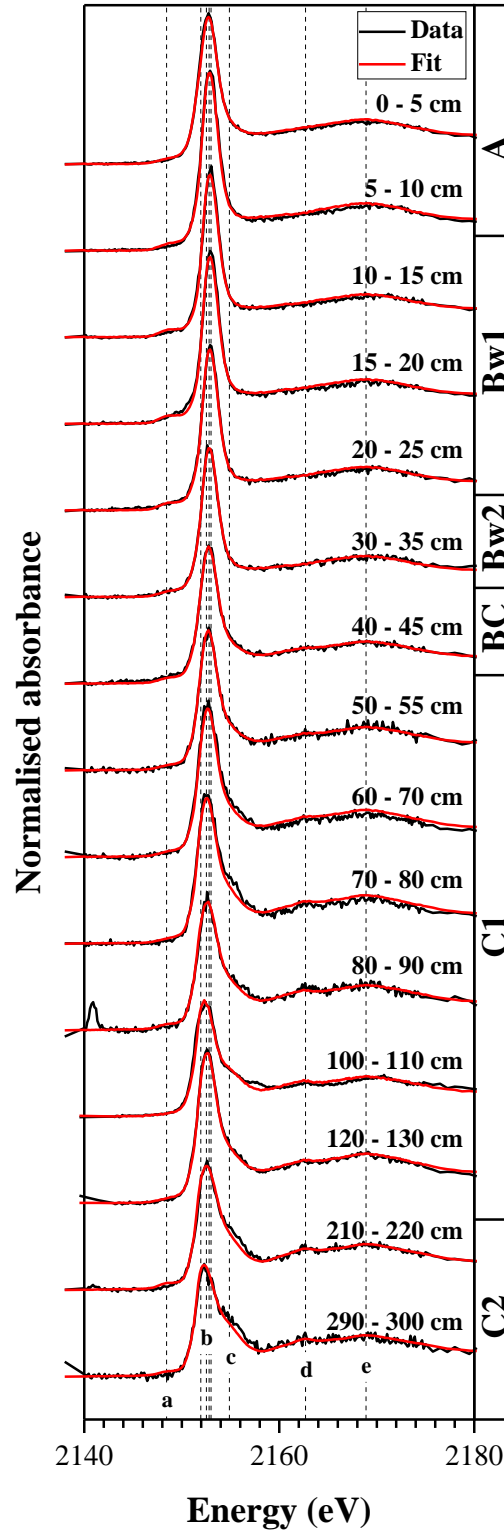


图 4.13 NMG 剖面样品磷的 K 边 XANES 谱。虚线表示不同磷形态的特征峰：(a) 铁结合态磷，(b) 白线峰，(c) - (d) 钙结合态磷，(e) 氧多重散射。

Figure 4.13 Phosphorus K-edge XANES spectra for NMG profile samples. The dashed lines indicate spectral features for different P species: (a) Fe-P, (b) absorption edge, (c)-(d) Ca-P, (e) oxygen oscillation.

表 4.4 NMG 剖面土壤磷的 K 边 XANES 谱线性拟合结果 (相对含量±标准差)

Table 4.4 Phosphorus K-edge XANES fitting results for NMG profile (relative percent ± standard deviation)

Depth (cm)	R factor	Ca-P (%)	Fe-P (%)	Al-P (%)	Po (%)
0-5	0.0040	17.2 (1.5)	59.7 (0.8)	0.0 (0.0)	23.1 (1.8)
5-10	0.0064	0.0 (0.0)	89.5 (0.0)	0.0 (0.0)	10.5 (0.0)
10-15	0.0058	0.0 (0.0)	97.2 (3.2)	0.0 (0.0)	2.8 (1.0)
15-20	0.0078	0.0 (0.0)	96.8 (3.6)	0.0 (0.0)	3.2 (1.1)
20-25	0.0049	0.0 (0.0)	91.0 (2.8)	0.0 (0.0)	9.0 (0.9)
30-35	0.0041	4.4 (2.2)	80.2 (3.1)	4.2 (6.0)	11.2 (1.9)
40-45	0.0051	24.4 (2.3)	57.8 (4.4)	14.4 (6.3)	3.3 (2.0)
50-55	0.0090	31.9 (2.9)	55.5 (6.1)	12.6 (8.4)	0.0 (0.0)
60-70	0.0174	40.0 (3.2)	57.8 (1.7)	0.0 (0.0)	2.1 (3.8)
70-80	0.0181	53.2 (1.6)	46.8 (1.6)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
80-90	0.0121	43.1 (3.2)	30.6 (6.6)	26.4 (9.1)	0.0 (0.0)
100-110	0.0200	52.3 (3.7)	0.0 (0.0)	47.7 (10.7)	0.0 (0.0)
120-130	0.0042	43.0 (1.9)	36.8 (4.1)	20.1 (5.7)	0.0 (0.0)
210-220	0.0108	60.3 (1.0)	39.7 (3.7)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
290-300	0.0230	74.1 (1.5)	25.9 (1.7)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)

注：括号中的数据是标准差；R factor，校正系数。

Note: data in brackets are standard deviation; R factor, adjustment parameter.

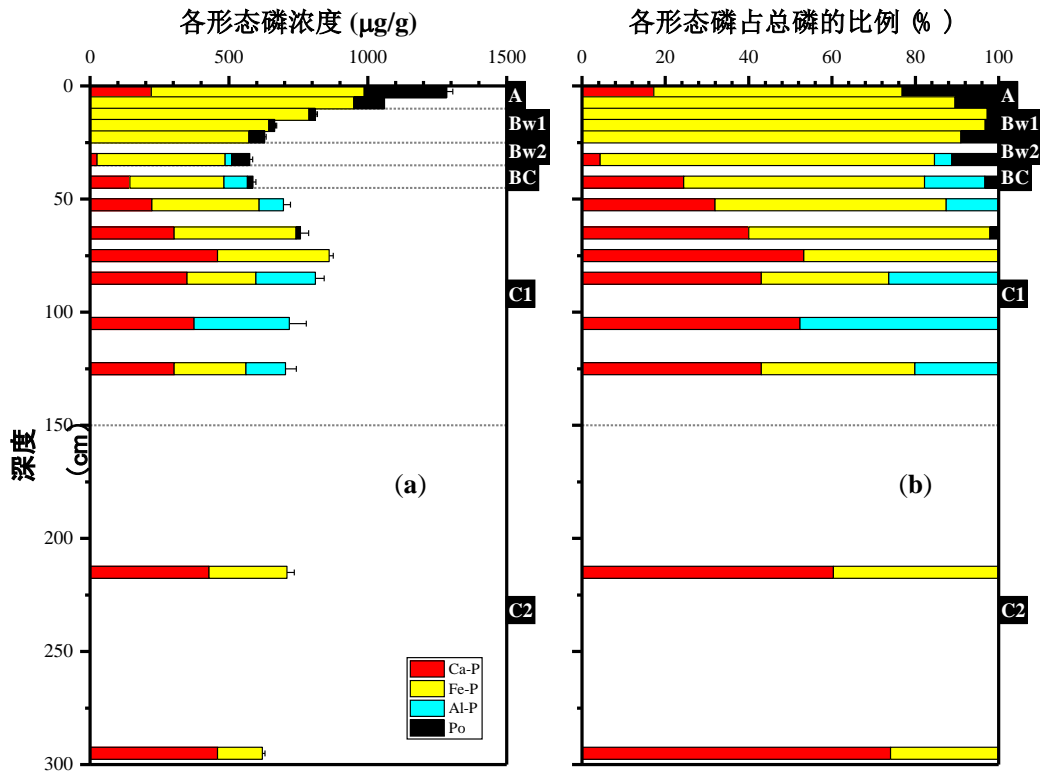


图 4.14 NMG 剖面中 XANES 测定的磷形态组成。(a) 各形态磷浓度，(b) 各形态磷占总磷的比例。

Figure 4.14 (a) Concentrations of different P speciation and (b) their contribution to total P as calculated by LCF conducted on P K-edge XANES spectra for NMG profile.

4.4.3 Hedley 连续提取法与 XANES 方法对土壤磷形态研究的比较

修正的 Hedley 连续提取法是目前应用最为广泛的土壤磷素分级方法(Tiessen and Moir, 1993)。该方法采用不同浸提剂对土壤样品进行提取(图 3.2), 各级提取剂提出的磷被人为定义为不同形态的磷, 分为: 1) Resin-P: 这部分磷是与土壤溶液磷处于平衡状态的土壤固相无机磷, 是生物有效性最高的土壤磷素形态; 2) $\text{NaHCO}_3\text{-P}$: 这部分磷是指吸附在土壤表面的磷, 具有生物有效性; 3) NaOH-P : 它们是以化学吸附作用吸附于土壤铁/铝氧化物和粘粒表面的磷, 具有生物有效性; 4) DHCl-Pi : 主要提取磷灰石型磷; 5) CHCl-P 和 Residual-P : 它们是比较稳定态的磷, 极难被植物利用, 即闭蓄态磷; 6) 有机磷: NaHCO_3 、 NaOH 、 DHCl 和 CHCl 各步提取的有机磷的总和。1) 2) 3) 5) 组分中的磷均与铁/铝氧化物结合, 或被吸附在表面或被包裹在内部或形成磷酸铁/铝, 这里我们把这些组分中的无机磷的总和作为铁铝结合态磷。而 XANES 方法是一种新型的固相原位测量技术, 它能在分子水平上给出目标元素周围的局部结构和化学信息, 从而准确区分与 Fe、Al 和 Ca 等金属结合的磷的形态(Beauchemin et al., 2003; 刘瑾 et al., 2011; Prietzel et al., 2013)。

本节比较修正的 Hedley 连续提取法和 XANES 方法测的三个供试剖面(NMG、QHD 和 HN 剖面)的磷形态数据(图 4.15)。结果发现, Hedley 连续提取法人为定义的磷形态与 XANES 的结果存在较大差异。虽然二者结果呈强相关关系, 钙结合态磷、铁铝结合态磷、有机磷的相关系数 r 分别为 0.925、0.809、0.901 (p 均 <0.01), 但明显偏离 1:1 线, 二者的差异最大可达 46%。Hedley 法分析的钙结合态磷(DHCl-Pi)普遍比 XANES 分析的结果高, 而 Hedley 法分析的铁铝结合态磷比 XANES 分析的结果低, 表明连续提取法在一定程度上高估了土壤中的钙结合态磷, 而低估了铁铝结合态磷。导致两种方法差异的原因, 一方面可归因于 XANES 方法用标样来拟合样品过程中, 由于存在样品的不均一性以及较低的信噪比, 拟合结果的误差范围可达 5%-10% (Ajiboye et al., 2007)。但是, 在本研究中两种方法的差异远远大于 XANES 的拟合误差, 因此, 这种差异更可能是由于浸提剂缺乏选择性和专一性。

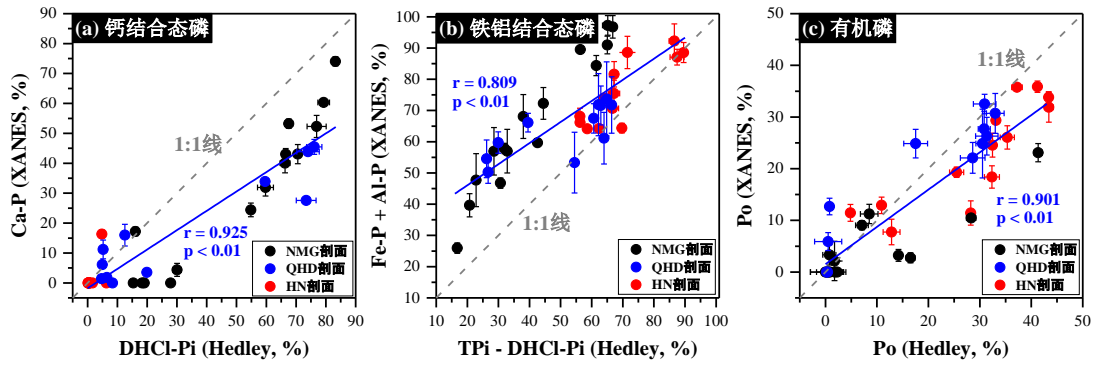


图 4.15 修正的 Hedley 连续提取法和 XANES 方法测的磷形态数据的对比。(a) 钙结合态磷，(b) 铁铝结合态磷 (TPI-DHCl-Pi 代表总无机磷与 DHCl-Pi 之差)，(c) 有机磷。

灰色虚线表示 1:1 线。蓝色实线表示线性回归线。

Figure 4.15 Comparison of Ca-P (a), Fe/Al-P (b) and organic P (c) as determined by Hedley and P K-edge XANES spectroscopy for NMG, QHD and HN profiles. The grey dashed lines show the 1:1 relationship. The linear regression (blue lines) is based on all the data points.

为了验证连续提取方法中定义形态的准确性，进一步分析了不同浸提液所提取的磷形态。我们选取了 NMG 剖面不同深度的四个样品，利用 XANES 分析各步提取前后固体，然后差减二者的图谱，从而得到各浸提液所提取的磷形态的 XANES 谱(Kar et al., 2011)，最后用 Athena 软件对差减谱进行线性拟合。如图 4.16 所示, NaOH-P、CHCl-P 和 Residual-P 与连续提取方法定义的形态基本一致，主要是铁铝结合态磷，并还有少量的有机磷。与定义形态差异较大的是 DHCl-P，DHCl 提取的无机磷并非像定义的只有钙结合态磷，还含有较多铁铝结合态磷，占提取总磷的 16%-49%，是导致连续提取法高估钙结合态磷并低估铁铝结合态磷的主要原因。另外，在土壤层样品中 DHCl 还提取了部分有机磷，尤其在表层 (2.5 cm) DHCl 提取的有机磷占总磷的高达 45%，这与通过 DHCl 提取液中总磷和无机磷含量的差值计算得到的有机磷含量一致，因此修正的 Hedley 法不测定 DHCl 提取液中的有机磷含量可能会低估样品中有机磷的含量。综上，修正的 Hedley 法提供的信息仅具有操作意义，并非真实的磷形态，可能更适用于表征土壤磷库的生物有效性。

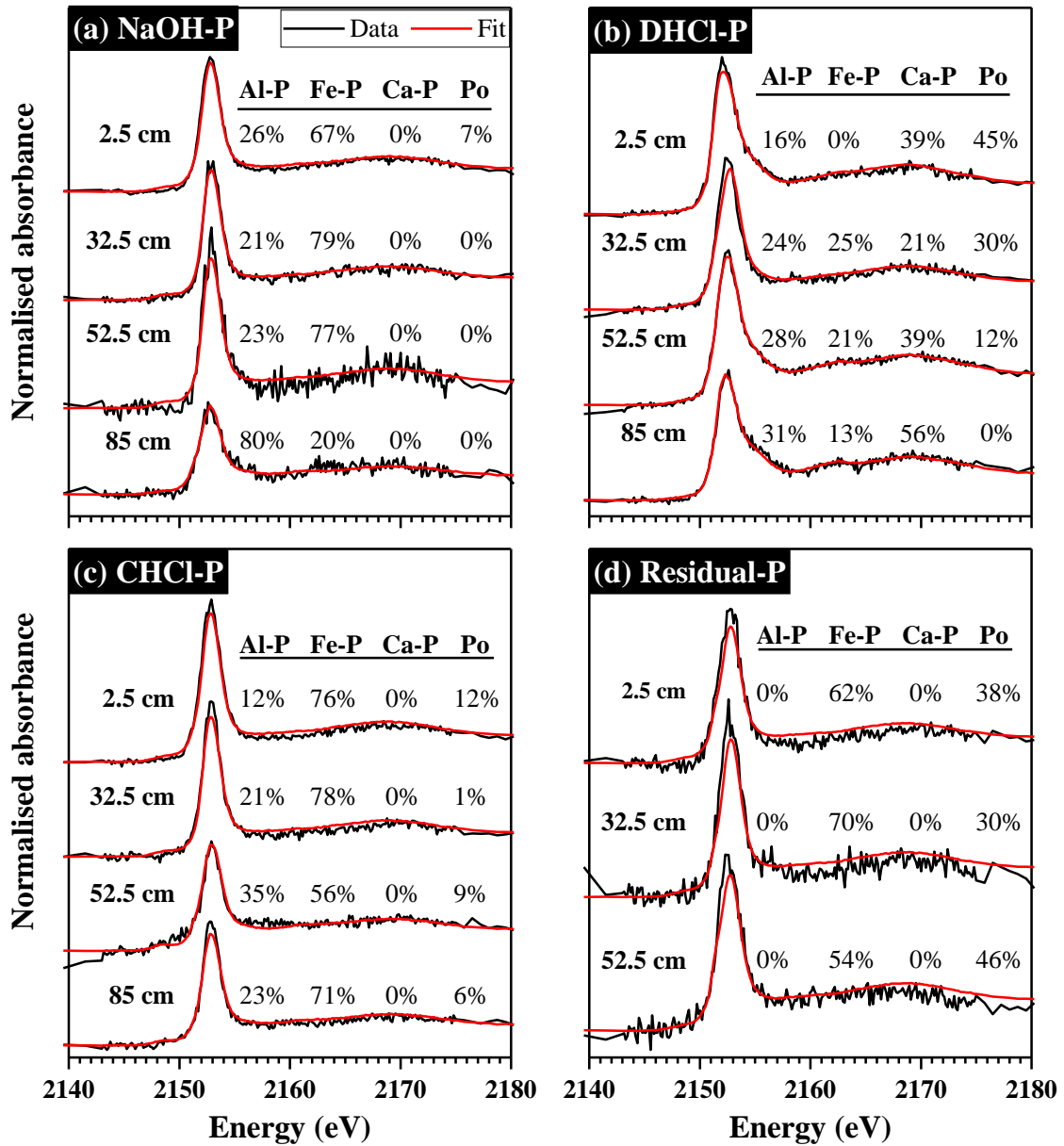


图 4.16 NMG 剖面样品 (a) NaOH、(b) DHCl、(c) CHCl 提取液和 (d) 残渣 (Residual-P) 的磷的 K 边 XANES 谱及其线性拟合结果

Fig. 4.16 The XANES LCF-derived speciation of P in NaOH (a), DHCl (b) and CHCl (c) extracts and Residue (d) for four selected samples of NMG profile.

所谓生物有效性是指生物可以直接吸收利用的磷，其形态为正磷酸盐，包括溶解态正磷酸盐和一部分颗粒态的正磷酸盐（极易从颗粒物中释放出来的弱结合态/交换态磷）。潜在可利用的部分是吸附于水合金属氧化物（如无定形的铁/铝氧化物）表面上的正磷酸根，在一定条件下可以被释放出来为生物利用。有机化合物和聚合磷酸盐在矿化过程中可分解出生物有效磷，但目前对矿化、解吸过程了解甚少，需要更多地加以探索。其它形态的磷包括结晶态的铁/铝磷酸盐和被铁/

铝氧化物胶膜包裹,这部分磷难以被生物利用,因为它们通常结合态矿物晶格中难以溶解出来(Smil, 2000; Reynolds and Davies, 2001)。

修正的 Hedley 连续提取法所区分出的磷形态并不能明确到具体的磷的化学形态或者为某种金属氧化物或矿物所吸附(Hunger et al., 2005), 但是对溶解态正磷酸盐形态的磷即树脂吸附的磷(Resin-P)有比较准确的定量估测, 也对弱结合态的颗粒态磷通过 NaHCO_3 提取出来, 还能将被铁/铝氧化物吸附的磷通过 NaOH 提取出来。这三组形态的磷被 Walker and Syers, 1976 归类为生物有效磷, 称之为非闭蓄态磷。闭蓄态磷是指磷酸铁和磷酸铝被氧化物胶膜所包蔽, 其活性低, 供磷能力弱。Hedley 连续提取法把 CHCl-Pi 和 Residual-P 认定为闭蓄态磷。但是, 对于磷的真实形态却难以准确定量。

XANES 方法由于是一种固相测量技术, 因此不能获得土壤中溶解态的正磷酸盐的含量, 但该方法能探知磷素周围的其他金属元素及其化学信息(Hesterberg et al., 1999; Beauchemin et al., 2003; Lombi et al., 2006; 刘瑾 et al., 2011; Prietzel et al., 2013), 因此, XANES 方法可以用以准确评估土壤中磷的真实形态。

4.5 剖面土壤磷形态变化及其驱动因素

由 Hedley 连续提取方法(4.4.1 节)和 XANES(4.4.2 节)获得的磷形态结果, 可将剖面中磷形态的变化简单概括为: 钙结合态磷是 C 层磷的主要形态, 铁铝结合态磷约占 1/3, 随风化风化程度的增加, 钙结合态磷比例逐渐减少, 铁铝结合态磷比例增加; C 层上部由于流体下渗受限而生成新的钙结合态磷, 总磷含量也有所提高。B 层受风化成土、植被吸收和淋溶等因素作用下, 总磷含量显著下降, 钙结合态磷明显减少, 铁铝结合态磷占总磷的 90%。A 层由于植物的泵吸作用以及大气降尘, 总磷含量明显高于 B、C 层, 钙结合态磷和有机磷比例增加, 铁铝结合态磷比重较 B 层减少, 且生物有效磷在 A 层中更为富集。以下将分别阐述各层中磷形态的变化及其驱动因素(图 4.17)。

(1) A 层磷富集层

由于大气降尘的输入和枯枝落叶归还地表(Jobbágy and Jackson, 2001), A 层总磷含量在整个剖面中最高(图 4.10)。因供试剖面的母质为花岗岩, 含大量云母, 风化后产生大量铁铝次生矿物, 它们对磷的吸附极强, 因此在土壤层中磷的主要形态为铁铝结合态磷, 分别约占总磷的 60%和 90%(图 4.14)。除铁铝结合

态磷外，A层中还含有大量的有机磷（23.1%）和钙结合态磷（17.2%）。

XANES的磷形态结果显示A层土壤中有23.1%有机磷，Hedley连续提取的结果显示有机磷（ $\text{NaHCO}_3\text{-Po}$ 、 NaOH-Po 、 DHCl-Po 和 CHCl-Po 之和）占总磷的41.3%。两种方法所表征的有机磷含量在数值上的差异在4.4.3节中讨论，但二者均显示A层中有机磷的大量累积。土壤有机碳均与两种方法的有机磷含量之间呈显著的正相关关系（与XANES和Hedley测得的Po的相关系数 r 分别为0.972和0.92， $p < 0.01$ ），表明土壤有机碳可以作为表征土壤有机磷含量水平的指标之一，凋落物归还和地下植物残体的分解是土壤中有机磷的主要来源。

Resin-P、 $\text{NaHCO}_3\text{-Pi}$ 和 NaOH-Pi 被认定为非闭蓄态磷，即能被植物和微生物利用的有效磷。本研究中植物需要的磷素可以来自母质的风化释放、凋落物等植物残体归还以及大陆降尘的输入。但由于A层土壤化学风化程度较高，母质中的磷灰石几乎风化殆尽，使得通过母质的化学风化而得到的生物有效性磷含量极低。因此，A层土壤中生物有效性磷主要来源于有机磷的矿化和大陆降尘的输入。一方面，A层中较高的非闭蓄态磷含量（24.2%）（图4.11），可能与有机碳矿化有一定关系。Wang et al., 2016研究表明土壤中有机磷的矿化速率主要受有机碳的矿化速率影响，磷酸根可能作为有机碳矿化的副产物释放出来。供试剖面A层土壤中有机碳含量高达112 g/kg（图4.6），加上土壤水分含量充足（图4.5b），微生物活性较强，使得有机碳矿化较为迅速，从而补充了土壤的生物有效性磷。因此，较高的有机质含量可能是其生物有效性磷含量较高的主要原因。相关性分析显示，Resin-P与两种方法的有机磷（与XANES和Hedley测得的Po的相关系数 r 分别为0.753和0.721， $p < 0.01$ ）和有机碳含量（ $r = 0.873$ ， $p < 0.01$ ）均呈显著正相关，也表明了土壤有机磷的矿化可能是Resin-P的重要来源。另一方面，钙结合态磷是大气降尘中最主要的磷形态。当其进入土壤后，由于土壤偏酸性，促进钙结合态磷溶解，从而促进了生物可利用磷的产生。DPS值较大（图4.9d），也表明在该层磷容易从土壤表面迁移到水体，给磷和钙元素的絮凝沉淀提供了条件。

综上，由于风化程度较高，A层土壤磷素以铁铝结合态为主。表层土壤磷素受凋落物影响具有明显的表聚现象，凋落物的分解是有机磷的主要来源；同时，表层较强的微生物活动可促进有机磷的矿化，表现出更高的生物可利用性磷含量。另外，外来降尘的输入，提供了一些钙结合态磷，且在酸性土壤中易溶解而释放

出磷酸根。

(2) B 层磷亏损层

由于风化成土过程以及植被吸收作用, B 层中的总磷含量远低于 A 和 C 层。B 层土壤最明显的特征是由于供试剖面的上覆植被以乔木为主, 植物根系广泛分布在 B 层, 且根系比较发达。XANES 磷形态结果显示 B 层土壤中钙结合态磷几乎消失, 这与该层土壤较低的 pH 值 (4.8-6.2) 有关。已有研究证明磷酸钙矿物在低 pH 条件下 (< 5.5) 几乎完全溶解 (Andersson et al., 2016), 这与 XANES 的钙结合态磷的结果一致。植物根系和土壤微生物产生的酸类物质 (如草酸) 能营造较低的酸性环境 (Pallant and Riha, 1990; 旷远文 et al., 2003), 促进了硅酸盐矿物风化和磷灰石溶解 (Welch et al., 2002; Lambers et al., 2009; Brunner et al., 2011), 这与 B 层中 CIA 值的增加 (图 4.7) 以及主量元素 (如 Na、Ca、K、Fe 和 Al) 的亏损 (图 4.7) 吻合。但 Hedley 连续提取结果显示 DHCl-Pi (在连续提取方法中被认为是钙结合态磷) 占总磷的 18.3-45.1%。连续提取法测得的较高的 DHCl-Pi 组分可能是因为在一些较稳定的铁结合态磷不能被 NaHCO_3 和 NaOH 提取但能被 DHCl 提取 (Slomp et al., 1996), 详细的分析见 4.4.3。

植物根系对磷素的影响, 除易导致土壤酸化而促进钙结合态磷溶解外, 还能依靠根系吸收生物有效态磷为植物所利用。B 层总磷含量的降低可能是因为 ①植物的吸收, ②受淋溶作用影响, 溶解态磷 (如 Resin-P、Po) 随流体向下迁移。同样的, A 层中的溶解态磷 (如 Resin-P、Po) 随流体向下可迁移至 B 层, 而以颗粒态存在的磷 (如铁铝结合态磷、钙结合态磷) 迁移量十分有限。如有机磷含量在表层最高, 随深度逐渐降低, 这正是淋溶作用的结果。

XANES 磷形态结果显示 B 层土壤中近 90% 的磷素以铁铝结合态存在 (图 4.14)。这与 Hedley 连续提取结果相符合, 该方法也显示 NaHCO_3 -Pi 和 NaOH -Pi (在连续提取方法中被认为是铁铝吸附态磷, 36.9-44.0%) (图 4.11) 含量较高。在低 pH 值条件下磷酸盐极易被土壤中大量铁/铝氧化物 (图 4.7) 表面吸附 (Andersson et al., 2016), 因此该层 NaHCO_3 -Pi 和 NaOH -Pi 比例较高, 这部分磷可供生物吸收利用。部分吸附态磷酸盐能继续被铁/铝氧化物胶膜包裹而形成所谓的闭蓄态磷 (CHCl-Pi 与 Residual-P 在连续提取方法中被认为是闭蓄态磷, 二者之和为 18.9-29.6%), 这种形态的磷通常被认为是很难释放出来被植物吸收利用 (Whitehead, 2000)。B 层土壤 DPS 值 (图 4.9d) 较低, 土壤中易解吸的磷数量

较小，磷从土壤淋失的风险较低。但很多研究已表明植物功能(Tiessen et al., 1994; Crews et al., 1995; Lambers et al., 2008)或厌氧条件(Chacon et al., 2006; Liptzin and Silver, 2009)都能活化土壤中更稳定的磷形态，促使向生物有效态磷转换。因此，B层中磷的生物可利用性受母质中钙结合态磷的含量、铁/铝氧化物含量、生物活动以及氧化还原条件等因素控制。

总之，B层土壤中分布着大量的植物根系，显著影响着磷形态组成。磷灰石快速风化，磷形态以铁铝结合态磷为主。生物有效态磷含量较高，一部分供植物吸收，一部分受淋溶作用而向下迁移。

(3) C层磷稳定层

C层总磷除在上部(110 cm)略有富集外，整体变化不大。C层土壤几乎不受植被影响，上部(45-110 cm)仍受到轻微的淋溶作用的影响。XANES结果显示钙结合态磷在80-110 cm有所累积(图4.14)，这可能与B层的淋溶作用有关。

4.2.2 已讨论降水入渗深度可达100-110 cm左右(4.2.2节)，在此深度以下，流体的向下迁移作用相当有限，因此，由上部活跃风化反应淋失下来的溶解态磷可能受到流体下渗的限制而与钙元素在此深度结合产生沉淀，钙在剖面中也呈现类似分布特征(图4.7c)。同时，该深度DPS值较高(图4.9d)，表明易解吸的磷数量较多，磷酸根从土壤释放的可能性较大；并且土壤pH值较高(~6.5)，这些条件均为钙磷酸盐矿物的生成提供了可能性。

110 cm以下，磷素几乎只受地球化学作用的影响。XANES结果表明，磷形态主要是钙结合态和铁铝结合态磷，并且随深度的增加，钙结合态磷逐渐增加，而铁铝结合态磷逐渐降低。磷形态的变化表明化学风化是控制该深度磷形态的主要因素。磷灰石是花岗岩母岩中磷最主要的形态。供试剖面300 cm深度的样品已被风化，因此含有少量的铁铝结合态磷(25.9%)。这与CIA结果一致，300 cm样品的CIA值(60.8)略高于基岩(54.4)。在风化早期黑云母便开始风化而产生铁氧化物(Zhang et al., 2015)，因此供试剖面底部样品已含有较多铁氧化物(图4.9a)，由磷灰石溶解释放的磷酸根能迅速被铁氧化物吸附固定。随着风化作用增强，土壤酸性逐渐增强，磷灰石矿物溶解增强，钙结合态磷逐渐减少，与此相反铁铝结合态磷逐渐增加，与铁/铝氧化物正相关。总体而言，C层普遍风化作用较弱，磷的释放量较少，非闭蓄态磷含量非常低(图4.11)。铁铝结合态磷占总磷的比例(25.9-72.3%)与A(59.7-89.5%)和B层(84.4-97.2%)相比也较低，

这与 C 层较低的化学风化速率和铁/铝氧化物含量有关（图 4.9）。该结果与连续提取中 $\text{NaHCO}_3\text{-Pi}$ 和 NaOH-Pi 组分的变化趋势一致（图 4.11）。

综上，C 层磷形态以钙结合态和铁铝结合态为主，但其变化趋势分两段讨论。C 层上部，由于淋滤作用，磷素与其他元素（如钙）均在土壤剖面中向下迁移而在 80-110 cm 左右富集（图 4.7），且沉淀生成新的磷酸钙矿物，因此在 C 层上部 80-110 cm 左右总磷明显较高。C 层 110 cm 以下，磷形态的转化几乎只受化学风化的控制，其变化模式基本符合风化初期 Walker-Syers 模型，与 Mishra et al., 2013 结果基本一致。

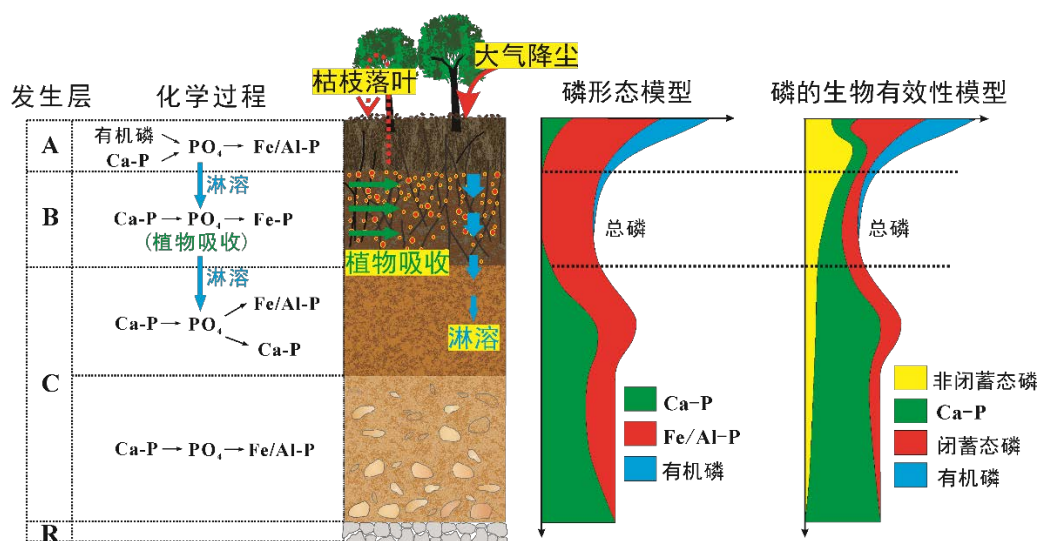


图 4.17 风化剖面不同发生层中磷的化学过程以及各形态磷分布的概念模型

Figure 4.17 Sketch of the pathways of P reactions and the change of P speciation along the profile.

4.6 小结

本章选择处于中温带气候区的花岗岩风化剖面作为典型剖面，利用修正的 Hedley 连续提取和 XANES 两种方法对剖面样品磷形态进行分析，并结合剖面的物质的来源、理化性质、矿物学性质、常量元素等，探讨了花岗岩风化剖面中不同深度磷的生物地球化学行为。同时比较两种方法在剖面样品磷形态研究中的优缺点，为完善土壤磷的生物地球化学循环研究提供新途径。

(1) NMG 剖面基本性质：剖面 pH 值变化范围为 4.79-6.91，土壤呈酸性。土壤含水率结果显示 100 cm 以下流体的向下迁移作用相当有限，因此诸多元素表现出在此深度富集。表层土壤有机碳含量高达 112 g/kg，且在亚表层迅速减小。

粘粒和粉粒含量从上向下逐渐减少,而砂粒逐渐增加。铁/铝氧化物主要在土壤层累积。A层和C层上部土壤磷饱和度(DPS)较高,指示这些层位释磷风险较大。此外,锶同位素结果表明表层土壤受到大气降尘物源输入的影响,最大贡献有9.32%。

(2) NMG剖面总磷和磷形态分布特征及其驱动机制探讨:剖面中总磷含量变化范围较大,在510-1284 $\mu\text{g/g}$ 之间。变化趋势具有明显的分段性,可分为四个阶段:

A层磷富集层,大气降尘的输入是影响该层的主要因素,同时植物的泵吸作用也能促进磷在表层的积累,使得总磷含量较高。由于风化程度较高,A层土壤磷素以铁铝结合态磷为主(59.7%),其次是有机磷(23.1%),钙结合态磷较低(17.2%)。表层土壤磷素受凋落物影响具有明显的表聚现象,凋落物的分解是有机磷的主要来源,同时,表层较强的微生物活动可促进有机磷的矿化,表现出较高的生物有效磷含量(24.2-39.1%)。此外,外来降尘的输入,提供了一些钙结合态磷,且在酸性土壤中易溶解而释放出磷酸根。

B层磷亏损层,这是风化成土过程、植物根系吸收以及强淋溶共同作用的结果。磷形态主要以铁铝结合态磷为主(84.4-97.2%),有机磷普遍较低(2.8-11.2%),钙结合态磷几乎消失(0-4.4%)。B层土壤最明显的特征是植物根系广泛分布以及较高的铁/铝氧化物含量。微生物和植物根系通过分泌酸性物质酸化土壤而促进钙结合态磷溶解,表现出较高的生物有效磷含量(21.7-46.2%)。释放的磷酸根或被植物吸收,或受淋溶作用影响迁移至下层,因而使得该层总磷含量减少。同时磷酸根在酸性条件下也易被土壤中铁/铝氧化物固定。

C层上部磷富集层,由于流体下渗受限,上部活跃风化反应淋滤下来的磷与钙在此发生累积,并沉淀生成新的钙结合态磷(~50%),因此总磷含量也有所提高。

C层下部磷稳定层,总磷含量与基岩相比几乎不变。磷形态只有钙结合态磷和铁铝结合态磷,且随剖面深度的加深,钙结合态磷比重逐渐增加,而铁铝结合态磷比重逐渐减少。磷形态的转化几乎只受化学风化的控制,其变化模式基本符合风化初期 Walker-Syers 模型。

(3) 比较 Hedley 连续提取法与 XANES 方法测的磷形态结果,显示连续提取法在一定程度上高估了土壤中的钙结合态磷,而低估了铁铝结合态磷,故

Hedley 连续提取法不能准确定量磷的真实形态。但连续提取法在定量表述生物有效磷方面具有优势，而 XANES 方法对磷的化学形态有更好的分辨能力。二者结合可以更好的评估磷的环境意义。

第5章 不同气候带花岗岩风化剖面中磷分布规律讨论

5.1 不同气候带花岗岩风化剖面的化学风化程度

地表岩石的风化过程可以分为早期、中期和晚期三个阶段。(1) 化学风化的早期, 硅铝酸盐中的 K、Na、Ca、Mg 等被溶解, 发生迁移。氯化物最先淋溶, 硫酸盐次之, 碳酸盐相对难溶, 常在原地富集下来, 称为富钙阶段, 形成硅铝-碳酸盐型风化壳; (2) 化学风化的中期, 不仅氯化物、硫酸盐已经大部分被淋溶迁移, 碳酸盐也大量流失, 硅铝酸盐被分解为高岭土、蒙脱石等粘土矿物残留在原地, 称为硅铝粘土型风化壳; (3) 化学风化的晚期阶段, 可迁移的元素基本都被迁移出, 几乎丧失了全部盐类和呈胶体状态的 SiO_2 , 残留下难以迁移的铁铝化合物, 形成铁铝型风化壳或砖红壤风化壳。

具体各个剖面的风化程度变化情况如下:

(1) NMG 剖面

NMG 剖面的 CIA 范围介于 60.8-70.5 之间, 基岩的 CIA 值为 54.4(图 5.1a)。按照上述风化程度的划分, NMG 剖面处于早期-中期风化阶段。

(2) QHD 剖面

QHD 剖面的 CIA 范围在 65.8-80.9 之间(图 5.1b), 风化程度高于东北地区风化壳, 但是相对我们南方典型的红色风化壳(CIA 一般大于 85)则较低。QHD 剖面处于化学风化的中期阶段。

(3) 海南剖面

HN 剖面的 CIA 范围在 91.7-96.8 之间, 基岩的 CIA 值为 58.3(图 5.1c), 剖面发育程度极高。该剖面处于我国热带季风气候区, 长期处于高温强降水的气候条件, 这是导致剖面高度发育的直接原因。该气候影响下的剖面处于化学风化的晚期阶段。

综上, CIA 的结果表明, 从母岩向上到表土层, CIA 值逐渐增加, 风化程度增强(图 5.1)。不同气候带剖面的发育程度有明显规律, 即中温度 < 暖温带 < 热带。在基岩条件、暴露年龄相似的情况下, 风化剖面的发育程度主要受气候条件的控制。

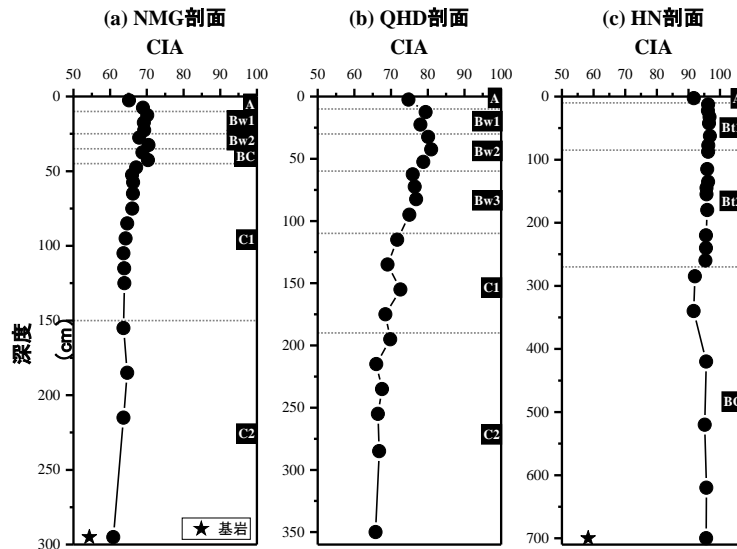


图 5.1 NMG (a)、QHD (b)、HN (c) 剖面 CIA 随深度的变化图

Figure 5.1 CIA plotted versus depth for NMG (a), QHD (b) and HN (c) profiles.

5.2 不同气候带花岗岩风化剖面的磷形态组成

5.2.1 中温带季风气候

NMG 剖面处于典型的中温带季风性气候区，年平均气温只有 1°C 左右，年平均降雨量为 480 mm。NMG 剖面总磷含量在 510-1284 $\mu\text{g/g}$ 之间，随深度的加深呈现出先降低后升高最后又降低并趋于稳定的变化趋势（图 5.2a）。

如 4.5 节所述，XANES 表征的 NMG 剖面磷形态特征表明（图 5.2a, b），由于植物的泵吸作用以及大气降尘，A 层中总磷明显高于 B、C 层，A 层土壤中铁铝结合态磷的相对含量最高（59.7%），其次是有机磷（23.1%），钙结合态磷较低（17.2%）。B 层在风化成土过程以及地表植被吸收转化等因素影响下，总磷显著下降，磷形态主要以铁铝结合态磷为主（84.4-97.2%），有机磷普遍较低（2.8-11.2%），钙结合态磷几乎消失（0-4.4%）。C 层中只有钙结合态磷和铁铝结合态磷，钙结合态磷较上部剖面显著提高，占总磷的 31.9-74.1%；铁铝结合态磷占总磷的 54.5-66.1%。Hedley 连续提取的结果显示在土壤层中非闭蓄态磷（Resin-P、 $\text{NaHCO}_3\text{-Pi}$ 和 NaOH-Pi ）占总磷的 21.7-46.2%，表现出较高的生物有效性（图 5.2c, d）。

NMG剖面

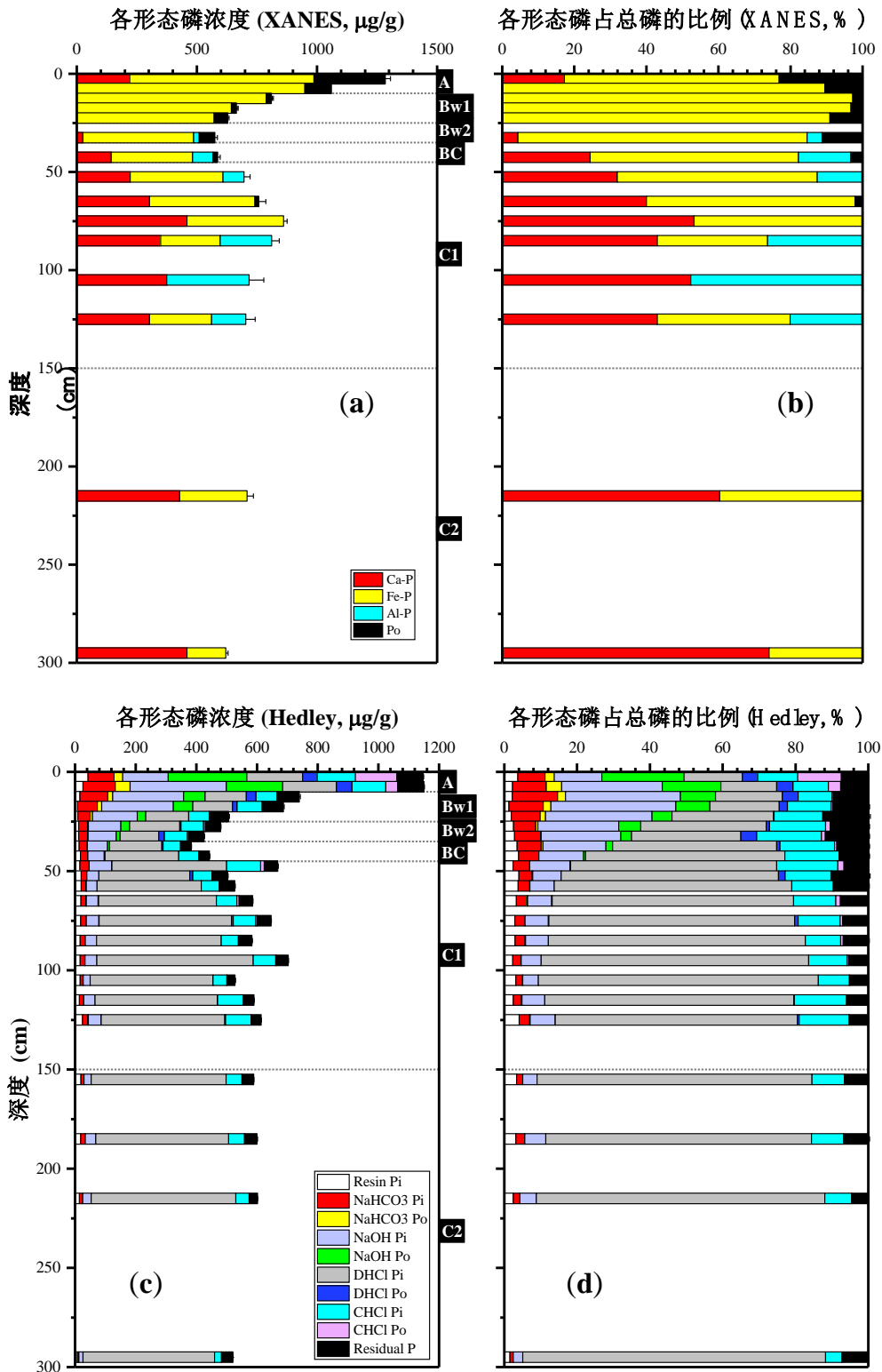


图 5.2 NMG 剖面中 XANES 方法 (a, b) 和 Hedley 连续提取法 (c, d) 测的磷形态组成。

Figure 5.2 P species as determined by P K-edge XANES spectroscopy (a, b) and Hedley extractions (c,d) for NMG profile.

5.2.2 暖温带季风气候

秦皇岛处于典型的暖温带季风性气候区，年平均气温为 11°C，年平均降雨量为 700 mm。如图 5.3a 所示，QHD 剖面总磷含量在 99.2-1104 $\mu\text{g/g}$ 之间，并呈现明显的分段特征，其中 A 至 C1 层总磷含量较低（99.2-260 $\mu\text{g/g}$ ），C2 层含量较高（790-1104 $\mu\text{g/g}$ ）。QHD 剖面总磷变化趋势与 NMG 剖面相似，表现为随深度的增加先降低后升高最后又降低并趋于稳定。

XANES 表征的 QHD 剖面磷形态显示（图 5.3b），A 层土壤中铁铝结合态磷的相对含量最高（53.3%），其次是有机磷（30.7%），钙结合态磷较低（16.0%）。Bw1 至 C1 层，磷形态主要以铁铝结合态磷为主（61.1-73.7%），钙结合态磷普遍极低（0-11.2%），有机磷逐渐降低（22.1-32.5%）。C2 层钙结合态磷绝对含量和相对含量均较上部剖面显著提高，占总磷的 27.6-45.5%；铁铝结合态磷绝对含量较上部剖面大大提高，占总磷的 54.5-66.1%。值得一提的是，该剖面 A 至 C1 层铁铝结合态磷绝对含量较 C2 层显著降低，表明铁/铝氧化物固持磷的能力在 A 至 C1 层偏低，这可能也是上部剖面总磷含量偏低的原因之一。QHD 剖面的土壤层中铁铝结合态磷的绝对含量和相对含量都明显低于 NMG 剖面。两个剖面的土壤层中铁铝结合态磷含量上的差异可能与土壤 pH 有关。NMG 剖面土壤层 pH 较低（4.8-6.3），在低 pH 值时，磷与铁/铝氧化物发生吸附而被固持。QHD 剖面 pH 较高（5.6-6.8），在 pH 值较高时，铁/铝氧化物对磷的吸附能力显著降低，此时土壤中磷的有效性最高，因此 QHD 剖面在 190 cm 以上铁铝结合态磷绝对含量大大降低。

QHD 剖面中 Hedley 连续提取方法获得的磷形态较 NMG 也发生了明显的变化（图 5.3c, d）。NMG 剖面土壤层中非闭蓄态磷占总磷的 21.7-46.2%，闭蓄态磷占 18.4-29.6%。而 QHD 剖面土壤层中非闭蓄态磷仅占总磷的 5.4-9.0%，闭蓄态磷占 45.5-57.1%。NMG 剖面处于低温半湿润的气候区，风化过程的水岩作用比较缓慢；而处于暖温带的 QHD 剖面温度和降水量均高于 NMG 剖面，剖面发育程度相对较高。随着土壤发育，磷酸盐逐渐向闭蓄态磷转化。

QHD剖面

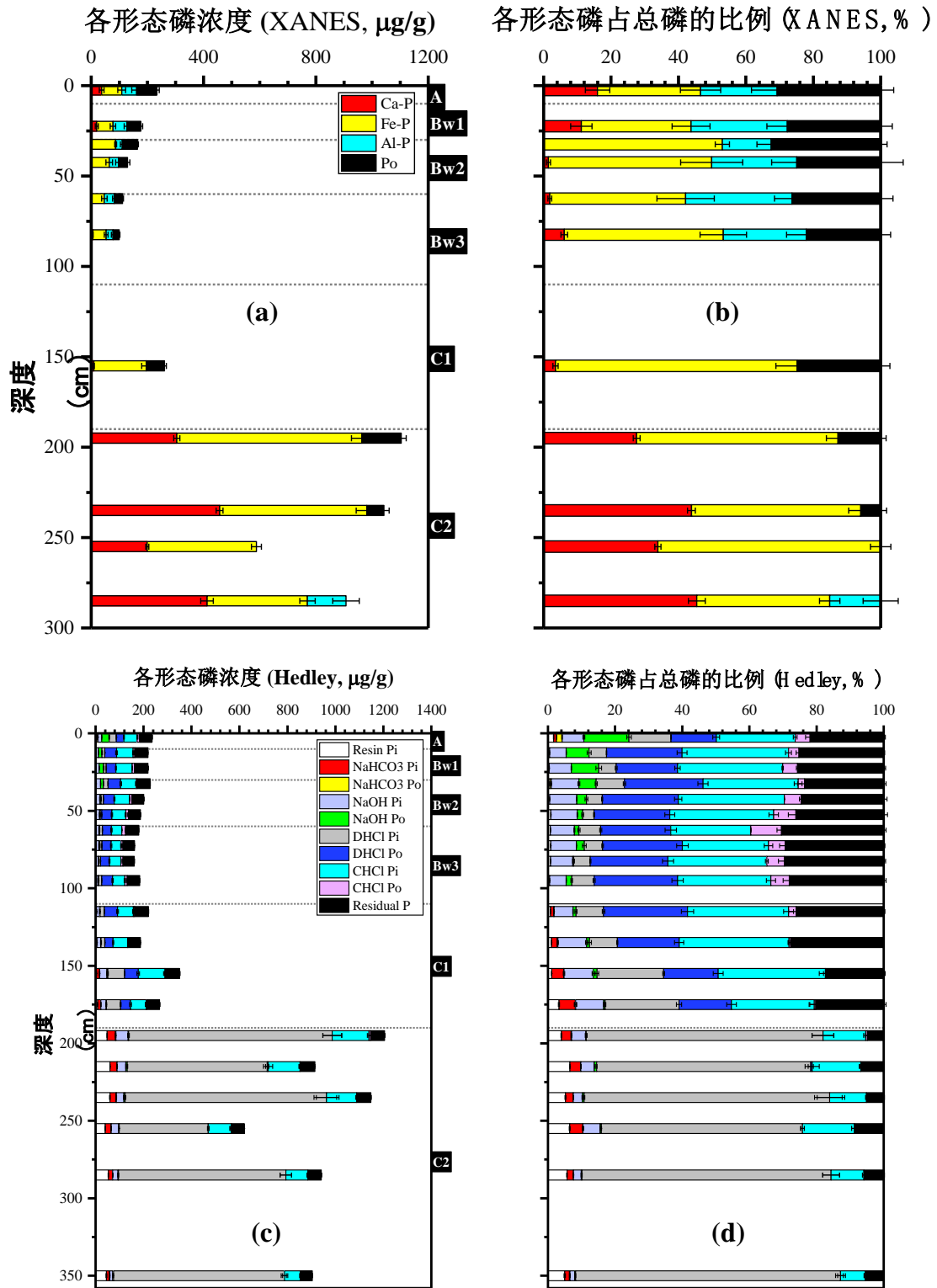


图 5.3 QHD 剖面中 XANES 方法 (a, b) 和 Hedley 连续提取法 (c, d) 测的磷形态组成。

Figure 5.3 P species as determined by P K-edge XANES spectroscopy (a, b) and Hedley extractions (c,d) for QHD profile.

5.2.3 热带季风气候

海南省处于典型的热带季风区，全省年平均气温高温 24°C，年降雨量在一些地区甚至高达 2000 mm 以上，多发育几米到几十米厚的红土风化壳。HN 剖面总磷含量在 100-363 $\mu\text{g/g}$ 之间变化，随深度的加深呈现出先降低后升高的变化趋势（图 5.4a）。该变化趋势与总磷在 NMG 剖面土壤层中的变化趋势一致。

图 5.4a, b 为 HN 剖面 XANES 方法获得的磷形态组成随深度的变化。HN 剖面除最顶层样品外，其余所有样品的无机磷都是铁铝结合态磷（占总磷的 64.1-92.3%），这与红壤中富含铁铝矿物以及红壤风化程度高有关。红壤中的大量铁铝矿物的专属性吸附造成红壤中的磷向铁铝结合态磷转化，在缺少钙结合态磷来源的情况下，会造成钙结合态磷消耗殆尽而铁铝结合态磷主导的局面。整个 7 米的剖面均分布有机磷，且有机磷相对比例（7.8-35.9%）比 NMG 和 QHD 两个剖面略高。土壤有机磷主要来源于地表植被的枯枝落叶的分解，海南温暖湿润的环境有利于凋落物分解，因而 HN 剖面有机磷含量较高。并且海南强降雨量促进了土壤的淋滤作用，因而有机磷的分布非常深。

图 5.4c, d 为 HN 剖面连续提取方法获得的磷形态组成随深度的变化。结果显示，除顶层样品外，HN 剖面样品中非闭蓄态磷占总磷的 3.3-12.9%，闭蓄态磷占 50.3-85.3%。HN 剖面中闭蓄态所占比例相当高，这是由于红壤风化程度高，磷酸盐被土壤中丰富的铁/铝氧化物所固定，最终转化成闭蓄态磷。

HN剖面

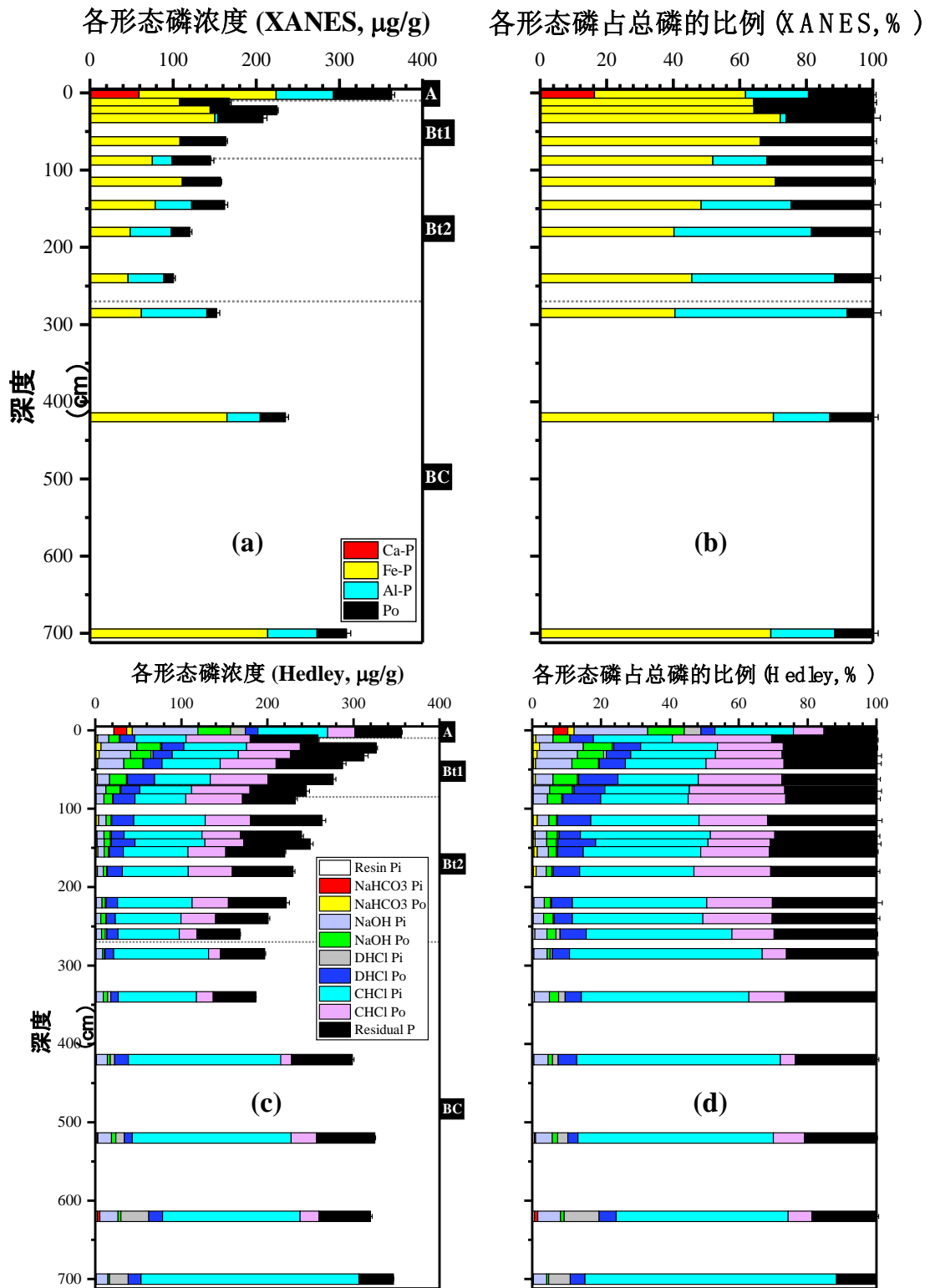


图 5.4 HN 剖面中 XANES 方法 (a, b) 和 Hedley 连续提取法 (c, d) 测的磷形态组成。

Figure 5.4 P species as determined by P K-edge XANES spectroscopy (a, b) and Hedley extractions (c,d) for GN profile.

5.3 不同气候带花岗岩风化剖面的各形态磷分布规律

不同气候带剖面中各形态磷的变化如图 5.5 所示，下面将分别讨论。

5.3.1 钙结合态磷

图 5.5a, b, c 为不同气候带剖面中 XANES 表征的钙结合态磷相对含量的变化，剖面之间钙结合态磷相对含量差异较大，表现为 NMG (0-74.1%) > QHD (0-45.5%) > HN 剖面 (0-16.3%)，表明从北到南剖面中钙结合态磷比重降低。7 米深的 HN 剖面除顶部样品外，其余样品均不含钙结合态磷。可见，热带气候条件影响下的风化剖面中，由于极强的风化程度，磷灰石全部溶解。

钙结合态磷在各剖面中的变化趋势基本一致，均表现为：A 层出现 10-20% 的钙结合态磷，且随深度的增加而逐渐降低，在 B 层几乎消耗殆尽，在 C 层又迅速增加，尤其在 C 层上部稍有累积后又有所降低，随后向下至底部逐渐增加（图 5.5a, b, c）。如 4.1 节所述，A 层由于外来降尘的输入，提供了一些钙结合态磷；B 层风化程度最高（图 5.1），钙结合态磷迅速风化；C 层上部仍受轻微的淋滤作用影响而使得钙结合态磷略有累积，随后至底部几乎只受化学风化的控制，随深度的增加，化学风化程度降低，钙结合态磷（原生含磷矿物：磷灰石）逐渐升高。

5.3.2 铁铝结合态磷

图 5.5d, e, f 为不同气候带剖面中 XANES 表征的铁铝结合态磷相对含量的变化，可以看出三个剖面中铁铝结合态磷所占比重均最大，其中 NMG 剖面 and HN 剖面的土壤层中铁铝结合态磷分别占总磷的 59.7-97.2% 和 64.1-92.3%，而 QHD 剖面土壤层中铁铝结合态磷所占比重较低（53.3-71.9%）。QHD 剖面铁铝结合态磷相对含量偏低，与该剖面土壤 pH 较高有关（pH 讨论见 5.4.1.1），在接近中性条件下铁/铝氧化物对磷吸附能力显著降低。

铁铝结合态磷在各剖面中的变化趋势基本一致，均表现为：随深度的增加，呈现先升高后降低的变化（图 5.5d, e, f）。A 层由于外源输入，如枯枝落叶分解释放的有机磷和大气降尘携带的钙结合态磷进入土壤，以及 A 层较高的有机质含量会影响铁/铝氧化物的结晶度或竞争吸附点位而干扰磷的吸附(Geelhoed et al., 1998; 陈怀满, 2002; Lilienfein et al., 2004; 胡红青 et al., 2004; Anderson and Magdoff, 2005; Guppy et al., 2005)。这些作用都会使得该层铁铝结合态磷的比重

降低。B 层大量铁/铝次生矿物存在，它们对磷的吸附极强，因此铁铝结合态磷是该层磷素的主要形态。C 层风化程度较弱，保留了较多的母质中的钙结合态磷，而铁铝结合态磷较 B 层减少。

5.3.3 有机磷

图 5.5g, h, i 为不同气候带剖面中 XANES 表征的有机磷相对含量的变化，有机磷自上而下呈降低的趋势，尤其在土壤层大量累积。有机磷主要来自于地表凋落物的分解，也会随着淋溶作用向下迁移，但与上层有机磷含量相比迁移量并不大，因此上层含量仍然大于下层。另外，不同剖面有机磷相对含量有所差异，表现为 NMG 剖面（0-23.1%）< QHD 剖面（0-30.7%）< HN 剖面（7.8-35.9%），表明从北到南剖面中有机磷比重增加。这说明温度和降水增加有利于凋落物的分解，从而增加剖面中有机磷含量。不同剖面有机磷入渗深度不同，表现为 NMG 剖面（45 cm）< QHD 剖面（250 cm）< HN 剖面（300 cm），这与不断增强的降雨量有关。

5.3.4 非闭蓄态磷与闭蓄态磷

作为 XANES 方法的补充，Hedley 连续提取法虽不能明确给出具体的磷的化学形态或者为某种金属氧化物或矿物所固定(Hunger et al., 2005)，但能用来评价磷的生物有效性（如 4.4.3 所述）。比如，XANES 表征的铁铝结合态磷，它们的生物有效性可能不同，但 XANES 方法难以区分。根据 Hedley 连续提取方法，铁铝结合态磷可分为非闭蓄态和闭蓄态两种类型。非闭蓄态磷包括溶解性的磷酸盐以及吸附态的铁铝结合态磷，即能被植物和微生物利用的有效磷。Hedley 连续提取法把 Resin-P、NaHCO₃-Pi 和 NaOH-Pi 认定为非闭蓄态磷。闭蓄态磷指磷酸铁和磷酸铝被氧化物胶膜所包蔽，其活性低，供磷能力弱。Hedley 连续提取法把 CHCl-Pi 和 Residual-P 认定为闭蓄态磷。

图 5.6a, b, c 为不同气候带剖面中连续提取法测的非闭蓄态磷相对含量的变化，从图中可以看出，非闭蓄态磷在各剖面中的变化趋势不同。土壤中非闭蓄态磷含量受到根系吸收和土壤供磷两个方面的影响，因此植被类型、土壤性质和气候差异都会导致剖面中非闭蓄态磷分布的差异。另外，不同剖面中非闭蓄态磷相对含量差异较大，表现为 NMG 剖面（5.0-46.2%）> QHD 剖面（5.4-16.5%）> HN 剖面（除顶层样品外，3.3-10.8%），表明从北到南剖面中非闭蓄态磷比重降低。

相反的，不同剖面中闭蓄态磷相对含量呈现相反变化趋势，即 NMG 剖面（11.7-29.6%）< QHD 剖面（12.9-60.4%）< HN 剖面（除顶层样品外，49.4-82.8%）（图 5.6d, e, f）。另外，闭蓄态磷在各剖面中的变化趋势基本一致，尤其在 B 层比重达到最大。

不同气候带剖面非闭蓄态和闭蓄态磷含量变化趋势很好地体现出，随土壤发育，非闭蓄态磷逐渐向闭蓄态磷转化，因此土壤风化程度越高，闭蓄态磷越多，生物有效性磷越少；反之，风化程度越低，非闭蓄态磷越多，生物有效性磷越多。

综上，各形态磷在不同剖面中均呈现相似于 NMG 剖面的分布特征，这表明 4.5 节关于剖面中土壤磷形态变化及其驱动因素的讨论适用于本论文的其他剖面，不同层位中各形态磷转化的模式（图 4.17）具有一定的普适性。因此剖面中磷的分布模式主要是剖面自身性质作用的结果，受气候条件的影响并不大。

但是，几个气候带的风化壳剖面各形态磷在含量上有明显规律，即钙结合态磷和非闭蓄态磷表现为 NMG 剖面（中温带）> QHD 剖面（暖温带）> HN 剖面（热带），而有机磷和闭蓄态磷表现为 NMG 剖面（中温带）< QHD 剖面（暖温带）< HN 剖面（热带）。5.1 节中已知几个气候带的风化壳发育程度呈现中温带 < 暖温带 < 热带的变化。因此，不同气候带剖面各形态磷的变化趋势很好地体现出随土壤发育磷酸盐总的转化方向，即土壤中原生的钙结合态磷（磷灰石）在土壤形成过程中逐步溶解，向磷酸铁铝盐类转化，因此土壤风化程度越高，磷酸铁/铝，特别是闭蓄态磷越多，反之，风化程度越低，磷酸钙盐越多，且非闭蓄态磷越多。这种变化模式与 Walker-Syers 模型一致(Walker and Syers, 1976)。可见，土壤中磷的形态组成变化与土壤发育程度密切相关，而气候条件是影响各剖面发育程度的主要因素。

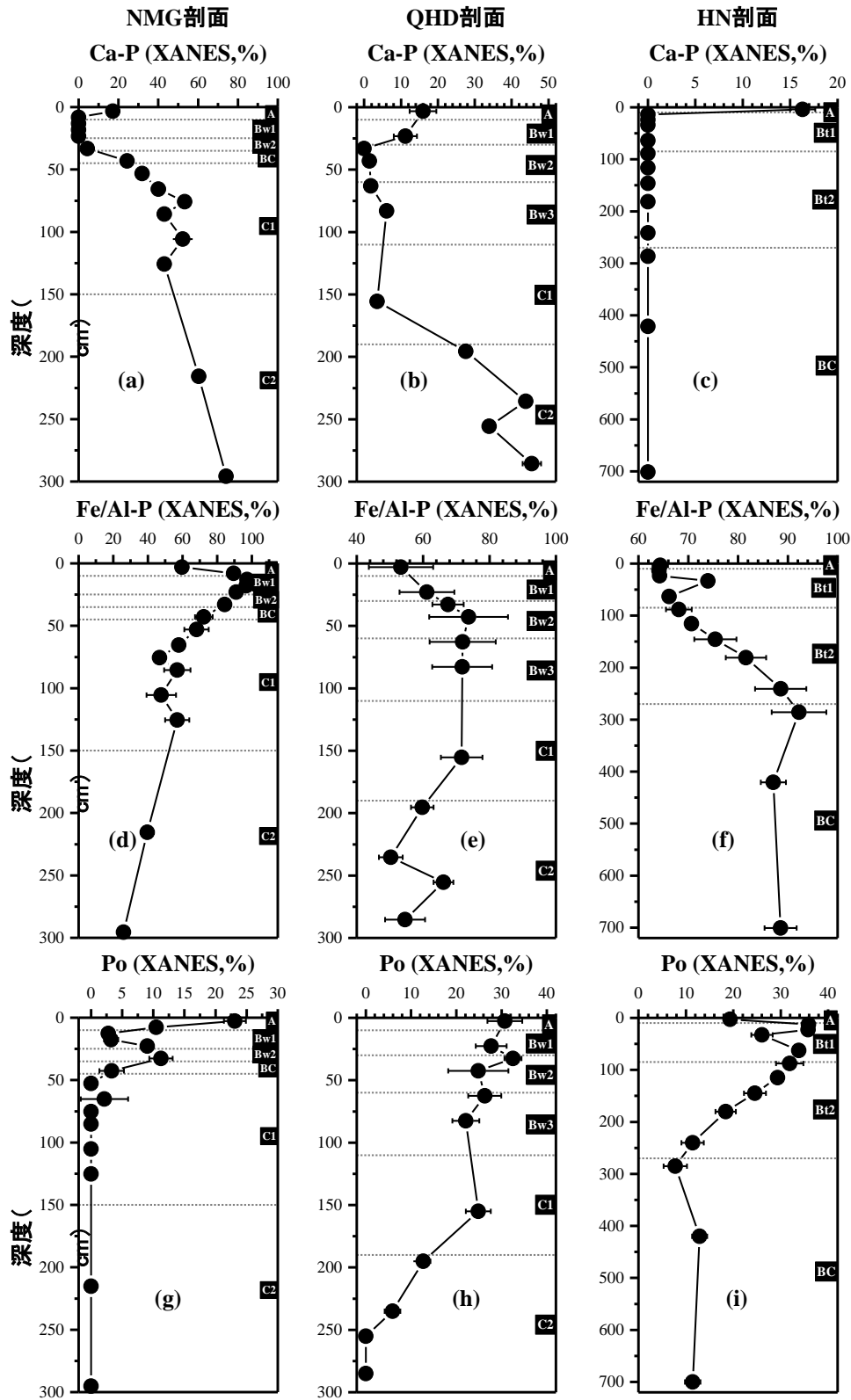


图 5.5 NMG、QHD、HN 剖面的 XANES 表征的各形态磷变化。(a, b, c) 钙结合态磷, (d, e, f) 铁铝结合态磷, (g, h, i) 有机磷。

Figure 5.5 The changes of XANES derived Ca-P (a, b, c), Fe/Al-P (d, e, f), and Po (g, h, i) for NMG, QHD, and HN profiles.

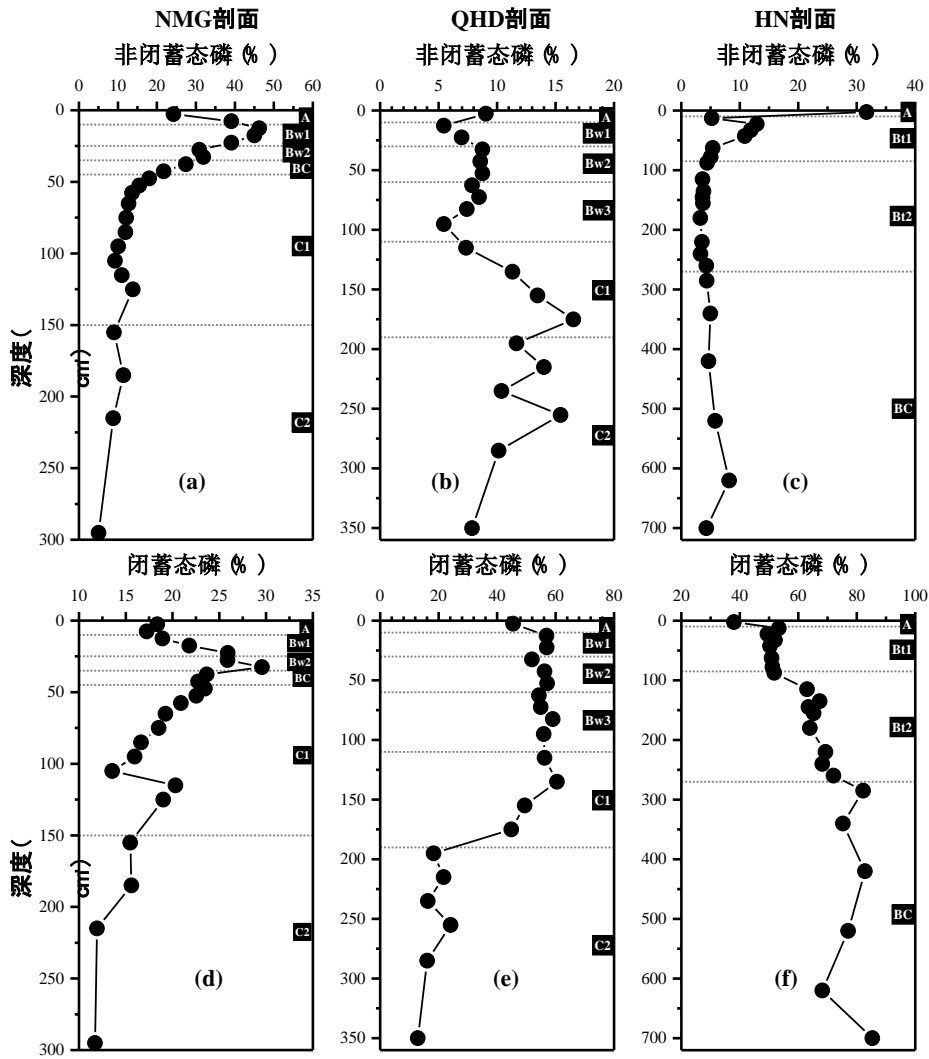


图 5.6 NMG、QHD、HN 剖面的 Hedley 连续提取法所获得的磷组分的变化。(a, b, c) 非闭蓄态磷, (d, e, f) 闭蓄态磷。

Figure 5.6 The change of XANES derived non-occluded P (a, b, c), and occluded P (d, e, f) for NMG, QHD, and HN profiles.

5.4 风化剖面中磷分布的影响因素

影响剖面磷转化和有效性的因素十分复杂, 凡是影响剖面中磷的生物地球化学过程 (图 4.17) 的各种因素都会影响不同形态磷之间的转化及其生物有效性, 包括土壤理化性质、气候条件 (气温、降水) 等(王永壮 et al., 2013)。

表 5.1 NMG、QHD、HN 剖面土壤性质与磷形态的相关性分析^a

Table 5.1 Correlations between soil properties and P species for NMG, QHD and HN profiles.^a

	pH	容重	CIA	砂粒	粉粒	粘粒	有机碳	Fe _o	Al _o	DPS	Fe _d	Al _d
Ca-P (XANES)	.595**	.698**	-.637**	.796**	-.799**	-.760**	0.08299	-.229	-.699**	.573**	-.629**	-.616**
Fe/Al-P (XANES)	-.444**	-.729**	.341*	-.452*	.457*	.417*	.403*	.242	.467**	-.220	.229	.221
Po (XANES)	-.467**	-.114	.664**	-.862**	.861**	.844**	.934**	.091	.613**	-.703**	.787**	.776**
ResinP	.429**	.187	-.639**	.693**	-.679**	-.738**	.408**	-.148	-.586**	.845**	-.666**	-.650**
NaHCO ₃ -Pi	.047	-.382*	-.398**	.352*	-.355*	-.330	.534**	.513**	-.037	.583**	-.467**	-.422**
NaHCO ₃ -Po	-.416**	-.426*	.184	-.075	.059	.143	.642**	.634**	.568**	.124	.177	.239
NaHCO ₃ -Pt	-.063	-.426*	-.287*	.290	-.295	-.258	.578**	.581**	.110	.521**	-.353**	-.300*
NaOH-Pi	-.257*	-.584**	-.049	-.132	.120	.184	.424**	.672**	.370**	.157	-.136	-.059
NaOH-Po	-.461**	-.608**	.260*	-.373*	.357*	.433*	.883**	.627**	.672**	-.047	.281*	.350**
NaOH-Pt	-.380**	-.659**	.077	-.279	.263	.344	.659**	.743**	.549**	.090	.026	.109
DHCl-Pi	.521**	.457**	-.709**	.889**	-.889**	-.862**	0.00819	-.060	-.707**	.814**	-.706**	-.695**
DHCl-Po	.075	-.352*	.126	-.862**	.869**	.809**	0.24893	.004	.261*	-.648**	.274*	.244
DHCl-Pt	.637**	.412*	-.795**	.834**	-.832**	-.819**	0.03997	-.064	-.749**	.750**	-.747**	-.743**
CHCl-Pi	-.215	-.013	.530**	-.803**	.816**	.727**	.490**	-.461**	.222	-.707**	.466**	.391**
CHCl-Po	-.714**	.149	.886**	-.687**	.675**	.719**	.645**	.022	.674**	-.569**	.869**	.885**
CHCl-Pt	-.493**	.057	.809**	-.875**	.883**	.819**	.719**	-.335**	.481**	-.795**	.754**	.706**
Residual-P	-.383**	-.059	.679**	-.858**	.862**	.817**	.425**	-.152	.540**	-.880**	.742**	.713**
Po (Hedley)	-.529**	-.350*	.662**	-.887**	.883**	.879**	.879**	.232	.755**	-.683**	.738**	.755**
TP	.291*	.038	-.606**	.717**	-.721**	-.680**	.500**	.242	-.373**	.949**	-.618**	-.590**

^a*, **分别表示显著水平达到 0.05、0.01。

^a*Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed), and **Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

5.4.1 土壤理化性质

土壤中不同形态磷之间的转化受诸多因素影响，如 pH、有机质、铁/铝氧化物含量、微生物及植物根系分泌的有机酸等。本研究分别将两种方法测定的磷组分与土壤 pH 值、容重、有机碳含量、不同粒径含量、铁/铝氧化物含量、风化程度（CIA）进行 Pearson 相关性分析（表 5.1）。

5.4.1.1 土壤 pH

土壤 pH 值是土壤重要的理化性质之一，其变化极大地影响着原生矿物的稳定性、粘土矿物的形成和演化以及剖面中元素的活动性。土壤 pH 值的影响因素主要包括以下几个方面：（1）动植物呼吸作用排出的 CO₂ 溶解于水形成碳酸解离产生的 H⁺，（2）植物根系和土壤微生物分泌的有机酸、无机酸解离产生的 H⁺，（3）土壤中铝的活化作用，（4）母岩，和（5）酸雨。

不同气候带剖面 pH 值的变化如图 5.7 所示。三个剖面的 pH 值表现为：HN 剖面（3.55-5.76）< NMG 剖面（4.79-6.91）< QHD 剖面（5.56-6.75）。三个剖面土壤 pH 均偏酸性。HN 剖面的土壤 pH 值最低，这是由于高温多雨的热带气候条件下，钙、镁、钾、钠元素淋失较多，土壤酸化程度最高。而处于中温带的 NMG 剖面，土壤有机质含量高，土壤呼吸作用强，土壤酸化程度也较高。

NMG 剖面 and HN 剖面均表现为：随深度的增加，土壤 pH 值呈现先降后升的变化趋势（图 5.7a, c）。如 4.2.1 节所述，由于风化剖面上部植物根系和微生物生命活动分泌有机酸，易导致土壤酸化，而且长石风化成粘土矿物是去 K、Ca、Na、Si 的过程，土壤中 K、Ca、Na 等元素淋失较多，对土壤酸度的缓冲能力显著降低。三个剖面土壤 pH 值在表层均有所回升，可能是因为大气干湿沉降以及凋落物降解等过程在一定程度上滞缓了土壤酸化。剖面深层土壤则受到母岩影响较强而表现出升高的趋势。相比 NMG 和 HN 剖面，QHD 剖面土壤 pH 值的变化较复杂，随深度增加，pH 值在土壤层（A-B 层）呈先降后升，在 B 至 C1 层，土壤 pH 值又逐渐降低，在 C2 层维持在 6.3 左右（图 5.7b）。导致 B 层 pH 高于其他层位的原因可能是：上层土壤中的盐基离子与 H⁺ 发生离子交换，随着淋溶量增大，上层土壤的盐基离子吸附点位逐步被 H⁺ 取代后，一部分淋溶出土体，而相当部分被淋溶至 B 层，从而造成 B 层土壤 pH 值有所回升(汪吉东 et al., 2009)。

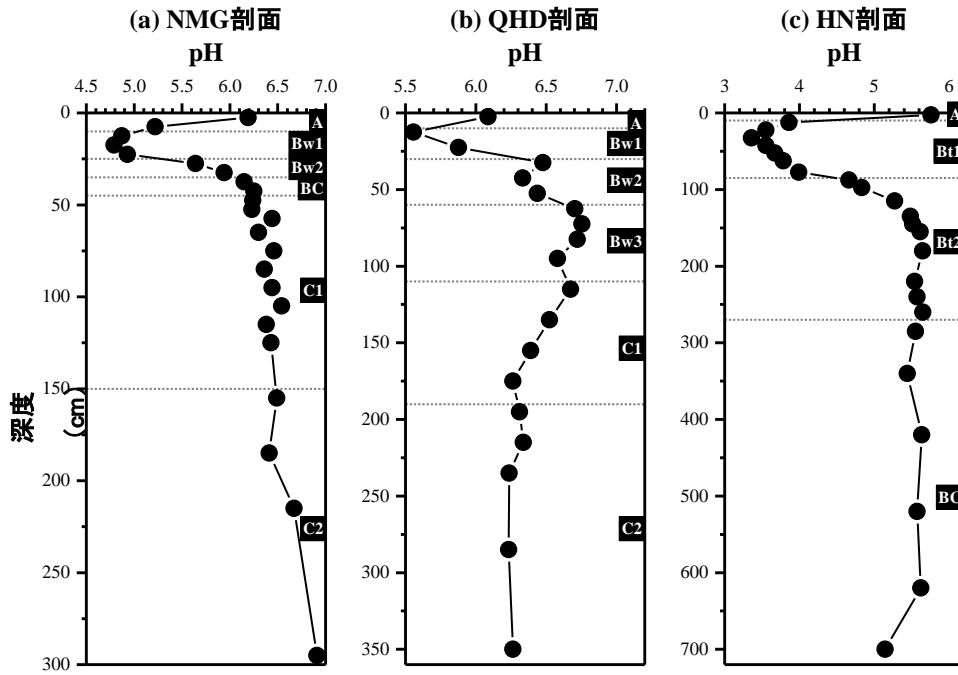


图 5.7 NMG (a)、QHD (b)、HN (c) 剖面 pH 值随深度的变化图

Figure 5.7 pH value plotted versus depth for NMG (a), QHD (b) and HN (c) profiles.

土壤的酸碱环境直接影响土壤中无机磷的存在形态与生物有效性。研究表明，在偏酸性土壤中，磷酸盐易被铁/铝氧化物表面吸附，所以磷的存在形态主要是铁铝结合态磷(沈仁芳, 1992)。这与本研究结果一致，三个供试剖面土壤均为偏酸性土壤，三个剖面的土壤层中铁铝结合态磷占总磷的比重较其他形态均是最大（50%以上）（图 5.5d, e, f），其中 NMG 剖面 and HN 剖面的土壤层中铁铝结合态磷分别占总磷的 59.7-97.2% 和 64.1-92.3%，而 QHD 剖面土壤层中铁铝结合态磷所占比重相对较低（53.3-71.9%）（图 5.5d, e, f）。QHD 剖面铁铝结合态磷相对较低与该剖面土壤 pH 较高有关（pH~6.5），随着土壤 pH 值的增加，铁/铝氧化物对磷的吸附能力逐渐降低。

相关系分析显示（表 5.1），pH 与 XANES 表征的钙结合态磷呈显著正相关（ $r = 0.595$, $p < 0.01$, $n = 35$ ），而与 XANES 表征的铁铝结合态磷和有机磷均呈显著负相关（铁铝结合态磷： $r = -0.444$, $p < 0.01$, $n = 35$ ；有机磷： $r = -0.467$, $p < 0.01$, $n = 35$ ）。pH 与 Hedley 连续提取法测得的 DHCl-Pi 呈显著正相关（ $r = 0.521$, $p < 0.01$, $n = 61$ ），与 NaHCO₃-Po、NaOH-Po、CHCl-Po 均呈显著负相关（NaHCO₃-Po： $r = -0.416$, $p < 0.01$, $n = 61$ ；NaOH-Po： $r = -0.461$, $p < 0.01$, $n = 61$ ；CHCl-Po： $r = -0.714$, $p < 0.01$, $n = 61$ ）。

5.4.1.2 土壤中铁/铝氧化物组成

土壤中铁/铝氧化物是土壤风化成土过程中的产物，其形态和含量可以反映土壤风化成土作用的特点，它们对土壤各方面性质都有深刻的影响，对复合体中氧化物矿物的区分可以增进了解各类复合体的性质及其结合特征的差别。反之，风化壳中的铁/铝氧化物变化也能反映其发育程度、介质条件及气候背景。各剖面铁/铝氧化物随深度的变化见图 5.8。

从图 5.8 中可以看出，不同气候带的剖面中 Fe_o 、 Al_o 、 Fe_d 、 Al_d 含量均呈现从底部向上逐渐增加的趋势，尤其在土壤层大量累积。土壤层中有机质含量较高，植物根系和微生物作用生成的有机酸促进矿物的化学风化，使得无定形和晶质铁/铝氧化物的含量大大增加。不同气候带的风化壳 Fe_o 含量表现为：中温带（1.00-3.49 mg/g）> 暖温带（0.42-2.19 mg/g）> 热带（0.24-1.93 mg/g）。与此相反， Fe_d 和 Al_d 含量均表现为：中温带（ Fe_d : 2.48-8.87 mg/g, Al_d : 0.10-0.85 mg/g）< 暖温带（ Fe_d : 3.4-16.1 mg/g, Al_d : 0.16-1.51 mg/g）< 热带（ Fe_d : 0.9-25.0 mg/g, Al_d : 0.08-2.42 mg/g）。 Al_o 含量随气候变化趋势不明显。这说明这几种氧化物不同化学形态的含量变化与土壤发育过程有关。在风化初期，土壤中的原生硅酸盐矿物晶格被破坏、释放出铁，开始阶段铁与水结合形成无定形氧化铁，因此处于风化初期的 NMG 剖面含较多的无定形铁氧化物。随着风化程度的深入，无定形铁氧化物发生转化，并逐渐脱水结晶，形成针铁矿、赤铁矿等晶质铁氧化物，因此处于风化晚期的 HN 剖面含较多的晶质铁氧化物。

综上，铁/铝氧化物在剖面上的变化表明，从母岩向上到表土层，随着风化程度的深入，剖面中无定型和晶质铁/铝氧化物的含量均逐渐升高，尤其在土壤层大量累积。铁/铝氧化物的形成与气候条件密切相关，几个气候带的铁/铝氧化物含量有明显规律，即无定形铁氧化物呈现中温带 > 暖温带 > 热带；晶质铁/铝氧化物呈现中温带 < 暖温带 < 热带。因此剖面中铁/铝氧化物含量和组成可以反映剖面的发育程度，进而也可以反映出剖面所处的气候条件。

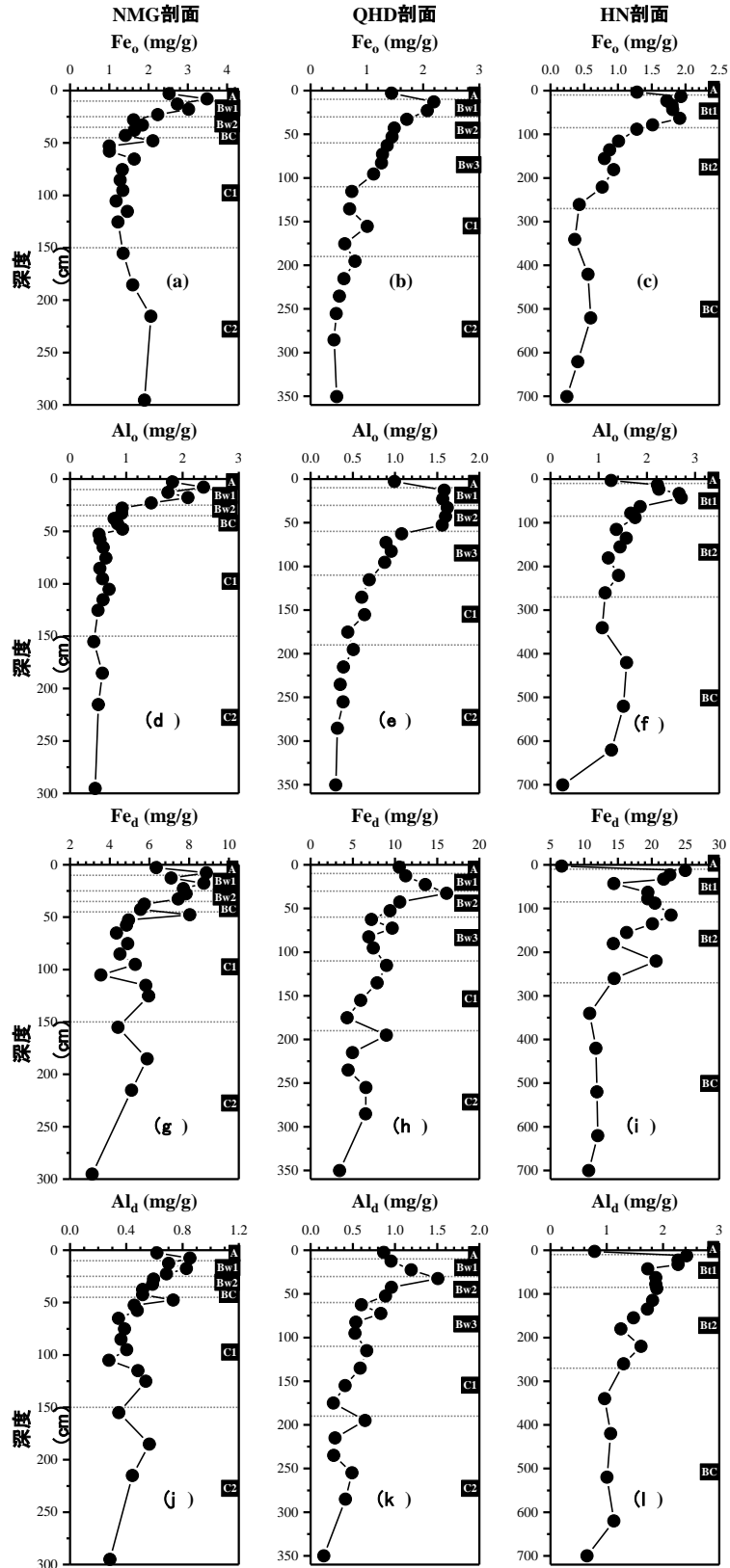


图 5.8 NMG、QHD、HN 剖面各形态铁/铝氧化物随深度变化图

Figure 5.8 Fe and Al oxides contents plotted versus depth for NMG (a, d, g, j), QHD (b, e, h, k) and HN (c, f, i, l) profiles.

相关系分析显示（表 5.1），无定型铁/铝含量与 $\text{NaHCO}_3\text{-Pi}$ 、 $\text{NaHCO}_3\text{-Po}$ 、 NaOH-Pi 和 NaOH-Po 呈显著正相关（如 Fe_o 对 $\text{NaHCO}_3\text{-Pi}$ 、 $\text{NaHCO}_3\text{-Po}$ 、 NaOH-Pi 和 NaOH-Po 的相关系数分别为 0.513、0.634、0.672 和 0.627， $p < 0.01$ ， $n = 62$ ），表明土壤中无定型铁/铝氧化物对无机/有机磷的吸附能力均非常强。铁/铝氧化物含量与 Resin-P 呈显著负相关（ Al_o 、 Fe_d 、 Al_d 对 Resin-P 的相关系数分别为 -0.586、-0.666、-0.650， $p < 0.01$ ， $n = 62$ ），表明铁/铝氧化物含量越多，则溶解态磷越低。铁/铝氧化物与土壤磷形态的显著相关关系，充分证明了土壤铁/铝氧化物是控制土壤对磷持留能力的重要因素。

5.4.1.3 土壤有机碳

土壤有机碳含量是直接影响土壤物理、化学和生物学性质的重要指标。土壤有机质有两个主要来源，一是地表植被的枯枝落叶通过腐殖化过程形成土壤有机质，二是植物生长过程中向根际释放的根系分泌物或脱离物。

图 5.9 为不同气候剖面有机碳含量随深度变化图，从图中可以看出处于不同气候带的三个剖面的土壤层有机碳含量差异较大，NMG 剖面表层土壤有机碳含量最高，达到 112 g/kg；QHD 剖面表层土壤有机碳含量最低，达到 11.7 g/kg；HN 剖面表层土壤有机质含量介于二者之间，其值为 41.0 g/kg。土壤有机质的多寡取决于土壤中凋落物的数量以及有机质分解的速率。NMG 剖面有机碳含量最高是因为低温低水分条件限制了土壤中有有机质分解，从而有利于土壤中有有机碳的积累。而 HN 剖面处于热带高温多雨的气候条件下，植被生长繁茂，每年可形成大量凋落物，但在土壤微生物的积极参与下，其矿化作用强烈，从而加速了生物与土壤之间养分物质循环，加之酸雨的强烈淋溶作用，因此土壤中难以积累大量有机质。QHD 剖面有机碳含量最低，表明在暖温带由于温度升高造成的土壤有机质的分解速度大于植物凋落物进入土壤的有机质量，使得土壤有机质含量显著降低。

另外，各剖面中有机碳含量和变化程度均随剖面深度的增加而减小，在土壤层尤其明显。导致剖面表层有机碳含量远高于下层的主要原因是土壤中的有机碳主要来源于地表植被的枯枝落叶层的补充和积累，而下层土壤受地表腐殖质影响较小，生物活性较弱。但处于不同气候带的剖面有机碳入渗深度不同，表现为：NMG 剖面（45 cm）<QHD 剖面（180 cm）<HN 剖面（260 cm）。有机质入渗深

度主要取决于降水强度，强度较大的降水有利于其入渗。NMG、QHD 和 HN 剖面所在地区年平均降雨量分别为 480 mm、700 mm 和 1600 mm，因此三个剖面有机质入渗深度依次增加。相应的，土壤有机磷入渗深度随气候带由北向南也不断增加（图 5.5g, h, i）。

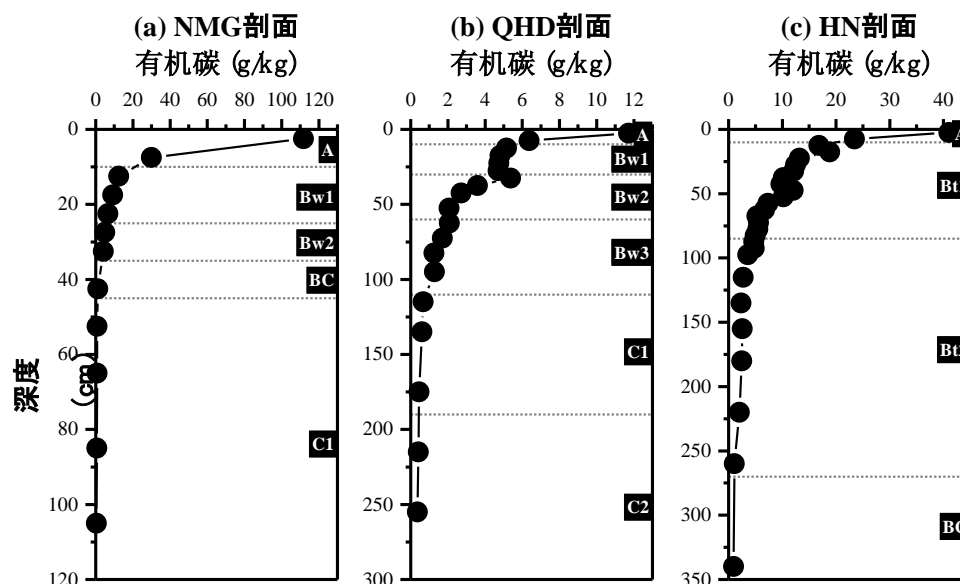


图 5.9 NMG、QHD、HN 剖面有机碳含量随深度变化图

Figure 5.9 Organic carbon contents plotted versus depth for NMG (a), QHD (b) and HN (c) profiles.

有机质对磷素的影响主要体现在有机质中含有丰富的有机磷，随有机质含量的增加，土壤磷含量也会不断增加。研究表明，土壤磷库中的有机磷与土壤有机质具有良好的相关性。本论文对三个剖面的磷形态与土壤有机碳进行 Pearson 相关性分析显示（表 5.1），土壤有机碳含量与土壤总磷呈中等强度相关关系（ $r = 0.5$, $p < 0.01$, $n = 42$ ），与两种方法表征的有机磷含量均呈强相关关系（XANES 表征的有机磷： $r = 0.934$, $p < 0.01$, $n = 26$ ；连续提取测的有机磷： $r = 0.879$, $p < 0.01$, $n = 42$ ）。另外，土壤有机碳与连续提取获得的活性磷组分也存在一定的相关性，其中有机碳含量分别与 Resin-P、 $\text{NaHCO}_3\text{-Pi}$ 和 NaOH 呈中等强度相关关系（Resin-P： $r = 0.408$, $p < 0.01$, $n = 42$ ； $\text{NaHCO}_3\text{-Pi}$ ： $r = 0.534$, $p < 0.01$, $n = 42$ ；NaOH： $r = 0.424$, $p < 0.01$, $n = 42$ ），这表明土壤磷的生物有效性与有机质含量有关。有机质对生物有效磷的影响可表现为（1）在无机磷含量较低的土壤中，有机磷的矿化成为植物吸收磷素的重要来源；（2）有机质在分解过程中产生有机酸、腐殖酸等物质，能减少土壤对磷的固持，对土壤磷起到一定的活化作

用；(3) 有机质含量比较丰富的土壤有利于微生物的生长，从而促进各形态磷素之间的转化，对提高土壤磷素有效性也具有一定作用。

5.4.2 气候条件

气候对土壤磷素的影响主要体现在温度和降水两个方面。温度和降水与岩石的化学风化、淋溶作用、微生物活动等密切相关。

首先，土壤磷主要来自于岩石风化，而气候条件（温度和降水）直接影响着岩石的化学风化和成土过程，从而也影响着其中磷素的分布。根据本研究测试数据，在我们东北部中温带季风气候影响下的剖面往往发育程度不高。该地区的年均降雨量为 460-493 mm，而年均气温仅有 -2.7~0.8°C，当地的风化剖面长期处于低温半湿润的气候影响下，风化过程中的水岩作用都比较缓慢，剖面的 CIA 在 60.8-70.5 之间（图 5.1a），都处于风化过程的早期-中期阶段。处于中温带的剖面中（NMG 剖面）仍残留较多的初始矿物磷（磷灰石，占总磷的 0-74.1%），有机磷占总磷的 0-23.1%（图 5.2b），且非闭蓄态磷较高（占总磷的 5.0-46.2%）（图 5.2d），即磷的生物有效性较高。由此及彼，暖温带季风气候影响下的风化剖面则处于风化过程的中期，CIA 在 65.8-80.9 之间（图 5.1b）。与中温带剖面相比，该地区的剖面中（QHD 剖面）钙结合态磷比重降低（占总磷的 0-45.5%），有机磷增加（占总磷的 0-30.7%）（图 5.3b），且非闭蓄态磷降低（占总磷的 5.4-16.3%）（图 5.3d）。热带温暖潮湿的气候影响下的物理、化学和生物条件都更有利于剖面的发育，往往该气候背景下的剖面发育程度较高。供试的热带剖面 CIA 在 91.7-96.8 之间（图 5.1c）。该剖面中钙结合态磷几乎完全消失，无机磷几乎都是铁铝结合态磷（占总磷的 64.1-92.3%）（图 5.4b），尤其是闭蓄态磷，磷的生物有效性低（图 5.4d），这与红壤风化程度高以及富含铁铝矿物有关；且有机磷也较高（占总磷的 7.8-35.9%）（图 5.4b）。相关性分析也显示（表 5.1），CIA 与两种方法测的钙结合态磷均呈显著负相关（如与 XANES 表征的钙结合态磷： $r = -0.637$, $p < 0.01$, $n = 36$ ），而与两种方法测的有机磷呈显著正相关（如与 XANES 表征的有机磷： $r = 0.664$, $p < 0.01$, $n = 36$ ）。CIA 还与 Resin-P 和 $\text{NaHCO}_3\text{-Pi}$ （这两种提取的组分被认为是生物有效磷）显著负相关（Resin-P: $r = -0.639$, $p < 0.01$, $n = 62$ ； $\text{NaHCO}_3\text{-Pi}$: $r = -0.398$, $p < 0.01$, $n = 62$ ），而与 CHCl-Pi 和 Residual-P（这两种提取的组分被认为是闭蓄态磷）显著正相关（ CHCl-Pi : $r = 0.530$, $p < 0.01$,

$n = 62$; Residual-P: $r = 0.679$, $p < 0.01$, $n = 62$)。因此, 不同气候因水热条件的差异直接影响母质风化程度, 由北向南, 水热条件增强, 因而风化程度增加。随风化作用增强, 钙结合态磷减少, 有机磷增加, 且生物有效磷减少, 闭蓄态磷增加。可见, 气候条件是影响各风化壳风化程度的主要因素, 而风化程度又直接影响了磷形态及生物有效性。另外, 虽然 CIA 与多种形态的铁/铝氧化物存在显著正相关关系 (Al_o: $r = 0.729$, $p < 0.01$, $n = 62$; Fe_d: $r = 0.885$, $p < 0.01$, $n = 62$; Al_a: $r = 0.909$, $p < 0.01$, $n = 62$), 但与铁铝结合态磷相关性较差 ($r = 0.341$, $p < 0.05$, $n = 36$), 这是因为铁铝结合态磷除受风化程度影响外, 还受土壤 pH 的影响 (见 5.4.1.1 节)。

其次, 降水对土壤磷素的影响还体现在淋溶作用上。三个供试剖面总磷含量呈现 NMG 剖面 (510-1284 $\mu\text{g/g}$) > QHD 剖面 (99-1104 $\mu\text{g/g}$) > HN 剖面 (100-363 $\mu\text{g/g}$)。非闭蓄态磷也表现为 NMG 剖面 (5.0-46.2%) > QHD 剖面 (5.4-16.5%) > HN 剖面 (除顶层样品外, 3.3-10.8%) (图 5.6a, b, c)。这表明北方两个剖面总磷和非闭蓄态磷均高于海南剖面。这与王永壮 et al., 2013 总结的研究结果一致, 以秦岭-淮河一线为界, 我国北方总磷和有效磷含量高于南方。这是因为我们北方降水较少, NMG 剖面和 QHD 剖面所在地区的年均降水量分别为 480 mm 和 700 mm, 磷在土壤中淋洗作用较弱, 因此总磷和生物有效磷含量较高。而海南年均降水量高达 1600 mm, 受雨水淋溶作用极强, 因此土壤含磷量低, 生物有效磷含量更低。

另外, 温度和降水还会影响土壤微生物的活性, 而微生物对土壤磷素形态转化具有重要作用。温度/降水过高和过低都将抑制微生物活性, 从而影响土壤磷素的有效性。温度和降水还可能通过影响土壤理化性质, 如铁/铝氧化物的形成、有机质的分解等, 间接影响磷素在土壤中的形态和有效性。这部分的讨论详见 5.4.1.2 和 5.4.1.3 节。

5.5 小结

本章通过对不同气候带的花岗岩风化剖面中磷形态的分析, 并结合气候条件和土壤基本理化性质进行讨论, 得到以下几点认识:

(1) 气候条件是影响各风化剖面风化程度的主要因素, 不同气候带的风化壳发育程度有明显规律, 即中温带 < 暖温带 < 热带。风化程度又直接影响了磷

形态及生物有效性。钙结合态磷和非闭蓄态磷相对含量表现为中温度 > 暖温带 > 热带，有机磷和闭蓄态磷相对含量表现为中温度 < 暖温带 < 热带。因此，我国东部地区由北向南，随水热条件增强，风化程度增加，各形态磷的变化趋势很好地体现了随土壤发育磷酸盐总的转化方向，即土壤中原生的钙结合态磷（磷灰石）在土壤形成过程中逐步溶解，向铁铝结合态磷转化，因此土壤风化程度越高，铁铝结合态磷，特别是闭蓄态磷越多，反之，风化程度越低，钙结合态磷越多，且非闭蓄态磷越多。这种变化模式与 Walker-Syers 模型一致。

（2）各形态磷在不同气候带剖面内部的分布特征都比较相似，其分布特征主要是剖面自身性质作用的结果，主要受土壤性质（如，pH、铁铝氧化物和有机质含量）的影响，受气候条件的影响并不大。

第 6 章 大气降尘磷输入对土壤磷循环的影响与机理

传统的概念认为母岩风化是土壤中磷的主要来源,但近来越来越多的研究认识到以大气降尘形式持续添加的新物质对土壤磷循环有着显著影响(Chadwick et al., 1999b; Okin et al., 2004b)。据估计全球每年有 3.2 Tg 磷以大气降尘形式进入土壤 (Kooijman et al., 2010), 相较于岩石风化贡献的通量 (10 Tg 磷/yr), 大气降尘对土壤磷库的贡献不可忽视。更长远来说, 据预测随着土地利用加剧和全球变暖导致干旱加剧, 全球大气降尘量将不断增加(Neff et al., 2008; Dai, 2013)。因此, 研究大气降尘输入对土壤中磷的释放和生物有效性的影响与机理, 不仅对认识全球气候变化影响下的生态环境的演变具有重要意义, 还能为土壤的可持续利用和养分管理提供依据。

大气降尘对土壤中磷的释放和生物有效性的影响, 不仅与总磷含量有关, 更重要的是与磷的形态密切相关。不同地区由于其降尘来源和传输距离不同, 其磷形态存在差异(Dam et al., 2021)。一般来说, 降尘中磷的形态以钙结合态磷为主, 还含有铁铝结合态磷和少量有机磷, 以及极少的溶解态磷(Hudson-Edwards et al., 2014; Longo et al., 2014; Zhang et al., 2018; Gu et al., 2019; Dam et al., 2021; Zhang et al., 2022)。大气降尘中的钙结合态磷在酸性土壤具有最强的供磷能力, 一旦被溶解释放, 一部分释放的磷可被植物或微生物直接吸收利用转化为有机磷, 在生物死亡后通过分解作用以有机磷形式返还到土壤中(Crews et al., 1995; Eger et al., 2013; Zhang et al., 2022); 另一部分则可立即被土壤中铁、铝等金属氧化物或氢氧化物以及粘土矿物吸附, 成为金属结合态磷, 除非环境条件发生变化使解吸作用发生, 否则这部分磷很难被生物所利用(Zhang et al., 2022)。因此, 研究大气降尘和土壤中磷形态, 获取它们的磷的生物有效性信息, 是探讨大气降尘对陆地生态系统影响的重要基础。

尽管研究者很早认识到大气降尘输入对土壤总磷含量的影响, 但其对土壤中磷形态和生物有效性的影响几乎被忽视, 相关研究也比较薄弱。首先, 这与研究手段的局限性有关。长期以来磷形态分析主要借助于化学连续提取法, 即将化学组成较为接近的化合物归为相同组分, 分别以依次渐强的化学提取剂分级提取(Hedley and Stewart, 1982; Tiessen and Moir, 1993)。该方法在定量表述生物有效磷

方面具有优势,但并不能确切反映磷的真实形态,甚至其定义的磷形态与真实形态之间存在很大差异 (Hunger et al., 2005; Gu et al., 2020)。同步辐射 X 射线近边吸收光谱技术(以下简称 XANES)弥补了这一缺陷,该方法在分子水平上给出目标元素周围的局部结构和化学信息(Beauchemin et al., 2003; Toor et al., 2006; 刘瑾 et al., 2011; Prietzel et al., 2013; 吴艳宏 et al., 2014; Zhang et al., 2018),从而准确区分磷的化学形态。比如,在研究美国亚利桑那土壤剖面样品磷形态时,XANES 和化学连续提取法就显示了完全不同的结果,XANES 显示大气降尘的输入显著提高了土壤钙结合态磷的比例(Gu et al., 2019);但化学连续提取法由于方法本身在区分磷形态上的缺陷,并未观察到大气降尘对土壤磷形态的影响(Selmants and Hart, 2010; Gu et al., 2020)。

大气降尘对土壤中磷形态影响的相关研究薄弱的原因,还在于大气降尘中磷在土壤中转化过程本身的复杂性和多变性。比如,大气降尘输入对土壤风化程度产生截然不同的影响。干旱区产生的粉尘通常呈碱性并富含钙质组分(Hudson-Edwards et al., 2014; Zhang et al., 2018; Dam et al., 2021),因此降尘的输入会提高土壤 pH,而新母质的输入和 pH 的增加可能会延缓土壤的化学风化(Sauer et al., 2007)。但也有研究显示,大气降尘输入增加了土壤中的细颗粒含量,增加了土壤持水能力,从而促进土壤的化学风化(Rasmussen et al., 2017)。土壤的理化性质和风化程度的差异会间接影响磷的形态和生物有效性(Zhang et al., 2022)。另外,大气降尘由于其较高的含磷量,也会直接影响土壤磷循环。但目前仅有少数研究报道了大气降尘对土壤磷形态的影响。Eger et al., 2013 研究了超湿润气候环境下的新西兰土壤,大气降尘中的磷被表层生物迅速吸收,在生物死亡后以有机磷形式返还到土壤中。Gallardo et al., 2020 和 Gu et al., 2019 研究了干旱/半干旱区土壤,发现大气降尘的输入导致钙结合态磷在表层土壤积累。可见,大气降尘输入对土壤磷形态的影响取决于研究区气候条件、土壤性质、降尘的沉降速率、生态系统功能等因素。目前大气降尘输入对土壤中磷形态和生物有效性的影响的研究仍很薄弱,其影响程度和机制需要进一步研究才能厘定。

我们选择位于我国东北沙尘源区边缘的半湿润气候的 CBS 剖面,运用锶同位素定量大气降尘对土壤的相对贡献;运用化学提取法和同步辐射 X 射线吸收光谱技术,研究大气降尘对土壤中磷形态、生物有效性和迁移转化过程的影响。

6.1 大气物源的贡献

大气物源贡献计算方法参见 4.1.1。根据公式 (4.1) 计算得到大气降尘对土壤的贡献率 (%), 如图 6.1b 所示, CBS 剖面不同深度的 f_{dust}^{Sr} 值在 34.8%-53.5% 之间。Sr 同位素结果表明陆源大气降尘穿透至深层土壤, 影响整个剖面的土壤质量。

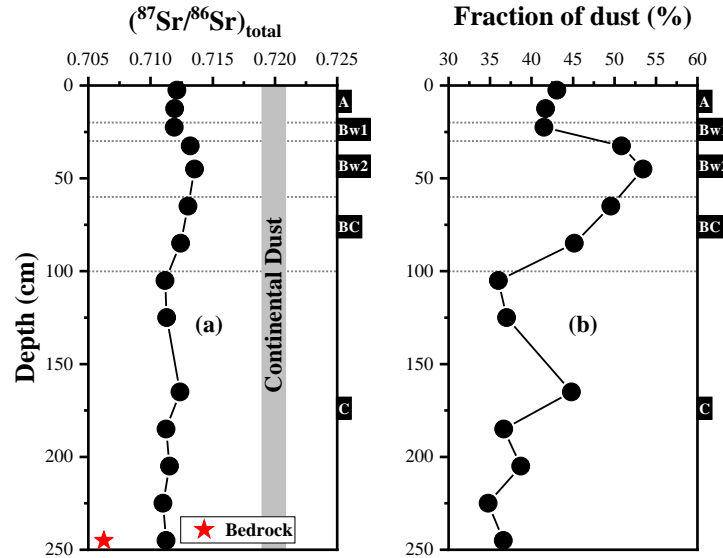


图 6.18 CBS 剖面中全样 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值 (a) 和大气降尘的 Sr 物源贡献率 (b) 随深度变化特征

Figure 4.1 (a) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of bulk samples, and (b) the mass fraction of dust-derived Sr (f_{dust}^{Sr}) plotted versus depth for CBS profile.

6.2 剖面基本物理化学性质

6.2.1 土壤性质的指标

(1) MWPI 指数

修正的风化指数 (the modified weathering potential index, MWPI) 被用来衡量土壤的风化程度 (Vogel, 1975)。MWPI 值越小, 表明该样品的化学风化程度越高。

计算公式:

$$MWPI = \frac{Na_2O + K_2O + CaO + MgO}{Na_2O + K_2O + CaO + MgO + SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \times 100$$

式中各氧化物以摩尔分数计算。

(2) DPS_{ox}

土壤磷吸附饱和度 (Degree of phosphorus saturation, DPS_{ox}) 是指示土壤磷素

吸持能力的指标，表征了土壤已经吸附磷素的多少，也是预测磷素释放能力的指标。计算公式：

$$DPS_{ox} = \frac{P_{ox}}{Al_{ox} + Fe_{ox}} \times 100$$

式中 Fe_{ox} 、 Al_{ox} 和 P_{ox} 分别是草酸铵法(Schwertmann, 1964)提取无定形铁/铝的摩尔分数 (Fe_{ox} 、 Al_{ox}) 和与它们结合的磷的摩尔分数 (P_{ox})。

6.2.2 土壤基本物理化学性质

CBS 剖面的 MWPI 值介于 6.4-8.0 之间，基岩的 MWPI 值为 11 (图 6.2a)。据 Lee et al., 2020 报道，高度风化花岗岩的 MWPI 值约为 6。因此，CBS 整个剖面的土壤高度风化。

CBS 剖面的 pH 值变化范围为 5.0-6.2 (图 6.2b)。随剖面深度的增加，土壤 pH 值呈现先降后升的变化趋势，在 25-40cm 深度 pH 值最低。土壤有机碳含量如图 6.2c 所示，表层土壤有机碳含量最高，达到 32.4 mg/g。从表层到 30cm 深度土壤有机碳含量自上而下迅速减小，此后向下变化不大。

CBS 剖面的 τ_{Fe} 值在 A 层中最低 (~ 10%)，并且在 25cm 深度以下几乎保持恒定 (~ 43%) (图 6.2d)。 Fe_{ox} 和 Fe_{di} 分别占总铁量的 2.8-9.0% 和 29.4-50.8% (图 6.2e, f)。A 和 Bw1 层位中 Fe_{ox} 占总 Fe 的比例高于下层剖面。 Fe_{di} 占总 Fe 的比例随着深度的增加而增加。此外，草酸盐和连二亚硫酸盐提取了总磷 (P_{ox}) 33.7-60.8% (图 6.2g)。整个剖面具有较低 DPS_{ox} 值，范围介于 1.9 到 5.8% (图 6.2h)。

CBS 剖面的土壤质地以细砂(29.4-62.1%)和粉粒(28.9-61.8%)为主，还有少量粘粒(0.8-8.7%)和粗砂(0-14.3%) (图 6.3a-d)。粘粒和粉粒在 A 和 Bw1 层位中的比例高于下层剖面，而细砂和粗砂显示出相反的趋势。图 6.3e 显示了剖面样品的粒径频率曲线，与土壤质地结果一致。

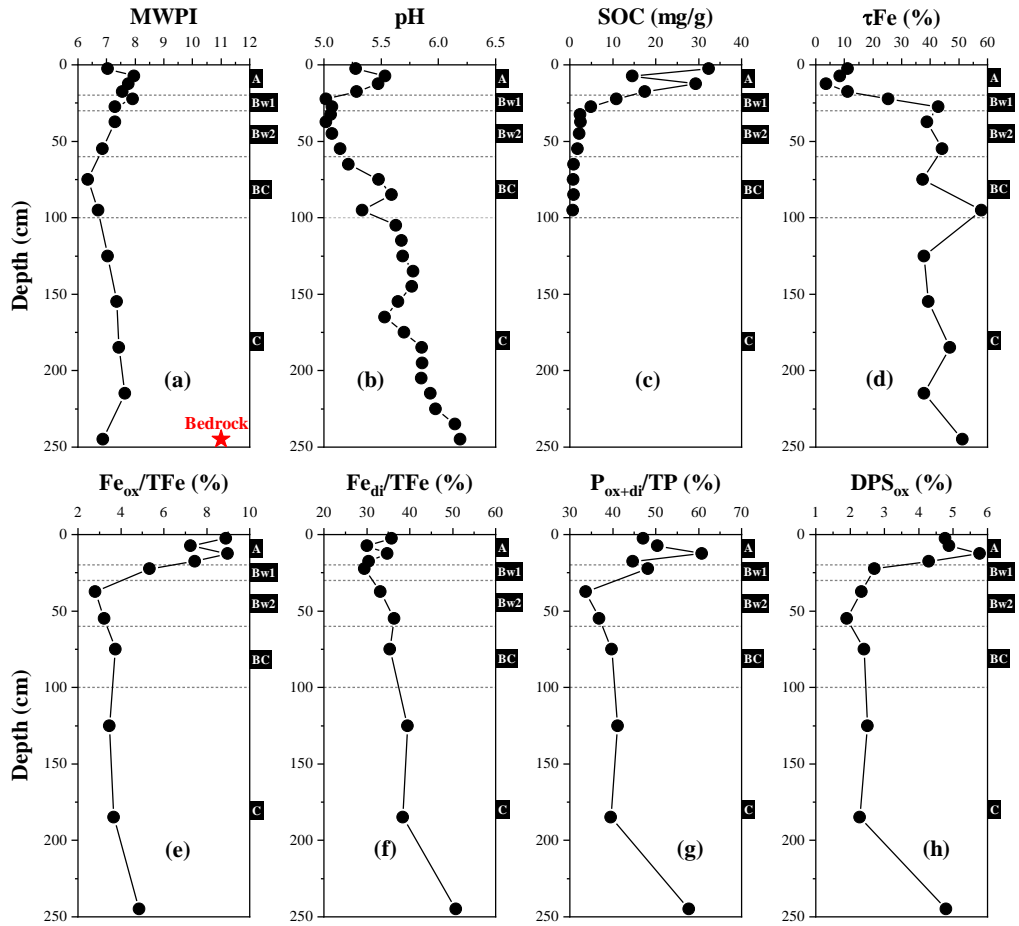


图 6.2 CBS 剖面基本物理化学性质。

Figure 6.2 Depth-dependent modified weathering potential index (MWPI) (a), pH (b), soil organic carbon (SOC) concentration (c), τ_{Fe} (d), percentages of oxalate (e) and dithionite extractable Fe of total Fe (f), percentages of P_{ox+di} of total P (g), and degree of P saturation (DPS_{ox}) (h).

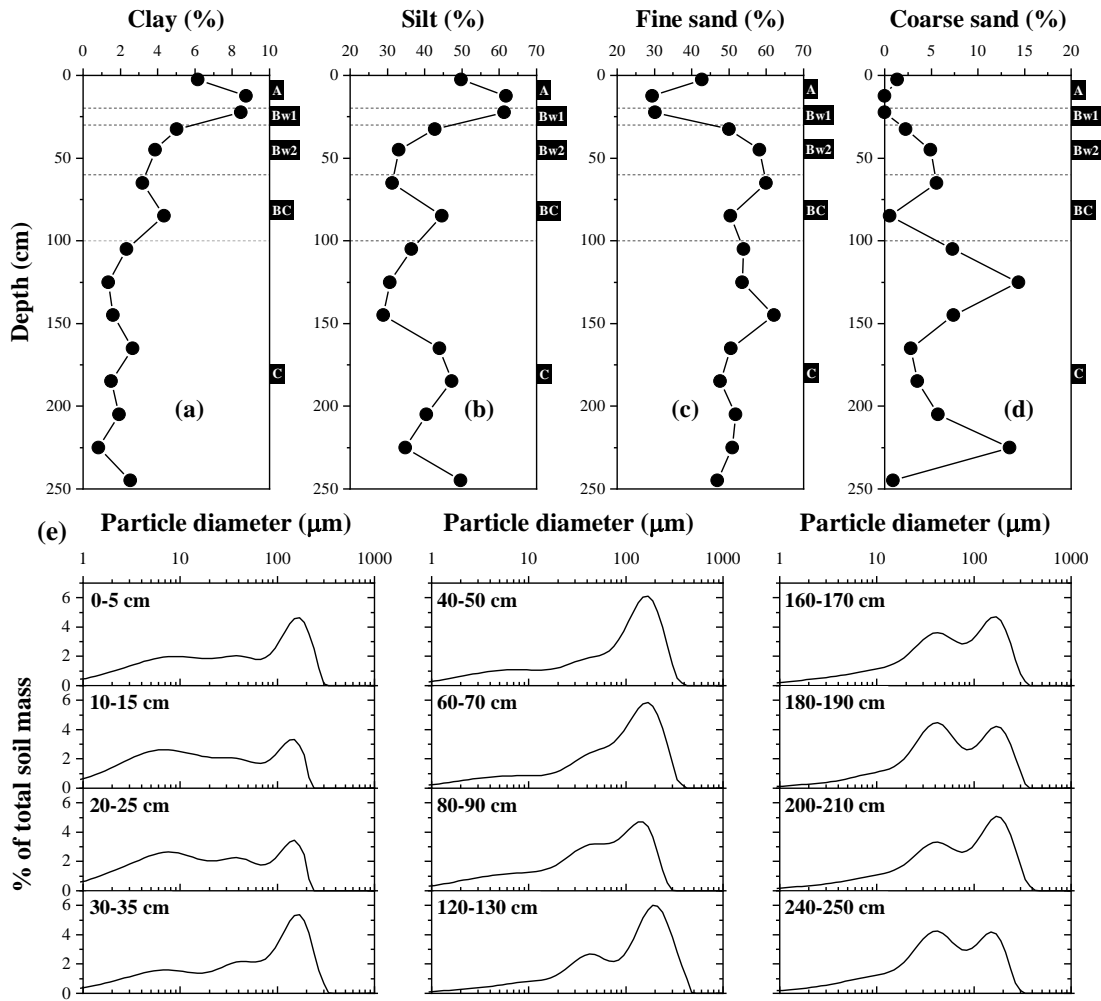


图 6.3 CBS 剖面的粒度组成 (a-d) 和粒度频率曲线 (e)。全样 ($< 2\text{mm}$) 被分为粘粒(clay, $0 - 2\ \mu\text{m}$)、粉粒(silt, $2 - 50\ \mu\text{m}$)、细砂 (fine sand, $50 - 250\ \mu\text{m}$) 和粗砂 (coarse sand, $250 - 2000\ \mu\text{m}$)。

Figure 6.3 The particle size composition (a-d) and particle-size frequency curves of selected profile samples (e). The $< 2\ \text{mm}$ soil was fractionated into clay ($0 - 2\ \mu\text{m}$), silt ($2 - 50\ \mu\text{m}$), fine sand ($50 - 250\ \mu\text{m}$) and coarse sand ($250 - 2000\ \mu\text{m}$) fractions.

6.3 剖面磷形态分布特征

6.3.1 全样的磷形态分布特征

总磷浓度在 A 层最高 ($379 - 411\ \mu\text{g/g}$), 在 B 层中显著降低($180-239\ \mu\text{g/g}$), 而在 C 层中几乎保持恒定 ($172 - 225\ \mu\text{g/g}$) (图 6.4a)。B 层和 C 层的总磷浓度低于基岩 ($295\ \mu\text{g/g}$)。

磷 K 边 XANES 光谱用于表征与 Fe、Al 和 Ca 等金属结合的磷的形态

(Beauchemin et al., 2003; 刘瑾 et al., 2011; Prietzel et al., 2013)。根据 LCF 拟合分析, 剖面中(Fe+Al)-P 占总磷的 57-83%, Ca-P 占总磷的 4-18% (图 6.4b)。Ca-P 比例从表层到 B 层逐渐降低, 然后向剖面底部逐渐增加。(Fe+Al)-P 比例从表层到 B 层逐渐增加, 并且在该深度以下几乎保持不变。

为了评估磷的生物有效性, 使用改进的 Hedley 连续提取将土壤磷分为不同组分(图 6.4c、d)。Labile P_i (resin-和 NaHCO₃-P_i 的总和) 被认为很容易为植物所用, 在整个剖面中占总磷 0.5-7.4%。Labile P_i 比例从表层(5.3%)到 B 层(<1%) 逐渐下降, 然后向剖面底部(7.4%)逐渐增加。对于 NaOH-P_i (4.0-15.0%) 呈现与 Labile P_i 类似的变化趋势, NaOH-P_i 被定义为吸附到次生 Fe/Al 矿物的无机 P。Labile P_i 和 NaOH-P_i 的总和, 代表 Walker 和 Syers 模型中的非闭蓄态磷 (P_{n-occ}), 占总磷的 5.3 - 22.4%。闭蓄态磷 (P_{occ}, cHCl-P_i 和 residual-P 的总和), 被认为是与 Fe 和 Al 强烈结合和/或受到物理保护的磷(Gu et al., 2020), 是该剖面中的最主要的形态(43.6 - 84.5%)。dHCl-P_i 被认为主要是 Ca-P, 可能包括一些被弱结晶态 Fe 和 Al 氧化物所固定的(Fe+Al)-P, 在整个剖面中占总磷的 4.9-14.6%。此外, 有机磷 (P_o, NaHCO₃-P_o、NaOH-P_o、dHCl-P_o 和 cHCl-P_o 的总和) 从表层的 33.7% 减少到剖面底部的 11.3%。XANES 和化学连续提取所测得的 P_o 比例差异小于 10%, 这可归因于 XANES 拟合的不确定性(Ajiboye et al., 2007; Zhang et al., 2021)。

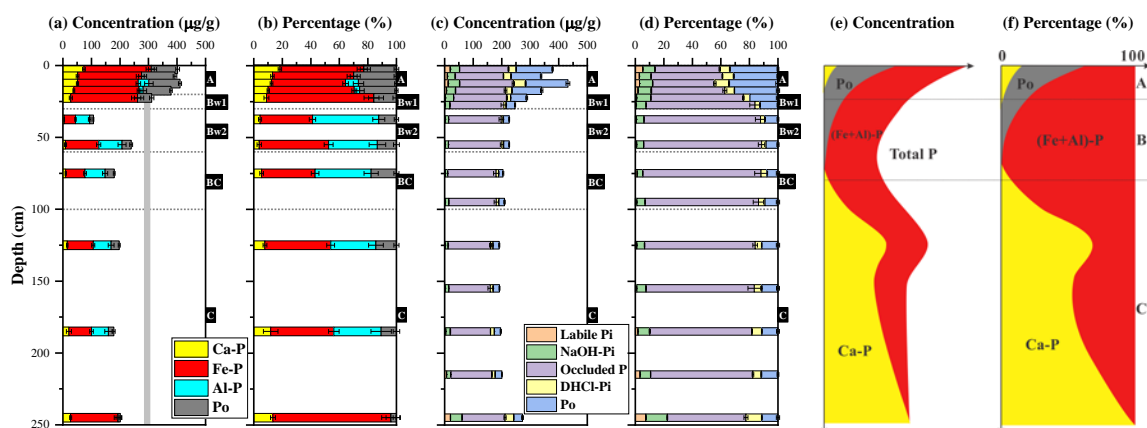


图 6.4 XANES 测得的磷形态的浓度和比例 (a 和 b)，以及基于修改的 Hedley 连续提取法的测得的磷库的浓度和比例 (c 和 d)。(a) 中的灰色条表示基岩的总磷浓度。图 e、f 是 Zhang et al., 2021 所提出的磷形态在剖面中的垂直分布模式，与本研究中的剖面相比，他们研究中的剖面受降尘输入的影响较小。

Figure 6.4. The concentrations and proportions of various XANES-derived P species (a and b) and the operationally-defined P pools based on the modified Hedley fractionations (c and d) for the soil profile. The grey bar in (a) indicates the P concentration of the bedrock. The vertical patterns of P concentration and speciation in soil profiles were proposed by Zhang et al., 2021 and they were less affected by dust inputs than the profile in the present study (e, f).

6.3.2 不同粒径的磷形态分布特征

为了评估大气降尘输入对母质磷灰石风化的影响，我们从不同层位选择了 4 个深度进行粒度分离：0-5 cm、20-25 cm、50-60 cm 和 180-190 cm。全样 (<2mm) 被分为四种粒级：粘粒 (< 2 µm)、粉粒 (2-50 µm)、细砂 (50 - 250 µm) 和粗砂 (250 - 2000 µm)。粒径分离是按照 Stemmer et al., 1998 报道的方法。简单来说，将干土在 Milli-Q 水中 (水/土壤 = 5:1, v/w) 振荡，并通过低能超声处理分散。细砂 (50 - 250 µm) 和粗砂 (250 - 2000 µm) 通过手动湿筛分离。将剩余的悬浮液在 15 °C 下以 150 g 离心 2 分钟，重复 3 次，得到粉粒(2 - 50 µm)。随后将上清液在 3,900 g 离心 30 分钟来分离得到粘粒 (0 - 2 µm)。然后将获得的不同粒径组分冷冻干燥、研磨至 200 目，分析总磷浓度和磷的 K 边 XANES 光谱。

磷 K 边 XANES 光谱结果显示 (图 6.5)，表层土壤粗砂组分磷形态由 25% Ca-P、41% (Fe+Al)-P 和 34% Po 组成，而 B 层和 C 层的粗砂组分的磷形态主要由 (Fe+Al)-P (94 - 100%) 组成，Ca-P (0 - 2%) 可忽略不计 (图 6.5d)。细砂组分

的磷形态随深度略有不同，有 3-14% Ca-P、68-83% (Fe+Al)-P 和 6-18% Po 组成（图 6.5c）。两种砂粒中均表现为很低的 Ca-P 比例。粘粒和分离组分显示出相似的磷形态，由 0 - 10% Ca-P、76 - 93% (Fe+Al)-P 和 7 - 19% Po 组成（图 6.5a、b）。

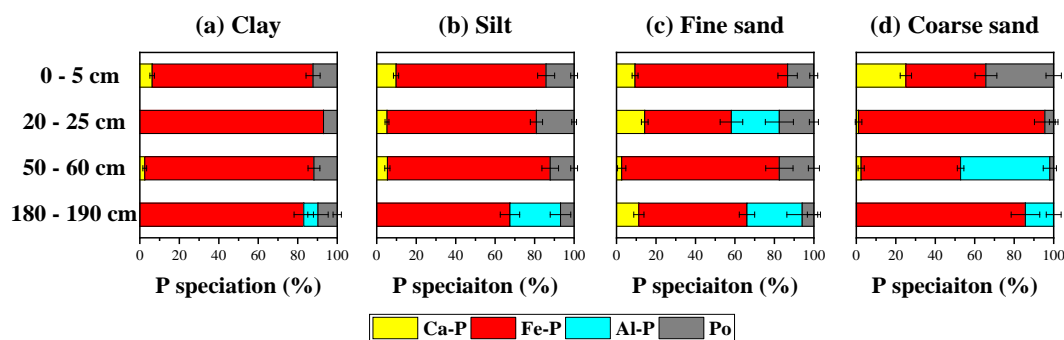


图 6.5 XANES 测得的不同粒径中磷形态。

Figure 6.5. The XANES-derived P speciation of particle-size fractions

6.4 大气降尘的溶解性

为了评估大气降尘在沉降至酸性土壤后的溶解性，我们使用 10% 乙酸 (pH 4) 的淋滤实验研究了大气降尘磷的转化。因为现代降尘样品可能不同于长期土壤发展过程中沉降的降尘样品(Marx et al., 2018)，因此几乎不可能获得研究剖面历史时期内沉降的降尘样品。所以研究中，我们使用三个黄土样本作为研究点沉积的降尘样品的替代品。将黄土样品风干并合并以只制成一个复合样品，因为据报道该研究地在长期的土壤发育过程中，黄土高原的粉粒黄土是大气降尘输入的最主要的来源(Shen et al., 2007; Hoffmann et al., 2008; Xie et al., 2018b)。将黄土样品置于 10% 的乙酸溶液中，并在旋转器上以 30 rpm 转速振荡 48 小时。每 12 小时，将悬浮液离心一次，并将获得的上清液替换为新鲜的乙酸溶液，继续振荡。分别在 12 小时和 48 小时收集固体残渣进行元素组成和磷 K 边 XANES 光谱的分析。

结果显示，10% 乙酸溶液淋洗 12 小时和 48 小时后的降尘残渣均比未处理的黄土具有更高的 Si、Al、Fe、K 和 Mg 浓度和较低的 Ca 和 P 浓度(图 6.6a)。表明与其他元素相比，Ca 和 P 优先淋出到溶液。另外，XANE 结果显示酸化显著改变了降尘的磷形态。未经处理的灰尘样品和淋洗 12 小时后残渣的 XANES 光谱表现出强烈的 Ca-P 特征，而 48 小时处理残渣的光谱类似于 Fe-P 光谱

(图 6.6b)。一致地, LCF 结果表明, 未经处理的降尘样品和淋洗 12 小时的残渣具有相似的 Ca-P 百分比(分别为 51% 和 48%), 而淋洗 48 小时后降至 0% (图 6.6c), 这表明降尘携带的 Ca-P 化合物对酸溶解非常敏感。

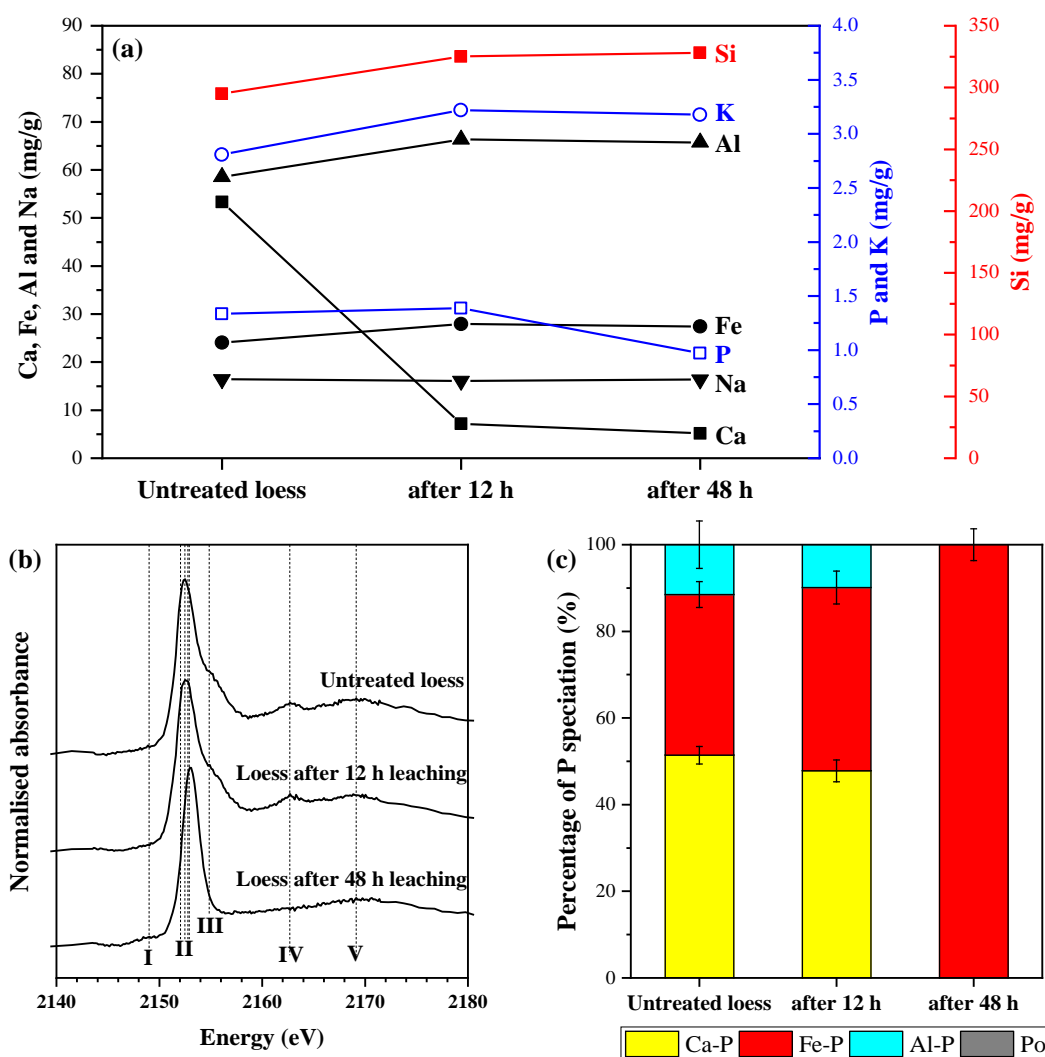


图 6.6 10% 乙酸淋洗后 12 小时和 48 小时黄土残渣的元素浓度 (a), 黄土残渣的磷 K 边 XANES 光谱 (b), 以及 LCF 拟合分析得到的 P 形态分布 (c)。(b) 中的虚线表示不同 P 形态的光谱特征: (I) Fe-P, (II) 白线, (III)-(V) Ca-P。

Figure 6.6 The elemental concentrations of the loess residue before and after 12 h and 48 h leaching using 10% acetic acid (a), P K-edge XANES spectra of the loess residues (b), and the P speciation determined by a linear combination fitting analysis of the XANES spectra (c). The dashed lines in (b) indicate spectral features for different P species: (I) Fe-P, (II) white-lines, (III)-(V) Ca-P.

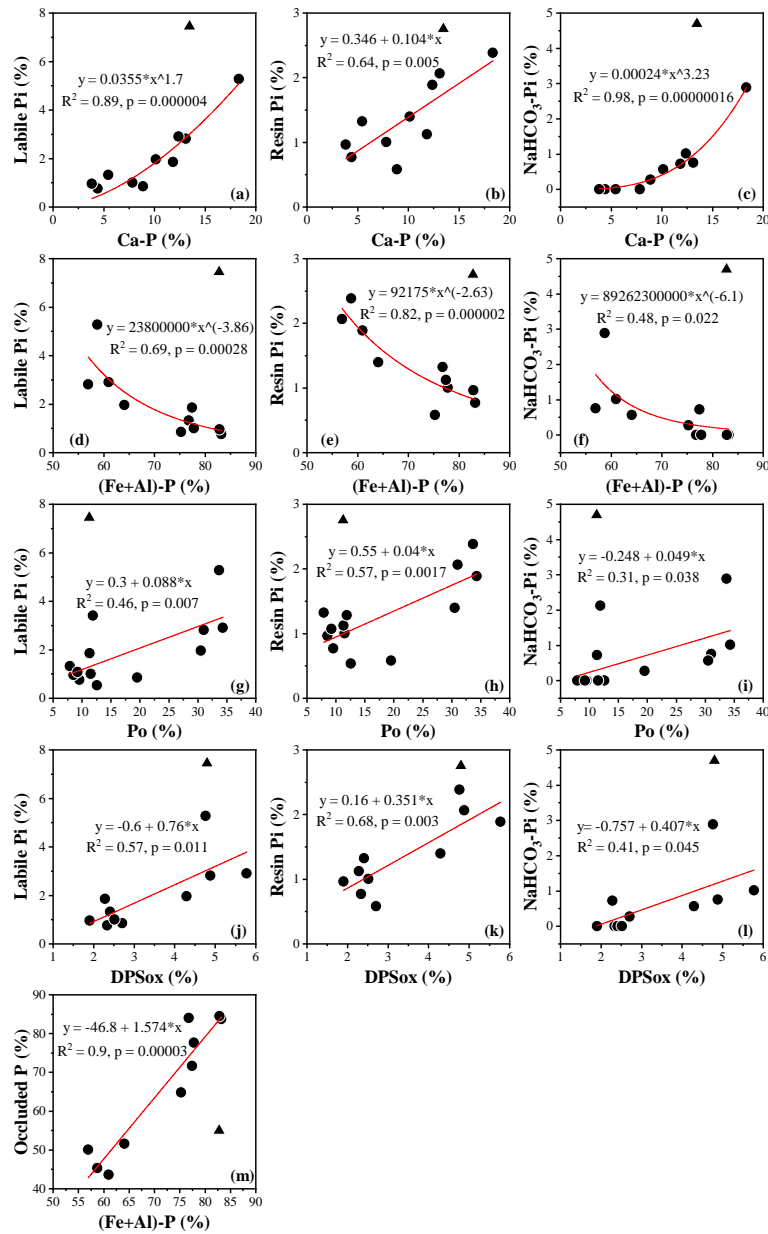


图 6.7 磷有效性指标（即 labile P_i , resin- P_i , and $NaHCO_3-P_i$ ）与 XANES 测得的 Ca-P (a-c)、(Fe+Al)-P (d-f)、Hedley 测得的 P_o (g-i) 和 DPS_{ox} 之间的相关性(j-l)，以及闭蓄态磷与(Fe+Al)-P (m)的相关性。三角形标记的离群值(240-250 cm)排除在 (a-m) 中的回归分析之外。

Figure 6.7 Correlations of P availability indicators (i.e., labile P_i , resin- P_i , and $NaHCO_3-P_i$) with XANES-derived Ca-P (a-c), (Fe+Al)-P (d-f), Hedley-derived P_o (g-i) and DPS_{ox} (j-l), and correlation of occluded P with (Fe+Al)-P (m) for the profile samples. One outlier marked by triangle (240-250 cm) was excluded from the regression analyses in (a-m).

6.5 大气降尘输入对土壤磷形态和生物有效性的影响机制

6.5.1 表层土中磷的形态和浓度

CBS 剖面的表层土中,随着深度的增加,总磷浓度降低,Ca-P 和 Po 比例均降低,(Fe+Al)-P 比例增加(图 6.4a, b)。Zhang et al., 2021 先前提出了一个概念模型来描述磷浓度和形态在剖面中的垂直分布模式,如图 6.4e 和 5f 所示。与本研究中的剖面相比,这些剖面受大气降尘输入的影响较小,该垂直分布模式可归因于碱性、钙质和富含 Ca-P 的降尘物质的输入,风化,植物泵吸和淋滤作用(Zhang et al., 2021)。

大气降尘输入是酸性表土中 Ca-P 的主要来源。Ca-P 在 pH<5.5 的土壤中基本上不存在,因为 Ca-P 化合物在该 pH 范围内极易受酸性溶解影响(Andersson et al., 2016; Zhang et al., 2021)。事实上,酸性淋滤实验结果也表明,降尘携带的 Ca-P 可以在 48 小时内 pH 4 下完全溶解(图 6.6c)。因此,在 pH 5-5.5 的表层土壤中存在较高的 Ca-P(占总无机磷库的 4-24%)可归因于持续的降尘输入为系统带来新的 Ca-P(Vogel et al., 2021)。表层土中的 Ca-P 可能达到稳定状态,其中由于降尘输入导致的 Ca-P 沉降速率等于通过风化和其他过程 Ca-P 溶解速率。

表层土中粗砂组分的 Ca-P 比例相对较低(25%)(图 6.5d),这表明降尘携带的 Ca-P 矿物正在风化。由于磷灰石易风化在风化早期容易风化耗尽(Liu et al., 2016),并且由于研究剖面土壤年龄较大、森林生态系统具有较强的风化能力,所以母岩花岗岩的原位风化无法在酸性表层土的砂粒中仍存在高比例的 Ca-P。因此,我们推断表层土壤中粗砂中的 Ca-P 只能来自于降尘输入。另外,粗砂中的 Ca-P 比例远低于先前研究报道的降尘样品(47-92%)(Chen et al., 2006; Zhang et al., 2018; Dam et al., 2021)和黄土样品的 Ca-P 比例(42-74%)(Guo et al., 2011),这表明降尘在沉降到土壤后已经被风化而损失了 Ca-P。与粗砂组分相比,表层土中其他较小粒径组分通常具有较低的 Ca-P 比例(<10%)(图 6.5a-c),这可能是因为它们最初的 Ca-P 含量较低(Guo et al., 2011; Liu et al., 2014; Dam et al., 2021)以及它们较大的比表面积有利于进入土壤后被风化。

粗砂颗粒(最大 450 μm)可以通过复杂的气象过程进行长距离传输,例如将撒哈拉粗沙尘颗粒传输到距离西非 2400-3500 km 的大西洋(van der Does et al., 2018)。我们的研究地点距离尘源区仅 200-2000 km,因此很有可能接收粗尘颗粒的输入。Xie et al., 2015 表明在地理上靠近本研究区的大气降尘中存在 0.1-0.6%

的粗砂颗粒 (250-500 μm)。

6.5.2 C 层土壤中磷的形态和浓度

C 层土壤中的磷浓度和形态均不遵循先前观察到的典型垂直分布模式 (图 6.4e、f)。最显著的特征是 CBS 剖面在 C 层具有非常低的 Ca-P 比例 ($< 13\%$, 图 6.4b), 不同于之前报道的在温带半湿润地区降尘影响较小的剖面中观察到 C 层土壤中具有较高比例的 Ca-P (图 6.4e、f) (Zhang et al., 2021)。CBS 剖面 C 层土壤高度风化几乎耗尽了粗砂组分中所有磷灰石, 这是由花岗岩基岩的原位风化造成的 (图 6.5d)。相对较高的风化程度可能是由于降尘输入导致土壤水分增加, 从而增强了半湿润环境中土壤的风化作用 (Harden et al., 1991; Rasmussen et al., 2017)。此外, 向下移动的降尘颗粒可能会携带表层吸附的有机物并将其输送到深层土壤 (Eger et al., 2013), 以促进深层土壤的微生物活动, 从而增强风化作用 (Buss et al., 2010)。C 层土壤中较高的 Po 比例 ($\sim 11\%$, 图 6.4d), 也证明了这一假设。

6.5.3 降尘输入对土壤磷的生物有效性的影响

土壤剖面中磷的生物有效性受大气降尘输入的影响。随深度增加, labile P_i 比例 ($\text{resin-P}_i + \text{NaHCO}_3\text{-P}_i$) 降低并在 B 层达到最小值, 然后在 C 层增加, 类似于 Ca-P 比例的变化趋势 (图 6.4)。Ca-P 比例与 labile P_i 比例、resin- P_i 和 $\text{NaHCO}_3\text{-P}_i$ 的比例呈现较好的相关性 (图 6.7a-c)。由于表层土壤中 Ca-P 来源于降尘输入, 而深层土壤中的 Ca-P 来自基岩, 我们可以得出, 降尘携带的 Ca-P 和基岩 Ca-P 矿物的溶解分别是导致地表和底部具有相对较高生物有效磷的原因。有效磷与 Ca-P (图 6.7a-c) 的相关性强于 Po (图 6.7g-i), 表明在该土壤中有效性的供给, Ca-P 矿物质的溶解比有机磷的矿化更重要。以前的研究还表明, 降尘输入为热带雨林提供了有效磷, 但没有直接观察到降尘输入磷对 labile P_i 的贡献, 也没有具体说明降尘输入磷的可利用形态 (Crews et al., 1995; Eger et al., 2013)。之所以没有被观察到, 可能是因为热带雨林没有像本研究中的半湿润森林具有这么高的降尘输入, 并且有机磷矿化是热带土壤中提供有效磷的主要机制 (Johnson et al., 2003; Vincent et al., 2010)。

本研究土壤中磷的生物有效性的另一个特征是闭蓄态磷 (Pocc) 占主导, 特别是在 B 层 (图 6.4d)。Pocc 和 (Fe+Al)-P 之间较强的相关性 (图 6.7m) 与

Fe 和 Al 氧化物主要固定磷的概念一致。磷被固定在很大程度上限制了磷的生物有效性，虽然闭蓄态磷在特殊磷获取策略下可以被利用 (Cahill and McNickle, 2011; Lang et al., 2016)。闭蓄态磷在剖面中占主导与剖面中高含量的 Fe 氧化物 (占总 Fe 的 34.7-55.6%，图 6.2e, f) 一致，这可归因于富铁降尘的输入。该研究区的沉降的降尘含铁量 (25 - 45 mg/g, e.g., Xie and Chi, 2016; Xie et al., 2018a) 通常比研究中的花岗岩基岩铁含量 (12.2 mg/g) 高几倍。低 DPS_{ox} 值进一步表明土壤中的 Fe/Al 氧化物远未被磷完全吸附饱和，具有从土壤溶液中吸附额外磷的巨大潜力 (图 6.2h)，这会进一步降低磷的生物有效性。 DPS_{ox} 和 P 有效性之间存在很强的相关性 (图 6.7j-1)。总的来说，降尘输入携带的铁和铝氧化物可以吸附 Ca-P 溶解中释放的磷，并进一步调节磷的生物有效性。

6.6 小结

通过对我国东北沙尘源区边缘的半湿润气候的土壤剖面，研究发现大气降尘输入携带的钙结合态磷在酸性土壤中易溶解，显著提高了土壤磷的生物有效性。降尘的连续输入和随后的溶解维持了土壤磷的生物有效性。同时，大气降尘输入的铁氧化物可以促进土壤铁结合态磷和闭蓄态磷的形成，因此降尘所释放的生物有效磷可能被固定，从而降低土壤磷的生物有效性。该研究表明大气降尘输入会显著影响森林生态系统中土壤磷的形态及其生物有效性，其不仅可以提供生物可利用的磷源，而且还改变土壤的化学性质和风化程度。

第 7 章 典型花岗岩风化剖面中硫生物地球化学循环及其影响因素

硫在土壤中的循环是由一系列复杂的过程构成,受若干生物过程(矿化、同化。硫酸盐异化还原及硫化物氧化)和非生物过程(吸附/解吸、硫化物或硫酸盐矿物的沉淀/溶解)控制,并且是土壤类型、pH 值、铁/铝氧化物或者粘粒含量及有机质含量的函数。在土壤硫的生物地球化学循环研究中,单纯硫形态和化学含量分析不足以为我们了解土壤硫循环提供足够的信息。而土壤稳定硫同位素组成变化蕴含着丰富的土壤硫循环转化的信息,为研究土壤硫的生物地球化学循环提供了最为直接有效的手段(Novak et al., 2003; Prietzel et al., 2004)。

土壤硫同位素组成主要受到硫源的同位素组成及循环过程中同位素分馏的控制。土壤无机 SO_4^{2-} 的吸附/解吸和含硫矿物的风化作用基本不发生同位素分馏(Van Stempvoort et al., 1990; Norman et al., 2002a), 硫化物氧化和 SO_4^{2-} 的生物同化过程硫同位素分馏也不明显(Novák et al., 2001)。研究表明土壤总硫的硫同位素组成随剖面深度的变化可能是有机硫矿化引起的(Mitchell et al., 2001; Norman et al., 2002b)。在有氧条件下,硫在土壤中的转化只会产生很小的同位素分馏,多数硫同位素组成的差异都可归因于厌氧条件下 SO_4^{2-} 异化还原引起的同位素分馏(Krouse and Grinenko, 1991)。

为获得具有代表性的典型数据,选取硫污染较严重的东南沿海地区(江西省)剖面进行硫形态及其同位素研究。我们选择江西龙南县发育于低缓山坡上、基岩为花岗岩的一个剖面序列作为研究对象。该剖面序列由沿山脊从山脚到山顶的四个剖面组成,分别为 JLN-S1、JLN-S2、JLN-S3 和 JLN-S4 (图 7.1) (详见 2.1.4 节)。通过对这四个剖面各形态硫(总硫、水溶态 SO_4^{2-} 、吸附态 SO_4^{2-} 、有机硫)含量及其硫同位素进行研究,分析其在剖面上的变化特征,从而对剖面硫的生物地球化学循环过程进行示踪。

7.1 剖面基本理化性质

(1) CIA 值

图 7.2a 为所研究的沿山脊从山脚到山顶的四个剖面的 CIA 值随深度变化特征。山脚 JLN-S1 剖面(10 米深) CIA 值分布在 58.0-92.5 之间,与 JLN-S2、S3、

S4 相同深度内 (120 cm 以上) CIA 值在 88.1-92.5 之间。JLN-S2 剖面 CIA 值为 93.6-96.0, JLN-S3 剖面 CIA 值为 94.5-96.2, JLN-S4 剖面 CIA 值为 97.8-98.4。剖面 CIA 值整体呈现随着深度的增加而减小。研究的四个剖面, 整体的 CIA 值存在 $JLN-S1 < JLN-S2 < JLN-S3 < JLN-S4$ 。

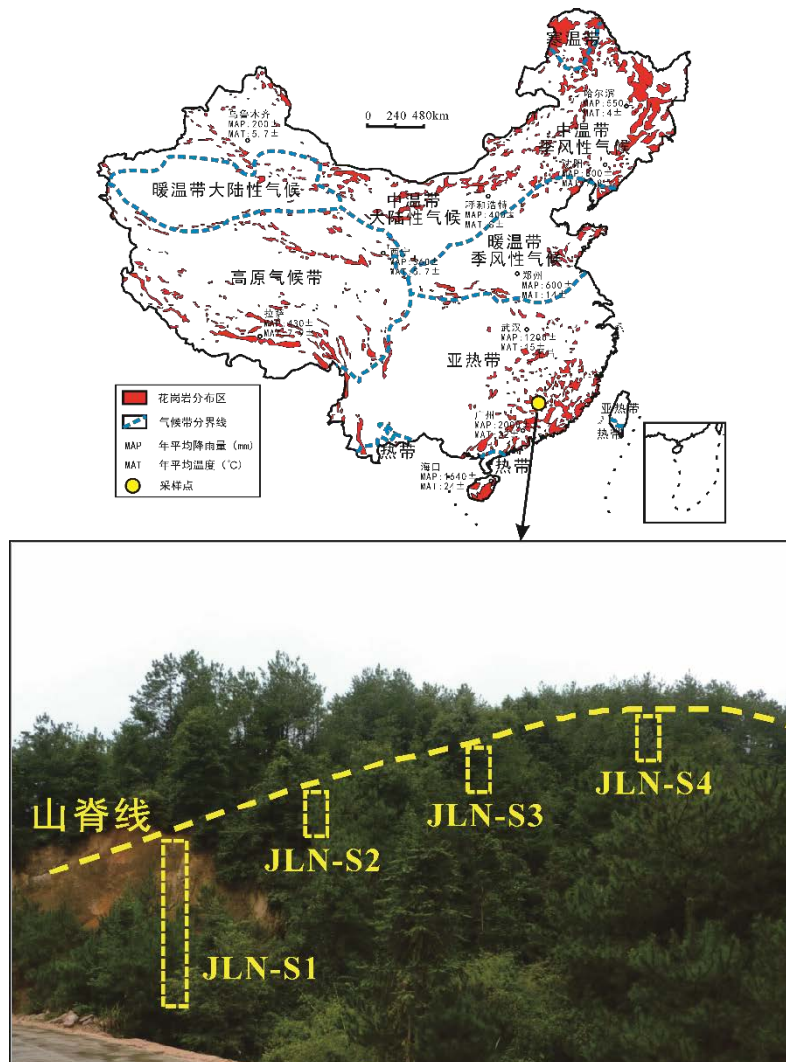


图 7.1 江西省龙南县花岗岩剖面序列采集位点示意图

Figure 7.1 The site location map of a series of weathering profiles distributed along a sloping ridgeline located in Longnan, Jiangxi, China.

(2) pH 值

四个剖面土壤均呈酸性, 上层剖面中 pH 值偏低 (~4.8)。在相同深度 (120 cm 以上), 四个剖面的 pH 值呈现 $JLN-S4 < JLN-S1 < JLN-S2 < JLN-S3$ (图 7.2b)。土壤 pH 值主要受到土壤中植物根系以及微生物分泌的有机酸的影响。JLN-S4 剖面处于山顶相对平坦的地形, 生物产生的有机酸的运移主要垂直向下, 所以该剖面受到生物活动致酸物质的影响最大, pH 值最低。JLN-S2 和 JLN-S3 剖面的运

移除了沿剖面垂直向下外还有部分沿山脊向山脚运移，到山脚 JLN-S1 剖面处向下淋滤，所以 JLN-S1 剖面 pH 值也较低，而 JLN-S2 和 JLN-S3 剖面 pH 值相对较高。

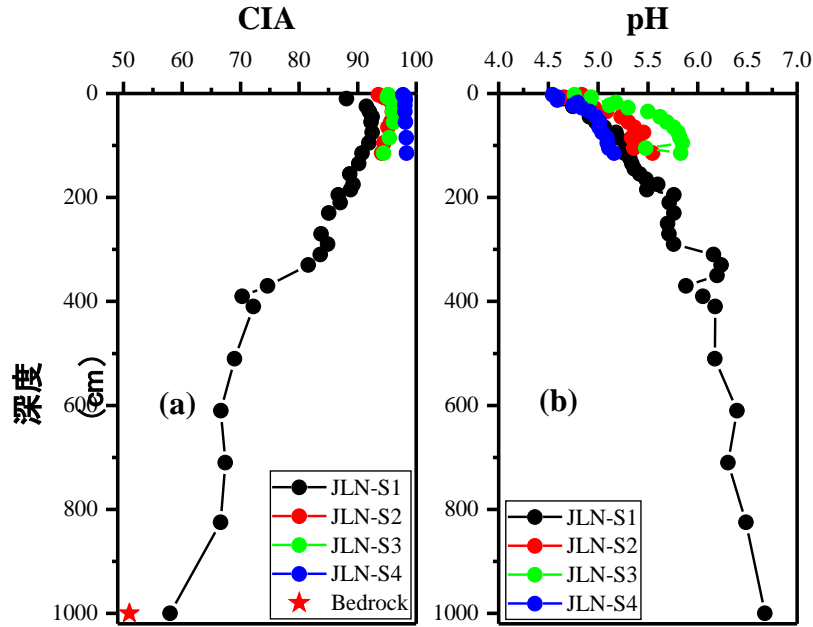


图 7.2 JLN-S1、S2、S3、S4 剖面 CIA 和 pH 值随深度的变化图

Figure 7.2 CIA and pH values plotted versus depth for JLN-S1, S2, S3 and S4 profiles.

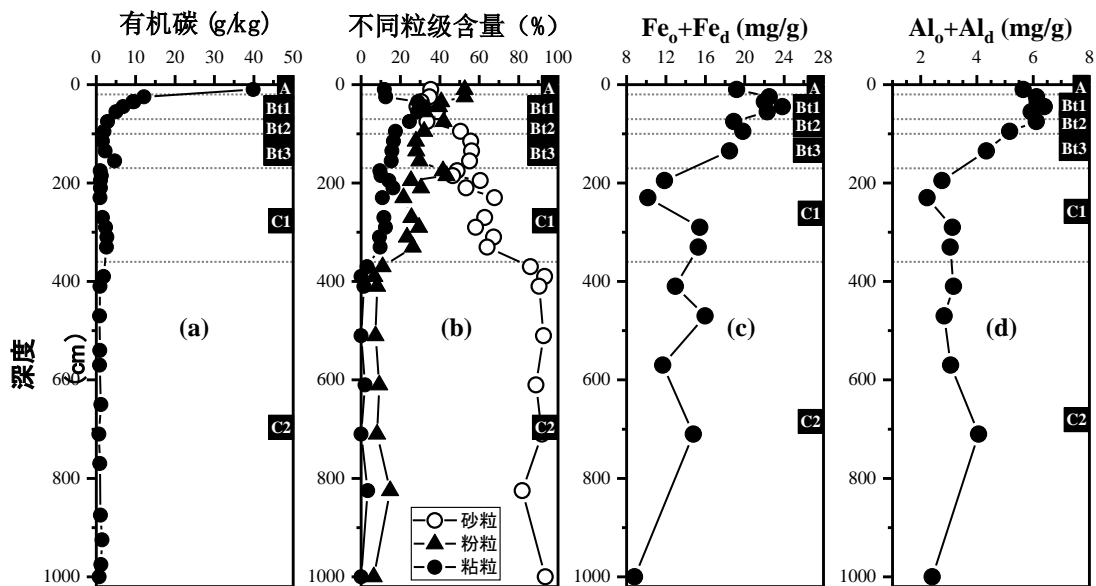


图 7.3 JLN-S1 剖面土壤有机碳含量 (a)、粒度分布 (b)、游离铁氧化物 (Fe_o+Fe_d) (c) 和游离铝氧化物 (Al_o+Al_d) (d) 随深度变化特征

Figure 7.3 (a) Organic carbon contents, (b) Grain size composition, (c) free Fe oxides (Fe_o+Fe_d), and (d) free Al oxides (Al_o+Al_d) plotted versus depth for JLN-S1 profile.

(3) 有机质含量

JLN-S1 剖面土壤有机碳含量如图 7.3a 所示，表层土壤有机碳含量最高，达到 39.9 g/kg。随剖面深度增加，土壤有机碳含量在 A 层迅速下降，在 Bt 层下降缓慢并趋于稳定。

(4) 粒度分布特征

根据国际土壤质地分级标准，分别将 < 2 μm 、2-20 μm 和 20-2000 μm 粒径土粒分为粘粒、粉粒和砂粒。JLN-S1 剖面粒径分布随深度变化如图 7.3b，剖面中粘粒、粉粒和砂粒的含量分别为 0-32.0%，6.4-52.7%，28.4-93.6%。0-360 cm 的深度范围内，除最顶部的两个样品外，整体呈现随剖面深度的增加，粘粒和粉粒含量逐渐降低，而砂粒含量逐渐升高。A 层粘粒含量较 Bt 层偏低，可能是因为 A 层粘粒随孔隙水向下迁移所致。值得注意的是，在 360 cm 处，粘粒和粉粒含量分别骤降至 3.1% 和 10.9%，砂粒含量骤升至 86.1%。360 cm 以下三个粒度范围的颗粒含量均没有明显变化。

(5) 铁/铝氧化物含量

JLN-S1 剖面中游离铁 (Fe_o+Fe_d) 和游离铝 (Al_o+Al_d) 氧化物含量范围分别为 8.8-23.8 mg/g、2.4-6.4 mg/g (图 7.3c, d)。游离铁/铝氧化物含量均在 A 和 Bt 层最高。

7.2 剖面序列各形态硫含量特征

图 7.4 为 JLN-S1、S2、S3、S4 剖面中总硫、水溶态 $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ 、吸附态 $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ 和有机硫含量的深度分布图。

7.2.1 剖面中总硫含量分布特征

如图 7.4a, b, c, d 所示，在相同深度 (120 cm 以上)，JLN-S1、S2、S3、S4 剖面总硫含量分别为 121-319 $\mu\text{g/g}$ 、150-304 $\mu\text{g/g}$ 、99-269 $\mu\text{g/g}$ 、252-613 $\mu\text{g/g}$ 。四个剖面总硫含量随剖面深度变化具有相似性，即随深度增加，总硫含量逐渐升高，在 Bt1 层达到峰值，而后降低，底部达到最小值。Bt1 层总硫含量出现峰值与吸附态 SO_4^{2-} 含量在该层累积有关。酸沉降条件下剖面中 SO_4^{2-} 淋溶强烈，这就可能导致 SO_4^{2-} 在剖面中存在明显的向下迁移过程 (Prietz et al., 2004)。同时，亚热带地区红壤在形成过程中存在脱硅富铁铝过程，在强烈淋溶作用下，土壤中的铁/铝

氧化物向下迁移至 Bt1 层 (图 7.3c, d), 导致 Bt1 层土壤吸附 SO_4^{2-} 的能力增大, 相应 SO_4^{2-} 的淋溶损失减少所致, 如图 7.4 所示, 吸附态 SO_4^{2-} 含量在 Bt1 层有明显增加。另外, 小分子有机硫的向下迁移也是土壤硫运移的一个重要方面(Houle et al., 2001), 并且它们也会被铁/铝氧化物所吸附, 因此, 土壤有机硫含量在亚表层也略有增加 (图 7.4c, d)。

但是, 总硫含量在表层和亚表层中的变化与前人的研究结果(Novak et al., 2003; 张伟 and 张丽丽, 2016)有所差异, 前人所研究的中国西南以及中欧一些地区的土壤剖面中均呈现表层总硫含量最高, 且随深度增加而降低的趋势。本论文所研究的中国东北的两个剖面中 (NMG 和 CBS 剖面) 总硫含量也沿剖面而降低 (图 7.1a, b)。前人研究和本论文的两个东北剖面中, 总硫的变化趋势主要是因为表层有机硫逐渐被矿化分解形成气态硫化物而挥发, 还有一部分溶解在土壤溶液中的 SO_4^{2-} 被淋溶(Stevenson and Cole, 1999)。这些剖面所在区域气温和降水均较江西龙南偏低, 因而有机硫的矿化和淋溶作用相对较弱, 所以仍表现出总硫含量在表层最高。而 JLN-S1、S2、S3、S4 四个剖面处于亚热带季风气候区, 温暖湿润的环境有利于有机硫水解淋溶, 因而在表层有机硫快速矿化, 并且硫在表层滞留能力较低, SO_4^{2-} 可随水向下迁移, 在亚表层被大量存在的铁/铝氧化物所吸附而固持在土壤中。

如图 7.4a 所示, JLN-S1 剖面 300 cm 以下 (C 层), 总硫含量维持在极低的浓度 ($< 20 \mu\text{g/g}$), 这是因为 300 cm 以下土壤淋滤作用极弱, 硫几乎全部来自于母质的风化, 而花岗岩含硫量极低 (本论文中 $4.1 \mu\text{g/g}$), 这与陶其骧 et al., 2001 结果一致。因此, 花岗岩发育来的土壤中, 有机硫是土壤硫的重要组成部分, 并且有机硫矿化产生 SO_4^{2-} , 而 SO_4^{2-} (包括水溶态和吸附态) 是植物直接利用的两种形式, 通过根部从土壤中直接吸收, 从而影响植物的生长。

7.2.2 剖面中有机硫含量分布特征

供试剖面的表层土壤中 (10 cm 以上), 有机硫是土壤硫的主要形态, JLN-S1、S2、S3、S4 表层有机硫含量占总硫的比例分别约为 80%、90%、45% 和 30% (图 7.4e, f, g, h)。随剖面深度的增加, 有机硫占总硫的比例逐渐降低, 这主要是有机硫矿化的结果(Morth et al., 2005; Novak et al., 2005), 其次也与有机质淋滤输入逐渐减少有关 (图 7.3a 显示剖面有机碳含量从表层到底层逐渐降低)。

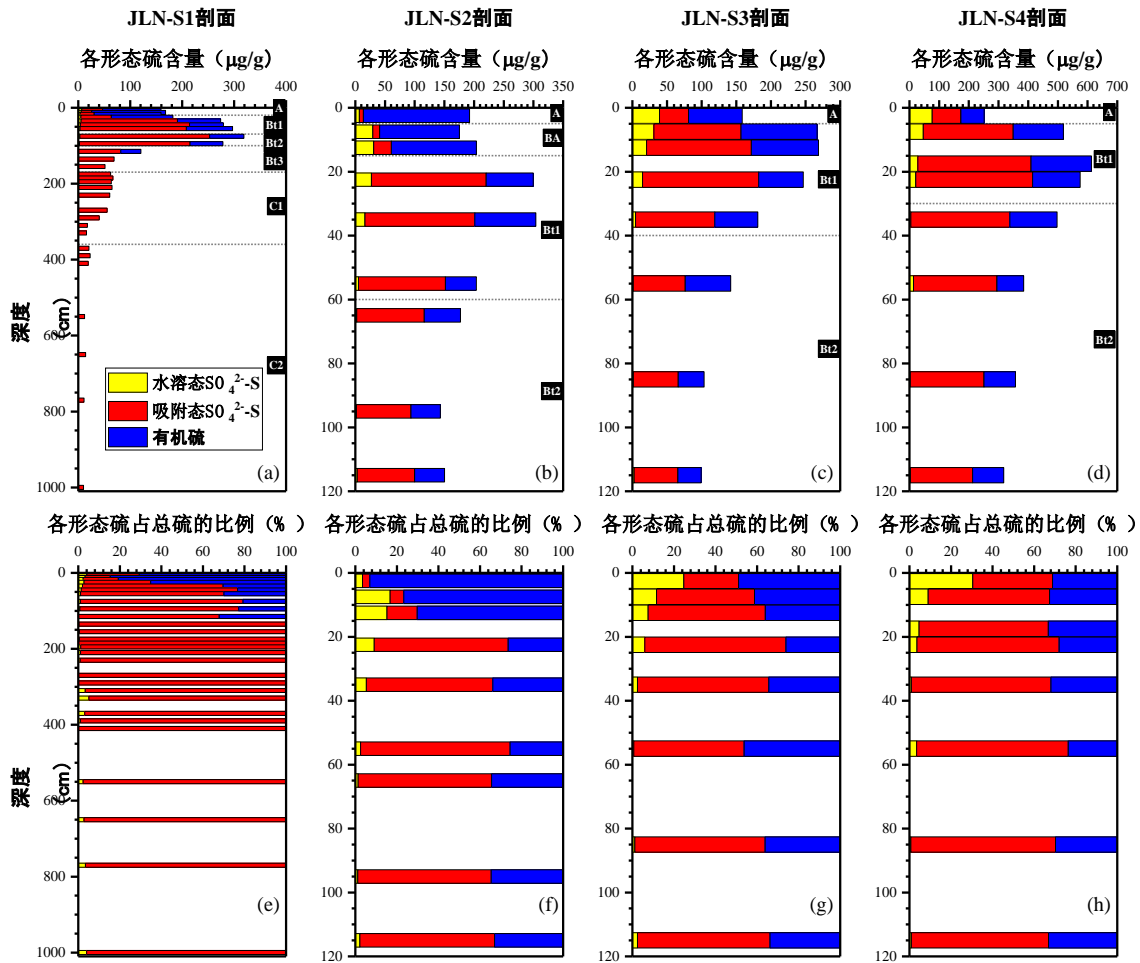


图 7.4 JLN-S1 (a,e)、S2 (b, f)、S3 (c, g)、S4 (d, h) 剖面各形态硫含量和各形态磷占总硫的比例的深度分布特征

Figure 7.4 Depth distributions of sulfur contents and proportions in JLN-S1 (a,e), S2 (b, f), S3 (c, g) and S4 (d, h) profiles.

7.2.3 剖面中水溶态 SO_4^{2-} 含量分布特征

水溶态 SO_4^{2-} -S 只在剖面表层含量较高, 占总硫的比例可达 30.5% (JLN-S4), 随深度的增加, 从表层至亚表层急剧降低 ($< 5\%$) (图 7.4e, f, g, h), 这可能是因为表层较高的有机质与 SO_4^{2-} 竞争吸附点位, 从而抑制土壤对 SO_4^{2-} 的吸附, 而在亚表层丰富的铁/铝氧化物导致土壤吸附 SO_4^{2-} 的能力增大。

水溶态 SO_4^{2-} 含量在剖面中整体表现为上层剖面普遍高于下层, 但在不同剖面中有所差异。其中 JLN-S1 和 S2 剖面中, 水溶态 SO_4^{2-} 含量在顶层较低, 随深度增加略有增加, 而后又缓慢下降 (图 7.4e, f); 而在 S3 和 S4 剖面中, 水溶态 SO_4^{2-} 含量在顶层最高, 随深度增加而逐渐降低 (图 7.4g, h)。

7.2.4 剖面中吸附态 SO_4^{2-} 含量分布特征

吸附态 SO_4^{2-} 是剖面硫的主要形态，在相同深度（120 cm 以上），JLN-S1、S2、S3、S4 四个剖面的吸附态 SO_4^{2-} 占总硫的比例分别为 16.9-78.3%、3.5-64.8%、26.4-63.8%、38.4-69.6%（图 7.4e, f, g, h）。在四个剖面中吸附态 SO_4^{2-} 含量随深度变化均表现为：A 层含量较低，随剖面加深含量急剧增加，在 Bt1 层出现峰值，而后含量逐渐减小。JLN-S1 剖面 120 cm 以下的各个深度，几乎都是吸附态 SO_4^{2-} （图 7.4a, e）。相关性分析也显示，总硫含量与吸附态 SO_4^{2-} 含量呈现强相关关系（ $r = 0.918$, $p < 0.01$, $n = 55$ ）。

SO_4^{2-} 的吸附是一种物理化学过程，一般没有微生物作为媒介，因而受土壤温度和湿度的影响很小。 SO_4^{2-} 的吸附首先取决于土壤溶液的 pH 值，土壤酸性越强，吸附 SO_4^{2-} 的能力越大。四个剖面的吸附态 SO_4^{2-} 的含量表现为：JLN-S4（最大值 394 $\mu\text{g/g}$ ）> JLN-S1（最大值 250 $\mu\text{g/g}$ ）> JLN-S2（最大值 193 $\mu\text{g/g}$ ）> JLN-S3（最大值 168 $\mu\text{g/g}$ ），这与 pH 值的变化趋势正好相反，即 JLN-S4 < JLN-S1 < JLN-S2 < JLN-S3（图 7.2b）。其次，土壤吸附 SO_4^{2-} 的量与铁/铝氧化物含量和粘粒含量正相关，上层剖面风化程度较高，铁/铝氧化物以及粘粒含量较高（图 7.3b, c, d），对 SO_4^{2-} 吸附能力较强。另外，土壤吸附 SO_4^{2-} 的量还与土壤有机质含量反相关，顶层由于有机质含量极高，有机质与 SO_4^{2-} 竞争吸附点位，从而抑制土壤对 SO_4^{2-} 的吸附。并且，土壤吸附 SO_4^{2-} 的量可进一步用于指示土壤滞留硫的能力。不同土壤由于 pH 值、有机质含量和土壤结构等基本理化性质的差异，导致吸附 SO_4^{2-} 的量也有差异。

7.3 剖面序列各形态硫同位素组成分布特征

森林生态系统的三大硫来源：岩石风化、大气沉降和有机质分解。在未受污染的地方，最初的硫来源为母质的风化。土壤中有机硫占总硫的大部分，有机硫最初是由于落叶层的输入。不同来源的硫具有固定的同位素值，根据不同来源的同位素值可以推测受体受到哪些硫源的影响。

本研究中花岗岩、大气降水和枯枝落叶的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为 -1.62‰、-1.66‰ 和 1.52‰。除 JLN-S1 剖面底部样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值较接近于花岗岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值外（图 7.5a），其它深度样品均明显高于花岗岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。加之花岗岩含硫量极低（4.1 $\mu\text{g/g}$ ），因此推测供试剖面基本可排除母岩对剖面硫的贡献。另外，表层总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值均

为正值，介于 1.40-2.77‰之间，明显高于该地区大气降水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (-1.66‰)，但接近于枯枝落叶的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (1.52‰)，这表明植物的枯枝落叶是剖面表层硫的重要来源之一，而大气降水对剖面硫贡献很小 (图 7.5)。此外，剖面表层总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值较枯枝落叶的 $\delta^{34}\text{S}$ 值普遍偏重，表明除了不同形态硫转化过程中的同位素分馏外，还可能受到其他富集重硫的外源的影响。根据 Xiao et al., 2008 研究发现我国南方山区苔藓的 $\delta^{34}\text{S}$ 值普遍较高，是因为受到北方远距离传输硫 (富集重硫) 的影响。因此，本论文中剖面较高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值可能也有来自北方远距离传输硫的贡献。

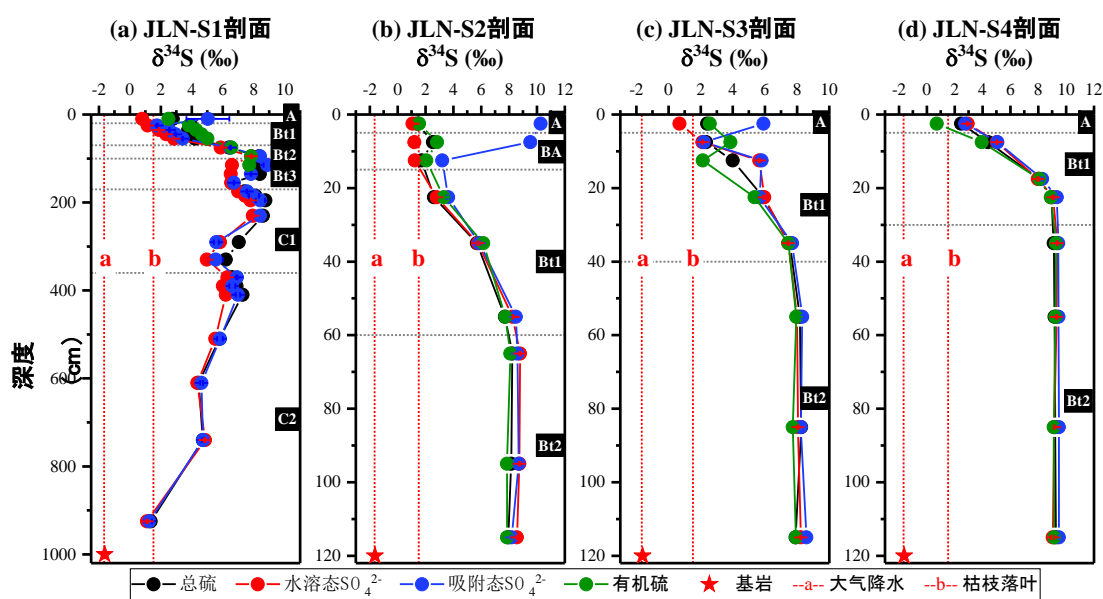


图 7.5 JLN-S1 (a)、S2 (b)、S3 (c)、S4 (d) 剖面硫同位素组成特征

Figure 7.5 S isotopic composition in JLN-S1 (a), S2 (b), S3 (c) and S4 (d) profiles.

JLN-S1、S2 和 S3 剖面表层土壤中吸附态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值远高于各硫源和其它形态的硫同位素值 (图 7.5a, b, c)，说明可能有不同的来源。这可能是因为这三个剖面都位于山脊中部或山脚，风化产物和细小颗粒沿山脊向山底运移，因此这些剖面表层往往接受了来自外来物质的输入，这些颗粒中可能携带着吸附态的 SO_4^{2-} 。

除 JLN-S1、S2 和 S3 剖面表层的吸附态 SO_4^{2-} 外，四个剖面其它深度，总硫、水溶态 SO_4^{2-} 、吸附态 SO_4^{2-} 和有机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随深度的变化趋势一致，具体表现为：随剖面深度的增加，在上层剖面中四种形态硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值均增大，并在 B 层维持较高的值，而在下层剖面中 (C 层) $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐降低 (图 7.5)。由于土壤无机 SO_4^{2-} 的吸附/解吸过程、含硫矿物的风化以及 SO_4^{2-} 的生物同化作用基本不发生同位素分馏 (Van Stempvoort et al., 1990; 张伟, 2009)。因此，上层剖面明显的硫同位

素分馏应该是有机硫矿化的结果。有机硫矿化导致矿化剩余的碳键硫富集 ^{34}S ，因此有机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随剖面深度加深而增大。同时，具有高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的有机硫持续矿化产生的 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值也较高，所以水溶态和吸附态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随深度增加也增大。

7.4 剖面硫循环的同位素示踪

剖面各形态硫同位素组成主要受硫源的同位素组成和转化过程中同位素分馏的控制。如前所述，本论文中控制剖面硫同位素分馏的主要因素是有机硫的矿化。

7.4.1 剖面中有机硫的迁移转化

植物的枯枝落叶是表层有机硫的重要来源之一。 SO_4^{2-} 是生物同化吸收硫元素的主要形态(Likens et al., 2002)，形成的有机硫化合物与 SO_4^{2-} 的硫同位素比值相差不大，即生物同化吸收 SO_4^{2-} 形成有机硫化物的过程基本不发生同位素分馏(Krouse and Grinenko, 1991; Novak et al., 2003)。因此，从图 7.5 可以看出表层 SO_4^{2-} 与有机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 基本一致。

由于受到强淋溶作用影响，多数剖面(JLN-S1、S3、S4)表层有机硫含量较亚表层偏低，在亚表层以下又逐渐降低(图 7.6)。各剖面中有机硫 $\delta^{34}\text{S}$ 值随深度的变化较为一致，表现为：随剖面深度加深，有机硫 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐增大，这与前人的研究结果一致(Krouse and Grinenko, 1991; Kirchner and Lydersen, 1995; Mitchell et al., 2001; Novak et al., 2003; 张伟, 2009)，这与有机硫的持续矿化有关。Norman et al., 2002a 对森林土壤的研究表明，土壤有机硫的主要组分碳键硫的矿化及其产物有机硫酸盐的水解淋溶导致矿化剩余的碳键硫富集 ^{34}S 。分馏过程分为：1) 有机硫矿化过程中，具有低 $\delta^{34}\text{S}$ 值的硫首先被释放出来；2) 形成的低 $\delta^{34}\text{S}$ 值的硫酸盐被淋滤出土壤；3) 剩下的具有高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的化合物在矿质土中被固化。

从表层向下至中层(中层：定义各剖面深度不同，JLN-S1、S2、S3、S4 分别约为 100 cm、60 cm、40 cm、30 cm)，有机硫 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐增大，这主要与有机硫矿化有关。但值得注意的是，从中层至底部(120 cm)，有机硫 $\delta^{34}\text{S}$ 值保持在较高的值不变。这指示了强烈淋溶作用下上层剖面中形成的具有高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的有机硫向下迁移的过程。

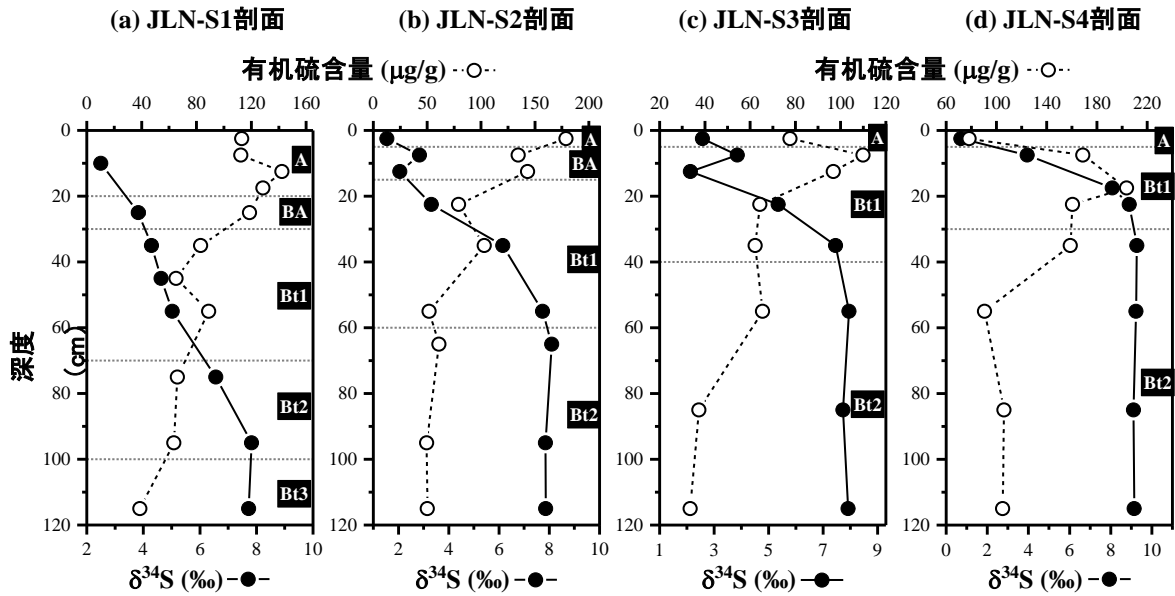


图 7.6 JLN-S1 (a)、S2 (b)、S3 (c)、S4 (d) 剖面有机硫含量与其 $\delta^{34}\text{S}$ 值

Figure 7.6 The concentrations and the $\delta^{34}\text{S}$ ratios of organic sulfur in JLN-S1 (a), S2 (b), S3 (c) and S4 (d) profiles.

7.4.2 剖面中 SO_4^{2-} 的来源及迁移转化

风化剖面中 SO_4^{2-} 的可能来源包括：大气干湿沉降、土壤有机物的腐败脱硫以及含硫矿物的溶解和风化。就土壤层（A-B 层）而言，第三个来源基本排除。表层土壤水溶态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 均为正值，介于 0.68-2.94‰，明显高于该地区大气降水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (-1.66‰)，但接近于枯枝落叶总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (1.52‰) (图 7.5)，这说明表层土壤的 SO_4^{2-} 主要来自有机质矿化。

在相同深度 (120 cm 以上)，四个剖面的水溶态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值均随剖面加深而增大 (图 7.7，并且该变化趋势与有机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值完全一致。相关性分析也显示水溶态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与有机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值之间存在着非常显著的正相关关系 ($r = 0.91$, $p < 0.01$, $n = 48$)，这说明剖面中的水溶态 SO_4^{2-} 主要来自于有机硫的矿化。

除外来颗粒对表层吸附态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的影响外(分析见 7.3)，吸附态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随深度的变化与水溶态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值一致。二者之间也存在着显著的正相关关系 ($r = 0.73$, $p < 0.01$, $n = 48$)，这表明二者之间有着共同的硫来源，且 SO_4^{2-} 的吸附与解吸基本不发生硫同位素分馏现象。

如图 7.7a 和 7.8a 所示，JLN-S1 剖面 300 cm 以下，水溶态和吸附态 SO_4^{2-} 含量较低，而二者的 $\delta^{34}\text{S}$ 值都随深度增加而降低，并逐渐接近于花岗岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值

(图 7.5a)。本论文中花岗岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为-1.62‰，含硫矿物的风化和硫化物的氧化基本不发生分馏。因此，300 cm 以下水溶态和吸附态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化主要受花岗岩含硫矿物风化的影响，且随深度的增加，含硫矿物风化的贡献逐渐增强，因而 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值减小。

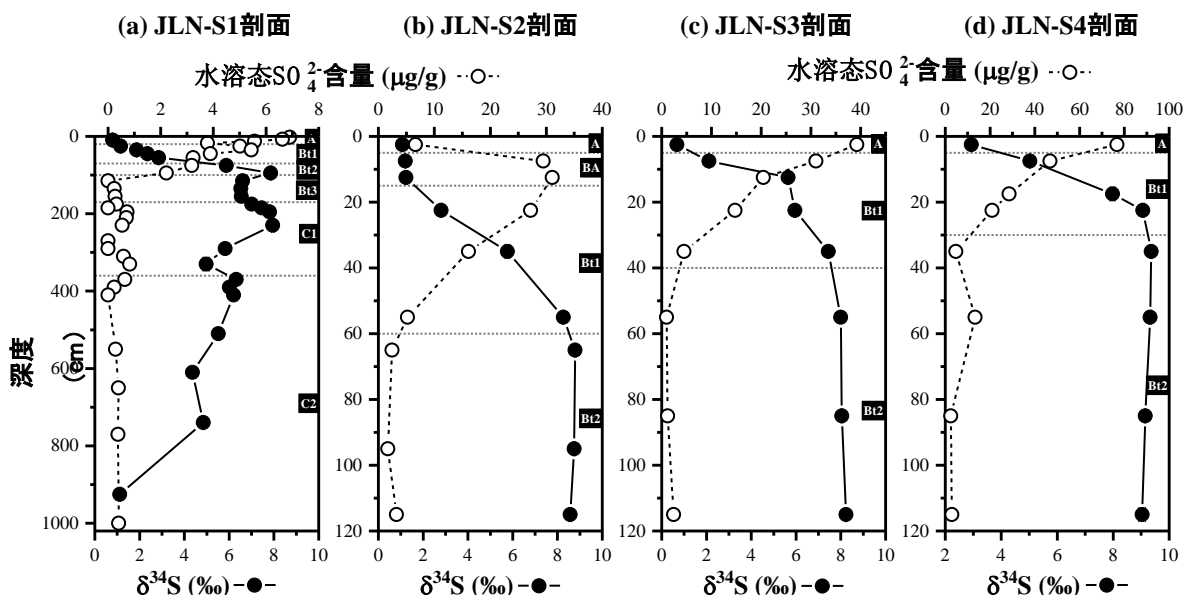


图 7.7 JLN-S1 (a)、S2 (b)、S3 (c)、S4 (d) 剖面水溶态 SO_4^{2-} -S 含量与其 $\delta^{34}\text{S}$ 值

Figure 7.7 The concentrations and the $\delta^{34}\text{S}$ ratios of water-soluble sulfate in JLN-S1 (a), S2 (b), S3 (c) and S4 (d) profiles.

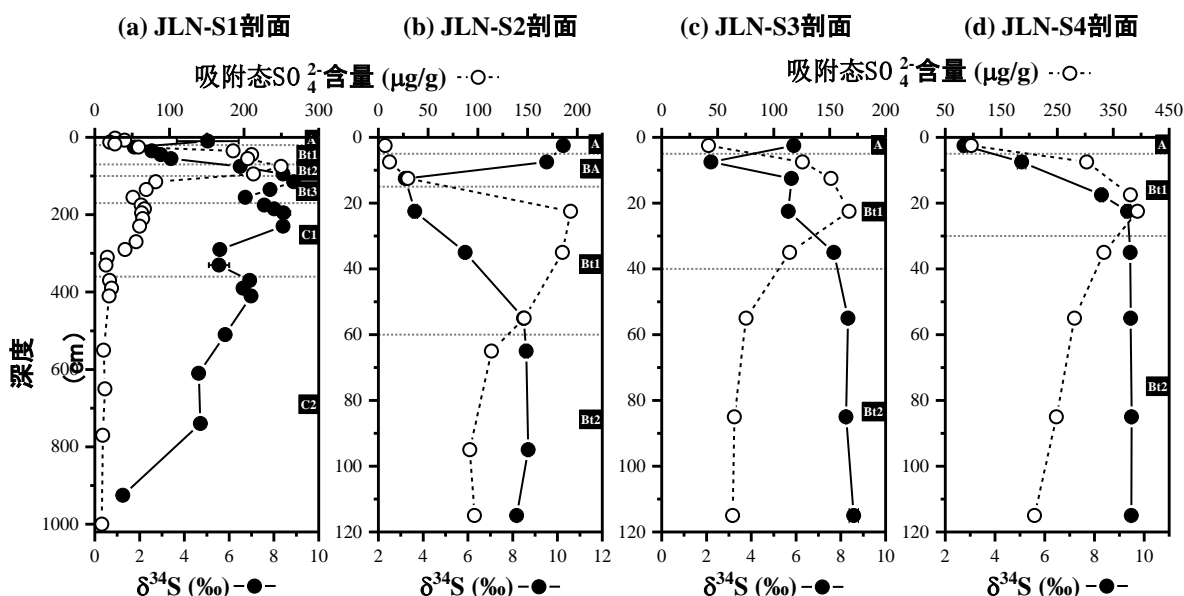


图 7.8 JLN-S1 (a)、S2 (b)、S3 (c)、S4 (d) 剖面吸附态 SO_4^{2-} -S 含量与其 $\delta^{34}\text{S}$ 值

Figure 7.8 The concentrations and the $\delta^{34}\text{S}$ ratios of absorbed sulfate in JLN-S1 (a), S2 (b), S3 (c) and S4 (d) profiles.

7.5 小结

本章选择江西龙南县低缓山坡上沿山脊从山脚到山顶的四个花岗岩风化剖面,通过对剖面样品的总硫、水溶态 SO_4^{2-} 、吸附态 SO_4^{2-} 和有机硫的含量与其硫同位素组成分析,探讨了花岗岩风化剖面中硫的生物地球化学循环过程,得到以下几点认识:

(1) 四个剖面总硫含量随剖面深度变化具有相似性,即随深度增加,总硫含量逐渐升高,在 B 层达到峰值,随后逐渐降低,在底部达到最小值。B 层总硫含量出现峰值与该层铁/铝氧化物累积,吸附态 SO_4^{2-} 含量显著提高有关。C 层总硫含量极低,这是因为该层硫几乎全部来自于母质的风化,而花岗岩含硫量极低。

(2) 四个剖面表层有机硫含量占总硫的比例约为 30-90%,且随剖面深度的增加而降低。吸附态 SO_4^{2-} 是土壤硫的主要形态,在相同深度(120 cm 以上),JLN-S1、S2、S3、S4 四个剖面的吸附态硫占总硫的比例分别为 16.9-78.3%、3.5-64.8%、26.4-63.8%、38.4-69.6%,且在 B 层所占比例最高。水溶态 SO_4^{2-} 只在表层含量较高,占总硫的比例最高可达 30.5%,从表层只亚表层急剧降低($<5\%$)。水溶态 SO_4^{2-} 主要来自于有机硫的矿化,表层较高的有机质与 SO_4^{2-} 竞争吸附点位,从而抑制土壤对 SO_4^{2-} 的吸附;而在亚表层丰富的铁/铝氧化物导致土壤吸附 SO_4^{2-} 的能力增强,因而水溶态 SO_4^{2-} 显著降低。

(3) 本研究中植物的枯枝落叶和北方远距离传输硫可能是土壤硫的两大重要来源,而大气降水和母岩的贡献很小。相关性分析显示,水溶态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与土壤有机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值之间存在着非常显著的正相关关系($r=0.91$, $p<0.01$, $n=48$),这说明剖面中的水溶态 SO_4^{2-} 主要来自于有机硫的矿化。水溶态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与吸附态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值也存在着显著的正相关关系($r=0.73$, $p<0.01$, $n=48$),这表明二者之间有着共同的硫来源,且 SO_4^{2-} 的吸附与解吸基本不发生硫同位素分馏现象。

(4) 总硫、水溶态 SO_4^{2-} 、吸附态 SO_4^{2-} 和有机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随深度的变化趋势一致,表现为:随剖面深度的增加,在上层剖面中四种形态硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值均增大,并在 B 层维持较高的值,而在 C 层 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐降低。上层剖面明显的硫同位素分馏应该是有机硫矿化的结果。有机硫矿化导致矿化剩余的碳键硫富集 ^{34}S ,因此有机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随剖面深度加深而增大。同时,具有高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的有机硫继续矿化产生的 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值也较高,所以水溶态和吸附态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随深度增加

也增大。B层四种形态硫 $\delta^{34}\text{S}$ 值均保持在较高的值不变,这表明强烈淋溶作用下上层剖面中形成的具有高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的有机硫和 SO_4^{2-} 向下迁移的过程。C层主要受含硫矿物风化的影响,且随深度的增加,含硫矿物风化的贡献增强,因而总硫、水溶态和吸附态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐趋向于基岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。

第 8 章 不同气候带花岗岩风化剖面总硫及其同位素分布规律讨论

8.1 不同气候带剖面总硫含量特征

总体上，相对于下伏基岩（含硫量约为 $5 \mu\text{g/g}$ ）来说，所有风化剖面中总硫含量均有明显提高。但不同气候带剖面总硫含量差别较大。NMG、CBS、JLN-S1 和 HN 剖面总硫含量分别为 $8.5\text{-}198 \mu\text{g/g}$ 、 $4.2\text{-}97 \mu\text{g/g}$ 、 $121\text{-}319 \mu\text{g/g}$ 、 $4.12\text{-}295 \mu\text{g/g}$ （图 8.1）。可见，南方地区剖面总硫含量普遍高于东北地区，这是因为我国南方酸雨污染比北方严重。

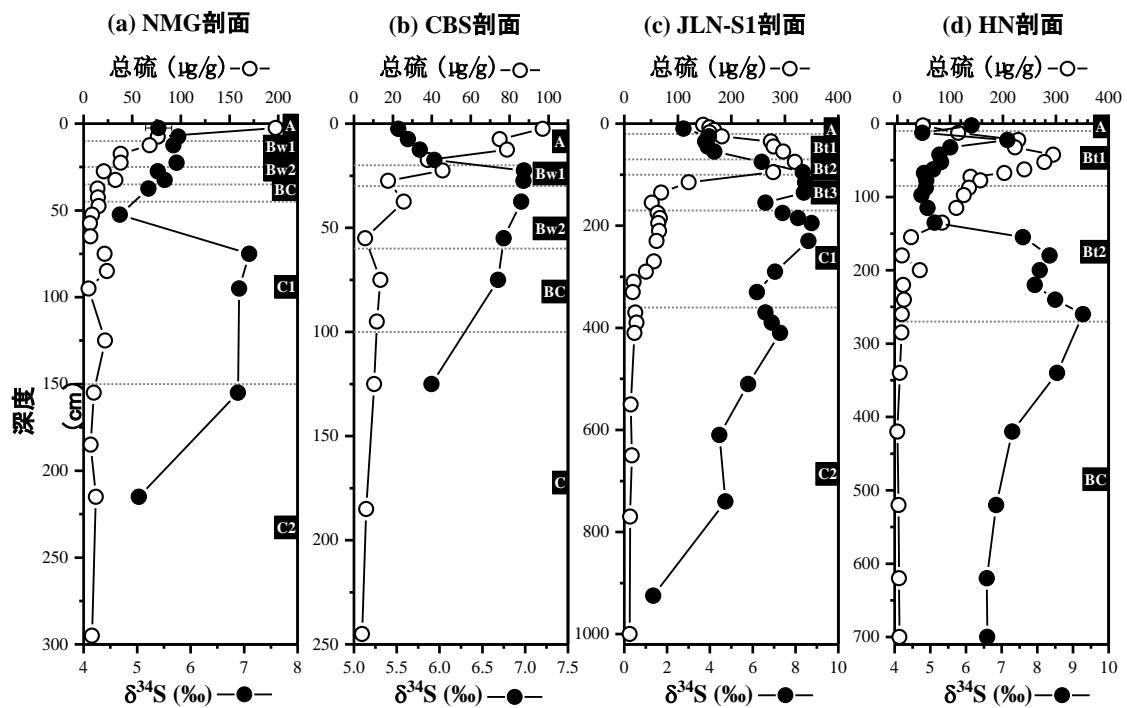


图 8.1 NMG、CBS、JLN-S1 和 HN 剖面总硫含量与其 $\delta^{34}\text{S}$ 值的深度分布特征

Figure 8.1 Total sulfur contents and $\delta^{34}\text{S}$ ratios of total sulfur in NMG, CBS, JLN-S1 and HN profiles.

总硫含量在不同气候带剖面中的分布也不同（图 8.1）。如 6.2.1 所述，JLN-S1 剖面随深度增加，总硫含量逐渐升高，在亚表层达到峰值，而后降低，底部达到最小值（图 8.1c）。亚表层总硫含量出现峰值是因为该地区温暖湿润的环境有利于有机硫水解形成无机态 SO_4^{2-} ，在强降雨条件下有机硫酸盐及其水解产物 SO_4^{2-} 淋溶强烈，在亚表层被大量存在的铁/铝氧化物所吸附而固持在土壤中。HN 剖面总硫含量变化趋势与 JLN-S1 剖面一致。HN 剖面处于我国热带季风气候区，长期处于高温强降雨的气候条件使得剖面高度发育，也形成较多的铁/铝氧化物

(图 8.5d) 并在亚表层淀积, 因而表层迁移而来的有机硫酸盐和 SO_4^{2-} 也能被吸附而使得总硫含量提高(图 8.1d)。然而, 东北地区的两个剖面(NMG 和 CBS 剖面) 总硫含量的深度分布特征与南方剖面不同, 表现为表层总硫含量最高, 随剖面加深逐渐降低(图 8.1a, b)。这两个剖面处于中温带, 其气温和降水均低于亚热带和热带剖面, 因而有机硫的矿化和淋溶作用相对较弱, 所以仍表现出总硫含量在表层最高。并且总硫随深度增加而降低是因为有机硫逐渐被矿化分解形成气态硫化物而挥发, 还有一部分溶解在土壤溶液中的 SO_4^{2-} 被淋溶有关。

8.2 不同气候带剖面总硫同位素特征

不同气候带剖面总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值呈现 NMG 剖面(最大值 6.9) \approx CBS 剖面(最大值 7.0) $<$ JLN-S1 剖面(最大值 8.8) $<$ HN 剖面(最大值 9.3)(图 8.1), 总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值增加主要是由北至南水热条件增强促进有机硫矿化所致。Norman et al., 2002a 发现碳键硫矿化形成硫酸盐的过程主要分为两步, 第一步为慢速步, 即碳键硫形成溶解有机硫酸盐(又叫酯键硫)的过程, 这一步伴随着动力学同位素效应, 可导致有机硫酸盐富集 3.2-4.8%的轻硫同位素; 第二步为快速步, 有机硫酸盐水解为无机硫酸盐, 此过程可导致无机硫酸盐富集 3.0-3.6%的重硫同位素。在低转化率的情况下, 两个步骤可以产生 0-2%的同位素分馏。如果生成的硫酸盐被淋滤出土壤, 碳键硫的矿化过程会产生明显的同位素分馏, 导致剩余在土壤中的总硫逐渐富集 ^{34}S (张伟, 2009)。不同气候带剖面总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的差异可能是因为以下两方面所致: 一方面, 由北至南温度逐渐增强, 有利于微生物活动, 使得有机硫的矿化程度不断增强。另一方面, 从北至南, 降雨量不断提高, 硫酸盐被带出剖面的量增加, 因而剩余在剖面中的总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值增大。

四个剖面总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随剖面深度变化具有相似性(图 8.1), 即在上层剖面中(A-B 层), 随剖面深度的增加, 总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值增大, 并在 B-C 层维持较高的值, 而在下层剖面中(C 层以下) $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐降低。结合总硫含量在剖面中的分布进行分析, 可以较好地显示风化剖面中硫的生物地球化学循环过程(图 8.2)。

首先, 在上层剖面中, 大部分有机硫持续矿化导致总硫含量降低, 并且矿化过程具有明显的硫同位素分馏, 矿化产生的贫 ^{34}S 的无机或有机 SO_4^{2-} 经淋滤迁移到剖面底层或被带出剖面, 淋滤剩余的有机硫组分则越来越富集 ^{34}S , 表现为 A-B 层, 随剖面深度增加, 总硫逐渐富集重硫同位素。但有些剖面中(NMG 和

HN 剖面) 总硫同位素在 B 层有所降低 (图 8.1a, d), 这可能与 SO_4^{2-} 异化还原有关(Krouse and Grinenko, 1991)。因为 SO_4^{2-} 的硫酸盐还原菌异化还原过程对重硫同位素具有“歧视效应”, 所形成的硫化物或有机硫的硫同位素组成中将显著亏损 ^{34}S , 这部分硫的加入可使有些剖面 B 层总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值减小; 然而, 随着剖面加深, 土壤供微生物利用的有机质逐渐降低, 并且随着有机硫矿化的持续进行, 总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值又提高到较高的值。

随后, 在 B-C 层, 总硫含量显著降低, 而总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值维持在较高的值, 这与 SO_4^{2-} 随水淋溶迁移有关。而土壤水分的迁移与土壤颗粒的粒径有关。如图 8.6 所示, NMG、CBS、JLN-S1 剖面分别在 120 cm、85 cm、350 cm 以下, 砂粒含量急剧升高, 土壤变得较紧实, 水分移动变得相当有限。因此, 对硫而言, 此深度是剖面中淋滤较为直接作用的最大影响深度, 这与图 8.1 中总硫具有高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的最低点深度一致。因此, 该层总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化主要是上层剖面中持续矿化产生的高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的无机或有机硫酸盐淋溶向下迁移的结果。

最后, 在渗透受限的深度以下 (C 层), 硫主要受化学风化的控制, 随剖面深度增加, 含硫矿物风化的贡献越来越大 (但花岗岩含硫量极低)。因此, C 层表现为总硫含量极低 ($< 10 \mu\text{g/g}$), 总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随深度增加而逐渐降低并趋于基岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。

综上, 由于花岗岩含硫量极低, 对剖面硫的贡献几乎可以排除。因此, 森林生态系统中大气降水和植物的枯枝落叶可能是土壤硫的两个重要来源。不同剖面中总硫含量分布特征具有共性, 总体呈现上层剖面远高于下层剖面, 但上层剖面中总硫含量出现峰值的深度有所不同。东北地区的两个剖面处于中温带气候区, 水热条件适中, 有机硫矿化以及淋溶作用相对较弱, 因而总硫含量在表层最高。而处于亚热带和热带的剖面, 温暖湿润的气候条件使得有机硫矿化以及淋溶作用强烈, 因而总硫含量在亚表层最高。另外, 不同气候带剖面总硫同位素随深度的变化趋势非常相似, 但不同深度硫同位素值不同, 表明在不同深度影响硫生物地球化学行为的因素不同 (图 8.2)。A-B 层, 有机硫持续矿化、淋溶迁移、 SO_4^{2-} 同化吸收、吸附/解吸以及异化还原过程等都会影响剖面硫的行为, 其中有机硫矿化是造成硫同位素增大最主要的因素。B-C 层主要受淋滤作用的影响, 上层剖面中持续矿化产生的高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的无机或有机硫酸盐淋溶向下迁移, 使得该层硫同位素值较高。C 层硫主要来源于含硫矿物的溶解, 因此硫同位素值逐渐趋向基岩。

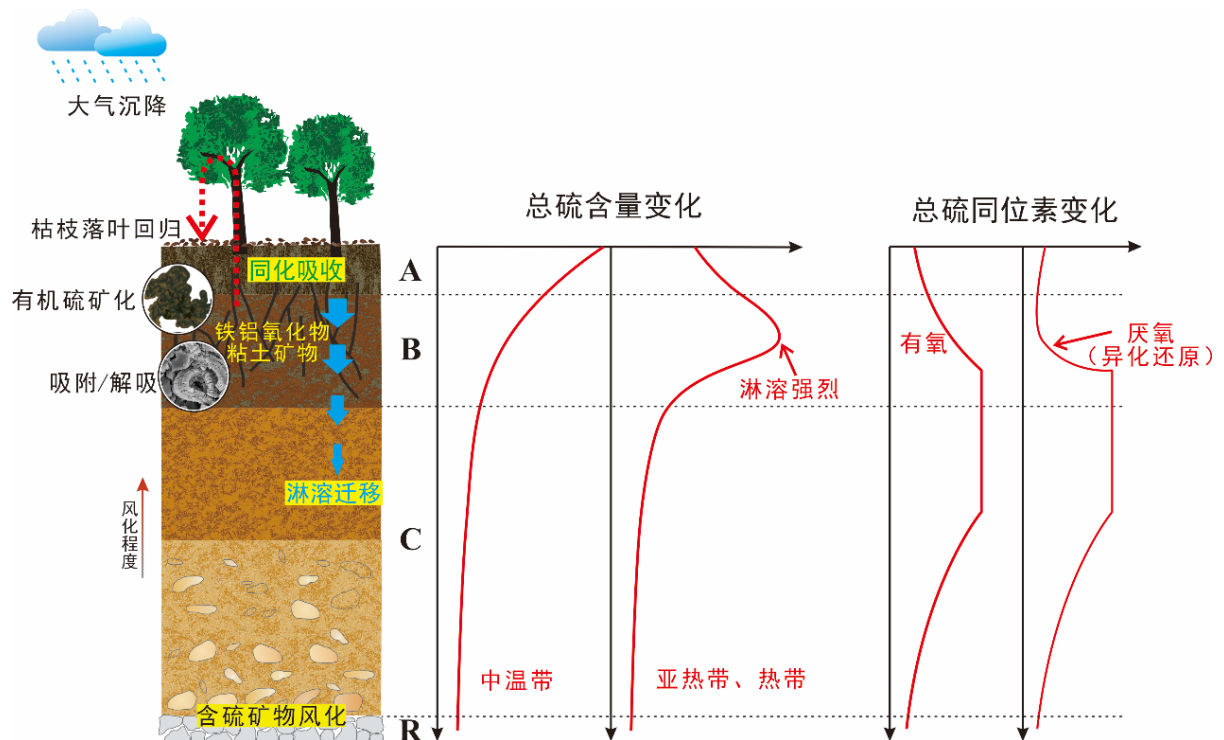


图 8.2 风化剖面中硫的生物地球化学循环、总硫与其硫同位素随深度变化特征

Figure 8.2 Sketch of the biogeochemical sulfur cycle, and the vertical distribution of total sulfur contents and $\delta^{34}\text{S}$ along the profile.

8.3 剖面中硫分布的影响因素

8.3.1 pH 值

不同气候带剖面 pH 值的变化如图 8.3 所示。四个剖面土壤 pH 值表现为：NMG 剖面 (4.8-6.9) \approx CBS 剖面 (5.0-6.2) > JLN-S1 剖面 (4.6-6.7) > HN 剖面 (3.6-5.8)。四个剖面均呈酸性。各剖面上除有些剖面顶层 pH 值较高外，整体 pH 值随深度的加深而增大，这是由于上层剖面中植物根系以及凋落物/生物腐殖质分解产生有机酸而导致土壤酸化。

硫酸盐受土壤 pH 影响很大。研究表明(Scherer, 2009)，当土壤为酸性时， SO_4^{2-} 的吸附性较强，随着 pH 的升高急剧下降；当 $\text{pH} > 6.5$ 时，吸附作用就已经很不明显，在这种状态下，吸附态硫在无机硫中所占比例大大下降。这是由于弱碱性土壤中的 PO_4^{3-} 和 OH^- 都会与 SO_4^{2-} 形成竞争(Korentajer et al., 1983)，从而降低 SO_4^{2-} 的吸附性。因此，在酸性土壤中，吸附 SO_4^{2-} 的能力较强， SO_4^{2-} 易被固持在土壤中，土壤含硫量相对较高；而在中性至碱性土壤中， SO_4^{2-} 大部分是水溶态的，易通过淋溶和坡面径流而流失，土壤含硫量降低。这与本论文的结果一致，

相关性分析表明，总硫含量与 pH 值呈现显著负相关关系 ($r = -0.681$, $p < 0.01$, $n=83$)。

此外，土壤酸碱性对硫素的影响还体现在酸碱性对微生物生长的影响，因为土壤硫循环中的诸多过程都是微生物驱动的（矿化、同化、硫酸盐异化还原和硫化物氧化）。研究表明，当 $Eh = -300$ mV, $pH = 8.0$ 时，土壤硫的还原达到最大速度，在 $pH 5.5-9.0$ 时硫酸盐的还原最好；控制 Eh 恒定时，在 $pH 6.5-8.5$ 的范围内，硫酸盐的还原受到控制；在 $pH < 4.5$ 时，硫酸盐还原数量与 pH 之间呈负相关(Gupta et al., 1988)。

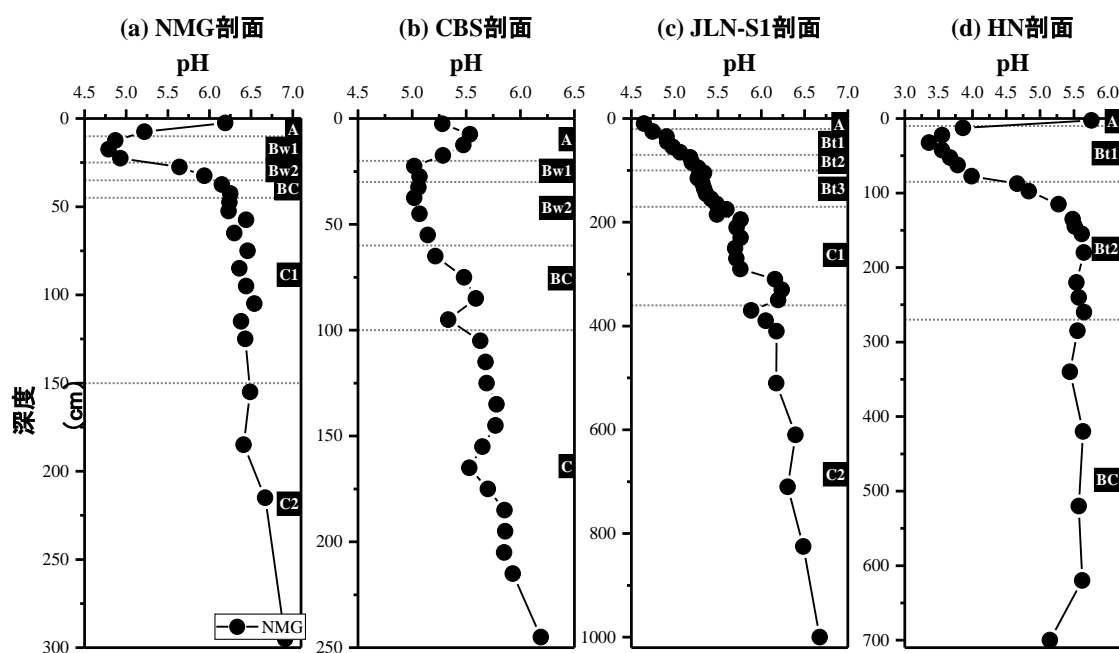


图 8.3 NMG (a)、CBS (b)、JLN-S1 (c)、HN (d) 剖面 pH 值随深度的变化图

Figure 8.3 pH values plotted versus depth for NMG (a), CBS (b), JLN-S1 (c) and HN (d) profiles.

8.3.2 有机质含量

有机质来源于土壤中动、植物残体和微生物体，是土壤重要的组成部分。前人研究证明，在相似的气候和地形条件下，表层土壤总硫含量与有机质含量呈正相关关系，因为土壤硫大部分是有机结合态的(Howarth et al., 1992; Stevenson and Cole, 1999)。这种关系在本论文中两个东北的剖面中也是成立的，其表层土壤总硫含量与有机碳含量具有相同的增加顺序：NMG 剖面 ($198 \mu\text{g S/g}$, 112 g C/kg) > CBS 剖面 ($97 \mu\text{g S/g}$, 32 g C/kg) (图 8.4a, b)，且 NMG 整个剖面的总硫含量 ($5-198 \mu\text{g/g}$) 均远高于 CBS 剖面 ($4-97 \mu\text{g/g}$) (图 8.1a, b)，也进一步表明剖面总硫

含量与有机质含量密切相关。然而，应该注意到，四个剖面的总硫含量与有机质含量的相关性较差 ($r = 0.247$, $p < 0.05$, $n = 65$)，尤其在 JLN-S1 和 HN 剖面中有机质含量偏低 (图 8.4c, d)，而总硫含量较高 (图 8.1c, d)，这是因为土壤含硫量水平不仅取决于土壤有机质含量，还受气候条件的影响(K.蒙格尔 and E.A.克尔克贝著, 1987)。所以，单独使用有机质含量来指示不同气候控制下的风化剖面的总硫含量得到的结果是不准确的，还必须考虑气候因子对总硫的影响。关于气候因子影响的讨论见 8.4 节。

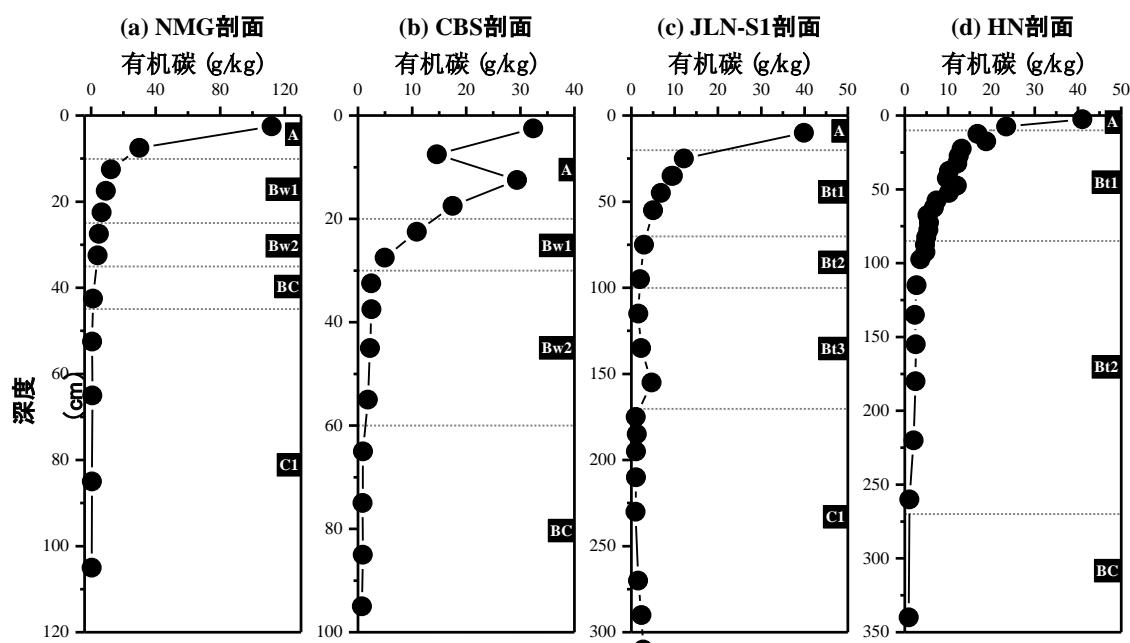


图 8.4 NMG (a)、CBS (b)、JLN-S1 (c)、HN (d) 剖面有机碳含量随深度变化图

Figure 8.4 Organic carbon contents plotted versus depth for NMG (a), CBS (b), JLN-S1 (c) and HN (d) profiles.

8.3.3 铁/铝氧化物含量

铁/铝氧化物作为土壤结构体的重要组成部分之一，也是土壤中最主要、最活跃的组分之一。铁/铝氧化物表面因带大量正电荷，可通过配位交换的方式强烈吸附硫酸根，使之难于从土壤中淋失。铁/铝氧化物吸附硫酸根后可以释放出羟基离子，这在一定程度上可中和溶液中的氢离子，从而减缓酸化作用，但其释放的羟基离子量仅相当于被吸附硫酸根量的 20% 以下(郭杏妹 et al., 2007)。

如图 8.5 所示，铁/铝氧化物在各剖面中的分布均呈现 A 层含量较低，B 层大量累积，B 层以下含量急剧降低。B 层中微生物作用强烈，生成的有机酸促进矿物的化学风化，使得无定形和晶质铁/铝氧化物含量显著提高。但在 A 层由于

有机质含量极高,使得该层铁氧化物的结晶程度较差,因此铁/铝氧化物含量有所下降。

从图 8.5 可以看出,不同气候带剖面的铁/铝氧化物含量有明显规律,即东北两个剖面(NMG 和 CBS 剖面,游离铁氧化物含量~10 mg/g,游离铝氧化物含量~3 mg/g)含量远低于南方两个剖面(JLN-S1 和 HN 剖面,游离铁氧化物含量~24 mg/g,游离铝氧化物含量~5 mg/g)。JLN-S1 和 HN 剖面中 B 层总硫含量出现峰值可能与这两个剖面中在该层位具有较高的铁/铝氧化物含量有关。

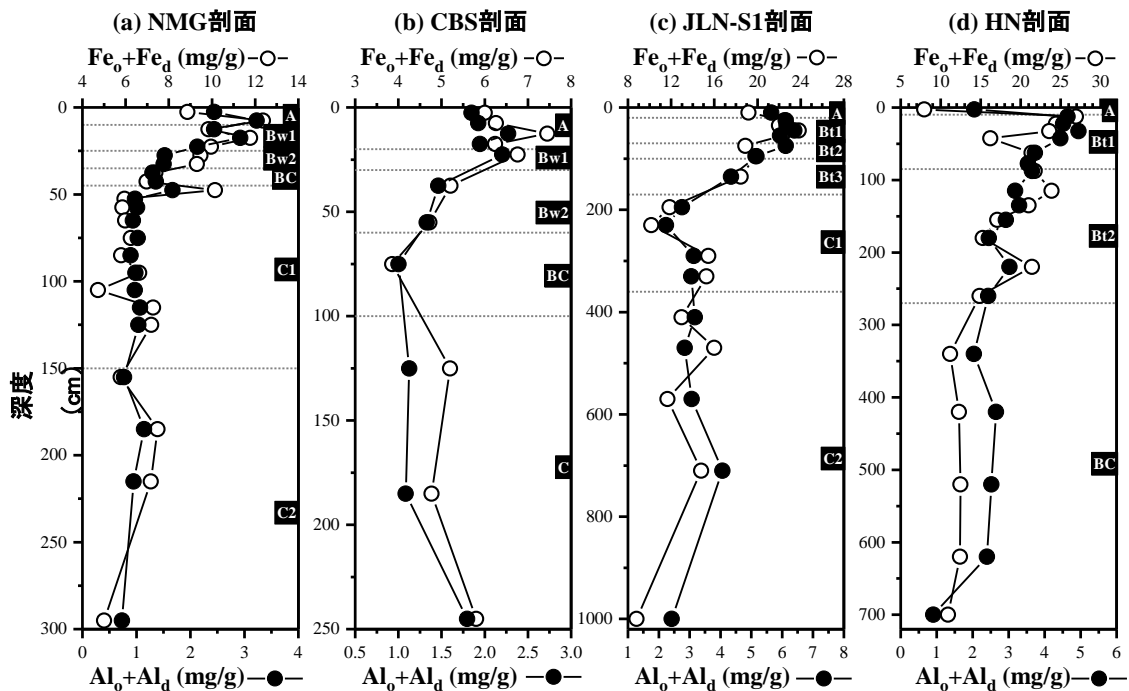


图 8.5 NMG (a)、CBS (b)、JLN-S1 (c)、HN (d) 剖面游离铁 (Fe_o+Fe_d)、游离铝氧化物 (Al_o+Al_d) 随深度变化图

Figure 8.5 The contents of free Fe oxides and free Al oxides plotted versus depth for NMG (a), CBS (b), JLN-S1 (c) and HN (d) profiles.

8.3.4 粒度分布特征

粒度直接反映风化剖面的机械组成,决定剖面内部孔隙度,进而影响剖面水的渗透和剖面内部与大气 CO_2 的连通,不仅成为促进风化作用进行的流体供给通道,又提供了风化产物和细小颗粒在剖面中的运移条件。

按照粒度的分布范围,国际上将土壤粒径分为砂粒 ($20-2000 \mu m$)、粉粒 ($2-20 \mu m$) 和粘粒 ($<2 \mu m$)。NMG、CBS 和 JLN-S1 剖面均呈现随着剖面深度的加深,砂粒含量持续增大,而粘粒和粉粒含量持续降低,分别在 120 cm、85 cm、

350 cm 的深度，砂粒含量增大到 80%以上，而粘粒含量降至 2%以下（图 8.6）。此深度下土壤变得较紧实，流体的向下迁移作用相当有限。因此，对硫而言，此深度是剖面中淋滤较为直接作用的最大影响深度。

此外，特定粒径范围颗粒的变化也在一定程度上指示原生矿物的破坏碎裂和次生矿物的生成。比如，粒径小于 $2\ \mu\text{m}$ （粘粒）的范围内，主要是风化过程产生的次生矿物，包括粘土矿物和铁/铝氧化物。NMG、CBS 和 JLN-S1 三个剖面中，处于亚热带的剖面粘粒含量（土壤层中 10-32%）高于中温带的两个剖面（土壤层中 $< 7\%$ ）（图 8.6）。粘粒含量的增加会增加吸附 SO_4^{2-} 的几率，使得总硫含量增加。相关性分析显示剖面总硫含量和粘粒含量呈极显著正相关关系（ $r = 0.838$, $p < 0.01$, $n = 44$ ）。

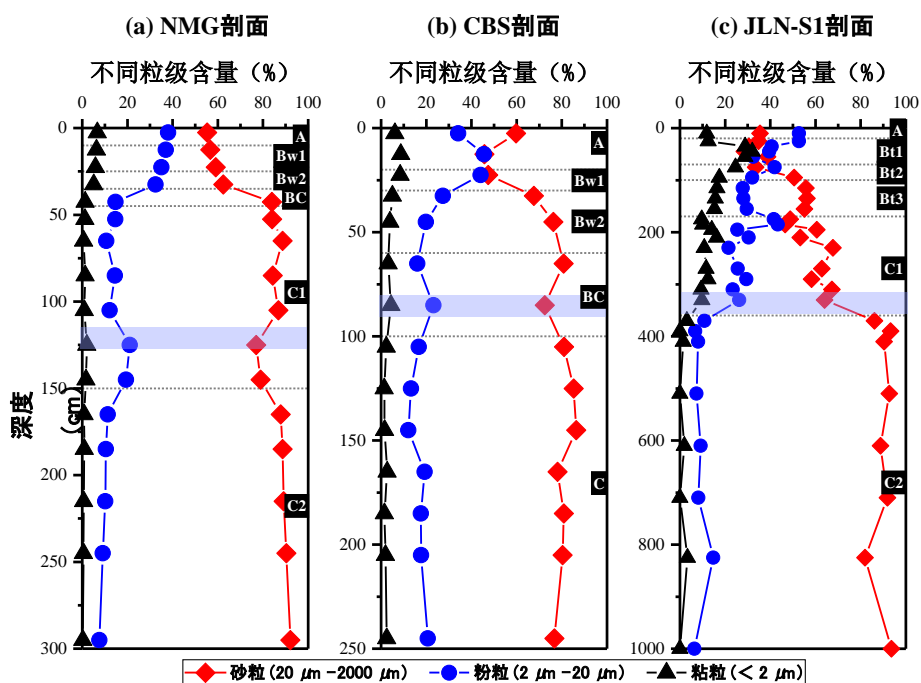


图 8.6 NMG (a)、CBS (b)、JLN-S1 (c)剖面不同粒径范围所占比例随深度变化。蓝色粗线表示降水渗透深度，此深度以下流体的向下迁移作用相当有限。

Figure 8.6 Grain size composition plotted versus depth for NMG (a), CBS (b) and JLN-S1 (c) profiles.

8.4 气候因子对土壤硫的影响

首先，硫在土壤中的循环由诸多生物过程（矿化、同化、硫酸盐异化还原及硫化物氧化）控制，因而土壤微生物的活性对硫循环尤为重要。而气候条件（温度、降水）对微生物活性影响较大。降水量决定土壤的含水率，影响土壤的通气

状况,从而影响有机硫矿化速率。土壤湿度小于 15%或大于 40%都将抑制微生物对硫的矿化作用,最适宜的土壤水分含量是最大田间持水量的 60%。土壤的干湿交替过程也会进一步增加硫的释放速率(Janzen and Bettany, 1987)。此外,硫循环还受温度的影响,不同微生物的最适宜温度变化很大,但硫矿化速率一般在 25-40°C 之间最大。土壤温度在 20-40°C 的范围内,硫的矿化速度随温度的升高而增加,但低于 10°C 或高于 50°C,硫的矿化作用受到限制。

其次,植物的枯枝落叶是土壤有机硫的重要来源之一。气候直接影响着土壤有机质的含量,因此在各形态的土壤硫中,对有机硫的含量影响最大。气温越低,作为土壤有机质主要来源的地上枯枝落叶分解变慢,土壤有机质矿化速率也随着土壤温度的降低而下降(Wang et al., 2006; 刘伟 et al., 2012)。因此,在较长的时间尺度上,土壤有机质的来源并没有减少,但矿化的速度却因为温度的降低而变慢了,温度越低的地区土壤有机硫的含量就越多。降水条件还会影响土壤硫的淋溶、土壤侵蚀等,对于结构松散、对营养元素固持性较差的土壤,强降水会加剧土壤硫的淋溶或随径流迁移。此外,SO₂等含硫气体排放以干湿沉降的形式进入土壤,这可能也是造成降水较多的地区土壤含硫量高的原因。

由于花岗岩含硫量低,岩石风化对土壤硫循环的贡献几乎可以忽略。但风化成土过程中形成的铁/铝氧化物或粘土矿物会间接影响硫在剖面中的分布。降雨、径流、气温等气候条件直接影响着岩石的化学风化和成土过程。NMG 和 CBS 剖面位于我们东北部的中温带季风气候区,该地区的年降雨量约为 500-600 mm,年均气温仅有-1~2°C 左右,风化剖面长期处于低温半湿润的气候影响下,风化过程中的水岩作用都比较缓慢,剖面 CIA 值在 56.5-70.5 之间(图 8.7a, b),都处于风化过程的早期-中期阶段。由此及彼,亚热带季风气候影响下的风化剖面(JLN-S1 剖面)则处于风化过程晚期, CIA 值在 58.0-92.5 之间(图 8.7c)。热带季风气候区的风化剖面发育程度最高, CIA 值在 91.7-96.8 之间(图 8.7d)。可见,气候条件是影响各剖面风化程度的主要因素,而风化程度又直接影响了剖面中铁/铝矿物或者粘粒的含量。铁/铝氧化物含量(图 8.5)和粘粒含量(图 8.6)与 CIA 具有相同的增加顺序,即 NMG ≈ CBS < JLN-S1 < HN。相关性分析也显示, CIA 与铁/铝氧化物含量和粘粒含量均呈极显著正相关关系(游离铁: $r = 0.908$, $p < 0.01$, $n = 66$; 游离铝: $r = 0.781$, $p < 0.01$, $n = 66$; 粘粒: $r = 0.811$, $p < 0.01$, $n = 44$)。铁/铝氧化物和粘粒含量对土壤硫的影响分别见 8.3.3 和 8.3.4 节。

综上可知，几个气候带的风化剖面的总硫及其同位素具有明显的规律，但本研究中未测定不同气候带剖面中不同形态硫的含量及其硫同位素组成，因而对气候控制下的土壤硫循环机制及其影响因子有待于进一步研究。

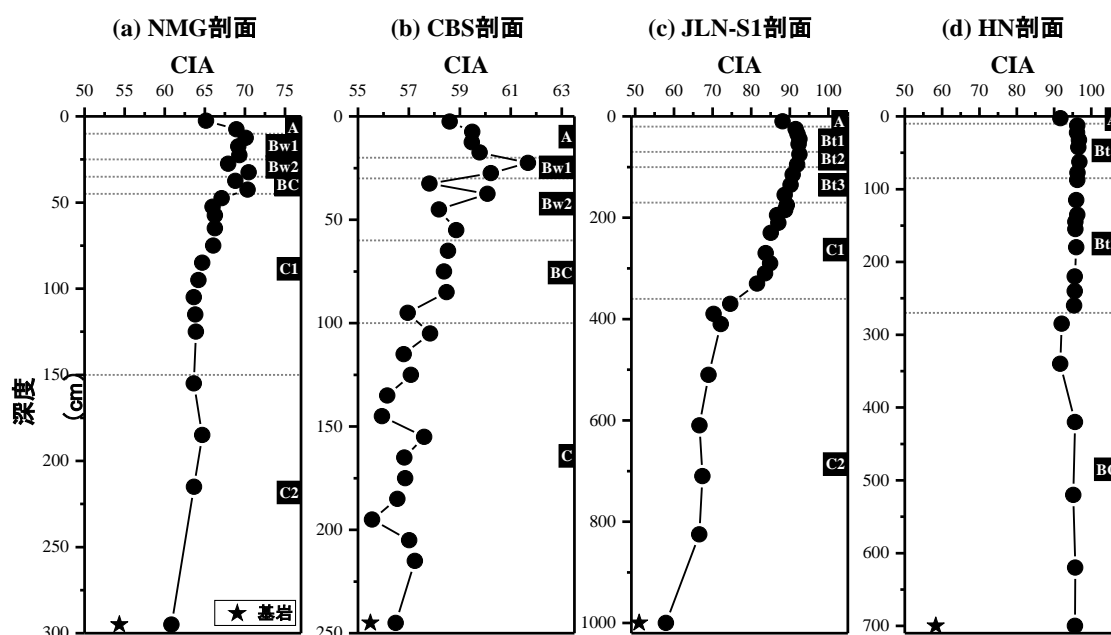


图 8.7 NMG (a)、CBS (b)、JLN-S1 (c)、HN (d)剖面 CIA 随深度的变化图

Figure 8.7 CIA plotted versus depth for NMG (a), CBS (b), JLN-S1 (c) and HN (d) profiles.

8.5 小结

本章通过对不同气候带的花岗岩风化剖面中的总硫含量及其同位素进行分析，并结合气候条件和土壤基本理化性质进行讨论，得到以下几点认识：

(1) 不同气候带的花岗岩剖面样品总硫含量较基岩均有不同程度的提高。总硫含量在不同气候带剖面中的分布不同。中温带剖面表现为表层总硫含量最高，随剖面加深而逐渐降低。而亚热带和热带剖面总硫含量在 B 层达到峰值。这是因为亚热带和热带剖面中有机硫的矿化、淋溶以及铁铝氧化物含量都远远大于中温带剖面。

(2) 不同气候带剖面总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值呈现 $\text{NMG} \approx \text{CBS} < \text{JLN-S1} < \text{HN}$ 剖面，这是因为我国东部由北向南水热条件增强促进有机硫矿化所致。

(3) 不同气候带剖面总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值在不同气候带剖面内部的分布特征都比较相似，其分布特征主要是剖面自身性质作用的结果，受气候条件的影响并不大。可总结为：上层剖面中有机硫持续矿化，导致总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值升高；有些剖面的

亚表层中总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值略有降低，这可能与 SO_4^{2-} 异化还原有关。中层剖面中高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的无机或有机硫酸盐淋溶向下迁移，导致总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值维持在较高的值。下层剖面中，几乎只受化学风化的控制，总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随深度增加而逐渐趋于基岩。

(4) 剖面硫含量受土壤 pH 值、铁/铝氧化物含量和粘粒含量的影响较大。气候因子通过影响土壤微生物活性、有机质储量和矿化速率、淋溶作用，以及风化成土过程中形成的铁/铝氧化物或粘土矿物含量来控制剖面中的硫循环。

第9章 结论与展望

9.1 主要结论

本研究选择中温带气候区的内蒙古剖面(NMG)和长白山剖面(CBS), 暖温带气候区的秦皇岛剖面(QHD), 亚热带气候区的江西剖面(JLN-S1、S2、S3、S4), 以及热带气候区的海南剖面(HN)的共计八个花岗岩风化剖面为研究对象, 对比研究了气候、生物和大气降尘等因素控制下的花岗岩风化过程中磷和硫的分布规律及其演化特征, 得到了以下几点结论:

一. 典型花岗岩风化剖面中磷的生物地球化学行为及其影响因素讨论——以中温带 NMG 剖面为例

(1) NMG 剖面基本性质: 剖面 pH 值变化范围为 4.79-6.91, 土壤呈酸性, 在 B 层 pH 值最低。土壤含水率结果显示 100 cm 以下流体的向下迁移作用相当有限, 因此诸多元素表现出在此深度富集。表层土壤有机碳含量高达 112 g/kg, 且在亚表层迅速减小。粘粒和粉粒含量从上向下逐渐减少, 而砂粒逐渐增加。铁/铝氧化物主要在土壤层累积。A 层和 C 层上部土壤磷饱和度(DPS)较高, 指示这些层位释磷风险较大。此外, 锶同位素结果表明表层土壤受到大气降尘物源输入的影响, 最大贡献有 9.32%。

(2) NMG 剖面总磷和磷形态分布特征及其驱动机制探讨: 剖面中总磷含量变化范围较大, 在 510-1284 $\mu\text{g/g}$ 之间, 并具有明显的分段性, 可分为四个阶段:

A 层磷富集层, 大气降尘的输入是影响该层的主要因素, 同时植物的泵吸作用也能促进磷在表层的积累。由于风化程度较高, A 层土壤磷素以铁铝结合态磷为主(59.7%), 其次是有机磷(23.1%), 钙结合态磷较低(17.2%)。表层较强的微生物活动可促进有机磷的矿化, 表现出较高的生物有效磷含量(24.2-39.1%)。此外, 大气降尘输入所提供的钙结合态磷在酸性土壤中易溶解释放磷酸根。

B 层磷亏损层, 这是风化成土过程、植物根系吸收以及强淋溶共同作用的结果。磷形态主要以铁铝结合态磷为主(84.4-97.2%), 有机磷普遍较低(2.8-11.2%), 钙结合态磷几乎消失(0-4.4%)。B 层土壤最明显的特征是植物根系广泛分布以及较高的铁/铝氧化物含量。微生物和植物根系通过分泌酸性物质酸化土壤而促进钙结合态磷溶解, 表现出较高的生物有效磷含量(21.7-46.2%)。释放的磷酸根

通过植物吸收和淋溶作用而移出该层，使得总磷含量减少。同时磷酸根在酸性条件下也易被土壤中铁/铝氧化物固定。

C 层上部磷富集层，由于流体下渗受限，上部活跃风化反应淋滤下来的磷与钙在此发生累积，并沉淀生成新的钙结合态磷（~50%），因此总磷含量也有所提高。

C 层下部磷稳定层，总磷含量与基岩相比几乎不变。磷形态只有钙结合态磷和铁铝结合态磷，且随剖面深度的加深，钙结合态磷比重逐渐增加，而铁铝结合态磷比重逐渐减少。磷形态的转化几乎只受化学风化的控制，其变化模式基本符合风化初期 Walker-Syers 模型。

(3) 比较 Hedley 连续提取法与 XANES 方法测的磷形态结果，显示连续提取法在一定程度上高估了土壤中的钙结合态磷，而低估了铁铝结合态磷，故 Hedley 连续提取法不能准确定量磷的真实形态。但连续提取法在定量表述生物有效磷方面具有优势，而 XANES 方法对磷的化学形态有更好的分辨能力。二者结合可以更好的评估磷的环境意义。

二. 不同气候带花岗岩风化剖面中的磷分布规律——以中温带 NMG 剖面、暖温带 QHD 剖面和热带 HN 剖面为研究对象

(1) 气候条件是影响各风化剖面的化学风化程度的主要因素，不同气候带的剖面发育程度有明显规律，即中温带 < 暖温带 < 热带。风化程度又直接影响了磷形态与生物有效性。钙结合态磷和非闭蓄态磷相对含量表现为中温带 > 暖温带 > 热带，有机磷和闭蓄态磷相对含量表现为中温带 < 暖温带 < 热带。各形态磷随气候的变化趋势很好地体现了随土壤发育磷酸盐的转化方向，即原生的钙结合态磷（磷灰石）在风化成土过程中逐步溶解，向铁铝结合态磷和有机磷转化，且非闭蓄态磷减少，而闭蓄态磷增加，这种变化模式与 Walker-Syers 模型一致。

(2) 各形态磷在不同气候带剖面内部的分布特征都比较相似，其分布特征主要是剖面自身性质作用的结果，主要受土壤性质（如，pH、铁铝氧化物和有机质含量）的影响，受气候条件的影响并不大。

三. 大气降尘磷输入对土壤中磷循环的影响与机理——以 CBS 剖面为研究对象

通过对我国东北沙尘源区边缘的半湿润气候的土壤剖面，研究发现大气降尘

输入携带的钙结合态磷在酸性土壤中易溶解，显著提高了土壤磷的生物有效性。降尘的连续输入和随后的溶解维持了土壤磷的生物有效性。同时，大气降尘输入的铁氧化物可以促进土壤铁结合态磷和闭蓄态磷的形成，因此降尘所释放的生物有效磷可能被固定，从而降低土壤磷的生物有效性。该研究表明大气降尘输入会显著影响森林生态系统中土壤磷的形态及其生物有效性，其不仅可以提供生物可利用的磷源，而且还改变土壤的化学性质和风化程度。

四. 典型花岗岩风化剖面中硫循环及其影响因素——以亚热带江西剖面序列 (JLN-S1、S2、S3、S4) 为例

(1) 四个剖面总硫含量随剖面深度变化具有相似性，即随深度增加，总硫含量逐渐升高，在 B 层达到峰值，随后逐渐降低，在底部达到最小值。B 层总硫含量出现峰值与该层铁/铝氧化物累积，吸附态 SO_4^{2-} 含量显著提高有关。C 层，总硫含量极低，这是因为该层硫几乎全部来自于母质的风化，而花岗岩含硫量极低。有机硫和吸附态 SO_4^{2-} 是剖面硫的主要形态。

(2) 本研究中花岗岩、大气降水和枯枝落叶的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为 -1.62‰、-1.66‰ 和 1.52‰，剖面样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值均为正值。植物枯枝落叶和北方远距离传输硫可能是剖面硫的两大重要来源，而大气降水和母岩的贡献很小。相关性分析显示，水溶态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与土壤有机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值之间存在着非常显著的正相关关系 ($r = 0.91$, $p < 0.01$, $n = 48$)，这说明剖面中的水溶态 SO_4^{2-} 主要来自于有机硫的矿化。水溶态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与吸附态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值也存在着显著的正相关关系 ($r = 0.73$, $p < 0.01$, $n = 48$)，这表明二者之间有着共同的硫来源，且土壤 SO_4^{2-} 的吸附与解吸基本不发生硫同位素分馏现象。

(3) 总硫、水溶态 SO_4^{2-} 、吸附态 SO_4^{2-} 和有机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随深度的变化趋势一致，表现为：随剖面深度的增加，在上层剖面中四种形态硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值均增大，并在中层维持较高的值，而在 C 层 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐降低。上层剖面中有机硫矿化使得有机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随剖面深度加深而增大。同时，具有高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的有机硫继续矿化产生的 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值也较高，所以水溶态和吸附态 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随深度增加也增大。中层剖面中各形态硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值均保持在较高的值不变，这表明强烈淋溶作用下上层剖面中形成的具有高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的有机硫和 SO_4^{2-} 向下迁移。C 层随深度的增加，含硫矿物风化的贡献增强，因而各形态硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐趋向于基岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。

五. 不同气候带花岗岩风化剖面总硫及其同位素分布规律讨论——以中温带 NMG 剖面、亚热带 JLN-S1 剖面和热带 HN 剖面为研究对象

(1) 不同气候带的花岗岩剖面样品总硫含量较基岩均有不同程度的提高。总硫含量在不同气候带剖面中的分布不同。中温带剖面表现为表层总硫含量最高, 随剖面加深而逐渐降低。而亚热带和热带剖面总硫含量在 B 层达到峰值。这是因为亚热带和热带剖面中有机硫的矿化、淋溶以及铁铝氧化物含量都远远大于中温带剖面。

(2) 不同气候带剖面总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值呈现 $\text{NMG} \approx \text{CBS} < \text{JLN-S1} < \text{HN}$ 剖面, 这是因为我国东部由北向南水热条件增强促进有机硫矿化所致。

(3) 不同气候带剖面总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值在不同气候带剖面内部的分布特征都比较相似, 其分布特征主要是剖面自身性质作用的结果, 受气候条件的影响并不大。可总结为: 上层剖面中有机硫持续矿化, 导致总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值升高; 有些剖面的亚表层中总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值略有降低, 这可能与 SO_4^{2-} 异化还原有关。中层剖面中高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的无机或有机硫酸盐淋溶向下迁移, 导致总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值维持在较高的值。下层剖面中, 几乎只受化学风化的控制, 总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随深度增加而逐渐趋于基岩。

(4) 剖面硫含量受土壤 pH 值、铁/铝氧化物含量和粘粒含量的影响较大。气候因子通过影响土壤微生物活性、有机质储量和矿化速率、淋溶作用, 以及风化成土过程中形成的铁/铝氧化物或粘土矿物含量来控制剖面中的硫循环。

9.2 问题与展望

本文较为系统地研究了风化成土过程中硫和磷元素在垂直剖面中迁移转化的影响及作用机制, 但由于土壤较为复杂, 元素形态转化与迁移的过程涉及影响因素较多, 因此还需要在以下几方面开展进一步的研究:

(1) 本论文仅从土壤化学的角度考察了硫和磷的迁移转化的影响与机制, 而土壤体系中硫和磷的地球化学行为很大程度上受到土壤微生物的调控作用, 但在本论文中土壤微生物群落结构及丰度(如硫氧化细菌、硫还原细菌、铁氧化细菌、铁还原细菌等)对硫和磷行为的影响并未得到讨论、今后的研究中应利用环境微生物学的方法, 利用实时荧光定量 PCR 和高通量测序等分子生态学技术分析土壤中功能微生物群落结构的变化, 深入剖析硫和磷形态转化的微生物调控过

程与机制。

(2) 由于 XANES 方法在有机磷分析上的局限性, 本论文并未区分有机磷形态。本研究发现有有机磷是表层土壤生物有效磷的一个主要来源, 评估有机磷对生物有效磷的贡献成为亟需解决的科学问题。目前对土壤有机磷的生物有效性的认识和评估仍存在较大困难。因此, 下一步工作有必要利用核磁共振技术对风化剖面中有机磷形态进行研究, 为定量评估有机磷的生物有效性奠定基础。

(3) 本论文结果显示 NMG 剖面中大气降尘对磷的生物地球化学迁移转化过程及其生物有效性有一定的影响。但本论文仅测定了 NMG 剖面的锶同位素, 未能分析其他剖面的锶同位素。因此, 下一步工作有必要完成其他剖面的锶同位素分析工作, 明确大气降尘对其的贡献, 从而有助于对风化成土过程中磷行为的进行分析讨论。

(4) 本论文研究发现不同气候带的风化剖面中总硫及其同位素具有明显的规律, 但本研究中未测定不同气候带剖面中不同形态硫的含量及其硫同位素组成, 因而对气候控制下的土壤硫循环机制及其影响因子的认识仍存在很多不足。因此, 下一步工作有必要分析不同气候带剖面形态硫含量及其同位素组成。

参考文献

- Aciego S. M., Riebe C. S., Hart S. C., Blakowski M. A., Carey C. J., Aarons S. M., Dove N. C., Botthoff J. K., Sims K. W. W. and Aronson E. L. Dust outpaces bedrock in nutrient supply to montane forest ecosystems[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(14800).
- Ajiboye B., Akinremi O. O. and Jürgensen A. Experimental validation of quantitative XANES analysis for phosphorus speciation[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2007, 71(4): 1288-1291.
- Alewell C. and Gehre M. Patterns of stable S isotopes in a forested catchment as indicators for biological S turnover[J]. *Biogeochemistry*, 1999, 47(3): 319-333.
- Alewell C., Mitchell M. J., Likens G. E. and Krouse H. R. Sources of stream sulfate at the Hubbard Brook Experimental Forest: Long-term analyses using stable isotopes[J]. *Biogeochemistry*, 1999, 44(3): 281-299.
- Alewell C. and Novak M. Spotting zones of dissimilatory sulfate reduction in a forested catchment: the 34S-35S approach[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 112(3): 369-377.
- Allen B. L., Mallarino A. P., Klatt J. G., Baker J. L. and Camara M. Soil and surface runoff phosphorus relationships for five typical USA Midwest soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006, 35(2): 599-610.
- Amelung W., Antar P., Kleeberg I., Oelmann Y., Lücke A., Alt F., Lewandowski H., Pätzold S. and Barej J. A. M. The $\delta^{18}\text{O}$ signatures of HCl-extractable soil phosphates: methodological challenges and evidence of the cycling of biological P in arable soil[J]. *European Journal of Soil Science*, 2015, 66(6): 965-972.
- Anderson B. H. and Magdoff F. R. Relative movement and soil fixation of soluble organic and inorganic phosphorus[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(6): 2228-2233.
- Andersson K. O., Tighe M. K., Guppy C. N., Milham P. J., McLaren T. I., Scheffe C. R. and Lombi E. XANES demonstrates the release of calcium phosphates from alkaline Vertisols to moderately acidified solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(8): 4229-4237.
- Andrews T. and Forster P. M. The transient response of global-mean precipitation to increasing carbon dioxide levels[J]. *Environmental Research Letters*, 2010, 5(2): 1-6.
- Aneja V. P. Natural Sulfur Emissions into the Atmosphere[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1990, 40(4): 469-476.
- Asahara Y., Tanaka T., Kamioka H., Nishimura A. and Yamazaki T. Provenance of the north Pacific sediments and process of source material transport as derived from Rb-Sr isotopic systematics[J]. *Chemical Geology*, 1999, 158(3-4): 271-291.
- Backlund K., Boman A., Frojdo S. and Astrom M. An analytical procedure for determination of sulphur species and isotopes in boreal acid sulphate soils and sediments[J]. *Agricultural and Food Science*, 2005, 14(1): 70-82.
- Banerjee M. R., Chapman S. J. and Killham K. Factors influencing the determination of microbial biomass sulphur in soil[J]. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 1993, 24(9-10): 939-950.

- Beauchemin S., Hesterberg D., Chou J., Beauchemin M., Simard R. R. and Sayers D. E. Speciation of phosphorus in phosphorus-enriched agricultural soils using X-ray absorption near-edge structure spectroscopy and chemical fractionation[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(5): 1809-1819.
- Biscaye P. E., Grousset F. E., Revel M., VanderGaast S., Zielinski G. A., Vaars A. and Kukla G. Asian provenance of glacial dust (stage 2) in the Greenland Ice Sheet Project 2 Ice Core, Summit, Greenland[J]. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 1997, 102(C12): 26765-26781.
- Blum J. D. and Erel Y. Rb-Sr isotope systematics of a granitic soil chronosequence: The importance of biotite weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(15): 3193-3204.
- Blum J. D., Erel Y. and Brown K. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of Sierra Nevada stream waters: implications for relative mineral weathering rates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(21-22): 5019-5025.
- Bohn H. L., McNeal B. L. and O'Connor G. A. *Soil chemistry* (2nd ed)[M]. New York: John Wiley & Sons, 1985,
- Brantley S. L. and Lebedeva M. Learning to read the chemistry of regolith to understand the critical zone[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2011, 39(1): 387-416.
- Braun J. J., Pagel M., Muller J. P., Bilong P., Michard A. and Guillet B. Cerium anomalies in lateritic profiles[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(3): 781-795.
- Brimhall G. H., Lewis C. J., Ague J. J., Dietrich W. E., Hampel J., Teague T. and Rix P. Metal enrichment in bauxites by deposition of chemically mature aeolian dust[J]. *Nature*, 1988, 333(819).
- Brunner I., Ploetze M., Rieder S., Zumsteg A., Furrer G. and Frey B. Pioneering fungi from the Damma glacier forefield in the Swiss Alps can promote granite weathering[J]. *Geobiology*, 2011, 9(3): 266-279.
- Bullen T. and Chadwick O. Evidence for nutrient biolifting in Hawaiian climosequence soils as revealed by alkaline earth metal stable isotope systematics[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2015, 13(312-315).
- Bullen T. and Chadwick O. Ca, Sr and Ba stable isotopes reveal the fate of soil nutrients along a tropical climosequence in Hawaii[J]. *Chemical Geology*, 2016, 422(25-45).
- Bullen T., White A., Blum A., Harden J. and Schulz M. Chemical weathering of a soil chronosequence on granitoid alluvium .2. Mineralogic and isotopic constraints on the behavior of strontium[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(2): 291-306.
- Buss H. L., Mathur R., White A. F. and Brantley S. L. Phosphorus and iron cycling in deep saprolite, Luquillo Mountains, Puerto Rico[J]. *Chemical Geology*, 2010, 269(1-2): 52-61.
- Cahill J. F. and McNickle G. G. The behavioral ecology of nutrient foraging by plants[J]. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, 2011, 42(1): 289-311.
- Cappellato R., Peters N. E. and Meyers T. P. Above-ground sulfur cycling in adjacent coniferous and deciduous forests and watershed sulfur retention in the Georgia Piedmont, USA[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1998, 103(1): 151-171.
- Chacon N., Silver W. L., Dubinsky E. A. and Cusack D. F. Iron reduction and soil phosphorus solubilization in humid tropical forests soils: the roles of labile carbon pools and an electron

- shuttle compound[J]. *Biogeochemistry*, 2006, 78(1): 67-84.
- Chadwick O. A., Derry L. A., Vitousek P. M., Huebert B. J. and Hedin L. O. Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development[J]. *Nature*, 1999a, 397(491-497).
- Chadwick O. A., Derry L. A., Vitousek P. M., Huebert B. J. and Hedin L. O. Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development[J]. *Nature*, 1999b, 397(6719): 491-497.
- Chen H.-Y., Fang T.-H., Preston M. R. and Lin S. Characterization of phosphorus in the aerosol of a coastal atmosphere: Using a sequential extraction method[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(2): 279-289.
- Coble A. A., Hart S. C., Ketterer M. E., Newman G. S. and Kowler A. L. Strontium source and depth of uptake shifts with substrate age in semiarid ecosystems[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, 120(6): 1069-1077.
- Condon L. M., Turner B. L. and Cade-Menun B. J., 2005. Chemistry and dynamics of soil organic phosphorus[M], in: J. T. Sims and A. N. Sharpley (Eds.), *Phosphorus: Agriculture and the Environment*. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin, USA, pp. 87-121.
- Corrales I., Amenós M., Poschenrieder C. and Barceló J. Phosphorus efficiency and root exudates in two contrasting tropical maize varieties[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2007, 30(6): 887-900.
- Couto W., Lathwell D. J. and Bouldin D. R. Sulfate sorption by two oxisols and an alfisol of the tropics[J]. *Soil Science*, 1979, 127(2): 108-116.
- Crews T. E., Kitayama K., Fownes J. H., Riley R. H., Herbert D. A., Muellerdombois D. and Vitousek P. M. Changes in soil phosphorus fractions and ecosystem dynamics across a long chronosequence in Hawaii[J]. *Ecology*, 1995, 76(5): 1407-1424.
- Dai A. Increasing drought under global warming in observations and models[J]. *Nature Climate Change*, 2013, 3(1): 52-58.
- Dalai R. C., 1977. Soil Organic Phosphorus[M], in: N. C. Brady (Ed.), *Advances in Agronomy*. Academic Press, pp. 83-117.
- Dam T. T. N., Angert A., Krom M. D., Bigio L., Hu Y., Beyer K. A., Mayol-Bracero O. L., Santos-Figueroa G., Pio C. and Zhu M. X-ray spectroscopic quantification of phosphorus transformation in Saharan dust during trans-Atlantic dust transport[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(18): 12694-12703.
- David M. B., Mitchell M. J. and Schindler S. C., 1984. Dynamics of organic and inorganic sulfur constituents in hardwood forest soils[M], in: E. L. Stone (Ed.), *Forest Soils & Treatment Impacts*, University of Tennessee, pp. 221-245.
- Driscoll C. T., Likens G. E. and Church M. R. Recovery of surface waters in the northeastern U.S. from decreases in atmospheric deposition of sulfur[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1998, 105(1): 319-329.
- Edwards P. J. Sulfur cycling, retention, and mobility in soils: A review. General Technical Report NE-250, 1998a, 1-18.
- Edwards P. J. Sulfur Cycling, retention, and mobility in soils: a review[M]. Radnor, PA: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Northeastern Research Station, 1998b, 18 pp.

- Eger A., Almond P. C. and Condron L. M. Pedogenesis, soil mass balance, phosphorus dynamics and vegetation communities across a Holocene soil chronosequence in a super-humid climate, South Westland, New Zealand[J]. *Geoderma*, 2011, 163(3): 185-196.
- Eger A., Almond P. C. and Condron L. M. Phosphorus fertilization by active dust deposition in a super-humid, temperate environment—Soil phosphorus fractionation and accession processes[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2013, 27(1): 108-118.
- Fitzgerald J. W., Strickland T. C. and Swank W. T. Metabolic fate of inorganic sulphate in soil samples from undisturbed and managed forest ecosystems[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 1982, 14(6): 529-536.
- Föllmi K. B., Hosein R., Arn K. and Steinmann P. Weathering and the mobility of phosphorus in the catchments and forefields of the Rhône and Oberaar glaciers, central Switzerland: Implications for the global phosphorus cycle on glacial–interglacial timescales[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(8): 2252-2282.
- Frenay J. R., Melville G. E. and Williams C. H. Soil organic matter fractions as sources of plant-available sulphur[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 1975, 7(3): 217-221.
- Fuller R. D., Mitchell M. J., Krouse H. R., Wyskowski B. J. and Driscoll C. T. Stable sulfur isotope ratios as a tool for interpreting ecosystem sulfur dynamics[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1986, 28(1): 163-171.
- Gallardo A., Fernández-Palacios J. M., Bermúdez A., de Nascimento L., Durán J., García-Velázquez L., Méndez J. and Rodríguez A. The pedogenic Walker and Syers model under high atmospheric P deposition rates[J]. *Biogeochemistry*, 2020, 1-17.
- Geelhoed J. S., Hiemstra T. and Van Riemsdijk W. H. Competitive Interaction between Phosphate and Citrate on Goethite[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(14): 2119-2123.
- Godfrey L. V. Temporal changes in the lead isotopic composition of red clays: comparison with ferromanganese crust records[J]. *Chemical Geology*, 2002, 185(3-4): 241-254.
- Gu C., Dam T., Hart S. C., Turner B. L., Chadwick O. A., Berhe A. A., Hu Y. and Zhu M. Quantifying uncertainties in sequential chemical extraction of soil phosphorus using XANES spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(4): 2257-2267.
- Gu C., Hart S. C., Turner B. L., Hu Y., Meng Y. and Zhu M. Aeolian dust deposition and the perturbation of phosphorus transformations during long-term ecosystem development in a cool, semi-arid environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 246(498-514).
- Gu C., Wang Z., Kubicki J. D., Wang X. and Zhu M. X-ray absorption spectroscopic quantification and speciation modeling of sulfate adsorption on ferrihydrite surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(15): 8067-8076.
- Guo B., Yang H. and Li Y. The speciation of phosphorus in the sand particles in western Inner Mongolia. *Mechanic Automation and Control Engineering (MACE)*, 2011 Second International Conference on, 2011, 2755-2757.
- Guppy C. N., Menzies N. W., Moody P. W. and Blamey F. P. C. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review[J]. *Soil Research*, 2005, 43(2): 189-202.
- Gupta V. S. R., Lawrence J. R. and Germida J. J. Impact of elemental sulfur fertilization on agricultural

- soils: I. Effects on microbial biomass and enzyme activities[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1988, 68(3): 463-473.
- Harden J. W., Taylor E. M., Hill C., Mark R. K., McFadden L. D., Reheis M. C., Sowers J. M. and Wells S. G. Rates of Soil Development from Four Soil Chronosequences in the Southern Great Basin[J]. *Quaternary Research*, 1991, 35(3): 383-399.
- Harrison R. B., Johnson D. W. and Todd D. E. Sulfate adsorption and desorption reversibility in a variety of forest soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1989, 18(4): 419-426.
- Hasenmueller E. A., Gu X., Weitzman J. N., Adams T. S., Stinchcomb G. E., Eissenstat D. M., Drohan P. J., Brantley S. L. and Kaye J. P. Weathering of rock to regolith: The activity of deep roots in bedrock fractures[J]. *Geoderma*, 2017, 300(11-31).
- He Z., Fortuna A.-M., Senwo Z. N., Tazisong I. A., Honeycutt C. W. and Griffin T. S. Hydrochloric fractions in Hedley fractionation may contain inorganic and organic phosphates[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70(3): 893-899.
- Hedin L. O., Vitousek P. M. and Matson P. A. Nutrient losses over four million years of tropical forest development[J]. *Ecology*, 2003, 84(9): 2231-2255.
- Hedley M. J. and Stewart J. W. B. Method to measure microbial phosphate in soils[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 1982, 14(4): 377-385.
- Hesterberg D., Zhou W. Q., Hutchison K. J., Beauchemin S. and Sayers D. E. XAFS study of adsorbed and mineral forms of phosphate[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 1999, 6(636-638).
- Hoffmann C., Funk R., Wieland R., Li Y. and Sommer M. Effects of grazing and topography on dust flux and deposition in the Xilingele grassland, Inner Mongolia[J]. *Journal of Arid Environments*, 2008, 72(5): 792-807.
- Holmer M. and Storkholm P. Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review[J]. *Freshwater Biology*, 2001, 46(4): 431-451.
- Holmgren G. G. S. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1967, 31(2): 210-211.
- Houle D., Carignan R. and Ouimet R. Soil organic sulfur dynamics in a coniferous forest[J]. *Biogeochemistry*, 2001, 53(1): 105-124.
- Howarth R. W., Stewart J. W. B. and Ivanov M. V. Sulphur cycling on the continents: wetlands, terrestrial ecosystems and associated water bodies[M]. Chichester: John Wiley & Sons, 1992.
- Hudson-Edwards K. A., Bristow C. S., Cibin G., Mason G. and Peacock C. L. Solid-phase phosphorus speciation in Saharan Bodélé Depression dusts and source sediments[J]. *Chemical Geology*, 2014, 384(16-26).
- Hunger S., Sims J. T. and Sparks D. L. How accurate is the assessment of phosphorus pools in poultry litter by sequential extraction?[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(1): 382-389.
- Ippolito J. A., Blecker S. W., Freeman C. L., McCulley R. L., Blair J. M. and Kelly E. F. Phosphorus biogeochemistry across a precipitation gradient in grasslands of central North America[J]. *Journal of Arid Environments*, 2010, 74(8): 954-961.
- Izquierdo J. E., Houlton B. Z. and van Huysen T. L. Evidence for progressive phosphorus limitation over long-term ecosystem development: examination of a biogeochemical paradigm[J]. *Plant and*

- soil, 2013, 367(1-2): 135-147.
- Jahn B. M., Gallet S. and Han J. M. Geochemistry of the Xining, Xifeng and Jixian sections, Loess Plateau of China: eolian dust provenance and paleosol evolution during the last 140 ka[J]. *Chemical Geology*, 2001, 178(1-4): 71-94.
- Janzen H. H. and Bettany J. R. The effect of temperature and water potential on sulfur oxidation in soils[J]. *Soil Science* 1987, 144(81-89).
- Jobbágy E. G. and Jackson R. B. The distribution of soil nutrients with depth: Global patterns and the imprint of plants[J]. *Biogeochemistry*, 2001, 53(1): 51-77.
- Johnson A. H., Frizano J. and Vann D. R. Biogeochemical implications of labile phosphorus in forest soils determined by the Hedley fractionation procedure[J]. *Oecologia*, 2003, 135(4): 487-499.
- Johnson D. W. and Henderson G. S. Sulfate adsorption and sulfur fractions in a highly weathered soil under a mixed deciduous forest[J]. *Soil Science*, 1979, 128(1): 34-40.
- Johnson J. F., Vance C. P. and Allan D. L. Phosphorus deficiency in *Lupinus albus* (Altered lateral root development and enhanced expression of phosphoenolpyruvate carboxylase)[J]. *Plant Physiology*, 1996, 112(31-41).
- Jorgensen B. B. and Bak F. Pathways and microbiology of thiosulfate transformations and sulfate reduction in a marine sediment (Kattegat, Denmark)[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1991, 57(3): 847-856.
- K.蒙格尔 and E.A.克尔克贝著. 植物营养原理[M]. 北京: 农业出版社, 1987, 381-399.
- Kar G., Hundal L. S., Schoenau J. J. and Peak D. Direct chemical speciation of P in sequential chemical extraction residues using P K-edge X-Ray absorption near-edge structure spectroscopy[J]. *Soil Science*, 2011, 176(11): 589-595.
- Kastelan-Macan M. and Petrovic M. The role of fulvic acids in phosphorus sorption and release from mineral particles[J]. *Water Science & Technology*, 1996, 34(259-265).
- Kautz T., Amelung W., Ewert F., Gaiser T., Horn R., Jahn R., Javaux M., Kemna A., Kuzyakov Y. and Munch J.-C. Nutrient acquisition from arable subsoils in temperate climates: a review[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2013, 57(1003-1022).
- Khademi H., Mermut A. R. and Krouse H. R. Sulfur isotope geochemistry of gypsiferous Aridisols from central Iran[J]. *Geoderma*, 1997, 80(1): 195-209.
- Khare N., Hesterberg D. and Martin J. D. XANES investigation of phosphate sorption in single and binary systems of iron and aluminum oxide minerals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(7): 2152-2160.
- Kirchner J. W. and Lydersen E. Base cation depletion and potential long-term acidification of Norwegian catchments[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(8): 1953-1960.
- Kononova M. M., 1975. Humus of virgin and cultivated soils[M], in: J. E. Gieseking (Ed.), *Soil Components: Vol. 1: Organic Components*. Springer, Berlin, pp. 475-526.
- Kooijman A., Sparrius L. and Sevink J., 2010. Nutrient cycling[M], pp. 139-156.
- Korentajer L., Byrnes B. H. and Hellums D. T. The effect of liming and leaching on the sulfur-supplying capacity of soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1983, 47(3): 525-530.
- Krouse H. R. and Grinenko V. A. Stable isotopes: natural and anthropogenic sulphur in the

- environment[M]. England: John Wiley & Sons, 1991, 1-440.
- Kruse J., Abraham M., Amelung W., Baum C., Bol R., Kuhn O., Lewandowski H., Niederberger J., Oelmann Y., Ruger C., Santner J., Siebers M., Siebers N., Spohn M., Vestergren J., Vogts A. and Leinweber P. Innovative methods in soil phosphorus research: a review[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2015, 178(1): 43-88.
- Lambers H., Mougél C., Jaillard B. and Hinsinger P. Plant-microbe-soil interactions in the rhizosphere: an evolutionary perspective[J]. *Plant and Soil*, 2009, 321(1): 83-115.
- Lambers H., Raven J. A., Shaver G. R. and Smith S. E. Plant nutrient-acquisition strategies change with soil age[J]. *Trends in Ecology & Evolution*, 2008, 23(2): 95-103.
- Lang F., Bauhus J., Frossard E., George E., Kaiser K., Kaupenjohann M., Krüger J., Matzner E., Polle A., Prietzel J., Rennenberg H. and Wellbrock N. Phosphorus in forest ecosystems: New insights from an ecosystem nutrition perspective[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2016, 179(2): 129-135.
- Lee S.-H., Baek S.-H., Woo S. I. and Chung C.-K. Estimation of in situ geotechnical properties on highly weathered granite using chemical weathering indices[J]. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 2020, 79(3403-3415).
- Lichter J. Rates of weathering and chemical depletion in soils across a chronosequence of Lake Michigan sand dunes[J]. *Geoderma*, 1998, 85(4): 255-282.
- Likens G. E., Driscoll C. T., Buso D. C., Mitchell M. J., Lovett G. M., Bailey S. W., Siccama T. G., Reiners W. A. and Alewell C. The biogeochemistry of sulfur at Hubbard Brook[J]. *Biogeochemistry*, 2002, 60(3): 235-316.
- Lilienfein J., Qualls R. G., Uselman S. M. and Bridgman S. D. Adsorption of dissolved organic and inorganic phosphorus in soils of a weathering chronosequence[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2004, 68(2): 620-628.
- Liptzin D. and Silver W. L. Effects of carbon additions on iron reduction and phosphorus availability in a humid tropical forest soil[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2009, 41(8): 1696-1702.
- Liu J., Yang J., Liang X., Zhao Y., Cade-Menun B. J. and Hu Y. Molecular Speciation of Phosphorus Present in Readily Dispersible Colloids from Agricultural Soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2014, 78(1): 47-53.
- Liu W., Liu C., Brantley S. L., Xu Z., Zhao T., Liu T., Yu C., Xue D., Zhao Z., Cui L., Zhang Z., Fan B. and Gu X. Deep weathering along a granite ridgeline in a subtropical climate[J]. *Chemical Geology*, 2016, 427(17-34).
- Lombi E., Scheckel K. G., Armstrong R. D., Forrester S., Cutler J. N. and Paterson D. Speciation and distribution of phosphorus in a fertilized soil: a synchrotron-based investigation[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70(6): 2038-2048.
- Longo A. F., Ingall E. D., Diaz J. M., Oakes M., King L. E., Nenes A., Mihalopoulos N., Violaki K., Avila A. and Benitez-Nelson C. R. P-NEXFS analysis of aerosol phosphorus delivered to the Mediterranean Sea[J]. *Geophysical Research Letters*, 2014, 41(11): 4043-4049.
- Macnamara J. and Thode H. G. Comparison of the isotopic constitution of terrestrial and meteoritic sulfur[J]. *Physical Review*, 1950, 78(3): 307-308.

- Marx S. K., Kamber B. S., McGowan H. A., Petherick L. M., McTainsh G. H., Stromsoe N., Hooper J. N. and May J.-H. Palaeo-dust records: A window to understanding past environments[J]. *Global and Planetary Change*, 2018, 165(13-43).
- Mayer B., Feger K. H., Giesemann A. and Jäger H.-J. Interpretation of sulfur cycling in two catchments in the Black Forest (Germany) using stable sulfur and oxygen isotope data[J]. *Biogeochemistry*, 1995a, 30(1): 31-58.
- Mayer B., Fritz P., Prietzel J. and Krouse H. R. The use of stable sulfur and oxygen isotope ratios for interpreting the mobility of sulfate in aerobic forest soils[J]. *Applied Geochemistry*, 1995b, 10(2): 161-173.
- Maynard D. G., Stewart J. W. B. and Bettany J. R. Sulfur cycling in grassland and parkland soils[J]. *Biogeochemistry*, 1984, 1(1): 97-111.
- Maynard D. G., Stewart J. W. B. and Bettany J. R. The effects of plants on soil sulfur transformations[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 1985, 17(2): 127-134.
- McGill W. B. and Cole C. V. Comparative aspects of cycling of organic C, N, S and P through soil organic matter[J]. *Geoderma*, 1981, 26(4): 267-286.
- McLaren R. G., Cameron K. C. and Fraser P. M. A comparison of the effects of subsoiling on plant uptake and leaching losses of sulphur and nitrogen from a simulated urine patch[J]. *Plant and Soil*, 1993, 155(1): 375-378.
- McLaren R. G., Keer J. I. and Swift R. S. Sulphur transformations in soils using sulphur-35 labelling[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 1985, 17(1): 73-79.
- McLaughlin M. J., McBeath T. M., Smernik R., Stacey S. P., Ajiboye B. and Guppy C. The chemical nature of P accumulation in agricultural soils—implications for fertiliser management and design: an Australian perspective[J]. *Plant and Soil*, 2011, 349(1): 69-87.
- McLennan S. M. Weathering and global denudation[J]. *The Journal of Geology*, 1993, 101(295-303).
- Middelburg J. J., Vanderweijden C. H. and Woittiez J. R. W. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks[J]. *Chemical Geology*, 1988, 68(3-4): 253-273.
- Mishra A., Tripathi J. K., Mehta P. and Rajamani V. Phosphorus distribution and fractionation during weathering of amphibolites and gneisses in different climatic setups of the Kaveri river catchment, India[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 33(173-181).
- Mitchell M. J. and Fuller R. D. Models of sulfur dynamics in forest and grassland ecosystems with emphasis on soil processes[J]. *Biogeochemistry*, 1988, 5(1): 133-163.
- Mitchell M. J., Mayer B., Bailey S. W., Hornbeck J. W., Alewell C., Driscoll C. T. and Likens G. E. Use of stable isotope ratios for evaluating sulfur sources and losses at the Hubbard Brook Experimental Forest[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2001, 130(1-4): 75-86.
- Mizota C. and Sasaki A. Sulfur isotope composition of soils and fertilizers: Differences between Northern and Southern hemispheres[J]. *Geoderma*, 1996, 71(1): 77-93.
- Morth C. M., Torssander P., Kjønaas O. J., Stuanes A. O., Moldan F. and Giesler R. Mineralization of organic sulfur delays recovery from anthropogenic acidification[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(14): 5234-5240.

- Nair V. D. and Graetz D. A. Phosphorus saturation in spodosols impacted by manure[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(4): 1279-1285.
- National Research Council. Basic research opportunities in earth science[M]. National Academies Press, 2001,
- Nearby A. J., Mistry E. and Vanderstar L. Sulphate relationships in some central Ontario forest soils[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1987, 67(2): 341-352.
- Neff J. C., Ballantyne A. P., Farmer G. L., Mahowald N. M., Conroy J. L., Landry C. C., Overpeck J. T., Painter T. H., Lawrence C. R. and Reynolds R. L. Increasing eolian dust deposition in the western United States linked to human activity[J]. *Nature Geoscience*, 2008, 1(3): 189-195.
- Nesbitt H. W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite[J]. *Nature*, 1979, 279(5710): 206-210.
- Nesbitt H. W. and Young G. M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites[J]. *Nature*, 1982, 299(5885): 715-717.
- Ng Kee Kwong K. F. and Huang P. M. Sorption of phosphate by hydrolytic reaction products of aluminium[J]. *Nature*, 1978, 271(336).
- Nielsen H., 1979. Sulfur isotopes[M], in: E. Jager and J. C. Hunziker (Eds.), *Lectures in Isotope Geology*. Springer, Berlin, pp. 283-312.
- Nieuwenhuysen A. and van Breemen N. Quantitative aspects of weathering and neoformation in selected Costa Rican volcanic soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1997, 61(5): 1450-1458.
- Noggle M. C., Meagher J. F. and Jones U. S., 1986. Sulfur in the atmosphere and its effects on plant growth[M], in: M. A. Tabatabai (Ed.), *Sulfur in agriculture*. Agronomy Monograph, Madison, WI, pp. 251-278.
- Norman A. L., Giesemann A., Krouse H. R. and Jäger H. J. Sulphur isotope fractionation during sulphur mineralization: Results of an incubation-extraction experiment with a Black Forest soil[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2002a, 34(10): 1425-1438.
- Norman A. L., Giesemann A., Krouse H. R. and Jäger H. J. Sulphur isotope fractionation during sulphur mineralization: results of an incubation-extraction experiment with a Black Forest soil[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2002b, 34(10): 1425-1438.
- Novák M., Bottrell S. H., Fottová D., Buzek F., Groscheová H. and Žák K. Sulfur isotope signals in forest soils of Central Europe along an air pollution gradient[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(12): 3473-3476.
- Novák M., Bottrell S. H. and Přečková E. Sulfur isotope inventories of atmospheric deposition, spruce forest floor and living Sphagnum along a NW-SE transect across Europe[J]. *Biogeochemistry*, 2001, 53(1): 23-50.
- Novak M., Buzek F., Harrison A. F., Přečková E., Jacková I. and Fottová D. Similarity between C, N and S stable isotope profiles in European spruce forest soils: implications for the use of delta S-34 as a tracer[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(5): 765-779.
- Novak M., Kirchner J. W., Fottová D., Přečková E., Jacková I., Kram P. and Hruska J. Isotopic evidence for processes of sulfur retention/release in 13 forested catchments spanning a strong pollution gradient (Czech Republic, central Europe)[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2005, 19(4): 14.

- Novák M., Kirchner J. W., Groscheová H., Havel M., Černý J., Krejčí R. and Buzek F. Sulfur isotope dynamics in two central European watersheds affected by high atmospheric deposition of SO_x[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(3): 367-383.
- Okin G. S., Mahowald N., Chadwick O. A. and Artaxo P. Impact of desert dust on the biogeochemistry of phosphorus in terrestrial ecosystems[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004a, 18(GB2005).
- Okin G. S., Mahowald N., Chadwick O. A. and Artaxo P. Impact of desert dust on the biogeochemistry of phosphorus in terrestrial ecosystems[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004b, 18(2): GB2005.
- Pallant E. and Riha S. J. Surface soil acidification under red pine and Norway spruce[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1990, 54(4): 1124-1130.
- Parfitt R. L. Anion adsorption by soils and soil materials[J]. *Advances in Agronomy*, 1978, 30(1-50).
- Parfitt R. L., Ross D. J., Coomes D. A., Richardson S. J., Smale M. C. and Dahlgren R. A. N and P in New Zealand soil chronosequences and relationships with foliar N and P[J]. *Biogeochemistry*, 2005, 75(2): 305-328.
- Parfitt R. L. and Smart R. S. C. The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1978, 42(1): 48-50.
- Porder S. and Chadwick O. A. Climate and soil-age constraints on nutrient uplift and retention by plants[J]. *Ecology*, 2009, 90(3): 623-636.
- Porder S., Hilley G. E. and Chadwick O. A. Chemical weathering, mass loss, and dust inputs across a climate by time matrix in the Hawaiian Islands[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 258(3-4): 414-427.
- Prietzl J., Dümig A., Wu Y., Zhou J. and Klysubun W. Synchrotron-based P K-edge XANES spectroscopy reveals rapid changes of phosphorus speciation in the topsoil of two glacier foreland chronosequences[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 108(154-171).
- Prietzl J., Mayer B. and Legge A. H. Cumulative impact of 40 years of industrial sulfur emissions on a forest soil in west-central Alberta (Canada)[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 132(1): 129-144.
- Prietzl J., Weick C., Korintenberg J., Seybold G., Thumerer T. and Treml B. Effects of repeated (NH₄)₂SO₄ application on sulfur pools in soil, soil microbial biomass, and ground vegetation of two watersheds in the Black Forest/Germany[J]. *Plant and Soil*, 2001, 230(2): 287-305.
- Rajan S. S. S. Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1978, 42(1): 39-44.
- Rasmussen C., McGuire L., Dhakal P. and Pelletier J. D. Coevolution of soil and topography across a semiarid cinder cone chronosequence[J]. *Catena*, 2017, 156(338-352).
- Reynolds C. S. and Davies P. S. Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: a British perspective[J]. *Biological Reviews*, 2001, 76(1): 27-64.
- Richter D. D., Allen H. L., Li J., Markewitz D. and Raikes J. Bioavailability of slowly cycling soil phosphorus: major restructuring of soil P fractions over four decades in an aggrading forest[J]. *Oecologia*, 2006, 150(2): 259-271.
- Riebe C. S., Hahm W. J. and Brantley S. L. Controls on deep critical zone architecture: a historical review and four testable hypotheses[J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2017, 42(1): 128-156.

- Robertson G. P., Coleman D. C., Bledsoe C. S. and Sollins P. Standard soil methods for long-term ecological research[M]. New York: Oxford University Press, 1999,
- Salim R. and Khalaf S. A role for decaying leaves in mitigating the harmful effects of acid rain[J]. *Journal of Environmental Science and Health. Part A*, 1994, 29(1): 115-127.
- Sasaki A. Variations in sulfur isotopic composition of oceanic sulphate. 24th IGC, 1972, Section 10(342-345).
- Sato S., Neves E. G., Solomon D., Liang B. and Lehmann J. Biogenic calcium phosphate transformation in soils over millennial time scales[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2009, 9(3): 194-205.
- Sauer D., Schellmann G. and Stahr K. A soil chronosequence in the semi-arid environment of Patagonia (Argentina)[J]. *Catena*, 2007, 71(3): 382-393.
- Scherer H. W. Sulfur in soils[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2009, 172(3): 326-335.
- Schoenau J. J. and Bettany J. R. S-34 natural abundance variations in prairie and boreal forest soils[J]. *Journal of Soil Science*, 1989, 40(2): 397-413.
- Schwertmann U. Differentiation of soil iron oxides by extraction with ammonium oxalate-solution[J]. *Zeitschrift für Pflanzenernährung Düngung und Bodenkunde*, 1964, 105(194-202).
- Selmants P. C. and Hart S. C. Phosphorus and soil development: Does the Walker and Syers model apply to semiarid ecosystems?[J]. *Ecology*, 2010, 91(2): 474-484.
- Shen Z. X., Cao J. J., Arimoto R., Zhang R. J., Jie D. M., Liu S. X. and Zhu C. S. Chemical composition and source characterization of spring aerosol over Horqin sand land in northeastern China[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112(D14315).
- Singh B. and Gilkes R. J. Phosphorus sorption in relation to soil properties for the major soil types of South-western Australia[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1991, 29(5): 603-618.
- Slomp C. P., VanderGaast S. J. and Van Raaphorst W. Phosphorus binding by poorly crystalline iron oxides in North Sea sediments[J]. *Marine Chemistry*, 1996, 52(1): 55-73.
- Smil V. Phosphorus in the environment: Natural flows and human interferences[J]. *Annual Review of Energy & the Environment*, 2000, 25(1): 53-88.
- Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K. B., Tignor M. and Miller H. L. Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*[J]. *Computational Geometry*, 2007, 18(2): 95-123.
- Sørensen J. and Jeørgensen B. B. Early diagenesis in sediments from Danish coastal waters: Microbial activity and Mn-Fe-S geochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(6): 1583-1590.
- Stemmer M., Gerzabek M. H. and Kandeler E. Organic matter and enzyme activity in particle-size fractions of soils obtained after low-energy sonication[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1998, 30(1): 9-17.
- Stevenson F. J. and Cole M. A. *Cycles of soil: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients* (2nd eds)[M]. New York: John Wiley, 1999, 330-365.
- Stewart B. W., Capo R. C. and Chadwick O. A. Quantitative strontium isotope models for weathering, pedogenesis and biogeochemical cycling[J]. *Geoderma*, 1998, 82(1-3): 173-195.

- Sun J. M. Nd and Sr isotopic variations in Chinese eolian deposits during the past 8 Ma: Implications for provenance change[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 240(2): 454-466.
- Taylor S. R. and McLennan S. M. *The continental crust: its composition and evolution*[M]. Oxford: Blackwell, 1985, 312.
- Thode H. G., Monster J. and Dunford H. B. Sulphur isotope geochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1961, 25(3): 159-174.
- Tiessen H., Chacon P. and Cuevas E. Phosphorus and nitrogen status in soils and vegetation along a toposequence of dystrophic rainforests on the upper Rio Negro[J]. *Oecologia*, 1994, 99(1): 145-150.
- Tiessen H. and Moir J. O., 1993. Characterization of available phosphorus by sequential extraction[M], in: M. R. Carter (Ed.), *Soil sampling and methods of analysis*. Lewis, Chelsea, MI, pp. 75-86.
- Tiessen H., Stewart J. W. B. and Cole C. V. Pathways of phosphorus transformations in soils of differing pedogenesis[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1984, 48(4): 853-858.
- Toor G. S., Hunger S., Peak J. D., Sims J. T. and Sparks D. L., 2006. *Advances in the Characterization of Phosphorus in Organic Wastes: Environmental and Agronomic Applications*[M], *Advances in Agronomy*. Academic Press, pp. 1-72.
- Torssander P. and Morth C. M., 1998. Sulfur dynamics in the roof experiment at Lake Gardsjon deduced from sulfur and oxygen isotope ratios in sulfate[M], *Experimental Reversal of Rain Effects: Gardsjon Roof Project*. John Wiley & Sons, England, pp. 185-206.
- Traina S. J., Sposito G., Bradford G. R. and Kafkafi U. Kinetic study of citrate effects on orthophosphate solubility in an acidic, montmorillonitic soil[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1987, 51(6): 1483-1487.
- Turner B. L., Cade-Menun B. J., Condon L. M. and Newman S. Extraction of soil organic phosphorus[J]. *Talanta*, 2005, 66(2): 294-306.
- Turner B. L., Cheesman A. W., Godage H. Y., Riley A. M. and Potter B. V. L. Determination of neo- and d-chiro-Inositol hexakisphosphate in soils by solution ³¹P NMR spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(9): 4994-5002.
- Turner B. L., Condon L. M., Richardson S. J., Peltzer D. A. and Allison V. J. Soil organic phosphorus transformations during pedogenesis[J]. *Ecosystems*, 2007, 10(7): 1166-1181.
- Turner B. L., Mahieu N. and Condon L. M. Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectral assignments of phosphorus compounds in soil NaOH-EDTA extracts[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2003, 67(2): 497-510.
- Turner B. L. and Newman S. Phosphorus cycling in wetland soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(5): 1921-1929.
- Uroz S., Calvaruso C., Turpault M.-P. and Frey-Klett P. Mineral weathering by bacteria: ecology, actors and mechanisms[J]. *Trends in Microbiology*, 2009, 17(8): 378-387.
- van der Does M., Knippertz P., Zschenderlein P., Giles Harrison R. and Stuut J.-B. W. The mysterious long-range transport of giant mineral dust particles[J]. *Science Advances*, 2018, 4(12): eaau2768.
- Van Stempvoort D. R., Reardon E. J. and Fritz P. Fractionation of sulfur and oxygen isotopes in sulfate

- by soil sorption[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(10): 2817-2826.
- Vincent A. G., Turner B. L. and Tanner E. V. J. Soil organic phosphorus dynamics following perturbation of litter cycling in a tropical moist forest[J]. *European Journal of Soil Science*, 2010, 61(1): 48-57.
- Vogel C., Helfenstein J., Massey M. S., Sekine R., Kretschmar R., Beiping L., Peter T., Chadwick O. A., Tamburini F., Rivard C., Herzel H., Adam C., Pradas del Real A. E., Castillo-Michel H., Zuin L., Wang D., Félix R., Lassalle-Kaiser B. and Frossard E. Microspectroscopy reveals dust-derived apatite grains in acidic, highly-weathered Hawaiian soils[J]. *Geoderma*, 2021, 381(114681).
- Vogel D. Precambrian weathering in acid metavolcanic rocks from the Superior Province, Villebon Township, South-central Quebec[J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1975, 12(12): 2080-2085.
- Walker T. W. and Syers J. K. The fate of phosphorus during pedogenesis[J]. *Geoderma*, 1976, 15(1): 1-19.
- Wang J., Solomon D., Lehmann J., Zhang X. and Amelung W. Soil organic sulfur forms and dynamics in the Great Plains of North America as influenced by long-term cultivation and climate[J]. *Geoderma*, 2006, 133(3): 160-172.
- Wang J., Wu Y., Zhou J., Bing H. and Sun H. Carbon demand drives microbial mineralization of organic phosphorus during the early stage of soil development[J]. *Biology & Fertility of Soils*, 2016, 52(6): 825-839.
- Wang X., Wang Z., Peak D., Tang Y., Feng X. and Zhu M. Quantification of coexisting inner- and outer-sphere complexation of sulfate on hematite surfaces[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2018, 2(4): 387-398.
- Wardle D. A., Walker L. R. and Bardgett R. D. Ecosystem properties and forest decline in contrasting long-term chronosequences[J]. *Science*, 2004, 305(5683): 509-513.
- Welch S. A., Taunton A. E. and Banfield J. F. Effect of microorganisms and microbial metabolites on apatite dissolution[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2002, 19(3): 343-367.
- White A. F., Bullen T. D., Schulz M. S., Blum A. E., Huntington T. G. and Peters N. E. Differential rates of feldspar weathering in granitic regoliths[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(6): 847-869.
- Whitehead D. C. Nutrient elements in grassland: soil-plant-animal relationships[M]. Wallingford, UK: CABI Publishing, 2000, 369.
- Williams C. H., 1975. The chemical nature of sulphur compounds in soils[M], in: K. D. Mclachlan (Ed.), *Sulphur in Australasian Agriculture*. Sydney University Press, Sydney, pp. 21-30.
- Wu J., O'Donnell A. G., He Z. L. and Syers J. K. Fumigation-extraction method for the measurement of soil microbial biomass-S[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 1994, 26(1): 117-125.
- Xiao H.-Y. and Liu C.-Q. The elemental and isotopic composition of sulfur and nitrogen in Chinese coals[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(1): 84-93.
- Xiao H.-Y., Tang C.-G., Xiao H.-W., Wang Y.-L., Liu X.-Y. and Liu C.-Q. Tissue S/N ratios and stable isotopes ($\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{15}\text{N}$) of epilithic mosses (*Haplocladium microphyllum*) for showing air

- pollution in urban cities in Southern China[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1726-1732.
- Xiao H. Y., Tang C. G., Liu X. Y., Xiao H. W. and Liu C. Q. Sulphur isotopic ratios in mosses indicating atmospheric sulphur sources in southern Chinese mountainous areas[J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, 35(19):
- Xie Y. and Chi Y. Geochemical investigation of dry- and wet-deposited dust during the same dust-storm event in Harbin, China: Constraint on provenance and implications for formation of aeolian loess[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016, 120(43-61).
- Xie Y., Chi Y., Meng J., Guo L. and Wang Y. Grain-size and Sr–Nd isotopic compositions of dry- and wet-deposited dusts during the same dust-storm event in Harbin, China: implications for source, transport–deposition modes, dynamic mechanism and formation of eolian loess[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(8): 6489-6502.
- Xie Y., Yuan F., Zhan T., Kang C. and Chi Y. Geochemical and isotopic characteristics of sediments for the Hulun Buir Sandy Land, northeast China: implication for weathering, recycling and dust provenance[J]. *Catena*, 2018a, 160(170-184).
- Xie Y., Yuan F., Zhan T., Kang C., Chi Y. and Ma Y. Geochemistry of loess deposits in northeastern China: constraint on provenance and implication for disappearance of the large Songliao palaeolake[J]. *Journal of the Geological Society*, 2018b, 175(146-162).
- Zhang Z., Goldstein H. L., Reynolds R. L., Hu Y., Wang X. and Zhu M. Phosphorus speciation and solubility in aeolian dust deposited in the interior American West[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(5): 2658-2667.
- Zhang Z., Liu C., Zhao Z., Cui L., Liu W., Liu T., Liu B. and Fan B. Behavior of redox-sensitive elements during weathering of granite in subtropical area using X-ray absorption fine structure spectroscopy[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 105(418-429).
- Zhang Z., Mao H., Zhao Z.-Q., Wang S., Liu C.-Q., Hu Y. and Zhu M. Fate and availability of dust-borne phosphorus in a sub-humid temperate forest[J]. *Chemical Geology*, 2022, 587(120628).
- Zhang Z., Zhao Z., Liu C., Chadwick O. A., Liang C., Hu Y., Vaughan K. L. and Zhu M. Vertical patterns of phosphorus concentration and speciation in three forest soil profiles of contrasting climate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 310(1-18).
- 丁怀香 and 宇万太. 土壤无机磷分级及生物有效性研究进展. *土壤通报*, 2008, 03): 681-686.
- 严玉鹏, 万彪, 刘凡, 谭文峰, 刘名茗 and 冯雄汉. 环境中植酸的分布、形态及界面反应行为. *应用与环境生物学报*, 2012, 03): 494-501.
- 云平, 雷裕红 and 吕嫦艳. 海南岛中北部三叠纪花岗岩源区的锶、钕同位素制约及其意义[J]. *大地构造与成矿学*, 2005, 02): 234-241.
- 余宏全, 李红红, 李进文, 赵士宝, 谭刚, 张德全, 金俊, 董英君 and 丰成友. 内蒙古大兴安岭中北段铜铅锌金银多金属矿床成矿规律与找矿方向. *地质学报*, 2009, 10): 1456-1472.
- 冯晨. 持续淋溶条件下有机酸对土壤磷素释放的影响及机理研究[D]. 沈阳农业大学, 2012.
- 刘伟, 程积民, 高阳, 程杰 and 梁万鹏. 黄土高原草地土壤有机碳分布及其影响因素. *土壤学报*, 2012, 01): 68-76.

- 刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述[M]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- 刘崇群. 中国南方土壤硫的状况和对硫肥的需求[J]. 磷肥与复肥, 1995, 03): 14-18.
- 刘瑾, 杨建军, 梁新强, 胡永峰, 施积炎 and 陈英旭. 同步辐射 X 射线吸收近边结构光谱技术在磷素固相形态研究中的应用[J]. 应用生态学报, 2011, 10): 2757-2764.
- 华兆哲, 朱晓青 and 王晓蓉. 太湖沉积物磷释放对羊角月芽藻的生物可利用性研究[J]. 环境科学学报, 2000, 1): 100-105.
- 吴艳宏, Prietzel J., 周俊, 邴海健, 罗辑, 余东, 孙守琴, 梁建宏 and 孙宏洋. 两种形态分析方法对冰川退缩时间序列土壤中磷的生物有效性评价[J]. 中国科学:地球科学, 2014, 09): 2006-2015.
- 孙建中, 戴昭华 and 盛学斌. 华北地区土壤中硫的赋存特征[J]. 环境科学学报, 1997, 02): 58-63.
- 孙桂芳, 金继运 and 石元亮. 土壤磷素形态及其生物有效性研究进展[J]. 中国土壤与肥料, 2011, 02): 1-9.
- 廖菁菁. 农田土壤磷素的时空变异及形态转化特征研究[D]. 南京农业大学, 2007.
- 张伟. 西南喀斯特坡地土壤硫的生物地球化学循环研究[D]. 2009.
- 张伟 and 张丽丽. 喀斯特小流域黄壤硫同位素组成特征——对环境过程和效应的指示[J]. 中国环境科学, 2016, 09): 2730-2740.
- 张崧, 刘平, 靳春胜, 韩家懋, 秦小光 and 刘东生. 2006年4月17日北京特大降尘的地球化学特征. 海洋地质与第四纪地质, 2008, 03): 35-42.
- 张林, 吴宁, 吴彦, 罗鹏, 刘琳, 陈文年 and 胡红宇. 土壤磷素形态及其分级方法研究进展. 应用生态学报, 2009, 07): 1775-1782.
- 旷远文, 温达志, 钟传文 and 周国逸. 根系分泌物及其在植物修复中的作用. 植物生态学报, 2003, 05): 709-717.
- 李春锋, 张兴科, 张旻 and 王瑜. 长白山天池火山的地质构造背景. 地震地磁观测与研究, 2006, 05): 43-49.
- 毛友发, 仇荣亮 and 温志良. 陆地生态系统酸沉降缓冲能力影响因素[J]. 土壤与环境, 1999, 02): 141-143.
- 汪吉东, 高秀美, 陈丹艳, 张永春, 许仙菊, 宁运旺 and 胡永红. 不同 pH 降雨淋溶对原状水稻土土壤酸化的影响. 水土保持学报, 2009, 04): 118-122.
- 沈仁芳. 潮土无机磷的形态及其分布特点[J]. 河南农业科学, 1992, 12): 24-25.
- 洪大卫, 王涛 and 童英. 中国花岗岩概述[J]. 地质论评, 2007, S1): 9-16.
- 温淑女, 梁新权, 范蔚茗, 王岳军, 池国祥, 梁细荣, 周云 and 蒋英. 海南岛乐东地区志仲岩体锆石 U-Pb 年代学、Hf 同位素研究及其构造意义. 大地构造与成矿学, 2013, 02): 294-307.
- 熊志方 and 龚一鸣. 北戴河红色风化壳地球化学特征及气候环境意义[J]. 地学前缘, 2006, 06): 177-186.
- 王凡, 朱云集 and 路玲. 土壤中的硫素及其转化研究综述[J]. 中国农学通报, 2007, 23(05): 249-253.
- 王庆仁 and 崔岩山. 不同轮作制对农田生态系统中土壤硫攫取与归还途径的研究[J]. 应用生态

- 学报, 2003, 06): 935-940.
- 王永壮, 陈欣 and 史奕. 农田土壤中磷素有效性及影响因素[J]. 应用生态学报, 2013, 01): 260-268.
- 王秀丽, 张凤荣, 吴昊 and 杨黎芳. 黄土降尘对北京山地土壤性质的影响. 土壤通报, 2013, 03): 522-525.
- 盛学斌 and 孙建中. 关于土壤磷素研究的现状与趋向[J]. 环境科学进展, 1995, 02): 11-21.
- 胡红青, 李妍 and 贺纪正. 土壤有机酸与磷素相互作用的研究[J]. 土壤通报, 2004, 02): 222-229.
- 范春方 and 陈培荣. 赣南陂头花岗岩体 Nd-Sr 同位素特征及其意义[J]. 地质找矿论丛, 2000, 3): 282-287.
- 袁东海, 张孟群, 高士祥, 尹大强 and 王连生. 几种粘土矿物和粘粒土壤吸附净化磷素的性能和机理. 环境化学, 2005, 01): 7-11.
- 袁东海, 高士祥, 景丽洁, 尹大强 and 王连生. 几种粘土矿物和粘土对溶液中磷的吸附效果. 农村生态环境, 2004, 04): 60-63+72.
- 袁可能. 植物营养元素的土壤化学[M]. 科学出版社, 1983, 110-163.
- 谷林静, 白来汉, 张乃明, 张仕颖, 岳献荣, 陈永志 and 夏运生. 菌根技术对磷石膏农用的强化效应. 农业工程学报, 2013, 17): 152-159.
- 赵晓齐 and 鲁如坤. 有机肥对土壤磷素吸附的影响[J]. 土壤学报, 1991, 01): 7-13.
- 郑厚义. 喀斯特地区森林生态系统物质循环的锶同位素地球化学研究[D]. 中国科学院地球化学研究所, 2007.
- 郭庆军, 陈同斌, 杨军, Strauss H., 雷梅, 朱光旭, 李艳梅 and 周小勇. 利用不同形态硫同位素组成辨识土壤污染过程的方法初探. 环境科学学报, 2011, 08): 1730-1735.
- 郭杏妹, 吴宏海, 罗媚 and 何广平. 红壤酸化过程中铁铝氧化物矿物形态变化及其环境意义. 岩石矿物学杂志, 2007, 06): 515-521.
- 陆欣. 土壤肥科学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2001,
- 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社, 2002,
- 陶其骧, 罗奇祥, 李祖章 and 刘光荣. 江西省农田土壤有效硫现状研究. 土壤通报, 2001, 32(2): 90-93.
- 马强. 土壤与植物中的硫素营养研究进展[J]. 农技服务, 2011, 02): 165-167.
- 马英军, 刘丛强. 生态系统营养离子循环及水化学演化的锶同位素示踪[J]. 地球科学进展, 1999, 04): 64-70.
- 鲁如坤. 土壤-植物营养学原理和施肥[M]. 化学工业出版社, 1998,
- 鲍锬山. 东北山地泥炭沼泽沉积及其记录的近 200 年环境变化[D]. 中国科学院研究生院(东北地理与农业生态研究所), 2012.
- 黄成敏 and 龚子同. 土壤发生和发育过程定量研究进展[J]. 土壤, 2000, 03): 145-150+166.
- 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000,
- 黄界颖, 马友华 and 张继榛. 农田生态系统中硫平衡的研究——地下水中硫的作用[J]. 土壤通报, 2003, 03): 233-237.