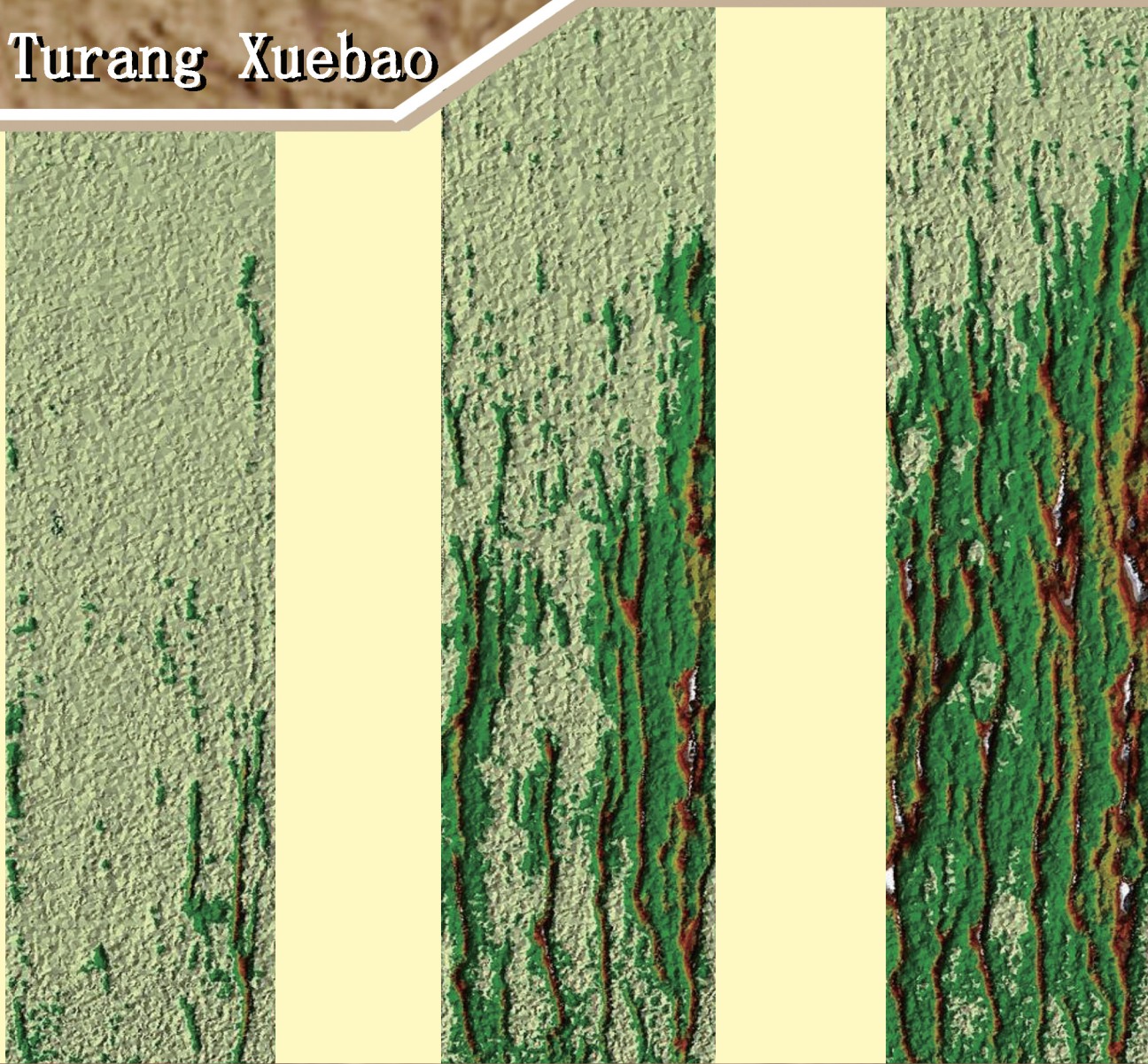


ISSN 0564-3929

# Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao



土壤学报

第五十二卷

第一期

二〇一五年一月

科学出版社



中国土壤学会  
科学出版社

主办  
出版

2015

第52卷 第1期

Vol.52 No.1

# 《土壤学报》编辑委员会

主 编：史学正

执行编委：(按姓氏笔画为序)

丁维新	巨晓棠	王敬国	王朝辉	史 舟	宇万太	朱永官
李永涛	李芳柏	李保国	李 航	吴金水	沈其荣	张玉龙
张甘霖	张福锁	陈德明	邵明安	杨劲松	杨明义	杨林章
林先贵	依艳丽	周东美	周健民	金继运	逢焕成	胡 锋
施卫明	骆永明	赵小敏	贾仲君	徐国华	徐明岗	徐建明
崔中利	常志州	黄巧云	章明奎	蒋 新	彭新华	雷 梅
窦 森	廖宗文	蔡祖聪	蔡崇法	潘根兴	魏朝富	

编辑部主任：陈德明

责任编辑：汪枫生 卢 萍 檀满枝

## 土 壤 学 报

### Turang Xuebao

(双月刊,1948年创刊)

第52卷 第1期 2015年1月

## ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 52 No. 1 Jan., 2015

编 辑 《土壤学报》编辑委员会  
地址：南京市北京东路71号 邮政编码：210008  
电话：025-86881237  
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

Edited by Editorial Board of Acta Pedologica Sinica  
Add: 71 East Beijing Road, Nanjing 210008, China  
Tel: 025-86881237  
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

主 编 史学正  
主 管 中国科学院  
主 办 中国土壤学会  
承 办 中国科学院南京土壤研究所

Editor-in-Chief Shi Xuezheng  
Superintended by Chinese Academy of Sciences  
Sponsored by Soil Science Society of China  
Undertaken by Institute of Soil Science,  
Chinese Academy of Sciences

出 版 科 学 出 版 社  
地址：北京东黄城根北街16号 邮政编码：100717

Published by Science Press  
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,  
Beijing 100717, China

印刷装订 北京中科印刷有限公司  
总 发 行 科 学 出 版 社  
地址：北京东黄城根北街16号 邮政编码：100717  
电话：010-64017032  
E-mail: journal@mail.sciencep.com

Printed by Beijing Zhongke Printing Limited Company  
Distributed by Science Press  
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,  
Beijing 100717, China  
Tel: 010-64017032  
E-mail: journal@mail.sciencep.com

国外发行 中国国际图书贸易总公司  
地址：北京399信箱 邮政编码：100044

Foreign China International Book Trading Corporation  
Add: P. O. Box 399, Beijing 100044, China

国内统一刊号：CN 32-1119/P

国内邮发代号：2-560

国外发行代号：BM45

定价：60.00元

国 内 外 公 开 发 行



ISSN 0564-3929



9 770564 392156

# 土壤磷酸盐氧同位素分析方法和应用研究进展\*

张 晗<sup>1</sup> 王佳妮<sup>1</sup> 郭庆军<sup>2</sup> 张 娴<sup>1</sup> 朱永官<sup>1†</sup>

(1 中国科学院城市环境研究所, 福建厦门 361021)

(2 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

**摘 要** 在一定温度下磷酸盐和周边水体氧的同位素分馏仅受生物活动控制, 因此磷酸盐氧同位素成为生态系统中磷源和磷循环研究的良好示踪剂。介绍了磷酸盐氧同位素研究应用的理论基础和近几年来针对土壤富含有机质, 氧元素来源多样的特点发展起来的土壤磷酸盐氧同位素的分析和纯化方法, 综述了磷酸盐氧同位素在土壤磷源示踪和磷循环应用研究中的初步进展, 并提出目前研究存在的局限和对未来工作的展望。

**关键词** 土壤磷酸盐; 氧同位素组成; 磷源; 磷循环

**中图分类号** P595 **文献标识码** A

磷是生命体中多种生物大分子的重要组成部分, 是生态系统的主要营养元素之一, 对动植物生长和繁殖起关键作用, 土壤中磷元素的丰缺、形态及可利用状况直接影响到生物体的生产和繁衍。然而到目前为止人们对磷在生态循环系统中的反应机制知之甚少, 与其他营养元素如碳、氮或硫不同, 它们在自然界中以多种氧化价态存在, 多具有两种或两种以上稳定同位素, 可借其在自然界不同形态或稳定同位素丰度变化示踪其在生态系统中的迁移转化和代谢途径, 研究手段和角度多样, 以碳、氮或硫为目标的生态循环研究已相当广泛和深入。就磷元素而言, 虽然目前已发现磷的同位素多达 23 种, 包括<sup>24</sup>P 至<sup>46</sup>P, 但除<sup>31</sup>P 以外, 其余均具有放射性,<sup>31</sup>P 是自然界唯一丰度 100% 的稳定同位素<sup>[1]</sup>。同时土壤中磷元素 80% 以单磷酸盐离子形式存在, 不易气化, 形态和元素组成的单一使得磷在生态系统中的研究十分有限。然而磷酸盐分子结构中磷原子和四个氧原子紧密相连, 而氧则具有三个稳定同位素,<sup>16</sup>O、<sup>17</sup>O 和<sup>18</sup>O, 在地球圈百分含量分别为 99.76%、0.037% 和 0.204%, 因此科学家转而选择<sup>16</sup>O 和<sup>18</sup>O 来间接示踪生态环境中的磷的来源和循环过程<sup>[2-5]</sup>。

通过磷酸盐氧同位素组成研究土壤中磷源及磷循环过程是近年兴起的研究领域。由于土壤成分种类多样, 含有丰富的有机质和其他复杂底质, 氧元素的来源多样, 这使得土壤中磷元素的研究异常复杂同时亦提供了多层次的研究信息。目前土壤磷酸盐氧同位素研究方法和手段仍存在一定争议, 包括土壤磷酸盐的提取方法尚无统一定论, 如何客观反映  $\delta^{18}\text{O}_p$  在土壤中, 甚至土壤不同组分中的真实存在状况, 提出可靠的土壤磷酸盐氧同位素富集、分离和纯化方法是该领域开展进一步研究和应用的基础。本文介绍了磷酸盐氧同位素的应用原理, 总结了近年来土壤中磷酸盐氧同位素的分析方法和研究进展, 并就磷酸盐氧同位素应用前景进行了展望。

## 1 土壤磷酸盐氧同位素应用原理

研究发现<sup>[6]</sup>, 磷酸盐中 P-O 键在自然温度和 pH 条件下十分稳定, 单磷酸盐和土壤中水的氧原子交换过程缓慢, 可忽略不计, 其他物理过程如沉淀、溶解或吸收、脱附过程所带来的同位素分馏效应小于 1‰; 然而生物反应过程则会打断 P-O 键, 使磷酸

\* 福建省自然科学基金项目(2011J05033)、国家自然科学基金项目(21207126)、中国科学院知识创新工程青年人才领域前沿项目(IUEQN-2012-02)资助

† 通讯作者, E-mail: ygzhu@ iue. ac. cn

作者简介: 张 晗(1980—), 女, 博士, 助理研究员, 主要从事稳定同位素质谱方法研究。E-mail: hanzhang@ iue. ac. cn

收稿日期: 2014-01-15; 收到修改稿日期: 2014-09-01

根与周边水中氧原子迅速发生交换,带来较大的平衡或动力学同位素分馏<sup>[3]</sup>。

如在活体细胞体内焦磷酸酶可催化焦磷酸盐水解,水解过程中一分子焦磷酸盐从周边水体中获得一个氧原子从而转化为两个分子磷酸盐;同时该水解反应过程可逆,两个磷酸盐亦可结合焦磷酸酶的活性位点形成酶键合的焦磷酸而后又快速水解。由于整个反应过程迅速,而焦磷酸酶亦普遍存在于生物活体细胞内,随着时间的推移,磷酸盐内的氧元素将与周边水体中的氧元素全部完成交换,达到平衡。该平衡受热力学控制,即与温度相关,称为平衡分馏,在自然界中占主导;遵循公式:

$$\delta^{18}O_p = \delta^{18}O_{\text{water}} + (111.4 - T)/4.3 \quad [7-8] \quad (1)$$

式中, $\delta^{18}O_p$ 和 $\delta^{18}O_{\text{water}}$ 分别为磷酸盐和水的氧同位素组成, $T$ 为体系环境温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

同时,生物体内有机磷化合物水解或碱性磷酸酶水解核酸、蛋白、生物碱等反应过程亦产生无机磷酸盐,这类大分子内氧磷(O:P)比低于4,水解过程倾向从水中提取一到两个轻同位素氧原子,因此释放的无机磷酸盐的 $\delta^{18}O_p$ 部分来源于原有机磷酸化合物,部分来源于水中氧元素,反应过程受水动力学反应控制,称为动力学同位素分馏,该过程亦使无机磷酸盐 $^{18}\text{O}$ 同位素比率发生偏离。

因此,在地表自然条件下单纯无机过程对溶解态磷酸盐氧同位素没有影响,而生物或酶作用却可使磷酸盐与周边水中氧发生交换,使磷酸盐中 $\delta^{18}\text{O}_p$ 发生变化,磷酸盐氧同位素和周边水体氧元素与微生物的特殊关联使其成为海洋、海底沉积物孔隙水和湿地水体等领域磷生物化学研究的有力工具,用于研究磷的来源<sup>[4-5,9]</sup>、示踪磷酸盐生物化学循环途径<sup>[2-3]</sup>、反映微生物或酶反应活性<sup>[10]</sup>或研究磷酸盐所处周边环境温度变化<sup>[11]</sup>。然而近几年来,越来越多科学家将目光聚集到土壤磷酸盐的氧同位素研究中,对于土壤生态研究而言,磷酸盐氧同位素组成的变化一定程度上反映了土壤中生态系统的活性,由于不同的土壤磷源具有不同的反应活力,其给予植物和土壤微生物的养分的能力不同,磷元素浸出或传输至地表或地下水的的能力亦存在差异,该差异信息可用于研究土壤中磷的获得或迁移过程及影响因素,跟踪有机质在土壤中通过酶反应过程的磷释放途径,磷酸盐氧同位素与微生物的特殊关联使人们有可能阐明有机磷源和无机磷源在土壤中对植物及微生物的作用过程,以及在不同环境、天气和不同动植物物种之间的差异,磷酸盐氧

同位素组成研究有望成为土壤生态系统磷循环研究领域重要的研究途径和手段,成为新型研究土壤磷元素生物化学反应过程的有力工具。尽管有科学家亦利用放射性磷同位素( $^{32}\text{P}$ ,半衰期 14.3 d, $^{33}\text{P}$ 半衰期 25.3 d)研究磷在土壤中的传输过程<sup>[12-13]</sup>,然而稳定同位素对天然体系的影响更小,可研究时段相对更长,研究范围更宽,在生态磷化学和磷循环研究领域显示出巨大的应用前景。

## 2 土壤磷酸盐氧同位素分析方法

### 2.1 土壤磷酸盐的提取方法

目前土壤中 $\delta^{18}\text{O}_p$ 的研究报道仍十分有限,土壤中含有丰富的有机质和其他复杂底质,氧元素的来源多样,这使得土壤中磷元素的提取过程异常复杂,不仅要避免处理过程中激烈的酸碱条件或高温带来焦磷酸盐或有机磷酸盐水解或氧交换产生的氧同位素偏移<sup>[14]</sup>,更需彻底去除磷酸盐沉淀过程土壤有机质中氧元素附着的干扰。

Tamburini 等<sup>[15]</sup>和 Zohar 等<sup>[16]</sup>在 2010 年,Weiner 等<sup>[17]</sup>在 2011 年分别开展了土壤磷酸盐的富集、纯化方法的研究。Tamburini 等<sup>[15]</sup>介绍了以 HCl 可溶解提取的土壤中磷酸盐氧同位素的分析方法,该部分磷酸盐主要以钙、铝或铁固定的矿物磷形态为主。研究起初沿用 McLaughlin 等<sup>[18]</sup>处理海水中磷酸盐时采用的方法,即使用 MAGIC 共沉淀法富集水体中的磷酸盐,以强酸溶解,转换为磷酸铈沉淀,分离净化;后通过阳离子树脂去除铈离子,以硝酸银沉淀,最终得到磷酸银沉淀上机测试,但通过对提取的 HCl 溶液进行 $^{18}\text{O}$ 标记的实验发现,土壤中有有机磷酸盐或焦磷酸盐在提取过程发生水解, $\delta^{18}\text{O}_p$ 明显偏高,对结果产生严重干扰;Tamburini 等转而借鉴 Kolodny 等<sup>[7]</sup>在研究生物磷灰石和 Liang 和 Blake<sup>[19]</sup>在提取有机物水解产生单磷酸盐的方法中采用的 APM-MAP 多步沉淀法,即以磷酸铝胺和磷酸铵镁先后沉淀-溶解-再沉淀方法,使磷酸盐在相对温和的条件下沉淀,有效排除了有机磷酸盐水解的干扰。磷酸盐沉淀分离后,再以强酸溶解,并采用 DAX-8 树脂进一步吸附溶解液中可能残余的有机质,分离处理完成后,通过阳离子树脂去除阳离子,以硝酸银将磷酸盐最终转化为磷酸银测试。

尽管土壤中大部分磷源以矿物形式存在,然而植物或微生物可直接吸收的磷源则对土壤中磷循环研究具有更直观的意义,针对该部分磷酸盐,

Weiner 等<sup>[17]</sup>开发了一种以树脂提取吸附在土壤表面易被植物吸收的无机磷源的方法。该方法在常温中性条件下,以阳离子交换树脂和土壤在去离子水中震荡吸附磷酸盐,然后用酸将磷酸盐从膜中洗脱,洗脱液中的有机质同样通过 DAX-8 树脂去除,后续与 McLaughlin 方法一致。

而 Zohar 等<sup>[16]</sup>则仿照土壤磷酸盐不同形态分级测定的分类方法,首次先后以 H<sub>2</sub>O、弱碱 NaHCO<sub>3</sub>、强碱 NaOH 和强酸 HCl 对土壤中磷酸盐逐级进行提取,并将每步提取的磷酸盐分别沉淀为 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>单独测试,发现不同形态的磷酸盐氧同位素存在显著差异。各方法具体步骤的差异比较列于表 1。

表 1 磷酸盐氧同位素分析方法比较

Table 1 Comparison between methods for oxygen isotope analysis of phosphate in soil

作者 Author	研究对象 Type	样品量 Weight	样品提取/预处理 Extraction and pretreatment	去除有机质 OM removal	磷酸盐沉淀 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> precipitation	磷酸银沉淀 Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> precipitation
McLaughlin <sup>[18]</sup>	海水	8 L	MAGIC 共沉淀法。将磷酸盐在碱性条件下形成 Mg(OH) <sub>2</sub> 共沉淀	—	以 Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 将磷酸盐沉淀为 CePO <sub>4</sub>	以 HNO <sub>3</sub> 溶解沉淀,溶液用 BioRad AG50x8 阳离子树脂去除阳离子,以 AgNO <sub>3</sub> 沉淀磷酸溶液,得到 Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 沉淀
Tamburini <sup>[15]</sup>	土壤矿物磷、总磷	天然土 20 ~ 25 g, 施肥土 2 g	1 mol L <sup>-1</sup> HCl 浸泡,溶解矿物磷,保留滤液	DAX-8 离子交换树脂吸附	APM-MAP 法联合,先后生成磷酸铵沉淀和磷酸铵镁沉淀	同上
Weiner <sup>[17]</sup>	土壤中植物易吸收磷、有效磷	土壤 100 g	阳离子交换膜浸泡,吸附植物可吸收磷,以硝酸洗脱	DAX-8 离子交换树脂吸附	以 Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 将磷酸盐沉淀为 CePO <sub>4</sub>	同上
Zohar <sup>[16]</sup>	土壤中不同形态磷	土壤 3.3 g	以 NaHCO <sub>3</sub> 提取溶解态或弱吸附的磷酸盐以 NaOH 提取强吸附的 P,如 Fe 和 Al 固定的 P 以 HCl 提取强固定 P,如 Ca 固定的 P	模仿海水体系,向土壤提取液中加入高浓度 MgCl <sub>2</sub> , 采用 MAGIC 共沉淀法分离磷酸盐	以硝酸调节 pH < 1,将溶液中有机腐殖酸沉淀,离心弃去沉淀	同上

## 2.2 磷酸银的纯化方法

尽管科研人员在探索土壤中磷酸盐提取过程中多次强调有机质的去除,包括强酸环境去除有机腐殖酸,增加 DAX-8 树脂吸附,以及多步沉淀等方法,然而目前已发表的研究工作均在最终的磷酸银沉淀中发现有机质的残留,纯净的磷酸银为亮黄色,而被有机质附着的磷酸银沉淀多呈深褐或棕绿色。目前采用的去除方法为以 15% 的强氧化剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浸泡为主,但处理效果各异,具体结果如表 2。

针对磷酸银去除有机质方法目前尚未统一论,如 Boiseau 和 Juillet-Leclerc<sup>[20]</sup>认为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 是去除有机质的好办法,而 Lécuyer<sup>[21]</sup>指出 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 并不能非

常有效地去除有机质;早期 Kolodny 等<sup>[7]</sup>提出可以用 KMnO<sub>4</sub> 强氧化剂处理去除有机质,而 Crowson 等<sup>[22]</sup>认为强氧化剂将造成同位素分馏,而真空条件加热至 400℃ 以上可以得到稳定的氧同位素比值,认为可作为去除有机质的方法;Lécuyer<sup>[21]</sup>认为高温煅烧的方法则会显著影响氧同位素组成。同期研究亦表明对于磷酸盐体系,高于 70℃ 磷酸盐中氧元素与水中的氧元素即可发生交换。针对各种矛盾的结论,Grimes 和 Pellegrini<sup>[23]</sup>近期分别比较了以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaClO 和 NaOH, 高温煅烧三种预处理方法去除有机质对生物磷灰石中氧同位素比值的影响,然而结论并不明朗:三种方法均无法彻底去除

有机质,  $H_2O_2$  处理后使  $^{18}O_p$  发生富集, 对部分样品影响严重, 而高温煅烧会显著降低  $\delta^{18}O_p$  值(但该

实验没有采用 Crowson 等<sup>[22]</sup>方法中使用的真空加热)。

表 2 磷酸盐氧同位素纯化方法比较

Table 2 Comparison between methods for purification of phosphate oxygen isotopes

作者 Author	研究对象 Type	鉴别方法 Identify method	鉴别结果 Identify result	处理方法 Processing method	结论 Conclusion
Tamburini <sup>[15]</sup>	土壤矿物磷、总磷	以标准磷酸银裂解产生的 CO 峰面积和样品产生的 CO 峰面积与相应称重质量作图, 分析斜率是否一致	样品 CO 峰面积高出标准磷酸银的做进一步处理	以 15% 的 $H_2O_2$ 浸泡 4 ~ 8 d	处理后样品与标准磷酸银质量 - CO 峰面积斜率基本一致
Weiner <sup>[17]</sup>	土壤植物易吸收磷、有效磷	碳、氮元素分析	最终样品含 C 230 ~ 290 $mg\ g^{-1}$ , 含 N 2 $mg\ g^{-1}$	使用 $H_2O_2$ 未能得到纯磷酸银	样品重复性良好, 认为有机质中氧元素未对 $\delta^{18}O_p$ 造成显著影响, 但问题值得继续探索
Zohar <sup>[16]</sup>	土壤中不同形态磷	氧元素分析	标准磷酸银氧元素含量为 15.3%, 样品中氧含量为 13.3% ~ 17.3%	以 15% 的 $H_2O_2$ 浸泡, 室温反应数小时, 大部分沉淀转为黄色	样品氧元素百分含量对 $\delta^{18}O_p$ 作图, 未发现相关性, 认为未造成显著影响

Lécuyer<sup>[21]</sup> 在书中同时指出或可使用低温等离子体炉产生臭氧, 使有机质在低温条件下转化, Liang 和 Blake<sup>[24]</sup> 研究表明紫外线照射产生的氧同位素分馏较小, 或许是去除有机质的最好办法。但尚未有研究人员将上述方法应用于土壤中磷酸盐的提取和纯化中, 或可作为后续探索研究。

### 2.3 磷酸盐氧稳定同位素测定方法

磷酸盐氧稳定同位素测定方法经历了包括了间接法<sup>[25-26]</sup>、氟化法<sup>[8, 27-29]</sup>、溴化法和石墨还原法四种方法。陈志刚等<sup>[30]</sup> 在其综述中详细介绍了生物磷灰石和海水中磷酸盐氧同位素测定方法的研究进展。

间接法: 最初人们通过标记的  $^{18}O$  的水来示踪磷酸盐与水之间的同位素平衡分馏, 通过测定水体密度的变化来推算磷酸盐氧同位素比率的变化。显然该方法需要大量的样品, 且准确度低, 局限性较大<sup>[25-26]</sup>。

氟化法: 要实现磷酸盐中氧同位素的直接测定, 须将磷酸根从样品复杂的基质中分离出来, 早期是通过多重步骤纯化并沉淀为  $BiPO_4$  形式, 以氟化剂  $BrF_3$  或  $BrF_5$  进行氟化释放出  $O_2$  或转化为  $CO_2$ , 再收集气体送入质谱仪进行同位素测定<sup>[8, 27-29]</sup>, 方法的反应式为:  $BiPO_4 + 8/3BrF_3 \rightarrow BiF_3 + PF_5 + 4/3Br_2 + 2O_2$ , 但该方法操作步骤繁琐, 且  $BiPO_4$  较易

吸水, 给氧同位素分析带来困难。Firsching<sup>[31]</sup> 最早使用银盐作为磷酸根的沉淀剂, 定量测定磷酸根离子。Crowson 等<sup>[22]</sup> 首次将  $Ag_3PO_4$  作为磷酸根的沉淀形式用于氧同位素测定。随后 Lécuyer 等<sup>[32]</sup> 将该方法进一步优化, 磷酸银沉淀方法简化了磷酸根的提取步骤, 同时  $Ag_3PO_4$  相对疏水, 性质稳定, 一定程度上提高了分析准确度, 但前期仍是以  $BrF_5$  手动提取  $O_2$  进而转化为  $CO_2$  进行上机测试

溴化法: 由于氟化溴试剂毒性较高, Stuart-Williams 和 Schwarcz<sup>[33]</sup> 提出  $Br_2$  亦可作为  $Ag_3PO_4$  的氧化剂, 且精度更高, 标准偏差在 0.3‰ 以内, 耗时短, 反应式为:  $2Ag_3PO_4 + Br_2 \rightarrow Ag_4P_2O_7 + 1/2O_2 + 2AgBr$ , 该方法不足的是  $O_2$  产率较低, 仅为 17.5%。

石墨还原法: O'Neil 等<sup>[34]</sup> 和 Lécuyer 等<sup>[35]</sup> 将  $Ag_3PO_4$  与适量纯石墨粉混合, 装入密封的二氧化硅管中, 脱气后在 1 200℃ 高温下直接产生  $CO_2$ , 用于氧同位素测试, 避免了剧毒危险试剂氟化溴, 方法便捷准确, 标准偏差在 0.2‰ 左右。基于连续流的 TC/EA-IRMS 技术出现后, 将磷酸根沉淀为  $Ag_3PO_4$  后可直接进入装有玻碳碎片和小石墨杯的玻碳管中, 通过热裂解的方式转换为  $CO$ , 实现自动连续进样测定氧同位素<sup>[36-37]</sup>, 该方法的优点是样品需要量少, 从离线方法所需的 15 ~ 22 mg 减少至 400 ~ 500  $\mu g$ , 方法便捷、快速, 是目前广泛采用的方法。由于

磷酸银为含金属元素的无机盐,性质稳定,一般在裂解磷酸银样品时需要 1 450℃ 高温,且样品中包入等量镀镍碳作为催化剂,促进 CO 的转化。

Vennemann 等<sup>[38]</sup>详细比较了离线的氟化法、石墨还原法和在线的 TC/EA-IRMS 高温裂解法三种测试磷酸银方法的精度差异,结果表明氟化法最精准,而在线 TC/EA-IRMS 高温裂解法尽管精度相对低,但因为用量少,方法便捷,且精度满足一般的科研需求,是当前广泛采用的研究方法。

值得一提的是,尽管普遍认为  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  沉淀形式是检测磷酸盐  $\delta^{18}\text{O}_p$  的可靠方法,然而研究前期一直没有统一的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  稳定同位素标准,研究人员大多采用美国国家标准局提供的佛罗里达磷矿石 NBS120c 作为参考,然而该磷矿石中同时含碳酸盐、硅酸盐甚至有机质等含氧成分,在各实验室提取制备成  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的过程均可能引入误差<sup>[38]</sup>;当前亦有研究人员购置纯磷酸银样品,以氟化法离线制备  $\text{O}_2$ ,再通过实验室间比对定值<sup>[15]</sup>,然而  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  稳定同位素直接标准的缺失使得不同处理方法,不同实验室试验结果之间比较带来不确定性。英国 Elemental Microanalysis 公司目前已经推出  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的同位素标准物质( $\delta^{18}\text{O}_p$  为  $21.7 \pm 0.3$ ),国际磷酸盐氧同位素标准的确立将有效消除仪器测量带来的误差,进一步推动相关研究深入开展。

### 3 土壤磷酸盐氧同位素应用于地球化学研究进展

#### 3.1 土壤磷酸盐氧同位素应用于溯源研究

溯源研究是稳定同位素应用的重要领域,倘若不同磷源的氧同位素  $\delta^{18}\text{O}_p$  特征明显,不存在大量的交叠区域,则有可能通过  $\delta^{18}\text{O}_p$  的差异,对研究目标的磷源进行识别。该应用的前提条件与体系生物反应程度相关,由于生物反应过程将打断 P-O 键,使磷酸根与体系水中氧原子发生交换,若反应充分,该过程将抹去磷源的氧同位素特征,而体现出磷源与水中氧同位素的最终平衡结果<sup>[39-40]</sup>

但目前关于土壤中不同源的磷酸盐氧同位素特征的研究仍十分有限,Zohar 等<sup>[16]</sup>对土壤不同形态磷酸盐分级提取测定,结果发现每步骤提取的磷酸盐均存在较大差异,强酸碱提取部分反映了被 Ca、Fe 等固化的磷矿石原始同位素比率;弱碱提取部分为易被微生物吸收反应的磷源,而微生物优先利用轻同位素,使得该提取部分表现为重同位素比

率偏高;而  $\text{H}_2\text{O}$  提取部分,在以废水灌溉的土壤中  $\delta^{18}\text{O}_p$  直接反映了灌溉水中磷酸盐的氧同位素组成,而在以清水灌溉的土壤中则部分体现了土壤中同位素平衡分馏影响。该研究表明不同酸碱条件提取的磷酸根将可能代表着不同的磷源,为土壤磷循环研究打开了新的契机,在同一土壤中,不同部分土壤的  $\delta^{18}\text{O}_p$  存在差异,该差异与土壤农业用途以及磷在土壤中的动力学反应机制有关。

McLaughlin 等<sup>[41]</sup>对加利福尼亚 Elkhorn Slough 的水体及沿岸的土壤、沉积物中磷酸盐氧同位素进行了调查,研究表明流域中多处水体中  $\delta^{18}\text{O}_p$  体现了流域入海口海洋水  $\delta^{18}\text{O}_p$  的特征,仅上游反映了农业肥料输入的影响,而土壤和沉积物中  $\delta^{18}\text{O}_p$  则呈现出较宽的变化范围,表明存在不同的土壤类型和土壤利用状况,且河流沉积物和土壤变化趋势一致,表明来自同一磷源。研究还发现同一地区的磷酸盐氧同位素肥料、耕作土壤和附近河底沉积物分别为 18.8‰、17.7‰ 和 15.5‰,轻同位素逐渐增多,体现了土壤和沉积物中微生物对磷酸盐的逐级利用状况。

Young 等<sup>[42]</sup>对一系列已知磷源的  $\delta^{18}\text{O}_p$  的变化范围进行了调查,包括土壤、化学肥料、磷矿石、洗涤剂、污水处理滤液和动物粪便等,结果发现,尽管不同来源的  $\delta^{18}\text{O}_p$  有一定的交叠区域,但不同类型的磷源有着较宽的变化范围,从 8.4‰ 到 24.9‰,有可能通过该方法对磷源进行区分,同时作者选择了部分河流和地下水作为研究对象,大部分水体中的磷酸盐氧同位素并未与周边水中氧同位素达到分馏平衡,所以该技术有望成为辨识和判别各水体磷酸盐输入源和输入贡献的有效手段。当然该研究结果和应用仍有待后续大量的实验和数据证实和支撑。

大气沉降是土壤和水体中磷元素的重要来源,Gross 等<sup>[43]</sup>的工作发现灰尘颗粒中的磷酸盐氧同位素比值(19.5‰~21.8‰)与所研究地区天然土壤的  $\delta^{18}\text{O}_p$  值(16‰~19‰)有显著差异,而和当地的农业用地土壤中  $\delta^{18}\text{O}_p$  (19.3‰~22.1‰)变化范围一致,或可将该技术拓展至辨识大气颗粒物中磷的来源。

#### 3.2 土壤磷酸盐氧同位素应用于磷循环研究

自然界磷循环是不完全循环,由于大气中鲜有磷,磷主要随着水循环由陆地进入到江河湖泊海洋,属典型的沉积型循环。磷的主要贮库是岩石和天然的磷酸盐沉积。由于风化、侵蚀和淋洗作用,磷从岩石和天然的磷酸盐沉积中被释放,进入水体

或土壤,供植物和微生物吸收利用。由于磷酸盐氧同位素与微生物反应过程特殊的联系,使得  $\delta^{18}\text{O}_p$  成为研究磷在生物化学循环中很好的示踪剂。

矿物磷是土壤和沉积物中磷源的重要组成部分, Jaisi 等<sup>[44]</sup> 研究表明水铁矿键合的磷酸盐可充分参与生物磷循环, 如在 *E. coli* 菌存在条件下, 50 h 内即与周边水体中氧同位素完成交换, 达到平衡。而在无生物存在条件下, 仅水体中溶解态的磷酸盐与水铁矿键合的磷酸盐接触时, 发生由于磷酸盐氧同位素比率差异带来的离子交换, 类似不同同位素组成的磷酸盐混合, 从而使最终两者之间同位素组成差异逐渐消失(非生物磷循环)。同时, 不同菌种对沉积物中的不同磷源的利用具有选择性, 如 *E. coli* 菌优先利用沉积物中弱吸附的磷, 而 *M. aquaeolei* 菌优先利用矿物磷。通过磷酸盐氧同位素组成的变化可有效反映磷在水体、土壤和沉积物中微生物的互动和磷循环途径<sup>[45]</sup>。

在原有建立土壤磷酸盐分析方法基础上, Angert 等<sup>[46]</sup> 和 Tamburini 等<sup>[47]</sup> 分别将工作进一步推进。Angert 等<sup>[46]</sup> 近期同时研究了天然降雨梯度带土壤中以 HCl 提取的矿物磷酸盐和以树脂提取的吸附在土壤表面易被植物吸收的无机磷源氧同位素组成, 研究显示两种方法提取的样品的  $\delta^{18}\text{O}_p$  结果相近, 与分子内酶催化水解平衡方程计算结果相吻合, 表明该土壤体系中磷酸根与土壤水中氧交换平衡占据主导, 其影响远大于有机磷动力学水解过程。Tamburini 等<sup>[47]</sup> 考察了冰川土壤中不同组分磷酸盐氧同位素比率, 结果表明有效磷和微生物磷的氧同位素均在 Longinelli 方程的平衡范围内波动, 且同位素比率接近, 而与矿物磷和植物磷中的  $\delta^{18}\text{O}_p$  大相径庭, 表明磷酸盐在进入有效磷库之前, 在土壤微生物组织中经历了与水的充分交换和循环过程, 首次通过磷酸盐氧同位素揭示了土壤中微生物在磷循环中的重要作用。Angert 等<sup>[48]</sup> 研究还发现土壤有效磷氧同位素组成随季节变化而波动, 而 HCl 提取的矿物磷酸盐氧同位素则为恒定值, 表现为有效磷波动的平均值, 表明树脂提取的有效磷氧同位素或可作为土壤体系中磷生物传输速率的很好的示踪剂。

Melby 等<sup>[49]</sup> 还通过  $^{18}\text{O}$  标记磷酸盐研究土壤生物活性, 同时比较了富含微生物的土壤和灭菌的土壤中的磷酸盐去标记的反应速率, 结果表明活性土壤中  $^{18}\text{O}_p$  浓度显著降低, 半衰期为 15 ~ 22 d, 而灭菌的土壤中 50 d 后  $^{18}\text{O}_p$  几乎未变化, 作者采用电感偶和

等离子体光谱仪跟踪了  $\text{P}^{18}\text{O}_4$ 、 $\text{P}^{18}\text{O}_3^{16}\text{O}$ 、 $\text{P}^{18}\text{O}_2^{16}\text{O}_2$ 、 $\text{P}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_3$ 、 $\text{P}^{16}\text{O}_4$  五种同位素形态的浓度变化, 并建立模型, 用于示踪磷酸盐在微生物作用下在土壤中的循环过程。样品在溶液中直接测定, 避免了提取步骤带来的不确定, 且同时研究了多种不同比率的同位素形态磷酸盐的变化,  $^{18}\text{O}$  标记方法也可以作为土壤中磷循环研究的有力工具之一。

## 4 结论与展望

磷酸根中氧同位素组成的变化为生态学研究提供了重要信息, 针对不同研究对象, 分析方法相应不断改善和成熟, 研究领域逐步拓宽。科学家们仍在不断优化土壤中磷酸盐的提取方法, 力争客观反映土壤不同组分, 不同形态中磷酸盐氧同位素的真实存在状况, 避免实验过程中带来的氧同位素分馏或干扰。可靠的土壤磷酸盐氧同位素富集、分离和纯化方法是该领域开展进一步研究和应用的基础。目前磷酸盐氧同位素应用的理论基础仍较为单一, 主要是基于 Longinelli 和 Nuti<sup>[8]</sup> 于 1973 年建立的温度平衡方程, 即磷酸盐  $\delta^{18}\text{O}_p$  与周边水体  $\delta^{18}\text{O}_w$  之间的同位素分馏受生物活动控制, 与温度相关。应用理论的深入和拓展仍有待大量实验工作去研究和论证。虽然微生物在土壤磷酸盐氧同位素研究中占据主导地位, 然而针对土壤微生物种类和作用机制研究仍十分有限, 了解更多生物酶的活动机制将有助于进一步了解土壤生态系统磷循环。目前研究领域主要集中在天然土壤中磷酸盐氧同位素组成, 未来人工标记的磷酸盐氧同位素或许可以帮助人们更深入了解土壤中酶催化有机磷酸盐水解过程以及磷元素在土壤有机质或矿物质和土壤水体中迁移循环转化的途径和归宿, 为此, 除了土壤中的无机磷酸盐外, 土壤有机磷氧同位素的研究也将进一步提上议程<sup>[50]</sup>。

## 参考文献

- [1] 褚群, 范家霖, 冯固. 磷同位素示踪技术在生态与资源环境科学研究中的新进展. 核农学报, 2012, 26(5): 828—837. Zhu Q, Fan J L, Feng G. New advance of the P isotopic tracing in the ecology and resource-environmental sciences: A review (In Chinese). Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2012, 26(5): 828—837
- [2] Longinelli A, Bartelloni M, Cortecchi G. The isotopic cycle of oceanic phosphate, I. Earth and Planetary Science Letters, 1976, 32(2): 389—392



- [ 3 ] Blake R E, O'Neil J R, Surkov A. Biogeochemical cycling of phosphorus: Insights from oxygen isotope effects of phosphoenzymes. *American Journal of Science*, 2005, 305 (6/8): 596—620
- [ 4 ] Li X, Wang Y, Stern J, et al. Isotopic evidence for the source and fate of phosphorus in Everglades wetland ecosystems. *Applied Geochemistry*, 2011, 26(5): 688—695
- [ 5 ] Elsbury K E, Paytan A, Ostrom N E, et al. Using oxygen isotopes of phosphate to trace phosphorus sources and cycling in lake Erie. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43 (9): 3108—3114
- [ 6 ] Liang Y, Blake R E. Oxygen isotope fractionation between apatite and aqueous-phase phosphate: 20 ~ 45°C. *Chemical Geology*, 2007, 238(1/2): 121—133
- [ 7 ] Kolodny Y, Luz B, Navon O. Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites, 1. Fish bone apatite-rechecking the rules of the game. *Earth and Planetary Science Letters*, 1983, 64 (3): 398—404
- [ 8 ] Longinelli A, Nuti S. Oxygen isotope measurements of phosphate from fish teeth and bones. *Earth and Planetary Science Letters*, 1973, 20(3): 337—340
- [ 9 ] Goldhammer T, Brunner B, Bernasconi S M, et al. Phosphate oxygen isotopes: Insights into sedimentary phosphorus cycling from the Benguela upwelling system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(13): 3741—3756
- [ 10 ] Blake R E, Alt J C, Martini A M. Oxygen isotope ratios of  $\text{PO}_4$ : An inorganic indicator of enzymatic activity and P metabolism and a new biomarker in the search for life. *PNAS*, 2001, 98(5): 2148—2153
- [ 11 ] Colman A S, Blake R E, Karl D M, et al. Marine phosphate oxygen isotopes and organic matter remineralization in the oceans. *PNAS*, 2005, 102(37): 13023—13028
- [ 12 ] Larsen S, Middelboe V, Johansen H S. The fate of  $^{18}\text{O}$  labelled phosphate in soil/plant systems. *Plant Soil*, 1989, 117(1): 143—145
- [ 13 ] Bunemann E K, Steinebrunner F, Smithson P C, et al. Phosphorus dynamics in a highly weathered soil as revealed by isotopic labeling techniques. *Soil Science Society of America Journal*, 2004, 68(6): 1645—1655
- [ 14 ] O'Neil J R, Vennemann T W, McKenzie W F. Effects of speciation on equilibrium fractionations and rates of oxygen isotope exchange between  $(\text{PO}_4)_\text{aq}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(13): 3135—3144
- [ 15 ] Tamburini F, Bernasconi S M, Angert A, et al. A method for the analysis of the  $\delta^{18}\text{O}$  of inorganic phosphate in soils extracted with HCl. *European Journal of Soil Science*, 2010, 61(6): 1025—1032
- [ 16 ] Zohar I, Shaviv A, Klass T, et al. Method for the analysis of oxygen isotopic composition of soil phosphate fraction. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(19): 7583—7588
- [ 17 ] Weiner T, Mazeh S, Tamburini F, et al. A method for analyzing the  $\delta^{18}\text{O}$  of resin extractable soil inorganic phosphate. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25(5): 624—628
- [ 18 ] McLaughlin K, Silva S, Kendall C, et al. A precise method for the analysis of  $\delta^{18}\text{O}$  of dissolve inorganic phosphate in seawater. *Limnology and Oceanography Methods*, 2004, 2: 202—212
- [ 19 ] Liang Y, Blake R E. Oxygen isotope signature of Pi regeneration from organic compounds by phosphomonoesterases and photooxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(15): 3957—3969
- [ 20 ] Boiseau M, Juillet-Leclerc A.  $\text{H}_2\text{O}_2$  treatment of recent coral aragonite: Oxygen and carbon isotopic implications. *Chemical Geology*, 1997, 143(3/4): 171—180
- [ 21 ] Lécuyer C. Oxygen isotope analysis of phosphate//de Groot P A. *Handbook of stable isotope techniques*. Amsterdam: Elsevier, 2004: 1—482
- [ 22 ] Crowson R A, Showers W J, Wright E K, et al. Preparation of phosphate samples for oxygen isotope analysis. *Analytical Chemistry*, 1991, 63(20): 2397—2400
- [ 23 ] Grimes V, Pellegrini M. A comparison of pretreatment methods for the analysis of phosphate oxygen isotope ratios in bioapatite. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2013, 27: 375—390
- [ 24 ] Liang Y, Blake R E. Oxygen isotope composition of phosphate in organic compounds: Isotope effects of extraction methods. *Organic Geochemistry*, 2006, 37: 1263—1277
- [ 25 ] Blumenthal E, Herbert J B M. Interchange reactions of oxygen. 1. Interchange of oxygen between water and potassium phosphate in solution. *Transactions of the Faraday Society*, 1937, 33: 849—852
- [ 26 ] Winter E R S, Carlton M, Briscoe H V A. The interchange of heavy oxygen between water and inorganic oxy-anions. *Journal of the Chemical Society*, 1940: 131—138
- [ 27 ] Tudge A P. A method of analysis of oxygen isotopes in orthophosphate-Its use in the measurement of paleotemperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1960, 18: 81—93
- [ 28 ] Blake R E, O'Neil J R, Garcia G A. Oxygen isotope systematics of biologically mediated reactions of phosphate: I. Microbial degradation of organophosphorus compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(20): 4411—4422
- [ 29 ] Longinelli A. Oxygen isotopic composition of orthophosphate from shells of living marine organisms. *Nature*, 1965, 207: 716—719
- [ 30 ] 陈志刚, 黄奕普, 刘广山, 等. 磷酸盐氧同位素组成的测定方法及分馏机理研究进展. *地球科学进展*, 2010, 25(10): 1040—1050. Chen Z G, Huang Y P, Liu G S, et al. Advances in the measurement methods and fractionation mechanism of the oxygen isotope composition of phosphate (In Chinese). *Advance in Earth Science*, 2010, 25(10): 1040—1050
- [ 31 ] Firsching F H. Precipitation of silver phosphate from homogeneous solution. *Analytical Chemistry*, 1961, 33(7): 873—874
- [ 32 ] Lécuyer C, Grandjean P, O'Neil J R, et al. Thermal excursions in the ocean at the Cretaceous-Tertiary boundary (northern Morocco):  $\delta^{18}\text{O}$  record of phosphatic fish debris. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 1993, 105(3/4): 235—243
- [ 33 ] Stuart-Williams H L Q, Schwarcz H P. Oxygen isotopic analysis of silver orthophosphate using a reaction with bromine. *Geochimica*

- ca et *Cosmochimica Acta*, 1995, 59(18): 3837—3841
- [34] O'Neil J R, Roe L J, Reinhard E, et al. A rapid and precise method of oxygen isotope analyses of biogenic phosphate. *Israel Journal of Earth Science*, 1994, 43: 203—212
- [35] Lécuyer C, Grandjean P, Barrat J-A, et al.  $\delta^{18}\text{O}$  and REE contents of phosphatic brachiopods: A comparison between modern and lower Paleozoic populations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(14): 2429—2436
- [36] Kornel B E, Gehre M, Hofling R, et al. On-line  $\delta^{18}\text{O}$  measurement of organic and inorganic substances. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1999, 13: 1685—1693
- [37] Lécuyer C, Fourel F, Martineau F, et al. High-precision determination of  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios of silver phosphate by EA-pyrolysis-IRMS continuous flow technique. *Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 42: 36—41
- [38] Vennemann T W, Fricke H C, Blake R E, et al. Oxygen isotope analysis of phosphates: A comparison of techniques for analysis of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . *Chemical Geology*, 2002, 185(3/4): 321—336
- [39] Paytan A, Kolodny Y, Neori A, et al. Rapid biologically mediated oxygen isotope exchange between water and phosphate. *Global Biogeochemical Cycles*, 2002, 16(1): 1301—1308
- [40] McLaughlin K, Chavez F P, Pennington J T, et al. A time series investigation of the oxygen isotopic composition of dissolved inorganic phosphate in Monterey Bay. *Limnology and Oceanography Methods*, 2006, 51(5): 2370—2379
- [41] McLaughlin K, Cade-Menun B J, Paytan A. The oxygen isotopic composition of phosphate in Elkhorn Slough, California: A tracer for phosphate sources. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2006, 70(3): 499—506
- [42] Young M B, McLaughlin K, Kendall C, et al. Characterizing the oxygen isotopic composition of phosphate sources to aquatic ecosystems. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(14): 5190—5196
- [43] Gross A, Nishri A, Angert A. Use of phosphate oxygen isotopes for identifying atmospheric P sources: A case study at lake. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47: 2721—2727
- [44] Jaisi D P, Kukkadapu R K, Stout L M, et al. Biotic and abiotic pathways of phosphorus cycling in minerals and sediments: Insights from oxygen isotope ratios in phosphate. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(15): 6254—6261
- [45] Li X, Wang Y, Stern J, et al. A isotopic evidence for the source and fate of phosphorus in everglades wetland ecosystems. *Applied Geochemistry*, 2011, 26(5): 688—695
- [46] Angert A, Weiner T, Mazeh S, et al. Soil phosphate stable oxygen isotopes across rainfall and bedrock. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(4): 2156—2162
- [47] Tamburini F, Pfahler V, Bunemann E K, et al. Oxygen isotopes unravel the role of microorganisms in phosphate cycling in soils. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(11): 5956—5962
- [48] Angert A, Weiner T, Mazeh S, et al. Seasonal variability of soil phosphate stable oxygen isotopes in rainfall manipulation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(15): 4216—4227
- [49] Melby E S, Soldat D J, Barak P. Biological decay of  $^{18}\text{O}$ -labeled phosphate in soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 2013, 63: 124—128
- [50] Tamburini F, Pfahler V, Sperber C, et al. Oxygen isotopes for unraveling phosphorus transformations in the soil-plant system: A review. *Soil Science Society of America Journal*, 2014, 78(1): 47—53

## ADVANCE IN STUDY ON METHOD FOR OXYGEN ISOTOPIC ANALYSIS OF PHOSPHATE IN SOIL AND ITS APPLICATION

Zhang Han<sup>1</sup> Wang Jian<sup>1</sup> Guo Qingjun<sup>2</sup> Zhang Xian<sup>1</sup> Zhu Yongguan<sup>1†</sup>

(1 Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen, Fujian 361021, China)

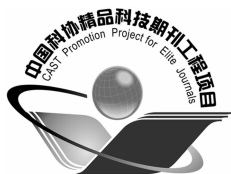
(2 Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

**Abstract** Phosphorus is a nutrient essential to all living organisms in the soil. Researches have demonstrated that oxygen isotope in phosphate is an important tracer for source and cycling of the phosphate in the ecosystem. This type of researches is based theoretically on the hypothesis that under natural surface temperature and pH conditions, P-O bond in phosphate is quite stable and not likely to get hydrolyzed easily. However, in the process of enzyme mediated biological activity, the P-O bond would break, leading to fractionation of oxygen isotopes, which means that oxygen isotope fractionation in phosphate is primarily controlled by biological activity. As phosphate in soil is often very limited in natural abundance and a large quantity of organic matter exists in soil, how to remove the interference of oxygen from other sources in the soil is the key to determination of oxygen isotopes in phosphate that needs several rounds of enrichment, isolation and purification. This paper summarizes the theoretical basis and analytical technique, including methods for extraction and

purification and instrumental analysis of soil inorganic P in the study on oxygen isotopes in soil phosphate, reviews recent progresses in the study on application of phosphate oxygen isotopes as tracer to determine source of the phosphate in soil and cycling of phosphate in the ecosystem, and puts forth methods for extraction of organic phosphate in soil and the use of  $^{18}\text{O}$ -labeled and enriched phosphate in the study, which will further help deepen the knowledge about phosphorus transport in soil.

**Key words** Phosphate in soil; Oxygen isotope composition; Phosphate sources; Phosphorus cycling

(责任编辑:檀满枝)



# 土壤学报

(Turang Xuebao)



第 52 卷 第 1 期 2015 年 1 月

## 目 次

### 综述与评论

农业土壤学研究:侯光炯学术思想形成之考察——纪念侯光炯先生诞辰 110 周年..... 申丽娟 丁恩俊 陈绍兰等(1)

土壤多样性研究趋势与未来挑战 ..... 任圆圆 张学雷(9)

土壤磷酸盐氧同位素分析方法和应用研究进展 ..... 张 晗 王佳妮 郭庆军等(19)

### 研究论文

土壤制图中多等级代表性采样与分层随机采样的对比研究 ..... 杨 琳 朱阿兴 张淑杰等(28)

河南省典型淋溶土土系划分研究 ..... 鞠 兵 吴克宁 李 玲等(38)

黄土坡面细沟侵蚀发育过程与模拟 ..... 吴淑芳 刘政鸿 霍云云等(48)

黄土丘陵区小流域土壤有效水空间变异及其季节性特征 ..... 高晓东 吴普特 张宝庆等(57)

科尔沁沙丘-草甸相间地区表土饱和和导水率的土壤传递函数研究 ..... 孙 丽 刘廷玺 段利民等(68)

砒砂岩风化物对土壤水分特征曲线及蒸发的影响 ..... 张 磊 齐瑞鹏 张应龙等(77)

稳定同位素 <sup>202</sup>Hg 稀释技术测定土壤汞有效性——与化学提取方法比较..... 郑顺安 徐志宇 王 飞等(87)

土壤提取液中酰基高丝氨酸内酯的气相色谱-质谱检测方法优化 ..... 生弘杰 宋 洋 卞永荣等(95)

复合污染土壤中土霉素的吸附行为及其对土壤重金属解吸影响的研究 ..... 陈励科 马婷婷 潘 霞等(104)

污染区千金子和酢浆草根际土壤中 PAHs 结合态残留的梯度分布 ..... 王意泽 高彦征 彭安萍等(112)

土壤磷解吸特性对菜稻轮作田间渗漏水总磷浓度的影响 ..... 章明清 李 娟 孔庆波(120)

湖区小麦-玉米轮作模式下不同施肥措施调控氮磷养分流失研究 ..... 谭德水 江丽华 谭淑樱等(128)

鄱阳湖洲滩湿地土壤-水-植物系统中磷的静态迁移研究 ..... 徐 进 徐力刚 丁克强等(138)

菇菜套作对土壤微生物群落的影响 ..... 陈 敏 王军涛 冯有智等(145)

黄土高原油松根际土壤酶活性及真菌群落多样性研究——以黄龙山林场为例 ..... 褚洪龙 李 莎 唐 明(154)

硅介导番茄青枯病抗性的土壤定量蛋白质组学研究 ..... 陈玉婷 林威鹏 范雪滢等(162)

有机无机肥配施对红壤旱地花生生理特性、产量及品质的影响 ..... 许小伟 樊剑波 陈 晏等(174)

氮素富集对青藏高原高寒草甸土壤有机碳迁移和累积过程的影响 ..... 李林森 程淑兰 方华军等(183)

长期施肥下黑土活性有机质和碳库管理指数研究 ..... 何翠翠 王立刚 王迎春等(194)

火烧和保留采伐剩余物对土壤有机碳矿化的影响 ..... 吴君君 杨智杰 刘小飞等(203)

### 研究简报

碳氮稳定同位素检测能力的验证——2013 年实验室间比对分析结果的汇总 ..... 曹亚澄 韩 勇 唐昊冶等(212)

土壤厚度的划分标准与案例研究 ..... 易 晨 李德成 张甘霖等(220)

积盐条件下土壤酸化过程的特异性研究 ..... 王媛华 段增强 赵 宇等(228)

四川省不同区域水稻氮肥施用效果研究 ..... 张 智 王伟妮 李 昆等(234)

小叶锦鸡儿灌丛化对退化沙质草地土壤孔隙特征的影响 ..... 李宗超 胡 霞(242)

### 信息

《土壤学报》2013 年度优秀论文评选揭晓 ..... (241)

封面图片:黄土坡面细沟形态发育过程(由吴淑芳提供)

CONTENTS

**Reviews and Comments**

Agricultural soil science research: Formation of Hou Kuangchun's academic thought—Celebrate 110th anniversary of Mr Hou Kuangchun's birth ..... Shen Lijuan, Ding Enjun, Chen Shaolan, et al. (8)

Study on pedodiversity: Status quo and future challenges ..... Ren Yuanyuan, Zhang Xuelei(17)

Advance in study on method for oxygen isotopic analysis of phosphate in soil and its application ..... Zhang Han, Wang Jiani, Guo Qingjun, et al. (26)

**Research Articles**

A comparative study of multi-grade representative sampling and stratified random sampling for soil mapping ..... Yang Lin, Zhu A-xing, Zhang Shujie, et al. (37)

Classification of Typical Argosols of Henan Province at soil series level of Chinese Soil Taxonomy ..... Ju Bing, Wu Kening, Li Ling, et al. (47)

Development of rill erosion on loess slope and its simulation ..... Wu Shufang, Liu Zhenghong, Huo Yunyun, et al. (55)

Spatial variability of available soil moisture and its seasonality in a small watershed in the hilly region of the Loess Plateau ..... Gao Xiaodong, Wu Pute, Zhang Baoqing, et al. (66)

Prediction of saturated hydraulic conductivity of surface soil in sand-dune-and-meadow interlaced region of Horqin with pedo-transfer functions method ..... Sun Li, Liu Tingxi, Duan Limin, et al. (75)

Effects of amendment of aeolian sandy soil and loess with soft sandstone on soil water retention curve and evaporation ..... Zhang Lei, Qi Ruipeng, Zhang Yinglong, et al. (85)

Comparison between stale isotope <sup>202</sup>Hg dilution technique and chemical extraction in determining Hg availability in two typical soils of China ..... Zheng Shunan, Xu Zhiyu, Wang Fei, et al. (94)

Optimization of determination of N-acyl-homoserine lactones in soil solution with Gas-Chromatography-Mass Spectrometry ..... Sheng Hongjie, Song Yang, Bian Yongrong, et al. (102)

Sorption behavior of oxytetracycline in complex contaminated soil and its effects on desorption of heavy metals in the soil ..... Chen Like, Ma Tingting, Pan Xia, et al. (111)

Gradient distribution of bound-PAH residues in different layers of rhizosphere soils of moleplant and wood sorrel growing in polluted regions ..... Wang Yize, Gao Yanzheng, Peng Anping, et al. (118)

Soil P desorption characteristics and their effects on total P concentration in percolating water in fields under vegetable-rice rotation system ..... Zhang Mingqing, Li Juan, Kong Qingbo(127)

Effects of fertilization controlling nitrogen and phosphorus loss from farmland under wheat-maize rotation in Nansi Lake region ..... Tan Deshui, Jiang Lihua, Tan Shuying, et al. (137)

Static transfer of phosphorus in the soil-water-plant system of beach wetlands in Poyang Lake ..... Xu Jin, Xu Ligang, Ding Keqiang, et al. (144)

Changes in soil microbial community in response to tomato-*Agaricus bisporus* interplanting ..... Chen Min, Wang Juntao, Feng Youzhi, et al. (152)

Soil enzyme activity and fungal community diversity in rhizosphere of *Pinus tabulaeformis* Carr. growing on Loess Plateau— A case study of Huanglongshan forest farm ..... Chu Honglong, Li Sha, Tang Ming(161)

Soil quantitative proteomic analysis of silicon-mediated resistance of tomato (*Solanum lycopersicum*) to *Ralstonia solanacearum* ..... Chen Yuting, Lin Weipeng, Fan Xueying, et al. (172)

Effect of manure combined with chemical fertilizer application on yield, kernel quality and physiological characteristics of peanut to red soil in subtropical China ..... Xu Xiaowei, Fan Jianbo, Chen Yan, et al. (181)

Effects of nitrogen enrichment on transfer and accumulation of soil organic carbon in alpine meadows on the Qinghai-Tibetan Plateau ..... Li Linsen, Cheng Shulan, Fang Huajun, et al. (192)

Effect of long-term fertilization on labile organic matter in and carbon pool management index of black soil ..... He Cuicui, Wang Ligang, Wang Yingchun, et al. (202)

Effect of prescribed burning and reservation of logging residues on soil organic carbon mineralization ..... Wu Junjun, Yang Zhijie, Liu Xiaofei, et al. (210)

**Research Notes**

Testing of proficiency for measurement of carbon and nitrogen stable isotopes ..... Cao Yacheng, Han Yong, Tang Haoye, et al. (218)

Criteria for partition of soil thickness and case studies ..... Yi Chen, Li Decheng, Zhang Ganlin, et al. (227)

Specificity of soil acidification affected by salt accumulation ..... Wang Aihua, Duan Zengqiang, Zhao Yu, et al. (233)

Effects of nitrogen fertilization on rice in different regions of Sichuan Province ..... Zhang Zhi, Wang Weini, Li Kun, et al. (240)

Effects of shrub (*Caragana microphylla* Lam) encroachment on soil porosity of degraded sandy grassland ..... Li Zongchao, Hu Xia(248)

**Cover Picture:** Rill morphological development process on loess slope (by Wu Shufang)