



欢迎投稿 http://www.aed.org.cn

典型岩溶流域不同土地利用类型土壤腐植酸与钙的关系

吴丽芳, 倪大伟, 王妍, 刘云根, 王艳霞

引用本文:

吴丽芳, 倪大伟, 王妍, 等. 典型岩溶流域不同土地利用类型土壤腐植酸与钙的关系[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(2): 259-267.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0217

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

海南北部滨海区不同土地利用模式下土壤DOM粒径分布与光谱特性

吴月颖,吉恒宽,吴蔚东,吴治澎,解钰,符佩娇 农业资源与环境学报. 2020, 37(5): 654-665 https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0016

玛纳斯河流域土壤盐渍化影响因素研究

郑琦, 王海江, 李万涛, 余露, 邵奇 农业资源与环境学报. 2016, 33(3): 214-220 https://doi.org/10.13254/j.jare.2015.0263

重庆农田土壤硫分布特征及其影响因素

罗曼琳, 窦添元, 向秋洁, 胡翔宇, 木志坚 农业资源与环境学报. 2019, 36(3): 287-297 https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0306

玛纳斯河流域耕地利用潜力评价

张丽, 盛建东, 蒋平安 农业资源与环境学报. 2015(4): 338-342 https://doi.org/10.13254/j.jare.2015.0071

新疆奴拉赛铜矿周边土壤理化特征和重金属污染生态风险评价

迪娜•吐尔生江,李典鹏,胡毅,杨磊,徐晓龙,贾宏涛 农业资源与环境学报.2018,35(1):17-23 https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0159



关注微信公众号,获得更多资讯信息

农业资源与环境学报 2021, 38(2): 259-267

Journal of Agricultural Resources and Environment

吴丽芳, 倪大伟, 王妍, 等. 典型岩溶流域不同土地利用类型土壤腐植酸与钙的关系[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(2): 259-267.

WU Li-fang, NI Da-wei, WANG Yan, et al. Relationship between humic acids and calcium fractions in soils under contrasting land-use types in a typical karst basin[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2021, 38(2): 259-267.



典型岩溶流域不同土地利用类型土壤腐植酸与钙的关系

吴丽芳1, 倪大伟3, 王妍1,2*, 刘云根1,2, 王艳霞1

(1.西南林业大学生态与环境学院,昆明 650224;2.云南省山地农村生态环境演变与污染治理重点实验室,昆明 650224;3.深 圳衡伟环境技术有限公司,广东 深圳 518000)

摘 要:为了阐明岩溶地区不同土地利用类型中土壤腐植酸的分布特征及其与钙的关系,以滇东南典型岩溶流域普者黑流域为研究对象,分析流域内裸地、林地、旱地、水田和湿地5种土地利用类型中土壤表层(0~10 cm)、亚表层(10~20 cm)的水溶性有机质(WSOM)、胡敏酸(HA)、富里酸(FA)的分布情况,并进一步探究土壤中腐植酸的结构特征及其含量与钙的关系。结果表明:研究区5种土地利用类型土壤中WSOM、HA和FA含量的空间变幅均较大(P<0.05),且表层>亚表层(P<0.05),腐植酸含量(WSOM、HA、FA 三者含量之和)的大小依次为旱地(13 289.97 mg·kg⁻¹)>湿地(10 007.02 mg·kg⁻¹)>林地(9 136.76 mg·kg⁻¹)>水田(8 708.724 mg·kg⁻¹)>裸地(3 395.13 mg·kg⁻¹);5种土地利用类型土壤PQ值(HA在腐植酸中的比例)以及HA/FA(可以在一定程度上反映土壤有机质的稳定性)的空间变幅较大且变化规律相似,大小排序均为水田>湿地>林地>旱地>裸地(P<0.05);红外图谱分析表明5种土地利用类型土壤的腐植酸具有类似的结构组成和官能团信息,除含有一定量的芳香结构外,还含有大量的羟基、氨基、酚羟基、醇羟基以及脂肪链结构;冗余分析表明土壤全钙及各形态钙在很大程度上影响腐植酸的种类及含量。研究表明,普者黑岩溶流域内5种土地利用类型土壤腐植酸含量空间变幅较大,结构相似且特征明显,与土壤钙的关系密切,同时普者黑流域内5种土地利用类型土壤的腐殖化程度较高,腐植酸品质较好。

关键词:土地利用类型;腐植酸;钙;岩溶流域;水溶性有机质;富里酸

中图分类号:S153.6 文献标志码:A 文章编号:2095-6819(2021)02-0259-09 doi: 10.13254/j.jare.2020.0217

Relationship between humic acids and calcium fractions in soils under contrasting land-use types in a typical karst basin

WU Li-fang¹, NI Da-wei³, WANG Yan^{1,2*}, LIU Yun-gen^{1,2}, WANG Yan-xia¹

(1. College of Ecology and Environment, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 2. Key Laboratory of Ecological Environment Evolution and Pollution Control in Mountainous Areas of Yunnan Province, Kunming 650224, China; 3. Shenzhen Hengwei Environmental Technology Co., Ltd., Shenzhen 518000, China)

Abstract: To clarify the distribution characteristics of soil humic acid and its relationship with calcium under different land-use types in a karst area, a study was performed in the Puzhehei basin, a typical karst basin in southeast Yunnan. The distributions of water-soluble organic matter(WSOM), humic acid(HA), and fulvic acid(FA) in soil surface(0~10 cm) and sub-surface(10~20 cm) under five land-use types were analyzed, and the structural characteristics of HA in soil and the relationship between its content and calcium was further explored. The results showed that the spatial variations of w(WSOM), w(HA) and w(FA) under the five land-use types were significant (*P*<0.05), and the spatial variation was greater at the surface than the subsurface(*P*<0.05). The content of the humic acids(sum of WSOM, HA, FA) was ranked as dryland(13 289.97 mg·kg⁻¹)>wetland(10 007.02 mg·kg⁻¹)>forest(9 136.76 mg·kg⁻¹)>paddy field(8 708.72 mg·kg⁻¹)>bare land(3 395.13 mg·kg⁻¹). The spatial variation of soil PQ values(the proportion of HA in humic acids) and HA/FA(which could

收稿日期:2020-04-25 录用日期:2020-06-17

*通信作者:王妍 E-mail:wycaf@126.com

作者简介:吴丽芳(1994—),女,云南曲靖人,硕士研究生,主要从事石漠化治理研究。E-mail:422819263@qq.com

基金项目:国家自然科学基金项目(31760245,31660139)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (31760245, 31660139)

农业资源与环境学报·第38卷·第2期

reflect the stability of soil organic matter to some extent) under the five land-use types was large and the variation was similar (P<0.05). The PQ and HA/FA values were ranked as paddy field>wetland>forest>dryland>bare land. The infrared spectra of humic acids under the five land-use types showed similar structural composition and functional groups, and they contained large amounts of hydroxyl, amino, phenolic hydroxyl, alcohol hydroxyl, and fatty chain structures in addition to a certain amount of aromatic structures. Redundancy analysis showed that soil total calcium and various forms of calcium greatly affected humic acids species and content. The results showed that soil humic acids content under the five land-use types in the Puzhehei karst basin varied greatly in space, had similar structure and obvious characteristics, and was closely related to soil calcium. At the same time, the soil under the five land-use types in the Puzhehei River basin had good humic acids quality and high degree of humification.

Keywords: land-use types; humic acid; calcium; karst basin; water-soluble organic matter; fulvic acid

腐殖质是土壤有机质的主要组分^[1],其组成和性 质受生物气候条件的影响显著,不同土地利用类型土 壤腐植酸的组成和性质存在差异,同一地区的土壤腐 植酸的组成和性质也随土壤发育程度的不同而存在 差异,可以反映土壤的形成条件和演化过程,是判别 土壤类型的有效诊断指标^[2-4]。根据腐殖质溶解性特 点,土壤腐殖质可分为水溶性有机质(Water-soluble organic matter, WSOM)、胡敏酸(Humic acid, HA)、富 里酸(Fluvic acid, FA)和胡敏素(Humin, HM)4个组 分,其中腐植酸(WSOM+HA+FA)的组成最为复杂, 能够影响和控制水体中营养盐、重金属和持久性有机 污染物的迁移和转化,进而影响其毒性和生物可给 性,同时HA和FA是土壤腐殖质的最重要成分,在改 善土壤团粒、保持和提高土壤肥力等方面具有重要作 用[5-8]。目前,国内外对森林、草甸、农田、湿地等不同 土地利用类型土壤的腐植酸研究已有大量报道[3,9-12], 主要集中在施肥条件、不同植被群落变化等对土壤腐 殖质的含量及其特性等方面的影响,而针对岩溶地区 土壤腐植酸的研究却鲜有报道。

普者黑流域位于滇东南岩溶区,地处云贵高原向 桂西平原的斜坡地带,其生态系统脆弱,灾变承受能 力低,环境容量小,因而成为典型的生态脆弱区^[13]。 岩溶区碳酸盐岩成土背景的特殊性,导致土壤富 钙^[14]。钙作为碳酸盐岩液相与固相交换的重要介质 之一,是决定沉积、岩石溶解、土壤理化指标及水化学 特征等的重要元素,驱动并制约着岩溶环境的元素迁 移。因此研究岩溶土壤有机碳与钙的关系,直接影响 到喀斯特土壤生态系统的平衡,对于探讨岩溶地区的 土壤有机碳稳定机理具有重要的科学意义^[15-16]。徐 建民等^[17]的研究表明土壤松结态腐殖质的量与交换 性钙呈极显著负相关,稳结态腐殖质则与交换性钙呈 极显著正相关。陈家瑞等^[18]的研究表明土壤钙及其 各形态均与土壤有机碳总量、胡敏酸、胡敏素呈正相 关关系,与富啡酸呈负相关关系。近年来,倪大伟 等^[19-20]和詹乃才等^[21-22]对普者黑岩溶流域不同土地利 用类型土壤做了大量工作,主要集中在土壤、植物的 钙与磷分布特征等方面,鲜有关于土壤腐植酸含量分 布与结构特征的相关探索。为此,本研究以普者黑典 型岩溶流域不同土地利用类型为对象,研究流域内5 种土地利用类型不同深度土壤中腐植酸与钙的关系, 以期阐明普者黑岩溶流域内有机碳库的分布规律以 及土壤腐植酸与钙的相关关系,并为从物质结构的角 度了解流域内土壤碳的循环提供基础数据,为普者黑 流域生态系统的稳定和石漠化治理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于云南省文山州丘北县境内的普者黑 湿地公园开发区附近(104°06′E、24°08′N,见图1),该 区域属亚热带季风气候,全年温和湿润,平均气温 16.4℃,年平均降雨量1206.8 mm,年平均日照时数 1800 h,年相对湿度77%,无霜期259 d,平均风速2.0 m·s⁻¹。

普者黑岩溶流域位于滇东南岩溶区(103°55′~ 104°13′E,24°05′~24°12′N),地处云贵高原向桂西平 原的斜坡地带,属于普者黑岩溶盆地,盆地内广泛分 布着古生代石炭系、二叠系和中生三叠系灰岩,盆地 东部边缘有部分碎屑岩分布,为中低山剥蚀地貌,地 形坡度一般为20°~25°。普者黑流域水域面积为 13.00 km²,流域内土壤以石灰土为主,石灰土受岩溶 山地母岩的影响,土壤结构较好,肥力较高。普者黑 流域因其国内罕见的水文地质条件在西南部地貌中 极具代表性,是非常典型的生态脆弱区。

1.2 样品采集与处理

采样选用典型样地取样法,依据《土地利用现状 分类》(GB/T 21010—2007),并结合研究区内各土地

2021年3月

吴丽芳,等:典型岩溶流域不同土地利用类型土壤腐植酸与钙的关系



图 1 木件地理位直示息图 Figure 1 The diagram of sampling site

利用类型的特点,将岩溶小流域划分为裸地(表层有 岩石、石砾,基本无植被覆盖的土地,且坡度大于 40°)、林地(大量人工林和天然林覆盖的水土涵养 区)、旱地(属于林地下面的冲积地块,土壤肥沃,无灌 溉设施,主要靠天然降水种植旱生农作物的耕地)、水 田(用于种植水稻等水生农作物的耕地)及湿地(位于 水田下游的岩溶湖滨带)。不同土地利用类型不同深度 土壤有机碳(SOC)与钙含量分布规律如表1¹⁰⁹所示。

根据采样现场的调查结果,分别选取5种土地利 用类型中典型且有代表性的样地,在每种土地利用类 型样地内随机设置3个20m×20m的样方,每个样方 内按S型布点法选取3个采样点,采样时先将土体表 面枯枝落叶和腐殖质去除,挖取土壤剖面,采集表层 (0~10 cm)、亚表层(10~20 cm)土壤样品,在采样现场 按土层将各样方内采集的3个土样混合均匀制成一 个土样,立即装入密封袋。将采集好的土样带回室 内,待土样自然风干后,磨细过20目(0.83 mm)和100 目(0.15 mm)筛备用。

1.3 测定方法

土壤腐植酸提取参照 Song 等^[23]改进的提取方法, 具体步骤:取1g土壤干样,加入50 mL H₂O 振荡离心 过滤,此上清液为 WSOM;对残渣加入50 mL NaOH-Na₄P₂O₇(pH=13)混合溶液,振荡离心过滤,此上清液 为酸碱提取态有机质(HE);取 20 mL HE(pH为1.0~ 1.5)溶液,静置 8 h后,离心过滤,上清液为松结合态 有机质 FA,沉淀为紧结合态有机质 HA。WSOM、HE、

表1 5种土地利用类型土壤有机碳与钙的分布(mg·kg⁻¹)

Table 1 The soil organic carbon and	total calcium and calcium	fractions under five lan	nd-use types (mg•kg ⁻¹)
-------------------------------------	---------------------------	--------------------------	-------------------------------------

项目Items	土层 Soil layer	裸地 Bare land	林地 Forest land	旱地 Dry land	水田 Paddy field	湿地 Wetland
有机碳	表层	7 926.80±433.01	20 752.58±288.67	23 202.06±962.25	27 760.82±2 116.95	28 985.57±96.22
Organic carbon	亚表层	2 449.49±384.90	14 628.87±139.21	21 364.95±384.90	20 718.56±625.46	23 031.96±336.79
全钙	表层	2 213.56±65.57	13 763.73±913.31	4 708.24±301.16	11 292.63±387.25	9 236.04±212.64
Total calcium	亚表层	1 414.88±88.91	10 936.11±757.45	4 601.35±115.27	12 836.39±203.00	7 038.75±134.69
酸可提取态钙	表层	786.90±91.41	7 961.59±256.06	2 699.56±250.47	7 019.42±399.95	5 318.37±184.54
Acid extractable calcium	亚表层	490.26±37.79	5 042.66±458.39	3 229.80±161.19	7 653.31±544.91	2 537.74±117.07
可还原态钙	表层	494.85±26.26	3 279.06±163.91	1 539.68±97.91	4 323.36±142.72	2 585.49±138.49
Reducible calcium	亚表层	382.05±28.85	2 576.46±161.45	1 306.69±64.22	3 293.02±169.94	1 430.21±46.72
可氧化态钙	表层	224.26±9.30	586.21±41.91	386.11±19.49	719.51±40.41	541.86±31.91
Oxidizable calcium	亚表层	199.51±11.28	527.76±17.44	308.03±12.46	635.76±47.08	471.58±45.29
残渣态钙	表层	281.19±18.34	390.69±24.40	351.31±36.51	374.99±1.04	351.50±30.21
Residual calcium	亚表层	220.70±16.37	380.58±36.06	377.12±29.17	311.47±23.91	478.04±33.09

注:表中数据为平均值±标准差。

Note: The data in the table are mean±standard deviation.

FA含量均采用TOC分析仪(Apollo 9000 Combustion TOC Analyzer)测定,HA含量=HE含量-FA含量。

全钙含量采用盐酸-硝酸-高氯酸消解制备待测 液,各形态钙含量采用BCR连续提取法制备待测液, 用电感耦合等离子体光谱仪测定;有机质含量采用重 铬酸钾氧化-比色法测定。

1.4 腐植酸的表征

利用傅里叶变换红外光谱仪(安捷伦 640-IR 型),采用KBr混合压片法,在4 000.0~500.0 cm⁻¹扫描 范围内对5种土地利用类型土壤腐植酸进行红外光 谱分析。

1.5 数据处理

实验数据采用 Excel 2007、SPSS 21.0、Canoco 5.0 进行统计分析和显著性检验,并采用 Origin 2018进行 绘图。其中,土壤腐植酸各组分的显著性差异采用单 因素方差法(One-way ANOVA)进行分析,并通过 LSD法进行显著性多重比较,差异显著性水平为α= 0.05。土壤腐植酸与钙的关系在 Canoco 5.0软件中进 行分析,将5种土地利用类型土壤有机碳及腐植酸各 组分作为物种因子,将土壤全钙及各形态钙作为环境 因子,进行冗余分析。

2 结果与讨论

2.1 不同土地利用类型土壤腐植酸含量分布特征

WSOM 是有机质中较为活跃的组分,是微生物生 长的速效基质,其含量高低直接影响土壤微生物的活 性和数量[24],研究区内5种土地利用类型表层与亚表 层土壤中WSOM含量的变化规律见图2A,整体来看,5 种土地利用类型土壤中WSOM含量均为表层>亚表 层,且差异显著(P<0.05),裸地、林地、旱地、水田、湿地 土壤中WSOM含量(表层与亚表层平均值)分别为 141.67、246.16、460.99、445.27、314.88 mg·kg⁻¹,从裸地 到湿地,WSOM空间变幅较大(P<0.05),旱地土壤中 的WSOM含量最高,为裸地的3.25倍。土壤WSOM 是水环境中微生物可直接利用的有机碳源,在沉积物 中移动较快,易矿化分解,并且可以在水-沉积物界 面通过浓度差进行扩散[25],裸地由于其特殊的地理位 置,土壤中WSOM因常年的雨水冲刷作用被带到了 下游,此外,湿地土壤中的WSOM含量显著低于水田 和旱地,水田下游的湖滨湿地生长着大量的湿地植 物,张博等[25]研究表明,水生植物的生长有利于 WSOM的转化。

FA是含有氨基、羧基、羟基和甲氧基等多种官能



图 2 5 种土地利用类型土壤腐植酸各组分含量 随土层深度的变化

Figure 2 Changes in soil humic acid content with soil depth under five land-use types

团的非均匀有机混合物,具有较强的络合、吸附和氧 化还原能力^[26]。5种土地利用类型表层与亚表层土壤 中FA含量的变化规律见图2B,其中裸地、林地、旱 地土壤中FA含量均表现为表层>亚表层,且差异显著 (P<0.05),水田和湿地表层与亚表层土壤中FA含量无 差异。裸地、林地、旱地、水田、湿地表层与亚表层土 壤中FA平均含量分别为1714.76、4599.66、6823.44、 3031.91、3805.52 mg·kg⁻¹,从裸地到湿地,FA含量空 间变幅较大(P<0.05),与5种土地利用类型土壤中 WSOM不同的是,林地土壤中FA含量显著大于水 田和湿地,这与HA、FA的形成过程有关,输入土壤中 的有机质首先形成分子量较大的HA,然后在微生物

吴丽芳,等:典型岩溶流域不同土地利用类型土壤腐植酸与钙的关系

作用下分解成FA^[27],另结合图2C可以发现,林地土壤 中HA含量反而小于水田和湿地,因此可以推测林地 作为水土涵养区,土壤微生物的活性和数量较水田和 湿地高。

HA 是土壤腐植酸的重要成分,其含量及组成 特性能够反映土壤腐殖质的类型及性质[28],5种土地 利用类型表层与亚表层土壤中HA含量的变化规律 见图 2C,其中裸地、林地、旱地、水田土壤中 HA 含量 均表现为表层>亚表层,而湿地土壤中HA含量表现为 表层<亚表层,这是由于湿地亚表层水体相较于表层 扰动较小,导致排水不畅或涝渍,有利于HA的累 积[29]。裸地、林地、旱地、水田、湿地表层与亚表层土 壤中HA平均含量分别为:538.69、4 290.94、6 005.54、 5 231.54、5 886.62 mg·kg⁻¹, 与WSOM、FA不同的是, 旱地、水田、湿地土壤中HA含量差异较小:与 WSOM、FA 分布相同的是,旱地土壤中HA、FA、 WSOM含量均大于其他4种土地利用类型(P<0.05), 这可能与旱地作为典型的冲积地块,大量有机质汇聚 在此有关。

腐植酸是土壤腐殖质中可提取的部分,由 WSOM、HA和FA组成。腐植酸中存在多种官能团, 能够影响和控制水体中营养盐、重金属和持久性有机 污染物的迁移转化,进而影响其毒性和生物可给 性[30-31]。不同土地利用类型下,因土壤有机物的数量和 成分各异,土壤有机碳的储量和分布状况也存在显著 差异[32]。由图2可见,5种土地利用类型土壤中腐植酸 含量(WSOM、HA、FA 三者含量之和)的大小依次为 旱地(13 289.97 mg·kg⁻¹)>湿地(10 007.02 mg·kg⁻¹)> 林地(9136.76 mg·kg⁻¹)>水田(8708.72 mg·kg⁻¹)>裸 地(3 395.13 mg·kg⁻¹)。5种土地利用类型土壤WSOM、 HA、FA含量的空间变幅均较大(P<0.05),且表层>亚 表层(P<0.05),这主要是因为土壤表层存在大量有机 物质来源,此外,5种土地利用类型中,林地土壤 WSOM、HA、FA含量从表层到亚表层的降幅较大,是 因为林地的环境特点所致,土壤腐殖质通常聚积在林 地土壤表层,下层腐殖质含量急剧减少[33]。5种土地 利用类型土壤腐植酸占有机碳的比例差异较大(表 2),总体上高于贾重建等^[34]研究的广东省3种不同发 育的土壤腐植酸占有机碳的比例,这可能是因为腐殖 质的形成过程受岩溶区土壤的微碱性反应和Ca²⁺的 影响;另外,土壤腐殖质分解速率慢一方面是因为微 生物难以利用,另一重要原因是腐殖质与金属离子或 土壤胶体紧密结合形成复合体,对腐殖质产生了物理

表2 5种土地利用类型土壤腐植酸各组分占有机碳的比例(%)

Table 2 The ratios of soil humic acids to soil organic carbon under five land-use types(%)

土地利用类型 Land use type	WSOM	FA	HA	WSOM+FA+HA
裸地 Bare land	2.73	33.05	29.66	65.44
林地 Forest land	1.39	26.00	24.26	51.65
旱地 Dry land	2.07	30.62	26.95	59.64
水田 Paddy field	1.84	12.51	21.58	35.93
湿地Wetland	1.21	14.63	22.63	38.48

性保护[35-36]。本研究水田土壤腐植酸占有机碳的比 例最小(表2),可能是因为水田土壤腐植酸的物理结 构以及合成腐植酸的土壤微生物受长期耕种及人为 活动的影响,腐植酸被分解成为CO2而释放出来。 2.2 不同土地利用类型土壤 PO 值以及 HA/FA 比值的 分布规律

PQ为HA占WSOM+HA+FA含量的比例^[37],PQ值 可以作为反映有机质腐殖化程度的指标,腐殖化程 度高,有机碳和营养盐会暂时退出物质和能量循 环,反之,腐殖质等有机类物质被微生物降解发生矿 化作用,说明有机碳和营养元素再次进入循环中[38]。 由图3A可见,5种土地利用类型土壤PQ值的空间变幅



five land-use types

http://www.aed.org.cn

2021年3月

较大,表现出一定的差异性(P<0.05),表层和亚表层 PQ平均值大小依次为水田(60.07%)>湿地(58.80%)> 林地(46.86%)>旱地(45.20%)>裸地(36.43%)。因 此,土壤的腐殖化程度增加会降低其对碳循环的贡 献^[25]。本研究中,湿地与水田的PQ值基本相等,平均 值约为59.44%,显著大于乌梁素海(21.47%)和洞庭 湖(29.76%)^[39],说明普者黑岩溶湖滨湿地对碳循环的 贡献较小,这可能与其属于喀斯特地貌有关。林地与 旱地 PQ值次之,裸地最小,为36.43%,是因为裸地受 水蚀和风蚀的影响最大,导致其土壤腐殖化程度相对 较低^[7]。

土壤HA/FA可以在一定程度上反映土壤有机质 的稳定性^四。在土壤腐殖质的组成中,HA的腐殖化 程度高于FA,因为HA的芳构化程度和缩合程度均高 于FA,且HA的分子量较大,因此,土壤HA/FA越大, 土壤腐殖质的聚合程度越高,质量也越好[40-41]。由图 3B可见,5种土地利用类型土壤HA/FA值变化规律与 PQ值基本一致,变幅较大且表现出一定的差异性(P< 0.05),表层与亚表层HA/FA平均值大小依为水田 (1.73)>湿地(1.55)>林地(0.93)>旱地(0.88)>裸地 (0.69),其中,水田和湿地土壤的HA/FA值均大于1, 说明这两种土地利用类型土壤腐植酸品质较好,为 HA型土壤:野外调查研究显示,水田是当地农民的主 要耕地类型,较好的腐植酸品质在一定程度上保证了 农民的生活水平,而裸地土壤HA/FA值为0.69,属FA 型土壤,与其他4种类型相比,水田腐植酸品质相对较 差,主要是因为裸地相对干燥,植被较少,使土壤FA向 HA的缩合形成受到了一定限制^[7]。

2.3 不同土地利用类型土壤腐植酸的结构特征

腐植酸是一种天然有机大分子化合物,含有多种 活性官能团且有很高的芳香性,目前,随着光谱分析 技术的发展,红外光谱图可提供含氧官能团的性质、 反应特性及结构状况等大量信息^[42]。5种土地利用类 型土壤腐植酸的红外谱图以及光谱特征吸收峰见图 4和表3^[43-46]。由图4和表3可见,5种土地利用类型土 壤腐植酸均在3413 cm⁻¹左右有一个宽的吸收峰,是 含氢键作用的O—H伸缩振动吸收或是N—H振动吸 收,说明腐植酸中含大量的羟基官能团;在2360 cm⁻¹左右均有一个吸收峰,是CO₂反对称伸缩P支;在 1644 cm⁻¹左右均出现一个弱吸收峰,是包括芳环的 骨架振动C=C吸收、H键缔和C=O吸收以及酰胺键 (C—N)等相互叠加吸收峰,说明此次提取的腐植酸 中含有较少的芳香族不饱和物质;在1426 cm⁻¹左右 均有一个弱吸收峰,是醇类或羧酸类的0-H弯曲振 动及酚类的C-O伸缩振动峰;在1130 cm⁻¹左右均有 一个强吸收峰,是脂肪族OH和C-OH伸缩振动;在 917 cm⁻¹左右均有一个强吸收峰,是一C-C脂类骨架 振动。通过对比5种土地利用类型土壤腐植酸的红 外谱图(图4)发现,它们具有相同的吸收带,其腐植 酸具有类似的结构组成和官能团信息,除含有一定量 的芳香结构外,还含有大量的羟基、氨基、酚羟基、醇 羟基以及脂肪链结构。此外,5种土地利用类型土壤 腐植酸吸收峰的强弱具有一定差异,总体而言,水田 土壤腐植酸几处特征吸收峰都明显强于其他4种土 地利用类型,这可能与水田本身的特点有关,水田位 于岩溶湖滨湿地的上游且紧邻湿地,这里常年种植大 量水稻,稻田耕作年限越长越有利于土壤有机碳的积 累和土壤腐殖化程度的加深[47];另有研究[48]表明,稻 田腐植酸的输入源中水生生物的贡献最大,导致水田 土壤腐植酸中含有最多的脂肪碳。



Figure 4 The infrared spectrum of soil humic acids under five land-use types

表3 腐植酸红外光谱图特征吸收峰的归属

Table 3 The distribution of characteristic absorption peaks of humic acids' infrared spectra

波数范围	官能团归属
Wave number range/cm ⁻¹	Functional groups
3 300~3 500	O—H伸缩振动,N—H伸缩振动
2 359	CO2反对称伸缩P支
1 600~1 660	芳环骨架振动C—C吸收、H键缔和C—O吸收 以及酰胺键等相互叠加吸收峰
1 400~1 440	醇类或羧酸类的O—H弯曲振动及酚类的 C—O伸缩振动峰
1 130~1 160	脂肪族OH和C—OH伸缩振动
900~1 000	一C—C脂类骨架振动

http://www.aed.org.cn

吴丽芳,等:典型岩溶流域不同土地利用类型土壤腐植酸与钙的关系

2.4 不同土地利用类型土壤腐植酸与钙的关系

岩溶土壤的有机质对钙元素具有很强的吸附和络 合作用[49]。胡乐宁等[16]研究我国西南喀斯特石灰土中 钙的形态与含量对土壤有机碳的影响,结果表明,西南 喀斯特地区土壤有机碳的稳定性因土壤类型不同而存 在差异。本研究对5种土地利用类型土壤中SOC、 WSOM、FA、HA含量与钙含量进行冗余分析,结果(图 5)显示,SOC、WSOM、HA均与全钙、各形态钙含量呈 正相关,表明土壤全钙及各形态钙的含量在很大程度 上影响腐植酸的种类及含量。裸地与土壤 SOC、 WSOM、FA、HA 呈负相关关系,林地、旱地、水田、湿地 均与土壤SOC、WSOM、FA、HA呈不同程度的正相关 关系,表明腐植酸含量受土地利用类型的影响。5种 土地利用类型土壤腐植酸各组分与土壤全钙及各形 态钙含量间的冗余分析表明,HA与土壤全钙及各形 态钙含量之间的相关性显著大于FA,这与陈家瑞等[18] 对石灰土发育过程中土壤腐殖质组成及其与土壤钙 赋存形态关系的研究结果一致。HA与土壤全钙及各 形态钙含量之间的相关性显著大于FA,这与HA、FA 的分子组成及特性有关,HA分子量大,可以与钙结合 成难溶于水的盐类,且HA不活跃,与钙离子稳定结合 后,可以抑制钙的流失和迁移,而FA分子量小,分散性 较强,不与钙发生络合作用,对钙无显著截留作用,这 也表明HA与FA含量的高低会直接影响喀斯特地区 土壤钙的淋溶流失。此外,在钙的4种形态中,残渣态 钙与腐植酸之间关系最为密切,这可能与其活性有关,



图 5 5种土地利用类型土壤腐植酸各组分与土壤全钙及 各形态钙含量的冗余分析

Figure 5 Redundancy analysis of soil humic acid components and soil total calcium and calcium content in various forms under five land-use types 有研究表明残渣态钙含量取决于矿物的天然组成,这部分钙在自然条件下很难被利用^[50],在4种钙形态中含量最低、活性最小。

3 结论

(1) 普者黑流域5种土地利用类型土壤中 WSOM、HA、FA含量为表层>亚表层(P<0.05),腐植酸 含量的大小依次为旱地>湿地>林地>水田>裸地。

(2)整体而言,5种土地利用类型土壤腐殖化程 度较高,腐植酸品质较好。HA在腐植酸中的比例以 及HA/FA值大小均为水田>湿地>林地>旱地>裸地。

(3)5种土地利用类型腐植酸具有类似的结构组成和官能团信息,含有一定量的芳香结构以及大量的羟基、氨基、酚羟基、醇羟基以及脂肪链结构。总体而言,水田土壤腐植酸特征吸收峰明显强于其他4种土地利用类型。

(4) 冗余分析结果显示, SOC、WSOM、HA 均与全 钙、各形态钙含量呈显著正相关, 表明土壤全钙及各形 态钙的含量在很大程度上影响腐植酸的种类及含量。

参考文献:

- Rusanov A M, Anilova L V. The humus formation and humus in foreststeppe and steppe chernozems of the southern Cisural region[J]. *Eurasian Soil Science*, 2009, 42(10):1101-1108.
- [2]常庆瑞, 雷梅, 阎湘. 秦岭北坡垂直带谱土壤腐殖质特性研究[J]. 西 北农业大学学报, 1997(4):46-51. CHANG Qing-rui, LEI Mei, YAN Xiang. A study on the specific properties of soil humus in the altitudinal belt of mountains Qinling northern slope[J]. Acta Universitatis Agriculturae Boreali-Occidentalis, 1997(4):46-51.
- [3] 杨继松,于君宝,刘景双,等.三江平原典型湿地土壤腐殖质的剖面 分布及其组成特征[J].土壤通报,2006,37(5):865-868. YANG Ji-song, YU Jun-bao, LIU Jing-shuang, et al. Humus distribution and fraction of typical marsh soil depth profiles in the Sanjiang Plain[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37(5):865-868.
- [4] 张晋京, 窦森, 李翠兰, 等. 土壤腐殖质分组研究[J]. 土壤通报, 2004, 35(6): 706-709. ZHANG Jin-jing, DOU Sen, LI Cui-lan, et al. Studies on fractionation of soil humus[J]. *Chinese Journal of Soil Sci*ence, 2004, 35(6): 706-709.
- [5] Powell H K J, Fenton E. Size fractionation of humic substances: Effect on protonation and metal binding properties[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1996, 334(1/2):27–38.
- [6] Koivula N, Hänninen K. Concentrations of monosaccharides in humic substances in the early stages of humification[J]. *Chemosphere*, 2001, 44 (2):271–279.
- [7] 党亚爱, 李世清, 王国栋. 黄土高原典型区域土壤腐植酸组分剖面 分布特征[J]. 生态学报, 2012, 32(6):1820-1829. DANG Ya-ai, LI Shi-qing, WANG Guo-dong. Distribution characteristics of humus fraction in soil profile for the typical regions in the Loess Plateau[J]. Ac-

ta Ecologica Sinica, 2012, 32(6):1820-1829.

- [8] 孙莉英, 倪晋仁, 孙卫玲. 不同粒径黄河沉积物中可提取腐殖质的 含量分布及光谱特性[J]. 环境科学, 2007, 28(6):1324-1331. SUN Li-ying, NI Jin-ren, SUN Wei-ling. Concentration and spectrum characteristic of the NaOH extracted humic substances in three size fractions of sediments from the Yellow River[J]. Environmental Science, 2007, 28(6):1324-1331.
- [9] 于淑芳,杨力,张玉兰,等.长期施肥对土壤腐殖质组成的影响[J].
 土壤通报,2002,33(3):165-167. YU Shu-fang, YANG Li, Zhang Yu-lan, et al. Influence of long-term fertilization on humus composition of soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2002, 33(3):165-167.
- [10] 赵兰坡, 王杰, 刘景双, 等. 不同肥力条件下黑土及其有机无机复合体的腐殖质组成[J]. 应用生态学报, 2005, 16(1):93-99. ZHAO Lan-po, WANG Jie, LIU Jing-shuang, et al. Humus composition of black soil and its organo-mineral complexes under different fertility level[J]. *Chinese Jouranl of Applied Ecology*, 2005, 16(1):93-99.
- [11] 何斌, 温远光, 刘世荣, 等. 英罗港不同红树植物群落土壤腐殖质 组成及特性的研究[J]. 土壤学报, 2006, 43(3):517-520. HE Bin, WEN Yuan-guang, LIU Shi-rong, et al. Composition and properties of soil humus of different mangrove communities in Yingluo Bay of Guangxi[J]. Acta Pedologica Sinica, 2006, 43(3):517-520.
- [12] 刘育红, 裴海昆. 高寒草甸植被土壤腐殖质组成及性质的研究[J]. 土壤通报, 2004, 35(5):562-565. LIU Yu-hong, PEI Hai-kun. Study on composition and characteristics of soil humus under alpinearctic meadow vegetation[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2004, 35 (5):562-565.
- [13] 曹建华, 袁道先, 潘根兴. 岩溶生态系统中的土壤[J]. 地球科学进展, 2003, 18(1): 37-44. CAO Jian-hua, YUAN Dao-xian, PAN Gen-xing. Some soil features in karst ecosystem[J]. Advance in Earth Sciences, 2003, 18(1): 37-44.
- [14] 陈佑启, Verburg P H. 中国土地利用/土地覆盖的多尺度空间分布 特征分析[J]. 地理科学, 2000, 20(3):197-202. CHEN You-qi, Verburg P H. Multi-scale spatial characterization of land use/land cover in China[J]. Scientia Geographica Sinica, 2000, 20(3):197-202.
- [15] 何尧启.主成分分析在喀斯特土壤环境退化研究中的初步运用: 以贵州麻山地区紫云县宗地乡为例[J].贵州师范大学学报(自然 科学版), 1999, 17(1):12-19. HE Yao-qi. The tentative application of the method of main ingrediant analysis in the research of retrogradation of karst soil environment-with special reference to Zongdi Township Ziyun County in Guizhou Province[J]. Journal of Guizhou Normal University(Natural Science), 1999, 17(1):12-19.
- [16] 胡乐宁, 苏以荣, 何寻阳, 等. 西南喀斯特石灰土中钙的形态与含量及其对土壤有机碳的影响[J]. 中国农业科学, 2012, 45(10): 1946-1953. HU Le-ning, SU Yi-rong, HE Xun-yang, et al. The speciation and content of calcium in karst soils, and its effects on soil organic carbon in karst region of southwest China[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2012, 45(10):1946-1953.
- [17] 徐建民,袁可能.土壤有机矿质复合体研究 W.土壤结合态腐殖质的形成特点及其结合特征[J].土壤学报,1995,32(2):151-158.
 XU Jian-min, YUAN Ke-neng. Studies on organo-mineral complexes in soil WI.Formation and binding characteristics of soil combined hu-

mus[J]. Acta Pedologica Sinica, 1995, 32(2):151-158.

- [18] 陈家瑞,曹建华,梁毅,等.石灰土发育过程中土壤腐殖质组成及 其与土壤钙赋存形态关系[J].中国岩溶,2012,31(1):7-11. CHEN Jia-rui, CAO Jian-hua, LIANG Yi, et al. Relationship of the humus components and the calcium form with the development of limestone soil[J]. Carsologica Sinica, 2012, 31(1):7-11.
- [19] 倪大伟,王妍,刘云根,等.典型岩溶小流域不同土地利用类型土 壤钙分布及形态特征[J].西南林业大学学报(自然科学),2018
 (2).83-88. NI Da-wei, WANG Yan, LIU Yun-gen, et al. Distribution and morphological characteristics of soil calcium in different land use types in typical karst small watershed[J]. Journal of Southwest Forestry University(Natural Science Edition), 2018, 38(2):83-88.
- [20] 倪大伟, 王妍, 刘云根, 等. 普者黑湿地小流域土壤总磷分布及污染风险评价[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(12):1425-1430. NI Da-wei, WANG Yan, LIU Yun-gen, et al. Soil phosphorus distribution and pollution evaluation of small watershed in Puzhehei wetland [J]. Environmental Pollution and Control, 2018, 40(12):1425-1430.
- [21] 詹乃才,王妍,刘云根,等.滇东南典型岩溶湖滨湿地水体-沉积物-植物总磷分布特征[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2018(3):50-60. ZHAN Nai-cai, WANG Yan, LIU Yun-gen, et al. Distribution characteristics of total phosphorous in water-sediment-vegetable system of typical karst lakeside wetland in southeast Yunnan[J]. Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition), 2018(3):50-60.
- [22] 詹乃才, 刘云根, 王妍, 等. 普者黑岩溶湖滨湿地沉积物与茭草全 磷相关性研究[J]. 水土保持研究, 2017, 24(2):167-172. ZHAN Nai-cai, LIU Yun-gen, WANG Yan, et al. Relationship between total phosphorus contents in sediment and aquatic plant Zizania latifolia in Puzhehei karst lakeside wetland[J]. Research of Soil & Water Conservation, 2017, 24(2):167-172.
- [23] Song G, Novotny E H, Simpson A J, et al. Sequential exhaustive extraction of a Mollisol soil, and characterizations of humic components, including humin, by solid and solution state NMR[J]. *European Journal of Soil Science*, 2008, 59(3):505–516.
- [24] Sharma P, Laor Y, Raviv M, et al. Compositional characteristics of organic matter and its water-extractable components across a profile of organically managed soil[J]. *Geoderma*, 2017, 286:73–82.
- [25] 张博, 王书航, 姜霞, 等. 湖泊沉积物有机质的连续提取与荧光光 谱特征分析[J]. 环境科学学报, 2017, 37(8):2878-2888. ZHANG Bo, WANG Shu-hang, JIANG Xia, et al. Sequential extractions and fluorescene spectroscopy characterization of organic matter in the lake sediment[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(8):2878-2888.
- [26] 栗婷婷, 宋凡浩, 冯伟莹, 等. 北京森林土壤富里酸亚组分的表征 及荧光指标分析[J]. 环境科学研究, 2018, 31(7):1275-1281. LI Ting-ting, SONG Fan-hao, FENG Wei-ying, et al. Characterization and fluorescence index analysis for forest soil fulvic acid sub-fractions in Beijing[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(7): 1275-1281.
- [27] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2001. LI Xue-yuan. Soil chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.
- [28] 盛炜彤, 杨承栋, 范少辉. 杉木人工林的土壤性质变化[J]. 林业科 学研究, 2003, 16(4): 377-385. SHENG Wei-tong, YANG Cheng-

吴丽芳,等:典型岩溶流域不同土地利用类型土壤腐植酸与钙的关系

dong, FAN Shao-hui. Variation of soil properties of Chinese fir plantation[J]. *Forest Research*, 2003, 16(4): 377–385.

- [29] 罗应刚,林清,王观远,等.南宁市郊不同类型土壤腐殖质垂直分 布特征研究[J].南方农业学报,2012,43(5):630-633. LUO Ying-gang, LIN Qing, WANG Guan-yuan, et al. Vertical distribution characteristics of different types of soil humus in Nanning suburb[J]. *Journal of Southern Agriculture*, 2012, 43(5):630-633.
- [30] Nguyen K L, Lewis D M, Jolly M, et al. Determination of soluble aluminium concentration in alkaline humic water using atomic absorption spectrophotometry[J]. Water Research, 2004, 38(19):4039–4044.
- [31] Hruska J, Krám P, McDowell W H, et al. Increased dissolved organic carbon(DOC) in central European streams is driven by reductions in ionic strength rather than climate change or decreasing acidity[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(12):4320–4326.
- [32] 罗应刚.南宁市郊土壤剖面有机碳与腐殖质组成垂向分布特征 [D].南宁:广西师范学院, 2012. LUO Ying-gang. Profile of vertical distribution characteristics of organic carbon and humus soil in Nanning suburb[D]. Nanning: Guangxi Teachers Education University, 2012.
- [33] 刘畅.长白山北坡森林土壤有机质的累积过程及其影响因子[D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2004. LIU Chang. Accumulation of soil organic matter and influential factors on the north slope of Changbai Mountain[D]. Harbin:Northeast Forestry University, 2004.
- [34] 贾重建, 刘红宜, 卢瑛, 等. 土地利用方式对土壤有机碳和团聚体 组分特征的影响[J]. 热带地理, 2014, 34(5): 681-689. JIA Chong-jian, LIU Hong-yi, LU Ying, et al. Effects of land use patterns on soil organic carbon and aggregate fractions[J]. *Tropical Geography*, 2014, 34(5):681-689.
- [35] 赵斌军,文启孝.石灰性母质对土壤腐殖质组成和性质的影响[J]. 土壤学报,1988,25(3):243-251. ZHAO Bin-jun, WEN Qi-xiao. Effect of calcareous parent materials on the composition and characteristics of soil humus[J]. Acta Pedologica Sinica, 1988, 25(3):243-251.
- [36] 黄昌勇, 徐建明. 土壤学[M]. 北京:中国农业出版社, 2000:38. HUANG Chang-yong, XU Jian-ming. Soil science[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2000:38.
- [37] 窦森, 姜岩. 土壤施用有机物料后重组有机质变化规律的探讨. Ⅱ:对重组有机质中腐殖质组成和胡敏酸光学性质的影响[J]. 土 壤学报, 1988(3):252-261. DOU Sen, JIANG Yan. Effect of application of organic materials on the properties of humic substances in organo-mineral complexes of soils Ⅱ. Effect of organic materials on the humus composition and optical characteristics of humic acids in organo-mineral complexes[J]. Acta Pedologica Sinica, 1988(3):252-261.
- [38] 易文利, 王圣瑞, 杨苏文, 等. 长江中下游浅水湖泊沉积物腐殖质 组分赋存特征[J]. 湖泊科学, 2011, 23(1):21-28. YI Wen-li, WANG Sheng-rui, YANG Su-wen, et al. Humus distribution and forms in the sediments from shallow lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River[J]. Lake Science, 2011, 23(1):21-28.
- [39] 付绪金, 贾克力, 史小红, 等. 乌梁素海沉积物腐殖质的组成及分布特征[J]. 湖泊科学, 2013, 25(4):489-496. FU Xu-jin, JIA Ke-li, SHI Xiao-hong, et al. The humus composition and distribution of Lake Wuliangsuhai sediment[J]. Lake Science, 2013, 25(4):489-496.

- [40] 王秀红. 我国水平地带性土壤中有机质的空间变化特征[J]. 地理 科学, 2001, 21(1):19-23. WANG Xiu-hong. Spatial variation of organic matter in horizontal zonal soils in China[J]. Scientia Geographica Sinica, 2001, 21(1):19-23.
- [41] 刘景双,杨继松,于君宝,等.三江平原沼泽湿地土壤有机碳的垂 直分布特征研究[J].水土保持学报,2003,17(3):5-8. LIU Jingshuang, YANG Ji-song, YU Jun-bao, et al. Study on vertical distributon of soil organic carbon in wetlands Sanjiang Plain[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2003, 17(3):5-8.
- [42] 姜桂英, 张玉军, 魏喜, 等. 不同碳饱和水平下典型农田土壤有机质的红外光谱特征[J]. 中国农业科学, 2018, 51(16):3117-3129. JIANG Gui-ying, ZHANG Yu-jun, WEI Xi, et al. The soil infrared spectral characteristics of soil organic matter under different carbon saturation levels[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2018, 51(16):3117-3129.
- [43] Senesi N, D'Orazio V, Ricca G. Humic acids in the first generation of EUROSOILS[J]. Geoderma, 2003, 116(3/4):325-344.
- [44] Santín C, González-Pérez M, Otero X L, et al. Characterization of humic substances in salt marsh soils under sea rush (*Juncus maritimus*)
 [J]. *Estuarine Coastal & Shelf Science*, 2008, 79(3):541–548.
- [45] 谢群, 郭楚玲, 党志, 等. 雷州半岛近海沉积物中腐殖质的分布和 腐植酸特性研究[J]. 热带海洋学报, 2016, 35(4):112-121. XIE Qun, GUO Chu-ling, DANG Zhi, et al. Research on distribution of humus and characterization of humic acids in off shore sediments of Leizhou Peninsula[J]. Journal of Tropical Oceanography, 2016, 35(4): 112-121.
- [46] 顾志忙,王晓蓉,顾雪元,等.傅里叶变换红外光谱和核磁共振法 对土壤中腐植酸的表征[J].分析化学,2000(3):314-317. GU Zhi-mang, WANG Xiao-rong, GU Xue-yuan, et al. Characterization of humic acid extracted from different soils by Fourier transform infrared spectrometry and nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2000(3):314-317.
- [47] 刘鑫, 窦森, 李长龙, 等. 开垦年限对稻田土壤腐殖质组成和胡敏 酸结构特征的影响[J]. 土壤学报, 2016, 53(1):137-145. LIU Xin, DOU Sen, LI Chang-long, et al. Composition of humus and structure of humic acid as a function of age of paddy field[J]. Acta Pedologica Sinica, 2016, 53(1):137-145.
- [48] 宋海燕, 尹友谊, 宋建中.不同来源腐植酸的化学组成与结构研究
 [J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2009(1):61-66. SONG Hai-yan, YIN You-yi, SONG Jian-zhong. The chemical composition and structure of humic acids from different environments[J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2009 (1):61-66.
- [49] 谢丽萍, 王世杰, 肖德安. 喀斯特小流域植被-土壤系统钙的协变 关系研究[J]. 地球与环境, 2007, 35(1): 26-32. XIE Li-ping, WANG Shi-jie, XIAO De-an. Ca covariant relation in plant-soil system in a small Karst catchment[J]. *Earth and Environment*, 2007, 35 (1): 26-32.
- [50] Dahlqvist R, Benedetti M F, Andersson K, et al. Association of calcium with colloidal particles and speciation of calcium in the Kalix and Amazon rivers[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(20): 4059-4075.