

EDXRF 测定土壤元素含量及其在有机碳垂直分布特征研究中的应用

沈亚婷

国家地质实验测试中心, 北京 100037

摘要 针对 X 射线荧光光谱(XRF)法不确定度计算和测定地质样品中硫的准确度、精密度与可靠性不高的难点,研究了提高土壤中硫分析准确度的途径,建立了土壤中 S 的 XRF 分析方法,完善了偏振能量色散 XRF 测定土壤中主、次、痕量元素的方法,利用不确定度评价、证实了所见方法的有效性和可靠性。测定、获得了研究区土壤元素剖面,通过对短期植被更替土壤剖面的土壤有机碳含量(TOC)、有机碳稳定碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)特征及其与元素垂直分布的关系研究,发现土壤中元素含量与有机碳含量和有机碳稳定碳同位素存在显著相关性。

关键词 土壤剖面; 能量色散 X 射线荧光分析; 稳定碳同位素; 植被更替; 营养元素

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)11-3117-06

引言

土壤是地球上最大的陆地生态系统碳库,土壤在全球碳循环过程中的重要性倍受关注,尤其是土壤有机碳(soil organic carbon, SOC)^[1-4],全球约有 1 500~1 600 Pg 碳以有机质形态储存于土壤中^[5, 6]。环境因素是决定 SOC 空间分布的重要因素,植被、气候、地形等因素都是影响 SOC 分布和土壤碳循环速度的主要因素^[1, 7-10]。土壤中 Ca, Fe, Mg, Cu, Zn, K, S 和 P 等元素循环和分布特征反映了土壤性质,同时这些元素也与土壤生物和微生物及地表植被有紧密联系,土壤元素的分布特征也影响着土壤有机碳的循环速率^[11]。土壤有机碳的垂直分布和循环特征及其与土壤化学元素的相互关系是研究土壤地球化学循环及气候变化的重要领域,开展植被、土壤营养元素与土壤碳循环的相关性探索,研究土壤有机碳累积量和周转量对全球碳循环动力学的影响,具有重要的科学探索意义。

X 射线荧光光谱分析技术(XRFA)已广泛应用于岩石、土壤和环境样品分析和元素分布特征研究^[12-15],并有应用于土壤中营养元素磷的测定、土壤来源识别等的研究报道^[16]。土壤中硫的测定一直是困扰 XRFA 领域的难点之一,有作者在这方面做过较深入研究,例如采用波长色散 XRF 光谱仪(WDXRF)和粉末压片法测定地质样品中痕量硫^[17]、沉积物标准物质中硫^[18],采用熔片法和 WDXRF 分析土壤样品中低硫组分等^[19]。目前硫的分析误差和可靠性仍不理想,同

时,XRFA 分析中的不确定评价也是一个棘手问题。

植物光合作用会对植物 ^{13}C 产生分馏差异^[20],使得稳定碳同位素比值($\delta^{13}\text{C}$)分析法成为一种研究气候变化和土壤碳循环的经济有效的方法^[21-25],尤其对植被更替后的土壤具有很好分辨力^[26]。长期以来,人们用 $\delta^{13}\text{C}$ 法研究古气候变化^[27],而运用 $\delta^{13}\text{C}$ 法对近现代短期植被变化和气候变化过程的研究不多,探讨短期植被更替对土壤剖面有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 变化和多元分布规律的研究更少。本研究的目的在于:(1)探索研究土壤中硫的 EDXRF 分析方法和可能的改善途径,研究建立 EDXRF 测定多元含量的方法,计算并评估 XRF 方法和样品测定不确定度;(2)应用 EDXRF 研究植被更替后土壤中 TOC 和 $\delta^{13}\text{C}$ 与土壤主、次、痕量元素的分布相关关系,探讨 EDXRF 在土壤碳循环和碳储碳库研究中的前景。

1 实验部分

1.1 样品采集

2010 年夏在云南省曲靖市富源地区选择 2 个代表性采样点(环境特征见表 1)采集土壤样品。在富源采集 2 个山地剖面,其山地植被分别为落叶阔叶林和灌木。采集剖面深度 110 cm,并分为 0~10, 10~30, 30~50, 50~70, 70~90 和 90~110 cm 等 6 个土壤剖面层,分别取样、标记,置于土样袋中,运回实验室风干储存。

收稿日期: 2012-05-02, 修订日期: 2012-07-25

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(20775018), 国家地质实验测试中心基本科研业务经费项目(201012CSJ03)资助

作者简介: 沈亚婷, 女, 1983 年生, 国家地质实验测试中心助理研究员 e-mail: always1204@163.com, shenyating@gmail.com

Table 1 Sample description

| 样点名称 | 样点编号 | 纬度 | 经度 | 海拔/m | 植物优势种 | 植被类型 | 植被更替事件 | 土壤类型 |
|---------|------|-------------|--------------|------|---------|------|---------------------------|------|
| 富源灌木林 1 | FY-1 | 25°45.842'N | 104°17.120'E | 2008 | 细叶小檗 | 灌木林 | 该采样地的初始植被 | 棕壤 |
| 富源乔木林 2 | FY-2 | 25°45.848'N | 104°17.109'E | 2010 | 麻栎, 马尾松 | 乔木林 | 灌木—乔木(在灌木基础上人工种植乔木, 10 年) | 棕壤 |

1.2 样品分析测定

1.2.1 有机碳稳定碳同位素测定

称取 5 g 土壤, 置于 50 mL 离心管中, 加入 0.1 mol · L⁻¹ 的 HCl, 每隔 1~2 h 震荡一次, 反应 48 h 以去除样品中的碳酸盐, 洗涤, 离心, 50 °C 烘干至恒重, 研磨过 100 目筛。使用 EA-C(ConFlo III)-IRMS 联用系统, 配置依次为: Flash EA 1112 型元素分析仪(EA), ConFlo III 型 EA-IRMS 连续流接口, MAT253 型稳定同位素比例质谱仪(IRMS)。

1.2.2 土壤样品前处理及 EDXRF 分析实验条件

将土壤原样去除枯枝落叶和石块等杂质后, 磨至 200 目, 105 °C 烘 2 h 后, 称取土壤 7.000 g, 石蜡 1.575 g, 混匀后制作压片, 测定了 MgO, Al₂O₃, SiO₂, P, S, K₂O, CaO, TiO₂, V, MnO, Fe₂O₃, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Ba, La, Ce, Nd 和 Pd 等 23 种元素含量, 每个样品重复测定 3 次, 每 10 个样品取 1 重复样。用标准样品 GSS-1, GSS-4, GSS-5 和 GSS-6 进行质量控制。本研究共采用 12 个水系沉积物、8 个土壤和 13 个岩石共 33 个标准物质来建立土壤中主、次、微量元素 EDXRF 测定方法。

土壤和标准物质的实验测定采用 Spectro Lab 2000 偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪, Pd 原级靶, 功率 400 W, Si(Li)探测器, 分辨率 150 eV(@5.9 keV)。硫的测定条件为 15 kV, 5 mA, 采用 HOPG 二次偏振靶, 计数时间 200 s, 其他实验条件可参阅相关文献[12]。

2 结果与讨论

2.1 EDXRF 法测定土壤中 S 元素的影响因素

硫是影响土壤性质、植物生长的重要因素, 与 TOC 和碳循环中关系密切, 因此在本研究中, 探索研究了土壤中硫的 XRF 测定方法, 利用不确定度评价所见方法的有效性。

2.1.1 XRF 能谱拟合与特征谱线干扰

Nb, Mo, Pb, P 和 Cl 在土壤中普遍存在, Nb 和 Mo 的 L 系、Pb 的 M 系、P 的 K 系谱线和 Cl 的 K_α 谱线与 S 的 K_α 谱线有较严重重叠, 干扰 S 的光谱拟合, 特别是对于 EDXRF, 涉及到谱峰和背景拟合、去褶积、迭代收敛识别等, 干扰, 谱峰和背景参数也多, 拟合准确度和可靠性差。拟合参数多的另一个弊端就是结果的稳定性会受到影响。

若无明显谱线重叠, XRF 能谱的谱峰与背景将表现出典型的前中部呈高斯峰型而后部为显著叠加塔板函数的缓坡谱图。若有谱线干扰, 出现谱线重叠, 则 XRF 的光谱拟合趋于复杂。由于 Cl 的存在, Cl 的 K_α 峰与 Pd 散射峰两者部分叠合, 来自于 Pd 靶 L_α 线散射峰前部出现了平坡, 而对于本研究中 S 的测定, 由于至少还需要拟合 Nb, Mo, Pb, P 和 Cl 的相关参数, 要准确得到 S 的谱峰, 具有很大挑战。通过研

究比较, 选定了 Mo, Pb, Nb, P 和 Cl 作为强度元素, 这时的分析标准差最小。对于土壤中含量较低的元素如 Bi 等, 则未予考虑。

2.1.2 基体效应校正

Spectro Lab 2000 偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪所带基体校正软件配有多种校正模型, 其中 Luo 等研究中采用了 Spectro Procedure 混合校正模式^[12]。本研究表明, 采用康普顿和基本参数混合校正模式, 误差较大, 而采用康普顿和 Lucas-Tooth, Price 结合校正方法, 则标准误差最小。由于本研究中的土壤样品 S 的浓度范围较窄, 故可以不用校正范围更宽的基本参数法, 而采用了经验校正模型。建立 S 的校准曲线时, 分别选择了训练样本和预测本来建立并验证校正模型。不选择平移时校准标准偏差 686.7 μg · g⁻¹, 应用后下降到 38.1 μg · g⁻¹, 故实际应用中采用了 calibration with offset。

2.1.3 硫测定结果的稳定性与可靠性研究

硫的 XRF 测定受到多种因素影响。硫自身的分析特性是最重要的影响因素。硫的 XRF 分析线能量小, 出射路径短, 荧光产额也低, 易受基体和样品表面的影响。故粒度效应和矿物效应是最重要的两个制约因素, 样品的表面光洁度会对低能量 S 的 X 射线产生显著影响。硫的 XRF 特征谱线的探测效率也较差。这些特征都使硫的测定难以获得准确、可靠的分析结果。

硫的多价态、易发生氧化还原反应^[28, 29]则是影响 XRF 分析稳定性的最重要因素。例如, 对于某一特定样品, 上述各种因素都固定不变, 但在样品的测定中, 硫的测定强度和浓度会不断变化, 这给硫的分析带来极大困难。图 1 是对本研究区采集的土壤 39 号样品重复测定 11 次的结果比较。实验分 4 次进行, 每次重复测定若干次, 每次测完后都从真空室拿出。Fe 作为参照元素给出。第一次和第二次各测定 1 次, 第三次重复测定 6 次(3~8), 第四次重复测定 3 次(9~11), 从图中可见, 硫的 XRF 测定强度分为三段, 1~2 次测定强度较低, 低于平均值, 3~9 次较高, 处于平缓变换段, 10~11 次则降低至平均值以下。但浓度值的变化, 在采用不同方法时, 最后阶段有所不同, 当采用 Lucas-Tooth 法时, 最后硫的测定结果一直增加。从分析误差看, 硫的测定相对标准偏差强度为 3.1%, 浓度为 5.4%~7.5%; 相对极差强度为 10.1%、浓度为 16.6%~23.6%。这也是对于粉末压片 EDXRF 测定硫所能达到的平均准确度。对于相同样品中的 Fe, 相对标准偏差强度为 0.74%, 浓度为 3.0%, 相对极差强度为 2.1%, 浓度为 8.5%。硫比铁的强度测定误差大了近 5 倍, 浓度分析误差大了 2~3 倍。

除了同一个样品连续测定的影响外, 我们还对多个样品进行了比较, 如图 2 所示。总体趋势是随着测量次数的增加,

硫的预测浓度会随之变大,但不同次数之间也有上升和下降的变化,并不一定呈稳步上升的态势。这进一步反映了硫 XRF 分析的异变性,使得稳定测定极其困难。

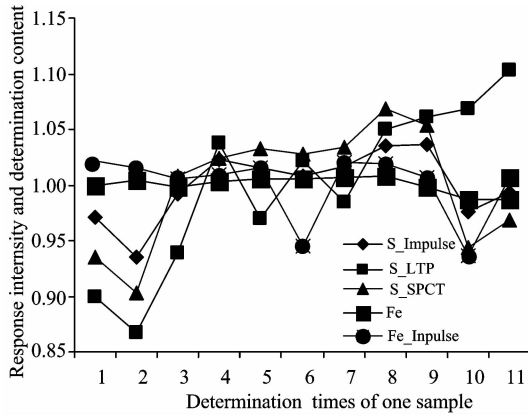


Fig. 1 Variation of S contents trend after continuous determinations

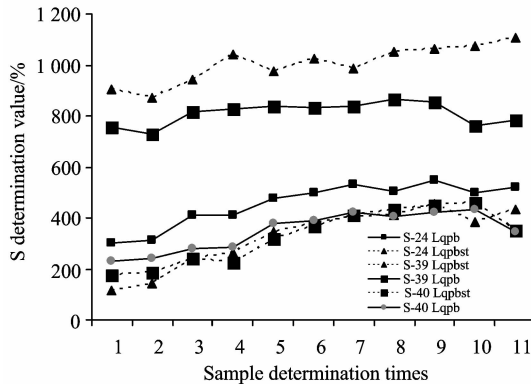


Fig. 2 Correlation between determined results and measure times of sulfur using EDXRF

采用不同的基体校正方法,测定结果也会有所不同,例如利用 Compton 散射和基本参数法测定的结果和本法采用的 Lucas-Tooth 方法存在一定的误差,对同一样品呈整体偏高或偏低,但对不同样品,有高低变化,没有系统偏差,如图 3 所示。例如对于样品 S-24 和 S-40,利用 Lucas-Tooth 方法结果低于基本参数结合法,而对于样品 S-39 则相反。

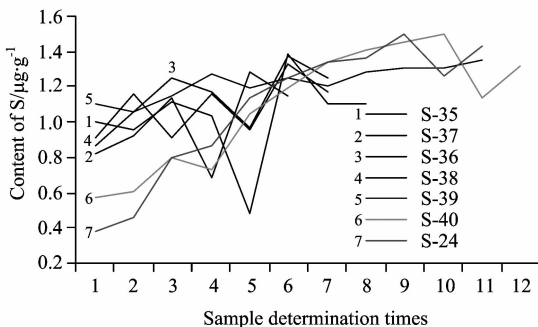


Fig. 3 Comparison of sulfur determination results by different methods

长期以来, XRF 测定地质样品中 S 元素的结果都不理想。例如采用 WDXRF 和粉末压片法时,地质样品中痕量硫的分析精度为 0.87%~5.6%,除个别样品外,平均值的相对误差不超过 36%^[17];采用熔片法和 WDXRF 分析,土壤样品中低硫测定值的不确定依然较大(S%: 0.09 ± 0.01)^[19],对沉积物标准物质 BIL-1,采用粉末压片和 WDXRF,硫的推荐值为 1 650 μg · g⁻¹, XRF 测定值为 (2 200 ± 100) μg · g⁻¹^[18],可见分析误差较大。总体而言,用 XRF 法测定地质样品中的硫还需要做大量深入细致的研究工作。

2.1.4 土壤中 S 的 EDXRF 分析结果与方法有效性讨论

本研究按照方法不确定度欧盟评价方法,对所建方法进行了检验(见表 2)。硫的 EDXRF 测定相对标准偏差最大可达 21%(GSS-1),这时对应标准物质的推荐值相对不确定为 23.1%,亦较大。表中数据显示,硫的平均测定浓度与推荐值的绝对误差均小于标准物质的推荐值与分析结果差的扩展不确定度,表明本研究所建立的硫的分析方法在测量值和推荐值之间,不存在显著性差异。故本方法用于土壤样品中硫的测定结果是可靠的。

Table 2 Sulfur determination results and the uncertainty of standard material using EDXRF

| 样品名 | Average (n=4) | STDEV | RSD /% | 标准物质推荐值 | 扩展不确定度 U _Δ |
|-------|---------------|-------|--------|----------|-----------------------|
| GSS-1 | 265 | 55.5 | 21.0 | 260 ± 60 | 214 |
| GSS-4 | 207 | 31.6 | 15.3 | 180 ± 30 | 118 |
| GSS-5 | 420 | 27.3 | 6.5 | 410 ± 40 | 118 |
| GSS-6 | 375 | 56.6 | 15.1 | 310 ± 30 | 191 |

2.2 土壤剖面元素分布特征与土壤有机碳相关性研究

2.2.1 土壤剖面元素分布特征

土壤中元素的垂直分布特征与很多因素有关,且不同元素的垂直分布特征反映了不同土壤性质、植被和微生物活动特征。应用所建 EDXRF 方法,测定了采集的云南土壤剖面样品中 23 种元素浓度,计算了不确定度(表 3)。富源灌木林 1 是在原有森林植被基础上分别由于人工砍伐退化成的灌木次生林,富源乔木林 2 是在复原灌木林 1 的基础上人工种植的乔木林,护林记录显示人工种植时间为约 10 年。

图 4 为 23 种所测元素中有代表性的几种元素垂直分布特征。由于剖面采样点具有相似的土壤性质和气候条件,所以元素的垂直分布特征反映了植被更替对元素分布带来的直接或间接影响。如元素 P 的垂直分布,在 50~90 cm 层浓度接近,0~50 cm 以及 90~110 cm 出现明显分离,与 Y 的垂直分布相似,但两剖面的浓度高低正好相反。植被更替对表层 Ca 影响小而对深层 Ca 影响大。S 垂直分布对各层浓度的改变量有增有减,且增减幅度相当。

2.2.2 土壤元素含量与 TOC 和 δ¹³C 相关关系

土壤中 δ¹³C 和 TOC 规律受到很多因素影响,从有机碳的输入和输出过程看,植被输入及微生物在土壤中对有机质的分解和有机质淋溶和流失等过程是影响土壤有机碳循环的

Table 3 Element contents and uncertainty values of samples

| sample | SiO ₂ /% | P/(μg·g ⁻¹) | S/(μg·g ⁻¹) | K ₂ O/% | CaO/% |
|--------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| FY-1-1 | 42.10±0.54 | 0.120±0.004 | 733±56 | 0.890±0.009 | 0.351±0.004 |
| FY-1-2 | 43.20±0.48 | 0.112±0.011 | 509±84 | 0.880±0.006 | 0.213±0.001 |
| FY-1-3 | 43.41±0.63 | 0.112±0.003 | 622±160 | 0.806±0.003 | 0.169±0.004 |
| FY-1-4 | 46.74±0.48 | 0.116±0.004 | 437±105 | 0.900±0.010 | 0.161±0.002 |
| FY-1-4 | 45.53±6.13 | 0.116±0.013 | 441±57 | 0.877±0.113 | 0.158±0.027 |
| FY-1-5 | 47.85±0.13 | 0.116±0.002 | 319±86 | 1.007±0.005 | 0.178±0.002 |
| FY-1-6 | 47.72±0.23 | 0.118±0.002 | 396±39 | 0.955±0.003 | 0.193±0.001 |
| FY-2-1 | 44.29±0.49 | 0.132±0.008 | 902±63 | 1.192±0.011 | 0.340±0.004 |
| FY-2-2 | 46.05±0.58 | 0.120±0.006 | 707±164 | 1.145±0.009 | 0.165±0.000 |
| FY-2-3 | 45.08±0.52 | 0.119±0.009 | 265±195 | 1.306±0.010 | 0.194±0.004 |
| FY-2-4 | 45.61±0.87 | 0.120±0.009 | 221±216 | 1.758±0.025 | 0.228±0.011 |
| FY-2-5 | 44.29±5.85 | 0.119±0.013 | 365±210 | 1.342±0.117 | 0.189±0.027 |
| FY-2-6 | 44.72±0.59 | 0.109±0.009 | 122±233 | 2.516±0.048 | 0.310±0.004 |
| sample | Cr/(μg·g ⁻¹) | Mn/(μg·g ⁻¹) | Fe ₂ O ₃ /% | Cu/(μg·g ⁻¹) | Zn/(μg·g ⁻¹) |
| FY-1-1 | 433.23±12.36 | 0.144 0±0.000 5 | 14.98±0.09 | 445.20±7.09 | 137.03±3.15 |
| FY-1-2 | 445.08±6.38 | 0.131 7±0.001 7 | 16.36±0.12 | 500.83±9.75 | 123.10±2.68 |
| FY-1-3 | 466.87±13.59 | 0.125 0±0.001 4 | 16.18±0.18 | 551.70±4.33 | 126.57±1.90 |
| FY-1-4 | 444.03±10.35 | 0.163 1±0.000 8 | 15.13±0.12 | 490.88±13.34 | 124.83±2.22 |
| FY-1-4 | 440.97±37.11 | 0.160 1±0.015 2 | 15.06±0.42 | 492.93±10.82 | 125.93±9.44 |
| FY-1-5 | 453.98±6.22 | 0.118 4±0.000 8 | 15.28±0.07 | 458.73±3.80 | 123.33±1.24 |
| FY-1-6 | 448.61±6.94 | 0.162 4±0.000 4 | 15.07±0.03 | 487.26±3.17 | 133.17±1.03 |
| FY-2-1 | 449.03±17.64 | 0.136 3±0.000 8 | 13.71±0.18 | 224.20±8.39 | 140.00±2.03 |
| FY-2-2 | 473.63±9.62 | 0.109 6±0.001 3 | 13.17±0.11 | 232.50±4.10 | 121.53±3.95 |
| FY-2-3 | 486.50±19.42 | 0.107 4±0.001 2 | 14.37±0.16 | 192.97±5.03 | 127.53±2.01 |
| FY-2-4 | 432.70±6.68 | 0.150 4±0.002 6 | 15.20±0.30 | 174.03±3.80 | 129.43±2.68 |
| FY-2-5 | 452.80±35.07 | 0.123 8±0.010 6 | 14.26±0.51 | 191.03±6.62 | 127.47±1.00 |
| FY-2-6 | 306.07±7.90 | 0.137 4±0.001 5 | 17.98±0.08 | 189.30±2.87 | 113.00±3.90 |
| sample | Sr/(μg·g ⁻¹) | Zr/(μg·g ⁻¹) | Ba/(μg·g ⁻¹) | La/(μg·g ⁻¹) | Pb/(μg·g ⁻¹) |
| FY-1-1 | 38.58±0.27 | 434.65±4.11 | 306.35±3.05 | 53.18±3.81 | 21.80±1.20 |
| FY-1-2 | 33.33±0.51 | 463.18±7.54 | 278.95±5.73 | 61.13±4.28 | 17.10±0.81 |
| FY-1-3 | 31.90±0.48 | 447.33±9.85 | 273.90±5.95 | 58.63±8.08 | 17.10±0.69 |
| FY-1-4 | 32.75±0.59 | 454.83±8.15 | 341.18±2.25 | 50.58±1.13 | 15.65±0.74 |
| FY-1-4 | 32.47±1.52 | 454.93±7.14 | 351.87±62.74 | 51.50±11.11 | 15.90±3.05 |
| FY-1-5 | 33.21±0.28 | 464.11±2.30 | 378.66±1.21 | 44.30±2.08 | 14.83±0.47 |
| FY-1-6 | 33.57±0.29 | 450.28±3.06 | 365.64±2.02 | 51.17±1.20 | 15.71±0.60 |
| FY-2-1 | 46.90±1.31 | 398.00±3.45 | 381.90±18.61 | 24.57±3.88 | 24.13±0.94 |
| FY-2-2 | 40.23±1.43 | 423.50±9.53 | 374.80±8.24 | 31.33±5.86 | 17.37±1.65 |
| FY-2-3 | 47.43±0.80 | 411.27±20.16 | 411.97±17.42 | 34.47±5.34 | 14.60±1.49 |
| FY-2-4 | 74.33±1.60 | 412.87±3.43 | 553.57±10.65 | 28.13±1.12 | 14.67±1.00 |
| FY-2-5 | 51.33±1.99 | 406.23±8.32 | 455.97±72.19 | 29.27±9.64 | 15.07±1.52 |
| FY-2-6 | 157.17±2.91 | 443.17±14.94 | 759.20±8.82 | 32.03±10.48 | 12.40±0.50 |

重要因素。各地土壤质地本身存在很大差异,直接或间接的决定了土壤有机碳的分解和转化方向^[30]。例如很多土壤微生物含量和金属元素 Ca 和 Fe 等分布有直接关系,它们对有机质的分解起着决定作用。具体表现在土壤粘粒、无机组成以及气候大环境和微环境决定的微生物群落的生物行为等。研究土壤剖面的元素分布特征可以从土壤性质的角度发掘影响土壤中 δ¹³C 和 TOC 的垂直分布特征的决定因素。区域研究显示, Ca, Mg 和 K 有共变关系,同时 Ca 的含量和净植物输入量正相关^[31],而通常植物输入量又决定着土壤的 TOC

含量。土壤中 C 含量和元素含量相关,如有研究发现 0~50 cm 土壤剖面 P, Ca, Na 和 Al 等元素都和 C 含量有很好的相关关系,但是基岩不同,相关关系也不同^[32]。气候和土壤特性会影响植物对 Ca 和 P 的吸收^[11],同时植被的根系等条件也决定着植物从土壤深层吸收元素的能力^[33],这些因素也决定着土壤剖面的元素分布特征。

使用 EDXRF 测定得到的土壤剖面元素含量与 TOC 和 δ¹³C 分别进行 Spearman 相关关系分析,得到与 TOC 和 δ¹³C 相关关系较好的元素及它们的相关系数如表 4 所示。

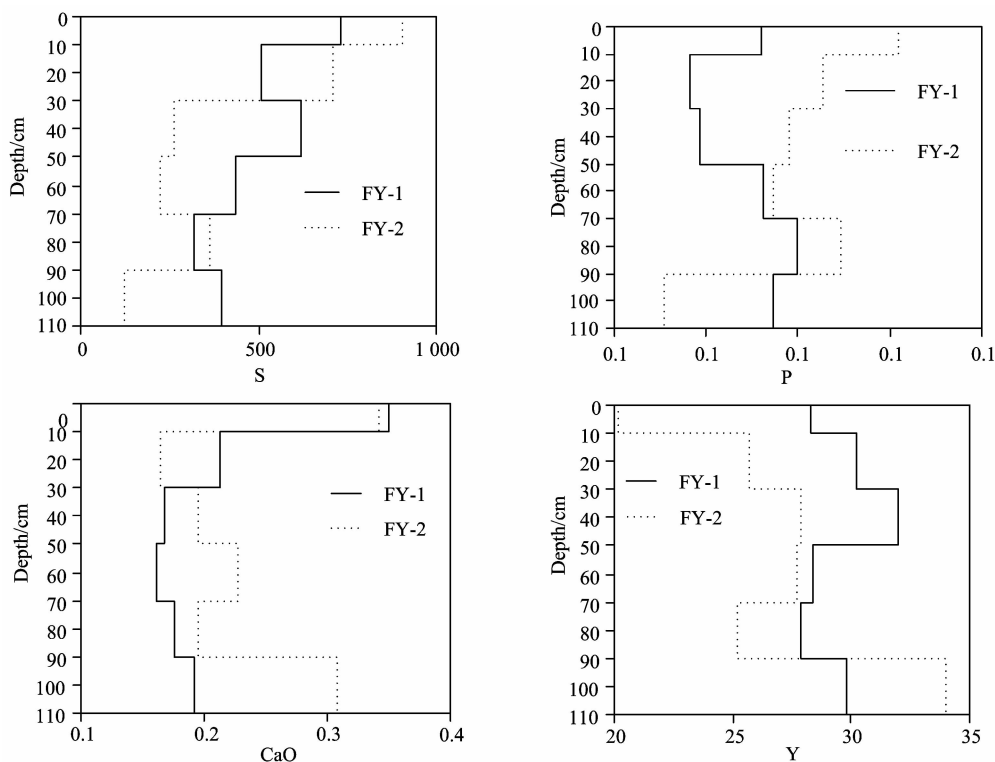


Fig. 4 $\delta^{13}\text{C}$ and TOC content of 2 FY soil profiles

Table 4 Corelationship between element contents and $\delta^{13}\text{C}$

| $\delta^{13}\text{C}$ | | TOC | |
|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
| TOC | -0.722** | $\delta^{13}\text{C}$ | -0.722** |
| SiO ₂ | 0.606* | P | 0.576* |
| CaO | -0.712** | CaO | 0.649* |
| Ti | 0.657* | Zn | 0.702* |
| Zr | 0.658* | Y | -0.639* |
| Pb | -0.580* | Pb | 0.921** |

* : Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed);

** : Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

Si, Ca, Ti, Zr, Pb, Zn 和 Y 等元素都与 $\delta^{13}\text{C}$ 和 TOC 有关, 深入剖析植被更替对土壤中元素和 $\delta^{13}\text{C}$ 和 TOC 以及元素垂直分布的关系及其影响因素, 可以深入探讨土壤元素地球化学循环和植被更替对土壤有机碳含量和垂直分布改变以及土壤有机碳更替的影响机理。

3 结 论

针对地质样品中硫 XRF 测定准确度、稳定性和可靠性

References

[1] Post W M, Emanuel W R, Zinke P J, et al. Nature, 1982, 298(5870): 156.
 [2] Lal R. Science, 2004, 304(5677): 1623.
 [3] Powelson D. Nature, 2005, 433(7023): 204.
 [4] Trumbore S E. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1997, 94(16): 8284.

不好的难点, 深入研究了影响硫分析结果的多种因素, 探索了准确测定土壤中 S 含量的可能途径, 建立了相应分析方法。研究表明, 所建方法获得的硫的平均测量浓度绝对误差小于标准物质的推荐值与分析结果差的扩展不确定度, 表明本研究所建立的硫的分析方法在测量值和推荐值之间, 不存在显著性差异。故本方法用于土壤样品中硫的测定结果是可靠的。应用所建方法测定并获得了研究区土壤主、次、痕量元素剖面, 通过对短期植被更替土壤剖面的 TOC、 $\delta^{13}\text{C}$ 特征及其与元素垂直分布的关系研究, 发现 $\delta^{13}\text{C}$ 与 Si, Ca, Ti, Zr 和 Pb 等元素分布有显著相关关系, TOC 与 P, Ca, Zn, Y 和 Pb 等元素含量有显著相关关系。应用 EDXRF 法测定土壤元素及其在土壤元素地球化学循环和碳循环中有较好的应用前景。

致谢: 真诚感谢罗立强、詹秀春、孙青研究员在本研究中所提出的建议和讨论, 同时对储彬彬、李迎春、胡俊栋、露国慧、王祎亚、马艳红、易衫、凌媛、谢曼曼在实验过程中给予的热情帮助表示衷心感谢。

- [5] Eswaran H, Vandenberg E, Reich P. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, 57(1): 192.
- [6] Schlesinger W H. *Nature*, 1990, 348(6298): 232.
- [7] Sanderman J, Amundson R G, Baldocchi D D. *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, 17(2): 1061.
- [8] Trumbore S E, Chadwick O A, Amundson R. *Science*, 1996, 272(5260): 393.
- [9] Jenny H. *Journal of the American Society of Agronomy*, 1928, 20: 900.
- [10] Guo L B, Gifford R M. *Global Change Biology*, 2002, 8(4): 345.
- [11] Potočić N, Čosić T, Pilaš I. *Environmental Pollution*, 2005, 137(3): 596.
- [12] Luo L, Chu B, Li Y, et al. *X-Ray Spectrometry*, 2012, 41(3): 133.
- [13] Gonzalez-Fernandez O, Batista M J, Abreu M M, et al. *X-Ray Spectrometry*, 2011, 40(5): 353.
- [14] Singh V, Agrawal H M, Joshi G C, et al. *Applied Radiation and Isotopes*, 2011, 69(7): 969.
- [15] Kaniu M I, Angeyo K H, Mangala M J, et al. *X-Ray Spectrometry*, 2011, 40(6): 432.
- [16] Grime G W, Guttman-Bond E. *X-Ray Spectrometry*, 2011, 40(3): 210.
- [17] Zhan X C, Yong J C, Zheng M Z, et al. *Rock and Mineral Analysis*, 2002, 21(1): 12.
- [18] Revenko A G. *X-Ray Spectrometry*, 2002, 31(3): 264.
- [19] Gazulla M F, Gómez M P, Orduña M, et al. *X-Ray Spectrometry*, 2009, 38(1): 3.
- [20] Farquhar G D, Ehleringer J R, Hubick K T. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 1989, 40: 503.
- [21] Wedin D A, Tieszen L L, Dewey B, et al. *Ecology*, 1995, 76(5): 1383.
- [22] Connin S L, Feng X, Virginia R A. *Soil Biology & Biochemistry*, 2001, 33(1): 41.
- [23] Ehleringer J R, Buchmann N, Flanagan L B. *Ecological Applications*, 2000, 10(2): 412.
- [24] Phillips C L, Nickerson N, Risk D, et al. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2010, 24(9): 1271.
- [25] Conrad R, Klose M, Yuan Q, et al. *Soil Biology and Biochemistry*, 2012, 49(0): 193.
- [26] Conrad R, Klose M. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(6): 1531.
- [27] Boutton T W, Archer S R, Midwood A J, et al. *Geoderma*, 1998, 82(1-3): 5.
- [28] Prietzel J, Kögel-Knabner I, Thieme J, et al. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(11): 1308.
- [29] Sproules S, Wieghardt K. *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, 255(7-8): 837.
- [30] Wang D, Wang B, Dai W, et al. *Chinese Journal of Soil Science*, 2011, 42(4): 822.
- [31] Baribault T W, Kobe R K, Rothstein D E. *Forest Ecology and Management*, 2010, 260(5): 723.
- [32] Berger T W, Neubauer C, Glatzel G. *Forest Ecology and Management*, 2002, 159(1-2): 3.
- [33] Berger T W, Swoboda S, Prohaska T, et al. *Forest Ecology and Management*, 2006, 229(1-3): 234.

Determination of Major, Minor and Trace Elements in Soils by Polarized Energy X-Ray Fluorescence Spectrometry and the Application to Vertical Distribution Characteristics of Soil Organic Carbon

SHEN Ya-ting

National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China

Abstract It is difficult to get accurate, precise and reliable analytical data when using X-ray fluorescence spectrometry (XRF) to determinate sulfur in geological sample. The possible ways to improve sulfur determination accuracy are discussed. Sulfur, and the major, minor and trace elements in soils were determined by polarization energy dispersion XRF (EDXRF) spectrometry and the element profiles and vertical distribution were obtained. Based on this, replacement of two short-term vegetation soil profiles was studied. Significant correlations among the vertical distribution of soil organic carbon content (TOC), organic carbon stable carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}$) and several elements were found. The study showed that the EDXRF method can be well applied to element soil geochemical cycle and carbon cycle researches.

Keywords Soil profile; Sulfur; X-ray fluorescence; Stable carbon isotope; Vegetation replacement; Nutrient element

(Received May 2, 2012; accepted Jul. 25, 2012)