

# 基于REE示踪的土壤团聚体破碎转化路径定量表征

张文龙<sup>1,2</sup>, 王彬<sup>1,2</sup>, 王云琦<sup>1,2</sup>, 王玉杰<sup>1,2</sup>, 王晨洋<sup>1,2</sup>, 梁春林<sup>1,2</sup>, 蒋春晓<sup>1,2</sup>

(1.北京林业大学水土保持学院重庆三峡库区森林生态系统教育部野外科学观测研究站,北京 100083;  
2.北京林业大学水土保持学院重庆缙云山三峡库区森林生态系统国家定位观测研究站,北京 100083)

**摘要:** 土壤团聚体破碎转化路径是坡面侵蚀过程研究的难点问题之一。目前团聚体破碎转化路径的定量表征仍不明晰,一定程度上限制了土壤侵蚀过程中泥沙分选搬运机制的深入研究。基于大样带调查选取6种不同质地的典型农耕地土壤为研究对象,结合稀土元素(Rare Earth Elements,REE)示踪方法,综合分析不同粒径土壤团聚体(5~2,2~1,1~0.5,0.5~0.25,<0.25 mm)和不同径流扰动周期(24 h,7天)对REE吸附和解吸能力的影响,探究REE示踪不同粒径土壤团聚体破碎转化的可行性,定量表征了土壤团聚体破碎转化路径。结果表明:REE与土壤团聚体的实际吸附浓度低于施放浓度,2~1,1~0.5,0.5~0.25,<0.25 mm土壤团聚体的REE吸附浓度与黏粒含量呈显著正相关( $P < 0.05$ );径流扰动影响对吸附于土壤团聚体的REE解吸作用十分微弱,解吸浓度仅占REE实际吸附浓度的0.001%~0.139%。5~2,2~1,1~0.5,0.5~0.25,<0.25 mm土壤团聚体经过湿筛后向各粒径转化的路径基本相同,向<0.25 mm微团聚体转化为土壤团聚体破碎的主要路径。相较于粉粒、黏粒含量较高的土壤团聚体,砂粒含量较高的土壤团聚体向1~0.5,0.5~0.25 mm粒径的转化贡献率整体偏低。基于REE示踪得到的>0.25 mm各粒径团聚体质量整体被低估,低估范围为-27.96%~-11.08%;而<0.25 mm团聚体质量则被高估,高估范围为3.65%~22.73%。基于各粒径土壤团聚体的REE量化值建立了校正关系,可将计算相对误差降低至0.04%~16.24%。

**关键词:** 土壤团聚体转化; 稀土元素示踪; 转化路径; 土壤团聚; 土壤团聚体

**中图分类号:** S157      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-2242(2020)01-0154-08

**DOI:** 10.13870/j.cnki.stbcxb.2020.01.023

## Quantitative Transformation Pathways of Soil Aggregate Breakdown Using Rare Earth Element (REE) Tracer Method

ZHANG Wenlong<sup>1,2</sup>, WANG Bin<sup>1,2</sup>, WANG Yunqi<sup>1,2</sup>, WANG Yujie<sup>1,2</sup>,

WANG Chenfeng<sup>1,2</sup>, LIANG Chunlin<sup>1,2</sup>, JIANG Chunxiao<sup>1,2</sup>

(1.Three-gorges area (Chongqing) Forest Eco-system Research Station of Ministry of Education, School of Soil and Water Conservation, Beijing Forestry University, Beijing 100083; 2.Chongqing Jinyun Forest Eco-system Research Station, School of Soil and Water Conservation, Beijing Forestry University, Beijing 100083)

**Abstract:** Soil aggregation and transformation play an important role in soil erosion and vice versa. The quantitatively breakdown and transformation pathways of soil aggregate have not been clarified. The limitation hampers the in-depth study of sediment separation and transport mechanism of soil erosion processes. Recently, <sup>137</sup>Cs, <sup>210</sup>Pb, <sup>7</sup>Be and magnetite tracer methods have been widely applied to soil erosion research at slope and small watershed scales. However, those methods are not suitable for tracking multiple erosion processes simultaneously. Six typical agricultural soils with different texture from Loess Plateau and black soil region in China were selected in this study. Rare earth elements (REE) tracer method was applied to quantify the transformation pathways of five soil aggregate fractions (5 ~ 2, 2 ~ 1, 1 ~ 0.5, 0.5 ~ 0.25, < 0.25 mm). The adsorption and desorption capacity of REE on different aggregates were analyzed with the simulated runoff disturbance cycles. Results showed that the actual adsorption concentration of REE and soil aggregates were lower than that of the application concentration. REE adsorption concentration of soil aggregates at 2 ~ 1, 1 ~ 0.5, 0.5 ~ 0.25 and < 0.25 mm were significantly positively correlated with the clay content ( $P < 0.05$ ). The effect of runoff disturbance on the desorption of REE adsorbed on soil aggregates was very weak, and the desorption concentration only accounted for 0.001%~0.139% of the actual adsorp-

收稿日期:2019-05-31

资助项目:国家重点研发计划项目(2016YFE0202900);中央高校基本科研业务费专项(2015ZCQ-SB-01)

第一作者:张文龙(1994-),男,硕士研究生,主要从事土壤侵蚀与水土保持研究。E-mail:zhangwenlong@bjfu.edu.cn

通信作者:王彬(1983-),男,副教授,博士,主要从事土壤侵蚀与水土保持研究。E-mail:wangbin1836@bjfu.edu.cn

tion concentration of REE. The transformation pathways among the 5 ~ 2, 2 ~ 1, 1 ~ 0.5, 0.5 ~ 0.25 and < 0.25 mm soil aggregates fractions were basically the same, converting to < 0.25 mm microaggregates was the main pathway. The transformation rate of soil aggregates with high sand content to 1 ~ 0.5 and 0.5 ~ 0.25 mm fractions was generally lower, compared with soil aggregates with high content of silt and clay. The REE tracer method underestimated the labeled > 0.25 mm aggregates, which ranged from -27.96% to -11.08%. However, < 0.25 mm aggregates was overestimated by 3.65% ~ 22.73%. Based on the REE quantification values of soil aggregates of various particle sizes, a correction relationship was established, which could reduce the calculated relative error to 0.04% ~ 16.24%.

**Keywords:** aggregate transformation; REE tracer; transformation pathway; soil aggregation; soil aggregates

土壤团聚体作为土壤结构的基本单元,对水土流失等环境问题具有重要影响<sup>[1]</sup>。在典型农耕地的侵蚀过程中,土壤团聚体粒径分布不仅对分离、搬运过程起着至关重要的作用<sup>[2-3]</sup>,也对泥沙输移示踪的准确性具有重要影响。为了便于计算某一特定范围侵蚀泥沙贡献量与总量之间的关系,<sup>137</sup>Cs、<sup>210</sup>Pb、<sup>7</sup>Be 示踪及磁铁矿示踪等方法得到了大量研究和运用<sup>[4-7]</sup>,但都不适用于多侵蚀过程同时示踪<sup>[8]</sup>。REE 因为满足多路径同时示踪的条件,在坡面泥沙的分离和搬运机制方面得到了大量实践<sup>[9-10]</sup>,较好地刻画了沿程泥沙运移路径。考虑到 REE 与不同粒径土壤颗粒结合效果的差异性,Zhang 等<sup>[11]</sup>将 5 种 REE 与迈阿密地区粉质壤土进行了混合、淋溶、湿筛,发现 REE 与 0.053~6.000 mm 土壤团聚体结合均匀,并且优先与<0.053 mm 的团粒结合;肖海等<sup>[12]</sup>通过淋溶试验研究了粗骨质紫色土对 REE 的吸附特性发现,REE 对<0.075 mm 土壤颗粒具有较强的吸附性,在细颗粒上的吸附浓度远大于粗颗粒;Kimoto 等<sup>[13]</sup>根据沉积物发生分级时 REE 氧化物更倾向于与细的土壤团粒结合的特征,计算了 4 组粒径的土壤团聚体破碎后向小、微团粒转化和未向小、微团粒转化两者之间的比例,估算这种分级现象将会对土壤侵蚀总量产生约 4% 的潜在误差。基于 9 组粒径土壤颗粒在混合土壤样品与产沙过程样品中的质量比例关系,Liu 等<sup>[14]</sup>建立了泥沙样品 REE 浓度的校正参数,将 1.0,1.5,2.0 mm/min 降雨强度下的产沙总量计算误差分别降低了 24.37%,20.25%,3.84%;Zhang 等<sup>[15]</sup>通过计算产生 REE 富集的细粒在泥沙过程样品与原始土壤中的比例,选取<0.05 mm 细粒建立校正参数,将降雨事件产沙的平均估计误差从 18%~40%降至 4.5% 以下。因此,准

确定量刻画团聚体形成、稳定和破碎 3 个动态过程<sup>[16-17]</sup>,将对明晰泥沙分选搬运机制具有重要意义。Peng 等<sup>[18]</sup>通过 REE 示踪了 0,7,14,28 天周期循环后 2~5,0.25~2,0.053~0.25,<0.053 mm 红壤团聚体的转化特征,证实稀土元素氧化物(rare earth oxides)可以示踪团聚体生命周期并且提供关于团聚体转化率的重要信息。但是目前针对土壤团聚体在径流直接作用的环境中如何破碎转化,以及不同土壤质地对 REE 示踪团聚体精度的影响的研究仍然不足。

本研究基于大样带调查,根据黏粒含量差异选取不同质地的典型农耕地土壤为研究对象,通过分析 REE 示踪土壤团聚的稳定性和可靠性,明晰各粒径土壤团聚体在模拟径流扰动作用下的破碎再分配路径,进而量化表征土壤团聚体破碎、转化的数量,以期基于物理过程的潜在坡面侵蚀量估算模型提供理论依据,并为相似研究区提供土壤团聚体破碎转化量化表征的相关数据及理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 土壤样品

本研究根据黏粒含量梯度选取杨凌—长春一线(杨凌—延安—榆林—辽中—白城—长春)的 6 个典型农耕地坡面表层土壤为研究对象,于 2017 年 7—8 月在各典型坡面分别采集 2 份表层(0—10 cm)原状土样,带回实验室后将较大的土壤团粒沿自然节理轻轻掰开并剔除杂质后待测。风干土样用于筛法<sup>[19]</sup>筛分获得 5~2,2~1,1~0.5,0.5~0.25,<0.25 mm 各粒径土壤团聚体,用于 REE 示踪试验。同时在各取样点附近分别采样,测定土壤容重、pH、有机质含量和机械组成等指标(表 1)。

表 1 供试土壤基本理化性质

| 样品编号 | 取样位置                   | 容重/(g·cm <sup>-3</sup> ) | 有机质含量/% | pH   | 土壤机械组成/%           |                 |                |
|------|------------------------|--------------------------|---------|------|--------------------|-----------------|----------------|
|      |                        |                          |         |      | 砂粒<br>(50~2000 μm) | 粉粒<br>(2~50 μm) | 黏粒<br>(0~2 μm) |
| YL   | 109°43'34"E 38°19'48"N | 1.29                     | 1.87    | 7.52 | 52.98              | 35.85           | 11.17          |
| YA   | 109°11'19"E 36°48'06"N | 1.28                     | 1.79    | 7.43 | 47.84              | 38.96           | 13.20          |
| BC   | 123°15'52"E 45°51'37"N | 1.30                     | 2.06    | 7.36 | 44.67              | 33.93           | 21.40          |
| XY   | 108°04'07"E 34°17'35"N | 1.31                     | 1.75    | 7.61 | 27.89              | 41.38           | 30.73          |
| LZ   | 122°45'57"E 41°33'21"N | 1.33                     | 2.44    | 4.88 | 30.60              | 38.52           | 30.88          |
| CC   | 125°24'55"E 43°48'33"N | 1.32                     | 2.37    | 7.04 | 16.05              | 51.97           | 31.98          |

## 1.2 REE 测定与施放方法

本研究采用 ICP-MS(Agilent 7500a)测定土壤样品中的 REE 浓度<sup>[11]</sup>。在测定 REE 含量前先利用 Mars6 微波消解仪消解土壤样品。消解方法:将土壤样品研磨并通过 100 目筛后称取其中 0.25 g 样品放入消解罐底部,缓慢加入 6 mL 浓硝酸(68% HNO<sub>3</sub>)并轻轻晃动消解罐保证土样与硝酸溶液充分混合,然后依次加入 2 mL 浓盐酸(38% HCl)、3 mL 氢氟酸(40% HF)和 1 mL 过氧化氢(30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),静置 20 min 至无气泡产生后进行土壤样品消解。消解结束后加入 10 mL 硼酸(4%)赶酸,消除多余的氢氟酸,

调整测试样品的酸度在标准范围内。

消解和赶酸过程结束后待消解罐冷却,将消解罐内的样品溶液过滤转移到容量瓶中,并用电阻率 18.2 MΩ/cm 的超纯水清洗罐内残留直至定容到 50 mL,摇匀后取 10 mL 溶液放置于 10 mL 离心管待测。在利用 ICP-MS 测定样品前,先用 GSB 04-1789-2004 规格的混标溶液进行稀释配准标准曲线,测试过程中采用 100 μg/L 的 Rh 元素作为内标一起测定,保证测试结果的精度和稳定性。ICP-MS 直接测定的 REE 浓度需要通过背景浓度和萃取效率进行校正(图 1)。样品实际 REE 浓度通过公式(1)计算<sup>[9]</sup>。

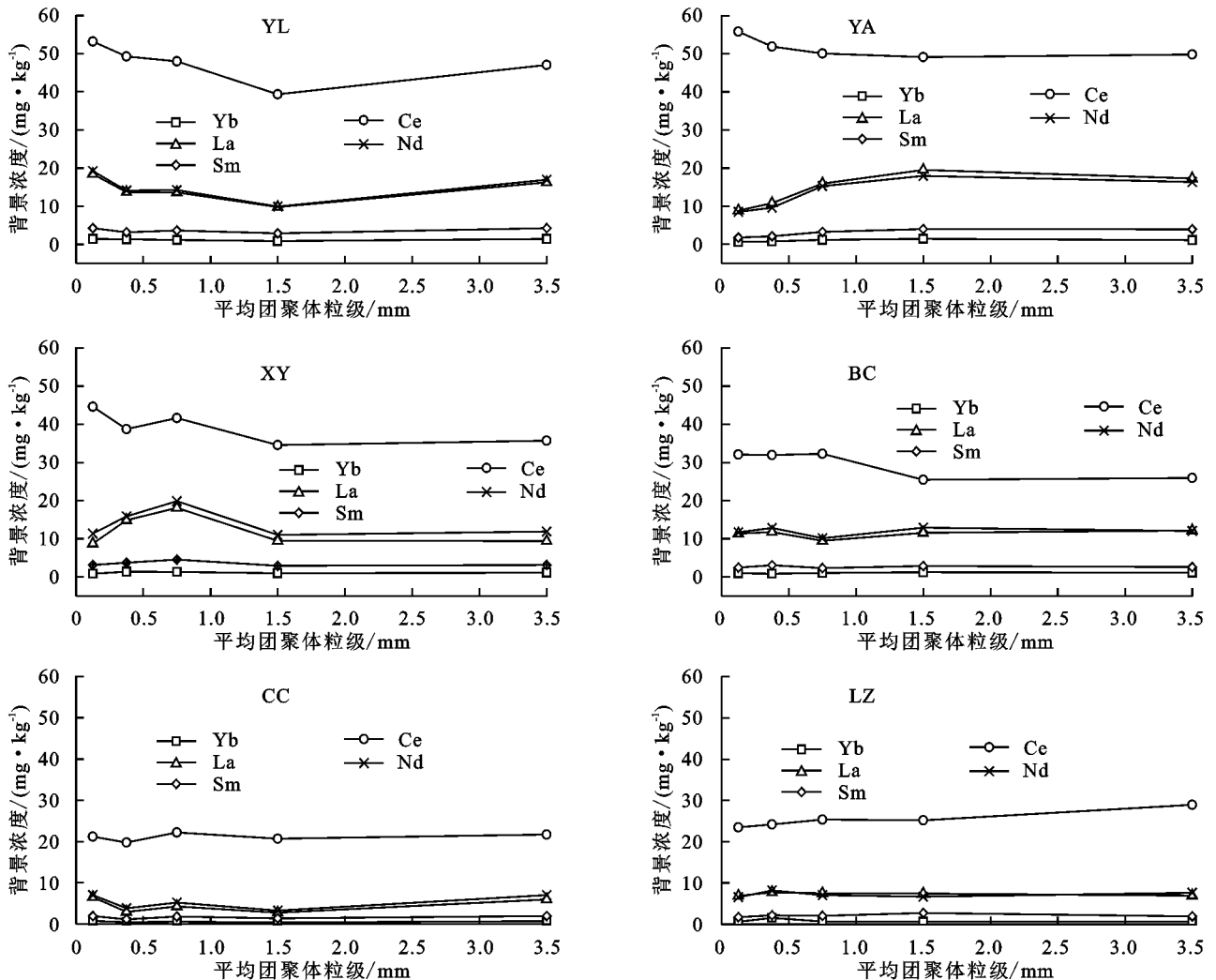


图 1 各粒径土壤团聚体 REE 背景浓度

通过测定得到不同粒径土壤团聚体的 REE 背景浓度(图 1),结合 REE 施放浓度显著大于土壤背景浓度的施放原则<sup>[20]</sup>,根据公式(2)计算出各示踪元素的施放浓度<sup>[21-22]</sup>,并利用各元素标记相应粒径土壤团聚体(表 2)。

实际施放时根据公式(3)计算出 5 种 REE 氧化物形式的质量进行混合<sup>[20]</sup>(表 3)。先称取 40% 质量的目标粒径土壤团聚体平铺在 50 cm×50 cm 称量纸上。随后,将 REE 氧化物粉末均匀撒在团聚体表面,并均匀混合至 REE 氧化物粉末肉眼不可见;再次

称取 40% 质量的目标土样与前者混合,土样翻覆均匀后放入剩余的 20% 土样逐步稀释,整个过程应防止 REE 氧化物与目标土样之外的物质接触,并尽量避免土壤团聚体在混合时被破坏。

$$C_{cji} = (C_{mji} - C_{bji}) / E_i \quad (1)$$

$$C_i = K \times B_i / R_i \quad (2)$$

$$M_i = \frac{C_i W_i}{1000 A_i P_i} \quad (3)$$

式中: $C_{cji}$ 为第  $j$  级粒径中第  $i$  种稀土元素的校正浓度

(mg/kg); $C_{mji}$  为第  $j$  级粒径中检测到的第  $i$  种稀土元素浓度(mg/kg); $C_{bji}$  为第  $j$  级粒径中第  $i$  种稀土元素的背景浓度值(mg/kg); $E_i$  为第  $i$  种稀土元素的萃取效率; $C_i$  为第  $i$  种稀土元素的施放浓度(mg/kg); $K$  为综合保证系数; $B_i$  为第  $i$  种稀土元素在土壤中的背景浓度(mg/kg); $R_i$  为第  $i$  种稀土元素标记土壤团聚体的相对破碎量的最小期望值; $M_i$  为第  $i$  种稀土元素氧化物施放量(g); $W_i$  为第  $i$  种稀土元素需要标记的团聚体质量(kg); $P_i$  为第  $i$  种稀土元素氧化物纯度(%); $A_i$  为第  $i$  种稀土元素的氧化物调整系数。

表 2 团聚体上 REE 施放浓度及其萃取效率

| 稀土元素 | 团聚体粒径/mm | 施放浓度/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 萃取效率/% |
|------|----------|-----------------------------|--------|
| Yb   | 5~2      | 1538.90                     | 88.04  |
| Ce   | 2~1      | 1115.85                     | 84.51  |
| La   | 1~0.5    | 1113.00                     | 83.19  |
| Nd   | 0.5~0.25 | 1486.10                     | 91.76  |
| Sm   | <0.25    | 1267.00                     | 90.09  |

表 3 稀土元素氧化物基本性质

| 稀土元素氧化物                        | 分子质量   | 纯度/%  | 氧化物调整系数/% | 平均直径/ $\mu\text{m}$ | 颗粒密度/(g·cm <sup>-3</sup> ) |
|--------------------------------|--------|-------|-----------|---------------------|----------------------------|
| Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 394.08 | 99.88 | 87.82     | 4.54                | 9.17                       |
| CeO <sub>2</sub>               | 172.13 | 99.09 | 81.41     | 4.26                | 7.13                       |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 325.84 | 99.24 | 85.29     | 4.23                | 6.51                       |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 336.47 | 99.52 | 85.73     | 4.65                | 7.24                       |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 348.72 | 99.84 | 86.24     | 4.35                | 7.54                       |

### 1.3 REE 吸附效果及稳定性

为了解 REE 与土壤团聚体的实际吸附浓度是否达到设计施放标准,试验测试了 30 个混合样品各自的 REE 吸附浓度(2 个重复),每次取样均采用随机的方式。分析 REE 在各粒径团聚体组内的分布均匀度,对比同一粒径土壤团聚体在不同质地上的 REE 吸附效果是否存在差异。为确保整个分析过程各 REE 满足质量守恒,对混合过程中盛放 REE 与土壤团聚体的 30 张 50 cm×50 cm 称量纸上附着的 REE 浓度同时进行测定,以确定混合环节中 REE 是否存在损失。

为进一步明晰模拟径流扰动影响下 REE 与土壤团聚体的吸附稳定性,试验分别称取各已知 REE 实际吸附浓度的 5~2,2~1,1~0.5,0.5~0.25,<0.25 mm 土壤团聚体 0.5 g 于 10 mL 离心管中(2 个重复),加去离子水定容至 10 mL,然后将离心管放置在振荡器上以 300 r/min 的频率振荡 30 min(振荡模拟自然径流影响)。振荡结束后以 3 000 r/min 的转速离心 10 min 至上层液体澄清,移取上层清液过 5  $\mu\text{m}$  滤膜后待测,7 天后重复该过程。

### 1.4 REE 示踪土壤团聚体变化

为明晰土壤团聚体破碎后主要向哪些粒径转化以

及在各粒径上分布的质量分数,试验采用 Yoder 湿筛法对 5~2,2~1,1~0.5,0.5~0.25,<0.25 mm 5 个粒径的土壤团聚体进行湿筛。根据各粒径土壤团聚体在原状土中的质量分数乘以 50 g 总质量计算出应称取的质量,重新配制均匀后轻轻放在湿筛桶内的 2,1,0.5,0.25 mm 孔径套筛上。湿筛前先沿桶壁缓慢加入去离子水直至完全没过土样并润湿 5 min,然后以 30 次/min 的频率、3.2 cm 的振幅竖直振荡 5 min。湿筛结束后,以各粒径土壤团聚体质量为实测值(40 °C 烘干),以相应各粒径土壤团聚体 REE 浓度计算得到的土壤团聚体质量为估算值,通过各粒径土壤团聚体的转化质量(公式(4))来定量表征 REE 示踪土壤团聚体破碎转化路径。文中将公式(5)计算的各粒径土壤团聚体转化质量分数作为贡献率进行表述。

$$W_{ji} = W_j (C_{cji} / C_{aji}) \quad (4)$$

$$F = (W_{js} / W_j') \times 100\% \quad (5)$$

式中: $W_{ji}$  为第  $j$  级粒径中第  $i$  种稀土元素标记土壤团聚体的破碎量(g); $W_j$  为第  $j$  级粒径土壤团聚体湿筛后的实测质量(g); $C_{aji}$  为第  $j$  级粒径中第  $i$  种稀土元素校正后的实际吸附浓度(mg/kg); $F$  为第  $j$  级粒径向第  $s$  级粒径团聚体转化的质量分数贡献率(%); $W_{js}$  为第  $j$  级粒径团聚体向第  $s$  级粒径团聚体转化的质量(g); $W_j'$  为第  $j$  级粒径团聚体湿筛前的实测质量(g)。

## 2 结果与分析

### 2.1 REE 吸附稳定性

REE 与各粒径土壤团聚体混合后的实际吸附浓度达到设计浓度的 81.03%~89.65%。2~1,1~0.5,0.5~0.25,<0.25 mm 土壤团聚体组内 REE 吸附浓度与黏粒含量呈显著正相关( $P < 0.05$ ),2~1,1~0.5,<0.25 mm 土壤团聚体组内 REE 吸附浓度与砂粒含量呈显著负相关( $P < 0.01$ )。模拟径流影响环境下,24 h、7 天 2 个周期的 REE 解吸浓度占土壤团聚体实际吸附浓度的 0.001%~0.139%,解吸量对 REE 标记浓度影响微弱。

REE 在各粒径土壤团聚体组内分布均匀,实际吸附浓度的变异系数  $0.95\% \leq CV \leq 2.47\%$ (表 4)。不同粒径团聚体表现为:5~2 mm 土壤团聚体 Yb 的实际吸附浓度达到施放浓度的 86.10%~87.75%,2~1 mm 土壤团聚体 Ce 的实际吸附浓度达到施放浓度的 82.11%~83.42%,1~0.5 mm 土壤团聚体 La 的实际吸附浓度达到施放浓度的 81.03%~82.44%,0.5~0.25 mm 土壤团聚体 Nd 的实际吸附浓度达到施放浓度的 86.68%~90.64%,<0.25 mm 土壤团聚体 Sm 的实际吸附浓度达到施放浓度的 85.78%~89.65%。本研究呈现出与 Zhang 等<sup>[10]</sup>和 Liu 等<sup>[23]</sup>相似的现象,即 REE 实际吸附浓度低于施放浓度。土壤团聚体与 REE 吸附质

量仍可达到各元素设计施放质量的 81.03% 以上。附着在混合时所用称量纸上的 REE 质量占设计施放质量的 9.36%~18.59%。0.5~0.25, <0.25 mm 土壤团聚体组内 REE 吸附浓度存在显著差异 ( $P < 0.05$ ), REE 吸附浓度与黏粒含量呈显著正相关 ( $P < 0.05$ )。

模拟径流扰动环境中吸附于土壤团聚体的 REE 存在一定的解吸现象。从表 4 可以看出, 径流扰动处理 24 h 后 REE 解吸浓度分布在 0.007~1.804 mg/kg, 占土壤团聚体与 REE 吸附浓度的 0.001%~0.139%。径流扰动处理 7 天后 REE 解吸浓度分布在 0.041~1.256

mg/kg, 占土壤团聚体上 REE 吸附浓度的 0.003%~0.097%。相同粒径土壤团聚体组内的 REE 解吸浓度存在显著差异 ( $P < 0.05$ ), 且与土壤机械组成和 REE 吸附浓度均无显著相关性 ( $P > 0.05$ ), 该现象应归因于土壤团粒与 REE 的随机解吸过程。7 天处理的 REE 解吸浓度较在 24 h 处理的 REE 解吸浓度略微增高, 但对吸附总量的作用不显著 ( $P > 0.05$ )。整体表现为模拟径流扰动下土壤团聚体上的 REE 吸附量趋于稳定, 径流扰动对各粒径土壤团聚体的 REE 标记浓度影响微弱<sup>[24]</sup>。

表 4 REE 吸附与解吸浓度变化

| 样品<br>编号 | 团聚体粒径/<br>mm | REE 施放浓度/<br>(mg · kg <sup>-1</sup> ) | REE 吸附浓度/<br>(mg · kg <sup>-1</sup> ) | 24 h 解吸浓度/<br>(mg · kg <sup>-1</sup> ) | 7 天解吸浓度/<br>(mg · kg <sup>-1</sup> ) |
|----------|--------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------------|
| YL       | 5~2          | 1538.90                               | 1325.20±30.71a                        | 0.135±0.005a                           | 0.076±0.005b                         |
| YA       |              |                                       | 1335.52±19.40a                        | 0.071±0.007b                           | 0.075±0.006b                         |
| XY       |              |                                       | 1350.36±18.62a                        | 0.063±0.010b                           | 0.079±0.004b                         |
| BC       |              |                                       | 1324.99±23.17a                        | 0.012±0.003c                           | 0.041±0.005c                         |
| CC       |              |                                       | 1327.49±22.60a                        | 0.007±0.004c                           | 0.093±0.006a                         |
| LZ       |              |                                       | 1316.86±24.81a                        | 0.066±0.006b                           | 0.080±0.010b                         |
| YL       | 2~1          | 1115.85                               | 916.20±19.03a                         | 0.069±0.002b                           | 0.330±0.018b                         |
| YA       |              |                                       | 920.29±17.77a                         | 0.117±0.005a                           | 0.353±0.006a                         |
| XY       |              |                                       | 928.29±13.67a                         | 0.064±0.007bc                          | 0.369±0.016a                         |
| BC       |              |                                       | 924.24±15.56a                         | 0.039±0.002d                           | 0.057±0.006e                         |
| CC       |              |                                       | 930.81±19.54a                         | 0.050±0.008cd                          | 0.124±0.009c                         |
| LZ       |              |                                       | 929.39±12.28a                         | 0.118±0.015a                           | 0.085±0.009d                         |
| YL       | 1~0.5        | 1113.00                               | 901.88±14.64a                         | 0.119±0.005d                           | 0.277±0.056bc                        |
| YA       |              |                                       | 909.64±22.50a                         | 0.358±0.008a                           | 0.427±0.009a                         |
| XY       |              |                                       | 915.37±13.12a                         | 0.126±0.007d                           | 0.387±0.007a                         |
| BC       |              |                                       | 907.51±20.42a                         | 0.128±0.009d                           | 0.323±0.018b                         |
| CC       |              |                                       | 917.51±10.39a                         | 0.248±0.034b                           | 0.322±0.017b                         |
| LZ       |              |                                       | 916.54±16.34a                         | 0.176±0.007c                           | 0.238±0.012c                         |
| YL       | 0.5~0.25     | 1486.10                               | 1288.09±19.11b                        | 0.495±0.007c                           | 0.614±0.012b                         |
| YA       |              |                                       | 1296.88±12.28b                        | 1.804±0.008a                           | 1.256±0.038a                         |
| XY       |              |                                       | 1346.97±17.84a                        | 0.382±0.013f                           | 0.205±0.009d                         |
| BC       |              |                                       | 1301.88±15.66b                        | 0.681±0.029b                           | 0.581±0.017b                         |
| CC       |              |                                       | 1317.54±18.60ab                       | 0.435±0.014e                           | 0.462±0.008c                         |
| LZ       |              |                                       | 1317.14±16.24ab                       | 0.466±0.006d                           | 0.602±0.017b                         |
| YL       | <0.25        | 1267.00                               | 1086.82±18.05c                        | 0.015±0.004e                           | 0.058±0.007c                         |
| YA       |              |                                       | 1097.77±13.11bc                       | 0.247±0.010c                           | 0.989±0.008a                         |
| XY       |              |                                       | 1106.46±10.86bc                       | 0.031±0.004e                           | 0.068±0.007c                         |
| BC       |              |                                       | 1101.27±15.23bc                       | 0.422±0.020a                           | 0.263±0.010b                         |
| CC       |              |                                       | 1135.83±20.58a                        | 0.120±0.012d                           | 0.262±0.008b                         |
| LZ       |              |                                       | 1124.48±14.09ab                       | 0.289±0.019b                           | 0.262±0.011b                         |

注:文中数据为同行不同小写字母分别表示同一粒径土壤团聚体 REE 吸附浓度、24 h REE 解吸浓度、7 天 REE 解吸浓度差异显著 ( $P < 0.05$ )。

## 2.2 土壤团聚体破碎路径及数量示踪

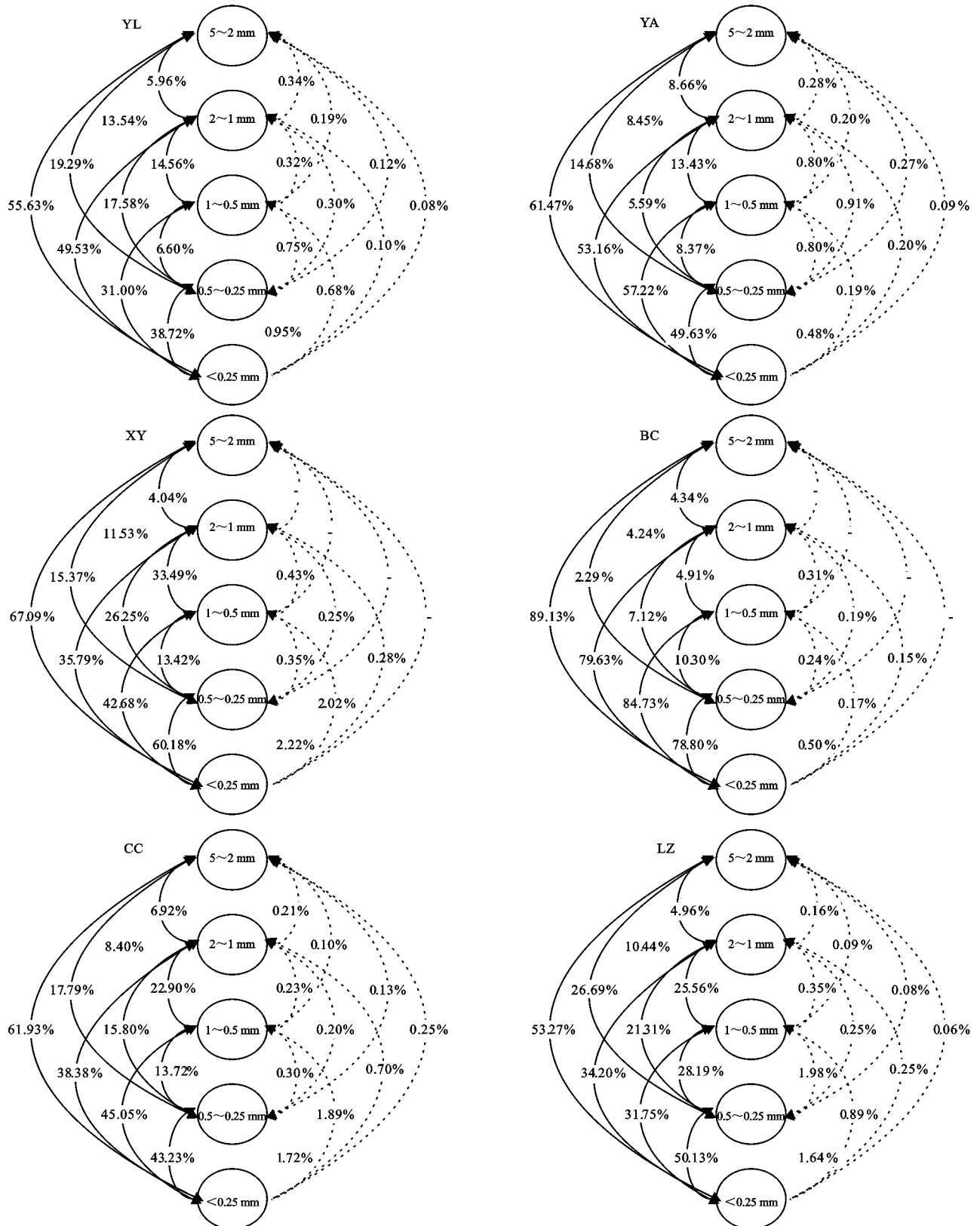
湿筛后土壤团聚体稳定性变化规律与已有研究<sup>[25-26]</sup>一致,通过测得各粒径土壤团聚体 REE 浓度并利用公式(4)计算各粒径之间的转化质量,发现 5~2, 2~1, 1~0.5, 0.5~0.25, <0.25 mm 土壤团聚体经过湿筛后向各粒径转化的路径基本相同,各粒径向 <0.25 mm 微团聚体转化为土壤团聚体破碎的主要路径。不同质地的土壤团聚体向同一粒径团聚体

转化的贡献率间存在不明显差异(图 2)。

6 种质地的土壤团聚体经过湿筛后破碎并向不同的粒径转化:向 2~1 mm 粒径转化过程中 5~2 mm 土壤团聚体贡献率为 4.04%~8.66%, 各类土壤间未见明显差异;向 1~0.5 mm 粒径转化过程中 BC 土 5~2, 2~1 mm 团聚体的贡献率较小,分别为 4.24% 和 4.91%;向 0.5~0.25 mm 粒径转化过程中, YA 土 5~2, 2~1, 1~0.5 mm 土壤团聚体的贡献率为 14.68%, 5.59%, 8.37%,

BC 土 5~2, 2~1, 1~0.5 mm 土壤团聚体的贡献率为 2.29%, 7.12%, 10.30%, 较其他 4 种类型土壤的贡献率低; 向 <0.25 mm 粒径转化过程中, BC 土 5~2, 2~1, 1~0.5, 0.5~0.25 mm 土壤团聚体的贡献率最大, 分别达到 89.13%, 79.63%, 84.73%, 78.80%。2~1, 1~0.5, 0.5~

0.25, <0.25 mm 土壤团聚体在破碎转化过程中伴随着再团聚的现象(图 2 虚线), 该过程中各粒径土壤团聚体的贡献率主要为 0.06%~1.94%。产生该现象的主要原因应是带正电荷的黏团边与带负电荷的黏团面连接以及黏粒本身在湿润时对其他土粒的黏结作用<sup>[27]</sup>。



注: 由于 5~2 mm 土壤团聚体剩余量不满足测试需求, - 表示无法显示该过程; 实线表示破碎过程, 虚线表示再聚合过程。

图 2 湿筛后各粒径土壤团聚体转化路径及数量

通过对团聚体破碎转化质量分数与土壤机械组成和有机质分别进行偏相关性分析(表 5)发现,控制有机质影响,黏粒与团聚体破碎过程主要呈正相关,与稳定过程主要呈负相关;砂粒与黏粒呈相反作用态势,与团聚体破碎过程呈负相关,与团聚体稳定过程呈正相关;粉粒在该过程中作用不明显,在聚合与破碎过程中具有促进和抑制双重表现。控制土壤机械组成影响,土壤有机质含量与团聚体稳定过程主要呈正相

表 5 土壤团聚体转化质量分数与各因素偏相关分析

| 控制变量  | 指标  | MWD减少率 | A→A    | A→B    | A→C    | A→D    | A→E    | B→B    | B→C    | B→D    | B→E    | C→C    | C→D    | C→E    | D→D    | D→E    | E→E    |
|-------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 有机质   | 砂粒  | -0.275 | 0.272  | 0.065  | -0.033 | -0.174 | 0.033  | 0.178  | -0.772 | -0.476 | 0.629  | -0.077 | -0.384 | 0.168  | -0.053 | 0.035  | 0.881  |
|       | 粉粒  | -0.322 | 0.470  | 0.718  | -0.063 | 0.230  | -0.326 | 0.633  | 0.303  | -0.178 | -0.418 | 0.067  | -0.023 | -0.068 | 0.321  | -0.331 | -0.266 |
|       | 黏粒  | 0.553  | -0.639 | -0.493 | -0.002 | 0.054  | 0.192  | -0.590 | 0.774  | 0.639  | -0.504 | -0.055 | 0.611  | -0.091 | -0.234 | 0.254  | -0.858 |
| 砂粒、黏粒 | 有机质 | -0.752 | 0.887  | 0.988  | -0.083 | 0.532  | -0.502 | 0.996  | -0.380 | -0.302 | -0.104 | 0.023  | 0.887  | -0.248 | 0.490  | -0.510 | 0.713  |

注:A、B、C、D、E 分别表示 5~2, 2~1, 1~0.5, 0.5~0.25, <0.25 mm 土壤团聚体。

### 2.3 REE 示踪土壤团聚体粒径转化的有效性

对 REE 计算得到的各粒径水稳性团聚体质量与实测质量进行对比,采用相对误差指标(公式 6)来评价 REE 示踪土壤团聚体粒径转化的有效性<sup>[30]</sup>。

$$\delta = \left( \sum_{i=1}^n \omega_{ji} / W_j - 1 \right) \times 100\% \quad (6)$$

式中: $\delta$  为 REE 计算得到的第  $j$  级粒径团聚体质量与实测第  $j$  级粒径团聚体质量的相对误差; $n$  为向第  $j$  级粒径转化的元素个数; $\omega_{ji}$  为通过计算得到的第  $i$  种稀土元素标记土壤团聚体向第  $j$  级粒径团聚体转化的质量(g)。

由表 6 可知,>0.25 mm 各粒径团聚体质量均被低估,低估范围为 -27.96%~-11.08%;<0.25 mm 团聚体质量被高估,高估范围为 3.65%~22.73%。5~2 mm 团聚体 REE 计算质量与实测质量之间的相对为误差为 -27.96%~-25.40%,4 种土壤质地均呈现相似的特征。对于 2~1, 1~0.5, 0.5~0.25 mm 粒径团聚体,6 种质地土壤均呈相似趋势,REE 计算质量与实测质量之间的相对误差分别为 -22.11%~-19.68%, -21.18%~-15.08%, -14.22%~-11.08%。对于 <0.25 mm 粒径团聚体,BC 土和 YA 土 REE 计算质量与实测质量之间的相对误差分别为 3.65%, 9.74%, 估算效果较好。

分析造成 REE 计算误差的原因主要是:5~2, 2~1, 1~0.5, 0.5~0.25 mm 土壤团聚体经历湿筛时,表面的土壤颗粒率先逐渐崩解、不均匀分离,吸附在土壤颗粒表面的 REE 则伴随更小的土壤颗粒迁移到 <0.25 mm 粒径,导致大土壤团聚体剩余的 REE 浓度偏低,从而致使计算质量被低估且低估作用随团聚体比表面积的减小而增强。1~0.5, 0.5~0.25 mm 团聚体计算误差则相对较小;而对 <0.25 mm 微团聚体,由于大团聚体破碎产生细小的土壤颗粒携带 REE 主要在该粒径上

关,与团聚体破碎过程主要呈负相关,但在个别粒径转化过程中未表现出相关性,或者与总体规律相反。其原因主要是土壤团聚体中的胶结物质主要为有机质、植物根系和菌丝,粒径较小的团聚体内还包含多糖等化学物质,在水的作用下不同粒径的土壤团聚体破碎机制存在差异<sup>[28-29]</sup>;加之,湿筛后土壤团聚体吸附 REE 的非均匀性分布及土壤团聚体内部孔隙分布和有机质骨架结构方式也会导致上述现象的发生。

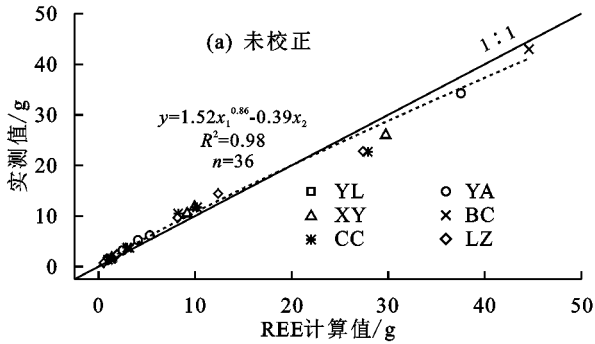
富集,导致 REE 计算值相较于实测值偏高。

表 6 REE 示踪土壤团聚体转化质量的相对误差

| 样品 | 团聚体      | 相对     | 校正后    |
|----|----------|--------|--------|
| 编号 | 粒径/mm    | 误差/%   | 相对误差/% |
| YL | 5~2      | -26.66 | 1.24   |
|    | 2~1      | -19.68 | 7.07   |
|    | 1~0.5    | -19.35 | -7.31  |
|    | 0.5~0.25 | -11.08 | -1.47  |
|    | <0.25    | 12.28  | 3.96   |
|    | 总质量      | 0.85   | 1.21   |
| YA | 5~2      | -27.70 | -0.67  |
|    | 2~1      | -22.11 | -0.54  |
|    | 1~0.5    | -20.89 | -4.25  |
|    | 0.5~0.25 | -13.72 | 1.30   |
|    | <0.25    | 9.74   | -0.04  |
|    | 总质量      | 0.71   | -0.36  |
| XY | 5~2      | -      | -      |
|    | 2~1      | -20.64 | 6.93   |
|    | 1~0.5    | -15.55 | -8.20  |
|    | 0.5~0.25 | -12.19 | -3.55  |
|    | <0.25    | 14.57  | 7.73   |
|    | 总质量      | 0.46   | 1.39   |
| BC | 5~2      | -      | -      |
|    | 2~1      | -21.80 | 10.35  |
|    | 1~0.5    | -16.67 | 16.24  |
|    | 0.5~0.25 | -12.68 | 10.45  |
|    | <0.25    | 3.65   | -7.61  |
|    | 总质量      | 0.79   | -5.10  |
| CC | 5~2      | -27.96 | -4.82  |
|    | 2~1      | -20.1  | -1.05  |
|    | 1~0.5    | -21.18 | -12.74 |
|    | 0.5~0.25 | -12.95 | -6.12  |
|    | <0.25    | 22.73  | 16.20  |
|    | 总质量      | 0.60   | 3.05   |
| LZ | 5~2      | -25.40 | 0.43   |
|    | 2~1      | -21.12 | 2.61   |
|    | 1~0.5    | -15.08 | -5.56  |
|    | 0.5~0.25 | -14.22 | -9.49  |
|    | <0.25    | 20.11  | 14.12  |
|    | 总质量      | 0.78   | 2.76   |

注:由于 5~2 mm 土壤团聚体剩余量不满足测试需求,一表示无法显示该过程。

为进一步减小 REE 示踪法对土壤团聚体转化质量的计算误差,基于 REE 计算值( $x_1$ )和湿筛后土壤团聚体的平均重量直径( $x_2$ )以及各粒径实测质量( $y$ )建立了  $y = 1.52x_1^{0.86} - 0.39x_2$  ( $R^2 = 0.98$ ) 的



校正关系。

从表 6 和图 3 可以看出,该校正关系考虑了土壤团聚体粒径对 REE 示踪的分异作用,采用该校正关系可将相对误差降低至 0.04%~16.24%。

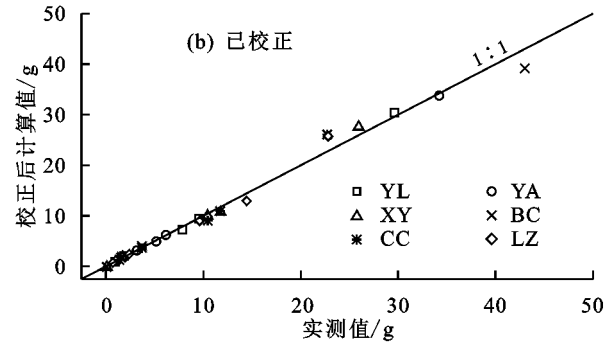


图 3 REE 计算与实测土壤团聚体质量之间的关系

### 3 结论

(1) 利用 REE 示踪土壤团聚体破碎转化过程时,需要对各粒径团聚体 REE 实际吸附浓度进行校正; 2~1, 1~0.5, 0.5~0.25, <0.25 mm 土壤团聚体 REE 吸附浓度与黏粒含量呈显著正相关( $P < 0.05$ ); 模拟径流扰动条件下,吸附于土壤团聚体的 REE 存在微弱的解吸现象,解吸浓度仅占 REE 与土壤团聚体吸附浓度的 0.001%~0.139%,REE 能够与各粒径土壤团聚体稳定吸附。

(2) 6 种不同质地的土壤团聚体破碎转化路径基本相同,但各路径上团聚体向同一粒径转化的数量间存在不明显差异。向 <0.25 mm 微团聚体转化为土壤团聚体破碎的主要路径,且在破碎过程中存在少量的再团聚现象。相较于粉粒、黏粒含量较高的土壤团聚体,砂粒含量较高的土壤团聚体向 1~0.5, 0.5~0.25 mm 粒径的转化贡献率整体偏低。

(3) 基于 REE 示踪的土壤团聚体的破碎转化定量表征方法对于 >0.25 mm 各粒径团聚体存在低估现象,低估范围 -27.96%~-11.08%; 对于 <0.25 mm 团聚体存在高估现象,高估范围 3.65%~22.73%。REE 示踪方法可用于量化土壤团聚体破碎转化路径。研究结果可为深入开展土壤侵蚀过程量化研究和构建土壤侵蚀机理模型提供有效的定量表征依据和支持。

#### 参考文献:

[1] Hu F N, Xu C Y, Li H, et al. Particles interaction forces and their effects on soil aggregates breakdown [J]. Soil and Tillage Research, 2015, 147(5): 1-9.

[2] Lu J, Zheng F L, Li G F, et al. The effects of raindrop impact and runoff detachment on hillslope soil erosion and soil aggregate loss in the Mollisol region of Northeast China [J]. Soil and Tillage Research, 2016, 161: 79-85.

[3] Leguedois S, Bissonnais Y L. Size fractions resulting from an aggregate stability test, interrill detachment

and transport [J]. Earth Surface Processes and Landforms, 2004, 29(9): 1117-1129.

[4] Walling D E, Quine T A. Use of  $^{137}\text{Cs}$  measurements to investigate soil erosion on arable fields in the UK: Potential applications and limitations [J]. European Journal of Soil Science, 2010, 42(1): 147-165.

[5] Gaspar L, Navas A, Machín J, et al. Using  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  measurements to quantify soil redistribution along two complex toposequences in Mediterranean agroecosystems, northern Spain [J]. Soil and Tillage Research, 2013, 130: 81-90.

[6] Walling D E. Beryllium-7: The Cinderella of fallout radionuclide sediment tracers? [J]. Hydrological Processes, 2013, 27(6): 830-844.

[7] Yu Y, Zhang K L, Liu L, et al. Estimating long-term erosion and sedimentation rate on farmland using magnetic susceptibility in northeast China [J]. Soil and Tillage Research, 2019, 187: 41-49.

[8] Zhang X C, Liu G, Zheng F L, et al. Understanding erosion processes using rare earth element tracers in a preformed interrill-rill system [J]. Science of The Total Environment, 2018, 625: 920-927.

[9] Zhang X C, Nearing M A, Garbrecht J D, et al. Gaining insights into interrill erosion processes using rare earth element tracers [J]. Geoderma, 2017, 299: 63-72.

[10] Zhang Q W, Lei T W, Huang X S, et al. Quantifying the sediment transport capacity in eroding rills using a REE tracing method [J]. Land Degradation & Development, 2017, 28(2): 591-601.

[11] Zhang X C, Friedrich J M, Nearing M A, et al. Potential use of rare earth oxides as tracers for soil erosion and aggregation studies [J]. Soil Science Society of America Journal, 2001, 65(5): 1508-1515.

[12] 肖海, 刘刚, 许文年, 等. 土壤颗粒组成对 REE 吸附量及侵蚀示踪精度的影响 [J]. 中国稀土学报, 2013, 31(5): 627-635.



- 影响[J].长江流域资源与环境,2018,27(6):1315-1323.
- [21] 湖南统计年鉴委员会.湖南统计年鉴[M].北京:中国统计出版社,2018:163-169.
- [22] 代勇.三峡水库运行后洞庭湖湿地生态系统服务功能价值研究[D].长沙:湖南师范大学,2012.
- [23] 湖南省水旱灾害编辑部.1950—1993年湖南省水旱灾害总结摘录[Z].湖南省水旱灾害编辑部,长沙:1994.
- [24] 湖南省防汛抗旱指挥部办公室.1994—2003年湖南省水旱灾情况汇编[Z].湖南省防汛抗旱指挥部,长沙:2003.
- [25] 湖南省防污抗旱指挥部办公室.2004—2017年湖南省防汛抗旱总结[Z].湖南省防汛抗旱指挥部,长沙:2017.
- [26] 李孟刚,周长生,连莲.基于熵信息扩散理论的中国农业水旱灾害风险评估[J].自然资源学报,2017,32(4):620-631.
- [27] Shukla S, Wood A W. Use of a standardized runoff index for characterizing hydrologic drought[J]. Geophysical Research Letters, 2008, 35(2): 226-236.
- [28] 何福力,胡彩虹,王纪军,等.基于标准化降水、径流指数的黄河流域近 50 年气象水文干旱演变分析[J].地理与地理信息科学,2015,31(3):69-75.
- [29] 周洪华,王云倩,方功焕,等.标准化径流指数在阿克苏河水文干旱特征识别中的应用[J].水资源与水工程学报,2019,30(2):6-18.
- [30] 张瑞.水系连通变异下长江荆南三口地区旱涝演变特征及驱动因素分析[D].长沙:湖南师范大学,2019.
- [31] 吴杰峰,陈兴伟,高路,等.基于标准化径流指数的区域水文干旱指数构建与识别[J].山地学报,2016,34(3):282-289.
- [32] 中国国家标准化管理委员会.GB/T 20481—2017 气象干旱等级[S].北京:中国标准出版社,2017:3-5.
- [33] Hurst H E. Long-term storage capacity of reservoirs [J]. Transaction of Transactions of the American Society of Engineers, 1951, 116(1): 770-799.
- [34] 龚艳冰,张继国,刘高峰,等.基于 SPI 指数与 R/S 分析的曲靖市干旱特征研究[J].干旱地区农业研究,2015,33(3):273-277.
- [35] 张涵丹,卫伟,薛菱.基于 R/S 分析和 Mann-Kendall 检验的定西市气温降水变化特征[J].水土保持研究,2015,22(6):183-189.
- [36] 王怀清,殷剑敏,孔萍,等.鄱阳湖流域千年旱涝变化特点及 R/S 分析[J].长江流域资源与环境,2015,24(7):1214-1220.
- [37] Kaboudan M A. Diagnosing time-series dynamical structures [J]. Chaos, Solution and Fractals, 1996, 7(7): 977-990.
- [38] 王莺,张强,韩兰英.基于信息扩散理论的中国南方水旱灾害风险特征[J].干旱气象,2016,34(6):919-925.
- (上接第 161 页)
- [13] Kimoto A, Nearing M A, Zhang X C, et al. Applicability of rare earth element oxides as a sediment tracer for coarse-textured soils [J]. Catena, 2006, 65: 214-221.
- [14] Liu G, Xiao H, Liu P L, et al. An improved method for tracing soil erosion using rare earth elements [J]. Journal of Soils and Sediments, 2016, 16(5): 1670-1679.
- [15] Zhang X C, Liu G, Zheng F L. A simple enrichment correction factor for improving erosion estimation by rare earth oxide Tracers [J]. Vadose Zone Journal, 2017, 16(12): e345.
- [16] Oades J M. The role of biology in the formation, stabilization and degradation of soil structure [J]. Geoderma, 1993, 56: 377-400.
- [17] Six J, Bossuyt H, Degryze S, et al. A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics [J]. Soil and Tillage Research, 2004, 79(1): 7-31.
- [18] Peng X H, Zhu Q H, Zhang Z B, et al. Combined turnover of carbon and soil aggregates using rare earth oxides and isotopically labelled carbon as tracers [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2017, 109: 81-94.
- [19] 中国科学院南京土壤研究所.土壤理化分析[M].上海:上海科技出版社,1978.
- [20] 肖海.稀土元素定量监测坡面浅沟产生及发育过程[D].陕西 杨凌:西北农林科技大学,2017.
- [21] 刘普灵,田均良,周佩华,等.土壤侵蚀稀土元素示踪法实验研究[J].稀土,2001(2):37-40.
- [22] Song W, Liu P L, Yang M Y, et al. Using REE tracers to measure sheet erosion changing to rill erosion [J]. Journal of Rare Earths, 2003, 21(5): 587-590.
- [23] Liu S, Guo Z C, Pan Y, et al. Rare earth oxides for labelling soil aggregate turnover: Impacts of soil properties, labelling method and aggregate structure [J]. Geoderma, 2019, 351: 36-48.
- [24] Spencer K L, Suzuki K, Hillier S. The development of rare earth element-labelled potassium-depleted clays for use as cohesive sediment tracers in aquatic environments [J]. Journal of Soils and Sediments, 2011, 11(6): 1052-1061.
- [25] 耿韧,张光辉,洪大林,等.黄土高原农地草地林地土壤团聚体稳定性沿降水梯度的变化特征[J].农业工程学报,2019,35(3):141-148.
- [26] 范云涛,雷廷武,蔡强国.湿润速度对土壤表面强度和土壤团聚体结构的影响[J].农业工程学报,2008,24(5):46-50.
- [27] 邵明安,王全九,黄明斌,等.土壤物理学[M].北京:高等教育出版社,2006.
- [28] 卢金伟,李占斌.土壤团聚体研究进展[J].水土保持研究,2002,9(1):81-85.
- [29] 王清奎,汪思龙.土壤团聚体形成与稳定机制及影响因素[J].土壤通报,2005,36(3):415-421.
- [30] 雷廷武,张晴雯,赵军.细沟水蚀动态过程的稳定性稀土元素示踪研究[J].水利学报,2004,35(12):84-91.