

桂林丫吉岩溶区土壤有机碳和 pH 值与钙形态分布的关系初探

杨慧^{1 2)}, 陈家瑞^{1 3)}, 梁建宏¹⁾, 曹建华^{1 2)}

- 1) 中国地质科学院岩溶地质研究所国土资源部/广西岩溶动力学重点实验室, 广西桂林 541004;
- 2) 联合国教科文组织国际岩溶研究中心, 广西桂林 541004;
- 3) 中国科学院西北高原生物研究所/中国科学院高原生物适应与进化重点实验室, 西宁 810008

内容提要: 钙是岩溶环境的主要构成元素, 是决定岩溶生态系统的结构和功能的关键要素之一。为研究岩溶区土壤有机碳和 pH 值与钙形态分布的关系, 在桂林丫吉岩溶试验场以 3 个月为周期共 2 年的时间采集自然植被土壤, 利用 BCR 方法对钙形态进行了研究, 结果表明: ① 岩溶区各形态钙中以酸溶态钙含量最多, 占土壤全钙的 61.63%, 表明岩溶区石灰土中钙活跃的迁移状态和生物作用, 钙在石灰土中具有较高的活性。并且各形态钙的大小顺序为酸溶态 > 可还原态 > 残渣态 > 可氧化态; ② 除可氧化态钙与土壤有机碳的相关性不显著外, 各形态的钙与土壤有机碳之间均呈极显著正相关的关系 ($P < 0.01$); 与土壤有机碳类似, 除可氧化态钙与 pH 值呈不显著的负相关关系外, 其余土壤钙形态与 pH 值均呈极显著正相关关系 ($P < 0.01$)。③ 利用冗余分析可以对各形态钙与有机碳和 pH 值的关系大小进行排序, 各形态钙与有机碳和 pH 的关系大小顺序均为: 可还原态钙 > 酸溶态钙 > 残渣态钙 > 可氧化态钙。研究结果有助于更清晰的了解钙在岩溶生态系统中的分布和运动特征, 为深入理解岩溶区钙循环提供基础数据。

关键词: 岩溶区; 土壤钙形态; 有机碳; pH 值

岩溶生态系统是受岩溶环境制约的生态系统, 岩溶区石灰土是在热带、亚热带地区碳酸盐岩类经溶蚀风化后的产物, 岩溶环境的独特性, 赋予了石灰(岩)土独特而复杂的成土过程, 虽然成土机理至今尚未完全清楚(全国土壤普查办公室, 1998), 但岩溶作用对石灰岩土的形成和演变产生了深远的影响, 岩溶区石灰土具有富钙偏碱的地球化学特点已成为共识(曹建华等, 2003)。生长在岩溶地区的植被与非岩溶区的植被相比, 具有高的灰分及钙镁含量。钙对植物的有效性不仅取决于土壤中钙的总量, 还依赖其存在的化学形态。土壤钙形态受许多因素的影响, 比如钙的饱和度、陪伴离子的种类和数量、土壤 pH 值、盐基饱和度和土壤胶体种类和性质等(王敬国, 1995)。岩溶区土壤钙与有机碳的关系, 直接影响到岩溶区土壤生态系统平衡的维持(何尧启, 1999; 胡乐宁等, 2012), 对于探讨岩溶区

土壤有机碳稳定机理有重要意义。研究认为在钙质丰富的土壤环境中, 细菌及放线菌等微生物活动异常活跃, 使有机物不断分解形成腐殖质, 并与钙、镁离子结合, 形成高度缩合而稳定的腐殖酸钙, 从而使石灰土具有高的有机碳积累(曹建华等, 2003; 全国土壤普查办公室, 1998; 黄黎英, 2006)。另外, 由于岩溶区石灰土中 Ca^{2+} 对有机、无机胶体的凝聚作用, 黏粒及粉砂粒紧密结合成团, 不易湿胀或分散于水, 一般结构较稳定。根据全国第二次土壤普查的结果显示(全国土壤普查办公室, 1998), 石灰土表土层 > 0.25mm 的水稳性团聚体达到 70% ~ 80%, 孔隙较多, 孔隙度为 50% ~ 60%。此外, 土壤中水溶态钙离子含量较高, 能够与金属微量元素离子竞争有机配位体, 从而影响这些元素的植物有效性。 Ca^{2+} 的竞争能力与 pH 有关, 土壤 pH 通过影响难溶性化合物的溶解, 螯合剂和金属离子的水解、氧化还

注: 本文为国家自然科学基金青年基金资助项目(编号: 41402326)、国家留学基金资助项目(编号: 201608450017)、广西科学研究与技术开发计划项目(编号: 桂科能 1598023-1)和中国地质调查项目(编号: DD20160324)的成果。

收稿日期: 2016-05-20; 改回日期: 2017-04-06; 责任编辑: 章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2017.04.019

作者简介: 杨慧, 女, 1981年生, 博士, 副研究员。主要研究方向为岩溶生态学。Email: yanghui - kdl@karst.ac.cn。通讯作者: 曹建华, 博士, 研究员。主要从事岩溶生物地球化学循环研究。Email: jhcaogl@karst.ac.cn。

原反应、吸附和解吸附反应等,影响 Ca^{2+} 的竞争能力。在 pH 接近中性和中性以上的土壤中,钙离子竞争有机化合物的配位反应能力较强,因此,当金属微量元素以螯合物的形式施入这些土壤后,尽管微量元素螯合物的稳定性远比 Ca^{2+} 大, Ca^{2+} 仍能有效地与金属微量元素离子竞争螯合剂。尽管目前学者们对有机质和 pH 值与钙形态的关系进行了关注,但是研究结果存在差异(张大庚等,2011;陈家瑞等,2012)。系统地分析土壤有机碳和 pH 对钙形态的影响的研究还较少。因此,有必要对土壤中钙的不同形态进行系统研究,找出土壤有机碳和 pH 与钙形态的关系,对充分了解其迁移转化机理及钙对土壤有机碳稳定性的作用机理等问题具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

本研究的样品采自桂林丫吉岩溶试验场(图1),该试验场位于亚热带季风区,降雨在季节上分配不均,主要集中在3~8月,平均年降雨量1900mm,多年平均气温18.8℃。岩溶区土壤母岩

为泥盆统融县组(D_3r)灰岩(潘根兴等,2001),土壤类型为钙质湿润淋溶土,植被以次生灌丛为主,黄荆、火棘、九龙藤等为主要树种。

1.2 样品采集与处理

实验样品采于2009年12月至2011年9月,共两年,每年分四次采样,每次采集5个不同地貌部位的土壤样品,采样时间间隔为3个月,共采集8次土壤样品,采集到40个土壤样品。采用三点混合采样法去除枯枝落叶和腐殖质层后采集土壤表层样品,样品带回实验室内自然风干后研磨过20目筛备用。

1.3 室内实验

土壤有机碳含量采用重铬酸钾外加热氧化法;土壤钙形态组成采用修改了的BCR方法(Rauret et al.,1999;Yang Hui et al 2015)进行提取,即将钙的提取形态划分为酸溶态、可还原态、可氧化态和残渣态,用美国铂金埃尔默公司产的OPTIMA2000DV电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES)进行测定。

1.4 数据分析

采用Excel2010和origin8.5软件等进行数据处理及作图,利用Canoco4.5软件对数据进行冗余(RDA)分析。

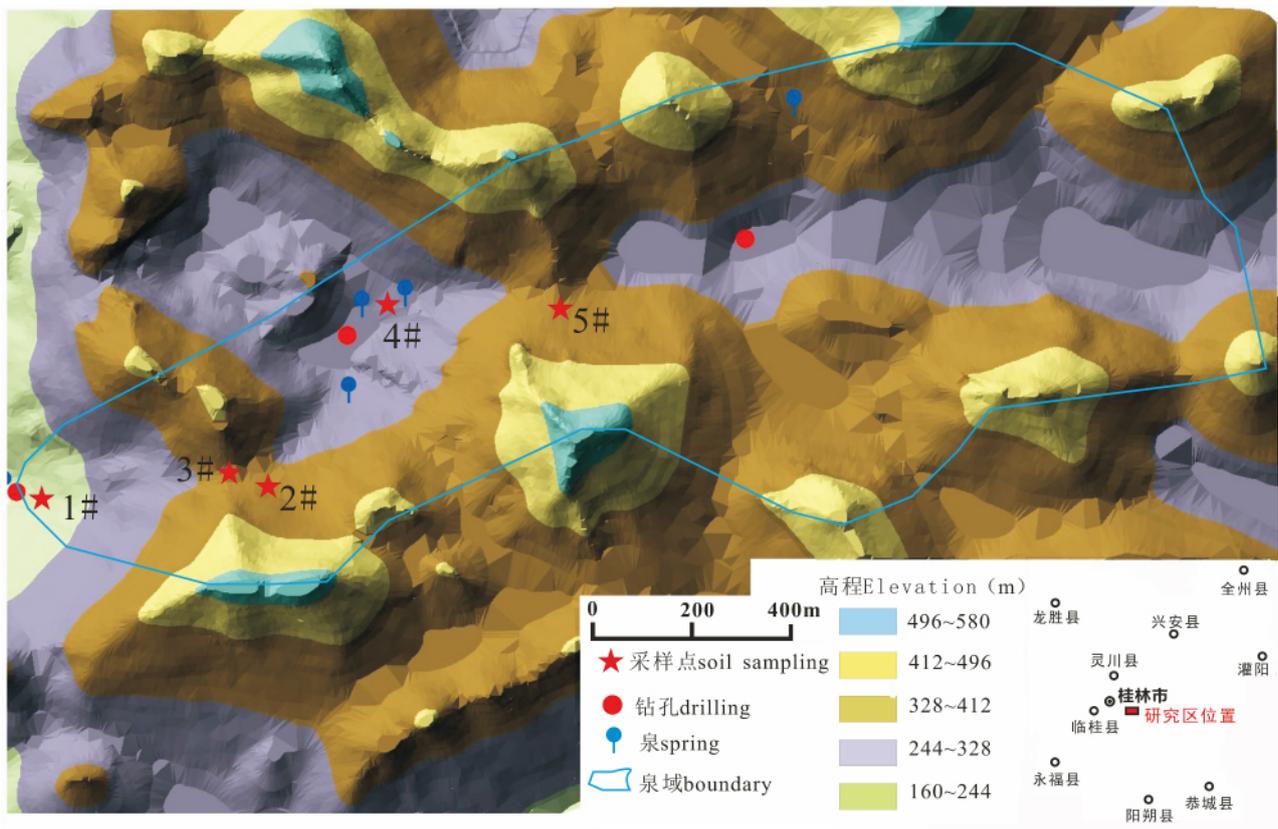


图1 采样点位置图

Fig. 1 Location of soil sampling

表 1 土壤钙形态及有机碳、pH 值描述性统计 (N=40)
Table 1 Descriptive statistics of soil calcium species, soil organic carbon and pH (N=40)

	平均值 ± 标准差	最小值	最大值	变异系数 (%)	偏度	峰度
有机碳(‰)	38.76 ± 10.59	18.32	67.25	27.33	0.14	0.22
pH	6.06 ± 0.79	5.17	7.89	13.03	0.75	-0.70
全钙(‰)	5.03 ± 2.07	2.30	11.75	41.15	1.20	1.82
酸溶态钙(‰)	3.10 ± 1.19	1.50	6.47	38.39	0.94	0.48
可还原态钙(‰)	0.99 ± 0.74	0.13	3.38	74.75	1.33	2.04
可氧化态钙(‰)	0.24 ± 0.10	0.05	0.46	41.67	0.19	-0.69
残渣态钙(‰)	0.70 ± 0.36	0.15	1.61	51.43	0.79	0.12

2 研究结果

2.1 土壤钙形态与有机碳、pH 值含量总体特征

研究区土壤钙形态与有机碳、pH 值含量及描述性统计结果如表 1 所示。从表中可以看出,研究区土壤有机碳含量在 18.32‰~67.25‰之间,平均为 38.76‰±10.59‰(平均值±标准差),变异系数为 27.33%。土壤 pH 值在 5.17~7.89 之间,平均为 6.06±0.79,变异系数为 13.03%,变幅相对较小。岩溶区土壤全钙含量在 2.30‰~11.75‰之间,平均为 5.03±2.07‰,变异系数为 41.15%,变幅相对较大;岩溶区各形态钙中酸溶态钙含量在 1.50~6.47‰之间,平均为 3.10±1.19‰;可还原态钙含量在 0.13~3.38‰之间,平均为 0.99±0.74‰;可氧化态钙含量在 0.05~0.46‰之间,平均为 0.24±0.10‰;残渣态钙含量在 0.15~1.61‰之间,平均为 0.70±0.36‰。各形态钙的变异系数在 28.39%~74.75%之间,其中可还原态钙的变异系数最大,相比其它钙形态,变幅较大。从偏度系数来看,所有钙形态的偏度系

数均大于 0,表示呈正偏态;从峰度系数来看,除可氧化态钙的峰度小于 0,其余钙形态的峰度系数均大于 0,这表明可氧化态钙分布曲线较为平坦,其余钙形态的分布曲线均较为陡峭。并且根据 Shapiro—Wilk 检验的结果,只有可氧化态钙呈正态分布($P > 0.05$),其余钙形态均不符合正态分布。岩溶区各形态钙中以酸溶态钙含量最多,占土壤全钙的 61.63%;并且各形态钙的大小顺序为酸溶态(61.63%) > 可还原态(19.68%) > 残渣态(13.92%) > 可氧化态

(4.77%),与前人(陈家瑞等,2012;黄芬等,2015;Yang Hui et al 2015)的研究结果较为一致。

2.2 岩溶区土壤钙形态与有机碳的关系

图 2 和图 3 分别为土壤有机碳与土壤全钙和各形态钙之间的关系,从图中可以看出,岩溶区土壤全钙与有机碳之间呈极显著正相关关系($P < 0.01$);各形态的钙与土壤有机碳之间均呈正相关的关系,其中酸溶态钙、可还原态钙与有机碳之间呈极显著

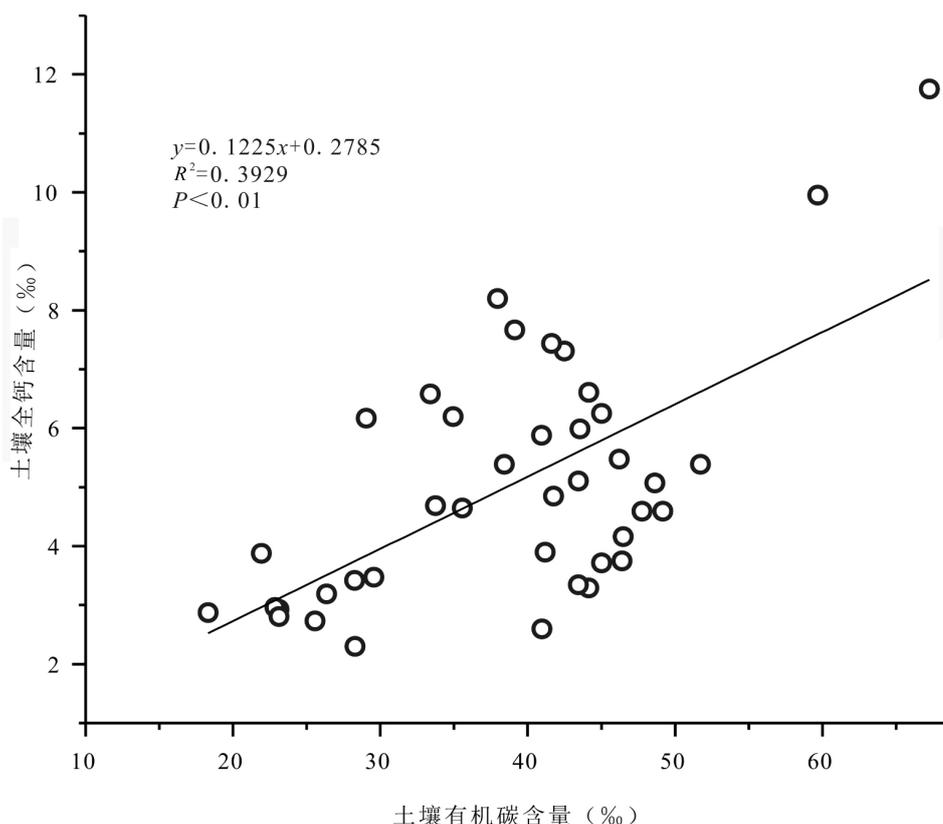


图 2 土壤全钙与有机碳之间的关系

Fig. 2 The relationship between soil calcium and soil organic carbon

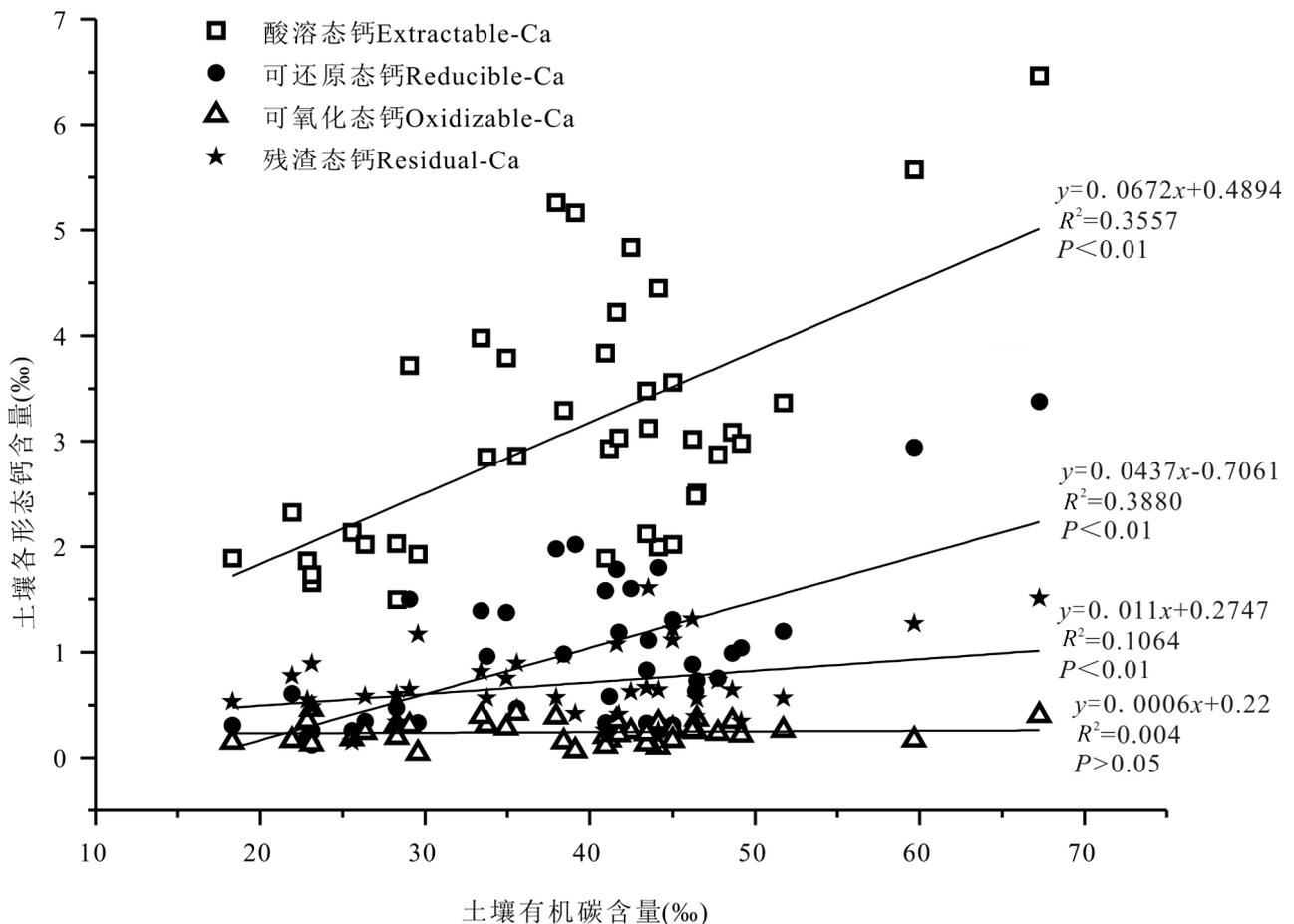


图3 土壤各形态钙与有机碳之间的关系

Fig. 3 The relationship between soil calcium species and soil organic carbon

的正相关关系 ($P < 0.01$), 残渣态钙与有机碳之间呈显著正相关关系 ($P < 0.05$), 但是可氧化态钙与有机碳的相关性不显著 ($P > 0.05$)。

2.3 岩溶区土壤钙形态与 pH 值的关系

图4和图5分别为土壤 pH 值与土壤全钙和各形态钙之间的关系, 从图中可以看出, 土壤全钙与 pH 值呈极显著正相关关系 ($P < 0.01$)。各形态的钙与 pH 值之间的关系表现为: 酸溶态钙、可还原态钙、残渣态钙与 pH 均呈极显著的正相关关系 ($P < 0.01$); 而可氧化态钙与 pH 呈不显著的负相关关系 ($P > 0.05$)。

2.4 土壤 pH 值、有机碳含量与土壤钙形态的 RDA 图

运用 Canoco4.5 软件, 经过去趋势分析 (DCA) 检验, 结果显示最大的梯度长度为 0.410, 小于 3, 因此, 选择对物种数据与环境因子数据做 RDA 分析, 作为直接梯度方法的一种, RDA 能从统计学的角度

来有效评价一个或一组变量与另一组多变量数据之间的关系 (尹锴等, 2009; 李强等, 2014)。本研究中, 将土壤 pH 值和有机碳含量作为环境因子, 土壤全钙和钙形态含量作为物种因子, 对土壤 pH 值、有机碳含量及土壤全钙、钙形态等进行冗余分析 (RDA), 得到土壤 pH 值和有机碳含量对土壤全钙和钙形态影响的排序 (图 6)。在排序图中, 箭头连线与排序轴的夹角表示与排序轴的相关性大小, 夹角越小, 相关性越大 (李红林等, 2015)。土壤钙形态指标用实线表示, 环境因子用虚线表示; 箭头连线的长短表示土壤钙形态与环境因子关系的大小, 箭头连线越长相关性越大, 反之, 则越小; 两个箭头连线的夹角可以看做是土壤钙形态和影响因子相关性大小。当夹角角度在 $0^\circ \sim 90^\circ$ 时, 两个变量之间呈正相关; 当夹角角度在 $90^\circ \sim 180^\circ$ 时, 二者之间呈负相关; 当夹角角度为 90° 时, 表示二者之间没有相关关系。钙形态和全钙含量箭头夹角余弦值代表了它

们之间的关系,从图中可以看出,除可氧化态钙外,其余各形态的钙之间,以及它们与土壤总钙之间均呈极显著正相关的关系,并且根据各形态钙与土壤全钙的连线可以判断出,各形态钙与全钙的关系大小顺序为可还原态钙 > 酸溶态钙 > 残渣态钙 > 可氧化态钙。同样的,有机碳与可氧化态钙之间的夹角接近 90° ,因此相关性不显著,而与可还原态钙、酸溶态钙和残渣态钙之间通过箭头连线可以判断出它们之间的关系大小顺序为可还原态钙 > 酸溶态钙 > 残渣态钙。上述分析结果印证了土壤有机碳与各形态钙之间的关系。pH 值与可还原态钙之间的夹角最小,其次为酸溶态钙和残渣态钙,表明 pH 值与各形态钙的关系大小为可还原态钙 > 酸溶态钙 > 残渣态钙,此分析结果也同样印证了上述分析中 pH 值与各形态钙之间的相关关系。pH 值与可氧化态钙的夹角大于 90° 而小于 180° ,夹角余弦值为负值,表明可氧化态钙与 pH 之间是呈负的相关关系,与上述分析一致。这表明 RDA 分析结果可以直观的看出物种因子和环境因子之间的关系大小,与相关分

析结果可以相互补充。

3 讨论

3.1 岩溶区土壤钙形态特征

钙是易移动的元素,土壤中钙含量主要受地球化学作用的影响,与成土过程和母质有关(艾丹等, 2011)。石灰岩上发育的土壤的成土过程比较特殊,化学风化是主要过程,即含有 CO_2 的水对岩石的溶解和溶蚀(韦启璠等, 1983; 温琰茂等, 2004)。中国南方热带、亚热带岩溶区石灰土中钙在土壤中由母岩不断释放补给,但又遭受着强烈的淋溶,使土壤常保持在痕迹量,从而与北方的钙层土有重大区别(韦启璠等, 1983)。即便如此,从土壤地球化学观点来看,岩溶区石灰土处于一个富钙的生物地球化学环境,在石灰土中不论在岩石风化过程中还是在生物积累过程中,钙的迁移和富集都比红壤强烈,因此岩溶区石灰土中含钙量一般大大超过红壤(韦启璠等, 1983)。本研究中土壤全钙含量高于同一气候条件下红壤中土壤全钙含量(李小方, 2006; 陈同庆等, 2014),但低于陈同庆等(2014)对粤北岩溶区不同土地利用方式中土壤钙的平均值;远低于蒲玉琳等(2010)对西藏 17 种土壤钙含量研究的结果,尤其比碳酸盐土、寒钙土、冷钙土等中的钙含量低一个数量级。这表明在高温多雨湿润地区,不论母质含钙多少,在长期风化成土过程中,钙受淋失后,含钙量都很低。这与前人的研究结果分布在湿润地区的土壤,由于受强烈的淋溶作用的影响,土壤中的钙含量多在 1% 以下,甚至有时低于 0.1% 的结论相一致(王敬国, 1995; 周卫等, 1996)。

石灰性土壤中,钙是主要的阳离子,与交

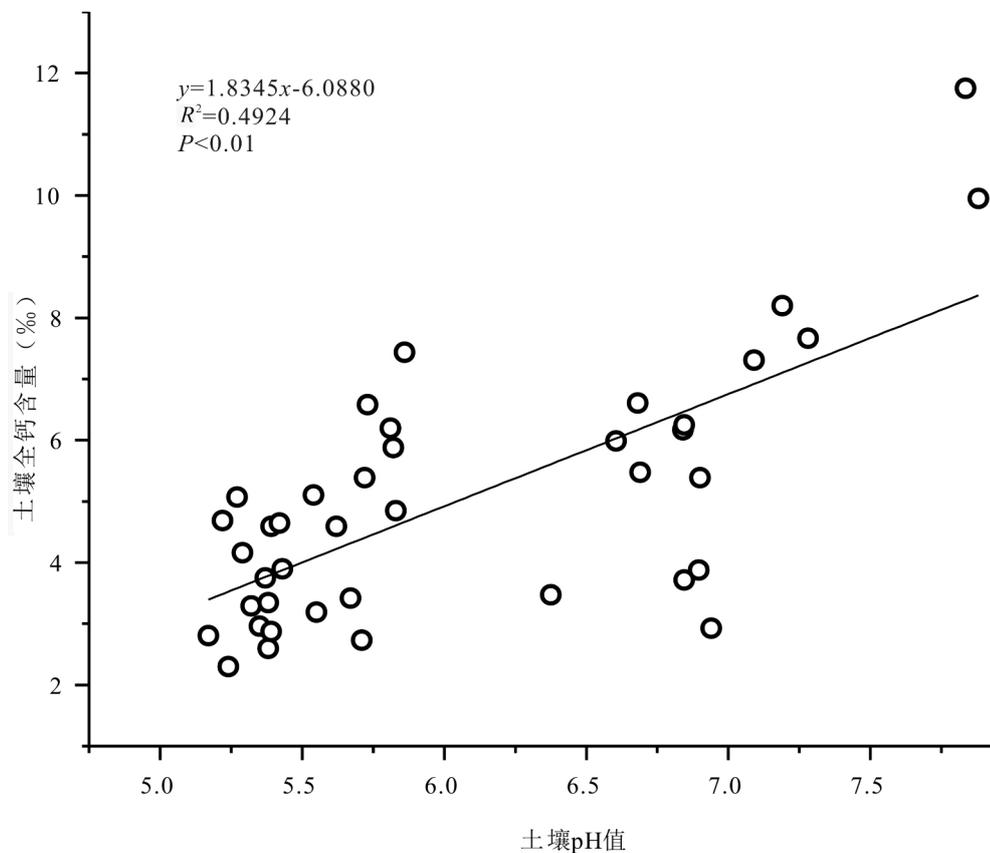


图4 土壤全钙与 pH 值之间的关系

Fig. 4 The relationship between soil calcium and pH value

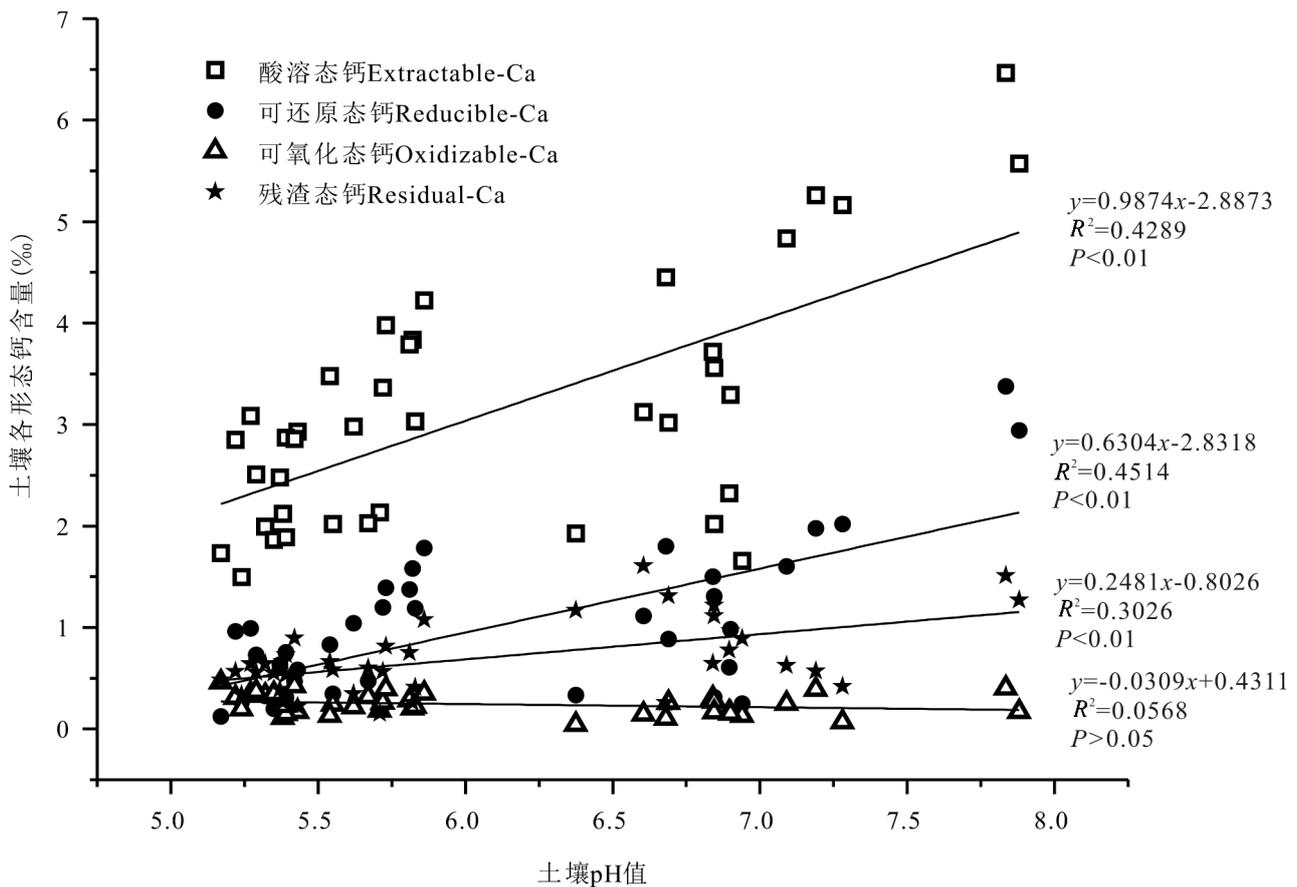


图5 土壤各形态钙与 pH 值之间的关系

Fig. 5 The relationship between soil calcium species and pH value

换态阳离子钙处于动态的平衡,这些离子在土壤溶液中的活度及其化学行为不仅决定了它们的植物有效性,而且还直接影响其它养分离子的转化,从而间接影响这些元素的植物有效性(王敬国,1995)。BCR 分级方法中的酸溶态钙相当于 Tessier 分级方法中的可交换态钙和碳酸盐结合态钙之和,因此这部分钙是植物易于利用的那部分钙,本研究中,酸溶态钙所占比例较大,这说明岩溶区土壤中钙的有效性较高,这表明土壤中钙活跃的迁移状态和生物作用,钙在石灰土中具有较高的活度(曹建华等,2005)。石灰土具有如此高含量的有效态钙,这意味着:钙在石灰土成土过程中是容易流失的元素,从而对地表和地下水造成影响,是造成岩溶水富钙性不可忽视的因素(陈同庆等,2014);但在研究区亚热带季风气候条件下,雨水较为丰富,植被生物量较高的情况下,土壤中仍保持高比例的有效态钙含量,究其原因可能为:①石灰土本身具有高含量的游离碳酸钙,游离碳酸钙通过化学平衡维持高的有效态

含量(李小方,2006)。②强烈的表层岩溶作用源源不断的为土壤提供有效态钙(蒋忠诚,2000)。③岩溶植被返还土壤的枯枝落叶具有高含量的钙(曹建华等,2003),在土壤中分解后形成活性较高的有效态钙(李小方,2006)。

3.2 岩溶区土壤有机碳与钙形态的关系

通常,土壤中同时进行着淋溶脱钙和富集复钙这两个相互矛盾的成土特征(全国土壤普查办公室,1998)。从表1统计结果可以看出,尽管钙及其形态变化受诸如降雨影响而发生淋溶作用、受到岩溶作用以及植物吸收利用等影响,变化相对较大,但由于岩溶区石灰土中固钙和固碳作用是互相作用、互相影响的过程(曹建华等,2003;章程,2009),在本研究中有机碳与各形态的钙之间均呈正相关的关系也证实了这一观点。尽管在湿润的亚热带气候条件下,石灰土在成土的过程中,由于钙溶于水而淋失(朱其青等,1984),在石灰土形成过程中生物富集作用对土壤肥力产生积极影响,在热带亚热带旺盛

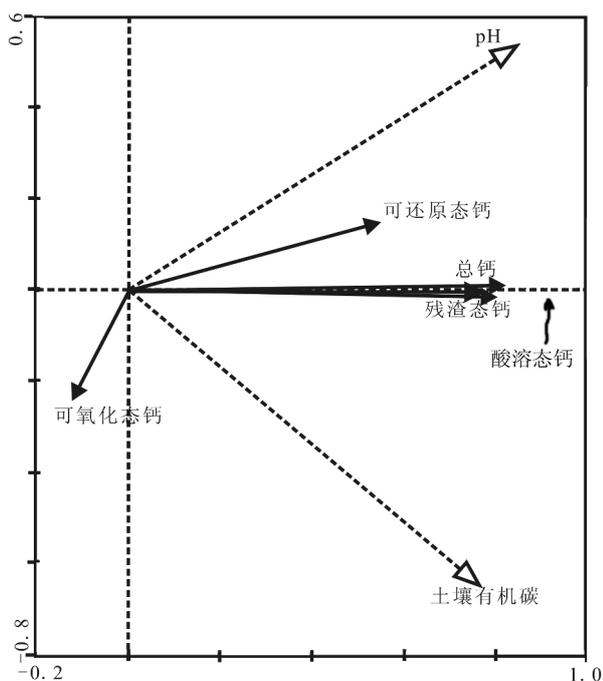


图6 土壤有机碳、pH 值与土壤钙形态的 RDA 二维排序图

Fig. 6 RDA map of soil organic carbon, pH value and calcium species

的生物作用下土壤有机质大量积累,相应的在生物作用下元素大量富集,特别是钙和磷等元素(韦启璠等,1983)。此外,岩溶区土壤中,大量含有 Ca^{2+} 的溶液易与土壤中游离的胡敏酸结合形成比较稳定的胡敏酸钙,从而有利于土壤中有机质的积累(蒋忠诚,2000)。贵州茂兰岩溶森林下土壤的腐殖质组成与周围的黄红壤对比分析表明,岩溶区土壤中胡敏酸的 85.42% 是以钙结合的形式存在的,而黄红壤中没有发现与钙结合的胡敏酸,从而使胡敏酸钙成为岩溶区土壤的一个重要特征(周政贤,1987;蒋忠诚,2000)。类似研究结果在其它地区也得到了验证,比如黄芬等(2015)通过对岩溶区不同土地利用方式土壤钙形态进行研究发现,除残渣态钙外,其余三种形态的钙(酸溶态、可氧化态钙、可还原态钙)与土壤有机碳均呈极显著正相关关系;胡乐宁等(2012)通过室内模拟实验从钙的形态对土壤有机碳的影响的角度对岩溶区黑色石灰土、棕色石灰土和一种对照土壤(红壤)进行了研究,结果表明,黑色石灰土的水溶态、交换态和有机结合态钙均与土壤有机碳呈现较好的相关性($P < 0.05$);棕色石灰土的交换态钙和有机结合态钙与土壤有机碳呈现

较好的相关性($P < 0.05$),而红壤的 4 种钙形态与土壤有机碳均没有显著相关性。这说明岩溶区交换态钙和有机结合态钙可能是促进土壤有机碳积累的主要钙形态。陈家瑞等(2012)通过研究不同演替阶段石灰土中腐殖质组成与土壤钙赋存形态的关系后认为土壤有机碳及腐殖质组成及其含量在很大程度上影响着土壤钙含量及赋存形态。刘蝴蝶等(2007)对晋南南部蔬菜地土壤钙与有机质的关系的研究结果却刚好相反,其研究认为土壤有机质含量与土壤钙含量呈明显的负相关关系。

3.3 岩溶区土壤 pH 值与钙形态的关系

岩溶区土壤钙是盐基饱和的交换性阳离子的主要组成(韦启璠等,1983)。石灰性土壤中 pH 与 CaCO_3 含量之间具有一定的关系,因为 CaCO_3 是引起土壤碱性($\text{pH} > 7$)的主要原因之一(林卡等,2017)。土壤 pH 通过影响难溶性化合物的溶解、整合剂和金属离子的水解、氧化还原反应、吸附和解吸附反应等,影响 Ca^{2+} 的竞争能力。在 pH 接近中性和中性以上的土壤中, Ca^{2+} 竞争有机配位反应的能力较强。说明 pH 值对土壤中钙的形态影响较大。本研究中 pH 值与土壤全钙、酸溶态钙、可还原态钙、残渣态钙均呈极显著的正相关关系($P < 0.01$),与可氧化态钙呈不显著的负相关关系($P > 0.05$)。这说明土壤 pH 值与各形态钙之间的关系密切,前人的研究结果也证实了这点,比如李忠云等(2015)对粤北岩溶丘陵区不同地貌部位土壤钙的分布的研究发现土壤 pH 与交换性钙和水溶性钙有极显著的正相关关系;王冬艳等(2011)对吉林延边地区土壤钙元素生态地球化学研究发现土壤交换性钙含量与 pH 值呈极显著正相关关系;张敏等(2008)对桂林毛村土壤 pH 值与钙的关系的研究同样发现土壤 pH 值与有效态钙含量之间呈极显著的正相关关系。张大庚等(2011)利用长期定位试验研究的结果认为土壤 pH 值与全钙和吸附性钙含量之间呈显著的正相关关系,与水溶性钙呈显著的负相关关系。温琰茂等(1994)对中国东部地区 28 个石灰土的研究结果同样显示钙与 pH 同样存在极显著正相关关系。

4 结论与展望

从钙的形态分析来看,本研究区内的石灰土酸溶态钙所占比例较大,这说明岩溶区土壤中钙的有效性较高,表明钙在石灰土中具有较高的活性。岩溶区土壤中 Ca^{2+} 的溶液易与土壤中游离的胡敏酸

结合形成比较稳定的胡敏酸钙,从而使有机质与钙之间建立了较为紧密的联系。本研究区土壤全钙与有机碳之间呈极显著正相关关系,其中酸溶态钙、可还原态钙与有机碳之间呈极显著的正相关关系,说明岩溶区交换态钙和有机结合态钙是促进土壤有机碳积累的主要钙形态。土壤 pH 影响 Ca^{2+} 的竞争能力,本研究中 pH 值与土壤全钙、酸溶态钙、可还原态钙、残渣态钙均呈极显著的正相关关系。

本研究仅对土壤有机碳和 pH 值对钙形态的影响进行了初步研究,对于全面评价岩溶区土壤钙形态的影响因素,还需要结合其它理化指标、当地的温度、降雨、地质背景等开展进一步的研究,将地质背景、环境因子等与岩溶区土壤钙形态有机地联系在一起,揭示岩溶区土壤钙形态特征及其相互关系。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; the literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

艾丹,郭春华,徐亚欧,黄艳玲,严锦绣,于婷婷,杨虎林. 2011. 四川阿坝县秋季牧草钙磷等矿物元素特征及其与土壤钙磷含量的关系. 草地学报, 19(6): 1060~1063.

曹建华,袁道先. 2005. 受地质条件制约的中国西南岩溶生态系统. 北京: 地质出版社.

曹建华,袁道先,潘根兴. 2003. 岩溶生态系统中的土壤. 地球科学进展, 18(1): 37~44.

陈家瑞,曹建华,梁毅,杨慧. 2012. 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. 中国岩溶, 31(1): 7~11.

陈同庆,魏兴琥,关共凑,李忠云. 2014. 粤北岩溶区不同土地利用方式对土壤钙离子的影响. 热带地理, 34(3): 337~343.

何尧启. 1999. 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. 贵州师范大学学报: 自然科学版, 17(1): 12~19.

黄芬,胡刚,涂春燕,樊明珠,曹建华. 2015. 岩溶区不同土地利用类型土壤钙形态分布特征. 南方农业学报, 46(9): 1574~1578.

黄黎英. 2006. 毛村土壤溶解有机碳的季节变化及环境效应. 桂林: 广西师范大学.

胡乐宁,苏以荣,何寻阳,李扬,黎蕾,王媛华,吴金水. 2012. 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. 中国农业科学, 45(10): 1946~1953.

姜存仓,陈防. 2011. 棉花营养诊断与现代施肥技术. 北京: 中国农业出版社.

蒋忠诚. 2000. 中国南方表层岩溶系统的碳循环及其生态效应. 第四纪研究, 20(4): 316~324.

李红林,贡璐,朱美玲,刘曾媛,解丽娜,洪毅. 2015. 塔里木盆地北缘绿洲土壤化学计量特征. 土壤学报, 52(6): 1345~1355.

李强,李忠义,靳振江,罗堃,唐志琴,黄静云,陆文体. 2014. 基于典范对应分析的铅锌矿尾砂坝坍塌污染土壤特征研究. 地质论评, 60(2): 443~448.

李小方. 2006. 岩溶环境中土壤-植物系统钙元素形态分析及其生态意义. 桂林: 广西师范大学.

李忠云,魏兴琥,李保生,关共凑. 2015. 粤北岩溶丘陵区不同地貌部位土壤钙的分布特征——以英德市九龙镇为例. 热带地理,

35(1): 89~95.

林卡,李德成,张甘霖. 2017. 西北黑河流域土壤 pH 与 CaCO_3 相当物含量关系研究. 土壤学报, 54(2): 344~353.

刘蝴蝶,史俊民,孟晓民,赵国平,郭平福. 2007. 晋南南部蔬菜土壤钙含量状况及原因分析. 山西农业科学, 35(9): 76~78.

潘根兴,曹建华,何师意,徐胜友,陶于祥,滕永忠. 2001. 桂林丫吉村岩溶试验场岩溶土壤碳转移与水排碳作用. 自然科学进展, 11(7): 34~39.

蒲玉琳,张宗锦,刘世全,张世熔,邓良基. 2010. 西藏土壤钙、镁、钾、钠的迁移和聚集特征. 水土保持学报, 24(1): 86~90.

王冬艳,李月芬,尚媛,白荣杰,徐倩. 2011. 吉林延边地区土壤钙元素生态地球化学. 吉林大学学报(地球科学版), 41(1): 215~221.

王敬国. 1995. 植物营养的土壤化学. 北京: 中国农业出版社.

韦启璠,陈鸿昭,吴志东,黄钺,教剑英. 1983. 广西(山弄)岗自然保护区石灰土的地球化学特征. 土壤学报, 20(1): 30~42.

温琅茂,曾水泉,潘树荣,罗毓珍. 1994. 中国东部石灰岩土壤元素含量分异规律研究. 地理科学, 14(1): 16~21.

尹锴,崔胜辉,赵千钧,花利忠,石龙宇,吝涛. 2009. 基于冗余分析的城市森林下层植物多样性预测. 生态学报, 29(11): 6085~6094.

张大庚,祝艳青,李天来,依艳丽,姜维. 2011. 长期定位施肥对保护地土壤钙素形态分布的影响. 水土保持学报, 25(2): 198~202.

张敏,周莉,曹建华,谢运球,杨慧. 2008. 桂林毛村土壤钙、锌、铅有效性及 pH 关系初探. 广西农业科学, 39(6): 796~799.

章程. 2009. 典型岩溶泉流域不同土地利用方式土壤营养元素形态及其影响因素. 水土保持学报, 23(4): 165~169; 199.

周卫,林葆. 1996. 土壤中钙的化学行为与生物有效性研究进展. 土壤肥料(5): 20~23; 45.

周政贤. 1987. 茂兰喀斯特森林科学考察集. 贵阳: 贵州人民出版社 122~156.

Ai Dan, Guo Chunhua, Xu Yaou, Huang Yanling, Yan Jinxiu, Yu Tingting, Yang Hulin. 2011. Mineral element characteristics of autumn forage in Aba county and the relationship with Ca, P contents of soil. Acta Agrestia Sinica, 19(6): 1060~1063.

Cao Jianhua, Yuan Daoxian. 2005. Karst ecosystem in Southwest China affected by geological conditions. Beijing: Geological Publishing House.

Cao Jianhua, Yuan Daoxian, Pan Genxing. 2003. Some soil features in karst ecosystem. Advance in Earth Sciences, 18(1): 37~44.

Chen Jianrui, Cao Jiahua, Liangyi, Yang Hui. 2012. Relationship of the humus components and the calcium form with the development of limestone soil. Carsologica Sinica, 31(1): 7~11.

Chen Tongqing, Wei Xinghu, Guan Gongcou, Li Zhongyun. 2014. Impact of Different Land Use Types on Soil Calcium in Northern Guangdong. Tropical Geography, 34(3): 337~343.

He Yaoqi. 1999. The tentative application of the method of main ingredient analysis in the research of retrogradation of Karst soil environment——with special reference to Zongdi Township Zhiyun County in Guizhou Province. Journal of Guizhou Normal University: Natural Science Edition, 17(1): 12~19.

Huang Fen, Hu Gang, Tu Chunyan, Fan Mingzhu, Cao Jianhua. 2015. Fraction distribution of calcium in soils of different land use types in karst area. Journal of Southern Agriculture, 46(9): 1574~1578.

Huang Liying. 2006. The Seasonal Change and the Environmental Effects of Dissolved Organic Carbon in Soil of Mao Village. Guilin:

- Guangxi normal University
- Hu Lening, Su Yirong, He Xunyang, Li Yang, Li Lei, Wang Yuanhua, Wu Jinshui. 2012. The speciation and content of calcium in karst soils, and its effects on soil organic carbon in karst region of Southwest China. *Scientia Agricultura Sinica*, 45(10): 1946 ~ 1953.
- Jiang Cuncang, Chen Fang. 2011. Cotton nutrition diagnosis and modern fertilization technology. Beijing: China Agriculture Press
- Jiang Zhongcheng. 2000. Carbon cycle and ecological effects in epikarst systems in Southern China. *Quaternary Sciences*, 20(4): 316 ~ 324.
- Li Honglin, Gong Lu, Zhu Meiling, Liu Zengyuan, Xie Lina, Hong Yi. 2015. Stoichiometric characteristics of soil in an oasis on Northern edge of trim basin, China. *Acta Pedologica Sinica*, 52(6): 1345 ~ 1355.
- Li Qiang, Li Zhongyi, Jinzhenjiang, Luo Gang, Tang Zhiqin, Huang Jingyun, Lu Wenti. 2014. Relationships between soil and environment in pollution of agricultural soils from a tailing spill at a Pb—Zn mine based on Canonical Correspondence Analysis. *Geological Review*, 60(2): 443 ~ 448.
- Li Xiaofang. 2006. Speciation of calcium in soil and plants' leaves in karst ecosystem and its ecological significance. Guangxi Normal University.
- Li Zhongyun, Wei Xinghu, Li Baosheng, Guan Gongcou. 2015. Characteristics of calcium ions migration at different geomorphological positions in karst hilly area of Northern Guangdong: A case study on Jiulong Town in Yingde city. *Tropical Geography*, 35(1): 89 ~ 95.
- Lin Ka, Li Decheng, Zhang Ganlin. 2017. Relationships between pH and content of calcium carbonate and equivalents in soil of the Heihe River Valley, Northwest China. *Acta Pedologica Sinica*, 54(2): 344 ~ 353.
- Liu Hudie, Shi Junmin, Meng Xiaomin, Zhao Guoping, Guo Pingfu. 2007. Analysis of calcium content of vegetable soil in the South of Jinnan area. *Journal of Shanxi Agricultural Sciences*, 35(9): 76 ~ 78.
- National Soil Survey Office. 1998. China soil. Beijing: China Agriculture Press.
- Pan Genxing, Cao Jianhua, He Shiyi, Xu Shengyou, Tao Yuxiang, Teng Yongzhong. 2001. Carbon transfer and water discharge carbon in Yaji Karst Experiment Site in Guilin. *Progress in Natural Science*, 11(7): 34 ~ 39.
- Pu Yulin, Zhang Zongjin, Liu Shiquan, Zhang Shirong, Deng Liangji. 2010. Transplant and accumulation Characteristics of Ca, Mg, K and Na in Tibet Soils. *Journal of Soil and Water Conservation*, 24(1): 86 ~ 90.
- Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, Rubio R, Davidson C, Ure A, Quevauviller P. 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, (1): 57 ~ 61.
- Tessier A, Campbell P G, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844 ~ 851.
- Wang Dongyan, Li Yuefen, Shang Yuan, Bai Rongjie, Xu Qian. 2011. Ecological geochemistry of calcium in soil of Yanbian area, Jilin. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 41(1): 215 ~ 221.
- Wang Jingguo. 1995. Soil chemistry of plant nutrition. Beijing: China Agriculture Press.
- Wei Qifan, Chen Hongzhao, Wu Zhidong, Huang Yue, Jiao Jianying. 1983. The geochemical characteristics of limestone soils in Longgang area, Guangxi. *Acta Pedologica Sinica*, 20(1): 30 ~ 42.
- Wen Yanmao, Zeng Shuiquan, Pan Shurong, Luo Yuzhen. 1994. Distribution tendency of element concentrations in soils derived from limestone in Eastern China. *Scientia Geographica Sinica*, 14(1): 16 ~ 21.
- Yang Hui, Liang Jianhong, Chen Jiarui, Cao Jianhua. 2015. Soil calcium speciation at different geomorphological positions in the Yaji karst experimental site in Guilin, China. *Journal of Resoueces and Ecology*, 6(4): 224 ~ 229.
- Yin Kai, Cui Shenghui, Zhao Qianjun, Hua Lizhong, Shi Longyu, Lintao. 2009. Understory diversity prediction of urban forest based on the redundancy analysis(RDA). *Acta Ecologica Sinica*, 29(11): 6085 ~ 6094.
- Zhang Cheng. 2009. Speciation of Soil Nutrient Elements and Their Controlling Factors in Different Landuses of Typical Karst Spring Watershed. *Journal of Soil and Water Conservation*, 23(4): 165 ~ 169; 199.
- Zhang Dagen, Zhu Yanqing, Li Tianlai, Yi Yanli, Jiang Wei. 2011. Effects of long-term located fertilization on forms distribution of soil calcium in protected field. *Journal of Soil and Water Conservation*, 25(2): 198 ~ 202.
- Zhang Min, Zhou Li, Cao Jianhua, Xie Yunqiu, Yang Hui. 2008. The correlation between available elements Ca, Zn, Pb and soil pH value in Mao cun, Guilin. *Guangxi Agricultural Sciences*, 39(6): 796 ~ 799.
- Zhou Wei, Lin Bao. 1996. Advances in the study on the chemical behavior and bioavailability of calcium in soil. *Soil Fertilizer*, (5): 20 ~ 23; 45.
- Zhou Zhenxian. 1987. Research papers of karst forest science. Guiyang: Guizhou People's Publishing House, 122 ~ 156.

Preliminary Study on the Relationship between Soil Organic Carbon and pH Value and Calcium Species in Yaji Karst Region , Guilin

YANG Hui^{1 2)} , CHEN Jiarui^{1 3)} , LIANG Jianhong¹⁾ , CAO Jianhua^{1 2)}

1) *Karst Dynamics Laboratory , Ministry of Land and Resources & Guangxi , Institute of Karst Geology , Chinese Academy of Geological Sciences , Guilin , Guangxi , 541004;*

(2) *The International Research Center on Karst (IRCK) under the Auspices of UNESCO , Guilin , Guangxi , 541004;*

(3) *Key laboratory of adaptation and evolution of plateau biota , Northwest Institute of Plateau Biology , Chinese Academy of Sciences , Xining , 810008*

Objectives: Calcium is a major component of the karst environment and is one of the key elements in determining the structure and function of karst ecosystems. The relationship between soil organic carbon and pH and calcium species in the karst area is unclear.

Methods: The natural vegetation soil was collected at a period of three months in Guilin Yaji karst test site for two years. The calcium species was studied by Bureau Communautaire de Référence (BCR) method.

Results: The results showed that:

(1) the content of extractable calcium is the highest , with an average of 61.63% of total calcium content. It shows that calcium in limestone soil has active migration , biological action , and high activity. The order of the contents of calcium species from many to less is extractable calcium (61.63%) , reducible calcium (19.68%) , residual calcium (13.92%) and oxidizable calcium(OCa) (4.77%) .

(2) There was a significant positive correlation between the calcium species and soil organic carbon ($P < 0.01$) , except that the correlation between oxidizable calcium and soil organic carbon was not significant ($P > 0.05$) . And the relationship between pH value and calcium species was similar to that of soil organic carbon.

(3) The relationship between calcium and organic carbon and pH was sorted by Redundancy Analysis (RDA) . The order of relationship between calcium and organic carbon and pH was as follows: reducible calcium > extractable calcium > residual calcium > oxidizable calcium.

Conclusions: The results of the study will help us to understand the distribution and movement characteristics of calcium in karst ecosystem , and provide the basic data for deep understanding of calcium cycle in karst area.

Keywords: karst area; soil calcium species; soil organic carbon; pH

Acknowledgements: This study was financially supported by the National Science Foundation of China (No. 41402326) , China Scholarship Council (No. 201608450017) , Scientific Research and Technological Development Project of Guangxi (No. Guikeneng1598023-1) and Chinese Geological Survey (No. DD20160324) .

First author: Yang Hui , female , born in 1981 , associate research fellow. Mainly engaged in karst ecology. Email: yanghui - kdl@ karst. ac. cn

Corresponding author: Cao Jianhua , male , born in 1963 , research fellow , PhD supervisor. Mainly engaged in karst biogeochemistry. Email: jhcaogl@ karst. ac. cn

Manuscript received on: 2016-05-20; Accepted on: 2017-04-06; Edited by: ZHANG Yuxu.

Doi: 10.16509/j.georeview.2017.03.019