

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021042704

唐红梅, 唐建城, 何发坤, 等. 同位素技术在土壤退化研究中的应用进展[J]. 环境化学, 2022, 41(8): 2684-2692.

TANG Hongmei, TANG Jiancheng, HE Fakun, et al. Review of isotope technology application in soil degradation[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (8): 2684-2692.

## 同位素技术在土壤退化研究中的应用进展<sup>\*</sup>

唐红梅<sup>1,2</sup> 唐建城<sup>1,2</sup> 何发坤<sup>3</sup> 刘世宾<sup>1,2,3 \*\*</sup>

(1. 成都理工大学地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室, 成都, 610059; 2. 成都理工大学生态环境学院, 国家环境保护水土污染协同控制与联合修复重点实验室, 成都, 610059; 3. 成都理工大学地球科学学院, 成都, 610059)

**摘要** 土壤退化严重威胁着生态系统稳定和粮食安全, 已经成为全球性问题。同位素技术具有示踪、指示和整合等多项功能, 近些年在土壤退化研究方面得到了广泛应用。本文回顾了国内外关于同位素技术在土壤退化中的土壤侵蚀、污染、肥力、盐碱化等4方面应用的研究成果, 并对同位素技术在土壤退化领域的应用做了展望。

**关键词** 同位素分馏, 同位素示踪技术, 土壤退化。

## Review of isotope technology application in soil degradation

TANG Hongmei<sup>1,2</sup> TANG Jiancheng<sup>1,2</sup> HE Fakun<sup>3</sup> LIU Shibin<sup>1,2,3 \*\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection, Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059, China; 2. Institute of Ecological Environment, Chengdu University of Technology, State Environmental Protection Key Laboratory of Synergetic Control and Joint Remediation for Soil & Water Pollution, Chengdu, 610059, China; 3. Earth Sciences College, Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059, China)

**Abstract** Soil degradation seriously threatens the ecosystem stability and food security and has become a global issue. Isotope technology has been frequently used to investigate soil degradation in recent decades due to its multi-functions of tracing, indication and integration. The present study reviewed the application of isotope technology in assessing four aspects of soil degradation, including soil erosion, pollution, fertility and salinization. Recent progresses were summarized. In addition, further development of isotope technology application in soil degradation was also prospected.

**Keywords** isotopic fractionation, isotope tracing technology, soil degradation.

土壤是生态圈最活跃的部分, 为人类以及各类土壤生物提供了基本生存条件和场所<sup>[1]</sup>。其环境质量与食品安全、人体健康和国民经济发展都密切相关, 甚至对未来气候的变化有深远影响<sup>[2]</sup>。作为一种可更新资源, 土壤在一定范围内可维持相对稳定, 但是由于大量人为和自然因素的影响, 改变了土壤的物理、化学和生物性质, 打破了其稳定, 引起了较严重的土壤退化问题<sup>[3]</sup>。

2021年4月27日收稿(Received: April 27, 2021).

\* 国家自然科学基金青年科学基金(41807091), 四川省科技计划(2019YJ0507)和地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室开放基金(SKLPGP2020K014)资助。

Supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (41807091), Sichuan Science and Technology Plan Project(2019YJ0507) and Open Fund Project of the State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment (SKLPGP2020K014).

\*\* 通信联系人 Corresponding author, Tel: 13008181586, E-mail: liushibin17@cdut.edu.cn

土壤退化是指在各种人类不合理的干扰和自然因素的共同影响下,导致土壤生产力、环境调控潜力和可持续发展能力降低甚至完全丧失,从而朝着对人类生产生活有害的方向演替的过程<sup>[4]</sup>,是困扰世界各地的主要生态环境问题之一<sup>[1]</sup>。主要表现形式有土壤侵蚀、荒漠化、盐渍化、污染和肥力下降等<sup>[4]</sup>。全球范围内,约有30%的土地已经出现不同程度的退化<sup>[1]</sup>。我国约20%的耕地因受到不同程度的破坏而退化<sup>[5]</sup>。尤其在半干旱地区,生态环境相对脆弱,一旦发生退化,在很大程度上是不可逆的<sup>[6]</sup>。开展土壤退化现状定量分析、跟踪监测与评价,综合识别土壤退化机理及驱动因素,一直是土壤退化领域研究的重点和难点之一,也是指导生态环境修复与重建的前提。

同位素是指具有相同质子数、不同中子数的同一元素所组成的一组核素,可根据是否容易发生衰变分为放射性同位素和稳定同位素。放射性同位素能以衰变的形式形成另一种物质,具有放射性;稳定同位素随着时间推移不发生或极不易发生放射性衰变,多是元素自然形成的,可在自然状态下进行研究<sup>[7]</sup>。同位素技术是一种基于同位素可以实现示踪、整合和指示等功能的技术,因其具有检测快速、结果准确、没有干扰等特点,已被大量应用到土壤退化研究领域,如土壤侵蚀<sup>[8]</sup>、营养元素流失路径分析<sup>[9]</sup>、污染物源解析<sup>[10]</sup>等。同位素技术在土壤退化中的应用主要分为单一同位素、同位素比率、同位素比值和同位素分馏。如Marquard等<sup>[11]</sup>利用<sup>10</sup>Be在土壤中分布的深度得出克里斯蒂娜河盆地的侵蚀速率。Zhang等<sup>[12]</sup>通过对比6个不同深度的土样与参考地点土样的Pu同位素比率,计算出大多数地区土壤侵蚀的速率为538—941 t·km<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup>,侵蚀深度为2.4—2.6 cm。Huang等<sup>[13]</sup>利用汞的同位素分馏研究得出喜马拉雅上空汞发生跨界沉积,来自南亚尤其是印度的汞经过季风等因素迁移至喜马拉雅上空,造成青藏高原冻土的汞污染。

本文主要从同位素技术的原理出发,评述了该技术在土壤侵蚀、污染、肥力退化、盐碱化这四方面的研究进展,并对同位素技术在土壤退化方面的应用进行了展望。

## 1 同位素分析的基本原理及测定技术 (Basic principles and measurement techniques of isotope analysis)

同位素的比值主要是指样品同位素组成的比值相对于标准同位素比值的千分差,可用于提供不同来源的指纹信息,通常表示为 $\delta$ ,其计算式为式(1)<sup>[7]</sup>。同位素分馏是指由于不同的同位素之间物理化学性质的不同导致反应前后物质的同位素组成差异的现象<sup>[14]</sup>,取决于不同土壤样品中的各种同位素的丰度,主要针对质量数在40以下的元素,且分馏程度随着质量数增加而减少<sup>[15]</sup>。同位素分馏可以分为热力学分馏和动力学分馏:热力学分馏是广泛的原子/离子交换而在不同蒸汽压或相变之间优先分配同位素,又被称为平衡同位素分馏;另一种是由于同位素质量差异而导致其化学反应速率不同的动力学过程。平衡同位素分馏因子可以被视为基本的热力学性质,它取决于物理化学条件和两相的性质,而动力学同位素分馏因子则取决于反应的机理<sup>[16]</sup>。同位素分馏常用 $\Delta$ 或者 $\epsilon$ 表示,式(2)描述了两个不同相(A和B)之间同位素分布的差异。对于具有3个或更多稳定同位素(例如x、y、z)的元素,同位素分馏通常取决于质量,这称为质量依赖分馏(Mass dependent fractionation, MDF),同位素分馏的程度与同位素质量的差异呈正比,表示为式(3)—(5)。但是,在某些情况下,某些元素的同位素(如在南极干谷地区土壤硫酸盐中发现的氧同位素分馏情况<sup>[17]</sup>)不遵循质量相关定律,被称为质量独立分馏(Mass independent fractionation, MIF)<sup>[7]</sup>。当具特定元素的同位素之间存在差异时,同位素分馏就会被标记出来<sup>[18]</sup>,可用于鉴定和量化该元素的迁移和转运机制<sup>[18]</sup>。

$$\delta^x E_{\text{sample}} = \left( \frac{R_{\text{sample}}^{x/y}}{R_{\text{standard}}^{x/y}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

$$\Delta^{x/y} E_{A-B} = \delta^{x/y} E_A - \delta^{x/y} E_B \quad (2)$$

$$\Delta^{x/y} E_{A-B} = \lambda \Delta^{x/z} E_{A-B} \quad (3)$$

$$\lambda = (x-y)/(x-z) \quad (4)$$

$$\delta^{x/y} E = \lambda \delta^{x/z} E \quad (5)$$

其中,  $E$  表示化学元素,  $R^{x/y}$  表示元素重轻同位素之间的丰度比,  $\lambda$  表示同位素分馏系数.

质谱法是测定同位素最常用的方法<sup>[14]</sup>. 质谱仪(mass spectrometry, MS)便宜且易于操作和使用, 能够在计算机辅助下直接给出同位素比值, 提供有关纳摩尔浓度至化学成分的摩尔浓度的定性和定量数据<sup>[15]</sup>. MS 与其他仪器联用在同位素测定中展现出优势, 如多接收器电感耦合等离子体质谱(multi-collectors inductively coupled plasma-mass spectrometry, MC ICP-MS)因其高精度和较低的样品需求量而被广泛应用, 然而该方法在测定前必须进行充分的样品净化<sup>[19–20]</sup>. 激光剥蚀(laser ablation)技术与 MC ICP-MS 联用可在微米级范围内直接分析样品, 并避免了复杂的样品前处理<sup>[21]</sup>, 广泛用于 U-Pb 定年、低含量样品的同位素测定等. 包志安等<sup>[22]</sup>利用飞秒激光剥蚀多接收等离子体质谱技术测定高温熔融硅酸岩玻璃的 Pb 同位素比值, 其精密度比四极杆等离子体质谱和纳秒激光多接收等离子体质谱法提高了2—3倍. 针对原位同位素测定技术, 如土壤水蒸气同位素分析, 前人开发了一些特定的探针, 其主要组成是微孔膜, 通过采样管线将土壤水蒸气吸入水同位素分析仪中可以自动测量土壤水同位素<sup>[23]</sup>. 一些公司新研发的仪器如美国 Picarro 公司研发的 G2131-i 型同位素与气体浓度分析仪可以精确测定 CO<sub>2</sub> 中的  $\delta^{13}\text{C}$ , 其误差小于 0.1‰.

## 2 同位素技术在土壤退化中的应用 (Application of isotope technology in soil degradation)

### 2.1 土壤侵蚀

土壤侵蚀是土壤退化中分布最广泛的一种<sup>[1,24]</sup>, 每年大约诱发 30—100 pg 土壤和 1—5 pg 有机碳发生再分布<sup>[25]</sup>. 放射性同位素示踪是方便、快速、有效的土壤侵蚀研究方法, 常用元素如表 1 和图 1.

表 1 土壤侵蚀常用同位素<sup>[26–27]</sup>

Table 1 Commonly used isotopes in soil erosion<sup>[26–27]</sup>

同位素种类 Isotope type	半衰期 Half-life	来源 Resources	测定 Analysis	特征 Features
<sup>137</sup> Cs	30.17a	人类的核试验和核泄漏	取 661.7 keV 能量值的 $\gamma$ 能谱	因为采用表层土壤含量比较法, 无法应用于严重侵蚀的地带, 其向下迁移通常在 20 cm 以内
<sup>210</sup> Pb	22.3a	天然放射性核素, 由 <sup>226</sup> Ra 衰变而成	取 46.5 keV 能量值的 $\gamma$ 能谱	更多来源于干沉降, 活性随海拔升高而降低, 其向下迁移在 10 cm 以内
<sup>7</sup> Be	53.4d	宇宙射线和大气层作用产生	取 477.6 keV 能量值的 $\gamma$ 能谱	用于短期或次降雨侵蚀研究, 其向下迁移 2—3 cm
<sup>239+240</sup> Pu	<sup>239</sup> Pu=4110a <sup>240</sup> Pu=6561a	核试验	通常使用 ICP-MS 或 AMS	更具成本效益, 测定更加容易, 是 <sup>137</sup> Cs 良好的替代品

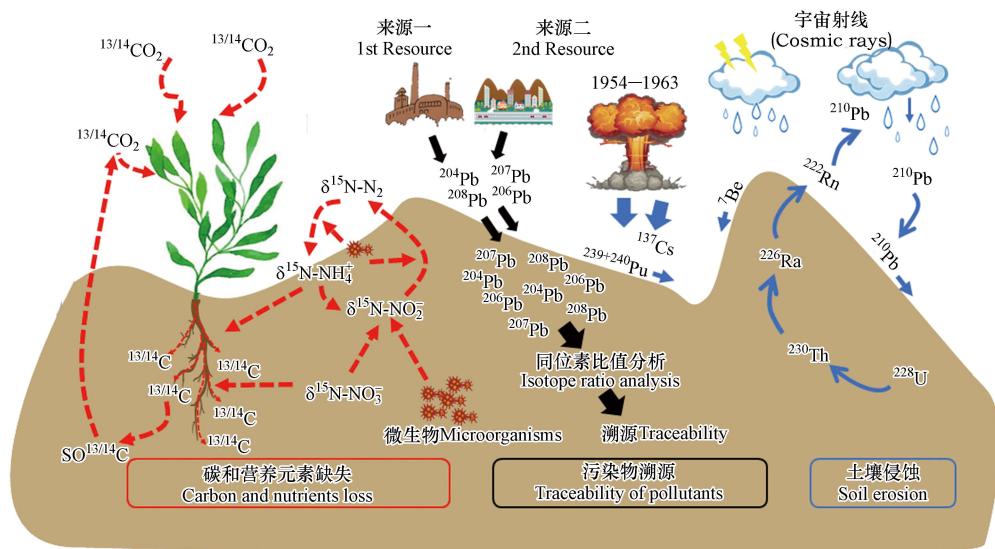


图 1 同位素技术在土壤退化中的应用

Fig.1 Application of isotope technology in soil degradation

$^{137}\text{Cs}$  示踪技术是较为成熟的研究手段<sup>[1]</sup>.  $^{137}\text{Cs}$  产生于 20 世纪 50 年代到 70 年代的大气热核实验和核电站核泄漏事故, 1945 年首次释放到地球, 1954 年在全球范围内沉降.  $^{137}\text{Cs}$  可以和土壤黏土矿物牢固地结合, 很难通过化学迁移而消减, 也很难被植物吸收. 因此, 它与土壤的迁移和再分布密切相关<sup>[28]</sup>.  $^{137}\text{Cs}$  的浓度通常随粒径的减小而增加, 表明  $^{137}\text{Cs}$  同位素优先与细土壤颗粒结合, 这与粒径分数的比表面积密切相关, 可以成为理想的土壤侵蚀示踪剂来推算土壤侵蚀的速率和空间变化<sup>[27]</sup>. 20 世纪 60 年代初期, 科学家们开始用  $^{137}\text{Cs}$  示踪技术研究土壤侵蚀<sup>[29]</sup>. 通过将采样点土壤  $^{137}\text{Cs}$  的含量与当地背景值进行比较, 可以将该区域确定为侵蚀区或沉积区, 并借助相关模型估算该处的侵蚀量与侵蚀速度<sup>[8]</sup>. 由于  $^{137}\text{Cs}$  来源单一、后续无供给、半衰期仅为 30.2 年, 因此随着时间的推移, 土壤中的  $^{137}\text{Cs}$  粒子越来越少, 仪器检出难度增大、检出误差不断升高, 导致计算得到的背景值的精度会降低, 进而影响研究结果<sup>[30]</sup>.

相对而言, 与  $^{137}\text{Cs}$  来源相同的 Pu 同位素, 具有更长的半衰期, 且测量更灵敏、高效. 在 Xu 等<sup>[27]</sup> 的研究中,  $^{239+240}\text{Pu}$  同位素活性随土壤粒径的变化和  $^{137}\text{Cs}$  一样, 甚至可与更细的土壤颗粒结合. 除此之外, Pu 同位素也可以与有机物和氧化物结合, 可替代  $^{137}\text{Cs}$  作为土壤侵蚀研究理想的示踪剂<sup>[8]</sup>.

$^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  示踪也是进行土壤侵蚀研究的重要手段<sup>[8]</sup>.  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  是一种自然放射性同位素, 由  $^{238}\text{U}$  衰变而来. 它不断从大气沉降到地面, 在土壤中的分布趋于稳定状态, 丰度只随土壤的机械迁移而发生变化, 可用来计算土壤侵蚀和流失速度. 与  $^{137}\text{Cs}$  相比, 可示踪较长时间尺度的土壤侵蚀速率, 一般认为可以测算 100 年尺度<sup>[30]</sup>. 为了提高单同位素示踪研究对背景值和样点土壤侵蚀速率估算的精确性, 有时会采用  $^{137}\text{Cs}$  与  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  复合示踪技术对区域土壤侵蚀速率及其变化进行分析来验证估算结果. 例如 Hu 等<sup>[30]</sup> 采用  $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  复合示踪技术对内蒙古风蚀区浑善达克沙地南缘的土壤进行研究, 得出了研究区基于不同元素计算的侵蚀厚度与侵蚀模数.

对于短期及单次降雨事件中的土壤侵蚀, 大气沉降核素  $^7\text{Be}$  示踪可精确反应其侵蚀速率及过程<sup>[26]</sup>. 总之, 同位素技术在土壤侵蚀方面的研究已趋于成熟, 但随着时间的推移, 需要更多半衰期更长的同位素和更准确的模型来提高土壤侵蚀计算的精度.

## 2.2 土壤污染

土壤污染是指有毒有害物质进入土壤后造成土壤自净能力及其功能受到损害的现象, 分为土壤重金属污染、有机物污染、放射性污染、病原菌污染等. 目前, 全球土壤污染日益严重, 尤其是重金属污染, 不仅降低土壤质量, 还会毒害植物, 影响人体健康<sup>[31]</sup>. 我国每年有  $12 \times 10^6$  吨农作物存在重金属污染问题, 直接经济损失  $> 20 \times 10^9$  元<sup>[32]</sup>. 追踪污染来源并确定污染物迁移路径, 进而采取相应的源头消减与阻控措施是土壤污染防治的关键<sup>[33]</sup>.

### 2.2.1 土壤重金属污染

同位素因高精度和高分辨率被广泛应用于 Pb、Hg、Cd 等重金属源解析(表 2 和图 1), 通常使用同位素比值法来进行分析<sup>[33-34]</sup>. 同位素比值法以同位素的质量守恒原理为基础, 根据不同污染源中不同重金属元素同位素比值之间的差异, 通过测定土壤样品中相应同位素的组成来对污染物的来源及贡献程度进行定量区分<sup>[33]</sup>. 其中, Pb 同位素应用最成熟, 始于上世纪 60 年代后期, 并于 80 年代得到深入研究<sup>[34]</sup>. 铅同位素在自然界中有 4 种, 分别是  $^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}$ <sup>[15]</sup>. 其中  $^{204}\text{Pb}$  的丰度较低, 且不会发生衰变, 一般认为丰度维持不变, 其它 3 种为铀和钍放射性衰变的产物. 由于 Pb 同位素分子质量大, 质量差小, 几乎不产生分馏, 且人为生成的铅的稳定铅同位素比通常具有与自然本底 Pb 不同的组成, 所以可以作为含 Pb 物质的一种指纹, 应用于环境污染来源和环境特征示踪、重金属迁移速率和路径的机理研究以及污染程度和源解析的定量研究<sup>[35]</sup>. 将可能的污染源与环境样品中的 Pb 同位素进行对比, 比值越接近, 该污染源 Pb 的贡献率就越大. 根据主要污染源的数量, 可用二元混合模型和三元混合模型定量计算各个污染源的贡献率. 当主要污染源有两个时, 其贡献率用二元模型(式(6)), 当主要污染源有 3 个时, 其三元模型计算公式(也叫 Gobeil 模型)如(式(7))<sup>[36-37]</sup>. 除此之外, Tao 等<sup>[38]</sup> 建立了一种新模型, 当主要污染源小于 5 个时, 可以精确计算 Pb 污染的贡献率.

**表2 同位素技术在重金属污染中的应用**  
**Table 2 Application of isotope technology in heavy metal pollution**

污染物 Contaminant	位置 Location	同位素测定方法 Analytical facility	同位素分析精度 Isotope analysis accuracy	使用模型 Model	结论 Results	参考 Reference
Pb	中国攀枝花八关河	MC-ICP-MS	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 分析精度优于 0.03% ( $2\sigma$ ) $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 分析精度	混合模型	上坡土壤 85.2% 来自含铅煤	[34]
Pb	美国纳克东河流域	TIMS	0.01%; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 分析精度 0.03% ( $2\sigma$ )	混合模型	79% 来自岩石风化	[39]
Cd	法国努瓦耶勒戈多	MC-ICP-MS	$^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ 分析精度 0.12‰ ( $2\sigma$ )	混合模型	表层土壤主要来自烟囱粉尘	[40]
Cd	中国云南兰坪金顶	MC-ICP-MS	$^{114}/^{110}\text{Cd}$ 分析精度 0.08‰ ( $2\sigma$ )	混合模型	主要来自采矿和精炼矿石产生的粉尘	[41]
Zn	法国阿威龙	MC-ICP-MS	$^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 分析精度 0.06‰ ( $2\sigma$ )	混合模型	主要来自尾矿, 尾矿渗滤水和粉煤灰	[42]
Hg	中国珠江	MC-ICP-MS	$\Delta^{199}\text{Hg}$ 分析精度 0.04‰ ( $2\sigma$ )	混合模型	工业、城市来源以及天然土壤中的汞在河流中的释放可能是中珠江口汞的主要输入	[43]

$$X_1 = \frac{R_s - R_2}{R_1 - R_2} \times 100\% \quad (6)$$

式中,  $X_1$  为污染源 1 对样品中的铅的相对贡献率;  $R_s$  为样品的铅同位素  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  比值;  $R_1$  为污染源 1 的铅同位素  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  比值;  $R_2$  为污染源 2 的铅同位素  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  比值. 该公式仅适用于两个污染源的定量分析.

$$R_s = f_1 R_1 + f_2 R_2 + f_3 R_3$$

$$N_s = f_1 N_1 + f_2 N_2 + f_3 N_3$$

$$f_1 + f_2 + f_3 = 1 \quad (7)$$

式中,  $R_s$  为样品  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  丰度比,  $N_s$  为样品  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  或者  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  的丰度比,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_3$  分别表示污染源 1、2、3 的  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  及  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  或者  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  丰度比, 可以通过分析实验来测量,  $f_1$ 、 $f_2$ 、 $f_3$  分别代表污染源 1、2、3 为造成污染地点的 3 种主要污染源的权重.

其次, Cd 是亲硫族元素, 具有 8 种稳定同位素(括号内为各同位素的自然丰度):  $^{106}\text{Cd}(1.25\%)$ ,  $^{108}\text{Cd}(0.89\%)$ ,  $^{110}\text{Cd}(12.49\%)$ ,  $^{111}\text{Cd}(12.80\%)$ ,  $^{112}\text{Cd}(24.13\%)$ ,  $^{113}\text{Cd}(12.22\%)$ ,  $^{114}\text{Cd}(28.73\%)$  和  $^{116}\text{Cd}(7.49\%)$ <sup>[19–20]</sup>. 陆地地质系统中的 Cd 同位素分馏很小 (~0.2‰)<sup>[44]</sup>, 研究表明大量的 Cd 同位素分馏是由工业热过程引起的, 环境中潜在的人为来源的 Cd 表现出的同位素丰度变化明显, 因此可有效地确定污染物的来源<sup>[44]</sup>. 张晓文等<sup>[45]</sup>研究发现湖南一个工业区水稻籽粒 Cd 超标 6.7 倍, 利用 Cd 同位素比值解析得到土壤镉污染最大比例来源于冶炼厂降尘, 对水稻籽粒 Cd 污染贡献最大的也是冶炼厂降尘, 为该地 Cd 污染源头治理提供指向性.

另外, Hg 有 7 个稳定同位素(即  $^{196}\text{Hg}$ 、 $^{198}\text{Hg}$ 、 $^{199}\text{Hg}$ 、 $^{200}\text{Hg}$ 、 $^{201}\text{Hg}$ 、 $^{202}\text{Hg}$ 、 $^{204}\text{Hg}$ ), 其中  $^{199}\text{Hg}$ 、 $^{200}\text{Hg}$  和  $^{202}\text{Hg}$  是 3 个自然丰度最高的同位素(分别为 16.9%、23.1% 和 29.9%)<sup>[7]</sup>. 动力学和平衡物质转换过程中稳定的 Hg 同位素的分馏已得到充分证明<sup>[41]</sup>, 汞同位素的独特之处在于它们既可以进行 MDF(量化为  $\delta^{202}\text{Hg}$  的值), 也可以进行 MIF(量化为  $\Delta^{199}\text{Hg}$ ,  $\Delta^{200}\text{Hg}$  和  $\Delta^{201}\text{Hg}$  的值)<sup>[46–47]</sup>. 不同介质之间使用汞同位素 MDF 和 MIF 指纹, 可作为追踪汞来源和识别环境转化的有力工具<sup>[47–48]</sup>. 如 Baptista-Salazar 等<sup>[49]</sup>利用汞同位素得到意大利的里雅斯特湾矿区土壤中汞的种类分布和汞同位素比. Wiktoria 等<sup>[3]</sup>使用同位素分析出弗罗茨瓦夫土壤中铅、镉和汞的来源以及含量.

## 2.2.2 土壤有机物污染

“同位素指纹”特征可以应用在有机污染物来源及降解产物的定性分析中. 有机化合物在工业合成过程中形成各自的特征同位素组成, 可利用单体同位素技术(compound-specific isotopes analysis, CSIA) 测定目标污染物的同位素指纹特征对其来源进行示踪<sup>[50]</sup>. 单体同位素分析就是通过纯化富集目标物, 分析这一有机目标物(有机物单体)特定元素的稳定同位素组成特征及其变化规律, 探究环境中有机污染物的来源及其迁移转化过程. 其中, 如果同时分析有机单体中存在两种及以上元素的稳定同位素组

成, 则称为多维单体同位素技术。CSIA 因其不仅可以有效的示踪污染来源还可以直观地判识衰减过程、解析降解机理和环境中有机污染物原位降解程度而逐步应用于环境有机污染领域, 成为污染物来源判识与过程示踪的有力工具。CSIA 主要通过气相色谱(GC)或液相色谱(LC)将目标有机物从混合物中分离得到单一化合物, 然后经同位素比质谱仪测定单一化合物中元素的同位素值。将得到的同位素变化值( $\delta hE$ )定量拟合同位素富集系数( $\epsilon E$ )、表观动力学常数(AKIE)或者二维同位素值( $\lambda$ )便可直观地判识衰减过程、解析降解机理和环境中有机污染物原位降解程度<sup>[51]</sup>。Rosenfelder 等<sup>[52]</sup>探究了多溴二苯醚在紫外灯光下的分解产物及其碳稳定同位素的值, 得出未来可以用单体同位素技术将环境和食品样品(例如鱼类)中的天然多溴二苯醚同系物与降解产物区分开, 从而判断多溴二苯醚的降解过程。左海英等<sup>[53]</sup>利用碳氢同位素探究了燕山山脉向滨海平原过渡的山前平原区 1,2,3-三氯丙烷和甲苯的降解为硝酸盐还原性。

### 2.3 土壤肥力退化

土壤肥力退化是限制植物生长的因素, 也是土壤退化的主要表现之一<sup>[54]</sup>。在过去的几十年中, 世界很多地区因土壤肥力下降导致粮食产量大幅下降<sup>[54]</sup>。了解营养元素的转化有利于提高土壤的生产力和可持续性<sup>[55]</sup>。土壤有机质(soil organic matter, SOM)是陆地生态系统有机碳库中最重要的组成部分, 也是土壤肥力的关键指标, 在决定土壤健康和维持土壤肥力方面具有至关重要的作用<sup>[25, 54]</sup>。SOM 水平的变化取决于 C 和 N、P 等营养元素的输入和输出<sup>[56]</sup>。在长期的农业种植过程中, 土壤碳和营养元素的损失导致土壤固有的肥力下降, 生物多样性的减少, 淡水系统的富营养化以及土壤酸化等<sup>[57-58]</sup>。稳定同位素已被用于与食物网, 营养关系和资源分配有关的各种生态方面<sup>[59]</sup>。 $^{13}\text{C}$  的自然丰度随时间的变化可用于识别土壤中有机碳的来源并确定 SOM 的周转率从而可以作为碳矿化的指纹(图 1)<sup>[56]</sup>。由于微生物分解偏好 $^{12}\text{C}$ , 优先利用不稳定的有机官能团并且选择性保存植物木质素, 导致分解底物  $\delta^{13}\text{C}$  的富集<sup>[60-62]</sup>, 大面积的 C3 热带森林被 C4 牧场或农田取代,  $\delta^{13}\text{C}$  会产生变化, 反应 SOM 的周转率。如 Arias-Ortiz 等<sup>[63]</sup>利用  $\delta^{13}\text{C}$  得出与参照土壤相比, 马达加斯加某森林土壤的碳损失率是固碳率的 4.5 倍。Novara 等<sup>[64]</sup>用 $^{13}\text{C}$  自然丰度法探究了水蚀过程中 C 损失和 C 的再分布, 清晰记录了在发生 145.2 mm 降水事件后 SOC 顺坡向下的运动。

$^{15}\text{N}$  同位素技术是氮素矿化和固定的独立估计的有效工具, 在森林、草原和农业土壤中广泛使用<sup>[55]</sup>。土壤 $^{15}\text{N}$  分馏与 N 损失之间的关系及其对生态系统中剩余 SOM 的影响被测量为“同位素富集因子”或“同位素分馏因子”<sup>[65]</sup>。 $\delta^{15}\text{N}$  受土壤氮素转化过程的强烈影响, 如果氮素转化更快或气体损失更多, 则土壤中  $\delta^{15}\text{N}$  值更高<sup>[56]</sup>。硝化、反硝化和氨气挥发是将土壤中的 N 同位素分级分离的过程, 通过这些过程损失会导致其余生态系统组成部分 $^{15}\text{N}$  的增加(图 1)。因此生态系统成分的  $\delta^{15}\text{N}$  是判断 N 饱和度或 N 流失风险有效指标<sup>[58]</sup>。 $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{15}\text{N}$  可以判别有不同土地利用下径流中有机物的变化, Bellanger 等<sup>[66]</sup>测量同位素  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{15}\text{N}$  研究委内瑞拉西北部 3 个具有不同植被覆盖的实验田地(裸露地、玉米地和咖啡地)径流中土壤有机物的损失, 发现裸田地的土壤有机碳损失要比耕地高得多。

在土壤磷方面, 同位素也被证明是有效手段。磷是植物生长必需的营养元素, 目前发现的磷同位素有 23 种, 其中只有半衰期分别为 14.3 d 和 25.3 d 的 $^{32}\text{P}$  和 $^{33}\text{P}$  能够作为示踪剂, 其余同位素半衰期太短, 最长仅为 2.5 min<sup>[67]</sup>。Oehl 等<sup>[68]</sup>用 $^{33}\text{P}$  标记研究了土壤磷的矿化率, 发现与不施肥、施有机肥堆肥相比, 长期使用无机肥处理的微生物磷的周转最慢。

### 2.4 土壤盐碱化

同位素技术还被用于识别与监测土壤的盐碱化。如 Castorina 等<sup>[69]</sup>利用同位素比值 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  在拉文纳探究盐碱化的影响, 得出其土壤盐分主要来源于海洋碳酸盐和岩石硅酸盐。Liu 等<sup>[70]</sup>利用  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  探究黄河三角洲灌溉水的转移和海水入侵对土壤盐碱化的影响。Alvarez 等<sup>[71]</sup>利用稳定同位素( $^{18}\text{O}$  和 $^2\text{H}$ )测量了阿根廷巴塔哥尼亚的地下水以及土壤中的盐分, 表明其盐碱化可能是由海水盐的沉淀和植物蒸腾作用引起的。土壤碳酸盐或植物中  $\delta^{13}\text{C}$  值的变化也可以反映土壤的盐碱化程度, 由于土壤在土壤盐渍化过程中, 植被减少, 土壤蒸发增加引起土壤中含 $^{12}\text{C}$  的二氧化碳减少, 从而导致土壤碳酸盐的  $\delta^{13}\text{C}$  值增加。大多数研究也表明  $\delta^{13}\text{C}$  值越大, 土壤盐碱化越严重<sup>[16]</sup>。除此之外, 同位素在耐盐植物品种筛选改良土壤盐碱化有非常重要的意义。如 Mustafa 等<sup>[72]</sup>探究大麦基因型在不同盐度中发芽和

营养生长期耐盐性实验中研究得出碳同位素判别可用作耐盐基因型的筛选工具.

### 3 结论与展望 (Conclusion and perspectives)

本文综述了同位素技术在土壤退化中的应用, 国内外在该方面已取得了丰硕的成果, 但是由于同位素的测定技术与模型推算精度各异, 导致在该方面的应用研究还存在一些亟待深入探索的方面:

(1) 由于土壤的复杂性, 目前稳定同位素示踪检测技术在土壤的应用中还面临诸多问题, 如多种检测技术的性能均受到限制, 且前处理复杂耗时, 对人员操作技术要求高, 精度有限, 其费用也较高, 所以探索更准确、廉价的测定方法很有必要.

(2) 在土壤侵蚀研究中, 一些放射性核素半衰期短, 如<sup>137</sup>Cs、<sup>239+240</sup>Pu 来源单一、后续无供给, 随着时间的推移, 土壤中的同位素粒子越来越少, 仪器检出难度增大、检出误差不断升高, 由此计算得到的背景值的精度会降低, 影响研究结果. 与此同时, 缺乏参考位点, 早期以及后期的分布形态与侵蚀样地、堆积样地与同位素分布形态相似, 单纯从分布形态判断背景样点, 可能存在误差. 未来应继续寻找更多半衰期长、自然赋存丰富的同位素.

(3) 同位素应用中的部分同位素模型仍存在一些缺陷, 结果误差较大, 如土壤重金属污染源解析中, 通用的二/三元模型只能找出少量最具代表性的污染物, 当污染源较多时, 分析就不够全面细致, 且误差较大. 如何建立更多精度更高的模型也是未来需要解决的问题.

### 参考文献 (References)

- [1] WEN X, DENG X Z. Current soil erosion assessment in the Loess Plateau of China: A mini-review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 276: 123091.
- [2] NYAMASOKA-MAGONZIWA B, VANEK S J, OJIEM J O, et al. A soil tool kit to evaluate soil properties and monitor soil health changes in smallholder farming contexts [J]. *Geoderma*, 2020, 376: 114539.
- [3] GŁOCHOWSKA W, PIETRANIK A, TYSZKA R, et al. Sources of pollution and distribution of Pb, Cd and Hg in Wrocław soils: Insight from chemical and Pb isotope composition [J]. *Geochemistry*, 2019, 79(3): 434-445.
- [4] 何发坤, 蒲生彦, 肖胡萱, 等. 遥感技术在土壤退化中的应用研究进展 [J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(1): 10-19.  
HE F K, PU S Y, XIAO H X, et al. Review of remote sensing application in soil degradation [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2021, 38(1): 10-19 (in Chinese).
- [5] 李小华, 张建民, 黄占斌. 腐植酸在退化土壤改良中的应用研究 [J]. 科学, 2020, 72(2): 31-34, 4.  
LI X H, ZHANG J M, HUANG Z B. Applied research on degenerated soil improvement by humic acid [J]. *Science*, 2020, 72(2): 31-34, 4 (in Chinese).
- [6] ZHANG J Q, YANG M Y, ZHANG F B, et al. Revealing soil erosion characteristics using deposited sediment sources in a complex small catchment in the wind-water erosion crisscross region of the Chinese Loess Plateau [J]. *Geoderma*, 2020, 379: 114634.
- [7] LI W, GOU W X, LI W Q, et al. Environmental applications of metal stable isotopes: Silver, mercury and zinc [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 1344-1356.
- [8] MABIT L, BERNARD C, LEE Z Y A, et al. Promoting the use of isotopic techniques to combat soil erosion: An overview of the key role played by the SWMCN Subprogramme of the Joint FAO/IAEA Division over the last 20 years [J]. *Land Degradation & Development*, 2018, 29(9): 3077-3091.
- [9] WHITNEY N M, WANAMAKER A D, SWITZER M E, et al. Using stable isotopes as tracers of water masses and nutrient cycling processes in the Gulf of Maine [J]. *Continental Shelf Research*, 2020, 206: 104210.
- [10] ZIMMERMANN J, HALLORAN L J S, HUNKELER D. Tracking chlorinated contaminants in the subsurface using compound-specific chlorine isotope analysis: A review of principles, current challenges and applications [J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125476.
- [11] MARQUARD J, AALTO R E, BARROWS T T, et al. Topographic variation in soil erosion and accumulation determined with meteoric <sup>10</sup>Be [J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2019, 44(1): 98-111.
- [12] ZHANG W C, XING S, HOU X L. Evaluation of soil erosion and ecological rehabilitation in Loess Plateau region in Northwest China using Plutonium isotopes [J]. *Soil and Tillage Research*, 2019, 191: 162-170.
- [13] HUANG J, KANG S C, YIN R S, et al. Mercury isotopes in frozen soils reveal transboundary atmospheric mercury deposition over the Himalayas and Tibetan Plateau [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 256: 113432.
- [14] 葛体达, 王东东, 祝贞科, 等. 碳同位素示踪技术及其在陆地生态系统碳循环研究中的应用与展望 [J]. *植物生态学报*, 2020, 44(4): 360-372.  
GE T D, WANG D D, ZHU Z K, et al. Tracing technology of carbon isotope and its applications to studies of carbon cycling in terrestrial ecosystem [J]. *Chinese Journal of Plant Ecology*, 2020, 44(4): 360-372 (in Chinese).
- [15] CHEEMA A I, LIU G J, YOUSAF B, et al. A comprehensive review of biogeochemical distribution and fractionation of lead isotopes for source tracing in distinct interactive environmental compartments [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 719: 135658.
- [16] 崔永琴, 马剑英, 孙伟, 等. 稳定同位素技术在盐渍土研究中的应用 [J]. 干旱区研究, 2011, 28(3): 401-407.

- CUI Y Q, MA J Y, SUN W, et al. Application of stable isotope techniques in the study on soil salinization [J]. *Arid Zone Research*, 2011, 28(3): 401-407(in Chinese).
- [17] BAO H M, CAMPBELL D A, BOCKHEIM J G, et al. Origins of sulphate in Antarctic dry-valley soils as deduced from anomalous  $^{17}\text{O}$  compositions [J]. *Nature*, 2000, 407(6803): 499-502.
- [18] WEI R F, GUO Q J, TIAN L Y, et al. Characteristics of cadmium accumulation and isotope fractionation in higher plants [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 174: 1-11.
- [19] ZHONG Q H, ZHOU Y C, TSANG D C W, et al. Cadmium isotopes as tracers in environmental studies: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 736: 139585.
- [20] TAN D C, ZHU J M, WANG X L, et al. High-sensitivity determination of Cd isotopes in low-Cd geological samples by double spike MC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(4): 713-727.
- [21] VARGA Z, WALLENIUS M, NICHOLL A, et al. Assessment of uranium inhomogeneity and isotope imaging for nuclear forensics [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2020, 171: 105920.
- [22] 包志安. 无助熔剂高温熔融前处理技术和共沉淀法测定Mg同位素组成分析方法研究[D]. 西安: 西北大学, 2018.  
BAO Z A. The development of flux-free fusion sample preparation technology and precise determination of magnesium isotopic compositions by precipitation technology[D]. Xi'an: Northwest University, 2018(in Chinese).
- [23] BEYER M, KÜHNHAMMER K, DUBBERT M. *In situ* measurements of soil and plant water isotopes: A review of approaches, practical considerations and a vision for the future [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2020, 24(9): 4413-4440.
- [24] LI H Q, ZHU H S, QIU L P, et al. Response of soil OC, N and P to land-use change and erosion in the black soil region of the Northeast China [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2020, 302: 107081.
- [25] GÓMEZ J A, GUZMÁN G, TOLOZA A, et al. Variation of soil organic carbon, stable isotopes, and soil quality indicators across an erosion-deposition *Catena* in a historical Spanish olive orchard [J]. *Soil*, 2020, 6(1): 179-194.
- [26] 陈劲松.  $^{7}\text{Be}$ 示踪土壤侵蚀的基础问题研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2011.  
CHEN J S. Research on basic issues of  $^{7}\text{Be}$  tracer of soil erosion[D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2011(in Chinese).
- [27] XU Y H, PAN S M, WU M M, et al. Association of Plutonium isotopes with natural soil particles of different size and comparison with  $^{137}\text{Cs}$  [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 581/582: 541-549.
- [28] SANIEWSKI M, WIETRZYK-PEŁKA P, ZALEWSKA T, et al. Impact of distance from the glacier on the content of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in the lichen *Cetrariella delisei* [J]. *Chemosphere*, 2020, 259: 127433.
- [29] 杨俊诚, 李桂花, 姜慧敏, 等. 同位素示踪农业应用的研究热点 [J]. *同位素*, 2019, 32(3): 162-170.  
YANG J C, LI G H, JIANG H M, et al. Hotspot fields of isotopes tracing in agricultural science [J]. *Journal of Isotopes*, 2019, 32(3): 162-170(in Chinese).
- [30] HU Y F, ZHANG Y Z. Using  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  to investigate the soil erosion and accumulation moduli on the southern margin of the Hunshandake Sandy Land in Inner Mongolia [J]. *Journal of Geographical Sciences*, 2019, 29(10): 1655-1669.
- [31] YANG Q Q, LI Z Y, LU X N, et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642: 690-700.
- [32] WANG P C, LI Z G, LIU J L, et al. Apportionment of sources of heavy metals to agricultural soils using isotope fingerprints and multivariate statistical analyses [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 249: 208-216.
- [33] CHEN Y, WENG L, MA J, et al. Review on the last ten years of research on source identification of heavy metal pollution in soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(10): 2219-2238.
- [34] HUANG Y, ZHANG S P, CHEN Y, et al. Tracing Pb and possible correlated Cd contamination in soils by using lead isotopic compositions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121528.
- [35] HOSONO T, SU C C, OKAMURA K, et al. Historical record of heavy metal pollution deduced by lead isotope ratios in core sediments from the Osaka Bay, Japan [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2010, 107(1): 1-8.
- [36] 宣斌, 王济, 段志斌, 等. 铅同位素示踪土壤重金属污染源解析研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2017, 40(11): 17-21.  
XUAN B, WANG J, DUAN Z B, et al. Advances in application of lead isotope to tracing soil heavy metal pollution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 40(11): 17-21(in Chinese).
- [37] KELEPERTZIS E, ARGYRAKI A, CHRASTNÝ V, et al. Metal(lod) and isotopic tracing of Pb in soils, road and house dusts from the industrial area of Volos (central Greece) [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 725: 138300.
- [38] FENG T, WANG C J, LIU Y, et al. A new analytic model to identify lead pollution sources in soil based on lead fingerprint [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(24): 5059.
- [39] LEE P K, KANG M J, JEONG Y J, et al. Lead isotopes combined with geochemical and mineralogical analyses for source identification of arsenic in agricultural soils surrounding a zinc smelter [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121044.
- [40] CLOQUET C, CARIGNAN J, LIBOURREL G, et al. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(8): 2525-2530.
- [41] WEN H J, ZHANG Y X, CLOQUET C, et al. Tracing sources of pollution in soils from the Jinding Pb-Zn mining district in China using cadmium and lead isotopes [J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 52: 147-154.
- [42] SIVRY Y, RIOTTE J, SONKE J E, et al. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort-Lot River system [J]. *Chemical Geology*, 2008, 255(3/4): 295-304.
- [43] YIN R S, FENG X B, CHEN B W, et al. Identifying the sources and processes of mercury in subtropical estuarine and ocean sediments using Hg isotopic composition [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(3): 1347-1355.
- [44] SCOTT S R, SMITH K E, DAHMAN C, et al. Cd isotope fractionation during tobacco combustion produces isotopic variation outside the range measured in dietary sources [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 688: 600-608.

- [45] 张晓文. 湖南某工业区土壤及水稻重金属污染源解析[D]. 北京: 中国农业科学院, 2019.  
ZHANG X W. Apportionment of heavy metal pollution sources of soil and rice in an industrial area of Hunan Province[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2019(in Chinese).
- [46] BROZCA F M, BIESTER H, RICHARD J H, et al. Mercury isotope fractionation in the subsurface of a Hg(II) chloride-contaminated industrial legacy site [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(13): 7296-7305.
- [47] SCHUDEL G, KAPLAN R, ADLER MISERENDINO R, et al. Mercury isotopic signatures of tailings from artisanal and small-scale gold mining (ASGM) in southwestern Ecuador [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 686: 301-310.
- [48] SUN G Y, FENG X B, YANG C M, et al. Levels, sources, isotope signatures, and health risks of mercury in street dust across China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122276.
- [49] BAPTISTA-SALAZAR C, HINTELMANN H, BIESTER H. Distribution of mercury species and mercury isotope ratios in soils and river suspended matter of a mercury mining area [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2018, 20(4): 621-631.
- [50] 余婷婷, 甘义群, 刘存富, 等. 基于单体多维稳定同位素分析的地下水有机污染研究进展 [J]. *水文地质工程地质*, 2011, 38(1): 103-109.  
YU T T, GAN Y Q, LIU C F, et al. Advances in multidimensional compound-specific stable isotope analysis method for studies of groundwater organic contamination [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2011, 38(1): 103-109(in Chinese).
- [51] 刘佳, 黄振友, 卜婧函. 单体稳定同位素分析在有机物降解中的应用研究进展 [J]. *环境化学*, 2020, 39(10): 2722-2732.  
LIU J, HUANG Z Y, BU J H. Review on compound-specific stable isotope analysis (CSIA) to transformation mechanisms of organic compounds [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(10): 2722-2732(in Chinese).
- [52] ROSENFELDER N, BENDIG P, VETTER W. Stable carbon isotope analysis ( $\delta^{13}\text{C}$  values) of polybrominated diphenyl ethers and their UV-transformation products [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2706-2712.
- [53] 左海英. 地下水中典型挥发性有机污染物单体碳氢同位素方法研究及应用 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2015.  
ZUO H Y. Ananalytical method development and application of carbon and hydrogen isotope for typical volatile organic compounds in groundwater[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2015(in Chinese).
- [54] ABAKER W E, BERNINGER F, SAIZ G, et al. Linkages between soil carbon, soil fertility and nitrogen fixation in *Acacia senegal* plantations of varying age in Sudan [J]. *PeerJ*, 2018, 6: e5232.
- [55] PAN K W, XU Z H, BLUMFIELD T, et al. In situ mineral  $^{15}\text{N}$  dynamics and fate of added  $^{15}\text{NH}_4^+$  in hoop pine plantation and adjacent native forest in subtropical Australia [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2008, 8(6): 398-405.
- [56] TEJEDOR J, SAIZ G, RENNENBERG H, et al. Thinning of beech forests stocking on shallow calcareous soil maintains soil C and N stocks in the long Run [J]. *Forests*, 2017, 8(5): 167.
- [57] KOPITKE P M, DALAL R C, HOESCHEN C, et al. Soil organic matter is stabilized by organo-mineral associations through two key processes: The role of the carbon to nitrogen ratio [J]. *Geoderma*, 2020, 357: 113974.
- [58] STEVENSON B A, PARFITT R L, SCHIPPER L A, et al. Relationship between soil  $\delta^{15}\text{N}$ , C/N and N losses across land uses in New Zealand [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2010, 139(4): 736-741.
- [59] MAYENGO G, ARMBRUSTER W, TREYDTE A C. Quantifying nutrient re-distribution from nutrient hotspots using camera traps, indirect observation and stable isotopes in a miombo ecosystem, *Tanzania* [J]. *Global Ecology and Conservation*, 2020, 23: e01073.
- [60] LI H Z, YAN F, TUO D F, et al. The effect of climatic and edaphic factors on soil organic carbon turnover in hummocks based on  $\delta^{13}\text{C}$  on the Qinghai-Tibet Plateau [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 741: 140141.
- [61] SHI P, SCHULIN R. Erosion-induced losses of carbon, nitrogen, phosphorus and heavy metals from agricultural soils of contrasting organic matter management [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 618: 210-218.
- [62] MCCORKLE E P, BERHE A A, HUNSAKER C T, et al. Tracing the source of soil organic matter eroded from temperate forest catchments using carbon and nitrogen isotopes [J]. *Chemical Geology*, 2016, 445: 172-184.
- [63] ARIAS-ORTIZ A, MASQUÉ P, GLASS L, et al. Losses of soil organic carbon with deforestation in mangroves of Madagascar [J]. *Ecosystems*, 2021, 24(1): 1-19.
- [64] NOVARA A, KEESSTRA S, CERDÀ A, et al. Understanding the role of soil erosion on  $\text{CO}_2$ -C loss using  $^{13}\text{C}$  isotopic signatures in abandoned Mediterranean agricultural land [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 550: 330-336.
- [65] JONES A R, DALAL R C. Enrichment of natural  $^{15}\text{N}$  abundance during soil N losses under 20 years of continuous cereal cropping [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 574: 282-287.
- [66] BELLANGER B, HUON S, VELASQUEZ F, et al. Monitoring soil organic carbon erosion with  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  on experimental field plots in the Venezuelan *Andes* [J]. *CATENA*, 2004, 58(2): 125-150.
- [67] 褚群, 范家霖, 冯固. 磷同位素示踪技术在生态与资源环境科学研究中的新进展 [J]. 核农学报, 2012, 26(5): 828-837.  
CHU Q, FAN J L, FENG G. New advance of the P isotopic tracing in the ecology and resource-environmental sciences: A review [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2012, 26(5): 828-837(in Chinese).
- [68] OEHLE F, OBERSON A, SINAJ S, et al. Organic phosphorus mineralization studies using isotopic dilution techniques [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, 65(3): 780-787.
- [69] CASTORINA F, MASI U. Sr isotopic evidence for studying the salinization of soils: An example from the San Vitale Pinewood (*Ravenna*) [J]. *EQA-International Journal of Environmental*, 2009, 2(2): 73-77.
- [70] LIU Q, LI F D, LI J, et al. Geochemical and isotopic evidence of shallow groundwater salinization in a reclaimed coastal zone: The Yellow River Delta, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(14): 1107.
- [71] ALVAREZ M D P, DAPEÑA C, BOUZA P J, et al. Groundwater salinization in arid coastal wetlands: A study case from Playa Fracasso, *Patagonia, Argentina* [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73(12): 7983-7994.
- [72] MUSTAFA A, MAHMOOD K, ISHAQUE W. Evaluation of salt tolerance and its relationship with carbon isotope discrimination and physiological parameters of barley genotypes [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2019, 50(5): 594-610.