

冻融作用对东北黑土磷素吸附—解吸过程的影响

周丽丽, 黄东浩, 范昊明, 贾燕锋

(沈阳农业大学 水利学院, 辽宁 沈阳 110866)

摘要: 冻融作用对土壤理化性质具有重要影响, 从而影响土壤中磷素的吸附—解吸特性。以东北黑土为研究对象, 采用室内模拟冻融环境的方法, 研究了冻融条件下黑土磷素吸附—解吸行为。结果表明, 冻融条件下黑土对磷的吸附规律均随着外源磷浓度增加而逐渐增大, 当外源磷浓度为 120 mg/L 时吸附曲线出现明显拐点; 与未冻融土壤相比, 冻融过程中土壤吸附更多的磷, 具有更高的磷素吸附率; 外源磷浓度低时, 冻融作用对土壤磷吸附影响较大, 外源磷浓度高时冻融作用对土壤磷吸附影响降低; 冻融条件下磷等温吸附曲线采用 Langmuir 方程拟合的相关性最优, 在连续的冻融循环条件下, 土壤磷最大吸附量 P_{\max} 值逐渐增大, 土壤与磷之间结合能力和磷吸附最大缓冲容量也有同样的趋势。

关键词: 冻融作用; 吸附—解吸; 磷; 黑土

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2014)06-0027-05

中图分类号: X144

DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.2014.06.012

Effects of Freezing—Thawing Cycles on Phosphorus Adsorption and Desorption Characteristics in Black Soil of Northeast China

ZHOU Li-li, HUANG Dong-hao, FAN Hao-ming, JIA Yan-feng

(College of Water Conservancy, Shenyang Agriculture University, Shenyang, Liaoning 110866, China)

Abstract: Freezing—thawing cycles have important effects on physical and chemical properties of soil, which affect adsorption and desorption characteristics of phosphorus in soil. A laboratory experiment was conducted to determine the effects of freezing—thawing on phosphorus adsorption and desorption characteristic of black soil. The results showed that, the trend of phosphorus adsorption in freezing—thawing treatment was that all the phosphorus adsorption capacity increased with the increasing of phosphorus concentration, and there was obvious turning point when the exogenous phosphorus concentration was 120 mg/L. Compared to the no freezing—thawing treatment samples, black soil adsorbed more phosphorus and had higher adsorption rate after freezing—thawing cycles. At low exogenous phosphorus concentration, freezing—thawing cycles have relatively large influence on phosphorus adsorption quantity, on the contrary, at high exogenous phosphorus concentration, the influence reduced. In the condition of freezing—thawing, phosphorus adsorption curves could be well fitted by Langmuir equation. Under the condition of successive freezing—thawing cycles, maximum adsorption capacity P_{\max} , combining ability between soil and phosphorus and phosphorus adsorption maximum buffer capacity has the same trend of gradual increase.

Keywords: freezing—thawing cycles; adsorption—desorption; phosphorus; black soil

我国东北黑土区普遍受冻融作用影响, 且冻融作用改变磷素赋存形态, 并通过影响土壤孔隙度、含水率和稳定性等土壤特性而使其更易遭受侵蚀。Himan, Taskin and Ferhan^[1-2] 研究发现, 对于由土壤矿物质和土壤团聚体内冰晶生成时产生的破碎效应所形成的矿质土壤, 经过单一或重复冻融循环作用, 碳

酸氢盐提取磷的质量分数会有所提高。Ron Vaz 等^[3] 在可控土壤培养条件下, 发现溶解磷总量随着冻融循环次数的增加而增大。周旺明等^[4] 通过研究发现, 冻融过程提高了土壤淋溶液中总磷和磷酸根浓度和流失量, 表明冻融作用提高了土壤淋溶液中磷的浓度, 促进了磷的流失。Fitzhugh 等^[5] 在美国 Hub-

收稿日期: 2013-11-12

修回日期: 2013-12-16

资助项目: 国家自然科学基金项目“冻融条件下东北黑土磷素流失动力机制研究”(41101256), “东北黑土低山丘陵区融雪侵蚀机理与过程研究”(41371272); 高等学校博士学科点项目(20112103120001)

作者简介: 周丽丽(1979—), 女(汉族), 黑龙江省宾县人, 博士, 副教授, 主要从事土壤侵蚀与流域治理等方面的研究。E-mail: zhoulilia@163.com。

通信作者: 范昊明(1972—), 男(汉族), 吉林省白山市人, 博士, 教授, 主要从事流域侵蚀、产沙与水土保持规划等方面的研究。E-mail: fanhaoming@163.com。

bard Brook 森林生态站 2 a 野外试验的结果表明,土壤的冻融过程加速养分流失,降低磷素等营养物质的植物利用率,从而影响生态系统生产力,促进地表水的富营养化。冻融作用改变磷素赋存形态并促进磷素流失与土壤对磷的吸附特性有很大关系。钱多等^[6]研究发现,经过冻融循环作用,棕壤对磷的最大吸附量及吸附速率明显降低。Wang 等^[7]研究表明,冻融作用能够显著影响湿地土壤磷分的吸附与解吸特性,而经过冻融作用与未经冻融处理相比,湿地土壤的缓冲能力亦会更强,磷分循环可能潜在影响到地表径流中的磷分含量。本研究选取东北黑土为试验土壤,通过模拟冻融条件,测定不同含磷量黑土吸附—解吸特性,为进一步揭示冻融作用及不同磷素背景值影响土壤磷素承载能力的机制提供支持;为合理预测因冻融作用产生的侵蚀及磷素迁移、防止非点源污染奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

于 2011 年 10 月在黑龙江省北安市二井镇农田(48°21'8"N;126°33'23"E)采集试验用土,该地为我国东北典型黑土区,土壤冻结深度一般为 2.2 m 左右。试验取表层 0—20 cm 土壤,容重为 0.9 g/cm³,饱和含水率高达 55.76%,土壤 pH 值为 5.85,有机质含量为 57.1 g/kg,速效磷(AP)量为 20.94 mg/kg,全磷(TP)量为 902.20 mg/kg。

1.2 试验方法

所有土样放入不同浓度外源磷溶液中,经连续 6 次冻融循环,测每次冻融处理(FTT)后土壤磷吸附量,未经冻融处理(UT)土样磷吸附量省略冻融过程。具体方法步骤为:(1)取 5 g 过 20 目标准土壤筛的土样置于已称重 250 ml 的离心管内。每个土样中加入 50 ml 含磷量分别为 20,40,60,80,100,120,160,240 和 320 mg/L 的溶液(将 KH₂PO₄ 溶于 0.01 mol/L KCl 溶液),即外源磷。再分别滴入三滴氯仿,用来尽量减少在以后步骤中的微生物活性。(2)将封口的离心管放在 130 rpm 的振动筛上维持 1 h,然后在 -10 °C 条件下冷冻 12 h,最后在 +7 °C 条件下解冻 12 h。解冻完后,将离心管以 5 000 rpm 的转速离心 20 min,取 1 ml 上清液,采用抗坏血酸钼蓝法,测定提取物中的磷含量。第 1 次冻融循环被吸附的磷量即为加入外源磷量与平衡液中的磷量之间的差值。(3)在剩余的上清液中补充 1 ml 的 0.01 mol/L KCl 溶液。在随后的循环中对其按步骤 2 进行冻融处理。分别计算出 2,3,4,5,6 次冻融循环中土壤吸

附的磷量。(4)在 6 次冻融循环之后,选出 4 种磷饱和和样本。用饱和磷 KCl 溶液清洗等温吸附后的土样 2 次,然后加入 0.01 mol/L 的 KCl 溶液 50 ml,混匀后振荡 1 h,最后离心,测定上清液中的磷,即为解吸的磷。重复此步骤,计算出 1,2,3,4,5 次土壤的解吸附磷量。

1.3 数据处理

1.3.1 吸附等温曲线测定与数学意义 土壤磷的吸附等温曲线中平衡液浓度(P_e)与吸附量(P_{ads})之间的关系,通常可以用 3 种等温方程来拟合。

(1) Langmuir 方程:

$$P_e/P_{ads} = P_e/P_{max} + 1/(K \times P_{max})$$

式中: P_e ——平衡液浓度(mg/L); P_{ads} ——磷吸附量(mg/kg); P_{max} ——土壤磷最大吸附量(mg/kg),是当固相表面的吸附点都被磷酸分子所占满,吸附终止时的吸附量,用来衡量土壤磷库大小,也可根据 P_{max} 值判断土壤对磷的吸持容量; K ——磷吸附结合能大小常数,表征磷与土壤亲和力的强度因子。

(2) Temkin 方程: $P_{ads} = a + b \ln P_e$

式中: a, b ——截距(a)和斜率(b),其中 a 为 $P_e = 1$ mg/L 时的磷吸附量(mg/kg); b ——表征土壤对磷缓冲能力大小的系数。

(3) Freundlich 方程: $P_{ads} = K_f P_e^n$

式中: K_f, n ——经验方程的系数,没有实际意义,但 K_f 一般随温度的升高而降低; n 大体反应压力对吸附量影响的程度。

1.3.2 表征磷吸附的热力学函数

$$Q_m = nRT, M_b = KP_{max}$$

式中: Q_m ——吸附热(kJ/mol); R ——气体常数[8.31 J/(mol·K)]; T ——绝对温度(K); $n = 1/b$; M_b ——磷吸附最大缓冲容量(mg/kg),是判断土壤的供磷特性综合指标,其中 K 与 b 为 Langmuir 方程和 Freundlich 方程中的吸附结合能常数 K 与常数 b 。

2 结果与讨论

2.1 冻融条件下黑土对磷的吸附行为特征

冻融前后土壤磷吸附等温曲线分别见图 1—2,冻融前后土壤磷吸附率见表 1。由图 1—2 可以看出,未经冻融处理土样的磷吸附量随着吸附次数的增加而增加;经冻融处理的土样磷吸附量随着冻融循环次数(FTCs)的增加而增加。原因是整个冻融过程中土壤置于外源磷溶液中,接触时间长,随着时间的延长,土壤胶体表面的吸附点位被饱和后所吸附的磷酸根离子向土壤胶体亚表层、内层内渗透,或与土壤中

高含量的 Fe, Al 氧化物缓慢作用而形成磷酸盐沉淀,并随着吸附次数变大,增加了土壤磷吸附量^[8-9]。对于所有土样,随着外源磷浓度的增大,平衡液中磷浓度普遍增加,土壤对磷的吸附量也逐渐增大,当外源磷浓度为 120 mg/L 时吸附曲线有明显的拐点。外源磷浓度为 20~120 mg/L 时土壤磷吸附率高,此阶段土壤胶体的高吸附电位没有饱和,因此磷素容易被土壤吸附,吸附率高,平衡液浓度小;外源磷浓度为 120~160 mg/L 时,土壤胶体高吸附电位逐渐饱和,吸附率开始下降;外源磷浓度为 160~320 mg/L 时高吸附电位基本饱和,低能电位开始吸附并增加磷吸附量,但此时结合能较低,不容易吸附于土壤表面,从而吸附率低,平衡液浓度大。通过比较在相同条件下的磷吸附量,经冻融循环处理的土样总是高于未经冻融循环处理土样,而且随着外源磷浓度的增加,磷吸附率均呈现逐渐下降的趋势。原因是冻融过程中,水与冰的相互转化,引起强烈的土壤物理膨胀性和结构性破坏,土壤团聚体的大小和稳定性也随之改变,致使土壤表面积增大,为磷素提供更多的吸附位点,并提高土壤磷吸附率^[10]。从表 1 可以发现,外源磷浓度低时(20~120 mg/L)FTT-UT 值大,说明冻融作用对土壤磷吸附影响相对大;外源磷浓度高时(160~320 mg/L)FTT-UT 值小,说明冻融作用对土壤磷吸附影响降低,外源磷浓度为 120 mg/L,冻融循环次数

为 3 次时 FTT-UT 值最大。其原因可能是当外源磷浓度低时磷素被土壤原有的和由冻融作用提供的高吸附点位所吸附,但随着外源磷浓度的增大,由于冻融作用提供的吸附点位有限,冻融作用对土壤磷吸附量的影响减小。

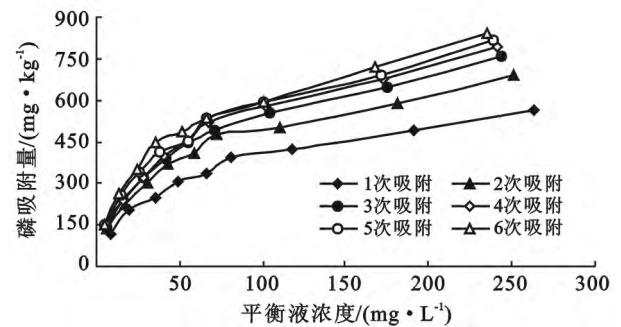


图 1 未经冻融处理土样的磷吸附量

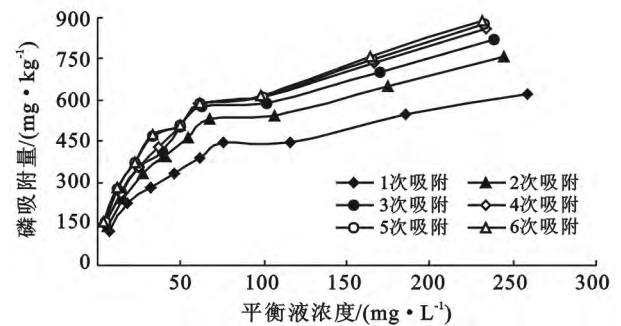


图 2 经冻融处理土样的磷吸附量

表 1 冻融前后土壤磷吸附率

处理次数	处理	不同浓度外源磷(mg/L)下土壤吸附率								
		20	40	60	80	100	120	160	240	320
1	UT	0.576	0.513	0.413	0.385	0.336	0.329	0.265	0.205	0.177
	FFT	0.625	0.562	0.467	0.418	0.388	0.372	0.278	0.228	0.193
	FFT-UT	0.049	0.049	0.054	0.033	0.052	0.043	0.013	0.023	0.016
2	UT	0.670	0.556	0.500	0.463	0.409	0.396	0.313	0.246	0.216
	FTT	0.719	0.604	0.553	0.497	0.462	0.440	0.339	0.270	0.236
	FFT-UT	0.049	0.048	0.053	0.034	0.053	0.044	0.026	0.024	0.020
3	UT	0.704	0.608	0.535	0.486	0.448	0.411	0.347	0.270	0.237
	FTT	0.759	0.658	0.591	0.518	0.500	0.480	0.366	0.291	0.256
	FFT-UT	0.055	0.050	0.056	0.032	0.052	0.069	0.019	0.021	0.019
4	UT	0.739	0.597	0.535	0.500	0.453	0.435	0.361	0.283	0.247
	FTT	0.784	0.646	0.594	0.536	0.505	0.487	0.379	0.305	0.268
	FFT-UT	0.045	0.049	0.059	0.036	0.052	0.052	0.018	0.022	0.021
5	UT	0.744	0.641	0.567	0.518	0.455	0.447	0.370	0.288	0.255
	FTT	0.788	0.694	0.619	0.584	0.507	0.489	0.382	0.311	0.273
	FFT-UT	0.044	0.053	0.052	0.066	0.052	0.042	0.012	0.023	0.018
6	UT	0.755	0.651	0.585	0.562	0.486	0.447	0.372	0.300	0.263
	FTT	0.794	0.701	0.623	0.594	0.510	0.491	0.384	0.315	0.278
	FFT-UT	0.039	0.050	0.038	0.032	0.024	0.044	0.012	0.015	0.015

注:FTT为冻融处理,UT为未经冻融处理。

2.2 冻融作用下黑土吸附特征值变化规律

冻融作用下磷素吸附 3 种方程拟合度均较好, Langmuir 方程的拟合相关性最好, 因此, 磷素最大吸附量(P_{\max})和吸附结合能常数(K)等数值能较好的反映磷吸附过程(表 2)。在连续的冻融循环条件下, 第 1 次冻融循环后的土壤 P_{\max} 值最小, 经 6 次冻融循环后 P_{\max} 值最大。表明连续的冻融循环能影响土壤对磷的吸附作用, 并且增加了土壤对磷的最大吸附量。钱多等^[6]学者先对土壤进行冻融之后, 将土壤放入不同磷素背景值的溶液中进行吸附试验, 结果发现, 随着冻融次数的增加 P_{\max} 值均有所降低, P_{\max} 最小值出现在 6 次冻融循环后。已有研究表明, Fe, Al, Ca, Mn 等金属元素在溶液中形成磷酸盐难溶性化合物及转化为有机磷形式而被土壤固定, 均降低土壤磷的有效性^[11]。可能是在冻融过程中, 金属元素与外源磷形成磷酸盐难溶性化合物及转化为有机磷形式而被土壤固定或冻融作用使土壤表面增大, 吸附更多磷。连续的冻融循环后土壤 K 值具有增加的趋势, 这表明冻融后土壤与磷之间结合能力增强, 被吸附的磷更难释放, 这可能会影响作物对土壤磷的吸收利用率。 M_b 为磷吸附最大缓冲容量, 随着冻融次数的增加具有增加趋势, 说明冻融作用增加土壤对磷的最大缓冲量, 且多次冻融作用使土壤对磷的缓冲容量更大。原因是冻融能显著降低土壤可变负电荷数量, 这或许会增加土壤对磷的固持能力, 从而增加土壤对磷的缓冲容量^[12]。

表 2 冻融作用下磷素吸附拟合方程特征参数

冻融次数	拟合方程特征参数		
	$P_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	K	$M_b/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
1	714.29	0.021 4	24.57
2	833.33	0.024 4	53.76
3	909.09	0.026 3	75.76
4	909.09	0.026 3	80.00
5	909.09	0.029 3	93.46
6	1 000.0	0.027 0	97.09

注: P_{\max} 为土壤磷最大吸附量, K 为磷吸附结合能常数, M_b 为磷吸附最大缓冲容量。

2.3 磷的解吸行为

解吸量可以作为土壤对磷吸附强度的指标, 也可以反映在一定条件下土壤中磷对水体和作物的潜在影响。在试验中, 通过 5 次连续提取来评估土壤对吸附磷的解吸附潜力。由图 3 可以发现, 随着外源磷浓度的增加, 磷的解吸量逐渐增大。土壤磷解吸总量小于其吸附量, 可见在吸附—解吸动态平衡过程中, 磷的吸附趋势强于其解吸趋势。此外, 在 5 次连续的解

吸过程中, 随着外源磷浓度增加, 供试土壤对磷的吸附量增大, 相应的解吸量增加, 解吸率也增大, 并固定磷(固定磷=吸附量—解吸量)的差异较小(表 3)。表明土壤对磷的固持能力并不因外源磷含量的增加而发生较大变化, 土壤对磷的吸附作用对磷的迁移影响有一定限度。土壤磷的解吸率也可以反映土壤磷的吸附能力, 在外源磷量为 100 mg/L 时解吸率低至 22.02%, 而外源磷量增至 240 mg/L 时土壤磷素解吸率达到了 52.00%。原因可能是在低浓度外源磷条件下, 磷吸附在土壤胶体高能节点, 结合能较高, 不易被解吸, 随着外源磷浓度的增加, 土壤胶体的高吸附电位逐渐饱和, 低能位点开始吸附, 此时结合能较低, 容易从土壤中解吸, 从而解吸量增大。另外, 连续 5 次的解吸过程中, 1 次和 2 次磷解吸量较大, 占总解吸量 66% 以上, 特别是外源磷量为 240 mg/L 时, 土壤对磷的解吸量在前两次高达 83.87%, 而后解吸量缓慢增加, 解吸率逐渐变小。这表明土壤磷的解吸过程也存在快慢反应, 快反应是以物理吸附的磷解吸为主, 其解吸量亦较大; 慢反应则以共价键或更高键能吸附于土壤胶体的磷解吸为主, 其解吸量较小^[13]。

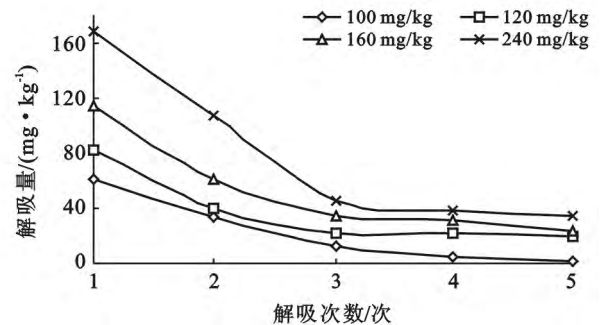


图 3 不同外源磷浓度下经冻融处理土样吸附磷的连续解吸

表 3 不同外源磷浓度冻融条件下吸附磷素的解吸率

外源磷浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	解吸量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	解吸率/ %
100	509.50	112.20	22.02
120	589.50	185.25	31.42
160	615.05	263.35	42.82
240	755.75	393.00	52.00

3 结论

冻融条件下黑土磷吸附量均随着外源磷浓度增加而逐渐增大, 但随着外源磷浓度的增加, 经冻融和未经冻融处理的土样磷吸附率均呈现逐渐下降的趋势, 经过连续的冻融循环土样具有更高的磷素吸附率, 冻融过程中土壤吸附更多的磷。冻融条件下磷等

温吸附曲线 Langumuir 方程拟合相关性最好,1次冻融循环后的土壤 P_{\max} 值最小,经6次冻融循环后出现 P_{\max} 的最大值,且冻融作用提高黑土与磷的结合能力和土壤对磷的最大缓冲量,并多次冻融作用使土壤对磷的缓冲容量更大。随着外源磷浓度的增加,黑土对磷的吸附量增大,相应的解吸量增加,解吸率也增大,但固定磷的值变化较小,在5次连续的解吸过程中第1次和第2次的解吸量较多。

[参 考 文 献]

- [1] Hinman W C. Effects of freezing and thawing on some chemical properties of three soils[J]. Can. J. Soil Sci., 1970,50(2):179-182.
- [2] Taskin O, Ferhan F. Effect of freezing and thawing processes on soil aggregate stability[J]. Catena, 2003, 52(1):1-8.
- [3] Ron Vaz M D, Edwards A C, Shang C A, et al. Changes in the chemistry of soil solution and acetic-acid extractable P following different types of freeze/thaw episodes[J]. Euro. J. Soil Sci., 1994, 45(3):353-359.
- [4] 周旺明,王金达,刘景双,等.冻融及枯落物对湿地土壤淋溶液的影响[J].中国环境科学,2008,28(10):927-932.
- [5] Fitzhugh R D, Driscoll C T, Groffman P M, et al. Effects of soil freezing disturbance on soil solution nitrogen, phosphorus and carbon chemistry in a northern hardwood ecosystem[J]. Biochemistry, 2001, 56(2): 215-238.
- [6] 钱多,范昊明,周丽丽,等.冻融作用对棕壤磷素吸附—解吸特性的影响[J].水土保持学报,2012,26(2):279-283.
- [7] Wang Guoping, Liu Jingshuang, Zhao Haiyang, et al. Phosphorus orption by freeze-thaw treated wetland soils derived from a winter-cold zone(Sanjing Plain, North-east China)[J]. Geoderma, 2007,138(1):153-161.
- [8] 黄昌勇.土壤学[M].北京:中国农业出版社,2000.
- [9] 袁东海,景丽洁,张孟群,等.几种人工湿地基质净化磷素机理的研究[J].中国环境科学,2004,2(6):1-7.
- [10] Kværnø S H, Øygarden L. The influence of freeze-thaw cycles and soil moisture on aggregate stability of three soils in Norway [J]. Catena,2006,67(3):175-182.
- [11] 陆文龙,张福锁,曹一平.磷土壤化学行为研究进展[J].天津农业科学,1998,4(4):1-7.
- [12] 党秀丽.冻融过程对镉在土壤中赋存形态及迁移转化影响的研究[D].辽宁 沈阳:沈阳农业大学,2008.
- [13] 夏汉平,高子勤.磷酸盐在土壤中的竞争吸附与解吸机制[J].应用生态学报,1993,4(1):89-93.

(上接第5页)

[参 考 文 献]

- [1] 谢洪,王士革,孔纪名.“5·12”汶川地震次生山地灾害的分布与特点[J].山地学报,2009,27(4):396-401.
- [2] 陈晓清,李智广,崔鹏,等.5.12汶川地震重灾区水土流失初步估算[J].山地学报,2009,27(1):122-127.
- [3] Wang Zhaoyin, Cui Peng, Wang Ruiyu. Mass movements triggered by the Wenchuan earthquake and management strategies of quake lakes[J]. Intl. J. River Basin Management, 2009,7(1):1-12.
- [4] 曹叔尤,刘兴年,黄尔,等.地震背景下的川江流域泥沙与河床演变问题研究进展[J].四川大学学报:工程科学版,2009,41(3):26-34.
- [5] 黄润秋,李为乐.“5·12”汶川大地震触发地质灾害的发育分布规律研究[J].岩石力学与工程学报,2008,27(12):2585-2592.
- [6] Koi T, Hotta N, Ishigaki I, et al. Prolonged impact of earthquake-induced landslides on sediment yield in a mountain watershed: The Tanzawa region, Japan [J]. Geomorphology, 2008,101(4):692-702.
- [7] 崔鹏,韦方强,陈晓清,等.汶川地震次生山地灾害及其减灾对策[J].中国科学院院刊,2008,23(4):317-323.
- [8] 谢洪,钟敦伦,矫震,等.2008年汶川地震重灾区的泥石流[J].山地学报,2009,27(4):501-509.
- [9] 王兆印,黄文典,李义天.长江流域泥沙输移与概算[J].泥沙研究,2007(2):1-10.
- [10] 景可.长江上游泥沙输移比初探[J].泥沙研究,2002(1):53-59.
- [11] 陈治谏,刘邵权,杨定国,等.长江上游水土流失与防治对策研究[J].水土保持学报,2000,14(4):1-6.
- [12] 倪化勇,郑万模,唐业旗,等.汶川震区文家沟泥石流成灾机理与特征[J].工程地质学报,2011,19(2):262-270.