

土壤磷运移研究*

吕家珑 张一平 张君常 苏仕平

(西北农业大学资源与环境科学系, 陕西·杨陵 712100)

摘要 应用同位素 ^{32}P 示踪法,对陕西省四种主要土壤(黄绵土、黑垆土、楼土、黄褐土)三种处理状态下的研究得出:(1)磷素很难“穿透”土柱,阻滞因子 R 均大于1;富含粘粒和碳酸钙的土壤,去除 CaCO_3 ,可使阻滞因子 R 减小,说明 CaCO_3 是与土壤磷反应的主要基质。(2)温度升高有利于土柱“阻滞”磷素,证实了磷素与土壤反应是吸热反应;(3)CXTFIT程序用于计算磷运移参数具有可行性,且该程序计算的参数是根据穿透曲线BTC拟合而得,更能反映实际情况。

关键词 同位素示踪, 穿透曲线, 阻滞因子, CXTFIT 程序

中图分类号 S153.61

土壤中溶质运移过程是十分复杂的,溶质可随着土壤水分的运动而迁移,溶质在自身浓度梯度的作用下会产生扩散运移,部分溶质可被土壤吸附、甚至沉淀(如磷素),溶质在土壤中还会有化合分解、离子交换等化学变化。所以,土壤中的溶质处在一个物理、化学和生物的相互联系和连续变化的系统中^[1]。因此,溶质运移的研究具有重要的理论和实际意义。

土壤溶质运移的研究始于本世纪中叶,其理论和研究方法都发展较快^[2]。我国土壤溶质运移研究起步较晚,只有十几年的历程,而且主要是土壤盐分运移的一维模拟研究,且多为简单的对流-弥散动力学传输研究^[3];马北雁、张一平在陕西几种土壤上,只考虑交换和吸附反应情况下,对二元体系涉及四种离子 Ca^{2+} , K^+ , Cl^- , NO_3^- 的运移,进行了系统的研究^[3]。然而,由于磷是反应性溶质,进入土壤后受化学、物理等诸多因素的影响,其运移机制较复杂,仅国外一些学者对其运移进行了初步研究^[4-12];国内还未见报道。

本文以陕西省四种主要农业土壤为对象,应用同位素 ^{32}P 示踪方法研究磷素在土壤中的运移特征。

1 材料和方法

1.1 供试土壤

陕北米脂黄绵土和洛川黑垆土,关中杨陵楼土及陕南汉中黄褐土;设三种处理:其一

* 本文是第一作者博士论文的一部分

收稿日期:1997-04-24;修改稿收到日期:1997-12-15

是四种土壤的原状土;其二是四种土壤的风干土样(0—20cm,过 1mm 筛);其三是四种土壤的风干土样用 HCl 处理去除 CaCO_3 以后又风干,过 1mm 筛的样品(简称去 CaCO_3 风干土样),这三种处理又称为供试土壤的三种状态。供试土壤的性质差别较明显。从质地看,黄绵土、黑垆土、塋土和黄褐土粘粒含量依次增加,而 CaCO_3 含量刚好与粘粒含量相反,呈现黄绵土最多,黑垆土次之,塋土较少,而黄褐土很少的变化规律,pH 值的变化与 CaCO_3 相同。

1.2 试验方法

1.2.1 吸附等温线测定(Batch 技术) 称取供试土壤样品 2.500g 9 份,置于 100ml 离心管中,分别加入含磷浓度依次为 0, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400 和 500 $\mu\text{g/g}$ 的 0.01molKCl(pH = 7) 溶液 50ml,加氟仿 3 滴,加塞封口,在规定温度下振荡 30min 后。在恒温培养箱中培养 6 天,此间,每隔 12 小时恒温振荡 30min。然后在 4000rpm 离心机上离心 15min,收集上清液测定磷浓度(用钼锑抗显色比色法),用差减法计算土壤吸磷量。本试验温度控制为 22 $^{\circ}\text{C}$ 和 42 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.2 溶质运移的易混置换法(Miscible displacement technique) 将供试土壤小心均匀地装入长 3cm,内径 2.7cm 的环刀中做成土柱(用日本造的测水吸力环刀填装土,一是为了在较短的时间内得到较大的孔隙体积出流液,二是利于原状土柱的采集)。土柱两端装有陶土板和 O 形环,以得到澄清的水流液,同时也可防止土柱中的土粒在试验中流失。土柱的干重用重量法测定,以确定孔隙度 ϵ 和干容重 ρ_s 。试验装置如图 1 所示。整个试验装置置于 Yamato Lo-Temp Incubator IL-82(日本)控温箱中(本试验分别控温 22 $^{\circ}\text{C}$ 和 42 $^{\circ}\text{C}$)。

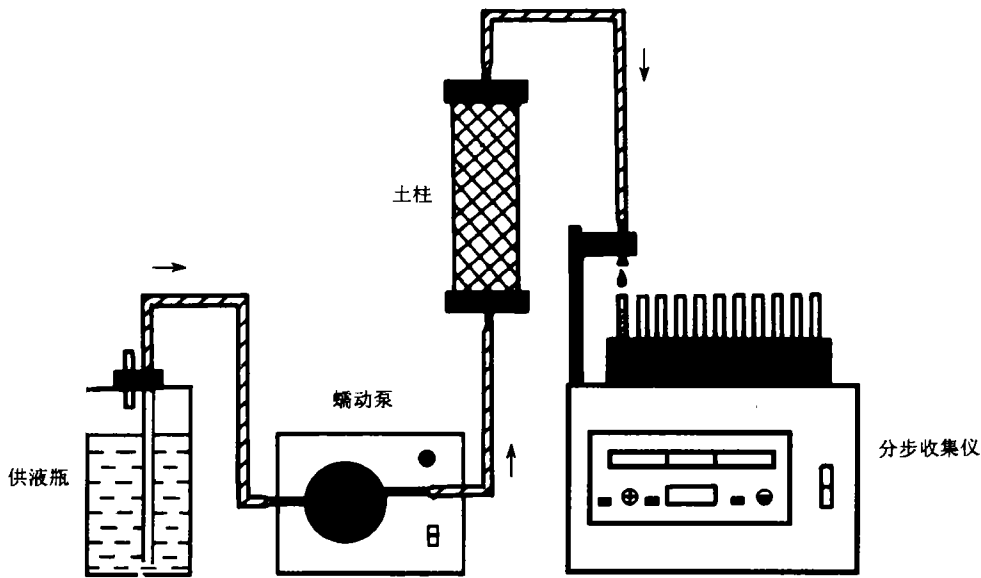


图1 试验装置简图

Fig.1 Experiment device

试验开始时,由土柱底部用蠕动泵(STA-peristaltic, Germany)向上缓缓地输入 0.01M KCl 溶液,使土柱内气泡完全排净。等到顶端建立稳定的出流时,再将土柱倒置过来,获得稳定垂直流,在稳定流下,蠕动泵输入相当于供试土柱多个孔隙体积数量的 0.01M KCl 溶液后,开始以步输入(Step)方式输入含有

一定放射性 ^{32}P ($0.2046\mu\text{Ci}/\text{ml}$)的 0.01M KCl 溶液(其中该输入液中还含有 $60\mu\text{g}/\text{g}$ 磷(KH_2PO_4)作为 ^{32}P 的载体),出流液用自动分部收集仪(HAAKEBUCHLER LC-100, U.S.A)收集,待出流液达到若干个土柱孔隙体积后,停止输入。出流液中 ^{32}P 的放射性用 FJ-353 双道液体闪烁计数器测定。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线(Batch 技术)

在磷的吸附研究方面,应用最多的主要是 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等温吸附方程。

本试验中, Freundlich 方程和 Temkin 方程均达到极显著水平,而 Langmuir 方程只有几处达显著和极显著水平。因此,在本试验范围内, Freundlich 方程最适合,它的相关系数均接近于 1,所以,后面计算磷素运移参数的所用到的有关数据来自 Freundlich 方程。

2.2 土壤中磷运移特征

本试验采用步输入法进行,即用 ^{32}P 放射性为 $0.2046\mu\text{Ci}/\text{ml}$ (即 C_0)及 P 浓度 $60\mu\text{g}/\text{g}$ (作为 ^{32}P 的载体)的 0.01MKCl 溶液连续淋洗已被 0.01MKCl 充分饱和并获得稳定流的土柱,不断收集并测定出流液中 ^{32}P 放射性(C)。

2.2.1 磷穿透曲线(BTC)特征 步输入实验的基本条件列入表 1 和表 2。表征出流液中溶质相对浓度(C/C_0)和相对时间(溶液通过土壤的孔隙体积数 T)函数关系的曲线称为穿透曲线(BTC),本试验四种土壤不同条件下测得 24 条 BTC,各 BTC 趋势一致,为了节约

表1 步输入试验条件(22℃)

Table 1 Experimental condition of step input (22℃)

土壤	土样重	干容重	含水量	孔隙体积	孔隙水流速
Soil	Soil weight	Dry bulk capacity	Water content	Pore volume	Pore water flow velocity
	(g)	(g/cm^3)	(V/V_0)	(cm^3)	(cm/d)
风干样					
黄绵土	80.9070	1.178	0.555	38.139	41.940
黑垆土	73.7005	1.073	0.595	40.858	47.840
垆土	81.1438	1.182	0.554	38.050	25.164
黄褐土	79.7543	1.161	0.562	38.574	37.112
去 CaCO_3 风干土					
黄绵土	80.5044	1.172	0.558	38.291	74.892
黑垆土	78.9790	1.150	0.566	38.870	74.892
垆土	81.1278	1.181	0.554	38.056	65.631
黄褐土	79.7370	1.161	0.562	38.580	61.676
原状土					
黄绵土	88.3174	1.286	0.515	35.343	67.403
黑垆土	62.4806	0.910	0.657	45.090	37.006
垆土	86.3729	1.258	0.525	36.076	98.296
黄褐土	94.6206	1.378	0.480	32.964	52.425

篇幅, 仅以图 2 为例。

(1) 多数土样在相当长的一段时间内, 通过土柱的出流液中 ^{32}P 放射性远比入流液低, 即 $C/C_0 \ll 1$, 表明磷素与土壤间发生了强烈的反应, 尤其富含粘粒和 CaCO_3 的土壤,

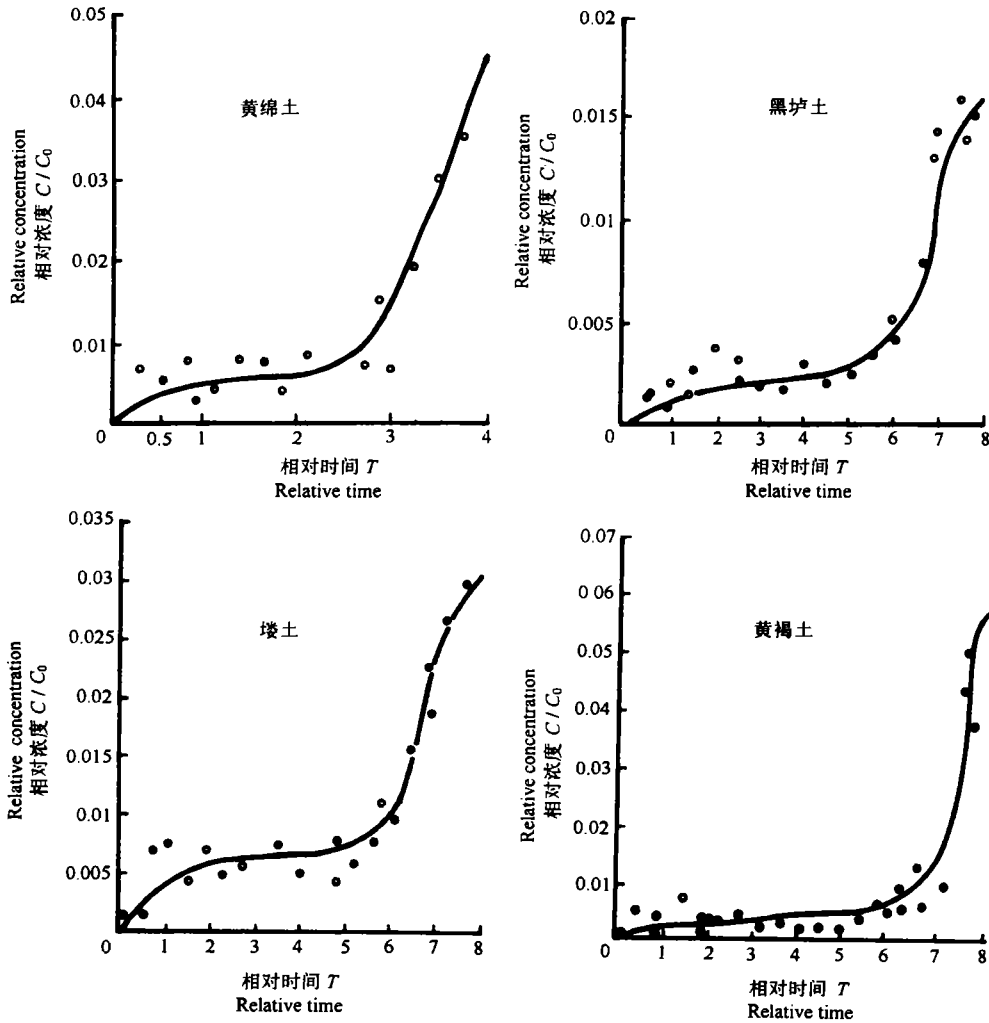


图2 风干土磷素运移BTC(42℃)

Fig.2 Phosphorus transport BTC of wind drying soil

这种现象更明显。

(2) 各土样, 特别是风干土和去 CaCO_3 风干土, 随温度升高, 在相同的测定时段内 C/C_0 值显著降低, 表明增温导致磷素易“阻留”在土柱中, 从磷运移实验也证实了土壤与磷的反应是吸热反应。

(3) 原状土 (22℃) C/C_0 最大值近于 1, 远大于风干土 (22℃) 中相应值, 去 CaCO_3 风干土 (42℃) 最大值近于 0.15—0.5 也远大于风干土 (42℃) 相应值, 表明去除 CaCO_3 的土壤磷素易于“穿透”土柱。从磷素运移实验也证实了土壤中的 CaCO_3 是与磷素反应的主要基质之一, 在运移中 CaCO_3 容易“阻留”磷素。

2.2.2 磷运移参数 利用平衡法可求出阻滞因子 R 和土柱截获量 H 。阻滞因子 R 和土柱截获量 H 是反映溶质运移特性的重要参数。确定 R 的方法很多, 本试验首先用平衡法所得磷吸附等温线斜率来确定。

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial s}{\partial c} \quad (1)$$

式中, ρ 为干土容重, θ 为容积含水量, $\frac{\partial s}{\partial c}$ 代表平衡法中 Freundlich 线性方程的斜率。

土柱截获量 H 用式(2)计算:

$$H = \int_0^{\infty} (1 - C / C_0) dT \quad (2)$$

其中, C 是出流液中 ^{32}P 放射性, C_0 是入流液中 ^{32}P 的放射性, 由定义式可知, H 是流入土柱的溶质在土柱中驻留的总量。在阻滞因子 R 已确定的情况下, 柱截获量 H 可由下式得到:

$$H = V \cdot \theta \cdot C_0 \cdot R \quad (3)$$

式中 V 是土柱体积 (68.67cm^3), θ 为土柱中容积含水量。

表2 步输入试验条件(42℃)

Table 2 Experimental condition of step input (42℃)

土壤	土样重	干容重	含水量	孔隙体积	孔隙水流速
Soil	Soil weight	Dry bulk capacity	Water content	Pore volume	Pore water flow velocity
	(g)	(g/cm ³)	(V/V ₀)	(cm ³)	(cm/d)
风干样					
黄绵土	80.8472	1.177	0.556	38.162	81.305
黑垆土	98.9308	1.441	0.456	31.338	65.496
矮土	81.1196	1.181	0.554	38.059	63.951
黄褐土	79.7222	1.161	0.562	38.586	34.024
去CaCO ₃ 风干土					
黄绵土	80.5222	1.172	0.588	38.284	89.823
黑垆土	81.9326	1.193	0.550	37.752	62.876
矮土	81.3074	1.184	0.553	37.988	33.987
黄褐土	79.7860	1.162	0.562	38.562	67.974
原状土					
黄绵土	84.6239	1.232	0.535	36.736	57.160
黑垆土	61.8446	0.901	0.660	45.332	71.858
矮土	79.3265	1.155	0.564	38.735	58.489
黄褐土	90.5884	1.319	0.502	34.486	104.79

根据式(1), (3)求出的 R 和 H 值列于表3。由表3可以看出:

(1) 陕西省几种土壤, 不论是含 CaCO_3 的风干土, 还是去 CaCO_3 的风干土, 其磷运移的阻滞因子 R 和土柱截获量 H 都比较大。按照溶质运移中阻滞因子的标准 ($R = 1$ 无阻滞, $R > 1$ 有阻滞) 来判断, 本试验中磷运移的阻滞因子较大 (约在 3.00 左右), 故土壤对磷运移

有强烈的阻滞作用,这与前面得出的土壤对磷素具有强烈的吸持能力的结论是一致的。

(2) 在试验温度相同的情况下,两种状态土壤的 R 值和 H 值有一定的差异,多数情况下表现为去 CaCO_3 的风干土的要小,而且,在去除 CaCO_3 后,四种土壤的 R 值和 H 值相差不是太大,这说明土壤中的 CaCO_3 对 R 和 H 值的影响较大。

(3) 各土壤的风干土和去 CaCO_3 风干土,多数表现为 42°C 时的阻滞因子 R 和土壤截获量 H 较 22°C 时为大的趋势,说明升高温度可以促进磷素被“阻滞”在土柱中,这也证实了磷与土壤的反应是吸热反应。

本研究还利用 CXTFIT 程序确定运移参数。CXTFIT 是溶质运移研究中运用较多的

表3 磷素运移的 R 值和 H 值(平衡法计算)

Table 3 R and H of phosphorus transport (calculated by equilibrium method)

土壤 Soil	22℃		42℃	
	R	$H(\mu\text{Ci})$	R	$H(\mu\text{Ci})$
风干土				
黄绵土	3.111	24.25	3.137	24.50
黑垆土	2.752	23.00	4.080	26.13
垆土	3.013	23.45	3.022	23.52
黄褐土	2.958	23.35	2.962	23.38
去 CaCO_3 风干土				
黄绵土	3.009	23.58	3.006	23.56
黑垆土	2.958	23.52	3.094	23.90
垆土	3.010	23.42	3.020	23.46
黄褐土	2.959	23.36	2.964	23.40

表4 利用 CXTFIT 程序确定的磷运移参数

Table 4 Phosphorus transport parameters calculated by CXTFIT program

土壤 Soil	22℃		42℃	
	R	D	R	D
风干土				
黄绵土	6.908	17.927	7.367	15.715
黑垆土	7.660	42.890	8.928	2.553
垆土	7.336	42.643	8.327	1.666
黄褐土	6.666	2.427	9.111	2.146
去 CaCO_3 风干土				
黄绵土	1.817	—	6.310	37.966
黑垆土	2.110	60.774	7.970	31.636
垆土	2.010	11.850	9.183	32.980
黄褐土	2.765	—	7.303	29.408
原状土				
黄绵土	6.371	6.531	8.701	22.561
黑垆土	5.756	45.065	7.4215	30.363
垆土	5.693	45.986	7.956	30.671
黄褐土	5.606	—	6.538	28.230

确定运移参数的程序^[13]。将出流液³²P的放射性 C 与入流液³²P的放射性 C_0 相比得到置换溶质的相对浓度 (C/C_0 , 无量纲) 与相对时间 (T , 出流液孔隙体积数) 按严格的格式输入曲线的拟合程序 CXTFIT 确定磷运移的参数: 阻滞因子 R 和扩散弥散系数 D (反映溶质运移特性的又一重要参数, 其值愈大, 说明溶质愈易穿透土柱, 反之亦然)。表 4 列出了步输入饱和流条件下, 用 CXTFIT 程序拟合的运移参数。

表 4 可见, R 值均大于 1; 去 CaCO_3 土样 R 值减小; 较高温 (42°C) 下 R 值大于 22°C R 值。与表 3 结果呈现相同趋势, 同时, CXTFIT 程序所得磷运移扩散弥散系数 D , 显示较高温 (42°C) 的 D 值较小, 以及去 CaCO_3 土壤值相对增大的趋势, 这亦与前述有关结论相符, 表明该程序用于计算磷运移扩散系数的可行性; 且该程序所计算的参数是依据穿透曲线 BTC 拟合而得, 更能反映实际情况。

3 小 结

1. 由磷素运移的穿透曲线 (BTC) 可知, 磷素很难穿透土柱 (也即其阻滞系数 R 较大), 而且, 随着温度升高, CaCO_3 含量增大, 粘粒含量增加, 磷素愈加难穿透。

2. 由平衡法和 CXTFIT 程序计算出的磷运移参数: 阻滞因子 R , 土柱截获量 H 以及扩散弥散系数 D 的讨论得出, 磷运移很难通过土柱, 其阻滞因子 R 都远大于 1, 而且, 所控制的温度及土壤状态、土壤种类 (实际上是 CaCO_3 与粘粒含量上的差别) 都会影响磷运移参数。所得结论与前面得出的基本一致, 磷与土壤的吸持反应是个吸热反应, 且反应受到 CaCO_3 含量和粘粒含量 (质地) 的明显影响, 甚至也受到土壤状态 (风干土、原状土) 的影响。

3. CXTFIT 程序计算所得磷运移参数与平衡法所得结果具有共性, 呈现相同变化趋势, 表明 CXTFIT 程序用于计算磷运移参数的可行性。

参 考 文 献

1. 雷志栋, 杨诗秀, 谢森传. 土壤水动力学. 北京: 清华大学出版社, 1988
2. Nye P H, Tinker P B. Solute Movement in the Soil-Root System. Oxford: Radckwell Scientific Publications, 1977
3. 马北雁, 张一平. 土壤反应性溶质运移模拟研究进展. 见: 现代土壤科学研究. 北京: 中国农业科技出版社, 1994, 238—242.
4. Cho C M, Strong J M, Mansell R S. Consecutive transport of orthophosphate in several Manitoba soils. Can. J. Soil Sci. 1970, 50(3):303
5. Selin H M, Davidson J M, Mancell R S. Evaluation of a two-site adsorption-desorption model for describing solute transport in soils. In: proc. 1976 Summer Computer Simulation Conf., Washington. D C. 1976. 444—446
6. Overman A R, Cho R L. Phosphorus transport in a packed bed reactor. J. Water Pollut. Control fed., 1976, 48(5):880
7. Overman A R, Chu R L. A kinetic model of steady-state phosphorus fixation in a batch reactor. I. effect of soil/solution ratio. Water Res., 1977, 11(2):771—776
8. Overman A R, Chu R L. A kinetic model of steady-state phosphorus fixation II. effect of pH. Water Res.,

- 1977, 11(2):777—778
9. Overman A R, Chu R L. A kinetic model of steady-state phosphorus fixation in a batch reactor. III. effect of solution reaction. *Water Res.*, 1977, 11(2):779—786
 10. Mansell R S, Selim H M, Kanchanasut. Experimental and simulated transport of phosphorus through sandy soils. *Water Resource Res.*, 1977, 13(2):189—194
 11. Mansell R S, Selim H M, Fiskell J G A. Simulator transformation and transport of phosphorus in soil. *Soil Sci.*, 1977, 124(3):102
 12. Mansell R S. Experimental and simulated P transport in soil using a multireaction model. *Soil Sci.*, 1992, 153(3):185—194

STUDIES ON PHOSPHORUS TRANSPORT IN SOILS

Lü Jia-long Zhang Yi-ping Zhang Jun-chang Su Shi-ping

(*Department of Resource and Environmental Science,
Northwest Agricultural University, Yangling Shaanxi 712100*)

Summary

By using the ^{32}P isotopic tracer method, experiments have been conducted to investigate phosphorus transport in three different forms of four types of soils in Shaanxi Province. It is found that: (1) Phosphorus can hardly break through the soil column in experiment, as the retardation factor, R , is larger than 1 in most cases, particularly in soils rich in clays and calcium carbonate. After eliminating CaCO_3 from the soil, the value of R will decrease. (2) While raising temperature makes the value of R increase and the value of diffusion-dispersion coefficient, D , decrease; and (3) It is viable to use the CXTFIT program for calculation of phosphorus transport parameters.

Key words Breakthrough curve (BTC), CXTFIT program, Isotopic tracer, Retardation factor (R)