

冻融对黑土中氧化铁形态及其活性的影响^①

王 展, 张玉龙*

(沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110866)

摘 要: 以东北地区典型黑土为研究对象, 通过人工控温, 室内模拟方法(−30℃ 冻结 24 h、20℃ 融化 24 h, 作为一个周期, 共 0、1、3、6、9、5 个冻融交替梯度, 含水量分别为田间持水量的 10%、40%、70%、100%、120%) 对比研究了冻融交替下土壤中不同形态氧化铁的含量及其活性变化。结果表明: 冻融次数对游离氧化铁、无定形氧化铁和晶质氧化铁含量的影响均达到极显著水平($P < 0.01$)。随着冻融次数的增加, 游离氧化铁和晶质氧化铁含量的变化趋势相似, 均表现出先降低后上升的趋势, 无定形氧化铁含量呈波动式的变化趋势。黑土氧化铁中无定形氧化铁含量对冻融处理最为敏感, 可以作为冻融处理对土壤氧化铁影响大小的一个较好的指标。冻融显著影响黑土氧化铁的活化度和晶胶比, 随着冻融次数的增加, 活化度和晶胶比均表现为波动式的变化趋势。

关键词: 冻融; 黑土; 氧化铁; 形态; 活性

中图分类号: S153

土壤中的游离氧化铁是土壤中可变电荷和负电荷的主要载体, 对某些重金属离子和多价的含氧酸根有专性吸附。它还是土壤中重要的矿质胶结物质, 对土壤结构的形成起桥接或联结的作用。土壤中的氧化铁来自母质风化产物的再沉淀, 它的数量和形态是成土过程和成土环境的反映^[1]。土壤中游离氧化铁的形成与气候条件 and 环境因素密切相关^[2–4], 而其活化程度与 pH、Eh、有机质或利用方式等有关^[5–7]。但关于冻融作用对土壤氧化铁形态及活化情况的影响研究尚少见报道。冻融循环是高纬度地区常见的气候现象, 已有研究结果表明冻融改变土体结构^[8]、水盐运动^[9]及变价金属元素的存在形态^[10–11], 进而影响土壤中的营养物质循环^[12]。研究冻融作用对土壤氧化铁形态变化及其活性的影响, 不仅有助于深入认识氧化铁的转化过程, 还对受冻融影响地区土壤的成土过程、理化性质及土壤圈其他元素的地球化学循环都有重要的参考价值。

本研究以东北地区的典型黑土为研究对象, 通过人工模拟冻融过程, 测定了不同含水量土壤经不同冻融次数处理后土壤的氧化铁形态变化和氧化铁的活化程度。以期进一步认识目前及未来气候变化背景

下, 气候变化对黑土地区土壤过程的影响。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于黑龙江省宾县宾州镇农业技术推广中心试验地(124°50'E, 45°77'N)。土壤类型为薄层黑土, 土壤质地为黄土母质。年均气温 3℃ ~ 6℃, 土壤在秋冬、冬春季节转换间会发生一系列冻融交替过程。

1.2 土壤样品的采集

2010 年秋季取样, 取样深度为 0 ~ 20 cm, 样品自然风干, 去除植物残体、砾石, 过 2 mm 筛, 备用。同时测定土壤的基本理化性质, 土壤体积质量 1.29 g/cm³, 有机质为 26.03 g/kg, pH 为 5.72。

1.3 土壤样品的冻融处理

称取过 2 mm 筛的土样 500 g, 于塑料自封袋内, 向塑料袋内加入去离子水使土壤的含水量分别为田间持水量的 10%、40%、70%、100%、120%(田间持水量为 30.6%(质量含水量)), 记为 W1、W2、W3、W4、W5。充分混匀土水, 使土壤含水量均匀。在室温下陈化培养 24 h, 然后将不同含水量的土壤放在超

基金项目: 国家重点基础研究发展(973)计划项目(2004CB418504)资助。

* 通讯作者(yylzsau@163.com)

作者简介: 王展(1979—), 女, 辽宁大连人, 博士, 讲师, 主要从事土壤改良研究。E-mail: zhanwanglv1979@163.com

雷梅, 常庆瑞, 冯立孝, 阎湘. 环境因素对秦岭中山区土壤特性和氧化铁分布的影响//青年学者论土壤与植物营养科学—第七届全国青年土壤暨第二届全国青年植物营养科学工作者学术讨论会论文集. 2009: 23–29

低温冰箱(MDF-382E, 日本三洋公司产)内冷冻培养(−30℃)24 h,再放入生化培养箱(HPG-320H, 哈尔滨东联公司产)内融化培养(20℃)24 h, 此为一个冻融周期。本试验共设定 5 个冻融次数梯度,分别为 0、1、3、6、9 次,记为 F0、F1、F3、F6、F9。试验设计为 2 因素,5 水平,全排列,共 25 个处理,每个处理 3 次重复。

1.4 氧化铁含量的测定

游离氧化铁采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠法测定^[13]。

无定形氧化铁采用草酸铵缓冲提取法测定^[13]。

1.5 数据处理

采用 Excel2003 对数据进行处理,并用 DPS6.50 进行方差分析和多重比较分析。

2 结果与讨论

2.1 冻融作用对土壤中氧化铁含量的影响

2.1.1 冻融作用对土壤中游离氧化铁含量的影响

在土壤风化发育过程中,土体中的原生硅铝酸盐矿物晶格结构破坏释放出铁,这种铁的氧化物及其水化物统称为游离氧化铁。图 1 是不同含水量处理土壤经冻

融作用后土壤中各形态氧化铁含量的变化。从图 1 中可以看出,随着冻融次数的增加游离氧化铁先降低后升高。方差分析结果表明冻融次数对游离氧化铁的影响达到显著或极显著水平($P<0.01$),土壤含水量及其与冻融次数的交互作用对游离氧化铁的影响未达显著水平($P>0.05$)。进一步对不同冻融次数处理黑土的游离氧化铁含量进行多重比较分析,结果列于表 1。从表 1 中可以看出,游离氧化铁含量随冻融次数的变化顺序为:F9>F0>F1>F6>F3, F9 显著高于 F6、F3, F0 显著高于 F3。

2.1.2 冻融作用对土壤中无定形氧化铁含量的影响

无定形(非晶质)氧化铁是指不产生 X 射线衍射谱的胶体氧化物。它是游离氧化铁中活性较高的一部分,又叫活性铁,具有很大的表面积,对土壤的各项理化性质尤其是对阴、阳离子的专性吸附以及稳定土壤结构起着十分重要的作用。无定形氧化铁的分析对于了解土壤的基本理化性质及成土条件和环境极为有用。从图 1 中可以看出,不同含水量处理土壤的无定形氧化铁在冻融 3 次前基本保持在比较稳定的含量,到冻融 6 次时降低,而冻融 9 次时又有所升高。

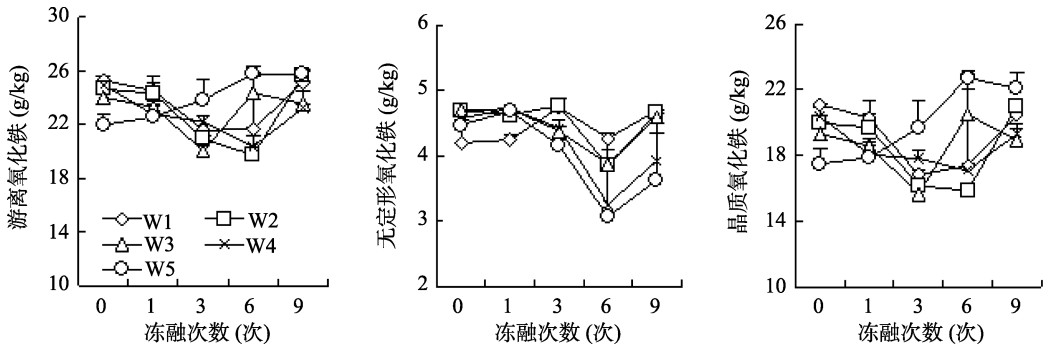


图 1 土壤氧化铁含量随冻融作用的变化

Fig. 1 The change of soil iron oxide content with freeze/thawing cycling

表 1 不同冻融次数处理黑土氧化铁含量的多重比较

Table 1 Duncan's multiple comparison of soil iron oxide content under different freeze/thawing treatments

氧化铁	处理				
	F0	F1	F3	F6	F9
游离氧化铁	24.173 ab AB	23.491 abc AB	21.718 c B	22.365 bc AB	24.653 a A
无定形氧化铁	4.527 a A	4.597 a A	4.494 a A	3.684 b B	4.299 a A
晶质氧化铁	19.646 a AB	19.384 a AB	17.224 b B	18.453 ab AB	20.354 a A

注:表中同一行数据小写字母不同表示处理间差异达到 $P<0.05$ 显著水平,大写字母不同表示处理间差异达到 $P<0.01$ 显著水平。

方差分析结果表明,冻融次数对无定形氧化铁的影响达极显著水平($P<0.01$),土壤含水量及其与冻融次数的交互作用对无定形氧化铁的影响不显著($P>0.05$)。进一步对不同冻融次数处理黑土的无定形氧化铁作多重比较分析,结果表明(表 1),无定形氧化铁含量随冻融次数的变化顺序为:F1>F0>F3>F9>

F6, F1、F0、F3、F9 极显著高于 F6。

2.1.3 冻融作用对土壤中晶质氧化铁含量的影响

晶质氧化铁指氧化铁中结晶较好,能够产生 X 射线衍射谱的那部分游离氧化铁,在数量上等于游离氧化铁与无定形氧化铁之差。晶质氧化铁含量的多少与土壤中氧化铁的老化程度有关。从图 1 中可以看出,不

同含水量处理土壤的晶质氧化铁含量随着冻融次数的增加先降低后升高。

方差分析结果表明,冻融次数对晶质氧化铁的影响均达显著水平($P<0.05$),土壤含水量及其与冻融次数的交互作用对晶质氧化铁的影响均未达显著水平($P>0.05$)。进一步对不同冻融次数处理黑土的晶质氧化铁作多重比较分析,结果表明(表 1),晶质氧化铁含量随冻融次数的变化顺序为:F9>F0>F1>F6>F3,F9、F0、F1 显著高于 F3。

2.1.4 冻融作用对氧化铁影响的表征指标 变异

表 2 不同冻融处理黑土各形态氧化铁含量的变异系数
Table 2 CV of soil iron oxide content under different freeze/thawing treatments

游离氧化铁			无定形氧化铁			晶质氧化铁		
平均数	标准差	变异系数	平均数	标准差	变异系数	平均数	标准差	变异系数
23.280	1.841	7.907	4.296	0.528	12.292	18.984	1.894	9.977

2.2 冻融作用对氧化铁活化程度的影响

无定形氧化铁与游离氧化铁的比值或百分比称为氧化铁的活化度,可以反映某些成土环境对土壤产生的影响^[14-15]。从图 2A 可以看出,氧化铁活化度随着冻融次数的增加呈波动式的变化,与无定形氧化铁的情况相似,与前人的研究结果相一致^[4]。氧化铁的晶胶比是晶质氧化铁与无定形氧化铁的比值,能够反映土壤氧化铁的结晶老化程度。从图 2B 可以看出氧化铁的晶胶比随冻融次数的增加呈波动式的变化,其增减变化与活化度的趋势相反。

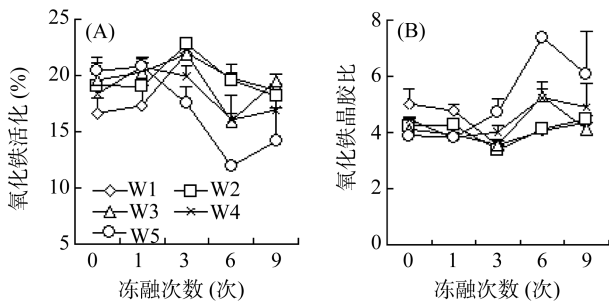


图 2 土壤氧化铁活化度(A)和晶胶比(B)随冻融作用的变化
Fig. 2 Change of the soil activity of iron oxide (A) and (Fe_f-Fe_a)/Fe_a (B) with the freeze/thawing cycling

冻融次数对活化度和晶胶比的影响均达显著水平($P<0.05$),而土壤含水量及其与冻融次数的交互作用对活化度和晶胶比的影响均不显著($P>0.05$)。说明冻融次数对黑土中氧化铁的活化程度存在显著影响。

3 结论

(1) 冻融次数显著影响黑土中游离氧化铁、无定

系数(CV)通常用来反映数据之间的离散程度。变异系数大说明对冻融处理更敏感。将不同冻融处理黑土中各形态氧化铁含量的变异系数列于表 2,从表 2 中数据可知,不同冻融处理下土壤氧化铁中无定形氧化铁含量的变异系数最大,其次是晶质氧化铁,游离氧化铁的变异系数最小,与冻融对棕壤影响的结果相一致。说明黑土中无定形氧化铁对冻融处理最为敏感,晶质氧化铁次之,游离氧化铁最不敏感。可以认为无定形氧化铁含量是反映不同冻融处理对土壤氧化铁影响大小的一个较好的指标。

形氧化铁和晶质氧化铁的含量。随着冻融次数的增加,游离氧化铁和晶质氧化铁先降低后升高,无定形氧化铁呈波动式的变化趋势。

(2) 不同冻融处理下黑土氧化铁中无定形氧化铁含量的变异系数最大,其对冻融处理最为敏感,可以作为不同冻融对黑土氧化铁影响大小的一个较好的指标。

(3) 冻融显著影响黑土中氧化铁的活化程度。黑土的活化度和晶胶比随冻融次数的增加呈波动式的变化趋势。

参考文献：

[1] 王立东,何忠俊,王晶.三江并流区土壤氧化铁及其发生学意义研究[J].广西农业科学,2009,40(7):864-868

[2] 张治伟,朱章雄,傅瓦利,文志林.岩溶山地土壤氧化铁形态及其与成土环境的关系[J].环境科学,2012,33(6):2 013-2 020

[3] 郭曼,安韶山,常庆瑞,李壁成.宁南宽谷丘陵区土壤矿质元素与氧化铁的特征[J].水土保持研究,2005,12(3):38-40

[4] 蒋键容,钟绶苓,袁正平,肖永兰,张杨珠.不同耕作制度和地下水位对水田土壤有机质及氧化铁含量的影响[J].湖南农学院学报,1987(3):25-32

[5] 许中坚,刘广深,喻佳栋,刘维屏.模拟酸雨对红壤结构体及其胶结物影响的实验研究[J].水土保持学报,2002,16(3):9-11

[6] 徐德福,黎成厚.氧化铁和有机质对土壤有机无机复合状况的影响[J].贵州大学学报(农业与生物科学版),2002,21(6):397-403

[7] 刘晔,关连珠,张瑞杰,朱宁,崔桂芳,颜丽.不同利用方式下棕壤中氧化铁的存在形态和分异特征研究[J].中国农学通报,2005,21(2):181-183

- [8] Edwards LW. The effect of alternate freezing and thawing on aggregate stability and aggregate size distribution of some Prince Edward Island soils[J]. Soil Sci., 1991, 42: 193–204
- [9] 张殿发, 郑琦宏, 董志颖. 冻融条件下土壤中水盐运移机理探讨[J]. 水土保持通报, 2005, 25(6): 14–18
- [10] 于晓菲, 王国平, 吕宪国, 邹元春, 姜明. 冻融交替处理下湿地土壤可溶性铁的动态变化研究[J]. 环境科学, 2010, 31(5): 1 387–1 394
- [11] Yu XF, Zou YC, Jiang M, Lu XG, Wang GP. Response of soil constituents to freeze-thaw cycles in wetland soil solution[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2011, 43: 1 308–1 320
- [12] Carl B, Anke J. Effects of soil freeze–thaw cycles differ between experimental plant communities[J]. Basic and Applied Ecology, 2010, 11: 65–75
- [13] 熊毅. 土壤胶体[M]. 2 册. 北京: 科学出版社, 1985: 249–250, 259–260
- [14] 蔡妙珍, 邢承华. 土壤氧化铁的活化与环境意义[J]. 浙江师范大学学报, 2004, 27(3): 279–282
- [15] Jiang M, Lu XG, Wang HQ, Zou YC, Wu HT. Transfer and transformation of soil iron and implications for hydrogeomorphological changes in Naoli river catchment, Sanjiang plain, Northeast China[J]. Chin. Geogra. Sci., 2011, 21(2): 149–158

Effect of Freeze/Thawing Cycling on Form of Iron Oxide and Its Activity in Black Soil

WANG Zhan, ZHANG Yu-long*

(College of Soil and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

Abstract: The effect of freeze/thawing cycling on the soil iron oxide and its activity were analyzed through artificially controlling temperature and indoor simulation. The black soil of various water contents (10%, 40%, 70%, 100% and 120% of the field capacity) collected from the northeast China, was frozen at -30°C for 24 h, then thawed at 20°C for 24 h, which is one freeze/thawing cycle, and the soil samples were subsequently refrozen and thawed for 0, 1, 3, 6, 9 times. The results showed that freeze/thawing cycling affected the soil free iron oxide (Fe_f), amorphous iron oxide (Fe_a) and the crystal iron oxide ($\text{Fe}_f\text{--Fe}_a$) significantly at 0.01 level. With the freeze/thawing cycling increasing, the content of the Fe_f and the $\text{Fe}_f\text{--Fe}_a$ decreased firstly, then increased, the content of the Fe_a presented fluctuant change. The amorphous iron oxide was a good indicator of the iron oxide under different freeze/thawing cycling for its stronger sensitivity. The effect of the freeze/thawing cycling on the iron oxide activity and $(\text{Fe}_f\text{--Fe}_a)/\text{Fe}_a$ was significantly, and the iron oxide and $(\text{Fe}_f\text{--Fe}_a)/\text{Fe}_a$ presented fluctuant change with the freeze/thawing cycling.

Key words: Freeze/thawing cycling, Black soil, Iron oxide, Form, Activity