

铅锌废渣堆场 4 种先锋修复植物根际 微域磷素赋存形态特征

郑志林¹, 罗有发¹, 周佳佳¹, 邱静¹, 吴兴玉¹, 高秉婷¹, 吴永贵^{1,2,3}

(1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 2. 贵州大学 应用生态研究所,
贵阳 550025; 3. 贵州省喀斯特环境生态工程研究中心, 贵阳 550025)

摘要:为明确先锋植物根际微域中磷素赋存形态特征对铅锌废渣堆场生态修复的响应,选取黔西北土法炼锌废渣堆场植物生态修复 5 年后区域内长势良好的大叶醉鱼草(*Buddleja davidii*)、土荆芥(*Chenopodium ambrosioides* L.)、三叶草(*Trifolium repens*)及黑麦草(*Lolium perenne*)4 种先锋植物根际微域废渣为研究对象,分析了不同植物根际微域及无植物(对照)废渣中无机磷(IP)、总无机磷(TIP)、有效磷(AP)、有机磷(OP)、总磷(TP)含量及 pH 和有机质变化情况。结果表明:与对照废渣相比,4 种先锋植物的定植可显著降低废渣基质 pH($p < 0.05$),但根际与非根际废渣均仍呈弱碱性(pH7.43~7.86);同时,不同植物均可促进铅锌废渣中有机质的积累,其中,大叶醉鱼草、土荆芥及三叶草均可显著($p < 0.05$)提高植物根际废渣中的有机质。不同植物根际微域中磷素的含量均高于对照并存在差异,其中大叶醉鱼草、土荆芥、三叶草根际废渣中总磷、有效磷与各无机磷形态的含量高于非根际,而黑麦草则与其他 3 种植物呈相反的变化规律。4 种植物对废渣中无机磷的吸收和利用较为充分,且对有机磷具有一定的富集,具体表现为 4 种先锋植物根际废渣中 TIP/TP 比值(48.17%~60.70%)明显低于对照(89.97%),而 OP/TP 比值(39.80%~51.83%)高于对照(10.03%)。铅锌废渣堆场植物修复 5 年后不同先锋植物的生长均促进废渣中磷素和有机物的生物地球化学循环,可为渣场生态系统中群落自然演替或后续木本植物的建植提供有利的基质条件。

关键词:铅锌废渣;植物修复;根际微域;磷素;赋存形态

中图分类号:X53;X171.5

文献标识码:A

文章编号:1005-3409(2019)03-0269-10

The Fraction Characteristics of Phosphorus in the Rhizosphere of Four Pioneer Restoration Plants in Lead-Zinc Waste Slag Yards

ZHENG Zhilin¹, LUO Youfa¹, ZHOU Jiajia¹, QIU Jing¹,

WU Xingyu¹, GAO Bingting¹, WU Yonggui^{1,2,3}

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025,

China; 2. Institute of Applied Ecology, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

3. Karst Eco-Environmental Engineering Research Center of Guizhou Province, Guiyang 550025, China)

Abstract: In order to clarify the response of phosphorus fraction characteristics in the rhizosphere microdomain of the pioneer plant grown in the lead-zinc waste slag yard of ecological restoration, the zinc smelting waste slag yard of ecological restoration in the northwestern Guizhou Province was selected. Four species of Pioneer plants, *Buddleja davidii*, *Chenopodium ambrosioides* L., *Trifolium repens*, and *Lolium perenne*, which grew well in the area, were selected. The contents of inorganic phosphorus (IP), total inorganic phosphorus (TIP), available phosphorus (AP), organic phosphorus (OP) and total phosphorus (TP) in the rhizosphere micro-domains and control residues were analyzed. The results showed that compared with the control residue, the four kinds of pioneer plants could significantly reduce the pH of the waste residue matrix ($p < 0.05$), and both the root and non-root residue were still weakly alkaline with pH value between

收稿日期:2018-07-13

修回日期:2018-08-10

资助项目:贵州省国内生态学一流学科建设项目(GNYL(2017)007号);国家自然科学基金(41663009);国家自然科学基金—贵州省联合资助项目(U1612442-3);贵州省教育厅自然科学研究项目(黔教合KY字(2016)011);贵州省教育厅研究生教育创新计划项目(黔教研合GZZ字(2016)07)

第一作者:郑志林(1992—),男,江西峡江人,硕士研究生,主要从事生物地球化学与污染生态修复研究。E-mail:z Zheng92@163.com

通信作者:吴永贵(1972—),男,贵州纳雍人,博士,教授,博士生导师,主要从事污染生态效应,污染生态控制及环境生态修复方面的教学工作。E-mail:ygwu72@126.com

7.43 and 7.86; the four kinds of pioneer plants could significantly increase the accumulation of organic matter in the lead-zinc waste residue matrix; the content of organic matter in the plant root waste residue was significantly higher than the control residue (except *Lolium perenne*); the absorption and utilization of inorganic phosphorus in waste slag were obvious in the four species of pioneer plants; the specific characteristic was that the ratios of TIP/TP (48.17%~60.70%) and OP/TP (39.80%~51.83%) in the four pioneer plant root systems. The ratios of TIP/TP in the pioneer plant root systems were less than TIP/TP (89.97%) of the control, and to OP/TP in the pioneer plant root systems was higher than (10.03%) of the control residue. The contents of phosphorus in rhizospheric microdomains of four species of pioneer plants were higher than that of the control residues. The contents of phosphorus in the microdomains of plant rhizospheres differed due to the plant species, which represented three kinds of pioneer plants (*Buddleja davidii*, *Chenopodium ambrosioides* L., *Trifolium repens*), the root rhizosphere effect was significant in the root slag, and the contents of total phosphorus, available phosphorus and inorganic phosphorus in the root waste slag were higher than those in the non-root, while those in the *Lolium perenne* were opposite to those in the other three plants. Five years after the phytoremediation of the lead-zinc waste slag yard, the growth of different pioneer plants promoted the biogeochemical cycling of phosphorus and organic matter in the waste slag, which could be a natural succession of the community in the slag field ecosystem or a subsequent increase in the establishment of large-scale woody plants provided favorable substrate conditions.

Keywords: lead-zinc smelting residue; phytoremediation; microdomains in the rhizosphere; phosphorus; occurrence forms

矿业活动是人类对自然界最具侵略性的活动之一^[1],和其他矿冶场地一样,位于贵州黔西北的大量铅锌矿废渣长期露天堆存,已对周边环境产生了严重影响^[2-3]。大量研究表明,开展尾矿渣或废弃地生态修复工作是改善介质微环境、控制场地污染的重要手段^[4-6]。然而矿冶废渣通常因具有重金属含量高、持水保肥性能差、养分贫瘠、物理结构差、微生物活性低等特性,其恶劣的生境严重限制了植物的着生与正常生长^[7-9]。因此,开展废渣堆场生态修复通常需要辅助基质改良措施。目前,国内外开展了大量尾矿堆场生态修复效果评价的研究,主要涉及植物修复对酸性尾矿理化性质、养分状况、酶活性、重金属的迁移转化等方面^[10-14]。许多研究表明,开展尾矿生态修复更需关注尾矿中土壤形成和发展的自然过程^[15-17]。而植物定植和生长对尾矿中土壤形成过程具有重要影响,且该过程受基质特性的控制,尤其是影响植物生长的营养元素(氮和磷)的生物地球化学循环^[18-20]。Goloran 等^[21-22]研究了黑麦草和有机/无机改良材料联合修复养分贫瘠的赤泥后认为应关注有限的植物可利用性磷素的生物地球化学过程。生态修复系统中磷素的良性生物地球化学循环过程不仅对修复植物群落养分的自维持还对重金属的固定具有显著的环境学意义^[23-25]。铅锌废渣作为一种高毒贫瘠的特殊生境,目前对生态修复后废渣中磷素赋存形态特征相关

的研究鲜见报道。本研究以黔西北土法炼锌废渣堆场植物生态修复 5 a 后区域内长势良好的大叶醉鱼草(*Buddleja davidii*)、土荆芥(*Chenopodium ambrosioides* L.)、三叶草(*Trifolium repens*)及黑麦草(*Lolium perenne*)4 种先锋植物根际微域废渣为研究对象,研究已进行生态修复 5 a 后植物根际微域废渣中的全磷(TP)、有效磷(AP)、无机磷(IP)、有机磷(OP)、总无机磷(TIP)含量变化,旨在探讨废渣堆场在植物生态修复后介质中磷素形态的分布特征及其磷素储库的变化,以期为矿山生态修复及污染原位控制过程中废渣中营养元素的生物地球化学循环及矿山修复后期生态系统的稳定性提供理论依据。

1 研究区概况

研究区位于贵州省威宁县猴场镇群发村土法炼锌废渣堆场,地理位置为 26°40′59.20″—26°41′01.29″N, 104°43′53.90″—104°43′56.28″E,海拔 1 919 m,属亚热带湿润季风气候,冬冷夏凉,年均气温 16 ℃,年均降雨量 950 mm 左右,蒸发量 630.50 mm 左右^[26],水资源缺乏。黔西北具有丰富的铅锌矿产资源,该地区铅锌多金属成矿带属扬子准地台成矿区的上扬子成矿亚带,铅锌矿床主要是以岩性为主导因素的中低温热液矿床,同时受到构造活动的控制,金属矿物主要为铅锌硫化物,矿石矿物主要有方铅矿(PbS)、闪锌矿

(ZnS)、水锌矿、白铅矿(PbCO_3)、纤锌矿、褐铁矿、黄铁矿(FeS_2)^[27]。贵州黔西北的赫章县和威宁县长期大规模的土法炼锌活动累积遗留下大量富含重金属的铅锌废渣。为控制铅锌废渣中重金属污染物向周边及下游黔中水利枢纽工程的迁移扩散,课题组于2011年在该研究区域内堆放数十年寸草不生、物理结构及植生性状极差、富含重金属的冶炼废渣堆场开展基质改良并种植先锋草本植物(黑麦草和三叶草)和引种大叶醉鱼草和土荆芥,这些植物已稳定生长达5 a并成为废渣堆场的优势植物。

2 材料与方法

2.1 样品采集与保存

2016年11月12日将已进行植物修复5 a的铅

锌冶炼废渣堆场分成3个样区(Y_1, Y_2, Y_3),呈“品”字形分布。在每个样区中选择3株长势相似的大叶醉鱼草(*Buddleja davidii*)、土荆芥(*Chenopodim ambrosioides* L.)、三叶草(*Trifolium repens*)及黑麦草(*Lolium perenne*)的根际与非根际废渣为研究对象,堆场中4种先锋植物的生长特性见表1。用小土铲小心地将整棵植物全部盘起,采用抖落法采集植物的根际和非根际废渣。整个研究区采集的植物根际与非根际废渣样品共72件,并在未进行基质改良无植物生长的对照区采集3件裸露的表层废渣(0~20 cm)作为对照。将采集的样品现场用自封袋密封保存,带回实验室后平铺成薄层风干,去除残留的根系,按四分法分成两份,并分别过20目、100目筛保存备用。

表1 铅锌冶炼废渣堆场4种先锋植物的生长特性

物种	拉丁名	科属	生长特性
大叶醉鱼草	<i>Buddleja davidii</i>	马钱科(Loganiaceae)	多年生灌木植物,耐寒、耐旱、耐贫瘠,均值株高为180 cm,胸径7 cm,地面直径10 cm,覆盖度为20%
土荆芥	<i>Chenopodim ambrosioides</i> L.	藜科(Chenopodiaceae)	多年生草本植物,茎直立,多分枝,均值株高为160 cm,胸径2.2 cm,地面直径3.8 cm,覆盖度为10%
三叶草	<i>Trifolium repens</i>	豆科(Leguminosae)	多年生宿根性草本植物,茎匍匐,均值株高为15 cm,覆盖度为10%
黑麦草	<i>Lolium perenne</i>	禾本科(Poaceae)	多年生草本植物,根须发达,均值株高为25 cm,覆盖度为35%

2.2 试验方法

废渣全磷(TP)采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 消煮—钼锑抗比色法测定;速效磷(AP)采用0.5 mol/L NaHCO_3 溶液浸提—钼锑抗比色法测定;无机磷的赋存形态测定采用石灰性土壤无机磷形态的分级方法^[28],具体提取步骤见表2。废渣有机磷(OP)含量为总磷(TP)与总无机磷(TIP)之差。pH和电导率(EC)分别采用玻璃电极法和原位电极法(废渣:水=1:2.5)测定,氧化还原电位(Eh)采用铂电极法测定。废渣有机质(SOM)采用灼烧法测定^[29],具体为:将洗净、烘干的10 mL瓷坩埚在马弗炉中550℃灼烧5 h,取出,在干燥器中冷却1 h,称量(m_0)。称取0.300 g风干废渣于已称量的坩埚中,105℃烘干4 h,取出,在干燥器中冷却0.5 h后称量(m_{105})。然后将坩埚转移到马弗炉中,升温至550℃后灼烧5 h,取出,在干燥器中冷却1 h后称量(m_{550})。SOM的计算公式为:

$$\text{SOM} = (m_{105} - m_{550}) / (m_{105} - m_0) \times 100\%$$

2.3 数据处理与统计分析

试验数据用Excel 2007软件进行处理,采用

IBM SPSS Statistics 16.0软件进行Pearson双变量相关分析和单因素方差分析(One-Way ANOVA)。多重比较采用Duncan's新复极差检验($p=0.05$),采用Origin 9.0软件进行绘图。总磷积累率为根际废渣总磷含量与对照组总磷含量的差值除以对照组总磷含量的百分比。

3 结果与分析

3.1 不同先锋植物根际微域废渣的理化性质及养分含量变化

4种先锋植物根际和非根际废渣及对照的理化性质(表3)表明,进行植物修复5 a后不同植物的根际与非根际废渣均呈弱碱性(pH值在7.43~7.86),且均显著($p<0.05$)低于对照废渣(pH=8.42),说明植物修复可通过一定程度酸化植物根际有效改善根际废渣的pH值,使其更有利于废渣堆场植物的生长发育及养分吸收。就先锋植物参与下废渣的氧化还原电位(Eh)和电导率(EC)而言,与对照废渣相比,4种先锋植物的修复可显著降低植物根际与非根际废渣的Eh,而修复植物根际和非根际废渣的EC却与

Eh 呈相反的变化规律,且植物非根际废渣的 EC 均明显高于根际废渣,说明根际离子浓度(盐度)经植物吸收后要低于周边环境,有利于减少碱性废渣中离子对植物根系的胁迫。

表 2 废渣无机磷形态的分级提取方法

形态分级	提取步骤
Ca2-P 型 Ca2-P type	称取废渣样品 1.000 g(通过 100 目),置于 100 mL 离心管中,加 0.25 mol/L NaHCO ₃ 溶液 50 mL,振荡 1 h(20~25℃),离心(3500 r/min,8 min),上层清液倾入 50 mL 三角瓶中。用钼锑抗法比色测定磷
Ca8-P 型 Ca8-P type	将上一步的废渣用 950 ml/L 的酒精洗两次(每次 25 mL,离心后弃去清液)。然后加 0.5 mol/L NH ₄ OAc 溶液 50 mL,将土块充分分散,置 4 h,待 CO ₂ 逸出后,在 20~25℃ 振荡 1 h,离心。倾出上层清液于三角瓶中。用钼锑抗法比色测定磷
Al-P 型 Al-P type	将上一步的废渣用饱和 NaCl 溶液洗两次(每次 25 mL,离心后弃去清液)。然后加入 0.5 mol/L NH ₄ F 溶液 50 mL,在 20~25℃ 振荡 1 h 离心,将上层清液倾入塑料瓶中。用钼锑抗法比色测定磷
Fe-P 型 Fe-P type	将上一步的废渣用饱和 NaCl 溶液洗两次(每次 25 mL,离心后弃去清液)。然后加入 0.1 mol/L NaOH—0.1 mol/L Na ₂ CO ₃ 溶液 50 mL,振荡 2 h,静置 16 h,再振荡 2 h,离心(约 4500 r/min,8~10 min)。倾出上层清液于三角瓶中,并在浸出液中加入浓 H ₂ SO ₄ 0.1 mL(在结果计算时应考虑加入 H ₂ SO ₄ 的体积),摇匀后过滤,以除去凝絮的有机质。用钼锑抗法比色测定磷
Oc-P 型 Oc-P type	将上一步的废渣用饱和 NaCl 溶液洗两次(每次 25 mL,离心后弃去清液)。然后加入 0.3 mol/L 柠檬酸钠溶液 40 mL,充分搅碎土块,再加连二亚硫酸钠(保险粉)1 g,放入 80~90℃ 的水浴中,待离心管内溶液温度和水浴温度平衡后,用电动搅拌机搅拌 15 min,再加入 0.5 mol/L NaOH 10 mL,继续搅拌 10 min,冷却后离心。将上层清液倾入 100 mL 容量瓶中。土壤用饱和 NaCl 溶液洗两次(每次 20 mL),离心后上层清液一并倒入容量瓶中,用水定容。吸取上述溶液 10 mL 于 50 mL 三角瓶中,加入三酸混合液(H ₂ SO ₄ :HClO ₄ :HNO ₃ =1:2:7 体积比)10 mL,瓶口上放一小漏斗,在电炉上消煮,逐步升高温度,待 HNO ₃ 和 HClO ₄ 全部分解,瓶壁有 H ₂ SO ₄ 回流时即可取下。冷却后成白色固体。加入 30 mL 水,煮沸,使固体全部溶解后,用水洗入 50 mL 容量瓶中,定容。用钼锑抗法比色测定磷
Ca10-P 型 Ca10-P type	将上一步的废渣加 0.5 mol/L(1/2 H ₂ SO ₄)溶液 50 mL,振荡 1 h,离心,倾出上层清液于三角瓶中。用钼锑抗法比色测定磷

4 种植物修复可明显增加废渣基质的有机质含量,4 种植物根际与非根际废渣有机质含量在 14.97%~26.45%。除黑麦草外,大叶醉鱼草、土荆芥、三叶草的根际废渣中有机质含量均不同程度高于非根际废渣,且与对照组之间存显著差异($p<0.05$)。

4 种修复植物根际、非根际和对照废渣中全磷(TP)和有效磷(AP)含量(表 3)表明,对照废渣中 TP 含量为 0.37 g/kg,植物修复根际与非根际废渣中 TP 含量变化分别在 645.83~1302.33 mg/kg,435.67~939.75 mg/kg。除黑麦草外,其他 3 种植物根际与非根际废渣中 TP 的比值(R/NR)均大于 1,表现出明显的正根际效应,即根际废渣中总磷含量高于非根际废渣;除三叶草外,其他 3 种植物间根际废渣和非根际废渣中 TP 含量均无显著差异($p<0.05$),但土荆芥、三叶草及黑麦草根际废渣中 TP 的含量均显著高于对照($p<0.05$)。与对照废渣相比,大叶醉鱼草、土荆芥、三叶草及黑麦草根际废渣中 TP 积累率分别为:75.68%,159.46%,251.35%,89.19%。对照废渣中 AP 的含量较低(2.32 mg/kg),而 4 种先锋植物的定植可显著增加废渣中 AP 的含量($p<0.05$),与非根际废渣

也存在显著差异($p<0.05$)(黑麦草除外),表现出明显的植物根际效应。

3.2 不同先锋植物根际微域废渣无机磷形态分布特征

根据喀斯特地区铅锌矿废渣特征,采用石灰性土壤无机磷形态的分级方法将无机磷分为 Ca-P(Ca2-P,Ca8-P,Ca10-P)、Fe-P,Al-P 和 Oc-P6 种形态。修复植物根际、非根际和对照废渣中不同形态无机磷含量(图 1)表明,6 种形态磷中以 Fe-P 含量最高,Ca-P 和 Al-P 次之,Oc-P 最低。

4 种修复植物的根际废渣中无机磷形态以 Fe-P 为主,其含量在 109.50~251.83 mg/kg 之间,占总无机磷的比例为 25.78%~52.83%;而非根际废渣中 Fe-P 含量在 82.25~243.50 mg/kg 之间,占总无机磷的比例为 35.79%~51.19%。除大叶醉鱼草非根际外,4 种植物根际微域废渣中 Fe-P 含量与对照废渣间无显著差异。

植物根际与非根际废渣中 Ca-P 含量分别为 80.67~214.00 mg/kg,68.46~118.68 mg/kg,分别占总无机磷的 21.79%~29.50%和 20.50%~29.79%。4 种植物根际与非根际废渣中 Ca10-P 含量高于其他两

种 Ca-P,其含量占 Ca-P 的 37.27%~68.92%,其变化趋势与 Fe-P 一致(图 1D,F),但根际与非根际废渣中的 Ca10-P 无显著性差异,说明 Ca10-P 作为潜在磷源,在短期内不易被植物利用。对于 Ca2-P,土荆芥与三叶草根际、非根际、对照废渣中的 Ca2-P 含量存在显著差异($p<0.05$),另外 2 种植物无显著差异(图 1A)。除了三叶草的根际与非根际和对照废渣中 Ca8-P 含量存在显著差异($p<0.05$)外,其他 3 种植物根际废渣与对照废渣间均无显著差异(图 1B)。4 种植物根际废渣中

Ca2-P 和 Ca8-P 含量均表现为:三叶草>土荆芥>大叶醉鱼草>黑麦草>对照。

植物根际与非根际废渣中 Al-P 含量分别为 90.83~348.67 mg/kg,62.08~128.25 mg/kg,分别占总无机磷 24.69%~44.11%和 19.48%~27.41%。4 种植物根际废渣中 Al-P 含量变化规律与 Ca2-P 和 Ca8-P 一致。土荆芥、三叶草的根际废渣及黑麦草的非根际废渣中 Al-P 的含量显著高于对照废渣($p<0.05$)(图 1C)。

表 3 4 种先锋植物根际与非根际废渣基本理化性质

处理	比值	pH	Eh/ mV	EC/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	SOM/ %	TP/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	AP/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
对照组 CK		8.42±0.03d	404.00±4.24d	340.50±43.13bc	12.46±0.03a	0.37±0.01a	2.32±0.01a
大叶醉鱼草	R	7.58±0.09ab	349.33±22.28c	281.00±68.79abc	26.09±4.80c	0.65±0.07abc	6.94±1.04c
	NR	7.57±0.21ab	323.00±56.35bc	314.00±6.00abc	25.72±6.82c	0.44±0.06ab	3.58±0.77ab
土荆芥	R	7.58±0.14ab	332.00±24.25bc	276.67±25.81abc	24.71±5.34c	0.96±0.11c	11.60±2.13d
	NR	7.49±0.16a	327.00±11.36bc	358.83±8.25bc	23.34±5.58bc	0.94±0.32c	3.36±0.96ab
三叶草	R	7.43±0.10a	292.33±16.44ab	212.33±88.17a	26.45±3.22c	1.30±0.33d	13.11±4.02d
	NR	7.47±0.09a	305.00±23.43abc	390.00±23.26c	24.22±5.22bc	0.49±0.22ab	5.15±3.10abc
黑麦草	R	7.86±0.04c	292.67±33.65ab	259.33±44.41ab	14.97±4.74ab	0.70±0.19bc	7.41±2.79c
	NR	7.79±0.11bc	264.00±21.93a	352.00±120.00bc	15.22±3.85ab	0.85±0.31c	6.48±1.76bc

注:表中 R 表示根际废渣, NR 表示非根际废渣;不同小写字母表示同一列数值之间存在显著差异($p<0.05$)(下表同)。平均值±标准差, $n=3$ 。

Oc-P 作为一种稳定态潜在磷源,其含量很低,植物根际与非根际废渣中 Oc-P 的含量分别为 2.30~35.86 mg/kg,6.43~35.33 mg/kg,分别占总无机磷的 0.62%~6.15%和 1.35%~7.66%。4 种植物根际、非根际、对照废渣中 Oc-P 含量依次为土荆芥>三叶草>大叶醉鱼草>对照组>黑麦草。除黑麦草外,其他 3 种植物根际废渣中 Oc-P 的含量显著高于对照废渣($p<0.05$),4 种植物根际与非根际废渣中的 Oc-P 含量间均无显著差异(图 1E),这是由于 Oc-P 表层被铁氧化物(Fe_2O_3)胶膜包裹,即便有根系作用下,也很难分解转化为其他形态^[30]。

3.3 不同先锋植物根际微域废渣中无机磷、有机磷占总磷比例变化

土壤中磷的形态可分为无机磷(IP)和有机磷(OP),无机磷一般占全磷的 50%~90%,而有机磷一般占全磷的 20%~50%^[31]。修复植物根际、非根际和对照废渣中各形态磷占总磷比例见表 4,其中植物的根际与非根际废渣中 TIP/TP 比例范围为 48.17%~77.59%,平均值为 57.23%,OP/TP 比例在 22.41%~51.83%之间,平均值为 42.77%;而对照废渣中 TIP/TP 和 OP/TP 比例分别为 89.97%,10.03%。说明植物生长过程中主要吸收消耗根际废

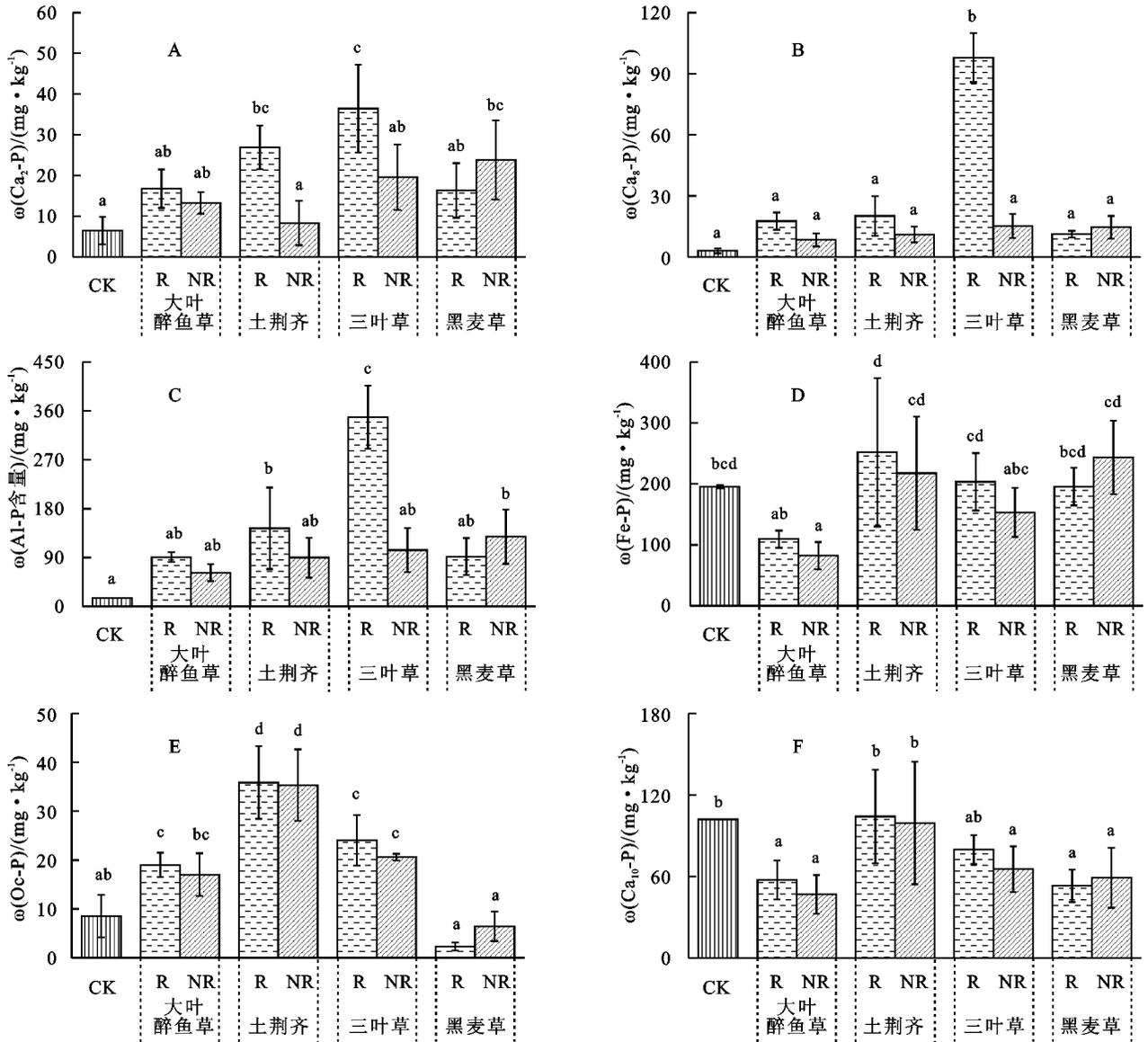
渣中的无机磷,有机磷利用率低而呈富集现象。修复植物根际废渣中 Ca2-P/TP, Ca8-P/TP, Al-P/TP 所占比例均高于对照废渣,而 Fe-P/TP, Ca10-P/TP 则与之相反。由表 3 可知,三叶草根际废渣中 TP 含量显著高于非根际($p<0.05$),植物的根际废渣中 TIP/TP 的比值却小于非根际废渣,说明植物根系对无机磷进行了大量的吸收。

3.4 不同先锋植物根际微域废渣中磷素形态及理化性质相关性分析

不同先锋植物根际微域废渣磷素形态及理化性质的相关系数表明(表 5),总磷、无机磷形态、有机磷及有效磷与废渣理化性质之间存在一定的相关性。除 Oc-P 与 Eh, EC 呈正相关及 Ca10-P 与 Eh 之间呈正相关外,其他各无机磷形态、有机磷、有效磷及总磷与 pH, Eh 及 EC 之间均呈负相关。植物根际废渣 6 种无机磷形态之间均呈正相关,尤其是 Ca8-P 与 Al-P 之间呈显著正相关($p<0.05$); Ca2-P 和 Al-P 分别与总磷呈极显著正相关($p<0.01$)和显著正相关($p<0.05$)。植物根际废渣中有机磷与 Fe-P, Oc-P, Ca10-P 及有效磷呈正相关,与 Ca2-P, Ca8-P 及总磷之间呈显著正相关($p<0.05$),与 Al-P 呈极显著正相关($p<0.01$)。植物根际废渣中有效磷

含量与Ca₂-P 和 TP 间呈显著正相关 ($p < 0.05$), 而与其他磷形态呈正相关, 且具有较大的相关系数。所以, 植物根际废渣不同磷素形态与理化性质

之间总体上呈负相关, 不同磷素形态之间呈正相关, 说明废渣在先锋植物参与下, 不同形态磷素间发生相互转化。



注: 不同小写字母表示植物根际、非根际及对照组废渣之间存在显著差异 ($p < 0.05$); 相同小写字母表示植物根际、非根际及对照组废渣之间无显著差异 ($p > 0.05$)。

图 1 4 种先锋植物根际与非根际废渣中不同无机磷形态含量分布

表 4 4 种先锋植物无机磷形态和有机磷占总磷的质量分数

形态 处理	%							
	$w(\text{Ca}_2\text{-P})/$ $w(\text{TP})$	$w(\text{Ca}_8\text{-P})/$ $w(\text{TP})$	$w(\text{Al-P})/$ $w(\text{TP})$	$w(\text{Fe-P})/$ $w(\text{TP})$	$w(\text{Oc-P})/$ $w(\text{TP})$	$w(\text{Ca}_{10}\text{-P})/$ $w(\text{TP})$	$w(\text{TIP})/$ $w(\text{TP})$	$w(\text{OP})/$ $w(\text{TP})$
对照组 CK	1.76±0.88	0.82±0.31	4.20±0.04	53.16±0.62	2.32±2.33	27.72±0.72	89.97±2.12	10.03±2.52
大叶醉鱼草	2.59±0.69	2.72±0.55	14.06±1.52	16.95±1.71	2.94±0.59	8.90±1.97	48.17±5.78	51.83±5.75
<i>Buddleja davidii</i>	3.04±0.55	1.91±0.67	14.25±2.88	18.88±4.11	3.91±0.72	10.76±2.81	52.75±10.82	47.25±10.75
土荆芥	2.80±0.51	2.09±0.93	14.94±7.15	26.16±11.37	3.73±1.87	10.83±3.78	60.54±22.62	39.46±22.46
<i>Chenopodinn ambrosioides</i> L.	0.89±0.38	1.17±0.36	9.57±2.86	23.16±6.18	3.76±1.21	10.57±3.44	49.12±11.15	50.88±11.07
三叶草	2.80±1.03	7.51±3.31	26.77±6.93	15.64±1.47	1.85±0.22	6.12±2.62	60.70±9.12	39.30±9.20
<i>Trifolium repens</i>	4.02±1.15	3.13±0.96	21.27±8.22	31.50±11.60	4.24±2.53	13.43±5.38	77.59±9.19	22.41±9.18
黑麦草	2.34±0.55	1.60±0.66	13.12±4.06	27.99±11.57	0.33±0.35	7.61±4.84	52.98±19.95	47.02±19.89
<i>Lolium perenne</i>	2.80±1.70	1.72±1.16	15.09±7.64	28.65±10.29	0.76±1.65	6.95±4.25	55.97±17.09	44.03±20.35

表 5 先锋植物根际废渣无机磷形态与理化性质相关性

相关性	Ca2-P	Ca8-P	Al-P	Fe-P	Oc-P	Ca10-P	OP	TP	AP	SOM	pH	Eh	EC
Ca2-P	1.000												
Ca8-P	0.890	1.000											
Al-P	0.945	0.988*	1.000										
Fe-P	0.525	0.166	0.311	1.000									
Oc-P	0.599	0.266	0.347	0.411	1.000								
Ca10-P	0.653	0.242	0.368	0.758	0.906	1.000							
OP	0.964*	0.979*	0.997**	0.34	0.414	0.431	1.000						
TP	0.994**	0.909	0.961*	0.538	0.512	0.596	0.974*	1.000					
AP	0.974*	0.766	0.852	0.687	0.682	0.791	0.882	0.962*	1.000				
SOM	0.557	0.491	0.478	-0.146	0.792	0.49	0.521	0.474	0.498	1.000			
pH	-0.782	-0.74	-0.736	-0.016	-0.747	-0.526	-0.769	-0.723	-0.705	-0.946	1.000		
Eh	-0.377	-0.498	-0.517	-0.422	0.448	0.14	-0.471	-0.476	-0.338	0.504	-0.198	1.000	
EC	-0.765	-0.926	-0.916	-0.236	0.05	-0.049	-0.886	-0.823	-0.647	-0.127	0.432	0.782	1.000

注: * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关; ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

4 讨论

植物正常生长需要适宜的生长环境,土壤呈过酸或过碱特性均会影响土壤中营养元素的有效性。本研究表明(表 3),4 种先锋植物生长可不同程度降低铅锌废渣的 pH、Eh 和 EC 值,使碱性废渣朝着更适宜植物生长的中性环境发展。植物根际废渣 pH 下降原因主要归结于根系分泌物酸化、凋落物分解及微生物活动三者的共同作用。有研究表明,植物在响应贫瘠的废渣时会胁迫释放多种有机酸酸化根际环境^[32],且植物凋落物分解产物也具有一定的酸化作用^[19,33]。也有研究发现,根际微生物(主要是溶磷细菌)在生长过程中会释放一些致酸物质^[34]。与对照废渣相比,植物根际废渣中 Eh 呈不同程度降低,其原因可能是植物根系及其相关微生物分泌的质子和有机酸及呼吸作用所致^[35]。植物根际废渣中 EC 下降可能是植物根系分泌的有机酸、酶等可通过溶解、络合或螯合作用促进根际微域中废渣重金属离子淋失或固持^[36-37],进而导致根际废渣中可溶性离子浓度显著降低。

土壤有机质是土壤肥力的物质基础,其含量的高低是评价土壤肥力的重要标志。本研究表明,对照废渣有机质的质量百分含量(12.46%)较高,是童倩倩等^[38]对贵州省耕地土壤有机质含量(35.38 g/kg)研究结果的 3.5 倍。这与铅锌废渣养分贫瘠的背景相矛盾,其原因可能是土法炼废渣中含有大量未完全燃烧的碳(煤)^[39],从而导致废渣中有机质的含量呈现虚高假象。植物根际与非根际废渣中有机质含量是

对照废渣中有机质含量的 1.2~2.1 倍,其原因是废渣经过植物修复 5 a 后植物凋落物、根系分泌物以及根际微生物促进了根际废渣中 C 的生物地球化学循环,增加了废渣 C 的输入与积累,从而有效改善废渣堆场的养分状况。

磷是植物生长的主要限制性因素之一,虽然土壤全磷含量一般都很高,但是有效磷含量却很低^[40]。土壤有效磷主要来源于土壤的无机磷,土壤中的无机磷经过形态的转变,成为能够溶于土壤溶液中的形态而被植物吸收利用,因此土壤中有效磷含量是衡量土壤直接供磷能力的重要指标^[41]。由于磷的低移动性,所以在根际一般出现亏缺^[42]。本研究表明,在养分极其贫乏的废渣上进行植物修复后,修复植物根际废渣中总磷与有效磷含量均表现为根际>非根际>对照组(除黑麦草根际废渣中的总磷外),表现出根际磷素富集现象。这种富集主要是由于根际 pH 的降低和根际有机质含量增加导致,根系分泌的 H⁺ 能显著的增加无机磷的生物有效性,同时有机酸对吸附位点的竞争也能增加磷的有效性^[43]。Venterink 等^[44]研究也表明磷素有明显向根际迁移的趋势。通过与全省耕地土壤磷素水平(全磷 0.068%,有效磷 8.8 mg/kg)^[45]相比,耕地土壤磷素显著高于对照废渣,即说明无植被修复的裸露废渣中磷素极其贫乏,植物修复 5 a 后,4 种植物根际废渣中全磷和有效磷含量均高于耕地土壤磷素水平,说明植物的参与可以显著改善废渣中的磷素水平。大量报道也证实植物根系可通过根际酸化作用和有机酸的分泌增加根际土壤中无机磷有效性^[46]。

在 4 种植物中,三叶草根际与非根际废渣总磷含

量呈现显著差异($p < 0.05$),根际废渣中总磷积累率达到 251.35%,这是因为豆科作物根系分泌有机酸促进难溶磷溶解^[47-49]。三叶草根际废渣 OP/TP 值比非根际废渣 OP/TP 值高出 16.89%,这与固氮菌的解磷作用有关^[50]。ATP(三磷酸腺苷)经固氮作用后分解成 ADP(二磷酸腺苷)和 Pi(磷酸基团),从而导致其根际废渣中有机磷含量明显高于非根际废渣。另外,根系分泌物中 90%是细胞脱落物^[51],这些物质的释放也会增加一定的根际有机磷。三叶草根际废渣中 Ca₂-P, Ca₈-P 和 Al-P₃ 种有效磷或缓效磷含量明显高于其他 3 种植物。沈宏等^[52]和 Ae 等^[53]研究发现,豆科植物细胞壁存在可溶解磷的活性物质,且这种物质在低磷环境中对难溶性磷具有促进作用。Shen 等^[54]研究表明,植物根系分泌物对 Al-P 有活化作用。土荆芥根际与非根际废渣中总磷含量无明显差异,其原因可能是土荆芥生境土壤中 P, Ca 的含量接近或相对低于非生境土壤^[55]。

4 种植物的根际与非根际废渣中各形态无机磷和总磷之间呈现不同的变化规律(图 1,表 3)。黑麦草根际废渣中的磷素含量低于非根际废渣,其他 3 种植物则呈现相反的规律。黑麦草所呈现的这种特异性可能是因为黑麦草根系发达致密且能分泌大量有机酸,促进难溶性磷转化为可溶性磷而易被淋溶流失或植物大量吸收。刘艺杉等^[56]研究表明,多年生黑麦草组织内 N, P, K 养分含量明显高于高羊茅和草地早熟禾,说明多年生黑麦草对 N, P, K 吸收累积能力要高于高羊茅和草地早熟禾。

土壤磷是由无机磷和有机磷两部分组成,两者所占比例大小不仅与土壤性质有关,还与植物种类有关。由表 3 可知大叶醉鱼草和三叶草根际废渣中 TP 含量高于非根际,而这两种植物的 TIP/TP 比值却表现为非根际大于根际,OP/TP 比值则相反(表 4),说明这两种植物根系对无机磷进行了大量的吸收,同时富集较多的有机磷,并且由相关性分析可知(表 5),无机磷形态中的 3 种有效或缓效磷(Ca₂-P, Ca₈-P 及 Al-P)含量与有机磷含量均呈显著($p < 0.05$)或极显著($p < 0.01$)正相关,进一步说明有机磷可转化为无机磷供植物利用。这与 Zoysa 等^[57]研究结果相同,他们认为可溶性无机磷在根系作用下会转化为有机磷形式,其原因是根系释放含碳分泌物增加根际微生物活性所致。并且认为这种 P 形态转化对植物长期生长过程中养分平衡有很大的益处,因为微生物对有机磷的固定作用可促进 P 在植物根际中富集,随后有机磷的矿化将微生物固定的 P 转化为植物可利用态磷。一般认为,在酸性土壤中无机磷形态以 Fe-P

为主,石灰性土壤中以 Ca-P 为主^[58],而本研究却发现在碱性废渣中 Fe-P 含量高于 Ca-P 含量(图 2)。这与废渣中 Fe(约 176.15 g/kg,基于 XRF 测定)的含量有关,Fe 氧化物对可溶性磷具有吸附作用^[57],并且随着 Fe 氧化物增多 P 的吸附能力增强^[59]。植物根系分泌有机酸使 pH 值降低和分泌麦根酸条件下会对 Fe 有一定程度的富集作用^[60],并且 Oc-P 在还原条件下可被分解和转化为 Fe-P^[30]。而大叶醉鱼草、土荆芥和三叶草根际废渣中 Oc-P 含量均明显高于对照废渣,可能是因为有机酸的作用使 Oc-P 含量有所增加^[61]。

5 结论

(1) 先锋植物的参与能有效改善废渣的理化性质。4 种植物可显著降低废渣的 pH 和 Eh 值,显著增加废渣中有机质的积累,说明植物参与能显著改善废渣的植生性能。

(2) 4 种先锋植物根际废渣均不同程度表现出磷素富集作用。与对照废渣相比,修复植物根际废渣中总磷与有效磷的含量均显著高于对照,并表现出明显的根际聚集效应(除黑麦草根际废渣中的总磷外),4 种先锋植物根际废渣中总磷积累率分别为 75.68%(大叶醉鱼草),159.46%(土荆芥),251.35%(三叶草),89.19%(黑麦草)。

(3) 废渣中磷素主要以无机形态以 Fe-P 为主, Ca-P 和 Al-P 次之, Oc-P 最低。废渣中有效磷含量与 Ca₂-P 和 TP 含量间均呈显著正相关($p < 0.05$),有效磷与其他磷形态间也有较大的正相关系数。废渣中 Ca₂-P 为有效磷的主要磷素储库,其他 5 种无机磷和有机磷可以缓效磷或潜在磷源转化为有效磷以供植物生长。

(4) 三叶草根际废渣 SOM, TP, AP 含量均与对照组之间呈显著差异($p < 0.05$),与其他 3 种植物的根际废渣相比,其修复效果均为最佳。因此,在今后铅锌废渣矿山修复过程中,可选择三叶草作为先锋修复植物对环境介质进行有效改良,为后期引进其他修复植物提供更为有利的植生环境。

参考文献:

- [1] Hedou J, Lucas-Borja M E, Wic C, et al. Soil microbiological properties and enzymatic activities of long-term post-fire recovery in dry and semiarid Aleppo pine(*Pinus halepensis* M.) forest stands[J]. *Solid Earth*, 2015, 6(1): 243-252.
- [2] 吴攀,刘丛强,杨元根,等. 土法炼锌废渣堆中的重金属及其释放规律[J]. *中国环境科学*, 2002, 22(2): 109-113.

- [3] Yang S X, Li J T, Yang B, et al. Effectiveness of amendments on re-acidification and heavy metal immobilization in an extremely acidic mine soil[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(7):1876-1883.
- [4] Bradshaw A. Restoration of mined lands—using natural processes[J]. *Ecological Engineering*, 1997, 8(4):255-269.
- [5] Wong M H. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(6):775-780.
- [6] Mendez M O, Maier R M. Phytoremediation of mine tailings in temperate and arid environments[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2008, 7(1):47-59.
- [7] Goloran J B, Chen C, Phillips I R, et al. Shifts in leaf N: P stoichiometry during rehabilitation in highly alkaline bauxite processing residue sand[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5:14811.
- [8] Jones B E H, Haynes R J, Phillips I R. Cation and anion leaching and growth of *Acacia saligna* in bauxite residue sand amended with residue mud, poultry manure and phosphogypsum [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(3):835-846.
- [9] Luo Y F, Wu Y G, Wang H, et al. Bacterial community structure and diversity responses to the direct revegetation of an artisanal zinc smelting slag after 5 years[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(15):14773-14788.
- [10] 安宗胜,詹婧,孙庆业. 自然植物群落形成过程中铜尾矿废弃地氮素组分的变化[J]. *生态学报*, 2010, 30(21):5958-5966.
- [11] 任冠举,孙庆业,安树青,等. 不同植物群落下酸化尾矿养分状况及土壤酶活性[J]. *生态学杂志*, 2006, 25(4):379-382.
- [12] Yang S X, Cao J B, Li F M, et al. Field evaluation of the effectiveness of three industrial by-products as organic amendments for phytostabilization of a Pb/Zn mine tailings[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2016, 18(1):95-103.
- [13] Lei D M, Duan C Q. Restoration potential of pioneer plants growing on lead-zinc mine tailings in Lanping, southwest China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(10):1202-1209.
- [14] Pardo T, Bernal M P, Clemente R. Phytostabilisation of severely contaminated mine tailings using halophytes and field addition of organic and inorganic amendments [J]. *Chemosphere*, 2017, 178:556-564.
- [15] Courtney R, Mullen G, Harrington T. An evaluation of revegetation success on bauxite residue[J]. *Restoration Ecology*, 2009, 17(3):350-358.
- [16] Santini T C, Fey M V. Spontaneous vegetation encroachment upon bauxite residue (red mud) as an indicator and facilitator of in situ remediation processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(21):12089-12096.
- [17] Xue S G, Zhu F, Kong X F, et al. A review of the characterization and revegetation of bauxite residues (Red mud) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(2):1120-1132.
- [18] Sperow M. Carbon sequestration potential in reclaimed mine sites in seven east-central states [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006, 35(4):1428-1438.
- [19] Celi L, Cerli C, Turner B L, et al. Biogeochemical cycling of soil phosphorus during natural revegetation of *Pinus sylvestris* on disused sand quarries in Northwestern Russia [J]. *Plant and Soil*, 2013, 367(1/2):121-134.
- [20] Anderson C R, Condron L M, Clough T J, et al. Biochar induced soil microbial community change: implications for biogeochemical cycling of carbon, nitrogen and phosphorus [J]. *Pedobiologia*, 2011, 54(5/6):309-320.
- [21] Goloran J B, Chen C R, Phillips I R, et al. Plant phosphorus availability index in rehabilitated bauxite-processing residue sand [J]. *Plant and Soil*, 2014, 374(1/2):565-578.
- [22] Goloran J B, Phillips I R, Chen C R. Forms of nitrogen alter plant phosphorus uptake and pathways in rehabilitated highly alkaline bauxite processing residue sand [J]. *Land Degradation & Development*, 2017, 28(2):628-637.
- [23] Chrysochoou M, Dermatas D, Grubb D G. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization; the unclear role of phosphate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1/2):1-14.
- [24] Ruby M V, Davis A, Nicholson A. In situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead [J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(4):646-654.
- [25] 陈世宝,李娜,王萌,等. 利用磷进行铅污染土壤原位修复中需考虑的几个问题[J]. *中国生态农业学报*, 2010, 18(1):203-209.
- [26] 柯莉萍,张艳,李冬立. 威宁县严重干旱气候条件分析[J]. *现代农业科技*, 2011(13):286-288.
- [27] 宋振涛,管少斌,牛禹,等. 黔西北铅锌成矿带成矿地质条件与找矿标志[J]. *矿产与地质*, 2017, 31(3):460-471.
- [28] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社, 2000.
- [29] 朱广伟,秦伯强,高光,等. 灼烧对沉积物烧失量及铁、磷测定的影响[J]. *分析试验室*, 2004, 23(9):72-76.
- [30] 刘晶晶,李敏,曲博,等. 湿地挺水植物根系土壤中的磷

- 形态变化与分析[J]. 中国环境科学, 2013, 33(11): 2040-2046.
- [31] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [32] Dinkelaker B, Römheld V, Marschner H. Citric acid excretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of white lupin (*Lupinus albus* L.) [J]. Plant Cell & Environment, 1989, 12(3): 285-292.
- [33] Cerli C, Celi L, Johansson M, et al. Soil organic matter changes in a spruce chronosequence on swedish former agricultural soil [J]. Soil Science, 2006, 171(11): 837-849.
- [34] 林启美, 赵小蓉, 孙焱鑫, 等. 4种不同生态系统的土壤解磷细菌数量及种群分布[J]. 土壤与环境, 2000, 9(1): 34-37.
- [35] 章家恩, 刘文高. 微生物资源的开发利用与农业可持续发展[J]. 土壤与环境, 2001, 10(2): 154-157.
- [36] Ding Y Z, Song Z G, Feng R W, et al. Interaction of organic acids and pH on multi-heavy metal extraction from alkaline and acid mine soils [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2014, 11(1): 33-42.
- [37] Mendez M O, Glenn E P, Maier R M. Phytostabilization potential of quailbush for mine tailings [J]. Journal of Environmental Quality, 2007, 36(1): 245-253.
- [38] 童倩倩, 何腾兵, 高雪, 等. 贵州省耕地土壤的养分状况[J]. 贵州农业科学, 2011, 39(2): 82-84.
- [39] 麻占威, 吴永贵, 付天岭, 等. 不同植物凋落物对土法冶炼铅锌废渣的改良效果[J]. 贵州农业科学, 2014, 42(6): 188-192.
- [40] 陆景陵. 植物营养学(上)[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2002.
- [41] 黄彬彬. 不同母岩和林龄杉木人工林土壤磷素形态特征研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2017.
- [42] 张福锁. 环境胁迫与植物根际营养[M]. 北京: 中国农业出版社, 1997.
- [43] 李金辉, 卢鑫, 周志宇, 等. 不同种植年限紫穗槐根际非根际土壤磷素组分含量特征[J]. 草业学报, 2014, 23(6): 61-68.
- [44] Venterink H O, Davidsson T E, Kiehl K, et al. Impact of drying and re-wetting on N, P and K dynamics in a wetland soil [J]. Plant and Soil, 2002, 243(1): 119-130.
- [45] 贵州省土壤普查办公室. 贵州省土壤[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 1994.
- [46] Hinsinger P. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review [J]. Plant and Soil, 2001, 237(2): 173-195.
- [47] Bekele T, Cino B J, Ehlert P A I, et al. An evaluation of plant-borne factors promoting the solubilization of alkaline rock phosphates [J]. Plant & Soil, 1983, 75(3): 361-378.
- [48] Hinsinger P, Elsass F, Jaillard B, et al. Root-induced irreversible transformation of a trioctahedral mica in the rhizosphere of rape [J]. European Journal of Soil Science, 1993, 44(3): 535-545.
- [49] Hinsinger P, Gilkes R J. Root-induced dissolution of phosphate rock in the rhizosphere of lupins grown in alkaline soil [J]. Soil Research, 1995, 33(3): 477-489.
- [50] 姚拓. 高寒地区燕麦根际联合固氮菌研究 II 固氮菌的溶磷性和分泌植物生长素特性测定 [J]. 草业学报, 2004, 13(3): 85-90.
- [51] 申建波, 张福锁. 根分泌物的生态效应 [J]. 中国农业科技导报, 1999, 1(4): 21-27.
- [52] 沈宏, 杨存义, 范小威, 等. 大豆根系分泌物和根细胞壁对难溶性磷的活化 [J]. 生态环境, 2004, 13(4): 633-635.
- [53] Ae N, Otani T. The role of cell wall components from groundnut roots in solubilizing sparingly soluble phosphorus in low fertility soils [J]. Plant and Soil, 1997, 196(2): 265-270.
- [54] Shen H, Wang X C, Shi W M. Isolation and identification of specific root exudates in elephant grass (*Pennislium* L.) in response to phosphorus deficiency [J]. Journal of Plant Nutrition, 2001, 24(7): 1117-1130.
- [55] 刘志红, 宋之光, 雷怀彦, 等. 土荆芥生长土壤的环境地球化学特征 [J]. 时珍国医国药, 2010, 21(1): 252-254.
- [56] 刘艺杉, 刘自学, 李晓光, 等. 北京地区3种冷季型禾本科草坪草生物量及养分吸收动态的研究 [J]. 草业科学, 2008, 25(4): 88-94.
- [57] Zoysa A K N, Loganathan P, Hedley M J. A technique for studying rhizosphere processes in tree crops: soil phosphorus depletion around camellia (*Camellia japonica* L.) roots [J]. Plant and Soil, 1997, 190(2): 253-265.
- [58] 刘文静, 张平究, 董国政, 等. 不同退耕年限下菜子湖湿地土壤磷素组分特征变化 [J]. 生态学报, 2014, 34(10): 2654-2662.
- [59] Hamad M E, Rimmer D L, Syers J K. Effect of iron oxide on phosphate sorption by calcite and calcareous soils [J]. Journal of Soil Science, 1992, 43(2): 273-281.
- [60] Takagi S, Kamei S, Yu M H. Efficiency of iron extraction from soil by mugineic acid family phyto-siderophores [J]. Journal of Plant Nutrition, 1988, 11(6/11): 643-651.
- [61] 章爱群, 贺立源, 赵会娥, 等. 有机酸对土壤无机态磷转化和速效磷的影响 [J]. 生态学报, 2009, 29(8): 4061-4069.