

三峡库区消落带土壤对磷的吸附和淹水下磷的形态变化*

朱强¹ 安然¹ 胡红青^{1†} 万成炎² 胡莲² 王素梅¹

(1 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

(2 中国科学院水工程生态研究所, 武汉 430079)

摘要 三峡水库建成后在库区周边形成落差 30m 的消落带, 消落带土壤对磷的吸附固定和磷的去向直接影响到周围的水环境。通过批处理和模拟培养法研究了三峡库区小江流域沿岸消落带的黄壤、紫色土在淹水期间铁的形态变化, 磷的吸附及形态转变, 结果表明: (1) 供试黄壤和紫色土在淹水后, 晶形铁氧化物含量明显下降, 非晶形铁含量有增加趋势, 土壤对磷的吸附量增加; (2) 淹水期间土壤 Olsen-P 含量呈下降趋势, 而 Fe-P 和 Al-P 含量增加, 模拟显示黄壤和紫色土在淹水 15d 后的磷吸附容量增加 70.8% 和 9.5%; (3) 用 pH 5 和 pH 9 的 0.1 mol L⁻¹ CaCl₂、KCl、NH₄Cl 溶液培养的黄壤, 其 Olsen-P、Fe-P、Al-P 含量均明显增加, 意味着消落带土壤中若施加 K、Ca 或尿素时, 土壤有效磷可能增加, 这可导致 CaCl₂ 提取磷的增多并影响库区水的含磷量, 从而影响库区水质。

关键词 磷吸附; 磷形态; Olsen-P; 消落带

中图分类号 S153.6 **文献标识码** A

三峡水库建成后在库区周边形成落差 30m 的消落带, 由于受到周期性的淹水落干作用, 水中的污染物可能逐年积累在消落带土壤中^[1]。同时部分消落带土地曾为农田用地, 施肥积累的磷在淹水后可能持续释放到水体中, 产生面源污染^[2]。区内严重的水土流失及其导致的土壤退化和面源污染问题已经引起了国内外广泛的关注^[3-4]。消落区土壤受到季节性淹水作用, 理化性质会随之改变, 势必影响土壤磷的吸附和形态转化^[5], 其在土-水界面间的迁移也会发生改变^[6]。

铁氧化物在土壤中以多种形态广泛存在, 土壤淹水后铁氧化物形态与含量发生变化, 其对磷吸附的影响尤其值得关注^[7]。土壤 pH 升高或降低时会促使磷向水体释放^[8]。同时, 土壤有效磷的变化与铁组分, 尤其是无定形铁(水化)氧化物的变化有关^[9], 研究表明, 淹水使土壤中结晶态氧化铁含量减少, 无定形铁含量增加, 土壤对磷的吸附能力提高, 从而影响磷的有效性^[10], 有研究发现, 淹水极显著的增强了土壤对磷的吸附, 降低了磷的有效性; 但另一方面, 淹水所产生的厌氧环境, 可以使磷酸

铁还原为磷酸亚铁, 增加磷酸盐的溶解和磷的有效性; 同时, 土壤中磷酸铁含量越高, 淹水后增加的有效磷也越高^[11-12]。

本文以三峡水库消落区小江流域典型土壤为研究对象, 选取高阳平坝黄壤和坡地紫色土, 研究了淹水期间土壤非晶形与晶形铁氧化物、草酸提取态磷的变化, 着重比较了淹水土壤对磷的等温吸附和形态转化, 旨在揭示磷的潜在流失状况, 为库区水土环境治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

土壤采自三峡库区小江流域消落带高阳平坝和坡地。平坝海拔 150 m, 土壤为黄色砂岩形成的黄壤, 前茬为水稻; 坡地海拔 170 m, 土壤为紫色砂岩形成的紫色土, 植被为野生草本。土壤均采自表层 0~20 cm, 风干后磨细过筛备用。供试土壤理化性质见表 1。

* 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07104-003)资助

† 通讯作者: 胡红青(1966—), 博士, 教授, E-mail: hqhu@mail.hzau.edu.cn

作者简介: 朱强(1987—), 男, 湖北荆门人, 硕士研究生, 主要从事消落带土壤研究

收稿日期: 2011-10-06; 收到修改稿日期: 2012-02-25

表 1 供试土样的理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the experimental soils

| 土壤 Soil | pH | 有机质 Organic matter (g kg ⁻¹) | 全磷 Total phosphorus (g kg ⁻¹) | 有效磷 Olsen-P (mg kg ⁻¹) | 非晶形铁 Amorphous iron (g kg ⁻¹) | 晶形铁 Crystalline iron (g kg ⁻¹) | 黏粒 Clay <0.002 mm (%) | 粉粒 Silt 0.02 ~ 0.002 mm (%) |
|-------------------------|------|---|--|--|--|---|--------------------------------|--------------------------------------|
| 黄壤 Yellow soil (YS) | 5.68 | 35.69 | 0.92 | 44.4 | 5.83 | 14.14 | 14.07 | 56.15 |
| 紫色土 Purple soil (PS) | 6.31 | 18.02 | 0.46 | 6.1 | 3.10 | 8.4 | 19.98 | 47.37 |

1.2 实验方法

1.2.1 土样培养 参照文献[12],称取 1 g 过 1 mm 筛土壤样品于 50 ml 离心管,加 25 ml 去离子水,密闭以保证厌氧条件。在暗处于 25℃ 培养 0、3、7、10、15、20 d,取样测定无定形铁及晶形铁氧化物。另向 1 g 黄壤中分别加入 pH 5、pH 7、pH 9 的 0.1 mol L⁻¹ CaCl₂、KCl、NH₄Cl 溶液 50 ml,密封培养 15 d 后取出用于测定不同形态磷。

1.2.2 磷的等温吸附与模型 由预备实验可知,供试土壤淹水培养 15 d 后,无定形铁氧化物 Fe_o 含量较稳定,因而土壤淹水培养 15 d 后进行磷的吸附试验。分别称取未经淹水及淹水培养 15 d 的土壤 0.5 g,加入 P 0 ~ 100 mg L⁻¹ 磷溶液 (KH₂PO₄ 配制,以 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ 作支持电解质^[13],其中 P 0.1 ~ 5 mg L⁻¹ 为低浓度磷) 50 ml,在暗处于 25℃,220 r min⁻¹ 条件下恒温振荡 24 h,后于 3 900 r min⁻¹ 下离心 5 min,慢速滤纸过滤,用钼锑抗比色法测定上清液磷浓度。

磷的吸附模型^[14]用下述方程表示:

$$\text{Langmuir 方程: } Q_m = X_m KC / (1 + KC) \quad (1)$$

$$\text{Linear 等温式: } Q_m = m \times C - \text{NAP} \quad (2)$$

式(1)和(2)中 Q_m 为磷在供试土壤表面的平衡吸附量 (mg kg⁻¹), C 为平衡液的磷浓度 (mg kg⁻¹); X_m 为磷在供试土壤表面的理论最大吸附量 (mg kg⁻¹), NAP (mg kg⁻¹) 为本底吸附态磷, m (L kg⁻¹) 表征对磷的吸附效率, K 为土壤对磷的吸附常数。

1.2.3 土壤无机磷分级 土壤无机磷分级采用蒋柏藩和顾益初^[15]提出的方法:0.25 mol L⁻¹ NaHCO₃ 浸提 Ca₂-P, 1 mol L⁻¹ NH₄ OAc 浸提 Ca₈-P, 0.5 mol L⁻¹ NH₄ F 浸提 Al-P, 0.1 mol L⁻¹ NaOH-Na₂CO₃ 浸提 Fe-P, 用钼锑抗比色法测定提取液中磷含量。

1.2.4 土壤铁氧化物测定 无定形铁氧化物 (Fe_o) 和晶态铁氧化物 (Fed-Fe_o) 采用于天仁和王振权^[16]提出的方法进行连续提取:淹水培养的土壤用 0.2 mol L⁻¹ 草酸铵 + 0.2 mol L⁻¹ 草酸 (pH 3.2) 按土水比 1:50 于黑暗 25℃, 220 r min⁻¹ 条件下恒温振荡提取 2 h, 上清液用原子吸收法测定 Fe_o。剩下的土样用 1 mol L⁻¹ NaCl 清洗后,用 DCB 溶液 (20 ml 0.3 mol L⁻¹ 柠檬酸钠 + 2.5 ml 1 mol L⁻¹ 碳酸氢钠 + 0.5 g 连二亚硫酸钠) 于 80℃ 水浴加热 15 min, 冷却后于 3 900 r min⁻¹ 下离心 5 min, 再用 20 ml 1 mol L⁻¹ NaCl 洗 2 次, 合并上清液用原子吸收法测定 Fed。

1.3 数据处理

实验数据用 Microsoft office 2003、DPS7.0 软件进行处理、分析;吸附实验数据用 Origin 8.0、Sigma-plot10.0 进行拟合及分析。

2 结果与分析

2.1 淹水过程中非晶形铁和晶形铁含量的变化

从图 1 可以看出,黄壤和紫色土的 Fe_o 量在淹水过程中都有增加。与未淹水土壤相比,Fe_o 量在第 15 天增幅最大,分别由原来的 5.81 g kg⁻¹、3.08 g kg⁻¹ 增加至 6.17 g kg⁻¹、3.39 g kg⁻¹,增幅为 6.2%、10.2%。而土壤的晶形铁 (Fed-Fe_o) 量在淹水初期降幅较快,之后下降缓慢。淹水 20 d 时,黄壤和紫色土晶形铁含量分别由原来的 14.09 g kg⁻¹、8.33 g kg⁻¹ 降低至 12.25 g kg⁻¹、6.89 g kg⁻¹,降幅为 13.1% 和 17.2%。非晶形铁的增加量小于晶态铁的下降量。

淹水过程中土壤氧化还原电位会逐渐降低,其中部分 Fe³⁺ 在厌氧条件下被还原为 Fe²⁺, 铁氧化物的结晶度降低,会使土壤中晶态 Fe 氧化物部分转化为非晶形态^[13,17]。

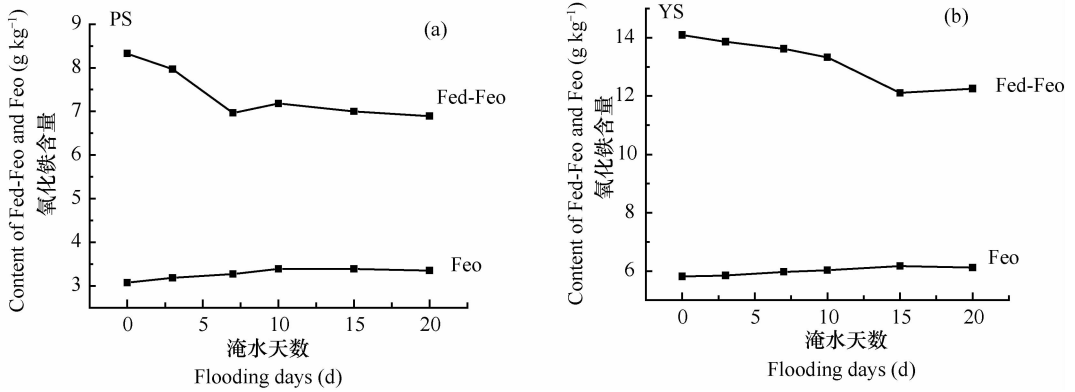


图 1 淹水过程土壤 Feo 和 Fed-Feo 含量(a 为紫色土 PS,b 黄壤 YS)

Fig. 1 Variations of Feo and Fed-Feo in the purple soil (a) and yellow soil (b) under flooding

2.2 淹水前后供试土壤对磷的等温吸附

淹水前后黄壤和紫色土对磷的等温吸附曲线如图 2。由图可见,磷吸附量随初始加入浓度的增加先快速增加,后缓慢上升。磷在淹水前和淹水

15 d 后土壤上的吸附情况有较大的不同,淹水 15 d 后与淹水前相比,黄壤(Y S-15)的吸磷量有明显增加,而紫色土的吸附量增加不显著,总体趋势为淹水 15 d 土壤的吸磷量大于淹水前的。

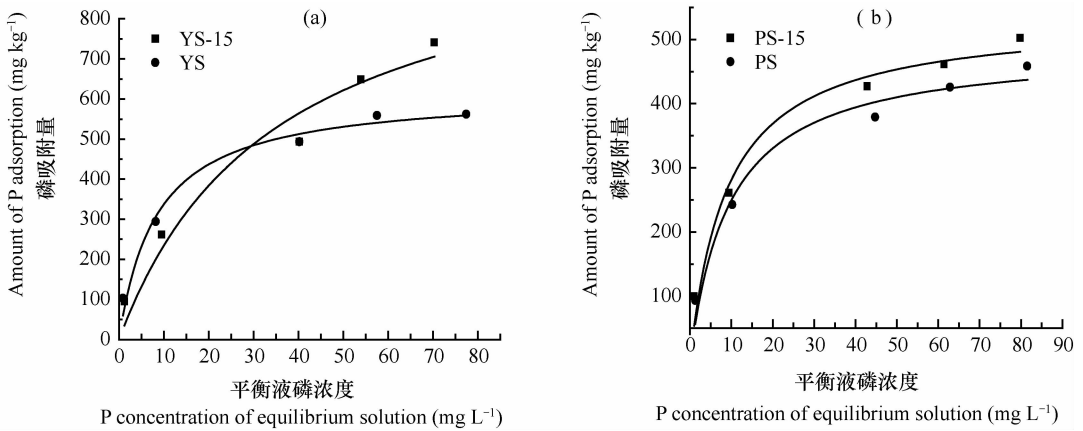


图 2 25°C 淹水前后磷在土壤上的等温吸附曲线(a:黄壤 YS,b:紫色土 PS)

Fig. 2 Isothermal adsorption curves of phosphorus at 25°C in the yellow soil (a) and purple soil (b) before and after flooding

磷在供试土壤上的吸附曲线均为 L 型,用 Langmuir 方程对其进行拟合^[10]的结果见表 2。可见,淹水后土壤吸附磷的能力显著增加,黄壤和紫色土的最大吸附量 X_m 淹水前为 619.3 mg kg^{-1} 和

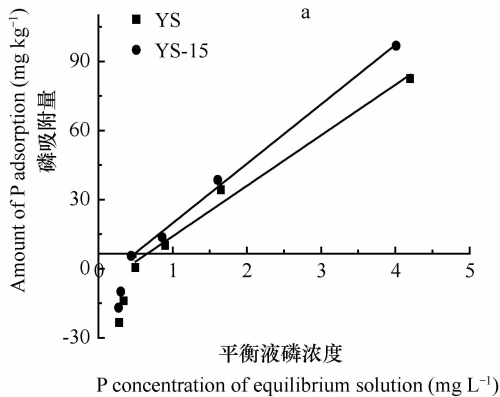
488.6 mg kg^{-1} ,淹水后为 $1057.8 \text{ mg kg}^{-1}$ 和 535.2 mg kg^{-1} ,分别增加了 70.8% 和 9.5%。磷在两种土壤上的吸附亲和力常数 K 和最大缓冲能力 MBC 的变化均为淹水 15 d 土壤的各参数大于淹水前的。

表 2 淹水前后磷在黄壤和紫色土上等温吸附 Langmuir 参数

Table 2 Langmuir parameters of phosphorus isothermal adsorption in the yellow and purple soils before and after flooding

| 参数 Parameter | 黄壤 Yellow soil | | 紫色土 Purple soil | |
|--|------------------------|-----------------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| | 淹水前 Before flooding | 淹水 15 d 后 Flooding for 15 days | 淹水前 Before flooding | 淹水 15 d 后 Flooding for 15 days |
| 最大吸磷量 Maximum P adsorption capacity, X_m (mg kg^{-1}) | 619.3 | 1058 | 488.6 | 535.2 |
| 吸附亲和力常数 Adsorption affinity constant, K (L mg^{-1}) | 0.055 | 0.119 | 0.104 | 0.111 |
| 最大缓冲能力 Maximum buffering capacity, MBC (L kg^{-1}) | 34.06 | 125.9 | 50.81 | 59.41 |
| R^2 | 0.977 | 0.947 | 0.965 | 0.964 |

黄壤淹水前后对低浓度磷的等温吸附如图 3。可以看出,磷吸附量随平衡液浓度的增加呈快速增加的趋势。当加入初始磷浓度低于 0.2 mg L^{-1} 时,黄壤向溶液中净释放磷,随着加入磷浓度的增大逐渐进入吸附区,且吸附量呈线性增加。与淹水前相比,淹水后黄壤对磷的吸附量有所增加,趋势为淹水 15 d 后土壤的磷吸附量大于淹水前的。



用线性方程 $X = m \times C - \text{NAP}$ 拟合淹水前后黄壤对磷的吸附^[15],结果见表 3。可以看出,供试土壤的本底吸附态磷 NAP 为淹水前的大于淹水 15 d 后的,即淹水 15 d 后黄壤磷的释放风险降低。供试土壤对磷的吸附效率 m 为淹水 15 d 后的大于淹水前的,即淹水后黄壤对磷的吸附率增加。

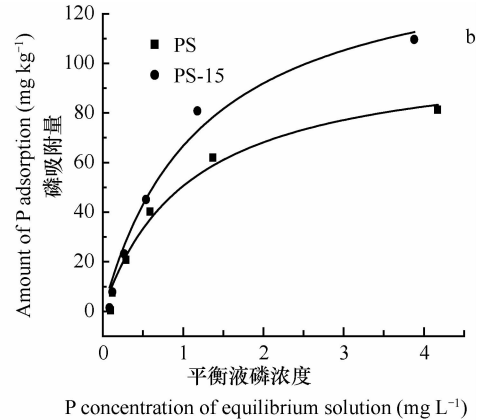


图 3 黄壤(a)和紫色土(b)淹水前后对低浓度磷的等温吸附曲线(25℃)

Fig. 3 Isothermal adsorption curves of low-concentration phosphorus in the yellow soil (a) and purple soil (b) at 25℃ before and after flooding

EPC_0 为沉积物对磷的吸附解吸达平衡时的浓度,此时沉积物对磷的净吸附量为 0,其大小可表征对外源磷的缓冲能力^[18]。由表 3 可见,黄壤的 EPC_0 由淹水前 0.36 mg L^{-1} 转为淹水后的 0.23 mg L^{-1} ,下降 37%。一方面,淹水后 Fe_0 含量的增加,使土壤对磷的吸附容量增加,进而增

加对外源磷的缓冲能力, EPC_0 降低。另一方面,虽然淹水后 EPC_0 值的降低对外源磷污染具有一定的缓冲^[19],但该值却仍然高于水体中蓝藻迅速生长形成“水华”^[20]的总磷阈值 0.02 mg L^{-1} ,意味着三峡库区水环境依然存在来自土壤释放磷的污染风险。

表 3 淹水前后磷在黄壤上等温吸附 Linear 参数

Table 3 Linear parameters of phosphorus isothermal adsorption in the yellow soil before and after flooding

| 参数 Parameters | 黄壤 Yellow soil | |
|--|------------------------|-----------------------------------|
| | 淹水前 Before flooding | 淹水 15 d 后 Flooding for 15 days |
| 本底吸附态磷 Native adsorbed phosphorus, NAP (mg kg^{-1}) | 7.89 | 6.03 |
| 磷吸附效率 Phosphorus adsorption efficiency, m (L kg^{-1}) | 21.94 | 25.8 |
| R^2 | 0.983 | 0.995 |
| 磷零点平衡浓度 Zero equilibrium phosphorus concentration, EPC_0 (mg L^{-1}) | 0.36 | 0.23 |

由图 3 还可看出,紫色土对磷的吸附量也随磷初始浓度的增加先快速增加,后缓慢上升。与淹水前相比,淹水 15 d 后紫色土(PS-15)对磷的吸附量有所增加,趋势为淹水 15 d 后的大于淹水前的。

低浓度磷在紫色土上的吸附也为 L 型(图 3),

用 Langmuir 方程对其进行拟合的结果见表 4。可以看出,磷在紫色土上的吸附亲和力常数 K 为淹水 15 d 后的(PS-15)低于淹水前的(PS);而最大吸磷量 X_m 和磷的最大缓冲能力 MBC 均为淹水 15 d 后的大于淹水前的,表明淹水后紫色土对磷的吸附能力增强。

表 4 淹水前后低浓度磷在紫色土上等温吸附的 Langmuir 参数

Table 4 Langmuir parameters for isothermal adsorption of low-concentration phosphorus in the purple soil before and after flooding

| 参数 Parameters | 紫色土 Purple soil | |
|--|------------------------|-----------------------------------|
| | 淹水前 Before flooding | 淹水 15 d 后 Flooding for 15 days |
| 最大吸磷量 Maximum P adsorption capacity, X_m (mg kg^{-1}) | 104.7 | 148.6 |
| 吸附亲和力常数 Adsorption affinity constant, K (L mg^{-1}) | 0.931 | 0.809 |
| 最大缓冲能力 Maximum buffering capacity, MBC (L kg^{-1}) | 97.5 | 120.2 |
| R^2 | 0.973 | 0.975 |

2.3 淹水前后黄壤和紫色土磷形态的变化

由表 5 可以看出,淹水后两供试土壤的 Olsen-P 含量逐渐降低,黄壤和紫色土的 Olsen-P 分别由 0 天的 44.4 和 6.1 mg kg^{-1} 降低至第 20 天的 28.4 和 4.3 mg kg^{-1} ,降幅为 36.0% 和 29.5%。两种土壤的 Fe-P 含量淹水后增加,分别由 0 天的 248.2 和 35.8 mg kg^{-1} 增加至第 15 天的 274.3 和 47.9 mg kg^{-1} ,增幅为 10.5% 和 33.8%。两种土壤的 Al-P 含量在淹水过程中也呈增加的趋势,淹水 15 天的较 0 天的增幅达 30.9% 和 92.9%。两种土壤的 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 则变化不明显。

比较表 5 和表 6 可知,提取 Olsen-P 后,黄壤的

$\text{Ca}_2\text{-P}$ 与直接提取的 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 含量几乎相同,且在淹水过程中没有变化,说明其 Olsen-P 主要为游离的 FePO_4 和 AlPO_4 。表 6 中黄壤 Fe-P 由 0 天的 283.2 mg kg^{-1} 增加至第 15 天的 306.5 mg kg^{-1} ,增幅达 8.2%; Al-P 由 0 天的 62.8 mg kg^{-1} 增加至第 15 天的 71.7 mg kg^{-1} ,增幅达 14.2%。紫色土也有相似的趋势。

淹水过程中 Olsen-P 含量的下降可能是部分游离的 FePO_4 和 AlPO_4 转化为有效性较低的 Fe-P 和 Al-P,或者被非晶形 Fe、Al 所吸附,淹水过程中增加的 Fe-P、Al-P 可能是由非晶型铁铝吸附磷而成^[21]。

表 5 淹水期间黄壤和紫色土 Olsen-P 及其他磷形态含量

Table 5 Contents of Olsen-P and other forms of P in the yellow and purple soils under flooding

| 淹水时间 Flooding time (d) | 黄壤 Yellow soil | | | | 紫色土 Purple soil | | | |
|---------------------------|----------------|------------------------|-------|------|-----------------|------------------------|------|------|
| | Olsen-P | $\text{Ca}_2\text{-P}$ | Fe-P | Al-P | Olsen-P | $\text{Ca}_2\text{-P}$ | Fe-P | Al-P |
| 0 | 44.4 | 25.3 | 248.2 | 38.8 | 6.1 | 5.0 | 35.8 | 5.6 |
| 3 | 42.3 | 25.1 | 254.6 | 41.8 | 5.6 | 3.6 | 42.5 | 5.6 |
| 7 | 38.2 | 25.3 | 266.4 | 46.1 | 5.2 | 4.4 | 45.4 | 8.3 |
| 10 | 37.3 | 25.7 | 269.2 | 49.6 | 4.5 | 4.4 | 45.7 | 9.0 |
| 15 | 30.5 | 25.0 | 274.3 | 50.8 | 3.9 | 3.4 | 47.9 | 10.8 |
| 20 | 28.4 | 25.4 | 271.9 | 49.0 | 4.3 | 4.2 | 46.4 | 8.8 |

表 6 淹水期间黄壤和紫色土各磷形态含量

Table 6 Content of various forms of phosphorus in the yellow and purple soils under flooding

| 淹水时间 Flooding time (d) | 黄壤 Yellow soil | | | 紫色土 Purple soil | | |
|---------------------------|------------------------|-------|------|------------------------|------|------|
| | $\text{Ca}_2\text{-P}$ | Fe-P | Al-P | $\text{Ca}_2\text{-P}$ | Fe-P | Al-P |
| 0 | 25.3 | 283.2 | 62.8 | 4.0 | 49.5 | 7.9 |
| 3 | 25.3 | 289.1 | 64.8 | 4.4 | 51.9 | 9.7 |
| 7 | 25.4 | 294 | 67.6 | 3.6 | 55.5 | 11.9 |
| 10 | 25.3 | 299.7 | 70.2 | 3.4 | 56.0 | 12.4 |
| 15 | 24.9 | 306.5 | 71.7 | 4.4 | 58.4 | 13.3 |
| 20 | 24.6 | 304.7 | 70.3 | 4.7 | 57.7 | 13.2 |

2.4 pH 和不同离子对黄壤淹水培养中磷形态的影响

如表 7 所示,用 pH 5 的 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}^+$ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 溶液处理的黄壤,其 Olsen-P 含量分别为 58.1、55.4、57.7 mg kg^{-1} ,与原土相比,增幅分别为 32.6%、26.5%、31.7%。用 pH 7 的 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}^+$ 、 Ca^{2+} 溶液处理后其 Olsen-P 含量变化不明显,但用 pH 7 的 NH_4^+ 溶液处理后,Olsen-P 含量为 54.6 mg kg^{-1} ,与原土相比增幅达 24.7%。用 pH 为 9 的 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}^+$ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 溶液处理后其 Olsen-P 含量分别为

53.5、53.5、72.0 mg kg^{-1} ,与原土相比,增幅达 22.1%~64.3%。显然,不同 pH 下供试离子对土壤 Olsen-P 会产生不同的影响, NH_4^+ 溶液在供试 pH 下均使土壤 Olsen-P 含量增加, K^+ 、 Ca^{2+} 在 pH 5、9 条件下 Olsen-P 含量增加,在 pH 7 下 Olsen-P 含量几乎不变。

淹水培养过程中,黄壤经 pH 9 的 NH_4^+ 溶液处理,Fe-P 含量 (224.9 mg kg^{-1}) 低于原土,降幅达 10%,其他处理的 Fe-P 含量升高,增幅 5.8%~12.1%。与原土相比,不同处理的 Al-P 含量增高,幅度为 21.8%~47.0%。

表 7 不同 pH 的 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 、 KCl 、 NH_4Cl 溶液培养 15d 黄壤的各磷形态含量

Table 7 Contents of various forms of phosphorus in the yellow soil incubated for 15 days in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$, KCl and NH_4Cl solutions as affected by pH of the solutions

| 磷形态 Phosphorus fractions | 淹水前 Before flooding | 不同溶液淹水培养 15 d Incubated for 15 days in different solutions | | | | | | | | |
|-----------------------------|------------------------|---|-------|-------|------------------|-------|-------|-----------------|-------|-------|
| | | K^+ | | | Ca^{2+} | | | NH_4^+ | | |
| | | pH 5 | pH 7 | pH 9 | pH 5 | pH 7 | pH 9 | pH 5 | pH 7 | pH 9 |
| Olsen-P | 43.8 | 58.1 | 43.6 | 53.5 | 55.4 | 42.1 | 53.5 | 57.7 | 54.6 | 72.0 |
| Fe-P | 249.9 | 264.4 | 271.7 | 271.8 | 267.9 | 280.1 | 273.3 | 270.7 | 277.5 | 224.9 |
| Al-P | 38.1 | 48.9 | 51.9 | 51.1 | 46.7 | 51.5 | 48.5 | 52.0 | 56.0 | 46.4 |

3 讨论

三峡库区土壤以黄壤和紫色土为主,其中黄壤为地带性土壤,而紫色土则为区域性土壤。从前人的研究中可知,非晶形铁铝是游离铁铝氧化物中活性最高的部分^[22],具有较大的比表面积和较多的磷吸附位点^[23]。对于两供试土壤,黄壤的有机质、非晶形铁含量以及黏粒含量均高于紫色土,因而对磷的吸附量要高,并且在淹水后对磷的吸附量增加比紫色土显著。

供试黄壤和紫色土在淹水后吸附磷的能力比未淹水时强。对于高浓度的磷,黄壤的最大吸附量高于紫色土,且在淹水后对磷的吸附量增加比紫色土显著。对于低浓度磷,在黄壤中表现为磷吸附量与平衡液中的磷浓度呈直线相关,而在紫色土中则表现为曲线相关。Syers 等^[24]根据由 K 值计算出的自由能 ΔG 将吸附磷分成三个区域,第一区的吸附等温线很陡,相当于共价键能,第二区是中间部分,仍属共价键范围,但强度较低,这两区统称为化学吸附;第三区的等温线接近平直,为拟物理吸附。特别是第三区的吸附磷易于被解吸,是土壤有效磷

的重要组成部分。因此,对于低浓度磷的吸附,黄壤是在第一区,为化学吸附;而紫色土既包括化学吸附又包括物理吸附。

Olsen-P 代表土壤有效磷,其性质相对不稳定,直接影响土壤中可能排入水体的总磷量,即 CaCl_2 -P 的含量^[25]。有研究发现^[26],Olsen-P 和 CaCl_2 -P 之间存在着非线性的 Q/I 的关系,即当 Olsen-P 超出某一阈值后, CaCl_2 -P 显著增加,两者具有同向的变化趋势。淹水后供试土壤中的高价铁还原,伴有晶形氧化铁向非晶质转化,铁的活化度增加,同时,实验测得供试土壤淹水后 Olsen-P 均下降,而缓效态 Fe-P 和 Al-P 增加,说明淹水后土壤磷向有效性较低的方向转变。

土壤经 pH 5、pH 7、pH 9 的 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 分别培养后,Olsen-P 的变化呈现不同的规律。pH 7 时培养的 Olsen-P 含量不变,pH 5 和 pH 9 时 Olsen-P 含量有所增加。前者可能是非晶型铁铝及矿物表面的磷吸附位点被占据,导致其被吸附的机会降低,后者则可能是磷吸附位点被占据、 H^+ 或 OH^- 对含磷矿物的酸溶或水解共同作用的结果^[8]。

土壤中交换态的磷酸盐化合物存在于土壤胶体外表面及价电离子层中,易被交换而进入溶液

中。在 Ca^{2+} 、 K^+ 、 NH_4^+ 大量存在时,这些交换性阳离子和铁铝氧化物表面的 $-\text{OH}_2$ 作用并占据磷结合位点或包被在黏粒及矿物表面形成价电层,磷酸根与这层离子通过静电引力作用而难进入土壤颗粒内部,保留在土壤溶液中,因而 Olsen-P 含量不变。而在 pH 5 或 pH 9 时,价电层内的磷化物通过酸溶或水解作用将磷酸根释放到土壤溶液中,又使 Olsen-P 增加。

4 结 论

1) 淹水培养表明,黄壤和紫色土淹水后晶形铁氧化物含量显著下降,非晶形铁含量增加,铁的结晶度降低,部分晶态铁氧化物转化为非晶态。

2) 通过 Langmuir 方程和 Linear 等温式的模拟结果表明,供试土壤淹水 15d 后对磷的吸附量显著增加,意味着三峡库区水环境存在来自沿岸土壤释放的磷污染风险。

3) 供试黄壤和紫色土在淹水期间,Olsen-P 含量呈下降趋势,Fe-P 和 Al-P 含量增加显著,磷的有效性降低。

4) 用 pH 5 和 pH 9 的 $0.1\text{mol L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 、 KCl 、 NH_4Cl 溶液培养的黄壤,其 Olsen-P、Fe-P、Al-P 含量均显著增加,表明消落带土壤中施加钾、钙或尿素时,土壤中有效磷可能增加,并影响库区水的含磷量,从而影响生态环境。

参 考 文 献

[1] 许川,舒为群,曹佳,等. 三峡库区消落带富营养化及其危害预测和防治. 长江流域资源与环境,2005,14: 440—444. Xu C, Shu W Q, Cao J, et al. Forecast of aquatic eutrophication and its harms and the prevention countermeasures in water-level-fluctuating zone of the Three Gorges Reservoir (In Chinese). Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2005, 14: 440—444

[2] 林玉海,王楠,赵秀兰,等. 三峡库区澎溪河流域消落区土壤氮磷释放研究. 水土保持学报,2010,24: 131—134. Lin Y H, Wang N, Zhao X L, et al. Nitrogen and phosphorus release from soils at water fluctuation zone of Pengxi River in the Three Gorges Reservoir area (In Chinese). Journal of Soil and Water Conservation, 2010, 24: 131—134

[3] 吴电明,夏立忠,俞元春,等. 三峡库区坡地脐橙园保护性措施对土壤团聚体结构及碳、氮、磷含量的影响. 土壤学报, 2011, 48 (5): 996—1005. Wu D M, Xia L Z, Yu Y C, et al. Effects of protective management of navel orange orchards on slope land on structure of and carbon, nitrogen and phosphorus contents in soil aggregates (In Chinese). Acta Pedologica Sinica,

2011, 48 (5): 996—1005

- [4] Zhang M K. Effects of soil properties on phosphorus subsurface migration in sandy soils. Pedosphere, 2008, 18 (5): 599—610
- [5] 马利民,张民,腾衍行,等. 三峡库区消落区周期性干湿交替环境对土壤磷释放的影响. 环境科学,2008,29: 1 035—1 039. Ma L M, Zhang M, Teng Y H, et al. Characteristics of phosphorus release from soil in periodic alternately waterlogged and drained environments at WFZ of Three Gorges Reservoir (In Chinese). Environmental Science, 2008, 29: 1 035—1 039
- [6] 曹琳,吉芳英,林茂,等. 三峡库区干湿交替消落区土壤磷形态. 长江流域资源与环境,2011,20: 101—105. Cao L, Ji F Y, Lin M, et al. Soil phosphorus form analysis in fluctuating (dry-wet cycling) zone of Three Gorges Reservoir area (In Chinese). Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2011, 20: 101—105
- [7] Khalid R A, Patrick W H Jr, DeLaune R D. Phosphorus sorption characteristics of flooded soil. Soil Sci Soc Am J, 1977, 41: 305—310
- [8] 付春平,钟成华,邓春光. pH 与三峡库区底泥氮磷释放关系的试验. 重庆大学学报,2004,27 (10): 125—127. Fu C P, Zhong C H, Deng C G. Relationship between pH value of the water and release silt bottom of nitrogen & phosphorus in the Three Gorges (In Chinese). Journal of Chongqing University, 2004, 27 (10): 125—127
- [9] 曹宁,曲东. 水稻土中铁还原与无机磷有效性的关系. 土壤通报,2007,38 (3): 504—507. Cao N, Qu D. The relationship between iron oxides reduction and inorganic phosphorus availability in four paddy soils of China (In Chinese). Chinese Journal of Soil Science, 2007, 38 (3): 504—507
- [10] 苏玲,章永松,林咸永. 干湿交替过程中水稻土铁形态和磷吸附解吸变化. 植物营养与肥料学报,2001,7 (4): 410—415. Su L, Zhang Y S, Lin X Y. Changes of iron oxides and phosphorus adsorption-desorption in paddy soils under alternating flooded and dried conditions (In Chinese). Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2001, 7 (4): 410—415
- [11] 鲁如坤. 土壤磷素化学研究进展. 土壤学进展,1990,18 (6): 1—5. Lu R K. Research progress of soil phosphorus chemistry (In Chinese). Advances in Soil Science, 1990, 18 (6): 1—5
- [12] 苏玲,林咸永,章永松,等. 水稻土淹水过程中不同土层铁形态的变化及对磷吸附解吸特性的影响. 浙江大学学报:农业与生命科学版,2001,27 (2): 124—128. Su L, Lin X Y, Zhang Y S, et al. Effects of flooding on iron transformation and phosphorus adsorption-desorption properties in different layers of the paddy soils (In Chinese). Journal of Zhejiang University: Agric & Life Sci, 2001, 27 (2): 124—128
- [13] 刘辉,刘忠珍,杨少海,等. 围海造田水稻土壤磷吸附动力学特征及其机理. 土壤,2011,43 (2): 197—202. Liu H, Liu Z Z, Yang S H, et al. Mechanism and characteristics of phosphorus adsorption dynamics of foreshore reclamation paddy soils (In Chinese). Soils, 2011, 43 (2): 197—202
- [14] 李大鹏,黄勇,李伟光. 河道底泥再悬浮对磷平衡浓度的影响. 中国环境科学,2008,28 (5): 476—480. Li D P, Huang Y, Li W G. Influence of sediment re-suspension on the equilibri-

- um phosphate concentration (EPC₀) of river course sediments (In Chinese). *China Environmental Science*, 2008, 28 (5): 476—480
- [15] 蒋柏藩, 顾益初. 石灰性土壤无机磷分级体系的研究. *中国农业科学*, 1989, 22(3): 58—66. Jiang B F, Gu Y C. A suggested fractionation scheme of inorganic phosphorus in calcareous soils (In Chinese). *Scientia Agricultura Sinica*, 1989, 22(3): 58—66
- [16] 于天仁, 王振权. 土壤分析化学. 北京: 科学出版社, 1988: 337—363. Yu T R, Wang Z Q. *Soil analytical chemistry* (In Chinese). Beijing: Science Press, 1988: 337—363
- [17] Dunne E J, Culleton N, O'Donovan G, et al. Phosphorus retention and sorption by constructed wetland soils in southeast Ireland. *Water Research*, 2005, 39: 4355—4362
- [18] James W F, Larson C E. Phosphorus dynamics and loading in the turbid Minnesota River (USA): Controls and recycling potential. *Biogeochemistry*, 2008, 90: 75—92
- [19] 贾海燕, 赵景柱, 雷阿林, 等. 三峡水库水位消落区典型土壤磷释放特征及其环境效应. *水科学进展*, 2007, 18(3): 433—438. Jia H Y, Zhao J Z, Lei A L, et al. Assessment of phosphorus release from typical soil types in the zone of fluctuating water level in the Three Gorges Reservoir region (In Chinese). *Advances in Water Science*, 2007, 18(3): 433—438
- [20] 夏运生, 李阳红, 史静, 等. 滇池宝象河流域土壤磷的累积和吸附特征研究. *土壤学报*, 2010, 47(2): 325—333. Xia Y S, Li Y H, Shi J, et al. Accumulation and sorption characteristics of soil phosphorus in the Baixiang River watershed in Dianchi Lake (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(2): 325—333
- [21] Wang Y, Shen Z Y, Niu J F, et al. Adsorption of phosphorus on sediments from the Three-Gorges Reservoir (China) and the relation with sediment compositions. *J Hazardous Materials*, 2009, 162: 92—98
- [22] Lin C Y, Wang Z G, He M C, et al. Phosphorus sorption and fraction characteristics in the upper, middle and lower reach sediments of the Daliao river systems, China. *J Hazardous Materials*, 2009, 170: 278—285
- [23] Schwertmann U, Fredel J, Stanjek H. From Fe(III) ions to ferrihydrite and then to hematite. *J Colloid Interface Science*, 1999, 209: 215—223
- [24] Syers J K, Smillie G W, Williams J D H. Calcium fluoride formation during extraction of calcareous soils with fluoride: I. Implications to inorganic P fractionation schemes. *Soil Sci Soc Am Proc*, 1972, 36: 20—25
- [25] Tunney H, Carton O T, Brookes P C, et al. Phosphorus loss from soil to water. UK: CAB International, 1997: 253—271
- [26] McDowell R W, Sharpley A N. Approximating phosphorus release from soils to surface runoff and subsurface drainage. *J Environ Qual* 2001, 30: 508—520

ADSORPTION AND TRANSFORMATION OF PHOSPHORUS IN SOILS OF THE TIDAL ZONE OF THE THREE GORGES RESERVOIR REGION

Zhu Qiang¹ An Ran¹ Hu Hongqing^{1†} Wan Chengyan² Hu Lian² Wang Sumei¹

(1 College of Resource and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

(2 Institute of Hydroecology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430079, China)

Abstract After the completion of the Three Gorges Reservoir project, a 30-m height tidal zone is formed around the reservoir. Changes in P adsorption and fixation by the soils in the zone and in fate of the phosphorus directly affect the surrounding water environment. Through batch processing and indoor incubation of samples of the yellow soil and purple soil in the tidal zone, changes in form of the iron and adsorption and transformation of P in the soils were studied. Results show that flooding significantly decreased the content of crystalline iron oxides, while increasing the content of noncrystalline iron in both soils; Under flooding the content of Olsen-P in the soils displayed a declining trend, whereas the contents of Fe-P and Al-P turned upwards; Indoor simulation demonstrates that in the two yellow and purple soils under flooding for 15 days, P adsorption capacity increased by 70.8% and 9.5%, respectively; Incubated in 0.1 mol L⁻¹ CaCl₂, KCl and NH₄Cl solutions at pH 5 and pH 9, separately, for 15 days, the yellow soil increased its contents of Olsen-P, Fe-P and Al-P significantly, indicating that in the soils of the tidal zone, application of K, Ca or urea might increase the content of soil available P, which could eventually lead to increase in CaCl₂ extractable P, thus affecting the phosphorus content in the water body and water quality of the reservoir.

Key words Phosphorus adsorption; Forms of P; Olsen P; Tidal zone