

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2019.12.011

# 澎溪河不同高程消落带土壤磷的吸附特性

王 翀, 方 芳, 王 超, 袁子越, 张 蕊, 周小明, 郭劲松

(重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400045)

**摘要:** 消落带土壤磷吸附特性对库区水体的营养状态有重要影响。为研究不同高程消落带土壤磷吸附特性, 选取了三峡库区澎溪河流域双江 140, 145, 155, 165, 180 m 高程土壤, 进行磷等温吸附热力学试验, 并探讨了不同高程消落带土壤磷吸附特性差异的原因。结果表明, 随着高程的降低, 消落带土壤吸附解吸平衡浓度 EPC 和磷最大吸附量  $Q_{\max}$  逐渐增加, 即磷吸附能力增强。结合消落带土壤颗粒表面特性分析、吸附特征参数与理化性质相关性分析的结果, 认为消落带土壤具有较小的粒径分布, 较高的有机质含量和 Fe 含量是影响不同高程消落带磷吸附能力的重要原因, 且主要受到冬季淹水沉积和夏季降雨侵蚀的影响。低高程消落带土壤具有较强的磷吸附能力, 对于控制库区水体富营养化具有一定的积极意义。

**关键词:** 三峡库区; 消落带; 磷; 高程; 吸附特性

中图分类号: X524

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2019)12-089-10

## Phosphorus adsorption characteristics of the soils at different altitudes in water-level-fluctuating zone of Pengxi River

WANG Chong, FANG Fang, WANG Chao, YUAN Ziyue,  
ZHANG Rui, ZHOU Xiaoming, GUO Jinsong

(College of Urban Construction & Environmental Engineering, Chongqing University,  
Chongqing 400045, P. R. China)

**Abstract:** The phosphorus adsorption characteristics of the soils in water-level-fluctuating zone (WLFZ) have an important influence on the nutritional status of the reservoir water body. In order to study phosphorus adsorption characteristics of the soils at different altitudes in WLFZ, the 140 m, 145 m, 155 m, 165 m and 180 m altitudes soils of Shuangjiang in Pengxi River were selected for the thermodynamic experiment of phosphorus isothermal adsorption. The causes for the differences in phosphorus adsorption characteristics of soils from WLFZ were discussed. The results indicated that the adsorption-desorption equilibrium concentration (EPC) and the maximum adsorption amount ( $Q_{\max}$ ) of phosphorus gradually increased with the decrease of altitude, that is, the phosphorus adsorption capacity was enhanced. Combined with the analysis of the surface characteristics of the soil particles and that of the correlation between the adsorption characteristic parameters and the physical-chemical properties of the soil

收稿日期: 2019-07-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41430750, 41771520)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (41430750, 41771520).

作者简介: 王翀(1995—), 男, 重庆大学硕士研究生, 研究方向为水污染控制理论与技术, (E-mail) wangchong19520@163.com。

通讯作者: 方芳, 女, 重庆大学教授, (E-mail) fangfangcq@cqu.edu.cn。

samples, it was considered that the soils from WLFZ had a smaller particle size distribution, higher organic matter content and Fe content, which were important factors affecting the phosphorus adsorption capacity, and the different characteristics of the soils were mainly affected by winter flooding sedimentation and summer rainfall erosion. Soils with low altitude has strong phosphorus adsorption capacity, which has certain positive significance for controlling eutrophication of the water bodies in Three Gorges Reservoir.

**Keywords:** Three Gorges Reservoir; water-level-fluctuating zone; phosphorus; altitude; adsorption characteristics

磷是水体富营养化的重要限制因子<sup>[1]</sup>。消落带是河流或水库水位涨落形成的特殊区域,经历了周期性的淹水和落干后,磷可从消落带土壤中释放出来,加重水体富营养化<sup>[2-4]</sup>。自2010年三峡水库全面投入运行以来,库区水位在145~175 m之间涨落。每年的4—9月是消落带落干期,水位主要在145~155 m频繁波动<sup>[5]</sup>,165~175 m消落带土壤的出露时间较长。这一时期,出露的消落带土壤可吸附来自库岸面源污染中的磷,并在淹没时又释放到上覆水中,成为水体磷素的来源。因此消落带土壤的吸附特性对库区水环境有重要影响。

大量研究表明,消落带土壤对磷的吸附特性主要受到土壤理化性质如粒度分布、有机质含量、金属氧化物含量等<sup>[6,7]</sup>,以及环境条件如温度、pH、离子强度等<sup>[8,9]</sup>的影响。经历了不同淹水和落干时长的消落带,其理化性质有所不同。Wu等<sup>[10]</sup>调查了三峡库区消落带磷含量分布,发现长期淹水土壤细颗粒含量高于间歇淹水土壤细颗粒含量。徐建霞等<sup>[11]</sup>研究了香溪河消落带土壤理化性质和植被群落特征,发现不同高程消落带土壤pH、含水率和植被群落结构呈现差异。胡莺等<sup>[12]</sup>对涪陵清溪段消落带土壤进行了研究,发现随高程的降低消落带土壤有机质含量增加、颗粒粒径变小。现有研究主要关注消落带土壤磷吸附特性及影响因素<sup>[13,14]</sup>,干湿交替下磷的源汇转化规律<sup>[15]</sup>等,而落差高达30 m的消落带经历的淹水和落干时长不同,鲜少有对不同高程消落带土壤磷吸附特性的研究。

笔者选取澎溪河流域双江不同高程消落带土壤为研究对象,分析了不同高程消落带土壤理化性质和磷吸附特性,探讨了两者之间的相关性和吸附磷前后土壤颗粒表面特性,以期揭示不同高程消落带土壤磷吸附特性差异的原因,这对深入了解消落带磷的源汇转化规律,控制三峡库区水体富营养化有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 区域概况

三峡库区位于北纬28°32′~31°44′,东经105°44′~111°39′之间,处于中国地势第二级阶梯向第三级阶梯过渡的地带,主要受亚热带季风气候控制,年平均气温和降水量分别为16~19℃和1000~1200 mm。澎溪河流域面积5172.5 km<sup>2</sup>,干流全长182.4 km,是库区消落带面积最大的支流。澎溪河于云阳县城的双江汇入长江干流,该入河口河面较宽,水体流速较低。

### 1.2 样品采集和处理

2016年8月在北纬30°57′,东经108°41′的双江处,采集140,145,155,165,180 m高程土壤样品,分别记为SJ-140、SJ-145、SJ-155、SJ-165、SJ-180。不同高程土壤样品经历的淹水情况不同,其中140 m高程土壤为永久淹没区,消落带145,155,165 m高程土壤经历周期性的淹水和出露,但淹水时长随高程的增加而降低,180 m高程土壤紧邻消落带,作为从未淹水对照区。分别选取145,155,165,180 m高程采样点周围5 m<sup>2</sup>左右的范围,按照梅花型布点方式各采集5~10个土样,均使用洛阳铲采集表层的20 cm土壤,并将其混合均匀后采用四分法缩分至1 kg左右。140 m高程样品使用蚌式采泥器采集。所有采集的样品均置于塑料袋中,于当天运回实验室进行冷冻干燥、研磨过100目筛后,保存在封口袋中,置于冰箱冷冻备用。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 等温吸附实验

取风干后的0.5 g土样置于100 mL离心管中,加入50 mL用KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>配置的不同磷质量浓度的溶液(0,0.05,0.10,0.20,0.50,1.00,2.00,5.00,10.00,15.00,20.00 mg/L),放置在室温25℃、转速为200 r/min的摇床中,震荡24 h后取出离心,上清液用0.45 μm滤膜过滤后,测定磷质量浓度,根据吸附前后溶液中磷质量

浓度差计算土壤样品的磷吸附量。

### 1.3.2 表面特性测定

选取吸附 10 mg/L 磷质量浓度前后的 155 m 消落带土壤和 180 m 土壤为研究对象,进行比表面积测定、X 射线光电子能谱仪(XPS)以及傅里叶红外光谱测定(FTIR),比较其表面特性。

### 1.4 分析测定方法

消落带土壤有机质(OM)采用 550 °C 烧失量法测定,土壤 pH 采用电极法测定,水土比为 1:2.5<sup>[16]</sup>。消落带土壤总铁(Fe)、总铝(Al)、总钙(Ca)经微波消解后利用电感耦合等离子体发射光谱 Optima7000DV 测量。消落带土壤粒径采用激光粒度仪 Mastersizer2000 测定,根据《河流泥沙颗粒分析规程》(SL42—2010),粒径小于 4 μm 的为黏粒,介于 4~62 μm 的为粉粒,介于 62~2 000 μm 的为砂粒,并分别求出体积占比。等温吸附实验中的上清液磷质量浓度用钼锑抗比色法测定。

消落带土壤颗粒比表面积及孔径分析采用康塔公司 Quadrasorb 2MP 全自动比表面积及孔径分析仪测定,土壤颗粒表面元素采用赛默飞 250xi 进行 X 射线光电子能谱仪测定(XPS),土壤颗粒表面官能团采用赛默飞 Nicolet iS50 进行傅里叶红外光谱测定(FTIR)。

### 1.5 数据处理

数据分析采用 Excel 2013、SPSS 17.0 及 Origin 8.5 软件。

## 2 结果与分析

### 2.1 消落带土壤的理化性质

消落带土壤理化性质见表 1。

表 1 消落带土壤理化性质

Table 1 Basic characteristics of the soils from WLFZ

土壤 样品	pH	$w(\text{OM})/$ ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$w(\text{Fe})/$ ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$w(\text{Al})/$ ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$w(\text{Ca})/$ ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	体积分数		
						$\varphi(\text{黏粒})/\%$	$\varphi(\text{粉粒})/\%$	$\varphi(\text{砂粒})/\%$
SJ-180	7.16	39.20	33.50	58.10	34.02	8.28	42.36	49.36
SJ-165	6.73	50.60	37.71	42.47	19.81	8.91	43.10	47.99
SJ-155	7.26	54.80	43.24	55.14	22.73	9.10	60.64	30.26
SJ-145	7.33	57.80	46.69	45.38	23.60	11.96	74.46	13.58
SJ-140	7.27	64.00	50.31	51.83	32.28	21.59	77.96	0.45

由表 1 可知,双江 145~165 m 消落带土壤 OM 含量为 50.60~57.80 g/kg,140 m 土壤和 180 m 土壤 OM 含量分别为 64.00 g/kg 和 39.20 g/kg。比较 140~180 m 不同高程土壤样品 OM 含量可知,随高程的降低,土壤 OM 含量逐渐增加。

消落带土壤 Fe,Al,Ca 含量分别为 37.71~46.69,42.47~45.38,19.81~23.60 g/kg,140 m 土壤 Fe,Al,Ca 含量分别为 50.31,51.83,32.28 g/kg,180 m 土壤 Fe,Al,Ca 含量分别为 33.50,58.10,34.02 g/kg。显然,随高程的降低,土壤 Fe 含量有所增加,而 Al 和 Ca 含量无类似变化。

消落带土壤黏粒占比、粉粒占比、砂粒占比分别为 8.91%~11.96%,43.10%~74.46%,13.58%~47.99%,140 m 土壤黏粒占比、粉粒占比、砂粒占比分别为 21.59%,77.96%,0.45%,180 m 土壤黏粒占比、粉粒占比、砂粒占比分别为 8.28%,42.36%,49.36%。随高程的降低,黏粒和粉粒占比逐渐增加,而砂粒占比减小,表明随着高程的降低,土壤细颗粒占比增加,粗颗粒占比减少。

### 2.2 消落带土壤磷吸附特性

在较低的磷质量浓度(0.0~0.5 mg/L)下,土壤通常有足够的吸附点位,磷的吸附量与吸附平衡浓度呈良好的线性关系,学者普遍认为用 Henry 线性方程可以进行更好地描述<sup>[14, 17]</sup>,因此这里在低磷质量浓度下

用 Henry 线性方程进行拟合。在较高的磷质量浓度(0.5~20.0 mg/L)下,随着磷质量浓度的不断升高,土壤对磷的吸附量逐渐饱和,通常 Langmuir 方程拟合效果更好<sup>[17, 18]</sup>,因此在高磷质量浓度下用 Langmuir 方程进行拟合。

### 2.2.1 低磷质量浓度下消落带土壤对磷的吸附等温线

用 Henry 线性方程拟合低磷浓度下消落带土壤的磷吸附等温线如图 1 所示,可达到显著水平( $p < 0.01$ ),拟合效果好。Henry 线性拟合方程为

$$Q = mc - P_{\text{NAP}}, \quad (1)$$

式中: $Q$  为消落带土壤对磷的吸附量,mg/kg; $m$  为斜率,L/kg; $c$  为吸附平衡时的磷质量浓度,mg/L; $P_{\text{NAP}}$  为消落带土壤本底吸附磷质量分数,mg/kg。

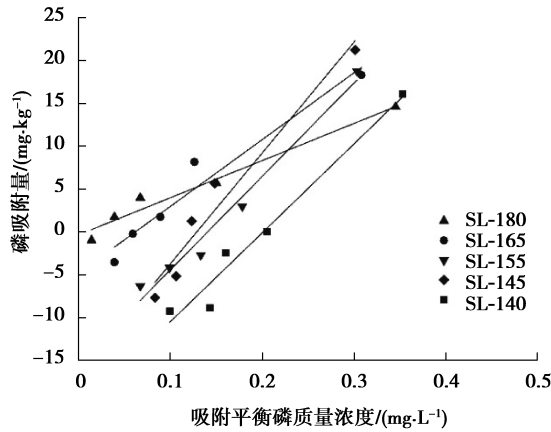


图 1 低磷质量浓度(0.0~0.5 mg/L)下消落带土壤磷吸附等温线

Fig. 1 Phosphate adsorption isotherms of the soils from WLFZ at low phosphate concentrations(0.0~0.5 mg/L)

利用 Henry 线性方程计算得到的吸附特征参数见表 2。

表 2 消落带土壤磷吸附的 Henry 线性方程及其特征参数

Table 2 Henry linear models for phosphate adsorption and parameters of the soils from WLFZ

土壤样品	Henry 线性方程	$P_{\text{NAP}}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$m/$ ( $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	EPC/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$R^2$
SJ-180	$y = 43.30x - 0.35$	0.35	43.30	0.008	0.97
SJ-165	$y = 77.89x - 4.82$	4.82	77.89	0.062	0.98
SJ-155	$y = 108.86x - 15.29$	15.29	108.86	0.140	0.98
SJ-145	$y = 129.32x - 16.64$	16.64	129.32	0.130	0.95
SJ-140	$y = 103.79x - 20.84$	20.84	103.79	0.200	0.97

$P_{\text{NAP}}$  为上清液磷平衡浓度为零时,消落带土壤磷的解吸量,即本底吸附磷质量分数。消落带土壤  $P_{\text{NAP}}$  为 4.82~20.84 mg/kg,140 m 土壤和 180 m 土壤  $P_{\text{NAP}}$  分别为 20.84 mg/kg 和 0.35 mg/kg。显然,随着高程降低,消落带土壤 NAP 有所增大,即消落带土壤本底吸附磷含量越高。

当消落带土壤对磷的吸附量为零时,由式(1)求出的上清液磷平衡浓度为吸附解吸平衡浓度 EPC。由表 2 可知,消落带土壤 EPC 为 0.062~0.140 mg/L,140 m 土壤和 180 m 土壤 EPC 分别为 0.200 mg/L 和 0.008 mg/L,孙文彬等<sup>[45]</sup>对澎溪河沉积物和消落带土壤磷吸附特性研究中得到的 EPC 为 0.040~0.110 mg/L,与本文研究结果相近。吸附解吸平衡浓度 EPC 对沉积物磷“源汇”之间的转化具有指示作用<sup>[19]</sup>,当消落带土

壤 EPC 大于上覆水磷质量浓度时,淹水情况下消落带土壤表现为释放磷,反之消落带土壤则吸附磷。任豫霜<sup>[20]</sup>于 2016 年夏季低水位时,测定澎溪河上覆水总磷质量浓度高达 0.16 mg/L,高于表 2 中的消落带 EPC 值,因此在易发生水华的夏季,消落带土壤可能会表现为吸附磷,从而减少向上覆水中释放磷的风险。而冬季高水位时,水体中总磷质量浓度处在较低的水平,姜伟<sup>[21]</sup>于 2016 年测定澎溪河上覆水磷质量浓度为 0.056 mg/L,低于表 2 中的消落带 EPC 值,这种情况下消落带土壤会向水体中释放磷,成为磷源。

### 2.2.2 高磷质量浓度下消落带土壤对磷的吸附等温线

用 Langmuir 方程拟合高磷质量浓度下消落带土壤对磷的吸附等温线如图 2 所示,可达到显著水平 ( $p < 0.01$ ),拟合效果好。Langmuir 方程为

$$Q = k \cdot Q_{\max} \cdot c / (1 + k \cdot c), \quad (2)$$

式中: $Q$  为消落带土壤磷的吸附量,mg/kg; $Q_{\max}$  为消落带土壤对磷的最大吸附量,mg/kg; $k$  为平衡吸附系数,L/mg。

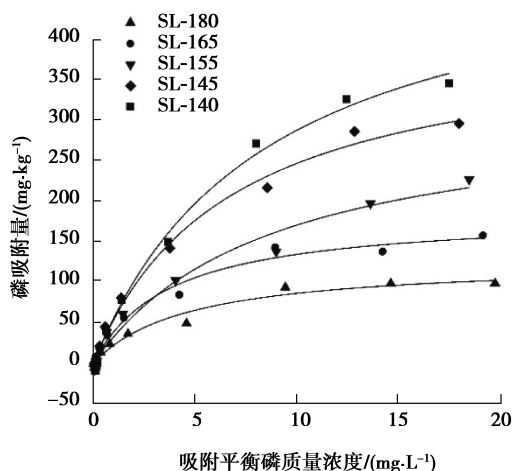


图 2 高磷质量浓度(0.5~20.0 mg/L)下消落带土壤磷的吸附等温线

Fig. 2 Phosphate adsorption isotherms of the soils from WLFZ at high phosphate concentrations(0.5~20.0 mg/L)

利用 Langmuir 方程计算得到的吸附特征参数见表 3。

表 3 消落带土壤磷吸附的 Langmuir 方程及其特征参数

Table 3 Langmuir models for phosphate adsorption and parameters of the soils from WLFZ

土壤样品	Langmuir 拟合方程	$Q_{\max}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$k/$ ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ )	$P_{\text{MBC}}/$ ( $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$R^2$
SJ-180	$Q = 27.79C / (1 + 0.22C)$	126.31	0.22	27.78	0.98
SJ-165	$Q = 49.92C / (1 + 0.27C)$	184.88	0.27	49.91	0.99
SJ-155	$Q = 38.25C / (1 + 0.12C)$	318.72	0.12	38.24	0.98
SJ-145	$Q = 61.50C / (1 + 0.15C)$	409.97	0.15	61.49	0.99
SJ-140	$Q = 63.66C / (1 + 0.12C)$	530.48	0.12	63.65	0.99

由表 3 可知,消落带土壤的磷最大吸附量  $Q_{\max}$  为 184.88~530.48 mg/kg,140 m 土壤和 180 m 土壤  $Q_{\max}$  分别为 530.48 mg/kg 和 126.31 mg/kg,可见随着土壤高程逐渐降低,消落带土壤对磷的最大吸附量逐渐增加。

土壤最大缓冲能力  $P_{\text{MBC}}$  为  $Q_{\max}$  与  $k$  的乘积,通常被综合反映了土壤对磷的固定强度以及容量大

小<sup>[22, 23]</sup>。当土壤  $P_{MBC}$  较大时,表明土壤与磷的结合强度高,很难再度解吸。比较各高程土壤最大缓冲能力  $P_{MBC}$  可知,随着高程逐渐降低,消落带土壤最大缓冲能力  $P_{MBC}$  和磷的最大吸附量  $Q_{max}$  逐渐增加,表明低高程消落带土壤磷吸附能力强且难再度解吸,使得磷在高程较低的消落带土壤中出现积累。

### 2.3 消落带土壤颗粒表面特性

有研究表明,土壤对磷的吸附能力主要取决于土壤颗粒的表面物理化学性质,包括土壤颗粒比表面积、孔径分布、金属氧化物含量等<sup>[7, 9]</sup>。由于随高程的降低,土壤对磷吸附能力逐渐增强,因此选择了 155 m 消落带土壤和 180 m 土壤,对其吸附磷前后土壤表面特性进行测定和分析。

#### 2.3.1 消落带土壤颗粒比表面积

消落带土壤比表面积测定结果见表 4。155 m 消落带土壤的比表面积、平均孔径、孔体积明显大于 180 m 土壤,这可能是造成 155 m 消落带土壤磷吸附能力强于 180 m 土壤磷吸附能力的原因。揣小明等<sup>[24]</sup>研究发现,沉积物细颗粒粒径越小,其比表面积越大,对磷的吸附能力更强。李青霞等<sup>[17]</sup>指出,拥有较大比表面积的泥沙颗粒可为磷提供更多的吸附点位,吸附磷酸盐的能力显著提高。结合表 1 可知,155 m 消落带土壤颗粒粒径小于 180 m 土壤,使得 155 m 消落带土壤比表面积大于 180 m 土壤,从而表现更强的磷吸附性能。

表 4 消落带土壤比表面积

Table 4 Specific surface area of the soils from WLFZ

土壤样品	比表面积/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	平均孔径/nm	孔体积/( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
SJ-180 吸附前	9.46	4.80	2.27
SJ-180 吸附后	9.29	4.65	2.16
SJ-155 吸附前	13.55	6.02	4.08
SJ-155 吸附后	15.01	5.67	4.26

#### 2.3.2 消落带土壤颗粒表面元素结合能

颗粒表面吸附磷后,表面元素电子结合能发生偏移,利用 X 射线电子能谱可以分析土壤吸附磷后表面元素的变化。当原子的核外电荷分布发生改变时,原子内层的电子屏蔽作用也发生变化,当外层电子密度减少,内层电子的结合能增加,反之则结合能将减少<sup>[25]</sup>。表 5 为消落带土壤吸附磷前后各元素波峰位置的结合能。由表 5 可知,C,Si,O 元素的结合能未发生明显变化,而 Al,Fe,Ca 元素的结合能均发生了变化,即消落带土壤中金属化合物外层电子密度和化学状态发生了改变,表明金属化合物在磷吸附过程中起到了重要作用。有研究表明,铁铝氧化物具有较大的比表面积,较多的表面活性官能团,可有效吸附溶液中的磷酸盐<sup>[26]</sup>,而  $CaCO_3$  能吸附溶液中的磷酸盐并发生共沉淀作用<sup>[7]</sup>。

表 5 消落带土壤吸附前后各元素波峰处结合能

Table 5 The peak binding energy of XPS data of the soils from WLFZ before and after adsorption

元素	波峰处结合能/eV			
	SJ-180 吸附前	SJ-180 吸附后	SJ-155 吸附前	SJ-155 吸附后
C	284.14	284.16	284.17	284.17
Si	102.11	102.12	102.11	102.11
O	531.15	531.15	531.16	531.15
Al	73.94	73.88	73.92	73.93
Fe	711.73	712.03	711.86	711.68
Ca	347.06	349.62	350.52	347.04

### 2.3.3 消落带土壤颗粒傅里叶红外光谱

消落带土壤主要由各种硅酸盐矿物组成。利用傅里叶红外光谱可以获得土壤中矿物官能团的组成<sup>[27]</sup>,进一步根据红外吸收峰的吸光强度、峰形、伸缩振动频率的变化,还可以推测矿物组成对消落带土壤磷吸附特性的影响。由于消落带土壤吸附磷前后的红外光谱图未发生明显变化,故仅讨论 155 m 消落带土壤和 180 m 土壤的红外光谱图,如图 3 所示。

由图 3 可知,155 m 消落带土壤和 180 m 土壤光谱图整体比较相似,表明其组成矿物类似。其中,150 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰代表 CaCO<sub>3</sub>的振动峰<sup>[28]</sup>,155 m 消落带土壤在 1 450 cm<sup>-1</sup>附近出现峰,而 180 m 土壤未测出。Du 等<sup>[7]</sup>研究表明,CaCO<sub>3</sub>在消落带土壤吸附磷的过程中起重要作用。155 m 消落带在 1 030 cm<sup>-1</sup>处的峰振动强度大于 180 m 土壤,而 1 030 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰是高岭石内部 Si-O-Si 伸缩振动产生的峰<sup>[29]</sup>,代表高岭石中的 Si<sub>2</sub>O。有研究<sup>[30]</sup>发现,风化会使土壤中高岭石等硅酸盐矿物部分硅的流失。180 m 土壤长期出露受风化影响大,使其高岭石含量低于 155 m 消落带土壤。邹银洪等<sup>[31]</sup>研究表明,高岭石等黏土矿物粒径小,比表面积大,是黏粒主要成分,对磷的吸附效果好。结合表 1 可知,155 m 消落带黏粒占比大于 180 m 土壤黏粒占比,可能是 155 m 消落带土壤磷吸附能力强于 180 m 土壤的原因之一。

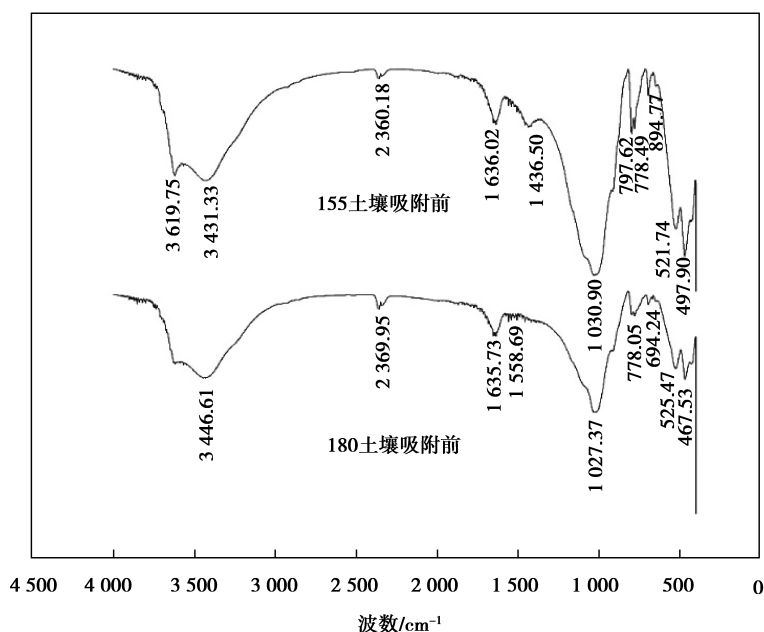


图 3 消落带土壤傅里叶红外光谱

Fig. 3 The FTIR spectrum of the soils in WLFZ

## 2.4 相关性分析

消落带土壤对磷的吸附特性与其理化性质密切相关,因而对消落带土壤的磷吸附特征参数与理化性质进行相关性分析,结果如表 6 所示。

表 6 消落带土壤磷吸附特征参数与理化性质相关性分析

Table 6 Correlation analysis between isotherm parameters of phosphate adsorption and physical-chemical characteristics of soils in WLFZ

项目	pH	OM	Fe	Al	Ca	黏粒	粉粒	砂粒
EPC	0.511	0.965 *	0.973 *	-0.104	-0.037	0.791	0.912 *	-0.922 *
Q <sub>max</sub>	0.603	0.945 *	0.991 *	-0.133	0.099	0.863	0.976 **	-0.991 **

说明:n=5; \*表示显著相关  $p < 0.05$ ; \*\*表示极显著相关  $p < 0.01$

由表 6 可知,消落带土壤吸附解吸平衡浓度 EPC、磷最大吸附量 Q<sub>max</sub>与粉粒占比呈显著正相关,而与砂

粒占比呈显著负相关,表明土壤颗粒粒径对消落带土壤磷吸附能力有重要影响。由表 1 可知,随高程的降低,消落带土壤中细颗粒占比增加,粗颗粒占比减小。闫丹丹等<sup>[32]</sup>研究发现,三峡水库冬季高水位时,水体流速减缓且停留时间长,粗颗粒会优先在高程较高的消落带上沉积,细颗粒逐渐向下运移沉积在高程较低的位置。唐强等<sup>[33]</sup>研究了三峡水库泥沙沉积过程,发现长时间淹没有利于消落带泥沙细颗粒沉积。夏季低水位消落带出露时,降雨会侵蚀岸边土壤和高程较高的消落带土壤,李波等<sup>[34]</sup>研究了降雨时泥沙的流失情况,发现细颗粒会随降雨向高程较低处沉积。因此在冬季淹水沉积和夏季降雨侵蚀的双重作用下,消落带土壤颗粒粒径随高程的降低而变小。

消落带土壤吸附解吸平衡浓度 EPC、磷最大吸附量  $Q_{\max}$  均与 OM 含量、Fe 含量呈显著正相关,表明 OM 含量和 Fe 含量会影响消落带土壤磷吸附特性。Wang 等<sup>[26]</sup>对三峡库区支流土壤磷吸附特性的研究,发现当土壤中 OM 和金属氧化物含量减小,土壤 EPC 和  $Q_{\max}$  也显著减小。闫金龙<sup>[35]</sup>的研究发现,铁氧化物可与土壤中腐殖质等有机质形成复合物,通过阳离子交换、增加磷吸附电位等作用来加强土壤对磷的吸附。因此 OM 含量和 Fe 含量也是影响消落带土壤磷吸附能力的重要原因。由表 1 可知,水位周期性涨落下消落带 OM 含量和 Fe 含量随高程的降低而逐渐增加,结合消落带土壤理化性质之间的相关性分析,发现消落带土壤 OM 含量和 Fe 含量均与粉粒占比呈显著正相关( $p < 0.05, n = 5$ ),与砂粒占比呈显著负相关( $p < 0.05, n = 5$ ),这表明 OM 含量和 Fe 含量也受到了土壤粒径分布影响。有学者<sup>[36]</sup>指出,土壤颗粒粒径小,比表面积大,吸附的有机质含量和铁氧化物含量高。

由上述分析可知,随高程的降低,消落带土壤颗粒粒径变小,而 OM 含量和 Fe 含量增加,使得消落带土壤磷吸附能力随高程的降低而增强。三峡水库按其独特的“蓄清排浊”的方式调节水位,使高程较低的消落带土壤经历了较长时间的淹没,土壤颗粒粒径变小,增强了其对磷吸附能力。在夏季低水位运行期间,生活和农业面源污染风险增加,而低高程消落带土壤具有较强的磷吸附能力,有助于将部分外源磷固定在消落带土壤中,对控制三峡库区水体富营养化具有一定的积极意义。

### 3 结 论

随着高程的降低,消落带土壤的 OM 含量、Fe 含量以及粉粒/砂粒占比增加,且消落带土壤吸附解吸平衡浓度 EPC、本底吸附磷浓度 NAP、磷最大吸附量  $Q_{\max}$  和土壤最大缓冲能力  $P_{\text{MBC}}$  均逐渐增加,表明消落带土壤磷吸附能力随高程的降低而逐渐增强。

表面特性和相关性分析表明,粒径大小和金属化合物含量不同是造成 155 m 土壤和 180m 土壤吸附特性差异的原因。消落带土壤 EPC、 $Q_{\max}$  均与土壤粉粒占比、有机质含量和 Fe 含量呈显著正相关,而与土壤砂粒占比呈显著负相关,认为消落带土壤具有较小的粒径分布、较高的有机质含量和 Fe 含量是影响不同高程消落带磷吸附能力的重要原因,且主要受到冬季淹水沉积和夏季降雨侵蚀的影响。低高程消落带土壤具有较强的磷吸附能力,对于控制库区水体富营养化具有一定的积极意义。

#### 参考文献:

- [1] Schindler D W, Carpenter S R, Chapra S C, et al. Reducing phosphorus to curb Lake eutrophication is a success[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(17): 8923-8929.
- [2] Steinman A D, Ogdahl M E, Weinert M, et al. Water level fluctuation and sediment - water nutrient exchange in Great Lakes coastal wetlands[J]. Journal of Great Lakes Research, 2012, 38(4): 766-775.
- [3] Zhao Y M, Qin Y W, Zhang L, et al. Water quality analysis for the Three Gorges Reservoir, China, from 2010 to 2013[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(17): 1225.
- [4] Ji D B, Wells S A, Yang Z J, et al. Impacts of water level rise on algal bloom prevention in the tributary of Three Gorges Reservoir, China[J]. Ecological Engineering, 2017, 98: 70-81.
- [5] Guo W, Wang H, Xu J, et al. Ecological operation for Three Gorges Reservoir[J]. Water Science and Engineering, 2011, 4(2): 143-156.
- [6] Zhang Y H, Huang L L, Zhang Z B, et al. Phosphorus fractions and phosphorus adsorption characteristics of soils from the water-level fluctuating zone of nansi Lake, China[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2016, 25(2):



865-872.

- [7] Du C, Ren X Y, Zhang L, et al. Adsorption characteristics of phosphorus onto soils from water level fluctuation zones of the Danjiangkou reservoir[J]. CLEAN - Soil, Air, Water, 2016, 44(8): 975-983.
- [8] Bai J H, Ye X F, Jia J, et al. Phosphorus sorption-desorption and effects of temperature, pH and salinity on phosphorus sorption in marsh soils from coastal wetlands with different flooding conditions[J]. Chemosphere, 2017, 188: 677-688.
- [9] Huang W, Chen X, Wang K, et al. Seasonal characteristics of phosphorus sorption by sediments from plain lakes with different trophic statuses[J]. Royal Society Open Science, 2018, 5(8): 172237.
- [10] Wu Y H, Wang X X, Zhou J, et al. The fate of phosphorus in sediments after the full operation of the Three Gorges Reservoir, China[J]. Environmental Pollution, 2016, 214: 282-289.
- [11] 徐建霞, 王建柱. 三峡库区香溪河消落带植被群落特征与土壤环境相关性[J]. 生态学杂志, 2018, 12(37): 3661-3669.  
XU Jianxia, WANG Jianzhu. Correlation analysis between vegetation and soil physical-chemical factors in the Xiangxi River water-level fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir area[J]. Chinese Journal of Ecology, 2018, 12(37): 3661-3669. (in Chinese)
- [12] 胡莺, 孙姣霞, 杨清伟, 等. EE2 和 BPA 在三峡消落带不同水位梯度土壤中的吸附特性[J]. 中国科技论文, 2018, 13(12): 1415-1422.  
HU Ying, SUN Jiaoxia, YANG Qingwei, et al. Adsorption property of 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol and bisphenol A in soils from the water-level-fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir along a water level gradient[J]. China Sciencepaper, 2018, 13(12): 1415-1422. (in Chinese)
- [13] Zhang B, Fang F, Guo J S, et al. Phosphorus fractions and phosphate sorption-release characteristics relevant to the soil composition of water-level-fluctuating zone of Three Gorges Reservoir[J]. Ecological Engineering, 2012, 40: 153-159.
- [14] 朱强, 安然, 胡红青, 等. 三峡库区消落带土壤对磷的吸附和淹水下磷的形态变化[J]. 土壤学报, 2012, 49(06): 1128-1135.  
ZHU Qiang, AN Ran, HU Hongqing, et al. Adsorption and transformation of phosphorus in soils of the tidal zone of the Three Gorges Reservoir Region[J]. Acta Pedologica Sinica, 2012, 49(06): 1128-1135. (in Chinese)
- [15] 孙文彬, 杜斌, 赵秀兰, 等. 三峡库区澎溪河底泥及消落区土壤磷的形态及吸附特性研究[J]. 环境科学, 2013, 34(3): 1107-1113.  
SUN Wenbin, DU Bin, ZHAO Xiulan, et al. Fractions and adsorption characteristics of phosphorus on sediments and soils in water level fluctuating zone of the Pengxi River, a tributary of the Three Gorges Reservoir[J]. Environmental Science, 2013, 34(3): 1107-1113. (in Chinese)
- [16] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.  
LU Rukun. Soil agricultural chemical analysis method[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. (in Chinese)
- [17] 李青霞, 唐洪武, 袁赛瑜. 干燥再淹没对细颗粒床沙磷吸附特性的影响研究[J]. 水利学报, 2017, 48(12): 1482-1489.  
LI Qingxia, TANG Hongwu, YUAN Saiyu. Effects of drying and re-flooding on phosphorus adsorption characteristic of fine bed sediment[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2017, 48(12): 1482-1489. (in Chinese)
- [18] 陈春瑜, 徐晓梅, 邓伟明, 等. 滇池表层沉积物对磷的吸附特征[J]. 环境科学学报, 2014, 34(12): 3065-3075.  
CHEN Chunyu, XU Xiaomei, DENG Weiming, et al. Characteristics of phosphorus adsorption on surface sediments of Dianchi Lake[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(12): 3065-3075. (in Chinese)
- [19] Hongthanat N, Kovar J L, Thompson M L, et al. Phosphorus source: sink relationships of stream sediments in the Rathbun Lake watershed in southern Iowa, USA[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2016, 188(8): 453.
- [20] 任豫霜. 澎溪河回水区沉积物微生物群落、内源营养释放及水华爆发的相关性研究[D]. 重庆: 西南大学, 2017.  
REN Yushuang. Study on the microbial community in sediment of backwater area in Pengxi river and its correlation with river internal nutrient release and algal growth[D]. Chongqing: Southwest University, 2017. (in Chinese)
- [21] 姜伟. 三峡库区澎溪河高阳平湖水环境及内源磷释放关系研究[D]. 重庆: 西南大学, 2017.  
JIANG Wei. Relationship of water environment and internal sediment nutrient release in Gaoyang Lake of Pengxi River in the Three Gorges Reservoir[D]. Chongqing: Southwest University, 2017. (in Chinese)
- [22] Daly K, Styles D, Lalor S, et al. Phosphorus sorption, supply potential and availability in soils with contrasting parent material and soil chemical properties[J]. European Journal of Soil Science, 2015, 66(4): 792-801.

- [23] 洪欠欠, 颜晓, 魏宗强, 等. 长期施肥与土壤性质对水稻土磷吸附的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2018(3):61-66.  
HONG Qianqian, YAN Xiao, WEI Zongqiang, et al. Effects of long-term fertilization on phosphorus sorption and soil properties in paddy soil[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2018(03):61-66. (in Chinese)
- [24] 揣小明, 杨柳燕, 程书波, 等. 太湖和呼伦湖沉积物对磷的吸附特征及影响因素[J]. 环境科学, 2014, 35(3): 951-957.  
CHUAI Xiaoming, YANG Liuyan, CHENG Shubo, et al. Characteristics and influencing factors of phosphorus adsorption on sediment in Lake Taihu and Lake Hulun[J]. Environmental Science, 2014, 35(3): 951-957. (in Chinese)
- [25] 许光眉, 施周, 邓军. 石英砂负载氧化铁吸附除镉、磷的 XRD, FTIR 以及 XPS 研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(3): 402-407.  
XU Guangmei, SHI Zhou, DENG Jun. Characterization of adsorption of antimony and phosphate by using IOCS with XRD, FTIR and XPS[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(3):402-407. (in Chinese)
- [26] 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]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(1): 92-98.
- [27] 边凌涛, 张连科, 李海鹏, 等. 壳聚糖/羟基镧复合改性膨润土对 Pb(II) 的吸附特性[J]. 重庆大学学报, 2018, 41(5): 79-87.  
BIAN Lingtao, ZHANG Lianke, LI Haipeng, et al. Adsorption property on Pb(II) of bentonite modified by chitosan/hydroxy-lanthanum[J]. Journal of Chongqing University, 2018, 41(5):79-87. (in Chinese)
- [28] Linker R, Shmulevich I, Kenny A, et al. Soil identification and chemometrics for direct determination of nitrate in soils using FTIR-ATR mid-infrared spectroscopy[J]. Chemosphere, 2005, 61(5): 652-658.
- [29] Madejová J, Pentrák M, Pálková H, et al. Near-infrared spectroscopy: a powerful tool in studies of acid-treated clay minerals[J]. Vibrational Spectroscopy, 2009, 49(2): 211-218.
- [30] 丁梯平, 高建飞, 石国钰, 等. 长江水中悬浮物含量与矿物和化学组成及其地质环境意义[J]. 地质学报, 2013, 87(5): 634-660.  
DING Tiping, GAO Jianfei, SHI Guoyu, et al. The contents and mineral and chemical compositions of suspended particulate materials in the Yangtze River, and their geological and environmental implications[J]. Acta Geologica Sinica, 2013, 87(5):634-660. (in Chinese)
- [31] 邹银洪, 张润宇, 陈敬安, 等. 黏土矿物在富营养化水体和底泥磷污染控制中的应用研究进展[J]. 地球科学进展, 2018, 33(6):578-589.  
ZOU Yinong, ZHANG Ruiyu, CHEN Jingan, et al. Research advance in the application of clay minerals to phosphorus pollution control in eutrophic water bodies and sediments[J]. Advances in Earth Science, 2018, 33(6):578-589. (in Chinese)
- [32] 阎丹丹, 鲍玉海, 贺秀斌, 等. 三峡水库蓄水后长江干支流及消落带泥沙颗粒特征分析[J]. 水土保持学报, 2014, 28(4): 289-292.  
YAN Dandan, BAO Yuhai, HE Xiubin, et al. Particle size characteristics of sediment in draw down area of upper Yangtze River and its major tributaries of Three Gorges Reservoir[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2014, 28(4):289-292. (in Chinese)
- [33] 唐强, 贺秀斌, 鲍玉海, 等. 三峡水库干流典型消落带泥沙沉积过程[J]. 科技导报, 2014, 32(24):73-77.  
TANG Qiang, HE Xiubin, BAO Yuhai, et al. Sedimentation processes in a typical riparian zone along the Yangtze mainstream of the Three Gorges Reservoir[J]. Science & Technology Review, 2014, 32(24):73-77. (in Chinese)
- [34] 李波, 李晔, 韩惟怡, 等. 人工降雨条件下不同粒径泥沙中氮磷流失特征分析[J]. 水土保持学报, 2016, 30(3):39-43.  
LI Bo, LI Ye, HAN Weiyi, et al. Loss characteristics of nitrogen and phosphorus in the sediment of different sizes under artificial rainfall[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2016, 30(3):39-43. (in Chinese)
- [35] 闫金龙. 铁氧化物-有机质复合物对磷的吸附与形态调控效应研究[D]. 重庆: 西南大学, 2016.  
YAN Jinlong. Study on the adsorption of iron oxide-organic matter complex on phosphorus and its regulation effects on phosphorus fraction[D]. Chongqing: Southwest University, 2016. (in Chinese)
- [36] 霍洪江. 紫色土侵蚀泥沙磷素释放特征[D]. 重庆: 西南大学, 2013.  
HUO Hongjiang. Phosphorus release characteristics of erosion sediments from purple soils[D]. Chongqing: Southwest University, 2013. (in Chinese)