

陈荣枢, 吕媛菲, 王珊, 等. 岩溶湿地不同土地利用类型土壤磷的吸附解吸 [J]. 中国岩溶, 2023, 42(2): 301-310.

DOI: 10.11932/karst2022y26

岩溶湿地不同土地利用类型土壤磷的吸附解吸

陈荣枢^{1,2}, 吕媛菲^{2,3}, 王珊², 黄祚水², 蔡伟豪², 钟荣蓉², 宣丽珍²,
严深燕², 覃英凤^{1,2,4}, 梁建宏⁵, 黄慧敏¹, 朱婧^{1,2}

(1. 珍稀濒危动植物生态与环境保护教育部重点实验室, 广西师范大学, 广西桂林 541006; 2. 广西师范大学环境与资源学院, 广西桂林 541006; 3. 中国石化销售股份有限公司广西石油分公司, 广西南宁 530021;
4. 广西医科大学基础医学院, 广西南宁 530021; 5. 中国地质科学院岩溶地质研究所/
自然资源部、广西岩溶动力学重点实验室, 广西桂林 541004)

摘要: 文章选取桂林会仙岩溶湿地的 3 种不同土地利用类型(农田、果园、荒地)的表层土(0~20 cm)和深层土(20~40 cm)及河流底泥作为研究对象, 利用 Langmuir 等温吸附方程拟合不同磷浓度的吸附曲线, 计算出磷最大吸附容量(Q_m)、磷吸附能(K)、最大缓冲容量(MBC), 通过曲线拟合得到被吸附磷的解吸率(a)。结果表明: (1) 荒地对外源磷吸附率高于农田、果园土壤及河流底泥; 在中低浓度的磷添加下($\leq 2500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 深层土对磷的吸附率均大于表层土; (2) Langmuir 模拟揭示: 河流底泥的 Q_m 为 $4961.61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 但 K 很低($0.034 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 因此 MBC 较小(171.82); 荒地表层土的磷吸附特征则与前者正好相反, MBC 较大(255.10)。农田和果园土壤的磷吸附特征值介于两者之间; (3) 土壤磷吸附主要受土壤质地及 pH 控制; 河流底泥的 a 值(11.9%)高于其他土壤, 表层土 a 值高于深层土, a 值与土壤有效磷含量显著正相关。农田和果园对磷吸附量大, 但固持能力弱, 有较大的磷淋溶风险; 荒地表层土则在湿地中起到固持磷、降低富营养化风险的作用; 河流底泥的磷极易释放, 是水体富营养化的长期磷源。

关键词: 岩溶湿地; 磷; 吸附; 解吸; 土地利用

中图分类号: X52,X144 **文献标识码:** A

文章编号: 1001—4810 (2023) 02—0301—10

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 引言

磷是植物生长的必要营养元素之一, 其含量不仅直接决定生态系统的营养水平和生产力, 而且也是水体富营养化的主要因子^[1]。磷在土壤中的吸附-解吸机制与土壤中磷素的迁移及其环境效应有密切关系^[2]: 土壤对磷的吸附和固持决定土壤中磷的生物

有效性和土壤长期肥力的保持能力; 而土壤磷的解吸则是土壤吸附的逆向过程, 并不是所有被吸附的磷都能被释放出来, 因此磷的解吸一般存在滞后现象。磷素的释放不仅关系到植物的营养供给^[3], 还关系到水体富营养化等一系列环境问题, 因此磷的解吸是土壤磷淋溶风险的关键过程^[2]。

国内外学者对中国长江流域和黄河流域等地区

基金项目: 国家自然科学基金项目(41967005, 41603082); 广西自然科学基金项目(2020 GXNSFBA159029, 2018GXNSFAA281350, 2017GXNSFBA198162, 2017GXNSFBA198162, 2020GXNSFAA238034); 广西高校引进海外高层次人才百人计划专项经费

第一作者简介: 陈荣枢(1995—), 男, 硕士研究生, 从事土壤生态学研究。E-mail: RongshuC522@163.com

吕媛菲(1995—), 女, 本科, 助理工程师, 从事土壤营养元素循环研究。E-mail: 121851156@qq.com(两位作者对本研究有同等贡献)。

通信作者: 黄慧敏(1989—), 女, 助理实验师, 从事环境生态学研究。E-mail: 673727393@qq.com。

收稿日期: 2021—06—10

的湿地磷生物地球化学过程和吸附解吸特征已开展较多研究^[4], 总体结果表明, 在较低外源磷浓度添加下, 湿地土壤表现出较强磷的固持能力, 且解吸率较低^[5~9]。土壤中铁铝氧化物含量是决定磷吸附解吸的重要因子^[10~12], 亦有报道认为土壤黏土矿物提供了重要的磷吸附位点^[13]。土地利用变化改变湿地土壤相应的环境因子, 显著影响着土壤的吸附和解吸速率^[4, 14~15], 其所带来的磷淋溶风险不容忽视。与长江和黄河流域的湿地不同, 岩溶地区石灰土有富钙偏碱的特征^[16], 相比较铁铝氧化物, 钙对磷的吸附可能起到较大作用^[17~18]; 同时, 土壤类型亦对土壤质地有较大影响^[19, 20], 因此对岩溶湿地石灰土磷的吸附解吸机理可能与前人研究中所报道的不同。当前对岩溶湿地, 特别是其土地利用方式变化可能造成的土壤磷吸附解吸特征差异的研究关注较少。岩溶湿地具有土壤渗透、漏出性高, 与地下水连通度高等特点^[16], 由农业生产所带来的大量磷肥投入可能导致岩溶湿地水体富营养化更加严重, 亟需对岩溶湿地磷淋溶风险进行合理的评估。桂林会仙湿地拥有独特的岩溶地貌景观、丰富的动植物资源和生态环境功能, 近 40 年来, 受农村生活和养殖污水排放等人类活动干扰, 湿地退化明显^[21], 水体富营养化程度加快, 其水质目前已处于 IV~V 级营养化程度^[22], 研究其不同土地利用类型土壤的磷吸附-解吸特征, 可为湿地土壤磷素管理提供科学依据。

本文通过研究桂林会仙岩溶湿地不同土地利用类型下土壤对磷的吸附解吸特征及影响因素, 评价其土壤磷释放风险, 旨在深入探究会仙湿地磷素汇源的功能演化, 以期为岩溶湿地面源污染防治提供科学依据。

1 研究区概况

桂林会仙湿地, 位于桂林市中心西南 30 km, 地貌以典型的峰丛洼地和峰林平原为主, 地表水与地下水交互转换、相互补给。地层岩性以泥盆系-石炭系的灰岩、白云质灰岩和白云岩、泥质灰岩、硅质岩和第四系湖泊、沼泽沉积为主, 构造上为桂林弧形向斜盆地, 是中国典型岩溶湿地之一^[14~15, 17]。该区属亚热带季风气候区, 年气温在 16.5~20.5 °C, 年均降雨量为 1 890.4 mm。雨季集中在 4~9 月, 尤以 6 月中旬至 7 月中旬居多。桂林会仙湿地土壤以石灰性土壤

为主, 厚度为 1~4 m^[23]; 存在农田、果园、荒地等土地利用类型。其水体在春夏季节明显受到富营养化影响, 其中水生植物生长繁茂, 种类主要为凤眼莲 (*Eichhornia crassipes*)、芦苇 (*Phragmites australis*) 等。

2 研究方法

2.1 土样采集和处理

土壤采样于 2017 年 2 月春耕前进行, 经过秋冬季的农歇期, 研究区土壤磷库相对稳定。选取会仙湿地内同一地貌单元(1 km² 范围内)的 4 种土地利用类型作为采样点, 分别是农田(水稻田)、果园(橘子园)、荒地以及河流底泥(湿地内河流)。采样方法分别为: (1)在农田、果园、荒地土地利用类型中, 采用多点混合法利用柱形土钻分别采集表层 0~20 cm 和深层 20~40 cm 的土壤; (2)在河道中用底泥采样器分别采集上游、中游、下游(沿河道间距约 500 m)的表层底泥。土样挑出石头和植物根系后, 充分混匀并密封保存在样品袋中, 土壤风干后过 2 mm 筛备用。采用常规土壤农化分析方法^[24], 测定供试土壤的基本理化性质(表 1)。pH 用水土比 2.5 : 1 的电位法测定; 总磷用 H₂SO₄-HClO₄ 消解, 铜锑抗比色法测定; 有效磷用 NaHCO₃ 提取, 铜锑抗比色法测定; 总有机碳和总氮经 2 mol·L⁻¹ 的盐酸酸化后, 用 vario MACRO cube 全自动元素分析仪测定; 土壤质地(黏粒、粉粒、砂粒)用 Marlvern Mastersizer 2000 激光粒度分析仪测定。

2.2 实验方法

(1) 等温吸附实验: 称取每个风干土样(过 2 mm 筛)8 份, 每份 0.6 g(三次重复), 各自装入 50 mL 离心管中, 并分别加入 30 mL 含磷浓度(用 KH₂PO₄ 配制)为 0、5、10、25、50、100、200、300 mg·L⁻¹(对应 250、500、1 250、2 500、5 000、10 000、15 000 mg·kg⁻¹ 土壤)的 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液(水土比 50 : 1), 同时每个样品中加入 3 滴氯仿以防止微生物作用影响土壤对磷的吸附。将离心管放入恒温振荡箱中, 在 (25±1) °C、150 r·min⁻¹ 的条件下振荡 24 h。振荡结束后, 以 3 000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 取上层清液, 用铜锑抗比色法测定磷浓度;

(2) 等温解吸实验: 待吸附实验结束, 向各离心管加入 30 mL 不含磷的 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液, 同时

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Basic characteristics of soils

土地利用类型	pH	总磷(TP)/mg·kg ⁻¹	有效磷(AP)/mg·kg ⁻¹	总有机碳(TOC)/g·kg ⁻¹	总氮(TN)/g·kg ⁻¹	黏粒/%	粉粒/%	砂粒/%
农田表层土	7.64±0.05	591.93±64.03	63.11±6.79	35.54±4.55	3.56±0.27	66.42	27.45	6.13
果园表层土	7.37±0.10	389.73±26.09	12.27±1.28	13.38±1.75	1.44±0.15	61.23	36.53	2.25
荒地表层土	6.15±0.04	223.31±11.05	25.19±5.80	20.83±8.15	2.20±0.64	76.50	20.18	3.32
河流底泥	7.20±0.08	345.55±32.31	30.37±3.79	46.57±4.26	4.84±0.55	/	/	/
农田深层土	7.75±0.04	407.23±93.01	71.23±5.39	16.32±14.35	1.49±1.05	64.96	31.27	3.77
果园深层土	6.96±0.22	354.54±82.16	26.52±4.66	10.96±2.29	1.17±0.20	54.62	30.27	15.11
荒地深层土	7.48±0.18	315.25±86.20	7.95±0.88	7.30±2.31	0.97±0.18	66.11	29.22	4.68

注: 表中数值为平均值±标准差。

加入 3 滴氯仿。将离心管放入恒温振荡箱中, 在(25±1)℃、150 r·min⁻¹ 的条件下间歇振荡 24 h。振荡结束后, 以 3 000 r·min⁻¹ 离心 10 min。上述操作重复三次, 每次加 CaCl₂ 溶液之前通过差量法, 即通过称量离心管前后质量之差, 计算上一次土壤溶液中磷的残留量并对其进行校正。

2.3 吸附解吸参数计算

(1) 土样对磷的吸附量:

$$Q = \frac{(C_0 - C) \times V}{W}$$

式中: Q 为单位质量土壤对磷的吸附量 (mg·kg⁻¹); V 为加到离心管中磷溶液体积 (mL); W 为称取风干土样的质量 (g); C_0 为向离心管中加入磷溶液的初始浓度 (mg·L⁻¹); C 为吸附后平衡溶液中磷的浓度 (mg·L⁻¹)。

(2) 土样的吸附率:

$$\text{吸附率} = \frac{Q}{\text{向土壤中添加的磷含量}} \times 100\%$$

(3) 土样的解吸率:

$$\omega = \frac{\text{解吸量}}{\text{吸附量}} \times 100\%$$

式中: ω 为解吸率 (%); 解吸量为各平衡浓度土壤磷的解吸量 (mg·kg⁻¹); 吸附量为各平衡浓度土壤对磷的吸附量 (mg·kg⁻¹)。

(4) Langmuir 等温吸附方程^[25]: 用含不同磷质量浓度的溶液处理土壤, 待吸附-解吸平衡后, 测定平衡溶液中磷的质量浓度, 将所测结果拟合出 Langmuir 等温吸附方程。

Langmuir 方程式为:

$$Q = \frac{KQ_m C}{1 + KC} \rightarrow \frac{C}{Q} = \frac{C}{Q_m} + \frac{1}{(KQ_m)}$$

式中: C 为平衡溶液中磷的浓度 (mg·L⁻¹); Q 为土壤磷吸附量 (mg·kg⁻¹); K 为表征吸附能力的常数; Q_m 为土壤磷的最大吸附容量 (mg·kg⁻¹)。

2.4 数据处理方法

采用 SPSS 22 进行曲线拟合和相关性分析、Canoco 5.0 进行主成分分析, 并利用 Origin 8.5 进行作图。

3 结果与分析

3.1 不同土地利用类型下土壤磷等温吸附曲线

由图 1 可知, 不同土地利用类型下土壤对磷的吸附过程具有相似的变化趋势, 总体表现为: 随着磷平衡溶液浓度的增加, 土壤对磷的吸附量逐渐增加(图 1)。不同土地利用类型土壤对磷的吸附量依次表现为: 果园深层土>荒地表层土>农田表层土>果园表层土>荒地深层土>河流底泥>农田深层土。吸附率则大体表现为: 荒地的初始磷吸附率较高 (89.90%), 而其他土地利用方式的土壤和河流底泥的吸附率均为 70%~80%。随着土壤中施加的磷含量不断增加, 土壤对磷的吸附率逐渐降低(图 2)。在 1 250 mg·kg⁻¹ 磷添加下, 荒地表层土的磷吸附率明显下降, 已低于 50%, 说明荒地表层土壤磷的饱和程度较高。在 2 500 mg·kg⁻¹ 磷添加下, 农田表层土吸附率下降明显, 低于 50%, 说明农田表层土的吸附能力仅高于荒地表层土。在 10 000 mg·kg⁻¹ 磷添加下, 除了果园深层土外, 其他所有土壤的吸附率均低于 50%, 说明果园深层土壤的磷饱和程度低, 对磷的缓冲能力强。在中低浓度的磷添加下 ($\leq 2 500$ mg·kg⁻¹), 深层土的吸附率均大于表层土。

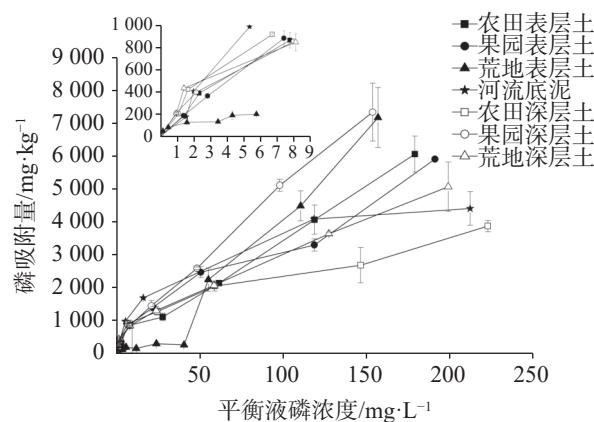


图1 不同土地利用类型下土壤磷等温吸附曲线（左上角小图为大图低浓度部分的放大图）

Fig. 1 Isothermal adsorption curve of soil phosphorus under different land use types (Enlarged graph of low P concentrations is inserted at top left)

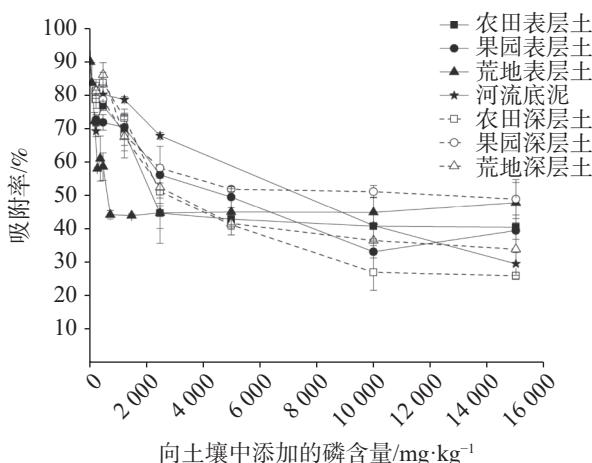


图2 不同土地利用类型下土壤对外加磷的吸附率(%)

Fig. 2 Soil adsorption rates of the added phosphorus under different land use types

3.2 不同土地利用类型下土壤磷等温吸附特性

本研究对 Langmuir 方程进行拟合,结果如表 2

表2 不同土地利用类型下土壤对磷的等温吸附参数

Table 2 Isothermal adsorption parameters of phosphorus in soils under different land use types

土地利用类型	R ²	吸附能(K)/kJ·mol ⁻¹	最大吸附容量(Q _m)/mg·kg ⁻¹	最大缓冲容量(MBC)
农田表层土	0.95**	0.146	1 388.89	202.84
果园表层土	0.97**	0.032	4 049.61	129.87
荒地表层土	0.91**	0.709	359.71	255.10
河流底泥	0.98**	0.034	4 961.61	171.82
农田深层土	0.93**	0.062	2 777.78	170.94
果园深层土	0.93**	0.119	1 923.08	228.83
荒地深层土	0.93**	0.086	2 325.58	200.40

注: ** P < 0.01; MBC = K * Q_m。

所示,不同土地利用类型土壤对磷的等温吸附特性之间均有显著统计学差异($P < 0.01$)。 Q_m 为最大吸附容量,通常可反映土壤的磷库大小。本研究中 Q_m 值大小依次为:河流底泥>果园表层土>农田深层土>荒地深层土>果园深层土>农田表层土>荒地表层土,这表明河流底泥与果园表层土相对于其他土地利用类型来说土壤磷容量大,反之荒地的吸附容量最小。 K 值反映土壤在一定条件下吸附磷的能力, K 值越大表示土壤吸附磷的能力越强,而解吸磷的能力越弱。不同土地利用类型下 K 值之间差异较大;荒地表层土的 K 值远大于其他土地利用类型,表明其对磷的吸附能力最强,而果园表层土、河流底泥、农田深层土、荒地深层土的 K 值均很小,表明对磷的吸附能力均很弱。

MBC 为土壤的最大缓冲容量,是最大吸附容量(Q_m)与吸附能(K)的乘积。 MBC 越大,说明土壤的缓冲能力越强,能贮存较多的磷。不同土地利用类型下,土壤的 MBC 值表现为:荒地表层土>果园深层土>农田表层土>荒地深层土>河流底泥>农田深层土>果园表层土。果园表层土和河流底泥具有较高的 Q_m ,但 MBC 最小,表明这两者虽然能吸附较多的磷,但由于结合能力低,不能将其长期储存,土壤中的磷更易随水流失。荒地表层土虽然磷吸附容量 Q_m 较低,但对磷的吸附能力最强,对土壤的缓冲能力最大,土壤中的磷流失风险低。

3.3 不同土地利用类型下土壤磷等温解吸特性

由图3可知,磷的解吸量随着磷吸附量的增加而呈现增加趋势。其中,河流底泥的解吸量随吸附量的增大而增加得最为明显:在低浓度范围内其解吸量与其他土壤类型相当,都处在较低水平,但当磷

的吸附量超过一定值 ($1\,000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 时, 河流底泥的磷解吸量快速增加, 明显大于其他土地利用类型。此外, 不同土地利用类型表层土的磷解吸量大于深层土。

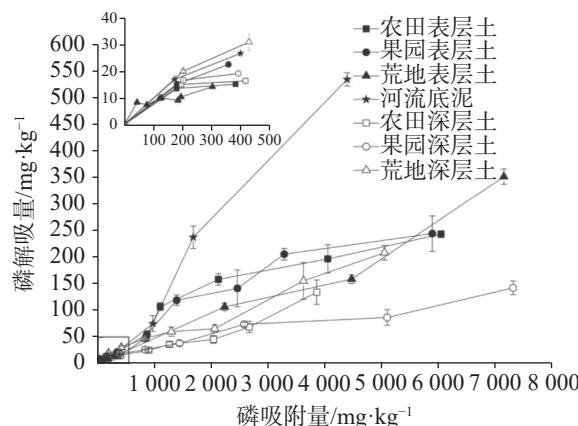


图 3 不同土地利用类型下土壤磷等温解吸曲线(左上角小图为大图低吸附量部分的放大图)

Fig. 3 Isothermal desorption curve of soil phosphorus under different land use types (The enlarged graph of low P adsorption capacity is inserted at top left.)

如表 3 用方程 $y=ax+b$ 表示土壤对磷的吸附量与解吸量的关系, 由表可知土地利用类型的吸附量与解吸量均呈显著正相关 ($P<0.05$)。斜率 a 为单位吸附量中的解吸量, 即解吸率。一般认为, a 值越大, 土壤对外源磷的缓冲能力越差。7 种土壤的解吸率表现为: 河流底泥 > 农田表层土 > 果园表层土 > 荒地表层土 > 荒地深层土 > 农田深层土 > 果园深层土, 表明河流底泥对外源磷的缓冲能力最差, 其他土地类型表层土对外源磷的缓冲能力均弱于深层土。

3.4 不同土地利用类型下影响土壤磷吸附解吸的因素

根据相关分析结果(表 4)可知, K 值与 pH、粉粒含量呈显著负相关, 与黏粒含量呈显著正相关, 表明黏粒含量越高, 粉粒含量越低, pH 越小, 则土壤磷的吸附能力越强。粉粒含量与 Q_m 值呈显著正相关, 与

表 3 不同土地利用类型下土壤对磷的
吸附量与解吸量的关系

Table 3 Relationship between P desorption and adsorption by soil under different land use types

土地利用类型	$y=ax+b$		R^2
	a	b	
农田表层土	0.079	5.908	0.93*
果园表层土	0.060	6.910	0.95*
荒地表层土	0.045	2.627	0.96*
河流底泥	0.119	9.987	0.96*
农田深层土	0.028	3.159	0.95*
果园深层土	0.017	15.310	0.92*
荒地深层土	0.038	10.522	0.93*

注: * $P<0.05$ 。

MBC 呈显著负相关。主成分分析结果表明(图 4), 所提取出的两个主成分分别解释了 43.1% 和 32.2% 的变异。土壤质地对磷的吸附特征 Q_m 、 K 和 MBC 有直接的影响, 而土壤解吸率与土壤有效磷含量显著相关, 说明土壤解吸平衡是土壤有效磷含量的重要控制因素。

4 讨论

4.1 不同土地利用类型下土壤磷的吸附解吸特征

磷在土壤中的吸附解吸特征反映出磷在土壤固相和液相分配的状况, 影响土壤对外源磷的吸附能力和土壤吸附磷的释放能力^[2], 而土地利用方式是影响土壤磷吸附解吸的一个重要因素^[14]。与前人对湿地磷吸附解吸的研究相比^[6-9], 本研究发现岩溶湿地具有不同的吸附解吸特征, 虽然主要表现为对外加磷的吸附率较低(图 2), 但即使在很高的磷添加浓度下, 岩溶湿地仍然表现出持续的磷吸附能力(图 1)。由 Langmuir 等温吸附方程的结果可知, 除荒地表层土外, 其余土地利用方式, 包括河流底泥均呈现很高

表 4 磷吸附和解吸参数与土壤理化性质的相关分析

Table 4 Correlation between the parameters of P adsorption/desorption and physical-chemical properties of soils

参数	pH	总磷	有效磷	总有机碳	总氮	黏粒	粉粒	砂粒
K	-0.845*	-0.525	-0.144	0.043	0.058	0.827*	-0.889*	-0.249
Q_m	0.619	0.208	0.266	-0.285	-0.330	-0.577	0.821*	-0.056
MBC	-0.508	-0.388	-0.079	0.177	0.208	0.764	-0.917*	-0.122
解吸率(a)	0.468	0.518	0.852*	0.124	0.043	0.102	0.189	-0.371

注: * $P<0.05$ 。

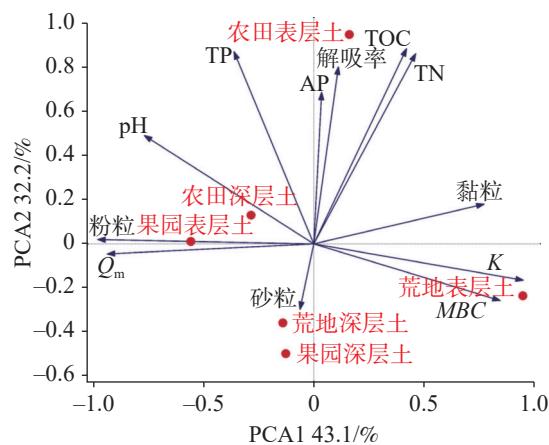


图 4 磷吸附和解吸参数与土壤理化性质的主成分分析
Fig. 4 Principal component analysis between parameters of the P adsorption/desorption and physical-chemical properties of soils

的 Q_m 和较低的 K , 从而使岩溶湿地的 MBC 与前述研究中报道的相当或者略高。较低的 K 说明岩溶土壤对于磷的吸附强度较低, 表现出较高的解吸率 (2.8%~11.9%), 且解吸率与土壤有效磷含量显著正相关(表 3, 表 4, 图 4)。这点在河流底泥上表现尤为明显, 在长期淹水条件下, 土壤无定形氧化铁和 pH 升高, 而土壤中氧化还原电位以及结晶态氧化铁含量降低, 土壤对磷的吸附量进一步增加^[25]。这印证了陈浏寰等^[26]在比较会仙湿地各土地利用方式中土壤的无机磷赋存形态与酸性红壤的发现, 岩溶土壤及底泥中大量存在弱结合态的铁铝磷及钙磷, 而酸性土壤中则主要以强结合态的残渣磷为主。这说明岩溶湿地河流沉积物吸附的磷素并没有转化为稳定的形态, 且长期的高磷负荷输入后, 就会进入快速磷解吸阶段, 从机理上揭示出其比一般湿地有更为突出的磷的储存及长期缓释的作用。土壤磷解吸是其无机磷的主要来源, 水体富营养化风险较大。

荒地人为干扰少, 表层土壤的有效磷含量低, 磷吸附量低, 这可能与荒地土壤中有机质含量相对较高有关(表 1), 由于荒地土壤没有人为有机质输入, 其有机质形态可能主要以腐殖质为主。研究表明^[27-28], 有机质分解过程中会产生大量有机酸, 有机酸释放的质子有利于增强土壤对磷的吸附能力, 这与本研究中荒地表层土的 K 值最大相符合。同时, 有机质产生的有机阴离子能够结合磷吸附位点, 降低土壤吸磷容量, 这也与本研究中荒地表层土的 Q_m 值最小相一致。与之相比, 会仙湿地的水稻田和果园虽然表现出很高的 Q_m , 但 K 具有较大幅度的降低,

这使得 MBC 均有所下降(表 2)。

4.2 不同土地利用类型下土壤磷吸附解吸的影响因素

不同的土地利用类型通过改变土壤理化性质及磷来源方式对土壤中磷素含量产生影响^[28]。农田与果园因处于耕作状态, 人为施肥使得土壤有效磷含量较高, 从而降低了土壤对于外加磷的吸附率(表 1, 图 2)。荒地土壤虽无直接磷输入, 但由于岩溶湿地水体连通性较好^[29], 通过地下水间接将人为施入的磷带入荒地, 使其土壤磷, 尤其是有效磷含量相比其他研究所报道的偏高, 而磷吸附率则偏低^[6-9]。河流底泥长期被水淹没而处于还原状态, 此时磷酸铁铝的水解作用加强, 铁离子被还原成亚铁离子, 与此同时与铁离子吸附沉淀的磷得以释放, 促使底泥的有效磷增加^[30]。由表 1 可知, 表层土壤的总磷和有效磷均高于深层土, 体现较强的表聚特征, 说明土壤中磷的主要来源是人为施入土壤中的含磷肥料。迁移到土壤深处的磷亦可能通过微生物的作用和作物根系的吸收将土壤底部的磷素带到表层。

研究表明, 土壤对磷的吸附能力一般与土壤 pH、有机质及黏粒含量等多种因素有较大关系^[13, 31], 这与本研究中的结果一致(表 4)。黏粒含量越高, 磷吸附能力越强, 这可能是由于黏粒具有较大的表面积, 能够将磷迅速吸附于土壤颗粒表面的吸附位点上^[13], 表明土壤质地对磷吸附解吸的机制有着很大的影响, 而土地利用类型是影响土壤质地的直接因素^[32]。例如, 研究表明青海境内祁连山南坡 7 种不同土地利用方式下, 湿地土质最细, 黏粒加粉粒所占比重最大, 其次是山地草原, 退化草地土壤粗化较为严重^[33]。卢咩杰等^[34]研究水田建设对不同类型土壤质地的影响, 表明改水田后, 新积土与壤土各土层的颗粒组成改变, 但土壤质地未发生变化; 黄绵土各土层的土壤颗粒含量变化较大, 影响了黄绵土的土壤质地。而宋春丽等^[35]对不同母质发育的红壤性水稻土的研究表明: 不同区域、不同母质、不同类型的土壤其理化性质对磷吸附解吸影响程度不一致。磷在土壤中的解吸过程是吸附过程的逆过程, 因此影响吸附作用的因素同样也影响着解吸作用^[36]。不同 pH 的同一点位土壤, 磷解吸率也有不同^[37]。土壤对磷的吸附解吸差异也与土壤中的 Fe、Al 氧化物有较大关系^[11-12], 环境因子如氧气含量、温度、扰动也是影响

土壤中磷素的吸附解吸的重要因素^[38], 因此要了解各类型土地中各因素对磷吸附解吸影响的作用机制, 还需进行深入研究。

5 结语

本文对会仙岩溶湿地多种土地利用方式及湿地河流底泥的吸附-解吸特征进行研究, 通过 Langmuir 等温吸附方程揭示出岩溶湿地土壤在磷吸附和解吸过程具有高吸附量、低吸附强度的特性, 对磷的缓冲容量有限, 且已吸附的磷解吸率较高。这表明土壤在总体上可能成为外源磷的储库和长期释放源, 意味着岩溶湿地富营养化的治理难度较高。相比自然荒地, 农田和果园等土地利用方式的土壤总磷和有效磷含量较高, 对外加磷的吸附率较低, 同时人为耕作降低了磷缓冲容量, 加上人为施肥的影响, 使湿地面临更大的富营养化风险。土壤质地是决定岩溶湿地吸附特征的重要因素, 而土壤有机质含量的影响相对较小, 应进一步从机制上探究不同土地利用方式对土壤团聚体结构的改变及不同团聚体在铁铝和钙形态及含量上的差异, 从而探究不同土地利用方式对土壤磷固持和释放的影响, 这对促进岩溶湿地水环境的保护具有重要意义。

参考文献

- [1] Ardón M, Montanari S, Morse J L, Doyle M W, Bernhardt E S. Phosphorus export from a restored wetland and ecosystem in response to natural and experimental hydrologic fluctuations[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2010, 115(4): 31-43.
- [2] Nair V D, Reddy K R. Methods in Biogeochemistry of Wetlands[M]//Phosphorus sorption and desorption in wetland soils. Florida, America: Soil Science Society of America, 2013, 10: 667-681.
- [3] Smolders E, Nawara S, De Cooman E, Merckx R, Martens S, Elsen A, Odeurs W, Vandendriessche H, Santner J, Amery F. The phosphate desorption rate in soil limits phosphorus bioavailability to crops[J]. *European Journal of Soil Science*, 2021, 72(1): 221-233.
- [4] 崔虎, 王莉霞, 欧洋, 阎百兴, 韩露, 李迎新. 湿地生态系统磷迁移转化机制研究进展[J]. 水生态学杂志, 2020, 41(2): 107-114.
- CUI Hu, WANG Lixia, OU Yang, YAN Baixing, HAN Lu, LI Yingxin. Research progress on phosphorus migration and transformation in wetland ecosystem[J]. *Journal of Hydroecology*, 2020, 41(2): 107-114.
- [5] 孙军娜, 徐刚, 邵宏波. 黄河三角洲新生湿地磷分布特征及吸附解吸规律[J]. *地球化学*, 2014, 43(4): 346-351.
- SUN Junna, XU Gang, SHAO Hongbo. Fractionation and adsorption-desorption characteristics of phosphorus in newly formed wetland soils of Yellow River Delta, China[J]. *Geochimica*, 2014, 43(4): 346-351.
- [6] 赵树成, 张展羽, 夏继红, 杨洁, 盛丽婷, 唐丹, 陈晓安. 鄱阳湖滨岸土壤磷素吸附特征研究[J]. 长江流域资源与环境, 2019, 28(1): 166-174.
- ZHAO Shucheng, ZHANG Zhanyu, XIA Jihong, YANG Jie, SHENG Liting, TANG Dan, CHEN Xiaoan. Phosphorus adsorption characteristics of riparian soils surrounding Poyang lake[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2019, 28(1): 166-174.
- [7] LIU W Z, LIU G H, LI S Y, ZHANG Q F. Phosphorus sorption and desorption characteristics of wetland soils from a subtropical reservoir[J]. *Marine and Freshwater Research*, 2010, 61(5): 507-512.
- [8] 王翀, 方芳, 王超, 袁子越, 张蕊, 周小明, 郭劲松. 澄溪河不同高程消落带土壤磷的吸附特性[J]. *重庆大学学报*, 2019, 42(12): 92-101.
- WANG Chong, FANG Fang, WANG Chao, YUAN Ziyue, ZHANG Rui, ZHOU Xiaoming, GUO Jinsong. Phosphorus adsorption characteristics of the soils at different altitudes in water-level-fluctuating zone of Pengxi river[J]. *Journal of Chongqing University*, 2019, 42(12): 92-101.
- [9] 罗玉红, 聂小倩, 胥焘, 王林泉, 黄应平. 香溪河库湾沉积物及库岸土壤对磷的吸附特征[J]. *三峡大学学报(自然科学版)*, 2017, 39(6): 98-103.
- LUO Yuhong, NIE Xiaoqian, XU Tao, WANG Linquan, HUANG Yingping. Dynamics of phosphorus adsorption in the sediments and soils in Xiangxi Bay[J]. *Journal of China Three Gorges University (Natural Sciences)*, 2017, 39(6): 98-103.
- [10] 闫金龙, 吴文丽, 江韬, 魏世强. 土壤组分对磷形态和磷吸附-解吸的影响: 基于三峡库区消落带落干期土壤[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(3): 1124-1131.
- YAN Jinlong, WU Wenli, JIANG Tao, WEI Shiqiang. Effect of organic matter and iron oxides on phosphorus forms and adsorption-desorption on dry-period soils in the water-level-fluctuating zone of the Three Gorges Reservoir[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(3): 1124-1131.
- [11] Queiroz H M, Ferreira T O, Barcellos D, Nóbrega G N, Antelo J, Otero X L, Bernardino A F. From sinks to sources: The role of Fe oxyhydroxide transformations on phosphorus dynamics in estuarine soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 278(15): 111575.
- [12] Gypser S, Hirsch F, Schleicher A M, Freese D. Impact of crystalline and amorphous iron- and aluminum hydroxides on mechanisms of phosphate adsorption and desorption[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 70(8): 175-189.

- [13] Gérard F. Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils-A myth revisited[J]. *Geoderma*, 2016, 262(15): 213-226.
- [14] Fink J R, Inda A V, Bavaresco J, Barrón V, Torrent J, Bayer C. Adsorption and desorption of phosphorus in subtropical soils as affected by management system and mineralogy[J]. *Soil and Tillage Research*, 2016, 155: 62-68.
- [15] Jiang S, Lu H L, Liu J C, Lin Y S, Dai M Y, Yan C L. Influence of seasonal variation and anthropogenic activity on phosphorus cycling and retention in mangrove sediments: A case study in China[J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2018, 202(5): 134-144.
- [16] 李菁, 杨程, 靳振江, 朱同彬, 曹建华. 断陷盆地区不同土地利用方式土壤钙形态分布特征[J]. *中国岩溶*, 2019, 38(6): 889-895.
LI Jing, YANG Cheng, JIN Zhenjiang, ZHU Tongbin, CAO Jianhua. Characteristics of calcium fraction distribution in soil under different land use types in karst fault-depression basins[J]. *Carsologica Sinica*, 2019, 38(6): 889-895.
- [17] Andersson K O, Tighe M K, Guppy C N, Milham P J, McLaren T I. The release of phosphorus in alkaline vertic soils as influenced by pH and by anion and cation sinks[J]. *Geoderma*, 2016, 264: 17-27.
- [18] 梁建宏, 曹建华, 杨慧, 黄芬. 钙、铁、铝形态对岩溶石灰土磷有效性的影响[J]. *中国岩溶*, 2016, 35(2): 211-217.
LIANG Jianhong, CAO Jianhua, YANG Hui, HUANG Fen. Effects of calcium, iron and aluminum fractions on the phosphorus bioavailability in limestone soil of karst region[J]. *Carsologica Sinica*, 2016, 35(2): 211-217.
- [19] Cámará J, Gómez-Miguel V, Martín M Á. Lithologic control on soil texture heterogeneity[J]. *Geoderma*, 2017, 287(1): 157-163.
- [20] 谷佳慧, 杨奇勇, 蒋忠诚, 罗为群, 曾红春, 覃星铭, 蓝美宁. 广南县幅岩溶区与非岩溶区土壤碳氮磷生态化学计量比空间变异性分析[J]. *中国岩溶*, 2018, 37(5): 761-769.
GU Jiahui, YANG Qiyong, JIANG Zhongcheng, LUO Weiqun, ZENG Hongchun, QIN Xingming, LAN Funing. Spatial variation analysis of soil carbon, nitrogen and phosphorus eco-stoichiometric ratios in karst and non-karst areas of Guangnan county, Yunnan, China[J]. *Carsologica Sinica*, 2018, 37(5): 761-769.
- [21] 宋涛, 于晓英, 邹胜章, 张连凯, 刘朋雨, 赵一, 沈利娜. 岩溶湿地退化评价指标体系构建初探[J]. *中国岩溶*, 2020, 39(5): 673-681.
SONG Tao, YU Xiaoying, ZOU Shengzhang, ZHANG Liankai, LIU Pengyu, ZHAO Yi, SHEN Lina. Preliminary study on the construction of evaluation index system of karst wetland degradation[J]. *Carsologica Sinica*, 2020, 39(5): 673-681.
- [22] 李路祥, 李金城, 韦春满, 周姣, 张琴, 刘辉利, 王俊, 乔政皓. 广西会仙湿地水质现状分析与评价[J]. *桂林理工大学学报*, 2019, 39(3): 693-699.
- [23] LI Luxiang, LI Jincheng, WEI Chunman, ZHOU Jiao, ZHANG Qin, LIU Huili, WANG Jun, QIAO Zhenghao. Analysis and evaluation of water quality status in Huixian wetland of Guangxi[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2019, 39(3): 693-699.
- [24] 陈作雄. 论广西土壤的垂直地带性分布规律[J]. *广西师范学院学报(自然科学版)*, 2003, 20(1): 66-72.
CHEN Zuoxiong. A disputation on distributive laws of vertical zonality of soil in Guangxi[J]. *Journal of Guangxi Teachers Education University (Natural Science Edition)*, 2003, 20(1): 66-72.
- [25] 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 agrochemical analysis methods[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Publishing House, 2000.
- [26] Caroline van der Salm, Johannes Kros, Wim de Vries. Evaluation of different approaches to describe the sorption and desorption of phosphorus in soils on experimental data[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 571(15): 292-306.
- [27] 陈澍寰, 覃英凤, 王紫莹, 黄德周, 张苑, 梁建宏, 朱婧. 土地利用方式下岩溶湿地土壤无机磷形态特征及分析方法适用性探讨[J]. *中国岩溶*, 2020, 39(6): 845-853.
CHEN Shuhuan, QIN Yingfeng, WANG Ziying, HUANG Dezhou, ZHANG Yuan, LIANG Jianhong, ZHU Jing. Occurrence forms of inorganic phosphorus in soils of karst wetland under different land uses and comparison of two analysis methods[J]. *Carsologica Sinica*, 2020, 39(6): 845-853.
- [28] Sindelar H R, Brown M T, Boye T H. Effects of natural organic matter on calcium and phosphorus co-precipitation[J]. *Chemosphere*, 2015, 138: 218-224.
- [29] Hou E Q, Tang S B, Chen C R, Kuang Y W, Lu X K, Henan M, Wen D Z. Solubility of phosphorus in subtropical forest soils as influenced by low-molecular organic acids and key soil properties[J]. *Geoderma*, 2018, 313: 172-180.
- [30] 赵一, 邹胜章, 申豪勇, 周长松, 樊连杰, 朱丹尼, 李军. 会仙湿地岩溶地下水系统水位动态特征与均衡分析[J]. *中国岩溶*, 2021, 40(2): 325-333.
ZHAO Yi, ZOU Shengzhang, SHEN Haoyong, ZHOU Changsong, FAN Lianjie, ZHU Danni, LI Jun. Dynamic characteristics and equilibrium of water level of the karst groundwater system beneath the Huixian wetland[J]. *Carsologica Sinica*, 2021, 40(2): 325-333.
- [31] 薄录吉, 王建国, 王岩, 李伟, 杨林章. 浸水时间对水稻土磷素形态转化及其有效性的影响[J]. *土壤*, 2011, 43(6): 930-934.
BO Luji, WANG Jianguo, WANG Yan, LI Wei, YANG Linzhang. Effect of flooding time on phosphorus transformation and availability in paddy soil[J]. *Soils*, 2011, 43(6): 930-934.
- [32] 夏瑶, 娄运生, 杨超光, 梁永超. 几种水稻土对磷的吸附与解吸特性研究[J]. *中国农业科学*, 2002, 35(11): 1369-1374.
XIA Yao, LOU Yunsheng, YANG Chaoguang, LIANG

- Yongchao. Characteristics of phosphate adsorption and desorption in paddy soils[J]. *Scientia Agriculura Sinica*, 2002, 35(11): 1369-1374.
- [32] 梁博, 林田苗, 任德智, 聂晓刚, 万丹, 喻武, 赵薇. 土地利用方式对雅江中游土壤理化性质及颗粒分形特征的影响[J]. 土壤, 2018, 50(3): 613-621.
- LIANG Bo, LIN Tianmiao, REN Dezhi, NIE Xiaogang, WAN Dan, YU Wu, ZHAO Wei. Effects of land use types on soil physicochemical properties and fractal characteristics of soil particles in middle reaches of Yajiang river[J]. Soils, 2018, 50(3): 613-621.
- [33] 李银霞. 鄯连山南坡不同土地利用方式下的土壤理化特征研究[D]. 青海: 青海师范大学, 2018.
- LI Yinxia. Analysis of soil physicochemical characteristics of land utilization types in the south slope of Qilian Mountains[D]. Qinghai: Qinghai Normal University, 2018.
- [34] 卢坪杰, 郭振. 渭南市不同土地利用方式对土壤颗粒组成的影响[J]. 绿色科技, 2019(18): 129-131.
- LU Yangjie, GUO Zhen. Effects of different land use patterns on particle composition of different types of soil[J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2019(18): 129-131.
- [35] 宋春丽, 樊剑波, 何园球, 赵汝东, 屠人凤. 不同母质发育的红壤性水稻土磷素吸附特性及其影响因素的研究[J]. 土壤学报, 2012, 49(3): 607-611.
- SONG Chunli, FAN Jianbo, HE Yuanqiu, ZHAO Rudong, TU Renfeng. Phosphorous adsorption characteristics of red paddy soils derived from different parent materials and their influencing factors[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(3): 607-611.
- [36] 徐敏, 宋春, 戴炜, 肖霞, 毛璐, 王小春, 杨文钰. 紫色丘陵区玉米-大豆套作系统土壤磷吸附-解吸动力学[J]. 应用生态学报, 2015, 26(7): 1985-1991.
- XU Min, SONG Chun, DAI Wei, XIAO Xia, MAO Lu, WANG Xiaochun, YANG Wenyu. Dynamics of soil phosphorus adsorption-desorption in maize/soybean relay intercropping system in purple hilly area[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2015, 26(7): 1985-1991.
- [37] 熊际东, 林世奇, 陈倩婷, 吴华, 张杨珠, 廖育林, 许超. 江华国家烟草示范基地土壤磷的吸附与解吸特征[J]. 湖南农业科学, 2011(3): 57-60.
- XIONG Jidong, LIN Shiqi, CHEN Qianting, WU Hua, ZHANG Yangzhu, LIAO Yulin, XU Chao. Characteristics of sorption and desorption of phosphate by soil in Jianghua National Tobacco Demonstration Base[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2011(3): 57-60.
- [38] 李志伟, 崔力拓, 耿世刚, 张艳萍. 影响土壤磷素解吸的环境因素研究[J]. 中国水土保持, 2007(6): 33-34.
- LI Zhiwei, CUI Lituo, GENG Shigang, ZHANG Yanping. Effects of environmental factors affecting soil phosphorus desorption[J]. *Soil and Water Conservation in China*, 2007(6): 33-34.

Phosphorus adsorption and desorption in soil under different land use types in karst wetlands

CHEN Rongshu^{1,2}, LYU Yuanfei^{2,3}, WANG Shan², HUANG Zuoshui², CAI Weihao²,
ZHONG Rongrong², XUAN Lizhen², YAN Shenyan², QIN Yingfeng^{1,2,4},
LIANG Jianhong⁵, HUANG Huimin¹, ZHU Jing^{1,2}

(1. Key Laboratory of Ecology of Rare and Endangered Species and Environmental Protection, Ministry of Education/Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi 541006, China; 2. College of Environment and Resources, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi 541006, China; 3. Sinopec Marketing Guangxi Company, Nanning, Guangxi 530021, China; 4. School of Basic Medical Sciences, Guangxi Medical University, Nanning, Guangxi 530021, China; 5. Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR&GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract The adsorption and desorption of phosphorus (P) in soil are the main factors controlling the P availability and leaching risk. Soils in karst wetlands are characterized as being rich in calcium with pH close to neutral. However, it still lacks a systematic evaluation on the characteristics of P adsorption and desorption in the soil under different land use types in karst wetlands. Meanwhile, exploring the main influencing factors of P adsorption and desorption can provide a scientific basis for the prevention and control of surface source pollution in karst wetlands. This study investigated the characteristics of P adsorption and desorption in surface soils (0-20 cm) and deep soils (20-40 cm) under different land use types, namely, farmland, orchard and barren land, as well as river sediment in Huixian karst wetland, Guilin, China. Langmuir adsorption isotherm equation was applied to reveal the maximum P adsorption capacity (Q_m), energy of adsorption (K) and maximum buffering capacity (MBC). In addition, the desorption rate of adsorbed P was estimated through curve fitting. The relationship of the indices of P adsorption and desorption and soil physicochemical features were analyzed to reveal the impact of human activities.

The results are shown as follows, (1) The barren soils had greater P adsorption rate than the soils from farmland, orchard and river sediment. The P adsorption rates of deep soils were higher than those of surface soils when the low P concentration (below 2,500 mg·kg⁻¹) was added.

(2) Langmuir equation showed good fits to the curves of soil adsorbed P contents and the corresponding P concentrations in the equilibrated solution of all soils ($R^2=0.91\text{--}0.98$, $p<0.01$). The characteristics of P adsorption in soil varied greatly among different land use types. The river sediment had the largest Q_m (4,961.61 mg·kg⁻¹) but very low K, resulting in a relatively low MBC. To the contrary, the surface soil of the barren land had the smallest Q_m (359.71 mg·kg⁻¹) but largest K, leading to the largest MBC among all soils. The indices of P desorption characteristics of the rice paddy land and orchard soil were in-between of the above two soils.

(3) The P desorption rate of river sediment (11.9%) was higher than those of the other soils. Among all surface soils, the barren land had the lowest desorption rate (4.5%). The desorption rates of all deep soils were lower than those of the surface soils, indicating a greater P sequestration capability of the deep soils in karst wetlands.

(4) In terms of the surface soil of farmlands and orchards, Q_m increased by 286.11% and 1,025.80%; K decreased by 79.41% and 95.49%; desorption increased by 75.56% and 33.33% respectively, compared with the wasteland. This indicates that anthropogenic tillage raised the phosphorus adsorption sites in the soil. However, the binding energy between soils and the adsorbed P decreased. Therefore, the adsorbed P did not convert into a stable form. Under high external P load, it would enter into the phase of fast P desorption. In comparison, even though the river sediment had a great Q_m , its K value was the lowest, leading to a small MBC and the greatest P desorption rate. This result indicates that the weakly bound iron/aluminum-P in the karst soil reduced and released P under anaerobic condition. Even though the barren soil had a low Q_m value, but its P adsorption and buffering capability was the greatest; therefore, the potential risk of P leaching was the lowest in this kind of soil.

(5) The Pearson's correlation and principal component analysis (PCA) suggests that the indices of P desorption (Q_m , K and MBC) were closely correlated with soil texture and pH, suggesting that land use change would affect the characteristics of P adsorption through changing soil physiochemical features. The P desorption rate was significantly correlated with soil available P, suggesting that the equilibrium of P desorption is the major control of available P content of soil. This study concludes that the characteristics of P adsorption and desorption are affected by different land uses in karst wetlands. The soils of farmland and orchards adsorb great amount of P, but with great potential risk for P leaching due to the weak retention strength. The barren soil retains P and plays an important role in reducing the risk for eutrophication owing to a high water connectivity in karst wetlands. The river sediment releases P easily, and therefore functions as a long-term P source for waterbody eutrophication.

Key words karst wetland, phosphorus, adsorption, desorption, land use

(编辑 黄晨晖)