

黄土性土壤对磷的吸附与解吸*

曹志洪 李庆逵

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文报道了黄土性土壤及作为对照的中性水稻土和酸性红壤对磷的吸附与解吸特性。实测吸附曲线与简单 Langmuir 等温吸附方程最为吻合,全部供试样本的相关系数均达到显著水平;而与 Temkin 方程和 Freundlich 方程只是部分吻合。

与酸性红壤相比,黄土性土壤是一种弱吸磷能力的土壤,评价其吸磷能力的最适参数是根据简单 Langmuir 方程求出的最大吸磷量(q_m),支配 q_m 的土壤性质主要是游离氧的铁含量,其次是粘粒和 CaCO_3 的含量。

黄土性土壤对吸附磷的解吸能力很强,其等温解吸曲线也是可以分成三个区域,代表各种不同能级的吸附磷被解吸的过程。

应用 Langmuir 等温吸附方程研究土壤对磷的吸附与解吸是七十年代来国际上土壤化学和土壤植物营养化学研究的重要领域^[1,4-7,9-13,15],我国也开始了这方面的工作^[1,2]。

研究黄土性土壤对磷的吸附特性,在理论上有助于深化对黄土性土壤与磷肥反应的本质的认识,在实践上可做为估价土壤供磷特性的参数而预测作物的需磷量及磷肥效应。

一、材料与方 法

供试的9个黄土性土壤采自河南省长垣、延津、封丘等地。对照为一个中性水稻土,采自江苏省无锡县的白土;一个酸性土,采自江西省进贤的红壤。其理化性质见表1。

比表面积的测定用 BC-1 型表面积测定仪(旅顺仪表元件厂生产);游离氧化铁用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠法提取,邻菲罗啉为显色剂比色^[12];其余各项为常规分析法^[13]。

等温吸附的实验方法:称取通过20筛孔的风干土样2,500克,置于100毫升聚四氟乙烯离心管中,分别准确加入含磷量为0,10,20,30,40,50ppm磷(P)溶液(以pH7的0.01M KCl为电解质)。为防止微生物活动,每管加氯仿三滴,加塞,用聚四氟乙烯(生料带)封口,严防振荡时漏液。在25℃恒温室内振荡30分钟,置于25℃保温箱内平衡培育6天。在此期间,每天振荡2次(即间隔12小时一次),每次半小时,都在25℃恒温室内进行。培育结束,在4000—6000转/分的离心机中离心15分钟。用钼锑抗比色法测定上层清液中的磷,即得平衡后溶液中磷的浓度,据此算出每克土壤的吸磷量 q 值($\mu\text{g P/g土}$)。以原平衡浓度 $C(\mu\text{g P/ml})$ 为横坐标,吸磷量 q 为纵坐标作图。

* 本文是第一作者在李庆逵教授指导下完成的博士学位论文“黄土性土壤的磷素化学”的一部分。

1) 陈家坊, 1984: “土壤粘粒中氧化物及其特性”。中国土壤学会举办的“土壤化学原理”讲习班材料。

2) 何振立等, 1984: “土壤对磷的吸附特性与土壤供磷指标的关系”。浙江农业大学的研究生论文。

表 1 供试土壤的理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of soils samples

样 号 No. of sample	土壤名称 Soil	全 磷 (%) Total-P	pH	有机质 (%) OM	粘 粒* (%) Clay	比表面积 (m ² /g) Spe. surface	代换量 (me/100g) CEC	游离铁 (%) Fe ₂ O ₃
23	淤 土	0.060	8.2	0.95	56.2	10.1	13.2	1.08
24	两合土	0.069	8.3	1.13	26.3	12.5	8.9	0.84
25	砂 土	0.047	8.4	0.48	11.4	2.4	4.8	0.62
22	白 土	0.042	6.2	2.72	50.7	11.9	17.5	1.61
21	红 壤	0.037	4.6	0.87	72.9	33.3	11.2	4.05
6	砂 土	0.041	8.7	0.11	7.1	4.0	4.3	0.54
9	面砂土	0.055	8.6	0.26	10.6	5.0	4.6	0.54
11	两合土	0.057	8.7	0.38	44.3	11.1	10.8	0.93
12	两合土	0.056	8.6	0.67	51.8	16.8	14.5	1.33
15	粘 土	0.060	8.3	0.71	62.6	24.1	16.8	1.34
18	胶 泥	0.057	8.2	0.83	78.2	15.2	20.5	1.68

注: *粘粒是小于 0.01mm 的颗粒,即物理性粘粒。

等温解吸实验步骤: 根据叶炳^[1]等的方法改进, 用 30 毫升饱和 NaCl 溶液加到保留有土样的离心管中, 充分搅拌土壤至完全混匀, 离心 15 分钟, 倾出上层清液, 又加入 30 毫升饱和的 NaCl 溶液, 重复上述步骤, 以洗去游离的磷酸离子。然后, 加入不含磷的 pH7 的 0.01M 的 KCl 溶液 50 毫升, 用玻棒搅匀后振荡 15 分钟, 置于 25℃ 的保温箱内平衡 6 天, 在此期间每天振荡 2 次, 其要求与吸附实验相同。最后离心, 测定上层清液中的磷即为解吸磷。以解吸磷占吸附磷的百分数为纵坐标, 原平衡溶液的磷浓度为横坐标作图。

二、结果与讨论

(一) 吸附磷量与等温吸附方程的吻合性

从图 1 可见, 供试土壤对磷的吸附性能差异很大。红壤、胶泥、淤土和两合土 (12 号) 等即使加入的磷达到 1000 $\mu\text{gP/g}$ 的高浓度时, 其吸磷量也未达到平衡; 而砂土、两合土 (24 号) 和白土等, 在加入磷的浓度较低 (200 $\mu\text{gP/g}$) 时吸附磷量就达到平衡了。

加入磷的水平较低时, 各种土壤的吸附磷量差异还不大, 随着加入磷量的增加吸磷量的差异也逐渐扩大。

图 1 中除 18 和 21 号样品外, 每条吸附曲线都有 2—3 个折点。例如 23, 12, 15, 11, 9 号分别有 3 点, 而 24, 25, 6, 22 号则都有 2 点。这与 Syers^[13] 等将等温吸附线分为吸附能级不同的三个区域是吻合的。这就是所谓的第 I 区域, 是曲线很陡的部分, 主要是以共价键吸附的; 第 II 区域是曲线较缓部分, 其吸附键能也在共价键范围内, 但较第 I 区域的能量低; Syers 把 I、II 两个区域的吸附统称为化学吸附。而第 III 区域是曲线平缓部分, 其吸附能低于共价键, 称为拟物理吸附。本试验中只有 2 个折点的样品, 可能是第 I、II 两个区域的区别不显著所致。而没有折点的 21 和 18 号样品, 前者为红壤, 后者为胶

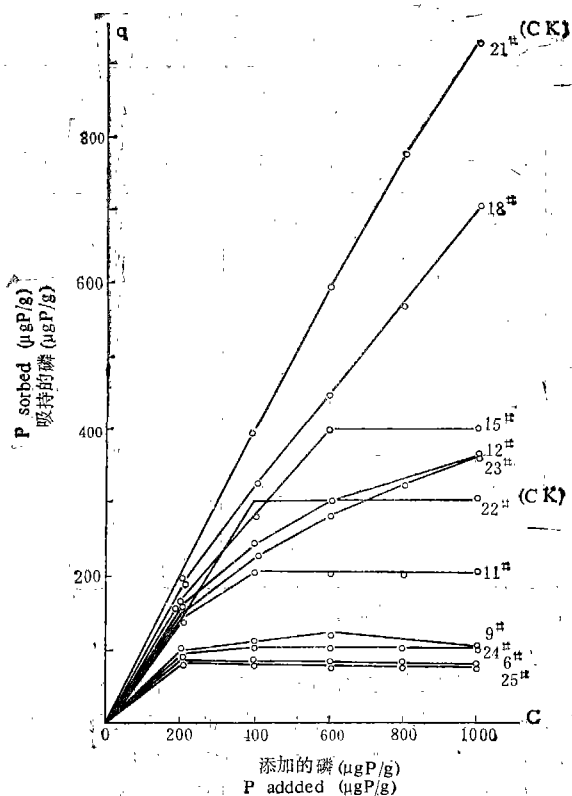


图 1 黄土性土壤磷的等温吸附曲线

Fig.1 P sorption isotherm for Loessial soils

表 2 黄土性土壤吸磷量与三种等温吸附方程的吻合性

Table 2 Phosphorus sorption by Loessial soils as Fitted into three sorption equations

样 号 No. of sample	土壤名称 Soil	相关系数 Correlation coefficient with each equation		
		Langmuir	Freundlich	Temkin
6	砂 土	0.999**	ns	ns
9	面 砂 土	0.996**	ns	ns
11	两 合 土	0.999**	ns	ns
12	两 台 土	0.992**	0.996**	0.994**
15	粘 土	0.992**	0.934**	0.921*
18	胶 泥	0.948**	0.976**	0.915*
23	淤 土	0.983**	0.999**	0.989**
24	两 合 土	0.991**	ns	ns
25	砂 土	0.994**	ns	ns
21	红 壤	0.992**	0.998**	0.984**
22	白 土	0.996**	ns	ns

注: * 5%显著; ** 1%显著; ns 不显著。

泥,它们都含有 70% 以上的粘粒,吸磷能力特别强,因而实验范围内的加磷量还都在其第 I 区域内,第 II、III 区域都未出现。因而只是一条直线。

相关分析表明,所有供试土壤的吸磷量与简单 Langmuir 方程都很吻合,其相关系数达 0.948**—0.999**,都为极显著水平(表 2)。

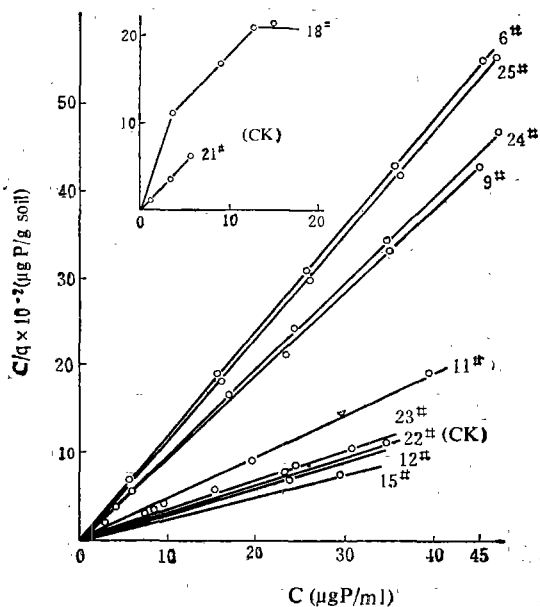


图 2 黄土性土壤磷的 Langmuir 等温吸附曲线
Fig. 2 Langmuir plot for P sorption by Loessial soils

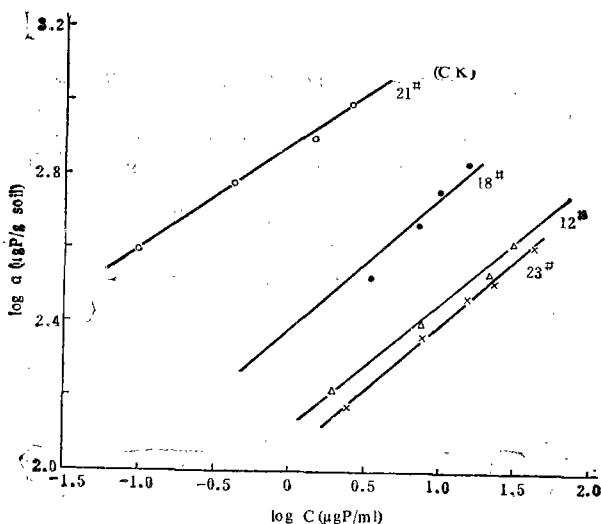


图 3 黄土性土壤磷的 Freundlich 等温吸附曲线
Fig. 3 Freundlich plot for P sorption by Loessial soils

Freundlich 等温吸附方程是一经验公式,供试的土壤中只有红壤、胶泥、淤土、粘土、

两合土(12号)等的吸磷量与之吻合,其中相关系数达极显著水平的有4个,显著的1个。其他6个质地较轻的土壤的吸磷量都不与 Freundlich 方程吻合。

Temkin 方程是一个理论公式,从相关系数的显著水准看,本结果与它的吻合性更差(表2)。

三种等温吸附曲线分别见图2、3、4。其中 Freundlich 和 Temkin 方程只是选择了几个样品。图2和4中,18号样品都是曲线,看来简单 Langmuir 方程和 Temkin 方程对这个样品都不合用。Syers 等^[13]建议的多元 Langmuir 方程是一种曲线模型,用它来估计胶泥的吸磷资料也许更合适。

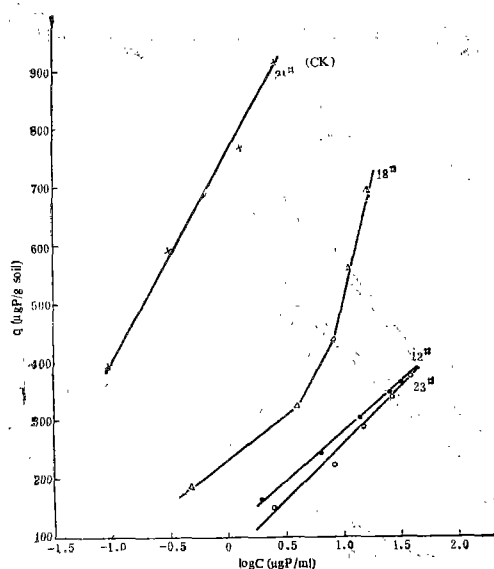


图4 黄土性土壤磷的 Temkin 等温吸附曲线
Fig. 4 Temkin plot for P sorption by Loessial soils

有关磷吸附的一些物理化学参数(表3)描述了供试土壤的吸磷特征。黄土性土壤的最大吸磷量 q_m 值以胶泥和粘土为最大;淤土、两合土(12号)为次;质地较轻的两合土(11号和24号)、面砂土、砂土为最小。白土的 q_m 值与淤土相近,而红壤则是所有试验土样中 q_m 值最高的。磷的最大吸附值(q_m)是土壤磷库大小的反映,是一种容量因子。只有当磷库充满到一定容量时,土壤才能对作物供磷。

(二) 黄土性土壤的吸磷特性

根据简单 Langmuir 方程计算的有

表3 黄土性土壤吸附磷的一些物理化学参数

Table 3 Some physico-chemical parameters of P sorption by Loessial soil

样 号 No. of sample	土壤名称 Soil	最大吸磷量 $q_m(\mu\text{g P/g})$	吸附反应常数 $K_c(\text{ml}/\mu\text{g})$	吸附反应自由能 $\Delta G^\circ = RT \ln K$ (kJ/mol)	最大缓冲容量 MBC (ml/g)
6	砂 土	84.7	—	—	—
9	面 砂 土	109.4	—	—	—
11	两 合 土	207.2	2.75	-28.2	569.7
12	两 合 土	372.1	0.43	-23.5	159.3
15	粘 土	428.3	0.611	-24.4	260.3
18	胶 泥	697.4	0.48	-23.8	331.7
23	淤 土	381.5	0.29	-22.6	109.6
24	两 合 土	103.1	1.44	-26.5	148.5
25	砂 土	85.7	—	—	—
21	红 壤	914.3	10.2	-31.4	9293.7
22	白 土	317.7	0.91	-25.4	287.3

吸附反应常数 K_e 值和吸附自由能 ΔG^0 值也是土壤吸磷及供磷特性的反映。例如红壤的 K_e 值大, ΔG^0 值也大, 表明其对磷的吸附能力强, 而供磷能力弱。黄土性土壤的 K_e 值和 ΔG^0 值都比较小, 说明其吸磷能力弱而供磷能力强。在黄土性土壤与红壤上施用等量磷肥时, 则在前者的效应将优于在后者的效应。

Holford 和 Mattingly^[3] 提出的最大缓冲容量 (MBC) 是结合了磷吸附的强度因子 (I) 和容量因子 (q) 的概念: $MBC = K_e \times q_m$, 它能较好地反映土壤吸磷和供磷特性。但是本研究的结果表明, 至少供试的黄土性土壤的 MBC 值并不能反映其目前的供磷状况。或许黄土性土壤的 MBC 值所代表的意义与成土年龄较老的热带氧化土的 MBC 值不同, 这是值得今后深入研讨的。

(三) 影响黄土性土壤吸磷能力的因子

测试了供试土壤的游离氧化铁、有机质、粘粒、全磷、 CaCO_3 的含量及 pH、代换量和比表面与最大吸磷量之间的相关关系, 结果列于表 4。

结果表明, 6 个次生黄土母质的最大吸磷量与游离氧化铁、物理性粘粒、 CaCO_3 和有机质含量呈极显著正相关; 与代换量、比表面也呈极显著正相关; 而与 pH 值呈显著负相关, 与全磷含量无关。

表 4 土壤性质与最大吸磷量的相关性

Table 4 Correlation coefficients for phosphorus sorption maxima and soil properties

土壤性质 Soil properties	次生黄土 Secondary loess	黄土性土壤 Loessial soils	全部供试土样 Total samples
游离氧化铁(%)	$r = 0.9674^{**}$	$r = 0.9555^{**}$	$r = 0.9014^{**}$
有机质(%)	$r = 0.9435^{**}$	ns	ns
粘粒(%)	$r = 0.9396^{**}$	$r = 0.9427^{**}$	$r = 0.8865^*$
pH	$r = 0.8642^*$	ns	ns
全磷(%)	$r = 0.7341^{**}$	ns	ns
比表面 (m^2/g)	$r = 0.9797^{**}$	—	—
代换量 ($\text{me}/100\text{g}$)	$r = 0.9634^{**}$	$r = 0.9547^{**}$	$r = 0.6254^*$
石灰 CaCO_3 (%)	$r = 0.9344^{**}$	$r = 0.9393^{**}$	—

注: * 5% 显著; ** 1% 显著; ns 不显著。

黄土性土壤的最大吸磷量与其游离氧化铁、物理性粘粒、 CaCO_3 含量呈极显著正相关, 而与有机质含量和 pH 值不再呈显著的相关性。

无定形氧化铁凝胶具有巨大的吸磷能力, 即使只有少量的游离氧化铁含量也能控制吸磷体系; 物理性粘粒的多少决定吸附位的数量; 碳酸钙的吸磷能力虽然不强, 但它在石灰性土壤中含量较高, 而且当离子强度大的 Ca^{+2} 离子大量存在时势必增加对磷酸离子吸附的影响; 由于代换量是吸附位数量大小的直接反映, 因此, 最大吸磷量与上述因子则呈极显著的正相关性。

有机质一方面是由于它提供了与磷酸离子竞争吸附位的阴离子, 同时还形成有机+无

机复合体而屏蔽了吸附位,使磷吸附量下降;另一方面它又提供了部分 H^+ 质子而有利于对磷酸离子的吸附。因此,有机质含量与磷吸附量的关系有些作者报道为负相关,有的报道为正相关,这主要是看何种条件下那一方面的作用为主。黄土性土壤的有机质含量很低(表 1),其作用是有限的。

当所有供试土壤(包括白土和红壤)一起统计时,只留下游离氧化铁和物理性粘粒含量与最大吸磷量呈极显著的正相关;阳离子代换量与最大吸磷量呈显著正相关、从而说明了在一般情况下,游离氧化铁和物理性粘粒含量是决定土壤最大吸磷量的关键因子,代换量的大小也有相当的作用。

(四) 吸附磷的解吸

试验结果表明,供试土壤所吸附的磷都能在一定程度上被解吸下来。一些代表性的等温解吸曲线见图 5 和 6。

将图 1 和图 5 作比较可知,除了红壤外,大多数土壤的两种曲线相应的位置是一样的。说明吸磷多的土壤解磷也较多。但是等温解吸曲线与等温吸磷曲线并不是完全一致的,因为吸附的磷只有部分是能被解吸的。

从理论上说,由于吸附磷的能级不同,被解吸的难易程度当然也有差别。红壤(21号)对磷的吸附量最大而解吸磷量最小,即使在最大的原平衡液浓度值时,其解吸磷量也不超过吸附磷量的 50% (图 6),而此时两合土(24号)却达到 75% 左右。又如砂土的解磷力很强,而淤土和白土的解吸能力都较弱。因此可以推断淤土、白土、红壤的缺磷更普遍,需磷更迫切。

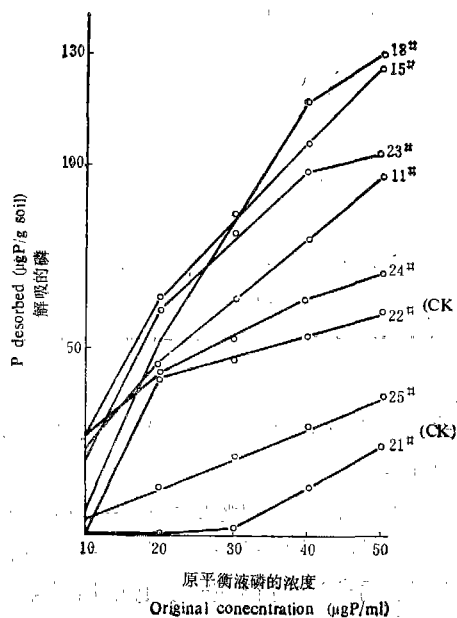


图 5 黄土性土壤磷的等温解吸曲线

Fig. 5 Phosphorus desorption by Loessial soils

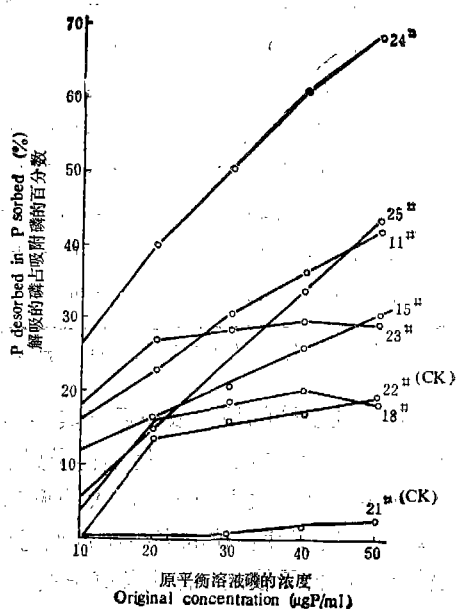


图 6 黄土性土壤磷的等温解吸曲线

Fig. 6 Phosphorus desorption by Loessial soils

图 6 中每条等温解吸磷的曲线也都有 2—3 个折点,因而推想等温解磷也可分成三个不同的区域:第 I 区域为快速解吸区,把拟物理吸附的磷迅速地解吸下来;第 II 区域则是慢速解吸区,把键能较低的共价键吸附的磷解吸下来;第 III 区为特慢解吸区域,则是非常慢地解吸被高键能相结合的牢固吸持的磷。有些磷可能就根本不被解吸了。

三、结 语

黄土性土壤对磷的吸附特性以简单 Langmuir 等温吸附方程最为吻合,所有供试土壤的相关系数均达极显著水平。Freundlich 和 Temkin 方程只有部分样品与之吻合。

黄土性土壤对磷的最大吸附量(q_m)普遍较低,因此可以称为弱吸磷能力的土壤。其中胶泥、粘土、淤土>两合土、面砂土>砂土。

影响黄土性土壤最大吸磷量的因子是游离氧化铁、物理性粘粒及碳酸钙含量,均达极显著正相关关系。有机质含量和 pH 值对黄土性土壤最大吸磷量的影响不稳定。

黄土性土壤的吸附磷的解吸率高,其中以两合土>砂土>淤土。等温解磷曲线也可分成三个区域,代表各种不同能级的吸附磷被解吸的过程。

参 考 文 献

- [1] 叶炳等, 1984: 应用 Langmuir 等温式解释我国东北某些土壤磷酸离子的吸附作用。土壤学报, 第 21 卷 1 期, 21—28 页。
- [2] 何群, 陈家坊, 1983: 土壤中游离氧化铁和络合铁的测定。土壤, 第 15 卷 6 期, 242—245 页。
- [3] 中国科学院南京土壤研究所, 1978: 土壤理化分析。上海科技出版社。
- [4] Harter, R. D. and Baker, D. E., 1977: Application and missapplication of Langmuir equation to soil adsorption phenomena. Soil Sci. Soc. Am. J., 41: 1077—1080.
- [5] Hingston F. J., et al., 1968: Specific adsorption of anions on goethite. Trans. 9th Int. Cong. Soil Sci., 1: 669—678.
- [6] Hingston, F. J., et al., 1974: Anion adsorption by goethite and gibbsite. II. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces. J. Soil Sci., 25: 16—25.
- [7] Holford, I. C. R., 1979: Evaluation of Soil Phosphate buffering indices. Aust. J. Soil Res., 17: 495—504.
- [8] Holford, I. C. R. and Mattingly, G. E. G., 1976: Phosphate adsorption and plant availability of phosphate. Plant Soil, 44: 377—389.
- [9] Olsen, S. R. and Watanabe, F. S., 1975: A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir equation. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 21: 144—149.
- [10] Olsen, S. R. and Khasawneh, F. E., 1980: Use and limitation of physical-chemical criteria for assessing the status of phosphorus in soils. p. 361—410, in F. E. Khasawneh, et al (Ed) "The role of phosphorus in agriculture", Am. Soc. Agron., Crop Sci. Soc. Am., and Soil Sci. Soc. Am., Madison Wis..
- [11] Ryden, J. C., et al., 1977: Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous oxide gel. J. Soil Sci., 28: 72—92.
- [12] Sample, E. C., et al., 1980: Reaction of phosphate fertilizers in soils. p. 263—310 in F. E. Khasawneh et al. (Ed.) "The role of phosphorus in agriculture" Am. Soc. Agron., Crop Sci. Soc. Am., And Soil Sci. Soc. Am., Madison Wis..
- [13] Syers, J. K. and Iskander, I. K., 1981: Soil phosphorus chemistry. p. 571—599, in "Modeling Wastewater Reservation" (E. and F. N. Spon Ltd), New York.
- [14] Syers, J. K. et al., 1972: Calcium fluoride formation during extracting of calcareous soils with fluorid. I. Implication to inorganic P fractionation procedures. Soil Sci. Soc. Am., Proc., 36: 20—25.
- [15] Taylor, R. W. and Ellis, B. G., 1978: A mechanism of phosphate adsorption on soil and anion exchange resin surfaces. Soil Sci. Soc. Am. J., 42: 432—436.

PHOSPHORUS SORPTION AND DESORPTION ISOTHERMS FOR SOME LOESSIAL SOILS OF NORTH CHINA PLAIN

Cao Zhihong and Li Chingkwei

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

Summary

Nine loessial soils sampled from North China plain, one neutral soil and one acid soil sampled from central and southern China respectively were used for phosphorus sorption and desorption study in this paper.

A single Langmuir equation is the best one to describe the sorption data as judged by their very significant correlation coefficients ($P < 0.01$). However, both Freundlich and Temkin equation are not fit very well to the sorption data in this study.

Compared with the acid soil, the loessial soils are the soil with relative low capability of P sorption. The P sorption maxima of loessial soils as estimated by the single Langmuir equation range from 80 to 680 $\mu\text{g P/g soil}$. While that of the acid soil is about 900 $\mu\text{g P/g soil}$.

Results have showed that the P sorption maxima, but not the P maximum buffering capacity ($\text{MBC} = dq/dl$) is a good parameter to assess P sorption and supply status of loessial soils.

Relationship between soil properties and P sorption maximum have been examined by simple linear regression analysis. Highly significant ($P < 0.01$) positive correlations were found with the content of Fe_2O_3 , clay, and CaCO_3 in loessial soil. CEC was also significantly ($P < 0.05$) correlated with the P sorption maxima. When all the soils tested are considered, only the contents of Fe_2O_3 and clay are the major factors responsible for P sorption.

P desorption data indicated that the loessial soils could be regarded as the soil with high capability of P desorption. As compared with the neutral and acid soils tested, loessial soils are more sensitive to P fertilizer.