

应用 Langmuir 等温式解释我国东北 某些土壤对磷酸离子的吸附作用

叶炳 王虹

(中国科学院林业土壤研究所)

目前应用 Langmuir 吸附等温式来探讨土壤对磷酸离子的吸附作用,较为广泛。自从 Olsen(1957)^[18]系统地报道以来,从机理到结合生产实际的研究已有大量的报道,我国近年来也有研究^[2,3]。由于土壤本身组成的复杂性,多数学者用纯物质(如纯粘土或铁与铝的含水氧化物等)进行吸附等温式的机理研究,已取得了许多结果^[10,12,13,5]。在 Larson(1967)^[14]的文献综述中指出,石灰性土壤对磷酸离子的吸附量,主要决定于 CaCO₃ 的含量;而酸性土壤则决定于土壤 pH、阳离子交换量、游离氧化铁、有机质和粘粒含量等。关于磷酸离子吸附量和土壤基本性质的关系已有不少报道^[15,19,11,22,4]。

笔者参考前人的观点与方法,应用 Langmuir 吸附等温式研究我国东北地区几种主要土壤的磷酸离子的吸附与解吸特性,找出等温式的参数和土壤理化基本性质之间的相关性。并进行了土壤中无机磷存在形态的分组测定,以阐明土壤对磷酸离子的吸附量及其存在形态与土壤基本性质的关系。

供试土样与试验方法

供试土样是东北地区较有代表性的土壤¹⁾。这些土壤 pH 范围较宽,分布面积较广。黑土于 1957 年采自黑龙江省九三农场;暗棕色森林土于 1962 年采自小兴安岭;白浆土于 1957 年采自黑龙江省饶河;栗钙土于 1958 年采自内蒙古呼伦贝尔盟;苏打盐土是 1979 年采自吉林省郭前旗;滨海盐土于 1979 年采自辽宁省。所有土壤都经风干,研细通过 1 毫米筛孔。供试土壤基本性质列于表 1。

关于 Langmuir 吸附等温式的公式^[20],简介如下:

$$\frac{x}{m} = K_1 K_2 C / (1 + K_1 C)$$

或

$$C / \frac{x}{m} = C / K_2 + 1 / K_1 K_2 \quad (1)$$

式中 $\frac{x}{m}$ 代表每克土样的磷酸离子吸附量(微克 P/克土); K_2 是最大吸附量(微克 P/克土),它是等温式中的主要参数; K_1 是表示与结合能相关的一个常数; C 是当吸附达平衡时溶液中磷的含量(微克 P/毫升)。以 $C / \frac{x}{m}$ 为纵坐标, C 值为横坐标作图,应得一直线。式中 $1/K_2$ 为直线的斜率, $1/K_1 \cdot K_2$ 为直线的

1) 供试土样中苏打盐土与滨海盐土是本所王汝楠同志近期供给的,其它土壤均系本所黑龙江流域综合考察时所保存下来的土样。

表 1 试样的土壤类型与基本性质

Table 1 Soil types and basic properties of tested samples

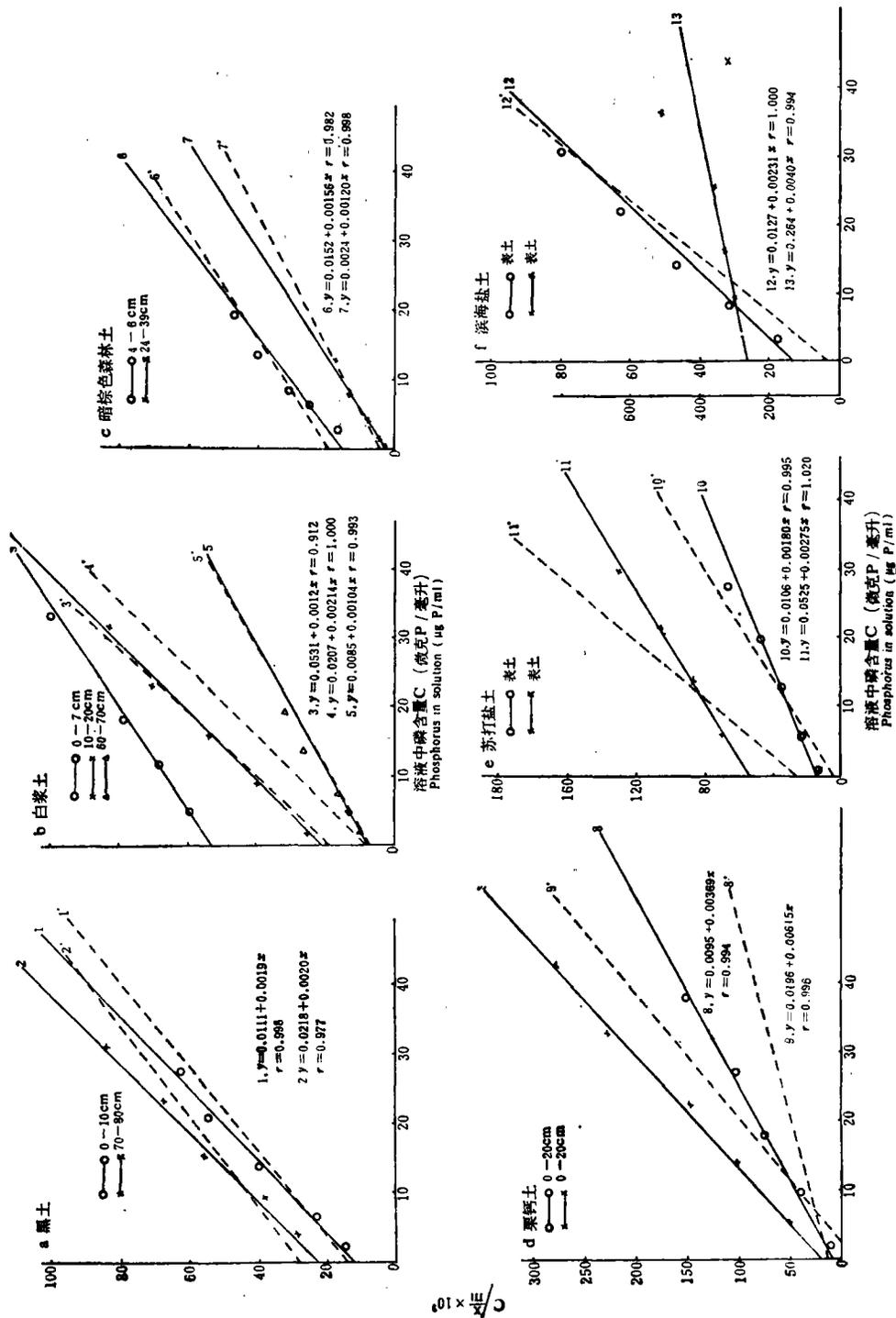
土壤类型 Soil type	编号 Sample No.	深度 (cm) Depth	pH	粘粒 (%) Clay	有机质 (%) O. M.	阳离子交换量 (meq/100g) CEC	电导率 ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \times 10^3$) Conductivity	CaCO ₃ (%)	全 P (ppm) Total P	有机 P (ppm) Organic P
黑土 Black soil	1	0—10	5.7		6.12	34.7			786	447
	2	70—80	5.5		1.63	28.9			756	305
白浆土 Planosol	3	0—7	5.3	6.9	8.98	28.9			1270	493
	4	10—20	6.0	16.3	0.92	18.1			344	43
	5	60—70	5.9	41.8	0.68	24.9			393	44
暗棕色森林土 Dark brown forest soil	6	4—6	5.5	16.3	7.48	44.3			612	44
	7	24—39	4.7	23.5	1.79	20.1			306	87
栗钙土 Chestnut soil	8	0—20	8.5	42.0	2.89	28.3	0.218	3.6	700	270
	9	0—20	7.4	17.0	3.24	14.4	0.290	9.1	960	440
苏打盐土 Soda saline soil	10		8.8	41.5	3.05	18.4	0.321	14.2	920	220
	11	*	10.3	43.0	3.02	11.2	1.445	17.2	700	75
滨海盐土 Coastal saline soil	12		9.4	37.0	0.98	13.1	0.490	3.2	743	73
	13	*	10.4	42.0	0.78	10.1	7.600	5.5	760	98

* 表土。

纵轴上截距,从而可算出 K_1 与 K_2 值。

进行试验时,试验条件是极为重要的,它除了必须在等温下进行而外,其它如振荡与平衡时间,中性磷酸盐溶液的浓度范围等也应一致,应作适当地规定。根据 Olsen (1957)^[112] 认为用低浓度的磷酸盐溶液(0—12 微克 P/毫升),振荡 24 小时,基本上可达吸附平衡。但据其他作者的报道,则各自作不同的规定^[8,9,12,13]。我们以 Haseman (1950)^[10] 的报道为依据,即快速反应的前一阶段只需 30 分钟,进行了试验。磷酸盐溶液的浓度范围为 0—50 微克 P/毫升,其配制方法如下:先配制 50 微克 P/毫升的 KH_2PO_4 溶解于 0.01 M CaCl_2 的溶液 (pH7),然后再用 0.01 M CaCl_2 稀释成 5 个等级 (10、20、30、40、50 微克 P/毫升)。如果是石灰性土壤则改用 0.01 M KCl (pH7) 代替 0.01 M CaCl_2 来配制 KH_2PO_4 溶液。试验方法按下列进行。每一土样称取 5 份,每份 1 克,分别置于 5 个锥形烧瓶中,依次在各瓶内分别加入 20 毫升不同浓度的 KH_2PO_4 溶液。在室温下 (25℃ 左右) 振荡 30 分钟,放入保温 25℃ 的烘箱内静置 3 小时,使悬液澄清。然后立即用干燥滤纸过滤。测定滤液中磷的含量,作为等温式 (式 1) 中的 C 值。从加入量减去 C 值,即得 $\frac{x}{m}$ 值。按直线回归方程式计算等温式中参数 K_1 与 K_2 及相关系数 r 。结果如图 1 与表 2。图 1 中并有振荡 1 小时,静置 24 小时的试验结果 (虚线表示),以供参考对照。为使读者易看清楚,未表明组成等温线 (虚线) 的点。表 2 中的 K_1 与 K_2 值系振荡 30 分钟,静置 3 小时的数据。本文中凡是在溶液中测定磷概用钼锑抗法^[1,17]。

解吸试验的方法,首先用饱和 NaCl 溶液洗除在土壤中所残留的 KH_2PO_4 ,即用 20 毫升饱和 NaCl 与土浆混匀,略加振荡后过滤,并再用 20 毫升饱和 NaCl 重复一次,尽可能滤干。然后加入不含磷素的 0.01 M CaCl_2 (pH7),在室温 (25℃ 左右) 振荡 30 分钟,保温 25℃ 烘箱内静置 3 小时,立即用干燥滤纸过滤,测定滤液中的磷含量,作为磷酸离子的解吸量,再换算成在吸附量 $\frac{x}{m}$ 中的百分比。石灰性土壤改用 0.01 M KCl (pH7) 代替 0.01 M CaCl_2 。每一土样的 5 个等级都进行了解吸,取其平均值。对振



—— 振荡 30 分钟, 静置 3 小时
 ---- 振荡 1 小时, 静置 24 小时

图 1 土壤对磷酸离子的 Langmuir 吸附等温线

Fig. 1 The Langmuir isotherm of P adsorbed by testing soil samples

荡 1 小时静置 24 小时的土壤,未进行解吸测定。

无机磷的分组试验是采用张守敬与 Jackson 的方法 (1975)^[7]。除了未经处理的土样进行无机磷

表 2 土样的 Langmuir 式参数、解吸%及无机磷分组

Table 2 The parameters of Langmuir equation, desorption % and fractionation of inorganic phosphate in soil samples

编号 Sample No.	K_1	K_2 ($\mu\text{gP/g}$)	解吸% Desorption	Al-P (%)	Fe-P (%)	Ca-P (%)	闭蓄性磷 Ocluded P	
							Al-P (%)	Fe-P (%)
1	0.171	526	7.6	13.3	24.9	18.6	5.3	38.0
2	0.092	500	12.6	51.3	18.4	14.0	3.8	12.5
3	0.023	833	16.8	43.5	18.9	16.4	2.6	18.6
4	0.103	467	6.6	11.9	28.6	17.2	3.8	38.5
5	0.122	962	5.0	10.7	29.1	14.0	5.3	40.6
6	0.103	641	9.0	53.7	15.9	10.6	2.6	17.2
7	0.500	833	3.7	3.0	13.9	11.8	5.3	66.0
8	0.388	271	26.4	—	—	33.3	—	66.7
9	0.313	163	24.9	—	—	39.0	—	61.0
10	0.170	556	17.5	—	—	48.7	—	51.3
11	0.052	364	18.0	—	—	47.0	—	53.0
12	0.182	433	10.8	—	—	41.5	—	58.5
13	0.015	250	23.6	—	—	48.9	—	51.1

表 3 经磷酸盐溶液处理后,土壤中无机磷组成的变化

Table 3 Change of composition of inorganic phosphate in soil samples after treatment by phosphate solution

编号 Sample No.	经 25 $\mu\text{gP/ml}$ 处理后 After treatment				经 100 $\mu\text{gP/ml}$ 处理后 After treatment			
	Al-P (%)	Fe-P (%)	Ca-P (%)	闭蓄性 Fe-P (%) Ocluded Fe-P	Al-P (%)	Fe-P (%)	Ca-P (%)	闭蓄性 Fe-P (%) Ocluded Fe-P
1	26.4	29.8	13.8	—	未测	未测	未测	未测
2	66.2	21.3	12.5	—	未测	未测	未测	未测
3	55.6	24.4	20.0	—	未测	未测	未测	未测
4	47.9	29.1	23.0	—	未测	未测	未测	未测
5	52.6	34.0	13.4	—	未测	未测	未测	未测
6	67.9	19.8	12.3	—	96.9	—	3.1	—
7	57.4	27.4	15.2	—	90.6	6.6	2.8	—
8	51.9	12.4	9.4	23.4	56.1	12.2	9.2	22.5
9	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—
11	—	6.9	56.9	36.2	—	5.9	63.0	31.1
12	—	—	—	—	—	—	—	—
13	—	7.0	40.0	52.5	—	8.8	40.4	50.9

的分组测定外,同时还对已经吸附磷酸离子的土壤进行同样的分组测定。经 25 微克 P/毫升和 100 微克 P/毫升处理的土样分别先用饱和 NaCl 洗除残余的 KH_2PO_4 , 洗除方法与前解吸试验同,然后作分组测定。结果如表 2 与表 3。

结果与讨论

供试土样的 Langmuir 吸附等温线中(图 1)可以看出,振荡 30 分钟静置 3 小时和振荡 1 小时静置 24 小时的结果,规律性基本上是一致的。即在同一个剖面中原来斜率较小的(最大吸附量 K_2 较大),在振荡时间不同的情况下斜率仍然是较小的;反之,原来是较大的,振荡时间不同仍然是较大。其中白浆土的 C 层(60—70 厘米)二者几乎重合,滨海盐土的 13 号土则完全重合,暗棕色森林土也很接近。关于白浆土的一个剖面中,振荡 30 分钟的结果,似乎更能显示出白浆层的特点。表 2 与表 3 中 8 至 13 号土样都是石灰性土壤,它们的 K_2 值都较低,而解吸 % 则较高,符合土壤对磷酸离子吸附正常的 pH 相关性规律(Larsen, 1967)^[4]。

所有试样的最大吸附量 K_2 值与土壤 pH 成负相关 ($r = -0.669$); 而与阳离子交换量成正相关,但有例外,其中舍弃 1、6、8 号土样后,得 $r = 0.718$ 。如图 2 与图 3。

我们配制 KH_2PO_4 溶液时所用的支持溶液,酸性土壤是用 0.01M $CaCl_2$, 而对石灰性土壤我们曾用 $CaCl_2$, 但得不到理想的等温线,因此,改用 0.01M KCl 。这可能是石灰性土壤含有可溶性盐分之故。根据 Barrow (1979)^[6] 的研究指出,当离子强度增加,将增

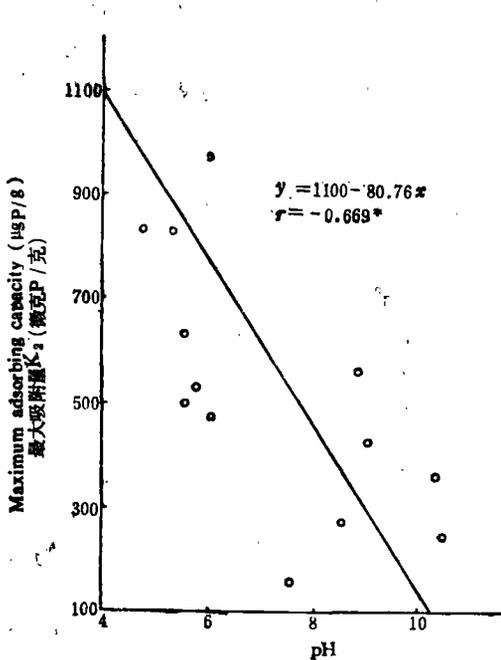


图 2 土壤 pH 与 K_2 值的相关性
Fig. 2 The correlation between soil pH and K_2 values.

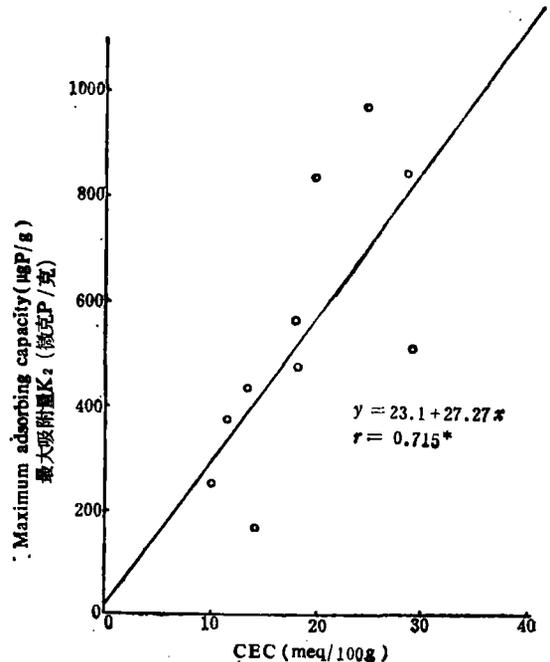


图 3 土壤阳离子交换量 (CEC) 与 K_2 值相关性
Fig. 3 The correlation between soil CEC and K_2 values

加磷酸离子的吸附量。二价阳离子的支持溶液有较大的离子强度,所以一般习用 $0.01M$ $CaCl_2$; 但是为了避免磷酸离子与土壤悬液中的钙离子形成难溶性盐,也可用 KCl 或 $NaCl$ 。支持溶液的作用主要是增加溶液中的离子强度,加速吸附作用的完成。因此本试验中的石灰性土样,如果钙土的含盐量每百克中约为 1 至 1.4 毫克当量,试验时称样 1 克,含盐量约为 0.01 至 0.014 毫克当量,相当于 $0.01M$ 至 $0.014M$ KCl , 它和支持溶液 $0.01M$ KCl 相加,已有足够超过 $0.01M$ $CaCl_2$ 的离子强度。苏打盐土的含盐量每百克约为 5 毫克当量,而滨海盐土则高达 90 毫克当量,它们在溶液中的离子强度超过 $0.01M$ $CaCl_2$ 更多。这是我们对石灰性土壤用 $0.01M$ KCl 作支持溶液的依据。从试验结果得出的正常规律性,证实它能适合实际应用。

本试验中用饱和 $NaCl$ 洗除游离的磷酸盐,这是仿效张守敬与 Jackson^[7] 无机磷分组中相同的方法。关于这个问题,我们暂且不去涉及吸附机理问题,从本试验振荡 30 分钟较短的时间内,就能快速吸附的事实,可知其它吸附形式的引力和难溶性磷酸盐的形成是相仿的。同时饱和 $NaCl$ 溶液的电离度较小,而胶粒吸附磷酸离子要比吸附 Cl^- 强得多,因此用饱和 $NaCl$ 洗除游离磷酸盐也是合适的。

解吸试验的结果表明,所有土样 5 个等级的解吸%,多数基本上是一致的,少数则由低到高逐渐地变化,如 8 号土由 17.75 至 27.53%, 9 号土由 19.40 至 34.47%, 它们都是栗钙土,其原因除技术误差外是否尚有其特殊规律,有待于进一步查明。

从逻辑上推论,最大吸附量 K_2 值与结合能相关的常数 K_1 值,与解吸%应有一定的相关性。如果以 $\log(K_1 K_2)$ 为纵坐标,解吸%为横坐标作图,经舍弃偏离较远的 8 号土,成负相关 ($r = -0.736^{**}$)。

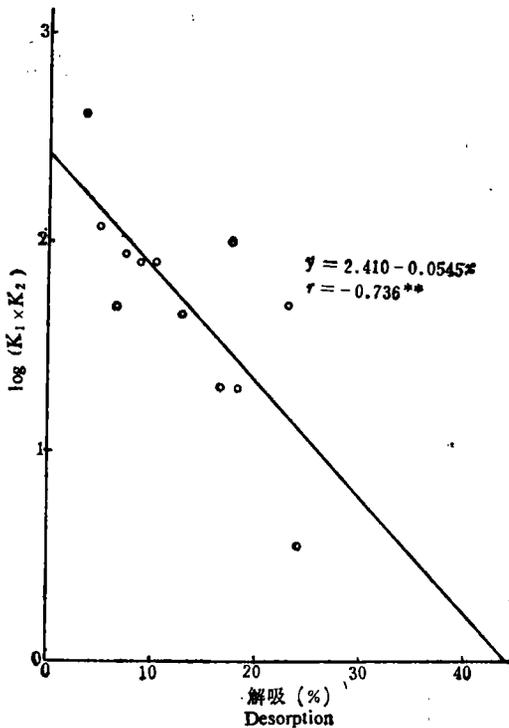


图 4 $\log(K_1 K_2)$ 与解吸(%)的相关性
Fig. 4 The correlation between $\log(K_1 \times K_2)$ and desorption %

所有石灰性土壤的解吸%都高于酸性土壤,即使在 $Ca-P$ 与闭蓄性 $Fe-P$ 较高的情况下也不例外(见表 2)。相反地酸性土壤当有高含量的闭蓄性 $Fe-P$ 时,解吸%则低。酸性土壤与石灰性土壤的无机磷存在的形态截然不同。前者 $Al-P$ 、 $Fe-P$ 与闭蓄性 $Fe-P$ 较多,而后者则以 $Ca-P$ 与闭蓄性 $Fe-P$ 占优势。

此外,土壤经吸附磷酸离子以后,无机磷存在的形态有所变化。从表 3 可看出,酸性土壤中(1 至 7 号)无机磷形态随着所加的 KH_2PO_4 溶液浓度的增加而逐渐地改变。未处

理的土壤中都有闭蓄性 Al-P 与 Fe-P, 经 25 微克 P/毫升 KH_2PO_4 溶液处理后, 闭蓄性磷酸盐消失, 而非闭蓄性的 Al-P 与 Fe-P 增加; 当经 100 微克 P/毫升 KH_2PO_4 溶液处理后, 则非闭蓄性 Al-P 的增加更多, 如 6 与 7 号土, 甚至分别高达 96.4% 与 90.6%。而石灰性土壤则变化较少。这可能是由于酸性土壤中的粘粒晶格因同晶置换作用, 引起晶格破裂, 释放出更多的铝离子所致。Taylor (1965)^[21] 认为 Al-P 的形成要比 Fe-P 为快, 因而使 Al-P 的增加越来越多。这一现象对农田连续施用磷肥似有参考意义。根据 Manning (1965)^[6] 的研究指出, 长期连续施用过磷酸钙肥料, 经 65 年以后, Al-P 有所增加; 又指出施用石灰时 Al-P 则有减少。本试验结果中, 酸性土壤明显地符合 Manning 的田间试验。石灰性土壤未处理前未测出 Al-P, 这也和他的结果相一致。

小 结

本文应用 Langmuir 吸附等温式探讨我国东北某些土壤对磷酸离子的吸附作用。结果表明: 最大吸附量 K_2 与土壤 pH 成负相关, 而与阳离子交换量成正相关; 最大吸附量 K_2 与常数 K_1 的乘积和解吸 % 成负相关。此外酸性土壤有较多的闭蓄性 Fe-P, 但解吸 % 较低, 而所有的石灰性土壤的解吸 % 则较高, 即使在 Ca-P 与闭蓄性 Fe-P 含量很高的情况下, 也不例外。当土壤吸附磷酸离子以后, Al-P 有所增加, 并随着磷酸离子吸附量的增加而逐渐增多。

本试验由于土壤的不均匀性, 难免产生技术误差, 当绘制等温线或计算相关性时, 曾发现有些数据偏离较远, 予以舍弃。至于各种土壤对磷酸离子吸附的作用机理, 有待于继续研究。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所编, 1978: 土壤理化分析。上海科学技术出版社。
- [2] 周鸣铮, 1979: 土壤磷有效度的物理化学研究法(上)。土壤学进展, 第 7 卷 1 期, 39—50 页。
- [3] 赵美芝、陈家坊, 1981: 土壤对磷酸离子 (H_2PO_4^-) 吸附的初步研究。土壤学报, 第 18 卷 1 期, 71—78 页。
- [4] Ballaux, J. C. and Peaslee, D. E., 1975: Relationships between sorption and desorption of phosphate by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39: 275—278.
- [5] Barrow, N. J., 1978: The description of phosphate adsorption curves. *J. Soil Sci.*, 29: 447—462.
- [6] Barrow, N. J. and Shaw, T. C., 1979: Effect of ionic strength and nature of the cation on desorption of phosphate from soils. *J. Soil Sci.*, 30: 53—65.
- [7] Chang, S. C. and Jackson, M. L., 1957: Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.*, 84: 133—144.
- [8] Fox, R. L., et al., 1970: Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirement of soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 34: 902—906.
- [9] Gunaary, D., 1970: A new adsorption isotherm for phosphate in soils. *J. Soil Sci.*, 21: 72—77.
- [10] Haseman, J. F., Brown, E. H. and Whitt, C. D., 1950: Some reactions of phosphate with clays and hydrous oxides of iron and aluminum. *Soil Sci.*, 70: 257—271.
- [11] Harter, R. D. and Baker, D. E., 1977: Application and misapplication of the Langmuir equation to soil adsorption phenomena. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 1077—1080.
- [12] Hsu, P. H., 1964: Adsorption of phosphate by aluminum and iron in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 28: 474—478.
- [13] Hsu, P. H., 1965: Fixation of phosphate by aluminum and iron in acid soil. *Soil Sci.*, 99: 398—401.

- [14] Larson, S., 1967: Soil phosphorus. *Advances in Agronomy*, 19: 151—206.
- [15] Lopes-Hernandes, I. Danilo and Burnham, C. P. 1974: Effect of pH on phosphate adsorption in soils. *J. Soil Sci.*, 25: 207—216.
- [16] Manning, P. B. and Salomon, M., 1965: Forms of phosphorus in soil after long-continued fertilization. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29: 421—423.

AN INTERPRETATION FOR THE PHOSPHATE ADSORPTION IN SOME SOILS IN NORTH-EASTERN CHINA BY MEANS OF LANGMUIR ISOTHERM

Ye Bing and Wang Hong

(Institute of Forestry and Pedology, Academia Sinica)

Summary

In this paper, Langmuir isotherm was used for the interpretation of the phosphate adsorption in soils. The soil samples tested were collected from the representative soils in north-eastern China. Meanwhile, the fractionation of inorganic phosphates were conducted. Results showed that the maximum adsorption was correlated negatively with soil pH, and positively with CEC. Moreover, the product of parameters in Langmuir equations ($K_1 \times K_2$) was correlated negatively with desorption %. Besides, the acid soils were rich in occluded Fe-P, but low in desorption %. While the calcareous soils generally possessed higher desorption %, even though the Ca-P and Fe-P in soils were extremely high. The Al-P was increased after the soil samples treated with KH_2PO_4 solution. The Al-P was increased with the increase of phosphate adsorption.