

土壤中可变电荷表面磷的解吸特性

王建林 陈家坊

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文研究了土壤中可变电荷表面磷的解吸特性。结果表明,磷解吸量与吸附量成正比,并与直线方程和指数方程拟合。其平均解吸百分数依次为:高岭石(66%)>无定形硅酸铝(60%)>砖红壤粘粒(55%)>>无定形氧化铁(29%)>三水铝石(23%)>>火山灰粘粒(9%)。解吸体系的 pH 是借对磷酸根质子的解离和表面电荷的影响而制约解吸量。F⁻ 和 OH⁻ 离子对磷酸盐化的三水铝石连续解吸的结果表明,磷酸根和氟离子在三水铝石表面的吸附量或剩余量之和均较为接近,这揭示了 H₂PO₄⁻ 和 F⁻ 离子之间既竞争又相互补充表面空位。它可作为一种区分磷吸附形态和沉淀的定量方法来进一步研究。

土壤中磷的释放(包括解吸)是土壤吸磷反应的逆过程。它影响土壤中磷的形态转化和植物磷素营养,也制约着磷在土壤中的迁移及其环境效应。长期以来,对土壤中磷释放的研究,较多的是土壤中磷的有效性,而对土壤中磷的释放(包括解吸)过程及其机理的研究,则相当薄弱。迄今,人们已了解土壤吸持磷酸离子的机理主要是专性吸附和化学沉淀,而磷的释放(包括解吸)机理则有配位体交换,扩散和溶解,但以何者为主或几种同等重要,则与土壤胶体表面性质以及可变电荷表面的载体密切相关^[4]。因此,研究可变电荷表面所吸持磷的解吸特性,则具有一定的理论和实践意义。

本文选用以可变电荷表面为主的土壤,同时人工合成几种氧化物,研究吸持磷的解吸及 pH 的影响,为制订磷的环境容量及磷肥的最佳用量提供部分科学依据。

一、材料和方法

1. 供试样本的制备

供提取粘粒的土壤为砖红壤(广东徐闻)和火山灰土(云南腾冲)。前者由玄武岩风化物发育,粘粒中的主要矿物是高岭石,三水铝石和氧化铁;后者系由火山灰发育,粘粒中矿物以无定形水铝英石为主。粘粒部份(粒径<1μm)按常规法分离和提取^[1],并经 H₂O₂ 处理以除去部分有机质,而后制成钙离子饱和态,风干磨细过 60 目筛,保存备用。天然的粘土矿物选用苏州阳山的高岭石,除不经分离外,其它处理同粘粒部分。此外,还人工合成了三水铝石^[3],无定形氧化铁^[3]及无定形硅酸铝^[4],以模拟供试土壤中常见的可变电荷表面载体。所有供试样本,按各自特点选用常规法^[1]测定了有关组成(表 1)。

2. 实验方法

(1) 磷的吸附(磷酸盐化样本的制备) 用 KH₂PO₄ 配制 pH6.0 的 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 和 10.0 μmol P/ml 的系列水溶液,并以 KCl 为支持电解质使溶液的总离子强度为 0.01 mol/L。然后将此

表 1 供试样本的基本性质
Table 1 Some basic properties of the samples

| 样品及代号 Samples and code names | 游离铁 Fed (Fe ₂ O ₃ %) | 无定形铁 Feo | 活性铝* Active Al (Al ₂ O ₃ %) | 活性硅* Active Si (SiO ₂ %) | 有机质 O. M. (%) | 方程 [1] K 值 K in [1] Equ. | 最大吸附量 M _H (1 μmol/g) |
|------------------------------------|--|-------------|---|---|---------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 砖红壤 (L) | 11.4 | 0.34 | 14.4 | 8.94 | 0.4 | 79 | 69.0 |
| 火山灰土 (V) | 12.9 | 4.84 | 18.4 | 8.68 | 4.5 | 2070 | 994 |
| 高岭石 (K1) | | | 4.87 | 1.57 | | 87.2 | 10.0 |
| 三水铝石 (G) | | | 40.3 | | | 238 | 1691 |
| 无定形硅酸铝 (A _{Al-Si}) | | | 15.5 | 38.4 | | 4588 | 402 |
| 无定形铁 (A _{Fe}) | 59.2 | 75.6 | | | | 753 | 1122 |

* 活性铝、活性硅以 0.5mol/l NaOH 消煮试样 5 分钟提取。

系列溶液以不同的固液比与各样本混合(砖红壤和火山灰土为 0.25g,高岭石为 1.00g,其它均为 0.10g,溶液均为 25ml),在 25°C 恒温下振荡 2 小时,继之静置 48 小时以达吸附平衡,而后离心分离,测定平衡液中的磷浓度,差减法求出试样的磷吸附量 (μmol/g),管中样本以 95% 乙醇洗涤三次(每次 25ml),以除去游离磷。此时样本已被不同程度地磷酸化,供磷解吸试验用。

磷的吸附量与平衡液中磷浓度的关系,经统计其最佳拟合 Langmuir 方程为

$$\frac{C}{Y} = \frac{K}{M} + \frac{C}{M} \quad (1)$$

式中 Y 为吸附量 (μmol/g), C 为平衡液磷浓度 (μmolL⁻¹), M 为最大吸附量 (M_H), K 为常数。Y 与 C 的相关性达 1% 显著水平,而 M_H 与实测的磷最大吸附量 (M_测) 的百分比平均为 109 ± 13%。M_H 值及 K 值列入表 1,以供参考。

(2) 磷的解吸 将上述各离心管中样品,分别加入 pH7.08、0.01molL⁻¹NaF 溶液各 25ml,以解吸吸附态磷。离心分离后,测定平衡液中磷的浓度,计算出磷的解吸量 (μmol/g)。同时,测定平衡液 pH 值。

(3) pH 对磷解吸的影响 分别取高岭石(1.00g),砖红壤和火山灰土粘粒(各为 0.25g)以及三水铝石,无定形硅酸铝和无定形氧化铁(各为 0.10g)各 5 份,均加入 pH 6.0 含磷量为 4.0 μmol/ml 的 KH₂PO₄ 水溶液 25ml,同实验(1)的处理,使吸附达平衡,而后离心分离,测定平衡液中的磷量,计算出各试样的吸附量,再以增重法测定残留液中的游离磷量。同时向各个离心管中分别加入 0.1molL⁻¹KCl 溶液 25ml(pH 分别为 3.09,5.00,6.55,9.69 和 12.05),振荡 2 小时(25°C 恒温),平衡 48 小时,离心分离后测定上清液中磷量,扣去解吸前残留的游离磷量以求出磷的解吸量。同时,测定解吸平衡液的 pH 值。

(4) 三水铝石的磷吸附和连续解吸 三水铝石对磷酸离子吸持的主要机制是专性吸附和沉淀。前者可利用配位体交换反应使吸附态磷解吸;后者只能借溶解(包括络合溶解)以释放磷。虽然如此,欲区分两者则是困难的。本实验依据在三水铝石水体系中,其表面上可发生 H₂PO₄⁻-F⁻-OH⁻ 离子间的交换,以及能在表面形成新矿物磷铝石或冰晶石^[2]的原理而设计的,希望从连续解吸的现象中对吸附机理及其区分的可能途径作一探讨。

方法: 将实验(1)和(2)中用的三水铝石的试样,在分离出清液以供测定磷和氟(电极法^[1])之后,残留在离心管中的试样,用 95% 乙醇洗净游离 F⁻ 离子,继向管中各加 25ml 的 0.01molL⁻¹NaOH 溶液,利用 OH⁻ 离子解吸三水铝石所吸附的磷和氟离子。条件同实验(1)。

二、结果和讨论

(一) 磷的解吸特征

以磷的解吸量($\mu\text{mol/g}$)对解吸之前的磷吸附量($\mu\text{mol/g}$)作图,即为供试样本的磷解吸曲线(图1)。由图可见,所有样本的解吸量均与吸附量成正相关,但其斜率($\frac{dy}{dx}$)似可相差一个数量级(表2)。经常用的几种方程式拟合,表明除砖红壤粘粒外,Langmuir方程式均有显著水平的相关性,但其常数或为负值或与实验结果相距很大,难以解释,只有直线方程和指数方程得到较好的拟合,其有关参数见表2。解吸曲线中有的出现“平台”,似可用吸附平台作类似的解释^[5]。

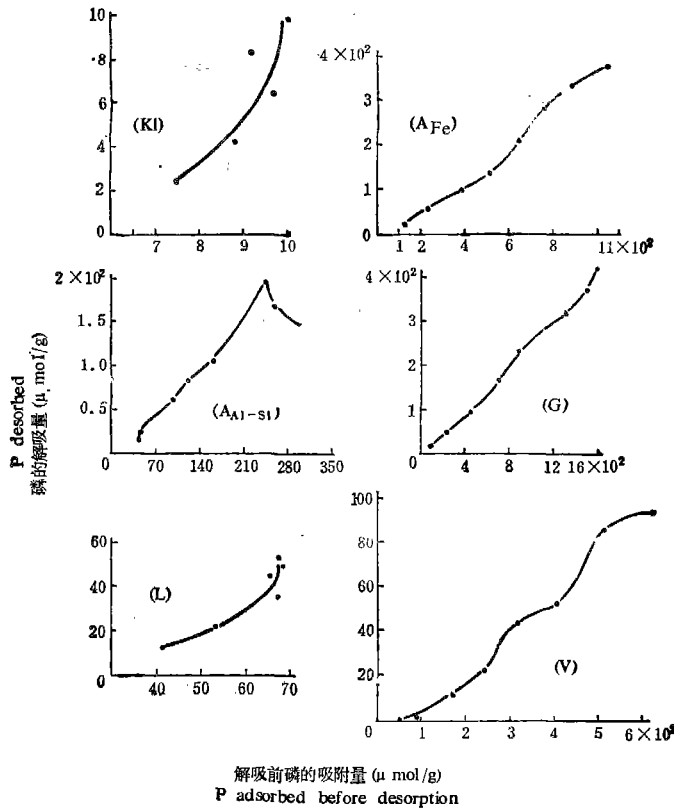


图1 解吸曲线
Fig. 1 Desorption curves

表2中[2]式的 b 值和[3]式的 n 值,反映曲线的 $\frac{dy}{dx}$ 或 $\frac{d \lg y}{d \lg x}$ 的变化,具有容量特征。统计结果也表明 b 值和 n 值都与最大吸附量(表1)的对数值呈显著水平的相关性,相关系数分别为 $-0.980(p < 0.001)$ 和 $0.920(p < 0.01)$ 。而[2]式的 a 值同Langmuir方程式的 K 值(表1)之间也具有一定的相关性($r = 0.745, p < 0.1$)。但[3]式的 K 值却意义

表 2 解吸曲线的拟合方程式*

Table 2 The equations for the desorption curves

| 样品 Samples | 试样数 n | $y = a + b \cdot x$ [2] | | | $y = K \cdot x^n$ | | [3] |
|-----------------------------|----------|-------------------------|-------|-------|-------------------|--------------------|------|
| | | r | a | b | r | $K \times 10^{-3}$ | n |
| 砖红壤(L) | 6 | 0.923** | -45.8 | 1.35 | 0.971** | 0.4 | 2.74 |
| 火山灰土(V) | 8 | 0.986*** | -14.7 | 0.174 | 0.982(n=7)*** | 0.3 | 2.01 |
| 高岭石(KL) | 5 | 0.870** | -17.8 | 2.65 | 0.926* | 0.2 | 4.65 |
| 三水铝石(G) | 8 | 0.995*** | -18.4 | 0.268 | 0.998*** | 93 | 1.14 |
| 无定形硅酸铝(A _{Al-Si}) | 8 | 0.911** | 5.0 | 0.594 | 0.971*** | 298 | 1.14 |
| 无定形氧化铁(A _{Fe}) | 8 | 0.993*** | -44.6 | 0.402 | 0.998*** | 35 | 1.34 |

* x, y 分别为磷的吸附量和解吸量 ($\mu\text{mole/g}$)。

** $P < 0.05$, *** $P < 0.01$, **** $P < 0.001$ (下同)。

不明。因此,我们认为本实验条件下,磷的解吸量主要受吸附量所制约,可用直线方程表征,其 b 值可作为样本吸附态磷解吸能力的指标。

磷的解吸量占吸附量的百分数即解吸百分数,也相对反映出供试样本磷解吸的难易或强弱。表 3 为各试样磷解吸百分数的变异情况。可以看到,解吸百分数的平均值以高岭石为最高,与之相近而稍低的有无定形硅酸铝和砖红壤粘粒。这可能是因为它们组分上近似之故。合成的铁铝氧化物之磷解吸百分数相近,但远比高岭石者低,而火山灰土粘粒则更低,似与它们对磷具有强亲和力有关。同时计算表明,这一平均值(不含 S_x)与表 2 的 b 值之间呈直线正相关 $r = 0.905 (p < 0.05)$;但实验中最高的解吸百分数(表 3“变幅”行中较高之值)却与 b 值呈显著水平的正相关 ($r = 0.936, p < 0.01$)。此外,从表 3 中可以看到自然样本因组成较复杂,故其变异系数也较大,合成样品较纯,因此变异也小;而硅酸铝和氧化铁又高于三水铝石,则可能与无定形物质具有微孔隙而导致的解吸速率变化有关。

表 3 各试样解吸百分数的变异情况

Table 3 The variation of the desorption percentage of samples

| 样品名称 Sample name | 样品数 No. of samples | 变幅 Variation range | $\bar{x} \pm S_x$ | 变异系数 CV |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|------------|
| 砖红壤(L) | 6 | 28.8—79.6 | 55.0±18.8 | 0.34 |
| 火山灰土(V) | 8 | 0—16.6 | 9.4±6.1 | 0.96 |
| 高岭石(KL) | 5 | 32.0—97.0 | 66.1±27.7 | 0.42 |
| 三水铝石(G) | 8 | 17.9—27.2 | 23.0±3.1 | 0.13 |
| 无定形硅酸铝(A _{Al-Si}) | 8 | 39.3—80.5 | 60.5±13.6 | 0.22 |
| 无定形氧化铁(A _{Fe}) | 8 | 18.3—36.8 | 29.2±6.9 | 0.24 |

(二) pH 对磷解吸的影响

解吸体系的 pH 可能影响磷酸根的质子解离和表面电荷状态,因此也可能影响磷的解吸。通常认为,pH 增高,磷的解吸量将增高^[6-9]。我们的研究结果与此类似(表 4),即随着解吸剂 pH 的增高,磷的解吸量也随之增加,表明磷的解吸过程是消耗 OH^- 或释放质子的过程,也表明磷的吸附和随之的解吸过程中存在配位体的交换。

表4 pH对磷解吸的影响(25℃)

Table 4 Effect of pH on the phosphate desorption (25℃)

| 样本 Samples | 吸附量 P adsorbed ($\mu\text{mol/g}$) | 0.1mol/l KCl 解吸后的溶液 Solution after desorption with 0.1 mol/l KCl | | 磷解吸量 P desorbed ($\mu\text{mol/g}$) | 解吸百分数 Desorption percentage (%) |
|---------------------------------|--|--|-------------------|---|--|
| | | pH | ΔpH | | |
| 砖红壤 (L) | 68.4 | 4.90 | +1.81 | 16.0 | 23.4 |
| | | 6.77 | +1.77 | 19.6 | 28.6 |
| | | 6.80 | +0.25 | 19.6 | 28.6 |
| | | 7.08 | -2.61 | 20.2 | 29.5 |
| | | 11.8 | -0.22 | 66.1 | 96.6 |
| 火山灰土 (V) | 311 | 7.55 | +4.46 | 15.0 | 4.84 |
| | | 7.69 | +2.69 | 17.3 | 5.56 |
| | | 7.69 | +1.14 | 18.7 | 6.01 |
| | | 7.70 | -1.99 | 19.3 | 6.20 |
| | | 10.9 | -1.10 | 118 | 37.9 |
| 高岭石 (K1) | 10.0 | 3.72 | +0.63 | 1.39 | 13.9 |
| | | 5.89 | +0.89 | 0.81 | 8.1 |
| | | 6.17 | -0.38 | 0.39 | 3.9 |
| | | 6.35 | -3.34 | 0.47 | 4.7 |
| | | 11.8 | -0.22 | 10.3 | 103 |
| 三水铝石 (G) | 894 | 3.94 | +0.85 | 21.7 | 2.43 |
| | | 4.34 | -0.66 | 5.35 | 0.60 |
| | | 4.46 | -2.09 | 4.28 | 0.48 |
| | | 4.60 | -5.09 | 3.60 | 0.40 |
| | | 10.6 | -1.48 | 682 | 76.3 |
| 无定形硅酸铝 (A _{Al-Si}) | 158 | 6.07 | +2.98 | 9.6 | 6.08 |
| | | 6.65 | +1.65 | 9.8 | 6.20 |
| | | 6.84 | +0.29 | 11.3 | 7.15 |
| | | 6.94 | -2.75 | 22.6 | 14.3 |
| | | 11.7 | -0.36 | 172 | 109 |
| 无定形氧化铁 (A _{Fe}) | 645 | 5.15 | +2.06 | 4.27 | 0.66 |
| | | 6.61 | +1.61 | 21.9 | 3.40 |
| | | 6.72 | +0.17 | 20.0 | 3.10 |
| | | 6.96 | -2.73 | 22.6 | 3.50 |
| | | 11.8 | -0.22 | 476 | 73.8 |

从表4中还可以见到,当解吸体系平衡pH在10以上时,磷的解吸比为中性时成倍地或呈1—2个数量级的增加,其中砖红壤、高岭石和无定形硅酸铝上的磷几乎全部解吸,而无定形氧化铁和三水铝石上的磷解吸百分数亦达75%左右,火山灰土粘粒上则甚低。这一现象看来除OH⁻参与磷酸根置换或与之竞争以外,还与pH影响磷酸根质子的解离有关。当解吸体系的pH接近于磷酸的pK₃时,被吸附的磷因脱质子化作用以PO₄³⁻形态存在,不被表面专性吸附^[12]而解吸。同时,体系pH > 10时,胶体表面携带的大量负电荷对PO₄³⁻离子强烈排斥,也可能是解吸率陡增的原因之一。此外,我们认为当pH接近

pK₃ 时, 吸附配合物的分解也可能是一个因素, 但需深入的实验证实。

三水铝石和高岭石在解吸体系 pH 开始增高时, 磷解吸量反而减少, 似可认为是高岭石因吸附态磷转化为固定态之故^[10,11], 对三水铝石则是在该 pH 条件下可能与易发生铝磷沉淀反应有关。

此外, 表 4 的 ΔpH 似乎表明解吸液的 pH 有一临界值, 即 $\Delta\text{pH} = 0$ 时解吸液的 pH 值。当解吸液 pH 小于此值时, 磷解吸引起体系 pH 上升的原因, 可能是在不可逆的解吸过程中, OH^- 基解吸优先于专性吸附的阴离子^[10]或吸附质子, 而大于此值时, 磷解吸引起体系 pH 下降的原因, 则是由于此时吸附的磷发生脱质子作用^[9]之故。解吸试验中解吸量与平衡后解吸液 pH 的关系(表 5), 亦从另一侧面表明在临界 pH 以上的条件下, 磷解吸过程的实质乃是质子释放或消耗 OH^- 的反应过程。据表 4, 以 ΔpH 值对解吸后的溶液 pH 作图进行图算表明, 在本实验条件下临界 pH 值: 火山灰土粘粒为 pH 7.7, 无定形硅酸铝为 pH 6.9, 砖红壤粘粒为 pH 6.8, 无定形氧化铁为 pH 6.7, 高岭石为 pH 6.1, 三水铝石为 pH 4.2。初步表明 pH 与解吸量之间的相互影响, 还受粘粒矿物表面性质的制约, 其机理则有待于进一步研究。

表 5 磷解吸量对解吸平衡液 pH 的影响

Table 5 Effect of P desorbed on the pH of equilibrium solution after desorption

| 试样 Samples | 样本数 <i>n</i> | 范围 Range | | $y = a + b \cdot x$ | | |
|---------------------------------|-----------------|---|----------------|---------------------|--------------------|-----------|
| | | 磷解吸量 ($\mu\text{mol/g}$) P desorbed (<i>x</i>) | pH(<i>y</i>) | <i>a</i> | $b \times 10^{-3}$ | <i>r</i> |
| 砖红壤 (L) | 7 | 0—53.9 | 9.25—7.75 | 9.31 | -29 | -0.990*** |
| 火山灰土 (V) | 9 | 0—93.9 | 9.30—8.33 | 9.14 | -8.2 | -0.936*** |
| 无定形硅酸铝 (A _{Al-Si}) | 9 | 0—198 | 8.86—7.93 | 8.73 | -4.6 | -0.975*** |
| 无定形氧化铁 (A _{Fe}) | 9 | 0—375 | 8.20—7.05 | 8.09 | -3.0 | -0.960*** |

(三) F^- 和 OH^- 离子对三水铝石表面吸磷的连续解吸

F^- 和 OH^- 离子都是能与磷酸根竞争可变电荷表面吸附位的配位体, 而三水铝石与磷酸根或 F^- 离子作用时, 会同时发生专性吸附和化学沉淀反应。因此, 我们进行了三水铝石对磷的吸附和连续解吸的试验(表 6), 旨在从它们相互置换的现象中, 探讨吸附机理及其区分的可能途径。

表 6 结果表明, 三水铝石所吸附的磷可被 F^- 和 OH^- 离子相继置换达 62% 至 92%, 并与磷在表面的覆盖程度相关。表 6 中所示的 F^- 离子解吸磷量, OH^- 离子解吸磷量或剩余的吸附磷量对磷的吸附量(x)的关系可用下列方程表示:

$$\text{F}^- \text{ 离子解吸磷量: } y(1) = 0.27x - 18.2, r = 0.995^{***}, n = 8;$$

$$\text{OH}^- \text{ 离子解吸磷量: } y(2) = 0.52x + 52.8, r = 0.975^{***}, n = 6;$$

$$\text{剩余的吸附磷量: } \lg y(3) = a + bx, r = 0.968^{***}, n = 8。$$

表 6 三水铝石表面上磷的吸附和连续解吸

Table 6 The adsorption and continuous

| 起始磷吸附量 Initial P adsorbed (1) | (A) 与 0.01mol/l NaF 溶液平衡后 Desorption with 0.01mol/l NaF (1:250) | | | |
|--|--|---|-------------------|----------------------|
| | P desorbed (2) | Desorption percentage (2)/(1)×100 | F adsorbed (3) | Total F and P (4) |
| 122 | 21.8 | 17.9% | 789 | 867 |
| 240 | 50.0 | 20.8 | 1250 | 1390 |
| 482 | 96.8 | 20.1 | 1342 | 1630 |
| 704 | 168 | 23.9 | 1289 | 1657 |
| 894 | 230 | 25.7 | 1250 | 1684 |
| 1314 | 313 | 23.8 | 1092 | 1780 |
| 1504 | 371 | 24.6 | 1039 | 1801 |
| 1589 | 432 | 27.2 | 974 | 1699 |
| | | | | 1708±68 (n = 6) |

Note: (4) = ((1) - (2)) + ((3) - (2)); (7) = (1) - (2) - (5); (8) = (3) - (6).

The unit for adsorption, desorption and the residual of phosphate and F^{-1} is $\mu\text{mol/g}$.

这表明解吸量或剩余吸附量均受起始磷吸附量所制约,并呈极显著相关。而被 OH^{-} 离子置换的磷解吸量 $y(2)$ 与经 F^{-} 离子解吸后残余的吸附磷量 $x(1)$ 之间,也呈极显著的直线正相关: $y(2) = 38 + 0.71x(1), r = 0.980^{***}, n = 8$ 。

从这些方程的 a 和 b 值的大小及 a 值的正或负,可以看出 OH^{-} 离子对磷的解吸能力远比 F^{-} 离子为强。从表 6 中可计算得到 OH^{-} 和 F^{-} 离子对磷的解吸百分数平均值,分别为 $58\% \pm 8\%$ 和 $23\% \pm 3\%$,而且 OH^{-} 解吸的是不为 F^{-} 解吸的相对难解吸的吸附态磷,也同样证明 OH^{-} 离子对磷的解吸能力强于 F^{-} 离子。虽经 F^{-} 和 OH^{-} 离子连续解吸仍然剩余 8—38% 的磷未能解吸。据此,似可以认为,三水铝石对磷的吸附,至少存在两种结合松紧不同的吸附形态,或称两种吸附机理(如单齿的和双核的配位);而最终未被解吸(包括被溶解)的部分,则可能以化学沉淀而被吸持。若真如此,则 $F^{-}\text{-OH}^{-}$ 连续解吸似可作为一种区分磷吸附的形态(或机理)和沉淀态的定量方法来深入研究。

其次,磷酸盐化三水铝石与 F^{-} 离子之间可能同时发生配位体交换反应和化学沉淀反应,它反映在 F^{-} 离子的被吸附。从表 6 可见,当起始磷吸附量大于 $240\mu\text{mol/g}$ 时, F^{-} 离子的吸附量 (y) 随起始的磷吸附量 (x) 增加而减少 $(y = 1518 - 0.33x, r = -0.992)$ 。当 x 小于 $240\mu\text{mol/g}$ 时,处于三水铝石对磷的强烈吸附区,被吸附的磷酸根可能以双核或双齿配合物为主,其对表面的覆盖显然比单齿配合物为大,这可能是导致初始两个磷吸附值下 F^{-} 吸附量与磷吸附量间关系背离的原因之一。从表 6 中可以求得 $(F^{-}$ 吸附量)/(磷吸附量)的摩尔比值,在起始磷吸附量大于 $240\mu\text{mol/g}$ 时,均在 14 以下,而初始两个磷吸附量即 122 和 $240\mu\text{mol/g}$ 时,该值分别为 36 和 25,这也给予了部份解释。

在本实验中,三水铝石与 NaF 溶液的比例是恒定的,NaF 的浓度也是定值,但三水铝石对 F^{-} 离子的吸附量却变动在 $789\text{—}1342\mu\text{mol/g}$ 之间(表 6)。这是因为三水铝石的吸附位或表面位,在磷酸盐化中被不同量的磷酸根所占或覆盖,因此导致了 F^{-} 离子吸附量

(除注明所有单位均为 $\mu\text{mol/g}$, 25°C , 1: 250)

desorption of phosphate on gibbsite surface

| (B)经(A)处理后试样再与 0.01mol/l NaOH 平衡 Desorption with 0.01MNaOH after (A) | | | | (A)及(B)处理后的残余量 Residual after (A) + (B) | | |
|---|-------------------|--------------|------|--|------------------------|--------------------|
| P desorbed (5) | F desorbed (6) | Desorption % | | Phosphate (7) | F ⁻¹ (8) | Total (7) + (8) |
| | | P | F | | | |
| 53.9 | 331 | 44.2 | 42.0 | 46.3 | 458 | 504 |
| 148 | 452 | 61.7 | 36.2 | 42.0 | 798 | 840 |
| 316 | 470 | 65.6 | 35.0 | 69.0 | 872 | 941 |
| 468 | 436 | 66.5 | 33.8 | 68.0 | 853 | 921 |
| 585 | 402 | 65.4 | 32.2 | 79.0 | 848 | 927 |
| 811 | 358 | 61.7 | 32.8 | 190 | 734 | 924 |
| 810 | 331 | 53.8 | 31.8 | 322 | 708 | 1008 |
| 770 | 319 | 48.4 | 32.8 | 387 | 655 | 1042 |
| | | | | | | 960±52 (n = 6) |

与磷起始吸附量之间的负相关。如果把三水铝石表面易发生 $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{F}^-$ 配位体交换的吸附位除外,余下的表面则紧紧地吸持着磷酸根和 F^- 离子(包括专性吸附和化学沉淀)。因此,剩余部分的表面(以吸附磷和氟的 μmol 表示)应该较为接近。如表 6 第五栏所示,当起始磷吸附量大于 $240 \mu\text{mol/g}$ 时,吸附总量变动在 $1630 \sim 1801 \mu\text{mol/g}$ 之间,平均为 1708 ± 68 ($n = 6$),变异系数仅为 0.04,非常接近。与三水铝石对磷的最大吸附量(M_H) $1691 \mu\text{mol/g}$ (表 1)比较,则扣除易发生配位体交换的那部分之后,三水铝石吸附的磷和氟总量平均为 M_H 值的 $101\% \pm 4\%$ 。同理,表 6 中还反映出,磷酸盐化三水铝石经 F^- 和 OH^- 离子连续解吸之后,剩余部份的磷和氟总量,当起始磷吸附量大于 $240 \mu\text{mol/g}$ 时,平均为 $960 \pm 52 \mu\text{mol/g}$,变异系数仅为 0.05,很接近,表明两种不同价的阴离子在三水铝石表面的覆盖具有加和性,也即它们在三水铝石表面既竞争又互相补充表面位。结合表 4 所示的 pH 与磷解吸百分数的关系,可以认为在本实验条件下,不被 OH^- 和 F^- 离子解吸的磷酸根和氟离子(表 6 中(7)和(8)两栏)则可能以磷铝沉淀和冰晶石形态存在。因此,利用 $\text{F}^- - \text{OH}^-$ 离子连续解吸法以区分被土壤中可变电荷表面所吸持的磷酸根的吸附之强弱和沉淀及其数量,看来是值得进一步研究的。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所编,1980: 土壤理化分析。上海科技出版社。
- [2] 何群和陈家坊,1984: 土壤胶体表面羟基释放的初步研究。土壤学报,第21卷4期,401—409页。
- [3] 邵宗臣和陈家坊,1984: 几种氧化铁的离子吸附特性的研究。土壤学报,第21卷2期,153—162页。
- [4] 陈家坊,1983: 氧化物。见熊毅等编著:“土壤胶体”(第一册),第132—147页,科学出版社。
- [5] 赵美芝和陈家坊,1981: 土壤对磷酸根离子的吸附的初步研究。土壤学报,第18卷1期,71—79页。
- [6] Bache, B. W. and I. Christina, 1980: Desorption of phosphate from soil using anion exchange resins. J. Soil Sci., 31(2): 297—306.
- [7] Barrow, N. J., 1984: Modelling the effects of pH on phosphate sorption by soils. J. Soil Sci., 35: 283—

297.

- [8] Haynes, R. J. and R. S. Shift, 1985: Effect of liming and air-drying on the adsorption of phosphate by some acid soils. *J. Soil Sci.*, 36: 513—521.
- [9] Hingston, F. J., A. M. Posner and J. P. Quirk, 1972: Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.*, 23: 175—192.
- [10] Hingston, F. J., A. M. Posner and J. P. Quirk, 1974: Anion adsorption by goethite and gibbsite. II. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces. *J. Soil Sci.*, 25: 16—26.
- [11] Kafkafi, U., A. M. Posner and J. P. Quirk, 1967: Desorption of phosphate from kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31(3): 348—353.
- [12] Kafkafi, U., B. Bar-Yosef, 1969: Effect of pH on the adsorption and desorption of silica and phosphate on and from kaolinite. *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo, Vol. 1*, pp.: 691—696.
- [13] Kyle, J. H., A. M. Posner and J. P. Quirk, 1975: Kinetics of isotope exchange of phosphate adsorbed on gibbsite. *J. Soil Sci.*, 26: 32—43.
- [14] Yuan, T. L., 1980: Adsorption of phosphate and water-extractable soil organic material by synthetic aluminum silicates and soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44(5): 951—958.

DESORPTION CHARACTERISTICS OF PHOSPHATE ON VARIABLE-CHARGE SURFACE IN SOILS

Wang Jianlin and Chen Jiafang

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

Summary

The desorption of phosphate determines the transformation and translocation of phosphorus in soils, and affects the P nutrition of soils and the environmental effect of phosphorus. Accordingly, it is of great importance to study the desorption characteristics of phosphate. In the present study laterite (L), volcanic ash soil (V), kaolinite (Kl) and synthetic amorphous aluminum silicate (A_{Al-si}), amorphous iron oxide (A_{Fe}) and gibbsite (G) were used to investigate the desorption characteristics of phosphate on the variable-charge surface in soils. The results showed that the phosphate desorbed by 0.01 molL^{-1} NaF (pH 7.08) was determined by phosphate adsorbed previously, and the relationship between them could be well described by using linear and exponential equations. The average desorption percentages were shown as follows: $Kl(66\%) > A_{Al-si}(60\%) > L(55\%) \gg A_{Fe}(29\%) > G(23\%) \gg V(9\%)$. The variation degree of desorption percentage was related to the constituents of samples.

The phosphate desorption was determined by the pH of desorption solution which could affect the proton dissociation of phosphate and the surface charges of colloids. The phosphate desorption increased consistently with the initial pH(pHi) of desorbent except that for the kaolinite and gibbsite it decreased at first and then increased. The pH of equilibrium desorption solution (pHe) firstly showed an increase and then followed by a decrease. When the ΔpH , the difference of pHe and pHi, was equal to zero, the pH of desorption solution was affected by the surface characteristics of minerals. The critical pH for the samples was $V(7.7) > A_{Al-si}(6.9) > L(6.8) > A_{Fe}(6.7) > Kl(6.1) > G(4.2)$.

Using F^- and OH^- to desorb continuously the phosphate adsorbed by gibbsite, we found that the desorption percentage of phosphate by F^- and OH^- was 62%—92%. The phosphate

desorbed by F^- , the phosphate desorbed by OH^- and the residual phosphate adsorption was significantly positively correlated to phosphate adsorption. The phosphate desorbed by OH^- was more than that by F^- , and their average desorption percentages were $58\% \pm 8\%$ and $23\% \pm 3\%$ respectively. At the same time when F^- desorbed the phosphate adsorbed, F^- was adsorbed to the gibbsite surface, and the F^- adsorbed was negatively correlated with the phosphate adsorbed. The sum of adsorption or residual of phosphate and F^- on the gibbsite surface varied unobviously, which indicated that phosphate and F^- could compete compensate each other's surface adsorption sites. The undesorbed phosphate and F^- might exist in a form of aluminum phosphate precipitate or cryolite on the gibbsite surface. Therefore, it seems important to distinguish the adsorption from the precipitation of the phosphate retained on the variable-charge surface in soils by using F^- and OH^- to desorb the adsorbed phosphate continuously.

· 新刊物出版消息 ·

《PEDOSPHERE》(土壤圈)英文刊物 ——中国目前唯一的外文版土壤学刊物 1991年创刊出版

《Pedosphere》英文刊物为季刊, 1991年正式出版, 主办单位为中国科学院南京土壤研究所和中国科学院土壤圈物质循环开放研究实验室, 由科学出版社出版、印刷并向国内外公开发行人。

《Pedosphere》为我国英文版土壤学科高级学术刊物, 主要刊登土壤学各分支学科的学术论文, 并刊登少量研究简报。主要读者对象为土壤学科和有关学科的科技人员以及有关高等院校的教师、研究生等。

投寄《Pedosphere》英文刊物的稿件必须是未曾发表过的, 并请勿一稿两投。作者请将中、英文稿各一式两份, 并附 200 字以内的中、英文摘要各一份投寄该刊编辑部; 或者先将中文稿一式两份, 并附不超过 200 字的中、英文摘要各一份寄该刊编辑部, 经送审决定刊用后, 由编辑部通知作者寄英文稿。

《Pedosphere》编辑部地址: 江苏省南京市北京东路 71 号中科院南京土壤研究所转。邮政编码: 210008。

订阅《Pedosphere》英文刊物请直接与科学出版社发行处期刊科(地址: 北京市东黄城根北街 16 号, 邮政编码: 100010)联系。