

# 石灰性土壤与磷酸盐的反应及 吸持态磷的同位素交换性

王光火 朱祖祥

(浙江农业大学, 310029)

J. K. Syers

(英国纽卡斯尔大学农学院)

## 摘 要

本文研究了一种石灰性土壤(埧土)与磷酸盐的反应动态过程。短期反应的等温吸附研究表明,在低磷浓度下,以吸附反应机制为主,吸持态磷的同位素交换性随着吸持量的增加而增加;在高磷浓度下,以形成磷酸盐的沉淀反应机制为主,吸持态磷的同位素交换性随着反应时间的延长和吸持量磷数量的增加而降低。认为在低施磷水平下,土壤中铁、铝氧化物对磷的吸持起重要作用。

本文还探讨了在长期(260天)恒温恒湿培养过程中,土壤可溶性磷、交换性磷和 Olsen-P 的动态变化,施磷水平对上述磷素含量及对吸持态磷解吸难易的影响。并对 $^{32}\text{P}$ 标记的土壤进行了磷素分级。

**关键词** 石灰性土壤,同位素交换,吸附,沉淀,磷素分级

在石灰性土壤中,  $\text{CaCO}_3$  对磷酸盐的吸持起重要作用。  $\text{CaCO}_3$  的存在能抑制(或降低)磷酸盐的溶解度以及作物有效磷的数量。关于碳酸钙与磷酸盐的反应,文献中已有许多报道。Cole等<sup>[2]</sup>的研究结果表明,在低磷浓度下,磷酸根在碳酸钙表面先形成单层吸附,吸附数据很适合简单的 Langmuir 吸附等温式。同时,吸持的磷几乎全部可以同溶液中的 $^{32}\text{P}$ 发生交换。随着施磷量的增加,当溶液中磷的浓度超过某一极限值时,磷酸根即与从碳酸钙溶解出来的钙发生沉淀反应,并认为首先生成的是磷酸二钙(DCP)。在高磷浓度下,只有30%左右的吸持态磷可以同 $^{32}\text{P}$ 进行交换。Holford等<sup>[3]</sup>研究了可溶性磷与石灰石的反应,也得到类似的结果。但他们认为在单层吸附之后,随着溶液中磷浓度的增加,在单层之上发生物理吸附或生成磷酸八钙(OCP)沉淀。Freeman和Rowell<sup>[4]</sup>的研究表明,方解石与磷酸盐的反应,很快生成DCP,然后DCP缓慢地转变成OCP。当方解石每克吸持0—10 $\mu\text{g}$ 磷时,形成单层吸附,吸持态磷可以百分之百地同 $^{32}\text{P}$ 交换;当每克吸持200—1000 $\mu\text{g}$ 磷时,即发生沉淀反应,吸持态磷的交换百分数降低到30%。

石灰性土壤含有游离的碳酸钙,但远比纯碳酸钙体系复杂。有研究表明,即使在石灰性土壤中,铁、铝氧化物在磷的吸持反应中仍然起着重要的作用<sup>[1,6]</sup>。本试验研究了一种石灰性土壤(埧土)与可溶性磷酸盐的反应动态过程,探讨了吸持态磷的同位素交换性随着反应时间的延长所发生的变化,并与其他常规提取方法进行了比较。

## 一、材料和方法

### (一) 材料

供试壤土采自陕西杨陵镇,取表土磨碎过 1mm 筛孔。土壤 pH 7.7 (水:土为 5:1),含有机质 17.9 g/kg 土,粘粒 (<2 $\mu$ m)24%, CaCO<sub>3</sub> 93.5g/kg 土,土壤吸磷容量 (Saunders<sup>[6]</sup>)为 832 $\mu$ g/g 土。

### (二) 方法

1. 吸附等温线测定: 在 50ml 塑料离心管中进行。以 0.01mol/L CaCl<sub>2</sub> 为支持电解质,水:土为 20:1,施磷 (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 等级为 0—2000 $\mu$ g/g 土。试样在 25 $^{\circ}$ C 下连续振荡 1 至 28 天,在每一时间间隔,加入 1ml 无载体 <sup>32</sup>P 溶液,再继续振荡 24 小时,然后离心,分析离心液中的磷浓度和 <sup>32</sup>P 放射性强度。

2. 长期培养试验: 将 100 克土样同 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液充分拌匀,使施磷量相当于土壤吸磷容量 (PRC) 的 40% 和 80%,并设不施磷处理作对照。土样置于 25 $^{\circ}$ C 培养箱中,湿度保持为田间持水量的 80%。

于不同的培养时期,取适量土样分别测定其可溶性磷 (0.01mol/L CaCl<sub>2</sub> 提取), <sup>32</sup>P 交换性磷 (Pe) 和 Olsen-P。并在培养 260 日后,取适量土样风干、磨碎。称取 0.5g 土样置于 50ml 离心管中,加入 1ml 无载体 <sup>32</sup>P 溶液,继续在 25 $^{\circ}$ C 下培养两个星期,然后依照 Hedley 等<sup>[4]</sup>的方法对同位素标记的土样进行磷的分级。具体做法是在 20 $^{\circ}$ C 下,对 0.5g 土壤相继用 0.5g 阴离子交换树脂 (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 型), 30ml 0.5mol/L NaHCO<sub>3</sub> (pH8.5)、30ml 0.1mol/L NaOH 和 30ml 1mol/L HCl 溶液振荡提取 16 小时,将土壤磷分成树脂-P, NaHCO<sub>3</sub>-P, NaOH-P 和 HCl-P。最后对残余土壤用 HClO<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 进行消化,测定残余磷。

溶液中 <sup>32</sup>P 放射性强度在 Beckman L55000TA 机上用液闪法测定。同位素交换性磷依下式计算:  

$$Pe = {}^{31}P_{\text{液}} \times \frac{({}^{32}P_0 - {}^{32}P_t)}{{}^{32}P_t}$$
 其中 <sup>31</sup>P<sub>液</sub> 为溶液中磷含量, <sup>32</sup>P<sub>0</sub> 和 <sup>32</sup>P<sub>t</sub> 分别表示起初加入的和反应后残留在溶液中的 <sup>32</sup>P 含量。

## 二、结果与讨论

### (一) 吸附等温线

在低施磷水平下 (5—80 $\mu$ g/g 土), 吸附等温线对 Langmuir 吸附方程式很适合,这时的反应可能是以磷酸根在土壤固体表面的吸附作用为主。但是,土壤吸持的磷酸根并非象纯 CaCO<sub>3</sub> 体系一样全部可以同溶液中的 <sup>32</sup>P 进行交换,而是随着吸磷量的增加,吸持态磷的交换百分数相应地增加(图 1)。当吸磷量低时,磷酸根可能主要吸收于铁、铝氧化物表面的高能点位上,交换百分数低<sup>[7]</sup>。随着吸磷量增加,吸附能下降,并有越来越多的磷酸根吸附于碳酸钙表面的低能点位上,因此交换性增加。看来,在低施磷水平下,铁、铝氧化物在壤土对磷酸根的吸持以及对吸持态磷的有效性方面有重要影响。

在高施磷水平 (100—2000 $\mu$ g/g 土), 随着反应时间的延长,吸附等温线由 1 日的近 Langmuir 型逐渐转变成直线型(图 2)。吸持态磷的交换百分数亦随之降低。一般来说,在任一反应时间,吸持态磷的交换百分数有随着吸磷量的增加而降低的趋势(图 3)。四个星期后,几个最高施磷等级下吸持磷的交换百分数只有 30% 左右。上述事实表明,在高施磷水平下,形成磷酸钙盐的沉淀反应在石灰性土壤对磷的吸持中可能起主导作用。

### (二) 长期培养过程中土壤磷素状况的变化

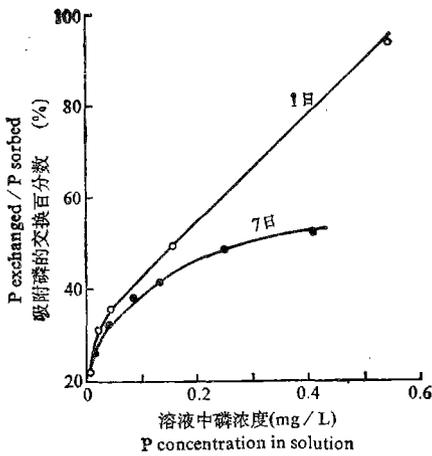


图1 在低磷浓度下土壤吸持态磷的同位素交换

Fig. 1 Isotopic exchangeability of sorbed P in the soil at low phosphate concentrations

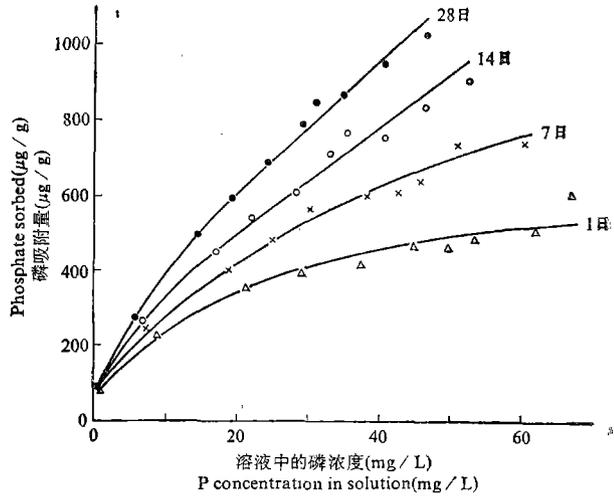


图2 土壤对磷酸盐的吸附等温线

Fig. 2 Phosphate sorption isotherms of the soil

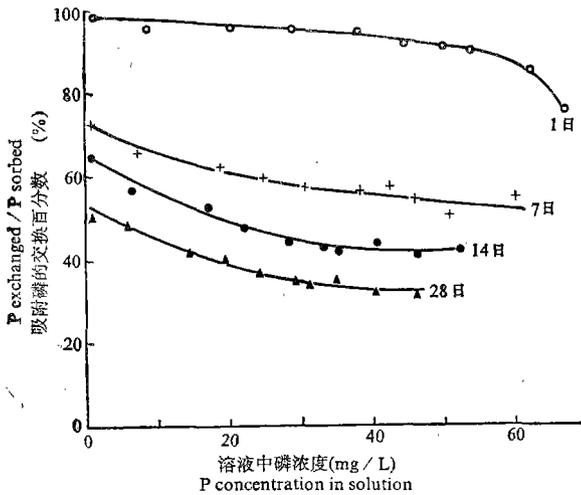


图3 在高磷浓度下土壤吸持态磷的同位素交换

Fig. 3 Isotopic exchangeability of sorbed P in the soil at high phosphate concentrations

在长达 8 个多月的培养过程中,对照(未施磷)土壤中的可溶性磷、交换性磷 (Pe) 和 Olsen-P 的含量变化很小。当施磷量分别为土壤吸磷容量的 40%(低)和 80%(高)时,土壤磷素状况在培养过程中的动态变化如图 4 和图 5 所示。

在两种施磷水平下,供试土壤的 Olsen-P 含量均高于相应的 Pe 含量。对于酸性红壤,在相同的试验条件下,则有相反的趋势(作者未发表的资料)。产生这种现象的原因还不完全清楚。施磷水平对于供试土壤的可溶性磷, Pe 及 Olsen-P 均有显著的影响。高

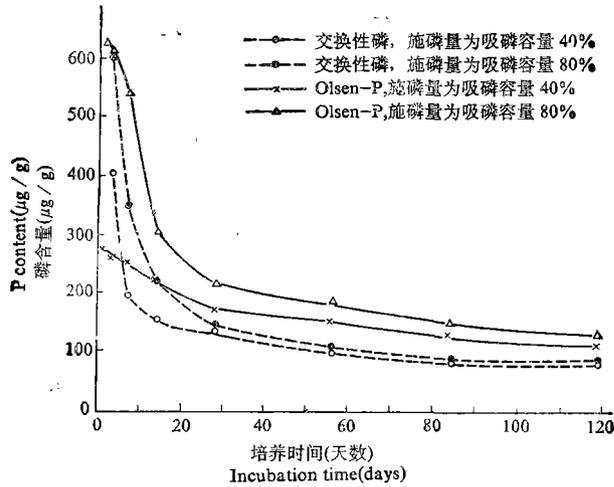


图 4 培养过程中土壤交换性磷和 Olsen-P 的变化

Fig. 4 Changes in the amounts of exchangeable-P and Olsen-P in the soil during incubation

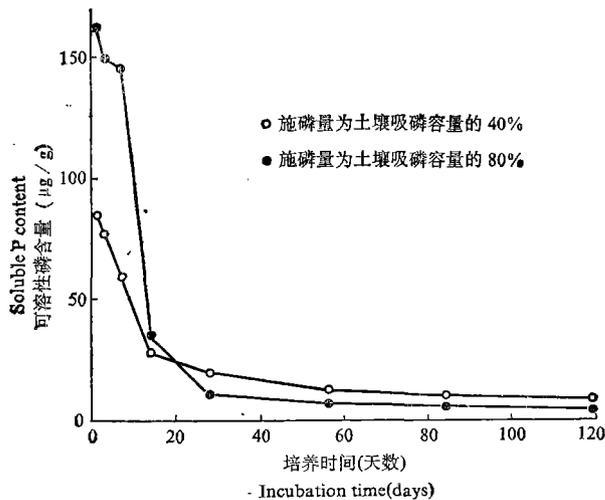


图 5 培养过程中土壤可溶性磷含量变化

Fig. 5 Changes in the content of soluble-P in the soil during incubation

施磷水平的 Olsen-P 始终比低施磷水平者高, 但最显著的差异表现在培养开始后的头两个星期以内。Pe 的变化在头两个星期与 Olsen-P 有相似的趋势, 第四个星期后, 两种施磷水平尽管相差一倍, 但 Pe 值却非常接近。从图 5 可见, 在培养开始后的 1—2 个星期之间, 高施磷水平处理的可溶性磷含量急剧下降, 而后反比低施磷水平者低, 很可能是由于发生了生成磷酸钙沉淀反应之故。经过大约两个星期的反应之后, 高施磷水平下反应产物的同位素交换性和溶解度均较低施磷水平者为低。

经过大约四个月的培养以后, 对施磷土壤用 0.01 mol/L CaCl<sub>2</sub> (水: 土为 20:1) 进行了

表 1 培养 119 日后施磷土壤中磷的解吸

Table 1 Successive desorption of the soil with P addition after 119-days incubation

施磷量(相当于吸磷容量的%) P addition (% of PRC)	解吸磷量 P desorbed ( $\mu\text{g/g}$ )					
	第 1 次 1st	第 2 次 2nd	第 3 次 3rd	第 4 次 4th	第 5 次 5th	第 6 次 6th
40	8.5	5.6	4.6	4.0	3.6	3.3
80	4.5	3.1	2.7	2.4	2.4	2.1

表 2  $^{32}\text{P}$  标记土样的磷素分级Table 2 Fractionation of phosphorus in the  $^{32}\text{P}$  labeled soil

施磷量 (相当于吸磷容量的%) P addition (% of PRC)	提取磷量 P extracted ( $\mu\text{g/g}$ )				提取加入 $^{32}\text{P}$ 的百分数 $^{32}\text{P}$ extracted/ $^{32}\text{P}$ added(%)			
	树脂	$\text{NaHCO}_3$	$\text{NaOH}$	$\text{HCl}$	树脂	$\text{NaHCO}_3$	$\text{NaOH}$	$\text{HCl}$
0	10.3	13.2	5.4	231.2	33.6	22.2	19.4	12.2
40	68.9	46.8	11.4	318.7	57.0	18.3	8.7	9.5
80	71.5	80.0	8.6	45.9	51.6	24.5	8.0	12.0

磷的连续解吸试验。结果表明,高施磷水平下土壤所吸持的磷比低施磷水平者较难解吸(表1),所能维持土壤溶液中的磷浓度比较低。但在本试验条件下,很难确定是何种特定的磷酸盐控制着土壤溶液中磷的浓度。尽管如此,壤土所表现出来的上述磷素特征,在磷肥施用不可忽视。

对经过长达 260 天培养后的土样进行了磷素分级,结果如表 2 所示,在不施磷情况下,绝大部分可提取磷属于  $\text{HCl-P}$  组分。Hedley 等<sup>[4]</sup>认为  $\text{HCl-P}$  主要是酸溶性磷酸钙类盐。这部分磷活性低,只有很小一部分可以同  $^{32}\text{P}$  进行交换。土壤交换性磷主要来自树脂-P 和  $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ , 其次是  $\text{NaOH-P}$ 。 $\text{NaOH-P}$  组分被认为主要是与铁、铝氧化物结合着的磷,也包括小部分活性有机磷在内。 $\text{NaOH-P}$  数量虽然很少,但却结合着加入  $^{32}\text{P}$  总量的近 20%,表明铁、铝氧化物表面对磷酸根的亲和力相当强。施磷处理大幅度地增加了土壤  $\text{HCl-P}$  的含量,高施磷水平的这种影响更加明显,表明可能有很大一部分加入土壤的磷酸根与钙反应生成了磷酸钙类沉淀。同时,施磷处理也显著地提高了土壤树脂-P 和  $\text{NaHCO}_3\text{-P}$  的含量,即显著地提高了土壤有效磷含量。和低施磷水平相比,高施磷水平并没有明显增加树脂-P 的含量,而是显著地提高了  $\text{HCl-P}$  的含量,对  $\text{NaHCO}_3\text{-P}$  也有较大程度的提高。

树脂-P 是土壤中对植物最有效的磷素组分。 $^{32}\text{P}$  跟踪标记表明,由于施磷处理显著地提高了土壤树脂-P 的含量,因而也显著地提高了  $^{32}\text{P}$  与树脂-P 组分结合在一起的比例。但是,尽管施磷处理大幅度地提高了土壤  $\text{HCl-P}$  的数量,却并不增加  $\text{HCl-P}$  的交换性,这表明新生成的  $\text{HCl-P}$  和土壤原来存在的  $\text{HCl-P}$  组分一样,活性很低。在本试验条件下,壤土中  $\text{HCl-P}$  对土壤交换性磷总量有大约 10% 的贡献。

## 参 考 文 献

1. 李鼎新,汪美玲,曹美英,1989: 黄土高原地区几种土壤磷的吸附和解吸研究。土壤通报,第 20 卷 4 期,150 页。

2. Cole, C. V., Olsen, S. R. and Scott, C. O., 1953: The nature of phosphate sorption by calcium carbonate. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 17:352—356.
3. Freeman, J. S. and Rowell, D. L., 1981: The adsorption and precipitation of phosphate on to calcite. *J. Soil Sci.*, 32:75—84.
4. Hedley, M. J., White, R. E. and Nye, P. H., 1982: Plant-induced changes in the rhizosphere of rape (*Brassica Napus* var. Emerald) seedlings. III. Changes in L value, soil phosphate fractions and phosphatase activity. *New Phytol.*, 91:45—56.
5. Holford, I. C. R. and Mattingly, G. E. G., 1975a: Phosphate sorption by Jurassic oolitic limestones. *Geoderma*, 13:257—264.
6. Holford, I. C. R. and Mattingly, G. E. G., 1975b: The high- and low-energy phosphate adsorbing surfaces in calcareous soils. *J. Soil Sci.*, 26:407—417.
7. Ryden, J. C. and Syers, J. K., 1977: Desorption and isotopic exchange relationships of phosphate sorbed by soils and hydrous ferric oxide gel. *J. Soil Sci.*, 28:596—609.
8. Saunders, W. M. H., 1965: Phosphate retention by New Zealand soils and its relationship to free sesquioxides, organic matter, and other soil properties. *N. Z. J. Agric. Res.*, 8:30—57.

## SORPTION AND EXCHANGEABILITY OF IN CALCAREOUS SOIL

Wang Guanghuo and Zhu Zuxiang

(*Zhejiang Agricultural University, 310029*)

J. K. Syers

(*Faculty of Agriculture, University of Newcastle upon Tyne*)

### Summary

Studies on the reaction between phosphate and a calcareous soil in terms of sorption isotherms indicated that at low phosphat concentrations, phosphat was adso rbed on the surface of soil particles; the exchangeability of sorbed phosphate incr eased with amount of phosphate sorbed suggested that iron and aluminium oxides had an important role in phosphate adsorption in the soil. At high phosphate con centrations, precipitation occurred due to formation of calcium phosphate, and the exchangeability of sorbed phosphate declined with the time of reaction and the amount of phosphate sorbed.

Kinetic changes of soluble-P,  $^{32}\text{P}$  exchangeable-P and Olsen-P in the soil with and without phosphate addition were also studied through a long period of incuba tion (up to 260 days) experiment, fractionation of phosphorus in the  $^{32}\text{P}$  labeled soil was conducted finally.

**Key words** Calcareous soil, Isotopic exchange, Sorption, Precipitation, Pho sphorus fractionation