

几种土壤和粘土矿物上磷的解吸*

赵美芝

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

用0.5NHOAc、0.5NNH₄F和0.1NNaOH浸提的方法,研究了儿种土壤和粘土矿物上磷的解吸与矿物组成和时间的关系,以及追加吸附及其解吸状况,结果表明,全部供试样品磷的解吸量都随吸磷量的增加而增加;解吸平衡的时间除红壤需要1天外,其余样品均在1小时内基本上达到平衡,同时可见缓慢解吸作用的存在;追加吸附中可见到从吸附正值到吸附负值的转变,以及0.1NNaOH解吸磷量的明显变化。

阴离子的解吸及其机理的研究,相对于吸附而言,是较为薄弱的环节,然而却是十分重要的研究课题。就植物营养而言,已有研究表明,作物根部从土壤中吸取养分的过程,就取决于解吸的特征^[6,8,11];其次,随着环境科学的兴起和发展,研究致污染阴离子的吸附容量、被吸附离子解吸的条件及其形态,越显得重要和迫切。因此,晚近在磷酸盐吸附的动力学方面的研究已有明显加强,文献日益增多^[6,11,14];此外,研究解吸也是从另一个侧面探求吸附机理的一条十分重要的途径^[6,7,14,16]。

利用不同溶剂浸提是研究解吸的最简便的方法,但是该方法是经验的,有时还会因吸附条件的不同带来一些困难。例如铁、铝氧化物对磷酸盐的吸附,在高浓度时,与被吸附的磷酸根离子形成单齿络合物而易于解吸;在浓度低时,则形成双核络合物,致使被吸附的磷酸根离子吸附得很紧而难以解吸^[15]。此外,在提取的过程中,随着液相中磷的浓度的降低,促进了单齿络合物向双核络合物的转化,使原来易于解吸的变成难以解吸的形态。而进入到液相中的磷,还能再次为固相所吸附^[10],尤其是在水土比率高和提取时间长的情况下,这种再吸附作用更为明显。再就是解吸也有缓慢作用,不可能达到真正的平衡等等。尽管如此,由于该法简便,且能反映土壤中速效养分的状况,因而在研究解吸过程时,一直普遍应用。

本实验选取了矿物组成各异,二三氧化物含量不同,有着一定代表性的土壤,研究磷的解吸与矿物组成和时间的关系,以及追加吸附及其解吸状况,为进一步阐明吸附机理,以及为合理施用磷肥提供部分理论依据。

一、供试样品和实验方法

供试样品为玄武岩母质发育的砖红壤(高岭石和三水铝石为主),第四纪红色粘土为母质的红壤(高

* 本工作是中国科学院科学基金资助的课题;并承蒙陈家坊教授的指导,特此致谢。

岭石和水化云母为主)和下蜀黄土发育的黄棕壤(水化云母为主)^[1]。各供试样品的基本性质均与前文相同^[3]。所有样品均为过 60 孔筛的风干样品。

$\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{Cl}^-$ 二元阴离子溶液的离子强度、溶液 pH、两种离子的克分子百分数、土/液比例、振荡及平衡时间以及温度均同前文^[3]。

实验一 解吸: 样品在作磷的等温吸附后, 先用 95% 的乙醇洗去游离态的磷后, 分别以 0.5N HOAc (pH4.2)、0.5NNH₄F (pH8.5) 和 0.1N NaOH 三种解吸剂作连续解吸实验(每一次解吸后, 都需用 95% 的乙醇洗去游离态的磷), 然后用钼蓝法测定溶液中的磷^[2], 分别计算每种解吸剂所解吸的磷量。

实验二 时间对磷解吸量的影响: 上述 4 个供试样品, 选用磷系列溶液中的 2 个浓度 (62 μg/ml 和 201.5 μg/ml) 和一种解吸剂 (pH8.5 的 0.5NNH₄F, 土/液比为 1:20, $t = 20^\circ\text{C}$, 连续解吸的间隔时间为: 1 小时、1 天、3 天、7 天、30 天、60 天和 322 天, 每次都振荡 1 小时(除振荡 1 小时立即分离者外, 其余均在振荡 1 小时后, 立即放入 20℃ 的恒温箱内, 并不时摇动), 然后分离, 测定上清液中的含磷量, 以计算出每次解吸的磷量(每次分离后, 均需用 95% 的乙醇洗去离心管内残留液中的磷, 然后再加入新鲜的 NH₄F)。

实验三 追加吸附及其解吸: 用砖红壤作等温吸附后, 先用 95% 的乙醇洗去试样中游离态的磷, 再分别移入同体积的最低浓度 (15.5 μg/ml) 的磷酸盐溶液中, 进行追加吸附。此时等温吸附中吸磷低的部分试样继续吸磷, 另一部分则发生解吸。而后同样洗去游离态的磷后, 再进行与实验一相同的解吸试验, 并计算出磷的解吸量。

二、结果和讨论

(一) 解吸等温线的特征

4 个供试样品的解吸量与其吸附量之间的关系, 都是吸磷量越少, 吸附得越紧, 解吸量亦最少。尤其是对于 0.5NHOAc 和 0.5NNH₄F 这两种解吸剂, 磷的解吸量和吸附量之间呈现良好的直线正相关, 即 $y = bx + c$ (图 1-a, 1-b)。从 b 值来看, 解吸剂为醋酸时, b 值的大小依次为高岭土 > 黄棕壤 > 红壤 > 砖红壤; 对于氟化铵, 则高岭土 > 红壤 > 黄棕壤 > 砖红壤。两种解吸剂解吸的结果, 都以砖红壤的 b 值为最小。

从图 1-a 还可以看到第四纪红壤的吸附量和解吸量之间的回归方程的相关系数虽然为 0.796* ($n = 7$), 但二者之间实为曲线关系, 也即吸磷量低时不易解吸, 吸磷量高时则易于解吸。其原因尚不清楚, 是否反映两种不同机理的吸附也有待研究。

再从解吸率来看(解吸量占吸附量的%), 在吸磷量低时, 红壤的解吸率为 44%, 高岭土和黄棕壤为 23—28%, 而砖红壤仅 10%; 在吸磷量高时, 高岭土几乎 100% 可以解吸, 其它样品也在 60—90% 之间。从图 1-a、1-b 解吸率大小的次序, 表明 b 值是一个可以反映某种吸附形态的磷解吸难易的一个指标。

被吸附的磷, 经 3 种解吸剂连续解吸后, 虽然解吸程度不等, 但都有相当一部分不能解吸(图 2)。

对于这部分残留的磷, 可能有 3 种情况: (1) 位于各高能点上; (2) 通过扩散进入微团聚体内表面^[8]; (3) 不溶性化合物的再结晶^[18, 19]。从本实验的结果来看, 低浓度时解吸量小, 可能主要由第一种情况所致。这与 Muljadi 等 (1966) 根据能量高低, 将吸附等

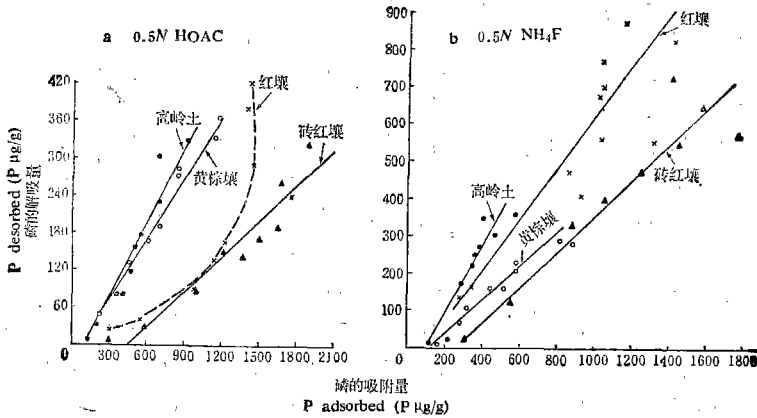


图 1 各种解吸剂解吸的磷与吸附的磷之间的关系

Fig. 1 Correlation between the phosphorus desorbed by various desorbents and that adsorbed

温线分成 3 个区的结果是一致的, 吸附能最高的第 1 区吸附得最牢, 因而也最难解吸, 高浓度残留在固相上的磷, 可能是由于第二种和第三种情况共同作用的结果。至于在相同浓度的情况下, 各个样品之间的差异, 则是第三种情况的作用, 其作用的大小, 视氧化物的含量而定。这是由于在洗涤的过程中, 将导致磷酸根离子表面状态的改变, 结果形成一种包括氧化物阳离子和配位体在内的六环络合物^[5,12]。图解如下:

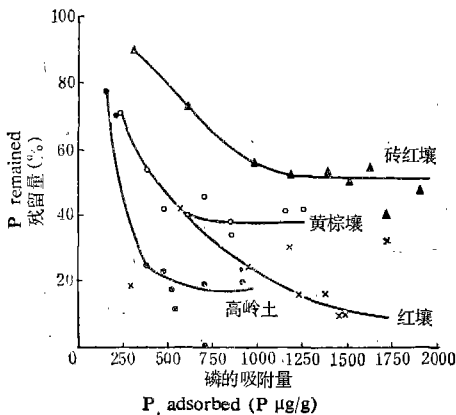
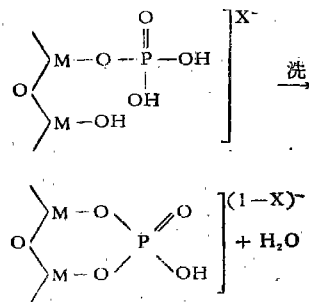


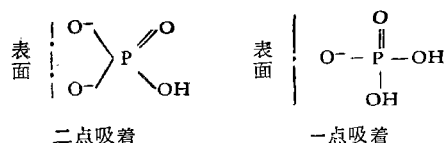
图 2 经连续解吸后样品上残留的磷(%)与吸附的磷之间的关系

Fig. 2 The relationships between the amount of phosphorus remained on samples after successive desorption and that of adsorbed



式中 M 代表 Fe 或 Al。所以, 如果氧化物的含量高, 第三种情况的可能性就大。本实验的结果也说明了这一点。例如游离氧化铁含量最高的砖红壤 (13%) 就表现出最难解吸 (图 2)。

另外 Robert 等 (1978) 在研究磷的吸附时, 也提出二种类似的吸附机制。他们认为尽管溶液中的磷是以 H_2PO_4^- 形态出现, 但最初却是以 HPO_4^{2-} 的形态被吸附的 (二点吸着), 此后再以 H_2PO_4^- 被吸附 (一点吸着), 示意如下:



在此之前, Kafkafi 等 (1967)^[43] 以及 Barrow 和 Shaw (1975)^[9] 也先后提出了磷酸根离子在高岭石和土壤上的二点吸着, 认为这种结构特别稳定, 因为磷酸四面体中二个氧原子之间的距离 (2.85—3.20 Å) 与高岭石晶体边面上二个铝原子之间的距离 (2.96 Å) 很接近。本文所示的结果表现出低浓度时解吸率低, 也可能与这种结合机制有关。

(二) 解吸与时间的关系

从不同时间的解吸结果来看, 供试样品中除红壤外, 其余三个样品, 1 小时已基本上达到解吸平衡。表现在 1 小时以上的解吸液中均测不出解吸的磷, 而红壤则需 1 天才能基本平衡 (表 1)。

表 1 解吸时间对磷的解吸量的影响

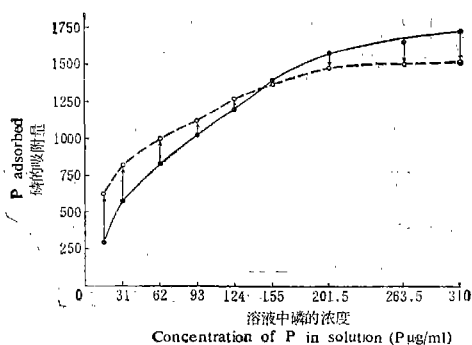
Table 1 Influence of desorption time on the amount of P desorbed by samples

样 品 Sample	加入磷量 ($\mu\text{gP/g}$) P added	吸磷量 ($\mu\text{gP/g}$) P adsorbed	0.5NNH ₄ F 解吸的次数 Times of the desorption with 0.5NNH ₄ F						残留的磷 (%) P remained		
			1		2		3			4	
			$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$	%		$\mu\text{g/g}$	%
砖红壤	3100	935	460	49.2	未检出	未检出	未检出	未检出	50.8		
	10075	1330	950	71.4					28.5		
红 壤	3100	910	635	69.8	158	17.4	未检出	未检出	12.9		
	10075	1280	1075	84.0	215	16.8			-0.78		
黄棕壤	3100	340	283	83.2	未检出	未检出	未检出	未检出	16.8		
	10075	530	515	97.2					2.83		
高岭土	3100	450	—	—	未检出	未检出	未检出	未检出	—		
	10075	680	519	76.3					23.7		

实验结果表明, 解吸也有快速和缓慢二个反应阶段, 表现在经 0.5N NH_4F 连续解吸后的样品, 继续浸泡在同一 NH_4F 溶液中 (保持 20°C), 并不时摇动, 经 322 天后分离, 浸提液中可测出磷, 其解吸的磷占吸磷量的 2—5%。在生产中, 这样的例子也屡见不鲜, 在大量施用磷肥之后, 其残效可达几年甚至几十年。例如在一次施用过量的过磷酸钙后, 对于茶树的肥效可维持 20 年之久^[4]。

(三) 追加吸附等温线及其解吸

从图 3 可以看出, 在低浓度时, 表现为继续吸附, 并逐渐趋向平衡, 达到一定浓度后, 便发生吸磷量的负值, 即固相上吸附态磷的解吸。这种现象的发生, 是由于在低浓度时,



○---○ 第一次吸附后的样品中, 分别加入 $15.5\mu\text{g P/ml}$
added P $15.5\mu\text{g/ml}$ in the samples after first adsorption

图 3 砖红壤追加吸附前后磷的吸附等温线

Fig. 3 P adsorption isotherms of the latosol
before and after readsorption

吸附点还有空缺, 随着浓度的增大, 吸附趋向饱和, 直至当固相上磷的浓度大于液相中磷的浓度时, 即出现了磷的解吸。如图 3 所示, 从吸附到解吸的转变过程, 也说明了磷被土壤所吸附并非都是“固定”的, 只不过是土壤对养分的一种储存。而图 3 的吸附和解吸的转折点, 对合理施肥具有一定的指导意义。例如土壤的含磷量很低而吸磷能力又较强的情况下, 施少量磷肥对作物的效果是不大的。相反, 施于那些含磷量较高的土壤, 则可用较少的磷肥去促进土壤吸附态磷向土壤溶液移动, 从而有利于作物吸收, 达到合理而经济施肥的目的。

其次, 比较追加吸附前后的吸附与解吸的回归方程, 可以看出 (表 2), 醋酸对磷的解吸变化极小, 连二者回归方程的斜率都相同, 磷的解吸量仍呈显著的正相关; 氟化铵对磷的解吸, 虽回归方程呈线性相关, 但其相关的显著性 ($P < 0.1$) 不如追加吸附之前 ($P < 0.001$); 变化最大的是氢氧化钠对磷的解吸, 从极显著的正相关到不相关。然而追加吸附前后解吸率的变化是较大的 (表 3), 追加吸附前, 只能解吸 $0.5\text{N NH}_4\text{F}$ 解吸后剩余量的 1—2%, 而追加吸附后, 则能解吸剩余量的 16—85%。若以 A 和 B 分别表示追加吸附前后磷的解吸量, Q 代表追加吸附前经 $0.5\text{N NH}_4\text{F}$ 解吸后固相上磷的残留量, 则 $\frac{B-A}{Q}$ (%) 增加了 20—48% (表 4)。虽然这一现象出现的原因, 由于体系比较复杂, 加

表 2 追加吸附前后磷的解吸量与吸附量回归方程的比较

Table 2 The regression equations for P desorbed and P adsorbed before
and after readsorption

解 吸 剂 Desorbing solution	追加吸附前 Before readsorption	追加吸附后 After readsorption
0.5NHOAc	$y = 0.18x - 0.08, r = 0.952^{***}$	$y = 0.18x - 0.07, r = 0.983^{***}$
0.5N NH ₄ F	$y = 0.53x - 0.15, r = 0.970^{***}$	$y = 0.92x - 0.44, r = 0.611^*$
0.1N NaOH	$y = 0.02x - 0.0001, r = 0.910^{***}$	$y = 0.28 - 0.07x, r = -0.174\text{N.S.}$

注: $n = 7$; *: $P < 0.1$; ***: $P < 0.001$; N5: 不显著。

表 3 砖红壤追加吸附前后解吸率的变化

Table 3 The rate of desorption on latosol before and after readsorption

处 理 Treatment	解 吸 剂 Desorbing solution	解 吸 率 (%) Desorption rate									
追加吸附前	HOAc	0	2.59	5.07	9.51	12.7	10.5	11.7	11.5	15.9	17.1
	NH ₄ F	0	6.64	21.4	36.7	37.9	38.5	41.5	37.6	51.6	41.3
	NaOH	0	1.42	2.04	2.14	2.29	2.37	1.81	1.64	2.21	2.16
追加吸附后	HOAc	0	5.98	8.47	12.4	13.7	13.1	12.1	13.8	13.0	14.2
	NH ₄ F	0	2.66	4.10	11.5	60.0	53.3	57.8	49.0	53.6	57.2
	NaOH	0	15.8	29.2	28.6	84.8	46.9	74.0	56.6	64.4	78.2

表 4 砖红壤追加吸附前后氢氧化钠解吸磷量的净增率(%)

Table 4 The net increment rate of P desorbed by 0.1 N NaOH extraction on latosol before and after adsorption

$A(\mu\text{g P/g})$	0	4	9	12	15	18	14	15	15	20
$B(\mu\text{g P/g})$	0	85	225	230	240	180	270	295	300	330
$B-A(\mu\text{g P/g})$	0	81	216	218	225	162	156	180	285	310
$Q(\mu\text{g P/g})$	0	281	442	560	556	760	775	914	680	925
$\frac{B-A}{Q}(\%)$	0	28.8	48.9	38.9	34.3	21.3	20.1	19.7	41.9	33.5

之我们的工作有限,尚待进一步研究外,但它为从氧化铁含量丰富的土壤中释放磷素,仍提供了一个信息。

三、小 结

1. 4 个供试样品中磷的解吸量都随吸磷量的增加而增加,尤其是 0.5N HOAc 和 0.5N NH₄F 两种解吸剂,使磷的解吸量和吸附量之间呈现出良好的正相关。

2. 从解吸的时间看,供试样品中除红壤外其余 3 个样品 1 小时已基本达到解吸平衡,而红壤则需 1 天才能基本平衡。此外,还可见到缓慢的解吸作用的存在。

3. 比较追加吸附前后的吸附等温线,可以看到在追加吸附过程中,从吸附正值到吸附负值(即从吸附到解吸)的转折点,可作为合理施用磷肥的一个理论依据。此外,从追加吸附后,0.1N NaOH 解吸的磷量的增加这一现象,可为从氧化铁含量丰富的土壤中释放磷素提供一个信息。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所主编,1978: 中国土壤。科学出版社。
- [2] 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。

- [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—79 页。
- [4] 李庆逵, 1958: 对土壤有效磷概念的演变。土壤学报, 第 6 卷 3 期, 214—215 页。
- [5] Aura, E., 1980: Oxygen as an exchangeable ligand in soil. *J. Scient. Agric. Soc. Finl.*, 52: 34—44.
- [6] Aylmore, L. A. G., Karim, K and Quirk, J. P., 1967: Adsorption and desorption of sulphate ions by soil constituents. *Soil Sci.*, 103: 10—15.
- [7] Bache, B. W. and Ireland C., 1980: Desorption of phosphate from soils using anion exchange resins. *J. Soil Sci.*, 31: 297—306.
- [8] Barrow, N. J., 1983: On the reversibility of phosphate sorption by soils. *J. Soil Sci.*, 34: 751—758.
- [9] Barrow, N. J. and Shaw, T. C., 1975: The slow reactions between soil and anions: III. The effects of time and temperature on the decrease in isotopically exchangeable phosphate. *Soil Sci.*, 119: 190—197.
- [10] Barrow, N. J. and Shaw, T. C., 1976: Sodium bicarbonate as an extractant for soil phosphate: II. Effect of varying the conditions of extraction on the amount of phosphate initially displaced and on the secondary adsorption. *Geoderma*, 16: 109—123.
- [11] Fiskell, I. G. A., Mansell, K. S., Selim, H. M. and Martin, F. G., 1979: Kinetic behavior of phosphate sorption by acid sandy soil. *J. Environ. Qual.*, 8: 579—584.
- [12] Hingston, F. J., Posner, A. M. and Quirk J. P., 1974: Anion adsorption by goethite and gibbsite: II. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces. *J. Soil Sci.*, 25: 16—26.
- [13] Kafkafi, U., Posner, A. M. and Quirk, J. P., 1967: Desorption of phosphate from kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31: 348—353.
- [14] Mcallister, D. L. and Logan, T. J., 1978: Phosphate adsorption-desorption characteristics of soil and bottom sediments in the Maumer River Basin of Ohio. *J. Environ. Qual.*, 7: 87—92.
- [15] Mott, G. J. B., 1981: Anion and ligand exchange. in "The chemistry of soil processes" ed. by Greenland, D. J., and Hayes, M. H. B. C 1981. John Wiley and Sons Ltd.
- [16] Muljadi, D., Posner, A. M. and Quirk, J. P., 1966: The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite: I. The isotherms and the effects of pH on adsorption. *J. Soil Sci.*, 17: 212—219.
- [17] Robert, W. T. and Boyd, G. E., 1978: A mechanism of phosphate adsorption on soil and anion exchange resin surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42: 432—436.
- [18] Veith, J. A., 1978: Formation of x-ray amorphous aluminum O-phosphates from precipitation and secondary precipitation *Z. pfl. Bodenkd.*, 141: 29—42.
- [19] White, R. E. and Taylor, A. W., 1977: a. Effect of pH on phosphate adsorption and isotopic exchange in acid soils at low and high addition of soluble phosphate. *J. Soil Sci.*, 28: 48—61.

DESORPTION OF PHOSPHATE ON SOME SOILS AND CLAY MINERAL

Zhao Meizhi

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

Summary

Present paper deals with the characteristics of phosphate desorption isotherms of soils and clay mineral and P desorption with various extraction solutions. Isothermal adsorption of samples was first made and then phosphated samples were continuously desorbed by means of the extraction with 0.5 N HOAc, 0.5 N NH_4F and 0.1 N NaOH or with 0.5 N NH_4F only. The results obtained are summarized as follows:

1. The amount of P desorbed of the samples increased with the amount of P adsorbed. The amount P desorbed with 0.5 N HOAc and 0.5 N NH_4F was significantly positively correlated with P adsorbed (Fig. 1a, 1b).

2. The desorption equilibrium of yellow brown earth, latosol and kaolin was obtained only in 1 hour, but red earth needed 1 day. Certain amount of P was detected after the equilibrium of phosphated samples with 0.5 N NH_4F solution for 322 days, which indicates the existence of slow desorption.

3. From the comparison of the isotherms of P in soils before and after readsorption, it was found there was a turning point between the adsorption and desorption, which may be used as a theoretical basis for P fertilization. In addition, the P desorbed increased in soils treated with 0.1 N NaOH after readsorption, which provides an evidence of P released from the soils rich in iron oxide.