

# 徐淮地区石灰性土壤磷素固定的研究

尹金来\* 曹翠玉 史瑞和

(南京农业大学)

## 摘 要

用化学和物理化学的方法研究了纯  $\text{CaCO}_3$  固磷机制和特性。结果表明,随着起始磷浓度从低 (0—10ppm P) 到高 (>10ppm P) 变化,  $\text{CaCO}_3$  与磷先后发生吸附、沉淀反应,  $\text{CaCO}_3$  对磷具有很强的固定作用。

徐淮地区石灰性土壤(黄潮土)固磷机制和特性的研究指出:起始磷浓度较低(0—200ppm P)时,以粘粒固定作用为主,  $\text{CaCO}_3$  的沉淀作用不明显;起始磷浓度较高(>200ppm P)时,则粘粒与  $\text{CaCO}_3$  同时起作用,其中  $\text{CaCO}_3$  和磷之间的沉淀反应非常突出。石灰性土壤的固磷量和固磷强度均较高。

可溶性磷酸盐在土壤中的固定可归纳为两种类型:一种是酸性和微酸性土壤的固定体系,另一种是石灰性和中性土壤的固定体系<sup>[1]</sup>。关于前一种体系的固磷机制研究较多,而对后一种体系尤其对石灰性土壤固磷机制研究则较少。迄今为止,对石灰性土壤的固磷机制仍不十分清楚。Olsen 和 Scott 等人(1953)<sup>[2]</sup>、Kuo 和 Lotse (1972)<sup>[3]</sup>以及 Rowell 等人(1981)<sup>[4]</sup>对纯  $\text{CaCO}_3$  吸附固定磷酸盐的特征作了较详细的研究,结果指出随着起始磷浓度由低到高,  $\text{CaCO}_3$  与磷酸盐之间呈由吸附到沉淀的两种反应。尽管他们以此类推了石灰性土壤中  $\text{CaCO}_3$  的固磷特性,但未能用实验的方法将二者有机结合起来。

石灰性土壤几乎遍布整个黄淮海平原。江苏徐淮地区位于该平原南部,测定结果表明该地区土壤全磷含量虽然较高(0.13—0.16 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ ),但速效磷(0.5mol/L  $\text{NaHCO}_3$  法)含量低,其中<5ppm P的占耕地80%。本研究旨在进一步探索石灰性土壤的固磷机制和特性,为合理施用磷肥提供科学依据。

## 一、材料与方 法

(一) 供试土壤 7个石灰性土壤是江苏徐淮地区有代表性的黄潮土,土壤母质系黄泛冲积物,质地由砂到粘,粘粒含量范围在10—50%,  $\text{CaCO}_3$  含量5—15%,土壤pH值在8.0左右。7个土壤均为耕作土壤,肥力性状不等。采样时间为1983年11月。1个对照土壤为黄棕壤,呈酸性反应,1984年3月采自安徽广德县,采样深度均为0—20cm。土壤的基本性状见表1。

(二) 试验方法 1.称取1.00g  $\text{CaCO}_3$  (粒径 < 60目, A. R.) 于20ml 塑料离心管中,加入

\* 现在江苏沿海地区农科所工作。

表 1 供试土壤的基本性状  
Table 1 Some properties of the soil samples

采样地点 Sample locality	土壤 Soil	土壤编号 Sample No.	机械组成 Particle fractionation			CaCO <sub>3</sub> (%)	有机质 (%) OM	全氮 (%) Total-N	全磷 (%) Total-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	速效磷 (ppm P) Available-P	pH	代换量 (meq/100g) CEC
			粘粒(%) Clay <0.002mm	粉粒(%) Silt 0.02-0.002 mm	砂粒(%) Sand 2-0.02mm							
铜山县	黄潮土 (两合土)	1	12.31	40.65	47.04	7.82	1.291	0.093	0.179	7.43	7.96	14.0
		2	7.33	4.31	88.36	5.74	0.847	0.068	0.135	3.55	7.90	7.4
		3	47.32	52.72	0.00	15.13	1.551	0.123	0.155	4.25	7.95	27.4
睢宁县	黄潮土 (沙土)	4	13.14	29.08	57.78	8.35	0.810	0.069	0.144	1.37	8.05	11.1
		5	44.25	51.52	4.32	13.68	1.559	0.131	0.170	17.64	7.93	27.5
淮阴县	黄潮土 (淤土)	6	32.73	46.33	20.94	10.87	1.563	0.120	0.143	5.07	7.95	25.6
		7	23.87	27.26	48.87	8.77	1.041	0.082	0.144	3.38	8.01	13.7
广德县	黄棕壤	8	21.84	41.49	36.67	0.00	1.840	0.086	0.022	1.61	4.65	6.39

10ml 含  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0—300 $\mu\text{gP/ml}$  的 0.01M  $\text{KCl}$  溶液, 塞紧管口, 在  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  下放置, 每天振荡 2 次, 每次 30 分钟。6 天后离心沉淀, 测定平衡溶液磷得吸附量。然后用 20ml 去离子水, 分 2 次清洗沉淀物以除去表面残存的溶液磷。再将沉淀物用 50ml 去离子水洗至 100ml 大试管中, 加入过量的强碱型阴离子树脂 (717 型、粒径  $> 40$  目), 间歇振荡 24 小时, 通过分样筛用去离子水分离沉淀物和树脂, 再用 10%  $\text{NaCl}$  溶液分 3 次淋洗树脂, 直到得到 100ml 淋洗液, 测得淋洗液的磷量即为树脂提取磷 (用此法淋洗树脂磷的回收率达 100%)。按下面公式计算固定量和固定率:

$$\text{固定量} = \text{吸附量} - \text{树脂提取量} \quad (1)$$

$$\text{固定率}(\%) = (\text{固定量} / \text{吸附量}) \times 100 \quad (2)$$

2. 称取 2.00g  $\text{CaCO}_3$  于 100ml 离心管中, 加入 25ml 含  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0—500 $\mu\text{gP/ml}$  的 0.01mol  $\text{KCl}$  溶液, 在  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  下放置, 同上法振荡, 10 天后离心沉淀, 取出上层清液测定磷浓度得吸附量。然后加入 50ml 含  $^{32}\text{P}$  的水溶液 (0.04 $\mu\text{Ci } ^{32}\text{P/ml}$ ), 间歇振荡 24 小时, 用慢速滤纸过滤, 测定滤液的磷浓度和放射性强度。按下面公式计算 E 值和固定量

$$E = V \cdot P_s / f_t \quad (3)$$

式(3)中 V 为液: 固体积比,  $P_s$  为平衡 24 小时后的溶液磷浓度,  $f_t$  为残留在平衡溶液中的  $^{32}\text{P}$  百分数。

$$\text{固定量} = \text{吸附量} - E \quad (4)$$

3. 称取 1.00g 过 60 目的风干土于 20ml 离心管中, 加入 10ml 含  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0—100 $\mu\text{gP/ml}$  的 0.01 mol  $\text{KCl}$  溶液, 再加入 2 滴氯仿以抑制生物活性。其余步骤用方法 1。

## 二、结果与讨论

### (一) 纯 $\text{CaCO}_3$ 对磷的吸附和固定

1. 纯  $\text{CaCO}_3$  吸附磷的机制: 从图 1 可以看出在低磷浓度范围内, 随着平衡液磷浓度的增大, 吸附量增加幅度很小。当平衡液磷浓度增大到 6.61 ppm P (即起始磷浓度为 10ppm P) 后, 吸附量迅猛增加, 吸附等温线呈明显的 S 型, 表明  $\text{CaCO}_3$  与磷酸盐之间存在不同机制的反应。将  $\frac{C}{x/m} \times 10^3$  对 C 作图得图 2。该图表明在低磷浓度范围, 实验结果符合 Langmuir 单表明吸附方程, 吸附量与  $\text{CaCO}_3$  的量成正相关。通过 Langmuir 吸附

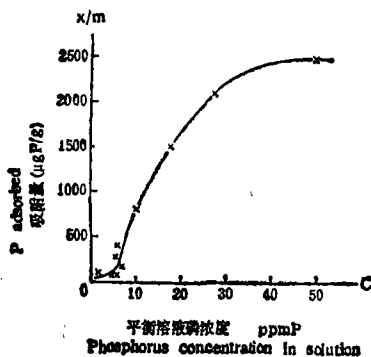


图 1  $\text{CaCO}_3$  对磷的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherm of phosphorus by  $\text{CaCO}_3$

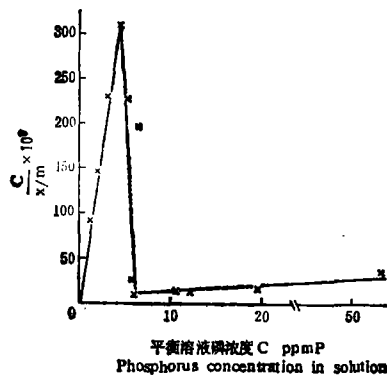


图 2 转换后的磷的吸附等温线

Fig. 2 Transformed adsorption isotherm of phosphorus by  $\text{CaCO}_3$

表 2 CaCO<sub>3</sub> 对磷的吸附量、固定量和固定率Table 2 Adsorption, fixation and fixation rate of P by CaCO<sub>3</sub>

方 法 Method	起始磷浓度 (ppm P) Initial P Conc.	平衡磷浓度 (ppm P) Equil. P Conc.	磷吸附量 (μgP/g) P adsorbed	树脂提取量 (μg P/g) Resin-P	E 值 (μgP/g) E Value	固定量 (μgP/g) P fixed	固定率(%) Fixation rate
树脂 提 取 法	0.95	0.42	5.3	1.5	—	3.8	71.6
	3.87	2.65	12.2	1.5	—	9.4	77.0
	6.00	4.52	14.8	1.5	—	13.3	89.9
	8.00	5.44	25.6	1.3	—	24.3	94.9
	9.91	6.61	33.0	1.5	—	31.5	95.4
	19.81	4.10	157.1	26.0	—	131.1	83.5
	40.00	4.30	357.0	36.0	—	321.0	89.9
	100.00	9.60	904.0	223.3	—	680.7	75.3
	150.00	12.20	1378.0	330.0	—	1046.0	75.9
	200.00	18.00	1820.0	546.0	—	1274.0	70.0
300.00	53.50	2465.0	526.1	—	1939.0	78.6	
32P 交 换 法	5.0	4.4	7.8	—	8.3	—	—
	10.0	1.9	101.8	—	23.1	78.7	77.3
	20.0	1.8	227.5	—	47.9	179.6	78.9
	40.0	2.3	471.0	—	190.2	280.8	59.6
	100.0	3.9	1021.3	—	198.4	1002.9	83.5
	200.0	10.1	2311.3	—	363.2	1918.1	84.3
	300.0	15.2	3560.0	—	642.4	2917.6	82.0
500.0	42.3	5721.9	—	970.5	4751.4	83.0	

方程的直线形式  $\frac{c}{x/m} = \frac{1}{b}c + \frac{1}{kb}$  ( $b$  为最大吸附量、 $k$  为结合能常数) 可以求出低磷浓度范围内的  $b$  和  $k$  两个参数。结果为  $b = 18.07 \mu\text{gP/g}$ ,  $k = 0.912 \text{cm}^2/\mu\text{g}$ 。而在高磷浓度范围(即起始磷浓度为 10—300  $\mu\text{gP/ml}$ ) 实验结果不符合 Langmuir 吸附方程。因为 CaCO<sub>3</sub> 与磷酸盐之间发生了沉淀反应, 使得吸附量(本文中以加入磷与平衡液磷之差定义为磷吸附量)与 CaCO<sub>3</sub> 量不成正相关, 故难以定量地求出相应的吸附特征参数。上述结果与 Olsen、Kuo 和 Jurinak 等人<sup>[9,10,7]</sup>的研究结果基本吻合。

2. 从树脂提取量看 CaCO<sub>3</sub> 对磷的固定: Syers 认为固相上的各个化学成分的浓度高于周围液相的浓度称为吸附 (sorption)。而吸附态磷 (Sorbed-P) 可分为活性磷 (Liable-P) 和非活性磷(固定态磷 fixed-P) 两个部分。本文将在一定时间内能被同位素 <sup>32</sup>P 交换或被阴离子树脂提取的磷定义为活性磷, 其余为固定态磷。

检验表 2 中 CaCO<sub>3</sub> 对磷的吸附量与固定量之间的相关性, 结果是  $r$  值 = 0.9978\*\*。但固定率的变化不同于固定量: 在低吸附量(为 5.3—33.0  $\mu\text{gP/g}$ ) 时, 固定率有增大趋势, 平均固定率为 85.8%; 在高吸附量时(157.1—2465.0  $\mu\text{gP/g}$ ) 时, 固定率呈下降趋势, 平均固定率为 78.8%。平均固定率是反映固定强度的一个指标。上述结果说明在低吸附量时 CaCO<sub>3</sub> 的固磷强度大于高吸附量时的固定强度。

3. 从同位素 <sup>32</sup>P 交换量看 CaCO<sub>3</sub> 对磷的固定: 凡能被同位素 <sup>32</sup>P 交换的磷被认为是活性磷<sup>[2,3,9,11]</sup>从表 2 的结果来看, 用同位素交换法测得的固定量与吸附量之间也有明显

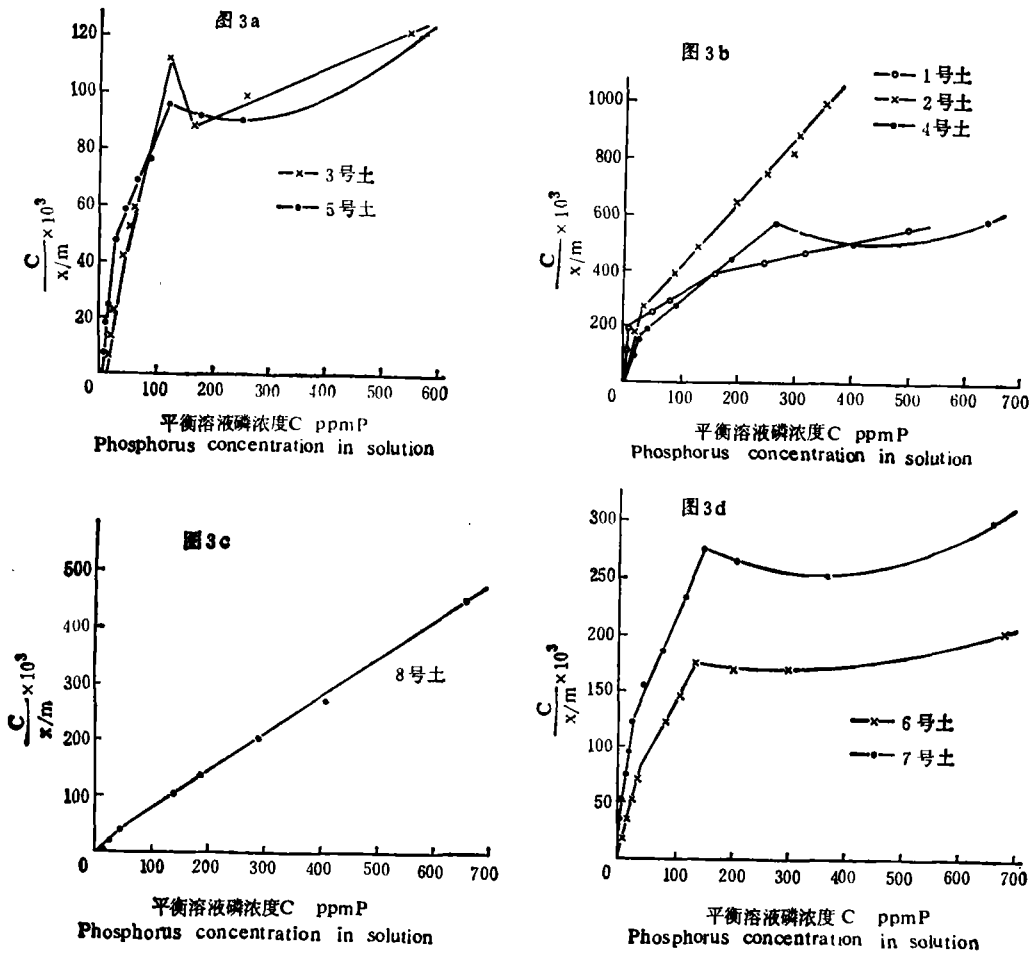


图 3 (a—d) 转换后的各土壤对磷的吸附等温线

Fig. 3(a—d) Transformed adsorption isotherm of phosphorus by soils

的相关, 检验得  $r = 0.9996^{**}$  ( $n = 7$ )。固定率稳定在 80% 左右, 平均值为 81.5%。

虽然用同位素交换法测得的固定量大于在相应磷浓度下用树脂提取法测得的值, 但两种方法测得的平均固定率相近, 都在 80% 左右, 均表明  $\text{CaCO}_3$  固磷量大, 固磷强度也大。

## (二) 石灰性土壤对磷的吸附和固定

本实验的最大起始磷浓度比以前一些研究者<sup>[2,4,5,6]</sup>的高, 且振荡平衡时间也较长, 以便使吸附反应更加充分。将  $\frac{C}{x/m} \times 10^3$  对平衡液磷浓度  $c$  作图 3(a—d)。由图 3 可见, 起始磷浓度约在 0—200  $\mu\text{gP/ml}$  时, 8 个土壤吸附等温线均表现出两段规则的直线部分。而当起始磷浓度继续加大时, 多数石灰性土壤对磷的吸附量急剧增加, 吸附等温线呈不规则型, 表明沉淀反应的发生。

1. 低起始磷浓度时的吸附和固定: 起始磷浓度为 0—200  $\mu\text{gP/ml}$  时, 供试土壤对磷的吸附量与平衡液磷浓度之间的关系可用 Langmuir 双表面吸附方程<sup>[2,4,5,6]</sup>来描述。方

表3 供试土壤在低磷浓度范围对磷的吸附特征参数

Table 3 Adsorption characteristics in the lower range of phosphorus concentrations

土 壤 Soil	$b_1$ $\mu\text{gP/g}$	$b_2$ $\mu\text{gP/g}$	$K_1$ $\text{cm}^3/\mu\text{g}$	$K_2$ $\text{cm}^3/\mu\text{g}$	$b_1 + b_2$ $\mu\text{gP/g}$
1	198.6	1610.5	0.145	$8.96 \times 10^{-4}$	1809.1
2	152.0	305.8	0.288	$6.02 \times 10^{-3}$	457.1
3	364.4	1058.4	0.551	0.120	1422.8
4	197.5	402.3	0.149	$5.78 \times 10^{-3}$	599.8
5	367.1	1318.9	0.339	$9.77 \times 10^{-3}$	1686.0
6	325.8	1184.8	0.679	$5.49 \times 10^{-3}$	1510.6
7	240.7	1465.2	0.803	$1.79 \times 10^{-3}$	1705.9
8	835.4	1051.7	1.721	$3.76 \times 10^{-3}$	1887.1

程式为:  $x/m = \frac{k_1 b_1 c}{1 + k_1 c} + \frac{k_2 b_2 c}{1 + k_2 c}$  (式中的  $k_1$  和  $k_2$  分别为第一和第二吸附表面的结合能常数,  $b_1$  和  $b_2$  分别为第一和第二吸附表面的最大吸附量)。本实验的 4 个吸附特征参数  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $b_1$ 、 $b_2$  是用控制循环、逐步逼近的计算机程序<sup>[1]</sup>计算得到的。从表 3 中  $b_1 + b_2$  一行来看, 7 个石灰性土壤中, 无论是  $\text{CaCO}_3$  含量最低的 2 号土, 还是  $\text{CaCO}_3$  含量最高的 3 号土, 它们的双表面最大吸附量均小于非石灰性土壤的 8 号土。另外 7 号土和 8 号土的粘粒含量虽相近, 但是 8 号土的  $b_1 + b_2$  大于 7 号土。实验中当起始磷浓度超过 10ppm P 后, 纯  $\text{CaCO}_3$  便与磷酸盐发生沉淀反应, 以致不能用 Langmuir 方程描述纯  $\text{CaCO}_3$  对磷的吸附特征。可见对于石灰性土壤, 在低起始磷浓度时, 土壤中的  $\text{CaCO}_3$  对磷的吸附贡献不大。对于土壤粘粒含量与磷的吸附量实测值之间的相关性, 通过计算得出: 除 8 号土以外的 7 个石灰性土壤的粘粒含量与磷的吸附量(实验值)之间有高度相关, 其相关系数分别为 0.9105\*\*、0.9654\*\*、0.9799\*\*、0.9840\*\*、0.9934\*\*、0.9855\*\*、0.9904\*\*。这说明石灰性土壤磷的吸附和固定机制与酸性土壤磷的吸附和固定机制不同。

从阴离子树脂提取经吸附平衡后的土壤, 所得结果表明: 各土壤的固磷量均随起始磷浓度增加而增加。石灰性土壤平均固定率在 75% 左右。而 8 号土的平均固定率为 78.1%。可见在低起始磷浓度时, 石灰性土壤的固磷能力低于酸性土壤。

2. 高起始磷浓度时的吸附和固定: 当起始磷浓度超过  $200 \mu\text{gP/ml}$  后, 几个石灰性土壤(除 1、2 号土壤外)的吸附等温线均呈不规则形状(图 3), 这是因为吸附量的增加不与起始磷浓度的增加成比例。说明在这些石灰性土壤中出现了另一种磷的吸附固定机制。由于既不能用 Langmuir 方程, 也找不到其他数学模型来统一描述各土壤在该范围的吸附特征, 故只能仅用简单的数量比较来讨论这一部分结果。表 4 结果指出, 8 号土壤在起始磷浓度达到  $500 \mu\text{gP/ml}$  以上时, 其吸附量就不再增加, 而 1 至 7 号土壤的吸附量却随起始磷浓度加大而继续增加。起始磷浓度为  $500 \mu\text{gP/ml}$  时, 7 号和 8 号土壤的吸附量接近, 且 7 号土略高于 8 号土; 当起始磷浓度达到  $1000 \mu\text{gP/ml}$  时, 7 号土壤的吸附量约是 8 号土壤的 1.7 倍。石灰性土壤在高磷浓度下吸附量的迅增主要应归因于  $\text{CaCO}_3$  的作用。可以认为当磷浓度高到足以使石灰性土壤中的  $\text{CaCO}_3$  与磷产生沉淀时, 石灰性土壤便会表现出很高的吸附量。关于平均固定率, 8 号土壤高于其它 7 个石灰性土壤。表明

表 4 在高磷浓度范围土壤对磷的吸附量、固定量和固定率  
 Table 4 Adsorption, fixation and fixation rate of phosphours by CaCO<sub>3</sub> in the higher rang of phosphorus concentrations

土 壤 Soil	起 始 磷 浓 度 Initial phosphorus Conc.									平均固 定率 (%) Mean Fixat- ion rate
	300 $\mu$ gP/ml			500 $\mu$ gP/ml			1000 $\mu$ gP/ml			
	吸附量 ( $\mu$ gP/g) P ad- sorbed	固定量 ( $\mu$ gP/g) P fi-xed	固定率 (%) Fixat- ion rate	吸附量 ( $\mu$ gP/g) P ad- sorbed	固定量 ( $\mu$ gP/g) P fixed	固定率 (%) Fixat- ion rate	吸附量 ( $\mu$ gP/g) P ad- sorbed	固定量 ( $\mu$ gP/g) P Fixed	固定率 (%) Fixat- ion rate	
1	562.0	442.3	78.7	809.5	488.8	60.4	1246.0	815.3	65.4	68.2
2	358.0	260.3	75.2	368.5	255.8	69.4	386.0	198.3	51.4	65.3
3	1577.0	991.9	62.9	2475.0	1414.4	57.1	4444.0	3228.9	72.7	64.2
4	433.0	326.3	75.5	820.0	419.8	54.8	1246.0	875.8	70.3	66.9
5	1604.9	1007.8	62.8	2593.5	1522.8	58.7	4390.0	3166.8	72.1	64.5
6	1088.0	672.8	61.8	1820.0	1064.3	58.5	3020.0	1987.8	65.6	62.0
7	814.0	561.2	68.9	1443.5	859.7	59.6	2348.0	1690.7	72.0	66.8
8	1266.6	971.5	76.7	1432.4	1043.7	72.6	1407.0	981.5	69.8	73.1

高磷浓度下,石灰性土壤的吸附量虽比酸性土壤高,而固定率却低于酸性土壤。

另外,尽管高磷浓度下土壤对磷的吸附和固定量有所增加,但是其平均固定率均低于低磷浓度时的值,这是符合能量学的理论。

综上所述,石灰性土壤在不同磷浓度范围表现有不同的吸附和固定机制。在低磷浓度下一般是以粘粒吸附固定作用为主, CaCO<sub>3</sub> 的贡献不大;而在高磷浓度下,粘粒和 CaCO<sub>3</sub> 二者同时起作用,且 CaCO<sub>3</sub> 的沉淀作用尤为突出。

### 参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所主编,1980: 中国土壤。科学出版社。
- [2] 史瑞和、韩逆舟,1986: 徐淮地区石灰性土壤供磷特性的研究。南京农业大学学报,第3期,46—55页。
- [3] 史瑞和,1979: 土壤养分供应和作物施肥。土壤,第5期,165—169页。
- [4] Holford I. C. R. et al., 1974: A Langmuir two-surface equation as A moder for phosphate ad-  
sorption by soils. J. Soil Sci., 25: 242—255.
- [5] Holford, I. C. R. et al., 1975: The high-and low-energy phosphate adsorbing surfaces in calcareous soils. J. Soil Sci., 26: 407—417.
- [6] Syers, J. K. et al., 1973: Phosphate sorption by soil evaluated by the Langmuir adsorption equation. Soil Sci Soc. Amer. Proc., 37: 358—363.
- [7] Griffin R. A. and Jurinak, J. J. 1973: The znteraction of Phosphate with calcite. Soil Sci. Soc. Proc, 37: 847—850.
- [8] Freeman J. S. and Rowell, D. L. 1981: The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite. J. Soil Sci., 32: 75—84.
- [9] Cole, C. V. Olsen S. R. and Scott, C. O. 1953: The nature of phosphate sorption by calciun carbonate. Soil Sci. Soc. Proc., 352—356.
- [10] Kuo S. and Lotse, E. G. 1972: Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-Kaolinite. Soil Sci. Soc. Amer Proc., 36: 725—729.
- [11] Peter B. Vose, 1980: Introduction to nuclear techniques in agronomy and plant biology. pp. 240—248.

## STUDY ON THE PHOSPHORUS FIXATION OF CALCAREOUS SOILS IN XU-HUAI DISTRICTS

Yin Jinlai, Cao Cuiyu and Shi Ruihe

*(Nanjing Agricultural University)*

### Summary

The fixation of phosphate by pure  $\text{CaCO}_3$  was studied. The results indicated that at lower initial phosphorus concentrations, the phosphorus was mainly adsorbed on  $\text{CaCO}_3$  and at higher concentrations, precipitations occurred, and a large amount of phosphorus could be fixed by  $\text{CaCO}_3$ .

The fixation of phosphorus by calcareous soils was then studied. The results indicated that at lower range of phosphorus concentrations (0—200  $\mu\text{gP/ml}$ ), clay played a major role in fixing phosphorus, while at higher concentrations ( $>200 \mu\text{gP/ml}$ ),  $\text{CaCO}_3$  became important. Thus it is showed that calcareous soils have high fixation power of phosphorus.