

# 电解质种类和浓度影响磷酸根解吸的机理研究

何振立 袁可能 朱祖祥

(浙江农业大学土化系, 310029)

## 摘 要

本文研究了吸附性阳离子、电解质浓度和组成影响几种矿物和土壤吸附态磷的解吸的机理。结果表明,吸附性阳离子影响磷酸根解吸与离子桥有关。桥接静电场愈强,被束缚磷的释放就愈困难。电解质阳离子对磷酸根解吸的影响则取决于其对表面负电荷的屏蔽效应。阳离子电价高,屏蔽作用大,磷解吸就少。电解质浓度影响吸附态磷的解吸主要与表面电位的变化有关。当  $\text{pH} > \text{PZC}$  值时,提高电解质浓度降低表面负电位,从而减少磷的吸附;当  $\text{pH} < \text{PZC}$  时,提高电解质浓度则降低表面正电位,促进磷的解吸。磷酸根解吸盐效应零点 ( $\text{PZSE}$ ) 值一般都介于土壤或矿物样品吸附磷酸根前后测得的两个  $\text{PZC}$  值之间。不同浓度电解质溶液中磷解吸量之差与吸附层电位变化量 ( $\Delta\psi_s$ ) 呈正相关。

**关键词** 阳离子,电解质,土壤,粘土矿物,磷酸盐,解吸,电位

吸附-解吸反应对磷在土壤固、液相间的分配特性起着支配作用<sup>[1,4,8]</sup>。由于从等温线上反映出磷酸根的解吸与吸附间存在明显的滞后现象<sup>[9]</sup>,以及土壤及环境中磷的后效日益受到关注,近年来,对吸附的研究已日趋让位于对解吸的研究<sup>[1,3-6]</sup>。在土壤或沉积物与水共存的体系中磷的解吸主要涉及两种过程,即吸附态磷沿浓度梯度向外扩散<sup>[1,13]</sup>和竞争性阴离子对吸着磷的交换反应<sup>[1,3]</sup>。在实验室研究中,前者在水溶液或稀中性电解质中进行,后者则采用一定浓度的有机或无机阴离子溶液来实现。例如,  $0.5\text{molL}^{-1}$  HOAC,  $0.5\text{molL}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{F}$  或  $\text{NaHCO}_3$  等。在田间情况下,除根际或施肥点的局部区外,土壤中能够与磷酸根竞争吸附位的阴离子的浓度一般很低,交换释磷的机理不及扩散解吸重要。

关于吸附性阳离子和电解质对磷酸根的吸附作用的影响已有不少研究<sup>[9-12]</sup>。早已发现磷肥的利用率与肥料中阳离子性质有关<sup>[8]</sup>。高 $\text{pH}$ 条件下,增加电解质浓度或采用较高电价的阳离子的电解质会促进磷酸根的吸附;但在低 $\text{pH}$ 下,情况则相反<sup>[8]</sup>。Bolan等人的工作表明电解质对阴离子吸附的影响还取决于土壤的  $\text{PZC}$  值<sup>[10]</sup>。电解质对磷酸根解吸的影响研究较少,初步研究表明以  $\text{CaCl}_2$  为电解质,磷的解吸速率反比于钙的浓度;磷的解吸速率在  $0.01\text{molL}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  溶液中要比在  $0.03\text{molL}^{-1}$   $\text{NaCl}$  溶液中慢的多<sup>[9]</sup>。土壤中磷的有效度在一定程度上也依赖于共存阳离子的性质和浓度<sup>[8,12]</sup>。但是,迄今关于电解质影响磷吸附或解吸的机理却很不清楚。过去常用浓度积原理来解释,并在此基础上建立养分位理论<sup>[2]</sup>。但近年来,愈来愈多证据表明,除了施肥点,土壤中磷的溶解-沉淀反应并不占主导地位<sup>[8]</sup>。

本文试图通过系统研究交换性阳离子、电解质种类和浓度对磷酸根解吸的影响及其

与体系 pH 的关系等来阐明电解质影响土壤磷解吸的内在机理。

## 一、材料与方 法

供试土壤和矿物的基本理化性质见参考文献 [5] 和 [6]。

阳离子饱和和样品的制备: 称取一定数量过 100 目筛的高岭石、蒙脱石以及从黄筋泥样品分离得的粘粒, 分别用  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ 、 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$  和  $\frac{1}{3} \text{ mol L}^{-1} \text{ AlCl}_3$  溶液浸泡和淋洗处理, 使之达到阳离子吸附饱和。采用半透膜渗析除去样品中游离的离子。得到的 Na-、Ca- 和 Al- 饱和样品在红外灯下烘干, 过 100 目筛备用。

磷酸根吸附等温线和解吸等温线的测定见参考文献 [5]。供试土壤和矿物样品吸附磷前后的 PZC 值的测定见参考文献 [6]。

电解质阳离子对磷酸根解吸的影响: 分别用  $0.02 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$  和  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$  溶液 ( $\text{pH}_{7.1}$ ) 解吸被土壤和矿物所吸附的磷 [样品吸附磷量 ( $\text{mg P/kg}$ ): 非晶氧化铝 19200, 针铁矿 1000, 高岭石 220, 土壤 1000] 解吸方法见参考文献 [5]。

电解质浓度对磷酸根解吸的影响及其与体系 pH 的关系: 在  $\text{pH} 2-11$  范围内分别用  $0.02 \text{ mol L}^{-1}$  和  $1.00 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$  溶液解吸被土壤和矿物样品吸附的磷 (样品吸附磷量同上, 解吸方法见参考文献 [5]), 得到两条磷酸根解吸量随 pH 变化的曲线。

## 二、结 果

### (一) 吸附性及电解质阳离子对磷酸根解吸的影响

图 1 表明不同阳离子饱和的蒙脱石、高岭石和红壤胶体吸附磷的能力差异都很大。由于蒙脱石带永久负电荷为主, 因此它并不具备多大吸附磷的能力。从图 1-M 可见, Na- 饱和蒙脱石只能吸附很少量的磷, 吸附曲线平缓, 属于低亲和能的吸附。但随着吸附性阳

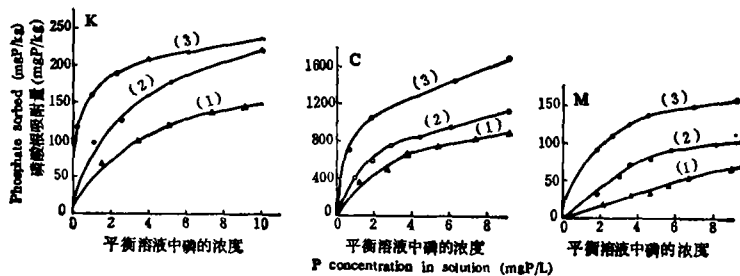


图 1 Na-、Ca- 和 Al- 饱和蒙脱石 (M), 高岭石 (K) 和红壤胶体吸附磷酸根的等温曲线, (1)(2)(3) 表示试样分别为 Na、Ca 和 Al 离子所饱和

Fig. 1 Phosphate adsorption on montmorillonite (M), Kaolinite (K) and clay from red soil (C) saturated with (1) Na, (2) Ca and (3) Al ions, respectively

离子电价增高, 从  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ , 蒙脱石吸附磷的量显著增加。例如在平衡浓度为  $4 \text{ mg PL}^{-1}$  时, 三种阳离子饱和的蒙脱石的吸附磷量分别为 Na-蒙脱石 40, Ca-蒙脱石 80, Al-蒙脱石  $140 \text{ mg P/kg}$ 。Na-蒙脱石的吸磷量只有 Ca-蒙脱石的  $1/2$ , 不到 Al-蒙脱石的  $1/3$ 。这种差异在磷平衡浓度较低情况下尤为显著。据此可以排除磷酸盐沉淀的可

能性,说明高价阳离子的存在能够明显提高表面对磷的亲合力,尤其是铝离子的存在使蒙脱石也具有较高亲和力的吸附特征,表现出L型的吸附曲线。在以前的研究中,我们也发现土壤吸磷量与交换性酸具有正相关<sup>[9]</sup>。高岭石和红壤胶体上得到的结果与蒙脱石的情况类似。随着饱和阳离子电价增高,其对磷酸根的亲和力和吸附量都显著增加(图1-K、C)。不同样品间,磷酸根吸附量随着吸附性阳离子电价提高而增加的相对幅度以蒙脱石最大,高岭石次之,红壤胶体最小,这说明吸附性阳离子中和表面负电荷的程度愈高,提供的正电场愈强,则有更多的磷酸根被吸持在固相表面或阳离子周围。阳离子充当离子桥的作用。

从被吸附磷的解吸可以更清楚看到交换性阳离子的性质对所束缚磷解吸的制约作用。图2表明吸附量相等条件下,同一样品吸着磷的解吸都因阳离子电价增高而减少。以蒙脱石为例,磷的解吸从容易到难依次为:  $\text{Na}^+$ -饱和 >  $\text{Ca}^{2+}$ -饱和 >  $\text{Al}^{3+}$ -饱和样品(图2-M)。在吸附量均为  $75\text{mgP/kg}$  下,解吸平衡溶液中磷的浓度  $\text{Al}^{3+}$ -蒙脱石只有  $0.3\text{mg PL}^{-1}$ , 而  $\text{Ca}^{2+}$ -蒙脱石和  $\text{Na}^+$ -蒙脱石则分别达到  $1.22$  和  $1.94\text{mg PL}^{-1}$ , 分别为前者的

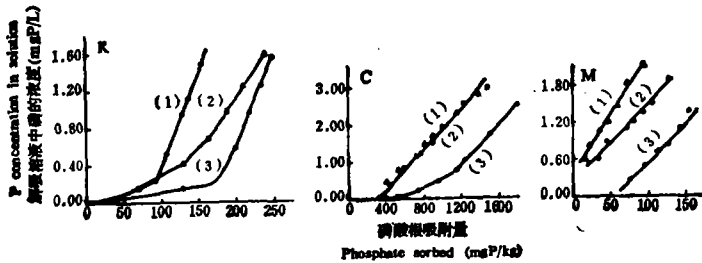


图2  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 饱和蒙脱石(M),高岭石(K)和红壤胶体吸附态磷的解吸等温曲线

Fig. 2 Desorption of the sorbed phosphate from montmorillonite (M), kaolinite (K) and clay from red (C) saturated with (1) Na, (2) Ca and (3) Al ion, respectively, before P adsorption

4倍和6倍多。可见,  $\text{Na}^+$ -和  $\text{Ca}^{2+}$ -桥接吸附磷容易解吸,解吸可逆性较大;而  $\text{Al}^{3+}$  作为饱和阳离子时,则被吸附磷较难解吸。这种差异在不同样品间的变化为:蒙脱石 > 高岭石 > 红壤胶体。亦即在负电性较大的固相表面,吸附性阳离子的性质对吸着磷的解吸的影响更为显著。不难想像,这是因为蒙脱石带永久负电荷为主,磷的吸附主要由阳离子桥引起;而高岭石和红壤胶体则以可变电荷为主,配位交换和阳离子桥两种机理同时存在,各自的贡献视两种吸附点的相对比例而定。

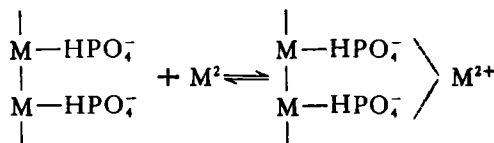
解吸溶液中,电解质阳离子的性质对固相表面吸附态磷的解吸也有重要影响(表1)。在相同离子强度和 pH 条件下,被  $\text{CaCl}_2$  溶液解吸的磷比  $\text{KCl}$  溶液解吸磷的量要少得多。这种差异在低吸附饱和度下比在高饱和度下更为明显。以黄筋泥为例,在90%吸附饱和度和下相差约30%,而在30%吸附饱和度下则相差3倍之多。对于不同样品,水化铁铝氧化物的差异比高岭石和红壤样品的差异明显。在  $\text{CaCl}_2$  溶液中针铁矿吸附磷几乎不发生解吸,非晶氧化铝吸附磷在高吸附饱和度下也极少解吸。解吸率显著低于  $\text{KCl}$  电解质。在高吸附饱和度下,电解质对高岭石和黄筋泥吸附磷的解吸的影响则小得多。磷酸根的

表1 电解质对矿物和土壤表面吸附态磷酸解吸率(%)的影响

Table 1 Influence of electrolytes on phosphate desorbability

供试样品 Sample	电解质 Electrolytes	磷吸附饱和度(%) Phosphate adsorption saturation (%)					
		15	30	45	60	75	90
高岭石	0.02 mol L <sup>-1</sup> KCl	0.092	5.65	10.37	15.1	19.8	24.5
	0.01 mol L <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub>	0	2.66	5.60	8.55	11.5	14.4
针铁矿	0.02 mol L <sup>-1</sup> KCl	0	0.21	0.9	1.6	2.29	2.99
	0.01 mol L <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0
非晶氧化铝	0.02 mol L <sup>-1</sup> KCl	0	0.2	0.56	0.96	1.36	1.72
	0.01 mol L <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub>	0	0	0	0.17	0.26	0.48
黄筋泥	0.02 mol L <sup>-1</sup> KCl	0.69	1.94	3.19	4.44	5.69	6.94
	0.01 mol L <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub>	0	0.57	1.74	2.93	4.09	5.28
黄筋田泥	0.02 mol L <sup>-1</sup> KCl	0.76	2.67	4.57	6.48	8.38	10.29
	0.01 mol L <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub>	0.11	1.22	2.34	3.45	4.56	5.68

吸附增加了固相表面的负电荷,根据电荷平衡原则,这部分电荷必须通过吸附阳离子来平衡:



式中M代表金属离子。阳离子电价愈高,中和负电荷能力就愈强,从而增加表面对磷的结合力,降低吸附态磷的解吸势。 $\text{Ca}^{2+}$ 与表面吸附磷的静电键合已为光电子能谱所证实<sup>[7]</sup>。 $\text{Ca}^{2+}$ 的迭加吸附对表面吸附磷具屏蔽作用。

## (二) 电解质浓度对磷酸根解吸的影响

电解质浓度影响磷酸根解吸的程度和方向都与介质pH及固相表面电荷特性密切相关。

表2 土壤胶体表面电荷特性与磷酸根吸附和解吸的关系

Table 2 Shift of PZC value with phosphate sorption and desorption for some soils and clay minerals tested

供试样品 Sample	PZC <sub>i</sub>	(m molP/kg) Phosphate sorbed	PZC <sub>f</sub>	P <sub>PZSE</sub>
高岭石	6.47	7.05	3.80	4.70
非晶氧化铝	9.90	600	5.70	8.60
针铁矿	7.18	91.7	5.07	6.80
黄壤	4.30	31.3	3.10	3.95
黄筋泥	3.50	31.3	3.05	3.30
砖红壤性土	4.30	31.3	3.20	3.46

图3表明,供试的水化铁铝氧化物、高岭石和红黄壤样品吸附磷的解吸量在高pH端随着电解质浓度的增加而减少;而在低pH端则随着电解质浓度的增加而增加。其转折点或两条曲线的交叉点之pH值,虽视胶体类型而异,但恰好都落在土壤或矿物胶体吸附磷酸

表3 电解质浓度对磷酸根解吸的影响及其与吸附层电位变化的关系

Table 3 Effect of ionic strength on phosphate desorption in relation to change of surface potential

样品 Sample	pH							
	3	4	5	6	7	8	9	r
高岭石 $\psi_0(\text{mv})$ $\Delta\psi_s(\text{mv})$ $\Delta P_d$ ( $\text{mgP kg}^{-1}$ )	100	41	-18	-77	-136	-195	-254	0.7632
	0.75	0.31	-0.13	-0.57	-1.01	-1.45	-1.89	
	13	5	2.5	4	7	9.5	13	
针铁矿 $\psi_0(\text{mv})$ $\Delta\psi_s(\text{mv})$ $\Delta P_d$ ( $\text{mgP kg}^{-1}$ )	224	165	106	47	-12	-71	-130	0.7795
	1.46	1.23	0.79	0.35	-0.09	-0.53	-0.97	
	55	50	40	20	10	35	80	
非晶 氧化铝 $\psi_0(\text{mv})$ $\Delta\psi_s(\text{mv})$ $\Delta P_d$ ( $\text{mgP kg}^{-1}$ )	330	271	212	153	94	35	-24	0.9915
	2.46	2.02	1.58	1.14	0.70	0.26	-0.18	
	300	250	200	150	125	100	75	
黄壤 $\psi_0(\text{mv})$ $\Delta\psi_s(\text{mv})$ $\Delta P_d$ ( $\text{mgP kg}^{-1}$ )	56	-3	-62	-121	-180	-239	-298	0.6262
	0.42	-0.02	-0.46	-0.90	-1.34	-1.78	-2.22	
	20	0.5	1.0	1.5	9.5	12.5	25	
黄筋泥 $\psi_0(\text{mv})$ $\Delta\psi_s(\text{mv})$ $\Delta P_d$ ( $\text{mgP kg}^{-1}$ )	18	-41	-100	-159	-218	-277	-336	0.9436
	0.13	-0.31	-0.75	-1.19	-1.64	-2.07	-2.51	
	30	19	35	38	42	50	61	
砖红壤 性土 $\psi_0(\text{mv})$ $\Delta\psi_s(\text{mv})$ $\Delta P_d$ ( $\text{mgP kg}^{-1}$ )	27	-32	-91	-150	-209	-268	-327	0.9170
	0.20	-0.24	-0.68	-1.12	-1.56	-2.00	-2.44	
	50	30	40	50	60	71	82	

根前后分别测得的两个电荷零点值(分别称为  $PZC_i$  和  $PZC_f$ )之间(表2)。由于在此 pH 点上,电解质浓度对磷酸根解吸没有影响,故定义为磷酸根解吸盐效应零点,用  $P_{PZSE}$  (Point of Zero Salt Effect for Phosphate Desorption) 来表示。六种供试样品的  $P_{PZSE}$  值(表2)都无一例外地介于各自的  $PZC_i$  和  $PZC_f$  值之间。由于供试矿物和土壤均以可变电荷为主,磷酸根的吸附使固相表面的  $PZC$  值都发生明显的酸移,即从  $PZC_i$  值减小到  $PZC_f$  值。其中矿物样品酸移更为显著,而土壤的酸移较小。相反,磷酸根解吸又会使固相的  $PZC$  值提高。因此,  $P_{PZSE}$  值可认为是磷酸根吸附-解吸达成瞬时平衡的  $PZC$  值。故它既非  $PZC_i$  也不等于  $PZC_f$  值。可见,电解质浓度影响磷酸根解吸的机理在于改变了表面电位分布。当 pH 高于  $P_{PZSE}$  时,增加电解质浓度降低了表面负电位,从而减少磷的解吸;当 pH 低于  $P_{PZSE}$  值时,提高电解质浓度则降低表面正电位,结果促进磷的解吸。当 pH 等于  $P_{PZSE}$  值时,表面电位为零。电解质浓度对磷酸根解吸没有影响。

### (三) 磷酸根解吸量与表面电位变化的关系

为了进一步验证上述初步结论,有必要研究不同浓度电解质溶液中磷酸根解吸量之差 ( $\Delta P_d$ ) 与表面吸附层电位的变化量 ( $\Delta\psi_s$ ) 之间的关系。假设磷酸根的吸附层距固相表面一个极小的距离  $x$ , 并且该层面上的电位为  $\psi_x$ , 则:

$$\psi_x = \psi_0 \exp(-k_x) \quad (1)$$

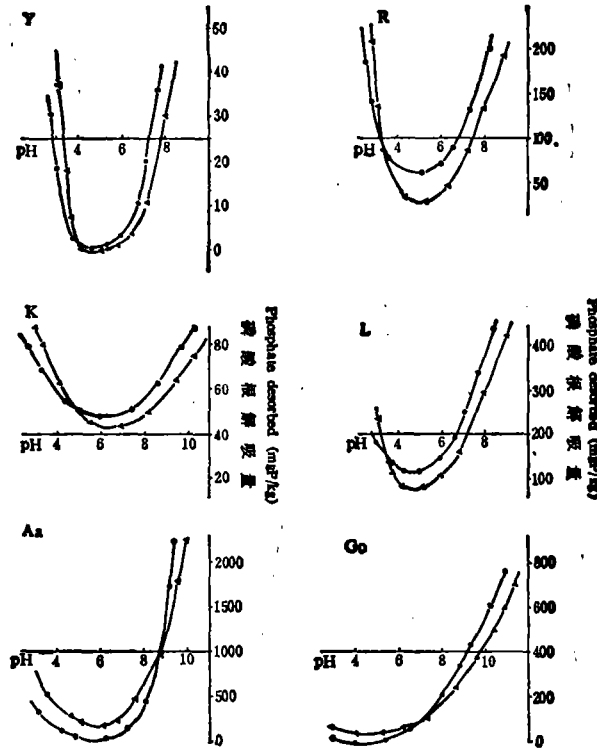
式中  $\phi_0$  为固相表面电位, 对于可变电荷为主的表面, 25℃ 时:

$$\phi_0(\text{mv}) = 59(\text{PZC} - \text{pH}).$$

$K_x$  是一项常数, 它与电解质的浓度、离子价数、溶液介电常数及温度有关。在室温下,

$$K_x = 3 \times 10^7 Z \pm \sqrt{c},$$

式中  $Z$  为离子的价数。对 1:1 型的 KCl 电解质,  $Z = 1$ , 则 (1) 式可改写为:



--- 和 —△— 分别代表  $0.02 \text{ mol L}^{-1}$  KCl 和  $1.00 \text{ mol L}^{-1}$  KCl 两种解吸溶液

图 3 电解质浓度对磷酸根解吸的影响及其与介质 pH 的关系 (Y-黄壤, L-砖红壤性,

K-高岭石, R-红壤, Aa-非晶氧化铝, Go-针铁矿)

Fig. 3 Effect of ionic strength on phosphate desorption from soils and soil materials in relation to pH: Y-yellow earth; L-lateritic red soil; K-kaolinites; R-red soil; Aa-amorphous Al-oxide Go-goethite

$$\phi_x = \phi_0 \exp(-3 \times 10^7 \sqrt{c}) \quad (2)$$

两种浓度电解质溶液中固相表面吸附层电位变化 ( $\Delta\phi_x$ ) 为:

$$\Delta\phi_x = \phi_0 [\exp(-3 \times 10^7 \sqrt{c_1}) - \exp(-3 \times 10^7 \sqrt{c_2})] \quad (3)$$

表 3 中  $\Delta\phi_x$  根据式 (3) 计算得,  $\Delta P_d$  根据图 3 数据计算得。可见, 在  $0.02 \text{ mol L}^{-1}$  和  $1.00 \text{ mol L}^{-1}$  KCl 溶液中, 磷酸根解吸量之差 ( $\Delta P_d$ ) 与吸附层电位的变化量 ( $|\Delta\phi_x|$ ) 具有较好的正相关, 即层面电位改变愈多, 磷酸根解吸量的差异也愈大。两者的相关系数 ( $r$ ) 变化范围为 0.6262—0.9915, 供试 6 种样品的平均值达到 0.8368。

### 三、讨 论

在不存在竞争性阴离子的水溶液或中性电解质溶液中,土壤胶体表面吸附态磷的解吸在很大程度上受表面电化学位的制约<sup>[9]</sup>。任何改变表面电化学位的因素都可能影响磷的解吸。pH 和电解质的性质、浓度的变化都会改变表面电位。但两者影响表面电位的机理有所不同。电解质影响表面电位主要通过压缩双电层实现,它一般只改变电位高低,而与电荷性质无关。而  $H^+$  和  $OH^-$  则是表面电位的决定离子, pH 的变化不仅影响表面电位大小,而且改变表面电荷性质,它同时取决于其与固相表面电荷零点的相对位置,故电解质对磷酸根解吸的影响与 pH 值密切相关。当 pH 高于固相表面零电荷点时,表面带净负电荷,提高电解质浓度,抑制表面负电场,从而减少吸附磷的解吸,而当 pH 低于零电荷点时,情况则恰好相反。由于磷酸根的专性吸附导致固相表面零电荷点酸移<sup>[12]</sup>,解吸则使 PZC 碱移,故实际的 PZC 值只是瞬时的平衡值,这一点在考察电解质影响磷解吸的方向时应加以考虑。由此并结合前人的研究可以推论,电解质影响磷酸根解吸或吸附的主要机理是改变表面电化学位,从而导致吸附—解吸平衡位置的移动。

### 参 考 文 献

- [1] 王建林、陈家坊, 1988: 土壤中磷的解吸。土壤学进展。第 6 期, 10—16 页。
- [2] 鲁如坤, 1981: 养分位的原理和测定。《土壤养分、植物营养与合理施肥》, 农业出版社。3—15 页。
- [3] 赵美芝, 1988: 几种土壤和粘土矿物上磷的解吸。土壤学报, 第 25 卷 2 期, 156—161 页。
- [4] 何振立等, 1988: 土壤对磷的吸持特性及其与土壤供磷指标之间的关系。土壤学报, 第 25 卷 4 期, 397—403 页。
- [5] 何振立等, 1988: Desorption of phosphate from some clay minerals and typical soil groups of China: 1. Hysteresis of sorption and desorption. 浙江农业大学学报 14(4): 456—469 (英文)
- [6] 何振立等, 1989: Desorption of phosphate from some clay minerals and typical soil groups of China: 2. Effect of pH on desorption. 浙江农业大学学报, 15(4): 441—448 (英文)
- [7] Alvarez, R. et al. 1976: A study of silicate and phosphate adsorption on gibbsite by x-ray photo electron spectroscopy Soil Sci. Soc. Amer. J., 40: 615—617
- [8] Barrow, N. J., 1987: Reactions with variable charge soils. Fertilizer Research 14(1): A special Issue
- [9] Barrow, N. J. & T. C. Shaw, 1979: Effects of ionic strength and nature of the cation on desorption of phosphate from soil. J. Soil Sci., 30: 53—65
- [10] Bolan, N. S. et al., 1986: Ionic strength effects on surface charge and adsorption of phosphate and sulphate by soils. J. Soil Sci., 37: 379—388
- [11] Helyar, K. R. et al., 1976: Adsorption of phosphate by gibbsite: 1. Effects of neutral chloride salts of Ca, Mg, Na and K. J. Soil Sci., 27: 107—114
- [12] Ryden, J. C. et al., 1977: Effect of ionic strength on chemisorption and potential determining sorption of phosphate by soils. J. Soil Sci., 28: 62—71
- [13] Sharpley, A. N. & L. R. Ahuja, 1983: A diffusion interpretation of soil phosphorus desorption. Soil Sci., 135(5): 322—326

## EFFECT OF IONIC STRENGTH AND CATION ON PHOSPHATE DESORPTION

He Zhenli Yuan Keneng and Zhu Zuxiang

(Zhejiang Agricultural University, 310029)

### Summary

Effects of ionic strength of electrolyte solution and nature of cation on phosphate desorption in some variable-charge clay minerals and soils were studied. It was observed that  $\text{Ca}^{2+}$ -saturated montmorillonite, kaolinite and clay colloid from red soil sorbed more Phosphate than  $\text{Na}^+$ -saturated samples, but much less phosphate than  $\text{Al}^{3+}$ -saturated samples. Such difference was more significant for montmorillonite than kaolinite or soil clay, suggesting that cation bridge mechanism was in action. The bonding strength of formed surface complex depended on the ability of cation to neutralize the negative charge on the solid surface and its chemical affinity for phosphate ion. With increasing valence of the cations from  $\text{Na}^+$  through  $\text{Ca}^{2+}$  to  $\text{Al}^{3+}$ , decreasing phosphate was desorbed at the same adsorption saturation for all tested samples, especially for montmorillonite, due to stronger electrostatic attraction of the cation for both negatively charged surface and phosphate ion.

Much more phosphate was desorbed in  $0.02\text{molL}^{-1}\text{KCl}$  than in  $0.01\text{molL}^{-1}\text{CaCl}_2$  solution for all the tested samples. This can be attributed to the more effective shielding of  $\text{Ca}^{2+}$  than of  $\text{K}^+$  on the sorbed phosphate.

The effect of concentration of electrolyte in desorbing solution on phosphate desorption was related to the medium pH and the PZC value of solid phase. Increasing concentration of electrolyte reduced desorption of the sorbed phosphate at pH above PZC but reverse case was found at the pH value of solution below the PZC value. The pH value at which the concentration of electrolyte has no influence on phosphate desorption, defined as the point of zero salt effect on phosphate desorption ( $\text{P}_{\text{PZSE}}$ ), was observed to be between the two PZC values ( $\text{PZC}_a$  and  $\text{PZC}_t$ , representing PZC value of the sample before and after phosphat adsorption, respectively) of the solid adsorbent for all the tested samples. The difference of phosphate amount desorbed in  $0.02\text{molL}^{-1}$  and  $1.00\text{molL}^{-1}\text{KCl}$  solutions was positively correlated with the electrical potential difference on phosphate-adsorbing plane in the two solutions, with a correlation-coefficient of 0.8368 on average.

Therefore, it seems reasonable to suggest that the influence of electrolyte concentration on phosphate desorption is mainly through the change of surface potential

**Key words** Cation, Electrolyte, Soil, Clay mineral, Phosphate, Desorption, Potential