

磷酸盐在白浆土中的吸附与解吸特性

夏 汉 平

(中国科学院华南植物研究所, 510650)

高 子 勤

(中国科学院沈阳应用生态研究所)

摘 要

本文对采自黑龙江省三江平原地区三个不同亚类的四种白浆土的表层和白浆层的磷酸盐吸附与解吸特性做了较详细的研究,结果表明,白浆土是一种吸磷能力很强的土类。整个吸附过程分快反应和慢反应两步进行。吸附动力学过程能很好地拟合 Langmuir 型方程。磷在白浆土中的吸附特性表明,土壤中存在两种能量不同的吸附点位,因此,其吸附过程可用双面 Langmuir 方程描述。白浆土的解吸过程存在明显的滞后现象,连续解吸特征进一步证明白浆土中含有两种不同类型的吸附点位或吸附区域。一类结合能常数较高,被吸附的磷难于解吸,另一类则相反。

有机质显著地影响白浆土对磷的吸附与解吸。增加或去除有机质都可促进磷的吸附,但增加有机质可使被吸附的磷易于解吸,在低磷浓度下尤其如此,而去除有机质后,则使磷的解吸难于进行。

关键词 白浆土,磷酸盐(磷),吸附,解吸,有机质

白浆土广泛分布在我国东北地区,尤以黑龙江省三江平原地区居多,土体中白浆层的存在是开发白浆土的障碍因子,而速效磷缺乏又是其贫瘠、低产的主要原因。白浆土全磷含量并不低,但在白浆土上种植作物往往会因有效磷不足而低产、减产,因此,对如何提高白浆土中磷的有效性成了研究白浆土的一个重要课题。

有关白浆土磷素特性和磷的有效性的研究开展较早,也做了不少工作,但对其吸附和解吸还知之甚少。对此,本文做了初步探讨,为进一步了解白浆土的磷素特性和合理施肥提供理论依据。

一、材料与方 法

四个白浆土样都采自黑龙江省的三江平原地区,样品均按发生层次分表层(A)和白浆层(Aw)采集。样品采回后,风干装瓶。测全磷的样品过100目孔筛,其余过20目。它们的基本性状见表1。

(一) 样品的基本性状测定: 有机质采用 LaCO-10 自动定碳仪测定,其余的按常规方法测定(速效磷用 Olsen 法)^[1]。

(二) 吸附测定: 称一定量的土样若干份于离心管中,按 1:10 的土液比分别加入含磷量为10、20、

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

采集地点 Locality	土壤编号 No.	土壤类型 Soil type	剖面层次 Hori- zon	深度 (cm) Depth	pH		代换量 [cmol (+)/ kg] CEC	有机质 (%) O.M.	全磷(%) Total P	速效磷 ($\mu\text{g/g}$) Avai- lable P
					H ₂ O	KCl				
八五三 农场	1	草甸 白浆土	A Aw	0—25 25—43	5.81	4.75	20.02	2.57	0.074	9.89
					6.20	4.41	18.60	0.58	0.031	1.75
饶河	2	岗地 白浆土	A Aw	0—20 27—46	5.61	4.44	16.78	2.61	0.075	10.30
					5.86	4.08	16.26	0.49	0.032	2.36
饶河	3	潜育 白浆土	A Aw	0—14 14—30	5.32	4.35	25.87	3.70	0.139	26.17
					6.13	4.85	18.72	0.80	0.085	6.43
饶河	4	草甸 白浆土	A Aw	0—16 16—40	5.83	4.84	20.41	3.02	0.106	29.03
					5.56	4.07	13.91	0.51	0.043	3.38

30、40、50 和 100 $\mu\text{g/g}$ (用 KH_2PO_4 配制) pH6 的 0.02 mol/L KCl 溶液, 再加 3 滴氯仿以抑制微生物活动, 塞紧管口, 置于 25 $^\circ\text{C}$ 的恒温箱内, 并保持每天振荡一次, 每次 30 分钟。用于测定吸附动力学的样品(用 200 $\mu\text{gP/g}$ 的溶液培养)平衡到规定时间, 其余的平衡 6 天, 然后离心, 测定平衡液磷浓度, 并计算出吸附量。

(三) 解吸测定: 将上述离心后土壤用饱和 NaCl 溶液清洗两次, 每次 25 $^\circ\text{C}$ 左右, 清洗后尽可能沥干, 然后按 1:10 的土液比加入不含磷的 pH6 的 0.02mol/L KCl 溶液。同样恒温静置, 保持每天振荡 30 分钟。作连续解吸的样品, 每次平衡 1 天, 其余的平衡 6 天, 然后离心, 测定平衡液磷浓度, 计算解吸量。

(四) 有机质培养试验: 称供试样品的表层土壤 93.0g 和 96.5g 两份, 分别加入 7.0 和 3.5g 过 60 目孔筛的草木樨粉, 充分拌匀后装入培养盒中, 然后加入蒸馏水至田间持水量, 记下每盆总重量, 再放入 25 $^\circ\text{C}$ 的恒温箱中培养。以后每 4 天加水一次, 加至最初的重量。培养 100 天后, 风干、磨碎, 过 20 目筛, 测定土壤对磷的吸附与解吸, 并测土壤有机质含量。另外对样品 1 的表层土壤 (1-A) 还分别用 500 $^\circ\text{C}$ 高温灼烧和加 H_2O_2 的方法去除有机质, 再观测它们对磷的吸附与解吸特征。

二、结果与讨论

(一) 吸附动力学特征

从表 2 可看出, 在培养期间, 供试样品的吸磷量随时间的变化呈现出两个特征: 一是在 24 小时内的吸附量占整个吸附过程的 53—72%, 说明初始吸附为快反应过程; 二是吸附量随培养时间的延长持续增加, 在 96 天内都未能达到吸附“平衡”, 表明吸附还存在一个缓慢而长时间的慢反映过程。吸附开始时, 吸附点位周围聚积着高浓度的磷酸离子, 它们与吸附点位上的羟基离子迅速地进行配位体交换反映, 使得吸附易于进行。随着吸附反映的持续, 吸附点位数逐渐减少, 而且被吸附在颗粒表面的磷酸离子因带负电而与溶液中的磷产生静电斥力作用, 使得反应逐渐减弱, 从而导致吸附速率下降。尽管如此, 慢反应仍能长时间地延续下去, 因为: (1) 间歇振荡破坏了土粒结构, 暴露了新的吸附点位来吸附更多的磷; (2) 白浆土中铁、铝、钙含量较高, 它们都可能与磷缓慢作用形成难溶性的磷酸盐; 另外, 在吸附过程中, 最初被吸附的磷可能渗入到多孔固体或亚表面内, 表面吸

表 2 白浆土的吸磷量与培养时间的变化关系($\mu\text{g/g土}$)

Table 2 P adsorbed as a function of incubating time

编号 No.	层次 Horizon	培 养 时 间 Incubating time								
		2小时	6小时	1天	3天	6天	12天	24天	30天	96天
1	A	—	—	663.7	763.3	808.8	877.1	1010	—	—
	Aw	—	—	757.6	877.1	797.4	1008	1068	—	—
2	A	—	—	667.9	800.3	888.5	945.5	1014	—	—
	Aw	—	—	771.8	857.2	843.0	928.4	1076	—	—
3	A	719.0	901.1	1102	1290	1360	1504	1579	1612	1767
	Aw	570.6	747.9	889.4	993.4	1018	1241	1289	1300	1433
4	A	466.7	599.6	721.1	844.9	899.3	1129	1222	1244	1408
	Aw	515.3	619.4	750.8	859.9	914.2	1138	1178	1181	1349

表 3 主要吸附动力学模型

Table 3 Kinetic models examined in this study

模型名称 Model	方程 Equation	相关变量 Variable	参考文献 Reference
一级动力学方程	$\ln c = \ln c_0 - kt$	$\ln c \rightarrow t$	Probert 等 ^[14]
二级动力学方程	$1/c = 1/c_0 + kt$	$1/c \rightarrow t$	Griffin 等 ^[14]
抛物面扩散方程	$x = kt^{1/2} + b$	$x \rightarrow t^{1/2}$	Cooke ^[8]
二常数方程	$x = kt^b$	$\ln x \rightarrow t$	Kuo 等 ^[12]
Elovich 方程	$x = (1/b)\ln(ab) + 1/b \ln t$	$x \rightarrow \ln t$	Chien 等 ^[7]
Langmuir 型方程	$x = at/(1 + bt)$	$t/x \rightarrow t$	He 等 ^[9]

注: c_0 为初始磷浓度, c 为时间 (t) 时的磷浓度, x 为时间 (t) 时的吸磷量, k, a, b 都为常数。(下同)

表 4 动力学模型对吸附过程的吻合性

Table 4 The fit of the kinetic models to the processes of P adsorption

模型名称 Model	样品编号 Sample No.							
	3-A		3-Aw		4-A		4-Aw	
	r^{**}	SE	r^{**}	SE	r^{**}	SE	r^{**}	SE
一级动力学方程	0.852	0.305	0.797	0.198	0.838	0.187	0.819	0.170
二级动力学方程	0.860	179.2	0.862	0.002	0.900	0.002	0.877	0.001
抛物面扩散方程	0.876	179.2	0.889	139.9	0.922	132.5	0.914	123.8
二常数方程	0.988	0.049	0.985	0.055	0.944	0.044	0.993	0.040
Elovich 方程	0.990	16.94	0.991	41.65	0.986	56.65	0.987	48.67
Langmuir 型方程	0.999	0.001	0.999	0.001	0.999	0.001	0.999	0.001

注: r 为相关系数, SE 为估测标准差, *和**分别表示达 5% 和 1% 的相关水平。(下同) $n = 9$

附点位重新暴露而吸附更多的磷^[10]。Barrow 和 Shaw^[6] 发现土壤用磷溶液培养 1000 天后, 溶液的磷浓度仍在下降。这充分表明土壤对磷的吸附是一个缓慢而长时间的过程。

为了能定量描述磷酸吸附的动力学过程, 建立或引用数学模型是必不可少的。有关化学反应的动力学的模型不少, 其中用于吸附的主要有如表 3 所示。

应用动力学模型研究吸附过程主要是寻找对吸附数据最为吻合的方程, 然后探讨其可能的吸附机制。用上述动力学模型考察样品 3、4 (表层和亚表层) 的吸附过程, 发现它们之间都存在很好的相关性 (表 4)。如果把吸附数据按各动力学模型的相关变量作图 (以 3-A 为例), 就会发现, 尽管它们之间的相关程度很高, 但所得到的图形并非都是直线 (图 1)。除 Langmuir 型和 Elorich 方程外, 其它方程理论回归线与实测值都有较大

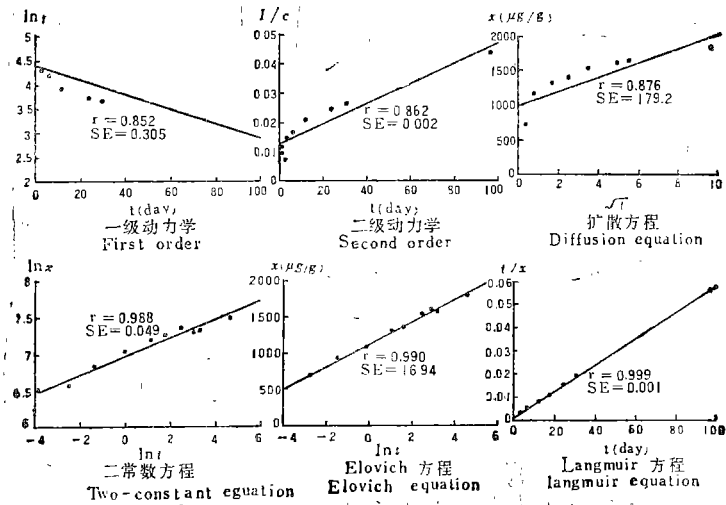


图 1 动力学模型对吸附数据的吻合性

Fig. 1 The fit of the kinetic models to the sorption data

的偏差, 如果根据吸附数据求出 Langmuir 型的直线方程 ($t/x = A + Bt$) 的 B 值, 就会发现系数 B 与样品的平均吸附速率存在良好的负相关 ($r = -0.999^{**}$), 而 Elorich 方程的系数 b 值则否 ($r = -0.526$)。因此, 用 Langmuir 型方程来描述白浆土中磷酸吸附的动力过程是比较理想的。

(二) 磷酸盐在白浆土中的吸附与解吸特性

1. 吸附特征曲线 以样品 1 为代表, 作白浆土的磷酸吸附特征曲线 (图 2)。在低磷浓度时, 吸附曲线表现为陡峭上升, 这意味着白浆土有较强的吸附能力。随着磷浓度升高, 曲线趋于平缓, 吸附能力逐渐减弱。此外, 在相同条件下的解吸特性在不同的磷浓度范围内表现不同。当磷浓度较高时, 解吸表现为明显的滞后现象, 即在同一平衡液磷浓度下, 吸附后固相上的残留磷量大于吸附量, 但当初始磷浓度较低时却呈现相反的趋势, 说明在低磷浓度下被吸附的磷易于解吸, 表层尤其如此。在高磷浓度下呈现出滞后现象可能是由于吸附期间吸附并没有达到平衡, 解吸期间产生了再吸附现象; 也可能是解吸期间的继续振荡, 进一步破坏了土粒结构, 产生了新的点位, 重新吸附已解吸下来的磷。低磷浓度下易于解吸, 则很可能是有机质作用的结果。表层有机质含量高, 作用更明显。

2. 应用吸附模型描述磷酸吸附过程 应用数学模型考察吸附过程, 并探讨其反应机制, 是研究化学吸附的主要手段之一。描述吸附反应的模型很多, 其中常见的模型主要有三个。

(1) Langmuir 方程: $x = \frac{Kx_{mc}}{1 + kc}$

(2) Freundlich 方程: $x = kc^b$

(3) Temkin 方程: $\ln x = k_1 \ln(k_2 c)$

用它们的直线形式考察白浆土的吸附过程, 都能很好地吻合吸附数据(表 5 $n = 6$), 其中以 Langmuir 方程的吻合程度最好, Freundlich 方程次之, Temkin 方程稍差一些。这与以往报道是一致的^[4,5]。

Langmuir 方程虽然能很好地描绘白浆土的磷酸吸附过程, 但用它的直线形式 c/x 对 c 作图时, 得到的不是一条直线, 而是两条斜率不等的直线(见图 3), 所有供试样品都

表 5 吸附模型对供试样品吸附过程的吻合性

Table 5 The fit of the adsorption to the processes of P adsorption of the samples

样品编号 No.	剖面层次 Horizon	Langmuir 方程 Langmuir equation		Freundlich 方程 Freundlich equation		Temkin 方程 Temkin equation	
		$c/x = 1/Kx_m + c/x_m$	r^{**}	$\ln x = \ln k_1 + k_2 \ln c$	r^{**}	$x = k_1 \ln k_2 + k_1 \ln c$	r^{**}
1	A	$c/x = 0.00573 + 0.00146c$	0.996	$\ln x = -5.10 + 0.591 \ln c$	0.992	$x = 175.7 + 117.91 \ln c$	0.992
	Aw	$c/x = 0.00305 + 0.00140c$	0.996	$\ln x = -5.47 + 0.681 \ln c$	0.968	$x = 285.1 + 95.01 \ln c$	0.973
2	A	$c/x = 0.00356 + 0.00129c$	0.996	$\ln x = -5.36 + 0.601 \ln c$	0.995	$x = 251.2 + 123.71 \ln c$	0.985
	Aw	$c/x = 0.00249 + 0.00138c$	0.995	$\ln x = -5.57 + 0.701 \ln c$	0.999	$x = 315.5 + 87.51 \ln c$	0.963
3	A	$c/x = 0.00134 + 0.00949c$	0.999	$\ln x = -5.83 + 0.581 \ln c$	0.953	$x = 420.1 + 166.61 \ln c$	0.994
	Aw	$c/x = 0.00185 + 0.00123c$	0.996	$\ln x = -5.67 + 0.661 \ln c$	0.999	$x = 353.4 + 108.61 \ln c$	0.967
4	A	$c/x = 0.00463 + 0.00113c$	0.991	$\ln x = -5.23 + 0.521 \ln c$	0.989	$x = 209.6 + 158.31 \ln c$	0.979
	Aw	$c/x = 0.00263 + 0.00133c$	0.994	$\ln x = -5.53 + 0.671 \ln c$	0.998	$x = 303.8 + 101.31 \ln c$	0.975

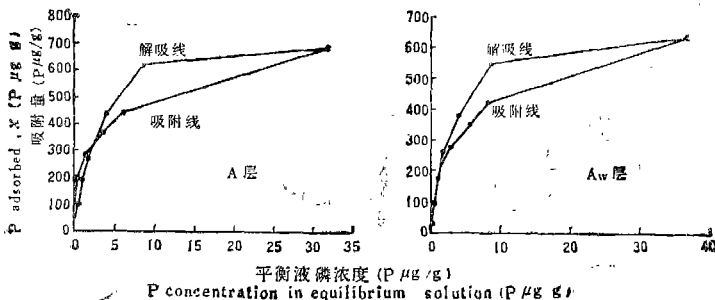


图 2 样品 1 的磷酸吸附等温线

Fig. 2 Isotherms of P adsorption by sample 1

是如此。这很可能是由于土壤表面存在两种不同类型的吸附点位或吸附区域: 在吸附 I 区, 即高能吸附区, 结合能常数较高, 磷酸离子在表面进行化学吸附; 在 II 区, 即低能吸附区, 结合能常数较低, 磷以物理吸附形式固持在颗粒表面^[16]。因此, 磷在白浆土中的吸附过程可用双面 Langmuir 方程(方程 4) 描述^[19]。

$$x = \frac{K_1 x_{m1} c}{1 + K_1 c} + \frac{K_2 x_{m2} c}{1 + K_2 c} \quad (4)$$

式中 K_i 和 x_{mi} ($i = 1, 2$) 分别代表吸附 I 区和 II 区的结合能常数值与最大吸附量。按照 Sposito^[18] 提供的方法, 即可求出供试样品的 K_i 和 x_{mi} 值(见表 6)。

从表 6 可看出, 同一土壤表层的 K 值都小于其白浆层, 说明白浆层的固磷能力强于表层, 这可从 K_i 值得到进一步证实。从 K_i 值可以看出两个共同点, 一是同一土壤白浆层

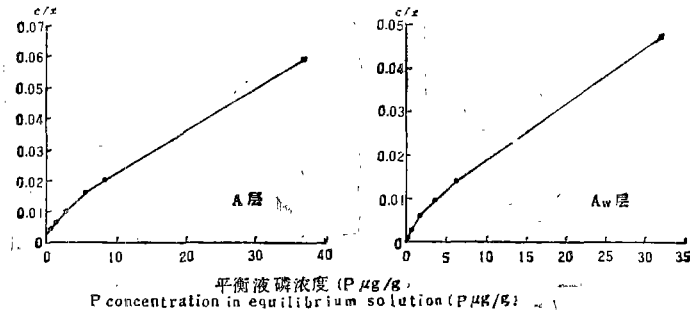


图 3 用 langmuir 方程的直线形式对样品 1 的吸附数据作图的吸附等温线

Fig. 3 Isotherms of P adsorption by sample 1 obtained using the line type of langmuir equation

表 6 Langmuir 和双面 Langmuir 方程描绘白浆土吸附特征值

Table 6 Adsorption characteristics described using Langmuir and two-surface Langmuir equation

样品编号 Sample No.	剖面层次 Horizon	Langmuir 方程 Langmuir equation		双面 Langmuir 方程 Two-surface Langmuir equation					
		K ml/ μ g	x_m μ g/g	K_1 ml/ μ g	x_{m1} μ g/g	K_2 ml/ μ g	x_{m2} μ g/g	K_1/K_2	$x_{m1} + x_{m2}$ μ g/g
1	A	0.252	691.5	0.868	287.7	0.141	397.8	6.16	685.4
	A _w	0.457	716.3	6.083	266.2	0.234	433.4	30.0	699.6
2	A	0.363	774.2	1.948	269.9	0.221	486.6	8.81	756.6
	A _w	0.554	723.7	12.68	261.6	0.285	443.1	44.5	704.7
3	A	0.508	1053.6	1.204	270.1	0.255	769.8	4.72	1039.9
	A _w	0.664	812.6	9.734	262.7	0.374	548.4	28.1	811.1
4	A	0.243	888.7	0.836	264.4	0.177	607.3	4.72	871.7
	A _w	0.507	749.6	5.759	274.4	0.278	448.4	20.7	722.8

的 K_i 值都大于其表层的, K_1 尤其如此; 二是白浆层的 K_1/K_2 值明显高于表层。这说明不论是那个吸附区, 白浆层的吸磷能力都高于表层, 在吸附 I 区更是如此。其原因可能是由于表层土壤含磷量较高或是由于磷肥都施在表层, 使得表层的部分吸附点位, 尤其是 I 区的一部分吸附点位被磷酸饱和, 从而使得结合能常数出现不同程度的下降, K_1 值下

降的幅度无疑也就更大。另外引起表层 K 值下降的原因也可能是表层有机质含量较高所致。

3. 白浆土的磷酸解吸特征 解吸特征可用解吸量或解吸率描述。解吸率是指解吸量占吸附量的百分数。因此,解吸率更能反映出磷的解吸特征。从表 7 可看出,在试验的磷浓度范围内,同一土壤表层的解吸率都高于白浆层,这可能与它们的 K 值大小有关。同一土壤, K 值越大,磷被吸附后固持得越紧密,解吸率就越小。但样品 2 在低磷浓度时,表层的解吸率低于白浆层,这可能是由于该样品表层 K_1 值较大的缘故。另外,供试样品的解吸率都有随加入磷浓度的增加而升高的趋势,这很可能也是由于在两个吸附区的 K_1 值不同引起。同一样品的 K_1 值都明显大于 K_2 值,因而吸附 I 区的解吸小于吸附 II 区的。

表 7 白浆土吸附磷的解吸率(%)

Table 7 Desorption rates of P adsorbed by albic soils

样品编号 Sample No.	剖面层次 Horizon	加入磷浓度 ($\mu\text{g/g}$) Concentration of P added					
		10	20	30	40	50	100
1	A	5.94	5.82	6.40	8.45	9.75	13.52
	A _w	3.92	3.99	5.52	6.22	8.02	9.49
2	A	3.47	3.32	4.15	5.97	7.70	12.09
	A _w	4.12	4.04	4.92	6.09	6.98	10.13
3	A	8.46	6.00	4.74	4.32	5.37	8.62
	A _w	5.46	5.70	6.35	8.42	9.08	12.15
4	A	9.95	7.15	7.90	8.29	8.85	10.21
	A _w	2.92	3.77	4.45	6.79	7.76	9.91

4. 连续解吸特性 从表 7 已经知道,用 KCl 作解吸剂时,吸附磷的解吸率是相当低的。如果对样品作连续解吸,则解吸率大大提高。表 8 和图 4 为样品经 $50 \mu\text{g/g}$ 磷液培养后,作连续解吸的解吸值(每次解吸用 0.02 mol/L KCl 溶液培养 24 小时)。显然,经连续解吸后,样品的解吸量明显提高了。尽管如此,它们的解吸率还是不超过 50%。虽然大部分的磷不能被解吸下来,但并不意味着是绝对无效的。很可能它们是以双齿配位的形式结合在氧化物表面,而不能被竞争能力很弱的 Cl^- 解吸下来。但当双齿配位的磷在表面复盖率达 40% 以上时,仍能对植物产生较好的有效性^[13]。从图 4 来看,虽然解吸量随解吸次数增加呈下降趋势,但在第八次解吸时的解吸量略高于第七次,第九次的解吸量又明显高于第八次,以后又急剧下降。这进一步说明,白浆土中的确有可能存在两种类型的吸附区域,前七次解吸出的磷都是吸附 II 区吸附的磷,第八次解吸时开始进入吸附 I 区,第九次解吸明显升高,表明已完全进入了吸附 I 区,如果以第八次解吸为界来划分这两个吸附区的话,很显然,吸附 II 区的解吸量远远高于吸附 I 区的。这进一步证明,在白浆土中存在的这两种不同吸附区域的吸附点位中,一种使磷牢固地结合在表面,结合能常数值大而难于解吸,另一种对磷的结合松弛,有较高的解离常数和最大吸附值。

(三) 有机质对吸附与解吸的影响

有机质对磷在土壤中吸附与解吸的影响非常复杂,一方面有机质提供了与磷竞争吸附点位的阴离子,使吸附量下降^[17],另一方面它释放出的 H^+ , 可使矿物表面基团质子化。

表 8 磷酸盐在白浆土中的连续解吸特征

Table 8 The characteristics of P successive desorption in albic soils

编号 No.	层次 Horizon	每次解吸的磷量 ($\mu\text{g/g}$) P desorbed every time												总解吸量 ($\mu\text{g/g}$) Total P desorbed	总解吸率 (%) Desorption rate
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
1	A	40.9	22.4	15.6	10.0	9.9	9.1	6.0	6.3	11.2	4.1	3.7	2.9	142.1	36.1
	A _w	27.0	15.1	14.6	10.8	10.2	8.6	6.8	7.0	12.0	5.4	2.8	2.2		
2	A	43.0	20.6	17.9	15.1	12.8	9.9	6.9	7.1	11.9	4.6	4.3	3.5	157.6	38.4
	A _w	25.7	15.0	16.4	13.2	11.6	8.7	7.2	7.4	11.0	4.5	2.3	1.8		
3	A	21.4	9.5	9.6	10.7	11.4	9.1	6.8	8.6	19.3	8.7	6.6	5.4	127.1	26.2
	A _w	25.8	16.6	16.3	13.1	12.7	9.7	8.5	8.9	13.3	7.2	3.9	3.1		
4	A	49.6	26.2	20.0	19.0	19.3	14.3	10.9	11.4	16.7	7.9	6.5	5.5	207.3	50.7
	A _w	27.7	15.4	16.5	15.1	15.8	11.3	9.6	11.0	16.6	5.4	3.3	2.7		

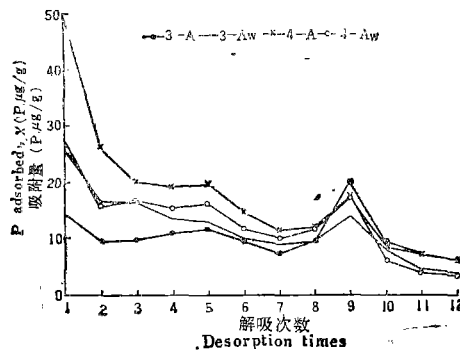


图 4 样品吸附磷的连续解吸特性

Fig. 4 Characteristics of successive desorption of P adsorbed by samples

表 9 经有机残茬培养后土壤有机质含量和最大吸磷量及其增量 (Δx_m)

Table 9 The O. M. contents and maximum adsorbed P and their net increments of the soils after incubating with organic residues

样品编号 No.	处理 Treatment	有机质(%) O.M.	有机质增量(%) Increase-ment of O.M.	x_m ($\mu\text{g/g}$)	Δx_m ($\mu\text{g/g}$)
1	加3.5% O. M.	2.81	0.24	1001	309.5
	加7.0% O. M.	3.59	1.02	1390	698.5
2	加3.5% O. M.	2.88	0.27	965.2	191.0
	加7.0% O. M.	3.30	0.69	1304	529.8
3	加3.5% O. M.	3.93	0.23	1146	92.0
	加7.0% O. M.	4.05	0.35	1227	173.0
4	加3.5% O. M.	3.19	0.17	1002	113.3
	加7.0% O. M.	3.64	0.62	1145	257.3

而有利于磷的吸附^[5]。因此有机质可增加、减少或不影响土壤对磷的吸附。本试验把经有机残茬(草木樨)培养后的土壤作吸附测定, 则发现培养前后土壤的 x_m 值与其有机质含量之间呈极显著相关 ($r = 0.768^{**}$ $n = 12$), 而培养后土壤有机质的增量与吸附量

表 10 增加或去除有机质前后表层土壤对磷酸的吸附量 ($\mu\text{g/g}\pm$)

Table 10 P adsorbed by soils before and after adding or removing organic matter

编号 No.	处理 Treatment	加入磷浓度 ($\mu\text{g/g}$) Concentration of P added					
		10	20	30	40	50	100
1	CK	95.9	188.9	273.5	345.4	418.3	631.6
	加3.5% O. M.	98.5	197.3	295.2	382.4	486.6	895.7
	加7.0% O. M.	97.0	195.8	292.5	389.7	483.9	936.2
	加 H_2O_2	97.6	195.6	293.2	392.8	491.2	921.4
	高温灼烧	98.9	198.3	296.6	395.2	493.0	956.9
2	CK	98.0	193.0	284.4	365.0	445.7	715.6
	加3.5% O. M.	98.9	197.8	295.4	392.3	485.2	885.3
	加7.0% O. M.	96.1	194.8	289.1	380.4	480.2	909.9
3	CK	98.4	197.2	295.4	393.8	491.3	861.0
	加3.5% O. M.	98.9	198.3	296.4	393.7	491.6	949.5
	加7.0% O. M.	98.9	197.4	296.7	394.4	491.9	956.9
4	CK	96.5	190.2	282.4	367.5	438.5	770.7
	加3.5% O. M.	98.1	194.7	290.7	384.0	477.1	864.1
	加7.0% O. M.	98.3	194.5	289.6	386.4	479.2	905.6

的增量 (Δx_m) 也呈极显著相关 ($r = 0.903^{**}$ $n = 8$) (表 9)。可见白浆土中有机质含量越高对磷的吸附作用越明显。这可能是有机质分解释放出的 H^+ , 使得吸附基团被质子化而易于吸磷。

另外, 从表 10 还可看出, 有机质对吸附影响的大小随着加入磷浓度的升高而升高。当加入磷浓度很低 (如 $10\mu\text{g/g}$) 时, 有机质几乎不影响吸附, 但在高磷浓度时, 培养后的土壤的吸附量明显增加。如在 $100\mu\text{g/g}$ 磷浓度时, 经 3.5% 和 7.0% 有机残茬培养后土壤的吸附量分别比培养前增加 10—42% 和 11—48% 不等。

有机质对磷在白浆土中解吸的影响也十分明显。从图 5 可以看出, 供试样品表层土的磷酸解吸率都随培养有机质的增加而升高, 而且初试磷浓度越低, 解吸率升高越明显。另外, 整个过程的解吸率还表现为, 在低磷浓度时很高, 紧接着下降或急剧下降, 以后又随加入磷浓度的升高而呈现逐渐上升的趋势。样品有机质含量越高, 这种现象越明显。可见有机质有利于吸附磷的解吸, 在低磷浓度时尤其如此。这可从图 2 和表 7 的结果得到进一步证实。在图 2 中, 高磷浓度时, 解吸呈现明显的滞后现象, 而在低磷浓度时, 解吸后的残留磷量低于吸附量, 表层尤其如此; 表 7 中反映出表层土壤在加入磷浓度为 $10\mu\text{g/g}$ 时的解吸率都比 $20\mu\text{g/g}$ 时高, 有机质含量最高的样品 3, 在 $10\mu\text{g/g}$ 的解吸率甚至比 $50\mu\text{g/g}$ 以下各级都高。

增加有机质可影响土壤对磷的吸附与解吸, 去除有机质亦是如此。以样品 1 表层土为例, 分别用加 H_2O_2 和高温灼烧的方法去除有机质, 可发现, 去除有机质后, 吸附表现得更加强烈 (表 10)。灼烧处理强于加 H_2O_2 , 这可能是由于灼烧使有机质去除得更加干净的缘故。赵晓齐等^[4]观测到有有机质去除使土壤的活性铁铝都不同程度的增加了。这是由于土壤中的有机质并不是单独存在的, 而是与无机胶体形成有机无机复合体。因此, 有

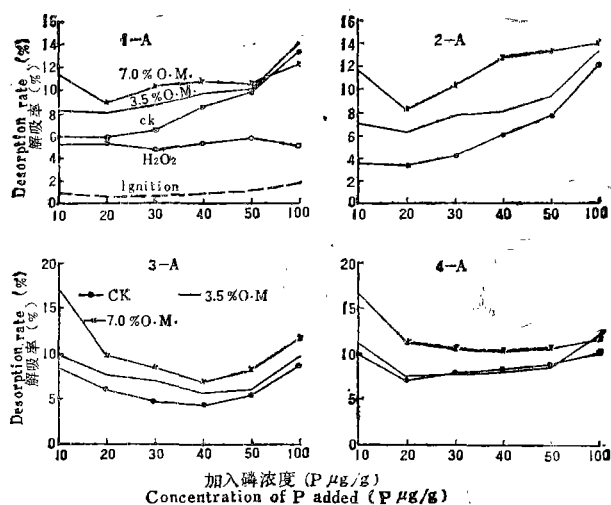


图5 增加或去除有机质后样品吸附磷的解吸率

Fig. 5 Desorption rates of P adsorbed by samples after adding or removing organic matter

机质的去除必然会引起氧化物表面的暴露和活性铁铝的释放, 导致磷酸吸附量增加。去除有机质和增加有机质一样, 能显著地促进磷的吸附, 但它对解吸的影响却与增加有机质相反。去除有机质后, 解吸率呈现不同程度的降低, 而且不论那种处理, 在整个试验磷浓度范围内解吸率都趋于一致, 尤其是灼烧后, 平均解吸率不到 1% (图 5 中的 1-A)。这说明: 1) 被铁铝氧化物吸附的磷极难解吸; 2) 铁铝氧化物对解吸的影响与吸附量密切相关, 即吸附量越低, 解吸量也越小, 因而解吸率不变; 或者说, 铁铝氧化物对解吸影响的程度在整个试验磷浓度范围内是一致的。很显然, 它们对解吸的影响与有机质迥然不同。上述现象也从另一个角度证明有机质有促进吸附的作用, 其所吸附的磷只是松弛地结合在土壤结合体表面, 即降低了吸附结合能, 从而使得被吸附的磷易于解吸^[3]。

三、结 论

1. 白浆土是一种吸磷能力很强的土壤。吸附过程分快反应和慢反应两步进行, 快反映在 24 小时内完成, 慢反应则长时间的延续下去, 很难达到真正的平衡。吸附动力学过程满足 Langmuir 型方程。

2. 白浆土对磷的吸附特征曲线表现为低磷浓度时上升很快, 然后逐渐趋于平缓。土壤表面存在两种不同类型的吸附点位, 一类结合能常数高, 磷被吸附后, 难于解吸, 另一类则相反。这表明吸附过程可用双面 Langmuir 型方程描述。吸附磷的解吸呈明显的滞后现象。连续解吸特性进一步表明白浆土中存在两类吸附点位或吸附区域。

3. 增加或减少有机质都能促进白浆土对磷的吸附。但增加有机质能促进磷的解吸, 而减少有机质则相反。这说明增施有机肥或有机肥与磷肥配合施用, 既能起到保磷, 也能起到促磷作用, 对提高磷肥的利用率有着重要作用。

参 考 文 献

1. 李酉开等, 1984: 土壤农业化学常规分析方法。科学出版社。
2. 赵晓齐、鲁如坤, 1991: 有机肥对土壤磷素吸附的影响。土壤学报, 第 28 卷 1 期, 7—13 页。
3. 朱荫渭等, 1985: 土壤磷酸盐吸附作用的研究。土壤学报, 第 22 卷 2 期, 127—135 页。
4. 何景立、朱祖祥, 1988: 土壤对磷的吸附特性及其与土壤供磷指标之间的关系。土壤学报, 第 25 卷 3 期, 397—404 页。
5. 曹志红、李庆远, 1988: 黄土性土壤对磷的吸附与解吸。土壤学报, 第 25 卷 3 期, 218—226 页。
6. Barrow, N. J. and Shaw, T. C., 1975: The slow reaction between soil and anions: II Effect of time and temperature on the decrease in p concentration in the soil solution. *Soil Sci.*, 119: 167—177.
7. Chien, S. H. and Clayton, W. K., 1980: Applicability of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 40: 265—268.
8. Cooke, I. J., 1966: Kinetics approach to the description of soil phosphate status. *J. Soil Sci.*, 17: 56—64.
9. He, Z. L., Zhu, Z. X., Yuan, K. N. and Wang, C. Y., 1990: Kinetics of phosphate desorption from variable charge soils. *Transactions 14th International Congress of Soil Science*, II: 331—332.
10. Ibrahim, H. S. and Pratt, P. F., 1982: Effects of rate application and time on phosphorus sorption by soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 46: 926—928.
11. Griffin, R. A. and Jurinak, J. J., 1973: The Interaction of phosphate with calcite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 37: 847—850.
12. Kuo, S. and Lotse, E. G., 1973: Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite. *Soil Sci.*, 116: 400—406.
13. Parfitt, R. L., 1979: The availability of P from phosphate goethite bridging complexes. *Plant and Soil*, 53: 55—65.
14. Probert, M. E. and Larsen, S., 1972: The kinetics of heterogeneous isotopic exchange. *J. Soil Sci.*, 23: 76—81.
15. Ryden, J. C., McLaughlin, J. R. and Syers, J. K., 1977: Mechanisms of phosphate adsorption by soils and hydrous ferric oxide gel. *J. Soil Sci.*, 28: 72—90.
16. Shapiro, R. E. and Fried, M., 1959: Relative release and retentiveness of soil phosphates. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23: 195—198.
17. Sibanda, H. M. and Young, S. D., 1986: Competitive adsorption of humus acids and phosphate on goethite, gibbsite and two tropical soils. *J. Soil Sci.*, 37: 197—204.
18. Sposito, G., 1982: On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena: II. The "two-surface" Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 46: 1147—1152.
19. Syers, J. K., Browman, M. G., Smillie, G. W. and Corey, R. B., 1973: Phosphate sorption by soils evaluated by langmuir adsorption equation. *Soil Sci. Soc., Amer. Proc.* 37: 358—363.

CHARACTERISTICS OF PHOSPHATE ADSORPTION AND DESORPTION IN ALBIC SOILS

Xia Hanping

(South China Institute of Botany, Academia Sinica, 510650)

Gao Ziqin

(Institute of Applied Ecology, Academia Sinica, Shenyang)

Summary

The characteristics of phosphate(P) adsorption and desorption by 4 albic soils collected from the Three-River Plain. The experimental results showed that the soils had very strong ability to adsorb P. The whole process of adsorption was divided into the initially fast reaction (within 24 hours) and the slow reaction thereafter. In all kinetic models examined in this study, the Langmuir-type equation most perfectly modeled the kinetic processes of P sorption. The properties of P adsorption suggested that there were two populations of adsorbed sites which differed in the affinity for P, and therefore the sorption of P may be described using two-surface Langmuir equation. The process of P desorption had an evident hysteresis phenomenon at high P concentration. The characteristics of successive desorption further indicated the presence of two forms of adsorbed sites or regions, one adsorbed P tightly, another loosely.

Organic matter (O. M.) significantly affected P sorption by soils. The addition of O. M. could increase the amount of P adsorbed but it could be conducive to P desorption as well. The higher the content of O. M. the more easily the adsorbed P, especially at low P concentration. After O. M. was removed, P was more tightly adsorbed by soils, and therefore the desorption rate decreased evidently.

Key words Albic Soil, Phosphate(P), Adsorption, desorption, Organic Matter (O. M.)