

关中塿土对磷酸盐吸附的初步研究*

赵伯善 李昌纬 华天茂 李辉桃

(西北农学院农化系)

关中塿土中磷的形态,施用磷肥的肥效和影响肥效因子的研究,从60年代开始进行了大量工作,也提出过一些土壤磷素丰、缺指标^{[1][2][3][4][5]},但有关塿土对磷吸附的研究,见诸文献尚少。本文重点讨论关中塿土吸附磷的一般特性。

一、供试土样和研究方法

供试土样为油塿土,系本课题组肥料田间试验的小区土样,采样深度均为0—20cm。选用74002、75001、80027等共十个。另采集了两个典型红油土自然剖面,分耕作层、犁底层、古耕层、粘化层、钙积层和母质层六个土层。寨东点剖面依次用82001—82006表示;杜寨点剖面依次用82011—82016表示。四个主要层次的土壤理化测定结果(见表1)。

表 1 供试土壤的理化测定

土 层	有机质 (%)	速效磷 (ppm)	CaCO ₃ (%)	Ca ⁺⁺ (mg/L)	各级颗粒(mm)含量%			国际定名
					>0.02	0.02—0.002	<0.002	
82001 (耕作层)	1.31	19.6	12	7.2	33.0	49.0	18.0	粉砂质粘壤土
82004 (粘化层)	0.62	7.5	2.4	10.6	34.6	28.9	36.2	壤质粘土
82005 (钙积层)	0.34	5.0	23.5	6.5	41.0	39.0	20.0	粘壤土
82006 (母质层)	0.26	6.1	15	7.08	37.0	40.0	23.0	粘壤土

(为0.02M KCl 溶液提取土壤后的平衡液,用原子吸收分光光度计测定结果。)

磷的吸附恒温曲线根据 B.W.Bache 和 B.G.Williams 方法制作^[6]。用化学纯

*农化教研组蔡志海同志参加了部分研究工作,土化系七七级王也荣和七八级谢永生同学参加了部分化学分析和³²P的测定工作。

KH_2PO_4 和 ^{32}P 标记 (标记强度为4mci) 的两种浸溶液。浸溶液磷的分组浓度因研究内容而定。上述各浸溶液均调节 $\text{pH}=6.0$, 离子强度为0.02M, 在81—2型往复振荡机上控温 $25^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$, 连续振荡18小时。浸溶液与土之比为20 : 1.平衡液用 $\text{HCl}\text{--}\text{SnCl}_2$ 还原比色定磷, 用原子吸收分光光度计定 Ca^{++} 和 Mg^{++} , 用酸度计测 pH 。 ^{32}P 处理测定放射强度。

二、试验结果及分析

(一) 瘠土吸附磷的图象及吸附等温式

根据16个土样土壤吸附磷量 ($\mu\text{g/g}$) 对浸溶液浓度 (mol/l) 所绘制的图象, 浸溶液磷浓度在 $0\text{--}5\times 10^{-5}\text{mol/l}$ 范围内, 土壤随浸溶液浓度增加, 吸附量增大。不同土样的图象变化可归纳三个类型 (见下图)。Ⅰ为“急骤上升型”, 其特点没有急骤和缓慢上升的转折过程, 土壤吸磷量随浸溶液浓度急骤增加; Ⅱ为“一般吸附型”, 其特点有明显的急骤和缓慢上升的转折过程, 转折点浸溶液磷浓度在 $2\times 10^{-5}\text{--}2.5\times 10^{-5}\text{mol/l}$ 处; Ⅲ为“上升型”, 其特点没有明显的急骤和缓慢上升的转折过程, 呈较缓慢的连续上升。三种图象反映了土壤对磷的不同吸附能力。吸附能力即 $\text{I}>\text{III}>\text{II}$ 。

在描述土壤对溶质吸附的文献中, 广泛应用的有Freundlich, Langmuir和Temkin吸附等温式^{[6] [7]}。将 16 个土样, 浸溶液磷浓度在 $0\text{--}154.85\mu\text{g/ml}$ 范围内分取 13组处理, 结果按上述三种等温式计算 (见表 2)。

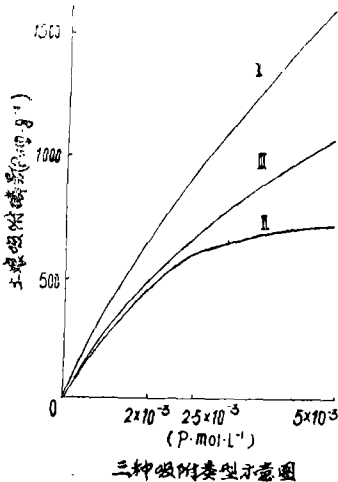


图 1 三种吸附型示意图

表 2 三种吸附方程的相关系数及常数

图象	土样代号	Freundlich 方程式			Langmuir 方程式			Temkin 方程式
		r_1	a	$1/n$	r_2	$\frac{K}{(\times 10^{-2})}$	X_m	r_3
I	82003	0.9652**	54.02	0.550	0.7835**	2.17	1008.3	0.7603**
	82004	0.9717**	117.20	0.475	0.7330**	3.80	1097.3	0.7671**
	82005	0.9923**	140.90	0.614	0.9335**	5.86	1525.4	0.8930**
	75010	0.9938**	85.10	0.508	0.9180**	4.28	1040.6	0.8961**
	74002	0.9895**	103.80	0.492	0.9274**	5.20	1098.9	0.9024**
	75008	0.9812**	110.20	0.466	0.9243**	5.04	1036.3	0.8999**
	75017	0.9881**	85.00	0.497	0.9273**	4.10	1012.2	0.8934**

Ⅱ	82001	0.9962**	70.4	0.415	0.8370**	7.88	503.4	0.9603**
	82002	0.9981**	80.8	0.413	0.9658**	6.40	609.4	0.9208**
	75001	0.9951**	92.8	0.475	0.9782**	7.14	840.3	0.9423**
	80024	0.9975**	92.8	0.406	0.8874**	5.54	636.2	0.9552**
	80025	0.9955**	90.8	0.396	0.9823**	9.23	578.0	0.9593**
	80026	0.9950**	95.5	0.424	0.9855**	9.80	667.1	0.9350**
Ⅲ	82006	0.9942**	108.9	0.462	0.9726**	7.16	974.1	0.9329**
	80027	0.9924**	90.7	0.417	0.9516**	5.53	727.3	0.9082**
	74016	0.9962**	81.3	0.519	0.9667**	5.16	952.4	0.9264**

注：除去磷浓度为零的对照处理，总处理数为12,N-2=10

$t_{0.05}=0.602$ $t_{0.01}=0.7080$

从表2计算出的相关系数看,都达显著水平.三个方程相关系数的平均值 $r_1>r_2>r_3$. 将各 r 值转化为 Z' ,检验相关系数间差异显著性, t 值均 $<t_{0.05}$. 因此, 塿土对磷的吸附, 尽管在图象上有所差异, 但都可用以上三个方程表述其吸附特征. 鉴于Freundlich和Temkin方程式不能直接计算出土壤的最大吸磷量, 对于研究土壤磷的吸附 指标, 采用Langmuir方程有重要的意义.

(二) 塿土对磷的吸附与解吸

选用红油土剖面的82011(耕作层)、82014(粘化层)、82015(钙积层)和82016(母质层)四个土样, 用 ^{32}P 标记的磷浓度在 $0-1\times10^{-2}mol/L$ 范围内分取 9 组处理, 测定的土壤吸磷量与非标记的磷溶液所得结果基本一致. 对两者 Langmuir 方程的系数进行检验, 无显著差异.

^{32}P 处理后的土样, 经 2—3 小时空滤, 加蒸馏水(水:土仍为20:1, 以下各提取均同)洗涤, 以减少残留液对土壤吸磷的影响. 洗滤液测定 ^{32}P , 土样风干 6 天后, 称取其总量的 2/5 克加入 0.1M 的中性 NaOAc, 控温 $25^{\circ}C\pm1^{\circ}C$ 振荡 2 小时, 滤液测 ^{32}P . 过滤后的土样加入 0.5M 的 $NaHCO_3$ 同上法进行第二次提取, 滤液测 ^{32}P . 另称取用蒸馏水洗涤的剩余土样 2/5 克, 用 0.5M 的 $NaHCO_3$ 一次浸提, 测定滤液 ^{32}P . 为了便于讨论, 仅选用土壤对磷浸溶液的起始和最高浓度测定其吸附和解吸的结果(见表3).

从表 3 看出, 不同土层的吸磷量: $82015>82016>82014>82011$. 82011 在低磷浓度时($P.2.5\times10^{-4}mol/L$) 比其它三层的吸磷量少 21.8—33%; 在高磷浓度时($P.1\times10^{-2}mol/L$) 比其它三层的吸磷量少 47.4—137.7%. 随浸溶液浓度由低至高, 耕作层与其它三层的吸磷量差距急骤增大. 两个剖面多次测定的土壤吸磷量均是钙积层最大, 耕作层最小. 母质层与粘化层的吸磷量在两个剖面中略有差异, 在本试验中可能与磷浸溶液的浓度有关. 表 2 中磷的浸浴浓度 P 为 $0-5\times10^{-3}mol/L$, 表 3 中 P 为 $0-5\times10^{-2}mol/L$, 表明增加磷的浸浴液浓度, 母质层具有明显的增加吸磷量的过程, 这一现象尚待进一步研究. 上图82001—82006与82011—82016系不同剖面的同一层次, 从上图

表 3 ³²P处理土样后分次和一次磷解吸结果

土 层	浸 浴 液 浓 度 (P.Mol/L)	土 磷 吸 量 (P.μg/g)	水 洗 溶 量 (P.μg/g)	分 次 解 吸 磷 量*				一次解吸磷量*		土壤残留** P (P.μg/g)
				NaOAc	NaHCO ₃	合 计	占土壤 吸 P%	NaHCO ₃	占土壤吸 P%	
82011	2.5×10 ⁻⁴	104.2	33.78	11.16	27.17	38.33	36.8	51.0	48.9	19.44
(耕作层)	1×10 ⁻²	1452.2	567.1	166.9	276.4	443.3	30.5	494.6	34.1	390.3
82014	2.5×10 ⁻⁴	126.9	31.47	14.45	31.99	46.44	24.8	53.67	42.3	41.76
(粘化层)	1×10 ⁻²	2140.0	889.5	368.0	693.2	1062.1	49.6	1132.8	52.9	117.7
82015	2.5×10 ⁻⁴	138.6	26.20	9.41	80.36	89.77	64.8	97.59	70.4	14.81
(钙积层)	1×10 ⁻²	3451.0	737.4	287.7	1477.4	1882.2	54.5	1992.4	57.7	721.2
82016	2.5×10 ⁻⁴	132.7	22.7	14.18	60.0	74.18	56.0	89.32	67.3	20.68
(母质层)	1×10 ⁻²	2541.4	535.6	4960	1278.3	1774.4	69.8	1689.3	66.5	131.4

〔注〕*吸磷量单位为P.μg/g

**土壤残留量 = 土壤吸磷量 - (水洗溶磷量 + NaHCO₃一次解吸磷量)

可看出,耕作层与其它三层不属同一吸附图象,它们对磷吸附的机制可能有所差异。

磷的解吸情况,从表3中也可看出,土壤吸磷量大的被解吸的磷数量也大。用蒸馏水洗涤的磷量主要是被土壤吸持和保留的水溶性磷。按水洗出磷量占土壤吸磷量的百分数表示,耕作层和粘化层的洗出率近似,大于钙积层和母质层,这种现象可能与耕作层的生物活性和粘化层的持水力较强有关。用蒸馏水处理土壤使磷解吸的作用,也曾为Parfitt所证明^[8]。在不改变土壤化学性质的条件下,用中性NaOAc交换部分吸附的磷,由于各土层均用水洗涤,故在总吸附磷量中所占比例减小。NaOAc解吸的磷占吸附磷的比率,以母质层最大,钙积层最小,粘化层和耕作层居中,钙积层吸附的磷被醋酸根可交换的量是很少的。用NaHCO₃浸提的磷,包括了对化学沉淀或表面吸附的磷酸盐溶解,也包括了对吸附态磷的交换^{[2][9]}。因此,用水洗涤的土样,无论以NaHCO₃一次提取或以NaOAc与NaHCO₃分次提取,NaHCO₃的解吸磷能力都是很强的。在上述四个土层中,母质层和钙积层的解吸磷量高于粘化层和耕作层。NaHCO₃一次提取的磷量大于分次提取,它们之间有极显著的相关性(NaHCO₃一次提取磷量, $\hat{y}_1 = 19.35 + 1.007 X$ 分, $r = 0.9974^{**}$)。至于在分次提取中,NaOAc如何影响NaHCO₃提取磷的机理,是一个需要研究的问题,但对本文探讨各土层的吸磷特性关系不甚密切。

从磷的吸附与解吸情况看,吸附的磷被NaHCO₃解吸后,土壤残留的磷量可以认为是土壤对磷束缚比较牢固的部分。四个土层的吸磷特点,反映出钙积层吸附磷量最高,土壤残留磷量也最高;母质层和粘化层吸磷量较高,而土壤残留磷量较低;耕作层虽吸磷量最低,但土壤残留磷量则较高。这一结果表明:在短暂的吸附和风干过程中,磷被土壤吸附后的转化是较快的,同时也反映了在不同土层间的差异。

(三)平衡液中钙、镁离子浓度及pH变化对磷吸附的影响

选用82001、82004、82005和82006四个土样,在浸溶液磷由0—309.7μg/ml范围内分取18组制备恒温吸附线。测定了各组平衡溶液的磷浓度、pH、Ca⁺⁺和Mg⁺⁺,计算土壤吸附磷量(P, μg/g)与pH、Ca⁺⁺、Mg⁺⁺的相关系数(结果见表4)。

表4 土壤吸磷量(P, μg/g)与平衡溶液中pH、Ca⁺⁺、Mg⁺⁺的相关系数

主要土样	土壤吸磷量与平衡溶液pH的 r_1	土壤吸磷量与平衡溶液中Ca ⁺⁺ 浓度(mg/L)的 r_2	土壤吸磷量与平衡溶液中Mg ⁺⁺ 浓度(mg/L)的 r_3
82001	+0.7295 ^{**}	-0.9382 ^{**}	-0.7277 ^{**}
82004	+0.5624 [*]	-0.9666 ^{**}	-0.5774 [*]
82005	+0.8002 ^{**}	-0.9887 ^{**}	-0.5888 [*]
82006	+0.6244 ^{**}	-0.9897 ^{**}	-0.7401 ^{**}

注:处理数18, $r_{0.05} = 0.4683$ $r_{0.01} = 0.5897$

从表4看出,四层土壤的吸磷量与平衡液中pH成正相关,即随吸磷量增加pH升高。

四层土壤的吸磷量与平衡溶液中 Ca^{++} 、 Mg^{++} (mg/l) 浓度呈负相关, 表明土壤对磷酸盐的吸附, 直接影响了平衡液中 Ca^{++} 、 Mg^{++} 的活性, 而平衡液中 Ca^{++} 、 Mg^{++} 浓度的降低是由于参与土壤对磷酸盐吸附作用的结果。

埧土对磷的吸附是一个非常复杂的过程。从本试验结果看, 随土壤吸磷量增加, 平衡液 pH 升高的主要原因, 一般认为水化的 Fe、Al 氧化物和裸露于粘土矿物边缘的铁、铝羟基与溶液中的磷酸根进行了配位基交换^[8]。由于磷酸根参与配位基交换而使 OH^- 被释放到溶液中^[10]; 同时由于碳酸钙的存在, 除以化学沉淀的方式吸附磷酸根外, 与钙配位的基团 (如 OH^- 或 HCO_3^-) 也可同磷酸根进行配位基交换, 因此配位基交换可能是埧土吸附磷的一种重要的机制。在本试验中, Ca^{++} 、 Mg^{++} 的存在, 直接影响着土壤对磷的吸附, 在埧土中对增加磷的吸附量具有一定意义。对于不同层次在吸附磷上的差异, 虽影响因素很多, 但不能忽视碳酸钙的存在和 Ca^{++} 、 Mg^{++} 含量对磷吸附的作用。

三、结 论

1. 在试验条件下, 埧土对磷的吸附图象, 可归纳为三种类型, 反映土壤对磷的不同吸附能力, 都可用 Langmuir, Freundlich 和 Temkin 的三种等温吸附方程式描述其吸附特征。

2. 埧土不同层次的吸磷量: $82015 > 82016 > 82014 > 82011$ 。吸附的磷被 NaHCO_3 解吸后, 土壤残留磷量可作为被土壤牢固吸附的部分, 土壤的残留量: 钙积层 $>$ 耕作层 $>$ 母质层和粘化层。在埧土四个土层中, 钙积层的吸附磷量、解吸磷量和土壤残留的磷量都最高; 耕作层虽吸附磷量不高, 但土壤残留量则较高; 粘化层和母质层的吸附磷量高, 解吸量也较大, 土壤残留的磷量最小。这是埧土中四个主要土层吸附磷和解吸磷的基本特征。

3. 根据本试验, 研究影响埧土吸磷的因素分析: 随吸磷量增加, 平衡液中 pH 升高, 土壤吸磷量与平衡液 pH 呈极显著的正相关。可以认为埧土对磷的吸附, 配位基交换占有重要的地位, 具有配位基的主要物质是粘土矿物中 Fe、Al 羟基和与碳酸钙配位的 OH^- 或 HCO_3^- 。在埧土吸磷中, 吸磷量与平衡溶液中 Ca^{++} 、 Mg^{++} 离子浓度呈极显著的负相关, 表明 Ca^{++} 、 Mg^{++} 的存在对增加埧土的吸附磷量起了一定的作用。

参 考 资 料

〔1〕李昌纬: 埧土中磷酸的基本状况及肥料磷在其中转化的初步研究, 陕西省土壤学会论文选集 (内部资料), 1963。

〔2〕黎耀辉: 从不同浸提剂所浸出的磷酸盐形态探讨几种速效磷测定方法的意义, 《土壤学报》, Vol. 12, No. 1, 1964。

- [3] 吕殿青: 石灰性土壤中磷的转化问题研究简报, 陕西土壤学会论文集, 1978。
- [4] 土壤农化系合理施肥课题组: 关于小麦合理施用磷肥的研究, 《西北农学院学报》, 1979, 第一期。
- [5] 陕西省土壤肥料研究所: 土壤中氮、磷营养状况与磷肥肥效的关系, 《中国农业科学》, 1977, 第二期。
- [6] B.W.Bache, E.G.Williams, 《J.Soil sci.》, 22: 289, 1971。
- [7] C.C.Travis 和 Elizabeth L.Etnier, 土壤中溶质吸附关系的述评, 《土壤学进展》, 6, 1982。
- [8] R.L.Parfitt. 土壤和土壤物质的阴离子吸附(三), 《国外农学》—土壤肥料 2, 1982。
- [9] 南京农学院主编: 《土壤农化分析》, 农业出版社, 1980。
- [10] K.Mengel & E.A.Kirkby, Principles of Plant Nutrition 3rd Edition.

A Preliminary Study Of phosphata Adsorption Of Loam Soil In Guanzhong

Zhao Bai-Shan Li Chang-wei Hua Chi-mao Lj Hui-tao

Summary

This paper deals with the phosphate adsorption of soil samples of 10 Plough layers and 2 natural profiles in loam soil. The phosphorus adsorption isotherms were plotted in accordance with B.W Bache and B.C Williams' methods. The Phosphorus adsorption graphs can be classified into three types under the laboratory conditions, i.e. "rapid rising type", "general adsorption type", "rising type". They showed the different adsorption capacity of these soils for phosphate. It turned out through test of significance of correlation coefficient difference that the phosphorus adsorption characteristics of loam soil can be described by three kinds of isotherm equations of Langmuir/Freundlich/Temkin.

The labelled p^{32} solution was used to study the capacity of phosphorus adsorption and desorption of the 4 major horizons of natural profile (i.e. Agric horizon/Agrillitic horizon/calcic horizon/lithic contact). The results obtained from the study indicated that the quantity of phosphorus adsorption and desorption was very large, while the quantity of fixed phosphorus adsorption in soils was small so that the above mentioned cases were different in the respective horizons.

The aboved 4 horizons were treated in 18 groups with p bathed solution in the concentration of 0—309.7 μ g/ml And then $H_2PO_4^-$, Ca^{++} , Mg^{++} , and pH were determined in equilibrium solution. The results indicated that the relationship between adsorpted P (P. μ g/g) and concentration of Ca^{2+} (mg/l), Mg^{2+} (mg/l) appeared to be highiy significant negative correlation, but pH appeared to be significant positive correlation.

As mentioned above, Loam soil may have a ligand exchange reaction for phosphorus with OH or HCO_3^- . And Fe and Al oxides and Ca carbonates etc. are these main adsorbers. Loam soil is rich in Ca^{++} , Mg^{++} which can play an important role in strengthening phosphorus adsorption.