

# 水稻土发生层的吸附解吸特性 及其与水分状况的关系\*

赵红挺 包梅芬

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘要

本文研究了太湖流域不同水分状况水稻土剖面的主要发生层对铵和磷的吸附—解吸特性,探讨了发生层间表面性质的差异及其与水分状况的关系。

水稻土由于受到季节性灌水和排水的影响,其物质和能量循环较活跃,而水分状况是水稻土生态系统中重要的生态因子<sup>[1]</sup>。由于淋溶和沉淀(或积聚)以及随淋溶过程而发生的交换和吸附,导致物质在土体中的迁移和分化,加之原位分化的综合影响,导致土壤剖面的发育,在不同的成土条件下,形成了具有不同形态和性质的发生层。然而,水稻土生态系统中物质循环离不开溶质的迁移。土壤溶质的运移实际上受到土壤水分的运行、溶质在土壤中的扩散、溶质与土壤颗粒之间及溶质不同组分间各种反应变化(如交换和吸附)等因素的影响。因此,由不同性质发生层组合成的“土柱”势必对土壤溶液中的化学组成以及迁出土体的物质成分都具有很大的影响<sup>[2]</sup>。本文旨在研究水稻土剖面主要发生层的表面性质和吸附特性以及与水分状况的关系,为水稻土生态系统物质循环的定量研究以及溶质迁移数学模型的建立提供一定的理论依据。

## 一、材料和方法

### (一) 供试土壤

供试土壤采集自太湖流域具不同水分状况(因地形和耕作制度所致)的水稻土,其基本情况如表1所示。在本研究中,选用W(WL)和B(Bg)层进行试验。

### (二) 研究方法

土壤中存在性质不同的两类表面,其中水合氧化物类型表面可以进一步区分为两种不同的亚表面类型,为此我们采用土壤从 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 稀溶液中同时吸磷和铵及其解吸实验,以了解供试土样的表面性质和吸附特性。

等温吸附试验:供试的pH为7.5的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液浓度分为8级:4、10、20、40、70、100、150、200( $\times 10^{-4}$ )mol/L,相应的 $\text{NH}_4^+$ 为:14.4、36、72、144、252、360、540和720 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。 $\text{HPO}_4^{2-}$ 则为:12.4、31、62、124、217、310、465和620 $\mu\text{g}(\text{P})/\text{ml}$ 。试验在100ml离心管中进行,

\* 国家自然科学基金资助课题。

土液比为1:25。在27±1℃条件下振荡2小时后平衡24小时,然后离心分离出上清液分别测定NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(蒸馏法)和P(比色法)<sup>[3]</sup>。按差减法计算出NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和P的吸附量。

表1 供试土壤的基本情况

剖面号	样本号	采集地点	土名(利用)	地形	深度(cm)	发生层	有机质(g kg <sup>-1</sup> )	CEC(cmol(+)kg <sup>-1</sup> )	游离氧化铁(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(g/kg)
1	11	太仓	黄泥土	低平田 (老稻田)	0—17	A	34.5	16.0	15.7
	12				17—31	P	24.9	15.5	15.4
	13				31—56	W	9.3	15.7	15.0
	14				>56	Bg	6.7	21.8	25.7
2	21	太仓	黄泥土	平田 (蒜一棉 轮作8年)	0—19	A	24.6	15.5	13.0
	22				19—30	P	14.6	14.7	12.3
	23				30—55	W	7.9	15.2	11.9
	24				55—75	B	10.4	18.2	12.1
	25				75—100	C	6.6	16.6	16.7
3	31	太仓	黄泥土	平田 (同2号剖面,采样时已改稻作一年)	0—20	A	44.9	16.4	11.8
	32				20—34	P	10.9	13.2	11.1
	33				34—55	W	7.3	14.9	12.5
	34				55—85	B	13.0	19.8	12.4
	35				>85	C	7.0	15.3	15.1
4	41	常熟	黄泥土	高平田 (老稻田)	0—14	A	27.8	15.0	17.9
	42				14—24	P	15.1	15.0	23.5
	43				24—37	W	6.9	13.1	20.0
	44				37—59	WL	4.1	10.3	20.8
	45				59—83	B	6.0	18.9	28.9
	46				83—100	C	4.9	18.4	27.5
5	51	常熟	乌棚土	圩田 (老稻田)	0—15	A	27.2	19.0	19.3
	52				15—24	P	19.9	17.9	21.5
	53				24—34	W	15.1	16.7	20.7
	54				34—49	Bg	11.8	17.4	21.9
	55				49—100	C	8.5	15.3	22.5
7	71	常熟	乌棚土	圩田 (老稻田)	0—15	A	35.0	17.7	15.0
	72				15—25	P	27.1	19.2	15.7
	73				25—45	W	15.3	20.9	15.5
	74				45—75	B	6.4	16.4	42.3
	75				>75	Bg	12.1	19.9	11.1

等温吸附—解吸试验:供试的pH为7.5的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>浓度为0.006mol/L(其中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>含量为216μg/ml,HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>为186μg(P)/ml。其余条件同等温吸附试验。完成吸附试验后计算出溶液残留量,然后用pH7.0的0.01mol/L NaF溶液进行解吸,其余试验条件同吸附试验。按称重法计算解吸量。

供试样本除原土外,还有用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>去除有机质和用连二亚硫酸钠去铁的样品(2、3、4、7剖面),均过60目筛,处理样用钙离子饱和。

## 二、结果与讨论

### (一) W层和B层土壤的等温吸附

原土的吸附资料应用以下各式进行了拟合<sup>[4]</sup>:

$$\text{Langmuir A式} \quad 1/Y = 1/M + K/M \cdot 1/C \quad \text{B式} \quad C/Y = K/M + 1/M \cdot C$$

Freundlich 式  $Y = KC^{1/n}$  式中:Y为吸附量;C为平衡时溶液中离子浓度;M为最大吸附值;K和n为常数。拟合的有关结果如表2所示。

表 2 土壤从 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液中吸附离子的吸附方程( $Y=KC^{1/n}$ )的常数

样 本 号	层 次	试 样 数	对 $\text{NH}_4^+$ 离子的吸附			对 $\text{HPO}_4^{2-}$ 离子的吸附		
			r	K	n	r	K	n
13	W	8	0.993	0.176	2.00	0.962	0.246	1.61
14	B	8	0.990	1.380	2.14	0.972	0.477	1.89
23	W	8	0.996	0.693	1.95	0.947	0.171	1.20
24	B	8	0.999	0.845	1.96	0.984	0.499	1.40
33	W	8	0.988	0.850	2.31	0.974	0.240	1.18
34	B	8	0.924**	0.773	1.73	0.957	0.310	1.28
43	W	8	0.995	0.611	1.73	0.967	0.317	2.64
44	WL	8	0.994	0.670	2.29	0.872**	0.177	3.00
45	B <sub>g</sub>	8	0.994	1.070	1.98	0.975	0.471	2.38
73	W	8	0.997	0.837	1.74	0.924**	0.267	1.69
74	B	8	0.994	0.930	2.15	0.936	0.379	2.63
75	B <sub>g</sub>	8	0.997	0.983	2.06	0.940	0.210	1.51

注: 相关系数 r 值, 其显著性除在右上角标出 \*\* 号外, 其余均达  $P < 0.001$  水平

对于  $\text{HPO}_4^{2-}$  离子来说, 12 个供试样本中拟合 A 式的有 10 个, 但其 M 的计算值均为实测 M 值的百分之几十; 而拟合 B 式仅有 5 个样本, M 的计算值均为实测值的 120% 以上; 但 12 个样本均拟合 Freundlich 式。对于  $\text{NH}_4^+$  离子来说, A、B 两式仅一个土样未能拟合, 但相关系数均小于对 Freundlich 式拟合的 r 值, A 式中 M 的计算值仅为实测最大吸附量的 43%—74%, 而 B 式则为 96—134%, 平均为 11±8%, 但全部试样均拟合 Freundlich 式, 并都达最显著水平。

从表 2 可以看出, 铵离子等温吸附拟合方程 Freundlich 式中, 具有强度意义的常数 K 值, 除了“3”号剖面外其余剖面中均是 B(Bg) 层大于 W 层, 且与土壤 CEC 呈显著直线正相关 ( $r = 0.734^{**}$ ,  $n = 12$ ), 但其具容量意义的 n 值则较复杂, 无一定规律性。对于  $\text{HPO}_4^{2-}$  离子, 则可以看到 Freundlich 方程中具有容量意义的 n 值, 在各剖面中都是  $\text{Bg} < \text{W} < \text{B}$ , 具有强度意义的 K 值也是  $\text{W} < \text{B}(\text{Bg})$ 。其 K 值在 W 层与 B 层间存在明显差异(表 3), 且与游离氧化铁含量呈显著正相关 ( $r = 0.713^{**}$ ,  $n = 12$ ), 表明发生层间性质上的差异; 从表 4 还可看出其 n 值还受轮作制的影响, 表明水分状况对其的影响。

表 3 土壤发生层吸磷等温方程中 K 值的变化  
( $Y=KC^{1/n}$ )

土层	样本数	范 围	X ± Sx
W	5	0.171—0.371	0.248±0.053
B	4	0.310—0.499	0.416±0.088

注: 根据表 2 数据整理。

表 4 轮作方式对磷吸附方程

( $Y=KC^{1/n}$ ) 中 n 值的影响

样 本 号	轮 种 方 式	样 本 数	范 围	X ± Sx
23 33 24 34	较久的 蒜—棉	4	1.15—1.40	1.26±0.10
13. 14. 43. 44. 45. 73. 74. 75.	老水稻田	8	1.51—2.64	2.17±0.56

注: 根据表 2 数据整理。

## (二) W 层和 B 层的土壤表面性质

测定的土壤(原样)对铵和磷的吸附及解吸的结果(表 5)表明, 供试土壤从磷酸氢二铵溶液中吸附的铵离子量(Y)变动在 69.2—113.4 mmol/kg 之间, 并与土壤 CEC(X)呈显著正相关 ( $y = 3.90 + 0.30X$ ,  $r = 0.706^{**}$ ,  $n = 14$ )。各土层间的吸铵量为  $\text{B}(\text{Bg}) > \text{W}(\text{WL})$ , 但与等温

吸附所得 n 值无规律性不符,因 n 值只是各种反应综合的表观结果。将各剖面和各土层之间进行比较,则可以看出水分状况对其的影响。例如 7 号剖面 W、B 和 Bg 3 个层次,土壤吸铵量变动不大,其平均值为  $95.6 \pm 2.3$ ,变异系数仅为 0.02,而 4 号剖面的 W、WL 和 Bg 的吸铵量平均为  $89.3 \pm 20.8$ ,变异系数则高达 0.23。显然,这与 4 号剖面在强淋溶条件下剖面中物质分异明显,而 7 号剖面淋溶较弱,其物质在剖面中分异相对较弱有关。2、3 号剖面的 W 和 B 层吸铵量平均为  $80.9 \pm 6.2$ ,变异系数仅为 0.08,也是与其旱作历史较久,淋溶不盛、剖面物质分异较弱有关。

原土对  $\text{HPO}_4^{2-}$  的吸附与吸附铵离子相似,例如 7 号剖面 3 个土层吸磷量的平均值为  $37.1 \pm 1.6(n=4)$ ,变异系数为 0.09,2 号和 3 号剖面 W 和 B 层的变异系数则为 0.04,但 4 号剖面 W、WL 和 B 层吸磷量的变异系数则高达 0.16,明显高于上述 3 个剖面。原土吸磷量总的来说有  $B > W$  的趋势。

表 5 供试土壤(原样)对铵和磷的吸附和解吸

样本号	层次	吸附量( $\text{m mol kg}^{-1}$ )			解吸量( $\text{m mol kg}^{-1}$ )		
		$\text{NH}_4^+$	P	$\text{NH}_4^+/P$	$\text{NH}_4^+$	P	$\text{NH}_4^+/P$
13. 14	W	74.3	37.1	2.00	34.7	9.1	3.81
	B	113.4	45.2	2.51	37.3	16.0	2.33
23 24	W	76.8	35.1	2.02	35.8	10.5	3.41
	B	77.3	39.1	1.98	34.0	12.0	2.83
33 34	W	79.4	37.1	2.14	35.9	11.8	3.04
	B	90.1	37.1	2.43	36.0	13.1	2.75
43 44 45	W	87.9	35.1	2.50	34.1	13.6	2.51
	WL	69.2	37.1	1.86	31.2	11.5	2.71
	B	110.8	47.2	2.35	37.7	17.3	2.18
53 54	W	92.4	43.2	2.14	35.6	11.7	3.04
	Bg	101.0	59.3	1.70	36.6	12.1	3.02
73 74 75	W	93.9	47.2	1.99	38.8	12.1	3.21
	B	94.8	49.2	1.97	33.5	13.3	2.52
	Bg	98.2	41.1	2.39	35.0	13.1	2.67

试验所用  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液的  $\text{NH}_4^+/P$  摩比为 2,如果土壤所吸附的铵和磷的摩比小于 2,即表示该土壤对磷的亲和力较大,该摩比大于 2 则相反。从表 5 可见供试土壤吸附铵磷的摩比变化较复杂,有的接近于 2(如 1 号剖面的 W 层,2、7 号剖面的 W 和 B 层),而其余剖面各土层差异较大。虽无一定的规律性,但仍表明这些土层表面性质上的差异。原土吸附磷酸离子的解吸百分率(据表 5 计算)变动在 20.5% 至 38.8%,平均为  $30.5\% \pm 5.1\%$ ,变异系数为 0.16 各剖面土层间差异明显,但其解吸难易与等温吸附拟合所得 K 值所反映的有呈相反的趋势。这可能是因为土壤同阴离子的相互作用包含了许多反应,而一条等温吸附曲线仅为这些反应的综合的表观结果。对于铵离子,其解吸百分率均较磷的为大,约在 33% 至 47% 之间,各剖面均表现为 W(WL) 层  $>$  B(Bg) 层,这与前面所得 K 值结果相符,且受轮作制的影响(表 6),一定程度上反映了水分状况的影响。

除了原土外,还用去铁和去有机质样本研究了其从  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液中吸铵和磷的特性。结果表明,去铁土样对铵的吸附量(Y)与原土相比,可用以下回归方程式表示:  $Y = 32.4 + 0.65X$  ( $r = 0.801$ ,  $p < 0.01$ )。表明去铁后的吸铵量有增有减,增可用去铁后交换点的活化来

表 6 土壤原样吸附  $\text{NH}_4^+$  的解吸百分率(%)

剖面号	轮作制	土 层	样 本 号	范 围	$X \pm S_x$
2.3	棉作 7—8 年	W,B	4	40.0—46.6	44.0±2.8
1.4.5.7	老 稻 田	W,WL	5	38.8—46.8	42.2±3.6
1.4.5.7	老 稻 田	B,Bg	5	32.9—36.2	34.8±1.3

注:根据表 5 数据计算。

解释,减则可能与可变负电荷点的消失或降低有关。对于  $\text{HPO}_4^{2-}$  离子来说,则方程为:  $Y = 9.5 + 1.7X$  ( $r = 0.800, P < 0.01$ )。表明去铁后,吸磷量均有显著增加,可能与形成磷酸钙为主要机理的化学沉淀有关(这可从其解吸率与原土比平均低 18 个百分点看出)。去有机质土样吸铵量与原土比较均有增加,且呈显著正相关。对于  $\text{NH}_4^+$ ,其回归方程式:  $Y = 11.9 + X$  ( $r = 0.946, P < 0.001$ ),表明土壤经去有机质后,部分消耗于有机质—粘土复合的吸附点为之活化。对于  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,其吸附量也均有增加,可能与氧化铁表面的活化以及磷酸钙的形成有关。与原土比,磷的解吸率平均值要低约 14 个百分点。

如同原土一样,去铁和去有机质样本对铵和磷的吸附在各发生层间差异明显,这与其水分状况不同从而影响到各剖面各发生层(特别是 W 层和 B 层)的表面性质有关。从表 7 可见,淋溶条件好的 4 号剖面其变异系数大,其余则小,这与原土的结果相符。

表 7 处理样对铵和磷酸离子吸附的平均值及其变异

剖 面 号	土 层	样 本 数	去铁并钙饱和的土样				去有机质并钙饱和的土样			
			铵吸附量 ( $\text{m mol kg}^{-1}$ )		磷吸附量 ( $\text{m mol kg}^{-1}$ )		铵吸附量 ( $\text{m mol kg}^{-1}$ )		磷吸附量 ( $\text{m mol kg}^{-1}$ )	
			$X \pm S_x$	$CV$						
2,3	W,B	4	88.7±2.9	0.03	69.4±3.3	0.05	94.0±5.9	0.06	62.8±3.0	0.05
7	W,B,Bg	3	92.5±5.2	0.06	88.8±4.2	0.05	109±1.0	0.01	70.0±8.1	0.12
4	W,WL,B	3	81.2±14.6	0.08	86.2±14.3	0.16	99.3±25.1	0.25	58.6±11.5	0.20

注:根据吸附数据整理;  $CV$  为变异系数。

### 三、小 结

水分状况是水稻土生态系统中的重要生态因子,它影响着水稻土中一系列的化学反应和物质的迁移,从而影响到土壤剖面的发育以及各发生层的性质。本研究表明,不同土层间(W(WL)和 B(Bg)层)由于不同的成土条件及物质迁移结果,反映在其对磷、铵的吸附和解吸特性上也存在一定的差异。这种不同发生层间表面性质上的差异反馈于土壤溶液,对溶质的迁移、组成产生不同的影响。结果还表明,发生层间表面性质上的差异还与水分状况有关,淋溶条件好的水稻土,土层间差异明显。

### 参 考 文 献

- [1] 徐琪、陆彦椿,水稻土的生态环境。中国水稻土(李庆逵主编),第六章,科学出版社,1992。
- [2] 陈家坊,土壤发生和化学过程,土壤发生中的化学过程(于天仁、陈志诚主编),第一章,第 15 页,科学出版社,1990。
- [3] 中国科学院南京土壤研究所,土壤理化分析,上海科学技术出版社,1978。
- [4] 陈家坊等,土壤吸附特性一般研究法,土壤胶体(熊毅等编著),第二册,第 11 章,科学出版社,1985。