

陕西土壤磷等温吸附特性及其测定条件的研究

徐明岗

孙本华

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

(陕西省农业科学院土壤肥料研究所)

摘 要

以陕西省主要农业土壤为材料,研究选定了土壤磷等温吸附的测定条件:磷添加浓度0-70mg/L,水土比10:1,平衡时间6天,平衡介质0.01mol/L KCl。以此条件测定土壤磷等温吸附线,结果表明,Langmuir方程和Freundlich方程能满意地描述陕西土壤磷的吸附特征;由Langmuir方程获得的土壤磷最大吸附量(X_m)、磷吸附反应常数(K)及磷吸附最大缓冲容量(M_b)均呈现为黄褐土>塋土>黑垆土>黄绵土以及45℃>25℃>5℃,表明供试土壤在相同施磷量下磷吸附的数量和磷吸附的结合能依次减小,吸附磷的有效性依次增大,且升温有利于土壤磷的吸附而使土壤磷有效性降低。

关键词 磷等温吸附线;黄绵土;黑垆土;黄褐土

不同土壤因其特性不同,对磷吸附的数量和能量也有很大的差异。土壤磷的等温吸附线把土壤溶液磷和土壤固相磷联系了起来,成为研究植物需磷与土壤供磷关系的有效方法,因而受到人们的普遍重视⁽¹⁻³⁾。近年来的田间试验和土壤普查结果表明,缺磷是陕西土壤一个重要的肥力问题。因此,研究陕西土壤磷的吸附特性,对了解土壤供磷能力、指导合理施用磷肥及提高磷肥肥效有重要意义。

评价土壤磷等温吸附特性,测定条件极为重要。它影响土壤磷的吸附数量及磷在液相和固相中的分配。除需在恒温下进行外,其它条件如水土比、振荡与平衡时间、支持电解质等也须作适当地规定。目前,大多数学者采用的是Fox⁽⁴⁾提出的条件。我们试验发现,这些条件在石灰性土壤上应用存在一些问题。为此,本文首先对这些条件作了进一步的选择。

1 材料与方法

供试土壤为黄绵土、黑垆土、塋土和黄褐土,系陕西省的主要农业土壤,分别采自米脂、洛川、杨陵和汉中,深度0-20cm,其基本性质见表1。

表1 供试土壤的基本理化性质

样号	土壤	pH (水)	有机质 (g/kg)	代换量 (cmol(+)/kg)	速效磷 (mg/kg)	CaCO ₃ (g/kg)	物理粘粒 (g/kg)	质地
1	黄绵土	8.2	2.9	4.48	4.9	90.7	141	轻壤土
2	黑垆土	7.8	9.1	10.17	6.8	76.2	348	中壤土
3	塋土	8.0	11.4	17.28	10.7	41.6	488	重壤土
4	黄褐土	6.8	5.8	21.35	9.3	0.0	607	轻粘土

2 结果与讨论

2.1 土壤磷等温吸附的测定条件

2.1.1 平衡时间

用 ^{32}P 稀释法测定了水土比 25:1 时土壤磷的等温吸附动态。结果表明, 土壤磷吸附量随时间延长而增加, 开始增加的很快, 曲线很陡; 此后逐渐减慢, 最后趋于稳定, 达到吸附平衡。不同土壤磷吸附平衡的时间不同。在 20mg P/L 添加浓度 25°C 下, 质地较轻的黄绵土和黑垆土需 2-3 天基本达到平衡; 而质地较粘重的塬土和黄褐土需 4-5 天才基本达到平衡。吸附平衡时间也因添加磷浓度而异。黄褐土在 25°C 20mg/L 、 40mg/L 、 70mg/L 添加磷浓度下, 达到基本平衡的时间分别是 4、5、6 天。添加磷浓度愈大, 达到平衡的时间愈长。同时, 温度越高, 达到平衡的时间越短。如黄褐土, 在 20mg/L 、 40mg/L 和 70mg/L 添加磷浓度 45°C 下, 仅分别需 1 天、2 天和 4 天就基本达到了平衡。从快速、准确双方面考虑, 在添加磷 70mg/L 范围内, 制作磷吸附等温线以培养 5-7 天为宜。这和傅明华等^[2] 选择的平衡时间基本一致。

2.1.2 水土比

叶柄等^[1] 对东北土壤的研究结果表明, 磷吸附量在水土比 10:1 时较 20:1 稍大。本试验结果表明, 供试土壤磷吸附量随水土比增加而增大(图 1)。由于采用适中的水土比不仅可以防止水土比过小而使土壤在离心管底沉积, 而且可以避免水土比过大而导致硅酸盐、硫酸盐等竞争吸附阴离子的过多解吸^[4], 因此, 本文选择水土比为 10:1。

2.1.3 支持电解质

采用同位素稀释法, 在水土比 10:1、添加磷 $0-70\text{mg/L}$ 下平衡 6 天, 以 Fox^[4] 提出的 0.01mol/L CaCl_2 作平衡基质测定供试 4 种土壤磷的等温吸附线。结果显示, 相同添加磷浓度下的磷吸附量 5°C 和 25°C 时均是黄绵土 < 黑垆土 < 塬土 < 黄褐土, 和磷肥试验的结果及这些土壤磷吸附量随质地变粘而增大的实际情况相符合; 但在 45°C 时, 3 种石灰性土壤的磷吸附量普遍偏高, 且大于中性土黄褐土的磷吸附量, 添加磷浓度愈高, 其偏差愈大, 4 种土壤的磷吸附量次序和实际情况有较大的差异。这主要是由于石灰性土壤含有较多的游离 CaCO_3 及可交换性 Ca^{2+} , 其中的 Ca^{2+} 在高温下与磷酸离子形成难溶性盐所致^[1]。

改用 0.01mol/L KCl 作支持电解质, 在相同条件下用化学方法测得土壤磷的等温吸附线(图 2)。在 5°C 、 25°C 和 45°C 下, 4 种土壤磷吸附量均是黄绵土 < 黑垆土 < 塬土 < 黄褐土, 较好的反映了土壤特性对磷等温吸附的影响。因此, 对陕西土壤磷的等温吸附测定, 认为选用 0.01mol/L KCl 作平衡介质为佳。这一介质, 叶柄等^[1] 在盐碱土上也曾采用。

综上所述, 提出陕西土壤磷等温吸附特性测定及吸附曲线的制作方法: 称取过 1mm 筛的风干土 5.00g , 置于 100ml 离心管中, 加入含 KH_2PO_4 磷 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 70mg/L 的 0.01mol/L KCl 溶液 50ml , 加氯仿 3 滴, 加塞振荡 1 小时, 于 5°C 、 25°C 或 45°C 下恒温培养 6 天, 其间每隔 6 小时振荡 1 次, 每次 5 分钟。6 天后离心分离土壤清液(平衡溶液), 钼蓝比色法测定溶液磷浓度(C), 差减法求得土壤磷的吸附量(X), X 随 C 变化的曲线即为土壤磷等温吸附线(图 2)。

2.2 土壤磷等温吸附特性

由图 2 可知, 陕西 4 种农业土壤的吸附量有明显差异, 在同一浓度下, 对磷的吸附能力

以黄褐土最大;黄绵土最小, 塋土和黑垆土居中。在添加磷 $0-70\text{mg/L}$ 范围内, 土壤磷的吸附量随温度升高及平衡磷浓度的增加而增大。以常用的 3 种吸附模型拟合实验数据, 结果(表 2)表明, 3 种方程的相关系数均达极显著水平。因此, 供试土壤对磷的吸附可用这 3 个方程描述。磷吸附方程可用于估算土壤磷肥施用量, 以指导施肥⁽¹⁻³⁾。用 Tempkin 方程计算平衡液磷浓度为 0.2 或 0.3mg/L 时土壤的标准磷素需要量全为负值, 表明该方程尚有不足。这也为李世清等⁽³⁾ 所证明。

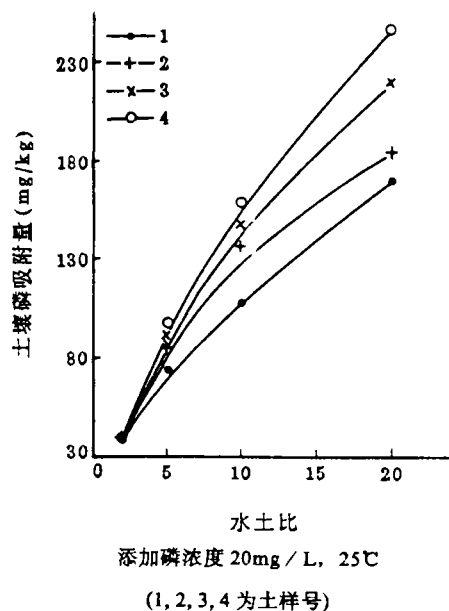


图1 不同水土比下土壤磷的吸附量

Langmuir方程的参数 X_m 和 K 值, 分别表示土壤磷的最大吸附量和与吸附结合能有关的磷吸附反应常数, 是土壤磷吸附的容量因素和强度因素特征参数⁽¹⁻²⁾。由表 2 可知, 同一温度下 4 种土壤磷最大吸附量(X_m)为黄褐土>塋土>黑垆土>黄绵土, 表明这 4 种土壤磷吸附能力依次减小, 与前述分析结果一致。同一土壤不同温度下的最大吸附量是 $45^\circ\text{C} > 25^\circ\text{C} > 5^\circ\text{C}$, 说明温度升高, 磷吸附能力增强, 升温有利于吸附反应的进行。磷吸附反应常数(K)也呈现为 $45^\circ\text{C} > 25^\circ\text{C} > 5^\circ\text{C}$ 和黄褐土>塋土>黑垆土>黄绵土, 表明 4 种土壤, 从黄褐土到黄绵土, 磷吸附的结合能依次减小, 即吸磷强度依次减弱, 磷有效性依次增加; 增温可增加磷的吸附结合能, 使磷被土壤吸附得更加牢固, 有效性更低。

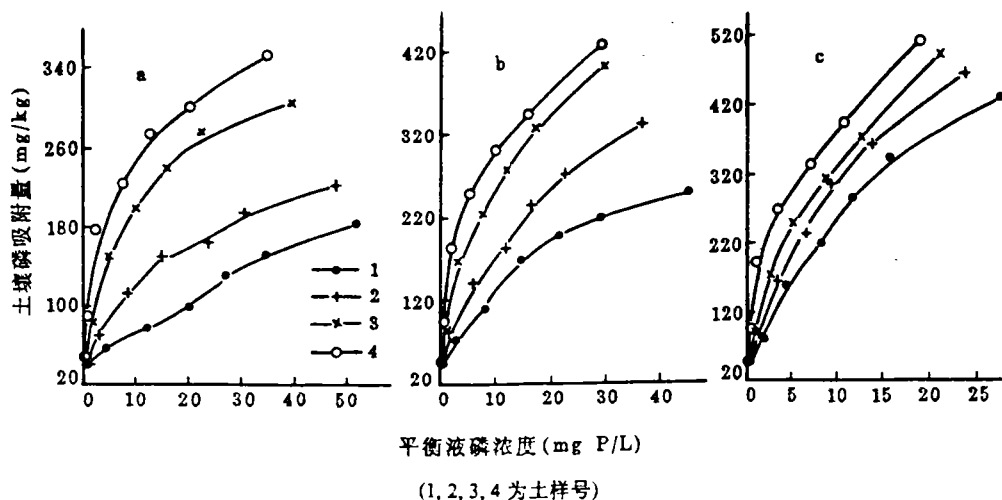


图2 以 KCl 为平衡介质 5°C (a)、 25°C (b) 和 45°C (c) 时土壤磷等温吸附线

M_b 值即 $K \cdot X_m$ 值, 综合反映了土壤吸磷的强度因素(K)和容量因素(X_m), 是土壤对磷吸持性的特征参数, 也是判断土壤供磷特性的一项综合指标, Holford 等⁽⁵⁾ 称之为土壤

磷的吸持特性值或最大缓冲容量。表 2 结果显示, 供试土壤 Mb 值均为黄褐土 < 塬土 < 黑垆土 < 黄绵土以及 $45^{\circ}\text{C} > 25^{\circ}\text{C} > 5^{\circ}\text{C}$, 说明在磷吸附量相近时, 黄绵土吸附磷的结合强度最小, 所处的能态较高, 因而其供磷强度大, 而黄褐土的供磷强度减小, 温度升高, Mb 值增大, 说明增温有利于土壤磷的吸附, 使土壤供磷强度减小, 磷的有效性降低。

Freundlich 方程中的 A 值, 是平衡液磷浓度 $C=1$ 时的土壤磷吸附量, 它和 X_m 一样, 是表征土壤磷吸附特性、指导磷肥施用的又一指标, 本文称之为单位浓度吸附量。A 值越大, 土壤磷吸附能力越强。以此判断, 4 种土壤的吸磷能力为黄褐土 > 塬土 > 黑垆土 > 黄绵土和 $45^{\circ}\text{C} > 25^{\circ}\text{C} > 5^{\circ}\text{C}$ (表 2)。和前述所得结论完全一致。说明用 A 值评价土壤供磷能力是可行的。

表 2 陕西土壤磷等温吸附方程拟合参数及相关系数(r)*

土壤	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	Freundlich 方程 $X = AC^b$			Tempkin 方程 $X = k_1 \ln(k_2 C)$			Langmuir 方程 $C/X = 1/(X_m \cdot K) + C/X_m$			
		A	b $\times 10$	r	k_1	k_2	r	X_m	$K \times 100$	Mb	r
黄绵土	5	36.8	3.90	0.966	32.9	1.95	0.899	209.5	7.20	15.1	0.929
	25	47.5	4.95	0.996	51.9	1.97	0.970	286.7	11.56	33.2	0.986
	45	61.1	6.06	0.995	100.9	1.61	0.950	517.6	10.44	54.1	0.970
黑垆土	5	44.2	4.27	0.998	45.2	1.98	0.980	247.5	10.70	26.5	0.994
	25	58.9	4.86	0.998	67.7	2.13	0.965	383.7	11.84	45.4	0.975
	45	77.4	5.86	0.999	103.2	2.27	0.962	554.3	13.58	75.3	0.978
土	5	68.1	4.39	0.995	60.4	3.25	0.984	337.7	15.92	53.8	0.994
	25	84.1	4.78	0.997	78.1	3.48	0.974	449.7	17.37	78.2	0.986
	45	97.0	5.45	0.997	109.6	3.34	0.966	572.0	18.53	106.0	0.978
黄褐土	5	91.2	3.63	0.990	55.3	10.7	0.978	366.5	29.21	107.1	0.993
	25	118.1	4.11	0.987	71.7	8.30	0.989	490.2	31.26	153.4	0.990
	45	147.8	4.40	0.988	85.3	10.2	0.974	597.4	36.95	220.8	0.981
平均				0.992			0.966				0.980

* $n=7$, $r_{0.01}=0.874$, $r_{0.05}=0.754$ 。

参 考 文 献

- [1] 叶柄, 王虹. 应用Langmuir等温式解释我国东北某些土壤对磷酸离子的吸附作用, 土壤学报, 1984, 21(1): 21-28.
- [2] 傅明华, 戴朱恒, 承友松等. 上海土壤磷的吸附特性及缓冲性能的研究, 土壤学报, 1986, 23(2): 113-123.
- [3] 李世清, 谢恩波, 刘玉明. 灌溉土的磷素吸附特性与供磷缓冲能力的初步研究. 甘肃农业大学学报, 1990, 25(2): 184-190.
- [4] Fox, R. L. and Kamprath, E. J., Phosphate sorption isotherm for evaluating the phosphate requirements of soils, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1970, 34: 902-907.
- [5] Holford, I. C. R., Evaluation of soil phosphate equation buffering indices, Aust. J. Soil Res., 1979, 17: 495-504.