

砒砂岩改良风沙土对磷的吸附特性影响研究

摄晓燕^{1,2}, 魏孝荣^{1,2}, 马天娥¹, 王玉红^{2,3}, 张兴昌^{1,2*}

(1 西北农林科技大学资源环境学院 陕西杨凌 712100;

2 西北农林科技大学黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室 陕西杨凌 712100;

3 中国科学院大学 北京 100049)

摘要 【目的】适量砒砂岩能有效改良风沙土的吸水和保水特性,但对于砒砂岩改良风沙土的养分有效性尚不清楚。本文研究了不同用量的砒砂岩改良风沙土对磷吸附特性的影响,以期评价改良土壤对磷的吸附特性,揭示改良土壤对磷的吸附机理和指导磷肥合理施用提供依据。【方法】本试验设计了砒砂岩和风沙土 0:100(L)、10:90(LS1)、25:75(LS2)、50:50(LS3)、75:25(LS4)、90:10(LS5)和 100:0(S) (烘干质量比) 7 个不同比例的改良模式。研究了在 25℃ 下砒砂岩不同添加量改良风沙土的磷吸附动力学和等温吸附特征,并应用吸附动力学模型和等温吸附模型进行参数拟合,以揭示改良土壤对磷的吸附机理,同时分析了砒砂岩添加比例与改良土壤中磷的最大吸附量的关系。【结果】1) 同一初始浓度下,随着吸附时间的延长,改良土壤对磷的吸附量呈增大趋势,24 h 后逐渐达到平衡。2) 吸附时间一定的情况下,随着磷初始浓度的增大,改良土壤对磷的吸附量逐渐增大,直到接近或达到吸附最大值。3) 风沙土对磷的吸附量大于砒砂岩的吸附量,改良土壤中随着砒砂岩添加比例的增加,土壤对磷的吸附量呈减小趋势。4) 风沙土、砒砂岩和改良土壤对磷的吸附动力学曲线符合准二级动力学模型。等温吸附曲线以 Langmuir 模型的拟合效果最优。5) 风沙土、砒砂岩和改良土壤对磷的吸附属于均质的单层吸附,由膜扩散和颗粒内扩散共同控制吸附反应速率,吸附机理主要是化学吸附和离子交换。6) 改良土壤对磷的最大吸附量随砒砂岩添加比例的增加呈线性减小关系。在生产实践中,可通过测定砒砂岩和风沙土对磷的最大吸附量及风沙土中砒砂岩的添加比例来对改良土壤中磷的最大吸附量进行预测。【结论】砒砂岩可显著减小风沙土对磷的吸附固定,增加施入磷肥的有效性。所以当改良土壤恢复植被以后,磷肥施用初期,砒砂岩添加比例较大的改良土壤中,磷素的肥效较好。但随着植物的生长利用,各改良土壤中吸附磷素的释放效果以及磷肥肥效的持续性有待进一步研究。

关键词: 磷素; 吸附动力学; 等温吸附; 砒砂岩; 风沙土; 改良土壤

中图分类号: S152.7 文献标识码: A 文章编号: 1008-505X(2015)05-1373-08

Phosphorus adsorption characteristics of soft rock modified sandy soil

SHE Xiao-yan^{1,2}, WEI Xiao-rong^{1,2}, MA Tian-e¹, WANG Yu-hong^{2,3}, ZHANG Xing-chang^{1,2*}

(1 College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on Loess Plateau, Northwest A&F University, Yangling,

Shaanxi 712100, China; 3 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract 【Objectives】Appropriate amount of soft rock addition to sandy soil could improve water absorbing and holding capacities, but little information about the nutrient availability was published. The adsorption of phosphorus after added into such soft rock modified sandy soil was studied, aiming to understand phosphorus adsorption characteristics and mechanism of soil improvement effect, and to guide reasonable fertilization of phosphorus.

【Methods】Soft rock was mixed with sandy soil in seven ratios: 0:100(L), 10:90(LS1), 25:75(LS2), 50:50(LS3), 75:25(LS4), 90:10(LS5) and 100:0(S). The adsorption kinetic process and adsorption isotherms of phosphorus were measured at 25℃, the adsorption kinetics and isothermal adsorption model was used to reveal

收稿日期: 2015-03-18 接受日期: 2015-05-20 网络出版日期: 2015-07-06

基金项目: 中国科学院西部行动计划(KZCX2-XB3-13-02); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-13-0487)资助。

作者简介: 摄晓燕(1983—)女,山西岢岚人,博士研究生,主要从事水土保持与生态恢复方面的研究。E-mail: sxy0418@163.com

* 通信作者 E-mail: zhangxc@ms.iswc.ac.cn

phosphorus adsorption mechanism of improved soils. The relation between proportion of soft rock and maximum amount of phosphorus adsorption in improved soil has been known. **【Results】** 1) Under the same initial concentration, the phosphorus adsorption capacity of improved soil showed a trend of increase with the extension of reaction times and gradually achieved balance after 24 h. 2) In the case of adsorption time was determined, the phosphorus adsorption quantity increased gradually with initial concentration increased in improved soil and until to close or reach the maximum amount of phosphorus adsorption. 3) Adsorption capacity of phosphorus was larger in sandy soil than in soft rock. With the increase of the soft rock proportion, phosphorus adsorption of improved soil decreased. 4) The pseudo-second order kinetic model was the best mode to fit phosphorus absorptive dynamics processes. Within the concentration range in this study, the phosphorus adsorption isotherms were well represented by Langmuir isotherm model. 5) The studies on the kinetics and isothermal adsorption showed that the phosphorus adsorption of improved soil was homogeneous monolayer adsorption, and both membrane diffusion and intra-particle diffusion were the rate-controlling process in the adsorption system tested. The adsorption mechanism was mainly ion exchange and chemical adsorption in the processes. 6) The maximum adsorption of phosphorus decreased about linearly with the increased of soft rock proportion in improved soil. In the production practice, we can estimate the maximum adsorption of phosphorus in modified soil through measure the maximum adsorption of phosphorus in soft rock and sandy soil and the proportion of soft rock. **【Conclusions】** Soft rock can significantly reduce the phosphorus adsorption of sandy soil and increase the effectiveness of phosphorus fertilizer. So when re-vegetation, the more soft rock proportion in sandy soil, the better effect of fertilizer. However, as plants growth, further understanding of desorption and continuity of phosphorus in improved soil is needed.

Key words: phosphorus; adsorption kinetics; isothermal adsorption; soft rock; sandy soil; improved soil

晋陕蒙接壤区煤炭资源丰富,是世界罕见的特大型煤田之一,区域内主要以风沙土和黄绵土为主。随着煤炭资源的开发利用,区域的土壤结构遭受破坏,土壤流失和退化严重^[1-2]。风沙土保水保肥能力弱,结构性差,极易发生水土流失。同时,区域内约 1/3 的面积分布有砒砂岩。砒砂岩成岩程度低,结构性差,无水时坚硬如石,遇水则松软如泥,植物难以生长,且水土流失严重^[3]。为恢复区域的土地生产力,一些学者^[4-6]尝试利用砒砂岩对风沙土进行改良。前期研究结果表明,砒砂岩可以显著降低风沙土的饱和导水率,提高土壤的吸水和保水性能^[4];李娟等^[5]研究发现砒砂岩改良风沙土可提高小麦的光合能力,促进干物质累积,增加小麦产量;罗林涛等^[6]研究表明,风沙土中添加砒砂岩可有效促进风沙土 0—40 cm 土层无机氮累积,提高玉米产量。这些结果均表明砒砂岩添加到风沙土中可显著改善土壤的水力学特性,并促进植物生长。但是目前对砒砂岩改良风沙土后,改良土壤中养分的有效性方面研究较少。土壤对养分的吸附特性是影响营养元素的迁移和肥料有效性的主要原因之一^[7-8],所以开展改良土壤对养分吸附特性的研究可以为探索砒砂岩改良风沙土养分状况的机理及生产实践提供指导。

本研究选用砒砂岩和风沙土为原材料,通过吸附动力学试验和等温吸附试验来研究砒砂岩不同添加比例对改良后的风沙土中磷的吸附性能的影响,为改良土壤建立合理的磷肥施用指标,提高磷肥的有效性提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料及基本性质

本试验所用的风沙土和红色砒砂岩均取自内蒙古准格尔旗,其中风沙土来自大路镇(40°2'44"N, 111°22'14"E),砒砂岩来自暖水乡砒砂岩风景区内(39°44'23"N, 110°34'34"E)。样品经风干、过筛后测定颗粒组成(吸管法)^[9],有机质(重铬酸钾容量法—外加加热法)^[10],全磷(HClO₄-H₂SO₄-钼锑抗比色法)^[10]、CEC(乙酸钠—火焰光度法)^[10]、pH(水土比 1:1,电位法)^[10]、矿物组成(D/MAX-2600pcX 射线衍射仪)、阳离子(硝酸-高氯酸-氢氟酸-盐酸消煮,ICP-MS 测定)。供试材料的基本性质见表 1,矿物组成见表 2。

1.2 试验设计

试验设计了砒砂岩和风沙土 0:100(L)、10:90(LS1)、25:75(LS2)、50:50(LS3)、75:25(LS4)、90:10(LS5)和 100:0(S)(烘干质量比)7 个比例。

表 1 供试材料的基本性质

Table 1 Basic characteristic of materials

材料 Material	颗粒组成 Particle composition(%)			有机质 OM (g/kg)	全磷 TP (g/kg)	CEC (cmol/kg)	pH	Fe (%)	Al (%)	Ca (%)
	0.05 ~ 2mm	0.002 ~ 0.05mm	<0.002 mm							
风沙土 Sandy soil	87.54	5.27	7.18	1.73	0.24	4.63	8.50	1.81	5.04	2.25
砒砂岩 Soft rock	51.11	18.66	30.22	1.58	0.71	54.95	9.22	4.82	8.40	1.16

表 2 供试材料的矿物组成(%)

Table 2 Mineral composition of materials

材料 Material	石英 Quartz	高岭石 Kaolinite	蒙脱石 Montmorillonite	长石 Feldspar	方解石 Calcite	白云石 Dolomite	角闪石 Amphibole
风沙土 Sandy soil	82	4		10	2		2
砒砂岩 Soft rock	57		30	10		3	

1.3 试验方法

1.3.1 吸附动力学试验 称取风沙土、砒砂岩和改良土样 2.500 g 于一系列 100 mL 离心管中,分别加入 50 mL 含磷量为 31 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液(0.01 mol/L KCl 溶液为电解质),置于恒温振荡器(THZ-92C)中,在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 下振荡(200 r/min),每间隔一定时间(0.5、1、2、4、6、8、10、12、16、24、36 和 48 h)取出离心管,在 3500 r/min 下离心 10 min,上清液通过 0.45 μm 的 WATERMAN 微孔滤膜后,用钼锑抗比色法(UV-2300 分光光度计)测定溶液中磷的含量。试验做 3 个平行,同时进行空白试验,最后结果取其平均值。

1.3.2 吸附等温线试验 称取风沙土、砒砂岩和改良土样 2.500 g 于一系列 100 mL 离心管中,分别加入含磷量为 0、15.5、31、77.5、155、232.5、310 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液(0.01 mol/L KCl 溶液为电解质),在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 下振荡 24 h,在 3500 r/min 下离心 10 min,上清液通过 0.45 μm 的 WATERMAN 微孔滤膜后,用钼锑抗比色法(UV-2300 分光光度计)测定溶液中磷的含量。试验做 3 个平行,最后结果取其平均值。

1.4 计算方法

1.4.1 吸附量计算

$$Q = \frac{(C_0 - C_i)}{m} \times V_i \quad (1)$$

式中, Q 为样品对磷的单位吸附量(mg/kg); C_0 和 C_i 分别为初始磷浓度和吸附后溶液中磷浓度(mg/L); V_i 为加入的 KH_2PO_4 溶液体积(mL); m

为供试样品质量(g)。

1.4.2 磷吸附的模型拟合及参数计算

(1) 动力学模型^[11]:

$$\text{准一级动力学模型 } \ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_{e, \text{cal}} - K_1 t \quad (2)$$

$$\text{准二级动力学模型 } \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{e, \text{cal}}^2} + \frac{t}{Q_{e, \text{cal}}} \quad (3)$$

$$\text{双常数模型 } \ln Q_t = A + B \ln t \quad (4)$$

$$\text{内扩散模型 } Q_t = K_{\text{int}} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (5)$$

式中, Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻和平衡时刻吸附量的试验测定值(mg/kg); $Q_{e, \text{cal}}$ 为模型对平衡吸附量的拟合结果(mg/kg); t 为吸附反应时间(h); K_1 和 K_2 分别为准一级和准二级动力学吸附速率常数[1/h, kg/(mg·h)]; K_{int} 为内扩散速率常数[mg/(kg·min^{1/2})]; C 为截距,与边界层的厚度有关; A 和 B 为模型的拟合常数。

(2) 等温吸附模型^[12]:

$$\text{Freundlich 模型 } Q_e = K_1 C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

$$\text{Langumir 模型 } \frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_2 Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (7)$$

$$\text{Temkin 模型 } Q_e = A + B \log C_e \quad (8)$$

Dubinin-Radushkevich(D-R) 模型

$$\ln Q_e = \ln Q_m - K_3 \varepsilon^2 \quad (9)$$

式中 Q_e 为平衡吸附量(mg/kg); C_e 为平衡溶液浓度(mg/L); Q_m 为样品对磷的最大吸附量(mg/kg)的模型拟合结果; K_1 、 K_2 、 K_3 、 A 、 B 是模型拟合常数; $1/n$ 是各向异性指数; ε 为 Polanyi 势。 ε 计算公式如下:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (10)$$

其中 R 为理想气体常数 [$J/(mol \cdot K)$]; T 为热力学温度 (K)。

2 结果与分析

2.1 磷的吸附动力学特征

2.1.1 改良土壤的磷吸附动力学曲线 改良土壤对磷的吸附动力学曲线显示(图1)随着吸附时间的延长,吸附量逐渐增大,24 h 后逐渐达到平衡。其中 0~2 h 内动力学曲线最为陡直,表明随着吸附时间的延长各处理的吸附量增加较快。2~24 h 内曲线变化趋缓,吸附量增加减慢。本研究中改良土壤对磷的吸附动力学特征与 Maguire 等^[13]对单一土壤中磷的吸附动力学特征相似。这是由于各样品的固相表面存在着高、中、低能量的吸附位点^[14]。能量高的吸附位点对磷吸附能力强,吸附较快;同时,吸附初始阶段,样品表面未被占用的吸附位点多,吸附速率较大,随着吸附时间的延长,吸附位点逐渐趋于饱和,吸附速率降低^[15]。

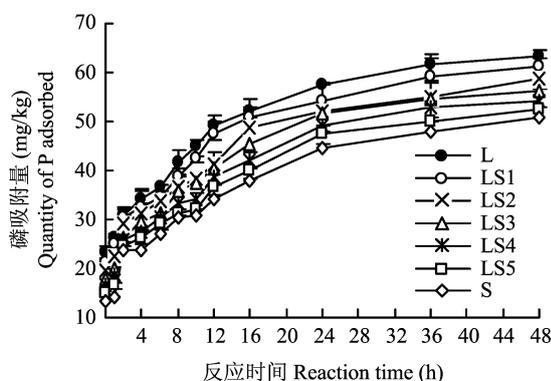


图1 砒砂岩和风沙土不同混合比例下磷吸附的动力学曲线

Fig. 1 Kinetic process of phosphorus adsorbed under different mixing ratio of soft rock and sandy soil

[注(Note): L、LS1、LS2、LS3、LS4、LS5 和 S—砒砂岩和风沙土混合比例为 0:100、10:90、25:75、50:50、75:25、90:10 和 100:0。The mixing ratio of soft rock and sandy soil in 0:100, 10:90, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10 and 100:0, respectively.]

各处理中风沙土对磷的吸附量最大,砒砂岩最小,风沙土中随着砒砂岩添加比例的增加,改良土壤对磷的吸附量逐渐减小(图1)。方差分析显示,除砒砂岩添加比例为 10% 和 25% 的处理间差异不显著外,其他处理间 48 h 磷吸附量的差异均达显著水平 ($P < 0.05$)。这是因为砒砂岩 pH 值高(表1),表面负电荷数量多于风沙土;砒砂岩中含有 30% 的蒙脱石(表2),蒙脱石呈负电性^[16],磷酸盐也呈负电

性,所以砒砂岩对磷酸盐的负吸附作用明显强于风沙土;砒砂岩的 CEC 含量远大于风沙土(表1),阴离子负吸附作用随平衡体系中土壤 CEC 的增加而增加^[17],所以砒砂岩对磷的吸附量小于风沙土的吸附量^[18]。本试验中 KH_2PO_4 溶液的 pH 值为 5.4,蒙脱石可变电荷数量少,只在低 pH 值条件下才会对阴离子产生轻微的静电吸附,在微酸性或中性条件下不会对阴离子产生任何的吸附现象^[18],这也导致了砒砂岩对磷的吸附量小于风沙土。砒砂岩的全磷含量大于风沙土的,本文的研究结果也符合夏海勇等^[8]关于全磷含量对磷的吸附具有负效应的观点。因此砒砂岩添加到风沙土中可显著减小风沙土对磷的吸附固定,增加风沙土中磷的有效性。

2.1.2 改良土壤的磷吸附动力学模型拟合 为进一步研究改良土壤对磷的吸附动力学特性,本文选用准一级动力学模型、准二级动力学模型、双常数模型和内扩散模型来对磷动力学曲线进行拟合(表3)。结果表明:4 个模型均可用于拟合改良土壤磷吸附动力学特征,其中准二级动力学拟合效果最好,其对样品平衡吸附量的拟合结果最接近于实测值,同时 R^2 最大,均达到 0.98 以上。准一级动力学和双常数模型的拟合效果次之,内扩散模型拟合效果较差。准二级动力学模型是基于假定吸附速率受化学吸附机理控制的,包括吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移而建立的^[19],因此本试验中改良土壤对磷的吸附主要为化学吸附过程。准二级动力学的吸附速率常数 K_2 表明,风沙土的吸附速率最大,砒砂岩最小,随着风沙土中砒砂岩添加比例的增加,改良土壤对磷的吸附速率逐渐减小。内扩散模型可以揭示吸附的控制机理及吸附速率^[20],拟合结果中吸附速率 K_{int} 与准二级动力学吸附速率常数 K_2 呈极显著正相关 ($R^2 = 0.95$, $P < 0.01$),并且呈现出相似的随砒砂岩添加比例变化的趋势;而且 C 均不为零,表明改良土壤对磷的吸附存在一定程度的边界层控制,由膜扩散和颗粒内扩散共同控制吸附的反应速率^[20]。

2.2 磷的等温吸附特征

2.2.1 改良土壤的磷等温吸附曲线 图2表明,各处理对磷的吸附量随溶液平衡浓度的增加而增大。在低浓度时增加较快,随着浓度的提高增加速率减缓,直到接近或达到吸附最大值。这种等温吸附形式被称为 L 型吸附, L 型吸附等温线表明磷的吸附为化学吸附^[18]。改良土壤等温吸附曲线的变化趋势是因为溶液中磷酸盐浓度较低时,土壤颗粒对溶液中的磷有较高的亲和力;随着溶液中磷酸盐浓度的增加,土壤颗粒表面吸附位点减少,吸附速率逐渐降低^[18]。

表 3 改良土壤中磷的吸附动力学模型拟合参数
Table 3 Kinetic parameters of phosphorus adsorption of improved soil

处理 Treatment	Q_e (mg/kg)	准一级动力学模型 Pseudo-first order kinetic model			准二级动力学模型 Pseudo-second order kinetic model			双常数模型 Bi-constant model			内扩散模型 Intra-particle diffusion model		
		$Q_{e,cal}$ (mg/kg)	K_1 (/h)	R^2	$Q_{e,cal}$ (mg/kg)	K_2 [kg/(mg·h)]	R^2	A	B	R^2	K_{int} [kg/(mg·h)]	C	R^2
		L	63	45	0.091	0.9836	66	0.0045	0.9921	3.26	0.236	0.9837	8.08
LS1	61	43	0.084	0.9768	64	0.0044	0.9907	3.20	0.242	0.9812	7.82	14.9	0.8913
LS2	59	40	0.072	0.9602	61	0.0043	0.9879	3.13	0.244	0.9843	7.44	13.8	0.8994
LS3	56	42	0.088	0.9842	60	0.0043	0.9887	3.04	0.265	0.9877	7.43	12.1	0.9146
LS4	54	43	0.094	0.9773	57	0.0041	0.9861	2.97	0.270	0.9850	7.16	11.1	0.9219
LS5	53	40	0.079	0.9771	56	0.0040	0.9838	2.88	0.285	0.9805	7.00	9.9	0.9299
S	51	39	0.074	0.9804	54	0.0038	0.9829	2.78	0.303	0.9739	6.82	8.8	0.9376

注 (Note): $r_{(12,0.01)} = 0.708$; L、LS1、LS2、LS3、LS4、LS5 和 S—砒砂岩和风沙土混合比例为 0:100、10:90、25:75、50:50、75:25、90:10 和 100:0。The mixing ratio of soft rock and sandy soil in 0:100, 10:90, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10 and 100:0, respectively.

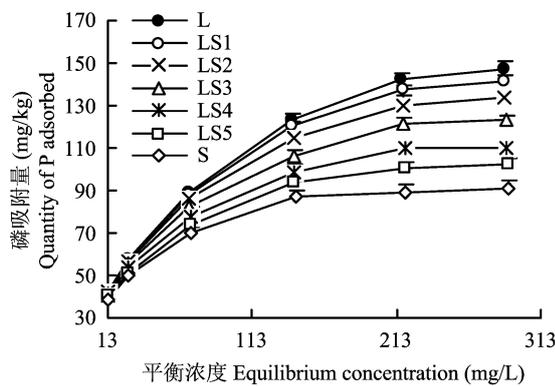


图 2 砒砂岩和风沙土不同混合比例下磷吸附等温线
Fig. 2 Adsorption isotherms of phosphorus adsorbed under different mixing ratio of soft rock and sandy soil

[注 (Note): L、LS1、LS2、LS3、LS4、LS5 和 S—砒砂岩和风沙土混合比例为 0:100、10:90、25:75、50:50、75:25、90:10 和 100:0。The mixing ratio of soft rock and sandy soil in 0:100, 10:90, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10 and 100:0, respectively.]

各处理中,风沙土对磷的吸附能力远大于砒砂岩,当磷平衡浓度较低时,不同处理对磷吸附量的差异较小,随着磷平衡浓度的增加,各处理对磷吸附量的差异呈增大趋势。结合吸附动力学和等温吸附曲线,我们推测,在低浓度时改良土壤对磷的吸附主要发生在风沙土上。随着溶液中磷浓度的增加,风沙土表面的吸附位点得到较大的占用,此时磷的吸附同时发生在风沙土和砒砂岩中。

2.2.2 改良土壤的磷等温吸附模型拟合 为进一步解释改良土壤对磷的吸附机理,本文选用 Freundlich 模型、Langmuir 模型、Temkin 模型和 D-R 模型来对磷的等温吸附数据进行拟合(表 4)。结果表明,

Freundlich 模型、Langmuir 模型和 Temkin 模型均可较好地拟合磷的等温吸附,决定系数 R^2 均达 0.97 以上,其中 Langmuir 模型的 R^2 最大,均达到 0.99 以上,本研究中拟合效果最优。Langmuir 模型假设吸附剂表面各向同性,吸附为均质的单层吸附^[12],所以各处理对磷的吸附属于均质的单层吸附过程。

Langmuir 模型中,最大吸附量(Q_m)是表征土壤对磷吸附的容量指标,也是土壤磷保持容量的标志^[21]。拟合结果显示,风沙土对磷的最大吸附量为 175 mg/kg,是砒砂岩的 1.77 倍。风沙土中随着砒砂岩添加比例的增加,改良土壤对磷的最大吸附量减小。表明风沙土对磷的吸附固持能力较强,磷肥施入风沙土中后有效性较低,而砒砂岩对磷的吸附固持能力较小,磷肥施用后的有效性较高。砒砂岩添加到风沙土后可改善风沙土对磷的固持特性,提高磷肥有效性。

D-R 模型可用于计算平均吸附自由能 E ,表征吸附类型。

$$E = - \frac{1}{\sqrt{2K_3}}$$

一般认为, $1.0 < |E| < 8.0$ kJ/mol, 吸附为物理吸附; 8.0 kJ/mol $< |E| < 16.0$ kJ/mol, 吸附为离子交换; $|E| > 16.0$ kJ/mol, 吸附为化学吸附^[22-23]。

D-R 模型拟合结果表明,改良土壤对磷的吸附自由能介于 $-9.8 \sim -12.0$ kJ/mol 之间,且均为负值,表明改良土壤对磷的吸附为离子交换反应,且反应为自发过程。

2.3 砒砂岩添加量对改良土壤磷最大吸附量的影响

表 4 改良土壤中磷吸附等温模型拟合参数
Table 4 Isothermal parameters of phosphorus adsorption of improved soil

处理 Treatment	Freundlich			Langmuir			Temkin			D-R			
	1/n	K ₁	R ²	Q _m (mg/kg)	K ₂	R ²	A	B	R ²	K ₃	Q _m (mg/kg)	E (kJ/mol)	R ²
L	0.44	13.15	0.9898	175	0.018	0.9956	-61.21	85.14	0.9900	0.0052	116	-9.8	0.7699
LS1	0.40	15.40	0.9917	164	0.021	0.9949	-50.09	78.31	0.9870	0.0045	112	-10.5	0.7327
LS2	0.39	16.20	0.9914	154	0.022	0.9959	-42.51	72.35	0.9897	0.0044	108	-10.7	0.7425
LS3	0.37	16.52	0.9899	141	0.025	0.9964	-34.72	65.12	0.9917	0.0042	101	-10.9	0.7564
LS4	0.34	17.69	0.9837	123	0.030	0.9975	-23.41	55.66	0.9908	0.0040	94	-11.2	0.7728
LS5	0.31	18.44	0.9814	111	0.034	0.9981	-16.53	49.39	0.9874	0.0037	87	-11.6	0.7500
S	0.29	19.24	0.9685	99	0.041	0.9989	-8.05	41.73	0.9816	0.0035	80	-12.0	0.7963

注(Note): r(6, 0.01) = 0.917; L、LS1、LS2、LS3、LS4、LS5 和 S—砒砂岩和风沙土混合比例为 0:100、10:90、25:75、50:50、75:25、90:10 和 100:0。The mixing ratio of soft rock and sandy soil in 0:100, 10:90, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10 and 100:0, respectively.

为了研究砒砂岩添加比例与土壤磷最大吸附量的关系,我们以砒砂岩的添加比例(C_s)作自变量,表4中Langmuir模型拟合的改良土壤对磷的最大吸附量(Q_m)作因变量进行方程拟合,发现改良土壤对磷的最大吸附量随着砒砂岩添加比例的增加呈线性减小关系,线性回归方程为: Q_m = -70.84C_s + 173.65 (R² = 0.9904, P < 0.01) (标为方程 a)。陈云敏等^[20]研究了黄土-粉土混合土对 Pb(II) 的吸附特征,结果表明混合土壤的最大吸附量随黄土添加量的增加呈线性增长,黄土-粉土混合是一种物理混合模式,与本文研究结果类似。

由于砒砂岩改良风沙土是一种物理改良模式,为寻求更为简单的预测模型,我们尝试通过测定砒砂岩和风沙土的等温吸附曲线,用Langmuir模型拟合出风沙土和砒砂岩对磷的最大吸附量,然后按风

沙土中砒砂岩的添加比例来计算改良土壤的最大吸附量。计算方程为: Q_m = Q_{mS} × C_s + Q_{mL} × C_L, 式中 Q_m、Q_{mS} 和 Q_{mL} 分别表示改良土壤、砒砂岩和风沙土的最大吸附量; C_s 和 C_L 分别为改良土壤中砒砂岩和风沙土所占质量百分比,其中 C_L = 1 - C_s。将Langmuir模型拟合的风沙土和砒砂岩对磷的最大吸附量代入上述方程,得到拟合模型: Q_m = 99.01C_s + 175.44(1 - C_s) (标为方程 b)。

通过上述建立的风沙土中砒砂岩不同添加比例和改良土壤磷的最大吸附量的关系(方程 a 和方程 b)对改良土壤磷的最大吸附量进行预测(图3)结果显示两种拟合方式中预测值和实测值均呈极显著正相关,且均分布于 1:1 线附近,表明两个方程均可用于预测磷素在改良土壤中磷的最大吸附量。拟合方程 a 中改良土壤磷的最大吸附量对砒砂岩添加

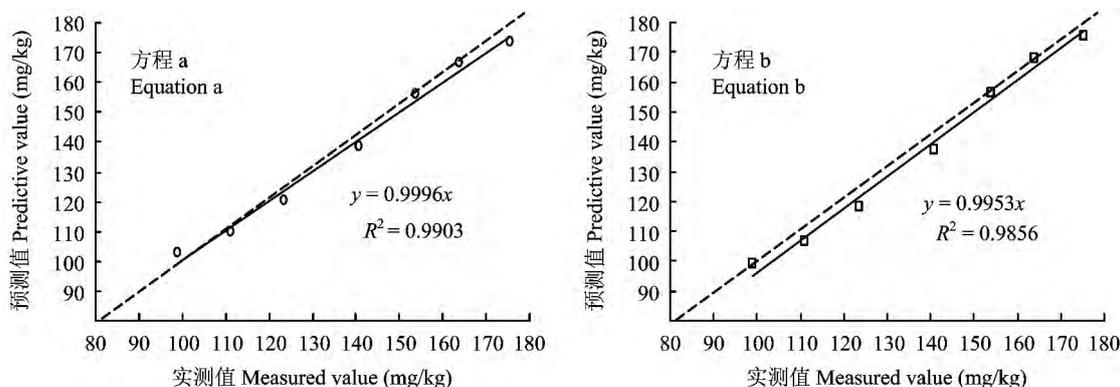


图 3 改良土壤磷的最大吸附量实测值与预测值对比

Fig.3 Comparison of simulated and measured maximum amount of phosphorus adsorption in improved soil

[注(Note): 虚线为 1:1 线, 实线为截距为零的拟合直线 R² 为决定系数 The dashed line represents the 1:1 relationship. The solid line represents fitting line whose intercept is zero. R² is coefficient of determination.]

比例的依赖度为 99.03% ($R^2 = 0.9903$) ,拟合值较实测值偏小 0.04%。拟合方程 b 中改良土壤磷的最大吸附量对砒砂岩添加比例的依赖度为 98.56% ($R^2 = 0.9856$) ,拟合值较实测值偏小 0.47%。方程 a 的预测效果略优于方程 b ,但方程 b 的预测方法更为简单可行 ,故实际运用中可通过方程 b 的拟合方式来对改良土壤磷的最大吸附量进行预测。

3 结论

1) 风沙土对磷的吸附量大于砒砂岩的吸附量 ,风沙土中随着砒砂岩添加比例的增加 ,改良土壤对磷的吸附量逐渐较小。风沙土中添加砒砂岩可显著减少土壤对磷的吸附 ,增加施入的磷肥的有效性。所以当改良土壤种植植物以后 ,磷肥施用初期 ,砒砂岩添加比例较大的改良土壤中 ,磷素的肥效较好。但随着植物的生长利用 ,各改良土壤中磷素的释放效果如何 ,磷肥肥效的持续性如何 ,还有待进一步研究。

2) 改良土壤对磷的吸附动力学曲线符合准二级动力学模型 ,等温吸附曲线以 Langmuir 模型的拟合效果最优 ,拟合结果显示风沙土中随着砒砂岩添加比例的增加 ,改良土壤对磷的最大吸附量呈减小趋势。

3) 风沙土、砒砂岩和改良土壤对磷的吸附属于均质的单层吸附 ,由膜扩散和颗粒内扩散共同控制 ,吸附反应速率 ,吸附机理主要是化学吸附和离子交换。

4) 随着砒砂岩添加比例的增加 ,改良土壤对磷的最大吸附量呈线性减小关系 ,可通过测定砒砂岩和风沙土对磷的最大吸附量及砒砂岩的添加比例来对改良土壤的磷最大吸附量进行预测 ,预测模型为 $Q_m = Q_{mS} \times C_S + Q_{mL} \times C_L$ 。

参考文献:

[1] 王占礼. 中国水土流失的基本概况及其综合治理[J]. 灾害学, 2000, 15(3): 18-25.
Wang Z L. General situation of soil and water loss and integrated control in China[J]. Journal of Catastrophology, 2000, 15(3): 18-25.

[2] 白中科,段永红,杨红云,等. 采煤沉陷对土壤侵蚀与土地利用的影响预测[J]. 农业工程学报, 2006, 22(6): 67-70.
Bai Z K, Duan Y H, Yang H Y *et al.* Forecast of influence of coal-mining subsidence on soil erosion and land use [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2006, 22(6): 67-70.

[3] 韩霁昌,刘彦随,罗林涛. 毛乌素沙地砒砂岩与沙快速复配成土核心技术研究[J]. 中国土地科学, 2012, 26(8): 87

-94.
Han J C, Liu Y S, Luo L T. Research on the core technology of remixing soil by soft rock and sand in the Maowusu sand land region[J]. China Land Sciences, 2012, 26(8): 87-94.

[4] 摄晓燕,张兴昌,魏孝荣. 适量砒砂岩改良风沙土的吸水和保水特性[J]. 农业工程学报, 2014, 30(14): 115-123.
She X Y, Zhang X C, Wei X R. Improvement of water absorbing and holding capacities of sandy soil by appropriate amount of soft rock [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(14): 115-123.

[5] 李娟,韩霁昌,李晓明. 砒砂岩与沙复配成土对小麦光合生理和产量的影响[J]. 麦类作物学报, 2014, 34(2): 203-209.
Li J, Han J C, Li X M. Effect of remixed soil with soft rock and sand on photosynthetic characteristics and yield of winter wheat [J]. Journal of Triticeae Crops, 2014, 34(2): 203-209.

[6] 罗林涛,程杰,王欢元,等. 玉米种植模式下砒砂岩与沙复配土氮素淋失特征[J]. 水土保持学报, 2013, 27(4): 58-61, 66.
Luo L T, Cheng J, Wang H Y *et al.* Nitrogen leaching characteristics in the compound soil of feldspathic sandstone and sand under corn conditions [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2013, 27(4): 58-61, 66.

[7] 郭胜利,党廷辉,刘守赞,郝明德. 磷素吸附特性演变及其与土壤磷素形态、土壤有机碳含量的关系[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(1): 33-39.
Guo S L, Dang T H, Liu S Z, Hao M D. Changes in characterization of phosphorus sorption in relation to its forms and soil organic carbon [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2005, 11(1): 33-39.

[8] 夏海勇,王凯荣. 有机质含量对石灰性黄潮土和砂姜黑土磷吸附-解吸特性的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2009, 15(6): 1303-1310.
Xia H Y, Wang K R. Effects of soil organic matter on characteristics of phosphorus adsorption and desorption in calcareous yellow fluvo-aquic soil and lime concretion black soil [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2009, 15(6): 1303-1310.

[9] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1980.
Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. Soil physical and chemical analysis [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1980.

[10] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
Bao S D. Soil agricultural chemistry analysis [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000.

[11] Ho Y S, Mckay G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood[J]. Process Safety and Environmental Protection, 1998, 76(2): 183-191.

[12] Glies C H, Smith D, Huison A. A general treatment and classification of the solute sorption isotherms. I. Theoretical [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1974, 47(3): 755

- 765.
- [13] Maguire R O, Sims J T, Foy R H. Long term kinetics for phosphorus sorption desorption by high phosphorus soils from Ireland and the Delmarva peninsula [J]. *Soil Science*, 2001, 166(8): 557-565.
- [14] 徐明岗, 孙本华. 陕西省主要土壤磷吸附动力学和热力学特征研究 [J]. *西北农业学报*, 1998, 7(1): 72-76.
Xu M G, Sun B H. Kinetic and thermodynamic characteristics of phosphate adsorption by soil [J]. *Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica*, 1998, 7(1): 72-76.
- [15] 张金利, 张林林. 重金属 Pb(II) 在黏土上吸附特性研究 [J]. *岩土工程学报*, 2012, 34(9): 1586-1587.
Zhang J L, Zhang L L. Adsorption behaviors of heavy metal Pb(II) on clay [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2012, 34(9): 1586-1587.
- [16] 苏凯, 贺玉龙, 杨立中. 改性蒙脱石吸附降解硝酸根离子的研究 [J]. *矿物岩石*, 2013, 33(3): 7-12.
Su K, He Y L, Yang L Z. Study of using modified smectite to adsorb and degrade nitrate [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2013, 33(3): 7-12.
- [17] 李学垣. 土壤化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
Li X Y. Soil chemistry [M]. Beijing: High Education Press, 2001.
- [18] 李法虎. 土壤物理化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
Li F H. Physical chemistry of soil [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [19] 温婧, 朱元骏, 殷宪强, 张兴昌. 砒砂岩对 Pb(II) 的吸附特性研究 [J]. *环境科学学报*, 2014, 34(10): 2491-2499.
Wen J, Zhu Y J, Yin X Q, Zhang X C. Study on the property of Pisha sandstone absorbing Pb(II) [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(10): 2491-2499.
- [20] 陈云敏, 王誉泽, 谢海建, 蒋元生. 黄土-粉土混合土对 Pb(II) 的静平衡和动态吸附特性 [J]. *岩土工程学报*, 2014, 36(7): 1185-1194.
Chen Y M, Wang Y Z, Xie H J, Jiang Y S. Adsorption characteristic of loess modified natural silt towards Pb(II): equilibrium and kinetic tests [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2014, 36(7): 1185-1194.
- [21] 张敬敏, 李文香, 桑茂鹏, 刘树堂. 长期定位施肥对非石灰性潮土磷素吸附与解吸的影响 [J]. *山东农业科学*, 2008, 40(3): 79-82.
Zhang J M, Li W X, Sang M P, Liu S T. Effect of long term located fertilization on phosphorous adsorption and desorption in non-calcareous fluvo-aquic soil [J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2008, 40(3): 79-82.
- [22] Vijayaraghavan K, Padmesh T V, Palanivelu K, Velan M. Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 133: 304-308.
- [23] Do D D. Adsorption analysis: equilibrium and kinetics [M]. London: Imperial College Press, 1998.