

# 土壤溶液pH与磷酸根吸附的关系\*

胡国松 朱祖祥 袁可能

(浙江农业大学土化系)

## 摘要

溶液pH与磷吸附之间的关系研究表明:单位土壤上吸附单位量磷时的羟基释放量随磷吸附量的增大而增大。吸附磷量随pH而变化的曲线在pH3~6间出现一吸附峰值,当磷的浓度为50ppmP时,峰值最为明显,浓度高于或低于50ppmP时,峰值渐趋平缓。5ppm时,峰值已极不明显。峰值的形成可能与吸附颗粒表面氧化铝胶膜和表面基团形态及磷酸盐形态随pH变化而变化有关。

在影响粘土矿物或土壤对磷酸根吸附的诸因素中,溶液pH是最重要的因素之一,近年来已越来越引起国内外学者的注意。Bowden<sup>[1]</sup>和Hingston等人研究了针铁矿对磷的吸附与溶液pH之间的关系;Chen等人<sup>[2]</sup>在三水铝石,高岭石,簿锰石及铝离子饱和树脂上进行了这一研究;还有许多学者以土壤为材料进行了工作。在我国,关于土壤溶液pH与磷酸根吸附量之间的关系却报道很少。为了解土壤对磷酸根的吸附机制,本文研究了几种土壤的溶液pH与吸附量之间的关系。

## 一、材料与方法

### (一)供试土壤

供试土壤有四种。红壤和红壤性水稻土采自浙江巨县,黄红壤采自浙江宁海,砖红壤采自云南西双版纳。它们的部分理化性状列于表1。

表1 供试土壤部分理化性状

土 壤	红 壤	红壤性水稻土	黄 红 壤	砖 红 壤
母 质	第四纪粘土	第四纪粘土	凝灰岩	河流冲积物
土壤pH(水/土=2.5/1)	4.9	5.1	4.7	4.6
土壤有机质(%)	1.19	2.55	1.26	1.69
无定形氧化铁(%)	0.09	0.27	0.23	0.08
无定形氧化铝(%)	0.29	0.23	0.40	0.32
粘粒(<0.001mm)(%)	38.3	32.3	19.1	26.5
零电荷点(PZSE)	3.6	3.9	4.7	3.6

### (二)试验方法

#### 1. 溶液pH与磷酸根吸附的关系 分别称取过30目筛的上述四种土壤2.0000克于100ml塑

\*本文为第一作者硕士论文的一部分,现在中国科学院南京土壤研究所攻读博士学位。

料离心管中，加入 $20\text{ppmP}$  ( $6.25 \times 10^{-4}$ )  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液 $50\text{ml}$  (内含不同酸碱量的 $\text{NaCl}$ 作支持电解质用)，加入一滴氯仿(用于抑制微生物活动)，在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 下平衡，每间隔3小时振荡1小时，24小时后离心。测定上清液中的pH及磷的浓度。并用差减法求得磷的吸附量，同时测定上清液中铝的含量。

2. 不同浓度磷溶液的pH与磷吸附的关系 称取过30目筛的红壤 $2.0000$ 克于 $100\text{ml}$ 塑料离心管中，加入不同浓度的磷(5, 10, 20, 50和 $75\text{ppmP}$ ) 溶液 $50\text{ml}$  (内含不同量酸碱的  $0.1N\text{NaCl}$ 为支持电解质)。加入一滴氯仿。在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 下平衡，每间隔3小时振荡1小时，24小时后离心，测定上清液中磷的浓度及pH。

3. 吸附磷量与羟基释放量的关系 称取红壤或红壤性水稻土 $2.0000$ 克于 $100\text{ml}$ 塑料离心管中，用吸管加入 $0.1N\text{NaCl}$   $25.00\text{ml}$ ，平衡24小时，测定上清液 pH。然后，加入  $25.00\text{ml}$  与上清液pH相同的磷溶液，磷的浓度分别为 0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 75,  $100\text{ppmP}$ ，仍以 $0.1N\text{NaCl}$ 为支持电解质，加入一滴氯仿。在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 下平衡，每间隔3 小时振荡1小时，24小时后离心。测定上清液的pH及磷的浓度。计算出吸附磷量及羟基释放量。羟基 释放量  $\Delta\text{OH} = \text{吸附磷后}\text{OH}^- \text{量} - \text{磷浓度为0时}\text{OH}^- \text{量}$ ， $\text{OH}^-$ 由平衡液pH计算而得。

### (三) 分析方法

土壤有机质用重铬酸钾法；粘粒含量用比重计法；磷酸根用钼锑抗比色法<sup>[3]</sup>；无定形氧化铁铝用Tamm试剂(酸性草酸—草酸铵)提取<sup>[4]</sup>；日立180-80 偏振塞曼原子吸收分光光度计测定；pH用Corning150型酸度计及复合玻璃电极测定。

## 二、结果与讨论

### (一) 溶液pH与土壤吸附磷量的关系

四种土壤吸附磷量随溶液pH而变化的曲线表明：在酸性条件下，随着pH升高，吸附磷量逐渐升高，并达到一个最大吸磷pH，随后，当pH继续升高时，磷的吸附量就下降(图1)，这与某些研究者的结果十分相似<sup>[5-7]</sup>。四种土壤出现最大吸磷pH的顺序是黄红壤(pH4.5)>砖红壤(pH4.2)>红壤(pH4.0)>红壤性水稻土(pH3.5)。这个趋势与土壤无定形氧化铝含量的高低相协调(见表1)。此外，从图中还可看出，四种土壤吸附磷量随pH变化的速度也不同。

### (二) 不同磷浓度下溶液pH与磷吸附的关系

不同磷浓度下，红壤溶液pH与磷吸附之间的关系研究表明(图2)：在试验范围内任何浓度都能出现最大吸磷pH，但以 $50\text{ppm}$ 的峰值最为明显，浓度再高时( $75\text{ppm}$ )，在pH3—6.5之间出现“平台”；随着浓度逐渐降低，峰也渐趋平缓，在浓度为 $5\text{ppm}$ 时，曲线已看不出明显峰值。这是因为浓度较低时，在任何pH下吸附容量均远大于土壤溶液中存在磷量，而且浓度越低，吸附量对浓度的比例越高，因此，在低浓度时，峰值变得不明显。

### (三) 土壤吸附磷量与羟基释放量之间的关系

表2表示两种土壤在吸附过程中吸附磷量与羟基释放量之间的关系。见表可见，土壤吸附磷量越大，其释放的羟基量也越多，单位重量土壤每吸附单位量的磷所释出的羟基量也随吸附量的增大而增大，也就是释放羟基量对吸附磷量的比率随吸附量增大而增大。这可能是因为表面基团 $\text{M-OH}_{2+\frac{1}{2}}$ ， $\text{M-OH}^{-\frac{1}{2}}$ 和 $\text{M-O}^{-\frac{3}{2}}$ 中， $\text{M-OH}_{2+\frac{1}{2}}$ 易于起交换作用，从而先被交换，但是 $\text{M-OH}_{2+\frac{1}{2}}$ 在同 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 交换反应中一般不释放出 $\text{OH}^-$ ，

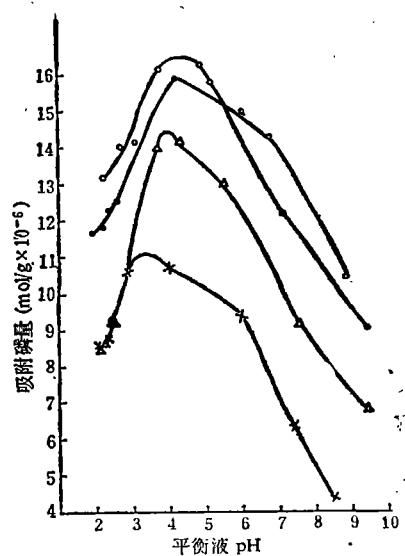


图1 土壤吸磷量与溶液pH的关系  
(起始磷浓度 $6.25 \times 10^{-4}$  M)  
△红壤; ○黄红壤; ●砖红壤;  
×红壤性水稻土。

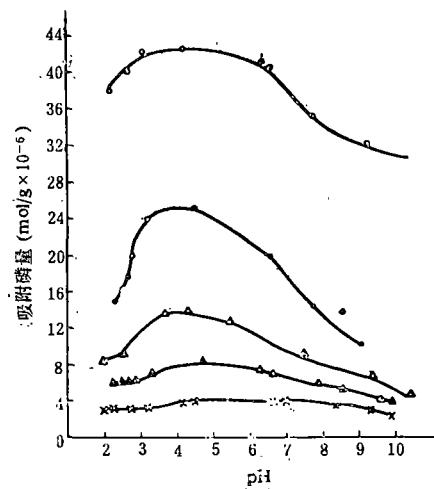
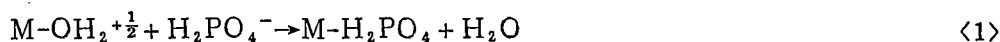


图2 不同磷浓度下红壤溶液pH与磷吸附量的关系  
(原始磷浓度: ×5 ppm P, ▲10 ppm P,  
△20 ppm P, ●50 ppm P, ○75 ppm P)

表3

吸附磷量 同 羟 基 释 放 量 之 间 的 关 系

	红 壤 性 水 稻 土								
吸附磷量 $\alpha$ ( $\mu\text{Mol/g}$ )	0	5.56	7.09	8.21	10.2	11.5	12.3	13.9	16.4
$\text{OH}^-$ 释放量 $\Delta \text{OH}^-$ ( $\mu\text{Mol/g} \times 10^{-3}$ )	0	0	0.23	1.63	4.77	3.82	7.60	15.7	24.4
$\Delta \text{OH}^-/\alpha$ ( $\text{Mol/Mol} \times 10^{-4}$ )	0	0	0.32	1.98	4.66	3.32	6.20	11.3	14.9
红 壤									
吸附磷量 $\alpha$ ( $\mu\text{Mol/g}$ )	0	7.25	9.27	11.0	13.3	14.6	14.9	18.7	20.6
$\text{OH}^-$ 释放量 $\Delta \text{OH}^-$ ( $\mu\text{Mol/g} \times 10^{-3}$ )	0	2.01	0.97	3.78	9.93	8.57	9.93	24.5	89.3
$\Delta \text{OH}^-/\alpha$ ( $\text{Mol/Mol} \times 10^{-4}$ )	0	2.78	1.04	3.42	7.45	5.85	6.65	13.1	43.3



随着加入磷浓度增加，更多的磷酸离子与 $\text{M}-\text{OH}^{-\frac{1}{2}}$ 基团发生如下的反应：



反应中释放的 $\text{OH}^-$ 离子将随吸附磷量增大而增加，羟基释放量对磷的吸附量的比值也增加。

#### (四) 有机物和氯化物对最大吸磷pH的影响

从表1和图1可以看出：土壤有机质含量愈高，最大吸磷pH越低，但有机质经双氧水去除后，红壤最大吸磷pH即向高处移动(约pH5.0)，而土壤氧化铁经连二亚硫酸钠去除后，红壤最大吸附pH也向高处移动(约pH4.5)(图3)。吸附颗粒全部由氧化铁包被时，红壤及高岭石的最大吸附峰值即消失<sup>①</sup>。同样，吸附颗粒的氧化铝含量越高，其最大吸磷pH也越高。

①胡国松等：磷酸根在可变电荷表面吸附机制的探讨，待刊。

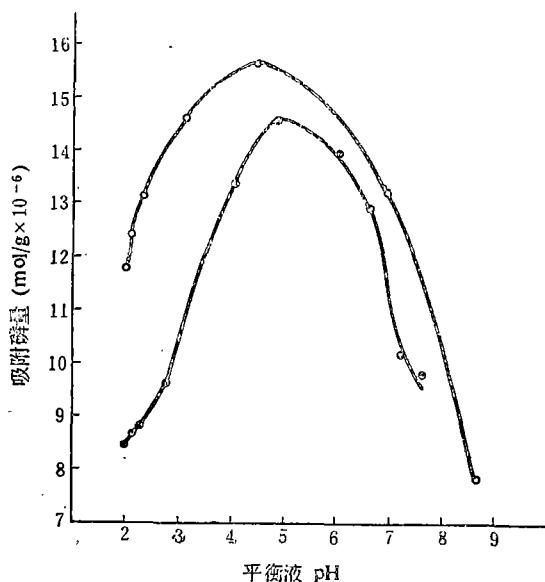
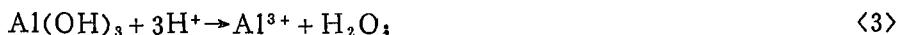


图 3 红壤去除有机质和氧化铁后对磷的吸附状况

(○去除氧化铁的土壤; ●去除有机质的土壤)

土壤中吸附点位主要取决于氧化铝胶膜或氧化铁胶膜。本试验中土壤无定形氧化铝含量比无定形氧化铁高许多,因此,氧化铝胶膜可能占主导地位。由表 3 可见,土壤平衡液中铝离子浓度的高低同磷的吸附量似乎存在相关的趋势,即溶液中溶解的铝越多,吸附的磷酸离子越少。这似乎表明在酸性或碱性环境下,由于吸附颗粒表面氧化铝胶膜大量溶解而使磷的吸附点位大量减少,从而引起磷吸附量的降低。而 pH 3.5—6 之间,铝的溶解减少,因此,吸附量增大,从而形成最大吸磷 pH:



由上面的反应可以看出,不管 pH 升高或降低(相对于 pH 5),溶液中铝的浓度都会升高,但由于加酸时产生质子化使吸附颗粒表面的  $M-OH_2^{+\frac{1}{2}}$  增多,有利于磷的交换反应,从而减缓了由于表面氧化铝的溶解而引起的磷吸附量的降低;而加碱时,到  $M-OH_2^{+\frac{1}{2}}$  减少,负电荷也增加,不利于磷的交换反应。从而加重了因表面点位溶解引起的磷吸附量的降低,因此,向碱性方向升高一个 pH 单位或向酸性方向降低一个 pH 单位时,尽管酸性变化时溶解的铝多得多,但其吸附磷的下降程度反而不如向碱性方向改变时下降的大。

最大吸磷 pH 形成的另一个原因可能是由于 pH 变化时,引起表面点位形态 ( $M-OH_2^{+\frac{1}{2}}$ ,  $M-OH^{-\frac{1}{2}}$  及  $M-O^{-\frac{3}{2}}$ ) 和磷酸根形态 ( $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  和  $PO_4^{3-}$ ) 的变化,吸附量也因此而改变。在 pH 极低时,中性  $H_3PO_4$  分子吸附较弱,因此,磷的吸附较少, pH 逐渐升高时,一价磷酸离子 ( $H_2PO_4^-$ ) 逐渐增多,但表面仍以  $M-OH_2^{+\frac{1}{2}}$  为主,二者均是极易起配位体交换的形态,因此,吸附量大。pH 进一步升高后,吸附颗粒表面逐渐转化成以  $M-OH^{-\frac{1}{2}}$

所有这些现象似乎表明:最大吸磷 pH 与吸附颗粒表面无定形氧化铝和无定形氧化铁相对含量有关。即氧化铝含量相对高于氧化铁含量时,最大吸磷 pH 越高,反之,最大吸磷 pH 越低。这似乎表明,吸磷量-pH 曲线是氧化铝吸附曲线与氧化铁吸附曲线的加权迭加。当然,这种迭加还受到土壤有机质含量等其他许多土壤因子的影响。

### (五)最大吸磷 pH 形成机制

在起始磷浓度相当的溶液中,吸附颗粒吸磷量随 pH 而变化的根本原因可以归结为以下三点:(1)pH 变化引起吸附固相表面的变化,使吸磷点位数量和形态发生改变;(2)pH 变化引起磷酸根形态的变化,而不同形态的磷酸离子吸附能力不同;(3)由于上述两种变化而引起磷酸离子与吸附颗粒表面相互作用的变化。

表3 吸附磷量同溶解铝量的关系

红壤性水稻土								
平衡液 pH	8.5	7.4	6.0	4.0	2.9	2.5	2.3	2.1
吸附磷量(umol/g)	4.4	6.3	9.4	10.7	10.6	9.3	8.7	8.6
溶液中铝(umol/l)	133.4	81.5	18.5	44.5	633.5	1052.6	1364	1546
红壤								
平衡液 pH	7.5	5.5	4.3	3.7	2.5	2.2	2.0	1.8
吸附磷量(umol/g)	9.1	13.0	14.1	14.0	9.3	8.6	8.5	8.4
溶液中铝(umol/l)	33.0	0	114.9	11.1	1368	1560	1720	1700
黄红壤								
平衡液 pH	7.1	5.2	5.0	3.8	3.1	2.7	2.2	1.9
吸附磷量(umol/g)	12.1	15.8	16.2	16.1	14.8	14.0	13.3	12.8
溶液中铝(umol/l)	137.1	11.1	7.3	181.1	96.37	1731	1864	1800
砖红壤								
平衡液 pH	8.8	6.8	4.4	4.2	2.6	2.4	2.2	1.9
吸附磷量(umol/g)	10.4	14.2	14.8	15.9	12.5	12.3	11.8	11.7
溶液中铝(umol/l)	163.1	3.71	18.5	278.0	848.8	885.8	1331	1694

为主，磷酸离子逐渐变得以 $\text{HPO}_4^{2-}$ 为主，而 $\text{M}-\text{OH}^{-\frac{1}{2}}$ 的交换性不如 $\text{M}-\text{OH}_2^{+\frac{1}{2}}$ ，加之静电排斥力的逐渐增大，因此，磷的吸附缓慢降低。从而，在 $\text{M}-\text{OH}_2^{+\frac{1}{2}}$ 向 $\text{M}-\text{OH}^{-\frac{1}{2}}$ 转变及 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 向 $\text{HPO}_4^{2-}$ 转变过程中，形成一个最大吸磷 pH。当 pH 更进一步升高时，吸附颗粒表面则以 $\text{M}-\text{O}^{-\frac{3}{2}}$ 为主，磷酸离子也逐渐以 $\text{PO}_4^{3-}$ 占主导地位，二者不能起配位体交换反应<sup>[8]</sup>，另一方面， $\text{OH}^-$ (也可能还有铝酸离子)向磷酸竞争吸附点位，静电斥力更强，从而引起磷的吸附量急剧下降。

## 参考文献

- [1] Bowden, et al., Aust. J. Soil Res. 3 : 31—49, 1980.
- [2] Chen, et al., J. Colloid. Inter. Sic. 43 : 421—436, 1973.
- [3] 中国土壤学会农业化学专业委员会, 农业化学常规分析法。科学出版社, 1983。
- [4] 许祖贻和陈家坊, 土壤中无定形氧化铁的测定。土壤通报, 第六期, 22—24页 1980。
- [5] Moknuge, V., Soil Sci. Amer. Proc. 39: 1100—1102, 1975.
- [6] Muljadi, D. et al., J. Soil Sci. 17: 212—229, 1966.
- [7] Murrman, R. P. and M. Peech., Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 38: 205—209, 1969.
- [8] Hingston, F. J. et al., J. Soil Sci. 23: 177—192, 1972a.