

# 溶液 pH 对红壤吸持磷机理的影响

陈 铭

中国科学院  
自然资源综合考察委员会, 北京, 100101)  
国家计划委员会

刘更另 孙富臣

(中国农业科学院山区研究室, 北京, 100081)

## 摘 要

本文研究了湘南红壤对磷酸盐的吸附机理。结果表明, 在通常 pH 范围内, 第四纪红粘土母质对  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的吸附等温式以 Langmuir 方程式最好; 而且吸附量远远大于旱地红壤。当介质 pH 很低时, 红壤磷酸盐吸附量随 pH 的升高而增加, 至 pH2.9 附近时出现最大吸附值, 然后随介质 pH 的升高, 吸附量逐渐减少。说明磷酸盐最大吸附 pH 的产生是由土壤交换性铝的含量及水解、土壤电荷零点及磷酸盐水解常数等因素决定。

关键词: pH, 土壤, 磷酸盐, 吸附机理。

磷是农业和环境中的重要营养元素, 研究红壤中磷的吸持机理, 对于了解磷的地球化学过程、综合开发和利用热带亚热带土地资源与环境保护都是重要的。本文采用等温吸附法研究溶液 pH 对红壤专性吸附磷的影响, 探讨土壤胶体与磷酸根离子之间相互作用的机理。

## 实 验 部 分

### 1. 供试土壤

本实验所用土壤采自湖南省祁阳。其理化性状见表 1。制成 60 目钾饱和土样备用。

### 2. 等温吸附线

称取 0.5000g 土样若干份, 置于 50ml 离心管中。将含有  $0.02\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  KCl(支持电解质),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  起始浓度分别为 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00  $\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  液按 25:1 的水土比加入离心管, 25℃ 恒温振荡 24h, 3000 r/min 离心分离, 测定上清液中  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  浓度和介质 pH, 计算土壤对磷的吸持量。

### 3. 溶液 pH 对 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 吸附的影响

固定  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  起始浓度为  $200\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , 用 KOH 和 HCl 调节 pH 由低到高的酸度系列, 同上法测磷吸附量和溶液 pH。  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  采用钒钼黄比色法<sup>[1]</sup>。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Some physico-chemistry properties of test soils

土壤	pH	O. M (%)	CEC <sub>pH8.2</sub> (meq · 100g <sup>-1</sup> )	AEC (meq · 100g <sup>-1</sup> )	ZPC	<2 $\mu$ m 粘粒 (%)	粘粒比表面 (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )
第四纪红粘土母质	5.06	0.89	8.74	11.84	3.54	5.20	221.4
旱地红壤(0—20cm)	5.59	1.75	9.36	9.12	3.54	38.9	194.5

## 结 果 与 讨 论

### 1. 红壤对 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子的等温吸附

在 0.02mol · l<sup>-1</sup> KCl 为支持电解质的体系中, 红壤对 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的吸附量随溶液中 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 浓度的升高而增加; 吸附平衡液的 pH 随磷酸盐吸附量的增加先升高 (0—0.20  $\mu$ mol · l<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>), 而后降低并趋于平稳 (表 2)。其中, 第四纪红粘土母质对 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的等温吸附可以用 Langmuir 方程、Freundlich 方程及 Temkin 方程描述, 以 Langmuir 方程式的效果最好。旱地红壤对 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的等温吸附式以 Freundlich 方程最好, 其次是 Temkin 方程, Langmuir 方程的相关系数未达到显著水平 (表 3)。说明旱地红壤对 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的等温吸附具有比较复杂的机理。另外在介质各 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 浓度条件下, 第四纪红粘土母质的吸磷量都较早地红壤高, 与土壤粘粒含量、比表面积和阴离子交换量的结果是颇为吻合的, 而与土壤 pH、有机质含量的测定结果相反。说明与其它阴离子一样, 较高的 pH 和有机胶体不利于红壤对磷的吸附。因此, 在红壤地区施用石灰和有机肥有利于提高土壤中磷有效性。

### 2. 红壤吸持磷的机理讨论

和 Rajan 等 (1975)<sup>[2]</sup> 对土壤模拟物水铝英石的研究结果颇为一致的是, 红壤对 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的等温吸附线在一定浓度范围内出现弯曲现象 (有人称之为“平台”), 而且旱地红壤等温吸磷线出现“平台”的数目较多 (图 1)。赵美芝等 (1981) 研究指出: “平台”

表 2 红壤对 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的等温吸附与溶液 pHTable 2 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> adsorption on red soils and pH values of the solution

土壤 第四纪红粘土母质 旱地红壤(0—20cm)					土壤 第四纪红粘土母质 旱地红壤(0—20cm)				
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 初始浓度	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 吸附量	平衡 溶液 pH	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 吸附量	平衡 溶液 pH	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 初始浓度	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 吸附量	平衡 溶液 pH	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 吸附量	平衡 溶液 pH
$\mu$ mol · l <sup>-1</sup>	meq · 100g <sup>-1</sup>		meq · 100g <sup>-1</sup>		$\mu$ mol · l <sup>-1</sup>	meq · 100g <sup>-1</sup>		meq · 100g <sup>-1</sup>	
0	0	6.06	0	7.01	1.00	3.28	5.66	1.79	7.03
0.10	0.72	6.40	0.56	7.20	1.25	3.46	5.64	2.32	6.99
0.20	1.33	6.50	0.76	7.30	1.50	3.88	5.62	2.76	7.00
0.40	2.24	6.00	1.30	7.11	1.75	3.98	5.58	2.84	6.82
0.60	2.83	5.00	1.50	7.09	2.00	3.70	5.60	3.40	6.93
0.80	3.15	5.69	1.75	7.01					

表 3 红壤对  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的等温吸附式及其参数Table 3 Adsorption isotherms of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  in red soils and index

土壤	Langmuir 方程			Freundlich 方程			Temkin 方程		
	$1/X = 1/x_m + K \cdot 1/C$			$\lg X = a + K \cdot \lg C$			$X = a + K \cdot \lg C$		
	$X_m$	$K$	$r$	$a$	$K$	$r$	$a$	$K$	$r$
第四纪红粘土母质	3.49	0.987	0.996	-0.0285	0.310	0.973	0.816	1.44	0.994
旱地红壤(0—20cm)	1.18	0.572	0.572	-1.15	0.679	0.900	-1.32	1.55	0.889

出现的原因除与土壤中存在不同能级的吸附位有关外,还与胶粒以微团聚体或复合体的状态有关<sup>[3]</sup>。旱地红壤经过长期的耕种熟化与土壤培肥措施,胶体的有机无机复合度加强,因而吸附机理较复杂。Ryden 等(1975)曾把磷酸根离子的等温吸附线划分为三个区域,认为在区域 I 和区域 II 内大部分为化学吸附,而在区域 III 内更多地为物理性吸附<sup>[4]</sup>。在我们的研究中,当介质溶液中  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的浓度较低 ( $0-0.20 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) 时,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  与土壤水合物表面的羟基或水合基进行配位置换,结果使介质溶液的 pH 迅速升高。

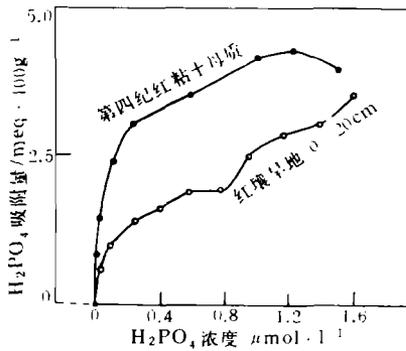


图 1 红壤  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  等温吸附线  
Fig. 1 Adsorption isotherms of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  by red soils

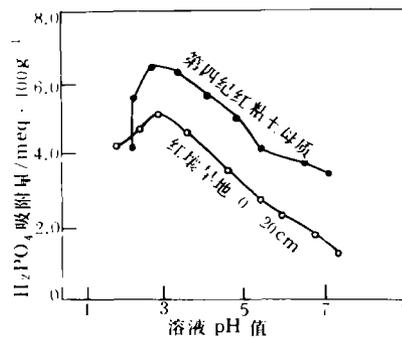
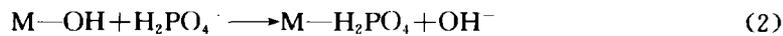
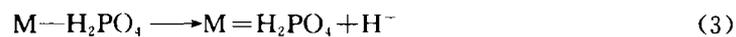


图 2 溶液 pH 对红壤吸持  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的影响  
Fig. 2 Effect of pH of equilibrating solution on  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  adsorption by red soils



而当溶液中  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的浓度较高,水合氧化物表面的单分子层吸附接近饱和状态时,发生其它方式的专性吸附反应,如双核桥接配合物的形成 ( $>0.20 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) 和多分子层配位基置换反应 ( $>0.80 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) 等。反应结果使介质溶液的 pH 降低。



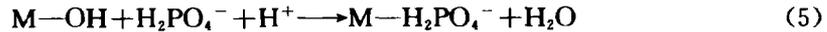
当介质溶液中  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  浓度足够高时,过多的  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  才以非专性物理吸附的方式进行

( $>140 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ), 但非专性物理吸附方式不是可变电荷土壤中  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  吸附的主体。

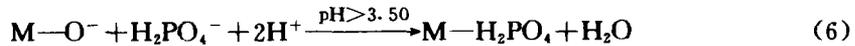
### 3. 溶液 pH 对红壤吸附 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 的影响

pH 是影响土壤中磷的有效性的重要因素. 从图 2 中可以发现: 当溶液 pH 很低时, 红壤对  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的吸附量随 pH 升高而增大, 但达到一最大吸附值后, 随 pH 的升高,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  吸附量反而降低. 这和胡国松等 (1988) 对浙江第四纪红壤和红壤性水稻土的研究结果<sup>[5]</sup> 一致. 王光火等 (1991) 指出,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  最大吸附量 pH 的出现, 是交换性铝含量高的土壤的一个典型特征<sup>[6]</sup>. 在我们的研究中, 两种红壤  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  最大吸附量 pH 均为 2.90, 较文献中报道的值 (pH3—6) 略低, 是基于如下几方面的原因:

(I) 对具有多级水解常数的阴离子, 以配位基交换反应专性吸附的量在  $\text{pH}=\text{pK}$  附近时最大<sup>[7]</sup>. 由于  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的一级水解常数  $\text{pK}_1=2.12$ , 当  $\text{pH}<2.12$  时, 红壤对中性  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的吸附较弱; 随 pH 逐渐升高  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的含量逐渐增加, 后者是极易进行配位基交换反应的形态, 因而吸附量增加。



(I) 溶液 pH 的升高引起土壤可变电荷表面的配位基形态和电荷数量改变. 由于供试土壤 ZPC 均为 3.50, 当  $\text{pH}<3.50$  时, 水合基表面为主, 易于和阴离子起配位基交换反应 (1), 而在 pH 进一步升高时, 羟基 ( $\text{pH}=3.50$ ) 和负电荷表面 ( $\text{pH}>3.50$ ) 为主, 不易于和阴离子发生配位基交换反应 (2) 及 (6), 因而吸附量变小。



所以, 在  $\text{M}-\text{OH}_2^+$  向  $\text{M}-\text{O}^-$  转变及  $\text{H}_3\text{PO}_4$  水解过程中, 形成  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  最大吸附 pH.

(II)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  吸附过程中土壤交换性铝发生水解反应, 形成吸磷活性极高的羟基铝聚合物, 能增加土壤对  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的吸附量<sup>[8,9]</sup>.



按上式计算, 每生成 1mol 类似于磷铝石的产物, 就生成 2mol  $\text{H}^+$ , 因此土壤中交换性铝含量的多寡就决定了  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  最大吸附量 pH. 在我们的研究中, 供试土壤交换性铝含量在  $4.02-4.43 \text{meq} \cdot 100\text{g}^{-1}$  范围<sup>[10]</sup>, 高于文献报道中的土壤交换性铝含量, 所以  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  最大吸附 pH 较低. 此外, 与  $\text{SO}_4^{2-}$  吸附结果不同的是,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  属于弱酸, 随溶液 pH 升高,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  可持续水解, 出现新的吸附离子和新的吸附表面. 因而, 即便在较高 pH 范围时, 也不产生  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的负吸附。

## 结 论

红壤对磷的等温吸持为多种吸附机理并存.  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的吸附量因土壤熟化程度的提高

而降低, 并因土壤交换性铝的水解和表面电荷的变化及  $H_3PO_4$  水解常数等原因产生  $H_2PO_4^-$  最大吸附 pH. 本研究的结果提示: 石灰和厩肥等土壤培肥措施可减少红壤对磷的吸持, 增加红壤丘陵区土壤中磷的生物有效性.

## 参 考 文 献

- [1] 李酉开主编, 1984. 土壤农业化学常规分析方法. 科学出版社, 67—116
- [2] Rajan S S S, Fox R L, 1975. Phosphate Adsorption by Soils, I. Reactions in Tropical Acid Soils. *Soil Sci. Amer. Proc.*, **39**: 864—851
- [3] 赵美芝, 陈家坊, 1981. 土壤对磷酸离子 ( $H_2PO_4^-$ ) 吸附的初步研究. *土壤学报*, **18** (1): 71—79
- [4] Ryden J C, Syers J K, 1975. Charge Relationship of Phosphate Sorption. *Nature*, **255**: 51—53
- [5] 胡国松, 朱祖祥, 袁可能, 1988. 土壤溶液 pH 与磷酸根吸附的关系. *土壤*, **20**: 305—309
- [6] 王光火, 朱祖祥, 1991. pH 对土壤吸附磷酸根的影响及其原因. *土壤学报*, **23**: 1—6
- [7] 袁可能主编, 1990. 土壤化学, 农业出版社, 49—84
- [8] Haynes R J, 1982. Effects of Liming on Phosphate Availability in Acid Soils, A critical Review. *Plant & Soil*, **68**: 289—308
- [9] Traina S K et al, 1986. Effect of pH and Organic Acids on the Orthophosphate Solubility in an Acidic, Montmorillonitic Soil. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, **50**: 45—52
- [10] 湖南省农业厅编者, 1989. 湖南土壤. 农业出版社, 88—97

1994 年 4 月 20 日收到.

## EFFECT OF pH OF EQUILIBRATING SOLUTION ON MECHANISMS OF $H_2PO_4^-$ ADSORPTION ON RED SOILS

Chen Ming

(Commission for Integrated Survey of Natural Resources, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100101)

Liu Gengling Sun Fuchen

(Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing, 100081)

### ABSTRACT

Effect of pH of equilibrating solution on the mechanisms of  $H_2PO_4^-$  adsorption on red soils in southern Hunan Province was investigated using adsorption isotherm method. Result showed that in normal pH range of soils. Langmuir equation was the most suitable model for describing the adsorption of  $H_2PO_4^-$  on Quaternary Red Clay, adsorption capacity of which was far greater than that of cultivated upland. When the pH was very low,  $H_2PO_4^-$  adsorption was increased with an increase of the pH value until a largest adsorption was appeared around pH 2.90, and then it was decreased with a further increase of the pH value. It was considered that the pH value at which the largest  $H_2PO_4^-$  adsorption appeared was determined by several factors, such as the content and hydrolysis of soil exchangeable aluminium, ZPC of the soils, and hydrolysis constant of phosphates etc.

**Keywords:** pH, soil, phosphate, adsorption mechanism.