

pH 对土壤吸持磷酸根的影响及其原因*

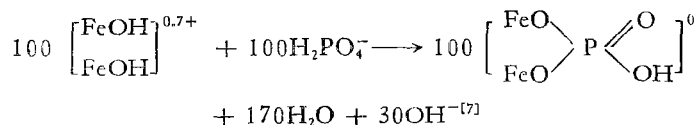
王光火 朱祖祥

(浙江农业大学土化系)

摘 要

本文选择了浙江、江苏 15 个性质变化范围较大的土壤样品,研究在两种支持电解质、不同 pH 条件下对磷酸根的吸持反应。结果表明,加碱提高强酸性土壤的 pH 值,导致交换性铝的水解和羟基铝聚合物的生成,增加对磷的吸持。磷酸根同酸性土壤的反应,可促进交换性铝的水解,释放出 H^+ ,降低体系的 pH。在 $CaCl_2$ 介质中,当 $pH > 6$ 时,可能有磷酸钙类盐形成,使溶液中磷浓度显著降低。有机质对土壤吸持磷有重要影响。在低 pH 下有机质通过与 Al^{3+} 形成络合物,阻碍溶液中 Al^{3+} 的水解,并与磷酸根竞争羟基铝化合物表面的反应点位,从而降低酸性土壤对磷酸根的吸附量。

根据配位体交换理论,磷酸根可以同氧化物表面以及粘土矿物边缘金属原子的配位基(OH基或 H_2O 基)进行交换而被吸持。例如,在 pH5.1 时针铁矿对磷酸根的吸持反应可表示为



吸持反应的结果常常引起体系 pH 的改变。土壤体系含有多种能对溶液中磷酸根起固定作用的组分(或表面),当周围介质 pH 发生改变时,它们的表面活性,继而对磷酸根的亲合力亦发生变化。土壤与磷酸根的反应机理是相当复杂的,必定与体系的质子活度有关。文献中许多关于 pH 与土壤固磷能力之间的关系的研究,结果很不一致。不少实验报告指出,施石灰提高土壤 pH 可以增加酸性土壤对磷的吸持能力,降低土壤中磷酸盐的溶解度^[4,5];另外的一些研究却得到与此相反的结果^[3,6];也有报道认为 pH 的改变对土壤固磷能力无明显影响。有人曾专门对此作过综述^[2,11]。

从理论上阐明土壤溶液中 H^+ 离子活度与土壤固磷能力之间的关系,对酸性土壤的生产管理是很有指导意义的。本文选择了 15 个性质变化范围较大的土样进行试验,希望能对上述问题有更进一步的清楚的认识。

一、材料和方法

供试的 15 个土样采自浙江、江苏两省。取表土风干,磨碎过 0.5 毫米筛孔。供试土

* 自然科学基金资助项目。本校土化系 1983 届赵红挺同学参加了部分试验工作,在此表示感谢。

样的性质列于表 1。表中交换性酸、交换性铝用滴定法测定^[9]，其余性质均按常规方法测定。

表 1 供试土壤的有关性质

Table 1 Some relative properties of the soil samples

土壤名称 和编号 Soil name and file No.	母质 Parent material	pH* (0.01mol CaCl ₂)	交换性酸度 Exchangeable acidity (mmol/kg)	交换性铝 Exchangeable aluminium (mmol/kg)	粘粒 ($<2\mu\text{m}$) Clay (%)	有机质 (%) Organic matter	有效磷 (ppm) Olsen-P
021 红壤	石灰岩	4.38	25.7	20.4	18	3.60	7.6
022 红壤	玄武岩	4.62	4.5	3.9	58	1.29	28
023 红壤	花岗岩	4.17	38.3	31.1	23	2.62	34
024 红壤	凝灰岩	4.32	43.7	38.9	25	1.60	9.2
025 红壤	红砂岩	4.45	29.5	24.8	26	0.76	4.0
026 红壤	第四纪红色粘土	4.16	39.8	30.9	41	1.30	8.1
027 红壤	玄武岩	4.18	61.9	55.7	85	1.17	2.5
028 黄壤	玄武岩	4.60	12.4	8.8	40	2.07	12
029 红壤	玄武岩	4.11	69.3	63.5	67	1.40	2.2
030 红壤	花岗岩	4.08	58.7	52.7	35	0.55	2.1
031 红壤	第四纪红色粘土	5.58	0.7	0.5	44	0.56	2.5
032 棕红壤	堆积物	5.37	1.2	0.7	28	1.36	1.6
033 黄棕壤	黄土	5.38	0.8	0.5	28	2.30	2.1
034 水稻土	第四纪红色粘土	4.95	4.3	3.2	38	2.11	20
035 水稻土	浅海沉积物	6.62	0.4	—	13	2.86	60

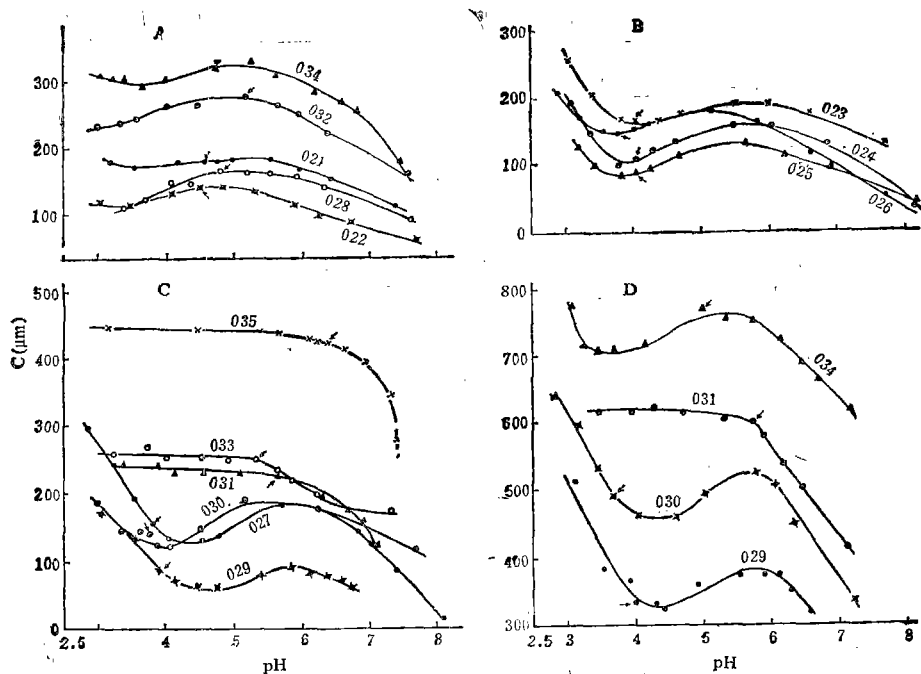
* 土/水比=1:10。

土壤与磷酸盐的反应在 50 毫升塑料离心管中进行。土/液比为 1:40。分别以 0.01 mol CaCl₂ 和 0.02 mol KCl 为支持电解质，添加的磷酸盐相应地为 Ca(H₂PO₄)₂ 和 KH₂PO₄。具体做法是：先对 0.75 克土壤加入 25—28 毫升支持电解质溶液，内含不同量的碱 (Ca(OH)₂ 或 NaOH) 或酸 (HCl)，重复两次。加 3 滴氯仿抑制微生物活动。不时振动，使其在 25±2℃ 下平衡 6 天，测定平衡悬液的 pH 值。然后加入 pH = 5.0 的磷酸盐溶液 2—5 毫升，以达到要求的施磷量，并使最终体积为 30 毫升。继续间歇振荡，平衡 24 小时，然后测定磷平衡悬液的 pH 值，离心，取离心液用钼锑抗比色法分析其磷浓度。以平衡溶液中磷浓度对磷平衡悬液 pH 作图，得 C-pH 曲线。

二、试验结果

当以 CaCl₂ 为支持电解质时 (图 1)，023、024、025、026、027、029、030 等酸性土壤在 pH 3.5—5.0 之间有一个明显的吸持最大值，在 pH 5.0—6.0 之间形成一个吸持最小值。对于含交换性酸极低 (<1 mmol/kg) 的 031、033、035 三种土壤，加酸降低 pH 对土壤的吸磷能力无明显影响。供试土壤的 C-pH 曲线大约在 pH 5.5—6.0 之间发生转折，自此起，随着 pH 升高，平衡溶液中磷浓度明显下降。施磷等级增加并不改变曲线的变化趋势 (图 1-D)。

当以 KCl 为支持电解质时 (图 2)，酸性土壤如 027、029、030 号红壤，在较低 pH 同样



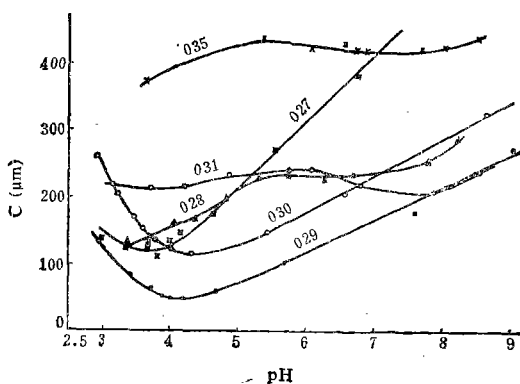
A, B, C: 施 P 量为每克土 20 微摩尔(027 号土为 50 微摩尔)

D: 施 P 量为每克土 40 微摩尔

图中箭头所指为不加酸碱处理的对照点

图 1 pH 与平衡溶液中磷浓度的关系(0.01 mol CaCl₂ 介质)

Fig. 1 Relationship between pH and P concentration of the equilibrium solution in 0.01 mol CaCl₂



注: 施磷量为每克土 20 微摩尔(027 号土为 50 微摩尔)

图 2 pH 与平衡溶液中磷浓度的关系(0.02 mol KCl 介质)

Fig. 2 Relationship between pH and P concentration of the equilibrium solution in 0.02 mol KCl

有一吸持最大值。但自最大吸持 pH 以后,随着 pH 的增加,平衡溶液中磷浓度呈直线增加。对于含交换性酸极低的土壤,如 031、035 号土,从 pH3 到 pH6,吸持量略为降低,但在 pH7—8 之间吸持量又出现增加。大约从 pH8 起,吸持量才随 pH 升高而迅速降低。

表 2 加磷前后土壤悬液的 pH 值

Table 2 pH values of the soil suspensions before and after P addition

025 号红壤 Red soil No. 025		031 号红壤 Red soil No. 031	
pH ₁	pH ₂	pH ₁	pH ₂
3.40	3.20	3.08	3.36
3.71	3.43	3.58	3.85
4.20	3.84	3.85	4.10
4.39	4.02	4.22	4.52
4.52	4.28	4.77	5.04
4.79	4.67	5.43	5.58
5.94	5.64	6.04	5.80

注: 加磷量为 20 微摩尔/克土。

028 号黄壤与 032 号棕红壤、022 号红壤在 CaCl_2 介质中的 C-pH 曲线有某些类似之处, 在 pH5 以下, 随着 pH 降低, 吸磷量增加(图 1-A)。

试验还表明, 酸性土壤在低 pH(大约 5 以下)与磷酸盐的反应, 使体系的 pH 降低。如以土壤在介质中平衡 6 天的 pH 为 pH_1 , 与磷溶液反应 24 小时后的 pH 为 pH_2 , 则总是 $\text{pH}_2 < \text{pH}_1$ 。由于添加磷液的 pH 高于 pH_1 , 而因添加磷液所引起体系水/土比的略为增加不会导致 pH 降低, 因此, 加磷后体系 pH 的降低必定是由于土壤与磷酸盐反应过程中有 H^+ 放出的缘故。与此同时, 在同一 pH 范围内, 对于 031、033、035 号土壤, 则总是 $\text{pH}_2 > \text{pH}_1$ 。表 2 列出了具有代表性的 025 号和 031 号两种红壤加磷前后土壤悬液 pH 的变化, 以资比较。

三、讨 论

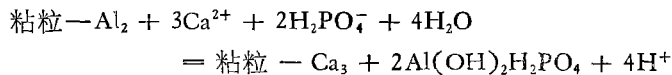
上述试验结果表明, pH 对土壤吸持磷酸根的影响规律, 很难一概而论。很明显, 这与土壤本身的性质紧密相关。其中土壤原来 pH(更严格地说应是土壤交换性铝含量)是一个非常重要的因素。对于同一种土壤, 测定时所采用的电解质种类不同, 亦可得到非常不同的结果。因此, 文献中有关 pH 对土壤吸持磷的影响的报道出现相互抵触是不奇怪的。

pH 低于 5.0 的酸性土壤都含有相当数量的交换性铝。随着 pH 的降低(如加 HCl), 其活性铝化合物比较容易释放 Al^{3+} 离子, 增加溶液中 Al^{3+} 的浓度和土体表面交换性铝的数量; 随着 pH 的升高(如施石灰), 则交换性铝水解生成羟基铝化合物。联系图 1 中的 C-pH 曲线和土壤交换性铝含量(表 1), 可大致将酸性土壤化分成含交换性铝极高、较高、低三类。对于含交换性铝低的 022、032、034 号土壤(图 1-A), 可以看作是向 031、033、035 号土壤靠近的过渡类型。含交换性铝较高的 023—026 四种土壤(图 1-B), 在对照 pH 或加酸稍微降低 pH 的条件下, 土壤交换性铝含量较高。由于这时的 pH 在 4.0 左右, 可以推想, 由于 Al^{3+} 的水解作用, 羟基铝化合物的含量亦较高, 这对磷的吸持是有利的。随着 pH 的进一步降低, 溶液中 Al^{3+} 浓度迅速增加, 而羟基铝化合物含量迅速减少。这时候加入的磷酸根还不足以与 Al^{3+} 生成磷酸铝沉淀, 而有利于与 Al^{3+} 形成络合物存在于溶液

中,使得总的吸磷量随着 pH 降低而降低。这是交换性铝含量高的土壤的一个典型特征(图 1-B,C)。

对于含交换性铝极高的土壤,如 027、029、030 号土,施用石灰提高 pH,会引起交换性铝的大量水解,生成羟基铝聚合物。这是一种新的、吸磷活性极高的物质,能增加土壤对磷的吸附量^[2,8]。这种羟基铝化合物也可能与磷酸根形成类似于磷铝石的磷酸盐沉淀^[1,10,12]。当新生成的羟基铝化合物对磷酸根的吸持作用超过因 pH 升高而引起土壤表面正电荷减少、负电荷增加对吸持磷的影响时,就会出现提高土壤 pH 而增加吸磷量的现象。从图 1 可见,施用石灰提高土壤 pH (5.5 以下),和对照相比,一般酸性、微酸性土壤会降低吸磷量(图 1-B)或对吸磷量无明显影响(图 1-A);只有当交换性铝含量极高的酸性土壤才会增加对磷的吸持(图 1-C),尽管如此,当 pH 升高到近 5.5 时,也都会降低土壤的吸磷量。

在羟基铝化合物与磷酸根的反应过程中,不论是吸附反应还是沉淀反应,都会进一步促进交换性铝的水解,释放出 H⁺。以沉淀反应为例:



按上式计算,每生成 1 摩尔类似于磷铝石的产物,就生成 2 摩尔 H⁺。看来,这一反应大约在 pH4.0—4.5 已基本完成。使土壤对磷的吸持量达到最大值(图 1-B,C,D)。

在 CaCl₂ 介质中,土壤对磷的吸持量大约自 pH6 以后显著增加,而在 KCl 介质中却无此现象,表明这与 Ca²⁺ 有关。按溶度积计算结果表明,在 pH6 以上,可能有 CaHPO₄ 和 CaHPO₄·2H₂O 等磷酸钙类盐沉淀生成。鉴于 0.01mol CaCl₂ 体系比较接近于田间土壤的实际情况,从本试验结果看,对酸性土壤施用石灰,以使土壤 pH 升高至 5.5—6.0 为宜,即可消除铝害,又可使磷肥的有效性达到最高。

在考虑 pH 对土壤吸持磷的影响时,有机质的作用是不可忽视的。在低 pH 下,有机阴离子趋向于与 Al³⁺ 形成络合物,对 Al³⁺ 的水解起阻碍作用,并与磷酸根竞争反应点位,降低土壤对磷酸根的吸持量。对于有机质含量最高的 021 号红壤,其吸持最大值表现也最不明显,可能就与这种原因有关。另外,022、028、032 号三种土壤在 pH5 以下,随 pH 降低吸磷量增加(图 1-A),可能是由于随着 pH 降低,土壤表面正电荷增加和铁、铝氧化物活化度提高的缘故。

在 KCl 介质中,031、035 号土壤在 pH7 左右吸磷量略有增加的原因不清,可能与磷酸的二级解离常数(pK₂ = 7.2)有关。

参 考 文 献

- [1] Coleman, N. T., Thorup J. T. and Jackson W. A., 1960: Phosphate-sorption reactions that involve exchangeable Al. *Soil Sci.*, 90: 1—7.
- [2] Haynes, R. J., 1982: Effects of liming on phosphate availability in acid soils. A critical review. *Plant and Soil*, 68: 289—308.
- [3] Lopej-Hernandez, D. and Burnham C. P., 1974: The effect of pH on phosphate adsorption in soils. *J. Soil Sci.*, 25: 207—274.
- [4] Mognuge, U., 1975: The influence of pH on the adsorption of phosphate by soils from the Ocuinea and Sudan savannah zones of Nigeria. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39: 1100—1102.

- [5] Murrmann, R. P. and Peech., M., 1969: Effect of pH on labile and soluble phosphate in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33: 205—209.
- [6] Parfitt, R. L., 1977: Phosphate adsorption on an oxisol. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 41: 1064—1067.
- [7] Parfitt, R. L. and Atkinson., R. J., 1976: Phosphate adsorption on goethite(-FeOOH). *Nature(Lond.)*, 264: 740—742.
- [8] Robarge, W. P. and Corey., R. B., 1979: Adsorption of phosphate by hydroxy aluminum species on a cation exchange resin. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 43: 481—487.
- [9] Thomas, G. W., 1982: Exchangeable cations. In *Agronomy No.9. Part 2. Eds. A. L. Page et al. Madison, Wisconsin USA.* pp. 159—165.
- [10] Traina, S. J., Sposito, G., Hesterberg D. and Kafkafi U., 1986: Effect of pH and organic acids on the orthophosphate solubility in an acidic, montmorillonitic soil. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 50: 45—52.
- [11] White, R. E., 1983: The enigma of pH-P solubility relationships in soil. In *Phosphorus: indispensable element for improved agricultural production. Proceedings of the Third International Congress on Phosphorus Compounds. Institut Mondial du phosphate.*
- [12] Wild, A., 1953: The effect of exchangeable cations on the retention of phosphate by clay. *J. Soil Sci.*, 4: 72—85.

THE EFFECT OF pH ON PHOSPHATE SORPTION IN SOILS AND ITS POSSIBLE MECHANISM

Wang Guanghuo and Zhu Zuxiang

(*Department of Soil Science and Agrochemistry, Zhejiang Agricultural University*)

Summary

Fifteen soil samples were collected from Zhejiang and Jiangsu provinces to study the mechanism of phosphate sorption by soils in relation to the kinds of cation of supporting electrolyte and the change of soil pH values through equilibrium. Increasing the pH of strong acidic soil by adding base resulted in the hydrolysis of exchangeable Al and formation of polymeric hydroxy-Al species which increased the sorption of added P. The reaction of phosphate with acidic soil might promote the hydrolysis of exchangeable Al and release proton, and result in drop in the pH of the system. There might be calcium phosphates formation in soils with P addition n 0.01 mol CaCl₂ when pH > 6, causing the equilibrium concentration of P to decrease markedly. Organic matter had an important effect on P sorption by soils. At low pH, organic matter might inhibit the hydrolysis of Al³⁺ in solution through Al-organic complex formation. Meanwhile, the organic anions might compete with phosphate for reaction sites on the surface of hydroxy-Al species. Both of the mechanisms mentioned above led to the decrease of P sorption in acidic soils.