第34卷 第2期　　土 壤 学 报　　Vol.34, No.2
1997 年 5 月　　ACTA PEDOLOGICA SINICA　　May, 1997

磷酸盐吸附对可变电荷土壤正负电荷的影响*

赵安珍　张效年

（中国科学院南京土壤研究所，210008）

摘　　要

本文研究了华南地区不同类型的可变电荷土壤，并对磷酸盐的吸附量和吸附磷后土壤的正、负电荷的变化，以及 pH 和游离氧化铁对这种变化的影响进行了研究。结果表明，土壤吸磷量与土壤游离氧化铁含量成良好的正相关。土壤吸磷后正电荷减少，负电荷增加，土壤电荷量与吸磷量之间呈抛物线状相关。吸附 1 摩尔磷酸盐对土壤净负电荷的贡献在 0.3—1.0 摩尔之间。土壤中的游离氧化铁使吸附的磷对土壤负电荷的贡献减少。

关键词　磷酸盐吸附，正电荷，负电荷，可变电荷土壤

可变电荷土壤含有大量铁铝氧化物，对磷酸盐有强烈的吸附固定作用[1－5]。磷酸盐属专性吸附离子[7－10]，被可变电荷土壤吸附后，土壤的表面化学性质会有所改变，特别是土壤的电荷性质变化更加明显[3, 6, 11, 13]。已有的研究工作显示，可变电荷土壤吸附磷酸盐后，土壤的阳离子交换量增大[8, 12, 13]。这表明土壤的净负电荷增加。但在已发表的文章中研究土壤吸磷后分别对正电荷和负电荷的影响的专题论文尚不多。

我国长江以南广泛分布的红壤是可变电荷土壤的主要类型。这类土壤对磷酸盐的吸附及吸磷后土壤表面电荷的变化，对土壤肥力具有重要意义。本工作选用了我国几种主要类型红壤样品，研究了土壤对磷酸盐的吸附量及吸磷后土壤正、负电荷的变化，以及 pH 和游离氧化铁对电荷变化的影响，为红壤的改良利用和合理开发提供科学依据。

1　材料与方法

1.1　样品

选用了 10 个土壤样品，采自广东、广西、云南、贵州及江西等省，包括砖红壤、赤红壤、红壤和黄壤等土类。另外还有一个红色石灰土。样品均系底土，含有机质很少。供试样品经电析后[1]低温烘干，磨细过 60 目筛。土壤样品的序号及某些化学性质列于表 1。

1.2　方法

1.2.1　正负电荷的测定　　用含有一定量磷酸盐（KH_2PO_4）浓度为 0.01 mol/L KCl 的溶液与土壤样品按一定比例置于已知重量的离心管中，经常摇动使其混匀，平衡三日后测定平衡液的 pH。再按

* 国家自然科学基金资助项目。
收稿日期：1995－04－06；收到修改稿日期：1996－04－15

表1 供试样品的某些化学性质

Table 1 Some chemical properties of soil samples

土号 Soil No.	土壤 Soil	地点 Locality	母质 Parent material	pH (H_2O)	游离氧化铁 Free Fe_2O_3 (g/kg)	主要粘土矿物 Main clay minerals
1	砖红壤	云南昆明	玄武岩	5.7	212	高岭石、三水铝石、赤铁矿
2	砖红壤	云南昆明	古风化壳	5.4	223	高岭石、三水铝石、赤铁矿
3	赤红壤	云南景洪	第四纪洪积物	4.4	67.2	高岭石
4	赤红壤	云南景洪	砂页岩	4.9	65.8	高岭石、水化云母
5	赤红壤	云南景洪	千枚岩	4.5	72.9	高岭石、水化云母
6	铁质红壤	云南昆明	石灰岩	4.8	154	高岭石、蛭石
7	红壤	广西桂林	第四纪洪积物	5.2	78.0	高岭石、水化云母
8	红壤	江西进贤	第四纪红色粘土	4.9	45.2	高岭石、水化云母
9	黄壤	贵州贵阳	第四纪红色粘土	4.8	95.8	高岭石、水化云母、蛭石
10	红色石灰土	云南陆良	石灰岩	7.4	71.4	高岭石、蛭石

Schofield (1949)[14]方法，离心、称重。用 NH_4NO_3 溶液进行取代，再测平衡液和取代液中的 K^+ 离子、Cl^- 离子量，然后换算出土壤对 K^+ 离子和 Cl^- 离子的吸附量，其分别代表土壤的负电荷和正电荷量。由于 KCl 溶液中加入了定量的磷酸盐，所以土壤样品不能与溶液多次平衡，故一次平衡测得的 K^+ 离子和 Cl^- 离子的吸附量只能视为表观电荷量。

含磷酸盐的 KCl 溶液配制成两个系列：一个系列是 pH 值恒定，但含磷酸盐量不同；另一系列是含磷酸盐量相同(50 $cmol_c$/kg)，但 pH 值不同。溶液与土壤样品平衡时液土比为 5:1。在平衡过程中要经常检测悬液的 pH 值，当发现 pH 值有改变时，则要及时用少量稀 HCl (或 KOH) 调至原来的 pH 值，并准确记录加入溶液的体积。

平衡液和取代液中的 Cl^- 离子用 $AgNO_3$ 电位滴定法测定，K^+ 离子用火焰光度计测定。

1.2.2 磷酸盐的吸附量 用钒钼黄比色法测定平衡液中磷酸盐的浓度，加入的磷酸盐量减去平衡液中的磷酸盐量为土壤对磷酸盐的吸附量。

1.2.3 游离氧化铁的去除 土壤样品用连二亚硫酸钠－柠檬酸钠－重碳酸钠法去除游离氧化铁后，电析成氢(铝)质土经低温烘干，磨细过 60 目筛备用。

2 结果与讨论

2.1 不同土壤对磷酸盐的吸附

对磷酸盐吸附特别强烈是红壤类土壤的主要化学特点之一，但不同的土壤类型由于其化学矿物组成的某些差异，其吸附的磷量也有所不同。图 1 为五种土壤对不同浓度磷酸盐吸附的百分数。从图可看出加磷量低时吸附的百分数大。当加磷量为 15 $cmol_c$/kg 时，除红色石灰土(10 号样品)外，其它 4 个样品都全部吸附。当加入磷量大于 20 $cmol_c$/kg 后，各种土壤对磷的吸附表现出明显差异。土壤吸磷量的大小与土壤中游

离氧化铁的含量(表 1)呈良好的正相关。砖红壤(2 号样品)吸磷能力特别强，加磷量高到 50 $cmol_c$/kg 时，仍全部被吸附。当加磷量增加到 100 $cmol_c$/kg 时，吸附的百分数虽然减少，但仍占加入量的 85% 左右，此时，其它样品的吸磷百分数在 40 — 70% 之间。

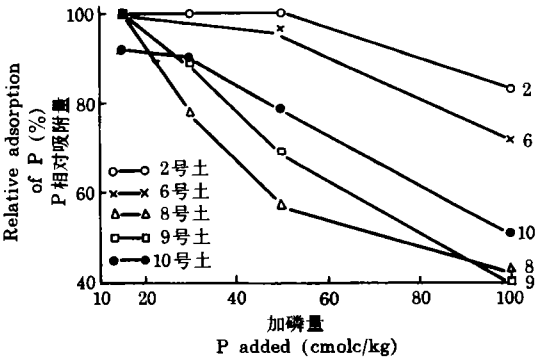

图 1　不同土壤对磷的相对吸附量

Fig.1　Relative phosphate adsorption by diffeerent type of soils

2.2　土壤吸磷后表面电荷的变化

红壤类土壤吸附磷酸盐后，能使土壤的表面电荷性质发生变化。图 2 和图 3 显示不同加磷量对土壤正、负电荷的影响。从图可看出，随着磷量的增加，土壤的正电荷减少，其中江西的红壤(8 号)，景洪的两个赤红壤(4 号、5 号)，正电荷减少迅速。当加磷量为 20 — 30 $cmol_c$/kg 时，这几个样品带有的 0.5 — 0.9 cmol/kg 正电荷完全消失。昆明的铁质红壤(6 号)带有的正电荷较多，为 2.5 cmol/kg，当加磷量为 30 $cmol_c$/kg 时，大部分正电荷已消失，但当加磷量达 50 $cmol_c$/kg 时，仍有少量正电荷存在。从图 8 中还可看到，带有更多的正电荷的砖红壤，加磷量高达 100 $cmol_c$/kg 时，土壤仍明显还带有正电荷。

从图 2 和图 3 还可看出，土壤的负电荷随加磷量的增加而增多，但增加的幅度因土

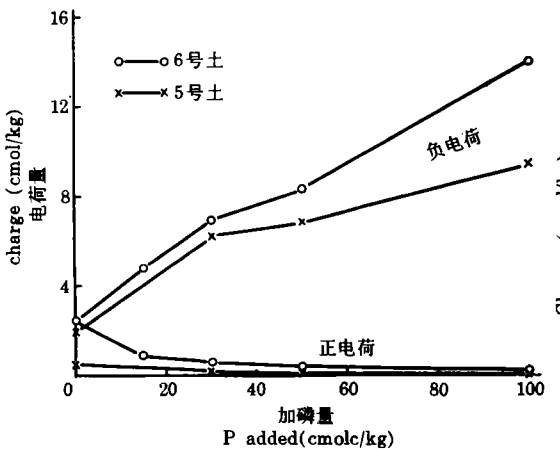

图 2　不同加磷量对土壤电荷的影响

(6 号和 5 号土)

Fig.2　Effect of phosphate added on charge of two kinds of soils (6 and 5)

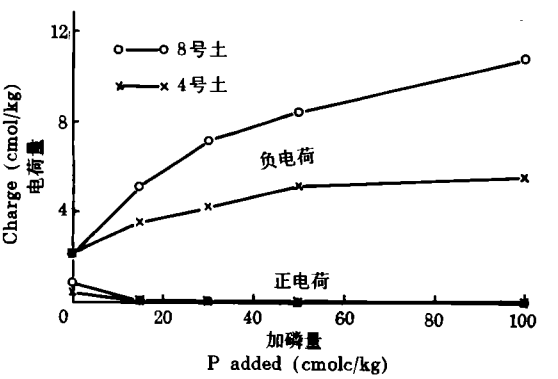

图 3　不同加磷量对土壤电荷的影响

(8 号和 4 号土)

Fig.3　Effect of phosphate added on charge of two kinds of soils (8 and 4)

而异。图中的4种土壤样品原有的负电荷量，铁质红壤(6号)为2.8 cmol/kg，其它3种土壤都在2.0 cmol/ kg左右。加磷100 $cmol_c$/kg后，铁质红壤、千枚岩发育的赤红壤(5号、6号)、砂页岩发育的赤红壤(4号)和江西的红壤(8号)其负电荷量分别达到14.0，9.5，5.7和10.8 cmol/kg。从加磷量与负电荷变化的曲线形状看，大体呈抛物线状，即加磷量少时负电荷增加的幅度较大，加磷量多时增加的幅度较小。

土壤吸磷后负电荷增加，正电荷减少，二者的绝对值之和即为净负电荷的增加量。如换算成吸附单位磷酸盐后净负电荷的增加量，可比较磷酸盐吸附对不同土壤的净负电荷的贡献。从本工作研究的几个土壤样品看，吸附1摩尔的磷酸盐对不同土壤的净负电荷的贡献是，贵阳的黄壤(9号)最大，在0.7—1.0摩尔之间，昆明的两个砖红壤最小(1号、2号)，在0.3—0.6摩尔之间，昆明的铁质红壤(6号)和江西的红壤(8号)居中，在0.5—0.8摩尔之间。与加磷量的关系基本上是随加磷量的增加对净负电荷的贡献变小，特别是在低加磷区更为明显。Naidu等(1990)[9]研究四个斐济土壤所得的结果是每吸附1摩尔磷酸盐可贡献0.29—1.65摩尔的净负电荷。Mekaru和Uehara(1972)研究热带土壤的结果，吸附1摩尔磷酸盐土壤的阳离子交换量增加0.5—0.84摩尔。

2.3 pH的影响

图4、5、6和7为四种土壤加磷(50 $cmol_c$/kg)前后的正、负电荷在不同pH时的变化。从图可看出，加一定量磷酸盐后土壤的正电荷完全消失或大部分消失(图4、5、6)，只有昆明地区含游离氧化铁很高的砖红壤在低pH范围内仍有少量正电荷存在，而当pH升高到约4.5以后，正电荷才开始消失(图7)。

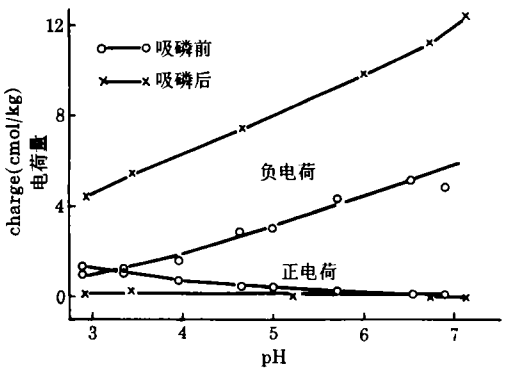

图4 景洪赤红壤(第四纪洪积物)吸磷前后在不同pH时的电荷量

Fig.4 Charges of a latored soil (Jinghong) as a function of pH before and after phosphate adsorption

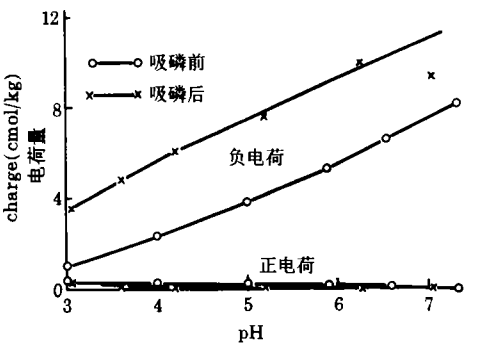

图5 桂林红壤(第四纪洪积物)吸磷前后在不同pH时的电荷量

Fig.5 Charges of a red soil (Guilin) as a function of pH before and after phosphate adsorption

吸附磷酸盐后土壤负电荷随pH的变化与吸附磷酸盐前的变化趋势相同，都是随pH的升高负电荷增加，但不同的土壤吸磷后增加的幅度有所不同。景洪的赤红壤(图4)，桂林的红壤(图5)和贵阳的黄壤(图6)吸磷前后土壤的负电荷随pH而变的两条线，几乎平行，表示这几种土壤吸磷后负电荷的增幅受pH的影响较小。从图看出，其增幅，

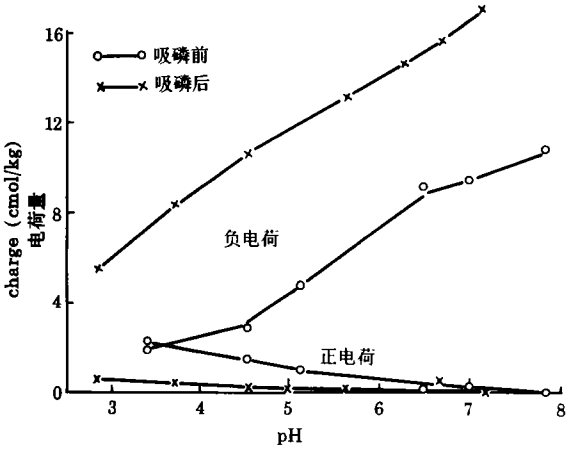

图6　贵阳黄壤(第四纪红色粘土)吸磷前后在不同pH时的电荷量

Fig.6 Charges of a yellow soil (Guiyang) as a function of pH before and after phosphate adsorption

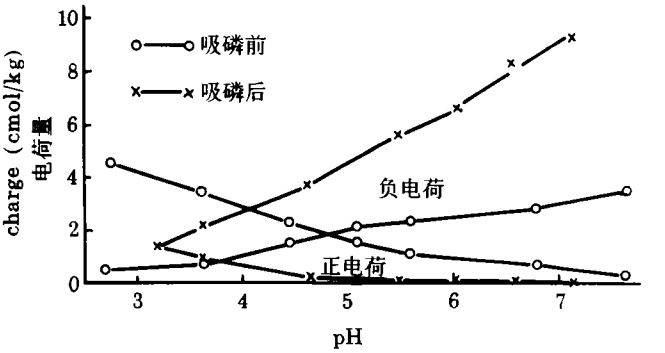

图7　昆明砖红壤(玄武岩)吸磷前后在不同pH时的电荷量

Fig.7 Charges of a latosol (Kunming) as a function of pH before and after phosphate adsorption

桂林的红壤最小，贵阳的黄壤最大，景洪的赤红壤居中。昆明的砖红壤(图7)吸磷后负电荷的增加量明显受pH的影响，在低pH时增幅较小，而在高pH时则显著增大。例如在pH 4时每千克土只增加1.6厘摩尔左右，这与前人[8]对热带铁质土吸磷后负电荷的增加量与pH有关的研究结果是一致的。这一现象的出现，可能与在不同pH时磷酸盐存在的形态和磷酸盐与土壤结合的状态不同有关。

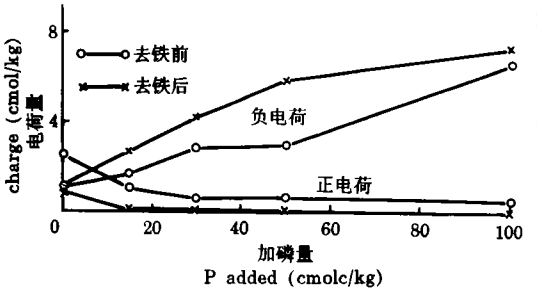

图8　昆明砖红壤(古风化壳)去铁前后电荷的变化

Fig.8 Changes of positive and negative charges of latosol (Kunming) before and after removal free iron oxides

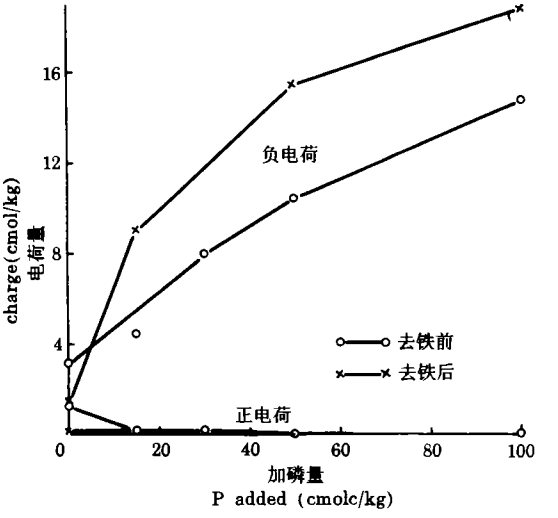

图9　陆良红色石灰土(石灰岩)去铁前后电荷的变化

Fig.9 Changes of positive and negative charges of red limestone soil (Luliang) before and after removal of free iron oxide

2.4 氧化铁的影响

红壤吸磷后电荷性质的变化与土壤中的氧化铁、铝有密切的关系。图8和图9显示出一个砖红壤和一个红色石灰土去除游离氧化铁前后，加不同磷量时正、负电荷的变化。对于昆明的砖红壤(图8)其正电荷由原来的2.6 cmol/kg减少到0.8 cmol/kg。对云南陆良的红色石灰土(图9)原有正电荷1.2 cmol/kg，去除游离氧化铁后完全消失。红壤吸附磷酸盐后可使正电荷减少。去铁的土壤与去铁前(原土)比较，土壤的正电荷比原土少得多，吸附较少的磷酸盐就能中和全部正电荷。氧化铁的这种影响主要是由于它既是红壤正电荷的主要载体，又是红壤吸附磷酸盐的主要土壤组分。

参 考 文 献

1. 于天仁，1976：土壤的电化学性质及其研究法(修订本)。科学出版社，北京。
2. 张效年，蒋能慧，1964：土壤电化学性质的研究 III. 红壤胶体的电荷特征。土壤学报，第12卷2期，120—131页。
3. 张效年，赵安珍，1988：土壤电化学性质的研究 X. 红壤胶体的表面性状和离子专性吸附对表面电荷性质的影响。土壤学报，第25卷2期，164—174页。
4. 赵安珍，张效年，1991：氧化铁对红壤电荷性质的影响。土壤，第23卷5期，231—235页。
5. 赵安珍，张效年，1992：氧化铝对红壤正负电荷的影响。土壤学报，第29卷4期，392—400页。
6. El-Swaify, S. A. and Sayegh, A. H., 1975: Charge characteristics of an oxisol and an inceptisol from Hawaii. Soil Sci. 120: 49—56.
7. Goldberg. S. and Sposito, G., 1985: On the mechanism of specific phosphate adsorption by hydroxylated mineral surfaces: A review. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 16: 801—821.
8. Mekaru, T. and Uehara, G., 1972: Anion adsorption in ferruginous tropical soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 36: 296—300.
9. Naidu, R., Syers, J. K., Tillman, R. W. and Kirkman. J. H., 1990: Effect of liming and added phosphate on charge characteristics of acid soils. J. Soil Sci. 41: 157—164.
10. Parfitl, R. L., 1978: Anion adsorption by soils and soil materials. Adv Agron. 30: 1—50.
11. Ryden, J. C., Mclaughlin, J. R. and Syers, J. K., 1977: Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. J. Soil Sci. 28: 72—92.
12. Sawhney, B. L., 1974: Charge characteristics of soils as affected by phosphate sorption. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 38: 159—160.
13. Schalscha, E. B., Pratt, P. F. and Soto, D., 1974: Effect of phosphate adsorption on the cation-exchange capacity of volcanic ash soils Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 38: 539—540.
14. Schofield, R. K., 1949: Effect of pH on electric charges carried by clay particles. J. Soil Sci. 1: 1—8.

EFFECT OF PHOSPHATE ADSORPTION ON POSITIVE AND NEGATIVE CHARGES OF VARIABLE CHARGE SOILS

Zhao Anzhen and Zhang Xiaonian

(*Institute of soil science, Academia Sinica, Nanjing* 210008)

Summary

Adsorption of phosphate by different types of soils with variable charge and the changes of negative and positive charges of soil after phosphate adsorption as well as the effect of pH and free iron oxides on the changes of soils were studied. The results showed that phosphate was all adsorbed by soils when a smaller amount phosphate was added, and the amount of phosphate adsorbed accounted for 40—85% of phophate added. Phosphate adsorption by soils was closely related with free iron oxides in soils.

The positive charge decreased but negative charge increased after phosphate adsorption by soils. The increment and decrement of charges were larger at lower phosphate adsorption. The charges of soils have a parabola relation with phosphate adsorbed. The contribution of phosphate adsorbed to net negative charge of soils ranged between 0.3—1.0 mole per mole phosphate, being the smallest in latosol and the largest in yellow soil.

The increment of negative charge of latosol after phosphate adsorption was lower at low pH, but increased with pH increase. For red soil and yellow soil, increment of negative charge after phosphate adsorption was not affected obviously by pH value, The free iron oxides in soils caused a decreased contribution of phosphate adsorbed to negative charge of soils.

Key words Phosphate adsorption, Electric charge, Variable charge soil