

土壤对磷酸离子 (H_2PO_4^-) 吸附的初步研究

赵美芝 陈家坊

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤中铁铝氧化物胶体,包括层状粘土矿物边缘裸露的铝醇 (Aluminol, $\text{Al}-\text{OH}$) 和铁醇 (Ferrol, $\text{Fe}-\text{OH}$)^[9] 对阴离子的吸附,不仅制约某些植物营养元素的有效性,而且还影响某些阴离子对土壤的污染。所以,日益受到人们的注意。

对于土壤吸附阴离子的机制,早已进行了广泛的研究,直到 Hingston 和 Quirk 等^[10-13,16,17,19,20,23]发表许多论文以后,阴离子的两种吸附(专性吸附和非专性吸附)机制,才为较多的人所接受。

1. 非专性吸附:由带正电荷的土壤胶体通过静电引力进行的吸附。它发生在胶体的扩散层,与氧化物配位壳之间为1-2个水分子所隔,故键合弱^[10,11,17,19],易于解吸或为水所洗出^[8]。凡体系的pH值低于胶体电荷零点 (Zero point of charge) 时,均可发生这一吸附。土壤对 Cl^- 和 NO_3^- 的吸附常作为这种吸附的典型^[12]。

2. 专性吸附:铁铝氧化物水合物的配位壳中的部分配位体,在一定条件下可与含氧酸和氟离子发生交换,这种因配位体交换 (ligand exchange) 而发生的阴离子吸附,称为专性吸附^[11,12]。它发生在 Helmholtz 层的内层,被吸附的阴离子,在离子强度和 pH 相同的条件下,不能为非专性吸附的 Cl^- 和 NO_3^- 所置换^[11]。只能为另一个能进一步增加表面负电荷的阴离子所交换^[22]。

本试验选用迄今研究得最广泛,争论最多的磷酸离子 (H_2PO_4^-) 为指示离子。本工作企图通过土壤从 " $\text{H}_2\text{PO}_4-\text{Cl}$ " 二元阴离子溶液中吸附磷酸离子的现象,了解阴离子吸附点的特性与土壤胶体矿物组成的关系。

一、供试样品和实验方法

供试样品为高岭土、膨润土和不同粘土矿物组成的砖红壤(高岭和三水铝矿为主)、红壤(高岭、水化云母为主)和黄棕壤(水化云母为主)^[1]。用〈717 苯乙烯-OH 型〉阴离子交换树脂为对照,各样品的基本性质见表1。砖红壤除原土外,还备有用 H_2O_2 去除有机质和用连二亚硫酸钠去铁的样品,其中去铁样品基本上为钙离子所饱和(钙饱和度为93%)。所有样品除阴离子交换树脂过40孔外,其他均为过60孔的风干样品。

表 1 供试样品的基本性质

Table 1 Some properties of the samples

样品 Sample	采集地点 Locality	母质 Parent material	pH		有机质*(%) O.M.	游离氧化铁* (Fe ₂ O ₃ %) Free iron oxide	粘粒* (<0.001mm)% Clay
			H ₂ O	0.01N KCl			
1. 砖红壤 Laterite	广东徐闻 Xuwen, Guangdong	玄武岩 Basalt	6.02	5.58	0.86	13.0	43.7
2. 红壤 Red earth	江西进贤 Jinxian, Jiangxi	第四纪红土 Quaternary red clay	4.66	3.66	0.38	4.66	43.5
3. 黄棕壤 Yellow-brown earth	江苏江宁 Jiangning, Jiangsu	下蜀黄土 Loess of xiashu	6.40	4.90	0.66	2.40	21.9
4. 高岭土 Kaolin	江苏苏州 Suzhou, Jiangsu	—	6.44	6.22	—	—	—
5. 膨润土 Montmorillonoid	江苏江宁 Jiangning, Jiangsu	—	7.37	5.87	—	—	—
6. 阴离子交换树脂 Anion exchange resin	商品 Commercial	—	8.20	9.52	—	—	—

* 由何群、许祖貽同志提供。Supplied by comrades He Qun and Xu Zu-yi.

“H₂PO₄-Cl”二元阴离子溶液的离子强度为 0.01M, pH 为 6.0, 两种离子的克分子百分数如下:

克分子百分数 % of grammol	Cl ⁻ H ₂ PO ₄ ⁻	100	95	90	80	70	60	50	35	15	0
		H ₂ PO ₄ ⁻ 浓度 (P μg/ml) Concentration		0	5	10	20	30	40	50	65
		0	15.5	31.0	62.0	93.0	120	155	202	264	310

样品与溶液的比例是: 土壤为 1:20, 高岭土为 1:10, 膨润土为 1:5, 树脂为 1:50。震荡 1 小时, 在 35℃ 下放置 24 小时后离心分离。用钼蓝法^[2]和硝酸汞滴定法分别测定平衡溶液中的磷和氯。此外还测定了 pH 值。

二、结果与讨论

(一) 吸附等温线的特征

Freundlich 和 Langmuir 方程式常用来阐明磷酸离子吸附等温线的特征。Freundlich 方程式为:

$$Y = KC^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

式中 Y 为土壤吸附磷酸离子的数量; C 为平衡溶液中磷酸离子的浓度; K 和 1/n 均为常数。该式为一经验式, 但在一定条件下, 可根据 Langmuir 法则推导出来^[2]。Langmuir 方程式为

$$Y = \frac{MC}{C+K} \text{ 或 } \frac{1}{Y} = \frac{1}{M} + \frac{K}{M} \cdot \frac{1}{C} \quad (2)$$

式中 M 为最大吸附量, 其它同 (1) 式。以 $\frac{1}{Y}$ 对 $\frac{1}{C}$ 作图, 可得一直线, $\frac{K}{M}$ 即为该直线的斜率, $\frac{1}{M}$ 即为该直线在 Y 轴上的截距。

(2) 式也可写成下列方程式:

$$\frac{C}{Y} = \frac{K}{M} + \frac{1}{M} \cdot C \quad (3)$$

以 $\frac{C}{Y}$ 和 C 作图为一一直线, 其斜率的倒数即为最大吸附量。此式亦常用来阐明土壤胶体或

表 2 吸附等温线的特征

Table 2 The characteristics of P adsorption isotherm

样品号 Sample No.	处 理 Treatment	样品数 Number	式 (1) eq. (1)		式(2) eq.(2)		式(3) eq. (3)		实测 $M^{(1)}$ observation	$\frac{\text{计算值}}{\text{实测值}} \times 100$ $\frac{M \text{ calculation}}{M \text{ observation}} \times 100$
			r	K	r	r	M			
1	起始 pH 5.0 Initial pH 5.0	9	*** 0.982	0.864	*** 0.910	*** 0.988	1.89	1.82	104	
	同上 pH 6.0	8	*** 0.964	0.773	*** 0.938	*** 0.997	1.88	1.84	102	
	同上 pH 7.0	9	*** 0.946	0.679	*** 0.929	*** 0.990	1.31	1.48	89	
	去有机质 ¹⁾ O. M. removed	8	*** 0.978	0.824	*** 0.952	*** 0.989	2.36	2.40	98	
	去氧化铁 ¹⁾ Free iron oxide removed	9	*** 0.949	0.504	*** 0.898	*** 0.928	1.78	1.24	144	
2	起始 pH 3.0 Initial pH 3.0	8	*** 0.966	0.783	*** 0.962	*** 0.993	2.02	2.07	98	
	同上 pH 6.0	9	*** 0.974	0.764	*** 0.935	*** 0.987	1.96	2.13	92	
	无 KCl ¹⁾ Without KCl	9	*** 0.979	0.687	*** 0.906	*** 0.984	1.80	1.96	92	
3	起始 pH 6.0 Initial pH 6.0	9	*** 0.941	0.455	*** 0.939	*** 0.956	1.17	1.07	109	
4	起始 pH 6.0 Initial pH 6.0	9	*** 0.909	0.332	*** 0.947	*** 0.964	0.412	0.535	77	
	无 KCl ¹⁾ Without KCl	9	*** 0.935	0.314	*** 0.942	*** 0.954	0.424	0.572	74	
5	脱钙 ¹⁾ Decalcified	8	*** 0.985	0.316	** 0.922	*** 0.872	0.872	0.822	106	
	未脱钙 ¹⁾ Not decalcified	9	** 0.894	0.192	*** 0.964	*** 0.971	0.193	0.244	79	
6	起始 Initial pH 6.0	9	*** 0.976	11.4	*** 1.000	*** 0.998	16.67	13.54	123	

1) 起始 pH 6.0。Initial pH 6.0。

2) M 为最大吸附量 (P mg/g)。Maximum adsorption (P mg/g)。

** $P < 0.01$; *** $p < 0.001$ 。

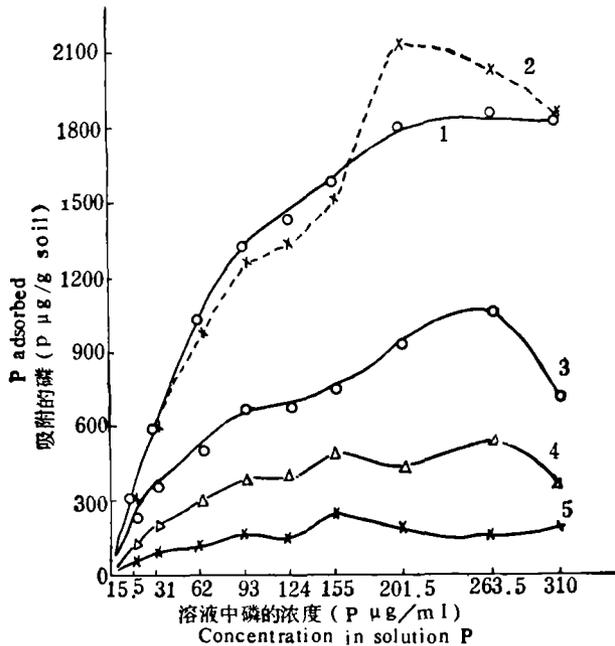
氧化物胶体的吸磷量与平衡溶液中磷酸离子浓度的关系^[6,15,18,24]。

根据上述(1)、(2)、(3)式,对实验数据进行了处理,结果如表2所示。14条吸附等温线,均服从上述各式,且达显著水平。此外,阴离子交换树脂的吸磷量与平衡溶液中磷酸离子浓度还呈一直线相关(即 $Y = 0.31 + 0.87C$, $r = 0.999^{***}$)。从表2还可以看到,在本实验条件下,除个别处理外,三个方程式的 r 值的大小次序是(3)>(1)>(2),但均达显著水平。因此,根据 r 值的大小难以判断这些吸附等温线符合何种方式。

根据(2)式,最大吸附量 M ,即为直线在 Y 轴上的截距的倒数,与实测中的最大吸磷量(表2)比较,阴离子交换树脂的 M 值为实测值的144%,其余的均在54—83%之间,平均为实测的 $69.6 \pm 8.5\%$ 。可见 r 值虽达显著水平,但常数的计算值与实测值差异很大。若根据(3)式所得直线的斜率,计算的 M 值与实测值比较,则较为接近(表2),平均为实测值的 $99.0 \pm 18.5\%$ 。而(1)式的 K 值与最大吸附量呈正相关^[3]。本实验结果亦如此。 $r = 0.987^{***}$,但 K 值为一经验常数。因此,我们认为(3)式可用以表征本实验中的吸附等温线,即在本实验条件下,磷酸离子在液相和固相中的分配比值,与平衡溶液中磷酸离子的浓度呈正相关,而与最大吸附量(M 值)呈反相关。 M 值似受氧化铁含量的影响。

(二) 吸附等温线中出现“平台”的问题

本实验所得数据,如不经(1)、(2)、(3)式处理,仍用吸磷量与平衡溶液中磷的浓度作



1. 砖红壤 Laterite 2. 红壤 Red earth 3. 黄棕壤 Yellow brown earth
4. 高岭土 Kaolin 5. 膨润土 Montmorillonoid

图1 供试样品磷酸盐的吸附等温线

Fig. 1 Phosphate adsorption isotherm of the samples

图,除阴离子交换树脂为一直线外,其它样品和不同处理则均为曲线,且在磷的起始浓度达1.86毫克/克土以上时,都出现一个或二个吸附“平台”,其中以高岭土、黄棕壤和红壤最为明显(图1)。这一现象, Rajan 和 Watinson^[21] 研究水铝英石对磷酸离子吸附时亦曾发现。他们认为这是在表面配位体交换反应以外,还可能存在着二种以上吸附能高低不同的吸附点之故。

除上述原因之外,看来还有一种原因是由于本试验的供试样品所含的胶粒并非以单粒存在,而是由数目不等的单粒胶结(或絮固)为微团聚体(或复粒)状态出现。这样,微团聚体(复粒)与磷酸离子接触的表面就有内外之分。磷酸离子在与微团聚体(复粒)内表面反应之前有一个扩散过程,这过程不仅与溶液中磷酸离子的浓度有关,而且还与微团聚体(复粒)的孔隙粗细有关。因此其反应速率就比外表面慢,同时一定浓度范围内出现吸磷量不能随浓度增加而增加,而呈现“平台”。根据实验的结果,我们认为这一可能性是存在的。如图2所示,增加震荡时间,可使“平台”消失或减弱。

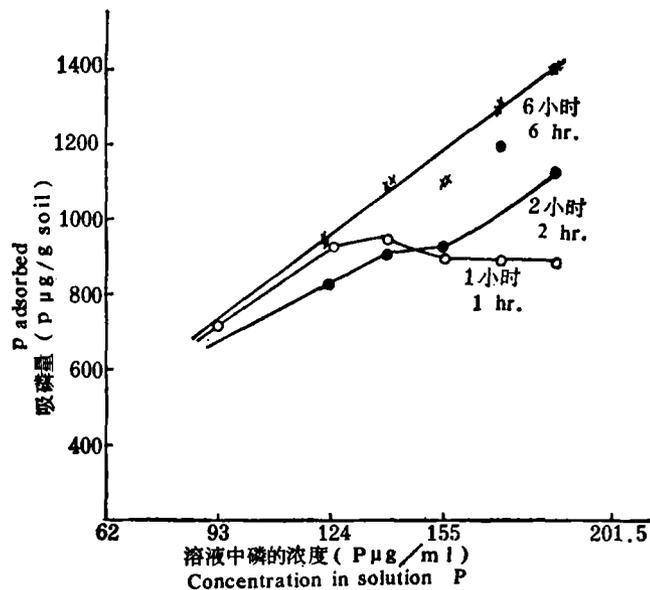


图2 震荡时间对吸附“平台”的影响

Fig. 2 Influence of shaking time on the adsorption "platform"

供试样品为去游离氧化铁的砖红壤
Sample No. 1-Free iron oxide removed

图3表明了用过150孔高岭土为供试样品,“平台”现象也明显减弱。

此外,砖红壤在去除游离氧化铁后,也出现“平台”现象(图4)。这一结果也可以支持上述的解释。由于在微团聚体形成中,氧化铁的胶结作用较大^[4,7],所胶结的微团聚体也较致密^[4,11]。因此在本实验条件下,几乎不发生磷酸离子向微团聚体内部扩散并与其表面反应,或反应甚为微弱。从而在除去氧化铁后,反而出现“平台”。

(三) 吸磷量与平衡溶液 pH 的关系

在测定各个样品吸磷量的同时,还测定了溶液的 pH 值。它们之间出现良好的相关

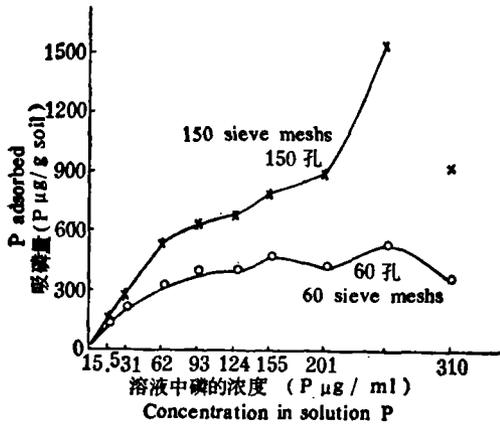


图3 样品细度对磷酸盐吸附的影响
Fig. 3 Influence of fineness of samples on phosphate adsorbed

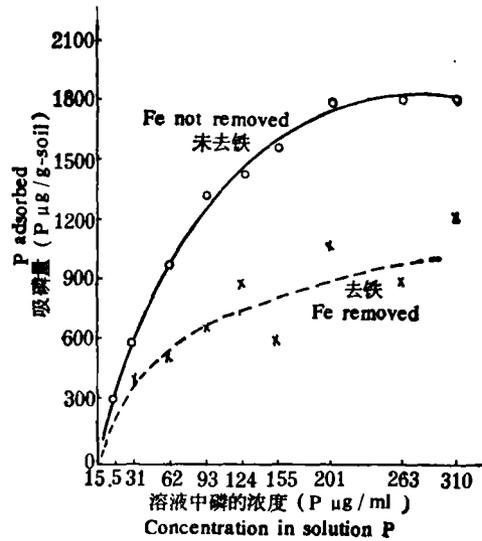


图4 游离氧化铁对吸附“平台”的影响
Fig. 4 Influence of free iron oxide on the adsorption "platform"

性(表3)。

表3 吸磷量与平衡溶液 pH 的相关系数

Table 3 Correlation coefficient between the amount of P adsorbed and pH of equilibrium solution

样品号 Sample No.	1	2	3	4	5	6
起始 pH 6.0 Initial pH 6.0	*** -0.874	*** 0.899	* -0.729	** -0.765	*** -0.865	*** -0.845
起始 pH 7.0 Initial pH 7.0	*** 0.970	—	—	—	—	—
无 KCl Without KCl	—	0.459	—	*** 0.934	—	—

* P<0.05; ** P<0.01; *** P<0.001

在本实验条件下,溶液中质子的来源有:(1)在发生 $H_2PO_4^-$ 专性吸附时,胶体表面或层状粘土矿物边缘配位羟基 ($-OH$) 或水合基 ($-OH_2$) 上 H^+ 的解离^[20]; (2) 溶液中 K^+ 置换出的交换性酸; (3) $H_2PO_4^-$ 的脱质子化作用^[5,16,24]。 OH^- 的主要来源,则是 $H_2PO_4^-$ 与胶体表面的 $-OH$ 基发生配位体交换的结果(磷酸离子还可能与 $-OH_2$ 基发生配位体交换,但这种交换不影响溶液的 pH 值)。当 $OH^- > H^+$ 时,出现正相关,反之则为负相关。从表3可以看到溶液起始 pH 为 6.0 时,除红壤外,均为负相关。其中阴离子交换树脂(OH型)吸磷量与平衡溶液的 pH 值呈负相关,可能与吸磷过程中 $H_2PO_4^-$ 离子的脱质子化作用有关^[24],从而使平衡溶液的 pH 值随吸磷量的增加而降低。其它出现负相关的样品,平衡溶液中随吸磷量的增加而增加的 H^+ 离子,其来源看来是(1)和(3),而不是 K^+ 与交换性酸交换的结果,因为溶液中 K^+ 的离子强度为一恒定值(0.01M)。另外,当从磷溶液中除去支持电解质 KCl 以后,高岭土的负相关却变为正相关,也支持了上述的判断。当

二元溶液除去 KCl 以后, 上述 H^+ 离子的三个来源, 都可能成为平衡溶液中 H^+ 离子的来源, 且随吸磷量的增加而增加, 似应出现负相关。而实验的结果却是正相关, 因此溶液中必须要有足够的 OH^- 来中和三个来源的 H^+ 的总量, 还要有过剩, 其过剩量且应随吸磷量的增加而增加。这样, 我们认为表 3 所示的负相关或正相关, 起决定作用都不是 K^+ 的置换作用, 而很可能是 $H_2PO_4^-$ 专性吸附的结果。但由于土壤是一个复杂的体系, 加之磷酸离子与土壤胶体之间反应的复杂性, 以上的解释仅作为初步尝试, 有待进一步研究。

三、小 结

1. 本实验条件下, 由于 M 值的计算值与实测值颇为接近, 可见土壤和粘土矿物从二元溶液中吸附 $H_2PO_4^-$ 离子的吸附等温线特征, 符合 Langmuir 方程式:

$$\frac{C}{Y} = \frac{K}{M} + \frac{1}{M} \cdot C$$

2. 吸附等温线中出现“平台”现象, 除 Rajan 和 Watinson 分析的原因外, 可能与供试样品不是以单粒而是以微团聚体(复粒)状态出现有关。因此延长震荡时间或增加样品的细度, 均可使“平台”消失或减弱。

3. 当 $H_2PO_4^- - Cl^-$ 二元溶液起始 pH 为 6.0 时, 样品的吸磷量与平衡溶液 pH 的关系, 除红壤为正相关外, 其它均为负相关。起始 pH 为 7.0 或从二元溶液中除去 KCl, 可以使原来的负相关变为正相关。这些现象涉及吸附机制, 有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所主编, 1978: 中国土壤。科学出版社。
- [2] 中国科学院南京土壤研究所编, 1978: 土壤理化分析。上海科学技术出版社。
- [3] 陈家坊、蒋佩弦, 1963: 几种水稻土对铵离子的吸附特性。土壤学报, 第 11 卷第 2 期, 171—184 页。
- [4] 姚贤良、于德芬, 1964: 赣中丘陵地区红壤及红壤性水稻土的胶结物质及其与土壤结构形成的关系。土壤学报, 第 12 卷第 1 期, 43—54 页。
- [5] Barrow, N. J. & Shaw, T. C., 1975: The slow reactions between soil and anions. Soil Sci. 119: 190—197.
- [6] Cabrera, F., Madrid, L. & De Arambarri, P., 1977: Adsorption of phosphate by various oxides: Theoretical treatment of the adsorption envelope. J. Soil Sci. 28: 306—313.
- [7] Chatterjee, P. K. & Jain, J. K., 1970: Studies on aggregate formation with reference to cementing substances. Soil Sci. & Plant Nutr., 16: 231—233.
- [8] Gebhardt, H. and Coleman, N. T., 1974: Anion adsorption by allophanic tropical soils: II. Sulfate adsorption. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 38: 259—262.
- [9] Greenland, D. J. & Hayes, M. H. B., 1978: Soils and soil chemistry in “The chemistry of soil constituents” pp. 1—28, John Wiley & Sons, Ltd.
- [10] Hingston, F. J., Atkinson, R. J., Posner, A. M. & Quirk, J. P., 1967: Specific adsorption of anions. Nature, 215: 1459—1461.
- [11] Hingston, F. J., Atkinson, R. J., Posner, A. M. and Quirk, J. P., 1968: Specific adsorption of anion on goethite. Trans. 9th Intern. Cong. Soil Sci. 1: 669—678.
- [12] Hingston, F. J., Atkinson, R. J. and Posner, A. M., 1972: Anion adsorption by goethite and gibbsite: 1. The role of the proton in determining adsorption envelope. J. Soil Sci., 23: 177—192.
- [13] Hingston, F. J., Atkinson, R. J. and Posner, A. M., 1974: Anion adsorption by goethite and gibbsite: 2. Desorption of anion from hydrous oxides surface. J. Soil Sci., 25: 16—26.
- [14] Houg, K. H. & Chen, T. T., 1959: Certain physical-chemical properties of the pinchen clay

- and the function of its free iron oxide and organic matter. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23: 270—273.
- [15] Hsu, P. H. & Rennie, D. A., 1962: Reactions of phosphate in aluminum systems: 1. Adsorption of phosphate by X-ray amorphous "aluminum hydroxide". *Canad. J. Soil Sci.* 42:197—209.
- [16] Kafkafi, U., Posner, A. M. & Quirk, J. P., 1967: Desorption of phosphate from kaolinite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31: 348—353.
- [17] Kinniburgh, D. G., Syers, J. K. & Jackson, M. L., 1975: Specific adsorption of trace amounts of Ca & Sr by hydrous oxides of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39: 464—470.
- [18] Madrid, L. et al., 1974: Determinacion del calor isoterico y consideracions sobre el mecanismo de la adsorcion de fosfato por oxides de hierro. *Anales de Edafologia Y Agrobiologia* 33: 755—765.
- [19] Parfitt, R. L. et al., 1975: The mechanism of phosphate by iron oxides. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39: 837—841.
- [20] Parfitt, R. L. and Atkinson, R. J., 1976: Phosphate adsorption on goethite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). *Nature*, 264: 740—742.
- [21] Rajan, S. S. S. & Watinson, J. H., 1976: Adsorption of selenite and phosphate on an allophane clay. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 40: 51—54.
- [22] Russell, E. W., 1973: *Soil Condition and Plant Growth*. 10th. ed. Longman, London.
- [23] Ryden, J. C. et al., 1977: Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. *J. Soil Sci.* 28: 72—92.
- [24] Taylor, R. M. & Ellis, B. G., 1978: A mechanism of phosphate adsorption on soil and anion exchange resin surface. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 42: 432—436.
- [25] Каблукон, И. А. (虞宏正等译), 1953: 物理化学及胶体化学。下册, 商务印书馆。

A PRIMARY STUDY ON PHOSPHATE ADSORPTION OF SOILS

Zhao Mei-zhi and Chen Jia-fang

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

Summary

This present paper deals with the characteristics of phosphate adsorption isotherm of soils and clay minerals. The concentration of phosphate solution was divided into nine levels of which KH_2PO_4 ranged from 15.5 to 310 P per ml, the solutions were prepared and mixed with various amounts of KCl solution (as supporting electrolyte) to keep the ionic strength of solution in a constant (0.01 M). The ratio of sample weight to solution volume is 1:20 for soil, 1:5 for montmorillonite, 1:10 for kaolinite and 1:50 for anion exchange resin. Each sample was shaken for 1 hour and then stood for 24 hours at 35°C. The amount of P adsorbed was calculated from the difference between initial and final concentration of phosphate in solution.

The phosphate adsorption data of the samples were plotted according to the conventional Freundlich and Langmuir equations expressed as follows:

$$Y = KC^{1/n} \quad (1)$$

$$1/Y = 1/M + b/C \quad (2)$$

$$C/Y = K/M + C/M \quad (3)$$

where Y is the amount of P adsorbed per unit of samples, C is the equilibrium P concentration, M is the maximum P adsorption, and K , b and n are constants. The eq. 3 gives a best result, because maximum adsorption (M) of the samples calculated from eq. 3 agreed with the values of observation as mentioned above in Table 2.

It is worthy to note that, in certain range of concentration, the amount of phosphate adsorbed is not dependent on the concentration of phosphate in solution (Fig. 1). It seems that this phenomenon is related to the agglutination of particles of soils or clay minerals. This phenomenon disappeared immediately when the samples were ground finely or the time of shaking was prolonged (Fig. 2 and 3).

When the initial pH of phosphate solution is 6.0, the amount of P adsorbed of the samples is well negatively correlated with the pH value of equilibrium solution except red earth (Table 3).

It might be indicated that disassociation of proton from —OH group at surface of colloid and deprotonation of $H_2PO_4^-$ ions occur in the course of phosphate adsorption of soils and clay minerals.