

层状双氢氧化物对土壤磷的吸附机制研究

闫兵刚

陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 中国·陕西 西安 710075

摘要: 本研究旨在探讨层状双氢氧化物(LDH)的自身属性及其对土壤中磷的吸附机理。通过淋溶实验和理论研究,明确了不同条件下层状双氢氧化物对土壤中磷的吸附影响。实验结果表明,在层状双氢氧化物含量增加、淋溶流速降低、pH值降低的条件下其对土壤中的磷吸附效果更显著,同时层状双氢氧化物表面的多孔结构和疏水基团也促进了磷的吸附。此项实验为层状双氢氧化物对土壤中的磷迁移和转化研究提供了新的思路和指导。

关键词: 层状双氢氧化物; 磷; 吸附; 土壤; 转移

Research on the Adsorption Mechanism of Layered Double Hydroxides on Soil Phosphorus

Binggang Yan

Shaanxi Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi, 710075, China

Abstract: This study aims to explore the intrinsic properties of layered double hydroxides (LDH) and their adsorption mechanism for phosphorus in soil. Through leaching experiments and theoretical research, the influence of layered double hydroxides under different conditions on the adsorption of phosphorus in soil was clarified. The experimental results show that under the conditions of increasing the content of layered double hydroxides, decreasing leaching flow rate, and pH value, its adsorption effect on phosphorus in soil is more significant. At the same time, the porous structure and hydrophobic groups on the surface of layered double hydroxides also promote the adsorption of phosphorus. This experiment provides new ideas and guidance for the study of phosphorus migration and transformation in soil by layered double hydroxides.

Keywords: layered double hydroxides; phosphorus; adsorption; soil; transfer

1 引言

土壤是地球上最重要的生态系统之一,它不仅提供植物生长所需的养分,还影响着全球生态系统的稳定性和人类健康。然而,随着人口增长和经济发展的加速,土地利用方式的变化导致了诸多环境问题,如土壤退化、营养元素流失等。其中,磷作为重要的营养元素之一,在农业生产中起着至关重要的作用。因此,了解土壤中磷的吸附机制和影响因素对于保护环境和提高农业生产力至关重要。

2 土壤磷流失影响因素及危害

2.1 土壤磷流失影响因素

以下是可能导致土壤中磷流失的一些影响因素:①降雨和灌溉:过多的雨水或灌溉水可以冲走土壤中的磷。这可能会导致土壤中磷的含量减少,从而降低植物对磷的需求量。②水分管理不当:过度浇水、干旱或缺水都会影响土壤中磷的保留。如果水分不足,植物无法从土壤中吸收足够的磷来生长;而过度浇水则会导致土壤中多余的水分,使得磷被溶解并随水流出^[1]。③土质和水文条件:不同的土质类型会影响磷在土壤中的移动性和可溶性。例如,粘土和石灰岩等岩石类型的土壤可能具有较高的保水能力,因此更容易保持磷。此外,土壤的排水条件也会影响到磷的流失程度。④其他因素:如施肥方式、土壤酸碱度等因素也可能影响土

壤中磷的流失情况。

2.2 土壤磷流失特征

土壤的迁移扰动可引起农田中的磷、土壤颗粒等污染物借助降雨径流或渗流等途径进入水体,主要特征如下:

①磷的溶解度增加:当降雨或灌溉水中的钙、镁等离子浓度较高时,它们会与土壤中的磷酸根离子竞争吸附能力,导致磷酸根离子的释放和流失。在这种情况下,如果不采取措施防止磷酸根离子的大量释放,就会引起土壤板结,影响农作物的生长。因此,应在雨季到来之前,对农田进行疏浚,保持排水通畅,减少磷酸根离子的释放^[2]。同时,还要加强对农作物的病虫害防治,如发病严重的地块,可采用药剂喷洒,以防治病害。②水流冲刷:水流的侵蚀作用可以将土壤表层的有机质和其他营养物质带走,同时也会将部分磷素带入水流中。此外,在陡坡地区,水流也可能对地表植被造成破坏,进一步加剧了磷素的流失。③人为因素:人类活动如农业施肥、工业废水排放、城市化进程等都可能对土壤磷素流失产生重要影响^[3]。例如,过量施用氮肥可能导致土壤中过量的磷素被固定,而缺乏有机质的土壤则容易受到淋溶过程的影响;工业排污也可能通过管道或直接倾倒的方式污染地下水,进而导致土壤磷素的流失。④地表覆盖变化:随着土地利用方式的改变,如林地开垦、草地退化等,可能会导致地表覆盖的变化,从而影响土壤的物理性质和化

学活性,增加磷素的流失风险。同时,随着人类活动的增加,农业生产过程中产生的污染物也会增加,这些污染物对环境的危害是显而易见的^[4]。所以,我们必须加强对土壤环境的监测,及时发现和控制污染的发生,从而减少环境污染对人类健康的影响。

2.3 土壤磷污染的危害

土壤磷素的流失会对土壤生态系统产生严重的影响,包括以下几个方面:①影响植物生长:过量地使用磷酸盐会影响植物的健康成长及产能;当它与土壤里的钙或镁接触时会产生化学作用,生成不易被作物所吸收的磷酸盐固体团块,从而限制了它们的有效摄入与发展。这种现象被称为磷结症,它可能导致农作物无法生长并最终减产甚至绝收。②破坏土壤结构:磷素在土壤中可以促进团聚体的形成,使土壤结构更加紧密。然而,当土壤中的磷过量时,容易导致团聚体分解,使土壤变得松散,透气性降低,不利于根系的生长和发展^[5]。③对生态系统的平衡造成威胁:磷是许多生物的重要营养物质之一,过量流失会导致某些物种数量减少或灭绝;同时也会对整个食物链造成连锁反应,影响生态环境的稳定。

为了防止土壤磷素流失带来的危害,需要采取一系列措施来控制其流失。这些方法包括:①合理施肥:根据作物的需磷量进行合理的施肥,避免过量施用含磷化肥。此外,还可以采用有机肥料替代部分化学肥料,提高土壤养分的循环利用。②加强耕作管理:通过深耕、浅耕等方式改善土壤的结构,增加表层通气性和保水能力,有利于根系的发展和养分吸收。③控制农业废弃物的排放:农业生产过程中产生的废弃物如畜禽粪便、农作物秸秆等含有大量的有机质和无机磷化物,应妥善处理并加以利用,以减少对土壤的污染和对磷素流失的控制。④促进植被恢复:在农田周围种植树木、灌木等植被,能够有效固定空气中的氮气,减少氮磷交换,降低土壤磷素的含量。

土壤磷流失对水环境的影响是指由于农业、工业和人类活动等原因导致土壤中磷元素向地表水和地下水迁移的过程。这种过程会导致水环境的污染和水资源的浪费,进而影响生态系统的平衡和人类的健康。首先,土壤磷流失会增加水体的磷含量,从而导致富营养化现象的发生。当水体中的磷浓度过高时,藻类和其他浮游生物就会大量繁殖,形成蓝绿藻爆发,破坏水生生态系统。此外,过多的磷还会使鱼类和其他水生动物死亡,影响渔业资源。同时,富营养化的水体也会对人类造成危害,如引发皮肤过敏、呼吸系统疾病等问题^[6]。其次,土壤磷流失还会导致水质的恶化以及水源的短缺。过量的磷酸盐进入河流或湖泊后,容易与钙离子结合形成难溶性的化合物,导致水的硬度升高,降低其可饮用性。另外,磷流失还可能引起水体酸碱度的变化,影响水中微生物的生长和代谢,进一步影响水质。最后,土壤磷流失还会对地下水产生影响。当磷从表层土壤流失到地下水含水

层时,可能会导致地下水位的下降和水源枯竭的问题。这不仅会影响当地居民的用水需求,还会影响到农业和城市的发展。因此,控制土壤磷流失对于保护水资源和环境具有重要意义。

3 LDH 在土壤中对磷的固定研究

在开展土壤介质中 LDH 与磷的迁移及相互作用研究中,我们利用饱和土柱淋溶实验方法,明确了添加 LDH 后土壤中磷的吸附和迁移机理,特别是不同淋溶条件和背景体系对磷在土壤中的迁移和作用的影响。具体结果如下:

磷的穿透性实验表明,在各种磷化合物的加入下,LDH 显著提高了土壤对有机磷(OP)的吸附能力,并增强了土壤体系的稳定性。LDH 是一种金属阳离子氧化物,它与 OP 形成协同效应的表面络合物,并通过表面沉淀作用降低了 OP 的流失率,从而提高了吸附效果。

随着土壤中 LDH 添加量的增加,磷在土壤中的渗透曲线出现滞后现象,截留曲线上磷的滞留量分别提高了 63.5% 和 82.7%。这表明 LDH 添加量增加使得磷在土壤中的吸附位点增加,通过静电吸引、离子交换和表面络合作用降低了磷的迁移能力,实现了对磷的固定作用^[7]。

在土壤无添加 LDH 的情况下,与 Ca^{2+} 背景溶液相比, K^{+} 显著提高了土壤对磷的吸附量,高出 3.9% 至 12.2%。随着 $-\text{K}^{+}$ 浓度的增加,从 1mol/L 升至 20mol/L,透射曲线呈现先滞后回的趋势^[8]。离子价位和离子强度对磷的迁移效果有很大的影响, Ca^{2+} 可以与磷酸盐反应形成不稳定矿物质,降低土壤中磷的释放率;同时,通过局部阳离子接桥作用, Ca^{2+} 提高了土壤和 LDH 对磷的吸附能力,增加了磷的吸附量。 K^{+} 在一定范围内对磷有促进作用,但静电斥力减小了磷的吸附效果。

在不同的淋溶流速下,加入质量分数 0.5% 的 LDH 到土壤中后,随着流速的减小,磷穿透曲线滞后,截留曲线的磷含量也随之增加。同样条件下,当磷总量保持不变时,由于接触时间的缩短,磷在土壤和 LDH 上的吸附效率会降低,从而导致磷在土壤和 LDH 上的滞留时间减少,滞留量减少^[9]。

在土壤中添加 0.5% 的 LDH, pH 值越低,介质中的正电荷就越多,从而促进了磷酸阴离子的质子化反应,降低了 LDH 表面与磷酸根之间的吸引力,降低了磷的滞留率;相反, pH 值提高会导致更多的负电荷存在,促进磷酸根离子发生电性中和反应,增强了与 LDH 的吸引力,提高了磷的滞留率,出现 pH 值越高穿透曲线越滞后的现象^[10]。

4 LDH 在土壤中对磷的缓释影响

本研究探讨了室内饱和土柱淋溶实验,探究土壤介质中 LDH 对磷的再迁移及作用机制,并明确不同淋溶条件,如 K_2CO_3 、 KHCO_3 及两者间歇变化等,对磷在添加 LDH 土壤中的解吸和再迁移机理。研究结果如下:

在稳定土壤体系中, K_2CO_3 不会对磷形成不可逆吸附

于土壤颗粒中的矿物质组分产生影响^[11]。然而,在添加 LDH 的混合土壤体系中, K_2CO_3 对磷的再迁移有明显影响,能够实现磷的缓释;随着 K_2CO_3 的积累,土壤的回收率相应提高,减少了土壤成分的流失,这与 K_2CO_3 在土壤中形成化学沉淀有关。

磷在土壤中的释放受快速和慢速吸附两个阶段的影响。间歇性通入 K_2CO_3 和 $KHCO_3$ 对磷的缓释没有促进作用。在间歇期, K_2CO_3 和 $KHCO_3$ 在时间和空间上不能与磷进行交换,不能置换未达到吸附状态的磷^[12]。 K_2CO_3 在饱和和体系下比饱和体系更有利于磷的释放,这是因为二氧化碳的弱解离作用提高了 CO_3^{2-} 的浓度,从而置换了更多的磷。 $KHCO_3$ 的溶解度对磷的吸解作用没有影响,但作为缓冲剂仍然对镁的释放有良好的促进作用。

土壤中 pH 值的轻微变化可能由 $KHCO_3$ 的弱性水解引起,但这种变化不会对已经发生的化学沉淀反应、物理吸附等产生可逆影响,因此对包含 LDH 的土壤中磷的释放没有明显影响。但是, $KHCO_3$ 的水解导致一部分 LDH 以离子交换的方式取代,同时碳酸氢根与土壤中含镁氧化物形成沉淀,进而促进了镁离子的后期溶出^[13]。

5 结论与展望

层状双氢氧化物是一类具有层状结构的化合物,包括钙钛矿和钽石榴石等。这些物质由金属离子和氢氧根离子组成,并表现出较高的比表面积和活性位点,以吸附土壤中的磷。在土壤磷吸附方面,层状双氢氧化物可以作为一种高效的磷吸附剂。它们通过与土壤中存在的磷酸根离子形成稳定的络合物或配位键来实现磷的吸附。这种吸附过程是物理吸附,磷被吸附到层表面,而非进入内部结构^[14]。因此,层状双氢氧化物具有良好的稳定性和可逆性,可以多次循环使用而保持其吸附能力。

另外,层状双氢氧化物的较大的比表面积可以有效地提高土壤中磷的有效利用率。当磷与层状双氢氧化物结合后,它可以固定在土壤颗粒之间,降低土壤溶液中的磷浓度,减少磷对环境造成的流失和污染,同时还能促进植物对磷的吸收,提高农作物的产量和质量。

然而,在使用层状双氢氧化物进行土壤磷吸附时,需要注意一些问题。首先,不同类型的层状双氢氧化物对磷的吸附能力和稳定性可能存在差异;其次,层状双氢氧化物可能与其他土壤成分发生相互作用,影响其对磷的吸附效果;最后,在实际应用中,还需要考虑制备和处理成本以及废物的处理等问题^[15]。

我们的研究表明,层状双氢氧化物具有较好的磷吸附

性能,这可能是由于层状双氢氧化物表面的电负性的增加和表面多孔结构的形成。然而,层状双氢氧化物对磷的吸附作用也受到其他因素的影响,如磷的形态和水合状态等因素。未来的研究中,我们可以进一步探究这些因素对磷吸附的影响,并探索如何优化层状双氢氧化物的应用,以达到更好的效果。

参考文献:

- [1] 彭美琪,魏春洁,郑安琪,等.层状双氢氧化物-rFe₂O₃-Ca²⁺融合变应原对小鼠模型过敏反应的预防效果分析[J/OL].畜牧兽医学报:1-19[2024-03-23].
- [2] 贾学萍.不同水稻土对有机磷、无机磷吸附动力学研究[J].山东农业工程学院学报,2024,41(1):30-34.
- [3] 张明峰,吴博,侯光昊,等.用超声衰减谱测量层状双金属氢氧化物粒度分布的方法[J].高等学校化学学报,2024,45(3):69-77.
- [4] 王静,李平平,王玥辉,等.含磷废水的处理及排放评价[J/OL].大学化学:1-11[2024-03-23].
- [5] 赵嘉敏,马建中,周永香.层状复合氢氧化物在制革工业中的应用探讨[J].皮革科学与工程,2024,34(2):37-46.
- [6] 杨海燕,何文奇,吴婷,等.层状双金属氢氧化物(LDH)去除磷酸盐的性能研究[J/OL].环境科学研究:1-12[2024-03-23].
- [7] 章浩,王雪薇,褚贵新.不同有机酸对石灰性土壤磷的活化效应及机理[J].植物营养与肥料学报,2024,30(1):99-113.
- [8] 巩志清,王晶.浅谈土壤养分与林分类型的关系[J].农业与技术,2024,44(5):66-68.
- [9] 尹贵明,樊秉乾,王洪媛,等.设施土壤磷素固持材料的选择与应用研究进展[J/OL].农业资源与环境学报:1-18[2024-03-23].
- [10] 朱雪骥,王小春,辛鸿娟,等.土壤胶体磷环境效应及其影响因素[J].土壤与作物,2024,13(1):98-106.
- [11] 吕鹏飞,陈焱,王佳程,等.层状双氢氧化物-生物炭复合材料在废水处理中的应用[J/OL].复合材料学报:1-11[2024-03-23].
- [12] 曹怡立,吕刚,张学利,等.不同土地利用方式土壤的钾素形态及有效性——以科尔沁沙地南缘为例[J].中国水土保持科学(中英文),2024,22(1):122-130.
- [13] 韦金菊,秦国兵,张庚金,等.不同粒径生物炭对土壤磷吸附-解吸特性的影响[J].应用生态学报,2023,34(3):708-716.
- [14] 鲍佳宇,卢新哲,黄春雷,等.钙铝层状双氢氧化物对镉污染农田的钝化修复[J].环境生态学,2023,5(10):62-68.
- [15] 逯登琴,曹雨微,宋磊,等.层状双金属氢氧化物合成研究及形貌调控研究概况[J].盐科学与化工,2023,52(12):17-21.

基金项目:陕西省土地工程建设集团内部科研项目(项目编号:DJNY-YB-2023-3)。