

Fosforlöslighetens pH-beroende – kartläggning av mekanismer i svensk åkermark och utveckling av en prediktionsmodell

Jon Petter Gustafsson, KTH, Institutionen för mark- och vattenteknik, Stockholm

Sammanfattning. Tio jordar med olika egenskaper studerades med avseende på pH-beroendet för upplösningen av fosfat. Jordar med en hög lerhalt uppvisade ett pH-beroende som innebar att koncentrationen löst fosfat var som lägst vid mellan pH 6 och 7, och att upplösningen ökade vid såväl lägre som högre pH-värden. Jordar med låg lerhalt hade däremot en ökad upplösning av fosfor som en funktion av högre pH över pH > 5. Kompletterande försök och modellering visade att fosfor troligen inte kommer från mineralfaser, förutom i den kalkinnehållande jorden Fors (apatit) och efter höga fosfortillsatser i Kungsängen vid lågt pH (aluminiumfosfat). Vidare kunde det observerade bindningsmaximumet mellan pH 6 och pH 7 i lerjordar förklaras med att fosfor där till stor del binds till aluminiumpolymerer, vilka är instabila då pH sänks. Resultaten kan i princip användas för att förbättra existerande modeller, men ytterligare kunskap behövs om de fosforformer som ackumuleras, särskilt i gödslade jordar.

1. Inledning

Denna rapport är slutrapporten i projektet ”*Riskbedömning av fosforläckage – modellutveckling och implementeringsstrategier*”, projektnr H0870021. I enlighet med villkoren i samband med beviljandet har forskningsinsatserna koncentrerats till del A i ansökan, med titel enligt ovanstående.

2. Bakgrund och syfte

Upplösningen av fosfat från markens komponenter är viktigt både för växttillgänglighet av fosfor och för prognoser av fosforläckage från mark (se t.ex. Hartikainen et al., 2010). I jordbruksmark kan pH-värdet fluktuera med tiden beroende på skörd och / eller brukningsmetoder. Eftersom pH påverkar i vilken mån $\text{PO}_4\text{-P}$ sorberas (se t.ex. Haynes, 1982), kan det vara viktigt att i prognosmodeller ta hänsyn till detta.

Det finns flera processer som styr sorption och upplösning av $\text{PO}_4\text{-P}$ i marken. Bildning/mineralisering av organisk fosfor kan ha viss betydelse, men då mer än 90 % av denna är svårnedbrytbar (Hesterberg, 2010) är sannolikt de kortsiktiga förändringarna av detta förråd ganska små. En annan process är adsorption till ytor av järn(III)- och aluminium(hydr)oxider. Dessutom kan $\text{PO}_4\text{-P}$ adsorberas även till hydroxy-Al polymerer i lermineral (Karathanasis & Shumaker, 2009). Eftersom P-adsorptionen ökar med sjunkande pH, skulle dessa adsorptionsprocesser ofta förväntas vara mer betydelsefulla

vid lågt pH (Goldberg & Sposito, 1984), vilket resulterar i ett "positivt" pH-beroende (här definierat som ökande $\text{PO}_4\text{-P}$ upplösning vid högre pH).

Utfällning av $\text{PO}_4\text{-P}$ med Ca förväntas vid högre pH. Olika Ca-P-mineral kan bildas, t.ex. amorft kalciumfosfat (ACP), octakalciumfosfat (OCP) och apatit (hydroxyapatit, HAp, eller fluorapatit, FAp). Utfällning / upplösning av dessa mineral orsakar ett "negativt" pH-beroende (ökad $\text{PO}_4\text{-P}$ upplösning vid lägre pH) (Hesterberg, 2010).

En ofta använd illustration för hur lättillgänglig, eller löst, fosfor varierar som funktion av pH återfinns i Brady & Weil (2002), se Fig. 1.

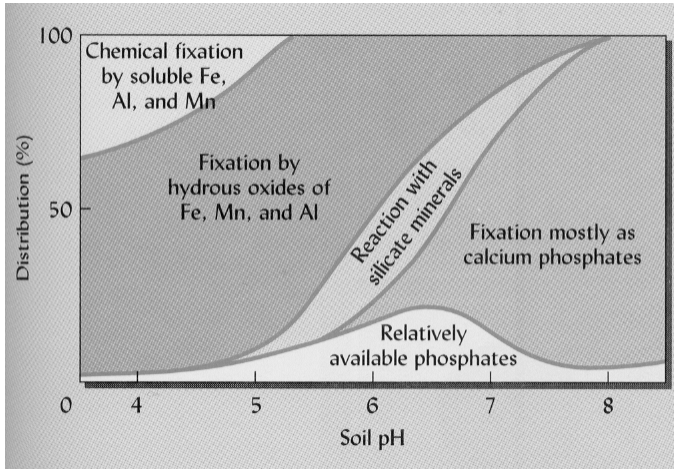


Fig. 1. Den klassiska bilden från Brady & Weil (2002) för hur löst, eller lättillgängligt fosfor, varierar med pH. Som resultaten från den här rapporten kommer att visa så är bilden grovt missvisande när det gäller svenska brukade jordar med mer än 10 % ler.

Tidigare forskning som rör pH-beroendet av upplösningen av $\text{PO}_4\text{-P}$ visar en mer komplicerad bild som inte är i särskilt bra överensstämmelse med Fig. 1. Murrmann och Peech (1969) gjorde skaktitreringar för två jordar och fann minskande P-upplösning med ökande pH till ca pH 5,5 till 6, där ett sorptionsmaximum observerades. Vid högre pH blev $\text{PO}_4\text{-P}$ återigen mer upplöst. Vid mycket höga pH-värden (> 8-9) minskade emellertid $\text{PO}_4\text{-P}$ -upplösningen igen på grund av utfällning av kalciumfosfater. Haynes (1982) refererade till en rad andra tidiga studier med samma generella resultat, dvs ett fosforsorptionsmaximum fanns mellan pH 5 och 6. Även Hartikainen & Simojoki (1997) och Devau m.fl. (2011) presenterade resultat av liknande slag; för ett par jordar återfanns ett sorptionsmaximum för P vid ännu högre pH-värden (> 6).

Syftet med arbetet var att studera pH-beroendet för upplösningen av $\text{PO}_4\text{-P}$ i svenska jordar, samt att försöka förstå processerna genom laboratorieförsök och modellering.

3. Material och metoder

3.1. Jordar

Samtliga jordprover, för vilka resultat redovisas här, kom ifrån A-horisonten (normalt på ca 0-20 cm djup) i brukade jordar. Sju jordar kom från bördighetsförsöken (Tabell 1,

Carlgren och Mattsson, 1999). Prover togs från de behandlingar som inte hade fått någon PK-gödsel sedan startåret av experimenten (1956 i Fjärdingslöv, Orup och Örja, 1963 i Kungsängen och Fors, och 1966 i Vreta Kloster och Högåsa), men däremot N motsvarande 125 kg ha⁻¹. Två jordar från intensivtypområde E21 i Östergötland ingick i studien (E21:2, E21:24), och en tionde jord kom från en postglacial lera norr om Stockholm (Broknäs). Ett jordprov togs också från en yta i Kungsängen som hade behandlats med 30 ton P ha⁻¹ och 80 ton K ha⁻¹ år, utöver ersättning.

Tabell 1. Jordegenskaper för de jordar som ingick i studien.

Jordar	Latitud, longitud	pH(H ₂ O)	Lerhalt	Organiskt C (%)	CaCO ₃	Fe _o ^a	Fe _{asc} ^a	Al _o ^a	PO ₄ -P _o ^a	P _{AL} ^a
								(mmol kg ⁻¹)		
<i>Bördighetsförsök</i>										
Fjärdingslöv	54°24'N, 13°14'E	7.3	17	1.5	0.2	34	6.9	30	1.6	0.5
Fors	60°20'N, 17°29'E	8.2	17	2.1	4.8	26	4.7	32	10.1	4.4
Högåsa	58°30'N, 15°27'E	6.0	6	1.7	0	48	11	68	8.7	1.2
Kungsängen A3	59°50'N, 17°40'E	7.1	57	2.2	0	155	30	60	12.4	0.8
Kungsängen D3			57	2.3	0	183	34	52	22.9	2.9
Orup	55°49'N, 13°30'E	6.2	19	1.3	0	45	11	31	2.9	0.6
Vreta Kloster	58°29'N, 13°08'E	6.7	35	1.9	0	24	5.9	62	4.9	1.0
Örja	55°53'N, 12°52'E	5.3	8	1.9	0	64	19	75	4.4	0.4
<i>Övriga jordar</i>										
Broknäs	59°24'N, 18°18'E	6.7	46	2.1	0	100	26	49	9.4	nd ^b
E21:2	58°27'N, 14°57'E	6.9	44	6.7	0.2	127	30	55	15.6	1.8
E21:24	58°26'N, 15°01'E	5.6	4	1.2	0	26	8.1	47	7.2	2.0

^a Resultat som fås genom oxalatextraktion (o), extraktion med askorbinsyra (asc) och med sur laktatextraktion (AL).

3.2. Skakförsök

I samtliga experiment tillsattes 2 g lufttorkad jord blandad med 30 cm³ lösning till ett centrifugrör av polypropen. Lösningen innehöll 0,01 M NaNO₃ som bakgrundselektrolyt. Varierande koncentrationer av syra (som HNO₃) eller bas (som NaOH) tillsattes till centrifugrören för att få en rad olika pH-värden. Till ett antal prover från Kungsängen tillsattes olika koncentrationer P som NaH₂PO₄ (1, 2,66, och 4 mmol kg⁻¹ jord). Skaktiden var 6 d, varefter proverna centrifugerades, pH mättes och provet filtrerades. Därefter skedde analys av PO₄-P (kolorimetriskt med en Tecator Aquatec 5400 spektrofotometer), och av Ca, Mg och Al (ICP-OES med en Varian Vista-PRO Simultaneous ICP-OES med en SPS-5 autosampler).

För den ogödslade jorden från Kungsängen (A3) genomfördes även ett experiment för att studera upplösningshastigheten av PO₄-P i sur miljö. Upplägget i detta experiment var i stort sett detsamma som ovan (med syratillsatser av 15 och 60 mmol H⁺ kg⁻¹ jord). Dubbelprover skakades i 2 h, 1 d, 3 d eller 6 d innan centrifugering och mätningar.

3.3. Geokemisk modellering

I projektet användes Visual MINTEQ (Gustafsson, 2011) för att beräkna fria joners aktiviteter och bestämma mättnadsindex gentemot olika mineralfaser.

En ytkomplexmodell (CD-MUSIC) användes inom Visual MINTEQ för att illustrera hur järn-(hydr)oxider och hydroxy-Al-polymerer påverkar pH-beroendet. Denna baserades på tidigare studier av adsorption av t.ex. fosfat till ferrihydrit och aluminiumhydroxid (Gustafsson, 2001). I simuleringarna antogs aluminiumhydroxidfasen ha en mycket stor specifik yta ($750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) motsvarande för vad som kan tänkas för hydroxy-Al-polymerer.

Komplexbildning till organiskt material simulerades också i modellen genom SHM (Gustafsson m.fl., 2007). I modellen antogs organiskt material ha betydelse för fosforadsorptionen genom att det komplexbinder Al^{3+} och Fe^{3+} , och därigenom minskar antalet adsorberande ytor för fosfat.

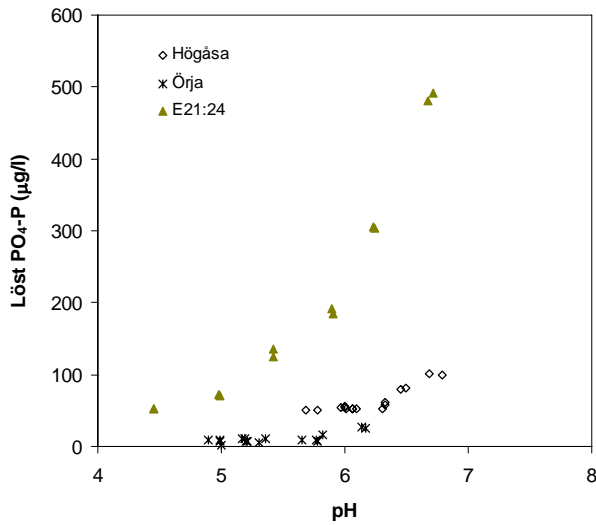
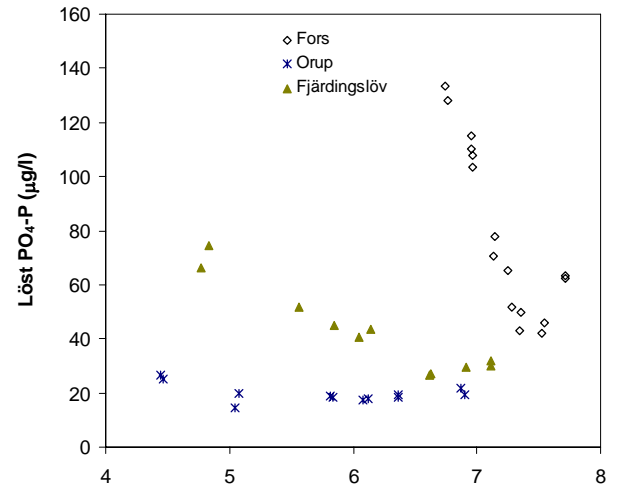
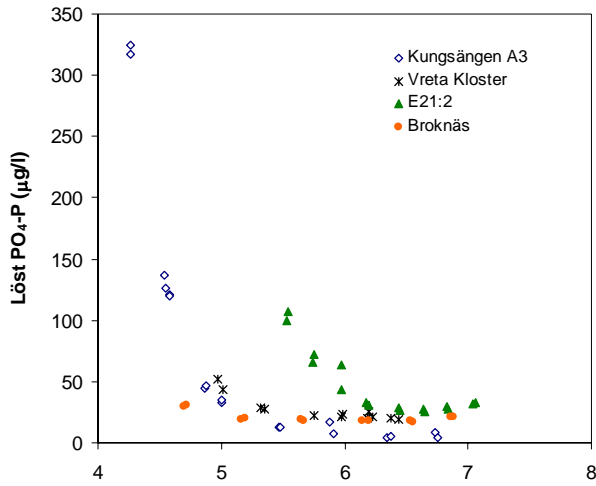
Modellen utformades så att en mängd Al och Fe angavs i Visual MINTEQ-simuleringen (sammanlagt 4 mM, vilket ungefär motsvarar mängden oxalataxtraherbart Fe+Al i Kungsängen). Modellen beräknade den mängd Al-hydroxypolymerer och ferrihydrit som var termodynamiskt stabilt i jorden och simulerade sedan hur mycket P som adsorberats till dessa faser. Detta är en numeriskt mycket komplicerad beräkningsgång varför modellen inte alltid kunde fås att konvergera.

4. Resultat och diskussion

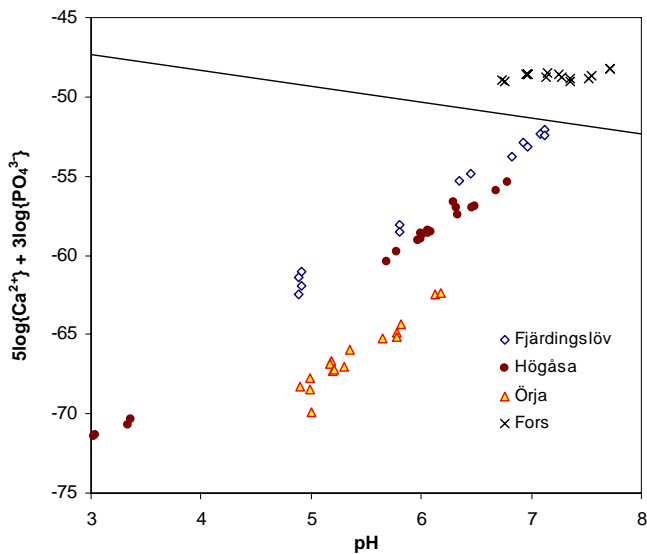
4.1. pH-beroende för upplösning av $\text{PO}_4\text{-P}$ i olika jordar

Som Figur 2 visar är pH-beroendet mycket olikartat beroende på vilken jord det är fråga om. Lerjordar har mestadels ett ”negativt” pH-beroende vid låga pH-värden medan sandjordar har ett ”positivt” sådant. För lerjordarna samt för jordarna från Orup och Fjärdingslöv återfinns ett mer eller mindre tydligt sorptionsmaximum mellan pH 6 och 7 – här är alltså fosfor som minst löslig, vilket är raka motsatsen till vad Figur 1 skulle innebära.

Med undantag för Fors fanns det inga tecken på att någon utfällning (Ca-fosfat eller Al-fosfat) reglerade lösligheten för fosfat i de ogödslade jordarna. Figur 3 visar ett exempel på ett jämviktsdiagram där mätpunkterna i de flesta fall befinner sig långt under de som förväntas om mättnad gentemot hydroxyapatit råder, särskilt gäller detta vid lågt pH. För Fors tycks en kalciumfosfat, förmodligen apatit, upprätthålla jämvikt med fosfat. Det förklarar sannolikt pH-beroendet för denna jord i Figur 2, där lösligheten av P kraftigt ökar vid sjunkande pH redan vid $\text{pH} < 7,5$. Beteendet för Fors är unikt för denna serie jordar.



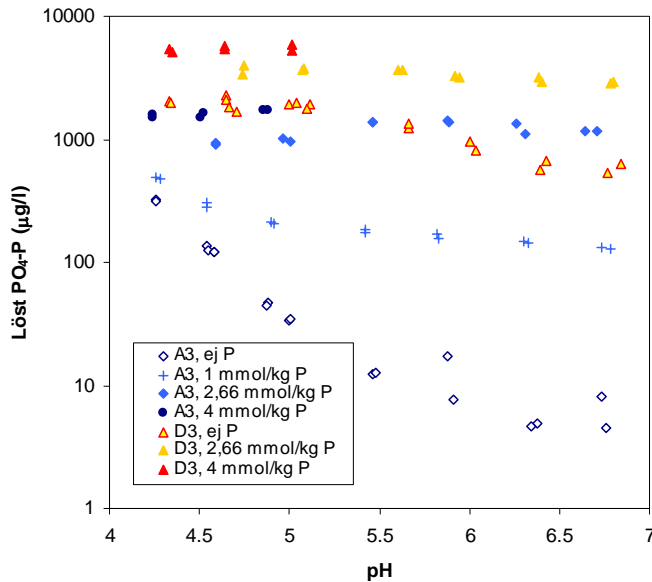
Figur 2. pH-beroende för upplösning av $\text{PO}_4\text{-P}$ i olika grupper av jordar. Ovan t.v.: jordar med > 20 % ler. Ovan t.h.: jordar med mellan 10 % och 20 % ler. Nedan t.v.: jordar med < 10 % ler.



Figur 3. Jämviktsdiagram för fyra av jordarna. Den heldragna linjen motsvarar lösligheten för hydroxyapatit. För mätpunkter som ligger under denna linje råder undermättnad, för övriga övermättnad.

4.2. pH-beroende beroende på fosfortillsats, exempel från Kungsängen

Vad händer då med pH-beroendet när fosforbelastningen ökas? För att besvara detta genomfördes laborieförsök med både ogödslade och kraftigt gödslade jordprover (led A3 respektive D3 i Kungsängen). Dessutom tillsattes fosfat. Resultatet kan ses i Figur 4. Det kraftigt ”negativa” pH-beroendet som fanns i den ogödslade jorden flackades ut med högre P-givor. Beteendet var i princip samma i prover som behandlats med P på laboratorium i sex dagar, och jordar som utsatts för höga P-givor i fält i nära femtio år.



Figur 4. Löst $\text{PO}_4\text{-P}$ som funktion av pH i Kungsängen A3 och D3, med och utan tillsatt $\text{PO}_4\text{-P}$ (se texten).

Det fanns dock en betydelsefull skillnad mellan laboratorie- och fältsystemen: utgående från värdena på oxalatlösligt P (Tabell 1) så har D3 ackumulerat 10 mmol kg^{-1} P mer jämfört med A3. I laborieförsöket räcker det med en tillsats på $2,66 \text{ mmol kg}^{-1}$ P till A3 för att komma upp i samma nivå som i D3. Detta faktum kan förmodligen bara tolkas som att större delen av det P som ackumulerats ($> 70 \%$) under femtio år inte längre är omedelbart geokemiskt tillgängligt. Vilka former av P som återfinns i detta förråd är inte känt; i ett nyligen påbörjat Formas-projekt med Ann Kristin Eriksson som doktorand kommer detta att utredas närmare.

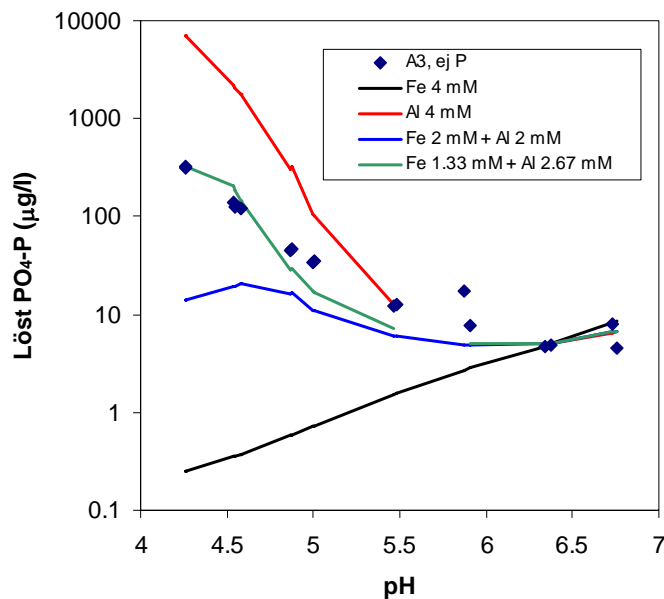
Geokemisk modellering visade också att det är troligt att något aluminiumfosfatmineral kan reglera lösligheten i Kungsängen D3 samt i Kungsängen A3 med P-tillsats (data redovisas ej här). Detta kan möjligen vara en delförklaring till att pH-beroendekurvan ”flackas ut” vid högre P-tillsatser.

4.3. Simulering av pH-beroende med hjälp av Visual MINTEQ

Med hjälp av den framtagna modellen gjordes olika scenarier för hur pH-beroendet skulle se ut beroende på om hydroxy-Al-polymerer eller en järn-(hydr)oxid såsom ferrihydrit stod för P-adsorptionen. Resultatet redovisas i Figur 5. Det visar sig att pH-

beroendet till stor del styrs av om huruvida det är järnoxider eller reaktivt aluminium som binder fosfor. Då hydroxy-Al-polymerer dominerar fosforsorptionen fås ett ”negativt” pH-beroende i simuleringen. Anledningen till detta har att göra med att hydroxy-Al-polymererna successivt löses upp vid lägre pH-värden så att aluminiumet i stället bildar organiska komplex eller jonbyts till lermineral som fria aluminiumjoner.

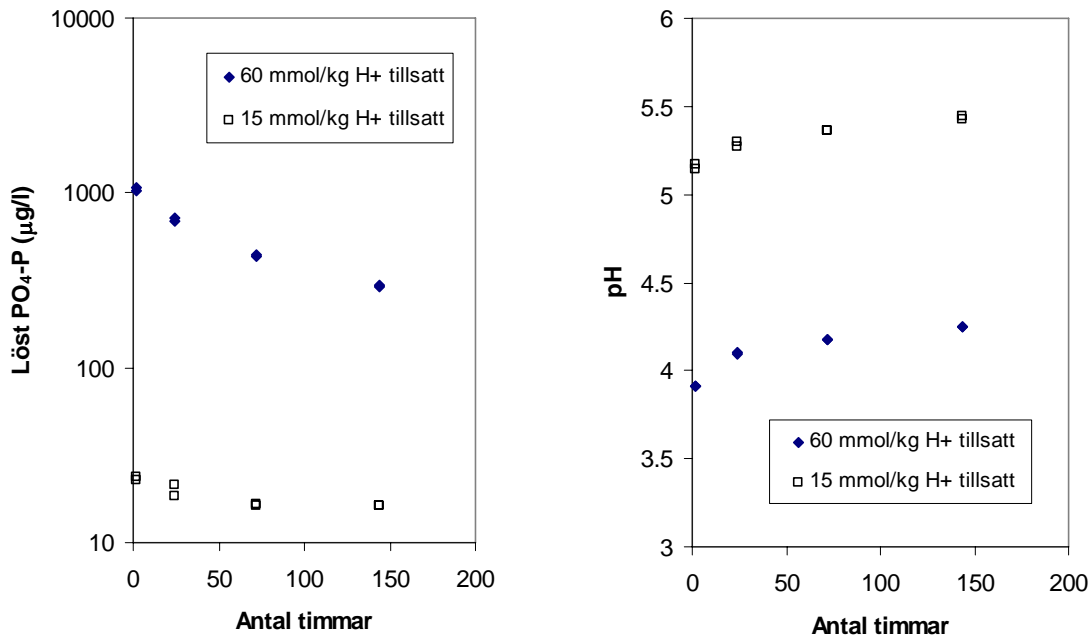
Med andra ord kan det ”negativa” pH-beroendet i Kungsängen förklaras med att relativt mycket av fosfor binds till reaktiva aluminiumpolymerer i lermineralen, vilka löses upp då pH sänks. Detta utgör samtidigt en möjlig förklaring till att jordar med hög lerhalt har ett ”negativt” pH-beroende eftersom där finns mer lermineral som kan lagra aluminiumpolymerer och som i sin tur kan binda fosfat.



Figur 5. Jämförelse mellan pH-beroendet för upplösningen av PO₄-P i Kungsängen A3 och geokemiska modellresultat med olika antaganden

4.4. Upplösning av fosfat från lerjord i sur miljö

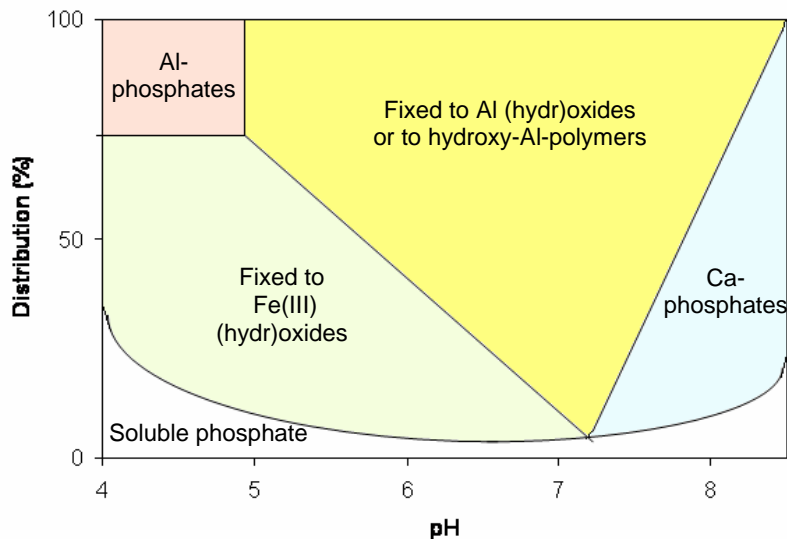
Figur 5 visar att det ”negativa” pH-beroendet för fosfat i lerjordar *kan* bero på att fosfor binder till hydroxy-Al-polymerer vilka är instabila då pH sänks (och omvänt nybildas då pH höjs). Detta är ingalunda en ny idé, hypotesen framfördes ursprungligen av Harsh & Doner (1985) för att förklara de sorptionsmaxima som Haynes (1982) rapporterade. Dock motbevisar inte simuleringen i Figur 5 en annan möjlig förklaring, nämligen att ett lägre pH leder till en ökad upplösning av kristallina kalciumfosfater. Denna hypotes framfördes av Hartikainen & Simojoki (1997) och skulle kunna förklara ett ”negativt” pH-beroende även i andra jordar än Fors. Dock skulle man i så fall förvänta sig att upplösningen av fosfor vid lågt pH är långsam och ökar med tiden, eftersom man under sådana förhållanden är långt ifrån jämvikt (apatitvittring).



Figur 6. Tidsförloppet för löst PO₄-P och pH i Kungsängen A3.

För att undersöka om så var fallet genomfördes försök med två olika tillsatser av syra till Kungsängen A3, och där proverna jämviktades under olika tider från 2 h till 6 d. Resultatet syns i Figur 6. Tvärtemot vad som skulle förväntas vid apatitvittring var koncentrationen upplöst PO₄-P som högst redan efter 2 h, varefter PO₄-P återsorberades i takt med att pH-värdet höjdes. Liknande resultat erhöles för övrigt för en annan jord (E21:2). Resultaten är konsistenta med en modell där upplösningen av PO₄-P styrs av snabba adsorptions/desorptionsprocesser till aluminium- och järnföreningar (som i Figur 5), men de förefaller inte vara förenliga med långsam vittring av kalciumfosfatmineral.

Således verkar den mest troliga hypotesen till det ”negativa” pH-beroendet vid lägre pH-värden vara att hydroxy-Al-polymerer eller någon annan hydrolyserad Al-fas, som binder fosfor vid högre pH-värden, löser upp sig då pH sänks. Med ledning av resultaten kan vi därför rita om Brady’s klassiska bild så att den passar bättre för svenska förhållanden, se Figur 7. Det bör påpekas att denna bild är något spekulativ och att det behövs direkta spektroskopiska analyser av olika fosforfaser i mark för att bekräfta och vidareutveckla bilden. I vårt nya Formas-projekt hoppas vi kunna komma vidare med detta.



uset av
orde Figur 1
t ungefär så
one för
kade jordar
ler.

5. Slutsatser

- Svenska brukade jordar med >10 % ler har i regel ett sorptionsmaximum mellan pH 6 och 7, då fosfor alltså är som minst lösligt i jorden. Undantaget är kalkinnehållande jordar, där sorptionsmaximum ligger högre.
- pH-beroendet för sorptionen förändras något vid tillsatser av fosfor, så att det flackas ut, dvs upplösningen av fosfat-fosfor blir mindre beroende av pH.
- Simuleringar med en geokemisk jämviktsmodell antydde att fosfor i lerjordar till ganska stor del binder till hydroxy-Al-polymerer eller till någon annan aluminiumfas, och detta kan förklara varför fosfor löses då pH sänks.

6. Tack

- till följande studenter som hjälpt till med datainsamling och laboratoriearbete: Kevin Kergoat, Kristina Dahlman, Nils Henoeh, Katja Larnholt, Jimmy Stensson, Nicholas Zmijewski, Emil Back, Erik Ellswerth-Stein, Elin Elmefors, Sara Frid, Erica Peters.
- till Inger Juremalm, Christina Öhman, Monica Löwén, och Magnus Mörth för hjälp med analyser.

7. Referenser

Brady, N.C., Weil, R.R. 2002. The nature and properties of soils, 13th edition. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, USA.

- Carlgrén, K., Mattsson, L. 1999. Swedish soil fertility experiments. *Acta Agric. Scand. B.* 51, 49-76.
- Devau, N., Hinsinger, P., Le Cadre, E., Colomb, B., Gérard, F. 2011. Fertilization and pH effects on processes and mechanisms controlling dissolved inorganic phosphorus in soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2980-2996.
- Goldberg, S., Sposito, G. 1984. A chemical model of phosphate adsorption by soils. 1. Reference oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 772-778.
- Gustafsson, J.P. 2001. Modelling competitive anion adsorption on oxide minerals and an allophane-containing soil. *Eur. J. Soil Sci.* 52, 639-653.
- Gustafsson, J.P., Persson, I., Kleja, D.B., van Schaik, J.W.J. 2007. Binding of iron(III) to organic soils: EXAFS spectroscopy and chemical equilibrium modeling. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1232-1237.
- Gustafsson, J.P. 2011. Visual MINTEQ, ver. 3.0. Available at: <http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/index.htm>.
- Harsh, J.B., Doner, H.E. 1985. The nature and stability of aluminum hydroxide precipitated on Wyoming montmorillonite. *Geoderma* 36, 45-56.
- Hartikainen, H., Simojoki, A. 1997. Changes in solid- and solution-phase phosphorus in soils on acidification. *Eur. J. Soil Sci.* 48, 493-498.
- Hartikainen, H., Rasa, K., Withers, J.A. 2010. Phosphorus exchange properties of European soils and sediments derived from them. *Eur. J. Soil Sci.* 61, 1033-1042.
- Haynes, R.J. 1982. Effects of liming on phosphate availability in soils. *Plant Soil* 68, 289-308.
- Hesterberg, D. 2010. Macroscale chemical properties and X-ray absorption spectroscopy of soil phosphorus. In: Singh, B., Gräfe, M. (Eds.), *Synchrotron-based techniques in soils and sediments. Developments in Soil Science, Vol. 34.* Elsevier, Burlington, MA., pp. 313-356.
- Karathanasis, A.D., Shumaker, P.J. 2009. Organic and inorganic phosphate interactions with soil hydroxy-interlayered minerals. *J. Soils Sediments* 9, 501-510.
- Murrmann, R.P., Peech, M. 1969. Effect of pH on labile and soluble phosphate in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 33, 205-210.

8. Övriga resultat

Inom projektet togs även fram en del övriga data, t.ex. sorptionsförsök för att ta fram data för s.k. isotermer, och vissa inledande tester för sorptionsförsök på lermineral (vermikulit) samt för karaktärisering av fosfor i mark med XANES-spektroskopi. Eftersom medlen inom detta projekt inte räckte mer än till att påbörja dessa aktiviteter, har de sammanförts med det nya Formas-projektet på SLU med Ann Kristin Eriksson som doktorand.

9. Publikationer

Ett manuskript för publicering i en vetenskaplig tidskrift (*Geoderma*) är under utarbetande.

10. Övriga resultatförmedling till näringen

Delar av resultaten har redovisats på SLU:s fosfordag i april 2010 och på den nordiska konferensen om små avlopp och markbaserad rening i februari 2011

(http://www.vavatten.se/wp-content/uploads/2011/03/Block-2_2-Jon-Petter-Gustafsson.pdf).