

石灰对紅壤中磷肥有效性的影响

魯如坤 于天仁 姚文華

(中国科学院土壤研究所)

酸性土壤,特别是紅壤的磷肥問題,引起了人們的廣泛注意。这不僅僅是因为紅壤中一般極端缺磷,而且也因为施入可溶性磷肥以后,即大量为土壤所固定¹⁾,而不能充分發揮其肥效;因之,使所施磷肥的利用率(这里所指的是当年的利用率)停留在極低的水平上,一般僅达15—30%,而在有些情况下,則只有5—10%²⁾。在以后的各生長季,也很少超过40%^[25]。所以,如何有效地提高紅壤中磷肥的肥效,就成为農業化学工作的当前重要任务之一。

在提高酸性土壤中磷肥肥效的問題方面,人們曾進行了大量的工作。最近,顆粒肥料、部位施肥、有机混合肥料等已經在苏联得到廣泛的应用,并產生了巨大的效果。而另一个農業上重要的措施——施用石灰——对于提高酸性土壤中磷肥肥效的作用,也愈來愈为人們所重視^[22]。因为在酸性土壤中,除了需要施用磷肥以外,还往往需要施用一定量的石灰,以促進植物的正常生長,因此,这两种肥料之間的关系,即石灰对磷肥肥效的影响的研究,具有一定的理論和实际意义。

最近二、三十年來,关于这一方面曾有大量的文献發表^[4,5,6,7,8,9,10,11,12,13];但是各个作者所得的結果,則是异常不一致的。例如, McGeorge(參見[12])認為,施用 CaCO_3 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不但对提高磷肥的肥效無益,反而可使肥效和植物吸磷量降低。Lesch用幼苗法得到的結果^[27]为:石灰的施用并不增加幼苗所吸收的磷量。Bohne 用黑麥所做的試驗^[13]中,石灰的施用在大多数情况下改善了植物的磷的营养,但不是所有情况下都是如此。Peküns(參見[12])認為在施用少量石灰时,可使植物生長減退,吸磷量減少;

- 1) “磷的固定”这一名詞,在文献上含义很廣,也很不一致,这里所指的是磷酸离子由溶液中减少的任何現象,而不論其本質如何。
- 2) 关于磷肥利用率(即施磷区和不施磷区,作物吸磷总量的差数,所占施磷量的百分数)的高低問題,最近利用示蹤原子^[1]証明:植物所吸取的磷量中,一部分來自所施磷肥,一部分則來自原來存在于土壤中的磷鹽;当施入磷肥后,植物所吸收的总磷量中,有很大一部分來自肥料,而从土壤磷中所吸收的磷量則减少,故結論說对于磷肥來講,其利用率当較一般所認為的利用率高。但是,这种現象,并不能減低紅壤中磷肥問題的嚴重性。

而在大量施用時，則有促進作用。Naftel^[13]發現增施石灰使植物中含鈣量增加，而植物對磷的吸收，則視土壤不同而異。但是大多數作者認為，在酸性土壤中施用石灰，可以增加磷鹽的有效性^[12,14,15,20]。

如果說，大多數的作者認為石灰的施用可以改善植物的磷的營養，那末在造成這種良好影響的原因方面，意見更是分歧的。例如，Kreyloig^[32]及 Аскинази 与 Ярусов^[37]強調微生物在轉化有機態磷方面的重要性，認為在這種過程中，石灰主要是對微生物的活動有促進影響。Thun^[30]及 Gericke^[31]認為，石灰對磷的有效性的有利作用，主要是由於石灰改善了植物的生長條件，因而增加了植物吸收磷的能力。還有更多的作者，如 Wrangell, Heuser, Engels, Rethsack, Neller^[11,26,28,32]等，則認為石灰使土壤中的磷酸鐵鋁轉化成相應的鈣鹽或鎂鹽，而增加了其有效性。而對於這種磷酸鐵鋁轉化為磷酸鈣的機構本身，意見也是不一致的。

因此，關於酸性土壤中施用石灰對於磷肥肥效的影響及其本質的問題，仍不能認為是已經解決了。本文的目的，就在於進一步闡明石灰施用對於紅壤磷肥肥效的影響，及這種影響作用的本質。

一．石灰對紅壤中磷鹽肥效的影響

(一) 石灰物質(鈣、鎂、鹽)和磷肥施用對植物生長的影響

盆栽試驗的供試土壤來自江西新建甘家山本所紅壤試驗場，是一種由第四紀紅色粘土發育的強酸性紅壤。試驗所以採用這種土壤，是由於該種土壤在江西湖南一帶分布頗廣，具有較大的代表性，另一方面，土壤所對該種土壤的物理、化學等方面的性質，已有較詳細的研究，這對於結果的解釋是有利的。該土壤的主要性質¹⁾(耕層 0—25 厘米土層)如下：

pH	有機質%	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	P ₂ O ₅ %	CaO%	MgO%
4.8	1.51	77.31	10.70	5.08	0.08	痕跡	痕跡

這種土壤的有效性磷極少，0.5N 醋酸溶性的磷，用通常的比色方法測定僅有痕跡而已。

盆栽時，每盆用風干土 7 公斤，所有處理均施 NH₄NO₃ 4.26 克(相當於 1.5 克 N)和 K₂SO₄ 1.85 克(相當於 1 克 K₂O)，以保證氮、鉀等營養的充足供應。磷肥以 CaH₄(PO₄)₂·H₂O 狀態分四級(0, 0.25, 0.5, 1.0 P₂O₅ 克/盆)施入，鈣則以 CaO 狀態分三級與全部供試土壤均勻混合施入(即 0, 5, 10 CaO 克/盆)。土壤濕度保持土壤最高持水量的 70%

1) 蔣柏濤、馮秀英分析。

左右。指示作物为蕎麥；蕎麥收割后，將所有处理的土壤全部混合均匀，混合后的土壤，每盆仍用7公斤，补施 NH_4NO_3 1.42克（相当于0.5克N），鎂以 MgCO_3 状态分三級（0, 5, 10 MgO 克/盆）与全部供試土壤混合施入，指示作物則为蚕豆，所有处理均重复三次，結果列于表1, 2中。

表1 CaO及磷肥施用对蕎麥產量的影响(植物干重克数, 三次重复平均)

施入 P_2O_5 量(克)	施入 CaO 量(克)		
	0	5	10
0	0.4	0.7	1.6
0.25	3.7	10.6	17.3
0.5	9.4	20.6	20.5
1.0	17.9	31.9	14.3

表2 MgO 及磷肥施用对蚕豆產量的影响(植物干重克数, 三次重复平均)

施入 P_2O_5 量(克)	施入 MgO 量(克)		
	0	5	10
0	7.8	7.5	13.8
0.25	10.0	14.3	17.2
0.5	17.7	19.2	23.9
1.0	24.4	30.4	30.1

石灰对于磷肥的作用，应该首先表现在供試植物的產量上。从表1, 2中可看出，在單施石灰或單施磷肥的情况下，蕎麥和蚕豆的產量虽有所增加，但都不能达到較高的数值。如在單施 CaO 时，即使达到每盆10克的用量，其產量仍然很低。在單施磷肥时，蕎麥的產量虽然增長較大，但是比較石灰和磷肥配合施用时的最高產量还要低約一半左右。这种情况說明，在紅壤中，磷肥和石灰的配合施用，將較其各自單独使用时要好得多，換句話說，即石灰的施用可对紅壤中的磷肥肥效產生良好影响。

从表2中可以看出，对于鎂質石灰(MgO)也有类似的趋向。例如，單施 MgO 时蚕豆的產量由不施时每盆7.8克增高至18.3克，如單施磷肥，產量由7.8克增高至24.4克，这些產量的增加虽然較大，但比兩者配合使用时的最高產量30.4克，仍相差很大。

表2中另一值得注意的情况是：蚕豆試驗所用的土壤是由蕎麥試驗之后的土壤混合而成，所以在原土中已有一部分磷肥及鈣鹽，因此，在單施 MgO 或磷肥的情况下，產量才能增大較快。这一方面說明了二者分別單施时產量增長較大的原因，另一方面也

說明 MgO 不但对那些与其同时施入的磷肥有良好影响, 而且对原来已经存在于土壤中的磷鹽也有良好作用。

由表 1, 2 的結果可以得出这样一个意見, 即在紅壤中石灰物質(鈣或鎂)对于磷肥的肥效能够產生良好影响。

如果更進一步地研究表 1, 2 的結果, 就会發現这种石灰对于磷肥的良好影响, 并不是在任何时候都是一样的。在表 1 中, 根据石灰在不同磷肥用量时对蕎麥產生的影响, 可以看到三种不同的情况:

(1) 石灰的良好影响表現顯著者: 在磷肥用量每盆为 0.25 克时, 增施 CaO (由 5 克增至 10 克), 使產量由 10.6 增加至 17.3 克, 即增加約 70%。

(2) 石灰的良好影响表現不顯著者: 在磷肥用量每盆 0.5 克时, 增施 CaO (5→10 克), 產量保持不变(在施 5 克 CaO 时, 產量为每盆 20.6 克; CaO 增至 10 克时, 產量为 20.5 克)。

(3) 石灰有不良影响: 在磷肥用量每盆为 1.0 克时, CaO 由 5 克增至 10 克, 使產量由每盆 31.9 克, 迅速降低至 14.3 克, 即降低一半左右。

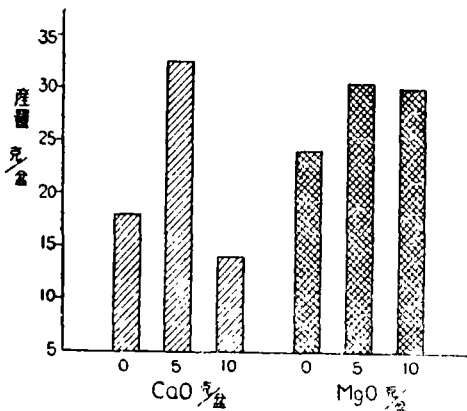


圖 1 石灰物質对磷肥(磷肥用量为 1.0 P₂O₅ 克/盆)肥效的影响

此外, 在表 1 中可以看到, 在所有的磷肥用量中(由 0 至 1.0 克), 当 CaO 由 0 增至 5 克时, 都对蕎麥的生長發生良好影响, 使產量增加一倍左右。

从表 2 也可發現类似情况。

为了更加明晰起見, 現將表 1, 2 的結果, 用圖表示于圖 1。

可以看出: 石灰物質(鈣、鎂)对于磷肥肥

效的影响, 是依石灰物質的用量、磷肥用量的不同而不同的。

从圖 1 不但可清楚地看出石灰物質对磷肥肥效在不同情况下的不同作用, 而且还看到 CaO 和 MgO 对于磷肥肥效的影响也是不同的。在 CaO 的情况下, 当磷的用量为每盆 1.0 克时, CaO 由 5 克增至 10 克, 可使蕎麥產量顯著降低; 而在 MgO 的情况下, 当磷的用量同为 1.0 克时, MgO 由 5 克增至 10 克, 并未使蚕豆的產量有什么减低。这一情况可能与鈣、鎂磷鹽的不同溶解度有关。

从上述的整个結果看, 石灰物質(鈣、鎂)对于紅壤中的磷肥肥效是有顯著影响的, 但这一影响表現的强度和方向(即是正的影响还是負的影响), 則要根据石灰用量、磷肥

水平、石灰物質的性質(特別是陽離子的性質)的不同而有所不同。

(二) 石灰对于作物含磷量的影响

土壤的有效磷的水平, 應該直接反映在生長于該种土壤中的植物含磷量上, 因此, 施用石灰是否能够影响磷肥的肥效, 也可由植物的含磷量上得到間接的証明。为此, 我們分析了盆栽試驗收穫物的含磷总量, 所用方法是先經三酸消化, 然后以磷鉬酸鉍重量法測定磷^[18], 結果列于表 3, 4。

表 3 CaO 及磷肥施用与蕎麥含磷百分率的关系(干植物中 $P_2O_5\%$)*

施入 P_2O_5 量(克)	施入 CaO 量(克)		
	0	5	10
0	0.32	0.20	0.14
0.25	0.21	0.28	0.28
0.5	0.32	0.30	0.38
1.0	0.48	0.47	0.46

* 包括种实和莖叶, 以風乾重为基数。

表 4 MgO 及磷肥施用与蚕豆含磷百分率* 的关系(植物中 $P_2O_5\%$ 数)

施入 P_2O_5 量(克)	施入 MgO 量(克)		
	0	5	10
0	0.22	0.20	0.30
0.25	0.25	0.35	0.30
0.5	0.28	0.30	0.30
1.0	0.30	0.31	0.39

* 包括种籽和植株, 以風乾重为基数。

石灰物質对植物中含磷百分率的影响, 應該有兩方面的原因, 一种是屬於土壤学方面的, 即石灰物質使土壤中磷鹽的有效性增加, 一种是屬於植物生理方面的, 即石灰物質中的鈣和鎂离子影响了植物中的含磷量。关于前一个原因, 將在本文的第二、三部分討論到, 关于第二个原因, 即关于鈣、鎂离子对植物含磷百分数的影响, 則文献中意見極为紛歧, 且到目前为止, 仍然沒有任何可为大多数学者認可的結論。僅从本試驗的結果來看, CaO 和 MgO 对植物中含磷百分率的影响, 似乎并不是十分顯著的。但是如果考慮到兩种肥料对植物所吸收的总磷量的影响, 則会得到完全不同的印象。表 5 和圖 2 是根据表 1 至表 4 的結果, 換算为每盆植物吸磷的总量。可以看出, CaO 和 MgO

的施用,对植物所吸收的磷量有非常明显的影晌,这种影响较图 1 中的产量趋势更为显著。例如,在磷量和 MgO 量高到一定水平后,产量已不再增加,而其所吸收的磷量则仍继续增高。至于在磷量和 CaO 量过高时的下降原因,将在第三部分中讨论到。

表 5 石灰物质(钙、镁盐)和磷肥施用与植物(蚕豆和蕎麦)吸磷总量(毫克 P_2O_5)的关系

磷肥(P_2O_5)用量 (克/盆)	CaO 用量(克/盆)			MgO 用量(克/盆)		
	0	5	10	0	5	10
0	1.28	1.40	2.24	17.16	15.0	41.40
0.25	7.77	29.68	48.44	25.00	50.05	51.60
0.5	30.08	61.80	71.90	49.56	57.60	71.70
1.0	85.92	149.93	65.78	73.20	94.24	117.39

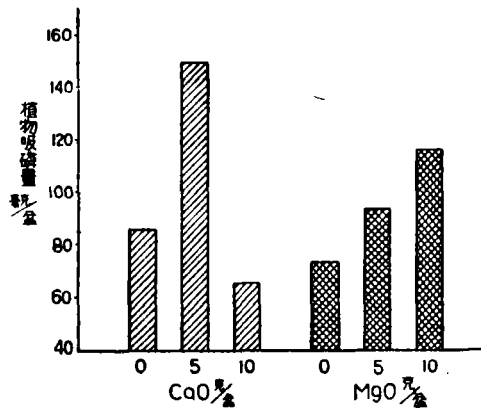


图 2 石灰物质用量与植物吸磷量的关系(当磷肥用量为 1.0 克 P_2O_5 时)

二. 石灰对磷盐肥效影响的可能原因

从上述结果来看,施用石灰对于红壤的磷肥肥效,是能够产生显著的影响的。但是产生这种影响的原因何在呢?关于这个问题,在文献中有着极为分歧的意见^[5,12,19,26,27,28,29,30,31,32,33]。但归纳起来,主要的有下面三种看法:(1)认为当石灰施入土壤中之后,改善了微生物的活动条件,使有机质分解加快,增加了植物的矿质养分,特别是含磷有机物的分解,增加了有效性磷的来源。(2)认为当施入石灰之后,改善了土壤的酸度条件,促进了植物根系的发育,从而加强了植物根对所施磷肥的利用能力。(3)认为施用石灰于酸性土壤,可以减少磷的固定,从而提高了磷肥的肥效。

关于第一种原因,在我们所研究的红壤中,所起的作用不会很大。例如,从表 1 中

可以看出, 当不施磷肥时, 虽然土壤肥力的其他因素(如 N, K, 水分等)都有充分的保証, 施用 CaO 也不能使蕎麥的產量有所增加。在我們所進行的其他試驗¹⁾中, 也都明顯地表明这种紅壤在不施磷肥时是不能有任何实际產量的。这种現象一方面当然說明紅壤中極端缺磷, 而另一方面也說明紅壤中的少量磷是以極难利用的礦物状态存在的。因此, 在我們試驗的条件下, 第一种原因是不占重要地位的。

在不施磷肥單施 MgO 时, 產量似有較大的增加(表 2), 但其主要原因当是由于該試驗所用的土壤已在第一次的試驗(即在 CaO 的試驗)时施入一部分磷肥所致, 而不應認為是由于有机磷的礦化作用。

当然, 这里并没有認為这种原因在任何情况下都不起重要作用, 可能在灰化土或其他富含有机質的酸性土壤上, 这种原因將起重要作用。因此也可想到, 上述几种不同看法的分歧点, 也許是由于沒有考慮到不同的环境因子(如土壤、植物等)所致。

关于第三种原因, 在本試驗的条件下, 可能是石灰物質影响磷肥肥效的一个重要因素。为此, 我們進行了比較詳細的工作。为了証实这种原因的重要作用, 第一步就要解决石灰物質(鈣、鎂)用量与磷肥固定的关系如何? 以及这种关系是否与植物產量相一致? 因此我們進行了如下的試驗: 称風干土 2.5 克, 加 5 毫升 1000 ppm 磷 (H_3PO_4 溶液) 溶液, 然后加入不同量²⁾的 $Ca(OH)_2$ 溶液(濃度为 0.01552 N), 加蒸餾水使懸液总体積为 50 毫升, 在振盪机上振盪 2 小时, 过夜, 懸液的一部分用來測定 pH (玻璃电極法)^[16], 另一部分過濾, 濾液用鈳鉬酸鉍法^[17]比色定磷。

另一試驗則是称風干土 100 克, 分別加入不同量的固体 $MgCO_3$, 加水至最高持水量的 50%, 保持一月, 待作用平衡后, 風干, 取風干标本 2.5 克, 加 1000 ppm 磷溶液 5 毫升, 加水至 50 毫升, 振盪, 其余分析手續同 $Ca(OH)_2$ 試驗。

試驗所用的土壤标本与盆栽試驗者相同, 但不是一次采集的。試驗結果列于表 6, 7。

从表 6, 7 的結果可以看出, $Ca(OH)_2$ 和 $MgCO_3$ 的加入, 相当顯著地影响了紅壤对磷肥的固定, 而这种影响的强度和方向, 是随着石灰物質的种类和用量的不同而不一样的。例如在表 6 中, 当 $Ca(OH)_2$ 的用量在 15 毫升以下时, $Ca(OH)_2$ 的用量愈多, 則土壤对磷的固定作用愈弱; 超过 15 毫升以后, $Ca(OH)_2$ 愈增加, 則磷的固定作用也愈增。到 25 毫升时(土壤的 pH 为 7.0), 土壤对磷的固定力与不加石灰者相等, 用量再增加

1) 未發表材料。

2) 顯然, 由于盆栽条件和實驗室的条件之間的差异, 我們在實驗室中所用的鈣量是远大于盆栽时的用量的, 正如盆栽时肥料的用量要比田間試驗要大的道理一样。因此, 實驗室結果將只能說明其相对的意义。

表 6 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 用量对磷固定量的影响

处	理	pH	固 定 量 (毫克当量 P/100克土)	固定(%)
0*	0 (毫当量/100克土)	3.45	14.7	75.5
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5 毫升/2.5 克土	3.1	4.11	14.0	72.0
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10 毫升/2.5 克土	6.2	4.98	12.4	64.0
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 15 毫升/2.5 克土	9.3	5.88	12.0	62.0
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 20 毫升/2.5 克土	12.4	6.50	12.9	66.5
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 25 毫升/2.5 克土	15.5	7.00	14.7	75.5
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 30 毫升/2.5 克土	18.6	7.41	16.2	83.5
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 35 毫升/2.5 克土	21.7	7.90	18.2	93.5
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 40 毫升/2.5 克土	24.8	8.23	18.5	95.4
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 50†毫升/2.5克土	31.0	9.00	19.3	99.2
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 60†毫升/2.5克土	37.2	9.72	19.4	100
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 70†毫升/2.5克土	43.4	10.09	19.4	100

* 即单加 1000 ppm 磷溶液 5 毫升, 而不加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液。

† 原为加浓 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0.0314 N) 25, 30, 35 毫升, 换算为稀 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液, 故为 50, 60, 70 毫升。

表 7 MgCO_3 用量对磷固定量的影响

处	理	pH	固 定 量 (毫克当量 P/100克土)	固定(%)
MgCO_3 0.1(克/100 克土)	2.39(毫当量/100克土)	4.12	15.2	78.5
MgCO_3 0.2(克/100 克土)	4.78(毫当量/100克土)	4.40	14.4	74.0
MgCO_3 0.4(克/100 克土)	9.56(毫当量/100克土)	5.76	12.4	64.0
MgCO_3 0.6(克/100 克土)	14.34(毫当量/100克土)	6.52	12.6	65.0
MgCO_3 0.8(克/100 克土)	19.12(毫当量/100克土)	7.00	12.5	64.5
MgCO_3 1.0(克/100 克土)	23.90(毫当量/100克土)	7.39	12.8	66.0

时, 固定作用反而超过不施石灰者, 甚至可将所加入的磷全部固定。

在表 7 中, MgCO_3 也能减低红壤中磷的固定作用, 但是 MgCO_3 增至一定限度后,

磷的固定几成一常数, 用量虽继续增加, 固定量也不再显著的增加。这可能是由于钙、镁离子不同的性质所致。

上述情况和盆栽试验的结果, 表现了非常一致的趋向, 为了便于比较起见, 现将表 6, 7 的结果, 用图表示于图 3, 如果与图 1 对照一下, 就会发现其间的密切关联性。

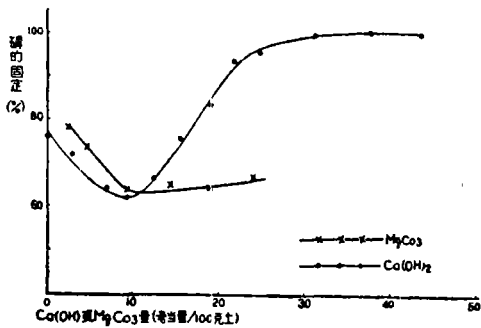


图 3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 MgCO_3 用量与磷固定的关系

如果按照一般的意见, 土壤磷的固定作用的减少, 就意味着有效性的增加, 那末从上述结果可能推断, 图 1 中所显示的石灰物

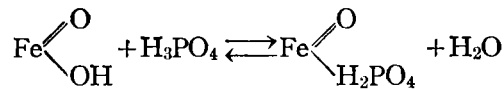
質对磷肥肥效的有利影响,是与固定作用的减低有关的。

但是这种因素是否是影响磷肥肥效的唯一原因,或者其所占的比重如何? 則还值得進一步的討論。盆栽試驗中所用的 CaO 量,分別相当于每 100 克土中 2.53 及 5.06 毫当量。因为盆栽中所施的磷量,較化学研究中所加者低得多,所以二者难于進行比較。但是根据其他結果^[23] 当紅壤中施入少量磷时,几可全部被土壤所固定,而表 5 的材料顯示,在施磷而不施石灰时,植物仍能吸收大量的磷,并基本上生長良好,且在施入一定量的 CaO 或 MgO 时,植物所吸收的磷量,往往較不施石灰者增高一倍或更多。因此大致可以說前述第二种可能的原因,即因为施用石灰而改善的植物生長条件,也是磷肥肥效較高的重要因素之一。至于兩种因素各占的比重如何,則需要進一步的研究。

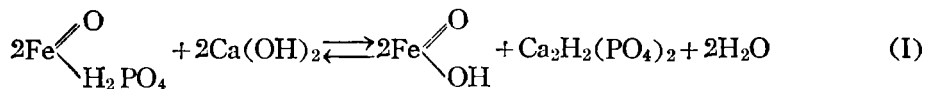
可見,石灰物質对于磷肥肥效的影响原因是复雜的,它决定于磷肥和石灰物質的种类及用量,决定于土壤的性質,也决定于不同植物的生理特点。

三. 石灰影响磷的固定的機構

从上面的結果中可以看出,石灰对于紅壤中磷的固定作用的影响,是影响紅壤磷肥肥效的重要原因之一,这就發生了这样一个問題,即:石灰物質是通过什么方式來影响磷的固定? 可以設想,在强酸性的紅壤中,一旦施入可溶性磷肥之后,当可迅速進行固定作用^[3],这种作用的本質是極其复雜的,而且意見也很分歧^[24,25]。但在紅壤中,磷酸与三氧化物作用的固定作用應該是主要的。为了簡單起見,我們用下式代表紅壤中鐵的固磷作用:



但当紅壤中施入石灰物質之后,則將進行下列的轉化作用^[30]:



在石灰物質过量的情况下,所生成的 $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$ 將進一步轉化为更加基性(即向磷酸三鈣方向轉化)的状态。

从(I)式可以看出,磷的鐵鋁鹽类,因施用石灰物質而向磷的鈣鹽方向轉化,这种轉化將增加磷鹽的溶解度,減少磷的固定,因而也就增加了磷肥的肥效。

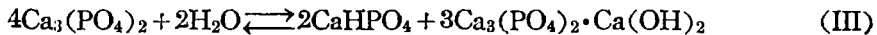
另一方面,磷的鐵鋁鹽类,在土壤中將進行水解,如以 RPO_4 代表磷酸鐵鋁的鹽类,則^[5]:



这种水解作用,可以提高这种难溶性磷鹽的溶解度。可以想見当施用石灰时,土壤的 pH 也随着升高,这种 pH 的升高將有利于(II)式向右進行。

上述的两个主要作用(磷鹽状态的轉化和磷鹽的水解)都能使磷的固定减小,使磷肥肥效增加。这应该是石灰对磷肥肥效產生良好影响的重要原因。

尽管当石灰物質的用量進一步增加时,(I)式所產生的 $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$ 就將轉变为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 其溶解度即将降低。但是在酸性土壤中,这种轉变將不至明顯的降低磷肥肥效;因为土壤的性質(土壤酸度)和植物的性質(利用难溶性磷鹽的能力)都將可克服因这种轉化而產生的溶解度的降低。不过我們知道 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 是一种不穩定的化合物,它只在 pH 6.4—7.0 时可以存在^[5], 超过此范围,即進行水解:



(III) 式所生成的 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca(OH)}_2$, 溶解度較 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 更低得多,而另一生成物 CaHPO_4 , 也將与其他的石灰物質作用而又参与到这个轉化中來。因此,这种轉化將大大影响其肥效,在上述試驗中石灰在超过某一用量后所發生的減產現象当系由此之故。

从(I)看,增加石灰用量,將使(I)式向右方進行,即向提高肥效的方向進行。从(II)式看,提高土壤 pH 將使(II)式向右方進行,即向加速水解的方向進行。因此,提高石灰用量和增高 pH, 將使磷肥肥效增加,但当 pH 和石灰用量增高至一定数值时候,則 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca(OH)}_2$ 將逐漸形成,这种作用的结果是趋向于降低磷肥肥效的。因此,这里就存在着一个矛盾,就必须闡明这两个矛盾因子在不同条件下所起

的作用如何,其間的相互关系如何。

我們首先進行了当 pH 相同时不同鈣量对于磷固定影响的試驗。試驗是这样進行的,称風干土 2.5 克,加入不同量的 CaSO_4 溶液 [CaSO_4 的濃度是 0.0155 N 和 Ca(OH)_2 的濃度相同], 并为了調節 pH, 也加入了少量的 Ca(OH)_2 。所有处理都加入同量的磷酸溶液,并使其最終濃度为 100 ppm 的磷,总体積为 50 毫升。然后振盪 2 小时,过夜,過濾,其他步驟和測定同前,所得結果列于表 8 及圖 4。

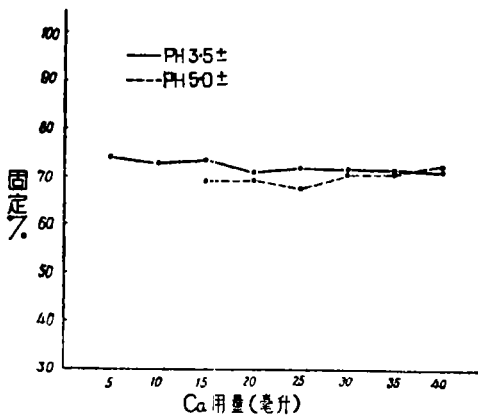


圖 4 不同鈣量对磷固定的影响

从表 8 中可以看出,在 pH 3.5 和 pH 5.0 左右时,鈣量由 5 毫升增至 40 毫升(即 Ca

表8 不同鈣量对磷固定的影响

处	理	pH	固定量(毫克当量 P/100克土)	固定(%)
CaSO ₄	5 毫升	3.60	14.4	74
CaSO ₄	10 毫升	3.50	14.2	73
CaSO ₄	15 毫升	3.55	14.3	73.5
CaSO ₄	20 毫升	3.50	13.8	71
CaSO ₄	25 毫升	3.50	14.0	72
CaSO ₄	30 毫升	3.42	13.9	71.5
CaSO ₄	35 毫升	3.48	13.9	71.5
CaSO ₄	40 毫升	3.42	13.8	71.0
CaSO ₄	5 毫升 Ca(OH) ₂ 10 毫升	5.12	13.4	69
CaSO ₄	10 毫升 Ca(OH) ₂ 10 毫升	5.20	13.5	69.5
CaSO ₄	15 毫升 Ca(OH) ₂ 10 毫升	4.99	13.2	68.0
CaSO ₄	20 毫升 Ca(OH) ₂ 10 毫升	5.00	13.7	70.5
CaSO ₄	25 毫升 Ca(OH) ₂ 10 毫升	5.00	13.8	71
CaSO ₄	30 毫升 Ca(OH) ₂ 10 毫升	4.90	13.9	71.5
CaSO ₄	35 毫升 Ca(OH) ₂ 10 毫升	4.94	14.0	72.0
CaSO ₄	40 毫升 Ca(OH) ₂ 10 毫升	4.91	14.1	72.5

用 0.08 毫当量增至 0.62 毫当量), 对于磷的固定影响很小。根据 Benne^[21] 的試驗, 在 pH 5.5 以下时, 鈣量的增加并不能形成磷鹽的沉淀; 这与我們的結果相符, 即在 pH 5.5 以下时, 鈣量本身的增加不能影响 (I) 式中作用的進行, 因而磷的固定量变化很小。那末, 在什么 pH 值的情况下鈣量才能影响 (I) 式進行呢? 为此, 我們又進行了下一个試驗: 称土壤 2.5 克, 加入足量的鈣鹽 (加 0.1 克 CaSO₄, 在总体積为 50 毫升时, 几达饱和), 并以少量 Ca(OH)₂ 溶液調節 pH, 加 1000 ppm 磷溶液 5 毫升, 加水至 50 毫升, 振荡, 过夜, 余同前, 結果列于表 9。

表9 pH 在鈣鹽存在时对磷的固定的影响

Ca(OH) ₂ 加入量 (毫升)	pH	固定量 (毫克 P/100克土)	固定(%)
10	4.81	130.4	65.2
15	5.45	130	65.0
25	6.48	163.4	81.7
35	7.00	192.4	96.2

現將表 6, 9 中的部分結果, 一并用圖 5 表示。很顯然, 从实验的条件里我們可以發現实綫部分 (CaSO₄) 的鈣量是远大于虛綫部分 [Ca(OH)₂] 的鈣量的。但是从圖中可以看出, 兩条曲綫在 pH=5.0 时几相重合, 而 pH 5.0 以上, 兩曲綫即愈距愈远, 鈣量高者 (CaSO₄ 处理) 磷的固定作用也較大。这說明 pH 5.0 左右是一个臨界点, 在 pH 5 以下

时, 钙量对于磷的固定量似乎基本上不發生重大的影响, 在超过 pH 5 时, 則逐漸顯示其影响。而随着 pH 的增高, 影响也愈来愈大。

为了進一步檢証上述結果, 又進行了另一試驗。称土壤2.5克, 加入不同量的NaOH以得到不同的 pH, 然后加入磷的溶液, 最后稀釋至 50 毫升, 振盪, 过夜, 过濾, 余同前, 所得結果列于表10。

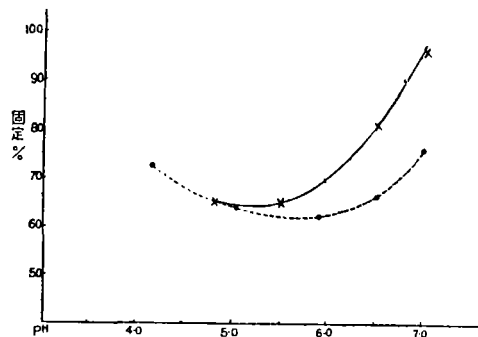


圖 5 鈣在不同 pH 时对磷固定量的影响

表 10 pH 对磷固定的影响

NaOH 溶液加入量(毫升)*	pH	固定量 (毫克 P/100克土)	固定(%)
2	4.03	146.4	73.2
6	5.11	126	63.0
10	6.10	106.4	53.2
15	6.90	97.4	48.7
25	8.09	75.4	37.7
35	9.0	59.0	29.5

* NaOH 溶液濃度約为 0.10 N, 未滴定。

現將表 6, 10 的結果合并繪于圖 6, 以便于比較。

圖 6 中的实綫部分是根据表10的結果繪出的, 虛綫部分則是根据表 6 的結果繪出。兩曲綫在同一 pH 时所表現的差异, 当是由于 Ca^{++} 和 Na^+ 的不同所致。

从圖中可以看出, pH 5.2 左右似为一臨界点, 在此以下, 兩曲綫完全重合, 即說明在此 pH 以下时, 不同的陽离子本身对于磷的固定量的影响沒有差别, 而超过此 pH 时, 离子差异的影响逐漸顯著。从磷固定的观点來看, Na^+ 所起的作用只是影响体系的 pH。因为 Na^+ 并不能与磷酸生成任何沉淀, 所以大体上可以說, 圖 6 中兩綫的差异, 主要决定于 Ca^{++} 离子。因此, 鈣在 pH 5.0 左右以下时, 对于磷的固定量影响很小, 而超过这个臨界 pH 后, 影响即随着鈣量的增加和 pH 的升高而逐漸顯著。

在圖 6 的實綫部分可以看出，pH 本身的不断增高只会加速磷酸鉄鋁鹽类的水解（即加速 II 式的進行），而使其肥效不断提高。磷鹽在 pH 升高时的肥效所以降低，則將是由于难溶性磷酸鈣鹽的形成所致。

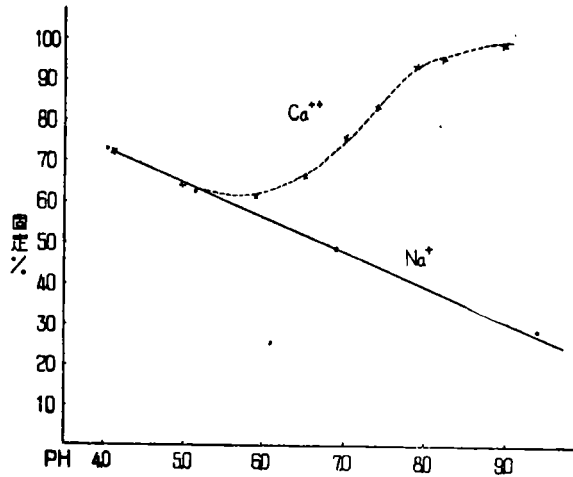


圖 6 不同 pH 时 Ca^{++} 和 Na^{+} 离子对磷固定的影响

摘 要

为了研究石灰物質对紅壤磷肥肥效的影响及其本質，分別進行了盆栽和化学試驗。盆栽試驗以蕎麥和蚕豆为指示作物，試驗表明石灰对紅壤磷肥肥效有顯著影响，但这种影响的方向（即良好的影响和不良的影响）和强度，則視石灰用量、磷肥水平以及石灰物質的性質等而异。

紅壤施用石灰后顯著地增加供試植物的吸磷总量。

在本試驗的条件下，石灰影响紅壤磷肥肥效的主要原因可能是由于对磷肥固定量的影响所致。因施用石灰而促進了植物利用磷肥的能力，也可能是重要原因之一。

当 pH 5.0 左右以下时，CaO 对磷有效性的影响是由于改变了土壤的 pH，因而加速了磷酸鉄鋁的水解所致。超过 pH 5.0，則因磷酸鈣鹽沉淀（包括磷灰土型鹽类）的逐渐形成，而使磷的肥效降低。

对于 MgCO_3 和 NaOH 來說，則因不能与磷鹽形成难溶性化合物，故不致顯著影响磷的溶解度，而且随着这些物質用量的增加，由于 pH 的升高，还可以提高已被固定的磷酸鉄、鋁鹽类的水解。

参 考 文 献

- [1] Шапошникова, А. Н., 1950. Повышение эффективности фосфорнокислых удобрений на дерново-подзолистых почвах. *Труд. Поч. Ин. им. В. В. Докучаева*, **31**, 252-269.
- [2] Соколов, А. В., 1953. Применение изотопа фосфора в агрохимических исследованиях. *Вестник АН СССР*, № 9.
- [3] Прянишников, Д. Н., 1952. Агрохимия. Сельхозгиз.
- [4] Соколов, А. В., 1950. Агрохимия фосфора. *Изд. АН СССР*.
- [5] Аскинази, Д. Л., 1949. Фосфатный режим и известкование почв с кислой реакцией. *Изд. АН СССР*.
- [6] Кораблева, Д. И., 1950. Влияние длительного последствия известки на фосфорный режим дерново-подзолистых почв. *Памяти Акад. Д. Н. Прянишникова*, 401-418.
- [7] Тюменцев, Н. Ф., 1954. О теоретических основах известкования почв. *Агробиология* № 4, 145-158.
- [8] Troug, E., 1931. Available calcium and magnesium in relation to phosphate utilization. *J. Amer. Soc. Agron.*, **23**, 1055.
- [9] Troug, E., 1948. Lime in relation to availability of plant nutrient. *Soil Sci.*, **65**, 1-9.
- [10] Schmehl, W. R. et al., 1950. Causes of poor growth of plants on acid soils and beneficial effects of liming: I. Evaluation of factors responsible for acid-soil injury. *Soil Sci.*, **70**, 393-410.
- [11] Neller, J. R., 1953. Effect of lime on availability of labeled phosphorus of phosphates in Rutledge fine sand and Marlboro and Carnegie fine sandy loams. *Soil Sci.*, **70**, 103-108.
- [12] Beater, B. F., 1945. The value of preliming as a means of improving the absorption of phosphorus by plant. *Soil Sci.*, **60**, 337-352.
- [13] Naftel, J. A., 1936. Soil liming investigations: II. The influence on the sorption and distribution in aqueous and soil colloidal system. *J. Amer. Soc. Agron.*, **28**, 740-752.
- [14] Cook, R. L., 1935. Divergent influence of degree of base saturation of soils on the availability of native, soluble and rock phosphate. *J. Amer. Soc. Agron.*, **27**, 297-311.
- [15] Dunn, L. E., 1943. Effect of lime on the availability of nutrients in certain western Washington soils. *Soil Sci.*, **56**, 297-316.
- [16] 李慶遠、魯如坤編, 1953. 土壤分析法. 科学出版社出版.
- [17] Kitson, R. E. et al., 1944. Colorimetric determinations of phosphorus as molybdivanadophosphoric acid. *Ind. & Eng. Chem. Anal.* Ed. 16: 379-383.
- [18] Piper, C. S., 1953. Soil and Plant analysis. Interscience Pub.
- [19] Naftel, J. A., 1937. Soil liming investigations: III. *J. Amer. Soc. Agron.*, **29**, 520-536.
- [20] Troug, E., 1953. Liming in relation to availability of native and applied phosphorus. *Soil & Fertilizers phosphorus in crop nutrition*. Academic Press, 281-297.
- [21] Benne, E. J. et al., 1936. The effect of Ca^{++} and reaction upon the solubility of phosphorus. *Soil Sci.*, **42**, 29-38.
- [22] Гарднер, Г. и Гарнер, Г., 1954. Известкование почв в Англии. Изд. Иностранной Литературы Москва.
- [23] 于天仁, 1950. 磚紅壤的磷酸固定作用及其与游离鉄的关系. 中國土壤学会会志, **1** (3-4), 187-192.
- [24] Alan Wild, 1950. The retention of phosphate by soil—a review. *J. of Soil Sci.*, **1**, 221-238.

- [25] Ulrich Schoen, 1953. Die Bindung von Anionen. besonders von Phosphat-Ionen an Tonen — eine Übersicht. *Z. Pflanzenernähr. Düng. u. Bodenkunde*, **60**(105), 31-54.
- [26] Engels, O., 1933. Über der Einfluss verschieden starker Kalgaben auf die Löslichkeitsverhältnisse der Phosphorsäure in saure Böden. *Z. Pflanzenernähr. Düng. u. Bodenkunde*, **A. 30**, 312-319.
- [27] Lesch, W., 1933. Beitrag zur Kenntnis des Einflusses des Kalkzustandes eines Bodens auf die Aufnahmefähigkeit der Pflanzen für Phosphorsäure und Kali. *Z. Pflanzenernähr. Düng. u. Bodenkunde*, **A. 32**, 20-32.
- [28] Engels, O., 1936. Der Einfluss einer Kalkdüngung auf die Löslichkeitsverhältnisse der Phosphorsäure in sauren Böden. *Z. Pflanzenernähr. Düng. u. Bodenkunde*, **43**, 350-356.
- [29] Köttgen, P. und Jung, L., 1941. Über der Einfluss des Ca- und K-Ions auf die Löslichkeit der Phosphorsäure, untersucht an einem Löss-Lehmboden der Wetter. *Bodenk. u. Pflanzenernähr*, **25**, 58-64.
- [30] Thun, R., 1942. Über das Wirkungsverhältnis dolomitischer Graukalke zu gewöhnlichen Weiskalken. *Bodenk. u. Pflanzenernähr*, **28** (73), 216-234.
- [31] Gericke, S., 1943. Untersuchungen über die umsetzungen Zwischen Phosphorsäure und Kalk in Boden. *Bodenk. u. Pflanzenernähr*, **32**, 171-192.
- [32] Bohne, H., 1949. Laboratoriumversuche zur Frage der Mobilisierung der Bodenphosphorsäure durch Kalk auf sauren Böden. *R. Pflanzenernähr Düng. u. Bodenkunde*, **43** (88), 37-55.
- [33] Bohne, H., 1950. Gefässversuche zur Frage des Einflusses einer Kalkung auf die Ernährung der Pflanzen mit Düngerphosphorsäure auf saurem Boden. *Z. Pflanzenernähr. Düng. u. Bodenkunde*, **48** (93), 118-134.
- [34] Jacob, A., Zur Frage der Magnesiadüngung. Magnesium — ein Pflanzenernährstoff. s. 45-68. Berlin.

ВЛИЯНИЕ ИЗВЕСТКОВАНИЯ КРАСНОЗЕМОВ НА ДОСТУПНОСТЬ РАСТЕНИЯМ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

Лу Жу-кун, Юй Тянь-жэнь и Юан Уэн-хуа
(Почвенный институт, Академии Наук Китая)

РЕЗЮМЕ

Из данных лабораторных и вегетационных опытов с красноземами могут вытекать следующие выводы:

1. Известкование красноземов оказывает значительное влияние на эффективность фосфорных удобрений и урожай культур (Гречихи и конские бобы), причем направление (положительное и отрицательное) и интенсивность влияния зависят от дозы извести и фосфорных удобрений а также в свойств извести (В частности видов катионов известковых материалов).
2. Основными причинами повышения доступности растениям фосфорных удобрений при известкований на красноземах могут служить ослабление поглощения фосфорной кислоты почвой и повышение способности корневой системы растений к усвоению малорастворимых фосфатов.
3. Влияние известкования на минерализацию органического фосфора в красноземах не является основной причиной положительного действия известкования.
4. Когда значение рН ниже 5,5, количество кальция не оказывает значительного влияния на поглощение почвой фосфорной кислоты, а когда значение рН выше 5,5, поглощение фосфора будет поднимается по мере увеличения количестве кальция.