

从磷酸盐位探讨土壤中磷的固定 机制及其有效度问题*

洪顺山** 朱祖祥

(浙江农业大学土壤农化系)

最近几年来,我国矿质磷肥施用量年年都有大幅度增加。但从同位素研究及全国试验结果来看,一般作物当季对过磷酸钙中磷的回收率只有10—30%左右(中国科学院南京土壤研究所,1978)。在缺磷特别严重的红壤,紫云英对磷肥的回收率也只有五分之一至三分之一左右(罗永进等,1964)。紫云英对磷肥肥效的反应一般是比较显著的,紫云英尚且如此,其他作物对磷肥的回收率当更不及此数。这说明施用磷肥还存在如何提高其肥效的问题。

要提高磷肥肥效,需要进一步弄清楚磷肥在土壤中的固定机制。关于磷肥在土壤中固定机制的研究工作,一直都是国内外土壤和农业化学界所关注的重要问题之一,因此文献浩瀚,假说众多。但从近年土壤化学的发展情况对照我国在这方面研究成果来看,有几点值得注意:1. 过去虽然已明确了土壤中磷的固定机制受土壤pH的影响,但由于没有认识到过磷酸钙施肥点上的三相点或介稳三相点溶液的强酸性特征($\text{pH} < 3$)(Lindsay et al., 1959),所以对于一般农业土壤在施用过磷酸钙时普遍存在着的局部强酸条件而引起的固磷机制及其重要意义认识不足。2. 近代对于 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{R}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 系统中所形成的各种磷盐的 X-射线鉴定 (Lindsay et al., 1962) 以及关于土壤磷盐的研究 (Hagin et al., 1962; Weir et al., 1963; Lindsay et al., 1959; Chakravarti et al., 1962; Taylor, 1962), 使我们对磷肥在土壤中转化时所形成的主要磷盐形态有所了解, 这些磷盐主要的有粉红磷铁矿、磷铝石、无定形磷酸铝、钾磷铝石、氢氧磷灰石、磷酸八钙和磷酸二钙等等。而这些磷盐溶度积的测定 (Bache, 1963, 1964; Lindsay et al., 1960; Mattingly et al., 1967) 又为我们根据溶度积原理来阐明其固定机制提供了理论依据。3. 近代土壤化学界所提出的关于磷酸盐位的概念, 使我们有可能把土壤中的固磷机制和土壤对有效磷的供应强度概念联系起来, 把固磷作用的溶度积理论和能量概念联系起来。4. 过去对溶度积理论及磷酸盐位的应用偏于石灰性土壤 (即只注意到土壤中有效磷的供应强度和土壤石灰位的关系), 而对于酸性土壤的磷酸盐位和氢氧化铁、铝位的关系则很少涉及。鉴于我国南方主要为酸性土区, 而过磷酸钙施肥点的酸度又特别强, 故探索磷酸盐位和氢氧化铁、铝位的关系, 从而了解强酸性条件下磷的固定机制是很有必要的。

本文即以上述的历史背景和研究成果为依据,运用磷位理论,探讨磷酸盐在几种土壤

* 本文原稿于1965年下半年收到,因本刊暂时停刊而未发表。现稿于这次刊出前曾由原作者作了一些补充和修改。

** 现在浙江富阳中国林业科学研究院亚热带林业科学研究所工作。

中的转化规律及其对有效度的影响。试验及讨论中所应用的关于磷酸盐位的理论，另文说明之(朱祖祥,1979)。

一、实验所用土样的性质

实验所用的土壤和粘土矿物主要有九种：1. 红砂土,由低丘红砂岩形成的水田土壤, pH5.7, 含有机质 0.58%；2. 白浆土(表层), 这是一种河谷冲积性水稻土, pH6.7, 含有机质 1.78%；3. 白浆土(底层), 同上, pH7.77, 含有机质 0.23%；4. 石门红壤(1),属第四纪红色粘土, 采自生荒地, pH5.45；5. 石门红壤(2), 同上, 质地较粘重, pH5.27, 含有机质 1.50%；6. 茅草山红壤及 7. 九龙红壤, 这两种土壤母质均为由第四纪红色粘土发育成的低丘红壤, 前者为茶园, 后者为果园, pH 分别为 5.4 和 5.14；8. 高岭土, 产于江苏阳山, pH7.20；9. 蒙脱土, 采自辽宁锦西, pH8.47。这些土壤缺磷都很严重, 尤其是红壤, 盆栽试验表明, 如果不施磷肥, 作物几乎长不起来。各个土样的滴定曲线见图 1。

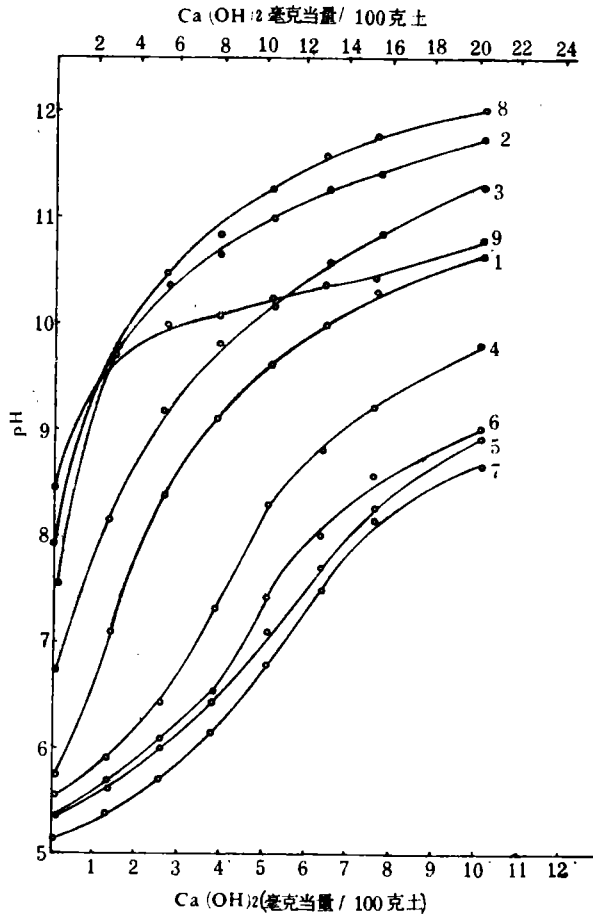


图 1 土壤滴定曲线

注(1) 曲线编号同土样代号；(2) 1 至 7 号曲线用底坐标, 8 至 9 号曲线用顶坐标。

二、分析方法

pH 的测定: 应用雷磁 25 型酸度计在 25℃ 恒温室中测定。

磷的测定: 浓度较高时用钒黄比色法; 浓度较低时用钼兰比色法, 显色后在 72 型光电分光光度计中读数。光源波长分别为 470nm 及 660nm。

钙的测定: 采用 EDTA 半微量滴定法, 以铬黑 R 作指示剂, 铁、铝离子用三乙醇胺掩蔽。由于滴定溶液的 pH 高于 12, 所以先加入过量 EDTA 以防止磷酸钙沉淀, 然后再用标准钙回滴。为了稳定滴定过程中的 pH 值, 加入 1 M 硼砂-氢氧化钠缓冲溶液 (pH12.4) 数毫升。

铝的测定: 采用 EDTA 半微量滴定法 (Nieuwenbury, 1963), 双硫腺作指示剂, 用氯化锌回滴。当溶液中有 Fe^{+++} 存在时, 先用浓碱沉淀分离之。

铁的测定: 用邻啡罗啉比色法测定。为了防止磷酸钙沉淀, 比色溶液的 pH 调至 5.0 左右。

离子活度计算法: 设 c 代表所测得的离子浓度, f 代表活度系数, a 代表活度 ($a = f \cdot c$), c_P 代表溶液中全磷浓度, k_2 代表 $H_2PO_4^-$ 的第二解离常数, 也即 $k_2 = a_{H^+} \cdot a_{HPO_4^{2-}} / a_{H_2PO_4^-}$, 由于溶液中的磷在测定土样的 pH 范围内主要只有 $H_2PO_4^-$ 及 HPO_4^{2-} 两种形态, 故

$$c_P = c_{H_2PO_4^-} + c_{HPO_4^{2-}} = a_{H_2PO_4^-} / f_{H_2PO_4^-} + a_{HPO_4^{2-}} / f_{HPO_4^{2-}},$$

由此便可从全磷浓度 c_P 依下式计算出 $H_2PO_4^-$ 的活度:

$$a_{H_2PO_4^-} = c_P \cdot \frac{a_{H^+} \cdot f_{HPO_4^{2-}}}{K_2 + \frac{f_{HPO_4^{2-}}}{f_{H_2PO_4^-}} \cdot a_{H^+}}$$

上式中的 a_{H^+} 可从 pH 换算出来, $f_{H_2PO_4^-}$ 及 $f_{HPO_4^{2-}}$ 等活度系数则用 Kielland 公式计算 (Kielland, 1937)。钙、铁和铝等的离子活度是从测得的离子浓度乘上该离子的活度系数求得。

三、各种土壤固磷量及其与 pH 的关系

许多研究工作都指出土壤的固磷量与土壤的 pH 有密切相关, 但这些研究工作在方法上都存在着或多或少的问题。有的是根据不同土壤的试验结果进行归纳的; 有的是对同一土壤进行不同酸度调节后再测定其固磷量, 然后探求其固磷量和 pH 的关系。前者的缺点在于土壤不同所带来的许多因素的差异, 后者的缺点是忽视了在酸度调节过程中所带来的交换性阳离子状况的变化。为了进一步明确酸度和固磷量的真实关系, 我们进行了如下试验: 取细土分成八份, 每份 5 克, 用饱和石灰水调节 pH, 加标准 $CaCl_2$ 溶液, 使各个处理含钙量相同, 并用蒸馏水调整水土比例使相等。摇匀静止后, 各加 KH_2PO_4 水溶液, 以 200 毫克 P/100 克土的比例处理土壤, 最后再补加水量, 使水土比为 50:1。振荡 3 小时后用离心法分离土壤, 清液用作测定磷的浓度和 pH。磷的固定量以加入磷量扣除溶液中的磷量求得, 结果详见图 2。

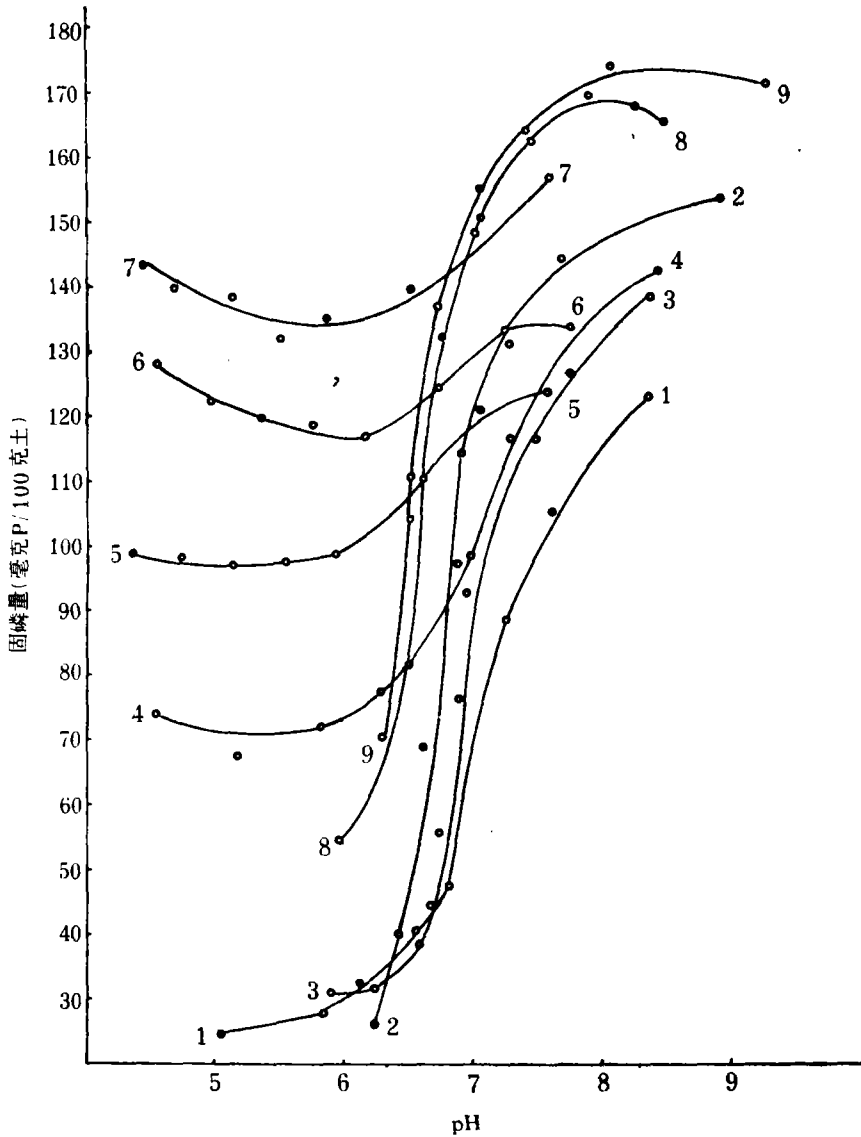


图2 土壤固磷量与 pH 的关系(土壤中交换性阳离子状况相等)

1. 红砂土; 2. 白浆土(底土); 3. 白浆土(表土); 4. 石门红壤(1); 5. 石门红壤(2);
6. 茅草山红壤; 7. 九龙红壤; 8. 高岭土; 9. 蒙脱石。

图中曲线可分三种类型,以四种红壤为第一类(包括曲线4, 5, 6, 7),白浆土和红砂土为第二类(包括曲线1, 2, 3),两种粘土矿物为第三类(包括曲线8, 9),第一、二两种类型曲线的共同特点是: 第一,土壤酸度对磷的固定量有明显的影响,在 pH6.0 左右,曲线都出现低谷,表明这一段 pH 值范围内土壤的固磷量最少; pH6.5—7.0 处,土壤固磷量有突然上升的趋势,而尤以白浆土和红砂土上升为烈。当曲线向酸性一端延伸时,红壤曲线有平缓上升的趋势,全部曲线升降趋势启示我们,从发挥磷肥有效率来看,石灰施用的标准以使土壤 pH 保持在 6 左右为宜。第二,各种土壤的固磷量有显著的差别,以 pH6.0 作为比较标准,红壤固磷量特别多,固磷量最多的九龙红壤每百克土壤达到 135 毫克磷,

而固磷量最低的白浆土和红砂土每百克土壤仅固磷 30 毫克左右,两者相差 4.4 倍。值得注意的是高岭土没有表现出强烈的固磷作用,每百克高岭土的固磷量少于 60 毫克磷。由此推论红壤的巨大固磷能力主要不是由于其所含的高岭土类粘粒矿物所产生的。

四、土壤中固定磷盐的最初形态及其与 pH 的关系

(1) 在酸性至微碱性范围 (pH3.1—7.8) 内,土壤固定磷盐的形态:

溶性磷肥施入土壤后,究竟以何种磷盐形态被固定下来,这个问题十分重要,因为它涉及所固定的磷盐对作物的有效度问题。为此,我们进行了如下试验:

表 1 土壤 pH 对平衡溶液中石灰位和磷位的影响 (25℃, 平衡时间一星期)

土壤	pH	pCa	pH ₂ PO ₄	pH - 0.5pCa	0.5pCa + pH ₂ PO ₄
白 浆 土	7.84	3.15	3.78	6.26	5.36
	7.60	3.00	3.67	6.10	5.17
	7.16	2.77	3.12	5.77	4.51
	6.37	2.65	2.86	5.04	4.19
	6.17	2.45	2.59	4.94	3.82
	5.61	2.39	2.51	4.41	3.71
	3.59	2.25	3.11	2.46	4.24
	2.30	2.19	2.50	1.20	3.59
石 门 红 壤 (1)	7.45	3.53	3.24	5.68	5.01
	6.92	2.95	2.97	5.44	4.45
	6.10	2.76	2.70	4.72	4.08
	5.35	2.63	2.64	4.03	3.96
	4.21	2.53	2.65	2.94	3.92
	3.38	2.48	2.72	2.14	3.96
	2.52	2.43	2.82	1.30	4.04
	2.00	2.24	2.62	0.88	3.74
九 龙 红 壤	7.48	3.14	3.60	5.91	5.17
	6.66	2.83	3.12	5.24	4.54
	5.97	2.72	3.14	4.61	4.50
	5.77	2.61	3.17	4.46	4.48
	4.33	2.52	3.27	3.07	4.53
	3.89	2.46	3.40	2.66	4.63
	3.19	2.40	3.49	1.99	4.69
	2.65	2.41	2.98	1.44	4.19
高 岭 土	7.80	4.02	3.41	5.79	5.42
	7.50	3.35	3.19	5.82	4.87
	6.43	2.90	2.74	4.98	4.19
	6.05	2.65	2.72	4.72	4.05
	5.80	2.50	2.73	4.55	3.98
	5.00	2.37	2.74	3.81	3.93
	2.75	2.35	2.77	1.57	3.95
	2.13	2.36	2.79	0.95	3.97

供试土壤有白浆土、石门红壤(1)、九龙红壤和高岭土。每种土壤取 8 份,每份 10 克(高岭土取 5 克),置 100 毫升三角瓶中,每份加 $0.3859\text{N}\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 25 毫升,依次加 0、2、4、6、8、10、15、25 毫升 $0.1\text{N}\text{HCl}$, 摇匀后再加 $1500\text{ppm}\text{KH}_2\text{PO}_4$ 10 毫升(相当于 150 毫克 P/100 克土),摇匀。从这些处理中可以看出各个样品中所加入的磷、钙和钾离子数量相等,而每种土壤有依次由高到低的 pH 变化,相当于过磷酸钙施肥点的磷肥溶液向周围土壤渗透扩散所产生的 pH 变化(施肥穴中所形成的三相点溶液的 pH 可降到 1.0—1.5)。处理完毕,将三角瓶移置 25°C 恒温室中平衡,并时常摇动,经一星期后测定平衡溶液中有关组成离子。

结果表明,在 pH4.0—7.8 范围内,对磷酸能起固定作用的土壤溶液离子只有钙离子(土壤平衡溶液中铝离子的出现始于 $\text{pH} < 4.0$,铁离子的出现始于 $\text{pH} < 2.7$)。为了推测固相中是否生成磷酸钙盐沉淀,以及这种磷酸钙盐的形态如何,我们计算了有关离子的活度和对应的石灰位与磷位值,结果列于表 1,并以溶度图(图 3)表示之。

图中各种土壤的磷位分布表明,在 pH6.0—7.5 范围内(大约相当于石灰位 4.5—6.0),实测磷位值分布在水化磷酸二钙标准溶度线饱和的一边。如果把这些磷位值按土壤连成折线,那么在此 pH 范围内,各种土壤的磷位线都大致比较接近而平行于水化磷酸二钙的标准溶度线,这说明在该 pH 范围内,磷可能是以水化磷酸二钙形态沉淀的。

除白浆土外,在酸性范围内($\text{pH} 3.1—6.0$)大约相当于石灰位 2.0—4.5 的范围,磷位变化不大,说明 pH 对磷位的影响不大。在这段 pH 范围内,实测溶度线和标准磷酸一钙溶度线大体平行,表明土壤中的磷没有向不溶性的磷酸钙盐转化,而且通过以下的实验证明,我们还可以看到,只要土壤 $\text{pH} > 3.1$,磷酸铁铝盐也不能生成。但这并不意味着这时没有磷的固定作用。试验表明,九龙红壤在 $\text{pH} 5.77$ 时,每百克土壤固磷量仍可高达 138 毫克,这是一个相当高的数值,看来在这一酸性范围内磷的固定作用只能用土壤活性表面对磷的吸附作用来解释。在以后的试验,我们将对这一固磷机制作进一步论证。

(2) 强酸性范围内($\text{pH} < 3.1$),土壤中固定的磷盐形态:

在上述试验结果中,还有一点值得注意,即当 $\text{pH} < 3.1$,石灰位 < 2.0 时,红壤中的磷

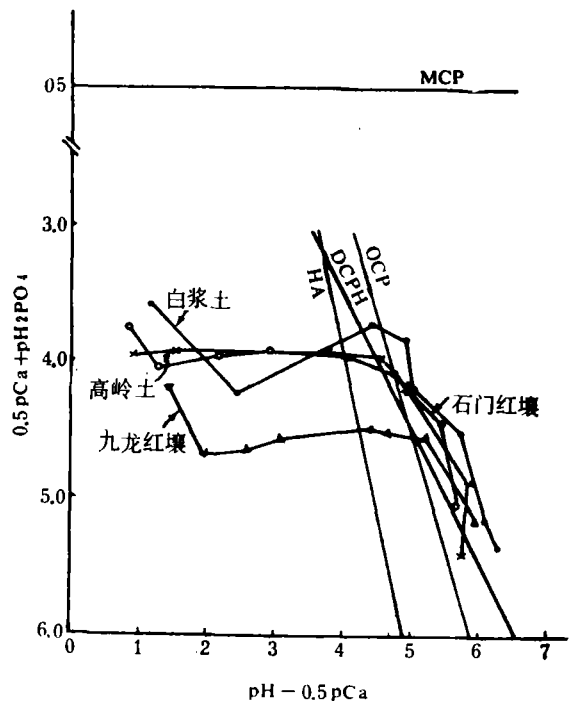


图 3 土壤磷位和石灰位的关系

图中 DCPH 为水化磷酸二钙; OCP 为磷酸八钙;
HA 为氢氧磷灰石; MCP 为磷酸一钙。

位似有急转上升的趋势。为了进一步了解这一趋势的细节，作了如下补充试验：处理方法同上，但 pH 调至更低范围，土液比增至 1:2 (高岭土为 1:4)。处理后在 25℃ 恒温室中放置 12 天，然后测定不同 pH 的平衡溶液中的组成离子，计算出磷酸铝位及其相应的氢氧化铝位，和磷酸铁位及其相应的氢氧化铁位，结果列于表 2，其相应的位值相关图，与已知磷酸铁铝盐的标准溶度线对照起来见于图 4。

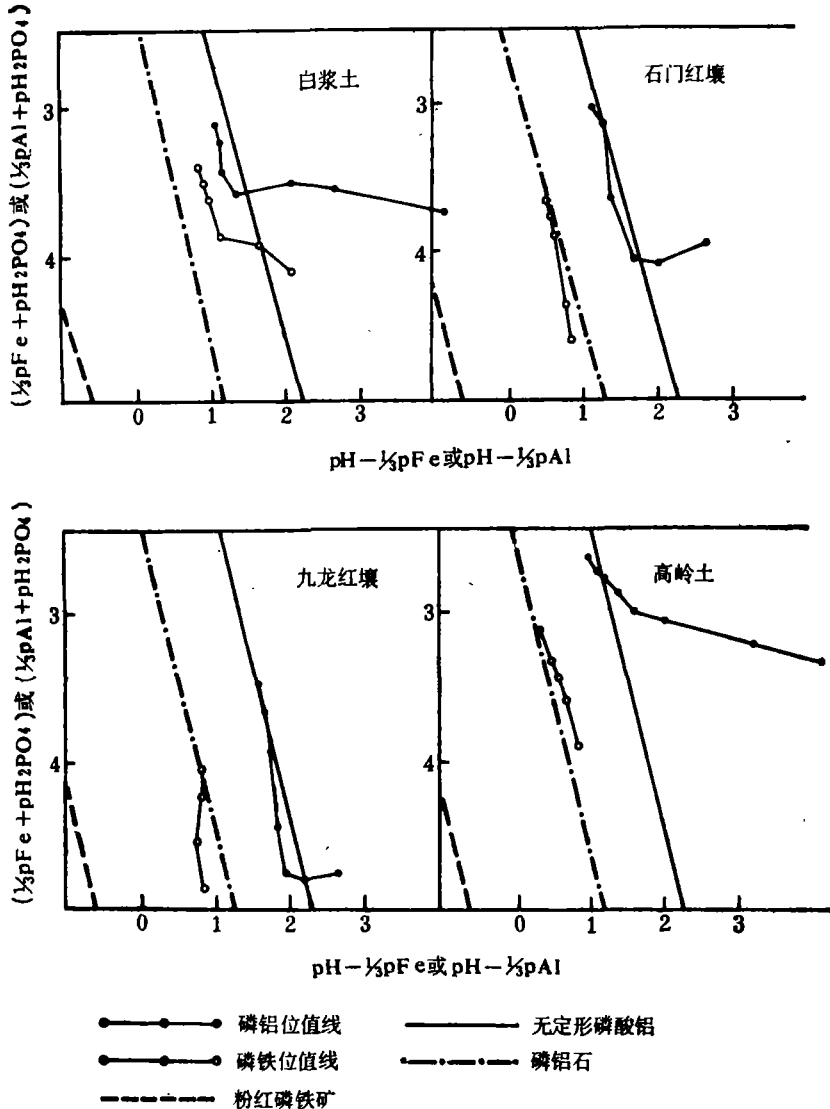


图 4 土壤磷酸铁(铝)位与氢氧化铁(铝)位的关系 (25℃)

从图 4 中可以看出实测磷酸铝位值线和无定形磷酸铝标准溶度线靠得最紧的一段是在红壤 pH 3 以下，即相当于氢氧化铝位 2 以下的一段。白浆土和高岭土大约在 pH 2.5 以下，相当于氢氧化铝位 1.5 以下也有靠近的趋势。这些趋势总起来说明了在强酸性条件下，特别是红壤中，磷肥可能是以无定形磷酸铝被固定下来的。而土壤溶液中的磷位也由

这种新沉淀下来的固相无定形磷酸铝所控制。遗憾的是无定形磷酸铁的溶度值至今还没有很好测定(由于制备条件不同,测出结果很不一致),所以我们还不可能用无定形磷酸铁

表 2 pH 对平衡溶液中石灰位和磷酸盐位的影响 (25°C, 12 天平衡值)

土壤	pH	pH ₂ PO ₄	pH - 0.5pCa	0.5pCa + pH ₂ PO ₄	pH - $\frac{1}{3}$ pAl	$\frac{1}{3}$ pAl + pH ₂ PO ₄	pH - $\frac{1}{3}$ pFe	$\frac{1}{3}$ pFe + pH ₂ PO ₄	无定形磷酸铝活度积 (pK)*
白 浆 土	5.71	2.22	4.40	3.53	4.20	3.73	—	—	23.33
	4.13	2.11	2.93	3.31	2.69	3.55	2.11	4.13	26.18
	3.55	2.08	2.42	3.21	2.13	3.50	1.53	4.10	27.25
	3.34	2.15	2.26	3.23	1.98	3.51	1.59	3.90	27.64
	2.65	2.31	1.60	3.36	1.39	3.57	1.09	3.87	28.90
	2.33	2.30	1.31	3.32	1.17	3.46	0.95	3.68	29.13
	2.18	2.20	1.16	3.22	1.20	3.18	0.88	3.50	28.78
	2.05	2.14	1.02	3.17	1.11	3.08	0.80	3.39	28.86
石 门 红 壤 (1)	4.17	2.47	2.74	3.90	2.68	3.96	—	—	26.60
	3.50	2.61	2.16	3.95	2.04	4.07	—	—	27.98
	3.05	2.77	1.79	4.03	1.70	4.12	—	—	28.71
	2.68	2.77	1.46	3.99	1.42	4.03	0.82	4.63	29.18
	2.40	2.67	1.18	3.91	1.44	3.65	0.80	4.35	28.78
	2.22	2.30	0.99	3.53	1.33	3.19	0.65	3.87	28.53
	2.08	2.22	0.84	3.46	1.22	3.08	0.57	3.73	28.64
	2.00	2.18	0.78	3.40	1.17	3.01	0.54	3.64	28.68
九 龙 红 壤	4.00	3.36	2.60	4.76	2.60	4.76	—	—	27.57
	3.47	3.46	2.16	4.77	2.12	4.81	—	—	28.54
	3.18	3.50	1.94	4.74	1.90	4.78	—	—	28.97
	2.93	3.36	1.73	4.56	1.80	4.49	—	—	28.99
	2.73	2.93	1.45	4.21	1.74	3.92	0.84	4.82	28.44
	2.54	2.73	1.38	3.89	1.61	3.66	0.75	4.52	28.45
	2.48	2.59	1.34	3.73	1.60	3.47	0.82	4.25	28.28
	2.35	2.48	1.21	3.62	1.49	3.34	0.80	4.03	28.36
高 岭 土	5.50	1.97	4.23	3.24	4.10	3.37	—	—	22.98
	4.51	1.91	3.31	3.11	3.16	3.26	—	—	25.03
	3.26	1.97	2.11	3.12	1.98	3.25	—	—	27.28
	2.70	2.00	1.55	3.15	1.60	3.10	0.84	3.86	27.91
	2.33	1.96	1.17	3.12	1.37	2.92	0.70	3.59	28.16
	2.11	1.91	0.94	3.08	1.20	2.82	0.59	3.43	28.41
	1.97	1.88	0.79	3.06	1.08	2.77	0.50	3.35	28.62
	1.78	1.79	0.57	3.00	0.91	2.66	0.34	3.23	28.85

* 不同 pH 值下的无定形磷酸铝溶度积常数 $pK = pAl + pH_2PO_4 - 2pH + 28$

的标准溶度线来作比较。但相信在极酸的土壤中形成无定形磷酸铁的可能性是存在的。至于形成粉红磷铁矿和磷铝石的可能性虽然也存在,但从图 4 的趋势来看,这种可能性是比较小的,至少不是磷的最初固定的主要形态。根据文献资料,无定形磷酸铝的活度积常数如果用 $pK = pAl + pH_2PO_4 + 2pOH = pAl + pH_2PO_4 - 2pH + 28$ 来表示,则在 25°C 时约为 28.4—28.55 (Bache, 1963; Mattingly et al., 1967)。我们的实验数据表明(表 2),

在强酸性土壤中,当土壤 $\text{pH} < 2-3$ 时,测定值变化于 28.5 上下,与理论值是很相一致的。这一事实进一步说明,在强酸性条件下,最初生成的固定态磷盐很可能是无定形磷酸铝。

另外还有一富有启发意义的现象,即如果把 pK 与 pH 和氢氧化铝位与 pH 分别作成相关图(图 5),则不管那种土壤均表现出共同特征:即在一定 pH 值以上,它们都成直线

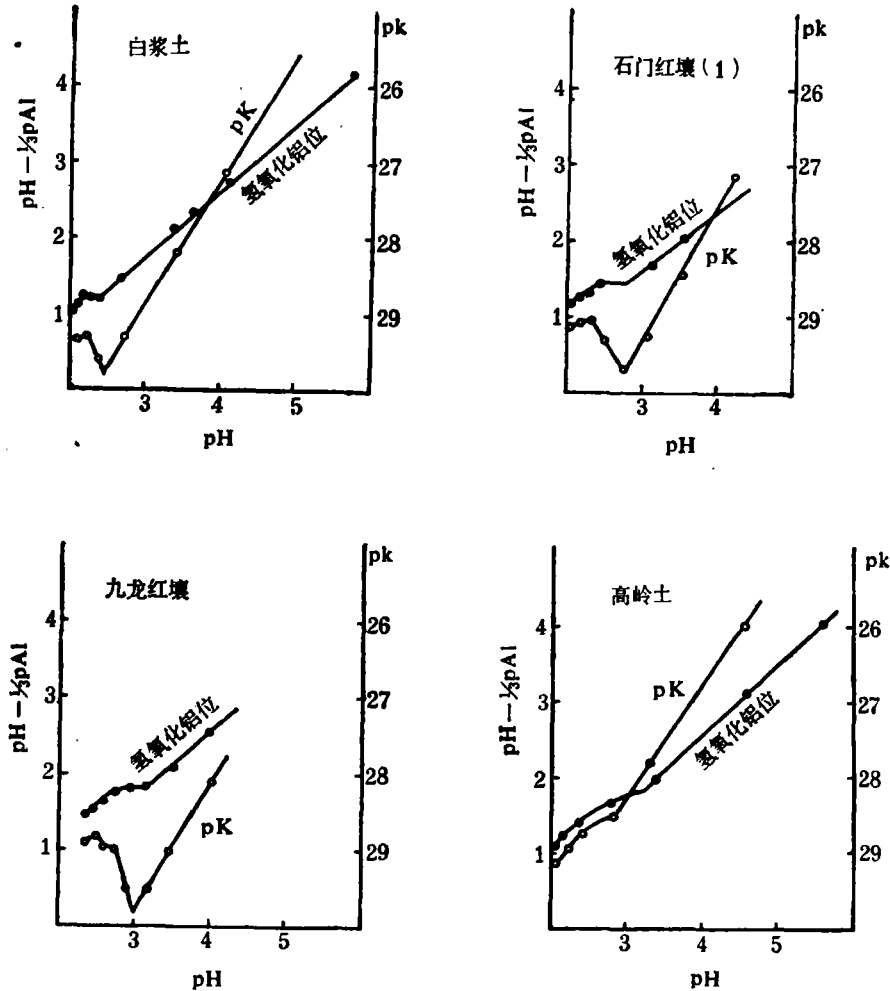


图 5 无定形磷酸铝活度积常数及氢氧化铝位与 pH 的关系

相关,而在该 pH 值以下,直线相关不再成立。这种现象表明, pH 高于这一点,氢氧化铝位直接受 pH 控制, pH 低于这一点,无定形磷酸铝形成,干扰了 pH 对氢氧化铝位的控制。

以上实验启示我们:在穴施过磷酸钙时,红壤中施肥点的磷,可能有相当一部分最初以无定形磷酸铝被固定下来。由于无定形磷酸铝的溶度在各种磷酸铝盐中是最大的,所以对作物的有效度也较高。

五、从磷位下降看初生磷盐进一步转化的方向及速率

初生磷盐进一步转化的方向及速率, 关系到磷肥施后的肥效久暂。为探索其转化的规律性, 我们又用白浆土和红壤作了如下试验。试验的处理方法同四(1)所述。平衡时间延至二个月。在平衡期间分几次采样分析。将分析结果列于表 3, 并作成溶度图(图

表 3 土壤平衡溶液中石灰位和磷位的变化与处理时间的关系 (25℃)

土壤	pH			pH ₂ PO ₄			pH - 0.5pCa			0.5pCa + pH ₂ PO ₄		
	7	30	60	7	30	60	7	30	60	7	30	60
白 浆 土	7.84	8.00	7.30	3.78	4.37	3.72	6.26	6.38	5.78	5.46	5.99	5.24
	7.60	7.15	7.00	3.67	4.07	3.56	6.10	5.61	5.39	5.17	5.61	5.17
	7.16	7.30	7.00	3.12	3.79	3.30	5.77	5.93	5.63	4.51	5.16	4.67
	6.37	6.82	6.50	2.86	3.47	3.03	5.04	5.51	5.16	4.19	4.78	4.37
	6.17	6.53	6.35	2.59	3.05	2.99	4.94	5.28	5.09	3.82	4.30	4.25
	5.61	6.00	5.40	2.51	2.80	2.74	4.41	4.79	4.18	3.71	4.01	3.96
	3.59	4.00	3.48	3.11	2.59	2.62	2.46	2.87	2.34	4.24	3.72	3.77
	2.30	2.38	2.30	2.50	2.86	2.96	1.20	1.29	1.18	3.60	3.95	4.08
九 龙 红 壤	7.48	7.27	6.60	3.60	3.68	4.30	5.91	5.69	5.02	5.17	5.26	5.88
	6.66	6.58	6.15	3.12	3.40	4.03	5.26	5.11	4.67	4.54	4.94	5.51
	5.97	5.75	5.70	3.14	3.35	4.17	4.61	4.37	4.30	4.50	4.73	5.57
	5.77	5.90	4.70	3.17	3.36	4.31	4.46	4.53	3.39	4.48	4.73	5.62
	4.33	4.25	3.83	3.27	3.67	4.55	3.07	2.98	2.56	4.53	4.94	5.82
	3.89	3.57	3.46	3.40	3.77	4.62	2.66	2.34	2.23	4.63	5.00	5.85
	3.19	2.93	2.93	3.49	3.79	4.76	1.99	1.74	1.74	4.69	4.98	5.95
	2.65	2.43	2.47	2.98	3.35	4.19	1.44	1.23	1.26	4.19	4.55	5.40

6、7)。比较其不同石灰位的溶度点可以看出下列几点: (1) 白浆土的磷位因 pH 的不同引起的差异较大, 红壤的差异较小。(2) 比较两种土壤的不同时期磷位的变化, 白浆土显得较稳定, 红壤的磷位下降速率比白浆土快得多。(3) 磷位下降是个缓慢的过程, 虽经 60 天的平衡过程, 白浆土磷位值的下降不超过 0.5 个单位。红壤的磷位值虽然下降了 1.5 个单位左右, 但仍高于文献所报道的植物需肥的临界磷位 ($0.5pCa + pH_2PO_4 = 7$) (Ulrich, 1961)。

在实验条件下, 导致磷位进一步下降的原因可能是由于最初生成的介稳性水化磷酸二钙 (pH 较高的情况下), 通过水解转变成溶度更低的磷酸八钙及氢氧化磷灰石; 或无定形磷酸铁铝进一步老化结晶生成粉红磷铁矿和磷铝石(在酸性条件下), 它们的溶解度极低, 磷位因此下降。将不同平衡时间处理所测得的数据分别计算成磷铝石和粉红磷铁矿的溶度积常数列于表 4。从表 4 可见: 在强酸性土壤中, 最初固定的磷盐向磷铝石及粉红磷铁矿转化的趋势是存在的。但是土壤性质不同, 其转化的速度差异很大。白浆土表现缓慢, 施肥后经历 60 天, 溶液中的磷酸铁铝组成离子的溶度积, 仍处于磷铝石和粉红磷铁矿的过

饱和状态;而九龙红壤则已基本接近磷铝石和粉红磷铁矿的溶度积。

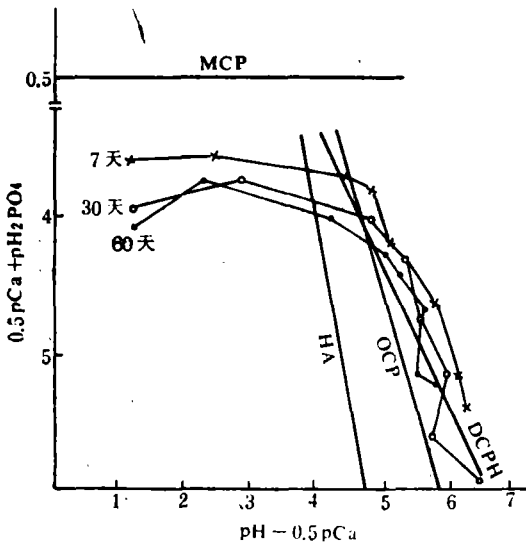


图 6 不同时间对白浆土磷位的影响
DCPH 水化磷酸二钙; OCP 磷酸八钙;
HA 氢氧磷灰石; MCP 磷酸一钙。

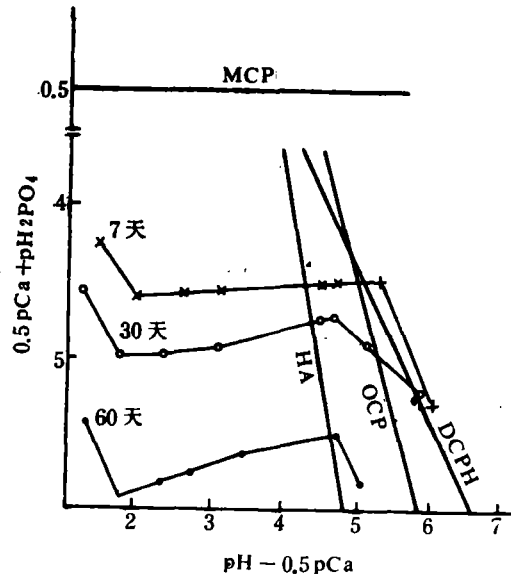


图 7 不同时间对九龙红壤磷位的影响
DCPH 水化磷酸二钙; OCP 磷酸八钙;
HA 氢氧磷灰石; MCP 磷酸一钙。

表 4 在白浆土和红壤中固定磷化合物向磷铝石和粉红磷铁矿的转化趋势 (25°C)

固定的磷化合物形态	土 壤	pH 范围	$pK_{M(OH)_2H_2PO_4^-} + pM + 2pOH + pH_2PO_4$				标准溶度积常数 (Bache, 1963)
			7 天	15 天	30 天	60 天	
磷铝石	白浆土	2.30—2.73	29.07	28.83	29.73	29.46	30.5
	九龙红壤	2.43—2.83	28.66	28.74	29.37	30.05	
粉红磷铁矿	白浆土	2.30—2.73	30.29	30.24	30.32	30.42	34.3
	九龙红壤	2.43—2.83	31.17	31.93	—	33.20	

六、活性倍半氧化物的固磷作用

在以上讨论中,我们曾经提到当土壤 pH 在酸性范围内,磷的固定可能是由于活性表面对磷酸离子吸附作用的结果。作为磷的活性吸附表面,我们想到了南方土壤中广泛存在的活性倍半氧化物。为了阐明它们对固磷作用的意义,我们进行了如下实验:先把土壤按 Jackson 的方法 (1958),用连二亚硫酸钠及氟化铵溶液分别处理(氟化铵的 pH 从 7 提高到 8.5)以除去活性铁、铝,然后测定土壤固磷量,结果列于表 5。

表 5 数据表明,红壤的活性铁、铝含量是相当高的,去除活性铁、铝后,土壤的固磷量都有明显的降低。如将两者的固磷量作比较,除茅草山红壤和高岭土外,活性铝的固磷作用似乎比活性铁更重要。值得注意的是试验所用高岭土样品虽含有相当数量的活性铁、

铝,但在活性铁、铝去除后,其固磷量的变化不大,这似乎可以说明高岭土的固磷作用绝大部分(占 78% 左右)是由粘土矿物本身产生的。

表 5 去除活性铁、铝对土壤固磷量的影响(毫克 P/100 克土)

土 壤	原土固磷量(毫克 P/100 克土)	活性铁 (%)	除活性铁后固磷量	活性铁固磷比率*(%)	活性铝 (%)	除活性铝后固磷量	活性铝固磷比率*(%)
红沙土	34	0.28	32	6	0.059	12.5	63
白浆土(底层)	56	0.42	30	46	0.045	7.8	86
白浆土(表层)	35	0.46	35	0	0.028	17.0	51
石门红壤(1)	64	1.80	38	41	0.046	30.0	57
石门红壤(2)	81	2.25	45	44	0.127	32.5	60
茅草山红壤	95	2.30	45	56	0.137	49.0	47
九龙红壤	109	3.10	62	42	0.036	62.0	43
高岭土	64	0.35	57	11	0.099	62.0	3

* 活性铁、铝固磷比率系指每百克土壤经去除活性铁、铝后土壤固磷量降低百分数。

为了进一步探讨活性倍半氧化物对磷的吸附能力和机制,我们用无定形氧化铁作材料进行如下试验:取新制备的无定形氢氧化铁加入定量的中性磷溶液,摇匀后放置过夜。多余的未固定的磷用 2.5% NH_4NO_3 浸出,测洗出液的含磷量。无定形氢氧化铁吸附磷量由加入磷量扣除洗出液中含磷量而求得之。

将已经吸附磷的无定形氢氧化铁用 0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、2.0 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 0.5 N NaHCO_3 分别提取,经振荡半小时后,测定各浸出液的含磷量。

结果证明,含 140 毫克铁的无定形氢氧化铁所固定的磷量高达 2.91 毫克,相当于每百克铁固磷 2080 毫克,为固磷作用较强的九龙红壤固磷力的 15.4 倍,相当于高岭土固磷力的 36.7 倍。显然的,在本试验的条件下,倍半氧化铁的固磷机制只能是表面的吸附作用,不可能是化学沉淀,因为试验溶液的 pH 条件不可能造成铁的大量溶解。由此推理,土壤中的铁铝倍半氧化物也可能通过吸附作用固定大量的溶性磷肥。

无定形氢氧化铁所吸附的磷对各种浸提剂的反应是不同的(表 6)。其中 0.2M 和 2.0

表 6 各种提取剂对无定形氢氧化铁吸附性磷的释放能力

提 取 剂	提取液 pH	提取后 pH	提取磷量(毫克)	提取率%
0.2M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4.63	6.80	0.19	6.5
2.0M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4.22	5.63	0.46	15.8
0.5N NaHCO_3	8.37	8.07	1.38	47.4

M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液所浸提的磷可以看作是不同程度的“盐胶固定磷”(Karlson et al., 1940),它们代表被吸附磷的最速效部分。在活性铁吸附磷中有 47.4% 溶于 0.5 N NaHCO_3 。鉴于这一浸提剂已被证明是土壤有效磷的浸提液(Susuki et al., 1963),所以应该认为活性铁吸附磷有相当一部分仍对作物有效。

七、浙江省主要水稻土的磷位分布

为探索浙江省主要农业土壤中控制有效磷的磷盐形态,我们根据浙江省农科院土肥

所磷肥肥效试点的 40 种水稻土进行了磷位测定¹⁾。由于土壤溶液中磷的浓度过低，普通比色法测定有困难，因此采取加磷平衡后测磷位，然后外推至土壤吸磷量为零点的磷位值。具体方法是：每种土壤(代表无磷的对照区)各称取样品四份，每份 5 克。分别加入含磷浓度为 $1.25 \times 10^{-4}M$ ， $2.5 \times 10^{-4}M$ ， $5.0 \times 10^{-4}M$ 和 $7.5 \times 10^{-4}M$ 的 $0.01M$ $CaCl_2$ 溶液 50 毫升，振荡半小时后，置于 $25^\circ C$ 恒温室中平衡过夜，然后用离心法分离清液，进行 pH、钙离子浓度和全磷浓度的测定。将测得离子浓度换算成离子活度，求出石灰位 ($pH - 0.5pCa$) 和磷位 ($0.5pCa + pH_2PO_4$)，并计算出相应的土壤吸附磷量，作磷位和吸磷量相关曲线，然后外推至土壤吸磷量为零时的磷位，这点磷位即作为该土样供磷状况的表征。图 8 是临海泥沙土表征磷位的外推求法。其他 39 个土样的表征磷位亦据此法求出。最后将求得的磷位与石灰位作成相关点阵图(图 9)。

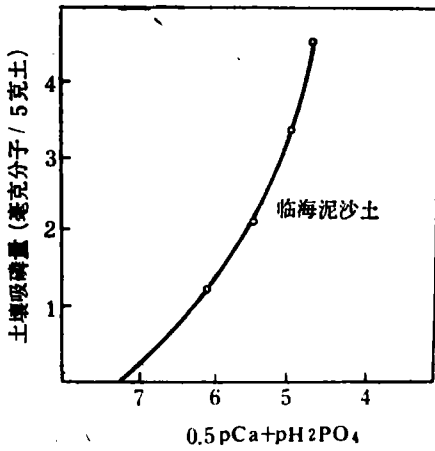
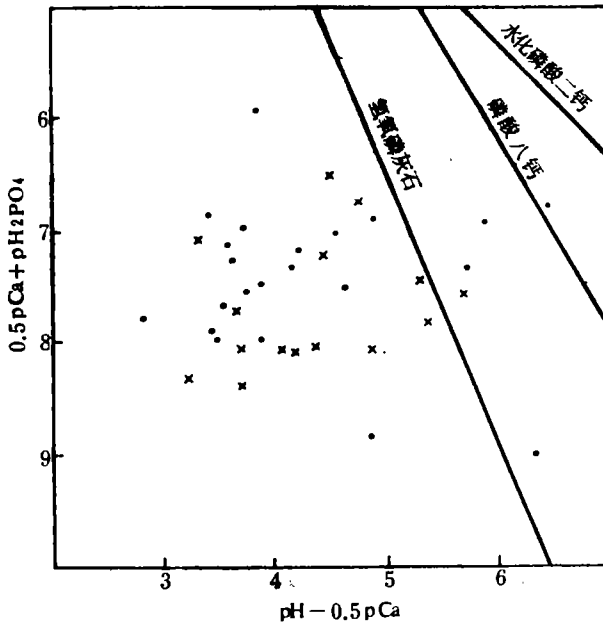


图 8 磷位和吸磷量相关曲线
(外推求土壤表征磷位法)

从图 9 可以发现，40 种水稻土的磷位点阵大部分落在氢氧磷灰石溶度线以下，只有少数落在氢氧磷灰石和磷酸八钙溶度线之间。表明大部分浙江水稻土的磷位不是由磷酸

从图 9 可以发现，40 种水稻土的磷位点阵大部分落在氢氧磷灰石溶度线以下，只有少数落在氢氧磷灰石和磷酸八钙溶度线之间。表明大部分浙江水稻土的磷位不是由磷酸



● 水稻施磷肥无显著增产 × 水稻施磷肥增产 5% 以上

图 9 浙江省主要水稻土磷位和石灰位的关系

1) 试验所用 40 个土样及产量记录由浙江农业科学院土壤肥料研究所提供，特此致谢。

钙盐的溶度所控制。根据上面的结论,铁铝磷化物只在石灰位 <2.0 时才稳定,而被测定的水稻土的石灰位大部分又落在 $3.0-6.0$ 之间,因此控制浙江农业土壤中磷位的主要磷形态可能是吸附性磷。这个推理同蒋柏藩等(1963)的结论是一致的,他们认为非包蔽态(即闭蓄态)磷酸铁可能成为水稻磷素营养的重要给源,而这种非包蔽态磷酸铁可以认为是以吸附态的形式而存在的。

为了说明 Schofield 磷位是否能作为水稻有效磷供应强度的指标,我们又将 1964 年磷肥试验中有显著效果的土壤磷酸钙溶度点特别在图 9 中标出,这些溶度点与施磷肥肥效不显著的溶度点在分布区域上并没有明显的界线。从本试验的结果看,显然 Schofield 磷位($0.5pCa + pH_2PO_4$)是不能作为水稻磷素营养的供应强度指标。但也可能由于我们试验设计上未能充分考虑到水稻土固有的自然特征,或者实测磷位不能真正代表水稻根系磷素营养的微域环境状况,因此要把磷位作为酸性水稻土需磷诊断的强度指标尚需作进一步研究。

八、摘 要

1. 磷位、石灰位和氢氧化铁铝位等的测定结果表明,当磷肥施入土壤后,导致溶性磷肥消失的机制可能有二:〈1〉化学沉淀。当土壤溶液处于中性至微碱性条件下,磷酸根与钙结合,生成水化磷酸二钙;当土壤溶液出现强酸性($pH < 3$)时(相当于过磷酸钙施肥穴的 pH),生成磷酸铁铝沉淀。〈2〉吸附作用。在一般自然 pH 条件下,红壤具有强大吸附磷酸离子的能力,例如九龙红壤,每百克土壤吸附磷量达到 138 毫克。

2. 从磷酸铁铝位的测定结果推理,在强酸性土壤中的固定磷,主要呈无定形磷酸铝铁形态存在。当土壤 $pH < 2-3$ 时,无定形磷酸铝的溶度积常数(pK)大约在 28.5 上下($25^\circ C$),较其他已知的各种磷酸铝盐溶度为大。由此推论,红壤施用过磷酸钙时,施肥穴中最初出现的固态磷盐比之后期转化形成的难溶性磷盐有较高的有效度。

3. 红壤的巨大固磷能力是由于土壤中存在比其他类土壤高出数倍的倍半氧化物。用实验室新制备的氢氧化铁试验结果也证明它有强大固磷能力。被固定的磷约有 15.8% 是盐溶性速效磷;约半数 $0.5N NaHCO_3$ 可溶性磷,表明红壤中由于活性铁所固定的磷肥可能有半数对作物早期生长有效。

4. 土壤施肥点磷位下降是个缓慢过程。根据土壤中磷位变化的速度推测,过磷酸钙对当季作物的有效度将会相当高,而后效则可能较低。

5. 从 40 个浙江水稻土样测得的磷位值看,浙江水稻土的磷盐形态,大多数不是磷酸钙盐。磷位和水稻对磷肥反应之间无一定的相关性。

参 考 文 献

- 中国科学院南京土壤研究所, 1978:《中国土壤》, 383—384 页, 科学出版社。
朱祖祥, 1979: 土壤磷酸盐位的理论与应用。土壤学报, 第 16 卷, 2 期, 190—202 页。
罗永进等, 1964: 红壤旱地和水田施用钙镁磷肥的增产作用。浙江农业科学, 第 7 期, 330 页。
杰克逊, 1958 (蒋柏藩等译, 1964): 土壤化学分析。科学出版社。
蒋柏藩等, 1968: 南方水稻土中磷酸铁对水稻磷素营养的意义。土壤学报, 第 11 卷 4 期, 361—369 页。
Bache, B. W., 1963: Aluminium and iron phosphate studies relating to soils. I. J. Soil Sci., 14:113—

123.

- Ibid.*, 1964: II. *J. Soil Sci.*, 15:110—116.
- Chakravarti, S. N. and Talibudeen, O., 1962: Phosphate equilibria in acid soils. *J. Soil Sci.*, 13: 231—240.
- Hagin, J. and Hadas, A., 1962: Solubility of Calcium phosphate in calcareous soil. *Nature*, 193: 1211—12.
- Karlson, N. and Mattson, S., 1940: The electrochemistry of soils formation IV. *Ann. Agr. Col., Sweden*, 8:405—424.
- Kielland, J., 1937: Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions. *J. Amer. Chem. Soc.*, 59:1675—1678.
- Lindsay, W. L. and Moreno, E. C., 1960: Phosphate phase equilibria in soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 24:177—182.
- Lindsay, W. L., Peech, M. and Clark, J. S., 1959: Solubility criteria for the existence of variscite in soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 23:357—360.
- Lindsay, W. L. and Stephenson, H. F., 1959: Nature of the reaction of monocalcium phosphate monohydrate in soils. I. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 23:12—17.
- Ibid.*, 1959: *Ibid.* II. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 23:18—22.
- Lindsay, W. L. and Lehr, J. B., 1959: *Ibid.* III. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 23:342—345.
- Lindsay, W. L. and Stephenson, H. F., 1959: *Ibid.* IV. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 23:440—445.
- Lindsay, W. L. et al., 1962: Identification of reaction products from phosphate fertilizers in soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 26:446—452.
- Mattingly, G. E. G. and Taliburden, O., 1967: Progress in the chemistry of fertilizer and soil phosphorus. In "Topics in Phosphorus Chemistry", Vol. 4:157—290.
- Nieuwenbury, C. J. V. et al., 1963: Quantitative Chemical Micro-analysis, 114.
- Sasaki, A., Lawton, K. and Doll, E. C., 1963: Phosphorus uptake and soil tests as related to forms of phosphorus in some Michigan soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 27:401—403.
- Taylor, A. W. and Gurney, E. L., 1962: Phosphate equilibria in acid soil. *J. Soil Sci.*, 13:187—197.
- Ulrich, B., 1961: Die wechselbeziehungen von boden und pflanze in physikalisch-chemischer betrachtung. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Weir, C. C. and Sofer, R. J., 1963: Solubility studies of P in some calcareous Manitoba soils. *J. Soil Sci.*, 14:256—261.

THE MECHANISM OF PHOSPHATE FIXATION AND AVAILABILITY OF PHOSPHORUS AS INTERPRETED BY PHOSPHATE POTENTIALS OF SOILS

Hong Shun-shan and Zhu Zu-xiang

(Department of Soils and Agricultural Chemistry, Zhejiang Agricultural University)

Summary

1. A comparison of the solubility diagram of the phosphate compounds in soils with the measured curves showing the actual relationships between phosphate potentials and lime potentials and between phosphate potentials and aluminum (or ferric) hydroxide potentials reveals that there may exist two mechanisms of phosphate fixation.

(1) Chemical precipitation: In the near neutral to slightly alkaline range, the soluble phosphates may combine with calcium to form dicalcium phosphate, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (near neutral soil), and calcium octaphosphate, $\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. But under strongly acid conditions ($\text{pH} < 3.1$. Such a low pH may be found near the point of placement of superphosphate), precipitation of phosphates with iron and aluminum may be expected.

(2) Adsorption (mostly chemisorption): In their natural acid range, the high phosphate fixation capacity of red earths may be ascribed mainly to the presence of the active adsorption surface of sesquioxides (or their hydroxides).

As the pH value increases, the role of adsorption mechanism tends to decrease.

2. The removal of active sesquioxides from red earths by dithionite and fluoride treatments resulted in a marked decrease in phosphate fixation capacity. It is evident, hence, that the high fixation capacity of red earths is primarily due to the abundance of active sesquioxides. Laboratory studies showed that only about 15.8% of the sesquioxides adsorbed phosphorus was salt soluble, while as much as half of the adsorbed phosphorus was extracted by 0.5 N NaHCO_3 solution. The results suggest that much of the phosphorus fixed by acid red earths may still be available to crops for their early growth.

3. Judging from the change of phosphate potential values, it appears that the main forms of fixed phosphates under strongly acid conditions are amorphous iron and aluminum phosphates (the latter being probably predominant). The chance for the formation of strengite at the initial stage of fixation seems to be rare.

The solubility product (pK) of amorphous aluminum phosphate as calculated from its potential values was about 28.5 at 25°C. Owing to its greater solubility than other forms of aluminum phosphates which may form in the latter stage of fixation, it would be more available to plants for their early growth even though it is a product of phosphate fixation in the region of fertilizer placement.

4. Studies on the phosphate potential of 40 paddy soils collected from Zhejiang province showed that their phosphate potentials were mainly controlled by the adsorbed phosphate. No definite correlation was found between the measured phosphate potential and the response in the yield of rice to phosphorus fertilization.