第 29 卷 第 1 期　　土 壤 学 报　　Vol. 29, No. 1
1992 年 2 月　　ACTA PEDOLOGICA SINICA　　Feb., 1992

石灰性土壤无机磷的形态分布及其有效性

沈仁芳　　蒋柏藩
(中国科学院南京土壤研究所,210008)

摘　　要

本文应用蒋柏藩和顾益初(1989)提出的石灰性土壤无机磷的分级方法，对我国北方主要的石灰性土类进行了无机磷形态分级的研究,并对其有效性作出了初步评价。供试的甘肃、陕西和河南的16种土壤的无机磷形态的分布情况为：Ca_2-P 平均占无机磷总量的 1.34%,Ca_8-P 占 9.91%，Al-P 占 4.27%，Fe-P 占 4.40%，O-P 占 10.9%，Ca_{10}-P 占 69.1%。生物试验的结果表明：Ca_2-P 型的磷酸盐是最有效的,也是作物磷素营养的主要来源；Ca_8-P、Al-P 和 Fe-P 可以作为缓效磷源；Ca_{10}-P 和 O-P 只是一种潜在磷源。本研究为石灰性土壤无机磷的研究和磷肥的合理施用提供了理论依据。

关键词　石灰性土壤,无机磷形态,磷的有效性

石灰性土壤无机磷的形态分级，过去一直是运用 Chang 和 Jackson (1957) 的方法[11],或改进后的方法[12,13]。这些方法对石灰性土壤中占最主要部分的 Ca-P 都没有能从有效性上作进一步的分级,而且 Al-P 和 Fe-P的区分也存在一定的问题，这对石灰性土壤中各种无机磷的有效性的深入研究受到很大影响。国内对这方面的研究也多着重于酸性土壤和水稻土[4,6,7,9,10],对石灰性土壤的研究相对地要少得多[5]。目前，随着土壤利用强度的不断提高，我国北方分布的大面积石灰性土壤缺磷程度日趋严重，因而对我国石灰性土壤磷有效性的研究就显得十分迫切。本文应用新提出来的适合于石灰性土壤无机磷的分级方法[8]，结合生物试验,对各种形态无机磷的有效性进行了系统的研究，以期能为石灰性土壤磷的深入研究和磷肥的合理施用提供理论依据。

一、材料与方法

(一) 供试土壤：为黄土母质或冲积性黄土母质发育的石灰性土壤。16 个土样分别采自甘肃、陕西和河南典型地区的主要农业土壤类型(包括灰钙土、栗钙土、麻土、黄绵土、塿土、黑垆土、黄潮土(砂、中、粘))。采样深度均为 20 cm，pH 为8.09—8.69,平均 8.40，有机质含量为 0.37—1.78%，平均 1.18%,$CaCO_3$ 含量为 2.95—15.8%,平均 9.37%，Olsen-P 为 3.08—20.7 ppm，平均 8.54ppm。

(二) 生物试验：是在不施磷的情况下进行的,其它处理包括施用足量的 N、K，水分和管理等条件完全一致,重复 4 次,连续种植三季作物(第一、二季为小米,第三季为黑麦草)，收获后称重并测定植物吸磷量。

(三) 分析方法：土壤无机磷形态分级方法是根据蒋柏藩和顾益初(1989)的方法[8],分级的浸提程序见表 1。其它项目均参照《土壤农业化学常规分析方法》[1]和《土壤理化分析》[2]。

表 1　石灰性土壤无机磷分级浸提程序简表

Table 1 Scheme for inorganic-P fractionatnion of calcareous soils

Soil	$NaHCO_3$					
S1	ppt 1 NH_4Ac					
	S2	ppt2 NH_4F				
		S3	ppt3 $NaOH-Na_2CO_3$			
			S4	ppt 4 $Na_3cit-Na_2S_2O_4-NaOH$		
				S5	ppt5 H_2SO_4	
					S6	ppt6
(Ca_2-P)	(Ca_8-P)	(Al-P)	(Fe-P)	(O-P)	(Ca_{10}-P)	

二、结果与讨论

（一）石灰性土壤无机磷形态的分布特点

供试 16 种石灰性土壤的无机磷形态分级的结果表明，Ca_2-P 为 2.06—19.4 ppm，平均 7.37 ppm，占总无机磷的 1.34%；Ca_8-P 为 19.1—140 ppm，平均 54.5 ppm，占总无机磷量的 9.91%；Al-P 为 10.2—45.4ppm，平均 23.5ppm，占 4.27%；Fe-P 为 15.0—37.3ppm，平均 24.2ppm，占 4.40%；O-P 为 47.5—74.9 ppm，平均 60.0 ppm，占 10.9%；Ca_{10}-P 为 319—451ppm，平均 380ppm，占 69.1%。16 个土样总无机磷量平均为 550 ppm。图 1 所示即为各种形态无机磷占总无机磷量的百分数。

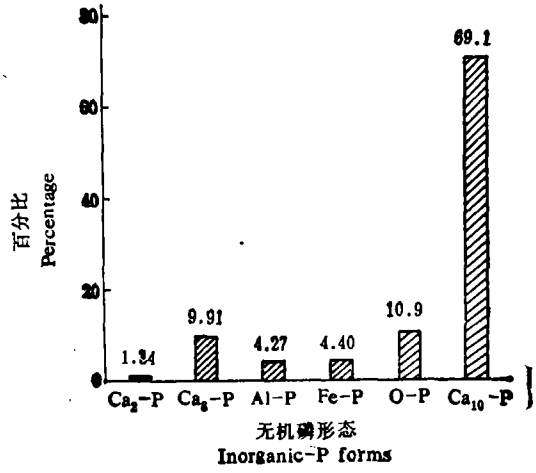

图 1　各种形态无机磷所占的比重

Fig. 1 The distribution of various forms of inorganic-P in calcareous soils

从图 1 可以看出，石灰性土壤各形态无机磷中，Ca-P 化合物是以 Ca_{10}-P 占绝对主导，平均占总无机磷量的 70% 左右，其次是 Ca_8-P，占 10% 左右，Ca_2-P 最少，约 1%；在 Fe-、Al-P 化合物中，O-P 占 10% 左右，Fe-P 和 Al-P 比较少，大致占无机磷的 4—5%。

石灰性土壤无机磷的形态分级，长期以来没有一个较为完善的分级体系。国内现在一般都采用张守敬和 Jackson (1957) 的方法，这对中性、酸性土壤无机磷的形态分级还是比较好的，但用于石灰性土壤就有其局限性。从本试验的结果中可以看出，如果石灰性土壤中 Ca-P 没有得到合适的分级，也即张守敬和 Jackson 法中把本试验中的

Ca_2-P、Ca_8-P、Ca_{10}-P 笼统地归入 Ca-P 一级中，那么化学活性较大的 Ca_2-P 和 Ca_8-P (约占 Ca-P 总量的14%)就无法与化学活性较小的 Ca_{10}-P 区分开来，对 Ca-P 的有效性就无法作出恰当的评价。从图 1 还可看出，本分级体系中的 Fe-P 量比较大，大致与 Al-P 量相当，这比过去用张守敬和 Jackson 的方法要大得多。这使得 Fe-P 在石灰性土壤中的作用有可能作出新的评价。

(二) 不同形态无机磷的有效性

1. Ca_2-P：表 2 是连续三季作物的吸磷量。表 3 是不同形态无机磷与作物吸磷量的相关系数。从表 3 可以看出，Ca_2-P 型的磷酸盐化合物与各季作物吸磷量呈极显著正相关，而且以第三季(黑麦草)的吸磷量与 Ca_2-P 的相关系数为最高。可见 Ca_2-P 在石灰性土壤上的有效性不仅是最大，而且持续性也好。

2. Ca_8-P：从表 3 可见，Ca_8-P 与作物吸磷量也是密切相关的。从相关系数的大小来看，Ca_8-P 对作物的有效性仅次于 Ca_2-P，如把 Ca_2-P 与 Ca_8-P 加在一起与作物吸磷总量求相关，则它与作物吸磷总量也呈极显著正相关 ($r = 0.692^{**}$)。如果 Ca_2-P、Ca_8-P 再加上 Ca_{10}-P 与作物吸磷总量求相关，其相关系数 ($r = 0.559$) 显著下降。再看一下 Ca_2-P、Ca_8-P、Ca_{10}-P 单独与作物吸磷总量的相关系数，它们分别是 0.929，0.646，−0.068，相差极大。很显然，在以前的无机磷分级体系中，把 Ca_2-P、Ca_8-P、Ca_{10}-P 笼统地归入 Ca-P 一级中，就很难说明什么问题。现在区分以后，明显地可以看到，Ca-P 中的 Ca_2-P 有效性很大，Ca_8-P 也有一定的有效性，可能是一种缓效磷源，Ca_{10}-P 则基本无效，只能作为一种潜在磷源的物质基础看待。显然这种分级对于认识石灰性土壤中

表 2 作物吸收的磷量 (mgP/pot)

Table 2 The amount of P uptaken bY plants (mgP/pot)

土样号 Soil No.	第一季(小米) 1st harvest (Millet)	第二季(小米) 2nd harvest (Millet)	第三季(黑麦草) 3rd harvest (RYegrass)	吸磷总量 Total
1	4.48	9.92	7.44	21.8
2	5.19	4.75	4.93	14.9
3	4.08	8.35	6.90	19.3
4	2.75	6.36	2.36	11.3
5	2.65	6.71	3.75	13.1
6	1.89	3.80	1.49	7.18
7	1.59	2.20	0.79	4.58
8	2.40	4.43	1.09	7.92
9	1.19	2.30	0.64	4.13
10	13.1	12.9	10.6	36.6
11	1.86	3.77	1.32	6.95
12	5.19	6.07	1.67	12.9
13	6.63	6.33	1.85	14.5
14	7.96	8.91	4.08	21.0
15	12.4	10.6	8.06	31.1
16	2.02	2.67	0.59	5.28
平 均	4.71	6.25	3.60	14.5

表 3　不同形态无机磷与作物吸磷量的相关系数

Table 3　Correlation coefficients between different forms of inorganic-P and P uptaken by plants

无机磷形态 Inorganic-P form	第一季(小米) 1st harvest (Millet)	第二季(小米) 2nd harvest (Millet)	第三季(黑麦草) 3rd harvest (RYegrass)	吸磷总量 Total
Ca_2-P	0.842	0.848	0.955	0.929
Ca_8-P	0.664	0.502	0.659	0.646
Al-P	0.671	0.506	0.599	0.630
Fe-P	0.577	0.424	0.499	0.533
O-P	0.438	0.455	0.650	0.536
Ca_{10}-P	−0.074	−0.018	−0.098	−0.068
Ca_2、Ca_8-P	0.697	0.553	0.708	0.692
Ca_2、Ca_8、Ca_{10}-P	—	—	—	0.559
Ca_2、Al-P	0.787	0.673	0.778	0.791
Ca_2、Ca_8、Al-P	—	—	—	0.717
Ca_2、Fe-P	0.777	0.721	0.760	0.797
Ca_2、Ca_8、Fe-P	—	—	—	0.710
Al、Fe-P	0.635	0.474	0.560	0.593
Ca_8、Al、Fe-P	0.718	0.541	0.688	0.690
Ca_2、Ca_8、Al、Fe-P	0.737	0.576	0.721	0.720

注：$r(0.05) = 0.482$；$r(0.01) = 0.606$

Ca-P 化合物的有效性无论在理论上或者在生产上都是很有益的。

3. Al-P：从表 3 的结果看，每一季作物的吸磷量与 Al-P 都呈极显著或显著正相关。显然，Al-P 在石灰性土壤中是一种有效磷源。从表 3 还可以看到，Ca_2-P 与 Al-P，Ca_2-P、Ca_8-P 与 Al-P 的和与作物吸磷总量均呈极显著正相关，其相关性比 Ca_2-P 与 Ca_8-P 的和与作物吸磷总量的相关性更高，这也从另一侧面反映了 Al-P 在石灰性土壤中是一种相当有效的无机磷源。

对于 Al-P，前人已做了不少工作，都肯定了它的有效性。史瑞和等[3] (1962) 认为 Al-P 是一种比较活性的磷酸盐，磷肥加入土壤中后首先转变成铝磷酸盐形态。顾益初等[7](1984)认为，无论在石灰性、中性或酸性土壤中，无定形的 Al-P 都是一种比较有效的磷酸盐。Taylor 等[14](1963)曾用无定形的 Al-P 和晶质的磷铝石施在石灰性土壤上，连续种植三次作物，尤其是在后期其吸磷量显著地大于过磷酸钙。从本文所得结果分析，至少可以认为 Al-P 是一种缓效磷源。

4. Fe-P：从表 3 的结果分析，Fe-P 与作物吸磷总量的相关性达到显著水平，与每季作物的吸磷量除第二季外也还是可以的，说明石灰性土壤中的 Fe-P 的有效性大致处于中等偏下水平。如果再从各项相关系数看，则 Ca_2-P 与 Fe-P，Ca_2-P、Ca_8-P 与 Fe-P，Al-P 与 Fe-P，Ca_2-P、Ca_8-P、Al-P 与 Fe-P 与作物吸磷量的相关性大部分在 0.01 水准以上，也基本上可以得出这样的概念。这与过去相比，似有一定推进。因为过去的方法测出的 Fe-P 大都是痕量，不可能从统计上作出结论。顾益初等[1)]近期的研究也表明，非

1) 顾益初等，1991，不同形态磷源在石灰性土壤中的供磷能力。待刊。

晶质的 Fe-P 在石灰性土壤中的供磷能力大致相当于 MCP ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$) 的30—40%，这与本文的结果是比较吻合的。

从表 3 可见，Ca_2、Ca_8、Al、Fe-P 与作物吸磷总量的相关性达到极显著水准，看来石灰性土壤上非闭蓄态磷中除 Ca_{10}-P 以外，都可能是作物磷素的有效给源。但比较一下 Ca_2-P、Ca_8-P、Al-P、Fe-P 各自与作物吸磷量的相关系数，不难看出 Ca_2-P、与作物吸磷量的相关系数显著地大于 Ca_8-P Al-P、Fe-P 与作物吸磷量的相关系数，因而可以初步认为，石灰性土壤中 Ca_2-P 的有效性显著地大于 Ca_8-P、Al-P、Fe-P 的有效性。

5. O-P：由于 Fe_2O_3 胶膜的抗蚀性很强，在理论上 O-P 是很难作为有效磷源的。但从表 3 可以看到，O-P 与第一、二季作物吸磷量的相关虽然没有达到显著水平，但与第三季作物和三季作物吸磷总量却呈显著相关。尽管如此，统计数据的解释必须有理论依据为指导，在石灰性土壤中的 O-P 能为作物有效磷源的可能性是很小的。

6. Ca_{10}-P：Ca_{10}-P 是磷灰石类磷酸盐。石灰性土壤中的氟磷灰石，是原生矿物，其化学活性是很低的。从表 3 可以看出，Ca_{10}-P 与作物吸磷量无任何相关可言，在理论上和试验中也都表明，其供磷能力极低。因而在石灰性土壤中 Ca_{10}-P 只能是作为一种潜在磷源的物质基础，这是相当明确的。

（三）不同形态无机磷对植物的贡献

根据多元回归分析，各种形态无机磷与作物吸磷总量的相关方程如下：

$$P(\text{作物吸磷总量}) = 25.2216 + 2.7573Ca_2\text{-}P - 0.1230\,Ca_8\text{-}P - 0.04637\,Al\text{-}P + 0.2202\,Fe\text{-}P - 0.2660\,O\text{-}P - 0.03318\,Ca_{10}\text{-}P$$

其回归方程方差分析列于表 4。

表 4 回归方程方差分析表

Table 4 Variance analysis of multiple linear regression equation

方差来源 Source of variance	自由度 Degree of freedom	平方和 Sum of squares	均方和 Mean square
回 归	6	1253.230	208.8716
误 差	9	89.05505	9.895006
总 计	15	1342.285	
复相关系数:	0.9663	F 值:	21.1088
剩余标准差: 3.1456			
概率: 0.0000<0.01**			

从表 4 可以看出，回归方程的复相关系数为 0.9663，达极显著水平。另外从 F 比（偏回归平方和与误差均方和之比）可以看到（表 5），各种形态无机磷对作物吸磷总量的贡献大小。显然，Ca_2-P 对作物吸磷总量的贡献最大，其次是 Ca_8-P，其余几种无机磷形态对作物吸磷总量的贡献从 F 比看均较小。这里应当指出的是，贡献大小的含义，不仅说明

它本身的有效性，也还包含有供应容量的因素在内。

逐步回归分析表明，经筛选后的回归方程如下：

P（作物吸磷总量）＝ 2.1173 ＋ 2.4686 Ca_2-P －0.1061 Ca_8-P 其复相关系数为 0.954，达极显著水平。经筛选后变量的方差贡献，Ca_2-P 为 49.22%，Ca_8-P 为 4.59%。

从以上多元回归分析和逐步回归分析结果都可以说明，本试验中作物吸收的磷以 Ca_2-P 型磷酸盐占绝对主导地位。Ca_2-P 型磷酸盐应该包括化学活性大于 $CaHPO_4$ 和活性与之相当的磷酸盐在内。从统计的数据看，其它几种形态的无机磷，包括 Ca_8-P、Al-P 和 Fe-P，所起的作用相对比较要小得多。所以，总的可以认为，在石灰性土壤中，Ca_2-P 的有效性是很肯定的，可以作为作物当季的主要磷源看待，Al-P、Ca_8-P 和 Fe-P 可以作为缓效磷源看待，Ca_{10}-P 和 O-P 只能是一种潜在磷源。

表 5　各种形态无机磷的 F 比

Table 5　F ratios of different inorganic-P forms

变　量 Variable	偏回归平方和 Partial sum of squares	F比 F ratio	概　率 Probability
Ca_2-P	411.5981	41.59655	0.0001<0.01**
Ca_8-P	53.46341	5.403069	0.0452<0.05*
Al-P	0.2983807E-01	0.3015467E-02	0.9574>0.10
Fe-P	0.4153514	0.4197586E-01	0.8422>0.10
O-P	24.60965	2.487078	0.1492>0.10
Ca_{10}-P	7.353374	0.7431399	0.4110>0.10

参　考　文　献

[1] 中国土壤学会农业化学专业委员会，1983：土壤农业化学常规分析方法。科学出版社。

[2] 中国科学院南京土壤研究所，1978：土壤理化分析。上海科技出版社。

[3] 史瑞和等，1962：江苏省几种主要土壤磷素状况和磷肥肥效。土壤学报，第 10 卷 4 期，374—379 页。

[4] 刘雄德，1983：湖北省水稻土磷酸盐的形态及其与土壤有效测定法的相关性研究。土壤通报，第 1 期，7—10 页。

[5] 李鼎新，1985：陕西土壤磷素状况和磷肥有效施用的研究。中国科学院西北水土保持研究所集刊，第 2 集，81—91 页。

[6] 汪寅虎，1979：上海郊区土壤磷素形态及其有效性的初步研究。土壤，第 5 期，169—171 页。

[7] 顾益初，蒋柏藩，鲁如坤，1984：风化对土壤粒级中磷素形态转化及其有效性的影响。土壤学报，第 21 卷 2 期，134—143 页。

[8] 蒋柏藩，顾益初，1989：石灰性土壤无机磷分级体系的研究。中国农业科学，第22卷 3 期，58—66 页。

[9] 蒋柏藩等，1963：南方水稻土中的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。

[10] 傅绍清，宋金玉，1982：土壤有效磷测定方法及其与磷素形态关系的研究。土壤学报，第 19 卷 3 期，305—310 页。

[11] Chang, S. C., and Jackson, M. L., 1957: Fractionation of soil phosphorus. Soil Sci., 84: 133—144.

[12] Peterson, G. W., and Corey, R. B., 1966: A modified Chang and Jackson procedure for routine fractionation of inorganic soil phosphates. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 30: 563—565.

[13] Syers, J. K., Smillie, G. W. and Williams, J. D. H., 1972: Calcium fluoride formation during extraction of calcareous soils with fluoride: I. Implications to inorganic P fractionation schemes. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36: 20—25.

[14] Taylor, A. W., Lindsay, W. L., Huffman, E. O. and Gurney, E. L., 1963: Potassium and ammonium taranakites, amorphous aluminum phosphate, and variscite as sources of phosphate for plants. Soil. Sci. Soc. Am. Proc., 27: 148—151.

DISTRIBUTION AND AVAILABILITY OF VARIOUS FORMS OF INORGANIC-P IN CALCAREOUS SOILS

Shen Renfang and Jiang Baifan

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing, 210008)

Summary

This paper deals with sixteen typical calcareous soils (pH 8.09—8.69 and $CaCO_3$ content 2.95—15.8%), i.e. sierozem, chestnut soil, dark loessial soil, yellow cultivated loessial soil, old manural loessial soil, black loessial soil, and yellow fluvoaquic soil sampled, respectively, from Gansu, Shanxi, and Henan provinces of China. The scheme developed by Jiang Baifan and Gu Yichu was employed for inorganic-P fractionation and the results show that the total amount of inorganic-P in the calcaerous soils tested is 550 ppm on average, in which Ca_2-P, Ca_8-P, Al-P, Fe-P, O-P, and Ca_{10}-P account for 1.34%, 9.91%, 4.27%, 4.40%, 10.9% and 69.1% respectively. The regression analyses between different forms of inorganic-P and P uptaken by plants indicate that the availability of Ca_2-P is surely recognized, and the P uptaken by plants is mainly Ca_2-P; Ca_8-P, Al-P, and Fe-P are also available forms of inorganic-P; while Ca_{10}-P is unavailable.

Key words Calcareous soil, Inorganic-P forms, P availability

PEDOSPHERE (土壤圈)英文季刊

Pedosphere 由国家科委批准是中国唯一的外文版土壤学刊物，于 1991 年 2 月正式出版。主办单位为中科院南京土壤研究所和中科院土壤圈物质循环开放研究室。Pedosphere 由科学出版社出版和向国内外发行。

Pedosphere 为英文版土壤学科高级学术刊物(十六开，96 页/期，无中文版)，主要刊登土壤学各分支学科的学术研究论文和试验报告，并刊登少量综述和研究简报。Pedosphere 适宜于土壤学及其相关领域的科技人员和高等院校的师生等阅读。

投寄 Pedosphere 英文刊物的稿件必须是未曾发表过的，请勿一稿两投。作者请将英文稿(附摘要)连同中文稿(供校审)寄本刊编辑部；或者先寄中文稿，决定刊用后，由编辑部通知作者寄英文稿。

Pedosphere 编辑部地址：江苏省南京市北京东路 71 号中科院南京土壤研究所转(邮编：210008)。

订阅 Pedosphere 请将订阅函及汇款(72 元人民币/年，邮汇或银行汇)寄到：(邮编 100707)北京东黄城根北街 16 号科学出版社发行处期刊科(开户行：工商北京东四分理处帐号：461220-58)。

欢迎投稿和订阅！

Pedosphere 编辑部