

溶性磷鹽在紅壤中的狀態轉化

武玖玲 姚文華 魯如坤

(中國科學院土壤研究所)

磷肥問題是我國紅壤區嚴重的農業問題之一，這一方面是由於紅壤所含的速效性磷量極低(用 0.5 N 醋酸提取，僅有痕跡)，另一方面所施入的溶性磷肥並不能以其所施入的狀態長期存在於紅壤中，而是迅速地轉化為難溶性的磷酸鐵鋁的鹽類(也就是通常所謂的土壤的固定作用)，因而使所施磷肥的利用率極低^[1]，也即降低了其肥效。但是我國目前華中及華南尚有大面積的紅壤荒地，而且紅壤區具有優越的氣候環境，因此在擴大耕地面積上，紅壤區佔着重要地位。所以如何減少紅壤對磷的固定能力以提高磷肥的肥效就成為我國當前農業化學上的重要任務之一。本文的目的，即在於闡明溶性磷鹽施入紅壤中後的轉化過程及影響這種轉化的因子，以有助於這個問題的解決。

一、溶性磷鹽在紅壤中的轉化和可能形成的狀態

試驗所用的土壤是一種由第四紀紅色粘土發育的強酸性紅壤，採自江西南昌甘家山紅壤試驗場。土壤 pH 為 4.8，代換性酸為每 100 克土壤中 2.36 毫當量，有效性磷(氣里柯夫^[2]，0.5 N 醋酸溶性)僅有痕跡。試驗時每 100 克土壤中加入相當於 100 毫克磷的 KH_2PO_4 與土壤充分混合，加水至最大持水量的 60%，在不同時間內分別測各級磷量。測 0.5 N HAc 溶性磷時，用土壤 2.500 克與 50 毫升 0.5 N HAc 溶液振盪二小時後立即過濾，再用 0.5 N HAc 溶液洗五次，每次用 10 毫升，定容後用鉬鉍酸鉍比色法測定磷^[3]。代換性磷(0.1 N NH_4F 溶性磷)的提取手續同前，但在測磷時加硼酸使與 F^- 生成絡離子，以免除 F^- 對定磷方法的干擾。0.5 N H_2SO_4 溶性磷的提取手續同前，由於溶液具有黃色(由於一部分鐵被提出)影響磷的比色，故用磷鉍酸鉍重量法測定磷^[4]。結果列於表 1 及圖 1。

表 1 磷的轉化與時間的關係

時 間		二 小 時	一 天	一 週	一 月
磷 鹽 狀 態 (毫克 P/100 克土)	0.5 N HAc	59.5	39.8	21.5	18.4
	0.1 N NH_4F	63.2	61.4	53.2	38.6
	0.5 N H_2SO_4 *	30.4	49.3	58.7	58.4
	0.5 N HAc+0.5 N H_2SO_4	89.9	89.1	80.2	76.8

* 此項數值等於 0.5 N HAc+0.5 N H_2SO_4 與 0.5 N HAc 提取值之差

結果表明,溶性磷鹽加入紅壤中二小時之後,即有 40% 轉化為 0.5 N HAc 不能溶解的狀態,而在一月之後則達 80% 以上,代換性狀態的磷也有類似趨向,但 0.5 N H_2SO_4 溶性的磷(以磷酸鐵鋁為主)則隨時間的增長而增加(從 30% 增加到 58%)。這說明了隨着時間的增加,施入紅壤中的溶性磷鹽逐漸轉為磷酸鐵鋁化合物的狀態。但是因為 0.5 N HAc 和 0.5 N H_2SO_4 溶性磷的總量也隨時間的增長而逐漸減少,這又表明隨着時間的增長,已形成的磷酸鐵鋁鹽類又逐漸轉變為鹽基性更高(即 R_2O_3/P_2O_5 比例更大)的狀態。

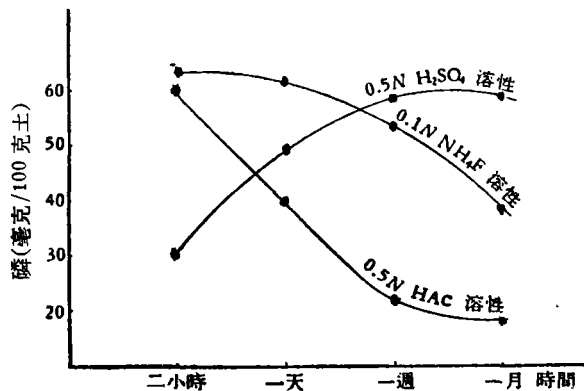


圖1 磷的轉化與時間的關係

為了研究溶性磷鹽的這種退化速度,我們又進行了下述試驗。試驗處理同前。每 100 克土壤中加入 32 毫克磷(呈 KH_2PO_4 態),不同時間測定 0.5 N HAc 溶性磷,測定時稱取土壤 2.500 克於 100 毫升三角瓶中,振盪一定時間過濾,用鉬藍法測定溶液中的磷量,結果列於表 2。

表 2 磷的轉化與時間的關係

作 用 時 間	0.5 N HAc 提取 (毫克 P/100克土)	固定率(%)
加磷後立即取樣振盪半小時	21.7	32.3
加磷後立即取樣振盪一小時	19.3	39.7
加磷後放置一小時,取樣振盪一小時	15.6	51.3
加磷後放置四小時,取樣振盪一小時	13.0	59.3
加磷後放置一天,取樣振盪一小時	10.7	66.4

由表 2 結果可見,當溶性磷鹽加入紅壤中以後,立即有約 32% 轉化為 0.5 N HAc 不能溶解的狀態,而在一天之後則增加到 66.4%。當加入磷量增加一倍時,得到相似的結果。由此說明,溶性磷鹽在紅壤中轉化的速度是非常快的。這也可以從下列的另一試驗結果中看出:土壤用 $MgCO_3$ 、 K_2CO_3 分別調節到不同 pH,待作用平衡後(一個月),加入相當於 100 毫克 P_2O_5 的 KH_2PO_4 ,作用半年後分別測定水溶性, 0.5 N HAc

溶性, $0.5\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 溶性及 0.25 N NaOH 溶性磷, 結果列於表 3。

表 3 不同 pH 時溶性磷的轉化(加入 P_2O_5 100 毫克, 相當於 43.63 毫克磷)

處 理	pH	H_2O (毫克磷/100克土)	0.5 N HAc (毫克磷/100克土)	$0.5\text{ N H}_2\text{SO}_4$ (毫克磷/100克土)	0.25 N NaOH (毫克磷/100克土)
空 白	4.80	0.3	3.3	32.4	40.7
MgCO_3 0.1 克	6.50	0.3	2.4	31.2	43.6
MgCO_3 0.4 克	7.42	0.7	2.7	32.1	40.9
MgCO_3 1.0 克	8.20	0.9	2.4	32.9	43.0
K_2CO_3 0.14 克	5.22	0.6	2.5	32.7	43.4
K_2CO_3 0.55 克	7.59	2.0	2.2	32.8	41.0
K_2CO_3 0.83 克	9.00	3.8	2.1	34.4	41.5

由表 3 可見, 當溶性磷鹽施入紅壤中半年之後, 水溶性磷降為原加入量的 0.7% 左右(空白), 而 0.25 N NaOH 所提取的磷量佔加入量的 95% 以上, 有的甚至幾達全部。由於紅壤所含的有機磷量很少, 而在試驗時又加入了甲苯以防止微生物的生長, 所以 NaOH 所提出的磷, 應該絕大部分是磷酸鐵鋁。這一點更證明了溶性磷鹽施入紅壤中後, 絕大部分轉化為磷酸鐵鋁的狀態。

二、影響溶性磷鹽轉化的因子

(一)交互乾濕對溶性磷鹽轉化的影響

我國紅壤區氣候的特點是高溫多雨, 而且乾濕季節交替明顯, 爲了了解氣候因子對於磷鹽轉化的影響, 我們進行了如下的試驗。每 100 克土壤中加入相當於 100 毫克 P_2O_5 的 KH_2PO_4 , 加水至最大持水量的 60%, 保持二個月, 取出一部分測定各級磷量, 另一部分在 80°C 反覆烘乾二次再進行各級磷的測定, 結果列於表 4。

表 4 交互乾濕對於紅壤中磷的轉化的影響(毫克磷/100 克土)

處 理	0.5 N HAc	$0.5\text{ N H}_2\text{SO}_4$	0.5 N HAc + $0.5\text{ N H}_2\text{SO}_4$
室溫, 濕潤	3.7	32.0	35.7
80°C 烘乾	1.2	29.6	30.8

由結果可見, 經過 80°C 烘乾處理以後, HAc 溶性及 H_2SO_4 溶性磷都有減少, 這說明烘乾可以促進磷的固定作用。

但是溫度是僅僅能够加速磷的轉化速度呢? 還是能够增加磷固定的絕對量呢? 假若溫度只能增加磷的轉化速度, 則可以設想, 當磷的轉化達到平衡後, 溫度的增加, 就應該不再影響它的轉化數量。爲此我們在上述處理放置一年以後(假定此時磷的轉化已達平衡), 再以不同溫度處理 24 小時後, 測定各級磷量, 結果列於表 5。

表 5 作用一年後,溫度對磷轉化的影響(毫克 P/100 克土)

處 理	0.5 N HAc	0.1 N NH_4F	0.5 N H_2SO_4
室溫, 濕潤	1.4	11.8	28.7
50°C 烘乾	1.4	13.1	31.7
80°C 烘乾	1.3	11.8	28.6

由表 5 中的結果看來,在作用一年之後,即當磷的轉化已達平衡之後,溫度處理已不致顯著影響磷在紅壤中的轉化,因此似乎溫度的增加僅能加速轉化的速度,而並不使磷的固定絕對量增加。

(二)溶性磷鹽在紅壤中的轉化與土壤 pH 的關係

從以上試驗結果可以看到,除水溶性磷外,其餘各種溶性磷都與 pH 關係不大。這似乎說明,土壤 pH 對紅壤中磷的轉化影響不大,爲了進一步闡明這個問題,我們進行了下面的試驗。

土壤用 CaCO_3 調節至不同 pH,待作用平衡後(一個月)加入相當於 100 毫克 P_2O_5 的 KH_2PO_4 , 作用二個月和一年後,分別測定 0.5 N HAc 和 0.5 N H_2SO_4 溶性磷量,結果列於表 6。

表 6 不同 pH 對磷的轉化的影響(毫克 P/100 克土)

處 理	pH	0.5 N HAc	0.5 N H_2SO_4	0.5 N HAc + 0.5 N H_2SO_4
作 用 二 個 月 後				
CaCO_3 0.1 克	5.2	2.4	33.8	36.2
CaCO_3 0.4 克	7.1	2.3	33.2	35.5
CaCO_3 1.0 克	7.7	2.6	41.5	44.1
作 用 一 年 後				
CaCO_3 0.1 克	6.0*	1.3	26.5	27.8
CaCO_3 0.4 克	7.5	1.6	29.4	31.0
CaCO_3 1.0 克	8.2	1.7	30.0	31.7

* 一年後 pH 有些增加

從表 6 的結果看來,似乎在試驗的條件下,土壤 pH 對 0.5 N HAc 溶性磷量的影響不大,而對 0.5 N H_2SO_4 溶性磷量有微弱的影響。可以設想,溶性磷鹽加入紅壤中之後,應該首先由 HAc 溶性狀態轉化爲 H_2SO_4 溶性狀態(磷酸鐵鋁),然後再轉化爲更難溶解的狀態。上述結果可能意味着, pH 對於由 HAc 溶性向 H_2SO_4 溶性的轉化影響不大,而對於由 H_2SO_4 溶性向更難溶的狀態轉化可以產生一定的影響。

爲了進一步證明土壤 pH 不至對於由 HAc 溶性向 H_2SO_4 溶性的轉化產生顯著影響,我們又分別測定了上述處理三個標本的磷的溶解度曲線,因爲雖然從磷的溶度曲線上未必能夠察知其磷的存在狀態,但是當磷的存在狀態不同時其溶度曲線的形狀都

應不同。

試驗時稱土壤 2.500 克，加不同 pH 的緩衝溶液^[6] 50 毫升，振盪 2 小時放置過夜，測定濾液中磷量，所得曲綫示於圖 2。

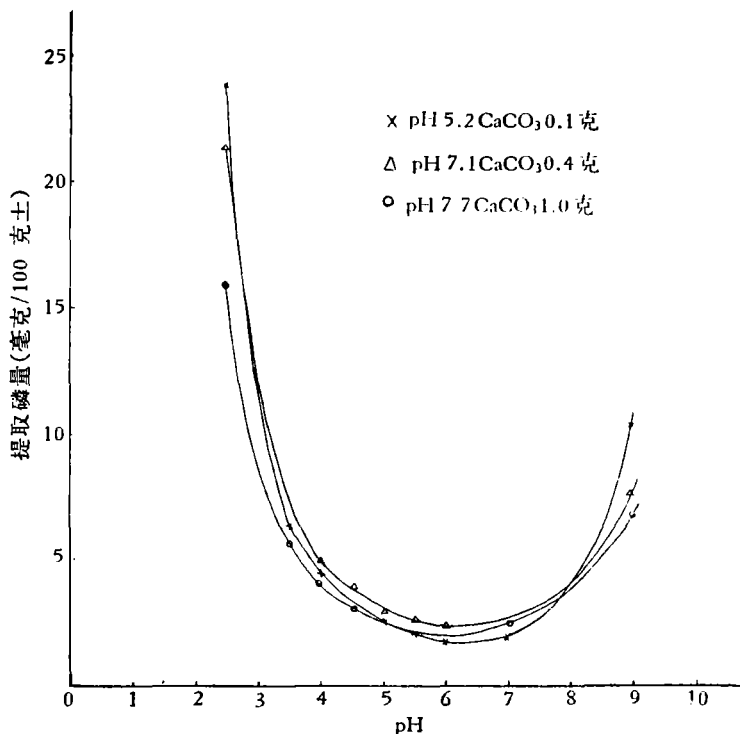


圖2 不同 pH 土壤磷的溶度曲綫

由圖 2 可知，在不同 pH 的三個處理中，磷的溶度曲綫基本上相同，這也說明了在上述的 pH 範圍內，pH 對磷在紅壤中的轉化沒有顯著的影響，這與 Pratt 和 Schoemaker 所得結果^[7]是一致的。

(三)代換性陽離子對磷的固定的影響

根據前人結果，代換性陽離子的種類能夠影響到磷酸被土壤的固定作用，爲了進一步探討各種代換性陽離子在不同 pH 時，對磷的固定作用的影響，我們製備了被 H^+ 、 Na^+ 、 Ca^{++} 、 Fe^{+++} 、 Al^{+++} 所飽和的土壤，然後分別稱取 2.5 克所製備的土壤，加 1,000 p.p.m. 磷溶液 5 毫升(以 H_3PO_4 配製)，加不同量的 HCl 及 NaOH 來調節 pH，加水使總體積爲 50 毫升，振盪二小時，放置過夜，測平衡液 pH 及濾液中磷量，結果列於表 7 及圖 3。

由圖 3 可以看出，隨着環境 pH 的增加，紅壤對磷的固定量逐漸減少，在這方面，爲不同陽離子所飽和的土壤，固定量也有所不同。從總的趨勢看來，可以劃分爲三個 pH 範圍。在 pH 值小於 4.5 時，固定量隨 pH 的降低而急劇增高，這大概與鐵鋁的活性增大有關。在 pH 4.5—6.5 的範圍內，固定作用所受到的 pH 的影響比較小。在 pH 大於

表 7 代換性陽離子對磷的固定作用的影響(毫克 P/100 克土)

H ⁺ 飽和土壤 (pH 3.6)		Na ⁺ 飽和土壤 (pH 7.5)		Ca ⁺⁺ 飽和土壤 (pH 6.0)		Fe ⁺⁺⁺ 飽和土壤 (pH 3.0)		Al ⁺⁺⁺ 飽和土壤 (pH 3.8)	
平衡 pH	固定磷量 (毫克/100 克土)	平衡 pH	固定磷量 (毫克/100 克土)	平衡 pH	固定磷量 (毫克/100 克土)	平衡 pH	固定磷量 (毫克/100 克土)	平衡 pH	固定磷量 (毫克/100 克土)
2.8	120.0	4.3	113.0	3.7	133.6	2.8	152.8	2.9	163.2
3.2	114.8	5.3	98.4	4.6	116.8	3.1	143.6	3.5	152.8
5.6	106.4	6.3	94.4	6.1	104.0	3.9	120.0	4.7	123.2
6.5	99.6	7.1	86.0	6.9	108.0	5.0	108.8	5.8	116.0
7.3	83.6	7.9	74.8	7.6	98.4	6.2	100.0	6.5	108.0
7.9	82.4	8.7	55.6	8.4	84.0	7.0	92.4	7.4	93.2
9.0	59.6	9.7	48.0	9.2	66.0	7.8	76.8	8.0	78.0

6.5 左右時,固定量隨 pH 的升高而又急劇降低,這或許與磷酸鐵鋁的水解和土壤的陰電荷的增加有關。對於被 Ca⁺⁺ 所飽和的土壤,當 pH 大於 6 時,對磷的固定量較高,這大概是由於形成了難溶性的磷酸鈣鹽之故^[23]。由於在調節土壤的 pH 時,又有不同

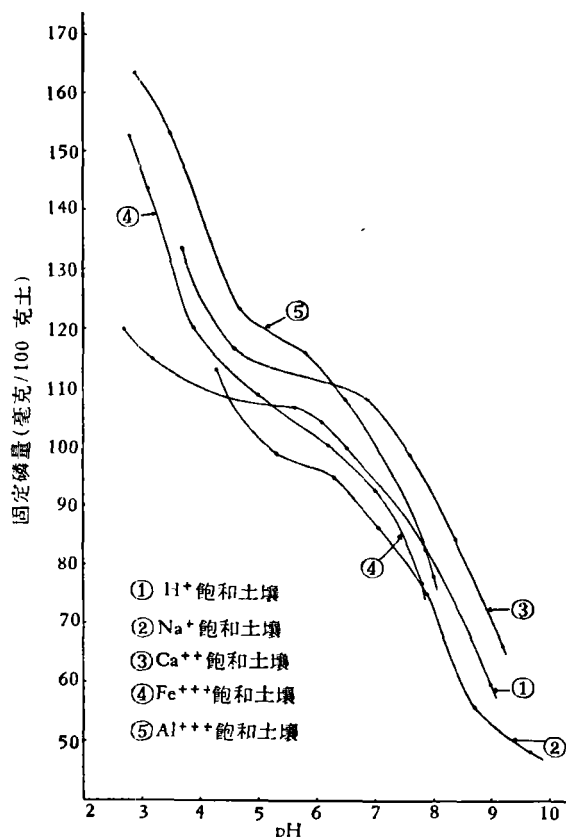


圖 3 各種代換性陽離子飽和的土壤在不同 pH 時對磷的固定

量的鈉離子或氫離子加入,而在紅壤中氫離子不可避免地為當量的鋁離子所代替^[24],所以本試驗中實際上為一個比較複雜的體系。表 7 和圖 3 的材料僅能說明各種離子對磷的固定作用的影響的一般趨勢。

(四)活性鐵鋁對磷的固定作用

根據以上結果可以認為溶性磷鹽施入紅壤中後,迅速轉化為磷酸鐵鋁的狀態而降低其肥效,因此也說明了活性鐵鋁是酸性紅壤中磷的固定作用的重要因子之一。為了進一步研究這個因子在磷的固定中所起作用的大小,我們進行了如下的試驗。

在每 100 克土壤中加入相當於 8、16、32、64、128、256 毫克磷的 KH_2PO_4 與土壤充分混合,加水至最大持水量的 70%,然後以不同溫度處理(即各在室溫及 50°C 恆溫下反覆乾燥二次),測定 0.5 N HAc 溶性磷並計算其固定量,同時並用梭柯洛夫法^[2]測定土壤中所含的代換性鋁量,結果列於表 8。

表 8 代換性鋁量與磷固定量的關係

加入磷量 (毫克/100克土)	在室溫中乾燥		在 50°C 烘乾	
	固定磷 (毫克/100克土)	代換性鋁 (毫克/100克土)	固定磷 (毫克/100克土)	代換性鋁 (毫克/100克土)
0	—	12.9	—	12.5
8	6.42	8.9	6.82	8.2
16	12.24	4.9	13.25	3.9
32	24.76	2.2	25.70	1.1
64	41.50	0.7	47.11	0.3
128	73.70	0.07	85.78	痕跡
256	118.20	痕跡	149.60	痕跡

由表 8 可見,磷的固定與代換性鋁量之間存在着一定關係,隨着磷固定絕對量的增加,代換性鋁即顯著減少,最後幾減為零。這些結果表明,代換性鋁在磷的固定中可能起着一定的作用。但是從上表中又可看到磷的固定量與代換性鋁量的減少之間並無一定的比例關係,而且也有可能代換性鋁的減少是由於磷的固定作用所引起的 pH 增高後的次生結果,所以也必須設想非代換性的活性鋁,尤其是游離氧化鐵^[9,10,11,12,13,20,21]對磷也有相當大的固定能力。

紅壤用兩種不同方法除去不同量的 R_2O_3 ,一種是用 Drosdoff and Truog 的 Na_2S 方法^[4],所除去的 Fe_2O_3 為 5.50% (近乎全部除去,全部為 5.6%), Al_2O_3 為 6.23%; 另一種是用微生物法使 Fe^{+++} 還原為 Fe^{++} 而除去^[15],除去的 Fe_2O_3 為 3.07%, Al_2O_3 為 0.87%。試驗時稱取樣品 1.000 克於 100 毫升三角瓶中,加入 20 毫升 100 p.p.m. 磷溶液(用 H_3PO_4 配製, pH 2.67),作用不同時間,過濾,用鈳鉬酸鉍法測定溶液中所剩下的磷量,結果列於表 9。

表 9 R_2O_3 對 磷 固 定 的 影 響

作用時間	原 先 土 壤 固 定 磷 (毫克/100克土)	Drosdoff and Truog 方法除去 R_2O_3 土壤 固 定 磷 (毫克/100 克土)	微生物方法除去 R_2O_3 土壤 固 定 磷 (毫克/100克土)	以原先土壤固定量作為100%	
				Drosdoff and Truog 方法除去 R_2O_3 土壤 (%)	微生物方法除去 R_2O_3 土壤 (%)
半 小 時	90.5	11.0	16.0	12.2	17.7
一 小 時	95.5	11.0	17.0	11.5	17.8
一 天	134.3	23.0	82.0	17.1	61.1
三 天	148.5	26.0	95.0	17.5	64.0
七 天	163.0	31.0	110.0	19.0	67.5
三 十 天	183.0	—	—	—	—
三十五天	—	52.5	152.0	—	—

由表 9 可見，除去活性 R_2O_3 後大大減少磷的固定量，這與 Metzger, Kanwar^[14,16] 的結果是一致的。對於用 Drosdoff and Truog 方法除去活性 R_2O_3 的土壤來說， R_2O_3 的除去使磷的固定量減少至原來的 12—19%；對於微生物法除去活性鐵鋁的土壤，也顯示了同樣的趨勢，但由於所除去的活性鐵鋁量不及前者多，所以所減少的固定磷量也不及前者大。根據這些結果可以認為，在酸性紅壤中，磷的固定主要是由於活性 R_2O_3 ，而礦物本身所起的作用是比较小的，後者所能固定的磷量僅佔總固定量的 $\frac{1}{8} - \frac{1}{5}$ (因為假定用 Drosdoff and Truog 方法已將全部活性 R_2O_3 除去的話，則除去 R_2O_3 後的土壤對磷的固定量可歸之於礦物本身的作用)。

從上表又可看出，用 Drosdoff and Truog 方法除去活性 R_2O_3 的土壤隨着接觸時間增加，磷的固定量的增長率要比原先土壤為高，如當作用七天時，前者對磷的固定量為作用半小時的 2.8 倍，而後者則僅為作用半小時的 1.8 倍。為了更便於探討磷鹽被固定的過程，我們將表 9 的結果換算為反應速度，列於表 10 及圖 4。

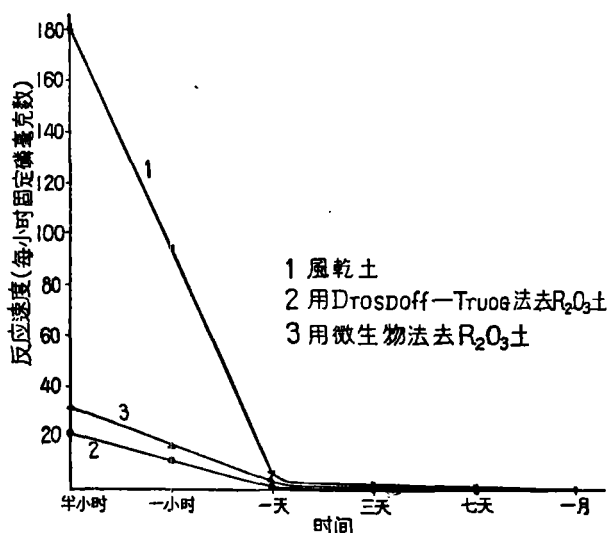


圖 4 磷 鹽 與 土 壤 的 反 應 速 度 曲 線

表 10 磷鹽與土壤的反應速度

作用時間	原 先 土 壤 (毫克/小時)	Drosdoff and Truog 方法除去 R_2O_3 的土壤 (毫克/小時)	微生物方法除去 R_2O_3 的土壤 (毫克/小時)
半 小 時	181.00	22.0	32.0
一 小 時	95.50	11.0	17.0
一 天	5.60	0.96	3.41
三 天	2.06	0.36	1.32
七 天	0.97	0.18	0.65
三 十 天	0.25	—	—
三 十 五 天	—	0.06	0.18

從表 10 及圖 4 可以看出,磷鹽與土壤的反應速度在作用開始時是很快的,而隨着作用時間的增長,迅速降低至較低的數值,這與 Kittrick and Jackson^[17]的結果是一致的。並且從上結果中也可看出,除去活性鐵鋁可以大大減小磷鹽與土壤的反應速度。因此可以認為,正如 Wild^[12]所指出的,磷的固定作用可分為二個階段,前一階段進行很快,後一階段進行很慢,而且似乎是無限止地進行下去。最初反應速度快可能是由於表面較活性的 Fe、Al 起作用所致^[18],但隨着時間的增長粘土礦物本身也將參與固定作用。

爲了研究紅壤的粘土礦物表面所覆蓋的 R_2O_3 薄膜對磷固定的影響,我們又將以上用 Drosdoff and Truog 方法脫去活性鐵鋁的土壤,用人工方法包以 Fe_2O_3 ^[19];即置 12 克脫去活性鐵鋁的土壤於三角瓶中,加入 1.0 N $FeSO_4$ 溶液 250 毫升,混合均勻,用橡皮塞塞緊使容器密閉,放置 4 晝夜(時常搖動),將上層溶液移去,沉澱移至瓷皿中,暴露於空氣中使由亞鐵轉化爲高鐵。然後用水洗至無 Fe^{+++} 反應,並在 40°C 乾燥,在研鉢中磨碎,通過 60 孔取出一部份用 10% HCl 加熱提取後,用比色法測定所吸附的 Fe_2O_3 量^[8],其餘土壤用來測定磷的固定量(方法同前,土壤與溶液的比例爲 1:20,振盪 2 小時,放置過夜)。

表 11

處 理	固 定 磷 量 (毫克/100 克土)
原 先 土 壤	128
用 Drosdoff and Truog 法除去 R_2O_3 的土壤	20
包 Fe_2O_3 後的土壤(Fe_2O_3 3.80%)	115

從表 11 的結果可以看出,當在土壤表面包上了 Fe_2O_3 以後,其固定量爲未包 Fe_2O_3 者的 5.8 倍而接近於原先土壤對磷的固定數值,因此這說明了粘土礦物本身固定磷較少,而絕大部份磷都是被粘土礦物外表上所包着的游離鐵鋁氧化物所固定。因此可以想到,在自然情況下,當土壤中存在大量活性鐵鋁時,磷的固定作用主要是由於活性

鐵鋁所引起,而粘土礦物本身所起的作用是比较小的。

三、討 論

從上面的結果看來,可以得到如下幾點結論:

1. 溶性磷鹽施入紅壤中之後,即迅速地向磷酸鐵鋁的狀態轉化,溫度的增加僅能影響這種轉化的速度,而不能使磷的固定絕對量增加。
2. 同一土壤,在一定的 pH 範圍以內, pH 不致顯著影響磷的存在狀態。
3. 活性鐵鋁是酸性紅壤中使溶性磷鹽迅速轉化的主要因子,但隨着磷鹽與土壤接觸時間的增長,粘土礦物本身也將參與磷的固定作用。

關於第一點,我們初步認為,這項轉化主要決定於轉化前後兩種磷鹽溶解度的差異。在紅壤中即使能够生成磷的鈣鹽,但這些鈣鹽也畢竟要向磷酸鐵鋁轉化,這是因為磷酸鈣鹽和磷酸鐵鋁的溶度積是差別很大的。由此可以想見,在通常紅壤的酸度下,磷酸鈣鹽是幾乎不能長期存在的。

關於第二點,我們初步認為,從理論上來說, pH 對於磷酸鈣及磷酸鐵鋁的溶度積是有影響的,但是假若第一點的推論是正確的話,那麼可以想到,當 pH 的變化不足以嚴重影響兩者溶度積的差異時, pH 就不至顯著影響磷的轉化狀態。在我們的試驗中, pH 之所以不能顯著影響磷的存在狀態,可能是由於在這個 pH 的變動範圍內,尚不足以顯著影響二者的溶度積之故。為了證實上述推論的試驗,正在進行中。

從上面的試驗結果看來,溶性磷鹽施入紅壤之後很快即被土壤所固定,並且當除去活性 R_2O_3 後可以大大減少這種固定能力,而當用人工方法在表面上包以 Fe_2O_3 時,其固定量又增加到與原始土壤相近。因此可以認為,溶性磷鹽施入紅壤中後肥效迅速降低的原因,主要是由於活性鐵鋁的存在所致。粘土礦物本身雖也能够固定磷,但是這種作用較活性鐵鋁所起的作用要小得多,特別是在自然條件下,粘土礦物外表被覆蓋着 R_2O_3 薄膜,因此更加減小了它在磷的固定中所起的作用。但是這種固定機構又是怎樣呢?由於溫度可以加速轉化的速度,並且隨着接觸時間的增長,磷的固定量也增加,而且這種作用是繼續無限的,因此可以認為,紅壤中磷的固定作用或許是溶解沉澱作用(此處所指的沉澱作用包括化學吸附作用在內)的結果^[18,22]。

摘 要

研究了溶性磷鹽在紅壤中的轉化以及影響這種轉化的因子。

在試驗的條件下,溶性磷鹽施入紅壤後,迅速向磷酸鐵鋁方向轉化,並且溫度可以加速這種轉化速度。

除去活性 R_2O_3 可以使磷的固定量減少至原先土壤的 12—19%,而用人工方法將

脫去 R_2O_3 的土壤再包上 Fe_2O_3 ，則其固定量幾接近於原始土壤。

在試驗條件下，同一種土壤在一定的 pH 範圍內，pH 似乎不至顯著影響磷的存在狀態。

參 考 文 獻

- [1] Соколов, А. В., 1953. Применение изотопа фосфора в агрохимических исследованиях. *Вестник АН СССР*, № 9.
- [2] А. В. 彼得布爾斯基, 1954. 農業化學分析. 中國科學院出版.
- [3] Kistson, R. E. et al., 1944. Colorimetric determination of phosphorus as molybdivanadophosphoric acid. *Ind. & Eng. Chem. Anal. Ed.*, Vol. 16, pp. 379—383.
- [4] Piper, C. S., 1953. *Soil and Plant Analysis*. Interscience Pub.
- [5] Аскинази, Д. Л., 1949. Фосфатный режим и известкование почв с кислой реакцией. *Изд. АН СССР*.
- [6] Thorpe's Dictionary. 4th Ed. Vol. 2, pp. 122, 1951.
- [7] Pratt & Shoemaker, 1955. Acid & alkali soluble phosphorus in relation to soil reaction. *Soil Sci.*, Vol. 80, pp. 381—389.
- [8] Griffin, 1954. Inorganic quantitative analysis.
- [9] 于天仁, 1950. 磚紅壤的磷酸固定作用及其與游離鐵的關係, 中國土壤學會會誌, 1 (3—4), 187—192.
- [10] Midgley, A. R., 1940. Phosphate Fixation in Soils—A Critical Review. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol. 5, pp. 24—30.
- [11] Coleman, R., 1944. Phosphate fixation by coarse & fine clay minerals kaolinite & montmorillonite. *Soil Sci.*, Vol. 58, pp. 71—77.
- [12] Wild, A., 1950. The retention of phosphate by soils—a review. *J. of Soil Sci.*, Vol. 1, pp. 221—238.
- [13] Williams, C. H., 1950. Studies on soil phosphorus. *J. Agri. Sci.*, Vol. 40, pp. 233—242.
- [14] Metzger, W. H., 1941. Phosphate fixation in relation to the iron & Al of the soil. *J. Amer. Soc. Agron.*, Vol. 33, pp. 1093—1099.
- [15] Allison, L. E. & Scarseth, G. P., 1942. A biological reduction method for removing free iron oxides from soils & colloidal clays. *J. Amer. Soc. Agron.*, Vol. 34, pp. 616—623.
- [16] Kanwar, J. S., 1956. Phosphate retention in some Australian soils. *Soil Science*, Vol. 82, pp. 43—50.
- [17] Kittrick & Jackson, 1955. Rate of phosphate reaction with soil minerals and electron microscope observations on the reaction mechanism. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol. 19, pp. 292—295.
- [18] Kittrick & Jackson, 1956. Electron microscope observations of the reaction of phosphate with minerals, leading to a unified theory of phosphate fixation in soils. *J. of Soil Sci.*, Vol. 7, pp. 81—89.
- [19] Тюлин, Д. Ф. и Маломахова, Т. А., 1948. Сравнительное изучение различных способов покрытия грубодисперсных глинистых минералов полутормными окислами. *Почвоведение* № 11, pp. 689—697.
- [20] Hibbard, P. L., 1935. Factors Influencing Phosphate Fixation in Soils. *Soil Sci.*, Vol. 39, pp. 337—358.
- [21] Toth, S. J., 1937. Anion adsorption by soil colloids in relation to changes in free iron oxides. *Soil Sci.*, Vol. 44, pp. 299—314.

- [22] Сердобольский, И. П., 1955. О реакциях анионного обмена. Почвоведение, 7, pp. 67—73.
[23] 普如坤等, 1956. 石灰對紅壤中磷肥有效性的影響. 土壤學報, 4 (2): 143—158.
[24] 凌雲霄、于天仁, 1957. 土壤酸度與代換性氫鋁的關係. 土壤學報, 5 (3): 234—246.

ПРЕВРАЩЕНИЕ РАСТВОРИМЫХ ФОСФАТОВ В КРАСНОЗЕМЕ

(Резюме)

У Мэй-лин, Юан Уэн-хуа, Лу Жу-кунь

1. Из данных опытов наблюдали что, растворимые фосфаты после внесения в красномзем быстро превращаются в формы фосфатов железа и алюминия.

Повышение температуры только влияет на скорость превращения, а не на абсолютное количество превращения.

2. В одной почве искусственное изменение рН почвы, как будто, не может вызывать изменение формы фосфатов.
3. Главным фактором влияния на превращение фосфатов в красномземе с кислой реакцией является присутствие в ней активные полуторные окисли, но по мере продолжения времени взаимодействия между фосфатами и почвой глинистые минералы будут принимать участие в процессе фиксации фосфатов.