

土壤磷酸盐位的理论与应用

朱祖祥

(浙江农业大学)

要正确判断土壤中有效养料的供应状况,需要有三方面的指标。第一,供应的强度;第二,养料的数量;第三,补给的速率。所谓供应强度即是指土壤中所存在养料的能量水平。

土壤中的养料,不管以何种形式存在,也不论其数量多少,如果不达到一定的能量水平,是不可能为植物所吸收利用的。在诊断土壤中的养料状况时,常常以其数量多少作为主要指标,其实,养分的数量和有效性是两种不同的概念。它们之间互有联系,但关系复杂,正好象土壤中的水分数量(含水量)和水分有效性之间的关系一样。土壤中的养料是否有效,首先决定于它存在的能量水平,只有能量水平达到了一定标准,其数量因素才有意义。

当有效养料被植物吸收后,养料的有效量就会下降,这时其能量水平(也即供应强度)也随着下降。下降至一定数值后,它就不再对植物发挥有效作用。当土壤有效养料下降时,同时产生的还有养料补给过程,这是由土壤养料的形态转化以及溶解和扩散等现象所驱动的。由于补给作用,所以尽管有效养料不断消耗,而其能量水平仍可以较慢的速度下降或基本不变。由此可见,土壤养料的能量水平是决定土壤养料是否有效的因素;而土壤养料的数量水平,则决定当时可能利用的存量多少(它能否有效,还要看当时的实际能量水平及其变化关系而定)。至于在一定时间内的养料累计有效量,则在以上两个因素的基础上,还须考虑养分的补给速度。

土壤养料的能量水平既然是决定土壤养料有效性的首要因素,因此,在近代土壤化学的研究工作中,它就成了重要的研究领域之一。关于土壤中有效养料的能量概念的一般研究及其发展概况,作者已另有专题评述^[1],这里拟专就土壤中磷酸离子的供应强度(能量指标)问题作一综述。综述中有不少是属于个人的见解,难免有错误之处,欢迎指正。

一、土壤磷酸盐化学位的能量含义^[1,2,16,21,22]

植物所吸收利用的磷,主要呈 $H_2PO_4^-$ 及 HPO_4^{2-} 形态。作为阴离子,它们和阳离子不同,大部为非交换态,而主要分布于自由溶液中。这样,可以作为交换性养料(指阳离子)的能量指标的许多能量概念^[2],如饱和度效应,振荡容积理论、吸附结合能、交换自由能、离子活度比(如钾钙位)等就不适用于磷酸离子了。为此,要获得关于磷酸离子的能量概念,必须另外寻求一能量函数来作为指标。

我们知道,土壤不仅和外界有能量和物质交换,而且在它固相和液相之间也随时都在进行物质交换。土壤溶液中的磷酸离子是从固相溶解而来的,它们和固相磷酸盐处于平

衡状态,这样就使体系具有敞开体系的性质。作为敞开体系,土壤中两相间的物质转化一般总是在恒温恒压下进行的,因此我们就很自然地想到运用物理化学上的等温等压位(即吉氏函数 G , 在生物科学中常称之为自由能), 来作为其能量指标^[1]。当土壤溶液的温度、压力以及其他组成成分的活度不变,而只有磷酸离子的活度变化时,其等温等压位的变化就等于磷酸离子的化学位的变化。

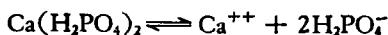
但土壤溶液中的磷酸离子活度本身并不是该土壤的一个常数,因此单单用磷酸离子的化学位来表征土壤供磷强度也就不很理想。根据溶度积原理,当土壤溶液和固相磷化合物(磷酸盐)处于平衡时,溶液中磷酸离子的活度受热力学上的溶度积的控制,即它和组成固相磷酸盐的其他离子的活度的乘积是一个常数。由此可见,用来表征土壤供磷强度的能量指标应该是相当于活度积的磷酸盐分子的化学位或其指数函数,即磷酸盐组成离子的平均化学位(按:在物理化学上电解质, $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ 的分子活度 a_2 和 M^+ 离子的活度 a_+ 以及 A^- 离子的活度 a_- 有下列关系: $a_2 = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}$; 而 $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ 的平均离子活度 a_{\pm} 和 a_+ 及 a_- 的关系则如下: $a_{\pm} = a_2^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$ 。由此可见,所谓磷酸盐的离子活度积实际上即等于磷酸盐未电离分子的活度 a_2 , 同时也即等于磷酸盐的离子平均活度的指数函数)而不是单独的磷酸离子本身的化学位。

同一土壤中所存在的磷化合物常常不止一种。这些磷化合物的溶度各不相同。在土壤溶液中对由磷酸根及其对应离子所组成的活度积起控制作用的为溶度最大的磷化合物。这在一般微酸性至中性的农业土壤的施肥穴附近当为磷酸二钙,在酸性土壤中为磷酸铁、铝类磷盐、在过磷酸钙施肥点上则为磷酸一钙^[10]。正因为这些磷化合物通常是决定土壤供磷强度的主要物质,所以土壤的磷酸盐位即以组成这些化合物的离子的平均化学位来表示。在具体应用时,通常又把磷酸盐的离子平均化学位简化成相对值。

二、不同固相磷酸盐平衡系中的土壤磷位^[14, 15, 21, 22]

(一)磷酸一钙 $[Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O]$ 平衡系

在过磷酸钙的施肥点上, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ 溶解于水,形成饱和溶液,这时土壤溶液中的磷酸离子活度即由 $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ 的溶度积所控制。 $Ca(H_2PO_4)_2$ 按下式解离:



其活度积 $a_{Ca^{++}} \cdot a_{H_2PO_4^-}^2$ 即等于 $Ca(H_2PO_4)_2$ 的分子活度 $a_{Ca(H_2PO_4)_2}$ 。根据热力学知识,活度和化学位(μ)的关系如下:

$$\begin{aligned} \mu_{Ca(H_2PO_4)_2} &= \mu_{Ca(H_2PO_4)_2}^0 + RT \ln a_{Ca(H_2PO_4)_2} \\ &= \mu_{Ca(H_2PO_4)_2}^0 + RT \ln (a_{Ca^{++}} \cdot a_{H_2PO_4^-}^2) \end{aligned}$$

式中 μ^0 代表标准化学位,它对一定物质是一个常数。由于组成各种磷酸盐的离子数不等,为了便于在不同磷酸盐之间进行相互比较,采用化合物的离子平均活度来求化学位显然要比用化合物的分子活度更为合理。这样上式就成为:

$$\begin{aligned} \mu_{Ca(H_2PO_4)_2}^{\frac{1}{2}} &= \mu_{Ca(H_2PO_4)_2}^0 + RT \ln (a_{Ca^{++}} \cdot a_{H_2PO_4^-}^2)^{1/2} \\ &= \mu_{Ca(H_2PO_4)_2}^0 + \frac{2}{3} RT (0.5 \ln a_{Ca^{++}} + \ln a_{H_2PO_4^-}) \end{aligned}$$

上式经过对数换算,并以 p 代表 $-\log$,再把符号 $-\log a_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}$ 等简写成 $p\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 等(余类推),则得:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}^0 - \mu_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} &= \frac{2}{3} \cdot 2.303RT(0.5p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4) \end{aligned} \quad (1)$$

如以 C 代表上式中的常数 $(2/3) \cdot 2.303RT$,则(1)式又可进一步简化成:

$$\Delta\mu_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} = C(0.5p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4) \quad (2)$$

由此可见,在施肥点的土壤平衡溶液中,其相对磷酸盐位的高低和 $0.5p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4$ 数值有最简单的直线相关。正是由于这一直线相关,所以我们通常就把 $0.5p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4$ 直接当作磷酸一钙位来看待。

把 $0.5p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4$ 这一表式作为土壤磷酸盐位,最早是由 Aslyng^[4] 所提出来的,以后 Schofield^[16] 又作了一些说明。遗憾的是,这些论述对于磷酸盐位的来源及其和经典热力学上的化学位的关系都未曾详细阐明,致为以后的研究工作带来了一定的阻碍和混乱。

在饱和的 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 溶液中,活度积 $a_{\text{Ca}^{++}} \cdot a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^2$ 为一定值。根据测定 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的活度积常数 $pK(=p\text{Ca} + 2p\text{H}_2\text{PO}_4)$ 为 1.10 左右^[10,12]。这就告诉我们在过磷酸钙施肥穴中,由于存在着固相的 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 所以其平衡溶液 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的饱和液]的相对化学位就等于 0.55,也即:

$$0.5p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4 = 0.55 \quad (3)$$

上式代表磷酸一钙平衡系中的土壤磷酸盐的相对化学位(以下把它简称为磷酸盐位或磷位)。

近代研究^[2]已证明,磷酸一钙的饱和溶液(三相点及介稳三相点溶液)是强酸性的溶液(pH 分别为 1.84 及 1.01),因此 Moreno 等^[14]以为改用 $pH + p\text{H}_2\text{PO}_4$ 表式来表征磷酸一钙平衡系中的磷位可能更合适。在这种情况下,(3)式就可以改写成如下形式,而成为磷酸位的表式(以下所称磷位概指磷酸盐位及磷酸位):

$$pH + p\text{H}_2\text{PO}_4 = (pH - 0.5p\text{Ca}) + 0.55 \quad (4)$$

上式中 $pH - 0.5p\text{Ca}$ 代表氢氧化钙位,通称为石灰位^[2,17]。

值得注意的是:土壤中的磷位不论用 $0.5p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4$ 或 $pH + p\text{H}_2\text{PO}_4$ 来表示,由于它们所代表的都是负对数值,所以从实际意义上来看,其数值愈大,磷位却愈低。也就是说这些表式的数值越大,土壤中磷的供应强度就愈小。

(二)磷酸二钙 $[\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 平衡系

在过磷酸钙施肥点以外, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 逐渐向不溶性化合物转化^[13],而成为固定态的磷酸盐。离施肥点愈远,这种磷化合物的溶度愈小。在施肥点附近,控制土壤磷位的磷酸盐为 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[13]。据此, Cole 和 Olsen^[9] 就采用 CaHPO_4 的离子平均化学位来表征那里的土壤供磷强度。已知 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的活度积常数 $pK(=p\text{Ca} + p\text{HPO}_4)$ 为 6.66^[10],因此,其饱和溶液中的磷位应为:

$$p\text{Ca} + p\text{HPO}_4 = 6.66 \quad (5)$$

这是磷位的又一形式,它适用于 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 平衡系。为了使上式和(3)式在表示方法

上的统一,我们可以通过 H_3PO_4 的二阶离解常数 pK_2 和 $pHPO_4$ 的关系 ($pK_2 = pHPO_4 + pH - pH_2PO_4 = 7.19$), 把上式改写成如下的形式:

$$0.5pCa + pH_2PO_4 = (pH - 0.5pCa) - 0.53 \quad (6)$$

这一式子说明: 当土壤中存在 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 固相时, 其平衡溶液中的磷酸一钙位和石灰位成一直线相关, 该直线的斜率为 1, 而在纵轴上的截距为 -0.53 。Russell^[15] 由于采用了不同的 pK 及 pK_2 值, 故所得直线方程的截距略异, 为 -0.66 , 而 Moreno 等^[14] 则得 -0.64 。

如果把磷酸二钙平衡系中的磷位表式改为磷酸位 $pH + pH_2PO_4$, 则(6)式就成为如下形式:

$$pH + pH_2PO_4 = 2(pH - 0.5pCa) - 0.53 \quad (7)$$

上式和(6)式具有同样意义, 都可以用来表征含有磷酸二钙的土壤的供磷强度。

(三) 磷酸八钙 $[Ca_8H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O]$ 及羟基磷灰石 $[Ca_5(PO_4)_3OH]$ 平衡系

在石灰性、中性及微酸性农业土壤中, 施入的磷肥主要以比磷酸二钙更难溶的磷酸钙类化合物形态被固定着。这些化合物已知的有缺钙羟基磷灰石 $Ca_{(5-x)}H_{2x}(PO_4)_3OH$ (Defekt apatite)^[21] 及羟基磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 等。缺钙羟基磷灰石中最常见的为磷酸八钙 $Ca_8H_2(PO_4)_3OH$, 在英、美等国的著作中多把它写成 $Ca_8H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$ ($pK = 46.91$)。羟基磷灰石的溶度积常数 (pK) 为 56.85。根据同样原理, 我们不难从这些数据推导出在磷酸八钙平衡系中的磷位为:

$$4pCa + pH + 3pPO_4 = 46.91 \quad (8)$$

在羟基磷灰石平衡系中的磷位为:

$$5pCa + 3pPO_4 + pOH = 56.85 \quad (9)$$

为了统一表示形式, 通过 H_3PO_4 的二阶和三阶离解常数 $pK_2(7.19)$ 及 $pK_3(12.32)$, (8)式就成为:

$$0.5pCa + pH_2PO_4 = \frac{5}{3}(pH - 0.5pCa) - 3.87 \quad (10)$$

这一式子可以用来表征由磷酸八钙所控制的平衡系中的土壤供磷强度。同样, (9)式也可换算成:

$$0.5pCa + pH_2PO_4 = \frac{7}{3}(pH - 0.5Ca) - 5.21 \quad (11)$$

它表征了由羟基磷灰石所控制的平衡系中的土壤供磷强度。应该指出: 不同研究者由于采用了不同的溶度积常数, 所以其所得方程式的截距常数和(10)及(11)式中所列的(即 -3.87 及 -5.21) 有所不同。例如在(10)式中, 根据 Ulrich^[21] 的推导, 其截距常数为 3.26。又如在(11)式中, 根据 Clark^[7] 为 4.7, 而根据 Russell^[15] 则为 4.9。

如果用磷酸位来表示以代替磷酸盐位, 则用来表征磷酸八钙平衡系的(10)式就成为:

$$pH + pH_2PO_4 = \frac{8}{3}(pH - 0.5pCa) - 3.87 \quad (12)$$

而用来表征羟基磷灰石平衡系的(11)式就成为:

$$pH + pH_2PO_4 = \frac{10}{3}(pH - 0.5pCa) - 5.21 \quad (13)$$

Moreno 等^[14]主张采用 (12)、(13) 式, 但其截距常数略有不同; 而 Aslyng^[4] 则认为用 $0.5 pCa + pH_2PO_4$ 表示更有用。

(四) 磷酸铁、铝类平衡系^[5,7,15,18]

在酸性及强酸性土壤中, 溶性磷主要转化成磷酸铁、铝类化合物^[5], 包括粉红磷铁矿 $Fe(OH)_2H_2PO_4$ 、磷铝石 $Al(OH)_2H_2PO_4$ 、无定形磷酸铁 $FePO_4 \cdot yH_2O$ 、无定形磷酸铝 $AlPO_4 \cdot yH_2O$ 以及一系列溶度较小的复杂磷酸铁、铝化合物, 如泰伦钠克石 (Taranakite) 等等^[10]。这些化合物的溶度积大部已于60年代测定出来。根据已知的溶度积可以按上述原理求得相应的磷位方程。例如: 粉红磷铁矿的溶度积常数 $pK = pFe + 2pOH + pH_2PO_4 = 34.3$, 因此和它相平衡的土壤溶液中的磷位应为:

$$\frac{1}{3} pFe + pH_2PO_4 = 2 \left(pH - \frac{1}{3} pFe \right) + 6.3 \quad (14)$$

式中 $\frac{1}{3} pFe + pH_2PO_4$ 可称为磷酸铁位, $pH - \frac{1}{3} pFe$ 称为氢氧化铁位。用同样方程式,

我们还可推得与磷铝石 ($pK = 30.5$)^[11] 相平衡的土壤溶液中的磷位 (磷酸铝位) 方程为:

$$\frac{1}{3} pAl + pH_2PO_4 = 2 \left(pH - \frac{1}{3} pAl \right) + 2.50 \quad (15)$$

至于无定形磷酸铁 ($FePO_4 \cdot 2H_2O$, $pK = pFe + pH_2PO_4 + 2pOH = 30.02$)^[25] 及无定形磷酸铝 ($AlPO_4 \cdot xH_2O$, $pK = pAl + 3pPO_4 = 19.89$)^[19] 的磷位方程式则也可用同样方式推得。它们分别为:

$$\frac{1}{3} pFe + pH_2PO_4 = 2 \left(pH - \frac{1}{3} pFe \right) + 2.02 \quad (16)$$

及

$$\frac{1}{3} pAl + pH_2PO_4 = 2 \left(pH - \frac{1}{3} pAl \right) + 0.38 \quad (17)$$

如果把以上(14)、(15)、(16)、(17)式都改用磷酸位来表示, 则它们分别为:

$$pH + pH_2PO_4 = 3 \left(pH - \frac{1}{3} pFe \right) + 6.3 \quad (18)$$

$$pH + pH_2PO_4 = 3 \left(pH - \frac{1}{3} pAl \right) + 2.50 \quad (19)$$

$$pH + pH_2PO_4 = 3 \left(pH - \frac{1}{3} pFe \right) + 2.02 \quad (20)$$

$$pH + pH_2PO_4 = 3 \left(pH - \frac{1}{3} pAl \right) + 0.38 \quad (21)$$

由此可见, 酸性土壤中的磷位, 不论用磷酸铁、铝位来表示或用磷酸位来表示, 都受氢氧化铁位 ($pH - \frac{1}{3} pFe$) 或氢氧化铝位 ($pH - \frac{1}{3} pAl$) 的控制。

三、不同平衡系中的标准磷位(各种磷酸盐的溶度关系图)

上述方程式除第(1)、(2)、(8)、(9)四式外,均代表有关平衡系中的土壤磷酸盐(或磷酸)的相对化学位关系,我们可以把它们看做是各有关平衡系的标准相对化学位方程式。但从实际数值关系来看,它们所代表的却只是平衡系中固相磷酸盐的溶度关系。把这些公式作成坐标图,便可得一系列的直线。这种直线图谱既代表各种磷酸盐平衡系中的标准磷位关系,又代表各该磷酸盐的标准溶度关系,所以我们既可称之为标准磷位图,又可称之为标准溶度图(见图 1 (A)、(B))。

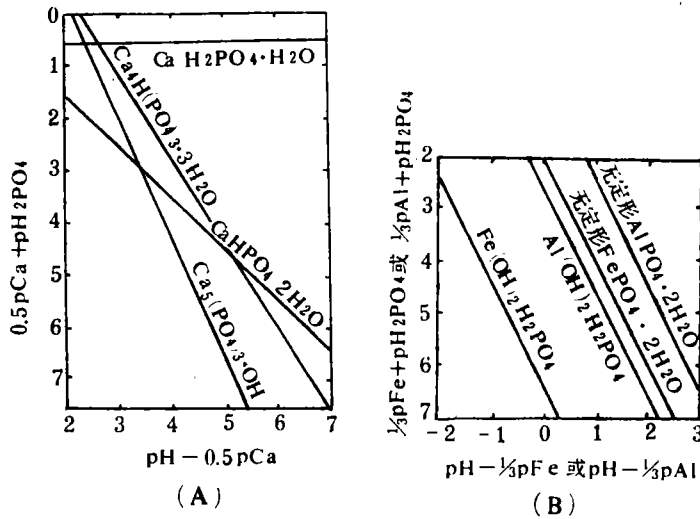
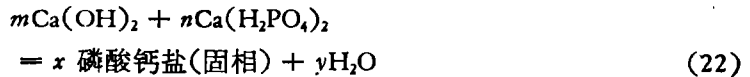


图 1 各种磷酸盐的标准溶度线

注: (A) 图中 $\text{CaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 应改为 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

为了更好地说明这些图谱的特征,以便应用,有必要先分析一下图谱中各直线的变化规律^[7]。以图 1 为例来说:从以前的讨论中,已知图 1 里的纵轴标度 ($0.5p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4$) 是和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的化学位有函数关系(直线相关)的而其横轴标度 ($p\text{H} - 0.5p\text{Ca}$) 则和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的化学位有函数关系。任何磷酸钙类化合物的标准磷位之所以都可用这两个化学位函数来表征,是因为任何磷酸钙盐实际上都可以看做是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 按不同分子比参加作用的结果。如用方程式来表示,则可写成如下形式:



当 $m/n = 1$ 时,其形成的固相为 2CaHPO_4 ; 当 $m/n = 7/3$ 时,其形成的固相为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2$ 。

根据化学热力学原理,当 (22) 式所示的化学反应达到平衡时,固相和液相的化学位 (μ) 应相等。假定水的化学位不变,则平衡时的化学位关系应为:

$$m \cdot \mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2} + n \cdot \mu_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} = x\mu_{\text{固相}}$$

根据化学位和活度(a)的关系,上式也可写成:

$$m[\mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^0 + RT \ln a_{\text{Ca}(\text{OH})_2}] +$$

$$n[\mu_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}^0 + RT \ln a_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}] = x \cdot \mu_{\text{固相}}$$

上式重加排列后成为:

$$\begin{aligned} mRT \ln a_{\text{Ca}(\text{OH})_2} + nRT \ln a_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} \\ = x \cdot \mu_{\text{固相}} - m\mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^0 - n\mu_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}^0 \end{aligned}$$

上式中分子活度可以用其组成离子的活度积代之,而等式右边的三个数值则又都是常数,因此整个方程式可以改写成如下形式:

$$m \log a_{\text{Ca}^{++}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 + n \log a_{\text{Ca}^{++}} \cdot a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^2 = K \quad (23)$$

式中:

$$K = [x \cdot \mu_{\text{固相}} - m\mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^0 - n\mu_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}^0] / 2.303RT \quad (24)$$

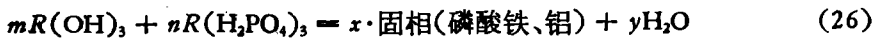
把 $p\text{OH} = 14 - p\text{H}$ 关系代入(23)式,并简化之,得:

$$n(0.5p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4) = m(p\text{H} - 0.5p\text{Ca}) - \left(\frac{K}{2} + 14m\right) \quad (25)$$

由此可见任何磷酸钙盐的标准磷位值都可以在石灰位 ($p\text{H} - 0.5p\text{Ca}$) 及磷酸一钙位 ($0.5p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4$) 的函数坐标图上用直线形式表征之。

(25)式表明这些直线的斜率为 m/n , 其具体数值视固相成分中的 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 分子比值而定。当固相为 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 时,其组成中的 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 分子比为 1; 这时(22)式中 $m=0$, 故直线的斜率 $m/n=0$ (见图 1(A) 中与 x 轴平行的溶度线)。当固相为 CaHPO_4 时,其组成中的 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 分子比为 2; 这时(22)式中 $m/n=1$, 故其直线的斜率也为 1。当固相为 $\text{Ca}_2\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 时,其组成中的 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 分子比为 $8/3$; 这时(22)式中的 $m/n=5/3$, 故其直线斜率也为 $5/3$ 。当固相为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{OH}$ 时,其组成中的 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 分子比为 $10/3$, 而 $m/n=7/3$, 故其直线斜率也为 $7/3$ 。由此可见,对磷酸钙类化合物而言,平衡系的标准磷位线(也即标准溶度线)的斜率大小,可以用来指示固相磷酸钙盐分子组成中的 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 分子比关系。

上述论证也可同样应用于磷酸铁、铝类。这时我们可以把固相磷酸铁、铝看做是由 $R(\text{OH})_3$ (R 代表 Al 或 Fe) 及 $R(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 以不同分子比相互作用的结果。如:



由此,按上述推理方法即可得下列关系:

$$n\left(\frac{1}{3}p\text{Al} + p\text{H}_2\text{PO}_4\right) = m\left(p\text{H} - \frac{1}{3}p\text{Al}\right) + \text{常数} \quad (27)$$

磷铝石、 $\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 、粉红磷铁矿 $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$, 以及无定形的磷酸铁铝 $\text{RPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等,它们分子组成中的 $\text{R}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 分子比均为 1,这就要求(26)式中的 $m/n=2$,因此它们的标准磷位线(也即标准溶度线)的斜率都等于 2。图 1(B) 中各线均相互平行,就说明了这一问题。

从以上讨论,就不难理解标准磷位线谱的意义。大家知道:由于磷的固定作用,土壤中固相磷酸盐的组成是很复杂的,其 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 分子比值或 $\text{R}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 分子比值不一定和上面所说的一样^[10];而且即使是分子比值相同的化合物,由于组成上的其他差异,或结晶形态的不同,其溶度也可能不等。要推断这些化合物的种类,我们可以根据平衡土壤溶液中有磷位及石灰位(或氢氧化铁、铝位)的测定值,先把它们作成图谱(称为实验磷位

图或实际溶度图), 然后再和标准磷位图相对照, 依图上直线斜率的大小推理固定磷酸盐中分子组成比 ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比或 $\text{R}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$) 的范围, 再依直线在横轴上的截距推理固定磷酸盐的溶度大小。

四、土壤磷酸盐位的生理意义

植物根系的细胞汁和土壤溶液虽然处于同一平衡系中, 但由于细胞膜壁的间隔以及植物的生理活动(主动吸收机制), 使它们之间存在着一定的电位差。正因为有这种电位差的存在, 所以根细胞内的化学位和土壤溶液中的化学位也就不相等。这种复杂情况说明判断一已知磷酸盐位的生理意义是很不容易的, 目前我们还不可能从理论上来进行推导。从主动吸收机制的角度来看, 可以想见各种植物的吸磷能力是不相同的, 因此同一磷位值对不同植物, 甚至对同一植物的不同发育阶段, 其生理意义也不完全相同。

关于磷位生理意义的研究工作, 目前还不多。根据 Scheffer、Ulrich 及 Kaufmann^[21] 等所作的水培试验结果, 在燕麦生长的幼苗阶段, 当水溶液中磷酸盐位值(即 $0.5p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4$) 降至 7.1 左右时(相当于每升培养液含磷 0.2 毫克), 植物所吸的磷已能满足其营养上的需要, 如磷酸盐位再下降(意即培养液中含磷浓度超过每升 0.2 毫克, 不断上增), 则植物收获量仍基本不变, 其吸磷量虽略有增加, 但也并不显著。据此, Ulrich 认为: 从发挥溶液中养料有效性的最低能量要求来看, 各种作物都有其自己的需要范围。例如根据他的实验, 燕麦幼苗在磷素营养上所需要的磷位值在 7 左右。如果磷位值显著地高于 7 (注意: 磷位愈高, 表示含磷浓度愈低), 则燕麦幼苗就有显著的缺磷现象; 反之, 如果通过磷盐的施用, 把磷位值显著地降至 7 以下, 则由于被动吸收的增加, 植物吸磷量虽然也可能略有增加, 但其收获量干重将基本不增。

在牧草的盆栽试验里, Scheffer、Kloke 及 Hempler^[21] 也得到了类似的结果。值得注意的是: 根据 Ulrich^[21] 所引的几个试验结果来看, 尽管所试作物、土壤及方法等都不完全相同, 而所得的临界磷位值大体都在 7 左右。

Aslyng 利用英国罗氏试验场所设置的古老的肥力试验区土壤进行了研究^[21], 发现磷位值在 8 以上的试验区(相当于磷的浓度在 $10^{-7}M$ 以下), 对磷肥反应显著; 如果磷位值小于 6(相当于磷的浓度在 $10^{-5}M$ 以上), 则施用磷肥的效果不显著。这一试验结果, 也同样说明磷位值 7, 在土壤需磷诊断上可能具有临界意义。

以上试验都是在石灰性土壤上进行的, 对酸性土壤来说, 磷酸盐位应该主要由磷酸铁、铝化合物所控制。在此情况下, 用磷酸铁(或铝)位值 $\left(\frac{1}{3}p\text{Fe} + p\text{H}_2\text{PO}_4\right)$ 或 $\left(\frac{1}{3}p\text{Al} + p\text{H}_2\text{PO}_4\right)$ 显然要比用磷酸一钙位值 ($0.5p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4$) 更有诊断意义。但关于酸性土中需磷的临界磷酸铁、铝位值究竟为多少, 目前还缺乏具体研究。

五、从磷位值看土壤中的有效磷源

在石灰性土壤中, 磷以各种钙盐形态存在。这些钙盐能否作为植物的有效磷源, 这要

看它们所产生的磷位值的大小而定。根据上节讨论,姑以 $0.5pCa + pH_2PO_4$ 值等于 7 作为有效磷的一般临界磷位值,则凡磷酸钙所产生的磷位值小于 7 者,都可作为植物的有效磷源。但磷酸钙盐所产生的磷位值是根据(3)、(6)、(10)、(11)式等所规定的直线关系随着土壤石灰位的变化而变化的。它不仅在不同土壤中有所变化,而且在同一土壤的不同时期也不完全相同。我们知道,石灰性土壤的石灰位是由 $CaCO_3$ 的溶度所控制的,而 $CaCO_3$ 的溶度又由土壤中的 CO_2 分压 (P_{CO_2}) 所控制,其关系^[8]为:

$$pH - 0.5pCa = 4.85 + 0.5pP_{CO_2} \quad (28)$$

当土壤空气中的 CO_2 分压等于正常大气中 CO_2 的分压时(即等于百分之 0.032 大气压时),根据上式所算出的石灰位值为 $4.85 + 0.5(-\log 3.2 \times 10^{-4}) = 6.60$,这一数值应是石灰性土壤上所能达到的最高石灰位值。由于土壤受通气性的限制,其空气中的 CO_2 分压一般都远高于 3.2×10^{-4} 大气压,所以其石灰位值实际上都低于 6.60。设若土壤空气中的 CO_2 分压增至 0.1 大气压,则石灰位值就降为 $4.85 + 0.5(-\log 10^{-1}) = 5.35$,这一数值可能是石灰性土壤中所能达到的最低石灰位值了。

现在让我们来分析一下,在上述两个石灰位值的极限内(即 5.35 和 6.60),各种磷酸钙盐所能提供的 $0.5pCa + pH_2PO_4$ 值是否可能小于临界磷位值 7。如果是的,它就可作为植物的有效磷源,否则就不能。从(3)、(6)、(10)等式的关系可以看出:在上述石灰位值范围内, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ 及 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 所产生的 $0.5pCa + pH_2PO_4$ 值都远小于 7,所以它们作为植物的有效磷源是完全没有问题的;至于 $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$ 作为有效磷源则在一般石灰性土壤中问题可能也不大,因在上述石灰位的极限值范围内,它所产生的 $0.5pCa + pH_2PO_4$ 值只变化于 5.05—7.13 之间,仍略小于临界磷位值,或和它相近。大量施用有机肥并使土壤中的微生物过程活跃起来,有助于土壤空气中 CO_2 分压的局部提高,这样就可以降低 $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O - CaCO_3 - H_2O$ 平衡系中的磷位值,从而使 $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$ 更有保证地发挥它作为有效磷源的作用。应该指出,在石灰性土壤中的植物根系附近,由于根系的呼吸作用,其石灰位值一般总在 6.1 以下,因此 $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$ 所产生的磷位值大体总在 6.33 以下,这说明只要植物根系的呼吸活动正常,那么 $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$ 作为植物的有效磷源还是有一定保证的。

值得注意的是磷灰石类矿物作为有效磷源的价值。大家知道磷灰石是磷矿粉中的主要成分,依其组成上副成分的不同可以分为氟磷灰石、碳酸磷灰石及羟基磷灰石等,其中以羟基磷灰石的溶度为最大,因此它作为植物有效磷源的可能性也较大。石灰性土壤中的固定磷最后也大部向羟基磷灰石转化^[11]。根据(11)式所规定的关系,在石灰性土壤的正常石灰位值范围内(5.35—6.60),羟基磷灰石所产生的磷位值 $0.5pCa + pH_2PO_4$ 变化于 7.27 至 10.19 之间,都在临界磷位值 7 之上,这说明它在石灰性土壤中不是植物的有效磷源。如果要使它起有效磷源的作用,必须把土壤的石灰位下降至小于 5 左右,这时它所产生的磷位值才能小于 7。而石灰位小于 5 的土壤,其 pH 不可能高于 6^[20]。由此可见,羟基磷灰石的肥效只能见诸于 pH 低于 6 的酸性土中。羟基磷灰石如此,一般磷矿粉就更是如此了,它们只能在石灰位很低的酸性及强酸性土壤中才能有显著的肥效。

在酸性及强酸性土壤中,各种磷酸铁、铝类磷化合物作为植物有效磷源物质的意义,从原理上讲,也可用上述方法,借助于磷位值概念,来进行推理。但遗憾的是关于非石灰性

土中临界磷位值 $\left(\frac{1}{3} pAl + pH_2PO_4 \text{ 及 } \frac{1}{3} pFc + pH_2PO_4\right)$ 的研究工作还未展开,所以具体的推理暂时还缺乏数字依据。至于非石灰性土中的其他各种磷酸钙类化合物(包括溶度大于 $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$ 的各种磷酸钙化合物),则从其所产生的磷位值来看,应更是植物的良好磷源物质了。其原因显然是由于非石灰性土中的石灰位一般都低于 5.35 的关系^[6]。

六、土壤磷酸盐位的测定^[4,16,18,21,23]

要求得土壤的磷酸盐位值,须进行两项工作:首先是化学分析,其次是结果换算。分析的手续是比较简单的,先用纯水^[21]或 0.01M $CaCl_2$ 溶液^[16]浸提土壤,以取得土壤的平衡溶液。浸提时的土样状况对于浸提效果有影响。如土样直接采自田间,则由于活动性磷的分布并未达到均匀的平衡状态,因此,其浸提效果常因振荡时间、温度及土水比例而异^[23]。对这种土样,测定时应严格控制浸提条件。据 White 等研究^[23],新鲜湿土和经过干燥贮藏的土样的磷位值虽有不同,但差异实际上是不很大的,因此为了便于获得稳定值,可以采用贮藏时间较长的干土。这样水土比例和振荡时间等就基本上没有影响了。至于用 0.01M $CaCl_2$ 作浸提液的理由,则主要有四^[16,17]:第一, Ca^{++} 离子对交换性阳离子干扰最少,而 Cl^- 离子又不会引起阴离子的交换;第二,在这样浓度下(实际上从 $3 \cdot 10^{-2}$ 到 $1 \cdot 10^{-4} M$ 范围内都如此)浸出液 pH 不因水土比例而异;第三,可使土壤凝聚,易于过滤,滤液清亮;第四,有足够的钙离子浓度,使浸出液的 pCa 值基本稳定于 1.14。从理论上来分析,这种稳定性似乎只能适用于钙质土,而不适用于氢铝质土或以含磷酸铁、铝为主的土壤,但实际试验证明,即使是极酸的土壤,其所得的 $pH - \frac{1}{3} pAl$ 及磷位值也基本稳定^[23,24]。Ulrich^[21] 认为用水浸提比用 0.01M $CaCl_2$ 所得的结果,更为稳定。但为了防止由于微生物活动而引起的磷位值的波动,最好加叠氮钠 NaN_3 ,使浸提液中 NaN_3 的浓度达 0.01%。Ulrich 并建议土水比例应尽可能小,一般可用 30 克干土,加 20 毫升 0.01% NaN_3 ,通气 15 分钟,然后用高速离心法分离浸提液。由于他所用的水量很小,所以浸提液中的离子活度和真实土壤溶液中的离子活度比较接近。

为了求得土壤原有的真实磷酸盐位,从理论上讲,应该要求浸提液本身在浸提过程中既不损耗土壤中的磷,也不增益(通过吸附或固定)其含磷量。为此,在实际操作时,我们可以在浸提液(0.01M $CaCl_2$)中加入不同量(一般可使浸提液浓度达 $0-5 \times 10^{-3} M$ 或更高一些, $7.5 \times 10^{-4} M$)的 $Ca(H_2PO_4)_2$,然后看浸提后平衡液中含磷浓度的变化(ΔP)。如果土壤吸磷,则 ΔP 为负值,反之为正值。把浸出液的磷位值和 ΔP 值作成坐标图,然后用补插法或外推法求得 ΔP 为零的磷位值(见图2),则这一磷位值即代表土壤原有的真实磷位,我们可以称之为表征磷位值或平衡磷位值。它是表征土壤供磷强度的一个指标。

显然,用补插法或外推法求平衡磷位值时,所用土水比例的影响是比较小的,但平衡时的温度必须控制。一般可同时称干土 2.5 克至 5 克四、五份,以 1:10 的土水比加入 0.01M $CaCl_2$ 溶液,溶液内含有不同浓度的 $Ca(H_2PO_4)_2$ 在 25°C 恒温室中振荡几分钟至 1 小时

(或平衡过夜, 时加振荡), 如振荡时间较长, 应加 NaN_3 , 使溶液的浓度达 0.01% (或加 CHCl_3 二、三滴), 以抑制微生物的作用, 而使结果更趋稳定。然后用离心机分离清液, 即

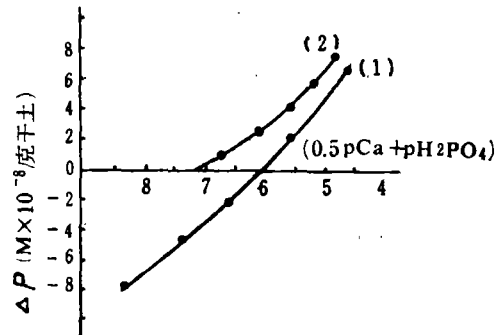


图2 用补插法(1)及外推法(2)求土壤磷位值的方法

得土壤的平衡浸出液。至于测定浸出液中的 pH, 及 Ca、P、Fe、Al 等浓度的方法则可如常法进行。Ulrich^[21] 认为如平衡溶液中含磷少于每升 0.01—0.02 毫克, 则计算磷酸盐位的意义也就不大, 因在那种情况下, 结果的重现性很差。

要计算磷酸盐位、石灰位及氢氧化铁、铝位等, 还必须将分析出来的浓度换算成有关离子的活度, 换算的原理和方法可参考有关的文献^[3, 21, 23]。

对含盐基量极少的强酸性土, 或碱化度较高的碱土, 还可用重复浸提法来提取土壤平衡溶液, 以消除其他离子对磷位值的影响。所谓重复浸提法^[23], 即用前一次平衡浸出液来浸提另一份土样, 用同样方法重复二、三次后, 可得最后平衡浸出液。有些土壤对酸碱度的缓冲性很小, 最好也用这种方法来浸提土样。

七、结语及展望

土壤磷酸盐位和化学热力学上的磷酸盐化学位有函数相关, 因此, 具有相对能量的概念。土壤磷酸盐位值的大小是由固相组成所控制的; 在达到平衡时, 它等于溶度最大的固相磷酸盐的热力学溶度积常数 (即活度积常数)。正因为如此, 我们可以通过磷酸盐位的测定来表征土壤中固相磷酸盐的组成特征及溶度。

作为能量概念, 土壤磷位值所反映的, 实际上即为土壤吸磷强度的大小。磷位值愈低, 土壤吸磷力愈弱, 也即是磷对植物的有效度愈大。在这个意义上, 磷位值和土壤水分的 pF 概念很相近似。

研究工作表明: 石灰性土壤中有效磷的临界磷位值可能在 7 左右。以此来推理各种磷酸钙盐作为植物有效磷源的意义, 所得结论基本上符合一般关于有效磷的概念。

土壤磷位的提出, 为研究关于土壤磷的问题开辟了一条新的途径。但从文献资料来看, 在磷位的理论上及研究方法上都还存在不少问题。展望未来, 我们认为在如下一些问题上是值得探索的:

1. 用磷位值来说明土壤中磷的状况, 其优点在于它能说明土壤供应磷酸盐的能量水平, 从而代表了土壤中磷的有效度。但目前所用的测磷酸盐位的方法, 只适用于宏观的磷

酸盐位的测定。它只能说明土壤供磷的总的状况,而不能代表和根系直接接触的微观的实际磷酸盐位。鉴于根际土壤中 CO_2 分压及酸度等的特殊状况,土壤磷酸盐位的不均一性是显而易见的。如何根据根际土壤的这些特征,来选择浸提剂及改进浸提方法,应是急待解决的一个问题(在这一问题未解决前,建议采用多点采样分别测定的方法)。

2. 为了使磷位值能在土壤需肥诊断上充分发挥它的指导作用,使它成为生产上(磷肥施用)的有用工具,应该配合肥料的田间和盆栽试验,探索主要作物需磷的临界磷位值(根据文献,它是有可能存在的,至少在石灰性土壤中有此迹象)。

3. 目前关于土壤养分位的种种研究,都是从土壤单方面出发的;它们的能量函义,不象热力学上的能量概念那样具有普遍意义,因此所得结果很难直接和植物营养状况联系起来,不能在植物营养诊断上发挥其应有的作用。为了明确土壤磷位值的生理意义和营养意义,使它能为提高产量、改进品质服务,应该把土壤磷位的研究工作和植物体中(特别是根系的磷位)的研究工作联系起来。这将是一项探索性的工作,需要解决不少理论上和方法上的问题,但却富有实际意义和理论意义。

4. 关于水稻土磷酸盐位的研究工作,目前基本上还没有开展。我们过去曾结合浙江省农业科学院的磷肥定位试验,测定了 40 个水稻土样的磷位,试图找出它们和肥料反应的关系,但没有成功^[3]。其失败的重要原因之一是由于我们那时对水稻土中磷酸盐化合物的特点认识不足,以及对土壤磷位理解不全面所致。看来要展开水稻土中磷酸盐位的研究工作,除应该根据其氧化还原状况的特点,改进浸提方法外,至少还应该和亚铁离子的活度,甚至锰离子(Mn^{++})的活度联系起来。至于水稻土中磷酸盐位的表示方法也是一个有待于研究的问题。

5. 关于酸性土壤磷位的研究,也同样存在方法上及应用上的问题(特别是象红壤等含有效磷很少的土壤),急待研究明确的是磷位和有效磷诊断的关系。

参 考 文 献

- [1] 于天仁,1963: 土壤化学现象中能量关系。土壤学报,第 11 卷 2 期,99—108 页。
- [2] 朱祖祥,1965: 土壤中有效养料的能量概念。土壤物理化学专题综述,1—33 页,科学出版社。
- [3] 洪顺山,朱祖祥,1979: 从磷酸盐位探讨土壤中磷的固定机制及其有效度问题。土壤学报,第 16 卷 2 期,94—109 页。
- [4] Aslyng, H. C. 1954: The lime and phosphate potentials of soils, the solubility and availability of phosphates. Roy. Vet. and Agr. Coll. Copenhagen, Denmark, Yearbook:1—50 (Soils and Fert. 17:320).
- [5] Bache, B. W. 1963: Aluminium and iron phosphate studies relating to soils. I. J. Soil Sci. 14: 112—123.
- [6] Clark, J. S. and Hill, R. G. 1964: The pH-percent base saturation relationships of soils. Proc. Soil. Sci. Soc. Amer., 28:490—492.
- [7] Clark, J. S. and Peech, M. 1955: Solubility criteria for the existence of calcium and aluminium phosphates in soils. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 19:171—174.
- [8] Cole, C. V. 1957: Hydrogen and calcium relationships of calcareous soils. Soil Sci., 83:141—150.
- [9] Cole, C. V. and Olsen, S. R. 1959: Phosphorus solubility in calcareous soils. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 23:116—118.
- [10] Huffman, E. O. and Taylor, A. W. 1963: The behavior of water-soluble phosphate in soils. J. Agr. and Food Chem., 11:182—187.
- [11] 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.
- [12] Lindsay, W. L., Lehr, J. R. and Stephenson, H. F. 1959: Ibid. III. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 23:342—345.
- [13] Lindsay, W. L. and Stephenson, H. F. 1959: Nature of the reactions of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in soils. I. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 23:12—18.
- [14] Moreno, E. C., Lindsay, W. L. and Osborn, G. 1960: Reactions of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Soils. Soil Sci., 90:58—68.
- [15] Russell, E. W. 1961: Soil Conditions and Plant Growth, 9th ed., pp. 475—511, England.
- [16] Schofield, R. K. 1955: Can a precise meaning be given to available soil phosphorus? Soils and Fert., 18:373—375.
- [17] Schofield, R. K. and Taylor, A. W. 1955: The measurement of soil pH. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 19:164—167.
- [18] Taylor, A. W. and Gurney, E. L. 1962: Phosphate equilibria in an acid soil. J. Soil Sci., 13: 187—197.
- [19] Taylor, A. W. and Gurney, E. L. 1962: Solubility of amorphous aluminum phosphate. Soil Sci., 93:241—245.
- [20] Turner, R. C. and Nichol, W. E. 1958: The pH of strongly acid soils. Canad. J. Soil Sci., 38:63—68, (1962—63. A study of the lime potentials.—1, 2, Soil Sci., 93:374—382; 94:56—63).
- [21] Ulrich, B. 1961: Die Wechselbeziehungen von Boden und Pflanze in physikalisch-chemischer Betrachtung. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- [22] Weir, C. C. and Soper, R. J. 1963: Solubility studies of phosphorus in some calcareous Manitoba soils. J. Soil Sci., 14:256—261.
- [23] White, R. E. and Beckett, P. H. T. 1964: Studies on the phosphate potentials of soils. I. Plant and Soil, 20:1—16.
- [24] Clark, J. S. and Peech, M. 1960: Influence of neutral salts on the phosphate ion concentration in soil solution. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 24:346—348.
- [25] Egan, E. P., Wakefield, Z. T. and Luff, B. B. 1961: Low temperature heat capacity, entropy and heat of formation of crystalline and colloidal ferric phosphate dihydrate. Jour. Phys. Chem., 65:1265—1270.

THE THEORY AND APPLICATION OF PHOSPHATE POTENTIAL OF SOIL

ZHU ZU-XIANG