

磷灰石的结晶性质与磷矿粉肥效 相关性的研究*

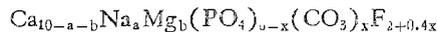
蒋柏藩 段平楣 王振荣

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文研究了磷灰石的结晶性质,包括 CO_3^{2-} 与 PO_4^{3-} 的置换量、 a_0 、 c_0 、 D_{a_0} 、 D_{c_0} 和 CO_2 指数,和磷矿粉直接施用肥效的相关性。结果表明,101个磷灰石的晶格中, CO_2 % 的变幅为 3.62—0.04%; a_0 为 9.331—9.380 Å; c_0 的变幅比较小; D_{a_0} 为 391—2242 Å; D_{c_0} 为 424—2000 Å; CO_2 指数为 0.000—0.493。磷矿粉肥效与磷灰石结晶参数的相关阵表明, CO_2 置换量的多少与磷灰石的组成最为相关 ($r = 0.999$)。这是氟磷灰石被碳酸根置换后形成碳氟磷灰石的理论依据。同时, CO_2 与 a_0 、 D_{a_0} 和 D_{c_0} 均呈极显著的负相关。逐步回归分析表明,上述各个参数中,对磷矿粉增产起主导作用的是 D_{a_0} 和 D_{c_0} ,即最能评价磷矿粉肥效高低的是磷灰石晶粒的比表面大小。2%柠檬酸直接浸提原磷矿时,受到磷矿中伴生的碳酸盐矿物的干扰,其中方解石的干扰显著大于白云石。对于提纯的磷矿,由于碳酸盐的干扰已经消除,因而其与磷矿粉肥效的相关系数的可靠性可以提高到2倍左右。

磷矿粉作为磷肥直接施用已经有一百多年的历史。在19世纪末期,国际上就有关于磷矿粉肥效试验的报道^[1],但是对磷灰石的组成和结构与肥效的关系,还是近20年来才开展的研究^[7]。我国磷矿粉肥效试验最早的报道^[2]是在昆阳磷矿发现后不久发表的。建国以后,随着我国磷矿资源的不断发现,研究工作逐步向广度和深度发展,除专题的研究报告以外,还曾多次发表过综述性的研究报告^[4,3]。归纳这些成果主要有以下几个方面:(1)土壤性质对磷矿粉分解作用的影响;(2)不同植物对磷矿粉的吸收性能;(3)磷矿粉的施用技术,包括用量、细度、后效和有效磷的鉴别方法等;(4)磷矿粉的结构和组成与磷矿粉的有效性。其中关于磷灰石晶格中 CO_3^{2-} 对 PO_4^{3-} 的置换量,将磷灰石分成氟磷灰石,微碳氟磷灰石,低碳氟磷灰石,碳氟磷灰石和高碳氟磷灰石,并且认为, CO_3^{2-} 的取代是连续类质同晶取代^[4],这一论断与苏联布申斯基提出的间断类质同晶置换,即将自然界的磷灰石分成氟磷灰石,细晶磷灰石和库尔斯克石的学说比较有了新的提高^[6]。在这一方面,美国 TVA 的国际肥料发展中心的 McClellan 和 Lehr 等人的工作是有代表性的。他们提出了磷块岩中的磷灰石组成可用下列通式^[5]表示:



* 在本文中,磷灰石是矿物学名词。自然界的磷酸盐矿,从地质成因分,有原生的火成岩,沉积的变质岩和沉积岩;从矿物组成分,有磷酸铁铝,磷酸铁铝钙和磷酸钙盐。最具有工业价值的是磷酸钙盐,它的代表性矿物是氟磷灰石。这类磷矿现在比较统一的命名方法是:由火成岩形成的称磷灰石,沉积变质的称磷灰岩,沉积的称磷块岩,在直接施用,就称为磷矿粉。

并对其组成和结构与磷矿粉直接施用的关系作了较详细的综述^[9]。Chien 等^[10,11]的研究也指出,碳酸根离子的置换量与作物产量呈正相关。这一学派的基本观点是,随着磷灰石晶格中碳酸根的置换量的增加,磷灰石的化学活性可以发生相应的变化。由此可以想象到,化学活性的变化不仅影响到磷矿直接施用时的磷素的可给性,也可影响到磷肥加工的反应性和磷矿浮选的化学工艺路线。本课题就是这方面研究的一部分。这项工作是与化工部上海化工研究院和化工部连云港矿山设计院分工协作的。本文着重研究磷灰石的组成和结构与其直接施用效果的相关性,目的之一是想应用一些物理的和化学的参数来评价磷矿粉直接施用的效果,以替代繁琐费时的生物试验方法,为我国主要磷矿在这一领域的研究作一初步的开拓。

一、试验材料和方法

供试磷矿大部分采自我国西南和中南矿区,少部分采自东北、西北、华东和华南等地共 101 个,其中包括一个摩洛哥磷块岩和一个苏联的科拉磷灰石。矿样经粉碎和粗磨,分成两份待用。一份矿样磨碎至全部过 200 目,用 15% HAc 按当量法处理以除净与磷矿伴生的碳酸盐矿物,包括方解石和白云石。所谓当量法是按烧减量估算出碳酸盐的当量,15% HAc 用量按估算当量的 3 倍加入,并在 75°C 水浴中连续搅拌 6 小时。这方法对磷矿中含有的中量白云石和方解石都能一次去除干净。对含有大量白云石的磷矿,则可再提取 1 次,但第 2 次 HAc 的用量为第 1 次的 30%。处理以后的磷矿用蒸馏水充分洗净,烘干,并经 X 衍射仪鉴定至无方解石和白云石,这就是初步提纯的磷矿样。这部分矿样的分析和鉴定项目如下:

(1) 化学组成: 矿样用 3N HCl 按矿液比 1:50 浸提 15 分钟,过滤,残渣洗净后烘干称重,即为酸不溶物。滤液定容,分别吸取一定量溶液测定 P_2O_5 (钼黄比色); CaO (EDTA 滴定); MgO、Na₂O 和 K₂O (原子吸收光谱法)。F 按化工部颁布标准 GB 1872-80 方法,氟电极测定。CO₂ 用 1:3 H₃PO₄ 消煮,蒸馏液用 KOH 吸收,再用 HCl 回滴。

(2) 结晶参数: 晶胞参数 a_0 和 c_0 , 由 X 衍射图谱用最小二乘法,由计算机程序求得。晶粒大小 D_{a_0} (即 a_0 方向 300 衍射面的平均晶粒大小)和 D_{c_0} (即 c_0 方向 002 衍射面的平均晶粒大小)是按 Rau 的线宽法测定^[12]。

(3) CO₂ 指数: CO₂ 指数是用红外吸收光谱法测得的 C—O 键和 P—O 键吸收强度之比,计算公式为: CO₂ 指数 = $0.5(D_1 + D_2)/D_3$ 。式中 D_1 和 D_2 分别为 1453 cm⁻¹ 和 1420 cm⁻¹ 处 C—O 键的吸收强度, D_3 为 602 cm⁻¹ 处 P—O 键的吸收强度。

另外选择代表性的磷矿 21 个,磨细后通过 100 目供肥效盆栽试验应用。供试土壤为江西第四纪红色粘土,供试作物为荞麦,试验处理除等磷量的不同磷矿外,另设等磷量的钙镁磷肥和不施磷肥作为对照。全部处理均施足量的氮肥和钾肥。荞麦收获后测定产量和吸磷量。根据产量计算增产率的公式如下:

$$\text{增产率}(\%) = \frac{\text{施磷矿粉的产量} - \text{不施磷的产量}}{\text{施钙镁磷肥的产量} - \text{不施磷的产量}} \times 100$$

测得的吸磷量以钙镁磷肥的处理作为 100,不同磷矿处理的吸磷量按其相对值计算,称为相对吸磷量^[1]。

1) 参加盆栽试验工作的还有时正元、朱荫涓和顾益初等同志。

以上 21 个原磷矿用 2% 柠檬酸连续浸提 3 次, 分别测定磷量。同时将提纯磷矿用 2% 柠檬酸连续浸提 3 次, 也分别测定磷量。另用中性柠檬酸铵浸提(按 AOAC 法)后测定磷量, 用以求绝对枸溶性磷(A. C. S.)。

二、结果和讨论

供肥效试验用的磷矿类型和 X 衍射鉴定的主要物相组成见表 1。可知供试矿样的大部分属磷块岩, 少数是磷灰岩。物相组成中的伴生矿物除含不等量的石英以外, 主要是碳酸盐矿物, 包括方解石和白云石。由于要研究 CO_3^{2-} 对磷灰石晶胞中 PO_4^{3-} 的置换量, 所以对伴生的碳酸盐矿物必须严格去除干净。预试表明, 按照习用的 Silverman 法^[5](0.5M 柠檬酸铵, pH 8.1, 1:100, 搅拌半小时)去除碳酸盐时, 对方解石是有效果的, 但对含有大量白云石的磷矿, 即使在 75°C 水浴条件下连续搅拌 6 小时后, 在偏光显微镜下观察时, 碳酸盐的数量仍占视域面积的 40% 以上。而用上述的 15% HAc 当量法, 不仅能去净大量的白云石, 而且浸提出的磷量极少。如果不按当量法计算, 则对某些磷矿 HAc 用量往往容易过量, 以致浸提出的磷量过多, 有的可占有有效磷量(2% 柠檬酸法)的 70% 左右。图 1 是含有大量白云石的 26 号矿(荆州磷矿, CO_2 含量为 21.2%), 用 15% HAc 当量法处理前后的 X 衍射线。图 1 中 A 是原来的磷矿, B 是 15% HAc 按当量用量连续浸提 2

表 1 磷矿类型和主要伴随的矿物组成^[5]

Table 1 Types of phosphate rocks and their accompanied principal minerals

编号 No.	磷矿类型 Type of phosphate rocks	主要矿物组成 Principal minerals (X-ray)
1	粒状磷块岩	中量石英, 极少量白云石、方解石
2	角粒状磷块岩	大量石英
7	细粒变质磷块岩	少量石英
9	硅质磷块岩(原生矿)	中量石英
11	磷块岩(原生矿)	极大量石英
13	变质磷块岩(原生矿)	极少量方解石
19	硅质磷块岩	中量石英
21	致密磷块岩	少量石英、方解石、白云石
23	角粒状磷块岩(次生矿)	中量石英
26	白云质磷块岩(原生矿)	极少量石英、方解石, 极大量白云石
27	白云质磷块岩(风化矿)	极少量石英
28	变质磷块岩(原生矿)	少量石英, 极少量白云石, 杂质多, 磷很少
30	硅质磷块岩(原生矿)	少量石英, 极少量锶
32	白云质磷块岩	极少量石英、少量方解石、中量白云石
35	变质磷块岩	少量石英
43	硅质磷块岩	少量石英、方解石
44	碳酸盐磷块岩	少量石英, 中量方解石
60	磷块岩	极少量石英、锶, 少量白云石
65	磷块岩	中量石英, 中量方解石, 少量白云石, 结晶差
77	粒状磷块岩	极少量石英、白云石, 很纯
78	磷块岩	极少量方解石、锶

次, C 是第 2 次浸提时 HAc 的用量为第 1 次当量的 30%。比较这 3 条 X 衍射线可以看出, A 中原有的白云石矿物的衍射主峰 (2.89) 和方解石的衍射主峰 (3.027), 在 B 和 C 中已经完全消失。化学测定还表明, C 的处理由于 HAc 用量比较恰当, 不仅第 1 次浸提出的磷量仅占有效磷量的百分之一左右, 第 2 次也只占千分之一左右。

磷矿在除净碳酸盐矿物后测得的化学组成, 扣除酸不溶物即可得磷灰石晶胞中各组成的含量, 结果见表 2。为了便于比较, 表 2 是按 CO_2 置换量的大小顺序排列的。Simpson^[14] 报道过 CO_2 的最高置换量为 1.27 克分子, 相当于 5.6% CO_2 。表 2 中 CO_2 的最高量是 3.62% (广西大新), 供试的 101 个磷矿中最低的是河北承德的磷灰石矿, 其 CO_2 为 0.04%, 国外摩洛哥矿的 CO_2 为 3.32%。磷灰石结晶的有关参数列于表 3。McClellan 等认为, 在 CO_3^{2-} 置换 PO_4^{3-} 的同时, 为了维护磷灰石晶格的电荷平衡, Mg^{2+} 和 Na^+ 可以进入晶格, 但 K^+ 由于其半径较大, 一般不易进入, 所以 K^+ 显著低于 Na^+ 。就一般而言, Na 的含量在 0.04—1.2%, Mg 在 0.03—0.36%。从表 2 看, 除个别外, K 的含量显著低于 Na, 而且, Na 和 Mg 的含量都基本上在上述范围, 包括另外的 80 个磷矿也是如此。表 3 晶胞参数 a_0 的变幅在 9.351—9.374, 前者是安徽风台磷矿, 后者是湖北黄梅磷矿, 这是变质的磷灰岩。另外的 80 个磷矿中, a_0 在 9.331—9.380, 高档范围的有湖北黄麦岭磷矿、河北承德磷矿和苏联科拉磷矿。这些都是变质的磷灰岩或者是原生的磷灰石。世界上著名的摩洛哥磷块岩的 a_0 比较低, 约为 9.331 左右。这与 McClellan 等报道的碳氟磷灰石的 a_0 值在 9.322—9.376 Å 的范围很一致。表 3 中 c_0 的变幅变动在 6.881—6.897, 另外的 80 个供试矿样的 c_0 也基本上在这个范围。相对比较, c_0 的变幅比 a_0 小。总的说, 晶胞参数的变幅都不大。但表 3 中磷灰石的晶粒大小的变幅可达 3—4 倍。101 个磷矿的 Da_0 的变幅在 391—2242 Å, Dc_0 在 424—2000 Å。此外, CO_2 指数的变幅在 0.000—0.493。

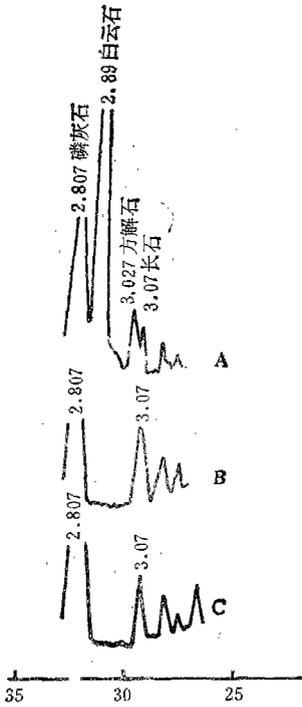


图 1 15% HAc 当量法处理磷矿前后的 X 衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of phosphate rock before and after treated by 15% HAc equivalent extraction method

表 4 是 21 个磷矿的有关化学及物理的测试数据和肥效试验结果的相关阵。总的看, 除个别数据外, 绝大部分的相关系数的显著性都达到 $p \leq 0.001$ 的水准。其中晶胞中的 $CO_2\%$ 与 CO_3/PO_4 的相关系数达 0.999, 这表明 CO_2 的置换与 PO_4 的关系最为密切。 $CO_2\%$ 与晶胞参数 a_0 和晶粒大小 Da_0 及 Dc_0 都呈负相关。这说明随着磷灰石中 PO_4 被 CO_2 的置换, 晶胞的 a 轴相应变小。同样, 因为 Da_0 和 Dc_0 是表示晶胞在 a_0 方向(横向)和 c_0 方向(纵向)的长度, $CO_2\%$ 与它们呈负相关, 这就意味着随着 CO_2 置换量的增加, 磷灰石的晶粒无论在横向或纵向的延伸长度都是递减的, 即磷灰石的单位体积的总比表面就相应增大。这在理论上可以说明, 为什么通常都认为磷灰石晶胞中的 CO_2 置换

表 2 磷灰石的化学组成

Table 2 Chemical composition of apatites

No.	P ₂ O ₅	CO ₂	F	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	- F=O	Total
2	38.7	3.62	4.37	54.3	0.134	0.621	0.134	1.84	100.04
23	40.6	3.02	3.92	54.2	0.056	0.180	0.045	1.65	100.37
1	40.4	1.94	4.63	54.1	0.118	0.704	0.111	1.95	100.05
65	42.0	1.83	4.05	52.9	0.109	0.716	0.129	1.71	100.02
77	41.4	1.79	4.09	53.2	0.179	0.949	0.074	1.72	99.95
43	40.1	1.69	3.97	55.0	0.212	0.637	0.124	1.67	100.06
60	42.5	1.31	3.51	53.5	0.080	0.542	0.067	1.48	100.03
19	41.5	1.32	4.05	54.3	0.081	0.424	0.052	1.71	100.02
78	41.5	1.25	3.98	54.4	0.071	0.479	0.079	1.68	100.08
9	41.9	1.13	4.10	53.8	0.282	0.470	0.086	1.73	100.04
27	41.5	0.791	3.52	55.2	0.082	0.270	0.135	1.48	100.02
21	41.4	0.610	3.96	55.0	0.135	0.464	0.070	1.67	99.97
44	42.4	0.566	3.65	54.7	0.111	1.20	0.028	1.54	101.12
11	41.1	0.526	4.81	53.6	0.485	1.05	0.428	2.03	99.97
26	41.9	0.414	3.74	55.1	0.055	0.253	0.095	1.57	99.97
28	40.7	0.290	3.45	54.0	0.267	1.01	0.686	1.45	98.95
32	42.0	0.262	4.07	54.8	0.037	0.496	0.061	1.71	100.02
30	42.2	0.172	4.08	55.1	0.039	0.092	0.098	1.72	100.06
35	41.7	0.156	3.18	55.8	0.213	0.205	0.067	1.34	99.98
7	42.0	0.082	3.84	55.3	0.032	0.337	0.038	1.62	100.01
13	42.2	0.064	3.77	55.0	0.035	0.515	0.083	1.59	100.08

量愈大, 磷矿粉直接施用的肥效就愈好。从相关阵中四个结晶参数中也可看出, Da_0 和 Dc_0 与肥效试验的增产率 (YI) 和相对吸磷量 (AP) 的相关系数为最高, 并且通过逐步回归分析证明, 对增产率起主导作用的是 Da_0 和 Dc_0 。这样, 实验的结果与理论上的阐述是完全吻合的。

在结晶参数中, 只有 c_0 与 $CO_2\%$ 是呈正相关。这似乎表明, 随着 CO_2 置换量的增加, 晶胞在纵向的发展与横向的发展是相反的, 这样就使晶胞变成细而长的形状。80 个磷矿的 $CO_2\%$ 与 c_0 也是呈正相关。但正如上节所述, 由于 c_0 的变幅比较有限, 所以它的增长, 在实际上的意义可能不大。

此外, 晶格中 $CO_2\%$ 还与红外光谱测得的 CO_2 指数呈极显著相关 ($r = 0.926$, $p = 0.000$), 同时 CO_2 指数与增产率和相对吸磷量也是显著相关 ($r = 0.605$ 和 0.626 , $p = 0.002$)。这说明用红外光谱测定磷灰石的 CO_2 指数虽然还是初次尝试, 在测定技术上它的峰形会受某些未知因素的干扰, 但从相关阵的数据看, 这也是一个很有参考价值的参数。根据另外 80 个磷矿的统计, $CO_2\%$ 与 CO_2 指数的相关系数为 0.619 ($n = 80$, $p < 0.01 = 0.280$), 其相关性也是很高的。

从相关阵的数据中还可以看到, 肥效试验测得的增产率 (YI) 和相对吸磷量 (AP) 的相关系数很高 ($r = 0.978$, $p = 0.000$), 这说明任何一个化学或物理参数如果与这两者中的任一个显著相关, 则这参数就应该有一定的参考价值。

一般说, 2% 柠檬酸浸提磷矿的磷量与肥效试验反应有很显著的相关性, 但其缺点在

表 3 磷灰石的结晶性质
Table 3 Crystal properties of apatites

编 号 No.	晶 胞 长 度 Unit-cell (Å)		晶 粒 大 小* Crystal size (Å)		CO ₂ 指数
	a ₀	c ₀	Da ₀ (300)	Dc ₀ (002)	Index
2	9.35643	6.89242	—	—	0.467
23	9.35668	6.89289	—	—	0.417
1	9.35056	6.89746	575	635	0.285
65	9.36426	6.89641	637	613	0.187
77	9.35763	6.89610	575	769	0.281
43	9.35586	6.88892	824	720	0.206
60	9.36952	6.89207	723	971	0.151
19	9.35950	6.89336	676	849	0.225
78	9.36736	6.89318	743	1126	0.065
9	9.37087	6.89172	663	769	0.172
27	9.36462	6.88334	—	—	0.093
21	9.36647	6.88531	1281	1103	0.111
44	9.36640	6.88263	1061	1849	0.074
11	—	—	—	—	0.031
26	9.36340	6.88217	1061	938	0.069
28	—	—	—	—	0.122
32	9.36978	6.88379	1353	1082	0.047
30	9.35485	6.88307	1353	1422	0.062
35	9.37443	6.88113	1570	1273	0.009
7	9.36790	6.88301	2242	1849	0.145
13	9.37125	6.88158	2056	—	0.008

* 时正元同志参加过部分工作。

表 4 磷灰石的结晶性质与磷矿粉肥效的相关阵*

Table 4 Correlation matrix between crystal properties of apatites and their correlation to the response of buckwheat

	CO ₂ %	CO ₃ /PO ₄	a ₀	c ₀	Da ₀	Dc ₀	CO ₂ -ln	YI	AP	ACS
CO ₂ %	1.000									
CO ₃ /PO ₄	0.999	1.000								
a ₀	-0.576	-0.582	1.000							
c ₀	0.766	0.745	-0.506	1.000						
Da ₀	-0.863	-0.857	0.424	-0.812	1.000					
Dc ₀	-0.767	-0.766	0.272	-0.727	0.771	1.000				
CO ₂ -ln	0.926	0.929	-0.665	0.702	-0.636	-0.588	1.000			
YI	0.674	0.664	-0.636	0.615	-0.776	-0.738	0.605	1.000		
AP	0.670	0.662	-0.721	0.664	-0.793	-0.769	0.626	0.978	1.000	
ACS	0.795	0.782	-0.454	0.734	-0.841	-0.748	0.705	0.767	0.763	1.000

YI = Rate of yield increase.

AP = Relative ratio of absorbed phosphorus.

ACS = Absolute citrate solubility.

* 表 4-6 相关阵的电算工作,由刘光崧和唐万龙同志协助完成。

于当磷矿中伴生有大量碳酸盐矿物时, 由于一部分柠檬酸被碳酸盐所中和, 因而发生严重干扰^[5]。柠檬酸连续浸提的溶性磷量与肥效试验反应的相关阵的数据(表 5)表明, 在连续浸提过程中各次浸提出的磷量和逐次浸提累计的磷量, 与增产率和相对吸磷量的各个相关系数中, 以原磷矿第 1 次浸提的磷量 (Ocit-1) 与增产率 (YI) 的相关系数 ($r = 0.516$, $p = 0.01$) 为最低, 而以纯磷矿的第 1 次浸提的磷量 (Cit-1) 与增产率的相关系数 ($r = 0.784$, $p = 0.000$) 为最高。很显然, 前者就是由于磷矿中伴生的碳酸盐矿物的干扰所致; 而后者由于磷矿中的碳酸盐已经过预处理消除, 所以它的相关性才显著提高。另外, 从原磷矿第 2 次浸提的磷量 (Ocit-2) 与增产率的相关系数 ($r = 0.740$, $p = 0.000$) 的显著提高, 又再次对碳酸盐的干扰问题作了证明。原磷矿浸提 2 次累计的磷量 (Ocit-1, 2) 与增产率的相关系数 ($r = 0.669$, $p = 0.001$), 虽然比原磷矿第 1 次的相关系数 ($r = 0.516$) 有很大提高, 但由于仍受到第 1 次干扰的影响, 因而仍无单独第 2 次 (Ocit-2) 的相关系数 ($r = 0.740$) 高。这些现象同样表现在与相对吸磷量的关系上。由此可知, 消除磷矿中伴生的碳酸盐矿物, 是准确反映柠檬酸溶性磷量与肥效试验效果的主要关键。从相关阵看, 无论是提纯磷矿第 1 次 (Cit-1), 或原磷矿第 2 次 (Ocit-2) 浸提的磷量与增产率 (YI) 的相关性都达极显著水准, 尤以前者更佳。根据 Cit-1 和 Ocit-2 与磷灰石的结晶参数 D_{a0} 和 D_{c0} 等 14 组数据统计的相关阵(表 6) 亦表明, 纯磷矿第 1

表 5 2% 柠檬酸连续浸提的溶性磷量与磷矿粉肥效的相关阵

Table 5 Correlation matrix between 2% citric acid soluble P_2O_5 and the response of buckwheat to powdered phosphate rocks

	Ocit-1	Ocit-2	Ocit-3	Ocit-1,2	Ocit-1,2,3	Cit-1	Cit-2	Cit-3	Cit-1,2	Cit-1,2,3	YI	AP	ACS
Ocit-1	1.000												
Ocit-2	0.808	1.000											
Ocit-3	0.768	0.965	1.000										
Ocit-1,2	0.938	0.940	0.894	1.000									
Ocit-1,2,3	0.919	0.969	0.953	0.979	1.000								
Cit-1	0.669	0.827	0.827	0.765	0.812	1.000							
Cit-2	0.694	0.873	0.902	0.799	0.861	0.951	1.000						
Cit-3	0.647	0.844	0.907	0.761	0.834	0.882	0.959	1.000					
Cit-1,2	0.692	0.863	0.876	0.794	0.849	0.988	0.988	0.932	1.000				
Cit-1,2,3	0.686	0.870	0.901	0.795	0.857	0.967	0.993	0.970	0.992	1.000			
YI	0.516	0.740	0.697	0.669	0.680	0.784	0.762	0.646	0.784	0.749	1.000		
AP	0.606	0.768	0.723	0.733	0.734	0.780	0.768	0.649	0.785	0.752	0.978	1.000	
ACS	0.580	0.706	0.713	0.671	0.705	0.871	0.856	0.712	0.874	0.833	0.770	0.765	1.000

Ocit-1 = soluble P_2O_5 in 1st extractant from phosphate rocks.

Ocit-2 = soluble P_2O_5 in 2nd extractant from phosphate rocks.

Ocit-3 = soluble P_2O_5 in third extractant from phosphate rocks.

Ocit-1,2 = Sum of P_2O_5 in 1st and 2nd extractant from phosphate rocks.

Ocit-1,2,3 = Sum of P_2O_5 in 1st, 2nd and third extractant from phosphate rocks.

Cit-1 = Soluble P_2O_5 in 1st extractant from apatites.

Cit-2 = Soluble P_2O_5 in 2nd extractant from apatites.

Cit-3 = Soluble P_2O_5 in third extractant from apatites.

Cit-1,2 = Sum of P_2O_5 in 1st and 2nd extractant from apatites.

Cit-1,2,3 = Sum of P_2O_5 in 1st, 2nd and third extractant from apatites.

表 6 2%柠檬酸溶性磷量与磷灰石的结晶性质和磷矿粉肥效的相关阵

Table 6 Correlation matrix between 2% citric acid soluble P_2O_5 and crystal properties of apatites and their correlation to the plant response of powdered phosphate rocks

	Cit-1	Ocit-2	Da ₀	Dc ₀	CO ₂ %	CO ₃ /PO ₄	YI
Cit-1	1.000						
Ocit-2	0.520	1.000					
Da ₀	-0.537	-0.329	1.000				
Dc ₀	-0.491	-0.218	0.776	1.000			
CO ₂ %	0.659	0.232	-0.850	-0.772	1.000		
CO ₃ /PO ₄	0.657	0.231	-0.843	-0.771	0.999	1.000	
YI	0.531	0.352	-0.693	-0.739	0.682	0.688	1.000

次的浸提磷量 (Cit-1) 与磷灰石的有关结晶参数均可达极显著和显著的水准。说明所有数据在统计上的相关性的显著水准都是吻合的。但是预处理提纯磷矿的手续是相当繁琐的。所以在常规试验中,为了兼顾方法的可靠性和简易性,可以采用连续浸提两次的方法。第 1 次的浸提可以基本上消除磷矿中伴生的碳酸盐矿物的干扰,这样,就相对地提高了第 2 次浸提的磷量与磷矿粉直接施用效果的相关性。根据表 5 相关阵的数据计算,原磷矿第 2 次的浸提磷量与增产率 (YI) 的相关系数,其可靠性 ($R^2 = 0.55$) 比原磷矿第 1 次的可靠性 ($R^2 = 0.27$) 大致可以提高到二倍左右。

在表 4 和表 5 中还列出了各个参数与绝对枸溶磷的相关阵。绝对枸溶磷 (A. C. S.) 这个概念是 Lehr^[9] 等提出来的。这也是磷灰石的一个化学参数,它的定义是:

$$A.C.S. = \frac{\text{中性柠檬酸铵溶性 } P_2O_5(\%)}{\text{磷灰石中 } P_2O_5 \text{ 的理论品位}(\%)}$$

Lehr 等认为,过去人们习惯用某一溶剂浸提出的 P_2O_5 量,与该磷矿石的 P_2O_5 品位之比作为农业利用效果的指标,这是不恰当的。因为在同一类型的磷矿石中,磷灰石的结晶特性基本上是一致的,但其 P_2O_5 的品位有很大波动,所以它的比值受到品位变化的干扰时,就易使人们得出错误的判断。应用磷灰石理论品位按上式计算出的绝对枸溶磷,避免了磷矿石中 P_2O_5 品位波动的干扰,从而使磷灰石矿物的结晶特性可在肥效上作出相应的反应。从表 4 的相关阵看, A.C.S. 与 CO₂% 或 CO₃/PO₄ 的相关系数分别为 $r = 0.795$ ($p = 0.000$) 和 0.782 ($p = 0.000$); A.C.S. 与结晶参数的相关系数中,以 Da₀ 为最高 ($r = -0.841$, $p = 0.000$), Dc₀ 次之 ($r = -0.748$, $p = 0.001$); A. C. S. 与肥效试验的相关系数在 0.763—0.767 间 ($p = 0.000$)。这些结果都说明, A.C.S. 无论与磷灰石的化学测定参数、物理测定参数和肥效试验测得的有关参数,在相关性上大部分均达到极显著水准 ($p \leq 0.001$)。再从表 5 的相关阵看, A.C.S. 与 Cit-1 的相关系数 ($r = 0.871$, $p = 0.000$) 显著高于与 Ocit-2 的相关系数 ($r = 0.706$, $p = 0.000$), 这和上述连续浸提的柠檬酸溶性磷与肥效试验的相关性的变化趋势是完全一致的。由此可知, A.C.S. 在反映磷灰石的结晶性质和磷矿粉直接施用效果方面,还是一个很有用的参数。但是 A.C.S. 的测试手续是相当繁琐的,在常规的化学测定中并不如测定 CO₂ 或者 2% 柠檬酸溶性磷方便,在有仪器设备的条件下,更不如用 X 衍射仪测定磷灰石的结晶参数来得方便,特别是在与肥效试验的相关性方面, Da₀ 和 Dc₀ 并不亚于 A.C.S., 所以,其优

越性并不突出。另外，A. C. S. 的研究工作虽然已经发表了十多年，但现在应用的并不多，这也反映了一定的问题，很可能与上述原因有关。

参 考 文 献

- [1] 李庆远, 1966: 磷矿粉肥效问题的理论基础。科学通报, 第2期, 49—57页。
- [2] 李庆远, 1941: 磷灰岩之肥效试验。土壤季刊, 第1卷4期, 48—56页。
- [3] 蒋柏藩等, 1983: 我国磷矿石的农业特性和施用条件。化肥工业, 第2期, 22—27页。
- [4] 中国科学院地质研究所, 1966: 影响磷灰石有效磷含量的因素及磷灰石的分类。土壤学报, 第14卷1期, 22—30页。
- [5] 时正元等, 1982: 我国45个磷矿直接施用的肥效鉴定。土壤, 第14卷5期, 171—176页。
- [6] T. H. 布申斯基, 1955: 从农业使用观点论磷块岩的矿物学分类。地质译丛, 第5期, 1—5页。
- [7] Khasawneh, et al., 1978: The use of phosphate rock for direct application to soils. *Advances in Agronomy*, 30: 159—206.
- [8] McClellan, G. H., and Lehr, J. R., 1969: Crystal chemical investigation of nature apatites. *Amer. Mineral*, 54: 1374—1391.
- [9] Lehr, J. R. and McClellan, G. H., 1972: A revised laboratory reactivity scale for evaluating phosphate rocks for direct application. NFDC. TVA. Bulletin Y-43.
- [10] Chien, S. H. and McClellan, G. H., 1977: Variation of the apatite composition in phosphate rock and its relationship to rocks chemical reactivity and agronomic effectiveness. *Proc. Clamatrops*, 377—384.
- [11] Engelstad, O. P., et al., 1974: Response by flooded rice to phosphate rocks varying in citrate solubility. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 38: 524—529.
- [12] Rau, R. C., 1962: Routing crystallite determination by X-ray diffraction line broadening. *Adv. X-ray Anal.*, 5, 104—116.
- [13] Silverman, S. R. et al., 1952: Quantitative determination of calcite associated with carbonate-bearing apatite. *Amer. Mineral*, 37: 211—233.
- [14] Simpson, D. R., 1964: The nature of alkali carbonate apatites. *Amer. Mineral*, 49: 363—376.

A STUDY ON THE CORRELATION BETWEEN CRYSTAL PROPERTIES OF APATITE AND THE AVAILABILITY OF POWDERED ROCK PHOSPHATE TO PLANT GROWTH

Jiang Baifan, Duan Pingmei and Wang Zhenrong

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

Summary

Present paper deals with the correlation between crystal properties of apatite which include the substitution of PO_4^{3-} by CO_3^{2-} , a_0 , c_0 , Da_0 , Dc_0 and the CO_2 index, and the availability of powdered rock phosphate. Phosphate ores taken from 99 main mines in China were studied. Besides, two phosphate ores taken from Morocco and Kora in Soviet Union were used for reference. And 21 phosphate ores were used in pot culture experiments to verify the relationship between their crystal structure and the availability to plant growth, and the amount of soluble phosphorus extracted successively for three times by 2% citric acid from raw and purified rock phosphate were determined, another series of purified powdered rock phosphate were prepared for the determination of the absolute citrate soluble phosphate. The results obtained showed that in the lattice of 101 apatites, CO_2 ranged from 3.62 to 0.04%; a_0 from 9.331 to 9.380 Å; the range of c_0 was very small; Ca_0 was 391—2242 Å; Dc_0 , 424—2000 Å; the range of the CO_2 index was 0.000—0.493. The correlation matrix between the availability of powdered rock phosphate and the crystal parameters of apatite showed that the correlation between the amount of CO_2 and the crystal parameters was most significant ($r=0.999$). It gives the illustration of the formation of carbonate-fluorapatite on the basis of the PO_4^{3-} in fluorapatite being substituted by CO_3^{2-} . And there was significant negative relationship between CO_2 and a_0 , Da_0 and Dc_0 . The progressively regression analysis indicates that among all the above-mentioned parameters, Da_0 , Dc_0 play the most important role in the availability of powdered rock phosphate to plant growth, i.e. the size of its specific surface area is an appropriate index to evaluate the availability of powdered rock phosphate. When raw rock phosphate was extracted directly by 2% citric acid, the obtained results were interfered by accompanied carbonate ingredients, and the impact of calcite was obviously greater than that of dolomite. While the purified rock phosphate were used, the impact of carbonates had been eliminated, and the reliability of correlative coefficient between this parameter and the availability of powdered rock phosphate was raised about to 2 times.