

## 天然腐殖质材料对低品位磷矿粉水溶性磷的促释效果\*

杨强<sup>1,2</sup>, 张丛志<sup>1†</sup>, 张佳宝<sup>1</sup>, 潘慧<sup>4</sup>, 陈卓<sup>1,3</sup>, 李健鹏<sup>4</sup>, 张灿<sup>4</sup>, 谭钧<sup>4</sup>

(1. 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 山西农业大学资源与环境学院, 山西晋中 030801; 4. 中向旭曜科技有限公司, 江苏江阴 214400)

**摘要:** 低品位磷矿开发应用困难的关键问题在于其活化释放困难以及磷素在土壤中易被固定。将不同添加量的天然腐殖质材料及其衍生物作为促释材料, 采用连续水浸提法、X-射线衍射以及红外光谱分析了促释材料对低品位磷矿粉的水溶性磷释放特性以及磷矿粉的结构与成键变化的影响, 并通过盆栽试验进一步验证磷矿粉与促释材料在最优配比下的生物肥效。结果表明: 随着促释材料添加量的提高, 水溶性磷的释放也呈现增加趋势, 当天然腐殖质材料和 HNO<sub>3</sub> 处理天然腐殖质材料分别与低品位磷矿粉混合的质量比为 20:80 时, 5 次水溶性磷释放总量分别为对照处理的 1.54 倍和 1.72 倍。X-射线衍射分析结果表明, 天然腐殖质材料或 HNO<sub>3</sub> 处理天然腐殖质材料混合低品位磷矿粉经过 5 次浸提后, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对应的特征衍射峰出现显著下降。红外光谱分析结果表明, 天然腐殖质材料或 HNO<sub>3</sub> 处理天然腐殖质材料混合低品位磷矿粉经过 5 次浸提后, 可明显看到位于 966 cm<sup>-1</sup> 处 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 对称伸缩振动 ν<sub>1</sub> 吸收峰消失, 同时位于 1 127、673 和 612 cm<sup>-1</sup> 处 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 非对称伸缩振动 ν<sub>3</sub> 吸收峰、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 相关吸收峰和 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 相关吸收峰强度均显著下降。盆栽试验进一步表明, 天然腐殖质材料或 HNO<sub>3</sub> 处理天然腐殖质材料作为一种优质有机物料按照 6 g·kg<sup>-1</sup> 或 9 g·kg<sup>-1</sup> 的施用量同时与低品位磷矿粉按照 20:80 的质量比混合后可显著提升土壤的有效磷含量, 同时可快速提升土壤有机质含量。天然腐殖质材料按 9 g·kg<sup>-1</sup> 的施用量同时与低品位磷矿粉按 20:80 的质量比混合, 在播种后第 14、30、60 天土壤有效磷分别较对照处理增加了 29.86%、29.47%、36.48%, 土壤有机质分别较 CK 增加 34.16%、8.05%、47.40%。HNO<sub>3</sub> 处理天然腐殖质材料按 9 g·kg<sup>-1</sup> 的施用量同时与低品位磷矿粉按 20:80 的质量比混合, 在播种后第 14、30、60 天土壤有效磷分别较 CK 增加了 36.97%、94.44%、34.51%, 土壤有机质分别较 CK 增加 27.29%、14.57%、45.41%。天然腐殖质材料或 HNO<sub>3</sub> 处理天然腐殖质材料呈酸性、高比表面积、腐殖质含量高、活性官能团数量多等特性是提升低品位磷矿粉的水溶性磷和土壤有效磷含量的主要原因。

**关键词:** 天然腐殖质材料; 低品位磷矿粉; 水溶性磷; 有效磷; 扫描电子显微镜; 红外光谱; X-射线衍射

中图分类号: S143.2 文献标志码: A

## Promoting Effect of Natural Humic Material on the Release of Water-soluble Phosphorus from Low-grade Phosphate Rock Powder

YANG Qiang<sup>1,2</sup>, ZHANG Congzhi<sup>1†</sup>, ZHANG Jiabao<sup>1</sup>, PAN Hui<sup>4</sup>, CHEN Zhuo<sup>1,3</sup>, LI Jianpeng<sup>4</sup>, ZHANG Can<sup>4</sup>, TAN Jun<sup>4</sup>

\*中国科学院战略性先导科技专项(A类)(XDA28110105)、井冈山农高区省级科技专项“揭榜挂帅”项目(20222-051261)、安徽省水利水电勘测设计研究总院有限公司项目(QTZCFKJS-202302)共同资助 Supported by the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (TYPE A)(No. XDA28110105), the Jinggangshan Agricultural Hi-tech District Project, China (No. 20222-051261), the Anhui Survey and Design Institute of Water Resources and Hydropower Co's Project, China (No. QTZCFKJS-202302)

†通讯作者 Corresponding author, E-mail: czzhang@issas.ac.cn

作者简介: 杨强(1998—), 男, 四川眉山人, 硕士研究生, 主要从事土壤地力提升研究。E-mail: yangqiang@issas.ac.cn

收稿日期: 2022-12-13; 收到修改稿日期: 2023-05-05; 网络首发日期(www.cnki.net):

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. College of Resources and Environment, Shanxi Agricultural University, Jinzhong, Shanxi 030801, China; 4. View Sino Orise Technology Limited Company, Jiangyin, Jiangsu 214400, China)

**Abstract:** 【Objective】 The objective of this study was to disclose the structural characteristics and the relationship with phosphorus validity in the promoted phosphate rocks (PPR), which were made by mixing low-grade phosphate rock powder and natural humic material materials. 【Method】 Continuous water extraction, X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectrometry (FTIR), and pot experiment were carried out to explore the phosphorus validity mechanism of PPR from dynamic release, structural characteristics and fertilizer effects. 【Result】 The results showed that the release of water-soluble phosphorus showed an increasing trend with the increase of activator addition. After five leachings, the total water-soluble phosphorus released was 1.54 and 1.72 times higher than that of the control treatment when the mass ratio of natural humic material or HNO<sub>3</sub>-treated natural humic material mixed with low-grade phosphate rock powder was 20:80. X-ray diffraction analysis showed that the characteristic diffraction peaks corresponding to P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> showed a significant decrease after five leaching of natural humic material or HNO<sub>3</sub>-treated natural humic material mixed with low-grade phosphate rock powder. The results of FTIR spectral analysis showed that the disappearance of the PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> symmetric stretching vibration  $\nu_1$  at 966 cm<sup>-1</sup> was evident after five leaching cycles of natural humic material or HNO<sub>3</sub>-treated natural humic material mixed with low-grade phosphate rock powder, while the intensity of the PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> asymmetric stretching vibration  $\nu_3$ , H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> associated absorption peaks, and HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> associated absorption peaks at 1 127, 673 and 612 cm<sup>-1</sup> were significantly decreased. The pot experiment further showed that natural humic material or HNO<sub>3</sub>-treated natural humic material as a high-quality organic material applied at 6 g·kg<sup>-1</sup> or 9 g·kg<sup>-1</sup> while mixed with low-grade phosphate powder at a 20:80 mass ratio could significantly increase the available phosphorus content of the soil, while rapidly increasing the soil organic matter content. When natural humic material was applied at 9 g·kg<sup>-1</sup> and mixed with low-grade phosphate powder at a mass ratio of 20:80, soil available phosphorus was increased by 29.86%, 29.47%, and 36.48% while soil organic matter was increased by 34.16%, 8.05%, and 47.40%, respectively, compared to control treatment on days 14, 30, and 60 after sowing. Also, when HNO<sub>3</sub>-treated natural humic material was applied under similar conditions, soil available phosphorus was increased by 36.97%, 94.44%, and 34.51% while soil organic matter was increased by 27.29%, 14.57%, and 45.41%, respectively, compared with control treatment on days 14, 30, and 60 after sowing. 【Conclusion】 Natural humic material or HNO<sub>3</sub>-treated natural humic material with acidic pH, high specific surface area, high humus content and a high number of active functional groups were responsible for enhancing the water-soluble phosphorus content of low-grade phosphate rock powder and soil available phosphorus.

**Key words:** Natural humic material; Low-grade phosphate rock; Water-soluble phosphorus; Available phosphorus; Scanning electron microscope; Infrared spectrometry; X-ray diffraction

磷是植物生长必需的大量营养元素之一，直接参与植物的新陈代谢过程，在改善农作物品质和提高农作物产量方面具有无可替代的作用<sup>[1]</sup>。为满足作物需求以及增加粮食产量，我国磷肥的施用量在过去的三十年间增加了两倍<sup>[2]</sup>，然而生产磷肥的主要原材料磷矿却不可再生。虽然我国已探明磷矿储量位居世界第二<sup>[3]</sup>，但 90% 为中低品位磷矿，平均品位仅为 16.85%<sup>[4]</sup>。目前我国磷矿每年消耗量约为 1 亿 t，若全部利用高品位磷矿，磷矿石的开采仅能维持 10 年左右<sup>[4]</sup>。因此，中低品位磷矿的活化与综合利用对实现磷资源的可持续利用具有重要意义。

中低品位磷矿难以直接利用，在工业上经过成本高、能耗大和污染重的选矿富集后大多用于生产磷酸。但该过程不仅产生大量的尾矿堆积，还造成巨大的资源浪费。将中低品位磷矿粉直接应用于农业可大幅度降低生产成本和生产难度，显著降低能耗，延长我国磷矿的使用年限<sup>[5]</sup>。目前提高中低品位磷矿粉磷素有效性的途径主要有：配施有机改良剂、水溶性磷肥或有机肥；机械化学活化方法；部分酸化法等<sup>[6]</sup>。中低品位磷矿粉配施具有活性基团有机材料的促释技术因具有环保、节能等特点，近年来屡被报道<sup>[7-9]</sup>。

天然腐殖质材料是一种绿色、健康、洁净、无土壤背景污染的有机材料，具备有机碳和腐殖酸含量高、疏松多孔、比表面积大、容重小和通气透水性好等特点<sup>[10]</sup>。作为一种具有高表面活性和多种活性基团的有机材料，对磷矿粉是否具有活化潜力值得研究。

本研究以天然腐殖质材料、经过酸碱处理的天然腐殖质材料和木质素磺酸钠作为促释材料，与低品位磷矿粉在混合研磨条件下研究其对低品位磷矿粉的促释效果，着重考察促释材料添加量对磷矿粉水溶性磷及磷素有效性的影响，借助扫描电镜、X-衍射分析、红外光谱分析及盆栽肥效试验，探讨天然腐殖质材料活化磷矿粉的机理，为中低品位磷矿粉活化技术的进一步发展提供研发思路和数据支撑。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 供试材料

本研究选取天然腐殖质材料(MT)、KOH 处理天然腐殖质材料(KMT)、HNO<sub>3</sub> 处理天然腐殖质材料(HMT)、木质素磺酸钠(HSN)作为促释材料，KMT、HMT 是 MT 经过与 KOH 或 HNO<sub>3</sub> 浸泡一定时间制得。天然腐殖质材料相关样品由中向旭曜科技有限公司提供（原料产自印度尼西亚，腐殖酸含量大于 50%），木质素磺酸钠购买于阿拉丁试剂（上海）有限公司。促释材料相关基本养分指标见表 1，水溶性磷几乎为零。磷矿粉产自湖北，经过浓硫酸和高氯酸消解测得全磷含量为 10.15% (以 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 计)，经过柠檬酸浸提测得有效磷含量为 1.03% (以 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 计)<sup>[11]</sup>。

盆栽试验选用玉米为供试作物，品种为航星 188。土壤采自江苏江阴市申港附近耕地，pH 为 7.48，有机质、全氮、全磷、全钾分别为 13.90、0.77、0.70、23.40 g·kg<sup>-1</sup>，碱解氮、有效磷、速效钾分别为 70.50、7.63、61.00 mg·kg<sup>-1</sup>，土壤质地为粉壤，土壤类型为黄泥土。所施肥料为：尿素，含氮 46%；分析纯硫酸钾。

表 1 促释材料基本养分指标

Table 1 Basic nutrient status of activators

样品 Sample	有机碳 Organic carbon (g·kg <sup>-1</sup> )	全氮 Total N (g·kg <sup>-1</sup> )	全磷 Total P (g·kg <sup>-1</sup> )	全钾 Total K (g·kg <sup>-1</sup> )	pH (1:5H <sub>2</sub> O)
MT	424.59	6.99	6.36	0.23	4.30
KMT	318.44	5.47	7.56	75.38	9.52
HMT	398.49	23.20	6.08	0.62	2.80
HSN	378.19	6.22	5.49	51.79	8.45

注：MT、KMT、HMT、HSN 分别对应天然腐殖质材料、KOH 处理天然腐殖质材料、HNO<sub>3</sub> 处理天然腐殖质材料、木质素磺酸钠。

下同。Note: MT, KMT, HMT, and HSN correspond to natural humic material, KOH-treated natural humic material, HNO<sub>3</sub>-treated natural humic material, and sodium lignosulfonate, respectively. The same as below.

### 1.2 促释磷矿粉的制备与水溶性磷的测定

将各促释材料与磷矿粉按照 5:95、10:90 和 20:80 的质量比混匀，使用研钵研磨 5 min 使磷矿粉与促释材料充分接触，55 °C 烘干，磨碎过 60 目筛备用。

称取不同质量的促释磷矿粉，保证称取的样品中含有 0.684 g 磷矿粉，装入 100 mL 离心管，加入 50 mL 蒸馏水，在振荡机 25 °C 下振荡 15 min (速率 200 r·min<sup>-1</sup>)，再用离心机离心 10 min (转速为 4 000 r·min<sup>-1</sup>)，然后用无磷定量滤纸过滤，得到滤液备用；剩下的样品残渣留在离心管中，再次加入 50 mL 蒸馏水，摇匀，按上述方法振荡、离心、过滤，共提取 5 次，用钒钼黄比色法测定滤液中水溶性磷含量<sup>[11]</sup>。5 次连续浸提过程在 5 小时内完成。

### 1.3 玉米盆栽试验

试验设计 7 个处理，每个处理 3 次重复，具体见表 2。每盆装土 19 kg，各处理氮肥、钾肥一致，不

施磷肥。氮肥用量按每千克土 262.5 mg 施入，钾肥 ( $K_2O$ ) 用量按每千克土 183.8 mg 施入。磷矿粉与天然腐殖质材料 (MT) 或  $HNO_3$  处理天然腐殖质材料(HMT)提前混匀，与风干土再次混匀后装盆。氮肥作基肥一次性施入，钾肥的 70%作基肥施用，30%在播种一个月时作追肥施用。玉米于 2022 年 7 月 26 日播种，发芽后定植为每盆 3 株，在播种后第 14、30 和 60 天分别采集一株植株样和适量 0~20 cm 的土壤样。将植株用水清洗擦干后直接测量植株生物量，土壤有机质和有效磷分析方法分别采用高温外热重铬酸钾氧化—容量法和碳酸氢钠法<sup>[11]</sup>。

表 2 促释磷矿粉肥效的盆栽试验处理

Table 2 Pot experiment on promoted phosphate rock powder

处理 Treatment	PR 用量 Application of PR/(g·pot <sup>-1</sup> )	MT 用量 Application of MT/(g·pot <sup>-1</sup> )	HMT 用量 Application of HMT/(g·pot <sup>-1</sup> )
CK	—	—	—
PR	684	—	—
0.3MTPR	228	57	—
0.6MTPR	456	114	—
0.9MTPR	684	171	—
0.3HMTPR	228	—	57
0.6HMTPR	456	—	114
0.9HMTPR	684	—	171

注：CK 为不施加任何物料的对照处理，PR 为施加磷矿粉的处理。0.3MTPR、0.6MTPR、0.9MTPR 分别代表 MT 按照 3 g·kg<sup>-1</sup>、6 g·kg<sup>-1</sup>、9 g·kg<sup>-1</sup> 的量施用同时保证 MT 在促释磷矿粉中质量占比为 20%。HMTPR 处理同理。下同。Note: CK is the control, and PR is the treatment of applied phosphate rock powder. 0.3MTPR, 0.6MTPR, and 0.9MTPR represent the application of MT at 3 g·kg<sup>-1</sup>, 6 g·kg<sup>-1</sup>, and 9 g·kg<sup>-1</sup>, respectively, while ensuring a 20% mass share of MT in the promoted phosphate rock powder. HMTPR treatments are the same. The same as below.

#### 1.4 项目分析与测定

扫描电子显微镜(SEM) 观察：取少量促释材料样品，将其洒落于贴有导电碳胶带的样品台上，再用离子溅射仪(Leica EM ACE200, 德国)在样品表面喷镀金导电膜后，置于扫描电镜(TESCAN MAIA 3 GMU, 捷克)的真空样品室中对样品进行形貌观察。

X-射线衍射(XRD) 分析：完成水溶性磷测定的磷矿粉样品 (PR) 和促释磷矿粉样品 (MT20PR 和 HMT20PR) 过 200 目筛后经  $Mg^{+}$ 饱和，用甘油水溶液处理，制成定向薄膜，采用日本理学 Ultima IV 射线衍射仪进行 X 衍射分析。测定的技术参数：X 光管：Cu 靶；管压：40 kV；管流：40 mA；滤波：石墨单色器；起始角度 2°，终止角度 60°；扫描步长：0.02°；扫描速度：1°·min<sup>-1</sup>。由于促释材料与磷矿粉颗粒细小，经过混合振荡离心后相互杂糅在一起，难以分离促释材料与磷矿粉，故图谱存在一定干扰。红外光谱分析的图谱同理。用水浸提是为了模拟在土壤中促释磷矿粉与普通磷矿粉的磷素释放情况，因此选择完成水溶性磷测定后的样品进行 X-衍射分析和红外光谱分析。

红外光谱(FTIR) 分析：完成水溶性磷测定的磷矿粉和促释磷矿粉样品过 200 目筛后，采用 KBr 压片法通过傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Nicolet 8700, 美国)测定，扫描模式为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>。

#### 1.5 数据处理

本研究中，不同处理间的方差分析 (ANOVA) 采用 SPSS 25.0 软件进行，并采用最小显著性差异法 (LSD) 进行显著性检验。XRD 数据采用 MDI Jade 6 分析。

## 2 结果

### 2.1 磷矿粉与促释磷矿粉的动态释磷特征

各促释材料和磷矿粉在各配比下的连续水浸提试验结果(表3)表明,随着天然腐殖质材料(MT)、KOH处理天然腐殖质材料(KMT)和HNO<sub>3</sub>处理天然腐殖质材料(HMT)在促释磷矿粉中质量占比由5%增加至20%,5次浸提水溶性磷总量出现增大趋势,在促释磷矿粉中质量占比为20%时,浸提磷总量达到最大。木质素磺酸钠(HSN)在促释磷矿粉中质量占比由5%增加至20%,5次浸提水溶性磷总量出现先增大后减小的趋势,在促释磷矿粉中占比为10%时,浸提磷总量达到最大。磷矿粉(PR)水溶性磷表现为第一次浸提量高而后续溶解量极低,第一次浸提量占了五次浸提总量的88.96%。天然腐殖质材料(MT)在促释磷矿粉中质量占比为20%(MT20PR)时显著增加磷矿粉水溶性磷总量,较对照PR增加53.78%,前三次浸提分别占五次总量的53.58%、38.47%和4.71%。KOH处理天然腐殖质材料(KMT)在促释磷矿粉中质量占比为20%(KMT20PR)时较显著地增加磷矿粉水溶性磷总量,较对照PR增加24.87%。HNO<sub>3</sub>处理天然腐殖质材料(HMT)在促释磷矿粉中质量占比为20%(HMT20PR)时极显著增加磷矿粉水溶性磷总量,较对照PR增加71.74%,前三次浸提分别占五次总量的44.47%、30.36%和15.44%。木质素磺酸钠(HSN)在促释磷矿粉中质量占比为10%(HSN10PR)时磷矿粉水溶性磷总量与对照PR相比无显著差异,并且同样表现为第一次浸提量高而后续溶解量极低的趋势。以上结果表明,天然腐殖质材料以及HNO<sub>3</sub>处理天然腐殖质材料显著提高了低品位磷矿粉水溶性磷的释放总量,并且具有缓慢释放的趋势,使低品位磷矿粉的磷素供应具有良好的稳定性,有效改变了低品位磷矿粉水溶性磷含量低、磷素释放不稳定的缺点。

表3 磷矿粉与促释磷矿粉的动态释磷(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)比较

**Table 3** Comparison of phosphorus-releasing dynamics between phosphate rock powder and promoted phosphate rock powder(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

处理	第一次浸提量	第二次浸提量	第三次浸提量	第四次浸提量	第五次浸提量	浸提总和
Treatment	First release	Second release	Third release	Fourth release	Fifth release	Total release
	/(mg·kg <sup>-1</sup> )	/(mg·kg <sup>-1</sup> )	/(mg·kg <sup>-1</sup> )	/(mg·kg <sup>-1</sup> )	/(mg·kg <sup>-1</sup> )	/(mg·kg <sup>-1</sup> )
PR	47.49±0.08a	4.34±0.53e	0.87±0.10e	0.34±0.06c	0.35±0.02c	53.39±0.47e
MT5PR	46.77±0.39a	10.41±5.37c	1.22±0.31c	0.58±0.08c	0.53±0.14c	59.52±5.78c
MT10PR	46.90±0.34a	20.72±3.76b	2.28±0.30b	1.05±0.12bc	0.66±0.09bc	71.60±3.89b
MT20PR	43.99±2.99b	31.58±5.49a	3.87±0.53a	1.57±0.17b	1.09±0.46b	82.10±4.13a
KMT5PR	46.87±0.33a	5.68±0.35d	1.04±0.07d	0.50±0.07c	0.36±0.04c	54.45±0.50d
KMT10PR	46.94±0.23a	7.65±2.08d	1.56±0.33d	0.77±0.20bc	0.50±0.12bc	57.42±2.29d
KMT20PR	45.50±2.01a	15.43±6.76bc	3.18±0.62bc	1.54±0.26b	1.01±0.15b	66.67±5.71bc
HMT5PR	46.87±0.48a	5.09±0.30d	1.26±0.12d	0.47±0.06c	0.48±0.03c	54.18±0.90d
HMT10PR	47.10±0.10a	23.57±0.93ab	2.58±0.15ab	0.95±0.04bc	0.83±0.04bc	75.03±0.82ab
HMT20PR	40.78±0.16b	27.84±1.23a	14.16±1.06a	5.20±0.79a	3.72±0.33a	91.69±0.99a
HSN5PR	46.09±0.53a	3.42±1.19e	1.15±0.06e	0.43±0.08c	0.58±0.06c	51.67±0.89e
HSN10PR	46.79±0.20a	3.15±0.32e	1.26±0.17e	0.66±0.04c	0.55±0.04c	52.40±0.34e
HSN20PR	45.50±1.16a	2.93±0.30e	1.41±0.49e	0.66±0.04c	0.51±0.04c	51.00±0.92e

注: MT5PR、MT10PR、MT20PR 分别对应天然腐殖质材料在促释磷矿粉中质量占比为5%、10%、20%,其他处理同理。表中所示的数值为3次重复的平均值±标准误差,同列数据具有相同字母的表示无显著性差异(LSD检验,  $P < 0.05$ )。下同。Note: MT5PR, MT10PR, and MT20PR correspond to 5%, 10%, and 20% of the mass of natural humic material in the promoted phosphate rock powder, respectively, and the same for the other treatments. Data in the table are of means ± standard deviation ( $n=3$ ). Different letters in the same

column indicate significant differences between treatments (LSD method,  $P < 0.05$ ). The same as below.

## 2.2 磷矿粉与促释磷矿粉的红外光谱特征

图 1 所示的是磷矿粉 (PR) 和促释磷矿粉 MT20PR、HMT20PR 经过 5 次水浸提后的红外光谱图。磷矿粉 (PR) 的红外图谱中,  $1\,127\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{PO}_4^{3-}$  非对称伸缩振动  $\nu_3$  吸收峰,  $966\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{PO}_4^{3-}$  对称伸缩振动  $\nu_1$  吸收峰,  $673\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  相关吸收峰,  $1\,625$  和  $612\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{HPO}_4^{2-}$  相关吸收峰,  $3\,410\text{ cm}^{-1}$  为吸附水的伸缩振动吸收峰<sup>[12-14]</sup>。

与磷矿粉相比, 经过与天然腐殖质材料 (MT) 或  $\text{HNO}_3$  处理天然腐殖质材料 (HMT) 混合浸提 5 次以后, 可明显看到位于  $966\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{PO}_4^{3-}$  对称伸缩振动  $\nu_1$  吸收峰消失, 表示该处晶格被破坏。同时位于  $1\,127$ 、 $673$  和  $612\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{PO}_4^{3-}$  非对称伸缩振动  $\nu_3$  吸收峰、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  相关吸收峰和  $\text{HPO}_4^{2-}$  相关吸收峰强度均显著减弱, 表明相关的晶格结晶程度降低, 更多的磷被水浸提出来。

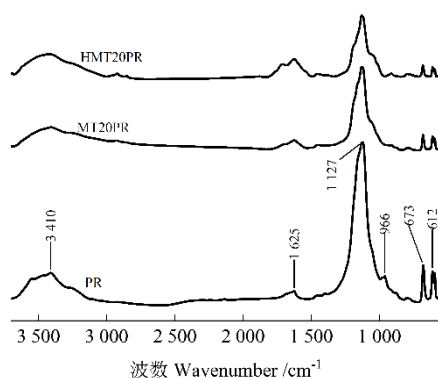


图 1 磷矿粉 (PR) 与促释后磷矿粉 (HMT20PR、MT20PR) 的红外图谱 (FTIR)

Fig. 1 Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) of phosphate rock powder (PR) and promoted phosphate rock powder (HMT20PR, MT20PR)

## 2.3 磷矿粉与促释磷矿粉的 X-射线衍射特征

图 2 所示的是磷矿粉 (PR) 和促释磷矿粉 MT20PR、HMT20PR 经过 5 次水浸提后的 X-射线衍射图谱。如图所示, 磷矿粉 (PR) 的主要成分为  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{CaSO}_4$ 。与磷矿粉相比, MT20PR 经过 5 次浸提后,  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  对应的特征衍射峰出现明显的下降, 表明  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  的晶体结晶度降低。HMT20PR 经过 5 次浸提后,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  和  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  均表现出极显著的下降, 表明  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  和  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的晶体结晶度均降低, 更多的磷被水浸提出来。可以看出, 磷矿粉经过与天然腐殖质材料 (MT) 或  $\text{HNO}_3$  处理天然腐殖质材料 (HMT) 混合浸提 5 次后, 磷矿中与磷有关的晶格结晶度降低, 有利于增强中低品位磷矿粉的供磷能力。该结果与 FTIR 的结果 (图 1) 一致。

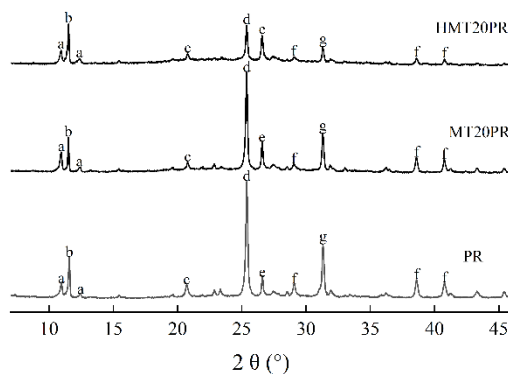


图 2 磷矿粉与促释后磷矿粉的 X-射线衍射图谱 (a.  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、b.  $\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、c.  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、d.  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ 、e.  $\text{CaO}$ 、f.  $\text{CaSO}_4$ 、g.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of phosphate rock powder and promoted phosphate rock powder (a.  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , b.

$\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , c.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , d.  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ , e.  $\text{CaO}$ , f.  $\text{CaSO}_4$ , g.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )

## 2.4 各促释材料的红外光谱和扫描电镜图像特征

图 3 是各促释材料的 FTIR 图谱, 图谱中各相关特征峰的归属见表 4。如图 3 可看出, 经过不同处理的天然腐殖质材料和木质素磺酸钠在 FTIR 图谱上具有相似的形状, 但是在  $3\ 400$ 、 $2\ 920$ 、 $1\ 712$ 、 $1\ 629$ 、 $1\ 384$  和  $1\ 035\ \text{cm}^{-1}$  等处特征吸收峰的吸收强度存在差异。其中, 经过  $\text{HNO}_3$  处理的天然腐殖质材料(HMT) 在表征 O-H 伸展的  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ , 脂族  $\text{CH}_2$  伸展的  $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ , 羧基中的 C=O 伸展的  $1\ 712\ \text{cm}^{-1}$ , 芳香 C=C 伸展的  $1\ 629\ \text{cm}^{-1}$ ,  $-\text{NO}_2$  伸展的  $1\ 384\ \text{cm}^{-1}$  和伯醇中 C-O 伸展的  $1\ 035\ \text{cm}^{-1}$  处的吸光度均高于天然腐殖质材料 (MT) 和经过 KOH 处理的天然腐殖质材料 (KMT), 同时在  $913$  和  $795\ \text{cm}^{-1}$  处出现了其他促释材料所没有的 C-H 伸展和 C=C 伸展。

$2\ 920\ \text{cm}^{-1}$  与  $1\ 629\ \text{cm}^{-1}$  的峰面积比值即芳香化度, 可指示有机材料的脂肪性和芳香性的强弱, 比值越大, 分子降解难度越高;  $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$  和  $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$  的峰面积比值即聚亚甲基化度, 可指示脂族链烃中聚亚甲基和末端甲基的比例, 比值越大, 分子结构越复杂<sup>[15]</sup>。HMT 的芳香化度和聚亚甲基化度分别较 MT 下降了 33.1% 和 65.65%, 说明 HMT 较 MT 分子结构更简单, 脂肪性更低。这表明 HMT 的氧化度和含氧官能团数量要高于 MT, 同时也更容易分解。

图 4 为各促释材料的扫描电镜结果, 可以看出, 天然腐殖质材料 (MT) 较木质素磺酸钠 (HSN) 具有更为粗糙的表面, 能够提供更多的吸附位点。KOH 处理天然腐殖质材料 (KMT) 表面则呈现片状的结构, 减少了原有的吸附位点。而  $\text{HNO}_3$  处理的天然腐殖质材料 (HMT) 则形成了孔状的微观结构, 提供了更多的吸附位点。

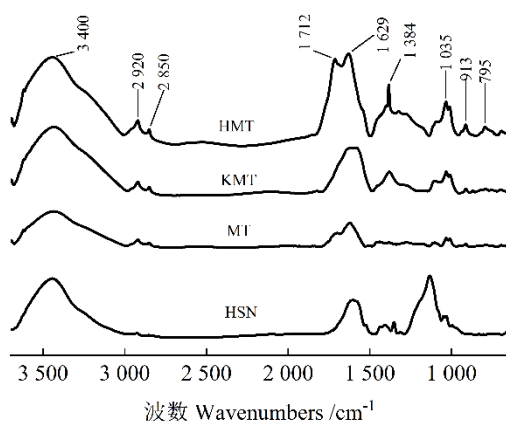


图 3 各促释材料的红外图谱

Fig. 3 Infrared spectra of each activator

表 4 红外光谱的特征峰归属<sup>[15-16]</sup>

Table 4 Chemical ascriptions of the characteristics peaks ( $\text{cm}^{-1}$ ) in FTIR spectra<sup>[15-16]</sup>

特征峰 Peaks/ $\text{cm}^{-1}$	化学归属 Chemical ascription
3 400	O-H 伸展 O-H bond
2 920	脂族 $\text{CH}_2$ 伸展 Aliphatic $\text{CH}_2$ bond
2 850	脂族 C-H 伸展 Aliphatic C-H bond
1 712	羧基中的 C=O 伸展 Carboxyl C=O bond
1 629	芳香 C=C 伸展 Aromatic C=C bond
1 384	$-\text{NO}_2$ 伸展 $-\text{NO}_2$ bond
1 035	伯醇中的 C-O 伸展 Carbinol C-O bond

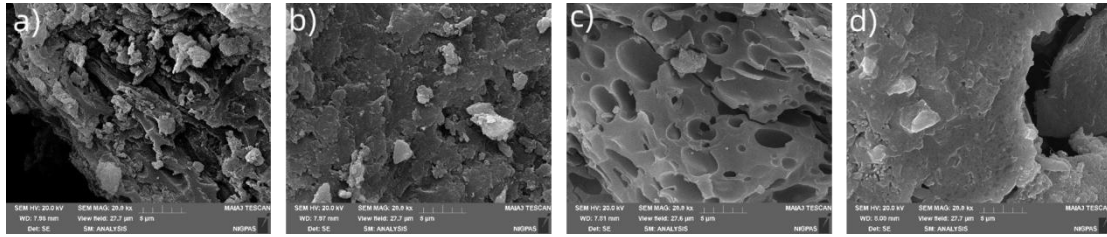


图 4 各促释材料的扫描电镜图像 (a. MT、b. KMT、c. HMT、d. HSN)

Fig. 4 Scanning electron microscope images of each activator (a. MT; b. KMT; c. HMT; d. HSN)

## 2.5 盆栽土壤有效磷、有机质和生物量变化

由图 5a 可以看出,随着时间的增加, MTPR 和 HMTPR 在各施用量下对有效磷的提升均表现为第 14 天至第 30 天增加,第 30 天至第 60 天减少,在第 30 天时增加达到最大。在三个采样时期, MTPR 随着施用量从 0.3% 增加至 0.9%, 有效磷也呈现增加的趋势,其中 0.9MTPR 的有效磷在播种后第 14、30、60 天分别较 CK 增加了 29.86%、29.47%、36.48%。同样在三个采样时期, HMTPR 随着施用量从 0.3% 增加至 0.9%, 有效磷也呈现增加的趋势。其中 0.9HMTPR 的有效磷在播种后第 14、30、60 天分别较 CK 增加了 36.97%、94.44%、34.51%。HMTPR 在 0.3%、0.6%、0.9% 的施用量下对有效磷的提升较同水平下 MTPR 更为显著。

由图 5b 可以看出,随着时间的增加, MTPR 和 HMTPR 处理对有机质的影响均表现为第 14 天至第 30 天减少,第 30 天至第 60 天增加。在三个采样时期, MTPR 和 HMTPR 随着施用量从 0.3% 增加至 0.9%, 有机质也呈现增加的趋势。其中 0.9MTPR 的有机质在播种后第 14、30、60 天分别较 CK 增加了 34.16%、8.05%、47.40%, 0.9HMTPR 的有机质在播种后第 14、30、60 天分别较 CK 增加了 27.29%、14.57%、45.41%。

由图 5c 可以看出,在播种 30 d 后,各处理植株生物量的差异不显著。至播种 60 d 后 0.3MTPR 和 0.3HMTPR 的生物量与 CK 无显著性差异,而 0.6MTPR、0.6HMTPR 和 0.9MTPR、0.9HMTPR 的植株生物量均显著高于 CK。

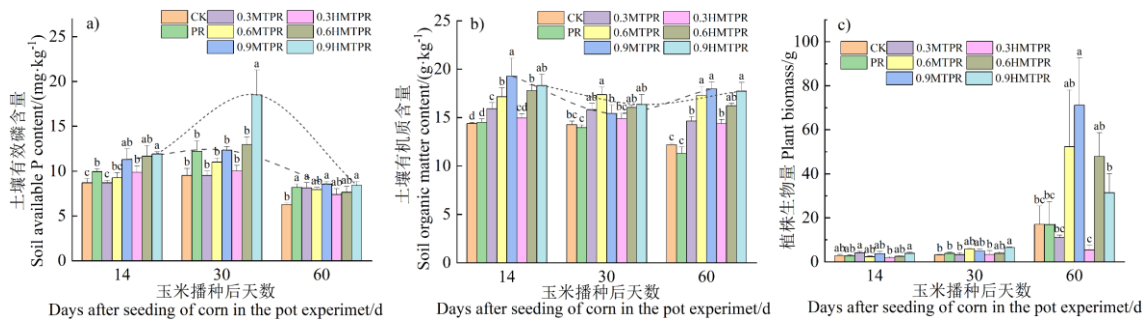


图 5 盆栽实验土壤有效磷含量 (a)、土壤有机质含量 (b) 和植株生物量 (c)

Fig. 5 Soil available phosphorus content (a), soil organic matter (b) and plant biomass (c) of pot experiment

## 3 讨论

### 3.1 不同促释材料对磷矿粉水溶性磷的影响

水溶性磷是植物能够直接利用的一种磷素形态,生物有效性高。大部分中、低品位磷矿由于水溶性磷含量低,难以作为磷肥直接施用,因此水溶性磷的含量可以作为评价促释磷矿粉肥效的重要指标<sup>[17]</sup>。

与对照 PR 相比, MT20PR 和 HMT20PR 处理显著提升了磷矿粉水溶性磷总含量并且在第二次和第三次浸提时还有较多的水溶性磷释放(表 3)。这可能与以下四个原因有关:首先,它们 pH 偏酸性而其他



促释材料 pH 偏碱性, 在酸性环境下  $H^+$  增加矿物表面的位点反应, 削弱了金属阳离子与氧的结合, 从而加快磷矿粉的溶解使得磷素溶解量增加<sup>[18]</sup>; 其次, 可能是 MT 和 HMT 中腐殖质含有的有机阴离子与磷矿粉晶格中的  $PO_4^{3-}$  发生离子交换, 从而增加磷素溶解量<sup>[19]</sup>, 这与 MT20PR 和 HMT20PR 位于  $966\text{ cm}^{-1}$  处  $PO_4^{3-}$  对称伸缩振动  $\nu_1$  吸收峰消失 (图 1) 相符合; 再其次, HMT 和 MT 的表面较其他促释材料含有更多的比表面积和吸附点位 (图 4), 使得活化的磷酸根离子能够部分被吸附固定<sup>[20]</sup>, 然后在后续的浸提中再释放出来, 而 HMT 的吸附点位较 MT 更多, 于是 HMT20PR 处理前三次浸提的磷释放更为平缓。最后, 经过  $HNO_3$  处理的 HMT 在羧基含量方面较 MT 明显地增加 (图 3), 羧基与无定型磷酸钙表面的结合能较其他官能团更高, 能够延迟无定型磷酸钙转化为溶解度更低的二水磷酸氢钙或羟基磷灰石<sup>[21]</sup>, 因此含有更多羧基的 HMT 较 MT 对磷矿粉水溶性磷增加更为明显。

### 3.2 磷矿粉促释机理的探讨

磷矿在自然界中通常是以磷灰石晶体形式存在, 磷灰石属六方晶系, 是以钙磷酸盐为代表的一族矿物<sup>[6]</sup>。磷矿粉中磷素的有效性主要与其晶体的结构有关<sup>[22-24]</sup>, 运用红外光谱和 X-衍射分析技术可分别从磷矿粉中水溶性磷酸根 ( $H_2PO_4^-$ ) 和弱酸溶性磷酸根 ( $HPO_4^{2-}$ ) 的成键变化情况以及磷灰石的结晶变化情况来看来揭示其促释机理。已有研究表明, 磷矿粉经过活化促释处理后, 其晶体结构变化主要表现为磷灰石结晶度降低, 磷灰石特征衍射主峰的强度减弱以及半高宽增加<sup>[25-26]</sup>。从 MT20PR 和 HMT20PR 经过 5 次浸提后的红外光谱分析结果 (图 1) 可以看出, 对磷矿粉进行 MT 和 HMT 促释处理, 有效改变了磷矿粉本身的化学成键结构, 促使难溶的 Ca-P 转化为易溶的  $H_2PO_4^-$  和  $HPO_4^{2-}$ , 提高了磷素的水溶性。X-衍射分析结果 (图 2) 也进一步表明, 对磷矿粉进行 MT 或 HMT 促释处理后与磷素有关的吸收峰强度出现了显著的下降, 降低了磷矿粉的结晶度。因此, 采用天然腐殖质材料或  $HNO_3$  处理天然腐殖质材料对磷矿粉进行促释处理能显著提高磷矿粉磷素的有效性, 这与 5 次连续水浸提后水溶性磷显著提高的结果 (表 3) 一致。以上结果同时从磷酸根离子和磷灰石结晶程度两个方面直接揭示了促释磷矿粉有效性提高的内在原因。

### 3.3 天然腐殖质材料促释磷矿粉对盆栽土壤有效磷、有机质和生物量的影响

与 CK 相比, 0.6MTPR 和 0.9MTPR、0.6HMTPR 和 0.9HMTPR 处理显著提升了土壤有效磷、有机质和植株生物量的含量 (图 5)。这可能与以下 3 个原因有关: 首先, 天然腐殖质材料本身是一种优质的土壤有机改良剂, 可快速提升土壤有机质, 并且含有大量以胡敏酸为主要成分的腐殖酸<sup>[27]</sup>。这些腐殖酸在碱性土壤中通过羧基释放  $H^+$  中和  $OH^-$ , 在酸性土壤中羟基和羧基通过与铁离子和铝离子结合以减少水解反应消耗  $H^+$ , 从而维持土壤在最有利于磷供应的 pH 范围内<sup>[28-29]</sup>。其次, MT 和 HMT 含有丰富的含氧官能团 (表 4), 这使它们具有电负性, 从而可与磷酸根离子竞争吸附点位<sup>[30-31]</sup>, 减少土壤对磷酸根离子的吸附固定。另一方面, 腐殖质表面的官能团还可直接与土壤颗粒表面发生螯合作用从而减少对磷酸根离子的吸附固定, 降低磷酸钙的形成<sup>[32]</sup>。与此同时, 这些官能团还可通过将磷酸根离子络合为稳定的化合物来提高磷的可用性, 使磷酸根离子处于可交换状态, 以便被植物吸收<sup>[33]</sup>。除此之外, 这些官能团所解离的氢离子, 也可溶解部分已形成的磷酸盐沉淀<sup>[34]</sup>。最后, MT 和 HMT 作为一种有机物料可改变土壤的 C:N, 并为溶磷微生物的繁殖提供营养, 从而增加磷酸根离子的供应。这与土壤有机质从第 14 天至第 30 天出现下降的趋势 (图 5 b) 相符, 可能是因为前期微生物繁殖分解了 MT 和 HMT, 从而导致 SOM 下降, 后期 SOM 的增加可能是植物根系生长分泌出更多的有机酸以及微生物残体增多所导致的。而有效磷从第 30 天到第 60 天出现下降可能是因为植物生长吸收从而导致有效磷下降。PR、0.3MTPR 和 0.3HMTPR 处理植株生物量较低的原因可能是由于未施加有机物料或施加有机物料不足, 导致土壤 C:P 低于 CK 处理, 从而使得微生物与植株发生竞争<sup>[35]</sup>。在河南潮土和浙江红黄壤水稻土上的研究也表明, 添加天然腐殖质材料能提升土壤有效磷的含量<sup>[36-38]</sup>, 这与本研究结果 (图 5a) 一致。

## 4 结论

由于天然腐殖质材料和硝酸处理天然腐殖质材料具有 pH 显酸性、高比表面积、腐殖质含量高、活性官能团数量多的特点,通过使难溶的 Ca-P 转化为易溶的  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,以及降低磷矿粉的结晶度等能够显著提升低品位磷矿粉的水溶性磷含量。天然腐殖质材料或硝酸处理天然腐殖质材料作为一种优质有机物料按照 0.6%或 0.9%的施用量同时与低品位磷矿粉按照 20:80 的质量比混合后可显著提升土壤的有效磷含量,同时可快速提升土壤有机质含量。

### 参考文献 (References)

- [1] Cordell D, White S. Life's bottleneck: Sustaining the world's phosphorus for a food secure future[J]. *Annual Review of Environment and Resources*, 2014, 39: 161-188.
- [2] Miao Y X, Stewart B A, Zhang F S. Long-term experiments for sustainable nutrient management in China: A review[J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2011, 31(2): 397-414.
- [3] Cordell D, Drangert J O, White S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought[J]. *Global Environmental Change*, 2009, 19(2): 292-305.
- [4] Fan L, Fang X F. Status and prospect of medium and low grade phosphate rock utilization technology in China[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2015, 44(8): 42-46. [樊蕾, 方晓峰. 我国中低品位磷矿利用技术现状及前景展望[J]. *化工矿物与加工*, 2015, 44(8): 42-46.]
- [5] Zhao X, Cai M D, Dong Q Q, et al. Advances of mechanisms and technology pathway of efficient utilization of medium-low grade phosphate rock resources[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2018, 24(4): 1121-1130. [赵鑫, 蔡慢弟, 董倩倩, 等. 中低品位磷矿资源高效利用机制与途径研究进展[J]. *植物营养与肥料学报*, 2018, 24(4): 1121-1130.]
- [6] Fang N N, Liu G D, Yang Z, et al. Research progress on mechanochemical activation of medium and low-grade phosphorite[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2021, 52(5): 1236-1243. [房娜娜, 刘国栋, 杨泽, 等. 中、低品位磷矿的机械化学活化技术及效果研究进展[J]. *土壤通报*, 2021, 52(5): 1236-1243.]
- [7] Xue Y N, Wan Y Z, Mei D D, et al. Effect of different types of phosphorus dissolving agent on content of available phosphorus in soil applied phosphate rock[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2021, 34(5): 1029-1032. [薛亚男, 万亚珍, 梅丹丹, 等. 不同类型解磷剂对施入磷矿粉土壤有效磷含量的影响[J]. *西南农业学报*, 2021, 34(5): 1029-1032.]
- [8] Wei Y M, Liao Z W, Mao X Y. Deep development of low grade phosphate rock and efficient utilization of phosphate fertilizer[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2020, 35(1): 29-31, 39. [卫尤明, 廖宗文, 毛小云. 低品位磷矿的深度开发与磷肥的高效利用[J]. *磷肥与复肥*, 2020, 35(1): 29-31, 39.]
- [9] Huang L, Mao X Y, Chen X, et al. Phosphorus availability and fertilizer efficiency of rock phosphate as affected by ultrafine activation[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(4): 769-777. [黄雷, 毛小云, 陈娴, 等. 超微活化条件对磷矿粉磷素形态及肥效的影响[J]. *土壤学报*, 2013, 50(4): 769-777.]
- [10] Meng X M, Ma X H, Cui B S. Current situation and prospect of peat utilization in agriculture[J]. *Research of Agricultural Modernization*, 2000, 21(3): 187-191. [孟宪民, 马学慧, 崔保山. 泥炭资源农业利用现状与前景[J]. *农业现代化研究*, 2000, 21(3): 187-191.]
- [11] Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. [鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.]
- [12] Wu P X, Liao Z W. Study on structural characteristics of pillared clay modified phosphate fertilizers and its increase efficiency mechanism[J]. *Journal of Zhejiang University Science*, 2005, 6(3): 195-201.
- [13] Ślósarczyk A, Paszkiewicz Z, Pałuszkiewicz C. FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2005, 744: 657-661.

- [14] Koleva V, Stefov V, Cahil A, et al. Infrared and Raman studies of manganese dihydrogen phosphate dihydrate,  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . I: Region of the vibrations of the phosphate ions and external modes of the water molecule[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2009, 917(2/3): 117-124.
- [15] Dou S. Soil organic matter[M]. Beijing: Science Press, 2010. [窦森. 土壤有机质[M]. 北京: 科学出版社, 2010.]
- [16] Zhu S, Dou S, Chen L Z. Effect of deep application of straw on composition of humic acid in soil aggregates[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52(4): 747-758. [朱姝, 窦森, 陈丽珍. 秸秆深还对土壤团聚体中胡敏酸结构特征的影响[J]. 土壤学报, 2015, 52(4): 747-758.]
- [17] Guo H C, Wang W B, Wu X P, et al. Research progress on ways for improving the agronomic effectiveness of phosphate rocks[J]. *Chinese Journal of Tropical Agriculture*, 2011, 31(2): 69-73. [郭海超, 王文斌, 吴小平, 等. 改善磷矿粉肥效方法研究进展[J]. 热带农业科学, 2011, 31(2): 69-73.]
- [18] Hinsinger P. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: A review[J]. *Plant and Soil*, 2001, 237(2): 173-195.
- [19] Violante A, Cozzolino V, Perelomov L, et al. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments[J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2010, 10(3): 268-292.
- [20] Kamau S, Karanja N K, Ayuke F O, et al. Short-term influence of biochar and fertilizer-biochar blends on soil nutrients, fauna and maize growth[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2019, 55(7): 661-673.
- [21] Ge X F, Wang L J, Zhang W J, et al. Molecular understanding of humic acid-limited phosphate precipitation and transformation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(1): 207-215.
- [22] Li Q K. The theoretical foundation of fertilizing effect of phosphate rocks[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1966(2): 49-57. [李庆逵. 磷矿粉肥效问题的理论基础[J]. 科学通报, 1966(2): 49-57.]
- [23] Sun K J, Zhao B, Lu Q M, et al. Study on release characteristics, fertilizer effect and activated mechanism of activated phosphoric fertilizers[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2007, 40(8): 1722-1729. [孙克君, 赵冰, 卢其明, 等. 活化磷肥的磷素释放特性、肥效及活化机理研究[J]. 中国农业科学, 2007, 40(8): 1722-1729.]
- [24] Cevik U, Baltas H, Tabak A, et al. Radiological and chemical assessment of phosphate rocks in some countries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182(1/3): 531-535.
- [25] Wu P X, Liao Z W, Mao X Y. Research on the structural characteristic of modified phosphate fertilizer and its increase efficiency mechanism[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2000, 6(3): 287-292. [吴平霄, 廖宗文, 毛小云. 改性磷肥的结构特征及其增效机理研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2000, 6(3): 287-292.]
- [26] Jin L, Sun L, Wang L, et al. Studies on the mechanical activation of Huangmailing phosphorite[J]. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 2013, 17(S1): 156-162.
- [27] Zheng Y Y, Zhang J B, Tan J, et al. Chemical composition and structure of humus relative to sources[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56(2): 386-397. [郑延云, 张佳宝, 谭钧, 等. 不同来源腐殖质的化学组成与结构特征研究[J]. 土壤学报, 2019, 56(2): 386-397.]
- [28] Motojima H, Yamada P, Irie M, et al. Amelioration effect of humic acid extracted from solubilized excess sludge on saline-alkali soil[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2012, 14(3): 169-180.
- [29] Ifansyah H. Soil pH and solubility of aluminum, iron, and phosphorus in Ultisols: The roles of humic acid[J]. *Journal of Tropical Soils*, 2013, 18(3): 203-208.
- [30] Du Q, Li G X, Zhang S S, et al. High-dispersion zero-valent iron particles stabilized by artificial humic acid for lead ion removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121170.
- [31] Zhang S S, Song J P, Du Q, et al. Analog synthesis of artificial humic substances for efficient removal of mercury[J]. *Chemosphere*, 2020, 250: 126606.
- [32] Guppy C N, Menzies N, Moody P W, et al. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: A review[J]. *Soil Research*, 2005, 43(2): 189-202.
- [33] Gerke J. Humic (organic matter)-Al(Fe)-phosphate complexes: An underestimated phosphate form in soils and source of plant-available phosphate[J]. *Soil Science*, 2010, 175(9): 417-425.

- [34] Jones C A, Jacobsen J S, Mugaas A. Effect of low-rate commercial humic acid on phosphorus availability, micronutrient uptake, and spring wheat yield[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2007, 38(7/8): 921-933.
- [35] Peng Y, Duan Y S, Huo W G, et al. C:P stoichiometric imbalance between soil and microorganisms drives microbial phosphorus turnover in the rhizosphere[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2022, 58(4): 421-433.
- [36] Chen M Q, Ma L, Zhao B Z, et al. Effects of natural humic material on quick improvement of soil organic matter and bacterial community composition in newly reclaimed red-yellow paddy soils[J]. *Soils*, 2020, 52(2): 279-286. [陈美淇, 马垒, 赵炳梓, 等. 天然腐殖质材料对红黄壤性水田土壤有机质提升和细菌群落组成的影响[J]. *土壤*, 2020, 52(2): 279-286.]
- [37] Zhao W H, Ma L, Xu J S, et al. Effect of application of straw and wood peat for a short period on soil organic matter and microbial community in composition and function in fluvo-aquic soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57(1): 153-164. [赵文慧, 马垒, 徐基胜, 等. 秸秆与天然腐殖质材料短期施用对潮土有机质及微生物群落组成和功能的影响[J]. *土壤学报*, 2020, 57(1): 153-164.]
- [38] Li H M, Tian S Y, Li D D, et al. Effect of application of organic materials on content of labile organic carbon and composition of microbial community in fluvio-aquatic soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58(3): 777-787. [李慧敏, 田胜营, 李丹丹, 等. 有机物料施用对潮土活性有机碳及微生物群落组成的影响[J]. *土壤学报*, 2021, 58(3): 777-787.]

(责任编辑: 陈荣府)