

土壤磷的化学行为与有效磷的测试

蒋柏藩

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文对土壤磷的化学行为在理论上作了较系统的论述,包括土壤中不同形态和不同状态的磷化合物的组成、含量、性质及其在土壤中的转化等。并据此对现行主要的土壤有效磷的测试机理作了一定的剖析。

一、土壤中的磷化合物

土壤中的磷酸盐化合物可分成无机和有机两大部分。无机部分有原生矿物磷灰石和次生的无机磷酸盐,后者包括化合态和吸附态。化合态是指与铁、铝或钙等结合的磷酸盐类化合物,吸附态是指吸附在粘土矿物或有机物表面的以物理能级、化学键能级或介于这两者能级间的吸附磷。

随着土壤风化程度的加深,土壤中的原生矿物磷灰石逐渐减少,而次生的磷酸铁铝,尤其是磷酸铁盐的表层极易被水化氧化铁胶膜所包蔽,形成所谓的闭蓄态磷酸盐逐渐增加。我国南方的强酸性土壤,如砖红壤中的闭蓄态磷酸盐可占无机磷总量的80%以上,长江以南的酸性土壤,闭蓄态磷也在50%以上或左右。在北方的石灰性土壤,由于土壤风化程度比较弱,所以闭蓄态磷酸盐显著减低,如黄土性土壤的闭蓄态磷酸盐只占无机磷总量的10—25%,但黄土性土壤中的磷酸钙盐可高达60—85%。在南北过渡地带的中性土壤,闭蓄态磷的量 and 磷酸钙盐的量则往往介于上述两类土壤之间。

土壤中的有机磷,已经知道化学形态和性质的有磷酸肌醇、磷酸和核酸,此外,还有少量的磷蛋白和磷酸糖。这些有机磷化合物大致占有有机磷总量的二分之一左右,其他的有机磷在化学形态和性质上现在还不太清楚。有机磷的总量一般占土壤全磷的20—50%。在森林或草原植被下发育的土壤,有机磷可占全磷的50—80%。1978年Bowman等从有效性的角度考虑,将有机磷分成4级,依次称为活性有机磷,中等活性有机磷,中等稳定性有机磷和稳定性有机磷。国内现在也有这方面的研究报道。

二、土壤无机磷的化学行为

在酸性土壤中磷酸铁盐所占的比重最大。土壤风化程度愈深,Fe—P的量愈高。在干湿交替频繁的情况下,由于铁的动态变化加剧,所以相对而言,水稻土中的Fe—P比相同条件下的旱地土壤要明显增高。在石灰性土壤中,过去的概念认为,Fe—P是痕量或者极少,笔者近期的研究表明,由于原来的浸提剂在浸提过程中有次生反应的干扰,致使结果偏低,按新建议的方法,石灰性土壤中的Fe—P并不少,可以接近于Al—P,有的甚至大于Al—P。中性土壤中的Fe—P则介于上述两类土壤之间。

从化学性质上看,酸性土壤中的Fe—P大致有3种类型。一种是非晶质的磷酸铁化合物,简单地可以 $\text{FePO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 为代表,这往往是水溶性磷肥施入土壤(包括酸性、中性和石灰

性土壤)后反应的初期产物,它的化学特性是没有一定的分子组成,没有一定的结晶构造,因而化学活性比较大,所以并不稳定,还可以进一步水解转化成更为基性的和晶质的磷酸铁盐。另一种是有一定分子组成的晶质的磷酸铁盐,这一类型的 Fe—P 的活性一般的要比前者低,活性最低的可以粉红磷铁矿($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为代表。土壤中是否一定有这种化合物现在有不同的争议,但作为化学活性的类型则有其一定的代表性。再有一种是闭蓄态磷酸盐,因为闭蓄在内部的磷大部分是 Fe—P,实际上也是由 Fe—P 演变而来,所以把它也归入这一类,但闭蓄在内部的除 Fe—P 以外,还有 Al—P 和 Ca—P,不过在量上所占比重大。

根据 Ca—P、Al—P 和 Fe—P 的溶度积,水溶性磷肥和枸溶性磷肥施入土壤后,在初期的反应先生成 Ca—P 和 Al—P,最终是向 Fe—P 的方向转化。这从下面的 Al—P、Fe—P、Al(OH)₃ 和 Fe(OH)₃ 的溶度积常数 (pK_{sp}) 可以作出说明。

从这些数据之间可以看出,溶度积的大小顺序是磷酸铝>氢氧化铝>磷酸铁>氢氧化铁。

	PK _{sp}	
	Al	Fe
OH	32.7—33.8	33.5—39.2
H ₂ PO ₄	27.7—30.5	33.0—36.0

水溶性的磷酸一钙,或者是由于异成分溶解特性生成的二水磷酸二钙和无水磷酸二

钙的溶解度都远远大于 Al—P 和 Fe—P,所以在以 Fe 和 Al 为主的酸性土壤中,磷酸盐总的转化方向是 Ca—P→Al—P→Fe—P。

在中性土壤中磷酸铝盐约占无机磷量的10—20%,但在酸性和石灰性土壤中一般都很低。在不同粒级中,风化弱的石灰性土壤中的 Al—P 在粘粒部分中的含量比砂粒部分高3倍以上,风化程度强烈的砖红壤中,粘粒部分的 Al—P 仅为砂粒部分的10%强,而风化程度中等的黄棕壤,各粒级中的 Al—P 量基本接近。这现象说明在土壤风化过程中, Al—P 似乎是一种过渡性的中间产物,不易以稳定态存在。

土壤中原生的磷酸钙矿物是氟磷灰石,所以风化浅的石灰性土壤中的磷酸盐,主要是磷酸钙的形态存在,而且是以氟磷灰石的原生矿物为多。在同一土体的不同粒级中,更多的 Ca—P 是集中在砂粒部分,高的可达95%,比粘粒部分大约高出二分之一或更多。石灰性土壤中 Ca—P 的组成除了氟磷灰石以外,还有不同活性的其他磷酸钙盐。在土壤中比较稳定存在的磷酸钙盐,主要是二水磷酸二钙,无水磷酸二钙,磷酸八钙,羟基磷灰石和氟磷灰石。这些磷酸钙盐在水相中的溶解度的顺序已知的是:

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{CaHPO}_4 > \text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \beta\text{—Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{OH} > \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 。从可溶性的顺序看, Ca—P 的活性大小与 Ca/P 比呈一定的相关。实际上,除磷酸一钙是水溶性外,其他都是枸溶性磷。这些枸溶性的磷酸钙盐在不同 pH 溶液中的溶解曲线表明,随着溶液 pH 的降低,它们的溶解度总的趋势是迅速增加。大约在 pH<6.3 时,磷酸八钙就分解消失;在 pH<6 时, $\beta\text{—Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 消失,在 pH4 左右时,羟基磷灰石中 P 的溶解度可达 0.1M。

石灰性土壤磷酸钙盐的几种形态虽然比较清楚,但是在技术上过去还没有一个合适的分级体系可以按照这几种磷酸钙盐的形态进行分离,而只能笼统地总称为 Ca—P 一级。笔者近期将石灰性土壤中的 Ca—P 分成3级,即磷酸二钙型(Ca₂—P)、磷酸八钙型(Ca₈—P)和磷灰石型(Ca₁₀—P)。这3种 Ca—P 除了代表相应的 Ca₂—P、Ca₈—P 和 Ca₁₀—P 以外,还包括化学活性或者说有效性与此3种类型分别相当的其他的磷酸钙盐化合物。这体系将有助于石灰性土壤中 Ca—P 有效性的深入研究,也可为石灰性土壤有效磷测试的方法提供一定的理论基础。

三、土壤中的吸附态磷

我国主要土类磷的最大吸附量相差非常悬殊。南方的砖红壤,磷的最大吸附量可达 $1500 \mu\text{gP/g} \pm$, 比较特殊的火山灰土可高达 $5000 \mu\text{gP/g} \pm$, 北方黄土母质发育的土壤大约在 $300 \mu\text{gP/g} \pm$ 。同一母质发育的土壤,水稻土的又显著低于旱地,老水田又低于新水田。反映结合能大小的K值,老水田也显著低于新水田。

Syers 等的研究表明,吸附的磷可以分成3个明显不同的区域。第Ⅰ区是吸附等温线很陡的部分,第Ⅱ区是中间部分,第Ⅲ区是等温线接近平直的部分。在第Ⅰ区的磷,大部分是被土壤颗粒所吸附,到第Ⅱ和第Ⅲ区,土粒吸附磷酸离子的吸附位逐渐得到饱和。根据这3个区的K值计算出的自由能 ΔG ,第Ⅰ区为 40KJmole^{-1} ,相当于共价键能量,第Ⅱ区为 30KJmole^{-1} ,仍属于共价键范围,但强度低于第Ⅰ区,这两区可统称为化学吸附。第Ⅲ区为 20KJmole^{-1} ,这既不是化学吸附,也不是简单的物理吸附,称为拟物理吸附。人们比较关注的是第Ⅲ区的吸附磷,因为这部分磷易于被解吸,是土壤有效磷的重要组成部分。

四、土壤有效磷的测试

对于不同类型的土壤,由于土壤的化学环境影响到土壤磷素存在的化学形态和物理状态,因而其可能提供的有效磷源是不同的。所以,对于性质不同的土壤,一般都是选择相对比较合适的不同的方法。如果选用的方法在理论上能与土壤磷的多种化学行为相适应,则这种浸提剂是会有生命力的。下面举 Olsen 和 Bray 两法作为典型的例子说明之。

pH8.5, 0.5M NaHCO_3 浸提剂是 Olsen 在 1954 年提出来的。当时, Olsen 对这方法并没有提出很多理论依据,但是国内外大量的试验结果表明, NaHCO_3 浸提剂应用在石灰性土壤上是相当好的,而且对中性土壤、微酸性土壤和水稻土与生物试验的相关性也都非常好。现在看来其理论依据主要有以下几点:(1) 对石灰性土壤来说,由于土壤化学环境为 Ca^{++} 所控制, HCO_3^- 与土壤中的 Ca^{++} 、 CaCO_3 和土壤中较活性的 Ca-P 建立了新的平衡。根据笔者等的研究表明,在 pH8.5 时, NaHCO_3 的浓度从 $0.1-0.5 \text{M}$ 间, $\text{Ca}_2\text{-P}$ 的浸提量可以提高 2 倍;如果 pH 降低或升高,则 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 的浸提量相应地增加或减少。同时, NaHCO_3 对于活性相当于 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 的浸提能力比 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 要低 30—40 倍,对 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 就更困难。因此, NaHCO_3 对不同活性的 Ca-P 的分离是相当理想的。(2) 对中性 and 酸性土壤来说,在 pH8.5 的浸提液中,一部分无定形的 Fe-P 和 Al-P 化合物可以被 OH^- 水解而使 P 活化,但晶质的就比较困难。(3) 在 pH8.5 的浸提液中,一定数量的 OH^- 对吸附态磷有很强的解吸作用。根据文献报道,在土壤中可能存在的 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 、Mo、Si、Se 及 As 酸根等阴离子中,其解吸强度按 OH^- 、As、Se 和 Si 的顺序降低,而 As 和 Se 在土壤中不可能很多,因此最起作用的就是 OH^- 。根据上述几点,对 Olsen 提出的 NaHCO_3 浸提剂为何不仅适用于石灰性、中性土壤,而且还适用于微酸性和酸性水稻土将有所理解。

又如 Bray 和 Kurtz 在 1945 年提出的方法,迄今 40 多年仍被广泛应用于酸性和中性土壤,当时也没有谈过多少理论依据,但现在来分析,这种浸提剂的功能是比较多的。按目前常用的 Bray—1,浸提剂为 $0.03 \text{N NH}_4\text{F}-0.025 \text{N HCl}$, Bray—2 法为 $0.03 \text{N NH}_4\text{F}-0.1 \text{N HCl}$ 的

(下转第 189 页)

般每市总穗数受土壤钾素影响较小。从生长情况看,各施钾区植株比对照区生长旺盛,表明钾有利于光合产物的运输,加速籽粒灌浆,使每穗的实粒数增加 1.5—6.0 粒,千粒重增加 1.05—2.40g,从而获得高产。

参 考 文 献

- [1] 鲍士旦、史瑞和,土壤钾素供应状况的研究, I. 江苏省几种土壤的供钾状况与禾谷类作物(大麦)对钾吸收能力之间的关系。南京农学院学报,第 1 期,59—66 页,1982。
- [2] 鲍士旦、史瑞和,土壤钾素供应状况的研究, II. 南京农学院学报,第 4 期,70—78 页,1984。
- [3] 谢建昌,土壤钾素研究的现状与展望,土壤学进展,第 1 期,1—15 页,1981。
- [4] 鲍士旦、黄建伟、赵兴华,丘陵山区开发点土壤肥力调查和测土施肥(简报)。南京农业大学学报,第 4 期,116—118 页,1985。
- [5] 张建才、史瑞和、鲍士旦,江苏省几种不同土壤钾素供应状况的研究。南京农业大学学报,第 11 卷,第 2 期,73—81 页。

(上接第 183 页)

配方, F^- 的活度基本上是一样的, H^+ 的活度大致 pH 在 2—3。对 Ca—P 化合物, H^+ 对它有很强的溶解能力。根据 Ca_8-P 的试验结果看,在 pH4 左右时即可使其大部分溶解。同时, F^- 与 Ca^{++} 反应可以形成 CaF_2 沉淀,所以凡是大于 CaF_2 溶度积的 Ca—P 化合物都有可能反应生成 CaF_2 而释放出磷。在理论上,酸性土壤中的 $Ca-P$ 化合物是很少的,有的话也不可能以磷灰石形态长期存在,在中性土壤中,大部分的 Ca—P 活性应该比较大,在石灰性土壤中,施用磷肥后的残留磷,初期主要以 Ca_2-P 形态存在。因此,无论是 H^+ 或者是 F^- 的作用,对活性 Ca—P 的浸提主要是受控于时间。对于 Al—P 和 Fe—P 的浸提机理,主要是在 H^+ 的条件下, F^- 对 Al 和 Fe 的络合作用。pH 越低, F^- 络合 Fe、Al 的能力越强。所以在强酸性土壤中,用 Bray—2 法浸提出的磷量比 Bray—1 法更为合适的原因就在于此。

以上虽然只介绍了两种著名的浸提剂,但从机理上已经说明了 H^+ 、 OH^- 、 HCO_3^- 和 F^- 对 Ca—P、Al—P 和 Fe—P 的反应过程,并基本上联系到了不同性质土壤中不同形态磷的化学行为。

(上接第 221 页)

3. 适当的施肥技术是保证施肥效果的基本手段,在推荐施肥方案中必须包含这方面的内容。在施肥量已确定的条件下,确定基、追肥的比例和基、追肥(施肥深度、工具、要求等)则成了重要的内容。鉴于蔬菜作物(尤其苗期)的根系对养分浓度较为敏感,因而在适当增加施肥量,提高土壤溶液中养分浓度的同时,还要防止高浓度养分对根系的抑制甚至伤害作用。蔬菜苗期施用基、追肥时,做到肥与土拌匀,避免肥料直接接触根系是十分必要的。

4. 不同的蔬菜品种与同一蔬菜的不同种植方式(如春种或秋种;露地或保护地),对施肥都有不同要求,必要时可在施肥方案中指明。由于保护地栽培较为复杂,宜单独制定方案。