

碳酸钙与物理粘粒固磷特性的研究*

李祖荫 吕家珑

(西北农业大学)

摘 要

本文对 CaCO_3 和物理粘粒吸持固定磷素进行了较全面的研究,结果表明:1. 粘粒对磷的吸持符合 Langmuir 方程,而 CaCO_3 只在磷浓度 $<10\mu\text{g/ml}$ 才基本符合这一规律;2. 粘粒固磷量随磷浓度的提高而逐渐增加, CaCO_3 则在磷浓度增至 $500\mu\text{g/ml}$ 时才急剧上升;3. CaCO_3 与磷溶液间的反应呈明显的阶段性,而粘粒则无;4. 当磷浓度 $<100\mu\text{g/ml}$ 时,粘粒固磷量远远超过 CaCO_3 ,当其 $>100\mu\text{g/ml}$ 后,情况则相反;5. CaCO_3 的固磷作用严重地降低磷的有效性,而粘粒的固磷作用则主要起着保蓄磷素的功效。

石灰性土壤对磷酸盐的固定作用早为人们所熟知。长期以来,碳酸钙被认为是引起这一作用的主要原因^[1]。嗣后,有人认为,粘土矿物和铁铝水化物也具有上述作用,但未受到应有的注视。这一点可以从 Hemwell 的综述中清楚看出^[2]。

为了查明石灰性土壤中 CaCO_3 和粘粒在固磷作用中所处的地位,80 年代以来,我们曾对陕西关中塿土进行过一些研究,并得出物理粘粒是固磷的主要基质,而 CaCO_3 处于从属地位的初步结论^[3,4]。为了进一步探讨 CaCO_3 和物理粘粒的固磷特性和对磷素有效性的影响,近期又开展了一些工作。现将试验结果总结于下。

一、材料与方 法

(一)供试材料

1. CaCO_3 : 化学纯试剂,粒径 $<0.25\text{mm}$,经鉴定为方解石。
2. 物理粘粒:以塿土的粘化层(含 CaCO_3 3.0gkg^{-1})土壤为原料,经研磨分散,虹吸分离出物理粘粒,倾入方瓷盘中,风干后,研细过筛(0.25mm),装瓶备用。该样品速效磷(P)含量为 $8.0\mu\text{gg}^{-1}$ 。
3. 供试磷源:将含 P_2O_5 0.36g 的 KH_2PO_4 溶液 10ml ,分别加入到 10.00g 的纯 CaCO_3 与物理粘粒中。其中一批培育 180 天,在培育过程中反复干湿交替后再风干;另一批则及时风干(历时 3 天),研细,备用。前者以 $\text{CaCO}_3 + \text{P}_c$ 、粘粒 + P_c 表示,后者以 $\text{CaCO}_3 + \text{P}_d$ 、粘粒 + P_d 表示。

(二)试验方法

1. CaCO_3 对 P 的吸持与固定
称取 13 份 2.500g CaCO_3 ,分别置于 150ml 三角瓶中,各加入 25ml 含 P(KH_2PO_4) $0, 2.5, 5, \dots, 10000\mu\text{gml}^{-1}$ 的 0.01mol/LKCl 溶液。然后塞紧瓶塞,在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温条件下连续振

* 土化系九二届毕业生王德新、李淑玲参加了部分工作,谨致感谢。

荡 22 小时。过滤后,用钼锑抗比色法测定滤液中 P 的浓度,按下式计算吸持量及吸持率。

$$\text{吸持量}(\mu\text{g/g}) = \frac{(\text{起始 P 浓度} - \text{平衡 P 浓度}) \times \text{体积}}{\text{样重}}$$

$$\text{吸持率}(\%) = (\text{吸持量} / \text{加入量}) \times 100$$

滤纸上的沉淀物再用去离子水洗 2 次,放置过夜。次日,将沉淀连同滤纸一起放入三角瓶里,加 0.5mol/L (pH8.5) NaHCO₃ 溶液 50ml,振荡 30 分钟,过滤后用钼锑抗比色法测定滤液中含 P 量,计算固定量和固定率[本文将土壤(或试验物质)所吸持的磷,在一定时间内不能被 pH 8.5 的 0.5mol/L NaHCO₃ 所浸提出的部分,视为固定态磷]^[5]。

$$\text{固定量} = \text{吸持量} - \text{NaHCO}_3 \text{ 浸出量}$$

$$\text{固定率}(\%) = (\text{固定量} / \text{吸持量}) \times 100$$

2. 物理粘粒对 P 的吸持与固定

测定方法同上,计算方法也基本一样。但计算固定量时必须考虑粘粒本身速效磷含量。

$$\text{固定量} = \text{吸持量} - (\text{NaHCO}_3 \text{ 浸出量} - \text{粘粒速效 P 含量})$$

3. 盆栽试验

试验设 5 个处理:不施 P(对照);CaCO₃+P_c;粘粒+P_c;CaCO₃+P_d 和粘粒+P_d。重复 3 次。

供试盆钵装土 9 公斤,所有处理均以尿素为底肥,每公斤土施 0.25g;施磷处理的每盆施 P₂O₅ 量为 0.36g,相当于每公斤土施入 0.04g。

供试作物为冬小麦,品种为“小偃 107”。1990 年 10 月 5 日播种,每盆留苗 5 株,翌年 4 月 18 日收割幼苗,烘干(40℃)称重,计算生物学产量,比较 CaCO₃ 与粘粒的固磷能力。

二、结果与讨论

(一)CaCO₃ 吸持、固定磷的特性

关于纯 CaCO₃ 吸持磷酸盐的本质和作用机制问题,国外研究较多^[6-9],国内报道甚少^[10]。其一般结论是,在稀薄的磷溶液中加入 CaCO₃ 时,以吸附反应占优势,而在较浓的磷溶液中,则以沉淀反应占优势^[11]。在我们的试验里所采用的溶液,其 P 浓度更高,幅度更大,不仅研究

表 1 碳酸钙对磷的吸持量和固定量

起始 P 浓度 μgml ⁻¹	平衡 P 浓度 μgml ⁻¹	吸持量 μgg ⁻¹	吸持率 (%)	NaHCO ₃ 浸出量 μgg ⁻¹	固定量 μgg ⁻¹	固定率 (%)	吸持量:固定量
2.5	1.59	9.1	36.4	4.8	4.3	47.3	2.1:1
5	3.80	12.0	24.0	6.4	5.6	46.7	2.1:1
10	8.37	16.3	16.3	9.0	7.3	44.8	2.2:1
20	3.20	168.0	84.0	149.3	18.7	11.1	9.0:1
30	3.52	264.8	88.3	235.9	28.9	10.9	9.2:1
40	3.82	361.8	90.5	329.0	32.8	9.1	11.0:1
50	4.04	459.6	91.9	421.1	38.5	8.4	11.9:1
100	6.21	937.9	93.8	839.2	98.7	10.5	9.5:1
500	49.16	4508.4	90.2	2776.2	1732.2	38.4	2.6:1
1000	264.6	7354.0	73.5	2893.4	4460.6	60.7	1.6:1
5000	1368.1	36320.0	72.6	7034.0	29286.0	80.6	1.2:1
10000	3118.5	68815.0	68.8	7318.8	61496.2	89.4	1.1:1

了吸持作用,而且研究了固定作用。试验结果见表 1。由表 1 可概括与讨论以下三个问题:

1. 两个突变

CaCO₃ 对 P 的吸持量和固定量,均随起始 P 浓度的提高而增加,两者之间有密切的相关性,固定量与吸持量之间相关性也很好(表 2),从吸持数量的变化看,可以发现一个明显的突变点,即当 P 浓度为 20μgml⁻¹时,吸持量竟为 10μgg⁻¹时的 10.3 倍;吸持率也由 16.3% 猛增至 84.0%。等温吸附线(图略)也显示出,当平衡 P 浓度 C' 增大到 8.37μgml⁻¹(即起始 P 浓度 C 为 10μgml⁻¹)后,吸持量剧增,出现 S 型。平衡 P 浓度低于 8.37μgml⁻¹时,等温线大体符合 Langmuir 方程式($C'/q=0.1105+0.0489C'$ $r=0.9945$ $n=3$,由于试验点数偏少而未达显著水准)。当平衡 P 浓度超过 8.37μgml⁻¹后,则不符合等温吸附方程。

从固定量的变化看,也有一个非常醒目的突变点,即当 P 浓度从 100μgml⁻¹ 提高到 500μgml⁻¹时,固定量由 98.7 剧增到 1732.2μgml⁻¹,后者为前者的 17.6 倍,固定率从 10.5% 上升为 38.4%。

表 2 起始 P 浓度(C)、吸持量(q_吸)和固定量(Q_固)之间的相关性

阶段(P 浓度 μg ⁻¹)	q _吸 ~C	Q _固 ~C	Q _固 ~q _吸
第一阶段 (2.5~10)	q _吸 =6.9500+0.9457C r=0.9969* n=3	Q _固 =3.4476+0.3915C r=0.9935 n=3	Q _固 =0.5590+0.4150q _吸 r=0.9994* n=3
第二阶段 (20~100)	q _吸 =-23.3350+9.6199C r=0.9999** n=5	Q _固 =-4.768+1.006C r=0.9997** n=5	Q _固 =-2.2993+0.1045q _吸 r=0.9884** n=5
第三阶段 (500~1000)	q _吸 =1123.5723+6.8184C r=0.9997** n=4	Q _固 =-1752.75+6.302C r=0.9999** n=4	Q _固 =-2765.9924+0.9234q _吸 r=0.9993** n=4
全过程 (2.5~10000)	q _吸 =256.0086+6.9315C r=0.9996** n=12	Q _固 =-465.2436+6.1341C r=0.9994** n=12	Q _固 =-678.9449+0.8837q _吸 r=0.9983** n=12

关于吸附量出现突变的原因,前人已经作过解释。一般认为,这是从吸附作用转变为沉淀反应的缘故^[6,10]。至于固定量产生突变的原因,则未见报道。我们认为,可能是由于发生了某种新的化学反应,生成了更为基性的磷酸钙盐的缘故。

2. 三个阶段

根据上述两个突变,可将 CaCO₃ 与磷酸盐溶液之间的相互作用划分为以下三个阶段:

第一阶段(起始 P 浓度 < 10μgml⁻¹):吸持量和固定量均随 P 浓度的增加而增大,但增大的幅度皆较小。吸持率明显下降,固定率也呈下降趋势,但固定率显然较吸持率为高。吸持量与固定量之比基本保持不变(2.1:1)。

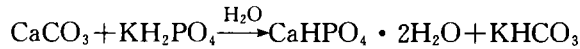
第二阶段(起始 P 浓度 > 10—< 500μgml⁻¹):该阶段吸持量和固定量的增长幅度较大。吸持率很高(平均为 89.7%),且随 P 浓度的增大而缓慢上升;固定率很低(平均为 10.0%),并不随 P 浓度的增加而发生明显变化。吸持量与固定量之比变动在 10:1 左右。

第三阶段(起始 P 浓度 > 500μgml⁻¹):此阶段吸持量的增长幅度略有降低,固定量的增长幅度略有升高。吸持率呈下降之势,固定率呈上升规律;吸持率较之前阶段有所减小,固定率较之前阶段明显增大。吸持量与固定量之比很小。

3. 两个问题

第一,为什么第一阶段固定率平均高达 46.3%,而第二阶段却低至 10%左右? 据研究,在低 P 浓度时, CaCO₃ 吸附的 P 为单层吸附类型,其溶解度类似于羟基磷灰石^[8],而当 P 浓度增高以后,发生化学反应,形成磷酸二钙^[6],或磷酸八钙^[8],或二钙与八钙同时存在^[9]。不论磷酸

二钙或磷酸八钙,其溶解度都大于羟基磷灰石,因而固定率突然降低,那么到底是二钙磷酸盐,还是八钙磷酸盐呢?据蒋柏藩等(1989)研究,NaHCO₃溶液是二钙磷酸盐的良好溶剂,而八钙磷酸盐和羟基磷灰石在NaHCO₃溶液中的溶解性都很小^[12]。据此,我们认为是形成了二钙磷酸盐。否则,就难以解释第二阶段固定率如此之低这一客观现象。CaCO₃与P溶液之间反应可用下式表示:



反应中KHCO₃的生成自然会使溶液的pH值提高。我们对悬液pH值的测定结果也说明这一点(表3)。

第二,为什么第三阶段的固定率又明显地高于第二阶段,吸持量与固定量之比却大为降低呢?在实践中我们发现,当P浓度>500μgml⁻¹后,沉淀反应非常明显。测定表明(表3),磷溶液与CaCO₃反应后的沉淀物,其风干重较之对照提高约1—30%。悬液的pH值也较前一段为高。据此可以认为发生了新的化学反应,生成了另一种磷酸盐。经x射线衍射分析表明,新形成的磷酸盐为γ-CaP₂O₆。

表3 碳酸钙和磷溶液作用后悬液pH和沉淀重量的变化

加入P浓度 (μgml ⁻¹)	风干后			烘干(40℃)后			悬液pH
	固相物重(g)	增重(g)	%	固相物重(g)	增重(g)	%	
对照	2.504	—	—	2.465	—	—	8.1
5	2.503	-0.001	-0.04	2.466	0.001	0.04	8.1
10	2.505	0.001	0.04	2.470	0.005	0.20	8.1
50	2.508	0.004	0.16	2.472	0.007	0.28	8.3
100	2.512	0.008	0.32	2.476	0.011	0.45	8.5
500	2.530	0.026	1.04	2.482	0.017	0.69	9.0
1000	2.548	0.044	1.76	2.491	0.026	1.05	9.1
5000	2.703	0.199	7.95	2.542	0.077	3.12	9.1
10000	3.275	0.771	30.79	2.660	0.195	7.91	9.1

(二)粘粒吸持、固定磷素的特性

由表4可以看出:

1. 粘粒对P的吸附量与固定量,均随起始P浓度的提高而明显增大。它们与P浓度之间的相关性以及固定量与吸持量的相关性均达极显著($q_{\text{固}} = 481.9255 + 0.6318C$ $r = 0.9518^{**}$ $n = 12$; $Q_{\text{固}} = 246.6416 + 0.2338C$ $r = 0.9311^{**}$ $n = 12$)。吸持等温线符合Langmuir方程: $C'/q = 0.0611 + 0.0001667C'$ $r = 0.9830^{**}$ ($n = 12$),最大吸附量 $q_m = 5999.16\mu\text{g/g}$ 。这就说明,在试验浓度范围内,粘粒是以表面吸附作用居优势地位的。从吸持量与固定量的变化,看不出有明显的突变,这一点与CaCO₃迥然不同。

2. 粘粒对P的吸持率随起始P浓度的增加而明显降低。在P浓度<20μgml⁻¹时,吸持率平均高达97.8%,而P浓度>5000μgml⁻¹后,吸持率低至7.9%;固定率也随P浓度的提高而降低,但幅度较小。在P浓度很低时,固定率在62%,当P浓度很高时,固定率为38%。

3. 吸持量与固定量的比值,自始至终变化都较小,绝大多数在1.8:1左右。

(三)碳酸钙与粘粒吸持、固定磷素特性的比较

1. 从吸持量看(表5、图1),当起始P浓度为30μgml⁻¹时,CaCO₃与粘粒基本相等。P浓度低于30μgml⁻¹,粘粒吸持的P量大于CaCO₃;当P浓度高于30μgml⁻¹后,则CaCO₃吸持的P

表4 物理粘粒对磷的吸持量和固定量

起始P浓度 μgml^{-1}	平衡P浓度 μg^{-1}	吸持量 μg^{-1}	吸持率 (%)	NaHCO_3 浸出量 μg^{-1}	固定量 μg^{-1}	固定率 (%)	吸持量:固定量
2.5	0.01	24.9	99.6	16.3	16.6	66.7	1.5:1
5	0.02	49.8	99.6	25.9	31.9	64.1	1.6:1
10	0.20	98.0	98.0	48.5	57.5	58.7	1.7:1
20	1.10	189.0	94.5	86.5	110.5	58.5	1.7:1
30	3.45	265.5	88.5	137.6	135.9	51.2	2.0:1
40	7.05	329.5	82.4	167.5	170.0	51.6	1.9:1
50	11.85	381.5	76.3	199.1	190.4	49.9	2.0:1
100	42.10	579.0	57.9	273.4	313.6	54.2	1.8:1
500	357.75	1422.5	28.5	766.3	664.2	46.7	2.1:1
1000	792.00	2080.0	20.8	1053.9	1034.1	49.7	2.0:1
5000	4509.00	4910.0	9.8	3059.0	1859.0	37.9	2.6:1
10000	9396.00	6040.0	6.0	3754.5	2293.5	38.0	2.6:1

量大于粘粒,溶液P浓度愈高相差愈悬殊。

2. 从固定量看(表5、图2),在起始P浓度 $<100\mu\text{gml}^{-1}$ 时,粘粒固磷量明显高于 CaCO_3 ,前者一般是后者的5倍上下;当P浓度 $>100\mu\text{gml}^{-1}$ 后,出现相反情况, CaCO_3 的固磷量远远

表5 粘粒与 CaCO_3 吸持磷量和固定磷量的比

粘粒	加入P浓度(μgml^{-1})												
	CaCO_3	2.5	5	10	20	30	40	50	100	500	1000	5000	10000
吸持比		$\frac{2.7}{1}$	$\frac{4.2}{1}$	$\frac{6.0}{1}$	$\frac{1.1}{1}$	$\frac{1.0}{1}$	$\frac{1}{1.1}$	$\frac{1}{1.2}$	$\frac{1}{1.6}$	$\frac{1}{3.2}$	$\frac{1}{3.5}$	$\frac{1}{7.4}$	$\frac{1}{11.4}$
固定比		$\frac{5.0}{1}$	$\frac{5.7}{1}$	$\frac{7.9}{1}$	$\frac{5.9}{1}$	$\frac{4.7}{1}$	$\frac{5.7}{1}$	$\frac{4.9}{1}$	$\frac{3.2}{1}$	$\frac{1}{2.4}$	$\frac{1}{4.4}$	$\frac{1}{16.5}$	$\frac{1}{26.9}$

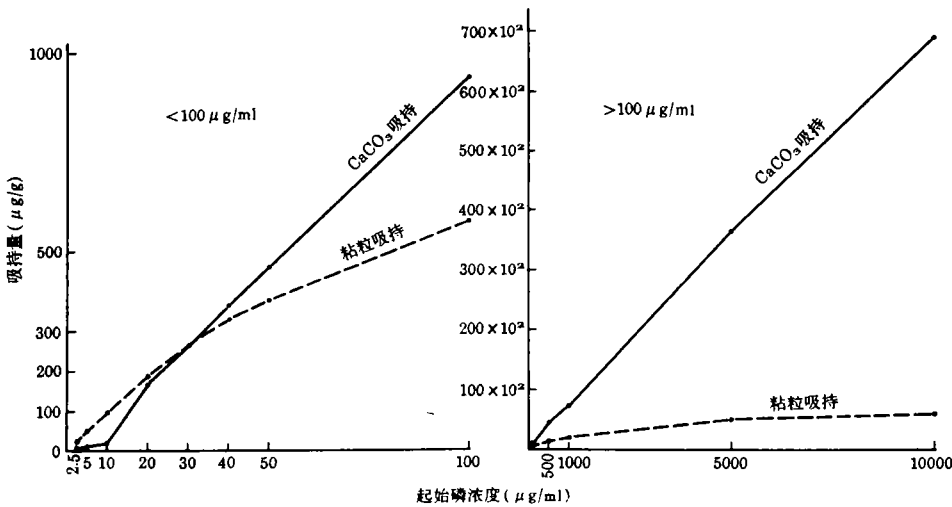


图1 CaCO_3 与粘粒吸持磷(P)量的比较

超过粘粒,且随P浓度的提高两者的差距更明显。

3. 从吸持率和固定率看,粘粒随P浓度的提高而降低。但 CaCO_3 却有明显的阶段性,吸持率以第二阶段为最高,固定率以第三阶段为最大。

(四)粘粒和碳酸钙固磷作用的生物效应

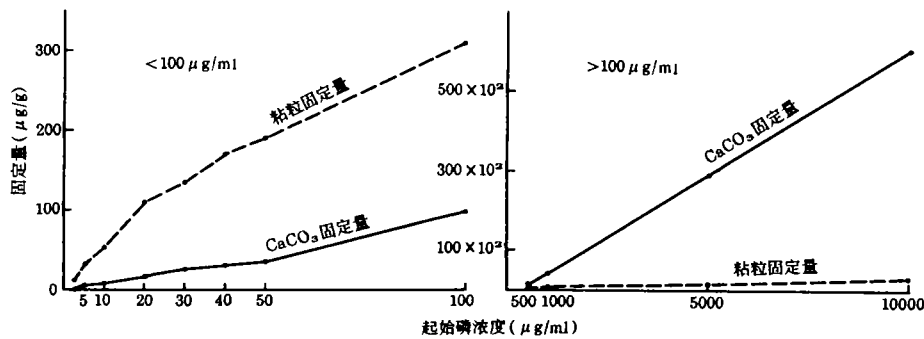


图2 CaCO_3 与粘粒固定磷(P)量的比较

从前述可知,在P浓度 $<100\mu\text{gml}^{-1}$ 时,粘粒固磷能力大于 CaCO_3 ,当P浓度 $>100\mu\text{gml}^{-1}$ 后, CaCO_3 的固磷能力远远超过粘粒。以上结果是在实验室条件下取得的。为了检验固定作用对磷素有效性的影响,我们又进行了盆栽试验。结果见表6。

从表6可以看出:

1. 所有施磷处理均有增产效果,增产幅度为65.1—229.8%,差异达极显著水准;
2. “粘粒+P”的两个处理,增产量十分接近,差异不显著;“ CaCO_3 +P”的两个处理则不同,风干后施入的较经过培育180天后施入的增产幅度为高,差异极显著;
3. “ CaCO_3 +P”的两个处理与“粘粒+P”的处理相比,后者的增产量为前者的1.9倍或3.5倍。

表6 粘粒和 CaCO_3 的固磷作用对小麦生物学产量的影响 (产量单位:g/盆)

	CK (无P)	CaCO_3 +P _c	粘粒+P _c	CaCO_3 +P _d	粘粒+P _d
I	6.68	10.53	19.85	13.79	20.50
II	5.25	9.28	17.72	11.20	19.23
III	5.68	9.25	18.81	13.96	18.32
平均	5.87	9.69	18.79	12.98	19.36
增产量(g/盆)	—	3.82	12.92	7.11	13.49
增产率(%)	—	65.08	220.1	121.1	229.8

$F_{22} = 204.75^{**}$

L. S. D_{0.05} = 1.33

L. S. D_{0.01} = 1.93

生物试验充分说明,在高P浓度下, CaCO_3 的固磷能力较之物理粘粒要强得多,且随培育时间的延长而加重。物理粘粒的固磷能力较小,也不随时间推移而影响磷的生物有效性。由此可以推断, CaCO_3 的固磷作用使磷的有效性降低,而粘粒的固磷作用主要起着保蓄磷素的功效。

三、小 结

1. CaCO_3 与物理粘粒对磷酸盐的吸持特性迥然不同。在试验条件下,粘粒吸持等温线符合于Langmuir吸附方程,而 CaCO_3 只有在起始P浓度小于 $20\mu\text{gml}^{-1}$ 才基本符合这一规律。

2. CaCO_3 与物理粘粒的固磷特性也大不一样。粘粒的固磷量随起始P浓度的提高而逐渐增大,而 CaCO_3 在P浓度增至 $500\mu\text{gml}^{-1}$ 时出现急剧上升的现象。

3. CaCO_3 与 P 溶液之间的反应呈现出明显的阶段性,而物理粘粒不具有这个特点。
4. 在 P 浓度小于 $100\mu\text{gml}^{-1}$ 时,物理粘粒的固 P 量明显地高于 CaCO_3 ,而当 P 浓度大于 $100\mu\text{gml}^{-1}$ 后, CaCO_3 的固 P 量大大地超过粘粒。
5. CaCO_3 的固 P 作用严重地降低磷的生物有效性,而物理粘粒的固磷作用主要起着保蓄磷素的功效。

参 考 文 献

- [1] Alan Wild, J. Soil Sci. ,1 : 221—238,1950.
- [2] HemWall, J. B. ,Advances in Agronomy, 9 : 95—112,1957.
- [3] 李祖荫、刘军、孔晓玲,石灰性土壤中粘粒与碳酸钙的固磷作用,土壤肥料,2 : 13—16,1983.
- [4] 吕家珑、李祖荫,石灰性土壤中固磷基质的探讨,土壤通报,22(5) : 204—206,1991.
- [5] 李祖荫,关于石灰性土壤固磷强度与固磷基质问题,土壤通报,23(4) : 190—192,1992.
- [6] Cole, C. V. ,Olsen, S. R. and Scott, C. O. ,Soil Sci. Soc. Amer. Proc. ,17 : 352—356,1953.
- [7] Kuo, S. and Lotse E. G. ,Soil Sci. Soc. Amer. Proc. ,36 : 725—729,1972.
- [8] Griffin, R. A. and Jurinak, J. J. ,Soil Sci. Soc. Amer. Proc. ,37 : 847—850,1973.
- [9] Freeman, J. S. and Rowell, D. L. ,J. Soil Sci. ,32 : 75—84,1981.
- [10] 尹金来、曹翠玉、史瑞和,徐淮地区石灰性土壤磷素固定的研究,土壤学报,26(2) : 131—137,1989.
- [11] Khasawneh, F. E. ,Sample, E. C. ,Kamprath, E. J. ,The Role of phosphorus in Agriculture, ASA—CSSA—SSSA, Madison, Wisconsin, USA. ,263—309,1980.
- [12] 蒋柏藩、顾益初,石灰性土壤无机磷分级体系的研究,中国农业科学,22(3) : 58—66,1989.

~~~~~  
 (上接第 303 页)

2. 土壤水分的扩散率,质地越砂,其值随含水量变化越剧烈;在含水量较低时,棕壤的水分扩散率较大;而含水量较高时,砂质草甸土的扩散率远远大于棕壤和草甸土。

3. 土壤孔隙状况是影响土壤水分扩散的最重要因素,在一定范围内,二者呈正相关。而扩散率随容重增加而减少,表明孔隙分布状况是决定土壤水分特性的重要因素。

4. 土壤有机质、粘粒含量和容重通过土壤孔隙状况间接地影响着土壤水分扩散率的大小。原状土壤的测定结果表明,对于同一土壤剖面来说,自上而下土壤有机质减少,容重变大,粘粒增加,土壤水分扩散率随之减少,呈递减规律。因此在农业生产中,增施有机肥,并采取合理的耕翻、耙压、铲趟等生产措施,对改善土壤孔隙状况和提高土壤的保水、导水能力具有重要的意义。

#### 参 考 文 献

- [1] 施成熙等,农业水文学,186—194 页,农业出版社,1984.
- [2] 刘孝义编著,土壤物理及土壤改良研究法,第 57—64 页,上海科技出版社,1982.
- [3] 劳家桎主编,土壤农化分析手册,农业出版社,1988.