石灰性土壤肥际磷酸一钙的转化及肥料磷的迁移①

金 亮[1,2]， 周健民[1]， 王火焰[1*]， 陈小琴[1]， 杜昌文[1]

（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 中国科学院研究生院，北京 100049）

摘 要： 肥际是肥料与土壤接触后肥料养分浓度很高、肥料与土壤组分相互作用强烈的区域。P肥肥际反应尤为强烈，其过程对肥料P在土壤中迁移及生物有效性可能起着至关重要的作用。本文以肥际为切入点，通过土柱培养试验，研究了磷酸二氢钙（MCP）在石灰性潮土肥际的形态转化及肥料P的迁移。结果表明，MCP施肥 31 天后，肥料P的迁移距离达 45 mm。MCP异成分溶解导致约 30% 的肥料P残留在原施肥点；另有约 70% 进入土壤。无机P形态分级结果显示，进入土壤的肥料P仍保持较高的有效性，且主要以磷酸钙盐存在。其中，近 10% 仍以水溶态（WE-P）存在，近 35% 转化为Ca_2-P，近 35% 转化为Ca_8-P，近 15% 转化为Al-P，约 5% 转化为Fe-P，仅不足 1% 转化成O-P，而Ca_{10}-P没有明显变化。肥际（0～2 mm）新增各形态含P矿物中，Ca_8-P所占比例显著增加，O-P的比例略有增加，其他形态P的比例相应减少。MCP施肥后土壤WE-P和Ca_2-P的分布呈明显的分段特征，即由自施肥点开始的快速线性下降阶段和随后的缓慢线性下降阶段构成，其他形态的P的分布也有肥际集中分布特性，使得进入土壤的肥料P 90% 左右集中在不足一半的扩散距离内。MCP施肥引起肥际土壤pH显著下降，对肥际碳酸盐及铁、铝矿物溶解破坏作用极为显著，特别是 2 mm内碳酸盐被完全分解。土壤$CaCO_3$溶解释放的Ca^{2+} 是进入土壤的肥料P转化固定的主要因素，其次是施肥伴随的Ca^{2+}，肥际铁、铝矿物溶解释放出的Fe^{3+}、Al^{3+} 对P的固定也有重要贡献。MCP对土壤矿物的溶解破坏及其异成分溶解作用是石灰性土壤中该肥料有效性的主要限制因素。

关键词： 潮土；磷酸二氢钙；肥际；磷；迁移；转化；有效性

中图分类号： S143.22

磷（P）肥施入土壤后，肥料P大部分被吸附固定，转化成磷酸铁、铝和钙等难溶矿物[1]；且肥料P在土壤中迁移距离通常也很短[2−4]。特别是广泛分布的石灰性土壤中，磷酸钙盐的固定作用十分强烈[5−6]，肥料P的迁移距离更短[4]，P肥的有效性也更低。过磷酸钙是常用的P肥品种（其有效成分为磷酸一钙，MCP），长期施用可导致石灰性土壤中各种形态的无机P显著增加，其中有效性较高的Ca_2-P、Ca_8-P和Al-P的增幅较大，O-P和Ca_{10}-P也有明显增加[7−9]。肥料P在土壤中的转化迁移研究成果丰硕，但肥际微域[10]剧烈反应过程及其对P肥有效性的影响鲜见报道。

本试验以河南封丘潮土为材料，通过室内土柱培养和切片取样方法，研究了MCP施肥 31 天后，土体中各形态无机P含量、分布及肥际土壤pH和$CaCO_3$含量的变化。旨在探讨肥料P在石灰性土壤中的转化特性及固定机制，揭示此类土壤中P肥有效性的主要限制因素，最终为P肥的合理施用和高效P肥的研制提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为河南封丘潮土（潮湿雏形土），土壤采自耕层（0～15 cm），通过常规分析方法[11]测定其基本理化性质如下：pH（土水比 1:2.5）8.18，速效P（Olsen-P）15.6 mg/kg，有机质含量 13.7 g/kg，阳离子交换量（CEC）8.90 cmol/kg，游离氧化铁 16.4 g/kg，游离氧化铝 21.7 g/kg，碳酸盐含量（$CaCO_3$）66.6 g/kg，黏粒含量（＜2 μm）218 g/kg。土壤样品经风干并过 1 mm筛后备用。

1.2 土柱培养

室内土柱培养所用容器为蜡筒，高 120 mm，内径 50 mm[12]。蜡筒底端用滤纸封口，均匀装土，装土后体积质量 (容重)为（1.40 ± 0.02）g/cm^3。将装好的土柱垂直放置在装有去离子水的石英砂盘上，通过毛管

①基金项目：国家“973”项目（2007CB109301）和国家自然科学基金项目（30671202）资助。

* 通讯作者（hywang@issas.ac.cn）

作者简介：金亮 (1969－)，男，安徽萧县人，博士研究生，主要从事植物营养方面的研究。E-mail: ljin@mail.issas.ac.cn

作用使土柱吸水 24 h至饱和。将土柱移至干石英砂盘上去除重力水（24 h）。用保鲜膜将整个蜡筒密封以防止水分损失，垂直放置平衡 48 h。土柱平衡后，去除保鲜膜及滤纸，将 2.00 g分析纯一水磷酸二氢钙（简称MCP）施于土柱底端（纯P用量为 0.452 g），用滤纸将肥料与土壤固定，并用保鲜膜密封后，施肥端向下垂直放入 25.0℃ ± 0.5℃ 培养箱中培养 31 天。培养结束后，去除保鲜膜及滤纸，小心移去表面残留物，用切片取样装置[12]，从施肥端依次切取 2 mm厚的土样供分析测试。试验共设 6 次重复；其中 3 次重复取鲜样测定水溶性P（WE-P）和速效P（Ca_2-P），另 3 次重复取样后风干磨细进行P的分级测定及其他项目的分析。同时设不施肥对照处理。

1.3　分析测试

WE-P与Ca_2-P分析：从施肥端依次切取 2 mm厚的土片，计 25 片，每片取 1.30 g鲜样（同时取样测水分含量），放入 50 ml离心管中，加入 20 ml去离子水，振荡 30 min，离心 10 min（4000 g），取上清液中的P作为WE-P。 残渣继续加入 20 ml 0.25 mol/L的$NaHCO_3$（pH 7.5），振荡离心，提取Ca_2-P[13]。

残留 P 分析：用 20 ml 1.0 mol/L 的 HCl 提取残留物中 P。

酸溶性 P 分析：选取相应风干样品，先后用水土比 20 : 1 的 0.1 mol/L 的 HCl 和 1.0 mol/L 的 HCl 连续提取酸溶性 P（AE-P）。

P的分级测定：采用风干土样，选取离施肥点最近的 4 片，其后每 3 片取一片，称取 0.500 g于 50 ml离心管中，用水土比 20:1 去离子水提取土壤WE-P后，继续用顾益初和蒋柏藩[13]石灰性土壤无机P分级方法，提取其他形态P。

上述提取液中的P量均用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-AES）测定[14]。

土壤其他理化性质分析：选取部分风干样品，用pH电极测定样品pH值（土水比 1: 2.5）；并利用 0.1 mol/L的HCl提取液，通过标准NaOH滴定法评价肥际$CaCO_3$含量的变化。通过ICP-AES测定上述水提液和弱酸提取液中的Ca、Mg、Fe和Al[15]，以研究MCP施肥对肥际土壤金属离子活性的影响。

1.4　数据处理

所有试验数据均通过 Microsoft Excel 和 SPSS 13.0 统计检验和方差分析；文中所有图表中数据均为 3 次重复的平均值。

2　结果与分析

2.1　肥料 P 的迁移与有效性

MCP施肥后，石灰性土壤肥际WE-P以及Ca_2-P均有极显著的增加；且土体中两种形态P的含量均随距施肥点距离的增加而降低，并明显由从开始至约 20 mm处的快速线性下降和随后的缓慢线性下降至土壤原始水平的两个阶段组成（图 1）。通过与对照及相临样点间的差异性分析，MCP施肥一个月后，肥料P迁移距离为 45 mm。WE-P的分段分布，说明肥际存在强烈限制肥料P移动的因素，导致肥料P在 0 ~ 20 mm内的扩散阻力较大。

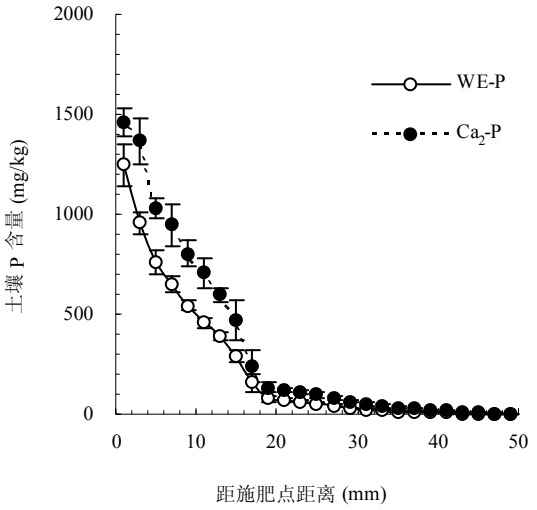


图 1　MCP施肥对石灰性潮土肥际微域WE-P和Ca_2-P的影响

Fig. 1　Effects of MCP application on WE-P and Ca_2-P in the fertisphere of calcareous fluvo-aquic soil

MCP施入土壤后，大部分肥料P很快被固定，导致整个土柱内WE-P的增加量仅为施肥量的 7.3%，Ca_2-P的增加量也仅占施肥量的 10.3%。此外，MCP施肥后，土壤中因施肥而增加的WE-P和Ca_2-P主要集中在施肥点附近。其中，0 ~ 20 mm内，WE-P的增加量占土柱内因施肥引起的WE-P总增加量的 94.8%，而 0 ~ 2 mm内此比例即达 21.5%；对应的 0 ~ 20 mm内，Ca_2-P的增加量占土柱内Ca_2-P总增加量的 92.4%，而 0 ~ 2 mm内的比例为 17.4%。

2.2　肥际酸溶性 P 的分布与肥料 P 的残留

通过 0.1 mol/L和 1.0 mol/L的HCl提取，MCP施肥引起土壤中AE-P的增加量占施肥量的 73.7% ± 3.3%（表 1）。空间分布上，0 ~ 2 mm内AE-P的增加量即占土壤中AE-P总增加量的 29.2% 左右，0 ~ 20 mm内此比例达 87.2%。异成分溶解作用致使MCP施肥一个月后仍有 27.4% ± 2.7% 肥料P残留在施肥点，由此可见，MCP异成分溶解作用是石灰性土壤中该肥料有效性的主要限制因素。理论上MCP的Ca、P摩尔比应为 0.5，其异成分溶解产物Ca_2-P的Ca、P摩尔

表 1 MCP 施肥对石灰性潮土肥际微域无机 P 组成及分布的影响 (g/kg)

Table 1 Effects of MCP application on transformation and distribution of inorganic P in the fertisphere of calcareous fluvo-aquic soil

无机 P	距离 (mm)						
	0 ~ 2	2 ~ 4	4 ~ 6	6 ~ 8	12 ~ 14	18 ~ 20	24 ~ 26
水溶 P	0.903 ± 0.065	0.738 ± 0.021	0.640 ± 0.023	0.543 ± 0.044	0.301 ± 0.029	0.090 ± 0.028	0.047 ± 0.011
Ca_2-P	4.08 ± 0.37	3.26 ± 0.59	2.21 ± 0.28	1.70 ± 0.18	1.01 ± 0.11	0.29 ± 0.05	0.21 ± 0.09
Ca_8-P	8.73 ± 1.36	5.22 ± 3.46	0.58 ± 0.11	0.57 ± 0.10	0.45 ± 0.10	0.21 ± 0.02	0.13 ± 0.02
Al-P	1.90 ± 0.21	1.24 ± 0.19	0.70 ± 0.08	0.53 ± 0.13	0.32 ± 0.05	0.21 ± 0.03	0.14 ± 0.02
Fe-P	0.777 ± 0.388	0.432 ± 0.105	0.232 ± 0.053	0.219 ± 0.034	0.220 ± 0.011	0.158 ± 0.011	0.136 ± 0.053
O-P	0.152 ± 0.033	0.124 ± 0.019	0.085 ± 0.014	0.084 ± 0.011	0.094 ± 0.013	0.089 ± 0.031	0.069 ± 0.005
Ca_{10}-P	0.491 ± 0.058	0.427 ± 0.073	0.448 ± 0.050	0.512 ± 0.088	0.467 ± 0.080	0.485 ± 0.064	0.502 ± 0.102
总P[1)]	17.0 ± 0.4	11.4 ± 3.7	4.9 ± 0.5	4.2 ± 0.5	2.9 ± 0.4	1.5 ± 0.2	1.2 ± 0.2
AE-P[2)]	16.7 ± 2.2	11.2 ± 3.7	4.5 ± 1.0	3.9 ± 0.5	2.6 ± 0.9	2.3 ± 1.4	0.9 ± 0.2

无机 P	距离 (mm)				土壤 P 总增加量（mg）	
	30 ~ 32	36 ~ 38	42 ~ 44	48 ~ 50	0 ~ 50 mm	0 ~ 2 mm
水溶 P	0.016 ± 0.002	0.007 ± 0.005	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.000	0.027 ± 0.002	0.005 ± 0.000
Ca_2-P	0.09 ± 0.05	0.07 ± 0.04	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.101 ± 0.010	0.023 ± 0.002
Ca_8-P	0.10 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.07 ± 0.00	0.098 ± 0.023	0.049 ± 0.008
Al-P	0.11 ± 0.01	0.09 ± 0.03	0.09 ± 0.00	0.07 ± 0.01	0.039 ± 0.006	0.011 ± 0.001
Fe-P	0.082 ± 0.017	0.083 ± 0.012	0.069 ± 0.013	0.079 ± 0.019	0.015 ± 0.001	0.004 ± 0.002
O-P	0.067 ± 0.010	0.053 ± 0.001	0.057 ± 0.008	0.063 ± 0.008	0.001 ± 0.000	0.001 ± 0.000
Ca_{10}-P	0.394 ± 0.025	0.439 ± 0.014	0.436 ± 0.027	0.429 ± 0.031	n.s[3)]	n.s
总P[1)]	0.9 ± 0.1	0.8 ± 0.0	0.7 ± 0.0	0.7 ± 0.1	0.319 ± 0.011	0.093 ± 0.002
AE-P[2)]	0.8 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.333 ± 0.015	0.099 ± 0.001

注：1) 各形态无机P之和； 2) 0.1 mol/L和 1.0 mol/L的HCl提取P的总和； 3) 表示无显著差异。

比应为 1，然而残留 P 的分析中发现残留物 Ca、P 摩尔比为 0.87 ± 0.01，说明残留 P 仍然保持着较高的有效性。

2.3 肥料 P 的转化及分布

MCP施肥一个月后引起土壤中除Ca_{10}-P外，其他各种形态P含量均显著增加；且肥际微域（0 ~ 2 mm）内的增幅最大（表 1）。进入土壤的肥料P仅 9.6% 仍以水溶态（WE-P）存在，35.8% 转化为Ca_2-P，34.9% 转化为Ca_8-P，13.8% 转化为Al-P，5.4% 转化为Fe-P，仅 0.5% 转化成O-P，Ca_{10}-P没有明显变化。肥际（0 ~ 2 mm）新增各形态含P矿物中，WE-P所占比例显著减少至 5.5%，Ca_8-P所占比例显著增加到 53.1%，O-P的比例略增至 0.6%，Ca_2-P、Al-P和Fe-P的比例分别相应减少为 25.0%、11.4% 和 4.4%。空间上，WE-P和Ca_2-P明显在 45 mm内显著增加，但集中分布在 20 mm内。Ca_8-P、Al-P和Fe-P在 30 mm内显著增加，亦集中分布于 20 mm内。 O-P仅在 10 mm内集中形成。MCP施肥后，土壤中总P（各形态P的总和）的增加量占施肥量的 70.6% ± 2.4%。其中，0 ~ 2 mm内总P的增加量即占土柱中总增加量的 33.3%，而 0 ~ 20 mm内，比例达 93.4%，此结果与AE-P获得的结果较为一致。肥料P转化形成的各种形态P主要集中在施肥点附近，说明肥际

存在引起肥料P固定的因素，导致肥料P在肥际微域内强烈固定。

3　讨论

试验中，不施肥处理土柱内土壤P形态及含量均没有明显变化，且与施肥点远端处相同（数据未列出），此结果和前人研究相一致[12]。

MCP异成分溶解引起肥料P原位沉淀，导致仅部分肥料P进入土壤。杜振宇[4]研究表明，与酸红壤中进入土壤肥料P量随MCP施肥量增加而减小相反，石灰性潮土中进入土壤肥料P量随MCP施肥量增加而增大。其原因主要是pH的作用，因为酸性条件利于MCP的溶解[16−17]，而红壤本身pH较低（4.57）。石灰性土壤pH一般在 7.5～8.5 之间[18−19]，低量MCP施肥难以引起肥际土壤pH的大幅下降[4]，而本研究中MCP施肥后土壤pH显著下降，2～4 mm 土壤pH值下降达 1.88 个单位，而后土壤pH随距施肥点距离的增加逐渐升高，于大约 45 mm处恢复至土壤原始水平（图 2）。试验中土壤pH的变化范围 45 mm与肥料P的迁移距离相一致。

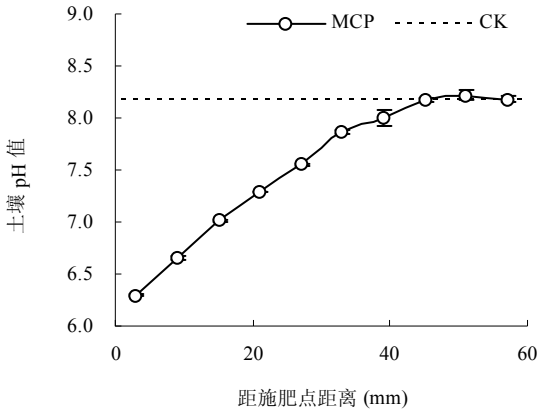


图 2　MCP 施肥对石灰性潮土肥际微域土壤 pH 的影响

Fig. 2　Effects of MCP application on soil pH in the fertisphere of calcareous fluvo-aquic soil

虽然酸性条件利于MCP的溶解，并因此促进肥料P向土壤中的迁移，但在石灰性土壤中，pH的下降并非是完全有利的。一般认为，当pH＜7 时，$CaCO_3$便开始分解（H_2CO_3；pKa_1=6.36，pKa_2=10.33；25ºC）[16]。本试验结果也表明，MCP施肥引起肥际$CaCO_3$剧烈分解，其中 0～2 mm内$CaCO_3$被完全分解，而 0～20 mm内$CaCO_3$含量均有明显减少（图 3）。整个土体中，被溶解破坏的$CaCO_3$大约有 0.72 g，由于土壤$CaCO_3$分解释放出的Ca^{2+}约为 7.2 mmol，可以使大约 0.22 g P转化固定为Ca_2-P，或者是 0.17 g P转化固定为Ca_8-P；分别相当于施肥量的 49% 和 37%（图 3）。虽然施肥带入的Ca^{2+}量也很多（8.6 mmol），但有相当部分沉淀在施肥点附近（4.0 mmol），因而，土壤中$CaCO_3$分解释放出的Ca^{2+}的固P作用要强于因施肥带入的Ca^{2+}。同时土壤中各形态无机P（Ca_{10}-P除外）的分布规律显然与土壤$CaCO_3$破坏程度相关：0 ～ 2 mm内$CaCO_3$被完全分解，土壤中各形态无机P的含量也于此区域内最高。

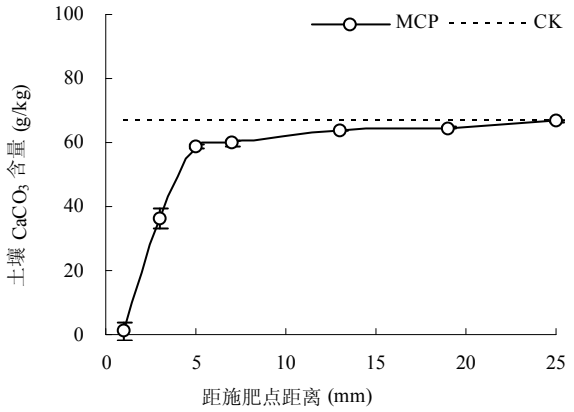


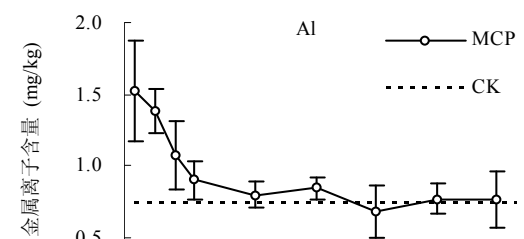
图 3　MCP施肥对石灰性潮土肥际微域土壤$CaCO_3$含量的影响

Fig. 3　Effects of MCP application on soil $CaCO_3$ content in the fertisphere of calcareous fluvo-aquic soil

MCP施肥不仅引起土壤碳酸盐的分解，对土壤铁、铝矿物也有强烈的溶解作用[5]，因此本试验发现MCP施肥后肥际微域（0 ～ 6 mm）内酸溶性Fe、Al显著增加（图 4）。土壤铁、铝矿物的溶解应该是MCP施肥后Fe-P与Al-P形成的基础。由于土壤碳酸盐含量丰富，土壤酸溶性Ca、Mg并没有显著变化。

研究表明，肥料P进入土壤后极易转化为磷酸铁、铝和钙等难溶矿物[1]，因此，MCP施肥后，肥际土壤中水溶性Fe、Al含量显著降低（图 5）。因MCP施肥后土壤中新增加的水溶性P主要仍以可溶性的磷酸钙、镁为主，导致肥际土壤水溶性Ca、Mg显著增加。

AE-P分析表明，进入土壤中的肥料P，完全可以被酸浸提出来，肥料P的回收率（AE-P与残留P之和与施肥量之比较）在 100% 左右。酸溶性P中，弱酸（0.1 mol/L的HCl）浸提出的P量即达 95% 左右（数据未列出）；说明短时间内P的主要转化产物仍以无定形存在，而没有转化为活性更低的结晶态[20]。土壤P分级测定结果也表明土壤中总P的增加量与AE-P的增加量相近（表 1）；且在MCP施肥后土壤中除Ca_{10}-P外，其他各种形态的无机P均显著增加，并以有效性较高的Ca_2-P、Ca_8-P、Al-P以及WE-P的增幅较大，这与前人通过长期田间试验获得结果相一致[8−10]。但肥



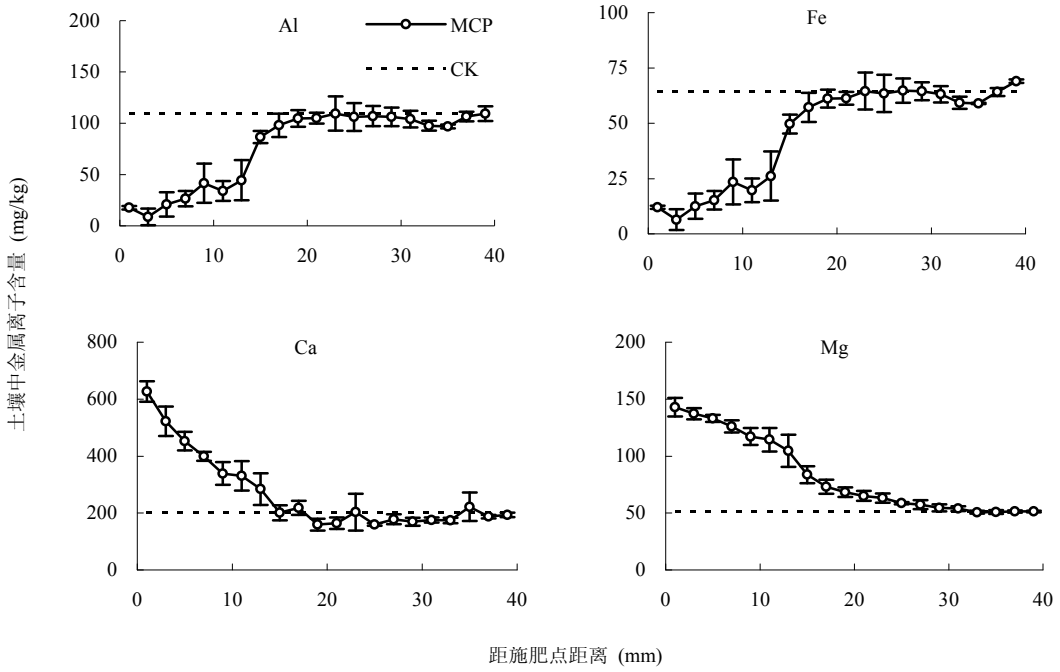


图 5 MCP 施肥后石灰性潮土肥际微域土壤中水溶性金属离子的分布

Fig. 5 Effects of MCP application on distributions of water-extracted metal cations in the fertisphere of calcareous fluvo-aquic soil

料P的转化固定主要集中在肥际微域很小的范围内，若放大到整个土体中，会掩盖变化的差异性，这也可能是尹金来[21]等通过盆栽试验研究了过磷酸钙在石灰性土壤中的转化，却没有观测到O-P变化的原因。

普遍认为，肥料P在土壤中迁移距离通常很短[2-3]；特别是MCP施肥，肥料P在土壤中的迁移性更差[22]。本试验的结果也表明，MCP施肥后，肥料P主要集中在施肥点附近，20 mm以外P的增加量很少；但本试验还表明，MCP施肥后，土壤中WE-P以及Ca_2-P在土体内的分布有明显的分段特性（图 1，表 1）；这与杜振宇[4]研究结果相似。然而本试验中 45 mm的迁移距离，远大于杜振宇[4]低施肥量（0.5 g MCP）条件下的结果；同时，也大于Bell和Black[6]较高施肥条件下（0.6143 g P）的试验结果。其原因是肥料P的迁移距离随施肥量的增加而增加[4]；而Bell和Black所采用的Sample-Taylor染色法可能无法准确评价肥料P的迁移。一般认为当土壤中Olsen-P达 15 mg/kg时，即可满足作物的P素营养[23]；因此，离施肥点较远处，WE-P和Ca_2-P少量的增加也可能对作物具有重要的营养价值。MCP施肥后肥料P在石灰性土壤中的迁移特性与MCP有效性的关系仍需进一步研究。

本文通过室内土柱培养试验揭示了MCP在石灰性

土壤中的迁移与转化特性。结果表明，酸性MCP异成分溶解作用及其对土壤$CaCO_3$及铁、铝矿物的溶解破坏是引起肥料P固定并限制肥料P在此类土壤中迁移的重要因素。然而随着科技的发展，农业生产水平不断提高，P肥品种结构发生了很大变化，高浓度P肥品种磷酸二铵（DAP）和磷酸一铵（MAP）的比例在迅速增加，并成为未来重点发展的P肥品种[24]。而一般认为DAP在石灰性土壤上的施用效果优于MCP；且有试验证明DAP施入土壤后，肥料P在土壤中的迁移距离大于MAP施肥，并远大于MCP施肥[22]。Lindsay等[5]以及Bell和Black[6]也通过实验室内模拟试验揭示了MAP和DAP在石灰性土壤中的转化过程及转化产物，但这两种的P肥在石灰性土壤中的肥际反应仍需深入研究，其结果利于揭示肥料酸碱性对P肥在石灰性土壤中施用效果的影响（MAP呈酸性，饱和溶液pH=3.47；DAP呈弱碱性，饱和溶液pH=7.98），并充分验证土壤$CaCO_3$的破坏对P肥肥效的限制作用。

4　结论

(1) 酸性MCP施入石灰性土壤后，肥际微域土壤pH显著下降，土壤$CaCO_3$及铁、铝矿物发生强烈的溶解。

(2) 酸性MCP异成分溶解作用和对石灰性土壤肥际$CaCO_3$及铁、铝矿物的溶解释放出的Ca^{2+}、Fe^{3+}和Al^{3+}是引起肥料P的固定并限制肥料P迁移的主要因素。

(3) MCP 施肥后，石灰性土壤中肥料 P 的迁移性较差，90% 以上集中在不到一半的距离内。

参考文献：

[1] Gahoonia TS, Asmar F, Giese H, Nielsen GG, Nielsen NE. Root-released organic acids and phosphorus uptake of two barley cultivars in laboratory and field experiments. Eur. J. Agron., 2000, 12: 281−289

[2] Sharpley AN. Phosphorus cycling in unfertilized and fertilized agricultural soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 1985, 49: 905−911

[3] Eghball B, Sander DH. Distance and distribution effects of phosphorus fertilizer on corn. Soil Sci. Am. J., 1989, 53: 282−287

[4] 杜振宇. 养分交互作用下磷钾在土壤肥际微域中的迁移与转化 (博士学位论文). 北京: 中国科学院研究生院, 2005

[5] Lindsay WL, Frazier AW, Stephenson HF. Identification of reaction products from phosphate fertilizers in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1962, 26: 446−452

[6] Bell LC, Black CA. Crystalline phosphates produced by interaction of orthophosphate fertilizer with slightly acid and alkaline soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1970, 34: 735−740

[7] 吕家珑, 刘文革, 王旭东, 李祖荫. 长期施肥对土壤无机磷形态组成的影响. 西北农业大学学报, 1995, 23(3): 51−54

[8] 谢林花. 长期不同施肥对石灰性土壤磷形态转化及剖面分布的影响 (硕士学位论文). 杨凌: 西北农林科技大学, 2001

[9] 吕家珑, 张一平, 陶国树, 韩新宁. 23 年肥料定位试验 0 ~ 100 cm 土壤剖面中各形态磷之间的关系研究. 水土保持学报, 2003, 17(3): 48−50

[10] 鲁如坤. "微域土壤学"—一个可能的土壤学新分支. 土壤学报, 1999, 36(2): 287−288

[11] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000

[12] Du ZY, Zhou JM. A simple procedure to study the movement of fertilizer P in soil microsites. Agrochimica, 2005, 69: 112−117

[13] 顾益初, 蒋柏藩. 石灰性土壤无机磷分级的测定方法. 土壤, 1990, 22(2): 101−102, 110

[14] 田晓娅. 快速测定土壤中速效 P、K 的 ICP-AES 分析方法研究. 光谱实验室, 1997, 14(4): 40−43

[15] 田晓娅, 陈超子. 应用 ICP-AES 法同时测定土壤中 27 种元素的方法研究. 土壤通报, 1993, 24(4): 188−190

[16] Lindsay WL. Chemical equilibria in soils. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1979

[17] Bolen NS, Naidu R, Mahimairaja S, Baskaran S. Influence of low molecular-weight organic-acids on the solubilization of phosphates. Biol. Fertil. Soils, 1994, 18: 311−319

[18] Chen Y, Barak P. Iron nutrition of plants in calcareous soils. Adv. Agron., 1982, 35: 217−240

[19] Maschner H. Mineral nutrition of higher plants. London, UK: Academic Press, 1995

[20] Hao X, Cho CM, Racz GJ, Chang C. Chemical retardation of phosphate diffusion in an acid soil as affected by liming. Nutr. Cycl. Agroecosys., 2002, 64: 213−224

[21] 尹金来, 曹翠玉, 史瑞和. 磷肥在石灰性土壤中的形态转化及其有效性. 土壤通报, 1989, 20(1): 14−16

[22] Bell LC. Nature and transformation of crystalline phosphates produced by interaction of phosphate fertilizers with slightly acid and alkaline soils (Doctor Thesis). USA: Iowa State University, 1968

[23] 胡霭堂主编. 植物营养学(下册). 北京: 中国农业大学出版社, 2003

[24] 张永志. 中国磷肥工业现状及发展思路. 中国土壤与肥料, 2007, 44(1): 1−4

Transformation and Translocation of Fertilizer-P with Monocalcium Phosphate Monohydrate Application in Fertisphere of Calcareous Soil

JIN Liang[1,2], ZHOU Jian-min[1], WANG Huo-yan[1], CHEN Xiao-qin[1], DU Chang-wen[1]

(1 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture* (*Institute of Soil Science*, *Chinese Academy of Sciences*) *Nanjing* 210008, *China*;
2 *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100049, *China*)

Abstract: In order to investigate the importance of reaction in fertisphere (the soil zone immediately surrounds fertilizer and characterized with intense reactions) on phytoavailability of phosphorus (P) fertilizer, the transformation and the distribution of fertilizer-P with monocalcium phosphate monohydrate (MCP) application in a calcareous fluvo-aquic soil, which obtained from Henan China, were studied using slice sectioning by 31-day incubation with soil columns. There was about 30% of fertilizer-P remained as residue due to amphoteric hydrolyzation of MCP; otherwise, about 70% fertilizer-P was moving into soil columns. Fractionation studies showed that fertilizer-P moved into the soil columns major presented as Ca_2-P and Ca_8-P, then Al-P, water-extracted P (WE-P), and Fe-P, there was only slight increment of O-P, whereas, there was no significant change of Ca_{10}-P. The proportions of new-increased P form were 9.6%, 35.8%, 34.9%, 13.8%, 5.4% and 0.5% for water-extracted P (WE-P), Ca_2-P, Ca_8-P, Al-P, Fe-P and O-P, respectively. However, in the fertisphere (0-2 mm), the proportion of new-formed Ca_8-P significantly increased to 53.1%, and O-P also slightly increased to 0.6%, with the deceasing of other P forms, they were 25.0%, 11.4% and 4.4%, for Ca_2-P, Al-P and Fe-P, respectively. Furthermore, the distributions of WE-P and Ca_2-P showed two different stages: first they linearly declined down sharply, and then slowly they linearly reduced down to original levels of bulk soil; and the distribution of other P forms also characterized with two stages, which caught about 90% of fertilizer-P only moved to the halves of which it could be reached. WE-P and Ca_2-P significantly increased in 45 mm, but major presented in 20 mm. Ca_8-P, Al-P and Fe-P significantly increased in 30 mm, but major existed in 20 mm. however, O-P only formed and major presented in 10 mm. Whereas, the peaks of the distribution of all P forms were presented in 0-2 mm。 MCP significantly reduced the soil pH, and drastically destroyed soil $CaCO_3$ in fertisphere. The Ca^{2+} released by $CaCO_3$ dissolution could fix half of fertilizer-P that moved into soil, furthermore, the Fe^{3+} and Al^{3+} released form the decomposition of soil compounds also play an important role in P fixation. The results clearly demonstrated the amphoteric hydrolyzation and the dissolution of $CaCO_3$ played a pivotal role in inhibiting the mobility, but enhancing the fixation of fertilizer-P with MCP application in calcareous soil.

Key words: Fluvo-aquic soil, MCP, Fertisphere, P, Translocation, Transformation, Availability fractionation, P mobility