

文章编号: 1008-0244(2001)02-0078-05

## 土壤中元素磷的地球化学

陈刚才<sup>1,2)</sup> 甘露<sup>2)</sup> 王仕禄<sup>2)</sup> 万国江<sup>2)</sup>

1) (重庆市环境科学研究院大气环境研究所, 重庆, 400020)

2) (中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550002)

**摘要** 土壤磷素包括无机磷和有机磷。由于生物有效性的不同, 无机磷和有机磷又可分为各种形态的无机磷和有机磷组分。土壤磷素的生物地球化学行为受多种因素的影响。为此本文概述了土壤中元素磷的地球化学行为及其影响因素。

**关键词:** 土壤; 磷素形态; 磷素转化; 影响因素

**中图分类号:** S153.6<sup>+</sup>1; P595

**文献标识码:** A

磷素是作物必需的重要元素之一, 土壤磷素供应的好坏对作物产量和品质有着重要的影响。土壤磷素的化学过程不仅直接影响磷素的生物地球化学循环和生物有效性, 而且也直接与其环境效应密切相关。因此, 深入研究土壤磷素的化学行为及其影响因素, 对加深土壤磷素生物地球化学循环机理的认识和保护生态环境都具有重要的意义。

## 1 土壤磷素分级

### 1.1 土壤无机磷分级方法

土壤磷素分为无机和有机两大部分。无机磷包括原生矿物磷灰石和次生的无机磷酸盐, 后者又分为化合态和吸附态两种形式。化合态是指与铁、铝或钙结合的磷酸盐; 吸附态则是指被粘土矿物或有机物吸附的磷。土壤无机磷一般占土壤全磷的 50% ~ 80%。由于土壤无机磷分组方法不一, 所以对无机磷形态的表示也各不相同。目前应用较多的尤其适合于酸性土壤的无机磷分组方法是张守敬等<sup>[1]</sup>的方法。该方法将土壤无机磷分为:  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$  浸提疏松态 P;  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{F}$  浸提 Al-P;  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$  浸提 Fe-P;  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  浸提 Ca-P;  $0.3\text{mol}\cdot$

$\text{L}^{-1}$  柠檬酸钠 +  $0.5\text{gNa}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$  浸提的闭蓄态磷(O-P)。蒋伯藩和顾益初<sup>[2]</sup>根据石灰性土壤中无机磷的组成特点, 提出了石灰性土壤无机磷的分级方法:  $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$  浸提  $\text{Ca}_2\text{-P}$ ;  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Ac}$  浸提  $\text{Ca}_8\text{-P}$ ;  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{F}$  浸提 Al-P;  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$  浸提 Fe-P;  $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  柠檬酸三钠 -  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 - \text{NaOH}$  浸提 O-P;  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  浸提  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 。该方法将石灰性土壤中磷酸钙分为  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  3 种形态, 并将土壤中 Fe-P 和 O-P 进行很好的分离, 该方法能更好地反应石灰性土壤无机磷状况。

### 1.2 土壤有机磷分级方法

土壤有机磷的研究进展比无机磷慢得多, 直到 70 年代末, 才有人提出土壤有机磷的分级方法<sup>[3]</sup>。他们将土壤有机磷分为: 活性有机磷(Labile pool)、中等活性有机磷(Moderately Labile pool)、中等稳定性有机磷(Moderately Resistant pool)和高稳性有机磷(Resistant pool)。该方法测得的有机磷的总和与桑得尔(Suunders-willians)干烧法相当。但熊恒多<sup>[4]</sup>则认为上述方法对土壤有机磷提取不够充分, 先酸后碱的浸提顺序使测定的中等活性有机磷的含量偏高, 建议改为先碱后酸, 并采用超声波技术以缩短振荡时间和提高浸提效率。

## 2 土壤中磷素的形态分布及生物有效性

收稿日期: 2000-09-14; 修回日期: 2000-11-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49903007)

第一作者简介: 陈刚才 (1966-) 男 博士 从事环境地球化学和大气污染控制研究

## 2.1 石灰性土壤中无机磷的形态分布及其生物有效性

石灰性土壤的无机磷以  $\text{Ca-P}$  为主, 平均占土壤无机磷的 80% 以上,  $\text{Ca-P}$  中以  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  为主, 占  $\text{Ca-P}$  的 70% 左右,  $\text{Ca}_8\text{-P}$  占 10% 左右,  $\text{Ca}_2\text{-P}$  占 1% 左右,  $\text{Al-P}$ 、 $\text{Fe-P}$  各占 4% ~ 5% 左右,  $\text{O-P}$  占 10% 左右。不同形态无机磷的有效性差异很大, 土壤中  $\text{Ca}_2\text{-P}$  生物有效性较高,  $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$  的有效性低于  $\text{Ca}_2\text{-P}$ , 但大于  $\text{Fe-P}$ 。而  $\text{O-P}$ 、 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  的生物有效性最低, 是植物的潜在磷源。

## 2.2 酸性土壤无机磷形态分布及其生物有效性

在酸性土壤中磷酸铁盐所占的比重较大, 土壤风化程度愈深,  $\text{Fe-P}$  的量愈高。酸性土壤中  $\text{Fe-P}$  又分为非晶质的磷酸铁化合物 ( $\text{FePO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ )、晶质的磷酸铁化合物 (如针铁矿等) 和闭蓄态磷酸铁化合物 3 种形态。磷酸铁化合物的活性随结晶程度的增加而降低。中性、酸性土壤中  $\text{Al-P}$  所占无机磷的比重为 10% ~ 20%,  $\text{Ca-P}$  所占的比重不大。酸性土壤中各形态磷酸盐的生物有效性高低依次为磷酸一钙 > 水铝石 >  $\text{Ca-P}$  >  $\text{Al-P}$  >  $\text{Fe-P}$ <sup>[5]</sup>。

## 3 土壤中磷素转化及影响因素

土壤中磷素的地球化学过程是溶解—沉淀过程。磷的吸附与解吸量取决于土壤中磷的含量: 磷含量较高时, 土壤以吸附为主, 磷素浓度较低时, 土壤吸附的磷即发生解吸。土壤中磷的固定是指土壤中有效磷转化为无效态磷。土壤对磷的固定是一可逆过程, 根据土壤风化程度的不同可将磷的固定过程分为以钙为主的体系和以铁、铝为主的体系。土壤磷的固定包括两个过程: 一是水溶性磷转化为溶解性很小的磷酸盐; 二是土壤粘土矿物、方解石、水铝英石,  $\text{Fe}$  和  $\text{Al}$  的腐殖酸类化合物以及铁氧化物对磷的吸附固定。

### 3.1 石灰性土壤中磷素的转化特点

石灰性土壤中的水溶性磷首先被方解石吸附, 被吸附的磷可进一步生成二水磷酸二钙和无水磷酸二钙 → 磷酸八钙 → 羟基磷灰石和氟磷灰石。不同 pH 值下这些磷酸钙盐的溶解度不同, 随 pH 值的降低其溶解度迅速增大。

施入石灰性土壤的磷肥短时期不易形成  $\text{O-P}$

$\text{P}$ 、 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ <sup>[6]</sup>。不同种植制度下施入土壤的磷肥的转化产物各异, 对于一般非石灰性旱作土壤, 施入土壤的磷酸一钙主要转化为磷酸二钙和磷酸三钙, 只有很少部分转化为磷酸铁和磷酸铝<sup>[7]</sup>。而在种植水稻的土壤上, 施入的磷肥主要转化为  $\text{Fe-P}$  和  $\text{Al-P}$ <sup>[8]</sup>。

### 3.2 酸性土壤中磷素的转化特点

对于酸性土壤而言, 磷肥 (磷酸一钙) 施入土壤后, 由于强酸性的饱和溶液可以溶解大量的土壤  $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$ , 从而沉淀生成非晶质的磷酸铁铝化合物 (如  $\text{FePO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ), 后进一步水解转化为晶质磷酸盐如粉红磷铁矿 ( $\text{FePO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ) 和磷铝石 ( $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 再进一步转化为闭蓄态磷酸盐<sup>[9]</sup>。

### 3.3 根际土壤磷素的转化特点

由于植物根系分泌有机酸类物质, 致使根际土壤的 pH 值较低。根际土壤各形态磷素的转化与非根际土壤有明显的不同<sup>[10]</sup>。不同植物根系分泌的有机酸种类和数量各异, 因而对根际土壤中各形态磷素的活化程度也不一样。生长在石灰性土壤上的油菜和萝卜的根系分泌大量的苹果酸、柠檬酸等有机酸会降低根际土壤的 pH 值, 而增加对根际土壤中  $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$  等磷酸盐的吸收利用<sup>[11]</sup>。水稻根系通过  $\text{Fe}^{2+}$  氧化释放  $\text{O}_2$ , 同时释放  $\text{H}^+$ , 从而使根际土壤 pH 值比土体土壤的低 1 ~ 2 个单位, 增加了土壤中磷的溶解度<sup>[12]</sup>。此外, 根系分泌的有机酸类物质可以螯合根际土壤中  $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ , 并竞争根际土壤吸附  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的吸附位点, 从而置换  $\text{Al/Fe}$ , 释放出  $\text{Al/Fe}$  磷酸盐中的  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 。

## 4 影响土壤磷素转化的因素

### 4.1 土壤理化性质

磷在土壤中的转化速率受土壤溶液中游离  $\text{Fe}$ 、活性  $\text{CaCO}_3$ 、pH 值、粘土含量、有机碳含量等因素的影响。石灰性土壤的固磷基质主要是 < 0.01mm 的物理粘粒而不是碳酸盐<sup>[13]</sup>。但有些学者认为低磷浓度下, 石灰性土壤中的磷先被方解石吸附, 高磷浓度下, 磷与钙离子反应形成沉淀<sup>[14]</sup>。此外, 土壤风化程度也影响磷素的生物有效性, 磷肥施入风化程度差的土壤的有效性明显高于风化程度高的土壤<sup>[15]</sup>。

## 4.2 环境因子

土壤水分充足时,施入的磷以 Olsen-P 形态存在的量大,土壤磷的生物有效性高<sup>[16]</sup>。低温主要是降低了土壤微生物活性,从而降低了土壤磷的有效性<sup>[17]</sup>。不同季节土壤各形态磷素的含量变化较大,春天土壤 Olsen-P 的含量增加,夏季、秋季含量降低,冬天施用城市垃圾的处理又回升,而土壤中稳定态的无机磷、有机磷含量随季节变化很小<sup>[18]</sup>。小麦—小麦—休闲轮作 24 年检测冬季土壤 Olsen-P 变化结果表明:冬季土壤 Olsen-P 的变化并不规律,而且,土壤 Olsen-P 的变化与土壤温度及降水量无明显的相关性,提出冬天土壤 Olsen-P 的测定值不足以作为推荐

磷肥用量的唯一依据<sup>[19]</sup>。

## 4.3 种植方式

生态条件、种植方式对土壤中磷的转化有明显影响。水稻田上施用的磷肥主要转化为 Fe-P、Al-P、O-P,随施肥时间的延长,Al-P 逐渐向 Fe-P 转化,水稻吸收的磷主要来自土壤 Al-P、Fe-P<sup>[20]</sup>。长期种植作物时,土壤各形态磷素的消耗量明显高于长期的草粮混播。种植山毛榉的土壤可浸出的磷以无机磷为主,而长期种植草的土壤以不稳定态的有机磷和腐殖酸结合的有机磷为主<sup>[21]</sup>。而土壤免耕能提高有机碳、有机磷含量,土壤磷酸酶活性也高,因此,土壤有机磷的矿化优势较大<sup>[22]</sup>。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Chang. S. C., Jackson M. L., Fractionation of soil phosphorous. *Soil Sci.*, 1957, 84: 133 ~ 144.
- [ 2 ] 蒋柏藩、顾益初,石灰性土壤无机磷分级体系研究。中国农业科学,1989,22(3):58~66.
- [ 3 ] Bowman R. A., Cole C. V., An exploratory method for fractionation of organic phosphorus from grassland soil. *Soil Sci.*, 1978, 125: 95 ~ 101.
- [ 4 ] 熊恒多、李世俊、范业宽,酸性水稻土有机磷分级方法的探讨。土壤学报,1992,30(4):390~399.
- [ 5 ] Kumar Vijay, Gilkes R. I., Bolland M. D. A., Phosphate fertilizer compounds in soils: their influence on the relationship between plant yield and soil test value. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1992, 23(13 & 14): 1461 ~ 1477.
- [ 6 ] 刘建玲、李仁岗、张凤华,栗钙土磷肥转化与效应的研究。植物营养与肥料学报,1996,2(3):206~211.
- [ 7 ] Xiong L. M., Lu R. K., Truong B., An evaluation of the agronomic potential of partially acidulated rock phosphates in calcareous soil. *Fertilizer Research*, 1994, 38: 205 ~ 212.
- [ 8 ] Masaha Uwasawa, Prapit Sangtong, Wisit Cholitkl. Behavior of phosphorus in paddy soils of Thailand. II Fate of phosphorus during rice cultivation in some representative soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 1988, 34(2): 183 ~ 194.
- [ 9 ] 蒋柏藩,石灰性土壤无机磷有效性的研究。土壤,1992,24:61~64.
- [ 10 ] Hejal H. M., Dressler A., Mobilization and turnover of soil phosphorus in the rhizosphere. *Z. Pflanzenenernahr. Bodenkd.*, 1989, 152: 175 ~ 180.
- [ 11 ] Hoffland K., Boogaard R. V. D., Biosynthesis and root exudation of citric acids in phosphate-starved rape plants. *Plant Physiol.* 1992, 122: 675 ~ 680.
- [ 12 ] Kirk G. J. D., Saleque M. A., Solubilization of phosphate by rice plants growing in reduced soil: prediction of the amount solubilized and the resultant increase in uptake. *European Journal of Soil Science*, 1995, 46: 247 ~ 255.
- [ 13 ] 吕家珑、李祖荫,石灰性土壤固磷机制的探讨。土壤通报,1991,22(5):204~206.
- [ 14 ] 王光火、朱祖祥,石灰性土壤与磷酸盐反应及吸附态磷的同位素交换性。土壤学报,1993,30(4):374~379.
- [ 15 ] Fengano Guo, Russell S., Yost, Partitioning soil phosphorus into three discrete pools of differing availability. *Soil Science*, 1998, 163(10): 822 ~ 831.
- [ 16 ] Rodriguez D., Goudriaan J., Oyarzabal M., Phosphorus nutrition and water stress tolerance in wheat plants. *Journal of Plant Nutrition*, 1996, 19(1): 29 ~ 39.
- [ 17 ] Jawson M. D., Franzluebbbers A. J., Galusha D. K., Soil fumigation within monoculture and rotations: response of corn and mycorrhizae. *Agron. J.*, 1993, 85: 1174 ~ 1180.
- [ 18 ] Rubaek Gitte H., Sibbesen Erik., Soil phosphorus dynamics in a long-term field experiment at Askov. *Biol. Fertil. Soils*, 1995, 20: 86 ~ 92.

- [ 19] Campbell C. A., Zentner R. P., Over-winter changes in Olsen phosphorus in a 24-years crop rotation study in southwestern Saskatchewan. *Can. J. Soil Sci.*, 1993, 73: 123 ~ 128.
- [ 20] Magid J., Vegetation effects on phosphorus fractions in set-aside soils. *Plant and Soil*, 1993, 149: 111 ~ 119.
- [ 21] Masaha Uwasawa, Prapit Sangtong, Wisit Cholitkl, Behavior of phosphorus in paddy soils of Thailand. II Fate of phosphorus. *Plant and soil*, 1998, 154: 93 ~ 101.
- [ 22] Oberson A., Fardeau J. C., Soil phosphorus dynamics in cropping systems managed according to conventional and biological agricultural methods. *Biol. Fertil. Soils*, 1993, 16: 111 ~ 121.

## PROGRESS IN GEOCHEMISTRY OF PHOSPHORUS IN SOILS

Chen Gangcai<sup>1, 2)</sup> Gan Lu<sup>2)</sup> Wang Shilu<sup>2)</sup> Wan Guojiang<sup>2)</sup>

1) (Chongqing Institute of Environment, Chongqing 400020)

2) (Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

### Abstract

Inorganic phosphorus and organic phosphorus make up the total phosphorus in soil. According to the biological availability, they can be divided into different fractions. The bio-geochemical cycling of phosphorus was influenced by a few factors, such as soil type, crop type, climate and phosphorus fertilizer.

**Key words:** soil; the fraction of phosphorus; transformation of phosphorus; influence factor