

土壤养分

植物营养与合理施肥

## 内 容 简 介

本论文选集系1980年7月在昆明举行的“中国土壤学会农业化学专业会议”中的主要学术报告。内容共分：土壤养分、植物营养、肥料、作物施肥和农业化学研究法等五个方面。共45篇，其中论文24篇，文献综述21篇。广泛介绍近年来农业化学科研成果和发展近况，还介绍了我国古代肥料科学和德国著名农业化学家李比希的生平。

本论文选集可供全国农业院校师生和农业科学工作者参考。

### 土壤养分、植物营养与合理施肥

——中国土壤学会农业化学专业会议论文选集

孙 羲 主编

农业出版社出版（北京朝内大街130号）

新华书店北京发行所发行 农业出版社印刷厂印刷

787×1092毫米 16开本 26.75印张 1插页 664千字

1983年9月第1版 1983年9月北京第1次印刷

印数 1—6,300册

统一书号 13144·259 定价 4.15元

## 前 言

1980年7月5—10日,中国土壤学会在昆明召开了农业化学专业会议。出席会议的有29个省、市、自治区的科研、教学、生产部门和中央有关部门——农业部、化工部、全国供销合作总社及新闻出版单位的代表共159人,土壤学会理事长李庆逵亲临大会,并作了报告。会议期间云南省土壤肥料学会同时在该地召开年会,有代表80余人参加。两会并进,济济一堂,是我国农业化学界的一次盛会。

大会共收到论文及文献综述154篇,内容分:土壤养分、植物营养、肥料、作物施肥和农业化学研究法等五个方面。广泛介绍近年来农业化学科研成果和发展情况。无论在深度和广度方面均比过去有较大的提高。这些论文大多是最近几年农业化学工作者在“四个现代化”的鼓舞下取得的新成果,也反映出我国农业化学工作者在新长征的形势感召下焕发出来的新精神。这次会议对我国今后的农业化学科研、教学和生产工作将发挥积极的作用。

会上代表们提出出版“农业化学专辑”的要求。并决定成立“农业化学论文专辑”和“土壤农业化学常规分析法”两个编辑委员会。1980年11月底在杭州浙江农业大学召开了“农业化学论文专辑”编委会,在此期间又陆续收到一些论文。所有论文都通过集体审定,并编纂目录,按内容分类,由各编委分工审阅,最后由农业化学专业委员会审定,于1981年10月脱稿。

本论文选集有论文和文献综述45篇,其中论文24篇,文献综述21篇。由于篇幅限制,尚有不少较好水平的著述未能列入。在此对热情为本论文集撰稿而未予登载的同志表示歉意。

在审编过程中还得到浙江农业大学朱祖祥、袁可能、饶立华和中国科学院土壤研究所蒋柏藩热心审稿,提出很多宝贵意见,对此表示感谢。

农业出版社承担本论文集的出版任务和浙江农业大学各级领导对编辑工作提供方便,在此一并致谢。

中国土壤学会农业化学专业委员会

1981年10月

# 目 录

## 前 言

### 一、土壤养分

- 养分位的原理和测定.....鲁如坤 (3)
- 水稻生产中氮素的有效利用.....朱兆良 廖先苓 蔡贵信 陈荣业 汪祖强 (15)
- 水稻土氮素释放的初步研究.....汪寅虎 姜素珍 顾永明 (25)
- 土壤磷素状况和磷肥的转化及施用.....蒋柏藩 (31)
- 四川省主要土壤类型供磷水平与磷肥效应研究  
.....毛知耘 万兆良 周则芳 杨邦俊 (45)
- 应用同位素  $^{32}\text{P}$  研究黄土区生土利用磷肥的肥效 .....涂安平 (57)
- 珠江三角洲冲积土的供磷特性.....梁孝衍 黄振雄 陆顺满 (60)
- 我国主要土壤供钾潜力的初步研究  
.....谢建昌 罗家贤 马茂桐 蒋梅茵 杜承林 陈际型 (66)
- 山东省土壤速效钾含量状况和钾肥肥效  
.....中国农业科学院土壤肥料研究所钾微肥组土壤调查组 (78)
- 土壤硫素的形态和转化.....刘崇群 (85)
- 微量元素在我国农业中的应用.....刘 铮 (92)
- 珠江三角洲沙围田地区水稻土肥力研究初报..... 杨国美 罗莲香 沈道英 黄顺忠 (111)

### 二、植物营养

- 植物钾素营养发展近况.....孙 羲 (119)
- 土壤钾素供应和植物钾素营养.....史瑞和 (137)
- 氮磷钾营养失调对杂交粳稻花粉中氨基酸组成与结实率的影响  
.....金安世 傅景昌 孙芙英 李传新 刘铭三 张慧兰 (147)
- 水稻生产中的硅.....秦遂初 马国瑞 (152)
- 水稻缺锌研究.....谢振翅 邓开宇 杨海清 王振文 李家书 龚育西 王秦生 (163)
- 棉花蕾而不花和潜在性缺硼.....皮利群 刘武定 王运华 (170)
- 硼对油橄榄生长发育的影响.....胡琼华 聂保罗 周乐福 章光旭 黄汝昌 (180)
- 水稻根系的补偿作用与稻田土壤的水肥管理 .....周祖英 (187)
- 化学肥料对“食物链”的影响 .....马大羽 (195)

### 三、肥 料

- 从《齐民要术》看我国古代的肥料科学 .....游修龄 (205)

我国化肥生产现状 .....	王彦益 (213)
提高氮肥利用率的研究 .....	赵振达 张金盛 (217)
氮磷平衡与磷肥肥效 .....	陶勤南 (230)
旱地红壤磷肥肥效的初步研究 .....	云南省农业科学院土壤肥料研究所 (246)
钾肥在发展我国南方农业生产中的作用 .....	朱维和 詹长庚 邓鸿德 (253)
两种新化肥的性质与肥效 .....	上海化学工业研究院肥效研究室 (262)
国内外长效肥研究概况 .....	孙秀廷 (265)
国内外有机物质的利用概况 .....	裴保义 (279)
秸秆类有机物施用的研究 .....	莫淑勳 (290)

#### 四、作物施肥

杂交晚稻 (威优 6 号) 高产营养特性及施肥技术的研究 .....	罗成秀 高 政 雷幼兰 韩 方 (303)
双季栽培型水稻对养分的吸收和合理施肥研究 .....	奚振邦 (311)
关于改进水稻氮肥施肥法的研究 .....	金安世 傅景昌 (321)
大麦的吸肥特点和三麦分层施肥技术的研究 .....	施秀珠 童有为 刘明英 奚振邦 (328)
我国苹果营养与施肥的研究现状 .....	周厚基 (341)

#### 五、农业化学研究法

介绍李比希 (Justus Von Liebig 1803—1873) .....	李庆远 (351)
农业化学分析中应用的现代仪器 .....	张宜春 (356)
应用 <sup>15</sup> N对提高氮肥利用率与土壤氮值 (A <sub>N</sub> 值) 的研究 .....	陈魁卿 程 岩 赵玉臣 林桂花 高妙贞 (361)
应用等温吸附技术预测土壤需磷量的初步研究 .....	黄德明 徐秋明 李维美 (367)
水稻谷/草与植物体内矿物质营养组成的相关性 .....	姜朝根 (374)
肥料的增产效应与经济用肥 .....	李仁岗 (385)
化肥的最小施肥量与最大经济效益 .....	陶勤南 朱文英 (395)
应用简化矩阵法对肥料效应曲线的计算 .....	毛达如 (408)
电算机在农业化学工作中的应用 .....	余容扬 (415)

# 一、土壤养分



# 养分位的原理和测定

鲁如坤

(中国科学院南京土壤研究所)

## 一、养分位的热力学概念

自由能或称吉氏函数是体系中可以利用的那一部分能量。因此，自由能的大小，代表可以利用的能量的大小。在平衡时，无任何可以利用的能量，所以在平衡时，自由能为零。

对于一个化学体系来说，自由能的大小是一系列变数的函数。这些变数是温度、压力以及各组分的浓度（克分子数）。用数学式可表达为：

$$Z = f(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

式中  $Z$  为自由能， $T$  是绝对温度， $P$  是压力， $n_1, n_2, \dots$  是各组分的克分子数。

当体系有一个无限小的变化时，自由能也将有一个无限小的变化 ( $dZ$ )。而  $dZ$  是各变数自由能变化的总和。即：

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} dP + \left( \frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2, \dots} dn_1 + \left( \frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1, \dots} dn_2 + \dots$$

由于化学变化是在恒温恒压下进行的，所以  $dT = 0$ ， $dP = 0$ ，则上式前两项为 0，于是上式变为：

$$dZ_{P, T} = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_1} \right) dn_1 + \left( \frac{\partial Z}{\partial n_2} \right) dn_2 + \dots$$

为了简单起见，令  $\frac{\partial Z}{\partial n_1} = \mu_1$ ， $\frac{\partial Z}{\partial n_2} = \mu_2, \dots$  代入上式后为：

$$dZ_{P, T} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = \sum \mu_i dn_i$$

$\mu_i$  称为组分  $i$  的化学位。可知化学位是在体系中  $P, T$  和其他组分不变的条件下，组分  $i$  每改变一个克分子所引起的自由能的变化。又知化学位与克分子浓度或活度有关，其关系是：

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

式中  $a_i$  为  $i$  离子的活度， $R$  是气体常数， $T$  为绝对温度。

化学位和位能、电能一样是强度因素。



## 二、磷 位

人们长期以来希望对养分的“有效性”能有一个更有理论依据的定义。其中一个尝试就是把化学位的概念用来表示有效性。最早提出的就是磷位（磷酸—钙位）。根据前述化学位的定义可知磷酸—钙的化学位是：

$$\mu_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} = \mu^\circ_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} + RT \ln a_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}$$

因为电解质的平均活度为：

$$a_{\pm} = (a_+^{V_1} \cdot a_-^{V_2})^{\frac{1}{V_1+V_2}}$$

$V_1, V_2$  分别为阴阳离子数。那么，

$$a_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} = (a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{PO}_4}^2)^{\frac{1}{1+2}}$$

代入前式：

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} &= \mu^\circ_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} + RT \ln (a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{PO}_4}^2)^{\frac{1}{3}} \\ &= \mu^\circ_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} + \frac{2}{3} RT (0.5 \ln a_{\text{Ca}^{2+}} + \ln a_{\text{H}_2\text{PO}_4}) \end{aligned}$$

将  $\ln$  化为  $\log$ ，并用  $p$  代表  $-\log$ ，得：

$$\mu^\circ_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} - \mu_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} = 2.303 \cdot \frac{2}{3} RT \left( \frac{1}{2} p_{\text{Ca}} + p_{\text{H}_2\text{PO}_4} \right)$$

$$\Delta \mu_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2} = K \left( \frac{1}{2} p_{\text{Ca}} + p_{\text{H}_2\text{PO}_4} \right)$$

$\frac{1}{2} p_{\text{Ca}} + p_{\text{H}_2\text{PO}_4}$  称磷位，可知磷不是真正的磷酸—钙的化学位。磷位要乘以  $K$  才是

真正的磷酸—钙化学位。因只差一个常数  $K$ ，所以磷位的相对大小，也代表化学位的大小。

磷位为什么能代表磷的有效性大小呢？

Schofield 认为，养分的有效性并不决定于其量的多少，而决定于取走一定量的养分所需要做功的大小。比如从井里打水。由井里打水所需作的功不决定于井水的多少，而决定于井的深浅。提同量水时，井愈深，位能愈低，所花的功愈大，也就是愈难。前面已讲到，化学位和位能同是强度因素。在性质上可以类比。可以说，磷位愈低，作物取走养分所花的功就愈大。因此，磷位愈低，磷的有效性也愈低。这里要注意的一点是，磷位是负对数值，所以计算值愈大，化学位愈低。

$\frac{1}{2} p_{\text{Ca}} + p_{\text{H}_2\text{PO}_4}$  的磷位只适用于中性、弱酸性和酸性土壤，对石灰性土壤，由于  $\text{pH}$  高

时，不仅有  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  而且还有  $\text{HPO}_4^{2-}$  存在，故适用于石灰性土壤的磷位为  $\frac{1}{2} p_{\text{Ca}} + \frac{1}{2} p_{\text{HPO}_4} + p_{\text{H}_2\text{PO}_4}$ 。

根据同样原理，我们可以求出：

石灰位  $\text{pH} - \frac{1}{2} \text{p}(\text{Ca} + \text{Mg})$  适用一切土壤

铝磷位  $-\frac{1}{3} \text{pAl} + \text{pH}_2\text{PO}_4$  适用于酸性、弱酸性土壤

铁磷位  $-\frac{1}{3} \text{pFe} + \text{pH}_2\text{PO}_4$  适用于酸性、弱酸性土壤

### 三、磷位的测定方法和计算

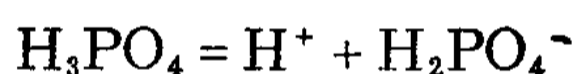
磷位的测定比较简单，一般的方法是：土 50 克，加 100 毫升 0.01M  $\text{CaCl}_2$ ，摇动 30 分钟，过滤，在滤液中测 pH、P、Ca、Mg，对酸性土壤则测 Fe、Al。石灰性土壤摇动 15 分钟，以避免  $\text{CaCO}_3$  溶解。

所以要用 0.01M  $\text{CaCl}_2$  是因为在一般土壤中主要的阳离子是 Ca，大部分土壤 Ca 的浓度接近于 0.01M。并且 Ca 可使土壤絮凝，过滤容易。在这种情况下，pCa 接近常数。而  $\text{Cl}^-$  对磷位影响很小。故选用氯化物。

磷位的计算比较复杂，下面详细说明计算过程：

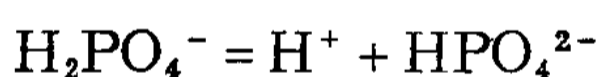
首先讲一下计算中涉及的某些原理。因为需要求出  $\text{pH}_2\text{PO}_4$ ，必须知道  $\text{H}_2\text{FO}_4$  的活度，而  $\text{H}_2\text{PO}_4$  的量决定于环境的 pH。

磷酸在溶液中进行下列解离：



所以  $(\text{H}^+)(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = K_1(\text{H}_3\text{PO}_4)$  (1)

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$  进一步解离：



$(\text{H}^+)(\text{HPO}_4^{2-}) = K_2(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  (2)

$\text{HPO}_4^{2-}$  还要解离：



$(\text{H}^+)(\text{PO}_4^{3-}) = K_3(\text{HPO}_4^{2-})$  (3)

根据上述关系，可以求出在不同 pH 时，各种磷酸离子的量。土壤的 pH 一般在 3.5—8.5 范围内，在此 pH 范围内，主要是  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ，因此可以认为：

$$C_P = C_{\text{H}_2\text{PO}_4} + C_{\text{HPO}_4}$$

$C_P$  是全磷浓度， $C_{\text{H}_2\text{PO}_4}$  是  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的浓度， $C_{\text{HPO}_4}$  是  $\text{HPO}_4^{2-}$  的浓度。

所以

$$C_{\text{H}_2\text{PO}_4} = C_P - C_{\text{HPO}_4}$$

$$C_{\text{HPO}_4} = C_P - C_{\text{H}_2\text{PO}_4}$$

在精确的计算中，不能用浓度而只能用活度，由于测定的结果是浓度，故必须化为活度。

浓度和活度的关系为：

$$a = f \cdot C$$

f 是活度系数，a 是活度（有效浓度），C 是浓度。

在无限稀时  $f = 1$ , 在浓度较大时  $f < 1$ 。  $f$  不仅决定于该电解质的浓度, 而且还决定于溶液中其他离子的浓度。代表溶液中所有离子相互影响的指标叫离子力( $\mu$ )。

$$\text{又知, } \mu = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

$z$  为离子的电价

可见离子力与离子的电价有关, 而与电解质的种类无关。可以想到, 随着离子力增加,  $f$  将减小, 其关系为:

$$-\log f = \frac{0.51z^2\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (4)$$

一般书上都有不同  $\mu$  时, 不同价离子的  $f$ 。故可查表求  $f$ 。也可直接由上式算出。

根据 (2) 式, 化为活度:

$$a_H \cdot C_{HPO_4} \cdot f_2 = K_2 C_{H_2PO_4} \cdot f_1 \quad (5)$$

$f_1, f_2$  分别为  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  离子的活度系数, 又知  $C_{HPO_4} = C_P - C_{H_2PO_4}$

代入上式得:

$$\begin{aligned} a_H (C_P - C_{H_2PO_4}) \cdot f_2 &= K_2 C_{H_2PO_4} \cdot f_1 \\ a_H C_P f_2 - a_H C_{H_2PO_4} \cdot f_2 &= K_2 C_{H_2PO_4} \cdot f_1 = K_2 a_{H_2PO_4} \end{aligned}$$

两边各乘  $f_1$

$$\begin{aligned} a_H \cdot C_P \cdot f_1 \cdot f_2 - a_H \cdot C_{H_2PO_4} \cdot f_1 \cdot f_2 &= K_2 a_{H_2PO_4} \cdot f_1 \\ C_{H_2PO_4} \cdot f_1 &= a_{H_2PO_4} \\ K_2 a_{H_2PO_4} \cdot f_1 + a_H \cdot a_{H_2PO_4} \cdot f_2 &= a_H C_P f_1 f_2 \\ a_{H_2PO_4} (K_2 f_1 + a_H f_2) &= a_H C_P f_1 f_2 \end{aligned}$$

$$a_{H_2PO_4} = \frac{a_H C_P f_1 f_2}{K_2 f_1 + a_H f_2}$$

右边分子分母各除以  $f_1$ , 得:

$$a_{H_2PO_4} = C_P \cdot \frac{a_H f_2}{K_2 + a_H \frac{f_2}{f_1}}$$

知道了总浓度,  $pH, f_1, f_2$ , 即可算出  $a_{H_2PO_4}$ 。其中  $K_2$  为已知数,  $K_2 = 6.53 \times 10^{-8}$  同理可以得出:

$$a_{HPO_4} = C_P \cdot \frac{K_2 f_1}{a_H + K_2 \frac{f_1}{f_2}}$$

因为磷位用  $pH_2PO_4$ , 需将上式得出值求负对数即可。

计算举例。求某一土壤的磷位。

1. 先求离子强度和活度系数。

因为是用  $0.01M CaCl_2$  作浸提液, 而其他离子的浓度相比之下很低。故求  $\mu$  时只考虑  $Ca$

和  $Cl$  即可。如, 浸提液中测得  $Ca = 520mg/l = 0.52g/l$ , 换算成克分子数为  $\frac{0.52}{40} = 0.013M$

$= 1.3 \times 10^{-2} \text{M}$ , Cl 的浓度为 Ca 的二倍, 故  $C_{\text{Cl}} = 2 \times 1.3 \times 10^{-2} \text{M}$ 。

$$\therefore \mu = \frac{1}{2} [\sum C_i Z_i^2]$$

$$\begin{aligned} \therefore \mu &= \frac{1}{2} [1.3 \times 10^{-2} \times 2^2 + 2 \times 1.3 \times 10^{-2} \times 1^2] \\ &= 3.9 \times 10^{-2} \doteq 0.04 \end{aligned}$$

知道  $\mu$  后, 即可求  $f$ , 但通常可在书上的表中查出来。

查表得, 在  $\mu = 0.04$  时, H, 一价, 二价离子的活度系数分别为:  $f_{\text{H}} = 0.89$ ,  $f_{\text{一价}} = 0.82$ ,  $f_{\text{二价}} = 0.46$ 。

也可用 (4) 式算出:

$$-\log f = \frac{0.51 Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

$$\begin{aligned} \text{对一价 Cl,} \quad -\log f_{\text{Cl}} &= \frac{0.51 \times 1^2 \times \sqrt{0.04}}{1 + \sqrt{0.04}} \\ &= \frac{0.51 \times 0.2}{1 + 0.2} = \frac{1}{1.2} = 0.08 \end{aligned}$$

$$\log f_{\text{Cl}} = -0.08 = \bar{1}.92$$

$f_{\text{Cl}} \doteq 0.82$  和查表所得结果相近。

## 2. 再求 $a_{\text{H}}$

如, 测得浸提液的  $\text{pH} = 4.85$ , 即  $\text{pH} = -\log(\text{H}) = 4.85$ ,  $\log(\text{H}) = -5 + 0.15 = \bar{5}.15$ ,  $(\text{H}) = 0.00001413$  克离子/l  $= 1.4 \times 10^{-5} \text{M/l}$ 。  $a_{\text{H}} = (\text{H}) \cdot f_{\text{H}} = 1.4 \times 10^{-5} \times 0.89 = 1.25 \times 10^{-5}$ 。

## 3. 再求 $a_{\text{Ca}}$ 和 $\text{pCa}$

$C_{\text{Ca}} = 1.3 \times 10^{-2} \text{M/l}$ ,  $a_{\text{Ca}} = C_{\text{Ca}} \cdot f_{\text{Ca}} = 1.3 \times 10^{-2} \times 0.46 = 0.598 \times 10^{-2} \text{M/l}$ 。  $\text{pCa} = -\log a_{\text{Ca}} = -\log 0.589 \times 10^{-2} = -\log 5.98 \times 10^{-3} = -(\log 5.98 + \log 10^{-3}) = -[0.777 + (-3)] = -0.777 + 3 = 2.22$ 。  $\frac{1}{2} \text{pCa} = 1.11$ 。

## 4. 再求 $a_{\text{H}_2\text{PO}_4}$ 和 $\text{pH}_2\text{PO}_4$

如, 测得提取液  $C_{\text{P}} = 1.29 \text{mg P}_2\text{O}_5/\text{l} = 0.56 \text{mg p/l} = 1.8 \times 10^{-5} \text{M/l}$ 。

据 (5) 式:

$$a_{\text{H}_2\text{PO}_4} = C_{\text{P}} \cdot \frac{a_{\text{H}} \cdot f_2}{K_2 + a_{\text{H}} \frac{f_2}{f_1}}$$

$\therefore a_{\text{H}} = 1.25 \times 10^{-5} \text{M/l}$ ,  $C_{\text{P}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{M/l}$ ,  $K_2 = 6.53 \times 10^{-8}$ ,  $f_1 = 0.82$ ,  $f_2 = 0.46$ 。

代入上式, 得:

$$\begin{aligned} a_{\text{H}_2\text{PO}_4} &= 1.48 \times 10^{-5} \text{M/l}, \text{pH}_2\text{PO}_4 = -\log (1.48 \times 10^{-5}) = -(\log 1.48 + \log 10^{-5}) = \\ &= -(0.17 - 5) = 4.83. \end{aligned}$$

到此，即可算出磷位： $\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4 = 1.11 + 4.83 = 5.94$ 。

这里  $pH_2PO_4$  的计算较复杂，可用另一个简单公式：

$$pH_2PO_4 = -\log \left[ \frac{C_P}{1 + \frac{2 \times 10^{-7}}{10^{-pH}}} \right]$$

磷位的一个大体临界值是 7，有人认为是 8。即，当  $\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4 > 7$  或 8 时，土壤缺磷。

对于磷位人们曾抱有很大希望。希望这个新的途径能更好地表示土壤养分的有效性，但实践的结果表明，这一方法和其他表示有效性的方法一样有其局限性。因为它只是一个强度因素，而决定有效性的还有容量因素等。此外，它的测定也受一系列条件的影响，如水土比等。有人认为，在测定条件下， $pCa$  基本上是一个常数，实质上只有  $pH_2PO_4$  的变动影响磷位值，所以现在主张直接用磷的浓度反而更好，或者就用  $-RT \ln a_{H_2PO_4} \cdot a_{H_2PO_4}$ ，大体可以认为是总磷量。在  $25^\circ C$  时， $T = 298$ ， $R = 1.987$ ， $\ln$  换为  $\log$ ，则为  $-1362 \log a_{H_2PO_4}$ （单位：卡/克分子），这便是  $H_2PO_4$  的化学位。

根据这一表示方法，所得作物的反应如下：

作物	水 平	耗 竭 (作物难于生长)	有 效 (施磷有效)	充 足 (施磷无效)	过 剩 (奢侈吸收)
三 叶 草		0.04 (10200)	0.2 (9200)	5 (7300)	25 (6300)
羽 扇 豆		—	1 (8200)	5 (7300)	25 (6300)
马 铃 薯		1 (8200)	—	40 (6000)	—
小 麦		1 (8200)	5 (7300)	10 (6900)	—
大 麦		1 (8200)	2 (7800)	5 (7300)	—
大 豆		1 (8200)	3 (7600)	5 (7300)	—
豌 豆		2 (7800)	—	30 (6200)	—

括号外为  $H_2PO_4^-$  的浓度  $\times 10^{-6} M$   
括号内为  $H_2PO_4^-$  的化学位卡/克分子。

#### 四、应用磷位鉴定土壤中磷的存在形态

磷位的另一个用途是用来鉴定土壤中磷的存在形态。这是因为磷盐的溶度积可以化为磷位的函数。下面举一个羟基磷灰石与其饱和液处于平衡时，有如下关系：

$$a^{10}Ca \cdot a^6PO_4 \cdot a^2OH = K$$

$$\therefore pK = 10pCa + 6pPO_4 + 2pOH \quad (6)$$

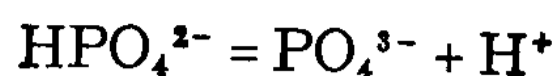
我们知道，

$$pOH + pH = 14$$

$\therefore pOH = 14 - pH$  代入 (6) 式

$$pK = 10pCa + 6pPO_4 + 2(14 - pH)$$

我们又知，



$$K_3 = \frac{(\text{H})(\text{PO}_4)}{\text{HPO}_4}$$

$$\begin{aligned} \therefore \quad & \text{p}K_3 = \text{pH} + \text{pPO}_4 - \text{pHPO}_4 \\ & \text{pPO}_4 = \text{p}K_3 - \text{pH} + \text{pHPO}_4 \end{aligned}$$

同理,  $\text{pHPO}_4 = \text{pH}_2\text{PO}_4 - \text{pH} + \text{p}K_2$

$$\begin{aligned} \therefore \quad & \text{pPO}_4 = \text{p}K_3 - \text{pH} + \text{pH}_2\text{PO}_4 - \text{pH} + \text{p}K_2 \\ & \text{p}K_3 = 12.02, \text{p}K_2 = 7.2 \end{aligned}$$

$$\therefore \quad \text{pPO}_4 = \text{pH}_2\text{PO}_4 - 2\text{pH} + 19.22$$

代入 (6) 式,

$$\begin{aligned} \text{p}K &= 10\text{pCa} + 6(\text{pH}_2\text{PO}_4 - 2\text{pH} + 19.22) + 2(14 - \text{pH}) \\ &= 10\text{pCa} + 6\text{pH}_2\text{PO}_4 - 12\text{pH} + 115.32 + 28 - 2\text{pH} \\ &= 10\text{pCa} + 6\text{pH}_2\text{PO}_4 - 14\text{pH} + 143.3 \\ &= 6\left(\frac{1}{2}\text{pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4\right) - 14\left(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa}\right) + 143.3 \\ & \quad \text{p}K_{\text{HA}} = 113.7 \end{aligned}$$

$$7 \underbrace{\left(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa}\right)}_{\text{石灰位}} - 3 \underbrace{\left(\frac{1}{2}\text{pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4\right)}_{\text{磷位}} = 14.8$$

这是一个直线方程式, 因此, 用磷位对石灰位作图, 应得一直线。这一直线代表羟基磷灰石。如果我们测定土壤溶液中的 pH、 $\text{pH}_2\text{PO}_4$ 、pCa, 求出磷位与石灰位, 就能在图上找到相应的一点, 这一点如果与那个磷化合物的直线最近, 说明土壤中决定土壤溶液中磷浓度的即是这种磷盐。也就是该土壤中主要的磷盐化合物。

同上推导, 任何磷盐的溶度积都可用磷位表示, 如:

$$\text{氟磷灰石, } \text{p}K_{\text{FA}} = 6\left(\frac{1}{2}\text{pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4\right) - 12\left(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa}\right) + 126.96$$

$$\text{磷酸八钙, } \text{p}K_{\text{OCP}} = 3\left(\frac{1}{2}\text{pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4\right) - 5\left(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa}\right) + 57.66$$

$$\text{磷酸二钙, } \text{p}K_{\text{DCP}} = \left(\frac{1}{2}\text{pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4\right) - \left(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa}\right) + 7.20$$

$$\text{磷铝石, } \text{p}K_{\text{Al-P}} = \text{pAl} + \text{pH}_2\text{PO}_4 - 2\text{pH} + 28$$

$$= \left(\frac{1}{3}\text{pAl} + \text{pH}_2\text{PO}_4\right) - 2\left(\text{pH} - \frac{1}{3}\text{pAl}\right) \quad (7)$$

上述方程也可用来测定各种磷盐的溶度积。

在测定磷位的方法中, 所用提取液为 0.01 M  $\text{CaCl}_2$ , 故 pCa 基本上等于 2, 代入前式后, 磷酸钙盐的等温溶度线可以简化为:

羟基磷灰石:

$$\therefore 7 \left( \text{pH} - \frac{1}{2} \text{pCa} \right) - 3 \left( -\frac{1}{2} \text{pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4 \right) = 14.8$$

$$7 (\text{pH} - 1) - 3(1 + \text{pH}_2\text{PO}_4) = 14.8$$

$$7 \text{pH} - 7 - 3 - 3\text{pH}_2\text{PO}_4 = 14.8$$

$$7 \text{pH} - 3\text{pH}_2\text{PO}_4 = 24.8$$

$$\text{pH}_2\text{PO}_4 = \frac{7}{3} \text{pH} - 8.3$$

同理:

氟磷灰石,  $\text{pH}_2\text{PO}_4 = 2\text{pH} - 4.12$

磷酸二钙,  $\text{pH}_2\text{PO}_4 = \text{pH} - 2.53$

磷酸八钙,  $\text{pH}_2\text{PO}_4 = \frac{5}{3} \text{pH} - 6.24$

对于磷酸铁铝, 也可简化, 前提是认为在土壤中  $\text{Al}^*$ 、 $\text{Fe}^*$  的活度与  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  处于平衡状态。

$$\begin{aligned} \therefore \text{Al}(\text{OH})_3 &= \text{Al}^* + 3\text{OH}^- = \text{pAl} + 3(14 - \text{pH}) \\ &= \text{pAl} + 42 - 3\text{pH} \end{aligned}$$

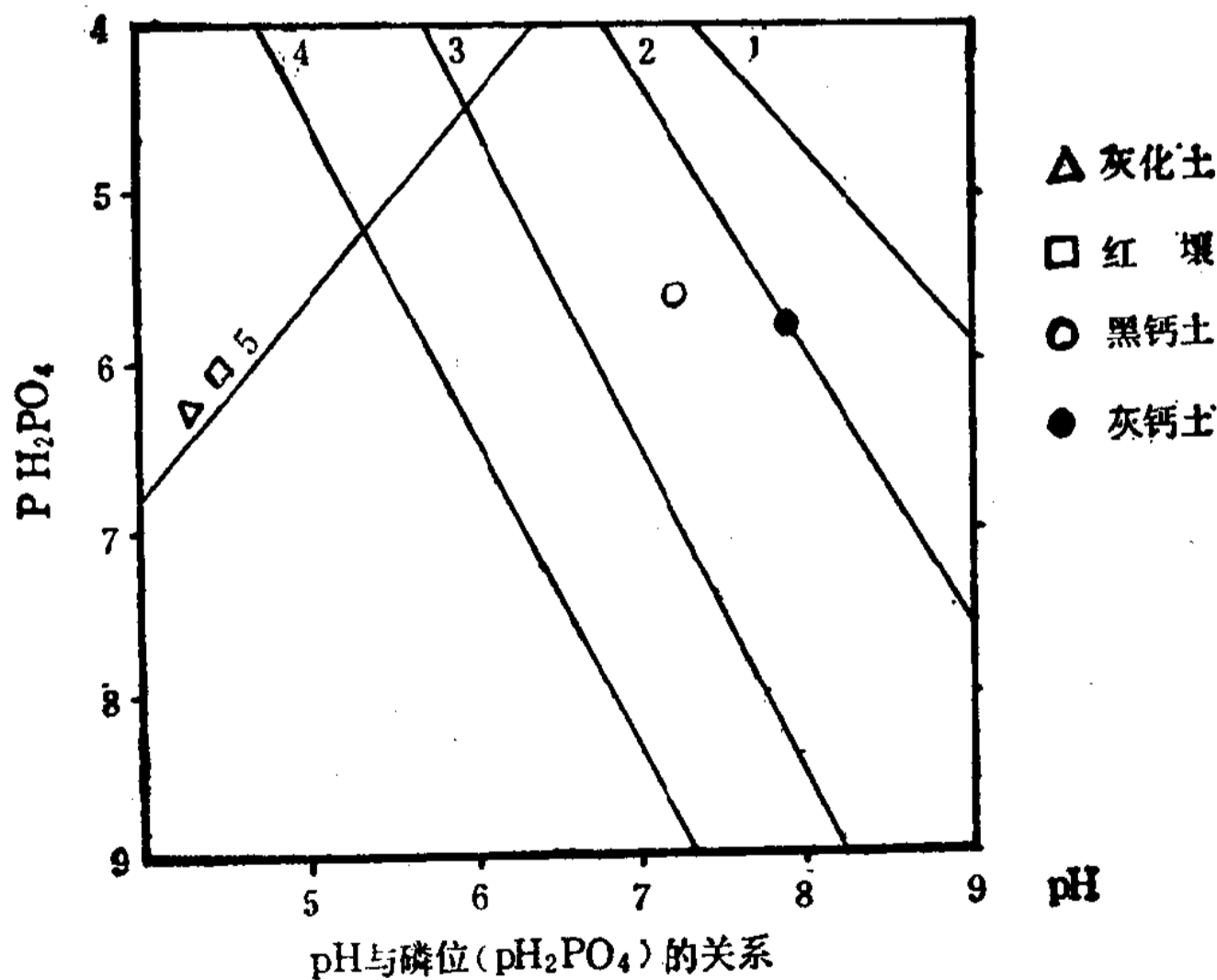
$$\therefore \text{pK}_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 33.8$$

$$\text{pAl} = 33.8 - 42 + 3\text{pH} = 3\text{pH} - 8.2 \quad (8)$$

前面 (7) 式已知,

$$\text{pK}_{\text{Al-P}} = \text{pAl} + \text{pH}_2\text{PO}_4 - 2\text{pH} + 28$$

将 (8) 式代入,



- |              |  |
|--------------|--|
| 1. 磷酸二钙 (二水) | $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                     |
| 2. 磷酸八钙      | $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| 3. 羟基磷灰石     | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2$            |
| 4. 氟磷灰石      | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$               |
| 5. 磷铝石       | $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                      |

$$pK_{Al-P} = 3pH - 8.2 + pH_2PO_4 - 2pH + 28 = 30.5$$

$$30.5 = pH + pH_2PO_4 + 19.8$$

$$pH_2PO_4 = 10.7 - pH$$

同理对 Fe-PO<sub>4</sub>, 可得:

$$pH_2PO_4 = 10.9 - pH$$

从上可以看到, pH 和磷位 (pH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 都是直线关系, 在用 0.01M CaCl<sub>2</sub> 浸提的条件下, 只要测定 pH 和 pH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 即可求出各种磷盐的溶度曲线, 按前述各式, 作图如第10页:

由图可知, pH 增高, 一切磷酸钙盐的磷位将减小, 而 pH 增加, 磷酸铝的磷位则增加。

这种方法, 只要测定土壤提取液 pH 和 pH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 即可在图上进行土壤磷盐形态的鉴定。图中四个标志分别代表不同土壤的测定值。可知在灰化土和红壤中, 磷主要以磷酸铁铝形态存在, 在灰钙土中以磷酸八钙形态存在, 而在黑钙土中, 磷盐介于羟基磷灰石和八钙之间。

试验证明, 在石灰性和中性土壤中, 在未施磷肥的情况下, 磷主要以羟基磷灰石或溶度较高的钙盐存在。在施用大量过磷酸钙时, 主要以八钙存在。当土壤中 Mg 离子较高时, 可以延迟八钙转化为磷灰石, 在施用很大量过磷酸钙时, 可有二钙形成。

## 五、钾位及其测定

钾位在理论上的含义和推导, 都和磷位相近似, 只是, 钾在土壤溶液中的浓度 (或活度) 受比例定律的制约。即钾的活度与钙的活度有如下关系:

$$\frac{\sqrt{a_{Ca}}}{a_K} = k \text{ (常数)}$$

根据自由能 (化学位) 定义:

$$\Delta\mu = -RT \ln K$$

$$= -1361 \left( \frac{1}{2} \log a_{Ca} - \log a_K \right)$$

$$= -1361 \left( pK - \frac{1}{2} pCa \right)$$

$$pK - \frac{1}{2} pCa \text{ 即称为钾位。}$$

由此可知钾位并不是真正的化学位, 而是和化学位差一个常数。钾位的测定可用水提, 也可用 CaCl<sub>2</sub> 溶液浸提, 提取在恒温条件下进行 (25°C ± 1)。提取时间为 12 小时, 为了避免生物作用, 在溶液中加入防腐剂。振荡后过滤, 在滤液中测 K 和 Ca, 然后计算钾位。

钾位的计算步骤:

1. 将测定的 K、Ca 量换算为 M/l。
2. 计算溶液的离子力:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$



$$= \frac{1}{2}(C_{Ca} \cdot 2^2 + 2C_{Cl} \cdot 1^2 + C_k \cdot 1^2 + C'_{Cl} \cdot 1^2)$$

$$\therefore C_{Ca} = C_{Cl}, C_k = C'_{Cl}$$

$$\therefore \mu = \frac{1}{2}(6C_{Ca} + 2C_k) = 3C_{Ca} + C_k$$

3. 活度系数按下式求出:

$$-\log f = \frac{0.51Z^2\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

4. 把浓度, 根据活度系数换算为活度:

$$a_{Ca} = C_{Ca} \cdot f_{Ca}, a_k = C_k \cdot f_k$$

5. 计算 pK 和 pCa

$$pK = -\log a_k, pCa = -\log a_{Ca}$$

由上述步骤最后求出

$$pK - \frac{1}{2}pCa。$$

根据一些研究结果表明, 钾位与植物生长的关系如下。

钾位 2.5—2.9 缺乏, 1.8—2.2 适中, <1.5 过剩。

不少作者, 不采用  $pK - \frac{1}{2}pCa$  而直接计算  $-RT \ln a_k$  作为钾位。某些研究结果如下,

作物	水平	极缺	缺	充足
小麦		4700—4200	3200—3700	3400
玉米、高粱		4300	3800	—
水稻		—	3700	3000

钾位和磷位一样是强度因素, 但作物生长不仅仅决定于养分的强度因素。因此, 钾位在作物生长的关系上, 也有其一定的局限性。

## 六、土壤养分位缓冲能力

前面提到, 养分位只是土壤养分供应的强度因素。而土壤养分供应状况不仅仅决定于强度因素。比如, 一个土壤, 在土壤溶液中有足够的磷, 即其磷位处于充足的水平, 但因作物生长时需要吸收磷, 而土壤溶液的浓度是很低的, 因此, 当作物吸收时, 磷的浓度很快减少, 磷位也就随之很快降低。这样就只能在开始的一段时间满足作物的需要。有试验证明, 在作物生长早期, 与磷位的相关很好, 但以后相关就降低了。因此, 土壤要能满足作物生长需要, 不仅在开始时能有适当的磷位水平, 而且还要在作物吸收后能保持这一适当水平。土壤保持养分位的能力, 即称为养分位的缓冲能力, 简称缓冲能力或 PBC。PBC 与养分位的关系