

磷肥在土壤中的转化机理初探

虞宏正 张钟先 帅稼夫 张 卫

提 要

1. 引入类似自动催化反应的动力学公式, 推出一个磷肥在土壤中转化量与时间的关系式。
2. 用红油土剖面的实验与计算数据对比结果, 粘化层和钙积层接近较好, 耕作层较差。

肥料在土壤中的转化过程非常复杂, 要详细了解它的机理是极其困难的。所以一般工作者多采用简化、假设、抓住主流作为探索的基础。

Don Kirkham^[1]用¹⁵N研究氮肥转化, 采用了土壤中氮肥效转和失效速度与土壤中无效氮和有效氮的浓度分别成正比的假设, 得到比较满意的结果。但是考虑到磷酸离子相互代换对磷肥效转可能起着促进作用^[2]。因此, 我们将代换所引起的效转即激发效转同其它笼统地称为自发效转分别开来, 提出一个新的机理, 并用³²P作了探索试验, 现报告于后。

假 设 和 推 算

首先让我们设土壤中含磷量在实验过程中保持恒定, 也就是说单位重土壤中所含的全磷和示踪磷量分别等于常数 a 和 b , 其单位分别为 P_2O_5 -mg/g土 和 cpm (脉冲数/分)。令在 t 时间单位重土壤中含有效磷量为 x (P_2O_5 -mg/g土), 其中示踪磷量为 y (cpm); 则单位重土壤中无效磷量应为 $(a-x)$, 其中示踪磷量应为 $(b-y)$ 。定义效转速度为单位时间单位重土壤中无效磷转为有效磷的量, 同样定义失效速度为有效磷转为无效磷的量, 我们假设:

1. 土壤中磷肥效转速度包括两种并行的速度, 即自发效转速度和激发效转速度, 前者与土壤中无效磷浓度成正比, 后者与无效磷和有效磷浓度的乘积成正比。因此,

$$\text{效转速度} = k_1(a-x) + k_2(a-x)x$$

2. 土壤中磷肥失效速度与土壤中有效磷浓度成正比, 即

$$\text{失效速度} = k_3x$$

其中 k_1 、 k_2 和 k_3 为比例常数, 因此我们有以下方程式:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2x)(a-x) - k_3x \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dt} = (k_1 + k_2x)(b-y) - k_3y \quad (2)$$

消去 dt , 得

$$\frac{dy}{dx} = \frac{(k_1 + kx)(b-y) - k_2 y}{(k_1 + kx)(a-x) - k_2 x} \quad (3)$$

代入 $s_1 = \frac{k_1}{k}$ 和 $s = \frac{(k_1 + k_2)}{k}$, 经整理后, 方程式 (1) 和 (3) 改变为:

$$-\frac{1}{k} \frac{dx}{dt} = x^2 - (a-s)x - as_1 \quad (4)$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{(s+x)y - b(s_1+x)}{x^2 - (a-s)x - as_1} \quad (5)$$

积分, 并满足以下条件:

$$t = 0 \text{ 时, } x = x_0 \quad y = y_0$$

$$t = \infty \text{ 时, } \frac{dx}{dt} = 0 \quad x = x_\infty$$

经过适当代换和整理, 我们得

$$\frac{y}{b} = \frac{x}{a} + \frac{x-\lambda}{x_0-\lambda} \left(\frac{y_0}{b} - \frac{x_0}{a} \right) \left(\frac{x-\lambda_1}{x_0-\lambda_1} \right)^n \left(\frac{x_0-\lambda_2}{x-\lambda_2} \right)^n \dots \quad (6)$$

$$\frac{x-\lambda_1}{x_0-\lambda_1} \frac{x_0-\lambda_2}{x-\lambda_2} = e^{-(\lambda_1-\lambda_2)kt} \dots \quad (7)$$

式中 $n = \frac{(a-\lambda)}{(\lambda_1-\lambda_2)}$, λ 代表 λ_1 或者 λ_2 , λ_1 和 λ_2 为方程式:

$$x^2 - (a-s)x - as_1 = 0$$

的两个根, 其中一个正根即等于 x_∞ , 合并公式 (6) 和 (7) 经过整理, 便成:

$$\frac{y}{b} = \frac{x}{a} + \frac{x-\lambda}{x_0-\lambda} \left(\frac{y_0}{b} - \frac{x_0}{a} \right) e^{-(a-\lambda)kt} \dots \quad (8)$$

籍助于这些方程式, 即可以由实验求出 k , k_1 和 k_2 。这些常数即是土壤中磷肥效转与失效的强度指标。

此外, 还必须指出两种特殊情况:

(1) 如果土壤中自发效转强度比较弱, 则 λ_1 为一个小值, 当 x 大时对比可以略去。因此公式 (8) 可以写成:

$$\log \left(\frac{ay}{bx} - 1 \right) = \log \left(\frac{ay_0}{bx_0} - 1 \right) - \frac{(a-\lambda)k}{2.3} \cdot t \quad (9)$$

不难看出, 此时 $\log \left(\frac{ay}{bx} - 1 \right)$ 与 t 为线性关系。

(2) 如土壤中代换效转强度很小, 即 k 接近于零, 则公式 (7) 和 (8) 可转变为:

$$\frac{y}{b} = \frac{1}{m} + \left(\frac{y_0}{b} - \frac{1}{m} \right) \left(\frac{a-mx}{a-mx_0} \right) \quad (10)$$

$$\log \left(\frac{y}{b} - \frac{x}{a} \right) = \log \left(\frac{y_0}{b} - \frac{x_0}{a} \right) - \frac{mk_1}{2.3} t \quad (11)$$

式中:

$$m = 1 + \frac{k_2}{k_1} = \frac{a(y_0 - y) - b(x_0 - x)}{xy_0 - x_0y}$$

公式 (10) 和 (11) 指出: x 对 y 和 $\log\left(\frac{y}{b} - \frac{x}{a}\right)$ 对 t 都成直线关系, 这结果与 Don Kirkham 的氮肥转化公式完全一致。

可以设想, 不同土类中磷肥转化情况应有不同。因此我们认为有可能通过以上论点来加以区别。

实 验 和 讨 论

取武功头道塬红油土剖面的耕作层, 粘化层和钙积层土样, 风干过筛后 (1mm)

表1 堆置期间全磷与示踪磷

土 样		耕 作 层	粘 化 层	钙 积 层
项 目				
a		1.411	0.876	1.213
b		22438	22157	22471
x (P_2O_5 - mg/g土)	x ₀	0.348	0.288	0.325
	x ₃	0.317	0.248	0.296
	x ₇	0.302	0.268	0.289
	x ₁₅	0.265	0.243	0.276
	x ₃₀	0.250	0.216	0.257
	x ₆₀	0.243	0.151	0.162
	x ₉₀	0.213	0.131	0.137
y (cpm)	y ₀	13640	12740	13300
	y ₃	12020	10820	11440
	y ₇	10970	10462	11120
	y ₁₅	9960	9256	9702
	y ₃₀	8396	7188	8332
	y ₆₀	8284	5644	7226
	y ₉₀	5960	3640	5340

称取1kg, 先后加入定量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 K_2SO_4 溶液和 2 克标记过磷酸钙*粉末。充分拌匀后置于玻璃罐内, 在 25°C 恒温 and 16% 的土壤含水量下堆置。自堆置日起每隔 3、7、15、30、60 和 90 天取样并以马契金法^[8]测定其有效磷的总量和示踪量。每个试验操作各重复二次, 所以表 1 中所列的试验结果系 8 个测值的平均值。

为了验证上述理论假想的现实意义, 我们将试验所得的数值代入式 (9) 中即得到 $\log\left(\frac{ay}{bx} - 1\right)$ 对 t 的关系曲线 (图 1)。

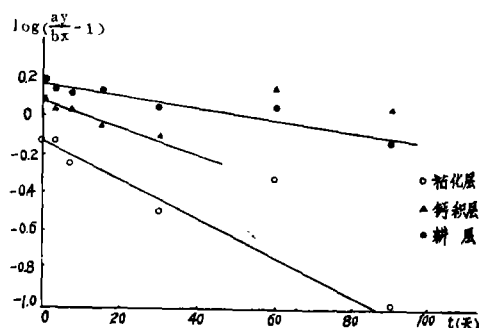


图1 $\log\left(\frac{ay}{bx} - 1\right)$ 对 t 的关系曲线

从图中不难看出, 在堆置初期 (30 天以内) 三种土壤均有线性关系存在。因此通过直线的斜率即可分别求出 λ_1 和 k 值, 再按式 (7) 以图解法求出最优的 λ_2 值, 最后通过 s 和 s_1 值取得 k_1 和 k_2 值 (表 2)。

表 2 不同土层的 λ 、 k 值

土 样	λ_1	λ_2	k	k_1	k_2
耕作层	0.011	-0.92	0.0164	0.00003	0.0380
粘化层	0.026	-0.57	0.0676	0.00028	0.0957
钙积层	0.013	-0.25	0.0326	0.00002	0.0473

注: (1) 表中 x 与 y 右下方的数字代表 t 。

(2) 表中 y 值均经过衰变校正。

将三种土壤的 λ_1 和 λ_2 值分别代入公式 (6) 由 x 求出理论的 y 值, 同我们实测的实验数值进行比较 (表 3), 鉴于实验误差很大, 它们的初步吻合情形基本认为是满意的。

根据上面论点, 武功红油土中磷肥的转化特征应属于第一种特殊类型, 即代换效转远远大于自发效转。

但我们工作尚存在两个缺点: 一是试验点过稀; 二是供试土类太少。因此, 只能看

* 标记过磷酸钙系用溶有活性磷的硫酸和磷酸三钙制备而成。

表 3

示踪磷实验值与理论计算值比较

土 样		x	y (理论值)	y (实验值)
耕 作 层	3	0.317	11650	12020
	7	0.302	11033	10970
	15	0.265	8937	9960
	30	0.250	7844	8396
	60	0.243	7488	8284
	90	0.213	5576	5960
粘 化 层	3	0.248	10170	10820
	7	0.268	11433	10462
	15	0.243	9860	9256
	30	0.216	8309	7188
	60	0.151	4941	5644
	90	0.131	4121	3640
钙 积 层	3	0.296	10865	11440
	7	0.289	9768	11120
	15	0.276	8339	9702
	30	0.257	8076	8332
	60	0.162	3544	7226
	90	0.137	2809	5340

到一点趋向,不能作出肯定的结论。无可怀疑的是,在一个象土壤这样高度复杂的体系中,企图用一个简单规律来概括描述其中任何变化,这是不现实的。其中干扰因素是多种多样,必须逐步从实践中深入了解分析,以达到更高的认识。

参 考 文 献

- [1] Don Kirkham, Mathematical aspects of soil nitrogen studies. A conference on radioactive isotops in agriculture. January, 1956, p349—59.
- [2] F. E. 贝尔:《土壤化学》,科学出版社,1959年。
- [3] A. B. 彼坚布夫斯基:《农业化学分析》,科学出版社,1959年。

Preliminary Discussion on Mechanism of Transformation of the Phosphatic Fertilizer in Soils

Yu Hongzheng

Zhang Zhongxian

Shuai Jiafu

Zhang Wei

Summary

A relationship between transformation amount and time of the phosphatic fertilizer in soils, based on the dynamics formula, resembling autocatalytic reaction, was deduced.

Uniformity of the experimental and calculating results was found in the clay-rich horizon and calcic horizon of the Hongyou soil, but that of tillage layer was unsatisfactory.

虞宏正教授90诞辰纪念会将在杨陵举行

1987年10月5日是虞宏正教授90诞辰纪念日。为缅怀这位对我国科学和教育事业作出了卓越贡献的著名胶体化学家，一个以学术活动为主体的纪念会将在杨陵农科城隆重举行。虞宏正教授的生前好友、学生和杨陵地区的科技工作者数百人将应邀出席。

虞宏正教授1966年11月11日在西安病故。他一生从事物理化学、胶体化学的教学和科研工作，功绩卓著。生前历任第一、二、三届全国人大代表、中国科学院学部委员、陕西省化学会理事长，曾任中国科学院西北分院院副院长、西北水保所所长、西北农大土化系主任等职，为陕西省化学会和西北水保所的创建、为西北农大土化系的发展，倾注了全部心血。他是一位深受人们崇敬和怀念的科学家和教育家。

这次纪念会是由中国化学会、陕西省化学会、中科院西安分院、西北水保所、西北农大等单位共同发起并负责筹备的。侯宗濂教授任筹备委员会主任委员，梁琪、唐有琪、刘致和、朱显谟、李振声、张岳等任副主任委员。参加筹备工作的还有：陕西省科协、省科委、省委统战部、省委科教部、省高教局、省农牧厅、省化学研究所、省九三学社、西北大学、西北工业大学、西北林学院、杨陵科研中心以及学生代表。

为做好这次纪念活动，筹委会还决定编印《虞宏正教授90诞辰纪念集》、设立“虞宏正奖学金”，以永久地纪念虞宏正教授的丰功伟绩，让虞老的精神永远激励人们为祖国的科学和教育事业而努力奋斗！