

STANISŁAW MOSKAL, DONKA DELCZEWA-WALEWA¹

PRZEMIANY FOSFORANU POTASU W RÓŻNYCH TYPACH GLEB

Katedra Chemii Rolniczej SGGW w Warszawie
Kierownik — prof. dr J. Goralski

WSTĘP

Badania nad przemianami dodanych do gleby przyswajalnych dla roślin fosforanów szły głównie w dwu kierunkach. Jeden z nich to określanie, jak długo fosforany te pozostają w postaci dostępnej dla roślin, a drugi — to oznaczanie związków chemicznych, w jakie one przechodzą. W glebach, gdzie nawożenie fosforowe stosowane było w ciągu długiego okresu czasu, orientacyjne stwierdzenie tych zmian jest możliwe przy użyciu metod chemicznych. Rozpoznanie zaś tych zmian, zachodzących „na bieżąco” przy stosowaniu małych dawek fosforu lub dokładniejsze określenie procesów długotrwałych może być dokonane przy użyciu ³²P.

Zarówno badania czysto chemiczne, jak i chemiczno-radiometryczne szły najpierw w kierunku zmian w przyswajalności dodanych fosforanów [7, 11, 15, 17, 19, 20, 22]. Określeniem związków fosforu zajęto się później. Do lepszego poznania tego kierunku zmian przyczyniły się w dużej mierze prace Jacksona w Madison Wisc. i Huffmana w Tennessee Valley Authority USA oraz ich współpracowników [4, 5, 6, 9, 12, 13].

Prace zespołu w TVA dotyczyły nie tylko określenia składu chemicznego powstających związków fosforu w glebie, ale także ich przyswajalności dla roślin. Wniosły one pomost pomiędzy pierwszym i drugim kierunkiem badań nad zachowaniem się fosforanów w glebie. Prace te prowadzone były też przez inne ośrodki [1]. Al-Abbas i Barber w glebach USA, od Minesoty i Wisconsin aż do Florydy, badając korelację między frakcjami fosforu a pobieraniem fosforu przez rośliny stwierdzili najlepszą zależność dla fosforanów żelaza, co można by tłumaczyć większą ich stabilnością.

¹ D. Delczewa-Walewa — Instytut Rolniczy im. G. Dymitrowa w Sofii.

Powstające związki fosforowe w glebie przeważnie nie są formą ostateczną, lecz przekształcane są z kolei w fosforany o innym składzie chemicznym lub innej strukturze.

Część badaczy zajmujących się przemianami fosforu w glebie prowadzi identyfikację nieorganicznych związków fosforu [9, 12, 13], a inni oznaczaniem pewnych grup fosforanów, np. fosforanów glinu, nie wchodząc w to, jakie konkretne związki fosforu z glinem przechodzą do wyciągu [1, 2, 4, 5, 6, 14].

Przy przechodzeniu fosforanów znajdujących się w nawozach w różne związki fosforu w glebie bardzo ważną jest szybkość, z jaką reakcje te zachodzą. Rozpuszczalne fosforany przechodzą w związki trudno dostępne dla roślin z bardzo różną szybkością. L a r s e n i współpracownicy [11] oznaczali dla gleb Wielkiej Brytanii tak zwany okres połowicznego zaniku labilności dodanych fosforanów. Okres ten jest to czas, w ciągu którego połowa z dodanych rozpuszczalnych fosforanów przechodzi w postać niedostępną dla roślin. Za labilne, czyli jeszcze dostępne dla roślin fosforany przyjęli oni fosforany izotopowo-wymienne. Czas połowicznego zaniku przyswajalności dodanych rozpuszczalnych fosforanów w 19 glebach mineralnych wahał się od jednego roku do sześciu lat (najczęściej 2-3 lata), a w jednej glebie torfowej wynosił 56 lat. Połowa badanych gleb miała pH wyższe od 6,5, a tylko jedna — poniżej 6,0. W innych badaniach S u t t o n i L a r s e n [20] znaleźli w dwu glebach w 3 lata po zastosowaniu nawozu fosforowego 50% fosforu w formie przyswajalnej dla roślin, pH gleb użytych do tych doświadczeń wynosiło 5,7 i 7,6. Na glebie o niższym pH, zawierającej 17% węgla organicznego, straty fosforu prawdopodobnie przez wymycie z wierzchniej warstwy wynosiły 58% dodanego fosforu. Z pozostałych 42% połowa była jeszcze dostępna dla roślin.

Z prac tych wynika, że na utrzymanie dodanych fosforanów w formie dostępnej dla roślin bardzo duży wpływ wywiera zawartość substancji organicznej w glebie.

W Katedrze Chemii Rolniczej SGGW badania nad zawartością różnych związków fosforu w glebie rozpoczęliśmy w roku 1962. Posługując się metodą Changa i Jacksona badaliśmy wpływ długoletniego nawożenia na Polach Doświadczalnych w Skierniewicach i Poświętnem na stan różnych fosforanów w glebach tych obiektów [6, 21]. W Skierniewicach stosowano w ciągu 40 lat tylko nawozy mineralne, a w Poświętnem (w ciągu 18 lat) także obornik. Poza tym w Poświętnem uprawiano rośliny motylkowe. W obu przypadkach doświadczenia prowadzono na glebach bielcowych. Kierunek zmian dodanych fosforanów był podobny. Największy wzrost zawartości stwierdzono w fosforanach glinu. Miało to miejsce nie tylko na glebie silnie kwaśnej lub kwaśnej, co byłoby zrozumiałe, ale także na

glebie o odczynie obojętnym. Ilości fosforu, które wprowadzono w tych doświadczeniach w formie nawozów, odpowiadały mniej więcej ilości fosforu pobranego przez rośliny w ciągu jednego roku. Ponieważ nie pobrano próbek glebowych przed założeniem doświadczenia, możliwe były 2 wnioski:

— dodany do gleby fosfor w postaci superfosfatu przechodził głównie w fosforany glinu,

— przy nawożeniu superfosfatem rośliny pobierały przeważnie fosfor nawozowy, a znajdujące się w glebie naturalne fosforany glinu były tym samym mniej wykorzystane.

Ten ostatni wniosek oparty byłby zatem na założeniu, że przed założeniem doświadczeń w glebie przeważającą część dostępnych dla roślin fosforanów stanowiły fosforany glinu.

Oczywiście rośliny pobierały jednocześnie fosfor z gleby i z nawozu. W celu wyjaśnienia nagromadzenia się fosforanów glinu na poletkach nawożonych superfosfatem bardziej realny wydaje się jednak wniosek pierwszy.

BADANIA WŁASNE

W celu wyjaśnienia omówionego wyżej zjawiska i poznania przemian rozpuszczalnych fosforanów, zachodzących w krótkim czasie po zastosowaniu ich w różnych warunkach, przeprowadzono badania na 8 glebach używając ^{32}P . Były to 3 gleby bielcowe terenów nizinnych, jedna pseudobielcowa terenów górskich, 1 gleba brunatna, 1 czarnoziem, 1 czarna ziemia i 1 rędzina (tab. 1). Do badań wzięto próbki z warstwy ornej. Gleby bielcowe różniły się między sobą znacznie. Pierwsza z nich to gleba uprawna, druga do niedawna uprawna, a obecnie odłóg (pokryty przeważnie mchami) z powodu silnego wyczerpania się składników pokarmowych i silnego zakwaszenia. Obie te gleby pochodziły z województwa warszawskiego, ale z odległych od siebie miejscowości.

Trzecia gleba bielcowa z okolic Warszawy była od kilkudziesięciu lat wapnowana oraz bardzo silnie nawożona nawozami organicznymi i mineralnymi (dawka fosforu wynosiła co najmniej 100 kg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{ha}$ rocznie).

Na glebie pseudobielcowej (słabo oglejonej) z Podkarpacia (Kotlina Krośnieńska) mimo niskiego pH udaje się bardzo dobrze koniczyna czerwona, a nieźle pszenica i jęczmień.

Pozostałe gleby były również użytkowane rolniczo. Stosowano małe dawki fosforu i tylko czarna ziemia była silnie nawożona fosforem (ok. 70 kg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{ha}$ rocznie).

Charakterystyka gleb użytych do badań
 Characteristics of soils used in experiments

Nr No.	Gleba - Soil	Miejscowość Locality	Ø cząstek gleby w mm Ø of soil particles in mm				Zawartość substancji organicznej Organic matter content %	pH	
			2- 0,1	0,1- 0,02	< 0,02	< 0,002		H ₂ O	KCl
			%					%	
1	Bielicowa. Tereny nizinne. Piasek gliniasty mocny. Podzolic soil. Lowland area. Loamy sand.	Poświętne pow. Płońsk	62	20	18	5	0,78	5,70	4,45
2	Bielicowa. Tereny nizinne. Piasek gliniasty mocny. Podzolic soil. Lowland area. Loamy sand.	Boglewice pow. Grójec	55	33	12	5	0,97	5,60	4,35
3	Pseudobielicowa. Tereny górzyste. Gлина średnia. Pseudopodzolic soil. Mountain area. Medium loam.	Krosno	22	39	39	15	5,00	5,70	4,62
4	Bielicowa. Tereny nizinne. /wapnowana od 40 lat/ Utwór pyłowy. Podzolic soil /limed for last 40 years/. Lowland area. Silty forma- tion.	Ursus pow. Pruszków	30	47	23	8	2,83	7,38	6,75
5	Brunatna. Gлина lekka sil- nie spiaszczona. Brown soil. Light loam with high sand admixture.	Laskowice pow. Swiecie	50	27	23	12	2,00	7,10	6,25
6	Czarnoziem. Gлина lekka słabo spiaszczona. Chernozem. Light loam with high sand admixture.	Łaszczów	28	40	32	12	2,10	6,35	5,45
7	Czarna ziemia. Gлина lekka silnie spiaszczona. Black earth. Light loam with high sand admixture.	Pszczelin pow. Pruszków	55	20	25	6	3,41	7,50	6,70
8	Rędzina. Gлина średnia. Rendzina soil. Medium loam.	Lipówka pow. Chełm	36	15	49	2	2,80	7,80	6,75

METODY

FRAKCJONOWANA ANALIZA GLEB

Do 20 g gleby przesianej przez sito o średnicy oczek 0,5 mm dodano 50 ml roztworu zawierającego 0,4 mg P₂O₅ w postaci KH₂PO₄, znakowanego ³²P. Po dodaniu roztworu glebę dokładnie wymieszano i pozostawiono w otwartej zlewce. Pod koniec tygodnia gleby były suszone lampami pod-

czerwieni w temperaturze 40-50°C. Następnie wymieszano je dokładnie i dodano 5 ml wody. Czynność tę powtarzano jeszcze dwukrotnie w odstępach tygodniowych. Pod koniec każdego tygodnia gleby były wysuszone i mieszane. Takie postępowanie z glebą miało naśladować warunki, w jakich gleba może się znaleźć w okresie lata. Po upływie miesiąca glebę jeszcze raz dokładnie wymieszano i pobrano 2 jednogramowe próbki do analizy.

Analizę prowadzono metodą Changa i Jacksona [4, 10], przyjmując za 100 aktywność roztworu po traktowaniu gleby stężonym kwasem nadchlorowym na gorąco (oznaczanie ogólnej zawartości fosforu) i wyliczono procentowy udział dodanego fosforu w poszczególnych frakcjach. W dwóch glebach analizę powtórzono po upływie następnego miesiąca.

FOSFORANY IZOTOPOWE WYMIENNE

Tę frakcję fosforu oznaczano zarówno w glebach wyjściowych, tj. przed frakcjonowaną analizą, jak po usunięciu poszczególnych frakcji. Do 1 g gleby dodawano 50 ml roztworu, zawierającego 0,02 mg P_2O_5 w postaci KH_2PO_4 i znakowanego ^{32}P . Po 16 godz roztwór odwirowywano i oznaczano w nim zawartość fosforu oraz aktywność ^{32}P . Na podstawie tych danych wyliczano zawartość fosforanów izotopowo-wymiennych według równania podanego przez Frieda [7]. W glebach wyjściowych oznaczano też fosforany izotopowo-wymienne po 48 godz wytrząsania gleby z roztworem zawierającym 0,06 mg P_2O_5 w 50 ml.

FOSFORANY NAWOZOWE ZASORBOWANE POWIERZCHNIOWO [17]

Do 5 g gleby dodano 5 ml roztworu zawierającego 0,1 mg P_2O_5 , znakowanego ^{32}P . Po tygodniu dodano 50 ml roztworu stanowiącego mieszaninę fosforanów sodu i potasu (600 ml 1/15 m Na_2HPO_4 + 400 ml 1/15 m KH_2PO_4) i wytrząsano 2 godz. Następnie odwirowano płyn z gleby i oznaczono w nim radioaktywność ^{32}P .

SKŁAD MECHANICZNY GLEB, SUBSTANCJA ORGANICZNA, pH

Skład mechaniczny gleb oznaczano metodą areometryczną Bouyoucosa-Cassagrande w modyfikacji Prószyńskiego, zawartość substancji organicznej metodą Iszcherkowa-Rołłowa, a pH przy użyciu elektrody szklanej.

CHARAKTERYSTYKA FOSFORANÓW W GLEBACH WYJŚCIOWYCH

Na podstawie wyników uzyskanych metodą Changa i Jacksona stan fosforanów w glebach (tab. 2), wziętych do doświadczeń, przedstawiał się następująco: w kwaśnych glebach bielcowych z woj. warszawskiego, w glebie pseudobielcowej z terenów górskich i w glebie brunatnej $\frac{3}{4}$ lub więcej (w najbardziej kwaśnej glebie z Boglewic aż 88%, w tym 44% okludowanych) wszystkiego fosforu nieorganicznego znajdowało się w fosforanach żelaza i glinu. Więcej było fosforanów żelaza (55-68%) niż fosforanów glinu (14-28%). Jeśli wziąć pod uwagę tylko nie okludowane fosforany, to w glebach bielcowych z terenów nizinnych była przewaga fosforanów glinu, a w glebie pseudobielcowej z Podkarpacia i w brunatnej z Pomorza — fosforanów żelaza. Fosforany wapnia stanowiły 11 do 27%. Zawartość fosforanów luźno związanych była znikoma. Silnie nawożona i wapnowana gleba bielcowa z Ursusa (gleba 4) zawierała znacznie mniej fosforanów żelaza. Było tu dość dużo fosforanów wapnia i fosforanów luźno związanych (fosforany przechodzące do wyciągu NH_4Cl). Łącznie stanowiły one blisko połowę nieorganicznych fosforanów w tej glebie.

Rędzina i czarna ziemia odznaczały się dużą zawartością fosforanów wapnia. Wynosiła ona w rędzinie 48%, a w czarnoziemie 43%. Zawartość fosforanów przechodzących do wyciągu NH_4Cl nie przekracza 2%. Czarna ziemia, jakkolwiek miała odczyn słabo zasadowy (pH 7,5), zawierała znacznie mniej fosforanów wapnia, bo tylko 27%, ale za to 11% fosforanów luźno związanych. Fosforany żelaza i glinu stanowiły 62% fosforanów nieorganicznych. W badaniach tych uwzględniono także tzw. przyswajalny fosfor oznaczając fosfor metodą Egnera-Riehma i fosforany izotopowo-wymienne. Fosfor oznaczony metodą Egnera-Riehma stanowił, z wyjątkiem gleb z Ursusa i z Pszczelina, od 5 do 8% fosforu nieorganicznego ogółem. Fosforany izotopowo-wymienne stanowiły 19 do 30%. Gleby o odczynie lekko zasadowym w ciągu długiego czasu silnie nawożone fosforem, a więc gleba bielcowa z Ursusa i czarna ziemia z Pszczelina, zawierały bardzo duże ilości fosforu luźno związanego, bo aż 24 mg P_2O_5 na 100 g gleby. Były to więc gleby bardzo zasobne w przyswajalne dla roślin fosforany. Potwierdza to również ilość fosforanów izotopowo-wymienialnych oraz zawartość fosforu oznaczonego metodą Egnera-Riehma, wynosząca ok. 80 mg $\text{P}_2\text{O}_5/100$ g gleby. Zawartość fosforu rozpuszczalnego w wodzie wynosiła 2 mg/100 g gleby.

Wyniki uzyskane na tych dwu glebach wskazują na możliwość stworzenia w glebie takich warunków, które pozwalają na utrzymanie w stanie przyswajalności aż 40% nieorganicznych fosforanów w glebie (łącznie z fosforanami okludowanymi). W tych glebach problem przechodzenia

Zawartość różnych frakcji fosforu w mg P₂O₅ na 100 g gleby
Content of different phosphorus fractions in mg of P₂O₅ per 100 g of soil

Nr No.	Gleba - Soil	Fosfor ogólny Total phosphorus	Fosfor w wyciągu NH ₄ Cl Phosphorus in NH ₄ Cl extract	Fosforany glinu Aluminium phosphates	Fosforany żelaza Iron phosphates	Fosforany wapnia Calcium phosphates	Okludowane fosforany żelaza Occluded iron phosphates	Okludowane fosforany glinu Occluded aluminium phosphates	Suma frakcji Sum of fractions	Fosfor metodą Egnera-Riehma Phosphorus determined by Egner-Riehm method	Fosforany izotopowo wymienne po 48 godz Exchangeable isotopic phosphates after 48 hours
1	Bielicowa Podzolic soil	113,8	2,3 /2,3/	26,7 /27,3/	29,3 /29,9/	23,6 /24,1/	14,4 /14,8/	1,6 /1,6/	97,9 /100/	6,8 / 7,0/	25,1 /25,6/
2	Bielicowa Podzolic soil	73,3	0,2 /0,5/	7,7 /20,8/	8,9 /24,1/	4,0 /10,8/	14,6 /39,5/	1,6 /4,3/	37,0 /100/	2,8 / 7,6/	7,1 /18,6/
3	Pseudobielicowa Pseudopodzolic	170,6	0,2 /0,2/	12,4 /13,8/	28,0 /31,1/	24,0 /26,9/	22,0 /24,4/	3,2 /3,6/	89,9 /100/	4,2 / 4,7/	24,4 /27,1/
4	Bielicowa Podzolic soil	227,5	24,1 /13,4/	49,4 /27,6/	20,2 /11,3/	60,5 /33,8/	22,3 /12,5/	2,5 /1,4/	179,0 /100/	77,5 /43,3/	54,0 /30,1/
5	Brunatna Brown soil	136,3	2,1 /1,8/	28,0 /23,9/	40,6 /34,8/	24,0 /20,5/	20,6 /17,6/	1,6 /1,4/	116,9 /100/	8,5 / 7,3/	31,2 /26,7/
6	Czarnoziem Chernozem	105,0	1,5 /2,0/	12,7 /10,6/	9,5 /12,4/	32,9 /42,9/	17,8 /23,2/	2,2 /2,9/	76,6 /100/	6,4 / 8,4/	20,2 /18,7/
7	Czarna ziemia Black earth	245,0	23,8 /10,6/	62,5 /28,0/	54,2 /24,2/	61,0 /27,3/	20,3 / 9,1/	1,7 /0,8/	223,5 /100/	83,0 /39,0/	62,0 /27,8/
8	Rędzina Rendzina soil	96,9	1,7 /2,3/	13,4 /18,4/	0,7 / 1,0/	35,2 /48,2/	19,3 /26,5/	2,6 /3,6/	72,9 /100/	4,6 / 6,4/	14,3 /19,6/

W nawiasach podano procentowy udział danej frakcji w ogólnej zawartości fosforu nieorganicznego.

In brackets the percentage of particular P fractions in the total inorganic phosphorus content is given.

fosforanów w związki niedostępne dla roślin można by właściwie pominąć. Jak na gleby o pH 7,4-7,5, jest w nich stosunkowo mało fosforanów wapnia. Należy jednak przypuszczać, że fosforany wapnia stanowią znaczną część fosforanów przechodzących do wyciągu w NH_4Cl . Sprawą tą zajmujemy się w dalszej pracy.

ZMIANY ZACHODZĄCE W DODANYM FOSFORANIE

Rozmieszczenie dodanego do gleby znakowanego fosforanu ^{32}P w poszczególnych frakcjach przedstawiało po miesiącu inny obraz niż zawartość fosforu ^{31}P w tych frakcjach w glebie wyjściowej (tab. 3). Zaznacza się, że znakowane fosforany ^{32}P oznaczano tylko we frakcjach fosforanów nie okludowanych. W celu dokładniejszego przedstawienia wyników dodany fosforan, choć był to związek zawierający ^{31}P , a tylko znakowany ^{32}P , oznaczano jako ^{32}P . Odnosi się to również do powstałych z niego związków w glebie.

Pominąwszy zrozumiwały fakt wyraźnie większej procentowej zawartości znakowanego fosforu we frakcji fosforanów luźno związanych widoczny jest znacznie mniejszy jego udział w fosforanach wapnia i to nawet w glebach o odczynie słabo zasadowym. Być może, część fosforanów wapnia przeszła do wyciągu w NH_4Cl , ponieważ ta frakcja fosforu w glebach o wysokim pH była dużo większa niż w pozostałych glebach.

Zawartość znakowanego fosforanu we frakcji fosforanów glinu była równa lub większa (z wyjątkiem rędzin) niż w glebach wyjściowych. Najwięcej fosforanów glinu (z dodanego fosforu), bo przeszło 58%, powstało w dwu nie wapnowanych glebach biellicowych z woj. warszawskiego. Odwrotnie było z fosforanami żelaza (^{32}P) w tych glebach, ponieważ procent ich był znacznie niższy niż w glebach wyjściowych ^{31}P .

Największy udział fosforanów żelaza (z dodanego fosforu) stwierdzono w glebie pseudobiellicowej z Podkarpacia i w glebie brunatnej z Pomorza. Fosforany te stanowiły ponad połowę wszystkich znakowanych fosforanów, gdy tymczasem w tej frakcji ^{31}P stanowił 43%. W pozostałych glebach fosforany żelaza (^{32}P) tworzyły się w większym procencie niż znajdowano je w glebach wyjściowych (^{31}P). Procentowy udział fosforanów żelaza był znacznie mniejszy niż fosforanów glinu.

Fosforany wapnia (^{32}P) przeważały jedynie w rędzinie. Procent ich był tylko nieco mniejszy niż w glebie wyjściowej.

W dwu glebach, a mianowicie w silnie kwaśnej glebie biellicowej z Boglewic i w glebie biellicowej wapnowanej o odczynie słabo zasadowym z Ursusa, frakcjonaną analizę fosforu przeprowadzono również po dwu

Procentowy udział ^{32}P w poszczególnych frakcjach fosforu glebowego, po 1 miesiącu od dodania znakowanych rozpuszczalnych fosforanów
 Percentage of ^{32}P in various phosphorus fractions in soil 1 month after addition of ^{32}P -labelled soluble phosphates

Nr No.	Gleba - Soil	Fosfor w wyciągu NH_4Cl Phosphorus in NH_4Cl extract	Fosforany glinu Aluminium phosphates	Fosforany żelaza Iron phosphates	Fosforany wapnia Calcium phosphates	Suma frakcji Sum of fractions	Metoda Egner - Riehm Egner - Riehm method
1	Bielicowa. Piasek gliniasty mocny. Podzolic soil. Loamy sand.	8,8 /1,7/	58,6 /33,0/	23,0 /36,2/	4,1 /29,1/	94,5 /100/	44,4 /8,4/
2	Bielicowa. Piasek gliniasty mocny. Podzolic soil. Loamy sand.	2,1 /1,0/	58,7 /37,0/	32,3 /42,8/	4,9 /19,2/	98,0 /100/	27,4 /13,5/
3	Pseudobielicowa. Gлина średnia. Pseudopodzolic soil. Medium loam.	3,5 /0,2/	29,9 /19,2/	51,3 /43,2/	15,6 /37,4/	100,3 /100/	22,2 /6,6/
4	Bielicowa. Utwór pyłowy. Podzolic soil. Silty formation.	33,9 /15,6/	37,3 /32,0/	18,9 /13,1/	4,9 /39,2/	95,0 /100/	70,1 /62,4/
5	Brunatna. Gлина lekka silnie spiaszczona. Brown soil. Light loam with high sand admixture.	3,9 /1,4/	28,6 /29,8/	51,0 /43,2/	8,9 /25,6/	92,4 /100/	45,5 /9,1/
6	Czarnozem. Gлина lekka słabo spiaszczona. Chernozem. Light loam with low sand admixture.	3,3 /1,6/	34,8 /22,7/	26,7 /17,0/	30,0 /58,7/	94,8 /100/	42,3 /11,4/
7	Czarna ziemia. Gлина lekka silnie spiaszczona. Black earth. Light loam with high sand admixture.	17,7 /7,0/	33,0 /32,7/	26,3 /28,4/	13,2 /31,9/	90,2 /100/	68,8 /43,4/
8	Rędzina. Gлина średnia. Rendzina soil. Medium loam.	11,8 /2,2/	15,9 /26,6/	3,9 /1,4/	61,0 /69,8/	92,6 /100/	46,3 /8,9/

W nawiasach podano procentowy udział poszczególnych frakcji fosforu ^{31}P w badanych glebach. Sumę fosforu w wymienionych frakcjach przyjęto za 100.

In brackets the percentage of particular P fractions ^{31}P in tested soils is given. The phosphorus sum in the fractions is taken for 100.

Procentowa zawartość ^{32}P w poszczególnych frakcjach fosforu glebowego po 2 miesiącach od dodania znakowanych rozpuszczalnych fosforanów
 Percentage of ^{32}P in particular soil phosphorus fractions in 2 months after addition of labelled soluble phosphates

Nr No.	Gleba - Soil	Fosfor w wyciągu NH_4Cl Phosphorus in NH_4Cl extract	Fosforany glinu Aluminium phosphates	Fosforany żelaza Iron phosphates	Fosforany wapnia Calcium phosphates	Suma frakcji Sum of fractions
2	Bielicowa. Podzolic soil	2,4	59,3	35,1	4,9	101,7
4	Bielicowa. Wapnowana w ciągu ostatnich 40 lat. Podzolic soil lined for the last 40 years	34,4	38,9	16,5	7,7	97,5

miesiącach (tab. 4). Nie było istotnych zmian w procentowym udziale poszczególnych frakcji fosforu (^{32}P) w ciągu tego miesiąca.

Przy rozpatrywaniu rozmieszczenia dodanego fosforu w poszczególnych frakcjach w glebie bielicowej z Ursusa i w czarnej ziemi (w mniejszym stopniu w rędzinie i w glebie bielicowej z Poświętnego) napotkano na trudności w interpretacji wyników ze względu na dość dużą zawartość fosforanów luźno związanych. Do wyciągu w NH_4Cl przechodzić może fosfor zarówno zaadsorbowany na powierzchni cząstek glebowych, jak też ze świeżo strąconych fosforanów wapnia. Prowadzone przez autorów dodatkowe badania nad rozpuszczalnością fosforanu dwuwapniowego w NH_4Cl i nad fosforanami zasorbowanymi powierzchniowo nie pozwoliły na rozwiązanie tych trudności. W 50 ml 1n NH_4Cl rozpuszczało się bowiem znacznie więcej fosforanu dwuwapniowego niż znaleziono w wyciągach z gleb z Ursusa i Pszczelina. Mogła się rozpuścić nawet cała zawartość fosforanów wapnia w tych glebach, oczywiście gdyby występowały w postaci fosforanu dwuwapniowego. Jeśli chodzi o procent dodanego fosforu, który został zaadsorbowany na powierzchni cząstek glebowych, to wynosił on w glebie z Ursusa 24,6%, z Pszczelina — 28,5%, z Poświętnego — 27,0%, a z Łaszczowa — 19%.

Porównując te dane z procentem znakowanych fosforanów, przechodzących do wyciągu z NH_4Cl , widzimy, że tylko w glebie bielicowej z Ursusa fosforany luźno związane (33,9%) przewyższały fosforany zasorbowane powierzchniowo (24,6%). W tym przypadku można przyjąć, że część fosforu z wyciągu NH_4Cl pochodziła z fosforanu dwuwapniowego. W pozostałych glebach tylko część fosforanów zasorbowanych powierzchniowo

przechodziła do wyciągu NH_4Cl , przy czym w każdej z tych gleb w innym stosunku. W rędzinie i czarnej ziemi przy dużej zawartości wapnia udział fosforanu wapnia w wyciągu NH_4Cl może być znaczny. Nie można jednak określić, jakie fosforany i w jakim stopniu przechodzą do tego wyciągu.

Obok badań nad przechodzeniem znakowanych fosforanów do różnych frakcji badano również, w jakim stopniu dodany fosfor przechodził w związki trudno dostępne dla roślin. Za podstawę do takiej oceny wzięto procent ^{32}P przechodzącego do wyciągu sporządzonego metodą Egnera-Riehma. Po miesiącu od dodania fosforu do gleby do wyciągu Egnera-Riehma przechodziło od 22 do 77% ^{32}P . Najmniej fosforanów w formie dostępnej (^{32}P) znalazło się w glebie pseudobielicowej z Podkarpacia (22%) i w silnie kwaśnej glebie bielicowej z Boglewic (27%), a najwięcej — w silnie wapnowanej glebie bielicowej z Ursusa (70%) i w czarnej ziemi z Pszczelina (69%). W ostatnich dwóch glebach przyswajalny fosfor występował w ilości przekraczającej dwukrotną zawartość fosforanów luźno związanych i fosforanów wapnia łącznie. Świadczy to, że fosfor w wyciągu Egnera-Riehma w połowie pochodził z fosforanów glinu i żelaza. Badania nad fosforanami izotopowo-wymiennymi (tab. 5) w glebie z Ursusa wykazały, że znaczna część tych fosforanów pochodzi z frakcji fosforanów glinu.

Analizę gleb powtórzono po upływie dalszego miesiąca. Nie stwierdzono istotnych zmian w zawartości fosforu przechodzącego do wyciągu Egnera-

T a b e l a 5

Ilość fosforanów izotopowo wymiennych w glebie po usunięciu różnych frakcji fosforu w mg P_2O_5 na 100 g gleby, po 16 godz.
Amount of isotopically exchangeable soil phosphates after removal of various phosphorus fractions, in mg of P_2O_5 per 100 g of soil, after 16 hours

Nr No.	Gleba Soil	Izotopowo wymienne fosforany po usunięciu różnych frakcji: Isotopically exchangeable phosphates after removal of various fractions:					
		gleba naturalna original soil	fosforu w wyciągu NH_4Cl of phosphorus in NH_4Cl extract /1/	1+fosforanów glinu of 1+ aluminium phosphates /2/	1+2+fosforanów żelaza of 1+2+ iron phosphates /3/	1+2+3+fosforanów wapnia of 1+2+3+ calcium phosphates /4/	1+2+3+4+okludowanych fosforanów żelaza of 1+2+3+4+ occluded iron phosphates
2	Bielicowa. Piasek gliniasty mocny. Podzolic soil. Loamy sand	1,60	1,45	1,82	1,49	0,94	0,19
4	Bielicowa. Utwór pyłowy. Podzolic soil. Silty formation	21,90	11,71	4,29	2,80	1,61	0,70

Riehma, z wyjątkiem rędziny, gdzie nastąpiło znaczne zmniejszenie tej formy fosforu (z 46 do 33%).

Jak wynika z podanego wyżej omówienia i danych umieszczonych w tab. 3, przechodzenie danego fosforu w poszczególne frakcje w pewnych glebach było podobne, a w innych zupełnie odmienne. Starając się dać odpowiedź, od czego zależy właśnie taki, a nie inny przebieg reakcji wiążących dodane rozpuszczalne fosforany, na pierwsze miejsce należy wysunąć odczyn i typ gleby oraz stan fosforanów. W najbardziej kwaśnej glebie bielicowej nr 2 przeszło 90% znakowanego fosforu znajdowało się w fosforanach żelaza i glinu. W rędzinie natomiast, a więc w glebie o najwyższym pH, fosforany te stanowiły tylko ok. 20% dodanego fosforu, a reszta znalazła się w fosforanach wapnia (61%) i w fosforanach luźno związanych (12%). Mamy tu najbardziej jaskrawy przykład różnicy w przemianach, jakim ulega dodany do gleby rozpuszczalny fosforan. Jest to wynikiem zarówno odczynu, jak i typu gleby. Odczyn gleby zależny tu był jednak od typu gleby.

Interesujący jest fakt, że jeżeli pominąć fosforany przechodzące do wyciągu NH_4Cl , to we wszystkich trzech glebach bielicowych z woj. warszawskiego bez względu na odczyn przeważały zdecydowanie fosforany glinu.

Procentowy udział ^{32}P w fosforanach luźno związanych i fosforanach przechodzących do wyciągu Egnera-Riehma nie zależał od typu gleby, ale od nawożenia fosforowego w przeszłości i od odczynu gleby. W utrzymaniu bardzo wysokiej zawartości związków dostępnych dla roślin w dwóch z badanych gleb niepoślednią rolę odegrała zapewne duża zawartość próchnicy. Niestety, nie mamy na to dowodów w postaci analiz chemicznych.

Badania nad fosforanami izotopowo-wymiennymi wskazują, że znaczną część fosforanów luźno związanych i fosforu, oznaczonego metodą Egnera-Riehma stanowią fosforany zasorbowane powierzchniowo.

Znaczny procent fosforu oznaczonego metodą Egnera-Riehma i fosforanów izotopowo-wymiennych stanowiły również fosforany glinu (a w mniejszym stopniu fosforany żelaza). Potwierdzałyby to wyniki badań prowadzonych w Kanadzie [14], gdzie stwierdzono, że na glebach o pH 5,3-7,0 spośród fosforanów wapnia, glinu i żelaza najbardziej podatne na wymycie były fosforany glinu.

Na przykładzie gleb bielicowych widzimy, że skład fosforanów w ramach jednego typu może się różnić i zmieniać pod wpływem nawożenia.

Podane w tej pracy wyniki są szczupłe i można je traktować tylko jako wstępne.

WNIOSKI

1. Kierunek zmian dodanego do gleby przyswajalnego fosforanu zależny był w zasadzie od typu gleby.

Jeśli pominiemy fosforany luźno związane, a weźmiemy pod uwagę tylko fosforany wapnia, glinu i żelaza, to w glebach biellicowych z terenów nizinnych większość stanowiły fosforany glinu; w glebie pseudobiellicowej z terenów górskich i w glebie brunatnej przeważały fosforany żelaza, w rędzinie zaś — fosforany wapnia. W czarnoziemiu i czarnej ziemi żadna frakcja fosforu nie przeważała zdecydowanie.

2. Silne nawożenie gleb (o $\text{pH} > 7,0$, zawierających dużo próchnicy) fosforem w ciągu długiego okresu powodowało nagromadzenie się dużej ilości luźno związanych fosforanów. Taki stan wysokiej zawartości tej frakcji powodował, że dodane znakowane fosforany w jeszcze większym procencie znalazły się wśród fosforanów przechodzących do wyciągu NH_4Cl .

Zmniejszanie się przyswajalności dodanych do gleb rozpuszczalnych fosforanów było bardzo różne. Po upływie jednego miesiąca od dodania do gleby fosforanu zawierającego ^{32}P przechodziło do wyciągu Egnera-Riehma od 22% (gleba pseudobiellicowa nr 3) do 70% (gleba biellicowa wapnowana nr 4, silnie nawożona fosforem) znakowanego fosforu. Po dwu miesiącach stan ten nie uległ zmianie z wyjątkiem rędziny, gdzie nastąpił spadek udziału znakowanego fosforanu z 46 do 33%.

LITERATURA

- [1] Al-Abbas A. H., Barber S. A.: A soil test for phosphorus based upon fractionation of soil phosphorus. I. Correlation of soil phosphorus fractions with plant-available phosphorus. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 28, 1964, 218-221.
- [2] Askinazi D.Z., Ginsburg K.E., Lebiediew Z.S.: Minieralnyje formy fosfora w poczwie i metody ich opriedielenija. Poczwowiedien., 5, 1963, 6-20.
- [3] Bray R. H., Kurtz Z. T.: Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils. Soil Sci., 59, 1945, 39-45.
- [4] Chang S. C., Jackson M. L.: Fractionation of soil phosphorus. Soil Sci., 84, 1957, 133-144.
- [5] Chang S.C., Jackson M.L.: Soil phosphorus fractions in some representative soils. Soil Sci., 9, 1958, 109-110.
- [6] Chang S. C., Chu W. K.: The fact of soluble phosphate applied to soils. Soil Sci., 12, nr 2, 1961, 286-293.
- [7] Fried M.: Measurement of plant nutrient supply of soils by radioactive isotopes. Atom Energy and Agric. A.A.A.S. Publ. 49, 1-18, 1957.
- [8] Herman R., Lederle: Bestimmung laktatlöslicher Phosphorsäure in Boden mit „Photorex“. Bodenkunde und Pflanzenernähr., 26, 7, 1954, 105-142.
- [9] Huffman E. O.: Reactions of phosphate in soil. Recent research by TVA. The Fertilizer Soc. Proc., 71, London 1962.

- [10] Jackson M.L.: Soil chemical analysis. Englewood Cliffs. 1960.
- [11] Larsen S., Gunary D., Sutton C. D.: The rate of immobilization of applied phosphate in relation to soil properties. 7. Soil Sci., 16, 1965, 141-148.
- [12] Lindsay W. Z., Taylor A. W.: Phosphate reaction products in soil and their availability to plants. Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci., Madison Wisc., USA, 1969, IV, 73, 580-589.
- [13] Lindsay W. Z., Frazier A. W., Stephenson: Identification of reaction products from phosphate fertilizers in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 26, 1962, 446-452.
- [14] Mackenzie A. F., Amer S. A.: Reactions of iron, aluminium and calcium phosphates in six Ontario soils. Plant and Soil, 21, 1964, 17-25.
- [15] Mattingly G.E.G.: The use of the isotope P^{32} in recent work in soil and fertilizer phosphorus. Soil and Fertilizers, Commonwealth Bur. Soil Sci., 20, 29, 1957, 68.
- [16] Moskal S., Petrovic M.: What happens to the phosphorus from superphosphate in the soil not absorbed by plants as established on the basis of field experiments carried on for many years. Roczn. glebozn., t. 14, dodatek, 1964, 81-89.
- [17] Sokołow A. W.: Opriedielenije uswojajennosti fosfatow poczwy i udobrenij pri pomoszczi radioaktywnego izotopa fosfora. Międzunarodn., Konf. po Mirn. Ispolz. A. E., Moskwa 1955, s. 12.
- [18] Sokołow A. W.: Zapasy w poczwach uswojajemych fosfatow i ich nakoplenije pri wniesieniu udobrenij. Poczwowiedien., 2, 1958, 1-9.
- [19] Sokołow A. W., Korickaja T. D., Maleina A. A.: Zapasy uswojajemnych fosfatow w poczwach zony swieklosiejaniija i metody opriedielenija obiesieczennosti poczw fosforom. Poczwowiedien., 1, 1961, 12-19.
- [20] Sutton C. D., Larsen S.: The residual value of fertilizer phosphate applied in two field experiments. Plant and Soil, 28, 1963, 267-272.
- [21] Walewa D. D., Moskal S.: Wpływ długoletniego zróżnicowanego nawożenia na zawartość różnych fosforanów w glebie. Roczn. glebozn., t. 18, 1968, z. 2, 523-535.
- [22] Warren R. G.: N.P.K. residues from fertilizer and farmyard manure, in long-term experiments at Rothamsted. The Fertilizer Soc. Meeting 23.II.1956. London.

С. МОСКАЛЬ, Д. ДЕЛЧЕВА-ВАЛЕВА

ПРЕВРАЩЕНИЕ ФОСФАТА КАЛИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ПОЧВ

Кафедра Агрохимии Варшавской Сельскохозяйственной Академии

Резюме

В 100-граммовые образцы 8 пахотных почв различного типа (3 подзолистые низинных территорий, 1 псевдоподзолистая из горной территории, 1 бурая, 1 чернозем, 1 темноцветная (чёрная) почва и 1 рендзина, таб. 1) вносили по 2 мг P_2O_5 в форме KH_2PO_4 меченного ^{32}P . Цель этого — выяснить, в какие формы превращается фосфат калия. Один месяц спустя в этих образцах был проведен фрак-

ционированный анализ почвенного фосфора по методу Ганга и Джексона. В отдельных фракциях наряду с ^{31}P определяли активность ^{32}P .

Распределение по фракциям внесенного фосфора меченного ^{32}P было иное, чем распределение фосфора ^{31}P в исходной почве. Оно оказывало зависимость от типа почвы, от ее ренкции и от содержания доступных фосфатов. Установлено, что в растворимости внесенного фосфата произошли большие изменения. В четырех почвах (подзолистая № 2, псевдоподзолистая, бурая и чернозем) находилось в форме слабо связанных фосфатов менее 4% от внесенного фосфора. В остальных почвах участие ^{32}P в этой фракции варьировало в пределах от 9 до 34%. Наибольшая активность ^{32}P в вытяжке NH_4Cl была констатирована в известкованной подзолистой почве № 4. Почва эта в течение 40 лет получала ежегодно в фосфорных туках свыше 100 кг P_2O_5 на гектар. В темноцветной почве, удобряемой фосфором менее интенсивно (около 70 кг P_2O_5 на га ежегодно), 18% ^{32}P находилось в первой фракции (в форме слабо связанных фосфатов).

Если не учитывать слабо связанных фосфатов, на содержание которых скаывается: внесение фосфорных удобрений в прошлом периоде, реакция почвы и содержание перегноя, то установленные изменения в прибавленном к почве усвояемом фосфате были зависимы в основном от типа почвы. В подзолистых почвах № 1, 2 и 4 большую часть составляли фосфаты алюминия. В псевдоподзолистой почве горных территорий (№ 3) и в бурой почве преобладали фосфаты железа, а в рендине фосфаты кальция. В черноземе и темноцветной почве не доминировала ни одна из фракций фосфора.

В двух подзолистых почвах (№ 2 и 4) проведен был повторно фракционированный анализ после второго месяца. В содержании отдельных фракций не было существенных различий, по сравнению с результатами анализа полученными после первого месяца.

Одновременно с фракционированным анализом фосфора были проведены исследования по „доступности для растений” внесенного фосфата, путем обозначения активности ^{32}P в вытяжке Эгнера-Рима. Понижение доступности внесенного в почву воднорастворимого фосфата проявлялось по разному. После одного месяца от внесения в почву меченного фосфата извлекалось вытяжкой Эгнера-Рима от 22% (псевдоподзолистая почва) до 70% ^{32}P подзолистая известкованная почва № 4, интенсивно удобряемая фосфором). После двух месяцев положение почти не изменилось за исключением рендины, где обнаружилось понижение участия меченного фосфата с 46 на 33%.

S. MOSKAL, D. DELCZEWA-WALEWA

POTASSIUM PHOSPHATE CHANGES IN VARIOUS SOIL TYPES

Department of Agricultural Chemistry Warsaw Agricultural Chemistry

Summary

To the 100 g-samples of 8 different arable soils (3 podzolic soils from lowland areas, 1 pseudopodzolic soil from mountain areas, 1 brown soil, 1 chernozem as well as 1 black earth and 1 rendzina soil (by 2 mg P_2O_5 in form of KH_2PO_4 labelled with ^{32}P were added. The aim of this measure was to explain, into what compounds

potassium phosphate is transformed. After 1 month, in these samples fractionation analysis of soil phosphorus was carried out, using the Chang and Jackson's method. In particular fractions, beside of ^{31}P , the activity of ^{32}P was determined.

The dislocation of the added labelled phosphorus (^{32}P) in particular fractions was different than the phosphorus (^{31}P) dislocation in original soil. It depended on soil type and on its reaction and available phosphates content. It has been stated that in solubility of the phosphates added considerable changes occurred. In four soils (podzolic soil No. 2, pseudopodzolic, brown soil and chernozem) less than 4% of the introduced phosphorus were in loosely bounded phosphates. In the remaining soils the ^{32}P percentage in this fraction fluctuated from 9 to 34%. The highest ^{32}P activity in the NH_4Cl extract has been stated in limed podzolic soil No. 4. This soil within the 40-year period obtained more than 100 kg/ha P_2O_5 per year in form of phosphorous fertilizers. In black earth, less intensively fertilized with phosphorus (about 70 kg/ha P_2O_5 per year), 18% ^{32}P was in the first fraction (in form of loosely bounded phosphates).

Having omitted loosely bounded phosphates, the content of which was influenced by phosphorous fertilization in the past, reaction and humus content, the changes in available phosphates depended, as a rule, on soil kind. In the podzolic soils Nos 1, 2 and 4 aluminium phosphates prevailed. In the pseudopodzolic soil No. 3 from mountain areas and in brown soil iron phosphates, in the rendzina soil calcium phosphates were in majority. In the chernozems and the black earth no decisive predominance of any fractions could be observed.

In two podzolic soils (Nos 2 and 4) the fractionation procedure was carried out once more at the end of the second month. No significant differences in the content of particular fractions have been stated, as compared to the analysis after the first month.

Simultaneously with the fractionation analysis of phosphorus, the investigation on "availability to plants" of the added phosphates through determining the ^{32}P activity in the Egner-Riehm extract was carried out. A reduction of availability of the soluble phosphate added to soil was quite different. In 1 month after addition of the labelled phosphorus to soil, into the Egner-Riehm extract went over from 22% (pseudopodzolic soil No. 3) to 70% of ^{32}P (limed podzolic soil No. 4, intensively fertilized with phosphorus). After 2 months the state remained unchanged, except the rendzina soil, where a labelled phosphorus percentage decrease from 46% down to 33% has been observed.

Wpłynęło do redakcji w lipcu 1968 r.