

STANISŁAW MOSKAL, DONKA DEŁCZEWA-WALEWA¹

PRZEMIANY NAWOZÓW FOSFOROWYCH W RÓŻNYCH TYPACH GLEB

Katedra Chemii Rolniczej SGGW
Kierownik — prof. dr J. Gorański

WSTĘP

Przechodzenie łatwo dostępnych dla roślin fosforanów w związki trudno przyswajalne jest jednym z ważniejszych problemów w nawożeniu. Powszechnie przyjmuje się, że wykorzystanie dodanego do gleby fosforu przez pierwszy plon roślin nie przekracza 20% [18, 22]. Z tego względu przemianom związków fosforowych w glebie i ich przyswajalności poświęca się wiele uwagi. Zmiany fosforanów w glebie są różnorodne i zależą głównie od właściwości danej gleby, wprowadzonego nawozu fosforowego oraz od innych stosowanych jednocześnie nawozów [3, 4]. Badania nad przemianami fosforu dotyczyć mogą zmian rozpuszczalności zastosowanych fosforanów lub określenia związków fosforu (bądź ich grup), powstałych w wyniku zetknięcia się nawozu z glebą [1, 2, 5, 6, 7, 10, 11, 13, 20, 21, 24, 25, 26].

Większość produktów reakcji zachodzących między nawozem a glebą jest nietrwała i ulega przekształceniom w formy bardziej stabilne. Takie związki, jak fosforan jednowapniowy i fosforan dwuamonowy tworzą przy małej wilgotności gleby wokół siebie roztwory nasycone lub dość silnie stężone, które reagują z glebą. Czteromolowy roztwór fosforanu jednowapniowego ma pH 1,5, a w obecności innych soli (chlorki, azotany), jak to ma miejsce przy mieszaniu nawozów, pH może obniżyć się do 0,5 [14]. Działanie takich roztworów jest bardzo silne. W miarę wzrostu odległości od granulki czy kryształu stężenie roztworu maleje, a działanie na fazę stałą gleby słabnie. Na miejscowe stężenie roztworu duży wpływ

¹ Dełczewa-Walewa — główny asystent w Instytucie Rolniczym im. G. Dymitrowa w Sofii.

wywiera stopień rozdrobnienia nawozu i równomierność jego wysiewu. Jeżeli nawóz jest w postaci sproszkowanej, to oczywiście jego wpływ na glebę przy dobrym wymieszaniu nie będzie tak duży jak nawozów granulowanych. W roztworach glebowych (pH gleby 5,5) w pobliżu granulek fosforanu jednowapniowego o średnicy 4 mm stwierdzono dość znaczne ilości jonów glinu i żelaza, przy czym ilości te były znacznie większe, gdy zawartość wody w glebie była mniejsza [14]. Inna sytuacja powstaje oczywiście w glebie po dodaniu fosforanu dwuamonowego. Lokalne działanie nawozów na glebę może być bardzo intensywne, ale biorąc pod uwagę całą masę gleby zmiany są nieznaczne.

Nawozy fosforowe w zależności od pH gleby ulegają różnym przemianom. Pomijając zrozumiałe różnice między glebami kwaśnymi i zasadowymi znaczny wpływ na produkty reakcji mogą mieć także mniejsze wahania w pH gleby. Na przykład po dodaniu fosforanu jednowapniowego do gleby o pH 7,5, wykształconej na skale zasobnej w węglan wapnia, powstawał głównie uwodniony fosforan dwuwapniowy, natomiast na glebie o pH 8,35, wytworzonej na skale bogatej w węglan wapnia, głównym produktem reakcji był koloidalny fosforan żelazowo-glinowy $(\text{Fe}\cdot\text{Al})\text{PO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ [9].

Przy stosowaniu granulowanych nawozów fosforowych duży wpływ na przemiany fosforu w glebie mogą mieć nawozy towarzyszące. Wpływają one bowiem na szybkość wychodzenia fosforu z granulek. Bouldin i współpracownicy [3, 4] badali wpływ CaCO_3 , KCl , NH_4NO_3 i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na przechodzenie fosforu z granulek $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Po 3 tygodniach stwierdzili, że dodatek CaCO_3 w ilości odpowiadającej wagowo fosforanowi utrudnił wyjście fosforu z granulek (pozostawało w nich aż 90% fosforu). Pozostałe nawozy ułatwiały wychodzenie fosforu. Szczególnie aktywny w tym względzie był siarczan amonu. W jego obecności (stosunek P_2O_5 do N jak 1 : 1) tylko 2% fosforu pozostało w granulkach. Na glebach zasadowych wapń może działać w podobny sposób jak CaCO_3 i powodować gorsze działanie nawozów granulowanych.

BADANIA WŁASNE

W poprzedniej pracy nad przemianami związków fosforowych w glebie [21] zajmowano się losami jednozasadowego fosforanu potasu w 8 typach gleb polskich. Fosforan ten dodawano do gleby w roztworze (stosunek gleby do roztworu wynosił 1 : 2,5).

Celem niniejszej pracy było stwierdzenie, jaką postać przyjmuje fosfor zawarty w stosowanych powszechnie nawozach fosforowych po zetknięciu ze spotykanymi u nas glebami. Do badań wzięto 4 typy gleb

(gleba bielnicowa ze Skierniewic, gleba pseudobielnicowa z Podkarpacia, czarnoziem z woj. lubelskiego, czarna ziemia z woj. warszawskiego, tab. 1) oraz 4 nawozy sztuczne znakowane radioaktywnym fosforanem ^{32}P : fosforan dwuamonowy, fosforan jednowapniowy, superfosfat i fosforan dwuwapniowy. Nawozy stosowano w postaci sproszkowanej. Gleba była nasycona wodą w 50%. Warunki reagowania nawozów z glebą były tu więc zbliżone do stanu, z jakim spotykamy się w praktyce. Znakowanie nawozów fosforowych za pomocą ^{32}P umożliwiło odróżnienie dodanego fosforu w poszczególnych frakcjach.

STOSOWANE METODY I ANALIZA GLEBY

Skład chemiczny oznaczono metodą aerometryczną Bouyoucosa w modyfikacji Cassagrande i Prószyńskiego. Zawartość substancji organicznej określano za pomocą metody Iszcherkowa-Rołłowa. Oznaczenie pH wykonano przy użyciu elektrody szklanej.

Tabela 1

Charakterystyka gleb użytych do doświadczeń
Characteristics of soils used in experiments

Gleba - Soil	Miejscowość Locality	Ø cząstek gleby w mm Ø of soil particles in mm				Zawartość sub- stancji orga- nicznej % Organic matter content %	pH	
		2-0,1	0,1- 0,02	< 0,02	< 0,002		H ₂ O	KCl
		%						
Bielnicowa. Piasek gliniasty mocny Podzolic soil. Heavy loamy sand	Skierniewice	64	17	19	8	0,94	5,70	4,60
Pseudobielnicowa. Gлина średnia Pseudopodzolic soil. Medium loam	Krosno	22	39	39	15	3,00	5,70	4,62
Czarnoziem. Gлина lekka słabo spiaszczona Chernozem. Light loam with slight sand admixtu- re	Łaszczów	28	40	32	12	2,10	6,35	5,45
Czarna ziemia. Gлина lekka silnie spiaszczona. Black earth. Light loam with considerable sand admixture	Pszczelin	55	20	25	6	3,41	7,50	6,70

Oznaczenia poszczególnych frakcji fosforu w glebie przeprowadzono metodą Changa i Jacksona [5, 10]. Fosfor ogółem oznaczono przez gotowanie gleby w kwasie azotowym, a następnie w kwasie nadchlorowym według Jacksona [10]. Udział dodanego do gleby fosforu (^{32}P) w poszczególnych frakcjach wyliczano w stosunku do aktywności ^{32}P w ogólnej zawartości fosforu w wyciągu.

CHARAKTERYSTYKA FOSFORU W GLEBACH UŻYTYCH DO DOŚWIADCZEN

W glebie bielcowej ze Skierniewic około 3/4 fosforu było w związkach nieorganicznych. Przeważały okludowane fosforany żelaza (59%). Jest to wyjątkowo wysoki procent fosforu w tej postaci. Wśród nie okludowanych fosforanów najwięcej było fosforanów glinu. Do wyciągu w NH_4Cl przechodziła tylko znikoma ilość fosforu.

T a b e l a 2

Charakterystyka fosforu glebowego
Soil phosphorus characteristics

Nr gle- by Soil No.	Fos- for ogó- łem Total phosp- horus	Fosfor w wyciągu NH_4Cl Phosp- horus in NH_4Cl extract	Fosfo- rany glinu Alumi- nium phospha- te	Fosfo- rany żelaza Iron phos- phate	Fosfo- rany wapnia Calcium phos- phate	Okludowa- ne fosfo- rany żelaza Ocluded iron phos- phate	Okludowa- ne fosfo- rany glinu Ocluded aluminium phosphate	Suma frakcji /2-7/ Sum of frac- tions	Fosfor metoda Egnera- Riehma Phos- phorus deter- mined by Egner- Rieh- ma method
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	100,6	0,4 /0,5/	11,2 /15,3/	7,7 /10,5/	7,7 /10,5/	43,4 /59,1/	3,0 /4,1/	73,4 /100,0/	5,4
2	170,6	0,2 /0,2/	12,4 /13,8/	28,0 /31,1/	24,0 /26,7/	22,0 /24,5/	3,2 /3,5/	89,9 /100,0/	4,2
3	105,0	1,5 /2,0/	12,7 /16,6/	9,5 /12,4/	32,9 /42,9/	17,8 /23,2/	2,2 /2,9/	76,6 /100,0/	6,4
4	275,6	23,8 /10,6/	62,5 /28,0/	54,2 /24,2/	61,0 /27,3/	20,3 /9,1/	1,7 /0,6/	223,5 /100,0/	83,0

W nawiasach podano w % udział frakcji w fosforze nieorganicznym
In brackets the percentage of fractions in inorganic phosphorus is given

W pseudobielcowej glebie z Podkarpacia najwięcej było nie okludowanych fosforanów glinu (31%), a następnie fosforanów wapnia (27%) i okludowanych fosforanów żelaza (24%). Do wyciągu w NH_4Cl fosfor nie przechodził prawie zupełnie.

W czarnoziemie największą frakcję stanowiły fosforany wapnia (43%). Inne frakcje układały się w następującej kolejności: okludowane fosforany żelaza > nie okludowane fosforany glinu > nie okludowane fosforany żelaza.

Czarna ziemia odznaczała się stosunkowo dużą ilością fosforanów przechodzących do wyciągu w NH_4Cl i niewielką ilością fosforanów okludowanych. Pozostała część fosforu nieorganicznego podzielona była mniej więcej równomiernie między fosforany glinu, żelaza i wapnia.

PRZYGOTOWANIE NAWOZÓW ZNAKOWANYCH ^{32}P

Fosforan dwuamonowy. Do stężonego roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dodano bežnośnikowy $\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$ (do naczynia z $\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$, przeznaczonym do omawianego doświadczenia, dodano 0,1 mg P_2O_5 w postaci $\text{H}_3^{31}\text{PO}_4$) i całość doprowadzono za pomocą amoniaku do pH 8,0. Następnie roztwór ten odparowano przy 30°C .

Fosforan jednowapniowy. Do roztworu $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ dodano bežnośnikowy $\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$ i po wymieszaniu odparowano do sucha przy 30°C .

Superfosfat. Do superfosfatu o zawartości 17,52% P_2O_5 , rozpuszczalnego w wodzie (18,03% P_2O_5 ogółem), dodano wodę destylowaną i bežnośnikowy $\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$ i po dwu dniach wysuszono przy 30°C .

Fosforan dwuwapniowy. Nawóz ten sporządzono z fosforanu jednowapniowego, ^{32}P i CaCO_3 według Hilla, Focha i Mullinsa [8].

Wszystkie nawozy były dobrze rozdrobnione i wymieszane.

METODYKA BADAŃ

Doświadczenie prowadzono w 100-gramowych próbkach gleby, do których dodawano poszczególne nawozy w postaci proszków, w ilości odpowiadającej 2 mg P_2O_5 . Dodany nawóz mieszano z glebą za pomocą bagietki. Zawartość wody w glebie wynosiła 50% jej maksymalnej pojemności wodnej. W czasie trwania doświadczenia gleby nie mieszano. Uczyniono to dopiero po upływie przewidzianego czasu w celu uzyskania jednorodnego materiału, umożliwiającego pobranie 2 reprezentatywnych próbek. Nawóz pozostawał w kontakcie z glebą 1 tydzień lub 1 miesiąc. Po upływie tego czasu przeprowadzano frakcjonowaną analizę fosforu glebowego w związkach nie okludowanych.

WYNIKI DOŚWIADCZENIA

Otrzymane wyniki można by rozpatrywać dwoma sposobami: można śledzić losy związków fosforowych z każdego nawozu na różnych glebach lub losy związków fosforowych z wszystkich nawozów na poszczególnych glebach. Wybrano tę drugą możliwość.

Przemiany dodanych do gleby nawozów fosforowych były różne. Obserwowano powstawanie różnych fosforanów z dodanych nawozów, jak również spadek rozpuszczalności nawozu w czasie trwania doświadczenia. Miernikiem rozpuszczalności była ilość fosforu przechodzącego do wyciągu w NH_4Cl (fosforany luźno związane). Fosforany te bardzo łatwo przechodzą do roztworu i są dostępne dla roślin w większym stopniu niż fosfor oznaczony metodą Egnera-Riehma.

W glebie biellicowej po tygodniu od dodania nawozów 1/6 fosforanów była jeszcze w formie luźno związanej. Po miesiącu ilość tych fosforanów zmniejszyła się o połowę. Większość fosforu (55%) z wszystkich stosowanych w doświadczeniu nawozów znalazła się we frakcji fosforanów glinu. Widoczna była tendencja do zwiększania się tej frakcji w mia-

T a b e l a 3

Procentowy udział znakowanych ^{32}P nawozów w poszczególnych frakcjach fosforu glebowego w glebie biellicowej
Percentage of ^{32}P labelled fertilizers in particular soil phosphorus fractions of podzolic soil

Nawóz Fertilizer	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
Po 1 tygodniu - After 1 week					
Fosforan dwuamonowy Diammonium phosphate	16,2	52,9	27,1	2,7	98,9
Fosforan jednowapniowy Monocalcium phosphate	15,6	56,8	20,9	2,7	96,0
Superfosfat Superphosphate	14,3	56,3	17,1	3,9	91,6
Fosforan dwuwapniowy Dicalcium phosphate	16,4	55,0	15,5	10,7	97,6
Po 1 miesiącu - After 1 month					
Fosforan dwuamonowy Diammonium phosphate	9,5	61,9	23,5	3,8	98,7
Fosforan jednowapniowy Monocalcium phosphate	7,7	59,2	22,9	1,7	91,5
Superfosfat Superphosphate	8,7	61,1	22,0	2,1	93,2
Fosforan dwuwapniowy Dicalcium phosphate	8,7	57,4	20,0	13,7	99,8

T a b e l a 4

Procentowy udział znakowanych ^{32}P nawozów w różnych frakcjach fosforu glebowego w glebie pseudobielicowej

Percentage of ^{32}P labelled fertilizers in different soil phosphorus fractions of pseudopodzolic soil

Nawóz Fertilizer	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
Po 1 tygodniu - After 1 week					
Fosforan dwuamonowy Diammonium phosphate	3,3	40,0	47,0	8,0	98,3
Fosforan jednowapniowy Monocalcium phosphate	3,5	33,5	50,6	8,5	96,1
Superfosfat Superphosphate	4,4	34,3	47,6	6,7	93,0
Fosforan dwuwapniowy Dicalcium phosphate	6,6	33,0	45,4	12,7	97,7
Po 1 miesiącu - After 1 month					
Fosforan dwuamonowy Diammonium phosphate	2,1	53,3	43,2	8,5	90,0
Fosforan jednowapniowy Monocalcium phosphate	2,0	32,5	53,0	8,8	96,3
Superfosfat Superphosphate	2,0	34,3	50,8	8,5	95,4
Fosforan dwuwapniowy Dicalcium phosphate	2,0	52,2	43,2	12,7	90,1

rę upływu czasu. Ilość powstałych fosforanów glinu była podobna dla wszystkich nawozów. Procent fosforanów żelaza w pierwszym terminie zależny był od nawozu. Najwięcej (27%) tych fosforanów powstało z fosforanu amonu, a najmniej — z fosforanu dwuwapniowego. W drugim terminie różnice między nawozami zmniejszyły się, ale kolejność ich pozostała bez zmian. Zawartość znakowanych fosforanów wapnia była znikoma (3%) z wyjątkiem fosforanu dwuwapniowego (11% w I, a 14% w II terminie).

W czarnoziemie rozmieszczenie dodanego fosforu w poszczególnych frakcjach było nieco podobne do stanu w glebie bielicowej, z tym że mniejsza była rozpiętość między zawartością fosforanów glinu i żelaza. Wśród tych dwu frakcji fosforu po miesiącu od wprowadzenia fosforu

do gleby widoczne było znaczne zróżnicowanie, wywołane zastosowaniem poszczególnych nawozów. Z fosforanu amonu powstało znacznie więcej fosforanu glinu (59%) niż z fosforanu wapnia (41—47%). Mniej było natomiast znakowanego fosforu we frakcji fosforanów żelaza. Czarnoziem był jedyną glebą, w której powstały różnice w procentowej zawartości znakowanych fosforanów luźno związanych wskutek użycia różnych nawozów. Wyższą zawartość tej frakcji stwierdzono w glebie, do której dodany był fosforan dwuwapniowy.

Dla czarnej ziemi charakterystyczna była wysoka (ponad 30%) zawartość fosforanów przechodzących do wyciągu w NH_4Cl i to w obu terminach wykonywania analiz. Nie było tu różnic między nawozami. W pozostałych frakcjach fosforu zaistniały różnice w produktach powsta-

T a b e l a 5

Procentowy udział znakowanych ^{32}P nawozów w różnych frakcjach fosforu glebowego w czarnoziemie
Percentage of ^{32}P labelled fertilizers in different soil phosphorus fractions of chernozem

Nawóz Fertilizer	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
Po 1 tygodniu - After 1 week					
Fosforan dwuamionowy Diammonium phosphate	14,2	53,3	27,4	2,6	97,5
Fosforan jednowapniowy Monocalcium phosphate	10,8	47,8	37,4	3,1	99,1
Superfosfat Superphosphate	13,1	47,3	28,4	5,4	94,2
Fosforan dwuwapniowy Dicalcium phosphate	20,3	45,1	21,4	12,5	99,3
Po 1 miesiącu - After 1 month					
Fosforan dwuamionowy Diammonium phosphate	9,9	59,1	27,4	4,7	101,1
Fosforan jednowapniowy Monocalcium phosphate	6,6	41,3	42,7	4,8	95,4
Superfosfat Superphosphate	7,7	43,0	36,8	7,8	94,5
Fosforan dwuwapniowy Dicalcium phosphate	12,8	47,2	23,9	13,4	97,3

T a b e l a 6

Procentowy udział znakowanych ^{32}P nawozów w różnych frakcjach fosforu glebowego w czarnej ziemi
 Percentage of ^{32}P labelled fertilizers in different soil phosphorus fractions of black earth

Nawóz Fertilizer	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
Po 1 tygodniu - After 1 week					
Fosforan dwuamonowy Diammonium phosphate	34,7	36,1	20,8	3,7	95,3
Fosforan jednowapniowy Monocalcium phosphate	36,1	35,7	21,9	5,0	98,7
Superfosfat Superphosphate	38,2	37,3	20,0	4,9	100,4
Fosforan dwuwapniowy Dicalcium phosphate	35,2	33,6	10,7	20,7	99,5
Po 1 miesiącu - After 1 month					
Fosforan dwuamonowy Diammonium phosphate	33,7	36,0	24,7	4,0	98,4
Fosforan jednowapniowy Monocalcium phosphate	31,1	34,7	20,4	6,0	92,2
Superfosfat Superphosphate	32,9	38,5	21,1	6,5	99,9
Fosforan dwuwapniowy Dicalcium phosphate	32,9	31,8	10,0	22,8	97,5

łych w wyniku zetknięcia się poszczególnych nawozów z glebą. Gleba z fosforanem dwuwapniowym różniła się od gleb z innymi nawozami tym, że ponad 1/5 dodanego fosforu pozostała w postaci fosforanów wapnia, a w nie okrudowanych fosforanach żelaza było tylko 10% ^{32}P . Z innych nawozów zaledwie kilka procent fosforu znalazło się we frakcji fosforanów wapnia. Dwukrotnie wyższa była natomiast zawartość fosforanów żelaza.

W pseudobielicowej glebie z terenów podgórskich stwierdzono najniższy spośród badanych gleb poziom fosforanów luźno związanych. Ilość tych fosforanów po upływie miesiąca zmniejszyła się do 2% w glebach z każdym z nawozów. Po jednym tygodniu od dodania nawozów było niewielkie zróżnicowanie zawartości fosforanów luźno związanych. Naj-

więcej było ich po zastosowaniu fosforanu dwuwapniowego. Największy procent fosforu z wszystkich nawozów znaleziono w fosforanach żelaza. Do frakcji tej z fosforanu dwuwapniowego przeszło ponad 40%, a z pozostałych nawozów ok. 50% znakowanego fosforu. Najwięcej fosforanów glinu powstało z fosforanu dwuamonowego. Frakcja ta była drugą co do wielkości po fosforanach żelaza. Największą zawartość znakowanych fosforanów wapnia stwierdzono w glebie, do której dodano fosforan dwuwapniowy. Zawartość fosforanów wapnia przy wszystkich nawozach była większa niż w pozostałych glebach (z wyjątkiem fosforanu dwuwapniowego w czarnej ziemi). Warto tu zaznaczyć, że jakkolwiek pH tej gleby było takie samo jak gleby ze Skierniewic, to produkty przemian nawozów fosforowych wyraźnie się różniły.

DYSKUSJA

Z przedstawionych danych wynika, że na przemiany nawozów fosforowych w glebach miały wpływ przede wszystkim ich właściwości, a następnie stopień rozpuszczalności nawozu. Jak już stwierdziliśmy w poprzedniej pracy, typ gleby wywierał charakterystyczny wpływ na produkty powstałe z dodanego związku fosforowego. Obecne doświadczenie przy użyciu 4 nawozów fosforowych potwierdza to spostrzeżenie. Na skład powstałych z nawozu fosforanów większy wpływ miały właściwości gleby niż właściwości nawozów. Są jednak pewne istotne różnice między produktami powstałymi z niektórych nawozów. Niezależnie od typu gleby fosforan dwuwapniowy wyróżniał się od pozostałych trzech nawozów, które są rozpuszczalne w wodzie. Różnica ta polegała na większym udziale znakowanego fosforu w fosforanach wapnia, a mniejszym udziale w fosforanach żelaza. Największe zróżnicowanie nastąpiło w czarnej ziemi. W czarnoziemiu różnica powstała także w fosforanach luźno związanych. Wśród nawozów zawierających fosfor w związkach rozpuszczalnych w wodzie fosforan jednowapniowy i superfosfat dawały taki sam rozkład ^{32}P w poszczególnych frakcjach. Wynika z tego, że siarczan wapnia w superfosfacie nie wpływał na reakcje zachodzące między fosforanem jednowapniowym i kwasem fosforowym a glebą. Fosforan dwuamonowy na glebie bielcowej i czarnej ziemi zachował się podobnie jak fosforan jednowapniowy, natomiast na glebie pseudobielcowej, a zwłaszcza na czarnoziemiu nawozy te różniły się. Na czarnoziemiu po upływie miesiąca od dodania fosforanu dwuamonowego powstało 59% fosforanów glinu i 27% fosforanów żelaza, natomiast w przypadku fosforanu jednowapniowego wymienione frakcje fosforu stanowiły odpowiednio 41 i 42%. Nie było różnicy w fosforanach wapnia i fosforanach luźno związanych.

Przy użyciu fosforu w postaci KH_2PO_4 w roztworze (stosunek gleby do roztworu jak 1 : 2,5) w niektórych glebach (np. czarna ziemia) rozmieszczenie dodanego fosforu w poszczególnych frakcjach było podobne, a w innych (np. czarnoziem) istotnie się różniło [24] od wyników przedstawionych w tej pracy. Wskazuje to, że stężenie nawozów na niektórych glebach może mieć istotne znaczenie. Dotyczy to w dużej mierze różnej przyswajalności fosforu z nawozów granulowanych i sproszkowanych.

Przemiany nawozów fosforowych w glebie zachodzą szybko. Już po tygodniu fosfor z dodanych nawozów przekształcony został „w związki charakterystyczne” dla danej gleby. Pod tym terminem mamy na myśli frakcję fosforu, która tworzyła się z wszystkich nawozów na danej glebie w największej ilości, np. na glebie biellicowej — fosforany glinu, a na pseudobiellicowej — fosforany żelaza. Procentowa zawartość fosforu-32 z różnych nawozów w danej frakcji była podobna lub różna, ale większa niż w innych frakcjach. Interesujące jest, że fosforan dwuwapniowy uległ już w tym czasie rozpuszczeniu i przekształceniu w inne związki fosforu. Należy tu zauważyć, że fosforan dwuwapniowy nie wchodzi w skład frakcji fosforanów wapnia, ponieważ rozpuszcza się w NH_4Cl (w takiej ilości, w jakiej występuje w glebie i przy stosunku gleby do roztworu jak 1 : 50) i przechodzi do frakcji fosforanów luźno związanych. Czy fosforan dwuwapniowy istniał w glebie w czasie przeprowadzania analizy, trudno stwierdzić, ponieważ do wyciągu w NH_4Cl przechodzi również fosforan zaadsorbowany powierzchniowo i wymiennie. Tylko w czarnoziemie ilość fosforanów luźno związanych była większa niż z innych nawozów, co mogłoby ewentualnie świadczyć, że niewielka część fosforanu dwuwapniowego nie uległa jeszcze hydrolizie.

WNIOSKI

1. Typ gleby wpływał wyraźnie na przemiany fosforu z wszystkich badanych znakowanych ^{32}P nawozów (fosforan dwuamonowy, fosforan jednowapniowy, superfosfat i fosforan dwuwapniowy). Po tygodniu od dodania nawozów w glebie biellicowej wśród powstałych związków fosforowych zdecydowanie przeważały fosforany glinu. Również w czarnoziemie największa ilość fosforu nawozowego znalazła się w fosforanie glinu. W glebie pseudobiellicowej powstało najwięcej fosforanów żelaza. Charakterystyczna była również znikoma ilość fosforanów luźno związanych. W czarnej ziemi o bardzo dużej ilości fosforu ogółem i przyswajalnego najwięcej znakowanego fosforu znalazło się we frakcji fosforanów luźno związanych i w fosforanach glinu. Po miesiącu przedstawiony stan fo-

sforanów zmienił się bardzo mało. W czarnej ziemi znaczny wpływ na stan fosforanów mogło wywierać poprzednie długoletnie intensywne nawożenie fosforowe.

2. Różnice w rozmieszczeniu znakowanego fosforu w poszczególnych frakcjach, spowodowane zastosowaniem różnych nawozów, były mniejsze i nie dotyczyły wszystkich nawozów. Widoczna była różnica między składem fosforanów powstałych z nawozów zawierających fosfor rozpuszczalny w wodzie a składem fosforanów z fosforanu dwuwapniowego. Z tego ostatniego we wszystkich glebach pozostawała zawsze większa ilość fosforanów wapnia. Towarzyszyła temu mniejsza zawartość innych frakcji, przeważnie fosforanów żelaza. Istotne różnice między innymi produktami, powstałymi z poszczególnych nawozów, zaistniały tylko w czarnej ziemi. Z fosforanu dwuamonowego powstało znacznie więcej fosforanów glinu, a z fosforanu dwuwapniowego więcej fosforanów luźno związanych niż z innych nawozów. Było też znaczne zróżnicowanie w powstawaniu fosforanów żelaza.

3. Pomimo daleko idących przemian związków fosforowych po upływie miesiąca od mieszania nawozów z glebą rozpuszczalność fosforanów powstałych z dodanych nawozów była kilkakrotnie lepsza niż fosforanów glebowych, przy czym widoczne są duże różnice między poszczególnymi glebami.

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, 218—221, 1964.
- [2] Askinasi D. Z., Ginzburg K. E., Lebiediew Z. S.: Mineralnyje formy fosfora w poczwie i metody ich opriedielenija. *Poczwowiedien.*, 5, 1963, 6—20.
- [3] Bouldin D. R., Sample E. C.: The effect of associated salts on the availability of concentrated superphosphate. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 22, 1958, 124—129.
- [4] Bouldin D. R., Lehr J. H., Sample E. C.: The effect of associated salts on transformations of monocalcium phosphate monohydrate at the site of application. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 24, 1960, 464—468.
- [6] Chang S. C., Jackson L. M.: Soil phosphorus fractions in some representative soils. *7. Soil Sci.*, 9, 1958, 109—110.
- [7] Chang S. C., Chu W. K.: The fate of soluble phosphate applied to soils. *7. Soil Sci.* 12, nr 2, 1961, 286—293.
- [8] Hill W. L., Fox E. J., Mullins J. F.: Preparation of radioactive phosphate fertilizers. *Ind. Eng. Chem.*, 4, 1949, 1328—1334.

- [9] Hoffman E. O.: Reactions of phosphate in soil. Recent research by TVA. The fertilizer Society Proc., 71, London 1962.
- [10] Jackson M. Z.: Soil chemical analysis. Eaglewood Cliffs., 1960.
- [11] Larsen S., Gunary D., Devine J. R.: Stability of granular dicalcium phosphate dihydrate in soil. Nautre, 204, 1964, nr 4963.
- [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] Lindsay W. L., Stephenson H. F.: The nature of the reactions of monocalcium phosphate monohydrate in soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 23, 1959, 12—18.
- [15] Lindsay W. L., Stephenson F. F.: Nature of the reaction of monocalcium phosphate monohydrate in soils. II Dissolution and precipitation reactions involving iron, aluminium, manganese, and calcium. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 23, 1939, 18—22.
- [16] Lindsay W. L., Moreno E. C.: Phosphate phase equilibria in soils. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 24, 1960, 177—182.
- [17] Mackenzie A. F., Amer S. A.: Reactions of iron, aluminium and calcium phosphate in six Ontario soils. Plant and Soil, 21, 1964, 17—25.
- [18] Moskal S., Petrovic M.: What happens to the phosphorus from superphosphate in the soil absorbed by plants as established on the basis of field experiments carried on for many years. Roczn. Glebozn., t. 14 (dod.), 81—89.
- [19] Mattingly G. E. G., Widdowson F. V.: Uptake of phosphorus from ³²P labelled superphosphate by field crops. Part. I. Effects of simultaneous application of non-radioactive phosphorus fertilizers. Plant and Soil, IX, 1958, 286—304. Part. II. Comparison of placed and broadcast applications to barley. Plant and Soil, X, 1958, 161—175.
- [20] Moreno E. C., Lindsay W. L., Osborn G.: Reaction of dicalcium phosphate dihydrate in soils. Soil Sci., 90, 1960, 58—68.
- [21] Moskal S., Walewa D. D.: Przemiany fosforanu potasu w różnych typach gleb. Roczn. Glebozn. t. 20, z. 1, 1969.
- [22] Nelson W. L. et al.: Application of tracer technique to studies of phosphatic fertilizer utilization by crops. 2. Field experiments. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 12, 1948, 113—118.
- [23] Sokołow A. W.: Opriedielenije uswojajemosti izotopa fosfora. Międzynarodn. Konf. po Miru Ispolz. A.E., Moskwa 1955, s. 12.
- [24] Sokołow A. W., Korickaja T. D., Maleina A. A.: Zapasy uswojajemych fosfatow w poczwach zony swieklosiejaniija i metody opriedielenija obiespieczennosti poczw fosforom. Poczwowiedien., 1, 1961, 12—19.
- [25] Sutton C. D., Larsen S.: The residual value of fertilizer phosphate applied in two field experiments. Plant and Soil, 28, 1963, 267—272.
- [26] Walewa-Dełczewa D., Moskal S.: Wpływ długoletniego zróżnicowanego nawożenia na zawartość różnych fosforanów w glebie. Roczn. Glebozn., 18, 1968, z. 2, 523—535.

С. МОСКАЛЬ, Д. ДЕЛЕВА-ВАЛЕВА

ПРЕВРАЩЕНИЕ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ПОЧВ

Кафедра Агрохимии, Варшавская Сельскохозяйственная Академия

Резюме

Изучали превращение фосфорных удобрений (двухзамещенный фосфорнокислый аммоний, однозамещенный фосфорнокислый кальций, суперфосфат, двухзамещенный фосфорнокислый кальций) в различных типах почв (подзолистая, псевдоподзолистая, чернозем, темноцветная почва). Удобрения были мечены фосфором ^{32}P . После недельного и месячного срока от внесения в почву удобрений (в порошковидной форме) проведен был фракционированный анализ почвенного фосфора по методу Чанга и Джексона. Согласно измерениям активности ^{32}P в отдельных почвенных вытяжках определяли процентное участие фосфора удобрений в различных фракциях почвенного фосфора. На превращение фосфора удобрений, наряду со свойствами почв, отчетливо влияла степень растворимости данного удобрения. В подзолистой почве среди образовавшихся фосфорных соединений преобладали фосфаты алюминия. В меньшей степени это обнаружилось и в черноземе. В псевдоподзолистой почве доминировали фосфаты железа. Характерной особенностью этой почвы было наличие минимального количества слабо связанных фосфатов. В темноцветной почве, естественно богатой валовым и усвояемым фосфором, наибольшее количество меченого фосфора перешло во фракцию слабосвязанных фосфатов и в форму фосфатов алюминия. Что касается влияния вида удобрений на превращение фосфора удобрений в почве, то из двухзамещенного фосфорнокислого кальция во всех почвах образовалось большее количество фосфатов кальция. Существенные различия в содержании других меченых фосфатов выявились только в черноземе. Из двухзамещенного фосфорнокислого аммония заметно больше формировалось фосфатов алюминия а из двухзамещенного фосфорнокислого кальция — больше фосфатов слабо связанных, чем из остальных видов удобрений. Кроме того отмечена значительная фиддеренциация в образовании фосфатов железа из отдельных удобрений.

S. MOSKAL, D. DEŁCZEWA-WALEWA

TRANSFORMATIONS OF PHOSPHORUS FERTILIZERS
IN DIFFERENT SOIL TYPES

Department of Agrochemistry Warsaw Agricultural University

Summary

The investigations on transformation of phosphorus fertilizers (diammonium phosphate, monocalcium phosphate, superphosphate and dicalcium phosphate) in different soil types (podzolic soil and pseudopodzolic soil, chernozem, black earth) were carried out.

The fertilizers were labelled with phosphorus ^{32}P . One week and one month after addition of fertilizers (in pulverized form) into soil, the fractional analysis of soil phosphorus was carried out using the method of Chang and Jackson. On the basis of ^{32}P activity measurements in particular soil extracts, the percentage of added phosphorus was determined in particular soil phosphorus fractions. The fertilizer phosphorus transformations were distinctly influenced by fertilizer solubility degree. On podzolic soil, among developed phosphorus compounds, a distinct prevalence of aluminium phosphates was stated. That was observed to a lesser degree also in chernozem. In pseudopodzolic soil there formed the highest amount of iron phosphates. This soil characterized itself also by an insignificant amount of loosely bounded phosphates. In black earth, very abundant from nature in total and available phosphorus, the highest amounts of the labelled phosphorus were found in the fraction of loosely bounded phosphates and in aluminium phosphates. As far as the fertilizer kind effect upon fertilizer phosphorus transformations in soil is concerned, from dicalcium phosphate higher amount of calcium phosphates was formed. Significant differences in the content of other labelled phosphates were observed only in chernozem. From diammonium phosphate there formed much more aluminium phosphates and from dicalcium phosphates more loosely bounded phosphates than from other fertilizers. Also a significant differentiation in forming iron phosphates from particular fertilizers was observed.

Wpłynęło do redakcji w listopadzie 1968 r.

