

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ «АКТИВИРОВАННОГО» ФОСФОРИТА И ВЛИЯНИЕ ЕГО НА ФОСФАТНЫЙ РЕЖИМ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ

А. Н. КУЛЮКИН, Н. Е. САМСОНОВА

(Кафедра агрономической и биологической химии)

В Нечерноземной полосе около 70 % почв характеризуется низким содержанием подвижных фосфатов и нуждается в восполнении запасов фосфора искусственным путем. Следует учитывать также, что фосфор постоянно отчуждается из почвы товарной частью урожая. Такие потери составляют ежегодно от 7 до 100 кг  $P_2O_5$  на 1 га в зависимости от величины урожая и культуры.

Внесенные в почву фосфорные удобрения претерпевают ряд изменений, характер которых зависит как от особенностей почвы, так и от самих удобрений. Меняется растворимость фосфатов, следовательно, и доступность их растениям.

Фосфор в почве связывается кальцием, магнием, алюминием, железом, происходит также адсорбционно-поверхностное связывание фосфат-ионов [7, 12, 16, 18]. Так, в кислых почвах значительное количество растворимых фосфатов переходит в фосфаты алюминия и железа, в карбонатных почвах — двух- и трехзамещенные фосфаты кальция и магния. Фосфоритная мука, внесенная в кислую почву, постепенно переходит в более растворимые формы и длительное время обеспечивает растения фосфором. Несмотря на фиксацию почвой водорастворимых фосфатов, внесение фосфорных удобрений сдвигает фосфатное равновесие в почве в сторону более растворимых форм фосфорных соединений [2, 10, 15].

Для обоснованной оценки агрохимических свойств почвы, а также для выяснения, в какие именно формы соединений переходит фосфор удобрений в почве, необходимо определить не только запасы валового фосфора, но и содержание минеральных, органических фосфатов и отдельных его фракций. Так как органические и минеральные фосфаты представляют разную ценность для питания растений, важно знать количественное соотношение этих двух групп соединений в

общем запасе фосфатов почвы, а также какие из минеральных форм фосфора преобладают.

В последнее время внимание исследователей направлено на разработку новых высококонцентрированных фосфорных удобрений. Результаты опытов, проведенных в СССР и за рубежом [13, 14, 17, 21, 22, 23], свидетельствуют о том, что такие удобрения можно получать на основе элементарного красного фосфора ( $P_{кр}$ ), содержание элемента в котором в пересчете на  $P_2O_5$  составляет 229 %, т. е. примерно в 11 раз больше, чем в простом суперфосфате. Однако попытки использовать красный фосфор на удобрения пока еще немногочисленны.

В Нечерноземной зоне среди фосфорных удобрений значительное место занимает фосфоритная мука. При известковании кислых почв возникает необходимость в повышении ее эффективности, так как в данном случае в известной мере устраняется сам механизм разложения фосфорита.

Настоящая работа является продолжением исследований [11] и посвящена изучению эффективности фосфоритной муки, обработанной небольшими количествами ортофосфорной кислоты (условно в дальнейшем называемой активированной), и катализированного медью элементарного красного фосфора, а также превращения этих удобрений в почве и влияния их на фосфатный режим дерново-подзолистой почвы.

Так как элементарный красный фосфор в присутствии микроколичеств некоторых металлов (Cu, Fe и др.) постепенно окисляется до  $H_3PO_4$  [13, 14, 20], то, применяя его в смеси с фосфоритом, мы полагаем, что под действием катализатора и сопутствующих опыту факторов (влажность почвы, аэрация, микробиологическая активность, температура и др.) образующаяся кислота будет воздействовать на фосфорит, переводя его в более растворимую форму. Поскольку процесс окисления  $P_{кр}$  медленный, то, с одной стороны, он должен обеспечить хорошее последствие удобрений, а с другой — сократить фиксацию фосфора почвой, так как в этом случае количество одновременно образующейся усвояемой  $P_2O_5$  гораздо меньше, чем при внесении суперфосфата.

### Материалы и методика

В исследованиях использовалась фосфоритная мука Егорьевского месторождения, содержащая 21,6 %  $P_2O_5$ . Фосфорит обрабатывали раствором  $H_3PO_4$  или катализированным медью элементарным красным фосфором с последующей грануляцией (1—3 мм) и сушкой продукта при обычных условиях. Кислоту брали в зависимости от варианта из расчета 12,5; 25—50 % (по  $P_2O_5$ ), а  $P_{кр}$  — 100 % от количества, необходимого для получения двойного суперфосфата. Предусматривалась также комбинированная обработка фосфорита обоими реагентами в трех вариантах: фосфорит, обработанный кислотой из расчета 12,5 %, 25 и 50 %, смешивали соответственно с такими количествами катализированного красного фосфора, которого не хватало до нормы (расход  $H_3PO_4$  для получения двойного суперфосфата), т. е. 87,5; 75 и 50 % всего в опыте вместе с фоном НК и вариантом с двойным суперфосфатом было 11 вариантов.

Обработка фосфорита небольшими количествами  $H_3PO_4$  приводила к повышению содержания не только общего, но и усвояе-

мого фосфора (табл. 1). Уже при 25 %-ном уровне обработки фосфорита содержание усвояемой  $P_2O_5$  составляло 56 % общего содержания фосфора в удобрении. Что касается смесей с катализированным красным фосфором, то данные о содержании в них усвояемой  $P_2O_5$  носят условный характер, так как значительная часть  $P_2O_5$  в удобрении представлена элементарным фосфором, который окисляется довольно медленно.

Эффективность полученных удобрений и превращение их в почве изучали в условиях вегетационного опыта с райграсом многоукосным в течение трех лет. Сосуды Митчерлиха вмещали по 4,87 кг абсолютно сухой почвы. Дозы N,  $P_2O_5$  и  $K_2O$  были соответственно 1; 0,8 и 1,2 г на сосуд (1974—1975). В 1976 г. изучали последствие фосфорных удобрений. В качестве азотных и калийных удобрений использовали растворы  $NH_4NO_3$  и KCl. Дозы фосфорных удобрений рассчитывали исходя из общего содержания фосфора в них. Повторность опыта 4-кратная. В сосудах оставляли по 100 растений. Ежегодно проводили по 3—4 укоса.

Почва дерново-среднеподзолистая сред-

работки фосфорита кислотой урожай райграса во все годы опыта был почти таким же, как и при внесении двойного суперфосфата (различия статистически недостоверны). Дальнейшее увеличение степени обработки фосфорита не привело к существенному повышению его эффективности.

Добавление красного фосфора к обычному фосфориту лишь незначительно улучшало питание растений. Но смешивание его с активированным кислотой фосфоритом в вариантах 10 и 11 дало продукт, обладающий высоким эффектом. Прямое действие и последствие фосфорных удобрений в варианте 11 (50 %  $H_3PO_4$  + 50 %  $P_{кр}$ ) было таким же, как и двойного суперфосфата.

Для выяснения характера действия изучаемых смесей следует представлять, какое количество фосфора было внесено с активированным фосфоритом и какое — с красным фосфором (табл. 3). Данные

Т а б л и ц а 3

Содержание подвижных фосфатов, степень их подвижности и фосфатный потенциал дерново-подзолистой почвы

Вариант опыта	$P_2O_5$ по Кирсанову, мг/100 г		Степень подвижности, мг/л		Фосфатный потенциал $0,5 pCa + pH_2PO_4$	
	1975	1976	1975	1976	1975	1976
1	1,3	0,9	0,009	0,007	7,98	8,77
2	6,3	4,5	0,126	0,075	7,12	7,78
3	1,8	1,1	0,038	0,018	7,70	7,85
4	11,3	10,6	0,037	0,027	7,69	7,83
5	9,5	9,0	0,044	0,023	7,80	8,33
6	9,3	9,1	0,046	0,024	7,74	8,13
7	9,8	8,6	0,078	0,027	7,58	7,78
8	4,3	4,3	0,040	0,022	7,64	7,79
9	3,4	4,7	0,049	0,020	7,82	8,05
10	5,0	6,0	0,052	0,021	7,64	7,83
11	5,0	5,9	0,066	0,016	7,56	7,72
Исходная почва	2,2	—	0,015	—	7,79	—

Примечание. Здесь, а также в табл. 4 1975 г. — после двухлетнего внесения удобрений, 1976 г. — последствие удобрений.

табл. 3 свидетельствуют о том, что за 2 года водорастворимого фосфора было внесено больше в вариантах с одним активированным кислотой фосфоритом (вар. 5—7). Однако урожай, полученные в этих вариантах и при внесении смесей активированного фосфорита с красным фосфором (вар. 9—11), были практически одинаковыми. Следовательно, красный фосфор, окисляясь, также принимает участие в питании растений. Так как процесс его окисления медленный, то смеси с красным фосфором должны обладать длительным последствием.

Проведенный в последующем полевой производственный опыт подтвердил результаты вегетационного опыта [5].

Коэффициент использования  $P_2O_5$  райграссом из удобрений был наибольшим в варианте с двойным суперфосфатом (см. табл. 2). Но это еще не свидетельствует о преимуществе его как удобрения, особенно если принять во внимание урожай, а также тот факт, что на получение активированного кислотой фосфорита расход  $H_3PO_4$  в 4 раза меньше (без снижения эффективности), чем для производства двойного суперфосфата. При более длительном изучении последствия этих удобрений может выясниться, что разница в коэффициентах использования фосфора со временем будет уменьшаться, так как в состав полученных удобрений входят медленнодействующие компоненты — фосфоритная мука и элементарный красный фосфор.

Содержание общего и усвояемого фосфора в активированном фосфорите

Уровень обработки фосфорита, %	Расход $P_2O_5$ , г на 100 г фосфорита		Содержание $P_2O_5$ , %	
	$H_3PO_4$	$P_{кр}$	общей	усвояемой
0 (обычный фосфорит)	—	—	21,6	7,22
12,5 $H_3PO_4$	5,4	—	25,1	10,70
25 $H_3PO_4$	10,8	—	28,2	15,80
50 $H_3PO_4$	21,6	—	33,3	21,90
100 $P_{кр}$	—	43,2	54,4	6,57
12,5 $H_3PO_4$ + 87,5 $P_{кр}$	5,4	37,8	52,2	11,69
25 $H_3PO_4$ + 75 $P_{кр}$	10,8	32,4	50,2	16,20
50 $H_3PO_4$ + 50 $P_{кр}$	21,6	21,6	46,6	21,00

несуглинистая с Опытной станции лесоводства Тимирязевской академии. Агрохимические показатели:  $pH_{вод}$  — 5,4,  $pH_{сол}$  — 4,2, обменная кислотность — 1,5, емкость поглощения — 8,2 мэкв на 100 г, степень насыщенности основаниями — 24,4 %, содержание  $K_2O$  по Масловой — 5,0,  $P_2O_5$  по Кирсанову — 2,16, подвижного алюминия — 7,2, легкогидролизуемого азота по Тюрину — 11,5 мг на 100 г почвы. Перед закладкой опыта почву произвестковали жженой известью по  $3/4 N_r$ , после чего уровень  $pH_{сол}$

увеличился до 6,2, а гидролитическая кислотность снизилась до 1,8 мэкв на 100 г почвы.

О влиянии полученных фосфорных удобрений на фосфатный режим почвы судили по следующим показателям: содержанию подвижных фосфатов по Кирсанову; степени подвижности фосфатов по Карпинскому и Замятиной [8]; фосфатному потенциалу по Аслингу и Скофилду [1]; фракционному составу почвенных фосфатов по Курмису [19].

### Агрономическая эффективность активированного фосфорита

Исследование продуктов неполного разложения фосфорита в условиях вегетационного опыта при выращивании райграсса показало их высокую эффективность (табл. 2). Так, уже при 25 %-ном уровне об-

Т а б л и ц а 2

Эффективность и усвоение продуктов неполного разложения фосфорита при выращивании райграсса

Вариант опыта	Урожай сухого вещества, г/сосуд			Коэффициент использования $P_2O_5$ из удобрений за 3 года, %
	1974	1975	1976	
1 — НК — фон	12,6	7,5	49,1	—
По фону:				
2 — $P_{с.д}$	40,4	46,7	23,6	40,4
3 — $P_{кр}$	21,1	32,8	19,8	14,6
4 — $P_{ф.м}$	20,5	26,9	21,8	12,2
5 — акт. ф. (12,5 % $H_3PO_4$ )	33,0	39,8	17,3	15,5
6 — акт. ф. (25 % $H_3PO_4$ )	38,9	44,5	21,1	21,5
7 — акт. ф. (50 % $H_3PO_4$ )	41,7	45,2	22,6	27,2
8 — $P_{ф.м}$ + $P_{кр}$ (100 %)	22,2	37,6	19,8	13,7
9 — акт. ф. (12,5 % $H_3PO_4$ + 87,5 % $P_{кр}$ )	30,8	41,9	20,2	19,4
10 — акт. ф. (25 % $H_3PO_4$ + 75 % $P_{кр}$ )	37,7	43,6	21,0	21,2
11 — акт. ф. (50 % $H_3PO_4$ + 50 % $P_{кр}$ )	41,7	48,6	24,2	25,9
$HCP_{05}$	2,1	2,7	2,6	

П р и м е ч а н и е. С.д. — двойной суперфосфат, ф.м. — фосфоритная мука, акт.ф. — активированный фосфорит.

## Фосфатный режим почвы при внесении активированного фосфорита

За 2 года с удобрениями было внесено 1,6 г  $P_2O_5$  на сосуд. Применение всех форм фосфорных удобрений, несмотря на вынос  $P_2O_5$  урожаем, приводило к повышению содержания в почве фосфатов, определяемых по Кирсанову, и степени их подвижности по Карпинскому и Замятиной (табл. 3).

Таблица 4

Фракционный состав почвенных фосфатов (мг  $P_2O_5$  на 100 г почвы)

Вариант опыта	Валовой P		Al, Fe—P		Ca—P		P <sub>орг</sub>		P <sub>ост</sub>	
	1975	1976	1975	1976	1975	1976	1975	1976	1975	1976
1	46	42	12	13	5	4	4	3	25	22
2	68	59	26	23	6	5	6	5	30	24
3	72	62	14	18	7	8	6	5	45	31
4	73	63	15	17	23	17	7	6	28	23
5	69	65	17	15	22	17	9	7	21	26
6	72	64	17	14	21	16	11	9	23	25
7	71	64	22	19	12	12	10	6	27	27
8	71	65	17	17	15	10	7	6	32	32
9	70	63	16	16	12	13	7	7	35	27
10	70	61	19	17	14	13	5	7	32	24
11	69	62	19	18	13	9	6	5	31	30

При внесении фосфоритной муки, а также удобрений, содержащих непрореагировавший фосфорит, запасы кислоторастворимого фосфора в почве были выше, чем при использовании двойного суперфосфата. Но большего урожая, чем в варианте с двойным суперфосфатом, получено не было. Высокое содержание подвижных фосфатов в этих вариантах, по-видимому, связано с тем, что соляная кислота, используемая в качестве экстрагента, способна растворять значительную часть соединений фосфатов Ca и Mg, фактически недоступных растениям [1]. Со временем содержание подвижных фосфатов в почве так же, как и степень их подвижности, снижались во всех вариантах, за исключением тех, где применялись смеси. Здесь повышение содержания кислоторастворимого фосфора в почве, вероятно, обусловлено образованием дополнительного количества усвояемых фосфатов в процессе окисления красного фосфора и взаимодействия его продуктов с непрореагировавшим фосфоритом. Это может служить еще одним подтверждением нашего предположения о длительном протекании окислительных процессов в гранулах удобрений, а следовательно, о возможном проявлении последствия удобрений.

В последнее время в агрохимии для характеристики степени подвижности почвенных фосфатов используют еще один показатель — фосфатный потенциал. Принято, что значение  $0,5 pCa + pH_2PO_4 \leq 7$  свидетельствует о достаточном содержании доступного фосфора в почве, а потенциал  $> 7,1$  — о его недостатке [9, 22].

В наших исследованиях внесение фосфорных удобрений приводило к некоторому снижению фосфатного потенциала по сравнению с фоном, однако во всех вариантах он все же был больше 7. С повышением растворимости фосфорных удобрений фосфатный потенциал снижался, что говорит об улучшении фосфатного питания растений (табл. 3). Наилучшие его показатели получены в варианте с двойным суперфосфатом.

Со временем фосфатный режим почвы ухудшался за счет выноса фосфора урожаем и, возможно, в результате ретроградации фосфора в почве.

Исследователи еще не пришли к единому мнению о том, за счет каких форм почвенных фосфатов увеличиваются валовые запасы этого элемента при внесении в почву фосфорных удобрений. Одни авторы считают, что фосфорные удобрения обогащают почву в основном минеральными фосфатами [3, 6], другие утверждают, что запасы пополняются за счет как минеральных, так и органических соединений [4].

Результаты определения фракционного состава фосфатов в почве после двухлетнего внесения удобрений и в год их последствий показали, что запасы всех форм фосфатов в почве заметно изменились, причем размер их накопления зависел от вида удобрения (табл. 4). Так, фосфор двойного суперфосфата в значительной мере переходил в состав фосфатов полуторных окислов. При внесении же фосфоритной муки большая часть фосфора оставалась в неизменной форме, в результате повышалось содержание Са-фосфатов в почве. Элементарный красный фосфор в силу своей слабой реакционной способности сохранялся в почве в том виде, в каком вносился (входил во фракцию остаточного фосфора) и лишь с течением времени окислялся и переходил частично в Al-, Fe- и Са-фосфаты. Наблюдалась четкая зависимость характера превращения в почве продуктов неполного разложения фосфорита от степени разложения: при ее повышении в почве накапливалось больше Al- и Fe-фосфатов, а содержание Са-фосфатов снижалось.

Запасы органического фосфора от формы удобрений зависели мало.

В год последствий (1976) содержание общего фосфора снизилось во всех вариантах, а Al-, Fe- и Са-фосфатов — в вариантах с суперфосфатом и активированным фосфоритом.

Соотношение органических и минеральных фосфатов в изучаемых вариантах было в пользу минеральных, причем везде, за исключением вариантов с фосфорной мукой и активированным фосфоритом (25 и 12,5 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), Al- и Fe-фосфаты преобладали над Са-фосфатами.

### Заключение

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о высокой эффективности продуктов неполного разложения фосфорита. Используя примерно в 4 раза меньше фосфорной кислоты, чем при производстве двойного суперфосфата, можно получать не только дешевое, но и по действию на урожай не уступающее двойному суперфосфату удобрение. Применение его позволит получать больше продукции на 1 руб. затрат, чем при внесении двойного суперфосфата.

Перспективными (по концентрации и продолжительности действия) удобрениями могут быть продукты взаимодействия активированного кислотой фосфорита с элементарным красным фосфором. Эффективность продукта комбинированной обработки фосфорита (50 %  $\text{H}_3\text{PO}_4 + 50\% \text{P}_{\text{кр}}$ ) была такой же, как двойного суперфосфата. Однако из-за высокой стоимости красного фосфора себестоимость таких смесей будет гораздо выше, чем двойного суперфосфата. Проведенные опыты подтверждают рабочую гипотезу об окислительных процессах, протекающих в гранулах удобрений, содержащих  $\text{P}_{\text{кр}}$ . Благодаря постепенному окислению красного фосфора и взаимодействию его продуктов с непрореагировавшим фосфоритом происходит образование дополнительного количества усвояемой  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Внесение в почву всех видов фосфорных удобрений приводило к увеличению в ней запасов подвижного фосфора и одновременно повышало степень его подвижности. Фосфатный потенциал при этом снижался.

Характер превращения удобрений в почве был строго дифференцированным в зависимости от вида удобрения. Фосфор суперфосфата в дерново-подзолистой почве в значительной мере переходил в состав полуторных окислов; фосфоритная мука и элементарный красный фосфор длительное время сохранялись в почве в неизменном виде; удобрения, содержащие в своем составе непрореагировавший фосфорит и растворимый фосфат, сочетают в себе особенности этих составляющих.

Предлагаемые продукты неполного разложения фосфорита ценны еще и тем, что являются слаборастворимыми кальцийсодержащими удобрениями, применение которых на дерново-подзолистых почвах весьма полезно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Агрохимические методы исследования почв. М.: Наука, 1975. — 2. Алексеева Е. Н. Фосфор в почве и растениях при длительном применении удобрений в севообороте. — Агрохимия, 1970, № 11. — 3. Бабарина Э. А. Формы фосфорных соединений в почвах разного типа при длительном применении суперфосфата и фосфоритной муки. — Агрохимия, 1968, № 4. — 4. Безуглая Ю. М. Формы фосфорных соединений в дерново-подзолистой почве в длительных опытах. — Агрохимия, 1969, № 9. — 5. Годова Л. В. и др. Влияние активированной фосфоритной муки и ее смеси с красным фосфором на урожай и качество картофеля. — Докл. ТСХА, 1977, вып. 223. — 6. Гулякин И. В., Чуприков Ю. К. Влияние удобрений на фосфатный режим дерново-подзолистой почвы. — Агрохимия, 1973, № 8. — 7. Клечковский В. М., Целищева Г. Н. Поглощение и изотопное вытеснение фосфат-ионов в почвах. — Почвоведение, 1955, № 9. — 8. Пособие по проведению анализов почв и составлению почвенных картограмм. М.: Колос, 1969. — 9. Синягина М. Г. Определение фосфатного потенциала в почвах. — Агрохимия, 1966, № 10. — 10. Синягина М. Г. Изменение фосфатного равновесия в почвах под влиянием фосфорного удобрения и извести. — Агрохимия, 1969, № 6. — 11. Смирнов П. М., Кулюкин А. Н., Чернышев А. П. Сравнительное изучение эффективности двойного суперфосфата, аммофоса и смесей частичного разложения аморфных фосфоритов с красным фосфором в полевых и вегетационных опытах. — Изв. ТСХА, 1980, вып. 1, с. 56. — 12. Соколов А. В. Агрохимия фосфора. М.: Наука, 1950. — 13. Таланов Н. Д. Окисление элементарного красного фосфора в присутствии соединений меди. — Тр. НИУИФ, 1968, вып. 1. — 14. Таланов Н. Д. Исследования в области применения красного фосфора в качестве удобрения. — Докл. науч. Совету по химиз. с. х. Гос. ком. СМ СССР по науке и технике. 1972. — 15. Хлыстовский А. Д., Князева К. П. Влияние длительного применения различных форм фосфорных удобрений на фракционный состав минеральных фосфатов дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы. — Агрохимия, 1969, № 6. — 16. Чириков Ф. В. Агрохимия калия и фосфора, М.: Сельхозгиз, 1956. — 17. Karlovsky G.—N., Z. G. Exp. Agr., 1976, vol. 4, N 3. — 18. Kundler et. al. — Mineräldüngung. — VEB, Deutscher Landwirtschaftsverlag, Berlin, 1970. — 19. Kurmies B. — Phosphorsäure, 1972, Bd 29, N 2/3. — 20. Rothbaum H. P.—N. Z. G. Sci., 1965, vol. 8, N 3. — 21. Rothbaum H. P. — Outlook on agriculture, 1966, vol. 5, N 3. — 22. Ulrich B.—Die Wechselbeziehungen von Boden und Pflanzen. — Stuttgart, 1961. — 23. Warnock R. F. — Proc. Twenty-first Ann. Fert. Conf. of the Pacific North-West Plant Food Assoc. Utah., 1970. — 24. Widdowson G. P. — N. Z. G. Sci., 1966, vol. 9, N 4.

*Статья поступила 13 июня 1979 г.*

#### SUMMARY

Higher efficiency of phosphorite meal is achieved by treating it with orthophosphoric acid solution and mixing with catalyzed elemental red phosphorus ( $P_r$ ). Phosphorite treated with this acid (25% of  $H_3PO_4$  from stachyometric rate applied in producing double superphosphate), as well as the mixture of "activated" phosphorite with  $P_r$  (50% of  $P_3PO_4$ :50% of  $P_r$ ) produced the same effect on the yield of ryegrass as double superphosphate. Their application into the soil improved the phosphate regime of plant nutrition. The problem of transformation of these fertilizers in soddy-podzolic soil is discussed.