

УДК 631.445.2:631.416

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФОСФАТОВ  
В ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЕ  
ПО СОСТОЯНИЮ КАТИОНОВ Ca, Fe и Al**

**В. И. САВИЧ, Л. М. НАУМОВА, Н. М. МУРАДИ  
(Кафедра почвоведения)**

Рассматриваются факторы, влияющие на растворимость фосфатов в дерново-подзолистых почвах. На основании полученных результатов сделана попытка прогнозирования поведения почвенных фосфатов и фосфатов удобрений в зависимости от содержания в почве подвижных катионов Ca, Fe и Al, способных связывать фосфат-ионы при образовании труднорастворимых осадков.

При внесении фосфорных удобрений в почву фосфор закрепляется в твердой фазе в связи с обменными реакциями между  $H_3PO_4^-$  и ионами  $OH^-$ , образованием труднорастворимых соединений фосфора с кальцием, магнием и поливалентными катионами. При очень высоком содержании фосфат-ионов в почве возможна перестройка кристаллической решетки минералов. Все эти процессы приводят к уменьшению доступности фосфатов для растений, снижению коэффициента полезного действия удобрений. При интенсивной химизации сельскохозяйственного производства важное значение имеют прогноз таких превращений и разработка путей их регулирования.

Процессы превращения фосфора в почве включают в себя: 1) медленные химические реакции, подчиняющиеся законам термодинамики; 2) процессы, происходящие под влиянием изменения температуры и влажности, опосредованные через ферменты почв; 3) быстрые периодические реакции, связанные с каталитической активностью почв [8]. В большей степени могут быть рассчитаны и предсказаны физико-химические процессы превращения фосфатов [9]. Показано, что уровень фосфора в почвенных растворах зависит от химических взаимодействий в твердой фазе почвы и образования водорастворимых солей. Растворимость соединений фосфора ограничена растворимостью фосфатов

---

В работе принимали участие Л. А. Рыбаков и Т. А. Лихвинцева.

Ca, Al, Fe, а развитие реакций адсорбции и осаждения контролируется присутствием ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Установлено, что соотношение различных групп фосфатов, образовавшихся в результате сорбции, мало зависит от формы вносимого фосфата, оно в основном определяется свойствами почв. Отмечается, например, что при внесении фосфатов в дерново-подзолистую почву образуются фосфаты Ca, Mg, Fe, Al,  $\text{R}_2\text{O}_3$ , аморфные фосфаты Al и небольшое количество скрыто кристаллической фазы метаварисцита [9]. Указывается также [10], что внесение  $\text{KН}_2\text{PО}_4$  в кислую почву приводит к образованию восстановленно-растворимых фосфатов Fe (45—66 %), фосфатов Fe, растворимых в окислительных условиях (12—18 %), фосфатов Ca (3—6 %), фосфатов Al (1—2 %), окклюзированных фосфатов Al (0,5—1,4 %). В кислых почвах фосфорные удобрения превращаются в Al—P, Fe—P, в слабокислых — в рыхлосвязанные фосфаты, в карбонатных — в фосфаты Ca [14]. При внесении водорастворимых фосфорных удобрений в красноземы сначала возрастает доля Al—P, затем — Fe—P, а в дальнейшем — восстановленно-растворимых фосфатов [2]. Это соответствует следующим величинам произведений растворимости осадков фосфатов:  $\text{pK}_{\text{лр}} = 6,56$  для  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{pK}_{\text{лр}} = 30,5$  для  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{pK}_{\text{лр}} = 35,0$  для  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Использование для образования труднорастворимых осадков катионов и анионов почвенного раствора, обменных анионов, анионов, входящих в состав более растворимых осадков и менее устойчивых комплексов, и в конечном итоге всего валового содержания анионов в почве — возможные этапы образования новых труднорастворимых осадков поливалентных катионов в почве. В свою очередь, анионы фосфата могут связывать поливалентные металлы из других осадков, комплексов и даже из кристаллических решеток минералов после их разрушения.

Реакции взаимодействия фосфатов зависят от их концентрации в почве. При низких концентрациях ( $\approx n \cdot 10^{-6}$  м/л) фосфаты обмениваются с водными и гидроксильными лигандами ( $\text{M—OH}$ ;  $\text{M—OH}_2$ ), с адсорбированными  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{--}$ , при более высоких концентрациях адсорбция увеличивается за счет разрушения полимеров гидроокислов — Fe, Al, за счет сорбции по типу потенциалоопределяющего иона. В дальнейшем происходят вытеснение кремния из кристаллической решетки и замена его фосфором [3]. Указывается на возможность образования комплексов фосфора с железом типа  $\text{Fe—O—P(O}_2\text{)—O—Fe}$  за счет вытеснения двух ионов  $\text{OH}^-$ , координированных с  $\text{Fe}^{3+}$  [12]. При внесении фосфорных удобрений в очагах взаимодействия и при высоком содержании фосфатов в почве содержание водорастворимых форм соединений и Fe, Al, Mg, Ca, Mn, особенно Zn, Ni, Cu, может контролироваться путем учета осадков фосфатов.

В почвах, содержащих значительное количество водорастворимого органического вещества, процессы трансформации фосфатов осложняются образованием органо-минеральных комплексов. Имеются сведения об образовании фосфатных комплексов с поливалентными катионами, влиянии фосфатных комплексов на растворимость поливалентных катионов, ортофосфатов. Отмечается [1], что фосфор выщелачивается из почв не только в форме сложных органо-минеральных комплексов, в которых роль лиганда выполняют органические соединения, но и в форме комплексов металлов с полифосфатами. Установлен синтез неорганических полифосфатов из ортофосфата вокруг гранул аммофоса. Полифосфаты вступают в реакцию комплексообразования с поливалентными катионами, что уменьшает образование осадков фосфатов в почве, тормозит распад фосфорнокислых солей, увеличивает подвижность фосфатов. Таким образом, судя по литературным данным, можно прогнозировать качественные изменения фосфатов в почве. Для количественного физико-химического прогноза, очевидно, необходимы определение и расчет эффективных произведений растворимости осадков фосфатов, образующихся в почве.

В качестве объекта исследования выбраны дерново-подзолистые среднесуглинистые почвы Московской области, развитые на покровных суглинках. Для анализов использовали 240 точек на производственных полях учхоза «Михайловское», а также образцы почв разной степени окультуренности (слабо- и хорошоокультуренные), взятые с полей опыта кафедры растениеводства ТСХА, дерново-подзолистых почв этого же хозяйства, взятые со стационарных площадок кафедры почвоведения. Характеристика объектов исследования дана в работах [3, 4, 6].

В отобранных почвенных образцах определяли рНвод на иономере ЭВ-74 с использованием стеклянного измерительного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения, содержание  $P_2O_5$  водорастворимого и в вытяжке 0,2 н. HCl, количество Fe, Ca, Mg, Mn, Al в почвенном растворе при соотношении почва:вода = 1:1 на атомно-абсорбционном спектрофотометре (Al с использованием  $NO_2$ ), фракционный состав фосфатов по Чангу — Джексону. Было проведено 4 модельных опыта: 1-й — с образцами ненарушенного сложения разной степени окультуренности, 2-й — с образцами почв различной степени удобрности, 3-й и 4-й — с растертыми образцами слабоокультуренной дерново-подзолистой почвы, характеризующейся малой

буферной емкостью. В 1-м опыте образцы слабо- и хорошоокультуренных почв ненарушенного сложения, взятых из горизонтов  $A_n$  и B, компостировали в условиях оптимальной влажности 1 мес при внесении в почву  $KH_2PO_4$  из расчета 0, 100, 200, 500 кг  $P_2O_5$  на 1 га. В начале и в конце опыта в почвенных образцах определяли содержание водорастворимых фосфатов, а после высушивания — фосфатов, переходящих в 0,2 н. HCl. Во 2-м опыте в образцах, предоставленных Ю. П. Жуковым, после их компостирования при оптимальной влажности устанавливали рН, содержание водорастворимых и кислоторастворимых форм фосфатов, водорастворимых форм соединений Fe, Ca, Mg, Mn и Al. В 3-м опыте в образцах слабоокультуренной дерново-подзолистой почвы, взятой с поля № 2 учхоза «Михайловское», до и после компостирования в условиях оптимальной влажности в течение 1 мес определяли рНвод, Eh,  $P_2O_5$  — по Кирсанову, Ca, Mg, Fe. В почву вносили NPK из расчета 100, 500, 1000 кг д. в. на 1 га. Образцы почвы полей учхоза сгруппированы по содержанию гумуса (1—2 %, 2—3 и 3—4 %) и значению рН (5,6, 6—7 и 7—8). Для каждой группы рассчитано содержание  $P_2O_5$ , оценена зависимость растворимости фосфатов от рН среды, степени гумусированности и концентрации соединений Fe и Ca.

### Результаты

Данные, полученные при обобщении результатов анализов почвенных образцов, взятых из 240 точек полей учхоза, в целях определения зависимости растворимости фосфатов от рН среды, гумусированности и соотношения Fe : Ca, приведены в табл. 1. Из них видно, что содержание водорастворимых фосфатов в почве при большей гумусированности возрастает, а в пределах одинаковой гумусированности увеличивается при изменении рН от 5 до 6 и снижается при изменении рН от 6 до 7. Это обусловлено образованием большего количества комплексных соединений, содержащих фосфаты, при более высокой гумусированности, а также связыванием Ca, Mg и поливалентных катионов в хелатные соединения. При изменении реакции среды от кислой до нейтральной в осадок выпадают гидроокиси Al, Fe и Mn. При щелочной среде определенную роль начинает играть образование фосфатов  $Ca_3(PO_4)_2$ , в растворе увеличивается доля  $PO_4^{4-}$  по сравнению с  $H_2PO_4^-$ , возрастает растворимость соединений Fe, Mn, образуются их гидроксидные комплексы. Все это приводит к снижению концентрации фосфатов в растворе. В результате уменьшения кислотности снижается содержание водорастворимого железа, увеличивается содержание водорастворимого кальция, сужается отношение Fe : Ca, а следовательно, фосфатов Ca образуется больше, чем фосфатов Fe. В более гумусированных почвах с реакцией среды, близкой к нейтральной, имеющих более узкое отношение Fe : Ca, содержится больше водорастворимых фосфатов и фосфатов, растворимых в 0,2 н. HCl.

Концентрация фосфатов в почвенном растворе в основном обусловлена растворимостью труднорастворимых осадков фосфатов Ca, Mg, Fe, Al и Mn и частично процессами ионного обмена. Эффективная растворимость соединения  $A_mB_n$  (в моль/л) в первом приближении определяется выражением [11]

$$L = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^n \cdot n^n \cdot f_{Am} \cdot f_{Bn}} \left(1 + \frac{CH^+}{K_A}\right)},$$

Зависимость между растворимостью фосфатов и рН среды, степенью гумусированности и концентрацией соединений Fe и Ca

Содержание гумуса, %	рНвод	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Fe	Ca	Fe : Ca
		водорастворимый	кислоторастворимый			
мг/л						
1,68±0,06	5,67±0,04	0,19±0,05	15,7±2,6	16,7±4,7	61,3±11,6	0,56±0,16
1,65±0,06	6,56±0,04	0,32±0,04	16,9±1,5	5,9±1,2	86,5±14,2	0,18±0,05
1,74±0,03	7,36±0,04	0,37±0,08	31,1±9,5	2,0±0,4	104,6±10,1	0,05±0,02
2,36±0,07	5,68±0,05	0,59±0,13	16,6±2,8	20,1±5,0	51,3±10,3	1,42±0,61
2,43±0,05	6,48±0,05	0,53±0,10	19,8±2,5	21,7±7,3	73,3±12,3	0,67±0,27
2,40±0,05	7,35±0,05	0,32±0,06	33,8±3,1	1,9±0,7	144,9± 12,3	0,016±0,006
3,35±0,06	6,53±0,09	0,74±0,09	55,9±8,5	3,0±0,6	149,5±44,5	0,026±0,005
3,42±0,18	7,41 ±0,12	0,36±0,07	56,3±18,7	0,6±0,2	110,7±20,2	0,006±0,002
5—6	5—6	0,3	20,5	16,5	42,3	0,4
	6—7	0,5	30,5	—	—	—
	7-8	1,2	170,5	10,7	152,6	0,07

где  $K_B$  — произведение растворимости с учетом образующихся комплексов;  $f$  — коэффициенты активности;  $CН^+$  — концентрация ионов водорода;  $K_A$  — константа диссоциации соединения  $НВ \leftrightarrow Н^+ + В^-$ .

По указанной формуле можно рассчитать теоретическую растворимость фосфатов в почвах при наблюдаемых значениях рН. Для этого необходимо знать произведения растворимости возможных осадков фосфатов, поправки на образование тех или иных комплексов, оценить поправку, связанную с рН среды, с учетом константы диссоциации аниона фосфата [5]. В природных условиях осадки фосфатов, очевидно, отличаются от химически чистых соединений, имеют место осаждение других ионов и инкрустация осадков различными органическими, а также неорганическими соединениями. При вычислении эффективной растворимости трудно корректно учесть все поправки, связанные с комплексобразованием. В первом приближении, теоретически оценивая растворимость фосфатов по указанной формуле, получим, что она значительно больше экспериментальной при контроле концентрации фосфатов в растворе  $CaHPO_4$ , концентрация же кальция в исследуемом растворе достаточна для образования  $CaHPO_4$ . В случае растворения  $FePO_4$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$  при рН 5 растворимость фосфатов составляет  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  моль/л, аналогичный порядок растворимости наблюдается и в случае растворения  $AlPO_4$  и  $Ca_5(PO_4)_3OH$  [11], что приближается к экспериментальным данным. Очевидно, в почве имеются микрозоны с различными свойствами; концентрация фосфатов в этих зонах будет контролироваться различными соединениями. Принимая во внимание это положение, для теоретического расчета растворимости соединений фосфатов более правильно учитывать фракционный состав фосфатов.

Как видно из табл. 2, в почвах стационарных площадок, заложенных в учхозе «Михайловское», преобладают фосфаты Fe, меньше фосфатов Al, Ca и совсем мало рыхлосвязанных фосфатов. Для фракционного состава фосфатов характерна сезонная динамика. Выбранные площадки различаются по значению рН среды, степени гумусированности и оглеенности. В почве площадки № 3 с более кислой реакцией среды (рН 6,6) меньше доля рыхлосвязанных фосфатов и фосфатов Ca и больше доля фосфатов Fe. Это соответствует и составу почвенного раствора. Отношение водорастворимых Ca : Fe в этой почве ниже — 0,1, концентрация Fe выше —  $90,9 \cdot 10^{-5}$  моль/л, Ca ниже —  $10,4 \cdot 10^{-5}$  моль/л, значение Eh выше — 529 мВ, содержание водорастворимых фосфатов равно  $4,7 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Расчет растворимости фосфатов с учетом их фракционного состава может быть проведен следующим образом. Эффективная раствори-

Фракционный состав фосфатов ( $P_2O_5$  мг/100 г) по методу Чанга — Джексона в дерново-подзолистых почвах

Срок отбора	Рыхлосвязанные фосфаты	Fe — P		Al — P		Ca — P
		минеральные	органические	минеральные	органические	
Площадка № 1 — $П_1^{Fe}$						
1	6,8	77,8	5,7	97,6	56,4	75,2
2	5,1	54,8	8,2	118,2	31,8	60,6
3	7,6	74,9	10,1	98,4	42,6	108,0
4	11,0	93,6	5,40	93,9	34,1	80,0
5	8,6	70,7	16,8	111,0	59,5	100,6
$M \pm m$	$7,8 \pm 1,0$	$74,4 \pm 6,2$	$9,2 \pm 2,1$	$103,8 \pm 4,6$	$44,9 \pm 5,6$	$84,9 \pm 8,6$
Площадка № 2 — $П_2^{Fe}$						
1	6,6	71,8	12,7	93,5	48,5	62,0
2	6,7	59,6	31,9	104,0	55,0	61,6
3	7,5	66,7	24,8	79,0	58,5	51,4
4	7,4	67,8	17,2	101,8	46,2	73,2
5	8,0	66,3	30,2	93,9	63,1	64,0
$M \pm m$	$7,2 \pm 0,3$	$66,4 \pm 2,0$	$23,4 \pm 3,7$	$94,4 \pm 4,4$	$54,3 \pm 3,1$	$62,4 \pm 3,5$
Площадка № 3 — $П_3^{Fe}$						
1	—	—	—	—	—	—
2	2,0	61,5	17,5	76,0	67,0	28,5
3	2,2	57,7	15,8	65,0	65,0	30,6
4	2,4	38,8	25,2	79,4	84,6	29,6
5	3,6	49,8	26,7	85,7	64,3	28,4
$M \pm m$	$2,6 \pm 0,4$	$52,0 \pm 5,0$	$21,3 \pm 2,7$	$76,5 \pm 4,3$	$70,2 \pm 4,8$	$29,3 \pm 0,5$

мость рыхлосвязанных фосфатов с  $rPP = 6,6$  равна  $\sqrt{6,6}$ , таких фосфатов ~2%; эффективная растворимость фосфатов Al с  $rPP = 28$  равна  $\sqrt{28 - 6,3 - 6,7}$ , где 6,3 и 6,7 — поправки на протонирование лиганда при pH 6 и образование комплексов Al с фосфатами, карбонатами, гидроксикомплексов, таких фосфатов ~25%. Эффективная растворимость фосфатов Fe с  $rPP = 25$  равна  $\sqrt{25 - 6,3 - 6,7}$ , таких фосфатов 42%; эффективная растворимость фосфатов Ca с  $rPP = 25$  равна  $\sqrt{25 - 6,3}$ , таких фосфатов 31%. С учетом этих данных средневзвешенная эффективная растворимость фосфатов в данной почве составит  $1 \cdot 10^{-5,6}$  моль/л, что близко к полученным экспериментальным данным.

Почва площадки № 1 характеризуется более щелочной реакцией среды (pH 7,7), отношение Ca : Fe выше — 20,9, содержание Fe ниже —  $4,6 \cdot 10^{-6}$  моль/л, а Ca выше —  $96,1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Эта почва отличается более низким Eh — 449 мВ и более низким содержанием водорастворимых фосфатов —  $2,1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Указанные параметры коррелируют с данными о фракционном составе фосфатов. В почве площадки № 1 содержание фосфатов Ca и рыхлосвязанных фосфатов больше, чем в почве площадки № 3. Интересно отметить, что к концу вегетации (4-й и 5-й сроки) возрастает доля органических фосфатов Fe и Al, что приводит к увеличению количества рыхлосвязанных фосфатов. Таким образом, данные сезонной динамики фракционного состава фосфатов свидетельствуют о возможности увеличения их подвижности за счет повышения степени гумусированности почв.

О влиянии различных доз фосфорных удобрений на растворимость фосфатов можно судить по результатам 1-го модельного опыта (табл. 3). Содержание водорастворимых фосфатов в слабокультуренной почве при внесении фосфорных удобрений практически не изменилось (табл. 3), так как их растворимость в данных почвах обуслов-

лена растворимость фосфатов Fe и составляет  $n \cdot 10^{-6}$  моль/л. В хорошо окультуренной почве растворимость фосфатов значительно выше —  $n \cdot 10^{-5}$  моль/л, соответственно выше и содержание кислоторастворимых фосфатов. Однако внесение минеральных удобрений и в эту почву не привело к достоверному изменению концентрации фосфатов в почвенном растворе, так как она обусловлена растворимостью определенных соединений (более вероятно, фосфатов Fe и Al) при меньшей их окристаллизованности и более ярком проявлении комплексообразования с

Т а б л и ц а 3

Содержание водорастворимых и подвижных форм фосфатов в почве в зависимости от доз фосфорных удобрений (n=4). 1-й модельный опыт

Горизонт	Доза удобрения, кг/га	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг/100 г	
		водорастворимый	кислоторастворимый
Слабоокультуренная почва			
A <sub>n</sub>	0	0,018±0,006	5,8±0,3
B <sub>n</sub>	0	0,018±0,006	5,4±0,2
A <sub>n</sub>	500	0,018±0,006	26,8±1,8
B <sub>n</sub>	500	0,064±0,040	9,9±0,4
Хорошоокультуренная почва			
A <sub>n</sub>	0	0,111 ±0,009	26,9±2,0
B <sub>n</sub>	0	0,06±0,020	5,8±0,7
A <sub>n</sub>	500	0,054±0,010	33,8±3,4
B <sub>n</sub>	500	0,104±0,030	10,7±0,4

органическими лигандами, что увеличивает эффективное произведение растворимости осадков.

Из табл. 4, где представлены результаты 2-го модельного опыта с 2 почвами различной степени удобренности, видно, что в почве с более кислой реакцией среды (рН 6,0) содержится меньше фосфатов, растворимых в 0,2 н. HCl, в растворе больше подвижных соединений Fe, Mn, Al и меньше соединений Ca и Mg. Однако содержание водорастворимых фосфатов не различается. Это, очевидно, объясняется тем, что их концентрация в почвенном растворе обусловлена растворимостью одних и тех же соединений с близкой величиной эффективного произведения растворимости.

В 1-м и 2-м опытах удобрения реагировали с почвой ненарушенного сложения. Сорбция удобрений в значительной степени происходила на гранях структурных отдельных поверхностей агрегатов. В 3-м и 4-м опытах исследовали высушенные растертые образцы почвы, в которые перед компостированием внесли различные дозы фосфатов. Внесение фосфорных удобрений в малобуферную слабоокультуренную почву при небольшом содержании в растворе Ca, Mg и Fe привело к заметному увеличению содержания как водорастворимого, так и кислоторастворимого фосфора (табл. 5). При

Т а б л и ц а 4

Связь подвижности P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> со свойствами почв (почва:раствор=1:1). 2-й модельный опыт

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг/100 г		рН <sub>вод</sub>	Fe	Mn	Ca	Mg	Al
кислоторастворимый	водорастворимый						
17,2	0,17	7,3	—	0,05	4,3	2,7	0,1
6,1	0,17	6,0	0,03	0,10	4,0	2,5	0,3

Т а б л и ц а 5

Содержание водорастворимых фосфатов в почве при внесении фосфорных удобрений. 3-й модельный опыт

Вариант опыта (NPK, кг д. в. на 1 га)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> водорастворимый, мг/л	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> кислоторастворимый, мг/100 г	рН <sub>вод</sub>	Ca	Mg	Fe
				мг/л		
Контроль	0,04±0	6,51±0,3	6,49±0,01	3,220,2	0,70±0,2	0,1 ±0
100	0,38±0	13,48±0,3	7,45±0,08	2,70±1,0	1,6±0,6	2,0±0,2
500	0,55±0	21,66±0,9	6,03±0,19	16,9±1,2	4,1±0,2	0
1000	0,81±0	31,76±0,1	5,41 ±0,03	35,7±0,8	7,2±0,3	0

этом практически весь внесенный фосфор перешел в вытяжку 0,2 н. HCl. В результате увеличения доз удобрений подвижность  $P_2O_5$  на единицу внесенных удобрений возросла не столь значительно (табл. 6).

Таким образом, при достаточно высокой буферной емкости почв по отношению к фосфатам (большом содержании водорастворимых Ca, Mg, Fe, Al, Mn) внесение фосфорных удобрений не вызывает повышения концентрации водорастворимых фосфатов (табл. 3 и 4) или увеличение их доз приводит к относительно меньшему увеличению подвижности фосфатов (табл. 5 и 6), что было отмечено на производственных полях учхоза «Михайловское». Применение повышенных доз фосфорных удобрений в учхозе может оказаться нерентабельным.

Зная содержание в почвенном растворе ионных форм и комплексов Fe, Mn, Al, Ca, Mg, можно оценить возможную буферную емкость почв по отношению к фосфатам. Например, в почве, в которой преобладают фосфаты Fe, последние бу-

дут образовываться и при внесении фосфорных удобрений до тех пор, пока не будет связано в осадок все железо, содержащееся в растворе (с учетом процессов конкурирующего комплексообразования). Так, например, при содержании гумуса 1,68 % и pH 5,67 содержание водорастворимого железа составляет 16,7 мг/л, или  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л (табл. 1). Если оно связано в комплексы с  $pK < 3,5$ , такое же количество молекул фосфата может быть осаждено в виде фосфата Fe — 4,32 мг  $P_2O_5$  на 100 г почвы при отношении почва : раствор = 1 : 1, или 430 кг д. в. на 1 га. Однако одновременно осаждаются и иные осадки фосфатов с близким произведением растворимости. В частности, за счет осаждения фосфатов с Ca для этой группы полей (табл. 1) может быть связано 650 кг  $P_2O_5$  на 1 га.

При внесении в почву органического вещества уменьшается кристаллизация образующихся осадков фосфатов, возрастает эффективная растворимость осадков фосфатов с поливалентными катионами за счет образования с последними комплексных соединений. Органическое вещество как донор энергии способствует переходу фосфатов Fe—P, Al—P в Ca—P, поскольку данная реакция эндотермическая. Так, по данным ряда авторов [15], для реакции превращения Al—P в Ca—P и Fe—P в Ca—P энтальпия в разных типах почв составляет соответственно 1,28—5,52 и 0,22—3,70 ккал/м. Что касается изученных почв, то увеличивать дозы удобрений нерентабельно до тех пор, пока будут в основном образовываться фосфаты Fe, так как содержание водорастворимых фосфатов относительно стабильно. Эффективность фосфорных удобрений можно значительно повысить путем изменения pH среды и гумусированности, в связи с чем в почве будут образовываться фосфаты Ca и органические фосфаты, растворимость которых больше, чем фосфатов Fe.

## Выводы

1. Растворимость фосфатов в дерно-подзолистых почвах удовлетворительно оценивается по растворимости  $FePO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$  при pH 5,6 и  $Ca_{10}(PO_4)_6$  при pH 7.

2. Трансформация вносимых фосфорных удобрений определяется буферной матричностью почв; образуются те формы фосфатов, которые характерны для данной почвы (в определенном интервале концентрации  $P_2O_5$ ).

Т а б л и ц а 6

Изменение содержания водорастворимого и подвижного фосфора на единицу внесенных удобрений (100 кг д. в.). 4-й модельный опыт

Вариант опыта (NPK, кг д. в. на 1 га)	$P_2O_5$ , водорастворимый, мг/л	P O, кислоторастворимый, мг/100 г	Отношение водорастворимого P O к кислоторастворимому P O
100	0,340	6,97	0,005
500	0,042	2,03	0,002
1000	0,052	2,02	0,002

3. Внесение повышенных доз фосфорных удобрений в дерново-подзолистые суглинистые почвы не приводит к значительному увеличению концентрации водорастворимых фосфатов, так как она определяется произведением растворимости образующихся осадков, количество которых стабильно. В связи с этим нередко применение повышенных доз  $P_2O_5$  нерентабельно.

4. Для повышения растворимости фосфатов в почве необходимо увеличить эффективное произведение растворимости образующихся осадков путем изменения рН среды и внесения органических удобрений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кудеярова А. Ю. Продукты взаимодействия фосфорных удобрений с почвами. — Почвоведение, 1981, № 9, с. 113—121. — 2. Онейани О. Г. Превращение фосфорной кислоты суперфосфата на красноземной почве. — Тр. НИИ почвоведения, агрохимии и мелиорации Грузинской ССР, 1975, т. XVI, с. 162—175. — 3. Панов Н. П., Савич В. И., Мурадян Н. М. Взаимовлияние катионов, поглощенных почвой. — Изв. ТСХА, 1982, № 2, с. 120—125. — 4. Савич В. И. Комплексная характеристика состояния ионов в почве для оценки плодородия. — Автореф. докт. дис. М., 1981. — 5. Савич В. И. Термодинамика трансформации соединений ионов в почве. — В кн.: Итоги науки и техники. Почвоведение и агрохимия, т. 6. М.: ВИНТИ, 1986, с. 7—86. — 6. Савич В. И., Кашенко В. С., Замараев А. Г. и др. Создание заданной активности в дерново-подзолистой почве. — Деп. во ВНИИТЭИСХ, № 4970, № 62/5—85 реф. журн.: Удобрение с.-х. культур и агропочвоведение, 1985, № 4, с. 46. — 7. Сустов В. П. Поглощение

фосфатов в некоторых почвах Кубани в зависимости от их формы и концентрации. — Бюл. науч.-техн. инф. по масличным культурам, 1975, вып. 4, с. 71—74. — 8. Хмелинин И. Н. Механизм трансформации ортофосфатов в автоморфных суглинистых почвах. — В кн.: Генезис и плодородие земледельческих почв. Горький, 1983, с. 53—56. — 9. Avnimelech I. — Pollutants porons Media Berlin, 1984, p. 68—78. — 10. Chattopadhyay L. P., Kar A. K. — Tehnology India, 1973, vol. 10, N 3—4, p. 249—252. — 11. Lindsay W. L. — Chem. eguilbria in Soils N. Y. G. Wiley and Soils, 1980. — 12. Parfitt Roger L., Atkinson Roger G., Smart Roger St. C. — Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1975, vol. 39, N 5, p. 837—841. — 13. Rajan S. S. S., Perrott K. W. G. — Soil Sci., 1975, vol. 26, N 3, p. 257—266. — 14. Sindrich Stand — Len a. Ronopi, 1975, N 13, p. 93—103. — 15. Velauntham M., Court M. L. G. — Indian Soc. Soil Sci/ 1983, vol. 31, N 3, p. 5—11.

*Статья поступила 11 ноября 1986 г*

#### SUMMARY

Due to transformation of phosphoric fertilizers applied which is connected with buffer soil matrix, the phosphate forms that are characteristic for the soil itself are formed. Applying higher doses of phosphoric fertilizers into soddy-podzolic loams does not result in essential increase in water-soluble phosphate concentration as the latter is determined by the formed sediments solubility product which remains the same. In this connection it is often unprofitable to use high doses of  $P_2O_5$ . To raise the solubility of phosphates in the soil one should apply organic fertilizers and change pH of the medium.