

УДК 631.416

Н. И. ФРУКТОВА, А. В. КУЗНЕЦОВ, Ф. В. ЯНИШЕВСКИЙ

**ПОГЛОЩЕНИЕ ФОСФОРА ИЗ ОРТО- И ПОЛИФОСФАТА
АММОНИЯ МЕХАНИЧЕСКИМИ ФРАКЦИЯМИ ПОЧВ**

Установлена высокая положительная корреляция (r 0,98 и 0,94) между содержанием полуторных окислов во фракциях и поглощенном ортоформе. Тесная отрицательная корреляция (r 0,97 и 0,95) найдена между содержанием кремнекислоты и поглощением ортоформы. Показано значение минералогического состава в фиксации ортоформы. Для полиформы не установлено связи между ее поглощением и составом фракций.

Выявление значения размера механических фракций в фиксации почвами питательных веществ представляет определенный интерес, так как позволяет судить о природе поглощения элемента. Так, установлена связь размера фиксации калия различными механическими фракциями с их свойствами, в частности, с минералогическим составом.

Роль механических фракций в фиксации фосфора также изучалась, но эти исследования были проведены только с ортофосфатами [1, 3, 4, 6]. Авторы обнаружили увеличение поглощения фосфора при уменьшении размера фракций. В связи с предстоящим производством удобрений на основе суперфосфорной кислоты представляет интерес определение значения разных механических фракций в поглощении полиформ фосфора.

В настоящей работе приведены результаты изучения поглощения фосфора в орто- и полиформах механическими фракциями ряда почв. Объектами исследований были фракции, выделенные по методу Горбунова [2] из дерново-подзолистой почвы и серозема.

Почвы характеризовались следующими агрохимическими показателями: дерново-подзолистая почва (Московская обл.) — рН водный — 5,4, рН солевой — 4,4, гидролитическая кислотность — 4,4 мг.экв/100 г почвы, сумма поглощенных оснований — 7,7 мг.экв/100 г почвы, подвижный фосфор (по Кирсанову) — 3,2 мг/100 г почвы, серозем типичный (Ташкентская обл.) — рН водный — 7,7, сумма поглощенных оснований — 48 мг.экв/100 г, подвижный фосфор (по Мачигину) — 1,9 мг/100 г. Изучали поглощение фосфора механическими фракциями почв из раствора полифосфата аммония, в котором содержалось 35,7% ортоформы от общего фосфора. Концентрация P_2O_5 в растворах равнялась 200 мг/л, отношение фракции к раствору — 1:5, время взаимодействия — 1 час. Параллельно определяли поглощение фосфора из раствора ортофосфата аммония той же концентрации, приготовленного таким образом, чтобы соотношение азота и общего фосфора в нем было таким же, как в растворе полифосфата аммония.

Содержание ортоформы в фильтрате учитывали по Труогу — Мейеру, полиформы — по разности между количеством общего фосфора, найденного после гидролиза с 3,5 н HNO_3 , и количеством ортоформы. Поглощение форм фосфора вычисляли в процентах к их содержанию в исходном растворе полифосфата или ортофосфата аммония (табл. 1).

Таблица 1

Поглощение фосфора в орто- и полиформах из раствора фосфата аммония

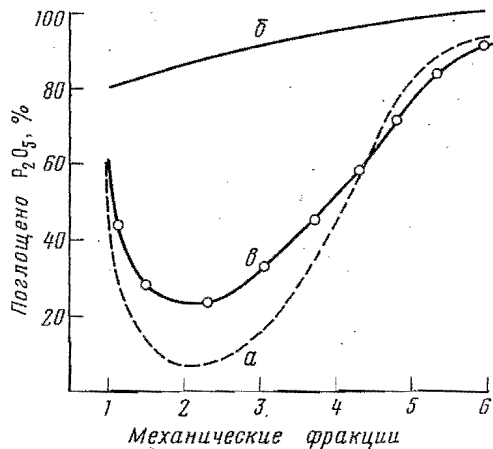
Почва	Фракции, мм	Поглощено P_2O_5 , %		
		из раствора полифосфата аммония		из раствора ортофосфата
		ортоформа	полиформа	
Дерново-подзолистая	0,01—0,005	44	93	50
	0,005—0,001	86	97	84
	<0,001	94	98	91
Серозем	0,01—0,005	42	89	25
	0,005—0,001	89	97	82
	<0,001	92	99	90

Из полученных результатов видно, что в изученном интервале более мелкие фракции фиксируют большее количество фосфора. Размер частиц существенно влияет на поглощение ортоформы и практически не действует на поглощение полиформы.

Для уточнения факторов, определяющих поглощение фосфора почвами, подробнее изучали более широкий спектр фракций дерново-подзолистой почвы (рис. 1).

Рис. 1. Поглощение форм фосфора из растворов фосфатов аммония механическими фракциями дерново-подзолистой почвы

Механические фракции, мм: 1—1—0,25; 2—0,25—0,05; 3—0,05—0,01; 4—0,01—0,005; 5—0,005—0,001; 6—<0,001. а—ортоформа из полифосфата аммония, б—то же полиформа; в—ортоформа из ортофосфата аммония



Результаты показывают, что поглощение ортоформы как из раствора ортофосфата, так и полифосфата аммония, увеличивается по мере уменьшения диаметра частиц, начиная с 0,25—0,05 мм. Фракция 1—0,25 мм фиксировала ортоформу больше, чем фракция 0,25—0,05 мм. Таким образом, в более широком диапазоне частиц не найдено прямой зависимости между поглощением ортофосфата и уменьшением размера частиц. В то же время поглощение полиформы с уменьшением размера частиц увеличивалось.

Проведенный валовой анализ (табл. 2) позволяет связать поглощение ортоформы с содержанием во фракциях полуторных окислов. В частности, в крупной фракции 1—0,25 мм содержится полуторных окислов значительно больше, чем во фракциях 0,25—0,05 и 0,05—0,01 мм.

Рассчитанные коэффициенты корреляции между поглощением ортоформы из растворов ортофосфата и полифосфата аммония и содержанием во фракциях суммы полуторных окислов составляют соответ-

Валовой анализ механических фракций дерново-подзолистой почвы,
% на прокаленную почву

Фракция, мм	Потери при прокаливании	SiO ₂	R ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO
1—0,25	8,3	77,3	16,2	5,2	11,0	1,8	1,3	2,1	0,3	1,0
0,25—0,05	1,6	85,9	8,4	1,8	6,6	1,2	1,1	1,6	0,1	0,7
0,05—0,01	1,7	86,4	10,6	2,2	8,4	1,7	0,2	0,9	0,1	0,1
0,01—0,005	7,7	77,9	17,6	4,1	13,5	0,9	1,0	2,3	0,2	0,1
0,005—0,001	13,5	70,3	26,2	6,2	20,0	1,0	1,0	1,1	0,3	0,1
<0,001	18,6	60,7	32,3	7,9	24,4	1,0	1,6	3,6	0,7	0,1

ственно 0,98 и 0,94. Тесная отрицательная корреляция отмечается также между содержанием кремнекислоты и поглощением ортоформы (r соответственно 0,97 и 0,95).

Для полиформы не удалось найти связи между ее поглощением и химическим составом фракций. Это обстоятельство, по нашему мнению, указывает на иной характер взаимодействия полиформы с почвами, чем ортофосфатов. Можно предполагать, что химические реакции осаждения в значительно меньшей степени, чем для ортофосфатов, определяют поведение неортофосфатов в почвах. Видимо, для полифосфатов как для соединений, обладающих поверхностно-активными свойствами, в почвах более типичны реакции физико-химической адсорбции, и именно они определяют устойчивые и закономерные различия в поглощении полифосфатов механическими фракциями, в данном случае дерново-подзолистой почвы.

В дерново-подзолистой почве в фиксации ортофосфата ведущую роль играют полуторные окислы, а также первичные и вторичные глинистые минералы, которые в механических фракциях содержатся в неравных количествах. Железо и алюминий, играющие важнейшую роль в поглощении фосфора, входят в алюмосиликаты и частично находятся в несиликатной форме. Несиликатные полуторные окислы делятся на несколько типов: ионный, гидроокисный и хелатный. Гидроокислы железа и алюминия в почве могут быть аморфными и окристаллизованными. Поглощение фосфора полуторными окислами зависит от степени их окристаллизованности. Аморфные R₂O₃ поглощают фосфаты в 2 раза больше окристаллизованных, что объясняется полным насыщением поверхностных зарядов и уменьшением внешней поверхности последних, а также сокращением количества реагирующих с фосфором центров. Аморфный кремнезем поглощает фосфаты путем окклюирования. Так как пленка гидроокислов железа и алюминия покрывает первичные и вторичные минералы, то ее роль в поглощении фосфатов проявляется даже при незначительном содержании. Так, например, кварц практически не адсорбирует фосфат-ионы. Однако после обработки кварца гелю железа алюминия поглощение составляет 296 мг/100 г.

Минералогический состав фракций исследуемых почв определен термографическим методом. Кривые ДТА (рис. 2) получены на низкочастотном терморегистрирующем приборе типа НТР-64 с применением платино-платинородиевых термопар при скорости нагревания 12,5° в минуту. В качестве инертного материала служила прокаленная окись алюминия. Качественное распознавание минералов и аморфного материала проводили путем сравнения кривых нагревания исследуемых образцов с кривыми ДТА минералов и пород, опубликованными ранее [2, 5].

Эндотермический эффект в области 100—140° обусловлен потерей энергии на испарение адсорбционной воды таких минералов или их солей, как монтмориллонит, гетит и гидрослюда. Для бейделлита и гидрослюда характерным является также наличие второго эндотермического эффекта в области 500—600°, а тонкодисперсный гетит проявляется главным образом наличием экзотермического эффекта в области 300—400°.

Наличие кварца в образце распознается по эндозффекту 573°, свойственному обратимому полиморфному превращению α -кварца в β -кварц. Окисление гумусовых веществ почвы происходит после выделения адсорбционной воды и продолжается с той или иной скоростью

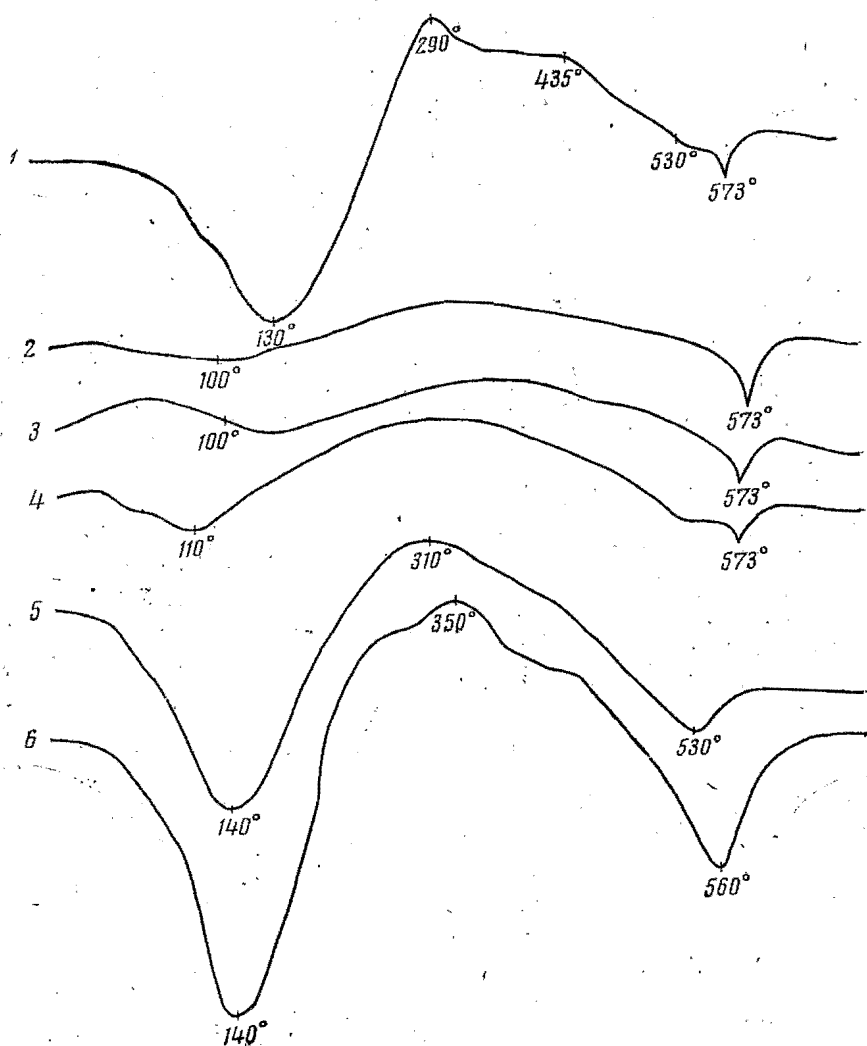


Рис. 2. Кривые ДТА механических фракций дерново-подзолистой почвы 1—6 см. рис. 1

почти до 800°. В дерново-подзолистой почве эта реакция происходит в основном в области 300—500°. Так как до получения кривых ДТА почвы обрабатывали перекисью водорода, экзоэффекты, характерные для гумусовых веществ, выражены слабо.

Таким образом, на основании данных термического анализа для фракций дерново-подзолистой почвы характерно присутствие:

кварца, гумуса, полевых шпатов	для фракций	1—0,25 мм
кварца, полевых шпатов	»	0,25—0,05 мм
кварца, полевых шпатов	»	0,05—0,01 мм
полевых шпатов, кварца, гидрослюд	»	0,01—0,005 мм
монтмориллонита, гидрослюд, органического вещества, кварца	»	0,005—0,001 мм
монтмориллонита, гидрослюд, органического вещества, полуторных окислов	»	<0,001 мм

При использовании данных ДТА и валового химического анализа нами по методике Лёвека [7] определено количество глинистых минералов в илистой фракции дерново-подзолистой почвы (в % от фракции): гидрослюды — 57, монтмориллонит — 27, каолинит — 15. На остальные минералы приходится около 1%. В целом полученные материалы хорошо иллюстрируют значение химического состава минералов в поглощении ортофосфатов.

Выводы

1. Установлена положительная корреляция поглощения ортоформы с содержанием суммы полуторных окислов и отрицательная корреляция в поглощении орто- и полиформы с содержанием кремнекислоты в механических фракциях дерново-подзолистой почвы.
2. Термический анализ дает основания предположить, что большее поглощение фракциями меньшего размера связано с большим содержанием в них гидрослюд и монтмориллонита.
3. Высказана гипотеза о большем значении физико-химической адсорбции, чем химического осаждения для поглощения полиформ в почвах.

Литература

1. Адрихин П. Г., Волкова Г. С. Поглощение фосфатов отдельными механическими фракциями почв. Научн. докл. высшей школы. Биол. науки, 1962, № 4.
2. Горбунов Н. И. Методы минералогического и микроморфологического изучения почв. «Наука», 1971.
3. Горбунов Н. И., Шурина Г. Н. Поглощение фосфора минералами и почвами. Почвоведение, 1970, № 12.
4. Кожеев Д. Г. Поглощение фосфат-ионов отдельными механическими фракциями почв. Бюл. Кирг. НИИ земледелия, 1967, № 12.
5. Термический анализ минералов и горных пород, М., 1974.
6. Bell L. C., Black C. A. Crystalline phosphate produced by interaction of orthophosphate fertilizers with slightly acid and alkaline soils. Soil Sci. Amer. Proc., v. 34, № 5, 1971.
7. Leveque A. Les sols ferrallitiques de Guyane française. ORSTOM, Paris, 1967.

УДН им. П. Лумумбы
НИИ удобрений и инсектофунгицидов
им. Самойлова

Дата поступления
23.VI.1976 г.

N. I. FRUKTOVA, A. V. KUZNETZOVA, F. V. YANISHEVSKY

SORPTION OF PHOSPHORUS FROM AMMONIUM ORTHO- AND POLYPHOSPHATES BY MECHANICAL SOIL FRACTIONS

Fixation of phosphorus forms from solutions of ammonium ortho- and polyphosphates by mechanical fractions of a soddy-podzolic soil and a serozem has been studied. A high positive correlation ($r=0,98$ and $0,94$) between the content of sesquioxides in fractions and sorbed orthoforms has been found. A narrow negative correlation ($r=0,97$ and $0,95$) has been found between the content of silica and the sorption of the orthoform. The importance of mineralogical composition in the fixation of the orthoform has been shown.