

68194
C 594

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

А.В. СОКОЛОВ

АГРОХИМИЯ ФОСФОРА

*

54094

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

А.В. СОКОЛОВ

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

*

Серия «Итоги и проблемы современной науки»

А. В. СОКОЛОВ

63154
С594

А Г Р О Х И М И Я
Ф О С Ф О Р А

*



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва 1950 Ленинград

54094

10

Под общей редакцией Комиссии Академии Наук СССР
по изданию научно-популярной литературы
и серии «Итоги и проблемы современной науки»
Председатель Комиссии президент Академии Наук СССР
академик *С. И. ВАВИЛОВ*
Зам. председателя член-корреспондент Академии Наук СССР
П. Ф. ЮДИН

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
член-корреспондент АН СССР
И. В. ТЮРИН

ПРЕДИСЛОВИЕ



Наша страна имеет неограниченные возможности для повышения урожайности своих сельскохозяйственных культур. Опыт стахановцев сельского хозяйства, передовых колхозов и целых районов нашего Союза показывает, каких блестящих результатов в повышении урожаев можно добиться правильным внесением минеральных и органических удобрений, особенно теперь, при широком введении травосеяния, создании защитных лесных полос и других агротехнических мероприятий. Перед работниками сельского хозяйства стоит громадная по своей важности и ответственности задача — обеспечить правильное использование удобрений.

Русские ученые — А. Н. Энгельгардт, работы которого так высоко ценили К. Маркс и В. И. Ленин, Д. И. Менделеев и П. А. Костычев, а затем К. А. Тимпразев, П. С. Коссович, К. К. Гедройц и основатель школы советских агрохимиков Д. Н. Прянишников вписали много славных страниц в историю агрономической химии.

После Октябрьской революции химизация сельского хозяйства и агрономическая химия получили мощное развитие. В. И. Ленин и И. В. Сталин оценили значение химии для народного хозяйства Союза. Герой Социалистического Труда акад. Д. Н. Прянишников писал, что И. В. Сталину в области химизации народного хозяйства принадлежит не только дальнейшее развитие взглядов Маркса, Энгельса и Ленина, но и «разработка и проведение в жизнь конкретной программы широчайшей механизации и химизации земледелия нашей страны, занимающей одну шестую часть суши земного шара» («И. В. Сталин и химизация нашего земледелия», Вестник АН СССР, № 3, 1945).

Необходимо как можно выше поднять химическую культуру нашего земледелия, добиться, чтобы достижения совет-

ской агрономической химии были бы широко известны работникам сельского хозяйства.

Наша литература богата книгами по применению удобрений: имеется много руководств и справочных пособий. Но очень мало книг, в которых дается обзор химических процессов, связанных с питанием растений тем или другим элементом. Агрономическая химия является одной из наиболее сложных отраслей химии. Дать полное представление о современных воззрениях на поступление в растение и использование им питательных веществ, о химии удобрений и их превращении в почве, о роли в жизни растений фосфатов, фотосинтеза или биологической фиксации азота нельзя, не затрагивая вопросов кинетики химических реакций, структуры химических соединений, квантовой химии, химии ферментов, химии почвенных минералов и гумусовых веществ, химической термодинамики, химии коллоидов и многих других разделов биологической и физической химии. К сожалению, в широких агрономических кругах недостаточно известны основные достижения современной химической науки, что создает большие трудности для популярного и вместе с тем научного изложения вопросов агрохимии.

В. Р. Вильямс о роли фосфора в почвообразовании говорил: «единственным существенным и общим признаком всех почвенных образований, отличающим их от материнских пород, будет концентрация в почвенных образованиях под влиянием воздействия на материнскую породу биологических элементов почвообразования тех веществ, которые являются необходимыми элементами зольной и азотной пищи растений и в наиболее яркой и общевыраженной форме — фосфора» (1926).

Вопросы агрохимии фосфора, конечно, нельзя всесторонне изложить в книге небольшого размера. На выборе разбираемых вопросов, на отборе приводимых примеров отразились исследовательская работа и интересы в этой области автора книги. В работе широко использованы экспериментальные работы лаборатории агрохимии Почвенного института АН СССР и лаборатории фосфора Долгопрудной агрохимической станции Научного института по удобрениям и инсектофунгицидам.

По многим вопросам агрохимии автор расходится со взглядами популярными в заграничных работах и отчасти у нас. Питание растений, т. е. усвоение ими питательных веществ, зависит не только от изменения во время вегетации количества и форм питательных веществ в почве, не только от водного и воздушного режима почвы, но и от характера распределения

в почве питательных веществ. Большое практическое значение имеет не только их макрораспределение (послойное, рядовое), но и их микрораспределение (распределение частиц удобрений между частицами почвы), создание в почве «очагов» удобрений и микродинамики почвенных физико-химических и биологических процессов. Достижения в области техники внесения удобрений, результаты применения удобрений в засушливых условиях, гранулирования и нейтрализации удобрений, успешное применение комбинированных удобрений и тукосмесей подтверждают, настоятельно требуют, чтобы внимание земледельца было направлено на изменение распределения в почве питательных веществ, как на одно из важнейших условий правильного питания растений.

Изменяя условия питания растений, можно увеличить урожай, усилить рост растений, ускорить или задержать темпы развития, изменить соотношение между генеративными и вегетативными органами, изменить химический состав и качество получаемых продуктов, сделать растения более стойкими против неблагоприятных внешних условий, заболеваний, повлиять на их наследственные свойства. К. А. Тимирязев считал, что все задачи земледелия сводятся к определению «и возможно строгому осуществлению условий питания растений» (1941).



ВВЕДЕНИЕ



ФОСФОР И ФОСФАТЫ

В 1669 г. в городе Гамбурге алхимик Геннинг Бранд в поисках философского камня открыл фосфор. Белое воскообразное вещество светилось холодным светом; поэтому оно и было названо «фосфором», т. е. несущим свет (по-гречески «фос» — свет и «форос» — несущий). Бранд и другие алхимики думали, что фосфор и есть тот философский камень, которого они искали; они и не предполагали, что значение фосфора для жизни людей и всего живого бесконечно важнее значения фантастического «философского камня», якобы превращающего железо в презренный металл.

Без фосфора нет жизни. Фосфор входит в состав протоплазмы живой клетки, фосфор участвует в образовании и в превращении азотистых веществ и углеводов в растениях и в животных, с химическими реакциями фосфатов связана энергетика живой клетки, фосфор входит в состав хромозом, вирусов, витаминов, ферментов. Человек не может двигаться, питаться, размножаться, дышать и мыслить без того, чтобы в его организме не происходили многочисленные процессы, в которых активно участвует фосфор. Недаром один из основоположников геохимии, А. Е. Ферсман, назвал фосфор «элементом жизни и мысли».

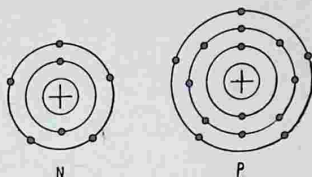
Фосфор входит в состав знаменитой агрохимической тройки элементов: азота, фосфора и калия, сочетание которых в удобрении «НПК» позволяет его называть, правда весьма условно, «полным удобрением». Известно много химических соединений, играющих важнейшую роль в жизни растений, в состав которых входит фосфор в различных формах и соединениях. Фосфаты принимают участие во многих важнейших биохимических реакциях. Каждый год приносит все новые открытия

в области биохимии и агрохимии фосфора. Использование в последние годы радиоактивного фосфора — метода «меченых ионов» позволяет непосредственно решать такие вопросы, для решения которых еще недавно приходилось прибегать к косвенным методам и соображениям. Быстрые темпы развития исследовательской работы в области агрохимии фосфора заставляют «стареть» обзорные работы, пока они пишутся и печатаются.

Фосфор относится к распространенным химическим элементам. Он составляет около 0.12% от веса земной коры («весовой кларк»), занимая среди остальных элементов по величине своего «весового кларка» 13-е место. Процентное содержание атомов фосфора от общего количества атомов в земной коре («атомный кларк») равно 0.07%. По количеству атомов в земной коре фосфор занимает 14-е место. Содержание в земной коре химических соединений фосфора составляет не более 0.75% ее веса. Содержание фосфора в гидросфере, которая составляет 7% от веса земной коры, невелико: всего около $10^{-5}\%$. Фосфор входит в состав кислых и средних магм. Порядковый номер фосфора в периодической системе Менделеева 15, следовательно, в ядре фосфора находится 15 протонов и вокруг ядра имеется 15 электронов. Если атом фосфора приобретет один электрон, он превратится в отрицательно заряженный ион фосфора P^- , если атом потеряет один электрон, то он превратится в положительно заряженный ион P^+ . Атомный вес фосфора равен 30.98, т. е. близок к 31; последнее число является «массовым числом» фосфора, на основе его можно установить, что в ядре фосфора находится 16 нейтронов, так как число их равно разности между массовым числом и числом протонов ($31 - 15 = 16$). Возможно существование атомов фосфора с различным числом нейтронов в ядре: 14, 15, 16, 17, 19, т. е. с массовыми числами: 29, 30, 31, 32, 34. Эти атомы фосфора, имеющие одинаковый заряд ядра, равный 15, но различный атомный вес, называются изотопами фосфора. Естественный фосфор состоит только из одного изотопа с массовым числом 31 — P^{31} — и он нерадиоактивен. Искусственные изотопы P^{29} , P^{30} , P^{32} и P^{34} радиоактивны. Среди них практическое значение в исследовательской работе получил изотоп P^{32} .

Электроны вокруг ядра атома размещены не равномерно, а по слоям, причем свойства электронов разных слоев различны. В образовании химических связей принимают участие электроны внешней оболочки атома. Строение атома фосфора можно представить следующим образом: внутри атома находится ядро с 15 протонами и 16 нейтронами, затем вне ядра расположены слои электронов: внутренний слой с 2 электронами, второй слой с 8 электронами и третий, наружный слой —

с 5 электронами. В атоме азота, принадлежащего тоже к пятой группе элементов, также имеется пять внешних электронов, но они находятся во втором слое. Схематически строение атомов азота и фосфора можно представить следующим образом:



Но это схематическое изображение не следует понимать как план построения атома. Электроны движутся вокруг ядра не по круговым орбитам, образующим несколько колец, а по круговым и эллиптическим орбитам, перемещающимся в пространстве, и образуют слои, а не кольца.

Законы движения электронов требуют признания волнового характера электрона и его рассматривают не только как частицу, движущуюся по определенной орбите, а и как пакет волн, ближе всего напоминающий стоячие волны звуковой волны. Так же как и световым явлениям, электронам приходится приписывать двойственные свойства: частиц и волн. Поэтому более правильно говорить не об орбитах, а об электронном «облаке». Под электронным «облаком» понимается вероятность нахождения в этом пространстве электронов. Волновой характер электрона и скачкообразное деление энергии по квантам позволили установить возможные орбиты электронов. Энергетическое состояние электрона характеризуется квантовыми числами, которые определяют положение электрона в атоме, называемое «орбитой» или «ячейкой». Кроме того, электрон имеет еще механический момент «спин», который в старой боровской модели атома понимался, как вращение электрона вокруг своей оси. На каждой «орбите» или в каждой «ячейке» может быть не более двух электронов, причем их «спины» должны быть антипараллельны ($\downarrow\uparrow$). Два электрона, находящиеся на одной орбите, образуют устойчивую систему «спаренных» электронов вследствие замыкания их магнитных полей, возникающих благодаря движению электронов, которые являются электрически заряженными частицами.

Электронные орбиты расположены на различном расстоянии от ядра атома; ближе всего к ядру находятся электроны первого слоя оболочки. Эти электроны обозначаются как $1s$,

таких электронов может быть в атоме не более двух. Затем идут электроны второго слоя, которые делятся на две подгруппы. В первой подгруппе — два электрона, они обозначаются как $2s$. Электроны, находящиеся на s -орбитах, имеют шаровое электронное облако. Во второй подгруппе второго слоя может быть не более шести электронов, обозначаемых буквой p ($2p^6$). Электронное облако этих p -электронов уже не сферическое (шаровое), а имеет вид «восьмерок», оси которых перпендикулярны друг другу, подобно прямоугольной системе координат. Затем идут электроны третьего слоя, из них два s -электрона ($3s^2$), шесть p -электронов ($3p^6$) и десять d -электронов ($3d^{10}$), которых нет в атоме фосфора.

Строение электронной оболочки атома фосфора может быть представлено следующей схемой, в которой каждый квадратик соответствует определенной электронной орбите (ячейке):

	Электроны			
	s	p		
1-й слой	$\downarrow\uparrow$			
2-й слой	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
3-й слой	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$

В третьем слое два электрона имеются только на одной орбите $3s^2$, три p -орбиты имеют по одному электрону.

Таким образом в атоме фосфора имеются три неспаренных «холостых» электрона ($3p^3$), которые и определяют трехвалентность электронейтрального фосфора. Порядковый номер фосфора — 15. Электронная формула атома фосфора $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Фосфор характеризуется этой формулой как элемент третьего периода пятой группы Менделеевской периодической системы. Находящийся над ним в таблице Менделеева элемент второго периода пятой группы — азот, имеет аналогичное строение атома и тоже три неспаренных p -электрона:

	Электроны			
	s	p		
1-й слой	$\downarrow\uparrow$			
2-й слой	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$

Электронная формула атома азота $1s^2 2s^2 2p^3$. Электроны (p , d) стремятся расположиться таким образом, чтобы число

неспаренных электронов с параллельными спинами было бы максимальным. Поэтому у N для $2p^3$ и у P для $3p^3$ следует принять расположение



Валентность элемента определяется числом неспаренных электронов, следовательно, атомы азота и фосфора трехвалентны. Для фосфора возможно «распаривание» электронов $3s^2$ с переходом одного электрона в $4s$, так как заполнение электронных орбит $3d$ происходит после $4s$. В этом случае фосфор становится пятивалентным, так как имеет пять неспаренных электронов. Пятивалентный фосфор находится в соединениях фосфора с галогенами.

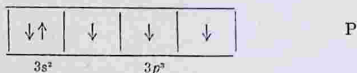
Удаление электрона из атома приводит к созданию положительного иона, обратный процесс — присоединение электрона — приводит к образованию отрицательного иона. Мерой энергетической связи электрона с ядром атома является затрата энергии на удаление электрона из атома. Эта энергия, выраженная в килокалориях на грамматом вещества, называется потенциалом ионизации. Для фосфора потенциал ионизации велик и равен 253.4 ккал/г-атом, для азота он равен 333.4 ккал/г-атом. Значительным положительным сродством к электрону обладают только галогены. Такие элементы, как азот и фосфор, имеющие по три неспаренных p -электрона, не имеют положительного сродства к электронам ($N = 17$ ккал, $P = 5$ ккал).

Большое значение в земледелии имеют соединения фосфора с кислородом. Потенциал ионизации кислорода больше, чем фосфора, — 312.2 ккал, а сродство кислорода к электронам тоже больше, чем фосфора, и равно 71 ккал. Следовательно, кислород труднее образует положительно заряженный ион и легче образует отрицательный ион, чем фосфор. Поэтому в соединениях фосфора с кислородом атом фосфора переходит в электроположительный ион P^+ , т. е. теряет один свой отрицательно заряженный электрон, а кислород приобретает этот электрон и становится отрицательно заряженным ионом O^- . Различно заряженные ионы притягиваются друг к другу; в результате возникает ионная связь между атомами. В фосфорных соединениях, однако, большее значение имеет ковалентная связь между атомами. В подавляющем большинстве соединений имеются оба вида связи — ионная и ковалентная, только одни связи атомов носят более ионный характер, а другие — более ковалентный.

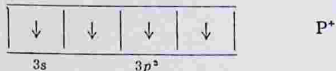
Химическая ковалентная связь между атомами возникает в результате обмена электронов с противоположно направленными спинами. Так как в одной «ячейке» (на одной орбите) может быть не больше двух электронов, то химическая связь возникает за счет неспаренных электронов. Взаимодействие двух атомов при образовании химической связи приводит к совместному обладанию электронами: перекрыванию (совпадению) электронных облаков. В этом случае оба электрона, принадлежавшие различным атомам, вращаются вокруг обоих ядер, в результате происходит притягивание атомов друг к другу. Чем больше перекрывание электронных облаков, тем сильнее химическая связь между атомами. Электронные орбиты s -электронов имеют вид равномерного сферического облака, поэтому они могут образовывать связи во всех направлениях. p -электроны образуют направленные связи под углами близкими к 90° , так как p -электроны имеют орбиты вида восьмерок, их облака, как и их оси, находятся под прямыми углами.

При образовании фосфористого водорода PH_3 (так же как и при образовании аммиака) благодаря наличию трех неспаренных p -электронов в атоме фосфора образуется молекула, имеющая вид треугольной пирамиды, причем атом фосфора находится в вершине пирамиды, а три атома водорода в углах ее основания, при этом линии, соединяющие ядра атомов фосфора и водорода, образуют углы, близкие к прямым, в 93° . Некоторое увеличение углов вызывается отталкиванием одинаковых атомов водорода.

Структура молекул фосфорных соединений изучена еще далеко не достаточно. Электронейтральный атом имеет следующую структуру электронов внешнего слоя



При потере одного электрона возможно образование четырехвалентного положительного иона, имеющего следующее строение внешнего слоя электронов:

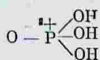


в котором имеются три p -электрона и один s -электрон. Этот положительный четырехвалентный ион фосфора, видимо, играет большую роль в создании фосфорных соединений. В этом ионе

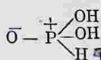
химические связи должны были бы быть различными, так как *s*-электроны имеют сферическое облако, а *p*-электроны образуют направленные восьмерки. На деле же все четыре валентные связи одинаковы и являются промежуточными, гибридными *s-p*-орбитами в виде восьмерок с неравномерными кружками.

Благодаря наличию у атома P^+ четырех одинаковых валентных связей, он образует соединения в виде тетраэдра, в котором оси орбит направлены к углам тетраэдра. Такое строение молекул, при котором фосфор находится в центре, а присоединенные атомы в углах тетраэдра, обеспечивает как наибольшее перекрывание электронных облаков, так и наименьшее отталкивание друг от друга присоединенных атомов.

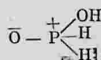
Такое строение придается и кислотам фосфора:



Фосфорная кислота



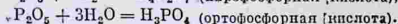
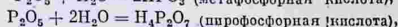
Фосфористая кислота



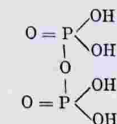
Фосфороватистая кислота



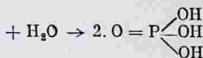
Ион фосфорной кислоты PO_4^{4-} образует правильный тетраэдр ($P - O = 1.61 \text{ \AA}$). Фосфорная кислота имеет три гидратные формы, которые можно представить как соединение ангидрида фосфорной кислоты P_2O_5 с одной, двумя и тремя молекулами воды:



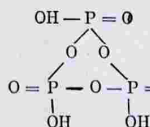
Структурные формулы этих кислот таковы:



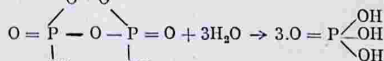
Пирофосфорная кислота



Ортофосфорная кислота



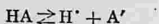
Метафосфорная кислота



Ортофосфорная кислота

Эфирная связь между остатками фосфорной кислоты может быть легко подвергнута гидролизу с образованием солей фосфорной кислоты. Подкисление раствора и нагревание его ускоряют переход метафосфатов и пиродосфатов в ортофосфаты.

Фосфорная кислота относится к слабым электролитам, которые в водном растворе лишь частично распадаются на ионы. Большая часть слабой кислоты в водном растворе находится в недиссоциированном состоянии. Согласно закону действующих масс для реакции диссоциации слабой кислоты:



при постоянной температуре. Произведение концентраций ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{A}']$, деленное на концентрацию недиссоциированной части кислоты $[\text{HA}]$, — величина постоянная. Она является константой равновесия реакции или в данном случае константой ионизации кислоты:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}']}{[\text{HA}]} = K \quad (\text{при постоянной температуре}).$$

Фосфорная кислота является трехосновной кислотой, так как три атома ее водорода способны замещаться на металлы с образованием соответствующих солей, например, NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 и т. п., поэтому она имеет три константы ионизации соответственно трем стадиям диссоциации кислоты:

1. $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4'$, $\frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4']}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = K_1 = 7.51 \cdot 10^{-3}$.
2. $\text{H}_2\text{PO}_4' \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4''$, $\frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4'']}{[\text{H}_2\text{PO}_4']} = K_2 = 6.23 \cdot 10^{-8}$.
3. $\text{HPO}_4'' \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4'''$, $\frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4''']}{[\text{HPO}_4'']} = K_3 = 2.2 \cdot 10^{-13}$.

Константа ионизации кислоты является единственной правильной характеристикой силы слабой кислоты, так как степень диссоциации кислоты или отношение диссоциированных молекул к общему числу молекул кислоты сильно изменяется в зависимости от концентрации раствора. Зная константу ионизации кислоты легко вычислить степень диссоциации кислоты и pH ее раствора при любой концентрации.

В формуле:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}']}{[\text{HA}]} = K,$$

концентрации $[\text{H}^+]$ и $[\text{A}']$ равны, следовательно, $\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]} = K$, а так как концентрация недиссоциированных молекул равна общей за вычетом концентрации диссоциированной части, то

$\frac{[H']^2}{C-[H']} = K$, где C — общая концентрация молекул кислоты, выраженная, как и все концентрации, т. е. в граммолекулах на литр, — в молях кислоты. Если концентрация $[H']$ составляет меньше 5% от общей, то можно в знаменателе вместо $C - [H']$ принять просто C . Таким образом $\frac{[H']^2}{C} = K$, откуда $[H']^2 = KC$ и $[H'] = \sqrt{KC}$.

Напомним, что pH раствора является отрицательным логарифмом концентрации водородного иона $[H']$. Следовательно, логарифмируя уравнение: $[H'] = \sqrt{KC}$, имеем

$$\lg [H'] = \frac{1}{2} \lg K + \frac{1}{2} \lg C;$$

беря отрицательный логарифм $[H']$, получаем

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K - \frac{1}{2} \lg C;$$

Для удобства вычисления можно пользоваться величиной pK , равной $-\lg K$, аналогичной величине pH , тогда имеем

$$pH = \frac{1}{2} pK - \frac{1}{2} \lg C.$$

Для констант трех стадий диссоциаций фосфорной кислоты имеем следующие величины pK : $pK_1 = 2.12$, $pK_2 = 7.21$, $pK_3 = 12.67$. Под степенью диссоциации (α) подразумевается отношение концентрации диссоциированных молекул к общему их числу, следовательно, для кислоты имеем

$$\alpha = \frac{[H^*]}{C}, \quad \alpha = \frac{\sqrt{KC}}{C} = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Для характеристики силы двух кислот мы должны сравнить степени их диссоциации при одинаковых концентрациях:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\sqrt{\frac{K_1}{C}}}{\sqrt{\frac{K_2}{C}}} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}.$$

Фосфорная кислота как одноосновная кислота первой стадии диссоциации будет почти в 350 раз сильнее, чем как двуосновная кислота, так как

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{7.51 \cdot 10^{-2}}{6.23 \cdot 10^{-3}}} = 348.$$

При вычислении концентрации водородных ионов в растворе кислоты обычно принимают во внимание только первую константу диссоциации. Например, для фосфорной кислоты 0.1 мол. раствора будет $pH = \frac{1}{2}(2.00 + 1) = \frac{1}{2}(3.00) = 1.50$.

Если степень диссоциации больше 5%, тогда в основу вычислений кладется уравнение $\frac{[H]^2}{c - [H]} = K$, решая которое, как обычное квадратное уравнение, имеем

$$[H] = -\frac{K}{2} + \sqrt{\frac{K^2}{4} + KC}.$$

Для фосфорной кислоты как одноосновной кислоты более правильно поэтому применить при вычислении рН эту последнюю формулу, тогда для децимолярного раствора имеем рН = 1.63.

Для 0.01 мол. растворов имеем рН по первой формуле 2.06 и по второй 2.25. Для 0.001 мол. раствора первая упрощенная формула уже совершенно непригодна, так как она дает рН = 2.56, т. е. больше возможного, вторая формула дает рН = 3.08. Таким образом мы видим, что фосфорная кислота при разведении приближается по концентрации водородных ионов к растворам сильных кислот. Вообще фосфорная кислота может рассматриваться как кислота средней силы.

Характеризовать относительную силу фосфорной кислоты удобнее всего путем сравнения ее с другими кислотами. Одной из основных кислот, принимающих участие в громадном числе агрохимических и биологических процессов, является угольная кислота. Углекислота CO_2 в обыкновенных условиях является газом, который растворим в воде. При взаимодействии с водой CO_2 образует H_2CO_3 , число молекул которой зависит от числа молекул CO_2 , находящихся в растворе. Примерно только 1 молекула из 1000—1500 молекул CO_2 превращается в H_2CO_3 . В водном растворе углекислоты происходят следующие реакции:



в свою очередь, $HCO_3' \rightleftharpoons H^+ + CO_3''$.

Истинная константа H_2CO_3 равна $5 - 7.5 \cdot 10^{-4}$, но практически при вычислениях исходят из кажущейся константы диссоциации, в уравнении которой вместо H_2CO_3 берется CO_2 .

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3']}{[CO_2]} = 4.31 \cdot 10^{-7}, \quad pK_1 = 6.37;$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3'']}{[HCO_3']} = 5.61 \cdot 10^{-11}, \quad pK_2 = 10.25.$$

Ионизация угольной кислоты по первой стадии достигает всего около 0.06%. В одном литре насыщенного раствора CO_2 содержится около $5 \cdot 10^{-2}$ мол., следовательно, рН этого раствора около 3.83. Дистиллированная вода, находящаяся в равновесии с воздухом, содержит около $1.35 \cdot 10^{-5}$ молей CO_2 , следо-

вательно, имеет $pH = 5.6$. Раствор бикарбоната натрия имеет $pH = 8.3$, а pH раствора карбоната натрия равен 11.4.

Большое значение имеют буферные растворы углекислоты и бикарбонатов, если концентрация бикарбоната $NaHCO_3$ равна 0.15—0.2 мол., то в насыщенном растворе CO_2 имеем pH близким к 7.0. Сравнивая показания для угольной и фосфорной кислоты, мы видим, что угольная кислота в первой стадии диссоциации близка к фосфорной кислоте в ее второй стадии. Буферные смеси: угольная кислота—бикарбонат близки к буферным смесям однозамещенный фосфат — двузамещенный фосфат.

K_2 для угольной кислоты и K_3 для фосфорной тоже близки.

По своей силе фосфорная кислота как одноосновная близка к второй стадии диссоциации серной кислоты ($K_2 = 1.2 \cdot 10^{-2}$) и сильнее азотистой кислоты HNO_2 ($K = 4.5 \cdot 10^{-4}$), константа диссоциации которой близка к истинной константе угольной кислоты ($K_1 H_2CO_3$).

Для сравнения приведем (табл. 1) константы некоторых органических кислот.

Таблица 1

Кислоты	K	Кислоты	K
Уксусная, K	$1.75 \cdot 10^{-5}$	Хлоруксусная . .	$1.4 \cdot 10^{-3}$
Лимонная, K_1	$8.4 \cdot 10^{-4}$	Молочная	$1.4 \cdot 10^{-4}$
Щавелевая, K_1	$5.9 \cdot 10^{-2}$	Аспарагиновая . .	$1.4 \cdot 10^{-4}$
» K_2	$6.4 \cdot 10^{-5}$	Винная, K_1	$6.0 \cdot 10^{-5}$
		» K_2	$1.5 \cdot 10^{-5}$

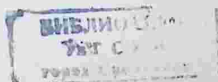
При нейтрализации фосфорной кислоты какой-либо щелочью, например, $NaOH$, сначала происходит нейтрализация первого водорода с образованием NaH_2PO_4 . Эта соль может считаться нацело диссоциированной в растворе с образованием ионов Na^+ и H_2PO_4' . В этом случае в растворе будет большое количество анионов H_2PO_4' , которые подавят диссоциацию фосфорной кислоты, идущую по уравнению:



Концентрацию H_2PO_4' в растворе можно будет поэтому принять равной концентрации соли, а концентрацию недиссоциированной кислоты равной общему количеству кислоты:

$$\frac{[H^+][H_2PO_4']}{[H_3PO_4]} = K_1, \quad [H^+] = \frac{K_1 [H_3PO_4]}{[H_2PO_4']} = \frac{K_1 C (\text{кислоты})}{C (\text{соли})}.$$

При дальнейшей нейтрализации, когда первый водород будет нейтрализован, pH раствора будет определяться соотношением



содержания в растворе однометаллического и двуметаллического фосфата и K_2 константы второй стадии диссоциации

$$[H'] = \frac{[H_2PO_4']}{[HPO_4'']} K_2$$

Растворы, состоящие из кислоты и соли этой кислоты, называются буферными растворами, так как они при добавлении кислоты или щелочи мало изменяют концентрацию в них водородных ионов, потому что последняя в них зависит от соотношения между кислотой и солью. При добавлении щелочи к буферному раствору происходит изменение концентрации соли в растворе, при добавлении кислоты увеличение количества ее, но реакция изменится только в той мере, в какой изменится соотношение кислоты и соли. В том случае, когда концентрации кислоты и соли равны, концентрация H^+ равна константе ионизации, так как

$$H^+ = \frac{C(\text{кислоты})}{C(\text{соли})} \cdot K_1 = K;$$

$$H^+ = \frac{[H_2PO_4']}{[H_3PO_4]} \cdot K_1$$

при $[H_2PO_4] = [H_2PO_4']$ имеем

$$H^+ = K_1 = 7.5 \cdot 10^{-3}, \quad pH = pK_1 = 2.12,$$

$$[H'] = \frac{[H_2PO_4']}{[HPO_4'']} K_2;$$

при $[H_2PO_4'] = [H_2PO_4'']$ имеем

$$[H'] = K_2 = 6.23 \cdot 10^{-8},$$

$$pH = pK_2 = 7.21.$$

В химических и биологических исследованиях широко применяется буферная смесь, состоящая из одноосновного и двуосновного фосфатов (смесь Зеренсена).

Эта смесь приведена в табл. 2.

На основании данных этой таблицы можно вычислить константу ионизации второй стадии диссоциации. Если в основу вычислений положить данные, относящиеся к одинаковой концентрации солей, то $K_2 = 1.55 \cdot 10^{-4}$ и $pK_2 = 6.81$. Но если в основу вычислений положить данные кислой половины, то K_2 будет несколько меньше, а для данных щелочного ряда несколько больше, колеблясь от $1.3 \cdot 10^{-7}$ до $1.8 \cdot 10^{-7}$. Это вызывается различным влиянием концентрации на фактор активности одно- и двузамещенного фосфата, последний сильнее изменяет свою активность при разведении, чем одноосновный фосфат, поэтому при малой его концентрации соотношение

Таблица 2

Буферная фосфатная смесь Зеренсена

Компоненты 1/15 мол. раствор KH_2PO_4 —9.078 г в 1 л, 1/15 мол. раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —11.876 г в 1 л

Состав смеси в мл		рН	Состав смеси в мл		рН
Na_2HPO_4	KH_2PO_4		Na_2HPO_4	KH_2PO_4	
0.25	9.75	5.29	5.0	5.0	6.81
0.5	9.5	5.59	6.0	4.0	6.98
1.0	9.0	5.91	7.0	3.0	7.17
2.0	8.0	6.24	8.0	2.0	7.38
3.0	7.0	6.47	9.0	1.0	7.73
4.0	6.0	6.64	9.5	0.5	8.04

ионов несколько меньше, а при большой несколько больше, чем определяемое концентрациями. Вследствие этого при разведении буферных растворов рН их возрастает с 6.81 до 7.09 при 1/150 мол. растворе.

Во всех наших расчетах мы допустили некоторое упрощение, заменив активно действующие массы ионов на концентрации ионов. Такое упрощение допустимо только для сильно разбавленных растворов и вполне верно только при бесконечном разведении. Ионы в растворе не вполне свободны, так как они испытывают воздействие других ионов. Последнее тем сильнее, чем выше концентрация раствора. Установлено, что активность ионов зависит от ионной силы растворов, последняя определяется, как полусумма произведений молярных концентраций всех ионов на квадраты их валентностей. Между концентрацией (C) и активностью ионов (a) имеется определенное отношение $a = Cf$, коэффициент активности (f) показывает, насколько поведение иона отклоняется от его поведения при предельном разведении раствора. Точные вычисления требуют поэтому применения формулы:

$$K = \frac{[H^+][A']}{[HA]} \cdot \frac{f_{H^+} f_{A'}}{f_{HA}}.$$

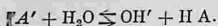
При титровании фосфорной кислоты раствором едкого натра образуется NaH_2PO_4 . Нейтрализация первого водорода заканчивается при рН = 4.65.

Аналогично для конца титрования второго водорода для раствора NaHPO_4 имеем рН = 9.9.

Щелочные соли фосфорной кислоты подвергаются гидролизу, т. е. обменному разложению веществ водой. При гидролизе соли происходит связывание одного или обоих ионов воды

H^+ и OH' в недиссоциированные или трудно растворимые вещества. В результате происходит сдвиг равновесия диссоциации воды и дальнейшая диссоциация молекул воды.

Гидролиз соли сильного основания и слабой кислоты, например фосфорной кислоты второй и третьей стадии диссоциации, может быть выражен следующей реакцией:



Следовательно, водородный ион присоединяется к кислоте, которая переходит в недиссоциированное состояние. Гидроксильный ион остается в растворе, в результате чего происходит сдвиг реакции в щелочную сторону. Константа равновесия будет равна

$$K_h = \frac{[HA][OH']}{[H_2O][A']}.$$

Вода присутствует в огромном избытке. Следовательно, она может считаться постоянной величиной. Константа гидролиза поэтому равна

$$K_h = \frac{[HA] \cdot [OH']}{[A']}.$$

Константа диссоциации воды равна

$$K_{H_2O} = [H^+][OH'],$$

откуда

$$[OH'] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]},$$

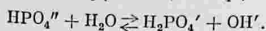
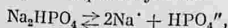
Подставляя это значение в уравнение гидролиза, имеем

$$K_h = \frac{[HA] K_{H_2O}}{[A'][H^+]} = \frac{[HA]}{[A'][H^+]} \cdot H_2O = \frac{K_{H_2O}}{K_A},$$

так как константа диссоциации кислоты равна

$$K_A = \frac{[A'][H^+]}{[HA]}.$$

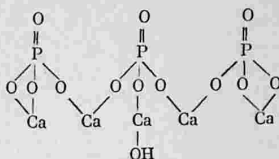
Реакция растворов щелочных солей фосфорной кислоты вследствие гидролиза изменяется в щелочную сторону. Na_3PO_4 в значительной мере гидролизован, поэтому для него нельзя установить pH, соответствующий концу титрования. Na_2HPO_4 тоже в некоторой мере гидролизуетея:



K_h — константа гидролиза Na_2HPO_4 равна

$$\frac{10^{-14}}{6.23 \cdot 10^{-8}} = 0.16 \cdot 10^{-6}.$$

Гидролиз фосфатов широко распространен в природе. Дикальцийфосфат, трехкальциевые фосфаты, тетракальциевый фосфат — все они подвергаются гидролизу. В результате его часть фосфора переходит в раствор, а остаток превращается в гидроксилapatит. Гидроксилapatит имеет следующую химическую формулу: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Строение его молекулы можно представить следующим образом:



Гидроксилapatит является устойчивым соединением в почве. При замене в его молекуле гидроксила — OH' на фтор F' он переходит во фторапатит — основное фосфатное вещество апатитов и фосфоритов.

Гидролиз дикальцийфосфата с образованием гидроксилapatита можно представить следующим образом:



Гидролиз трехкальциевого фосфата можно представить следующим образом:



Таким образом благодаря действию воды кальциевые фосфаты превращаются с течением времени в гидроксилapatит, одновременно часть их переходит в воднорастворимое соединение монокальцийфосфат. Но если при гидролизе дикальцийфосфата большая часть фосфора ($\frac{4}{7}$) переходит в растворимую форму, то трехкальциевый фосфат, в основном, на $\frac{6}{7}$ переходит в гидроксилapatит. При наличии в почве кислой среды происходит растворение кальциевых фосфатов, но при ее отсутствии происходит гидролиз с образованием гидроксилapatита. При гидролизе средних фосфатов железа и алюминия они превращаются в основные фосфаты полуторных окислов вроде вавелита $4\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ или берарунита $4\text{FePO}_4 \cdot 3\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Растворение фосфатов и гидролиз — это элементарные химические процессы, которые участвуют в питании растений. Растворение фосфатов предшествует их поступлению в расте-

ния, гидролиз фосфатов сопровождает их растворение и превращение в почве. Гидролиз освобождает фосфатные ионы и из органических соединений фосфатов. Фосфаты участвуют в многочисленных реакциях в растении, где происходит фосфорилирование и дефосфорилирование различных органических соединений, т. е. присоединение к ним или отнятие от них аниона фосфорной кислоты; в почве, где происходит превращение различных фосфатов как в почвенном растворе, так и на поверхности почвенных минералов. Ход этих процессов тесно связан с реакцией среды в почве и в растении, в которых превращения фосфатов не только зависят от реакции, но и сами часто определяют ее. С каждым годом химии все дальше проникают в химизм жизненных процессов, все больше обнаруживаются явления, которые еще недавно были известны только внешне морфологически и анатомически и которые теперь объясняются определенными химическими реакциями. Благодаря работам советских биохимиков роль и значение фосфора для жизни становятся все более понятными. Фосфорное питание растений является одной из интереснейших проблем агрономической химии. Практика применения фосфорных удобрений получает все большее значение для народного хозяйства нашей страны.

I. ФОСФОРНОЕ ПИТАНИЕ РАСТЕНИЙ



1. ИСТОЧНИКИ ФОСФОРА ДЛЯ РАСТЕНИЙ

Источником фосфора для растений служат соли фосфорной кислоты. Хотя в растениях фосфор содержится, главным образом, в форме солей ортофосфорной кислоты, но и мета- и пирофосфаты могут служить источником фосфора для растений.

Эфирная связь между остатками фосфорной кислоты в мета- и пирофосфатах может быть легко подвергнута гидролизу с образованием солей ортофосфорной кислоты. Пирофосфорная и метафосфорная кислоты подвергаются ферментному гидролизу.

Внутри живого организма пирофосфорная кислота принимает активное участие в фосфорном обмене. Возможность использования метафосфатов и пирофосфатов в качестве удобрений доказана вегетационными и полевыми опытами. Приведем результаты вегетационного опыта, проведенного Т. Д. Корицкой с овсом в песчаных культурах с мета-, пиро- и ортофосфатами калия.

	Урожай	P_2O_5 в урожае
KH_2PO_4 . . .	27.2 г	101.9 мг
$K_2H_2P_2O_7$. . .	26.6 »	128.8 »
KPO_3	26.9 »	111.3 »

В настоящее время доказана возможность практического использования в качестве удобрений метафосфатов калия и кальция.

В стерильных культурах установлено поступление в корни растений метафосфатов до их гидролиза в питательной среде.

Основным источником фосфора для растений, в форме которого они потребляют фосфор из почвы и из удобрений, являются соли ортофосфорной кислоты. Кроме солей кальция,

калия, магния, аммония и других катионов растения могут использовать и некоторые органические фосфорные соединения, как то: глицерофосфаты, глюкозофосфаты, нуклеиновые кислоты и другие соединения. В большинстве случаев доступность этих соединений для растений зависит от скорости их гидролиза в почве до поступления в растения. Вопрос об использовании их как удобрение в настоящее время привлекает внимание агрохимиков, но еще нигде не получил практического осуществления, если не считать, конечно, применение органических фосфатов в составе таких удобрений, как навоз или зеленое удобрение.

Широко распространенные в почвах фосфорноорганические соединения, как фитин, лецитин и нуклеиновые кислоты в виде нуклеопротеидов, плохо усваиваются растениями. Хотя еще в 1913 г. М. А. Егоров наблюдал усвоение лецитина растениями, а И. С. Шулов в стерильных культурах доказал доступность фосфора фитина растениям, но темпы и степень их использования растениями настолько невелики, что они не имеют практического значения в питании растений. Такие соединения, как этилфосфаты, гексофосфаты или фенилфосфаты, легко усваиваемые растениями, имеются лишь в ничтожных количествах.

Среди солей ортофосфорной кислоты на первом месте в питании растений стоят, конечно, кальциевые соли фосфатов, затем калийные и магниевые. Растение поглощает фосфорные соединения из водного раствора, в котором в ионизированном состоянии находятся различные анионы, как то: $\text{H}_2\text{PO}_4'$, HPO_4'' , Cl' , NO_3' , SO_4'' и другие, а также много различных катионов; поэтому правильнее говорить о поступлении в растение не солей, а ионов $\text{H}_2\text{PO}_4'$ и HPO_4'' .

Доступность для растений фосфора различных солей следует понимать в том смысле, что эти соединения могут обеспечить переход в раствор потребного количества ионов $\text{H}_2\text{PO}_4'$ и HPO_4'' . Ион PO_4''' не имеет практического значения в питании растений, так как при том рН, при котором живут растения, его почти нет в растворе.

Не только воднорастворимые фосфаты, но и воднонерастворимые могут быть источником фосфора для растений. Воднонерастворимые соединения, конечно, в некоторой мере являются растворимыми и поэтому могут обеспечить постепенный переход в раствор фосфатов, по мере того как корни растений берут фосфаты из раствора. В других случаях происходит гидролиз трудно растворимых фосфатов с освобождением из них части фосфора. Наконец, возможно распадение фосфатов под влиянием воздействия на них кислой реакции почвенного

раствора. Поэтому доступными для растений фосфатами считаются все соединения, которые, будучи внесены в раствор, имеющий реакцию, близкую к нейтральной, обеспечивают питание растений. Условно доступными или относительно доступными являются соединения, которые требуют определенных условий, например, фосфаты апатита и фосфорита усвояемы только при наличии кислой реакции среды.

Фосфоритная мука усвояема для растений только на определенных типах почв, тогда как воднорастворимые фосфаты кальция усвояемы всеми растениями на всех почвах. То же относится ко всем воднорастворимым фосфатам калия, натрия, аммония, магния.

Вторая группа фосфатов, которая вследствие своей малой растворимости в воде считается воднонерастворимой, но усвояемой, это так называемые «цитратнорастворимые фосфаты», т. е. фосфаты, легко растворимые в нейтральном растворе лимоннокислого аммония. Этот реактив подобран для оценки агрономического значения фосфатов потому, что в нем растворяется дикальцийфосфат. Последний является хорошим удобрением на всех почвах. Но кроме дикальцийфосфата, цитратнорастворимы и многие другие соединения фосфора, например, соли Ca и Na $[\text{CaNaPO}_4, \text{CaNa}_4(\text{PO}_4)_2]$, так называемые ренаниты, а также фосфаты полуторных окислов. Все эти соли, конечно, не равноценны. MgHPO_4 примерно в 15 раз более растворим в воде, чем CaHPO_4 , растворимость его около 0.31 г в 100 мл воды.

Наконец, трехкальциевые фосфаты, гидроксипатит, фтор-apatит, основные фосфаты полуторных окислов, все они хотя и плохо растворяются в воде, однако в определенных условиях являются в известной степени доступными для растений.

Усвояемость различных форм фосфатов в разных условиях следует рассматривать применительно к отдельным видам удобрений, почв и даже растений. Химически процесс обеспечения растений фосфатами сводится к обеспечению в зоне корней достаточного количества H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} ионов в течение периода вегетации. Вокруг корней растений во всех почвах складываются особые условия благодаря выделяемой корнями растений углекислоте. Реакция капиллярного слоя воды вокруг корней иная, чем остального почвенного раствора, поэтому растения не просто всасывают уже растворенные фосфаты почвы, но и своей деятельностью помогают их растворению, чему, помимо выделения корнями углекислоты, способствует и поглощение ими катионов, например, Ca^{2+} , что содействует переходу фосфатов в раствор (Чириков, 1918).

2. СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В РАСТЕНИЯХ

Все растения состоят из углерода, кислорода, водорода, азота и зольных элементов. Среди последних особое положение занимает фосфор. Урожай зерновых культур может быть разделен на две основные части — семена и солому. Содержание азота выше в семенах, чем в соломе, зольных элементов, наоборот, обычно бывает больше в соломе, чем в зерне. Содержание фосфора в семенах больше, чем в соломе. Фосфор накапливается в растениях там же, где и азот. Это наглядно видно из нескольких примеров, приведенных в табл. 3, цифры которой взяты из «Справочника агрохимика».

Таблица 3

*Содержание в семенах и соломе растений азота, фосфора и золы
в процентах на сухое вещество*

Растения	Семена			Солома		
	N	зола	P ₂ O ₅	N	зола	P ₂ O ₅
Пшеница яровая	2.60	1.73	0.85	0.45	4.86	0.20
Рожь озимая	2.20	1.83	0.85	0.45	3.93	0.28
Овес	2.30	2.88	0.85	0.65	6.45	0.35
Вика	4.55	2.66	0.99	1.40	4.43	0.27
Горох	4.50	2.63	1.00	1.40	3.91	0.35
Соя	5.80	2.84	1.04	1.20	3.23	0.31
Лен	4.00	3.27	1.35	0.62	3.03	0.42
Ковопля	3.50	4.58	1.69	0.27	3.14	0.21
Мак	3.20	5.19	1.62	1.00	4.77	0.16

В зерновых злаках содержание фосфора в зернах меньше, чем в семенах бобовых, а в последних меньше, чем в семенах масличных растений, которые вообще настолько богаты зольными элементами, что в их семенах, в отличие от других растений, золы даже больше, чем в соломе.

Распределение фосфора и других зольных элементов в растении уже давно привлекает внимание исследователей. Одной из первых работ в этой области является исследование А. Людоговского для подсолнечника, проведенное еще в 1869 г. (табл. 4).

Уже эти первые цифры А. Людоговского показали, что фосфор занимает особое место среди других зольных элементов. Ни один из зольных элементов в такой мере не сосредоточился в головках, как фосфор.

Таблица 4

*Распределение органического вещества и зольных элементов
в подсолнечнике в стадии созревания в процентах*

(по А. Людоговскому)

Элементы	Головка	Листья	Стебель
Фосфор	38	32	30
Сера	13	62	25
Хлор	8	28	64
Кремний	4	88	8
Калий	15	32	53
Кальций	14	60	26
Магний	13	45	42
Железо	21	57	22
Зола	15	40	45
Органическое вещество	27	25	48

Распределение фосфора между различными органами растения показывает, что он является спутником азота. Подробные данные распределения в растении зольного состава, а также органогенов С, О, Н и N приведены в табл. 6 для кукурузы по Миллеру, 1938 г. Распределение в растении С, О, Н совершенно одинаково и характеризует распределение органического вещества между органами растения. Большая часть органического вещества приходится на отмирающие органы, в зернах сосредоточено всего около $\frac{1}{3}$ органического вещества, тогда как азота и фосфора в зернах находится $\frac{1}{2}$. Ни один зольный элемент в такой мере не сосредоточен в зернах кукурузы, как

Таблица 5

*Распределение сухого вещества и элементов между различными частями
хлопчатника, в процентах*

Части растения	Сухое вещество	N	P	K	Ca	Mg
Корни	8.8	3.8	5.3	8.1	4.2	7.2
Стебли	23.2	15.8	15.8	23.7	16.8	19.4
Листья	20.2	30.5	27.9	26.5	67.6	35.1
Коробочки	14.3	17.0	15.9	18.7	5.5	11.4
Семена	23.0	31.3	33.9	19.5	4.4	25.2
Волокно	10.5	1.6	1.2	3.5	1.5	1.7
Всего	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

фосфор. Сера, магний и марганец распределены между органами примерно так же, как органическое вещество, все остальные элементы сосредоточены, преимущественно, в отмирающих органах растений.

Аналогичное распределение азота и фосфора между различными органами имеет место и для хлопчатника. (табл. 5). В то время как кальций, магний и калий, главным образом, сосредоточены в листьях хлопчатника, причем большие количества их имеются и в стеблях, фосфора и азота больше всего в зернах, а затем в листьях хлопчатника, и незначительное количество в коробочках и стеблях. Таким образом азот и фосфор больше всего накапливаются в репродуктивных органах — семенах — и в тех органах, где идут интенсивные процессы синтеза органического вещества и клетки содержат много протоплазмы.

Уже одно это распределение элементов внутри растения показывает особое значение азота и фосфора для жизни растения. Оба эти элемента входят в состав важнейших конституционных соединений протоплазмы растений, участвуют самым активным образом в разнообразных превращениях органического вещества в клетке, в процессах деления и размножения живых существ, входят в состав регуляторов жизни растения — его ферментов, гормонов и витаминов.

Таблица 6

Распределение элементов между различными органами кукурузы в процентах

Орган	C	O	H	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	S _t	Al	Cl	Mn
Листья	26.6	27.7	26.3	25.0	28.6	45.2	58.2	32.3	39.8	23.0	62.3	19.5	42.8	27.9
Стебли	24.5	23.7	22.7	13.8	10.5	32.2	18.0	21.0	22.7	14.6	8.6	2.9	36.9	12.6
Зерна	32.0	31.8	34.8	46.0	52.3	14.2	3.4	34.2	25.8	15.7	0.4	6.7	7.1	35.7
Корни	7.0	7.1	9.5	6.3	4.2	3.6	19.5	6.8	10.7	44.1	27.6	66.3	5.4	14.9
Початки	9.8	9.7	6.6	8.9	4.4	4.7	0.9	5.6	1.1	2.7	1.1	4.6	7.8	8.0

Если внутри растения фосфор является спутником азота, то можно ожидать, что между содержанием в растениях азота и фосфора, а следовательно, и в размерах выноса растениями азота и фосфора может быть некоторое среднее устойчивое соотношение. Только для немногих растений имеется достаточное число определений выноса их урожаями питательных веществ, чтобы можно было проверить это предположение. В табл. 7 даны средние величины выноса урожаем растений

азота, фосфора и калия, приводимые советскими исследователями. Взяты растения, в которых урожай является зерном, корнями, клубнями и сеном, т. е. растения, форма использования урожая которых весьма различна. Абсолютные цифры выноса азота, фосфора и калия на 1 т товарной продукции весьма различны, но отношение между выносом азота и фосфора остается почти постоянным (хотя для отдельных урожаев допускаются большие отклонения), тогда как отношение между азотом и калием колеблется от 60 до 140%.

Таблица 7

Средний вынос урожаям растений N, P₂O₅ и K₂O

Растения	Продукт	Кг на 1 т товарной продукции			Относительный вынос			Исследователь
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	
Хлопчатник	Хлопок-сырец	45	15	45	100	33	100	Е. А. Жориков
Сахарная свекла	Корни	52	15	55	100	29	106	Ф. С. Соболев
Картофель	Клубни	50	15	70	100	30	140	Д. Н. Бородин
Пшеница озимая	Зерно	37	12	22	100	32	60	А. М. Надеждин
Клевер красный	Сено	18	5.5	16	100	31	90	И. С. Травин

Если обратиться к цифрам выноса более старых авторов, то, обычно, наблюдается несколько более высокая оценка выноса фосфора. Подсчеты общего выноса растениями питательных веществ общим урожаем всех сельскохозяйственных растений в СССР дало для N, P₂O₅ и K₂O соотношение 100 : 37 : 88 (Кочетков, 1937). Таким образом можно принять, что содержание фосфора в растениях составляет примерно около 1/3 от содержания в них азота, считая на N и P₂O₅, что соответствует наличию в растениях одной молекулы фосфорной кислоты на 15 молекул азота.

Наличие некоторого устойчивого среднего отношения между азотом и фосфором, конечно, не является случайным явлением. Азот и фосфор внутри растений не только часто находятся в составе одних и тех же соединений, но и условия их поступления в растения и использования внутри него находятся в такой тесной связи, что нельзя говорить о факторах, определяющих потребность в азотных удобрениях, не говоря об

условиях фосфорного питания растений, и, наоборот, говорить о фосфатах для растений, не говоря о снабжении растений азотом.

Вот почему потребность сельского хозяйства в фосфорных удобрениях определяется условно, применительно к определенному уровню обеспечения его азотом. Определение потребности в удобрениях по выносу питательных веществ урожаем, конечно, неверно. Оно гораздо сложнее.

Возможность использования в агрохимических исследованиях «меченого фосфора» P^{32} , радиоактивного изотопа обыкновенного фосфора P^{31} , позволило установить большую скорость распространения фосфора внутри растения. Например, скорость распространения фосфора в рассаде бобов была определена в 10 см в 1 час. Благодаря опытам с радиоактивным фосфором был установлен и быстрый обмен циркулирующего в растении фосфора. Попытки разделить фосфор, поступающий из удобрений и из почвы, выявили, что в начале развития большая часть фосфора на удобренной почве поступает из удобрений. Наиболее активной частью корня оказались не корневые волоски, а часть корешка, примыкающая к корневому чехлику. Характер поглощения фосфора корнями оказался иной, чем характер поглощения катионов. Но эти данные требуют проверки, так как методика опытов еще находится в стадии разработки.

Ход поступления в растения фосфора был предметом многочисленных исследований. Почти для всех сельскохозяйственных культур имеются данные о поступлении в них фосфора в течение вегетации. Эти данные можно найти как в общих, так и в специальных руководствах по растениеводству, имеются они и в работах по удобрению. В процессе поступления в растения питательных веществ отмечаются «критические периоды», т. е. периоды наиболее интенсивного поглощения фосфора растением.

Иногда под критическими периодами понимают периоды, когда отсутствие или недостаточное снабжение фосфором не может уже быть исправлено последующим усиленным фосфорным питанием растений.

Не весь поступивший в растение фосфор удаляется с поля при уборке урожая. С урожаем выносятся с поля не все растение, а только его часть; корневая система либо полностью, либо частично остается в почве. Но и в надземной массе растений далеко не всегда максимальное количество фосфора имеется, именно, в конце созревания, при уборке урожая. Ряд исследований показал, что к концу созревания количество фосфора в надземной массе растений уменьшается. Это объясняется двумя причинами: вымыванием осадками питательных веществ

из растений и выделением их корнями растений обратно в почву в качестве нормального физиологического процесса. Наиболее обстоятельные работы по этому вопросу были проведены А. И. Ахромейко (1936), который установил, что для большинства растений выделение фосфора корнями растений в условиях нормального произрастания не происходит. Злаки, корнеплоды, клубнеплоды теряют фосфор только в результате выщелачивающего действия воды. Во вторую группу А. И. Ахромейко относит бобовые, коноплю, корни которых выделяют фосфаты в нормальных условиях произрастания.

Изменение в распределении фосфора по органам растения во время его развития, а также опыты с радиоактивным фосфором говорят о вероятности широкой реутилизации (вторичного использования) фосфора внутри растений. Вопрос о реутилизации в растениях питательных веществ подробно рассмотрен в работе Д. А. Сабина (1940). Возможность быстрой реутилизации фосфора позволяет растению накапливать его в семенах за счет стеблей и листьев и переносить в молодые листья из старых. Благодаря этой возможности реутилизации фосфора содержание в растении фосфора при получении одинаковых урожаев может быть различным, растение может в той или иной степени прибегать для создания новых органов к использованию «внутренних ресурсов», накопленных в старых органах.

3. ФОРМЫ ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТЕНИЯХ И ВЛИЯНИЕ УДОБРЕНИЙ НА ИХ НАКОПЛЕНИЕ

В виде каких соединений находится фосфор внутри растений? Каково их значение для жизни растений и можно ли, изменяя условия питания, изменить содержание в растениях различных фосфорных соединений? Рассмотрение этих вопросов дает некоторое объяснение как устойчивости типичных средних соотношений между N и P в урожаях растений, так и возможным отклонениям от этих соотношений, которые отнюдь не являются чем-то неизменным, но могут варьировать в широких пределах в зависимости от условий питания растений.

Фосфорное питание растения изучено гораздо меньше, чем питание растений азотом. Во многих опытах агрохимии не только изучали время поступления и количество поступившего в растения азота, но и его дальнейшую судьбу. Подробно изучалось, в каком случае в растениях больше или меньше накапливается аммиака, нитратов, амидов, аминокислот и белка. Но в опытах с фосфорным питанием растений агрохимии

и физиологи до самых последних лет, в лучшем случае, ограничивались только определением количества поступившего в растения фосфора и его распределением между различными органами растения. Вопрос о том, какие соединения фосфора образуются и накапливаются в растениях при различных условиях фосфорного питания, долгое время ни агрохимиками, ни физиологами не изучался. Между тем, не зная особенностей фосфорного обмена в растениях, нельзя вполне сознательно регулировать фосфорное питание растений внесением удобрений. Для того чтобы изучить влияние удобрений на накопление в растениях различных форм фосфорных соединений, необходимо было владеть таким методом их определения, который позволял бы анализировать целые серии опытных растений при малых количествах растительного материала для каждого варианта опыта. Такой метод и был разработан нами. Этот метод позволяет в малых навесках (около 0.2—1.0 г) определять содержание в растениях основных форм фосфатов: неорганических фосфатов, органических фосфатов — нуклеопротеидов, фосфатидов, фитина и сахарофосфатов.

Разработанная методика была впервые применена в вегетационных опытах 1937—1938 гг. Эти исследования являются первыми, в которых изучалось влияние удобрений на накопление в растениях различных форм фосфорных соединений. Лишь после опубликования советских исследований были проведены аналогичные опыты иностранными учеными.

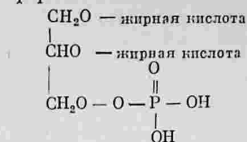
Фосфорные соединения растений могут быть разделены на несколько важнейших групп: фосфатиды, сахарофосфаты, фитин, фосфор крахмала, нуклеиновые кислоты и нуклеопротеиды и минеральные фосфаты, содержание и участие которых в жизни растений различно.

Фосфатиды

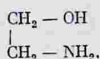
Фосфатиды хотя и содержатся в растениях в небольшом количестве, но широко распространены в мире растений. Можно считать, что в том или другом количестве фосфатиды имеются в каждой растительной клетке, являясь обязательным компонентом протоплазмы растений, а также животных.

Фосфатидами называют вещества липоидного характера, т. е. жироподобные вещества, которые по своим физическим и химическим свойствам сходны с жирами, но отличаются от последних наличием в них фосфора и азота или только одного фосфора. В настоящее время достоверно известно наличие в растениях лецитина, кефалина и солей фосфатидной кислоты, не содержащих азота. Строение простейших фосфатидов может

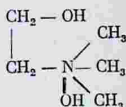
быть представлено следующей формулой фосфатидной или диглицеридфосфорной кислоты:



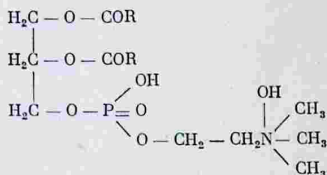
Магниевые и кальциевые соли этой диглицеридфосфорной кислоты найдены в листьях растений. В семенах же растений имеются более сложные фосфатиды — кефалин и лецитин, в которых к фосфорной кислоте фосфатидной кислоты присоединены азотсодержащие основания: коламин в кефалине и холин в лецитине. Коламин — это аминоэтиловый спирт:



а холин является продуктом метилирования коламина:



Строение молекулы лецитина можно представить следующим образом:



Можно предполагать, что химическая природа фосфатидов в естественном состоянии сложнее, чем изученных, выделенных из растений. Естественные фосфатиды могут различаться не только по характеру жирных кислот и азотных оснований, но и по соотношению N и P, а также по наличию и некоторым углеводным группам.

Значение фосфатидов в жизни растений, видимо, соответствует их повсеместному распространению. Они являются кон-

ституционными составными частями протоплазмы, участвуют в создании структуры протоплазмы, в процессах обмена различных веществ. В растениях фосфатиды находятся главным образом в семенах, где были найдены следующие их количества (табл. 8).

Таблица 8

Содержание фосфатидов в семенах различных растений

Растения	%	Растения	%
Люпин синий	2.20	Рожь	0.75
Соя	1.82	Ячмень	0.74
Вика	1.22	Пшеница	0.65
Чечевица	1.20	Кукуруза	0.25
Конопля	0.86		
Лен	0.81		

В семенах злаков фосфатиды распределены неравномерно, их больше в зародышах, чем в эндосперме. В том или другом количестве фосфатиды находятся во всех клетках растений. Наличие фосфора в питательной среде может сказаться на количестве фосфатидов в растениях. В опыте, проведенном в песчаных культурах с различным фосфорным питанием, нами были найдены следующие количества фосфатидов в мг P_2O_5 на 1 г сухого вещества:

	Ячмень	Горох	Лен
Без P_2O_5	1.45	1.37	0.87
P_2O_5	1.37	1.88	2.46

Различные растения, как видим, по-разному реагировали на исключение P_2O_5 из питательной среды. Мелкосеменной лен сильнее других реагировал на отсутствие фосфатов.

Внесением фосфорных удобрений трудно повлиять на содержание фосфатидов в семенах злаков, но можно изменить содержание их в листьях и стеблях молодых растений. В нашем опыте с овсом, проведенном в песчаных культурах со стабильным pH при двух дозах P_2O_5 в 0.2 г и 0.04 г на сосуд (содержавший 6 кг кварцевого песка), в семенах овса было найдено одинаковое количество P_2O_5 фосфатидов как при большой, так и при малой дозах, хотя внесение фосфора дало большую прибавку урожая зерна (табл. 9). В молодых 30-дневных ра-

стениях овса количества фосфатидов (в этом же опыте) зависели от дозы P_2O_5 .

Удобрения	P_2O_5 фосфатидов в мг/г
$Ca(NO_3)_2 + 0.2$ г P_2O_5	0.90
То же $+ 0.04$ г P_2O_5	0.48
$(NH_4)_2SO_4 + 0.2$ г P_2O_5	1.07
То же $+ 0.04$ г P_2O_5	0.56

Таблица 9

Содержание фосфорных соединений в зерне овса в опыте в песчаных культурах

Азотное удобрение	Доза P_2O_5 в г на сосуд	Урожай зерна в г	P_2O_5 в %				
			Общая	Фосфатиды	Фитин	Минеральная	Нуклеопротеиды
$Ca(NO_3)_2$	0.20	17.7	8.42	0.95	3.10	0.94	3.43
	0.04	9.8	4.57	1.12	0.85	0.80	1.80
$(NH_4)_2SO_4$	0.20	14.6	8.67	1.00	2.26	1.24	4.17
	0.04	8.9	5.75	1.10	0.90	0.85	2.90
Аспарагиновая кислота	0.20	15.4	10.22	0.60	3.67	1.05	4.90
	0.04	9.4	4.81	0.75	1.85	0.65	1.56

На содержании фосфатидов в растении может сказаться не только изменение дозы фосфорного удобрения, но и изменение условий азотного питания. В опыте с ячменем 20-дневные растения, росшие по аммиачному и нитратному азоту, имели различное содержание фосфатидов.

	P_2O_5 фосфатидов в мг/г	
	Стебли и листья	Корни
$Ca(NO_3)_2$	1.56	0.17
$(NH_4)_2SO_4 + CaCO_3$	4.71	0.56

Меньшие количества фосфатидов в растениях по нитратному азоту были получены и в опыте со льном в стадии цветения. Хотя по NO_3 и поступало в растения меньше P_2O_5 , чем по NH_4 , но все же опытными растениями было оставлено много неиспользованного минерального фосфора, поэтому можно предполагать специфичность влияния форм азота на накопление фосфатидов. Влияние удобрений на содержание фосфатидов в молодых растениях было подтверждено и данными опыта Михаеля и Гейдекера (1940), хотя сами авторы этого и не отметили. В листьях шпината на 30-й день опыта были найдены в их опыте большие количества фосфатидов, хотя в конце опыта содержание фосфатидов в листьях по различным дозам P_2O_5 и было одинаково.

Таблица 10

Содержание P_2O_5 фосфатидов в ‰ в листьях шпината
на 30-й день опыта

Дозы P_2O_5 в г на сосуд	1-я пара листьев	2-я пара листьев	3-я пара листьев
0.2	1.79	2.30	3.66
0.6	2.94	3.28	4.51
1.8	3.23	3.20	4.85

Таким образом, содержание фосфатидов в растениях при различных условиях питания может изменяться, хотя фосфатиды и нуклеопротейды являются наиболее устойчивыми формами фосфорных соединений в растениях.

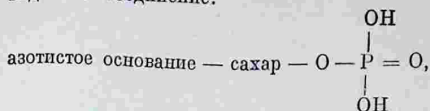
Данные табл. 10 показывают в молодых листьях шпината большее содержание фосфатидов, чем в старых. Для чая это явление было отмечено в работе А. Н. Нижарадзе, который анализировал по отдельности два первых листа, 5-й лист от вершины побега — взрослый лист — и старый темнозеленый лист нижнего яруса. Абсолютное содержание фосфатидов в мг/г сухого вещества было больше в молодых листьях, но относительное содержание их в процентах от общего фосфора во взрослых и старых листьях было больше, чем в молодых. Последнее связано с сильным уменьшением при старении листьев содержания в них нуклеопротейдов, тогда как фосфатиды содержатся в хлоропластах, которых много во взрослых листьях (табл. 11 и 12).

В опытах Е. В. Дьяковой было показано, что усиление фосфатного питания люцерны вызывает увеличение в ней фосфатидов. С. Т. Лигум в полевых опытах с подсолнечником тоже констатировал в молодых растениях, имеющих две пары листочков, увеличение содержания фосфатидов вследствие внесения фосфорных удобрений. Содержание фосфатидов во взрослых растениях было больше в молодых листьях 8-го яруса, считая снизу, чем в листьях 6-го яруса. Но во время образования корзинок и начала цветения абсолютное содержание фосфатидов в более молодых листьях увеличивается.

Нуклеиновые кислоты и нуклеопротейды

Нуклеиновые кислоты состоят из пуринового или пиримидинового основания, углевода и фосфорной кислоты. Сахар связан с основанием глюкозидной связью и эфирной с фосфорной кислотой. Нуклеиновая кислота, состоящая из одной мо-

лекулы основания, фосфорной кислоты и углевода, называется нуклеотидом или мононуклеотидом. Следовательно, нуклеотид—это соединение:



в котором связь между основанием и сахаром — гликозидная (N—C) и сахаром и кислотой — эфирная C—O—P.

При объединении нескольких нуклеотидов получается полинуклеотид или сложная нуклеиновая кислота.

Таблица 11

Содержание различных форм фосфора в листьях чая различного возраста; в мг Р на 1 г сухого вещества по А. Н. Низарадзе

Возраст листа	Р общий	Р неорганический	Р белковый	Фосфатиды	Фитин	Гексозофосфаты
Молодой . . .	4.25	0.68	1.66	0.57	0.64	0.70
Взрослый . . .	1.99	0.49	0.48	0.44	0.30	0.29
Старый . . .	1.34	0.36	0.29	0.35	0.18	0.16

Таблица 12

Распределение фосфора между различными формами соединений в листьях чая разного возраста в процентах от общего фосфора

Возраст листьев	Р неорганический	Р белковый	Фосфатиды	Фитин	Гексозофосфаты
Молодые	16	39	13	15	17
Взрослые	25	24	22	15	14
Старые	27	22	26	13	12

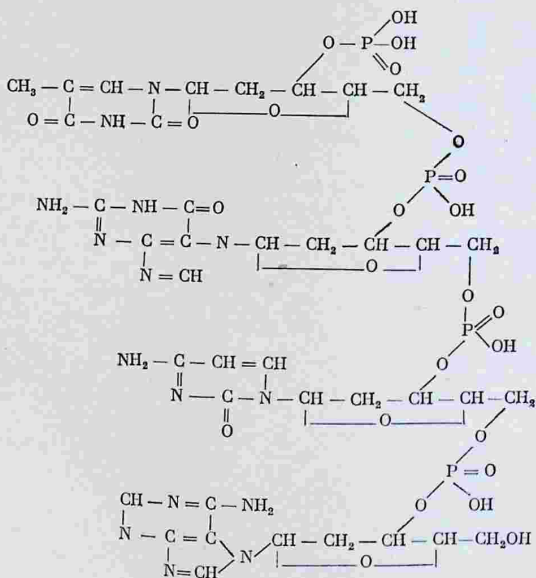
В соединении с белковыми веществами фосфорная кислота находится в растениях, повидимому, только в виде нуклеопротендов — соединения нуклеиновой кислоты с белком. Существование в растениях фосфопротендов, аналогичных казенну молоку или вителлину куриного яйца, не доказано.

Своим названием нуклеиновые, или ядерные, кислоты обязаны тому, что они впервые были обнаружены в изолированных ядрах клетки. Но в настоящее время установлено, что нуклеиновые кислоты имеются не только в ядрах, но и в цитоплазме,

т. е. в протоплазме остальной части клетки. В ядрах клеток растений и животных содержится тимонуклеиновая кислота, которая прежде, в отличие от растительной или дрожжевой кислоты, называлась животной кислотой.

Нуклеопротейд, состоящий из белка и тимонуклеиновой кислоты, является основным соединением, из которого построено ядро клетки и его хромозомы.

Тимонуклеиновая кислота является весьма сложным соединением, структурной единицей которого является тетра-
нуклеотид, построенный из четырех ароматических оснований, двух пуриновых — аденина и гуанина и двух пиримидиновых — тимина и цитозина, четырех молекул сахара пентозы — дезоксирибозы и четырех молекул фосфорной кислоты. В настоящее время для основного кирпича тимонуклеиновой кислоты тетра-
нуклеотида принята следующая формула, предложенная Ле-
виным:



Для животных установлено, что в их хромосомах тимопу-
клиновая кислота связана обычно с гистоном, белком, имеющим

сравнительно сильный основной характер, малый для белковой молекулы молекулярный вес и разнообразный набор аминокислот. Гистоны могут образовывать с нуклеиновой кислотой солеобразные соединения. Белковый компонент нуклеопротеида ядра клетки растений до сих пор не установлен. Имеются данные, говорящие за то, что он имеет менее щелочной характер и большую молекулу, чем гистон ядра клеток животных. Молекулярный вес тетра nukлеотида равен 1254, а сложной полимеризованной нуклеиновой кислоты около 600 000—1 000 000, т. е. в нем имеется около 500—2000 нуклеотидов. География размещения в хромосомах этой сложной молекулы и структурное строение хромосом является сейчас интенсивно разрабатываемой областью науки.

Кроме тимонуклеиновой кислоты в протоплазме растений имеется дрожжевая нуклеиновая кислота, которая является полинуклеотидом с молекулярным весом около 1303. От тимонуклеиновой кислоты она отличается составом как оснований: в ней содержится урацил, аденин, цитозин и гуанин, так и углевода — рибозы вместо дезоксирибозы. Дрожжевая кислота широко распространена в цитоплазме растений; по данным А. Белозерского, в телах бактерий, где еще не произошло выделение ядра, имеются в смеси обе формы нуклеиновой кислоты, причем содержание их может достигать до 60% от сухого веса бактерий.

Фильтрующиеся вирусы являются как бы одной молекулой нуклеопротеида, нуклеиновая кислота которого близка к дрожжевой кислоте, а белок к глобулинам.

Нуклеиновые кислоты в форме более простых нуклеотидов, чем в тимонуклеиновой и дрожжевой кислотах, играют важную роль ферментов в углеводном обмене. Роль нуклеопротеидов в жизни растений и животных только теперь, в результате исследований последних лет, выступает во всем своем громадном значении. Перед агрохимиками и физиологами встает поэтому новая важнейшая задача изучения влияния условий питания на образование в растениях нуклеопротеидов.

Все имеющиеся наблюдения говорят о том, что количество нуклеопротеидов больше в молодых растениях, чем в старых, и в листьях верхних ярусов, чем в нижних. Для характеристики относительного богатства растения нуклеопротеидами исследователи применяют установление соотношения между белком и белковым фосфором. Для листьев чая А. Н. Нижаарадзе получил следующие данные (табл. 13), которые показывают, что в более молодых листьях чая и в почке содержание Р в белке больше, т. е. среди белков в молодых листьях имеется много нуклеопротеидов, в старых листьях и в стебле, наоборот, преобладают бесфосфорные белки.

Таблица 13

Содержание белка и белкового фосфора в различных органах чая по А. Н. Нижарадзе

Органы растения	Белок в мг/г	Белковый Р в мг/г	Р мг белок г
Почка	301	2.29	7.6
Первый лист	271	1.75	6.2
Второй »	265	1.46	5.5
Третий »	257	1.10	4.2
Стебель	203	0.53	2.6

Количество белков в растениях вообще зависит от условий их питания. Но можно ли, изменяя условия фосфорного питания растений, увеличить или уменьшить количество в растениях нуклеопротеидов? Вполне возможно, что растения, в первую очередь, используют фосфаты на построение своих важнейших нуклеопротеидов, и поэтому недостаток фосфатов сказывается на сокращении содержания в растениях других форм фосфатов, а не нуклеопротеидов. При улучшении фосфатного режима может происходить увеличение содержания других форм фосфорных соединений, а не нуклеопротеидов. Если растение испытывало столь сильный недостаток фосфора, что оно уже не может обеспечить образование нуклеопротеидов, то происходит остановка роста. До некоторой степени это предположение верно.

В опыте со шпинатом Михаэля и Гейдекера изменение дозы фосфатов с 0.2 г P_2O_5 на сосуд до 1.2 г не отразилось на содержании нуклеопротеидов в листьях.

А. Н. Нижарадзе, изучая состав фосфорных соединений в листьях чая, тоже не обнаружил достоверных изменений в содержании нуклеопротеидов при внесении фосфорного удобрения. Для подсолнечника отмечено (С. Т. Лигум) увеличение содержания нуклеопротеидов при внесении фосфатов в начале развития растения — фаза двух настоящих листочков; в дальнейшем, особенно по азотному фону, увеличения содержания нуклеопротеидов от внесения фосфорных удобрений не было заметно. Содержание нуклеопротеидов сохраняется часто одинаковым при различных дозах P_2O_5 . Но это явление не всегда имеет место. Выращивание льна без фосфора вызывало на 20-й день опыта (в наших опытах) падение содержания во льне фосфора нуклеопротеидов, при одновременном сильном падении содержания общего фосфора в растении. Опыты с периодическим питанием льна, проведенные в Институте льна, установили, что ущерб, причиненный льну отсутствием фос-

форного питания в первые 20 дней роста, не может быть возмещен последующим снабжением льна фосфатами. Если в начале своего развития в результате голодания растение вынуждено уменьшать процент фосфатидов и нуклеопротеидов, то оно уже не может нормально развиваться. Отзывчивость молодого льна на усиление фосфатного питания, сильное ускорение под влиянием фосфатов темпов развития растения, все это хорошо соответствует установленной нами возможности влиять на содержание нуклеопротеидов внесением фосфатов (табл. 14).

В опытах с люцерной, проведенных во Всесоюзном институте кормов Е. В. Дьяковой, люцерна при усиленном фосфатном питании в начале развития увеличивала содержание нуклеопротеидов; одновременно усиливался темп развития растения. Резкое изменение условий фосфорного питания растений может привести к изменению содержания нуклеопротеидов в семенах растений. Это наглядно видно из данных опыта с овсом, приведенных ранее в табл. 9. Уменьшение дозы P_2O_5 в пять раз привело к уменьшению в зерне овса количества нуклеопротеидного фосфора почти в два раза.

Снижение содержания нуклеопротеидов при изменении доз фосфатов наблюдается, как правило, только при сильном недостатке фосфора. В почвенных культурах, когда и без удобрений растение в известной мере снабжено фосфатами, внесение фосфорных удобрений может и не отразиться на содержании нуклеопротеидов в зернах растений.

Количество нуклеопротеидов в растениях зависит от условий азотного питания растений. Интересные данные были получены в опытах с аммиачным и нитратным питанием растений. Ячмень на 20-й день после посева на полной питательной смеси содержал 2.54‰ белкового фосфора, когда рос по нитратному азоту, и только 1.92‰, когда рос по аммиачному

Таблица 14

*Содержание нуклеопротеидного фосфора во льне
в ‰ P_2O_5*

Удобрения	Форма азота	
	NO_3	NH_4
Без P	2.38	1.48
P	1.68	1.42
PK	2.36	1.77

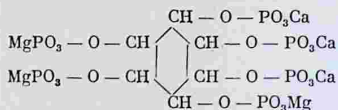
азоту. Лен в почвенных культурах в стадии цветения содержал большие количества белкового фосфора по нитратному азотному удобрению. Внесение фосфатов в этом опыте давало удвоение урожая, ускорение роста, но не влияло на содержание нуклеопротеидов, зависящее от условий азотного питания растений.

Влияние фосфора на ускорение развития растений, вероятно, связано с воздействием его на образование фосфатидов и нуклеопротеидов.

Под влиянием фосфатов растение быстрее проходит биологический цикл развития; в результате растения, обеспеченные фосфорным питанием в разной степени, будучи календарно одновозрастными, биологически являются разновозрастными

Фитин и сахарофосфаты

Фитин является кальциевомагниевою солью инозитпентафосфорной и инозитгексафосфорной кислот. Инозит — шестиатомный циклический спирт. Формула фитина как двойной кальциевомагниевои соли инозитфосфорной (фитиновой) кислоты может быть изображена следующим образом:



Вполне возможно, что в растениях имеются и другие соли фитиновой кислоты и что фитин является смесью различных солей. В больших количествах фитин содержится только в зернах растений: льна 1.47—1.72%, сои 1.7—2.58%, конопли 2.78%, подсолнечника 2.05%, хлопчатника 1.13—2.64%. Фитин является, видимо, запасным веществом семян, которое они используют во время прорастания.

Улучшение фосфорного питания растений приводит к усилению накопления в зернах растения фитина. В опыте с овсом в песчаных культурах содержание в семенах фитина (см. табл. 9) изменялось в несколько раз, в зависимости от дозы фосфорного удобрения. Количество в растениях фитина в значительно большей степени, чем содержание фосфатидов и нуклеопротеидов, зависит от условий фосфатного питания.

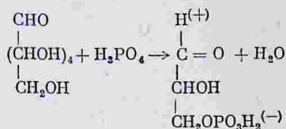
В опыте Шмальфуса (1941) усиление фосфорного питания кукурузы увеличило в ее зерне содержание фитина. На двух разных почвах, в зависимости от дозы P_2O_5 , были получены следующие результаты:

Доза P_2O_5 в г на сосуд	1-я почва	2-я почва
0.5	3.95‰	3.44‰
1.75	5.33‰	5.50‰
3.00	5.36‰	6.10‰

Содержание фитина в семенах растений представляет практический интерес, так как фитин имеет большое лекарственное значение. Кроме того, фитин является одной из основных форм почвенных фосфатов.

Фосфор входит в состав крахмала растений небольшими количествами — не более 0.2%; в некоторых растениях его содержание падает до 0.02—0.04%. О влиянии фосфорного питания растений на содержание фосфора в крахмале данных пока не имеется.

В связи с сахарами фосфорная кислота образует эфиры гексофосфаты, которые играют большую роль в процессах дыхания и брожения в качестве промежуточных соединений. Присоединение фосфорной кислоты (фосфорилирование) глюкозы приводит к образованию сильного диполя, поляризации молекулы, в результате чего молекула глюкозы легче подвергается деформации, окислению или энольной перегруппировке:



Перенос фосфорной кислоты на молекулу углевода и отнятие ее производится при участии специальных ферментов, которыми являются нуклеиновые кислоты, адениловая кислота, аденозинди- и аденозинтрифосфорная кислоты. Реакция выражается в приобретении или в потере нуклеиновой кислотой одной из молекул фосфорной кислоты.

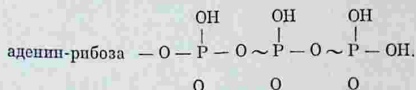
Главнейшие реакции присоединения фосфатов (фосфорилирования) следующие: 1) присоединение к поли- и дисахаридам с отщеплением одной молекулы сахара в виде глюкозофосфата («фосфоролиз»); 2) дегидрирование альдегидов или кетопокислот с образованием карбоксилфосфатов; 3) дегидрирование ненасыщенных кислот с образованием энолфосфатов; 4) дегидрирование насыщенной кислоты с образованием карбоксил- или энолфосфата.

В разнообразных реакциях фосфорилирования, дефосфорилирования и внутримолекулярного перемещения фосфогруппы (H_2PO_3) существенное значение имеет групповой потенциал, который зависит от характера связей. Чем слабее

гуанидина и других подобных азотных оснований, дающих богатые энергией амидофосфаты, для них тоже имеет место выделение энергии при дефосфорилировании.

Универсальным агентом обмена веществ и энергетических явлений во всех живых клетках является по современным представлениям аденозинтрифосфорная кислота, которая, отщепляя фосфогруппу, превращается в аденозиндифосфорную и в аденозинмонофосфорную кислоты $ATP \rightarrow ADP \rightarrow AMP$.

Аденозинтрифосфорная кислота состоит из пуринового основания аденина, сахара рибозы и трех фосфогрупп:



Фосфорная кислота входит и в состав кофермента, переносящего водород при процессах брожения козимазы. Участие фосфора установлено и в составе другого кофермента кокарбоксилазы, который является фосфорилированным витамином B_1 — аневрином (тиамином). Карбоксилаза производит распад пировиноградной кислоты (важнейшего промежуточного соединения брожения) с образованием углекислоты и альдегида. Входит фосфор и в состав важнейшего фермента дыхания, так называемого «желтого фермента», коферментом которого является фосфорилированный витамин B_2 или лактофлавин-фосфат. Фосфор, таким образом, участвует в самых разнообразных процессах восстановления, окисления и распада углеводов.

Содержание в растениях сахарофосфатов зависит от условий фосфорного питания растений, и задачей исследований является установление степени влияния фосфорного питания растений на углеводный обмен в них. Возможно, что констатированное во многих опытах влияние фосфорных удобрений на качество урожая связано с воздействием фосфатов на углеводный обмен в растениях.

А. Н. Нижарадзе наблюдал, что в листьях чая содержание гекозофосфата изменяется обратно пропорционально содержанию сахаров: чем больше фосфорных эфиров, тем меньше сахаров. То же явление было отмечено С. Т. Лигум для молодых листьев подсолнечника: внесение фосфорных удобрений увеличивало содержание фосфорных эфиров и уменьшало содержание сахаров. Можно предполагать, что последнее связано с усилением синтетической деятельности фосфатов. Во время созревания фосфорные удобрения не увеличивали содержания

в листьях фосфорных эфиров и не уменьшали содержания сахаров, т. е. наблюдалось обратное тому, что было в ранней стадии развития листьев.

Неорганические фосфаты

В растениях, кроме органических, всегда имеются неорганические фосфаты. Содержание неорганических фосфатов в растениях может достигать больших величин. В стеблях, листьях и корнях растений неорганические фосфаты содержатся в большом количестве и, обычно, превалируют над органическими формами фосфатов; в семенах их содержится мало, всего несколько процентов от общего фосфора. Неорганические фосфаты так же, как и органические, являются, видимо, обязательным компонентом каждой растительной клетки. Даже в хромосомах ядра клетки найдены неорганические фосфаты. Если органические фосфаты, кроме фитина, нельзя рассматривать как запасные вещества растений, то неорганические фосфаты часто являются запасным фосфором в растениях.

В одном из наших опытов с овсом на подзолистом суглинке наблюдалась следующая картина по растворимому фосфату — двойному суперфосфату; на кончиках листьев появился ожог как бы от избытка солей. Анализ установил в этих кончиках листьев 4.98% P_2O_5 . В целых молодых растениях тоже были найдены большие количества фосфатов (табл. 15).

Таблица 15

Содержание неорганических и органических фосфатов в овсе
(надземная масса)

Удобрения	Вес растений в г	P_2O_5 в % к сухому веществу		
		общая	неорганическая	органическая
Без P_2O_5	1.29	1.52	0.88	0.64
Двойной суперфосфат	1.25	2.92	2.32	0.60
Фосфорит в двойной дозе . . .	1.27	1.84	1.20	0.64

Растворимый фосфат хорошо использовался растением, и в последнем создавался запас неорганических фосфатов.

Увеличение содержания в овсе неорганических фосфатов в этом опыте не приводило к увеличению количества органических фосфатов. Содержание неорганических фосфатов может быть более чувствительным индикатором условий фосфорного питания растений, чем количество органических фосфатов.

При постепенном улучшении условий фосфатного питания растений часто наблюдается следующая картина: количество органических фосфатов увеличивается в растении, пока происходит увеличение растительной массы от повышения дозы фосфора; в дальнейшем, когда урожай перестает увеличиваться, прекращается и увеличение в растении органического фосфора, но продолжает расти количество неорганических фосфатов. В опытах с кукурузой при удобрении ее до образования початков повышение дозы P_2O_5 вызывало увеличение количества неорганических фосфатов в несколько раз, тогда как количество органических фосфатов оставалось почти без изменения (табл. 16).

Таблица 16

Содержание в кукурузе (надземная масса) неорганических фосфатов в зависимости от доз P_2O_5

Почва оподзоленный суглинок. Посев 7/V, уборка 23/VII 1939 г.

Дозы P ₂ O ₅ в г на сосуд	Вес растения в г	Количество P ₂ O ₅				Органиче- ская P ₂ O ₅ в % от неор- ганической
		неорганическая		органическая		
		мг	% на су- хое веще- ство	мг	% на су- хое веще- ство	
Без P ₂ O ₅	6.3	11	0.180	12	0.185	103
0.2	21.7	38	0.173	42	0.196	113
0.4	28.0	89	0.317	53	0.188	59
0.8	27.9	158	0.566	60	0.217	38
1.6	28.7	228	0.796	64	0.222	28

В другом нашем опыте с кукурузой с малыми дозами фосфорного удобрения наблюдалось при увеличении дозы фосфорного удобрения увеличение урожая, количества в нем органических фосфатов, а также и неорганических. Относительное содержание органических и неорганических фосфатов оставалось одинаковым (табл. 17).

В настоящее время предложено несколько методов определения потребности растений в фосфорных удобрениях по содержанию в них неорганических фосфатов. Наши исследования показывают, что увеличение в растении неорганических фосфатов имеет

Таблица 17

Содержание в кукурузе неорганических и органических фосфатов в зависимости от доз P_2O_5

Почва чернозем, посев 6/VII, уборка 31/VIII 1940 г.

Почва чернозем, посев 0/1/1, уборка 01/11/1951						
Дозы P_2O_5 в г на сосуд	Вес растения в г	Количество P_2O_5				Органиче- ская P_2O_5 в % от неор- ганической
		неорганическая		органическая		
		мг	%	мг	%	
Без P_2O_5	12.1	22.5	0.186	5.9	0.049	26
0.05	16.8	34.5	0.205	6.6	0.044	22
0.10	24.1	47.4	0.197	10.8	0.045	23
0.20	32.6	65.5	0.201	20.1	0.062	31

место при избыточном фосфорном питании растений. Когда увеличение дозы фосфатов вызывает усиление роста растений, относительное количество неорганических фосфатов в растении может не увеличиваться, но если дальнейшее увеличение дозы фосфатов не дает повышения урожая, то происходит усиленное накопление в растениях неорганических фосфатов. Только проследив зависимость между снабжением растения фосфатами и ходом накопления в нем неорганических фосфатов, можно установить, в какой мере содержание неорганических фосфатов пригодно для диагностической потребности данного растения в фосфорных удобрениях.

Целым рядом русских и иностранных исследователей было установлено, что если растения в начале своего роста усиленно питаются фосфором, то после этого они могут быть пересажены на среду, не содержащую фосфора, и все-таки дадут нормальный урожай. В то же время изучение хода поступления в растения фосфора показывало, что большая часть фосфора поступала в растения отнюдь не в начале их развития. Получалось противоречие, которое нашло свое объяснение в способности растений создавать большие запасы неорганических фосфатов, которые в дальнейшем перерабатываются в органические фосфаты.

Опыты с периодическим питанием растений доказали, однако, необходимость внесения фосфатов в ранний период их развития. Исключение фосфатов из питательной среды в начале роста растений в дальнейшем уже не могло быть исправлено (опыты М. К. Домонтовича, И. Д. Евсеева). Наблюдения за динамикой поступления в растения фосфатов установили, что фосфор поступает во все время вегетации растений. На этом основании ряд исследователей предлагал применять подкормку фосфором во время вегетации растений. Но весьма сла-

бое передвижение фосфатов в почве не позволяет вносить фосфаты во время вегетации в зону работы корневой системы растений. Полевые опыты (А. И. Ахромейко, Э. О. Заславский и др.) показали, что лучшим способом внесения фосфатов является допосевное основное и местное. Подкормка фосфатами целесообразна в том случае, когда не удалось внести фосфорные удобрения до посева.

При всех условиях фосфорного питания в листьях растений всегда имеются относительно большие количества неорганических фосфатов. Это приводит к предположению, что неорганические фосфаты выполняют в растении самостоятельную функцию; возможно, они обеспечивают буферные свойства клеточного сока, поддерживают тургор ткани; возможно также, что образование ряда важных органических соединений фосфора происходит только при наличии некоторой концентрации фосфатов в клеточном соке. Неорганические фосфаты являясь, видимо, той формой, в которой внутри растения происходит транспорт фосфора к растущим частям растений.

Неорганические фосфаты в жизни растения принимают участие в создании буферных свойств цитоплазмы. Буферное действие цитоплазмы зависит от поступающих в растение веществ и от продуктов обмена веществ, дыхания и фотосинтеза. Вещества, обладающие буферным действием, препятствуют изменению рН. Важнейшими буферными системами в растении являются оксалаты, малаты, пираты, аминокислоты, амиды, бикарбонаты и фосфаты. Отношение растений к кислотам и щелочам зависит не от рН клеточного сока, а от того буферного комплекса, который в них имеется. Органические кислоты и их соли имеют наибольшее буферное действие в кислом интервале при $\text{pH} = 2-5.5$, тогда как фосфаты имеют наибольшее буферное действие при $\text{pH} = 6-8$. Следовательно кислотолюбивые или кислотовыносливые растения имеют буферный комплекс из органических кислот с небольшим участием фосфатов. Наоборот, щелочновыносливые растения содержат много фосфатов и небольшое количество органических кислот. К последним относятся такие растения, как пшеница, свекла, клевер, люцерна, ячмень, к первым — люпин, картофель, чай, табак. Растения мезофилы имеют одинаково развитые фосфатные и органические буферные системы.

Большое количество фосфатов избавляет растение от вредного действия алюминия, подвижные формы которого имеются в кислых почвах. Но это исправление вредного действия алюминия имеет место не для всех растений. Опыты И. Ф. Сарипили показали, что внесением фосфатов можно устранить вредное действие алюминия на овес, но нельзя устранить его вредное действие на ячмень.

4. ВЛИЯНИЕ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ НА СКОРОСТЬ РАЗВИТИЯ РАСТЕНИЙ И КАЧЕСТВО УРОЖАЯ

Наличие фосфора в составе ядра клеток и их хромозом, концентрация фосфатов в наиболее деятельных тканях молодых органов, участие фосфора в составе веществ, регулирующих рост и развитие растений — в ферментах, гормонах и витаминах, наличие фосфатов в составе промежуточных соединений обмена веществ в растениях, — все это говорит о том, что фосфорное питание растений может являться приемом, регулирующим темпы роста и развития растений. Наши исследования показали возможность изменения содержания в растениях важнейших фосфорных соединений путем изменения питательного режима растений.

Агрономы и практики сельского хозяйства уже давно заметили действие фосфатов на скорость роста и развития растений. В основе выработанного русскими исследователями приема рядкового внесения небольших доз фосфатов под сахарную свеклу и другие растения лежит представление о влиянии фосфатов на темпы роста и развития растений. Первые удачные опыты с рядковым внесением фосфатов под сахарную свеклу были проведены А. Е. Зайкевичем еще в восьмидесятых годах прошлого века. Научно обоснованную и стройную систему возделывания на местное внесение удобрений дал Я. М. Жуков в 1888 г. Растения, имеющие в начале своего роста слабую корневую систему, при местном внесении фосфатов в зону развития корней растений сильнее растут, корни их быстрее проникают вглубь почвы, листья их быстрее накапливают органические вещества. Одновременно при местном внесении удобрений в растениях повышается содержание фосфора. Я. М. Жуков нашел следующее количество P_2O_5 в молодых растениях:

	Без удобрения	Разбросное удобрение	Рядковое удобрение
Просо - - - - -	0.16%	0.19%	0.22%
Свекла - - - - -	0.11%	0.12%	0.18%

Повышение при внесении фосфатов качества урожая растений, имеющего длительный вегетационный период, тоже связано с ускорением развития растений под влиянием фосфатов. Внесение фосфорных удобрений повышает содержание сахара в свекле и крахмала в картофеле. Содержание сахара в корнях свеклы и крахмала в клубнях картофеля увеличивается по мере их созревания. Поэтому, чем хуже условия созревания картофеля или свеклы, тем большее значение для качества урожая имеет внесение фосфорных удобрений. Наоборот, в годы, благоприят-

ятные для созревания растений, положительное действие фосфатов на качество урожая может остаться невыявленным. Для сахарной свеклы считается, что внесение фосфорных удобрений увеличивает сахаристость на 0.2—0.3% и несколько уменьшает содержание вредного азота в свекле. Влияние фосфатов на качество свеклы особенно сильно в районах высокого действия фосфатов, в зоне деградированных выщелоченных и мощных черноземов, где повышение сахаристости свеклы от фосфатов достигает 1—1.5% (Ф. С. Соболев). Это увеличение сахаристости следует сопоставить с участием фосфатов в углеводном обмене растений.

Среди растений, особенно отзывчивых на внесение фосфорных удобрений, выделяются некоторые овощные культуры, в частности, огурцы и томаты. Внесение фосфатов под эти растения в большой дозе вызывает сильное ускорение их развития. Приведем результаты двух наших опытов: один с томатами (сорт Северный виноград), другой — с огурцами (табл. 18 и 19).

Таблица 18

Ускорение фосфором созревания томатов. Сбор плодов в процентах от общего урожая

Доза P_2O_5 в г на 1 куст	18/VIII	21/VIII	24/VIII	26/VIII	29/X	31/X	10/IX	33/IX	37/IX	Всего плодов
Без Р	—	—	—	—	2.4	7.0	11.6	23	32	43
0.5	1.0	1.7	4.9	10	26	39	51	63	75	86
3.0	4.3	7.8	16.7	20	43	56	64	72	78	92

Таблица 19

Ускорение фосфором созревания огурцов. Сбор плодов в процентах от общего урожая

Доза P_2O_5 в г на 1 куст	3/VIII	6/VIII	11/VIII	17/VIII	26/VIII	6/IX	13/IX	22/IX
Без Р	—	—	9	14	49	80	96	100
0.5	7	38	52	75	84	95	98	100
3.0	17	36	49	67	77	86	97	100

Ускорение фосфором развития растений особенно сказывается на позднеспелых растениях. Многолетние бобовые травы—клевер и люцерна дают семена в год посева только при обеспечении их фосфором, причем высокие дозы фосфатов обеспечивают сильное увеличение урожая семян (табл. 20).

Влияние фосфатов на соотношение в урожае зерновых зерна и соломы общеизвестно, хотя и не всегда наблюдается.

Т а б л и ц а 20

Ускорение фосфором развития клевера и люцерны
Урожай в г на сосуд. Опыт на подзолистом суглинке

Доза P_2O_5 в г на сосуд	Клевер красный				Люцерна	
	Одноукосный		Двуукосный		Гримм-Зайкевич	
	Семена	Сено	Семена	Сено	Семена	Сено
Без P	—	16.7	—	24.2	0.08	21.6
0.5	0.84	49.1	1.63	47.6	2.30	34.3
3.0	1.82	62.3	2.92	62.5	6.15	48.3

При неблагоприятных условиях для созревания зерна при сырой и холодной погоде ускорение развития растений, вызываемое фосфатами, может иметь существенное значение для соотношения в урожае зерна и соломы. Недостаток фосфатов для самого образования семян может иметь место только при таком сильном фосфатном голоде, который редко бывает в полевых условиях. Прямое влияние внесения фосфатов на качество урожая растений прежде всего имеет место в тех случаях, когда уже само содержание фосфора в продукции является положительным. Сюда относится повышение содержания фосфора в семенах зерновых, а также в сене трав, так как фосфаты, вообще, имеют большое значение в питании людей и животных.

Начиная с 1943 г. нами совместно с О. А. Латухиной и Т. Д. Корицкой ставились вегетационные опыты по изучению влияния фосфорных удобрений на урожай различных сортов, главным образом, зерновых культур. Внесение фосфора действовало сильнее на урожай ранних сортов, чем поздних. Опыты проводились на подзолистом суглинке известкованном, но обменной кислотности. Результаты некоторых опытов приведены в табл. 21, цифры в ней средние для четырех сортов каждого растения.

На неудобренной фосфором почве ранние сорта овса и пшеницы были менее урожайны, чем поздние, внесение фосфора

сильнее увеличивало урожай ранних сортов, и они по урожайности догоняли поздние сорта. Какие причины этого, на первый взгляд, неожиданного явления? Поздние сорта имеют в своем распоряжении больше времени, чем ранние, для использования труднорастворимых фосфатов почвы. Но не это является основной причиной. Фосфор вызывает сильное кущение зерновых злаков. Отличительной способностью ранних сортов является слабое кущение, поздних — сильное. Внесение фосфора приводит к такому усилению кущения поздних сортов, что они дают много непродуктивных побегов и непроизводительно расходуют поступивший в них фосфор. В условиях вегетационного опыта, когда скорость созревания не имеет практического значения для величины урожая, так как растения поливаются в меру их потребности в воде, внесение фосфатов и сказывается более благоприятно на ранних сортах, чем на поздних. В полевых условиях скорость созревания может иметь значение для ухода растений от засухи и других неблагоприятных условий. Поэтому установленные в вегетационных опытах правила не допускают механического переноса в полевые условия. Но отмеченные в вегетационном опыте закономерности позволяют объяснить наблюдающиеся в поле условия, если только правильно учитывать все многообразие полевых условий, выделяя в нем ведущие факторы урожайности.

Таблица 21

Урожай зерна ранних и поздних сортов яровой пшеницы и овса в г на сосуд

Сорта	Без P_2O_5	Фосфорит 1 г P_2O_5	Преципитат 0.25 г P_2O_5	Преципитат 1 г P_2O_5	Преципитат 1 г P_2O_5 + + 0.5 г N
Пшеница:					
поздние	17.4	20.9	21.5	22.3	30.6
ранние	12.7	16.8	18.3	21.1	29.2
Овес:					
поздние	18.6	22.3	24.8	27.8	34.6
ранние	16.1	22.0	23.7	27.8	36.2

Внесение фосфорных удобрений, ускоряя развитие растений, делает их более мощными в борьбе за существование. Если рядом находятся растения, удобренные фосфором и неудобренные им, то растения, получившие фосфор, быстро разви-

ваются и подавляют развитие соседних, неудобренных фосфором растений. У растений, получивших фосфорное удобрение, корни растут быстрее, чем у их соседей, не получивших фосфатов, в результате «фосфорные» растения захватывают своими разросшимися корнями питательные вещества, находящиеся в почве под соседними неудобренными фосфором растениями. Это наблюдается у всех видов растений, но значение этого явления особенно велико для растений, медленно развивающихся и сильно нуждающихся во внесении растворимых фосфорных удобрений. Например, в опыте с чечевицей фосфорные удобрения вносились в одну половину сосуда, при этом никаких перегородок внутри сосуда не было. Растения фосфатной половины сосуда подавляли развитие растений, росших на соседней, неудобренной фосфором половине сосуда. Последние, хотя находились всего в 2—3 см от места внесения удобрения, не только не смогли его использовать, но дали урожай, меньший, чем в неудобренном сосуда. Урожай чечевицы в разных половинах сосуда были:

	Зерно	Общий урожай
В удобренной половине	10.4 г	24.9 г
В неудобренной P_2O_5	2.6 »	7.0 »

В сосудах, не получивших фосфатов, был получен на каждой половине сосуда общий урожай по 13.3 г при 5.7 г зерна.

Если в смеси посеять два растения: одно, сильно отзывается на внесение фосфатов — ячмень и другое, с сильной усвояющей корневой системой и поэтому слабо реагирующее на внесение фосфатов — гречиху, то внесение фосфатов меняет их конкурентоспособность в борьбе за существование.

Т а б л и ц а 22

Урожай сухого вещества ячменя и гречихи в смешанном посеве

Удобрение на сосуд на фоне НК	Ячмень		Гречиха	
	г	%	г	%
Без P_2O_5	21.7	45	26.9	55
1.0 г P_2O_5	35.3	66	18.0	34

Без внесения фосфора урожай ячменя был меньше урожая гречихи; по фосфорному удобрению, наоборот, урожай ячменя был в два раза больше урожая гречихи. Ячмень подавлял

развитие гречихи на фоне фосфора, уступая ей на фоне, не удобренном фосфором.

Значение фосфорного удобрения для относительного развития в травосмеси бобовых и злаков доказано многочисленными опытами. Процент бобовых в травосмеси при внесении фосфорных удобрений увеличивается, возрастает поэтому и содержание протеина в сене, так как бобовые богаче белком, чем злаки.

Усиление способности растений бороться за существование при помощи внесения удобрений было использовано для создания нового метода удобрения и посева травосмесей, разработанного в Институте кормов П. И. Ромашевым. Посев злаков и бобовых производится в отдельные соседние рядки, которые получают различное удобрение. Этот прием посева и удобрения травосмесей позволяет не только повысить конкурентоспособность бобового компонента травосмеси — клевера, но и поднять общий урожай сена травосмеси. В полевом опыте были получены следующие результаты:

Урожай сена

РК внесено, обычно, по всей делянке	107.0 ц
РК — только по рядкам клевера	120.7 »
НРК — по всей делянке	117.3 »
Н — по рядкам тимopheевки, РК — по клеверу . .	126.0 »

Таблица 23

Влияние удобрений на ботанический состав травостоев лугов различных типов

Участие растительных групп растений в процентах по весу

Луга	Без удобрений				РК				НРК			
	Злаки	Бобовые	Разнотравье	Прочие	Злаки	Бобовые	Разнотравье	Прочие	Злаки	Бобовые	Разнотравье	Прочие
Суходольные . . .	58	21	15	6	51	31	14	4	74	11	11	4
Низинные	60	17	16	7	52	28	12	8	68	17	10	5
Болотные, осу-	60	2	33	5	66	16	13	5	81	5	9	5
щенные												
Долинные сухо-	40	8	34	18	44	12	30	14	49	6	29	16
долы												
Заливные	69	12	16	3	67	16	14	3	80	6	12	2
Горные	39	7	44	10	36	23	35	6	56	6	26	12
Среднее по всем	54	11	26	9	53	21	20	6	68	9	17	6
лугам												

Этот же метод особого удобрения фосфатами рядков клевера может быть использован для повышения его конкурентоспособности в отношении покровного растения. Иногда наблюдается, что, чем выше урожай покровного растения, тем меньше последующий урожай подпокровного клевера. Вот почему внесение удобрений под покровное растение не всегда дает прирост урожая клевера.

Внесение фосфатов изменяет условия развития трав на лугах. Внесение фосфорнокалийного удобрения, как показали полевые опыты, на всех основных типах лугов приводит к увеличению в урожае доли бобовых трав, что значительно улучшает качество сена.

В табл. 23 приведены данные П. И. Ромашева (1949) о влиянии удобрений на ботанический состав травостоя луга. Если фосфорнокалийное удобрение увеличило количество бобовых в травостое, то внесение полного удобрения привело к их вытеснению злаками, которые, получив азот, оказались более сильными конкурентами, чем были на неудобренном фоне и на фоне фосфорнокалийного удобрения (табл. 23).

II. ПОЧВЕННЫЕ УСЛОВИЯ И ФОСФОРНОЕ ПИТАНИЕ РАСТЕНИЙ



1. ФОРМЫ ФОСФОРА В ПОЧВЕ

Происхождение фосфатов почвы из материнской породы. Б. Б. Полюнов (1934) говорит, что круговорот фосфора в коре выветривания начинается с растворения и превращения ювенильных соединений фосфора, главным образом, фторапатита. Растворенные фосфаты поглощаются организмами, последние отмирают и разлагаются, образуются вадозные минералы, которые снова поглощаются организмами. В почвах имеются кристаллы фторапатита. Г. С. Давтян (1946) обнаружил их не только в скелете почв, но и в их мелкозем. Количество различных фосфорных минералов огромно. Но, по данным Берга, 95% фосфатов приходится на фторапатит, остальные 5% на фосфаты полуторных окислов; фосфатов прочих минералов в земной коре мало. В почвах есть органические и неорганические фосфорные соединения. Органические фосфаты состоят из соединений, входящих в состав почвенных микроорганизмов, корневой системы растений, разлагающихся остатков отмерших организмов и почвенного гумуса. Поэтому всегда во всякой почве есть некоторое количество нуклеиновых кислот, фосфатидов, фитина, сахарофосфатов и других соединений фосфора, имеющих во всех живых организмах. Кроме того, в почве могут находиться органические фосфаты, образующиеся в результате разложения органического вещества живых существ. Состав этих соединений точно неизвестен; предполагают, что ими являются соединения фитина с железом, а также некоторые нуклеиновые кислоты и сложные гипотетические органоминеральные соединения, связь в которых между фосфорной кислотой с органическими

Таблица 24

Содержание минеральных и органических соединений фосфора в различных почвах Советского Союза по их профилю

Название почвы	Глубина взятия образца в см	P ₂ O ₅ , мг на 100 г абс. сух. почвы			P ₂ O ₅ орган. в % от на- долой	Гумус в % на абс. сухую почву	% содержа- н. P ₂ O ₅ в гумусе
		Вало- вая	Мине- рально- рас- твор.	Орга- нич.			
Сильноподзолистая	4—12	160	52	55	34	3.9	1.41
	12—40	130	56	16	12	0.4	4.0
	40—62	110	66	4	4	0	—
Серая среднепод- золенная	0—10	149	43	66	44	3.7	1.78
	29—34	110	33	26	26	1.6	1.62
	39—44	90	39	19	21	0.8	2.40
Чернозем мощный	0—10	208	38	94	45	11.6	0.81
	20—30	138	23	52	38	5.5	0.94
	40—50	130	25	43	34	4.6	0.93
	60—70	130	28	42	32	3.4	1.23
	90—100	100	31	25	24	2.4	1.04
	100—110	90	36	13	15	1.0	1.30
Темнокаштановая	0—3	138	62	36	26	3.7	0.97
	3—14	130	58	34	26	3.5	0.97
	15—20	160	52	40	25	3.2	1.25
	20—30	150	68	40	27	2.9	1.40
	30—40	130	66	35	27	2.3	1.52
	50—60	100	62	18	18	0.9	2.00
Серозем типичный	0—5	156	89	17	11	1.1	1.54
	13—18	149	76	21	14	0.9	2.22
	20—25	135	70	24	18	0.6	4.00
	43—50	117	63	18	15	0.5	3.60
	70—75	138	89	10	8	0.4	2.50
Краснозем слабо- оподзоленный	0—23	260	116	72	28	3.9	1.85
	23—48	185	95	16	8	1.1	1.45
	48—65	149	65	0	0	0.2	—
	65—85	131	76	0	0	0.1	—

соединениями осуществляется через катионы кальция или железа. Содержание органических фосфатов в почвах, богатых гумусом, может быть даже больше, чем содержание в них неорганических соединений фосфора. Усвояемость для растений органических фосфатов почвы не велика, и в питании растений фосфорная кислота органических фосфатов принимает участие, главным образом, после ее отщепления.

Содержание в почвах органических фосфатов больше в верхних, богатых гумусом горизонтах, чем в нижних. Но процент фосфора в гумусе нижних горизонтов больше, чем в верхних. В табл. 24 приведены данные для различных типичных почв, полученные Д. М. Хейфец в лаборатории Почвенного института.

Наибольшее количество органических фосфатов как абсолютное, так и относительное, найдено в мощном черноземе, затем идут серые оподзоленные почвы лесостепи. Одновременно черноземы выделяются, так же как и темнокаштановые почвы, малым содержанием фосфора в гумусе. Можно предполагать, что фосфор органического вещества этих почв должен быть мало доступен растениям. В некоторых случаях для нижних горизонтов почв отмечено высокое содержание фосфора, достигающее до 4%. Такое количество фосфора редко бывает в растениях, оно ближе к содержанию фосфора в телах микроорганизмов.

В ризосфере почвы как минерализация органических фосфатов, так и биологическая фиксация части их в телах микроорганизмов протекают сильнее, чем в остальной массе почвы.

Некоторая часть органических фосфатов почвы находится в виде органического вещества живых и разлагающихся корней растений. По данным И. В. Тюрина (1946), живые корни растений черноземных почв содержат около 3% углерода почвы и всего только 1—2% от общих запасов органического азота. Примерно такое же количество может содержаться в них и органических фосфатов. Относительно большие количества углерода, азота и фосфора содержатся в живых корнях растений на подзолистых почвах. По данным И. В. Тюрина, на долю азота живых корней в дерново-подзолистых почвах приходится около 5—12% органического азота. Количество органического вещества, приходящегося на долю микроорганизмов, невелико. Масса сухого вещества микробов составляет (И. В. Тюрин) всего около 0.1% от гумуса чернозема и около 0.5—1% от гумуса бедных органическим веществом подзолов и сероземов. Относительно содержания P_2O_5 в микробной массе И. В. Тюрин указывает, что оно равно 0.16—0.8 мг на 100 г почвы, т. е. раз в 20 меньше, чем содержание в почве усвояемых для растений минеральных фосфатов.

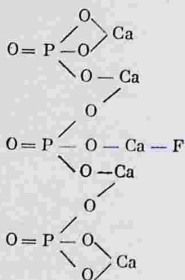
В прикорневой зоне растений (ризосфере) содержание микробов больше, чем в остальной почве. Н. А. Красильников нашел в прикорневой зоне люцерны на сероземе при орошении 20 миллиардов бактерий на 1 г почвы. Это количество составит 3.2 мг P_2O_5 на 100 г почвы ризосферы.

Хотя в составе микробов находится незначительное количество фосфора, всего около 5—25 кг P_2O_5 на 1 га пахотного слоя,

несмотря на это, микробы принимают весьма существенное участие в круговороте фосфора в почве. Разрушая органическое вещество корней и пожнивных остатков, они переводят фосфор в минеральные формы, доступные для растений. Разложение органического вещества сопровождается уменьшением содержания их углерода, который окисляется до CO_2 и улетучивается, фосфор же остается в почве.

Задержка разложения органического вещества может привести к связыванию усвояемых фосфатов в виде неразложившихся органических остатков растений. Это приводит к сильному недостатку в фосфоре, наблюдаемому на некоторых почвах, что неоднократно отмечалось В. Р. Вильямсом.

Минеральные фосфаты почв состоят из фосфатов материнских пород, продуктов их выветривания, фосфатов, образовавшихся в результате разложения органических соединений и превращения в почве фосфорных соединений удобрений. В осадочных и изверженных горных породах фосфор находится, главным образом, в виде фторапатита. Формула фторапатита обычно изображается следующим образом: $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, но такое изображение дает неверное представление о структуре апатита, так как в нем нет пространственно обособленных групп трехкальциевого фосфата и фтористого кальция. Более правильным является следующее изображение формулы фторапатита: $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Фторапатит имеет следующую структурную формулу:



Молекула фторапатита состоит из трех тетраэдрических ионов PO_4''' , пяти ионов Ca'' и одного иона F' . Поэтому при расщеплении молекулы фторапатита не происходит образования в почве трехкальциевых фосфатов. Фтор в молекуле фторапатита может быть частично заменен хлором, в результате чего получается хлорапатит. Обычно наблюдается, что фтора в апатите меньше, чем следует по его формуле. Последнее объясняется

наличием гидроксилapatита, который широко распространен в природе. В молекуле гидроксилapatита фтор заменен гидроксидом: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\cdot\text{OH}$; возможность замены в молекуле фторapatита фтора на CO_3 с образованием карбонатапатита не доказана.

Возможность самостоятельного существования трехкальциевого фосфата доказана опытами А. В. Казакова в НИУИФ, но это соединение может существовать только при определенной концентрации кальция и P_2O_5 в растворе. Поля устойчивости дикальцийфосфата, трикальцийфосфата и гидроксилapatита по А. В. Казакову приведены в табл. 25. Продажные препараты так называемого трехкальциевого фосфата являются обычно смесью гидроксилapatита и дикальцийфосфата.

Таблица 25

Поля устойчивости кальциевых фосфатов по А. В. Казакову

Состав равновесной жидкой фазы в мг на 100 мл

Фаза	CaO	P_2O_5	pH
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8	15	6.4
$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, трехкальциевый фосфат	От 8 до 0.6	От 15 до 0.3	От 6.4 до 7.0
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{OH}$, гидроксилapatит	От 0.6 до 14.0	От 0.3 до 0.0011	От 7.0 до 9.2

В почвенных растворах количество P_2O_5 меньше, чем то, при котором трехкальциевый фосфат является устойчивым соединением. Таким образом в почве трехкальциевый фосфат может быть только как одна из метастабильных фаз, образующихся из внесенных в почву растворимых фосфатов. Дикальциевый фосфат в карбонатных почвах и почвах, насыщенных кальцием, является первым этапом превращения растворимых фосфатов.

В кислых почвах неорганические фосфаты находятся в значительной мере в форме фосфатов полуторных окислов. При избытке в почве активных полуторных окислов вероятно образование не средних солей: FePO_4 и AlPO_4 , а основных солей $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{PO}_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3\text{PO}_4$, или смесей средних солей с гидроокисями железа и алюминия. Возможно также наличие в почве комплексных солей железозосфорной и алюмофос-

фторных кислот. Кроме того, вероятно также абсорбция фосфорной кислоты глинистыми минералами путем вытеснения фосфорной кислотой гидроксила, связанного с Al в алюмосиликатах.

В почвенном растворе удобренной почвы содержатся ничтожные количества фосфорной кислоты. Это вполне понятно, так как наличие в почвах фосфора в виде малорастворимых гидроксилапатита или фосфатов полуторных окислов при избытке в почве кальция, железа и алюминия может обеспечить наличие только долей миллиграмма P_2O_5 на литр раствора.

Количество воднорастворимого фосфора в почве, в зависимости от взятого при анализе соотношения между почвой и водой, будет найдено различным. Чем большее количество воды будет приходиться на одно и то же количество почвы, тем больше будет извлечено из почвы фосфора. В опытах, проведенных П. Н. Кошелевым, были получены результаты, приводимые в табл. 26.

Таблица 26

Количество P_2O_5 , переходящей из почвы в водную вытяжку в мг/л вытяжки, в мг/кг почвы и в кг/га

Почва	Содержание P_2O_5 , выраженное в	Отношение почва/вода					
		1 : 1	1 : 2	1 : 5	1 : 10	1 : 20	1 : 50
Обыкновенный чернозем Каменно-степной опытной станции	мг/л	0.60	0.47	0.44	0.37	0.24	0.23
	мг/кг	0.60	0.94	2.20	3.70	4.40	10.50
	кг/га	1.80	2.82	6.60	11.10	13.20	31.50
Подзолистый суглинок Долгопрудного опытного поля	мг/л	0.69	0.46	0.31	0.21	0.19	0.13
	мг/кг	0.69	0.92	1.55	2.10	3.80	6.50
	кг/га	2.07	2.76	4.65	6.30	11.40	19.50

При отношении воды к почве, равном единице, из почвы были извлечены всего только доли миллиграмма P_2O_5 на 1 кг почвы, тогда как при отношении воды к почве, равном 50, количества воднорастворимой P_2O_5 достигли 10.5 мг для чернозема и 6.5 мг для подзолистого суглинка. В пересчете в кг/га это дает уже заметные количества в 31.5 и 19.5 кг P_2O_5 . Таким образом водная вытяжка может служить только показателем состояния равновесия между твердой фазой почвенных фосфатов и концентрацией P_2O_5 в растворе. В некоторой мере по ней можно судить о том, какие фосфаты имеются в почве. Дей-

ствие воды на почвенные фосфаты приводит к их гидролизу, в результате которого в почвах накапливаются наиболее устойчивые формы фосфатов: гидроксилapatит в почвах, насыщенных основаниями, и основные фосфаты полуторных окислов в кислых почвах. Растворимость фосфатов зависит от наличия Ca^{++} и H^+ в растворе. Чем кислее раствор и чем меньше в нем кальция, тем более сильно растворяются кальциевые фосфаты почвы. Фосфаты полуторных окислов, наоборот, наименьшей растворимостью обладают при слабокислой реакции почвы. Поэтому, если добавлением кислоты или щелочи изменять реакцию почвенного раствора, то в зависимости от того, какие фосфаты имеются в почве, растворимость фосфатов будет увеличиваться или уменьшаться. При наличии в почве, главным образом, кальциевых фосфатов, подкисление почвы будет способствовать переходу фосфатов в раствор, при наличии в почве фосфатов полуторных окислов подкисление почвы до определенного предела может вызывать уменьшение растворимости P_2O_5 почвы. Е. В. Бобко и А. Л. Маслова предложили определять кривую растворимости P_2O_5 почвы при различных значениях pH равновесного раствора. На основе такой кривой можно судить о составе фосфатов почвы. В наших опытах подзолистая песчаная почва дала такой ряд цифр для унавоженной деланки:

pH	6.0	5.6	5.4	5.2	4.4	3.7	3.3
P_2O_5 мг/кг	2.78	2.0	1.85	1.36	1.19	1.59	4.40.

Подкисление почвы до $\text{pH} = 4.4$ приводило в этом случае не к увеличению, а к уменьшению растворимости P_2O_5 . Наоборот, из карбонатных почв большие количества P_2O_5 могут быть извлечены простой обработкой их водой, насыщенной

Таблица 27

Растворимость фосфора почв в процентах от общего его содержания в почвах

По данным Ф. В. Чирикова и В. В. Волковой

Почвы	Последовательные вытяжки			Нерастворимый
	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	0.5 норм. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	0.5 норм. HCl	
Серозем	3.8	18.7	70.8	7.0
Чернозем	2.1	13.1	41.0	43.8
Подзолистая	0.6	6.0	27.2	66.2
Краснозем	0.5	следы	0.8	98.7

углекислотой. В первом случае P_2O_5 связывается полуторными окислами, во втором — кальцием.

Представление о составе минеральной части фосфатов различных почв дают цифры, полученные Ф. В. Чириковым по его методу последовательной обработки почв все более сильными кислотными вытяжками. Только в сероземах и черноземах имеется значительное количество фосфатов, растворимых в углекислотной и в уксуснокислой вытяжке (табл. 27).

Существенное различие в растворимости фосфатов почв объясняется большим содержанием органических фосфатов в черноземе и подзоле, наличием в сероземе и черноземе кальциевых фосфатов и избытком основных фосфатов полуторных окислов в красноземе и в подзоле. Состав фосфатов сероземов изучался в работах С. А. Кудрина (1947 г.), который установил наличие в сероземах кальциевых фосфатов и, в частности, дикальцийфосфата.

2. ДОСТУПНОСТЬ ДЛЯ РАСТЕНИЙ ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЧВЫ

Растения приспособились к питанию фосфатами почвы. Корни растений пронизывают почву густой сетью корешков, которые всасывают фосфаты, несмотря на их ничтожное содержание в почвенном растворе.

Между культурными растениями нет существенных различий в способности истощать растворы в отношении фосфатов. Предельные минимальные концентрации фосфатов, еще доступные корням растений, в опытах М. К. Домонтовича оказались почти равными для овса, гречихи, гороха, пшеницы, горчицы, кукурузы. Остаточная концентрация P_2O_5 оказалась при этом около 0.03 мг P_2O_5 на литр раствора.

Таким образом, опыты М. К. Домонтовича подтвердили способность корней растений почти нацело извлекать из растворов фосфорную кислоту, о чем до него писали агрохимики Шлезинг, Коссович, Пуже и Шупак. Способность растений извлекать фосфорную кислоту из ее сильноразведенных растворов имеет существенное значение для питания растений в почвенных условиях.

В почвенном растворе концентрация фосфатов хотя и весьма мала, в среднем около 1—2 мг P_2O_5 на литр раствора, а часто и меньше, но все же она выше, чем предельная, недоступная для растений концентрация фосфатов, которая измеряется сотыми долями миллиграмма P_2O_5 на литр раствора.

Хотя, таким образом, доказано, что растения могут извлекать фосфор из почвенных растворов, но малое количество

фосфора в почвенном растворе все же неуклонно приводит исследователей к мысли о возможности каких-либо других путей для использования фосфора почвы. Одной из таких попыток является предположение, что корни растений могут усваивать питательные вещества из почвы путем непосредственного контакта с коллоидами почвы. Это утверждение в свое время было развито Либихом, а после него неоднократно повторялось другими авторами. Например, в недавних работах Иенни снова развиваются взгляды на контактное поступление питательных веществ в корни растений. Согласно этим будто бы новым взглядам, питательные вещества непосредственно переходят с поверхности почвенной частицы на поверхность корня в результате обмена ионов при контакте корней с почвенными частицами. Последнее связано с вопросом об использовании корнями растений поглощенных оснований почвы. К сожалению, ни Иенни, ни излагающие его взгляды советские исследователи не отмечают того, что вопрос о значении контактного обмена имеет большую давность. Напомним утверждения Фагелера, что «...к пассивному поглощению катионов из почвенного раствора присоединяется активное поглощение катионов посредством прямого вытеснения их из поглощающего комплекса; роль почвенного раствора как посредника в этом процессе исключается благодаря тесному срастанию корневых волосков с почвенными частицами». Нормальное питание растений, по Фагелеру, возможно без какого-либо почвенного раствора, если в распоряжении растений есть богатый поглощающий комплекс. Сам Фагелер, однако, считает, что он в этом отношении только следует Труогу, которым будто бы была внесена ясность в этот вопрос в самое последнее время. Труог, действительно, отмечает независимость питания растений от почвенного раствора и значение непосредственного контакта между почвенными частицами и корнями растений, благодаря чему они образуют до известной степени замкнутую в себе систему. Но до Труога об этом же говорил Комбер, который считал, что передвижение питательных веществ может происходить от коллоидов почвы в корни без посредства почвенного раствора.

Но все изложенные выше взгляды по существу не вносят много нового в высказывания по этому вопросу Ю. Либиха. Либих считал, что питание растений происходит в основном за счет почвенного раствора, что законы осмоса и диффузии далеко не полностью объясняют питание растений. Ему было известно и значение непосредственного контакта между частицами почвы и удобрений и образование «чехла» из почвы вокруг корешка. Он считал вероятным, что корни растений при посредстве тонкого водяного слоя приходят в непосред-

ственное соприкосновение с коллоидами почвы, так что «...растворение питательных веществ и их непосредственный переход в растение происходит в порах клеток корня». Либихом были развиты взгляды об использовании поглощенных оснований почвы. Его последователи — Негели и Целлер — провели первый опыт с питанием растений поглощенными основаниями. Либих подробно проанализировал его результаты. В своих утверждениях он допустил даже известный перегиб в пользу непосредственного питания поглощенно-связанными питательными веществами. Это вызывало возражения со стороны Вольфа, Шумахера, Грувена и др. У А. Майера в его «Земледельческой химии» дано изложение этого вопроса, причем его точка зрения, допускающая оба вида поступлений в корни питательных веществ, и из раствора, и путем контакта, близка к современной.

В 1902 г. П. С. Коссовичем была опубликована классическая работа «Роль растений в растворении питательных веществ почвы, находящихся в ней в нерастворенном состоянии». Опытами, поставленными по методу текущих растворов, П. С. Коссович показал, что для использования P_2O_5 фосфорита необходимо нахождение его в той же среде, в которой развиваются корни растений. Опыты Ф. В. Чирикова, проведенные по методу изолированных культур, тоже показали необходимость непосредственной близости корней и труднорастворимых соединений. Ф. В. Чириковым было дано и объяснение процесса использования растениями труднорастворимых соединений. По мнению Ф. В. Чирикова: «...все сводится к равновесию твердой и жидкой фаз субстрата, на котором развиваются растения, и к характеру изменения жидкой фазы растением». Например, использование растением фосфора фосфорита зависит от относительного потребления растением кальция и фосфора. В дальнейшем Ф. В. Чириков показал необходимость контакта между корнями и почвой для усвоения растением почвенных фосфатов. Но необходимость контакта между корнями и почвой еще не опровергает участия почвенного раствора в питании растений. Это только лишнее доказательство неоднородности почвенного раствора: для питания растений существенное значение имеет пленка раствора между корнями и частицей почвы, т. е. микродинамика почвенного раствора.

Результаты опытов, проведенных Т. Д. Корицкой, а также Б. А. Чижиным, определенно говорят о большом значении влажности почвы для поступления питательных веществ в корни растений. Наблюдается определенная зависимость между степенью влажности и поступлением в растение соединений азота, фосфора и калия; чем менее подвижно в почве соединение, тем большее значение имеет для его усвоения повышение

влажности почвы. Корни могут развиваться только во влажной среде. В тех случаях, когда усвоение питательных веществ происходит как бы из сухого слоя почвы, оно по существу происходит в зоне корней, все же увлажненной. Если бы питание растений происходило без участия передвижения в почве питательных веществ в направлении к всасывающему их корню, то растения могли бы усвоить только те питательные вещества, которые находились бы в почве в местах контакта поверхности корня и поверхности почвенных частиц, т. е. ничтожное количество питательных веществ, соответствующее поверхности корней. Несмотря на большое разветвление в почве корневой системы, поверхность активной части корней во много раз меньше, чем поверхность почвенных частиц. Поэтому перед агрохимиками встает вопрос о механизме передвижения различных питательных веществ в почве к корням растений. В какой мере в этом процессе участвуют передвижение к корням растений различных форм почвенной влаги, диффузия ионов в экстрамицеллярной и интрамицеллярной жидкости, передвижение самих коллоидных частиц почвы и миграция ионов по поверхности частиц почвы, — покажет будущее. Во всяком случае степень насыщения почвы влагой имеет для поступления питательных веществ большое, практически решающее значение. Влажность почвы выступает перед нами как источник воды для транспирации растений, как среда для жизнедеятельности корня, как активный фактор передвижения питательных веществ в почве и как среда, обуславливающая возможность передвижения питательных веществ в почве и из нее в корни растений.

Поступление в растения фосфатов зависит от влажности того слоя почвы, в котором они находятся. Растения могут брать влагу из какого-либо одного слоя почвы, если остальные слои почвы высушены. Но в этом случае они и питательными веществами снабжаются из влажного слоя почвы. Из сухой почвы растения берут питательные вещества только в том случае, когда вокруг корней почва увлажняется в результате обильного выделения воды из корней растений. Т. Д. Корицкой были проведены следующие опыты: вегетационные сосуды наполнялись почвой таким образом, что верхняя половина почвы отделялась от нижней песчаной прослойкой, через которую корни растений легко проходили, а влага не могла подняться снизу вверх. Поливка производилась снизу, в результате растения иссушали верхний слой почвы и питались влагой только из нижнего слоя почвы. Если фосфаты вносились в верхний слой почвы, то поступление фосфатов в растения из верхнего слоя почвы с момента его иссушения практически прекращалось. В других опытах было установлено, что исполь-

зование питательных веществ идет наиболее сильно при нахождении их в наиболее влажном слое почвы. Простые расчеты показывают, что один непосредственный контакт поверхности корней с поверхностью почвенных частиц вряд ли может иметь большое значение для питания растений. Примерно только 1/1000 часть поверхности почвенных частиц может войти в контакт с активной поверхностью корней.

Содержание в почве фосфора равно всего 3.000—5.000 кг P_2O_5 1 на га, следовательно, если даже принять, что фосфор находится целиком на поверхности почвенных частиц, а это, конечно, не так, то в лучшем случае может поступить в растение посредством контактного поступления 3—5 кг P_2O_5 , тогда как урожаем растений выносятся 15—50 кг P_2O_5 . Следовательно, взгляды заграничных ученых по этому вопросу неверны.

Большое значение воды в поступлении фосфора из почвы подтверждается еще рядом других соображений. Увеличение влажности почвы приводит к усилению поступления фосфора в растения. Во влажные годы действие фосфорных удобрений во многих случаях уменьшается, когда, казалось бы, лучший водный режим должен был бы способствовать повышению потребности в удобрениях. Коэффициент использования фосфора удобрений намного ниже, чем для азота и калия, что соответствует малому содержанию фосфатов в почвенном растворе.

Контакт корней растений с почвой, однако, имеет существенное значение для поступления в растения фосфора. Значение его в том, что вокруг корней благодаря выделению из них CO_2 и поглощению корнями кальция и других катионов создается так называемая ризосфера, которая имеет другие свойства, чем остальная масса почвы. Вокруг корней создаются условия для использования фосфора почвы, которых нет в остальной почве. В основе этого лежит неоднородность почвенного раствора внутри почвенного слоя, его микродинамичность. Это значение местного изменения состава почвенного раствора вокруг корней растений показано опытами Ф. В. Чирикова (1937), который выращивал овес на песке, поливая его почвенным раствором, вытекавшим из сосуда с почвой. Урожай овса был в этом случае во много раз меньше, чем когда овес рос на почве. Это явление неоднородности микродинамичности почвенного раствора имеет большое значение и для использования фосфора внесенных в почву удобрений. Без понимания его невозможно объяснить и различную эффективность разных форм фосфорных удобрений.

Передвижение в почве питательных веществ, хотя бы на доли миллиметра, имеет большое значение для питания растений, так как непосредственным контактом с корнями расте-

ний может быть охвачена лишь небольшая часть почвы. Значение передвижения фосфатов в почве для их использования корнями растений удалось выявить путем постановки специального опыта. В стеклянный вегетационный сосуд был вставлен другой сосуд, стенки которого были сделаны из металлической сетки, покрытой коллодием. Корни растений не могли проходить через эту мембрану, почвенный же раствор свободно передвигался. Растения были посажены во внутреннем сосуде, поливка производилась только наружного сосуда. В этом опыте передвижение воды из наружного сосуда во внутренний вызывалось уменьшением влажности почвы во внутреннем сосуде вследствие испарения воды растениями, корни которых находились только во внутреннем сосуде.

Результаты опыта приведены в табл. 28.

Таблица 28

Вегетационный опыт с передвижением фосфатов через мембрану

Урожай кукурузы в граммах сухого вещества и поступление фосфатов в растение в мг P_2O_5 на сосуд

Удобрения	Почва наружного сосуда								
	Кварцевый песок			Обыкновенный чернозем			Подзолистый суглинок		
	урожай	P_2O_5		урожай	P_2O_5		урожай	P_2O_5	
		всего	вынос		всего	вынос		всего	вынос
Без фосфата	2.1	10	—	2.1	11	—	1.6	8	—
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. .	6.2	120	110	3.4	80	69	1.7	19	10
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. . .	2.3	12	2	1.9	15	4	1.5	13	5
$Ca(PO_3)_2$	3.3	58	48	2.7	34	23	2.2	27	19
KPO_3	—	—	—	2.5	27	16	—	—	—

В этом опыте передвижение воды из наружного сосуда во внутренний вызывалось уменьшением влажности почвы во внутреннем сосуде вследствие испарения воды кукурузой. Максимальное поступление фосфатов в кукурузу отмечено для воднорастворимого монокальцевого фосфата, внесенного в отмытый соляной кислотой, а затем дистиллированной водой белый кварцевый песок, — оно достигло 110 мг P_2O_5 на сосуд.

При внесении этого удобрения в обыкновенный чернозем в кукурузу поступило 69 мг P_2O_5 , а при внесении в подзолистый суглинок — только 10 мг. Таким образом поглощение черноземом фосфатов снизило их поступление в растения на 37% по сравнению с поступлением из кварцевого песка, а из подзолистого суглинка на 91%. Для метафосфата кальция, содержавшего 71.68 общей, 70.14 цитратной, 14.85 лимонной и 9.98% водной P_2O_5 , были получены данные, указывающие на его значительную подвижность в почве; то же отмечено и для KPO_3 , участвовавшего только в одном опыте с черноземом. Цитратно-растворимый дикальцийфосфат оказался малоподвижным — получены ничтожные количества поступления фосфатов в кукурузу. Не было отмечено передвижения почвенных фосфатов из удобренных почв. Передвижение фосфатов зависело в сильной мере как от растворимости фосфатов, так и от поглощения их почвой. Таким образом было установлено, что передвижение фосфатов вместе с почвенным раствором от очагов удобрений к корням растений имеет практическое значение для фосфатного питания растений.

Вполне понятно поэтому, что при большой влажности почвы будет иметь место лучшее использование как фосфатов почвы, так и фосфатов внесенных удобрений. Но прибавки от последних не всегда будут больше, так как их эффективность зависит от того, в какой мере почва обеспечивает растения фосфором.

Применение фосфорных удобрений имеет большое значение в засушливые годы. Правила применения удобрения в засушливых условиях, рекомендованные иностранными исследователями (Сенера, Бразилем), оказались неверными. Они строились на предположении об использовании питательных веществ из сухой почвы. Рекомендовалось фосфор и калий вносить глубоко, а азот весной — поверхностно. Правильная система применения удобрений в засушливых условиях должна строиться, исходя из следующих основных положений:

а) растения берут питательные вещества не из сухих, а из влажных слоев почвы; наличие влаги и питательных веществ в одном слое способствует питанию растений;

б) фосфором растения должны быть обеспечены с первого момента своего развития, чтобы в начале вегетационного периода растения могли бы развить глубокую корневую систему.

Поэтому в засушливых условиях большая часть питательных веществ (основное удобрение) должна быть внесена под плуг, осенью — под зяблевую вспашку, весной же должно быть произведено местное внесение части фосфатов для обеспечения развития корней молодых растений. Внесение азота весной в районах, где весновспашка приводит к иссушению почвы, не может быть эффективным. Только небольшое количество

азота может даваться весной местно вместе с фосфатами или в порядке подкормки озимых в районах, где эффективность этих приемов экспериментально проверена. Эти положения, неоднократно высказываемые нами, получили полное подтверждение в работах опытных учреждений СССР.

Многолетние опыты Харьковской, Сумской, Шатиловской, Мироновской, Безенчукской и других опытных станций установили, что применение удобрений повышает устойчивость урожаев в засушливых условиях. В период засухи 1921, 1936 гг. и недавней засухи 1946 г. были получены при соблюдении правильной агротехники, большие прибавки урожаев от удобрений (Ф. С. Соболев). При этом всегда выявляется особая роль именно фосфатов в засушливых условиях. В засушливых условиях, при недостатке влаги, растения плохо используют фосфаты почвы и более нуждаются в фосфоре удобрений. Фосфаты способствуют росту корневой системы растений и ускоряют развитие растений. Все это убеждает в необходимости широкого использования фосфатов в засушливых условиях.

Какие пути имеются для усиления доступности растениям почвенных фосфатов? Этот вопрос не может быть решен одинаково для различных почв нашего Союза. Слишком различны формы фосфатов, которые имеются в разных почвах нашего Союза. Советские агрохимики больше других интересовались способами превращения недоступных для растений веществ почвы в усвояемые. Но, конечно, гораздо легче получить на заводе суперфосфат, чем заставить почвенный апатит превращаться в почве в монокальцийфосфат. Ни один технолог в мире не станет с практическими целями перерабатывать в усвояемые фосфаты руду, содержащую всего 0.1% P_2O_5 , а именно такой «агрономической рудой» и является почва. Кроме того, технолог может применять любые способы воздействия на фосфорную руду, он может ее прокалить, расплавить, может растворить в крепких кислотах и затем отделить фосфаты. Конечно, ничего подобного не может сделать агроном. Несмотря на это, работами советских агрохимиков, главным образом Д. Л. Аскинази, были найдены пути усиления в некоторых случаях использования почвенных фосфатов, так же как работами русских и советских агрохимиков было положено начало разработки приемов повышения эффективности фосфорных удобрений при помощи их местного внесения, гранулирования и нейтрализации. Мощным приемом усиления фосфорного питания растений оказалось известкование почв. Прямыми вегетационными и полевыми опытами Д. Л. Аскинази было показано, что после известкования в течение десятилетий растения на дерново-подзолистых почвах используют много больше фосфатов, чем

без извести. В основе этого явления лежит лучшая усвояемость фосфатов кальция, особенно однозамещенных и двухзамещенных, а также свежесажженных трехосновных фосфатов кальция, чем фосфатов полуторных окислов. Тем более, что в кислых дерново-подзолистых почвах имеются все условия для образования наименее усвояемых основных фосфатов железа и алюминия. При наличии в дерново-подзолистых кислых почвах активного алюминия и железа фосфаты полуторных окислов не только не стремятся растворяться в почвенном растворе, но, наоборот, являются стабильной формой фосфатов в этих условиях. В целом ряде опытов Д. Л. Аскинази и С. С. Ярусовым было показано, что образующиеся в условиях подзолистых и красноземных почв основные фосфаты полуторных окислов значительно менее доступны растениям, чем средние. Это вполне совпадает с прямыми химическими определениями растворимости этих фосфатов.

Известкование почвы приводит к уничтожению в почве активных форм алюминия и железа. В результате этого разлагающиеся органические фосфаты и постепенно гидролизующиеся фосфаты полуторных окислов переходят в кальциевые фосфаты, доступные для растений.

В многолетних полевых опытах Долгопрудной агрохимической станции было установлено, что известкование улучшает фосфорное питание всех растений севооборота, повышает содержание фосфора в растениях и уменьшает потребность в фосфорных удобрениях.

Проведенные Л. И. Кораблевой (1948) исследования установили, что влияние извести на фосфатный режим подзолистых почв заключается в изменении не формы основных запасов фосфора, имеющихся в почве, а во влиянии извести на динамику фосфорных соединений. Внесение извести приводит к увеличению в почве легкорастворимых фосфатов, определяемых по методу Кирсанова или Чирикова. Одновременно происходит улучшение условий развития в почве корней растений, которые благодаря этому лучше используют фосфаты почвы. Внесение извести способствует и минерализации органических фосфатов, особенно в первое время после внесения извести. Благоприятное действие извести на фосфатный режим почв сохраняется в течение десятилетий.

На красноземных почвах внесение извести не дает того же эффекта, что на подзолистых почвах. Опыты И. Ф. Сарисвили показали, что на красноземах известь создает только фон для интенсивного использования вносимых фосфорных удобрений. Но известь не может создать на этих почвах усиленного использования почвенных фосфатов. Фосфаты красноземов (см. табл. 27) плохо растворяются даже 0.5 норм. HCl; они находятся в такой

стабильной форме, что не могут обеспечить мобилизацию усвояемых фосфатов. Тогда как в подзолистых почвах постепенный гидролиз органических фосфатов и менее стабильных фосфатов полуторных окислов обеспечивает мобилизацию усвояемых фосфатов на известкованных почвах.

Одновременно на известкованных подзолистых почвах улучшаются и условия для использования фосфатов, связанных с поверхностью глинистых минералов. Усвояемость для растений этих фосфатов доказана в опытах Е. И. Ратнера.

Если на подзолистых почвах известкование, как это ясно из химизма этих почв, приводит к улучшению фосфорного питания растений, то на черноземах это же достигается кислотованием почв. Т. А. Кирсановым с этой целью было предложено внесение бисульфата натрия. Этот прием не получил практического распространения, но усиление фосфорного питания при кислотовании почв было доказано вегетационными и полевыми опытами. Наличие в черноземах кальциевых фосфатов вполне объясняет это явление.

3. ВЛИЯНИЕ ПОЧВЫ НА ДОСТУПНОСТЬ ДЛЯ РАСТЕНИЙ ФОСФОРА УДОБРЕНИЙ

При внесении в почву удобрений они далеко не сразу переходят в устойчивые для данной почвы соединения: гидроксил-апатит, фтороапатит или фосфаты полуторных окислов. Попадая в почву, фосфаты фиксируются в пунктах своего внесения, образуя в почве очаги накопления фосфатов. В этих очагах количество фосфатов, их формы и концентрация в почвенном растворе иные, чем в остальной массе почвы. В очагах фосфорных удобрений имеются другие условия фосфорного питания растений, чем в остальной почве. Благодаря тому, что исследователи берут для анализа средние образцы почвы, в которых неудобренная почва перемешана с почвой очагов, и создавалось неправильное впечатление, что при внесении растворимых фосфорных удобрений они сразу бесследно исчезают в толще почвы. При анализе среднего образца удобренной почвы происходят два процесса: растворение фосфора очагов и поглощение растворившегося фосфора неудобренной почвой. Например, в опыте брались равные количества образцов почвы, содержащих следующие количества воднорастворимой P_2O_5 в мг/л: 4.61, 0.68, 0.32 и 0.28. Водная вытяжка из смеси этих образцов вместо ожидаемых 1.23 мг/л P_2O_5 содержала всего только 0.59 мг/л. Следовательно, в момент приготовления вытяжки или почвенного раствора происходит поглощение P_2O_5 почвой неудобренных участков. Концентрация P_2O_5 в почвах очагов

такова, что в ней могут в течение длительного времени сохраняться двуосновные и трехосновные кальциевые фосфаты, относительно доступные для растений кислые и средние формы фосфатов полуторных окислов, а в течение некоторого времени и одноосновные, воднорастворимые фосфаты. Опыты Д. Л. Аскинази показали, что в очагах фосфорных удобрений, при их местном внесении на подзолистых почвах, они переходят не в основные фосфаты полуторных окислов, а сначала в средние и кислые, т. е. в более усвояемые, чем при растирании удобрения со всей массой почвы.

Судьба усвояемой P_2O_5 удобрений зависит от особенности почв.

Подзолистый суглинок содержит большие количества активного алюминия, наличием которого и создается его обменная кислотность. Мощный чернозем, наоборот, не имеет обменной кислотности и активного алюминия. Можно предполагать поэтому, что такие удобрения как суперфосфат и аммофос, будучи внесенными в подзолистый суглинок, будут быстрее ретроградировать и терять свою эффективность в подзолистой почве, чем в черноземной.

В черноземной, насыщенной основаниями почве фосфаты удобрений будут переходить в кальциевые фосфаты и длительно сохраняться в усвояемой форме. Ф. Т. Перитуриным и Н. М. Санниковой был поставлен опыт, в котором удобрения вносились в два срока: перед посевом и за 120 дней до посева. Опыт вегетационный, опытное растение — ячмень; фосфаты в дозе 0.25 мг P_2O_5 на сосуд вносились по фону НК. На сосуд бралось по 4.61 кг мощного чернозема и по 4.57 кг подзолистого суглинка. Приведем окончательные результаты опыта в мг P_2O_5 , усвоенной ячменем из разных удобрений (табл. 29).

Таблица 29

Вынос фосфора из удобрений урожаем ячменя
(в мг P_2O_5 на сосуд)

Удобрения	Подзолистый суглинок		Мощный чернозем	
	Фосфаты внесены		Фосфаты внесены	
	за 120 дней до посева	перед посевом	за 120 дней до посева	перед посевом
Преципитат	28	46	45	50
Томас-шлак	25	50	59	50
Суперфосфат	24	52	53	44
Аммофос	42	69	62	47

Внесение фосфатов за 120 дней до посева уменьшило поступление P_2O_5 в растения на подзолистом суглинке и не дало понижения использования фосфора удобрений на мощном черноземе.

В черноземной почве внесенное фосфорное удобрение не подвергается такой вредной ретроградации, как в подзолистой почве. Чернозем отдает растениям большую часть внесенного с удобрением фосфора, чем подзолистый суглинок. Это хорошо видно из следующего нашего и О. А. Ромадановской опыта с кукурузой. В этом опыте посев кукурузы производился два года подряд, растения хорошо обеспечивались азотом и другими питательными веществами и могли интенсивно использовать фосфаты (табл. 30).

Таблица 30

Использование кукурузой P_2O_5 из $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, внесенного в подзолистый суглинок и в обыкновенный чернозем

Доза P_2O_5 мг	Вынос P_2O_5 в % из удобрений					
	Подзолистый суглинок			Чернозем		
	1-й год опыта	2-й год опыта	Всего	1-й год опыта	2-й год опыта	Всего
200	35	23	58	40	36	76
400	33	14	47	33	33	66
800	20	15	35	30	36	66

В первый год опыта кукуруза почти одинаково использовала фосфаты как на суглинке, так и на черноземе, но во второй год усвояемость фосфатов (последействие) на суглинке была много слабее, чем на черноземе. В результате усвояемость фосфатов за два года опыта была меньше на подзолистом суглинке, чем на черноземе. В этом опыте использование P_2O_5 фосфорного удобрения было высокое, что определялось условиями постановки опыта.

Обычно принимают, что в полевых условиях усвояемость фосфатов в первый год опыта около 10—20%.

На Харьковской сельскохозяйственной опытной станции (Б. Н. Рожественский, 1948) на мощном черноземе был проведен полевой опыт, в котором фосфорные удобрения (в дозе 45 кг P_2O_5) вносились в пару под озимое в год посева, за год и за два года до посева озими. После озими сеялся ячмень. Опыт был

проведен в 1925—1929 гг. и в 1926—1930 гг. Средние прибавки урожая по обоим опытам для обеих зерновых культур приведены в табл. 31.

Таблица 31

Прибавки урожая зерна (в ц/га) озимой риси и ячменя от фосфорного удобрения при одновременном воздействии на него почвы

Удобрение	Время внесения	1-й опыт	2-й опыт	Среднее
Суперфосфат	В год посева	2.4	4.0	3.2
	За 1 год до посева	3.7	4.9	4.3
	За 2 года до посева	2.6	3.7	3.7
Томас-шлак	В год посева	4.5	4.9	4.7
	За 2 года до посева	2.9	4.5	3.7

В этом опыте эффективность фосфорных удобрений сохранилась, несмотря на трехлетнее парование почвы поля, когда в ней интенсивно протекали различные процессы биологического, химического и физико-химического поглощения фосфатов.

Последствие фосфатов зависит как от типа почвы, так и от вида удобрения. В длительном вегетационном опыте (проведенном О. А. Ромадановской) на пяти почвах изучалось использование фосфора при однократном внесении один раз в четыре года (400 мг P_2O_5) и при ежегодном внесении (по 100 мг P_2O_5) различных фосфорных удобрений. Минимальное поступление фосфора из удобрений было на красноземе, на этой почве за четыре года опыта было усвоено всего только 3—5% внесенного фосфора. На обыкновенном черноземе, наоборот, при однократном внесении вынос фосфора из удобрений был 56%, а при ежегодном — только 44%. На подзолистом суглинке при однократном внесении вынос фосфора был 42%, а при ежегодном — 38% (табл. 32).

При однократном внесении большая часть фосфора поступает в первый год, в этом случае растения богаче фосфором, чем при ежегодном внесении. Использование фосфатов зависит от формы фосфатов (табл. 33).

На подзолистом суглинке усвоение фосфора было одинаковым из томас-шлака и легкорастворимых фосфатов. Усвоение фосфора из фосфоритной муки было около 55—58% от усвоения фосфора из прочих фосфатов. На обыкновенном черноземе томас-шлак сильно отставал от растворимых фосфатов, наоборот, на красноземе он был лучшим удобрением.

Таблица 32

Поступление фосфора из легкорастворимых фосфорных удобрений
(суперфосфата, двойного суперфосфата, преципитата, аммофоса),
в мг P_2O_5 на сосуд

Почвы	Однократное внесение 400 мг P_2O_5					Ежегодное внесение 100 мг P_2O_5				
	Годы опыта				Всего за 4 года	Годы опыта				Всего за 4 года
	1	2	3	4		1	2	3	4	
Подзолистый суглинок	83	30	35	22	170	28	27	55	43	153
Чернозем обыкновенный	102	59	38	32	231	22	38	58	57	175
Краснозем	7	3	1	1	12	1	2	2	(12)	17

Таблица 33

Поступление фосфора из разных удобрений в мг P_2O_5 на сосуд
за 4 года опыта

Почвы	Удобрения	Однократное внесение 400 мг P_2O_5	Ежегодное внесение по 100 мг P_2O_5
Подзолистый суглинок	Фосфорит	98	89
	Томас-шлак	173	164
	Легкорастворимые . .	170	153
Обыкновенный чернозем	Фосфорит	7	8
	Томас-шлак	188	119
	Легкорастворимые . .	231	175
Краснозем	Фосфорит	19	9
	Томас-шлак	33	38
	Легкорастворимые . .	12	17

Установить, в какие именно формы фосфорных соединений превращаются внесенные в почву фосфорные удобрения, трудно. Для суждения об этом прибегают к определению растворимости фосфатов удобренной почвы в различных последовательных вытяжках. Ф. В. Чириков применял с этой целью углекислотную вытяжку, а также 0.5 норм. уксуснокислую и 0.5 норм. солянокислую вытяжки. В первой вытяжке, кроме воднорастворимых фосфатов, растворяются еще двуосновные магниезиальные и кальциевые фосфаты, во второй — трехкальциевые фосфаты и частично фосфаты полуторных окислов и гидроксилпатита, наконец, в 0.5 норм. солянокислой вытяжке

должны растворяться фосфаты полуторных окислов и апатита. После компостирования удобрений с почвами в течение двух недель были произведены анализы (табл. 34).

Таблица 34

Распределение (в процентах) фосфатов, образовавшихся в почве из внесенных удобрений по их растворимости в различных реактивах

Данные Ф. В. Чирикова и В. В. Волковой
Доза P_2O_5 , 20 мг на 100 г почвы

Удобрения	Почвы	Фосфаты, растворимые в		
		H_2O+CO_2	0.5n $C_2H_4O_2$	0.5n HCl
Суперфос- фат	Дерново-подзоли- стая	7	43	41
	Чернозем	29	30	29
	Серозем	49	51	9
Томас-шлак	Дерново-подзоли- стая	11	20	57
	Чернозем	22	39	36
	Серозем	22	81	5
Фосфорит	Дерново-подзоли- стая	6	26	60
	Чернозем	0	57	44
	Серозем	0	23	54
Навоз	Дерново-подзоли- стая	10	8	40
	Чернозем	21	22	26
	Серозем	24	34	12

Фосфор суперфосфата, томас-шлака и навоза характерно распределился между различными группами фосфатов. На подзолистом суглинке, богатом активными формами полуторных окислов, значительная часть фосфатов оказалась в третьей группе, к которой следует отнести труднорастворимые, основные фосфаты полуторных окислов. Очень мало фосфатов оказалось на подзолистом суглинке в первой группе.

В черноземе фосфаты равномерно распределились между всеми тремя группами, следовательно, образовалось много фосфатов типа дикальцийфосфата и свежееосажденного трехкальциевого фосфата. Конечно, кроме того, должны образовываться фосфаты, поглощенные глинистыми минералами, но характер этого поглощения, вероятно, иной в подзоле, чем в черноземе. В первом случае, видимо, принимает участие алюминий, во втором — кальций. На черноземных почвах

возможно образование и некоторого количества фосфатов полуторных окислов, но, видимо, менее основных, так как в черноземах нет большого количества фосфатов полуторных окислов.

В сероземе превращение фосфатов состоит в основном в реакции с углекислым кальцием, которая приводит к образованию дикальцийфосфата, который лишь медленно будет переходить в трехкальциевый фосфат, а затем в гидроксилapatит. Фосфорит лишь в некоторой степени растворяется в 0.5 норм. уксусной кислоте, поэтому естественно, что большая часть его попадает в третью группу труднорастворимых соединений.

Взаимодействие фосфатов с кислой, содержащей активный алюминий почвой приводит к вредной ретроградации растворимых фосфатов в фосфаты полуторных окислов.

Черноземная почва, насыщенная кальцием, не вызывает сильной ретроградации растворимых фосфатов. Перемешивание фосфорного удобрения с массой почвы особенно нежелательно на красноземах, которые содержат большие количества активного алюминия. Поэтому местное внесение удобрений и применение крупно гранулированных фосфорных удобрений, создающее устойчивые фосфорные очаги, особенно эффективно на черноземах (табл. 35).

Таблица 35

Поступление P_2O_5 в миллиграммах в овес из суперфосфата при различных способах внесения удобрения

Способ внесения удобрения	Вид суперфосфата	Чернозем	Краснозем
Перемешано со всей почвой	{ Растертый	62	0.4
	{ Гранулированный . .	50	5.3
В один слой на глубине 4 см	{ Растертый	74	8.8
	{ Гранулированный . .	61	25.7

Работами советских агрохимиков было установлено большое значение гранулирования суперфосфата для повышения его эффективности на кислых подзолистых и красноземных почвах. В этих условиях желательно уменьшить контакт почвы с удобрением. Наоборот, на черноземах, и особенно на сероземах, уменьшение контакта с почвой не имеет такого большого значения. Огромное значение применению гранулированных удобрений придает академик Т. Д. Лысенко.

В табл. 36 приведены результаты вегетационного опыта на разных почвах, проведенного на Долгопрудной агрохимической станции Т. Д. Корицкой.

Данные опыта определенно говорят за усиление поступления в растения фосфора из суперфосфата при его гранулировании на красноземе и уменьшении поступления фосфора из суперфосфата на сероземе, при среднем размере гранул.

Вегетационные опыты, проведенные Т. Д. Корицкой и Н. В. Бабенко с люцерной, пшеницей и овсом на разных почвах, подтвердили, что поступление фосфора из гранулированных фосфатов зависит от формы удобрения, вида растения и типа почвы. В опытах на кислых почвах (дерново-подзолистых и красноземных) лучшее поступление фосфора наблюдалось из гранулированных воднорастворимых фосфатов; в опытах на черноземах гранулирование удобрений не усиливало поступление фосфора в растения, а в опытах на сероземе из крупных и средних гранул поступало в растения меньше фосфора, чем из мелких гранул и порошковидных удобрений.

В полевых опытах на подзолистых почвах были получены значительно большие прибавки от гранулированного суперфосфата, чем от обычного: средние прибавки урожая зерна яровых культур в опытах 1949 г. были от внесения обычного суперфосфата разбросным способом (40 кг P_2O_5 на 1 га) — 1.7 ц, а от внесения гранулированного суперфосфата 3.9 ц. При рядковом внесении 20 кг P_2O_5 прибавки были 3.9 ц для гранулированного и 2.4 ц для обычного (П. Найдин и В. Пчелкин). На черноземных почвах при внесении вразброс средние прибавки были одинаковые, а при внесении в рядки отмечено некоторое преимущество гранулированного суперфосфата. В настоящее время можно использовать применение крупногранулированных воднорастворимых фосфатов на красноземах, средне- и мелкогранулированных на подзолах, мелкогранулированных на черноземе и сероземе. Гранулирование суперфосфата, кроме влияния на усвояемость фосфата, имеет еще большое значение для улучшения его физических свойств. Гранулированный суперфосфат можно вносить с сухими семенами из одного ящика зерновой сеялки, тогда как простой суперфосфат можно вносить в рядки вместе с семенами только комбинированной сеялкой, что имеет большое практическое значение (Н. С. Авдонин, 1949).

Значение местного внесения удобрений складывается из двух моментов: а) снабжения молодого растения питательными веществами путем приближения удобрений к молодым корням и б) уменьшения ретроградации в почве фосфатов. Последний момент имеет большое значение на кислых почвах. На черноземах большое значение при посеве сахарной свеклы имеет

Поступление фосфора из гранулированного и негранулированного суперфосфата в вегетационном опыте с овсом

Данные Т. Д. Корицкой

Размер гранул, мм	Краснозем	Подзолистый суглинок	Подзолистая сушь	Чернозем	Серозем
<0.5 (растертый)	2	53	106	115	166
1.5—3.0	75	89	117	126	126
3.0—5.0	98	80	79	104	99

первый момент, что обеспечило большой успех рядному внесению суперфосфата. На сероземах при посеве хлопчатника первый момент имеет малое значение, так как семена хлопна содержат значительные количества фосфора. Поэтому внесение суперфосфата вместе с семенами хлопчатника оказалось не эффективным (Я. И. Чуманов, 1948).

Высокое положительное действие местного внесения удобрений объясняли уменьшением при этом способе внесения биологического связывания фосфатов микробами почвы. При местном внесении удобрений, так же как при внесении гранулированных удобрений, в почве создаются «очаги» с высокой концентрацией фосфора; это приводит к меньшему сокращению микроорганизмов с удобрением. При разбросном внесении распыленного удобрения создаются, наоборот, благоприятные условия для его использования микроорганизмами. Для выяснения значения биологического поглощения фосфатов А. И. Душечкиным (1911) были проведены опыты, которые подтвердили наличие этого процесса, но масштаб этого явления оказался незначительным. Заметное биологическое поглощение наблюдалось только при внесении дополнительно в почву органического вещества (крахмал) и селитры, которые обеспечили интенсивное развитие микроорганизмов.

При разбросном внесении фосфатов применяются дозы в 45—60 кг P_2O_5 , а это количество может обеспечить увеличение микробного населения почвы в несколько раз. Но развитие микробов определяется многими условиями, кроме фосфора, и, прежде всего, для этого надо обеспечить снабжение почвы усвояемым для микробов углеродом. Вот почему при внесении в почву фосфатов мы находим их в почве сохранившимися почти нацело в минеральной форме, хотя некоторое биологическое поглощение фосфора и происходит.

Трудность использования для микроорганизмов фосфатов вследствие высокой концентрации солей и одностороннего

избытка в очагах фосфора над углеродом, которого требуется в десятки раз больше, чем фосфора, конечно, является одним из дополнительных положительных моментов местного внесения удобрения и применения гранулированных фосфатов.

При гранулировании фосфорных удобрений к ним можно добавлять органическое вещество. Соотношение между углеродом и фосфором будет настолько в пользу фосфора, что если бы микроорганизмы могли использовать весь углерод, добавленный к грануле, то они смогли бы поглотить только ничтожное количество фосфора гранулы. Добавка же органического вещества позволяет улучшить физические свойства гранул, сделать их проницаемыми, увеличить их число. Наши опыты с гранулированными торфофосами Е. Е. Зуссера показали в некоторых случаях повышенную эффективность этого удобрения по сравнению с обычным гранулированным суперфосфатом (1947).

Много опытов с гранулированными суперфосфатами в последнее время было проведено Н. С. Авдониным, который рекомендует внесение этого удобрения вместе с семенами растений обычными сеялками. Подробно вопрос о гранулировании удобрений рассмотрен в моей работе «Распределение питательных веществ в почве и урожай растений».

Хотя фосфаты удобрений на черноземах в меньшей степени подвергаются ретроградации, чем на кислых почвах, однако усвояемость фосфатов почвы на черноземах невысокая. Причина этого заключаются в большом количестве органических фосфатов, избытке кальция в растворе и в постепенной ретроградации фосфатов в гидроксилapatит, а также в антагонизме между P_2O_5 и NO_3 при поступлении в растения.

Ничтожные количества фосфорной кислоты в почвенном растворе заставляют предполагать, что наличие избытка в растворе других анионов может препятствовать поступлению фосфора в растения. Такие анионы, как NO_3 или Cl , образуют воднорастворимые соли. Поступление в растения P_2O_5 может уменьшаться в результате конкурса между анионами фосфорной, азотной и соляной кислот. Растения со слабой корневой системой, как, например, лен, должны быть особенно чувствительны ко всем изменениям в условиях поступления фосфора из почвы. Значение наличия NO_3 для поступления фосфора в лен было показано не только в вегетационных, но и в полевых опытах, проведенных на Долгопрудной агрохимической опытной станции. Лен при внесении больших доз азотных удобрений задерживается в развитии, а нередко дает даже понижение урожая. Но внесением больших доз фосфора можно исправить вредное действие высоких доз азота на лен, как это видно из опыта, проведенного в 1932 г. на опытном поле станции.

Таблица 37

Относительные урожаи соломы и семян льна в полевом опыте с фосфатами аммония и мочевиной на подзолистом суглинке
Долгопрудного опытного поля в 1932 г.

Урожай без удобрений принят за 100

Дозы P_2O_5 , кг/га	Дозы азота, кг/га					
	20		40		80	
	солома	семена	солома	семена	солома	семена
Без P_2O_5	100	100	112	113	66	91
20	118	122	110	110	69	80
40	120	123	132	126	77	100
80	124	121	142	145	88	105
120	—	—	—	—	115	117
160	—	—	—	—	137	139

Таблица 38

Поступление фосфора в растения в полевом опыте со льном на подзолистом суглинке

Общий фон $KCl-45$ кг/га K_2O и суперфосфат 45 кг P_2O_5 , N—в виде $NaNO_3$.

Удобрения, общий фон 45 кг P_2O_5	48-й день опыта		58-й день опыта	
	высота ра- стения в см	P_2O_5 в %	высота ра- стения в см	P_2O_5 в %
Без азота	26.8	0.433	63	0.317
N 30 кг/га под борону	25.6	0.437	64	0.313
N 90 кг/га под борону	21.9	0.396	62	0.275
N 60 кг под плуг + + N 30 кг под бо- рону	24.9	0.390	61	0.263

В другом полевом опыте, проведенном на станции, значение азота для поступления фосфора было подтверждено данными анализов льна на содержание в нем P_2O_5 (Д. В. Федоровский) (табл. 38).

Нитратный азот, таким образом, является конкурентом фосфора и увеличивает потребность растений в фосфатах. Аммиачный азот до того момента, как он нитрифицируется в почве, не препятствует поступлению фосфора в растения, а, наоборот, способствует поступлению P_2O_5 в растения, как это показали опыты В. В. Буткевича и Ф. В. Турчина.

4. ГЕОГРАФИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ В СССР

На громадной территории Советского Союза имеются самые разнообразие почвенные и климатические условия. Почвы Союза принадлежат к различным зональным типам, которые сменяют один другого при движении с севера и северо-запада на юг и юго-восток. В этом же направлении изменяется климат и растительность. На севере расположена тундра, потом лесная зона, которая сменяется лесостепью, черноземной степью, зоной сухих степей, зонами полупустыни и пустыни. Особые районы образуют почвы влажных субтропиков и горных местностей.

Почвы разных типов имеют и различные агрономические свойства. Научный институт по удобрениям был первой организацией, которая поставила задачу изучить в географическом разрезе изменение отзывчивости почв на удобрения в различных зонах и районах Союза. С этой целью была организована географическая сеть полевых опытов, которая и заложила основы сравнительного географического изучения агрохимических свойств различных почв Союза.

Аналогичной работы ни по масштабу ее проведения, ни по результатам нет ни в одной стране. Только при плановом введении народного хозяйства такая работа могла быть осуществлена в интересах народного хозяйства, поэтому эта работа и была выполнена только в СССР.

По материалам анализов географической сети опытов среднее содержание азота и фосфора в почвах различных типов характеризуется цифрами, приведенными в табл. 39.

Таблица 39

Характеристика агрохимических свойств зональных почв

Почвы	Гумус	N	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅ в % от N
Подзолистые	1.7	0.13	0.10	77
Лесные земли, деградированные и выщелоченные черноземы .	4.2	0.23	0.13	56
Мощные и обыкновенные черно- земы	8.2	0.40	0.18	45
Южные черноземы и каштано- вые почвы	4.1	0.25	0.15	60
Сероземы	1.7	0.11	0.12	109

По мере передвижения от более влажных районов к более сухим наблюдается усиление накопления гумуса, а следова-

тельно, и азота в почве. Затем условия почвообразования становятся все менее благоприятными для накопления органического вещества, и содержание азота в почвах начинает уменьшаться. Изменения в условиях накопления гумуса в почве отражаются и на содержании в них фосфора, так как значительная часть фосфора входит в состав гумуса, но, кроме органических фосфатов, в почвах находятся и минеральные фосфаты, поэтому абсолютные колебания в содержании фосфора по генетическим почвенным типам меньше, чем для азота.

В 1928—1930 гг. географической сетью опытов НИУ было проведено по одинаковым схемам около 1 400 опытов с различными, главным образом, яровыми культурами. На основании этого громадного цифрового материала стало возможным вычислить зональные средние, характеризующие эффективность азота и фосфора по генетическим почвенным типам нашей страны. Опыты проводились при двух дозах удобрений: высоких в 120 кг и средних в 45 кг N, P₂O₅.

Данные опытов приведем по работе Д. Н. Бородича (1933) (табл. 40).

Таблица 40

Действие отдельных элементов полного удобрения в процентах от урожая без удобрений

Почвы	Высокие дозы		Средние дозы	
	N	P	N	P
Подзолистые (суглинистые) . .	80	56	33	24
Серые лесные земли	63	27	42	24
Деградированные черноземы . .	55	44	26	25
Мощные черноземы	51	24	8	15
Обыкновенные черноземы . . .	25	16	8	18

В условиях более влажных, на подзолистых и переходных почвах, азот действует сильнее, чем на типичных черноземах, мощных и обыкновенных. При средних дозах удобрений фосфор на типичных черноземах был более эффективен, чем азот. При высоких дозах азота, когда естественное богатство почвы азотом и фосфором имело уже меньшее значение, соотношение эффективности N и P изменилось в пользу азота.

Таким образом, эффективность фосфорных удобрений по различным зонам определяется не только почвенными и климатическими условиями местности, но и условиями агротехники, зависящими от деятельности человека. Перемены в снабжении различных районов минеральными удобрениями, отра-

жаются на относительной эффективности фосфорных и азотных удобрений. Поэтому все географические закономерности о действии удобрений нельзя рассматривать как что-то раз навсегда постоянное, их необходимо рассматривать как приуроченные к определенным условиям возделывания культур, как данные, исторически обусловленные известным уровнем агротехники. Достаточно было бы ввести орошение в зоне обыкновенных черноземов и каштановых почв или ввести в этой зоне полевые защитные лесные полосы, чтобы эффективность удобрений сильно возросла.

На средних данных об эффективности удобрений по почвенным зонам отразились не только перемены в свойствах почвенных разностей, но и смена климатических условий. Определенные генетические почвенные разности соответствуют климатическим условиям, так как климат является фактором почвообразования. Но в то же время климат является далеко не единственным фактором почвообразования, и климатические факторы сами непосредственно влияют на урожай растений и эффективность удобрений. При движении в пределах одной и той же почвенной зоны с запада на восток происходит изменение климатических условий.

В Институте по удобрениям, под руководством Л. Л. Балашова (1932) была проведена сводка результатов всех опытов, проведенных на территории Союза по 1929 г. Общее число опытов, результаты которых были использованы, было более 15 000 массовых и 2 000 стационарных опытов. Несмотря на крайнее разнообразие условий, в которых проводились опыты, наметились географические закономерности в эффективности удобрений. Для Европейской части СССР было установлено снижение прибавок от удобрений при движении с запада на восток в пределах подзолистой зоны. Средние прибавки от внесения невысоких доз полного минерального удобрения были в западной части 70%, в центральной — 56% и в восточной — 52%.

В дальнейшем это изменение эффективности полного минерального удобрения в пределах одной почвенной зоны было подтверждено в ряде работ. П. Г. Найдин (1940) устанавливает, что для яровой пшеницы на одном и том же типе почв—подзолистых, средних и пылеватых суглинках—прибавка от NPK для западных районов была 5,2 ц, а для восточных районов только 3,3 ц зерна. Д. Н. Бородич (1940) то же явление отмечает для культуры картофеля в подзолистой зоне. В. П. Бельский и Ф. С. Соболев (1940) для основных районов свеклосеяния в черноземной зоне констатируют уменьшение эффективности полного удобрения при переходе от западных, более влажных районов к восточным.

Эффективность удобрений зависит от условий увлажнения почвы, поэтому при движении с востока на запад в связи с улучшением водного режима почвы увеличивается эффективность удобрений. При переходе от богарного земледелия к орошаемому тоже происходит сильное повышение эффективности удобрений.

Но и в пределах однородных климатических условий значение почвенного типа для эффективности удобрений имеет большое значение. Еще опытами Киевского губернского земства в 1911—1914 гг. было установлено различное отношение озимой пшеницы и сахарной свеклы к азотным и фосфорным удобрениям на серых лесных суглинках и черноземах. На первых сильнее действовал азот, на вторых — фосфор (табл. 41).

Таблица 41

Прибавка урожая зерна озимой ржи и озимой пшеницы от внесения удобрений (в ц/га)

Почвы	Удобрение			
	Р		N	
	Рожь	Пшеница	Рожь	Пшеница
Серые лесные . . .	0.6	0	3.2	1.8
Деградированные				
черноземы	2.2	1.7	2.2	1.3
Черноземы (мощные)	4.0	3.6	1.0	—1.2

Большая отзывчивость серых суглинков на азот и меньшая — на фосфор, а также возрастание относительной эффективности для фосфора и уменьшение ее для азота для черноземов, были неоднократно подтверждены опытными данными.

Например, в колхозах Правобережья Украины (по данным Ф. С. Соболева) эффективность азота и фосфора на серых почвах и оподзоленных черноземах была различной, а прибавка от полного удобрения одинаковой (табл. 42).

Различное действие азота и фосфора на этих почвах установлено и для озимой пшеницы (сводка Н. Г. Гутина, табл. 43).

Эта различная эффективность фосфора и азота на различных типах почв нашла свое отражение и во всех рекомендациях о дозах удобрений.

В настоящее время для западных и северо-западных районов свеклосеяния рекомендуется применение под сахарную свеклу на серых лесных суглинках в основном удобрении 60 кг N и 30 кг P_2O_5 , а на обыкновенных черноземах, наоборот,

Таблица 42

Прибавка урожая корней сахарной свеклы в ц/га в зависимости от типа почвы

(Опыты в колхозах на Правобережье Украины)

Почвы	Удобрения		
	N	P	НРК
Серые лесные	53	13	73
Темносерые	42	31	86
Оподзоленные черноземы	31	29	73
Мощные и слабо-выщелоченные черноземы	30	28	68

Таблица 43

Прибавки урожая зерна озимой пшеницы в ц/га в зависимости от типа почвы

Почвы	Удобрения	
	P	N
Серые и светлосерые	1.6	4.0
Темносерые	3.1	2.6
Выщелоченные черноземы	2.6	2.6
Мощные черноземы	3.7	0.5
Обыкновенные черноземы	3.2	-0.3

30 кг N и 60 кг P_2O_5 (Свекловодство, 1941). Для озимой пшеницы на типичных черноземах рекомендуется внесение одного суперфосфата в рядки, а на оподзоленных почвах, кроме него, и внесение азота. Даже в условиях орошения при внесении высоких доз удобрений, значение почвенного типа для потребности растений в азоте и фосфоре сохраняется. В Узбекистане под хлопчатник на лугово-болотных почвах рекомендуется применение удобрения, в котором больше фосфора, чем азота, а на сероземах с близким подстиланием песка или гальки, наоборот, рекомендуется избыток азота над фосфором. В Киргизии на орошаемых посевах сахарной свеклы прибавка от фосфора на лугово-болотных (сазовых) почвах в два раза больше, чем от азота, а на каштановых почвах и сероземах прибавки от азота и фосфора одинаковы (по сводке Ю. И. Дробышевского).

Эффективность полного минерального удобрения, в основном, определяется условиями увлажнения, а значение в составе удобрения фосфора, азота или калия зависит от богатства почвы усвояемыми соединениями азота, фосфора и калия.

Используя данные о различной эффективности удобрений на разных почвах, надо все время помнить обусловленность ее определенным уровнем применяемой агротехники. В приведенных выше примерах уровень агротехники на разных типах почв был одинаков. Но достаточно ввести серьезные изменения в агротехнику, как эффективность удобрений меняется.

Несомненно, что большая эффективность фосфатов, применяемых под озимые культуры, зависит от размещения их по черным и ранним парам, вследствие чего в почве идет большое накопление нитратов и влаги. Прибавка урожая от фосфатов при введении севооборотов с бобовыми травами увеличивается. Это наблюдалось в опытах Носовской опытной станции (С. П. Кульжинский), где прибавка в севообороте с клевером урожая озимой ржи была 6.2 ц на га, а в севообороте без клевера всего 1.1 ц.

На Харьковской станции (Б. Н. Рожественский, 1948) изучалось влияние на эффективность вносимого под озимую рожь суперфосфата различных предшественников: клевера, эспарцета, вико-овсяной мешанки и взятого для сравнения посева овса на сено. Прибавки урожая озимой ржи от суперфосфата были больше после клевера, но не столько различались прибавки урожая от суперфосфата, сколько возрастали сами урожаи (табл. 44).

Т а б л и ц а 44

*Влияние бобовых трав на эффективность суперфосфата.
Опыт с озимой рожью Харьковской станции
Среднее за 1924 — 1926, 1929 гг.*

Культура в севообороте	Урожай зерна без фосфорного удобрения в ц/га	Прибавка урожая от 45 кг P_2O_5 в ц/га
Клевер	17.6	4.0
Эспарцет	19.5	3.2
Вика, овес	16.0	2.0
Овес на сено	15.6	2.6

Возрастание по клеверу прибавок урожая от фосфатов, возможно, объясняется обогащением почвы азотом после посева бобовых трав.

Более сильное действие фосфатов при внесении их в раннем пару, чем в позднем, было отмечено в опытах Харьковской станции. Хотя прибавки от фосфатов были велики и на поздних парах, но на ранних они были выше, чем на поздних (табл. 45).

Таблица 45

Влияние первой обработки на эффективность суперфосфата (45 кг P_2O_5)
Урожай зерна в ц/га (по Б. Н. Рождественскому, 1948)

	Озимая рожь 1913—1927 гг.		Озим. пшеница 1921—1927 гг.	
	Ранний пар	Поздний пар	Ранний пар	Поздний пар
Урожай без удобрения	16.0	12.8	14.6	12.6
Прибавка от суперфосфата	+8.5	+7.9	+7.4	+5.9

Сильное повышение эффективности полного минерального удобрения давала яровая пшеница в опытах Каменноостепной станции при переходе от паропропашного севооборота к травопольному, прибавка зерна яровой пшеницы от удобрений повышалась с 2—3 до 4.7—5.3 ц/га. Большое влияние на эффективность удобрений оказывали и лесные полосы. Прибавка урожая пшеницы от удобрений в открытой степи была 1.7 ц, а среди лесных полос 4.2 ц (А. Крылов, 1948).

В. Р. Вильямс говорил, что при обработке дернины в ней имеется большое количество азота и недостаток фосфора. Более сильное действие фосфатов при распахке пласта отмечено во многих опытах А. Н. Лебединцева, А. А. Бычихина, и в опытах Ф. В. Чирикова на Каменноостепной опытной станции.

Таким образом, имеются все основания считать, что введение травопольной системы земледелия увеличит эффективность фосфорных удобрений. Фосфорные удобрения должны получить широкое применение не только на полях, но и на лугах, об этом имеется постановление правительства. На территории Союза имеются луга самых различных типов. Опыты, проведенные на лугах (П. И. Ромашев), говорят о высокой эффективности фосфатов на лугах некоторых типов (табл. 46).

Высокое действие фосфатов отмечено на переходных, осушенных болотах, на низинных и на субальпийских лугах. На заливных лугах и на влажных долинных лугах (поймы мелких рек) действие фосфора слабое, причем на слабо заливаемых с малым наилом сильнее, чем на ежегодно заливаемых

Таблица 46

Влияние фосфатных удобрений на урожайность лугов разных типов
Урожай и прибавки сена в ц/га

Типы лугов	Р		Р на фоне К		Р на фоне НК	
	Уро- жай	При- бавки	Уро- жай	При- бавки	Уро- жай	При- бавки
Суходольные (сухие)	19.5	4.4	21.3	4.8	18.9	9.2
Суходольные (влажные)	15.9	3.7	14.7	4.1	14.4	9.2
Низинные	18.1	7.7	17.8	4.6	22.7	12.9
Луга на низинных осушенных болотах	19.7	5.2	20.6	10.9	24.1	10.6
Луга на переходных осушенных болотах	19.1	19.6	22.0	8.6	17.7	17.6
Долинные суходолы (сухие)	19.9	3.6	20.3	3.0	22.8	6.5
Долинные суходолы (влажные)	16.6	0.7	15.6	1.6	16.9	1.6
Заливные высокого уровня	22.8	3.7	22.8	3.6	27.8	3.1
Заливные среднего уровня	29.7	2.5	30.4	2.9	33.0	2.4
Заливные низкого уровня	—	—	—	—	49.5	4.6
Степные предгорные	—	—	—	—	21.9	4.1
Горно-степные	18.1	4.9	18.3	5.4	18.3	10.5
Горно-лесные	—	—	—	—	23.2	1.9
Субальпийские	19.3	5.1	19.7	7.5	28.8	9.1
Степные солонцеватые	12.9	0.4	14.0	0.0	12.3	0.0

лугах. Суходольные и горностепные луга дают существенную прибавку от внесения фосфатов, улучшая при этом свой травостой.

III. ФОСФОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ



Начало применения удобрений уходит в глубь веков. Русские земледельцы применяли удобрения задолго до того, как алхимия средних веков сменилась на современную химическую науку с ее учением о химических элементах и их разнообразных соединениях. Земледельцы Киевской Руси, ведя подсечное хозяйство, знали действие золы на плодородие почвы. Применение навоза было широко распространено в XVI в. в Московской Руси. Следовательно, до открытия фосфора его соединения уже применялись на удобрения в составе местных удобрений золы и навоза.

Указания на способы применения навоза имеются в «Домострое». Иностранец Герберштейн, посетивший Москву в 1517 и 1526 гг., удивлялся искусству московских огородников использовать навоз не только на удобрение, но и для регулирования температуры при культуре дыни, которую разводили под Москвой еще в начале XVI в.

Очень рано русские агрономы стали сознавать, что одного навоза недостаточно. В Трудах Вольного экономического общества конца XVIII и начала XIX в. печатается много работ о необходимости применения, кроме навоза, других удобрений. Об этом говорилось в работах Болотова, Комова, Нартова, Пошмана. Последний предложил метод изготовления «сухих туков» путем озоления всякого рода отходов, ветвей и т. п. Но тогдашнее состояние науки и техники не позволило найти практически приемлемое решение вопроса о производстве минеральных удобрений.

Впервые правильное решение этого вопроса было дано у нас одним из пионеров русской агрохимии — Александром Николаевичем Энгельгардтом, который в 60-е годы прошлого века указал на возможность использования на удобрения залежей фосфоритов — «курского саморода».

Применение фосфоритов на удобрения получило широкое распространение в одной нашей стране. Описание фосфорных удобрений мы и начинаем с этого старейшего русского фосфорного удобрения.

1. ФОСФОРИТНАЯ МУКА

Фосфоритная мука, т. е. тонкоразмолотые фосфориты, применяется в виде непосредственного удобрения на кислых подзолистых и торфянистых почвах и на оподзоленных, деградированных и выщелоченных черноземах, а также на красноземах. Эффективность фосфоритной муки зависит от состава фосфоритов, тонины помола, особенностей почв и растений.

Изучение фосфоритов СССР и их использование на удобрение было начато проф. химии А. Н. Энгельгардтом, который опытами, проведенными в его имении Батищево, Смоленской губ., впервые доказал эффективность фосфоритной муки на подзолистых почвах.

А. Н. Энгельгардт обследовал залежи смоленских, курских и брянских фосфоритов еще в 1866 г. Но к полевым опытам А. Н. Энгельгардт приступил много позднее, после того, как он был сослан в свое имение. Первый опыт с фосфоритной мукой Энгельгардт поставил в 1885 г. Получив весной этого года фосфоритную муку, он внес ее поверхностно по озимой ржи. Никакого увеличения урожая он, однако, не получил, возможно, потому, что фосфорит был внесен поверхностно. «Никакого действия фосфорита на рожь я не заметил»,—записал А. Н. Энгельгардт об этом опыте. Но осенью этого года он заложил четыре новых опыта. Из этих опытов только один оказался удачным. В трех остальных опытах действие фосфорита не было заметно: в двух опытах одновременно вносился навоз, а в одном была очень плодородная почва. Удачный опыт был поставлен на бедной почве. Фосфорит был внесен с осени и запахан под озимь. Уже с весны было заметно, что рожь на участке, удобренном фосфоритом, растет лучше и отличается темной зеленью. Границы фосфоритованного участка можно было легко установить по наружному виду ржи.

После этого до самой своей смерти Энгельгардт каждый год закладывал новые опыты с фосфоритом. Эти опыты показали, что там, где подзолистые почвы не были заправлены навозом, фосфорит давал прибавки урожая. К разработке вопроса о фосфоритовании почвы Энгельгардт привлек основателя генетического почвоведения В. В. Докучаева и почвовед-агрохимика П. А. Костычева. Первый установил генетический тип почв Батищевского имения, которые оказались

типичными подзолистыми суглинками, на лессовидных покровных породах. П. А. Костычев произвел исследование почв Батищева с целью определить, почему на почвах, в которых много содержится общего фосфора, добавка сравнительно небольшого количества труднорастворимых фосфатов дает положительный эффект? Причину этого явления Костычев видел в том, что фосфор почвы находится в виде неусвояемых фосфорноорганических соединений, а труднорастворимые фосфаты фосфоритной муки растворяются почвенными кислотами.

До опытов Энгельгардта считалось, что фосфаты не могут дать положительного эффекта в России, так как почвы здесь недостаточно окультурены. Опыты Энгельгардта доказали другое.

В последнем, 12-ом, письме «Из деревни» (1887) Энгельгардт рассказывает об удачном применении фосфоритной муки на «пустоши», на дикой, некультурной почве: «которые при содействии фосфорита можно превратить в культурные». «Фосфоритование есть самое действительное средство для улучшения наших истощенных северных почв», — писал Энгельгардт в своем отчете департаменту земледелия об опытах с фосфоритами (1891). При освоении земель Энгельгардт рекомендовал сочетать фосфоритование почвы с применением «сидерации». Под последней он понимал обогащение почвы азотом посевами клевера. А. Н. Энгельгардт первый ясно сформулировал основное положение русской советской агрохимии, что применение удобрений надо сочетать с травосеянием, что нужно одновременно и то, и другое и что их нельзя противопоставлять друг другу.

После смерти А. Н. Энгельгардта (1893) его имение было приобретено департаментом земледелия и преобразовано в Энгельгардтовскую опытную станцию.

На этой станции в 1913 г. Я. А. Фокиным был заложен многолетний опыт по изучению действия различных форм фосфорных удобрений. В этом опыте (табл. 47) выявилось длительное действие фосфоритной муки в течение ряда лет.

В то время когда на десятый год опыта внесение тройной дозы суперфосфата не давало уже положительного эффекта, внесение фосфоритной муки продолжало увеличивать урожай.

Вегетационные опыты с фосфоритной мукой были начаты в конце XIX в. сначала в лаборатории Д. Н. Прянишникова в Московском сельскохозяйственном институте (ТСХА), а затем в лаборатории П. С. Коссовича в С.-Петербургской сельскохозяйственной химической лаборатории.

Эти опыты Д. Н. Прянишникова и П. С. Коссовича установили основные факторы эффективности фосфоритной муки.

Таблица 47

Полевой опыт Энгельгардтовской сельскохозяйственной опытной станции
 Прибавки урожая от однократного внесения суперфосфата
 и фосфоритной муки в ц/га

Годы опыта	Растение	Суперфосфат		Фосфорит	
		45 кг P_2O_5	135 кг P_2O_5	90 кг P_2O_5	270 кг P_2O_5
2	Рожь, зерно	4.8	7.2	3.2	4.9
3 и 4	Клевер, сено	—2.4	3.4	4.6	9.3
5	Лен, волокно	0.0	0.1	0.3	0.6
7	Рожь, зерно	0.1	3.7	3.8	5.9
8	Овес, зерно	—0.4	0.4	2.1	2.8
10	Рожь, зерно	1.0	1.4	3.9	6.8
11 и 12	Клевер, сено	—3.7	0.7	4.3	18.0

Результаты их вполне совпадали с данными полевых опытов как самого А. Н. Энгельгардта, так и станции его имени, о применении фосфоритной муки на кислых подзолистых почвах. Но применение фосфоритной муки имеет большое значение не только на подзолистых почвах. Результаты отдельных полевых опытов Шатиловской станции позволили А. Н. Лебединцеву предположить, что внесение фосфорита может действовать положительно на урожай растений и на деградированных черноземах. Начиная с 1912 г. А. Н. Лебединцевым были проведены систематические полевые и вегетационные опыты. Результаты длительного полевого опыта Шатиловской станции показали, что фосфорит, внесенный в тройной дозе, более эффективен, чем суперфосфат, внесенный в одинарной дозе. Прибавки урожая зерна озимой ржи от внесения

Таблица 48

Полевой опыт Шатиловской станции. Эффективность фосфорита (135 кг P_2O_5) и суперфосфата (45 кг P_2O_5)

Ротации севооборота	Годы опытов	Прибавки урожая зерна озимой ржи в ц/га от внесения удобрений	
		Суперфосфата	Фосфорита
1	1914 — 1916	3.8	5.1
2	1917 — 1919	6.8	7.3
3	1920 — 1922	4.8	5.8
4	1923 — 1925	4.7	4.0
5	1926 — 1927	3.5	6.0

фосфатов за 5 ротаций севооборота в среднем на один центнер выше для фосфорита, взятого в тройной дозе, чем для суперфосфата (табл. 48).

Результаты многочисленных полевых опытов с внесением фосфоритной муки под озимые, проведенные по инициативе Научного института по удобрениям (НИУ) позволили А. Н. Лебединцеву провести южную границу применения фосфоритной муки по границе между выщелоченными, мощными черноземами и обыкновенными черноземами (табл. 49).

Таблица 49

Действие фосфоритной муки и суперфосфата, внесенных в пару под розь

П о ч в ы	Урожай кон- тролей в ц/га	Прибавки от фосфатов в процентах	
		суперфосфат 45 кг P_2O_5	фосфорит 90 кг P_2O_5
Подзолистые	9.3	37.6	33.3
Серые лесные	11.0	22.6	19.0
Деградированные и выщелочен- ные черноземы	13.6	27.6	24.4
Мощные черноземы	16.0	25.4	16.5
Обыкновенные черноземы . . .	15.2	23.8	8.4
Южные черноземы	17.8	7.0	3.6

Большинство фосфоритных месторождений СССР относится к типу желваковых, в которых фосфориты в виде сростков (желваков) залегают среди остальной породы. Фосфатное вещество служит в них цементом, который соединяет частицы песка или глины. Фосфориты этого типа обычно низкопроцентны, содержат много полуторных окислов, фосфатное вещество в них не имеет хорошо выраженного кристаллического характера. При размоле эти фосфаты дают муку, пригодную для непосредственного удобрения, и плохое сырье для химической переработки. К этим фосфоритам относятся егорьевский, щигровский, брянский, сеценьский, изюмский, кролевецкий, кинешемский и т. п.

К группе трудноусвояемых фосфатов относятся подольский, уральский, каратауский фосфориты и апатит. Каратауский фосфорит является пластовым фосфоритом, в слоях (пластах) которого основную часть составляет фосфат, хорошо окристаллизованный и частично метаморфизованный и перешедший в апатит. Использование этой группы фосфоритов на

Таблица 50

Химический состав фосфоритов и апатитов месторождений СССР (по С. Н. Розанову)
(в процентах на абсолютно-сухое вещество)

Месторождение	Нерастворимый остаток	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CO ₂	Потеря при прокаливании	F
Егорьевское (норландский горн-зонт)	9.43	27.07	41.95	2.08	2.36	5.24	4.04	3.28
Щигровское (плита)	45.79	16.05	26.21	2.92	0.03	3.12	2.78	1.87
Брянское	48.28	15.61	24.01	2.37	0.70	2.73	2.60	1.83
Подольское	3.62	36.18	49.79	2.50	0.23	4.43	1.86	0.57
Вятское	15.62	23.47	37.17	3.34	2.06	4.49	4.76	2.53
Актюбинское	32.70	19.10	31.45	3.29	1.43	4.07	2.86	2.52
Кролевецкое	35.49	18.69	28.91	2.89	2.50	3.50	5.14	1.99
Измюское	31.28	20.03	31.91	3.19	2.31	3.95	4.33	2.16
Апатит (флотационный концентрат) . .	—	40.22	51.05	0.63	0.29	0.19	0.07	3.25
Апатит мелкозернистый	0.19	40.50	51.60	0.16	0.46	0.00	0.00	3.16
Апатит-нефелиновая порода (пятнистая разность)	15.63	30.06	39.45	2.42	6.62	0.00	0.20	2.61

непосредственное удобрение в виде фосфоритной муки нецелесообразно, так как они трудноусвояемы для растений.

Фосфор в фосфоритах и в апатитах находится в форме фтор-apatита и гидроксилapatита. Кроме апатита, в состав фосфорита входят углекислая известь (кальцит), а также песок и глина. Химический состав фосфоритов и апатитов приведен в табл. 50.

Большинство фосфоритов СССР низкопроцентны, содержат много полуторных окислов и поэтому мало пригодны для производства суперфосфата. Мощные залежи фосфоритов Кара-Тау отличаются высокой концентрацией фосфора и низким содержанием полуторных окислов. Химическую характеристику этого месторождения приводим из книги о нем С.И. Вольфовича (табл. 51).

Таблица 51

*Химический состав характерных образцов фосфоритов
Кара-Тау, месторождения Чулак-Тау
(в процентах)*

Компоненты	Главная фосфатная пачка			Фосфатокремневая пачка	Нижняя фосфатная пачка
	I	II	III		
P ₂ O ₅	35.20	29.30	24.60	13.80	20.82
Fe ₂ O ₃	0.74	0.56	0.98	1.13	0.86
Al ₂ O ₃	1.00	1.07	1.36	1.18	0.76
CaO	47.80	45.98	42.15	18.50	33.80
MgO	1.23	2.46	5.72	1.03	5.03
CO ₂	2.26	7.80	12.40	0.30	9.32
F	2.98	2.24	1.17	0.83	1.81
MnO	0.52	0.14	0.72	0.30	0.47
SO ₃	Не опр.	3.50	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Потери при прокаливании	» »	0.36	» »	» »	» »
Cl	» »	Следы	» »	» »	» »
Нерастворимый остаток	6.69	9.34	9.62	62.86	26.28

По своим свойствам фосфориты Кара-Тау являются как бы переходными между хибинскими апатитами и фосфоритами типа «курского саморода».

Сравнительное изучение усвояемости для растений фосфоритов различного происхождения было проведено А. Н. Лебедянцевым в Научном институте по удобрениям и на Шатиловской станции. В этих опытах одновременно изучалось значение тонины помола фосфоритной муки, которая имеет большее значение для эффективности. Фосфоритная мука относится

к труднорастворимым соединениям и от степени ее измельчения зависит скорость ее растворения.

Первые работы, в которых изучалось влияние размера частиц на растворение веществ, были проведены в лаборатории Д. И. Менделеева еще в 1876 г. Богусским и Каяндером. Опыты этих исследователей установили, что скорость растворения вещества зависит от величины удельной поверхности его частиц. Раствор, насыщенный в отношении крупных кристаллов, может быть не насыщенным для мелких, растворение которых будет продолжаться, когда крупные кристаллы растут. Скорость растворения фосфата, при прочих равных условиях, зависит от толщины диффузионного слоя, поверхности вещества и концентрации водородных ионов в растворе. Как показали исследования М. Л. Чепелевского, кинетика разложения природных фосфатов—фосфоритов и апатитов—в общем подчиняется тем основным закономерностям, которые были установлены в этой области после работ Богусского и Каяндера Нернстом, Бруннером, Вант-Гоффом и Аррениусом. Но для тех условий, в которых происходит растворение фосфоритов в почве, можно отметить только общие тенденции, указывающие на связь между явлениями, протекающими в почве и в чистых условиях лабораторного опыта.

В опытах А. Н. Лебеядицева к группе трудноусвояемых фосфатов были отнесены флоридский, тенессийский, подольский и уральский фосфориты, а также апатит, к группе легкоусвояемых — все остальные фосфориты: кинешемский, егорьевский, щигровский, брянский, вятский, сеченский, кролевецкий, изюмский, тунисский и др. Тонина помола существенно влияла на усвояемость фосфоритов. Общие результаты этих

Таблица 52

Эффективность муки фосфоритов различных месторождений. Относительные прибавки урожая от внесения фосфатов

Франции помола фосфоритной муки d, мм	Легкоусвояемые фосфориты	Трудноусвояемые фосфориты
0.5 — 0.3	15	2
0.3 — 0.1	33	13
0.1 — 0.07	54	25
0.07 — 0.01	73	31
< 0.01	90	46
Воднорастворимый фосфат	100	100

многочисленных опытов приведены в составленной нами сводной таблице. Даже при тонком помоле трудноусвояемые фосфориты в два раза менее эффективны, чем усвояемые желваковые фосфориты.

Эти опыты были проведены до открытия Кара-Тауского месторождения фосфоритов. После их открытия в НИУИФ были проведены детальные исследования, которые установили, что эти фосфориты по своей усвояемости близки к апатитам и относятся к группе фосфоритов, не пригодных в качестве непосредственного удобрения (табл. 52 и 53).

Таблица 53

*Действие фосфорита Кара-Тау и суперфосфата.
Прибавки урожая в граммах на сосуд.
(Из результатов опытов НИУИФ)*

Удобрение	Лугово-карбонатная	Подзолистая почва		Песчаные культуры	
		без CaCO_3	+ CaCO_3 (1/4 нормы)	pH 5.2	pH 4.1
Суперфосфат	17.7	9.9	11.7	6.00	4.08
Фосфорит егорьевский	— 0.8	9.2	5.7	4.47	5.38
Фосфорит Кара-Тау	0.4	1.6	— 0.6	0.30	4.58

Какое значение имеет тонина помола, станет более ясным, если мы рассмотрим, сколько частиц фосфоритной муки разного помола приходится на один объем почвы. Приняв среднюю дозу фосфоритной муки в 90 кг P_2O_5 на основе данных А. Н. Лебединцева, мы высчитали, что одна частица фосфоритной муки приходится на следующие количества почвы в зависимости от размера частиц:

при величине частиц	0.5 — 0.3	мм на 1 см ³ почвы
» » »	0.3 — 0.1	» » 30 мм ³ »
» » »	0.1 — 0.07	» » 6 » »
» » »	0.07 — 0.01	» » 0.5 » »
» » »	< 0.01	» » 0.001 » »

Таким образом, при равномерном распределении в почве удобрения при внесении фосфоритной муки тонкого помола в 1 см³ почвы находится 1 000 000 частиц, в которых содержится всего только 0.25 мг фосфоритной муки или 0.05 мг P_2O_5 , разделенных на миллион частиц.

Значительно слабее возрастает общая поверхность частиц фосфоритной муки, приходящихся на 1 см³ почвы:

Размер частиц	Общая поверхность
0.5 — 0.3 мм	1.1 мм ²
0.3 — 0.1 »	2.5 »
0.1 — 0.07 »	6.3 »
0.07 — 0.01 »	14.0 »
< 0.01 »	116.3 »

Следовательно, при самом тонком помоле общая поверхность частиц фосфорита, находящихся в 1 см³ почвы, равна примерно 1 см².

Число частиц удобрения имеет большое значение для равномерности распределения питательных веществ в почве. Большое число частиц удобрения обеспечивает лучшую возможность каждому отдельному растению использовать питательные вещества удобрений. Фосфоритная мука вносится в столь мелком виде, что частицы ее могут находиться в каждом сантиметре почвы.

Следовательно, трудно ждать, чтобы эффективность фосфоритной муки следовала бы за возрастанием числа частиц. Большее значение для фосфоритной муки должно иметь возрастание ее поверхности, от которой зависит скорость ее растворения. Причем можно предположить, что при некотором раз-
мере поверхности частиц фосфоритной муки скорость растворения фосфоритной муки достигнет того предела, при котором дальнейшее его увеличение будет излишним, так как в почве одновременно идут не только процессы растворения кальциевых фосфатов, но и их ретроградации в фосфаты полутонких окислов.

Сравним скорость возрастания числа частиц удобрения по мере увеличения тонины помола фосфоритной муки, поверхности и эффективности фосфоритов (табл. 54), по данным опы-
тов А. Н. Лебединцева.

Т а б л и ц а 54

Значение тонины помола фосфоритной муки для возрастания числа частиц, поверхности и эффективности фосфоритной муки

Средний размер частиц в мм	Относительное возрастание		
	числа частиц	поверхности	эффективности
0.510	1	1	1
0.220	12	2.3	2.2
0.092	170	5.5	3.6
0.041	1920	12.4	4.9
0.005	1061200	102.0	6.0

Кривая возрастания эффективности вначале близко подходит к кривой роста поверхности частиц фосфоритной муки. По мере того как эффективность фосфоритной муки приближается к эффективности растворимого фосфата, рост эффективности все более отстает от роста поверхности частиц.

Тонина помола имеет большое значение для эффективности фосфоритной муки. Согласно стандарту, в фосфоритной муке не должно быть частиц больше 1 мм, не более 5% частиц больше 0.4 мм и не более 25% частиц больше 0.17 мм в диаметре. При таком помоле фосфатное вещество желваковых песчаных фосфоритов оказывается весьма тонко размолотым, благодаря наличию частиц песка, между которыми перетирается фосфатное вещество; для глинистых фосфоритов фосфатное вещество оказывается менее тонко размолотым. Поэтому для крупнопесчаных фосфоритов повышение требований стандарта к тонкости помола нецелесообразно, а для глинистых возможно (Н. Д. Смирнов, 1938). Значение тонины помола зависит от кислотности почвы, на сильнокислых почвах оно менее существенно, чем на слабокислых; видимо, большое значение имеет оно на деградированных и выщелоченных черноземах.

В опытах на обыкновенных и мощных черноземах увеличение тонкости помола выше стандарта не увеличивает слабой эффективности фосфорита на этих почвах. На сильнокислых подзолистых почвах в тех опытах, где фосфоритная мука обычного помола давала такую же прибавку урожая, что и суперфосфат, увеличение тонкости помола не имеет значения. В тех опытах на подзолистых почвах, где фосфоритная мука обычного помола действовала слабее суперфосфата, увеличение тонкости помола имело большое значение (С. В. Щерба). В полевом опыте, проведенном на Долгопрудной агрохимической станции, в среднем за три года прибавка зерна ржи от фракции грубого помола (0.5—0.17 мм) была 1.8 ц, от среднего (0.17—0.08 мм) — 2.9 ц и от тонкого помола (0.08 мм) — 3.6 ц. Прибавка от суперфосфата в этом опыте была 4.1 ц. Зависимость значения тонкости помола фосфорита от pH среды и от особенностей фосфорита хорошо проявилась в вегетационном опыте в песчаных культурах с торфяным буфером, добавка которого к кварцевому песку создавала определенную реакцию среды (pH) в течение всего опыта.

В опыте применялись различные фракции помола легкоусвояемого егорьевского фосфорита и трудноусвояемого фосфорита Кара-Тау.

При реакции, близкой к нейтральной, фосфориты не действовали как при более грубом, так и при весьма тонком помоле. При слабокислой реакции $pH = 5.4-5.0$ легкоусвояемый

Таблица 55

Эффективность фосфоритов различного помола
 Урожай овса в граммах на сосуд (вегетационный опыт Т. Д. Корицкой)

Удобрение	Размер частиц в мм	рН		
		7.0—6.0	5.4—5.0	4.2—3.9
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	8.28	8.68	7.43
Фосфорит егорьевский . .	{ 0.17—0.07	3.05	5.03	8.30
	{ 0.05—0.03	3.35	7.15	8.73
Фосфорит Кара-Тау . . .	{ 0.17—0.07	3.10	2.98	7.93
	{ 0.05—0.03	2.98	3.18	7.93
Без P_2O_5	—	2.98	2.68	3.35

егорьевский фосфорит действовал положительно на урожай овса, причем более тонкая фракция помола действовала сильнее. Но трудноусвояемый фосфорит Кара-Тау не действовал при обеих фракциях помола. Наконец, при сильнокислой реакции $\text{pH} = 4.2-3.9$ оба фосфорита действовали одинаково, как и суперфосфат, при обеих фракциях помола. Но такая кислая реакция бывает (в водной почвенной суспензии) только на кислых торфянистых почвах.

Основным почвенным фактором, определяющим эффективность фосфоритной муки, кроме потребности почв в фосфатах, является кислотность почвы. При щелочной и нейтральной реакции почвенного раствора фосфоритная мука не усваивается злаками, при кислой реакции, при pH около 5.5 и кислее, фосфоритная мука уже эффективна. Для усвоения фосфоритной муки имеет значение не только актуальная реакция почвы (pH почвенной суспензии), но и потенциальная кислотность почвы, и не только обменная, но и гидролитическая (Б. А. Голубев). Растворение частиц фосфорита происходит в результате взаимодействия их с почвой, поэтому имеет значение не только pH почвы, бывшее до взаимодействия, но и способность почвы сохранять эту реакцию в очагах удобрений, последнее же зависит от величины потенциальной кислотности почвы. Считают, что при гидролитической кислотности меньше 2—2.5 м-экв. на 100 г почвы действие фосфоритной муки неустойчиво. Прямыми опытами было показано, что при одном и том же pH почвы и одной и той же степени насыщенности почвы основаниями эффективность фосфоритной муки падала при уменьшении потенциальной кислотности почвы.

В вегетационном опыте (поставленном Т. Д. Корицкой) одна и та же исходная почва — обыкновенный чернозем — изменялась в двух направлениях: добавлением кварцевого песка менялся ее механический состав, а добавлением той же почвы, но промытой 0.05 норм. HCl до удаления поглощенного кальция, менялась степень насыщенности основаниями. В результате получался ряд почв, имеющих одинаковую реакцию (рН водной суспензии), но различную емкость поглощения и различную потенциальную кислотность почвы. В опыте, таким образом, были почвы с одинаковой степенью ненасыщенности основаниями, но с различной абсолютной потенциальной кислотностью (табл. 56).

Таблица 56

Поступление P_2O_5 (в миллиграммах на сосуд) из фосфорита и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ при различной ненасыщенности почвы основаниями и разводке ее песком

Вегетационный опыт с овсом

Добавлено кварцевого песка в процентах от веса почвы	Ненасыщенность оснований в %	рН	Вынос P_2O_5 из неудобренной почвы	Вынос P_2O_5 из удобренной почвы	
				$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	фосфорит
—	—	6.4	20	90	4
—	10	5.9	35	75	5
—	20	5.3	43	63	44
—	40	4.6	62	58	61
100	—	6.4	17	81	0
100	20	5.3	29	67	37
100	40	4.6	30	67	42
200	—	6.4	13	96	—
200	20	5.3	17	64	28
200	40	4.6	19	57	39

Добавление кислой почвы изменяло рН почвы в кислую сторону, в результате чего увеличивалось использование труднорастворимых кальциевых фосфатов почвы и фосфоритной муки. Усвоение же воднорастворимого кальциевого фосфата падало. Почва, промытая кислотой, содержит не только поглощенный водород, но и алюминий. Наличие последнего приводит к ретроградации в почве воднорастворимых фосфатов. Сравнительная эффективность фосфоритной муки и суперфосфата зависит не только от условий растворения фосфора, но и от ретроградации в почве воднорастворимого фосфата.

Разведение почвы кварцевым песком уменьшило количество почвенных фосфатов, а следовательно, и поступление их фосфора в растение. Разведение почвы песком почти не

отразилось на поступлении в растение фосфора из растворимого фосфата, но уменьшило поступление в растение фосфора из фосфоритной муки. Таким образом использование фосфора фосфоритной муки определяется, прежде всего, реакцией почвы (которая зависит от степени насыщенности почвы основаниями), а затем, в некоторой мере, и величиной потенциальной кислотности. Последнее совпадает с положениями, развитыми Б. А. Голубевым, о том, что при установлении возможной эффективности фосфорита следует учитывать не только относительную степень насыщенности почвы основаниями, но и общую емкость поглощения почвы.

При одной степени насыщенности почвы основаниями, например в 80%, абсолютная величина потенциальной кислотности почвы будет пропорциональна общей емкости поглощения почвы; если общая емкость поглощения почвы равна 50 м-экв., то она будет 40 м-экв., а если общая емкость поглощения почвы 20 м-экв., то потенциальная кислотность всего 2 м-экв.

Метод определения пригодности почвы для применения фосфоритной муки должен, таким образом, учитывать не только рН почвы и степень ее насыщенности основаниями, но и абсолютную величину потенциальной кислотности почвы, выражаемую обычно либо при помощи определения гидролитической кислотности почвы, либо при помощи кривой титрования почвы.

В целях усиления эффективности фосфоритной муки может быть использовано смещение ее с физиологически кислыми удобрениями, сернокислым и азотнокислым аммониями. Д. Н. Прянишниковым было установлено, что при совместном внесении в песчаных культурах физиологически кислых азотных удобрений и фосфоритной муки, фосфаты последней становятся хорошо доступными для всех растений. При поступлении в растение аммония из сульфата аммония освобождается серная кислота, в результате чего происходит подкисление среды и растворение фосфоритной муки. В полевых условиях физиологическая кислотность азотного удобрения нейтрализуется почвой, и растворение фосфорита не происходит. Но если вносить сернокислый аммоний и фосфоритную муку так, чтобы их частицы попадали в почву в общие очаги, то кислотность удобрения пойдет на растворение фосфорита. Значение объединения физиологически кислого азотного удобрения и фосфорита в общие очаги показывают результаты вегетационного опыта (табл. 57).

Объединение физиологически кислого азотного удобрения и труднорастворимых фосфатов может быть широко использовано при составлении тукосмесей и при производстве

Таблица 57

— Поступление в овес фосфора (мг P_2O_5 на сосуд) из фосфоритной муки при совместном и раздельном внесении с азотными удобрениями

Размещение удобрений в почве	Азотное удобрение	
	$(NH_4)_2SO_4$	$Ca(NO_3)_2$
N и P в общие очаги	34	17
N и P в разные очаги	3	25
Увеличение выноса P от совместного внесения N и P	+31	— 8

азотнофосфорных удобрений, а также при местном внесении удобрений.

При разводке глинистой почвы песком поступление фосфатов в растения уменьшается не пропорционально добавлению песка, а значительно меньше, следовательно, усвояемость почвенных фосфатов при этом возрастает, а усвояемость фосфатов фосфоритной муки падает.

Фосфоритная мука действует слабее на песчаных почвах, чем на глинистых, так как 1) песчаные почвы бедны усвояемыми для растений азотом и калием, 2) потенциальная кислотность песчаных почв меньше, чем глинистых при одинаковом pH почвы, 3) корневая система растений на песчаных почвах быстро охватывает большую толщу почвы, чем на глинистых, 4) имеющиеся в песчаной почве запасы почвенных фосфатов подвергаются более интенсивному воздействию воды и корней растений. В зависимости от конкретных условий значение этих моментов различно.

В зависимости от свойств почвы возможно изменение дозировок фосфоритной муки: на почвах сильно кислых, pH = 5.0 и меньше, возможно применение фосфоритной муки в той же дозе, что и суперфосфата, на почвах слабокислых следует применять двойные и даже тройные дозы фосфоритной муки.

На почвах, известкованных или сильно унавоживавшихся, применение фосфоритной муки нецелесообразно.

Отношение растений к фосфоритной муке различно, — это было установлено опытами Д. Н. Припишиникова, а затем П. С. Коссовича еще в конце XIX в.

Несомненно, что некоторые растения могут использовать фосфоритную муку только при наличии соответствующей кислотности почвы, к этой группе растений относятся все злаки: лен, свекла, картофель, из бобовых: вика, горох, бобы, клевер. В этой группе наименее усвояющими фосфор фосфорита

являются такие растения, как ячмень, яровая пшеница, лен, а более сильно усваивающими — горох, клевер. Ко второй группе растений, могущих усваивать фосфор фосфорита и при нейтральной реакции, относится немного растений: люпин, гречиха, эспарцет, горчица. Под такие растения, как люпин и гречиха, можно рекомендовать одинарные дозы фосфорита. Эти растения обладают способностью хорошо усваивать почвенные фосфаты. Наиболее целесообразным местом внесения фосфоритной муки в севообороте считается внесение ее в пару под озимь.

Ф. В. Чириковым установлено правило, что растения, использующие фосфорит, содержат CaO и P_2O_5 в отношении, большем, чем 1,3, а растения неусваивающие — меньшем 1,3. Установлено также, что вокруг корней люпина происходит сильное подкисление почвы и что находящиеся в смешанном посеве с люпином злаки повышают использование фосфора фосфорита (М. К. Домоитович).

Применение фосфоритной муки на удобрение не получило распространения за границей. Причиной этого является широкое применение известкования кислых почв, а на окультуренных почвах длительное применение навоза. В США пропагандой фосфоритной муки занимался известный агроном К. Хопкинс (штат Иллинойс), его опыты были удачны, но фосфоритная мука все же применяется в США в весьма ограниченном количестве. Одной из причин этого является, видимо, особенность американских фосфоритов, среди которых важнейшие — флоридский и тенесский — относятся к трудноусвояемым, непригодным на непосредственное удобрение. В Западной Европе применение фосфоритной муки не получило распространения, так как почвы были уже сильно унавожены и в значительной мере заизвесткованы.

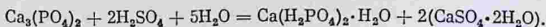
В СССР имеются большие возможности для широкого развития фосфоритования почв. Введение травопольных севооборотов в нечерноземной полосе позволяет широко использовать фосфоритную муку, внося ее в пару под озимь с подсевом трав или под покровное яровое. В этом случае доза фосфоритной муки должна быть достаточной для того, чтобы она обеспечивала фосфорное питание как покровного растения, так и трав. Но фосфоритная мука должна быть широко использована и для удобрения других культур на подзолистых и пелозовых почвах. Основным способом ее внесения считается внесение ее под плуг, чтобы обеспечить ее взаимодействие с почвой. Имеются опыты, в которых было отмечено положительное действие и при поверхностном внесении фосфоритной муки, но оно было менее эффективно, чем допосевное, и эти опыты нуждаются в проверке.

2. СУПЕРФОСФАТ

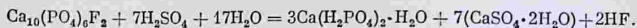
Основным фосфорным удобрением как в СССР, так и во всем мире является суперфосфат.

Суперфосфат — фосфорное удобрение, содержащее большую часть фосфора в виде воднорастворимого монокальций-фосфата $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Суперфосфат получается путем простого смешения размолотых природных фосфатов: апатита, фосфорита или костяной муки с серной кислотой. Образующиеся при реакции разложения природных фосфатов соединения не отделяются, и, кроме улетучивающегося фтора, все они остаются в составе удобрения.

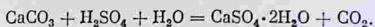
Процесс производства суперфосфата обычно рассматривают как реакцию разложения трехкальциевого фосфата:



Происходящие при разложении природных фосфатов реакции, конечно, много сложнее. Для приготовления суперфосфата берется не трехкальциевый фосфат, а апатит или фосфорит, содержащий, кроме фторапатита, еще и кальцит и другие примеси. Реакция разложения фторапатита может быть изображена следующим образом:



Входящий в состав фосфорита углекислый кальций разлагается с образованием гипса:



При разложении углекислого кальция и магния выделяется углекислота, которая вместе с другими выделяющимися газами способствует образованию пористости, рыхлости и рассыпчатости суперфосфата.

При избытке серной кислоты происходит образование свободной фосфорной кислоты H_3PO_4 . В целях достижения полноты разложения фосфатного сырья серная кислота, как правило, берется в некотором избытке, и готовый продукт содержит свободную фосфорную кислоту.

Для получения суперфосфата берутся почти одинаковые количества фосфата и серной кислоты, поэтому концентрация фосфора в суперфосфате почти в два раза меньше, чем в исходном фосфатном сырье, и суперфосфат почти наполовину состоит из гипса. Среди других примесей в составе суперфосфата имеются небольшие количества сульфатов полуторных окислов, фтористого кальция, кремнекислоты, песка и глины. Фосфор в суперфосфате содержится не только в виде монокальций-

фосфата (около 60—75%), но и в виде свободной фосфорной кислоты (около 25—30%) и небольших количеств трехкальциевого и дикальциевого фосфатов и фосфатов полуторных окислов.

В литературе, к сожалению, имеется немного данных валового анализа суперфосфата и его минералогического состава. Например, для суперфосфата довоенного производства в Германии приводились следующие данные о составе суперфосфата:

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	24.72%	H_2O (влажность)	9.72%
H_3PO_4	4.14%	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50.54%
CaHPO_4	0.42%	MgSO_4	0.48%
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0.44%	CaF_2	2.66%
FePO_4	0.26%	SiO_2	0.44%
AlPO_4	0.79%	Щелочи	0.70%
H_2O (кристаллизационная)	3.72%	Органическое вещество и редкие элементы	0.97%

Состав суперфосфата и его качество зависят от исходного сырья. Фосфориты, содержащие низкий процент фосфора и много полуторных окислов, не пригодны для производства суперфосфата. В СССР суперфосфат хорошего качества получается из апатита. Желваковые фосфориты Европейской части Союза не пригодны для получения суперфосфата (табл. 58).

Таблица 58

Содержание P_2O_5 в суперфосфате в зависимости от исходного сырья

Исходное сырье	P_2O_5 в %				P_2O_5 «усвояемая» в % от общей
	общая	под-ная	цитрат-ная	усвоя-емая	
Апатитовый концентрат	21.0	20.0	0.5	20.5	98
Фосфорит Чулак-Тау (главная пачка)	16.0	13.5	1.2	14.7	92
Фосфорит вятский, мытый	15.0	10.5	3.0	13.5	90
Фосфорит (егорьевский или актюбинский)	13.0	9.5	2.0	11.5	88

Суперфосфат, полученный из флотированного хибинского апатита, является лучшим в мире. Освоение производства суперфосфата на флотированном апатитовом концентрате является заслугой советских технологов (НИУИФ). До их работ суперфосфат производился только на фосфоритах или на костяной муке. До открытия хибинских апатитов среди наших фосфоритов только из подольского фосфорита, запасы которого

были быстро исчерпаны, можно было получать суперфосфат с содержанием 16—16,5% усвояемой P_2O_5 . Из флотированного фосфорита можно получать простой суперфосфат, содержащий более 20% усвояемой P_2O_5 . Иностранные специалисты скептически относились к возможности производства суперфосфата из апатита. Например, Акционерное общество химических продуктов в Колине (Германия) утверждало, что хибинские апатиты «совершенно не годятся для производства суперфосфата». Другая германская фирма, Зеегель в Гамбурге, тоже утверждала, что «как местные, так и иностранные заводы практически испытali мурманский фосфат и пришли к заключению, что этот материал для суперфосфатной промышленности ни в коем случае не пригоден». Для обеспечения экспорта апатита советские технологи провели на заводах Бельгии, Голландии и Германии ряд показательных опытов, демонстрировавших, что советское сырье является лучшим в мире. Таким образом, в области технологии суперфосфата, — СССР в результате работ акад. С. И. Вольфовича и его сотрудников Л. Е. Берлина, А. А. Соколовского, А. И. Шерешевского и других занял ведущее положение.

После открытия в Казахской ССР крупнейшего месторождения пластовых фосфоритов Кара-Тау НИУИФ разработал методы получения суперфосфата и из этого нового отечественного сырья, которое теперь практически используется на заводах Средней Азии. Целый ряд физико-химических исследований суперфосфата привел к установлению, что в составе суперфосфата в основном имеется безводный сульфат кальция, а не гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), как это считалось ранее.

Суперфосфаты оцениваются у нас по содержанию в них P_2O_5 , растворимой в воде и в питратном растворе (аммиачный раствор лимоннокислого аммония). Последний был предложен агрономом Петерманом, так как по его опытам в этом реактиве растворяются одно- и двусосновные фосфаты кальция, т. е. соединения, доступные для растения, и не растворяются неразложившиеся природные фосфаты. Но в реактиве Петермана растворяются также и фосфаты полуторных окислов, которые значительно менее усвояемы, чем моно- и дикальцийфосфаты. В суперфосфатах, полученных из апатита, фосфатов полуторных окислов мало, поэтому их P_2O_5 и можно оценивать по сумме P_2O_5 , растворимой в воде и в питратном растворе Петермана, но этот метод оценки не пригоден для оценки суперфосфатов, полученных из вятского, егорьевского и других фосфоритов, содержащих большие количества полуторных окислов. Наиболее правильной вообще была бы оценка всех простых суперфосфатов по воднорастворимой P_2O_5 , так как эта оценка способствовала бы получению суперфосфата высокого каче-

ства и полностью гарантировала бы возможность его использования, как воднорастворимого удобрения, например, при поливе, для жидких подкормок и т. д. По воднорастворимой P_2O_5 суперфосфат оценивался до войны в Германии, Австрии, Бельгии, Чехословакии, Дании, Англии, Голландии, Венгрии, Югославии, Норвегии, Индии, Японии, Австралии, Новой Зеландии. По сумме водной и цитратной P_2O_5 суперфосфат оценивался в США, Франции, Италии, Испании, Португалии, Швеции, Канаде, Греции. Таким образом, в мировой практике нет общепринятого единого метода оценки суперфосфата.

В производстве суперфосфата за границей, в США и в Англии, введены некоторые дополнения; кроме обычного простого суперфосфата, выпускается суперфосфат с повышенной концентрацией и гранулированием. Повышение концентрации так же, как и гранулирование, связано с сушкой суперфосфата, в результате чего содержание гигроскопической воды в суперфосфате падает с 15—16% до 1—4%, одновременно происходит уменьшение свободной фосфорной кислоты с 5% до 2.5—4%. В результате получаются продукты, содержание в которых P_2O_5 возрастает с 18—19% до 20—22%, но одновременно происходит некоторое уменьшение относительного содержания в удобрении воднорастворимой P_2O_5 , примерно, с 95% до 75—90% от общей P_2O_5 . Содержание P_2O_5 в суперфосфате вообще постепенно повышается. В США в 1880 г. оно было в среднем 11%, в 1939 г. — 18.8% и в 1943 г. — 19.5%.

Приготовление суперфосфата было предложено агрохимиком Ю. Либихом. Первый завод суперфосфата был построен в Англии в 1843 г. Лоозом, основателем Ротамстедтской сельскохозяйственной опытной станции. Вследствие простоты и дешевизны производства и наличия в нем воднорастворимой P_2O_5 суперфосфат стал основным фосфорным удобрением универсального характера.

Применение суперфосфата возможно на всех видах почв. Только на кислых (но не на слабокислых) почвах эффективность суперфосфата бывает ниже, чем щелочных фосфатов (томас-шлака); при удобрении карбонатных почв и при подкормках предпочтение также может быть отдано концентрированным фосфатам.

Гипс, имеющийся в суперфосфате, в ряде случаев может давать положительный эффект; внесение гипса рекомендуется, в частности, под клевер и люцерну.

Во всех руководствах по применению удобрений имеются указания на высокое положительное действие гипса на урожай сена и семян клевера. В свое время Веньямин Франклин «написал» гипсом на посевах клевера «здесь удобрено гипсом».

так как по гипсу клевер давал темнозеленую окраску листьев и лучшее развитие. Один из основателей русского клеверосеяния И. И. Самарин, начавший посе́вы клевера в деревне Конищево, раздавая крестьянам семена клевера, снабжал их гипсом для удобрения клеверов. Таким образом в свое время гипс был одним из наиболее популярных минеральных удобрений, который применялся еще задолго до появления работ Либиха и Буссенго. Гипсование клеверов изучалось во многих опытах; сводка их, составленная И. А. Афанасьевым, указывает на высокую эффективность применения гипса (табл. 59).

Таблица 59

Эффективность гипсования клевера в СССР
(Из сводки И. А. Афанасьева)

Почвы	Количество опытов	Средний урожай контроля, ц/га	Прибавка урожая от гипса	
			ц/га	%
Подзолистые тяжелые суглинки	270	28.7	16.2	56.4
Подзолистые легкие и средние суглинки	661	32.2	11.1	34.4
Подзолистые супесчаные почвы	58	27.2	7.2	28.7
Выщелоченные черноземы и серые лесные почвы	41	32.0	6.5	20.3

Действие гипса на урожай вызывается потребностью растений в сере и подвижном калии. Поэтому гипс наиболее сильно действует именно на те растения, которые потребляют много серы и кальция, к ним относятся бобовые и крестоцветные. В течение долгого времени значение серы для жизни растений недооценивалось. В справочных таблицах Э. Вольфа о составе золы растений были указаны цифры, в 10—20 раз меньшие, что вызывалось ошибкой анализа вследствие улетучивания серы во время озоления вещества растения.

С. М. Богдановым было установлено действительное содержание серы в растениях. Оказалось, что с урожаями большинства культур выносятся примерно столько же SO_3 , сколько и P_2O_5 , а в урожае крестоцветных — капусты, турнепса и других— SO_3 содержится в два раза больше, чем P_2O_5 .

Несмотря на все сказанное, специальное гипсование, в целях улучшения питания растений серой и кальцием, практически теперь почти не производится. Гипсование почв в настоящее время рассматривается только как прием мелиорации солонцеватых почв с целью вытеснения натрия из их поглощающего

комплекса. Снабжение растений серой в значительной мере происходит за счет поступления ее вместе с выпадающими осадками (7—8 кг SO_3). Содержание серы в осадках зависит от близости к большим городам и промышленным центрам, в которых сжигается много угля, или производится обжиг сернистых руд; в этом случае выпадение серы в осадках может повыситься до 40 кг SO_3 на 1 га в год. Поэтому потребность в гипсе зависит от местонахождения полей. В местах, отдаленных от городских и промышленных центров, где с осадками выпадает всего несколько килограммов SO_3 , а с урожаями люцерны или капусты выносятся 30—70 кг SO_3 , потребность в серном удобрении может сказаться.

Удовлетворение потребности в сере в настоящее время в основном производится путем внесения суперфосфата. Средней дозой гипса, применявшегося на удобрение, были 3—4 ц гипса на 1 га. Со средней дозой суперфосфата вносится около 1.5—3 ц гипса, т. е. количества, почти покрывающие потребность в гипсе. Кроме того, сульфаты поступают в почву вместе с сульфатом аммония и калийными солями, и суперфосфат вносится несколько раз за севооборот. Наличие в простом суперфосфате гипса приводит к уменьшению в нем в два раза концентрации P_2O_5 , но вместе с тем и к обеспечению растений гипсом. Поэтому при удобрении таких культур, как клевер, люцерна, капуста, турнепс, лук, следует оказывать предпочтение простому суперфосфату, особенно в районах, отдаленных от промышленных центров. Отношение растений к гипсу является интересным примером того, как значение деятельности человека, и эффективность меняется в результате деятельности человека, и эффективность его зависит не только от культуры и типа почвы, но и от исторического времени и географического местоположения, так как потребность в гипсе удовлетворяется либо внесением суперфосфата, либо осадками, обогатившимися SO_3 благодаря деятельности человека.

В географической сети опытов Института по удобрениям, с формами удобрений, в опытах, где фосфаты были эффективны, выявилось преимущество воднорастворимых форм удобрений и преципитата (дикальцийфосфата) перед другими формами фосфорных удобрений (табл. 60).

Влияние кислотности почв на эффективность различных форм фосфатов зависит от отношения растения к реакции почвы. В многолетнем опыте на Долгопрудной агрохимической опытной станции щелочные формы фосфатов на кислой почве были особенно эффективны на посевах кормовой свеклы, но не на картофеле.

Последнее время благодаря указаниям Т. Д. Лысенко все большее внимание привлекают у нас вопросы улучшения

Таблица 60

Сравнительная эффективность фосфорных удобрений

Прибавки от фосфатов (60 кг P_2O_5) в ц/га, по фону сульфата аммония (45 кг N) и 40% калийной соли (45 кг K_2O)

Удобрения	Картофель на подзолистых почвах	Сахарная свекла на деградированных черноземах
	клубни	корни
Суперфосфат	38	44
Двойной суперфосфат	39	42
Преципитат	38	39
Томас-шлак	29	36
Термофосфат	27	36
Фосфоритная мука, двойная доза	23	26

качества суперфосфата путем его гранулирования, а также изготовления органоминеральных гранулированных удобрений из суперфосфата и местных органических удобрений.

Гранулирование суперфосфата приводит не только к улучшению его физических свойств, но и к повышению его эффективности. Этот вопрос подробнее рассмотрен в разделе ретроградации фосфатов в почве. Улучшение физических свойств и рассеиваемости суперфосфата, происходящее при его гранулировании, позволяет вносить его местно в рядки с семенами зерновых простой зерновой сеялкой с засыпкой семян (неяровизированных) в общий ящик. Значительно улучшается в результате гранулирования суперфосфата качество смеси его с гранулированной аммиачной селитрой. Внесение подобной туко смеси возможно комбинированной сеялкой, тогда как смесь простого неулучшенного суперфосфата и аммиачной селитры не пригодна для местного внесения. В зависимости от типа почвы меняется размер гранул; на красноземах можно успешно применять крупные гранулы (3—5 мм), на подзолах гранулы размером (1—3 мм), на черноземах и сероземах мелкие гранулы.

Замена простого суперфосфата сушеным, гранулированным или аммонизированным суперфосфатами является приемом, существенно улучшающим качества удобрений и повышающим эффективность их использования в сельском хозяйстве.

Гранулирование удобрений может сопровождаться и нейтрализацией, что вызывает дальнейшее улучшение физических свойств суперфосфата и его пригодности для местного внесения вместе с семенами.

При внесении гранулированного суперфосфата вместе с семенами из одного ящика обычной зерновой сеялки смешение семян с удобрением приходится производить перед насыпанием их в сеялку. Если семена в течение суток или даже нескольких часов находятся в смеси с гранулированным, но кислым, не нейтрализованным суперфосфатом, то всхожесть семян и особенно скорость прорастания заметно уменьшаются.

Поэтому гранулирование суперфосфата должно сопровождаться его нейтрализацией, причем последняя должна производиться в умеренном масштабе. Избыточная нейтрализация приводит к переходу монокальцийфосфата в дикальцийфосфат. Последний в гранулированном виде менее усвояем, чем в виде тонкого порошка (Ф. В. Турчин, 1936).

Нейтрализация суперфосфата, так же как и его аммонизация, настолько улучшают физические свойства суперфосфата, что его удается вносить в малых дозах (10 кг P_2O_5 на 1 га) вместе с семенами обычной зерновой сеялкой.

Добавкой мела, известняка, доломита, магнезита, а также аммонизацией можно полностью устранить свободную кислотность суперфосфата и сделать его пригодным для тукосмешения. Добавление нейтрализаторов приводит к уменьшению в суперфосфате воднорастворимых фосфатов. Если к суперфосфату добавить 10% углекислой извести, то «усвояемая P_2O_5 » (сумма воднорастворимой и цитратнорастворимой P_2O_5) не уменьшается в течение нескольких недель, но затем наступает постепенное уменьшение и «усвояемой P_2O_5 ». В опыте с длительным хранением нейтрализованного суперфосфата наблюдалось, что через несколько месяцев хранения произошло существенное уменьшение усвояемой и сильное — воднорастворимой P_2O_5 в суперфосфате. Значительно меньше изменяется количество в суперфосфате воднорастворимой и усвояемой P_2O_5 при добавке к суперфосфату доломита и углекислого магния (табл. 61).

Хорошими нейтрализаторами являются для суперфосфата доломит и магнезит. Кроме углекислого магния, к суперфосфату могут добавляться в качестве нейтрализаторов магнезиальные силикаты — серпентинит и дуинит. Добавка их дает суперфосфат с хорошими физическими свойствами. Производство суперфосфатов с добавкой магнезиальных силикатов является весьма желательной для обслуживания районов песчаных и супесчаных почв, где имеется потребность в магниевых удобрениях.

Применение нейтрализаторов к суперфосфату может производиться не только в целях улучшения физических свойств суперфосфата, но и в целях уменьшения ретроградации фосфатов на кислых почвах. В этом случае суперфосфат вносится

Таблица 61

Изменение содержания в нейтрализованных суперфосфатах усвояемой и воднорастворимой P_2O_5 при хранении удобрений

(По данным Д. М. Хейфец и М. И. Отвагиной)

Добавка нейтрализатора		Воднорастворимая P_2O_5 в %				Усвояемая P_2O_5 в %			
		7 дней	23 дня	9 месяцев	8 лет	7 дней	23 дня	9 месяцев	8 лет
$CaCO_3$	{ 10% . . .	11.3	11.3	10.0	10.1	19.7	19.6	17.6	12.6
	{ 20% . . .	8.6	6.8	4.5	3.8	19.0	18.4	12.7	8.7
Доломит	{ 10% . . .	17.9	17.9	17.7	17.8	19.8	19.7	19.7	20.5
	{ 20% . . .	16.1	16.0	15.5	14.1	18.1	18.2	18.3	17.4
$MgCO_3$	{ 5% . . .	19.2	18.9	19.3	19.4	21.5	21.3	20.8	21.0
	{ 10% . . .	14.5	13.9	12.4	10.6	20.7	20.0	19.0	19.2

в смеси с большим количеством углекислой извести или магнезии, которое может обеспечить нейтрализацию почвенной кислотности в очагах внесения удобрения. Опытами Д. Л. Аскинази было показано, что такая местная нейтрализация почвы повышает эффективность растворимых фосфатов на кислых почвах. Большие количества нейтрализаторов берутся также и когда суперфосфат вносится в смеси с физиологически кислыми азотными удобрениями на кислых почвах.

Для улучшения физических свойств суперфосфата рекомендуется и добавление небольших количеств (10—20%) фосфоритной муки.

Фосфоритную муку добавляют к суперфосфату не только для улучшения его физических свойств, но и в целях комбинированного использования обоих фосфорных удобрений. В этом случае фосфоритная мука и суперфосфат смешиваются либо в равных количествах (по P_2O_5), либо берется немного больше то одного, то другого удобрения, тогда как в целях улучшения физических свойств суперфосфата к нему добавляют всего 10—15% фосфоритной муки.

Использование для удобрения одного растения двух различных форм фосфорных удобрений вызывается следующими соображениями, развитыми И. Г. Рождественским (1932). Молодое растение имеет слабую корневую систему, которая охватывает лишь небольшую часть почвы. Более подвижные питательные вещества легче могут обеспечить питание молодого растения. В середине вегетации, когда растение имеет уже густую, мощную корневую систему, оно может использовать и мало подвижные труднорастворимые вещества.

При внесении смеси суперфосфата и фосфоритной муки растение обеспечивается и легкорастворимыми фосфатами — суперфосфатом — и труднорастворимыми фосфатами — фосфоритной мукой. Растению как бы предлагается питаться, пока оно молодо, — суперфосфатом, когда оно подрастет — фосфоритом. Для обеспечения молодого растения фосфатами суперфосфат следует вносить местно в рядки или другим способом, чтобы обеспечить фосфатами зону почвы, в которой развиваются корни молодого растения. Наоборот, фосфоритную муку следует перемешивать с почвой и вносить под плуг. Комбинированное использование суперфосфата и фосфоритной муки под верховые можно выполнить следующим образом и без смешения фосфорита с суперфосфатом. Небольшое количество фосфора (10—20 кг P_2O_5) вносится вместе с семенами в рядки при посеве. Если применяется гранулированный суперфосфат, его можно внести зерновой сеялкой вместе с семенами. Если вносится простой неупрощенный суперфосфат, то он вносится в рядки комбинированной сеялкой. Фосфоритная же мука в обычных дозах (45—90 кг P_2O_5) вносится ранее в пару под плуг. В этом случае озимь будет обеспечена фосфором и во все время своего развития.

Составление подобных смесей из фосфоритной муки и суперфосфата не приводит к заметному увеличению в них цитратнорастворимых фосфатов и вызывает уменьшение воднорастворимых фосфатов. Вегетационные опыты, проведенные со смесями фосфоритной муки с суперфосфатом, показали, что смешение их не усиливает использование их фосфора. В опытах Д. М. Хейфец поступление фосфора из смеси было пропорционально участию в смеси суперфосфата и фосфорита (табл. 62).

Таблица 62

Поступление P_2O_5 в миллиграммах из удобрений и прибавки урожая
кличья в граммах на сосуд

Удобрения по фону НК	Обыкновенный чернозем		Подзолистый суглинок	
	г	P_2O_5 , мг	г	P_2O_5 , мг
Суперфосфат	16.8	60.1	20.3	79.6
Фосфорит	—1.7	0.0	6.2	46.8
Суперфосфат 80%, фосфорит 20%	13.6	50.3	18.5	67.2
» 60% » 40%	11.8	40.1	13.9	62.2
» 20% » 80%	9.4	28.3	12.9	59.8

Полевые опыты со смесями суперфосфата и фосфоритной муки

Культуры	Число опытов	Урожай без Р в ц/га	Прибавки урожая в ц/га от				
			супер-фосфата	фосфо-рита	Смесей суперф. с фосфоритом		
					60% фосф.	40% фосф.	сред-нее
Озимая пшеница (выщелоч. черноземы)	3	11.9	7.2	2.8	3.1	3.2	3.2
Картофель (подзолистые)	4	82.4	14.7	9.5	9.2	12.8	11.0
Конопля (старопахотные)	3	58.5	7.0	3.0	4.3 (50%)	5.6 (25%)	5.0
Сахарная свекла (выщелоченные черноземы)	3	172.3	15.3	20.3	16.0	9.0	12.5
Лен (подзолистые)	4	3.5	0.8	0.4	1.0—0.8 (75%—50%)	0.5	0.7

В опытах, проведенных со льном М. М. Мазаевой, тоже было показано отсутствие повышения эффективности удобрения от их смешения; наиболее целесообразным было комбинированное, но не смешанное внесение: когда суперфосфат вносился в верхний слой почвы для подкормки молодых растений.

Результаты полевых опытов, опубликованные А. С. Чернавым (1940), также говорят не в пользу изготовления смесей, содержащих 60—40% фосфоритной муки. В табл. 63 приведены основные данные (кроме единичных опытов) из этой работы. И. И. Самойловым (1944) тоже опубликованы результаты полевых опытов, в которых смешение не дало повышения эффективности этих удобрений. В полевых и в вегетационных опытах, в тех случаях, когда суперфосфат действовал сильнее фосфоритной муки, действие смесей фосфорита и суперфосфата было слабее действия суперфосфата. Когда же фосфоритная мука действовала так же, как и суперфосфат, или даже сильнее его, применение смесей вообще излишне и надо вносить фосфоритную муку.

Введение травопольных севооборотов открывает широкие возможности для комбинированного использования фосфоритной муки и суперфосфата, но не в виде смесей, а с отдельным внесением их. При этом фосфоритная мука вносится под покровное для трав зерновое под плуг, а суперфосфат используется под зерновое в рядки или под культиватор, а также для подкормок и удобрения технических культур.

3. ДВОЙНОЙ СУПЕРФОСФАТ

Двойной суперфосфат — концентрированное фосфорное удобрение, полученное из фосфорита, апатита или костяной муки обработкой их фосфорной кислотой. Двойной суперфосфат содержит фосфор в виде воднорастворимого монокальцийфосфата и небольшого количества свободной фосфорной кислоты (4.5—5.7%). Концентрация фосфора в удобрении и состав примесей зависят от исходного сырья. Если для приготовления двойного суперфосфата взят фосфорит, содержащий большое количество полуторных окислов, то в готовом продукте содержится много фосфатов полуторных окислов. Последние хотя и растворяются в цитратном растворе, но усвояемость их меньше, чем воднорастворимых фосфатов. Лучший двойной суперфосфат получается из апатита, затем из концентрированных фосфоритов и худший из низкопроцентных желваковых фосфоритов (табл. 64).

Таблица 64

Химический состав двойных суперфосфатов

Исходное сырье	P ₂ O ₅ , %		водная и цитратная	H ₂ O, %
	общая	водная		
Хибинский апатит концентрат . . .	53.5	52.0	52.5	5.0
Вятский фосфорит	38.0	25.5	36.0	5.0
Фосфорит Чулак-Тау, главная пачка	45.0	39.0	43.0	8.0
Завода Анаконда в США, на фосфорите	48.0	41.0	45.0	2.7
Океанический фосфорит (по Шухту)	49.4	45.4	49.0	—

Влажность продажного удобрения около 5%, общее содержание воды, считая и кристаллизационную воду, около 13—20%.

В СССР имеется возможность получения высококачественного двойного суперфосфата из хибинского апатита и достаточно хорошего продукта с содержанием до 44% усвояемой P₂O₅ из фосфоритов Кара-Тау. Производство двойного суперфосфата, как концентрированного удобрения, особенно важно для обслуживания районов, отдаленных от тукового завода.

Эффективность двойного суперфосфата (считая на единицу воднорастворимой P₂O₅ в удобрении) близка к эффективности простого суперфосфата. Преимущество двойного суперфосфата может, однако, иметь место на карбонатных почвах, наоборот,

при удобрении культур, положительно реагирующих на наличие гипса в удобрении (клевер), более эффективным будут простые суперфосфаты.

Двойной суперфосфат является одной из перспективных форм фосфорных удобрений в СССР.

4. ТОМАС-ШЛАК

Томас-шлаком называется фосфорное удобрение, получаемое в качестве побочного продукта при переработке на железо и сталь богатых фосфором чугунов. Фосфор в томас-шлаке содержится главным образом в форме тетракальциевой соли. Свое название томас-шлак получил от фамилии одного из авторов щелочного метода переработки чугуна. В 1879 г. Томас и Гильхрист предложили обкладку (футеровку) реторты (конвертера), в которой производится плавление чугуна, делать из обожженных доломита и магнезита и, кроме того, добавлять свежееобожженную известь для связывания фосфора. Метод получил название томасирования, а получаемый шлак—название томас-шлак, или шлак томасов. Химический состав томас-шлака сильно варьирует в зависимости от состава чугуна и количества добавленной извести (табл. 65).

Таблица 65

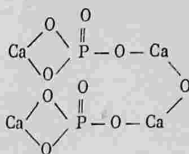
*Химический состав томас-шлаков по данным
разных авторов в процентах*

	По М. Гофману		Томас-шлаки заводов в Ма- риуполе и Та- ганроге	А. Вильгельми для томас-шла- ков Германии
	пределы колебаний	среднее со- держание		
P ₂ O ₅	11.4—23.0	17.3	14.3—20.7	16—20
CaO	28.0—58.9	48.3	44.4—48.4	45—55
MgO	1.1—8.1	4.9	2.4—3.2	2—4
Fe ₂ O ₃	1.9—7.0	3.8	—	5—6
FeO	5.8—18.0	9.4	11.4—14.3	7—10
Al ₂ O ₃	0.1—3.7	2.0	0.6—1.5	1—2
MnO	0.5—5.6	3.9	5.9—13.1	6.5—7.7
SiO ₂	2.7—12.0	8.0	4.4—10.8	6—8
S	0.05—1.4	0.5	0.1—0.6	—
Fe	5.8—19.9	9.0	8.9—14.7	9.0—12.0

Тетракальцевый фосфат Ca₄P₂O₉ содержит 38.77% P₂O₅ и 61.23% CaO, отношение CaO : P₂O₅ в нем равно 1.58, молекулярный вес 366.32. Препарат тетракальцевого фосфата

впервые был получен искусственно Хильгенштоком и называется поэтому хильгенштокитом.

Строение молекулы тетракальциевого фосфата можно представить следующим образом:



В составе томас-шлака имеется также двойная соль тетракальциевого фосфата и кремнекислого кальция $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 \cdot \text{CaSiO}_3$ или $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$. Эта соль содержит 29,44% P_2O_5 , 53,11% CaO и 12,45% SiO_2 .

Искусственно эта соль, называемая силикокарнотитом, была получена Бейнбриджем.

Содержание в томас-шлаке тетракальциевого фосфата и силикокарнотита зависит от добавки песка и извести. При достаточном количестве песка томас-шлак состоит в основном из силикокарнотита, при недостатке SiO_2 из тетракальциевого фосфата. В мартеновских шлаках имеется силикокарнотит.

Тетракальциевый фосфат и силикокарнотит растворимы в 2% лимонной кислоте и в лимоннокислом аммиаке. В СССР принято определение усвояемой P_2O_5 в томас-шлаке по 2% лимонной кислоте.

Согласно стандарту, в томас-шлаке должно быть не меньше 14% P_2O_5 , растворимой в лимонной кислоте.

Первое время после появления томас-шлака его фосфор считался неусвояемым для растений. Томас-шлак предлагалось использовать (патент Гойэрмана и Шейблера) в качестве сырья для приготовления преципитата. Но в 1882 г. М. Флейшер, работавший на Бременской опытной станции, доказал его пригодность в качестве непосредственного удобрения. Эффективность фосфора в томас-шлаке (если его вносят по P_2O_5 , растворимой в лимонной кислоте) считают равной 80% эффективности воднорастворимой P_2O_5 суперфосфата, при применении на нейтральных почвах, а на кислых почвах он эффективнее суперфосфата.

Вследствие наличия в томас-шлаке свободной окиси кальция CaO , около 10—12%, его нельзя смешивать с аммиачными солями вследствие происходящего выделения аммиака. При смешении с селитрой железо восстанавливает азотную кислоту до аммиака, при смешении с калийными солями, содержащими

хлористый магний, смесь затвердевает в результате образования магнезитового цемента (хлорокиси магния), поэтому смешение томас-шлака с этими удобрениями тоже не производится.

5. ТЕРМИЧЕСКИЕ ФОСФАТЫ

(Термофосфаты)

Термофосфатами называются фосфорные удобрения, полученные сплавлением или спеканием природных фосфатов с различными добавками, как то: с содой, с поташем, с сульфатами, с природными силикатами, со шлаками и с известью; или без этих добавок путем одного удаления при высокой температуре фтора из фторапатита.

По своим свойствам и по своему составу многие термофосфаты ближе всего к томас-шлаку, который тоже рассматривается как один из видов термических фосфатов. Обычно под собственно термофосфатами понимается группа термических фосфатов, полученная при плавлении или спекании фосфоритной или апатитовой муки с содой, поташем или сульфатом натрия. При сплавлении с этими добавками получаются кальциевонариевые или кальциевокалиевые фосфорнокислые соли — так называемые ренаниты, — последнее название получено ими от ренания-фосфата, который является типичным представителем этой группы фосфорных удобрений. Ренаниты имеют, например, следующий состав: $4\text{CaNaPO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ или $2\text{CaNaPO}_4 \cdot \text{CaCO}_3$, $4\text{CaKPO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$. В термофосфатах возможно наличие таких соединений, как CaNaPO_4 , $\text{CaNa}_4(\text{PO}_4)_2$, а также тетрафосфатов кальция и силикофосфатов состава $(\text{CaO})_2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ или $(\text{CaO})_2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Эта группа термофосфатов типа ренания-фосфата обладает наибольшей усвояемостью среди всех термических фосфатов. Эти удобрения могут, видимо, успешно применяться на всех типах почв от кислых подзолистых до карбонатных сероземов. P_2O_5 ренания-фосфатов растворяется в реактиве Петермана.

Ко второй группе термических фосфатов следует отнести удобрения, фосфаты которых состоят, так же как и томас-шлака, главным образом, из тетракальциевых фосфатов и силикофосфатов. К этой группе может быть отнесен шлак, получаемый при плавлении феррофосфора с железной рудой и известью, по методу А. М. Мальца. К этой же группе принадлежат фосфат-шлаки, получаемые путем сплавления апатита или фосфорита с различными металлургическими шлаками (домашними, мартеновскими, шлаком от выплавки меди и шкеля). Одно время этот способ изготовления фосфорных

удобрений разрабатывался у нас Л. А. Черниковым. Фосфат-шлаки обычно менее усвояемы, чем томас-шлак или искусственный силикофосфат. Существенное значение для усвояемости фосфора фосфат-шлаков имеет их быстрое охлаждение (грануляция). Последняя предохраняет тетрафосфаты и силикофосфаты от перекристаллизации их в гидроксилapatит.

Третью группу плавных и прокаленных фосфатов представляют природные фосфаты, подвергшиеся нагреванию без всяких добавок. Фторапатит при нагревании до 1400° теряет фтор, в результате происходит разрушение структуры апатита и образование $\alpha\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ или гидроксилapatита. Если нагревание было недостаточным и фтор сохранился, то происходит восстановление структуры фторапатита.

В настоящее время в США получают следующие виды плавных фосфатов (fused): собственно плавные фосфаты, получаемые при плавлении фосфорита, содержащего SiO_2 , при $1400-1480^{\circ}$ в нефтяной шахтной печи, с последующим охлаждением плава в воде. Содержат 25—30% P_2O_5 , 20—25% SiO_2 , 7—9% R_2O_3 и 0.2—0.4% F.

Фосфаты, полученные спеканием (sintered), получают путем нагревания до $1550-1600^{\circ}$ во вращательной печи апатита или фосфорита с добавкой SiO_2 , с последующим охлаждением на воздухе. Состав этих фосфатов около 20% P_2O_5 , 45% SiO_2 , 1—2% R_2O_3 и 0.05—0.15% F.

Прокаленные фосфаты (calcined) получают путем нагревания апатита и фосфорита до 1400° с последующим охлаждением на воздухе. Этот продукт в заводском масштабе не производится.

Основным кристаллическим фосфатом во всех этих видах плавных фосфатов является $\alpha\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Эта форма трехкальциевого фосфата образуется из природных фосфатов при нагревании их до $1180-1400^{\circ}$ (по разным авторам) в присутствии SiO_2 и водяного пара для удаления фтора. При нагревании до более низкой температуры происходит образование трудноусвояемого β -трехкальциевого фосфата. В плавных фосфатах фосфор имеется и в составе образующегося в них стекла. Кроме того, в составе плавных фосфатов может быть силикокарнитит и гидроксилapatит. Данные о растворимости соединений, находящихся в плавных фосфатах, приведены в табл. 66. Растворимость плавных фосфатов зависит от содержания оставшегося в них фтора, чем его больше, тем меньше растворимость фосфата.

Усвояемость фосфора $\alpha\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и гидроксилapatита значительно больше, чем фторапатита, поэтому плавные и прокаленные фосфориты более усвояемы для растений, чем исходные. Данные анализов говорят, что в этих фосфатах 50—90%

Таблица 66

*Растворимость различных фосфорных соединений, имеющих
в плавильных и в термических фосфатах*

Фосфориты	Общая P_2O_5	Раствор цитрата ам- мония в % от общего Р	2% лимон- ная кислота в % от обще- го Р
$\alpha Ca_3P_2O_8$	45.9	90—97	92—98
$\beta Ca_3P_2O_8$	45.9	21—54	54—90
$Ca_4P_2O_9$	38.8	98	99
$5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$ (силикокарно- тит)	28.6	84—96	96—100
Гидроксилпатит	42.4	22—24	58
Фторapatит	39.3	1.7	6.0

может быть в цитратнорастворимой форме. Эта группа термических фосфатов агрохимически мало изучена.

Несмотря на меньшую усвояемость, чем суперфосфат, термические фосфаты в условиях СССР могут быть весьма эффективно использованы. Щелочные фосфаты в зоне кислых почв вообще более эффективны, чем суперфосфат. Плавленные фосфаты могут получить широкое распространение во всей зоне фосфоритования почв, в которой постепенное окультуривание почв приведет к вытеснению фосфоритной муки и замене ее более растворимыми фосфатами. Опыты с плавленными фосфатами показали, что усвояемость их в значительной мере зависит от их тонины помола.

В настоящее время наиболее перспективным видом плавленных фосфатов являются магниальные плавленные фосфаты. Эти удобрения содержат около 20% усвояемой P_2O_5 и 12% MgO в виде $\alpha Ca_3(PO_4)_2$ и силиката магния. При тонком размоле (около 100 меш), они обладают высокой эффективностью. На легких супесчаных почвах они являются для растений не только источником фосфора, но и магния.

6. ПРЕЦИПИТАТ

Преципитат — фосфорное удобрение, получаемое путем осаждения фосфорной кислоты известковым молоком или мелом. Фосфор содержится в преципитате в виде дикальцийфосфата $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

До войны преципитат выпускался в СССР двумя заводами — Воскресенским и Актюбинским. В продукции первого

завода содержание P_2O_5 было около 38—40%, а в продукции второго—31—33%, содержание цитратнорастворимой P_2O_5 было соответственно 31—32 и 27—30%. Качество преципитата зависело от исходного сырья, содержания в нем P_2O_5 и полуторных окислов.

В 1871 г. известный французский агрохимик Л. Грандо высказал положение, что фосфор дикальцийфосфата так же хорошо усваивается растениями, как и монокальцийфосфата. Это положение Грандо было подтверждено опытами, проведенными в Нанси в 1870—1877 гг. Грандо предложил в одинаковой мере оплачивать как P_2O_5 , растворимую в воде, так и в лимоннокислом аммиаке. Один из первых к мнению Грандо присоединился А. Петерман, директор сельскохозяйственной опытной станции в Жамблу в Бельгии, который в 1877 г. опубликовал результаты своих опытов. Для определения дикальцийфосфата в удобрениях им был предложен рецепт приготовления раствора лимоннокислого аммония, по растворимости в котором фосфора удобрений и до сих пор производится оценка в них «усвояемой» P_2O_5 . Промышленное производство преципитата одно время (в начале восьмидесятых годов) производилось путем переработки томас-шлака, пока не была доказана его усвояемость. Производство преципитата за границей производится, главным образом, с целью получения кормового преципитата и лишь в незначительном размере на удобрение, в большом размере производство преципитата на удобрение было только в СССР.

Эффективность преципитатов при оценке их по цитратной P_2O_5 не ниже, чем суперфосфата. Но преципитат не пригоден для жидких подкормок, так как он не растворим в воде. Преципитат можно смешивать со всеми удобрениями, в частности с азотнокислым аммонием. Находящиеся в преципитате, приготовленном на фосфорите, фосфаты полуторных окислов менее усвояемы, чем дикальцийфосфат, хотя они тоже растворяются в реактиве А. Петермана. Поэтому оценка преципитатов плохого качества, содержащих большое количество полуторных окислов, по цитратнорастворимой P_2O_5 , дает преувеличенные показания.

Восстановление производства преципитата является весьма желательным, так как это удобрение хорошо зарекомендовало себя на всех почвах под все культуры.

7. ПОЛУСУПЕРФОСФАТЫ

Полусуперфосфатами называются удобрения, для получения которых было взято меньшее (половинное) количество серной кислоты, чем это необходимо для производства нормального

суперфосфата. Предполагалось, что при уменьшении дозы серной кислоты разложение природного фосфата пойдет не до монокальцийфосфата и свободной серной кислоты, а до дикальцийфосфата, который тоже хорошо усваивается растениями; но это предположение не оправдалось: разложение природного фосфата пошло до монокальцийфосфата, причем соответствующая часть природного фосфата осталась не разложенной. Это подтверждается данными анализа полусуперфосфатов из апатита и усвоением из них фосфора овсом в песчаных культурах (табл. 67).

Таблица 67

Состав и эффективность полусуперфосфатов из апатита

Удобрения	Расход H_2SO_4 в % от нормы	P_2O_5 в %			Усвоено мг P_2O_5 овсом
		общая	водная	цитратная	
Суперфосфат	100	22.6	20.7	0.6	103
Полусуперфосфат	{ 80	25.1	17.3	1.2	75
	{ 50	28.1	12.6	0.6	54

Аналогичные результаты были получены и при изготовлении полусуперфосфатов из фосфоритной муки.

Хлорированные фосфориты

Хлорированным фосфоритом называется фосфоритная мука, обработанная газообразным хлором. Предполагалось, что хлорирование фосфорита приводит к общему разрушению апатитового ядра фосфатной молекулы, однако рентгеновский анализ препаратов этого не подтвердил.

Хлорированные фосфориты содержат небольшое количество цитратнорастворимой P_2O_5 . По своей эффективности хлорированные фосфориты ближе к фосфоритной муке, чем к суперфосфату.

Метафосфат кальция

Метафосфат кальция, $Ca(PO_3)_2$, является новым видом фосфорного удобрения, который в небольших количествах, с опытными целями, производится в США на заводе в штате Алабама, около плотины Вильсона в США. Химически чистый метафос-

фат кальция содержит 71.68% P_2O_5 и 28.32% CaO. В продажном продукте содержание P_2O_5 меньше — около 63—68%, почти вся P_2O_5 растворяется в цитратном растворе А. Петермана. Производство и применение метафосфата в настоящее время изучается в СССР, и он является одной из перспективных форм удобрений.

Магний-силикопреципитат

Метод получения магний-силикопреципитата разработан в НИУИФ Н. Е. Пестовым. Удобрение получается в результате добавления к фосфорнокислой вытяжке силикатов магния: дунита или змеевиков. Магний-силикофосфат содержит фосфор в форме димагнийфосфата, обладает прекрасными физическими свойствами и является хорошим источником фосфора для растений. Большое число полевых опытов было проведено с магний-силикофосфатом в 1936—1937 гг. с сахарной свеклой в черноземной зоне. В большинстве опытов действие магний-силикофосфата было сильнее действия суперфосфата, в ряде случаев отмечалось и некоторое повышение сахаристости свеклы. В лучшем, по своим физическим свойствам, образце магний-силикофосфата содержалось P_2O_5 , общей 25.1%, водной 7.9%, лимоннорастворимой 23.0%, SiO_2 —15.4%, Mg — 19.6%. Магний-силикофосфат является перспективным удобрением; производство его было бы желательно не только для зоны сахарной свеклы, но и для применения на легких почвах, на которых имеется реакция на [магний].

8. СЛОЖНЫЕ, КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ УДОБРЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ФОСФОР

Фосфор вносится в почву не только в виде простых фосфорных удобрений, но и в виде сложных удобрений, содержащих несколько основных питательных веществ. Удобрения, содержащие только одно питательное для растений вещество, называются односторонними, а удобрения, содержащие несколько питательных веществ, — многосторонними. Многосторонним удобрением является, например, навоз, который содержит и азот, и фосфор, и калий, а также целый ряд второстепенных питательных элементов и некоторые микроэлементы.

Многосторонние минеральные удобрения разделяются на смешанные и сложные. Смешанные удобрения являются механическими смесями простых односторонних удобрений. Отдельные частицы смешанных удобрений содержат обычно только одно питательное вещество.

Отличительным признаком сложного, многостороннего удобрения является наличие в каждой частице удобрения нескольких питательных для растений элементов в определенном соотношении. Если питательные элементы объединены друг с другом химической связью, как это имеет место в калийной селитре или в фосфатах аммония, то соотношение между питательными элементами определяется стехиометрически, химической формулой. В таких удобрениях, называемых комбинированными, один питательный элемент является катионом соли, другой — ее анионом. Объединение компонентов может быть достигнуто сплавлением солей или их совместной кристаллизацией, в этом случае соотношение питательных элементов в удобрении определяется количествами исходных компонентов, взятых при его производстве, — такие удобрения называются контактными (например, потазот $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl}$ или калийноаммиачная селитра $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KCl}$). Количества исходных компонентов контактного удобрения не всегда могут быть взяты в любом соотношении; например, одной из задач приготовления калийноаммиачной селитры является улучшение физических свойств азотнокислого аммония путем обменной реакции, между NH_4NO_3 и KCl , а осуществление этой реакции требует наличия в удобрении соотношения N и K_2O не менее, как 1 : 1.7. Удобрения, полученные путем сплавления комбинированного удобрения с односторонним, являются удобрениями промежуточного типа, их можно назвать контакт-комбинированными. К ним относятся нитрофоски, в состав которых входят комбинированное удобрение фосфат-аммония и односторонние удобрения NH_4NO_3 и KCl . Особенностью комбинированных и контакт-комбинированных удобрений является высокая концентрация в них питательных элементов, создаваемая отсутствием в них добавочных балластных компонентов (Na , Cl , SO_4). Повышение концентрации дает сокращение расходов по хранению, перевозке и расसेву удобрений, а эти расходы часто превосходят стоимость производства удобрений. Отсутствие добавочных компонентов (Cl , SO_4 и др.) позволяет применять сложные концентраты в тех условиях, когда нежелательно повышение содержания в почвенном растворе растворимых солей, например, в засушливых условиях или при удобрении культур, чувствительных к повышению осмотического давления почвенного раствора (лен, огурцы). Отсутствие в концентратах таких добавочных компонентов, как Ca , Na , SO_4 и др., может, однако, сказаться иногда отрицательно в тех случаях, когда растения испытывают потребность в дополнительных питательных элементах (S , Ca , Na и т. д.).

Все сложные удобрения при внесении в почву образуют общие «очаги» для нескольких основных питательных элементов.

Это обстоятельство имеет иногда положительное значение. Корни растений сосредотачиваются в почве в пунктах нахождения азота, наличие в этих же пунктах фосфатов может способствовать их использованию, особенно если азот дан в виде соли аммония. Способствуют повышению эффективности удобрений и наличие в общих очагах NH_4 и К. Объединение в общих очагах физиологически кислых солей аммония и труднорастворимых фосфатов способствует растворению последних, вследствие подкисления почвы в очагах удобрений.

Важнейшей особенностью сложных многосторонних удобрений является наличие в них определенного соотношения между азотом, фосфором и калием. Это соотношение зависит в большинстве случаев не от агрономических соображений, а от других условий: стехиометрического соотношения элементов в формуле, условий производства удобрений, необходимости создания хороших физических свойств удобрений. Поэтому в сложных удобрениях часто имеет место агрохимически неуравновешенное соотношение питательных элементов, что приводит к необходимости обогащения сложного удобрения односторонними. Возможно также отдельное дополнительное внесение односторонних удобрений в подкормку, что бывает целесообразно при добавке азотного удобрения. Наоборот, при добавке фосфатного удобрения внесение часто можно производить заранее, с осени.

Оптимальное соотношение питательных веществ в удобрениях не является постоянным, оно зависит не только от почвенных условий, особенностей удобряемого растения, но и от доз удобрений. При высоких дозах удобрений оптимальное соотношение может быть иным, чем при низких. Поэтому по мере развития промышленности и увеличения практически применяемых доз удобрений будет изменяться и состав сложных удобрений.

Аммофос и диаммофос

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 образует с аммиаком три вида солей: моно-, ди- и триаммонийфосфаты: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. Триаммонийфосфат при обыкновенной температуре легко распадается, выделяя газообразный аммиак, и как неустойчивое соединение не применяется на удобрение. Диссоциация диаммонийфосфата при обыкновенной температуре идет весьма медленно и не имеет практического значения. Моноаммонийфосфат, употребляемый на удобрения, получил название аммофоса, диаммонийфосфат — диаммофоса.

Диаммофос до войны производился в Германии и Франции путем насыщения аммиаком чистой фосфорной кислоты, полученной методом электровозгонки. Поэтому химический состав его близок к составу чистой соли диаммонийфосфата (табл. 68).

Таблица 68

Состав и свойства ортофосфатов аммония

	Молекулярный вес	Кристаллическая форма	Растворимость в г на 100 г воды при 25°	Давление паров аммиака при 100°	Содержание в %		Отношение P_2O_5 к N
					N	P_2O_5	
Моноаммонийфосфат $NH_4H_2PO_4$	115.10	Тетрагональная	40.0	0.0	12.17	61.72	5.07
Диаммонийфосфат $(NH_4)_2HPO_4$	132.18	Моноклиническая	69.5	5.0	21.19	53.74	2.53
Триаммонийфосфат $(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$	203.22	Орторомбическая	17.7	643	20.68	34.96	1.69

Аммофос производится в США путем усреднения аммиаком фосфорнокислой вытяжки из фосфоритов. В продажу он поступает в виде двух форм «аммофоса А» — моноаммонийфосфата и «аммофоса В», полученного из аммофоса А добавлением к нему сульфата аммония. Американская Цианамидная компания гарантировала наличие в своей продукции не менее 90—94% питательных веществ в воднорастворимой форме. О содержании солей в составе аммофоса (А 13/43) имеются следующие данные: $NH_4H_2PO_4$ — 61%, $(NH_4)_2HPO_4$ — 11%, $(NH_4)_2SO_4$ — 4%, $Ca_3(PO_4)_2$ — 2.5%.

Кроме того, в составе аммофоса имеются фосфаты железа и алюминия, гипс и кремнекислота.

В СССР крупного промышленного производства аммофоса и диаммофоса не имеется. Производство его, однако, вполне возможно, технология его получения разработана и пробные партии его получались на ползаводских установках. Состав отечественных аммофосов будет зависеть от исходного сырья. Аммофосы из апатита содержат около 50% воднорастворимой P_2O_5 и по своему качеству лучше зарубежных. Аммофосы, получаемые из фосфоритов Кара-Тау, по своему качеству должны быть близки к заграничной продукции. Аммофосы из низкопроцентных фосфоритов по своему качеству хуже заграничных, они содержат значительное количество не растворимой в воде P_2O_5 (5—15%) и не растворимого в воде N (0.5—

1,5%) в основном в виде комплексных аммиачных солей железно- и алюмофосфорных кислот: $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{Fe}_2\text{PO}_4)_2$ и $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{Al}_2\text{PO}_4)_2$. Усвояемость фосфорной кислоты этих солей меньше, чем воднорастворимой P_2O_5 аммофоса или суперфосфата, по данным опытов, усвояемость ее равна 40% усвояемости воднорастворимой P_2O_5 . Поэтому при установлении количества усвояемой P_2O_5 в аммофосах, получаемых из низкопроцентных фосфоритов, следует к содержанию в них воднорастворимой P_2O_5 добавлять 40% содержания в них не растворимой в воде P_2O_5 . Оценка P_2O_5 этих аммофосов по цитратнорастворимой или лимоннорастворимой P_2O_5 является теоретически несобоснованной, так как комплексные соли железно- и алюмофосфорных кислот полностью растворимы в этих реактивах. Неверно также определение содержания в них азота из водной вытяжки, так как в них имеется не растворимый в воде NH_4 .

Аммофос и диаммофос являются биологически кислыми удобрениями, так как аммиак при нитрификации превращается в азотную кислоту, применение этих удобрений вызывает подкисление почвы. Но это их свойство не следует преувеличивать, так как фосфаты аммония вносятся по расчету содержания в них фосфорной кислоты, а не азота, отношение же $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$ в аммофосе 1 : 5, 1 : 4, а в диаммофосе 1 : 2,5. Это соотношение — неуравновешенное, и в большинстве случаев внесение их будет производиться совместно с другими азотными удобрениями. Поэтому фосфаты аммония и входят в состав других сложных удобрений (нитрофосок, эммофосок, «аммофоса В»). Хорошая растворимость и усвояемость P_2O_5 аммофоса позволяет рекомендовать его применение для поверхностного внесения. Имеются указания, что диаммофос может повреждать корни молодых растений при местном внесении, поэтому внесение диаммофоса в рядки следует производить так, чтобы между семенами и удобрениями не было непосредственного контакта.

В условиях СССР применение аммофоса должно получить большое значение на почвах черноземного типа и в орошаемых районах на почвах каштановых и сероземах, особенно под технические культуры, а также для подкормки овощных и плодовых растений. Аммофос может производиться в гранулированном виде с различным размером гранул.

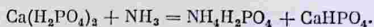
Аммофос является наиболее подходящей формой для подкормки фосфором хлопчатника на карбонатных сероземах Средней Азии. Опыты, проведенные Я. И. Чумановым, доказали большую подвижность в этих почвах фосфора аммофоса, чем суперфосфата. После полива фосфаты суперфосфата передвинулись в почве до глубины 15 см, а фосфаты аммофоса до глубины 21 см.

Аммонизированные суперфосфаты

Аммонизированные суперфосфаты получают насыщением безводным аммиаком, аммиачным раствором или аммиакатами, т. е. растворами азотных солей NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в безводном аммиаке. Процесс обработки суперфосфата аммиаком был предложен еще в 1873 г. Мак-Дуголом, но первая промышленная продукция была выпущена во Франции в 1924 г. («суперам»), а с 1928 г. аммонизация суперфосфата стала широко применяться в США. В СССР не имеется заводов аммонизированного суперфосфата, но технология его получения полностью освоена.

При аммонизации суперфосфата в зависимости от количества введенного аммиака происходят различные реакции.

При добавке к простому суперфосфату небольших количеств аммиака происходит нейтрализация свободной кислотности суперфосфата, т. е. образование моноаммонийфосфата из свободной фосфорной кислоты суперфосфата и аммиака: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. При такой слабой аммонизации аммонизированный суперфосфат в основном состоит из воднорастворимых соединений монокальцийфосфата и моноаммонийфосфата. Дальнейшее добавление аммиака приводит к образованию цитратнорастворимого дикальцийфосфата. Если аммиак вводится из расчета 1 моль NH_3 на 1 моль $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (сверх количества, необходимого для нейтрализации свободной фосфорной кислоты суперфосфата), то происходит образование моноаммонийфосфата и дикальцийфосфата:



При слабой степени аммонизации в готовом продукте (если аммонизация велась не аммиакатами) содержится всего 2—3% N и усвояемость его P_2O_5 не ниже, чем в исходном продукте. Дальнейшая аммонизация приводит к образованию трехкальцевого фосфата:



Усвояемость P_2O_5 такого суперфосфата падает, что подтверждено как прямыми опытами с растениями, так и данными анализов (табл. 69).

Хорошую усвояемость P_2O_5 при обработке NH_3 сохраняют только удобрения, имеющие соотношение N : P_2O_5 около 1 : 6. Если обработку суперфосфата вести аммиакатами, то, как показали ориентировочные исследования, можно получить продукт с хорошей усвояемостью P_2O_5 и соотношением N : P_2O_5 до 1 : 2.

Состав аммонизированных суперфосфатов, в различной степени насыщенных аммиаком

Образцы суперфосфата	% N	P ₂ O ₅				Отношение N : P ₂ O ₅
		общая	лимонная	цитратная	водная	
I	3.05	18.76	18.34	16.50	14.30	1 : 6.1
II	6.28	18.75	15.99	7.90	2.63	1 : 3.0
III	7.49	18.49	14.46	6.50	2.48	1 : 2.5

Аммонизация суперфосфата резко улучшает его физические свойства, и он становится ценным компонентом для изготовления смешанных удобрений, особенно при участии NH_4NO_3 . Так как азотнокислый аммоний является в СССР основным азотным удобрением, аммонизация суперфосфатов — желательная операция для подготовки суперфосфата к смешению с азотнокислым аммонием. Аммонизированные суперфосфаты могут изготавливаться и в гранулированном виде.

Возможна аммонизация двойных суперфосфатов, в этом случае реакция не идет далее образования дикальцийфосфата, так как в двойном суперфосфате нет гипса. Практического значения аммонизация двойного суперфосфата пока не получила.

Тройные удобрения

К тройным сложным удобрениям относятся нитрофоски, аммофоски и мочевино-калий-фосфор, из них только нитрофоски получили большое распространение. Аммофоски изготавливались в США из аммофоса, сернокислого аммония и хлористого калия, в их составе сильно преобладал фосфор.

Мочевино-калий-фосфор или хакафос изготавливался в Германии трестом И. Г. и состоял из мочевины, калийной селитры и диаммонийфосфата. Это дорогое удобрение, применение которого рекомендовалось для внесения при поливе дождеванием интенсивных садовых и огородных культур. Практическое значение из тройных удобрений имеют только нитрофоски.

Нитрофосками называется тройное гранулированное удобрение, полученное путем сплавления фосфата аммония, азотнокислого аммония и хлористого или сернокислого калия. Только около $\frac{1}{3}$ азота в нитрофосках находится в виде нитратного азота.

Несмотря на то, что при изготовлении нитрофосок берется азотнокислый аммоний, который имеет плохие физические свойства, нитрофоски, как гранулированное удобрение, достаточно хорошо хранятся и рассеиваются. Для получения нитрофоски хлористый или сернокислый калий берется не менее, чем в эквимолекулярном отношении к NH_4NO_3 , поэтому в результате обменных реакций нитрофоски состоят, главным образом, из KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и NH_4Cl , т. е. из малогигроскопичных солей. Производство удобрений типа нитрофоски является не только определенным решением вопроса о получении высокоэффективного концентрированного тройного удобрения, но и способом использования на удобрение азотнокислого аммония.

Необходимость определенного соотношения между содержанием в нитрофоске азотнокислого аммония и хлористого калия не позволяет иметь нитрофоски произвольного соотношения между $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$. Используя в качестве источника фосфора аммофос из апатита с содержанием 12% N и 50% P_2O_5 и аммофос из низкопроцентных фосфоритов, содержащий 10% N и 42% P_2O_5 и диаммофос, полученный путем насыщения аммиаком фосфорной кислоты, полученной методом возгонки, можно получить продукты, состав которых указан в табл. 70.

Таблица 70

Возможный состав тройного удобрения при равном соотношении питательных элементов

Форма фосфата в тройном удобрении	$\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1 : 1\frac{1}{3}$				$\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 2 : 1$			
	N	P_2O_5	K_2O	Общая концен- трация	N	P_2O_5	K_2O	Общая концен- трация
Аммофос из фосфорита	14.3	14.3	18.3	46.9	12.2	24.2	12.2	48.8
Аммофос из апатита	15.0	15.0	19.5	49.5	13.8	27.6	13.8	55.2
Диаммофос . . .	16.5	16.5	20.0	53.0	15.0	30.0	15.0	60.0

Нитрофоска с содержанием $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1 : 1\frac{1}{3}$ может получить некоторое применение при удобрении посевов сахарной свеклы на серых почвах, деградированных и выщелоченных черноземах, а также при удобрении картофеля и многих овощных и технических культур. Нитрофоска с соотношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 2 : 1$ может быть использована на обыкновенных и южных черноземах, на орошаемых луговых карбонатных почвах и в качестве основного удобрения под

многие культуры в районах слабой потребности в калии и большой в фосфоре. Нитрофоска является удобрением биологически кислым вследствие наличия в ней аммония, способного нитрифицироваться в почве. Но это обстоятельство не имеет серьезного значения, так как применение таких ценных удобрений должно производиться не на некультурных кислых почвах, а на нейтральных почвах в условиях культурного ведения хозяйства и контроля над рН почвы.

Фосфорнокалийные удобрения

Фосфорнокалийные сложные удобрения производились в весьма ограниченном количестве. Ортофосфаты калия с целью удобрения применялись только в составе калийного термофосфата «Ренания», который получался путем замены соды на поташ.

В США, а также в Бельгии, одно время выпускался в небольшом количестве метафосфат калия. Получение метафосфата калия аналогично производству метафосфата кальция путем взаимодействия туманнообразной P_2O_5 с распыляемым KCl. Метафосфат калия имеет исключительно высокую концентрацию питательных элементов: сумма P_2O_5 и K_2O дает 93%. Производство фосфорнокалийных удобрений в СССР не предполагается, агрономически оно было бы желательно для удобрения бобовых культур.

9. НАВОЗ КАК ФОСФОРНОЕ УДОБРЕНИЕ

Действие навоза на свойства почвы многогранно. Внесение в почву навоза в той или иной мере затрагивает все физические, химические и биологические процессы, происходящие в почве.

Рассмотрение всего комплекса явлений, связанных с внесением навоза, не входит в наши задачи. Отметим только высказывания В. Р. Вильямса о роли навоза при введении травопольной системы земледелия, которые получили полное подтверждение в многолетних опытах Долгопрудной агрохимической станции. В. Р. Вильямс пишет: «До травопольной системы к навозу предъявлялось требование создавать в почве и запас перегной; поэтому старались вносить, по возможности, большую массу неперепревшего органического вещества» («Основы земледелия», стр. 173). Эта задача в полевых условиях требует внесения громадных количеств навоза — 300—600 т на 1 га. «Нечего говорить о том, что подобные условия и фактически (навоз) и экономически (торф) неосуществимы в сколько-

нибудь крупном масштабе» (Советск. агр. № 7, 1948 г.). Но, как справедливо отмечает В. Р. Вильямс, этого и не следует делать, так как при травопольной системе земледелия на навоз следует смотреть иначе.

«При травопольной системе задача восстановления прочности почвы переходит к травяному полю. Поэтому должно быть изменено и отношение к навозу. Значение навоза как источника органического вещества отходит при травопольной системе далеко на задний план, и сразу выступает значение навоза как одного из лучших минеральных и азотистых удобрений» («Основы земледелия», стр. 173—174).

Навоз, несомненно, является одним из наиболее эффективных источников фосфора для растений.

Навоз принято считать полным удобрением, т. е. удобрением, содержащим все три основные питательные вещества: азот, фосфор и калий, а также второстепенные питательные вещества и в некоторой степени и микроэлементы. Состав навоза колеблется в широких пределах. Ф. Т. Перитурин, бывший в СССР наиболее крупным специалистом по вопросам использования органических удобрений, отмечает, что в литературе можно найти следующие указания о составе навоза:

N	0.22—0.81%
P ₂ O ₅	0.17—0.41%
K ₂ O	0.27—0.89%

В среднем состав навоза можно характеризовать следующим образом:

N	0.5%
P ₂ O ₅	0.25%
K ₂ O	0.60%

Со средними дозами навоза в 20—40 т на 1 га вносится от 50 до 100 кг P₂O₅. Это количество весьма значительное, внесение больших доз навоза может обеспечить потребность в фосфоре большинства полевых культур.

Усвояемость для растений фосфора навоза считается тоже высокой. Полевые опыты Шнейдевинда дали следующие цифры усвоения P₂O₅ из навоза (18 т на га) и минеральных удобрений:

	Сахарная свекла	Картофель
Усвоено из навоза	41.9%	32.7%
Усвоено из минеральных удобрений	23.2%	14.6%

В вегетационных опытах, проведенных в НИУ, получены еще более высокие цифры усвоения P₂O₅ из навоза для соломённого навоза 52.5% и для торфяного навоза 55.0%.

Ф. Т. Перитурин отмечает, что 25—30% фосфора навоза переходит в водную вытяжку, а количество его, переходящее в 0.05 норм. соляную кислоту, примерно соответствует содержанию усвояемого фосфора в навозе.

Большее использование фосфорной кислоты навоза, чем суперфосфата, было установлено и в исследованиях, проведенных Г. М. Шапиро и Е. В. Дьяковой на Харьковской сельскохозяйственной опытной станции. Эти исследователи провели большую работу по учету выноса P_2O_5 в двух севооборотах.

В первом севообороте учитывался вынос фосфора озимой рожью, сахарной свеклой и ячменем, во втором — озимой рожью, просом и ячменем; результаты этого опыта приведены в табл. 71.

Таблица 71

Использование P_2O_5 из навоза и из суперфосфата в опыте Харьковской сельскохозяйственной опытной станции

Внесено P_2O_5 в удобрения по культурам:			Коэффициент использования 3 культурами севооборота в %			
			1-й севооборот		2-й севооборот	
1	2	3	навоз	суперфосфат	навоз	суперфосфат
180	—	—	20.1	17.0	14.0	11.1
60	60	60	18.1	14.5	14.1	7.7
60	—	—	21.5	20.3	17.5	14.2
20	20	20	25.5	13.2	16.3	6.8

Коэффициент использования P_2O_5 колебался для навоза от 11.4 до 25.5%, а для суперфосфата от 6.8 до 20.3%, таким образом использование фосфора навоза было более интенсивное, чем фосфора суперфосфата.

Д. Н. Пряхинишников, говоря о высокой усвояемости фосфора навоза, считает нужным отметить, что органическое вещество навоза способно мобилизовать фосфаты почвы. Растворы гуминовых веществ (высокодисперсные золи) оказывают стабилизирующее действие на различные суспензии и, в частности, могут препятствовать образованию осадков труднорастворимых фосфатов. Гумат аммония (аммиачная вытяжка из бурого угля) препятствовал в опытах осаждению хлористым кальцием фосфата кальция при pH от 5.8 до 7.5. Добавление гумата натрия способствовало извлечению фосфатов из труднорастворимых фосфатов. Поэтому высокий коэффициент использования фосфатов навоза может получаться в результате суммирования двух процессов: собственно поступления в растения фосфатов

навоза и растворяющего действия органического вещества навоза на фосфаты почвы.

Для объяснения высокого коэффициента использования фосфора навоза могут быть приведены и другие соображения, как то: наличие в навозе органических фосфатов, не подвергающихся быстрой ретроградации в почве, а также очаговое распределение фосфатов в комках навоза, что тоже предохраняет фосфаты от взаимодействия с почвой и их ретроградации.

В наших наблюдениях на Полесской сельскохозяйственной опытной станции отдельно производился анализ «очагов», создаваемых в почве внесением навоза и находящейся между ними почвы. 4/VII на делянке, удобренной весной навозом, в очагах навозного удобрения содержались следующие количества воднорастворимых веществ:

Очаги	а	б	в
P_2O_5 в мг/кг	2.22	9.41	23.68
NO_3 в мг/кг N	12.44	44.37	40.08
NH_4 в мг/кг N	1.36	9.16	7.49

В расположенной вокруг этих очагов почве (в «интервалах» между очагами удобрений) было всего:

	а	б	в
P_2O_5 в мг/кг	0.56	0.69	0.38
NO_3 в мг/кг N	6.96	10.71	12.85
NH_4 в мг/кг N	1.04	0.78	0.51

Фосфор навоза сохраняется в очагах удобрения в воднорастворимой форме. Эти опыты объясняют отчасти и причины повышенной эффективности органоминеральных гранулированных удобрений.

На Мироновской сельскохозяйственной опытной станции было проведено определение содержания воднорастворимой P_2O_5 на делянках: не получившей удобрения, удобренной навозом и получившей минеральные удобрения, по содержанию питательных веществ в навозе. Наблюдения, проведенные в двух севооборотах под всеми культурами обоих севооборотов, дали следующие количества воднорастворимой P_2O_5 в мг/кг почвы:

	I севооборот	II севооборот
Без удобрений	1.64	2.92
Навоз	6.46	8.62
Минеральные удобрения	5.30	7.95

В обоих севооборотах содержание воднорастворимых фосфатов было больше в почве делянок, удобренных навозом. Непосредственно после внесения навоза содержание воднорастворимой P_2O_5 под сахарной свеклой достигало 16—19 мг

на 1 кг почвы. Следовательно, основной причиной большего использования фосфора навоза следует признать более медленную ретроградацию в почве фосфатов навоза.

Во время хранения навоза, а также после его внесения в почву происходят различные биохимические процессы. М. А. Егоров в опытах с хранением навоза отметил некоторые потери фосфора, которые были тем больше, чем больше была влажность навоза; наибольшие потери происходили при влажности навоза в 85 %, т. е. при условии плохого доступа воздуха. К. И. Рудаковым было отмечено в анаэробных условиях улетучивание фосфора в виде фосфористого водорода PH_3 . Насколько эти процессы имеют место в обычных природных и практических условиях, не имеется надлежащих исследований.

При хранении навоза применяется, в целях уменьшения потерь азота, добавление к навозу суперфосфата. По данным ВИУАА, потери азота при хранении в течение четырех месяцев составляли в процентах от исходного количества без добавки суперфосфата 46.4 %. При добавке суперфосфата в количестве 0.5 %, 1 %, 2 %, 3 % и 4 % от веса навоза потери азота соответственно уменьшились до 31.0 %, 31.5 %, 23.5 %, 11.3 % и 3.1 %.

Полевые опыты, проведенные ВИУАА с картофелем и яровой пшеницей, показали, что прибавки урожая от внесения навоза, компостированного с суперфосфатом, были выше, чем при внесении соответствующих количеств навоза и суперфосфата без предварительного компостирования (табл. 72).

Таблица 72

Влияние добавки суперфосфата при хранении навоза на его эффективность. Опыт ВИУАА

Виды удобрений	Картофель		Яровая пшеница	
	Урожай в ц/га	Прибавки урожая в ц/га	Урожай в ц/га	Прибавки урожая в ц/га
Без навоза (фон НК)	233.8	—	12.1	—
Навоз, компостированный с суперфосфатом	403.6	169.8	19.6	7.5
Навоз + суперфосфат, без предварительного компостирования	364.6	130.8	17.6	5.5

Кроме компостирования навоза с суперфосфатом ВИУАА (И. П. Мамченковым) было предложено компостирование навоза с фосфоритной мукой. По данным ВИУАА, этот прием повышает эффективность как навоза, так и фосфоритной муки.

10. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

В основе эффективного использования фосфорных удобрений в травопольном севообороте лежит правильное сочетание особенностей почв, удобрений и растений. Формы фосфорных удобрений, дозы, время и способы внесения должны соответствовать как природным, так и экономическим и агротехническим условиям хозяйства, его севообороту, приемам обработки и степени обеспеченности другими видами местных и минеральных удобрений. Применение фосфорных удобрений, в свою очередь, определяет порядок использования других удобрений, возможность посева более ценных культур, успех травосеяния, а следовательно, и саму эффективность введения травопольных севооборотов. Нельзя правильно решить вопросы севооборота, агротехники и экономики данного хозяйства, не зная, как складываются в нем условия фосфорного питания растений. Абстрактное, оторванное от жизни догматическое решение вопросов применений удобрений, построения севооборотов, или системы агротехники, недопустимо.

В нашу задачу не входило изложение правил применения удобрений, но необходимо дать общее представление о некоторых путях повышения эффективности фосфорных удобрений.

Использование растениями фосфора из внесенных в почву фосфорных удобрений намного меньше, чем азота и калия из азотных и калийных удобрений. Плохое усвоение фосфора из удобрений обычно приписывают ретроградации фосфатов в почве. Предполагается, что при внесении в почву суперфосфата, его воднорастворимый кальцийфосфат немедленно переходит в плохо усвояемые формы: фосфаты полуторных окислов на кислых почвах и в трехкальциевые фосфаты и гидроксилапатит на карбонатных почвах и на почвах, насыщенных основаниями.

Если считать, что все растворимые фосфаты удобрений немедленно после внесения в почву реагируют со всей почвенной массой пахотного слоя, то, конечно, они должны полностью и быстро ретроградировать. Простой расчет показывает, что в пахотном слое почвы имеется достаточно веществ, чтобы обеспечить ретроградацию даже самых больших доз удобрений. Пессимистическое предположение о полной ретроградации фосфатов в почве основывается на результатах обычных почвенных анализов, при которых взятие образцов почвы удобренной деланки производится без выделения в особую пробу «очагов удобрений», что неизбежно приводит к взаимодействию внесенного удобрения со всей массой почвы во время производства анализов.

Если фосфаты действительно так быстро ретроградируют в почве, то почему же монокальцийфосфат суперфосфата, который должен был бы немедленно презратиться в подзолистой почве в фосфаты железа и алюминия, действует во много раз лучше, чем фосфаты полуторных окислов?

Почему тот же суперфосфат, внесенный на сероземе, действует хорошо, в то время как трехкальцевый фосфат почти недоступен для растений? Если фосфаты быстро ретроградируют на сероземе в трехкальцевые фосфаты или в гидроксил-апатит, то почему растворимые фосфаты не только хорошо действуют в год внесения их, но и оказывают последствие на следующий год?

Процессы ретроградации фосфатов хотя и идут в почве, но они идут по-иному, чем это предполагалось. После внесения в почву растворимых фосфорных удобрений фосфаты превращаются сначала не в окончательные формы ретроградации, т. е. в основные фосфаты полуторных окислов и в гидроксил-апатит, а в промежуточные метастабильные формы, более усвояемые для растений.

Биологическое поглощение фосфатов микроорганизмами хотя и имеет большое значение для динамики их в почве, но анализы удобренных почв показывают, что основная масса фосфатов удобрений остается в почве в минеральной форме. Следовательно, есть иные причины, почему фосфаты быстро не ретроградируют в почве. Дело в том, что фосфаты удобрений, внесенные в почвы, не реагируют сразу со всей массой почвы. Они образуют в почве «фосфорные очаги», в которых удобрение реагирует только с ближайшей частью почвы, которая во много раз меньше, чем вся масса почвы. Естественно, что в фосфорных очагах и образуются иные фосфорные соединения, чем если бы удобрение реагировало со всей массой почвы.

Нельзя иметь правильное представление об эффективности удобрений, если не учитывать характера распределения питательных веществ в почве. Неравномерность распределения в почве фосфатов способствует сохранению их усвояемости во многих почвах, поэтому, чем сильнее выражены в почве процессы ретроградации, тем большее значение имеет создание в почве устойчивых очагов усвояемых фосфатов. Отсюда вытекает большое значение местного (рядового, гнездового и иного) внесения удобрений и большая эффективность применения гранулированного суперфосфата на подзолистых и красноземных почвах. Гранулирование фосфорных удобрений приводит к созданию в почве относительно больших фосфорных очагов. Опыты с «изолированным» питанием растений, т. е. опыты, в которых фосфаты даются не всей корневой системе, но только части корней, показали, что в этом случае растения

могут дать нормальное развитие; но иногда происходит и некоторое уменьшение урожая. Уменьшение поверхности корней, участвующей в фосфорном питании растений при внесении крупных гранул может привести на некоторых почвах (сероземы, черноземы) к снижению использования фосфатов.

Имеются попытки не только использовать в интересах растений гранулирование удобрений, но и соответствующее строение гранулы. Например, частица торфа, пропитанная растворимым фосфатом, образует гранулы сравнительно большого размера, но рыхлого строения. Эти гранулы оказываются проницаемыми для корней растений, и в некоторых случаях они могут быть более эффективными, чем обычные гранулы.

Таким образом одним из путей повышения эффективности фосфатов является изменение способов их внесения. Первый способ — местное внесение в рядки при посеве — является старинным способом повышения эффективности фосфатов и уже давно широко применяется в практике сельского хозяйства. Второй способ — гранулирование — начинает постепенно внедряться в практику сельского хозяйства.

Но все агротехнические приемы повышения эффективности фосфатов не позволяют считать, что существующие формы фосфатов являются агрономически совершенными.

Питание сельскохозяйственных растений может быть наиболее успешно проведено, если в распоряжении земледельца питательный элемент имеется в виде двух основных типов удобрений.

Во-первых, в виде воднорастворимого, не абсорбируемого почвой концентрированного удобрения. Этого типа удобрения необходимы для обеспечения подкормок растений, внесения удобрений вместе с поливом, местного внесения и т. д. Такие неабсорбируемые почвой удобрения, как, например, нитратные удобрения, обладают большой подвижностью в почве. Вместе с почвенной влагой нитратный азот двигается к корням растений, он не требует тщательного распределения в почве, при правильном применении весьма эффективен. Однако большая подвижность в почве обеспечивает не только передвижение вещества, но и его вымывание из пахотного слоя при движении воды в глубь почвы, и, наоборот, высаливание на поверхности почвы при ее высыхании. Вымывание имеет большое значение на легких песчаных и супесчаных почвах, высаливание на поверхности почвы — в южных орошаемых районах.

Неустойчивость в почве воднорастворимого, не абсорбируемого почвой соединения не позволяет обеспечить им одним в течение длительного времени нормальное питание растений.

Необходимо вносить в почву питательные вещества еще и в другой форме, не вымываемой осадками, но в некоторой мере все же подвижной в почве, в форме, достаточно быстро переходящей в раствор по мере использования питательного вещества растениями.

Этим вторым типом удобрения может быть либо воднорастворимое вещество, которое постепенно растворяется в почве и переходит в почвенный раствор, либо воднорастворимое вещество, но абсорбируемое почвой без перевода его в неусвояемые для растений соединения. Таким удобрением является, например, хлористый калий, воднорастворимая соль, которая после внесения в почву растворяется в почвенном растворе, причем калий поглощается почвой и переходит в форму обменного калия. Этот последний или вытесняется обратно в раствор другими катионами, или непосредственно используется корнями растений в результате контакта частиц почвы с корнями.

Удобрение, вносимое в такой форме, обеспечивает длительное нахождение в почве питательного вещества в усвояемой форме. Такие удобрения хороши для внесения под плуг до посева в качестве основного удобрения, но менее пригодны для подкормок и поверхностного внесения по всходам.

Существующие удобрения только в некоторой степени приближаются к этим двум желательным типам удобрений. Например, нитратный азот — воднорастворим, не абсорбируется почвой, применим во всех зонах, на всех почвах Союза, но имеет недостаток: низкую концентрацию в нем азота. Процент азота в нитратных удобрениях не больше 16, тогда как в амидной форме в мочеvine он доходит до 46. Мочевина обладает теми же свойствами, что и селитра (воднорастворима, не абсорбируется почвой), но она быстро переходит в почве в аммиачный азот, который обладает уже другими свойствами, поглощается почвой и подкисляет ее после нитрификации. Но если имеются азотные удобрения, которые в той или другой мере приближаются к первому идеальному типу удобрений, то все фосфорные удобрения далеко отстоят от него. Правда, среди фосфатов имеется много воднорастворимых, концентрированных солей, но все они после внесения в почву поглощаются почвой, причем закрепление фосфатов почвой сильнее, чем калия. Кроме некоторых органических соединений фосфора, которые практически не применяются на удобрение, нет ни одного удобрения, которое по своей подвижности в почве хотя бы в отдаленной степени напоминало селитру. Таким образом удобрений первого подвижного типа среди фосфорных удобрений не имеется. Самые подвижные в почве фосфаты (аммофос) скорее могут быть отнесены к удобрениям второго типа. Но ретроградация фосфатов в почве делает все

фосфорные удобрения далекими и от второго типа удобрений.

Если все существующие фосфорные удобрения так далеки от агрономически желательных форм удобрений, то может ли химическая промышленность создать новые виды удобрений, которые удовлетворяли бы этим требованиям.

Несомненно, что среди фосфорных соединений можно будет найти формы, которые не будут так связываться почвой, как кальциевый фосфат суперфосфата. Разнообразие форм органических соединений фосфора, а также неорганических фосфатов, различная сорбция почвой разных фосфатов — все это заставляет продолжать поиски слабо абсорбируемых почвой, но легкорастворимых фосфорных соединений.

Несомненно, что советским технологам удастся выполнить этот заказ на агрономически желательные виды фосфатов.

Одновременно агрономы должны искать новые пути повышения эффективности уже существующих форм фосфатных удобрений. Если основной причиной низкого коэффициента использования фосфатов является во многих случаях не их быстрый переход в недоступные для растений формы соединений, а неудовлетворительное распределение фосфатов в почве, то изменением техники их внесения еще много можно сделать для повышения их эффективности.

Зная процессы превращения и распределения фосфатов в почве и их роль в обмене веществ в растении, в регулировании темпов роста и развития растений, в создании урожая определенного качества, можно искать новых путей использования фосфатов.

Только знание процессов, происходящих в почве при внесении в них фосфорных удобрений, и понимание процесса питания растений фосфатами могут обеспечить успешность этих исканий. Для повышения эффективности фосфатов надо использовать все пути: улучшать старые и создавать новые способы их применения, направленные на переработку природы почв и растений; улучшать качество продукции существующих видов удобрений, изобретать и производить новые, более совершенные формы фосфорных удобрений.

Л И Т Е Р А Т У Р А



- А в д о н и н Н. С., Гранулированный суперфосфат, Советская агрономия, № 7, 1948.
- А в д о н и н Н. С., Внесение гранулированного суперфосфата в рядки, Агробиология, № 2, 1949.
- Азотные и сложные удобрения, Сборники работ под редакцией А. В. Соколова, Труды НИУИФ, в. 126, 1933 и 136, 1937.
- А й д и н я н Р. Х., Влияние фосфатов на емкость поглощения катионов основными почвенными типами СССР, Химизация социалистического земледелия, № 4, 1935.
- А н т и п о в - К а р а т а е в И. Н., Обменные катионы и минеральное питание растений, Почвоведение, № 1, 1941.
- А с к и н а з и Д. Л., Кислотность и емкость поглощения почв в связи с их известкованием и фосфоритованием, Труды НИУ (НИУИФ), в. 38, 1926.
- А с к и н а з и Д. Л., О формах поглощения P_2O_5 в почвах в связи с ее доступностью растениям, Химизация социалистического земледелия, № 1, 1941.
- А с к и н а з и Д. Л. и Х е й ф е ц Д. М., Фосфаты железа и аммония как источник P_2O_5 для растений, Труды НИУИФ, в. 148, 1938.
- А с к и н а з и Д. Л. и Ш а п о ш н и к о в а А. Н., Повышение эффективности фосфатов на красноземе, Почвоведение, № 4, 1939.
- А с к и н а з и Д. Л. и Я р у с о в С. С., Известкование как фактор мобилизации фосфорной кислоты в подзолистой почве, Труды НИУ (НИУИФ), в. 57, 1928.
- А х р о м е й к о А. И., О выделении корнями растений минеральных веществ, Известия АН СССР, Отделение математических и естественных наук, 1936.
- А х р о м е й к о А. И., Подкормка картофеля, Химизация социалистического земледелия, № 11—12, 1940.
- Б а р а н о в П. А., Нейтрализация удобрений как фактор улучшения их агрохимических и физических свойств, Химизация социалистического земледелия, № 4, 1938.
- Б е л о з е р с к и й А., О нуклеопротеидах и нуклеиновых кислотах ростков сои, Биохимия, 1, 1936.
- Б е л ь с к и й В. П. и С о б о л е в Ф. С., Дозы и соотношение удобрений под сахарную свеклу, Вестник с.-х. науки, Агротехника, в. 4, 1940.
- Б о б к о Е. В., О расположении и передвижении удобрений в почве, Труды ВИАА, в. 7, 1935.
- Б о б к о Е. В. и М а с л о в а А. Л., Доступность фосфорита растениям в зависимости от свойств почвы, Труды НИУ (НИУИФ), в. 39, 1926.
- Б о л о т о в А., О разных родах удобрения земель и о способном средстве к улучшению одного из оных. Продолжение трудов ВЭО. часть 1, СПб., 1779.
- Б о р о д и ч Д. Н., Эффективность минеральных удобрений под картофель, Вестник с.-х. науки, в. 4, 1940.

- Бычихин А. А., 18-ый годичный отчет Плотнянской с.-х. опытной станции, 1912.
- Вернадский В. И., Очерки геохимии, 1934.
- Вильямс В. Р., Почвоведение, М., 1938.
- Вильямс В. Р., Основы земледелия, М., 1939.
- Вольфович С. И., Изучение хибинского апатита, как объекта туковой промышленности, Труды НИУ (НИУИФ), в. 96, Л., 1932.
- Вольфович С. И., Фосфориты Кара-Тау, М., 1946.
- Вольфович С. И., Берлин Л. Е., Винокурова А. Ф., Логинова А. И., Салова А. С., Соколовский А. А., Перельман С. С., Постников Н. Н., Рабинович Ю. М., Переработка хибинских апатитов на удобрения, Труды НИУ (НИУИФ), в. 95, 1932.
- Гапон Е. Н. и Черникова Е. Н., Образование гидроксипапатита при внесении в почву фосфатов при известковании, ТСХА, Доклады, в. 11, 1945.
- Гедройц К. К., На каких почвах действует фосфорит, Журнал опытной агрономии, № 4, 1911.
- Географические опыты с минеральными удобрениями, проведенные НИУ за время с 1926 по 1930 г. под руководством А. Н. Лебединцева, Труды НИУ (НИУИФ), в. 93 и 94, 1933.
- Герберштейн, Записки о Московии, СПб., 1866.
- Голубев Б. А. и Иванова Л. И., Причины отзывчивости почв на фосфоритование. Из результатов вегетационных опытов и лабораторных работ лаборатории Д. Н. Прянишникова, т. 14, 1928.
- Дикусар И. Г., Периодичность в минеральном питании растений как фактор повышения урожая и улучшения его качества, Химизация социалистического земледелия, № 1, 1938.
- Дикусар И. Г., Минеральное питание и обмен веществ у культурных растений, Химизация социалистического земледелия, № 10—11, 1939.
- Домонтович М. К., Исследования о фосфатном питании культурных растений, Труды НИУ (НИУИФ), в. 52, 1928.
- Душечкин А. И., Исследования о биологическом поглощении фосфорной кислоты в почве, Журнал опытной агрономии, № 4, 1911.
- Гофман И. Л., Зильберман Я. И. и Островский Н. К., Технология суперфосфата с краткими сведениями о производстве других фосфорных удобрений, 1937.
- Грачев Д. Г., Агрохимическая оценка фосфатов железа и аммония в суперфосфатах, Труды НИУИФ, в. 148, 1938.
- Гуревич С. М., Сравнительная оценка различных форм фосфорных удобрений на мощном черноземе, Труды НИУИФ, в. 148, М., 1941.
- Давтян Г. С., Фосфатный режим почв Армении, Ереван, 1946.
- Действие азота, фосфора и калия на урожай полевых культур по районам Союза ССР. Материалы сводки полевых опытов с удобрениями по 1929 г., Труды НИУ (НИУИФ), в. 86, 1932.
- Демиденко Т. Т. и Рухлядева Н. М., Некоторые вопросы минерального питания подсолнечника, Известия АН СССР, Отделение биологических наук, № 1, 1944.
- Евсеев И. Д., Критические периоды в минеральном питании культурных растений, Известия АН СССР, Отделение биологических наук, № 1, 1935.
- Егоров М. А., Формы фосфорной кислоты в растениях и методы их определения, Известия Московского с.-х. института, т. 19, кн. 5, М., 1913.
- Егоров М. А., К вопросу о балансе фосфора в севообороте, Сборник «Удобрение в севообороте», в. 2, М., 1938.

- Жуков Я. М., Труды Ивановской опытной станции, в. 1, Харьков, 1901.
- Залесский В. К., Превращения и роль соединений фосфора в растениях, Харьков, 1912.
- Заславский Э. И., Устьянцев В. В. и Шелков М. М., Подкормка сахарной свеклы, Свекловичное полеводство, № 5, 1939.
- Иванов Л., О превращениях фосфора в растениях в связи с превращениями белков, Труды С.-Петербургского общества естествоиспытателей, Петербург, 34, 1905.
- Кедров-Зихман О. К., О влиянии извести на процесс мобилизации фосфорной кислоты в почве, Научно-агрономический журнал, 3, 1928.
- Кирсанов А. Т., Методы определения потребности почв в фосфорных удобрениях, Труды Почвенного института АН СССР, в. 12, 1935.
- Клечковский В. М., Об усвоении растениями поглощенных почвами фосфатов, ТСХА, Доклады, в. 11, 1945.
- Казakov А. В., Химическая природа фосфатного вещества фосфоритов и их генезис, Труды НИУИФ, в. 139, 1937.
- Комов И., О земледелии, М., 1789.
- Коновалов И., Потребление питательных веществ из почвы подсолнечником в связи с образованием органического вещества, Киев, 1909.
- Корицкая Т. Д., Использование корнями растений питательных веществ из сухой почвы, Почвоведение, № 4, 1939.
- Королев Л. И., Минеральные удобрения, 1933.
- Королев Л. И., Полевые опыты с фосфатами железа и алюминия, Труды НИУИФ, в. 148, М., 1941.
- Коссович П. С., Роль растений в растворении питательных веществ почвы, находящихся в ней в нерастворимом состоянии, Журнал опытной агрономии, т. 3, 1902.
- Коссович П. С., Растение, фосфорит и почва по опытам с.-х. химической лаборатории, Журнал опытной агрономии, 10, 1909.
- Костычев П. А., Нерастворимые фосфорнокислые соединения почв, СПб., 1881.
- Костычев П. А., Фосфорнокислые удобрения, Сельское хозяйство и лесоводство, 1883, ноябрь, стр. 113—126, декабрь, стр. 205—220; 1884, январь, стр. 63—76 и февраль, стр. 101—118.
- Костычев П. А., На каких почвах фосфоритная мука увеличивает урожай. Исследования подзола и причины улучшения его фосфоритной мукой. Посвящается А. Н. Энгельгардту. Сельское хозяйство и лесоводство, 1888, апрель, стр. 351—370, май, стр. 1—11.
- Кошельков П. Н., Воднорастворимая фосфорная кислота в почве при ее удобрении фосфатами и паровании, Труды НИУИФ, в. 141, 1938.
- Крылов А., Торжество травопольной системы земледелия. Сборник «Подъем культуры социалистического земледелия», М., 1948.
- Курсанов А., Определение неорганического фосфата, фитина, гексомонофосфата и глицерина фосфорной кислоты при их совместном присутствии, Биохимия, т. 3, 1938.
- Курсанов А. и Крюкова Н., Синтезирующее и гидролизующее действие фосфата в главных типах высших растений, Биохимия, т. 3, 1938.
- Лебединцев А. Н., Значение фосфоритов для сельского хозяйства северной половины черноземной полосы, Труды НИУ, в. 12, 1924.
- Лебединцев А. Н., Высыхание почвы как природный фактор образования ее плодородия, Орел, 1928.
- Либих Ю., Химия в приложении к земледелию и физиологии, М., 1936.
- Лысенко Т. Д., Доклад на сессии ВАСХНИЛ 5 мая 1949 г. Соц. земледелие, № 118, 1949.

- Людоговский А., Подсолнечник. Принятие, распределение и движение минеральных питательных веществ, в связи с образованием органического вещества, С.-Петербург, 1869.
- Мазаева М. М., Значение для растений смешения суперфосфата с фосфоритной мукой, Химизация социалистического земледелия, № 8, 1940.
- Мачигин Б. П., Поглощение фосфатов почвами Средней Азии, Сборник «Удобрение хлопчатника», Ташкент, 1948.
- Менделеев Д. И., Об опытах Императорского вольного экономического общества над действием удобрений, Труды ВЭО, 1872, т. 1, в. 4, стр. 407—439.
- Найдин П. Г., Минеральные удобрения под озимую и яровую пшеницу, Вестник с.-х. науки, Агротехника, в. 4, 1940.
- Найдин П. и Пчелкин В. Что дал гранулированный суперфосфат. Соц. земледелие, № 5, 1950.
- Нартов А., Способ к уваживанию и поправлению пашен, Труды ВЭО, часть II, СПб., 1776.
- Нижарадзе А. Н., Роль фосфорных соединений в обмене веществ чайного листа, Биохимия чайного производства, Сборник 5, 1946.
- Паулинг Л., Природа химической связи, 1947.
- Перитурин Ф. Т., Навоз и другие органические удобрения, 2-е издание, М., 1936.
- Перитурин Ф. Т., Сроки внесения фосфорных удобрений в зависимости от свойств почв, Труды НИУИФ, в. 141, 1938.
- Петербургский А. В., О питании растений в отсутствие растворимых солей, Советская агрономия, № 7, 1948.
- Полынов Б. Б., Кора выветривания, 1934.
- Поспелов И. А., Полевые опыты с аммонизированными и гранулированными суперфосфатами, Труды НИУИФ, в. 148, М., 1941.
- Постников Н. Н., Электротермическое получение фосфорной кислоты из природных фосфатов, Журнал Химической промышленности, № 5, 1933.
- Пошман А., Наставления о приготовлении сухих и влажных туков, СПб., 1809.
- Приишников Д. Н., Собрание статей и научных работ, т. 1 и 2, М., 1927.
- Приишников Д. Н., Агрохимия, 3-е изд., 1940.
- Приишников Д. Н., Сталин и химизация нашего земледелия, Вестник АН СССР, № 3, 1945.
- Ратнер Е. И., Почвоведение, № 2, 1946.
- Ратнер Е. И., Акимочкина Т. А. и Марголина К. П., О механизме поглощения растениями адсорбционно-связанных питательных веществ, ДАН СССР, т. 52, № 5, 1946.
- Ремезов Н. П. и Щерба С. В., Теория и практика известкования почв, М., 1938.
- Рождественский Б. Н., Обзор результатов полевых опытов отдела полеводства Харьковской областной с.-х. опытной станции за 20 лет, Харьков, 1948.
- Рождественский И. Г., Применение труднорастворимых фосфатов вместе с легкорастворимыми, Химизация социалистического земледелия, № 6, 1932.
- Розанов С. Н., Химический анализ удобрений, М. — Л., 1933.
- Ромашев П. И., Удобрение лугов и пастбищ, М., 1949.
- Рыдкий С. Р., Поглощение почвами анионов, Труды ВИУАА, в. 2, 1935.
- Сабинин Д. А., Минеральное питание растений, 1940.
- Саришвили И. Ф., Известкование красноземов, 1948.
- Смирнов Н. Д., Тонина помола фосфоритной муки из разных фосфоритов, Труды НИУИФ, в. 141, 1938.

- Соболев Ф. С., Удобрение сахарной свеклы. Свекловодство, Сельхозгиз, 1941.
- Соболев Ф. С., Удобрения в системе мероприятий по борьбе с засухой, Вестник Московского университета, № 11, 1948.
- Соколов А. В., О поглощении почвой фосфорной кислоты, Труды Энгельгардтовской с.-х. опытной станции. Из работ агрохимической лаборатории, в. 2, 1924.
- Соколов А. В., Поглощенный алюминий в почве, Научно-агрономический журнал, № 5—6, 1924.
- Соколов А. В., К вопросу о действии кислот на растворимость P_2O_5 почвы, Труды Полесской областной с.-х. опытной станции, т. 3, Киев, 1928.
- Соколов А. В., Влияние азотистых удобрений на действие фосфатов, Химизация социалистического земледелия, № 4, 1933.
- Соколов А. В., Обзор опытов по агрохимической оценке фосфатов полуторных окислов, Труды НИУИФ, в. 141, 1938.
- Соколов А. В., Фосфорное питание растений. Влияние удобрений на накопление в растениях фосфорсодержащих соединений, Химизация социалистического земледелия, № 8, 1939.
- Соколов А. В., О почвенных факторах, определяющих эффективность высоких доз азота и подкормок, Почвоведение, № 8, 1942.
- Соколов А. В., Об определении в почве воднорастворимой P_2O_5 , Почвоведение, 1942.
- Соколов А. В., Влияние условий питания на содержание в растениях различных форм фосфорных соединений, ДАН СССР, 49, № 2, 1945.
- Соколов А. В., Использование растениями питательных веществ из почвы с низкой влажностью, Почвоведение, № 2, 1946.
- Соколов А. В., Почвенный покров и география эффективности удобрений, Почвоведение, № 1, 1947.
- Соколов А. В., Распределение питательных веществ в почве и урожай растений, М., 1947.
- Соколов А. В. и Корицкая Т. Д., Передвижение в почве фосфатов, Почвоведение, № 10, 1948.
- Соколов Д. Ф., О наличии некоторых органических соединений фосфора в почвах, Почвоведение, № 8, 1948.
- Справочник по удобрениям, Научно-техническое пособие для работников туковой промышленности и сельского хозяйства, Под общей редакцией Э. В. Брицке и Л. Л. Балашова, Л., 1938.
- Справочник агронома по удобрениям, Под ред. А. С. Чернавина и С. С. Ярусова, М., 1948.
- Спутник агрохимика, Сельхозгиз, 1940.
- Стрельникова М., О физиологическом обосновании подкормки с.-х. растений фосфором, Химизация социалистического земледелия, № 5, 1937.
- Сыркин Я. К. и Дяткина М. Е., Химическая связь и строение молекул, 1946.
- Техника внесения удобрений, Сборник ВИАА, 1935 г., Статьи Бобко Е. В., Коржуева А. С., Масловой А. Л., Соколова А. В. и др.
- Тимирязев К. А., Земледелие и физиология растений, М.—Л., 1941.
- Турчин Ф. В., О природе действия удобрений, М., 1936.
- Турчин Ф. В., Доступность растениям цитратнорастворимой фосфорной кислоты, Труды НИУИФ, в. 141, 1938.
- Турчин Ф. В., Минеральные удобрения и их применение, Изд-во АН СССР, 1943.
- Тюлин А. Ф., О критических зонах поглощенных ионов в связи с их доступностью растениям. Химизация социалистического земледелия, 1935.

- Уляков И., Закрепление фосфатов разными почвами и их доступность растениям, Труды ВИАУАА, в. 23, 1939.
- Фердман Д. Л., Биохимия фосфорных соединений, М., 1940.
- Ферсман А. Е., Занимательная геохимия, 1948.
- Фосфоритная мука, Сборник работ, Труды НИУИФ, в. 131, 1936.
- Хейфец Д. М., Методика определения и содержания минеральных и органических соединений фосфора в некоторых почвах Советского Союза, Почвоведение, № 2, 1948.
- Чепелевецкий М. Л., Бруцкус Е. Б., Физикохимические исследования в области кислотной переработки фосфатов, Под редакцией С. И. Вольфовича, Труды НИУИФ, в. 137, 1937.
- Чернавин А. С., Применение смесей суперфосфата и фосфорита и послойное их внесение, как способы рационального питания растений, Химизация социалистического земледелия, № 8, 1940.
- Чприков Ф. В., Несколько данных по вопросу о растворяющей способности корней высших растений, Из результатов вегетационных опытов, т. 9, М., 1918.
- Чприков Ф. В. и Волкова В. В., Превращение фосфорной кислоты фосфорнокислых удобрений в основных типах почв, Почвоведение, № 4, 1939.
- Чприков Ф. В. и Гусев Е. П., Усвоение овсом фосфорной кислоты из разных форм почвенных фосфатов, Труды ВИАУАА, в. 23, 1939.
- Чприков Ф. В. и Малюгин А. А., Усвоение растениями P_2O_5 труднорастворимых фосфатов почв, ДАН СССР, т. 42, № 9, 1944.
- Чприков Ф. В. и Киселев И. С., Заложь и пашия, Труды Каменноостанной опытной станции, в. 33, Воронеж, 1929.
- Чижов Б. А., Использование пшеницей питательных веществ из сухой почвы, Социалистическое зерновое хозяйство, № 4, 1940.
- Чижов Б. А., Использование азота и фосфора удобрений растениями при различной влажности почвы, Социалистическое зерновое хозяйство, № 1, 1941.
- Чуманов Я. И., Техника внесения минеральных удобрений под орошаемые посевы хлопчатника, Сборник «Удобрение хлопчатника», Ташкент, 1948.
- Шерешевский А. И., Технология фосфорных удобрений, Итоги работ, НИУИФ за 1919—1944, М. — Л., 1944.
- Шерешевский А. И., Соколовский А. А. и Деревицкий П. А., Производство фосфорных удобрений, 1938.
- Щеглова З. В., К вопросу о подвижности фосфорной кислоты разных фосфатов в почве, Труды ВИАУАА, в. 23, 1939.
- Щерба С. В., Действие различных форм фосфорных удобрений при их систематическом применении на подзолистых почвах и выщелоченных черноземах, Труды НИУИФ, в. 148, М., 1941.
- Щерба С. В., Результаты полевых опытов с топпой помола фосфоритной муки, Труды НИУИФ, в. 148, М., 1941.
- Энгельгардт А. Н., Фосфориты и сидерация, СПб., 1891.
- Энгельгардт А. Н., О фосфоритах России, СПб., 1868.
- Энгельгардт А. Н., Из деревни, 12 писем, 1872—1887, М., 1937.
- Энгельгардт В. А., Фосфорная кислота и функции кислот, Известия АН СССР, Серия биологическая, № 2, 1945.
- Якушкин И. В., Легкоизвлекаемый фосфор в растениях и обеспеченность фосфорнокислого питания, Журнал опытной агрономии, т. 16, 1915.
- Ярсов С. С. и Цейтлина И. С., О причинах мобилизации P_2O_5 при известковании подзолистых почв, Химизация социалистического земледелия, № 5, 1935.

О Г Л А В Л Е Н И Е



Предисловие	3
Введение. Фосфор и фосфаты	7
I. Фосфорное питание растений	23
1. Источники фосфора для растений	23
2. Содержание и распределение фосфора в растениях	26
3. Формы фосфорных соединений в растениях и влияние удобрений на их накопление	31
4. Влияние фосфорных удобрений на скорость развития растений и качество урожая	50
II. Почвенные условия и фосфорное питание растений	57
1. Формы фосфора в почве	57
2. Доступность для растений фосфорных соединений почвы	64
3. Влияние почвы на доступность для растений фосфора удобрений	73
4. География эффективности фосфорных удобрений в СССР	84
III. Фосфорные удобрения	92
1. Фосфоритная мука	93
2. Суперфосфат	108
3. Двойной суперфосфат	119
4. Томас-шлак	120
5. Термические фосфаты	122
6. Преципитат	124
7. Полусуперфосфаты	125
8. Сложные, концентрированные удобрения, содержащие фосфор	127
9. Навоз как фосфорное удобрение	135
10. Пути повышения эффективности фосфорных удобрений	140
Литература	145

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Академии Наук СССР

Редактор издательства В. Я. Марков
Технический редактор Е. Н. Симкина

РИСО АН СССР № 4014. Т-03462.
Издат. № 2525. Тип. заказ № 191. Подп.
и печ. 16.VI 1950 г. Формат бум. 60×92¹/₂.
Печ. л. 9¹/₂. Бум. л. 4,75. Уч.-издат. 9,25.
Тираж 7000.

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР,
Москва, Шубинский пер., д. 10