

## Étude sur les différentes formes de phosphates anorganiques dans les sols de Hongrie

P. HAAS

*Université des Sciences Agraires, Chaire de Pédologie, Gödöllő (Hongrie)*

Les connaissances concernant l'état du phosphore du sol et l'alimentation en phosphore des plantes ont fait récemment des progrès considérables grâce aux travaux d'ASKINAZI (1949, 1963), de BARBIER et al. (1946, 1954, 1956, 1961) WEY (1956) CHANG et JACKSON (1957, 1958, 1961, 1962, 1963).

Le phosphore se trouve dans le sol dans des combinaisons de différentes solubilités, différemment accessibles aux plantes.

Les recherches de Barbier à l'aide du phosphore marqué (P 32) ont montré qu'il existait un échange permanent entre les ions retenus par les colloïdes du sol et les ions  $PO_4$  en solution. Cet échange qui caractérise la forme de phosphore dite «échangeable» aboutit à un état d'équilibre entre le phosphore adsorbé et le phosphore soluble.

Une partie du phosphore du sol ne participe pas à ces échanges cinétiques; il s'agit du phosphore «fixé» par les colloïdes du sol, en général inclus, c'est à dire fixé sur les surfaces internes des molécules; dans la majorité des cas cette fixation n'est pas irréversible.

Nous divisons les formes anorganiques des phosphates du sol en quatre groupes:

- a) les phosphates de Ca
- b) les phosphates d'Al
- c) les phosphates de Fe
- d) les phosphates solubles après réduction.

On peut extraire et séparer les trois premiers groupes en utilisant des dissolvants convenables.

Après avoir extrait les trois premiers groupes on peut solubiliser les phosphates du quatrième groupe. Ce sont les phosphates couvertes d'une membrane d'oxide ferrique ou inclus dans le minéral oxide ferrique.

La distribution et la proportion des différentes formes de phosphates est différente et caractéristique au type génétique.

La distribution dépend sans doute du pH du sol, de l'activité différente des ions, du produit de solubilité.

### Méthode et technique

Dans cette étude j'ai examiné la distribution et la proportion des formes de phosphates anorganiques dans quelques sols hongrois de types différents.

J'ai dosé les ions phosphatiques dans 12 échantillons provenant de la couche A de profondeur 0—20 cm, et dans la fraction colloïdale de l'un des sols avec la méthode de Chang et Jackson.

Tableau 1.

## Données relatives à l'état de saturation des sols examinés

(1) No	(2) Nom local	(3) Profondeur cm	(4) Type	pH (H <sub>2</sub> O)	CaCO <sub>2</sub> %	(5) Humus %
1.	Őrszentmiklós ...	0—20	sable carbonaté	8,6	3,36	1,19
2.	Ásványráró .....	0—20	sol alluvial carbonaté	7,6	10,11	3,90
3.	Mezőhegyes ....	0—20	chernozem	7,4	8,62	4,34
4.	Martonvásár.....	0—20	chernozem	7,5	0	2,51
5.	Vizesfás .....	0—20	sol de prairie argileuse	6,7	0	3,50
6.	Gyoma .....	0—20	sol de prairie argileuse	6,5	0	2,16
7.	Besenyszög .....	0—20	solonetz	6,4	0	3,28
8.	Budakeszi .....	0—20	sol brun forestier	6,2	0	3,52
9.	Óreglak .....	0—20	sol brun forestier	6,5	0	1,45
10.	Kenyéri.....	0—20	sol brun forestier	6,3	0	0,83
11.	Kompolt .....	0—20	sol brun forestier	6,8	0	3,17
12.	Karácsond .....	0—20	sol brun forestier	6,3	0	3,15

La méthode utilisée à la séparation des différentes formes de phosphate ce fait que ces formes se solubilisent dans les différents dissolvants d'une mesure différente (Tableau 1, et 2).

Les tableaux 1,2 reportent qu'il n'y a que trois calcaires entre les sols examinés. La quantité de Ca—P est grande dans les sols de Őrszentmiklós, de Ásványráró, de Mezőhegyes et de Martonvásár, celle du fer diluable avec EDTA dans les sols de Vizesfás, de Gyoma, de Kompolt et de Besenyszög, celle d'aluminium mobile diluable avec EDTA dans les sols de Karácsond, de Budakeszi (Tableau 3 et Fig. 1.).

Nous avons réunis des données du tableau 3 les valeurs P extractable avec n NH<sub>4</sub>F— et celles de Ca—P, aussi bien que les valeurs de Fe—P soluble après réduction et celles des Fe—P+Al—P inclus.

Tableau 2.

La teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soluble en lactate du sol et les facteurs jouant un rôle dans la fixation de l'acide phosphorique

(1) No	(2) Nom local du sol	(3) Argile + limon %	(4) Egner—Riehm P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/100 g	(5) Ca soluble en n NH <sub>4</sub> Cl mg equ/100 g	(6)	
					Al	Fe
					soluble en EDTA mg equ/100 g	
1.	Őrszentmiklós .....	11,3	3,38	195,75	3,6	19,2
2.	Ásványráró .....	48,2	3,00	199,37	2,7	19,2
3.	Mezőhegyes .....	55,9	2,60	194,60	3,3	19,5
4.	Martonvásár.....	47,0	3,50	198,37	8,4	20,1
5.	Vizesfás .....	79,1	2,00	90,63	5,1	32,4
6.	Gyoma .....	84,1	2,30	45,75	6,6	29,4
7.	Besenyszög .....	73,2	2,10	30,00	6,6	54,6
8.	Budakeszi .....	35,3	2,40	24,92	16,80	9,3
9.	Kenyéri.....	27,8	4,30	4,50	5,38	7,4
10.	Óreglak .....	24,8	10,20	7,75	5,82	6,1
11.	Kompolt .....	68,2	2,70	74,10	7,8	30,9
12.	Karácsond .....	76,1	6,20	15,50	10,65	10,9

Tableau 3.

## Les formes anorganiques des phosphates du sol exprimés en P mg/100 g du sol et dans les % de P anorganique total

(1) No	(2) Nom local du sol	(3) P soluble en n NH <sub>4</sub> /l		Al-P mobile		Fe-P mobile		Ca-P		Fe-P réd. sol		Fe-P+Al-P inclus		(4) P anorga- nique total mg
		mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	
1.	Órszentmiklós .....	2,97	20,3	2,12	14,5	2,32	15,9	5,90	40,4	1,20	8,2	0,11	0,8	14,62
2.	Ásványráró .....	2,47	15,2	3,30	20,4	4,02	24,8	5,77	35,6	0,55	3,4	0,09	0,6	16,20
3.	Mezőhegyes .....	2,55	12,4	2,95	14,4	7,00	34,2	5,57	27,2	2,05	10,0	0,40	1,9	20,52
4.	Martonvásár .....	1,75	5,5	4,00	12,5	8,50	26,7	8,27	26,0	8,95	28,1	0,40	1,3	31,87
5.	Vizesfás .....	2,15	7,4	5,95	20,6	8,70	30,1	5,15	17,8	6,25	21,6	0,70	2,4	28,90
6.	Gyoma .....	2,55	24,0	1,95	18,4	3,65	34,4	0,95	0,5	2,31	21,8	0,11	1,0	10,62
7.	Besenyszög .....	1,65	6,9	3,00	12,5	15,02	62,7	1,67	7,0	1,55	6,5	1,07	4,4	23,96
8.	Budakeszi .....	0,22	3,03	2,15	29,7	0,12	1,6	0,27	3,7	4,10	56,63	0,38	5,24	7,24
9.	Kenyéri .....	0,30	1,6	3,05	15,9	3,80	19,9	2,90	15,1	8,50	44,3	0,60	3,1	19,15
10.	Óreglak .....	1,00	6,9	7,28	50,2	1,70	11,7	4,12	28,4	—	—	0,40	2,8	14,15
11.	Kompolt .....	2,30	8,7	6,60	25,0	13,30	50,5	2,10	8,1	1,25	4,8	0,75	2,9	26,30
12.	Karácsond .....	0,20	1,6	1,06	8,7	5,40	44,2	4,30	35,2	0,50	4,10	0,75	6,1	12,21
13.	Argile de Karácsond	2,45	7,9	8,10	26,2	14,8	47,9	2,80	9,1	1,50	4,9	1,25	4,0	30,90

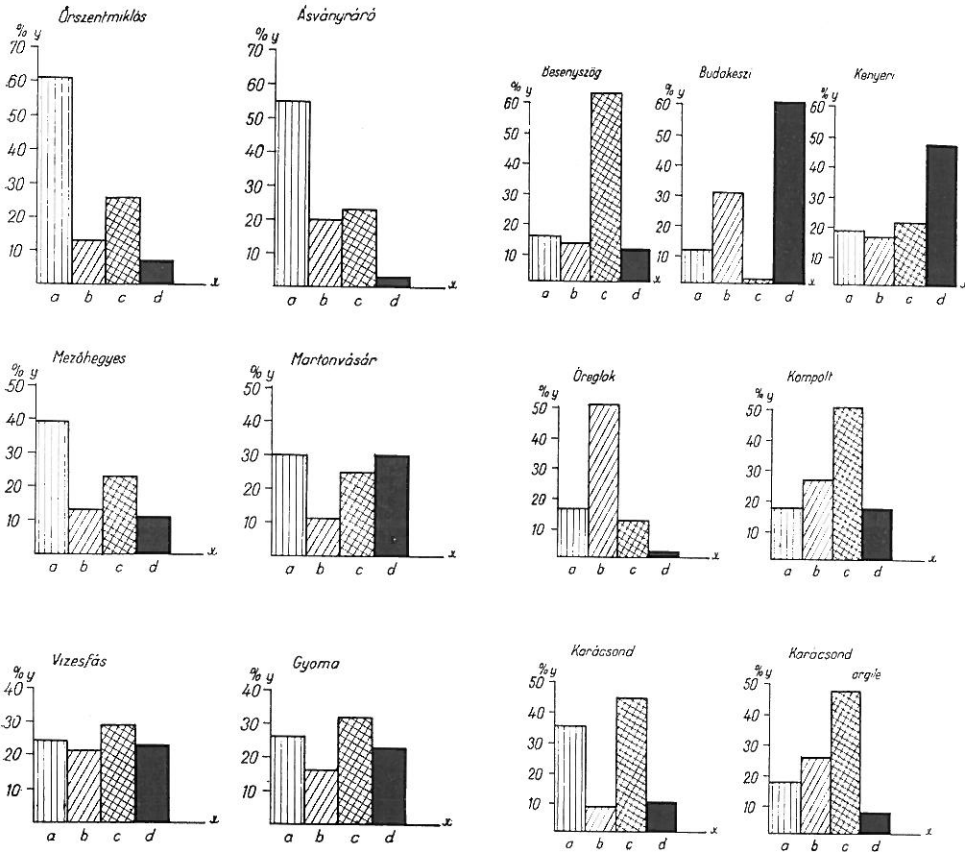


Figure 1.

Les formes anorganiques des phosphates du sol Őrszentmiklós, Ásványráró, Mezőhegyes, Martonvásár, Vizesfás, Gyoma

Figure 2.

Les formes anorganiques des phosphates du sol, Besenyszög, Budakeszi, Kenyeri, Öreglak, Kompolt, Karácsond et la fraction argileuse séparée de Karácsond.

$x$  = les formes anorganiques des phosphates,  $y$  = la quantité des phosphates exprimée dans le % du P anorganique total,  
 $a$  = (Ca—P),  $b$  = (Al—P) mobile,  $c$  = (Fe—P) mobile,  $d$  = (Fe + Al—P) (inclus)

#### Appréciation des valeurs expérimentales

Lessols d'Őrszentmiklós, d'Ásványráró, de Mezőhegyes sont caractérisés par une grande quantité de Ca—P et une petite quantité de Fe—P + Al—P inclus. Dans le sol de Martonvásár en dehors de la quantité de Ca—P, la quantité de Fe—P mobile est aussi relativement grande, aussi bien que celle de Fe—P, Al—P inclus.

Vizesfás et Gyoma, les deux sols de la prairie argileuse montrent que la distribution des phosphates est semblables. Nous trouvons une quantité relativement grande et de Fe mobile et de Fe—P, Al—P inclus. Chez le type solonetz Besenyszög ressort la grande quantité de Fe mobile.

Dans les sols bruns forestiers Budakeszi et Kenyeri la quantité de Fe—P et Al—P inclus est grande.

Il est intéressant de comparer dans les sols de Budakeszi la grande quantité de Al—P mobile et la grande quantité d'Al extractable avec EDTA. A Öreglak, Kenyeri, Karácsond dans les sols bruns forestiers le Ca—P est relativement peu, aussi bien que le Fe—P, Al—P inclus, mais le Fe—P mobile beaucoup.

Il est très intéressant de comparer les données du sol Karácsond et celles de sa fraction argile séparée.

Dans la fraction argile nous dosons moins de Ca—P, plus de Fe—P, Al—P mobiles, mais la quantité de Fe—P, Al—P inclus ne change pas.

### Sommaire

J'ai dosé les ions phosphatiques dans 12 échantillons provenant de types différents de la couche A d'une profondeur de 0—20 cm, aussi bien que dans la fraction d'argile de l'un des sols avec la méthode de CHANG et JACKSON.

J'ai séparé les phosphates solubles en  $n$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  celles de Ca échangeable, de même que d'Al et de Fe mobile en plus les phosphates de fer couvertes d'une membrane d'oxide ferrique se solubilisant après réduction, finalement les phosphates de Fe et d'Al inclus dans les oxides ferriques.

J'ai constaté que la quantité et la proportion des différentes formes est caractéristique au type.

1. Le sable carbonaté, le sol alluvial carbonaté, les chernozems examinés ont beaucoup de Ca—P, peu de Fe+Al—P inclus.

2. Les sols de prairie argileuse (humic gley) ont beaucoup de Fe mobile et de Fe—P + Al—P inclus.

3. Le solonetz ressort par la grande quantité de Fe mobile.

4. Dans un groupe des sols bruns forestiers la quantité des Fe—P + Al—P inclus est grande.

5. Dans l'autre groupe des sols bruns forestiers se trouve peu de Fe mobile et relativement peu de Fe—P+Al—P, inclus est caractéristique.

6. J'ai trouvé dans la fraction argile séparée de Karácsond moins de Ca—P plus de Fe—P et Al—P mobile mais la même quantité de Fe—P + Al—P inclus comme dans de sol Karácsond.

## Study on the Various Discret Chemical Forms of Inorganic Phosphates in the Soils of Hungary

P. HAAS

University of Agricultural Sciences, Faculty of Agricultural Sciences, Department of Soil Science, Gödöllő (Hungary)

### Summary

On twelve different soils and on the clay fraction of one of them the forms of inorganic phosphates with the method of Chang and Jackson were determined.

The method is based on the various solubility of the different inorganic phosphates in acid and alkali extractants. First the sample of soil is extracted with  $n$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  to remove water soluble and loosely bound phosphorus and the exchangeable calcium. To the  $\text{NH}_4$  soil, neutral  $0.5$   $n$   $\text{NH}_4\text{F}$  is added in order to determine aluminium phosphate (Al—P) from the extract. After the removal of aluminium phosphate, iron phosphate (Fe—P) is extracted from the same sample with  $0.1$   $n$   $\text{NaOH}$ . Then the extraction of calcium phosphate (Ca—P) follows with  $0.5$   $n$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

The portion of phosphorus not removed by the  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NaOH}$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  treatments is completely dissolved by the dithionite citrate reduction-chelation procedure (Fe + Al—P). These are the reductant soluble iron phosphates, occluded aluminium-iron phosphates.

I have stated both quantity and distribution of each discrete chemical forms are different and they are characteristic for the single soil types.

1. The examined carbonate containing sandy soil (Órszentmiklós), carbonate containing alluvial soil (Ásványráró) and the chernozems (Mezőhegyes, Martonvásár) contain large amounts of Ca—P and a negligible amount of occluded Fe + Al—P.

2. The meadow (humic gley) soils (Vizesfás, Gyoma) contain partly relatively large amounts of mobile aluminium and iron phosphates (Fe—P, Al—P), partly large amounts of occluded Fe + Al—P.

3. The solonetz soil (Besenyszög) contains an extremely high amount of mobile Fe—P.

4. One group of the brown forest soils (Budakeszi, Kenyeri) contains a large amount of occluded iron aluminium phosphates (Fe + Al—P).

5. Another group of the brown forest soils (Óreglak, Kompolt, Karácsond) contains a negligible amount of Ca—P, large amount of mobile Fe—P and a small amount of occluded Fe + Al—P.

6. By the examination of the separated clay fraction, Karácsond I found it contains a smaller quantity of Ca—P, a larger amount of mobile Fe—P, Al—P and about the same quantity of occluded Fe+Al—P as the soil.

*Table 1.* Data characterizing the reaction state of the examined soils. (1) Nr. (2) Locality, (3) Depth of A horizon (cm). (4) Type. (5) Humus %.

*Table 2.* The lactate  $P_2O_5$  value with Egner—Riehm method and the factors playing part in the phosphate fixation. (1) Nr. (2) Locality. (3) Silt and clay fraction % (4) Egner—Riehm  $P_2O_5$  mg/100 g. (5) The exchangeable Ca m.e. per 100 g extracted with n  $NH_4Cl$ . (6) The Al, Fe (m.e. per 100 g) extracted with EDTA.

*Table 3.* The inorganic forms of phosphates expressed in P mg/100 g and in % of total inorganic phosphates. (1) Nr. (2) Locality. (3) P soluble in n  $NH_4Cl$ . (4) Sum of inorganic phosphorus mg.

*Figure 1.* The inorganic forms of phosphates in the soil. Órszentmiklós, Ásványráró, Mezőhegyes, Martonvásár, Vizesfás, Gyoma.

*Figure 2.* The inorganic forms of phosphates in the soil. Besenyszög, Budakeszi, Kenyeri, Óreglak, Kompolt, Karácsond and the separated clay fraction (Karácsond).  
x = Forms of inorganic phosphates, y = % of inorganic phosphate forms.

a = (Ca—P), b = (Al—P), c = (Fe—P), d = (Fe + Al—P) occluded.

## Studium über die Phosphatformen in Böden Ungarns

P. HAAS

Bodenkundlicher Lehrstuhl der Agraruniversität, Gödöllő (Ungarn)

### Zusammenfassung

An zwölf verschiedenen Böden und an der Tonfraktion eines Bodens wurden Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung der Phosphatformen und ihrer Verteilung mit der Chang und Jackson Methode durchgeführt. Die Methode basiert auf der unterschiedlichen Löslichkeit der verschiedenen anorganischen Phosphate in sauren und alkalischen Lösungsmitteln.

Zuerst wurde aus der Bodenprobe durch  $NH_4Cl$  das austauschbare Calcium samt mit den leicht löslichen Phosphaten entfernt. Durch 0,5 n  $NH_4F$  wurden anschliessend an derselben Bodenprobe die Aluminiumphosphate (Al—P) in Lösung gebracht. Eine darauf folgende 0,1 n NaOH Extraktion löst die Eisenphosphate (Fe—P), ein weiterer Extraktionsgang mit 0,5 n  $H_2SO_4$  die Calciumphosphate (Ca—P). Die, im Boden noch verbleibenden, durch Reduktion in Lösung gebrachten mit Eisenoxidmembran bedeckten Phosphate weiter die in Eisenoxid okkludierten Eisen- und Aluminiumphosphate wurden nachher extrahiert.

Ich stellte fest, dass sowohl die Quantität wie auch die Verteilung der einzelnen Phosphatformen im Boden verschieden und für den Bodentyp charakteristisch sind.

1. Die untersuchten karbonathaltigen Sandböden (Órszentmiklós), karbonathaltige Alluvialböden (Ásványráró) und Schwarzerden (Mezőhegyes, Martonvásár) zeigen hohe Ca—P und sehr niedrige okkludierte Fe + Al—P Werte.

2. Die Wiesenböden (Vizesfás, Gyoma) zeigen einerseits hohe leichtbewegliche Eisenphosphat (Fe—P), andererseits hohe okkludierte (Fe + Al—P) Werte auf.

3. Bei dem Solonetzboden (Besenyszög) ist der Wert der mobilen Eisenphosphate (Fe—P) hoch.

4. Bei einer Gruppe der braunen Waldböden (Budakeszi, Kenyeri) ist die Menge der okkludierten Eisen- und Aluminiumphosphate (Fe + Al—P) groß.

5. Bei der anderen Gruppe der braunen Waldböden (Öreglak, Kompolt, Karácsond) sind wenig Ca—P, viel leichtmobile Fe—P, wenig okkludierte Fe + Al—P charakteristisch.

6. Bei der Untersuchung der abgesonderten Tonfraktion (Karácsond) fand ich weniger Ca—P, mehr leichtlösliches Fe—P, Al—P und ungefähr dieselbe Menge an okkludiertem Fe + Al—P.

*Tabelle 1.* Den Reaktionszustand der untersuchten Böden charakterisierende Daten. (1) Nr. (2) Herkunft. (3) Tiefe/cm. (4) Bodentyp. (5) Humus %.

*Tabelle 2.* Die Laktatwerte  $P_2O_5$  nach Egner—Riehm und die in der Phosphatbindung Rolle spielenden Faktoren. (1) Nr. (2) Herkunft der Bodenprobe. (3) Abschlämmbarer Teil %. (4) Egner—Riehm  $P_2O_5$  mg/100 g. (5) Das durch n  $NH_4Cl$  in Lösung gebrachte Ca mg aequ./100 g. (6) Das durch EDTA in Lösung gebrachte Al, Fe mg aequ./100 g.

*Table 3.* Die anorganischen Phosphatformen im Boden gerechnet in P mg/100 g Boden und in Prozenten des gesammten anorganischen Phosphors. (1) Nr. (2) Ort. (3) P löslich in n  $NH_4Cl$ . (4) Summe des anorganisch gebundenen Phosphors, mg.

*Abbildung 1.* Die anorganischen Phosphatformen im Boden. Órszentmiklós, Ásványráró, Mezőhegyes, Martonvásár, Vizesfás, Gyoma.

*Abbildung 2.* Die anorganischen Phosphatformen im Boden. Besenyszög, Budakeszi, Kenyeri, Öreglak, Kompolt, Karácsond und die abgesonderte Tonfraktion (Karácsond).

$x$  = Die Ergebnisse der fraktionierten Extraktion.  $y$  = Prozent der Summe der anorganischen Phosphate.

$a$  = Ca—P,  $b$  = Al—P,  $c$  = Fe—P,  $d$  = Fe + Al—P (okkludiert).

## Изучение форм фосфатов в почвах Венгрии

П. ХААС

Кафедра почвоведения государственного Аграрного Университета в Гедёллэ (Венгрия)

### Резюме

В двенадцати различных почвенных образцах, взятых с глубины 0—20 см, а так же в илистой фракции одного из образцов, определялись различные формы фосфатов методом Chang—Jackson. Были выделены фосфаты кальция, алюминия и железа, растворимые в 1 н. растворе хлористого аммония, а так же фосфаты железа, покрытые оболочкой окиси железа при восстановлении переходящие в раствор, наконец фосфаты железа и алюминия, заключенные в окиси железа. Установили, что количество и соотношения отдельных форм фосфатов в различных почвах различно и характеризует определенный почвенный тип.

1. В карбонатном песке, в карбонатных аллювиальных почвах и черноземах содержание Са—Р высокое, а неподвижных форм фосфатов железа и алюминия весьма низкое.

2. В луговых глинистых почвах содержание как легко подвижных, так и неподвижных форм фосфатов железа и алюминия высокое.

3. В луговом солонце наблюдается необыкновенно высокое содержание подвижных форм железа.

4. В одной группе бурых лесных почв содержание неподвижных форм фосфатов железа и алюминия высокое.

5. В другой группе бурых лесных почв содержание Са—Р низкое, а легко подвижных форм фосфатов железа высокое. Здесь наблюдается относительно низкое содержание подвижных форм фосфатов железа и алюминия.

6. При анализе выделенных глинистых фракций наблюдалось невысокое содержание Са—Р и более высокое содержание легко подвижных форм фосфатов железа и

алюминия, приблизительно одинаковое количество мало подвижных форм фосфатов железа и алюминия по сравнению с содержанием этих форм фосфатов в почвах.

*Табл. 1.* Данные основных анализов почв. (1) Порядковый номер, (2) Обозначение почвенного образца. (3) Глубина в см. (4) Тип почвы. (5) Гумус в %.

*Табл. 2.* Содержание  $P_2O_5$  растворимой в лактате и факторы, играющие роль при связывании фосфатов. (1) Порядковый номер. (2) Обозначение почвенного образца. (3) Илистая фракция в %. (4) Содержание  $P_2O_5$  в мг/100 гр почвы, определенной методом Эгнер—Рим. (5) Содержание кальция в мг. экв/100 гр. почвы, растворимого в 1 н. растворе хлористого аммония. (6) Содержание алюминия и железа в мг. экв на 100 гр почвы, растворимых в комплексоне.

*Табл. 3.* Формы неорганического фосфора и его содержание в мг. эквив. на 100 гр. почвы и в % от всего неорганического фосфора почвы. (1) Номер. (2) Обозначение почвенного образца. (3) Содержание фосфора, растворимого в 1 н. растворе хлористого аммония. (4) Содержание всего неорганического фосфора в мг.

*Рис. 1.* Формы неорганического фосфора и его содержание в %% от всего неорганического фосфора почвы. Формы фосфора, растворимого в 1 н. растворе хлористого аммония, фосфаты кальция, алюминия и железа, входящие в состав окиси железа, обозначены вместе.

*Рис. 2.* Формы неорганического фосфора в почвах Бешеньсег, Будакеши, Кеньери, Ореглак, Комполт, Караченд и в глинистой фракции, выделенной из почв Караченда.

