

QUELQUES ASPECTS DU RAPPORT SOL-PHOSPHATES
SOME ASPECTS OF SOIL-PHOSPHATE RELATIONSHIPS

P. de ARAMBARRI

Centro de Edafologia y Biología Aplicada del Cuarto, Sevilla

INTRODUCTION

Après les expériences de Way autour de 1850, on était arrivé à la conclusion que les phosphates ajoutés comme engrais sont fixés par le sol par formation de composés insolubles. Ceux-ci, suivant le pH du sol, sont des phosphates ferriques, aluminiques ou calciques insolubles.

Des expériences ultérieures, notamment sur résidus de phosphates dans le sol, ont montré que l'insolubilisation des engrais par le sol est relative. Par conséquent, ce processus n'a plus été appelé fixation mais adsorption, essayant ainsi d'indiquer que l'interaction P-sol n'est pas un phénomène purement chimique et que, de toute façon, elle n'est pas une réaction irréversible. Cette modification de l'idée générale d'insolubilisation de P par le sol est allée de pair avec une attention accrue pour l'aspect cinétique de P du sol, comme suggéré par Barbier (4), qui a déclaré que si l'on voulait exprimer par le titre d'une étude l'état réel du problème de P du sol, ce titre devrait être : « Agitation thermodynamique des ions phosphoriques retenus par le sol ». L'emploi de ^{32}P a été d'un grand secours pour examiner cet aspect du problème. Bien qu'une méthode universelle de dosage de P labile ou échangeable du sol n'ait pas encore été établie, les différentes méthodes basées sur la dilution isotopique dans le sol ou dans la plante donnent des résultats en corrélation étroite entre eux. L'étroite corrélation existant entre la valeur de P labile, P_e , trouvée avec la méthode d'échange isotopique utilisée par l'auteur dans toutes les expériences présentées ici, et la valeur « A », trouvée pour les mêmes sols, figure ailleurs (8).

INTRODUCTION

After Way's experiments in the 1850's, the conclusion was reached that the phosphates added as fertilizers were fixed by the soils through formation of insoluble compounds. These — depending on the soil pH — were iron and aluminium or calcium insoluble phosphates.

Later experiments, mainly on phosphate residues in soil, have shown that the insolubilization of the fertilizers by the soil is a relative one. In consequence, the process was no longer called fixation but adsorption, trying to indicate that the P-soil interaction is not a purely chemical phenomenon and at any rate it is not an irreversible reaction. This change on the concept of the phosphate insolubilization by soils paralleled with a stronger attention to the kinetic aspect of soil phosphate as suggested by Barbier (4) who pointed out that if we wish to express by a paper's title the actual state of the soil phosphorus problem, the title of the paper should be « Thermodynamic agitation of the phosphorus ions retained by the soil ». To study this aspect of the problem the use of ^{32}P has been of great help. Although an universal method for determining the labile or exchangeable phosphate of the soils has not yet been established, the different methods using isotopic dilution in soils or plants yield results which are highly correlated. The high correlation existing between the labile phosphate value, P_e , found with the isotopic exchange method used by the author in all the experiments here presented and the « A » value found for the same soils is shown elsewhere (8).

Tous les travaux exposés ici se réfèrent seulement à des sols calcaires n'ayant que 2% de matière organique et fertilisés au superphosphate.

La solubilisation des phosphates calciques, superphosphate compris, s'accompagne d'un changement de composition. Dans le diagramme de phase du système $\text{CaO-H}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ (14), le phosphate monocalcique monohydraté est défini comme un composé ayant un rapport $\text{Ca} : \text{P} = 1 : 2$ et renfermant 21% d'eau. Par addition d'eau à un tel composé, on obtient un mélange de phosphate monocalcique + phosphate bicalcique + solution. Lorsque la teneur en eau s'élève jusqu'à 56%, le système $\text{CaO-H}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ avec un rapport $\text{Ca} : \text{P} = 1 : 2$ n'est plus du phosphate monocalcique mais du phosphate bicalcique, d'après la réaction bien connue du disproportionnement.

Le superphosphate peut être considéré comme un corps solide ayant un rapport $\text{CaO-H}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ semblable à celui du phosphate monocalcique. En admettant cela, son évolution dans l'eau sera analogue à celle décrite plus haut. Ainsi, grâce à l'action de l'eau seule, l'insolubilisation de l'engrais se produit indépendamment du sol. Lorsque ce dernier est humide, il se forme un peu de phosphate bicalcique ou plus basique à partir du superphosphate ajouté. Ensuite, en présence d'une quantité suffisante d'eau dans le sol, quelques ions de ces phosphates bicalciques ou plus basiques formés vont entrer dans des réactions superficielles avec les particules de sol. Les principales surfaces qui interviennent en sol calcaire sont celles des minéraux argileux saturés de Ca et du carbonate de Ca. La solubilité des phosphates nouvellement formés va dépendre de l'activité du calcium de ces surfaces.

D'autre part, il convient de ne pas oublier que les ions phosphoriques demandent un temps assez long pour migrer à 2 - 3 cm de leur emplacement initial dans le sol (5). Il n'est donc pas possible d'envisager un sol comme un système homogène en ce qui concerne la distribution ou les formes de P présentes. Il faut se rappeler aussi que, d'après la remarque de Larsen (7), les zones du sol où se concentrent les racelles et les poils absorbants sont pauvres en P, tandis que P des autres zones risque de ne pas être assimilé par les plantes, au moins pendant une période donnée.

Les divers phosphates présents dans le sol, qu'il s'agisse de granules de superphosphate désagrégés par l'eau ou d'ions récemment adsorbés sur les surfaces, seront des phosphates bicalciques ou plus basiques de composition plus ou moins stoechiométrique. On suppose qu'un sol ayant une forte proportion de P adsorbé sera

All the work presented here refers only to calcareous soils with as little as 2% organic matter, and fertilized with superphosphate.

The calcium phosphates, the superphosphates included, have an incongruent process of solution. In the phase diagram of the $\text{CaO-H}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ system (14) the monocalcium phosphate monohydrate is defined as a compound with a $\text{Ca} : \text{P}$ ratio equal to 1 : 2 and 21% of water. If water is added to such a compound a mixture of monocalcium phosphate + dicalcium phosphate + solution is obtained. When the water content goes up to 56%, the $\text{CaO-H}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ system with a $\text{Ca} : \text{P}$ ratio of 1 : 2 is not any more monocalcium phosphate but dicalcium phosphate, following the well known disproportionation reaction.

The superphosphate can be considered as a solid with similar proportion of $\text{CaO-H}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ that the monocalcium phosphate. Supposed so its evolution in water will be similar to that described above. So through the action of water alone an insolubilization of the fertilizer occurs independently of the soil. If the soil is moist some dicalcium or more basic phosphate will be formed from the superphosphate added. Thereafter if sufficient soil water is present some ions of these dicalcium or more basic phosphates formed will react with the soil surfaces. The main surfaces of calcareous soils which react with the phosphate are the calcium-saturated clay minerals and the calcium carbonate surfaces. The solubility of the newly formed phosphates will depend on the calcium activity of the soil surfaces.

On the other hand we must not forget that the phosphate ions need quite a long time to move 2 to 3 cm from their original sites in a soil (5). It is not possible then to think of a soil as a homogeneous system with respect to its phosphate distribution or to its phosphate composition. It must also be kept in mind that, as Larsen points out (7), the soil zones where fine roots and root hairs concentrate will be depleted of phosphates while the phosphates in other zones of the soil may not be assimilated by the plants, at least during a given period.

The different phosphates present in the soil, whether they be water-altered superphosphate granules or newly formed soil-surface phosphate, will be dicalcium or more basic phosphates of more or less stoichiometric composition. It is assumed that a soil having a high proportion of phosphate on its surfaces will be capable of

capable de fournir davantage de cet élément aux cultures qu'un autre sol aussi riche en P mais avec une distribution moins bonne, car ce dernier sera moins accessible que le premier aux racines et à la solution dissolvante sécrétée par les plantes.

De ce qui précède et d'après les idées de Schofield (11), on a déduit que le processus de distribution des ions phosphoriques à travers la masse du sol, qui est un processus lent, doit dépendre des facteurs suivants :

a) Quantité de P dans les fractions du sol où cette distribution a lieu.

b) Solubilité de P dans chaque sol, découlant du degré d'évolution de l'engrais ajouté et des propriétés du sol.

c) Energie provoquant le dégagement de P à partir de la surface d'adsorption d'origine et son passage à travers la solution du sol vers les différentes surfaces des particules de sol capables de l'adsorber.

De nombreux chercheurs arrivent à des conclusions analogues et, bien que dans certains cas les auteurs ne l'aient pas fait ressortir implicitement, leurs résultats sont en accord avec la ligne de pensée exposée plus haut. A titre d'exemple, il y a les travaux d'Engelstad et Moreno (6), suivant lesquels le phosphate bicalcique finement divisé peut nourrir la plante avec la même efficacité que le monocalcique. Olsen, Cole et Watanabe (10) montrent que le coefficient de diffusion de l'ion phosphorique dans le sol dépend directement de la teneur de celui-ci en argile. Van den Hende et Baert (13) signalent que pour chaque sol la plante semble avoir un coefficient constant d'utilisation de P aux différentes doses d'engrais appliquées. Olsen, Watanabe et Dean (9) constatent une forte influence de la teneur initiale du sol en P et, dans une moindre mesure, l'influence du type de sol, de sa texture et de sa teneur en CO_3Ca sur sa fertilité. Woodruff et Kamprath (15) observent que l'aptitude du sol à fournir P assimilable dépend de sa capacité d'adsorption de cet élément, etc.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les expériences présentes tendent à montrer l'influence directe de la quantité totale de P, P_t , et des surfaces actives du sol sur leur P échangeable ou labile, P_e . Dans chaque expérience, un soin particulier a été apporté au choix du sol, de façon à éliminer des variables cachées. L'échange isotopique de ^{32}P effectué dans plus de 50 sols calcaires cultivés montre que ceux-ci contiennent des phosphates de solubilité différente. Il est

giving more P to a crop than another soil having the same amount of P but less well distributed, because this latter phosphate will be less accessible to the roots and to the dissolving solution secreted by the plants than the former.

From the above, and following Schofield's ideas (11), it was thought that the process of distribution of the phosphate ions throughout the soil volume, which is a slow process, must depend on :

a) The amount of phosphate in the soil fractions in which this distribution can take place.

b) The solubility of the phosphate in each soil, depending on the degree of evolution of the added fertilizer and of the soil properties.

c) The driving force which will cause the phosphate to be released from its original surface and to pass through the soil solution to the different soil surfaces capable of adsorbing P.

Many workers arrive at similar conclusions, and although in some cases the authors have not pointed them out implicitly, their results are in accordance with the above line of thought. As an example, we have Engelstad and Moreno's work (6) in which they found that finely divided dicalcium phosphate is capable of feeding plants with the same efficacy as monocalcium phosphate. Olsen, Cole and Watanabe (10) demonstrate that the diffusion coefficient of the phosphate ion in a soil depends directly on its clay content (surface area). Van den Hende and Baert (13) show that for each soil the plants seem to have a constant degree of phosphate utilization for different doses of fertilizer applied to them. Olsen, Watanabe and Dean (9) found a strong influence of the initial P level of the soil, and in a smaller way an influence of the soil type, texture and CO_3Ca content, on the soil fertility. Woodruff and Kamprath (15) observe that the soil capacity for producing available P depends on its capacity for adsorbing P, etc.

EXPERIMENTAL

The present experiments were intended to show the direct influence of the total amount of phosphorus, P_t , and the phosphate active surfaces of the soil on their exchangeable or labile, P_e , phosphate. In each experiment special care was taken in choosing the soils so that hidden variables were avoided. Isotopic exchange of ^{32}P made in more than 50 calcareous soils cultivated shows that they contain phosphates of different solubi-

possible de calculer l'importance et la vitesse d'échange de 2 phosphates différents isotopiquement échangeables du sol. Dans chaque cas, on a trouvé que lorsque 95 % de P le plus facilement échangeable étaient échangés, 3% seulement de P le moins rapidement échangeable l'étaient en même temps.

En supposant que P le plus rapidement échangeable soit le plus soluble, il s'ensuit qu'il faut l'associer à des surfaces où la concentration et l'activité des ions calcium sont faibles. En sol calcaire, ce sont des surfaces argileuses. Ainsi, pour 50 sols calcaires, on a étudié le rapport entre la quantité de P de surface facilement échangeable, appelé P_r , et leur teneur en argile, et la corrélation positive suivante a été trouvée (1) :

$$(P_r \%) = 26,6 + 0,6 (\% \text{ d'argile}).$$

P adsorbé moins facilement échangeable (P_1) et la quantité de CaCO_3 , c'est-à-dire la surface ayant une forte activité au point de vue calcium et où peuvent se former des phosphates très basiques et insolubles, présentent aussi une corrélation directe pour les 50 sols calcaires étudiés (2) :

$$(P_1 \%) = 47,6 + 0,3 (\text{CaCO}_3 \%).$$

Les deux corrélations ont un coefficient de régression supérieur à 0,98. A la condition qu'un rapport direct existe entre le poids d'un produit donné et sa surface, les corrélations précitées peuvent être aisément comprises. Toutefois, il est bien connu que le carbonate de calcium peut présenter des surfaces spécifiques très différentes, suivant la formation calcaire d'origine dont il dérive.

Quand la corrélation constatée entre $P_1\%$ et $\text{CaCO}_3\%$ est réelle, elle est plus étroite lorsque l'on compare $P_1\%$ et $\text{CaCO}_3\%$ d'échantillons de sols ayant des teneurs différentes en une même forme de CaCO_3 . C'est le cas pour l'expérience décrite ci-après. Des échantillons d'un sol dérivé d'une roche mère calcaire très connue et situé sur une colline ont été choisis de façon que ceux près du sommet, plus érodés, contenaient davantage de CaCO_3 que ceux prélevés plus en bas (12). En examinant ces sols, on a trouvé que pour des quantités croissantes de CaCO_3 leur teneur en P adsorbé facilement échangeable, P_r , diminuait, tandis que leur teneur en P peu échangeable, P_1 , augmentait. D'autre part, des sols contenant des quantités analogues de différentes formes de CaCO_3 avaient davantage de P adsorbé ou échangeable lorsque la surface spécifique de CaCO_3 était plus grande. Il semble donc que l'existence de surfaces capables d'absorber P et de le libé-

lity. It is possible to calculate the amount and rate of exchange of two distinct isotopically-exchangeable soil-phosphates. In every case we found that when 95% of the more rapidly exchangeable phosphate has been exchanged, only 3% of the less rapidly exchangeable phosphate has done so.

If it is assumed that the most rapidly exchangeable phosphate is the more soluble one, it follows that it must be associated with the soil-surfaces at which the concentration and activity of the calcium ions are low. In a calcareous soil, they are the clay surfaces. Thus for 50 calcareous soils a relation between the amount of surface-phosphate that exchanges rapidly, that we call, P_r , and its clay content was sought and a positive correlation was found (1) :

$$(P_r \%) = 26.6 + 0.6 (\text{clay} \%).$$

The surface-phosphate that exchanges more slowly (P_1), and the amount of CaCO_3 i.e. the extent of surface at which there is a high calcium activity and at which a very basic and insoluble phosphate can be formed are also directly correlated for the 50 calcareous soils studied (2) :

$$(P_1 \%) = 47.6 + 0.3 (\text{CaCO}_3 \%).$$

Both correlations have a regression coefficient higher than 0.98. Provided there is a direct relationship between the weight of a given material and its surface area the above shown correlations can be well understood. However in the case of the calcium carbonate it is well known that it can have very different specific surfaces, depending on the calcareous parent material from which it has been developed.

If the correlation found between $P_1\%$ and the $\text{CaCO}_3\%$ is a legitimate one, that correlation will be higher when comparing the $P_1\%$ and the $\text{CaCO}_3\%$ of samples of soils having different amounts of the same kind of CaCO_3 . That was the case in the next experiment. Samples of soils developed from a well known calcareous parent material and situated on a hill were chosen so that the samples near the top, being more eroded, were richer in CaCO_3 than the samples taken further down the hill (12). When such soils were studied, it was found that for increasing amounts of CaCO_3 the contents of rapidly exchangeable surface phosphate, P_r , decreased and the slowly exchangeable-phosphates, P_1 , increased. On the other hand, soils with similar amounts of different kinds of CaCO_3 had more slowly exchanging surface phosphates when their CaCO_3 surface areas were greater. It seems then, that development of the surfaces capable

rer lorsque d'autres surfaces ou la solution du sol sont appauvries par les cultures revêt une grande importance pour la fertilité du sol.

Examinons comment les différentes quantités de P total, P_t , présentes dans le sol influent sur sa teneur en P_e . Les 50 mêmes sols calcaires ont été classés suivant leurs surfaces, indiquées par leurs teneurs en argile et CaCO_3 , et d'après leur teneur en P_t , en combinant 3 niveaux de P_t , % argile et % CaCO_3 dans l'ordre. On a obtenu 27 groupes, chacun représenté par une combinaison de 3 nombres comme suit :

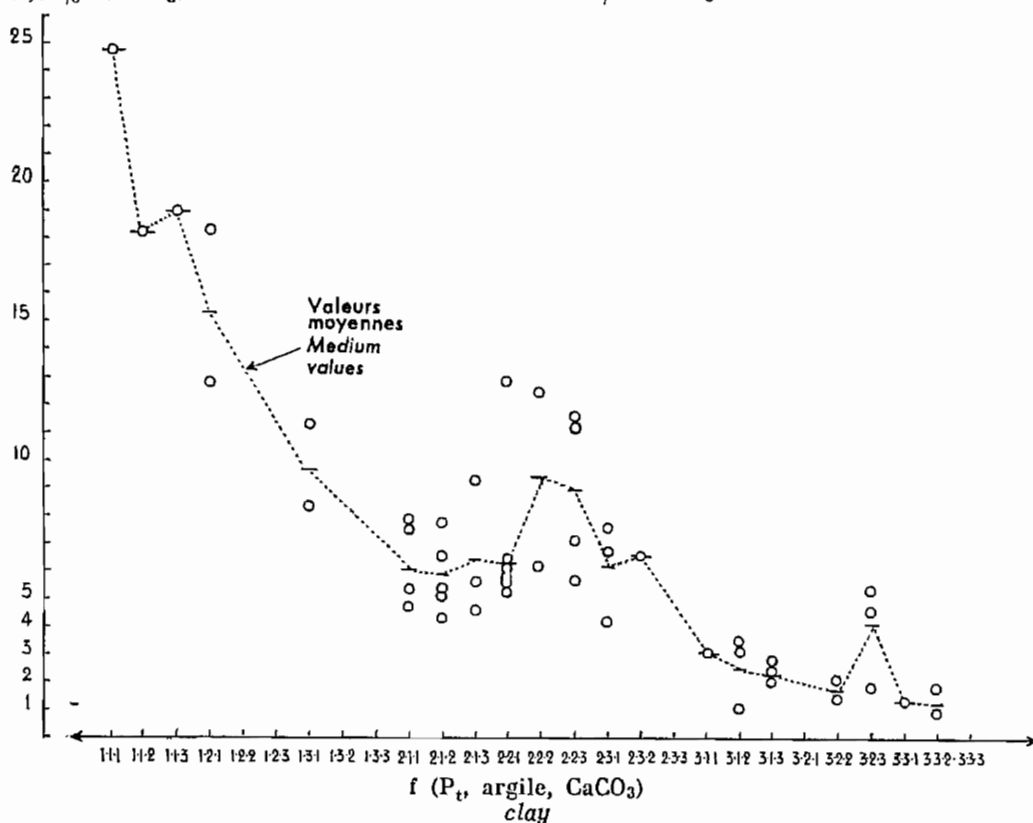
	Niveau élevé <i>High level</i> (1)	Niveau moyen <i>Medium level</i> (2)	Niveau faible <i>Low level</i> (3)
Premier nombre : P_t <i>First digit :</i>	> 180 mg %	160 - 68 mg %	< 60 mg %
Deuxième nombre : argile .. <i>Second digit : clay</i>	> 25 %	20 - 15 %	< 10 %
Troisième nombre : CaCO_3 . <i>Third digit :</i>	> 20 %	20 - 2,5 %	< 2,5 %

Dans la figure, les sols appartenant à chacun des groupes définis sont indiqués sur l'axe des abscisses et leur teneur correspondante en P_e sur l'axe des ordonnées, c'est-à-dire que les sols en abscisse appartenant au groupe 2-1-3 renferment de 160 à 68 mg % P_t , plus de 25 % d'argile et moins de 2,5 % CaCO_3 .

of adsorbing phosphates, and of giving it up when other surfaces or the soil solution are depleted by a crop, is of great importance in soil fertility.

Let us see how the different amounts of total phosphorus, P_t , present in the soil influence its P_e content. The same 50 calcareous soils were classified according to their surface development as indicated by their clay and CaCO_3 content, and to their P_t content, combining 3 levels each of P_t , clay % and CaCO_3 % in that order. 27 groups were obtained, each represented by a combination of 3 digits as follows :

In the figure the soils belonging to each of the defined groups are located on the x-axis and their corresponding P_e content on the y-axis, e.g. the soils represented on the x-axis belonging to the group 2-1-3 will have between 160 and 68 mg % P_t , more than 25% clay and less than 2.5% CaCO_3 .



Le choix de P_t et de la surface est arbitraire et une base de classification un peu meilleure a pu être trouvée.

Il ressort de cette figure que les sols à forte teneur en P_t et présentant une grande surface spécifique ont les valeurs P_e les plus élevées. Ces dernières diminuent en même temps que la surface spécifique. Pour des valeurs P_t moyennes, P_e varie peu lorsque l'argile et CaCO_3 changent, montrant ainsi que les influences respectives de P_t , de l'argile et de CaCO_3 sur P_e se compensent. Pour des valeurs P_t faibles, P_e baisse de nouveau en même temps que la surface spécifique active du sol.

Les propriétés du sol vont influencer sur le mode et l'importance de la libération des phosphates apportés comme engrais et sur leur adsorption par l'intermédiaire de la solution du sol sur la surface du sol. Pour essayer de déterminer l'influence du type du sol sur sa teneur en P_e , nous avons eu recours à quelques sols aux caractéristiques très différentes mais d'une teneur analogue en P_t . On a eu la chance de trouver un champ où existaient côte à côte 4 types de sols aux caractéristiques et d'une fertilité naturelle très différents. De plus, ces sols avaient été fertilisés de la même manière et cultivés pendant de longues années en une seule unité. Ce champ se trouve sur une petite colline, ayant au sommet un sol sableux. Immédiatement en-dessous, apparaît un sol limoneux gris sur roche calcaire dure, classé comme xérorendzine, tandis que plus bas il y a 2 sols lourds, l'un classé comme limon marneux, l'autre comme sol noir. Ces deux derniers sont beaucoup plus fertiles que les deux du sommet. Les sols lourds sont plus riches en P_e mais moins bien pourvus en P_t que les sols légers moins fertiles (3).

Voici les observations faites :

i) Bien que tous les types de sol étudiés ici aient reçu pratiquement la même dose d'engrais phosphatés, les sols lourds plus fertiles ont fourni davantage de P aux cultures que les sols légers moins fertiles et ont ainsi épuisé leur stock de phosphore, P_t étant de ce fait inférieur à celui des sols légers.

ii) Les sols lourds plus fertiles ayant une surface spécifique importante sont plus riches en P_e , ce qui montre l'influence possible de la surface discutée précédemment.

iii) Le rapport P_e/P_t , qui définit la quantité de P_e présente pour chaque unité de P_t dans le sol, est, conformément à ce qui précède, plus élevé en sol plus fertile, étant ainsi directement fonction de la fertilité de chaque type de sol.

The P_t and surface development chosen are arbitrary and some better basis for classification could be found.

It can be seen from the figure that soils with high P_t contents and a high surface development had the highest P_e values. The P_e values decrease when there is a decrease in the degree of surface development. For medium values of P_t , P_e changes little with changes in clay and CaCO_3 , showing that the respective influences of P_t , clay and CaCO_3 on P_e are overlapping. For low values of P_t , P_e goes down again when the active surface development of the soil decreases.

The soil properties will influence the way and amount in which the phosphates added as fertilizer will evolve and be adsorbed through the soil solution onto the soil surface. To try to determine the influence of soil type on P_e content we by side soil types of very different characteristics but with similar P_t content. It was fortunate to find a field in which there were side by side 4 soil types of very different characteristics and natural fertility. Furthermore, these soils had been fertilized in the same way and cropped as a unit for many years. The field is on a small hill. At its top there is a sandy soil ; just below it appears a grey loamy soil developed on hard calcareous rock, classified as a xerozendine ; further down the hill there are 2 heavy soils, one classified as a marl loam and the other as a black soil. These two heavy soils are much more fertile than the two at the top of the hill. The heavy soils have more P_e but less P_t than the light less fertile ones (3).

It looks as if :

i) Despite the fact that all the soil types studied here have received practically the same amount of phosphate fertilizer the more fertile heavy soils have given more phosphorus to the crops, and so depleted its phosphorus content, having as a result less P_t than the less fertile light soils.

ii) The more fertile heavy soils with a corresponding large surface development have higher contents of P_e showing the possible influence of surface development discussed earlier.

iii) The ratio P_e/P_t , which represents how much P_e is present for each unit of P_t in the soil, is, as a consequence of the above, higher for the more fertile soils and so is directly proportional to the fertility of each type of soil.

CONCLUSION

D'après l'évolution chimique de l'engrais phosphaté apporté au sol, on peut déduire des résultats précités que la teneur en P total, P_t , et la surface spécifique du sol (mesurée en pourcentages d'argile et de $CaCO_3$) sont les facteurs essentiels qui déterminent la fertilité au point de vue phosphore des sols calcaires. Les sols qui présentent les surfaces adsorbantes les plus étendues ont la teneur la plus élevée en P échangeable. Si la teneur en P_t et la surface sont les facteurs qui règlent la fertilité au point de vue phosphore de tels sols, le rapport P_o/P_t est susceptible de donner la mesure de cette fertilité suivant les propriétés du sol.

CONCLUSION

Following the chemical evolution of the added phosphate fertilizer to the soil, it is deduced from the above results that the total phosphorus content, P_t , and the surface development (as measured as the clay and $CaCO_3$ percentages) of the soil are the more important factors conditioning the phosphate fertility of calcareous soils. The soils which present greater adsorbing surfaces, have the higher content of exchangeable phosphates. If the P_t content and surface development are the factors conditioning the phosphate fertility of such soils, the ratio P_o/P_t can give a measure of the phosphate fertility in relation to the soil properties.

REFERENCES

- 1) ARAMBARRI P. de — 1964 *An. Edafologia y Agrobiologia*, XXIII, 11.
- 2) ARAMBARRI P. de — 1964 *ibidem*, XXIII, 183.
- 3) ARAMBARRI P. de & MADRID L. — 1965 *ibidem*, XXIV, 683.
- 4) BARBIER G. — 1956 *Trans. 6th Int. Congr. Soil Sci.*, B, 387.
- 5) BLANCHET R. & CHAUMONT C. — 1964 *Ann. Agron.*, 15, 519.
- 6) ENGELSTAD O.P. & MORENO E.C. — 1965 *Soil Sci.*, 99, 227.
- 7) LARSEN S. — 1964 *Bull. I.S.M.A., Paris*, N° 37.
- 8) MATTINGLY G.E.G. & TALIBUDEEN O. — 1960 *Rep. Rothamsted Exp. Sta.*, 246.
- 9) OLSEN S.R., WATANABE F.S. & DEAN L.A. — 1954 *U.S.D.A. Cir.* 939.
- 10) OLSEN S.R., COLE C.V. & WATANABE F.S. — 1963 *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 27, 648.
- 11) SCHOFIELD R.K. — 1955 *Soils & Fertilizers*, 18, 373.
- 12) TALIBUDEEN O. & ARAMBARRI P. de — 1964 *J. Agri. Sci.*, 62, 93.
- 13) VAN DEN HENDE A. & BAERT L. — 1962 *C. R. Recherches* n° 28, II, 9, I.R.S.I.A. Bruxelles.
- 14) VAN WAZER J.R. — 1958 Phosphorus and its compounds, vol. I, p. 515. *Interscience Publishers, N.Y. - London.*
- 15) WOODRUFF J.R. & KAMPRATH E.J. — 1965 *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, 148.