

اثر کربنات کلسیم و pH بر سینتیک تثبیت فسفر در خاک‌های مختلف

حسن توفیقی^۱ و مصطفی شیرمردی^{۲*}

۱. دانشیار، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران

۲. دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۱/۲۱-تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۴/۸)

چکیده

در این بررسی آثار کربنات کلسیم و pH بر سینتیک تثبیت فسفر در چهار خاک غیرآهکی تیمار شده با سطوح متفاوت کربنات کلسیم خالص، همچنین، در شش خاک تنظیم شده با pH ۵ تا ۹ مطالعه شد. خاک‌ها قبل از آزمایش با K_2HPO_4 به میزان 45 mgP/kg تیمار شد. سپس، در اینکوبیتور به مدت صد روز در دمای 25°C نگهداری شد. در زمان‌های مشخص از خاک‌ها نمونه‌گیری و غلظت فسفر در آن‌ها به روش Olsen اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که واکنش فسفر با خاک‌ها دو فازی و متشکل از دسته‌ای از واکنش‌های سریع و دسته‌ای از واکنش‌های کند است. سرعت کاهش فسفر قابل استفاده (Olsen-P) در طول روز اول خیلی سریع، سپس تا پنجاه روز به تدریج کاهش یافت. بعد از آن در بسیاری از خاک‌ها به سمت صفر میل کرد. به علاوه، با افزایش درصد کربنات کلسیم در خاک‌ها، میانگین بازبایی فسفر به طور معناداری (در سطح ۵ درصد) افزایش یافت. اما این اثر در همه خاک‌ها یکسان نبود، به طوری که در یک خاک افزایش درصد کربنات کلسیم تا ۳۵ درصد هیچ تأثیری بر بازبایی فسفر نداشت. اثر pH بر قابلیت استفاده فسفر از روند معینی پیروی نکرد. در بعضی خاک‌ها افزایش pH از $5/2$ به $8/8$ اثر معناداری بر قابلیت استفاده فسفر نداشت، در حالی که در خاک‌های دیگر میزان Olsen-P در pH‌های بالا به طور معناداری کمتر یا به عکس، بیش از pH پایین بود. این آثار متفاوت pH در خاک‌ها را می‌توان به این صورت توضیح داد که تغییر pH در خاک باعث تغییر هم‌زمان چند عامل مرتبط با قابلیت استفاده از فسفر شامل حلالیت کانی‌های فسفر، ویژگی‌های باری سطوح جامد خاک، گونه‌گونه شدن فسفر محلول و تغییر نسبت غلظت یا فعالیت این گونه‌های فسفر و سرعت معدنی شدن فسفر آلی در خاک می‌شود. اثر خالص این تغییرات با تغییر pH در خاک‌های مختلف متفاوت است.

کلید واژگان: اولسن، بازبایی، فسفر قابل استفاده، کربنات کلسیم معادل.

مقدمه

غلظت، پوشش سطح زیادتر می‌شود تا جایی که تعاملات جانبی بین یون‌های جذب سطحی شده آغاز می‌شود و این تعاملات سرانجام به تشکیل خوشه‌هایی^۱ از یون‌های فسفات در سطح کلسایت می‌انجامد. این خوشه‌ها مراکز است که از آن‌ها رشد خودبه‌خودی کریستال فسفات کلسیم آغاز می‌شود (Griffin and Jurinak, 1973).

از طرف دیگر، مطالعات سینتیکی Griffin and Jurinak (1973) در همین زمینه با نظریه هسته‌گذاری ناهمگن^۲ در سطح کلسایت مطابقت نشان داد و مؤید نتایج Stum and Leckie (1970) بود. به گزارش Stum and Leckie (1970) هسته‌های ایجاد شده در سطح کلسایت، فسفات کلسیم بی‌شکل است که به کندی به فسفات کلسیم کریستالی تبدیل می‌گردد

تعاملات پیچیده فسفر با خاک از اواسط قرن نوزدهم در قالب دو سازوکار جذب سطحی و رسوب فسفات‌های کلسیم، آهن و آلومینیم ارائه (Wild, 1950) و به تدریج جزئیات بیشتری از آن آشکار شده است. فرایندهای جذب و رسوب فسفر در خاک‌ها به عوامل مختلفی از قبیل میزان کربن آلی، درصد کلسیم و منیزیم تبدالی، درصد کربنات کلسیم، بافت، pH و قدرت یونی محلول خاک بستگی دارد (Bubba et al., 2003). در خاک‌های آهکی، واکنش‌های فسفر با خاک متأثر از وجود کربنات کلسیم (به عنوان کربنات غالب در خاک) است. واکنش فسفر با کلسایت در غلظت‌های کم، شامل جذب سطحی مقادیر اندکی از یون‌های فسفات در مکان‌های ویژه در سطح کلسایت است. با افزایش

1. Clusters
2. Heterogeneous nucleation

اثر می‌گذارد. در pH های خیلی کم حتی ممکن است گونه‌های محلول با بار مثبت (برای مثال، $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{1+}$) غالب شود یا در pH های بالاتر گونه $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$ و در pH های قلیایی گونه HPO_4^{2-} ، PO_4^{3-} یا گونه‌های محلول بدون بار غالب شود (Prasad and Power, 1997). نوع و نسبت این گونه‌ها در خاک‌های مختلف متفاوت خواهد بود.

دوم، اینکه با افزایش pH از بار الکتریکی مثبت خاک کاسته و بار منفی آن زیاد می‌شود. میزان تأثیر pH کاملاً به نوع و نسبت کانی‌های خاک و ماده آلی بستگی دارد. اثر pH بر گونه‌گونه شدن فسفر و خالص بار الکتریکی سطحی وضعیت پیچیده‌ای را به وجود می‌آورد که حاصل آن ممکن است افزایش یا کاهش جذب فسفر در اثر افزایش pH باشد (Barrow, 1984). سومین اثر pH بر حلالیت کانی‌های مختلف فسفاتی است. به‌طور کلی، حلالیت کانی‌های واریسایت و استرنگایت با افزایش pH زیاد و برعکس حلالیت فسفات‌های کلسیم کاهش می‌یابد.

چهارم اینکه تغییر pH خاک بر معدنی شدن فسفر آلی خاک نیز اثر می‌گذارد، زیرا با تغییر pH خاک شرایط مطلوب‌تر یا نامطلوب‌تری برای فعالیت میکروارگانیسم‌های خاک ایجاد می‌شود. مجموع این آثار وضعیت فسفر محلول یا لبایل خاک یا میزان فسفر قابل استفاده را در هر pH تعیین می‌کند.

Murrmann and Peech (1969) با تغییر pH خاک‌های مختلف مشاهده کردند که میزان فسفر لبایل^۲ و غلظت فسفر در محلول خاک در $\text{pH}=5/5$ دارای کمترین مقدار و در دو طرف این pH سریع افزایش یافت. با عنایت به شواهد به‌دست آمده، به نظر این پژوهشگران غلظت فسفر در محلول خاک با مقدار فسفر لبایل خاک تعیین می‌شود، نه حلالیت کانی‌های کریستالی فسفر، زیرا به نظر آن‌ها سرعت انحلال کانی‌های نامحلول فسفر به اندازه کافی زیاد نیست که توضیح‌دهنده تغییرات حلالیت فسفر با pH باشد. Barrow (1984) با مطالعه اثر pH در جذب فسفر گزارش کرد که اثر pH در خاک‌های مختلف متفاوت است. در خاک‌های کودنخورده افزایش pH تا ۵/۵ باعث کاهش جذب و افزایش بیشتر pH باعث کاهش بیشتر جذب و افزایش جذب در سه خاک دیگر شد. در خاک‌های کودخورده، جذب با افزایش pH افزایش یافت. به گزارش Barrow (1984) این تفاوت رفتار خاک‌ها از جمله به سرعت کاهش پتانسیل الکترواستاتیکی در صفحه جذب سطحی^۳ در اثر افزایش pH بستگی داشت.

که فرم آن به سطح جذب‌کننده و شرایط محلول در تعادل با سطح بستگی دارد (Freeman and Rowell, 1981). فسفات کلسیم ایجاد شده ممکن است دای کلسیم فسفات (Cole et al., 1953)، اکتاکلسیم فسفات (Holford and Mattingly, 1975) یا آپاتایت (Stum and Leckie, 1970) باشد. به گزارش Freeman and Rowell (1981)، در تماس کلسایت با محلول حاوی فسفر ابتدا سریع دای کلسیم فسفات تشکیل می‌شود که به کندی به اکتاکلسیم فسفات تبدیل می‌شود.

در خاک نقش کربنات کلسیم در جذب فسفر بیشتر به سطح ویژه (واکنشگری) و درصد این کانی کربناتی بستگی دارد. برخی پژوهشگران کربنات کلسیم را عامل مهم جذب فسفر در خاک آهکی می‌دانند (Cole et al., 1953). اما، به عقیده بعضی دیگر گرچه فسفر در سطح CaCO_3 جذب می‌شود، بیشتر جذب به سبب وجود ناخالصی‌های اکسید آهن است (Halvin et al., 1999). گزارش‌ها در مورد اثر درصد کربنات کلسیم در خاک بر تثبیت فسفر متفاوت و متناقض است. Sharpley و همکاران (1984) گزارش کردند که قابلیت استفاده فسفر کودی در بیست خاک آهکی با افزایش درصد CaCO_3 کاهش یافت. Afif et al. (1993) نیز نشان دادند که بین مقدار فسفر قابل استفاده در خاک و درصد CaCO_3 همبستگی منفی وجود دارد. از طرفی، Bertrand et al. (2003) همبستگی مثبت و معناداری را بین درصد CaCO_3 و فسفر کل در ۳۱ خاک آهکی گزارش کردند. در مقابل Borrero et al. (1988) گزارش کردند که نقش CaCO_3 در خاک‌های آهکی (۳۶ خاک) در جذب و نگهداری فسفر در مقایسه با سایر اجزای خاک از قبیل اکسیدهای آهن و رس‌های سیلیکاتی کمتر است. به گزارش Solis and Torrent (1989) در خاک‌های آهکی اسپانیا، اکسیدهای آهن مهم‌ترین جاذب فسفر است و نقش کربنات کلسیم، در مقایسه، در مرتبه پایین‌تر قرار دارد اما در جذب درازمدت نقش CaCO_3 بیش از اکسیدهای آهن است. Rayan et al. (1985) گزارش کردند که در خاک‌های آهکی لبنان مقدار فسفر قابل استخراج با بی‌کربنات سدیم ۰/۱ مولار از همبستگی بالایی با آهن قابل استخراج با سیترات- دای تیونات- بی‌کربنات (CDB-Fe) برخوردار بود، در حالی که این همبستگی با CaCO_3 کل و فعال در این خاک‌ها به مراتب کمتر بود و معنادار نبود.

عامل دیگری که بر قابلیت استفاده فسفر در خاک اثر می‌گذارد، pH است. pH خاک در ابتدا بر گونه‌گونه شدن^۱ فسفر یعنی نوع و نسبت گونه‌های فسفر در محلول خاک

2. Labile
3. Adsorption Plane

1. Speciation

مرطوب و اجازه داده شد تا به تدریج خشک شود. پس از خشک شدن، از الک ۲ میلی متری عبور داده شد. فسفر به صورت K_2HPO_4 به میزان خاک ۴۵ mg P/kg با اسپری کردن به نمونه‌ها اضافه شد. نمونه‌ها در کیسه‌های پلاستیکی قرار گرفت و در اینکوبیتور در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت صد روز نگهداری شد. در زمان‌های ۰، ۱، ۵، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ روز، به منظور تعیین غلظت فسفر (Olsen-P)، از خاک‌های تیمار شده نمونه‌گیری شد. در طول این دوره رطوبت نمونه‌ها در ۵۰ درصد SP نگهداری شد.

بازیابی فسفر از طریق رابطه زیر محاسبه شد.

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{P_{\text{PCTj}} - P_{\text{OCITj}}}{P_A} \times 100$$

در این رابطه، P_{OCITj} عبارت است از Olsen-P اندازه‌گیری شده در شاهد (خاک کود نخورده) با درصد کربنات کلسیم Ci در زمان Tj و P_{PCTj} Olsen-P اندازه‌گیری شده در خاک تیمار شده با کود معدنی با درصد کربنات کلسیم Ci در زمان Tj، هر دو بر حسب میلی‌گرم فسفر در کیلوگرم خاک و P_A مقدار فسفر معدنی اضافه شده به خاک (۴۵ mgP/kg).

آماده‌سازی خاک‌ها با pHهای مختلف و آزمایش‌های سینتیکی
بعد از تهیه شش خاک بدون کربنات کلسیم معادل، با اضافه کردن مقادیر مختلف HCl و NaOH، pHهای مختلفی در هر خاک تنظیم شد. بعد از تنظیم pH، عصاره اشباع از نمونه‌ها تهیه و pH در این عصاره اندازه‌گیری شد. در همه خاک‌ها pH در محدوده ۵/۵ تا حدود ۹ تنظیم شد. pH خاک‌های ۳، ۵ و ۶ در چهار نقطه و در خاک‌های ۲، ۴ و ۷ در پنج نقطه تنظیم شد. بعد از تنظیم pH جهت اطمینان از عدم تغییر در pHهای تنظیمی، نمونه‌ها در آن خشک شد و مجدداً مرطوب شد و pH آنها اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که با خشک و مرطوب شدن نمونه‌ها تغییری در pH آنها رخ نداد. به منظور انجام مطالعات سینتیکی، فسفر به صورت K_2HPO_4 همانند قبل به میزان ۴۵ mgP/kg به نمونه‌ها اضافه شد. نمونه‌ها همانند قبل در کیسه‌های پلاستیکی در اینکوبیتور در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت صد روز نگهداری و در زمان‌های ۰، ۱، ۵، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ روز از آنها نمونه‌برداری و غلظت فسفر در آنها اندازه‌گیری شد. در طول این دوره، رطوبت نمونه‌ها در ۵۰ درصد SP نگهداری شد.

آنالیزهای آماری

تمام آزمایش‌ها با دو تکرار انجام گرفت و نتایج به صورت میانگین مقادیر به دست آمده از دو تکرار ارائه شد. آنالیز واریانس

نتایج متناقضی درباره اثر آهک بر تثبیت یا آزاد شدن فسفر گزارش شده است. افزودن آهک به خاک‌های اسیدی باعث کاهش (Anderson, 1980; Mokwunye, 1975;) یا افزایش (Murrmann and Peech, 1969; Awan, 1964;) فسفر قابل استخراج می‌شود یا بر آن اثر ندارد (Griffin, 1971; Ryan and Smillie, 1975; Janghorbani et al., 1975; Martini et al., 1974). همچنین، آهک‌دهی و افزایش pH خاک اسیدی سبب آزاد کردن فسفر آلی (Awan, 1964) و تحریک معدنی شدن فسفر آلی خاک می‌شود (Haynes, 1982). به گزارش Hynes (1982)، جذب فسفر در سطوح آسفوتری خاک با افزایش pH از ۴ به ۷ به کندی کاهش یافت و در pHهای بالای خاک به دلیل رسوب فسفات‌های کلسیم نامحلول باعث کاهش فسفر قابل جذب شد. درباره اثر pH بر قابلیت استفاده از فسفر در خاک‌های قلیایی، گزارش‌های بسیار محدود است. با توجه به گزارش‌های متفاوت و گاه متناقض درباره نقش کربنات کلسیم در خاک‌ها، همچنین، اثر pH بر قابلیت استفاده فسفر، هدف این پژوهش مقایسه اثر نسبی کربنات کلسیم در تثبیت فسفر در مقایسه با سایر اجزای فاز جامد خاک، همچنین بررسی اثر تغییر pH در خاک‌های مختلف بر قابلیت استفاده فسفر است.

مواد و روش‌ها

نمونه‌های خاک و مواد شیمیایی

هفت نمونه خاک سطحی (۰-۳۰ cm) از مناطق مختلف ایران جمع‌آوری شد. نمونه‌ها بعد از هواخشک شدن، برای انجام آزمایش‌های اولیه از الک ۲ میلی‌متر عبور داده شد.

اندازه‌گیری خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک‌ها

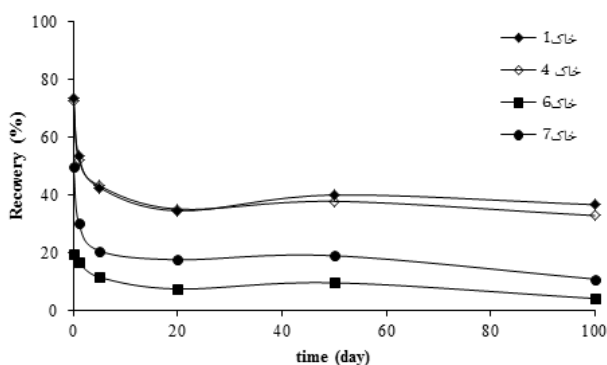
تعیین بافت خاک به روش هیدرومتری انجام شد (Bouyoucos, 1962). pH و EC عصاره اشباع (Rhoades, 1978)، درصد کربن آلی (Nelson and Sommers, 1996) و کربنات کلسیم معادل (Nelson, 1982) در خاک‌ها اندازه‌گیری شد. فسفر به روش اولسن از خاک‌ها استخراج شد (Olsen and Sommers, 1982) و غلظت فسفر در عصاره با استفاده از روش مولیبدات آمونیوم-آسکوربیک اسید (Murphy and Riley, 1962) اندازه‌گیری شد.

آماده‌سازی خاک‌ها با درصد‌های مختلف $CaCO_3$ و آزمایش‌های سینتیکی

از چهار خاک فاقد کربنات که از نظر خصوصیات فیزیکوشیمیایی متنوع بودند، برای تهیه شش سطح ۰، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۵ درصد از $CaCO_3$ در هر کدام استفاده شد. بعد از آماده‌سازی درصد‌های مختلف $CaCO_3$ ، نمونه‌ها با آب مقطر

فسفر، به سبب جذب سطحی واقعی فسفر در سطح کانی‌هاست (Sparks, 1995; Rennie and McRercher, 1959; Munns and Fox, 1976). از آنجا که سرعت جذب سطحی یا تبادل لیگاندی فسفر زیاد است، در صورتی که انتقال فسفر به سطح ذرات خاک با سرعت کافی انجام گیرد، جذب در سطح احتمالاً عامل کاهش سریع فسفر پس از تماس با خاک است. با وجود این، امکان رسوب سریع حداقل بخشی از فسفر با ترکیب با کاتیون‌هایی از قبیل Ca یا Fe موجود در محلول در دامنه زمانی کمتر از یک روز نیز وجود دارد.

درباره کاهش کند فسفر قابل استفاده با زمان که پس از یک روز اتفاق می‌افتد دو توضیح وجود دارد. اول آنکه با زمان ترکیبات بلوری مجزا تشکیل، یا ترکیبات مجزا اما بی‌شکل بیشتر کریستالی می‌شود. لذا، حلالیت آن‌ها کمتر می‌شود (Ibrahim and Partt, 1982). دوم آنکه فسفر جذب سطحی شده به تدریج به درون سطوح جامد متخلخل نفوذ می‌کند و جذب سطحی می‌شود. در نتیجه، مکان‌های سطحی خالی شده مجدداً فسفر را جذب می‌کند (Chen et al., 1973a; Chen et al., 1973b; Talibudeen, 1974).



شکل ۱. سینتیک بازیابی فسفر معدنی در خاک‌های مختلف

داده‌های آزمایش با استفاده از نرم‌افزار SAS 9.2 انجام گرفت. مقایسه میانگین‌ها به روش دانکن در سطح $P < 0.05$ صورت گرفت.

یافته‌ها و بحث

خصوصیات خاک‌ها

جدول ۱ تعدادی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک‌های مورد استفاده را نشان می‌دهد.

خاک‌های ۱، ۴، ۶ و ۷ برای ارزیابی تأثیر کربنات کلسیم و خاک‌های ۲ تا ۷ برای آزمایش pH استفاده شد. این انتخاب بر اساس ترکیبی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک‌ها صورت گرفت.

سینتیک بازیافت فسفر در خاک‌ها

شکل ۱ تغییرات بازیابی فسفر اضافه شده به خاک (mg P kg^{-1}) (۴۵) با زمان را نشان می‌دهد. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد، بازیابی فسفر قابل استخراج با بی‌کربنات سدیم با زمان ابتدا سریع کاهش یافت. سپس، سرعت کاهش به تدریج کم شد. مشابه این نتایج را پژوهشگران مختلف گزارش کرده‌اند (Rajan and Fox, 1972; Barrow and Show, 1975; Ryden et al., 1977; Ryan et al., 1985; Oustan and Towfighi, 2003). سرعت کاهش بازیابی در کمتر از یک روز خیلی زیاد است، به طوری که در خاک‌های ۱ و ۴ در این فاصله زمانی بازیافت به حدود ۵۰ درصد و در خاک‌های ۶ و ۷ به ترتیب به ۱۶ و ۳۰ درصد کاهش می‌یابد. اما از آن زمان تا ۵۰ روز، کاهش بازیابی در خاک‌ها بین ۶/۵ تا ۱۴/۳ درصد بود و بعد از آن تا صد روز در خاک‌های ۱، ۴ و ۶ بین ۳/۵ تا ۵ درصد و در خاک ۷ در حدود ۸ درصد شد. به عقیده بعضی پژوهشگران، کاهش سریع و اولیه

جدول ۱. خصوصیات فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک مورد استفاده

شماره خاک	خصوصیات فیزیکی			خصوصیات شیمیایی					
	بافت	رس (%)	شن (%)	CCE (%)**	Olsen-P (mg kg^{-1})	OC (%)*	pH	EC (dS m^{-1})	
۱	SL	۲۰	۸	۷۲	۰	۶/۱	۰/۲۴	۷/۷۴	۱/۰۷
۲	SCL	۱۰	۳۴	۵۶	۰	۱۲/۲	۲/۸۲	۶/۶۲	۱/۰۴
۳	SC	۸	۴۳	۴۹	۰	۵/۵	۱/۰۷	۶/۸۵	۰/۴۹
۴	SL	۱۸	۱۶	۶۶	۰	۵/۹	۰/۲۷	۸/۰۳	۰/۶۵
۵	L	۳۸	۱۲	۵۰	۰	۶/۶	۰/۸۲	۶/۹۷	۰/۳۷
۶	C	۲۷	۶۳	۱۰	۰	۴/۵	۰/۴۳	۶/۹۸	۰/۲۹
۷	SiC	۴۳	۴۶	۱۱	۰	۶/۲	۰/۹۸	۷/۳۹	۰/۵۵

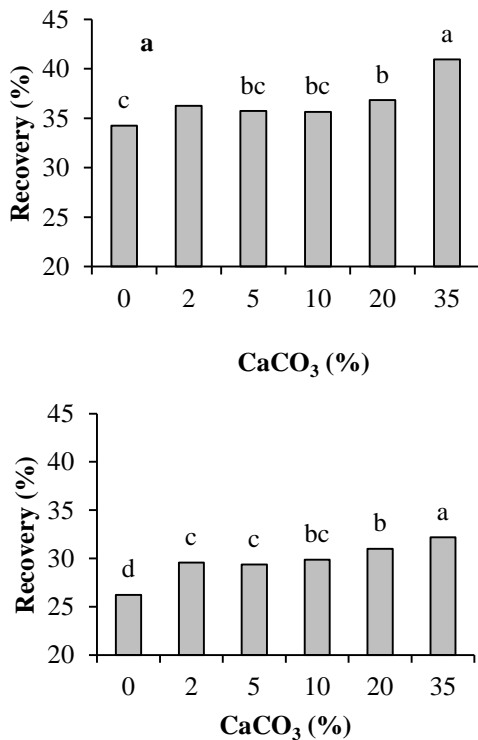
* Organic Carbon ** Calcium Carbonate Equivalent

جذب فسفر در سطح خود و نیز با تأثیر بر محیط شیمیایی خاک و رسوب آن به کاهش قابلیت استفاده از فسفر می‌انجامد.

اثر کربنات کلسیم در جذب و نگهداری فسفر

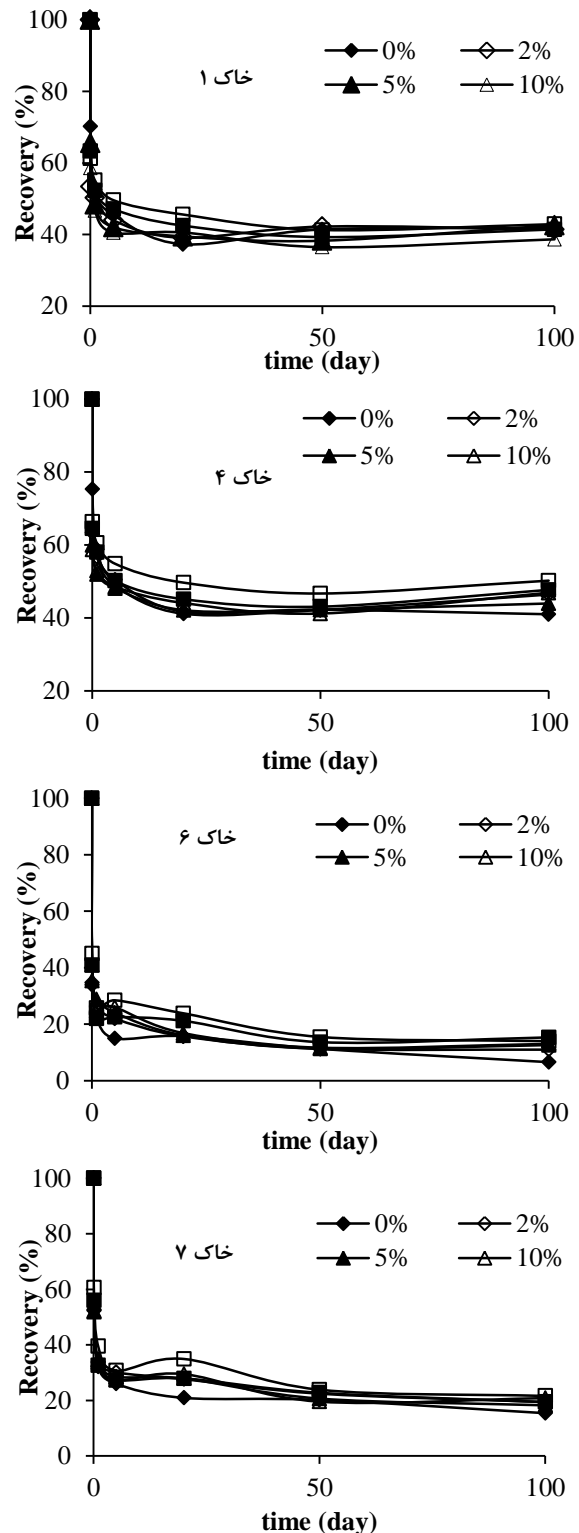
همان‌طور که در مقدمه توضیح دادیم، کربنات کلسیم از طریق

شکل ۳a و ۳b میانگین بازیابی فسفر در چهار خاک را در درصدهای متفاوت کربنات کلسیم برای دو دوره تماس پنج روزه و صد روزه نشان می‌دهد. همچنین، نشان می‌دهد که با افزایش درصد کربنات کلسیم و کاهش درصد سایر اجزای فاز جامد خاک، بازیافت فسفر چه پس از دوره تماس پنج روزه و چه پس از دوره تماس صد روزه به‌طور معناداری افزایش می‌یابد. برای مثال، شکل ۳b نشان می‌دهد که هنگامی که ۳۵ درصد خاک با کربنات کلسیم جایگزین شود، پس از دوره تماس صد روزه خاک با فسفر اضافه‌شده، میانگین بازیابی فسفر حدود ۶ درصد بیش از میانگین فسفر در خاک‌های بدون کربنات کلسیم می‌شود. این نتایج گویای آن است که واکنشگری سایر اجزای خاک با فسفر و تثبیت آن، در مقایسه با کربنات کلسیم بیشتر است. این نتایج تلویحاً بیانگر آن است که در خاک‌های آهکی، با افزایش درصد کربنات کلسیم معادل نه تنها الزاماً تثبیت فسفر افزایش نمی‌یابد، بلکه برعکس ممکن است تثبیت فسفر کاهش هم بیابد. این نتایج با نتایج *Sharpley et al* (1984) و *Afif et al* (1993) مطابقت ندارد ولی با نتایج *Borrero and Torrent* (1988)، *Solis and Torrent* (1989)، *Ryan et al* (1985) و *Samadi and Gliks* (1999) مطابقت دارد.

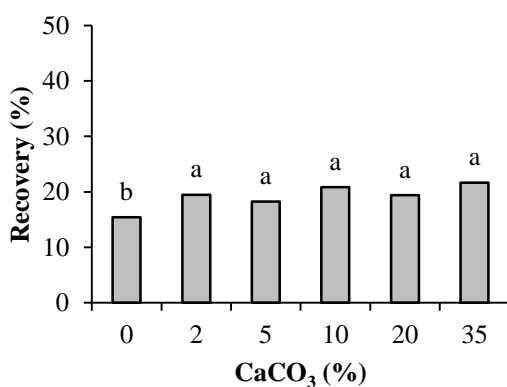
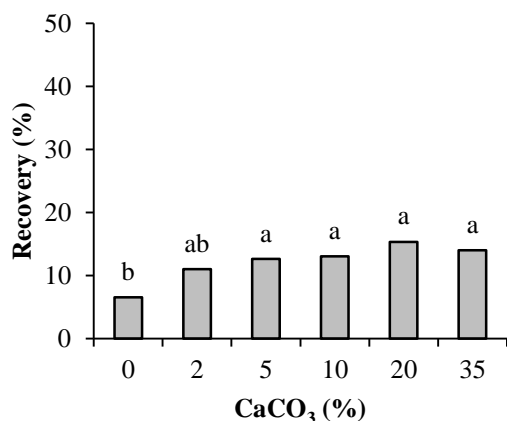
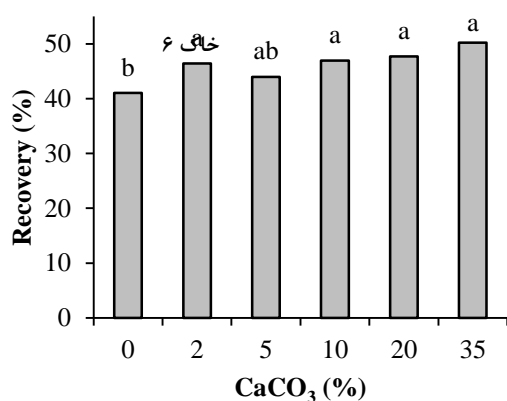
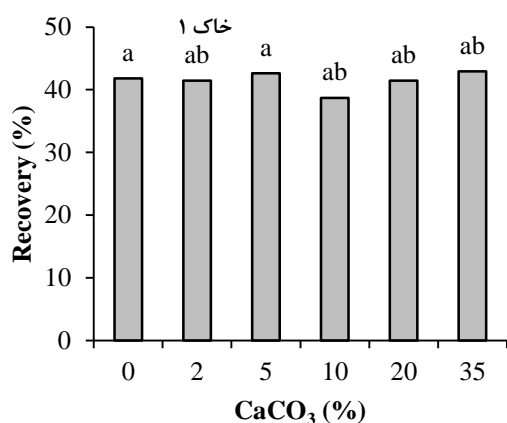


شکل ۳. میانگین بازیابی فسفر چهار خاک در درصدهای متفاوت کربنات کلسیم در دوره‌های تماس پنج (a) و صد (b) روزه (میانگین‌های دارای حداقل یک حرف مشترک، تفاوت معناداری در سطح ۵ درصد به روش دانکن ندارد)

شکل ۲ تغییرات بازیابی فسفر با زمان در سطوح متفاوت CaCO_3 را در چهار خاک نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که با افزایش درصد کربنات کلسیم هر چند فرم منحنی‌های بازیابی تغییر نمی‌کند، ولی بازیابی فسفر (به‌خصوص در زمان‌های زیادتر) تمایل به افزایش نشان می‌دهد. این موضوع در شکل ۳ به صورت آماری بررسی شده است.



شکل ۲. تغییرات بازیابی فسفر در سطوح متفاوت CaCO_3 در طول زمان در خاک‌های مختلف



شکل ۴. مقایسه میانگین بازبازی فسفر در سطوح متفاوت CaCO₃ بعد از صد روز اینکوبیشن در خاک‌های مختلف (میانگین‌های دارای حداقل یک حرف مشترک اختلاف معناداری در سطح ۵ درصد به روش دانکن ندارد).

شکل ۳a نشان می‌دهد که در زمان کوتاه، جایگزینی تا ۱۰ درصد خاک با کربنات کلسیم، باعث تفاوت معنادار میانگین بازبافت فسفر نشده است. اما هنگامی که دوره تماس به صد روز افزایش یافت، حتی جایگزینی ۲ درصد خاک با کربنات کلسیم باعث افزایش معنادار بازبازی شد (شکل ۳b). این نتایج نشان می‌دهد که حضور کربنات کلسیم در خاک (تا ۱۰ درصد) احتمالاً اثر شیمیایی چندان متفاوتی از سایر اجزای خاک بر واکنش‌های سریع در زمان کوتاه‌تر (کمتر از پنج روز) ندارد و اثر آن عمدتاً بر واکنش‌های کند است. اما همان‌طور که شکل ۳a نشان می‌دهد، در زمان کوتاه هنگامی که حداقل ۲۰ درصد خاک با کربنات کلسیم جایگزین شود، بازبازی به طور معناداری افزایش می‌یابد. علت این اثر مشخص نیست، اما با توجه به اینکه کربنات کلسیم به صورت پودر ریز با خاک مخلوط شد، ممکن است علت آن مربوط به اثر پوشاندگی سطح کانی‌های رس (اکسیدهای آهن و آلومینیم و سیلیکات‌های لایه‌ای) با کربنات کلسیم و کاهش سطح مؤثر این کانی‌ها باشد که علی‌القاعده فسفر را با نیروی بیشتری جذب می‌کنند.

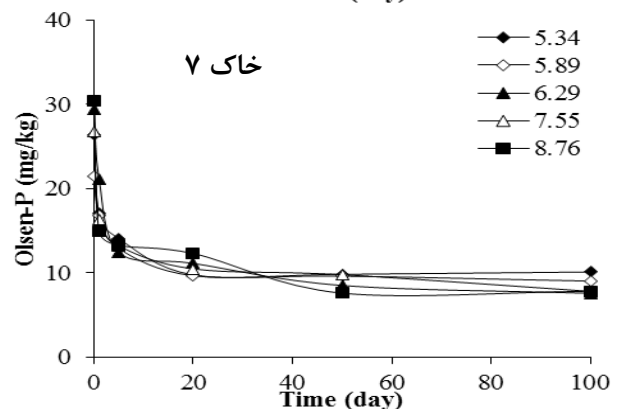
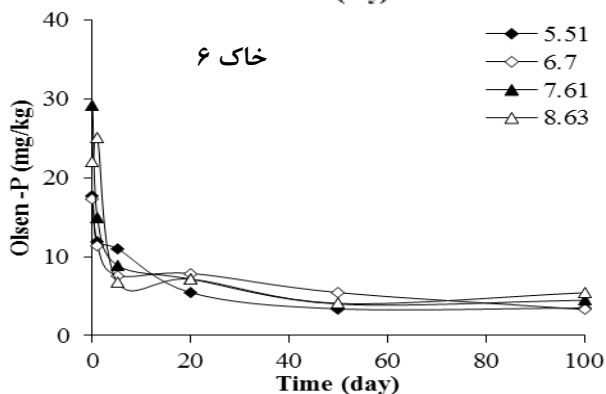
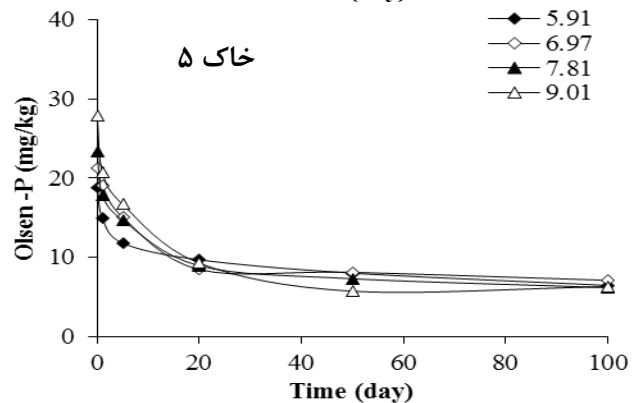
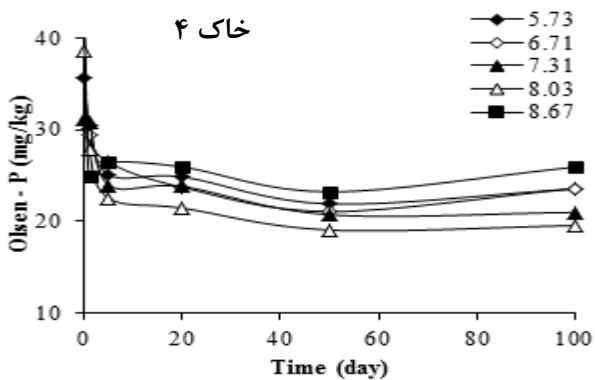
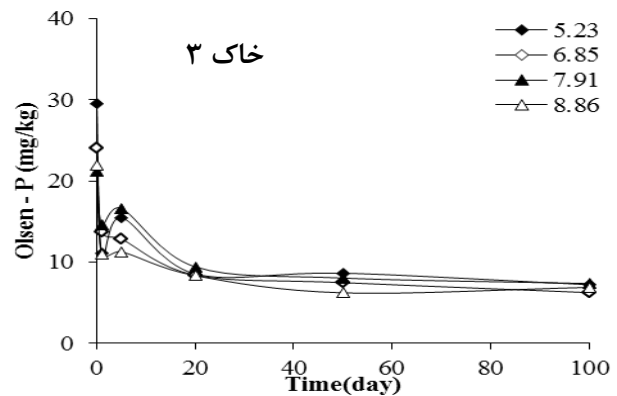
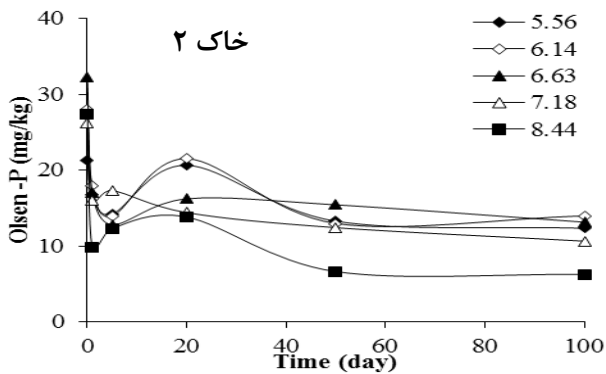
اثر کربنات کلسیم بر بازبازی فسفر ممکن است بسته به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک متفاوت باشد. شکل ۴ این اثر را در چهار خاک متفاوت نشان می‌دهد. در خاک ۱ اثر جایگزینی حتی تا ۳۵ درصد خاک با کربنات کلسیم بر بازبازی معنادار نبوده است. این به معنای آن است که واکنشگری کربنات کلسیم با فسفر مشابه واکنشگری سایر اجزای فاز جامد این خاک با فسفر است. در این گونه خاک‌ها ممکن است همبستگی معناداری بین درصد کربنات کلسیم و تثبیت فسفر مشاهده نشود (مانند آنچه Rayan و همکاران (1985) گزارش کرده‌اند). در حالی که در دو خاک ۴ و ۷ جایگزینی حتی ۲ درصد خاک با کربنات کلسیم باعث افزایش معنادار بازبازی شد، که به معنای آن است که ظرفیت تثبیت فسفر با کربنات کلسیم کمتر از ظرفیت تثبیت فسفر با سایر اجزای فاز جامد در این خاک‌هاست. در این گونه خاک‌ها ممکن است همبستگی منفی معناداری بین درصد کربنات کلسیم و تثبیت فسفر مشاهده شود. خاک ۱ ۷/۸ درصد رس دارد، در حالی که درصد رس در سه خاک دیگر از ۱۶ تا ۶۳ درصد بوده است. با توجه به نقش احتمالاً مهم‌تر جزء رس خاک (حاوی اکسیدهای آلومینیم و آهن و سیلیکات‌های لایه‌ای) در جذب و رسوب، ممکن است تفاوت رفتار این خاک‌ها را به تفاوت درصد رس آن‌ها مربوط دانست. این توضیح درباره درصدهای جایگزینی بالای کربنات کلسیم ممکن است صادق باشد، ولی برای درصدهای پایین جایگزینی چندان قانع‌کننده نبوده است و یافتن علت آن نیاز به بررسی بیشتر دارد.

در pHهای مختلف در خاک‌هایی که درصد کربن آلی آن‌ها نسبتاً کم است (خاک‌های ۴، ۵، ۶ و ۷) از روند مشابه و قابل‌پیش‌بینی پیروی می‌کند، به این صورت که فسفر قابل‌استفاده در زمان‌های خیلی کم سریع کاهش می‌یابد. سپس، سرعت کاهش کندتر و کندتر می‌شود. اما در خاک‌های ۲ و ۳ به‌خصوص خاک ۲ که درصد کربن آلی خاک بالاست (۲/۸۲ درصد)، کاهش سریع و اولیه فسفر قابل‌استفاده با افزایش بعدی Olsen-P همراه است. این افزایش بعدی Olsen-P احتمالاً به سبب معدنی‌شدن فسفر آلی خاک است. شکل ۵ نشان می‌دهد که اثر pH در خاک‌ها متفاوت است. در بعضی خاک‌ها، برای مثال، خاک ۲ این اثر بیشتر و در بعضی دیگر در دامنه زمان مطالعه‌شده pH بر Olsen-P اثری ندارد.

سطح ویژه اجزای فاز جامد خاک، یکی از عوامل مؤثر بر ظرفیت جذب فسفر در خاک‌ها به شمار می‌رود. از آنجا که در این تحقیق کربنات کلسیم اضافه‌شده به خاک‌ها به صورت پودری بوده است، نسبت به کربنات کلسیمی که به طور طبیعی در خاک‌ها موجود است، سطح ویژه بالاتری دارد. پس می‌توان نتیجه گرفت که تفاوت بین ظرفیت جذب فسفر توسط کربنات کلسیم و سایر اجزای فاز جامد خاک‌ها بیشتر از آن مقداری است که در این بررسی مشاهده شده است. لذا، این مطلب که با افزایش درصد کربنات کلسیم در خاک، ممکن است بازبایی فسفر نه‌تنها کاهش نیابد، بلکه افزایش یابد، حتی شامل خاک‌هایی مشابه خاک ۱ نیز می‌شود.

اثر pH بر فسفر قابل استفاده در خاک‌ها

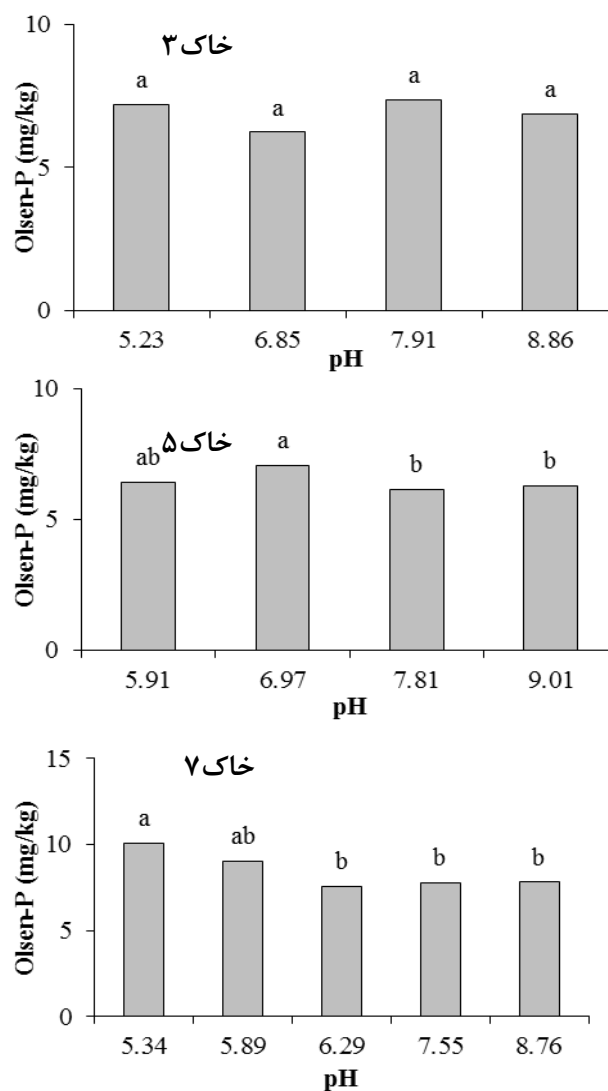
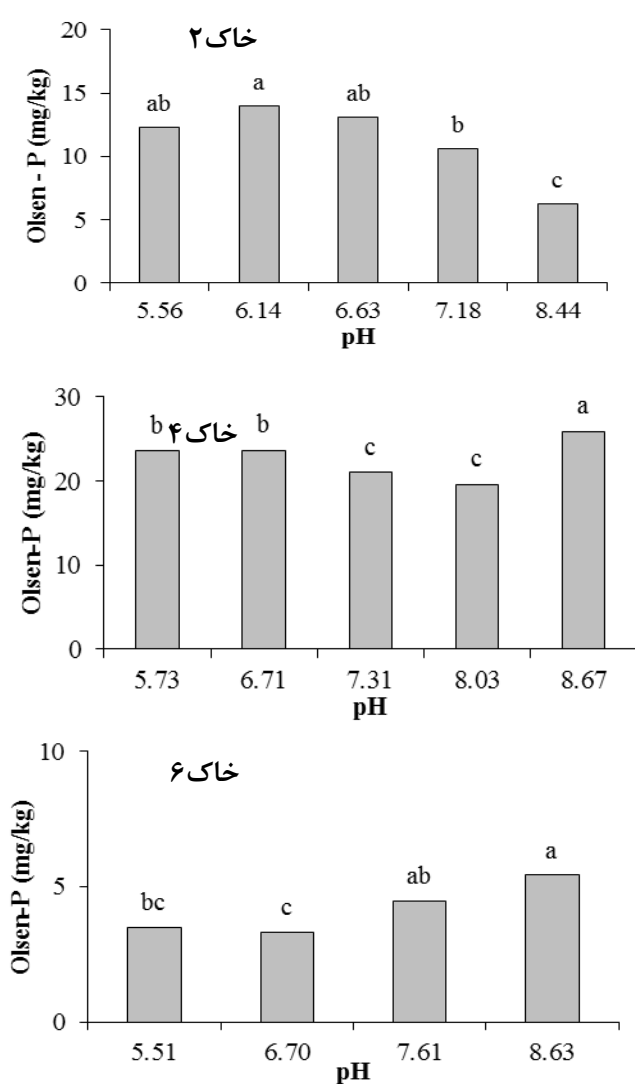
شکل ۵ نشان می‌دهد که سینتیک فسفر قابل استفاده (Olsen-P)



شکل ۵. تغییرات Olsen-P با زمان در سطوح مختلف pH در خاک‌های مختلف

اسیدی، آهک‌دهی ممکن است باعث افزایش (Awan, 1964; Griffin, 1971; Ryan and Smillie, 1975; Anderson, 1980; Mokwunye, 1975; Murrmann and) آن بی‌تأثیر باشد (Peech, 1969) فسفر قابل استخراج از خاک شود و یا بر میزان آن بی‌تأثیر باشد (Janghorbani *et al.*, 1975; Martini *et al.*, 1974). این نتایج نشان می‌دهد که اثر pH بر قابلیت استفاده فسفر پیچیده و از خاکی به خاک دیگر متفاوت است. علت آن است که تغییر pH خاک باعث تغییر هم‌زمان چند عامل از جمله تغییر حلالیت کانی‌های فسفر، تغییر ویژگی‌های سطوح کانی‌های تعامل‌کننده با فسفر و تغییر فعالیت گونه‌های محلول فسفر به نسبت‌های متفاوت و نیز معدنی‌شدن فسفر آلی با سرعت متفاوت می‌شود. مجموع اثر این عوامل میزان فسفر قابل استخراج با عصاره‌گیر Olsen را در هر pH تعیین می‌کند.

شکل ۶ اثر pH را در انتهای زمان صد روز در خاک‌های متفاوت نشان می‌دهد. در خاک ۲ اثر pH در دامنه ۵/۵-۷ معنادار نبود، ولی هنگامی که pH به ۸/۴۴ افزایش می‌یابد، Olsen-P به طور معناداری کاهش می‌یابد. در خاک ۳، اسیدی‌کردن یا افزایش pH خاک اثر معناداری بر Olsen-P نداشته است. در خاک ۴، افزایش pH خاک (pH=۸/۰۳) به ۸/۶۷ باعث افزایش معنادار Olsen-P و کاهش آن به ۶/۷ یا کمتر نیز باعث افزایش معنادار Olsen-P شده است. در خاک ۵، افزایش pH خاک از ۶/۹۷ به ۷/۸ و ۹ باعث کاهش معنادار Olsen-P و کاهش آن به ۵/۹ اثری نداشته است. خاک‌های ۶ و ۷ روند عکس یکدیگر دارند. در خاک ۷، افزایش pH خاک از ۷/۵۵ به ۸/۷۶ اثری بر Olsen-P نداشته است. مشابه این نتایج برای خاک‌های اسیدی گزارش داده شده است. در خاک‌های



شکل ۶. مقایسه میانگین مقادیر Olsen-P در سطوح مختلف pH بعد از صد روز اینکوبیشن در خاک‌های مختلف (میانگین‌های دارای حداقل یک حرف مشترک، اختلاف معناداری در سطح ۵ درصد به روش دانکن ندارد).

افزایش درصد کربنات کلسیم هیچ تغییری در بازیابی مشاهده نشد. اثر pH بر قابلیت استفاده فسفر در خاک‌های مختلف متفاوت بود. علت این تفاوت‌ها به این صورت توضیح داده شد که تغییر pH خاک باعث تغییر هم‌زمان در چندین عامل از جمله حلالیت کانی‌های فسفر، ویژگی سطوح واکنش‌دهنده با فسفر، گونه‌گونه‌شدن فسفر محلول و تغییر فعالیت گونه‌های محلول و نیز تغییر سرعت معدنی‌شدن فسفر آلی می‌شود و خالص این تغییرات در خاک‌های مختلف با یکدیگر متفاوت است.

REFERENCES

- Afif, E., Matar, A., and Torrent, J. (1993). Availability of phosphate applied to calcareous soils of West Asia and North Africa. *Soil Science Society of America Journal*, 57, 756-760.
- Anderson, G. (1980). Assessing organic phosphorus in soils. In *The Role of Phosphorus in Agriculture*. Eds. F E Khasawneh, E C Sample and E J Kamprath, pp 411-431. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin.
- Awan, A. B. (1964). Effect of lime on availability of phosphate in Zamorano soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, 28, 672-673.
- Barrow, N. J. (1984). Modelling the effects of pH on phosphate sorption by soils. *Journal of Soil Science*, 35, 283-297.
- Barrow, N. J. and Shaw, T. C. (1975). The Slow Reactions Between Soil and Anions: 2. Effect of Time and Temperature on the Decrease in Phosphate Concentration in the Soil Solution. *Soil science*, 119, 167-177.
- Bertrand, I., Holloway, R. E., Armstrong, R. D., and McLaughlin M. J. (2003). Chemical characteristics of phosphorus in alkaline soils from southern Australia. *Australian Journal of Soil Research*, 41, 61-76.
- Borrero, C., Pena F., and Torrent, J. (1988). Phosphate Sorption by Calcium Carbonate in some Soils of the Mediterranean Part of Spain. *Geoderma*, 42, 261-269.
- Bouyoucos, G. J. (1962). Hydrometer Method Improved for Making Particle Size Analyses of Soils. *Agronomy Journal*, 54, 464-465.
- Bubba, M. O., Arias, C. A., and Porix, H. (2003). Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow cultivated reed beds as measured by the Langmuir adsorption isotherms. *Water Research*, 37, 3390-3400.
- Chen, Y. R., Butler, J. N., and Stumm, W. (1973a). adsorption of phosphate on alumina and kaolinite from dilute aqueous solutions. *Journal of Colloid Interface Science*, 43, 421-436.
- Chen, Y. R., Butler, J. N., and Stumm, W. (1973b). Kinetic study of phosphate reaction with aluminum oxide and kaolinite. *Environmental Science Technology*, 7, 327-332.
- Cole, C. V., Olsen, S. R., and Scott, C. O. (1953). The nature of phosphate sorption by calcium carbonate. *Soil Science Society of America Proceedings*, 17, 352-356.
- Freeman, J. S. and Rowell, D. L. (1981). The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite. *Journal of Soil Science*, 32, 75-84.
- Griffin, G. F. (1971). Effect of liming on soil test level of phosphorus as determined by three methods. *Soil Science Society of America Proceedings*, 35, 540-542.
- Griffin, R. A. and Jurinak J. J. (1973). The Interaction of Phosphate with Calcite. *Soil Science Society of America Journal*, 37, 847-850.
- Havlin, J. L., Beaton, J. D., Tisdale, S. L., and Nelson, W.L. (1999). *Soil Fertility and Fertilizers: an Introduction to Nutrient Management*. 6th edition. Prentice Hall, Inc. Saddle River, New Jersey.
- Haynes, R.J. (1982). Effects of liming on phosphate availability in acid soils. A critical review. *Plant and Soil*. 68: 289-308.
- Holford I. C. R and Mattingly, G. E. G. (1975). The high- and low-energy phosphate adsorbing surfaces in calcareous soils. *Journal of Soil Science*, 26, 407-417.
- Ibrahim, H. S. and Pratt, P. F. (1982). Effects of Rate of Application and Time on Phosphorus Sorption by Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 46, 926-928.
- Janghorbani, M., Roberts, S., and Jackson, T. L. (1975). Relationship of exchangeable acidity to Yield and Chemical Composition of Alfalfa. *Agronomy journal*, 67, 350-354.
- Martini, J. A., Kochman, R. A., Siqueira, O. J., and Borkert, C. M. (1974). Response of soybeans to liming as related to soil acidity, AI and Mn toxicities and P in some oxisols of Brazil. *Soil Science Society of America Proceedings*, 38, 616-620.
- Mokwunye, U. (1975). The influence of pH on the adsorption of phosphate by soils from the Guinea and Sudan savannah zones of Nigeria. *Soil Science Society of America Proceedings*, 39, 1100-1102.
- Munns, D. N. and Fox, R. L. (1976). The slow reaction which continues after phosphate adsorption.

نتیجه‌گیری

یافته‌های این تحقیق نشان داد که کاهش بازیابی فسفر اضافه‌شده به خاک در زمان‌های اولیه سریع بود. سپس، بازیابی فسفر به تدریج کاهش یافت. به عبارت دیگر، واکنش فسفر در خاک دو فازی و متشکل از دسته‌ای از واکنش‌های سریع اولیه و به دنبال آن دسته‌ای از واکنش‌های کند بود. به علاوه، با افزایش درصد کربنات کلسیم و کاهش درصد سایر اجزای خاک، بازیابی فسفر به طور معناداری (در سطح ۵ درصد) افزایش یافت، هر چند که این اثر در تمام خاک‌ها یکسان نبود و در یک خاک با

- Kinetics and equilibrium in some tropical soils. *Soil Science Society of America Journal*, 40, 46-51.
- Murphy, J. and Riley, J. P. (1962). A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27, 31-36.
- Murmann, R. P. and Peech, M. (1969). Effect of pH on labile and soluble phosphates in soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, 33, 205-210.
- Nelson, R. E. (1982) Carbonate and Gypsum. P. 181-197. In Page, A. L. (ed.). *Methods of Soil Analysis. Part 2.* (2nd ed.). Agron. Mongor. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Nelson, D. W. and Sommers, L. E. (1996). Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter: Loss-on Ignition Method. P. 1004. In Sparks, D. L. *et al.* (eds.). *Methods of Soil Analysis. Part 3.* 3rd ed. American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Olsen, S. L. and Sommers, L. E. (1982). Phosphorus. P. 403-427. In: Page, A. L. (ed.). *Methods of soil analysis*, 2nd ed. ASA, Madison, Wisconsin, USA.
- Oustan, Sh. and Towfighi, H. (2003). Prediction of Residual Available Phosphorus in Some Soils of Iran. *Iranian Journal of Agricultural Sciences*, 35, 531-540.
- Prasad, P. and Power, J. F. (1997). *Soil Fertility Management for Sustainable Agriculture*. CRC Press, New York, USA. pp. 171-209.
- Rajan, S. S. S. and Fox, R. L. (1972). Phosphate adsorption by soils 1. Influence of time and ionic environment on phosphate adsorption. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 3, 493-503.
- Rennie, D. A. and Mckercher, R. B. (1959). Adsorption of phosphate by four Saskatchewan soils. *Canadian Journal of Soil science*, 39, 64-75.
- Rhoades, J. D. (1978). Salinity: Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids. P. 417-435. In Sparks, D. L. *et al.* (eds.). *Methods of Soil Analysis. Part 3.* (3rd ed.). *American Society of Agronomy*, Madison, WI.
- Ryan, J. and Smillie, G. W. (1975). Liming in relation to soil acidity and P fertilizer efficiency. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 6, 409-420.
- Ryan, J., Hasan, H. M., Baasiri M., and Tabbara H. S. (1985). Availability and Transformation of Applied Phosphorus In Calcareous Lebanese Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 49, 1215-1220.
- Ryden, J. C., McLaughlin, J. R., and Syers, J. K. (1977). Time dependent sorption of phosphate by soils and hydrous ferric oxides. *Soil Science*, 28, 585-595.
- Samadi, A. and Gilkes, R. J. (1999). Phosphorus Transformations and Their Relationships with Calcareous Soil Properties of Southern Western Australia. *Soil Science Society of America Journal*, 63, 809-815.
- Sharpley, A. N., Jones, C. A., Gray C., and Cole C. V. (1984). A Simplified Soil and Plant Phosphorus Model: II. Prediction of Labile, Organic, and Sorbed Phosphorus. *Soil Science Society of America Journal*, 48, 805-809.
- Solis, P. and Torrent, J. (1989). Phosphate Sorption by Calcareous Vertisols and Inceptisols of Spain. *Soil Science Society of America Journal*, 53, 456-459.
- Sparks, D.L. (1995). *Environmental Soil Chemistry*. Harcourt Brace and Company, San Diego, CA.
- Stum, W. and Leckie, J. O. (1970). Phosphate exchange with sediments: its role in the productivity of surface waters. Proc. 5th *International Water Pollution Research Conference* (San Francisco) Rergamon Press. 1971.
- Talibudeen, O. (1974). The nutrient potential of soil. *Soil Fertility*, 37, 41-45.
- Wild, A. (1950). The retention of phosphate by soil. A review. *Journal of Soil Science*, 1, 221-238.