

تأثیر هیدروکسید مضاعف لایه‌ای با آنیون بین لایه‌ای فسفات بر فراهمی فسفر در یک خاک آهکی

حدیث حاتمی^۱ - امیر فتوت^{۲*} - اکرم حلاج نیا^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۱۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۴/۲۱

چکیده

به دلیل واکنش فسفر با ترکیبات موجود در خاک، فراهمی فسفر به‌عنوان یک فاکتور محدودکننده برای تولید فرآورده‌های کشاورزی در سراسر جهان مطرح است. این پژوهش با هدف مقایسه تأثیر ترکیب سنتزی هیدروکسید مضاعف لایه‌ای (LDH) با آنیون بین لایه‌ای فسفات و کود شیمیایی سوپر فسفات تریپل (TSP) بر فراهمی فسفر یک خاک آهکی در طی زمان انجام شد. به این منظور ابتدا Zn-Al LDH با آنیون بین لایه‌ای فسفات (P-LDH) به روش تبادل یونی ساخته شد و سپس یک آزمایش انکوباسیون در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل دربرگیرنده دو ترکیب حاوی فسفر (P-LDH و TSP)، چهار سطح فسفر (صفر (شاهد)، ۱۸، ۴۵ و ۹۰ میلی‌گرم فسفر بر کیلوگرم)، ۸ زمان (۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۷۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ روز) و سه تکرار انجام شد. در پایان هر زمان مقادیر فسفر و روی قابل دسترس، pH و هدایت الکتریکی (EC) نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید. نتایج نشان داد که کاربرد P-LDH و TSP منجر به افزایش معنی‌دار فسفر قابل دسترس در مقایسه با تیمار شاهد گردید اما روند تغییرات رهاسازی فسفر در این دو منبع با گذشت زمان متفاوت بود. در نمونه‌های P-LDH برخلاف TSP با گذشت زمان فسفر قابل دسترس افزایش یافت تا آن‌جا که تفاوت میان این دو منبع در هر سه سطح فسفر در زمان ۱۵۰ روز از نظر آماری معنی‌دار گردید. این امر احتمالاً به دلیل رهاسازی آهسته فسفر از ساختمان P-LDH و کاهش واکنش فسفر با ترکیبات خاک رخ داده است. در اثر انحلال ترکیب P-LDH در خاک هم‌زمان با آنیون فسفر کاتیون روی هم وارد محلول خاک شد که منجر به افزایش قابل توجه روی قابل دسترس خاک در تیمارهای P-LDH گردید. همچنین نتایج نشان داد که تغییرات pH و EC در هر دو منبع یکسان بوده و تفاوت معنی‌داری میان دو منبع مشاهده نشد. بنابراین به نظر می‌رسد که P-LDH می‌تواند به‌عنوان یک کود کندرهای فسفره سبب افزایش کارایی فسفر گردد اما سطوح بالای این ترکیب به دلیل بالا بودن مقادیر روی قابل دسترس توصیه نمی‌شوند.

واژه‌های کلیدی: سوپر فسفات تریپل، فسفر قابل دسترس، کود کندرها، هیدروکسیدهای مضاعف بین لایه‌ای

مقدمه

کودهای فسفره با حلالیت بالا در خاک مانند کودهای مونوآمونیم فسفات، دی آمونیوم فسفات و سوپر فسفات تریپل، استفاده از سنگ فسفات آپاتیت (۳۳ و ۳۸) و همچنین کاربرد توام کودهای شیمیایی با کودهای حیوانی، بقایای گیاهی، ضایعات شهری و صنعتی (۱۱، ۳۱ و ۴۵) اشاره نمود. اخیراً امکان استفاده از ترکیبات سنتزی تحت عنوان هیدروکسیدهای مضاعف لایه‌ای^۴ یا به اختصار LDHs در حوزه‌های مختلف پزشکی (به‌ویژه داروسازی)، الکتروشیمی، فتوشیمی، پلیمریزاسیون، کاتالیزورها، جاذب‌ها، بیولوژی و کاربردهای زیست‌محیطی مطرح شده است. هیدروکسیدهای مضاعف لایه‌ای گروهی از ترکیبات غیرسیلیکاتی دارای صفحات شبیه بروسایت (Mg(OH)₂) با بار مثبت هستند که در آن کاتیون دو ظرفیتی در هشت وجهی به‌وسیله گروه‌های هیدروکسیل هم‌آرایی شده است.

فسفر بعد از نیتروژن مهم‌ترین عنصر غذایی پرمصرف مورد نیاز گیاه است و به دو شکل ارتوفسفات اولیه و ثانویه (H₂PO₄⁻ و HPO₄²⁻) توسط گیاه جذب می‌گردد (۴۴). به دلیل وارد شدن فسفر در واکنش‌های مختلف با ترکیبات موجود در خاک (۱) فراهمی این عنصر همواره به‌عنوان یک فاکتور محدودکننده برای تولید فرآورده‌های کشاورزی در سراسر جهان مطرح می‌باشد. بنابراین، آرایه راه‌کارهایی به‌منظور افزایش کارایی استفاده از فسفر همواره مورد توجه محققان بوده است. از جمله این راه‌کارها می‌توان به استفاده از

۱، ۲ و ۳ - به ترتیب دانشجوی دکتری، استاد و استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

* - نویسنده مسئول:

(Email: afotovat@um.ac.ir)

DOI: 10.22067/jsw.v31i5.60983

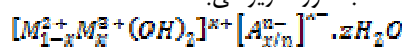
دارا است. اما توجه به این نکته حائز اهمیت است که از آنجایی که اطلاعات کافی در مورد پایداری LDHs در خاک وجود ندارد بنابراین بایستی کاتیون‌های سازنده این ترکیبات به نحوی انتخاب شوند که منجر به آلودگی خاک نشده و حتی از نظر تغذیه گیاه در خاک مورد مطالعه مفید باشند.

با توجه به مشکلات تامین فسفر در خاک و پتانسیل خوب ترکیبات LDHs در رهاسازی تدریجی عناصر موجود در ساختمان‌شان و همچنین با توجه به گزارشات بسیار کمی که در زمینه کاربرد این ترکیبات در محیط خاک و به خصوص درباره عنصر فسفر ارائه شده است، لذا انجام بررسی‌های آزمایشگاهی در این زمینه ضروری به نظر می‌رسد. بنابراین، هدف مطالعه حاضر مقایسه تاثیر ترکیب Zn-Al LDH و کود شیمیایی سوپرفسفات ساده بر فراهمی فسفر یک خاک آهکی در طول زمان می‌باشد.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش به منظور ساخت ترکیب Zn-Al LDH با آنیون بین‌لایه‌ای فسفات (P-LDH) ابتدا ترکیب Zn-Al LDH با آنیون بین‌لایه‌ای نیترات (N-LDH) با نسبت کاتیون دو به سه ظرفیتی ۲ به ۱ به روش هیدرولیز اوره^۴ (۲۶) تهیه گردید و سپس با استفاده از روش تبادل یونی^۵، آنیون نیترات موجود در N-LDH با آنیون فسفات جایگزین گردید تا بدین ترتیب ترکیب P-LDH ساخته شود. ساخته شدن N-LDH به این صورت بود که پس از حل شدن نمک‌های نیترات روی (۰/۳۳۵ مولار) و نیترات آلومینیوم (۰/۱۶۵ مولار) در آب مقطر، به این محلول اوره با غلظت ۱/۶۵ مولار اضافه شد. محلول نهایی در دمای ۹۰ درجه سلسیوس و در شرایط هم زدن دائم به مدت ۴۸ ساعت نگهداری گردید. پس از سرد شدن محلول، رسوبات تشکیل شده برای خروج نمک‌های اضافی چندین بار با آب مقطر شستشو داده شدند و در نهایت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در آن خشک گردیدند. لازم به ذکر است که تمام مراحل سنتز در شرایط محیط و بدون تاثیر گاز نیتروژن انجام شد. رسوبات خشک شده در هاون خرد شدند و برای به دست آوردن توزیع مشخصی از اندازه ذرات، ذرات عبور داده شده از الک مش ۵۰ در آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت. ساختار بلوری ترکیب ساخته شده با استفاده از دستگاه پراش نگار پرتو ایکس^۶ مدل Unisantix XMD 300, Switzerland و در ۲θ برابر ۴ تا ۷۰ درجه مورد بررسی قرار گرفت. پس از حصول اطمینان از ساخته شدن N-LDH، به منظور تبادل یون از اشباع سازی N-LDH با محلول پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات با

جانمایی هم‌شکل در این ورقه توسط کاتیون سه ظرفیتی انجام می‌شود. بار مثبت ایجاد شده با ورود آنیون بین‌لایه‌ای خنثی می‌گردد (۱۹). فرمول عمومی LDHs به صورت زیر می‌باشند:



در این فرمول، M^{2+} و M^{3+} بیانگر کاتیون‌های دو ظرفیتی (کلسیم، منیزیم، روی و غیره) و سه ظرفیتی (آهن، آلومینیوم و غیره) می‌باشند و A^{n-} آنیون بین‌لایه‌ای با n بار منفی است. x ، نیز عبارتست از نسبت $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ بنابراین ترکیبات LDHs در نسبت‌های مختلفی از کاتیون‌های سه ظرفیتی به دو ظرفیتی تهیه می‌شوند. همچنین برخی از محققان از شاخص R برای توصیف LDHs استفاده می‌کنند. شاخص R عبارتست از نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی ($R = M^{2+}/M^{3+}$) که به صورت یک عدد صحیح (مثل ۲ و ۳) بیان می‌شود (۱۳).

در چند سال اخیر توجه بیشتری به جنبه کاربردهای زیست‌محیطی این ترکیبات به ویژه رفع آلودگی در محیط‌های آبی شده است. به عنوان مثال می‌توان به کاربرد LDHs در جذب فسفات (۷ و ۱۲)، بورات (۲۷ و ۲۸)، کرومات (۳۴ و ۴۹) و آرسنات (۲۰) اشاره نمود، اما با این وجود به کاربردهای آن در بخش کشاورزی و به گونه‌ای خاص تر در خاک چندان پرداخته نشده است و در این زمینه تعداد مطالعات انجام شده محدود و اندک شمار می‌باشند. برون و همکاران (۴ و ۵) امکان استفاده از LDH آلای دارای مولکول‌های بین‌لایه‌ای آفت‌کش (کاربامید^۱ و متامیترون^۲) و علف‌کش (تربوتایلزین^۳) مورد بررسی قرار دادند. نتایج این محققان نشان داد، استفاده از LDH منجر به افزایش کارایی این ترکیبات و ماندگاری بیشتر آن‌ها از طریق کنترل رهاسازی و جذب آن‌ها در خاک شده است. در چندین تحقیق نیز استفاده از LDHs به عنوان کود کندرهای نیتروژنی و یا به عنوان تبادل کننده آنیونی با هدف افزایش ظرفیت بافری نیترات و کاهش آبشویی نیترات مطرح شده است (۲۲، ۳۰ و ۴۶). وو و همکاران (۵۰) نشان دادند فسفات بین‌لایه‌ای موجود در ترکیب Ca-Fe-LDH در شرایط اسیدی، قادر است به آهستگی از ساختمان LDH خارج شود. این محققان پیشنهاد کردند ترکیب ذکر شده می‌تواند به عنوان کود کندرهای فسفاتی مناسب در خاک‌های اسیدی مورد استفاده قرار گیرد. با این وجود تاکنون هیچ تحقیقی مبنی بر استفاده از LDHs حاوی فسفات بین‌لایه‌ای در خاک گزارش نشده و تحقیقات انجام شده مربوط به جذب فسفات توسط LDHs مختلف در محیط آبی (۷، ۸، ۹ و ۱۲) و یا رهاسازی فسفر جذب شده توسط LDH در محیط آبی است (۵۰)، در صورتی که به نظر می‌رسد این ترکیب قابلیت کاربرد به عنوان یک کود فسفره در محیط خاک را

4- Urea hydrolysis
5- Ion exchange
6- X-Ray Diffraction

1- Carbetamide
2- Metamitron
3- Terbutylazine

نتایج و بحث

همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه Zn-Al LDH دارای پیک‌های مشخصه LDH می‌باشد. این الگو شامل پیک‌های تیز و متقارن برای صفحات 003 و 006 و پیک‌های پهن و نامتقارن برای صفحات 015 و 018 می‌باشد (۱۶) که این از ویژگی‌های اصلی الگوی پراش پرتو ایکس کانی‌های رسی با ساختار لایه‌ای هستند. بنابراین، مشاهده این پیک‌ها در ترکیب ساخته شده حاکی از سنتز موفقیت آمیز ترکیب Zn-Al LDH می‌باشد. با استفاده از پیک 003، فاصله درمیان قاعده‌ای^۲ LDH ساخته شده برابر با ۸/۵۸ آنگستروم به دست آمد که این نتیجه با نتایج عنایت و همکاران (۲۶) بسیار نزدیک بود. همچنین شدت بالای پیک‌ها نشان‌دهنده درجه بلوری بالای ترکیب Zn-Al LDH می‌باشد.

نتایج حاصل از طیف‌سنجی مادون قرمز ترکیب P-LDH نیز تاییدکننده ساختار مناسب LDH بود (شکل ۲). نخستین باریکه جذبی^۳ در 3430 cm^{-1} مشاهده شد که مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسل ساختمانی و مولکول‌های آب بین‌لایه‌ای است. این باریکه جذبی به همراه باریکه‌های جذبی مشاهده شده در 431 و 615 cm^{-1} که مربوط به پیوندهای فلز - اکسیژن - فلز می‌باشد (۵۱) برای شناسایی LDH مورد استفاده قرار می‌گیرد. دومین باریکه جذبی در 1646 cm^{-1} مربوط به پیوندهای مولکول آب می‌باشد (۲۵ و ۵۰). وجود پیک قوی و مشخص در 1027 cm^{-1} که با یک شانه در 1204 همراه است مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای فسفات است که نشان‌دهنده حضور آنیون فسفات در فضای بین‌لایه‌ای می‌باشد (۳۶). علاوه بر این پیک، باریکه جذبی 1382 cm^{-1} که مربوط به نیترات می‌باشد در طیف‌سنجی مادون قرمز مشاهده شد که حاکی از حضور مقادیری نیترات در فضای بین‌لایه‌ای می‌باشد و یا به بیان دیگر نشان‌دهنده آن است که بخشی از نیترات با آنیون فسفات جایگزین نگردیده است. اما با توجه به کوچک بودن شدت پیک مربوط به نیترات می‌توان نتیجه گرفت که بخش اعظم نیترات بین لایه‌ای با آنیون فسفات جایگزین شده است. همچنین بر اساس آنالیز شیمیایی ترکیب P-LDH، میزان فسفر کل موجود در این ترکیب ۹۰ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد.

پس از حصول اطمینان از ساخته شدن P-LDH، بخش دیگر این مطالعه یعنی مقایسه فراهمی فسفر خاک با استفاده از ترکیب P-LDH و TSP انجام گردید. نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثرات اصلی و متقابل تیمارهای منبع، سطح و زمان بر فسفر قابل دسترس دارای تفاوت معنی‌دار می‌باشد (جدول ۲). بنابراین به نظر می‌رسد که

غلظت ۰/۰۵ مولار در نسبت ۵ گرم بر لیتر و به مدت ۱۲ ساعت استفاده گردید. به جهت اطمینان از اشباع سازی کامل، این عمل ۳ بار تکرار شد. پس از آماده شدن P-LDH، این ترکیب توسط دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز^۱ مدل Thermo Nicolet AVATAR 370, U.S.A مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین برای تعیین مقدار فسفر کل در P-LDH، از هضم این ترکیب در اسید سولفوریک ۲ نرمال (۴۷) استفاده شد و قرائت غلظت فسفر توسط روش رنگ‌سنجی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر انجام گردید.

به منظور بررسی و مقایسه تاثیر P-LDH و سوپر فسفات تریپل (TSP) بر فراهمی فسفر خاک از یک آزمایش انکوباسیون در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل دربرگیرنده دو ترکیب حاوی فسفر (P-LDH و TSP)، چهار سطح فسفر (صفر (شاهد)، ۱۸ (معادل با توصیه کودی ۲۰۰ کیلوگرم بر هکتار)، ۴۵ و ۹۰ میلی‌گرم فسفر بر کیلوگرم)، هشت زمان (۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۷۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ روز) و سه تکرار استفاده شد. مجموعاً تعداد نمونه‌ها در این آزمایش ۱۹۲ عدد بود. برای نمایش چهار سطح فسفر به ترتیب از علائم C1، C0، C2 و C3 استفاده گردید.

خاک مورد استفاده در این تحقیق از پردیس دانشگاه فردوسی مشهد از عمق ۲۰-۰ سانتی متری تهیه و پس از هوا خشک شدن از الک ۲ میلی متری عبور داده شد و برخی از پارامترهای فیزیکی و شیمیایی این خاک مورد اندازه‌گیری قرار گرفت (جدول ۱). سپس تیمارهای P-LDH و TSP روی ۵۰ گرم خاک خشک انجام شد و نمونه‌های خاک تیمار شده درون ظروف پلاستیکی جای داده شدند. رطوبت خاک این نمونه‌ها به وسیله آب مقطر به حد ظرفیت زراعی رسانده شد. لازم به ذکر است که ظرفیت زراعی خاک مورد مطالعه با استفاده از روش صفحات فشاری (مکش ۰/۳۳ بار) تعیین شد. به منظور ثابت نگهداشتن اثر دما بر فرآیند آزمایش نمونه‌ها به درون انکوباتور با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد منتقل شدند. در طول دوره آزمایش رطوبت نمونه‌های خاک در محدوده ظرفیت زراعی به وسیله توزین نمونه‌ها حفظ گردید. در پایان هر دوره در نمونه‌های مربوط به آن زمان، فسفر قابل دسترس به روش بی‌کربنات سدیم (۴۲) عصاره‌گیری گردید و غلظت فسفر به روش رنگ‌سنجی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد (۴۰). همچنین غلظت روی عصاره‌گیری شده به روش DTPA-TEA (۳۵) توسط دستگاه جذب اتمی قرائت گردید. pH و EC نمونه‌ها در نسبت ۱:۲ خاک به آب اندازه‌گیری شد. برای پردازش داده‌ها و رسم نمودارها از نرم‌افزارهای MSTAT-C و Excel و برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح ۵ درصد استفاده شد.

2- Basal spacing
3- Absorption band

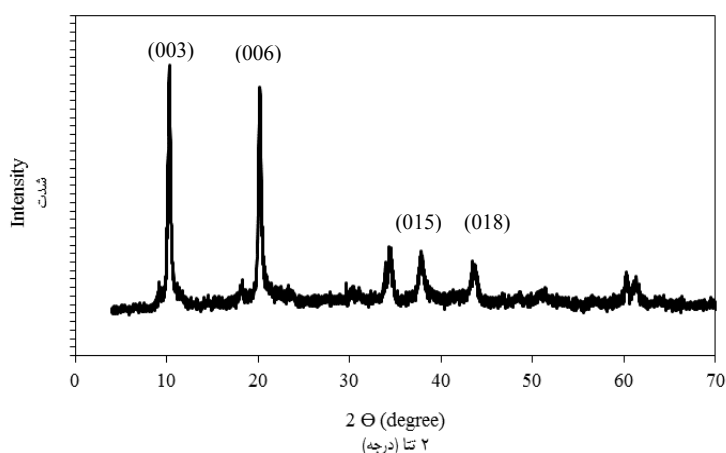
1- FT-IR spectrometer

تغییر منبع و سطح فسفر منجر به افزایش معنی‌دار فسفر قابل دسترس خاک در مقایسه با تیمار شاهد شده است.

جدول ۱- برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی در خاک مورد استفاده

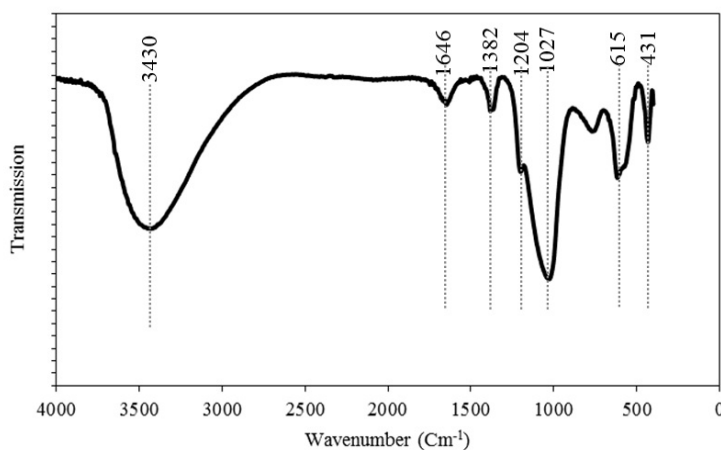
Table 1- Selected physicochemical properties of soil used

pH _(1:2)	EC _(1:2) (dS m ⁻¹)	ظرفیت زراعی Field capacity (%)	فسفر قابل دسترس Available phosphorus (mg kg ⁻¹)	کربنات کلسیم معادل calcium carbonate equivalent (%)	کلاس بافتی Soil texture
7.98	0.43	15	9.87	11.62	Loam



شکل ۱- الگوی پراش نگار پرتو ایکس Zn-Al LDH

Figure 1- The XRD pattern of the Zn-Al LDH



شکل ۲- طیف FTIR در P-LDH

Figure 2- The FT-IR spectra of the P-LDH

فسفر آغاز شده که منجر به افزایش معنی‌دار فسفر قابل دسترس خاک در مقایسه با تیمار شاهد می‌گردد. اما با گذشت زمان میزان فسفر قابل دسترس در تیمارهای TSP به‌طور معنی‌داری کاهش می‌یابد تا آنجایی که در زمان پایانی آزمایش میزان فسفر قابل

اما با این وجود نحوه تغییرات فسفر قابل دسترس در TSP و P-LDH در طی زمان کاملاً متفاوت بود. نتایج بررسی اثرات سه گانه منبع، سطح و زمان (جدول ۳) نشان داد که در تیمارهای مربوط به TSP در همان ابتدای آزمایش در اثر انحلال ذرات کود، رهاسازی

LDH مورد مطالعه آن‌ها می‌تواند به‌عنوان یک کود کنده‌های فسفره در خاک مورد استفاده قرار گیرد. در مطالعه‌ای دیگر مشخص گردید که تحت تاثیر محلول یک مولار کلرید سدیم تنها ۱۲ درصد از فسفات جذب شده توسط ترکیب LDH-Mg-Al آزاد شده است که بیان‌گر رهاسازی کند فسفر از این ترکیب می‌باشد (۳۷). کوپلراج و همکاران (۲۹) پس از فسفره کردن ترکیب Ni Al-LDH از این ترکیب به‌عنوان منبع تامین‌کننده فسفر در رشد جلبک سبز *Ulva lactuca* استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که در مقادیر یکسان فسفر، میزان رشد این جلبک در فاضلاب، KH_2PO_4 و Ni Al-LDH به‌ترتیب ۸/۶، ۱۳/۵ و ۱۴/۳ درصد بود. این محققان دلیل بالا بودن میزان رشد در Ni Al-LDH را رهاسازی آهسته یا کنترل شده فسفر گزارش کردند. تحقیقات دیگری نیز وجود دارد که نشان می‌دهد سایر آنیون‌های بین‌لایه‌ای موجود در ترکیب LDH نیز دارای روند رهاسازی کندی می‌باشند. به‌عنوان مثال برونا و همکاران (۴ و ۵) امکان استفاده از LDH با آنیون بین‌لایه‌ای آلنی کاربامید و متامیترون (دو نوع آفت کش) و تربوتایلزین (نوعی علف‌کش) را مورد بررسی قرار دادند. نتایج این محققان نشان داد، استفاده از LDH منجر به افزایش کارایی این ترکیبات و ماندگاری بیشتر آن‌ها از طریق کنترل رهاسازی و جذب آن‌ها در خاک شده است.

علاوه بر فسفر قابل دسترس، پارامترهای pH، EC و روی قابل دسترس نیز در این تحقیق جهت آگاهی از تغییرات احتمالی آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج مقایسه اثرات متقابل سه گانه تیمارهای منبع، سطح و زمان بر pH خاک در جدول ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود کاربرد TSP و P-LDH منجر به تغییر چندانی در pH خاک در طی زمان آزمایش نشده است و بیش‌ترین تغییر در زمان ۱۵۰ روز در تیمارهای P-LDH-C3 و TSP-C3 رخ داد که منجر به کاهش حدوداً ۰/۳ واحد در pH خاک هر دو منبع گردیده است. با توجه به این‌که کود TSP دارای ماهیت اسیدی است بنابراین مشاهده کاهش pH در تیمارهای مربوط به این کود امری طبیعی بوده و این روند کاهشی توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است به‌عنوان مثال در یک مطالعه حداکثر کاهش pH خاک در اثر اضافه نمودن ۸۰ کیلوگرم کود سوپر فسفات در هر هکتار خاک در شرایط مزرعه و آنکوباسیون به‌ترتیب ۰/۲۶ و ۰/۲۵ واحد اعلام شد (۳۲). در تحقیقی دیگر میزان کاهش pH خاک ۰/۶ واحد گزارش شده است (۲). تفاوت در مقدار کاهش pH در مطالعات مختلف ممکن است به دلیل متفاوت بودن میزان کوددهی و همچنین تفاوت خاک‌ها از نظر اسیدیته و آهکی بودن باشد. همان‌طور که اشاره شد در تیمارهای مربوط به P-LDH نیز کاهش pH خاک مشاهده گردید. با توجه به حل‌پذیری بخشی از LDH کاهش pH می‌تواند به‌دلیل هیدرولیز آلومنیوم رها شده از ساختمان LDH در محلول خاک باشد. اگر چه این کاهش pH مشاهده شده در مقایسه با زمان‌های

دسترس در سطوح TSP-C1، TSP-C2 و TSP-C3 به‌ترتیب ۲۸/۳۰، ۳۱/۲۲ و ۳۴/۶۱ درصد کاهش نشان می‌دهد. مشاهده روند کاهشی فراهمی فسفر در TSP با توجه به آهکی بودن خاک مورد مطالعه (جدول ۱) کاملاً قابل انتظار بود چرا که در خاک‌های آهکی با گذشت زمان تشکیل فسفات‌های کلسیم منجر به رسوب فسفر و کاهش فسفر محلول خاک می‌گردد (۲۳). تحقیقات فولکی (۱۸) نشان داد که در خاک‌های آهکی، یک هفته پس از کوددهی تنها ۶۰-۷۰ درصد فسفر خاک توسط عصاره‌گیر بی‌کربنات سدیم قابل استخراج است و مابقی فسفر خاک به شکل‌های غیر قابل استخراج با این عصاره‌گیر تبدیل می‌گردد. کاهش فراهمی فسفر خاک در طی زمان در چندین مطالعه دیگر نیز گزارش گردیده است (۶، ۱۴ و ۴۳). با اعمال P-LDH به خاک نیز در همان نخستین زمان آزمایش، میزان فسفر قابل دسترس همه سطوح آزمایشی نسبت به شاهد افزایش معنی‌داری نشان داد اما این مقدار فسفر در مقایسه با زمان‌های هم‌ارز در TSP به‌طور معنی‌داری کمتر بود. به بیان دیگر رهاسازی فسفر از ترکیب P-LDH در مقایسه با TSP در ابتدای آزمایش کمتر بود اما با گذشت زمان به‌دلیل افزایش رهاسازی فسفر از P-LDH از طرف دیگر کاهش فسفر قابل دسترس در TSP، میزان فسفر قابل دسترس در زمان ۱۵۰ روز P-LDH به‌صورت معنی‌داری افزایش یافت. در تیمار P-LDH-C1 از زمان ۲۰ روز به بعد دیگر تفاوت معنی‌داری میان این تیمار با زمان نخست در تیمار TSP-C1 که دارای بالاترین رهاسازی فسفر در این تیمار بود مشاهده نشد. اما میزان فسفر قابل دسترس در تیمارهای P-LDH-C2 و P-LDH-C3 تا پایان ۱۵۰ روز نیز نتوانست به‌ترتیب معادل با زمان‌های نخست TSP-C2 و TSP-C3 گردد و تفاوت میان این دو از نظر آماری معنی‌داری بود. با این وجود در تیمار P-LDH-C2 میزان فسفر قابل دسترس در زمان ۲۰ روز به بعد نتوانست با زمان ۱۰ روز TSP-C2 و در تیمار P-LDH-C3 میزان فسفر قابل دسترس در زمان ۴۰ روز به بعد با زمان ۲۰ روز TSP-C3 معادل گردد. بنابراین به‌نظر می‌رسد که رهاسازی آهسته فسفر از ترکیب P-LDH منجر می‌شود در ابتدای آزمایش میزان فسفر قابل دسترس P-LDH به‌طور معنی‌داری کمتر از TSP باشد اما با توجه به آهکی بودن خاک مورد مطالعه رهاسازی کند همچنین موجب کاهش تثبیت سریع و غیر قابل استفاده شدن فسفر فراهم خاک می‌گردد و به‌همین دلیل افزایش معنی‌داری در فسفر قابل دسترس ترکیب P-LDH در مقایسه با TSP در زمان‌های طولانی‌تر رخ داده است.

روند رهاسازی کند ترکیبات LDH در محیط آبی در چندین مطالعه گزارش گردیده است. وو و همکاران (۵۰) با بررسی رهاسازی فسفر از ترکیب LDH Ca-Fe در شرایط اسیدی نشان دادند که رهاسازی فسفر در ابتدا سریع انجام شد و سپس تا پایان زمان آزمایش با سرعت یکنواخت ادامه پیدا کرد. این محققان پیشنهاد نمودند که

کننده این خاک‌ها، ممکن است در زمان‌های طولانی‌تر این کاهش pH جبران شود.

اولیه در سطح احتمال ۵ درصد معنی‌دار شده است اما ۰/۳ واحد کاهش pH عملاً منجر به تغییرات خاصی در ویژگی‌های خاک نمی‌شود. ضمن این‌که به‌دلیل آهکی بودن خاک و ویژگی‌های بافر

جدول ۲- تجزیه واریانس فسفر قابل دسترس، pH، EC و روی قابل دسترس
Table 2- Analysis of variance for available phosphorus, pH, EC and available zinc

منابع تغییر Sources	درجه آزادی Degree of freedom	میانگین مربعات Mean square			
		فسفر قابل دسترس Available phosphorus	pH	EC	روی قابل دسترس Available zinc
منبع Source	1	162.25**	0.005	0.004	70924.87**
سطح Level	3	12928.07**	0.09**	0.07**	15473.99**
منبع×سطح Source×Level	3	99.74**	0.01	0.003	15622.59**
زمان Time	7	39.99**	0.23**	0.12**	133.52**
منبع×زمان Source×Time	7	122.33**	0.01*	0.004	133.97**
سطح×زمان Level×Time	21	18.19**	0.03**	0.003	44.76**
منبع×سطح×زمان Source×Level×Time	21	22.61**	0.01*	0.001	44.21**
خطا Error	128	2.63	0.004	0.002	11.79
ضریب تغییرات (%) Coefficient of Variation		6.45	0.78	7.72	17.43

* و ** به ترتیب معنی‌داری در سطوح احتمال ۵ درصد و ۱ درصد

* and ** significant at 5% and 1% probability levels, respectively

تجزیه مواد آلی موجود در خاک توسط میکروارگانیسم‌ها در طی زمان انکوباسیون باشد. علاوه بر این، میکروارگانیسم‌های خاک با ترشح اسیدهای آلی قادر به افزایش حلالیت کانی‌های موجود در خاک می‌باشند (۱۷) که این امر نیز می‌تواند منجر به حل شدن کربنات‌ها و ورود کاتیون‌ها و یا آنیون‌ها به محلول خاک و در نهایت افزایش EC خاک گردد. نتایج مطالعه مولر و همکاران (۳۹) نشان داد که قابلیت هدایت الکتریکی خاک دارای هم‌بستگی مثبتی با رطوبت خاک و کاتیون‌های کلسیم و منیزیم است. همچنین کورونین و لسچ (۱۰) بیان کردند که یون‌های کلسیم و کربنات از جمله یون‌های موثر در شوری خاک محسوب می‌شوند. اما از طرف دیگر در تیمارهای TSP و P-LDH (بخصوص در زمان‌های پایانی) EC خاک به صورت معنی‌داری بیش‌تر از نمونه شاهد بود که این امر گواهی‌دهنده تأثیر TSP و P-LDH بر EC خاک می‌باشد. به بیان بهتر در تیمارهای TSP و P-LDH علاوه بر دلایل ذکر شده، انحلال بخشی از ترکیبات TSP و P-LDH نیز رخ داده است و همین امر موجب افزایش بیشتر EC خاک در این

پارامتر دیگری که مورد مطالعه قرار گرفت تغییرات احتمالی EC خاک می‌باشد. همان‌گونه که در جدول ۵ مشاهده می‌شود با افزایش زمان EC خاک در تمام تیمارهای آزمایشی افزایش یافته است. میزان افزایش EC در زمان ۱۵۰ روز در مقایسه با زمان نخست در هر یک از تیمارهای شاهد، TSP-C1، TSP-C2 و TSP-C3 به ترتیب ۰/۱۷، ۰/۲۰، ۰/۲۷ و ۰/۲۴ واحد و در تیمارهای P-LDH-C1، P-LDH-C2 و P-LDH-C3 به ترتیب ۰/۲۰، ۰/۲۳ و ۰/۲۴ واحد بود. با توجه به این‌که این روند افزایشی در تیمار شاهد هم مشاهده شده است لذا احتمالاً بخشی از افزایش EC به‌دلیل حل شدن برخی از ترکیبات محلول و یا نسبتاً محلول موجود در خاک در طی زمان انکوباسیون و مرطوب نگه‌داشتن خاک بوده است. بر اساس پژوهش‌های انجام شده تغییر وضعیت رطوبتی خاک می‌تواند بر روی جمعیت میکروبی خاک (۱۵) و تجزیه مواد آلی خاک (۴۱) اثرگذار باشد. از طرف دیگر تحقیقات انجام شده حاکی از هم‌بستگی مثبت میان ماده آلی و EC خاک می‌باشد (۲۱). بنابراین ممکن است یکی از دلایل افزایش EC

نمونه‌ها در مقایسه با نمونه شاهد گردیده است. نتایج تحقیقی که به‌منظور بررسی تأثیر کاربرد چندین کود فسفره از جمله TSP بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک انجام شد، نشان داد که در طی ۱۰۵ روز آنکوباسیون میزان هدایت الکتریکی خاک حدود ۸ درصد افزایش یافته است (۳).

جدول ۳- اثر تیمارهای منبع، سطح و زمان بر فسفر قابل دسترس خاک (mg kg⁻¹)

Table 3- Effect of source, level and time treatments on available phosphorus (mg kg⁻¹)

منبع فسفر Source of phosphorus	سطح فسفر Level of phosphorus	زمان خوابانیدن (روز) Incubation time (day)							
		1	5	10	20	40	70	100	150
TSP	C0	9.9 ^v	9.6 ^v	9.7 ^v	9.1 ^v	8.6 ^v	9.5 ^v	9.9 ^v	9.6 ^v
	C1	19.1 ^o	18.7 ^{op}	17.6 ^{opqr}	16.7 ^{opqrst}	15.8 ^{pqrstu}	14.9 ^{rstu}	14.5 ^{stu}	13.7 ^u
	C2	34.3 ^h	33.4 ^h	29.7 ⁱ	29.4 ^{ij}	26.6 ^{ijklmn}	24.5 ^{mn}	24.9 ^{lmn}	23.6 ⁿ
	C3	64.4 ^a	59.9 ^b	52.6 ^c	47.1 ^d	45.9 ^{de}	44.7 ^{def}	44.0 ^{efg}	42.1 ^{fg}
P-LDH	C0	9.9 ^v	9.6 ^v	9.7 ^v	9.1 ^v	8.6 ^v	9.5 ^v	9.9 ^v	9.6 ^v
	C1	14.0 ^{tu}	13.7 ^u	15.5 ^{qrstu}	17.0 ^{opqrs}	17.5 ^{opqrs}	18.0 ^{opq}	18.0 ^{opq}	18.0 ^{opq}
	C2	25.1 ^{lmn}	25.7 ^{klmn}	26.1 ^{klmn}	27.7 ^{ijkl}	27.1 ^{ijklm}	27.4 ^{ijklm}	27.8 ^{ijkl}	28.2 ^{ijk}
	C3	41.6 ^g	44.4 ^{defg}	43.2 ^{efg}	41.5 ^g	45.4 ^{de}	45.3 ^{de}	45.1 ^{def}	46.0 ^{de}

میانگین‌های با حروف مشترک دارای اختلاف معنی‌دار (P<0.05) نمی‌باشند. C0, C1, C2 و C3 به‌ترتیب سطوح فسفر شاهد، ۱۸، ۴۵ و ۹۰ میلی گرم بر کیلوگرم می‌باشند. Numbers followed by the same letter are not significantly differentns (P<0.05). C0, C1, C2 and C3 are control, 18, 45 and 90 mg P kg⁻¹, respectively.

جدول ۴- اثر تیمارهای منبع، سطح و زمان بر pH خاک

Table 4- Effect of source, level and time treatments on soil pH

منبع فسفر Source of phosphorus	سطح فسفر Level of phosphorus	زمان خوابانیدن (روز) Incubation time (day)							
		1	5	10	20	40	70	100	150
TSP	C0	8.00 ^{delg}	8.03 ^{cdef}	8.07 ^{bcde}	8.07 ^{bcde}	8.07 ^{bcde}	8.07 ^{bcde}	8.07 ^{bcde}	8.03 ^{cdef}
	C1	8.03 ^{cdef}	8.00 ^{defg}	8.17 ^{ab}	8.03 ^{cdef}	8.13 ^{abc}	8.10 ^{abcd}	7.83 ^{hij}	7.80 ^{ijk}
	C2	7.93 ^{fgh}	8.07 ^{bcde}	8.10 ^{abcd}	7.97 ^{efg}	8.10 ^{abcd}	8.07 ^{bcde}	7.80 ^{ijk}	7.80 ^{ijk}
	C3	7.90 ^{ghi}	8.00 ^{defg}	8.03 ^{cdef}	7.97 ^{efg}	8.07 ^{bcde}	8.00 ^{defg}	7.77 ^{jkl}	7.73 ^{jkl}
P-LDH	C0	8.00 ^{delg}	8.03 ^{cdef}	8.07 ^{bcde}	8.07 ^{bcde}	8.07 ^{bcde}	8.07 ^{bcde}	8.07 ^{bcde}	8.03 ^{cdef}
	C1	8.00 ^{defg}	8.10 ^{abcd}	8.10 ^{abcd}	8.10 ^{abcd}	8.20 ^a	7.93 ^{fgh}	7.83 ^{hij}	7.80 ^{ijk}
	C2	8.00 ^{defg}	8.03 ^{cdef}	8.07 ^{bcde}	8.13 ^{abc}	8.07 ^{bcde}	8.07 ^{bcde}	7.90 ^{ghi}	7.83 ^{hij}
	C3	8.03 ^{cdef}	8.03 ^{cdef}	8.07 ^{bcde}	8.10 ^{abcd}	8.03 ^{cdef}	8.03 ^{cdef}	7.70 ^{kl}	7.67 ^l

میانگین‌های با حروف مشترک دارای اختلاف معنی‌دار (P<0.05) نمی‌باشند. C0, C1, C2 و C3 به‌ترتیب سطوح فسفر شاهد، ۱۸، ۴۵ و ۹۰ میلی گرم بر کیلوگرم می‌باشند. Numbers followed by the same letter are not significantly differentns (P<0.05). C0, C1, C2 and C3 are control, 18, 45 and 90 mg P kg⁻¹, respectively.

جدول ۵- اثر تیمارهای منبع، سطح و زمان بر EC خاک (dS m⁻¹)

Table 5- Effect of source, level and time treatments on soil EC (dS m⁻¹)

منبع فسفر Source of phosphorus	سطح فسفر Level of phosphorus	زمان خوابانیدن (روز) Incubation time (day)							
		1	5	10	20	40	70	100	150
TSP	C0	0.40 ^g	0.47 ^{etg}	0.47 ^{etg}	0.47 ^{etg}	0.53 ^{cde}	0.50 ^{def}	0.53 ^{cde}	0.57 ^{bcd}
	C1	0.40 ^g	0.50 ^{def}	0.60 ^{abc}	0.60 ^{abc}	0.60 ^{abc}	0.60 ^{abc}	0.60 ^{abc}	0.60 ^{abc}
	C2	0.40 ^g	0.50 ^{def}	0.57 ^{bcd}	0.57 ^{bcd}	0.60 ^{abc}	0.60 ^{abc}	0.63 ^{ab}	0.67 ^a
	C3	0.43 ^{fg}	0.50 ^{def}	0.60 ^{abc}	0.60 ^{abc}	0.60 ^{abc}	0.60 ^{abc}	0.60 ^{abc}	0.67 ^a
P-LDH	C0	0.40 ^g	0.47 ^{etg}	0.47 ^{etg}	0.47 ^{etg}	0.53 ^{cde}	0.50 ^{def}	0.53 ^{cde}	0.57 ^{bcd}
	C1	0.40 ^g	0.43 ^{fg}	0.50 ^{def}	0.53 ^{cde}	0.60 ^{abc}	0.60 ^{abc}	0.60 ^{abc}	0.60 ^{abc}
	C2	0.40 ^g	0.50 ^{def}	0.53 ^{cde}	0.57 ^{bcd}	0.63 ^{ab}	0.63 ^{ab}	0.63 ^{ab}	0.63 ^{ab}
	C3	0.43 ^{fg}	0.53 ^{cde}	0.53 ^{cde}	0.53 ^{cde}	0.63 ^{ab}	0.63 ^{ab}	0.60 ^{abc}	0.67 ^a

میانگین‌های با حروف مشترک دارای اختلاف معنی‌دار (P<0.05) نمی‌باشند. C0, C1, C2 و C3 به‌ترتیب سطوح فسفر شاهد، ۱۸، ۴۵ و ۹۰ میلی گرم بر کیلوگرم می‌باشند. Numbers followed by the same letter are not significantly differentns (P<0.05). C0, C1, C2 and C3 are control, 18, 45 and 90 mg P kg⁻¹, respectively.

جدول ۶- اثر تیمارهای منبع، سطح و زمان بر روی قابل دسترس خاک (mg kg^{-1})Table 6- Effect of source, level and time treatments on available zinc (mg kg^{-1})

منبع فسفر Source of phosphorus	سطح فسفر Level of phosphorus	زمان خواباندن (روز) Incubation time (day)							
		1	5	10	20	40	70	100	150
TSP	C0	0.6 ^k	0.6 ^k	0.5 ^k	0.6 ^k	0.6 ^k	0.6 ^k	0.6 ^k	0.7 ^k
	C1	0.6 ^k	0.4 ^k	0.4 ^k	0.5 ^k	0.4 ^k	0.5 ^k	0.5 ^k	0.4 ^k
	C2	0.5 ^k	0.5 ^k	0.4 ^k	0.5 ^k	0.5 ^k	0.4 ^k	0.4 ^k	0.4 ^k
	C3	0.5 ^k	0.4 ^k	0.4 ^k	0.4 ^k	0.4 ^k	0.3 ^k	0.4 ^k	0.4 ^k
P-LDH	C0	0.6 ^k	0.6 ^k	0.5 ^k	0.6 ^k	0.6 ^k	0.6 ^k	0.6 ^k	0.7 ^k
	C1	28.7 ^h	29.8 ^h	25.8 ^{hi}	20.8 ^{ij}	16.4 ^j	16.1 ^j	17.3 ^j	16.5 ^j
	C2	52.5 ^f	60.3 ^e	58.8 ^e	49.9 ^f	51.1 ^f	44.2 ^g	42.7 ^g	42.5 ^g
	C3	73.3 ^d	85.0 ^b	105.4 ^a	83.7 ^{bc}	85.9 ^b	78.3 ^{cd}	77.2 ^d	78.9 ^{cd}

میانگین‌های با حروف مشترک دارای اختلاف معنی‌دار ($P < 0.05$) نمی‌باشند. C0، C1، C2 و C3 به ترتیب سطوح فسفر شاهد، ۱۸، ۴۵ و ۹۰ میلی گرم بر کیلوگرم می‌باشند. Numbers followed by the same letter are not significantly differentns ($P < 0.05$). C0, C1, C2 and C3 are control, 18, 45 and 90 mg P kg^{-1} , respectively.

کردند در صورتی که کود فسفره منجر به کاهش pH خاک گردد، ممکن است میان یون‌های پروتون ایجاد شده در اثر کاهش pH و کاتیون روی برای جذب سطحی در سطوح کلونید خاک رقابت ایجاد شود که این امر نیز ممکن است در کاهش فراهمی روی با کاربرد کود فسفره اثرگذار باشد. بنابراین نتایج تحقیق حاضر حاکی از آن بود که ترکیب P-LDH می‌تواند به‌عنوان یک کود دو منظوره علاوه بر فسفر در تامین روی قابل دسترس خاک نیز اثرگذار باشد که این امر به‌ویژه در خاک‌های آهکی که عمدتاً با مشکل کمبود روی مواجه هستند بسیار حائز اهمیت است. نکته مهم دیگر این که سطح معادل با توصیه کودی فسفر (P-LDH-C1) به‌خوبی قادر به تامین فسفر و روی قابل دسترس خاک بود و سطوح بالاتر نه تنها در مورد ترکیب P-LDH بلکه در مورد کودهای فسفر هم چندان قابل توصیه نیست و استفاده از آن‌ها در این تحقیق تنها به‌دلیل عدم اطلاع از رفتار ترکیب P-LDH در مقادیر متفاوت بود.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که با وجود آهکی بودن خاک مورد مطالعه، ترکیب P-LDH در طی ۱۵۰ روز انکوباسیون توانست غلظت تقریباً ثابتی از فسفر قابل دسترس در خاک تامین نماید در صورتی که در تیمارهای TSP گذشت زمان منجر به کاهش معنی‌دار غلظت فسفر قابل دسترس گردید. این امر گواه رهاسازی آهسته فسفر از ساختمان P-LDH می‌باشد. همچنین کاربرد P-LDH منجر به ایجاد تفاوت معنی‌داری در مقادیر pH و EC در مقایسه با کود TSP نشد. علاوه بر این با توجه به این که کاتیون دو ظرفیتی به‌کار رفته در ساختمان LDH مورد مطالعه کاتیون روی بود لذا در اثر حل شدن P-LDH در خاک، کاتیون روی هم هم‌زمان با آنیون فسفر وارد محلول خاک گردید و موجب افزایش روی قابل دسترس خاک شد. اما با این

دیگر پارامتر مورد مطالعه در این تحقیق میزان روی قابل دسترس خاک در اثر استفاده از TSP و P-LDH بود که روند تغییرات آن در جدول ۶ نمایش داده شده است. کاربرد TSP در طی ۱۵۰ روز منجر به تغییرات معنی‌داری در روی قابل دسترس خاک در مقایسه با تیمار شاهد نشد اما در تمام زمان‌های مربوط به تیمارهای P-LDH، روی قابل دسترس خاک به‌صورت معنی‌داری در مقایسه با تیمار شاهد افزایش یافت. همچنین با افزایش سطوح فسفر میزان فراهمی روی به‌صورت معنی‌داری افزایش نشان داد و به این ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین افزایش در طول دوره انکوباسیون به‌ترتیب در سطوح P-LDH-C1 و P-LDH-C3 مشاهده گردید. اگر چه در مجموع کاربرد P-LDH منجر به افزایش معنی‌دار روی قابل دسترس در مقایسه با تیمار شاهد شده است اما همان‌گونه که در جدول ۶ مشاهده می‌شود در هر یک از سطوح P-LDH، با افزایش زمان ابتدا فراهمی روی افزایش یافت اما در ادامه آزمایش روند فراهمی روی کاهش گردید به‌طوری که میزان روی قابل دسترس در سطوح P-LDH-C1 و P-LDH-C2 در زمان ۱۵۰ روز با زمان ۱ روز هر یک از این تیمارها دارای تفاوت معنی‌دار شد. به‌طور کلی کاهش میزان روی قابل دسترس در خاک به دو دلیل ممکن است صورت گرفته باشد: ۱- در خاک‌های آهکی وجود مقادیر قابل توجهی از آهک از یک طرف با تشکیل رسوباتی مانند هیدروکسید و هیدروکسید کربنات روی منجر به کاهش فراهمی روی در خاک می‌شود و از طرف دیگر یون کلسیم موجود در آهک سبب ایجاد رقابت میان یون‌های کلسیم و روی در جذب شدن در مکان‌های جذب موجود در آلومینوسیلیکات‌ها می‌گردد و به این ترتیب مانع از جذب روی و فراهم شدن شرایط لازم برای رسوب کاتیون روی می‌گردد (۴۸)، ۲- بر اساس مطالعات انجام شده کاربرد کودهای فسفره نیز به‌دلیل تشکیل کمپلکس‌های روی-فسفات منجر به کاهش روی قابل دسترس خاک می‌گردد (۲، ۲۴). همچنین ونگ و هارل (۴۸) گزارش

که P-LDH می‌تواند به‌عنوان یک کود کندرهای فسفره سبب افزایش کارایی فسفر گردد اما با این وجود اثرات باقی‌مانده این ترکیب در زمان‌های طولانی نیازمند مطالعات بیش‌تر و دقیق‌تری می‌باشد.

وجود نتایج این پژوهش نشان داد اگرچه سطوح مورد استفاده برای P-LDH موجب تامین مقادیر بالاتر فسفر در مقایسه با کود TSP در طی زمان می‌شود اما ممکن است منجر به افزایش روی قابل دسترس در حد سمیت نیز گردد. به‌طور کلی نتایج این پژوهش حاکی از آن بود

منابع

- 1- 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.
- 2- Biling W., Zhengmiao X., Jianjun C., Juntao J., and Qiufeng S. 2008. Effects of field application of phosphate fertilizers on the availability and uptake of lead, zinc and cadmium by cabbage (*Brassica chinensis L.*) in a mining taing contaminated soil. *Journal of Environmental Sciences*, 20:1109-1117.
- 3- Boukhalfa-Deraoui N., Hanifi-Mekliche L., and Mihoub A. 2015. Effect of incubation period of phosphorus fertilizer on some properties of sandy soil with low calcareous content, southern Algeria. *Asian Journal of Agricultural Research*, 9:123-131.
- 4- Bruna F., Pavlovic I., Barriga C., Cornejo J., and Ulibarri M.A. 2006. Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite. *Applied Clay Science*, 33:116-124.
- 5- Bruna F., Pavlovic I., Barriga C., Cornejo J., and Ulibarri, M.A. 2008. Organohydrotalcites as novel supports for the slow release of the herbicide terbuthylazine. *Applied Clay Science*, 42:194-200.
- 6- Castro B., and Torrent J. 1995. Phosphate availability in calcareous Vertisols and Inceptisols in relation to fertilizer type and soil properties. *Fertilizer Research Journal*, 40:109-119.
- 7- Cheng X., Huang X., Wang X., and Sun D. 2010. Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn-Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. *Journal of Hazardous Materials*, 177:516-523.
- 8- Cheng X., Wang Y., Sun Z., Sun D., and Wang A. 2013. Pathways of phosphate uptake from aqueous solution by ZnAl layered double hydroxides. *Water science and technology*, 67.8:1757-1763.
- 9- Chitrakar R., Tezuka S., Sonoda A., Sakane K., Ooi K., and Hirotsu T. 2005. Adsorption of phosphate from seawater on calcined MgMn-layered double hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290:45-51.
- 10- Corwin D.L., and Lesch S.M. 2005. Apparent soil electrical conductivity measurements in agriculture. *Computers and Electronics in Agriculture*, 46:11-43.
- 11- Damodar Reddy, D., Subba Rao, A., Sammi Reddy, K., and Takkar, P.N. 1999. Yield sustainability and phosphorus utilization in soybean-wheat system on Vertisols in response to integrated use of manure and fertilizer phosphorus. *Field Crops Research*, 62:181-190.
- 12- Das J., Patra B.S., Baliarsingh N., and Parida K.M. 2006. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 32:252-260.
- 13- De Roy A. 1998. Lamellar double hydroxides. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 311:173-193.
- 14- Dodd R.J., McDowell R.W., and Condron L.M. 2013. Changes in soil phosphorus availability and potential phosphorus loss following cessation of phosphorus fertiliser inputs. *Soil Research*, 51:427-436.
- 15- Entry J.A., Hubbard R.K., Thies J.E., and Fuhrmann J.J. 2000. The Influence of Vegetation in Riparian Filterstrips on Coliform Bacteria: II. Survival in Soils. Reprinted from the *Journal of Environmental Quality*, 29: 1215-1224.
- 16- Forano C., Hibino T., Leroux F., and Taviot-Gueho C. 2006. Layered double hydroxides. p. 1021-1095 In: F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (eds). *Handbook of clay science*. Elsevier Ltd.
- 17- Frey B., Rieder S.R., Brunner I., Plotze M., Koetzsch S., Lapanje A., Brandl H., and Furrer G. 2010. Weathering-associated bacteria from the Damma glacier forefield: physiological capabilities and impact on granite dissolution. *Applied and environmental microbiology*, 76: 4788-4796.
- 18- Füleky Gy. 1978. Available phosphorus content of soil affected by P fertilization and its change in time. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 9:851-863.
- 19- Goh K.-H., Lim T.T., and Dong Z. 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, 42: 1343-1368.
- 20- Grover K., Komarneni S., and Katsuki H. 2010. Synthetic hydrotalcite-type and hydrocalumite-type layered double hydroxides for arsenate uptake. *Applied Clay Science*, 48:631-637.
- 21- Gulser C., Demir Z., and Ic S. 2010. Changes in some soil properties at different incubation periods after tobacco waste application. *Journal of Environmental Biology*, 31: 671-674.
- 22- Halajnia A., Oustan S., Najafi N., Khataee A.R., and Lakzian A., 2013. Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 80-81:305-312.
- 23- Halford, I.C.R., and Patrick J.R. 1979. Effect of reduction and pH changes on phosphate sorption and mobility in an acid soil. *Soil Science Society of American Journal*, 43:292-297.
- 24- Hettiarachchi G.M., and Pierzynski G.M. 2002. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese

- oxide: influence of plant growth. *Journal of Environmental Quality*, 31:564–572.
- 25- Hosni K., and Srasra E. 2010. Evaluation of Phosphate Removal from water by calcined-LDH synthesized from the dolomite. *Colloid Journal*, 72:423–431.
 - 26- Inayat A., Klumpp M., and Schwieger W. 2011. The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion. *Applied Clay Science* 51:452–459.
 - 27- Isaacs-Paez E.D., Leyva-Ramos R., Jacobo-Azuara A., Martinez-Rosales J.M., and Flores-Cano J.V., 2014. Adsorption of boron on calcined AlMg layered double hydroxide from aqueous solutions: Mechanism and effect of operating conditions. *Chemical Engineering Journal*, 245:248-257.
 - 28- Koilraj P., and Srinivasan K., 2011. High sorptive removal of borate from aqueous solution using calcined ZnAl layered double hydroxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50:6943-6951.
 - 29- Koilraj P., Antonyraj C.A., Gupta V., Reddy C.R.K., and Kannan S. 2013. Novel approach for selective phosphate removal using colloidal layered double hydroxide nanosheets and use of residue as fertilizer. *Applied Clay Science* 86:111–118.
 - 30- Komarneni S., Newalkar B.L., Li D., Gheyi T., Lopano C.L., Heaney P.J., and Post J.E. 2003. Anionic clays as potential slow-release fertilizers: Nitrate ion exchange. *Journal of Porous Materials*, 10:243-248.
 - 31- Laboski C.A.M., and Lamb J.A. 2003. Changes in soil test phosphorus concentration after application of manure or fertilizer. *Soil Science Society of America Journal*, 67:544-554.
 - 32- Lambert R., Grant C., and Sauvé S. 2007. Cadmium and zinc in soil solution extracts following the application of phosphate fertilizers. *Science of the Total Environment*, 378:293–305.
 - 33- Lewis D.C., Sale P.W.G., and Johnson D. 1997. Agronomic effectiveness of a partially acidulated reactive phosphate rock fertilizer. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 37:985 -93.
 - 34- Li Y., Gao B., Wu T., Sun D., Li X., Wang B., and Lu F. 2009. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on aluminum magnesium mixed hydroxide. *Water Research*, 43:3067–3075.
 - 35- Lindsay W.L., and Norvell W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42:421-428.
 - 36- Long F., Guang J., Zeng G., Chen L., Wang X., Deng J., Niu Q., Zhang H., and Zhang X. 2011. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe–Zr binary oxide. *Chemical Engineering Journal*, 171:448-455.
 - 37- Lv L., Sun P., Wang Y., Du H., and Gu T. 2008. Phosphate removal and recovery with calcined layered double hydroxides as an adsorbent. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 183: 519–526.
 - 38- Mirseyed Hosseini H., Khayami S., Besharati H., and Bybordi S. 2010. Study of the effects of rock phosphate application with phosphate solubilizing bacteria on P availability for corn. p. 261-263. 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World, 1–6 Aug. 2010, Brisbane, Australia.
 - 39- Mueller T.G., Hartsock N.J., Stombaugh T.S., Shearer S.A., Cornelius P.L., and Barnhisel and R.I. 2003. Soil electrical conductivity map variability in limestone soils overlain by loess. *Agronomy Journal*, 95:496-507.
 - 40- Murphy J., and Riley J.P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27:31-36.
 - 41- Neher D.A., Barbercheck M.E., El-Allaf S.M., and Anas O. 2003. Effects of disturbance and ecosystem on decomposition. *Applied Soil Ecology* 23: 165-179.
 - 42- Olsen S.R., Cloe V., Watnebe F.S., and Pean L.A. 1954. Estimation of available phosphorus in soil by extraction with sodium bicarbonate. USDA, 939 USA.
 - 43- Samadi A., and Gilkes R. J. 1999. Phosphorus Transformations and their relationships with calcareous soil properties of south Western Australia. *Soil Science Society of America Journal*, 63:809-815.
 - 44- Schachtman D.P., Reid R.J., and Ayling S.M. 1998. Phosphorus Uptake by Plants: From Soil to Cell. *Plant Physiology*, 116:447-453.
 - 45- Toor G.S., and Bahl G.S. 1997. Effect of solitary and integrated use of poultry manure and fertilizer phosphorus on the dynamics of P availability in different soils. *Bioresource Technology*, 62:25-28.
 - 46- Torres-Dorante L.O., Lammel J., Kuhlmann H., Witzke T., and Olf H.-W. 2008. Capacity, selectivity, and reversibility for nitrate exchange of a layered double-hydroxide (LDH) mineral in simulated soil solutions and in soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171:777-784.
 - 47- Walker, T.W., and Adams, A.F.R., 1958. Ignition method. In: Klute, A. (Ed), *Methods of Soil Analysis: Physical Properties*, Part 1, second ed. Agron Monogr, No 9. Madison WI: ASA and SSSA., pp. 403–430.
 - 48- Wang J., and Harrell D.L. 2005. Effect of ammonium, potassium, and sodium cations and phosphate, nitrate, and chloride anions on zinc sorption and lability in selected acid and calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal*, 69:1036-1046.
 - 49- Wang W., Zhou J., Achari G., Yu J., and Cai W. 2014. Cr(VI) removal from aqueous solutions by hydrothermal synthetic layered double hydroxides: Adsorption performance, coexisting anions and regeneration studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457:33-40.
 - 50- Woo M.A., Kim T.W., Paek M., Ha H., Choy J., and Hwang S. 2011. Phosphate-intercalated Ca–Fe-layered double hydroxides: Crystal structure, bonding character, and release kinetics of phosphate. *Journal of Solid State*

Chemistry, 184:171-176.

- 51- Yu Q., Zheng Y., Wang Y., Shen L., Wang H., Zheng Y., He N., and Li Q. 2015. Highly selective adsorption of phosphate by pyromellitic acid intercalated ZnAl-LDHs: Assembling hydrogen bond acceptor sites. Chemical Engineering Journal, 260:809-817. 45.

The Effect of Layered Double Hydroxide with Phosphate as the Interlayer Anion on the Availability of Phosphorus in a Calcareous Soil

H. Hatami¹ - A. Fotovat^{2*} - A. Halajnia³

Received: 08-01-2017

Accepted: 12-07-2017

Introduction: After nitrogen, phosphorus is the second most frequently limiting macronutrient for plant growth. It participates in metabolic processes such as photosynthesis, energy transfer and synthesis and breakdown of carbohydrates. $H_2PO_4^-$ and HPO_4^{2-} are two forms of this element which are present in the soil solution in the available form. Due to phosphorus reactions with soil components (oxy or hydroxides of Fe and Al in acidic soils and Ca^{2+} and Mg^{2+} ions in calcareous soils), the availability of this element is a limiting factor for production of agricultural crops in the whole world. To minimize this problem it is needed to improve the recycling of phosphorus and develop new technologies to reduce phosphorus losses and increase its effectiveness. In the recent decades, layered double hydroxides (LDH) have been extremely used as an effective sorbent for organic and inorganic anions such as phosphate. Furthermore, some studies have suggested that the phosphate form LDH is applicable as a slow release phosphate fertilizer. Therefore, the objective of the present study was to compare the effect of using Zn-Al LDH and triple superphosphate (TSP) as fertilizers on the availability of phosphorus over time in a calcareous soil.

Materials and Methods: At the first, nitrate containing Zn-Al LDH (N-LDH) was synthesized by urea hydrolysis method and then ion exchange method was used for the phosphate anions intercalation into N-LDH. In this process, 5.0 g of the N-LDH was suspended in 1000 mL of a solution 0.05 mol/L of K_2HPO_4 . The suspension was kept for 12 h at room temperature (25 °C) under stirring. Afterwards, the material was filtered, washed with distilled water and dried at 70 °C for 18 h. The LDH sample produced by the ion exchange method was nominated as P-LDH. To compare the effects of P-LDH and TSP application on the availability of soil phosphorus, an incubation experiment was carried out using a completely randomized factorial design with two sources of phosphorus (P-LDH and TSP), four levels of phosphorus (0 (control), 18, 45 and 90 mg P kg⁻¹), eight levels of time (1, 5, 10, 20, 40, 70, 100 and 150 days) and three replications. Available phosphorus and zinc, pH and EC of samples were measured at the end of each time period. Available phosphorus was extracted with 0.5 M sodium bicarbonate and phosphorus concentration was determined using the ascorbic acid method. Available zinc content was determined by atomic absorption spectrometry following extraction of the sample by DTPA-TEA method. Also, pH and EC were measured in water (soil/water ratio 1:2). Data analysis was performed by MSTAT-C software, and the means were compared at $\alpha=5\%$ by Duncan test.

Results and Discussion: The results showed that the use of P-LDH and TSP significantly improved available phosphorus compared to control treatment. However, in contrast to TSP, available phosphorus in P-LDH treatments increased with increasing of time, up to significant difference which was observed between the two sources after 150 days. This result is probably due to slow release of phosphorus from P-LDH and reduction of phosphorus reactions with different soil components. Moreover, available zinc was higher for P-LDH treatments than TSP treatments as dissolution of P-LDH may concurrently release zinc ions into the soil solution. It seems that the application of P-LDH not only increased the availability of phosphorus but also improved available zinc. Therefore, due to the zinc deficiency in calcareous soils, P-LDH can be used as a suitable dual purpose fertilizer for these soils. However, the possibility of Zn toxicity risk due to higher level of LDH application in soil is not ruled out. It is worth mentioning that the variation of pH and EC values in P-LDH treatments showed no significant difference compared to TSP treatments. In other words, application of P-LDH increased soil available phosphorus and zinc without any negative effect on soil pH and EC.

Conclusions: The results of this study illustrated that the P-LDH probably can be used as a slow release phosphate fertilizer to increase the phosphorus efficiency; however, care should be taken as the high levels of

1, 2 and 3- PhD Student, Professor and Assistant Professor of Soil science, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Respectively
(*- Corresponding Author Email: afotovat@um.ac.ir)

this fertilizer may not be recommended due to the high zinc content. It should be noted that the high levels of phosphorus are not appropriate for all phosphorus fertilizers but in the present study we used the different levels of fertilizers because the behavior of P-LDH was not clear for us .

Keywords: Available phosphorus, Layered double hydroxide, Slow release fertilizer, Triple superphosphate

