

## بررسی شکل‌های معدنی فسفر در اراضی کشاورزی و بکر اطراف یاسوج

ابراهیم ادهمی<sup>1\*</sup> و امین شجاعی<sup>2</sup>

تاریخ دریافت: 91/11/28 تاریخ پذیرش: 92/03/30

<sup>1</sup>- استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه یاسوج

<sup>2</sup>- دانشجوی سابق گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه یاسوج

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: [eadhami@gmail.com](mailto:eadhami@gmail.com)

### چکیده

این مطالعه به منظور بررسی تاثیر کشاورزی بر تجمع و شکل‌های معدنی فسفر در برخی از خاک‌های اطراف یاسوج صورت گرفت. ده جفت منطقه زراعی و بکر در مجاورت یکدیگر انتخاب گردید و از هر کاربری نمونه‌ی خاک مرکب از عمق 0-30 سانتی‌متری در سه تکرار برداشت شد. شکل‌های معدنی فسفر با عصاره‌گیری متوالی با بیکربنات سدیم ( $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ )، استات آمونیوم ( $\text{NH}_4\text{OAC-P}$ ) و کلرید منیزیم ( $\text{MgCl}_2\text{-P}$ )، فلورید آمونیوم ( $\text{NH}_4\text{F-P}$ )، هیدروکسیدسدیم-کربنات سدیم ( $\text{HC-P}$ )، سترات-دی‌تیونیت-بیکربنات ( $\text{CBD-P}$ ) و اسید سولفوریک ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-P}$ ) تعیین شدند. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها بصورت فاکتوریل جفت شده در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. نتایج نشان داد که کاربری کشاورزی تمام شکل‌های فسفر به جزء  $\text{HC-P}$  را به‌صورت معنی‌دار در سطح احتمال یک درصد افزایش داده است. در اراضی زراعی مجموع شکل‌های معدنی فسفر 64 تا 318 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بیشتر از اراضی بکر مجاور بود. میانگین افزایش نسبی فسفر در شکل‌های مختلف به‌صورت  $\text{NaHCO}_3\text{-P}$  5/2 درصد،  $\text{NH}_4\text{OAC-P}$  18/8 درصد،  $\text{MgCl}_2\text{-P}$  8/4 درصد،  $\text{NH}_4\text{F-P}$  12/2 درصد،  $\text{HC-P}$  0/22 درصد،  $\text{CBD-P}$  15/1 درصد و  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-P}$  39/4 درصد بود. نتایج بیانگر مصرف زیاد و انباشت فسفر در مناطق مورد مطالعه می‌باشد. همچنین نتایج نشان داد که احتمال تبدیل فسفر افزوده شده به شکل فسفات‌های کلسیم پایدار وجود دارد.

واژه‌های کلیدی: شکل‌های فسفر، کاربری اراضی، کشاورزی

## Studying Inorganic Phosphorus Fractions in Cultivated and Virgin Fields around Yasouj

E Adhami<sup>\*1</sup> and A Shojaee<sup>2</sup>

Received: 29 December 2012 Accepted: 21 April 2012

<sup>1</sup>-Assist. Prof., of Soil Sci. Dept., College of Agric., Yasouj Univ., Yasouj, Iran

<sup>2</sup>-Former Student of Soil Sci. Dept., College of Agric., Yasouj Univ., Yasouj, Iran

\*Corresponding Author Email: [eadhami@gmail.com](mailto:eadhami@gmail.com)

### Abstract

The present study was conducted to evaluate the effect of agriculture on phosphorus (P) accumulation and changes of inorganic P fractions in some soils around Yasouj. Ten pairs of agricultural and virgin fields adjacent to each other were selected and composite soil samples were taken of each land use in three replications from the depth of 0-30cm. After sample preparation, inorganic P fractions were determined by successive extraction with NaHCO<sub>3</sub> (NaHCO<sub>3</sub>-P), NH<sub>4</sub>OAc (NH<sub>4</sub>OAc-P), MgCl<sub>2</sub> (MgCl<sub>2</sub>-P), NH<sub>4</sub>F (NH<sub>4</sub>F-P), NaOH-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (HC-P), citrate-dithionite-bicarbonate (CBD-P), and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-P). Statistical analysis was carried out based on paired factorial in a completely randomized design. Results showed that agricultural land use significantly increased all of the P fractions except HC-P at 1% level. Sum of the inorganic P fractions in agricultural fields were 64 to 318 mg kg<sup>-1</sup> higher than those of virgin soils. Averages relative increases of various fractions' were NaHCO<sub>3</sub>-P 5.2%, NH<sub>4</sub>OAc-P 18.8%, MgCl<sub>2</sub>-P 8.4%, NH<sub>4</sub>F-P 12.2%, HC-P 0.22%, CBD-P 15.1% and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-P 39.4%. Results indicated the high amount of P fertilizers application and accumulation in the region. In addition, results indicated that there was the probability of transformation of applied P to stable Ca-P compounds.

**Keywords:** Agriculture, Land use, Phosphorus fractions

(ملکوتی 1379)، و ادامه این روند در آینده، چندان دور از انتظار نمی‌باشد. واکنش‌های شیمیایی کودهای فسفر در کشاورزی از یک سو تحت تأثیر برداشت فسفر توسط گیاه و ترشحات ریشه‌های گیاهان و از سوی دیگر تحت تأثیر مصرف و انباشت فسفر در خاک می‌باشد. در مجموع اثرات جداگانه این عوامل بر واکنش‌های فسفر در خاک قابل اندازه‌گیری نیستند لیکن

### مقدمه

از مدتها قبل ضرورت مصرف فسفر جهت تولید محصولات کشاورزی مشخص گردیده است و در چند دهه اخیر با توجه به توسعه کشاورزی در ایران، مصرف کودهای فسفوری افزایش قابل توجهی یافته است، به طوری که در دهه 70، میزان مصرف کودهای فسفاتی 800 تا 950 هزار تن در سال بوده است

در خاک تشکیل می‌شود (کول و همکاران 1953، فریمان و راول 1981).

صمدی و جیلکس (1998) با بررسی شکل‌های فسفر در خاک‌های آهکی بکر و تحت کشاورزی غرب استرالیا گزارش کردند که در خاک‌های بکر سهم شکل‌های فسفر معدنی به صورت، فسفات‌های آلومینیم < فسفات‌های محبوس شده در اکسیدهای آهن > فسفات‌های آهن < آپاتیت = دی‌کلسیم فسفات > اکتا کلسیم فسفات است، که به فسفات‌های آلومینیم < اکتا کلسیم فسفات > دی‌کلسیم فسفات < آپاتیت > فسفات‌های آهن < فسفات‌های محبوس شده در اکسیدهای آهن در خاک‌های زراعی تغییر یافت. شارپلی و اسمیت (1985) در بررسی شکل‌های معدنی و آلی فسفر در خاک‌های بکر و تحت کشت مشاهده کردند که توزیع فسفر معدنی در خاک‌های غیر آهکی بکر 2% به صورت لایل، 52% غیر محبوس (قابل عصاره‌گیری با محلول هیدروکسید سدیم) و 46% شکل فسفر محبوس (قابل عصاره‌گیری با CBD) بود. در خاک زراعی توزیع فسفر معدنی محبوس و غیر محبوس نسبت به خاک بکر به ترتیب افزایش و کاهش را نشان داد. این توزیع در خاک‌های آهکی بایر به صورت 2% لایل، 11% غیر محبوس و 9% محبوس و 78% به صورت فسفات کلسیم (قابل عصاره‌گیری با محلول HCL) بود. دهقان و همکاران (1386) با بررسی شکل‌های فسفر خاک در چهار ردیف اراضی از مناطق اصفهان و شهرکرد گزارش کردند که میزان کل فسفر، فسفر معدنی و فسفر آلی در تمامی ردیف‌های اراضی از غیر زراعی به زراعی به دلیل مصرف کود افزایش نشان داد. علیرغم اهمیت زیاد فسفر در تغذیه گیاه و کیفیت محیط زیست، و با وجود مصرف زیاد آن در اراضی کشاورزی، تحقیقات چندانی در ارتباط با

با توجه به جذب کم فسفر و بیشتر بودن مقدار مصرف آن نسبت به مقدار مورد نیاز گیاه می‌توان چنین استنباط نمود که تأثیر کشاورزی بر فسفر خاک ابتدا مربوط به مصرف بیش از اندازه آن در کشاورزی باشد. تجمع فسفر در خاکها می‌تواند سبب کمبود عناصر کم مصرف بویژه روی در گیاهان گردد (رونقی و همکاران 1381). همچنین نقش مهم فسفر در مسایل زیست محیطی را بایستی در این میان به خاطر داشت. ورود فسفر به منابع آبی می‌تواند به‌پروری یا آب‌تباهی را در آب‌های سطحی افزایش دهد (شارپلی و تیونی 2000) که سبب محدودیت مصارف آب از جمله پرورش ماهی و استفاده آشامیدنی از آن می‌گردد.

فسفر با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مناطق مختلف می‌تواند به صورت ترکیبات شیمیایی متنوعی در خاک مشاهده شود. شناخت شکل‌های شیمیایی فسفر معدنی موجود در خاک و تعیین مقدار هر یک از آنها می‌تواند ضمن کمک به شناخت فرایند تکامل خاک و درک فرایندهای ژنتیکی آن در ارزیابی حاصلخیزی خاک مؤثر باشد (والکر و سیرس 1976، کراس و شلسینگر 2001). در خاک‌های آهکی کربنات کلسیم اصلی‌ترین عامل جذب سطحی و رسوب فسفر در خاک به شمار می‌رود. بخش اعظم فسفر در این خاک‌ها به صورت رسوب آپاتیت دیده می‌شود. در خاک‌های آهکی یون کلسیم با فسفر واکنش داده و به صورت فسفات‌های کلسیم رسوب می‌کند. معمولاً با گذشت زمان ترکیبات پایدار و نامحلول‌تری از فسفات‌های کلسیم تشکیل می‌شود، به طوری که مونو کلسیم فسفات محلول در مرحله اولیه در عرض چند دقیقه به دی‌کلسیم فسفات تبدیل می‌شود. این ترکیب نیز در خاک ناپایدار است و در طی دو یا سه ماه به اکتا کلسیم فسفات تبدیل می‌شود. سرانجام در آخرین مرحله رسوب آپاتیت

مقدار انباشت فسفر و تغییرات شکل‌های معدنی فسفر بر اثر مصرف مداوم فسفر در اراضی کشاورزی استان کهگیلویه و بویراحمد صورت نگرفته است. هدف از تحقیق حاضر بررسی تغییرات شکل‌های فسفر در اراضی کشاورزی و ناطق بکر مجاور آن‌ها در اطراف شهر یاسوج بود.

#### مواد و روش‌ها

تعداد 10 جفت منطقه (زراعی و بکر مجاور آن) از اراضی اطراف شهر یاسوج مرکز استان

کهگیلویه و بویراحمد انتخاب شد. از هر کاربری در هر منطقه به روش تصادفی سه نمونه خاک مرکب (به عنوان سه تکرار) از عمق صفر تا 30 سانتی‌متر برداشت گردید. در هنگام نمونه برداری مختصات هر منطقه با یک دستگاه GPS ثبت شد. مناطق در محدوده ارتفاع 1738 تا 1932 متر واقع گردیده و به ترتیب در محدوده مختصات عرض جغرافیایی و طول جغرافیایی 30:35:598 تا 30:44:729 51:28:210 تا 51:36:860 قرار داشتند (جدول 1).

جدول 1- مختصات جغرافیایی مناطق مورد مطالعه.

منطقه	مختصات جغرافیایی منطقه		ارتفاع از سطح دریا (m)	کاربری	
	عرض جغرافیایی	طول		بکر	زراعت
محمود آباد	30°:39':51/66"	51°:36':51/60"	1910	فاقد پوشش	دیم
ده نو	30°:38':31/92"	51°:37':20/40"	1864	جنگل	آبی
سروک	30°:38':11/58"	51°:36':33/00"	1845	جنگل	آبی
سرآب تاوه	30°:35':35/88"	51°:33':12/00"	1860	فاقد پوشش	دیم
چنارستان	30°:38':48/90"	51°:32':36/42"	1834	جنگل تنک	آبی
مزدک	30°:44':22/62"	51°:31':38/28"	1932	جنگل	آبی
گنجه‌ای بزرگ	30°:44':43/74"	51°:31':34/98"	1904	جنگل تنک	دیم
چم‌خانی	30°:41':29/70"	51°:31':6/60"	1737	جنگل	آبی
یوسف‌آباد (مختار)	30°:41':24/30"	51°:29':10/08"	1863	جنگل تنک	آبی
فیروزآباد	30°:43':4/44"	51°:28':12/60"	1887	جنگل	آبی

نمونه‌های خاک پس از هوا خشک شدن از الک 2 میلی‌متری عبور داده شدند و درصد مواد آلی به روش اکسایش مرطوب، فسفر قابل جذب گیاه به روش اولسن، پتاسیم قابل جذب، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون برگشتی،

ظرفیت تبادل کاتیونی به روش جایگزینی کاتیون-های تبدلی با استات سدیم، بافت خاک به روش هیدرومتر، pH در خمیر اشباع و هدایت الکتریکی در عصاره اشباع، بر طبق روشهای استاندارد (پیچ و همکاران 1982) اندازه‌گیری شد (جدول 2).

جدول 2- محدوده خصوصیات خاک‌های مورد مطالعه.

پتاسیم قابل جذب		فسفر قابل جذب		هدایت الکتریکی		ظرفیت تبادل کاتیونی		ماده آلی		
(mg/kg)				(dSm <sup>-1</sup> )		(cmol <sub>+</sub> /kg)		(%)		
بکر	زراعی	بکر	زراعی	بکر	زراعی	بکر	زراعی	بکر	زراعی	
274	230	0/60	3/28	0/377	0/295	23/9	10/9	1/5	0/68	کمترین
1081	535	5/65	12/89	0/641	0/641	43/0	36/9	3/40	3/06	بیشترین
520	412	3/92	7/81	0/506	0/475	36/0	30/6	2/66	2/28	میانگین
222	119	2/08	3/61	0/023	0/024	7/76	8/99	0/180	0/169	انحراف

ادامه جدول 2

کربنات کلسیم		pH		شن		سیلت		رس		
(%)						(%)				
بکر	زراعی	بکر	زراعی	بکر	زراعی	بکر	زراعی	بکر	زراعی	
23/4	16/3	7/46	7/57	13/4	19/8	19/8	27/1	36/9	30/3	کمترین
65/4	59/8	7/61	7/80	36/8	38/3	37/3	33/1	51/2	51/5	بیشترین
43/30	29/60	7/57	7/65	27/3	26/5	31/5	29/3	42/0	43/5	میانگین
15/4	12/27	0/131	0/143	8/52	8/79	6/17	4/92	6/59	6/56	انحراف معیار

بترتیب توسط افزودن آمونیوم مولیبدات اضافی (روایز و همکاران 2007) پرسولفات و بوریک اسید (ادهمی و همکاران 2012) حذف گردید. بدین منظور قبل از افزودن Reagent A برای برطرف نمودن اثر دی‌تیونیت به 5 میلی‌لیتر از نمونه‌های CBD، یک میلی‌لیتر محلول پرسولفات 8 درصد وزنی و برای حذف اثر تداخلی سیترات یک میلی‌لیتر محلول 12 درصد وزنی آمونیوم مولیبدات افزوده شد. اثر تداخلی فلورید نیز با افزودن 15 میلی‌لیتر بوریک اسید 0/8 مولار به 15 میلی‌لیتر عصاره حاوی فلورید آمونیوم برطرف شد.

آنالیز واریانس داده‌ها با استفاده از برنامه MSTATC به صورت فاکتوریل با دو عامل منطقه و کاربری (بکر در برابر زراعی) در قالب طرح کاملاً تصادفی و مقایسه میانگین با آزمون LSD در سطح یک درصد انجام شد.

عصاره‌گیری جزء به جزء فسفر با پیروی از روش اصلاح شده جیانگ و گوا (1989) توسط ادهمی و همکاران (2006) برای خاک‌های شدیداً آهکی انجام شد. براین اساس برای استخراج شکل‌های فسفر از عصاره‌گیری متوالی با واکنشگرهای بیکربنات سدیم ( $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ )، استات آمونیوم ( $\text{NH}_4\text{OAc-P}$ )، کلرید منیزیم ( $\text{MgCl}_2\text{-P}$ )، فلورید آمونیوم ( $\text{NH}_4\text{F-P}$ )، هیدروکسید سدیم-کربنات سدیم ( $\text{HC-P}$ )، سیترات-بیکربنات-دی‌تیونیت ( $\text{CBD-P}$ ) و اسید سولفوریک ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-P}$ ) استفاده شد (جدول 3). عصاره‌گیری بر نمونه‌های یک گرمی خاک با نسبت خاک به عصاره‌گیر 1:40 انجام شد. پس از هر مرحله نمونه‌های خاک به مدت 15 دقیقه در 6000g سانتریفیوژ و با کاغذ صافی واتمن 42 صاف شدند. غلظت فسفر در عصاره حاصل به روش مورفی و ریلی (1962) در طول موج 882 نانومتر اندازه‌گیری شد. تداخلات سیترات، دی‌تیونات و فلورید

## نتایج و بحث

قابل عصاره‌گیری با هیدروکسید سدیم-کربنات سدیم داشتند (جدول 4).

منطقه، کاربری اراضی و برهمکنش آنها اثر معنی داری بر تمام شکل‌های فسفر به استثناء فسفر

جدول 3- خلاصه روش عصاره‌گیری جزء به جزء استفاده شده.

مرحله	عصاره‌گیر	pH	توضیحات	شکل احتمالی فسفر عصاره‌گیری شده	علامت اختصاری
1	بیکربنات سدیم 0/25 مولار	7/5	یک ساعت تکان دادن	دی کلسیم فسفات و شکل‌های فسفر محلولتر	NaHCO <sub>3</sub> -P
2	استات آمونیوم 0/5 مولار	4/2	دیسپرس - چهار ساعت سکون - یک ساعت تکان دادن	فسفات‌های کلسیم پدوژنیک مانند اکتا کلسیم فسفات و شکل‌های محلولتر	NH <sub>4</sub> OAc-P
3	کلرید منیزیم یک مولار		دو ساعت تکان دادن	فسفر باقیمانده از مرحله قبل	MgCl <sub>2</sub> -P
4	فلورید آمونیوم 0/5 مولار	8/2	یک ساعت تکان دادن	فسفات‌های آلومینیوم و به مقدار کمتر فسفات‌های آهن	NH <sub>4</sub> F-P
5	هیدروکسید سدیم 0/1 مولار - کربنات سدیم 0/1 مولار	--	دو ساعت تکان دان - 16 ساعت سکون - دو ساعت تکان دادن	عمدتا فسفات‌های آهن	HC-P
6	سیترات-دی تیونیت-بیکربنات	--	16 ساعت تکان دادن	فسفر آزاد شده با یک احیاء کننده قوی - احتمالاً فسفر محبوس در اکسیدهای آهن بلوری	CDB-P
7	اسید سولفوریک 0/25 مولار	--	یک ساعت تکان دادن	فسفات‌های کلسیم پایدار مانند انواع شکل‌های آپاتیت	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -P

جدول 4- تجزیه واریانس شکل‌های معدنی فسفر.

منبع تغییرات	تجزیه واریانس	NaHCO <sub>3</sub> -P	NH <sub>4</sub> OAc-P	MgCl <sub>2</sub> -P	NH <sub>4</sub> F-P	HC-P	CDB-P	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -P	مجموع شکل‌ها
منطقه	9	274**	3110**	1412**	4531**	35/7**	18134**	11695**	91934**
خطا	20	8/62	50/7	14/5	28/2	0/94	151	307	866
کاربری	1	2641**	21024**	2689**	6315**	2/68 <sup>ns</sup>	8533**	82348**	502997**
منطقه × کاربری	9	172**	1516**	492**	1054**	11/1**	1191**	5904**	16356**
خطا	20	7/6	57/3	12/0	56/5	1/77	212	518	1935
ضریب تغییرات		18/7	14/7	15/3	8/4	23/7	12/7	7/1	7/69

ns معنی دار نیست. \*\* در سطح یک درصد آماری معنی دار است.

کیلوگرم در خاک‌های زراعی رسید که اختلاف معنی دار با یکدیگر در سطح یک درصد داشتند (جدول 5). در تمام مناطق به استثنای سروک این شکل فسفر در اراضی کشاورزی به صورت معنی دار (در سطح احتمال یک درصد) بیشتر از اراضی بکر بود. مقدار افزایش این شکل فسفر در محدوده 0/12 تا 30/96 (با میانگین 12/70) میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود. افزایش

جزء فسفر عصاره‌گیری شده با بیکربنات سدیم که به نام Ca<sub>2</sub>P در خاک‌های آهکی معرفی شده است (جیانگ و گوا 1989) در محدوده‌ی 4/71 تا 40/28 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بوده است که تقریباً 3/4 درصد از مجموع شکل‌های فسفر را تشکیل داد. میانگین کل NaHCO<sub>3</sub>-P در ده منطقه از 8/07 میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک‌های بکر به 21/34 میلی‌گرم بر

از دو برابر مقدار OAc-P بومی خاک‌ها را نشان می‌دهد (جدول 5). در تمام مناطق مورد مطالعه OAc-P در کاربری زراعی به صورت معنی‌دار از کاربری بکر بیشتر بود. مقدار نسبی افزایش فسفر در این شکل نسبت به مجموع افزایش فسفر در شکل‌های مختلف در محدوده‌ی یک تا 34 درصد با میانگین 18 درصد بود. مقدار  $MgCl_2-P$  بین 2/84 تا 83 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بوده است که تقریباً 3/92 درصد از مجموع شکل‌های معدنی فسفر را تشکیل می‌دهد. در اکثر مناطق مورد مطالعه مقدار فسفر در این شکل در کاربری زراعی بیشتر از بکر بود هرچند تنها در 6 منطقه این تفاوت از نظر آماری در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود. میانگین  $MgCl_2-P$  در ده منطقه از 8/07 میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک بکر به 21/34 میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک زراعی رسیده است. مقدار نسبی افزایش فسفر در شکل  $MgCl_2-P$  نسبت به مجموع کل شکل‌های فسفر در محدوده‌ی 1/51- تا 21/6 درصد (میانگین 8 درصد) به دست آمد (جدول 5). عصاره‌گیر کلرید منیزیم برای استخراج فسفر باقیمانده از مرحله استات آمونیوم در روش جیانگ و گوا (1989) معرفی شده است (ادهمی و همکاران 2006، دن و ایگاشیرا 2008).

نسبی این شکل فسفر در اراضی کشاورزی نسبت به اراضی بکر در محدوده‌ی 0/19 تا 14/54 درصد از مجموع افزایش شکل‌های معدنی فسفر با میانگین 5/92 درصد بود. مطالعات در شرایط آزمایشگاهی نشان داده است که در طی زمان بازیابی فسفر افزوده شده به خاک در شکل قابل جذب (مانند فسفر به روش اولسن یا دی کلسیم فسفات) کاهش می‌یابد (ادهمی و همکاران 2012، نجفی و توفیقی 1390). ادهمی و همکاران (2012) میانگین بازیابی نسبی فسفر افزوده شده به 20 نمونه خاک آهکی در شکل  $NaHCO_3-P$  پس از 160 روز خواباندن خاک‌ها در شرایط رطوبت 20 درصد وزنی را 40 درصد از فسفر افزوده شده گزارش نمود. نتایج مشابهی توسط صمدی و جیلکس (1999) در خاک‌های آهکی استرالیا گزارش شده است. ونگ و همکاران (2010) گزارش نمودند که پس از 21 سال مصرف مداوم سالانه 79 کیلوگرم سوپرفسفات تریپل در هکتار،  $Ca_2-P$  از 4/5 به 16/3 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک افزایش یافت. نتایج تحقیقات مختلف نشان داده است که بسیاری از ترکیباتی که در مراحل اولیه واکنش کودهای فسفوری در خاک‌های آهکی تشکیل می‌شوند نیمه پایدار هستند و بتدریج به ترکیبات کم محلول تر فسفات تبدیل می‌شوند. در واکنش فسفات با کربنات کلسیم، دی کلسیم فسفات دی هیدرات اولین فاز تشکیل شده است (کول و همکاران 1953، لهر و برون 1958، بل و بلک 1970، فریمان و راول 1981). با گذشت زمان دی کلسیم فسفات دی هیدرات ممکن است به اکتا کلسیم فسفات تبدیل شده یا توسط اکتا کلسیم فسفات پوشیده شود (کول و همکاران 1953، فریمان و راول 1981).

مقدار فسفر عصاره‌گیری شده با استات آمونیوم (OAc-P) در محدوده‌ی 15/34 تا 128/84 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بوده است که تقریباً 8/79 درصد از کل شکل‌ها را تشکیل می‌دهد. به صورت میانگین OAc-P از 32/53 در کاربری بکر به 69/97 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک در کاربری زراعی افزایش یافت که افزایشی بیشتر

جدول 5- مقایسه میانگین مقدار شکل‌های معدنی فسفر (میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) در دو کاربری مختلف.

NH <sub>4</sub> F-P			MgCl <sub>2</sub> -P			OAc-P			NaHCO <sub>3</sub> -P			نام منطقه
تفاوت	زراعی	بکر	تفاوت	زراعی	بکر	تفاوت	زراعی	بکر	تفاوت	زراعی	بکر	
29/4	62	33/6	5/76	8/61	2/85	3/24	28/67	25/43	2/58	13/96	4/93	محمود آباد
22/7	129/4	106/7	2/65	20/6	17/95	50/77	72/26	21/49	10/77	16/04	5/27	ده نو
-5/4	71/9	77/3	11/81	26/98	38/79	19/33	93/78	74/45	0/12	20/27	20/15	سروک
44/74	128/87	84/13	31/35	46/48	15/13	93/13	108/53	15/4	8/83	14/17	5/34	سرآب تاوه
40/34	135/27	84/93	50/08	83/02	32/94	79/4	128/84	49/44	24/93	31/34	6/41	چنارستان
34/9	80/5	45/6	4/74	12/72	7/98	29/56	62/62	33/06	26/16	36/24	10/08	مزدک
-8/87	83/4	92/27	-1/56	8/23	9/79	20/1	62/8	42/7	15/06	23/54	8/48	گنجه‌ای بزرگ
2/14	72/67	70/53	10/86	29/85	18/99	59/99	83/1	23/02	30/96	40/26	9/3	چم‌خانی
38/17	69/1	30/93	25/39	34/39	9	16/89	36/2	19/31	1/62	6/33	4/71	یوسف‌آباد (مختار)
43/54	63/87	20/33	15/75	22/45	6/7	1/89	22/85	20/96	5/49	11/38	5/89	فیروزآباد
20/53	87/43	66/9	13/4	29/33	15/93	37/44	69/97	32/53	13/27	21/34	8/07	میانگین
	17/46			8/04			18/61			6/40		LSD

ادامه جدول 5.

مجموع شکل‌های فسفر			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -P			CDB-P			HC-P			نام منطقه
تفاوت	زراعی	بکر	تفاوت	زراعی	بکر	تفاوت	بکر	زراعی	تفاوت	زراعی	بکر	
158	513	354	86/5	318/0	231/5	22/9	77/1	54/2	3/46	4/11	1/73	محمود آباد
129	749	62	6/6	369/0	362/4	78/48	158/78	80/3	2/1	5/3	3/2	ده نو
36	648	611	23/1	326/0	302/9	8/9	105	96/1	0/5	2/94	2/4	سروک
251	805	554	79/8	311/4	231/6	9/73	190/57	200/3	0/9	3/1	2/2	سرآب تاوه
328	926	598	98/1	373/4	275/3	23/59	167/37	143/78	1/17	6/64	5/47	چنارستان
274	700	427	108/8	332/3	223/5	67/15	169/2	102/05	2/43	6/7	4/27	مزدک
103	674	571	62/8	304/8	242/0	21/04	185/89	164/85	-5	5/4	10/4	گنجه‌ای بزرگ
295	600	305	198/1	360/9	162/8	3/06	8/13	5/07	-4/13	7/8	11/93	چم‌خانی
119	571	452	18/6	316/8	298/2	15/31	103/58	88/27	1/70	4/77	3/07	یوسف‌آباد (مختار)
186	479	294	103/0	251/8	148/8	13/89	102/55	88/66	2/17	4/37	2/2	فیروزآباد
183	664	481	74/1	324/3	250/2	23/94	126/5	102/56	1/58	5/11	4/69	میانگین
	102			52/88			38/67			3/09		LSD



صورت معنی‌دار بیشتر از کاربری بکر بود. میانگین فسفات آلومینیوم در ده منطقه از 66/9 میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک بکر به 87/43 میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک زراعی رسید، که تقریباً 31 درصد افزایش نسبت به کاربری زراعی نشان داد (جدول 5). میانگین نسبی افزایش فسفر در این شکل نسبت به مجموع افزایش فسفر در شکل‌های مختلف معادل 8/56- تا 32/4 درصد با میانگین 18 درصد بود. فسفر عصاره‌گیری شده با فلورید آمونیوم به فسفر همراه با اکسیدهای آلومینیوم نسبت داده شده است (چنگ و جکسون 1957، جیانگ و گوا 1989، صمدی و جیلکس 1999، ادهمی و همکاران 2006). ادهمی و همکاران (2012) گزارش نمودند که میانگین بازیابی نسبی فسفر در شکل  $\text{NH}_4\text{F-P}$  پس از 160 روز خواباندن خاک‌ها در شرایط رطوبت 20 درصد وزنی در حدود 9 درصد بود. ونگ و همکاران (2010) گزارش نمودند که پس از 21 سال مصرف مداوم سوپرفسفات AI-P (فسفر قابل عصاره‌گیری با فلورید آمونیوم) از 10/2 به 56/0 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک افزایش یافت.

مقدار فسفر عصاره‌گیری شده با هیدروکسید سدیم-کربنات سدیم بین 1/73 تا 11/93 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بوده است که تقریباً 0/1 درصد از مجموع شکل‌های معدنی فسفر را تشکیل می‌دهد (جدول 5). اعتقاد بر این است که این عصاره‌گیر شکل Fe-P را در خاک‌های آهکی استخراج می‌کند (جیانگ و گوا 1989). هرچند نتایج آنالیز واریانس بیانگر اثر معنی‌دار برهمکنش منطقه و کاربری بر این شکل فسفر بود لیکن تنها در دو منطقه این شکل فسفر اختلاف معنی‌داری را در کاربری زراعی نسبت به بکر نشان داد و در سایر مناطق مورد مطالعه مقدار HC-P در کاربری زراعی تفاوت معنی‌داری با کاربری بکر نداشت. معمولاً این شکل فسفر بخش کوچکی از فسفر معدنی را در خاک‌های آهکی به خود اختصاص می‌دهد و در برخی از مطالعات مقدار آن کمتر از یک درصد مجموع

مجموع فسفر عصاره‌گیری شده با استات آمونیوم و کلرید منیزیم می‌تواند به‌عنوان فسفات‌های کلسیم پدوژنیک معرفی گردد (ادهمی و همکاران 2006، روایز و همکاران 1997) که از هوادیدگی کانی‌های اولیه فسفر و یا از واکنش‌های کودهای فسفوری در خاک‌های آهکی تشکیل می‌شود (ادهمی و همکاران 2006). مطالعات در شرایط آزمایشگاهی نشان داده است که در طی زمان بازیابی فسفر افزوده شده به خاک در شکل فسفات‌های کلسیم پدوژنیک (مانند OAc-P و  $\text{MgCl}_2\text{-P}$ ) افزایش می‌یابد. ادهمی و همکاران (2012) میانگین مجموع بازیابی فسفر در شکل فسفات‌های کلسیم پدوژنیک را پس از 160 روز خواباندن 20 نمونه خاک آهکی در شرایط رطوبت 20 درصد وزنی را 35 درصد از فسفر افزوده شده به خاک اندازه‌گیری نمودند. سولیس و تورنت (1989) گزارش نمودند که 64 تا 92 درصد از فسفر افزوده شده به 25 نمونه خاک آهکی پس از 6 ماه خواباندن در شکل فسفات‌های کلسیم پدوژنیک (عصاره‌گیری شده با سیترات بیکربنات) بازیابی شد. ونگ و همکاران (2010) گزارش نمودند که پس از 21 سال مصرف مداوم سوپرفسفات  $\text{Ca}_9\text{-P}$  (فسفر قابل عصاره‌گیری با استات آمونیوم) از 70/3 به 242/2 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک افزایش یافت. کاربرد مداوم کودهای فسفاتی در خاک‌های زراعی می‌تواند به عنوان مهمترین عامل افزایش فسفات‌های کلسیم پدوژنیک باشد. فسفر حاصل از معدنی شدن مواد آلی و بقایای گیاهی در خاک نیز ضمن افزایش سطح فسفر محلول خاک ابتدا به دی‌کلسیم فسفات و سپس به اکتا کلسیم فسفات تبدیل می‌شود (دهقان و همکاران 1386).

#### فسفات‌های آهن و آلومینیوم و فسفر محبوس

مقدار فسفر عصاره‌گیری شده با فلورید آمونیوم در محدوده‌ی 20/33 تا 135/27 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود که تقریباً 13/37 درصد از مجموع شکل‌های معدنی فسفر را تشکیل می‌داد. در هفت منطقه از مناطق مورد مطالعه مقدار  $\text{NH}_4\text{F-P}$  در کاربری زراعی به

بیشتر از بکر بود و در 7 منطقه از مناطق مورد مطالعه این اختلاف معنی‌دار بود. میانگین آپاتیت در ده منطقه از 250/2 میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک‌های بکر به 324/3 میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک زراعی افزایش یافت. این شکل اصلی‌ترین بخش فسفر معدنی در خاک‌های مورد مطالعه را تشکیل داد (جدول 5). جزء فسفر عصاره‌گیری شده توسط محلول‌های اسیدی رقیق نظیر اسید کلریدریک نیم مولار، اسید کلریدریک یک مولار، اسید سولفوریک 0/25 مولار و یا اسید سولفوریک 0/5 مولار به فسفات‌های کلسیم پایدار نسبت داده می‌شوند. سولیس و تورنت (1989) مشاهده کردند که بیش از 77% از مجموع شکل‌های فسفر در خاک‌های آهکی اسپانیا به این شکل بود، این نتایج توسط سایرین نیز تایید شده‌است (ویلیامز و همکاران 1971، ریان و همکاران 1985، ادهمی و همکاران 2006). ادهمی و همکاران (2012) گزارش نمودند که طی 180 روز خواباندن 20 نمونه خاک آهکی با 300 میلی‌گرم در کیلوگرم فسفر در رطوبت 20 درصد وزنی به صورت میانگین 17 میلی‌گرم از افزوده شده به خاک در شکل فسفات‌های کلسیم پایدار بازیابی گردید. سولیس و تورنت (1989) این مقدار را به صورت میانگین 10/5 میلی‌گرم از 100 میلی‌گرم فسفر افزوده شده گزارش نمودند در حالیکه صمدی و جیلکس (1999) تنها یک درصد از فسفر افزوده شده به خاک را پس از 160 روز خواباندن در شکل فسفات‌های کلسیم پایدار گزارش نمودند. در تحقیق حاضر مقدار نسبی افزایش  $H_2SO_4-P$  به مجموع افزایش شکل‌های مختلف فسفر در محدوده‌ی 3/8 تا 65/8 درصد (با میانگین 39/4 درصد) بود این نتایج نشان می‌دهد که واکنش طولانی مدت فسفر در خاک‌ها با افزایش زیاد فسفات‌های کلسیم پایدار خاک‌ها نسبت به دوره‌های کوتاه مدت خواباندن در شرایط آزمایشگاهی همراه است.

شکل‌های فسفر گزارش شده است (چنگ و جکسون 1957، ویلیامز و همکاران 1971، سولیس و تورنت 1989، روایز و همکاران 1997). همچنین مطالعات مختلف نشان داده‌اند که در خاک‌های آهکی بخش اندکی از فسفر افزوده شده به خاک به فسفات‌های آهن تبدیل می‌شوند (سولیس و تورنت 1989، ادهمی و همکاران 2012). معمولاً حضور کم فسفات‌های آهن در خاک‌های آهکی و تبدیل کم فسفر افزوده شده به این شکل به کم بودن مقدار اکسیدهای آهن در خاک‌های آهکی و نیز پوشیده بودن این ترکیبات با کربنات کلسیم خاک نسبت داده می‌شود (سولیس و تورنت 1989، ادهمی و همکاران 2012).

در مطالعه حاضر مقدار فسفر قابل عصاره‌گیری با سیترات-دی‌تیونیت-بیکربنات در محدوده‌ی 3/53 تا 208/7 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود، که تقریباً 19/8 درصد از مجموع شکل‌های معدنی فسفر را تشکیل می‌داد (جدول 5). هرچند در تمام مناطق مورد مطالعه CBD-P در کاربری کشاورزی بیشتر از بکر بود لیکن این افزایش در اکثر موارد از لحاظ آماری معنی‌دار نبود. فسفر قابل عصاره‌گیری با این عصاره‌گیر نشان‌دهنده جزئی از فسفر است که در اثر یک احیاء کننده قوی (دی‌تیونیت) از خاک عصاره‌گیری می‌شود و معمولاً به فسفر محبوس در اکسیدهای آهن بلوری نسبت داده شده و به نام فسفر محبوس معرفی می‌شود (جیانگ و گوا 1989، روایز و همکاران 1997). میانگین افزایش فسفر در شکل CBD-P نسبت به مجموع افزایش شکل‌های فسفر یک تا 45 درصد با میانگین 15 درصد بود.

#### فسفات‌های کلسیم پایدار

شکل فسفر قابل عصاره‌گیری با محلول اسید سولفوریک 148/8 تا 324/3 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود که تقریباً 49/75 درصد از مجموع شکل‌های معدنی فسفر را به خود اختصاص می‌داد (جدول 5). در تمام مناطق مورد مطالعه مقدار  $H_2SO_4-P$  در کاربری زراعی

خاک در شکل‌های قابل جذب و فسفات‌های کلسیم پدوژنیک در نتیجه حضور طولانی مدت فسفر در خاک کمتر از مقادیر حاصل از واکنش‌های کوتاه مدت فسفر و خاک در شرایط آزمایشگاهی باشد. از سوی دیگر مقدار نسبی تبدیل فسفر به شکل‌های پایدار مانند فسفات‌های آلومینیوم و CBD-P در نتیجه حضور طولانی مدت فسفر در خاک بیشتر از مقادیر حاصل از واکنش‌های کوتاه مدت فسفر و خاک در شرایط آزمایشگاهی به نظر می‌رسد. نتایج همچنین نشان داد که احتمال تبدیل فسفر افزوده شده به شکل فسفات‌های کلسیم پایدار (قابل عصاره‌گیری با اسید سولفوریک) در شرایط مزرعه بیشتر از مقدار تبدیل فسفر به این شکل در واکنش‌های کوتاه مدت فسفر و خاک در شرایط آزمایشگاه است.

#### سپاسگزاری

این مقاله بخشی از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد نویسنده دوم مقاله می‌باشد. نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند که از زحمات و راهنمایی‌های سرکار خانم مهندس مولوی در طی اجرای این پژوهش صمیمانه قدردانی نمایند.

مجموع شکل‌های فسفر در کاربری زراعی در محدوده‌ی 479 تا 926 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود که در بیشتر مناطق افزایش معنی‌داری را نسبت به کاربری بکر نشان داد. مقدار مطلق افزایش مجموع شکل‌های فسفر در اراضی بکر نسبت به اراضی زراعی در محدوده‌ی 64 تا 318 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود که نشان‌دهنده تجمع زیاد فسفر در خاک‌های مورد مطالعه و معادل با 6 تا 97 درصد (میانگین 44 درصد) مقدار فسفر در کاربری بکر بود.

#### نتیجه‌گیری کلی

نتایج تحقیق حاضر نشان داد که در خاک‌های مورد مطالعه مجموع شکل‌های معدنی فسفر در وضعیت کشاورزی 64 تا 318 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بیشتر از اراضی بکر مجاور بود. میانگین افزایش نسبی فسفر در شکل‌های مختلف به صورت  $5/2 \text{ NaHCO}_3\text{-P}$  درصد،  $18/8 \text{ NH}_4\text{OAC-P}$  درصد،  $8/4 \text{ MgCl}_2\text{-P}$  درصد،  $15/1 \text{ CBD-P}$  درصد،  $12/2 \text{ HC-P}$  درصد،  $0/22$  درصد،  $39/4 \text{ H}_2\text{SO}_4\text{-P}$  درصد بود. مقدار نسبی افزایش فسفر در شکل‌های مختلف نسبت به مجموع افزایش فسفر در شکل‌های مختلف متفاوت از نتایج حاصل از شرایط آزمایشگاهی بود. براین اساس چنین به نظر می‌رسد که مقدار بازیابی فسفر افزوده شده به

#### منابع مورد استفاده

- دهقان ر، شریعتمداری ح و خادمی ح، 1386. شکل‌های فسفر خاک در چهار ردیف ارضی از مناطق اصفهان و شهرکرد. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی. جلد چهارم و دوم، شماره 2. صفحه‌های 463 تا 472.
- رونقی ع، ادهمی ا و کریمیان ن، 1381. تأثیر فسفر و روی بر رشد و ترکیب شیمیایی ذرت. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی. جلد ششم، شماره 1. صفحه‌های 105 تا 119.
- ملکوتی م، 1379. کشاورزی پایدار و افزایش عملکرد با بهینه‌سازی مصرف کود در ایران. چاپ دوم. نشر آموزش کشاورزی.
- نجفی ن و توفیقی ح، 1390. اثر رژیم رطوبتی و کود فسفر بر فسفر قابل جذب و شکلهای فسفر معدنی در برخی خاکهای شالیزاری شمال ایران. مجله تحقیقات آب و خاک ایران (علوم کشاورزی ایران). جلد 42، شماره 2، صفحه‌های 257 تا 269.

- Adhami E, Maftoun M, Ronaghi A, Karimian N, Yasrebi J and Assad MT, 2006. Inorganic phosphorus fractionation of highly calcareous soils. *Commun Soil Sci Plant Anal* 37: 1877-1888.
- Adhami E, Ronaghi A, Karimian N and Molavi R, 2012. Transformation of phosphorus in highly calcareous soils under field capacity and waterlogged conditions. *Soil Res* 50: 249-255.
- Bell LC and Black CA, 1970. Transformation of dibasic calcium phosphate dehydrate and octacalcium phosphate in slightly acid and alkaline soils. *Soil Sci Soc Am Proc* 34:583-587.
- Chang SC, and Jackson ML, 1957. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci* 84: 133-144.
- Cole CV, Olsen SR and Scott CO, 1953. The nature of phosphate sorption by calcium carbonate. *Soil Sci Soc Am Proc* 17: 352-356.
- Cross AF and Schlesinger WH, 2001. Biological and geochemical controls on phosphorus fractions in semiarid soils. *Biogeochem* 52: 155-172.
- Freeman JS and Rowell DL, 1981. The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite. *J Soil Sci* 32: 75-84.
- Jiang B and Gu Y, 1989. A suggested fractionation scheme of inorganic phosphorus in calcareous soils. *Fert Res* 20: 159-165.
- Lehr JR and Brown WE, 1958. Calcium phosphate fertilizers: II. A petrographic study of their alteration in soils. *Soil Sci Soc Am Proc* 22: 29-32.
- Murphy J and Riley JP, 1962. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Anal Chim Acta* 27: 31-36.
- Page AL, Miller RH and Keeney DR, 1982. *Methods of Soil Analysis. Part 2*, 2nd ed., Am Soc Agron Madison, WI.
- Ruiz JM, Delgado A and Torrent J, 1997. Iron-related phosphorus in over fertilized European soils. *J Environ Qual* 26: 1548-1554.
- Ryan J, Hasan HM, Bassiri M and Tabbra HS, 1985. Availability and transformation of applied phosphorus in calcareous Lebanese soils. *Soil Sci Soc Am J* 49: 1215-1220.
- Samadi A and Gilkes RJ, 1998. Forms of phosphorus in virgin and fertilized calcareous soils of Western Australia. *Aust J Soil Res* 36:585-601.
- Samadi A and Gilkes RJ, 1999. Phosphorus transformation and their relationships with calcareous soils properties of Southern Western Australia. *Soil Sci Soc Am J* 63: 809-815.
- Sharpley AN and Smith SJ, 1985. Fractionation of inorganic and organic phosphorus in virgin and cultivated soil. *Soil Sci Soc Am J* 49: 127-130.
- Sharpley A and Tunney H, 2000. Phosphorus research strategies to meet agricultural and environmental challenges of 21st century. *J Environ Qual* 29: 176-181.
- Solis P and Torrent J, 1989. Phosphate fractions in Calcareous Vertisols and Inceptisols of Spain. *Soil Sci Soc Am J* 53: 462-466.
- Than AA and Egashira K, 2008. Evaluation of phosphorus status of some upland soils in Myanmar. *J Fac Agr* 53: 193-200.
- Walker TW and Syers JK, 1976. The fate of phosphorus during pedogenesis. *Geoderma* 15: 1-19.
- Wang J, Wen-Zhao L, Han-Feng M and Ting-Hui D, 2010. Inorganic phosphorus fractions and phosphorus availability in a calcareous soil receiving 21-year superphosphate application. *Pedosphere* 20: 304-310.
- Williams JDH, Syers JK, Harris RF and Armstrong DE, 1971. Fractionation of inorganic phosphate in calcareous lake sediments. *Soil Sci Soc Am Proc* 35: 250-255.