

ديناميكية تحرر أيون الأورثوفوسفات من سمادي فوسفات الأمونيوم الأحادي والثنائي في الترب الكلسية

نصير عبد الجبار الساعدي* فليح حسن الحديثي** جواد كاظم العكيلي**

الملخص

أجريت تجربة مختبرية لدراسة الديناميكية الكيميائية لتفاعلات تحرر أيون الأورثوفوسفات من سمادي فوسفات الأمونيوم الأحادي (MAP) وفوسفات الأمونيوم الثنائي (DAP) مع مصلحين كيميائيين (بايروفوسفات الصوديوم $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ وحامض الكبريتيك H_2SO_4) وبدونهما في تربتين مختلفتي النسجة (طينية ومزيجية رملية) لإحدى عشرة مدة زمنية (0-720 ساعة) عند ثلاث درجات حرارة هي 283، 298 و308 كلفن.

أوضحت النتائج أن معادلة فرنديخ كانت هي الأكفأ في تقويم تحرر الأورثوفوسفات حيث لها أعلى قيمة لإختبار t معامل تحديد ($r^2 = 0.960^{**}$) وأعلى قيمة ($t = 12.22$) وأقل خطأ قياسي تقديري ($\text{SE.e} = 0.14$). أن معامل تحرر أيون الفوسفات ازداد طرديا نتيجة زيادة درجة حرارة التحضين من 283 إلى 298 و308 كلفن. وكذلك ازداد معامل تحرر الفوسفات عند اضافة بايروفوسفات الصوديوم مع كلا السمادين. كما أكدت النتائج أيضا ان أعلى متوسط طاقة تنشيط تحرر الفوسفات Ea (كيلوجول مول⁻¹) كان مصاحبا لكل من DAP حيث بلغت 25.43 ولعاملة المقارنة (بدون مصلحات) 22.68 ، والتربة المزيجية الرملية 21.80. يستنتج من الدراسة أن معامل تحرر الأورثوفوسفات كان هو الأسرع حدوثا لسماد MAP مع وبدون اضافة كل من بايروفوسفات الصوديوم وحامض الكبريتيك في الترب الكلسية قيد الدراسة الحالية.

المقدمة

يعد الفسفور من المغذيات الكبرى الذي يتعرض في نظام التربة الى الكثير من التفاعلات الكيميائية (الامتزاز والترسيب) بواسطة مختلف غرويات التربة كالكاسيد والكربونات ومعادن الطين خاصة من نوع 1:1 (24،12،5). ان معظم الترب الزراعية ذات محتوى من هذا المغذي يتراوح من 200-5000 ملغم كغم⁻¹ تربة وبمتوسط عام يبلغ 600 ملغم كغم⁻¹ تربة (13)، إن الجاهز منه في جميع الترب الزراعية لاسيما الترب الكلسية محدود جدا ولا يفي بمستلزمات نمو ومكونات حاصل معظم النباتات ، ولاهيمنة هذا المغذي وأثره في أنظمة التربة المختلفة وقللة الجاهز منه خاصة في الترب الكلسية فأن الامر يستدعي اضافته باستمرار الى الترب الزراعية المختلفة. وكما هو معلوم فأن اضافة هذا المغذي على هيئة سمدة مركبة كفوسفات الأمونيوم الأحادي Monoammoniumphosphate (MAP) وفوسفات الأمونيوم الثنائي (DAP) Diammoniumphosphate قد يبدو أكثر كفاءة ولاسيما في مراحل النمو الاولى (مرحلي الإنبات والبادرات) (2). إن نمو وتطور وتكملة حياة معظم النباتات الاقتصادية تعتمد بالدرجة الاساسية على جاهزية الفوسفور وانطلاقه في نظام التربة، فقد بين Ravan و Hossner (18) إن قوة إمداد ايون الاورثوفوسفات في التربة يعتمد اساسا على مقدار الفسفور الموجود عند مواقع الامتزاز الفعالة Active sites وكذلك على قابليته للاستنزاف سواء بعملية

* وزارة العلوم والتكنولوجيا - بغداد، العراق.

** كلية الزراعة-جامعة بغداد-بغداد، العراق.

الغسل Leaching او الامتصاص بواسطة المجموع الجذري Root system. بينما وجد Sharpley وجماعته (21) أن لمدة التحضين وسعة التربة لامتناز ايون الاورثوفوسفات تأثير كبير في تحرر هذا العنصر الى طور التربة السائل (محلول التربة) والذي يساهم بدرجة رئيسة في تغذية النبات وهذا ما أكدته نتائج البحوث والدراسات التي اجراها كثير من الباحثين Delgado و Torrent (1)، Gessa و Tunesi (24). إن استخدام أسمدة فوسفات الامونيوم سواء الاحادي او الثنائي منها لم يكن شائعا منذ أربعين سنة الماضية ولم يزل بسبب قلة وزيادة كلفة الانتاج (17). ان تلك الاسمدة لم تحظ بدراسات كثيرة حول الية وسرعة تحولاتها وكفاءتها فلهذا ان الهدف من الدراسة الحالية هو تقويم سرعة تحرر ايون الاورثوفوسفات من اسمدة فوسفات الامونيوم (MAP و DAP) في تربتين مختلفتي النسجة (طينية ومزيجية رملية).

المواد وطرائق البحث

اختيرت تربتان مختلفتي النسجة وبعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية الاساسية، جمعت عينات منها من الافق السطحي (0-0.3 م) من موقعي ابي غريب والجادرية. صنف الترتين عند مستوى تحت المجموعة Typic Torrifluvents (Sub Group). قدرت معظم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لتلك الترتين (جدول 1) وفقا لما ذكره Black (3). استخدم نوعان من اسمدة فوسفات الامونيوم هما فوسفات الامونيوم الاحادي (MAP) وفوسفات الامونيوم الثنائي (DAP) ومصلحين (A) Amendments هما بايروفوسفات الصوديوم $Na_4P_2O_7$ وحامض الكبريتيك H_2SO_4 اضافة الى معاملة المقارنة (بدون مصلاحات) وتربتين طينية S1 ومزيجية رملية S2. لإيجاد معامل تحرر ايون الاورثوفوسفات Release rate constant تم استعمال اصص بلاستيكية Pot سعة 135 غم. تم وزن 85 غم من كل تربة وضعت في تلك الاصص واذيف سمادا MAP و DAP على هيئة محاليل وبمستوى واحد من الفسفور (250 ملغم P كغم⁻¹ تربة) على سطح التربة. اضيفت المصلحات بايروفوسفات الصوديوم $Na_4P_2O_7$ وحامض الكبريتيك H_2SO_4 على هيئة محاليل ايضا وبمقدار 5% من تركيز الفسفور المضاف وفي موقع الاسمدة المضافة. غطت حزمة السماد مع المصلح وبدونه بـ 15 غم تربة (عمق 1 سم). حفظت الاصص عند ثلاث درجات حرارة 10، 25، 35 م (283، 298 و 308 كلفن). تم ضبط رطوبة التربة عند 80% من السعة الحقلية (56 كيلو باسكال kpa) طيلة مدة التحضين البالغة احدى عشر مدة (0.1، 4، 24، 48، 120، 240، 360، 480، 600 و 720 ساعة). تم تعويض الفقد في الرطوبة دوريا واعتمادا على الوزن طيلة مدة التحضين أعلاه. أخذت النماذج عند انتهاء كل مدة تحضين وجففت هوائيا وغرلت بمنخل 2.0 ملم. استخلص ايون الاورثوفوسفات الذائب بواسطة 0.01 مولار كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ (14).

استعملت تجربة عاملية Factorial arrangement ضمن تصميم القطاعات العشوائية الكاملة (RCBD) في هذه الدراسة. حللت النتائج احصائيا باستخدام اختبار تحليل التباين وتقنية الانحدار وفقا لما ذكره Steel و Torrie (22). كما استعملت عدة معادلات ذات اسس الديناميكية الكيميائية (الرتبة صفر، الاولى والثانية) ومعادلات ذات اسس فيزيائية وتجريبية (الانتشار، ايلوفج وفرندلج) لوصف العلاقة بين تحرر ايون الاورثوفوسفات مع الزمن وهي:-

$$kt \pm q_t = q_0 \quad \text{معادلة الرتبة صفر}$$

$$\ln q_t = \ln q_0 \pm kt \quad \text{معادلة الرتبة الاولى}$$

$$1/q_t = 1/q_0 \pm kt \quad \text{معادلة الرتبة الثانية}$$

$$q_t = q_0 \pm k\sqrt{t} \quad \text{معادلة الانتشار}$$

$$q_t = q_0 \pm k \ln t \quad \text{معادلة ايلوفج}$$

$$\ln q_t = \ln k_f \pm 1/n \ln t \quad \text{معادلة فرندلج}$$

جدول 1. بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للتربتين المستخدمتين في الدراسة

الموقع	مفصولات التربة (غم كغم ⁻¹)			نسجة التربة	رطوبة التربة للماء الجاهز (%)	EC _e * dS.m ⁻¹	pH*	الأيونات الموجبة المتبادلة سنتي مول كغم ⁻¹				السعة التبادلية الأيونية (سنتي مول كغم ⁻¹)	الفوسفور الجاهز	المادة العضوية	النايتروجين الكلي	الكربونات الكلية	الكربونات النشطة
	طين	غرين	رمل					Na	K	Mg	Ca						
ابو غريب	515.4	360.0	124.6	طينية	13.4	4.3	7.7	2.51	1.01	1.74	8.75	24.5	8.20	17.5	1.14	238.3	25.0
الجادرية	171.3	210.7	618.0	مزيجة رملية	8.5	3.5	7.4	1.05	0.14	0.96	3.35	9.81	2.90	4.8	0.46	256.0	95.0

قدّرت في مستخلص العجينة المشبعة Soil extract.

حيث أن q_t = مقدار تحرر ايون الاورثوفوسفات عند زمن (t) 720 ساعة q_0 = مقدار تحرر ايون الاورثوفوسفات عند (t = 0) ساعة ، k = معامل التحرر Release rate constant و t = الزمن (مدة التحضين). لقد تم اختبار المعادلات باستعمال بعض المؤشرات الاحصائية: معامل التحديد r^2 ومعامل الكفاءة $r^2 \times 100$ وقيمة t والخطأ القياسي التقديري (Standard error of estimate) SE.e وفقا لما ذكره Chien وجماعته (7)، Sah و Mikkelsen (19).

النتائج والمناقشة

بينت النتائج الموضحة في شكل (1 و 2) وجدول (2) إن معادلة فرنديل لجميع المعاملات العملية (مصدر السماد، المصلحات والتربتين) كانت هي الافضل في تقويم سرعة تحرر واطلاق ايون الاورثوفوسفات لدرجات التحضين الثلاث (283، 298 و 308 كلفن) مقارنة مع بقية المعادلات ذات الاسس الديناميكية (الرتبة صفر والرتبتين الاولى والثانية) والمعادلات ذات الاسس الطبيعية (الرياضية وايلوفج) اعتمادا على المؤشرات الاحصائية ، حيث ان لها أعلى معامل تحديد ($r^2 = 0.960$) وأعلى قيمة لأختبار t ($t = 12.22$) وأقل خطأ قياسي تقديري ($SE.e = 0.14$). ان كفاءة هذه المعادلة في وصف تحرر أيون الاورثوفوسفات خلال زمن التحضين بلغت 96%. وهذه تتفق مع مؤشر اليه Ravan و Hossner (18) وتتفق ايضا مع ماوجده Chien وجماعته (6) إن تلك المعادلة تفوقت في تقويم سرعة تحرر ايون الاورثوفوسفات عند تحضين صخرالفوسفات مقارنة مع سبع معادلات ذات اسس ديناميكية وفيزيائية وتجريبية المستعملة في دراستهم.

اشارت النتائج الى ان الفسفور المستخلص بمحلول كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ (0.01 مولار) انخفض طرديا مع الزمن وقد ارتبط معنويا مع درجة الحرارة ومصدرالسماد المضاف والمصلحات ونسجة التربة. اذ يلاحظ من جدول (3) إن معامل تحرير الفوسفات $\ln k_f$ قد ازداد لجميع المعاملات المستخدمة في هذه الدراسات نتيجة زيادة درجة الحرارة. لقد بلغت قيم $\ln k_f$ 3.1372 ، 3.4907 و 3.8888 ملغم p كغم⁻¹ تربة عند درجات الحرارة الثلاث (283، 298 و 308 كلفن) على التوالي. ان ارتفاع درجة الحرارة من 283 الى 298 و 308 كلفن أدى الى زيادة سرعة تحرر الفوسفات بمقدار 11.3 و 24.0% على التوالي. هذه النتائج تتفق مع Chien وجماعته (7) وكذلك وجد Sah و Mikkelsen (19) إن ارتفاع درجة حرارة التحضين ادى الى زيادة معامل تحرر الفوسفات (k) تبعا لمعادلة الرتبة الاولى) حيث أشارت نتائجها الى ان ارتفاع درجة الحرارة من 10 الى 20 و 30م أدى الى زيادة k بمقدار 7.0 و 20.0% في تربة طينية (Meyers clay).

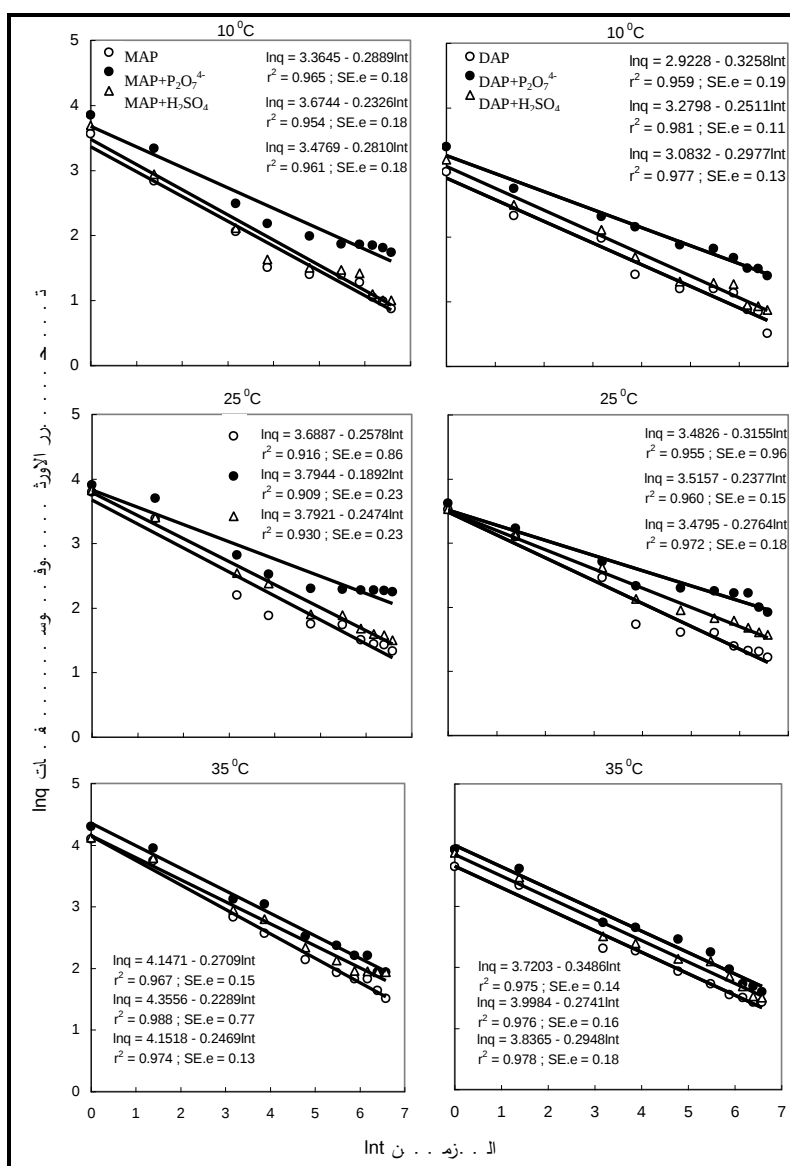
كما اوضحت النتائج ايضا تأثير مصدر السماد المضاف (Overall means) في معامل تحرر الفوسفات $\ln k_f$ (جدول 3) حيث بلغت قيم معامل تحرر $\ln k_f$ 3.3647 و 3.6620 ملغم p كغم⁻¹ تربة عند استخدام سمادي MAP و DAP على التوالي. ان استعمال سماد فوسفات الامونيوم الأحادي MAP ادى إلى زيادة معامل تحرر الفسفور بمقدار 8.8% مقارنة مع سماد فوسفات الامونيوم الثنائي DAP عند 720 ساعة من زمن التحضين. ان تفوق سماد MAP قد يعزى الى بعض خصائصه الفيزيائية والكيميائية [أقل قابلية للتكتل وأقل درجة تفاعل pH (3.4) وأكثر أذابة وأعلى معامل انتشار] وهذا ما أشار اليه ايضا كل من (Singh و Hira، 9)، Sharma و Kalia و Olsen و Watanabe (15)، Tisdalc وجماعته (23).

جدول 2: إختبار كفاءة المعادلات الديناميكية والتجريبية لوصف العلاقة بين تحرر الأورثوفوسفات[#] (q) مع الزمن (t) (n = 11)

اسم المعادلة	المؤشرات الإحصائية	
	معامل التحديد (r^2)	قيمة (t)
الرتبة صفر	0.416*	2.32
الرتبة الاولى	0.756**	5.10
الرتبة الثانية	0.883**	9.06
الانتشار	0.538*	3.22
إيلوفج	0.792**	6.33
فرنديلخ	0.960**	12.22
الخطأ القياسي التقديري SE.e		
11.53		
0.35		
0.07		
8.96		
7.07		
0.14		

[#] متوسط جميع العوامل المستخدمة (مصدر السماد، المصلحات، الترتان ودرجات الحرارة الثلاث)

* و ** معنوي عند مستوى 0.05 و 0.01 على التتابع.



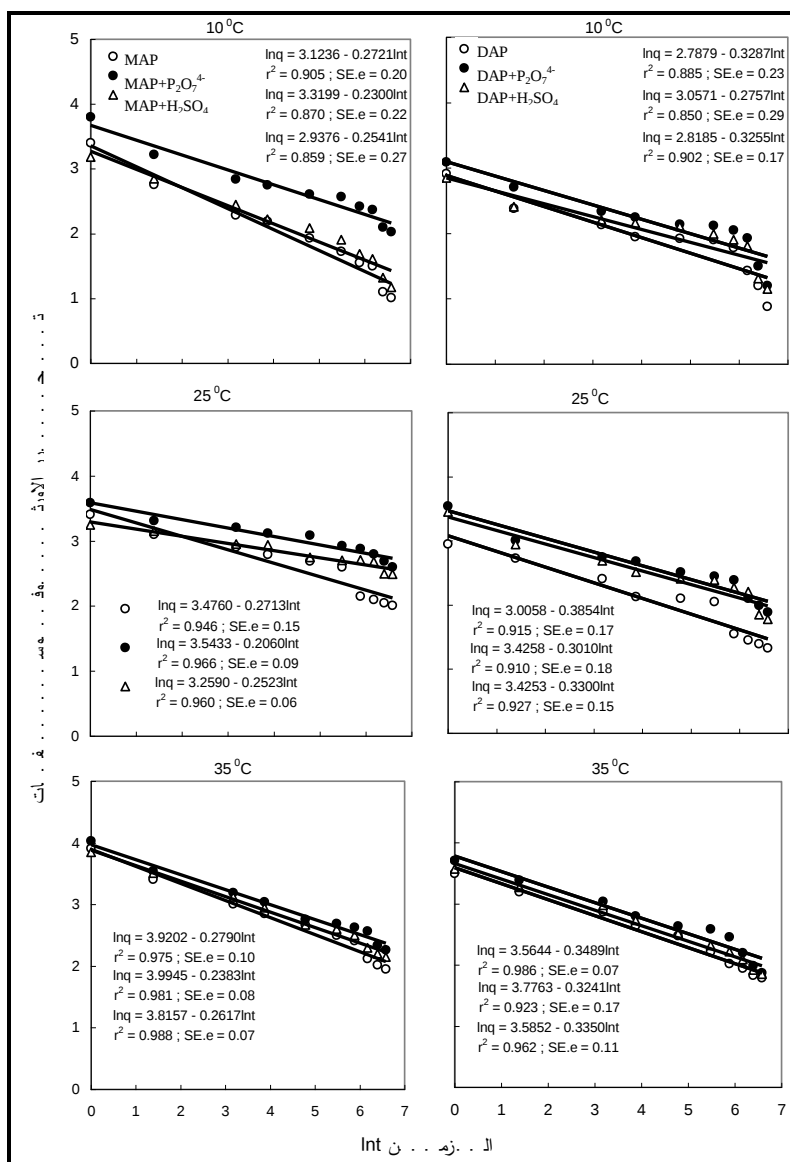
شكل 1: العلاقة بين تحرر الأورثوفوسفات $\ln q$ (ملغم كغم⁻¹) مع الزمن $\ln t$ (ساعة) تبعا لمعادلة فرنديلخ في التربة الطينية.

أما تأثير نوع المصلح فكان واضحاً في معامل تحرر الفوسفات $\ln k_f$ حيث بلغت أعلى قيمة له 3.6446 ملغم p^{-1} تربة عند استخدام $Na_4P_2O_7$ مع فوسفات الامونيوم الاحادي والثنائي MAP و DAP مقارنة مع معاملة المقارنة (A_0) حيث بلغت قيمة $\ln k_f$ 3.4170 بينما بلغ معامل تحرر الاورثوفوسفات 3.4551 عند استخدام H_2SO_4 مع كلا السمادين. ان اضافة كل من المصلحين NaP_2O_7 و H_2SO_4 ادى الى زيادة $\ln k_f$ بمقدار 6.7 و 1.1% مقارنة مع عدم استخدامهما (A_0) في حين ازدادت قيم $\ln k_f$ بمقدار 5.5% عند استخدام NaP_2O_7 مقارنة مع حامض الكبريتيك H_2SO_4 (جدول 3). وقد يعود السبب في زيادة قيمة معامل التحرر $\ln k_f$ عند اضافة المصلحين $Na_4P_2O_7$ و H_2SO_4 مع سمادي MAP و DAP الى قدرة ايون البايروفوسفات المستعمل في هذه الدراسة في تغليف Coating المواقع الفعالة الموجودة على سطح كاربونات الكالسيوم الشائعة في ترب الدراسة وبالتالي يساهم في خفض تفاعلات احتجاز ايون الاورثوفوسفات وبالتالي تحديد مسلك وزيادة سرعة تحرره الى محلول التربة، اضافة الى دور حامض الكبريتيك في اذابة معادن الكاربونات مما يساهم في تأخير او ابطاء امتزاز الفسفور. وهذا يتفق مع ما أشار اليه El-Zahaby وجماعته (8). وكما أوضحت النتائج أن لنسجة التربة تأثير في معامل تحرر الاورثوفوسفات حيث بلغت أعلى قيمة له 3.6536 ملغم P كغم $^{-1}$ تربة في التربة الطينية (S_1) مقارنة مع التربة المزيجية الرملية (S_2) حيث بلغت أقل قيمة لذلك المؤشر 3.3576 ملغم P كغم $^{-1}$ تربة وبزيادة مقدارها 8.8%. ان زيادة معامل تحرر الفوسفات في التربة الطينية قد يرجع الى أن محتواها من الكاربونات و خاصة الكاربونات النشطة أقل بكثير مما هي عليه في التربة المزيجية الرملية (جدول 1)، الكاربونات النشطة في التربة كانت 25 غم. كغم $^{-1}$ بينما في التربة المزيجية الرملية كانت 95 غم. كغم $^{-1}$ وهذا يتفق أيضاً مع Leytem و Mikkelsen (12). لقد أشار Sharpley (20) إلى وجود علاقة موجبة معنوية عند مستوى 1% بين معامل تحرر الاورثوفوسفات تبعا لمعادلة ايلوفج الحرة مع محتوى الطين ($r=0.356^{**}$) في 60 تربة كلسية وحامضية.

تم استخدام معادلة ارينوس $\ln k_f = \ln a - E_a / RT$ لحساب طاقة تنشيط تحرر الاورثوفوسفات من كلا السمادين مع وبدون المصلحات وفي كلتا الترتين. أشارت النتائج (شكل 3) الى ان هناك تأثيراً لمصدر السماد في طاقة التنشيط E_a ، فقد بلغت قيم متوسط (Overall means) طاقة تنشيط تحرر الفوسفات لسماد MAP 21.95 و 22.44 كيلوجول مول $^{-1}$ في الترتين الطينية والمزيجية الرملية على التوالي، في حين بلغت قيم ذلك المؤشر لسماد DAP وفي كلتا الترتين 23.41 و 27.45 كيلوجول مول $^{-1}$ على التتابع. أن استخدام سماد DAP أدى الى زيادة طاقة التنشيط E_a اللازمة لتحرر الفوسفات بمقدار 6.7 و 22.3 مقارنة مع طاقة تنشيط تحرر فوسفات سماد MAP في الترتين S_1 و S_2 على التتابع. قد يعزى السبب الى ان خصائص سماد DAP الفيزيائية والكيميائية: أكثر قابلية للتكتل وأعلى درجة تفاعل pH (7.4) وأقل معامل انتشار (16، 9، 23). وكذلك سرعة تفاعلات ذلك السماد في نظام التربة مما يؤدي الى تكوين مركبات فوسفاتية قليلة الذوبان حيث تحتاج الى طاقة تنشيط أعلى لتحرر الفوسفات منها مقارنة مع سماد MAP.

كما أشارت النتائج أيضاً الى تأثير كل من المصلحات الكيميائية ونسجة التربة في طاقة تنشيط E_a تحرر الفوسفات (شكل 3) حيث بلغت قيم ذلك المؤشر 21.95 ، 18.37 و 19.09 كيلوجول مول $^{-1}$ لسماد MAP ($MAP+P_2O_7^{4-}$ ، $MAP+H_2SO_4$) في التربة الطينية على التوالي. بينما بلغت قيم E_a لسماد DAP بدون استخدام المصلحات A_0 ومع استخدام $P_2O_7^{4-}$ و H_2SO_4 وبالتالي 23.41 ، 19.88 و 21.51 كيلوجول مول $^{-1}$ في التربة الطينية على التوالي. إن استعمال بايروفوسفات الصوديوم وحامض الكبريتيك مع سماد MAP أدى الى خفض طاقة تنشيط E_a تحرر الفوسفات بمقدار 16.3 و 13.0% مقارنة مع معاملة المقارنة (A_0) على التوالي في حين أدى استعمال تلك المصلحات مع سماد DAP الى خفض E_a بمقدار 15.1 و 8.1% مقارنة مع (A_0) على التوالي. كما ان استعمال المصلحات الكيميائية أظهر نتائج ماثلة في خفض قيمة E_a في التربة المزيجية الرملية. ان تفوق

ايون البايروفوسفات في خفض طاقة تنشيط تحرر ايون الاورثوفوسفات لكلا السمادين وفي كلتا الترتين قد يعود إلى مساهمته في تأخير أو ابطاء سير واتجاه تفاعلات الترسيب لمعادن الفوسفات وبالتالي تكون الطاقة اللازمة لتحرر أو فك ارتباط ايون الاورثوفوسفات من تلك المعادن أقل وهذا ما أكدته أيضاً Caron (4)، El-Zahaby وجماعته (8)، Mikkelsen و Leytem (12).



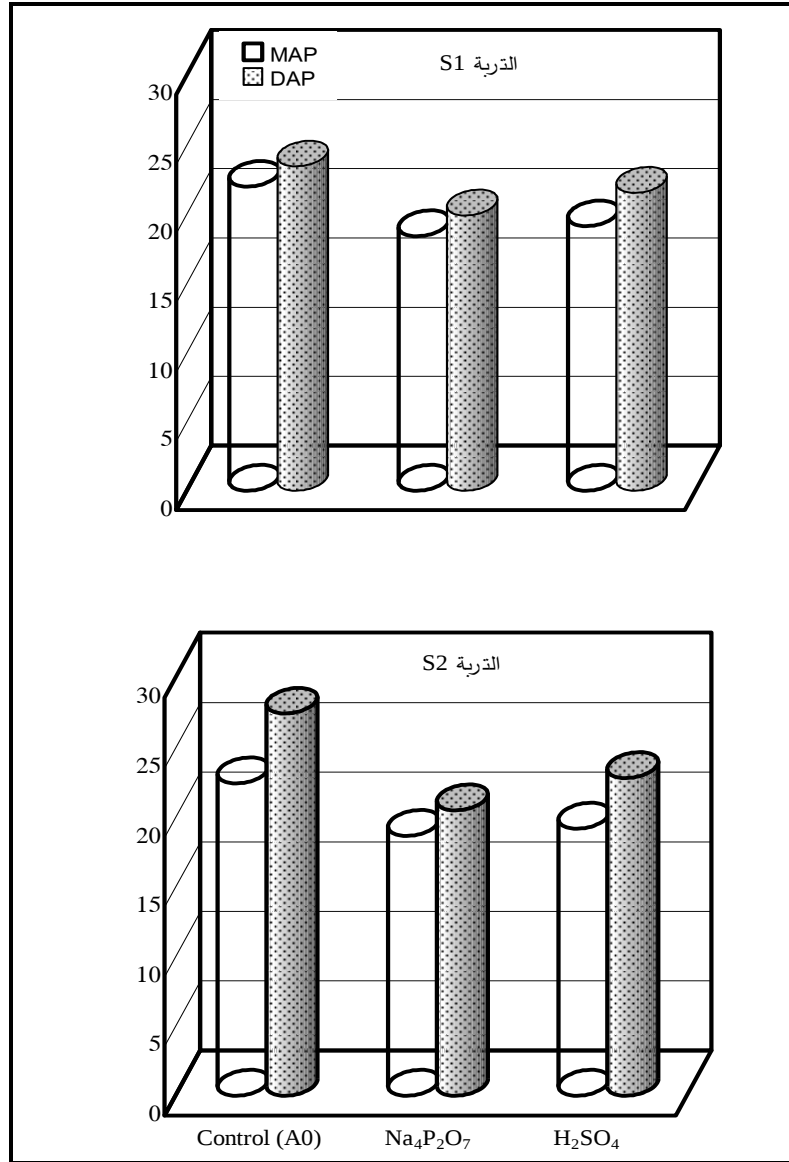
شكل 2: العلاقة بين تحرر الأورثوفوسفات $\ln q$ (ملغم/كغم¹) مع الزمن $\ln t$ (ساعة) تبعاً لمعادلة فرنديل في التربة المربجة الرملية.

جدول 3: تأثير درجة الحرارة ومصدر السماد والمصلحات في معامل تحرر الفوسفات **Inkf** في كلتا الترتين تبعاً لمعادلة فرنديخ

المؤشرات	معامل تحرر الفوسفات
درجة الحرارة (كلفن)	
283	3.1372
298	3.4907
308	3.8888
المصدر السمادي	
فوسفات الأمونيوم الأحادي MAP	3.6620
فوسفات الأمونيوم الثنائي DAP	3.3647
المصلحات الكيميائية	
بدون اضافة المصلحات A₀	3.4170
بايروفوسفات الصوديوم Na₄P₂O₇	3.6446
حامض الكبريتيك H₂SO₄	3.4551
نسجة التربة	
طينية S1	3.6536
مزيج رملية S2	3.3576

أما تأثير نسجة التربة فكان واضحاً إذ بلغت أعلى قيمة لطاقة تنشيط (**Ea**) تحرر الفوسفات 21.80 كيلوجول مول⁻¹ في التربة المزيجية الرملية مقارنة بالتربة الطينية حيث بلغت أقل قيمة لها 20.70 كيلوجول مول⁻¹. ان طاقة تنشيط تحرر ايون الاورثوفوسفات تفوقت في التربة المزيجية الرملية بمقدار 1.1 كيلوجول مول⁻¹ (0.3 كيلو سرعة مول⁻¹) ونسبة 5.3% مقارنة بقيمتها في التربة الطينية وقد يعود هذا الى ان تلك التربة (**S2**) ذات محتوى عال نسبياً من معادن الكربونات الكلية (256.0 غم كغم⁻¹ تربة) والكربونات النشطة (95.0 غم كغم⁻¹ تربة) (جدول 1) والذي يساهم في رفع قيمة تلك الطاقة مما يعمل على بذل قوى أكبر لتحرر هذا الايون مقارنة مع اطلاقه في التربة الطينية (**S1**). ان لخصائص التربة كمحتواها من معادن الكربونات الكلية والكربونات النشطة تأثيراً معنوياً في قيمة طاقة تنشيط تحرر ايون الاورثوفوسفات وهذا أيضاً أكده **Agbenin** و **Raij** (10)، و **Sharpley** وجماعته (20) حيث وجدوا ان طاقة تنشيط تحرر ذلك الايون بلغت 8.9 و 34.5 كيلوجول مول⁻¹ لترتين ذات نسجتين طينيتين مختلفتي محتوى الطين فيهما.

يستنتج من هذه الدراسة ان تحرر ايون الاورثوفوسفات من سماد فوسفات الامونيوم الاحادي **MAP** كان هو الاسرع حدوثاً مع وبدون إضافة المصلحات سواء بايروفوسفات الصوديوم أو حامض الكبريتيك مقارنة مع تحرر ذلك الايون من سماد فوسفات الامونيوم الثنائي **DAP** في كلتا الترتين الكلسيتين (الطينية والمزيجية الرملية).



شكل 3: طاقة تنشيط (Ea) كيلوجول مول⁻¹ تحرر ايون الأورثوفوسفات في التربة الطينية (S1) والتربة المزيجية الرملية (S2).

المصادر

- 1- Delgado, A. and J. Torrent (2000). Phosphorus forms and desorption patterns in heavily fertilized calcareous and limed acid soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 64:2031-2037 (2000).
- 2- Aslyng, H. C. (1964). Phosphate potential and phosphate status of soils. Acta. Agric. Scand. 14:261-285.
- 3- Black, C. A. (ed.) (1965). Methods of Soil Analysis. Part 1&2. Amer. Soc. Agron. Inc., Madison, Wis.
- 4- Caron E. Gala (2006). Phosphate reactivity in long-term manure amended soils in the Ridge and Valley Virginia. M. Sc. Thesis, faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University.
- 5- Carreira, J. A. and K. L. Lajha (1997). Factors effecting phosphate sorption along a Mediterranean dolomitic soil and vegetation chronosequence. Eur. J. Soil Sci., 48:139-149.

- 6- Chien, S. H.; W. R. Clayton and G. H. McClellan (1980). Kinetics of dissolution of phosphate rocks in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44:260-264.
- 7- Chien, S. H.; N. K. Savant and U. Mokwunye (1982). Effect of temperature on phosphate sorption and desorption in two acid soils. *Soil Sci.*, 133:160-166.
- 8- El-Zahaby, E. M.; S. H. Chien; N. K. Savant; P. L. G. Velk and A. U. Mokwunye (1982). Effect of pyrophosphate on phosphate sorption and ammonia volatilization by calcareous soils treated with ammonium phosphate. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:733-740.
- 9- Hira, G. S. and T. Singh (1978). Prediction of phosphorus diffusion from fertilizer source. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:561-565.
- 10- Agbenin, J. O. and B. V. Raij (2001). Kinetics and Energetics of phosphate release from Tropical soils determined by mixed ion-exchange resins. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65:1108-1114.
- 11- Kalia, A. K. and P. K. Sharma (1985). Effect of different phosphatic sources on phosphate diffusion in two Himalayan soils. *Indian Soc. Soil Sci.*, 33:158-161.
- 12- Leytem A. B. and R. L. Mikkelsen (2005). The nature of phosphorus in calcareous soils. *Better Crops/Vol. 89*(2005, No. 2)
- 13- Lindsay, W. L. (1979). *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley & Sons, Inc., N. Y. McVikar, M. H. (eds). 1966. *Agricultural Anhydrous Ammonia. Technology and Use*. Soil Sci. Soc. Amer. Inc. Madison. Wis.
- 14- Murphy, J. P. Riley (1962). A modified single solution methods for the determination of phosphate in natural water. *Anal. Chem. Acta.* 27:31-36.
- 15- Olsen, S. R. and F. S. Watanabe (1969). Diffusion supply of phosphorus in relation to soil textural variation. *Soil Sci.*, 110:318-327.
- 16- Olsen, S. R. and F. S. Watanabe (1963). Diffusion of phosphorus as related to soil texture and plant uptake. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 27:648-652.
- 17- Olson, R. A. (ed.) (1971). *Fertilizer Technology and Use*. Soil Sci Soc. Amer. Inc. Madison Wis.
- 18- Ravan, K. P. and L. R. Hossner (1993). Phosphorus desorption quantity-intensity relationships in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57:1501-1508.
- 19- Sah, R. N. and D. S. Mikkelsen (1986a). Effect of temperature and prior flooding on intensity and sorption phosphorus in soil. I. Effect on the kinetics of soluble P in soil. *Plant Soil.* 95:163-171.
- 20- Sharpley, A. N. (1983). Effect of soil properties on the kinetics of phosphorus desorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:462-467.
- 21- Sharpley, A. N.; U. Singh; G. Hahara and J. Kimble (1989). Modeling soil and plant phosphorus dynamics in calcareous and highly weathered soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53:153-158.
- 22- Steel, R. G. D. and J. H. Torrie (1980). *Principles and Procedures of Statistics*. McGraw-Hill, Inc. N. Y.
- 23- Tisdale, S. L.; W. L. Nelson; J. O. Beaton and J. L. Havlin (1997). *Soil Fertility and Fertilizers*. Prentice-Hall of India, New Delhi.
- 24- Tunesi, S. V. Poggi and C. Gessa (1999). Phosphate adsorption and precipitation in calcareous soils : the role of calcium ions in solution and carbonate minerals. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 53:219-227.

KINETICS RELEASE OF ORTHOPHOSPHATE FROM AMMONIUM PHOSPHATE IN CALCAREOUS SOILS

N. A . Al.Saadie

F. H. Al-Hadethi

J. K. Al.Uqaili

ABSTRACT

Chemical dynamic experiment was conducted to verify the reaction of orthophosphate released from two ammonium phosphates (i.e. MAP and DAP), with and w/o two kinds of amendments (viz, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and H_2SO_4) in two calcareous soils (namely, clay and sandy loam) for ten incubation time (0-720hr) at three incubation temperatures 283, 298 and 308 Kelvin (k).

The results confirmed that the Freundlich model was the best for prediction and describing the orthophosphate ion released with high r^2 (0.960**) highest t (12.20), and lowest SE.e (0.14). The mean values of rate constant of orthophosphate released were largely enhanced by increased the temperature from 283 upto 308 k, and also it significantly enhanced when using $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ as amendment with both test fertilizers. Also the mean values of activation energy (Ea) of orthophosphate were highest with DAP (25.43) and without amendment (22.68) and in sandy loam soil ($21.80 \text{ kJ mol}^{-1}$), respectively. It was concluded that monoammonium phosphate with and w/o $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and H_2SO_4 is the best for hastening release reaction rate of orthophosphate ions in both calcareous soils tested.

* Ministry of Sci. and Tech. – Baghdad, Iraq.

**College of Agric. – Baghdad Univ. – Baghdad, Iraq.