

دراسة ادمصاص الفوسفور على ترب متباينة المحتوى من كربونات الكالسيوم من المنطقة الساحلية

زياد حاتم*
الدكتور ليلى حبيب**
الدكتور منى بركات***

(تاريخ الإيداع 4 / 12 / 2011. قبل للنشر في 4 / 6 / 2012)

□ ملخص □

تحل دراسات ادمصاص الفوسفور أهمية بالغة، إذ تهدف إلى تنظيم العمليات السمادية لتحقيق الإنتاج الأعظمي للمحاصيل. نفذت هذه الدراسة على 23 تربة متباينة في محتواها من كربونات الكالسيوم في المنطقة الساحلية عن طريق إنشاء منحنيات الادمصاص المتساوية الدرجة وتطبيق نموذجي لانغموير وفرويندليش للادمصاص، بينت هذه الدراسة أن نموذج فرويندليش كان أفضل في وصف العلاقة بين كمية الفوسفور المدمصة والتركيز التوازني، وذلك من نموذج لانغموير، وهذا يتضح استناداً إلى قيم متوسط معاملات الارتباط (R^2) (0.896، 0.683) على الترتيب، وبرز دور استخدام دليل ادمصاص الفوسفور في توضيح أثر خصائص التربة على ثوابت الادمصاص، فكانت علاقته معنوية مع المحتوى العضوي والطيني الفيزيائي للتربة (0.599، -0.436) بالترتيب، ولم تكن معنوية مع محتوى التربة من كربونات الكالسيوم الكلية الذي يمكن أن يعزى إلى غلبة ظاهرة الترسيب على الادمصاص خصوصاً في ظل تراكيز فوسفورية مرتفعة.

الكلمات المفتاحية: فوسفور، ادمصاص، ترب كلسية، منحني ادمصاص متساوي الدرجة، دليل ادمصاص الفوسفور.

* طالب دراسات عليا - قسم علوم التربة والمياه - كلية الزراعة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** أستاذ - قسم علوم التربة والمياه - كلية الزراعة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

*** أستاذ مساعد - قسم علوم التربة والمياه - كلية الزراعة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Phosphorus Adsorption Study on Soils Whose Content Vary in Calcium Carbonate Content From Coastal Region

Zyad Hatem*
Dr. Leila Habib**
Dr. Muna Barakat***

(Received 4 / 12 / 2011. Accepted 4 / 6 / 2012)

□ ABSTRACT □

Studying phosphorus adsorption is a growing environmental concern to regulators and planners of nutrient management plans. P sorption characteristics and their relationship to soil properties were determined in 23 soil samples located in coastal region of Syria which are varied in calcium carbonate content. Phosphorus adsorption was studied by construction of adsorption isotherms, and by the use of Langmuir and Freundlich models. The main achieved results were Freundlich model describing according to the coefficient correlation (Average $R^2 = 0.90$) phosphorus adsorption better than Langmuir model (Average $R^2 = 0.68$). Results showed the Phosphorus sorption is significantly related with organic matter content and clay content ($r=0.599^{**}$ and $r= - 0.436^*$) respectively, but not significantly related with total $CaCO_3$ which is could be due to the predominance of the precipitation on the sorption reactions especially under high- added concentrated phosphorus conditions .

Key words: Phosphorus, adsorption, calcareous soils, adsorption isotherm, phosphorus sorption.

*Postgraduate Student, Department of Soil sciences and water, Faculty of Agriculture, Tishreen University, Lattakia, Syria.

**Professor, Department of Soil sciences and water, Faculty of Agriculture, Tishreen University, Lattakia, Syria .

***Associate Professor, Department of Animal Production, Faculty of Agriculture, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

تقدم دراسات الامصاص في التربة مفهوماً واضحاً عن المشاكل التي يمكن أن تواجه الاختصاصيين في مجال خصوبة التربة وتغذية النبات، من خلال تطبيق الإدارة السليمة للتسميد المعدني والعضوي بغية تأمين متطلبات النبات الأساسية من العناصر الغذائية، بما فيها عنصر الفوسفور، وبالتالي تنظيم العمليات السمادية بهدف تحقيق الإنتاج الأعظمي للمحاصيل من جهة، وتقدم للاختصاصيين البيئيين دلائل تشير إلى خطورة الآثار البيئية الناجمة عن فقد الفوسفور بظواهر التعرية الطبيعية من جهة أخرى.

تعتبر تفاعلات الامتصاص Sorption التي تشمل تفاعلات الامصاص Adsorption وتفاعلات الترسيب Precipitation من أهم الآليات الفيزيوكيميائية التي تنظم تحرر المكونات الأيونية إلى محلول التربة أو تثبيتها على سطوح معقدات الامصاص التربة، تكون تفاعلات الامصاص فيزيائية، وذلك لأن الحبيبات الغروية على اختلاف أنواعها تملك شحنات كهربائية ساكنة تسعى إلى تحقيق توازنها الكهربائي من خلال جذبها أيونات من المحلول في تفاعلات عكوسة، كما يمكن أن تكون تفاعلات الامصاص كيميائية غير عكوسة، إذ تشكل معقدات سطحية داخلية عن طريق تبادل الرباطات مع مجموعات الهيدروكسيل غير المتشردة على سطوح الغرويات خاصة أكاسيد الحديد (Evangelou 1998). يتحدد امتصاص الفوسفات بعدة عوامل لعل أهمها نوع فلز الطين، إذ تطور بعض الفلزات كالكاولينايت Kaolinite شحنة موجبة متغيرة على السطح يمكن أن تربط أنيونات الفوسفات بفعل الجذب الكهربائي الساكن، وتتوقف هذه الشحنة بصورة أساسية على درجة تفاعل التربة (درجة الـ pH) (Pena and Torrent 1990, Samadi 2006)، هذا وقد اتفقت دراسات كثيرة على أنه كلما زاد محتوى التربة بكاربونات الكالسيوم في ظروف الترب الكلسية ازدادت سعة التربة لامتصاص الفوسفور (Castro & Torrent 1995, Zhou and Li 2003, Leytem and Westermann 2001)، إذ تعتبر دقائق كربونات الكالسيوم الشكل المسيطر على سطوح معقدات الامصاص، ويكون لكاتيونات الكالسيوم دور وسيط بأن تقوم بتشكيل جسور بين المواقع الامصاصية المكتشفة على السطوح وبين أنيونات الفوسفات، كما أن لأكاسيد الحديد والألمنيوم في الترب الكلسية دوراً مهماً أيضاً؛ إذ تكفي تراكيز قليلة منها للتأثير على امتصاص الفوسفات، لأن تواجدها بشكل حبيبات منفصلة أو مرتبطة على السطوح النوعية للتربة على شكل غطاء يتيح لها أخذ دور الجسور في ربط الفوسفات على السطوح الطينية (Applet 1975, Ryan et al 1985, Boggaard et al 1990)، كما بينت الأبحاث العلمية نتيجة دراسة أثر المادة العضوية على امتصاص الفوسفات، حيث وجد أن زيادة محتوى التربة بالدبال يخفض من امتصاص الفوسفات مما يزيد من نسبة الفوسفور المتاح في المحلول، وتُجمع الكثير من الدراسات على أن هناك تنافساً قائماً بين أيونات الفوسفات وبين شوارد الجزيئات العضوية على سطوح معقدات الامصاص (Boggaard et al 1990, Westermann 1992, Robbins et. al. 2000, Delgado & Torrent 2000, Leytem and Westermann 2003, Wandruszka 2006).

افتراض كل من (Bache and Williams 1971, Mattingly 1965) أن هناك توازناً قائماً بين كمية الفوسفات المدمصة على سطوح التربة وتركيزها في المحلول، فإذا تم استنفاد الفوسفات من المحلول بتأثير عامل ما، كامتصاص النبات على سبيل المثال، فإن سطوح التربة ستقوم بدعم المحلول من الفوسفات بالشكل المتاح $P-Bioavailable$ ، وبالعكس تطراً تغيرات على العلاقة التوازنية إذا أضيف إلى المحلول أي شكل من أشكال الفوسفور المختلفة، تتناسب تبعاً لذلك الكمية المدمصة على سطوح الامصاص بحسب الكمية المضافة من الفوسفور

لذا تم إدراج مفهوم السعة ادمصاصية للفوسفور في التربة P-adsorption capacity ليكون أحد أهم المقاييس المشتقة من دراسات ادمصاص التي تعطي فكرة عن حركية عنصر الفوسفور بين محلول التربة ومعقد ادمصاص وعلاقتها ببعض خصائص التربة المختلفة الفيزيائية والكيميائية.

أهمية البحث وأهدافه:

تأتي أهمية هذا البحث من خلال اهتمامه بكيمياء الفوسفور الذي يعتبر ثاني العناصر أهمية. و يهدف البحث إلى دراسة ادمصاص الفوسفات على مجموعة من الترب الزراعية المختلفة في محتواها الكلسي في المنطقة الساحلية السورية من خلال دراسة تأثير خصائص هذه الترب على سعة وطاقة ادمصاص الفوسفور، وإدخال مفهوم دليل ادمصاص الفوسفور كأحد المعاملات التجريبية المشتقة من تجارب ادمصاص.

طرائق البحث ومواده:

وصف المواقع وتجميع العينات:

تم اختيار 23 موقعاً لأخذ عينات الترب من المنطقة الساحلية السورية التي تنتمي إلى منطقة الاستقرار الزراعي الأولى، وتتميز بزراعتها للحمضيات كأشجار مثمرة مروية؛ وتتميز هذه الترب بمحتواها العالي من كربونات الكالسيوم التي تتباين نسبتها بحسب تكوينها البيدوجيني (pedogenesis)، كما تختلف في معاملات إضافة السماد البلدي والمعدني (سوبر الفوسفات الثلاثي TSP).

تم تحضير عينات التربة لإجراء التحاليل اللازمة للدراسة من خلال تجفيفها و تخيلها بواسطة مناخل بأقطار 2 mm، وتم إجراء التحاليل التالية عليها: درس فيها درجة الـ pH بتحضير معلق ترابي (1:2.5) (ماء مقطر: تربة)، وقدر محتوى التربة من كربونات الكالسيوم الكلية $CaCO_3$ بطريقة المعايرة الرجعية Back titration، وسعة التبادل الكاتيوني للتربة Cation Exchange Capacity CEC بطريقة (Polemio and Rhoades 1977)، ومحتوى التربة من الطين الفيزيائي بطريقة الهيدروميتر (Day, 1965)، وتم تقدير محتوى التربة من المادة العضوية Organic Matter (OM) وفق طريقة (Walkly and Black 1934)، كما قدر الفوسفور المتاح حسب (Thomas and Sims 2000) في مستخلص بيكربونات الصوديوم (0.5M $NaHCO_3$ عند pH=8.5)، وبحسب (Guo and Yost 1999) في مستخلص أوكزالات الأمونيوم الحمضية (Ammonium oxalate P_{ox}) (0.2M $(NH_4)_2C_2O_4$ عند pH=3.0)، وتم تقدير جميع أشكال استخلاص الفوسفور بالطريقة اللونية عند طول موجي 880 nm بطريقة (Murphy and Riley 1962)، كما قدر محتوى الترب من أكاسيد الحديد اللابلورية بحسب (Jackson et al 1986)، ومحتوى التربة من أكاسيد الحديد الكلية بمحلول الاستخلاص سترات بيكربونات ديثيونات (Citrate Bicarbonate Dithionite extraction method) حسب طريقة (Mehra and Jackson 1960).

دراسة ادمصاص الفوسفور على الترب:

تمت دراسة ادمصاص الفوسفور عن طريق إنشاء منحنيات ادمصاص متساوية درجة الحرارة Adsorption Isotherms التي نفذت عن طريق تحضير دفعات متزايدة التركيز من محاليل فوسفورية Batch-type experiments محضرة بالماء المقطر بتراكيز قياسية وفق التسلسل التالي

2.5g، 0، 5، 10، 20، 30، 40، 50، 75، 100 ppm حيث أضيف 25mL من كل منها إلى كل من مكرري تربة بوزن 2.5g، وبعد الخض لمدة 16 ساعة على خضاض بمعدل 120rpm، والترشيح بورق ترشيح Whatmann No. 42، تم تقدير الفوسفور المتبقي بطريقة (Murphy and Riley (1962). وهو يعبر عن التركيز التوازني للفوسفور، ثم حسب الفوسفور المدمص عن طريق حساب الفرق بين المضاف و المتبقي.

منحنيات الامصاص:

اعتبرت منحنيات الامصاص وسيلة جيدة لتقييم مدى إمكانية إتاحة الفوسفور وادمصاصه في تربة متنوعة وعند تراكيز فوسفور مختلفة (Ryan et al 1985, Borggaard et al 1990, Porter and Sanchez 1992, Zhou and Li 2001).

اعتمدت في دراسة منحنيات الامصاص نماذج رياضية، كان أهمها نموذج فرويندليش (Freundlich Model) ونموذج لانغموير (Langmuir Model) التي يحاول وصف العلاقة بين الكمية المدمصة على التربة (Q) مقدرة بـ (mgP.Kg⁻¹ soil) و التركيز التوازني للفوسفور في المحلول (C) مقدراً بـ (mg.L⁻¹):
تعطى معادلة فرويندليش بالعلاقة:

$$Q = K_f \cdot C^{1/n}$$

حيث: K_f : ثابت تجريبي يعرف بمعامل ادمصاص الفوسفور P-sorption coefficient يعبر عن درجة الألفة بين طرفي الامصاص. n : هو ثابت تجريبي يذكر بسعة ادمصاص التربة. هذه العلاقة تجريبية لا تقوم على أسس أو فرضيات أو منطلقات محددة يمكن الحصول على ثابتي فرويندليش بتحويل المعادلة الأساسية الأسية إلى الشكل اللوغاريتمي الخطي:

$$\log Q = \log K_f + n \cdot \log C$$

وضع Irwing Langmuir عام 1918 نظرية الطبقة المفردة التي جرى تعميمها لدراسة ادمصاص الفوسفات في جملة معقدة كالتربة، تم اتخاذ النموذج الرياضي التالي للجانب التطبيقي المعادلة التالية:

$$Q = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$$

حيث: (Q_{max}) مقدرة بـ (mg.Kg⁻¹) الكمية الامصاصية العظمى: الكمية العظمى من الفوسفات المدمص على شكل طبقة ادمصاصية واحدة مكتملة حول سطوح الامصاص. (K_L) مقدرة بـ (L.g⁻¹) ثابت تجريبي يدعى ثابت لانغموير الذي يعبر عن الألفة بين طرفي الامصاص وكذلك حُوت المعادلة إلى الشكل الخطي الذي يربط بين التركيز التوازني C وبين النسبة C/Q بالشكل التالي:

$$\frac{C}{Q} = \frac{1}{K_L \cdot Q_{MAX}} + \frac{C}{Q_{MAX}}$$

يمكن بواسطتها حساب Q_{max} من مقلوب ميل العلاقة الخطية، و K_L من مقلوب تقاطع الخط Intercept مع محور العينات (C/Q).

تقوم هذه البارامترات بتقييم حالة تشبع المواقع الامصاصية لسطوح معقدات ادمصاص التربة بالفوسفور نتيجة لما يضاف إليها من كميات فائضة عن حاجة النباتات المزروعة كأسمدة عضوية أو معدنية، وبالتالي فإن هذه البارامترات تعكس قدرة التربة على ربط الفوسفور وحجزه حسب تركيز الفوسفور فيها، كما تقيم مدى حركية الفوسفور المتراكم عبر الزمن في التربة.

النتائج والمناقشة:

خصائص التربة:

تتوافق التربة بأنها ذات طبيعة كلسية فهي تتميز بارتفاع درجة الـ pH المقاسة التي تتحول قيمتها في مدى بين (7.1 – 8.5)، وبمتوسط (Ave = 7.9) (جدول 1)، بالإضافة إلى ارتفاع محتواها من كربونات الكالسيوم الكلية (CaCO₃ % = 3.0 – 64.8)، بمتوسط قدره (Ave= 22.6) كما أنها تتباين من حيث محتواها للطين؛ إذ يندرج مدى هذه التربة بين (Clay% = 11 – 70) على حين يعتبر متوسطها مرتفعاً (Ave= 35)، و يظهر مما سبق سيادة سطوح حبيبات كربونات الكالسيوم في معقد ادمصاص التربة، وبالتالي فإن سيادة كاتيون الكالسيوم على الكاتيونات الذائبة في محلول التربة ستكون متوقعة، والملاحظ بأن الآثار الناجمة عن تطبيق عمليات الزراعة المتتالية من حرثة وتسميد، وعمليات استصلاح التربة الكلسية بهدف تحسين خصائصها الفيزيائية، وما يضاف إلى ذلك من استخدام أنواع المبيدات الكيميائية في مكافحة الآفات والأمراض التي تزايدت في الحقبة الأخيرة، وهذا يعني أن مجموع هذه العوامل الناجمة عن هذه التطبيقات يمكن أن تعدل من المواصفات الطبيعية المنشأية للتربة المدروسة، ومنها خصائص التربة الكيميائية بشكل أساسي كدرجة الـ pH وسعة التبادل الكاتيوني CEC وسويات تراكيز العناصر الغذائية القابلة للامتصاص من قبل النبات، أو أنه أدى بالضرورة أيضاً إلى تغيير الشكل العام لمنحنيات ادمصاص في ظل زيادة كمية الفوسفور المدمص في التربة لإعطاء التركيز المناسب من الفوسفور التوازني في المحلول (Mullins 1991, Zhou and Li 2001)، واللافت للنظر وجود ارتفاع في قيمة الفوسفور المقدر بواسطة أوكزالات الأمونيوم الحامضية (التي تقيس الفوسفور المرتبط مع أكاسيد الحديد والألمنيوم) وعلى الرغم من أنه شكل خامل نسبياً وغير قابل للإفادة من قبل النبات في ظل ارتفاع درجة الـ pH الوسط، لكنه يعد مؤشراً يدل على حسيلة التفاعلات الكيميائية البطيئة بين الطورين الصلب والسائل في التربة (تفاعلات ترسيب الفوسفور P-precipitation على سطوح معقدات ادمصاص وتفاعلات الإدمصاص P-sorption على سطوح وداخل البنية البلورية) التي تؤدي إلى تثبيت الفوسفور P-fixation في التربة، ومن جهة أخرى تدل على خطورته الكامنة على الحياة المائية فيما لو انتقل مرتبطاً بالرواسب (sediments) مع ماء السيل السطحي (Runoff)، كما تم قياس أكاسيد الحديد اللابلورية مقدره كنسبة مئوية (Fe_{ox} % = 0.17 – 0.02) ومتوسط قدره (Ave= 0.096) وتراوح محتوى التربة من أكاسيد الحديد الكلية Fe_{CBD} (Fe_{CBD} % = 1.57 – 0.18) بمتوسط قدره (Ave= 0.86) التي كانت مرتفعة نسبياً أيضاً جدول (1).

جدول (1) بعض خصائص التربة المدروسة.

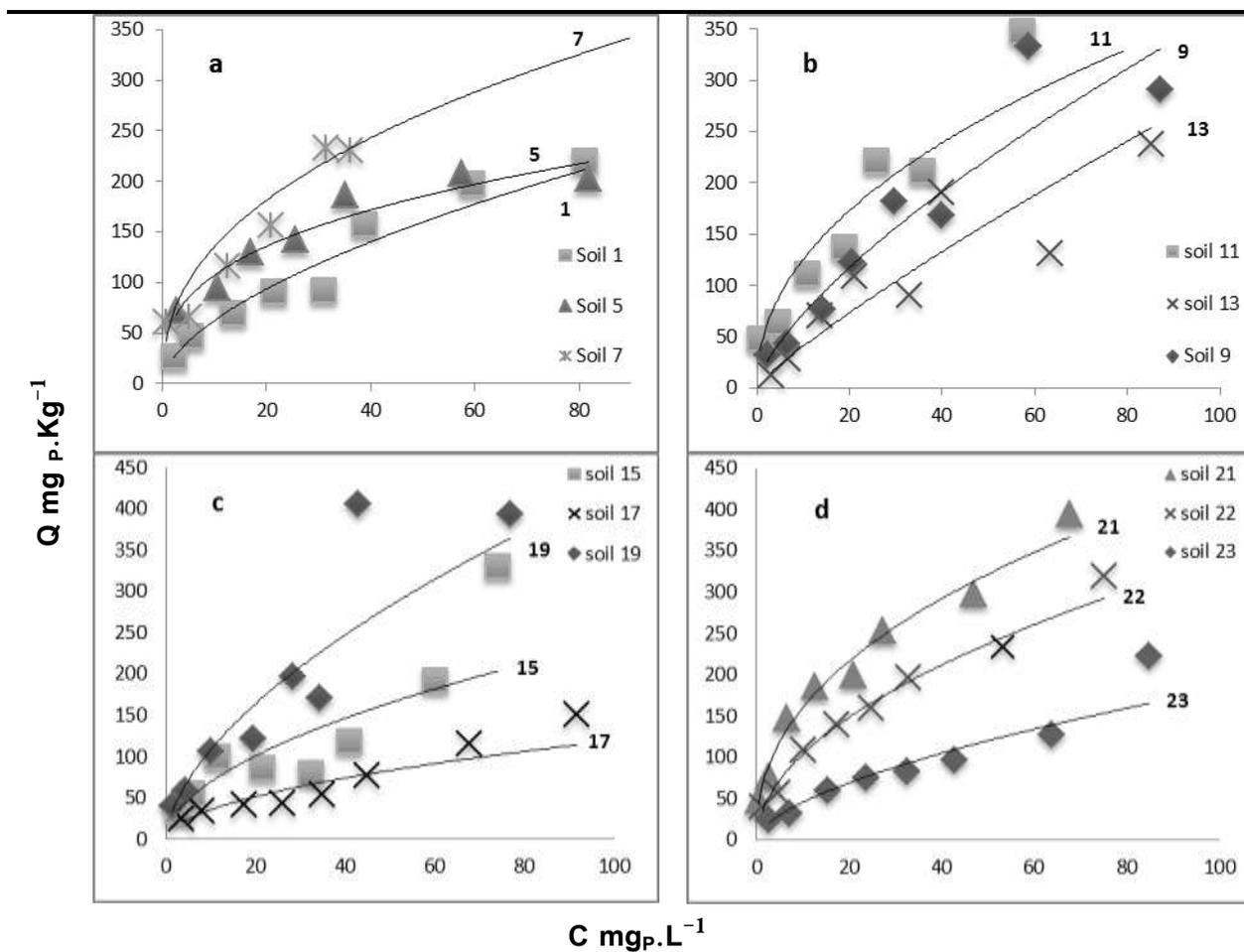
SOIL	pH _{H2O} (1 : 2.5)	CaCO ₃	Clay	OM	CEC	P _{Oils}	Fe _{OX}	Fe _{CBD}
		%-----			me.100g ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	% -----	
1	8.5	0.5	17	0.94	22.55	24.61	0.07	0.91
2	7.9	6.3	19	2.31	23.29	39.46	0.05	0.74
3	7.6	7.0	18	3.65	22.92	140.38	0.09	0.95
4	7.7	17.5	33	2.63	35.123	214.45	0.076	0.990
5	7.1	9.8	11	2.85	13.31	171.18	0.08	0.99
6	8.1	11.5	70	2.31	46.58	54.87	0.07	0.78
7	7.4	3.0	31	3.71	32.83	86.77	0.07	0.83
8	7.1	3.5	31	3.11	35.05	44.18	0.08	0.74
9	7.8	3.0	35	2.57	27.95	95.70	0.07	1.32
10	8.2	15.8	42	1.44	31.50	42.71	0.06	1.03

11	8.2	7.5	66	1.92	44.37	23.19	0.07	0.62
12	8.2	25.8	40	1.78	32.83	19.18	0.13	0.83
13	7.6	9.5	22	1.86	48.36	48.87	0.15	0.70
14	8.2	44.0	44	1.80	22.18	93.16	0.12	0.66
15	7.9	42.5	40	1.66	25.29	82.51	0.15	0.78
16	8.0	7.8	29	1.46	36.82	29.19	0.15	1.53
17	7.5	9.0	12	2.67	27.95	128.38	0.16	1.57
18	8.0	6.0	38	1.18	45.25	49.26	0.04	0.34
19	8.0	64.8	40	1.74	18.63	33.55	0.02	0.18
20	8.3	61.0	43	1.34	23.51	26.36	0.10	0.59
21	8.4	62.8	42	0.96	14.64	2.04	0.12	0.81
22	8.2	60.5	43	1.40	22.18	29.98	0.10	1.08
23	8.0	17.0	24	2.00	30.61	63.87	0.17	0.83
				Max	Min		Mean	
				8.5	7.1		7.9	
				70.2	10.8		34.4	
				171.2	2.04		60.4	
				64.8	3.00		21.7	
				3.7	0.96		2.03	
				48.4	13.3		29.5	
				0.17	0.02		0.096	
				1.57	0.18		0.86	

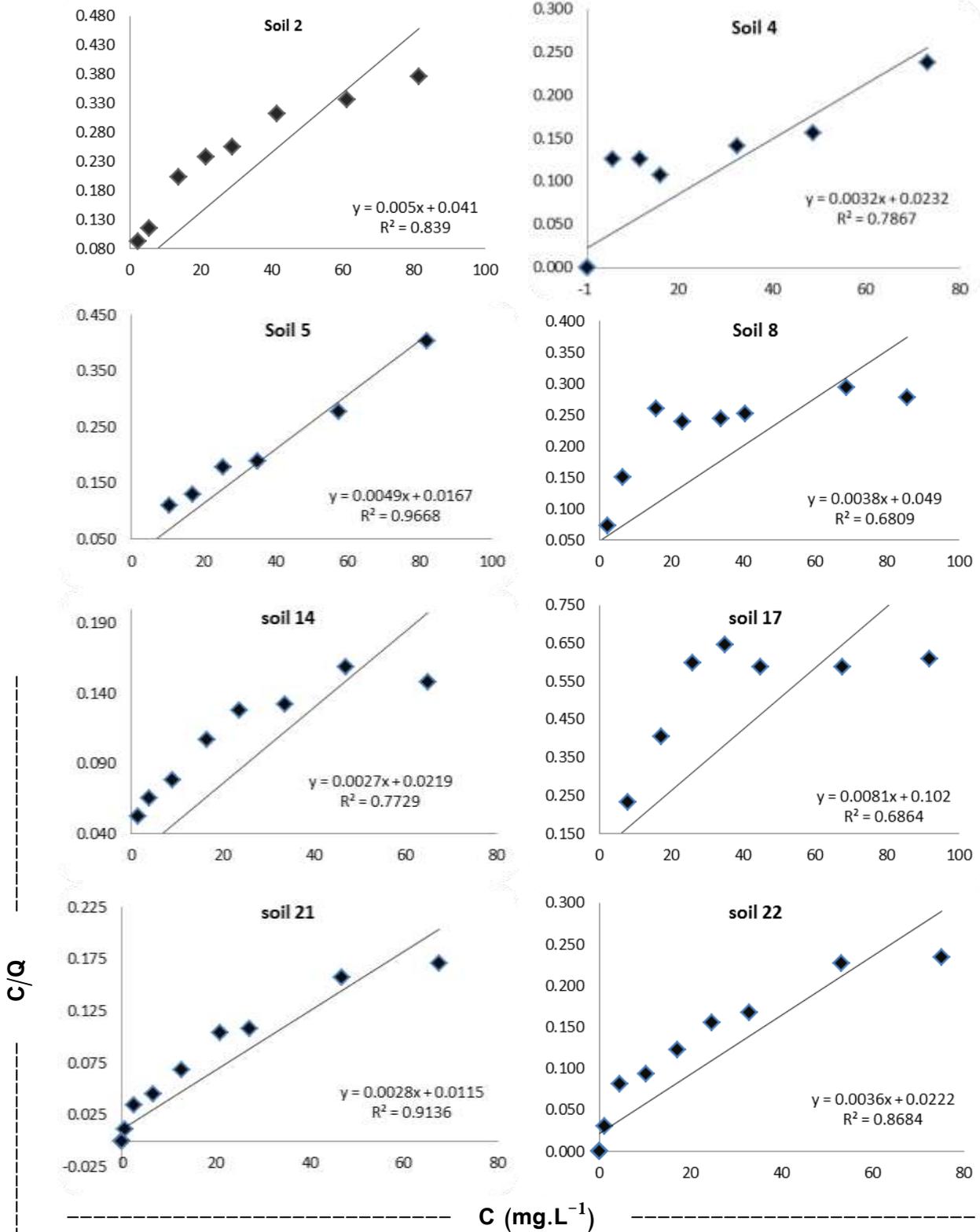
تم تحديد الفوسفور المستخلص بيبيرونات الصوديوم Olsen-P بأنه أحد أهم الاختبارات المطبقة في دراسة اختبار خصوبة التربة لعنصر الفوسفور في التربة الكلسية، وخصوصاً في التربة التي يزيد نسبة كربونات الكالسيوم فيها عن 2% (Pierzynski 2009)، فكانت القيم مقدرةً بـ (mg.Kg^{-1}) تتراوح بين (Olsen-P=2.04 – 214.45) بمتوسط قدره (Ave=60.4).

خصائص الادمصاص:

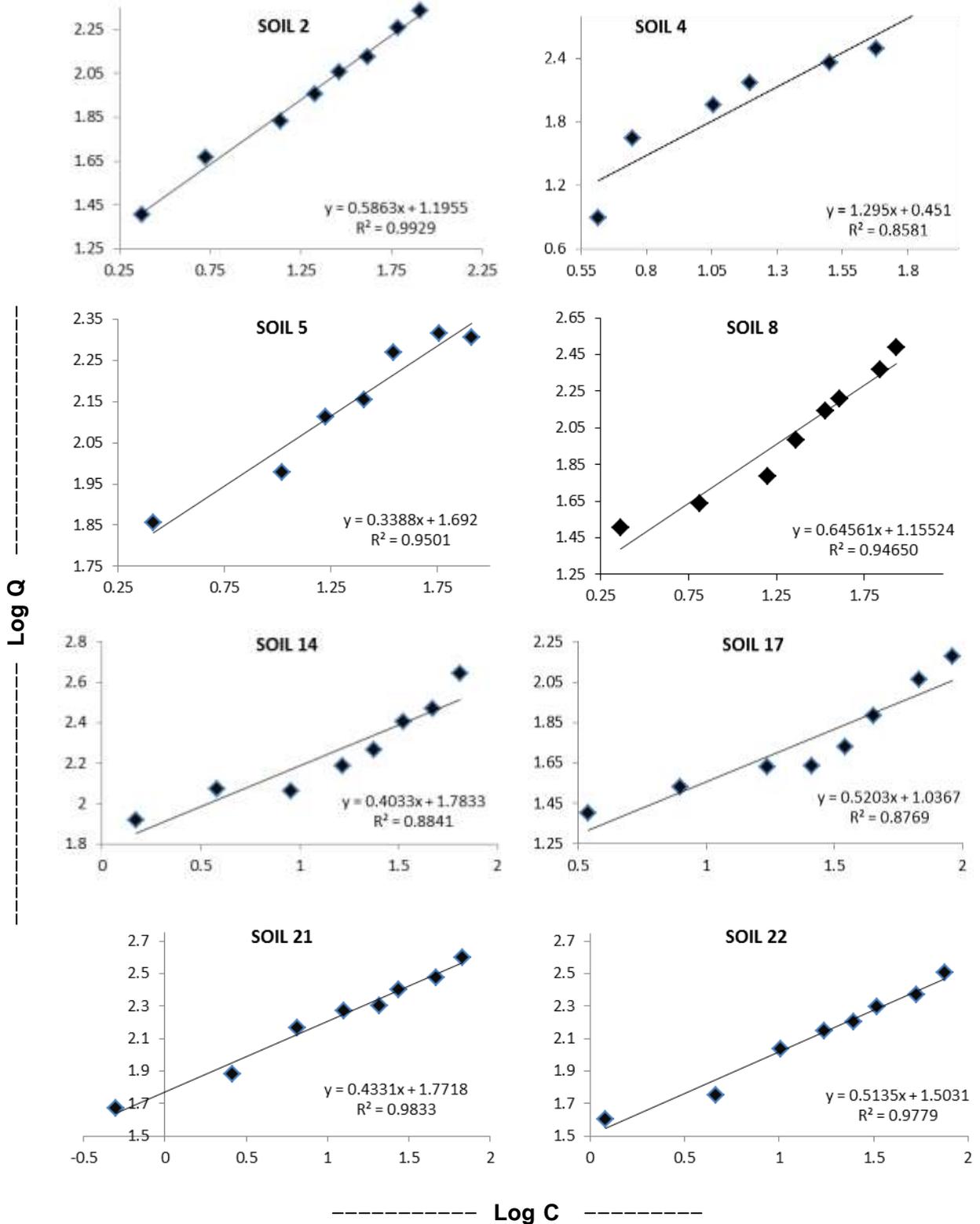
يبين الشكل (1) منحنيات الادمصاص لـ 12 تربة فقط من مجموع التربة الثلاث والعشرين المدروسة بغرض الاختصار، بينما أدخلت بيانات كافة التربة في حساب بارامترات الادمصاص، وعلاقة هذه الأخيرة مع خصائص التربة المدروسة. ويظهر الشكل (1) أن أغلب المنحنيات البيانية من النمط L-Type الذي يعكس ألفة كبيرة في بداية الادمصاص بين الطور الصلب والفوسفور المعدني عند التراكيز التوازنية المنخفضة، والتي يستدل عليها من زاوية ميل منحنى الادمصاص، ثم تتخفف عند المراحل الأخيرة، يسمى هذا المنحني (منحني لانغموير) أو منحنى الطبقة الادمصاصية الوحيدة ويعتبر المنحني الأكثر تداولاً في دراسة ادمصاص الذائبات في النظم الطبيعية كالتربة. تم تحليل البيانات بتطبيق نموذجي فرويندليش ولانغمير الخطيين، ويهدف هذا التمثيل إلى اختبار النموذجين المذكورين وتحديد استجابتهما كنموذجين صالحين للتنبؤ بالمعطيات التجريبية المقاسة لادمصاص الفوسفور من قبل التربة المدروسة، كما يهدف هذا التمثيل إلى تعيين ثوابت النموذجين لأنها تفيد في توصيف الادمصاص وإلقاء الضوء على العلاقة بين طرفيه.



الشكل (1) : العلاقة بين الكمية المدمصة ($Q \text{ mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$) وبين التركيز التوازني في المحلول ($C \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) لبعض التربة المدروسة



الشكل (2) المعادلات الخطية للترب 2-4-5-8-14-17-21-22 انطلاقاً من معادلة لانغموير الخطية.



الشكل (3) المعادلات الخطية للتربة 2-4-5-8-14-17-21-22 انطلاقاً من معادلة فروندليش اللوغاريتمية الخطية.

وقد تم جمع البيانات في الشكل (2) و الجدول (2)، إذ تدل قيم معاملات الارتباط على (R^2) تباين نمذجي الادمصاص في التنبؤ بادمصاص الفوسفور من قبل التربة المستخدمة، فقد أعطى نموذج فروندليش وبسبب معامل

الارتباط المرتفع ($R^2 = 0.667 - 0.993$) قدرة أكبر في التنبؤ بادمصاص الفوسفور من نموذج لانغمير الذي بلغت قيم معامل ارتباطه ($R^2 = 0.240 - 0.992$). وهذا يفيد بأن فرويندليش يمكن أن يُعتمد في تحليل أفضل لشكل العلاقة بين التركيز التوازني في المحلول وبين التركيز المدمص على الطور الصلب للترب الكلسية كما بين (Masud et. al 2006, Samadi 2006) وظهر أيضاً أن معادلة فرويندليش أدق بوصف الادمصاص من أجل التراكيز العالية للفوسفور وهذا جلي من أجل ظروف التجربة (Sparks 1995). كما أن انخفاض معامل ارتباط لانغمير لبعض الترب دليل على وجود عملية ترسيب بالإضافة لعملية لادمصاص وذلك بحسب (Spark et al (1999) الذي وضح بأنه عند استجابة البيانات لنموذج لانغمير يعتبر ذلك مؤشراً

جدول (2): ثوابت الادمصاص بحسب نموذجي لانغمير وفرويندليش

SOIL	Langmuir			Freundlich		
	Q _{max}	K _L	R ²	N	K _f	R ²
	mg P. Kg ⁻¹ soil					
1	312.60	0.024	0.754	0.582	16.36	0.968
2	292.11	0.026	0.883	0.586	15.68	0.993
3	156.85	0.228	0.978	0.279	54.38	0.961
4	601.57	0.017	0.842	1.295	2.82	0.858
5	249.83	0.063	0.986	0.339	49.20	0.950
6	589.59	0.013	0.615	0.566	12.94	0.950
7	555.12	0.027	0.786	0.421	51.34	0.951
8	534.86	0.012	0.551	0.425	15.97	0.860
9	536.12	0.015	0.679	0.538	15.03	0.760
10	658.38	0.012	0.632	0.733	7.21	0.970
11	498.73	0.033	0.800	0.333	42.32	0.745
12	413.33	0.029	0.827	0.292	67.11	0.950
13	425.20	0.011	0.427	0.337	39.61	0.719
14	622.02	0.023	0.816	0.403	60.72	0.670
15	358.30	0.020	0.351	0.535	20.40	0.884
16	340.54	0.011	0.448	0.590	10.04	0.860
17	219.41	0.015	0.399	0.520	10.88	0.877
18	723.48	0.006	0.240	0.765	7.83	0.920
19	504.49	0.025	0.649	0.589	27.96	0.907
20	540.20	0.023	0.616	0.605	25.18	0.945
21	423.09	0.072	0.921	0.433	59.12	0.983
22	380.04	0.039	0.894	0.513	31.85	0.978
23	285.31	0.017	0.611	0.605	11.24	0.955
Average			0.683			0.896

لغلبة الادمصاص على سطوح التربة، كما دلّ على حدوث عملية ترسيب بالإضافة إلى الادمصاص عند انحراف البيانات عن نموذج لانغمير P أي الحصول على معامل ارتباط منخفض، وفي ظروف التجربة المدروسة كانت أقل من 0.8 ، فعلى سبيل المثال كانت في الترب التي تحمل الرقم 3، 5، 11، 21 و 22 ذات معامل ارتباط مرتفع ($R^2 > 0.8$)، و كانت كذلك ألفة الادمصاص لهذه الترب [و التي يُعبر عنها بثوابت النموذجين المستخدمين

(فرويدليش Kf و لانغموير KI) [مرتفعة أيضاً. أما من ناحية كمية ادمصاص الأعظمي (Q_{max}) التي حُسبت من نموذج لانغمير فكانت مرتفعة عندما انحرفت البيانات عن نموذج لانغمير (R^2 منخفض)، مما يؤكد دخول عملية ترسيب واضحة بالإضافة لعملية ادمصاص السطحية، وإنه لمعروف تشابه عمليتي ادمصاص و الترسيب ظاهرياً؛ فكلاهما يتصف بإزاحة الفوسفور من محلول التربة إلا أنه لا يمكن التفريق بينهما إلا باستخدام تقنيات متطورة مثل spectroscopy (Spark et al., 1999). و لتوضيح ذلك يمكن مقارنة التربة رقم 18 و التربة رقم 5، حيث أن هذه التربة الأخيرة (تربة 5) اتصفت بأعلى رقم ارتباط ($R^2=0.986$) و كانت قيمة ادمصاص الأعظمي ($Q_{max}=250 \text{ mg/kg soil}$) تقريباً أدنى قيمة في جميع الترب بعد التربة رقم 3.

بالمقابل يلاحظ ارتفاع قيمة ادمصاص الأعظمي ($Q_{max}=723 \text{ mg/kg soil}$) لأعلى قيمة لها في التربة رقم 18 في الوقت الذي كان معامل الارتباط في أدنى قيمة له ($R^2=0.240$) بين الترب المدروسة.

دليل ادمصاص الفوسفور Phosphorus Sorption Index:

طور Bache and Williams 1971 دراسة العلاقة بين كمية الفوسفور المدمصة وبين التركيز التوازني في المحلول، واختزلا المفهوم العام لمنحنيات ادمصاص متساوية الدرجة إلى تعيين منحنى ادمصاص متساوي الدرجة يتحدد أساساً من أجل تركيز بدائي واحد للمحلول الفوسفوري المضاف (مثلاً 50 mg/L)، واعتمدا تسميته منحنى ادمصاص وحيد النقطة one-point sorption isotherm، ومنه تم تعريف دليل ادمصاص الفوسفور بأنه النسبة بين التركيز ادمصاصي للفوسفور إلى اللوغاريتم العشري للتركيز التوازني من أجل تركيز بدائي مضاف واحد بالعلاقة التجريبية:

$$PSI_{(L.Kg^{-1})} = \frac{Q_{(mg.Kg^{-1})}}{\text{Log}C_{(mg.Kg^{-1})}}$$

اتفق الباحثون بعد تطبيق هذه الطريقة على عدد كبير من الترب الحامضية والكلسية ذات الخصائص الكيميائية والفيزيائية المختلفة أن الدليل على علاقة ارتباط وثيقة بطاقة ادمصاص التربة المحسوبة من معادلة لانغمير (Nair et. al 1984, Sharpley et. al 1984, Kleinmann and Sharpley 2002) على الرغم من أنهم قاموا بتعديل مختلف ظروف التجربة كزمن الخض (زمن حصول التوازن الترموديناميكي) ونوع الالكتروليت للمحلول الفوسفوري وحتى التركيز البدائي المضاف، وجاء كل من (Zhou and Li 2001) نتيجة بحثهما على ادمصاص الفوسفور في الترب الكلسية بتعريفه على أنه النسبة بين اختبار فوسفور التربة المعتمد (Soil Tset Phosphorus) (STP وهو في هذه الدراسة اختبار OlsenP) يمثل عامل الكثافة (Intensity factor) وبين السعة ادمصاصية العظمى Q_{max} المحسوبة من معادلة لانغمير الخطية التي تمثل عامل السعة (Capacity factor):

$$PSI_{(L.Kg^{-1})} = \frac{STP_{(mg.Kg^{-1})}}{Q_{max} (mg.Kg^{-1})}$$

وبناء على هذا التعريف توسع هدف استخدامه بحيث أصبح يعطي فكرة عن مصير الفوسفور المضاف إلى التربة بعلمييتي التسميد المعدني والعضوي، كما يفيد في تقييم حالة تشبع المواقع ادمصاصية بالفوسفور وبالتالي التنبؤ عن كفاية عنصر الفوسفور في التربة من أجل النبات أو عن خطورة خروجه من نظام التربة بعمليات الانجراف بتراكيز هي على الرغم من كونها كمياً ليست ذات أهمية من وجهة نظر خصوبة التربة ولكن هذه التراكيز التي إذا بلغت مدى

20-50 µg/L في ماء الانجراف فإن ذلك يكفي لتحريض ظهور ظاهرة الإغثناء الغذائي في المسطحات المائية العذبة، ولكن أشير إلى أنه لا يمكن بواسطة الـ PSI التمييز بين آليات الامصاص (Sharpley 1995, Kleinman 2006, Allen and Mallarino 2006, Ige et al. 2005, Vadas 2005).

وقد دعم نظرياً كلاً من (Allen and Mallarino 2006, Casson et al 2006) هذا التعريف بأن الدليل Olsen-P/Q_{max} هو الأمثل في تقييم حالة تشبع الترب الكلسية بالفوسفور من الدلائل المشابهة له من مثل Mehlich3P/Q_{max}.

وعند الرجوع إلى الجدول (3) لوحظ ارتفاع PSI للترب (3، 5، 16) بقيم تزيد عن 50 L.Kg⁻¹ مما يعتبر مؤشراً على انخفاض سعة الامصاص العظمى نسبياً (156 و 249) من أجل الترتين 3 و 5 بالترتيب أو انخفاض طاقة الترب على امتصاص الفوسفور (0.011) من أجل التربة 16 أو من جهة أخرى تشبع المواقع الامصاصية بالفوسفور المضاف نتيجة لعمليات التسميد العضوي والمعدني، وهذا يعود أصلاً إلى أن الترب المذكورة ذات قيمة P_{ols} عالية.

العلاقة بين خصائص التربة وثوابت امتصاص الفوسفور

يتأثر امتصاص الفوسفور بخصائص التربة و مكوناتها وبخاصة المحتوى الطيني، (McBride 1994) وأكاسيد الحديد والألمنيوم (Ryan et al, 1985). يتجلى هذا التأثير على كل من ألفة الامصاص (b) وكمية الامصاص العظمى (Q_{max}).

يبين الجدول (4) تأثير خصائص التربة المختلفة على ثوابت الامصاص (K_f, Q_{max}, PSI) حيث يظهر الجدول غياب الارتباط المعنوي بين خصائص التربة و ثابت امتصاص لانغمير الذي يعبر عن ألفة الامصاص، وكذلك الأمر بالنسبة للامتصاص الأعظمي فضلاً عن التأثير المعنوي الايجابي لمحتوى التربة الطيني على كمية الامصاص العظمى (0.646**) والتأثير المعنوي السلبي للمادة العضوية مع معامل ارتباط فرويندليش (-0.438*)، ما يؤكد الأثر التنافسي بين المكونات العضوية والفوسفات على مواقع الامصاص من جهة أخرى بينما لم تكن علاقة الارتباط معنوية بين خصائص التربة المدروسة وثوابت الامصاص.

جدول (3): دليل امتصاص الفوسفور للترب المدروسة

Soil	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
PSI ⁽¹⁾ _(ols)	7.87	13.51	89.50	35.65	78.32	9.31	15.63	8.26	21.01	4.65	4.63	20.85
Soil	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
PSI	18.97	23.03	13.89	58.51	7.16	6.00	4.84	0.48	7.89	22.39	7.87	

(¹): تم حساب PSI وفقاً لـ (Zhou & Li 2001)

وقد أخفت غلبة الترسيب على الامصاص تأثير مكونات التربة على عملية الامصاص. وبشكل معاكس أظهر استخدام دليل امتصاص الفوسفور تأثير مكونات التربة على عملية الامصاص، كما أظهر الدليل بشكل واضح تأثير خصائص التربة على امتصاص الفوسفور، فقد وجد بالرجوع إلى الجدول (4) ظهر أن علاقة الارتباط جيدة وإيجابية بين دليل الامصاص والمادة العضوية (0.599**) ما يؤكد بوضوح أثر المادة العضوية في إتاحة الفوسفور

في التربة من المحتمل أن يكون من المادة العضوية التي تقوم بتغطية المواقع الامصاصية للفوسفور ومحددة إياها وبالتالي التقليل من ادمصاصه، بينما كانت علاقة الارتباط والطين أيضاً معنوية قوية وإيجابية لكنها كانت سلبية مع دليل ادمصاص الفوسفور (-0.436*) وهذا دليل آخر على دور الجزء الطيني (والمقصود هنا الطين الفيزيائي وليس السليكاتي) في ادمصاص الفوسفور والتقليل من إتاحتها لذلك كانت العلاقة سلبية مع دليل ادمصاص الفوسفور.

جدول (4) معاملات الارتباط بين خصائص التربة و ثوابت الامصاص

	Q_{max} (mg.Kg ⁻¹)	K_L	Rf	PSI _(ols) (%)
pH (DW)	0.243	0.104	0.308	-0.418(*)
OlsenP (mg.L ⁻¹)	-0.171	-0.162	-0.254	0.435(*)
CaCO ₃ %	0.175	-0.102	0.202	-0.289
Organic Matter (%)	-0.195	0.081	- 0.438(*)	0.599(**)
Clay content (%)	0.646(**)	-0.135	0.246	-0.436(*)
CEC (meq.100g ⁻¹)	0.288	0.213	-0.156	-0.191
Fe CBD (mg.L ⁻¹)	0.241	-0.041	-0.138	0.019
Fe oxalate (mg.L ⁻¹)	0.178	-0.093	-0.109	-0.208
** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).				
* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).				

الاستنتاجات والتوصيات:

إن التربة ذات سعة الامصاص العالية للفوسفور soil sorption capacity تزيد من قوة ربط الفوسفور بالتربة وتزيد من تراكمه في ، وبالعكس فعندما نجد تركيز الفوسفور عالياً تزداد إمكانية فقد الفوسفور من التربة عندما تقترب سعة التربة إلى حد التشبع. كما وجد في ظروف التربة الحالية أن كربونات الكالسيوم تلعب دوراً أقل على ادمصاص الفوسفور من دور حبيبات الطين الذي ظهر جلياً عند دراسته مع كل من ثوابت الامصاص.

المراجع:

1. ALLEN B. L.; A. P. MALLARINO: *Relationships between Extractable Soil Phosphorus and Phosphorus Saturation after Long-Term Fertilizer or Manure Application*. Soil Sci. Soc. Am. J. 70: 2006, 454–463.
2. APPLETT, H.; N.T. COLEMAN; P. F. PRATT. *Interactions between organic components, minerals, and ions in volcanic ash- derived soils. II Effect of organic component on the adsorption of the phosphate*. Soil Sci. Soc. Am. J. 39: 1975,628-630.
3. BACHE, B.W., AND E.G. WILLIAMS. 1971. *A phosphate sorption index for soils*. J. Soil Sci. 22:289–301.
4. BORGGARD, O. K. ; S. S. JORGENSEN, J. P. MOBERG & B. RABEN -LANGE 1990: *Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminum and iron oxides in sandy soils*. Soil Science 41: 443-449.
5. CASSON, J. P. ; D. R. BENNETT, S. C. NOLAN, B. M. OLSON, AND G. R. ONTKEAN 2006: *Degree of Phosphorus Saturation Thresholds in Manure-Amended Soils of Alberta*. J. Environ. Qual. 35:2212–2221.
6. CASTRO; B & J. TORRENT 1995: *Phosphate availability in calcareous Vertisols and Inceptisols in relation to fertilizer type and soil*. Fertilizer Research 40: 109-119.

7. DAY, P.R. 1965 .*Particle Fractionation and particle size Analysis*. (In): Black, C.A. (Ed.) 1965. *Methods of soil Analysis*, Part I, Am. Soc. Agronomy and soil Sci. Soc. Am., Madison, WI.
8. EVANGELOU; V. P. 1998; *Soil and water chemistry; Principles and applications*. John Wiley & Sons, Inc. NY.Chapter2:185.
9. GUO, F. AND R. S. YOST 1999 : *Quantifying the available soil Phosphorus pool with the acid ammonium oxalate method*. Soil Sci. Soc. Am. J. 63,3:651-656.
10. GUPPY, C. N.; N. W. MENZIES, P. W. MOODY, F. P. C. BLAMEY 2005: *Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review*. Australian Journal of soil research, 43:189-202.
11. IGE D. V., O. O. AKINREMI, AND D. N. FLATTEN 2005: *Environmental index for estimating the risk of phosphorus loss in calcareous soils of Manitoba*. J. Environ. Qual. 34:1944-1951.
12. JACKSON, M.L., C.H. LIM, AND L.W. ZELAZNY. 1986. Oxides, hydroxides and aluminosilicates. p. 101-150. In A. Klute (ed.) *Methods of soil analysis*. Part 1. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
13. KLEINMAN, P. J. A., A. N. SHARPLEY, K. GARTLEY, W. M. JARRELL, S. KUO, R. G. MENON, R. MYERS, K. R. REDDY, AND E. O. SKOGLEY. 2001. *Inter laboratory comparison of soil phosphorus extracted by various soil test methods*. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 32:2325-2345.
14. KLEINMAN, P. J. A. AND A. N. SHARPLEY 2002:*Estimating soil phosphorus sorption saturation from mehlich-3 data*. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 33(11&12), 1825-1839.
15. LEYTEM; A.B. AND D.T. WESTERMANN 2003: *Phosphate sorption by pacific northwest calcareous soils*. Soil Science Vol. 168, No. 5: 368-375. ippincott Williams & Wilkins, Inc.
16. MASUD M. M.; M. MONIRUZZAMAN, N.C. SHIL, M. R. ISLAM AND M. A. SALEQUE. 2006. *Phosphorus sorption characteristics in some calcareous , non-calcareous and acid piedmont soils of Bangladesh*. Bull. Inst. Trop. Agr., Kyushu Univ. 29: 55-68.
17. MATTINGLY, G.E.G. 1965. *The influence of intensity and capacity factors on the availability of soil phosphate*. p. 1-9. In Tech. Bull. 13. Ministry of Agric., Fisheries, and Food, London. In J. P. Casson, D. R. Bennett, S. C. Nolan, B. M. Olson, and G. R. Ontkian 2006. *Degree of Phosphorus Saturation Thresholds in Manure-Amended Soils of Alberta*. J. Environ. Qual. 35:2212-2221.
18. MEHRA O. P. AND M. L. JACKSON 1960. *Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate*. Clays Clay Miner. 7:317-327.
19. MENON, R.G., S.H. CHIEN, L. L. HAMMOND. 1989. *The Pi soil Phosphorus tests; for new concept of soil phosphorus tests*, International Fertilizer Development Center.
20. MULLINS G. L. 1991: *Phosphorus sorption by four soils receiving long-term applications of fertilizers*.
21. MURPHY, J., AND J.P. RILEY. 1962. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. Anal. Chim. Acta 27:31-36.
22. NAIR, P.S., T.J. LOGAN, A.N. SHARPLEY, L.E. SOMMERS, M.A. TABATABAI, AND T.L. YUAN. 1984. *Inter laboratory comparison of a standardized phosphorus adsorption procedure*. J. Environ. Qual. 13:591-595.

23. PENA, F., AND TORRENT, J. 1990. Predicting Phosphate Sorption in the Soil of Mediterranean Regions. *Fertilizer Res.*, 23: 173-179
24. POLEMIO, M. AND ROADES, J.D. 1977. *Determining Cation Exchange capacity. A new procedure for calcareous and gypsiferous soils.* *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41:524-528.
25. PORTER, P. S.; C. A. SANCHEZ. 1992: *The effect of soil properties on Phosphorus sorption by Everglades Histosols, Soil Science* (vol 145, No.5:387-397).
26. PIERZYNSKI G. M. 2009 *Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters* 2th. Edition Southern Cooperative Series Bulletin No. 408 June, 2009.
27. ROBBINS C. W. ; L. L. FREEBORN, D. T. WESTERMANN 2000: *Organic Phosphorus Source Effects on Calcareous Soil Phosphorus and Organic Carbon.* *J. Environ. Qual.* 29:973-978.
28. RYAN, J.; D. CURTIN, AND M. A. CHEEMA 1985: *Significance of iron oxides and calcium carbonate particle size in phosphate sorption by calcareous soils.* *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49:74-76.
29. SAMADI A. 2006. *Phosphorus Sorption Characteristics in Relation to Soil Properties in Some Calcareous Soils of Western Azarbaijan Province.* *J. Agric. Sci. Technol.* 8: 251-264.
30. SHARPLEY, A.N., S.J. SMITH, B.A. STEWART, AND A.C. MATHERS. 1984. *Forms of phosphorus in soils receiving cattle feedlot waste.* *J. Environ. Qual.* 13:211-215.
31. SHARPLEY, A.N. 1995. *Dependence of runoff phosphorus on extractable soil phosphorus.* *J. Environ. Qual.* 24:920-926.
32. SOIL CONSERVATION SERVICE 1992. *Soil Survey Laboratory Methods Manual.* USDA-SCS Soil Surv. Invest. Rep. no. 42, v. 2. US Govt. Print. Office, Washington, DC.
33. SPARKS K. M., 1995. *Environmental soil chemistry.* Academic press. Inc. 267p.
34. THOMAS SIMS, J. 2000: *Soil Test Phosphorus: Olsen P.* In : G.M. Pierzynski (ed.)2000: *Methods for P Analysis,* Southern Cooperative Series Bulletin No. 396.
35. UNIVERSITY OF MANITOBA AND AAFC BRANDON RESEARCH CENTRE, 2003. *Acceptable Phosphorus Concentrations in Soils and Impact on the Risk of Phosphorus Transfer from Manure Amended Soils to Surface Waters. A review of literature for the Manitoba livestock manure management initiative phase 1 of MLMMI project #02-HERS-01.*
36. WANDRUSZKA R. V.2006. *Phosphorus retention in calcareous soils and the effect of organic matter on its mobility.* *Geochemical Transactions* 2006, 7:6 doi:10.1186/1467-4866-7-6.
37. WALKLEY, A. AND BLACK, I.A 1934. *An examination of the digestion method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method.* *Soil Sci.*, 37:29-38. (In):Black, C.A. (Ed.) 1965. *Methods of soil Analysis, Part I,* Am. Soc. Agronomy and soil Sci. Soc. Am., Madison, WI.
38. WESTERMANN D. T. 1992: *Lime Effects on Phosphorus Availability in a Calcareous Soil,* *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56:489-494.
39. VADAS, P. A.; P. J. A. KLEINMAN, A. N. SHARPLEY, AND B. L. TURNER 2005. *Relating Soil Phosphorus to Dissolved Phosphorus in Runoff: A Single Extraction Coefficient for Water Quality Modeling.* *J. Environ. Qual.* 34:572-580.
40. ZHOU M., AND Y. LI 2001: *Phosphorus-sorption characteristics of calcareous soils and limestone from the southern Everglades and adjacent farmlands.* *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 65: 1404-1412.