สวพ-ว-4(1)

เลขที่เอกสาร: 61120135610374000

ใบนำส่งรายงานวิจัย

เลขที่รับ(สวพ).....

วันที่รับ.....

ขอส่งรายงานวิจัย มก. ประจำปีงบประมาณ (1) 2556

(2) ลักษณะโครงการ เป็นโครงการวิจัยเดี่ยว รหัส พ-ท(ด)41.56 ชื่อโครงการ การดูดซับและปลดปล่อยฟอสฟอรัสของดินกรดที่ดอน ที่ปรับปรุงโดยใช้หินฟอสเฟต

(3) หัวหน้าโครงการ ศ.อัญชลี สุทธิประการ

(4) หน่วยงาน ภาควิชาปฐพีวิทยา คณะเกษตร บางเขน

(5) ประเภทโครงการวิจัย โครงการวิจัยเชิงพื้นที่ โครงการวิจัยสาขาเกษตรศาสตร์

(6) รายงานที่ส่ง รายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์ (ฉบับจริง) จำนวน 3 ชุด พร้อม CD/Diskette 5 แผ่น

(7) การเผยแพร่ผลงานวิจัย ประสงค์ให้ สวพ. เผยแพร่ได้

ลงชื่อ.....

(ศ.อัญชลี สุทธิประการ)

หัวหน้าโครงการ

7 ส.ค. 2558

ใบรับรายงานวิจัย

เลขที่รับ(สวพ).....

วันที่รับ.....

ขอส่งรายงานวิจัย มก. ประจำปีงบประมาณ (1) 2556

(2) ลักษณะโครงการ เป็นโครงการวิจัยเดี่ยว รหัส พ-ท(ด)41.56 ชื่อโครงการ การดูดซับและปลดปล่อยฟอสฟอรัสของดินกรดที่ดอน ที่ปรับปรุงโดยใช้หินฟอสเฟต

(3) หัวหน้าโครงการ ศ.อัญชลี สุทธิประการ

(4) หน่วยงาน ภาควิชาปฐพีวิทยา คณะเกษตร บางเขน

(5) ประเภทโครงการวิจัย โครงการวิจัยเชิงพื้นที่ โครงการวิจัยสาขาเกษตรศาสตร์

(6) รายงานที่ส่ง รายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์ (ฉบับจริง) จำนวน 3 ชุด พร้อม CD/Diskette 5 แผ่น

(7) การเผยแพร่ผลงานวิจัย ประสงค์ให้ สวพ. เผยแพร่ได้

ลงชื่อ.....

(เจ้าหน้าที่สถาบันวิจัยและพัฒนา)

...../...../.....

รายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์
ทุนอุดหนุนวิจัย มก.ปีงบประมาณ 2556

รหัสโครงการวิจัย พ-ท(ด)41.56

การดูดซับและปลดปล่อยฟอสฟอรัสของดินกรดที่ดอน ที่ปรับปรุงโดยใช้หินฟอสเฟต

Phosphorus sorption and desorption of acid upland soils amended with rock phosphate

หัวหน้าโครงการ ศ.อัญชลี สุทธิประการ
หน่วยงานต้นสังกัด ภาควิชาปฐพีวิทยา คณะเกษตร บางเขน
หน่วยงานหลัก ภาควิชาปฐพีวิทยา คณะเกษตร บางเขน

แหล่งทุน : ทุนอุดหนุนวิจัย มก.
สถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

แบบรายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์
โครงการวิจัย (Project)
โครงการวิจัยทุนอุดหนุนวิจัย มก. ปีงบประมาณ 2556

ส่วนที่ 1 ข้อมูลโครงการวิจัย

1.1 รหัส พ-ท(ด)41.56 ชื่อโครงการวิจัย การดูดซับและปลดปล่อยฟอสฟอรัสของดินกรดที่ดอน ที่ปรับปรุงโดยใช้หินฟอสเฟต

1.2 ลักษณะโครงการ เป็นโครงการวิจัยเดี่ยว

1.3 ชื่อหัวหน้าโครงการ ศ.อัญชลี สุทธิประการ

1.4 หน่วยงานต้นสังกัด ภาควิชาปฐพีวิทยา คณะเกษตร บางเขน
หน่วยงานหลัก ภาควิชาปฐพีวิทยา คณะเกษตร บางเขน

1.5 ประเภทโครงการ โครงการวิจัยเชิงพื้นที่ โครงการวิจัยสาขาเกษตรศาสตร์

1.6 ระยะเวลาดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการ 1 ปี ปีงบประมาณ 2556

1.7 สถานที่ดำเนินงานวิจัย/เก็บข้อมูล

- 1) ศึกษาและเก็บตัวอย่างอัลทิซอลส์และออกซิซอลส์ ในเขตชายฝั่งทะเลตะวันออกเฉียงใต้ ภายใต้สภาพภูมิอากาศมรสุมเขตร้อน ซึ่งจะมีลักษณะดินที่สามารถใช้กับภาคใต้ของประเทศไทยด้วย

2) การวิเคราะห์ตัวอย่าง บ่มตัวอย่างและและวิเคราะห์ข้อมูล ณ ห้องปฏิบัติการของภาควิชาปฐพีวิทยา คณะเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน

1.8 งบประมาณรวมตลอดโครงการ 300,000.00 บาท ประกอบด้วย
ปีงบประมาณ 2556 ได้รับ 300,000.00 บาท

1.9 วัตถุประสงค์โครงการวิจัย

1. ทดสอบการละลายได้ของหินฟอสเฟต และเปรียบเทียบการละลายระยะสั้นและระยะยาว เพื่อกำหนดศักยภาพของหินฟอสเฟตในการใช้โดยตรงกับดินกรดที่ดอน

2. กำหนดลักษณะการดูดซับ และปลดปล่อยฟอสฟอรัสในดินบน และดินล่างของดินกรดที่ดอนที่มีพื้นที่กว้างขวาง เป็นดินในอันดับอัลทิซอลส์และออกซิซอลส์

3. เพื่อประเมินการปลดปล่อยฟอสฟอรัสของดินกรดที่ดอนบางชนิด ที่ปรับปรุงโดยการบ่มด้วยหินฟอสเฟตเป็นช่วงเวลานาน

1.10 เป้าหมายผลงานวิจัยตลอดโครงการ

ปีงบประมาณ	เดือนที่	ผลงานวิจัยที่คาดว่าจะได้
2556	1-6	รวบรวมข้อมูลพื้นฐาน เลือกพื้นที่และวางแผนเก็บตัวอย่างดิน และหินฟอสเฟต การศึกษาภาคสนามและเก็บตัวอย่างดินเน้นอัลทิซอลส์ ออก

ซอลส์ และเก็บตัวอย่างหินฟอสเฟตจากแหล่งต่าง ๆ กับวิเคราะห์ตัวอ
และสมบัติของหินฟอสเฟต บางส่วน และรายงานความก้าวหน้า

7-12 วิเคราะห์ตัวอย่างดินและสมบัติของหินฟอสเฟต (ต่อ) บ่มดินและเก็บ
ตัวอย่างวิเคราะห์ตามกำหนดเวลา การวิเคราะห์ข้อมูล เตรียมรายงาน
สมบูรณ์ และเผยแพร่ผลงานวิจัย

1.11 สรุปผลการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการ

- วัตถุประสงค์ (ตามแผน)

1.1. ศึกษาข้อมูลเบื้องต้น

2. เลือกพื้นที่และเก็บตัวอย่างดินภาคสนามของอัลทิซอลส์และออกซิซอลส์ ในเขตชายฝั่งทะเลตะวันออกเฉียงใต้ ภายใต้สภาพภูมิอากาศมรสุมเขตร้อน ซึ่งจะมีลักษณะดินที่สามารถใช้กับภาคใต้ของประเทศไทยด้วย

3. เก็บและรวบรวมตัวอย่างหินฟอสเฟตจากราชบุรี กาญจนบุรี ร้อยเอ็ด และหินฟอสเฟตจาก North Carolina, USA

4. วิเคราะห์ตัวอย่างดินทางกายภาพ เคมี และแร่วิทยา และวิเคราะห์ตัวอย่างหินฟอสเฟตทางเคมีและทางแร่วิทยา

2.1. วิเคราะห์ตัวอย่างดินทางกายภาพ เคมี และแร่วิทยา และวิเคราะห์ตัวอย่างหินฟอสเฟตทางเคมีและทางแร่วิทยา (ต่อ)

2. บ่มดินกับหินฟอสเฟต เพื่อศึกษาการปลดปล่อยฟอสฟอรัสจากหินฟอสเฟตสู่ดิน

3. วิเคราะห์ข้อมูล

4. สรุปผลการศึกษา

- เป้าหมาย/ผลที่คาด (ตามแผน)

1.1. ได้ข้อมูลพื้นฐานสำหรับการวิจัยในหัวข้อที่เสนอ

2. ได้ข้อมูลชนิดดินและได้ตัวอย่างดินที่ใช้ในการศึกษา

3. ได้ตัวอย่างหินฟอสเฟตจากสถานที่ต่าง ๆ

4. ได้ข้อมูล ลักษณะ และองค์ประกอบของดินและหินฟอสเฟต ได้ผลวิเคราะห์ประมาณครึ่งหนึ่งของตัวอย่างทั้งหมด

2.1. ได้ข้อมูล ลักษณะ และองค์ประกอบของดินและหินฟอสเฟต ได้ผลวิเคราะห์ที่เหลือทั้งหมด

2. ได้ผลการปลดปล่อยฟอสฟอรัสจากหินฟอสเฟตสู่ดิน ตามชนิดของดินและชนิดของหินฟอสเฟต

3. ได้ผลการวิจัยเกี่ยวกับการปลดปล่อยฟอสฟอรัสจากหินฟอสเฟตชนิดต่าง ๆ สู่ดินชนิดต่าง ๆ

4. ได้รายงานฉบับสมบูรณ์ และเขียนบทความรายงานวิจัยเพื่อการตีพิมพ์ในวารสาร

- ผลการดำเนินงาน (ปฏิบัติได้จริง)

1.ได้ผลตามเป้าหมายที่วางไว้

2.ได้ผลครบถ้วนตามที่ได้กำหนดไว้

1.12 ผลการดำเนินงานวิจัยเป็นไปตามแผนหรือไม่ อย่างไร

- เป็นไปตามแผน

1.13 ปัญหา อุปสรรคในการดำเนินงาน และแนวทางแก้ไข

- ไม่มีปัญหาและอุปสรรค

1.14 สรุปผลการดำเนินงานตามวัตถุประสงค์

- บรรลุ

1.15 ผลผลิต/สิ่งที่ได้จากการวิจัย (Outputs)

- หัวเรื่องวิทยานิพนธ์

Phosphorus sorption and desorption of acid soils amended with phosphate rocks

1.16 จุดเด่นของผลงานวิจัย / ผลผลิต / สิ่งที่ได้จากการวิจัย (outputs)

- แก้ปัญหาและพัฒนาประเทศตามประเด็นยุทธศาสตร์หลักของแผนบริหารราชการแผ่นดิน

ยุทธศาสตร์การพัฒนาบนฐานความหลากหลายทางชีวภาพและการสร้างความมั่นคงของฐานทรัพยากรและสิ่งแวดล้อม

- สร้างนักวิจัยหน้าใหม่/พัฒนานักวิจัย

พัฒนานักวิจัยให้มีองค์ความรู้ด้านการเกษตรเพิ่มขึ้นในระดับก้าวหน้า

- มีการนำไปใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลาย

เป็นข้อมูลและองค์ความรู้ที่มีความละเอียด และสามารถนำไปใช้ได้อย่างแพร่หลาย

- ก่อให้เกิดมูลค่าเพิ่มทางเศรษฐกิจ และคุณค่าเพิ่มทางสังคมและวัฒนธรรม

สามารถใช้หินฟอสเฟตในทางเกษตรได้อย่างถูกวิธีและมีประสิทธิภาพ

1.17 การนำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์ (Outcomes)

1. การนำผลการวิจัยไปเผยแพร่/ถ่ายทอด

1.1 วารสารวิชาการระดับชาติ/วารสารวิชาการระดับนานาชาติ

-

1.2 นำเสนอในการประชุม/สัมมนาระดับชาติและนานาชาติ

-

1.3 เผยแพร่ผลงานในรูปแบบการจัดนิทรรศการ

-

1.4 บทความ

-

1.5 จัดอบรมถ่ายทอด

-

1.6 นำเสนอทางสื่อผสม

-

1.7 ภาครัฐนำไปใช้กำหนดแผน/นโยบาย

-

1.8 มีผู้นำผลงานวิจัยไปอ้างอิง

-

1.9 อื่นๆ

-

2. เป้าหมายการนำผลลัพธ์ / ผลสำเร็จที่ได้ / หรือคาดว่าจะได้จากการวิจัยไปใช้ประโยชน์

1 . ด้านการศึกษา/เสริมการเรียนการสอน

- เสริมการเรียนการสอนด้านดิน-ปุ๋ย และการผลิตพืชเขตร้อน

2 . ด้านการเกษตร

- แนวทางการจัดการดินทางการเกษตรอินทรีย์ โดยใช้หินฟอสเฟตเป็นแหล่งฟอสฟอรัสในดินกรดที่ดอน

3 . ด้านทรัพยากรธรรมชาติ/สิ่งแวดล้อม

- การใช้หินฟอสเฟตที่ถูกวิธีกับดินกรดที่ดอน

1.18 ผลกระทบ (Impact) ที่เกิดจากการนำผลการวิจัยไปใช้ สอดคล้องกับยุทธศาสตร์ด้านใด

- ยุทศาสตร์การบริหารราชการแผ่นดิน (พ.ศ.2548 - 2551)

1 . ยุทธศาสตร์การพัฒนาบนฐานความหลากหลายทางชีวภาพและการสร้างความมั่นคงของฐานทรัพยากรและสิ่งแวดล้อม

เป้าประสงค์ การรักษาฐานทรัพยากรและความสมดุลของระบบนิเวศน์

2 . ยุทธศาสตร์การปรับโครงสร้างเศรษฐกิจให้สมดุลและยั่งยืน

เป้าประสงค์ การปรับโครงสร้างการผลิตเพื่อเพิ่มผลิตภาพ และคุณค่าของสินค้าและบริการบนฐานความรู้และความเป็นไทย

3 . ยุทธศาสตร์การสร้างความเข้มแข็งของชุมชนและสังคมให้เป็นรากฐานที่มั่นคงของประเทศ

เป้าประสงค์ การเสริมสร้างศักยภาพของชุมชน ในการอยู่ร่วมกันกับทรัพยากรธรรมชาติ และสิ่งแวดล้อมอย่างสันติและเกื้อกูล

- นโยบายและยุทธศาสตร์การวิจัยของชาติ (พ.ศ.2551 - 2553)

ยุทธศาสตร์การวิจัยที่ 3 การอนุรักษ์ เสริมสร้าง และพัฒนาทุนทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม

กลยุทธ์การวิจัยที่ 2 สร้างองค์ความรู้เกี่ยวกับทรัพยากรดินและทรัพยากรธรณี

แผนงานวิจัยที่ 1 การวิจัยเกี่ยวกับทรัพยากรดินและวิทยาศาสตร์ทางดิน

1.19 การรับความคุ้มครองทรัพย์สินทางปัญญา

-

1.20 การได้รับรางวัล

-

1.21 งานที่จะทำต่อไป

- ส่งรายงานฉบับสมบูรณ์ (ฉบับจริง)

1.22 คำชี้แจงแพิ่มเติม

-

1.23 ได้แนบรายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์ของโครงการ (Project) ตามหัวข้อในส่วนที่ 2 มาด้วยแล้ว

ลงชื่อ.....หัวหน้าโครงการ

(ศ.อัญชลี สุทธิประการ)

7 ส.ค. 2558

ส่วนที่ 2 **รายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์**
โครงการวิจัยทุนอุดหนุนวิจัย มก. ปีงบประมาณ 2556

โครงการวิจัยรหัส พ-ท(ด)41.56

การดูดซับและปลดปล่อยฟอสฟอรัสของดินกรดที่ดอน ที่ปรับปรุงโดยใช้หินฟอสเฟต

Phosphorus sorption and desorption of acid upland soils amended with rock phosphate

(1)อัญชลี สุทธิประการ, (2)เอิบ เขียวรื่นรมณ์, (3)รฐนนท์ เจริญชาศรี, (4)วันเพ็ญ วิริยะกิจนทีกุล

(1)Anchalee Suddhiprakarn, (2)Irb Kheoruenromne, (3)Rathanont Jaroenchasri, (4)

บทคัดย่อ

ปัญหาที่สำคัญในการเกษตรอย่างหนึ่งคือ การขาดฟอสฟอรัสในดินที่เป็นกรดในเขตร้อน ซึ่งเป็นปัจจัยจำกัดการเจริญเติบโตของพืช และผลิตภาพของดิน หินฟอสเฟตเป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่มักใช้เป็นปุ๋ยฟอสฟอรัสทางเลือกในดินเหล่านี้ และมีการทดสอบโดยการบ่มดินกับหินฟอสเฟต เพื่อประเมินความเป็นไปได้ และความเหมาะสมต่อการใช้ การศึกษาในครั้งนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะ 1) ประเมินความเหมาะสมของดินต่อการใช้หินฟอสเฟตเป็นปุ๋ยฟอสฟอรัส 2) ศึกษาการละลายของหินฟอสเฟตที่ให้ฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์แก่ดิน และ 3) ทำการบ่มดินกับหินฟอสเฟตเพื่อประเมินประสิทธิภาพระยะยาวของหินฟอสเฟตในการให้ฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ต่อดิน การศึกษาประกอบด้วยการวิเคราะห์สมบัติของดินอย่างละเอียดโดยวิธีมาตรฐาน วิเคราะห์สมบัติของหินฟอสเฟตและการละลายของหินฟอสเฟต และทำการบ่มดินกับหินฟอสเฟตที่มีลักษณะเชิงแร่ฟอสเฟตที่แตกต่างกัน ร่วมกับการใช้โมโนแคลเซียมฟอสเฟต (MCP) ในการศึกษาใช้ดินกรด 18 ชนิด และหินฟอสเฟตไทย 3 ชนิด กับ North Carolina phosphate rock (NCR-PR) เป็นตัวอย่างเปรียบเทียบกับ MCP

ผลการศึกษาพบว่าดินเป็นกรดจัด มีค่าพีเอช 3.5-5.8 และมีสภาพกรดที่แลกเปลี่ยนได้สูง มีฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ต่ำ (< 20 mg P kg-1 สกัดโดยวิธี Bray II) มีแคลเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ต่ำ (?3 cmol kg-1) มีระดับการดูดซับสูงสุด 2 ระดับ คือระดับสูง มีพิสัย 217 ถึง 385 ?g g -1 และระดับต่ำพิสัย 4 ถึง 164 ?g g-1 ขึ้นอยู่กับปริมาณของดินเหนียว และออกไซด์ของเหล็กและอะลูมินัมที่เป็นองค์ประกอบ ดินทุกชนิดมีแร่เคโอลิไนต์ เป็นแร่หลักในกลุ่มอนุภาคขนาดดินเหนียว แร่อื่น ๆ ที่พบในดินบางชนิดที่มีผลต่อการดูดซับฟอสเฟตคืออิลไลต์ ฮีมาไทต์ เกอร์ไทต์ และกิบบ์ไซต์ ดินแทบทุกชนิดมีความเหมาะสมต่อการใช้หินฟอสเฟต

หินฟอสเฟตไทย 3 ชนิด มีแร่ฟอสเฟตที่แตกต่างกัน หินฟอสเฟตราชบุรี (Rat-PR) มีแร่ hydroxy-apatite หินฟอสเฟตกาญจนบุรี (Kan-PR) มีแร่ hydroxyapatite และ crandallite และหินฟอเฟตร้อยเอ็ด (Roi-PR) มีแร่ variscite และ crandallite สำหรับหินฟอสเฟตอ้างอิง NCR-PR มีแร่ francolite เป็นองค์ประกอบ ชนิดของแร่ฟอสเฟตวิเคราะห์ยืนยันโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

และกล้องจุลทรรศอิเล็กตรอนส่องกราด ซึ่งพบว่า francolite ใน NCR-PR มีลักษณะใกล้เคียงกับอะพาไทต์ที่มี a-value 9,336 ? hydroxyapatite ใน Rat-PR และ Kan-PR มีลักษณะใกล้เคียงกับ hydroxyapatite โดยมี a-values 9.428 และ 9.406 ? ตามลำดับ จลนพลศาสตร์การละลายของหินฟอสเฟตในกรดฟอร์มิก 2% (2% FA) กรดซิทริก 2% (2% CA) แอมโมเนียมซิเทรตที่เป็นกลาง (NAC) และ DI-water พบว่า อัตราการละลายของฟอสเฟตจากหินฟอสเฟตใน 2% FA, 2% CA, NAC และ DI-water จากมากไปหาน้อย คือ NCR-PR > Rat-PR > Kan-PR > Roi-PR และ Roi-PR มีการละลายต่ำมาก และไม่เหมาะสมกับการใช้ทางการเกษตร

ผลการบ่มดินกับหินฟอสเฟตต่าง ๆ และ MCP พบว่า หินฟอสเฟต และ MCP ให้ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์สูงสุดใน 14 วัน ของการบ่ม การเพิ่มของ bicarbonate extractable P (? PBC) สูงสุดในการบ่มด้วย NCR-PR และลดหลั่นตามลำดับ คือ Rat-PR, Kan-PR และ Roi-PR ปัจจัยหลักที่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์คือ แร่ฟอสเฟตในหินฟอสเฟต สำหรับปัจจัยอื่น ๆ ที่มีผลคือความจุของดินที่จะดูดซับฟอสฟอรัส และปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ที่มีอยู่แล้วในดิน นอกจากนี้ พบว่า NCR-PR และ Rat-PR ได้เพิ่มระดับความเป็นประโยชน์ของฟอสฟอรัส ในช่วงสุดท้ายของการบ่มดิน 112 วัน ซึ่งเหมาะสมต่อการใช้ระยะยาวทางการเกษตร

คำสำคัญ : ดินกรดที่ดอน , การดูดซับฟอสฟอรัส , หินฟอสเฟต , ไฮดรอกซีอะพาไทต์ , แครนดัลไลต์ , วาริสไซต์ , ฟอสฟอรัสที่สกัดได้โดยไบคาร์บอเนต

ABSTRACT

One of major problems in agriculture is phosphorus deficiency in tropical acid soils. This constrains crop growth and soil productivity. Rock phosphate is a material commonly used as an alternative phosphorus fertilizer for these soils. An incubation of soils with phosphate rocks is a technique used to assess feasibility and suitability of rock phosphate for agronomic use. This study has 3 objectives 1) suitability assessment of soils to be applied with rock phosphates as phosphorus fertilizer, 2) assessment on dissolution of phosphate rocks providing available phosphorus to the soils and 3) incubation of soils with phosphate rocks to assess long-term effectiveness of phosphate rock to release available phosphorus to the soils. Methods of study included detailed analysis of soil properties by standard methods, analysis of phosphate rock properties and phosphate rock dissolution and soil incubation with phosphate rocks containing different phosphate mineralogy along with the use of mono-calcium phosphate (MCP). The study employed 18 acid soils, three Thai phosphate rocks and North Carolina phosphate rocks as reference and with MCP.

Results of the study revealed that all soils are strongly acidic with pH 3.5 to 5.8 having high exchangeable acidity. They have low available phosphorus (<2 mg P kg-1 extracted

by Bray II method). Low exchangeable calcium (?3 cmol kg-1). They have two levels of phosphorus sorption maximum. The first level is high ranging from 217 to 385 ?g g-1 and the second is low ranging from 4 to 164 ?g g-1 depending on their contents of clay and oxides of iron and aluminum. All soils have kaolinite as the dominant mineral in their clay fraction. Other minerals found in some soils influencing P sorption were illite, hematite, goethite and gibbsite. Most tsoils are suitable for direct application of phosphate rocks.

The three Thai phosphate rocks have different phosphate minerals. Ratchaburi PR (Rat-PR) contains hydroxyapatite. Kanchanaburi PR (Kan-PR) contains hydroxyapatite and crandallite and Roi-Et PR (Roi-PR) contains variscite and crandallite while the reference NCR-PR contains francolite. The types of phosphate minerals were verified by X-rays diffraction and scanning electron microscope techniques. The results showed that francolite in NCR-PR is close to the ideal apatite with an a-value of 9.336 ?, hydroxyapatite in Rat-PR and Kan-PR is close to ideal hydroxyapatite with the a-values of 9.428 and 9.406 ?, respectively. The dissolution kinetics of phosphate rocks (PRs) in 2% formic acid (2% FA), 2% citric acid (2% CA), neutral ammonium citrate (NAC) and deionized (DI) water in descending order are NCR-PR > Rat-PR > Kan-PR > Roi-PR and Roi-PR is very poorly soluble and unsuitable for direct application in agriculture.

Results on incubation of soil/PR mixtures clearly showed that all PRs and MCP treatments give the highest amounts of available P (?PBC) at 14 days of incubation. The highest ?PBC is from NCR-PR followed by Rat-PR, Kan-PR and Roi-PR. The main factor affecting the increases of available P is the type of phosphate mineral in PR. Other factors that affected PR dissolution and available of released P include the capacity of soils to adsorb P and the amount of available P originally in the soils. In addition, NCR-PR and Rat-PR increased the available P level at the end of 112 days soil incubation, therefore they are suitable for long-term application in agriculture.

Key words : upland acid soils , phosphorus sorption , phosphate rocks , hydroxyapatite , crandallite , variscite , bicarbonate extractable phosphorus

---

(1)ภาควิชาปฐพีวิทยา คณะเกษตร บางเขน

(1)Faculty of Agriculture

(2)คณะเกษตร บางเขน

(2)Faculty of Agriculture

(3)คณะเกษตร บางเขน

(3)Faculty of Agriculture

(4)กรมพัฒนาที่ดิน

(4)

รายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์ (ฉบับจริง)

โครงการวิจัยทุนอุดหนุนวิจัย มก. ปีงบประมาณ 2556

โครงการวิจัยเชิงพื้นที่

รหัส พ-ท(ด)41.56

ชื่อโครงการวิจัย:

การดูดซับและปลดปล่อยฟอสฟอรัสของดินกรดที่ดอนที่ปรับปรุงโดยใช้หินฟอสเฟต

Phosphorus sorption and desorption of acid upland soils amended with rock phosphate

หัวหน้าโครงการ: อัญชลี สุทธิประการ

ภาควิชาปฐพีวิทยา คณะเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

รายงานฉบับสมบูรณ์ (ฉบับจริง)
โครงการวิจัยทุนอุดหนุนวิจัย มก. ปีงบประมาณ 2556 (โครงการวิจัย 1 ปี)
รหัสโครงการวิจัย พ-ท(ด)41.56

ชื่อโครงการวิจัย: การดูดซับและปลดปล่อยฟอสฟอรัสของดินกรดที่ดอนที่ปรับปรุงโดยใช้หินฟอสเฟต

Phosphorus sorption and desorption of acid upland soils amended with rock phosphate

อัญชลี สุทธิประการ[1], เอิบ เขียวรื่นรมณ์[1], วันเพ็ญ วิริยะกิจนทีกุล[2] และ รฐนนท์ เจริญชาศรี[1]

Anchalee Suddhiprakarn[1], Irb Kheoruenromne[1], Wanpen Wiriyakitnateekul[2] and Ratanont Charoenchasri[1]

บทคัดย่อ

ปัญหาที่สำคัญในการเกษตรอย่างหนึ่งคือ การขาดฟอสฟอรัสในดินที่เป็นกรดในเขตร้อน ซึ่งเป็นปัจจัยจำกัดการเจริญเติบโตของพืช และผลิตภาพของดิน หินฟอสเฟตเป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่มักใช้เป็นปุ๋ยฟอสฟอรัสทางเลือกในดินเหล่านี้ และมีการทดสอบโดยการบ่มดินกับหินฟอสเฟต เพื่อประเมินความเป็นไปได้ และความเหมาะสมต่อการใช้ การศึกษาในครั้งนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะ 1) ประเมินความเหมาะสมของดินต่อการใช้หินฟอสเฟตเป็นปุ๋ยฟอสฟอรัส 2) ศึกษาการละลายของหินฟอสเฟตที่ให้ฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์แก่ดิน และ 3) ทำการบ่มดินกับหินฟอสเฟตเพื่อประเมินประสิทธิภาพระยะยาวของหินฟอสเฟตในการให้ฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ต่อดิน การศึกษาประกอบด้วยการวิเคราะห์สมบัติของดินอย่างละเอียดโดยวิธีมาตรฐาน วิเคราะห์สมบัติของหินฟอสเฟตและการละลายของหินฟอสเฟต และทำการบ่มดินกับหินฟอสเฟตที่มีลักษณะเชิงแร่ฟอสเฟตที่แตกต่างกัน ร่วมกับการใช้โมโนแคลเซียมฟอสเฟต (MCP) ในการศึกษาใช้ดินกรด 18 ชนิด และหินฟอสเฟตไทย 3 ชนิด กับ North Carolina phosphate rock (NCR-PR) เป็นตัวอย่างเปรียบเทียบกับ MCP

ผลการศึกษาพบว่าดินเป็นกรดจัด มีค่าพีเอช 3.5-5.8 และมีสภาพกรดที่แลกเปลี่ยนได้สูง มีฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ต่ำ (< 20 mg P kg^{-1} สกัดโดยวิธี Bray II) มีแคลเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ต่ำ (≤3 cmol kg^{-1}) มีระดับการดูดซับสูงสุด 2 ระดับ คือระดับสูง มีพิสัย 217 ถึง 385 μg g^{-1} และระดับต่ำพิสัย 4 ถึง 164 μg g^{-1} ขึ้นอยู่กับปริมาณของดินเหนียว และออกไซด์ของเหล็กและอะลูมินัมที่เป็นองค์ประกอบ ดินทุกชนิดมีแร่เคโอลิไนต์เป็นแร่หลักในกลุ่มอนุภาคขนาดดินเหนียว แร่อื่น ๆ ที่พบในดินบางชนิดที่มีผลต่อการดูดซับฟอสเฟตคืออิลไลต์ ฮีมาไทต์ เกอร์ไทต์ และกิบบ์ไซต์ ดินแทบทุกชนิดมีความเหมาะสมต่อการใช้หินฟอสเฟต

หินฟอสเฟตไทย 3 ชนิด มีแร่ฟอสเฟตที่แตกต่างกัน หินฟอสเฟตราชบุรี (Rat-PR) มีแร่ hydroxy-apatite หินฟอสเฟตกาญจนบุรี (Kan-PR) มีแร่ hydroxyapatite และ crandallite และหินฟอเฟตร้อยเอ็ด (Roi-PR) มีแร่ variscite และ crandallite สำหรับหินฟอสเฟตอ้างอิง NCR-PR มีแร่ francolite เป็นองค์ประกอบ ชนิดของแร่ฟอสเฟตวิเคราะห์ยืนยันโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศ-

[1] ภาควิชาปฐพีวิทยา คณะเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
[2] สำนักวิทยาศาสตร์เพื่อการพัฒนาที่ดิน กรมพัฒนาที่ดิน กระทรวงเกษตรและสหกรณ์

อิเล็กตรอนส่องกราด ซึ่งพบว่า francolite ใน NCR-PR มีลักษณะใกล้เคียงกับอะพาไทต์ที่มี a-value 9,336 Å hydroxyapatite ใน Rat-PR และ Kan-PR มีลักษณะใกล้เคียงกับ hydroxyapatite โดยมี a-values 9.428 และ 9.406 Å ตามลำดับ จลนพลศาสตร์การละลายของหินฟอสเฟตในกรดฟอร์มิก 2% (2% FA) กรดซิทริก 2% (2% CA) แอมโมเนียมซิเทรตที่เป็นกลาง (NAC) และ DI-water พบว่า อัตราการละลายของฟอสเฟตจากหินฟอสเฟตใน 2% FA, 2% CA, NAC และ DI-water จากมากไปหาน้อย คือ NCR-PR > Rat-PR > Kan-PR > Roi-PR และ Roi-PR มีการละลายต่ำมาก และไม่เหมาะสมกับการใช้ทางการเกษตร

ผลการบ่มดินกับหินฟอสเฟตต่าง ๆ และ MCP พบว่า หินฟอสเฟต และ MCP ให้ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์สูงสุดใน 14 วัน ของการบ่ม การเพิ่มของ bicarbonate extractable P (ΔP_{BC}) สูงสุดในการบ่มด้วย NCR-PR และลดหลั่นตามลำดับ คือ Rat-PR, Kan-PR และ Roi-PR ปัจจัยหลักที่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์คือ แร่ฟอสเฟตในหินฟอสเฟต สำหรับปัจจัยอื่น ๆ ที่มีผลคือความจุของดินที่จะดูดซับฟอสฟอรัส และปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ที่มีอยู่แล้วในดิน นอกจากนี้ พบว่า NCR-PR และ Rat-PR ได้เพิ่มระดับความเป็นประโยชน์ของฟอสฟอรัส ในช่วงสุดท้ายของการบ่มดิน 112 วัน ซึ่งเหมาะสมต่อการใช้ระยะยาวทางการเกษตร

คำสำคัญ: ดินกรดที่ดอน การดูดซับฟอสฟอรัส หินฟอสเฟต ไฮดรอกซีอะพาไทต์ แครนดัลไลต์ วาริสไซต์ ฟอสฟอรัสที่สกัดได้โดยไบคาร์บอเนต

ABSTRACT

One of major problems in agriculture is phosphorus deficiency in tropical acid soils. This constrains crop growth and soil productivity. Rock phosphate is a material commonly used as an alternative phosphorus fertilizer for these soils. An incubation of soils with phosphate rocks is a technique used to assess feasibility and suitability of rock phosphate for agronomic use. This study has 3 objectives 1) suitability assessment of soils to be applied with rock phosphates as phosphorus fertilizer, 2) assessment on dissolution of phosphate rocks providing available phosphorus to the soils and 3) incubation of soils with phosphate rocks to assess long-term effectiveness of phosphate rock to release available phosphorus to the soils. Methods of study included detailed analysis of soil properties by standard methods, analysis of phosphate rock properties and phosphate rock dissolution and soil incubation with phosphate rocks containing different phosphate mineralogy along with the use of mono-calcium phosphate (MCP). The study employed 18 acid soils, three Thai phosphate rocks and North Carolina phosphate rocks as reference and with MCP.

Results of the study revealed that all soils are strongly acidic with pH 3.5 to 5.8 having high exchangeable acidity. They have low available phosphorus (<2 mg P kg^{-1} extracted by Bray II method). Low exchangeable calcium (≤3 cmol kg^{-1}). They have two levels of phosphorus sorption maximum. The first level is high ranging from 217 to 385 μg g^{-1} and the second is low ranging from 4 to 164 μg g^{-1} depending on their contents of clay and oxides of iron and aluminum. All soils have kaolinite as the dominant mineral in their clay

fraction. Other minerals found in some soils influencing P sorption were illite, hematite, goethite and gibbsite. Most tsoils are suitable for direct application of phosphate rocks.

The three Thai phosphate rocks have different phosphate minerals. Ratchaburi PR (Rat-PR) contains hydroxyapatite. Kanchanaburi PR (Kan-PR) contains hydroxyapatite and crandallite and Roi-Et PR (Roi-PR) contains variscite and crandallite while the reference NCR-PR contains francolite. The types of phosphate minerals were verified by X-rays diffraction and scanning electron microscope techniques. The results showed that francolite in NCR-PR is close to the ideal apatite with an a-value of 9.336 Å, hydroxyapatite in Rat-PR and Kan-PR is close to ideal hydroxyapatite with the a-values of 9.428 and 9.406 Å, respectively. The dissolution kinetics of phosphate rocks (PRs) in 2% formic acid (2% FA), 2% citric acid (2% CA), neutral ammonium citrate (NAC) and deionized (DI) water in descending order are NCR-PR > Rat-PR > Kan-PR > Roi-PR and Roi-PR is very poorly soluble and unsuitable for direct application in agriculture.

Results on incubation of soil/PR mixtures clearly showed that all PRs and MCP treatments give the highest amounts of available P (ΔP_{BC}) at 14 days of incubation. The highest ΔP_{BC} is from NCR-PR followed by Rat-PR, Kan-PR and Roi-PR. The main factor affecting the increases of available P is the type of phosphate mineral in PR. Other factors that affected PR dissolution and available of released P include the capacity of soils to adsorb P and the amount of available P originally in the soils. In addition, NCR-PR and Rat-PR increased the available P level at the end of 112 days soil incubation, therefore they are suitable for long-term application in agriculture.

Keywords: upland acid soils, phosphorus sorption, phosphate rocks, hydroxyapatite, crandallite, variscite, bicarbonate extractable phosphorus

คำนำ

ประเทศไทยมีพื้นที่กว้างขวางที่เป็นดินกรด โดยเฉพาะอัลทิซอลส์ และออกซิซอลส์ ซึ่งมีพื้นที่รวมกันประมาณร้อยละ 44 ของพื้นที่ประเทศ (Moncharoen et al., 1987; Kheoruenromne and Kesawapitak, 1989) ดินทั้งสองอันดับนี้มักมีปัญหาการขาดฟอสฟอรัส ซึ่งเป็นข้อจำกัดต่อการเจริญเติบโตของพืช ซึ่งปัญหาดังกล่าวเกิดขึ้นจากทั้งการที่ดินมีฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบอยู่ต่ำ และการตรึงฟอสฟอรัสให้อยู่ในรูปที่ไม่เป็นประโยชน์ โดยอิทธิพลของแร่เคโอลิไนต์ ออกไซด์และไฮดรอกไซด์ของเหล็กและอะลูมินัม (Smeck, 1985) ความเข้าใจเกี่ยวกับกลไกของฟอสฟอรัสในดิน มีประโยชน์ เพราะจะช่วยให้เข้าใจถึงกลไกในการเก็บกักและปลดปล่อยฟอสฟอรัสสู่น้ำ ซึ่งมีการแบ่งส่วนระหว่างฟอสฟอรัสที่อยู่ในสภาพเป็นของแข็งติดกับเม็ดดิน และที่อยู่ในสภาพเป็นของเหลวในสารละลายดิน (Sui and Thomson, 2000; Li et al., 2007) ความจุในการดูดซับฟอสฟอรัสของดิน เป็นลักษณะที่เป็นประโยชน์ต่อการประเมินความอุดมสมบูรณ์ของดิน ลักษณะการดูดซับฟอสฟอรัสของดิน ได้รับอิทธิพลจากสมบัติของดินเอง และการปลดปล่อยฟอสฟอรัส จะขึ้นอยู่กับความจุในการดูดซับฟอสฟอรัส (P sorption capacity, PSC) สถานภาพของฟอสฟอรัสในดิน และความมากน้อยของการอิ่มตัวของฟอสฟอรัส (degree of P saturation, DPS) (Li et al., 2007) ซึ่งความเข้าใจเกี่ยวกับกลไกการดูดซับ และปลดปล่อยฟอสฟอรัส เป็นประโยชน์ต่อการจัดการปุ๋ยฟอสฟอรัส

โดยทั่วไปดินกรดเป็นดินที่มีพีเอช 6.5 หรือต่ำกว่า และไม่ใช่ดินเปรี้ยว (acid sulfate soils) โดยดินกรดเป็นดินที่มีการชะละลายสูง และมีเบสต่ำ (IBSRAM, 1985; Eswaran, 1987) มีพื้นที่กว้างขวางในเขตร้อน หากนับรวมทั้งในที่ลุ่มและที่ดอน มีพื้นที่มากกว่าร้อยละ 50 ของพื้นที่เขตร้อนทั้งหมด ส่วนใหญ่ดินกรดที่ดอนเป็นดินในอันดับอัลทิซอลส์และออกซิซอลส์ (Soil Survey Staff, 2010) ในเขตเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ ดินกรดที่ดอนที่เป็นอัลทิซอลส์และออกซิซอลส์ ครอบคลุมพื้นที่อย่างน้อยร้อยละ 38 ของพื้นที่ทั้งหมด (FAO-UNESCO, 1979; IBSRAM, 1985) ในประเทศไทยมีอัลทิซอลส์เป็นพื้นที่กว้างขวางถึงประมาณร้อยละ 44 ของพื้นที่ทั้งหมด และมีออกซิซอลส์อยู่เป็นบริเวณไม่กว้างขวางนัก (เอิบ, 2534; Moncharoen et al., 1987) ดินเหล่านี้เป็นกรด (pH 5.5 หรือต่ำกว่า) จัดว่าเป็นดินที่มีพัฒนาการสูง และมีความอุดมสมบูรณ์ต่ำ

อัลทิซอลส์มักจะเป็นกรดมากกว่าออกซิซอลส์ และมีแร่ดินเหนียวส่วนใหญ่เป็นเคโอลิไนต์ เป็นดินที่มีความจุแลกเปลี่ยนแคตไอออนประสิทธิผล (effective CEC; ECEC) สูงกว่าออกซิซอลส์ และมีประจุผันแปรสูง (Sumner and Noble, 2003) อัลทิซอลส์บางชนิด อาจมีปริมาณของดินเหนียวต่ำ แต่ในภาพรวม แร่ดินเหนียวในอัลทิซอลส์เป็นแร่ดินเหนียวที่มีกิจกรรมต่ำ และในกลุ่มอนุภาคขนาดดินเหนียว มีแร่เคโอลิไนต์เป็นแร่หลัก (Buol et al., 2003)

ออกซิซอลส์ เป็นดินที่เกิดจากการผุพังสลายตัวอย่างรุนแรง แต่มักจะไม่เป็นกรดจัดนัก เนื่องจากมีอิทธิพลของประจุจากออกไซด์ของเหล็กและอะลูมินัม เป็นดินที่มีแคตไอออนที่เป็นเบสต่ำ มีค่าความจุแลกเปลี่ยนแคตไอออนประสิทธิผลต่ำ และมีฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ต่ำ มีสมบัติทางกายภาพดี (Sumner and Noble, 2003) การตรึงฟอสฟอรัสในออกซิซอลส์ มีความรุนแรงมากกว่าในอัลทิซอลส์

ดินกรดโดยทั่วไปมีความอุดมสมบูรณ์ต่ำ โดยการเจริญเติบโตของพืช จะถูกจำกัดโดยผลรวมของปัจจัยต่าง ๆ เช่น พีเอชต่ำ ความเป็นพิษของอะลูมินัมและแมงกานีส และการขาดแคลเซียม แมกนีเซียม ฟอสฟอรัส และโมลิบดินัม (Bell and Edwards, 1991) โดยการขาดฟอสฟอรัส เป็นข้อจำกัดเด่นอย่างหนึ่งทางด้านความอุดมสมบูรณ์ของดินเหล่านี้ และมีความจำเป็นที่จะต้องใช้ปุ๋ยฟอสฟอรัสในการผลิตพืช แหล่งปุ๋ยฟอสฟอรัสที่มีการกล่าวถึงกันค่อนข้างมากในปัจจุบันคือ หินฟอสเฟต (rock phosphates) ซึ่งเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ โดยมีความเชื่อว่ามีลักษณะการเกิดเชิงอินทรีย์ และใช้กับการเกษตรอินทรีย์ได้

หินฟอสเฟต (phosphate rock) เป็นแหล่งของฟอสฟอรัสตามธรรมชาติ ที่มีลักษณะแตกต่างจากกันได้มาก มีผู้ทำการศึกษาการใช้หินฟอสเฟตเป็นแหล่งของปุ๋ยฟอสฟอรัส แต่จากรายงานพบว่า ประสิทธิภาพของหินฟอสเฟตในการให้ปุ๋ยฟอสฟอรัส ร่วมกับปุ๋ยอินทรีย์ในลักษณะต่าง ๆ จะได้ผลที่แตกต่างกันออกไป โดยขึ้นอยู่กับทั้งสมบัติของหินฟอสเฟต และสมบัติของดินที่ใช้หินฟอสเฟต (Bolland et al., 2001; Hillman, 2006; Gholizodeh et al., 2009) ด้วย

หินฟอสเฟต เป็นวัตถุดิบอย่างหนึ่งที่ใช้ในการให้ธาตุปุ๋ยฟอสฟอรัส และมีราคาถูกกว่าปุ๋ยฟอสฟอรัสที่ผลิตในเชิงการค้า ซึ่งสามารถที่จะนำมาใช้เป็นทางเลือกสำหรับการผลิตพืชในดินกรดได้ องค์ประกอบเชิงเคมีของหินฟอสเฟต แตกต่างกันออกไปตามแหล่งและโครงสร้าง แต่โดยทั่วไปจะมีแคลเซียมฟอสเฟตประมาณร้อยละ 65 สำหรับหินฟอสเฟตที่คาดว่าจะสามารถใช้ได้โดยตรงในลักษณะเป็นปุ๋ยได้ จะต้องมี P_2O_5 ละลายได้ร้อยละ 5 ในแอมโมเนียมซิเทรตที่เป็นกลาง (Hammond and Leon, 1983) โดยหินฟอสเฟตในระดับดี จะต้องมี P_2O_5 อย่างน้อยร้อยละ 24 มี Fe_2O_5 น้อยกว่าร้อยละ 3 และมีอัตราส่วนระหว่าง CaO กับ P_2O_5 ระหว่าง 3.3:1 และ 3.6:1 (Holmes et al., 1982) ประมาณร้อยละ 80 ของหินฟอสเฟตที่ผลิตใช้ในโลก ได้มาจากแหล่งหินตะกอนที่เกิดจากทะเล ร้อยละ 17 มาจากหินอัคนี และผลจากการผุพังของหินอัคนี ส่วนที่เหลือมาจากตะกอนตกค้าง และการตกตะกอนของมูลค้างคาว (FAO, 2004)

วิธีการประเมินหินฟอสเฟตเพื่อการใช้โดยตรงกับการผลิตพืช เป็นวิธีการสกัดเชิงเคมี (chemical extraction) โดยทั่วไปเป็นการใช้กรดอินทรีย์ที่พบได้ในดิน สารที่ใช้สกัดเพื่อการวัดค่าการละลายได้ (solubility) หรือค่าการมีกิจกรรม (reactivity) ของหินฟอสเฟตที่จะสามารถใช้โดยตรงกับดิน คือแอมโมเนียมซิเทรตที่เป็นกลาง (neutral ammonium citrate: NAC), 2% กรดซิทริก (2% citric acid: CA) และ 2% กรดฟอร์มิก (2% formic acid: FA) (Chien and Hammond, 1978; Hammond and Day, 1992; Gholizadeh et al., 2009) ซึ่งได้มีผู้เสนอแนวทางการจำแนกศักยภาพของหินฟอสเฟตต่อการใช้ตรงจากค่าการละลายได้ของ P_2O_5 ดังในตารางต่อไปนี้ (Diamond, 1979)

ศักยภาพของหินต่อการใช้ตรง	การละลายได้ (solubility) (2% P_2O_5)		
	NAC	2% CA	2% FA
สูง	> 5.4	> 9.4	> 13.0
ปานกลาง	3.2 – 4.5	6.7 - 8.4	7.0 – 10.8
ต่ำ	< 2.7	< 6.0	< 5.8

นอกจากการประเมินโดยวิธีสกัดด้วยสารเคมีแล้ว การประเมินอาจใช้วิธีการวัดจลนพลศาสตร์การละลายของหินฟอสเฟต (kinetics of PR dissolution) ตามกำหนดเวลา ซึ่งจะทำให้ได้ข้อมูลการละลายของหินฟอสเฟต ทั้งในระยะสั้นและระยะยาว (Truong and Fayard, 1995; FAO, 2004)

การศึกษาการดูดซับและการปลดปล่อยฟอสฟอรัส เพื่อให้เข้าใจถึงความจุในการดูดซับฟอสฟอรัสของดินเป็นเกณฑ์ (criterion) ที่เป็นประโยชน์ต่อการประเมินความอุดมสมบูรณ์ของดิน ปริมาณที่ฟอสฟอรัสที่ถูกดูดซับ จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของฟอสฟอรัส ในสารที่มีความอิ่มตัวสูง ความเข้มข้นของฟอสฟอรัสก็จะคงอยู่ในระดับที่สูงด้วย การดูดซับฟอสฟอรัสหรือฟอสเฟต เป็นการเคลื่อนย้ายฟอสเฟตไอออนจากสารละลาย โดยองค์ประกอบของดิน (Barrow, 1990) วัฏจักรของฟอสฟอรัสในดิน ขึ้นอยู่กับอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างกระบวนการทางชีวภาพและทางเคมี กระบวนการที่เกิดขึ้น จะผันแปรไปตามชนิดของดิน การใช้ที่ดิน

และพืชที่ปลูก (Holford et al., 1985) องค์ประกอบของดินที่มีผลต่อกระบวนการดูดซับ/ปลดปล่อยฟอสฟอรัสคือ ชนิดและปริมาณของดินเหนียว พีเอช อินทรียวัตถุ แคลเซียมคาร์บอเนต และออกไซด์ของเหล็กและอะลูมินัม (Brennan et al., 1994; Börling et al., 2001; Burt et al., 2002) การแทนที่ฟอสฟอรัสด้วยไฮดรอกซิลไอออน หรือการตรึงฟอสฟอรัสโดยออกไซด์ของเหล็กและอะลูมินัมที่ผิวหน้าอนุภาคดินเหนียวมีความสำคัญต่อการดูดซับฟอสฟอรัสในดิน และมีผลให้ความเป็นประโยชน์ของฟอสฟอรัสลดลง

ในการศึกษาด้านนี้ นักวิจัยได้รายงานว่า สามารถใช้ simple Langmuir equation ในการคำนวณพารามิเตอร์หรือตัวแปรเสริมที่เป็นดรรชนีของความจุ และความรุนแรงของการดูดซับฟอสฟอรัสของดินได้ (Sui and Thompson, 2000; Wiriyakitnateekul et al., 2005; Li et al., 2007) สมการดังกล่าวคือ

$Q = bkC/(1+kC)$

เมื่อ Q คือ ฟอสฟอรัสที่ดูดซับโดยดิน (mg kg^{-1})
C คือ ความเข้มข้นของฟอสฟอรัสในสารละลายสมดุล (equilibrium solution) (mg L^{-1})
B คือ ค่าทำนายการดูดซับสูงสุด (predicted sorption maximum)
K คือ ค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับพลังงานของการดูดซับ

ความสามารถในการปลดปล่อยฟอสฟอรัสที่ถูกดูดซับ จะขึ้นอยู่กับความมากน้อยของฟอสฟอรัสอิ่มตัว (degree of P saturation, DSP) (Sharpley, 1995) และสามารถคำนวณได้จากสมการ

DSP = (extractable P/P sorption capacity) x 100

โดยทั่วไปถือว่า การปลดปล่อยเป็นกระบวนการย้อนกลับของการดูดซับ และอธิบายการปลดปล่อยฟอสฟอรัสที่ถูกดูดซับสู่สารละลาย แต่เป็นที่ประจักษ์ว่า การดูดซับฟอสฟอรัสโดยองค์ประกอบของดิน ไม่สามารถจะปลดปล่อยกลับสู่สารละลายทั้งหมดได้ เพราะฉะนั้น isotherm ของการดูดซับและการปลดปล่อยฟอสฟอรัสจะไม่ตรงกัน ซึ่งการวิจัยในเรื่องนี้ จะเน้นสร้างความเข้าใจในเรื่องดังกล่าวนี้ สำหรับดินกรดที่ดอนของประเทศไทย และชนิดของหินฟอสเฟตที่มีในแหล่งที่พบในประเทศไทยให้ชัดเจนขึ้น เพื่อประโยชน์ในการจัดการปุ๋ยฟอสฟอรัสต่อการปลูกพืชที่ดอน

มีผู้รายงานว่า ในประเทศไทย มีแหล่งที่พบหินฟอสเฟตที่เกิดจากการสะสมมูลค้างคาวหลายแหล่ง (Sheldon, 1984) โดยส่วนใหญ่เป็นไฮดรอกซีอะพาไทต์ นอกจากนี้จะเป็นแร่ผสมของอะพาไทต์ โรเบอร์ทไซต์ (robertsite) ไฮดรัสแคลเซียม แมงกานีสฟอสเฟต (IFDC, 1983) ที่เป็นอะลูมินัมฟอสเฟต พบในจังหวัดร้อยเอ็ดด้วย

ในสภาวะทางการเกษตรที่มีความโน้มเอียงสู่การใช้วัสดุปุ๋ย และวัสดุปรับปรุงดินที่เป็นธรรมชาติมากขึ้น ทำให้มีผู้สนใจที่จะใช้หินฟอสเฟตในลักษณะเป็นปุ๋ยฟอสฟอรัสมากขึ้น และมีการศึกษาทางด้านนี้มากขึ้น โดยผลที่ได้จากการศึกษา ยังมีความแตกต่างกันมาก และเนื่องจากประเทศไทยมีดินที่เป็นกรดเป็นพื้นที่กว้างขวางที่อาจมีความเหมาะสมต่อการใช้หินฟอสเฟตเป็นปุ๋ยฟอสฟอรัสตามธรรมชาติ จึงมีความสนใจที่จะศึกษาในหัวข้อนี้ขึ้น เพื่อสร้างองค์ความรู้ที่เหมาะสมในการใช้หินฟอสเฟต กับการปลูกพืชในพื้นที่ดินกรดที่ดอน

ในการวิจัยจะนำหินฟอสเฟตจากแหล่งต่าง ๆ เหล่านี้ มาทดสอบและทำการทดลองกับดินที่พัฒนาภายใต้สภาพภูมิอากาศมรสุมเขตร้อน ในบริเวณชายฝั่งทะเลตะวันออกเฉียงใต้ของประเทศไทย ซึ่งเป็นดินกรดที่ดอนในอันดับ อัลทิซอลส์และออกซิซอลส์ โดยมีวัตถุประสงค์ดังต่อไปนี้

1. ทดสอบการละลายได้ของหินฟอสเฟต และเปรียบเทียบการละลายระยะสั้นและระยะยาว เพื่อกำหนดศักยภาพของหินฟอสเฟตในการใช้โดยตรงกับดินกรดที่ดอน

2. กำหนดลักษณะการดูดซับ และปลดปล่อยฟอสฟอรัสในดินบน และดินล่างของดินกรดที่ดอนที่มีพื้นที่กว้างขวาง เป็นดินในอันดับอัลทิซอลส์และออกซิซอลส์

3. เพื่อประเมินการปลดปล่อยฟอสฟอรัสของดินกรดที่ดอนบางชนิด ที่ปรับปรุงโดยการบ่มด้วยหินฟอสเฟตเป็นช่วงเวลานาน

วิธีการศึกษา

การศึกษาในสนาม

1. คัดเลือกชนิดดินกรดที่ดอนในบริเวณชายฝั่งทะเลตะวันออกเฉียงใต้ และทดสอบความถูกต้องของชนิดดินในภาคสนาม โดยเป็นดินอัลทิซอลส์ และออกซิซอลส์ ทั้งหมด 15 บริเวณ และเลือกเก็บดินทั้งหมดที่ใช้ในการศึกษา 9 ชุดดิน คือ ชุดดินหนองบอน (Nong Bon; Nb) ชุดดินอ่าวลึก (Ao Luk; Ak) ชุดดินคลองชาก (Klong Chak; Kc) ชุดดินคลองเต็ง (Klong Teng; Klt) ชุดดินนาทวี (Natawi; Nat) ชุดดินทุ่งหว้า (Thung Wa; Tg) ชุดดินห้วยโป่ง (Huai Pong; Hp) ชุดดินโคกกลอย (Khok Kloi; Koi) และชุดดินคลองนกกระทุง (Khlong Nokkra Thung; Knk)

2. เก็บตัวอย่างดินแต่ละชุดดิน 2 ระดับความลึก คือ ดินบน (Ap) และดินล่าง คือความลึกตั้งแต่ฐานของชั้นดินบนลงไปถึงระดับความลึก 100 เซนติเมตร เพื่อนำมาใช้ในการทดลอง รวมทั้งหมดเป็นดิน 18 ตัวอย่าง ๆ ละ ประมาณ 10 กิโลกรัม

3. เก็บตัวอย่างหินฟอสเฟตจากแหล่งต่าง ๆ ของประเทศไทย 3 แหล่ง ที่พบมากคือแหล่งราชบุรี กาญจนบุรี และร้อยเอ็ด เพื่อใช้ในการทดลอง โดยใช้ตัวอย่างหินฟอสเฟต North Carolina เป็นตัวอย่างเปรียบเทียบ

การวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ

1. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของดินตามวิธีมาตรฐาน (National Soil Survey Center, 1996)

2. วิเคราะห์ลักษณะเชิงแร่ของดินโดยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Brindley and Brown, 1980; Whittig and Allardice, 1986)

3. วิเคราะห์การดูดซับ และปลดปล่อยฟอสฟอรัสในดิน (Barrow, 1979; Sui and Thomson, 2000; Li et al., 2007)

4. วิเคราะห์ตัวอย่างหินฟอสเฟตทางเคมี และทางแร่วิทยาเพื่อยืนยันชนิดและคุณภาพของหินฟอสเฟต เน้นปริมาณ P_2O_5 และสารองค์ประกอบอื่น ๆ (Olsen and Sommers, 1982; Truong and Fayard, 1995; Karathanasis and Hajek, 1996)

5. ทำการทดลองบ่มดินกับหินฟอสเฟตที่วิเคราะห์สมบัติแล้ว และวิเคราะห์ตัวอย่างดินหลังการบ่มดินระยะเวลาต่าง ๆ กันในช่วงเวลา 3 เดือน (Barrow, 1979; Sui and Thomson, 2000)

6. วิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติใช้โปรแกรม Statistica

ผลการศึกษา

ลักษณะทั่วไปของดินกรดและหินฟอสเฟตที่ทำการศึกษา

ตัวอย่างดินที่ทำการศึกษาทั้งหมดรวม 18 ตัวอย่าง จาก 9 ชุดดิน ที่เป็นอัลทิซอลส์ และออกซิซอลส์ในเขตชายฝั่งทะเลตะวันออกเฉียงใต้ของประเทศไทย และอยู่ในเขตที่มีปริมาณฝนต่อปีสูงกว่า 1500 มิลลิเมตร ชุดดินหนองบอนเกิดจากวัสดุตกค้างจากหินบะซอลต์ ชุดดินอ่าวลึก คลองชาก และคลองเต็งเกิดจากวัตถุต้นกำเนิดที่มาจากหินปูนและหินดินดาน ชุดดินนาทวี เกิดจากวัสดุตกค้างจากหินทราย และชุดดินทุ่งหว้า ห้วยโป่ง โคกกลอย และคลองนกกระทุงเกิดจากวัสดุตกค้างจากหินแกรนิต โดยมีตำแหน่งการเก็บตัวอย่างดังแสดงในภาพที่ 1 ดินส่วนใหญ่มีพีเอชต่ำ (pH < 5.5) มีฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ และคาร์บอนอินทรีย์ต่ำ มีปริมาณดินเหนียวที่มีพิสัยกว้างตั้งแต่ร้อยละ 6 ถึง 77 ดินส่วนใหญ่ใช้ปลูกยางพารา และมีบางบริเวณที่อยู่ในสภาพทุ่งหญ้าตามธรรมชาติ

สำหรับหินฟอสเฟตในประเทศไทยที่ใช้เป็นตัวอย่างในการทดลองเก็บจากแหล่งราชบุรี คือ เขาผักม้า จังหวัดราชบุรี (23°32′N, 99°38′E) แหล่งกาญจนบุรี คือ เขาน้อย จังหวัดกาญจนบุรี (14°3′N, 99°15′E) ในภาคตะวันตกของประเทศไทย และเก็บจากแหล่งร้อยเอ็ด คือ บ้านเลาขาม จังหวัดร้อยเอ็ด (16°5′N, 103°32′E) ในภาคตะวันออกเฉียงเหนือ (ภาพที่ 1) ตัวอย่างของหินฟอสเฟตจากแหล่งต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลองมีแร่ฟอสเฟตและค่าร้อยละของ P_2O_5 แตกต่างกัน โดยหินฟอสเฟตจาก North Carolina (NCR-PR) มีปริมาณของ P_2O_5 รวม (total P_2O_5) สูงที่สุด สำหรับหินฟอสเฟตจากแหล่งราชบุรี (Rat-PR) และแหล่งกาญจนบุรี (Kan-PR) มีปริมาณของ P_2O_5 รวมใกล้เคียงกัน โดยหินฟอสเฟตจากแหล่งร้อยเอ็ด (Roi-PR) มีปริมาณของ P_2O_5 รวมต่ำที่สุด และมีประเภทของแร่ฟอสเฟตดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ลักษณะทั่วไปของตัวอย่างหินฟอสเฟต

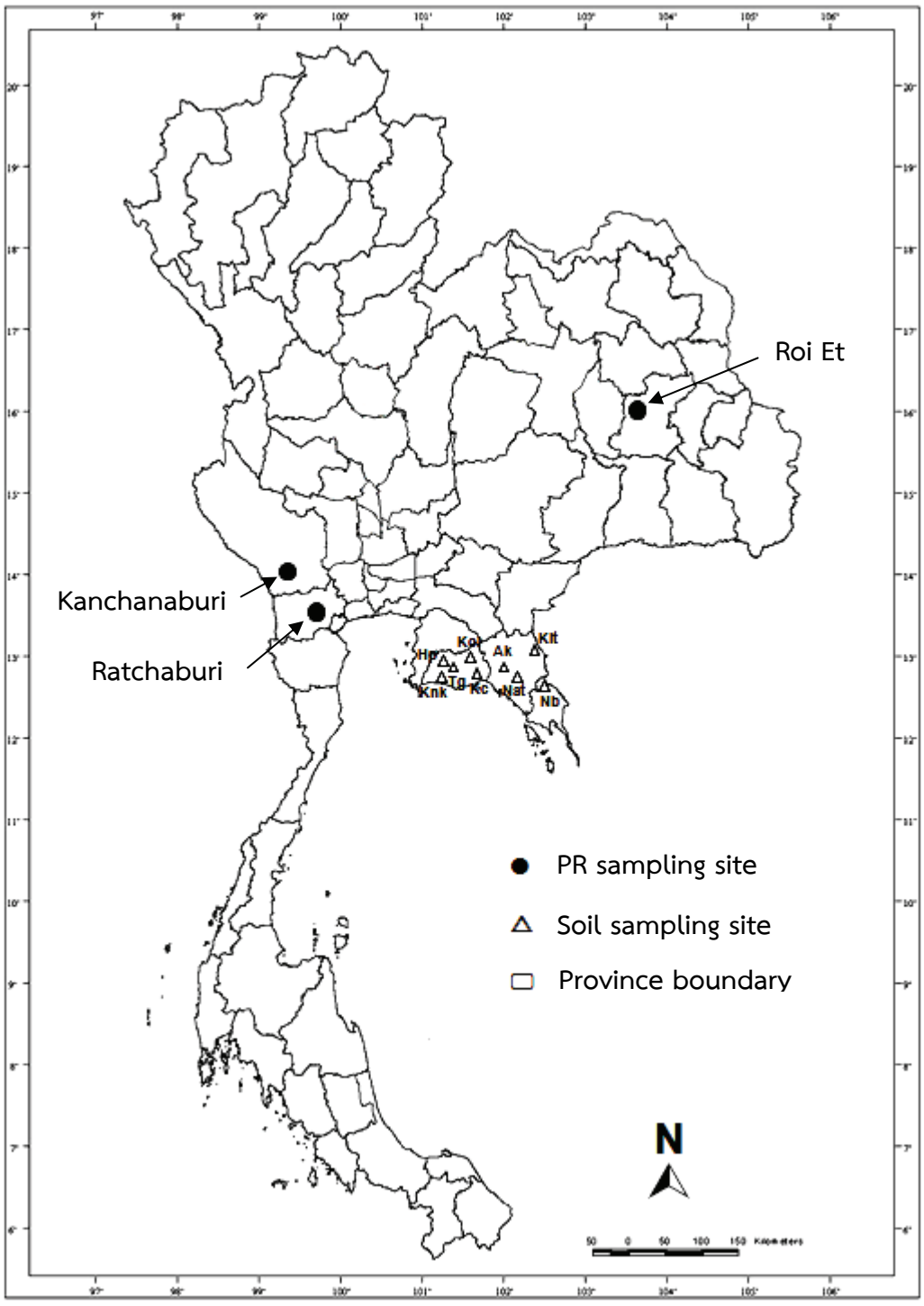
แหล่งของหินฟอสเฟต	พื้นที่	P_2O_5 (%)	ชนิดของแร่ฟอสเฟต
ราชบุรี[1/]	เขาผักม้า	20-34	Apatite
กาญจนบุรี[2/]	เขาน้อย	20-30	Crandallite
ร้อยเอ็ด[3/]	บ้านเลาขาม	18-27	Variscite
North Carolina[4/]	-	46	Francolite

1/ Japakasetre (1980)

2/ พื้นที่สัมปทานใหม่ของกระทรวงอุตสาหกรรม

3/ Sheldon (1984)

4/ Hughes and Gilkes (1994)



ภาพที่ 1 Locations of soil and phosphate rock sampling sites.
(Nb=Nong Bon; Ak=Ao luk; Kc=Khlong Chak; Klt=Khlong Teng; Nat=Nathawi; Tg=thung Wa; Hp=Huai Pong; Koi=Khok Kloi; Knk=Khlong Nokkra Thung)

สมบัติทางกายภาพของดิน

ดินมีเนื้อดินที่มีพิสัยกว้างตั้งแต่เป็นทรายถึงดินเหนียว (ตารางที่ 2) โดยปริมาณดินเหนียวในดินที่เกิดจากบะซอลต์มีพิสัย 360-380 กรัมต่อกิโลกรัม (ชุดดินหนองบอน) และดินที่เกิดจากหินปูนและหินดินดานมีปริมาณดินเหนียวในพิสัย 200-600 กรัมต่อกิโลกรัม ส่วนดินที่เกิดจากหินทราย มีพิสัยของดินเหนียว 390-450 กรัมต่อกิโลกรัม และดินที่เกิดจากหินแกรนิตมีปริมาณดินเหนียวในพิสัย 20-430 กรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งลักษณะการแจกกระจายของอนุภาคดินไม่สม่ำเสมอมากนัก อาจเป็นผลมาจากการจัดการดิน

ตารางที่ 2 สมบัติทางกายภาพของดิน

Soil series	Annual rainfall[1/]	Particle size (g kg^{-1})			Texture	FC
	(mm)	Sand	Silt	Clay		%
Basalt						
Nong Bon-top (Nb-top)	2,000-3,400	300	340	360	CL	34
Nong Bon-sub (Nb-sub)		270	350	380	CL	35
Limestone/shale						
Ao Luk-top (Ak-top)	>1,500	210	260	530	C	32
Ao Luk-sub (Ak-sub)		170	230	600	C	31
Khlong Chak-top (Kc-top)	2,000-6,000	530	190	280	SCL	21
Khlong Chak-sub (Kc-sub)		390	180	430	C	23
Khlong Teng-top (Klt-top)	>2,000	420	370	210	L	22
Khlong Teng-sub (Klt-sub)		540	260	200	SCL	21
Sandstone						
Nathawi-top (Nat-top)	1,800-3,000	310	320	370	CL	25
Nathawi-sub (Nat-sub)		270	280	450	C	23
Granite						
Thung Wa-top (Tg-top)	1,800-3,000	760	190	50	LS	16
Thung Wa-sub (Tg-sub)		660	210	130	SL	16
Huai Pong-top (Hp-top)	1,300-1,800	680	160	160	SL	12
Huai Pong-sub (Hp-sub)		510	160	330	SCL	17
Khok Kloi-top (Koi-top)	> 2,000	590	220	190	SL	16
Khok Kloi-sub (Koi-sub)		390	180	430	C	22
Khlong Nokkra Thung-top (Knk-top)	> 2,000	880	90	30	S	7
Khlong Nokkra Thung-sub (Knk-sub)		850	130	20	LS	7

Remark: C=clay, CL=clay loam, SCL=sandy clay loam, L=loam, LS=loamy sand, SL= sandy loam, S=sand; FC=soil water retention at field capacity

Source: [1/] Sirichuaychoo et al. (2004)

ปริมาณทรายแป้ง และทรายในดินที่เกิดจากบะซอลต์มีพิสัยตั้งแต่ 340-350 กรัมต่อกิโลกรัม และ 270-300 กรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ ดินที่เกิดจากหินปูน และหินดินดานมีปริมาณทรายแป้ง และทราย ตั้งแต่ 180-370 กรัมต่อกิโลกรัม และ 170-540 กรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ ส่วนดินที่เกิดจากหินทรายมีปริมาณทรายแป้งและทรายในพิสัย 280-320 กรัมต่อกิโลกรัม และ 270-310 กรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ สำหรับดินที่เกิดจากวัสดุตกค้างจากหินแกรนิตมีปริมาณของทรายแป้งและทรายในพิสัย 90-220 กรัมต่อกิโลกรัม และ 390-880 กรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ

สำหรับอิทธิพลของเนื้อดินต่อการดูดซับฟอสฟอรัส (phosphorus sorption) และปริมาณฟอสฟอรัสที่สกัดได้ (extractable phosphorus) มีผู้รายงานว่า ฟอสฟอรัสทั้งหมดและฟอสฟอรัสที่สกัดได้ (โดยวิธี resin-bicarbonate extraction) ของกลุ่มอนุภาคขนาดดินเหนียว จะมากกว่าของกลุ่มอนุภาคขนาดทรายแป้งและทรายในดินที่มีปริมาณของฟอสฟอรัสทั้งหมดเท่า ๆ กัน โดยให้เหตุผลว่าการที่ดินมีฟอสฟอรัสสูงในกลุ่มอนุภาคขนาดดินเหนียวส่วนหนึ่งมาจากอิทธิพลของคาร์บอนอินทรีย์ และปริมาณของเหล็กออกไซด์ในดิน (Scalenghe et al., 2007)

สำหรับปริมาณความชื้นสนาม (field capacity; FC) ของดินมีพิสัยกว้างตั้งแต่ร้อยละ 21 ถึง 35 ในดินที่พัฒนามาจากบะซอลต์ และหินปูน/หินดินดาน และตั้งแต่ร้อยละ 7 ถึง 25 สำหรับดินที่เกิดจากวัสดุตกค้างของหินทรายและหินแกรนิต

สมบัติทางเคมีของดิน

พีเอช (pH) ของดิน

ดินทั้งหมดเป็นกรดมีพิสัยของ pH ในน้ำ (1:1) ตั้งแต่ 5.8 ถึง 3.5 และ pH ใน 1 โมลาร์ โพแทสเซียมคลอไรด์ (1M KCl) ในพิสัยจาก 4.5 ถึง 3.1 (ตารางที่ 3) pH ของดินในโพแทสเซียมคลอไรด์ต่ำกว่าในน้ำ แสดงว่าดินมีระบบที่ควบคุมโดยประจุลบ ดินส่วนใหญ่มี pH ของดินบน และดินล่างใกล้เคียงกันคือเป็นกรดรุนแรง (pH <3.5) ถึงกรดจัด (pH <5.1) เมื่อวัดในน้ำ ซึ่งเป็นดินที่เหมาะสมต่อการใช้หินฟอสเฟต (PR) เพราะจะมีความเป็นกรดของดินที่จะส่งเสริมการละลายของหินฟอสเฟต (Di et al., 1994; Bolland et al., 2001; Chien, 2003) Bolan และ Hedley (1990) พบว่า pH ของดินมีอิทธิพลมากที่สุดต่อการละลายของหินฟอสเฟต โดยเมื่อ pH ลดลงจาก 6.5 ถึง 3.9 การละลายของหินฟอสเฟต North Carolina (NCR-PR) เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 29.3 ถึง 83.5

ความเป็นกรดที่แลกเปลี่ยนได้ (Exchangeable acidity; EA)

ค่าความเป็นกรดที่แลกเปลี่ยนได้ (EA) มีพิสัยตั้งแต่ 2 ถึง 25 เซนติโมลต่อกิโลกรัม (cmol kg^{-1}) (ตารางที่ 3) ดินที่มีดินเหนียวเป็นองค์ประกอบอยู่สูงมี EA สูง ซึ่งจะเห็นได้ว่าดินหนองบอน (Nb) อ่าวลึก (Ak) คลองชาก (Kc) และคลองเต็ง (Klt) มีค่า EA 17-25 cmol kg^{-1} ซึ่งสูงกว่าดินทุ่งหว้า (Tg) ห้วยโป่ง (Hp) โคกกลอย (Koi) และคลองนกกระทุง (Knk) ซึ่งมีค่า EA 2-15 cmol kg^{-1}

ตารางที่ 3 สมบัติทางเคมีของดิน

Soil series	pH (1:1)		P_{BII} [1/]	P_{BC} [1/]	OC [2/]	EA [3/]	CEC [4/]	ECEC [5/]	Exchangeable cations				
	H_2O	KCl	mg kg^{-1}		g kg^{-1}	← cmol kg^{-1} →			Ca	Mg	Na	K	Al [6/]
Nb-top	4.2	3.4	9	5	13	23	13	24	1.0	0.1	0.04	0.12	19.0
Nb-sub	4.3	3.5	3	4	5	17	9	19	1.5	0.1	0.07	0.04	1.6
Ak-top	4.1	3.5	3	4	19	25	15	26	0.3	0.3	0.03	0.27	2.1
Ak-sub	4.3	3.7	1	3	10	21	12	21	0.1	0.03	0.03	0.04	1.3
Kc-top	4.3	3.5	10	5	17	20	10	21	0.6	0.2	0.06	0.08	5.4
Kc-sub	4.4	3.5	3	4	9	18	9	18	0.02	0.04	0.06	0.04	12.0
Klt-top	5.0	4.1	4	5	22	17	17	23	3.0	2.3	0.03	0.26	1.4
Klt-sub	5.0	3.4	1	3	2	16	16	25	2.4	6.7	0.19	0.05	0.8
Nat-top	4.7	3.6	8	4	19	22	17	23	0.1	0.3	0.02	0.08	12.0
Nat-sub	4.1	3.4	2	3	8	17	13	18	0.3	0.2	0.03	0.07	16.0
Tg-top	5.4	4.3	4	4	7	8	4	9	0.6	0.2	0.03	0.13	0.4
Tg-sub	4.1	3.6	1	3	2	8	6	9	0.7	0.2	0.04	0.05	2.3
Hp-top	4.8	4.2	17	7	12	9	6	11	1.0	0.6	0.05	0.21	0.5
Hp-sub	3.5	3.1	3	3	3	12	7	13	0.6	0.5	0.03	0.13	2.6
Koi-top	4.2	3.7	6	3	14	13	7	14	0.7	0.3	0.05	0.06	1.3
Koi-sub	4.0	3.4	1	3	6	15	8	15	0.3	0.04	0.03	0.02	12.0
Knk-top	5.5	4.1	2	3	3	5	3	5	0.1	0.05	0.03	0.04	0.8
Knk-sub	5.8	4.5	1	3	1	2	2	2	0.02	0.03	0.02	0.02	0.8

[1/] P_{BII} = available P extracted by Bray II solution, P_{BC} = available P extracted by sodium bicarbonate solution

[2/] OC = organic carbon content

[3/] EA = exchangeable acidity extracted by buffer $BaCl_2$-TEA solution at pH 8.2

[4/] CEC = cation exchange capacity

[5/] ECEC = effective-CEC calculated from sum of basic- (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, and K^{+}) and acidic-cations (Al^{3+}, H^{+})

[6/] EA = exchangeable-Al extracted by 1M KCl

ความจุแลกเปลี่ยนแคตไอออน (Cation exchange capacity; CEC) และความจุแลกเปลี่ยนแคตไอออนประสิทธิผล (Effective cation exchange capacity; ECEC)

ค่า CEC ของดินที่ทำการศึกษามีความแตกต่างกันสูงตั้งแต่ 2-17 cmol kg^{-1} (ตารางที่ 3) พิสัยของค่า CEC ของตัวอย่างดินที่ทำการศึกษานี้ มีค่าใกล้เคียงกับที่มีผู้รายงานเกี่ยวกับ CEC ของดินเขตร้อน (tropical soils) ที่อยู่ในพิสัย 3-20 cmol kg^{-1} (Sanchez, 1976) โดยดินส่วนใหญ่ที่ทำการศึกษามีค่าของ CEC ค่อนข้างต่ำ (≤10 cmol kg^{-1}) และมีแคลเซียม (Ca^{2+}) ที่แลกเปลี่ยนได้ (0.02-3.0 cmol kg^{-1}) แมกนีเซียม (Mg^{2+}) ที่แลกเปลี่ยนได้ (0.03-6.7 cmol kg^{-1}) โซเดียม (Na^{+}) ที่แลกเปลี่ยนได้ (0.02-0.19 cmol kg^{-1}) และโพแทสเซียม (K^{+}) ที่แลกเปลี่ยนได้ (0.02-0.27 cmol kg^{-1}) ซึ่งต่ำมากทั้งหมด สำหรับอะลูมินัมที่แลกเปลี่ยนได้ (Ex. Al) มีค่าแตกต่างกันมากตั้งแต่ 0.5 ถึง 19 cmol kg^{-1} โดยในบางดินเช่นดินหนองบอน (ดินบน) ดินนาทวี (ดินบน) และดินล่างสูงคือมีค่า 19, 12 และ 16 cmol kg^{-1} ตามลำดับ โดยทั่วไปทั้งอัลทิซอลส์ และออกซิซอลส์จะมี CEC ของดินเหนียวต่ำ และมักต่ำกว่า 16 cmol kg^{-1} และมีเบสที่แลกเปลี่ยนได้เช่นแคลเซียม แมกนีเซียม และโพแทสเซียมต่ำด้วย (Von Uexkull and Bosshart, 1989)

ค่าวิเคราะห์ของความจุแลกเปลี่ยนแคตไอออนประสิทธิผล (ECEC) ของดินเหล่านี้มีค่าต่ำ ซึ่งคล้องจองกับผลที่รายงานโดย Wada et al. (1990) ที่พบว่าค่า ECEC ที่ต่ำของอัลทิซอลส์ในประเทศไทย มีผลมาจากค่าประจุลบถาวรที่ต่ำโดยมีความสัมพันธ์กับลักษณะเชิงแร่และเนื้อดิน

คาร์บอนอินทรีย์ (Organic carbon; OC)

ปริมาณคาร์บอนอินทรีย์ (OC) ของดินที่ทำการศึกษามีพิสัยตั้งแต่ 1 ถึง 22 กรัมต่อกิโลกรัม (g kg^{-1}) โดยในดินบนมี OC ในพิสัย 3-22 g kg^{-1} และสูงกว่าในดินล่าง ซึ่งมี OC ในพิสัย 1-100 g kg^{-1} (ตารางที่ 3)

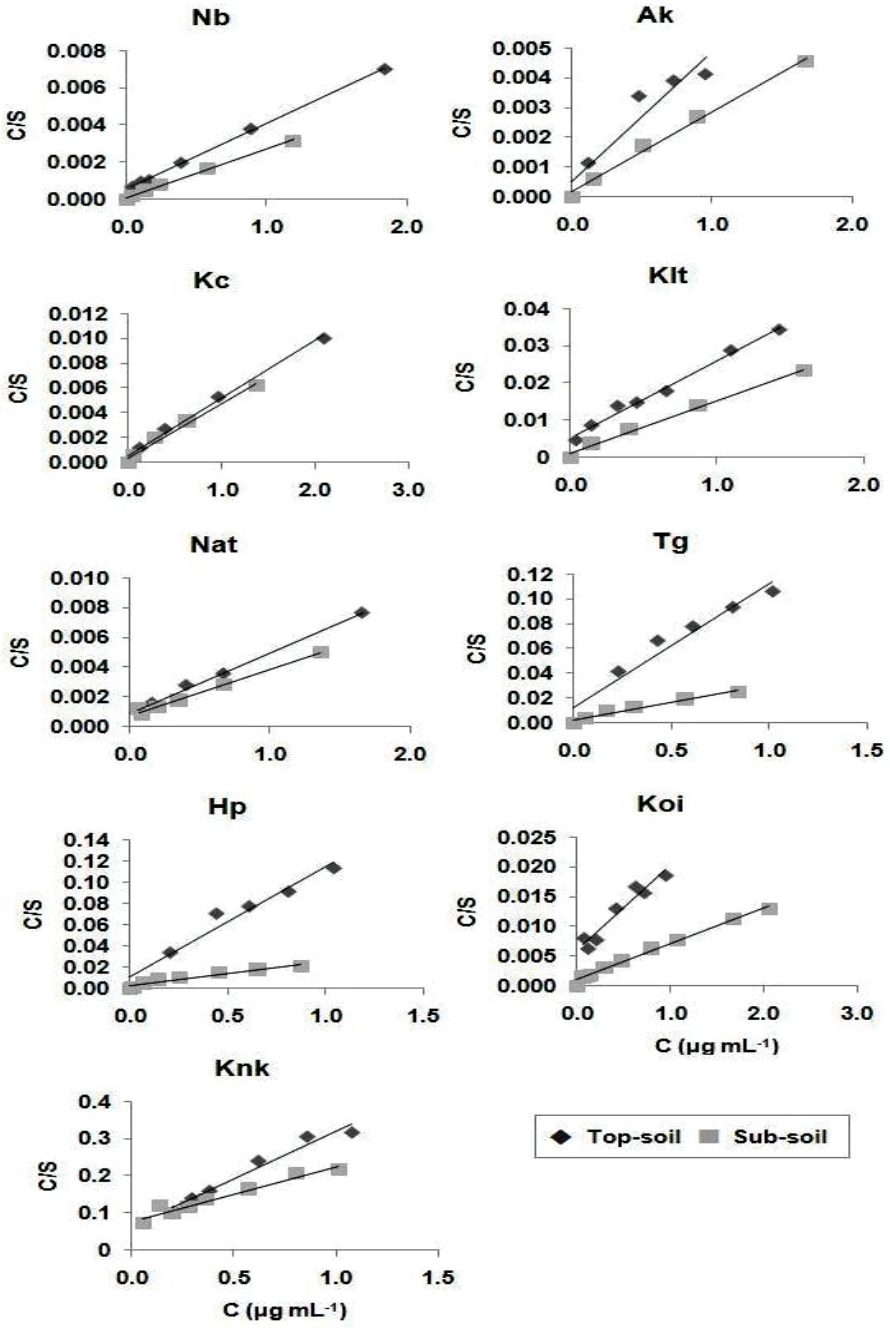
ฟอสฟอรัสที่สกัดได้ โดยวิธี Bray II (P_{BII}) และไบคาร์บอเนต (Bicarbonate extractants; P_{BC})

ดินที่ทำการศึกษามีปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ต่ำ โดยสกัดจากสารละลาย Bray II ได้ 1 ถึง 17 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (mg kg^{-1}) และได้ 3-7 mg kg^{-1} โดยใช้สารละลายไบคาร์บอเนต (ตารางที่ 3) โดยทั่วไปดินที่มีค่าฟอสฟอรัสที่สกัดได้โดยวิธี Bray II ต่ำกว่า 20 mg kg^{-1} และโดยวิธีโซเดียมไบคาร์บอเนต (Marx et al., 1999) ต่ำกว่า 10 mg kg^{-1} จัดว่าเป็นดินที่ขาดฟอสฟอรัส สำหรับค่าฟอสฟอรัสที่สกัดได้สูงสุด (17 mg kg^{-1}) ในดินบนของชุดดินห้วยโป่ง เกิดจากอิทธิพลการใช้ปุ๋ย

ผลการวิเคราะห์ค่าการดูดซับฟอสฟอรัสสูงสุด (Smax) จากความสัมพันธ์ของค่าความเข้มข้นสุดท้ายของฟอสฟอรัส (C) และฟอสฟอรัสที่ถูกดูดซับ (S) ของดินทุกชนิดที่ทำการศึกษา (ภาพที่ 2) ซึ่งพบว่ามีความสัมพันธ์กันสูงมาก และค่า Smax มีความแปรปรวนสูงตั้งแต่ 4 ถึง 385 ไมโครกรัมต่อกรัม (μg g^{-1}) และมีค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับพลังงานในการยึดตัว (binding energy; b) ตั้งแต่ 2 ถึง 26 มิลลิลิตรต่อไมโครกรัมของฟอสฟอรัส (mL μg P^{-1}) (ตารางที่ 4)

ความสัมพันธ์ของสมบัติของดิน (ตารางที่ 5)

ค่า pH_{H_2O} มีสหสัมพันธ์ทางตรงกับทราย และ pH_{KCl} และมีความสัมพันธ์เชิงลบกับดินเหนียว ความจุความชื้นสนาม ความเป็นกรดที่สกัดได้ รวมถึงค่าการดูดซับฟอสฟอรัสสูงสุด (Smax) และค่าความจุต้านทานการเปลี่ยนแปลงฟอสฟอรัส (current phosphorus buffer capacity (PBCc) โดยมีค่า r ในพิสัย 0.50 ถึง 0.85 ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$)



ภาพที่ 2 Plots of C/S versus C for all soils. Phosphorus sorption maximum (Smax) of soils studied; where C = final P conc. (µg mL^{-1}), S = sorbed P (µg g^{-1}), Smax = 1/ slope (µg g^{-1}), and constant (b) relating the binding energy = slope/ y-intercept (L mg P^{-1}).

ตารางที่ 4 The amounts of phosphorus sorption and extractable Fe, Al, and Mn.

Soil	Horizon	Smax[1/]	b[2/]	PBCc[3/]	Fe_d[4/]	Al_d[4/]	Mn_d[4/]	Fe_o[5/]	Al_o[5/]	Mn_o[5/]
		µg g^{-1}	mL µg P^{-1}	mL g^{-1}	← g kg^{-1} →					
Nb	top	286	6	126	72	7.7	0.26	5.2	2.4	0.24
	sub	385	26	117	78	8.0	0.14	2.8	1.9	0.09
Ak	top	227	9	128	83	7.4	0.74	9.5	2.2	0.69
	sub	370	14	114	116	8.9	0.66	8.4	2.7	0.53
Kc	top	217	8	89	23	3.3	0.14	3.1	2.5	0.15
	sub	227	11	89	32	4.1	0.14	3.4	2.7	0.14
Klt	top	48	4	22	36	3.4	0.60	5.7	1.4	0.63
	sub	71	12	30	31	3.2	0.26	2.6	1.2	0.29
Nat	top	250	4	114	7.5	2.4	0.24	3.1	3.4	0.31
	sub	323	4	163	9.1	2.3	0.10	0.5	0.8	0.03
Tg	top	10	8	6	2.2	0.23	0.04	0.9	0.3	0.06
	sub	35	10	17	3.9	0.45	0.01	0.3	0.1	0.00
Hp	top	10	10	5	1.9	0.31	0.32	0.7	0.5	0.41
	sub	44	8	18	1.6	0.39	0.24	0.2	0.2	0.06
Koi	top	70	2	34	19	1.3	0.23	2.1	0.8	0.26
	sub	164	6	75	28	2.2	0.16	1.9	1.6	0.13
Knk	top	4	4	3	0.3	0.1	0.03	0.01	0.04	0.01
	sub	7	2	3	0.2	0.1	0.00	0.01	0.03	0.00

[1/] Smax = P sorption maximum

[2/] b = constant indicating the binding energy of P to soil

[3/] PBCc = current P buffer capacity

[4/] Fe_d, Mn_d, Al_d = dithionite extratable Fe, Al, and Mn

[5/] Fe_o, Al_o, Mn_o = oxalate extractable Fe, Al, and Mn

ตารางที่ 5 Correlation matrix (r) for soil properties (see Tables 2, 3 and 4 for details and units) (n = 18).
Bold letter indicates significant relationship at $P < 0.05$

	Smax	b	PBCc	Sand	Silt	Clay	FC	pH_{H_2O}	pH_{KCl}	P_{BII}	P_{BC}	CEC	Ex.Ca	Ex.Al	OC	Fe_d	Al_d	Mn_d	Fe_o	Al_o	Mn_o	EA
Smax	1.00																					
b	0.46	1.00																				
PBCc	**0.95**	0.24	1.00																			
Sand	**-0.87**	-0.35	**-0.87**	1.00																		
Silt	**0.56**	0.26	**0.57**	**-0.70**	1.00																	
Clay	**0.84**	0.33	**0.85**	**-0.95**	0.43	1.00																
FC	**0.86**	0.51	**0.83**	**-0.92**	**0.77**	**0.82**	1.00															
pH_{H2O}	**-0.50**	-0.24	**-0.53**	**0.65**	-0.25	**-0.70**	**-0.54**	1.00														
pH_{KCl}	**-0.51**	-0.25	**-0.56**	**0.64**	-0.32	**-0.66**	**-0.57**	**0.85**	1.00													
P_{BII}	-0.06	-0.06	-0.03	0.07	0.05	-0.12	-0.02	-0.02	0.14	1.00												
P_{BC}	0.33	0.09	0.35	-0.29	0.20	0.27	0.28	-0.27	-0.03	**0.79**	1.00											
CEC	**0.52**	0.07	**0.59**	**-0.76**	**0.80**	**0.60**	**0.70**	-0.30	**-0.48**	0.02	0.09	1.00										
Ex.Ca	-0.18	0.21	-0.23	-0.05	**0.55**	-0.19	0.15	0.11	0.01	0.08	-0.15	0.44	1.00									
Ex.Al	**0.53**	-0.24	**0.67**	**-0.49**	0.34	**0.47**	0.41	-0.38	**-0.49**	0.09	0.37	0.37	-0.26	1.00								
OC	0.26	-0.22	0.36	-0.44	**0.50**	0.33	0.41	-0.16	-0.02	**0.50**	**0.54**	**0.59**	0.19	0.18	1.00							
Fe_d	**0.71**	0.52	**0.60**	**-0.74**	**0.50**	**0.71**	**0.83**	-0.32	-0.28	-0.15	0.11	**0.47**	0.10	0.06	0.27	1.00						
Al_d	**0.82**	0.54	**0.73**	**-0.81**	**0.61**	**0.75**	**0.91**	-0.36	-0.37	-0.07	0.21	**0.57**	0.11	0.22	0.33	**0.97**	1.00					
Mn_d	0.28	0.10	0.29	**-0.59**	0.43	**0.55**	**0.53**	-0.24	-0.11	0.08	0.11	**0.62**	0.28	-0.16	**0.62**	**0.68**	**0.60**	1.00				
Fe_o	**0.54**	0.20	**0.53**	**-0.71**	**0.51**	**0.66**	**0.74**	-0.24	-0.20	-0.03	0.15	**0.65**	0.13	0.05	**0.62**	**0.86**	**0.84**	**0.87**	1.00			
Al_o	**0.77**	0.25	**0.74**	**-0.77**	**0.52**	**0.73**	**0.77**	-0.32	-0.41	0.16	0.44	**0.67**	-0.08	**0.47**	**0.60**	**0.63**	**0.73**	0.45	**0.70**	1.00		
Mn_o	0.18	0.03	0.21	**-0.49**	0.45	0.42	0.45	-0.08	0.02	0.24	0.23	**0.64**	0.36	-0.17	**0.73**	**0.57**	**0.51**	**0.96**	**0.83**	**0.47**	1.00	
EA	**0.77**	0.22	**0.82**	**-0.90**	**0.67**	**0.84**	**0.89**	**-0.56**	**-0.62**	0.12	0.34	**0.83**	0.09	**0.48**	**0.65**	**0.69**	**0.79**	**0.62**	**0.79**	**0.88**	**0.59**	1.00

ค่าความเป็นกรดที่สกัดได้ของดิน มีความสัมพันธ์ในเชิงบวกสูงกับ Smax, PBCc ทรายแป้ง ดินเหนียว FC, CEC, Ex. Al, OC เหล็ก และอะลูมินัมที่สกัดได้โดย dithionite (Fe_d และ Al_o) โดยมีค่า r ในพิสัย จาก 0.48 ถึง 0.89 ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$) ค่า CEC มีความสัมพันธ์ในเชิงบวกกับ Smax, PBCc, ทรายแป้ง ดินเหนียว FC, OC, Fe_d, Al_d, Mn_d, Fe_o, Al_o, Mn_o และ EA โดยค่า r มีพิสัยจาก 0.47 ถึง 0.83 ที่ระดับความเชื่อมั่น ร้อยละ 95 ($P < 0.05$)

สำหรับค่า OC มีความสัมพันธ์ในเชิงบวกกับทรายแป้ง, P_{BII}, P_{BC}. CEC, Mn_d, Fe_o, Al_o, Ma_o และ EA โดยค่า r มีพิสัยตั้งแต่ 0.5 ถึง 0.73 ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$)

สำหรับค่า B_{BII} และ P_{BC} มีความสัมพันธ์กับ OC โดยมีค่า r 0.50 และ 0.54 ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$) ตามลำดับ แต่ว่า OC มีความสัมพันธ์กับสมบัติอื่น ๆ ของดินด้วยดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น

ค่าการดูดซับฟอสฟอรัสสูงสุด (Smax) มีความสัมพันธ์สูงกับความจุต้านทานการเปลี่ยนแปลงฟอสฟอรัสเมื่อมีการเพิ่มฟอสฟอรัสเข้าในระบบ (current phosphorus buffer capacity; PBCc), ทรายแป้ง ดินเหนียว FC, CEC, Extr. Al, Fe_d, Al_d, Fe_o, Al_o และ EA โดยค่า r มีพิสัยตั้งแต่ 0.52 ถึง 0.95 ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$) ซึ่งเป็นผลจากอิทธิพลของ ปริมาณและชนิดของดินเหนียว พีเอชของดิน อินทรียวัตถุ และ ออกไซด์ของเหล็กและอะลูมินัม (Brenman et al., 1994; Reddy et al., 1980; Sample et al., 1980) โดยค่า Smax ของดินล่างที่มีดินเหนียวมากกว่าดินบนสูงกว่าค่า Smax ของดินบนซึ่งมีปริมาณของดินเหนียวน้อยกว่า

สำหรับค่าคงที่ b ที่แสดงถึงพลังงานการยึดฟอสฟอรัสของดิน คำนวณจากสมการแลงเมียร์ (Langmuir equation) มีค่าในพิสัย 2 ถึง 26 มิลลิลิตรต่อไมโครกรัมของ P และมีค่าในดินล่างสูงกว่าในดินบน ของดินเหล่านี้ แต่ไม่มีความสัมพันธ์กับสมบัติอื่น ๆ ของดิน

ค่า PBCc มีความสัมพันธ์อย่างสูงกับ Smax ทรายแป้ง ดินเหนียว FC, CEC, Extr. Al, Fe_d, Al_d, Fe_o, Al_o และ EA โดยมีค่า r ในพิสัย 0.53 ถึง 0.95 ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$) และค่า PBCc มีความสัมพันธ์เชิงลบกับปริมาณของทราย, pH_{H_2O} และ pH_{KCl} โดยมีค่า r ในพิสัย 0.53 ถึง 0.87 ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$) ซึ่งความสัมพันธ์ดังกล่าวนี้มีลักษณะเดียวกันกับผลของ Babare et al. (1997)

ค่าเหล็กที่สกัดได้ (extractable iron) ซึ่งประกอบด้วยเหล็กออกไซด์ที่เป็นผลึก (crystalline iron oxides; Fe_d) สกัดโดย dithionite citrate bicarbonate (DCB) และเหล็กออกไซด์ที่อยู่ในรูปอสัณฐาน หรือมีผลึกไม่สมบูรณ์ (Fe_o) สกัดโดย ammonium oxalate ดังในตารางที่ 4 แสดงว่าเป็นเหล็กในรูปที่มีผลึกเป็นส่วนใหญ่ และเหล็กที่สกัดได้ในรูปนี้ มีความสัมพันธ์เชิงบวกกับปริมาณของ Smax, PBCc, ทรายแป้ง ดินเหนียว FC, CEC, Al_d, Mn_d, Fe_o, Al_o, Mn_o และ EA โดยมีค่า r ในพิสัย 0.47 ถึง 0.97 ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$) และมีความสัมพันธ์เชิงลบกับปริมาณของทราย โดยมีค่า r = 0.74 ในระดับความเชื่อมั่นเดียวกัน สำหรับ Fe_o มีความสัมพันธ์ในเชิงบวกกับ Fe_d และสมบัติอื่น ๆ ของดินที่มีความสัมพันธ์กับ Fe_d และมีความสัมพันธ์เชิงบวกกับ OC ด้วย โดยมีค่า r ในพิสัย 0.5 ถึง 0.87 ในระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$) และมีความสัมพันธ์แบบผกผัน (inverse relationship) กับปริมาณทราย โดยมีค่า r = 0.71 ที่ระดับความเชื่อมั่น ร้อยละ 95 ($P < 0.05$) (ตารางที่ 5)

ค่าอะลูมินัมที่สกัดได้ (extratable aluminum) ที่สกัดโดย DCB (Al_d) มีค่าอยู่ในพิสัย 0.1-8.9 กรัมต่อกิโลกรัม และที่สกัดโดย ammonium oxalate (Al_o) มีค่าอยู่ในพิสัย 0.03-3.4 กรัมต่อกิโลกรัม (ตารางที่ 5) ปริมาณของค่าอะลูมินัมที่สกัดได้ทั้งในรูป Al_d และ Al_o มีความสัมพันธ์เชิงบวกกับปริมาณของ Smax,

PBCc, ทรายแป้ง, ดินเหนียว, FC, CEC, Fe_d, Fe_o และ EA โดยมีค่า r ในพิสัย 0.52-0.97 ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$)

ค่าแมงกานีสที่สกัดได้ (extractable manganese) ทั้งที่สกัดโดย DCB (Mn_d) และโดย ammonium oxalate (Mn_o) มีค่าใกล้เคียงกันคือ Mn_d อยู่ในพิสัย 0.00-0.74 กรัมต่อกิโลกรัม และ Mn_o อยู่ในพิสัย 0.00-0.69 กรัมต่อกิโลกรัม (ตารางที่ 5) ค่าแมงกานีสที่สกัดได้ทั้งสองรูป คือ Mn_d และ Mn_o มีความสัมพันธ์เชิงบวกกับปริมาณของดินเหนียว CEC, OC, Fe_d, Al_d, Fe_o, Al_o และ EA โดยมีค่า r ในพิสัย 0.47-0.96 (ตารางที่ 4) ในระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ($P < 0.05$) แต่แมงกานีสที่สกัดได้ทั้งสองค่าไม่มีความสัมพันธ์กับ Smax หรือ PBCc

ลักษณะเชิงแร่วิทยาของดิน

ผลวิเคราะห์เชิงแร่วิทยาดังแสดงไว้ในตารางที่ 6-8 ชี้ให้เห็นชัดเจนว่าแร่ในดินส่วนใหญ่ที่พบเป็นแร่ที่มีความคงทนต่อการสลายตัว (resistant minerals) และเป็นแร่ที่มีกิจกรรมต่ำ

ในกลุ่มอนุภาคขนาดดินเหนียวของดินพบแร่เคโอลิไนต์เป็นแร่หลักในดินส่วนใหญ่โดยพบในปริมาณตั้งแต่ช่วงร้อยละ 20-40 จนถึงสูงกว่าร้อยละ 60 ขึ้นไป (ตารางที่ 6) แต่ในบางดินอาจพบอิลไลต์ในช่วงร้อยละ 20-40 อยู่บ้าง นอกจากนั้นแร่ที่พบจะมีปริมาณต่ำถึงต่ำมาก ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าเคโอลิไนต์ซึ่งเป็นแร่ดินเหนียวที่มีกิจกรรมต่ำ (low activity clay; LAC) เป็นแร่ที่ควบคุมกิจกรรมส่วนใหญ่ในอนุภาคขนาดดินเหนียวของดินเหล่านี้

ตารางที่ 6 Mineralogy of the clay fraction of soils.

Soil	Horizon	Kao	Ill	Hem	Goe	Gib	Qtz	HIV	Fel
Nb	top	3	1	tr	1	tr	tr	tr	tr
	sub	3	1	tr	1	tr	tr	tr	tr
Ak	top	4	tr	tr	tr	-	-	-	-
	sub	4	tr	tr	tr	-	-	-	-
Kc	top	4	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
	sub	4	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Klt	top	2	2	tr	tr	1	1	tr	tr
	sub	2	2	tr	tr	1	1	tr	tr
Nat	top	4	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
	sub	4	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Tg	top	3	2	tr	-	-	tr	-	tr
	sub	3	2	tr	-	-	tr	-	tr
Hp	top	4	tr	-	-	-	tr	-	tr
	sub	4	tr	-	-	-	tr	-	tr
Koi	top	4	tr	tr	tr	-	tr	tr	tr
	sub	4	tr	tr	tr	-	tr	tr	tr
Knk	top	4	tr	-	-	-	1	-	tr
	sub	4	tr	-	-	-	1	-	tr

4=>60%; 3=40-60%; 2=20-40%; 1=5-20%; tr=<5%; Kao=Kaolinite; Ill=Illite; Hem=Hematite; Goe=Goethite; Gib=Gibbsite; Qtz=Quartz; HIV=Hydroxyl Al interlayered vermiculiet; Fel=Feldspar.

สำหรับกลุ่มอนุภาคขนาดทรายแป้ง และทราย แร่ควอตซ์จะเป็นแร่ที่ควบคุมกิจกรรมส่วนใหญ่ หรือเกือบทั้งหมดในดิน โดยเฉพาะในกลุ่มอนุภาคขนาดทราย (ตารางที่ 7-8) แร่อื่น ๆ ที่พบเป็นแร่ที่คงทนต่อการสลายตัวแทบทั้งสิ้น

ตารางที่ 7 Mineralogy of the silt fraction of soils.

Soil	Horizon	Qtz	Kao	Fel	Hem	Goe	Gib	Ill	HIV	Ana	Talc	Mag
Nb	top	3	1	tr	tr	1	tr	-	-	tr	tr	tr
	sub	3	1	tr	tr	1	tr	-	-	tr	-	tr
Ak	top	3	1	tr	tr	1	-	-	-	-	-	-
	sub	3	1	tr	tr	1	-	-	-	-	-	-
Kc	top	4	tr	tr	tr	-	-	-	-	tr	-	tr
	sub	4	tr	tr	tr	-	-	-	-	tr	-	tr
Klt	top	4	tr	tr	-	-	-	tr	tr	tr	-	-
	sub	4	tr	tr	tr	tr	-	tr	tr	tr	-	-
Nat	top	3	1	1	-	-	tr	tr	-	-	-	tr
	sub	3	1	1	-	-	tr	tr	-	-	-	tr
Tg	top	4	-	tr	-	-	-	tr	-	-	tr	-
	sub	4	-	tr	-	-	-	tr	-	-	-	-
Hp	top	4	tr	tr	-	-	-	-	-	tr	-	-
	sub	4	tr	tr	-	-	-	-	-	tr	-	-
Koi	top	4	tr	tr	-	-	-	-	-	tr	-	-
	sub	4	tr	tr	tr	tr	-	-	-	tr	-	-
Knk	top	4	-	tr	-	-	-	-	-	tr	-	-
	sub	4	-	tr	-	-	-	-	-	tr	-	-

4=>60%; 3=40-60%; 2=20-40%; 1=5-20%; tr=< 5%; Qtz=Quartz; Kao=Kaolinite; Fel=Feldspar; Hem=Hematite; Goe=Goethite; Gib Gibbsite; Ill=Illite; HIV=Hydroxyl Al interlayered vermiculite; Ana=Anatase; Mag=Magnetite/maghemite.

มีรายงานทางด้านแร่วิทยามากมายที่แสดงให้เห็นว่า แร่ดินเหนียวซิลิเกตในกลุ่มอนุภาคขนาดดินเหนียว และแร่อื่น ๆ ที่พบในกลุ่มอนุภาคขนาดดินเหนียว จะมีอิทธิพลต่อการดูดซับฟอสฟอรัส (P sorption) สูง โดยเฉพาะแร่เกอไทต์ ฮีมาไทต์ กิบบ์ไซต์ เหล็กและอะลูมินัมออกไซด์อสัณฐาน (amorphous Fe and Al oxides) (Lin and Cox, 1989; Singh and Gilkes, 1991; Fontes and Weed, 1996; Owusu-Bennoah et al., 1997) จากข้อมูลแร่วิทยาที่พบนี้ จะเห็นว่ามีแร่ดินเหนียว พบอยู่ในกลุ่มอนุภาคขนาดทรายแป้งด้วย ซึ่งมีผู้เสนอว่า แร่ดินเหนียวที่ปรากฏอยู่ในกลุ่มอนุภาคขนาดทรายแป้งนี้ เป็นผลมาจากอิทธิพลของเหล็กออกไซด์ ซึ่งทำให้เกิดการจับตัวเป็นเม็ดดินที่เสถียรในขนาดทรายแป้ง (Schaefer, 2001) นอกจากนี้ในกลุ่มอนุภาคขนาดทราย แร่ที่คงทนต่อการสลายตัว เช่นควอตซ์ อะนาเทส อาจถูกเคลือบโดยอินทรียวัตถุและแร่อสัณฐาน เช่น แร่ดินเหนียวอะลูมิโนซิลิเกตที่มีเหล็กปนอยู่สูงได้ (Fuller et al., 1996; Penn et al., 2001) ซึ่งจะทำให้กลุ่มอนุภาคขนาดทรายสามารถดูดซับฟอสฟอรัสจากสารละลายดินได้ และมีผลต่อการกักเก็บ (retention) ฟอสฟอรัสได้ (Arai and Livi, 2013)

ตารางที่ 8 Mineralogy of the sand fraction of soils.

Soil	Horizon	Qtz	Fel	Hem	Goe	Gib	Ana
Nb	top	4	tr	-	tr	tr	-
	sub	4	-	-	tr	tr	-
Ak	top	4	tr	tr	tr	-	
	sub	4	tr	tr	tr	-	-
Kc	top	4	tr	-	-	-	-
	sub	4	tr	-	-	-	-
Klt	top	4	tr	-	-	-	-
	sub	4	tr	-	-	-	tr
Nat	top	4	tr	-	-	tr	-
	sub	4	tr	-	-	tr	-
Tg	top	4	tr	-	-	-	-
	sub	4	tr	-	-	-	-
Hp	top	4	tr	-	-	-	-
	sub	4	-	-	-	-	tr
Koi	top	4	-	-	-	-	-
	sub	4	tr	tr	-	-	tr
Knk	top	4	-	-	-	-	-
	sub	4	-	-	-	-	-

4=>60%; 3=40-60%; 2=20-40%; 1=5-20%;

Q=Quartz; F=Feldspar; H=Hematite; Go=Goethite; Gi=Gibbsite; A=Anatase.

ผลสรุปวิเคราะห์จากลักษณะของดิน

ผลการวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ และลักษณะเชิงแร่วิทยาของดินกรดเหล่านี้ แสดงให้เห็นชัดเจนว่าดินทั้งหมดเป็นกรดที่มีพีเอชต่ำ และมีสภาพกรดที่แลกเปลี่ยนได้สูง มีฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ต่ำ (<20 mg kg^{-1} of P_{BII}, และ <10 mg kg^{-1} of P_{BC}) มีแคลเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ต่ำ (<3 cmol kg^{-1}) มีคาร์บอนอินทรีย์ (OC) ในดินบนปานกลางถึงต่ำ และมีคาร์บอนอินทรีย์ในดินล่างต่ำ (<10 g kg^{-1}) และมีค่าดูดซับฟอสฟอรัสสูงสุด (Smax) แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับปริมาณของดินเหนียว และออกไซด์ของเหล็กและอะลูมินัม ดินมีแร่เคโอลิไนต์ในปริมาณสูง และเป็นแร่เด่นในกลุ่มอนุภาคดินเหนียว แร่อื่นที่มีอิทธิพลต่อการดูดซับฟอสฟอรัสคือ อิลไลต์ ฮีมาไทต์ เกอไทต์ และกิบบ์ไซต์ ลักษณะทั้งหมดที่พบชี้ว่าดินเหล่านี้มีความเหมาะสมต่อการใช้หินฟอสเฟต

สมบัติของหินฟอสเฟต

หินฟอสเฟตที่ใช้ในการทดลองประกอบด้วยหินฟอสเฟตที่พบในประเทศไทย 3 ชนิด จากราชบุรี กาญจนบุรี และร้อยเอ็ด และมีหินฟอสเฟตจาก North Carolina สหรัฐอเมริกา (NCR-PR) เป็นตัวอย่างอ้างอิง (reference)

1. North Carolina Phosphate Rock (NCR-PR)

กราฟเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD-pattern) ของ NCR-PR (ภาพที่ 3a) แสดงยอด (peaks) ของอะพาไทต์เป็นแร่หลัก และมียอดของแร่ควอตซ์อยู่ด้วย ยอดของอะพาไทต์ใกล้เคียงมากกับข้อมูล carbonate-hydroxyapatite

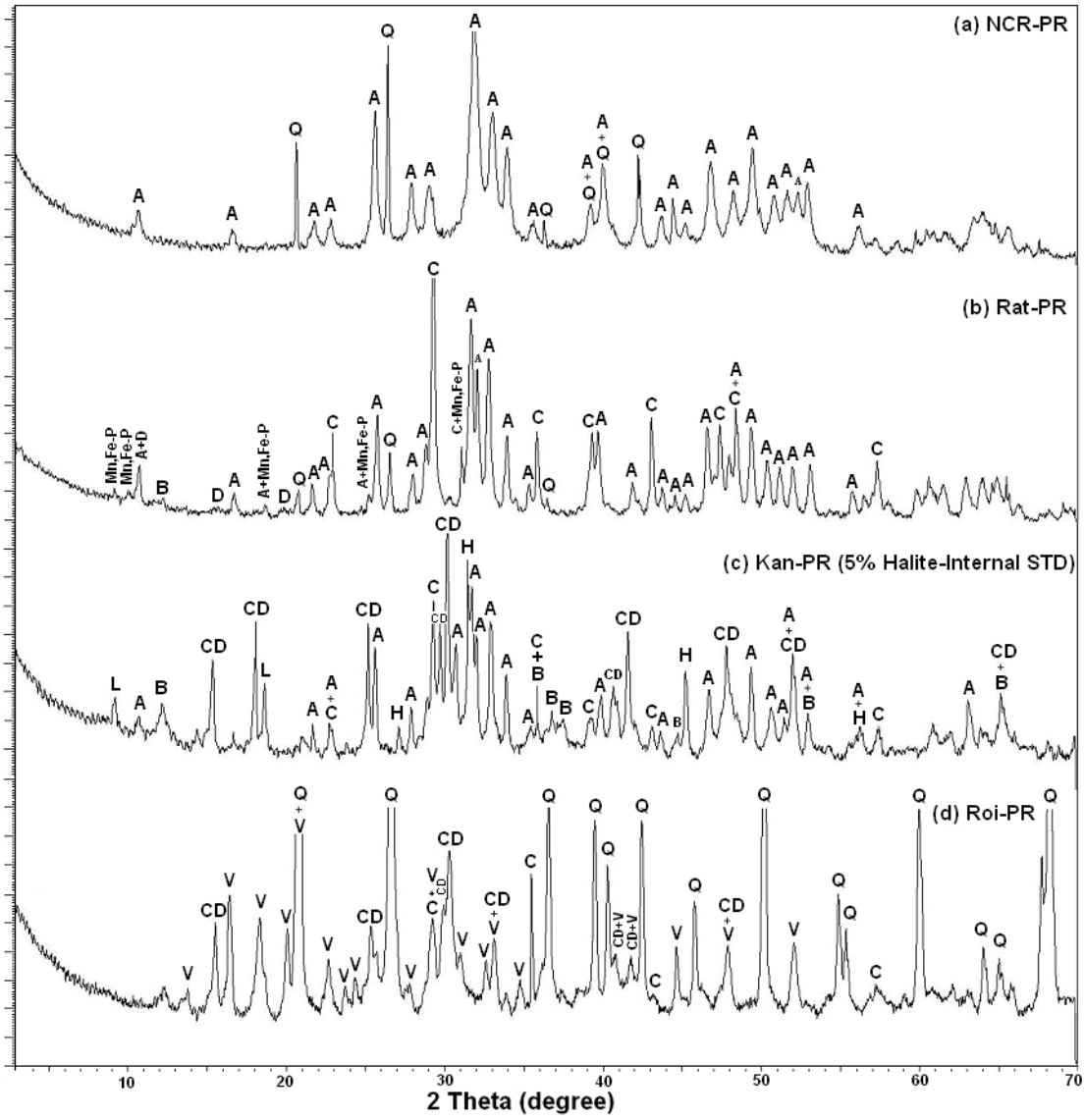
องค์ประกอบหลักของ NCR-PR จากผลวิเคราะห์ SEM-EDS พบ P_2O_5 ร้อยละ 36 และ CaO ร้อยละ 61 (ภาพที่ 4) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าของ hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) ซึ่งมี P_2O_5 ร้อยละ 42 และ CaO ร้อยละ 56 ค่าที่แตกต่างกันอาจเกิดจากการแทนที่ฟอสเฟตโดยคาร์บอเนต และมีค่า unit-cell ตรงกับ carbonate apatite หรือ francolite (Elliott et al, 2002)

2. Ratchaburi Phosphate Rock (Rat-PR), Kanchanaburi Phosphate Rock (Kan-PR) และ Roi-Et Phosphate Rock (Roi-PR)

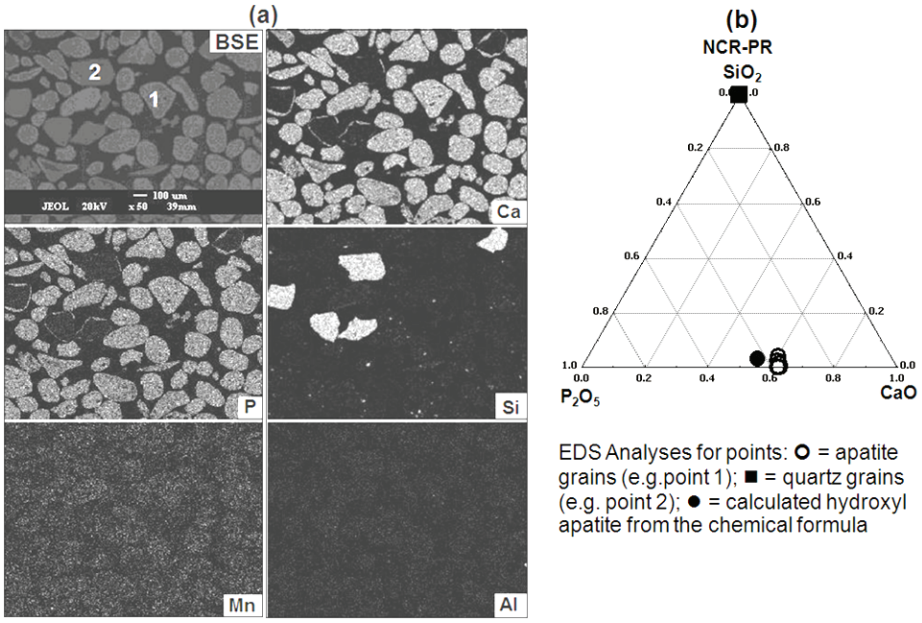
กราฟเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สำหรับหินฟอสเฟต ทั้ง 3 ชนิดนี้ แสดงในภาพที่ 3b, c และ d ตามลำดับ ซึ่ง Rat-PR และ Kan-PR ประกอบด้วยอะพาไทต์และแคลไซต์เป็นแร่หลัก และมีลักษณะเหมือนกับ hydroxyapatite (Ivanova et al., 2001; Markovic et al., 2004)

ผลวิเคราะห์โดย EDS ของเม็ดแร่อะพาไทต์ใน Rat-PR และ Kan-PR (ภาพที่ 5 และ 6) พบว่าความเข้มข้นของฟอสฟอรัสและแคลเซียมในอนุภาคต่าง ๆ ใกล้เคียงกับแร่อะพาไทต์ในอุดมคติ (ideal apatite) อนุภาคเดี่ยวของแคลไซต์ มองเห็นชัดเจนในภาพ BSE/EDS สำหรับ Kan-PR และพบว่ามีแคลไซต์แจกกระจายอยู่กับแร่อื่น ๆ นอกจากอะพาไทต์ Kan-PR มี crandallite ($CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5.H_2O$) อยู่ในปริมาณสูง และองค์ประกอบทางเคมีของ crandallite นี้ใกล้เคียงมากกับ crandallite ในอุดมคติที่แสดงในกราฟสามเหลี่ยม (ternary graph) ในภาพที่ 6 Rat-PR มี diadochite ($Fe_2(PO_4)(SO_4)(OH).5H_2O$) เป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย และมีแร่อื่น ๆ ที่เป็นองค์ประกอบอยู่บ้างใน Rat-PR และ Kan-PR

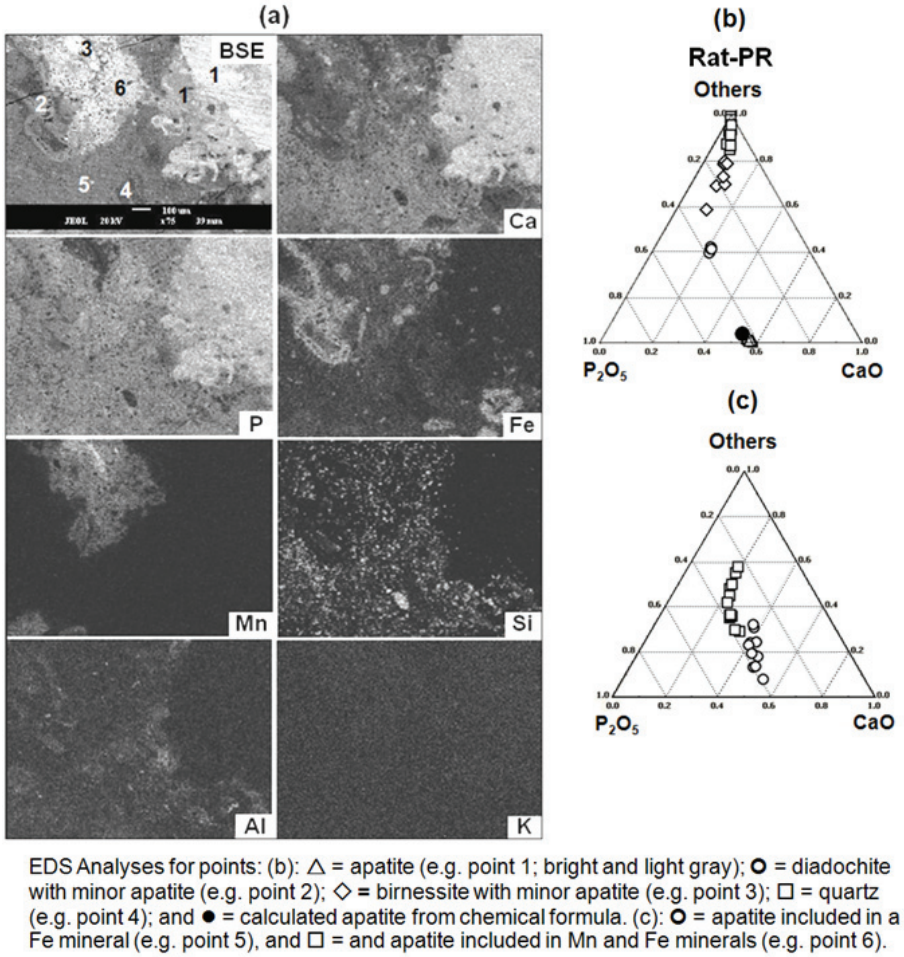
ใน Roi-PR องค์ประกอบหลักคือแร่ควอตซ์ โดยมี variscite และ crandallite เป็นแร่รอง กับมีแคลไซต์ผสมอยู่กับ variscite, crandallite ใน Roi-PR มีความเข้มข้นของแคลเซียมออกไซด์ต่ำ และมีความแปรปรวน (จาก 7-17%) มากกว่า crandallite ใน Kan-PR (จาก 16-19%) crandallite ใน Roi-PR มีแบเรียมออกไซด์ (BaO) อยู่ร้อยละ 2-6 ซึ่งการวิเคราะห์เป็นจุด (spot analyses) ของ Roi-PR (ภาพที่ 7) แสดงความแตกต่างไปจาก crandallite ในอุดมคติ (Blount, 1974; Gilkes and Palmer, 1983) อาจเกิดจากการแทนที่แคลเซียมไอออนโดยแบเรียมไอออนที่มีขนาดใหญ่กว่า (Blanchard, 1972) ซึ่งมีผลให้ crandallite มีเสถียรเพิ่มขึ้น และละลายได้น้อยลง (Dill, 2001) variscite ($AlPO_4.2H_2O$) ใน Roi-PR มี P_2O_5 ร้อยละ 5 และ Al_2O_3 ร้อยละ 41 (ภาพที่ 7) และมี unit cell ใกล้เคียงกับที่รายงานโดย Kniep et al. (1977) และ Onac et al. (2004) (ตารางที่ 9) กราฟเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ Roi-PR แสดงว่ามีแคลไซต์อยู่ด้วยในปริมาณเล็กน้อย



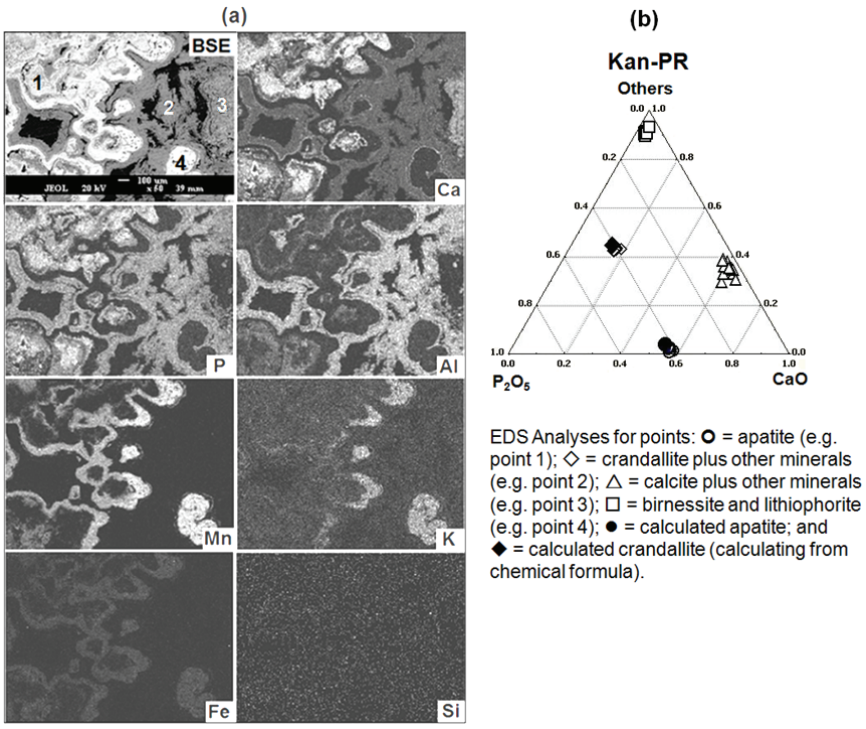
ภาพที่ 3 XRD of powdered phosphate rock samples.
(A=apatite; Q=quartz; D=diadochite; B=birnessite; C=calcite; L=lithiophorite; CD=crandallite; H=halite; V=variscite; Mn, Fe-P=Mn, Fe phosphate mineral)



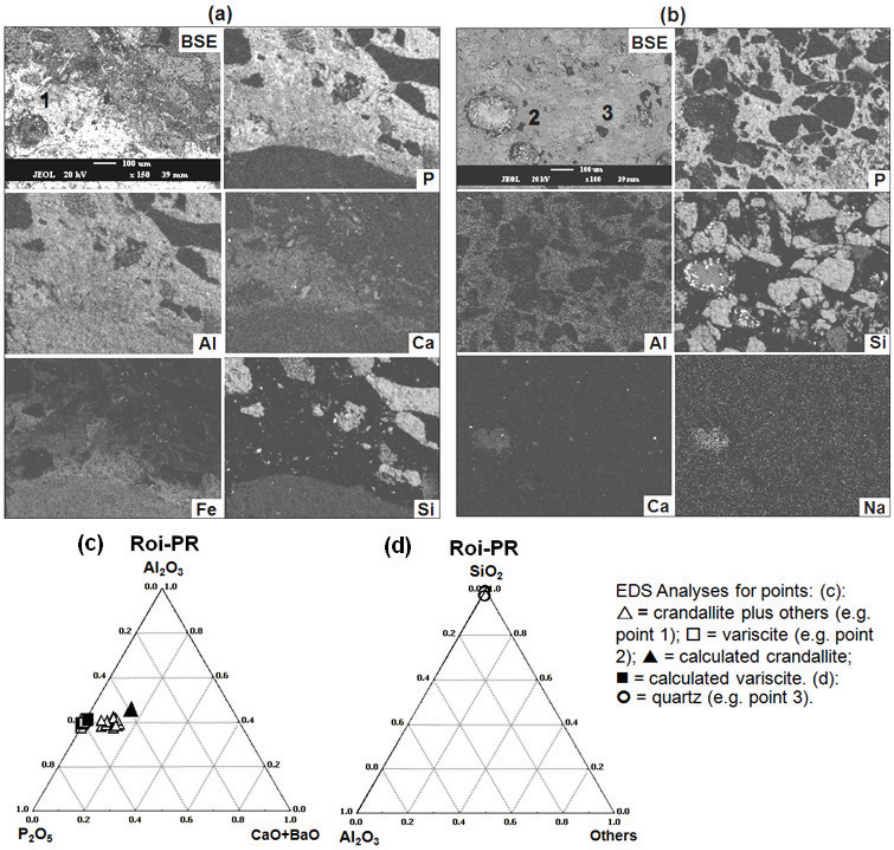
ภาพที่ 4 BSE and element maps for NCR-PR (a) and a ternary graph for major elements based on point analyses (b).



ภาพที่ 5 BSE and element maps for Rat-PR (a) and ternary graphs for major elements (b and c) indicating that microcrystalline apatite is often included within various minerals.



ภาพที่ 6 BSE and element maps for Kan-PR (a) and a ternary graph for major elements obtained by point analyses (b).



ภาพที่ 7 BSE and element maps for Roi-PR in (a) and (b) and ternary graphs for major elements corresponding to the point analyses in (c) and (d).

ตารางที่ 9 The unit-cell dimensions of apatite, crandallite, and variscite in phosphate rock samples and literature values.

Mineral type	Reference	a (Å)	c (Å)
Variscite	1	9.823	8.562
	2	9.822	8.561
	3	9.898	8.589
	4	9.826±0.009	8.573±0.010
Crandallite	5a	7.017	16.252
	5b	7.013	16.196
	6	7.005	16.192
	7	7.003	16.166
	8	7.007	16.216
	9	7.014±0.005	16.182±0.007
	10	7.025±0.005	16.191±0.009
Natural apatite	11	9.322 to 9. 409	6.876 to 6.901
Francolite-apatite	12	9.341	6.924
Carbonate-apatite	13	9.322 to 9.376	6.877 to 6.900
	14	9.336±0.007	6.889±0.008
Hydroxyapatite	15	9.418	6.881
	16	9.437	6.888
	17	9.424	6.885
	18	9.428±0.002	6.882±0.002
	19	9.406±0.008	6.888±0.008

[1]Onac *et al.* (2004); [2]Kniep *et al.* (1977); [3]Salvador and Fayos (1972); [4]Roi-PR (this study); [5a,b]Blanchard (1972), [a]Utah-crandallite, [b]Florida-crandallite; [6]Blount (1974); [7]Radoslovich (1969); [8]Gilkes and Palmer (1983); [9]Kan-PR (this study); [10]Roi-PR (this study); [11]McClellan and Lehr (1969); [12]Elliott *et al.* (2002); [13]McClellan and Gremillion (1980); [14]NCR-PR (this study); [15]Elliott (1994); [16]Ivanova *et al.* (2001); [17]Markovic *et al.* (2004); [18]Rat-PR (this study); [19]Kan-PR (this study).

สมบัติทางเคมีของหินฟอสเฟต

ผลวิเคราะห์องค์ประกอบของหินฟอสเฟตที่ใช้ในการศึกษาทั้งหมด สรุปไว้ในตารางที่ 10 ซึ่งพบว่า NCR-PR มีฟอสฟอรัสสูงสุดรองลงมาคือ Rat-PR และ Roi-PR โดยฟอสฟอรัสใน Kan-PR มีค่าต่ำที่สุด ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์มีความคล้องจองกับค่าวิเคราะห์เชิงแร่ของหินฟอสเฟตเหล่านี้ที่พบว่า NCR-PR ซึ่งมี P และ Ca สูงเนื่องจากแร่อะพาไทต์ และมี Si ต่ำซึ่งเป็นองค์ประกอบของแร่ควอตซ์ Rat-PR, Kan-PR และ Roi-PR มีค่า P ต่ำกว่า NCR-PR แต่มีธาตุรองในปริมาณที่สูงกว่า เช่น Fe, Al, Mn และ Si และมีจุลธาตุ (trace elements) คือ Zn, Cu, Ba, Pb, Cd, Cr, Si และ As สูงกว่า NCR-PR ด้วย ธาตุต่าง ๆ เหล่านี้หลายธาตุที่เป็นองค์ประกอบในโครงสร้างของ crandallite (Blanchard, 1972; Gnandi and Tobschall, 1999) Roi-PR มี Ba สูงสุด เนื่องจากการแทนที่ Ca โดย Ba ใน crandallite

หินฟอสเฟตของไทย 3 ชนิด มีปริมาณของธาตุประกอบรองสูงเช่น Cd, Cr, Pb และ As ซึ่งขึ้นอยู่กับประเภทของแร่ฟอสเฟต (Viisimaa et al., 1991; Kpomblekou and Tabatabae, 1994; Sabiha et al., 2009) สำหรับ Rat-PR และ Kan-PR ที่มี Zn ในปริมาณสูง มีความสอดคล้องกับรายงานของ Truong and Zapata (2002) ที่พบว่าตัวอย่างหินฟอสเฟตจากราชบุรี และเพชรบุรี ในประเทศไทย มี Zn และ Mn สูง และอาจจะเกิดจากหินปูนที่มีฟอสเฟตเหล่านี้ ได้รับอิทธิพลจากหินปูนบางชนิดที่มี sphalerite (Shawe, 1984) ในบริเวณใกล้เคียง

ตารางที่ 10 The total element composition of phosphate rock samples.

PR	P	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si	Ti	S	Na	Mn
	←					g kg^{-1}					→
NCR	204	1.5	251	2.8	2	4	21	1.2	8.4	7.0	0.02
Rat	104	0.3	382	0.4	4	4	16	0.4	0.5	0.9	8
Kan	97	2.9	199	3.0	69	12	20	2.4	0.6	0.5	11
Roi	103	0.6	18	0.2	60	17	246	1.1	0.1	0.8	0.2

PR	Zn	Cu	Ba	Pb	Cd	Cr	Sr	As	Mo
	←				mg kg^{-1}		→		
NCR	280	26	-	-	33	114	-	13	14
Rat	2160	267	284	14	11	7	175	6	2
Kan	3515	653	463	40	24	29	1330	25	17
Roi	57	30	4509	18	0.2	28	1989	3	1

การละลายของหินฟอสเฟตในสารสกัด

การละลายของฟอสฟอรัส ของตัวอย่างหินฟอสเฟตในสารสกัดมาตรฐานต่าง ๆ (2% FA, 2% CA, NAC, AAC และ DI) แสดงในตารางที่ 11 มีความแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับลักษณะเชิงแร่ ธรรมชาติและพลังของสารสกัด NCR-PR ละลายได้สูงที่สุดในสารสกัดทุกอย่างนอกจากใน AAC ส่วน Rat-PR Kan-PR และ Roi-PR มีความสามารถในการละลายค่อนข้างต่ำ สำหรับในสารสกัด NAC ฟอสฟอรัสที่ละลายใน NCR-PR, Rat-PR และ Kan-PR ในการสกัดครั้งที่ 1 และ 2 มีค่าค่อนข้างคงที่ นอกจาก Roi-PR ที่ฟอสฟอรัสที่ละลายในการสกัดครั้งที่ 2 เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0.7 เป็นร้อยละ 1.3 เนื่องจากอิทธิพลของแคลไซต์ที่สามารถลดความสามารถในการละลายของอะพาไทต์ (Chien and Hammond, 1978; Chien, 1993; Smalberger et al., 2006) มีผู้ให้ความเห็นว่าแคลไซต์ที่มีอะพาไทต์แทรกอยู่จะละลายทั้งหมดในการสกัดครั้งแรก และอะพาไทต์จะละลายในการสกัดครั้งต่อไป (Sikora, 2002) และแคลไซต์ใน Rat-PR และ Kan-PR ไม่ได้ลดความสามารถในการละลายของตัวอย่าง

ฟอสฟอรัสใน Roi-PR ละลายเป็นส่วนใหญ่ในสารสกัด AAC (pH 9.35) แต่ฟอสฟอรัสใน NCR-PR, Rat-PR และ Kan-PR ละลายได้เป็นส่วนน้อย Roi-PR แตกต่างไปจากหินฟอสเฟตอื่น ๆ เนื่องจากมี variscite ที่ละลายได้ง่ายกว่าในสภาพที่เป็นด่าง (pH 9.0) เป็นองค์ประกอบ (Roncal-Herrero and Oelkers, 2011) ผลการสกัดนี้แสดงให้เห็นชัดเจนว่า หินฟอสเฟตที่มีอะพาไทต์เป็นองค์ประกอบ (NCR-PR, Rat-PR และ Kan-PR) และที่ไม่มีอะพาไทต์เป็นองค์ประกอบ (Roi-PR) มีพฤติกรรมในการละลายแตกต่างกันอย่างมาก

ตารางที่ 11 The percentage of calcium carbonate equivalence (%CCE) and the percentage solubility of P in phosphate rock samples in standard AOAC extractants.

PR	CCE[1/]	% of total P					
	%	FA[2/]	CA[3/]	NAC_{E1}[3/]	NAC_{E2}[3/]	AAC[3/]	DI[3/]
NCR	62	93	53	26	21	1.4	0.13
Rat	73	40	19	1.4	1.5	0.6	0.09
Kan	50	18	15	0.6	0.6	0.5	0.07
Roi	13	5	0.6	0.7	1.3	32	0.04
Mean	-	39	21	7.1	6.0	8.7	0.08

[1/] CCE=calcium carbonate equivalent with endpoint at pH 5 (Sikora, 2002)

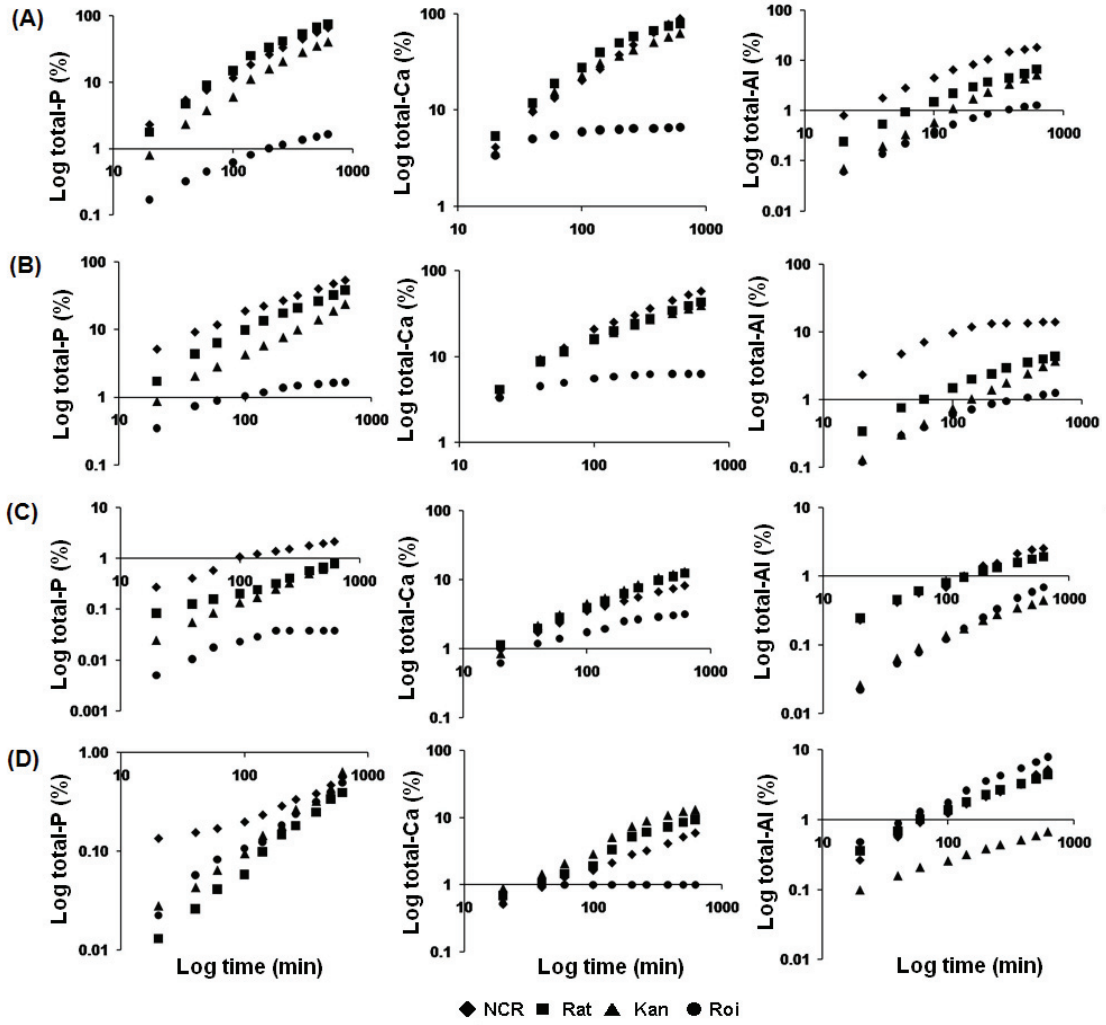
[2/] FA=2% formic acid (Chien, 1993)

[3/] CA=2% citric acid; NAC_{E1} and NAC_{E2}=1^{st} and 2^{nd} extraction with neutral ammonium citrate; AAC=Petermann alkaline ammonium citrate; and DI=deionized water (AOAC, 1975).

จลนพลศาสตร์การละลายระยะยาวของหินฟอสเฟต

(Long Term Dissolution Kinetics of Phosphate Rocks)

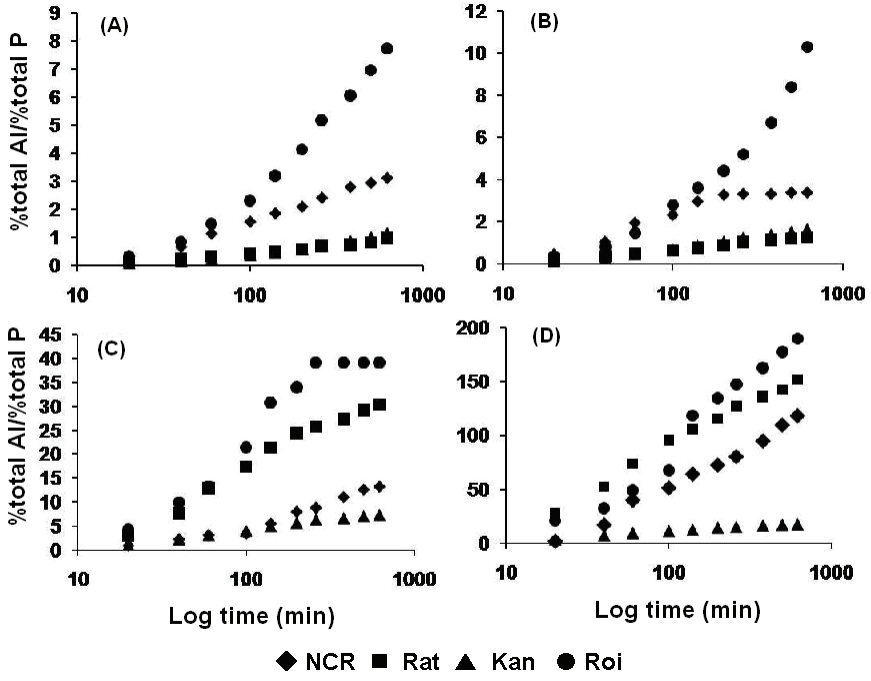
จลนพลศาสตร์การละลายระยะยาวของหินฟอสเฟตแสดงไว้ในภาพที่ 8 ที่แสดงความสัมพันธ์ของค่า log ของ % ธาตุที่ละลายกับ log ของเวลา ชี้ให้เห็นว่าสัดส่วน (proportions) ของฟอสฟอรัสทั้งหมด แคลเซียมทั้งหมด และอะลูมินัมทั้งหมดที่สกัดได้ ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของสารสกัด ซึ่งฟอสฟอรัส และแคลเซียมที่สกัดได้ของสารสกัดแต่ละชนิดจะอยู่ในลำดับคือ 2% FA > 2% CA > NAC



ภาพที่ 8 The kinetics of dissolution of NCR-, Rat-, Kan-, and Roi-PR in chemical extractants (A=2% FA, B=2% CA, C=NAC, D=AAC) plotted as log % of total-P Al and Ca dissolved versus log time.

สำหรับอะลูมินัมที่สกัดได้ใน AAC สูงกว่าใน NAC การละลายฟอสฟอรัสจาก Roi-PR ใน AAC จะคล้ายคลึงกับการละลายจาก Rat-PR และ Kan-PR เพราะว่า variscite จะละลายได้ดีในสภาพที่เป็นด่างดังที่ได้กล่าวมาแล้ว Roi-PR มีพฤติกรรมการละลายของฟอสฟอรัสที่แตกต่างไปจากหินฟอสเฟตอื่น ๆ ในการทดลอง เนื่องจากความแตกต่างของแร่ และการไม่มีอะพาไทต์เป็นองค์ประกอบ สำหรับความคล้ายคลึงกันของการละลายฟอสฟอรัสใน NCR-PR, Rat-PR และ Kan-PR แสดงถึงความคล้ายคลึงของแร่วิทยาที่มีอะพาไทต์ซึ่งฟอสฟอรัส และแคลเซียมทั้งหมดที่ละลายในหินฟอสเฟตกลุ่มหลังนี้ในกรดฟอร์มิกหลังจาก 620 นาที จะลดลงตามลำดับคือใน CA > NAC > AAC

สำหรับความสม่ำเสมอของการละลายของหินฟอสเฟต (ภาพที่ 9) ที่แตกต่างกันไปตามช่วงเวลาของการสกัด เนื่องจากลักษณะผสมของแร่ในหินฟอสเฟต (Rajan et al., 1994; FAO, 2004) จะเห็นได้ว่า เมื่อพีเอชของสารสกัดเพิ่มขึ้น อะลูมินัมจะละลายจาก crandallite และ variscite แต่การละลายจะช้าเป็นผลให้มีการเพิ่มขึ้นอย่างสม่ำเสมอของอัตราส่วนของ ร้อยละ Al ทั้งหมด ต่อ ร้อยละ P ทั้งหมดเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 9 The kinetics of dissolution of NCR-, Rat-, Kan-, and Roi-PR in chemical extractants (A=2% FA, B=2% CA, C=NAC, D=AAC) plotted as % of total Al/total P dissolved versus log time illustrating the noncongruent dissolution of these phosphate rocks.

การละลายอย่างช้า ๆ ของแร่ฟอสเฟต และแคลไซต์ในตัวอย่างหินฟอสเฟตทุกตัวอย่าง ยืนยันได้จากกราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสิ่งที่ตกค้างจากการละลายระยะยาว แคลไซต์ทั้งหมดใน Rat-PR และ Kan-PR ละลายในสารสกัดที่เป็นกรด (2% FA และ 2% CA) และละลายได้น้อยกว่ามากในสารสกัดที่เป็นกลางและเป็นด่าง (NAC และ AAC) peak ของแคลไซต์ในกราฟเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ Roi-PR ซ้อนทับกับของ variscite ทำให้ไม่สามารถบอกได้ชัดเจนว่า แคลไซต์ละลายหมดหรือไม่ สำหรับการละลายของอะพาไทต์ในหินฟอสเฟตอื่น ๆ ใน 2% FA มากกว่าใน 2% CA และอะพาไทต์ละลายได้น้อยในสภาพเป็นกลางและเป็นด่าง สำหรับ crandallite และ variscite ละลายได้น้อยทั้งในสภาพที่เป็นกรดและด่าง เห็นได้จาก ความแตกต่างที่น้อยมากของกราฟเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของส่วนที่หลงเหลือจากการละลาย และของปริมาณดั้งเดิมก่อนการทดลองการละลาย

ผลการทดลองนี้คล้องจองกับผลของ Hughes and Gilkes (1986) และ Syers et al. (1986) ที่ได้เสนอว่าปัจจัยหลักที่มีผลต่อการละลายของหินฟอสเฟตคือ ประเภทของแร่ฟอสเฟต Hoare (1980), Stumm and Morgan (1996) และ Francisco et al (2008) ได้เสนอว่า crandallite และ variscite มีปฏิกิริยาได้ต่ำกับสารละลายซิเทรต และดิน ซึ่งทำให้ไม่เหมาะสมที่จะใช้ในการปลูกพืช Rocal-Herrero and Oelkers (2011) ได้รายงานว่าความสามารถในการละลายของ variscite เพิ่มขึ้นที่พีเอช 9.0 และ Stumm and Morgan (1996) ได้เสนอไว้ว่าความสามารถในการละลายของ variscite จะต่ำสุดที่อุณหภูมิ 25oC พีเอช 3<6 การทดลองในครั้งนี้พบว่าการละลายของ Roi-PR (variscite) ใน AAC สูงกว่าในสารสกัดอื่น ๆ

ผลจากการทดสอบความสามารถในการละลายของหินฟอสเฟตอาจสรุปได้ว่า NCR-PR มีความเหมาะสมที่สุดที่จะใช้ในทางการเกษตร Rat-PR และ Kan-PR มีความเหมาะสมแต่น้อยกว่า NCR-PR และ Roi-PR ไม่เหมาะสมต่อการใช้ทางการเกษตร นอกจากนี้ ยังพบว่าในหินฟอสเฟตไทยมีธาตุที่เป็นประโยชน์ต่อพืชคือ แมงกานีส สังกะสี และทองแดง แต่มีธาตุที่อาจจะเป็นพิษได้คือตะกั่ว และสารหนู (arsenic) ซึ่งอาจจะเป็นพิษได้หากใช้ในปริมาณสูง

การทดสอบโดยการบ่มดินกับหินฟอสเฟต

หินฟอสเฟต 4 ชนิดคือ NCR-PR, Rat-PR, Kan-PR และ Roi-PR ร่วมกับฟอสเฟตที่ละลายได้ในน้ำคือ mono-calcium phosphate (MCP) ผสมให้เข้ากันกับตัวอย่างดิน และบ่มในลักษณะเป็นระบบปิดตั้งแต่เริ่มคือ วันที่ 0 ถึง วันที่ 3, 7, 14, 28, 56 และวันที่ 112 ใช้โทลูอีน (toluene) เพื่อไม่ให้มีกิจกรรมของจุลินทรีย์ในตัวอย่าง น้ำหนักดินเริ่มแรกคือ 250 กรัมต่อกระถาง สำหรับปริมาณของหินฟอสเฟตแบ่งออกเป็น 2 ระดับคือ อัตราต่ำสุดเท่ากับ 80 มิลลิกรัม และอัตราสูงสุดคือ 321 มิลลิกรัมต่อดิน 250 กรัม หรือเท่ากับการใส่หินฟอสเฟตอัตรา 100 กิโลกรัม และ 400 กิโลกรัมต่อไร่ เนื่องจาก NCR-PR มีฟอสฟอรัสที่สกัดได้สูงกว่า Rat-PR (ใช้เป็นตัวแทนของหินฟอสเฟตไทย) 1.7 เท่า (2% CA) อัตราที่ใช้ NCR-PR จึงต่ำกว่าอัตราที่ใช้หินฟอสเฟตไทย โดยใช้ NCR-PR จึงต่ำกว่าอัตราที่ใช้หินฟอสเฟตไทย โดยใช้ NCR-PR 46 มิลลิกรัม ในอัตราต่ำสุด และ 184 กรัมสำหรับอัตราสูงกับตัวอย่างดิน 250 กรัม สำหรับอัตราของ MCP ที่ใช้ในการบ่มดินคือ อัตราต่ำ 5.7 มิลลิกรัม และอัตราสูงคือ 11.4 มิลลิกรัมต่อดิน 250 กรัม

ในวันแรกของการบ่มดินหลังจากได้ผสมกับหินฟอสเฟต และ mono-calcium phosphate แล้ว เก็บดินที่ผสม 20 กรัม นำไปวิเคราะห์ทางเคมี (วันที่ 0) ตัวอย่างดินที่เหลือในการทดลองทำการบ่มในสภาพความชื้นสนาม ตลอดช่วงเวลา 112 วัน มีการเก็บตัวอย่าง 7 ครั้ง ทั้งหมด และมีการตรวจสอบความชื้นดินและปรับให้อยู่ในระดับความชื้นสนาม ภายใต้สภาพอากาศแบบชื้น (humid) ทุก 2-3 วัน

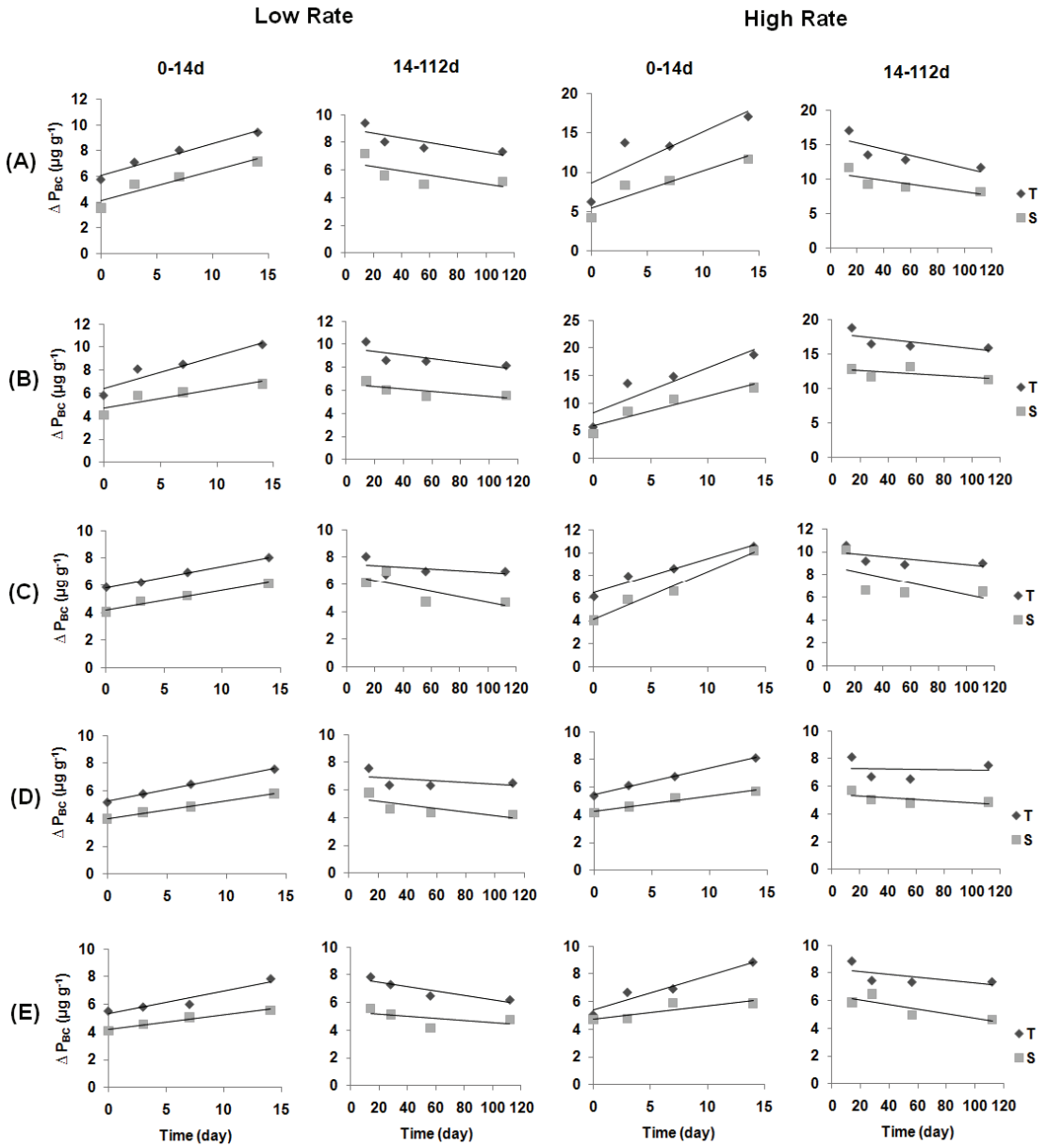
การทดลองการบ่มดินมี 3 ซ้ำ (replications) สมบัติของดินที่วัดคือ pH 1:5 ดิน:น้ำ และ 1:5 ดิน: 0.01M $CaCl_2$ (Conyers and Davey, 1988) EC ของดินที่บ่ม delta bicarbonate extractable P (ΔP_{BC}) (Kanabo and Gilkes, 1988; Babare et al., 1997) การวิเคราะห์ทางสถิติใช้ Statsoft : STATISTICA 6 version 6.31.100.1190 และใช้ Duncan's multiple range test ในการเปรียบเทียบความแตกต่างของ ชุดตัวอย่าง (หินฟอสเฟตแต่ละชนิด)

ผลของการบ่มดินกับ NCR-PR (francolite), Rat-PR (hydroxyapatite), Kan-PR (hydroxyapatite included with crandallite), Roi-PR (variscite included with crandallite) และ MCP (water soluble P) จาก 0-112 วัน ค่อนข้างซับซ้อนขึ้นอยู่กับชนิดของดิน ชนิดและอัตราปุ๋ย ค่าฟอสฟอรัสที่เปลี่ยนไป ΔP_{BC} ในทุกชุดหรือตำรับการทดลอง เนื่องจากหินฟอสเฟต และ MCP ที่ใช้มีทั้งอัตราต่ำ (L) และอัตราสูง เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจากก 0-14 วัน แล้วค่อย ๆ ลดลงจนถึงระดับคงที่จาก 14-112 วัน กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงในการทดลองบ่มดิน (ภาพที่ 10-18) และการเพิ่มความเป็นประโยชน์ของฟอสฟอรัสแสดงโดยค่าความชันของเส้นความสัมพันธ์ (liknear regoession line) (ตารางที่ 12) ซึ่งความชันสูง แสดงว่าฟอสฟอรัสมีความเป็นประโยชน์เพิ่มขึ้นสูง การเพิ่มขึ้นของ ΔP_{BC} กับเวลาที่เพิ่มขึ้นบ่งชี้โดยค่าสัมประสิทธิ์ (F2) ของกราฟ ΔP_{BC} กับเวลา

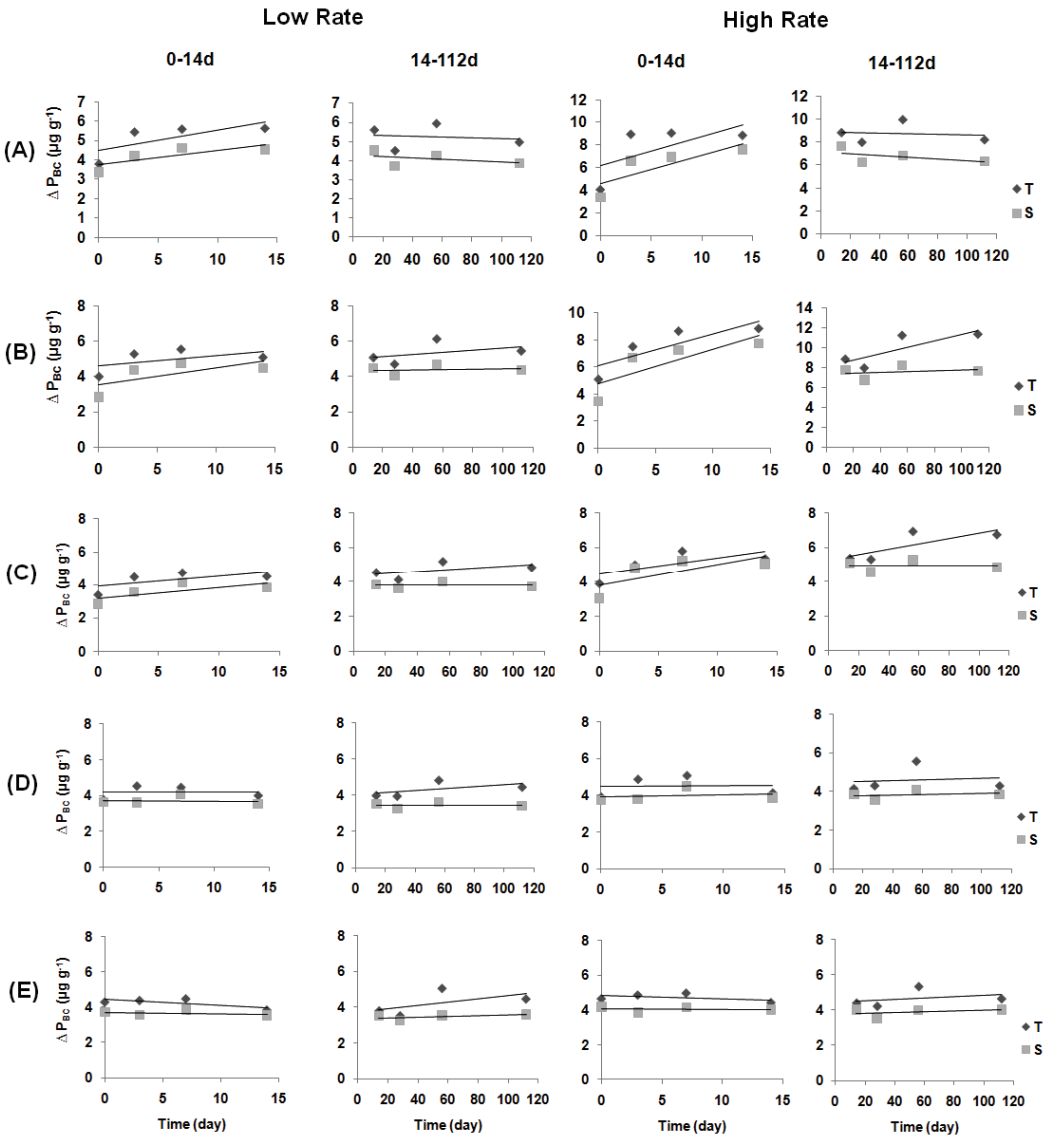
ผลที่ได้จากการบ่มดินมีความแตกต่างกันได้มากแต่ชี้ให้เห็นว่า ΔP_{BC} เพิ่มขึ้นในทุกตำรับหรือชุดทดลองจนกระทั่งมีค่าสูงสุดประมาณวันที่ 14 ความเป็นประโยชน์ของฟอสฟอรัสจาก NCR-PR ตั้งแต่วันที่ 0 ถึง 14 เพิ่มขึ้นตามเวลาที่เพิ่มขึ้นในทุกตำรับการทดลอง โดยมีค่า r^2 ของ ΔP_{BC} สัมพันธ์กับเวลาในพิสัย 0.42-0.97 ความเป็นประโยชน์ของฟอสฟอรัสจาก Rat-PR ตั้งแต่วันที่ 0 ถึงวันที่ 14 คล้ายคลึงกันกับของ NCR-PR ในดินที่ดินเหนียวสูงคือดินหนองบอน (Nb) อ่าวลึก (Ak) คลองชาก (Kc) คลองเต็ง (Klt) และนาทวี (Nat) (ค่า r^2 มีพิสัยตั้งแต่ 0.27 ถึง 1.00) และต่ำกว่า NCR-PR ในดินที่มีทรายสูง เช่นดินตะกั่วทุ่ง (Tg) ห้วยโป่ง (Hp) และโคกกลอย (Koi) และโดยเฉพาะอย่างยิ่งคลองนกกระทุง (Knk) (ค่า r^2 มีพิสัย 0.02 ถึง 0.99)

ค่า ΔP_{BC} ของ Kan-PR สูงกว่าของ Roi-PR และของ MCP แต่ต่ำกว่าของ NCR-PR และ Rat-PR เนื่องจากความแตกต่างของแร่ฟอสเฟต Roi-PR มีค่า ΔP_{BC} ต่ำสุด เนื่องจากแร่ variscite และ crandallite มีความสามารถในการละลายต่ำ เพราะฉะนั้นอาจกล่าวได้ว่า ปัจจัยหลักที่มีอิทธิพลต่อค่า ΔP_{BC} คือชนิดของแร่ฟอสเฟต ฟอสฟอรัสจาก MCP จะถูกตรึงอย่างรวดเร็วในดินส่วนใหญ่ นอกจากในดินคลองนกกระทุง (Knk) ซึ่งเป็นดินทราย เนื่องจากดินเป็นกรดปานกลาง (pH 5.5-5.8) มีปริมาณดินเหนียว ความจุในการดูดซับฟอสฟอรัส สภาพกรดที่แลกเปลี่ยนได้ คาร์บอนอินทรีย์ ออกไซด์ของเหล็ก และอะลูมินัมต่ำ โดยทั่วไป ΔP_{BC} จะมีค่าสูงสำหรับ NCR-PR และ Rat-PR เมื่อใช้ในอัตราสูง มากกว่าเมื่อใช้ในอัตราต่ำ

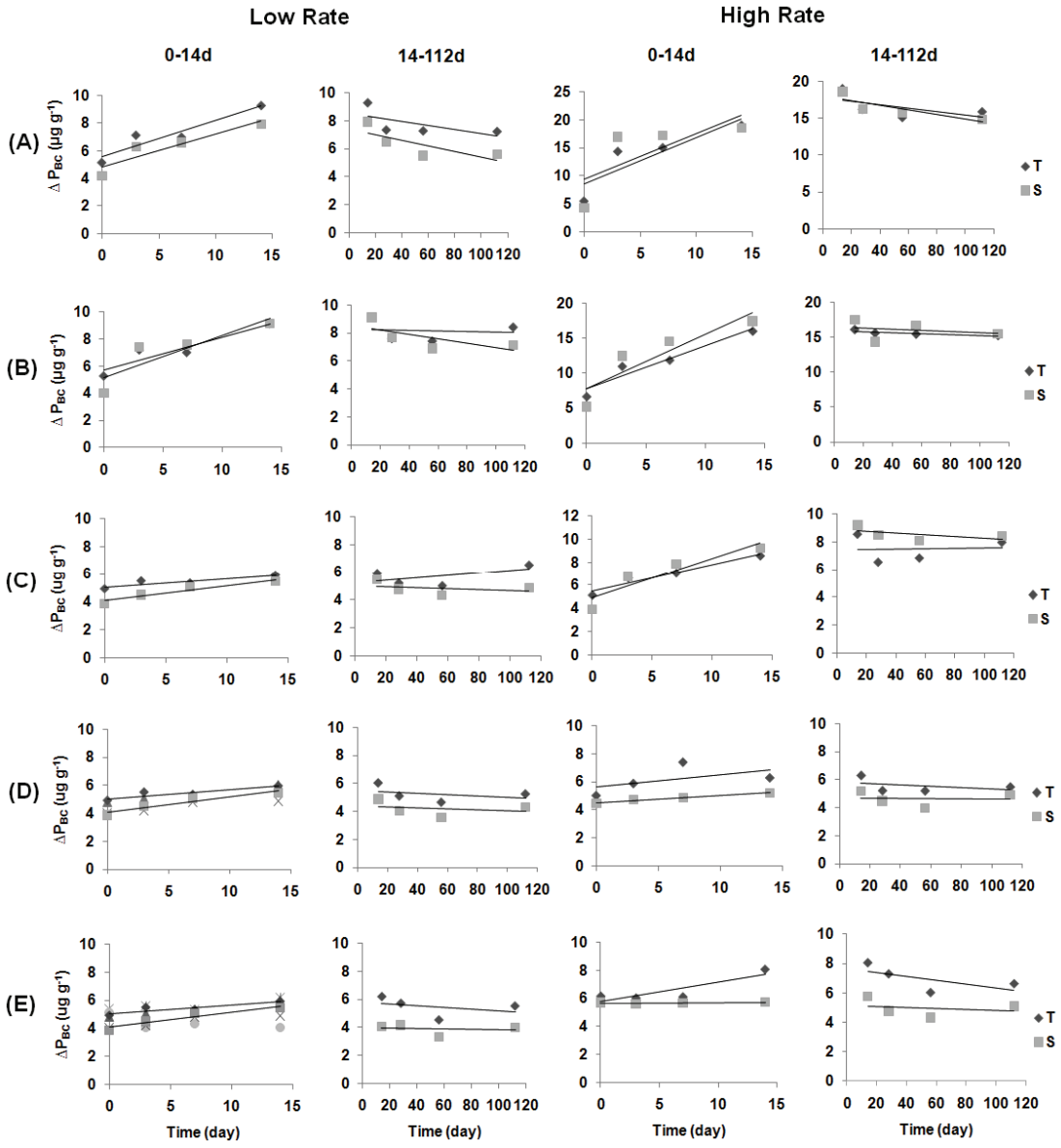
หลังจากการบ่มดินถึง 112 วัน ΔP_{BC} ของทุกดิน แตกต่างไปจาก ΔP_{BC} ที่บ่มดิน 14 วัน และค่าส่วนใหญ่จะต่ำกว่าค่า ΔP_{BC} ที่ 14 วัน ค่า ΔP_{BC} ที่ 112 วัน ของทุกดิน และทุกตำรับหรือชุดการทดลองอาจใช้สำหรับพยากรณ์ความเป็นประโยชน์ระยะยาวของหินฟอสเฟต และ monocalcium phosphate (MCP) ได้ผลการทดลองพบชัดเจนว่า ΔP_{BC} ที่ 112 วันของดินทุกชนิดที่บ่มโดยใช้ NCR-PR และ Rat-PR สูงกว่าค่า P_{BC} ของดินที่เริ่มต้นโดยเฉพาะเมื่อใช้ในอัตราสูง นอกจากการใช้ Rat-PR บ่มดินคลองนกกระทุง ซึ่งเป็นดินทราย ค่า ΔP_{BC} ที่ 112 วัน ของ Kan-PR สูงกว่าของ Roi-PR และ MCP แต่ยังต่ำอย่างชัดเจนจากผลของ NCR-PR และของ Rat-PR เพราะฉะนั้น ผลสรุปที่ชัดเจนก็คือ ประสิทธิภาพระยะยาวของ NCR-PR สูงสุด รองลงมาคือ Rat-PR และ Kan-PR, Roi-PR และ MCP ไม่เหมาะสมต่อการใช้กับดินเหล่านี้ เนื่องจาก Roi-PR ทำปฏิกิริยาได้ต่ำและการเกิดการตรึงฟอสฟอรัสสูงจาก MCP



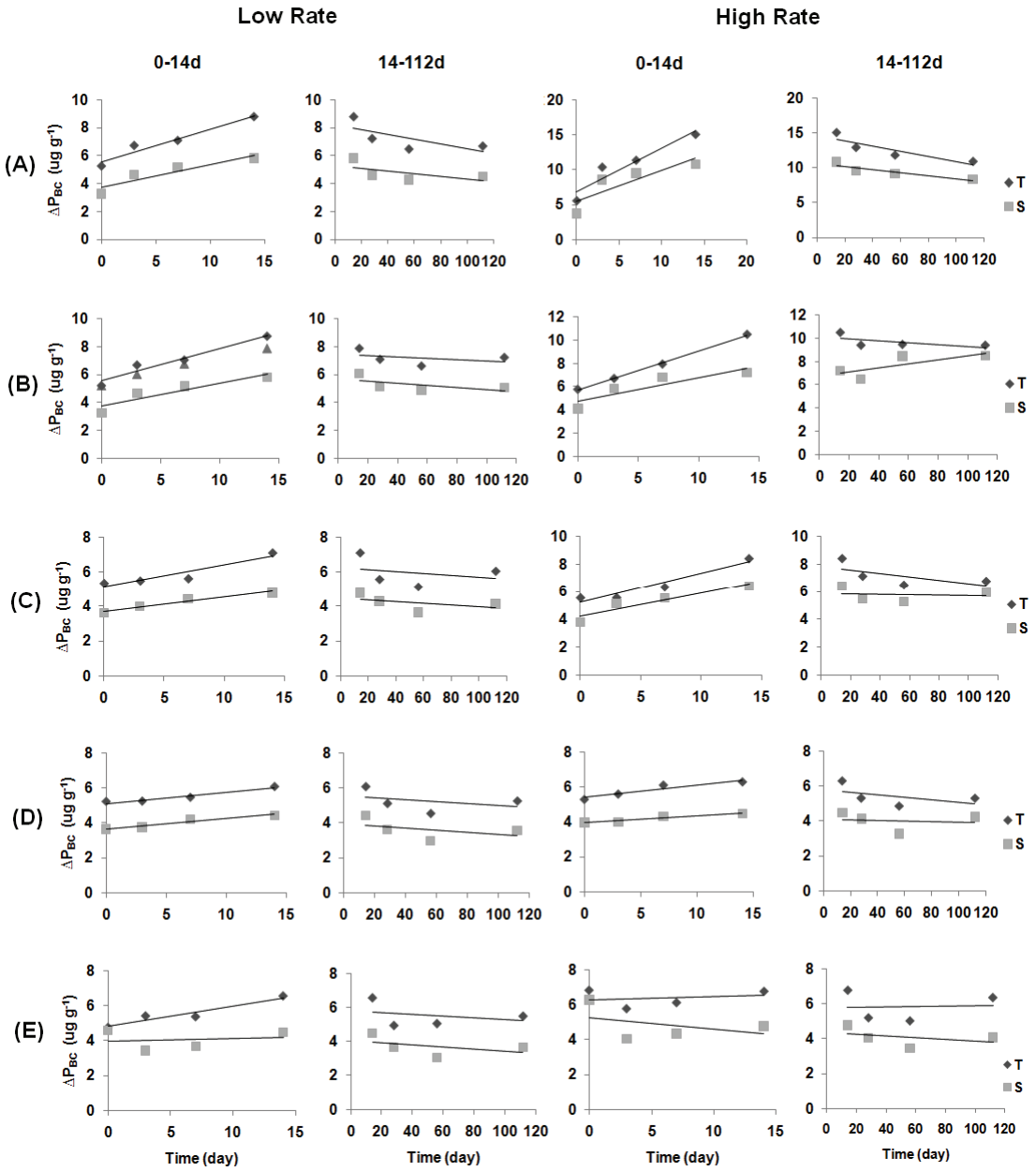
ภาพที่ 10 Plots of ΔP_{BC} versus time for Nb-soil incubated with NCR-PR (A), Rat- PR (B), Kan-PR (C), Roi-PR (D), and MCP (E) for 0 to 14 days and 14 to 112 days.
(T = top-soil; S = sub-soil)



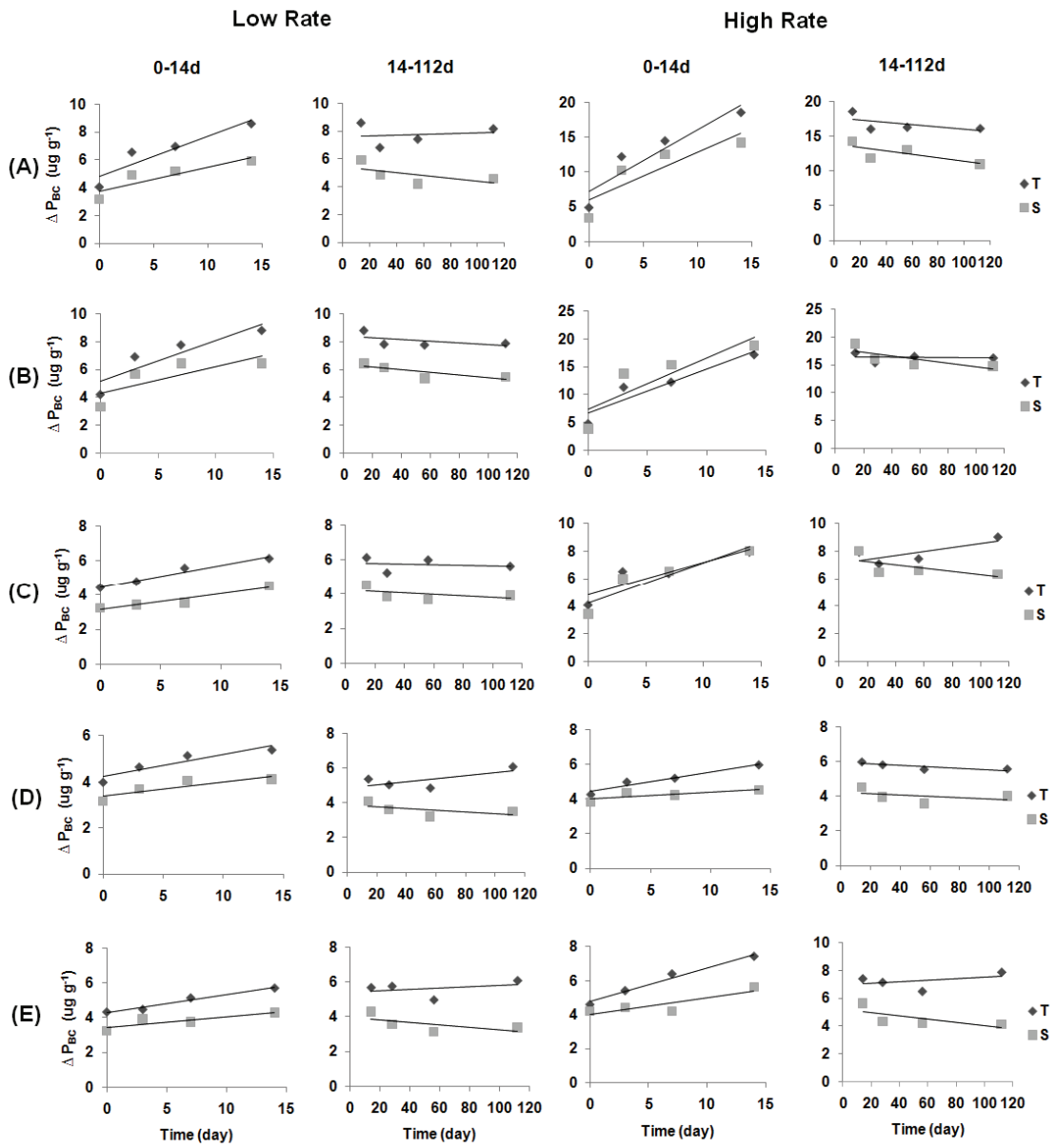
ภาพที่ 11 Plots of ΔP_{BC} versus time for Ak-soil incubated with NCR-PR (A), Rat-PR (B), Kan-PR (C), Roi-PR (D), and MCP (E) at 0 to 14 days and 14 to 112 days.



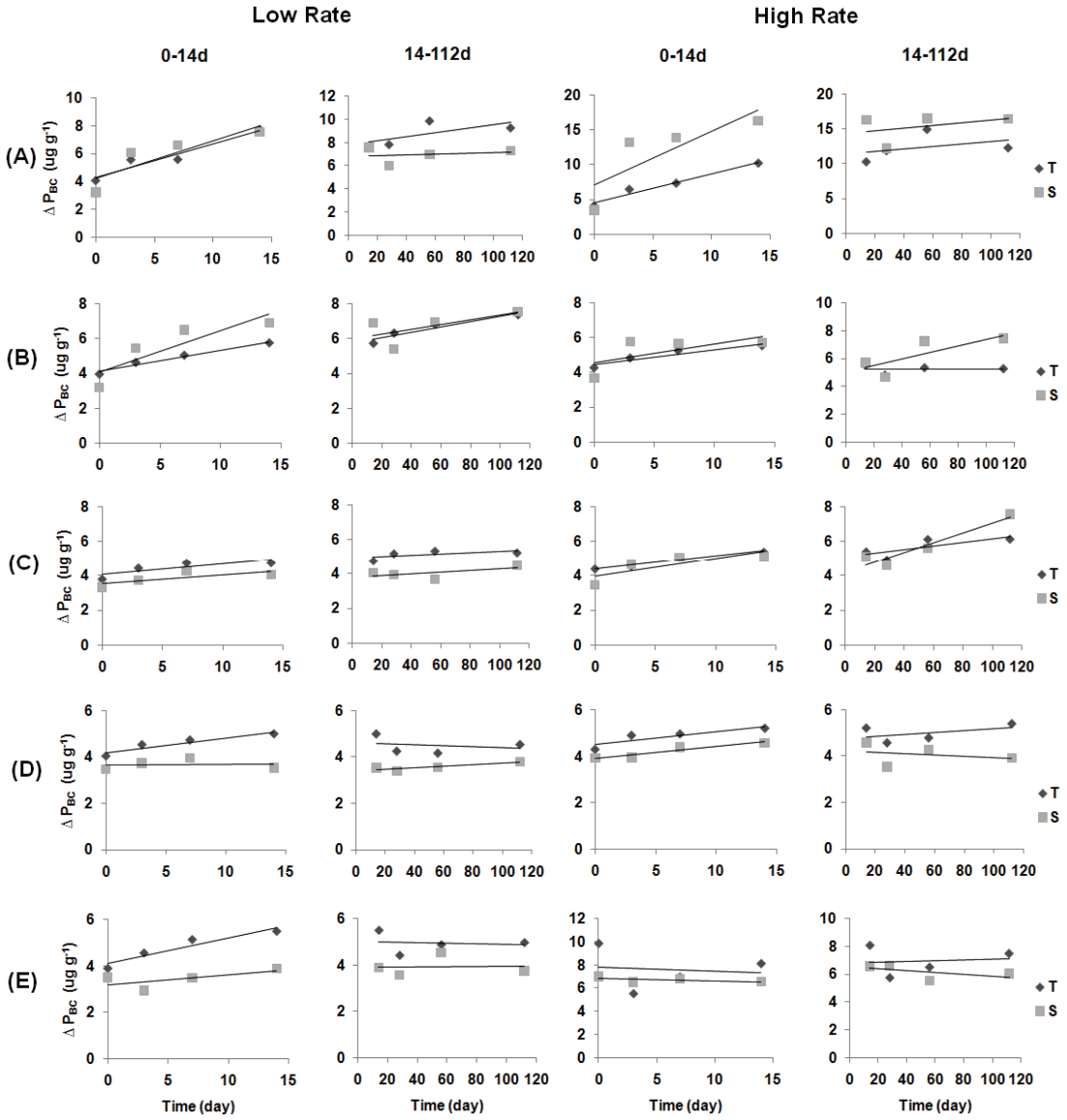
ภาพที่ 12 Plots of ΔP_{BC} versus time for Kc-soil incubated with NCR-PR (A), Rat-PR (B), Kan-PR (C), Roi-PR (D), and MCP (E) at 0 to 14 days and 14 to 112 days.



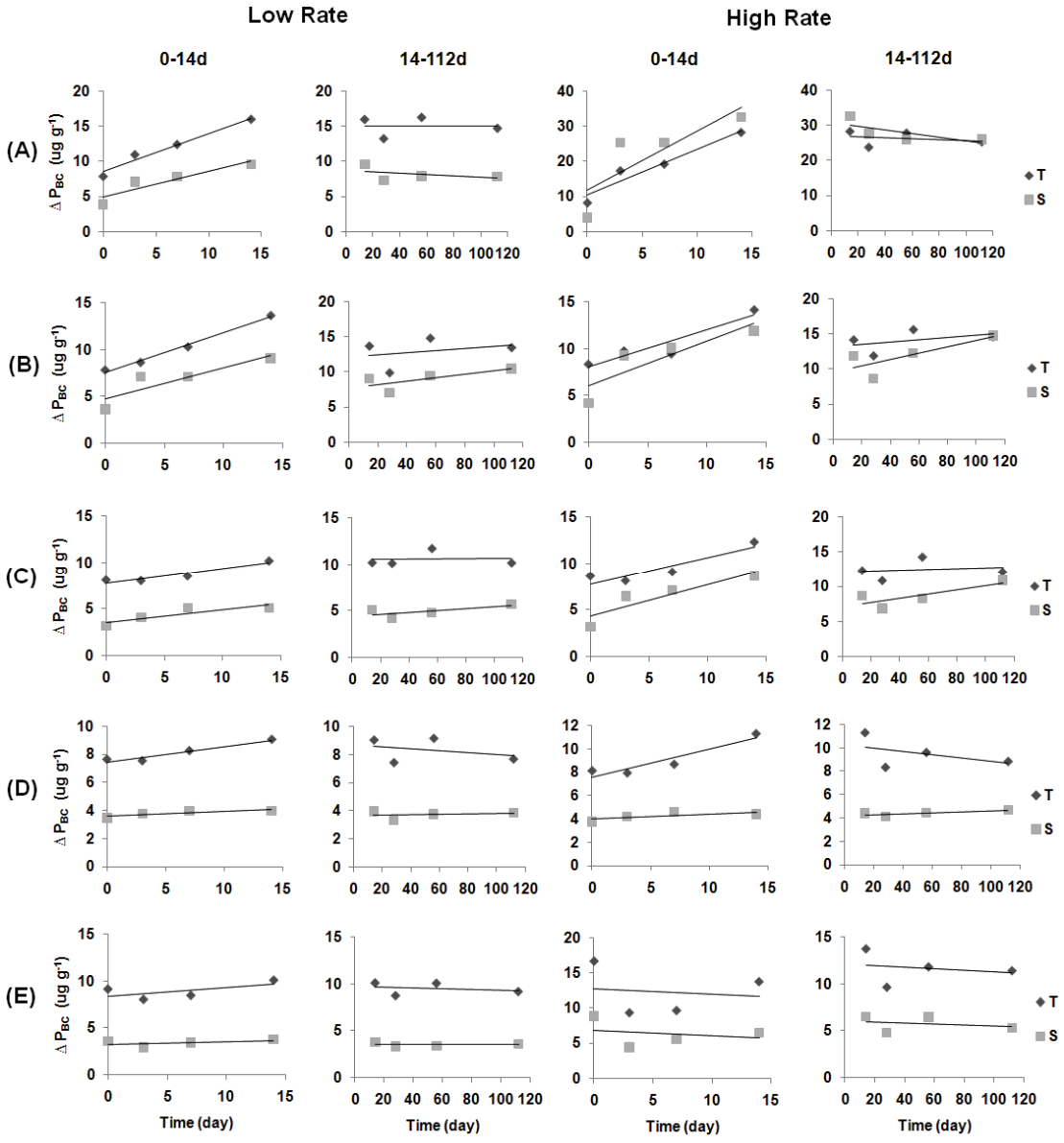
ภาพที่ 13 Plots of ΔP_{BC} versus time for Klt-soil incubated with NCR-PR (A), Rat-PR (B), Kan-PR (C), Roi-PR (D), and MCP (E) at 0 to 14 days and 14 to 112days.



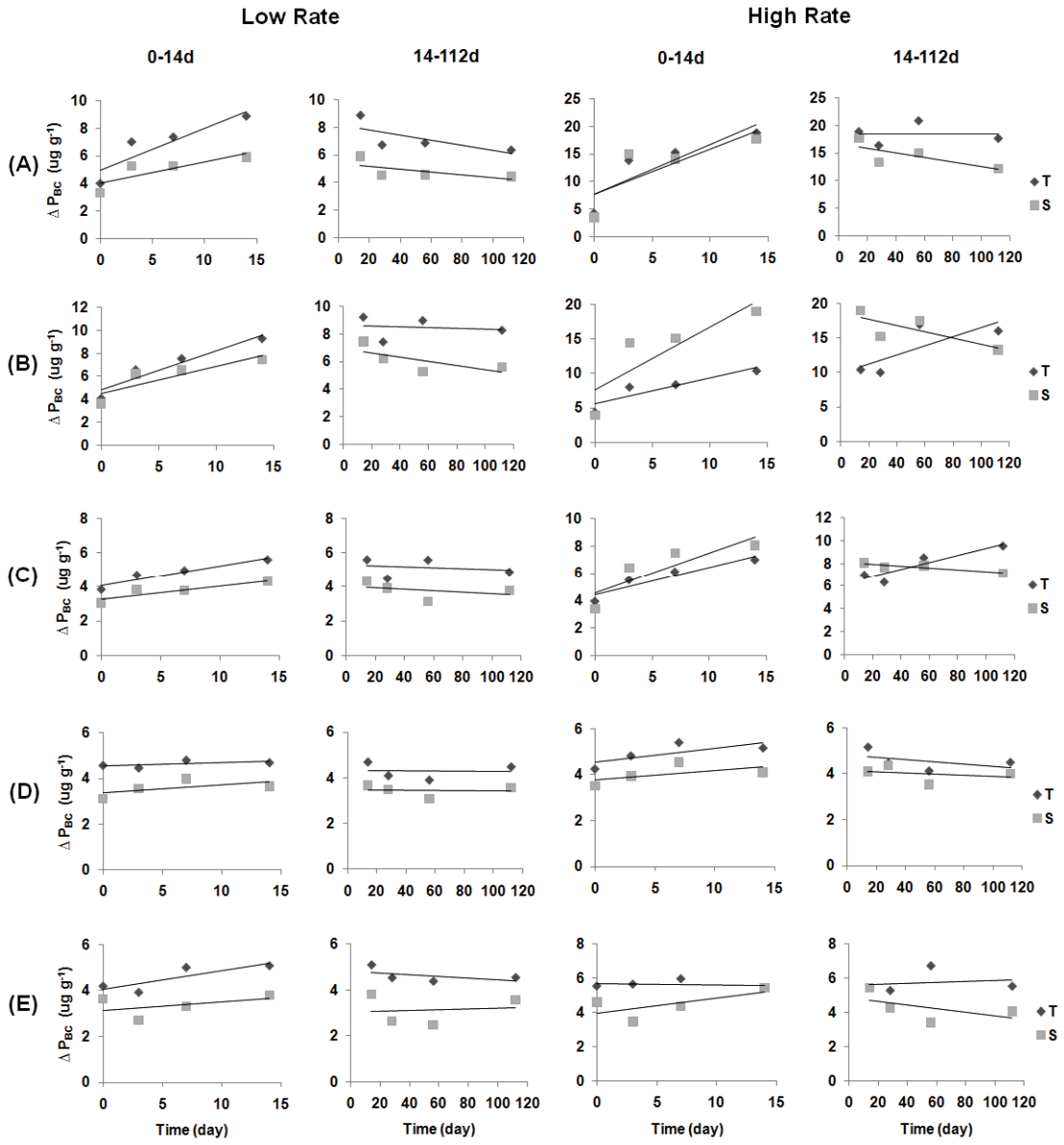
ภาพที่ 14 Plots of ΔP_{BC} versus time for Nat-soil incubated with NCR-PR (A), Rat-PR (B), Kan-PR (C), Roi-PR (D), and MCP (E) at 0 to 14 days and 14 to 112 days.



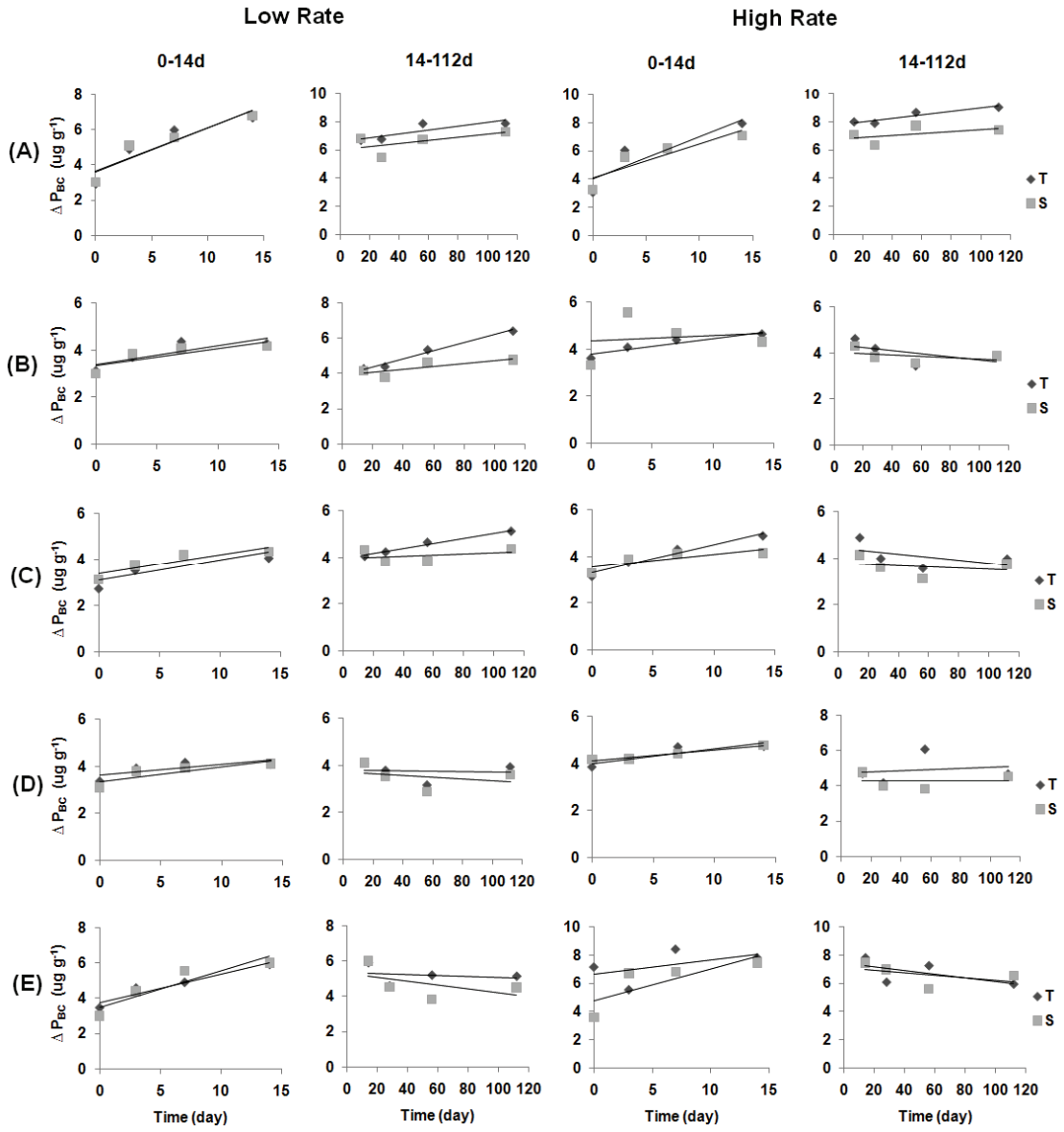
ภาพที่ 15 Plots of ΔP_{BC} versus time for Tg-soil incubated with NCR-PR (A), Rat-PR (B), Kan-PR (C), Roi-PR (D), and MCP (E) at 0 to 14 days and 14 to 112 days.



ภาพที่ 16 Plots of ΔP_{BC} versus time for Hp-soil incubated with NCR-PR (A), Rat-PR (B), Kan-PR (C), Roi-PR (D), and MCP (E) at 0 to 14 days and 14 to 112 days.



ภาพที่ 17 Plots of ΔP_{BC} versus time for Koi-soil incubated with NCR-PR (A), Rat-PR (B), Kan-PR (C), Roi-PR (D), and MCP (E) at 0 to 14 days and 14 to 112 days.



ภาพที่ 18 Plots of ΔP_{BC} versus time for Knk-soil incubated with NCR-PR (A), Rat-PR (B), Kan-PR (C), Roi-PR (D), and MCP (E) at 0 to 14 days and 14 to 112 days.

ตารางที่ 12 The slope of the linear regression line and coefficient of determination (r^2) of the linear relationships between ΔP_{BC} and incubation time for 0 to 14 days.

Soil	Horizon	LNCR		HNCR		LRat		HRat		LKan		HKan		LRoi		HRoi		LMCP		HMCP	
		slope	r^2	slope	r^2	slope	r^2	slope	r^2	slope	r^2	slope	r^2	slope	r^2	slope	r^2	slope	r^2	slope	r^2
Nb	top	0.25	0.97	0.65	0.74	0.28	0.89	0.82	0.82	0.16	1.00	0.30	0.96	0.17	1.00	0.19	1.00	0.17	0.91	0.25	0.94
	sub	0.23	0.89	0.47	0.86	0.17	0.79	0.55	0.88	0.14	0.97	0.42	0.98	0.13	1.00	0.11	0.96	0.10	0.97	0.09	0.73
Ak	top	0.10	0.52	0.26	0.42	0.06	0.27	0.24	0.71	0.06	0.42	0.10	0.49	0.003	0.003	0.001	0.0001	-0.03	-0.53	-0.02	-0.22
	sub	0.07	0.61	0.25	0.66	0.10	0.44	0.26	0.66	0.06	0.50	0.12	0.52	-0.004	-0.008	0.014	0.06	-0.001	-0.09	-0.003	-0.02
Kc	top	0.26	0.89	0.83	0.77	0.24	0.88	0.61	0.93	0.06	0.80	0.23	0.94	0.09	0.99	0.09	0.32	0.05	0.64	0.14	0.76
	sub	0.24	0.85	0.82	0.54	0.31	0.77	0.78	0.81	0.11	0.91	0.34	0.85	0.07	0.83	0.05	0.96	-0.06	-0.46	0.01	0.30
Klt	top	0.23	0.95	0.62	0.90	0.19	0.99	0.34	1.00	0.13	0.88	0.21	0.93	0.07	0.94	0.07	0.90	0.12	0.91	0.02	0.04
	sub	0.17	0.85	0.44	0.73	0.16	0.81	0.20	0.79	0.08	0.95	0.17	0.88	0.06	0.91	0.04	0.93	0.02	0.02	-0.07	-0.16
Nat	top	0.29	0.87	0.88	0.87	0.29	0.81	0.79	0.88	0.12	0.96	0.23	0.79	0.10	0.85	0.11	0.95	0.10	0.97	0.20	0.98
	sub	0.17	0.79	0.69	0.76	0.19	0.62	0.92	0.76	0.09	0.92	0.29	0.86	0.06	0.75	0.04	0.65	0.06	0.75	0.10	0.75
Tg	top	0.24	0.93	0.41	0.96	0.12	0.97	0.09	0.89	0.06	0.66	0.08	0.95	0.06	0.88	0.06	0.76	0.11	0.90	-0.03	-0.01
	sub	0.27	0.75	0.76	0.67	0.24	0.76	0.11	0.41	0.05	0.54	0.10	0.63	0.001	0.002	0.06	0.91	0.04	0.44	-0.02	-0.30
Hp	top	0.55	0.97	1.30	0.93	0.43	0.99	0.39	0.87	0.16	0.89	0.29	0.84	0.11	0.93	0.24	0.88	0.09	0.40	-0.08	-0.02
	sub	0.37	0.85	1.70	0.69	0.33	0.79	0.48	0.76	0.13	0.76	0.34	0.82	0.03	0.71	0.04	0.50	0.03	0.21	-0.08	-0.07
Koi	top	0.30	0.81	0.90	0.76	0.34	0.91	0.38	0.82	0.12	0.91	0.20	0.88	0.01	0.32	0.06	0.55	0.08	0.68	-0.01	-0.03
	sub	0.15	0.68	0.81	0.62	0.23	0.75	0.91	0.73	0.08	0.80	0.30	0.74	0.04	0.37	0.04	0.32	0.04	0.19	0.09	0.44
Knk	top	0.25	0.84	0.30	0.82	0.08	0.70	0.07	0.89	0.09	0.66	0.12	0.96	0.04	0.56	0.06	0.79	0.16	0.93	0.10	0.26
	sub	0.24	0.86	0.24	0.80	0.07	0.67	0.02	0.02	0.08	0.80	0.05	0.67	0.06	0.73	0.04	0.96	0.21	0.85	0.23	0.61

Remark: Plots of ΔP_{BC} versus time of soil incubation shown in Figure 10 for Nb-soil, Figure 11 for Ak-soil, Figure 12 for Kc-soil, Figure 13 for Klt-soil, Figure 14 for Nat-soil, Figure 15 for Tg-soil, Figure 16 for Hp-soil, Figure 17 for Koi-soil, and Figure 18 for Knk-soil.

ค่าพีเอชของดินที่บ่มด้วยหินฟอสเฟต และโมโนแคลเซียมฟอสเฟตมีพิสัยของพีเอชโดยน้ำ (pH_{H_2O}) จาก 4.3 ถึง 6.4 ซึ่งเหมาะสมในการละลายของหินฟอสเฟต ค่าพีเอชโดยน้ำที่เปลี่ยนไป (ΔpH_{H_2O}) ที่ 112 วัน ประมาณ 0.03 ถึง 1.3 หน่วย และอยู่ในพิสัยของ pH_{H_2O} จาก 3.4 ถึง 6.7 ซึ่งต่ำกว่าพิสัยของ pH_{H_2O} เริ่มแรกของดินจาก 4.3 ถึง 6.8 และการศึกษาครั้งนี้พบว่าค่า pH_{H_2O} ของดินที่บ่มด้วยหินฟอสเฟต และ MCP มีความสัมพันธ์อย่างสูงกับค่าของ pH_{CaCl_2} ของดินที่บ่ม เพราะฉะนั้นการวัดพีเอชด้วย DI-water มีความเหมาะสมสำหรับดินที่บ่มมากกว่าวัดโดย 0.01 M $CaCl_2$ เพราะจะลดเวลาการวิเคราะห์และสามารถวัด EC ได้พร้อมกันกับการวัดค่าพีเอช

สรุป

ดินส่วนใหญ่มีความเหมาะสมต่อการใช้หินฟอสเฟตโดยตรง เพราะมีค่าพีเอชในน้ำต่ำ (pH <5.0) ซึ่งสามารถให้ H^+ เพียงพอต่อการละลายหินฟอสเฟต และดินมีสภาพกรดที่แลกเปลี่ยนได้สูงโดยเฉพาะดินที่มีดินเหนียวในปริมาณสูง ดินเหล่านี้มีระดับความเป็นประโยชน์ของฟอสฟอรัสต่ำ (P_{BII} <20 mg P kg^{-1}) มีคาร์บอนอินทรีย์ต่ำ (OC ≤22 g kg^{-1}) มีความจุแลกเปลี่ยนแคตไอออนต่ำ (CEC <12 cmol kg^{-1}) และแคลเซียมที่แลกเปลี่ยนได้ต่ำมาก (Ca <3.0 cmol kg^{-1}) ดินมีค่าการดูดซับฟอสฟอรัสสูงสุด (Smax) สูง (217-385 µg g^{-1}) ในดินที่พัฒนาจากบะซอลต์ หินดินดาน/หินปูน และหินทราย (Nb, Ak, Kc และ Nat) ดินส่วนใหญ่มีค่า Smax สูง และมีค่าการเพิ่มขึ้นของไบคาร์บอเนตฟอสฟอรัส (Bic-P) สูง นอกจากดินอ่าวลึกที่มีฮีมาไทต์และเหล็กที่สกัดโดยไดไทโอไนต์ และออกซาเลต (Fe_d และ Fe_o) สูง ซึ่งทำให้ฟอสฟอรัสที่ละลายถูกตรึงได้

ความสามารถในการละลายของหินฟอสเฟตขึ้นอยู่กับชนิดของแร่ฟอสเฟต ซึ่ง NCR-PR ที่มี francolite ละลายได้สูงสุดในสารสกัดทั้งหมดคือ 2% FA, 2% CA และ NAC นอกจาก AAC Rat-PR ซึ่งมี hydroxyapatite และ crandallite สำหรับ Roi-PR ซึ่งมี variscite และ crandallite ละลายได้มากที่สุดใน AAC (pH 9.35) ซึ่งฟอสฟอรัสจะละลายได้น้อยใน AAC สำหรับหินฟอสเฟตอื่น ๆ เมื่อเปรียบเทียบกันแล้ว NCR-PR มีความเหมาะสมต่อการใช้ทางการเกษตรสูงสุด Rat-PR และ Kan-PR มีความเหมาะสมน้อยกว่า สำหรับ Roi-PR ไม่มีความเหมาะสมต่อการใช้ทางการเกษตร

ผลของการบ่มดินพบว่าในช่วงเวลา 112 วัน มีความซับซ้อนสูง แต่ดินมีการเพิ่มขึ้นของ bicarbonate extractable P สูงสุดในช่วงเวลา 14 วัน และจะค่อย ๆ ลดลงจนค่อนข้างคงที่จาก 14-112 วัน แต่ยังมีค่าสูงกว่าในดินเริ่มแรกที่ทำการบ่มกับหินฟอสเฟต และโมโนแคลเซียมฟอสเฟต และสามารถสรุปได้ว่า NCR-PR, Rat-PR และ Kan-PR สามารถเพิ่มความเป็นประโยชน์ของฟอสเฟตในระยะยาวได้ แต่ Roi-PR ไม่เหมาะสมต่อการใช้ทางการเกษตร

เอกสารอ้างอิง

เอิบ เขียวรื่นรมณ์. 2534. ดินของประเทศไทย...ลักษณะ การแจกกระจาย และการใช้. ภาควิชาปฐพีวิทยา คณะเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

AOAC. 1975. Official Methods of Analysis. 12th Ed. Association of Official Agricultural Chemists, Washington, D.C.

Arai, Y. and K.J. Livi. 2013. Under assessed phosphorus fixation mechanisms in soil sand fraction. Geoderma 192: 422-429.

Babare, A.M., R.J. Gilkes and P.W.G. Sale. 1997. The effect of phosphate buffering capacity and other soil properties on North Carolina phosphate rock dissolution, availability of dissolved phosphorus and relative agronomic effectiveness. Aust. J. Exp. Agr. 37: 1037-1049.

Barrow, N.J. 1979. The description of desorption of phosphate from soil. J. Soil. Sci. 30: 259-270.

Barrow, N.J. 1990. Relating chemical processes to management systems, pp. 199-209. *In* IRRI, ed. Phosphorus Requirements for Sustainable Agriculture in Asia and Oceania. Proceedings of a Symposium 6-10 March 1989. International Rice Research Institute.

Bell, E.C. and D.G. Edwards. 1991. Soil acidity and its amelioration, pp. 9-26. In E. Pushparajah, C.R. Elliott and R.N. Leslie, eds. The Establishment of Experiments for the Management of Acid Soils, Asialand Workshop. IBSLAM Technical Notes No. 5. Bangkok: IBSRAM.

Blanchard, F.N. 1972. Physical and chemical data for crandallite from Alachua County, Florida. Am. Mineral. 57: 473-484.

Blount, A.M. 1974. The crystal structure of crandallite. Am. Mineral. 59: 41-47.

Bolan, N.S. and M.J. Hedley. 1990. Dissolution of phosphate rocks in soils. 2. Effect of pH on the dissolution and plant availability of phosphate rock in soil with pH dependent. Fert. Res. 24: 125-134.

Bolland, M.D.A, R.J. Gilkes and R.F. Breunan. 2001. The influence of soil properties on the effectiveness of phosphate rock fertilizers. Aust. J. Soil Res. 39: 773-798.

Börling, K., E. Otabbong and E. Barberis. 2001. Phosphorus sorption in relation to soil properties in some cultivated Swedish soils. Nutrient Cycling in Agro-ecosystem 59: 39-46. doi: 10.1023/A: 1009888707349.

Brennan, R.F., M.D.A. Bolland, R.C. Jeffery and D.G. Allen. 1994. Phosphorus adsorption by a range of Western Australian soils related to soil properties. Soil Sci. Plant Anal. 25: 2785-2795.

Brindley, G.W. and G. Brown. 1980. Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification. Mineralogical Society, London.

Buol, S.W., R.J. Southard, R.C. Graham and P.A. McDaniel. 2003. Soil Genesis and Classification. 5th ed. Iowa State Press, A Blackwell Publishing Company, Ames, Iowa.

Burt, R., M.D. Mays, E.C. Benham and M.A. Wilson. 2002. Phosphorus characterization and correlation with properties of selected benchmark soils of the United States. Soil Sci. Plant Anal. 33: 117-141. doi: 10.1081/CSS-120002382.

Chien, S.H. and L.L. Hammond. 1978. A comparison of various laboratory methods for predicting the agronomic potential of phosphate rock for direct application. Soil Sci. Soc. Am. J. 42: 1758-1760.

Chien, S.H. 1993. Solubility assessment for fertilizer containing phosphate rock. Fert. Res. 35: 93-99.

Chien, S.H. 2003. Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application, pp. 50-62. *In* S.S.S. Rajan and S.H. Chien, eds. Direct Application of Phosphate Rock and Related Technology: Latest Development and Practical Experiences. Special publications IFDC-SP-37, IFDC, Muscle Shoals, AL.

Chien, S.H. and L.L. Hammond. 1978. A comparison of various laboratory methods for predicting the agronomic potential of phosphate rock for direct application. Soil Sci. Soc. Am. J. 42: 935-939.

Conyers, M.K. and B.G. Davey. 1988. Observations on some routine methods for soil pH determination. Soil Sci. 145: 29-36.

Diamond, R.B. 1979. Views on marketing of phosphate rock for direct application, pp. 448-463. *In* IFDC, ed. Proc. of Seminar on Phosphate Rock for Direct Application. Special Publication SP-1. Muscle Shoals, USA, IFDC.

Di, H.J., R. Harrison and A.S. Campbell. 1994. Assessment of methods for studying the dissolution of phosphate fertilizers of differing solubility in soil. II. Chemical extractions and comparison with isotopic exchange. Fert. Res. 38: 11-18.

Dill, H.G. 2001. A review of the geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals. Earth-Sci. Rev. 53: 35-93.

Elliott, J.C., R.M. Wilson and S.E.P. Dowker. 2002. Apatite structures. JCPDS-International Center for Diffraction Data. Adv. X-Ray Anal. 45: 172-181.

Eswaran, H. 1987. Soil and site characterization for soil-based research networks, pp. 169-186. In M. Latham, ed. Soil Management under Humid Conditions in Asia and Pacific. IBSRAM Proceedings No. 5. Thailand.

FAO. 2004. Use of Phosphate Rocks for Sustainable Agriculture. FAO Fertilizer and Plant Nutrition. Bull. No.13. Rome.

Fontes, M.P.F. and S.B. Weed. 1996. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols relationships with specific surface area and mineralogy. Geoderma 72: 37–51.

Francisco, E.A.B., S.H. Chien, L.I. Prochnow, E.R. Austin, M.C.M. Toledo and R.W. Taylor. 2008. Characterization and greenhouse evaluation of Brazilian calcined nonapatite phosphate rocks for upland and flooded rice. Agro. J. 100: 819-829.

Fuller, C.C., J.A. Davis, J.A. Coston and E. Dixon. 1996. Characterization of metal adsorption variability in a sand and gravel aquifer, Cape Cod, Massachusetts, U.S.A. Journal of Contaminant Hydrology 22, 165–187.

Gilkes, R.J. and B. Palmer. 1983. Synthesis, properties, and dehydroxylation of members of the crandallite-goyazite series. Mineralog. Mag. 47: 221-227.

Gholizadeh, A., M. Ardalan, M.M. Tehrani, H.M. Hosseini, and N. Karimian. 2009. Solubility test in some phosphate rocks and their potential for direct application in soil. World Applied Sciences Journal 6(2): 182-190.

Gnandi, K. and H.J. Tobschall. 1999. Heavy metal release from phosphorite tailings into seawater: a simulated laboratory study. Sci. Total Environ. 236: 181-190.

Hammond, L.L. and D.P. Day. 1992. Phosphate rock standardization and product quality, pp. 73-89. *In* A.T. Bachik and A. Bidin, eds. Proceedings of Workshop on Phosphate Sources for Acid Soils in the Humid Tropics of Asia. Malaysian Soil Science society.

Hammond, L.L. and L.A. Leon. 1983. Agronomic effectiveness of natural and altered phosphate rocks from Latin America, pp. 503-518. *In* IMPHOS, ed. 3rd International Congress on Phosphorus Compounds. Brussels.

Hedley, M.J., J.W.B. Stewart and B.S. Chauhan. 1982. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 46: 970-976.

Hoare, J. 1980. Phosphate raw materials and fertilizers: Part II. A case history of marginal materials. pp. 121-128. *In* F.E. Khasawneh *et al*., ed. The Role of Phosphorus in Agriculture. ASA, CSSA, and SSSA, Madison, WI.

Holford, I.C.R., J.M. Morgan, J. Bradley and B.R. Cullis. 1985. Yield responsiveness and response curvature as essential criteria for the evaluation and calibration of soil phosphate tests for wheat. Australian Journal of Soil Research 23: 167-180.

Holmes, G.G., S.R. Lishmund and G.M. Oakes. 1982. A review of industrial minerals and rocks in New South Wales. Geological Survey of New South Wales. Bulletin 30.

Hughes, J.C. and R.J. Gilkes. 1986. The effect of soil properties and level of fertilizer application on the dissolution of Sechura rock phosphate in some soils from Brazil, Colombia, Australia, and Nigeria. Aust. J. Soil Res. 24: 219-227.

IBSRAM. 1985. Report of the Inaugural Workshop and Proposal for Implementation of the Acid Tropical Soils Management Network (Peru and Brazil, 1985). Bangkok: IBSRAM.

IFDC. 1983. Characterization of a phosphate rock sample from Thailand. International Fertilizer Development Center report.

Ivanova, T.I., O.V. Frank-Kamenetskaya, A.B. Kol'tsov and V.L. Ugolkov. 2001. Crystal structure of calcium-deficient carbonated hydroxyapatite. J. Solid State Chem. 160: 340-349.

Japakasetr, T. 1980. Phosphate in Thai. Thai Department of Mineral resources report.

Kanabo, I.A.K. and R.J. Gilkes. 1988. The effect of the level of phosphate rock application on its dissolution in soil and on bicarbonate-soluble phosphorus. Fert. Res. 16: 67-85.

Karathanasis, A.D. and B.F. Hajek. 1996. Element analysis by X-ray fluorescence spectroscopy, pp. 161-223. In D.L. Sparks, A.L. Page, P.A. Helmke, R.H. Loeppert, P.N. Soltanpour, M.A. Tabatabai, C.T. Johnston and M.E. Sumner, eds. Methods of Soil Analysis, Part 3, Chemical Methods. SSSA Book Series No. 5. ASA and SSSA, Madison, WI.

Kheoruenromne, I. and P. Kesawapitak. 1989. Management of acid soils for food crop production in Thailand, pp. 100-109. In E.T. Craswell and E. Pushparajah, eds.

Management of Acid Soils in the Humid Tropics of Asia, ACIAR. Monograph No. 13 (IBSRAM Monograph No. 1).

Kniep, R., D. Mootz and A. Vegas. 1977. Variscite. Acta Cryst. 33: 263-265.

Kpomblekou, K. and M.A. Tabatabai. 1994. Metal contents of phosphate rocks. Commum. Soil Sci. Plant Analy. 25: 2871-2882.

Li, M., Y.L. Hou and B. Zhu. 2007. Phosphorus sorption-desorption by purple soils of China in relation to their properties. Aust. J. Soil Res. Vol. 45: 182-189.

Lins, I.D.G. and F.R. Cox. 1989. Effect of extractant and selected soil properties on predicting the correct phosphorus fertilization of soybean. Soil Sci. 53:813–816.

Markovic, M., B.O. Fowler and M.S. Tung. 2004. Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material. J. Res. Natl. Tnst. Stand. Technol. 109: 553-568.

Moncharoen L., T. Vearasilp and H. Eswaran. 1987. Benchmark Soils of Thailand. Land Development Department, Thailand, and Soil Management Support Services, USA.

National Soil Survey Center. 1996. Soil Survey Laboratory Methods Manual. United States Department of Agriculture, Natl. Soil Surv. Cent., Soil Surv. Lab., Soil Survey Investigation No. 42, Version 3.

Olsen, S.R. and L.E. Sommers. 1982. Phosphorus, pp. 403-430. *In* A.L. Page, R.H. Miller and D.R. Keeney, eds. Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties. Am. Soc. Agro., Madison, WI.

Onac, B.P., J. Kearns, S. C. Panzaru and R. Breban. 2004. Variscite ($AlPO_4.2H_2O$) from Cioclovina Cave (Sureneau Mountains, Romania): A tale of a missing phosphate. Environmental Sustainability Publications. Paper 855. http://scholarcommons.usf.edu/tles_publications/855 (October, 2012).

Owusu–Bennoah, E., C. Szilas, H.C.B. Hansen and O.K. Borggard. 1997. Phosphate sorption in relation to aluminum and iron oxides of Oxisols from Ghana. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 28: 685–697.

Penn, R.L., C. Zhu, H. Xu and D.R. Veblen. 2001. Iron oxide coatings on sand grains from the Atlantic coastal plain: high-resolution transmission electron microscopy characterization. Geology 29: 843–846.

Rajan, S.S.S., M.B. O'Connor and A.G. Sinclair. 1994. Partially acidulated phosphate rocks: Controlled release phosphorus fertilizers for more sustainable agriculture. Fert. Res. 37: 69-78.

Reddy, K.R., M.R. Overcash, R. Khalel and P.W. Weterman. 1980. Phosphorus sorption-desorption of two soils utilized for disposal of animal wastes. J. Environ. Qual. 9: 86-92.

Roncal-Herrero, T. and E.H. Oelkers. 2011. Does variscite control phosphate availability in acidic natural waters? An experimental study of variscite dissolution. Geochim. Cosmochim. Acta 75: 416-426.

Sabiha, J., T. Mehmood, M.M. Chaudhry, M. Tufail and N. Irfan. 2009. Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. Microchem. J. 91: 94-99.

Sample, E.C., R.J. Soper, and G.J. Racz. 1980. Reactions of phosphate fertilizers in soils, pp. 263-310. *In* F.W. Khasawneh, ed. The Role of Phosphorus in Agriculture. American Society of Agronomy, Madison.

Scalenghe, R., A.C. Edwards and E. Barberis. 2007. Phosphorus loss in overfertilized soils: The selective P partitioning and redistribution between particle size separates. Eur. J. Agron. 27: 72-80.

Schaefer, C.E.R. 2001. Brazilian latosols and their B horizon microstructure as long–term biotic constructs. Aust. J. Soil Res. 39: 909–926.

Sharpley, A.N. 1995. Dependence of runoff phosphorus on extractable soil phosphorus. Journal of Environmental Quality 24: 920-926.

Shawe, D.R. 1984. Geology and Mineral Deposits of Thailand. Open-file report 84-403, Prepared on behalf of the Government of Thailand and the Agency for International Development, U.S. Department of State.

Sheldon, R.P. 1984. Phosphate Resource Assessment and Exploration in Thailand. Thai Department of Mineral Resources.

Sikora, F.J. 2002. Evaluating and quantifying the lime potential of phosphate rocks. Nutr. Cycling in Agro-ecosystem 63: 59-67.

Singh, B. and R.J. Gilkes. 1991. Phosphorus sorption in relation to soil properties for the major soils types of south–western Australia. Aust. J. Soil Res. 29: 603–618.

Sirichuaychoo, W., N. Trisuwan, and R. Tawanron. 2004. Characterization of Established Soil Series in the Peninsular and Southeast Coast Region of Thailand Reclassified According to Soil Taxonomy 2003. Office of Soil Survey and Land Use Planning. Land Development Department. No. 523.

Smalberger, S.A., U. Singh, S.H. Chien, J. Henao and P.W. Wilkens. 2006. Development and validation of a phosphate rock decision support system. Agron. J. 98: 471-483.

Smeck, N.E. 1985. Phosphorus dynamics in soils and landscapes. Geoderma 36: 185-191.

Soil Survey Staff. 2010. Key to Soil Taxonomy. 11th ed. United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Services, Wahington, DC.

Stumm, W. and J.J. Morgan. 1996. Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Water. 3rd ed. John Wiley and Sons Inc., New York.

Sui, Y. and M.L. Thompson. 2000. Phosphorus sorption, desorption and buffering capacity in a biosolids-amended Mollisol. Soil Sci. Soc. Am. J. 64: 164-169.

Sumner, M.E. and A.D. Noble. 2003. Soil acidification : The World Story, pp. 1-28. *In* Z. Rengel, ed. Handbook of Soil Acidity. Marcel Dekker, Inc. New York.

Syers, J.K., A.D. Mackay, M.W. Brown and L.D. Currie. 1986. Chemical and physical characteristics of phosphate rock materials of varying reactivity. J. Sci. Food Agric. 37: 1057-1064.

Truong, B. and C. Fayard. 1995. Small-scale fertilizer production units using raw and partially solubilized phosphate, pp. 181-191. *In* H. Gener and A.U. Mokwunye, eds. Use of Phosphate Rock for Sustainable Agriculture in West Africa. Miscellaneous Fertilizer Studies No. 11. Muscle Schoals, Alabama, USA, IFDC. Africa.

Truong, B. and F. Zapata. 2002. Standard characterization of phosphate rock samples from the FAO/IAEA phosphate project, pp. 9-23. *In* Assessment of Soil Phosphorus Status and Management of Phosphatic Fertilizers to Optimize Crop Production. IAEA-TECDOC-1272.

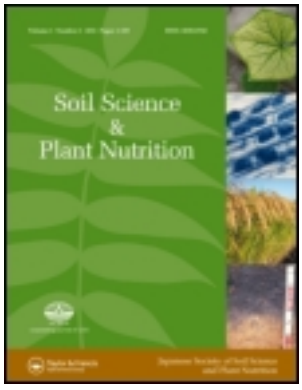
Viisimaa, L., M. Veiderma and H. Hödrejarw. 1991. Trace elements in phosphate rock and fertilisers. Anal. Sci. 7: 1161-1163.

Whittig, L.D. and W.R. Allardice. 1986. X–ray diffraction technique, pp. 671–698. *In* A. Klute *et al*., eds. Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods. 2nd ed. Agronomy, No. 9. Amer. Soc. Agron. Inc., Madison, WI.

Wiriyakitnateekul, W., A. Suddhiprakarn, I. Kheuruenromne and R.J. Gilkes. 2005. Extractable iron and aluminium predict the P sorption capacity of Thai soils. Australian Journal of Soil Research 43: 757-766.

ผลงานตีพิมพ์

This article was downloaded by: [Kasetsart University]
On: 27 January 2014, At: 01:05
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Soil Science and Plant Nutrition
Publication details, including instructions for authors and subscription information:
http://www.tandfonline.com/loi/tssp20

An evaluation of three Thai phosphate rocks for agronomic use based upon their chemical and mineralogical properties

Chanida Charanworapan [a b c], Anchalee Suddhiprakarn [a c], Irb Kheoruenromne [a], Wanpen Wiriyakitnateekul [b] & Robert J. Gilkes [d]

[a] Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Kasetsart University, Bangkok, 10900, Thailand

[b] Office of Science for Land Development, Land Development Department, Chatuchak, Bangkok, 10900, Thailand

[c] Center for Advanced Studies for Agriculture and Food, Kasetsart University Institute for Advanced Studies, Kasetsart University, Bangkok, 10900, Thailand (CASAF, NRU-KU, Thailand)

[d] School of Earth and Environment, Faculty of Natural and Agricultural Science, University of Western Australia, Crawley, WA, 6009, Australia

Published online: 20 Sep 2013.

To cite this article: Chanida Charanworapan, Anchalee Suddhiprakarn, Irb Kheoruenromne, Wanpen Wiriyakitnateekul & Robert J. Gilkes (2013) An evaluation of three Thai phosphate rocks for agronomic use based upon their chemical and mineralogical properties, Soil Science and Plant Nutrition, 59:4, 522-534, DOI: 10.1080/00380768.2013.810546

To link to this article: http://dx.doi.org/10.1080/00380768.2013.810546

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions

Soil Science and Plant Nutrition (2013), **59**, 522–534 http://dx.doi.org/10.1080/00380768.2013.810546

ORIGINAL ARTICLE

An evaluation of three Thai phosphate rocks for agronomic use based upon their chemical and mineralogical properties

Chanida CHARANWORAPAN[1,2,3], Anchalee SUDDHIPRAKARN[1,3], Irb KHEORUENROMNE[1], Wanpen WIRIYAKITNATEEKUL[2] and Robert J. GILKES[4]

[1]*Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand,* [2]*Office of Science for Land Development, Land Development Department, Chatuchak, Bangkok 10900, Thailand,* [3]*Center for Advanced Studies for Agriculture and Food, Kasetsart University Institute for Advanced Studies, Kasetsart University, Bangkok 10900 Thailand (CASAF, NRU-KU, Thailand) and* [4]*School of Earth and Environment, Faculty of Natural and Agricultural Science, University of Western Australia, Crawley, WA 6009, Australia*

Downloaded by [Kasetsart University] at 01:05 27 January 2014

Abstract

Ratchaburi phosphate rock (Rat-PR), Kanchanaburi-PR (Kan-PR), and Roi-Et-PR (Roi-PR) from Thailand, and North Carolina-PR (NCR-PR), were evaluated in the laboratory for agronomic use. NCR-PR consisted mostly of apatite (unit-cell a-value 9.336 Å, c-value 6.889 Å). Rat-PR contained apatite (a-value 9.428 Å and c-value 6.882 Å) and calcite as the main minerals. Kan-PR consisted mostly of apatite (a-value 9.406 Å and c-value 6.888 Å), crandallite, and calcite. Roi-RP consisted mostly of quartz and variscite. Dissolution kinetics of PRs in 2% formic acid (2% FA), 2% citric acid (2% CA), neutral ammonium citrate (NAC), alkaline ammonium citrate (AAC), and deionized (DI)-water were determined. The dissolution rate of phosphate from PRs in 2%FA, 2%CA, NAC, and DI-water was NCR-PR > Rat-PR > Kan-PR > Roi-PR. As Roi-PR is very poorly soluble, it is clearly unsuitable for direct application to soil.

Key words: phosphate rock, apatite, crandallite, variscite.

INTRODUCTION

Phosphate rock (PR) fertilizer can improve soil phosphorus (P) status, although the P is generally less available to plants than water-soluble phosphate fertilizers. It is most effective on acid soils especially in tropical and subtropical regions, and its efficiency may approach that of water-soluble phosphate. Moreover, PR may be used in organic farming where chemical fertilizers are prohibited and impure PRs that are not suitable for manufacturing chemical fertilizer may be used (Nelson and Mikkelsen 2008; Chien *et al.* 2009).

The agronomic effectiveness of PR depends on the properties of both PR and soil, and also on the crop species (FAO 2004; Chien *et al.* 2009; Chien *et al.* 2011). The mineral composition and particle size of PR affects its dissolution (Hughes and Gilkes 1986; Syers *et al.* 1986). PRs vary widely in mineralogical, chemical and physical characteristics. McClellan and Gremillion (1980) proposed that there are three important groups of PRs: calcium-phosphorus (Ca-P) minerals (apatite), calcium-iron-aluminum-phosphorus (Ca-Fe-Al-P) minerals (crandallite and millisite) and iron-aluminum-phosphorus (Fe-Al-P) minerals (variscite, wavellite, and strengite). The Ca-P minerals (apatite) may be highly reactive and suitable for direct use on acid soils. However, Ca-Fe-Al-P minerals (crandallite) are not reactive and are a poor source of P for upland crops, but may be effective for flooded soils (Gilkes and Palmer 1979; Smalberger *et al.* 2006; Francisco *et al.* 2008). There are many types of phosphate minerals in PR in Thailand, such as apatite and crandallite in Ratchaburi- and Kanchanaburi-PR derived from guano occurring in limestone (Japakasetr 1982; Boonampol and Cholitkul 1995), and variscite in Roi-Et-PR derived from cementing matrix within sandstone (Sheldon 1984). They

Correspondence: A. SUDDHIPRAKARN, Department of Soil Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand. Tel: +662 9428104. Fax: +662 9428106. Email: agrals@ku.ac.th
Received 10 February 2013.
Accepted for publication 28 May 2013.

© 2013 Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition

Downloaded by [Kasetsart University] at 01:05 27 January 2014

are used in local agriculture on a range of crops including rice (*Oryza sativa* L.), cassava (*Manihot esculenta* Crantz.), maize (*Zea mays* L.), and soybean (*Glycine max* L.), and perennial crops, especially for rubber (*Hevea brasiliensis* Muell. Arg.) and oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) (Boonampol and Cholitkul 1995; Chien and Menon 1995).

Little is known of the qualities of Thai PRs, so the objective of this study was to evaluate them for agronomic use. Three Thai PRs, representative of Ratchaburi- (Rat-PR) and Kanchanaburi-PR (Kan-PR) (bat guano), and Roi-Et-PR (Roi-PR) (phosphatic sandstone), are used in this study. They were evaluated for their chemical composition, dissolution kinetics and mineralogical composition. A reference North Carolina Phosphate Rock (NCR-PR) was included in the research.

MATERIALS AND METHODS

Phosphate rock (PR) samples

Roi-PR occurs as a cementing matrix within sandstone at Ban Lao Kham, Roi-Et province (16°5′N, 103°32′E), in the northeast of Thailand. Rat- and Kan-PR occur as pockets and cavity fillings in caves in limestone hills (bat guano). Rat-PR was from Khao Phak Ma, Ratchaburi province (23°32′N, 99°38′E), and Kan-PR was from Khao Noi, Kanchanaburi province (14°3′N, 99°15′E), in the west of Thailand. General information on the PRs is shown in Table 1.

Chemical and mineralogical analysis

All PR samples were ground through 100 mesh (149 µm) and extracted in deionized water (DI), 2% citric acid (CA), neutral ammonium citrate (NAC) at pH 7.0 (370 g of citric acid in 1.5 L H_2O and nearly neutralizes by 345 mL ammonium hydroxide (NH_4OH); 28–29% ammonia (NH_3), adjust to pH 7.0 with NH_4OH), and Petermann alkaline ammonium citrate (AAC) pH 9.35 (865 g citric acid in 2 L H_2O to which 3 L of 5M NH_4OH was added), according to standard Association of Official Agricultural Chemists methods (AOAC 1975). The PR sample:solution ratio was 1:100 and suspensions were shaken at room temperature for DI-water and 2%CA, and at 65°C for NAC and AAC. For NAC extraction, a sequential second extraction was used to determine available P after removing the free carbonate interference in the first extraction (Smalberger *et al.* 2006; Chien *et al.* 2011). For 2% formic acid (FA), the PR samples were extracted at a solid:solution ratio 1:100 and shaken at room temperature (Chien 1993). To study the kinetics of long-term dissolution of PR over time, PR samples were extracted in 2%FA, 2%CA, NAC, and AAC for 20, 40, 60, 100, 140, 200, 260, 380, 500 and 620 min according to the procedure of Truong and Fayard (1995). This procedure removes all dissolved P and Ca from digests, so that there is no precipitation on PR surfaces which prevents PR dissolution. The calcium carbonate equivalence (CCE) of PR samples was determined by AOAC method 955.01 modified to an endpoint at pH 5 as suggested by Sikora (2002). One gram of PR sample was digested in 50 mL of 0.5 N hydrochloric acid (HCl), cooled, and back-titrated with 0.25 N sodium hydroxide (NaOH) to pH 5.

Total major element composition of PR samples was determined using a Philips PW1480 X-ray fluorescence spectrometer (XRF). Minor elements were determined by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) (Perkin Elmer Optima 5300DV) of aqua regia digests. The mineralogical composition of PR was determined by powder X-ray diffraction (XRD) (Brindley and Brown 1980; Środoń 2006) using a Philips PW3719 diffractometer (CuKα, 50 kV, 20 mA). The whole rock samples were ground into very fine powder (< 10 µm) and scanned from 3 to 70° 2θ at a step size of 0.01° 2θ. PDF files (ICDD, 2010) were matched to XRD-patterns of PR samples to identify minerals. The unit-cell values of minerals were calculated using the XPowder program Ver. 2010.01.20PRO (Matín-Ramos 2004; Díaz-Hernández *et al.* 2011). A scanning electron microscope coupled with electron dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS) was used to examine polished thin section of PR samples to

Table 1 The origin and composition of the phosphate rock samples

Location	Resource Name	Geology	P_2O_5 (%)	Major minerals
North Carolina[1]	–	Marine phosphorite	29–31	Apatite, quartz
Ratchaburi[2]	Khao Phak Ma	Pockets and cavity fillings in caves in a limestone hill (bat guano)	20–34	Apatite, calcite, quartz
Kanchanaburi[2]	Khao Noi	Pockets and cavity fillings in caves in a limestone hill (bat guano)	20–30	Crandallite, apatite, calcite
Roi-Et[3]	Ban Lao Kham	Cementing matrix within sandstone	18–27	Variscite, crandallite, quartz

Sources: [1]Rooney and Kerr (1967); [2]Japakasetr (1982); [3]Sheldon (1984). P_2O_5, phosphorus pentoxide.

determine the chemical composition of minerals in PRs. The JEOL6400 SEM with ISIS6400 EDS system was used to provide backscattered electron images (BSE) and element maps. Spot analyses of each material type were obtained to assist with the identification of minerals (van Straaten 2002).

RESULTS AND DISCUSSION

Mineralogical analysis

The XRD-pattern of NCR-PR (Fig. 1a) exhibits many peaks for apatite which is the main mineral and for the accessory mineral quartz. The apatite peaks match closely data for carbonate-hydroxyapatite (PDF 01-073-7334). The elemental composition of NCR-PR derived by SEM-EDS is of 36% phosphorus pentoxide (P_2O_5) and 61% calcium oxide (CaO) (Fig. 2). Ideal hydroxyapatite as $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ contains 42% P_2O_5 and 56% CaO values, which are close to the observed values but would not be expected to coincide as the apatite also exhibits carbonate substitution for phosphate. The unit-cell a-value of apatite in NCR-PR is 9.336 ± 0.007 Å and the c-value is 6.889 ± 0.008, which are compatible with the published values of carbonate apatite or francolite (McClellan and Gremillion 1980; Elliott *et al.* 2002) shown in Table 2.

XRD-patterns for Rat-, Kan-, and Roi-PR are shown in Fig. 1b, c, and d, respectively. Rat- and Kan-PR contain apatite and calcite as the main minerals. Apatites in Rat- and Kan-PR have a-values of 9.428 ± 0.002 Å and 9.406 ± 0.008 Å, and c-values of 6.882 ± 0.002 Å and 6.888 ± 0.008 Å. They are likely to be hydroxyapatite, which has a- and c-values of 9.418 to 9.437 Å and 6.881 to 6.888 Å (Elliott 1994; Ivanova *et al.* 2001; Markovic *et al.* 2004; Table 2). The a-value for Kan-PR is slightly less than

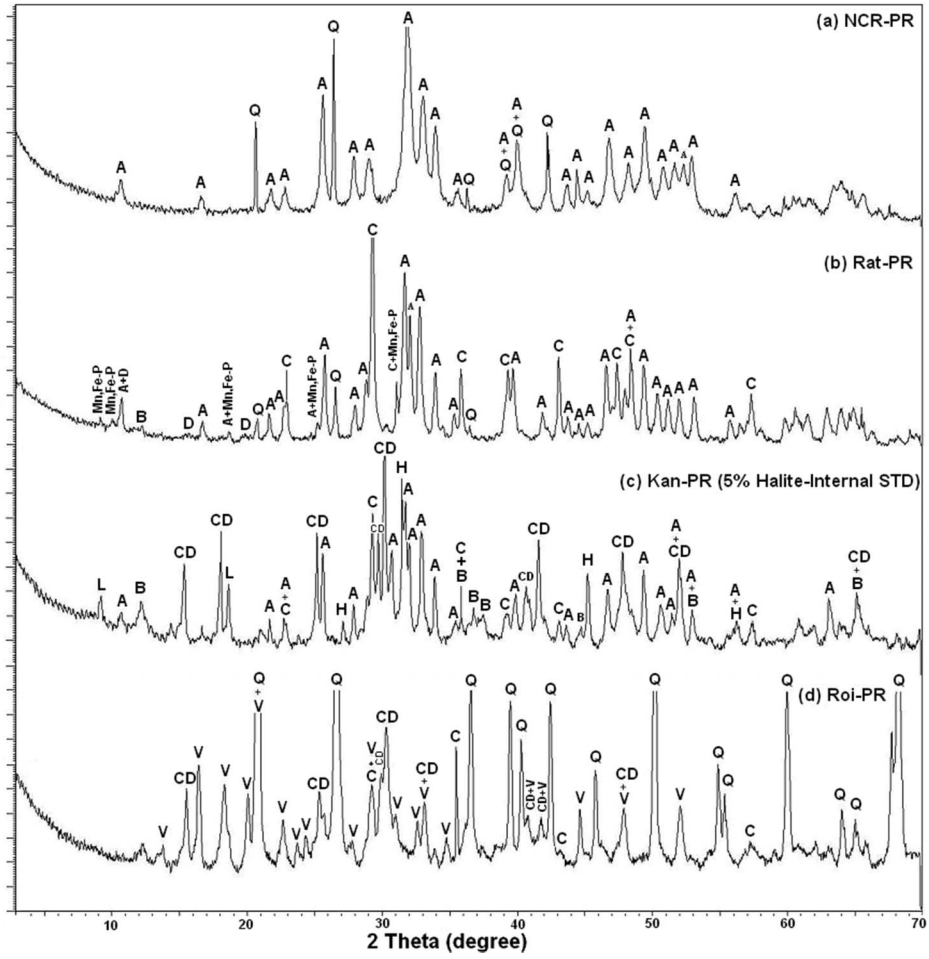


Figure 1 X-ray diffraction of powdered phosphate rock samples (Key to phosphate rock (PR) samples: NCR-PR = North Carolina PR, Rat-PR = Ratchaburi PR, Kan-PR = Kanchaburi PR, Roi-PR = Roi-Et PR; Key to minerals: A, apatite; Q, quartz; D, diadochite; B, birnessite; C, calcite; L, lithiophorite; CD, crandallite; H, halite; V, variscite; Mn, Fe-P, manganese, iron-phosphate mineral).

Downloaded by [Kasetsart University] at 01:05 27 January 2014

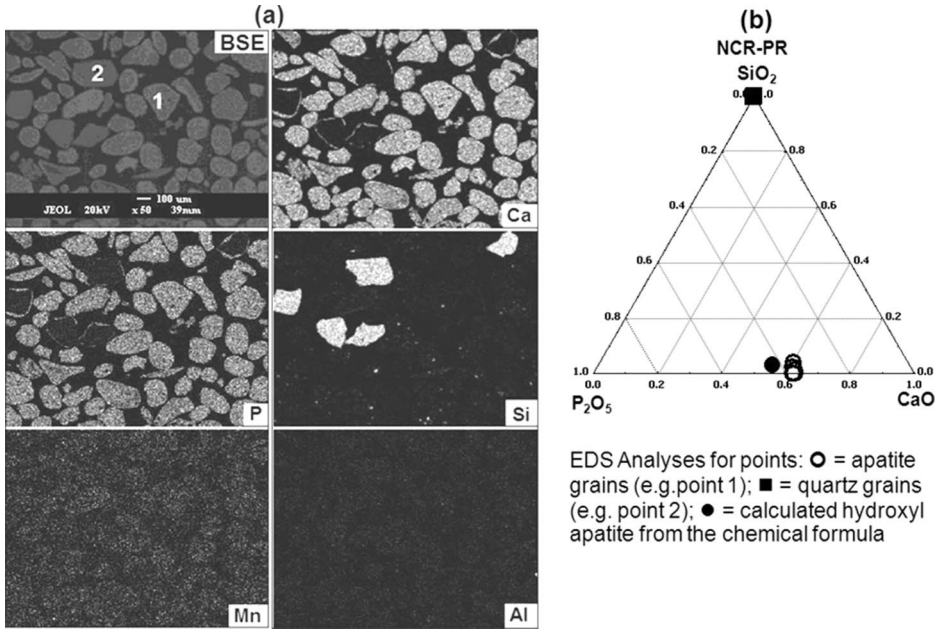


Figure 2 Backscattered electron images (BSE) and element maps for North Carolina phosphate rock (NCR-PR) (a) and a ternary graph for major elements based on point analyses (b) (EDS, electron dispersive X-ray spectrometry. Key to chemical symbols: Ca, calcium; P, phosphorus; Si, silicon; Al, aluminum. Key to chemical formulae: P_2O_5, phosphorus pentoxide; CaO, calcium oxide; SiO_2, silicon dioxide).

Table 2 The unit-cell dimensions of apatite, crandallite, and variscite in phosphate rock samples and literature values

	Reference	a (Å)	c (Å)
Variscite	1	9.823	8.562
	2	9.822	8.561
	3	9.898	8.589
	4	9.826 ± 0.009	8.573 ± 0.010
Crandallite	5a	7.017	16.252
	5b	7.013	16.196
	6	7.005	16.192
	7	7.003	16.166
	8	7.007	16.216
	9	7.014 ± 0.005	16.182 ± 0.007
	10	7.025 ± 0.005	16.191 ± 0.009
Natural apatite	11	9.322 to 9. 409	6.876 to 6.901
Francolite-apatite	12	9.341	6.924
Carbonate-apatite	13	9.322 to 9.376	6.877 to 6.900
	14	9.336 ± 0.007	6.889 ± 0.008
Hydroxyapatite	15	9.418	6.881
	16	9.437	6.888
	17	9.424	6.885
	18	9.428 ± 0.002	6.882 ± 0.002
	19	9.406 ± 0.008	6.888 ± 0.008

1 Onac *et al.* (2004); 2 Kniep *et al.* (1977); 3 Salvador and Fayos (1972); 4 Roi-PR (this study); 5a,b Blanchard (1972), a Utah-crandallite, b Florida-crandallite; 6 Blount (1974); 7 Radoslovich (1969); 8 Gilkes and Palmer (1983); 9 Kan-PR (this study); 10 Roi-PR (this study); 11 McClellan and Lehr (1969); 12 Elliott *et al.* (2002); 13 McClellan and Gremillion (1980); 14 NCR-PR (this study); 15 Elliott (1994); 16 Ivanova *et al.* (2001); 17 Markovic *et al.* (2004); 18 Rat-PR (this study); 19 Kan-PR (this study).

published values, possibly due to other isomorphous substitutions in the apatite structure. Fluorine (F) is a common element in apatite in sedimentary phosphate rock. NCR-PR, a marine sediment, contained a percentage of F about 3.05 to 3.76 (Rooney and Kerr 1967; McClellan and Lehr 1969), whereas three Thai PRs contained little or no F due to their different origin (cave guano) (Boonampol and Cholitkul 1995). Fluorine influences both unit cell dimensions the physical and chemical properties of apatite. The substitution of fluoride ion (F^-) for hydroxide ion (OH^-) contracts the a-value with no change to the c-value. Crystallinity and stability are increased by F substitution (Sivakumar and Manjubala 2001). Apatites with a-values between 9.370 and 9.420 Å belong to a series between fluor- and hydroxy-apatite (McClellan and Gremillion 1980; van-Straaten 2002) and the a-value of Kan-PR is comparable with this range.

In BSE-images analyses in Fig. 3 and 4 for Rat-PR and Kan-PR, the P and Ca concentrations in many particles are close to the composition of ideal apatite. The results for Rat- and Kan-PR are shown in ternary graphs in Fig. 3 and 4. Discrete calcite is also seen in the BSE-image for Kan-PR. EDS analyses of areas in Rat-PR indicate that calcite is dispersed through particles containing other minerals. Calcite commonly occurs in carbonate-cemented phosphorites and is abundant in sedimentary phosphate rocks (McClellan and Gremillion 1980). In addition to apatite, Kan-PR

Downloaded by [Kasetsart University] at 01:05 27 January 2014

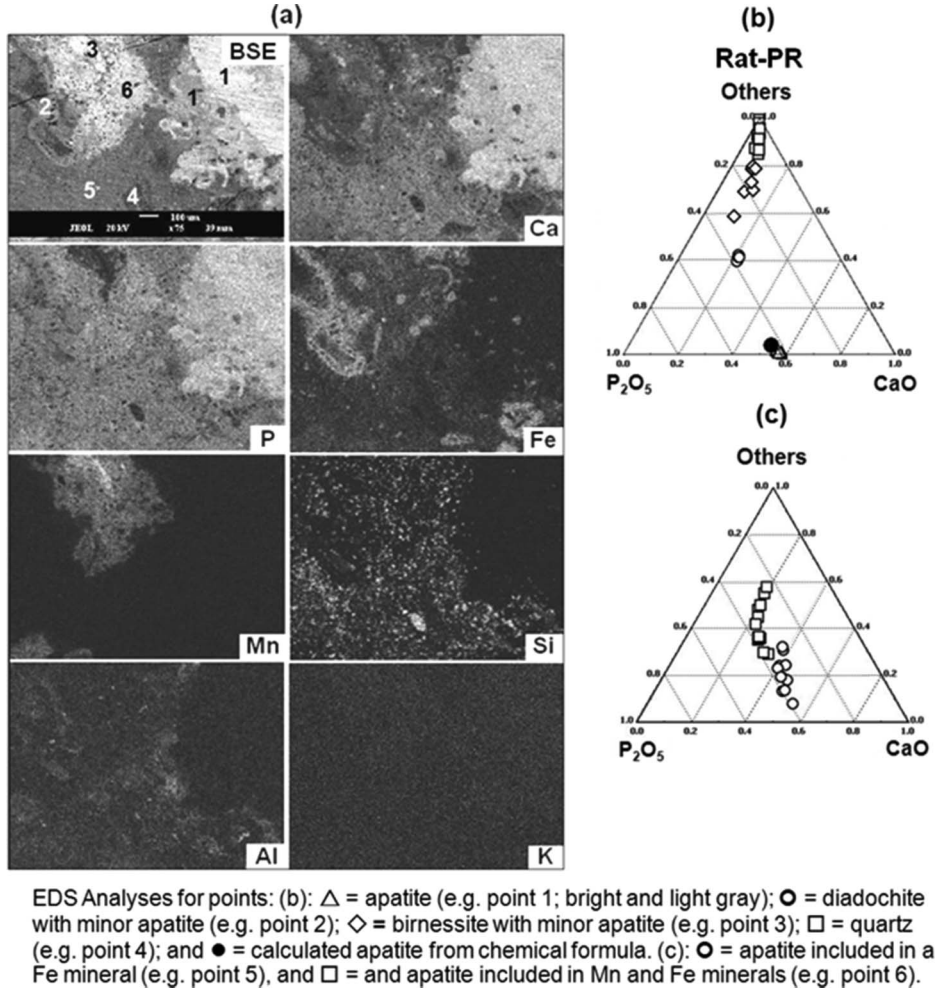


Figure 3 Backscattered electron images (BSE) and element map for Ratchaburi phosphate rock (RAT-PR) (a) and ternary graphs for major elements (b and c) indicating that microcrystalline apatite is often included within various minerals (EDS, electron dispersive X-ray spectrometry. Key to chemical symbols: Ca, calcium; P, phosphorus; Fe, iron; Mn, manganese; Si, silicon; Al, aluminum; K, potassium. Key to chemical formulae: P_2O_5, phosphorus pentoxide; CaO, calcium oxide).

Downloaded by [Kasetsart University] at 01:05 27 January 2014

contains abundant crandallite ($CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5{\cdot}H_2O$). The chemical composition of this crandallite is close to ideal crandallite as shown in the ternary graph (Fig. 4). Crandallite in Kan-PR has an a-value of 7.014 ± 0.005 Å and a c-value of 16.182 ± 0.007 Å. These values are comparable with published a-values of 7.003 to 7.017 Å and c-values of 16.166 to 16.252 Å (Radoslovich 1969; Blanchard 1972; Blount 1974; Gilkes and Palmer 1983). Rat-PR also includes diadochite [$Fe_2(PO_4)(SO_4)(OH){\cdot}5H_2O$], an unnamed phosphate mineral rich in Fe and manganese (Mn), and birnessite [$(Ca,Na)0.5Mn_2O_4{\cdot}1.5H_2O$]. Kan-PR contains birnessite and lithiophorite [$(Al,Li)MnO_3(OH)_2$].

In Roi-PR, the main mineral is quartz with variscite and crandallite as secondary minerals, and a little calcite mixed with variscite. Crandallite in Roi-PR, however, contains a lower and more varied concentration of CaO (from 7 to 17%) than crandallite in Kan-PR (from 16 to 19%). Crandallite in Roi-PR also includes from 2 to 6% barium oxide (BaO). Therefore, the spot analyses for crandallite in Roi-PR shown in the ternary graph (Fig. 5) are shifted from the ideal crandallite composition. Crandallite in Roi-PR has an a-value of 7.025 ± 0.005 Å and a c-value of 16.191 ± 0.009 Å. This a-value is slightly higher than the published a-values for crandallite (7.003 to 7.017 Å) shown in Table 2 (Radoslovich 1969; Blanchard 1972; Blount 1974; Gilkes and Palmer 1983), which may be a

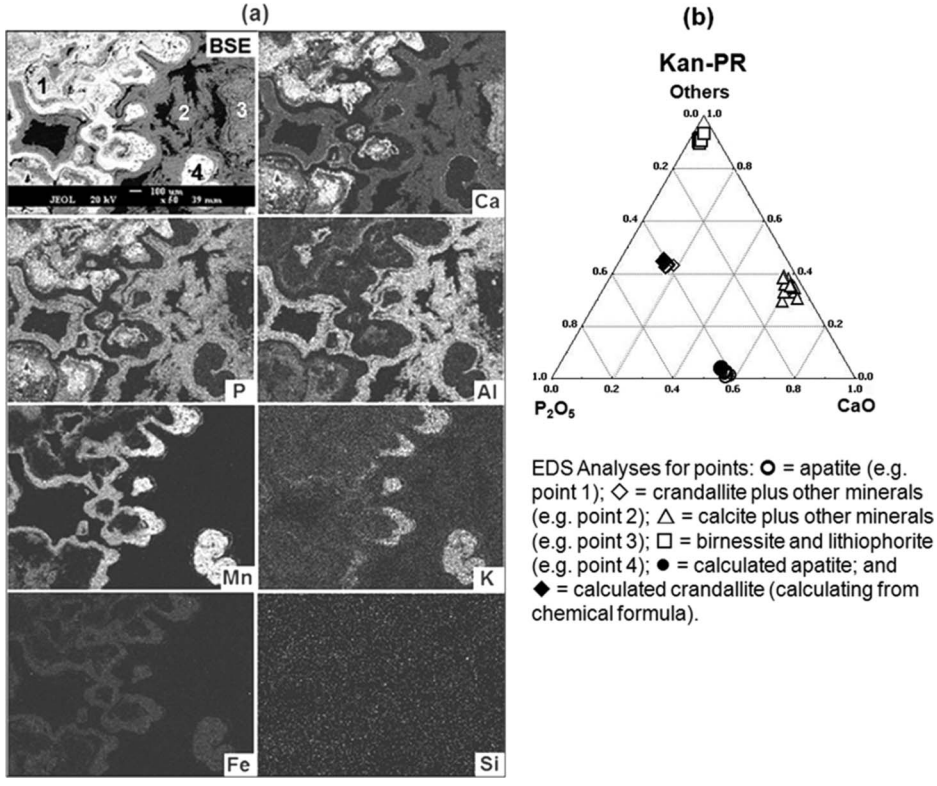


Figure 4 Backscattered electron images (BSE) and element maps for Kanchaburi phosphate rock (KAN-PR) (a) and a ternary graph for major elements of the point analyses (b) (EDS, electron dispersive X-ray spectrometry. Key to chemical symbols: Ca, calcium; P, phosphorus; Al, aluminum; Mn, manganese; K, potassium; Fe, iron, Si, silicon. Key to chemical formulae: P_2O_5, phosphorus pentoxide; CaO, calcium oxide).

Downloaded by [Kasetsart University] at 01:05 27 January 2014

consequence of the substitution of the larger barium (Ba) ion for the smaller Ca ion as reported by Blanchard (1972) and Norrish (1968). Ba substituting for Ca will increase the stability of crandallite, reducing its solubility (Dill 2001). Variscite ($AlPO_4{\cdot}2H_2O$) in Roi-PR contains 58% P_2O_5 and 41% aluminum oxide (Al_2O_3) (Fig. 5). The unit-cell a- and c-value of variscite are 9.826 ± 0.009 Å and 8.573 ± 0.010 Å which are comparable with a- and c-values published by Salvador and Fayos (1972), Kniep *et al.* (1977), and Onac *et al.* (2004) (Table 2). The XRD pattern of Roi-PR also shows the presence of a little calcite.

Chemical analysis

Elemental analyses are shown in Table 3. NCR-PR contains the highest total-P (204 gkg^{-1}) and the other PRs (Rat-, Kan- and Roi-PR) contain much lower and similar concentrations of total-P (104, 97, and 103 g kg^{-1}, respectively). Rat-PR has the highest total Ca (382 g kg^{-1}) with values descending for NCR-PR (251 g kg^{-1}) > Kan-PR (199 g kg^{-1}) > Roi-PR (18 g kg^{-1}). Roi-PR has the highest total silicon (Si) (246 g kg^{-1}), which is largely present as quartz (the main mineral in Roi-PR), and the other PRs (NCR-, Rat-, and Kan-PR) contain similar smaller amounts of Si (21, 16, and 20 g kg^{-1}, respectively). The chemical analyses are consistent with the mineralogical composition of the PRs with only NCR-PR having high contents of P and Ca (major elements) as it consists of apatite with a lesser content of Si as quartz. Rat-, Kan-, and Roi-PR have smaller amounts of P than NCR-PR. They have larger amounts of minor elements (Fe, Al, Mn, and Si) and trace elements [zinc (Zn), copper (Cu), Ba, lead (Pb), cadmium (Cd), chromium (Cr), strontium (Sr), and arsenic (As)] than does NCR-PR and several of these elements are commonly accommodated within the crandallite structure (Blanchard 1972; Gnandi and Tobschall 1999). Kan-PR (contains crandallite) and Roi-PR (contains variscite and crandallite) have higher amounts of Fe (12 and 17 g kg^{-1}) and Al (69 and 60 g kg^{-1}), and Rat- and Kan-PR have moderate amounts of Mn (8 and 11 g kg^{-1}) as birnessite. Roi-PR contains the highest amount of Ba (4509 mg kg^{-1}) which is due to substitution of Ba for Ca in crandallite.

The three Thai PRs contain considerable amounts of some minor elements, e.g., Cd, Cr, Pb, and As depending on the type of phosphate mineral (Viisimaa *et al.* 1991;

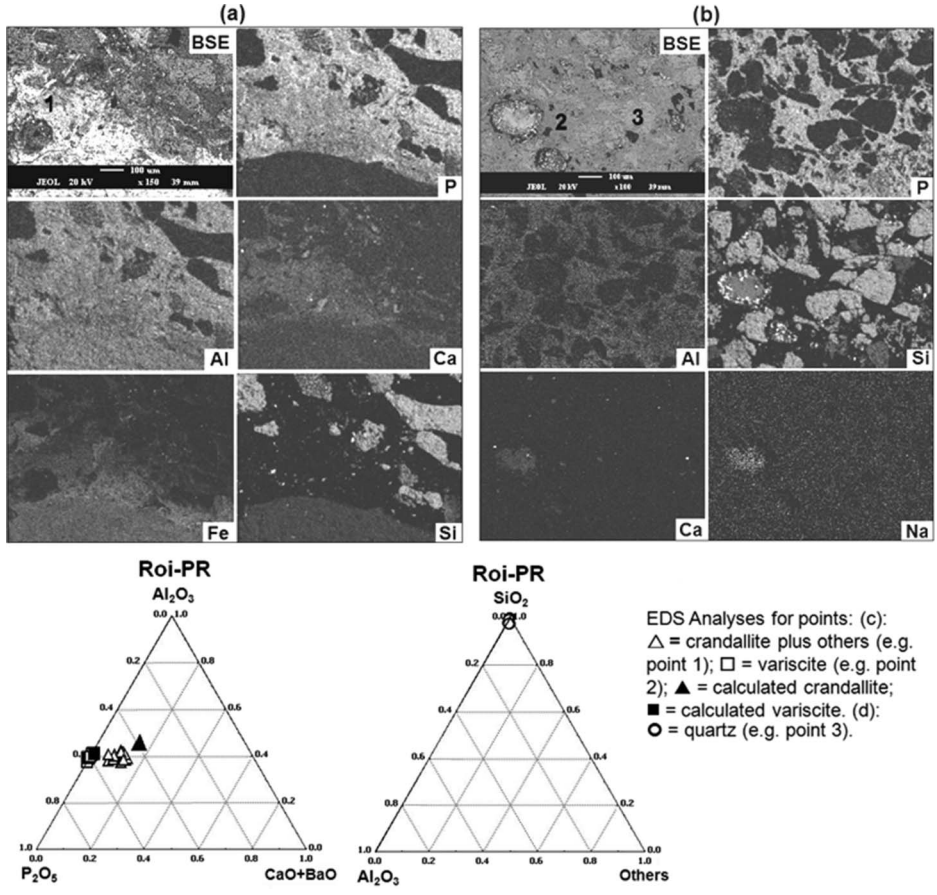


Figure 5 Backscattered electron images and element maps for Roi-Et phosphate rock (Roi-PR) in (a) and (b) and ternary graphs for major elements of the point analyses in (c) and (d) (EDS, electron dispersive X-ray spectrometry. Key to chemical symbols: P, phosphorus; Al, aluminum; Ca, calcium; Fe, iron; Si, silicon; Na, sodium. Key to chemical formulae: P_2O_5, phosphorus pentoxide; CaO, calcium oxide; BaO, barium oxide; Al_2O_3, aluminum oxide; SiO_2, silicon dioxide).

Downloaded by [Kasetsart University] at 01:05 27 January 2014

Kpomblekou and Tabatabai 1994; Sabiha *et al.* 2009). Published ranges of minor elements in PRs of various origins and mineral types include As 3–24 mg kg^{-1}, Cd 0.1–92 mg kg^{-1}, Cr 1–637 mg kg^{-1}, Pb 1–89 mg kg^{-1}, and Sr 0–4100 mg kg^{-1} (van Kauwenberg 1997; Kharikov and Smetana 2000; Sattouf 2007; Javied *et al.* 2009). In this study, As (3–25 mg kg^{-1}), Cd (0.2–33 mg kg^{-1}), Cr (7–114 mg kg^{-1}), Pb (14–40 mg kg^{-1}), and Sr (175–1989 mg kg^{-1}) are in present in similar ranges to the published ranges. However, Rat- and Kan-PR contain high amounts of Zn (2160 and 3515 mg kg^{-1}), which is consistent with the data of Truong and Zapata (2002) who found that PR

Table 3 The total elemental composition of phosphate rock (PR) samples

	P	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si	Ti	S	Na	Mn	Zn	Cu	Ba	Pb	Cd	Cr	Sr	As	Mo
PR	← g kg^{-1} →											← mg kg^{-1} →								
NCR	204	1.5	251	2.8	2	4	21	1.2	8.4	7	0.02	280	26	–	–	33	114	–	13	14
Rat	104	0.3	382	0.4	4	4	16	0.4	0.5	0.9	8	2160	267	284	14	11	7	175	6	2
Kan	97	2.9	199	3	69	12	20	2.4	0.6	0.5	11	3515	653	463	40	24	29	1330	25	17
Roi	103	0.6	18	0.2	60	17	246	1.1	0.1	0.8	0.2	57	30	4509	18	0.2	28	1989	3	1

Key to PR samples: NCR-PR, North Carolina PR; Rat-PR, Ratchaburi PR; Kan-PR, Kanchaburi PR; Roi-PR, Roi-Et PR. Key to elements: P, phosphorus; K, potassium; Ca, calcium; Mg, magnesium; Al, aluminum; Fe, iron; Si, silicon; Ti, titanium; S, sulfur; Na, sodium; Mn, manganese; Zn, zinc; Cu, copper; Ba, barium; Pb, lead; Cd, cadmium; Cr, chromium; Sr, strontium; As, arsenic; Mo, molybdenum.

Downloaded by [Kasetsart University] at 01:05 27 January 2014

samples from Ratchaburi and Petchaburi in Thailand were rich in Zn and Mn. The high amount of Zn in Rat- and Kan-PR may due to the limestone containing these phosphates being mineralized with some Thai limestones e.g., Ratchaburi and Kanchaburi containing sphalerite [(Zn, Fe)S; Shawe 1984].

The solubility of P in PR samples in various standard AOAC extractants (2%FA, 2%CA, NAC, AAC, and DI) is shown in Table 4. The solubility of PRs differs depending on mineralogy and the nature and strength of the extractants. In some instances, the strength of the extractants was 2%FA > 2%CA > AAC > NAC > DI (Mackay *et al.* 1984; FAO 2004; Gholizadeh *et al.* 2009). NCR-PR has the highest solubility in all extractants except for AAC, and Rat-, Kan-, and Roi-PR have relatively low solubilities. For NAC extractant, the soluble P in NCR-, Rat-, and Kan-PR in first and second extractions is relatively constant except for Roi-PR where the P dissolved in a second extraction increased from 0.7% to 1.3%. This represents the influence of calcite that suppresses the solubility of apatite (Chien and Hammond 1978; Chien 1993; Smalberger *et al.* 2006). Sikora (2002) proposed that gangue calcite was completely dissolved in the first extraction and the apatite would dissolve in subsequent extractions. The calcite in Rat- and Kan-PR, however, did not suppress the solubility of these phosphate rocks.

Roi-PR has most P soluble in AAC extractant (pH 9.35) with little P being soluble for NCR-PR, Rat-PR, and Kan-PR. Roi-PR differs from other PRs, because it includes variscite which is more soluble under basic conditions (pH 9.0) (Roncal-Herrero and Oelkers 2011). The extraction results clearly show that apatite-containing PRs (NCR-, Rat-, and Kan-PR) and the non-apatite PR (Roi-PR) have quite different dissolution behaviors.

The long-term dissolution kinetics of PRs are shown in Fig. 6. The data are expressed on a log of % of total element dissolved versus log time basis. The proportions of total-P, total-Ca, and total-Al extracted depend on the nature of the extractants, which for P and Ca is 2%FA > 2%CA > NAC. For Al the dissolution in AAC is higher than in NAC. The dissolution of P, from Roi-PR, in AAC was similar to that from Rat- and Kan-PR, because variscite is relatively soluble in alkaline solution (Rocal-Herrero and Oelkers 2011). Roi-PR shows a quite different dissolution behavior to the other three PRs due to the different and apatite-free mineralogy of this type of PR. NCR-PR, Rat-PR, and Kan-PR showed similar dissolution behaviors for P and Ca reflecting their similar apatitic mineralogies. Much of the total P and Ca in these PRs had dissolved in formic acid after 620 min with progressively less dissolution in CA > NAC > AAC.

The congruency of PR dissolution (plotted as % of total-Al/% total-P dissolved versus log time) shown in Fig. 7 varies with extraction time due to the mixed mineralogies of the PRs (Rajan *et al.* 1996; FAO 2004). Therefore, plots for NCR-, Rat-, and Kan-PR (apatite) clearly differ from Roi-PR (non-apatite). Clearly as extractant pH increases, relatively more Al is dissolved from crandallite and variscite, but dissolution is slow resulting in a steady increase with time in % total-Al/% total-P.

The gradual dissolution of phosphate minerals and calcite in all PR samples is confirmed by XRD-patterns of residues after long-term dissolution (Fig. 8). All calcite in Rat- and Kan-PR had dissolved in acidic extractants (2%FA and 2%CA) and much less had dissolved in neutral and basic extractants (NAC and AAC). Calcite reflections in the Roi-PR XRD pattern overlap with variscite reflections so that it is uncertain that all calcite had dissolved. Dissolution of apatite in NCR-, Rat-, and Kan-PR was greater in 2%FA than in 2%CA and apatite was much less soluble under neutral and basic conditions. Crandallite and variscite were poorly soluble under both acidic and basic

Table 4 The percentage calcium carbonate equivalence (%CCE) and the percentage solubility of phosphorus (P) in phosphate rock (PR) samples in standard Association of Official Agricultural Chemists (AOAC) extractants

		% of total P					
PR	CCE[1]%	FA[2]	CA[3]	NAC_{E1}[3]	NAC_{E2}[3]	AAC[3]	DI[3]
NCR	62	93	53	26	21	1.4	0.13
Rat	73	40	19	1.4	1.5	0.6	0.09
Kan	50	18	15	0.6	0.6	0.5	0.07
Roi	13	5	0.6	0.7	1.3	32	0.04
Mean	–	39	21	7.1	6.0	8.7	0.08

[1]CCE = calcium carbonate equivalent with endpoint at pH 5 (Sikora 2002); [2]FA = 2% formic acid (Chien 1993); [3]CA = 2% citric acid, NAC_{E1} and NAC_{E2} = 1st and 2nd extraction with neutral ammonium citrate, AAC = Petermann alkaline ammonium citrate, and DI = deionized water (AOAC 1975). Key to PR samples: NCR-PR, North Carolina PR; Rat-PR, Ratchaburi PR; Kan-PR, Kanchaburi PR; Roi-PR, Roi-Et PR.

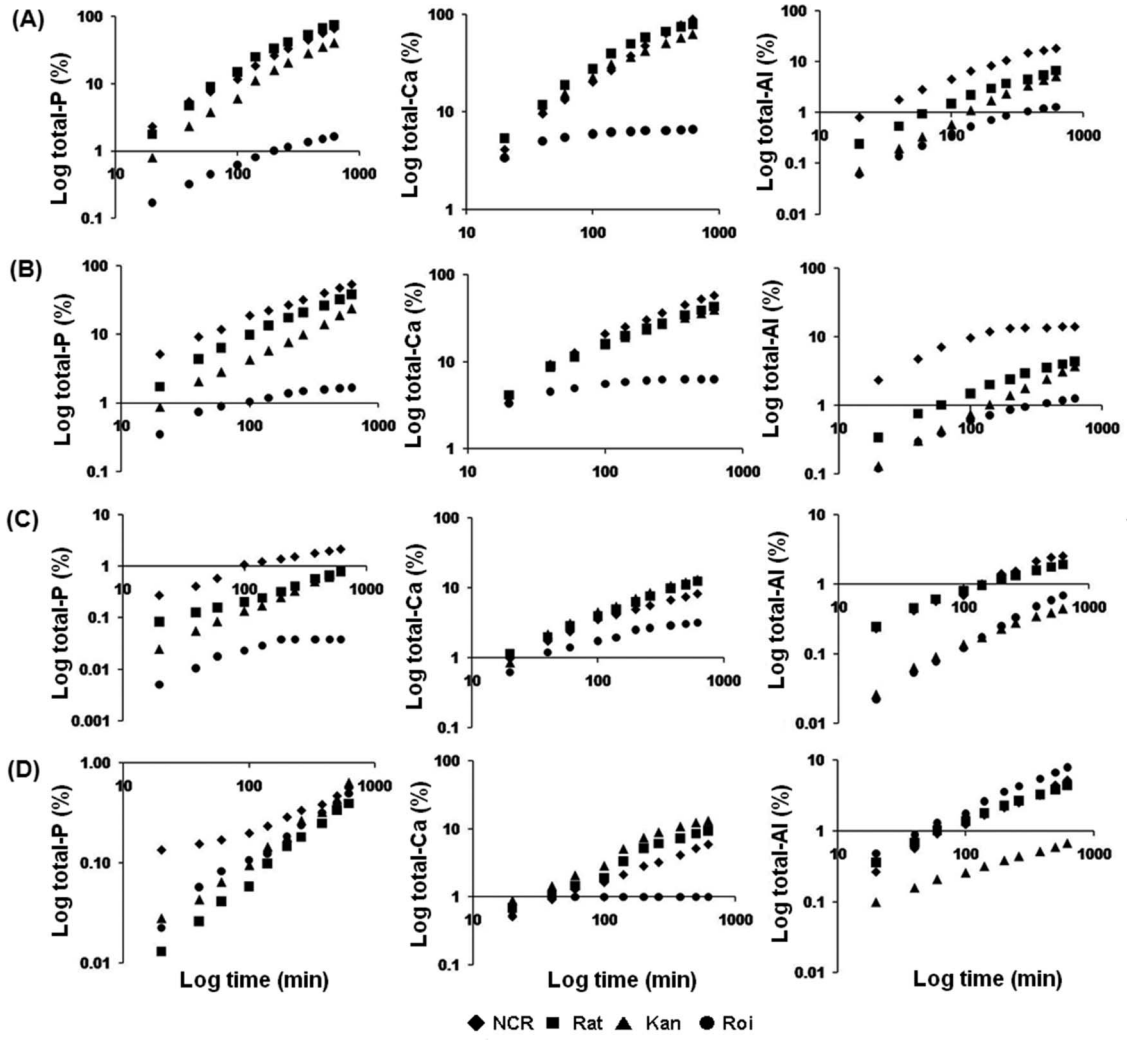


Figure 6 The kinetics of dissolution of North Carolina (NCR), Ratchaburi (Rat), Kanchaburi (Kan) and Roi-Et (Roi) phosphate rock in chemical extractants plotted as log % of total-phosphorus (P), aluminum (Al) and calcium (Ca) dissolved versus log time. (A) 2% formic acid, (B) 2% citric acid, (C) neutral ammonium citrate, (D) alkaline ammonium citrate.

Downloaded by [Kasetsart University] at 01:05 27 January 2014

conditions as indicated by XRD patterns of residues being little different from those of the original materials. These results are consistent with observations of Hughes and Gilkes (1986) and Syers *et al.* (1986) who proposed that the main factor affecting solubility of PRs is the type of phosphate mineral. Hoare (1980), Stumm and Morgan (1996), and Francisco *et al.* (2008) proposed that crandallite and variscite have low reactivity in citrate reagents and soils and that they are unsuitable for agronomic use. Rocal-Herrero and Oelkers (2011) reported that the solubility of variscite increased at pH 9.0 and Stumm and Morgan (1996) proposed that the lowest solubility of variscite at 25°C occurred for $3 < pH < 6$. The present study found that dissolution of Roi-PR (variscite) in AAC was higher than in the other extractants.

CONCLUSION

NCR-PR contains apatite which has 36% P_2O_5 and 61% CaO, which is close to values of ideal hydroxyapatite. It has an a-value of 9.336 Å and a c-value of 6.889 Å which correspond to francolite. Rat- and Kan-PR include apatite and calcite as the main minerals. Apatites in Rat- and Kan-PR have a-values of 9.428 Å

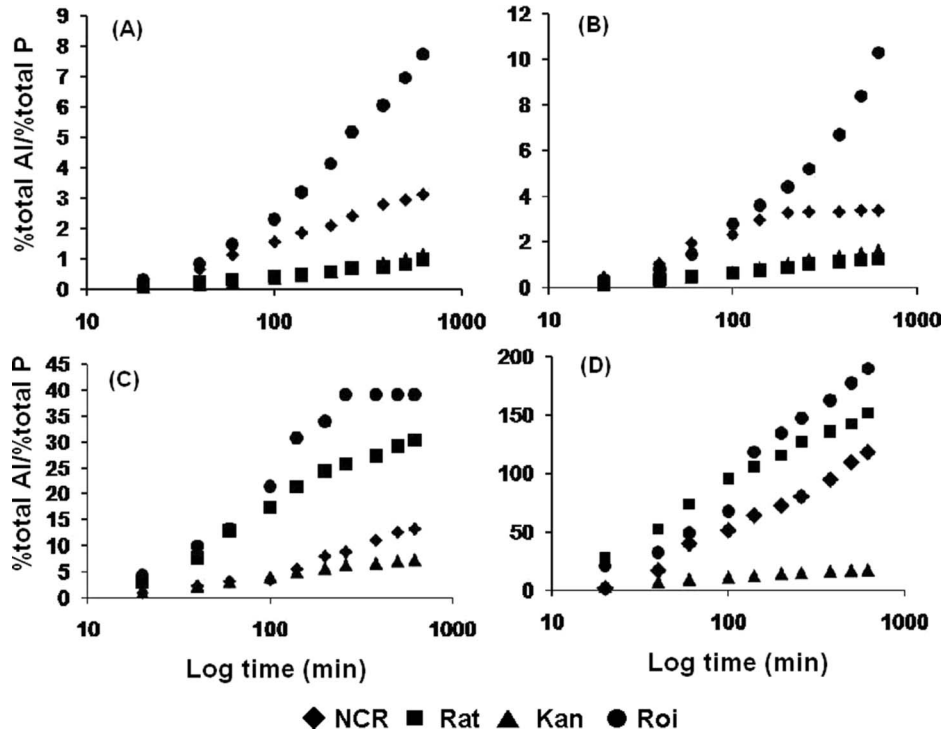


Figure 7 The kinetics of dissolution of North Carolina (NCR), Ratchaburi (Rat), Kanchaburi (Kan) and Roi-Et (Roi) phosphate rock in chemical extractants plotted as % of total aluminum (Al)/total phosphorus (P) dissolved versus log time illustrating the noncongruent dissolution of these phosphate rocks. (A) 2% formic acid, (B) 2% citric acid, (C) neutral ammonium citrate, (D) alkaline ammonium citrate.

Downloaded by [Kasetsart University] at 01:05 27 January 2014

and 9.406 Å, and c-values of 6.882 Å and 6.888 Å, respectively. Their P and Ca concentrations are close to ideal hydroxyapatite. In addition to apatite, Kan-PR contains abundant crandallite which has a chemical composition close to ideal crandallite, and an a-value of 7.014 Å and a c-value of 16.182 Å, corresponding to ideal crandallite. Roi-PR includes quartz as the main mineral, with variscite and crandallite as secondary minerals, and a little calcite mixed with the variscite. Crandallite in Roi-PR has a lower and more varied content of CaO (from 7 to 17%) than does crandallite from Kan-PR (from 16 to 19%), and includes BaO at concentrations ranging from 2 to 6%. Roi-PR crandallite has an a-value of 7.025 Å and a c-value of 16.191 Å; the a-value is slightly higher than published a-values of crandallite. This increase of the a-value may occur from the substitution of the larger Ba for the smaller Ca. Variscite in Roi-PR has average concentrations of P_2O_5 and Al_2O_3 of 58% and 41% which correspond to ideal variscite. It has a- and c-values of 9.826 Å and 8.573 Å, respectively. It also contains a little calcite mixed with variscite.

NCR-PR has the highest solubility in all of the extractants (2%FA, 2%CA, and NAC) apart from AAC. Rat-, Kan-, and Roi-PR are less soluble. Roi-PR is most soluble in AAC extractant (pH 9.35) with little P being soluble in AAC for NCR-PR, Rat-PR, and Kan-PR. The kinetics of long-term dissolution curves show that the P in NCR-PR with francolite as the main mineral is more soluble than for Rat-PR, Kan-PR, and Roi-PR, which contains P in hydroxyapatite, and variously crandallite and variscite. NCR-PR has a much higher reactivity than Rat-, Kan-, and Roi-PR and is therefore more suitable for agronomic use. Rat- and Kan-PR are less suitable and Roi-PR is unsuitable for agronomic use. Some consideration should be given to the elevated concentration of minor elements in the Thai PRs. Some elements will provide essential micronutrients to plants (Mn, Zn, Cu) but others are potentially toxic (Pb, Cd, As) if the PRs are applied at very high rates.

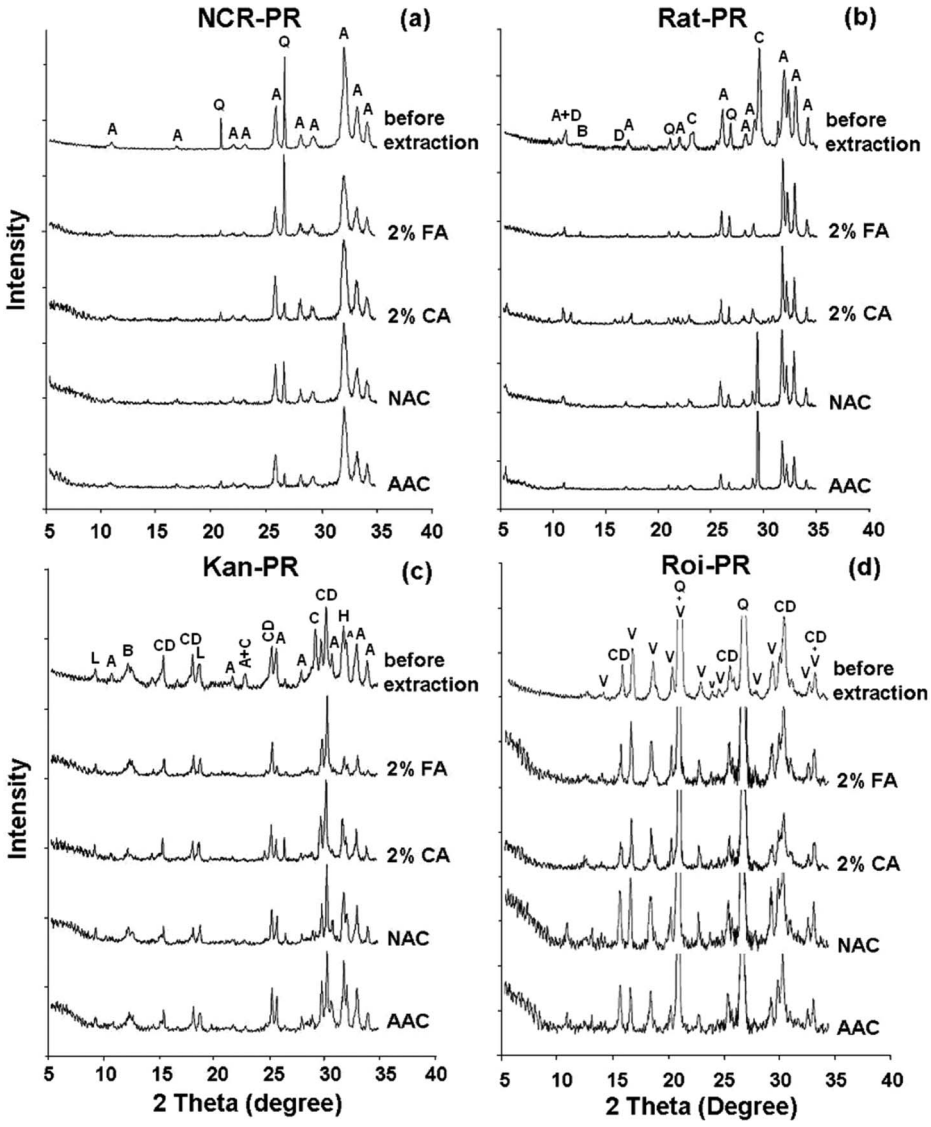


Figure 8 X-ray diffraction patterns of residues of phosphate rock (PR) samples after long term dissolution in Association of Official Agricultural Chemists (AOAC) extractants (2% formic acid (FA), 2% citric acid (CA), neutral ammonium citrate (NAC), and alkaline ammonium citrate (AAC)); (a) North Carolina PR (NCR-PR), (b) Ratchaburi PR (Rat-PR), (c) Kanchaburi PR (Kan-PR), (d) Roi-Et PR (Roi-PR) (The first pattern is for the PR before dissolution and followed by residues after dissolution in 2%FA, 2%CA, NAC, and AAC, respectively. Key to minerals: A, apatite; Q, quartz; D, diadochite; B, birnessite; C, calcite; L, lithiophorite; CD, crandallite; H, halite; V, variscite).

Downloaded by [Kasetsart University] at 01:05 27 January 2014

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to the Center for Advanced Studies for Agriculture and Food, Institute for Advanced Studies, Kasetsart University under the Higher Education Research Promotion and National Research University Project of Thailand, Office of the Higher Education Commission, Ministry of Education, Thailand; to the Capacity Building of Kasetsart University Students on Internationalization Program; and also to the Kasetsart University Research and Development Institute (KURDI) for financial support; and to Dr. Janet Muhling and the Staff of Centre for Microscopy, Characterization and Analysis, and the staff at School of Earth and Environment, UWA, for their advice.

Downloaded by [Kasetsart University] at 01:05 27 January 2014

REFERENCES

AOAC (Association of Official Agricultural Chemists) 1975: Official Methods of Analysis, 12th ed., AOAC, Washington, DC.

Blanchard FN 1972: Physical and chemical data for crandallite from Alachua County, Florida. *Am. Mineral.*, **57**, 473–484.

Blount AM 1974: The crystal structure of crandallite. *Am. Mineral.*, **59**, 41–47.

Boonampol P, Cholitkul W 1995: Phosphate rock as a fertilizer in Thailand. *In* Direct Application of Phosphate Rock and Appropriate Technology Fertilizers in Asia: What Hinders Acceptance and Growth, Eds. Dahanayake K, van-Kauwenberg SJ, Hellums DT, pp. 245–251, IFS, IFDC, Kandy, Sri Lanka.

Brindley GW, Brown G 1980: Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. Mineralogical Society, London.

Chien SH 1993: Solubility assessment for fertilizer containing phosphate rock. *Fert. Res.*, **35**, 93–99.

Chien SH, Hammond LL 1978: A comparison of various laboratory methods for predicting the agronomic potential of phosphate rock for direct application. *Soil Sci. Am. J.*, **42**, 935–939.

Chien SH, Menon RG 1995: Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. Fert. Res., **41**, 227–234.

Chien SH, Prochnow LI, Cantarella H 2009: Recent development of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize environmental impacts. *Adv. Agron.*, **102**, 267–322.

Chien SH, Prochnow LI, Tu S, Snyder CS 2011: Agronomic and environmental aspects of phosphate fertilizers varying in source and solubility: an update review. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.*, **89**, 229–255.

Díaz-Hernández JL, Martín-Ramos JD, López-Galindo A 2011: Quantitative analysis of mineral phases in atmospheric dust deposited in the south-eastern Iberian Peninsula. *Atmos. Environ.*, **45**, 3015–3024.

Dill HG 2001: A review of the geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals. *Earth Sci. Rev.*, **53**, 35–93.

Elliott JC 1994: Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphate. Elsevier, New York and Amsterdam.

Elliott JC, Wilson RM, Dowker SEP 2002: Apatite structures. *Adv. X-Ray Anal.*, **45**, 172–181.

FAO (Food and Agriculture Organization) 2004: Use of Phosphate Rocks for Sustainable Agriculture. Bulletin No. 13. FAO Fertilizer and Plant Nutrition, Rome.

Francisco EAB, Chien SH, Prochnow LI, Austin ER, Toledo MCM, Taylor RW 2008: Characterization and greenhouse evaluation of Brazilian calcined nonapatite phosphate rocks for upland and flooded rice. *Agro. J.*, **100**, 819–829.

Gholizadeh A, Ardalan M, Tehrani MM, Hosseini HM, Karimian N 2009: Solubility test in some phosphate rocks and their potential for direct application in soil. *World Appl. Sci. J.*, **6**, 182–190.

Gilkes RJ, Palmer B 1979: Calcined Christmas Island c-grade rock phosphate fertilizers: Mineralogical properties, reversion and assessment by chemical extraction. *Aust. J. Soil Res.*, **17**, 467–481.

Gilkes RJ, Palmer B 1983: Synthesis, properties, and dehydroxylation of members of the crandallite-goyazite series. *Mineralog. Mag.*, **47**, 221–227.

Gnandi K, Tobschall HJ 1999: Heavy metal release from phosphorite tailings into seawater: A simulated laboratory study. *Sci. Total Environ.*, **236**, 181–190.

Hoare J 1980: Phosphate raw materials and fertilizers: Part II. A case history of marginal materials. *In* The Role of Phosphorus in Agriculture, Eds. Khasawneh FE, Sample EC, Kamprath E, pp. 121–128. ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI.

Hughes JC, Gilkes RJ 1986: The effect of rock phosphate properties on the extent of fertilizer dissolution in soil. *Aust J Soil Res.*, **24**, 209–217.

ICDD 2010: Powder Diffraction File Inorganic and Organic Data Book, Ed. Kabekkodu S, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA USA, Set 60.

Ivanova TI, Frank-Kamenetskaya OV, Kol'tsov AB, Ugolkov VL 2001: Crystal structure of calcium-deficient carbonated hydroxyapatite. *J. Solid State Chem.*, **160**, 340–349.

Japakasetr T 1982: Phosphate in Thai. Thai Department of Mineral Resources Report, Bangkok, Thailand.

Javied S, Mehmood T, Chaudhry MM, Tufail M, Irfan N 2009: Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. *Microchem. J.*, **91**, 94–99.

Kharikov AM, Smetana VV 2000: Heavy metals and radioactivity in phosphate fertilizers: Short term detrimental effects. *In* IFA Technical Conference, New Orleans, Louisiana, USA. October 1–4, 2000. http://ebookbrowse.com/2000-ifa-neworleans-kharikov-pdf-d108233655 (November, 2012).

Kniep R, Mootz D, Vegas A 1977: Variscite. *Acta Cryst.*, **33**, 263–265.

Kpomblekou K, Tabatabai MA 1994: Metal contents of phosphate rocks. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **25**, 2871–2882.

Mackay AD, Syers JK, Gregg PEH 1984: Ability of chemical extraction procedures to assess the agronomic effectiveness of phosphate rock materials. *N.Z. J. Agric. Res.*, **27**, 219–230.

Markovic M, Fowler BO, Tung MS 2004: Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material. *J. Res. Natl. Tnst. Stand. Technol.*, **109**, 553–568.

Matín-Rumos JD 2004: Using XPowder©, a Software Package for Powder X-ray Diffraction Analysis. D.L.GR-1001/04. Spain. ISBN 84-609-1497-6. http://www.intechopen.com/books/an-introduction-to-the-study-of-mineralogy/pathways-for-quantitative-analysis-by-x-ray-diffraction (October, 2012).

McClellan GH, Gremillion LR 1980: Evaluation of phosphatic raw materials. *In* The Role of Phosphorus in Agriculture, Eds. Khasawneh EE, Sample EC, Kamprath EJ, pp. 43–80. ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI.

McClellan GH, Lehr JR 1969: Crystal chemical investigation of natural apatites. *Am. Mineral*., **54**, 1374–1391.

Nelson N, Mikkelsen R 2008: Meeting the phosphorus requirement on organic farms. *Better Crops*, **92**, 12–14.

Norrish K 1968: Some phosphate minerals in soils. *Trans. 9th Int. Soils Conf*., Adelaide, South Australia. 2, 713–723.

Onac BP, Kearns J, Cinta Panzaru S, Breban R 2004: Variscite ($AlPO_4.2H_2O$) from Cioclovina Cave (Sureneau Mountains, Romania): A tale of a missing phosphate. Environmental Sustainability Publications. Paper 855. http://scholarcommons.usf.edu/tles_publications/855 (October, 2012).

Radoslovich EW 1969: Refinement of Cell Dimensions of Crandallite and Millisite Specimens. Div. Soils, Technical Memorandum 10. CSIRO Australia, Highett, Victoria.

Rajan SSS, Watkinson JH, Sinclair AG 1996: Phosphate rock for direct application to soils. *Adv. Agron*., **57**, 77–159.

Roncal-Herrero T, Oelkers EH 2011: Does variscite control phosphate availability in acidic natural waters? An experimental study of variscite dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*., **75**, 416–426.

Rooney TP, Kerr PF 1967: Mineralogy nature and origin of phosphorite, Beaufort Country, North Carolina. *Geol. Soc. Am. Bull*., **78**, 731–748.

Sabiha J, Mehmood T, Chaudhry MM, Tufail M, Irfan N 2009: Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. *Microchem. J*., **91**, 94–99.

Salvador PS, Fayos J 1972: Some aspects of the structural relationship between "Messbach-Type" and "Lucin-Type" variscites. *Am. Mineral*., **57**, 36–44.

Sattouf M 2007: Identifying the Origin of Rock Phosphates and Phosphorus Fertilizers Using Isotope Ratio Techniques and Heavy Metal Patterns. Landbauforschung Volkenrode – FAL Agricultural Research, Braunschweig, Germany.

Shawe DR 1984: Geology and Mineral Deposits of Thailand. Open-File Report 84–403, Prepared on behalf of the Government of Thailand and the Agency for International Development, US Department of State. Bangkok, Thailand.

Sheldon RP 1984: Phosphate Resource Assessment and Exploration in Thailand. Thai Department of Mineral Resources, Bangkok, Thailand.

Sikora FJ 2002: Evaluating and quantifying the liming potential of phosphate rocks. *Nutr. Cycl. Agroecosys*., **63**, 59–67.

Sivakumar M, Manjubala I 2001: Preparation of hydroxyapatite/fluoroapatite-zirconia composites using Indian corals for biomedical applications. *Mater. Lett*., **50**, 199–205.

Smalberger SA, Singh U, Chien SH, Henao J, Wilkens PW 2006: Development and validation of a phosphate rock decision support system. *Agron. J*., **98**, 471–483.

Środoń J 2006: Identification and quantitative analysis of clay minerals. *In* Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Vol. 1, Eds. Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G, pp. 765–787. Elsevier Ltd., AE Amsterdam, The Netherlands.

Stumm W, Morgan JJ 1996: Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Water, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Syers JK, Mackay AD, Brown MW, Currie LD 1986: Chemical and physical characteristics of phosphate rock materials of varying reactivity. *J. Sci. Food Agric*., **37**, 1057–1064.

Truong B, Fayard C 1995: Small-scale fertilizer production units using raw and partially solubilized phosphate. *In* Use of Phosphate Rock for Sustainable Agriculture in West Africa, Miscellaneous Fertilizer Studies No. 11, Muscle Schoals, Eds. Gener H, Mokwunye AU, pp. 181–191. The International Fertilizer Development Center (IFDC), Alabama, USA.

Truong B, Zapata F 2002: Standard characterization of phosphate rock samples from the FAO/IAEA phosphate project. *In* Assessment of Soil Phosphorus Status and Management of Phosphatic Fertilizers to Optimize Crop Production, pp. 9–23. IAEA-TECDOC-1272, Vienna.

van Kauwenberg SJ 1997: Cadmium and other minor elements in world resources of phosphate rock. *In* Proceedings of the Fertilizer Society, No. 400, London. http://www.lehmanns.de/shop/weitere-fachgebiete/1043713-9780853100348-cadmium-and-other-minor-elements-in-world-resources-of-phosphate-rock (June, 2013).

van Straaten P 2002: Agrominerals of sub-Saharan African. *In* Rocks for Crops, Eds. Sadura S, Robertson S, pp. 7–17. International Centre for Research in Agroforestry (ICRAF), Nairobi, Kenya.

Viisimaa L, Veiderma M, Hödrejarw H 1991: Trace elements in phosphate rock and fertilisers. *Anal. Sci*., **7**, 1161–1163.

Downloaded by [Kasetsart University] at 01:05 27 January 2014

Influence of Soil Properties on Amounts of Bicarbonate-Extractable P in Soils Incubated With Three Thai Phosphate Rocks of Contrasting Mineralogies

Chanida Charanworapan,[1,2,3] Anchalee Suddhiprakarn,[1,3] Irb Kheoruenromne,[1] Wanpen Wiriyakitnateekul,[2] and Robert J. Gilkes[4]

Abstract: Top- and sub-soil (0–15; 15–100 cm) samples were collected from nine acid soil series of Ultisols and Oxisols from high rainfall areas, Southeast Coastal region of Thailand. Most of them had low soil pH in water (pH < 5.0), and had high exchangeable acidity. Their available phosphorus (<20 mg P_{BrayII} kg^{-1}), CEC (≤17 cmol kg^{-1}) and exchangeable Ca (≤3.0 cmol kg^{-1}) were low. Their phosphorus sorption maximum (S_{max}) varied greatly depending on the type of soil parent material. The soils were incubated from 0 to 112 days with three Thai phosphate rocks (PR), which differed in the type of phosphate mineral present. Finely ground Ratchaburi-PR (Rat-PR) (hydroxyapatite), Kanchanaburi-PR (Kan-PR) (hydroxyapatite and crandallite), and Roi-Et-PR (Roi-PR) (variscite and crandallite) were mixed through the soils. A reference North Carolina-PR (NCR-PR) (francolite) and monocalcium phosphate (MCP) were included in the incubation. Dissolution of phosphate in the PR in 2% formic acid, 2% citric acid, and neutral ammonium citrate was NCR-PR > Rat-PR > Kan-PR > Roi-PR. Increases in bicarbonate-extractable P (ΔP_{BC}) in soil incubated with PR and MCP were highest at 14 days. Stepwise regression indicated that there was no single soil property that adequately predicted the increases in extractable P (ΔP_{BC}) because of addition of PR and MCP. Soil properties that were most closely and positively related to ΔP_{BC} were the ability of soils to provide hydrogen ions for PR dissolution and the initial amount of available P in the soils.

Key Words: Soil incubation, phosphate rock, bicarbonate-extractable P, P sorption maximum

(*Soil Sci* 2014;179: 340–347)

Forty percent of the tropical area and 44% of Thailand are occupied by acid soils. For Ultisols and Oxisols, phosphorus deficiency is the main constraint to plant growth. Phosphate rock (PR) is a mineral fertilizer that has been used extensively for perennial crops in Asia, especially for rubber and oil palm in Malaysia and Thailand (Chien and Menon, 1995). Phosphate rock may supply adequate P for long-term crops (Rajan et al., 1994) and may be more efficient than soluble fertilizers like monocalcium phosphate (MCP) in terms of plant recovery of phosphate (Yeates and Clarke, 1993). Thus, PR may be suitable for highly weathered soils in the humid tropics where conditions favor its dissolution (Sale and Mokwunye, 1993).

The agronomic effectiveness of PR depends on the properties of both PR and soil and also on the crop species (FAO, 2004; Chien et al., 2009). Both mineral composition and particle size of PR affect the extent and rate of dissolution (Szilas et al., 2008). Chien and Black (1976) proposed that the apatite in PR varies greatly in solubility. Hughes and Gilkes (1986) and Syers et al. (1986) proposed that the main factor affecting the solubility of PR is the type of phosphate mineral, with francolite (Ca carbonate–substituted apatite) in North Carolina PR (NCR-PR) providing a high-reactivity PR. McClellan and Gremillion (1980) categorized the phosphorus minerals found in PR into three groups: apatite (Ca-P minerals); crandallite and millisite (Ca-Fe-Al-P minerals); and variscite, wavellite, and strengite (Fe-Al-P minerals). These minerals differ greatly in their solubility in soils and reagents. Hoare (1980), Stumm and Morgan (1996), and Francisco et al. (2008) proposed that crandallite and variscite have a low reactivity in soils and consequently they are unsuitable for agronomic use.

The soil properties that generally are conducive to PR dissolution include the ability of soil to provide sufficient hydrogen ions (measured as soil pH, soil pH-buffering capacity, and titratable acidity) (Hughes and Gilkes, 1986; Babare et al., 1997), the capacity of the soil to adsorb phosphate (Chien et al., 1980; Babare et al., 1997), and soil moisture content (Bolland, 1994). For determining the extent of PR dissolution in soil, Kanabo and Gilkes (1988) and Hinsinger and Gilkes (1997) suggested that measurement of increases in exchangeable Ca (delta Ca) of soil incubated with PR is a direct method, whereas measurement of the bicarbonate-extractable P (P_{BC}) of soil incubated with PR is only an approximate indicator of PR dissolution because of retention of some phosphate by the soil. Unfortunately, the delta Ca method cannot be used where PR contain several phosphate minerals or minerals that do not contain calcium.

There is no adequate information about the efficiency of Thai PR as fertilizers in Thai acid soils. Therefore, the objective of this study was to evaluate the suitability of several acid soils for direct use of three Thai PR that differ in the type and solubility of their phosphate minerals. The three Thai PR are bat guano from caves at Ratchaburi (Rat-PR) and Kanchanaburi (Kan-PR) and phosphatic sandstone from Roi-Et (Roi-PR). The reference NCR-PR and MCP were included in the research.

MATERIALS AND METHODS

Soils and Soil Properties

Eighteen acid soil samples from Ultisols and Oxisols consisting of topsoil (0–15 cm) and subsoil (15–100 cm) were collected from high-rainfall areas (>1,500 mm) in the Southeast Coast Region of Thailand. They included one soil formed on basalt (Nb), three soils formed on shale/limestone (Ak, Kc, and Klt), one soil formed on sandstone (Nat), and four soils formed on

[1]Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Kasetsart University, Bangkok, Thailand.
Address for correspondence: Dr. Anchalee Suddhiprakarn, Kasetsart University, Department of Soil Science, 50 Phaholyothin Rd, Chatuchak Bangkok 10900, Thailand. E-mail: agrals@ku.ac.th
Received October 16, 2013.
Accepted for publication July 22, 2014.
Funding for the study provided by the Center for Advanced Studies for Agriculture and Food, Institute for Advanced Studies, Kasetsart University under the Higher Education Research Promotion and National Research University Project of Thailand, Office of the Higher Education Commission, Ministry of Education, Thailand; the Capacity Building of Kasetsart University Students on Internationalization Program; and the Kasetsart University Research and Development Institute.
Copyright © 2014 by Lippincott Williams & Wilkins
ISSN: 0038-075X
DOI: 10.1097/SS.0000000000000073

Copyright © 2014 Lippincott Williams & Wilkins. Unauthorized reproduction of this article is prohibited.

TABLE 1. The Clay Content and the Chemical Properties of the Soils

Soil[1]	Horizon[2]	Clay	pH_{H2O}	P_{BII}[3]	OC	EA[4]	Ex.Ca[5]	Ex.Al[6]	S_{max}[7]	b[8]	PBCc[9]	Fe_d[10]	Al_d[10]	Fe_o[11]	Al_o[11]
		g kg^{-1}		mg kg^{-1}	g kg^{-1}	cmol kg^{-1}			μg g^{-1}	mL μg P^{-1}	mL g^{-1}	g kg^{-1}			
Basalt															
Nong Bon series (Nb), Typic Kandiudult															
	Topsoil	360	4.2	9	13	23	1.0	19	286	6	126	72	7.7	5.2	2.4
	Subsoil	380	4.3	3	5	17	1.5	1.6	385	26	117	78	8.0	2.8	1.9
Shale/limestone															
Ao Luk series (Ak), Rhodic Kandiudox															
	Topsoil	530	4.1	3	19	25	0.3	2.1	227	9	128	83	7.4	9.5	2.2
	Subsoil	600	4.3	1	10	21	0.1	1.3	370	14	114	116	8.9	8.4	2.7
Khlong Chak series (Kc), Typic Kandihumult															
	Topsoil	280	4.3	10	17	20	0.6	5.4	217	8	89	23	3.3	3.1	2.5
	Subsoil	430	4.4	3	9	18	0.02	12	227	11	89	32	4.1	3.4	2.7
Khlong Teng series (Klt), Typic Haplohumult															
	Topsoil	210	5.0	4	22	17	3.0	1.4	48	4	22	36	3.4	5.7	1.4
	Subsoil	200	5.0	1	2	16	2.4	0.8	71	12	30	31	3.2	2.6	1.2
Sandstone															
Nathawi series (Nat), Typic Kandiudult															
	Topsoil	370	4.7	8	19	22	0.1	12	250	4	114	7.5	2.4	3.1	3.4
	Subsoil	450	4.1	2	8	17	0.3	16	323	4	163	9.1	2.3	0.5	0.8
Granite															
Thung Wa series (Tg), Typic Paleudult															
	Topsoil	50	5.4	4	7	8	0.6	0.4	10	8	6	2.2	0.23	0.9	0.3
	Subsoil	130	4.1	1	2	8	0.7	2.3	35	10	17	3.9	0.45	0.3	0.1
Huai Pong series (Hp), Typic Kandiudult															
	Topsoil	160	4.8	17	12	9	1.0	0.5	10	10	5	1.9	0.31	0.7	0.5
	Subsoil	330	3.5	3	3	12	0.6	2.6	44	8	18	1.6	0.39	0.2	0.2
Khok Kloi series (Koi), Typic Kandiudult															
	Topsoil	190	4.2	6	14	13	0.7	1.3	70	2	34	19	1.3	2.1	0.8
	Subsoil	430	4.0	1	6	15	0.3	12	164	6	75	28	2.2	1.9	1.6
Khlong Nokkra Thung series (Knk), Typic Kandiudult															
	Topsoil	30	5.5	2	3	5	0.1	0.8	4	4	3	0.3	0.1	0.01	0.04
	Subsoil	20	5.8	1	1	2	0.02	0.8	7	2	3	0.2	0.1	0.01	0.03

[1]Parent materials of the soils; [2]topsoil = 0–15 cm, subsoil = 15–100 cm; [3]P_{BII} = P extracted by Bray II solution; [4]EA = exchangeable acidity; [5]Ex.Ca = exchangeable Ca; [6]Ex.Al = exchangeable Al; [7]S_{max} = P sorption maximum; [8]*b* = binding energy of P to soil; [9]PBCc = current P buffer capacity; [10]Fe_d, Al_d = dithionite-citrate-bicarbonate solution extracted crystalline forms of Fe and Al; [11]Fe_o, Al_o = ammonium oxalate solution extracted amorphous forms of Fe and Al.

© 2014 Lippincott Williams & Wilkins

Copyright © 2014 Lippincott Williams & Wilkins. Unauthorized reproduction of this article is prohibited.

TABLE 2. The Mineral Components, Total P, and Percentage Solubility of P in Extractants for PR Samples

PR	Mineral Components [5/]	% Total P [6/]	Solubility Expressed as % Total P				
			FA [7/]	CA [8/]	NAC_{E1} [8/]	NAC_{E2} [8/]	AAC [8/]
NCR [1/]	Francolite, quartz	20.4	93	52	26	21	1.4
Rat [2/]	Hydroxyapatite, calcite, quartz	10.4	40	29	1.4	1.5	0.6
Kan [3/]	Hydroxyapatite, crandallite, calcite	9.7	18	15	0.6	0.6	0.5
Roi [4/]	Quartz, variscite, crandallite	10.3	5	0.6	0.7	1.3	32

[1/]NCR = North Carolina-PR; [2/]Rat = Ratchaburi-PR; [3/]Kan = Kanchanaburi-PR; [4/]Roi = Roi-Et-PR; [5/]The mineralogical analysis of PR by XRD; [6/]Total P determined by XRF spectrometry; [7/]FA = 2% formic acid (Chien, 1993); [8/]CA = 2% citric acid; NAC_{E1} and NAC_{E2} = first and second extraction with neutral ammonium citrate; AAC = Petermann alkaline ammonium citrate (AOAC, 1975).

granite (Tg, Hp, Koi, and Knk); details are shown in Table 1. The soils were low in available P and had low pH values. Most of them were planted to para-rubber, and PR is used as a phosphorus fertilizer. Soils were air-dried and crushed to pass through a 2-mm sieve before measuring soil properties.

The soil properties measured were particle size distribution by the pipette method (Gee and Bauder, 1986), soil water-holding capacity measured at 33 kPa pressure (Klute, 1986), and soil pH in 1:1 soil/DI water and 1:1 soil/1 *M* KCl (Natural Resources Conservation Service, 1996). The available P was extracted with Bray II solution (P_{BII}) and bicarbonate solution (P_{BC}) (Bray and Kurtz, 1945; Olsen et al., 1954); cation exchange capacity (CEC) was measured by 1 *M* NH_4OAC extraction at pH 7.0 (Chapman, 1965), with atomic absorption spectrophotometry being used for determining exchangeable bases (Ca^{2+}, Mg^{2+}, and Na^{+}) and flame emission for K^{+}. Exchangeable Al (Ex.Al) was measured by 1 *M* KCl extraction (Bertsch and Bloom, 1996); effective CEC was calculated from the sum of basic ions (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, and K^{+}) and acidic ions (Al^{3+} and H^{+}) (Rayment and Higginson, 1992a; Nobel et al., 2000). Exchangeable acidity (EA) was measured by extraction with barium chloride–triethanolamine buffer solution at pH 8.2 (Thomas, 1982); organic carbon (OC) by the Walkley-Black titration method (Walkley and Black, 1934); crystalline Fe, Al, and Mn by extraction in dithionite-citrate-bicarbonate solution (Fe_d, Al_d, and Mn_d) (Mehra and Jackson, 1960); and amorphous forms of Fe, Al, and Mn by extraction with 0.2 *M* ammonium oxalate solution at pH 3.0 (Fe_o, Al_o, and Mn_o) (McKeague and Day, 1966).

To determine phosphate retention characteristics of the soils, a 1-g soil subsample was equilibrated in 20 mL of 0.01 *M* $CaCl_2$ containing various P concentrations and a few drops of toluene (Graetz and Nair, 2000). The suspension was shaken for 24 h at 25°C ± 1°C. After shaking, the suspensions were left to settle for about 30 min, and then the supernatants were passed through a filter paper (Whatman No. 5). The filtrant was analyzed for dissolved P (the equilibrium solution P concentration (C)) from which the adsorbed P (S) was calculated. The linear Langmuir sorption isotherm of C/S against S was plotted, and phosphorus sorption maximum (S_{max}) (mg P kg^{-1} soil) and binding energy of P to soil (b, L mg P^{-1}) were calculated (Nair et al., 1998). The S was then plotted against log C and fitted to the relationship "$S = a + m \log_{10} C$"; the slope (m) from this equation provided a value of current phosphate-buffering capacity (PBCc), which indicates the ability of soil to sorb freshly added P at the current soil P status (Babare et al., 1997; Sale et al., 1997).

Phosphate Fertilizer Properties

Three Thai PR (Table 2), Rat-, Kan-, and Roi-PR, were used in this study, together with a reference NCR-PR. Rat-PR and Kan-PR were from Khao Phak Ma, Ratchaburi province (23°32′N, 99°38′E), and Khao Noi, Kanchanaburi province (14°3′N, 99°15′E) in the west of Thailand. Roi-PR was from Ban Lao Kham, Roi-Et province (16°5′N, 103°32′E) in the northeast of Thailand. All PR samples were ground to 100 mesh (<149 μm) to achieve desirable dissolution rates, and such a size would involve relatively small grinding costs (FAO, 2004). All PR were extracted by 2% citric acid (2% CA), neutral ammonium citrate (NAC), and Petermann alkaline ammonium citrate (AAC) according to standard AOAC methods (AOAC, 1975). The PR sample-to-solution ratio was 1:100, and suspensions were shaken at room temperature for 2% CA and at 65°C for NAC and AAC. For 2% formic acid (2% FA) extraction, the PR sample-to-solution ratio was 1:100, and the suspension was shaken at room temperature (Chien, 1993). Mineralogical analysis of PR was by powder X-ray diffraction (XRD) (Brindley and Brown, 1980) using a Philips PW3719 instrument (CuKα, 50 kV, 20 mA). For XRD, the whole rock samples were ground into very fine powder (<10 μm) and scanned from 3 to 70 degrees 2θ at a step size of 0.01 degrees 2θ. To interpret the XRD patterns of minerals in PR, PDF Files (ICDD, 2010) were used as a reference base.

Soil Incubation

The NCR-PR, Rat-PR, Kan-PR, Roi-PR, and the water-soluble phosphate (MCP) were thoroughly mixed with 250 g of each soil and incubated in a closed system for 0, 3, 7, 14, 28, 56, and 112 days. A few drops of toluene were added for inhibiting microorganism activity. The rates of Thai PR (Rat-PR, Kan-PR, and Roi-PR) are 80 (low rate, L) and 321 (high rate, H) mg $(250\ g)^{-1}$ soil. The P_{added} for each Thai PR in 250 g soil was 8.3 and 33.4 mg P for LRat and HRat, 7.8 and 31.2 mg P for LKan and HKan, and 8.2 and 33.0 mg P for LRoi and HRoi. As NCR-PR had 1.7 times more extractable P (in 2% CA) than Rat-PR, NCR-PR in 250-g soil rates were 46 (LNCR) and 184 (HNCR) mg. The P_{added} corresponded to 9.4 and 37.5 mg P in 250 g of soil. Monocalcium phosphate was applied at rates of 5.7 (LMCP) and 11.4 mg MCP $(250\ g)^{-1}$ soil (HMCP), which is 1.4 and 2.8 mg P $(250\ g)^{-1}$ soil (recommended rates for soluble P fertilizer for para-rubber of the Department of Agriculture (DOA, 2005). At Day 0 (directly after thoroughly mixing soil with PR and MCP), 20 g of air-dried soil/fertilizer mixture was removed for chemical analysis. Soils were then incubated at field soil water-holding capacity for 112 days, and soil/fertilizer mixtures were sampled after 3, 7, 14, 28, 56, and 112 days.

Each soil/fertilizer combination was incubated in triplicate, and the means of the replicate data have been used to interpret the effects of additions of PR and MCP on soil chemical properties. The soil properties analyzed were pH of 1:5 soil:DI water (pH_{H2O}) and of 1:5 soil:0.01 *M* $CaCl_2$ (pH_{CaCl2}) (Conyers and Davey, 1988), the EC of the DI water extract, and bicarbonate-extractable P (Olsen et al., 1954; Rayment and Higginson,

© 2014 Lippincott Williams & Wilkins

Copyright © 2014 Lippincott Williams & Wilkins. Unauthorized reproduction of this article is prohibited.

1992b). The increase in bicarbonate-soluble P (ΔP_{BC}) is a suitable indicator for determining the effect on available P of dissolution of PR during the incubation (Kanabo and Gilkes, 1988; Babare et al., 1997). Data were statistically analyzed using Statsoft: STATISTICA6 version 6.31.100.1190.

RESULTS AND DISCUSSION

Soil Properties

All soil samples were acidic, with low values of pH_{H2O} ($3.5 \leq pH_{H2O} \leq 5.8$) (Table 1). They contained low amounts of available P (<20 mg kg^{-1} of P_{BII}) and low exchangeable Ca (≤3 cmol kg^{-1}). These soil properties indicate that the soils should promote PR dissolution because they can provide substantial H^+ for PR dissolution, and the soils have a high capacity to dissolve PR because of the low concentrations of Ca and P in the soil solution. These soil properties were identified as important chemical properties for promoting PR dissolution in studies by Khawawneh and Doll (1978), Mackay and Syers (1986), Di et al. (1994), and Bolland et al. (2001). Furthermore, Bolland et al. (2001) observed that the P sorption capacity of soil is significantly correlated with clay, silt, Fe_o, and Al_o concentrations and the percentage of PR dissolved. This study found that the soils with high values of S_{max} also had high values of Fe_d, Al_d, Fe_o, and Al_o, except for the Nat-soil, which had high values of S_{max} but had low values of Fe_d and medium values of Al_d, Fe_o, and Al_o.

PR Properties

Mineralogical analyses shown in Table 2 indicate that the PR contain diverse phosphate minerals. North Carolina-PR contains francolite, an apatite group mineral, with 20.4% total P (Table 2); Rat-PR and Kan-PR contain hydroxyapatite and have 10.4% and 9.7% total P, respectively. Kan-PR also contains crandallite. Roi-PR contains variscite and crandallite, with 10.3% total P. All PR contain quartz and/or calcite. The solubility of P in PR samples in various standard AOAC extractants (2% FA, 2% CA, NAC, and AAC) (Table 2) shows that the solubility of PR differed depending on the mineralogy and the nature of the extractants. Several researchers have proposed the following solubility sequence for PR in extractants viz 2% FA > 2% CA > AAC > NAC (Mackay et al., 1984; FAO, 2004), but this does not apply to all phosphate minerals. North Carolina-PR had the highest solubility in all

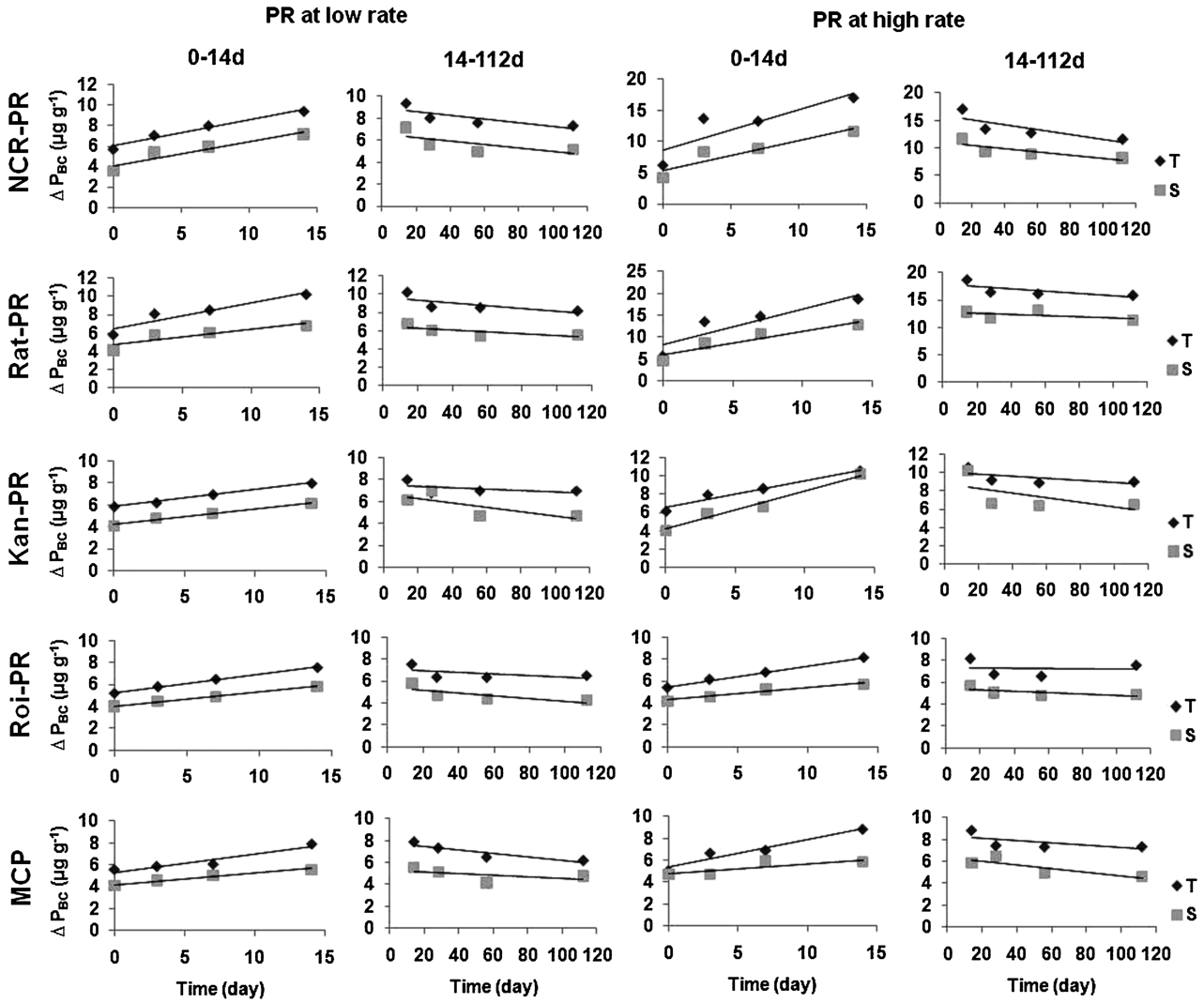


FIG. 1. Changes in bicarbonate-extractable P (ΔP_{BC}) for Nb soil incubated for 0 to 14 days and 14 to 112 days. Plots are for soil incubated with NCR-PR, Rat-PR, Kan-PR, Roi-PR, and MCP for low and high rates of application.

© 2014 Lippincott Williams & Wilkins

Copyright © 2014 Lippincott Williams & Wilkins. Unauthorized reproduction of this article is prohibited.

TABLE 3. Increased P_{BC} as a Percentage of Applied P (% $\Delta P_{BC}/P_{added}$) for 14 Days of Incubation of Soils With NCR-PR, Rat-PR, Kan-PR, Roi-PR, and MCP at Two Rates of Application (L, H)

		% $\Delta P_{BC}/P_{added}$									
Soil	**Horizon**	**LNCR**	**HNCR**	**LRat**	**HRat**	**LKan**	**HKan**	**LRoi**	**HRoi**	**LMCP**	**HMCP**
Nb	Topsoil	22	17	13	10	7	4	8	2	42	34
	Subsoil	22	11	8	6	7	5	6	1	27	10
Ak	Topsoil	11	7	5	3	4	2	2	1	3	3
	Subsoil	8	6	6	3	4	2	1	1	0	0
Kc	Topsoil	25	21	11	7	3	3	4	1	15	17
	Subsoil	23	22	15	9	5	4	3	1	0	0
Klt	Topsoil	22	15	8	3	6	2	3	1	32	0
	Subsoil	16	11	7	2	4	2	3	0	0	0
Nat	Topsoil	28	21	14	9	5	3	5	1	25	25
	Subsoil	17	17	9	11	4	4	3	1	19	13
Tg	Topsoil	22	9	5	1	3	1	3	1	29	0
	Subsoil	27	20	11	1	2	1	0	1	7	0
Hp	Topsoil	49	31	17	4	7	3	5	3	17	0
	Subsoil	35	44	16	6	6	4	2	1	3	0
Koi	Topsoil	30	22	15	4	6	2	1	1	16	0
	Subsoil	16	22	11	11	4	4	3	1	3	7
Knk	Topsoil	23	7	3	1	4	1	2	1	43	11
	Subsoil	23	6	3	1	4	1	3	0	54	29

% of $\Delta P_{BC}/P_{added}$ calculated from the ΔP_{BC} increase between P_{BC} (14d) and P_{BC} (0d) and divided by P_{added} as PR and MCP treatments for low (L) and high (H) rates.

extractants, except for AAC, and Rat-PR, Kan-PR, and Roi-PR had relatively low solubilities, with the exception of Roi-PR showing extensive dissolution in AAC. Sikora (2002) proposed that gangue calcite was completely dissolved in the first extraction in NAC, and apatite would dissolve more extensively in a subsequent extraction. The calcite in Rat-PR and Kan-PR did not suppress the solubility of these PR in the first extraction in NAC. Roi-PR had most P soluble in AAC extractant (pH 9.35), with little P being soluble for NCR-PR, Rat-PR, and Kan-PR. Roi-PR differs from the other PR in that it contains variscite, which is most soluble under basic conditions (pH 9.0) (Roncal-Herrero and Oelkers, 2011). The extraction results clearly show that apatite-containing PR (NCR-PR, Rat-PR, and Kan-PR) and the nonapatite PR (Roi-PR) have quite different dissolution behaviors in these extractants.

Properties of Soils Incubated With PR and MCP

Delta-P_{BC} (ΔP_{BC}) versus time plots show that soils incubated with PR and MCP at both high and low rates of application of fertilizers for both topsoil (T) and subsoil (S) show similar trends from 0 to 112 days (Fig. 1). Incubation data with fitted straight lines for Nb-soil are representative (Fig. 1). The value of ΔP_{BC} (P_{BC} at Day 14 – P_{BC} at Day 0) for all treatments continuously increases from 0 to about 14 days and then gradually decreases from 14 to 112 days. Maximum values of ΔP_{BC} for all soil-PR mixtures generally occur at about 14 days, so the influence of soil properties on ΔP_{BC} has been examined for 14 days' data.

For most PR treatments, linear plots of ΔP_{BC} versus time up to 14 days have high r^2 values ranging from 0.41 to 1.00. Exceptions are HRat-PR for Knk-subsoil (r^2 = 0.02) and LRoi-PR for Tg-subsoil (r^2 = 0.002). For NCR-PR treatments, the slopes for all soils are mostly higher for the high rate of application (ranging from 0.24 to 1.7) than for the low rate of application (slopes ranging from 0.07 to 0.55). The slopes for Ak-soil are markedly lower than for the other soils. This soil has the highest contents of clay, Fe_d and Fe_o, and high values of S_{max}, Al_d, and Al_o, which indicates a very high capacity for P fixation (Brady and Weil, 2007). The slope values for the high rate of Rat-PR application for soils developed on basalt, shale/limestone, and sandstone (ranging from 0.20 to 0.92) are higher than for the low rate (ranging from 0.06 to 0.31). For more sandy soils developed on granite, the slope values for high and low rates are quite similar. However, the slope values for soils with higher pH_{H2O} ($pH_{H2O} \geq 5.0$; viz topsoil of Tg, Knk-soil, and Klt-soil) are low. For Kan-PR (hydroxyapatite with crandallite), the slope values for the high application rate for all soils (ranging from 0.05 to 0.42) are mostly higher than for the low rate (ranging from 0.05 to 0.16). Soils with higher values of pH_{H2O}, Fe_d and Fe_o, have lower slope values for the Rat-PR treatments. For the Roi-PR treatments (variscite with crandallite), the slope values for high (ranging from 0.001 to 0.24) and low rates (ranging from −0.004 to 0.17) are similar and lower than for the other PR treatments. For MCP treatments, the slope values for high (ranging from −0.08 to 0.25) and low rates (ranging from −0.06 to 0.21) for each soil are similar. In some instances, a curve gives a better description of the data than a linear relationship, but the linear relationship has been retained for consistency and comparability.

The slope values for PR treatments clearly show that NCR-PR has the highest effectiveness for all soils, although it was applied at lower rates than for the other PR (46 and 184 mg PR $(250\ g)^{-1}$ soil for LNCR and HNCR). Almost equal amounts of P were added for the other PR (9.4 and 37.5 mg P_{added} $(250\ g)^{-1}$ soil for LNCR and HNCR). Fertilizer effectiveness based on slope values follows the sequence Rat-PR > Kan-PR > Roi-PR. Monocalcium phosphate was applied at much lower rates than PR, so slope values are not directly comparable to slopes for PR. The increases in P_{BC} for 14 days of soil incubation with PR and MCP as a percentage of added P (% of $\Delta P_{BC}/P_{added}$) are shown in Table 3. Generally, the percent increases in P_{BC} for PR were

© 2014 Lippincott Williams & Wilkins

Copyright © 2014 Lippincott Williams & Wilkins. Unauthorized reproduction of this article is prohibited.

TABLE 4. Stepwise Regression Equations Predicting Log ΔP_{BC} for Log-Transformed Data for Soil Incubated With PR and MCP for 14 Days

Log ΔP_{BC}	Stepwise Regression Equation	r^2	P
LNCR	-0.16 + 0.33 log %sand + 0.94 log P_{BII} - 0.50 log %OC	0.82	<0.05*
HNCR	-4.19 - 0.02 log pH_{H2O} + 1.75 log %sand + 1.92 log %clay - 0.36 log Ex.Na	0.89	<0.001***
LRat	-2.11 + 0.46 log P_{BC} - 0.25 log pH_{KCl} + 1.05 log %sand + 1.03 log %clay	0.89	<0.001***
HRat	7.14 - 0.68 log $(pH_{CaCl2})_{14d}$ - 0.36 log pH_{KCl}	0.83	<0.001***
LKan	-0.77 + 1.31 log Mn_d - 1.00 log Fe_o + 0.45 log P_{BC} + 0.89 log %silt - 0.71 log CEC	0.82	<0.001***
HKan	-1.49 + 1.25 log %clay + 0.59 log %sand - 1.20 log Fe_o + 1.15 log Al_o	0.83	<0.001***
LRoi	-3.41 - 0.34 log $(pH_{H2O})_{14d}$ + 1.13 log pH_{H2O} + 1.02 log S_{max} + 0.39 log $(EC)_{14d}$ - 0.51 log %OC + 0.45 log P_{BII}	0.72	<0.05*
HRoi	-1.80 + 1.54 log P_{BII} – 0.90 log EC + 0.34 log Ex.Ca - 0.27 log Ex.Na	0.91	<0.001***
LMCP	-7.50 + 0.61 log pH_{H2O} + 0.74 log S_{max} - 0.72 log %clay + 0.39 log P_{BC} + 0.34 log $(pH_{CaCl2})_{14d}$	0.84	<0.001***
HMCP	4.32 - 0.43 log b - 0.98 log $(pH_{H2O})_{14d}$ - 0.52 log EC - 1.1 log %clay + 4.18 log S_{max} - 3.4 log PBCc	0.91	<0.001***

*$P < 0.05$; **$P < 0.01$; ***$P < 0.001$.

NCR-PR > Rat-PR > Kan-PR > Roi-PR. Values of percent increase in P_{BC} for the higher application rates of PR were generally lower than for the lower application rate presumably because of the proportion of PR dissolved, decreasing with application rate as has been reported by several authors (Hughes and Gilkes, 1986; Kanabo and Gilkes, 1988; Hinsinger and Gilkes, 1997).

Thus, application of higher rates of PR does not proportionally increase the ΔP_{BC} level. A smaller proportion of PR is dissolved at higher rates of PR application, as demonstrated by Kanabo and Gilkes (1988) and Hinsinger and Gilkes (1997). For Rat-PR and Kan-PR treatments, the lower percentage solubility of P at the higher rate of application may also be caused by calcite, which raised soil pH, and by dissolved Ca from calcite, suppressing the dissolution of apatite (Chien and Hammond, 1978; Chien, 1993). Apart from this type of interaction, it is the type of phosphate mineral that is the main factor in determining PR dissolution and fertilizer effectiveness (Chien and Black, 1976; Hughes and Gilkes, 1986; Syers et al., 1986; Stumm and Morgan, 1996; Francisco et al., 2008; Chien et al., 2009).

The influence of soil properties on the availability of P from PR and MCP was evaluated by calculating the correlation coefficient (r) for relationships between soil properties and ΔP_{BC} using log-transformed data for statistical reasons. For PR and MCP treatments, soil pH versus ΔP_{BC} relationships are quite different (r value ranging from -0.47 to -0.85 for PR and 0.57 to 0.75 for MCP). For apatite PR, soil pH (initial and at 14 days) is predictive (negative) of ΔP_{BC} in the majority of cases. This is because apatite is more soluble at low pH. For Roi-PR, incubated soil pH is also predictive (negative) despite Roi-PR being more soluble in alkaline solution (AAC) (Table 2). For Rat-PR and Kan-PR, original soil P_{BC} is related (positive) to ΔP_{BC} (r value ranging from 0.47 to 0.75). For NCR-PR, LRat-PR, and LKan-PR, original soil P_{BII} is positively related to ΔP_{BC} (r value ranging from 0.50 to 0.62). There are no systematic relationships between ΔP_{BC} and soil properties, including properties that are commonly accepted as indicators of P retention capacity viz clay, S_{max}, organic matter, calcium carbonate, and Fe and Al oxides.

Stepwise multivariate regression equations predicting ΔP_{BC} for soil incubated for 14 days (the highest values of ΔP_{BC}) were used to identify combinations of soil properties that influence ΔP_{BC} for each PR and MCP. Log-transformed data were used for this analysis. The most highly significant relationships of ΔP_{BC} and soil properties for 14 days' incubation data are shown in Table 4. For the three apatite PR, stepwise regression analysis did not identify a consistent set of variables (soil properties) that best predict ΔP_{BC} for either low or high rates of application. In some instances, %sand (positive) and pH (negative) are included in both regression equations, but the other predictive variables are diverse. Similarly for LRoi and HRoi PR, there is not a consistent set of predictive variables (soil properties). For MCP, the two pH parameters (pH_{H2O} and $(pH_{CaCl2})_{14d}$) are positively related to ΔP_{BC} for the low rate of application, but only pH_{H2O}-14d is related (negatively) to ΔP_{BC} for the high rate of application. Clearly, there is no single soil property or combination of soil properties that adequately predicts the changes in available P (ΔP_{BC}) after application of various rates of PR and MCP to these soils. This result is compatible to results of the studies of Hughes and Gilkes (1986), Wright et al. (1992), and Bolland et al. (2001) with large and diverse sets of soils. The highest values of ΔP_{BC} caused by P from PR occurred during the first 2 weeks after application. Subsequently, dissolution rate decreased and increasing P retention resulted in a steady decline in ΔP_{BC}.

CONCLUSIONS

The soils used in this research are suitable for the use of PR because they have low soil pH in water (pH < 5.0) and a high EA, which provides sufficient hydrogen ions for PR dissolution. Use of relatively inexpensive PR might be desirable if much P from MCP is rapidly and strongly adsorbed. The solubility of PR depends to a large extent on the type of phosphate mineral. For acidic and neutral extractants viz 2%FA, 2%CA, and NAC, the solubility of PR was ranked NCR-PR (contains francolite) > Rat-PR (contains hydroxyapatite) > Kan-PR (contains hydroxyapatite and crandallite), whereas the solubility of Roi-PR (contains variscite and crandallite) was greatest in the AAC extractant (pH 9.35).

The likely agronomic effectiveness of PR and MCP treatments was estimated by the increase in bicarbonate-extractable P (ΔP_{BC}), which was highest after about 14 days of soil incubation. We surmise that P fixation continued to occur from 14 to 112 days, but little additional dissolution of PR occurred, so the ΔP_{BC} values decreased. The increased P_{BC} after 14 days of soil-fertilizer incubation clearly showed that NCR-PR was much more reactive and more suitable for agronomic use than Rat-PR, Kan-PR, and Roi-PR. Monocalcium phosphate rapidly dissolved in soil solution, and presumably much P was immediately fixed by Fe and Al oxides; 14 days after incubation, only a slight increase in P_{BC} remained.

The relationships of soil properties to ΔP_{BC} at 14 days of soil incubation were diverse depending on types and rates of P

© 2014 Lippincott Williams & Wilkins

Copyright © 2014 Lippincott Williams & Wilkins. Unauthorized reproduction of this article is prohibited.

fertilizer and the various influences of soil properties on ΔP_{BC}. The stepwise regression equations are correspondingly diverse and indicate that there is no single soil property or simple combination of properties that will adequately predict the agronomic effectiveness of all PR and MCP fertilizers.

REFERENCES

AOAC. 1975. Official Methods of Analysis. 12th Ed. Association of Official Agricultural Chemists, Washington, DC.

Babare A. M., R. J. Gilkes, P. W. G. Sale. 1997. The effect of phosphate buffering capacity and other soil properties on North Carolina phosphate rock dissolution, availability of dissolved phosphorus and relative agronomic effectiveness. Aust. J. Exp. Agric. 37:1037–1049.

Bertsch P. M., P. R. Bloom. 1996. Aluminium. *In*: Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods. Sparks D. L. (ed.). SSSA Book Series, Madison, WI, pp. 517–550.

Bolland M. D. A. 1994. Effect of water supply on the response of wheat and triticale to applications of rock phosphate and superphosphate. Fertil. Res. 39:43–57.

Bolland M. D. A., R. J. Gilkes, R. F. Breunan. 2001. The influence of soil properties on the effectiveness of phosphate rock fertilizers. Aust. J. Soil Res. 39:773–798.

Brady N. C., R. R. Weil. 2007. Soil phosphorus and potassium. *In*: The Nature and Properties of Soils. 14th Ed. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, pp. 540–584.

Bray R. H., L. T. Kurtz. 1945. Determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils. Soil Sci. 59:39–45.

Brindley G. W., G. Brown. 1980. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. Mineralogical Society, London, UK.

Chapman H. D. 1965. Cation-exchange capacity. *In*: Methods of Soil Analysis. Part 2. Black C. A. (ed.). American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 891–901.

Chien S. H. 1993. Solubility assessment for fertilizer containing phosphate rock. Fertil. Res. 35:93–99.

Chien S. H., C. A. Black. 1976. Free energy of formation of carbonate apatites in some phosphate rocks. Soil Sci. Soc. Am. J. 40:234–239.

Chien S. H., L. A. Leon, H. R. Tejeda. 1980. Dissolution of North Carolina phosphate rock in acid Colombian soils as related to soil properties. Soil Sci. Soc. Am. J. 44:1267–1271.

Chien S. H., L. I. Prochnow, H. Cantarella. 2009. Recent development of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize environmental impacts. Adv. Agron. 102:267–322.

Chien S. H., L. L. Hammond. 1978. A comparison of various laboratory methods for predicting the agronomic potential of phosphate rock for direct application. Soil Sci. Soc. Am. J. 42:935–939.

Chien S. H., R. G. Menon. 1995. Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. Fertil. Res. 41:227–234.

Conyers M. K., B. G. Davey. 1988. Observations on some routine methods for soil pH determination. Soil Sci. 145:29–36.

Di H. J., R. Harrison, A. S. Campbell. 1994. Assessment of methods for studying the dissolution of phosphate fertilizers of differing solubility in soil. II. Chemical extractions and comparison with isotopic exchange. Fertil. Res. 38:11–18.

DOA. 2005. Fertilizing for para-rubber. *In*: The Recommendation of Fertilizing for Industrial Crops. Department of Agriculture (DOA), No.8/2548, ISBN: 974-436-434-3 (in Thai). pp. 117–119.

FAO. 2004. Use of Phosphate Rocks for Sustainable Agriculture. FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin 13, Rome, Italy.

Francisco E. A. B., S. H. Chien, L. I. Prochnow, E. R. Austin, M. C. M. Toledo, R. W. Taylor. 2008. Characterization and greenhouse evaluation of Brazilian calcined nonapatite phosphate rocks for upland and flooded rice. Agron. J. 100:819–829.

Gee G. W., J. W. Bauder. 1986. Particle-size analysis. *In*: Method of Soil Analysis. Part I. ASA Monogr. No. 9. Klute A. (ed.). ASA, Madison, WI, pp. 383–411.

Graetz D. A., V. D. Nair. 2000. Phosphorus sorption isotherm determination. *In*: Method of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters. Pierzynski G. M. (ed.). Southern Cooperative Series Bulletin 396, A publication of SERA-IEG 17, pp. 35–38.

Hinsinger P., R. J. Gilkes. 1997. Dissolution of phosphate rock in the rhizosphere of five plant species grown in an acid, P-fixing mineral substrate. Geoderma 75:231–249.

Hoare J. 1980. Phosphate raw materials and fertilizers: Part II. A case history of marginal materials. *In*: The Role of Phosphorus in Agriculture. Khasawneh F. E. (eds.). ASA, CSSA, and SSSA, Madison, WI, pp. 121–128.

Hughes J. C., R. J. Gilkes. 1986. The effect of soil properties and level of fertilizer application on the dissolution of Sechura rock phosphate in some soils from Brazil, Colombia, Australia, and Nigeria. Aust. J. Soil Res. 24:219–227.

ICDD. 2010. Powder Diffraction File Inorganic and Organic Data Book. Kabekkodu S. (ed.). International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, Set 60.

Kanabo I. A. K., R. J. Gilkes. 1988. The effect of the level of phosphate rock application on its dissolution in soil and on bicarbonate-soluble phosphorus. Fertil. Res. 16:67–85.

Khawawneh F. E., E. C. Doll. 1978. The use of phosphate rock for direct application. Adv. Agron. 30:195–206.

Klute A. 1986. Water retention: Laboratory methods. *In*: Methods of Soil Analysis. Part I. ASA and SSSA Agron. Monogr. 9. 2nd Ed. Klute A. (ed.). ASA and SSSA, Madison, WI, pp. 635–662.

Mackay A. D., J. K. Syers. 1986. Effect of phosphate, calcium, and pH on the dissolution of a phosphate rock in soil. Fertil. Res. 10:175–184.

Mackay A. D., J. K. Syers, P. E. H. Gregg. 1984. Ability of chemical extraction procedures to assess the agronomic effectiveness of phosphate rock materials. NZ J. Agric. Res. 27:219–230.

McClellan G. H., L. R. Gremillion. 1980. Evaluation of phosphatic raw materials. *In*: The Role of Phosphorus in Agriculture. ASA, CSSA, SSSA. Madison, WI, pp. 43–80.

McKeague J. A., J. H. Day. 1966. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. Can. J. Soil Sci. 46:13–22.

Mehra O. P., M. L. Jackson. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium carbonate. Clay Clay Miner. 7:317–327.

Nair V. D., D. A. Graetz, K. R. Reddy. 1998. Dairy manure influences on phosphorus retention capacity of Spodosols. J. Environ. Qual. 27:522–527.

Natural Resources Conservation Service. 1996. Soil Survey Laboratory Methods Manual. Soil Survey Investigation Report No. 42, Version 3.0. USDA, Washington, DC.

Noble A. D., G. P. Gillman, S. Ruaysoongnern. 2000. A cation exchange index for assessing degradation of acid soil by further acidification under permanent agriculture in the tropics. Eur. J. Soil Sci. 51:233–243.

Olsen S. R., C. V. Cole, F. S. Watanabe, L. A. Dean. 1954. Estimation of Available Phosphorus in Soils by Extraction With Sodium Bicarbonate. USDA Circular 939. US Government Printing Office, Washington, DC.

Rajan S. S. S., M. B. O'Connor, A. G. Sinclair. 1994. Partially acidulated phosphate rocks: Controlled release phosphorus fertilizers for more sustainable agriculture. Fertil. Res. 37:69–78.

Rayment G. E., F. R. Higginson. 1992a. Exchange acidity (hydrogen and aluminium) by 1 *M* potassium chloride. *In*: Australian Laboratory Handbook of Soil and Water Chemical Methods. Inkata Press, Melbourne, Sydney, pp. 177–178.

© 2014 Lippincott Williams & Wilkins

Copyright © 2014 Lippincott Williams & Wilkins. Unauthorized reproduction of this article is prohibited.

Rayment G. E., F. R. Higginson. 1992b. Electrical conductivity. *In*: Australian Laboratory Handbook of Soil and Water Chemical Methods. Inkata Press, Melbourne, Sydney, pp. 15–16.

Roncal-Herrero T., E. H. Oelkers. 2011. Does variscite control phosphate availability in acidic natural waters? An experimental study of variscite dissolution. Geochim. Cosmochim. Acta 75:416–426.

Sale P. W. G., A. U. Mokwunye. 1993. Use of phosphate rocks in the tropics. Fertil. Res. 35:33–45.

Sale, P. W. G., P.G. Simpson, D.C. Lewis, R.J. Gilkes, M.D.A. Bolland, D.A. Ratkowsky, M.A. Gilbert, D.L. Garden, J.W.D. Cayley, and D. Johnson 1997. The agronomic effectiveness of reactive phosphate rocks. I. Effect of the pasture environment. Aust. J. Exp. Agric. 37:921–936.

Sikora F. J. 2002. Evaluating and quantifying the lime potential of phosphate rocks. Nutr. Cycl. Agroecosyst. 63:59–67.

Stumm W., J. J. Morgan. 1996. Aquatic chemistry. *In*: Chemical Equilibria and Rates in Natural Water, 3rd Ed., John Wiley and Sons Inc., New York, NY.

Syers J. K., A. D. Mackay, M. W. Brown, L. D. Currie. 1986. Chemical and physical characteristics of phosphate rock materials of varying reactivity. J. Sci. Food Agric. 37:1057–1064.

Szilas C., C. Bender Koch, M. M. Msolla, O. K. Borggaard. 2008. The reactivity of Tanzanian Minjingu phosphate rock can be assessed from the chemical and mineralogical composition. Geoderma 147:172–177.

Thomas G. W. 1982. Exchangeable cations. *In*: Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. ASA and SSSA Agronomy No. 9. Page A. L., R. H. Miller, D. R. Keeney, (eds.). 2nd Ed. ASA and SSSA, Inc., Madison, WI, pp. 159–165.

Walkley A., I. A. Black. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Sci. 37:29–38.

Wright R. J., V. C. Baligar, D. P. Belesky. 1992. Dissolution of North Carolina phosphate rock in soils of the Appalachian region. Soil Sci. 153:25–36.

Yeates J. S., M. F. Clarke. 1993. Developing alternatives to phosphate fertilizers of high water solubility. Fertil. Res. 36:141–150.

© 2014 Lippincott Williams & Wilkins

Copyright © 2014 Lippincott Williams & Wilkins. Unauthorized reproduction of this article is prohibited.