

การละลายได้ของหินฟอสเฟต และอิทธิพลของซีโอไลต์ ซิลิคอนต่อการละลายได้ ของหินฟอสเฟตในดินกรดที่ดอน

Solubility of Phosphate Rocks and The Effect of Zeolite and Silica on PRs Solubility in Acid Upland Soils

อพัศภรณ์ ขวัญนุ้ย¹ และวิเชียร จาภูพจน์¹

บทคัดย่อ

ปุ๋ยหินฟอสเฟตถือเป็นทางเลือกหนึ่งในการเพิ่มระดับฟอสฟอรัสในดินสำหรับไม้ผลไม่ยืนต้นในดินกรดที่ดอนของภาคใต้ การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อ 1) ศึกษาสารสกัดเพื่อใช้เป็นตัวชี้การละลายได้ของหินฟอสเฟต 2) ประเมินอิทธิพลของซีโอไลต์ (zeolite) ซีโอไลต์ที่อิ่มตัวด้วย NH_4^+ (saturated NH_4^+ -zeolite) และ ซิลิคอนต่อการละลายได้ของหินฟอสเฟต สารสกัดที่ทดสอบได้แก่ 2% Citric acid (CA), 2% Formic acid (FA) และ Neutral ammonium citrate (NAC) ส่วนการทดสอบการละลายได้ของหินฟอสเฟตโดยการบ่มในดินกรดที่ดอนที่มีระดับการดูดซับฟอสฟอรัสแตกต่างกัน 3 ชุดดิน ได้แก่ดินชุด คอหงส์ (Kh), อ่าวลึก (Ak) และกระบี่ (Kbi) ในสภาพความจุความชื้นสนามเป็นเวลา 36 วัน ผลการทดสอบพบว่า สารสกัด 2% CA สามารถใช้ในการประเมินศักยภาพการละลายได้ของหินฟอสเฟตได้ดีกว่าสารสกัด 2% FA และ NAC. หินฟอสเฟตที่ผ่านเกณฑ์การละลายได้ในสารสกัด 2% CA มี ปริมาณ P ที่ละลายได้เพิ่มสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติเมื่อบ่มในดินโดยเฉพาะในดินที่มีความจุการดูดซับ P สูง การใส่ซีโอไลต์ร่วมกับหินฟอสเฟต มีผลต่อปริมาณ P ที่ละลายได้เพิ่มขึ้นมากกว่าการใส่หินฟอสเฟตอย่างเดียว ส่วนการใส่ซีโอไลต์ที่อิ่มตัวด้วย NH_4^+ พบว่ามีผลต่อการเพิ่มขึ้นของ P ที่เป็นประโยชน์โดยเฉพาะในดินซึ่งมีความจุในการดูดซับ P สูง (ชุดดิน Ak และ Kbi). ในกรณีของซิลิคอนที่ใส่ร่วมกับหินฟอสเฟต พบว่ามีผลต่อการละลายเพิ่มขึ้นของ P แตกต่างกันตามชนิดของหินฟอสเฟต ผลการศึกษานี้สามารถช่วยในการจัดการการใช้ปุ๋ยหินฟอสเฟตในดินกรดที่ดอนภาคใต้

คำสำคัญ: หินฟอสเฟต การประเมินศักยภาพหินฟอสเฟต ซีโอไลต์ ซีโอไลต์ที่อิ่มตัวด้วยแอมโมเนียม ซิลิคอน

Abstract

Direct application of Phosphate rock (PR) has long been recommended for rubber and fruitcrops in acid upland soils of southern Thailand. The objectives of the study were to determine 1) the suitable extractants for PR solubility testing, and 2) the effects of zeolite, NH_4^+ -saturated zeolite and Si in combination with PR in acid upland soils. The reactivity of 4 PRs were extracted using 3 standard extractants namely, 2% Citric acid (CA), 2% Formic acid (FA) and Neutral ammonium citrate (NAC), the extracted P level were ranged according to the PR potential thresholds. An incubation study was undertaken to determine if zeolite, and NH_4^+ -saturated zeolite or Si in combination with PRs could significantly enhance the solubility of 2 PRs. were incubated with 3 different acid upland soils. The increased of available P were measured after the soils were incubated for 36 days at field capacity.

The results shown that 2% CA was found to be a suitable extractant for PR reactivity test, The 2 PRs when incubated in 3 acid upland soils also yielded a significant increase in the level of available P. Adding of zeolite and NH_4^+ -saturated zeolite enhanced the level of available P, making it higher than PR alone.

¹ภาควิชาธรณีศาสตร์ คณะทรัพยากรธรรมชาติ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ. หาดใหญ่ จ. สงขลา 90112

The extent of the increase in P level differed in different types of PR and soils, with the strongest effect found in high phosphorus buffer capacity (Ak and Kbi) soils. This was due to the dissolved P and Ca^{2+} from PR being removed by soil and by zeolite respectively, and as a result, PR was allowed to be continuously dissolved. Increase in P availability was also observed in the PR/Si treatment, but the increase was lower than the effect of PR/zeolite treatment. The results of this study are useful for the management of PR application in acid upland soil of the regions.

Keywords: Phosphate rock, solubility test, zeolite, NH_4 saturated zeolite, silicon

คำนำ

ดินกรดที่ดอน (acid upland soil) พบในภาคใต้ของประเทศไทยประมาณ 27 ล้านไร่ (จุมพล และเจริญ, 2537) จัดอยู่ในอันดับซอลติซอลล์ส่วนใหญ่ใช้ในการปลูกยางพารา ไม้ผลและไม่ยืนต้น เป็นดินที่มีการพองสลายตัวและชะล้างสูง ทำให้ธาตุอาหารประจวบที่แตกต่างในดินน้อยมาก ปริมาณแคตไอออนที่แลกเปลี่ยนได้ส่วนใหญ่เป็นไฮโดรเจนไอออน (H^+) หรืออะลูมิเนียมไอออน (Al^{3+}) ดินกรดที่ดอนเหล่านี้พบปัญหาของการขาดธาตุฟอสฟอรัสอย่างรุนแรง (จุฑารัตน์และวิเชียร 2554) นอกจากนี้การใส่ฟอสฟอรัสในรูปของปุ๋ยเคมีที่ละลายน้ำได้ง่าย มีปัญหาการเกิดปฏิกิริยาคตะกอนและถูกตรึงกับสารประกอบพวกเหล็กอะลูมิเนียม และแร่อินทรีย์ ทำให้ฟอสฟอรัสอยู่ในรูปที่ไม่เป็นประโยชน์กับพืชปุ๋ยฟอสฟอรัสในรูปของหินฟอสเฟต (PR) ซึ่งมีราคาถูกกว่าในรูปของปุ๋ยเคมี จะช่วยลดการตรึงของฟอสฟอรัสในดิน โดยการปลดปล่อยออกมาอย่างช้าๆ ในดินโดยทั่วไปมักพบว่าการละลายของฟอสฟอรัสจากหินฟอสเฟตมักจะช้าเกินไป ไม่เพียงพอและทันต่อความต้องการของพืชเศรษฐกิจที่มีอายุสั้น อย่างไรก็ตามในสภาพดินกรดที่ดอนในเขตร้อนชื้น ประสิทธิภาพของปุ๋ยหินฟอสเฟต (agronomic effectiveness) อาจจะไม่ดีเท่ากับปุ๋ยเคมีที่ละลายน้ำได้ง่าย (Hammond, et al., 1986). นอกจากนี้การใส่ปุ๋ยหินฟอสเฟตในดินยังมีส่วนช่วยเพิ่ม pH ของดิน และลดความเป็นพิษของอะลูมิเนียม (Chien and Hammond, 1978).

หินฟอสเฟตที่พบในประเทศไทย มี 2 ประเภท คือ 1) หินฟอสเฟตที่เป็นหินตะกอน มีฟอสฟอรัสทั้งหมด 25-35% P_2O_5 และมีฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์เพียง 2-5% P_2O_5 และ 2) หินฟอสเฟตที่เกิดทางเคมีชีวภาพ (guano deposit) ซึ่งเกิดจากมูลค้างคาว หินฟอสเฟตประเภทนี้มีฟอสฟอรัสทั้งหมดประมาณ 20% P_2O_5 แต่ฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์มีประมาณ 10-15% P_2O_5 ซึ่งสูงกว่าหินฟอสเฟตประเภทแรกมาก (เทคโนโลยีและปุ๋ย, 2538) เนื่องจากหินฟอสเฟตจากแหล่งต่างกัันมีศักยภาพความเป็นประโยชน์แตกต่างกันมากเมื่อใส่ในดินโดยตรง ได้มีความสนใจในการศึกษาการละลายได้ของหินฟอสเฟตในสารสกัดต่างๆ เพื่อใช้เป็นตัวชี้วัดและจัดลำดับการละลายได้ (solubility) ของหินฟอสเฟตจากแหล่งต่างๆ (Leon et al., 1986) Chien and Hammont, 1978 พบว่าสารสกัด Neutral ammonium citrate (NAC) (สกัดครั้งที่ 2) และ 2% Formic acid (FA) pH 3 ให้ค่าความสัมพันธ์กับผลผลิตของหนูกากินี่ที่ปลูกในกระถาง และถั่วต่างๆ ที่ปลูกในแปลงทดลองได้ดีกว่าวิธี NAC และ 2% Citric acid (CA) สำหรับการละลายได้ของหินฟอสเฟตจากแหล่งในประเทศไทย ยังไม่มีการทดสอบหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่สกัดได้จากสารสกัดเหล่านี้ กับปริมาณการละลายได้เมื่อใส่ลงในดินกรดที่ดอนที่สำคัญในภาคใต้

การใช้หินฟอสเฟตร่วมกับสารปรับปรุงดิน เช่น ซีโอไลต์ (zeolite) หรือ กรดซิลิคอน (silicic acid) สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของหินฟอสเฟตได้ (Allen et al., 1993) เนื่องจากซีโอไลต์เป็นแร่อะลูมิโนซิลิเกตมีพื้นที่ผิวสูงมาก และ CEC สูง ($100-300 \text{ cmol kg}^{-1}$) สามารถแลกเปลี่ยนแคตไอออนได้ดี เมื่อใส่ซีโอไลต์ร่วมกับหินฟอสเฟตในดิน จะช่วยเพิ่มการละลายของหินฟอสเฟตได้โดยซีโอไลต์ทำหน้าที่ในการดูดซับแคลเซียม (Ca^{2+}) ที่ได้จากการละลายของหินฟอสเฟต เมื่อระดับการอิ่มตัวของแคลเซียมในสารละลายดินลดลง ทำให้ปฏิกิริยาการละลายของหินฟอสเฟตเป็นไปได้อย่างต่อเนื่อง (Deer et al., 1963) นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อใช้ซีโอไลต์ที่อิ่มตัวด้วย NH_4^+ ร่วมกับ

หินฟอสเฟต จะทำให้ฟอสฟอรัสละลายออกมาได้สูงกว่าการใส่ซีโอโลต์-หินฟอสเฟต หรือหินฟอสเฟตเพียงอย่างเดียว (Allen et al., 1993).

เป็นที่ทราบกันแล้วว่าปฏิกิริยาร่วมระหว่าง Si and P ในดินจะช่วยเพิ่มการละลายได้ของธาตุทั้งสอง การใส่ Si ในดินช่วยลดการดูดซับ P ของดิน โดยเฉพาะในดินที่เป็นกรด และมีส่วนในการลดการดูดซับ P ในดินชั้นล่าง (sub soil) โดยเมื่อดินมีการดูดซับ Si จะมีการปลดปล่อย P ที่ถูกดูดซับไว้ออกมาได้เพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยา การแทนที่อนุมูลฟอสเฟตถูกยึดไว้ในดินหลุดออกมาอยู่ในสารละลายดินและเป็นประโยชน์กับพืชได้ นอกจากนี้ ยังพบว่าปริมาณของ P จะเป็นประโยชน์ได้มากขึ้นเมื่อมีปริมาณ Si ที่ตกค้าง (residual silicate) ในดินเพิ่มขึ้น (Silva, 1971; Haynes, 1984).

การศึกษาจึงมีวัตถุประสงค์เพื่อ 1) ศึกษาสารสกัดเพื่อใช้เป็นตัวชี้วัดการละลายได้ของหินฟอสเฟตที่มีขาย ในท้องตลาดและ 2) ศึกษาผลของการละลายได้ของหินฟอสเฟต เมื่อใส่ร่วมกับ ซีโอโลต์, ซีโอโลต์ที่อิมมัวด้วย NH_4^+ และซิลิคอนในดินกรดที่ตอนที่สำคัญในภาคใต้

อุปกรณ์และวิธีการ

1. การศึกษาการละลายได้ของหินฟอสเฟต

1.1 ศึกษาสมบัติของหินฟอสเฟตทางแร่วิทยาโดยการส่องตัวอย่างหินฟอสเฟตที่มีขายในท้องตลาด 4 ตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบและสูตรทางเคมีโดยวิธี (X-ray Diffractometer, XRD), X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) และปริมาณ P ทั้งหมดโดยวิธี wet digestion ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$) และวัดปริมาณ P โดยวิธี Vanadomolybdate ที่ช่วงคลื่น 420 nm.

1.2 ศึกษาสารสกัดที่ใช้เป็นตัวชี้วัดการละลายได้ของหินฟอสเฟต 3 ชนิดได้แก่ 2% Citric Acid (CA), 2% Formic Acid (FA) และ Neutral Ammonium Citrate (NAC) ซึ่งมีวิธีการเตรียมดังนี้

1) 2%CA โดยชั่ง citric acid (99%) 40 g และปรับปริมาณด้วยน้ำ distilled, deionized (DI) ให้ได้ 2,000 mL.

2) 2% FA ดูดสารละลาย FA (85%) 47 mL ปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI เป็น 2,000 mL.

3) NAC ละลาย 370 g crystalline citric acid ใน DI water ทำการคนสารละลาย และเติม ammonium hydroxide (28-29%) 345 mL ปล่อยให้เย็นในอุณหภูมิห้อง ปรับ pH ที่ 7 โดยใช้ citric acid หรือ NH_4OH แล้วปรับ ปริมาตรเป็น 2,000 mL ด้วย DI water

วิธีการสกัดในแต่ละสารสกัด โดยชั่งตัวอย่างหินฟอสเฟต 0.4 g ใน centrifuge tube ขนาด 50 mL เติมสารสกัดต่าง ๆ ในอัตราส่วน 1:100 โดยปริมาตร ทำการเขย่าแบบ end-over end ที่ความเร็วประมาณ 15-30 rpm ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำเข้าเครื่องหมุนเหวี่ยงที่ความเร็ว 2500 rpm รินสารละลายส่วนที่ใสผ่าน กระดาษกรองเบอร์ 5 แต่ละตัวอย่าง ทำการสกัด 3 ครั้ง (sequential extract) ติดต่อกัน โดยเติมสารสกัดครั้งที่ 2 และ 3 ในหลอดตัวอย่าง เขย่าและกรอง ในทำนองเดียวกันกับการสกัดครั้งแรก (Chien and Hammont, 1978) สารละลาย ที่ได้ทั้ง 3 ครั้งนำไปวิเคราะห์หาปริมาณ P ด้วยวิธี vanadomolybdate โดยเครื่อง visible spectrophotometer ที่ ช่วงคลื่น 420 nm.

2. การศึกษาอิทธิพลของซีโอโลต์ และ Si ต่อการละลายได้ของหินฟอสเฟต

2.1 สารปรับปรุงดินซีโอโลต์ ขนาด <0.002 มิลลิเมตร และซิลิคอน (Si) ขนาด <0.5 มิลลิเมตร ส่วนซีโอโลต์ ที่อิมมัว ด้วย NH_4^+ เตรียมโดยเติม 1M NH_4Cl ลงในซีโอโลต์ เขย่าให้เข้ากัน 3 ครั้ง ๆ ละ 48 ชั่วโมง หลังจากนั้นล้าง ด้วยน้ำเพื่อกำจัดคลอไรด์ (Mercer and Ames, 1978) และผึ่งลมให้แห้ง

2.2 ในการบ่มดิน ร่วมกับซีโอโลต์, ซีโอโลต์ที่อิมมัวด้วย NH_4^+ และ Si โดยคัดเลือกหินฟอสเฟต 2 ตรา (PR1 และ PR2) ที่ผ่านเกณฑ์การละลายได้สูงจากการสกัด 2% CA และคัดเลือกดินกรดที่ตอนที่มีศักยภาพ

การดูดซับของฟอสฟอรัส (phosphorus buffer capacity, PBC โดยวิธี Ozanne and Shaw, 1967) ที่แตกต่างกัน จำนวน 3 ชุดดิน คือ ชุดดินข้าวลือก (Ak) กระบี่ (Kbi) และ คอหงส์ (Kh) (Table 1)

Table 1 Physical and chemical properties of three selected acid upland soils in the Southern region of Thailand (จุฬารัตน์ และวิเชียร 2554).

	pH	Texture	Clay	PBC ¹	Avail P	OM	CEC	Ex. Ca	Ex. Mg	Ex. Al	Fe ₂ O ₃
	1:5H ₂ O		(%)	(mg P kg ⁻¹)	(g kg ⁻¹)			(c mol _c kg ⁻¹)			(g kg ⁻¹)
Kh	4.88	SL	12.20	7	10.23	7.90	0.80	0.21	0.18	0.59	2.8
Ak	5.00	C	41.66	16	3.41	15.50	5.28	0.23	0.56	0.94	4.1
Kbi	4.94	C	49.36	62	3.63	21.50	9.08	0.91	0.68	1.94	8.9

¹PBC: Phosphorus buffer capacity, (Ozanne and Shaw, 1967).

Table 2 Description of incubation treatments applied in 3 acid upland soils.

	Treatments
T0	ดิน 500 g (Control)
T1	ดิน 500 g + PR1 (800 mg P kg ⁻¹)
T2	ดิน 500 g + PR2 (800 mg P kg ⁻¹)
T3	ดิน 500 g + PR1 (800 mg P kg ⁻¹) + Zeolite (ratio PR : Zeolite = 1:7)
T4	ดิน 500 g + PR2 (800 mg P kg ⁻¹) + Zeolite (ratio PR : Zeolite = 1:7)
T5	ดิน 500 g + PR1 (800 mg P kg ⁻¹) + NH ₄ ⁺ - Zeolite (ratio PR : Zeolite = 1:7)
T6	ดิน 500 g + PR2 (800 mg P kg ⁻¹) + NH ₄ ⁺ - Zeolite (ratio PR : Zeolite = 1:7)
T7	ดิน 500g + PR1 (800 mg P kg ⁻¹) + Si (PR : Si = 1:8)
T8	ดิน 500g + PR2 (800 mg P kg ⁻¹) + Si (PR : Si = 1:8)

Note: PR1 and PR2 were selected phosphate rocks with high solubility rate in 2% citric acid extract.

วิธีการบ่มดิน โดยนำดินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 2 มิลลิเมตร จำนวน 500 กรัมผสมกับหินฟอสเฟต 2 อัตรา ได้แก่ 0 (control) และ 800 mg P kg⁻¹ soil (น้ำหนักของหินฟอสเฟต คำนวณจาก total P ของหินฟอสเฟต) ต่ำรับการทดลองซีโอไลต์ และซีโอไลต์ที่อิมมัลชันด้วย NH₄⁺ ที่ใส่ร่วมกับหินฟอสเฟต ใช้อัตราส่วน zeolite หรือ NH₄⁺ zeolite ต่อหินฟอสเฟต เท่ากับ 1:7 โดยน้ำหนัก (Harry *et al.*, 2002) ส่วน Si ใช้ในอัตรา 1:8 โดยน้ำหนัก (ชอบ คณะฤกษ์ และจินตนา 2557) ทำการบ่มดินในภาชนะที่เป็นทรงกระบอกที่มีความยาว 20 ซม. ความกว้าง 6 ซม. เติมน้ำและรักษาระดับความชื้นของแต่ละชุดดินให้อยู่ที่ความจุสนาม ในแต่ละชุดดินประกอบด้วย 9 ต่ำรับการทดลอง (Table 1 ทั้งหมด 27 ต่ำรับใน 3 ชุดดิน) ทำการทดลอง 3 ซ้ำ และเก็บตัวอย่างดินภายหลังการบ่ม 36 วัน เพื่อหาระดับศักยภาพความเป็นประโยชน์ของหินฟอสเฟตด้วย 2% CA (Table 2) และทำการวิเคราะห์ผลทางสถิติแบบ completely randomized design (CRD). และเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยโดยวิธี DMRT โดยใช้โปรแกรม R 2.12.0.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการทดลองและวิจารณ์

1. องค์ประกอบทางแร่ของหินฟอสเฟต

ผลจากการวิเคราะห์ XRD ของหินฟอสเฟตที่คัดเลือกจากการประเมินเบื้องต้น จำนวน 4 ตัวอย่างว่า องค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นแร่ hydroxyapatite, $(Ca_{10.1}(PO_4)_{5.6}(OH)_{3.3})$, และ Crandalite $(Ca_4MgAl_4(PO_4)_6(OH)_4 \cdot 12H_2O)$ และ/หรือ Montgomerite $(CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O)$ นอกจากนี้ยังพบแร่อื่นๆ เช่น Calcite $(CaCO_3)$, Dolomite $CaMg(CO_3)$ และ Quartz (SiO_2) (Table 3) เมื่อเทียบกับหินฟอสเฟตต่างประเทศ ซึ่งส่วนใหญ่มีแหล่งกำเนิดเป็นหินตะกอนแร่ apatite บางส่วนถูกแทนที่โดย Carbonate มีโครงสร้างของผลึกซับซ้อน และมีการแทนที่ของ Ca โดย Na และ Mg ประมาณ 10% Ca นอกจากนี้ F บางส่วนอาจถูกแทนที่โดย OH⁻ เช่น หินฟอสเฟต Bayovardeposit (sechura) องค์ประกอบทางเคมีของแร่ apatite ที่มีการแทนที่ดังกล่าวอาจเขียนได้ดังนี้ $Ca_{10-a}(Na.Mg)_a(PO_4)_{6-b}(CO_3)_{3-b}F_c$ หรือสูตรทั่วไปของหินฟอสเฟตคือ $Ca_{10}(PO_4CO_3)_6(F.Cl.OH)_2$ (Zapata and Roy, 2004).

Table 3 Chemical characteristics of 4 selected phosphate rocks.

	X-ray Diffractometer (XRD)	X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) % Total							
		P	Ca	Mg	Si	Al	CaO	CO ₂	P ₂ O ₅
PR1	Minerals composition Hydroxyapatite, Calcite, Crandalite, Montgomerite	7.11	38.28	Trace	0.69	0.95	28.40	11.07	7.08
PR2	Hydroxyapatite, Calcite, Crandalite, Montgomerite, Quartz, Dolomite	11.15	25.79	1.24	9.85	2.54	36.08	18.51	22.57
PR3	Hydroxyapatite, Calcite, Quartz	0.76	20.30	0.60	13.32	3.25	53.57	37.85	5.54
PR4	Hydroxyapatite, Calcite, Crandalite, Quartz	2.87	31.08	Trace	7.46	1.14	43.49	2.47	2.43
	Average	5.47	28.86	-	7.83	1.97	40.38	17.47	9.41

ค่าเฉลี่ยขององค์ประกอบ ในตัวอย่างหินฟอสเฟต พบว่ามี P 5.47 % Ca 28.86%, Si และ Al เท่ากับ 7.83 และ 1.97% ตามลำดับ ส่วน Mg มีอยู่ในระดับที่น้อยมากเมื่อเทียบกับหินฟอสเฟตที่พบในประเทศไทยซึ่งมีค่า Mg อยู่ระหว่าง 0.13- 2.14% มี P ทั้งหมดอยู่ระหว่าง 11.18 – 34.66 % P₂O₅ (จันทร์จิรา, 2528) ตัวอย่างหินฟอสเฟตที่ศึกษาครั้งนี้ ส่วนใหญ่มีระดับ P ทั้งหมดค่อนข้างต่ำมาก (Table3) มีเพียง PR2 เท่านั้นที่มีฟอสฟอรัสทั้งหมดเท่ากับช่วงค่าเฉลี่ยของหินฟอสเฟตโดยทั่วไปคือ 22.57% P₂O₅ ในขณะที่หินฟอสเฟตต่างประเทศมีค่าเฉลี่ยของฟอสฟอรัสทั้งหมดเท่ากับ 31.72 % P₂O₅ (Van Kauwenbergh and McClellan, 2004) และฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ (0.65- 6.75 % P₂O₅) (จันทร์จิรา, 2528)

2. สารสกัดตัวชี้วัดการละลายได้ของหินฟอสเฟต

การละลายได้ของหินฟอสเฟตที่มีขายในท้องตลาด 4 ตัวอย่างเปรียบเทียบกับระดับค่ามาตรฐานของตัวชี้วัด 2% CA, 2% FA และ NAC (Table 4b) พบว่ามีเพียงหินฟอสเฟต PR1 และ PR2 เท่านั้นที่มีระดับการละลายได้สูงในสารสกัด 2% CA (13.27 และ 13.07%P₂O₅ตามลำดับ) ส่วนสารสกัด 2% FA และ NAC ไม่สามารถแยกแยะศักยภาพการละลายได้ของตัวอย่างหินฟอสเฟตได้ชัดเจนเท่า 2% CA โดยหินฟอสเฟต PR1 และ PR2 มีระดับ การละลายได้ปานกลางในสารสกัด NAC (4.98 – 4.54 % P₂O₅) และหินฟอสเฟตทั้งหมดมีการละลายได้ในระดับต่ำในสารสกัด 2% FA (< 5.8 %P₂O₅) (Table 4a). สารสกัดตัวชี้วัดเหล่านี้พบว่า สามารถใช้ได้ผลในการตรวจสอบศักยภาพการละลายได้ของหินฟอสเฟตจากแหล่งจากหินตะกอน (sedimentary deposit) และมีการแทนที่อนุภาคฟอสเฟต

โดย carbonate ions ในองค์ประกอบค่อนข้างสูง (Van Kauwenbergh and McClellan, 2004) ส่วนหินฟอสเฟตในท้องตลาดส่วนใหญ่เป็นแหล่งของหินฟอสเฟตที่มาจาก guano deposit มีแร่ hydroxyapatite เป็นองค์ประกอบหลัก จึงต้องทำการทดสอบการละลายได้ของหินฟอสเฟตเมื่อมีการใส่ลงไปในดิน โดยคัดเลือกหินฟอสเฟตที่ผ่านเกณฑ์ระดับการละลายได้สูงสองตรา (PR1 และ PR2) มาทดสอบศักยภาพการละลายได้เมื่อบ่มกับดินกรดที่ค่อนข้างสำคัญในภาคใต้ ผลของการบ่มดินร่วมกับหินฟอสเฟต พบว่าหินฟอสเฟตทั้งสองชนิด มีปริมาณการละลายได้ในสารสกัด 2% CA สูงกว่าระดับของฟอสเฟตในดินเดิมอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ และระดับ P_2O_5 ที่ละลายได้ของ PR2 สูงกว่า PR1 (643.12 และ 621.46 mg P Kg⁻¹, Table5) แสดงให้เห็นว่าตัวชี้วัด 2% CA สามารถละลายใช้ในการคัดเลือกประสิทธิภาพของหินฟอสเฟตในท้องตลาดได้

Table 4a Solubility of phosphate rocks in 3 extractants (%P₂O₅).

PR	2% Citric acid (CA)	2% Formic acid (FA)	Neutral ammonium citrate (NAC)
PR1	13.27	2.35	4.98
PR2	13.07	2.36	4.54
PR3	1.77	1.57	0.32
PR4	2.22	2.05	0.42

Table 4b Proposed classification of PR for direct application by solubility (%P₂O₅).

High	>9.4	>13.0	>5.4
Medium	6.7-8.4	7.0-10.8	3.2-4.5
Low	<6.0	<5.8	<2.7

Source: Diamond, 1978.

ผลของการบ่มดินร่วมกับหินฟอสเฟตทั้งสองตรา พบว่าหินฟอสเฟตทั้งสองมีปริมาณการละลายได้ในสารสกัด 2% CA สูงกว่าระดับของฟอสเฟตในดินเดิมอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ และระดับ P_2O_5 ที่ละลายได้ของ PR2 สูงกว่า PR1 (643.12 และ 621.46 mg P Kg⁻¹, Table5) แสดงให้เห็นว่าตัวชี้วัด 2% CA สามารถละลายใช้ในการคัดเลือกประสิทธิภาพของหินฟอสเฟตในท้องตลาดได้

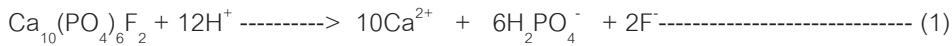
Table 5 Solubility of PR (incubated at the rate of 800mg P Kg⁻¹soil) in 2% CA (mg Pkg⁻¹).

Soil series	Control	PR1	PR2	Average
Kh (คองหงส์)	14.8 e	451.7 c	594.7 b	523.2 B
Ak (อ่าวลึก)	14.3 e	958.7 a	951.4 a	955.0 A
Kbi (กระบี่)	9.9 e	454.1 c	383.4 d	418.7 C
Average	13.0 C	621.5 B	643.1 A	** c.v. 1.4%

** Means with the same letter in a column were not significantly different by DMRT(P<0.05).

ระดับการละลายได้ของหินฟอสเฟตจะแตกต่างกันขึ้นกับชนิดของดิน โดยมีระดับการละลายได้ของหินฟอสเฟตในดิน Ak เฉลี่ย (955.0mgPkg⁻¹) สูงกว่าการละลายได้ในดิน Kh และ Kbi อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ (524.18 และ 418.7 mg.P Kg⁻¹ตามลำดับ) ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากศักยภาพการดูดซับ P ที่แตกต่างกัน โดยดิน Ak ที่

มีศักยภาพการดูดซับ P (PBC) สูง (62 mg P kg^{-1}) ช่วยให้มีการละลายของหินฟอสเฟตได้ดีกว่าดิน Kh และ Kbi ที่มีค่าการดูดซับ (PBC) P ต่ำ (16 และ 7 mg P kg^{-1} ตามลำดับ) เนื่องจากในดินที่มีศักยภาพการดูดซับสูง สามารถดูดซับและลดระดับการอิ่มตัวของ H_2PO_4^- ที่ได้จากปฏิกิริยา ทำให้หินฟอสเฟตมีการละลายได้อย่างต่อเนื่องดังสมการที่ 1 (Hammond *et al.*, 1986).



3. อิทธิพลของซีโอไลต์ซีโอไลต์ที่อิ่มตัวด้วย NH_4^+ และ Si ต่อการละลายได้ของหินฟอสเฟต

อิทธิพลของซีโอไลต์ที่มีผลทำให้การละลายได้ของหินฟอสเฟตทั้งสองตัวอย่าง (PR1 และ PR2) เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($P \leq 0.01$) ในทุกดินยกเว้นในดิน Kbi สำหรับ PR1 (Figure 3A) และ ในดิน Kh สำหรับ PR2 (Figure 1B) ระดับการเพิ่มขึ้นของการละลายได้แตกต่างกันแล้วแต่ชนิดของดิน โดยใน PR1 พบการละลายของหินฟอสเฟตเพิ่มขึ้นเด่นชัดในดิน Ak มากกว่าดิน Kh ส่วนในหินฟอสเฟต PR2 พบว่าซีโอไลต์มีผลต่อการละลายได้ของหินฟอสเฟตเพิ่มขึ้นมากในดิน Kbi เมื่อเทียบกับชุดดิน Ak ทั้งนี้เนื่องจากซีโอไลต์มีองค์ประกอบของแร่พวก อะลูมิเนียมซิลิเกตที่มี CEC สูง สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนประจุโดย Ca^{2+} ที่ได้จากปฏิกิริยาการละลายของหินฟอสเฟตจะถูกดูดซับและลดการสะสมของอนุมูล ทำให้หินฟอสเฟตละลายได้อย่างต่อเนื่อง (Harry *et al.*, 2002, Mackown and Tucker, 1985)

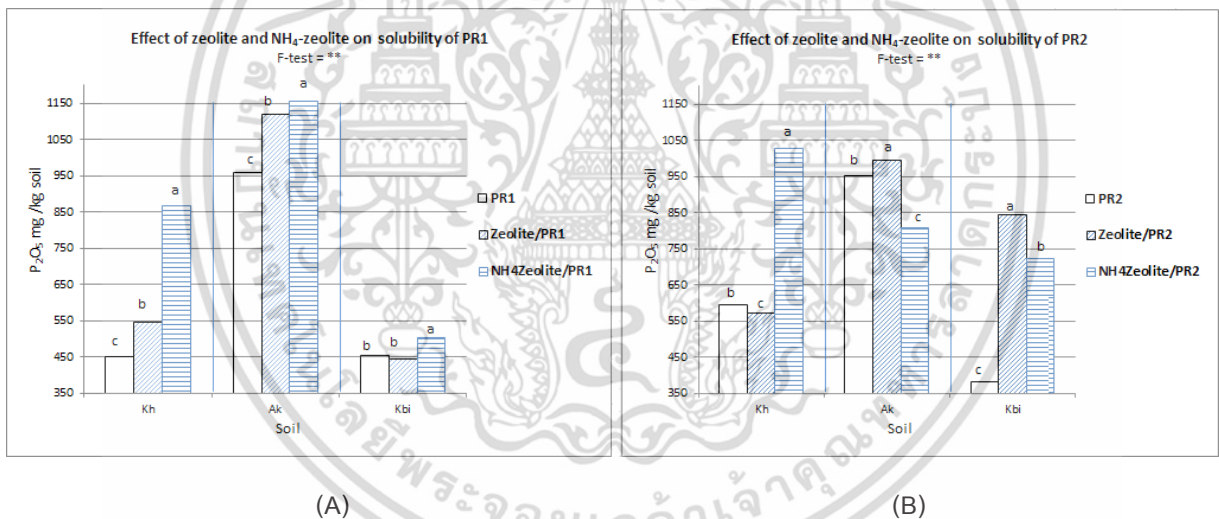


Figure 1 Effect of zeolite and NH_4 -zeolite on solubility of PR1 (A) and PR2 (B).

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของซีโอไลต์ที่อิ่มตัวด้วย NH_4^+ พบว่า มีการละลายได้ของหินฟอสเฟตมากกว่าตัวรับซีโอไลต์-หินฟอสเฟต ($P \leq 0.01$) สำหรับ PR1 (Figure 1A) ส่วน PR2 การละลายของหินฟอสเฟตเพิ่มขึ้นเฉพาะในดิน Kh ซึ่งเป็นดินที่มีศักยภาพการดูดซับ P ต่ำ แต่ไม่มีผลในดินที่มีการดูดซับ P ปานกลางและสูง (Figure 1B). สอดคล้องกับผลของ Dwairi (1997) พบว่าเมื่อใส่ซีโอไลต์ที่อิ่มตัวด้วย NH_4^+ ร่วมกับหินฟอสเฟตจะทำให้ฟอสฟอรัสละลายออกมาได้สูงกว่าการใช้ซีโอไลต์อย่างเดียว หรือการใช้หินฟอสเฟตอย่างเดียว การละลายของหินฟอสเฟตที่เพิ่มขึ้นโดยซีโอไลต์ที่อิ่มตัวด้วยประจุบวก เช่น NH_4^+ เกิดจากกลไกการชักนำการละลายจากการแลกเปลี่ยนประจุบวก (exchange-induced dissolution) ทำให้ Ca^{2+} ที่ได้จากปฏิกิริยาการละลายของหินฟอสเฟตลดลงจากการแลกเปลี่ยนกับ NH_4^+ มีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาการละลายได้ต่อเนื่อง และ NH_4^+ ที่ถูกแลกเปลี่ยนออกมายังเป็นปุ๋ยให้แก่พืชได้ด้วย (Allen *et al.*, 1993)

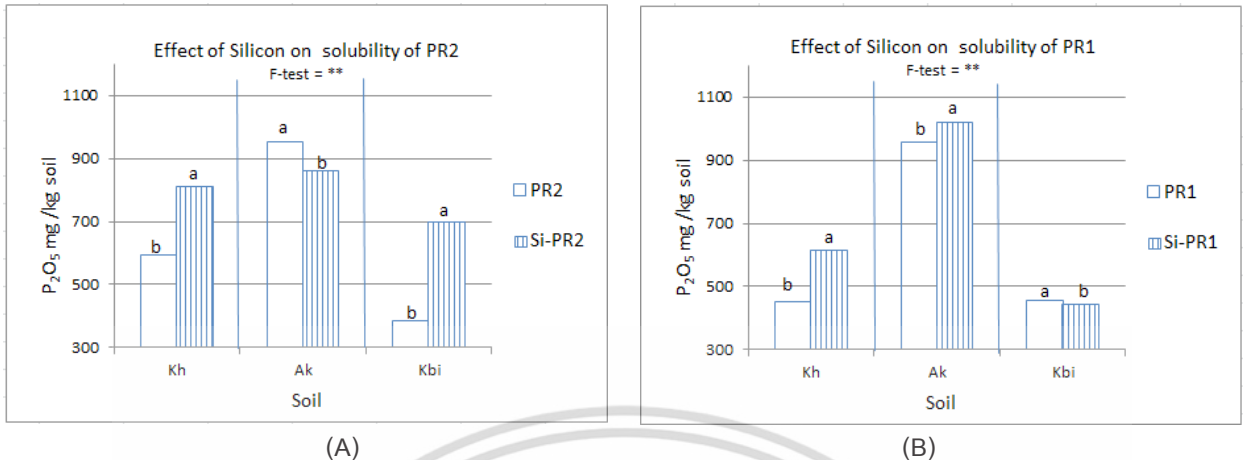


Figure 2 Effect of zeolite and NH₄-zeolite on solubility of PR1 (A) and PR2 (B).

การใส่ Si ร่วมกับหินฟอสเฟตทั้ง 2 ชนิดมีผลทำให้การละลายของหินฟอสเฟตเพิ่มขึ้น ($P \leq 0.01$) ในดินส่วนใหญ่ ยกเว้นในดิน Kbi สำหรับ PR1 และดิน Ak สำหรับ PR2 (Figure 2A, 2B). ระดับการละลายที่เพิ่มขึ้นแตกต่างกันแล้วแต่ชนิดของหินฟอสเฟต โดย PR2 มีการละลายได้สูงกว่าหินฟอสเฟตได้เด่นชัดกว่า PR1 เมื่อดินดูดซับซิลิโคนจะช่วยให้มีการปลดปล่อย P ที่ถูกดูดซับออกมาในสารละลายได้ง่ายขึ้น จากการแย่งที่กันระหว่างอนุภาคซิลิเกตซึ่งมีประจุลบเช่นเดียวกับอนุภาคฟอสเฟต โดยอนุภาคซิลิเกตจะเข้าไปแทนที่อนุภาคฟอสเฟตที่ถูกยึดไว้จากผลของกระบวนการรีงฟอสฟอรัสของดิน (Silva, 1971; Haynes, 1984) นอกจากนี้ซิลิโคนในรูปแคลเซียมซิลิเกต หรือโซเดียมซิลิเกต เมื่อมีการละลายในสภาพดินที่เป็นกรดจะอยู่ในรูปของโมโนซิลิสิก ($\text{Si}(\text{OH})_4$) สามารถแตกตัว (ionization) ให้ H^+ ดังสมการที่ 2 และ 3 (Tisdale *et al.*, 1985) และสภาพความเป็นกรด H^+ ที่ได้ มีส่วนทำให้เกิดการละลายของหินฟอสเฟตเพิ่มขึ้น (สมการ 1)



การละลายและประสิทธิภาพของซิลิโคนขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น pH ของดิน ปริมาณอินทรีย์วัตถุระดับความชื้นในดินโดยเฉพาะอย่างยิ่งปริมาณของเซสควิออกไซด์ (sesquioxides) ซึ่งมีอยู่มากในดินกรดที่ดอน ทำให้มีการดูดซับแอนไอออนซิลิเกต และมีการปลดปล่อยฟอสเฟตออกมาได้มากขึ้น (ยงยุทธ, 2546)

สรุปผลการทดลอง

หินฟอสเฟตในท้องตลาดส่วนใหญ่เป็นแหล่งมาจากแหล่งมูลค้างคาว มีแร่ hydroxyapatite เป็นองค์ประกอบหลัก แตกต่างจากหินฟอสเฟตต่างประเทศที่เป็นแหล่ง sediment deposit และมีระดับการสลายตัวสูง และการแทนที่ของคาร์บอนเนต ในโครงสร้างของแร่ apatite สูง (Van Kauwenbergh and McClellan, 2004) ปริมาณของฟอสฟอรัสทั้งหมดของหินฟอสเฟตในไทยส่วนใหญ่ค่อนข้างต่ำ และมีเกณฑ์การละลายได้ต่ำในสารสกัดที่ใช้เป็นตัววัดที่ทดสอบทั้ง 3 ชนิด ตัวอย่างของหินฟอสเฟตที่ศึกษาส่วนใหญ่จึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้เป็นปุ๋ยโดยตรง (direct application). สารสกัดตัวชี้วัดที่สามารถแยกแยะการละลายได้ของหินฟอสเฟตได้ชัดเจนได้แก่สารสกัด 2% CA การใส่ซีโอไลต์ร่วมกับหินฟอสเฟต ช่วยให้หินฟอสเฟตมีการละลายได้เพิ่มขึ้นมากกว่าหินฟอสเฟตอย่างเดียว

ส่วนซีไอไลต์ที่อิมมิตัวด้วย NH_4^+ มีส่วนช่วยเพิ่มการละลายได้ของหินฟอสเฟตโดยเฉพาะในดินที่มีระดับการแลกเปลี่ยนประจุบวก (CEC) และศักยภาพการดูดซับ P (PBC) ต่ำ เนื่องจากซีไอไลต์มีองค์ประกอบของแร่พวกอะลูมิเนียมซิลิเกตที่มี CEC สูง สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนประจุได้ โดย Ca^{2+} ที่ได้จากปฏิกิริยาการละลายของหินฟอสเฟต ส่วนซิลิโคนเมื่อใส่ร่วมกับหินฟอสเฟตมีส่วนช่วยให้หินฟอสเฟตมีการละลายได้เพิ่มขึ้นแต่น้อยกว่าอิทธิพลของซีไอไลต์ ผลดังกล่าวที่ได้เป็นการทดสอบจากการบ่มดินจำเป็นต้องมีการทดสอบในระดับปลูกพืชในกระถาง หรือสภาพไร่นาต่อไป

เอกสารอ้างอิง

- ชอบ คณะฤกษ์ และ จินตนา หัสวายุกุล 2557. ผลการวิจัยการใช้ซิลิโคนในการเกษตร แหล่งที่มา :<http://www.organellelife.com/pdf/silicon.pdf>, 5 มีนาคม 2557.
- จันทร์จิรา สุจร. 2528. การสำรวจทางเคมี แร่วิทยา และศักยภาพการใช้ประโยชน์ของหินฟอสเฟตจากแหล่งหินฟอสเฟตบางแห่งในประเทศไทย. สาขาปฐพีศาสตร์ คณะเกษตรศาสตร์, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- จุฑารัตน์ เทพนวล และวิเชียร จาญพจน์. 2554. การประเมินความต้องการฟอสฟอรัสของดินกรดที่ด่อนในภาคใต้โดยวิธี sorption isotherm และค่าวิเคราะห์ดิน. ว.เกษตรพระจอมเกล้า 29(3): 76-85.
- จุมพลยูวณิยมและเจริญเจริญจำรัสศัพท์. 2537. งานปรับปรุงดินกรด. ในผลสำรวจงานวิจัยกองทุนอนุรักษ์ดินและน้ำ. กองอนุรักษ์ดินและน้ำกรมพัฒนาที่ดิน, กรุงเทพฯ. 80-88 น
- เทคโนโลยีดินและปุ๋ย. 2538. การใช้หินฟอสเฟตในการเพาะปลูก. ว.เคหการเกษตร 19 : 61-63.
- ยงยุทธ ไชยสถ. 2546. ธาตุอาหารพืช. กรุงเทพฯ : ภาควิชาปฐพีวิทยา คณะเกษตรมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- Allen, E., Hossner, L., Ming, D. and Henninger, D. 1993. Solubility and cation exchange in phosphate rock and saturated clinoptilolite mixtures. Soil Sci. Soc. Am. J. 57: 1368-1374.
- Chien, S.H. and Hammond, L.L. 1978. A comparison of various laboratory methods for predicting the agronomic potential of phosphate rocks for direct application. Soil Sci. Soc. Amer. J. 42: 935-939.
- Deer, W.A., Howe, R.A. and Zussman, J. 1973. Rock forming mineral. Vol.4. Framework Silicates. Green & Co. London : Longmans
- Dwairi, I.M. 1997. Renewable, controlled and environmentally safe phosphorus release in soils from mixtures of NH_4^+ - phillipsite tuff and phosphate rocks. J. Envi.Geo. 34 : 293-296. FAO.
- Hammond, L.L., Chien, S.H. and Mokwunye, A.U. 1986. Agronomic value of unacidulated and partially acidulated phosphate rocks indigenous to the tropics in Advances in Agronomy. Vol 40, pp. 89-137. London: Academic Press.
- Harry, W.P., Neal, W.M. and Malcolm, N.H. 2002. Zeolite/rock phosphate - a novel slow release phosphorus fertilizer for potted plant production. J. Sci. Horti. Amsterdam. 94: 333-343
- Haynes, R.T. 1984. Effect of lime, silicate, and phosphate applications on the concentrations of extractable Aluminum and phosphate in a spodosols. Soil Sci. 138: 8-14.
- Leon, L. A., Fenster, W. E. and Hammond, L. L. 1986. Agronomic potential of eleven phosphate rocks from Brazil, Colombia, Peru, and Venezuela. Soil Sci. Soc. Am. J. 50(3): 798-802.
- MacKown, C.T., and Tucker, T.C. 1985. Ammonium nitrogen movement in a coarse-textured soil amended with zeolite. Soil Sci. Soc. Am. J. 49:235Y238.
- Mercer, B.W., and Ames, L.L. 1978. Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment. In natural zeolites: occurrences, properties and use, pp. 451-465 . New York :Pergamon Press.
- Silva, J.A. 1971. Possible mechanism for crop response to silicate applications, pp. 805-820. In Proceedings of the International Symposium for Soil Fertility Evaluation, vol. 1. New Delhi. India.
- Ozanne, P. G. and Shaw, T.C. 1967. Phosphate sorption by soils as a measure of phosphate requirement for pasture growth. Aust. J. Agric. Res. 18:601-612.
- Silva, J.A. 1971. Possible mechanism for crop response to silicate applications, pp. 805-820. In Proceedings of the International Symposium for Soil Fertility Evaluation, vol. 1. New Delhi. India.
- Tisdale, W.L. Nelson, and Beaton. J.D. 1985. Soil Fertility and Fertilizers, 4th ed. Macmillan, New York. 249-291.
- Van Kauwenbergh, S.J. and McClellan, G.H. 2004. Characterization of Phosphate Rocks in Use of Phosphate Rocks for Sustainable Agriculture. pp.17-24. Rome; FAO.
- Zaptas, F. and Roy, R.N. 2004. Use of Phosphate Rocks for Sustainable Agriculture. FAO, Rome.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้