



جذب و آزادسازی فسفر توسط برخی خاک فسفات‌های معادن ایران

سمانه جعفری^{۱*}، ابراهیم ادهمی^۲، حمیدرضا اولیایی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد علوم خاک دانشگاه یاسوج، ۲- دانشیار گروه علوم خاک دانشگاه یاسوج

چکیده:

خاک فسفات به صورت مستقیم همراه مواد آلی و ریزموجودات حل‌کننده فسفر به خاک افزوده می‌شود. این پژوهش به منظور بررسی جذب فسفر محلول و در ادامه آزادسازی آن از نمونه‌های خاک فسفات انجام شد. خاک فسفات‌های مورد استفاده متعلق به چهار معدن شناخته شده فسفات ایران بود. بررسی جذب فسفر در غلظت‌های اولیه ۱۰ تا ۱۰۰۰ (mg/l) با محلول زمینه کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار در دو تکرار و در ادامه آزادسازی فسفر جذب شده بر آن‌ها انجام شد. نتایج نشان داد معادلات فروندلیچ و تمکین برازش بهتری در مقایسه با معادله لانگمویر با داده‌های جذب فسفر داشتند. خاک فسفات‌های مورد مطالعه ظرفیت بالایی برای جذب و خارج ساختن فسفر از شکل محلول نشان دادند. در حالی که تقریباً یک درصد از فسفر جذب شده بر نمونه‌های خاک فسفات در مدت مشابه آزاد شدند. نتایج نشان دهنده نیاز به بازنگری فرمولاسیون تولید و مصرف فرآورده‌های حاوی خاک فسفات در خاک می‌باشد.

واژگان کلیدی: خاک فسفات، فسفر محلول، جذب، و آزادسازی

۱. مقدمه:

فسفر از عناصر ضروری پر مصرف گیاه می‌باشد که پس از نیتروژن نقش مهمی در ساختار و عملکرد موجودات زنده و همچنین انتقال انرژی دارد (شارپلی ۱۹۹۵ و بیسانی و همکاران ۲۰۰۸). هر چند فسفر به شکل معدنی و آلی به فراوانی در خاک‌ها وجود دارد ولی این عنصر، جزو محدودکننده‌ترین عنصر غذایی برای تولیدات گیاهی می‌باشد (چین و منون، ۱۹۹۵). بنابراین کاربرد کودهای صنعتی فسفات می‌تواند تأثیر بسزایی در افزایش عملکرد داشته باشد ولی هزینه تولید این کودها بالا بوده و در طولانی مدت منجر به کاهش حاصلخیزی خاک و تخریب محیط زیست خواهد شد (بیسواز و ناریماناسامی، ۱۹۹۸).

منابع خاک فسفات زیادی در جهان وجود دارد. خاک فسفات‌ها معمولاً دارای منشا آذرین (فسفات‌های آذرین تنها ۱۵ درصد کل تولید فسفات جهان را به خود اختصاص می‌دهند) و رسوبی می‌باشند که امروزه به‌طور گسترده‌ای در دنیا جهت تولید فسفات مورد استفاده قرار می‌گیرند (وان استراتن، ۲۰۰۲). در ایران نیز معادن سنگ فسفات زیادی، از جمله معدن سنگ فسفات یزد (حاوی آهن و از نوع آسفوردی) و معدن یاسوج (حاوی فسفات‌هایی از نوع رسوبی) وجود دارد (قلی‌زاده و همکاران، ۲۰۰۹).

خاک فسفات‌ها یا به عنوان ماده خام در کارخانه‌های صنعتی تولید کودهای فسفاتی محلول در آب یا به عنوان منبع فسفر برای استفاده مستقیم در کشاورزی به کار می‌روند (فائو، ۲۰۰۶). پژوهشگران زیادی از خاک فسفات برای غنی سازی بقایای آلی و استفاده این بقایا در تولید محصول استفاده و نتایج متناقضی را گزارش نموده اند (محمدی آریا و همکاران، ۲۰۱۰). قلی‌زاده و همکاران (۲۰۰۹) گزارش نمودند که خاک فسفات آسفوردی یزد حاوی آهن و دارای حلالیت پایین‌تری نسبت به خاک فسفات‌های نوع رسوبی است، غیرواکنش پذیر بوده و به صورت مستقیم در کشاورزی قابل مصرف نیست، هر چند به دلیل عیار و ذخیره قابل توجه و سهولت بهره برداری و کانه آرای، بسیار مورد توجه می‌باشد.

درسال‌های اخیر هر چند مطالعات بسیار زیادی درباره امکان افزایش حلالیت خاک فسفات از منابع مختلف در بستر کمپوست و ورمی کمپوست همراه با گوگرد (بهاتی و همکاران، ۲۰۱۰) و نیز کمپوست غنی شده با خاک فسفات و گوگرد در حضور باکتری‌های اکسید کننده گوگرد (سلیم پور و همکاران، ۲۰۱۰) انجام شده است. لیکن پژوهش‌های پایه‌ای اندکی درباره



تغییرات فسفر محلول در حضور خاک فسفات در محیط انجام شده است. به همین دلیل پژوهش حاضر به منظور بررسی توانایی خاک فسفات برای جذب فسفر محلول با استفاده از هم‌دماهای جذب و در ادامه آزادسازی فسفر جذب شده انجام شد.

۲. مواد و روش‌ها:

۲-۱. جمع آوری نمونه خاک فسفات

در مطالعه حاضر، از پنج نمونه خاک فسفات شامل: خاک فسفات‌های خام و خالص شده آسفوردی یزد، خاک فسفات کوه بناری چرام، خاک فسفات چادرملو و خاک فسفات معدن یاسوج استفاده شد.

۲-۲. جذب فسفر

جهت بررسی جذب فسفر، ۲۰ میلی لیتر محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار حاوی غلظت‌های ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۴۰۰، ۲۰۰ میلی گرم فسفر در میلی لیتر از منبع پتاسیم دی هیدروژن فسفات به نمونه‌های یک گرمی خاک فسفات در لوله‌های پلی اتیلنی ۵۰ میلی لیتری در دو تکرار اضافه گردید و به مدت یک ساعت بوسیله شیکر در ۱۲۰ دور رفت و برگشت در دقیقه تکان داده شد. نمونه‌ها ۲۳ ساعت در دمای آزمایشگاه ساکن مانده و مجدداً یک ساعت تکان داده شدند، سپس ده دقیقه با دور ۵۰۰۰ در دقیقه سانتریفیوژ و محلول شفاف رویی با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف گردید و غلظت فسفر در عصاره حاصل به روش مورفی و ریلی (۱۹۶۲) با اسپکتروفتومتر در طول موج ۸۸۲ نانومتر تعیین شد. تفاوت بین غلظت فسفر در محلول اولیه و نهایی برابر با مقدار فسفر جذب شده در نظر گرفته شد. برای بررسی روند جذب فسفر از معادلات تمکین، فروندلیچ و لانگمویر استفاده شد (جدول ۱).

جدول ۱) معادلات خطی ایزوترم‌های جذب استفاده شده در پژوهش

پارامترها (Parameters)	معادله خطی (Liner- equation)	معادله غیر خطی (Non Liner- equation)
b: حداکثر جذب فسفر (mg/kg)	$Ln q = Log K_f + (1/n) Log c$	فروندلیچ (Freundlich)
K_1 : پارامتر وابسته به انرژی جذب (l/kg)	$C/q = 1/K_1 b + C/b$	لانگ مویر (Langmuir)
K_f : ضریب جذب (mg/kg)	$q = K_1 ln (K_2 C)$	تمکین (Temkin)
n: پارامتر مربوط به ناهمگنی سطح		
K_1, K_2 : ثابت‌های مدل		

C: غلظت تعادلی فسفر (mg/l) و q: مقدار جذب فسفر در حالت تعادل (mg/kg) می‌باشد.

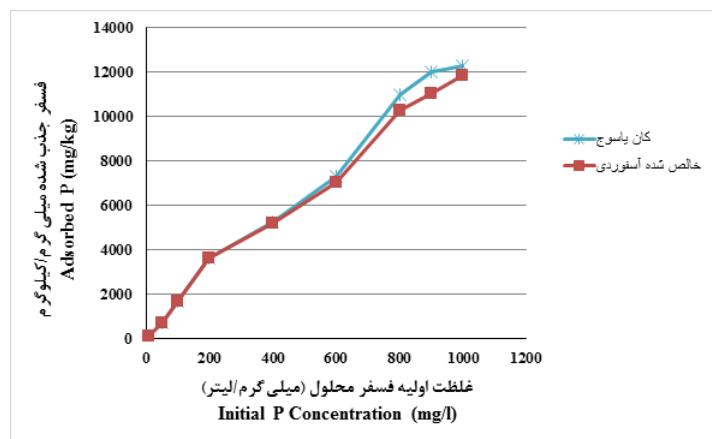
۲-۳. آزادسازی فسفر

به منظور مطالعه آزادسازی فسفر به نمونه‌های باقی مانده از مرحله جذب ۲۰ میلی لیتر محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار اضافه شد و به مدت یک ساعت بوسیله شیکر تکان داده شد و پس از ۲۴ ساعت سکون در دمای ۲۴-۲۵ درجه سانتی گراد، به مدت ۳۰ دقیقه دیگر تکان داده شد. در پایان لوله‌های سانتریفیوژ به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۵۰۰۰ در دقیقه سانتریفیوژ گردید. به منظور حصول اطمینان از شفاف بودن محلول رویی از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شد. سپس غلظت فسفر به روش مورفی و ریلی (۱۹۶۲) با اسپکتروفتومتر در طول موج ۸۸۲ نانومتر تعیین گردید. مقدار فسفر اندازه‌گیری شده در این محلول به عنوان مقدار فسفر آزاد شده از خاک فسفات در نظر گرفته شد.

۳. نتایج و بحث:

۳-۱. جذب

رابطه میان فسفر جذب شده و غلظت اولیه فسفر محلول نشان داد که مقدار جذب با افزایش غلظت اولیه آن افزایش پیدا می‌کند. به نظر می‌رسد این افزایش در غلظت‌های کم (۲۰۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) با شیب تندتر و در غلظت‌های بالاتر (۸۰۰-۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) با شیب ملایم‌تری ادامه پیدا می‌کند و در نهایت با اشغال شدن مکان‌های جذب و کاهش ظرفیت جذب به حداکثر جذب سطحی نزدیک می‌شود (شکل ۱). اختلاف شیب جذب فسفر در غلظت‌های تعادلی کمتر از ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر چندان مشهود نبوده و مقدار جذب هر دو نمونه خاک فسفات خالص شده آسفوردی و خاک فسفات معدن یاسوج بر روی هم انطباق یافته است. این در حالی است که مقدار جذب خاک فسفات خالص شده آسفوردی در غلظت‌های تعادلی بالا (بالاتر از ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) به دلیل پر شدن مکان‌های جذبی و عدم توانایی جذب فسفر به مقدار ثابتی می‌رسد لیکن میزان جذب در خاک فسفات معدن یاسوج همچنان ادامه دارد.



شکل ۱) رابطه میان فسفر جذب شده و غلظت اولیه فسفر در دو نمونه خاک فسفات مورد مطالعه (میلی‌گرم/لیتر)

۳-۲. برازش داده‌های جذب

ضرایب تبیین معادلات مورد استفاده برای برازش داده‌های جذب فسفر بر نمونه‌های خاک فسفات نشان داد که معادله‌های فروندلیچ و تمکین، جذب فسفر به وسیله خاک فسفات را به خوبی توصیف می‌کند، درحالی‌که معادله لانگمویر برازش ضعیف‌تری با داده‌های جذب فسفر بر نمونه‌های خاک فسفات‌های مورد مطالعه داشت (جدول ۲). بیش‌ترین ضرایب تبیین را در تمام نمونه‌های خاک فسفات معادله تمکین به خود اختصاص داد. ضریب تبیین (R^2) این معادله در محدوده ۰/۸۱۹ تا ۰/۸۷۹ با میانگین ۰/۸۴۹ بود. جعفری و همکاران (۱۳۹۴) در تعیین شاخص‌های بافری در چهار ردیف اراضی مناطق خشک و نیمه خشک اصفهان گزارش نمودند که روند جذب فسفر در این خاک‌ها از مدل تمکین پیروی می‌کند. در معادله فروندلیچ ضریب تبیین (R^2) در محدوده ۰/۸۶۹ تا ۰/۸۸۶ با میانگین ۰/۸۷۷ بود. فکری و همکاران (۱۳۷۳) در توصیف هم‌دماهای جذب فسفر در سه خاک آهکی اصفهان مدل فروندلیچ را نسبت به مدل لانگمویر برتر دانسته‌اند که به نظر می‌رسد تغییر لگاریتمی داده‌ها برای ایجاد فرم خطی این معادله سبب کاهش حساسیت این معادله و برازش بهتر داده‌های جذب شده است. اطلاعات اندکی درباره برازش این مدل با داده‌های جذب فسفر بوسیله خاک فسفات وجود دارد.

پارامتر K_f معیاری از مقدار فسفر جذب شده در غلظت تعادلی واحد می‌باشد (اسینگتن ۲۰۰۳) که معیاری برای ظرفیت جذب فسفر است (زو و لی ۲۰۰۱). در تحقیق حاضر پارامتر K_f معادله فروندلیچ در دامنه ۱۲۹ تا ۱۶۴ با میانگین ۱۴۶ میلی‌گرم فسفر در کیلوگرم خاک فسفات برآورد گردید که بیش‌ترین و کمترین مقدار جذب به ترتیب در خاک فسفات کوه

بناری چرام و خاک فسفات خام آسفوردی یزد مشاهده شد. توان معادله فروندلیچ n_f میزان غیر همگنی مکان‌های جذب در خاک فسفات می‌باشد و هر چه به سمت یک میل کند همگنی در مکان‌های جذبی افزایش می‌یابد و نشان دهنده این است که توزیع در تنوع مکان‌های جذبی محدود می‌باشد (اسینگتن ۲۰۰۱). مقدار n_f معادله فروندلیچ در دامنه ۰/۷۳۴ تا ۰/۷۹۸ با میانگین ۰/۷۶۶ برآورد و در نمونه معدن یاسوج بیش‌ترین و در نمونه خالص شده آسفوردی یزد کم‌ترین مقدار مشاهده شد (جدول ۳). شهبازی و داودی (۱۳۹۱) در مطالعه هم‌دماهای جذب فسفر برای خاک‌های آهکی تحت کشت گندم مقدار n_f را ۰/۳۹ تا ۰/۹۳ میلی گرم فسفر در کیلوگرم خاک گزارش نمودند. جلالی (۲۰۰۷) در مطالعه هم‌دماهای جذب فسفر برای نمونه خاک‌های آهکی همدان مقدار K_f ۲ تا ۷۷ میلی گرم فسفر در کیلوگرم خاک گزارش نمود. مقایسه مقادیر گزارش شده برای ضرایب معادلات فروندلیچ در خاک‌های آهکی نسبت به ضرایب بدست آمده در تحقیق حاضر نشان می‌دهد که خاک فسفات به دلیل اینکه از ظرفیت جذب فسفر بالاتری نسبت به خاک برخوردار است مقدار فسفر بیش‌تری را از محیط جذب می‌نماید در نتیجه در صورت مصرف مستقیم خاک فسفات انتظار بر این است که مقدار فسفر محلول موجود در محیط کاهش یافته و از دسترس گیاه خارج گردد.

پارامتر وابسته به انرژی K_1 معادله لانگمویر در دامنه ۰/۰۱۱ تا ۰/۰۱۵ با میانگین ۰/۰۱۳ لیتر بر کیلوگرم برآورد گردید که خاک فسفات خام آسفوردی بیش‌ترین و کوه بناری چرام کم‌ترین مقدار را به خود اختصاص داد (جدول ۳). پارامتر K_1 در معادله لانگمویر معیاری از قدرت نگهداری فسفر به وسیله ذرات خاک فسفات می‌باشد. حداکثر جذب فسفر (b) از معادله لانگمویر در دامنه ۱۵۳۸۴ تا ۲۲۲۲۲ با میانگین ۱۸۸۰۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر بود. این نتیجه نشان‌دهنده تفاوت توان خاک فسفات مورد آزمایش در جذب فسفر است. بیش‌ترین مقدار b در نمونه معدن یاسوج و کم‌ترین آن در نمونه خالص شده آسفوردی مشاهده شد. ثابت K_2 (شیب معادله تمکین) در دامنه ۲۱۵۰ تا ۲۵۶۳ با میانگین ۲۳۵۶ برآورد گردید. کم‌ترین و بیش‌ترین مقدار K_1 به ترتیب در خاک فسفات‌های خالص شده آسفوردی و خاک فسفات معدن یاسوج مشاهده شد.

جدول ۲) ضرایب تبیین معادله‌ی فروندلیچ، لانگمویر و تمکین برای ایزوترم‌های جذب فسفر

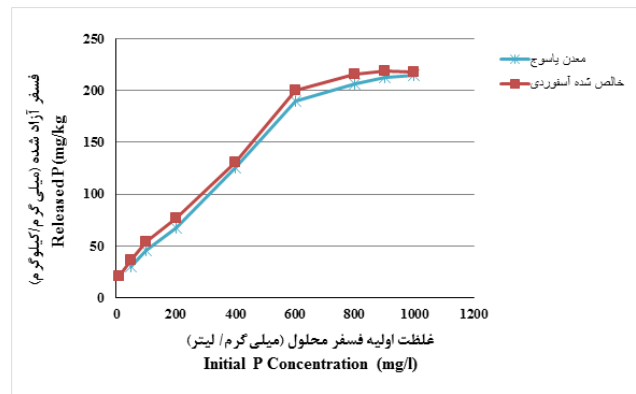
معادله	فروندلیچ	لانگمویر	تمکین
	R^2	R^2	R^2
نوع خاک فسفات	۰/۸۸۶ - ۰/۸۶۹	۰/۸۰۲ - ۰/۵۰۸	۰/۸۷۹ - ۰/۸۱۹

جدول ۳) ضرایب معادله‌ی فروندلیچ، لانگمویر و تمکین برای ایزوترم‌های جذب فسفر

معادله	فروندلیچ		لانگمویر		تمکین	
	n_f	K_f	b	K_1	K_2	K_1
نوع خاک فسفات	۰/۷۹۸ - ۰/۷۳۴	۱۶۴ - ۱۲۹	۲۲۲۲۲ - ۱۵۳۸۴	۰/۰۱۵ - ۰/۰۱۱	۲۵۶۳ - ۲۱۵۰	۴۲۵۱ - ۳۴۶۹

۳-۳. آزادسازی فسفر

رابطه میان فسفر آزاد شده و غلظت اولیه فسفر محلول نشان داد که روند آزادسازی و مقدار آن در نمونه خاک فسفات‌های خالص شده آسفوردی و معدن یاسوج تقریباً مشابه بود (شکل ۲). در تحقیق حاضر، خاک فسفات معدن یاسوج علی‌رغم حداکثر جذب بالا ($b = ۲۲۲۲۲$) در غلظت تعادلی ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تنها ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم از مقدار فسفر جذب شده را آزاد نموده است که این مقدار بسیار اندک بوده و تنها حدود یک درصد از مقدار فسفر جذب شده را شامل می‌شود. به صورت کلی مقدار آزادسازی با افزایش غلظت اولیه فسفر افزوده شده به خاک فسفات‌ها افزایش یافت لیکن به هر حال مقدار آزادسازی فسفر در تمام غلظت‌های مورد مطالعه حدود یک درصد از فسفر جذب شده بود.



شکل ۲) رابطه میان فسفر آزاد شده و غلظت اولیه فسفر در دو نمونه خاک فسفات مورد مطالعه (میلی گرم/لیتر)

نتیجه گیری کلی:

با مقایسه مقدار جذب فسفر گزارش شده در نمونه خاک‌های آهکی توسط پژوهشگران مختلف و نتایج این پژوهش چنین برداشت می‌شود که مصرف مستقیم خاک فسفات به دلیل اینکه از ظرفیت جذب فسفر بالاتری نسبت به خاک برخوردار می‌باشد ($K_f = 129 - 164$) مقدار فسفر بیشتری را از محیط جذب می‌نماید در نتیجه انتظار بر این است که مقدار فسفر محلول موجود در محیط در حضور خاک فسفات کاهش یافته و از دسترس گیاه خارج گردد. همچنین در تحقیق حاضر تمامی نمونه‌های خاک فسفات از پتانسیل جذب فسفر بالایی برخوردار می‌باشند و احتمالاً حضور آن‌ها در محیط می‌تواند سبب کاهش غلظت فسفر محلول به مقدار زیاد گردد.

منابع

جعفری، ع. شریعتمداری، ح. و حجازی مهریزی، م. ۱۳۹۴. تعیین شاخص‌های بافری و نیاز استاندارد فسفر در چهار ردیف اراضی مناطق خشک و نیمه خشک با استفاده از هم‌دماهای جذب سطحی. مجله حفاظت خاک و آب، جلد بیست و دوم، شماره‌ی سه.

فکری کوهبانی، م.، کلباسی، م. و حاج رسولیا، ش. ۱۳۷۳. مقایسه معادلات لانگمویر یک سطحی و دو سطحی، فروندلیچ و تمکین به منظور توصیف هم‌دماهای جذب سطحی فسفر در بعضی از خاک‌های منطقه اصفهان. خلاصه مقالات چهارمین کنگره علوم خاک ایران، دانشگاه صنعتی اصفهان.

شهبازی، ک. و داودی، م. ۱۳۹۱. ارزیابی نیاز فسفر گندم در خاک‌های آهکی با استفاده از هم‌دماهای جذب فسفر. مجله علوم خاک و آب، جلد بیست و ششم، شماره‌ی یک.

Biswas, D. R. and G. Narayanasamy. 1998. Direct and residual effectiveness of partially acidulated P fertilizers in a cowpea-wheat cropping system. *Journal of the Indian society of soil science.*, 46: 406-411.

Bissani, C.A., Gianello, C., Camargo, F.A.O., Tedesco, M.J., 2008. *Fertilidade dos solos e manejo da adubação de culturas.* 2 ed. Porto Alegre: Metrópole., 344 p.

Bhatti, T.M., and Yawar, W. 2010. Bacterial solubilization of phosphorous from phosphate rock containing sulfur-mud. *Hydrometallurgy.* 103: 54-59.

Essington, M.E. 2003. *Soil and water chemistry: An integrative approach.* CRC Press, Boca Raton, FL.

FAO. 2006. *Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin 16* (United Nations, 2006).

Gholizadeh, A. L., M. A., M. M. Tehrani, S. H. Mirseyedhoseini 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.

Hammond, L.L., S.H. Chien and A.U. Mokwunye. 1986. Agronomic value of unacidulated and partially acidulated phosphate rocks indigenous to the tropics. *Advances in Agronomy*, 40: 89-140.



- Jalali, M. 2007. Phosphorus status and sorption characteristics of some calcareous soils of Hamadan, western Iran. *Environ Geol.* 53:365–374.
- Murphy. J. and J. P. Riley. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimia Acta.*, 27: 31–36.
- Mohamadi Aria, M., Lakzian, A., Haghnia, G.H., Berenji, A., Besharati, R., and Fotovat, A. 2010. Effect of Thiobacillus, sulfur and vermicompost on the water-soluble phosphorus of hard rock phosphate. *Biores. Technol.* 101: 551-554.
- Salimpour, S., Khavazi, K., Nadian, H., and Beshrati, H. 2010. The effect of phosphate soil with Sulfur and microorganisms on yield and chemical composition of Canola. *J. Soil Res.* 24: 9-19.
- Sharpley, A. N. 1995. Soil phosphorus dynamics: agronomic and environmental impacts. *Ecol. Eng.*, 5: 261–279.
- Chien, S. H. and R. G. Menon. 1995. Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. *Fer. Res.*, 41: 227– 234.
- Van Straaten, P. 2002. Rocks for crops. *Agrominerals of sub-Saharan.* International Centre for Research in Agroforestry., 11: 338-338.
- Zhou, M., and Y. Li. 2001. Phosphorus-sorption characteristics of calcareous soils and limestone from the southern Everglades and adjacent farmlands. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65:1404–1412.

Sorption and Release phosphorus by some Iranian Rock Phosphate mines

S. jafary^{1*}, E. Adhami², A.R. Owliaie²

1- Masters student department of soil science University of Yasouj, 2- Assistant Professor Department of soil Science University of Yasouj

Abstract

In spite of the rock phosphate (RP) addition to soil with organic matter and P solubilizing microorganisms, little information exist about soluble P retention and fixation by rock phosphate. Present study conducted to evaluate P sorption and subsequently its release by some RP samples. RP samples were belonged four know Iranian RP mines. P sorption studied in 10 -1000 mg P/L concentration with .01 M Ca Cl₂ as background solution and subsequently used to study the release of sorbed P. Results showed that Freundlich and Temkin equation had a better fit with P sorption data than Longmuir equation. The studied RP showed high potential to remove soluble P while Just 1% of sorbed P was released in subsequent desorption step. Results of the present study suggest the requirement for reviewing production formulation and application of RP containing products in soils.

Keywords: (Rock phosphate, Soluble phosphorus, Sorption and Release)