

قابلیت بازیابی فسفر جذب شده توسط پالیگورسکایت، سیپولایت و مونت موریلونیت در حضور کلسیت حسین شریعتمداری^۱

مطالعه واکنشهای ترکیبات فسفر با رسهای پالیگورسکایت و سیپولایت نشان داده است که ظرفیت جذب فسفر این رسها بیش از سایر رسهای سیلیکاتی کریستالی می باشد. اطلاعات کافی درباره قابلیت بازیابی فسفر جذب شده توسط این رسها در سیستمهای طبیعی و در حضور سایر کانیهای تثبیت کننده فسفر وجود ندارد.

هدفهای این تحقیق عبارت بودند از :

الف- مطالعه قابلیت بازیابی فسفر جذب شده توسط رسهای پالیگورسکایت، سیپولایت و مونت موریلونیت با استفاده از لیگاندهای آلی متفاوت در سیستمهای رس خالص و همچنین در مخلوطهای رس - کلسیت.

ب- ارزیابی سه مدل تجربی ساده در تعیین رابطه مقدار فسفر بازیابی شده نسبت به غلظت فسفر در محلول (Q/I).

ج- تعیین عوامل کنترل کننده قابلیت بازیابی فسفر جذب شده در سیستم رس-کلسیت.

سدیم اورتوفسفات Pi و اینوزیتول هگزا فسفات (IHP) در این مطالعه استفاده شد.

هدایت الکتریک (EC) و واکنش (pH) محلولهای فسفر بترتیب 2 ds m^{-1} و ۷/۰ با استفاده از محلول یک مولار KCl و محلول ۰/۰۵ مولار NaOH یا HCl تنظیم شد. فعالیتهای میکروبی نیز با استفاده از یک میلی لیتر کلروفورم در یک لیتر محلول کنترل شد.

سه نمونه رس سیلیکاتی و یک نمونه کلسیت در این تحقیق به کار رفت که عبارتند از:

الف- پالیگورسکایت (RFI-1)

ب- مونت موریلونیت (Stx-1) که از انجمن کانیهای رسی (CMS) خریداری شدند.

ج- سیپولایت، یک نمونه نسبتاً خالص طبیعی که از اسکی شهر ترکیه تهیه شد.

برای خالص سازی رسها، نمونهها در بافر استات سدیم pH ۵ تیمار شدند (جکسون ۱۹۷۹). رسهای

خالص شده توسط Ca^{++} , K^{+} با استفاده از محلولهای یک مولار نمک کلر این یونها اشباع شده و در

حالت یخ زده خشک شدند (Freez dry).

^۱ . گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان

کلسیت بکار رفته یک نمونه آزمایشگاهی فیشر (شماره ۷۹۳۹۳۲) با سطح ویژه $0.18 \pm 0.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ بود. برای اندازه‌گیری جذب و بازیابی فسفر جذب شده روی رسها در حضور کلسیت، مخلوطهای متفاوت رس-کلسیت مورد آزمایش قرار گرفتند. مخلوطها عبارت بودند از: کلسیت خالص، ۱۰٪ کلسیت + ۹۰٪ رس، ۵٪ کلسیت + ۹۵٪ رس و رس خالص

۳/۷۵ گرم مخلوط در حدود ۸۰ میلی‌لیتر آب فاقد یون در یک فلاسک حجم سنجی ۲۰۰ ml ریخته و ۴۸ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت. pH مخلوط در زمانهای ۱۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت پس از شروع خیساندن با استفاده از متر اتوماتیک Mettler DL21 روی pH ۷/۰ تنظیم شد. قبل از آزمایش جذب فسفر، حجم سوسپانسیون به ۱۵۰ میلی‌لیتر افزایش یافت در حالیکه EC و pH به ترتیب روی 2 dsm^{-1} و ۷/۰ تنظیم گردید.

جذب فسفر با توجه به ماکزیم ظرفیت جذب رسها براساس نتایج کارهای قبلی (شریعتمداری ۱۹۸۹) صورت گرفت. به این منظور ۱۵ ml محلول فسفر با غلظت ۲/۲ میلی‌مولار برای Pi و ۷/۵ میلی‌مولار برای IHP تنظیم شده در pH ۷/۰ و 2 dSm^{-1} EC و ۱۰ میلی‌لیتر سوسپانسیون حاوی ۰/۲۵ گرم کانی تنظیم شده در همان pH و EC اضافه گردید. این مخلوط بمدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه روی دستگاه شیکر قرار گرفت. پس از این مدت، سوسپانسیونها به مدت ۱۵ دقیقه در ۲۰۰۰ g سانتریفوژ شدند و عصاره بدست آمده جهت اندازه‌گیری فسفر جذب شده مورد آزمایش قرار گرفت.

برای مطالعه واکنشهای رس-کلسیت که روی جذب و بازیابی فسفر جذب شده موثر هستند، تعدادی از خواص فیزیکی و شیمیایی این مخلوطها مورد مطالعه قرار گرفت. چگونگی تجمع ذرات مخلوط نیز با میکروسکوپ الکترونی فیلیس 505SEM مطالعه شد.

سطح ویژه کانیها به روش BET و با استفاده از دستگاه Autosorb-Quantachrome اندازه‌گیری شد. تجزیه شیمیایی سوسپانسیونها نیز انجام شد. به این منظور غلظت Si از روش طیف سنجی نوری AL, Ca, Mg با استفاده از طیف سنجی جذب اتمی و پتاسیم و سدیم از روش طیف سنجی نشر اتمی با استفاده از یک دستگاه جذب اتمی پرکین المر ۳۱۰۰ انجام گرفت.

بازیابی فسفر جذب شده با استفاده از لیگاند های آلی متفاوت به روش عصاره‌گیری متوالی انجام شد. آزمایش در دو تکرار صورت گرفت و منحنی مقدار کل فسفر بازیابی شده Q نسبت به غلظت نهایی فسفر در محلول ترسیم گردید.

اسید های آلی ستیریک، اگزالیک، سوکسینیک و آسپارتیک بدلیل وجود مقدار قابل ملاحظه آنها در ریزوسفر خاک برای این آزمایش انتخاب شدند. غلظت ۰/۰۲ مولار اسیدهای آلی در الکترولیت KCl با EC و pH نهایی بترتیب 2 dsm^{-1} و ۷/۰ و همچنین یک شاهد بدون اسید تهیه شد.

برای بازیابی فسفر جذب شده ۲۵ میلی‌لیتر حاوی محلول اسید آلی، به لوله‌های سانتریفوژ حاوی ۰/۲۵ گرم رس اشیاع شده از فسفر در مرحله ۲-۴ اضافه شد سپس سوسپانسیون به مدت ۲۴ ساعت

توسط همزن دوار در دمای اتاق به همزده شد. در پایان این مدت با استفاده از سانتیفریوز به مدت ۱۵ دقیقه و در ۲۰۰۰۰g عصاره‌گیری انجام و فسفر آزاد شده در عصاره اندازه‌گیری شد. عمل عصاره‌گیری در مجموع هفت مرتبه و به مدت یک هفته انجام گرفت و مجموع فسفر بازیابی شده در طی عصاره‌گیری‌های متوالی محاسبه گردید.

منحنی Q/I با رسم کل فسفر بازیاب شده Q ، نسبت به غلظت نهایی P در محلول ابدست آمد. با توجه به شکل عمومی منحنیهای Q/I سه معادله نسبتاً معروف در تشریح این منحنی بکار رفت که عبارتند از:

$$Q = a + b \ln(I) \quad \text{پروستر و همکاران}$$

$$Q = a + b I^c \quad \text{بارو}$$

$$Q = aI^{0.1} + b \ln(I+1) + C \quad \text{ریون و هوزنز}$$

توانایی معادلات مذکور در تشریح رابطه Q/I با استفاده از برنامه آماری SAS (مؤسسه SAS ۱۹۸۵) ارزیابی شد. a, b, c ضریبهای معادله می‌باشند.

کلسیم بعنوان یون دو ظرفیتی، جذب فسفر آلی (IHP) را افزایش داد. Sep-Ca بالاترین میزان جذب IHP را نشان داد که می‌تواند مربوط به سطح ویژه بالای این کانی باشد، Pal-Ca و Mont-Ca به ترتیب در رده‌های بعدی قرار گرفتند.

حضور کلسیت در مخلوط بنحو چشمگیری جذب فسفر را افزایش داد و میزان جذب فسفر در حضور ۵٪ کلسیت تقریباً به اندازه میزان جذب فسفر در کلسیت خالص بود.

با توجه به معیارهای آماری ضریب تشخیص R^2 و میانگین جمع مربع باقیمانده‌ها (MSR) معادله ریون و هوزنز بهتر از سایر معادلات منحنیهای بازیابی فسفر جذب شده را تعریف نمود. اسید سیتریک بیشترین مقدار فسفر جذب شده را عصاره‌گیری نمود، اگزالیک اسید از این نظر در رده بعد قرار گرفت، در حالیکه تأثیر سوکسینیک اسید تقریباً معادل KCl بود و آسپارتیک اسید کمترین توانایی بازیابی فسفر را نشان داد.

میزان فسفر بازیابی شده توسط اگزالیک اسید و سوکسینیک اسید برای کانیهای مختلف تفاوت داشت، در حالیکه این میزان توسط اسیدهای سیتریک و آسپارتیک برای کانیهای مختلف تقریباً روند مشابهی را نشان داد.

بیشترین بازیابی فسفر جذب شده در رس سیپولایت مشاهده شد، از این نظر رسته‌های پالیگورسکایت و مونت موریلونیت به ترتیب در رده‌های بعدی قرار گرفتند و کمترین فسفر بازیابی شده نیز مربوط به نمونه کلسیت خالص بود.

با استفاده از سوکسینیک اسید بعنوان عصاره‌گیر، در مخلوط پالیگورسکایت - کلسیت نشان داده شد، حضور پالیگورسکایت در مخلوط قابلیت بازیابی فسفر را نسبت به کلسیت خالص و همچنین مونت موریلونیت - کلسیت افزایش می‌دهد.

همدماهای بازیابی فسفر معدنی نیز با استفاده از معادله ریون و هوزنز تشریح شد سیتریک اسید بیشترین فسفر جذب شده را بازیابی نمود و از این نظر اسیدهای آلی اگزالیک، آسپارتیک و سوکسینیک در رده‌های بعدی قرار گرفتند و KCl کمترین قدرت عصاره‌گیری را نشان داد.

کلسیت خالص بیشترین جذب فسفر را نشان داد و همانند جذب فسفر آلی، حضور کلسیت در مخلوطها جذب فسفر را تحت کنترل داشت. در مخلوط سیپولایت-کلسیت، مقدار جذب فسفر نسبت به کلسیت خالص و مخلوط سایر رسها به میزان ۵۰٪ کاهش یافت. با توجه به نتایج حاصله تشکیل فسفاتهای نامحلول کلسیم می‌تواند مکانیزم اصلی در کاهش فسفر محلول سیستمهای رس-کلسیت باشد. در حالیکه، حضور سیپولایت در مخلوط به نظر می‌رسد تا حدود زیادی این مکانیزم را مختل می‌کند. اگرچه جذب فسفر تحت کنترل کلسیت در مخلوط رس - کلسیت قرار داشت، ولی حضور رس در مخلوط در بازیابی فسفر جذب شده تأثیر مثبت داشت. این نشان می‌دهد حضور رس سیلیکاتی، تشکیل فسفاتهای کلسیم را محدود می‌نماید. در حضور تمام عصاره‌گیرها در مخلوطهای پالیگورسکایت کلسیت، بازیافت فسفر جذب شده بیشتر از مقدار آن در مخلوط مونت موریلونیت کلسیت بود. همچنین بازیابی فسفر در مخلوط سیپولایت - کلسیت بسیار بیشتر از سایر مخلوطها و کلسیت خالص بود. تقریباً تمامی فسفر جذب شده توسط سیپولایت - کلسیت بعد از هفت عصاره‌گیری با اسید سیتریک بازیابی شد. مشاهدات میکروسکوپی مخلوط رس - کلسیت نشان داد ذرات رشته‌ای رسهای پالیگورسکایت و سیپولایت به مقدار زیادی بلورهای نسبتاً درشت کلسیت را پوشش می‌دهند. این نحوه تجمع تا حد زیادی از واکنش مستقیم ذرات کلسیت با محیط اطراف آن جلوگیری می‌نماید. سطح ویژه مخلوطهای پالیگورسکایت - کلسیت و سیپولایت - کلسیت بیشتر از مونت موریلونیت - کلسیت بوده که می‌تواند تأثیر بیشتر پالیگورسکایت و سیپولایت را در بازیابی فسفر جذب شده توسط مخلوط توضیح دهد.

یون کلسیم دارای غلظت نسبتاً بالایی در عصاره تمام مخلوطها بود که بیشترین مقدار آن 1 mg l^{-1} ۲۵ در مخلوط مونت موریلونیت - کلسیت و کمترین 1 mg l^{-1} ۱۲ در مخلوط سیپولایت - کلسیت بود. مقدار این یون همبستگی منفی با مقدار فسفر بازیابی شده نشان داد. مقدار Al محلول نیز در مخلوطها متفاوت بود و روند مشابه کلسیم نشان داد. غلظت منیزیم و سیلیسیم محلول کمتر از غلظتهای مشاهده شده برای کلسیم و Al بود در حالیکه مقادیر این عناصر همبستگی مثبت با مقادیر بازیافت فسفر نشان داد. با توجه به این یافته‌ها می‌توان نتیجه گرفت که یونهای کلسیم و Al مسؤل تثبیت فسفر در سیستمهای مورد مطالعه می‌باشد در حالیکه عناصر منیزیم و سیلیسیم تشکیل ترکیبات نامحلول فسفات کلسیم و یا آلومینوم را محدود نموده باعث افزایش بازیافت فسفر در سیستم می‌شوند. از این نظر سیپولایت با فراهم نمودن Mg و سیلیسیم محلول در سیستم بیشترین بازیافت فسفر جذب شده را نشان

داد. این نشان می‌دهد حضور و یا افزایش سیولایت در خاکهای آهکی می‌تواند قابلیت استفاده از کودهای فسفره را افزایش دهد، حضور پالیگورسکایت در این خاکها نیز به افزایش قابلیت جذب فسفر افزوده شده به خاک کمک خواهد نمود.