تأثير إضافة الفسفور على أطوار الاتزان الكيميائي لفوسفات الكالسيوم[+]

EFFECT OF PHOSPHORUS APPLICATION ON THE CHEMICAL PHASES EQULIBRIA OF CALCIUM PHOSPHATE

د. أركان محمود الشوك[*] د. مهدي عبد الكاظم عبد[**]

المستخلص

بسبب وجود العديد من المشاكل الناتجة من إضافة الأسمدة الفوسفاتية في التربة والناجمة عن عدم جاهزية الفسفور المضاف للنبات بسبب تحوله إلى مركبات كيميائية معقدة ، تم في هذا البحث اختيار سبعة مواقع مزروعة بالحنطة هي (المحمودية ، المسيب ، المحاويل ، غماس ، الشنافية ، عفك ، البدير) ، وتم جلب نماذج ترابية منها بعد الزراعة وبعد إضافة السماد المركب بأربعة أسابيع . وبعد طحن النماذج وأمرارها من منخل 2mm تم ترطيبها ووضعها في أقماع فصل وتم استخدام أسلوب الإزاحة بكبريتات الكالسيوم المشبعة ولجميع الأيونات الموجبة والسالبة كما تم تقدير درجة التفاعل في المحلول المزاح ، وتم استخدام الدوال الثرموديناميكية لتقدير الفعالية الأيونية والازدواجية الأيونية وتم تشخيص المركبات الفوسفاتية باستخدام مخططات الإذابة (Solubility diagram) أوضحت نتائج البحث عن ظهور كل من ثنائي فوسفات الكالسيوم (DCP) وثنائي فوسفات الكالسيوم المائي (DCPD) وسداسي فوسفات الكالسيوم (OCP) في المناطق المختلفة قيد الدراسة .وإن درجات التشبع بالمركبات الكيميائية المشخصة أعلاه كانت مختلفة ومحصورة بين فوق التشبع وتحت التشبع ، بسبب اختلاف الخصائص الكيميائية للترب المختلفة .

Abstract

Many problems exist in the application of phosphorus fertilizers to the soils mainly because of the low availability of the added phosphorus to the plants .Soil samples were collected from seven locations (Al – Mahmodia , Al – Musaib , Al – Mahaweel , Kamas , Shanafiae , Efak and Albder) after fertilization and growing wheat .Cations and anions were displaced by saturated calcium sulfate , ionic activity ion pairs and solubility diagram were determined by solving the related chemical equations .Results of this study indicate the formation of dicalcium phosphate (DCP), dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) and octa calcium phosphate (OCP) in different locations under study . The degree of saturation by the above chemical complexes was related mainly to the differences in the chemical properties of the different locations .

المقدمة

[+]تاريخ استلام البحث ٢٠٠٢/٦/٩ تاريخ قبول النشر ٢٠٠٣/١/٨

[*]أستاذ/ الكلية التقنية – المسيب

[**] أستاذ/ المعهد التقني – المسيب

يعتبر ترسيب الفسفور المضاف على شكل أسمدة فوسفاتية للتربة من الأمور المهمة جداً منذ قديم الزمان ، إن التركيب الكيميائي لأيونات محلول التربة ممكن أن يستعمل بكفاءة عالية في تقدير التركيز الحقيقي الأيوني ، والفعالية الأيونية وتحديد الأطوار الصلبة المتكونة [1 ,3,2] ويمكن حساب معامل الفعالية والفعالية الأيونية والازدواجية الأيونية عن طريق حل المعادلات الكيمياوية ذات العلاقة تلقائياً بالتقدير المتتالي [4].

إن ترسيب الفسفور وتكوينه مركبات معقدة قد ذكر من قبل العديد من الباحثين ، حيث وجد [3] إن إضافة فوسفات الكالسيوم الأحادي إلى التربة أدى إلى ترسيب الفسفور في التربة على شكل ثنائي فوسفات الكالسيوم المائي (DCPD) كما وجد [5] إن إضافة السوبر فوسفات الثلاثي (TSP) للترب الكلسية أدى إلى تجمع فوسفات الكالسيوم السداسي (OCP) وفوسفات الكالسيوم الثلاثي (TCP). وذكر[6] إن إضافة فوسفات الكالسيوم الأحادي وفوسفات الكالسيوم المتعددة إلى ترب مختلفة في محتواها من كاربونات الكالسيوم أدى إلى تكوين معقدات مختلفة شملت ثنائي فوسفات الكالسيوم (DCP) وثلاثي فوسفات الكالسيوم (TCP) وسداسي فوسفات الكالسيوم (OCP) اعتماداً على الخصائص الكيمياوية للتربة ونوع السماد المضاف – كما وجد [7] إن زيادة إضافة نسبة ثنائي فوسفات الأمونيوم (DAP) أدى إلى زيادة ذوبان وتشبع المركبات الكيمياوية المعقدة فوسفات الكالسيوم الثلاثي (TCP) وفوسفات الكالسيوم السداسي OCP) (مقارنة بزيادة نسبة معدل إضافة السوبر فوسفات .

إن الهدف من هذا البحث هو تشخيص المركبات الكيمياوية الناتجة من إضافة السماد السوبر فوسفاتي بالنسب الموصى بها بعد خلطه في الترب قبل زراعة الحنطة وفي مناطق تختلف في صفاتها الكيمياوية والفيزياوية .

<u>المواد وطرائق العمل</u>

جلبت نماذج ترابية بثلاث مكررات من سبعة مواقع مزروعة بالحنطة هي (المحمودية ، المسيب ،المحاويل، غماس ، الشنافية ، عفك ، البدير) والتي أضيف إليها السماد المركب (٢٧ – ٢٧ – صفر) وبمعدل ١٠٠ كغم للدونم وحسب التوصيات المعمول بها وبعد زراعة الحنطة بأربعة أسابيع ، وتم طحن النماذج وأمرارها من منخل 2mm وكانت بعض الصفات الكيمياوية والفيزياوية كما في الجدول رقم (١) .

تم ترطيب نماذج التربة قليلاً ووضعت في أقماع فصل سعة لتر واحد وطول ٣٠ سم بعد غلق فتحات أقماع الفصل بالصوف الزجاجي ، بعدها تم ترطيب النماذج إلى السعة الحقلية بالماء المقطر وباستعمال الماصة الزجاجية وبهدوء للمحافظة على التوزيع المتجانس للتربة في أقماع الفصل ثم تركت النماذج لمدة ٢٤ ساعة للوصول إلى حالة الاتزان ثم تمت إزاحة الأيونات الموجبة والسالبة بمحلول كبريتات الكالسيوم المشبع والمضاف إليه ثايوسينات البوتاسيوم وتم الكشف عن بداية التلوث بكبريتات الكالسيوم المشبعة بواسطة محلول كلوريد الحديديك والذي يعطي اللون الأصفر المحمر قليلاً جداً عند بدء التلوث .

تم تقدير الـ pH حال الانتهاء من عملية الإزاحة كما تم تقدير الأيونات الموجبة (الكالسيوم ، المغنيسيوم ، الصوديوم ، البوتاسيوم والفسفور) والأيونات السالبة (الكبريتات ، الكلوريدات والبيكاربونات) وحسب الطرق المشار إليها في [8].

استخدم البرنامج المعدل من قبل [9] لحساب الازدواجية الأيونية والفعالية الأيونية ، كما استخدمت الطريقة المشار إليها في [3] لتشخيص مركبات فوسفات الكالسيوم وذلك باستعمال مخططات الإذابة ذات المتغيرات ثنائية الدالة باستخدام المعادلات (١ , ٢ , ٣) المدرجة أدناه .

$$DCPD + H^{+} \longrightarrow Ca^{+2} + H_2PO_4^{-} + 2H_2O \qquad \log k^{o},\ 0.36$$

$$\log H_2PO_4 - pH = 0.36 - (\log Ca^{+2} + 2pH) \ldots\ldots\ldots\ldots 1$$

$$DCP + H^{+} \longrightarrow Ca^{+2} + H_2PO_4^{-} \qquad \log k^{o},\ 0.30$$

$$\log H_2PO_4^{-} - pH = 0.30 - (\log Ca^{+2} + 2pH) \ldots\ldots\ldots\ldots 2$$

$$OCP + 5H^{+} \longrightarrow 4Ca^{+2} + 3H_2PO_4 + 5H_2O \qquad \log k^{o},\ 11.76$$

$$\log H_2PO_4 - pH = 3.92 - 4/3\ (\log Ca^{+2} + 2pH) \ldots\ldots\ldots 3$$

جدول (١) الصفات الكيمافيزياوية للتربة المدروسة

الصفات	الوحدات	المواقـــــــــــــــــــــــــع						
		المحمودية	المسيب	المحاويل	غماس	الشنافية	عفك	البدير
PH		7.9	8.0	7.8	7.7	8.0	7.7	7.4
EC	ديسيمينز.م$^{-1}$	3.7	7.5	5.2	4.8	4.3	6.5	6.7
الفسفور المستخلص Na_2CO_3	ملمول.لتر$^{-1}$	0.27	0.28	0.26	0.24	0.23	0.24	0.26
الكالسيوم	=	34	36	32	24	22	22	38
المغنيسيوم	=	١٢	14	18	12	8	26	26
الكلور	=	78	80	72.0	68	28	75	80
الكبريتات	=	٧٠	٧٢	١٨	٣٣	١٤	٥٧	١٣
البيكاربونات	=	١,٧	٢	١,٦	١,٥	٢	١,٥	١,٥
الكثافة الحقيقية	كغم.م$^{-3}$	٢,٣٢	٢,٣٠	٢,٣٧	٢,٤٠	٢,٣٥	٢,٣٥	٢,٤٠
الكثافة الظاهرية	كغم.م$^{-3}$	١,٣٥	١,٣١	١,٣٦	١,٤٥	١,٤٠	١,٤٠	١,٣٢
النسجة		SICL	SICL	SICL	SICL	SICL	SICL	SICL
$CaCO_3$	غم.كغم$^{-1}$	٢٣٠	٢٤٥	٢١٠	٢٠٠	٢٥٣	٢١٠	٢٠٦

النتائج والمناقشة

بصورة عامة تشير نتائج البحث في جدول رقم (٢) ومخطط الإذابة إلى ظهور ثنائي فوسفات الكالسيوم المائي (DCPD) وثنائي فوسفات الكالسيوم (DCP) إضافة إلى سداسي فوسفات الكالسيوم (OCP) في جميع الترب المدروسة وبنسب متفاوتة .

إن العينات المأخوذة من منطقة البدير ظهر فيها فوق الإشباع من ثنائي فوسفات الكالسيوم المائي (DCPD) وهذا يعود بالدرجة الرئيسية إلى انخفاض درجة التفاعل الـ pH التي كانت أقل من قيم الـ pH للترب الأخرى تحت الدراسة وإلى ارتفاع الفعالية الأيونية لأيون الفوسفات مقارنة بالترب الأخرى جدول رقم (٢)

أما العينات المأخوذة من منطقة المسيب فقد ساد فيها تحت الإشباع بثنائي فوسفات الكالسيوم المائي (DCPD) بسبب ارتفاع قيمة درجة التفاعل الـ pH إضافة إلى انخفاض فعالية أيون الفوسفات كما ظهرت سيادة تحت الإشباع بثنائي فوسفات الكالسيوم المائي (DCPD) في عينات منطقة الشنافية لنفس الأسباب الخاصة بنماذج منطقة المسيب تقريباً .

يتضح من الجدول نفسه ظهور تحت الإشباع بثنائي فوسفات الكالسيوم المائي (DCPD) في ترب منطقة غماس بسبب الانخفاض البسيط في درجة التفاعل الـ pH المصحوب بانخفاض فعالية أيون الفوسفات بالإضافة إلى ارتفاع فعالية ايون الكالسيوم.

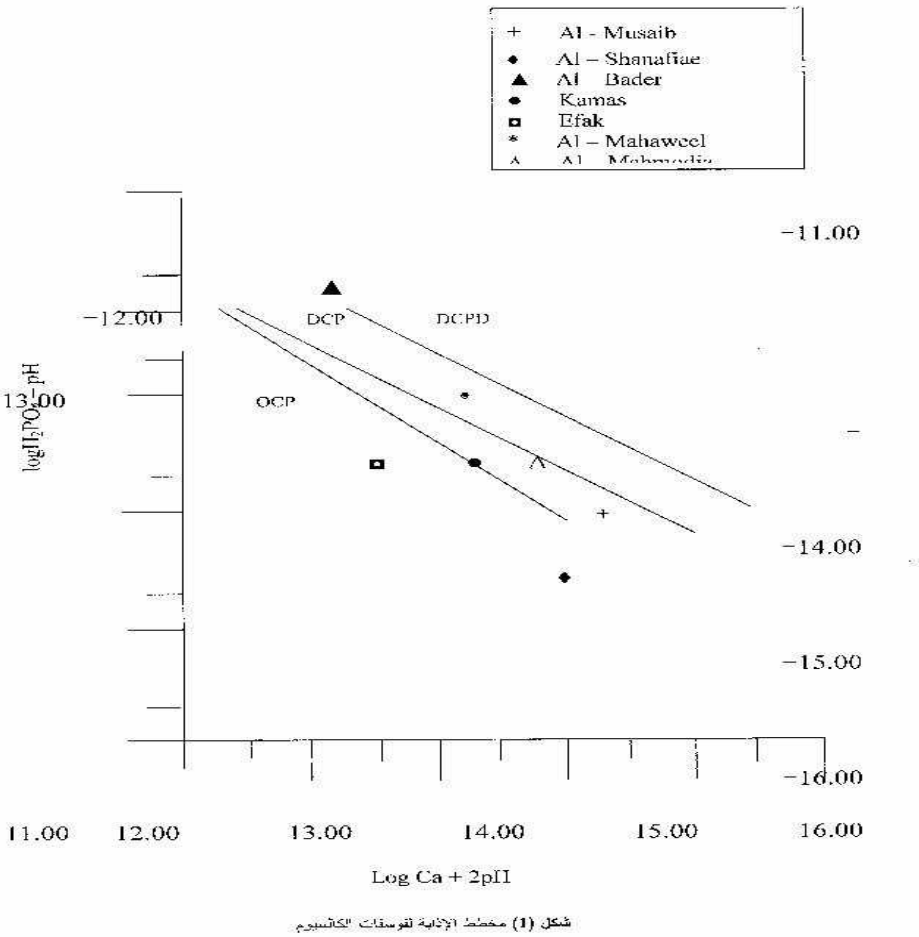
إن النماذج المأخوذة من منطقة عفك قد تميزت بظهور تحت الإشباع بفوسفات الكالسيوم السداسي (OCP) وهذا يعود إلى الانخفاض البسيط في قيمة درجة التفاعل الـ pH مقارنة بترب المسيب والشنافية وإلى الانخفاض في فعالية الكالسيوم بالدرجة الرئيسية جدول رقم (٢) .

كما تشير نتائج الدراسة إلى ظهور تحت الإشباع بثنائي فوسفات الكالسيوم المائي (DCPD) في تربة المحاويل وإلى ظهور فوق الإشباع بثنائي فوسفات الكالسيوم (DCP) وتحت الإشباع بثنائي فوسفات الكالسيوم المائي (DCPD) في تربة المحمودية ويعود السبب في ذلك إلى ارتفاع درجة التفاعل الـ pH بالدرجة الرئيسة .

جدول رقم (٢) فعالية المركبات الكيمياوية

الموقع	pH	logCa	$\log H_2PO_4$	logCa+2pH	$\log H_2PO_4$– pH

المحمودية	٧,٩	-١,٩٥	-٥,٥٢	١٣,٨٥	-١٣,٤٢
المسيب	٨	-١,٩٨	-٥,٣٧	١٤,٠٢	-١٣,٧٣
المحاويل	٧,٨	-١,٩٧	-٥,٣	١٣,٦٣	-١٣,١٠
غماس	٧,٧	-١,٨٨	-٥,٦٦	١٣,٥٢	-١٣,٣٦
الشنافية	٨	-١,٩٣	-٥,٩٦	١٤,٠٧	-١٣,٩٦
عفك	٧,٧	-٢,١	-٥,٨٦	١٣	-١٣,٥٦
البدير	٧,٤	-٢,٢٨	-٣,٢٩	١٢,٥٢	-١١,٦٩



شكل (1) مخطط الإذابة لفوسفات الكالسيوم

المصادر

1- Phosphates". *Royal Veterinary and Agricultural College*, *Copennogen* , Aslying, H.C. "The Lime and Phosphate Availability of Denmark , Vearbook . 1954.
2. Black,C.A. *Soil plant relationships.* John wiley & Sons New York . 1976.
3. Lindsay, W.L. *Chemical Equlibria in soils.* John Wiley &Sons, New York. 1979. Adams, F. "Ionic Concentration and Activities in Soil Solution." 4. *Soil Sci. Soc Am. Proc,* Vol. 35: pp 420 – 426. 1971.
5. Havlin, J.L. and D.G. Westfall. "Soil Test Phosphorus and Solubility Relationship in Calcareous Soils*", Soil Sci. Soc. Am. J.* Vol. 48: pp 327 – 330 ,1984.

٦. الشوك ، أركان محمود ، " تشخيص وسلوك فوسفات الكالسيوم المتكونة من إضافة الفسفور للتربة " *وقائع المؤتمر العلمي الأول – وزارة التعليم العالي والبحث العلمي – هيئة المعاهد الفنية* ٣٨ – ٥٢ " . ١٩٨٨

٧. الشوك ، أركان محمود ، "أنواع وخصائص المركبات الكيمياوية المتكونة من إضافة الفسفور للتربـــة" . *مجلة التقني*، العدد ٢٧، ٩٩ – ١١٠. ١٩٩٥

8. Page, A., R.H.Miller and D.R.Keeney, *Methods of soil analysis part2, ASA, SSSA* . 1983 .
9. Wolt J. *Soil solution (soilsoln,Bas)* University of Tennessee, KNOXVILLE, 1988.