Advanced Soil Fertility and Fertilization Master

خصوبة التربة والتسميد المتقدم

Second Semester

2022-2023

Lecture 7

المحاضرة السابعة

أ.د.هيفاء جاسم حسين

قسم علوم التربة والموارد المائية

كلية الزراعة /جامعة البصرة

E-mail:hayfaa.hussein@uobasrah.edu.iq

ثانيا : تفاعلات الترسيبPrecipitation reaction

تحصل عملية الترسيب عقب عملية الامتزاز او هي العملية اللاحقة بعد الامتزاز ، وتحصل عند اتحاد الايونات الموجبة مع الايونات السالبة للفسفور وتكوين مركبات الفسفور ذات الذائبية المختلفة ، ومن العوامل المهمة التي تؤثر على تفاعلات الامتزاز والترسيب للفسفور هي معادن كربونات الكالسيوم ودرجة تفاعل التربة pH وملوحة التربة والمادة العضوية ونسجة التربة ودرجات الحرارة وغيرها والتي تقلل من جاهزية الفسفور وامتصاصه من قبل النبات .

ويمكن ايجاز طبيعة تأثير كربونات الكالسيوم في حجز الفسفور في التربة من خلال ما يلي:-

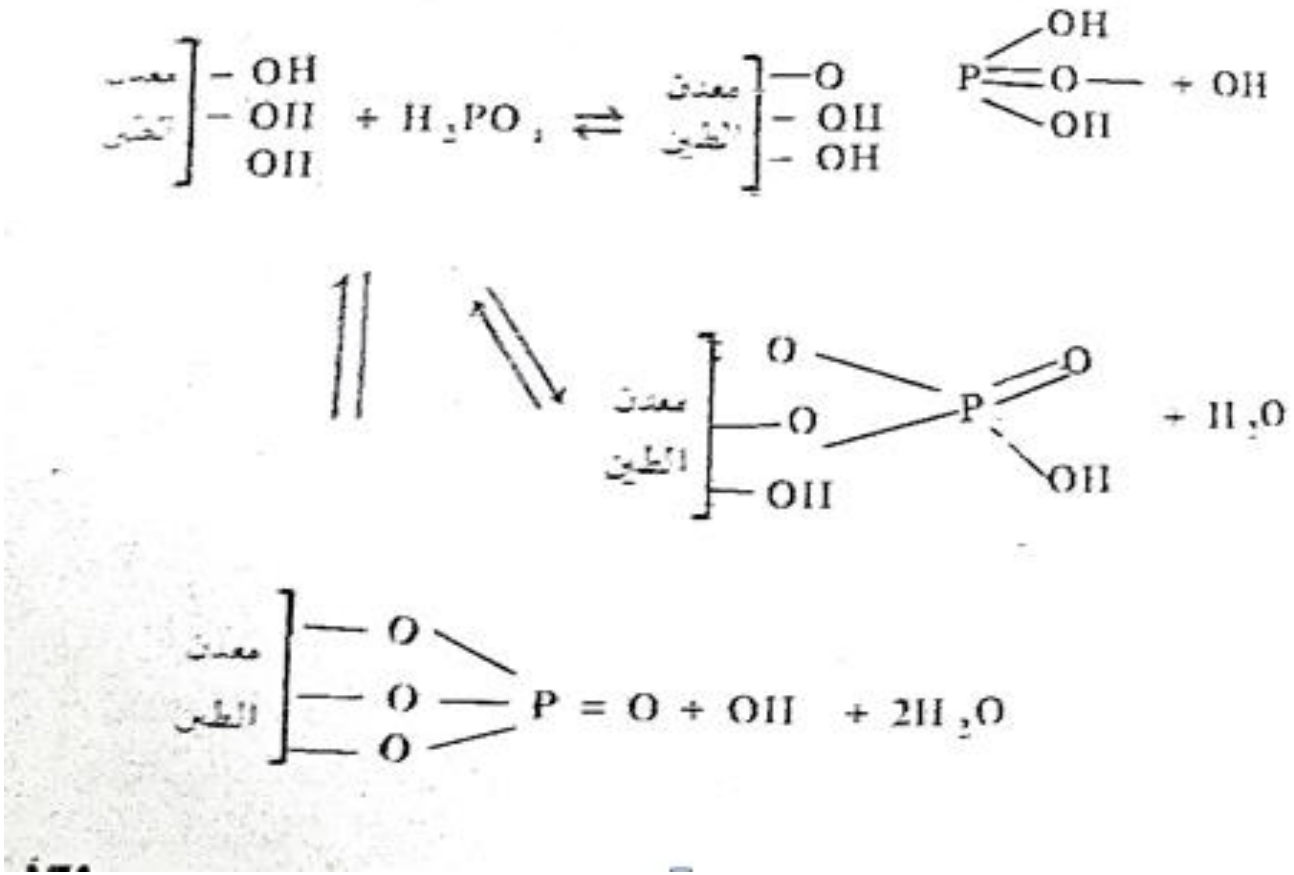
١. **التأثير المباشر في قيمة pH التربة**
٢. **طبيعة سطحها الفعال**
٣. **تعد مصدرا لأيونات الكالسيوم**

عند إضافة الفسفور في الترب الكلسية Calcareous soils يتعرض الفسفور الى سلسلة من التفاعلات من خلال اتحاده مع ايونات الكالسيوم الموجودة في محلول التربة وفق المخطط التالي:-

$H_2PO_4^-$ (ايون الاورثوفوسفات الذائب في محلول التربة	
↓ يتفاعل مع ايون الكالسيوم	
$Ca(H_2PO_4)_2H_2O$ فوسفات احادي الكالسيوم monocalcium phosphate	1: 2
↓ مع توفر مزيد من ايونات الكالسيوم وثبات تركيز الفوسفات	
$CaHPO_4 .2H_2O$ فوسفات ثنائي الكالسيوم Diaalcium phosphate	1: 1
↓ مع توفر مزيد من ايونات الكالسيوم	
$Ca_3(PO_4)_2$ فوسفات ثلاثي الكالسيوم Tricalcium phosphate	3: 2
↓ مع توفر مزيد من ايونات الكالسيوم	
$Ca_8H_2(PO_4)_6$ فوسفات ثماني الكالسيوم Octacalcium phosphate	4: 3
↓ مع توفر مزيد من ايونات الكالسيوم	
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ هايدروكسي ابتايت Hydroxyapatite	5: 3
↓ مع توفر تركيز من ايون الفلورايد	
$Ca_{10}(PO_4)_6(F)_2$ فلورو ابتايت Florapatite	

امتزاز الفسفور بواسطة معادن الطين Phosphate Adsorption by Clay Minerals

يحدث امتزاز للفسفور في معادن الطين من نوع (1:1) مثل معدن الكاؤولينايت اكثر قدرة من معادن (2:1) مثل المونتموريلونايت والمايكا وغيرها . وفق الاتي :-



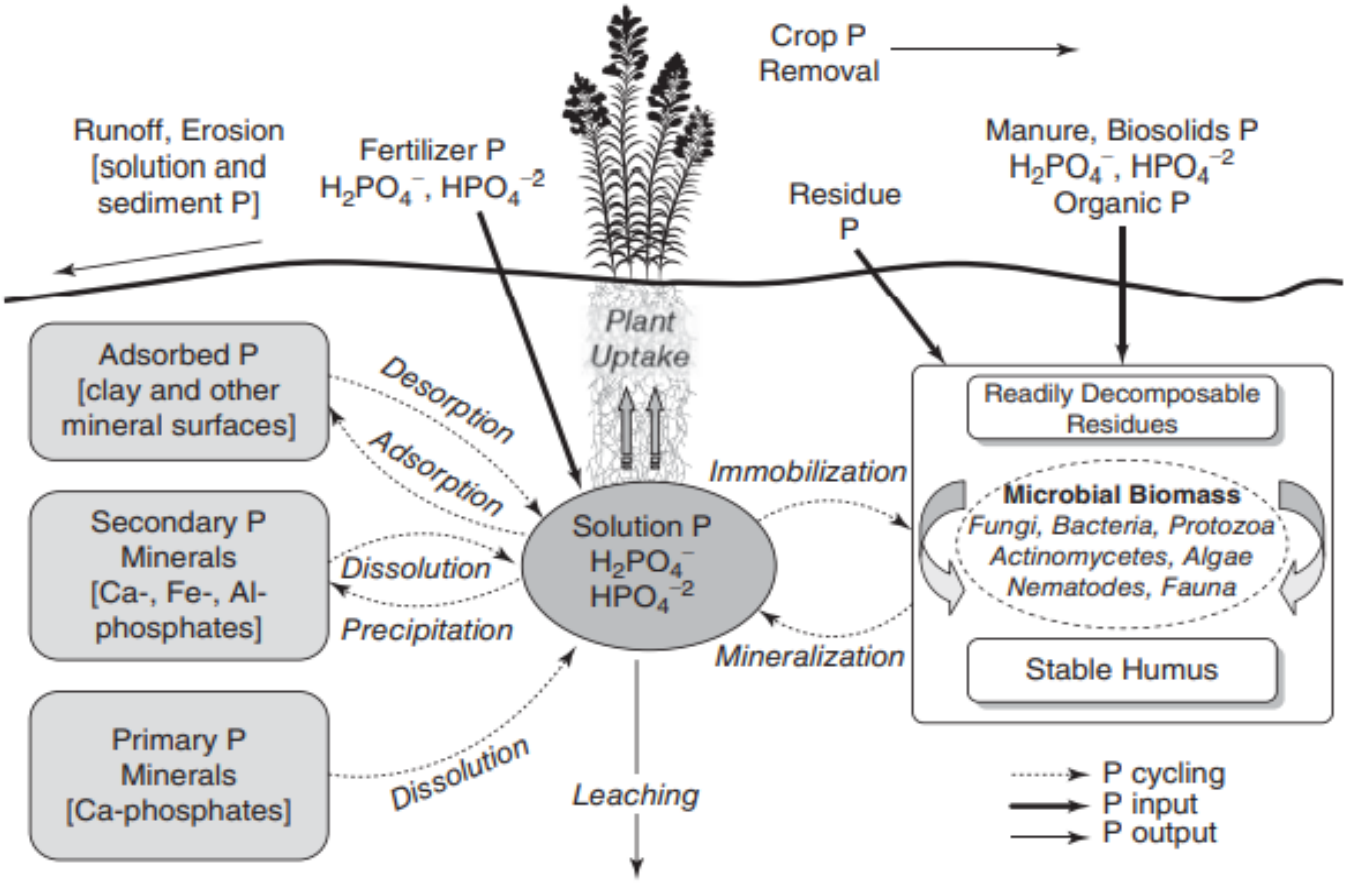


Figure 5-1

P cycling in soil. Internal P cycling (dashed lines) between soil solution P and adsorbed P, solid mineral P, and organic P controls P availability to plants. Removal of P from the system occurs primarily through crop removal; however, P losses occur from soil erosion, runoff, and leaching.

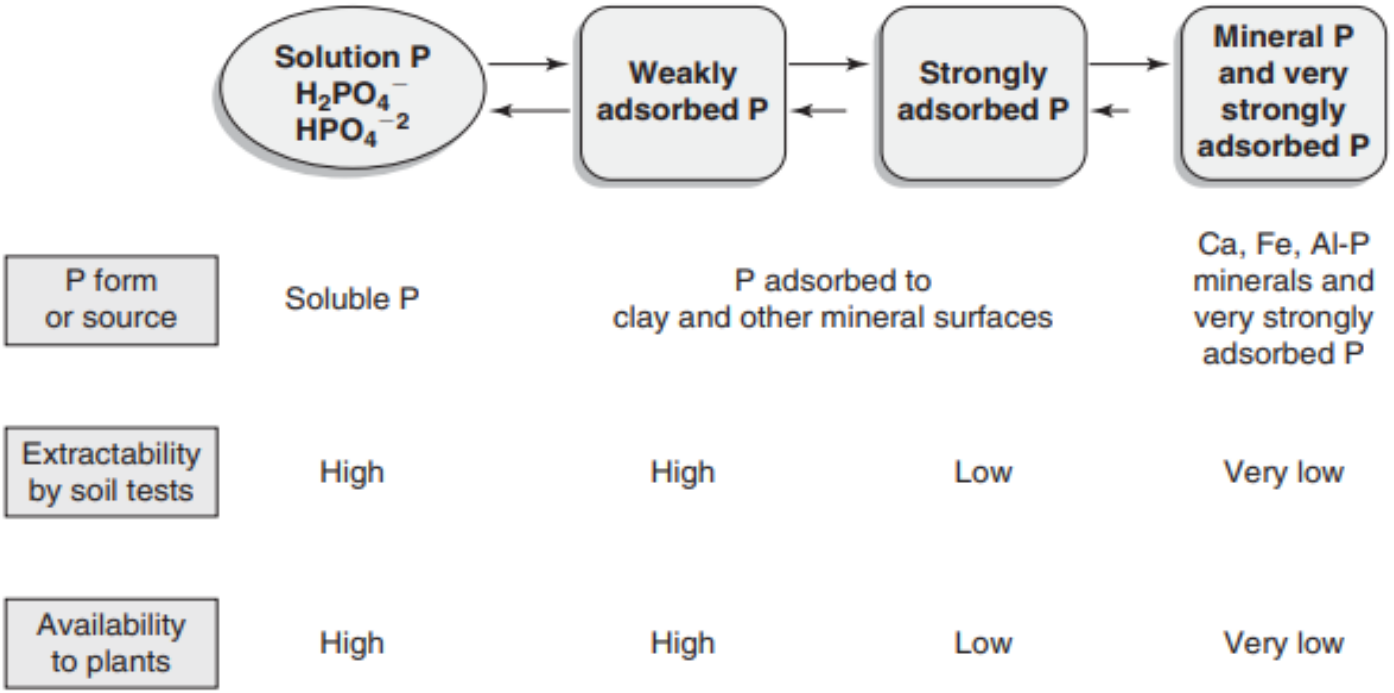


Figure 5-2

Relative plant availability and extractability of inorganic P forms in soil. $H_2PO_4^-$ or HPO_4^{-2} in soil solution or weakly adsorbed to AEC sites on mineral surfaces are the dominant P sources immediately available to plants. The strongly adsorbed and P-containing minerals provide little immediate plant available P. The arrows between P forms indicate that solution P can be converted to any adsorbed or mineral P form. While weakly adsorbed P (labile P) can be readily desorbed to solution (long arrow), strongly adsorbed (non-labile P) and mineral P conversion to soluble P is substantially lower (short arrow).

TABLE 5-4
COMMON P MINERALS FOUND IN ACID, NEUTRAL, AND CALCAREOUS SOILS

Acid soils	
Variscite	$AlPO_4 \cdot 2H_2O$
Strengite	$FePO_4 \cdot 2H_2O$
Neutral and calcareous soils	
Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD)	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
Dicalcium phosphate (DCP)	$CaHPO_4$
Octacalcium phosphate (OCP)	$Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2.5H_2O$
β-tricalcium phosphate (β-TCP)	$Ca_3(PO_4)_2$
Hydroxyapatite (HA)	$Ca_5(PO_4)_3OH$
Fluorapatite (FA)	$Ca_5(PO_4)_3F$

Note: Minerals are listed in order of decreasing solubility.

مصادر الأسمدة الفوسفاتية P Fertilizers Sources

أولا: صخر الفوسفات Rock phosphate

صخر الفوسفات هو نوع من أنواع الصخور الرسوبية غير المتفتتة وتحتوي على كميات من الفسفور تتراوح بين ٤- ٢٠ %P2O5

يعد صخر الفوسفات (RP) المادة الأولية المستخدمة في تصنيع الأسمدة الفوسفاتية (Fig.5-23) . التركيب الكيميائي لصخر الفوسفات هو فوسفات الكالسيوم

$$[Ca_{10}(PO_4)_6(X)_2], \text{ where X is } F^-, OH^-, \text{ or } Cl^-. \text{ Fluorapatite } [Ca_{10}(PO_4)_6F_2]$$

والفلورو ابتايت هي الصورة الشائعة لصخر الفوسفات في معظم دول العالم .ويحتوي صخر الفوسفات على شوائب ومركبات تكون على هيئة CO_3 و Na وMg مع بعض العناصر الثقيلة خاصة الكادميوم Cd .

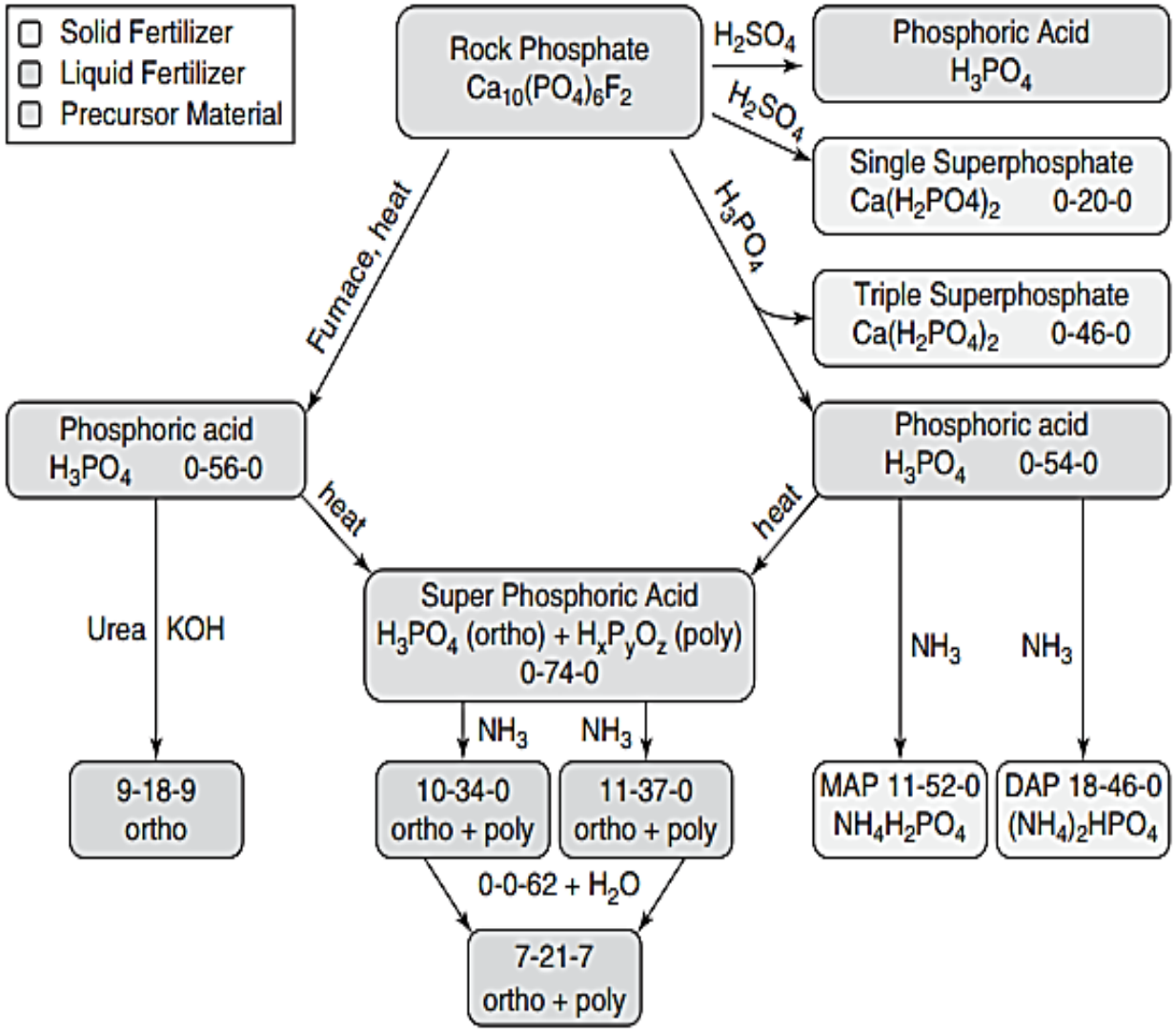


Figure 5-23
Manufacturing process for common solid and liquid P fertilizers from rock phosphate.

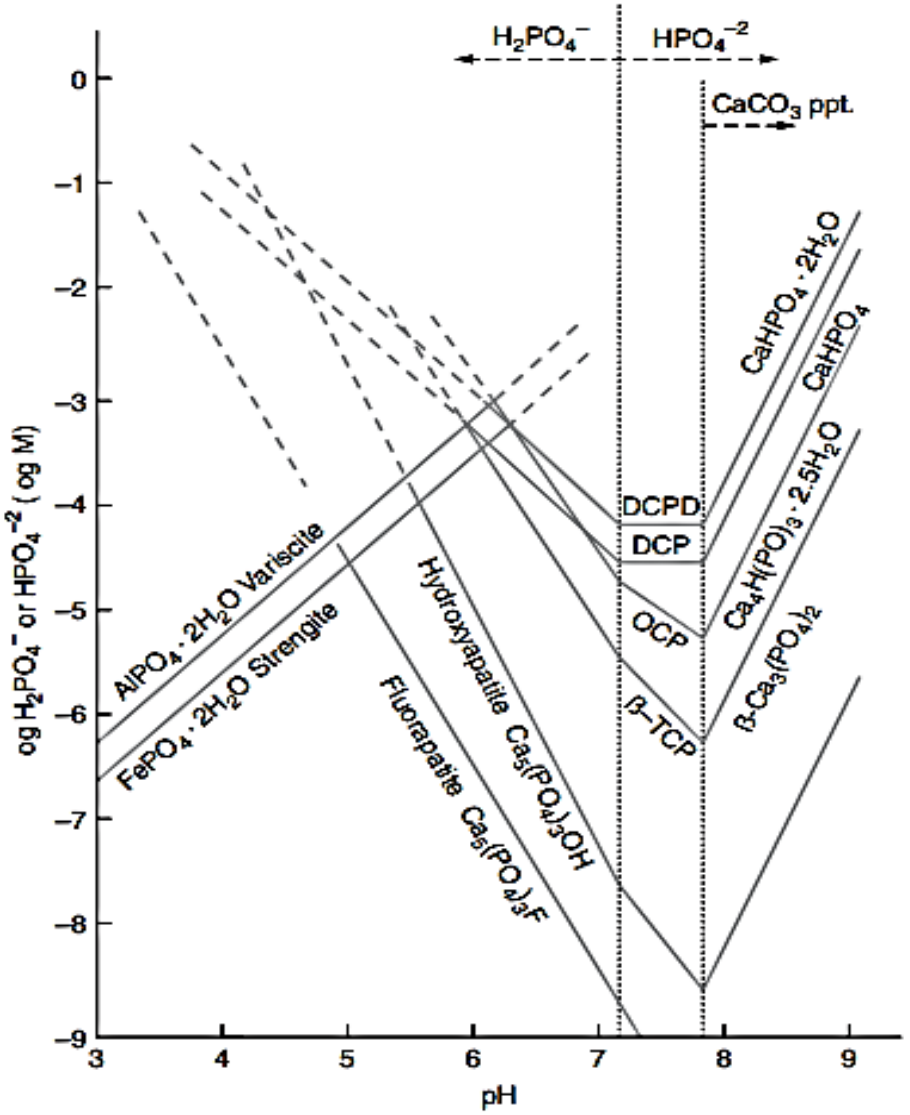
ان الفسفور المستخلص من صخر الفوسفات غير ذائب في الماء ، ولكنه يذوب في السترات بحدود 3-20 % من الفسفور الكلي . وعند طحن صخر الفوسفات واضافته الى التربة مباشرة يحصل التفاعل التالي :-

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 12H_2O \rightarrow 10Ca^{+2} + 6H_2PO_4^- + 2F^- + 12OH^-$$

أن زيادة حموضة التربة (خفض الـ pH) سوف يعمل على اذابة صخر الفوسفات وان الحموضة الزائدة سوف تتفاعل مع ايونات OH^- مما تدف التفاعل أعلاه الى اليمين وزيادة جاهزية الفسفور .

ان اذابة صخر الفوسفات يزيد من قاعدية التربة وهذا ملائم للترب الحامضية وترب المناطق الرطبة ، لكنه غير ملائم للترب القاعدية والكلسية كما موضح في الشكل (Fig.5-12)

Figure 5-12
Solubility of Ca, Al, and Fe phosphate minerals in soils. See text for discussion.
(Adapted from Lindsay, 1979, Chemical Equilibria in Soils, *Wiley Interscience, p. 181.)*



وبصورة عامة ان الفسفور الجاهز من صخر الفوسفات عموما قليل ومحدود كما موضح في جدول 9-5والمتبقي منه في التربة يمكن ان يذوب لسنوات عديدة مثل النباتات الطويلة العمر مثل النخيل واشجار جوز الهند وغيرها ولا ينصح استخدامه للمحاصيل والبقوليات والخضر.

TABLE 5-9
COMMON ORTHO- AND POLYPHOSPHATE FERTILIZERS

Fertilizer	Commonly Used Abbreviations	Analysis (%) N	P_2O_5	K_2O	S	% Total Available P	P Compound
			Calcium phosphates				
Rock phosphate	RP		25–36			3–20	$Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot F_2 \cdot (CaCO_3)_x \cdot (Ca(OH)_2)_x$
Single superphosphate	SSP		16–22		11–12	80–85	$Ca(H_2PO_4)_2$
Triple superphosphate	TSP		44–52		1–2	90–95	$Ca(H_2PO_4)_2$
			Ammonium phosphates				
Monoammonium phosphate	MAP	11–13	48–62		0–2	100	$NH_4H_2PO_4$
Diammonium phosphate	DAP	18–21	46–53		0–2	100	$(NH_4)_2HPO_4$
Ammonium polyphosphate[1]	APP	10–15	35–62			100	$(NH_4)_3HP_2O_7 \cdot NH_4H_2PO_4$
Urea ammonium phosphate[1]	UAP	21–34	16–42			100	$(NH_4)_3HP_2O_7 \cdot NH_4H_2PO_4$
			Potassium phosphates				
Monopotassium phosphate			51	35		100	KH_2PO_4
Dipotassium phosphate			41	41		100	K_2HPO_4

[1]Contains a mixture of ortho- and polyphosphates.

ويستخدم صخر الفوسفات في تحضير سماد السوبر فوسفات المركز Concentrated super phosphate(CSP) وذلك بمعاملة صخر الفوسفات مع 20-30% مع حامض الفسفوريك (H_3PO_4) وفق المعادلة التالية :-

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 14H_3PO_4 \rightarrow 10Ca(H_2PO_4)_2 + 2HF$$

ان تسخين صخر الفوسفات في جهاز الحرق muffle furnace سوف ينتج عنه فسفور معدني P والذي يتفاعل مع الاوكسجين والماء ليكون حامض الفسفوريك ذو لون ابيض ، وان حامض الفسفوريك الأبيض اكثر نقاوة من حامض الفسفوريك الأخضر الناتج من تفاعل صخر الفوسفات مع حامض الكبريتيك.

ويحضر سماد السوبر فوسفات العادي Ordinary super phosphate (OSP) من معاملة صخر الفوسفات مع حامض الكبريتيك H_2SO_4 40-50% . ان تفاعل صخر الفوسفات مع حامض الكبريتيك ينتج عنه حامض الفسفوريك (H_3PO_4) ذو لون اخضر وحاوي على الفسفور بتركيز 17-24% P(39-55% P_2O5) . حسب المعادلة التالية :-

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 7H_2SO_4 + 14H_2O \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2 + 7CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2HF$$

ان ناتج التفاعل ينتج عنه الجبس $CaSO_4.2H_2O$ والذي يعد مصدر الكبريت والكالسيوم خاصة في الترب الحامضية ولكن لا يفضل استخدامه في الترب الكلسية والترب الجبسية .

ثانيا :فوسفات الكالسيوم Calcium phosphate

يعد فوسفات الكالسيوم احد المصادر الأساسية للأسمدة الفوسفاتية . استخدامات السوبر فوسفات الأحادي (SSP) Single superphosphate والسوبر فوسفات الثلاثي Triple superphosphate(TSP) مقاربة الى استخدام سماد فوسفات الامونيوم .

يحتوي سماد SSP على (16-22%P_2O_5) 7-9.5%P ويعد مصدر للكبريت S كما موضح في جدول (5-9) ويحضر من تفاعل صخر الفوسفات مع حامض الكبريتيك

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 7H_2SO_4 + 14H_2O \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2 + 7CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2HF$$

اما بالنسبة الى TSP فيحضر من المواد ادناه :-

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 14H_3PO_4 \rightarrow 10Ca(H_2PO_4)_2 + 2HF$$

ان سماد TSP يحوي (44-52%P_2O_5) 17-23%P ويفضل استخدامه في الترب الكلسية قياسا مع سماد SSP .

ثالثا: فوسفات الامونيوم Ammonium Phosphate

ينتج فوسفات الامونيوم من تفاعل حامض الفسفوريك H_3PO_4 مع الامونيا NH_3 . ومن اسمدة فوسفات الامونيوم

1 . فوسفات احادي الامونيوم (Monoammonium phosphate) $NH_4H_2PO_4$ او ما يطلق عليه سماد (MAP) ويحوي على ($48\text{-}55\%P_2O_5$) 11-13%N, 21-24%P. ويحضر من تفاعل حامض الفسفوريك مع الامونيا بنسبة (1:1) كما في المعادلة التالية:-

$$NH_3 \text{ Ammonia} + H_3PO_4 \text{ Orthophosphoric acid} \longrightarrow NH_4H_2PO_4 \text{ Monoammonium phosphate}$$

2. فوسفات ثنائي الامونيوم $(NH_4)_2HPO_4$ (Diammonium phosphate)

او ما يطلق عليه سماد (DAP) ويحوي على (18-21%N, 20-23%P$_2$O$_5$) ويحضر من تفاعل حامض الفسفوريك مع الامونيا بنسبة 2 امونيا الى 1 حامض الفسفوريك كما في المعادلة التالية:-

ويستعمل سماد DAP بكميات اعلى من بقية الأسمدة الفوسفاتية كونه يحوي تراكيز عالية من النيتروجين وأيضا فسفور وكل من سماد DAP, MAP ذائبة في الماء ويمكن ان تستخدم كأسمدة بادئة starter fertilizers للبادرات .

أن درجة تفاعل التربة pH بالقرب من مكان اذابة سمادMAP تصل تقريبا الى 3.5 ، مقارنة مع سماد DAP تصل الى 8.5 جدول 10-5اعتمادا على مستوى السماد المضاف وطريقة إضافة السماد.

عند إضافة سماد DAP قريبا من البادرات او الجذور سوف يسبب جرح وتخديش الجذور وتثبيط نمو الجذور نتيجة انطلاق غاز الامونيا NH_3 وفق المعادلة التالية:-.

$$(NH_4)_2HPO_4 \longrightarrow 2NH_4^+ + HPO_4^{-2} \quad (pH\ 8.5)$$
$$2NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$$

وبسبب pH العالي (8.5) فأن الامونيوم NH_4^+ سوف يتحول الى غاز الامونيا NH_3ويفقد بالتطاير . ويعد غاز الامونيا ساما في الترب الكلسية او في الترب ذات الpH المرتفع. ولكن الكميات القليلة من سماد DAP ممكن ان تكون مناسبة للنباتات اعتمادا على طريقة الإضافة والمستوى ونسجة التربة وعمر النبات وغيرها. اما بالنسبة الى سماد MAP فأن نسبة الخدوش والضرر اقل عدا النباتات الحساسة للملوحة .

TABLE 5-10
FERTILIZER P SOURCES AND THEIR REACTION CHEMISTRY IN SOILS

P Source			Saturated Solution Properties			
Compound	*Formula*	*Symbol*	*pH*	*P (m/L)*	*Primary Cation*	*m/L*
		Highly water soluble				
Monocalcium phosphate	$Ca(H_2PO_4)_2$	TSP	1.5	4.5	Ca	1.3
Monoammonium phosphate	$NH_4H_2PO_4$	MAP	3.5	2.9	NH_4	2.9
Ammonium polyphosphate	$(NH_4)_3HP_2O_7$	APP	6.0	6.8	NH_4	10.2
Diammonium phosphate	$(NH_4)_2HPO_4$	DAP	8.5	3.8	NH_4	7.6
		Sparingly soluble[1]				
Dicalcium phosphate	$CaHPO_4$	DCP	6.5	≈0.002	Ca	0.001
Dicalcium phosphate dihydrate	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	DCPD	6.5	≈0.002	Ca	0.001
Hydroxyapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	HA	6.5	$\approx 10^{-5}$	Ca	0.001

[1]Compounds not used as fertilizers, included for comparison purposes.

Source: Sample et al., 1980. In F. E. Khasawneh et al. (Eds.), Phosphorus in Agriculture, *p. 275, ASA, Madison, Wis.*

رابعا: فوسفات البوتاسيوم Potassium phosphate

سماد فوسفات البوتاسيوم يتضمن فوسفات احادي البوتاسيوم Monopotassium phosphate (KH_2PO_4) ويحوي 51%P_2O_5 و 35%K_2O

وفوسفات ثنائي البوتاسيوم Dipotassium phosphate (K_2HPO_4) ويحوي 41%P_2O_5 و 41%K_2O.

وهي اسمدة ذائبة في الماء ومحتواها العالي من الفسفور والبوتاسيوم يجعلها مناسب لمحصول البطاطا والطماطة والمحاصيل الخضرية مثل الهانة والقرنابيط وغيرها . اما الأسمدة الحاوية على البوتاسيوم والكلورايد مثل سماد كلوريد البوتاسيوم KCl يسبب في تخدش وجرح الجذور بسبب الاملاح لذا لا يفضل استخدامه في الترب الملحية على الرغم من اذابته العالية بالماء.

ANY
QUESTION?