

بررسی ساختار شیمیایی زئولیت های طبیعی و مزایای استفاده از آنها به عنوان اصلاح کننده خاک های کشاورزی

سید علی حسینی ابری

دانشکده کشاورزی، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه، ایران

محمد اسماعیل کاوه

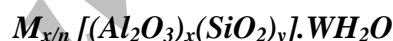
دانشکده کشاورزی، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه، ایران

محمد رضا صالح پرهیزکار*

گروه شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده

سالهاست که زئولیت ها به عنوان یک ماده شناخته شده و اثرگذار در دنیا مطرح گردیده اند . با توجه به خواص کارآمد این مواد معدنی با فرمول عمومی :



که از خانواده آلومینوسیلیکات ها می باشند، به بررسی آنها در مصارف کشاورزی می پردازیم. در این مقاله علاوه بر مرور برخی از مقالات متعدد نوشته شده در زمینه استفاده از زئولیت در کشاورزی به بررسی ظرفیت تبادل کاتیونی انواع خاک ها و مقایسه آن با زئولیت و میزان عبور کاتیون آمونیوم از انواع خاک های نزدیک ریشه با گذشت زمان آبیاری می پردازیم.

برطبق آزمایش های انجام شده، مزایای استفاده از زئولیت های طبیعی به عنوان اصلاح کننده خاک در جهت نگهداری نیتروژن به فرم آمونیوم و جلوگیری از هدر رفتن آن بر اثر آبیاری و باران ، نگهداری آب و صرفه جویی در مصرف آن و جلوگیری از هدر رفتن عناصر مفید خاک به دلیل خاصیت تبادل کاتیونی بالا مورد بررسی قرار می گیرد. زئولیت مورد استفاده در این تحقیق، زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت می باشد که باتوجه به موجود بودن آن در ایران و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا بویژه پتاسیم و آمونیوم توسط آن، استفاده از آن به عنوان اصلاح کننده خاک مناسب می باشد.

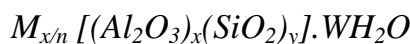
واژه های کلیدی: زئولیت - آلومینوسیلیکات - کلینوپتیلولیت - پتاسیم - آمونیوم - ظرفیت تبادل کاتیونی - اصلاح کننده

* عهده دار مکاتبات

مقدمه

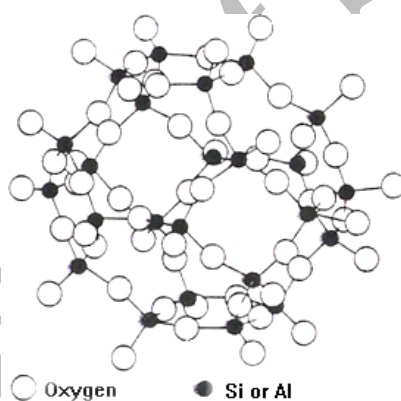
ژئولیت ها کریستالهای آلومینوسیلیکاته هیدراته از عناصر گروه I و II جدول تناوبی بالاخص سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم، استرانسیم و باریم هستند.^(۱)

ژئولیت ها به دوصورت طبیعی و سنتزی موجود می باشند و از نظر کریستالوگرافی دارای فرمول سلول واحدی بصورت زیر می باشند:^(۲)



که در این فرمول M کاتیون قلیایی یا قلیایی خاکی با ظرفیت n است و W تعداد مولکولهای آب و $(x + y)$ بیانگر تعداد چهار وجهی های سلول واحد می باشد.

از لحاظ ساختاری ژئولیت ها چارچوبهای آلومینوسیلیکاتی ای هستند که بر مبنی یک شبکه سه بعدی بی نهایت وسیع از چهارضلعی های SiO_4 و AlO_4 که بوسیله اشتراک تمام اکسیژنهایشان بهم متصلند، ساخته شده اند.^(۳) در واقع بلوک اصلی سازنده یک ژئولیت، یک چهاروجهی از چهار آنیون اکسیژن است که یک یون سیلسیم و یا آلومینیم را احاطه کرده اند و این چهاروجهی ها طوری قرار گرفته اند که چهاراتم اکسیژن هرچهار وجهی با چهار اتم دیگر مشترک است. (شکل ۱)



(شکل ۱)

ابعاد حفرات و کانالهای هر ژئولیت از مشخصه های آن می باشد که باعث ایجاد پدیده جذب گزینشی یعنی جذب یک یون یا مولکول خاص در حضور گونه های دیگر می شود. از خصوصیات بارز ژئولیت ها قابلیت آنها در دهیدراسیون برگشت پذیر و همچنین تبادل کاتیونها بدون تغییر ساختمانی است. ژئولیت ها قادر به جذب ۳۰ درصدی گازهایی مانند نیتروژن و آمونیاک نسبت به وزن خشک خود بوده، همچنین تا ۷۰ درصد آب را نیز جذب می نمایند.

فراوانترین انواع ژئولیت های سنتزی شامل $ZSM-5, Y, X, A$ و ژئولیت های طبیعی شامل موردنیت، شابازیت، آنالسیم، فاجاسیت و کلینوپتیلولیت می باشند.^(۴)

کاربرد ژئولیت ها

ژئولیت ها بطورگسترده در صنایع مختلفی از قبیل صنایع شوینده بعنوان سازنده جهت جایگزینی فسفاتها، جداسازی اکسیژن و نیتروژن هوا، صنایع دارویی و پتروشیمی به عنوان کاتالیزور، صنایع کاغذ سازی به عنوان

پرکننده، صنایع آتش نشانی، صنایع سرامیک، صنایع هسته ای به عنوان جاذب فلزات سنگین و رادیوایزوتوپهای Sr و Cs کاربرد پیدا کرده اند. زئولیت ها در صنایع کشاورزی به عنوان تصفیه کننده فاضلاب ها جهت آبیاری و زدایش NH_4 از آنها، برطرف کننده بو، تغذیه حیوانات خانگی، از بین برنده شته ها، جذب و نگهداری رطوبت، فیلتراسیون سیستم های آبیاری و کاهش رسوب کلسیم در کانالهای آبرسانی و خاک کشاورزی کاربرد دارند.^(۵)

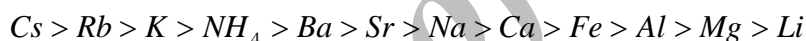
زئولیت ها با توجه به سه عامل مهم ساختمان شیمیایی، فراوانی و قابلیت دسترسی و ارزش اقتصادی تعیین کننده، بطور عمده در کشاورزی کاربرد دارند. این مواد بی همتای معدنی خواص مفید تخصصی جهت رشد گیاهان دارند.

با توجه به ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و انتخاب پذیری نسبت به کاتیونهای پتاسیم و آمونیوم وظیفه کاهش از دست دادن مواد غذایی و جلوگیری از نفوذ آنها به عمق خاک را به عهده دارند.

بررسی کلینوپتیلولیت و کاربردهای کشاورزی

مهمترین زئولیت طبیعی که کاربردهای کشاورزی آن مورد بررسی قرار گرفته است کلینوپتیلولیت می باشد.^(۶)

ظرفیت تبادل کاتیونی کلینوپتیلولیت در حدود $2/20 \text{ meq/gr}$ می باشد و با فرمول شیمیایی $Na_3K_3(Al_6Si_30O_{72}) \cdot 24H_2O$ کاتیونها را به ترتیب زیر جذب کرده و قادر به نگهداری آنها می باشد.



از بین این کاتیونها شعاع یونی آمونیوم $1/48 \text{ A}^\circ$ و شعاع یونی پتاسیم $1/33 \text{ A}^\circ$ می باشد که این دو به راحتی در شبکه های سه بعدی کلینوپتیلولیت تثبیت می شوند. تثبیت و آزاد سازی کاتیونهای K^+ و NH_4^+ از نظر دسترسی آنها برای رشد گیاهان زراعی مهم می باشد.^(۷) به عنوان مثال در کشور رومانی با اضافه کردن ۲۵ تا ۱۰۰ تن کلینوپتیلولیت بر هکتار زمینهای زیرکشت سیب زمینی بین ۳۰٪ تا ۷۰٪ افزایش تولید داشته اند.^(۸) همچنین اضافه کردن یک درصدی زئولیت در ایتالیا به خاک های کشاورزی غلظت کاتیون پتاسیم را از 420 ppm به 710 ppm و کلسیم را از 4770 ppm به 5036 ppm و سدیم را از 329 ppm به 476 ppm افزایش داده است.^(۹) در یک بررسی تحقیقی اضافه کردن ۸-۱۶ تن زئولیت بر هکتار به خاک در مورد محصول گندم ۱۵-۱۳٪، بادمجان ۵۵-۱۹٪، سیب ۱۳-۱۸٪، هویج ۶۳٪ و تربچه ۵۳-۲۹٪ افزایش نشان داده شده است.

هدف از این تحقیق بررسی مزایای استفاده از زئولیت های طبیعی به عنوان اصلاح کننده خاک های کشاورزی می باشد و در این راستا توانایی نگهداشتن نیتروژن به فرم آمونیوم در ترکیب خاکهای متفاوت و ظرفیت تبادل کاتیونی زئولیت مورد ارزیابی قرار گرفته است و با تأیید این مطلب که زئولیت ها می توانند در نگهداری نیتروژن خاک بسیار مفید باشند، استفاده از زئولیت ها در کنار خاک های کشاورزی پیشنهاد می گردد.

آزمایش ها

مقدار ۱۰۰ گرم از هر چهار نمونه مورد آزمایش: ۱- خاک رسی ۲- خاک شنی ۳- گیاه خاک ۴- زئولیت (کلینوپتیلولیت) را به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر رفلکس کرده و سپس در دمای 120°C در آن خشک کرده و در دسیکاتور نگهداری می کنیم. اندازه ذرات را بین ۵۰۰-۲۰۰ میکرون انتخاب می نمایم. برای اندازه گیری ظرفیت

تبادل کاتیونی و تبادل کاتیون آمونیوم در بین چهار نمونه انتخاب شده، نمونه‌ها را در مجاروت محلول ۰/۱ نرمال نمک نیترات آمونیوم با نسبت مایع به جامد برابر با ۱/۲۵ در دمای ۵۰°C به مدت ۴۸ ساعت تا برقراری تعادل کاتیون بین دو فاز مایع و جامد قرار می‌دهیم. نمونه را صاف کرده و با مقداری آب مقطر جهت خروج نمکهای نیترات اضافی شستشو می‌دهیم.

با استفاده از روش کج‌لداغ غلظت یون آمونیوم را محاسبه کرده و تعداد میلی‌اکی والان‌های کاتیون وارد شده به ازاء هر گرم نمونه را به عنوان تبادل کاتیونی بدست می‌آوریم. علاوه بر این آزمایش جهت تعیین و مقایسه مقدار آمونیوم شسته شده در خاکهای متفاوت از منطقه نزدیک ریشه و تعیین مقدار آمونیوم باقی مانده برای یک گیاه فرضی مقدار ۱/۵۵ گرم نیترات آمونیوم را به یک متر مکعب از نمونه‌های زیر در شرایط آزمایشگاهی اضافه کرده و به مدت ۱۰ روز با آب مقطر آبیاری را انجام می‌دهیم.

در روزهای متوالی نمونه‌گیری کرده و با استفاده از روش کج‌لداغ مقدار آمونیوم را سنجش نموده و مقدار آمونیوم شسته شده از منطقه نزدیک ریشه را بدست می‌آوریم.

خاک رسی

خاک شنی

گیاه خاک

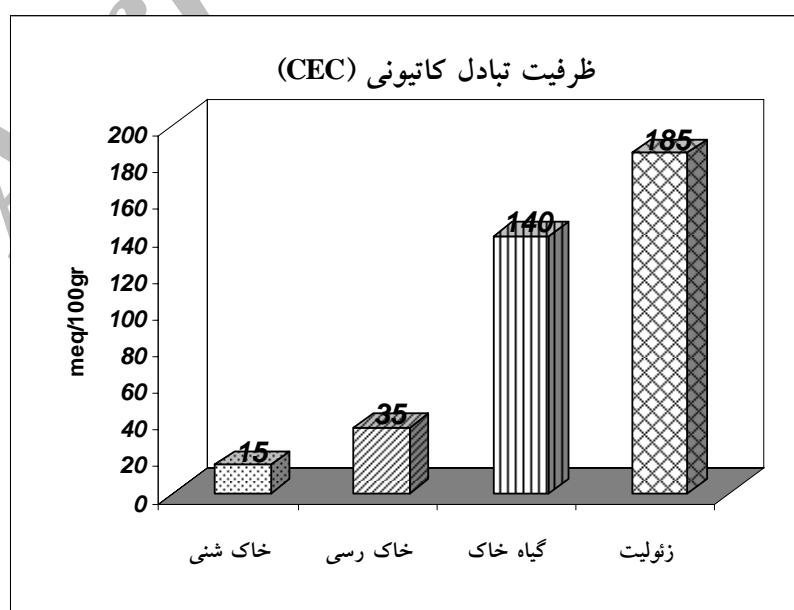
مخلوط متناسب زئولیت (کلینو پتیلولیت) + خاک رسی

مخلوط متناسب زئولیت (کلینو پتیلولیت) + خاک شنی

مخلوط متناسب زئولیت (کلینو پتیلولیت) + گیاه خاک

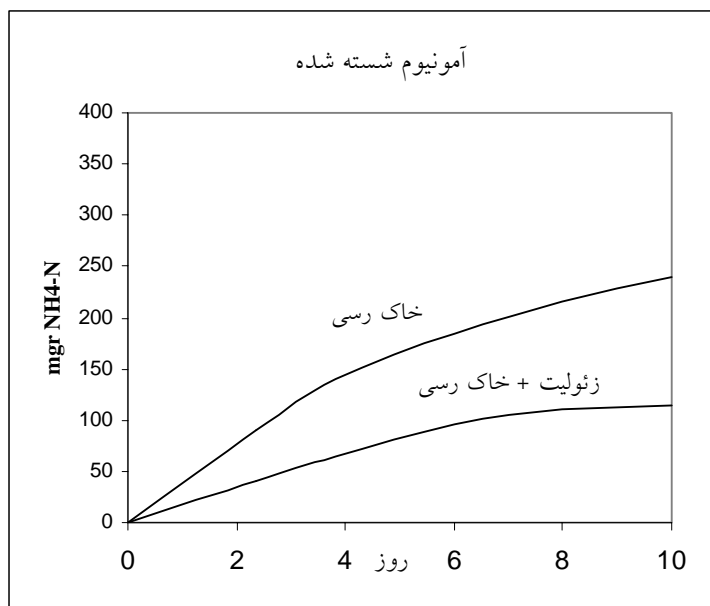
نتایج آزمایش‌ها

الف) نمودار (۱) مقایسه ظرفیت تبادل کاتیونی انواع خاک‌ها با زئولیت (کلینو پتیلولیت) را نشان می‌دهد.



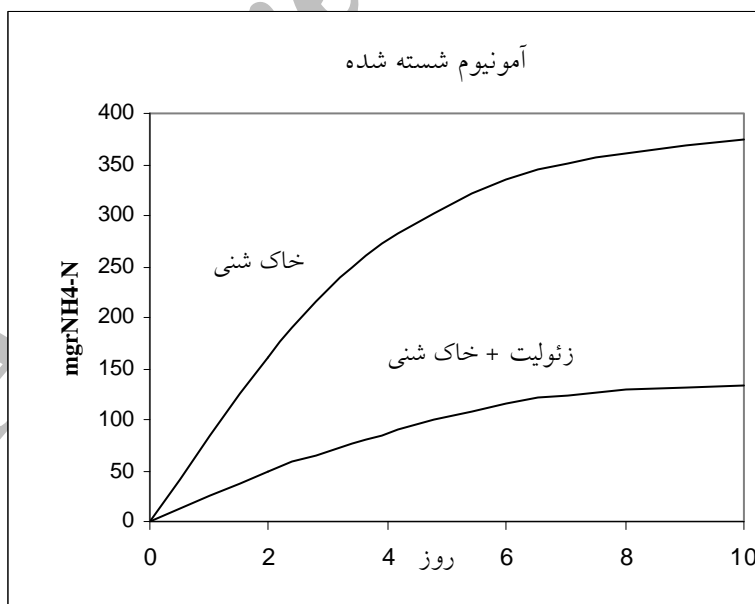
نمودار (۱)

ب) نمودار (۲) توانایی نگهداشتن نیتروژن به فرم آمونیوم را در ترکیب خاک رسی و زئولیتی نشان می دهد.



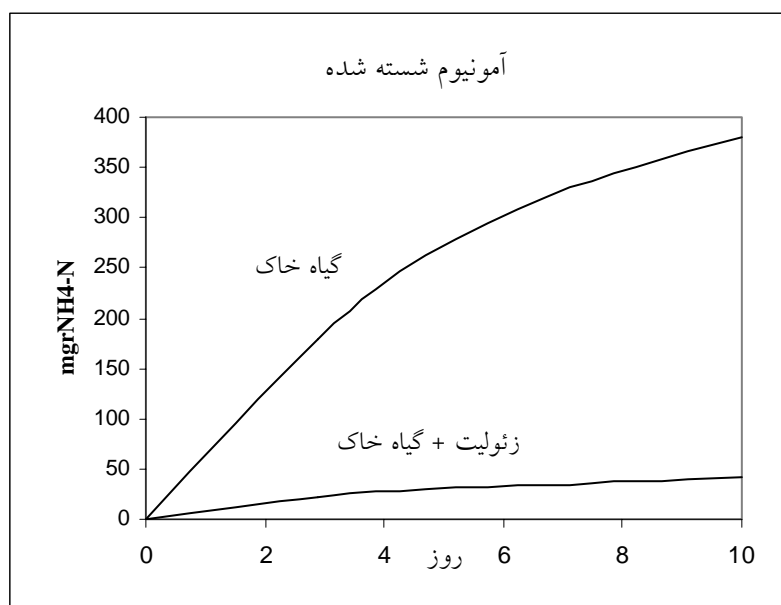
نمودار (۲)

ج) نمودار (۳) توانایی نگهداشتن نیتروژن به فرم آمونیوم را در ترکیب خاک شنی و زئولیتی نشان می دهد.



نمودار (۳)

د) نمودار (۴) توانایی نگهداشتن نیتروژن به فرم آمونیوم را در ترکیب گیاه خاک و زئولیت نشان می دهد.



نمودار (۴)

بحث و نتیجه گیری

باتوجه به نتایج بدست آمده از آزمایشها، کلینوپتیلولیت با دارا بودن ویژگیهای زیر جهت اصلاح خاک های کشاورزی مناسب می باشد:

(کاهش مقدار شستشوی $\text{NO}_3\text{-N}$ و $\text{NH}_4\text{-N}$

(افزایش نگهداری آب

(تأخیر در نیتریفیکاسیون

امروزه استفاده از اصلاح کننده های خاک نظیر خاک اره، گیاه خاک، رسهای آهکی، و ... به طور چشمگیری افزایش یافته است اما اخیراً در برخی کشورها از کلینوپتیلولیت جهت اصلاح خاک استفاده می شود.^(۱۰) افزایش ۱۰ درصدی کلینوپتیلولیت به خاک شنی مورد استفاده در چمن ها و زمینهای گلف در ژاپن تأثیر به سزایی در افزایش محصول و استقرار آن داشته است.^(۱۱)

افزایش ۱ تا ۲۰ درصدی کلینوپتیلولیت به خاک ها جهت اصلاح آنها با افزایش محصولات در بسیاری از گلهای، درختان میوه و سبزیجات همراه می باشد.^(۱۲) اما با تمام مزایایی که زئولیت ها در خصوص زمینهای کشاورزی دارند یک نقطه ضعف هم وجود دارد که وقتی زئولیتی مانند کلینوپتیلولیت به خاک افزوده می شود، در برابر اسیدها، بازها و دمای بیش از 650°C پایداری نشان می دهد. از طرف دیگر pH طبیعی آن حدود ۸ است و ممکن است که شرایط pH بالای خاک با استفاده زیاد از این ماده معدنی حفظ شود. کشاورزان در زمینهایی که pH خاک بالا است مجاز به استفاده از زئولیت ها نیستند مگر شرایطی را ایجاد کرده که pH خاک خنثی شود لذا استفاده از اصلاح کننده

زئولیتی بطور عمده بر روی زمین های کشاورزی باید باروشهای علمی آغاز شده و نتایج مثبت آن با توجه به مشکل از دست رفتن آمونیوم و شسته شدن کودهای ازته در ایران بخصوص محصول گندم مورد ارزیابی قرار گیرد.

قدردانی

بدین وسیله از همکاری سرکار خانم مهندس نیکزاد و جناب آقایان مهندس رضا غفوری و مهندس علی صالح پرهیزکار و همچنین آزمایشگاه آب ، خاک و گیاه پارس داریون به جهت اجرای برخی از آزمایشها صمیمانه سپاسگزاری می گردد .

Archive of SID

Reference :

- 1- Gottary. G. and Galli. E., “ *Natural Zeolite* “ Springer.Berlin (1985) .
- 2- Breck. D. W., “ *Zeolite Molecular Sieves* “ John Willy Inc , New York (1974)
- 3- Mumpton, F., *La roca: Uses of natural Zeolite in agriculture and industry.* Proc.Natl.Acad.Sci.USA. **96**, 3467 (1999).
- 4- Barrie. M., Lowe. *Educ.Chem.*, 15, Jonuary (1992).
- 5- Barrer. R. M., *Zeolite and clay mineral as sorbent and Molecular sieve*, Ac. Press, London (1979).
- 6- Faghihian. H., et.al ., “ *The use of clinoptilolite* “ , J.Appl.Rad. Is. In press (1998).
- 7- Polat. E., Karaca. M., Demir. H. and Naci. Onus., *J. Fruit ornam. plant Res. Special ed.*, **12** ,183 (2004)
- 8- Buondonno. A., et. al., *ibid* ,84.
- 9- Bedeleian. I., et .al. 5th International conference on the occurrence. Properties and utilization of Natural Zeolites, program and Abstract, Ischia, Naples, Italy .sep. 21, **60** (1997).
- 10- Nas. J. L., Brauen. S. E., .*clinoptilolite zeolite as an amendment for establishment of creeping bentgrass on sandy media.Hortscience.*, **26(2)**, 117 (1991).
- 11- Ferguson, G. A., pepper, I. L., and Kneebone, W. R., *clinoptilolite zeolite amended sand .Agronomy Journal*, **78(6)**, 1095 (1986).
- 12- Rehakova, M., Cuvanova, S. and Dzival, M., *Rimar J. Agriculture and agrochemical uses of natural zeolite clinoptilolite type.current opinion solid state and Material Science.*, **8**, 397 (2002).

Archive of SID