

Nyersfoszfátok agronómiai hatékonyságának vizsgálata tenyészedény-kísérletben

I. A nyersfoszfátok laboratóriumi értékelése

¹ OSZTOICS ERZSÉBET, ¹ CSATHÓ PÉTER, ² LÁSZLÓ KRISZTINA,
¹ CSILLAG JULIANNA, ¹ BACZÓ GYÖNGYI és ¹ RADIMSZKY LÁSZLÓ

¹ MTA Talajtani és Agrokémiai Kutatóintézet, Budapest és
² Budapesti Műszaki Egyetem Fizika–Kémiai Tanszék, Budapest

Bevezetés

A nyersfoszfát, mint közvetlen P-trágya elsősorban a közepesen és az erősen savanyú talajokon lehet agronómiailag hatásos. Közvetlen alkalmazhatóságuk megítélésében kémiai összetételük, oldhatóságuk, reaktivitásuk ismerete alapvető (VAN KAUWENBERGH & MCCLELLAN, 2004).

Származásuk szerint a nyersfoszfátok lehetnek magmásak és üledékesek. A magmás nyersfoszfátok maximum 42%, míg az üledékesek 34% P₂O₅-ot tartalmaznak. A világ nyersfoszfát termelésének kb. 87%-a üledékes eredetű (VAN KAUWENBERGH, 1997). Közvetlen P-trágyázásra csak az üledékes nyersfoszfátok alkalmasak. Az üledékes nyersfoszfát kémiai szempontból karbonát-fluorapatit (frankolit). LEHR és MCCLELLAN (1972) szerint maga a fluorapatit [Ca₁₀(PO₄)₆F₂] „tiszta” a nyersfoszfátban igen ritka, kristályrácsában nagyszámú izomorf helyettesítés mehet végbe, így kémiai összetétele nagyon változatos. A Ca²⁺-t többnyire különböző mértékben Mg²⁺, Na⁺ és néha Ba²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, K⁺, U⁴⁺, Fe²⁺, Al³⁺, az PO₄³⁻-t leggyakrabban CO₃²⁻, ritkábban SO₄²⁻, SiO₄²⁻ és CrO₄²⁻ helyettesítheti, a F⁻-t pedig OH⁻ és Cl⁻. A fluorapatit összetételének, szerkezetének változásával (az izomorf helyettesítéssel) változnak hexagonális kristályának tengelyei és ezzel kémiai reaktivitása, oldhatósága (LEHR & MCCLELLAN, 1972; LEHR, 1980). A legnagyobb mértékben a CO₃²⁻ –PO₄³⁻ csere befolyásolja a kristály szerkezetét, így az apatit fizikai és kémiai stabilitását, reaktivitását, oldhatóságát (CHIEN & BLACK, 1976; CHIEN 1977; MCCLELLAN & GREMILLION, 1980). A közvetlen P-trágyázásra alkalmas reaktív nyersfoszfát-féleségek olyan apatitot tartalmaznak, amelyekben ez a helyettesítés jelentős mértékű (LEHR, 1980; SCHERER, 2005). A legreaktívabb nyersfoszfátokban a moláris PO₄/CO₃ arány 3,5–5 (RAJAN et al., 2004). A nyersfoszfát P-ásványait főképpen homok és agyag fogja össze szemcsékké. Emellett kalcit, dolomit, szeszkvioxidok, rétegszilikátok, Fe-, Al-oxihidroxidok és szerves anyagok is szerepelhetnek kötő-, illetve járulékos anyagként, melyek szintén befolyásolják a nyersfoszfát oldódását.

Mivel a nyersfoszfát foszforja nem vízoldható, feltáródását, növényi felvehetőségét, közvetlen alkalmazhatóságát kémiai összetétele mellett *fajlagos felülete* és *szemcsemérete is befolyásolja*. A nyersfoszfát fajlagos felülete függ eredetétől, és a részecske nagyságától. A közvetlen P-trágyázásra alkalmas üledékes nyersfoszfát fajlagos felülete több mint 20-szorosa a magmás nyersfoszfáténak, mivel az üledékes nyersfoszfátban a frankolit túlnyomórészt mikrokristályos, mely kristályok laza aggregátumokat képeznek. Az üledékes nyersfoszfát összes fajlagos felülete a szemcsenagyság által meghatározott külső felületen kívül a belső porozitást (a szemcse pórusaiban a talajoldat számára hozzáférhető belső felületeket) is magába foglalja. Az üledékes (azaz a lágy, kisebb fajsúlyú, kevésbé tömör) nyersfoszfátok fajlagos összes felülete nagyságrendileg nagyobb fajlagos külső felületüknél (VAN KAUWENBERGH & MCCLELLAN, 2004). A nyersfoszfát közvetlen P-trágyaként való alkalmazásakor általánosan elfogadott, hogy 80–90%-a 150–160 µm alatti szemcseméretű legyen (KHASAWNEH & DOLL, 1978; HAMMOND et al., 1986; LEON et al., 1986). Az Európai Unió szabvány szerint viszont a nyersfoszfát 90%-ának 63 µm alatt, 99%-ának pedig 125 µm alatt kell lennie.

A nyersfoszfát P-tartalmának *kémiai reaktivitását* a gyakorlatban *különböző kivonószerekben történő oldhatósága* alapján mérik (KHASAWNEH & DOLL, 1978; BRAITHWAITE et al., 1990; CHIEN, 1993). A nyersfoszfátok közvetlen alkalmazhatóságának megítélésére általában semleges ammónium-citrátot (USA, Ausztrália), 2%-os citromsavat (Brazília, Új-Zéland) és 2%-os hangyasavat (Európai Unió) használnak kivonószerként. A magmás eredetű nyersfoszfátok (pl. Kola) oldékony-sága igen csekély. Az üledékes, közöttük is az ún. „lágy” (kisebb sűrűségű) nyersfoszfátok viszont jól oldódnak mindhárom kivonószerben (LEHR, 1980).

A nyersfoszfátok eredetüktől függően különböző minőségű és mennyiségű szennyező anyagokat (nehézfémeket és egyéb potenciálisan toxikus elemeket) tartalmaznak (SYERS et al., 1986; KPOMBLEKOU & TABATABAI, 1994; MORTVEDT & BEATON, 1995; VAN KAUWENBERGH, 1997). Ezen szennyező anyagok közül kb. 16 elem (As, Cd, Cr, Pb, Hg stb.) potenciálisan humán egészségügyi kockázatot jelent (VAN KAUWENBERG, 1997). A magmás nyersfoszfátok szennyezettsége jóval kisebb, mint az üledékeseké. Az üledékes nyersfoszfátokban a fémek közül általában a króm koncentrációja a legmagasabb, és a higanyé a legalacsonyabb. A nyersfoszfátok Cd-tartalmának, növényi felvehetőségének vizsgálata a többi elemhez képest a kadmium káros egészségügyi hatása miatt kiemelt szerepet játszik. A kadmium a nyersfoszfátban nem mint diszkrét Cd-ásvány (pl. CdCO₃), hanem a Ca²⁺ izomorf helyettesítésével az apatit kristályrácsában van jelen (CHIEN, 2002). Így a nyersfoszfátokból a kadmium oldódása, talajban történő feltáródása, növényi felvehetősége a nyersfoszfát oldhatóságának, reaktivitásának a függvénye (IRETSKAYA et al., 1998; CHIEN, 2002, 2004).

Munkánk célja a világ különböző helyeiről származó magmás és üledékes nyersfoszfátok szemcseméret szerinti összetételének, fajlagos felületének, összes- és oldható-P-tartalmának, valamint potenciálisan toxikus elemtartalmának meghatározása, majd ezen eredmények alapján azoknak a nyersfoszfát-féleségeknek a kiválasztása, melyeknek agronómiai hatékonyságát, szennyező elemeinek felvehetőségét a továbbiakban tenyészedény-kísérletben vizsgáljuk.

Anyag és módszer

A vizsgált nyersfoszfátminták egy része az MTA TAKI P-trágya bankjából, másik, jelentősebb része közvetlenül az adott országból származik.

A nyersfoszfátok fajlagos felületének mérésére alacsony hőmérsékleten nitrogéngáz adszorpciós módszert alkalmaztunk, mely módszert a szilárd porok, pórusos rendszerek fajlagos felületének meghatározására jelenleg a legelterjedtebben használják (GREGG & SING, 1982). Az előkészítéskor a mintákat 100 °C-on kb. 10^{-5} Hgmm végvákuumra leszívattuk (az ehhez szükséges idő a nyersfoszfátoknál 21 és 136 óra között volt). Ezt követően a nyersfoszfátmintákon a nitrogén gáz adszorpcióját minimum 5 pontban mértük 0,05–0,35 relatív nyomás tartományban 77 °K-on, Quantachrome gyártmányú AUTOSORB-1 készülékkel. A kiértékeléshez az 1 g mintára számított adszorbeált nitrogéngáz-mennyiséget az egyensúlyi relatív nyomás függvényében ábrázoltuk. Az izoterma közelítésére az ún. BET egyenletet használtuk (BRUNAUER et al., 1938). A fajlagos felületet az ún. többpontos módszerrel számítottuk. (A rendszer alsó méréshatára $0,05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.) A méréseket a BME Fiziko–Kémiai Tanszékén végezték.

A nyersfoszfátok összes-P-tartalmát és potenciálisan toxikus elem tartalmát a minták 65 ww% HNO_3 és 30 ww% H_2O_2 elegyével történő roncsolása után ICP spektrometriás módszerrel mértük. A nyersfoszfátok P-tartalmának oldhatóságát (reaktivitását) 2%-os hangyasav oldatban, 2%-os citromsav oldatban és semleges ammónium-citrát oldatban mértük (MSz 7240-86; Official Journal of the European Communities, 1977).

Eredmények és értékelésük

A nyersfoszfátokat őrölt formában, de nem azonos részecske nagyságban kaptuk. Ezért a mintákat szitálással 160 μm feletti és alatti szemcseméretre választottuk szét, majd a 160 μm alatti részből további frakciókat képeztünk: 160–90, ill. 90–63 μm közöttit és 63 μm alattit. Ezen frakciók százalékos arányát az 1. táblázat mutatja. A minták *szemcseméret* szempontjából nagyon heterogének voltak: a fini és é-afrikai nyersfoszfát egész tömege, az algériai, indiai Udaipur, kínai 1, cyklon 1 és a Kola nyersfoszfát közel 80%-a például 160 μm alatti volt. Az említett minták jelentős mennyiségben, 21–64%-ban tartalmaztak 63 μm alatti részt is. Szemcseméret szempontjából (további szitálás nélkül) tehát csak ezek a nyersfoszfátok alkalmasak a közvetlen P-trágyázásra, viszont az (igen szigorú) Európai Unió szabvány követelményeinek nem felelnek meg. A floridai, texasi, é-karolinai, tunéziai, marokkói, mexikói és izraeli nyersfoszfát szemcseméretének 73–90%-a 160 μm felett volt. Megfigyelhető, hogy ezek a nyersfoszfátok az izraeli minta kivételével 63 μm alatti frakciót nem, 90 μm alattit is csak 0,4–4%-ban tartalmaztak.

1. táblázat
A nyersfoszfátminták szemcseméret szerinti eloszlása frakciónként, %

(1) A nyersfoszfát eredete	(2) A nyersfoszfát részecske mérete, μm					
	> 60	< 160	160–90	< 90	90–63	< 63
1. Algéria	21,0	79,0	20,9	58,1	36,7	121,4
2. Florida	89,5	10,5	8,8	1,7	1,1	0,6
3. Texas	84,1	15,9	15,5	0,4	0,4	0
4. Finnország (M)	38,2	61,8	19,9	41,9	11,6	30,3
5. D-Afrika (M)	35,8	64,2	28,0	36,2	13,6	22,6
6. É- Karolina	75,0	25,0	22,0	3,0	3	0
7. Togo	48,7	51,3	43,4	7,9	6,0	1,9
8. Szenegál 1	60,0	40,0	20,6	19,4	8,3	11,1
9. Szenegál 2	61,0	39,0	25,0	14,1	9,2	4,9
10. Tunézia (Gafsa)	73,5	26,5	24,8	1,7	1,7	0
11. Marokkó	72,6	27,4	23,4	4,1	4,1	0
12. Mexikó	88,1	11,9	10,6	1,3	1,3	0
13. India (Ny.- Bengál)	50,5	49,5	19,8	29,7	11,6	18,1
14. India (Uttar Pradesh)	31,2	68,8	13,5	55,3	26,3	29,0
15. India (Matthya Pradesh)	51,9	48,1	12,4	35,7	15,2	20,5
16. India (Udaipur)	19,4	80,6	16,1	64,5	7,3	57,2
17. Vietnam	30,5	69,5	28,3	41,2	19,2	22,0
18. Kínai 1	15,6	84,4	17,6	66,8	37,9	28,9
19. Kínai 2	30,9	69,1	13,4	55,7	15,5	40,2
20. Hyperfoszfát 1*	30,6	69,4	11,0	58,4	11,1	47,3
21. Kola (M)	17,7	82,3	34,3	48,0	13	35,0
22. Fini	0	100,0	6,1	93,9	29,9	64,0
23. Cyklonfoszfát 1	20,5	79,5	22,5	57,0	14	43,0
24. Hyperfoszfát 2	52,0	48,0	15,5	32,5	8,5	24,0
25. Cyklonfoszfát 2	33,6	66,4	18,1	48,3	11,6	36,7
26. Izrael (Arad)	73,9	26,1	17,6	8,5	2,3	6,2
27. É-Afrika	0	100,0	27,0	73,0	47,4	25,6
a) Átlag	44,7	55,3	19,8	35,5	13,6	21,9

Megjegyzés: * A hyperfoszfát 1-et granulált formában kaptuk, melyet őrlés után vizsgáltunk.
M = magmás nyersfoszfát

A fajlagos felület

A nyersfoszfátok fajlagos felületének meghatározása igen hosszadalmas és költséges eljárás, így csak a 160 μm alatti mintáknál (2. táblázat), valamint néhány, a tenyészedény-kísérlethez kiválasztott minta további frakcióinál (3. táblázat) mértük. Irodalmi adatokkal egyezően a magmás eredetű nyersfoszfátok (finnországi, d-afrikai és Kola) fajlagos felülete egy-két nagyságrenddel kisebb az üledékesekénél (2. táblázat). Az üledékes nyersfoszfátok fajlagos felületére is elég változatos képet kaptunk, ami egyrészt az eredetükben, másrészt a vizsgált <160 μm szemcseméretű minták további részecske nagyság szerinti megoszlásában (1. táblázat)

2. táblázat

A nyersfoszfátminták fajlagos felülete ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), összes- P_2O_5 -tartalma és 2%-os hangyasav-, 2%-os citromsav- és semleges ammónium-citrát oldatható P_2O_5 mennyiségének (%) változása a szemcsemérettel (>160 μm , ill. <160 μm frakcióban)

(1) Ny.- fosz- fát ere- dete *	(2) Faj- lagos felü- let	(3) Oldhatóság, P_2O_5 %														
		(4) 65% HNO_3 és 30% H_2O_2 ele- gyében (össz. P_2O_5)			(5) 2% hangyasav oldatban			(6) 2% citromsav oldatban			(7) Semleges NH_4^+ - citrát oldatban					
					a		b		a		b		a		b	
		<160 μm	>160 μm	<160 μm	>160 μm	<160 μm	<160 μm	>160 μm	<160 μm	<160 μm	>160 μm	<160 μm	<160 μm	>160 μm	<160 μm	<160 μm
1.	14,2	28,7	27,5	10,7	17,6	64,0	8,5	10,8	39,3	6,6	8,2	29,8				
2.	12,7	24,9	25,4	5,4	6,7	26,4	5,1	6,5	25,6	1,6	2,7	10,6				
3.	22,9	26,6	25,7	16,3	19,0	74,0	9,6	11,1	43,2	2,2	5,2	20,2				
4.	0,39	36,7	30,4	1,7	0,5	1,6	1,1	0,6	2,0	0,1	0,1	0,3				
5.	0,21	35,2	34,3	1,9	2,3	6,7	1,5	2,2	6,4	0,2	0,2	0,6				
6.	20,4	24,9	23,8	15,6	17,9	75,2	9,7	11,6	48,7	3,8	5,1	21,4				
7.	13,8	31,6	33,0	6,0	6,1	18,5	6,4	6,5	19,7	1,3	1,6	4,9				
8.	6,6	29,5	27,0	8,5	8,8	32,6	6,4	5,8	21,5	1,0	1,0	3,8				
9.	5,7	34,9	33,0	8,8	9,5	28,8	7,2	8,6	26,1	1,5	2,5	7,6				
10.	16,1	25,8	23,3	17,7	18,4	79,0	9,5	10,2	43,8	1,2	2,0	8,6				
11.	12	27,6	26,1	14,6	15,2	58,2	9,2	9,7	37,2	2,2	3,1	11,9				
12.	15,2	27,5	20,2	10,3	7,5	37,1	7,1	5,0	24,8	0,9	1,0	5,0				
13.	19,8	6,4	6,4	2,5	3,1	48,4	2,8	3,6	56,3	0,7	0,9	14,1				
14.	5,2	18,5	13,7	1,4	1,0	7,3	1,0	0,8	5,8	0,1	0,1	0,7				
15.	1,2	21,2	22,6	3,0	3,1	13,7	2,0	3,1	13,7	0,7	0,9	4,0				
16.	1,4	20,4	17	0,8	1,2	7,1	0,7	0,9	5,3	0,1	0,2	1,2				
17.	17,5	8,4	12,8	1,2	1,3	10,2	2,0	1,9	14,8	0,5	0,5	3,9				
18.	5,3	23,2	24,0	6,1	6,6	27,5	6,5	6,8	28,3	1,9	2,0	8,3				
19.	1,7	16,4	16,4	1,61	2,1	12,8	1,8	1,8	11,0	0,1	0,3	1,8				
20.	15,4	21,6	22,5	14,3	14,7	65,3	10,8	10,9	48,4	4,6	5,0	22,2				
21.	0,2	36,0	34,0	1,9	2,5	7,4	1,3	2,9	8,5	0,1	0,3	0,9				
22.	20,7	–	26	–	20,2	77,7	–	11,3	43,5	–	0,9	3,5				
23.	19,8	26,2	18,4	12,7	8,2	44,6	8,8	3,5	19,0	1,3	0,8	4,4				
24.	15,9	26,8	24,5	12,9	10,3	42,0	9,4	10,3	42,0	2,3	3,4	13,9				
25.	18	24,2	18,4	11,9	8,7	47,3	5,6	2,7	14,7	0,4	0,3	1,6				
26.	21,2	30,4	30,4	14,0	15,0	49,3	10,4	10,4	34,2	4,2	4,8	15,8				
27.	34,1	–	28,0	–	20,0	71,4	–	13,5	48,2	–	1,8	6,4				
a) Átlag	12,5	25,3	23,9	8,1	9,2	38,3	5,8	6,4	27,1	1,6	2,0	8,4				

Megjegyzés: * A nyersfoszfátok eredetét: lásd 1. táblázat. a: a nyersfoszfát egységnyi tömegére vonatkoztatva; b: egységnyi nyersfoszfáttömeg összes- P_2O_5 -tartalmára vonatkoztatva; –: nem volt 160 μm feletti frakció. A hyperfoszfátot granulált formában kaptuk, melyet örlés után vizsgáltunk

lévő különbségekre vezethető vissza. A nyersfoszfátok fajlagos felülete ugyanis a részecske nagyság csökkenésével általában növekszik (3. táblázat), de a növekedés mértéke nyersfoszfátonként eltérő lehet. A tenyészedény-kísérlethez kiválasztott minták részletesebb vizsgálata is ezt mutatta (3. táblázat). A 160 μm feletti részecskék fajlagos felülete ezekben a mintákban 4,5–17,5 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ között változott. A ki-

3. táblázat

A tenyészedény-kísérlethez kiválasztott nyersfoszfátminták fajlagos felületének és összes- P_2O_5 -tartalmának változása a szemcsemérettel

(1) Nyersfoszfát származási helye	(2) Fajlagos felület, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$				(4) Összes- P_2O_5 -tartalom, %*			
	(3) A nyersfoszfát részecske mérete, μm							
	>160	160–90	90–63	<63	>160	160–90	90–63	<63
Algéria	10,2	11,5	14,3	15,3	28,7	28,0	26,5	26,1
Florida	9,3	10,5	16,6	20,9	24,9	25,6	24,8	27,5
É- Karolina	17,5	19,0	12,2	–	24,9	25,4	21,5	–
Szenegál 2	4,5	5,0	5,4	6,1	34,9	33,5	32,8	32,8
Marokkó	9,6	9,5	15,6	–	27,6	26,4	25,5	–
Hyperfosz. 1	14,5	14,3	13,2	18,2	21,6	20,4	21,1	22,1

Megjegyzés: *a nyersfoszfát egységnyi tömegére vonatkoztatva, - = nem volt 63 μm alatti frakció

sebb, 160–90 μm közötti részecskék fajlagos felülete négy mintánál közel 10%-kal volt nagyobb, két mintánál (marokkói nyersfoszfát és a Hyperfoszfát) pedig nem változott. A további részecskeméret csökkenéssel négy mintánál 8–63%-kal volt nagyobb a fajlagos felület az előző mérethez képest, míg két mintánál csökkenés volt megfigyelhető. A 63 μm alatti frakciónál további 7–38%-os fajlagos felület növekedést tapasztaltunk. Egyenként vizsgálva a nyersfoszfátokat, az algériai, floridai és a szenegáli minta esetén a részecskénagyság csökkenése és a fajlagos felület növekedése közötti összefüggés igen jó volt ($r^2 = 0,90$ – $0,97$; nyersfoszfátonként eltérő meredekséggel), míg a marokkói nyersfoszfát és a Hyperfoszfát esetén jóval gyengébb ($r^2 = 0,62$, ill. $0,32$).

A nyersfoszfátok fajlagos felületére kevés adat található az irodalomban. CARO és HILL (1956) az általunk alkalmazott mérési módszerrel azonos technikát alkalmazva a 150 μm alatti floridai és tunéziai nyersfoszfát fajlagos felületére eredményeinkhez hasonló értékek adódtak (15,6, ill. 9,3 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Ők a fajlagos felület és a részecske nagysága közötti laza összefüggést kaptak. Hazánkban KRÁMER (1962) a nyersfoszfátok fajlagos felületét a higroszkóposan megkötött víz mennyisége alapján számította. Ezzel a módszerrel az üledékes hyperfoszfát és cyklonfoszfát fajlagos összes felületére az általunk mértnek több mint kétszeresét kapta, a magmás eredetű Kola nyersfoszfátéra pedig egy nagyságrenddel nagyobb értéket.

A nyersfoszfátok összes-P₂O₅-tartalma és annak oldhatósága

A nyersfoszfátok összes-P₂O₅-tartalmát alapvetően a nyersfoszfát eredete határozza meg (2. táblázat). A magmás nyersfoszfátok (finnszági, d-afrikai, Kola) összes-P₂O₅-tartalma nagyobb (mindegyik esetben 30% feletti), mint az üledékese-ké (általában 20–30% közötti). Az üledékes nyersfoszfátok között azonban szélsőséges értékeket is mértünk, így a szenegáli 2, a togoi és izraeli mintákban 30% feletti, az indiai Uttar Pradesh, és Udaipur, a kínai 2 és a vietnami mintában 10–20% közötti, míg a ny-bengáli indiai mintában mindössze 6,4% összes-P₂O₅-tartalmat mértünk (2. táblázat). A nagy P₂O₅-tartalmú üledékes nyersfoszfátokban az apatit a domináló ásvány (90% körüli), míg az alacsonyak általában kevesebb (40–50%) apatit mellett 20–30% kvarcot tartalmaznak (TRUONG & ZAPATA, 2002). Ezekből a nyersfoszfátokból a kvarc egy részét eltávolítják, hogy magasabb legyen P₂O₅-tartalmuk, gazdaságos legyen az őrlésük, szállításuk (KHASAWNEH & DOLL, 1978). Ezt a határt általában 20% P₂O₅-tartalomnál adják meg, de az Európai Unió szabványok például ennél nagyobb, minimum 25% P₂O₅-tartalmat írnak elő.

A szemcsenagyság hatását a nyersfoszfát összes-P₂O₅-tartalmára a 2. és 3. táblázat mutatja. Összehasonlítva a nyersfoszfátok 160 µm feletti és alatti részecskéinek összes-P₂O₅-tartalmát, a szemcseméret csökkenésével – néhány eset kivételével – változást, többnyire csökkenést tapasztaltunk. Ez a csökkenés szignifikáns volt mindhárom magmás nyersfoszfátnál, az üledékes nyersfoszfátok közül pedig az észak-amerikai, szenegáli 1 és 2, tunéziai, mexikói, indiai Uttar és Udaipur, ciklon 1 és 2 mintáknál. A minták többségétől eltérően a floridai, togoi, indiai Matthya nyersfoszfát és a hyperfoszfát P₂O₅-tartalmánál a szemcseméret csökkenésével kismértékű, a vietnami mintánál pedig szignifikáns növekedést tapasztaltunk.

A nyersfoszfátok P-tartalma nem vízoldható, így az agronómiai hatékonyság szempontjából nem az összes-P₂O₅-tartalom az irányadó, hanem annak különböző oldószerekben (2%-os hangyasav, 2%-os citromsav és semleges ammónium-citrát oldat) történő oldhatósága (kémiai reaktivitása). Ha azonos oldószert alkalmazunk a nyersfoszfátok reaktivitásának összehasonlításánál, az oldott P₂O₅-mennyiséget a nyersfoszfát egységnyi tömegére, valamint az egységnyi tömegű nyersfoszfát összes-P₂O₅-tartalmára is vonatkoztathatjuk. A 2. táblázatból viszont látható, hogy ha az oldott P₂O₅-ot az összes-P₂O₅ százalékában fejezzük ki (b oszlop), a gyenge minőségű (alacsony összes P₂O₅-tartalmú) indiai (ny-bengáli) nyersfoszfát oldhatósága például a többi nyersfoszfáthoz viszonyítva irreálisan nagy értékeket mutat mindhárom kivonószert esetén. Azonos oldhatóság esetén (pl. hangyasavban a szenegáli 1 és a ciklon, citromsavban az algériai és a tunéziai, valamint a semleges ammónium-citrátban az indiai ny-bengáli és az indiai Matthya Pradesh minták) pedig a kisebb összes-P₂O₅ tartalmú nyersfoszfátok mutatnak nagyobb reaktivitást. Így, ha nagyon különböző minőségű (összes-P₂O₅-tartalmú) nyersfoszfátok oldhatóságát hasonlítjuk össze, célszerűbb az oldott P₂O₅-ot a nyersfoszfát tömegére vonatkoztatva megadni (HAMMOND et al., 1986; CHIEN & HAMMOND, 1978; BRAITHWAITE et al., 1990; CHIEN, 1993). TROUNG (2004) az oldhatósággal együtt az összes-P₂O₅-tartalom megadását is javasolja.

A vizsgált nyersfoszfátokból hangyasavval, citromsavval és semleges ammónium-citrát oldattal kioldott foszfor mennyiségét a minta eredete, szemcsenagysága, fajlagos felülete és az oldószer kémiai természete is befolyásolta (2. táblázat). A fizikai és kémiai tulajdonságoknak megfelelően a magmás eredetű nyersfoszfátok oldhatósága minden oldószerben kisebb volt, mint az üledékeseké. LEON és munkatársai (1986) 160 μm -nál kisebb szemcseméretű nyersfoszfátok oldhatósági vizsgálatainál a braziliai magmás nyersfoszfátok hangyasav- és citromsav-oldhatóságát az általunk vizsgált magmás nyersfoszfátok oldhatóságához hasonlóan 5% alattinak, semleges ammónium-citrát-oldhatóságát pedig 1% alattinak találták. Számos vizsgálatban ezekben az oldószerekben az általunk is vizsgált üledékes tunéziai (gafsa), floridai, é-karolinai, marokkói, togoi, kínai 1 és vietnami nyersfoszfátok oldhatóságára eredményeinkhez közel azonos értékeket kaptak (LEON et al., 1986; KPOMBLEKOU et al., 1991; ZAHARAH & SHARIFUDDIN, 2002).

Egyes nagy fajlagos felületű ($14\text{--}23 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) üledékes nyersfoszfátok (algériai, texasi, é-karolinai, Hyper, tunéziai) 160 μm szemcseméret alatti frakciójának P-oldhatósága általában mindhárom oldószerben jó. A $20 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ fajlagos felületű fini nyersfoszfát P-tartalma hasonlóan jól oldódik hangyasavban és citromsavban, de a semleges ammónium-citrát oldatban nem (2. táblázat). A szintén $20 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ fajlagos felületű indiai (Ny-Bengál) nyersfoszfát P-tartalma viszont sokkal kevésbé oldódott mindhárom oldószerben. Hasonlóképpen rossz a $17,5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ fajlagos felületű vietnami nyersfoszfát oldhatósága. A közel azonos fajlagos felületű floridai, ill. marokkói ($12,7$, ill. $12,0 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) nyersfoszfát eltérően oldódott a hangyasavban és a citromsavban. Az elmondottakkal összhangban a nyersfoszfátok fajlagos felülete és P_2O_5 -tartalmának különböző oldószerekben (2%-os hangyasav, 2%-os citromsav és semleges ammónium-citrát oldat) mért oldhatósága (melyet a nyersfoszfát egységnyi tömegére vonatkoztattunk) között gyenge összefüggést kaptunk. A 27 nyersfoszfátminta 160 μm feletti és 160 μm alatti frakciójánál, valamint a hat kiemelt nyersfoszfát (3. táblázat) minden egyes frakciójánál a fajlagos felület és a P-oldhatóság közötti összefüggések a hangyasav ($r^2 = 0,41\text{--}0,5$) > citromsav ($r^2 = 0,28\text{--}0,40$) > semleges ammónium-citrát oldat ($r^2 = 0,14\text{--}0,33$) sorrendet követték. Az összefüggések szorossága jobb lett, ha az oldószer által kioldott P_2O_5 -mennyiséget az egységnyi tömegű nyersfoszfát összes- P_2O_5 -tartalmára vonatkoztatva adtuk meg. Ekkor a hangyasav esetén $r^2 = 0,65\text{--}0,66$, a citromsav esetén $r^2 = 0,54\text{--}0,67$ és a semleges ammónium-citrát oldatot alkalmazva $r^2 = 0,25\text{--}0,50$ volt.

A szemcsenagyság (160 μm felett és alatt) hatását a nyersfoszfátok P-tartalmának oldhatóságára a 2. táblázat mutatja. A nyersfoszfát P-tartalmának 2%-os hangyasav- és citromsav-oldhatósága a részecske méretének csökkenésével azoknál a mintáknál, ahol az összes- P_2O_5 -tartalomban is nagyobb mértékű csökkenés volt megfigyelhető (finnországi, mexikói, indiai Uttar, és Udaipur, cyklon 1 és 2), általában csökkent. Ezeknél a mintáknál viszont a semleges ammónium-citrátban történő P-oldhatóságra a részecske nagyságának nem volt hatása. Az algériai, floridai, texasi, é-karolinai, szenegáli 2 és tunéziai nyersfoszfát P-tartalma mindhárom alkalmazott oldószerben oldhatóság-növekedést mutatott a szemcseméret csökkenésével, a 160 μm feletti és alatti frakciót összehasonlítva. A többi mintánál a részecske méretének csökkenése nem, vagy csak igen kismértékben növelte az oldha-

tóságot. Az irodalomban a részecske méretének hatásáról a P-tartalom oldhatóságára kevés adat található. CARO és HILL (1956) a részecske méretének csökkenésével kis mértékű, de folyamatos növekedést tapasztalt az általunk is vizsgált floridai, é-karolinai, és a tunéziai nyersfoszfát semleges ammónium-citrátban történő oldódásakor. CHIEN (1993) semleges ammónium-citrátot és 2%-os citromsavat használva kivonószerként, az é-karolinai nyersfoszfát oldhatósága és a szemcseméret csökkenése között pozitív összefüggést talált.

A vizsgált oldószerek egy adott nyersfoszfátból eltérő mennyiségű P_2O_5 -ot oldottak hangyasav > citromsav > semleges ammónium-citrát oldat sorrendben (2. táblázat). Ez arra vezethető vissza, hogy az egyes oldószerek nem azonos mértékben oldják a különböző P-ásványokat (RAJAN et al., 1992; CHIEN, 1993; WATKINSON, 1994). A 27 nyersfoszfátminta 160 μm feletti és 160 μm alatti frakciójánál RAJAN és munkatársaihoz (1992) hasonlóan a 2%-os hangyasav és a 2%-os citromsavval kioldott P_2O_5 -mennyiségek között találtuk a legjobb összefüggést (160 μm felett: $r^2 = 0,90$ és 160 μm alatt $r^2 = 0,86$). A többi esetben jóval gyengébb korrelációt kaptunk. A 2%-os citromsavval és a semleges ammónium-citrát oldattal kioldott P_2O_5 -mennyiségek között a 160 μm feletti frakciónál $r^2 = 0,48$, a 160 μm alattiánál $r^2 = 0,63$, míg a 2%-os hangyasav és a semleges ammónium-citrát oldattal kivont P_2O_5 esetén: $r^2 = 0,30$, ill. 0,45 volt csak. RAJAN és munkatársai (1992) szerint az összefüggések szorosságának csökkenését a kevésbé reaktív nyersfoszfátok okozzák.

A nyersfoszfátok közvetlen P-trágyaként való alkalmazásához nincs egységesen elfogadott útmutató reaktivitásuk értékelésére. A különböző oldószerekben történő oldhatóságuk alapján reaktív és nem reaktív csoportba való felosztásuk önkényes, és a világon nem egységes. Új-Zélandon és Ausztráliában például ezt a határt a 2%-os citromsav-oldható P_2O_5 -tartalom alapján ítélik meg (30%-nál), míg az Európai Unióban a 2%-os hangyasav-oldható P_2O_5 -tartalom alapján (55%-nál). DIAMOND (1979) mindhárom kivonószerbeni oldhatóságukat figyelembe véve már három kategóriát állított fel (kicsi, közepes és nagy reaktivitású). HAMMOND ÉS LEON (1983) viszont csak a semleges ammónium-citrát oldattal kivont P-tartalmat használták, de mellette a nyersfoszfátok relatív agronómiai hatásosságát is figyelembe vették osztályozásukhoz. Ők Diamondtól eltérő határokat alkalmazva még egy igen kicsi oldhatóságú kategóriát is alkalmaztak. TROUNG és ZAPATA (2002) mindhárom kivonószerbeni P_2O_5 -oldhatóságuk, valamint külön a hangyasav-oldhatóságuk alapján négy-négy kategóriába sorolták az általuk vizsgált 28 nyersfoszfátmintát. Bármelyik osztályozást vesszük figyelembe az algériai, é-karolinai, izraeli (Arad) és a tunéziai minta mindig a legreaktívabb csoportba sorolható.

Hazánkban KRÁMER (1962, 1963) és BÉSANNÉ (1992) vizsgálták a nyersfoszfátok oldhatósági viszonyait. KRÁMER (1962, 1963) az üledékes eredetű Hyperfoszfát és Cyklonfoszfát, valamint magmás eredetű Kola nyersfoszfát oldhatóságát vizsgálta 2%-os citrom-, ill. hangyasavban és Komplexon III-ban. A nyersfoszfátok fajlagos összes felületével összhangban az üledékes nyersfoszfátok oldhatósága volt a nagyobb. BÉSANNÉ (1992) az észak-karolinai nyersfoszfát összes-P-tartalmának 0,3%-át találta vízben oldhatónak, 36,8%-át citromsav-oldhatónak. Méréseik szerint

az izraeli Arad nyersfoszfát P-tartalmának szintén 0,3%-a volt vízoldható, 67,7 %-a pedig citromsav-oldható.

A nyersfoszfátok különböző extrakciós módszerekkel megállapított reaktivitása alkalmas egymás közötti összehasonlításokra, a relatív hatásosság jellemzésére, közvetlen alkalmazhatóságuk, agronómiai potenciáljuk megítélésére, de ezek az eredmények nem jelzik a nyersfoszfátok ún. felvehető P-tartalmát (LEON et al., 1986).

A nyersfoszfátok potenciálisan toxikus elem tartalma

A vizsgált nyersfoszfátmintákban a Hg-mennyisége a kimutathatósági határ alatt volt. Irodalmi adatokkal egyezően (VAN KAUWENBERG, 1997) a magmás nyersfoszfátok (finnországi, d-afrikai és a Kola) nehézfém- és potenciálisan toxikus elem

4. táblázat

A vizsgált nyersfoszfátok 160 µm alatti frakciójának elemtartalma
(65 ww% HNO₃ és 30 ww% H₂O₂ elegyével történő roncsolása után)

(1) Nyersfoszfát eredete	Cd	Ni	Pb	Co	Cr	Mn	Zn	Sr	As	Al
	mg·kg ⁻¹									
	%									
Algéria	14,4	8,2	4,2	0,7	142	38	139	1589	3,8	0,3
Florida	4,6	14,5	11,9	5,4	84,9	152	58,8	730	9,1	0,8
Texas	48,3	12,4	3,6	0,3	82,8	19	325	2063	10,7	0,2
Finnország (M)	0,4	0,8	5,5	0,8	1,7	227	3,4	5673	KA	0,1
D-Afrika (M)	KA	4	24,9	2,6	7,9	45	3,9	4222	KA	0,1
É- Karolina	45,6	12,2	3,7	0,5	85,2	9	343	1846	11,6	0,2
Togo	55,9	14	7,7	0,8	91,4	96	265	407	9,5	0,5
Szenegál 1	93,0	36,6	5,6	3,3	128	96	510	780	1,6	0,9
Szenegál 2	113	49,1	4,1	5,6	119	175	502	637	1,0	0,6
Tunézia (Gafsa)	7,2	3,1	2,2	0,3	129	19	69,4	1603	2,1	0,2
Marokkó	51,2	39	2,9	KA	215	KA	505	1705	2,4	0,1
Mexikó	19,3	11,9	6,3	0,9	87,3	306	123	728	2,5	0,5
India (Ny- Bengál)	3,5	139	154	54,2	54,7	7830	249	1667	29,5	1,4
India (Uttar Pradesh)	3,4	61,9	16,2	11,4	71,4	422	70,3	622	7,3	0,8
India (Matthya Prad.)	0,6	10,0	12,7	3,4	4,9	549	74,5	231	4	0,4
India (Udaipur)	0,3	8,2	16,1	2,7	5,1	826	34,5	183	6,8	0,4
Vietnam	0,2	489	17,6	28,3	284	3067	34,5	731	7,5	0,8
Kínai 1	KA	7,4	18,8	0,5	31	378	54,9	558	12,6	0,4
Kínai 2	KA	6,8	7,6	2,3	9	581	54,9	496	12,6	0,4
Hyperfoszfát 1	5,0	13,5	12,4	1,1	63,1	79	150	1017	5,2	0,2
Kola (M)	KA	0,7	6,3	1,2	1,4	153	11,5	19035	KA	0,3
Fini	45,2	9,4	2,8	0,6	151	12	353	1627	0,9	0,4
Cyklonfoszfát 1	27,7	82,4	3,7	0,6	186	5	425	1182	4,4	0,2
Hyperfoszfát 2	28,8	28,3	14,9	1,8	252	78	341	2194	11,4	0,8
Cyklonfoszfát 2	27,5	55,2	2,9	0,5	180	71	355	1143	3,2	0,2
Izrael (Arad)	7,8	19,2	18,5	0,3	138	4	294	682	21,8	0,2
É-Afrika	12,3	21,6	2,3	KA	104	10	491	1580	3,4	0,1
a) Átlag	22,8	42,9	14,4	4,8	100	565	216	2035	6,9	0,4

tartalma sok esetben (Cd, Ni, Cr, Zn) jóval kisebb volt, mint az üledékeseké (4. táblázat). Sr-tartalmuk viszont igen nagy, különösen a Kola nyersfoszfáté (19035 mg·kg⁻¹). A hazai szuperfoszfátgyártás alapanyagaként hosszú évekig szolgáló Kola nyersfoszfát a Sr-tartalmától eltekintve a vizsgált minták között az egyik legkisebb szennyezettségű volt. Az üledékes nyersfoszfátokénál is (az indiai ny-bengáli minta kivételével) nagyobb volt viszont a d-afrikai nyersfoszfát Pb-tartalma. VAN KAUWENBERGH (1997) nagyszámú nyersfoszfát vizsgálatok az találta, hogy a magmás nyersfoszfátok kétszer annyi Pb-t tartalmaznak, mint az üledékesek.

A vizsgált üledékes minták átlagos szennyezettsége: Cd: 25,6, Ni: 48,0, Pb: 14,7, Co: 5,2, Cr: 13, Mn: 618, Zn: 243, Sr: 1083, As: 7,7 mg·kg⁻¹ és Al: 0,46% volt, de származási helyük függvényében egy-egy elem koncentrációja igen széles skálát ölel fel, sőt egy adott országon belül is nagy változatosságot mutat (India és Kína) (4. táblázat). Az üledékes nyersfoszfátok között a legkevesebb szennyező anyagot tartalmazzák az indiai Matthya és Udaipur Pradesh minták. A másik két indiai (Uttar és Ny-Bengál) nyersfoszfát Cd- és Cr-tartalma szintén alacsony (<3,5 mg Cd·kg⁻¹ és <55 mg Cr·kg⁻¹), de a többi elem szempontjából (Ni, Pb, Co, As, Al) már szennyezettek (4. táblázat). A vietnami minta kis Cd-tartalom mellett kiemelkedően sok nikkelt, kobaltot és krómot tartalmaz. A nagyobb összes-P₂O₅-tartalmú üledékes nyersfoszfátok között a floridai < izraeli (<10 mg·kg⁻¹) < tunéziai < é-afrikai < algériai < mexikói (< 20 mg·kg⁻¹) minták Cd-koncentrációja a legkisebb, és a szenegáli mintáké a legnagyobb (93, ill. 113 mg·kg⁻¹). 100 mg·kg⁻¹ alatti Cr-koncentrációt mértünk a floridai, texasi, é-karolinai, togói, szenegáli 1, mexikói nyersfoszfátban.

Az üledékes nyersfoszfátok Cd-tartalma (eltérően az összes-P₂O₅-tartalom változásától) a részecskeméret csökkenésével többnyire kismértékű, de folyamatos növekedést mutatott (5. táblázat).

A nyersfoszfátok nehézfém- és potenciálisan toxikus elem tartalmát nagyon sokan vizsgálták (SYERS et al., 1986; MCLAUGHLIN et al., 1996; ADRIANO, 2001), számszerű összevetésük azonban csak akkor lehetséges, ha pontosan ismerjük az eredetüket, mivel a szennyezettség egy adott országon belül területenként, és egy adott bányán belüli termelésnél is változhat bizonyos határok között. VAN KAUWENBERGH (1997) 38 üledékes nyersfoszfát-lelőhely 207 mintájának analízise alapján a következő átlagos (világátlag) szennyezettséget találta: Cd: 20,8, Pb: 8,4, Cr: 129,2, As: 13,2, és Hg: 0,4 mg·kg⁻¹.

A tervezett tenyészvény-kísérlethez a hyperfoszfátot, az algériai, é-karolinai, floridai, marokkói és szenegáli nyersfoszfátot választottuk ki, melyek reaktivitásukban, P-tartalmukban és potenciálisan toxikus elem tartalmukban is széles skálát ölelnek fel. Kiválasztásuknál figyelembe vettük a korábbi hazai és külföldi tapasztalatokat. Hazánkban az 1960-as évektől csak a hyper védjeggyel ellátott é-afrikai nyersfoszfátot forgalmazzák. Az algériai nyersfoszfáttal közel egy évtizede széles körű vizsgálatot végeztünk (OSZTOICSNÉ et al., 1997, 2001). Agronómiai hatásossága a külföldi tapasztalatokkal megegyezően (MAHISARAKUL & PAKKONG, 2002; MAHISARAKUL et al., 2002) savanyú talajokon jónak bizonyult, de Cd- és Cr-tartal-

5. táblázat
A nyersfoszfátok Cd-tartalma ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) a szemcseméret függvényében

(1) A nyersfoszfát eredete	(2) A nyersfoszfát részecske mérete, μm				
	> 160	< 160	160–90	90–63	< 63
Algéria	11,4	14,4	13	14,9	15,3
Florida	4,5	4,6	4,4	4,8	5,4
Texas	42	48,3	50,2	*	–
É- Karolina	40,6	45,6	43,8	48,5	38,5
Togo	49,2	55,9	51,7	*	*
Szenegál 1	92,1	93,0	*	*	92,9
Szenegál 2	97,6	113	102	103	*
Tunézia (Gafsa)	6,2	7,2	6,9	8,1	–
Marokkó	42,5	51,2	50,6	*	–
Mexikó	17,3	19,3	18	*	–
India (Ny-Bengál)	2,6	3,5	2,7	2,8	3,5
India (Uttar prad.)	1,7	3,4	2,0	2,7	3,1
India (Matthya Prad.)	0,1	0,6	0,1	0,1	*
Vietnám	5,1	4,8	4,7	4,2	5,4
Hyperfoszfát 1	4,7	5,0	5,8	4,9	4,7
Fini	–	45,2	*	40,6	43,5
Cyklonfoszfát 1	12,1	27,7	15,1	23,7	31,7
Hyperfoszfát 2	33,6	28,8	*	27,6	27,1
Cyklonfoszfát 2	15,6	27,5	14,9	21,7	30,4
Izrael (Arad)	7,3	7,8	7,2	*	*
É-Afrika	–	12,3	11,5	*	*

* ebből a frakcióból nem volt vizsgálat, – = nem volt 160 μm feletti, ill. 63 μm alatti frakció

ma miatt hazánkban nem került forgalomba. A nyersfoszfátok közül a P- hatékonyság vizsgálatához irodalmi adatok szerint világszerte széles körben alkalmazzák az é-karolinai nyersfoszfátot, sőt a nyersfoszfátok között mint standardot használják (MAHISARAKUL & PAKKONG, 2002). Az algériai és az é-karolinai nyersfoszfát a különböző oldhatósági besorolás szerint igen reaktív (LEON et al., 1986; BOLAN et al., 2003). Számos irodalmi adat található a közepesen reaktív floridai és marokkói, valamint a kevésbé reaktív szenegáli nyersfoszfát agronómiai hatékonyságára is (LEON et al., 1986).

A fenti nyersfoszfátok kiválasztásánál tehát fontos szempont volt, hogy mind P-oldhatóságuk, mind szennyezettségük egymástól eltérő legyen. A tenyészedény-kísérletben ugyanis a kiválasztott nyersfoszfátokat agronómiai és környezetvédelmi szempontból is értékelni kívántuk. Természetesen a nagyszámú tenyészedény-kísérlethez elegendő mennyiségben kellett, hogy rendelkezésre álljanak.

Összefoglalás

A világ különböző helyeiről származó nyersfoszfátok közvetlen P-trágyakénti alkalmazhatóságának megítéléséhez fizikai és kémiai tulajdonságaik, így szemcseméret szerinti összetételük, fajlagos felületük, összes- (65% HNO₃ és 30% H₂O₂ elegye), 2%-os hangyasav-, 2%-os citromsav- és semleges ammónium-citrát- oldható P₂O₅-tartalmuk, valamint potenciálisan toxikus elem tartalmuk alapján összehasonlító vizsgálatukat végeztük el.

Szemcseméret szempontjából a minták igen heterogének voltak. Méret szerinti megoszlásuk alapján arra következtettünk, hogy további feldolgozás nélkül csak néhány minta alkalmas közvetlen P-trágyázásra. A magmás nyersfoszfátok átlagos összes-P₂O₅-tartalma nagyobb, mint az üledékeseké. Az üledékes nyersfoszfátok 160 µm-nél kisebb szemcseméretű frakciójában az összes-P₂O₅-tartalom 6,4–33% volt. Az Európai Unió szabványnak, mely a nyersfoszfátokra minimum 25% összes-P₂O₅-tartalmat ír elő, a vizsgált üledékes minták fele felelt meg. A nyersfoszfátok 160 µm feletti és alatti frakciójának összes-P₂O₅-tartalma a szemcseméret csökkenésével néhány eset kivételével változást mutatott, többnyire csökkent. Ez a csökkenés szignifikáns volt mindhárom magmás nyersfoszfátnál, az üledékes nyersfoszfátok közül pedig az é-karolinai, szenegáli 1 és 2, tunéziai, mexikói, indiai Uttar és Udaipur, Cyklon 1 és 2 mintáknál.

A vizsgált nyersfoszfátokból kioldott P-mennyiség a 2%-os hangyasav, 2%-os citromsav és semleges ammónium-citrát oldat sorrendet követte. A fizikai és kémiai tulajdonságoknak megfelelően a magmás eredetű nyersfoszfátok P-tartalmának oldhatósága minden oldószerben kisebb volt, mint az üledékeseké. A nagy fajlagos felületű üledékes minták P-tartalma egy kivételével jól oldódott mindhárom kivonószerben, de az összes üledékes mintára elvégezve a regressziós számítás, a fajlagos felület és az oldhatóság között gyenge-közepes összefüggést kaptunk.

A nyersfoszfátok szemcseméretének csökkenése (a 160 µm feletti és alatti frakciót összehasonlítva) P-tartalmuk oldhatóságát a minták egy részénél nem, vagy csak igen kismértékben növelte az alkalmazott oldószerekben. Az algériai, floridai, texasi, é-karolinai, szenegáli 2, tunéziai nyersfoszfátok P-tartalma viszont mindhárom oldószerben jelentősebb oldhatóság növekedést mutatott. Azoknál a mintáknál pedig, ahol a szemcseméret csökkenésével az összes-P₂O₅-tartalomban nagyobb mértékű csökkenés volt megfigyelhető (finnországi, mexikói, indiai Uttar és Cyklon 1 és 2), csökkent a 2%-os hangyasav- és citromsav-oldhatóság. Az igen szigorú EU szabvány alapján, mely a nyersfoszfátok reaktivitására a határt a 2%-os hangyasav oldhatóság alapján 55% P₂O₅-tartalomnál vonja meg, a vizsgált üledékes minták közül az algériai, texasi, é-karolinai, tunéziai, marokkói, Hyper 1 és az é-afrikai nyersfoszfát ítéltető reaktívnak.

Szennyező anyagok szempontjából a magmás nyersfoszfátok nehézfém- és potenciálisan toxikus elem tartalma sok esetben (Cd, Ni, Cr, Zn) jóval kisebb, mint az üledékeseké, Sr-tartalmuk viszont nagyobb. A vizsgált üledékes minták átlagos szennyezettsége: Cd: 25,8, Ni: 48,7, Pb: 14,7, Co: 5,3, Cr: 109, Mn: 618, Zn: 250, Sr: 1083, As: 7,6 mg·kg⁻¹, Al: 0,45%, de származási helyük függvényében egy-egy

elem koncentrációja igen változó, sőt egy adott országon belül is nagy eltérések mutatkozhatnak. Az üledékes nyersfoszfátok Cd-tartalma (eltérően az összes-P₂O₅-tartalom változásától) a részecskeméret csökkenésével kismértékű, de folyamatos növekedést mutatott.

A tervezett tenyészedény-kísérlethez algériai, é-karolinai, floridai, marokkói és szenegáli nyersfoszfátot, valamint a Hyperfoszfátot választottuk ki, melyek reaktivitásukban, P₂O₅-tartalmukban és potenciálisan toxikus elem tartalmukban is széles skálát ölelnek fel, mivel ezeket a nyersfoszfátokat mind agronómiai, mind környezetvédelmi szempontból értékelni kívántuk.

A dolgozat a T038046 sz. OTKA pályázat támogatásával készült.

Kulcsszavak: nyersfoszfát, fajlagos felület, oldhatóság, reaktivitás

Irodalom

- ADRIANO, D. C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2nd ed. Springer. New York.
- BÉSÁN J.-NÉ, 1992. Nyersfoszfát bázisú műtrágyák szerepe a gazdaságos műtrágyázásban. Agrofórum 1992/1. Különszám. 41–43.
- BRAITHWAITE, A. C., EATON, A. C. & GROOM, P. S., 1989. Some factors associated with the use of the extractants 2% citric acid and 2% formic acid as estimators of available phosphorus in fertilizer products. Fert. Res. **19**. 175–181.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. & TELLER, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of American Chemical Society. **60**. 309–319.
- CARO, J. H. & HILL, W. L., 1956. Characteristics and fertilizer value of phosphate rock from different fields. J. Agric. Food Chem. **4**. 684–687.
- CHIEN, S. H., 1977. Thermodynamic considerations on the solubility of phosphate rock. Soil Sci. **123**. 117–121.
- CHIEN, S. H. & BLACK, C. A., 1976. Free energy of formation of carbonate apatites in some phosphate rocks. Soil Sci. Soc. Am. J. **40**. 234–239.
- CHIEN, S. H. & HAMMOND, L. L., 1978. A comparison of various laboratory methods for predicting the agronomic potential of phosphate rocks for direct application. Soil Sci. Soc. Am. J. **42**. 935–939.
- CHIEN, S. H., 1993. Solubility assessment for fertilizer containing phosphate rock. Fert. Res. **35**. 93–99.
- CHIEN, S. H., 2002. Evaluation of available phosphorus and cadmium associated with phosphate rock for direct application. In: Assessment of Soil Phosphorus Status and Management of Phosphatic Fertilisers to Optimise Crop Production. (Eds.: ZAPATA, F. & SIKORA, F.) IAEA–TEDOC-1272. 450–467. IAEA. Wien.
- CHIEN, S. H., 2004. Secondary nutrients, micronutrients, liming effect, and hazardous elements associated with phosphate rock use. 76–83. In: Use of Phosphate Rocks for Sustainable Agriculture. (Eds.: ZAPATA, F. & ROY, R. N.) FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin No. 13. 76–83. FAO. Rome.

- DIAMOND, R. B., 1979. Views on marketing of phosphate rock for direct application. In: Seminar on Phosphate Rock for Direct Application. Special Publication SP-1. 27–34. IFDC. Muscle Shoals, USA.
- GREGG, S. J. & SING, K. S. W., 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd ed. Academic Press. London.
- HAMMOND, L. L., CHIEN, S. H. & MOKWUNYE, A. U., 1986. Agronomic value of unacidulated and partially acidulated phosphate rocks indigenous to the tropics. *Adv. Agron.* **40**. 89–140.
- HAMMOND, L. L. & LEON, L. A., 1983. Agronomic effectiveness of natural and altered phosphate rock from Latin America. In: 3rd IMPHOS International Congress on Phosphorus Compounds. 503–518. Brussels.
- KHASAWNEH, F. E. & DOLL, E. C., 1978. The use of phosphate rock for direct application. *Adv. Agron.* **30**. 159–206.
- KPOMBLEKOU, A. & TABATABAI, M., 1994. Metal contents of phosphate rocks. *Commun Soil Sci. Plant Anal.* **26**. 2781–2882.
- KPOMBLEKOU, K. et al., 1991. Greenhouse evaluation of phosphate fertilizers produced from Togo phosphate rock. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **22**. 63–73.
- KRÁMER M., 1962. Adatok az északafrikai (Hyper) és izraeli (Cyklon) foszfátok műtrágyahatásáról. I. Szemcsefinomság és fajlagos felület vizsgálata. *Agrokémia és Talajtan.* **11**. 345–354.
- KRÁMER M., 1963. Adatok az északafrikai (Hyper) és izraeli (Cyklon) foszfátok műtrágyahatásáról. II. Az oldhatóság laboratóriumi vizsgálata. *Agrokémia és Talajtan.* **12**. 275–283.
- LEHR, J. R. & MCCLELLAN, G. H., 1972. A Revised Laboratory Reactivity Scale for Evaluating Phosphate Rocks for Direct Application. Bull. Y-43. Nat. Fert. Develop. Center. TVA. Muscle Shoals, USA.
- LEHR, J. R., 1980. Phosphate raw materials and fertilizers: I. A look ahead. In: *The Role of Phosphorus in Agriculture*. (Eds.: KHASAWNEH, F. E., SAMPLE, E. C. & KAMPRATH, E. J.) 81–120. ASA–CSSA–SSSA. Madison, WI.
- LEON, L. A., FENSTER, W. E. & HAMMOND, L. L., 1986. Agronomic potential of eleven phosphate rocks from Brazil, Colombia, Peru and Venezuela. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**. 798–802.
- MAHISARAKUL, J. & PAKKONG, P., 2002. The use ³²P radioisotope techniques for evaluating the relative agronomic effectiveness of phosphate rock materials in a soybean–maize crop rotation in acid soils of Thailand. In: *Assessment of Soil Phosphorus Status and Management of Phosphatic Fertilisers to Optimise Crop Production*. (Eds.: ZAPATA, F. & SIKORA, F.) 237–249. IAEA-TEDOC-1272. Wien.
- MAHISARAKUL, J., MULLINS, G. L. & CHIEN, S. H., 2002. The use radioactive ³²P technique to study phosphate rock dissolution in acid soils. In: *Assessment of Soil Phosphorus Status and Management of Phosphatic Fertilisers to Optimise Crop Production*. (Eds.: ZAPATA, F. & SIKORA, F.) 256–264. IAEA-TEDOC-1272. Wien.
- MCCLELLAN, G. H. & GREMILLION, L. R., 1980. Evaluation of phosphate raw materials. In: *The Role of Phosphorus in Agriculture*. (Eds.: KHASAWNEH, F. E., SAMPLE, E. C. & KAMPRATH, E. J.) 42–80. ASA–CSSA–SSSA. Madison, WI.

- MCLAUGHLIN, M. J. et al., 1996. Review: The behavior and environmental impact of contaminants in fertilizers. *Aust. J. Soil Res.* **34**, 1–54.
- Methods for the Analysis of Fertilizers. 1977. Official Journal of the European Communities, 1977. No. L 213/5. Annex II., 22. 08.77. 62–77.
- MORTVEDT, J. J. & BEATON, J. D., 1995. Heavy metal and radionuclide contaminants in phosphate fertilizers. In: *Phosphorus in the Global Environment. Transfers, Cycles and Management.* (Ed.: TIESSEN, H.) 93–105. SCOPE. Wiley & Sons, Ltd. New York.
- OSZTOICS A.-NÉ, CSATHÓ P. & NÉMETH T., 1997. Az algériai nyersfoszfát és a szuperfoszfát hatásának vizsgálata. I. A foszfortrágyák összehasonlító vizsgálata a tavaszi árpa termésére és foszfortartalmára tenyészedény-kísérletben különböző talajokon. *Agrokémia és Talajtan.* **46**, 289–310.
- OSZTOICS, A.-NÉ et al., 2001. Az algériai nyersfoszfát és a szuperfoszfát hatásának vizsgálata. II. A foszfortrágyák hatása a vörös here termésére és foszfortartalmára tenyészedény-kísérletben. *Agrokémia és Talajtan.* **50**, 247–266.
- RAJAN, S. S. S., CASANOVA, S. & TROUNG, B., 2004. Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rocks, with a case-study analysis. In: *Use of Phosphate Rocks for Sustainable Agriculture.* (Eds.: ZAPATA, F. & ROY, R. N.) FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin No. 13. 41–57. FAO. Rome.
- RAJAN, S. S. S. et al., 1992. Extractable phosphorus to predict agronomic effectiveness of ground and unground phosphate rocks. *Fert. Res.* **32**, 291–302.
- SCHERER, H. W., 2005. Fertilizers and fertilization. In: *Encyclopedia of Soils in the Environment.* (Ed.: HILLEL, D.) II. 20–26. Elsevier. Amsterdam.
- SYERS, J. K. et al., 1986. Chemical and physical characteristics of phosphate rock material of varying reactivity. *J. Sci. Food Agric.* **37**, 1057–1064.
- TROUNG, B. J., 2004. Evaluation of phosphate rocks for direct application. In: *Use of Phosphate Rocks for Sustainable Agriculture.* (Eds.: ZAPATA, F. & ROY, R. N.) FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin No. 13. 27–40. FAO. Rome.
- TRUONG, B. J. & ZAPATA, F., 2002. Standard characterization of phosphate rock samples from the FAO/IAEA phosphate project. In: *Assessment of Soil Phosphorus Status and Management of Phosphatic Fertilisers to Optimise Crop Production.* (Eds.: ZAPATA, F. & SIKORA, F.) 9–23. IAEA-TEDOC-1272. Wien.
- VAN KAUWENBERGH, S. J., 1997. Cadmium and other minor elements in world resources of phosphate rock. *The Fertiliser Society.* 1–40. London. Proc. 400.
- VAN KAUWENBERGH, S. J. & MCCLELLAN, G. H., 2004. Characterization of phosphate rock. In: *Use of Phosphate Rocks for Sustainable Agriculture.* (Eds.: ZAPATA, F. & ROY, R. N.) FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin No. 13. 19–26. FAO. Rome.
- WATKINSON, J. H., 1994. A test for phosphate rock reactivity in which solubility and size are combined in a dissolution rate function. *Fert. Res.* **39**, 205–215.
- ZAHARAH, A. R. & SHARIFUDDIN, H. A. H., 2002. Phosphorus availability in acid tropical soil amended with phosphate rocks. In: *Assessment of Soil Phosphorus Status and Management of Phosphatic Fertilisers to Optimise Crop Production.* (Eds.: ZAPATA, F. & SIKORA, F.) 294–304. IAEA-TEDOC-1272. Wien.

Érkezett: 2005. szeptember 19.

Analysis of the Agronomic Efficiency of Rock Phosphate in a Pot Experiment. I. Laboratory Evaluation of Rock Phosphates

¹E. OSZTOICS, ¹P. CSATHÓ, ²K. LÁSZLÓ, ¹J. CSILLAG, ¹G. BACZÓ
and ¹L. RADIMSZKY

¹Research Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest and ²Department of Physical Chemistry, Budapest Technical University, Budapest

Summary

Comparative analyses were carried out on the physical and chemical properties of rock phosphates originating from various parts of the world in order to determine their suitability for direct use as P fertilizer. The properties tested were particle size, specific surface, P₂O₅ content soluble in 65% HNO₃ + 30% H₂O₂ (total), 2% formic acid, 2% citric acid and neutral ammonium citrate, and content of potentially toxic elements.

The samples were extremely heterogeneous as regards particle size, suggesting that only a few samples were suitable directly as P fertilizer without further processing. Rock phosphates of magmatic origin had higher total P₂O₅ content, on average, than those of sedimentary origin. In sedimentary rock phosphates 6.4–33% of the total P₂O₅ content was found in the fraction with a particle size of less than 160 µm. Half the sedimentary samples satisfied the EU standard, which stipulates a minimum total P₂O₅ content of 25% for rock phosphates. With a few exceptions, the total P₂O₅ content of rock phosphate fractions with a particle size of above 160 µm was generally greater than that of fractions with a particle size of below 160 µm. This difference was significant for all three magmatic rock phosphates and for the following sedimentary forms: N. Carolina, Senegal 1 and 2, Tunisia, Mexico, Uttar and Udaipur (India) and Cyklon 1 and 2.

The quantity of P extracted from the rock phosphates with various solvents decreased in the order 2% formic acid, 2% citric acid and neutral ammonium citrate. As expected from their physical and chemical properties, the solubility of the P content in magmatic rock phosphates was lower in all the solvents than that of sedimentary samples. With one exception, the P content of sedimentary samples with a high specific surface dissolved well in all three extractants, but if regression calculations were made for all the sedimentary samples only a weak to moderate correlation was found between the specific surface and the solubility.

A comparison of the >160 µm and <160 µm fractions indicated that in some samples a reduction in the particle size did not increase the solubility of the P content, or only to a slight extent, in the solvents applied. In rock phosphates from Algeria, Florida, Texas, N. Carolina, Senegal 2 and Tunisia, however, there was a considerable increase in solubility in all three solvents, while in samples where a reduction in particle size was associated with a substantial decrease in the total P₂O₅ content (Finland, Mexico, Uttar, Cyklon 1 and 2) there was a reduction in solubility in 2% formic and citric acids. On the basis of the extremely strict EU standard, which only considers rock phosphates to be reactive if they have a P₂O₅ content of 55% or more in 2% formic acid, only the samples

from Algeria, Texas, N. Carolina, Tunisia, Morocco, Hyper 1 and N. Africa can be classified as reactive.

As regards contaminants, magmatic rock phosphates often have far lower contents of heavy metals and potentially toxic elements (Cd, Ni, Cr, Zn) than sedimentary forms, but their Sr content is higher. The average contamination level in the sedimentary samples was: Cd: 25.8, Ni: 48.7, Pb: 14.7, Co: 5.3, Cr: 109, Mn: 618, Zn: 250, Sr: 1083, As: $7.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and Al: 0.45%, but depending on the site of origin the concentration of individual elements fluctuated widely, and there were even large variations within a given country. The Cd content of sedimentary rock phosphates exhibited a slight but continuous increase as the particle size declined, in contrast with the change in the total P_2O_5 content.

Rock phosphates from Algeria, N. Carolina, Florida, Morocco and Senegal, together with Hyperphosphate, were chosen for the pot experiment, as these represented a wide range of values for reactivity, P_2O_5 content and potentially toxic element content. These samples were analyzed from the agronomic and environment protection points of view.

Table 1. Particle size distribution of each fraction of the rock phosphate samples, %. (1) Origin of the rock phosphate. a) Mean. (2) Particle size of the rock phosphate, μm . Note: *Hyperphosphate 1 was obtained in granular form and was ground before analysis. M = magmatic rock phosphate.

Table 2. Changes in the specific surface ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), total P_2O_5 content and solubility in 2% formic or citric acid and neutral ammonium citrate (%) as a function of particle size (in the $>160 \mu\text{m}$ and $<160 \mu\text{m}$ fractions). (1) Origin of rock phosphate: see Table 1. (2) Specific surface. (3) Solubility, P_2O_5 %. (4) In 65% HNO_3 + 30% H_2O_2 (total P_2O_5). (5) In 2% formic acid. (6) In 2% citric acid. (7) In neutral ammonium citrate. Note: a: Per unit mass of rock phosphate; b: Per total P_2O_5 content of unit rock phosphate mass; - no $>160 \mu\text{m}$ fraction.

Table 3. Changes in the specific surface and total P_2O_5 content of the rock phosphate samples used in the pot experiment as a function of particle size. (1) Origin of rock phosphate. (2) Specific surface, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. (3) Total P_2O_5 content, %. (4) Rock phosphate particle size, μm .

Table 4. Element content of the $<160 \mu\text{m}$ fraction of the rock phosphates (after digestion with 65 w/w% HNO_3 + 30 w/w% H_2O_2). (1) see Table 1.

Table 5. Cd content ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) of the rock phosphates as a function of particle size. (1)–(2): see Table 1. Note: *: Fraction not tested; -: no >160 or $<160 \mu\text{m}$ fraction.