

Phosphorus Release Kinetics of Layer Double Hydroxides: Effect of pH and Divalent to Trivalent Cation Ratios in Mineral Structure

A. Hassanzadeh¹- M. Hamidpour^{2*}

Introduction

Layered double hydroxides (LDH) have gained considerable attention for their potential application in agriculture, serving as a slow release source of essential nutrients for plants. The appraisal of LDH as a favorable fertilizer is in the early development, and more studies on the nutrient release mechanism of LDH is needed to answer the question of how LDH could replace commercial fertilizers for providing the stable nutrients for plants. Although, several studies on the release of P from LDH exist in the literature, no information regarding ratios M^{2+}/M^{3+} in LDHs on phosphate release from LDHs is available. So, it is important to raise our knowledge about various parameters like pH and time on the solubility of LDHs. This study aimed to investigate the effects of pH and the ratio of divalent cation (M^{2+}) to trivalent cation (M^{3+}) on the kinetics release of P from Mg-Al-LDH.

Materials and Methods

All the chemical substances in this research, such as magnesium nitrate hexahydrate ($Mg-(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) and aluminum nitrate nonahydrate $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ were of analytical grade and obtained from Merck (USA). The solutions were made with decarbonated pure water without impurities (electrical resistivity = 18 M Ω cm). Two nitrate forms of Mg-Al-LDH were synthesized using the co-precipitation method at constant pH by varying the Mg/Al ratio (2:1 and 3:1) in the precursor solution. Briefly, 50 mL of 1M solution containing nitrate salt of divalent cations ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) and trivalent cations ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) in the appropriate ratio (2:1 and 3:1) were added simultaneously for 2h to 400 mL of 0.01M solution of sodium hydroxide while being stirred vigorously in a nitrogen atmosphere. The pH was kept at 9.5 by adding volumes of 3 M NaOH. Afterward, the material was ripened in the synthesis mixture for 2 h and centrifuged at 3000 rpm for 20 min. The precipitates were washed by three washing-centrifugation cycles with Milli-Q water and subsequently dried at 70 °C. In this study, LDH-P was made by ion exchange. The LDH-N were treated with 0.05 M KH_2PO_4 solutions at pH 7.2. The suspensions were shaken end-over-end for 24h, followed by centrifugation, washing, and drying as described above. After digesting the dried LDHs in aqua regia (3:1 HCl/ HNO_3), the total P concentration of the LDHs was determined. The chemical composition of the synthesized LDHs was determined by furnace atomic absorption spectrophotometry (SavantAA, GBC) after acid digestion (3:1 HCl/ HNO_3). Crystallization and morphology of the LDHs were characterized via scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The XRD patterns were prepared using an x-ray diffractometer (Panalytical x Pert Pro, Netherlands), at scan step time of 1s from $2\theta=5^\circ$ to $2\theta=70^\circ$ (40KV and 30 mA), and with a step size of 0.0260, which were used to identify the mineral phases. The phase purity was surveyed by comparing these XRD diagrams with those found in the literature. The SEM photographs were gained on a scanning electron microscope (Sigma VP, Germany). Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrum was done on a Nicolet iS10 FT-IR spectrometer by utilizing KBr pressed disk technique.

A batch study was done to determine the effect of different ratios of M^{2+}/M^{3+} in LDHs at different pH 6.0 and 8.0 on the release of P from LDHs. Briefly, 0.01 g of synthesized LDH were put in a centrifuge tube mixed with 10 ml of 0.03M KNO_3 at initial pH=6 and 8. Suspensions were shaken at a constant temperature (25 ± 0.5 °C) and agitation (180

1 and 2 -PhD student and Professor of Soil science, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Vali-e-Asr University of Rafsanjan

rpm) by using an incubator shaker for 8h. Phosphorus concentration in supernatant solutions was measured by vanadate yellow method at 470 nm wavelength.

In order to investigate the kinetics of phosphorus release, LDH-P1 (2:1) and LDH-P2 (3:1) were used at two initial pHs of 6 and 8. First, 0.012 g of LDH sample was placed in 120 ml of KNO₃ electrolyte solution (with ionic strength of 0.03 M) in an Erlenmeyer flask. The flasks were shaken for 5 to 1175 min by an incubator shaker at 100 rpm. Then the suspensions were centrifuged at a speed of 4000 rpm for 20 minutes and the phosphorus concentration was determined by the method described previously. All experiments were performed with three repetitions. Two equations (pseudo-second-order and parabolic diffusion) were used to fit the kinetics data.

Results and Discussion

According to the XRD patterns, the sharpness and reflection of diffraction planes (003) and (006) pertained to layer structures. The basal spacing as calculated by Bragg's law ($n\lambda = 2d \sin \theta$) were 7.94 and 8.0 Å for Mg-Al-NO₃ with M⁺²/M⁺³ 2:1, 3:1 respectively. The XRD patterns of the LDHs exhibited a distinct characteristic reflection (003), which indicated that the basal spacing decreased as the Mg/Al ratio decreased (higher AEC). In addition, the decreased basal spacing is linked with a decrease in the interlayer spacing. The different basal spacing of LDH are related to the layer charge density, the content of water, and the reorientation of anions in the interlayer of LDH. The intercalation of phosphate anions into Mg/Al LDH is in adaptation with the change toward lower 2θ angles of the (001) reflections corresponding to the expansion of the basal distance d₀₀₃ compared to the host Mg/Al-NO₃.

Two bands of FT-IR spectrums around 3470 and 1655 cm⁻¹ for all synthesized LDH materials designate stretching vibrations of the O-H group of hydroxide layers and the interlayer water molecules. The band vibration of phosphate was perceived at 1051 cm⁻¹ and 1064 cm⁻¹, reflecting the formation of inner-sphere surface complex (M-O-P) between dihydrogen phosphate ions and MgAl-LDH materials. It indicated that the phosphate exchange process may be resulted in the formation of bidentate and monodentate surface complexes. According to the SEM images, the well-crystallized and plate-like morphology were typical for layer double hydroxides. The results of the X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis showed, the only elements that existed in the LDH-N were Mg, Al, N, and O, whereas Mg, Al, P, and O were detected in the LDH-R. The results showed that increasing the pH from 6 to 8 in the presence of 0.03 M potassium nitrate background electrolyte led to an increase in phosphorus released from both types of LDH. For example, by increasing the initial pH of suspensions from 6 to 8, the amount of cumulative phosphorus released from LDH-P1 increased from 38.59 mg/kg to 41.91 mg/kg at equilibrium. In all studied pHs, phosphorus release from LDH-P1 in background electrolyte was lower than LDH-P2. For example, at pH 6 and 8, the amount of cumulative phosphorus released from LDH-P2 was 1.46 and 1.33 times higher than LDH-P1 at equilibrium, respectively. The cumulative phosphorus release kinetics from the studied LDHs showed that the amount of phosphorus release accelerated with increasing time. Phosphorus release from LDH continued at a higher rate from 0 to 400 minutes in the first stage and at a slower rate during 400-1175 minutes. Also, based on the results, among the studied kinetic equations, pseudo-second-order and parabolic diffusion equations had the best fit on phosphorus release data.

Conclusions

The results of this research showed that the release of phosphorus from LDH is dependent on time, pH and the type of LDH. Based on the results of fitting the kinetics models to the experimental data, the release rate of phosphorus from LDH-P2 (3:1) was higher than that of LDH-P1 (2:1). Cumulative phosphorus release from LDH-P2 compared to LDH-P1 was 46.54, 33.61% higher at pH 6 and 8, respectively.

Keywords: Available phosphorus, kinetics models, Layered double hydroxide, Slow release fertilizer

سرعت رهاسازی فسفر از هیدروکسیدهای دو گانه لایه‌ای: اثر pH و نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی موجود در ساختار کانی

امیر حسن زاده^۱ - محسن حمیدپور^{۲*}

چکیده

در خاک‌های آهکی که بخش عمده‌ای از اراضی زراعی و باغی کشورمان را شامل می‌گردد، مقادیر زیادی از فسفر موجود در کودهای شیمیایی، بعد از ورود به خاک نامحلول و به صورت فسفات‌های کلسیم یا آپاتیت تبدیل شده و به همین منظور امروزه برای افزایش کارایی آن‌ها و همچنین کاهش آلودگی زیست‌محیطی ناشی از کاربرد این کودها به ترکیبات جدید کاندیدا توجه ویژه‌ای شده است. هدف از انجام این پژوهش، بررسی اثر pH و نسبت‌های کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی بر سرعت رهاسازی فسفر از هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDHs) بود. در این پژوهش ابتدا دو نوع Mg-Al-LDH با آنیون بین لایه‌ای نیترات و با نسبت‌های کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی دو به یک و سه به یک (به ترتیب LDH-N1 و LDH-N2) ساخته شدند و سپس با استفاده از روش تبادل یونی، آنیون بین لایه‌ای با آنیون فسفات جایگزین شد و در نهایت دو Mg-Al-LDH با آنیون بین لایه‌ای فسفات تهیه گردید. آزمایشات پیمانه‌ای در محلول زمینه ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم جهت بررسی اثر pH و زمان بر سرعت رهاسازی فسفر از LDH-P1 و LDH-P2 انجام شد. نتایج آزمایش نشان داد که افزایش pH از ۶ به ۸ در حضور محلول زمینه ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم، منجر به افزایش فسفر رهاسازده از هر دو نوع LDH شد. به عنوان مثال با افزایش pH اولیه سوسپانسیون‌ها از ۶ به ۸ مقدار فسفر رهاسازده از LDH-P1 از ۳۸/۵۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ۴۱/۹۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش یافت. در همه pHهای مورد مطالعه (۶ و ۸)، مقدار فسفر رهاسازده از LDH-P2 به ترتیب ۱/۴۶، ۱/۳۳ برابر بیشتر از LDH-P1 بود. سرعت رهاسازی فسفر از LDH در مرحله اول از ۰ تا ۴۰۰ دقیقه، دارای سرعت بیشتر و در طی ۴۰۰-۱۱۷۵ دقیقه با سرعت کمتری ادامه یافت. هم‌چنین بر اساس نتایج، در بین معادلات سینتیکی مطالعه شده، معادلات شبه مرتبه دوم و پخشیدگی پارابولیکی بهترین برازش را بر داده‌های رهاسازی فسفر داشتند.

واژه‌های کلیدی: فسفر قابل دسترس، کود کندرها، مدل‌های سینتیکی، هیدروکسیدهای دو گانه لایه‌ای.

مقدمه

فسفر بعد از نیتروژن مهم‌ترین عنصر غذایی مورد نیاز گیاه است و به دو شکل ارتوفسفات اولیه و ثانویه (H_2PO_4 و HPO_4^{2-}) توسط گیاه جذب می‌گردد (Sharma et al., 2011). این عنصر نقش مهمی در بسیاری از فعالیت‌های فیزیولوژیکی از قبیل تقسیم سلولی، فتوسنتز، توسعه سیستم ریشه‌ای و مصرف کربوهیدرات در گیاهان ایفا می‌کند (Ebrahimi et al., 2015). با وجود زیاد بودن مقدار فسفر کل در خاک‌های آهکی ایران مثلاً ۸۰۵/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک، اما به دلیل واکنش‌های جذب سطحی و رسوب فسفر به صورت کانی‌های مختلف آپاتیت در خاک، مقدار فسفر قابل جذب به روش اولسن ۲۱/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (Jalali et al., 2023). خاک‌های آهکی که بخش عمده‌ای از اراضی زراعی و باغی کشورمان را شامل می‌شود، باعث شده است که کودهای شیمیایی فسفردار از کارایی کمتری برخوردار باشند و به همین دلیل کشاورزان سالانه مقادیر زیادی از این کودهای شیمیایی را به اراضی زیر کشت می‌افزایند (Malakouti et al., 2000). مقادیر زیادی از فسفر موجود در این کودها بعد از ورود به خاک، نامحلول شده و در خاک‌های آهکی به آپاتیت و در خاک‌های اسیدی به فسفات‌های آهن و آلومینیوم

^۱ و ^۲ - به ترتیب دانشجوی دکتری، استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ولی‌عصر (عج) رفسنجان

(* - نویسنده مسئول: Email:m.hamidpour@vru.ac.ir)

تبدیل و از دسترس گیاه خارج می‌شود (Mikanova and Novakova, 2002). جذب ضعیف فسفر از خاک یک عامل محدود کننده مهم برای رسیدن به عملکرد بهینه گیاهان در کشاورزی است (Smit et al., 2009).

امروزه برای افزایش کارایی کودهای فسفوره به ترکیبات جدید کندرها^۱ توجه ویژه‌ای شده است (Schipper et al., 2011). یکی از این ترکیبات جدید، هیدروکسیدهای مضاعف لایه‌ای یا به اختصار LDHs^۲ دسته‌ای از مواد تبادلگر آنیونی هستند، که متشکل از لایه‌های شبه بروسایت با بار مثبت و یک آنیون بین لایه‌ای با بار منفی هستند. ساختمان LDHs مشابه ساختمان کانی هیدروتالسیست^۳ بوده و دارای فرمول عمومی $M_1^{+2}M_2^{+3}X(OH)_2(A^{n-})_x \cdot nH_2O$ است که در آن، M^{2+} و M^{3+} به ترتیب کاتیون‌های فلزی دو ظرفیتی و سه ظرفیتی، A^{n-} آنیون n ظرفیتی و x برابر نسبت مولی کاتیون سه ظرفیتی به دو ظرفیتی $(M^{2+}+M^{3+})/M^{3+}$ است (Forano et al., 2006). کاتیون‌هایی مانند کلسیم، منیزیم، آهن (II)، کبالت، نیکل، مس و روی از جمله کاتیون‌های دو ظرفیتی و کاتیون‌هایی مانند آلومینیوم و آهن (III) از جمله کاتیون‌های سه ظرفیتی می‌باشند. در چند سال اخیر توجه بیشتری به استفاده از این ترکیبات در برطرف نمودن آلودگی‌های زیست‌محیطی (به عنوان مثال فسفر) شده است (Das et al., 2006). اما با این وجود به کاربرد خاص تر آن در رهاسازی این عناصر در محیط‌های مختلف، مطالعات محدودی انجام شده است. حاتمی و همکاران (Hatami et al., 2018) امکان استفاده از LDH با آنیون بین لایه‌ای فسفر را مورد بررسی قرار دادند. نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد که استفاده از این ساختار منجر به رهاسازی ۳۳/۲ تا ۳۶/۳ درصدی فسفر شد.

یکی از عوامل مؤثر بر رهاسازی عناصر بین لایه‌ای این ترکیبات، نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی در ساختار آن‌هاست (Everaert et al., 2016). اگرچه تاکنون پژوهش‌هایی در مورد رهاسازی فسفر (Everaert et al., 2016)، نیترات (Berber et al., 2014) و روی (Shafiq et al., 2019) از این ترکیبات وجود دارد، ولی اطلاعات کمی مبنی بر رهاسازی فسفر از LDHs حاوی فسفات بین لایه‌ای، با نسبت‌های کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی متفاوت، در محیط‌های مختلف وجود دارد. بنابراین، هدف از تحقیق حاضر، مقایسه سرعت رهاسازی فسفر از دو نوع LDHs با نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی مختلف در محیط‌هایی با pH مختلف بود.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش ابتدا دو نوع Mg-AI-LDH با نسبت کاتیون دو ظرفیتی (Mg) به سه ظرفیتی (Al) دو به یک و سه به یک با آنیون بین‌لایه‌ای نیترات که به ترتیب LDH-N1 و LDH-N2 نامگذاری شدند، به روش هم‌رسوبی^۴ (Everaert et al., 2016) تهیه گردید. ساخته شدن LDH-N1 و LDH-N2 به ترتیب پس از حل شدن نمک‌های نیترات منیزیم (۰/۸، ۰/۷۵ مولار) و نیترات آلومینیوم (۰/۴، ۰/۲۵ مولار) در pH ثابت 9 ± 0.5 و اتمسفر نیتروژن انجام شد. سپس رسوبات سانتریفیوژ شده و چندین بار توسط آب مقطر شستشو داده شدند و در نهایت در آون در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شدند.

برای تهیه LDH با آنیون بین‌لایه‌ای فسفات (LDH-P)، ۰/۱۶ گرم LDH نیتراته در ۴۰ میلی‌لیتر محلول دارای $KH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ۰/۰۵ مولار (pH=۷/۲)، به دلیل وجود غلظت برابر HPO_4^{2-} و $H_2PO_4^-$ قرار گرفت تا فرایند تبادل آنیونی صورت گیرد. مراحل سانتریفیوژ، شستشو و خشک کردن مشابه با آماده‌سازی LDH نیتراته بود. پس از سنتز LDH-P1 و LDH-P2 مقدار عناصر تشکیل دهنده آن (منیزیم و آلومینیوم) پس از انحلال ۵۰ میلی‌گرم از آن در محلول تیزاب سلطانی (3HCl:1HNO₃)، توسط دستگاه جذب اتمی (SavantAA, GBC) اندازه‌گیری شد. هم‌چنین مقدار کل فسفر موجود در LDH-P پس از هضم شدن در تیزاب سلطانی توسط روش زرد وانادات (Estefan et al., 2013) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری گردید (Chuang et al., 2008). در LDH-P‌های سنتز شده از طیف سنجی مادون قرمز فوریه (FT-IR) برای شناسایی نوع پیوند، پرتونگار پراش اشعه ایکس (XRD) برای بررسی ساختار بلوری ساختار، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای

¹ Slow release

² Layered double hydroxides

³ Hydrotalcite

⁴ Co-precipitation

نشان دادن ساختار نمونه و طیف‌سنجی جذب اشعه ماوراء بنفش (UV-vis) برای شناسایی ترکیبات و آنالیز طیف تفکیک انرژی (EDX) جهت تشخیص درصد عناصر در نمونه جامد استفاده شد.

پس از حصول اطمینان از سنتز موفقیت آمیز این ترکیبات، به منظور بررسی سرعت رهاسازی فسفر، LDH-P1 و LDH-P2 در دو pH اولیه ۶ و ۸ مورد استفاده قرار گرفت. به این صورت که ابتدا ۰/۰۱۲ گرم از هر دو نمونه در ۱۲۰ میلی لیتر محلول زمینه KNO_3 (با قدرت یونی ۰/۰۳ مولار) در یک ارلن قرار داده شد. ارلن‌ها به مدت ۵ تا ۱۱۷۵ دقیقه توسط شیکر انکوباتور با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه تکان داده شدند. سپس سوسپانسیون‌ها با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه سانتیفریوژ شدند و غلظت فسفر به روشی که قبلاً توضیح داده شد تعیین شد. تمام آزمایش‌ها با سه تکرار انجام شد. معادلات مرتبه اول، مرتبه دوم و پخشیدگی پارابولی برای برازش داده‌های سینتیکی استفاده شد، که شکل ریاضی آنها در جدول ۱ نمایش داده شده است. برای پردازش داده‌ها و رسم نمودارها از نرم افزار Originpro 2020 استفاده شد.

به منظور بررسی اثر pH بر رهاسازی فسفر از LDH-P، از تکنیک آزمایش پیمانه‌ای^۱ استفاده شد. به طور خلاصه، ۰/۰۱ گرم از هر نمونه LDH در لوله‌های سانتیفریوژ حاوی ۱۰ میلی لیتر محلول زمینه KNO_3 با قدرت یونی ۰/۰۳ مولار (نسبت جاذب به محلول ۱ گرم بر لیتر) قرار داده شد. pH اولیه سوسپانسیون‌ها با استفاده از مقادیر معینی اسید و باز تنظیم شد. این بخش از آزمایش در دو pH اولیه ۶ و ۸ انجام شد. سوسپانسیون‌ها در دمای ثابت 25 ± 0.5 درجه سلسیوس و با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه با استفاده از شیکر انکوباتور به مدت ۲۰ ساعت (زمان تعادل بر اساس آزمایش سنتیک) تکان داده شدند. سپس سوسپانسیون‌ها با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه سانتیفریوژ شدند. غلظت فسفر در محلول‌های زلال رویی به روش زرد وادادات در طول موج ۴۷۰ نانومتر اندازه‌گیری شد (Estefan et al., 2013).

جدول ۱- مدل‌های سینتیکی
Table 1: kinetics models

پارامترها Parameters	معادله Equation	مدل‌های سینتیکی Kinetics models
<p>زمان تعادل (دقیقه) t= t: Equilibrium time (min)</p> <p>مقدار فسفر رها شده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان تعادل q_e =</p> <p>q_e: the amount of released P (mg g⁻¹) at equilibrium time</p> <p>ثابت سرعت معادله سینتیکی شبه مرتبه اول K₁= K₁: rate constant of pseudo-first order kinetic equation</p>	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	<p>شبه مرتبه اول Pseudo-first-order</p>
<p>زمان تعادل (دقیقه) t= Equilibrium time (min)</p> <p>مقدار فسفر رها شده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان q= q: the amount of released phosphorus (mg g⁻¹) at time</p> <p>مقدار فسفر آزاد شده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان تعادل q_e =</p> <p>q_e: the amount of released phosphorus (mg g⁻¹) at equilibrium time</p> <p>ثابت سرعت معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم (گرم) K₂= بر میلی‌گرم در دقیقه K₂: rate constant of pseudo-second-order kinetic equation (g mg⁻¹ min⁻¹)</p> <p>مقدار رهاسازی اولیه (میلی‌گرم بر گرم در دقیقه) h= h: initial amount of released phosphorus (mg g⁻¹)</p>	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	<p>شبه مرتبه دوم Pseudo-second-order</p>

¹ Batch experiment

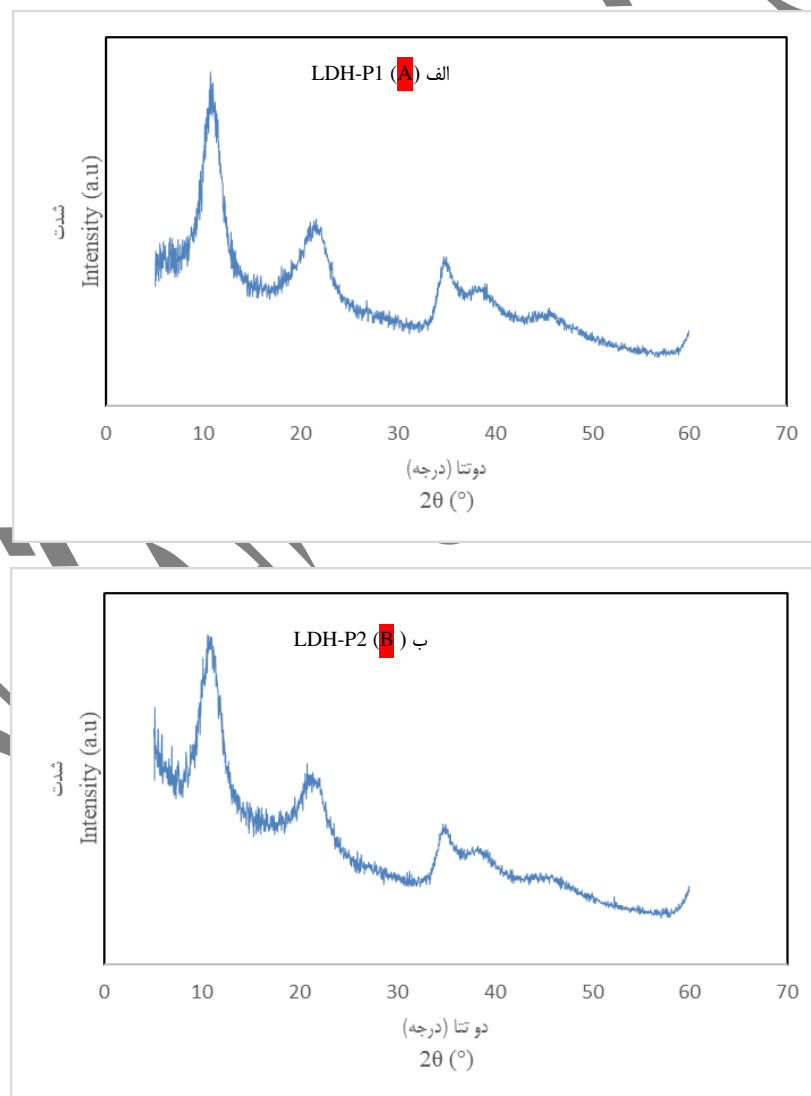
$h=(k_2qe^2)$		
h: the initial release rate value (mg g ⁻¹ min ⁻¹)		
R= ثابت سرعت معادله سینتیکی پخشیدگی پارابولیکی (میلی گرم بر گرم در دقیقه)	$q_t = Rt^{1/2} + C$	پخشیدگی پارابولیکی
R the rate constant of the parabolic diffusion kinetic equation (mg g ⁻¹ min ⁻¹)		Parabolic diffusion
C= عرض از مبدا معادله پخشیدگی پارابولیکی		
Parabolic diffusion equation y-intercept		

نتایج و بحث

الگوی پراش نگار پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های LDH نشان دهنده پیک‌های قوی در دوتاهای پایین (مربوط به صفحات ۰۰۳ و ۰۰۶) و پیک‌های ضعیف و پهن در دوتاهای بالا می‌باشد (شکل ۱). که این پراش‌ها نشان دهنده سنتز موفقیت آمیز LDH می‌باشد. همچنین با در نظر گرفتن ضخامت ثابت برای لایه‌ها، تأثیر قرارگیری فسفات در فضای بین لایه‌ای را می‌توان با مقایسه فاصله پایه‌ای ارزیابی کرد. فاصله پایه که توسط قانون براگ ($n\lambda = 2d \sin \theta$) محاسبه شده است، برای LDH-N1 و LDH-N2 به ترتیب برابر با ۷/۹۴ و ۸ آنگستروم بود. این فاصله به نتایج حاتمی و همکاران (Hatami et al., 2018) و اوررت و همکاران (Everaert et al., 2022) بسیار نزدیک بود. پس از جایگزینی فسفات در ساختار بین لایه‌ای، این فاصله به ۸/۲۰ و ۸/۱۶ آنگستروم افزایش و موقعیت صفحه ۰۰۳ به دوتای پایین تر تغییر مکان نمود.

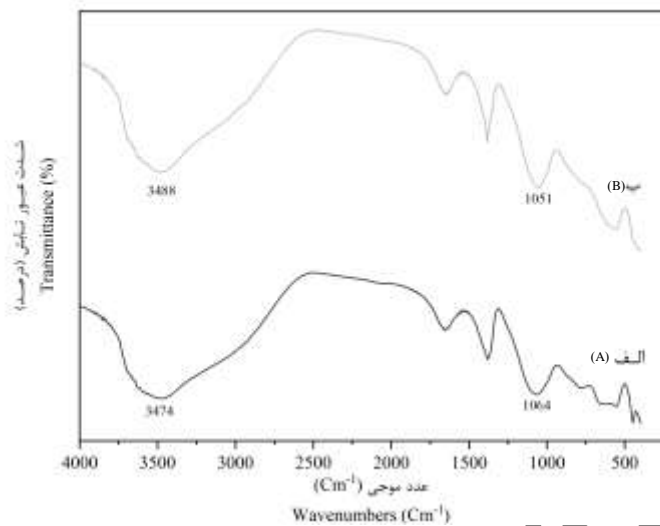
طیف مادون قرمز فوریه مربوط به LDHs مورد مطالعه در شکل ۲ نشان داده شده است. در LDH سنتز شده حضور باند جذبی در محدوده 3470 و 1655 cm^{-1} بیانگر ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل ساختمانی و مولکول‌های آب بین لایه‌ای می‌باشد (Cheng et al., 2010; Hosni and Srasra, 2010). همچنین بررسی طیف مادون قرمز فوریه نشان از وجود باند جذبی در 1051 و 1064 cm^{-1} به ترتیب در LDH-P1 و LDH-P2 بود. حضور این باندها در طیف، مربوط به ارتعاشات کششی آنیون فسفات در فضای بین لایه‌ای می‌باشد. شفیق و همکاران (Shafiqh et al., 2019) پیک مربوط به عدد موج 1044 cm^{-1} را به ارتعاشات کششی P-O مرتبط دانستند. همچنین وجود باند و ارتعاش در 1021 cm^{-1} که مربوط به وجود فسفر در ساختار LDH می‌باشد، توسط روی و همکاران (Roy et al., 2023) نیز گزارش شده است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM و پراش نگار پرتو ایکس (EDS) مربوط به LDH-Pها در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر، تمام ترکیبات ساخته شده دارای ذرات به خوبی متبلور و صفحه‌مانند بشقابی شکل بودند. این شکل از مورفولوژی برای LDH توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است (Roy et al., 2023). نتایج حاصل از آنالیز طیف تفکیک انرژی (EDS)، شامل پیک‌های مربوط به حضور فسفر در هر دو ساختار LDH-P1 و LDH-P2 می‌باشد که این بیانگر سنتز موفقیت آمیز هر دو نوع LDH-P می‌باشد.



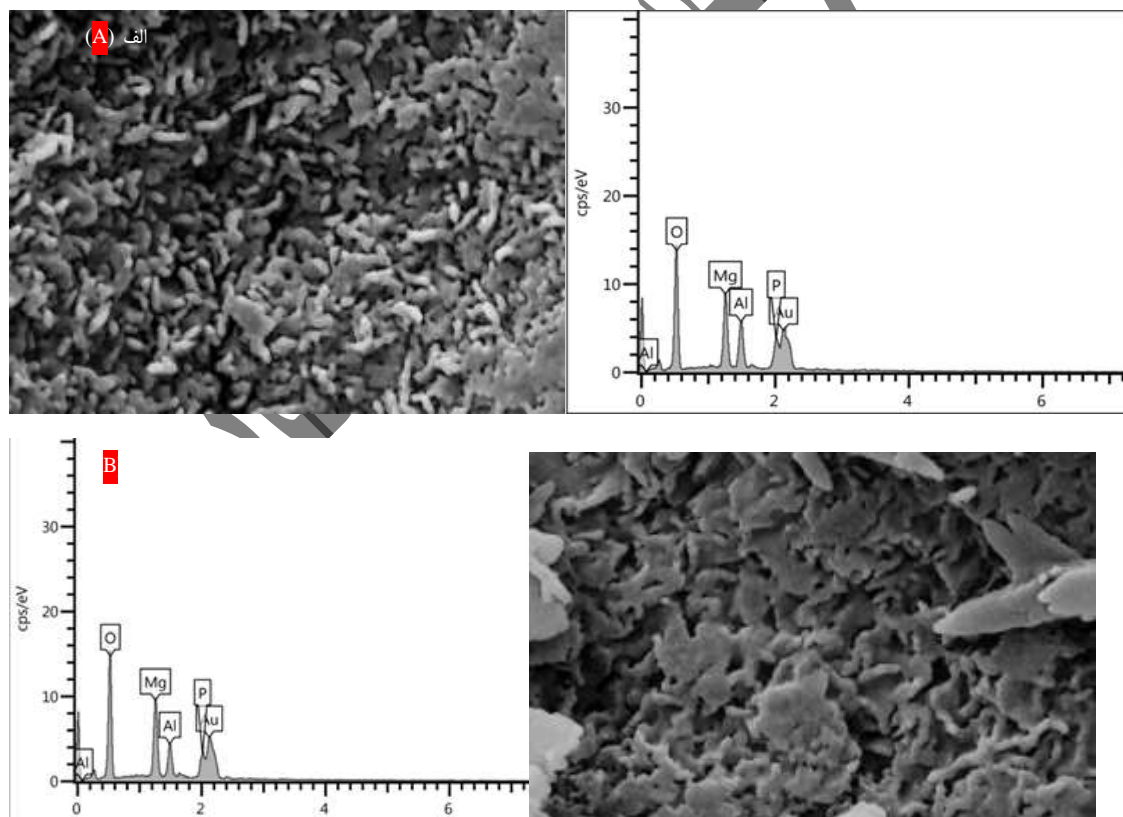
شکل ۱: الگوی پراش نگار پرتو ایکس LDH-P (الف) LDH-P1 (ب) LDH-P2

Fig.1. XRD pattern of LDH- P A) LDH-P1 B) LDH-P2



شکل ۲- طیف اسپکتروفتومتری مادون قرمز تبدیل فوریه LDH-P الف) LDH-P1 ب) LDH-P2

Fig.2. FT-IR spectra of LDH-P A) LDH-P1 B) LDH-P2



(در EDS) و طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس (SEM) شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی)

LDH-P2، (ب) LDH-P1 (الف)

Fig.3. SEM images and EDS spectra of (A) LDH-P1, and (B) LDH-P2

سرعت رهاسازی تجمعی فسفر از LDH های مورد مطالعه در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که مقدار رهاسازی فسفر با افزایش زمان تسریع می شود. رهاسازی فسفر از LDH در مرحله اول از ۰ تا ۴۰۰ دقیقه، دارای سرعت بیشتر و در طی ۱۱۷۵-۴۰۰ دقیقه با سرعت کمتری ادامه یافت. در زمان ۱۰۰۰ دقیقه، رهاسازی فسفر از دو ساختار به حالت تعادل رسید که این زمان برای آزمایش مرحله بعدی (غلظت فسفر در pH های مختلف) به عنوان زمان شیک در نظر گرفته شد. چنین الگویی در مورد رهاسازی روی از جاذب های طبیعی و خاک ها نیز دیده شده است (Khaokaew et al., 2012). این موضوع ممکن است نشان دهنده تفاوت در انرژی مکان های رهاسازی فسفر باشد. سنگخوم و همکاران (Songkhum et al., 2018) نیز وجود دو مرحله رهاسازی سریع و کند را پس از قرارگیری Zn- Al-LDH در محلول آبی گزارش کردند. معمولاً رهاسازی با سرعت بالاتر در مرحله اول (شکل ۴) ممکن است به علت رهاسازی بیشتر فسفر از سطوح خارجی و مکان های لبه ای با انرژی جذب کم باشد. در مرحله بعد، با توجه به بالاتر رفتن انرژی فسفر در این لایه ها و از طرفی بیشتر شدن فاصله فسفر از لبه کانی، فاصله پخشیدگی بیشتر و سرعت رهاسازی فسفر کاهش می یابد. عواملی که بر رهاسازی عناصر از کانی ها در طی مراحل مؤثر می باشد، شامل: یکسان نبودن مکان های رهاسازی از نظر انرژی، تغییرات در بار سطحی در اثر رهاسازی، تغییر در شرایط محلول از نظر pH و قدرت یونی هستند (Elkhatib et al., 1988).

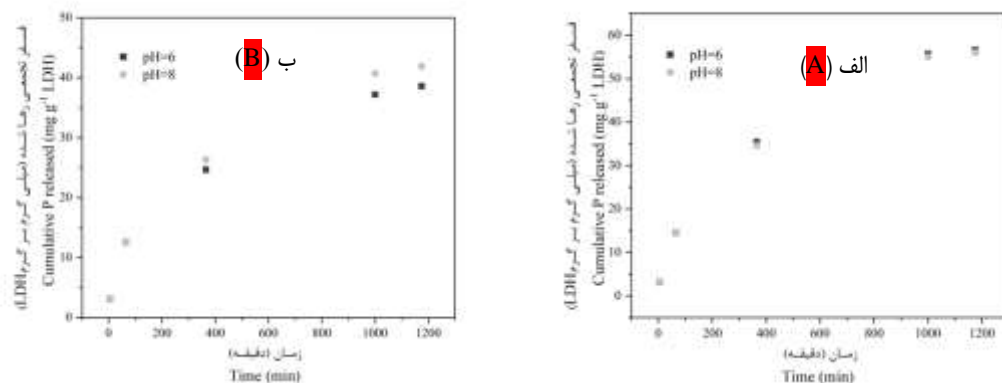
مقایسه تأثیر pH بر سرعت رهاسازی تجمعی فسفر نشان داد که در هر دو سیستم LDH-P1 و LDH-P2 در pH=۸ در هر زمان، مقادیر فسفر بیشتری در مقایسه با pH=۶ آزاد شد (شکل ۴). تأثیر pH بر نرخ حلالیت کانی ها معمولاً براساس یک مدل واکنش سطحی توصیف می شود. در این مدل نرخ حلالیت متناسب با غلظت گونه های سطحی (مکان های پروتونه شده، مکان های دیپروتونه شده موجود در سطح کانی) است که بستری جهت ایجاد کمپلکس های فعال می باشد (Drever and Stillings, 1997). نوویلو و همکاران (Novillo et al., 2014) گزارش کردند که میزان فسفر رهاسازی از هیدروکسید دو گانه لایه ای در pH قلیایی به دلیل رقابت بین یون های فسفات و هیدروکسید، بیشتر از

pH خنثی می‌باشد. در پژوهش حاضر برای تجزیه و تحلیل آزمایشات سرعت رهاسازی فسفر، از روش رگرسیون غیرخطی به منظور برازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های رهاسازی وابسته به زمان فسفر استفاده شد و به منظور انتخاب بهترین مدل، از ضرایب R^2 و RMSE استفاده شد. همانطور که در **جدول ۲** نشان داده شده است، معادله شبه مرتبه دوم و پخشیدگی پارابولیکی بهترین برازش (بالاترین R^2 (۰/۹۶-۰/۹۹)) و کمترین RMSE (۳/۲۵-۱/۸۱) را بر داده‌های رهاسازی فسفر داشتند. جلالی و همکاران (Jalali et al., 2011) برای پیش‌بینی سرعت رهاسازی فسفر در خاک‌های مختلف در استان همدان، معادله پخشیدگی را مناسب دانستند. بیابانکی و حسین پور (Biyabanaki and Hosseinpour, 2008) نیز گزارش کردند که رهاسدن فسفر با بی کربنات سدیم ۰/۵ مولار و $pH=۸/۵$ از فاز جامد خاک توسط معادله پخشیدگی پارابولیکی قابل توصیف بود. معادله پخشیدگی پارابولیکی، فرضیه رهاسازی فسفر توسط تبادل آنیونی را تقویت می‌کند، زیرا پخشیدگی یک مرحله محدودکننده از فرآیند است (Sparks, 2003). پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه دوم و پارابولیکی هر دو نوع LDH در **جدول ۲** نشان داد که مقدار رهاسازی اولیه فسفر (h) در LDH-P2 نسبت به LDH-P1 بیشتر بود که این نشان دهنده رهاسازی اولیه بیشتر از LDH-P2 می‌باشد. همچنین مقدار فسفر رهاسده در حالت تعادل (q_e) در LDH-P2 بیشتر از LDH-P1 می‌باشد. برای مثال در $pH=۸$ ، q_e از ۴۹/۸۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم در حضور LDH-P1 به ۷۰/۵۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در حضور LDH-P2 افزایش یافت. در واقع تفاوت بین توانایی رهاسازی فسفر در دو ساختار، ممکن است به علت نسبت مولی متفاوت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی موجود در ساختار ترکیبات، مقدار فسفر موجود در ساختار، سطح ویژه و همچنین حضور برخی واکنش‌های جانبی در فرایند رهاسازی فسفر باشد. بر اساس آنالیز شیمیایی، نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی در LDH-P1 و LDH-P2 به ترتیب ۲ به ۱ و ۲/۷ به ۱ بود. بر این اساس LDH-P2 می‌تواند به دلیل دارا بودن میزان بار مثبت و پایداری کمتر در مقایسه با LDH-P1، رهاسازی فسفر بیشتری داشته باشد. به طور کلی عوامل و واکنش‌های متعددی از جمله پایداری LDH ممکن است در فرایند رهاسازی یک عنصر نقش داشته باشند. بنابراین به دلیل پیچیدگی‌های موجود در این فرایند، معادلات مختلفی ممکن است تعریف مناسبی از رهاسازی یک عنصر ارائه نمایند (Elkhatib et al., 1988).

جدول ۲- مقادیر ضریب تبیین (R^2) و پارامترهای مدل‌های برازش داده شده بر داده‌های رهاسازی فسفر در LDH-P2 و LDH-P1
 pH اولیه: ۶ و ۸

Table 2: The kinetics parameters and coefficients of determination (r^2), for the models fitted to the P released data in LDH-P1 and P2, initial pH = 6 and 8

pH	نمونه Sample	شبه مرتبه اول Pseudo-first-order				
		q_e (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	RMSE	
6	LDH-P2	57.82	2×10^{-3}	0.98	4	
	LDH-P1	38.28	3×10^{-3}	0.94	4.39	
8	LDH-P2	57.39	2×10^{-3}	0.97	4.19	
	LDH-P1	42.14	3×10^{-3}	0.95	4.22	
pH		شبه مرتبه دوم Pseudo-second-order				
		q_e (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	RMSE
6	LDH-P2	70.98	4.35×10^{-5}	0.21	0.98	2.89
	LDH-P1	44.16	1.02×10^{-4}	0.19	0.96	3.25
8	LDH-P2	70.55	4.28×10^{-5}	0.21	0.98	3.12
	LDH-P1	49.82	7.64×10^{-5}	0.18	0.97	3.20
pH		پخشیدگی پارابولیکی Parabolic diffusion				
		R ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	C	R^2	RMSE	
6	LDH-P2	1.66	0.86	0.99	2.41	
	LDH-P1	1.08	2.51	0.98	2.02	
8	LDH-P2	1.64	0.86	0.99	2.12	
	LDH-P1	1.19	1.99	0.99	1.81	



شکل ۴- سینتیک رهاسازی فسفر از الف) LDH-P1 و ب) LDH-P2 (نسبت بخش جامد به محلول روئی: ۱ گرم بر لیتر، محلول الکترولیت: ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم، pH اولیه: ۶ و ۸ دما: 25 ± 2 °C).

Fig.4. The kinetics of P released A) LDH-P1 and B) LDH-P2 (solid to solution ratio = 1 g L^{-1} M; electrolyte 0.03 M KNO_3 ; initial pH = 6; 8; temperature = 25 ± 2 °C.

روند رهاسازی فسفر از هر دو نوع LDHs، در pHهای مختلف (۶ تا ۸) در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج آزمایش نشان داد که افزایش pH از ۶ به ۸ در حضور محلول زمینه ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم، منجر به افزایش فسفر رهاسازی از هر دو نوع LDH در زمان تعادل (۱۷ ساعت) شد. به عنوان مثال با افزایش pH اولیه سوسپانسیون‌ها از ۶ به ۸ مقدار فسفر رهاسازی از LDH-P1 از $38/59$ میلی‌گرم بر کیلوگرم به $41/91$ میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش یافت. کوزاوا و همکاران (Kuzawa et al., 2006) نشان دادند که رهاسازی فسفر از Mg-Al-LDH (2:1) توسط محلول کلرید سدیم قلیایی بیشتر بود. نتایج این مشاهدات را می‌توان به رقابت بین یون‌های هیدروکسید و فسفات یا پروتون‌زدایی گروه‌های هیدروکسیل در سطح LDH در pH قلیایی نسبت داد (Li et al., 2016; Lalley et al., 2016; Das et al., 2006; Novillo et al., 2014). گوان و همکاران (Guan et al., 2020) نیز نشان دادند که غلظت بالای NaOH (pH بازی) و غلظت پایین فسفات، باعث رهاسازی فسفات با تبادل لیگاند بین گونه‌های فسفات جذب‌شده و گروه‌های هیدروکسید شد.

بین رهاسازی فسفر از LDHها با نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی متفاوت، در pHهای یکسان نیز تفاوت وجود داشت. در همه pHهای مورد مطالعه، رهاسازی فسفر از LDH-P1 کمتر از LDH-P2 بود. به نحوی که در pH ۶ و ۸ مقدار فسفر رهاسازی از LDH-P2 به ترتیب $1/46$ و $1/33$ برابر بیشتر از LDH-P1 بود. به عبارتی پایداری LDHها در خاک تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله نسبت فلز دو ظرفیتی (Mg^{+2}) به سه ظرفیتی (Al^{+3}) در ساختار کانی، فلزات ساختاری کانی و

pH محیط است. نتایج اوررت و همکاران (Everaert et al., 2016) نشان داد که پایداری LDH با کاهش نسبت فلز دو ظرفیتی به سه ظرفیتی افزایش می‌یابد، زیرا افزایش بار مثبت منجر به پیوند قوی‌تر بین لایه‌های هیدروکسید و آنیون‌های بین لایه‌ای می‌شود. بنابراین میزان رهاسازی آنیون کاهش می‌یابد. اوررت و همکاران (Everaert et al., 2022) نیز نقش نسبت‌های مختلف کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی در LDH را در رهاسازی فسفر مورد بررسی قرار دادند و گزارش کردند که Mg_2Al LDH و Mg_3Al LDH به ترتیب ۴۲٪ و ۵۲٪ از فسفر را زمانی که با PO_4 بارگذاری شده بود، رها کرده بود.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که رهاسازی فسفر از LDH-P وابسته به زمان، pH و نوع LDH (نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی) است. به عنوان مثال، بر اساس نتایج پرازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های آزمایش پیمان‌های، میزان رهاسازی فسفر (در زمان تعادل ۱۷ ساعت) در محلول زمینه ۰/۰۳ مولار نیترات پتاسیم، از LDH-P2 (با نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی ۳ به ۱) نسبت به LDH-P1 (با نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی ۲ به ۱) در دو pH ۶ و ۸ به ترتیب ۴۶ و ۳۳ درصد بیشتر بود. بنابراین، به نظر می‌رسد که با توجه به اثر نسبت‌های مختلف کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی بر رهاسازی فسفر، می‌توان در مقدار و چگونگی رهاسازی فسفر تاثیر گذاشت و از این رو احتمالاً بتوان از این ترکیبات به عنوان کودهای کندرهای فسفر در خاک استفاده کرد. البته برای تأیید نتایج این مطالعه، آزمایشات گلخانه‌ای نیاز می‌باشد.

Biabanaki, F., & Hosseinpour, A. (2008). Phosphorus Release Kinetics and the Correlation Between Kinetics Models Constants and Soil Properties and Plant Indices in some Hamadan Soils. *Journal of Water and Soil Science*, 11 (42), 491-503. (In Persian)

Berber, M. R., Hafez, I. H., Minagawa, K., & Mori, T. (2014). A sustained controlled release formulation of soil nitrogen based on nitrate-layered double hydroxide nanoparticle material. *Journal of soils and sediments*, 14, 60-66. <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0766-3>

Chuang, Y. H., Tzou, Y. M., Wang, M. K., Liu, C. H., & Chiang, P. N. (2008). Removal of 2 chlorophenol from aqueous solution by Mg/Al layered double hydroxide (LDH) and modified

- LDH. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(11), 3813-3819. <https://doi.org/10.1021/ie071508e>
- Cheng, X., Huang, X., Wang, X., & Sun, D. (2010). Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn–Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 516-523. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.063>
- Drever, J. I., & Stillings, L. L. (1997). The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 120(1-3), 167-181. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03720-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03720-X)
- Das, J., Patra, B. S., Baliarsingh, N., & Parida, K. M. (2006). Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 32(3-4), 252-260. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.005>
- Estefan, G., Sommer, R., & Ryan, J. (2013). Methods of soil, plant, and water analysis. *A manual for the West Asia and North Africa region*, 3(2).
- Everaert, M., Degryse, F., McLaughlin, M. J., Smolders, S., Andelkovic, I., Baird, R., & Smolders, E. (2022). Enhancing the phosphorus content of layered double hydroxide fertilizers by intercalating polymeric phosphate instead of orthophosphate: A feasibility study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 628, 519-529. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.07.149>
- Everaert, M., Warrinnier, R., Baken, S., Gustafsson, J. P., De Vos, D., & Smolders, E. (2016). Phosphate-exchanged Mg–Al layered double hydroxides: a new slow release phosphate fertilizer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(8), 4280-4287. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00778>
- Elkhatib, E. A., & Hern, J. L. (1988). Kinetics of phosphorus desorption from appalachian soils1. *Soil science*, 145(3), 222-229. <https://doi.org/10.1097/00010694-198803000-00010>
- Forano, C., Hibino, T., Leroux, F., & Taviot-Guého, C. (2006). Layered double hydroxides. *Developments in clay science*, 1, 1021-1095. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01039-1](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01039-1)
- Guan, T., Kuang, Y., Li, X., Fang, J., Fang, W., & Wu, D. (2020). The recovery of phosphorus from source-separated urine by repeatedly usable magnetic Fe₃O₄@ ZrO₂ nanoparticles under acidic conditions. *Environment international*, 134, 105322. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105322>
- Hatami, H., Fotovat, A., & Halajnia, A. (2018). Comparison of adsorption and desorption of phosphate on synthesized Zn-Al LDH by two methods in a simulated soil solution. *Applied Clay Science*, 152, 333-341. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.032>
- Hosni, K., & Srasra, E. (2010). Evaluation of phosphate removal from water by calcined-LDH synthesized from the dolomite. *Colloid Journal*, 72, 423-431. <https://doi.org/10.1134/S1061933X10030178>

- Jalali, M., & Ahmadi Mohammad Zinli, N. (2011). Kinetics of phosphorus release from calcareous soils under different land use in Iran. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 174(1), 38-46. <https://doi.org/10.1002/jpln.200900108>
- Jalali, M., Buss, W., Parviznia, F., & Jalali, M. (2023). The status of phosphorus levels in Iranian agricultural soils—a systematic review and meta-analysis. *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(7), 842. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11412-5>
- Kuzawa, K., Jung, Y. J., Kiso, Y., Yamada, T., Nagai, M., & Lee, T. G. (2006). Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent. *Chemosphere*, 62(1), 45-52. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.015>
- Khaokaew, S., Landrot, G., Chaney, R. L., Pandya, K. and Sparks, D. L. 2012. Speciation and release kinetics of zinc in contaminated paddy soils. *Environmental Science and Technology*, 46, 3957–3963. <https://doi.org/10.1021/es204007t>
- Liang, X., Hou, W., Xu, Y., Sun, G., Wang, L., Sun, Y., & Qin, X. (2010). Sorption of lead ion by layered double hydroxide intercalated with diethylenetriaminepentaacetic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 366(1-3), 50-57. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.05.012>
- Li, R., Wang, J. J., Zhou, B., Awasthi, M. K., Ali, A., Zhang, Z., ... & Mahar, A. (2016). Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. *Science of the Total Environment*, 559, 121-129. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.151>
- Lalley, J., Han, C., Li, X., Dionysiou, D. D., & Nadagouda, M. N. (2016). Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: kinetics, equilibrium, and column tests. *Chemical Engineering Journal*, 284, 1386-1396. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.114>
- Malakouti, M. J., & Gheibi, M. N. (2000). Determining the critical limit for nutrients effective upon the soil, plants and fruits. *Education and Human Resources Equipment Deputy, Karaj, Iran*. (In Persian).
- Mikanova, O., & Novakova, J. (2002). Evaluation of the P-solubilizing activity of soil microorganisms and its sensitivity to soluble phosphate. *Rostlinna vyroba*, 48(9), 397-400. <https://doi.org/10.17221/4386-PSE>
- Novillo, C., Guaya, D., Avendaño, A. A. P., Armijos, C., Cortina, J. L., & Cota, I. (2014). Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions. *Fuel*, 138, 72-79. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.010>
- Roy, A. S., de Beer, M., Pillai, S. K., & Ray, S. S. (2023). Application of Layered Double Hydroxides as a Slow-Release Phosphate Source: A Comparison of Hydroponic and Soil Systems. *ACS omega*, 8(17), 15017-15030. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07862>

- Shafigh, M., Hamidpour, M., & Furrer, G. (2019). Zinc release from Zn-Mg-Fe (III)-LDH intercalated with nitrate, phosphate and carbonate: The effects of low molecular weight organic acids. *Applied Clay Science*, 170, 135-142.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.01.016>
- Songkhum, P., Wuttikhun, T., Chanlek, N., Khemthong, P. and Laohhasurayotin, K. 2018. Controlled release studies of boron and zinc from layered double hydroxides as the micronutrient hosts for agricultural application. *Applied Clay Science*, 152, 311–322.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.028>
- Sharma, S., Kumar, V., & Tripathi, R. B. (2011). Isolation of phosphate solubilizing microorganism (PSMs) from soil. *Journal of microbiology and Biotechnology Research*, 1(2), 90-95.
- Schipper, L. A., Sparling, G. P., Fisk, L. M., Dodd, M. B., Power, I. L., & Littler, R. A. (2011). Rates of accumulation of cadmium and uranium in a New Zealand hill farm soil as a result of long-term use of phosphate fertilizer. *Agriculture, ecosystems & environment*, 144(1), 95-101.
<https://doi.org/10.1016/j.agee.2011.08.002>
- Smit, A. L., Bindraban, P. S., Schröder, J. J., Conijn, J. G., & Van der Meer, H. G. (2009). *Phosphorus in agriculture: global resources, trends and developments: report to the Steering Committee Technology Assessment of the Ministry of Agriculture, Nature and Food Quality, The Netherlands, and in collaboration with the Nutrient Flow Task Group (NFTG), supported by DPRN (Development Policy review Network) (No. 282)*. Plant Research International.
- Sparks, D. (2003). *Environmental Soil Chemistry*, Elsevier Science, USA.

نسخه پلاس انتشار