داکترعبدالکریم وزیری
زراعت و مالداری (بخش: کود های کیمیاوی)

۲۰۲۳/۱۲/۱۷

تشریح علمی کود «کلسیم» در «قاموس کبیر افغانستان»

لاتین: Calcium
انگلیسی: Calcium
آلمانی : Kalzium

1. تعریف و تاریخچهٔ کشف کلسیم:

1.1 کلسیم چیست؟

کلسیم با سمبول (Ca) و نمبر اتومی 20 یک عنصر کیمیاوی فلز القلی زمینی دوقیمته بوده، در پهلوی فاسفورس نایتروجن و پُتاشیَم یک مادهٔ مهم و حیاتی غذائی نباتات است، که بدون آن حیات نبات امکان پذیر نیست. کلسیم یک فلز نرم و سبک است و رنگ نقره ای دارد. در طبیعت از جملهٔ 5 عنصری است، که مقدار آنها در قشر بالائی کرهٔ زمین نسبت به عناصر دیگر به مراتب بیشتر است. در حدود چهار فیصد قشر بیرونی زمین از ترکیبات کلسیم تشکیل شده است.

2.1 تاریخچهٔ کشف کلسیم:

انسانها در عصر انتیک (800 سال قبل از میلاد الی 600 سال بعد از میلاد) با ترکیبات کلسیم آشنائی داشتند و معماران آن عصر، آهک را برای اعمار ساختمان استفاده می کردند. بعد ها در اواخر قرون وسطی، فلورسپار یا کلسیم فلوراید (CaF_2) تشخیص و شناخته شد. ولی تاریخچهٔ کشف کلسیم به عنوان یک عنصر کیمیاوی و نامگذاری آن، ارتباط مستقیم و نزدیک با کشف برق دارد. بعد از اینکه در سال 1752 برق کشف گردید، تحقیقات و آزمایشات کیمیاوی هم رونق یافته، طرق و روش بهتر و مدرنتر برای تحقیق و تجزیهٔ مواد کیمیاوی در لابراتوارها طرح گردید، که سر انجام کشف عنصر کلسیم هم شامل آن است.

برای نخستین بار کیمیادان مشهور اسکاتلندی جوزف بلَک (Joseph Black:1728-1799) در سال 1755 در جریان تحقیقات و آزمایشات خود به اثبات رسانید، که بین Calcite ($CaCO_3$) و Magnesite ($MgCO_3$) فرق وجود دارد. قبل از آن فرق بین این دو منرال تشخیص نشده بود. پنجاه سال بعد تر، یعنی در سال 1808 یک کیمیادان انگلیسی به نام سر هامفری دیوی (Sir Humphry Davy :1829 – 1778) در لندن، موفق شد تا توسط عملیهٔ الکترولایز (Electrolysis) کلسیم را کشف و نامگذاری کند. نام کلسیم از کلمهٔ لاتین (Clax) یعنی آهک گرفته شده است.

2. منابع طبیعی کلسیم:

ترکیبات نمکهای کلسیم بقایای رسوبات بحری اند، که با گذشت میلیونها سال بر اثر خشک شدن ابحار به جا مانده و به مرور زمان به نزدیک سطح زمین بالا آمده اند و ذخایر بزرگ نمک های کلسیم را تشکیل می دهند. قسمت اعظم آنها شامل کلسیم کاربونیت ($CaCO_3$) است.

چون خاصیت تعاملی (Reactivity) کلسیم خیلی بلند است و تمایل شدید به اوکسیجن دارد، در طبیعت به شکل آزاد (خالص) وجود نداشته، بلکه به شکل ترکیبات کیمیاوی در سیلیکات های اولیه مانند Augite و Apatite و یا در منرال های ثانوی مانند Calcite ($CaCO_3$)، سنگ مرمر، Calcium sulfate ($CaSO_4.2H_2O$) و Dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) موجود است. کلسیم مجموعاً در بیشتر از چهار صد نوع سنگهای مختلف مرکب از منرالها و فلزات کشف شده است.

کلسیم در روی کرهٔ زمین به قدر کافی وجود داشته، معادن و ذخایر آن در سراسر جهان به طور گسترده موجود است طوریکه تصاویر زیر نشان می دهند، مینرالهای حاوی کلسیم در طبیعت دارای ساختار ها و رنگ های مختلف اند. در تصاویر ذیل مینرال Augite $(Ca,Mg,Fe)_2Si_2O_6$; (Ca,Fe) به طور نمونه با اشکال و رنگهای مختلف معرفی می شود.

تصاویر 1-4: اشکال و رنگهای مختلف منرال Augite.

البته چیزیکه در این بخش برای ما از دید زراعت مرکزیت داشته و مهم است، موضوع تغذی نبات و مقدار موجودیت کلسیم در خاک می باشد. مقدار آیونهای کلسیم (Ca^{2+}) به مقایسهٔ آیونهای دیگر مواد غذائی نبات، در خاکهای عاری از مواد عضوی بلند است. ولی یک قسمت بزرگ آن در بلور های سنگهای القلی و یا در نمکهای کلسیم بند بوده، به سختی در خاک حل می شوند. آزاد شدن و یا دیمنرالیزیشن (Demineralisation) کلسیم از بلور های سنگهای القلی و نمکهای آن، مخصوصاً از نَمَکهای کلسیم کاربونیت به صورت بسیار بطی پیش می رود. این امر باعث می شود، که به طور کوتاه مدت برای تغذیهٔ نبات به مقدار کافی کلسیم به دسترس قرار نمی گیرد، ولی برای زمین مفید واقع شده، زمین را تقویت میکند. به همین لحاظ زمین های حاصلخیز معمولاً بیشتر در مناطقی قرار دارند، که اساس ساختمان خاکهای های آنها را سنگهای القلی تشکیل می دهند، مانند Calcite ($CaCO_3$) و Dolomite ($CaMg(CO_3)_2$).این دو مینرال که درجهٔ انحلالیت آنها بسیار کم است، قسمت بزرگ کلسیم را در چنین خاکها تشکیل می دهد. موازی با آنها ترکیبات دیگر کلسیم مانند، کلسیم فاسفیت ثانوی، Monetite ($CaHPO_4$) و یا کلسیم هایدروجن فاسفیت ($Ca_4H(PO_4)_3.3H_2O$) در خاک وجود دارند که درجهٔ انحلالیت آنها نسبت به نمکهای کاربونیت به مراتب بلند تر است و نبات از آن بیشتر مستفید می شود.

3. چرخش یا دوران کلسیم کاربونیت (Calcium Carbonate Cycle):

طوریکه شیمای 1 نشان می دهد، چرخش کلسیم کاربونیت در طبیعت در چهار مرحلهٔ مختلف انجام می شود، که ذیلاً شرح داده می شوند:

مرحلهٔ اول: نخست آب باران با کاربن دای اوکساید (CO_2) اتموسفیر تعامل نموده، تیزاب کاربن یا هایدروجن کاربونیت را تشکیل می دهد.

$$H_2O + CO_2 = H_2CO_3$$

(آب باران حاوی تیزاب کاربن)

مرحلهٔ دوم: تیزاب کاربن (H_2CO_3) دو مرتبه پی هم در عملیهٔ (Dissociation) تجزیه شده، اول به آیونهای هایدروجن و تیزاب کاربن و بعداً به آیونهای هایدروجن و کاربن تِری اوکساید تبدیل می شود

Step 1: $H_2CO_3 \xrightarrow{\text{Dissociation}} HCO_3^- + H^+$

Step 2: $HCO_3^- + H^+ \xrightarrow{\text{Dissociation}} CO_3^{2-} + 2H^+$

مرحلهٔ سوم: آیون آب باران، که حاوی تیزاب کاربن (HCO_3^-) است با آیون کلسیم (Ca^{++}) در آب تعامل نموده، کلسیم هایدروجن کاربونیت را تشکیل می دهد، که انحلالیت آن در آب بلند است.

$$Ca^{2+}_{aqua} + 2HCO_3^-{}_{aqua} = Ca(HCO_3)_2$$

مرحلهٔ چهارم: بر اثر حرارت بلند یا عملیهٔ تبخیر و یا به کمک الگالها (Algal) کلسیم هایدروجن کاربونیت در اخیر به کلسیم کاربونیت، آب و کاربن دای اوکساید تبدیل می شود که کاربن دای اوکساید دوباره به اتمومسفیر فرار می کند.

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + \uparrow CO_2$$

بنا بر تحقیقات کُنراد مِنگل (Konrad Mengel: 2012-1929) دانشمند و محقق معروف آلمانی، در مناطقی، که سالانهٔ بیشتر از 600 ملی لیتر باران فی متر مربع می بارد، بین 300 الی 400 کیلو گرام کلسیم از هر هکتار زمین شسته می شود. به این لحاظ در پلان کوددهی این ضایعات کلسیم باید مد نظر گرفته شوند.

4. جذب یا گرفتن کلسیم توسط نبات از زمین:

کلسیم هم مانند سایر مواد غذائی نباتات (نایتروجن، فاسفیت، مگنیزیم، پُتاشیم و غیره) چه از طریق ریشه و چه از طریق برگ (کود مایع کلسیم) تنها به شکل آیون جذب می شود. کلسیم، اول باید در زمین از ترکیبات عضوی و غیر عضوی خارج و یا آزاد شده، در محلول خاک به شکل آیون Ca^{++} قرار داشته باشد تا نبات آنرا جذب کرده بتواند.

کلسیم یگانه مادهٔ غذائی نبات است، که نه تنها برای نبات، بلکه برای بهبود و تقویت خاک هم ارزش بلند دارد. یک زمینی که به مقدار کافی کلسیم داشته باشد، به همان اندازه دارای بافر (Buffer) قوی و وسیع بوده، بالای توازن آیونها در زمین تأثیر مثبت دارد. کلسیم در زمین، انتاگونیست ها (Antagonist) و یا رقبای زیاد دارد. آیونهای امونیَم (NH_4^+)، پُتاشیم (K^+) و یا مگنیزیم (Mg^{++}) در صورت غلظت بلند در محلول خاک، می توانند آیونهای کلسیم (Ca^{++}) را از کلوئید های خاک رانده و جاگزین آنها شوند. دراین صورت از مبادلهٔ آیونهای کلسیم سخن گفته می شود. طوریکه معادلهٔ کیمیاوی ذیل نشان میدهد، در خاکهای که pH آنها پائین بوده و خاصیت اسیدی دارند، استعمال کود کلسیم کاربونیت از یک سو باعث کاهش غلظت آیون های هایدروجن (H^+) (بلند رفتن pH در خاک) در محلول خاک می شود و از طرف دیگر آیونهای آزاد کلسیم (Ca^{++}) در محلول خاک افزایش می یابد و به دسترس نبات قرار می گیرد.

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow Ca^{++} + 2HCO_3^-$$

$$2HCO_3^- + CaCO_3 \longrightarrow 2H_2CO_3 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O$$

$$CaCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Ca^{++} + CO_2 + H_2O$$

1.4 طریق تجزیهٔ کلسیم در خاک:

1.1.4 طریقهٔ تجزیهٔ کلسیم آزاد در محلول خاک و متصل (چسپیده) به ذرات میدهٔ خاک

تجزیه و یا تثبیت قسمت کلسیم آزاد در محلول خاک و متصل (چسپیده) به ذرات میدهٔ خاک به طریقهٔ مبادلهٔ کَتیون ها (Cation Exchange) در خاک صورت می گیرد. این طریقهٔ طوریست که در یک استوانهٔ شیشه ای به مقدار 10 گرام خاک مورد نظر به ترتیب در چند قشر متشکل از پنبه و خاک انداخته شده، توسط محلول باریَم کلورایِد ($BaCl_2$) شسته می شود.این عملیه چندین مرتبه صورت می گیرد تا اینکه تمام کَتیون های کلسیم (Ca^{++}) از خاک شسته شده در محلول جا بگیرد. چون کَتیون های باریوم هم دو قیمته بوده و غلظت آن اکنون در خاک بلند تر از غلظت کلسیم می باشد، کَتیون های کلسیم را از کلوئید های خاک رانده، جاگیزین آنها میشوند. آن تعداد و یا مقدار کَتیونهای کلسیم که در محلول اندازه می شوند، مساوی به مقدار کَتیون های کلسیم خاک مورد معاینه بوده، نشان می دهند که چه مقدار کلسیم در خاک به دسترس نبات قرار دارد. بر بنیاد این نتیجه مقدار کود مورد نیاز زمین سنجش تعیین می شود.

2.1.4. طریقهٔ تجزیهٔ مجموع کلسیم در خاک

برای اینکه مقدار مجموعی کلسیم را در خاک تثبیت کرد، یک مقدار معین خاک مورد نظر در یک ظرف شیشه ای مخصوص لابراتوار انداخته شده، بالای آن یک مقدار معین از ترکیب تیزاب سلطانی (aqua regia) اضافه نموده، حرارت داده می شود. بعد از ختم حرارت دادن، محلول مرکب از خاک و تیزاب فلتر شده، اندازه می شود.
برای اندازه گیری آن از دستگاه های به نام ای سی پی ام اس Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) و یا ای ای اس Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) استفاده صورت می گیرد.

طوریکه معادلهٔ ذیل نشان می دهد، تیزاب سلطانی ترکیبی است از دو تیزاب شوره (HNO_3) و تیزاب نمک (HCl)، که به تناسب یک قسمت تیزاب 65 فیصدی شوره و سه قسمت تیزاب 37 فیصدی نمک با هم ترکیب می شوند.

$$HNO_3 + 3\,HCl \rightarrow NOCl + 2\,Cl_{nasc.} + 2\,H_2O$$

5. نقش کلسیم در حیات نبات:

1.5 وظایف کلسیم در نبات:

کلسیم مانند فاسفورس نایتروجن، پُتاشیَم و مگنیزیم برای رشد و تکامل نبات حتمی و ضروری بوده، در انجام وظایف ذیل سهیم است:

- تشکیل و فعالیت بعضی از انزایمها
- استواری و استقامت غشای حجره
- ساخت دیوار های حجره (پکتینات کلسیم)
- جلوگیری از ضایع شدن محتویات حجره
- تشکیل و انکشاف ریشه
- جوانه زدن تخم نبات (Germination)

2.5 تأثیرات کمبودی کلسیم بالای نبات:

فقدان و کمبود کلسیم در نبات باعث بطی شدن رشد و تکامل آن شده، سرانجام منجر به کاهش حاصل می شود. عوارض کمبود کلسیم عبارت اند از:

- رشد ضعیف نبات و کاهش حاصل
- تشکیل کلوروزیس (Chlorosis) و کاهش قدرت عملیهٔ فوتوسینتزیس در برگهای جوان
- سبز نکردن و جلوگیری از جوانه زدن (Germination) تخم نبات
- تشکیل لکه ها در پوست و داخل (گوشت) میوه مانند سیب، بادنجان رومی و غیره محصولات زراعتی

تصاویر 1-4-: علایم فقدان کلسیم در برگ کاهو، میوهٔ سیب و بادنجان رومی

3.5 وظایف کلسیم در زمین:

طوریکه در بالا ذکر گردید، کلسیم نه تنها یک مادهٔ غذائی برای نبات است، بلکه بالای کیفیت زمین هم تأثیر مثبت دارد. در قدم اول کلسیم مانند یک پُل ذرات میدهٔ خاک را به هم وصل نموده، آنها را از همپاشیدن حفظ می کند و به خاک استقامت می بخشد. همچنان تشکیل کلوئیدها، تقویهٔ فعالیت بیولوژیک میکرواورگانیزم ها و سایر زنده جانها در زمین، تعادل pH و تشکیل بافر (Buffer) قوی تقویهٔ آزاد ساختن آیونهای غذائی (دیمنرالیزیشن) وغیره در جملهٔ وظایف مفیدهٔ کلسیم به شمار می روند.

6. کود های کیمیاوی کلسیم:

کودهای کیمیاوی کلسیم عبارت از ترکیبات کیمیاویی اند که مادهٔ غذائی کلسیم را یا مستقیماً به شکل آیون (Ca^{++}) دارند ویا ترکیبات کلسیم میباشند، که بعد از پروسهٔ دیمنرالیزیشن آیونهای کلسیم را به دسترس نبات قرار دهند. برای تولید کود های منرالی کلسیم، از سنگهای معدنی آن استفاده می شود. این سنگها نظر به تقاضای مشتری به آسیابهای مخصوص به شکل پودر و یا دانه دار به اندازه های مختلف میده و سائیده شده، به بازار عرضه می شوند.

استعمال نوع کود به دو عامل عمده ارتباط دارد ، یکی آن نوع و حالت کیمیاوی خاک و دومی آن نوع نبات مورد کشت میباشد. کلسیم اوکساید (CaO) فوراً بعد از کوددهی بالای زمین تأثیر نموده، pH زمین را بالا می برد. در حالیکه کودهای کلسیم کاربونیت آهسته حل شده، بسیار بطی بالای pH خاک تأثیر می اندازند.

انواع کودهای کیمیاوی کلسیم که در آلمان تولید می شوند قرار ذیل اند:

1.6 کلسیم کاربونیت ($CaCO_3$):

انحلالیت این کود در آب بسیار کم بوده، تأثیر آن در خاک بسیار بطی، ولی متداوم است. رنگ های آن سفید و یا خاکی تاریک بوده، دانه دار می باشد. بزرگی دانه های آن نظر به نوع سنگ معدنی متفاوت است. کودی، که از سنگ سخت معدنی تولید می شود، دانه های آن تا 97 در صد کوچکتر از 1 میلیمتر و 70 در صد آن کوچکتر از 3,0 میلیمتراست. اما در صورتیکه، اگر کود مذکور از سنگ معدنی نرم تولید شود، 97 در صد دانه های آن کوچکتر از 5,2 و 50 در صد آن کوچکتر از 8,0 میلی متر می باشند.

این کود نظر به تقاضای خریدار به سه غلظت ذیل تولید می شود:

85 در صد $CaCO_3$ حاوی 6,47 در صد CaO
90 در صد $CaCO_3$ حاوی 4,50 در صد CaO
95 در صد $CaCO_3$ حاوی 2,53 در صد CaO

2.6 کلسیم اوکساید ویا آهک فاقد کار بونیت (CaO)

این کود از حرارت دادن سنگهای آهکی با گاز به 900 درجهٔ سانتی گرید تولید شده، حاوی 65 الی 95 در صد کلسیم اوکساید (CaO) بوده، تأثیر آن در زمین سریع است. رنگ آن سفید، 97 درصد دانه های آن کوچکتراز 3,6 میلیمتر می باشد. این کود. در تعامل با آب حرارت تولید کرده، خاصیت تخریشی به خود می گیرد.

3.6 کلسیم هایدروکساید ($Ca(OH)_2$)

کلسیم هایدروکساید حاوی 60 تا 70 در صد کلسیم اوکساید (CaO) بوده، انحلالیت آن در آب کم و لی تأثیر آن در زمین سریع است. این کود رنگ سفید داشته، 97 درصد دانه های آن کوچکتراز 4 میلیمتر و 80 در صد آن کمتر از 2 میلیمتر می باشد. چون این کود خاصیت تیزابی دارد، باید در وقت استعمال احتیاط به خرچ داده شود تا به جلد و یا چشم آسیب نرسد.

$$2CaO + 2H_2O \longrightarrow 2Ca(OH)_2$$

4.6 کود های کلسیم با انحلالیت بلند در آب:

1.4.6. کلسیم کلورایت ($CaCl_2.6H_2O$)

کلسیم کلورایت حاوی 15 در صد کلسیم خالص بوده، انحلالیت آن در آب 84 در صد می باشد. به این لحاظ به شکل مایع هم از طریق برگ و یا میوه مورد استفاده قرار می گیرد و به اسرع وقت موثر است. در این صورت مقدار کلسیم خالص آن 10 در صد می باشد.

$$CaCl_2 + 6H_2O \longrightarrow CaCl_2.6H_2O$$

2.4.6. کلسیم نایتریت ($Ca(NO_3)_2$):

این کود در طبیعت از تعامل بین امونیَم نایتریت(NH_4NO_3) و کلسیم کاربونیت ($CaCO_3$) بوجود آمده، با داشتن 16 در صد نایتروجن و 20 در صد کلسیم خالص نه تنها در قطعات زراعتی، بلکه در باغها برای نمو و رشد سبزیجات، درختان میوه و نباتات زینتی مورد استفاده قرار می گیرد. این کود در خاک تأثیر القلی داشته، خاصیت جذب کردن رطوبت. (hygroscopic) را دارد. بر علاوه این کود در آب انحلالیت بلند داشته، به شکل مایع برای کوددهی از طریق برگ مناسب است.
کود کلسیم نایتریت در فابریکات به طرق ذیل تولید می شود:

از تعامل کلسیم کاربونیت باتیزاب شوره $CaCO_3+2HNO_3 \longrightarrow Ca(NO_3)_2+CO_2+H_2O$

از تعامل کلسیم اوکساید باتیزاب شوره $CaO+2HNO_3 \longrightarrow Ca(NO_3)_2+H_2O$

از تعامل کلسیم باتیزاب شوره $Ca+2HNO_3 \longrightarrow Ca(NO_3)_2+H_2$