

דו"ח שנתי לתוכנית מחקר מס' 14-0550-596

שימוש בפסולת האלומ למחזור זרנן מנהליים שזוהמו מפעילות חקלאית והשבתו מחדש לגידולי שדה

**Phosphorus capture, recycling and utilization for sustainable agriculture
and a clean environment using Water Treatment Residuals (WTR)**

מוגש לקרן המזען הראשי במשרד החקלאות ע"י

איגי ליטאואר	מיגל litatori@telhai.ac.il
אריס זוהר	מיגל irisz2910@gmail.com
דרור דנបאים	מיגל והטכניון drorden@tx.technion.ac.il

יום ראשון 11 ינואר 2015

המצאים בדו"ח זה הינם תוצאות ניסויים שאינם מהווים המלצות לחקלאים

איגי ליטאואר

רשימת פרסומים – אין עדין פרסומים כתוצאה מחקר זה.

הציגת הבעה

זרחן הוא מושב מתקכל אבל הכרחי להגדלת היבול של רוב גידולי השדה. שימוש אינטנסיבי בזרחן גורם לויהום דרכי המים והגדלת פוטנציאל האוטרופיקציה באגני היקות. מטרת המחקר לפתח שיטה לנקיוי דרכי המים מזרחן שמקורו מתשטייף השדות בעזרת פסולת האלים והזרחות הזרחן כשן לגידולי שדה. הצעת המחקר עונה לעידי קול הקורא בתחומי פיתוח משק חקלאי בר-קיימא, צמצום ומניעה של פגיעה במערכות אקוולוגיות שכנות והשבת מושב מתקכל בעזרת חדשנות האלים השארית מקורה במפעליות חברות מדורות האלים בינוי מערכות מים בישראל ומואחסן בהררי פסולת באתר אשכול. החדשנות בהצעה נובעת מושימוש בפסולת האלים הדורשת הטמנה יקרה והפיקתו לשאב שטוף במחוור של שאב מתקכל אחר וייצור של משק חקלאי-אקוולוגי מיטבי. המחקר בניו ממספר מטלות הכוללות הערכה של ספיפה ושהrror זרחן על אלומ-זרחן בחינת יעילות השיטה בנחלים המושפעים ישירות ממושך חקלאי, ובחינת יעילות האפליקציה של אלום-זרחן על יבול העגבניות וירקות נוספים בתנאים מבוקרים ותנאי שדה.

מטרות המחקר – לשנת מחקר הראשונה

- על בסיס הספרות ותוצאות ראשוניות נבנו המטרות הבאות : 1. הערכה של תוכנות הספיפה והשחרור של זרחן ע"י האלים וכימיות נקודת ה- EPC₀.
2. כימיות יעילות וקצב החסירה של זרחן מדריכי המים בעזרת האלים.

שיטות העבודה – מתייחס רק לשנת המחקר הראשונה ב – 2014.

בהתאם למטרות המחקר נבנו המטלות הבאות :

1. בנית איזותרמות ספיפה על מנת לקבוע את ה- Smax ו- EPC0 של האלים.
2. ניסוי שחרור זרחן מהאלום ותבצע על ידי הוספה של 25 KC10.01 M ל- 2 גראם. ישן מספר עבודות שהשתמשו במתכוון זה אלום כולם התעלמו מבעיית הספיפה מחדש של זרחן אחרי השחרור. מחקרים שהתعلמו מבעיה זו הגיעו למסקנה כנראה שగואה של אי זמיןות זרחן לצמח (Dubus and Becquer, 2001). על מנת להעריך טוב יותר את זמיןות זרחן לצמח בעקבות השחרור נוסף PRS (Plant Root Simulator) שמדמה את התחרויות בין האלים לצמח על זרחן שנשתחרר בניו. – PRS עשויים מ- resin exchange מ- ion שモותאים למדידה של שטף זרחן בסביבות השורש (Qian and Schoenau, 2002).
3. ניסוי מעבדה לקבעת יכולת האלים לנកות את מי הנחל מזרחן.

תוצאות עיקריות ומסקנות

1. מרוכב בוצת האלים המקורי צפוי לשחרר ריכוזי זרחן נמוכים לתמיית הקרקע וסביר מדוע כי יישום בוצת האלים בצורתה המקורית בשדה תוביל לירידה בזרחן הזמן.
2. הופקו מרוכבים אלום-אורוגניים ע"י טיפול בתשתייפים מזוהמים, קרי תשטיף קרקע ותשטיף שפכי רפת המכילים שניים ריכוזי זרחן גבוהים וכן מוהווים מטרד סביבתי. הדוגמה הרחقت זרחן בשיעורים גבוהים.
3. יצרת מרוכבים אורוגניים שיפרה משמעותית את ניתוק זרחן של בוצת האלים ומעלה את הסיכון כי בוצת האלים האורגנית תשמש כמקור לזרחן בקרקע.
4. מבון שני המרוכבים האלים-אורוגניים שהופקו, מרוכב שפכי הרפת הראה פוטנציאל שחרור זרחן לריכוזים גבוהים יותר.
5. איצות ורכיב שפכי הרפת משתנה במשך השנה, עקב דרגת מיהול משתנה. לשם טיפול אופטימלי בשפכי הרפת, קרי, הרחקה מסימלית של זרחן, יהיה צורך לבדוק מהו היחס המתאים לבוצת האלים בעיתוי הדיגום הרלוונטי.
6. נואה כי בתחרות על אטרוי הספיפה ע"ג מרוכב האלים, לזרחן האנאורגני עדיפות על פני זרחן האורגני ותרכובות הפחמן האורגани. הדבר מתבטא בשיעור הרחקה רב יותר של זרחן אנאורגני מתשתייפים מזוהמים ובניתוק מועט יותר.
7. המרוכבים האורוגניים הם מקורות טובים של זרחן אורגני, הצפוי לעبور מיחזור ביולוגי בקרקע ולתרום לפחות כל זרחן הזמין בקרקע.
8. ניסויי ניתוק ארכוי טוח ב מבחנות עלולים להיות בעלייתים מושום מרוכב האלים האורגני. תהליכי בלתי רצויים (למשל, חשש לטספיפה מחדש) שייתכן והתרחשו בניסויים המבחן צפויים להיפתר בניסוי עציצים, בנסיבות צחחים.
9. המודל הפיזיקלי לחיזוי ספיפה ארוכת טוח של זרחן על פני בוצת אלום הראה התאמאה טוביה לתוצאות ניסויי ספיפה בזרימה דרך עמודות בוצה, וזאת לאחר ביצול הספיפה המקסימלי. קיימת אפשרות לשפר את המודל על ידי הוספה תחיליך דיפוזיה לתוך חלקיקי הבוצה כחלק ממשוואת קצב הספיפה. ניתן להבין כי תחיליך ספיפת השטה הוא הדומיננטי בתחיליה, בעוד התהיליך הדיפוזיבי הוא הדומיננטי בזמןנים ארוכים שכן תחיליך ספיפה על פני השטה יגיע לשינוי משקל עם ריכוז המומס הנכנס למערכת זמן קצר, לעומת זאת תהליכי הספיפה האיטיים הנובעים מחדרירה של המומס אל תוך חלקיקי הבוצה. ניתן עם כן להשתמש במודל הפיזיקלי שפותח ונפטר במחקר זה לחיזוי עוקום הפריצה של זרחן מעמודות הבוצה במסגרת תכנון של מערכות טיפול בשטפי זרחן חקלאיים. מומלץ לבדוק את המודל בנסיבות בקנה מידה גדול יותר מבחנית זמן וממד הניסוי

תיאור הבעיה

דישון בזרחן הכרחי להצלחה כלכלית של גידולי שדה ולכך נפוץ השימוש בו וכמעט תמיד בעודף בכל העולם. אולם הזרchan הוא משאב שאינו מתחדש ובڪב השימוש הגלובלי הנוכחי יתכליה בעוד 100 – 150 שנה (Steen, 1998). מצד שני השימוש הנרחב בזרחן גורם לזיוהם דרכי המים ולאוטריפיקציה של מקווי מים. תופעה זו נפוצה מאוד באירופה וצפונה אמריקה ואילו בישראל קיימים פוטנציאלי זיהום משמעוני בעיקר בגין ההיקאות של הירדן. היות ורוב הזרchan מגיע לדרכי המים על ידי נגר עילי או תשתיפי קרקע מועשרים בזרחן (Litaor *et al.*, 2006; 2008), ניתן לנצלו על ידי פיתוח טכנולוגיים מתאימים שינקה את הנחל בקרבת השדה והחרתו לשימוש חקלאי (Babatunde *et al.*, 2009). הגורם המניע העיקרי להצעה הנוכחית הוא הצורך לפתח שיטה חדשה למיחזור זרchan שתנקה את דרכי המים הסמוכות לשדה המזוהם מחד ותאפשר חקלאות בת קיימת מאידך. ההצעה מבוסעת שימוש בפסולת האלום (Al-WTR – Al₂(SO₄)₃·4H₂O) המוצאה בכל מפעלי המים בעולם כולל אתר אשכול של מקורות. האלום ידוע בתכונותיו כחומר סופות זרchan מצוין שבעזרתו ניתן יהיה לנוקות את דרכי המים ותעלות הניקוז בגין ההיקאות של הירדן ולהחזירו כחומר דשן זרחותי לשדות הגדי"ש בעמק החולה.

רקע מדעי

על מנת לี่יצר מים הרואויים לשתייה הנקיים מחומר אורגני מרוחף, צבע וריח משתמשות חברות אספקת מים בטכנית של קוואגולציה וסידימנטציה בעוררת חומר הקורי אלום – O₂·Al₂(SO₄)₃ (Bursill, 2001). עם תום הקואגולציה החומר שסקע נאוסף מבירכת האיגום ונცבר בהררי פסולת במתקני טיהור מים (לדוגמא, אתר אשכול) המחייב פינוי לאטר הטמנה מסודר בעלות גבואה, פרקטיקה שאינה בת-קיימא (Hsu and Hseu, 2012). חומר זה מביל בדרך כלל אלום וחומרים שעבורו קוואגולציה ונשפכו אל האלום (חומר אורגני, חומר קולדידייאלי וכו'). מחקרים הראו שפסולת האלום יעל במיוחד בספיחת זרchan אף יותר מתחומות ברזל ואחרות (Elliott *et al.*, 2002; Razali *et al.*, 2007; Zhao *et al.*, 2008) תכונה זו מאפשרת שימוש מושכל בפסולת האלום לטפיחת הזרchan מדרכי המים והשבתו כדשן אלום-זרחותי לשדה תוך ניקוי דרכי המים שהזדהמו מהשימוש החקלאי. מחקרים נוספים הראו שימוש בפסולת האלום יכולה גם לגרום לעליה בזמיןויות החנקן והברזל הזמינים לצמח ומעשרה את תכולת החומר האורגני הכללי (Heil and Barbarick, 1989; Dempsey *et al.*, 1989; Elliott *et al.*, 1991). בנוסף נמצאה שהוספה של אלום לקרקע עשויה לחזק את יציבות האגרט, הגדלת תכולת הרטיביות, שיפור האוורור, ניקוז (Elliott and Dempsey, 1991; Rengasamy *et al.*, 1980; Hsu and Hseu, 2012).

מחקרים שבחנו את תכונות הספיחה בשווי משקל על ידי תחומות שונות הראו שהאלום יעל ביותר בספיחת הזרchan (Elliott *et al.*, 2002). תכונה זו הופכת את האלום לחומר גלם מועד לצמצום ריכוזי הזרchan בסביבה כתוצאה מדיישון עודף Oladeji *et al.*, 2007). מאידך, יכולתו הפוטנציאלית של האלום לספוג זרchan עשויה להוריד את זמיןותו לצמח שיגרום בהמשך לירידה ביבולים (Heil and Barbarick, 1989; Ippolito *et al.*, 1999; Lombi *et al.*, 2010), אולם מחקרים אחרים הראו תגובה טובה להוספת האלום ששחרר זרchan והעלאת את כמות היבול (Mahdy *et al.*, 2007, 2008, 2009). להלן ניתן לתאר ממצה של פוטנציאלי האלום כפתרון סביבתי יעל להורדת ריכוז הזרchan בדרכי המים והדיאן המדעי בנושא יעילות האלום כדשן להגדלת היבול על ידי שחרור איטי של הזרchan בבית השורשים.

טיפול במים בעוררת האלום

הוצאת זרchan מגופי ודרכי מים בעוררת אלום נלמדה באופן אינטנסיבי בשנים האחרונות. Mortula and Gagnon (2007) חקרו את ספיחת הזרchan בעוררת אלום בשפכים ביולוגיים ומצאו שלמןלה מ- 94% של הפספט הוסר בעוררת הוספה של 4 – 16 ג' אלים לליטר. כמות קטנה ביותר של חמן שוחררה למי הנחל שלא הייתה גורם סיכון למערכת האקווטית ובו-זמןית האלום ספח חומר אורגני שהוריד את צrichtת החמצן הביוולוגי שהיטיב עם המים. Zhao *et al.* (2008) חקרו את הפוטנציאלי הגלום באלום כמצע העיקרי בגין יrok לטיפול במי נקי קלאים והראו ירידת 50, 25 ו- 99% בצרפת חמצן כימי, חלקיקים מרוחפים וזרchan בהתאם. לא נמדד כל שחרור של חמן מהתערובת והחוקרים המליצו לבחון את הטכנולוגיה זו בקנה מידת גדול.

(Razali *et al.* 2007) הדגימו בעזרת אגנים ירוקים שלאלום יש פוטנציאל גדול להורדת ריכוז הזרחן במילוי נקי צחליים ובנרג עילי שנאנס מפאת השדה לפני שהללו נכנים בדרך המים. Zhao and Zhao (2009) הראו שזמן השימוש בתוכנת הספיצה של אלום באגנים ירוקים המטפלים בשפכים בתיים נע בין 9 ל- 40 שנהอลם קיבולת החומר יורדת ל- 3-2 שנים כאשר השפכים עתירין זרחן.

לשאלת זמינות הזרחן הספוח לאלום עבור הצמח

בספרות קיים וכיוה לגבי יכולתו של האלום לשחרור הזרחן הספוח. מחקר ראשוני במעבדה שלנו במיגל הראה שהאלום שהתקבל ממאגר אשכול יכול להגיע לספיחה מקסימלית של 37,000 מ"ג זרחן לק"ג שזה ערך גבוה במיוחד ביחס לכל המחקרים שביצעו בכבול ובקראקעות אחרות בעמק החולה (Litaor *et al.* 2005; Shenker *et al.* 2005; Brandt *et al.* 2007). יכולות הספיצה של האלום עשוו אותו חומר מועדף לניקוי תוצאות דומות דווחו עבור אלום באירה"ב (Ippolito *et al.*, 2011). יכולות הספיצה של האלום כנראה עשוו אותו חומר מועדף לניקוי דרכי המים אלום תכונה זו עלולה לגרום למיחסור בזרחן לצמח כאשר מפוזר האלום בשדה. לדוגמא, Heil and Barbarick (1989) מצאו שיבול הדורה ירד בעקבות שימוש באלום בשדה כאשר קצב היישום עלה על 15 ג' לק"ג. מחוקרים אחרים הראו רידיה בזמיןויות הזרחן לתירס, עגבניה, מספוא וחסה עם העליה בפזר האלום בשדה (Rengasamy *et al.*, 1980; Elliot and Codling *et al.*, 1988; Cox *et al.*, 1997). גם Singer (2002) חקרו את תגובת החיטה ליישום אלום בשדה וממצאו רידיה משמעותית במסקל החומר הצימי כאשר ריכוז הזרחן לצמח ירד בהתמדה עם העליה בקצב היישום. יש לציין שחוקרים אלה הראו שריכוז הזרחן לצמח היה מעלה הסף הנדרש כאשר קצב היישום לא עלה על 10 ג' אלום לק"ג קראקע. אלום כאשר קצב היישום עלה ל- 25 ו- 50 ג' לק"ג הצמח הראה מיחסור בזרחן. מצד שני, אותה קבוצת חוקרים (Codling *et al.*, 2007) מצאה שיחסום האלום בשדה לא השפיע כלל על יבול התירס ולא שינה את הערך התזונתי בעליים ובగרעינים. כמו כן נמצא שהרידיה ב濟יון של הגידול בשדות המטופלים באלום נבעה רק מיחסור בזרחן ולא מרעליות חמור (Lombi *et al.* 2010).

Naylor and Carr (1997) הראו שיישום האלום בשדה הוריד את הזרחן החליף אלום לא השפיע על הצימות. חוקרים אלה ציינו שהאלום עלול להוריד את ריכוז הזרחן בתמייסת הקראקע אלום מבלי ליצור מיחסור לצמח. ממצאים דומים דוחו על ידי Oladeji *et al.* (2009) שהראו שמשקל החומר היבש של עשב למספוא לא ירד כתגובה מיישום של אלום בשדה אפילו בקצב של 25 ג' לק"ג לפחות שנתיים ולא נמצא כל סימן לרעליות חמור או נחותה כתגובה בעלים. Ippolito *et al.* (2002) טענו שאלום עשוי להוריד את זמיןויות הזרחן במידה והיחסום מתבצע בנוסף לפיזור בווצה (biosolid). במחקר אחר הראו Bayley *et al.* (2008) רידיה בפעולות האנזים phosphodiesterase כתגובה מיישום האלום בשדה ורידיה באנזים pyrophosphatase כאשר הייתה עלייה בקצב היישום. לעומת זאת, הפעולות האנזימטיות של phosphatase and phytase עלתה בעקבות יישום האלום, תופעה שפורשה כתגובה של מיקרואורגניזמים ו/או שורשים שהפרישו יותר אנזימים כתגובה ליישום האלום. מופיע עד ש-P-ester-P and inositol במהלך חשיבותם בקרקעות עם יישום של אלום וה מבחן הקלاسي של זמיןויות זרחן אינו בהכרח מותאים לתנאי עיבוד עם אלום.

בצד השני של הדיון המדעי ישנו מחקרים רבים שמעידים שהוספת אלום לשדה משפייה באופן חיובי על הגידולים. לדוגמא, Elkhatib and Mahdy (2008) דיווחו על עלייה במשקל החיטה שגדלה על קראקעות אלקליות עם הוספה של אלום בחמישה קבצים שונים. Mahdy *et al.* (2007) הראו עליה במשקל התירס בשדה שטופל עם 30 ג' אלום לק"ג קראקע. הם גם דיווחו על עלייה בריכוז הזרחן לצמח (שורשים וחוטרים) בקרקעות חרסיטיות, חוליות וגרניטיות שטופלו עם אלום ברכיבו של 10, 20, ו- 30 ג' לק"ג. על בסיס ממצאים אלה החוקרים המליצו לפזר את האלום בשדה ביחס של 30 ג' אלום לק"ג קראקע על מנת להגדיל את היבול. בנוסף, Mahdy *et al.* (2008) לא מצאו כל סימן לרעליות חמור בתירס שגדל בקרקעות אלקליות מסווג שמשיסות החמור עולה רק בקרקעות עם H₂ מתחת ל- 5.5. במחקר נוסף נמצא שהוספה של בווצה (1% biosolid) עם אלום הגדילה את יבול התירס כל עוד רמת האלום המוסף לא עברה את 4%. חוקרים אלה מצאו גם התאמאה בין הגידול ביובל התירס עם העלייה בתוכנות הרטיביות בקרקע שטופלה עם אלום וعليיה בקליטת הזרחן על ידי הצמח בקרקעות שעברו יישום בו זמני של אלום עם בווצה. על בסיס הסקירה הספרותית לעיל ניתן לומר שקרקעות ניטראליות ואלקליות מתאימות לטיפול באלום כתחליף לדישון זרחתי. יתרה מזאת, ההבדל לכוארה בין החוקרים השונים מקוורו גם בסוגי האלום השונים

סוגי המים השונים שיוצרים הבדלים ביחס בין האלקטרו-ליטיים והקוואגולנטים המשמשים את חברות אספקת המים בעולם ולכן סוגים אלו שווים להשפעה על יכולת הספיחה והשחרור של הזרחן (Konstantinos *et al.*, 2005) ומכאן על זמינותו לצמחי Hyde and Morris, 2000).

שיטות וחומרים למטרה 1

לשם נוחות הקורא מובאים הקיצורים מהשפה האנגלית המצוים בדוח:

בוצת אלום

Al-WTR – Al-water treatment residual

בוצת אלום-אורגנית

Al/O-WTR – Al-organic water treatment residual

בוצת אלום-אורגנית מתשתיף קרקע

SL-Al/O-WTR – Soil leachate Al-organic water treatment residual

בוצת אלום-אורגנית משפח רפת

WW-Al/O-WTR – Wastewater Al-organic water treatment residual

מדד לריכוז זרchan מסיס בקרקע שמייצג נק' שוויון של תהליכי ספיחת הזרחן ויתוקן

EPC₀ – equilibrium P concentration

זרchan אנאורגני

SRP – soluble reactive P, refers directly to orthophosphate, sometimes generally called inorganic P (Pi)

זרchan כללי (מסיס וחלקי)

TP - total P

זרchan כללי מסיס

TDP – total dissolved P

זרchan אורגני

non-SRP –refers here to organic P (Po)

פחמן אורגני מסיס

DOC – Total (dissolved) organic C

מוליכות חשמלית

EC – electrical conductivity

סימולטור לשורשי צמחים

PRS - plant roots simulator

עם תחילת העבודה ובקבוקות תוכאות ראשוניות (ראה/i בהמשך) הועלתה השערה נוספת שלאו שהוצעו בהצעת המחקר המקורית שמרוכבים העשויים מאלום אורגני (כלומר מרוכב בוצת אלום המכיל פרקציה אורגנית גבואה) יביאו לרמת גבהות יותר של שחרור זרchan לעומת מרוכבי בוצת אלום מקורי משום המנגנון השוני בהם משפיעו נוכחות חומר אורגני על מגנון הקשייה והשחרור של הזרחן (Guppy *et al.*, 2005). השימוש במרוכבי אלום אורגани Al/O-WTR/I/O-WTR/Al הודהם בטיפול בשני תשתייפים שונים, המהווים כל אחד מקור עשיר לזרchan ומשום כך בעלי פוטנציאל להיוות מזוהמים סביבתיים, מי נקז קרקע המכילה פסולות בע"ח ושפכי רפניות. נבדק פוטנציאל הטיפול בתשתייפים אלה ע"י מרוכבי האלום ובתוך כך יצירת מרוכב אורגני. תכונות שחרור הזרחן נבחנו עבור שני המרכיבים שנוצרו ומוצגות בהשוואה לתכונות השחרור של בוצת האלום המקורי Al-WTR כפי שנוצרה במתיקן אשכול.

בנוסף לזרchan האנאורגני הזמין ביוטר לצמח, משתחרר מdsnנים אורגניים גם זרchan אורגני, המגדיל את פוטנציאל הזרחן הזמין בקרקע, בעקבות תהליכי מינראליזציה. בנוסף, התרכובות האורגניות מכילות גם נוטריינטים נוספים (למשל חנקן ופחמן); שחרור תרכובות אלו לקרקע מוביל למזהרים ע"י המערכת הביוולוגית ולבן תורם גם הוא לדישון הקרקע.anno מערכיהם כי המרכיבים האורגניים יתרמו להעלאת היבול גם דרך שחרור זרchan אורגני ותרכובות אורגניות אחרות.

מקור בוצת האלום

מי הכרת המגעים בזרימה עילית במוביל הארץ למתיקן אשכול, שם הם מטופלים ע"י אלום (מלח אלומיניום-סולפף) להרחקת קולואידים וחומר אורגני. בוצת אלום נוצרת בתהליך, נאסת מקרעת מאג'ר המים וمفוזרת על פני קרקע סמוכה

לייבוש. לשם סדרת ניסויי הספיפה והשחרור ויצירת המרכיבים, נדבאת אלום בחודש אפריל, 2014, ייבושה באווריר, החלקיים עברו כתישה לכדי גודל חלקיק קטן מ- 2 מ"מ והתערובת עורבה היטב.

יצירת מרכיבים אלום-אורגניים מרכיב תשטיף קרקע נוחילה

יצירת תשטיף הקרקע – הקרקע נדבאה מאזור האכלת בקר, בסמיכות לאתר נוחילה. מחקר קודם במעבדה הצבע על כך שנגר עילי מركע זו מגיע ליבול של נחל חצבאני ומזהם אותו, שכן הקרקע מכילה תכולה גבוהה של צואת פרות וצואת תרגולות המשמשת כחלק מتوزונת הפירות. הקרקע טולטלת אופקית עם מים מזוקקים ביחס של 22 גראם קרקע ו- 1 ליטר מים מזוקקים, כ- 3 שעות, לאחריה המוצקים הופרדו ע"י צנטריפוגה. כך נוצר מיצוי מיימי בעל מוליכות חשמלית דומה לו של תשטיף הקרקע, שנמדד באתר בעת הייצור הנגר העילי בעת וגס (1135 ו- 1300 מיקרוסימנס לש"מ, בהתאם). הлик יצירת תשטיף בוצע מספר פעמים ובמה הזרchan האנאורגני היה בטוחה 8.1 – 11.5 מג"ל, הזרchan האורגני היה בטוחה 0.9-4.9 מג"ל והפחמן האורגני היה בטוחה 512-529 מג"ל.

הטיפול בתשטיף הקרקע ויצירת המרכיב האורגני – הטענת בוצת האלום בזרchan ובחוור אורגני מהמצוי המידי המדמה את תשטיף הקרקע נעשה ע"י טולטל אופקי ביחס של 9 גראם בוצת אלום ללייטר תשטיף, משך כ- 3-4 ימים בטמפרטורה החדר, כדי לאפשר הגעה לשווי משקל גאוכימי. בוצת האלום והתשטיף הופרדו ע"י צנטריפוגה והובאה יבשה בהפקאה, ועורבה היטב.

מרכבי שפכי רפת

תשטיף שפכי רפת כפר-בלום – שפכי הרפת נאספים משלב הצינון שלפני החליבה ומשלב החליבה, על כן, מידת ריכוזם בתשטיף תלולה במידה המיחול של מי הצינון את צואת הפרו, קרי ריכוז השפכים בתשטיף צפוי לרדת בקץ וולעות בחורף. בהתאם, בספטמבר הזרchan האנאורגני היה 25.4 מג"ל, הזרchan האורגני היה 3.7 מג"ל והפחמן האורגני המטיס היה 456 מג"ל, בעוד שבאוקטובר, הזרchan האנאורגני היה 43.5 מג"ל, הזרchan האורגני היה 29.7 מג"ל והפחמן האורגני המטיס היה 738 מג"ל. תשטיפי שפכי הרפת מספטמבר שימושו לניסויים מקדים ותשטיפי הרפת מאוקטובר משמשו לניסויי שחזור במשך 60 ימים, זמן המדמה עונת גידול קצרה של גידולים כגון עגבניה (הניסוי ממישק ובודוח זה מוצגות תוצאות עד כדי יום 40 של הניסוי). בשני המקרים, טיפול מקדים בתשטיף שפכי הרפת כל הרחיקת מוצקי השפכים באמצעות צנטריפוגה כך שבוץ האלום טולטלת עם תמיישה צולחה יחסית.

יצירת הקומפוזיט והטיפול בתשטיוף – בספטמבר נבדקו שני יחסים של בוצת אלום לתשטיוף, 5 גראם ללייטר, כדי לבחון אם ניתן להגבר את רמת ההטעה של האלום בזרchan והאם הדבר יוביל להגברת שחזור הזרchan. התשטייפים טולטלו אופקית עם בוצת אלום במשך 3-4 ימים, שלאחריהם הורחקה הבוצה ע"י צנטריפוגה. באוקטוברשוב הופק מרכיב אלום-אורגני ביחס של 9 גראם ללייטר לפי התיאור לעיל.

מבחני שחזור הזרchan

אפי שחזור הזרchan מרכיבי בוצת האלום המקורי ומרכיבי האלום-אורגניים נבחנה במספר דרכים, כולל מבחן ה- EPC_0 וניסויי שחזור קצר וארכוי טוח. מדד ה- EPC_0 "Zero net P sorption at equilibrium, EPC_0 " מיצג את ריכוז הזרchan בתמיסת הקרקע בשוו"מ כאשר תהליכי הספיפה והשחרור משתווים בקרקע. מדד ה- EPC_0 מחושב ע"פ הנוסחה הבאה הנזכרת ממודל הספיפה של Temkin (Barrow, 1999; Vandenhove et al. 1998; Litaor et al., 2005) :

$$S = a \cdot x \ln(C_t/b)$$

כאשר S הוא הזרchan הנשפחת, a הוא מקדם המתאר את קיבול הבופר של החומר, C_t הוא ריכוז הזרchan בתמיסה לאחר 24 שעות בוחן קיימת הגעה לשוו"מ, ו- b הוא קבוע המיצג את הקרקע – כאשר S שווה אפס, כמובן, לא מתקינה ספיפה (או שחזור), b מיצג את ה- EPC_0 . השימוש בהשיטה של נוסחה זו כולל הנחת ליניארית השחרור בתווך הריכוזים המישומים, דבר המאפשר קביעת נקודת חיתוך הקו עם ציר ה-X, כמובן, כאשר השחרור והספיפה מסתכמים ב- 0. הערכנו כי מדד ה- EPC_0 יעד על מידת שחזור הזרchan מהמרכבים לאחר יישום בקרקע. לפי תביסה זו, קומפוזיט האלום ישמש כמקור (source) לזרchan כאשר הר- EPC_0 יהיה גבוה מריכוזו הזרchan בתמיסת הקרקע, אך ישמש במ Lager (stocks) לזרchan ויקשור אליו מהסבירה כאשר ריכוזו הזרchan בתמיסת הקרקע גבוהה מה- EPC_0 . נובע מכך, שככל שה- EPC_0 של מרכיב האלום יהיה גבוה יותר, כך גדל הסיכון כי ישמש כמקור ל-P ולא כמאגר. בשלב זה נעשו ניסויי EPC_0 למרכיב המקורי ולמרכבי האלום-אורגניים של תשטיף הקרקע. מהלך הניסוי: 3 חזרות של 0.4 ג' קומפוזיט הוסף ל מבחנות עם 40 מ"ל תמיסת KCl 0.01M ברכיבי זרchan משתנים (0, 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 7.5, 10, 15 מג"ל). המבחנות טולטלו אופקית במשך 24 שעות, הופרדו ע"י צנטריפוגה והזרchan האנאורגני והכללי נמדדבו בתמיסה, כמו גם החומר האורגני המטיס והאלומיניום. בשלב זה, ה- EPC_0 של מרכיבי האלום-אורגניים של שפכי הרפת

מוריך לפי ניסוי בתנאים דומים אך ברכיבו 0 מג"ל בלבד משומש שמנצא כי עברו המורכבים של האלום, הזרחן המסיס ברכיבו זה מבא היטב את ערך ה- EPC₀ המוחשב עבור כל סדרת הרכיבים.

ניסויי שחרור זרחן לאורך זמן נערך עבור מרכיבי בוצת האלום המקורי והמורכבים של האלום-אורגני מתשטייף הקרקע במשך שבוע ("ניסוי שחרור 1"); מרכיבי האלום-האורגני משפחתי הרפת משתתף בניסוי שחרור זרחן לאורך זמן במשך שבועה שבועות ("ניסוי שחרור 2"); בדוח'ז'זה מוגנות התוצאות עבור החודש הראשון.

ניסוי שחרור 1 בוצע כדלהלן: שתי סדרות של טריפליקטים של 8 ג' מרכיבי אלום (מקור או אורגני של תשטייף הקרקע) הוסף לבקבוקים עם 100 מ"ל תמיסת KCl 0.01M. סדרה אחת כללה מבלי מברנות מחליפי יונים המדומות את פעולות שורשי הצמחים (plant roots simulator, PRS) הזרכים זרחן מהתמייסה. ההנחה בשימוש במבלעים אלו היא כי בהעדרם יש חשש לקשירה מחדש של זרחן שיכל להשתחרר מהמורכב. הסדרה השנייה הייתה ללא מבליים. בקבוקים ללא מרכיבים אלום ("בלנק") נכללו גם כן. בכל נקודת זמן של דינומים (ימים 1, 4 ו-7) נדגמו 25 מ"ל מהתמייסה והוחלפו בנצח זהה של תמיסה טרייה וכן הוחלף מבלי ה- PRS במבלע חדש, בסדרה הרלוונטי. הזרחן האנאורגני והאורגני נמדדו בתמיסות שנדגמו וכן במייצוי מمبرנת המבלע 0.5M HCl לפחות שעתיים לפחות.

ניסוי שחרור 2 בוצע ביחסים מרכיבי אלום-תמייסה והם אך בכמות מצומצמות יותר (3.2 ג' מרכיב ו- 40 מ"ל תמייסה) בזכות השימוש במבליע PRS קטנים יותר. מבלי PRS נכללים בכל הדוג'ה והניסוי אינו כולל סדרה ללא המבליעים, לאחר שתוצאות ניסוי שחרור 1 אישרו את תכונת המבליעים להביא לניתוק רב יותר של זרחן מהקומפוזיט (או מטה). הניסוי מובוס על מבחנות המטולטלות אופקית לפרק זמן שונים (ימים 1, 2, 5, 7, 14, 28, 40, 60). כמו כן, הניסוי כולל סדרה בה מוחלפת רבע מהתמייסה (10 מ"ל) והמבליעים בנק' זמן דומות לניסוי שחרור 1, כדי שנitin יהיה להשוות בין תכונות הניסוי של המרכיבים השונים.

מדיות

הזרחן האנאורגני נמדד לפיה שיטת Ascorbic acid - molybdenum-blue באנלייזר אוטומטי (Skalar S⁺⁺). הזרחן הכללי המסיס נמדד לאחר הידROLיזה חומצית (0.9M H₂SO₄, 1.5g ammonium persulfate) באוטוקלאב (121°C, 1.2atm). הזרחן האורגני חושב כהפרש בין הזרחן הכללי המומס והזרחן האנאורגני. כל נתוני הזרחן המדוחים מטה מייצגים 3 חזרות של דוגמאות.

רכיבו הפחמן האורגני המסיס נמדד באנלייזר TOC (בין 2-3 חזרות). מתכות מסיסות וביניהן אלומיניום נמדד ב- ICP (בין 2-3 חזרות).

תוצאות ודיון למטרת 1

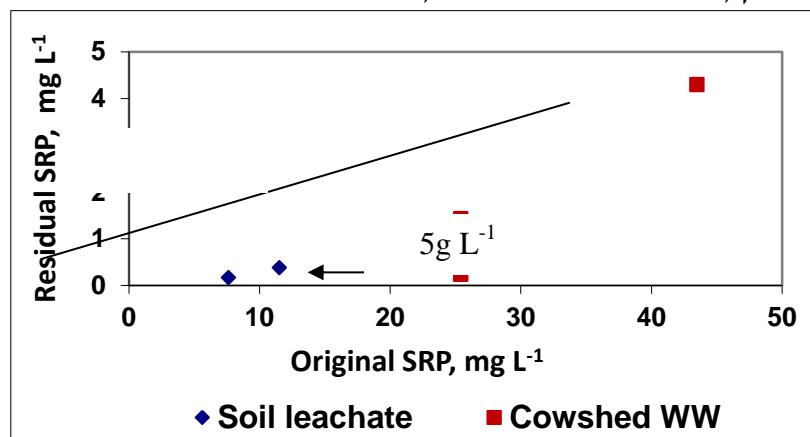
טיפול בתשטייפים המזוהמים ויצירת מרכיבי אלום-אורגניים AI/O-WTR

הטיפול בתשטייף הקרקע ע"י בוצת אלום הביא להרחקה משמעותית של הזרחן האנאורגני (כ-97%) ואילו הרכיב שנסחר בתשטייף היה 0.2-0.4 מג"ל. הרחקת הזרחן האורגני עמדה על כ-86% ואילו הרחקת החומר האורגני נע בין 11-80%. טבלה 1 מסכמת את תוצאות שני הניסויים להרחקת זרחן מתשטייף הקרקע ונתוני הזרחן המועמס על מרכיבי האלום-אורגנים שהופקו בתהליכיים אלו.

בטיפול בתשטייפוי שפכי רפת כפר בלום, בדוגמאות מיחס 5 גרים, בוצת האלום הרחיקה מתשטייף שפכי הרפת 99% מהזרחן האירוגני (נוטור ריבקו של 0.24 מג"ל) וכ-55% DOC. בדוגמאות מיחס 9 גרים, בוצת האלום הרחיקה מתשטייף הקרקע 94% מהזרחן האירוגני (נוטור ריבקו של 1.43 מג"ל, 82% מהזרחן האורגני וכ-60% DOC). מאוחר ובירחס של 9 ג' בוצת אלום ליטיר תשטייף רפת שחרור הזרחן היה רב יותר (ראו סעיף "תכונות השחרור"), הוחלט להמשיך ולבצע את הניסויים בנק' עבודה זו. באוקטובר, הטיפול בתשטייף ע"י בוצת אלום (יחס נבחר 9 ג' ליטיר) הביא להרחקה גבוהה של הזרחן האנאורגני (כ-90%) והרכיבו השאריתני שלו בתשטייף היה 4.3 מג"ל. הרחקת הזרחן האורגני עמדה על כ-57% ואילו הרחקת החומר האורגני היה כ-75%. טבלה 2 מסכמת את תוצאות הניסויים להרחקת זרחן מתשטייפוי שפכי הרפת ונתוני הזרחן המועמס על הקומפוזיטים האלום-אורגנים שהופקו בתהליכיים אלו.

בחינת כל הניסויים בהם בוצע הטיפול בתשטייף הקרקע המזוהם ביחס של 9 ג' לליטר (איור 1), מציבה על מגמת עלייה ברכיבו הזרחן האנאורגי השאריתני עם העלייה ברכיבו הזרחן המקורי וכאשר האחרון נבוה במיוחד (25 ו- 43 מג"ל זרחן אנאורגי), גם ריבקו הזרחן השאריתני הינו גבוה (איור 1.43 ו- 4.3 מג"ל, בהתאמה). יצא דופן היטה טיפול ביחס 5 ג' לליטר שפכי רפת, בו נמדד זרחן שאריתני נמוך למורות ריבקו זרחן גובה וביחס גובה של זרחן לגורם מרכיבי אלום.

איור 1 : ריכוזי הזרון ההתחלתי בנגד הזרון השאריתית בתשתייפים המטופלים. יחס 9 גרם בוצת אלום לליטר תשטייף, למעט הדוגמא המסומנת, בה היחס 5 ג לליטר



הספיחה המועדפת של הזרון האנאורגני ע"ג מרכיבי האלום ביחס לספיחת הזרון האורגני והפחמן האורגני, ניכרת בניסויים השונים ובתשתייפים השונים. בכל אחד מהניסויים הייתה ספיחת הזרון האנאורגני גבוהה מספיחת הזרון האורגני ומספיחת הפחמן האורגני ובכל מקרה לא הייתה פחותה מ- 90%. הדבר מצביע על האפניות הגבוהה של הזרון האנאורגני לאטרי הספיחה ע"ג מרכיבי האלום. הטעתת מרכיבי האלום בזרון אנאורגני הייתה מוצלחת והוינו ריכוזים גבוהים המעלים את הסיכוי להיות מרכיבי האלום אורגני מקור לזרון בשדה עם יישום. זרון אורגני הוטע גם הוא ופוטנציאלי השחרור שלו בקרקע צפוי להעלות את רמות הזרון הזרון ביולוגית בתנאי השדה. בוחינת הערכות אלו מוצגת בפרק הבא.

טבלה 1: טיפול בתשתייף קרקע נוחיליה ויצירת מרכיבי האלומ-האורגני

	Nucheila mixed soil leachate June			Nucheila mixed soil leachate July		
	Leachate before Al-WTR treatment	Leachate after Al-WTR treatment	Removal by Al-WTR, mg/L (%) mg/kg Al/O- WTR	Leachate before Al-WTR treatment	Leachate after Al-WTR treatment	Removal by Al-WTR, mg/L (%) mg/kg Al/O- WTR
SRP, mg L ⁻¹	7.63 (± 0.60)	0.17(± 0.06)	7.46 (97.7%) 830mgPi/kg	11.53 (± 0.11)	0.38 (± 0.06)	11.15 (96.7 %), 1238mgPi/kg
TDP, mg L ⁻¹	12.98	0.88	12.1 (93.2%), 1344mgPt/kg	8.59¶	1.168	7.42 (86.4%), 824mgPt/kg¶
Non-SRP, mg L ⁻¹	5.35	0.71	4.64 (86%), 515mgPo/kg	0¶	0.788	¶
pH	7.65	7.45	--	7.75	7.59	--
EC, $\mu\text{S cm}^{-1}$	1137	2000	--	1115	2040	--
DOC, mg L ⁻¹	529(± 17)	470 (± 6.4)	11%	511.7	104.6	79.6%

SRP – soluble reactive P, refers to orthophosphate (Pi), TDP – total dissolved P (Pt), non-SRP –refers here to organic P (Po), EC – electrical conductivity, DOC – Total (dissolved) organic C.

The TDP digestion procedure appeared to yield less than 100% recovery on the July experiment, resulting ¶ in smaller TDP concentration than the SRP and a negative non-SRP.

טבלה 2: טיפול ספטמבר ואוקטובר בתשתייף שפכי רפת כפר בלוט ויצירת קומפויזיטים של האלום-האורגני

	Kfar Blum cowshed wastewater September					Kfar Blum cowshed wastewater October		
		5 g Al-WTR – 1 L WW		9 g Al-WTR – 1 L WW			9 g Al-WTR – 1 L WW	
	Raw WW before Al-WTR treatment	WW after Al-WTR treatment	Removal by Al-WTR, mg L ⁻¹ (%), mg kg ⁻¹ Al/O-WTR	WW after Al-WTR treatment	Removal by Al-WTR, mg L ⁻¹ (%), mg kg ⁻¹ Al/O-WTR	Raw WW before Al-WTR treatment	WW after Al-WTR treatment	Removal by Al-WTR, mg L ⁻¹ (%), mg kg ⁻¹ Al/O-WTR
SRP, mg L ⁻¹	25.42 (± 0.37)	0.24 (± 0.01)	25.18 (99%), 5040mgPi/kg	1.43 (± 0.01)	23.99 (94%), 2670mgPi/kg	43.5 (± 1.32)	4.3(± 0.74)	39.23(90 %) 4400mgP/kg
TDP, mg L ⁻¹	29.13 (± 0.84)	¶5.10 (± 0.28)	24.03 (82%), 4810mgPt/kg	2.01 (± 0.13)	27.12 (93%), 3010mgPt/kg	73.2 (± 0.48)	17.15(± 0.1 8)	56.6, (76.6%); 6200mgP/g
Non-SRP, mg L ⁻¹	3.72	4.86	¶	0.57	3.15 (85%), 350mgPo/kg	29.7	12.9	16.8, (56%); 1900mgP/kg
TP, mg L ⁻¹	51.71 (± 1.20)	--	--	--	--	103.1 (± 0.75)	--	--
Particulate P, mg L ⁻¹	22.58	--	--	--	--	30	--	--
DOC, mg L ⁻¹	456.25 (± 9.03)	216.80 (± 40.40)	239.45(53 %), (± 13.31)	183.94	272.31(60 %), (± 60.26)	737.73 (± 60.26)	182.45 (± 0.63)	555.3 (75%),
Al, mg L ⁻¹	n.d.	n.d.	--	n.d.	--	0.42	1.51	--
pH	8	n.d.	--	n.d.	--	6.6	7.5	--
EC, $\mu\text{S cm}^{-1}$	2410	n.d.	--	n.d.	--	4340	3400	--

WW – wastewater, SRP – soluble reactive P, refers to orthophosphate (Pi), TDP – total dissolved P (Pt), non-SRP – refers here to organic P (Po), EC – electrical conductivity, DOC – Total (dissolved) organic C. n.d. – not determined.

The TDP digestion procedure appeared to yield more than 100% recovery on the July experiment, resulting ¶ in presumable increase in the non-SRP.

תכונות שחרור הזרחן ממוכבי של האלום

רכיבי הזרחן המסים הצפוי להיות בשווי משקל עם קומפויזיט האלום, ה- EPC_0

במספר ניסויים נמצא כי ערך ה- EPC_0 של מרכיבי האלום המקורי מצוי בטווח 0.004-0.006 מג"ל, בעוד שערך ה- EPC_0 של מרכיבי האלום-האורגני של תשתיף הקרקע היה 0.06 מג"ל, לעומת פי 10 יותר גבוה. ריכוז הזרחן המסים בעת אפס יישום זרchan (שנמצא מנבא טוב למדי את ערך ה- EPC_0 המחשב) מרכיבי האלום-האורגני של שפכי הרפת היה גבוה אף יותר, בכל הניסויים שבוצעו. כאשר המרכיב הופק באמצעות יחס בו צות אלום-תשטיף, כפי שהופק מרכיבי תשתיף הקרקע, קרי 9 גרים לליטר, התקבל בספטמבר ריכוז של 0.68 מג"ל ובאוקטובר, כאשר תמיית שפכי הרפת הייתה מרכזת יותר, התקבל ריכוז של 1.4 מג"ל. כאשר המרכיב הופק בספטמבר ביחס 5 גרים לליטר עדין התקבל ריכוז גובה- 0.19 מג"ל, הגובה בסדר גודל מזה של מרכיב תשתיף הקרקע (טבלאות 1 ו- 3).

טבלה 3: מיצוי KCl 0.01M לקומפוזיט אלום מקורי ואלום-אורגני של תשטיף קרקע, ניסוי ניתוק בתנאי 24 שעות – 0.4g/0.04L

Original Al-WTR			Nucheila soil leachate composite					
			June Al/O-WTR			July Al/O-WTR		
	mg L ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg L ⁻¹	mg kg ⁻¹	fraction from sorption	mg L ⁻¹	mg kg ⁻¹	fraction from sorption
EPC₀	0.005	--	0.062	--	--	0.06	--	--
Desorbed SRP	0.007 (±0.006)	0.07	0.06 (±0.01)	0.6	0.07%	0.08 (±0)	0.8	0.06%
Desorbed TDP	0.036 (±0.06)	0.36	0.185 (±0.06)	1.85	0.14%	n.d.	--	--
Desorbed non-SRP	0.029	0.29	0.125	1.25	--	--	--	--
Desorbed DOC	16.1 ,14.7 (±0.9)	161, 147	34.8 (±1.19)	348	--	31.9 (±2.1)	319	--
Al	0.095	--	0.268	--	--	0.117	--	--
pH	8.2	--	8.0	--	--	--n.d.	--	--
EC, µS cm⁻¹	1692	--	1740	--	--	--n.d.	--	--

n.d. – not determined.

טבלה 4: מיצוי KCl 0.01M קומפוזיט אלום-אורגני שפכי רפת, ניסוי ניתוק בתנאי 24 שעות – 0.4g/0.04L

	Cowshed wastewater composite								
	September Al/O-WTR						October Al/O-WTR		
	5 g Al-WTR L ⁻¹			9 g Al-WTR L ⁻¹			9 g Al-WTR L ⁻¹		
	mg L ⁻¹	mg kg ⁻¹	fraction from sorption	mg L ⁻¹	mg kg ⁻¹	fraction from sorption	mg L ⁻¹	mg kg ⁻¹	fraction from sorption
Desorbed SRP	0.19 (±0.02)	1.9	0.04%	0.68 (±0.02)	6.8	0.25%	1.40 (±0.12)	140	3.2%
Desorbed TDP	0.19 (±0.08)	1.9	0.04%	0.72 (±0.04)	7.2	0.24%	n.d.	--	--
Desorbed non-SRP	0	0	--	0.1	1	0.29%	--	--	--
Desorbed DOC	19.88 (±4.10)	198.8	--	15.47 (±1.11)	154.7	--	n.d.	--	--

ערך EPC₀ של קרקע כבול (Histosol) רדודות שנמדדו באזור (Litaor et al., 2005) עומדים על כ- 0.01 מג"ל. לעומת זאת כי יישום מרכיב אלום מקורי בחלקות באזור זה יוביל לగירעת זרחן תוך היות מרכיב האלום המשמש כמאגר (sink); יישום של מרכיבי האלום-האורגני של תשטיף הקרקע ייתכן ויביל לשחרור מסויים של זרחן בהיותו בעל EPC₀ גובה רק באופן גובל מזה של הקרקע אך יישום של מרכיב האלום-אורגני שהופק משפכי הרפת והוא מקור (source) די וודאי לזרchan, בהיותו בעל ערך EPC₀ גובה באופן ברור מזה של הקרקע.

בכל מקרה, יש לזכור כי מרכיבי האלום-אורגניים משחררים לתמיסת הקרקע גם תרכובות זרחן אורגניות התורמות לעלייה ברכיבי הזרchan הכללי הזמן. וכן, התוצאות מעידות על ניתוק ניכר של זרחן אורגני מהמרכבים: ריכוזי הזרchan הכללי נמדד בחלק מניסויי ה- EPC₀ (توزאות לא מוצגות) ומצביעים על כך שבעוד שרכזו הזרchan הכללי המומס בדוגי הניסוי כזכור, יישום זרחן בטוחה ריכוזים 0-15 מג"ל של מרכיבי האלום המקורי היו בד"כ 0.11 מג"ל, בדוגי של מרכיבי האלום-אורגני של תשטיף הקרקע, ריכוזי הזרchan הכללי היו בטוחה 0.96-0.18 מג"ל, ללא מגמה ברורה.

ניסויו שחרור לאורך זמן

להלן יתואר תחילת הניסוי בן השבוע, במהלך נדגמה רב מהתמיisha והנפח הנדגם הוחלף בנפח תמיisha טרייה, בימים 1, 4 ו-7. ניסוי זה בוצע עם כל אחד משלושת סוגים המרכיבים, קרי, מרכיב האלום המקורי, מרכיב האלום-אורגני של תשטיף הקרקע ורכיב האלום-אורגני של שפכי הרפת. צוין כי הריכוז המדועה הוא הריכוז הנמדד, ככלומר לא חשוב פקטור ניהול

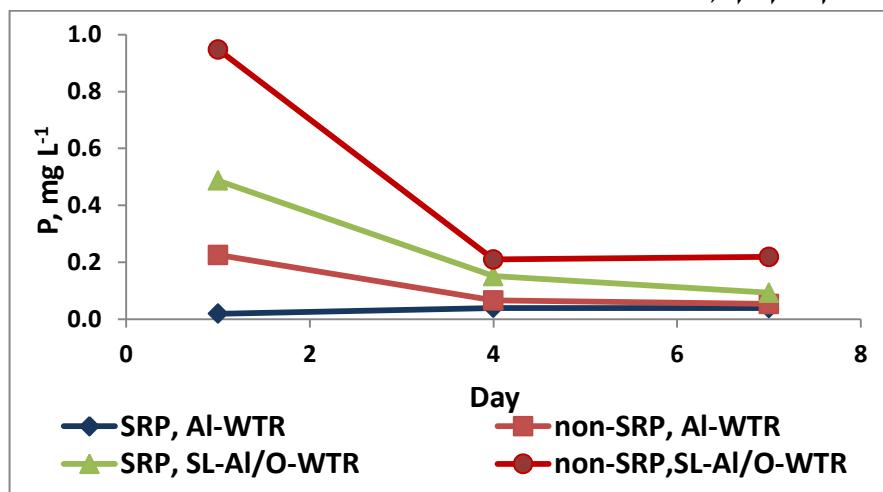
בاهדר מספיק מידע לגבי תהליכי המשקל ב מבחנות. בהמשך יתואר ניסוי בו כל מבחנה טולטלה ברצף עד לפרק הזמן בו נדגמה, ללא החזרה.

אחת ממטרות סידרת הניסויים הראשונה הייתה לקבוע האם שימוש במברנותPRS-בניסוי השחרור יתאר במדויק יותר את נתית שחרור הזרchan מרכיב האלום בנסיבות של וזרchan שוחרר בשלב התוצאות מצביות על כך שנוכחות שלPRS אacen תרמו לשחרור רב יותר של זרchan אונאולוגי, בעיקר בסדרת מרכיב האלום המקורי (פי 2.1,2.5,3.2 בימים 1,4,7). בסדרת האלום-האורגני של תשטייפן הקrukע עדין נרשם בד"כ שחרור רב יותר בסדרה הכוללת מברנותPRS (פי 2.8,1.3,0.9 בימים 1,4,7), אך כמעט היום הראשון, במידה פחותה, דבר העיד על תוצאות בין המולקولات אורגניות (זרחניות ואחרות) על אתרי ספיחה ע"פ המברנה. בתוצאות הזרchan האורגני לא ניכרת תרומה משמעותית לשחרור בנסיבות מברנותPRS.

בדוגמאות ללא מברנתPRS, ריכוז הזרchan האנאורגני מסדרת מרכיב האלום המקורי השנתה מ- 0.009 מג"ל ביום הראשון ל- 0.012 מג"ל ביום השביעי לניסוי, בעוד שבמרכיב האלום-האורגני של תשטייפן הקrukע היה הריכוז ב- 0.174 מג"ל, ירד ל- 0.12 מג"ל ביום הרביעי ו- 0.105 מג"ל ביום השביעי. למרות שמידת השינוי הייתה גדולה יותר באלו-האורגני, עדין היה הריכוז בתמיסה גבוהה פי כעשרה לאחר שבוע לעומת הריכוזים בתמיסה מהאלום המקורי.

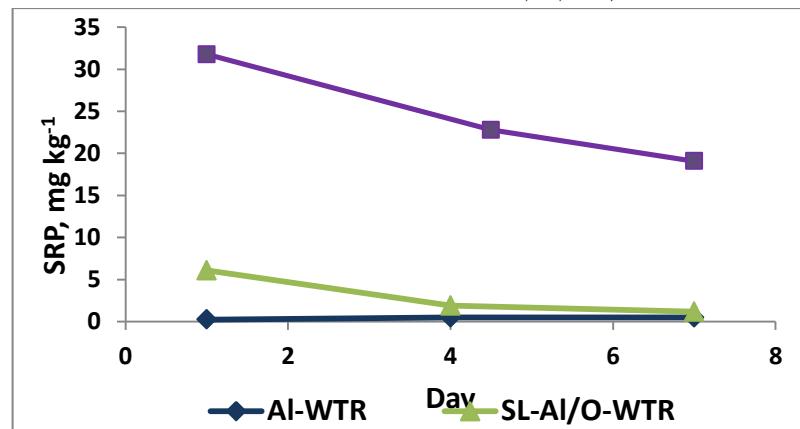
בדוגמאות בהן הייתה מברנתPRS (אייר 2) היה סך הריכוזים גבוה יותר: סכימה של הזרchan האצורה ע"ג המברנה והזרchan בתמיסה מצביעה על כך שזרchan אונאולוגי התנתק מרכיב האלום-האורגני של תשטייפן הקrukע, בריכוזים גבוהים משמעותית מהזרchan האנאורגני בדוגמאות אלו ומהזרchan מזוביי מרכיב האלום המקורי. למרות הירידה המשמעותית מיום 1 ליום 4, לאחר שבוע ריכוז הזרchan האורגני הניל' עדין היה בריכוזים גבוהים ביותר (0.95, 0.21, 0.22 מג"ל, בהתאם). הזרchan האנאורגני (ממרכיב תשטייפן הקrukע) לעומת זאת, לאחר שבוע כבר היה ברמה של הזרchan המשוחרר מרכיב האלום המקורי (ירידה מ- 0.49 ל- 0.09 מג"ל). מעניין לראות כי גם מהאלום המקורי משוחרר זרchan אונרגי בריכוזים גבוהים באופן ניכר מריכוזי הזרchan האנאורגני בדוגמאות אלו (בימים 1 לדוגמא, 0.23 ו- 0.02 מג"ל, בהתאם).

אייר 2: סכימת ריכוזי זרchan מסיס וזרchan ע"ג מברנותPRS בדוגמאות אלום המקורי ואלום-אורגני של תשטייפן הקrukע, דוגום רבע נפח Tamisah



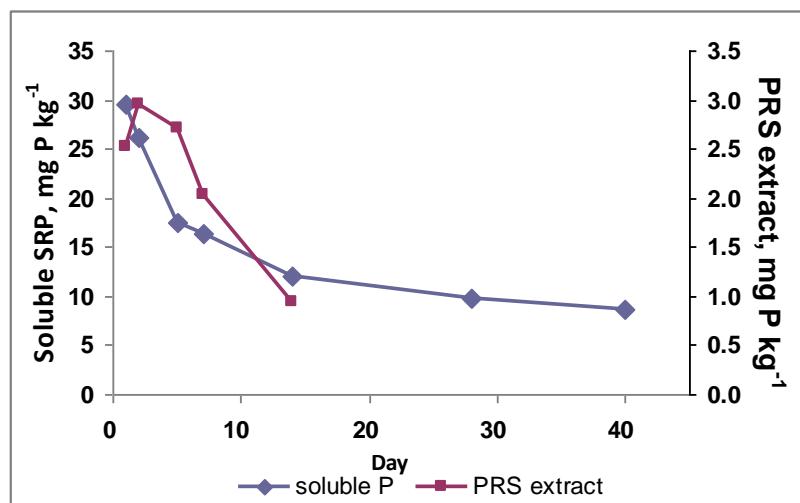
אייר 3 מציג השוואת שלושת סוגי המרכיבים, האלום המקורי, האלום-האורגני מתשתייפן הקrukע והאלום-האורגני משפרי הרפת, עבור סכימת ריכוזי הזרchan (אצורה במברנה ומסיס בתמיסה) בניסוי השחרור בו נדגם רבע נפח התמיסה בנק' הזמן המדוחחות. ניכר כי מרכיב האלום-האורגני של שפרי הרפת שוחרר ריכוזו הזרchan הגבוה ביותר. מגמת השחרור בשני המרכיבים של אלום-אורגניים דומה מאוד בסדר גודל. תוצאות אלו תואמות באופן כללי את תוצאות המיצויי בון הימים לפי ה-EPC₀ (ראו מעלה).

איור 3: סכימת ריכוזי הזרחן האנאורגני (מסיס ואוצר ע"ג ממברנה) במרקם האלום המקורי, האלום-האורגני מתשטיף הקרקע והאלום-האורגני משפכי הרפת, דיגום רב נפח תמישה.



ניסוי השחרור לאורך זמן, בו כל מבחנה טולטלה ברציפות עד לפירק הזמן בו נדגמה (לא מייחל והחזרה), בוצע עם מרכיב האלום האנאורגני של שפכי הרפת בלבד ובונוכחות ממברנות PRS בכל הדוגמאות. תוצאות שחרור הזרחן בניסוי זה מוצגות באיור 4 עבור ריכוזי הזרחן המסיס וריכוזי הזרחן האוצר ע"ג המمبرנה, בנפרד.

איור 4: הזרחן האנאורגני המסיס והאוצר במمبرנה בניסוי השחרור הרציף ממרכיב האלום-האורגני של שפכי הרפת.



בדוגמאות שטולטלו يوم אחד בלבד נמצאו ריכוזי הזרחן האנאורגני הגבוה ביוטר ששורר ממרכיב האלום-האורגני. דוגמאות שטולטלו פרקי זמן רב יותר מכילות זרחן מסיס בריכוזים נמוכים יותר. עיקר הירידה בריכוז עד היום החמישי טולטלול, ולאחר מכן, הירידה בריכוז מתמתנת ובין יומ 14 ליום 40 הירידה קלה יחסית.

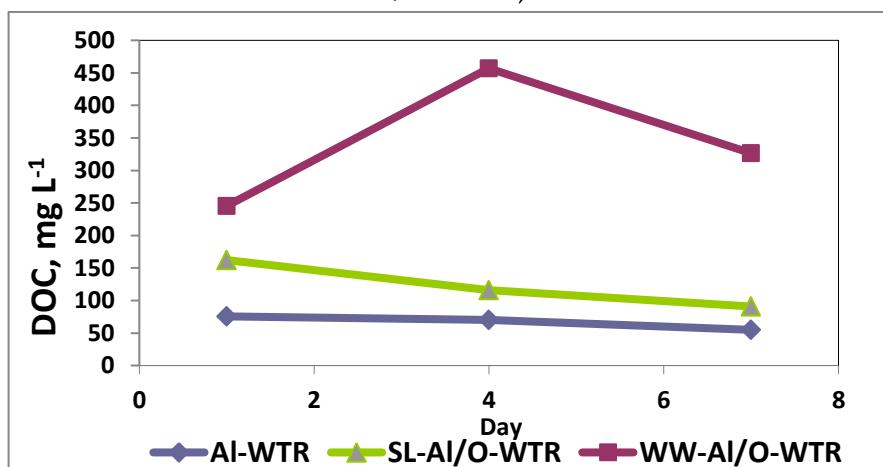
הזרchan האוצר במمبرנות ה- PRS הראה מגמה דומה בס"כ (איור 5) – אך השונה מהצפי – לאחר שניתן היה לצפות כי ריכוז הזרחן האוצר במمبرנה יגדל עם הזמן, עקב המשך שחרור מהמרקם, בפועל, אכן המمبرנות מיום 1 ומיום 2 מכילות ריכוזים גבוהים יותר ואף יש עלייה בקצבית הזרחן מיום 1 ליום 2, אולם לאחריהם נרשמה מגמת ירידת הדרגתית בתכולת הזרחן, ככל שהמمبرנות טולטללו לפרקי זמן ארוכים יותר (ייתכן ובו מ-3-4 נמשך הגידול באציגת הזרחן אך בתנאי הניסוי שלא כללו ימים אלו, לא ניתן לקבוע). המשקנה היישירה מותצפית זו היא כי מمبرנות ה- PRS שחררו זרחן לאחר הקשייה הראשונית. מאוחר ובד בבד לא הצלבר זרחן בתמייה, הרי ישנן שתי אפשרויות: אפשרות אחת, עם שחרור חומר אורגני מהמרקם (ומיחזורו מיקרוביאלית לתרcobוט אנאורגניות או אורגניות משניות) התפנו אתרי ספיחה במרכיב זרחן שהשתחרר מלכתחילה שב ונקשר. אפשרות זו מארה את האפיקניות החזקה יותר של מרכיב-האלום לעומת מمبرנת ה- PRS. האפשרות השנייה היא כי הפעולות המיקרוביאלית בambilנות הניסוי (הצפיה להיות עשירה לאור אופי תמיית המקרו ותכליות החומר האורגני) הביאה למחרור הזרחן והפיקתו לוזרחן אורגני, שטרם נמדד. במקרה,שתי אפשרויות אלו מיצירות כי השימוש במمبرנות ה- PRS במתכונת הנוכחית היה בעייתי – ככל הנראה אציגת הזרחן ע"י המمبرנות לא הייתה מוחלטת וחד כיוונתי. ייתכן וניסוי בו מוחלפת המمبرנה לאחר כל יום במمبرנה טרייה ימנע בעיות אלו. חשוב לציין כי במקרה מרכיב האלום-אורגני של שפכי הרפת הוכיח יכולת להספקת זרחן בריכוזים גבוהים, לאורך זמן, גם תחת תנאים תהילתיים קשייה מחדש של הזרחן על ידי מרכיב האלום.

שחרור הפחמן האורגани המיסיס, DOC

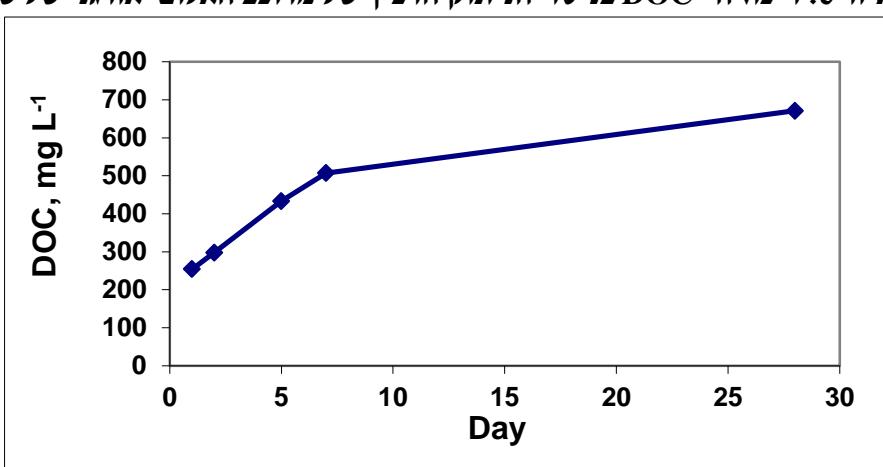
בניסויי הניתוק לארוך זמן נמדד גם ריכוז הפחמן האורגани בתמיסה. איור 5 מראה כי בדוגמאות מרוכב האלום המקורי, למרות מגמת ירידה קלה הריכוז מצוי בטוח צר למדי לארוך הזמן. הפחמן המיסיס בדוגמאות אלו נזקק משמעותית לדוגמאות המרכיבים האורגניים. בדוגמאות המרכיב האלום-אורגני של תשטיף הקרקע מגמת הירידה בריכוז הפחמן האורגני יותר ברורה, במיוחד ביום 1 ליום 4. במרקם האלום-אורגני של שפכי הרפת נכרת עלייה בריכוז מיום 1 ליום 5, ולאחריה ירידה לירידת יום 7. בניסויי הניתוק הרציף ממרכיב האלום-אורגני של שפכי הרפת נרשמה עלייה חזקה וליניארית לאורך השבוע הראשון ולאחריו המשך העלייה מתמשנת מעט לירידת יום 28 (איור 6). ניתן להסיק מכך כי ל垦חת הדגימה מדוגי הניסוי הלא רציף (כאמור, דיגום רבע מנוף הדוגמא) השפעה על תכולת הפחמן המיסיס שנמדד בעבר שלושה ימים.

שפכי הרפת מאוקטובר מכילים ריכוז גבוה יותר של פחמן מיסיס לעומת תשטיף הקרקע (טבלאות 1,2), ובהתאם, ריכוז הפחמן האורגני בדוגמאות ממרכיב שפכי הרפת גבוה יותר. למרות שתכולת החומר האורגני בקרקע נוחיליה גבוההיחסית (44%), צפוי כי התרכובות האורגניות במרקם מתשטיף הקרקע יותר גולמיות והפעולות החידקיות שם פחותה משמעותית, שכן צוות הפרות הטרייה עברה ייבוש אויר בשדה (ייתכן וצואת העופות עברה קומפסטציה טבעית במהלך ולפני יישומה). לעומת זאת, תשטיף שפכי הרפת, שהינו בן מספר שעות עד ימים לפני דגימתו, מכיל תרכובות אורגניות גולמיות או ברמת פירוק ראשוני ואוכולוסיות החידקדים צפויות להיות פעילות מאוד. נראה כי אוכולוסיות החידקדים יוצרות הבדל בדוגמאות הפחמן האורגני בתמיסת שני המרכיבים. הפחמן האORGני מצידו עשוי להשפיע על מגמות הזרchan (האורגני והאORGני) בתמיסה, על פני המבנה ועל פני מרוכב האלום וייתכן ואף על ניתוק האלומיניום (ראו מטה).

איור 5 : ריכוז ה- DOC בניסויי הניתוק של המרכיבים האלום המקורי, האלום-אורגני של תשטיף הקרקע והאלום-אורגני של שפכי הרפת, דיגום רבע נפח Tamisa



איור 6 : ריכוז ה- DOC בניסויי הניתוק הרציף של מרוכב האלום-אורגני של שפכי הרפת



שחרור אלומיניום

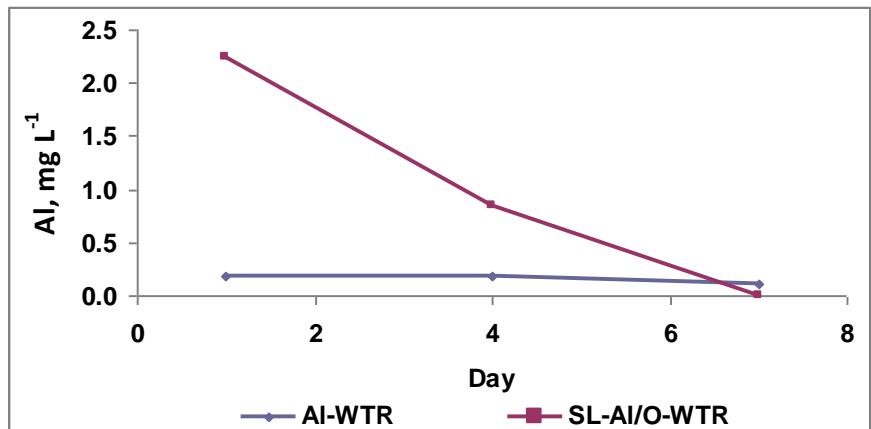
בניסויי השחרור לארוך זמן נמדד גם ריכוז החמרן (האלומיניום) בתמיסה. בניסוי השחרור של מרוכב האלום המקורי (איור 7), השתחרר לתמיסה ריכוז נזקק יחסית של אלומיניום ונותר קבוע למדי במהלך השבוע (0.11-0.18 mg/L; יש לציין כי בניסוי זה התמיסה נדגמה ונמהלה; ניתן והריכוז הקבוע מצביע על שוו'ם גאוכימי מול פазה מוצקה ע"ג המרכיב). שחרור

האלומיניום ממורכב תשטיף הקרקע היה גבוה יחסית ביום 1 (2.23 מג'יל) ופחות משמעותית עד כדי ערך לא מודid בתום שבוע הניסוי.

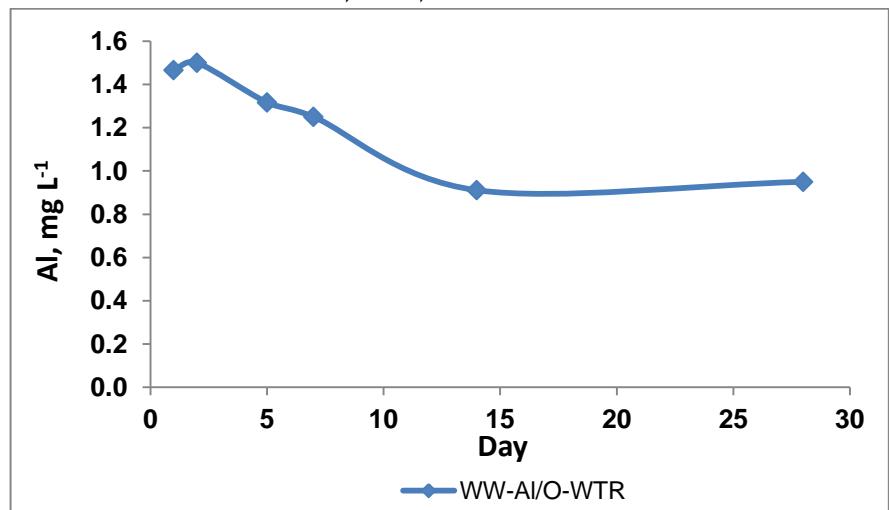
בניסוי השחרור הרציף של ממורכב האלומ-אורגני של שפכי הרפת נמדד שחרור אלומיניום של כ- 1.3 מג'יל ביוםיים הראשונים לניסוי, לאחר מכן הירכז בתרמיסת פחת במהלך השבוע הראשון והתייצב על ריכוז אלום נמוך יותר, כ- 0.8 מג'יל עד תום החודש.

העובדת שבذוגמאות המורוכבים האלומ-אורגניים השתחררו ריכוזים גבוהים יותר של אלומיניום ביחס לדוזי האלום המקורי מרמזות על השפעת החומר האורגני על שחרור האלומיניום. ייתכן והמנגנון בתחלת הניסוי הוא שחרור חלק מקומפלקסים אורגניים. קומפלקסים אלו מועדים למייחר ביולוגי וייתכן וזה הסיבה לירידת ריכוז האלומיניום בהמשך הזמן – ייתכן ומתקיימת קשרה מחדשת של האלומיניום עיג' ממורכב האלום. יחד עם זאת, יש לציין שב��ביבה האלקללית של קרקע ישראל ריכוזי חמרן אלה אינם מהווים בעיה חקלאית ולא צפואה תופעת רעלות החמן הידועה מקרקות חקלאיות חמוץות.

איור 7 : ריכוז האלומיניום בניסויו הניטוק של המורוכבים האלום המקורי והאלום-אורגני של תשטיף הקרקע,
דיגום רבע נפח תרמיסת



איור 8 : ריכוז האלומיניום בניסויו הניטוק הרציף של מטורוב האלום-אורגני של שפכי הרפת



ערכי H_p ומוליכות חשמלית

בדוגמאות מניסויי EPC₀, של מטורוב תשטיף הקרקע (ניסוי יוני כדוגמא) ערכי רמת ההגבלה היו כ- 8, דומים מאד לערכי תמיוסות מטורוב האלום המקורי ($H_p=8.2$) וה- EC ($EC=1747 \mu S cm^{-1}$) גובה מעט מהמוליכות החשמלית בתמיוסות מטורוב האלום המקורי ($1695 \mu S cm^{-1}$). המוליכות החשמלית בתמיוסות הבקרה של KCl 0.01M היא כ- $1320 \mu S cm^{-1}$, כך שטורוב האלום עצמו מביא לשחרור מלחים לתמיוסה.

ערכי ה- H_p והמוליכות החשמלית בניסויו הניטוק בתמיוסות מטורוב שפכי הרפת השתנו לאורך הזמן. ה- H_p היה כ- 8.08 ביום הראשון, וירד לכ- 7.53 כעבור שבועיים. המוליכות החשמלית עلتה מערך הקרקע (כ- $2250 \mu S cm^{-1}$) לכ- $3230 \mu S cm^{-1}$ כעבור שבועיים מתחילה הניסוי. העליה בערכי המוליכות החשמלית מוסברת על ידי שחרור של אלקטROLיטיים אלקלאים לתמיוסה שנספחו במקורה באגר אשכול.

סיכום ומסקנות למטרה 1

- .1. מרכיב בוצת האלום המקורי צפוי לשחרר ריכוזי זרchan נוכחים לתמיסת הקרקע וסביר מדוע כי יישום בוצת האלום בצורתה המקורית בשדה תוביל לירידה בזרchan הזמן.
- .2. הופקו מרכיבים אלום-אורגניים ע"י טיפול בתשתייפים מזוהמים, קרי תשטיף קרקע ותשטיף שפכי רפת המכילים שניהם ריכוזי זרchan גבוחים ולבן מהווים מטרד סביבתי. הדוגמה הרחقت זרchan בשיעורים גבוחים.
- .3. יצירת מרכיבים אורגניים שיפרעה משמעותית את נתוק הזרchan של בוצת האלום ומעלה את הסיכון כי בוצת האלום האורגנית תשמש כמקור לזרchan בקרקע.
- .4. מבין שני המרכיבים האלום-אורגניים שהופקו, מרכיב שפכי הרפת הראה פוטנציאלי שחרור זרchan בריכוזים גבוחים יותר.
- .5. איכות ורכיבו שפכי הרפת משתנה במשך השנה, עקב דרגת מיהול משתנה. לשם טיפול אופטימלי בשפכי הרפת, קרי, הרחקה מקסימלית של זרchan, יהיה צורך לבדוק מהו היחס המתאים לבוצת האלום בעיתוי הדיגום הרלוונטי.
- .6. נראה כי בתחרות על אתרי הספיחה ע"ג מרכיב האלום, לזרchan האנאורגני עדיפות על פני הזרchan האורגני ותרכובות הפחמן האורגני. הדבר מתבטא בשיעור הרחקה רב יותר של זרchan אנאורגני מתשתייפים מזוהמים ובניתוק מועט יותר.
- .7. המרכיבים האורגניים הם מקורות טובים של זרchan אורגני, הצפוי לעבור מיחזור ביולוגי בקרקע ולתרום לפחות כל הזרchan הזמן בקרקע.
- .8. ניסויי נתוק ארכוי טוח ב מבחנות עלולים להיות בעיתאים מסוימים מרכיבות מערכת מרכיב האלום האורגני. תהליכי בלתי רצויים (למשל, חשש לספיחה מחדש) שייתכן והתרחשו בניסויי המבחנות צפויים להיפטר בניסוי עציצים, בנסיבות צמחיים.

שיטות וחומרים למטרה 2

לחיזוי עקומם הפריצה יש להשתמש במודל מתמטי לתיאור תנועת מומסים בתווך נקבובי. המודל הידועינו משוואת החסעה-דיספרסיה-ריאקטציה [12]. ניתן לפשט את המשוואת מצורתה הכללית ביוטר לצורה המתאימה לתנאי המחקר, על ידי מספר הנחות לגבי התנוגות המערכת:

- 1. אי-דיחיסות הזורם, 2. מערכת ברוואה, 3. בעיה חד-מידית, 4. חומוגניות החומר הנקבובי, 1 – 5. ריאקטיה יחידה – ספיחה / שחרור.

הנחות אלו מובילות לקבלת צורת המשוואה הבאה :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \nu \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\rho}{n_e} \frac{\partial s}{\partial t}$$

c - ריכוז הזרchan המומס בתמיסה, s - יחס מסת הזרchan הספוח למסת בוצת האלום, D - מקדם דיספרסיה, ν - מהירות ממוצעת

n_e - נקבוביות אפקטיבית ו- ρ - צפיפות נפחית.
ניתן לתאר את קצב הספיחה והשחרור של הזרchan על פני שטח חלקיי הבוצה בעזרת משוואת קצב בי-לייניארית, הולכת בחשבון את תלות קצב הספיחה בריכוז הזרchan וברמת הרוואה של אתרי הספיחה :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = k_a c (s_{\max} - s) - k_d s$$

s_{\max} - ספיחה מקסימלית, k_a - מקדם ספיחה, ו- k_d - מקדם שחרור
מודל נוסף לדיפוזיה אל תוך החלקיק איןנו בכלל זה במודל הכללי. לאחר הצבה של משוואת קצב הספיחה במשוואת תנועת המומסים מתקבלת משוואת המודל הכללי:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \nu \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\rho}{n_e} (k_a c (s_{\max} - s) - k_d s)$$

משוואת המודל מכילה כ-7 פרמטרים שאינם משתנים בזמן ובמרחב (לפי הנחות המחקר). לפיכך יש צורך למצוא משתנים אלו על ידי ניסוי או על ידי חישוב תיאורטי, כצעד מקדים לפתרון המשוואה עצמה.

שיטות למציאת הפרמטרים

- ציפויות נפרית (מ) – מדידת מסת בוצה יבשה בתוך מערכת בונף ידוע. הציפויות הנפרית שווה ליחס המסה היבשה לנפח המערכת.
- נקבוביות אפקטיבית (e) – חישוב נפח מים במערכת על ידי הפרש המסה ממצב יבש למצב רוויה, וחלוקת ביציפויות המים. הנקבוביות האפקטיבית שווה ליחס נפח המים במערכת במצב רוויה לנפח המערכת.
- מהירות ממוצעת (v) – הספיקה הנפרית אל תוך המערכת ידועה. מהירות הזורימה הממוצעת שווה לשפיקה הנפרית מוחלקת בשטח החתך, מוחלקת בנקבוביות האפקטיבית.
- מקדם דיספרסיה (D) – מחושב על ידי התאמות עוקום פריצה ניסויי של יון קונסרבטיבי (כלורייד) לפיתרון אנלטי של משוואת הסעה – דיספרסיה. מקדם הדיספרסיה המתאים למערכת הינו זה אשר יביא למינימום את ההפרש בין העוקום הניסויי לעוקום האנלטי (על ידי חישוב של סכום שורש ריבועי ההפרשים).
- ספרה מקסימלית (s_{\max}) – מחושבת על ידי ביצוע ניסוי ספרה בשינוי משקל והתאמת עוקום לנגמיר לעוקום הניסויי. משוואת לנגמיר, הנובעת ממשוואת קצב הספרה הביליניארית, הינה :

$$s = s_{\max} \frac{k_e c}{k_e c + 1}$$

k_e הינו קבוע האנרגיה של לנגמיר והוא שווה ליחס בין מקדם הספרה ומקדם השחרור.

- מקדם ספרה (k_a) ומקדם שחרור (k_d) – מחושבים על ידי ביצוע ניסוי ספרה תלויות בזמן, והתאמת עוקום הספרה התיאורטי המתתקבל ממשוואת קצב הספרה לעוקום הניסויי.

פתרונות משוואת המודל

לאחר חישוב הפרמטרים הקבועים במודל, ניתן לחשב את השינוי ברכיבו הזרחן על פני עמודות הבוצה לאורץ זמן. עוקום הפרירה הוא השני ברכיבו בנקודת היציאה. פתרון הבעיה נעשתה בשיטת ההפרשים הסופיים, עם קירוב ברמת דיק מסדר שני במרחביותם. התוכנה כתבה בשפת FORTRAN-90, כאשר הפלט הגרפי של התוצאות מתבצע על ידי MATLAB.

1. דוגמאות הבוצה

הבוצה נאספה מאתר מקרים מייעד לטיפול למי שתייה (אתר 'אשכול'). הבוצה נערטה בשטח האתר לאחר סינון מתוך מאגר המים. נאספה דוגמת בוצה שעברה התיבשות לאחר חשיפה ממושכת לאוויר (כמספר שבועות).

2. מודידת ציפויות

הבוצה נארה במערכת צילינדרית (המשמשת גם לניסוי הזורימה). המערכת הינה בעלת נפח ידוע. נמדד משקל המערכת לפני אריזת הבוצה ולאחריה, והפרש המסה ישמש לחישוב ציפויות הבוצה. הציפויות נמדדה כ-3 פעמים והערך המוחושב נלקח כממוצע המדידים.

3. מודידת נקבוביות אפקטיבית

לאחר שקלת הבוצה הובשה בתוך המערכת הצילינדרית, חוברה המערכת למשאבה פריסטטטית. מים מזוקקים הזרמו אל תוך המערכת, ומשקל המערכת נמדד כל 10 דקות לאחר פריצת המים מנקודת היציאה, עד לקבלת שניי זניח של משקל המערכת. בשלב זה הונח כי המערכת ברוויה. גם תהליך זה נלקח כ-3 חזרות והערך המוחושב הוא ממוצע החזרות.

4. מודידת ערך מקדם הדיספרסיה

מציאת מקדם הדיספרסיה בוצעה בתמייסת NaCl. ריכוז התמיסה נמדד על ידי מדידת המוליכות החשמלית, והනחת יחס ליניארי חזק בין הריכוז ל מוליכות בטוחה הריכוזים הנבחר בণיסוי (0.1-0.5 מולר). הנחה זו נבחנה על ידי בנייה עקומת קויל ליניארית של המוליכות החשמלית כפונקציה של הריכוז, אשר נמצא בעלת חזק קשר של $R^2=0.99$. הבוצה הובאה לרוויה עם מים מזוקקים. לאחר רוויה, הוחלפו המים המזוקקים בתמייסת NaCl ברכיבו 0.1 מולר ונמדדיה מוליכות התמיסה על ידי מד מוליכות חשמלית. לאחר החלפת התמיסות, נמדדיה המוליכות בנקודת היציאה במרוחוי זמן קבועים. המדידות נעשו עד להגעה לנקודת הזמן בה המוליכות החשמלית של התמיסה ביציאה השתוותה למוליכות החשמלית של תמייסת המקור. הניסוי נעשה ב-3-ספקות שונות ב-2.25, 1.26, 0.75 ליטר/שעה, על מנת לבדוק אם מקדם הדיספרסיה הינו פונקציה ליניארית של מהירות הזורימה הממוצעת, כפי שנטען בספרות.

5. מודידת ספרה מקסימלית על ידי ניסוי ספרה בשינוי משקל (אייזותרמות לנגמיר)

לצורך מדידת הספרה המקסימלית, בוצע ניסוי למדידת יחס הזרחן הספרה לבוצה הספרה בשינוי משקל, ברכיבו זרחן שונים. לאחר מספר ניסויים מקדים, נבחרה סדרת ריכוזים התחלתיים של 0-500 מ"ג/ליטר זרחן ברוחמים של 50 מ"ג/ליטר, עם רקע קבוע של 0.01 מולר NaCl לצורך ש默ה על חזק יוני קבוע בתמייסה. תמייסות ברכיבים אלו נמדדו לתוך בקבוקונים בונף 100 מ"ל, כאשר לכל בקבוקון הוסף בוצה במסה של 3 גרם. הבקבוקונים עברו טיטול כל במשך 24 שעות. לאחר זאת, נלקחו הדגימות לאנלייז ריכוזי זרחן ספרטופוטומטרית, לאחר מיחול התמיסות ביחס של 1:100 לשם התאמת לטוחה הריכוזים התקף למדידה בשיטה האנלטית ולאחר סינון הדגימות בפילטר 4.5

מיcron. ניסוי זה נעשה ב-3 חזרות. הריכוזים המדוודים שמשו לחישוב ריכוזי שיווי המשקל בתמיסה וכן לחישוב המשאלה הספוכה על פני הבוצה. הספicha המקסימלית חושבה על ידי התאמת העוקם הניסויי למשוואת הספicha בשיווי משקל של לנגייר.

6. מדידת קבועי ספicha וחרור על ידי ניסוי ספicha תלויות בזמן

לצורך חישוב קבועי הספicha והחרור, בוצע ניסוי למדידת השינוי ברכיב הזרון לאורך זמן במערכת סגורה עם ריכוז זרון התחלתי ידוע. לשם ניסוי זה נבחר ריכוז התחלתי של כ-25 מ"ג/ליטר זרון, עם רקע של 0.01 מולר NaCl. Tamisa בריכוז זה נמדדה לתוך בקבוקים בנפח 0.5 ליטר. לבקבוקים אלו הוספה בוצחה במסה של 10 גרם או של 20 גרם, כדי לוודא כי השינוי בקצב הספicha כתוצאה ממשוני במסה תואם את משוואת הקצב (ז"א אין השפעה על הקבועים). הניסויים נעשו בשתי חזרות כל אחד. התמיסות הועמדו לטלטול קל ומרגע תחילת הניסוי נלקחה דוגימה בנפח של 5 מ"ל פעם בשעה מתוך התמיסה, עד לזמן של 12 שעות. הדוגימות נלקחו לאנלייז זרון ספקטרופוטומטרית לאחר מיהול ביחס 1:5 וסימנו בפילטר 4.5マイקרון.

7. מדידת עוקם פריצת זרון מתוך עמודות בוצה

לשם מדידת עוקם הפריצה, נארזה דגימת בוצה במערכת הניסויית והובאה לרוויה על ידי מים מזוקקים. לאחר רוויה, הוחלפו המים המזוקקים בתמיסת זרון בריכוז של 5 מ"ג/ליטר, עם רקע של 0.01 מולר NaCl. התמיסה הזונה אל תוך המערכת על ידי משאבה פריסטטלית בספיקה קבועה של 0.7 ליטר / שעה במשך 16 ימים. דוגימה מנקודות היציאה של המערכת נלקחה פעם אחת כל 24 שעות. לאחר גמר הניסוי, נרכשה אנליזה ספקטרופוטומטרית לרכיבי הזרון בדגימות, לאחר סינון בפילטר 4.5マイקרון.

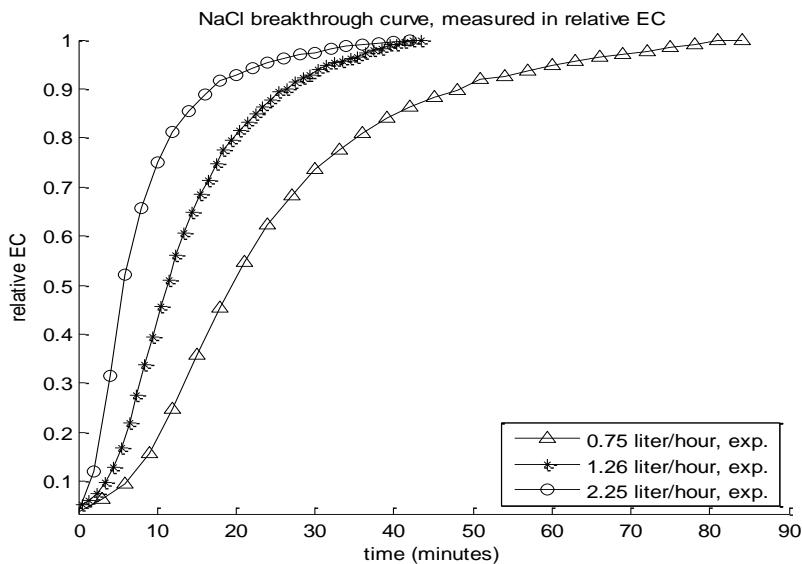
2. תוצאות מטירה 2

תכונות הבוצה

כפיות הבוצה הממווצעת המדוודה הינה 715 גרם/ליטר ואילו הנקבוביות האפקטיבית הממווצעת המדוודה הינה 0.57 ליטר/ליטר.

מקדם הדיספרסיה

איור 8 מראה את תוצאות מדידת עוקמי פריצת ה-*NaCl*, ביחידות של מוליכות חשמלית מנורמלת (ז"א מחולקת במוליכות תמיסת המקור).

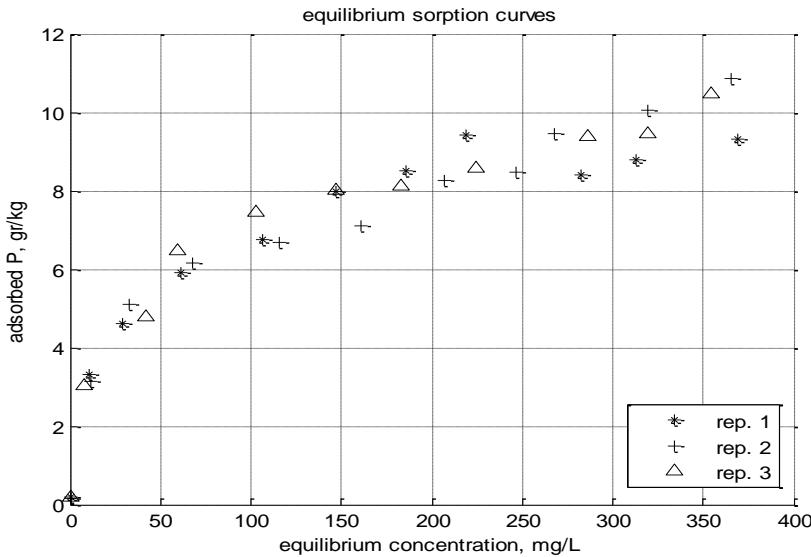


איור 8. מדידת עוקמי הפריצה.

לאחר ביצוע התאמת של העוקמים הניסויים לעוקם ההיסטורי המתබב על ידי הפתרון האנליטי של משוואת ההסעה-דיספרסיה, נמצא כי אכן קייםיחס בין מהירות הזרימה הממווצעת לבין מקדם הדיספרסיה, ולכן ניתן למצוא את מקדם הדיספרסיביות שהוא היחס בין מהירותות למקדם הדיספרסיה (ויחידותיו זה של אורך).יחס זה נתן במשוואת $\alpha = D \cdot \alpha$. α הינו מקדם הדיספרסיביות. במקרה זה, α המתאים ביותר הינו בגודל של 0.05 מטר.

ספיפה מקסימלית

איור 9 מראה את עקומת הספיפה שהתקבלו בניסוי הספיפה בשינוי משקל (3 חזרות) :

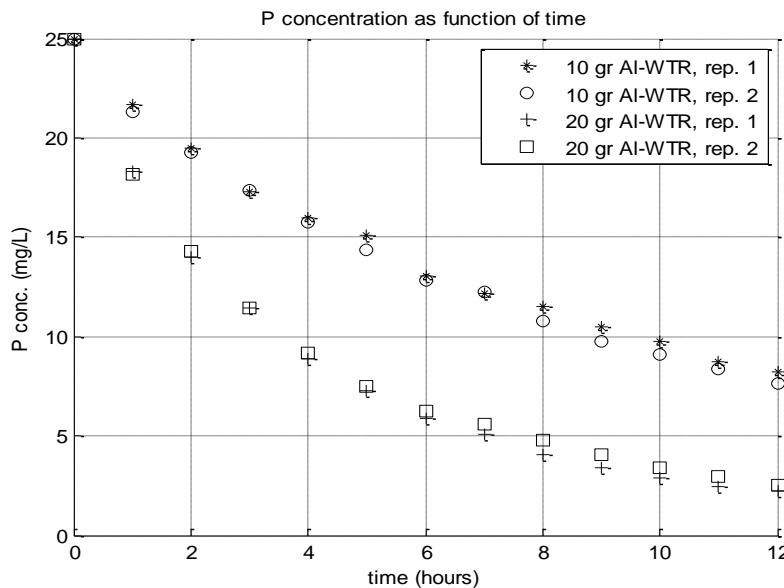


איור 9. איזותרמת ספיפה בשיטת לנגמייר.

לאחר התאמת של העקום התיאורטי המתוואר על ידי משווהת לנגמייר, התקבלה ספיפה מקסימלית של 10.4 גרם זרחן לק"ג בוצחה, ומקדם אנרגיה של לנגמייר של 24.5 ליטר/גרם.

מקדמי ספיפה ושחרור

איור 10 מראה את תוצאות הניסוי בספיפה כתלות בזמן (2 חזרות) :
4 גרג

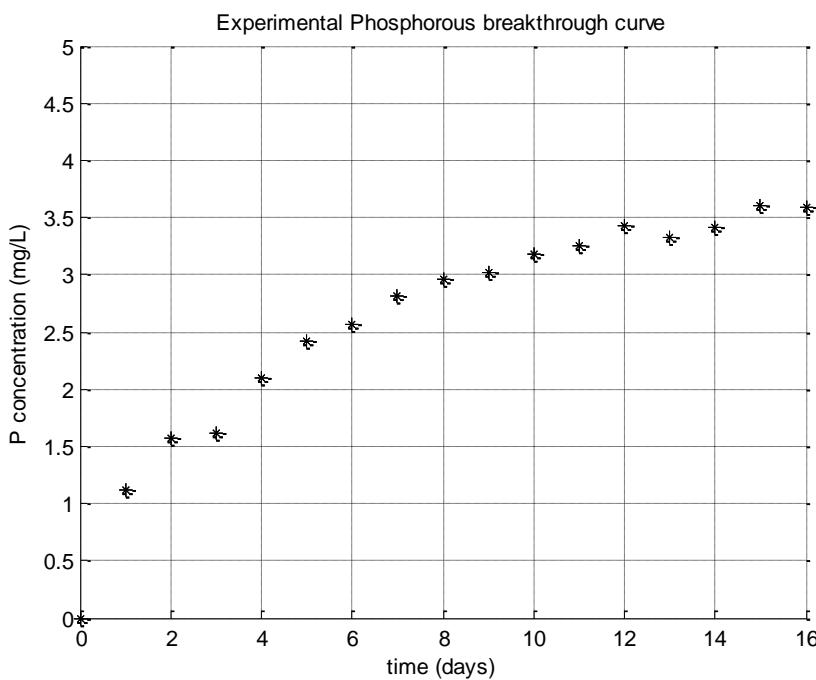


איור 10. התלות של הספיפה בזמן.

על מנת לבצע את התאמת העקום بصورة ייעילה, נכתב קצב הספיפה כתלות בספיפה המקסימלית ובקבוע האנרגיה של לנגמייר :

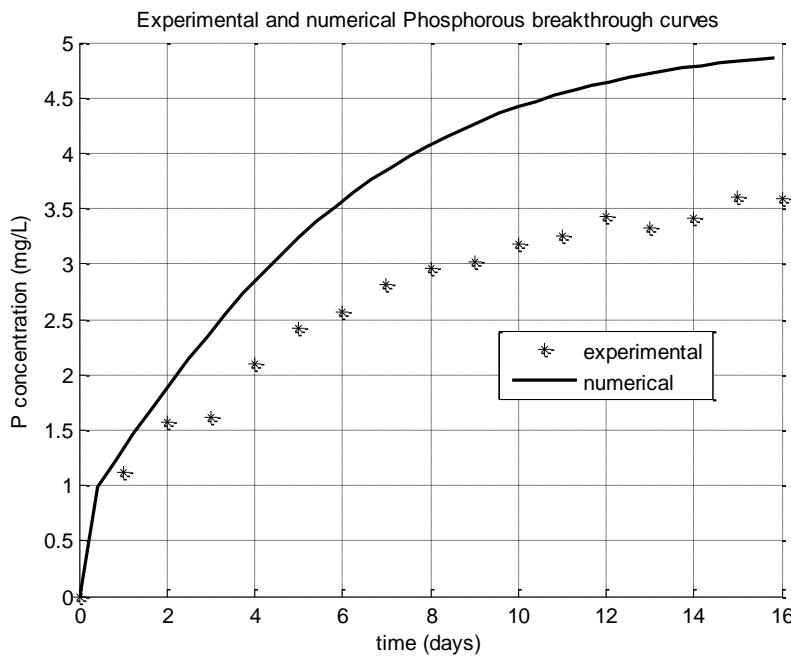
$$\frac{\partial s}{\partial t} = k_d [k_e c (s_{\max} - s) - s]$$

שני קבועים אלו ידועים מהניסוי הקודם, ועל כן הותאם קבוע השחרור כדי למצוא את ההתאמה הטובה ביותר ביוטר של המודל לתוצאות הניסוי. נמצא התאמת טובה מאוד בין מודל קצב הספיפה לבין הניסוי (בשתי מסות הבוצח), וזאת כאשר מקדם השחרור שווה $-6 \cdot 10^{-6} \left(\text{sec}^{-1} \right)$. מקדם הספיפה שווה אם כך למכפלת קבוע האנרגיה במקדם השחרור, זאת אומרת $-1.47 \cdot 10^{-4} \left(\text{Liter} \cdot \text{gr}^{-1} \text{sec}^{-1} \right)$.



איור 10. תוצאות ניסוי עיקום פריצת הזורן.

נכتبה תוכנה לחישוב הפתרון המקורי למשוואת המודל, עם קלט הפרמטרים המוחושבים, והוראה למשך זמן סימולציה שווה לזמן הניסוי (16 ימים) (איור 11).



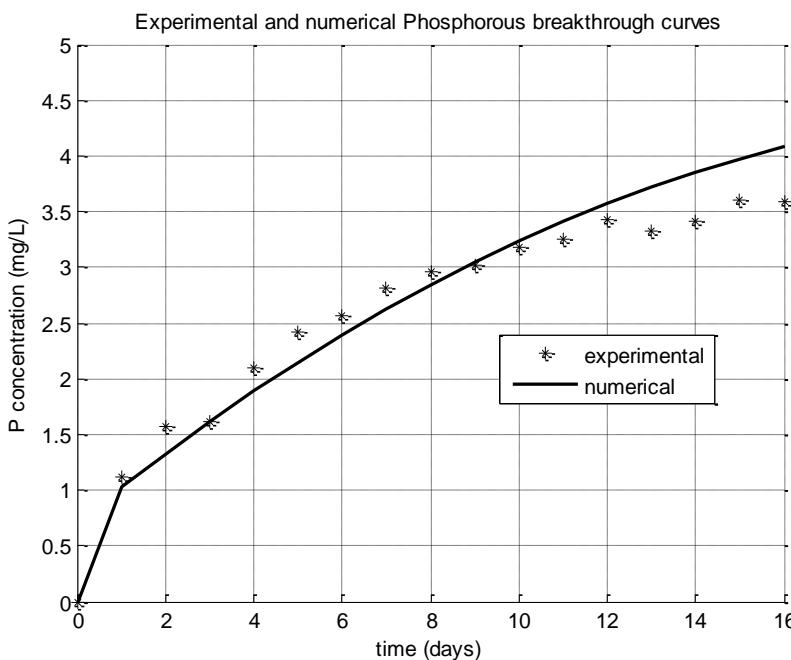
איור 11. תוצאות ההדמיה הnumerical.

בעקבות חוסר ההתאמנה בין התוצאות הנומריות לתוצאות הניסוי עולה החשערה כי החזנה של תהליכי הדיפוזיה במודל קצב הספיחה היא הסיבה להערכות חסר של יכולת הספיחה לאורך זמן. ניתן לתקן בעיה זו בזרה מקורבת על ידי מדידה של ספיחה מקסימלית לאורך זמן ארכיים יותר, בהנחה כי הספיחה המקסימלית המודדה לאורך זמן מייצגת את סך תהליך ספיחת השטח והdifuzija. Habibianehkordi וחויבריו [2014] הראו במחקרם כי בחישוב הספיחה המקסימלית בזמן שיווי משקל של 24 שעות מתאפשרות תוצאות נמוכות משמעותית מבזמנים ארכיים יותר (5

ו-10 ימים), וזאת בגלל שבזמן זה התלכדי ספיה השטח אمن מושך אך תהלכי הדיפוזיה אל פנים החלקיק עודם מתרחשים. אם כך, ניתן לננות לכיל את המודל על ידי בחירה של ספיה מקסימלית גדולה יותר.

תוצאות הספיה לזמן ארוך מוצגות באירור 12.

7 גורן



איור 12. תוצאות הרצת המודל כאשר נלקחת ספיה מקסימלית של 20 גרם/ק"ג.

במקרה זה המודל מראה התאמה טובה מאוד לניסוי, עם חוווק קשר של $R^2=0.932$. עם זאת, בחירה של ספיה מקסימלית המביאה להתאמה טובה של המודל לתוצאות הניסוי אינה בהכרח נכונה מבחינה פיזיקלית, ואני משקפת נכונה את מרכיבות תהליכי הספיה. על מנת לייצר מודל מדויק יותר, נבחנת בימים אלו האפשרות להוסיף למודל הספיה את תהליכי הדיפוזיה אל תוך חלקיקי הבוצה, בהתבסס על עבודותם של Makris וחובוריו [2004].

מסקנות מטרה 2:

המודל הפיזיקלי לחיזוי ספיה ארכוכת טוחן של זרchan על פני בוצת אלומ הראה התאמה טובה לתוצאות ניסוי ספיה בזרימה דרך עמודת בוצה, וזאת לאחר כיוול הספיה המקסימלית. קיימת אפשרות לשפר את המודל על ידי הוספה תהליכי דיפוזיה לתוך חלקיקי הבוצה חלק ממשוואת קצב הספיה. ניתן להבין כי תהליכי ספיה השטח הוא הדומיננטי בתחילת התהליכי הדיפוזיבי והוא הדומיננטי בזמןים ארוכים שכן תהליכי ספיה על פני השטח יגיע לשיאו משקל עם ריכוז המומס הנכון למערכת בזמן קצר, לעומת זאת תהליכי הספיה האיטיים הנובעים מחדרה של המומס אל תוך חלקיקי הבוצה. ניתן עם כן להשתרמש במודל הפיזיקלי שפותח ונפטר במחקר זה לחיזוי עקומ הפריצה של הזרchan מעמודת הבוצה במסגרת תכנון של מערכות טיפול בשטפי זרchan חלקאים. מומלץ לבדוק את המודל במערכות בקנה מידה גודל יותר מבוחינת זמן וממדים הניסוי.

מראוי מקום

Barrow, N.J. 1999. A simple equation to describe sorption of anions by goethite. *Eur. J. Soil Sci.* 50:151–155.

Babatunde, A.O., and Y.Q. Zhao. 2009. Forms, patterns and extractability of phosphorus retained in alum sludge used as substrate in laboratory-scale constructed wetland systems. *Chemical Engineering Journal*, 152: 8–13.

Brand-Klibanski, S., M. I. Litaor and M. Shenker. 2007. Overestimation of Phosphorus Adsorption Capacity in Reduced Soils: An Artifact of Typical Batch Adsorption Experiments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 71:1128-1136, doi:10.2136/sssaj2006.0222.

- Bursill, D., 2001. Drinking water treatment - understanding the processes and meeting the challenges. *Water Science and Technology: Water Supply* 1, 1-7.
- Cox, A.E., J.J. Camberato, and B.R. Smith. 1997. Phosphate availability and inorganic transformation in an alum sludge-affected soil. *J. Environ. Qual.* 26:1393-1398.
- Codling, E.E., R. L. Chaney, and C. L. Mulchi 2002. Biomass yield and phosphorous availability to wheat grown on high phosphorous soils amended with phosphate inactivating residues. I. Drinking water treatment residue. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 33:1039-1061.
- Dempsey, B.A., J. DeWolfe, D. Hamilton, Y. Lee, R. Liebowitz, and H.A. Elliott. 1989. Land application of water plant sludges. *Proc. 44th Purdue Indus. Waste Conf.*, Purdue Univ., West Lafayette, Ind.
- Dubus, I.G., and T. Becquer. 2001. Phosphorus sorption and desorption in oxide-rich Ferralsols of New Caledonia. *Aust. J. Soil Res.*, 39, 403-414.
- Elkhatib, E.A. and A.M. Mahdy. 2008. Land application of water treatment residuals: Effect on wheat yield and the availability of phosphorous an aluminum. *International Jour. Environ. Waste Management*, 2: 647-665.
- Elliott, H.A., and B.A. Dempsey. 1991. Agronomic effects of land application of water treatment sludges. *J. Am. Water Works Assoc.* 83:126-131.
- Guppy, C.N., N.W. Menzies, P.W. Moody and F.P.C. Blamey. 2005. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. *Aus. J. Soil Res.* 43:189-202.
- Habibiandehkordi, R., Quinton, J. N. & Surridge, B. W. J. 2014. Effect of equilibration time on estimates of the maximum phosphorus sorption capacity of industrial by-products using the Langmuir model. *J. Soils Sediments* **14**, 1818–1828.
- Heil, D. M. and K. A. Barbarick. 1989. Water treatment sludge influence on the growth of sorghum-sudangrass. *J. Environ. Qual.* 18: 292-298.
- Hsu, W.M. and Z.Y. Hseu. 2012. Rehabilitation of a sandy soil with aluminum-water treatment residual. *Soil Science*, 119: 51-62.
- Hyde, J.E., T. F. Morris. 2000. Phosphorus availability in soils amended with dewatered water treatment residual and metal concentrations with time in residual. *Journal of Environmental Quality*, 29: 1896-1904.
- Ippolito, J.A., and N.O. Nelson. 2012. Assessment of phosphorus retention in irrigation canals. In review with *J. Soil Water Conserv.*
- Ippolito, J.A., K. A. Barbarick, and H. A. Elliott. 2011. Drinking Water Treatment Residuals: A Review of Recent Uses. *J. Environ. Qual.* 40:1–12.
- Konstantinos, C.M., W.G. Harris, G. O'conner, T. Obreza and H. Elliott. 2005. Physicochemical Properties Related to Long-Term Phosphorus Retention by Drinking-Water Treatment Residuals. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4280-4289.
- Litaor, M. I., G. Eshel, R. Sade, A. Rimmer, M. Shenker. 2008. Hydrogeological characterization of an altered wetland. *Journal of Hydrology*, 349: 333– 349. doi:10.1016/j.jhydrol.2007.11.007.
- Litaor, M. I., G. Eshel, O. Reichmann, M. Shenker 2006. Hydrological control of Phosphorus mobility in altered wetland soils. *Soil Sci. Soc. Am J.* 70:1975-1982.
- Litaor, M.I., Reichmann, O. Haim, A. Auerswald, K. Shenker, M. 2005. Sorption Characteristics of Phosphorus in Peat Soils of a Semi-Arid Altered Wetland. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69:1658-1665.

- Lombi , E., D.P. Stevens, M.J. McLaughlin. 2010. Effect of water treatment residuals on soil phosphorus, copper and aluminum availability and toxicity. Environmental Pollution 158: 2110-2116.
- Mahdy, A.M., E. A. Elkhatib, N. O. Fathi, Z.-Q. Lin. 2009. Effects of Co-Application of Biosolids and Water Treatment Residuals on Corn Growth and Bioavailable Phosphorus and Aluminum in Alkaline Soils in Egypt. J. Environ. Qual. 38:1501-1510.
- Mahdy, A.M., E.A. Elkhatib, and N.O. Fathi. 2007. Drinking water treatment residuals as an amendment to alkaline soils effects on the growth of corn and phosphorus extractability. Int. J. Environ. Sci. Technol. 4:489–496.
- Mahdy, A.M., E.A. Elkhatib, and N.O. Fathi. 2008. Drinking water treatment residuals as an amendment to alkaline soils: Effects on bioaccumulation of heavy metals and aluminum in corn plants. Plant Soil Environ. 54:234–246.
- Makris, K. C., El-Shall, H., Harris, W. G., O'Connor, G. a & Obreza, T. a. 2004. Intraparticle phosphorus diffusion in a drinking water treatment residual at room temperature. *J. Colloid Interface Sci.* **277**, 417–423.
- Naylor, L. M., and J. S. Carr. 1997. Exchangeable phosphorus in soils amended with water treatment residuals, biosolids, and aluminum-rich residues. In Proceedings of the Conference on Approaching the year 2000. Philadelphia, Water :Water Residuals Biosolids Management Environment Federation.
- Oladeji, O.O., J.B. Sartain, and G.A. O'Connor. 2009. Land application of aluminum water treatment residual: Aluminum phytoavailability and forage yield. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 40:1483-1498.
- Qian, P., and J.J. Schoenau. 2002. Practical applications of ion exchange resins in agricultural and environmental soil research. Can. J. Soil Sci. 82:9–21.
- Razali, M., Y.Q. Zhao, M. Bruen. 2007. Effectiveness of a drinking-water treatment sludge in removing different phosphorus species from aqueous solution. Separation and Purification Technology 55: 300–306.
- Rengansamy, P., J.M. Oades, and T.W. Hancock. 1980. Improvement of soil structure and plant growth by addition of alum sludge. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 11:533-545.
- Vandenhove, H., S. Perara, W. Maduraperume, and R. Merckx. 1998. Phosphate sorption by Sri Lankan soils used for rice production: Relation between Temkin sorption coefficients and soil and plant parameters. *Trop. Agric.* 75:355–362.
- Zhao, X.H. and Y.Q. Zhao. 2009. Investigation of phosphorus desorption from P-saturated alum sludge used as a substrate in constructed wetland. Separation and Purification Technology 66: 71–75.
- Zhao, Y.Q., A.O. Babatunde, M. Razali, and F. Harty. 2008. Use of dewatered alum sludge as a substrate in reed bed treatment systems for wastewater treatment. J. Environ. Sci. Health A 43:105–110.

סיכום עם שאלות מוחות

מטרות הממחקר תוך התייחסות לתוכנית העבודה

1. למדוד את טווח הספיחה, ערכי ה- EPC₀ וקצב השחרור של זרchan מהאלום (הניתן לאיסוף ללא תשלום מאתר אשכול),

2. פיתוח מודל לחיזוי עוקם פריצת הזרchan ביציאה מעמודה של בוצת אלום. עוקם הפריצה הינו השינוי ברכיבו הזרchan בתמיסה ביציאה מעמודה הבוצה לאורץ זמן, החל מהרגע בו מזונת תמיון זרchan לתוך העמודה. יכולת חיזוי זו תאפשר תכנון של מערכות הנדסיות לטיפול בשטפי זרchan על ידי שימוש בוצת האלום..

עיקרי הניסויים וההypoזה

בוצעו ניסויי ספיחה ושחרור עם אלום שנלקח מאתר אשכול במספר מוגדים שונים. פותח קונספט חדש שלא היה כלול בהצעה המקורית של פיתוח מרכיבים של אלום-חומר ארגני- זרchan. מרכיבים אלה עשויים לתות מענה לשחרור זרchan מהיר בתחלת הידול ושחרור זרchan איטי בהמשך עונת הגידול. מערכת אלילזה השוואתית של מרכיבים שונים בתנאי פיתוח והטענה שונות. פותחה הבנה בסיסית של הפיזיקה הכימיקלית של מרכיבים אלה ובוזדו משתנים נוספים נספחים התיחסות מדעית. מרכיבי האלום-חומר ארגני-זרchan מהווים ללא ספק מקור ולא מבצע של זרchan בהקשר החקלאי. האלום מהוועה פתרון מעולה לכריית עופדי זרchan משפחיכי רפאות – רעיון שפותח תוך כדי העבודה וגם הוא לא היה חלק מהצעת הממחקר המקורי.

מסקנות מדעיות וההשכלות לגבי יישום הממחקר והמשכו. האם הוועג מטרות הממחקר לתקופת הדוח?

1. מרכיב בוצת האלום המקורי צפוי לשחרר ריכוזי זרchan נמוכים לתמיסת הקרקע וסביר מאד כי יישום בוצת האלום בצורתה המקורית בשדה תוביל לירידה בזרchan הזמן.
2. הופקו מרכיבים אלום-אורגניים ע"י טיפול בתשתייפים מזוהמים, קרי תשטיב קרקע ותשטיב שפכי רפת המכילים שניהם ריכוזי זרchan גבוחים וכן מזוהמים מטריך סיבתי. הודגמה הרחתת זרchan בשיעוריים גבוהים.
3. יצירת מרכיבים אורגניים שיפורה משמעותית את נתיבת ניתוק הזרchan של בוצת האלום ומעלה את הסיכוי כי בוצת האלום האורגנית תשמש כמקור לזרchan בקרקע.
4. מבין שני המרכיבים האלום-אורגניים שהופקו, מרכיב שפכי הרפת הראה פוטנציאלי לשחרור זרchan ברכיבים גבוחים יותר.
5. אפשרות וריכוז שפכי הרפת משתנה במשך השנה, עקב דרגת ניהול משתנה. לשם טיפול אופטימלי בשפכי הרפת, קרי, הרחתה מקסימלית של זרchan, יהיה צורך לבדוק מהו היחס המתאים לבוצת האלום בעיתוי הדיגום הרלוונטי.
6. נראה כי בתחרות על אתרי הספיחה ע"ג מרכיב האלום, לזרchan האנאורגני עדיפות על פני הזרchan האורגני ותרכובות הפלמן האורגани. הדבר מתבטא בשיעור הרחתה רב יותר של זרchan אנאורגני מתחטיבים מזוהמים ובשחרור מועט יותר.
7. המרכיבים האורגניים הם מקורות טובים של זרchan אורגני, הצפוי לעبور מיחזור ביולוגי בקרקע ולתרום לכך כל הזרchan הזמן בקרקע.
8. ניסויי שחרור ארכוי טוח ב מבחנות עלולים להיות בעיתויים מסוימים מרכיבים מורכבים האלום האורגני. תהליכי בלתי רצויים (למשל, חשש לספיחה מחדש) שייתכן והתרחשו בניסויי המבחנות צפויים להיפטר בניסוי עציצים, בנוכחות צמחים.
9. המודל הפיזיקלי לחיזוי ספיחה ארוכת טווח של זרchan על פני בוצת אלום הראה התאמת טוביה לתוצאות ניסוי ספיחה בזרימה דרך עמודות בוצת, וזאת לאחר כיוול הספיחה המקסימלית. קיימת אפשרות לשפר את המודל על ידי הוספה תהיליך דיפוזיה לתוך חלקיקי הבוצה בחלק ממשוואת קצב הספיחה. ניתן להבין כי תהיליך ספיחה השיטה הוא הדומיננטי בתחילת, בעוד התהיליך הדיפוזיבי הוא הדומיננטי בזמנים ארכוכים שכן תהיליך ספיחה על פני השטח הגיע לשיאו משלך עם ריכוז המומס הנכנס למערכת בזמן קצר, לעומת זאת התהיליך הספיחה האיטיים הנובעים מחדרה של המומס אל תוך חלקיקי הבוצה. ניתן גם כן להשתחם במודל הפיזיקלי שפותח ונפטר במחקר זרchan יחד עם הפריצה של זרchan מעמודת הבוצה במסגרת תכנון של מערכות טיפול בשטפי זרchan קללאים. מומלץ לבדוק את המודל במערכות בקנה מידה גדולה יותר מבחנית זמן וממד הנסיוני.
10. בעיקרונו הוועג כל מטרות הממחקר לתקופת הדוח!

בעיות שנדרשו לפתרון ו/או שוניים (טכנולוגיים, שיווקיים ואחרים) שחלו במהלך העבודה; התייחסות המשך הממחקר לגבייה, האם יושגו מטרות הממחקר בתקופה שנדרשה לביצוע תוכנית הממחקר?

בשנת הממחקר הראשונה הממחקר התנהל בהתאם לתכנית. יתרה מזאת פותחו שני רעיונות נוספים שלא נכללו בהצעה המקורית. רעיונות אלו באו כתוצאה מההמשך הממחקר הראשוני שבאזורתו נבנתה ההצעה המקורית. ישנו מספר בעיות הקשורות בהבנה של תהליכיים בסיסיים הקשורים לאופי שחרור הזרchan מהאלום ותכונות הספיחה כפי שפורסם במסמך ליעיל. לשנת הממחקר השנייה אנחנו מיעדים לבחון את יישומיות האפליקציה בניסויי עציצים/לייזמטרים ובשנה השלישית והאחרונה לבדוק את יישומיות הרעינו בשדה בוחן.

הफצת הידע שנוצר בתקופה הדוח'ה: פרסומים בכתב - צייטט ביבליוגרפיה ממוקובל בפרסום מאמר מדעי; פרסומים - יש לציין שם ומספר פטנט; הרצאות וימי עיון - יש לפרט מקום, תאריך, ציטוט ביבליוגרפיה של התקציר ממוקובל בפרסום מאמר מדעי.

תוצאות שנת הניסוי הראשונה נמצאים בשלב של עיבוד נתונים לכטיבת מאמר מדעי, כתיבה של תזה במסגרת לימודי מסטר בטכניון ופרסום העבודה במאמר מדעי. תוצאות העבודה הוצגו בדצמבר האחרון בכנס שנתי של האגודה למדעי הקרקע במכון וולקני.

פרסום הדוח: אני ממליץ לפרסם את הדוח: (סמן אחת מהopcיות)

↳ לא הגללה (ספריות ובאינטרנט)

האם בכונתך להגיש תוכנית המשך בתום תקופת הממחקר הנוכחית?

תליי בתוצאות.