

تأثیر حذف ماده آلی خاک بر جذب فسفر در برخی از خاک‌های آهکی استان آذربایجان شرقی

معصومه مهدی زاده^۱، عادل ریحانی تبار^۲، شاهین اوستان^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۳/۱۳) تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۰/۲۱

چکیده

این تحقیق به منظور بررسی تاثیر ماده آلی خاک بر جذب فسفر در ۱۲ نمونه خاک آهکی انجام گرفت. ماده آلی خاک با محلول هیپوکلریت سدیم (NaOCl) (pH=8) حذف گردید. نمونه‌های خاک با غلظت‌های گوناگون فسفر به تعادل رسانده شدند. ارتباط فسفر جذب شده با غلظت تعادلی فسفر به وسیله همدم‌های فروندلیچ، لنگمویر تک و دو مکانی و دابینین راداشکویچ مطالعه شد. بر طبق نتایج، مقدار جذب فسفر بعد از حذف ماده آلی افزایش یافت و معادله لنگمویر تک مکانی قادر به توصیف جذب فسفر نبود ولی معادلات فروندلیچ، لنگمویر دو مکانی و دابینین راداشکویچ از نظر آماری برآزش معنی دار ($P < 0/01$) به داده های جذب فسفر نشان دادند. بعد از حذف ماده آلی مقادیر میانگین ضرایب معادله فروندلیچ (K_F) و n به ترتیب ۲۸ و ۳ درصد افزایش یافتند. ضریب K_1 معادله دو مکانی لنگمویر یعنی انرژی جذب فسفر در مکان اول به علت حذف ماده آلی افزایش قابل ملاحظه‌ای نشان داد. مقدار میانگین حداکثر جذب فسفر (q_m) حاصل از معادله دابینین راداشکویچ بعد از حذف ماده آلی ۲۱ درصد افزایش یافت. میانگین انرژی جذب (E) از معادله دابینین راداشکویچ ۱۰ کیلوژول بر مول محاسبه شد که نشان دهنده جذب شیمیایی فسفر بود. نیاز استاندارد فسفر ($P_{0.2}$) محاسبه شده از معادله فروندلیچ در خاک‌های تیمار شده با هیپوکلریت سدیم ۳۰ درصد افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: جذب، همدم، ماده آلی، فسفر

این مقاله مستخرج از پایان نامه نویسنده اول می‌باشد.

۱- دانشجوی سابق کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۲- دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز (مکاتبه کننده)

پست الکترونیک: areyhani@tabrizu.ac.ir

۳- دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

مقدمه

پس از نیتروژن کودهای فسفره بیشترین مصرف را در دنیا دارند. سالانه بیش از ۱۶ میلیون تن فسفر در دنیا مصرف می‌شود (Batten, 1992). به دلیل شیمی پیچیده فسفر در خاک، تقریباً ۲۰٪ فسفر مصرف شده در کشت اول مورد استفاده گیاه قرار می‌گیرد و ۸۰٪ آن در خاک تثبیت شده و به شکل غیرقابل دسترس گیاه تجمع می‌یابد (Grotz & Guerinot, 2002). از این‌رو هم از نظر اقتصادی و هم از نظر اکولوژیکی ارائه راه‌کارهایی به منظور افزایش کارایی استفاده از فسفر مانند کاربرد منابع آلی فسفر از جمله کودهای حیوانی و بقایای گیاهی به همراه کودهای شیمیایی و یا بصورت مجزا در مدیریت حاصلخیزی خاک مناسب‌تر از کودهای شیمیایی به تنهایی است (Laboski & Lamb, 2003).

جذب یون فسفات توسط خاک و رسوب آن توسط فلزات نقش مهمی در کاهش فسفر محلول دارد (Del Bubba *et al.*, 2003). غلظت فسفر در محلول خاک و در نتیجه قابلیت استفاده این عنصر غذایی برای گیاه ارتباط نزدیکی با فرآیندهای جذب سطحی به وسیله اجزای خاک دارد. این ارتباط را می‌توان به وسیله همدماهای جذب توصیف کرد (Shirvani & Shariatmadari, 2002). معمولاً استفاده از کودهای آلی، جذب فسفر، حداکثر ظرفیت بافری و انرژی پیوندی را کاهش داده و غلظت فسفر را در محلول خاک افزایش می‌دهد (Varinderpal *et al.*, 2006). مواد آلی و اسیدهای آلی حاصل از تجزیه آن، سطوح کربنات کلسیم را اشغال کرده و از تشکیل رسوب هیدروکسی آپاتیت جلوگیری می‌کنند در نتیجه قابلیت دسترسی فسفر افزایش می‌یابد (Inskip & Silvertooth, 1998). کمپلکس‌های آلی فلزی، با جذب فسفر از محلول خاک و تشکیل پل کاتیونی بین فسفر و کربن آلی، سبب خروج فسفر از محلول خاک می‌شوند (Leytem & Westermann, 2003). اسیدهای آلی با جذب بر روی سطوح جذب کننده باعث افزایش مقدار بار منفی ذرات و افزایش دفع آنیونی می‌شوند. والن و چانگ (Whalen & Chang, 2002) گزارش کردند که استفاده طولانی مدت از مواد آلی باعث نگهداری فسفر با پیوندهای کم انرژی‌تر شده و از این جهت قابلیت دسترسی آن را افزایش می‌دهد. خادمی و همکاران

(Khademi *et al.*, 2009) بیان کردند که در خاک‌های آهکی تأثیر اسید اگزالیکی روی حلالیت فسفر به طور معنی‌دار بیشتر از اسید سیتریک بود. این امر را چنین توجیه نمودند که در خاک‌های آهکی کربنات کلسیم محل مناسبی برای پیوند اسیدهای آلی بوده و از این رو اسید اگزالیکی فوراً در حضور Ca^{2+} رسوب می‌کند. روش‌های متعددی برای حذف ماده آلی خاک وجود دارد که می‌توان به استفاده از آب اکسیژنه (Theng *et al.*, 1999) و هیپوکلریت سدیم (Mikutta *et al.*, 2005) اشاره کرد. گزارش شده است که H_2O_2 به داخل فضاهای بین لایه‌ای فلوگوپیت (میکا با مقدار کم آهن) و ورمیکولایت از طریق تبادل با آب و کاتیون‌ها نفوذ کرده و به H_2O و O_2 تجزیه می‌شود (Obut & Girgin, 2002). گاز تولید شده می‌تواند لایه‌های سیلیکاته منفرد را از هم جدا کند. دردی‌پور و طوحان (۱۳۸۸) با بررسی حذف ماده آلی به روش آب اکسیژنه و هیپوکلریت سدیم در خاک‌های لسی استان گلستان گزارش کردند که آب اکسیژنه، نسبت به تیمار هیپوکلریت سدیم (NaOCl) ماده آلی کم‌تری از خاک‌ها حذف کرد. آب اکسیژنه به دلیل pH پایین‌تر نسبت به هیپوکلریت بر ساختمان کانی‌ها به ویژه اکسیدهای منگنز مؤثر است (Mikutta *et al.*, 2005). در خاک‌های غنی از کانی‌های بلورین استفاده از NaOCl (۶ درصد حجمی) در pH برابر ۸ (دمای اتاق، ۳ بار تکرار) کمتر از ۳ درصد آلومینیوم و سیلیسیم قابل استخراج با سیترات دی‌تیونات را حل کرد؛ در حالی که تأثیری بر انحلال آهن نداشت (Siregar *et al.*, 2004). این یافته‌ها نشان داد که اسیدهای بلورین و سیلیکات‌ها تحت تأثیر تیمار NaOCl قرار نمی‌گیرند. بررسی منابع فوق نشان می‌دهد که NaOCl در حذف مواد آلی موثرتر از H_2O_2 است. این موضوع به ویژه در خاک‌های آهکی به دلیل تشکیل اگزالات کلسیم مقاوم در برابر اکسایش با H_2O_2 حائز اهمیت است.

همدماهای جذب فسفر، مقدار فسفر جذب شده را به عنوان تابعی از غلظت فسفر تعادلی نشان می‌دهد و با استفاده از آن‌ها قدرت تثبیت فسفر در خاک‌ها را می‌توان تخمین زد (Malakuti & Homaei, 1994). مدل همدمای جذب فروندلیچ^۱ یک مدل تجربی بوده و برای جذب چند لایه‌ای با توزیع غیریکنواخت انرژی در یک سطح غیرهمگن مورد

1- Freundlich equation

استفاده قرار می‌گیرد. شکل ریاضی معادله فروندلیچ به- صورت زیر می‌باشد:

$$q = K_F c^{1/n} \quad (۱)$$

که در آن q مقدار ماده جذب شونده در واحد وزن جذب کننده (میلی‌گرم فسفر در هر کیلوگرم خاک)، c غلظت تعادلی ماده جذب شونده (میلی‌گرم بر لیتر) و K_F و n دو ثابت تجربی می‌باشند.

همدمای جذب لنگمویر^۲ نیز یکی از معادلات قدیمی است که در خاک، نخستین بار توسط فرید و شاپیرو (۱۹۵۶) برای توضیح جذب فسفات به کار رفت. شکل متداول معادله لنگمویر نیز به صورت ذیل است:

$$q = \frac{K_L cb}{1 + K_L c} \quad (۲)$$

که در آن q و c همان مفاهیم قبلی و K_L ضریب ثابتی است که به قدرت پیوند یا قدرت جذب مربوط می‌باشد و b یا q_{max} حداکثر مقدار جذب شونده است (یک لایه کامل مولکولی). انحراف داده‌های جذب از معادله‌ی تک مکانی لنگمویر به‌ویژه در غلظت‌های تعادلی زیاد ممکن است به- دلیل جذب چند مکانی یا جذب در یک مکان با انرژی‌های جذب متفاوت باشد (Holford *et al.*, 1974). در اینگونه موارد ممکن است داده‌ها به معادله‌ی دو مکانی لنگمویر برازش داده شوند:

$$q = \frac{K_{L1} b_1 c}{1 + K_{L1} c} + \frac{K_{L2} b_2 c}{1 + K_{L2} c} \quad (۳)$$

که در آن K_{L1} و K_{L2} به ترتیب انرژی جذب در مکان- های اول و دوم و b_1 و b_2 حداکثر جذب در مکان‌های اول و دوم بوده و c و q معانی قبلی را دارند.

با استفاده از معادله لنگمویر حداکثر ظرفیت بافری (MBC)^۳ که حاصل ضرب حداکثر جذب و ثابت متناسب با انرژی پیوند است محاسبه شد (Holford, 1979).

علاوه بر ۲ مدل فوق، مدل دابینین-راداشکویچ^۴ به طور گسترده‌ای در مطالعه سیستم‌های جذبی مورد استفاده قرار

می‌گیرد. شکل ریاضی مدل دابینین - راداشکویچ به صورت زیر است (EPA, 1999):

$$\text{Ln}q = \text{Ln}q_m - K\varepsilon \quad (۴)$$

K و q_m به ترتیب عبارتند از ظرفیت جذب تئوری و ثابت وابسته به انرژی جذب بر مول جذب شونده وقتی که از فاصله بی‌نهایت در محلول به سطح جاذب منتقل می- شود. که در آن ε عبارت است از پتانسیل پلانی^۵ و برابر است با:

$$\varepsilon = RT \text{Ln}\left(1 + \frac{1}{c}\right) \quad (۵)$$

R و T به ترتیب ثابت گازها ($8.314 \text{ kJ/mol}^0\text{K}$) و 0.008314 و T دما (^0K) می‌باشند. و بر اساس معادله (۶) می‌توان انرژی آزاد جذب ماده را به وسیله جاذب‌ها تعیین کرد:

$$E = (2K)^{-1/2} \quad (۶)$$

که در آن E عبارت است از تغییر انرژی آزاد یک مول از یون وقتی به سطح جاذب منتقل می‌شود. مقادیر E در پیشگویی نوع جذب در محیط‌ها یا اجزای خالص جذب کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ به طوری که مقادیر کمتر از ۸ نشان دهنده جذب فیزیکی و مقادیر بین ۸ تا ۱۶ نشان دهنده جذب شیمیایی به ویژه تبادل لیگاندی می‌باشند (Chabani *et al.*, 2007).

اطلاعات منتشر شده‌ای در مورد تأثیر ماده آلی بر ویژگی‌های جذب فسفر خاک‌های استان آذربایجان شرقی وجود ندارد. هدف این پژوهش مطالعه تأثیر ماده آلی بر ویژگی‌های جذب فسفر و فسفر قابل جذب در تعدادی از خاک‌های آهکی استان آذربایجان شرقی بود.

مواد و روش‌ها

بر اساس ویژگی‌های عمومی، تعداد ۱۲ نمونه خاک آهکی از عمق ۰-۳۰ سانتی‌متر طوری انتخاب شدند که تا حد ممکن از دامنه نسبتاً وسیع ماده آلی، فسفر قابل استفاده و بافت خاک برخوردار باشند. نمونه -های خاک پس از هواخشک شدن از غربال ۲ میلی متری عبور داده شدند و

4- Dubinin-Radushkevich
5- Polanyi potential

2- Langmuir equation
3- Maximum buffering capacity

لیتر از منبع منو کلسیم فسفات اضافه گردید (دامنه غلظت اولیه از پیش آزمایش انجام شده بدست آمد). برای متوقف نمودن فعالیت میکروبی به هر لوله‌ی سانتریفیوژ دو قطره تولون اضافه گردید (Sakadevan & Bavor, 1998) لوله‌های سانتریفیوژ تا رسیدن به حالت تعادل (۴۸ ساعت) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انکوباتور در ۱۲۰ رفت و برگشت در دقیقه تکان داده شدند. سپس در ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ و به منظور حصول اطمینان از زلال بودن محلول رویی از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده (Sakadevan & Bavor, 1998) و غلظت فسفر در این محلول‌ها، به روش آبی آسکوربیک اسید و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۷۲۰ نانومتر تعیین گردید. تفاوت بین مقدار فسفر محلول اولیه و نهایی برابر با مقدار فسفر جذب شده به وسیله خاک در نظر گرفته شد. برای تعیین ویژگی‌های جذب فسفر از ۳ مدل فروندلیچ، لنگمویر و دابنین - راداشکوویچ استفاده گردید. مقدار فسفر جذب شده در غلظت ۰/۲ میلی‌گرم در لیتر $P_{0.2}$ (SPR^۶) به عنوان نیاز استاندارد فسفر به خاک‌ها پذیرفته شده است (Fox & Kamprath, 1970). هر چند که صمدی و سپهر (Samadi & Sepehr, 2010) نیاز استاندارد فسفر محلول جهت نیل به ۹۵ درصد عملکرد نسبی گیاه گندم را ۰/۴ میلی‌گرم بر لیتر گزارش کرده‌اند. اما در اکثر منابع با استفاده از معادلات، مقدار فسفر جذب شده در غلظت ۰/۲ میلی‌گرم در لیتر محاسبه و به عنوان نیاز استاندارد در نظر گرفته می‌شود. برای بدست آوردن پارامترهای معادلات از روش رگرسیون خطی استفاده شد.

نتایج و بحث

نتایج تجزیه ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. درصد ماده آلی خاک‌های مورد مطالعه بین ۰/۲۷ تا ۳/۲۹ درصد و با میانگین ۱/۸۱ درصد و با ضریب تغییرات ۶۱ درصد بود. استخراج فسفر به روش اولسن در این خاک‌ها نشان داد که مقدار این پارامتر در دامنه ۳/۶۷ تا ۱۹/۴۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم و میانگین آن ۸/۹۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم با ضریب تغییرات ۴۶/۶ درصد بود.

برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نظیر بافت خاک به روش هیدرومتری ۴ زمانه (Gee & Bauder, 1986)، pH در نسبت ۱:۲ خاک به آب مقطر (Thomas, 1996)، کربن آلی خاک به روش اکسایش تر (Nelson & Sommers, 1982)، درصد کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی سازی با اسید کلریدریک (Allison & Moodie, 1965)، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در نسبت ۱:۲ خاک به آب مقطر (Rhoades, 1996)، فسفر قابل استفاده با بی‌کربنات سدیم (Olsen & Sommer, 1982) و کربنات کلسیم فعال به روش اگزالات آمونیوم (Leoppert & Suarez, 1996) اندازه‌گیری شد. ماده آلی خاک‌ها به شرح زیر حذف شد (Siregar et al., 2004):

چهار گرم از نمونه‌های خاک در لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شده و پس از افزودن ۴۰ میلی‌لیتر محلول هیپوکلریت سدیم (NaOCl) ۶ درصد حجمی در pH برابر ۸ (تنظیم با اسید استیک)، به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. سپس سوسپانسیون به مدت ۵ دقیقه در ۱۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول زلال رویی دور ریخته شد. بلافاصله ۴۰ میلی‌لیتر از محلول هیپوکلریت سدیم ۶ درصد اضافه شده و سوسپانسیون دوباره به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. این چرخه اکسایش ۳ بار ادامه یافت. بعد از حذف ماده آلی، به منظور شست و شوی اضافی محلول هیپوکلریت سدیم به بقایای خاک تیمار شده از مراحل فوق، ۴۰ میلی‌لیتر محلول حاوی کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار اضافه شد و سوسپانسیون تکان داده شده و سانتریفیوژ شده و محلول زلال رویی دور ریخته و دوباره این چرخه ۳ بار ادامه یافت. پس از انجام مراحل فوق، خاک‌ها هوا خشک گردیدند. راندمان حذف ماده آلی با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$\text{راندمان حذف ماده آلی (\%)} = \frac{(a - b)}{a} \times 100$$

a = کربن آلی خاک‌ها قبل از تیمار با هیپوکلریت سدیم و b = کربن آلی خاک‌ها بعد از تیمار با هیپوکلریت سدیم. دو گرم خاک (قبل و بعد از حذف ماده آلی) در داخل لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شده و به هر یک از لوله‌ها ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۱ مولار کلسیم کلرید حاوی ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم فسفر در

^۱- Standard P requirement

جدول ۱- راندمان حذف ماده آلی با استفاده از هیپوکلریت سدیم در خاکهای مورد مطالعه
Table 1. Efficiency of organic matter removal with sodium hypochlorite (NaOCl) in studied soils.

راندمان حذف (%) Removal efficiency (%)	ماده آلی (%) Organic matter (%)		شماره خاک Soil No.
	بعد از حذف After remove	قبل از حذف Before remove	
	0.27	0.05	
3.29	0.3	71.42	بیشترین (Max.)
1.81	0.11	89.13	میانگین (Mean)

همدمای جذب فسفر در خاکهای مورد مطالعه

همان طور که در شکل ۱ ملاحظه می‌شود، جذب فسفر بعد از حذف ماده آلی افزایش یافت. در غلظت‌های پایین روند جذب سطحی در نمونه‌های خاک تقریباً مشابه است ولی با افزایش غلظت تعادلی فسفر، تفاوت بیشتری در میزان جذب در نمونه‌های خاک دیده می‌شود که می‌توان آن را به تفاوت در حداکثر میزان جذب سطحی و یا تفاوت در انرژی جذب نسبت داد. این نتیجه با یافته مرزادوری و همکاران (1991) (Marzadori *et al.*) برای جذب بور مطابقت می‌کند. این محققان ضمن حذف ماده آلی سه خاک با استفاده از هیپوکلریت سدیم، گزارش کردند که میزان جذب عنصر بور افزایش یافت. آنان دلیل این امر را افزایش میزان آهن و آلومینیوم استخراج شده توسط بافر اگزالات بعد از حذف ماده آلی عنوان نمودند و در نهایت چنین نتیجه‌گیری کردند که قسمتی از اکسیدهای آهن و آلومینیوم و شاید سایر اجزای خاک توسط ماده آلی پوشانده و یا آمیخته شده و بعد از حذف ماده آلی فعال می‌شوند. پرز نو و همکاران (2008) (Perez-Novo *et al.*) با حذف ماده آلی توسط پراکسید هیدروژن در خاک گزارش کردند که جذب مس و روی توسط خاک‌های مورد بررسی کاهش یافت. توانایی آنیون‌های آلی در کاهش جذب فسفات بستگی به ساختار مولکولی و pH دارد. اکسالات و سترات می‌توانند مشابه فسفات جذب سطوح شوند و اثر مثبت مواد آلی بر کاهش جذب فسفر هم از این طریق است (Guppy *et al.*, 2005).

اکسایش مواد آلی خاک‌ها با استفاده از هیپوکلریت سدیم (NaOCl)

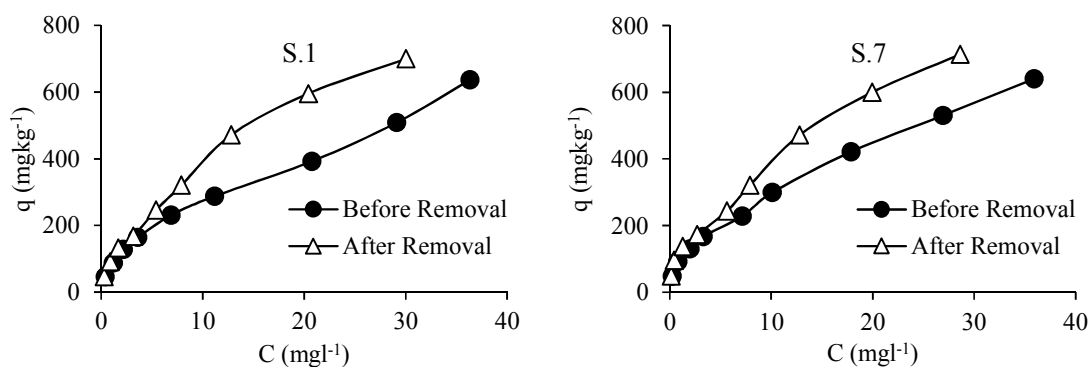
نتایج اکسایش مواد آلی در جدول ۱ ارائه شده است. میکوتا و همکاران (2005) (Mikutta *et al.*) عواملی از قبیل کمیت یا ماهیت کربنات‌ها، ترکیبات آلی مقاوم و محافظت مواد آلی توسط سطوح ذرات خاک را مسئول حذف ناقص کربن آلی از خاک‌ها گزارش کردند. فیلیپ و همکاران (2008) (Favilli *et al.*) گزارش کردند که کانی‌های رسی از مواد آلی در برابر تخریب محافظت می‌کنند. در این تحقیق کارایی حذف مواد آلی به‌طور متوسط ۸۹ درصد بود. هیپو کلریت سدیم به دلیل pH بالا و ایجاد شرایط قلیایی و در نهایت وجود یون سدیم که باعث پراکنش ذرات کانی‌های رسی و متعاقباً آزاد شدن مواد آلی محبوس بین آن‌ها شده، توانایی بالایی در حذف مواد آلی خاک دارد. گزارش شده است که هیپوکلریت سدیم ترجیحاً مواد آلی لبایل را حذف می‌کند (Zimmermann *et al.*, 2007) بدون اینکه تأثیر قابل توجهی بر مواد معدنی بلورین بگذارد. اینگرید و همکاران (2009) (Ingrid *et al.*) نشان دادند که استفاده از هیپوکلریت سدیم به‌منظور اکسایش مواد آلی، ۱۹ تا ۶۲ درصد از کربن موجود در خاک را حذف کرد و کارایی حذف به‌طور متوسط ۴۱ درصد بود. زیمرمن و همکاران (2007) (Zimmermann *et al.*) گزارش کردند، استفاده از هیپوکلریت سدیم ۶ درصد در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس ۶۳ تا ۹۱ درصد کربن موجود در بخش رس و سیلت خاک را حذف کرد. مرزادوری و همکاران (1991) (Marzadori *et al.*) کارایی حذف کربن آلی با استفاده از هیپوکلریت سدیم ۷ درصد در دمای ۸۰ درجه سلسیوس را ۸۸-۹۴ درصد گزارش کردند.

جدول ۲- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه در این تحقیق
 Table 1. Some physical and chemical properties of studied soils in this research.

شماره خاک Soil No.	ماده آلی OM	شن Sand	سیلت Silt	رس Clay	کربنات کلسیم معادل CCE	کربنات کلسیم معادل فعال ACCE	pH ۱:۵ آب به خاک	هدایت الکتریکی (۱:۲) EC:1:2	فسفر (اولسن) Olsen - P
	(mg/kg soil)						dS.m ⁻¹		
								%	
1	2.75	24.55	34.45	41.00	16.20	5.88	7.95	19.48	
2	0.27	61.12	22.02	16.86	18.45	3.63	8.38	4.89	
3	0.96	67.06	15.59	17.35	8.75	2.94	7.63	9.70	
4	0.96	48.02	26.50	25.48	7.00	1.47	7.65	9.17	
5	3.17	44.45	26.66	28.89	23.50	1.47	8.06	11.84	
6	0.37	61.96	25.64	12.39	30.00	2.94	8.34	5.65	
7	1.18	20.55	37.63	41.82	25.50	3.68	8.05	8.02	
8	2.81	19.18	41.25	39.57	35.00	10.78	8.05	6.49	
9	2.37	53.47	29.72	16.80	27.00	2.45	8.35	9.85	
10	1.96	27.95	32.88	39.17	33.00	9.31	7.77	7.26	
11	1.58	49.17	25.69	25.14	31.50	6.13	8.25	3.67	
12	3.29	18.61	43.24	38.15	17.14	8.58	8.15	11.23	
کمترین min	0.27	18.61	15.59	12.39	7.00	1.47	7.63	3.67	
بیشترین max	3.29	67.06	43.24	41.82	35.00	10.78	8.38	19.48	
میانگین mean	1.81	41.34	30.11	28.55	22.75	4.94	8.05	8.94	
ضریب تغییرات (%) CV (%)	61.04	44.01	26.88	38.66	40.78	64.04	3.25	46.60	

باشد. هاولین و همکاران (Havlin et al., 2004) گزارش کردند که مواد آلی با ایجاد پوشش محافظ در سطح ذرات سزکویی اکسید ظرفیت تثبیت کنندگی این ذرات را کاهش می‌دهد. یاه و CS غلظت کادمیم در خاک است.

در شکل ۱ ملاحظه می‌شود بعد از حذف ماده آلی جذب فسفر افزایش یافته است این تأثیر می‌تواند به واسطه نقش مواد آلی در بلوکه کردن سطوح معدنی جذب کننده فسفات و یا رقابت آنیون‌های آلی با فسفات برای مکان‌های جذبی



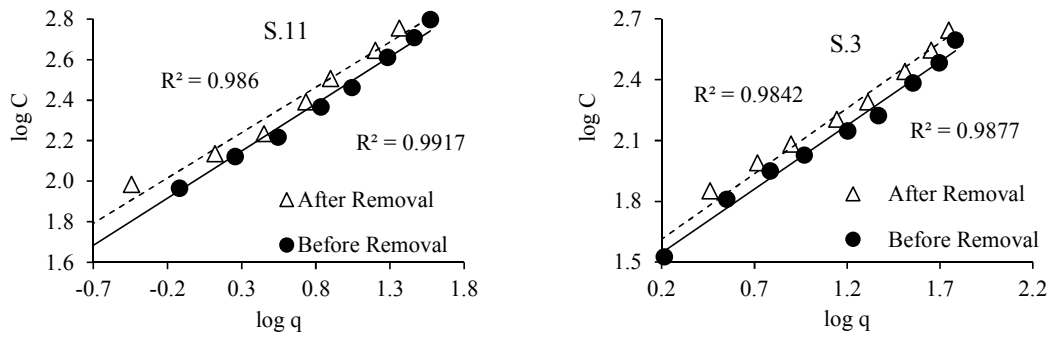
شکل ۱- همدمای جذب فسفر (قبل و بعد از حذف ماده آلی) برای خاک آهکی شماره ۱ و ۷
 Fig. 1- Phosphorus sorption isotherm (before and after SOM removal) for calcareous soils No.1 and No.7.

برازش مدل فروندلیچ به داده‌های جذب فسفر

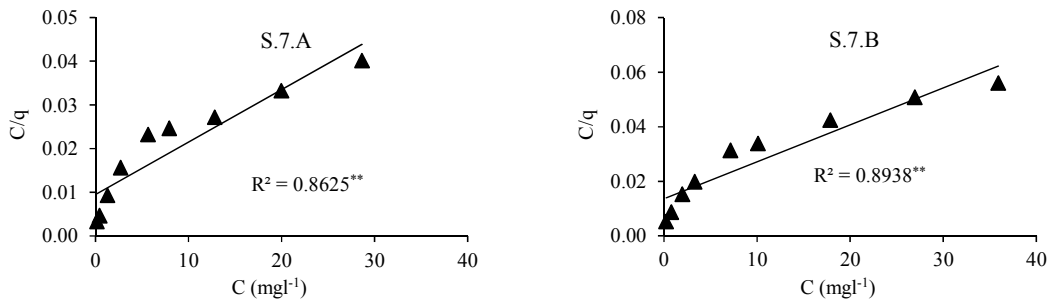
معادله فروندلیچ به دلیل ماهیت تجربی و لگاریتمی در اکثر موارد توصیف قابل قبولی از داده‌های جذب فسفر داشته و در این مطالعه هم مدل جذب فروندلیچ به خوبی ارتباط فسفر محلول و فسفر جذب شده را توصیف می‌کند. مقایسه ضرایب تبیین (R^2) نشان می‌دهد که تفاوتی بین ضرایب تبیین در خاک‌های مورد مطالعه با حذف و بدون حذف مواد آلی وجود ندارد (جدول ۷). پارامترهای برآورد شده برای معادله فروندلیچ در جدول ۳ آورده شده است. مشاهده می‌شود پارامتر n که نشان دهنده شدت جذب است قبل از حذف ماده آلی در دامنه $1/41$ تا $2/14$ با متوسط مقدار $1/86$ بود. بیشترین مقدار n در خاک ۱۱ و کمترین مقدار آن در خاک ۳ بود. ضریب K در معادله فروندلیچ در دامنه $24/49$ تا $79/10$ با متوسط $69/14$ لیتر بر کیلوگرم بود. بیشترین مقدار این ضریب در خاک ۱۰ با بیشترین کربنات کلسیم معادل و کمترین آن در خاک ۶ با درصد شن بالا بود. نیاز استاندارد محاسبه شده ($P_{0.2}$) از معادله فروندلیچ قبل از حذف ماده آلی در دامنه $8/42$ تا $48/28$ با میانگین $29/96$ میلی گرم بر کیلوگرم بود. بیشترین $P_{0.2}$ محاسبه شده در خاک ۱۱ با $31/5$ درصد کربنات کلسیم معادل و کمترین آن در خاک ۳ با 67 درصد شن و $8/7$ درصد کربنات کلسیم معادل بدست آمد. بعد از حذف ماده آلی پارامتر n در دامنه $1/54$ - $2/23$ با متوسط مقدار $1/97$ تغییر کرد. بیشترین مقدار n در خاک ۱۱ و کمترین مقدار آن در خاک ۳ بود. ضریب K بعد از حذف ماده آلی در دامنه $30/50$ تا $145/54$ با متوسط $88/72$ لیتر بر کیلوگرم بدست آمد. بیشترین مقدار این ضریب در خاک ۱۰ و کمترین آن در خاک ۳ بود. $P_{0.2}$ محاسبه شده بعد از حذف ماده آلی در دامنه $10/77$ تا $65/82$ با میانگین $38/92$ میلی گرم بر کیلوگرم بدست آمد. بیشترین $P_{0.2}$ محاسبه شده در خاک ۱۰ و کمترین آن در خاک ۳ حاصل شد. مقدار این شاخص به شدت تحت تأثیر میزان رس، آهک و ظرفیت بافری خاک است (Shirvani & Shariatmadari, 2002). به

عبارت دیگر، خاک‌های با درصد رس و CCE زیادتر، به منظور نگهداری غلظت فسفر در محلول در یک حد مطلوب برای تغذیه گیاه، نیاز به افزودن فسفر بیشتری به ازای واحد وزن خاک دارند. چنین خاک‌هایی دارای توانایی جذب فسفر زیاد بوده و قدرت جذب بیشتری دارند. خاک ۳ به دلیل مقادیر رس کمتر و کربنات کلسیم کمتر $P_{0.2}$ کمتری داشته و خاک ۱۰ به دلیل داشتن بیشترین کربنات کلسیم معادل و مقادیر بالای رس بیشترین $P_{0.2}$ را در بین خاک‌های مورد مطالعه داشت. ضریب K فروندلیچ نشان دهنده میزان جذب در غلظت تعادلی فسفر بوده و تا حدودی ماهیت فیزیکی دارد (Karimian & Moafpourian, 1999). بعد از حذف ماده آلی حدود 28 درصد افزایش نشان داد ولی این افزایش برای ضریب n فروندلیچ تنها حدود 6 درصد بود. این نتایج با نتایج بارو (Barrow, 1980) و ریحانی‌تبار (۱۳۸۹) در بررسی تأثیر حذف کربنات‌ها بر جذب روی در برخی خاک‌های آهکی ایران مطابقت دارد.

شکل ۲ برازش معادله فروندلیچ به داده‌های جذبی فسفر در خاک شماره ۳ و ۱۱ را قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی نشان می‌دهد. داده‌های جذب فسفر به معادله تک مکانی لنگ‌مویر به دلیل خطای سیستماتیک برازش نیافت (شکل ۳). احتمالاً غلظت‌های تعادلی بالاتر به مکان‌های جذب دیگری که از نظر انرژی جذب با نقاط پایین‌تر تفاوت دارند، تعلق دارند و جذب فسفر دو مکانی می‌باشد. برای بررسی جذب دو مکانی لنگ‌مویر از روش اسپوزیتو (Sposito, 1982) استفاده شد. با رسم $K_d(q/c)$ در مقابل q برای همه خاک‌های مورد مطالعه (قبل و بعد از حذف ماده آلی) و آزمون آماری شیب و عرض از مبدأ خطوط حاصله، مشخص شد که همه خاک‌ها دارای شیب و عرض از مبدأ معنی‌دار ($p < 0.01$) بودند. از روی شیب و عرض از مبدأ پارامترهای مورد نیاز استخراج شده و از روی آن‌ها ضرایب معادله دو مکانی لنگ‌مویر بر طبق روابط ارائه شده توسط اسپوزیتو (Sposito, 1982) محاسبه شدند.



شکل ۲- برازش معادله فروندلیچ به داده‌های جذبی فسفر در خاک شماره ۳ و ۱۱ قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی
 Fig. 2- Fit of Freundlich equation to the P sorption data for soils No.3 and 11 before (B) and after (A) SOM removal

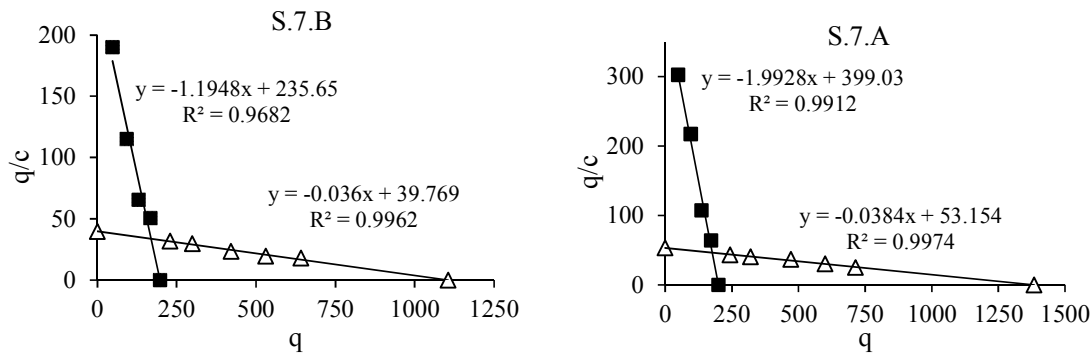


شکل ۳- برازش معادله تک مکانی به داده‌های جذب فسفر برای خاک شماره ۷ قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی
 Fig. 2- Fit of one- surface Langmuir equation to the P sorption data for soil No.7 before (B) and after (A) SOM removal
 جدول ۳- مقادیر ضرایب معادله فروندلیچ برای جذب فسفر توسط خاک‌های مورد مطالعه قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

Table 2- Value of Freundlich equation coefficients for P sorption by studied soils, before (B) and after (A) SOM removal

% Increase (+) /decrease (-)	P _{0.2} (mg. kg ⁻¹)			n _F		K _F (L. kg ⁻¹)			شماره خاک Soil No.
	A	B	(+) %	A	B	(+) %*	A	B	
+10.49	35.80	32.40	+7.77	1.66	1.80	+18.72	93.97	79.15	1
+39.54	26.57	19.04	+7.53	2.14	1.99	+31.93	56.27	42.65	2
+27.90	10.77	8.42	+9.21	1.54	1.41	+16.36	30.50	26.21	3
+14.36	28.66	25.06	+2.34	2.05	2.00	+15.43	64.62	55.98	4
+3.13	41.83	40.56	+9.48	2.24	2.04	+14.77	102.44	89.08	5
+65.90	14.45	8.71	+8.38	1.68	1.55	+53.77	37.66	24.49	6
+31.14	54.44	41.51	+5.12	2.05	1.95	+29.00	122.09	94.64	7
+22.22	53.73	43.96	+5.12	2.05	1.95	+22.21	122.29	100.06	8
+106.50	24.14	11.69	+20.00	2.04	1.70	+76.59	52.96	29.99	9
+42.25	25.82	46.27	+6.31	2.02	1.90	+35.02	145.54	107.79	10
+28.50	62.04	48.28	+4.20	2.23	2.14	+24.79	127.55	102.21	11
+45.27	48.84	33.62	+4.16	2.00	1.92	+40.70	108.96	77.44	12
+29.92	38.92	29.96	+5.99	1.97	1.86	+28.31	88.72	69.14	میانگین (mean)

* درصد افزایش (+) یا کاهش (-): Increase or decrease percentage



شکل ۴- ترسیم $K_d(q/c)$ در مقابل q بر اساس روش اسپوزیتو برای خاک شماره ۷ قبل (B) و بعد از حذف ماده آلی (A)
 Fig. 4- Plot of $K_d(q/c)$ versus q for soil No.7 before (B) and after (A) SOM removal according to the Sposito method

$H_2PO_4^{-1}$ همراه باشد. هماهنگ با این تغییرات گرمای جذب مرتباً کاهش یافته و به کمتر از نصف اولیه می‌رسد. در این موقع هم‌دما از شکل خطی اولیه خارج شده و قسمت دوم منحنی بدست می‌آید. در این ناحیه، جذب $H_2PO_4^{-1}$ حداکثر و جذب HPO_4^{-2} به صفر می‌رسد. در مطالعات ویر و سوپر (۱۹۶۲) مشاهده شد که جذب فسفر تا غلظت‌های تعادلی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر با هم‌دمای جذب لنگمویر قابل توجه می‌باشد. با توجه به جدول ۴ مشاهده می‌شود که بعد از حذف ماده آلی انرژی جذب در مکان اول (K_1 (L. mg⁻¹)) به طور میانگین ۳۰/۵ درصد و در مکان دوم (K_2 (L. mg⁻¹)) حدود ۱۰/۳ درصد افزایش نشان دادند و مجموع K_1+K_2 محاسبه شده معادل ۲۹/۹ درصد افزایش یافت. این نتایج نشان می‌دهند که مواد آلی نقش مهمی در انرژی جذب فسفر دارند. میانگین نسبت K_2/K_1 (نسبت انرژی جذب در دو مکان) در ۱۲ خاک مورد مطالعه، بدون حذف ماده آلی ۰/۳۶ بوده و بعد از حذف ماده آلی ۰/۳۲ شده و این تغییر اگرچه معادل ۱۰ درصد بود. اما نسبت مذکور خیلی تحت تاثیر حذف ماده آلی قرار نگرفت. بعد از حذف ماده آلی حداکثر جذب در مکان اول (b_1) به طور میانگین ۲۶/۲ درصد و در مکان دوم (b_2) حدود ۲۲/۱ درصد افزایش نشان دادند و مجموع b_1+b_2 محاسبه شده از ۹۴۸/۲ به ۱۱۹۶/۱ میلی‌گرم فسفر بر کیلوگرم خاک معادل ۲۶/۱ درصد افزایش یافت.

با نگاهی به جدول ۴ مشاهده می‌شود که میانگین انرژی جذب مکان اول بیشتر از مکان دوم بوده ولی در جدول ۵ مشاهده می‌شود ظرفیت جذب فسفر در مکان دوم بیشتر از مکان جذبی اول می‌باشد. به عبارت دیگر مقدار فسفر جذب شده در مکان اول کمتر از مکان دوم است اما فسفر با انرژی به مراتب بیشتری نسبت به مکان دوم نگهداری می‌شود. تیلولر و الیس (۱۹۷۸) عقیده داشتند که در غلظت‌های کم فسفر در محلول تعادل، فسفر در دو نقطه و در غلظت‌های زیاد در یک نقطه به سطوح جذبی متصل می‌شود. به همین دلیل در غلظت‌های کم، فسفر با انرژی پیوندی زیاد نگهداری می‌شود و در غلظت‌های زیادتر انرژی جذب کاهش می‌یابد. آنان مکانیزم جذب فسفر و دو مکانی شدن هم‌دماهای جذب را بدین صورت تفسیر کردند که عمل جذب فسفر به وسیله ذرات خاک یک عمل گرماگیر بوده و گرمای مصرف شده در واکنش تبادل آنیونی ۲ کیلوکالری در مول می‌باشد. بنابراین مصرف تقریبی ۶ کیلوکالری در مول در مراحل اولیه جذب به تشکیل دو پیوند الکترواستاتیک بین HPO_4^{-2} و دو نقطه جذبی در سطح ذرات هماهنگ است، درحالی‌که انرژی مصرف شده در مرحله دوم جذب ۱/۴ تا ۳ کیلوکالری در مول است که با تشکیل یک پیوند $H_2PO_4^{-1}$ و یک نقطه جذبی در سطح مطابقت دارد. بنابراین ممکن است در مراحل اولیه، جذب فسفر به صورت $H_2PO_4^{-1}$ و HPO_4^{-2} صورت گرفته و در مراحل بعدی با کاهش جذب HPO_4^{-2} و افزایش جذب

جدول ۴- ضرایب k_1 و k_2 معادله دو مکانی لنگمویر حاصل از برازش داده‌ها قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

Table 4- Two- surface Langmuir equation coefficients (K_1 and K_2) for the fit of data before (B) and after (A) SOM removal.

$\pm\%$	K_2 / K_1		K_1+K_2 (L. mg ⁻¹)			K_2 (L. mg ⁻¹)			K_1 (L. mg ⁻¹)			شماره خاک Soil No.
	A	B	(+) %	A	B	(+) %	A	B	(+) %	A	B	
-4.9	0.039	0.042	+39.1	1.07	0.77	+33.8	0.041	0.031	+39.4	1.03	0.74	1
-18.6	0.018	0.022	+21.2	0.60	0.49	+6.3	0.011	0.011	+21.5	0.59	0.48	2
+9.8	0.047	0.042	+14.1	0.17	0.15	+15.9	0.008	0.006	+14.0	0.17	0.14	3
+0.6	0.031	0.030	+19.6	1.37	1.14	+18.8	0.041	0.034	+19.6	1.33	1.11	4
+6.0	0.053	0.050	+10.1	1.36	1.23	+17.7	0.069	0.059	+9.7	1.29	1.17	5
-7.6	0.053	0.058	+7.8	0.14	0.13	+2.6	0.007	0.007	+8.1	0.13	0.12	6
-32.8	0.015	0.022	+61.7	2.25	1.39	+8.9	0.034	0.031	+62.9	2.22	1.36	7
-19.7	0.034	0.043	+25.8	1.93	1.53	+1.2	0.065	0.064	+26.9	1.86	1.47	8
-30.2	0.043	0.062	+48.8	0.43	0.29	+4.6	0.018	0.017	+51.6	0.41	0.27	9
-7.9	0.023	0.025	+10.3	2.06	1.87	+0.4	0.048	0.047	+10.5	2.02	1.82	10
-27.4	0.016	0.022	+42.4	3.19	2.24	+3.4	0.051	0.049	+43.3	3.14	2.19	11
-12.8	0.016	0.018	+34.6	1.19	0.88	+17.5	0.019	0.016	+35.0	1.17	0.86	12
-11.0	0.032	0.036	+29.9	1.31	1.01	+10.3	0.035	0.031	+30.5	1.28	0.98	میانگین (mean)

افزایش (+)، کاهش (-). (-) افزایش (+)، کاهش (-).

جدول ۵- ضرایب b_1 و b_2 معادله دو مکانی لنگمویر حاصل از برازش داده‌ها قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

Table 5. Two- surface Langmuir equation coefficients (b_1 and b_2) for the fit of data before (B) and after (A) SOM removal

Increase (+) (%)	b_2 / b_1		b_1+b_2 (mg kg ⁻¹)			b_2 (mg kg ⁻¹)			b_1 (mg kg ⁻¹)			شماره خاک Soil No.
	A	B	Increase (+) /decrease (-) (%)	A	B	Increase (+) /decrease (-) (%)	A	B	Increase (+) (%)	A	B	
+16.12	6.95	5.98	+19.6	1237.9	1035	+22.0	1082	886.4	+5.1	155.7	148.1	1
+1.38	6.86	6.96	+20.9	1080.4	893	+20.7	943.1	780.8	+22.4	137.3	112.1	2
+11.70	10.7 7	9.64	+35.1	1597.3	1182	+36.4	1462	1071.1	+22.1	135.6	111.0	3
+4.44	5.57	5.33	+8.6	650.7	599	+9.4	551.7	504.2	+4.7	99.0	94.5	4
+11.88	4.39	3.92	+29.8	908.8	700	+32.7	740.2	557.6	+18.6	168.6	142.1	5
-54.49	4.75	10.4 5	+10.9	1234.4	1112	+0.47	1020	1015.2	+12.08	214.4	97.11	6
+20.36	7.60	6.31	+25.2	1384.0	1105	+28.2	1223	953.6	+6.5	160.9	151.0	7
+33.56	8.63	6.46	+39.6	1159.5	831	+44.4	1039	719.2	+8.1	120.4	111.3	8
-9.39	5.72	6.32	+58.6	991.6	625	+56.3	844.2	539.8	+72.5	147.4	85.4	9
-7.39	5.95	6.42	+24.0	1342.8	1083	+22.7	1150	936.8	+32.4	193.1	145.7	10
+30.51	6.22	4.77	+41.5	1172.7	829	+47.5	1011	685.0	+13.0	162.2	143.5	11
-9.73	7.32	8.11	+14.8	1594.3	1388	+13.5	1403	1235.8	+25.7	191.4	152.2	12
+0.07	6.73	6.72	+26.1	1196.1	948.2	+26.1	1039	823.7	+26.2	157.1	124.5	میانگین (mean)

مقادیر انرژی جذبی بالا در مکان اول جذب و کمترین آن در خاک ۳ با مقادیر انرژی جذبی پایین وجود داشت. دامنه تغییرات حداکثر ظرفیت بافری در مکان دوم (MBC_2) بعد از حذف ماده آلی در دامنه ۷/۸ تا ۶۷/۵ با میانگین ۳۵/۹ لیتر در کیلوگرم بود که معادل ۳۵/۹ درصد افزایش نشان داد. بیشترین (MBC_2) در خاک ۸ با حداکثر جذب و انرژی جذب بالاتر و کمترین آن در خاک ۶ با حداکثر جذب و انرژی جذب پایین تر وجود داشت. نیاز استاندارد فسفر خاک‌ها که از معادله لنگمویر دو مکانی محاسبه شد قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۳/۸ تا ۵۰/۴ با میانگین ۲۵/۵ میلی گرم در کیلوگرم بود. بیشترین نیاز استاندارد فسفر مربوط به خاک ۸ و کمترین آن مربوط به خاک ۳ بود. بعد از حذف ماده آلی در دامنه ۶/۷ تا ۷۲/۸ با میانگین ۳۹/۳۷ میلی گرم در کیلوگرم بود که معادل ۵۳/۳ درصد افزایش نشان داد. بیشترین نیاز استاندارد فسفر مربوط به خاک ۱۱ با مقدار فسفر قابل استفاده پایین تر و کمترین آن مربوط به خاک ۳ بود. چوهری و همکاران (Chaudhry et al. 2003) نیاز فسفر ذرت را با استفاده از همدماهای جذب فسفر تعیین و داده‌های جذب را به معادلات فروندلیچ اصلاح شده و لنگمویر برازش داده و مقدار ۲۲ تا ۶۷ میلی گرم فسفر بر کیلوگرم خاک را برای حفظ غلظت ۰/۲ میلی گرم فسفر بر لیتر در محلول خاک سری‌های مختلف خاک گزارش کردند. صمدی و سپهر (Samadi & Sepehr, 2010) نیاز استاندارد فسفر محاسبه شده از معادله فروندلیچ در غلظت تعادلی ۰/۲ میلی گرم فسفر بر لیتر در ۳۶ نمونه خاک آهکی استان آذربایجان غربی را ۰ تا ۱۱۹ میلی گرم فسفر بر کیلوگرم تک مکانی در خاک‌های شاهد و تیمار شده با کود مرغی را به ترتیب در دامنه ۰/۵۱ تا ۳۱/۹۵ و ۲/۶۸ تا ۱۶/۲۳ میلی گرم فسفر بر کیلوگرم خاک گزارش کردند. شهبازی و داودی (Shahbazi & Davoodi, 2012) گزارش کردند که برای افزایش ۱۰ میلی گرم بر کیلوگرم فسفر اولسن خاک‌های مورد مطالعه، بایستی بین ۳۱ تا ۷۳ میلی گرم بر کیلوگرم فسفر به این خاک‌ها اضافه گردد و با افزایش غلظت فسفر در محلول خاک تا ۰/۳ میلی گرم بر لیتر عملکرد افزایش و پس از آن افزایش، معنی دار نمی‌باشد.

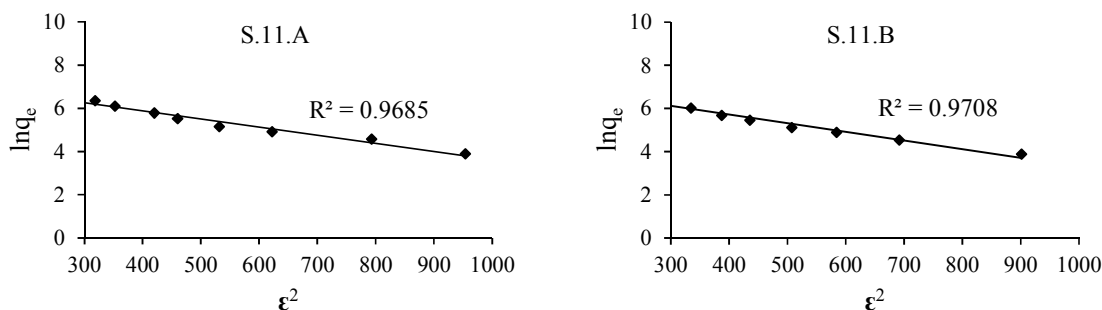
از روی داده‌های جدول ۵ می‌توان نسبت b_2/b_1 را محاسبه کرد. میانگین این نسبت در ۱۲ خاک مورد مطالعه، بدون حذف ماده آلی برابر با ۶/۷۱ بوده و بعد از حذف ماده آلی ۶/۷۳ شده است. علی‌رغم تغییر مقادیر مطلق b_1 و b_2 بعد از حذف تغییر عمده‌ای در نسبت b_2/b_1 اتفاق نیفتاده و این تغییر کمتر از ۰/۱ درصد بود. استروود و سارتین (Easterwood & Sartain, 1990) گزارش کردند که از تجزیه مواد آلی موجود در خاک در اثر فعالیت میکروبی ترکیبات کربن‌دار حاصل می‌شوند که به طور مستقیم با محل‌های جذب فسفر در خاک واکنش داده و باعث افزایش غلظت فسفر محلول و کاهش مقدار فسفر جذب شده می‌شوند. واکنش جذب رقابتی مکانیسم اولیه تأثیر متقابل بین مواد آلی و فسفر در نظر گرفته شده است که موجب افزایش غلظت فسفر در محلول خاک می‌شود (Staunton & Leprince, 1996). این محققان اشباع مکان‌های جذب توسط مواد آلی را دلیل جذب کمتر فسفر دانسته‌اند. این گزارش‌ها با نتایج ما در این تحقیق مطابقت دارد و شاید مهم‌ترین دلیل افزایش جذب فسفر بعد از حذف ماده آلی، وجود پوشش رس و اکسیدها توسط مواد آلی در این خاک‌ها باشد که بعد از حذف مواد آلی سطوح جدید ظاهر شده‌اند و باعث افزایش جذب فسفر خاک‌ها شده‌اند.

در جدول ۶ مقادیر حداکثر ظرفیت بافری (MBC) که از حاصل ضرب حداکثر جذب و ثابت متناسب با انرژی پیوند بدست آمده و ($P_{0.2}$) مقدار جذب فسفر در غلظت تعادلی ۰/۲ از معادله دو مکانی لنگمویر محاسبه شده، ذکر شده‌اند. دامنه تغییرات حداکثر ظرفیت بافری در مکان اول (MBC_1) قبل از حذف ماده آلی از ۱۱/۹ تا ۳۱۴/۸ با میانگین ۱۲۲/۳ لیتر در کیلوگرم بود. بیشترین (MBC_1) در خاک ۱۱ با بیشترین درصد کربنات کلسیم معادل ۳۱/۵ درصد و کمترین در خاک ۶ با کمترین مقدار رس مشاهده شد. دامنه تغییرات حداکثر ظرفیت بافری در مکان دوم (MBC_2) قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۷/۳ تا ۴۶/۱ با میانگین ۲۵/۸ لیتر در کیلوگرم بود. بیشترین (MBC_2) در خاک ۸ و کمترین آن در خاک ۳ وجود داشت. دامنه تغییرات حداکثر ظرفیت بافری در مکان اول (MBC_1) بعد از حذف ماده آلی در دامنه ۲۳/۰ تا ۵۱۰/۳ با میانگین ۲۰۱/۶ لیتر در کیلوگرم بود که معادل ۶۴/۸ درصد افزایش نشان داد. بیشترین (MBC_1) در خاک با

ثابت وابسته به انرژی جذب (K_D) قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۰/۰۰۴ تا ۰/۰۰۶۴ با میانگین ۰/۰۰۴۹ (mol^2/Kj^2) بود که بیشترین ثابت وابسته به انرژی جذب در خاک ۳ و کمترین آن در خاک ۱۱ مشاهده شد. بعد از حذف ماده آلی تغییرات ثابت وابسته به انرژی جذب (K_D) از ۰/۰۰۳۷ تا ۰/۰۰۶۵ با میانگین ۰/۰۰۴۷ (mol^2/Kj^2) تغییر کرد و بیشترین ثابت وابسته به انرژی جذب در خاک ۳ و کمترین آن در خاک ۱۱ مشاهده شد. تغییرات مقادیر انرژی آزاد جذب (E) قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۸/۸ تا ۱۱/۱ با میانگین ۱۰ (Kj/mol) بود که بیشترین انرژی آزاد در خاک ۱۱ با درصد کربنات کلسیم بالا و کمترین آن در خاک ۳ با بالاترین درصد شن مشاهده شد. بعد از حذف ماده آلی تغییرات مقادیر انرژی آزاد جذب در دامنه ۸/۷ تا ۱۱/۵۴۷ با میانگین ۱۰/۲ (Kj/mol) محاسبه شد و بیشترین انرژی آزاد در خاک ۱۱ و کمترین آن در خاک ۳ حاصل شد.

برازش مدل دابینین - راداشکوویچ به داده‌های جذب فسفر

مقادیر بالای ضریب تبیین و پایین انحراف معیار تخمین این معادله در ۱۲ خاک مورد مطالعه (جدول ۷) نشان داد که جذب فسفر در خاک‌های مورد مطالعه به خوبی از این معادله پیروی می‌کند. تغییرات ظرفیت جذب قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۹۶۵/۸ تا ۲۲۰۵/۶ با میانگین ۱۶۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. بیشترین q_m در خاک ۱ با مقدار رس ۴۱ درصد و مقدار فسفر قابل استفاده ۱۹/۴۸ میلیگرم بر کیلوگرم خاک و کمترین آن در خاک ۲ با مقدار شن بالاتر وجود خاک گزارش کردند. خورشید و همکاران (Korshid *et al.*, 2009) در بررسی تأثیر کود مرعی بر ویژگی‌های جذب فسفر در برخی از خاک‌های آهکی استان همدان نیاز استاندارد محاسبه شده از معادله لنگمویر داشت. تغییرات ظرفیت جذب بعد از حذف ماده آلی در دامنه ۱۰۲۰/۲ تا ۳۱۲۱/۵ با میانگین ۱۹۷۵/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود که معادل ۲۱/۵ درصد افزایش است. تغییرات



شکل ۵- برازش معادله دابینین - راداشکوویچ بر داده‌های جذبی در خاک شماره ۱۱ قبل (B) و بعد از حذف ماده آلی (A)
Fig. 5- Fit of Dubinin-Radushkevich equation to the P sorption data for soils No. 11 before (B) and after (A) SOM removal

جدول ۶- ضرایب معادله دابینین-راداشکوویچ برآزش یافته به داده‌های جذبی فسفر قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی
Table 7- Dubinin-Radushkevich equation coefficients P sorption data, before (B) and after (A) SOM removal

Increase (+) /decrease (-)	E(Kj/mol)		$K_D(\text{mol}^{\nu} / \text{kJ}^{\nu})$		Increase (+) (%)	$q_m(\text{mg/kg})$		شماره خاک Soil No.
	A	B	A	B		A	B	
-2.24	9.72	9.95	0.0052	0.0050	+41.5	3121.5	2205.6	1
+4.47	10.66	10.20	0.0044	0.0048	+5.6	1020.2	965.8	2
-0.84	8.75	8.82	0.0065	0.0064	+26.2	1908.3	1511.7	3
+0.65	10.37	10.30	0.0046	0.0047	+13.6	1380.3	1214.2	4
-5.72	10.04	10.65	0.0049	0.0044	+64.9	2729.8	1654.9	5
+3.52	9.11	8.80	0.0060	0.0064	+15.7	1711.7	1478.8	6
+3.07	10.86	10.53	0.0042	0.0045	+11.1	2115.4	1902.6	7
0.58	10.61	10.54	0.0044	0.0044	+18.6	2373.2	1999.3	8
+11.35	10.24	9.19	0.0047	0.0059	+10.6	1267.7	1145.7	9
+3.58	10.95	10.57	0.0041	0.0044	+11.6	2422.6	2168.9	10
+3.47	11.54	11.15	0.0037	0.0040	+6.3	1618.7	1522.3	11
+3.45	10.66	10.31	0.0043	0.0047	+17.7	2036.5	1730.2	12
+2.04	10.29	10.08	0.0047	0.0049	+21.5	1975.5	1625.0	میانگین (Mean)

جدول ۷- میانگین ضرایب تبیین و خطای معیار تخمین مربوط به ۳ معادله برآزش داده شده جذب فسفر قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

Table 8. Means of coefficient of determination (r^2) and standard error of estimate (SE) for various sorption equations used in this study, before (B) and after (A) SOM removal.

میانگین (Mean) (B)		میانگین (Mean) (B)		معادلات جذب (sorption equations)
SE	r^2	SE	r^2	
0.042	0.98	0.036	0.98	فروندلیچ (Freundlich)
9.10	0.94	7.16	0.92	لنگمویر دو مکانی (Two-surface Langmuir)
0.11	0.97	0.13	0.95	دابینین - راداشکوویچ (Dubinin-Radushkevich)

بین جذب شونده و جاذب استفاده شود (Adamson & Gast, 1997). مقادیر E در خاک‌های این آزمایش بیشتر از ۸ کیلوژول بر مول بود و همان‌طور که انتظار می‌رفت نشان دهنده جذب شیمیایی فسفر به وسیله خاک‌های مورد مطالعه می‌باشد. هیوندال و همکاران (۱۹۹۳) جذب فسفر در خاک‌های آهکی هند را مطالعه کرده و نشان دادند که جذب فسفر بر اساس اطلاعات بدست آمده از معادله دابینین راداشکوویچ پیروی می‌کند.

مقایسه معادلات جذب

ضریب همبستگی بالا بین مقادیر پیش‌بینی و اندازه‌گیری شده میزان فسفر جذب شده نشان‌دهنده توانایی بالای ۳ معادله ارائه شده برای برآزش بر داده‌های جذبی فسفر بود (جدول ۷). اما در خاک‌های مورد مطالعه قبل و بعد از حذف ماده‌ی آلی، خطای معیار واقعی حاصل از تفاوت مقدار

این نتایج نشان می‌دهند که مواد آلی نقش مهمی در انرژی جذب فسفر در خاک‌های مورد مطالعه داشته‌اند. شاید بتوان چنین نتیجه‌گیری کرد که در مجموع نقش مواد آلی در مقدار (q_m) و E بیشتر از (K_D) بود. نتایج نشان داد که ثابت وابسته به انرژی جذب (K_D) در ۱۲ خاک مورد مطالعه از تغییرات کمی برخوردار بوده اما ظرفیت جذب (q_m) که وابسته به ساختار جاذب است تغییر قابل ملاحظه‌ای داشته است. بنابراین، احتمالاً شکل ساختاری و درجه تخلخل این خاک‌ها می‌تواند عامل اصلی در جذب بیشتر فسفر به وسیله آن باشد. دونات (۲۰۰۵) گزارش کرد که مقادیر بین ۱ و ۸ کیلوژول بر مول انرژی جذب نشان-دهنده جذب فیزیکی (برهم‌کنش‌های واندروالسی) و مقادیر بین ۹ و ۱۶ کیلوژول بر مول مشخصه جذب شیمیایی و یا تبادل یونی (پیوند کووالانسی یا یونی) می‌باشد. انرژی آزاد می‌تواند به منظور تفسیر قدرت و نوع پیوند تشکیل شده

کاهش داد. معادله فروندلیچ برازش خوبی را به داده های جذب فسفر نشان داد. حذف مواد آلی خاک‌ها نیاز استاندارد فسفر ($P_{0.2}$) محاسبه شده را ۲۹ درصد افزایش داد. میانگین انرژی آزاد جذب فسفر (E) محاسبه شده از معادله دابینین-راداشکوویچ برای هر ۱۲ خاک مورد مطالعه بیشتر از ۸ کیلوژول بر مول بود که نشان دهنده جذب شیمیایی فسفر بود. با توجه به افزایش جذب فسفر توسط خاک بعد از حذف ماده آلی، مصرف مواد آلی و یا حداقل جلوگیری از کاهش آن می‌تواند سبب افزایش کارایی مصرف فسفر شود.

جذب اندازه‌گیری و پیش‌بینی شده در معادله فروندلیچ کمتر از معادله دابینین-راداشکوویچ و آن هم کمتر از معادله لنگمویر بود و ضریب تبیین هم اندکی بالاتر از ضریب تبیین دو معادله دیگر بوده و لذا معادله فروندلیچ برازش بهتری بر داده‌های جذبی نشان داد.

نتیجه‌گیری کلی

حذف ماده آلی خاک‌ها جذب فسفر، حداکثر ظرفیت بافری و انرژی پیوندی را افزایش و غلظت فسفر در فاز محلول را

References

- Adamson A and Gast A. 1997. *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Allison L and Moodie C. 1965. Carbonates. *In: Black CA (ed.). Methods of soil analysis. Part 2.* American Society for Agronomy, Madison, Wisconsin, pp: 1379-1396.
- Barrow, N and Carter E. 1978. A modified model for evaluating residual phosphate in soil. *Australian Journal of Agricultural Research*, 29: 1011-1021.
- Barrow N. 1978. The description of phosphate adsorption curves. *Journal of Soil Science*, 29: 447-462.
- Barrow N, Bowden J, Posner A and Quirk J. 1980. Describing the effects of electrolyte on adsorption of phosphate by a variable charge surface. *Australian Journal of Agricultural Research*, 18: 395-404.
- Batten, G. 1992. A review of phosphorus efficiency in wheat. *Plant and Soil*, 149: 163-168.
- Chabani M, Amrane A and Bensmaili A. 2007. Kinetics of nitrates adsorption on amberlite (IRA 400 resin). *Desalination*, 206: 560-567.
- Chaudhry E, Ranjha A, Gill M and Mehdi S. 2003. Phosphorus requirement of maize in relation to soil characteristics. *International Journal of Agricultural Biology*, 5: 625-9.
- Del Bubba M, Arias C and Brix H. 2003. Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm. *Water Research*, 37: 3390-3400.
- Donat R, Akdogan A, Erdem E and Cetisli H. 2005. Thermodynamics of Pb^{+2} and Ni^{2+} adsorption on to natural bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286: 43- 52.
- Dordipour E and Touhan M. 2010. The impact of soil organic matter removal on availability and release of non-exchangeable potassium in loessial soils of Golestan Province. *Journal of Water and Soil Conservation*, 17: 85-104. (In Persian).
- Easterwood G and Sartain J. 1990. Clover residue effectiveness in reducing orthophosphate sorption on ferric hydroxide coated soil. *Soil Science Society of America Journal*, 54: 1345-1350.
- Favilli F, Egli M, Cherubini P, Sartori G and Delbos E. 2008. Comparison of different methods of obtaining a resilient organic matter fraction in Alpine soils. *Geoderma*, 145 :355-369
- Fox R and Kamprath E. 1970. Phosphate sorption isotherms for evaluation the phosphate requirements of soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, 34: 902-907.
- Fried M and Shapiro G. 1956. Phosphate supply pattern of various soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, 20: 471-475.
- Gee G and Bauder J. 1986. Particle size analysis. *In: Klute A (ed.). Methods of soil analysis, Part 1: Physical and mineralogical methods. 2nd edition*, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, pp: 383-411.
- Guertal E, Eckert D, Traina S and Logan T. 1991. Differential phosphorus retention in soil profiles under no-till crop production. *Soil Science Society of America Journal*, 55: 410-413.
- Ghanbari A, Maftoun M and Karimian N. 1998. Phosphorus adsorption-desorption characteristics of some selected highly calcareous soils of Fars province. *Journal of Agricultural Science*, 29: 181-194. (In Persian).

- Guppy C, Menzies N, Moody P and Blamey F. 2005. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: A review. *Australian Journal of Agricultural Research*, 43:189-202.
- Havlin J, Beaton J, Tisdale S and Nelson W. 2004. *Soil fertility and fertilizers*. 4th edition, Macmillan Publishing Company New York, 750p.
- Holford ICR, Wedderburn R and Mathingly G. 1974. A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *Journal of Soil Science*, 25: 242-254
- Holford ICR. 1979. Evaluation of soil phosphorus buffering indices. *Australian Journal of Agricultural Research*, 17: 495- 540.
- Ho Y. 2004. Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, 42: 2113–2130.
- Hundal H, Biswas C and G. Dubinin-radushkevich. 1993. Multiphase adsorption isotherms for phosphorus sorption by alkaline soils. *Journal of the Indian Society of Soil Science*, 41: 653-657.
- Ingrid K, Bruun S, Lars S, Bent J and Christensen T. 2009. Assessing soil carbon lability by near infrared spectroscopy and NaOCl oxidation. *Soil Biology and Biochemistry*, 41:2170–2177.
- Inskip W and Silvertooth J. 1998. Inhibition of hydroxy apatite precipitation in the presence of fulvic, humic and tannic acids. *Soil Science Society of America Journal*, 52:941-946.
- Karimian N and Moafpourian G. 1999. Zinc adsorption characteristics of selected calcareous soils of Iran and their relationship with soil properties. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 30: 1721-1731.
- Khademi Z, Jones D, Malakouti M, Asadi F and Ardebili M. 2009. Organic acid mediated nutrient extraction efficiency in three calcareous soils. *Australian Journal of Agricultural Research*. 47: 213-220.
- Khorshid M, Hosseinpur A and Oustan Sh. 2009. Impact of organic manure on phosphorus sorption characteristics and phosphorus requirement phosphorus in some calcareous soils. *Soil and Water Research*, 40: 139-147. (In Persian).
- Laboski C and Lamb J. 2003. Changes in soil test phosphorus concentration after application of manure or fertilizer. *Soil Science Society of America Journal*, 67:544-554.
- Leytem A and Westermann D. 2003. Phosphate sorption by Pacific Northwest calcareous soils. *Journal of Soil Science*, 168: 368-375.
- Leopert R and Suarez D. 1996. *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, 1264p.
- Malakuti M and Homaei M. 1994. *Soil fertility of arid regions soils*. Tarbiat Modarres University Publication, Tehran, Iran, 494p.
- Marzadori C, Vittori Antisari L, Ciavatta C and Sequi P. 1991. Soil organic matter influence on adsorption and desorption of boron. *Soil Science Society of America Journal*, 55:1582-1585.
- Mikutta R, Kleber M, Kaiser K and John R. 2005. Review: Organic matter removal from soils using hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, and disodium peroxodisulfat. *Soil Science Society of America Journal*, 69: 120-135.
- Nelson DW, Sommers LE. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. *In*: Page AL, Miller RH, Keeney DR. (ed.). *Methods of soil analysis*. American Society of Agronomy-Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, pp: 539–579.
- Obut A and Girgin I. 2002. Hydrogen peroxide exfoliation of vermiculite and phlogopite. *Minerals Engineering*, 15: 683–687.
- Olsen S and Sommer L. 1982. Phosphorus. *In*: Klute A. (ed.). *Methods of soil analysis: Chemical and microbiological properties*, Part 2. 2nd edition, Soil Science Society of America, Madison Wisconsin, pp: 403-430.
- Perez-Novo C, Pateiro M, Osorio F, Novoa-Munoz J, Lopez-Periago E and Arias-Estevez M. 2008. Influence of organic matter removal on competitive and noncompetitive adsorption of copper and zinc in acid soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 322: 33-40.
- Rhoades J. 1996. Salinity, electrical conductivity and total dissolved solids. *In*: Sparks D. (ed). *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, pp: 417-435.
- Reyhanitabar A. 2012. Effect of carbonates removal on zinc sorption in the selected calcareous soils of Iran. *Soil and Water Research*. 22(1):125-144. (In Persian).

- Samadi A and Sepehr E. 2010. Use of phosphorus adsorption isotherms for determining fertilizer requirement. The first Iranian Fertilizer Challenges Congress. 29 Feb-1 Mar 2010, Tehran, Iran. (In Persian).
- Sakadevan K and Bavor H. 1998. Phosphate adsorption characteristics of soils, sludge and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Resource*, 32: 393-399.
- Siregar A, Kleber M, Mikutta R and John R. 2004. Sodium hypochlorite oxidation reduces soil organic matter concentrations without affecting inorganic soil constituents. *European Journal of Soil Science*, 56: 481-490
- Shahbazi K and Davoodi M. 2012. Evaluating phosphorus requirement of wheat in calcareous soils by phosphorus sorption isotherm. *Soil and Water Research*. 26:1-17. (In Persian).
- Shirvani M and Shariatmadari H. 2002. Application of sorption isotherms for determining the phosphorus buffering indices and the standard P requirement of some calcareous soils in Esfahan. *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources*, 6: 121-130. (In Persian).
- Sposito G. 1982. On the use of Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena II. The two-surface Langmuir equation. *Soil Science Society of America Journal*, 46: 1147-1152.
- Sposito G. 1989. *The chemistry of soils*. Oxford University Press, pp: 127-147.
- Staunton S and Leprince F. 1996. Effect of pH and some organic anions on the solubility of soil phosphate: implications for P bioavailability. *European Journal of Soil Science*, 47: 231-239.
- Theng B, Ristori G, Santi C and Percival H. 1999. An improved method for determining the specific surface areas of topsoils with varied organic matter content, texture and clay mineral composition. *European Journal of Soil Science*, 50: 309-316.
- Thomas GW. 1996. Soil pH and soil acidity. *In: Sparks DL. (ed.). Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*. Soil Science Society of America, Madison Wisconsin, pp: 475-483.
- Varinderpal, S., N. Dhillon and BS. Brar. 2006. Influence of long-term use of fertilizers and farmyard manure on the adsorption – desorption behaviour and bio-availability of phosphorus in soils. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 75: 67-78.
- Whalen J and Chang C. 2002. Phosphorus sorption capacities of calcareous soil receiving cattle manure application for 25 years. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 23: 1011-1026.
- Zimmermann M, Leifeld J, Abiven S, Schmidt M and Fuhrer J. 2007. Sodium hypochlorite separates an older soil organic matter fraction than acid hydrolysis. *Geoderma*, 139: 171–179.

Effect of Soil Organic Matter Removal on Phosphorus Sorption in Some Calcareous Soils of East Azerbaijan Province

Masoumeh Mahdizadeh¹, Adel Reyhanitabar², Shahin Oustan³

(Received: June 2014 Accepted: January 2015)

ABSTRACT

This study was carried out to obtain soil organic matter (SOM) influence on phosphorous (P) sorption in the 12 calcareous soil samples. SOM was removed with sodium hypochlorite (NaOCl) solution (pH=8). Soils were brought into equilibrium with varying solution concentrations of P, and the amounts removed from solution were used to check the fit to three adsorption isotherms, namely, Freundlich, two-surface Langmuir and Dubinin-Radushkevich. Results showed that the amount of P sorption after SOM removal was increased and fits of adsorption equations showed that single-surface Langmuir equation did not describe P sorption in the soils, but a two-surface Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich equations showed statistically significant ($P<0/01$) fits to the data for the selected soils. After SOM removal, on the average K_F and n , Freundlich adsorption coefficients increased 28 and 3 percentage respectively. Langmuir coefficient for the first site, K_1 , due to SOM removal markedly increased. q_m , adsorption maxima estimated by Dubinin-Radushkevich equation 21 percentage increased after SOM removal. E , is Dubinin Radushkevich adsorption coefficient the magnitude of which is proportional to the binding energy of P to the soil, was calculated 10 (KJ mol^{-1}), chemical forces may affect the sorption. The standard P requirement ($P_{0.2}$) estimated from Freundlich equation in NaOCl treated soils increased by 30 percentages.

Keywords: Isotherm, Phosphorous, Sorption, Soil organic matter

¹- Former Graduate Student, Department of Soil Science, College of Agriculture, University of Tabriz.

²- Associate Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture, University of Tabriz (Corresponding author)
Email: areyhani@tabrizu.ac.ir

³- Associate Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture, University of Tabriz.