

تأثیر ماده آلی خاک بر سینتیک و ترمودینامیک جذب فسفر

معصومه مهدی زاده¹، عادل ریحانی تبار^{2*}، شاهین اوستان³

تاریخ دریافت: 93/02/16 تاریخ پذیرش: 94/03/25

1- دانشجوی سابق کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

2 و 3 - دانشیاران گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: areyhani@tabrizu.ac.ir

چکیده

به نظر می‌رسد که وجود مواد آلی در خاک فراهمی فسفر به گیاهان را افزایش می‌دهد. این تأثیر به‌طور عمده به صورت رقابت بین محصولات حاصل از تجزیه مواد آلی و فسفر برای جذب مکان‌های خاک توصیف شده است که منجر به افزایش غلظت فسفر محلول می‌شود. این تحقیق برای کسب اطلاعات در مورد تأثیر ماده آلی خاک بر سینتیک و ترمودینامیک جذب فسفر در 3 نمونه خاک آهکی جمع‌آوری شده از استان آذربایجان شرقی انجام گرفت. آزمایش سینتیک جذب فسفر در غلظت اولیه 100 میلی‌گرم فسفر در لیتر قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی تا 336 ساعت انجام گرفت. ماده آلی خاک با محلول هیپوکلریت سدیم (NaOCl) حذف گردید. بر طبق نتایج حاصله جذب فسفر توسط خاک‌ها در ابتدا تا 48 ساعت سریع و سپس به آهستگی ادامه یافت. معادلات مرتبه صفر، اول، دوم و مرتبه سوم نتوانستند سینتیک جذب فسفر را توصیف کنند. سه معادله الویچ ساده‌شده، پخشیدگی پارابولیک و دو ثابت برآزش خوبی داشتند ولی معادله دو ثابت معادله برتر بود. برای بررسی تأثیر دما، جذب فسفر در 4 دمای 10، 20، 30 و 40 درجه سلسیوس اندازه‌گیری شد. بر طبق نتایج حاصله جذب فسفر قبل و بعد از حذف ماده آلی با افزایش دما افزایش یافت که نشان‌دهنده گرماگیر بودن سرشت واکنش جذب فسفر هست. مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس، در دماهای مختلف نشان‌دهنده ماهیت خود به خودی جذب فسفات به وسیله خاک‌های مورد مطالعه بود. قبل از حذف ماده آلی خاک‌ها، با افزایش دما میانگین ΔG_0 در مکان اول جذبی از 32/0- به 38/2- کیلوژول بر مول و در مکان دوم از 25/4- تا 28/4- کیلوژول بر مول افزایش یافت، درحالی‌که بعد از حذف ماده آلی دامنه تغییرات مذکور در مکان اول از 32/9- تا 39/3- کیلوژول بر مول و در مکان دوم از 30/9- تا 36/9- کیلوژول بر مول بود.

واژه‌های کلیدی: ترمودینامیک، جذب، سینتیک، ماده آلی و فسفر

Effects of Soil Organic Matter on Kinetics and Thermodynamics of Phosphorous Sorption

M Mahdizadeh¹, A Reyhanitabar^{*2}, Sh Oustan³

Received: 6 May 2014

Accepted: 15 June 2015

1 - Former M.Sc. Student, Soil Sci Dept., Faculty of Agric., Univ. of Tabriz, Iran

2,3 – Assoc. Prof., Soil Sci Dept., Faculty of Agric., Univ. of Tabriz, Iran

*Corresponding Author, E-mail: areyhani@tabrizu.ac.ir

Abstract

It seems that the presence of soil organic matter (SOM) increases P availability to plants. This effect has commonly been ascribed as competition between the decomposition products of SOM and P for soil sorption sites resulting in P concentrations increase of soil solution. This study was carried out to obtain information about soil organic matter (SOM) influence on kinetics and thermodynamics of P sorption in three collected calcareous soil samples of east Azerbaijan province. Sorption kinetics was studied at 100 mg P L⁻¹ solution as initial concentration before (B) and after (A) SOM removal and observations were carried out for 336 hours. SOM was removed with NaOCl solution. According to the results, P sorption increased rapidly up to about 48 hours beyond which a near steady-state condition was attained. Zero-order, first, second- and third-order equations did not adequately describe P sorption kinetics. Simple Elovich, parabolic diffusion and two-constant rate equations adequately described the data, but two-constant rate equation was the best. To evaluate the temperature effects, P sorption was measured at four temperatures, namely 10, 20, 30 and 40°C. According to the results, P sorption, before and after SOM removal, increased with temperature raises indicating the endothermic nature of the sorption reaction. The negative values of Gibbs free energy at different temperatures indicated the spontaneous nature of P sorption in the studied soils. Before SOM removal, ΔG^0 in the first sorption site ranged from -32 to -38.2 kJ mol⁻¹ and from -25.4 to -28.4 kJ mol⁻¹ in the second site. While after the removal of organic matter in the first site ΔG^0 ranged from -32.9 to -39.3 and in the second site from -30.9 to -36.9 kJ mol⁻¹.

Keywords: Kinetics, Phosphorus, Organic matter, Sorption, Thermodynamics

مقدمه

شیمیایی مهم خاک مانند جذب، واجذب، رسوب، تشکیل کمپلکس، انحلال و اکسایش- کاهش به دست آمده است (اسپارکز 2000). برای مطالعه جامع واکنش جذب یک عنصر در خاک، هم بررسی سینتیکی و هم ترمودینامیکی آن ضروری است و چنین بررسی‌هایی مکمل یکدیگر می‌باشند (پارسافر و نجفی 1374). ترمودینامیک، جهت واکنش را توصیف می‌کند و پیش‌بینی می‌کند آیا مواد

فرآیندهای شیمیایی خاک از هر دو دیدگاه تعادلی و سینتیکی می‌توانند مورد مطالعه قرار گیرند (اسپارکز و همکاران 1996). با این حال از زمان شروع در اواسط دهه 1850، شیمی خاک بر جنبه‌های ماکروسکوپی و تعادلی فرآیندها و واکنش‌های شیمیایی خاک متمرکز بوده است. از این مطالعات، اطلاعات بسیاری در مورد فرآیندهای

چانگ (2002) گزارش کردند که استفاده طولانی مدت از مواد آلی باعث نگره‌داری فسفر با پیوندهای کم انرژی‌تر شده و از این جهت قابلیت فراهمی آن را افزایش می‌دهد. مواد آلی سطوح کربنات کلسیم را اشغال و از تشکیل رسوب هیدروکسی آپاتیت جلوگیری می‌کنند (اینس‌کیب و سلپورتو 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 (لایتن و وسترن 2003). از روش‌های مطالعه تأثیر ماده آلی خاک بر جذب فسفر می‌توان به حذف ماده آلی و مطالعه جذب - واجذب فسفر اشاره کرد. تحقیقات منتشر شده تأکید می‌کنند که اسیدهای آلی با جذب بر روی سطوح جذب‌کننده باعث افزایش مقدار بار منفی ذرات و افزایش دفع آنیونی می‌شوند. سازوکار جذب فسفر در خاک‌های دارای بار متغیر عمدتاً از نوع واکنش‌های تبادل لیگاندی هست (هاینس و اسویفت 1989). روش‌های متعددی برای حذف ماده آلی خاک وجود دارد که می‌توان به استفاده از آب‌اکسیژنه (تنگ و همکاران 1999) و هیپوکلریت سدیم (میکوتا و همکاران 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 (ابوت و گریقین 2002). دردی‌پور و طوحان (1388) با بررسی حذف ماده آلی به روش آب‌اکسیژنه و هیپوکلریت سدیم در خاک‌های لسی استان گلستان گزارش کردند که آب‌اکسیژنه، نسبت به تیمار هیپوکلریت سدیم ($NaOCl$) ماده آلی کم‌تری از خاک‌ها حذف کرد. آب‌اکسیژنه به دلیل pH پایین‌تر نسبت به هیپوکلریت بر ساختمان کانی‌ها به‌ویژه اکسیدهای منگنز مؤثر است (میکوتا و همکاران 2005). در خاک‌های غنی از کانی‌های بلورین استفاده از $NaOCl$ (6 درصد حجمی) در pH 8 (دمای اتاق، 3 بار تکرار) کمتر از 3 درصد آلومینیم و سیلیسیم قابل استخراج با سیترات دی‌تیونات را حل کرد؛ درحالی‌که

برای رسیدن به پایدارترین حالت خود باهم واکنش خواهند داد یا نه اما بعضی از واکنش‌ها بسیار کند هستند و بلافاصله به پایدارترین حالت خود نمی‌رسند. بنابراین نباید تأثیر دما و زمان را بر وضعیت فسفر خاک‌ها نادیده گرفت (طهماسبی و حسین‌پور 1386). ترکیبات اولیه که در طی واکنش کود فسفر در خاک رسوب می‌کنند نسبتاً ناپایدارند و به‌آسانی با تغییر دما و زمان به ترکیباتی با حلالیت کمتر و پایدارتر تبدیل می‌شوند (سن‌یال و دیتاتا 1991). پاور و همکاران (1964) گزارش کردند که دما اثر دوگانه‌ای بر واکنش‌های فسفر در خاک دارد. با افزایش دما، از یک طرف حلالیت کانی‌های فسفاتی، سرعت جدایش فسفر و نیز سرعت معدنی شدن فسفر آلی افزایش می‌یابد و از طرف دیگر، بر سرعت‌های تشکیل کانی‌های فسفاتی با حلالیت کمتر، جذب و غیر متحرک شدن میکروبی فسفر در خاک افزوده می‌گردد. در نتیجه خالص دما بستگی به سرعت نسبی واکنش‌های یادشده دارد. پیچیدگی مطالعه سینتیک جذب می‌تواند به یکی از دلایل زیر باشد:

ممکن است جذب به دلیل برهم‌کنش‌های پیچیده مانند تشکیل پیوندهای کووالانسی جذب‌شونده با سطح جاذب باشد. ممکن است در جذب و واجذب پدیده پسماند¹ وجود داشته باشد. گاهی بررسی سینتیک جذب نیاز به زمان‌های طولانی دارد. بنابراین، احتمال دارد که در سیستم‌های باز ماده جذب‌شونده از سیستم خارج گردد و یا در دیگر واکنش‌های شیمیایی یا زیستی وارد شود و یا حتی ویژگی‌های جاذب تغییر کند (سیت 2001). حلالیت و قابلیت جذب فسفر تابع عوامل متعددی است. فسفر در خاک واکنش‌های گوناگونی مانند جذب سطحی، رسوب، تثبیت و رهاسازی دارد. از جمله عوامل مؤثر بر واکنش‌های فسفر در خاک زمان هست. معمولاً استفاده از کودهای آلی، جذب فسفر، بیشینه ظرفیت بافری و انرژی پیوندی را کاهش و غلظت فسفر را در محلول خاک افزایش می‌دهد (واریندرپال و همکاران 2006). والن و

¹ -Hysteresis

محلول زلال رویی دور ریخته شد. بلافاصله 40 میلی‌لیتر از محلول هیپوکلریت سدیم 6 درصد اضافه و سوسپانسیون دوباره به مدت 6 ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. این چرخه اکسایش 3 بار ادامه یافت. بعد از حذف ماده آلی، برای شست‌وشوی اضافی محلول هیپوکلریت سدیم به بقایای خاک تیمار شده از مراحل فوق، 40 میلی‌لیتر محلول زمینه کلرید کلسیم 0/01 مولار اضافه شد و سوسپانسیون تکان داده شد و بعد از عمل سانتریفیوژ محلول زلال رویی دور ریخته و دوباره این چرخه 3 بار ادامه یافت. پس از انجام مراحل فوق، خاک‌ها هوا خشک گردیدند. راندمان حذف ماده آلی با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$[1] \times 100 = ((a - b) / a) \times 100 \quad (\%)$$

a = کربن آلی خاک‌ها قبل از تیمار با هیپوکلریت سدیم

b = کربن آلی خاک‌ها بعد از تیمار با هیپوکلریت سدیم

بررسی سینتیک جذب فسفر

برای انجام این آزمایش مقدار 2 گرم از 3 خاک (خاک شماره 3، 2 و 4) در دو تکرار (قبل و بعد از حذف ماده آلی) به داخل لوله سانتریفیوژ 50 میلی‌لیتری منتقل و به آن 20 میلی‌لیتر محلول کلرید کلسیم 0/01 مولار حاوی فسفر به غلظت اولیه 100 میلی‌گرم در لیتر که از نمک منو کلسیم فسفات خالص $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ تهیه شده بود، اضافه گردید. برای متوقف نمودن فعالیت میکروبی به هر لوله سانتریفیوژ دو قطره تولوئن اضافه گردید (ساکادوان و باور 1998). لوله‌ها به مدت 1، 2، 4، 7، 10 و 14 روز به‌طور متناوب در دمای 25 درجه سلسیوس انکوباتور و توسط شیکر رفت و برگشتی تکان داده شدند. برای مثال برای زمان 1 ساعت، 24 دقیقه به-حال سکون گذاشته شده و 6 دقیقه تکان داده و مجدداً 24 دقیقه به حال سکون گذاشته و سپس 6 دقیقه تکان داده شد (20 درصد زمان‌های مذکور). سپس در زمان‌های

تأثیری بر انحلال آهن نداشت (سیرگار و همکاران 2004). بررسی منابع نشان داد که NaOCl در حذف مواد آلی مؤثرتر از H_2O_2 است. نظر به اهمیت ماده آلی خاک در شیمی فسفر و با توجه به اینکه 60 درصد خاک‌های ایران کمتر از یک درصد ماده آلی دارند (شهبازی و بشارتی 1393) و روند روبه کاهش همین مقدار کم مواد آلی به-دلیل سوزاندن بقایای گیاهی در مزارع و به دلیل کمبود اطلاعات منتشرشده در زمینه تأثیر ماده آلی بر واکنش های سینتیکی و به‌ویژه ترمودینامیکی جذب فسفر، این تحقیق انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

بر اساس ویژگی‌های عمومی، تعداد 4 نمونه خاک مرکب آهکی از عمق 0-30 سانتی‌متر از استان آذربایجان شرقی طوری انتخاب شدند که تا حد ممکن از دامنه نسبتاً وسیع ماده آلی، کربنات کلسیم معادل، فسفر قابل‌استفاده و بافت خاک برخوردار باشند. بافت خاک به‌روش هیدرومتری 4 زمانه (گی و بادر 1986)، pH در نسبت 1:2 خاک به آب (توماس 1996)، کربن آلی خاک به‌روش اکسایش تر (نلسون و سامرز 1982)، درصد کربنات کلسیم معادل (CCE) به‌روش خنثی‌سازی با اسیدکلریدریک (آلیسون و مودی 1965)، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در نسبت 1:2 خاک به آب (رودز 1996)، فسفر قابل‌جذب با بی‌کربنات سدیم (اولسن و سامرز 1982) کربنات کلسیم فعال به‌روش اگزالات آمونیوم (لئوپرت و سوارز 1996) اندازه‌گیری شد. ماده آلی خاک-ها به‌شرح زیر حذف شد (سیرگار و همکاران 2004).

چهار گرم از نمونه‌های خاک در لوله‌های سانتریفیوژ 50 میلی‌لیتری ریخته شد و پس از افزودن 40 میلی‌لیتر محلول هیپوکلریت سدیم (NaOCl) 6 درصد حجمی در pH برابر 8 (تنظیم با اسید استیک)، به مدت 6 ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. سپس سوسپانسیون به مدت 5 دقیقه در 1500 دور در دقیقه سانتریفیوژ شد و

به روش رنگسنجی آبی (مورفی و ریلی 1962) و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین گردید. پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG^0) آنتالپی (ΔH^0) و آنتروپی (ΔS^0) به شرح زیر محاسبه گردید.

$$DG^\circ = -RT \ln(K_L) \quad [2]$$

که در آن K_L ثابت تعادل معادله لنگمویر ($L \text{ mol}^{-1}$)، R ثابت گازها ($8.314 \text{ J (K mol}^{-1})$) و T دما بر حسب کلون هست.

$$DG^\circ = DH^\circ - TDS^\circ \quad [3]$$

$$\ln(K_L) = \frac{DS^\circ}{R} - \frac{DH^\circ}{RT} \quad [4]$$

با رسم منحنی $\ln(K_L)$ در مقابل $1/T$ ، آنتالپی (ΔH^0) و آنتروپی (ΔS^0) استاندارد نیز محاسبه و خود به خودی بودن و گرمازا یا گرماگیر بودن فرآیند جذب مشخص شد. علاوه بر این به منظور محاسبه صحیح ΔG^0 مقادیر K_L بر حسب لیتر بر مول با ضرب این مقادیر در $55/5$ (تعداد مول‌های آب در یک لیتر محلول) بدون بعد گردید (میلونژیک 2007، باتناگار و مینوچا 2010). برای تعیین $\ln(K_L)$ از معادله لنگمویر دو مکانی استفاده گردید (گوپتا و همکاران 2003).

$$q = \frac{K_{L1} b_1 c}{1 + K_{L1} c} + \frac{K_{L2} b_2 c}{1 + K_{L2} c} \quad [5]$$

که در آن q مقدار ماده جذب‌شونده در واحد وزن جذب‌کننده، c غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده، K_{L1} و K_{L2} به ترتیب انرژی جذب در مکان‌های اول و دوم و b_1 و b_2 بیشینه جذب در مکان‌های اول و دوم می‌باشند.

نکتر شده در 3000 دور در دقیقه به مدت 5 دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول زلال رویی با استفاده از کاغذ صافی واتمن 42 صاف گردید. سپس غلظت فسفر به روش مورفی و ریلی (1962) تعیین و با ترسیم آن در مقابل زمان، مدت‌زمان لازم برای به تعادل رسیدن جذب فسفر محاسبه گردید. معادلات سینتیکی متداول مورد استفاده عبارت بودند از: معادلات مرتبه صفر²، مرتبه اول³، مرتبه دوم⁴ و مرتبه سوم⁵ (انکین و متیسین 1982) معادله پخشیدگی پارابولیک⁶، مدل دو ثابت یا تابع توانی⁷ و مدل الویچ ساده‌شده⁸ (چاین و کلی تن 1980) (جدول 1). از ضریب تبیین بالا (r^2) به همراه خطای معیار تخمین (SE) پایین برای انتخاب معادله برتر استفاده شد (هاولین و همکاران 1985).

بررسی ترمودینامیکی جذب فسفر

بدین منظور 2 گرم از 3 نمونه خاک (خاک شماره 1، 3 و 4) قبل و بعد از حذف ماده آلی در دو تکرار داخل لوله‌های سانتریفیوژ 50 میلی‌لیتری ریخته شد و به هر یک از لوله‌ها 20 میلی‌لیتر محلول 0/01 مولار کلرید کلسیم حاوی غلظت‌های اولیه 5، 10، 15، 20، 30، 40، 60، 80 و 100 میلی‌گرم فسفر در لیتر از نمک منو کلسیم فسفات اضافه و دو قطره تولوئن نیز افزوده شد (ساکادوان و باور 1998). سوسپانسیون در دماهای 10، 20، 30، 40 درجه سلسیوس انکوباتور در 120 رفت و برگشت در دقیقه تکان داده شدند. این مراحل به مدت 48 ساعت تکرار شد (20 درصد زمان مذکور). سپس در 3000 دور در دقیقه به مدت 5 دقیقه سانتریفیوژ شده و از کاغذ صافی واتمن 42 عبور داده شدند. غلظت فسفر در این محلول‌ها،

1- Pseudo-zero order

2- Pseudo-first order

3- Pseudo-second order

3- Pseudo-third order

5- Parabolic diffusion

4- Two constant rate or power function

7- 5-Simple Elovich

جدول 1- مدل‌های سینتیکی مورداستفاده در این تحقیق.

پارامترها	معادله	مدل
k_0 : ثابت سرعت مرتبه صفر [$\text{mg P kg}^{-1} \text{ hour}^{-1}$]	$q_t^* = q_0 - k_0 t$	مرتبه صفر
k_1 : ثابت سرعت مرتبه اول [hour^{-1}]	$\text{Ln}q_t = \text{Ln}q_0 - k_1 t$	مرتبه اول
k_2 : ثابت سرعت مرتبه دوم [$(\text{mg P kg}^{-1})^{-1}$]	$1/q_t = 1/q_0 - k_2 t$	مرتبه دوم
k_3 : ثابت سرعت مرتبه سوم [$(\text{mg P kg}^{-1})^{-2} \text{ hour}^{-2}$]	$1/q_t^2 = 1/q_0^2 - k_3 t$	مرتبه سوم
k_p : ثابت سرعت پخشیدگی [$(\text{mg P kg}^{-1})^{-0.5}$]	$q_t = q_0 + k_p t^{0.5}$	پخشیدگی پارابولیک
α : ثابت سرعت جذب اولیه فسفر [$\text{mg P kg}^{-1} \text{ hour}^{-1}$] β : ثابت سرعت جذب فسفر [$(\text{mg P kg}^{-1})^{-1}$]	$q_t = \frac{1}{b_s} \text{Ln}a_s b_s + \frac{1}{b_s} \text{Lnt}$	الویچ ساده شده
a : ثابت سرعت جذب اولیه فسفر [$\text{mg P kg}^{-1} \text{ hour}^{-1}$] b : ثابت سرعت جذب فسفر [$(\text{mg P kg}^{-1})^{-1}$]	$q_t = at^b$	دو ثابت

q_0 و q_t^* به ترتیب مقدار فسفر جذب شده در واحد جذب کننده در زمان t و صفر بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم

نتایج و بحث

در این تحقیق کارآیی حذف مواد آلی به طور متوسط 87 درصد بود. میکوتا و همکاران (2005) 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) گزارش کردند که کانی‌های رسی از مواد آلی در برابر تخریب محافظت می‌کنند. اینگرید و همکاران (2009) نشان دادند که استفاده از هیپوکلریت سدیم به منظور اکسایش مواد آلی، 19 تا 62 درصد از کربن موجود در خاک را حذف کرد و کارآیی حذف به طور متوسط 41 درصد بود. مرزادوری و همکاران (1991) کارآیی حذف کربن آلی با استفاده از هیپوکلریت سدیم 7 درصد در دمای 80 درجه سلسیوس را 88-94 درصد گزارش کردند. به طور کلی راندمان حذف ماده آلی با محلول هیپوکلریت سدیم به کمیت و ماهیت ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها بستگی دارد.

نتایج تجزیه‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها در جدول 1 نشان داده شده است. درصد ماده آلی خاک‌های مورد مطالعه بین 0/96 تا 3/29 درصد با میانگین 1/75 درصد بود. درصد ماده آلی با ضرب کردن کربن آلی در ضریب ثابت 1/724 محاسبه شد. درصد رس خاک‌ها بین 25/14 تا 41/82 با میانگین 32/64 بود. فسفر قابل استفاده به روش اولسن در این خاک‌ها نشان داد که مقدار این پارامتر در دامنه 9/17 تا 11/23 میلی‌گرم بر کیلوگرم و میانگین آن 8/02 میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. در کلیه شکل‌ها و جداول ارائه شده در بخش نتایج این مقاله از حروف لاتین A و B به ترتیب برای قبل و بعد از حذف مواد آلی خاک استفاده شده است.

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

نتایج اکسایش مواد آلی در جدول 3 ارائه شده است.

جدول 2- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه در این تحقیق.

شماره خاک	ماده آلی	شن	سیلت	رس	کربنات کلسیم معادل	کربنات کلسیم معادل فعال	pH*	قابلیت هدایت الکتریکی* (dS m ⁻¹)	فسفر- اولسن (mg kg ⁻¹)
1	0/96	48/02	26/50	25/48	7	1/47	7/65	2/70	9/17
2	1/18	20/55	37/63	41/82	25/50	3/68	8/05	1/79	8/02
3	1/58	49/17	25/69	25/14	31/50	6/13	8/25	1/51	3/67
4	3/29	18/61	43/24	38/15	17/14	8/58	8/15	2/71	11/23
میانگین	1/75	34/08	33/26	32/64	20/28	4/96	8/2	2/17	8/02

* در عصره 1 به 2 خاک به آب

جدول 3- راندمان حذف ماده آلی با استفاده از هیپوکلریت سدیم در خاک‌های مورد مطالعه.

شماره خاک	ماده آلی (%)		راندمان حذف (%)
	قبل از حذف	بعد از حذف	
1	0/96	0/08	91/66
2	1/18	0/12	89/83
3	1/58	0/11	96/65
4	3/29	0/30	71/42
میانگین	1/75	0/15	87/39

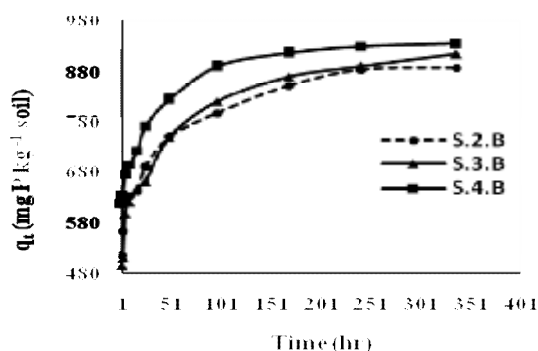
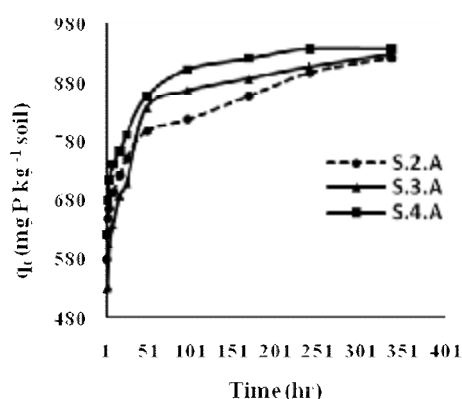
سینتیک جذب فسفر در خاک‌های مورد مطالعه

سرعت جذب فسفر از محلول حاوی آن به سطوح جامد خاک یک پدیده دینامیکی بوده که غلظت فسفر را در محلول خاک تنظیم می‌کند. آزمایش سینتیک جذب در 3 نمونه خاک (2، 3 و 4) در غلظت اولیه 100 میلی‌گرم در لیتر قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی انجام گرفت. نتایج سینتیک جذب فسفر در شکل 1 ارائه شده است. با بررسی روند تغییرات زمانی مقدار فسفر جذب شده مشخص شد که سرعت جذب در مراحل اولیه (تا 48 ساعت) زیاد بوده و سپس تدریجاً کاهش یافت. همچنین، سرعت واکنش سریع در خاک‌های مختلف متفاوت بود. این نتیجه می‌تواند نشان‌دهنده سازوکارهای متفاوت جذب فسفر در دو بخش باشد. جذب در بخش اول می‌تواند به صورت کمپلکس‌های سطحی تک دندان و توسط نیروهای

الکترواستاتیک و در بخش دوم به صورت کمپلکس‌های سطحی دودندانه و توسط پیوند قوی کوالانسی باشد (لیندسی 1979) یا احتمالاً در بخش اول در اثر جذب سطحی غیرقابل جذب شده ولی در بخش دوم سازوکار رسوب باعث جذب فسفر شود به علاوه، امکان دارد که جذب سریع مربوط به مکان‌های در دسترس سطح خاکدانه‌ها بوده و جذب کند مربوط به جذب در مکان‌های واقع در قسمت‌های داخلی خاکدانه‌ها باشد (به نقل از اوستان 1383). در مراحل اولیه، سرعت جذب فسفر زیاد و سپس تدریجاً کاهش یافت. اوالیس و کولینس (1984) گزارش کردند که سینتیک جذب فسفر در خاک‌ها را می‌توان به دو بخش جدا از هم تقسیم کرد: یک واکنش سریع اولیه که با یک واکنش آرام دنبال می‌گردد. واکنش‌های جذبی که تبادل (جایگزینی) فسفر توسط آنیون‌ها را روی

آهن و آلومینیوم، می‌باشند. بر اساس نتایج به‌دست آمده زمان تعادل برای جذب فسفر در خاک‌های مورد مطالعه 48 ساعت در نظر گرفته شد. زمان تعادل جذب در کارهای فاکس و کامپراث (1970) 6 روز و در تحقیقات نیر و همکاران (1984)، هالفورد و همکاران (1974) 24 ساعت و در تحقیقات اوستان (1383) 45 روز در نظر گرفته شده بود.

سطوح اکسیدهای آهن و آلومینیوم در برمی‌گیرد بسیار سریع هستند. واکنش‌های آرام‌تر شامل: (1) حل شدن ترکیبات با حلالیت بالا و رسوب آن به صورت ترکیبات با حلالیت کمتر که این واکنش آرام شامل جابجایی فسفر از پیوندهای ضعیف‌تر به پیوندهای قوی‌تری است که قابلیت جذب کمتری برای گیاه دارد و (2) تشکیل پیوندهای کووالانسی P-Fe و P-Al بر روی سطوح اکسیدهای



شکل 1- سینتیک جذب فسفر توسط 3 خاک مورد مطالعه در قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی.

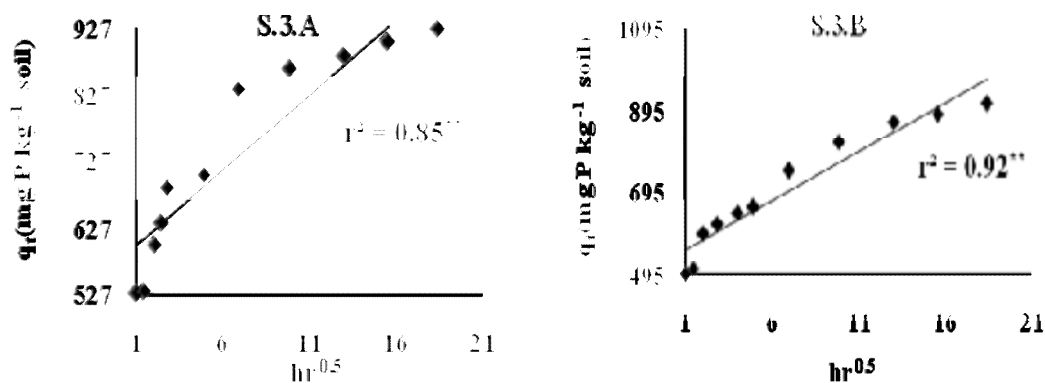
از خاک‌های مورد مطالعه هست. جدول 4 مقادیر b_s و $\ln a_s$ را نشان می‌دهند. کمترین مقدار a_s مربوط به خاک شماره 3 قبل از حذف ماده‌ی آلی بود که مقدار a_s مربوطه 50775 و حاصل ضرب $a_s b_s$ 660 هست که برای ثانیه اول جذب هم شرط $a_s b_s t > 1$ صادق هست. خاک شماره 3 دارای کمترین مقدار رس و بیشترین مقدار کربنات کلسیم معادل در بین سه خاک بود. چین و کلیتون (1980) نشان دادند که سرعت واکنش با کاهش a_s کاهش می‌یابد. لذا، به نظر می‌رسد که نقش رس خاک و یا اکسیدهای فلزی سطح آن در جذب فسفر بیشتر از کربنات کلسیم بوده است. دنگ و همکاران (1994) نیز a_s را تعیین‌کننده‌تر از b_s معرفی کردند. همان‌طور که از جدول 4 مشاهده می‌شود مقادیر a_s بعد از حذف ماده آلی بسیار بیشتر از این مقادیر در حالت قبل از حذف ماده آلی هست که نشان می‌دهد بعد از حذف ماده آلی احتمالاً

برازش معادلات به داده‌های سینتیکی فسفر

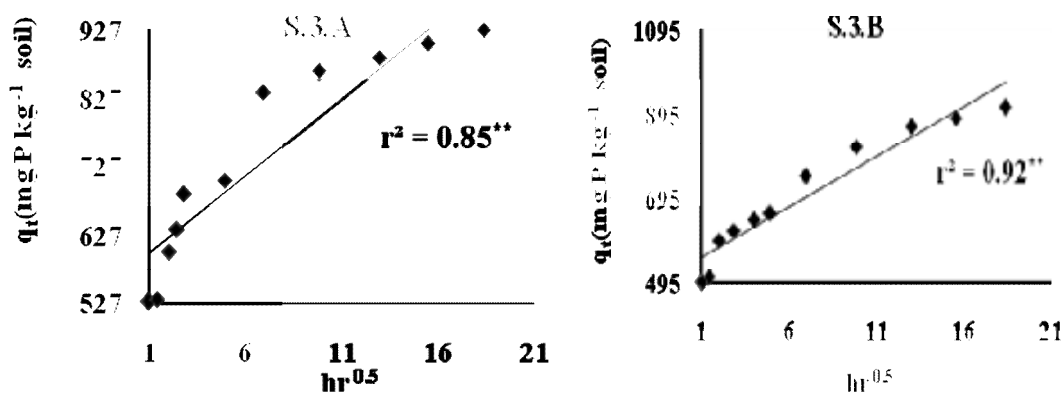
معادلات سینتیکی مرتبه صفر، اول، دوم و مرتبه سوم نتوانستند جذب فسفر را در این خاک‌ها به خوبی توصیف کنند و ضریب تبیین از مرتبه صفر تا سوم کاهش نشان داد (جدول 5). معادله دیفیوژن پارابولیکی در مقایسه با معادلات مرتبه‌ای، بهتر بر داده‌ها تطبیق کرد (شکل 2). اما دقت در این نمودارها نشان می‌دهد که یک منحنی بهتر از یک خط مستقیم بر داده‌ها برازش می‌یابد. این امر به معنای آن است که در این تحقیق اصولاً معادله دیفیوژن پارابولیکی بهترین معادله برای توصیف داده‌ها نیست که این نتیجه با نتایج توفیقی (1374) در مطالعه سینتیک آزاد شدن پتاسیم از خاک‌های شالیزاری شمال ایران مطابقت می‌کند. مقادیر بالای ضرایب تبیین (r^2) معادله الویچ نشان می‌دهد (جدول 5) که این معادله تا حدود بسیار زیادی قادر به توضیح سینتیک جذب فسفر

سرعت جذب فسفر افزایش می‌یابد. شکستگی در منحنی مربوط به معادله دیفیوژن پارابولیکی بعد از حذف ماده آلی نسبت به قبل از حذف ماده آلی (شکل 2) می‌تواند بیانگر وجود کمترین دو مکان جذب‌کننده در خاک باشد (اسپارکز و چاردین 1984). ممکن است مواد آلی سطوح آهک موجود در خاک را پوشانده و قابلیت فراهمی فسفر را از طریق کاهش واکنش فسفر با کلسیم افزایش داده و تعداد مکان‌های جذبی قابل‌دسترس را کاهش دهد (دورودیان و همکاران 1389) همچنین این تأثیر می‌تواند به‌واسطه نقش مواد آلی در بلوکه کردن سطوح معدنی جذب‌کننده فسفات و یا رقابت آنیون‌های آلی با فسفات برای مکان‌های جذبی باشد که احتمال دارد حذف ماده آلی باعث از بین رفتن پوشش‌های ماده آلی که دهانه رس‌ها را مسدود می‌کند شده و در نتیجه باعث افزایش مکان‌های جذبی فسفر توسط این رس‌ها شده باشد و در نتیجه این مطلب می‌تواند بیانگر این باشد که یکی از دلایل کمبود فسفر در خاک‌های آهکی کمبود مواد آلی خاک‌ها هست. هاولین و همکاران (2004) گزارش کردند که مواد آلی با ایجاد پوشش محافظ در سطح ذرات سزکویی اکسید ظرفیت تثبیت‌کنندگی این ذرات را کاهش می‌دهند. در مقابل ونگ و همکاران (2011) با حذف بخش سبک ماده آلی در سه نوع رسوب در چین با استفاده از یدید سدیم گزارش کردند که حذف بخش سبک ماده آلی تأثیر زیادی بر سینتیک جذب فسفر و زمان تعادل در رسوبات نداشت؛ به‌طوری‌که ملاحظه می‌شود خاک 4 در قبل و بعد از حذف مواد آلی دارای بیشترین مقدار عددی a_s و لذا بیشترین سرعت جذب فسفر بود. علت می‌تواند آن باشد که این خاک دارای بیشترین مجموع مقدار رس و سیلت (کمترین مقدار شن) در بین سه خاک است که به نقش این ذرات و یا اکسیدهای فلزی سطح آن‌ها در جذب فسفر تأکید دارد. معادله دو ثابت نیز به خوبی توانست داده‌های سینتیکی را توضیح دهد. مقادیر (r^2) و SE در جدول 5 مؤید این موضوع است. هر دو ضریب a و b از دامنه تغییرات خوبی برخوردار بودند (جدول 4). به‌رغم ماهیت تجربی معادله، معمولاً از ثابت b به‌عنوان معیاری از سرعت جذب فسفر توسط مکان‌های سطحی نام‌برده و برخی از محققان معتقدند که این ثابت منعکس‌کننده قدرت پیوند فسفر به سطح ذرات خاک است. البته برخی دیگر معتقدند که ثابت b نشان‌دهنده انتشار فسفر داخل ذرات خاک است (بارو 1979). افزایش مقدار a و کاهش مقدار b خاک‌ها پس از حذف ماده آلی احتمالاً نشان‌دهنده افزایش سرعت جذب فسفر توسط خاک‌ها هست. دلال (1985) نشان داد که اگر از معادله دو ثابت $(q = at^b)$ نسبت به زمان مشتق گرفته شود $(\frac{dq}{dt} = abt^{b-1})$. وقتی که t به سمت واحد میل کند، حاصل مشتق برابر حاصل‌ضرب ab خواهد بود. یعنی ab نشان‌دهنده میزان جذب یا واجذب یک عنصر در لحظات اولیه هست. لذا بدیهی است که به نوع کانی‌ها میزان ماده آلی و سطح ویژه بستگی داشته باشد. مقادیر ab در جدول 4 ارائه شده است. به‌طور متوسط مقادیر آن در قبل از حذف ماده آلی 45/09 و بعد از حذف ماده آلی 46/77 میلی‌گرم فسفر بر کیلوگرم بر ساعت بود. آهارونی (1984) با آزمون قابلیت کاربرد معادله‌های تابع توانی، الویچ و مرتبه اول برای داده‌های آزمایشگاهی خود، یک معادله تجربی تعمیم‌یافته را پیشنهاد کرد. با نوشتن این معادله‌ها به‌صورت توابع صریحی از عکس سرعت (Z) یعنی $(dq/dt)^{-1}$ می‌توان نشان داد که چنانچه ترسیم Z در مقابل t محدب باشد، معادله تابع توانی، اگر خطی باشد، معادله الویچ، و اگر مقعر باشد، معادله مرتبه اول قابل‌استفاده خواهد بود. در شکل 5 ترسیم Z در مقابل t برای خاک شماره 3 قبل و بعد از حذف ماده آلی آمده است که r^2 بالا نشان از برازش معادله الویچ دارد.

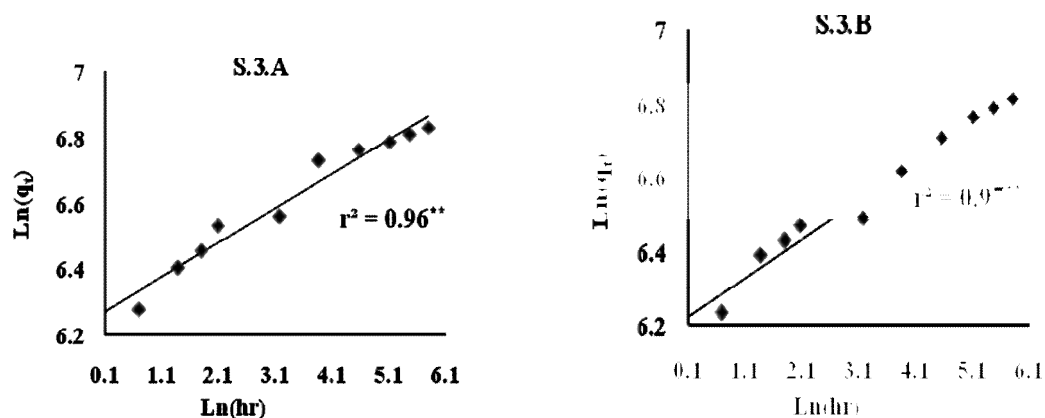
سرعت جذب فسفر افزایش می‌یابد. شکستگی در منحنی مربوط به معادله دیفیوژن پارابولیکی بعد از حذف ماده آلی نسبت به قبل از حذف ماده آلی (شکل 2) می‌تواند بیانگر وجود کمترین دو مکان جذب‌کننده در خاک باشد (اسپارکز و چاردین 1984). ممکن است مواد آلی سطوح آهک موجود در خاک را پوشانده و قابلیت فراهمی فسفر را از طریق کاهش واکنش فسفر با کلسیم افزایش داده و تعداد مکان‌های جذبی قابل‌دسترس را کاهش دهد (دورودیان و همکاران 1389) همچنین این تأثیر می‌تواند به‌واسطه نقش مواد آلی در بلوکه کردن سطوح معدنی جذب‌کننده فسفات و یا رقابت آنیون‌های آلی با فسفات برای مکان‌های جذبی باشد که احتمال دارد حذف ماده آلی باعث از بین رفتن پوشش‌های ماده آلی که دهانه رس‌ها را مسدود می‌کند شده و در نتیجه باعث افزایش مکان‌های جذبی فسفر توسط این رس‌ها شده باشد و در نتیجه این مطلب می‌تواند بیانگر این باشد که یکی از دلایل کمبود فسفر در خاک‌های آهکی کمبود مواد آلی خاک‌ها هست. هاولین و همکاران (2004) گزارش کردند که مواد آلی با ایجاد پوشش محافظ در سطح ذرات سزکویی اکسید ظرفیت تثبیت‌کنندگی این ذرات را کاهش می‌دهند. در مقابل ونگ و همکاران (2011) با حذف بخش سبک ماده آلی در سه نوع رسوب در چین با استفاده از یدید سدیم گزارش کردند که حذف بخش سبک ماده آلی تأثیر زیادی بر سینتیک جذب فسفر و زمان تعادل در رسوبات نداشت؛ به‌طوری‌که ملاحظه می‌شود خاک 4 در قبل و بعد از حذف مواد آلی دارای بیشترین مقدار عددی a_s و لذا بیشترین سرعت جذب فسفر بود. علت می‌تواند آن باشد که این خاک دارای بیشترین مجموع مقدار رس و سیلت (کمترین مقدار شن) در بین سه خاک است که به نقش این ذرات و یا اکسیدهای فلزی سطح آن‌ها در جذب فسفر تأکید دارد. معادله دو ثابت نیز به خوبی توانست داده‌های سینتیکی را توضیح دهد. مقادیر (r^2) و SE در جدول 5



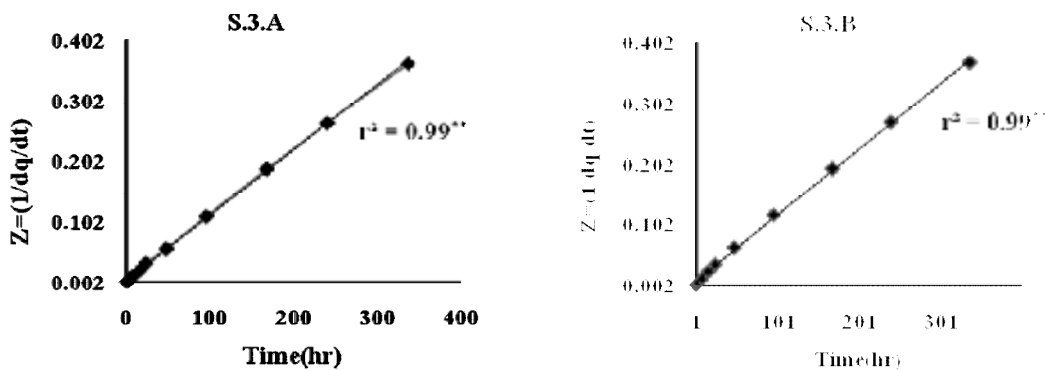
شکل 2- ترسیم داده‌های زمانی جذب فسفر بر اساس معادله دیفیوژن پارابولیکی برای خاک شماره 3، قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی.



شکل 3- ترسیم داده‌های زمانی جذب فسفر بر اساس معادله الویچ ساده‌شده برای خاک شماره 3، قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی.



شکل 4- ترسیم داده‌های زمانی جذب فسفر بر اساس معادله دو ثابت برای خاک شماره 3، قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی.



شکل 5- ترسیم Z در مقابل t برای خاک شماره 3 قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی.

جدول 4- پارامترهای مدل‌های سینتیکی برای سه خاک مورد مطالعه قبل و بعد از حذف ماده آلی.

شماره خاک	دیفیوژن پارابولیکی	الووچ ساده شده		دو ثابت		میانگین	
		k_p	q_0	b_s	Lna_s		a
2	19/34	553/98	0/017	12/27	523/21	0/084	41/85
3	23/77	533/64	0/013	10/83	497/70	0/108	49/77
4	19/02	643/71	0/016	13/86	602/44	0/078	42/17
میانگین							
2	17/68	625/18	0/018	14/56	589/92	0/073	41/29
3	22/74	576/41	0/013	11/19	525/84	0/105	52/58
4	16/91	683/25	0/018	15/40	638/42	0/070	44/68
میانگین							
	19/11	628/28	0/016	13/71	584/72	0/083	46/77

مقایسه مدل‌های سینتیکی

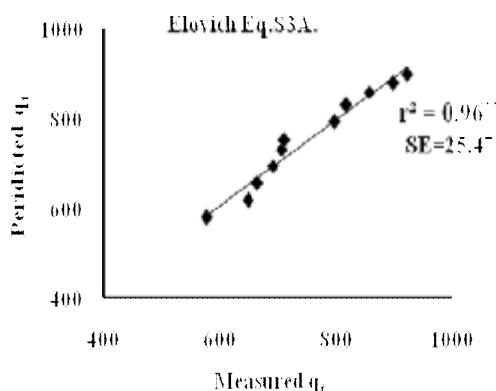
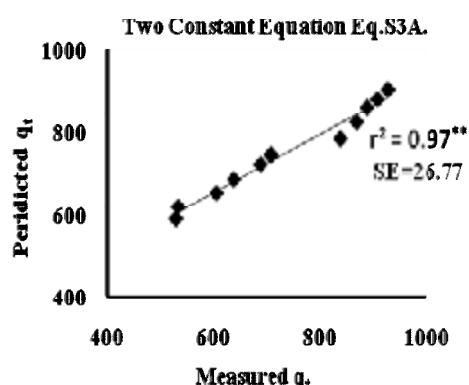
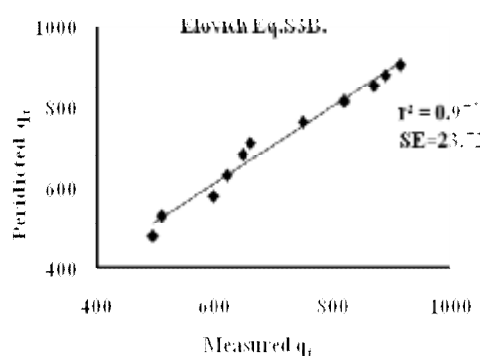
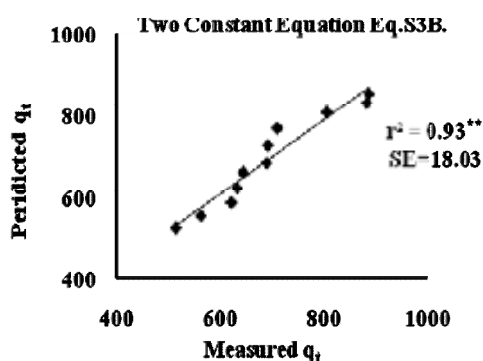
ضریب همبستگی بالا بین مقادیر پیش‌بینی و اندازه‌گیری شده میزان فسفر جذب شده نشان‌دهنده توانایی بالای دو معادله الویچ و دو ثابت برای برازش بر داده‌های جذبی فسفر بود (جدول 5). اما در سه خاک مورد مطالعه قبل و بعد از حذف ماده آلی، خطای معیار حاصل از تفاوت مقدار جذب اندازه‌گیری و پیش‌بینی شده در معادله دو ثابت کمتر از معادله الویچ و ضریب تبیین هم اندکی بالاتر از معادله الویچ بوده و لذا معادله دو ثابت به‌عنوان معادله برتر برای جذب فسفر در خاک‌های مورد مطالعه معرفی می‌شود. خطای معیار تخمین از فرمول زیر محاسبه شد:

در تعدادی از بررسی‌ها نشان داده شده است که مدل‌های سینتیکی مختلف، داده‌های سرعت را بر اساس ضرایب همبستگی و خطاهای معیار تخمین، به‌خوبی توضیح می‌دهند (چین و کلیتون 1980، اسپارکز و جاردين 1984). با این وجود، اغلب رابطه محکمی بین معادله‌ای که بهترین برازش را نشان می‌دهد و ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی و کانی‌شناختی ماده یا مواد جذب سطحی کننده مورد مطالعه، وجود ندارد. مشکل دیگر بعضی از معادله‌های سینتیکی آن است که این معادله‌ها تجربی هستند و بنابراین نمی‌توان هیچ پارامتر سرعت معنی‌داری را از آن‌ها به‌دست آورد.

و n تعداد اندازه‌گیری‌ها هست. در شکل 6 رابطه بین مقادیر اندازه‌گیری و پیش‌بینی‌شده فسفر جذب‌شده توسط دو معادله الویچ ساده‌شده و دو ثابت‌ه ارائه‌شده است.

$$SE = \sqrt{\frac{\hat{\sigma}^2 (q_t - q_t^*)^2}{n - 2}} \quad [6]$$

در این معادله q_t مقدار جذب اندازه‌گیری شده در زمان t ، q_t^* مقدار جذب پیش‌بینی‌شده در زمان t به وسیله معادله



شکل 6- رابطه بین مقادیر اندازه‌گیری و پیش‌بینی‌شده فسفر جذب‌شده با استفاده از دو معادله الویچ ساده‌شده و دو ثابت‌ه برای خاک شماره 3 قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی.

معادله برتر معرفی می‌گردد. کارآیی معادله الویچ و سرعت دو ثابت‌ه توسط رامش و همکاران (1998) برای جذب فسفر در خاک‌های هند گزارش شده است. در مطالعه وهابا و همکاران (2002) نیز معادله الویچ به‌عنوان بهترین معادله در فرآیند جذب و واجذب فسفر معرفی شد.

با توجه به نتایج جدول 5 و شکل 6 چنین نتیجه‌گیری شد که هر دو معادله الویچ ساده‌شده و معادله دو ثابت‌ه خوبی قادر به توصیف سینتیک جذب فسفر در محدوده زمانی مورد مطالعه قبل و بعد از حذف ماده آلی بودند اما در نهایت معادله دو ثابت‌ه به دلیل r^2 بالا و SE کمتر مابین مقادیر اندازه‌گیری و پیش‌بینی‌شده به‌عنوان

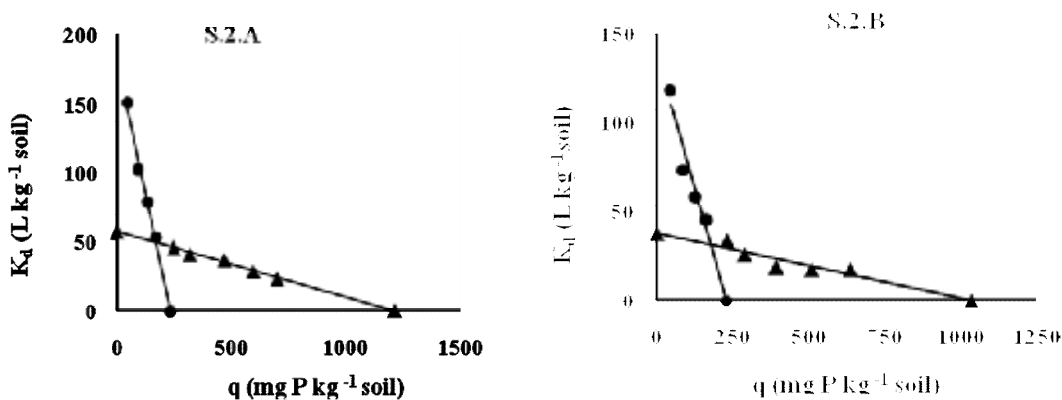
جدول 5- ضرایب تبیین و خطای معیار تخمین مربوط به هفت معادله سینتیکی در آزمایش سینتیک جذب فسفر قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی.

میانگین (A)		میانگین (B)		مدل سینتیکی
SE	r ²	SE	r ²	
69/95	0/71	64/26	0/76	مرتبه صفر
0/10	0/66	0/09	0/72	مرتبه اول
1/49×10 ⁻⁴	0/61	1/58×10 ⁻⁴	0/66	مرتبه دوم
4/49×10 ⁻⁷	0/58	4/86×10 ⁻⁷	0/60	مرتبه سوم
44/51	0/88	38/50	0/91	پخشیدگی پارابولیک
21/10	0/97	25/28	0/95	الویج ساده شده
0/02	0/97	0/03	0/96	دو ثابت

ترمودینامیک جذب

به منظور محاسبه ΔH^0 و ΔG^0 از ثابت معادله لنگمویر یا K_L استفاده شد. داده‌های جذب فسفر به معادله تک مکانی لنگمویر به دلیل خطای سیستماتیک برازش نیافت (شکل آورده نشده است). دلیل عدم برازش می‌تواند این باشد که

غلظت‌های تعادلی بالاتر به مکان‌های جذب دیگری که از نظر انرژی جذب با نقاط پایین‌تر تفاوت دارند، تعلق دارند و جذب فسفر دو مکانی هست. برای بررسی جذب دو مکانی لنگمویر از روش اسپوزیتو (1982) استفاده شد.



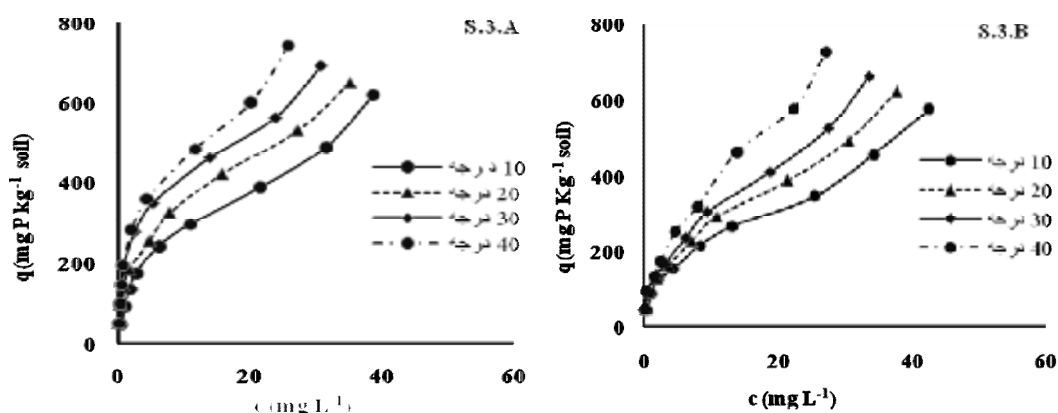
شکل 7- ترسیم نمودارهای جذب چند مکانی فسفر بر اساس روش اسپوزیتو برای خاک شماره 2 قبل (B) و بعد از حذف ماده آلی (A) در دمای 20 درجه سلسیوس.

شدند (جدول 6). همان‌طور که مشاهده می‌شود در اغلب موارد با افزایش دما، هم ظرفیت جذب (b) و هم انرژی جذب (K) افزایش یافت. احتمالاً افزایش دما، پخشیدگی فسفات به سمت مکان‌های جذبی دور از دسترس را افزایش داده و بدین ترتیب ظرفیت جذب افزایش یافته است. با رسم منحنی $\ln(K_L)$ در مقابل $1/T$ ، آنتالپی ΔH^0 و

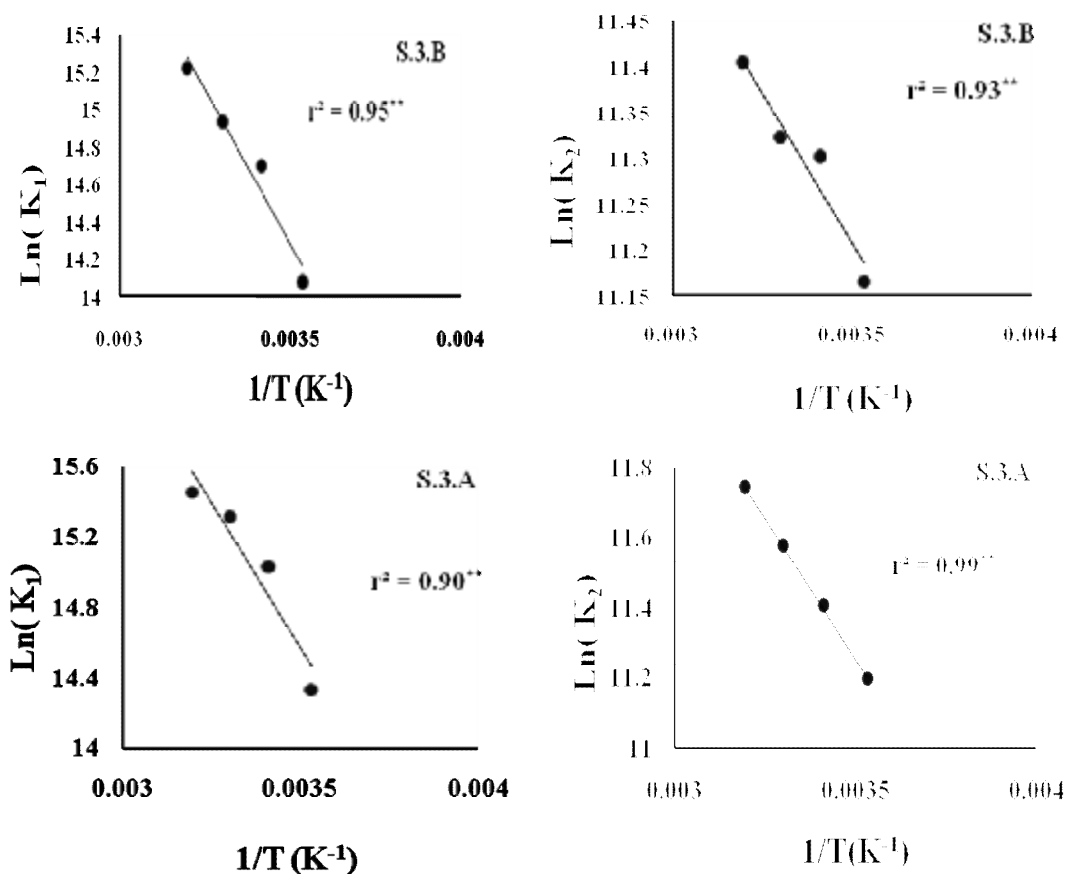
با رسم K_d در مقابل q برای همه خاک‌های مورد مطالعه (قبل و بعد از حذف ماده آلی) و آزمون آماری شیب و عرض از مبدأ خطوط حاصله، مشخص شد که همه خاک‌ها دارای شیب و عرض از مبدأ معنی‌دار ($p < 0.01$) بودند. ضرایب معادله دو مکانی لنگمویر بر طبق روابط ارائه شده توسط اسپوزیتو (1982) محاسبه

واکنش‌های تبدیل فسفر جذب سطحی شده به فسفر به‌سختی نگهداری شده و برعکس چندان گرمایزا یا گرماگیر نمی‌باشند، لذا دما تأثیر ناچیزی بر موقعیت تعادل بین این دو می‌گذارد درحالی‌که دما بر موقعیت تعادل بین فسفر محلول و فسفر جذب سطحی شده مؤثر است؛ به‌طوری‌که با افزایش دما، غلظت فسفر در محلول افزایش می‌یابد و این امر نشان می‌دهد که واکنش جذب سطحی فسفر از نوع گرمایزا هست. تأثیر رقابتی مواد آلی با فسفر در خاک توسط (کای و همکاران 2007، چن و همکاران 2008) گزارش شده است. مقادیر مثبت DS^0 نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی سیستم در حد فاصل جاذب- محلول در طی جذب فسفر هست درحالی‌که مقادیر منفی DS^0 بر کاهش درجه آزادی دلالت می‌کند. نتایج این تحقیق نشان داد که فرآیند جذب فسفر در خاک- های مورد مطالعه بسیار وابسته به دماست و با افزایش دما مقدار فسفر جذب‌شده افزایش قابل‌ملاحظه‌ای نشان داد. این یافته‌ها ثابت می‌کند که جذب فسفر با افزایش دما افزایش می‌یابد که می‌تواند به دو دلیل باشد: 1- با افزایش دما انرژی جنبشی ذرات جاذب افزایش یافته و بنابراین فرکانس برخورد بین جاذب و جذب‌شونده افزایش و در نتیجه منجر به افزایش جذب می‌شود. 2- در دماهای بالا به‌علت گسستگی پیوند گروه‌های عاملی موجود بر روی سطوح جاذب ممکن است تعداد مکان‌های فعال جذب افزایش و در نتیجه منجر به افزایش جذب شود (تواری و همکاران 2005).

آنتروپی ΔS^0 استاندارد نیز محاسبه شد (شکل 9). مقادیر منفی ΔG^0 در دماهای مختلف نشان‌دهنده ماهیت خود به خودی جذب فسفات به‌وسیله خاک‌های مورد مطالعه است (جدول 7). قبل از حذف ماده آلی خاک‌ها، با افزایش دما از 10 به 40 درجه سلسیوس، میانگین ΔG^0 در مکان اول از 32/0- به 38/2- کیلوژول بر مول و در مکان دوم از 25/4- به 28/4- کیلوژول بر مول تغییر یافت، درحالی‌که این تغییر بعد از حذف ماده آلی، در مکان اول از 32/9- به 39/3- کیلوژول بر مول و در مکان دوم از 30/9- به 36/9- کیلوژول بر مول بود. مقادیر مثبت DH^0 تأییدکننده ماهیت گرماگیر بودن جذب فسفات است. جدول 7 نشان می‌دهد که با حذف مواد آلی خاک‌ها اگرچه آنتالپی افزایش‌یافته است ولی از آنجایی‌که آنتروپی نیز افزایش‌یافته است، لذا در مجموع، مقادیر ΔG^0 منفی‌تر شده است که نشان‌دهنده افزایش تمایل به جذب فسفات با حذف مواد آلی است. تیلور و الیس (1978) عقیده داشتند که در غلظت‌های کم فسفر در محلول تعادل (مکان اول)، فسفر در دو مکان و در غلظت‌های زیاد (مکان دوم) در یک مکان به سطوح جذبی متصل می‌شود. به‌همین دلیل در غلظت‌های کم فسفر با انرژی پیوندی زیاد نگهداری می‌شود و در غلظت‌های زیادتر انرژی جذب کاهش می‌یابد. تأثیر دما به طبیعت گرمایی یا گرماگیری جذب بستگی دارد (گو و همکاران 2008). ماهیت گرماگیر بودن جذب فسفر در خاک‌های مورد مطالعه در این تحقیق با نتایج گزارش‌شده به‌وسیله مهدی و تایلور (1988)، ساه و مایکلسن (1986) و تایلور و الیس (1978) مطابقت دارد. در مقابل نتایج تحقیقات بارو (1979) نشان داد که چون



شکل 8- ترسیم مقادیر جذب شده فسفر در مقابل غلظت تعادلی در خاک شماره 11 قبل (B) و بعد از حذف ماده آلی (A) در 4 دمای مختلف.



شکل 9- ترسیم مقادیر $\ln(K_L)$ در مقابل عکس درجه حرارت (T^{-1}) در خاک شماره 3 شماره قبل (B) و بعد از حذف ماده آلی (A) در دو مکان اول و دوم جذب.

جدول 6- ضرایب معادله دو مکانی لنگمویر در 4 دما در خاک‌های مورد مطالعه (قبل و بعد از حذف ماده آلی) در دو مکان اول و دوم جذب.

K ₂ (L mg ⁻¹)				K ₁ (L mg ⁻¹)				b ₂ (mg kg ⁻¹)				b ₁ (mg kg ⁻¹)				شماره خاک	
40°C	30°C	20°C	10°C	40°C	30°C	20°C	10°C	40°C	30°C	20°C	10°C	40°C	30°C	20°C	10°C		
0/036	0/034	0/031	0/027	0/42	0/39	0/36	0/23	519/6	530/9	493/6	414/0	198/0	87/5	89/5	127/8	1	قبل از حذف ماده آلی
0/052	0/048	0/047	0/041	2/18	1/88	1/56	0/74	949/5	828/4	623/0	647/2	158/7	192/1	177/6	147/1	3	
0/027	0/026	0/023	0/020	2/95	1/51	0/7	0/6	1210/4	1136/2	962/1	985/7	212/9	169/5	152/7	113/8	4	میانگین
0/038	0/036	0/033	0/029	1/85	1/26	0/87	0/52	893/2	831/7	692/9	682/3	189/9	149/8	139/9	129/6	1	
0/045	0/036	0/034	0/033	0/72	0/65	0/45	0/43	682/1	466/7	465/5	449/9	40/7	177/7	152/6	96/9	3	بعد از حذف ماده آلی
0/073	0/062	0/052	0/042	2/99	2/6	1/96	0/97	1259/1	827/9	632/5	578/9	50/5	338/1	228/4	233/2	4	
0/020	0/017	0/015	0/014	4/27	2/43	1/04	0/81	2004/4	1693/1	1454/4	1302/6	35/1	209/0	167/0	120/1	4	میانگین
0/046	0/038	0/033	0/029	2/66	1/89	1/15	0/73	1315/2	995/9	850/9	777/2	42/1	241/6	182/7	150/1	1	

جدول 7- پارامترهای ترمودینامیکی جذب فسفر در خاک‌های مورد مطالعه (قبل و بعد از حذف ماده آلی) در دو مکان اول و دوم جذب.

ΔG ₂ ⁰ mol ⁻¹ (kJ)				ΔG ₁ ⁰ (kJmol ⁻¹)				ΔH ₂ ⁰ (kJ mol ⁻¹)	ΔH ₁ ⁰ (kJ mol ⁻¹)	ΔS ₂ ⁰ (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔS ₁ ⁰ (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	شماره خاک	
40°C	30°C	20°C	10°C	40°C	30°C	20°C	10°C						
-28/79	-27/71	-26/60	-25/33	-35/13	-33/84	-32/55	-30/37	7/18	13/83	0/115	0/157	1	قبل از حذف ماده آلی
-29/68	-28/53	-27/54	-26/28	-39/40	-37/78	-36/07	-33/12	5/44	25/28	0/112	0/207	3	
-26/97	-26/85	-25/84	-24/61	-40/19	-37/24	-34/18	-32/61	7/20	40/37	0/112	0/256	4	میانگین
-28/48	-27/70	-26/66	-25/41	-38/24	-36/29	-34/27	-32/03	6/61	26/49	0/113	0/206	1	
-29/35	-27/85	-26/72	-25/75	-36/55	-35/11	-33/07	-31/82	8/01	14/22	0/118	0/162	3	بعد از حذف ماده آلی
-40/30	-38/65	-36/70	-33/84	-40/23	-38/59	-36/64	-33/74	13/38	27/08	0/140	0/215	4	
-41/17	-38/44	-35/13	-33/35	-41/16	-38/42	-35/10	-33/31	9/62	42/72	0/117	0/267	4	میانگین
-36/94	-34/98	-32/85	-30/98	-39/31	-37/37	-34/94	-32/96	10/34	28/00	0/125	0/214	1	

نتیجه‌گیری کلی

یافت، درحالی‌که بعد از حذف ماده آلی دامنه تغییرات مذکور در مکان اول از 32/9- تا 39/3- کیلوژول بر مول و در مکان دوم از 30/9- تا 36/9- کیلوژول بر مول بود. این تغییرات نشان‌دهنده افزایش انرژی آزاد گیبس در دماهای بالاتر هست. حذف ماده آلی با استفاده از محلول هیپوکلریت سدیم بر ماهیت گرماگیر بودن فرآیند جذب تأثیری نداشت ولی مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی را افزایش داد. همچنین نتایج نشان داد مقدار گرمای لازم به‌منظور جذب فسفر در مکان دوم بیشتر از مکان اول هست.

سپاسگزاری

این مقاله مستخرج از پایان‌نامه کارشناسی ارشد نویسنده اول است و بدین‌وسیله از معاون پژوهشی دانشگاه تبریز به‌دلیل تأمین هزینه‌های تحقیق حاضر قدردانی می‌گردد. همچنین از کلیه داوران این مقاله که زحمت داوری را متقبل و ما را از نقطه نظرات ارزشمند خویش مستفیض نمودند سپاسگزاری می‌گردد.

نتایج این پژوهش نشان داد جذب فسفر در دو مرحله و احتمالاً با دو سازوکار متفاوت انجام می‌شود. سینتیک جذب فسفر از معادله تابع توانی تبعیت کرد. مقادیر a_s در معادله الویچ و مقادیر a معادله دو ثابت‌ه بعد از حذف ماده‌ی آلی افزایش یافت که نشان می‌دهد. سرعت جذب فسفر افزایش‌یافته است. این تأثیر می‌تواند به‌واسطه نقش مواد آلی در بلوکه کردن سطوح معدنی جذب‌کننده فسفات و یا رقابت آنیون‌های آلی با فسفات برای مکان‌های جذبی باشد که احتمال دارد حذف ماده آلی باعث از بین رفتن پوشش‌های ماده آلی که دهانه رس‌ها را مسدود می‌کند شده و در نتیجه باعث افزایش جذب فسفر توسط این رس‌ها شده باشد. مقادیر منفی ΔG در دماهای مختلف نشان‌دهنده ماهیت خود به خودی بودن فرآیند جذب فسفات بود. قبل از حذف ماده آلی خاک‌ها، با افزایش دما میانگین ΔG در مکان اول از 32/0- به 38/2- کیلوژول بر مول و در مکان دوم از 25/4- تا 28/4- کیلوژول بر مول افزایش

منابع مورد استفاده

- اوستان ش، 1383. مطالعه تعادلی و اثر بخشی فسفر در خاک‌های ایران. رساله دکتری تخصصی، دانشکده کشاورزی دانشگاه تهران.
- توفیقی ح، 1374. سینتیک آزاد شدن پتاسیم از خاک‌های شالیزاری شمال ایران. 1- مقایسه و ارزیابی معادلات سینتیکی مرتبه‌ی اول، مرتبه صفر، و دیفیوژن پارابولیکی. مجله علوم کشاورزی ایران، جلد 26، شماره 4، صفحه‌های 27 تا 41.
- پارسا فرغ و نجفی ب، 1374. شیمی فیزیک: سینتیک شیمیایی و ترمودینامیک آماری، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان.
- دردی‌پور آ و بحرینی طم، 1388. اثر حذف ماده آلی بر قابلیت دسترسی و رهاسازی پتاسیم غیر تبادل‌ی در خاک‌های لسی استان گلستان. مجله پژوهش‌های حفاظت آب و خاک، جلد 17، شماره 3، صفحه‌های 85 تا 104.
- دورودیان ح ر، بشارتی ح، فلاح نصرآباد ر، حیدری ح، درویش ف و اله وردی ع، 1389. بررسی امکان تغییر فسفر قابل جذب خاک-های آهکی و اثر آن بر عملکرد ذرت. مجله دانش نوین کشاورزی، سال 6، شماره 18، صفحه‌های 27 تا 35.
- شهبازی ک و بشارتی ح، 1392. بررسی اجمالی وضعیت حاصل‌خیزی خاک‌های کشاورزی ایران. نشریه مدیریت اراضی، جلد 1، شماره 1، صفحه‌های 1 تا 15.
- طهماسبی ف و حسین‌پور ع، 1386. سینتیک تغییرات فسفر قابل استخراج در تعدادی از خاک‌های همدان. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، جلد 11، شماره 42، صفحه‌های 475 تا 488.
- Aharoni C, 1984. Kinetics of adsorption: The S-shaped Z(t) plot. Adsorption Science and Technology 1: 1-29.
- Allison LE and Moodie CD, 1965. Chemical and Microbiological Properties. Pp. 1379-1396. In: Black CA (ed.). Methods of Soil Analysis. Part 2, Chemical and Microbiological Properties. ASA and SSSA, Madison, WI.

- Barrow NJ, 1979. The effects of temperature on the reactions between inorganic phosphate and soil. *Journal of Soil Science* 30: 271-279.
- Bhatnagar A, Minocha AK, 2010. Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punica ganatum* peel waste. *Colloid Surface* 76: 544-548.
- Cai P, Huang Q Y, Zhu J, Jiang D H, Zhou X Y, Rong X M , 2007. Effects of low-molecular-weight organic ligands and phosphate on DNA adsorption by soil colloids and minerals. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 54: 53-59.
- Chen C R, Condon L M, Xu ZH, 2008. Impacts of grassland afforestation with coniferous trees on soil phosphorus dynamics and associated microbial processes: a review. *Forest Ecology and Management* 255: 396-409.
- Chien SH and Clyton WR, 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Science Society of America Journal* 44: 265-268.
- Dalal RC, 1985. Comparative prediction of yield response and phosphate uptake from soil using cation- anion exchange resins. *Journal of Soil Science* 139: 227-231.
- Dang YP, Dalal RC, Edwards DG and Tiller KG.1994.Kinetics of zinc desorption from vertisols. *Soil Science Society of America Journal* 58: 1392-1399.
- Filippo F, Markus E, Cherubini P, Giacomo S, Wilfried Ha and Evelyne D, 2008. Comparison of different methods of obtaining a resilient organic matter fraction in Alpine soils. *Geoderma* 145: 355-369.
- Fox RL and Kamprath E, 1970. Phosphate sorption isotherms for evaluation the phosphate requirements of soils. *Soil Science Society of America Proceeding* 34: 902-907.
- Gee GW and Bauder JW, 1986. Particle size analysis. Pp.383-412. In: A. Klute (ed). *Methods of Soil Analysis. Part 1. 2nd ed.* ASA, SSSA. Madison, WI. USA: 201-214.
- Goh KH, Lim TT and Dong Z, 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Reserch* 42: 1343-1368.
- Gupta V, Suhas V and Mohan D, 2003. Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents.*Journal of Colloid and Interface Science* 265:257-264.
- Havlin JL, Westfall DG and Olsen SR, 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal* 49: 371-376.
- Havlin J L, Tisdale S L, Nelson WL and Beaton JD, 2004. *Soil fertility and fertilizers. 4th ed.* Macmillan Publishing Company New York, Inc.750p.
- Haynes RJ and Swift RS, 1989. The effect of pH and drying on adsorption of phosphate by aluminum-organic matter associations. *Journal of Soil Science* 40: 773-781.
- Holford IC, Wedderburn M and Mathingly GE, 1974. A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *Journal of Soil Science* 25: 242-254.
- Ingrid K, Sander B, Lars S and Bent T, 2009. Assessing soil carbon lability by near infrared spectroscopy and NaOCl oxidation. *Soil Biology & Biochemistry* 41: 2170-2177.
- Inskeep WP and Silvertooth JC, 1998. Inhibition of hydroxy apatite precipitation in the presence of fulvic, humic and tannic acids. *Soil Science Society of America Journal* 52: 941-946.
- Leytem AB and Westermann DT, 2003. Phosphate sorption by pacific northwest calcareous soils *Journal of Soil Science* 168: 368-375.
- Leoppert RH and Suarez DL, 1996. *Methods of Soil Analysis. part3. Chemical Methods.* Soil Science Society of America and American Society of Agronomy Madison, WI.
- Lindsay WL. 1979. *Chemical Equilibria in Soils.* John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Marzadori C, Vittori L, Ciavatta C and P Sequi S, 1991. Soil organic matter influence on adsorption and desorption of boron. *Soil Science Society of America Journal* 55: 1582-1585.
- Mehadi A and Taylor R, 1988. Phosphate adsorption by two highly- weathered soils. *Soil Science Society of America Journal* 52: 627-632.
- 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.
- Milonjic SK, 2007. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of the Serbian Chemical Society* 72: 1363-1367.
- Murphy J and Riley HP, 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 27: 31-36.
- Nelson DW and Sommers LE, 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. P. 539-580, In: A, L. (Eds). *Methods of Soil Analysis: Part 2. Chemical and Microbiological Methods, 2nd ed.* Agron, Monogr. 9. ASA and SSSA. Madison, USA.
- Nair PS, Logan TJ, Sharpley AN, Sommers LE, Tabatabai MA and Yuan TL, 1984. Interlaboratory comparison of a standardized phosphorus adsorption procedure. *Journal of Environmental Quality* 13: 591- 595.
- Obut A and Girgin I, 2002. Hydrogen peroxide exfoliation of vermiculite and phlogopite. *Miner. Eng* 15:683-687.
- Onken AB and Matheson RL, 1982. Dissolution rate of EDTA-extractable phosphate from soils. *Soil Science Society of America Journal* 48: 276-279.

- Olsen SR and Sommer LE, 1982. Phosphorus. In: Klute, A. (Ed). *Methods of soil Analysis: Chemical and microbiological Properties*, part2. 2nd Ed. Agron. Monogr. No. 9. ASA and SSSA, Madison WI, Pp. 403-430.
- Ovalles FA and Cillins ME, 1984. Soil landscape relationships and soil P availability in North Central Florida. *Soil Science Society of America Proceeding* 50: 401-408.
- Power JF, Grunes DL, Reichman GA and Willis WO, 1964. Soil temperature effects on phosphorus availability. *Journal of Agronomy* 56: 545-548.
- Ramesh A, Billore S, Joshi O and Bhatia V, 1998. Kinetics of phosphate sorption by soils. *J. Indian. Journal of Soil Science* 46: 453-456.
- Rhoades JD, 1996. Salinity. Electrical conductivity and total dissolved solids. In: Sparks, DL. *Methods of soil analysis. part3. Chemical methods.* (Ed). SSSA. Madison WI 417-435.
- Sah RN and Mikkelsen DS, 1986. Effects of temperature and prior flooding on intensity and sorption of phosphorus in soil. I. Effects on the kinetics of soluble O in soil. *Plant and Soil* 95: 163-171.
- Sakadevan K and Bavor, HJ. 1998. Phosphate adsorption characteristics of soils, slages and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Resource* 32: 393-399.
- Sanyal SK and Dedatta SK, 1991. Chemistry of phosphorus transformation in soil. *Adv. Journal of Soil Science* 16: 2-21.
- Site AD, 2001. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants, A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 30: 187- 439.
- 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.
- Sparks DL, 2000. Kinetics and mechanisms of soil chemical reactions. CRC Press Inc. Boca Raton. Florida. *Handbook of soil science.* USA. P 123-168, In: M.E. Sumner (ed).
- Sparks DL, Fendorf SE, Toner Ch and Carski TH, 1996. Kinetic methods and measurements. In: D.L. Sparks et al. (eds.). *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods.* SSSA. ASA. Madison. Wisconsin. USA.
- Sparks, D L, and Jardine P M, 1984 .Comparison of kinetic equation of describe K-Ca exchange in pure and in mixed systems. *Journal of Soil Science* 138: 115-122.
- 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.
- Taylor RW and Ellis BG, 1978. A mechanism of phosphate adsorption on soil and anion-exchange resin surfaces. *Soil Science Society of America Journal* 42: 432-436.
- Tewari N, Vasudevan P, Guha B, 2005. Study on biosorption of Cr (VI) by *Muco hiemalis*. *Biochemical Engineering Journal* 23: 185-192.
- Theng BK, Ristori GG, Santi CA. and Percival HJ, 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, D.L. (Ed), *Methods of Soil Analysis, Chemical Methods.* SSSA. Madison, Wisconsin, Pp. 475-483.
- Varinderpal S, Dhillon NS and Brar BS, 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.
- Wahaba MM, El Ashry sM and Zaghloo AM, 2002. Kinetics of phosphate adsorption as affected by vertisols properties .17th WCSS Thailand.
- Wang S, Wenli Y, Suwen Y, Xiangcan J, Guodong W and fengchang w, 2011. Effects of light fraction organic matter removal on phosphate adsorption by lake sediments. *Applied Geochemistry* 26: 286-292.
- Whalen JK and Chang C, 2002. Phosphorus sorption capacities of calcareous soil reciving cattle manure application for 25 years. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 23: 1011-1026.