

تأثیر حذف ماده آلی بر ویژگی‌های واجذب و نگهداشت فسفر در برخی خاک‌های آهکی

معصومه مهدی‌زاده^۱، عادل ریحانی‌تبار^{۲*}، شاهین اوستان^۳، صابر حیدری^۴

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

۲. دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

۳. دانشجوی دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۵/۱ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۱۲/۲۳)

چکیده

در این مطالعه تأثیر حذف ماده آلی بر ویژگی‌های واجذب فسفر در دوازده خاک آهکی بررسی شد. ماده آلی خاک‌های مطالعه‌شده، با استفاده از محلول هیپوکلریت سدیم (NaOCl)، در دمای اتاق حذف شد. آزمایش واجذب در ادامه آزمایش جذب در بالاترین غلظت اولیه فسفر (۱۰۰ میلی‌گرم فسفر در لیتر) انجام گرفت. نتایج نشان داد مقدار واجذب فسفر بعد از حذف ماده آلی کاهش می‌یابد. داده‌های نگهداشت فسفر به وسیله معادلات فروندلیچ، لنگمویر، تمکین، ون‌های، گانری، و دابینین-راداشکوویچ توصیف شدند؛ اما معادله لنگمویر از نظر آماری برازش بهتری به داده‌های نگهداشت فسفر نشان داد. حداکثر نگهداشت فسفر (b) محاسبه‌شده با معادله لنگمویر، بعد از حذف ماده آلی، در دامنه ۳۹۲/۱ تا ۷۵۷/۵ با میانگین ۵۶۰/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود که نسبت به شرایط قبل از حذف ۷/۴ درصد افزایش نشان داد. هم‌دماهای جذب و نگهداشت فسفر بر یک‌دیگر منطبق نشدند و پدیده پسماند مشاهده شد که حاکی از یکسان نبودن مکانیسم جذب و واجذب فسفر است. میانگین شاخص پسماند محاسبه‌شده با معادله فروندلیچ، پس از حذف ماده آلی، از ۲۹/۷ درصد به ۱۸/۱ درصد کاهش یافت. بعد از حذف ماده آلی حداکثر نگهداشت تئوری فسفر (q_m) حاصل از معادله دابینین-راداشکوویچ ۶/۸ درصد افزایش یافت. انرژی نگهداشت (E) حاصل از معادله دابینین-راداشکوویچ قبل و بعد از حذف ماده آلی به ترتیب ۱۹ و ۲۵ کیلوژول بر مول محاسبه شد که طبق ادعای این معادله نشان‌دهنده نگهداشت شیمیایی فسفر در خاک‌های مطالعه‌شده است. نیاز استاندارد فسفر یا $P_{0.2}$ ، که معیاری از نیاز کودی اکثر گیاهان زراعی برای تولید بهینه است، بعد از حذف ماده آلی بیش از دو برابر افزایش نشان داد.

کلیدواژگان: ماده آلی، فسفر، واجذب هم‌دما، هیپوکلریت سدیم.

مقدمه

بیشتر مطالعات انجام‌شده در شیمی خاک بر جذب یون‌ها و مولکول‌ها متمرکز شده است؛ در حالی که فرایند واجذب نیز اهمیتی فوق‌العاده دارد. غلظت در محلول خاک و زیست‌فراهمی فسفر اغلب به وسیله فرایندهای جذب و واجذب کنترل می‌شود. تجزیه و تحلیل داده‌های جذب و واجذب اطلاعاتی درباره ظرفیت و شدت نگهداری فسفر در خاک ارائه می‌دهد. به دلیل پیچیدگی فرایندهای نگهداشت عناصر در خاک، تلفیق هم‌دمای جذب و واجذب می‌تواند اطلاعاتی سودمند در اختیار قرار دهد (Sipos, 2009). معمولاً از کلرید کلسیم ($CaCl_2$) ۰/۰۱ مولار برای تعیین ظرفیت واجذب و به‌دست‌آوردن هم‌دماهای واجذب فسفر و محاسبه سرعت انتشار فسفر به طرف ریشه‌های گیاه استفاده

می‌شود (Olsen and Khasawneh, 1980). جذب یون فسفات به وسیله خاک و رسوب آن با کلسیم در خاک‌های آهکی و آهن و آلومینیوم در شرایط اسیدی نقشی مهم در کاهش فسفر محلول دارد (Del Bubba et al., 2003). معمولاً استفاده از کودهای آلی باعث کاهش جذب، حداکثر ظرفیت بافری، و انرژی پیوندی فسفر می‌شود و غلظت فسفر را در محلول خاک افزایش می‌دهد (Varinderpal et al., 2006).

محققان مدل‌های مختلف را جهت توصیف داده‌های جذب- واجذب فسفر به کار برده‌اند که از آن‌ها می‌توان به فروندلیچ^۱، لنگمویر^۲، تمکین^۳، ون‌های^۴، و گانری^۵ اشاره کرد.

1. Freundlich
2. Langmuir
3. Temkin
4. Van Huay
5. Gunary

علاوه بر پنج مدل فوق، مدل دابنین-راداشکوویچ^۱ نیز اخیراً در مطالعه جذب-واجذب فسفر به کار رفته است (Dada et al., 2012).

مواد آلی یکی از اجزای مهم و تأثیرگذار فاز جامد خاک بر شیمی فسفر در خاک است. Whalen and Chang (2002) گزارش کردند استفاده درازمدت از مواد آلی باعث نگره‌داری فسفر با پیوندهای کم‌انرژی‌تر می‌شود و از این جهت قابلیت دسترسی آن را برای گیاه افزایش می‌دهد. مواد آلی و اسیدهای آلی حاصل از تجزیه آن سطوح کربنات کلسیم را اشغال و از تشکیل رسوب هیدروکسی آپاتیت جلوگیری می‌کنند (Inskip and Silvertooth, 1998). کمپلکس‌های آلی-معدنی فسفر را، با تشکیل پل کاتیونی بین فسفر و کربن آلی، از محلول خاک خارج می‌کنند Leytem and Westermann (2003). تحقیقات منتشرشده تأکید می‌کنند اسیدهای آلی با جذب بر سطوح جذب‌کننده باعث افزایش مقدار بار منفی ذرات و افزایش آنیونی می‌شوند.

یکی از روش‌های مطالعه تأثیر ماده آلی خاک بر شیمی فسفر حذف ماده آلی است (Guppy et al., 2005). روش‌های متعددی برای این کار وجود دارد که از بین آن‌ها می‌توان به استفاده از آب‌اکسیژنه (Theng et al., 1999) و هیپوکلریت سدیم (Mikutta et al., 2005) اشاره کرد. گزارش شده است از H_2O_2 از طریق تبادل با آب و کاتیون‌ها داخل فضاهای بین‌لایه‌ای فلوگوپیت (میکا با مقدار کم آهن) و ورمیکولایت نفوذ می‌کند و به H_2O و O_2 تجزیه می‌شود (Obut and Girgin, 2002). Touhan and Dordipour (2010) با بررسی حذف ماده آلی به روش آب‌اکسیژنه و هیپوکلریت سدیم در خاک‌های لسی استان گلستان گزارش کردند آب‌اکسیژنه نسبت به تیمار هیپوکلریت سدیم (NaOCl) ماده آلی کمتری از خاک‌ها حذف می‌کند. آب‌اکسیژنه به دلیل pH پایین‌تر نسبت به هیپوکلریت سدیم بر ساختمان کانی‌ها به‌ویژه اکسیدهای منگنز مؤثر است (Mikutta et al., 2005). در خاک‌های غنی از کانی‌های بلورین استفاده از NaOCl (۶٪ حجمی) در pH برابر ۸ (دمای اتاق، سه 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). بررسی منابع فوق نشان می‌دهد NaOCl در حذف مواد آلی مؤثرتر از H_2O_2 است. این موضوع به‌ویژه در خاک‌های آهکی، به دلیل تشکیل اگزالات کلسیم مقاوم در برابر اکسایش با H_2O_2 ، حائز اهمیت است.

محققان عواملی از قبیل کمیّت و ماهیت کربنات‌ها، ترکیبات آلی مقاوم، و محافظت مواد آلی توسط سطوح ذرات خاک را مسئول حذف ناقص کربن آلی از خاک‌ها می‌دانند. Kaiser and Guggenberger (2003) گزارش کردند گروه‌های عاملی موجود در مواد آلی از طریق اتصال چنددندانه به سطوح کانی‌های خاک در مقابل تخریب شیمیایی محافظت می‌شوند. Filip et al. (2008) گزارش کردند کانی‌های رسی از مواد آلی در برابر تخریب محافظت می‌کنند. گزارش شده است هیپوکلریت سدیم ترجیحاً مواد آلی لبایل را حذف می‌کند؛ بدون اینکه تأثیر قابل توجهی بر مواد معدنی بلورین بگذارد (Zimmermann et al., 2007). Ingrid et al. (2009) نشان دادند استفاده از هیپوکلریت سدیم، به منظور اکسایش مواد آلی، ۱۹ تا ۶۲ درصد کربن خاک را حذف می‌کند. کارآیی حذف به طور متوسط ۴۱ درصد بود. Zimmermann et al. (2007) 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. Marzadori et al. (1991) کارآیی حذف کربن آلی را با استفاده از هیپوکلریت سدیم ۷ درصد در دمای ۸۰ درجه سلسیوس ۸۸ تا ۹۴ درصد گزارش کردند. به طور کلی، راندمان حذف ماده آلی با محلول هیپوکلریت سدیم به کمیّت و ماهیت ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها بستگی دارد. Perez-Nova et al. (2008) با حذف ماده آلی توسط پراکسید هیدروژن در خاک گزارش کردند جذب عناصر مس و روی کاهش می‌یابد و جذب مس بیشتر از روی تحت تأثیر حذف ماده آلی قرار می‌گیرد. Qingren and Yuncong (2010) گزارش کردند نگهداشت فسفر ارتباط نزدیکی با میزان مکان‌های جذبی در سطح ذرات خاک دارد. Ray von (2006) گزارش کرد جذب سطحی و رسوب از مکانیسم‌های مهم نگهداشت فسفر در خاک‌های آهکی‌اند. Afif et al. (1993) اعلام کردند نگهداشت فسفر همبستگی معناداری با مقدار کربنات کلسیم دارد. در مقابل، مطالعات دیگر نشان داد نگهداشت فسفر با افزایش نسبت اکسیدهای آهن به کربنات کلسیم افزایش می‌یابد (Castro and Torrent, 1995; Carreira and Lajtha, 1997). توانایی آنیون‌های آلی در کاهش جذب فسفات به ساختار مولکولی و pH بستگی دارد. اکسالات و سیترات می‌توانند مشابه فسفات جذب سطوح شوند و اثر مثبت مواد آلی بر کاهش جذب فسفر هم از این طریق است (Guppy et al., 2005). با توجه به اینکه ۶۰ درصد خاک‌های ایران کمتر از ۱ درصد ماده آلی دارند و روند رو به کاهش همین مقدار کم مواد آلی، به دلیل سوزاندن بقایای گیاهی، در مزارع حاکم است و به دلیل فقدان اطلاعات

۴ گرم از نمونه‌های خاک در لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و پس از افزودن ۴۰ میلی‌لیتر محلول هیپوکلریت سدیم (NaOCl) ۶ درصد حجمی در pH برابر ۸ به مدت شش ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. سپس، سوسپانسیون به مدت پنج دقیقه در ۱۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد و محلول زلال رویی دور ریخته شد. بلافاصله ۴۰ میلی‌لیتر از محلول هیپوکلریت سدیم ۶ درصد اضافه شد و سوسپانسیون دوباره به مدت شش ساعت در دمای اتاق قرار گرفت. این چرخه اکسایش سه بار ادامه یافت. بعد از حذف ماده آلی، به منظور شست‌وشوی محلول هیپوکلریت سدیم اضافی، به بقایای خاک تیمار شده در مراحل فوق، ۴۰ میلی‌لیتر محلول زمینه کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار اضافه و سوسپانسیون تکان داده شد. پس از سانتریفیوژ محلول زلال رویی دور ریخته شد و این چرخه سه بار ادامه یافت. پس از مراحل فوق، خاک‌ها هواخشک شدند.

راندمان حذف ماده آلی با رابطه ۱ محاسبه شد:

$$\text{رابطه ۱)} \quad a = \left[\frac{(a-b)}{a} \right] \times 100 \quad (\%)$$

a کربن آلی خاک‌ها قبل از تیمار با هیپوکلریت سدیم و b کربن آلی خاک‌ها بعد از تیمار با هیپوکلریت سدیم، اندازه‌گیری شده با روش دی کرومات پتاسیم، است (Nelson and Sommers, 1982).

آزمایش واجذب در ادامه آزمایش جذب در بالاترین غلظت اولیه فسفر (۱۰۰ میلی‌گرم فسفر در لیتر از منبع منوکلسیم فسفات خالص) انجام گرفت؛ به این ترتیب که ۱۵ میلی‌لیتر از محلول زلال رویی پی‌پت شد و ۱۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم اضافه شد. سپس، لوله‌ها تا رسیدن به زمان تعادل واجذب فسفر (بیست و چهار ساعت، حاصل از پیش آزمایش واجذب) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انکوباتور در ۱۲۰ دور رفت‌وبرگشت در دقیقه تکان داده شد. پس از آن به مدت پنج دقیقه در ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد و ۱۵ میلی‌لیتر از محلول زلال رویی پی‌پت شد و دوباره ۱۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم به لوله‌ها اضافه شد و مراحل فوق تا نه مرحله ادامه یافت. در نهایت، غلظت فسفر به روش (Murphy and Rilley, 1962) و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۷۲۰ نانومتر تعیین شد. مقدار فسفر اندازه‌گیری شده در این محلول‌ها مقدار فسفر واجذب شده از خاک در نظر گرفته شد. در این تحقیق، مقدار نگهداشت فسفر با رابطه ۲ محاسبه شد:

$$P_{ret} = (P_{ads} - P_{des}) \quad (\text{رابطه ۲})$$

منتشر شده در زمینه واجذب فسفر در غیاب ماده آلی این تحقیق انجام گرفت. اطلاعات منتشر شده در زمینه تأثیر ماده آلی بر ویژگی‌های واجذب فسفر در خاک‌های آهکی ایران کم است و در استان آذربایجان شرقی اصلاً وجود ندارد. هدف این پژوهش مطالعه تأثیر حذف ماده آلی بر ویژگی‌های واجذب و نگهداشت فسفر در تعدادی از خاک‌های آهکی این استان بود.

مواد و روش‌ها

دوازده نمونه خاک مرکب آهکی از عمق ۰ تا ۳۰ سانتی‌متری استان آذربایجان شرقی طوری انتخاب شدند که تا حد ممکن از دامنه نسبتاً وسیع ماده آلی، فسفر قابل استفاده، و بافت خاک برخوردار باشند. بافت خاک به روش هیدرومتری (Gee and Bauder, 1986)، pH در نسبت ۱:۲ خاک به آب مقطر (Thomas, 1996)، کربن آلی خاک به روش اکسایش تر (Nelson and Sommers, 1982)، درصد کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک (Allison and Moodie, 1965)، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در نسبت ۱:۲ خاک به آب مقطر (Rhoades, 1996)، فسفر قابل استفاده به روش اولسن توسط بی‌کربنات سدیم ۰/۵ مولار (Olsen and Sommer, 1982)، و کربنات کلسیم فعال به روش اگزالات آمونیوم (Leoppert and Suarez, 1996) اندازه‌گیری شد.

در پی آزمایش انجام شده، دامنه مناسب غلظت و زمان تعادل به دست آمد. ۲ گرم خاک (قبل و بعد از حذف ماده آلی) داخل لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد 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 لیتر از منبع منوکلسیم فسفات اضافه شد (دامنه غلظت اولیه پیش از آزمایش به دست آمد). برای متوقف کردن فعالیت میکروبی، به هر لوله سانتریفیوژ دو قطره تولوئن اضافه شد (Sakadevan and Bavor, 1998). لوله‌های سانتریفیوژ تا رسیدن به حالت تعادل (چهل و هشت ساعت) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انکوباتور در ۱۲۰ رفت‌وبرگشت در دقیقه تکان داده شد. سپس، در ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ و به منظور حصول اطمینان از زلال‌بودن محلول رویی از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شد (Sakadevan and Bavor, 1998) و غلظت فسفر در این محلول‌ها به روش آبی اسکوربیک اسید و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۷۲۰ نانومتر تعیین شد. تفاوت مقدار فسفر محلول اولیه و نهایی برابر مقدار فسفر جذب شده به وسیله خاک در نظر گرفته شد. ماده آلی خاک‌ها نیز به شرح زیر حذف شد (Siregar et al., 2004).

P_{ret} مقدار فسفر نگهداشت شده، P_{ads} مقدار فسفر جذب شده، و P_{des} مقدار فسفر واجذب شده به واحد میلی گرم در کیلوگرم خاک است.

برای تعیین ویژگی‌های نگهداشت فسفر از پنج مدل فروندلیچ، لنگمویر، تمکین، گانری، و دابینین-راداشکوویچ استفاده شد.

شکل ریاضی معادله فروندلیچ به صورت رابطه ۳ است:

$$q = K_F c^{1/n} \quad (\text{رابطه ۳})$$

q مقدار ماده جذب یا واجذب شونده در واحد وزن جذب کننده (میلی گرم فسفر در هر کیلوگرم خاک)، c غلظت تعادلی جذب یا واجذب شونده (میلی گرم بر لیتر)، و K_F و n دو ثابت تجربی است. شکل خطی این معادله به صورت رابطه ۴ است (Site, 2001; Foo and Hameed, 2010):

$$\text{Log}q = \log k_F + \frac{1}{n} \text{Log}c \quad (\text{رابطه ۴})$$

شکل متداول معادله لنگمویر به صورت رابطه ۵ است:

$$q = \frac{K_L cb}{1 + K_L c} \quad (\text{رابطه ۵})$$

c و q همان مفاهیم قبلی، K_L ضریب ثابتی است که به قدرت جذب یا واجذب مربوط می‌شود، و b یا q_{max} حداکثر مقدار جذب یا واجذب شونده است. شکل خطی این معادله به صورت رابطه ۶ است:

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{K_L b} + \frac{c}{b} \quad (\text{رابطه ۶})$$

با استفاده از معادله لنگمویر حداکثر ظرفیت بافری (MBC)^۱، که حاصل ضرب حداکثر واجذب و ثابت متناسب با انرژی پیوند است، محاسبه شد (Holford, 1979).

همدمای تمکین به کمک رابطه ۷ مشخص می‌شود:

$$q = K_1 + K_2 \text{Lnc} \quad (\text{رابطه ۷})$$

c و q همان مفاهیم قبلی و K_1 و K_2 ثابت‌های معادله تمکین‌اند که با برازش مدل مربوطه بر داده‌های جذب فسفر تعیین شدند.

معادله ون‌های، که در آن جذب یا واجذب عنصر به منزله تابعی از غلظت تعادلی آن در محلول رسم می‌شود، به صورت رابطه ۸ است:

$$q = m + n\sqrt{c} \quad (\text{رابطه ۸})$$

معادله گانری برای مطالعه واجذب فسفر به شکل رابطه ۹

پیشنهاد می‌شود:

$$q = K_1 + K_2 c + K_3 c^{1/2} \quad (\text{رابطه ۹})$$

c و q همان مفاهیم قبلی و K_1 ، K_2 ، و K_3 همگی ضرایب تجربی‌اند.

شکل ریاضی مدل دابینین-راداشکوویچ به صورت رابطه ۱۰ است (EPA, 1999):

$$\text{Ln}q = \text{Ln}q_m - K \varepsilon^2 \quad (\text{رابطه ۱۰})$$

K و q_m به ترتیب حداکثر ظرفیت نگهداشت تئوری^۲ و ثابت وابسته به انرژی نگهداشت است و در آن ε عبارت است از پتانسیل پلانی^۳ است و با رابطه ۱۱ مشخص می‌شود:

$$\varepsilon = RT \text{Ln} \left(1 + \frac{1}{c} \right) \quad (\text{رابطه ۱۱})$$

R ثابت عمومی گازها (۸۳۱۴ J/mol °K) و T دما (°K) است. بر اساس رابطه ۱۰ می‌توان انرژی آزاد واجذب فسفر را به وسیله جاذب، با رابطه ۱۲، تعیین کرد:

$$E = (2K)^{-1/2} \quad (\text{رابطه ۱۲})$$

E عبارت است از تغییر انرژی آزاد یک مول از یون وقتی به سطح جاذب (خاک) منتقل می‌شود. مقادیر E در پیش‌بینی نوع نگهداشت در محیط‌ها یا اجزای خالص جذب کننده استفاده می‌شود؛ طوری که مقادیر کمتر از ۸ نشان‌دهنده نگهداشت فیزیکی و مقادیر بین ۸ تا ۱۶ نشان‌دهنده نگهداشت شیمیایی به‌ویژه تبادل لیگاندی است (Chabani et al., 2007). برای به‌دست‌آوردن پارامترهای این معادلات از روش رگرسیون خطی استفاده شد.

مقدار فسفر نگهداشت شده در غلظت ۰/۲ میلی گرم در لیتر به منزله نیاز استاندارد فسفر $P_{0.2}$ (SPR)^۴ خاک‌ها پذیرفته شده است (Fox and Kamprath, 1970). با استفاده از معادلات یادشده، مقدار فسفر جذب شده در غلظت ۰/۲ میلی گرم در لیتر به منزله نیاز استاندارد محاسبه شد؛ اگرچه Mehadi et al (1990) مقادیر ۰/۳۱ و ۰/۴۵ میلی گرم فسفر بر لیتر را غلظت مناسب فسفر به منظور رشد بهینه گندم گزارش کرده‌اند. همچنین Sepeher and Samadi (2012) مقادیر ۰/۴ میلی گرم فسفر بر لیتر را در خاک‌های استان آذربایجان غربی برای رشد بهینه گندم گزارش کردند. البته این احتمال می‌رود که برای سایر محصولات کشاورزی، مثل ذرت که گیاهی پرنیاز است، نیاز استاندارد فرق کند.

در این مطالعه خطای معیار تخمین با رابطه ۱۳ محاسبه شد:

2. Maximum theoretical retention capacity

3. Polanyi potential

4. Standard P requirement

1. Maximum buffering capacity

هم‌دماهای نگه‌داشت و جذب است. $1/n_{ret}$ و $1/n_{ads}$ توان معادله فروندلیچ به ترتیب برای

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum (q_t - q_t^*)^2}{n-2}} \quad \text{(رابطه ۱۳)}$$

q_t مقدار واجذب اندازه‌گیری شده در زمان t ، q_t^* مقدار واجذب پیش‌بینی شده در زمان t به کمک معادله، و n تعداد اندازه‌گیری‌هاست. همچنین، ضریب تغییرات در این تحقیق جهت نمایش میزان دامنه تغییرات صفات از تقسیم انحراف معیار بر میانگین ضرب در ۱۰۰ به دست آمد.

محاسبه شاخص پسماند: در این تحقیق شاخص پسماند با رابطه ۱۴ محاسبه شد (Cox et al., 1997):

$$HI = ((1/n_{ret}) / (1/n_{ads})) \times 100 \quad \text{(رابطه ۱۴)}$$

یافته‌ها و بحث

نتایج تجزیه ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های استفاده شده در جدول ۱ می‌آید. ماده آلی خاک‌های مطالعه شده بین ۰٫۲۷ تا ۳٫۲۹ با میانگین ۱٫۸۱ درصد و با ضریب تغییرات ۶۱ درصد بود. استخراج فسفر به روش اولسن در این خاک‌ها نشان داد مقدار این پارامتر در دامنه ۳٫۷ تا ۱۹٫۵ با میانگین ۸٫۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم و ضریب تغییرات ۴۶٫۶ درصد است.

جدول ۱. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مطالعه شده

Olsen - P	EC 1:2*	pH*	ACCE	CCE	Clay	Silt	Sand	OM	شماره خاک
(mg/kg soil)	dS/m		g/kg						
۱۹٫۵	۴٫۰۴	۷٫۹	۵۹	۱۶۲	۴۱۱	۳۴۴	۲۴۵	۲٫۷۵	۱
۴٫۹	۱٫۸۶	۸٫۴	۳۶	۱۸۴	۱۶۹	۲۲۰	۶۱۱	۲٫۷	۲
۹٫۷	۲٫۴۷	۷٫۶	۲۹	۸۷	۱۷۴	۱۵۶	۶۷۰	۹٫۶	۳
۹٫۲	۲٫۷۰	۷٫۶	۱۵	۷۰	۲۵۵	۲۶۵	۴۸۰	۹٫۷	۴
۱۱٫۸	۱٫۳۴	۸٫۰	۱۵	۲۳۵	۲۹۰	۲۶۶	۴۴۴	۳۱٫۷	۵
۵٫۶	۱٫۵۸	۸٫۳	۲۹	۳۰۰	۱۲۵	۲۵۶	۶۱۹	۳٫۷	۶
۸٫۰	۱٫۷۹	۸٫۰	۳۷	۲۵۵	۴۱۹	۳۷۶	۲۰۵	۱۱٫۸	۷
۶٫۵	۱٫۹۴	۸٫۰	۱۰۸	۳۵۰	۳۹۷	۴۱۲	۱۹۲	۲۸٫۱	۸
۹٫۸	۲٫۲۵	۸٫۳	۲۴	۲۷۰	۱۶۹	۲۹۷	۵۳۵	۲۳٫۷	۹
۷٫۲	۱٫۰۰	۷٫۷	۹۳	۳۳۰	۳۹۲	۳۲۹	۲۷۹	۱۹٫۶	۱۰
۳٫۷	۱٫۵۱	۸٫۲	۶۱	۳۱۵	۲۵۱	۲۵۷	۴۹۲	۱۵٫۸	۱۱
۱۱٫۲	۲٫۷۱	۸٫۱	۸۶	۱۷۱	۳۸۲	۴۳۲	۱۸۶	۳۲٫۹	۱۲
۳٫۷	۱٫۰۰	۷٫۶	۱۵	۷۰	۱۲۵	۱۵۶	۱۸۶	۲٫۷	کمترین
۱۹٫۵	۴٫۰۰	۸٫۴	۱۰۸	۳۵۰	۴۱۹	۴۳۲	۶۷۰	۳۲٫۹	بیشترین
۸٫۹	۲٫۱۰	۸٫۰	۴۹	۲۲۷	۲۸۵	۳۰۱	۴۱۳	۱۸٫۱	میانگین
۴۶٫۶	۳۸٫۱۰	۳٫۲	۶۴	۴۱	۳۹	۲۷	۴۴	۶۲	ضریب تغییرات (%)

* در عصاره ۱ به ۲ خاک و آب

ACCE, CCE, OM به ترتیب ماده آلی و کربنات کلسیم معادل و فعال است.

کرده و در هیچ‌یک از خاک‌ها این حذف به ۱۰۰ درصد نرسیده است.

Mikutta et al. (2005) عواملی از قبیل کمیت و ماهیت کربنات‌ها، ترکیبات آلی مقاوم، و محافظت مواد آلی توسط سطوح ذرات خاک را مسئول حذف ناقص کربن آلی از خاک‌ها

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

نتایج راندمان حذف مواد آلی خاک‌ها در جدول ۲ می‌آید. همان‌طور که مشاهده می‌شود، محلول هیپوکلریت سدیم به طور میانگین ۸۹ درصد مواد آلی را از خاک‌های مطالعه شده حذف

مکان‌های جذبی باشد. احتمال دارد حذف ماده آلی باعث ازبین‌رفتن پوشش‌های ماده آلی شود که دهانه رس‌ها را مسدود می‌کنند.

شاخص پسماند

مطابق شکل ۱ و جدول ۳، بعد از حذف ماده آلی واجذب فسفر کاهش می‌یابد. Havlin *et al.* (2004) گزارش کردند مواد آلی با ایجاد پوشش محافظ در سطح ذرات سزکویی اکسید ظرفیت تثبیت‌کنندگی این ذرات را کاهش می‌دهند. Vega *et al.* (2009) گزارش کردند واکنش‌های جذب و واجذب اغلب به طور کامل برگشت‌پذیر نیستند که به عنوان پسماند یا هیسترسیس شناخته می‌شوند. در این آزمایش نیز هم‌دمای نگه‌داشت در همه خاک‌ها، به دلیل وجود هیسترسیس، بر هم‌دمای جذب منطبق نشد. محققان بر این باورند که ظرفیت بافری خاک مربوط به هم‌دمای نگه‌داشت معتبرتر از هم‌دمای جذب است (Fox, 1981). از دلایل ارائه‌شده برای پدیده پسماند می‌توان به شرایط آزمایشگاهی، نظیر عدم برقراری تعادل واقعی در آزمایش جذب و دگرگونی‌های شیمیایی و میکروبی که در خلال آزمایش اتفاق می‌افتد، اشاره کرد (Sparks, 1989). در این تحقیق در خاک ۲، شاید به دلیل کمی مقدار ماده آلی (۰/۲۷٪)، فسفر با پیوندهای قوی‌تری جذب خاک شد. در نتیجه، طبق رابطه ۱۲، شدت جذب بیشتر و مخرج کسر کمتر شده و شاخص پسماند افزایش یافته است.

McGechan and Lewis (2002) گزارش کردند واکنش‌های واجذب کند و برگشت‌ناپذیرند.

مطابق جدول ۳ و شکل ۲ درصد واجذب بعد از حذف ماده آلی کاهش می‌یابد؛ یعنی فسفر بعد از حذف ماده آلی به‌شدت جذب خاک می‌شود. همچنین کاهش شاخص پسماند بعد از حذف ماده آلی نشان‌دهنده برگشت‌ناپذیری فسفر جذب‌شده است که احتمالاً می‌تواند به دلیل افزایش سهم جذب شیمیایی فسفات باشد.

برازش مدل فروندلیچ به داده‌های نگه‌داشت فسفر

مطابق شکل ۳ و جدول ۴، مدل فروندلیچ توصیفی مناسب از داده‌های نگه‌داشت فسفر ارائه داد. پارامتر n این معادله در خاک‌های مطالعه‌شده قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۲/۴۴ تا ۹/۶۳ با میانگین ۶/۴۴ بود. بعد از حذف ماده آلی پارامتر n در دامنه ۴/۶ تا ۱۸/۶ با متوسط ۱۲/۴ محاسبه شد. ضریب K در معادله فروندلیچ در دامنه ۱۵۳/۴ تا ۵۰۰/۰ با متوسط ۳۱۴/۲ لیتر در کیلوگرم به دست آمد. بیشترین مقدار این ضریب در خاک ۱۰ با بیشترین کرنات کلسیم معادل حاصل شد. ضریب

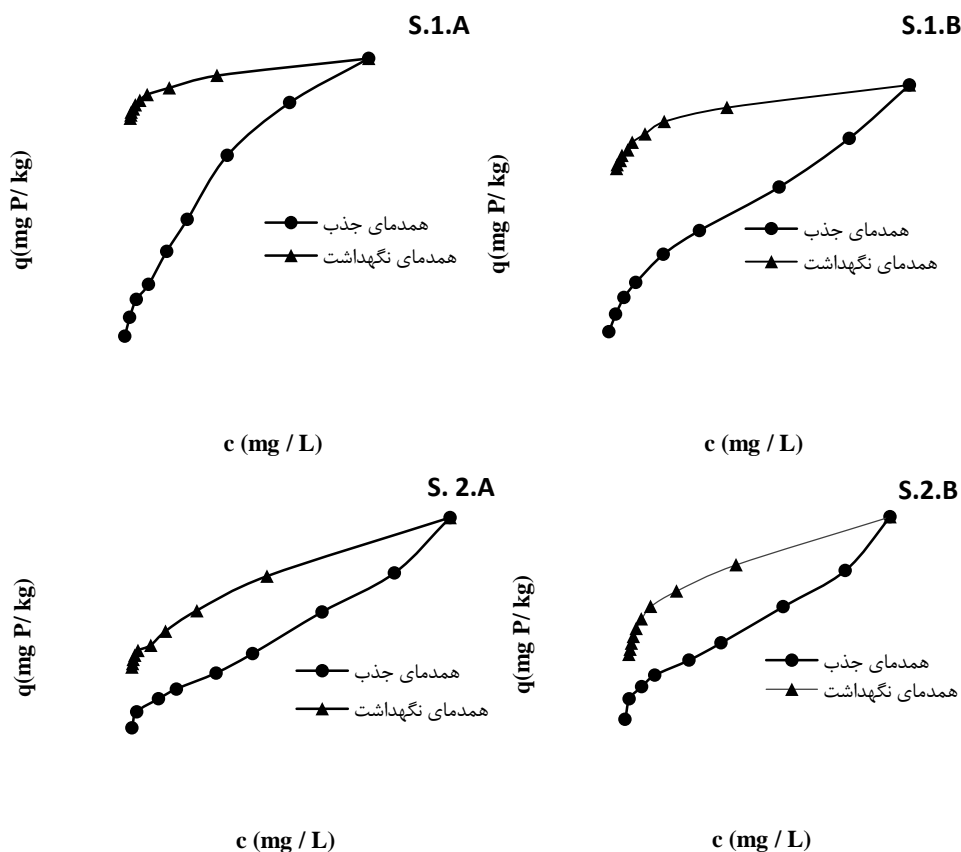
گزارش کردند. Kaiser and Guggenberger (2003) اعلام کردند گروه‌های عاملی موجود در مواد آلی از طریق اتصال چنددندانه به سطوح کانی‌های خاک در مقابل تخریب شیمیایی محافظت می‌شوند. Filip *et al.* (2008) گزارش کردند کانی‌های رسی از مواد آلی در برابر تخریب محافظت می‌کنند. گزارش شده است هیپوکلریت سدیم ترجیحاً مواد آلی لبایل را حذف می‌کند؛ بدون اینکه تأثیر قابل توجهی بر مواد معدنی بلورین بگذارد (Zimmermann *et al.*, 2007). Ingrid *et al.* (2009) نشان دادند استفاده از هیپوکلریت سدیم به منظور اکسایش مواد آلی ۱۹ تا ۶۲ درصد کربن خاک را حذف می‌کند و کارایی حذف به طور متوسط ۴۱ درصد است. Zimmermann *et al.* (2007) گزارش کردند استفاده از هیپوکلریت سدیم ۶ درصد در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس ۶۳ تا ۹۱ درصد کربن بخش رس و سیلت خاک را حذف می‌کند. Marzadori *et al.* (1991) کارایی حذف کربن آلی را با استفاده از هیپوکلریت سدیم ۷ درصد در دمای ۸۰ درجه سلسیوس ۸۸ تا ۹۴ 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.

جدول ۲. راندمان حذف مواد آلی خاک‌ها با استفاده از هیپوکلریت سدیم

راندمان حذف (%)	ماده آلی (%)		
	قبل از حذف	بعد از حذف	
کمترین	۰/۲۷	۰/۰۵	۷۱/۴۲
بیشترین	۳/۲۹	۰/۳۰	۹۷/۱۶
میانگین	۱/۸۱	۰/۱۱	۸۹/۱۳

هم‌دمای نگه‌داشت فسفر

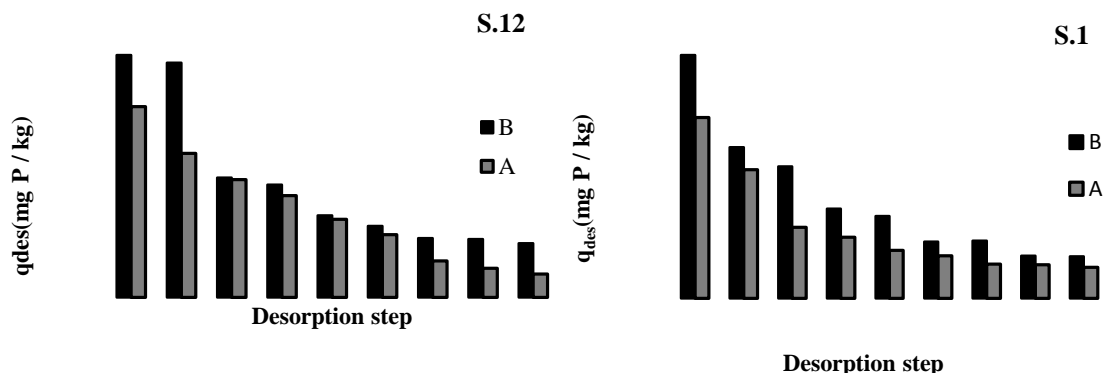
نمودار جذب و نگه‌داشت فسفر در مقابل غلظت تعادلی برای دو خاک مطالعه‌شده، قبل و بعد از حذف ماده آلی، در شکل ۱ می‌آید. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در غلظت‌های پایین روند جذب سطحی و مقدار آن تقریباً مشابه است؛ ولی با افزایش غلظت تعادلی فسفر تفاوت بیشتری در میزان جذب در نمونه‌های خاک دیده می‌شود که می‌توان دلیل آن را تفاوت در حداکثر میزان جذب سطحی در نمونه‌ها یا تفاوت در انرژی جذب دانست. در این تحقیق، بعد از حذف ماده آلی، واجذب فسفر کاهش شدیدی نشان داد. در شکل ۱ ملاحظه می‌شود بعد از حذف ماده آلی جذب فسفر افزایش یافته است. این تأثیر می‌تواند به دلیل نقش مواد آلی در بلوکه‌کردن سطوح معدنی جذب‌کننده فسفات یا رقابت آنیون‌های آلی با فسفات برای



شکل ۱. همدمای جذب و نگهداشت فسفر قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی در دو خاک مطالعه‌شده

جدول ۳. پارامترهای شاخص پسماند (HI) و درصد واجذب فسفر در خاک‌های مطالعه‌شده قبل و بعد از حذف ماده آلی

بعد از حذف ماده آلی %		قبل از حذف ماده آلی %		شماره خاک
Desorption	HI	desorption	HI	
۲۰٫۱	۱۰٫۲	۳۱٫۴	۲۰٫۳	۱
۶۱٫۴	۴۲٫۷	۶۴٫۱	۴۴٫۳	۲
۲۱٫۶	۸٫۳	۳۲٫۶	۱۴٫۰	۳
۳۱٫۰	۱۷٫۲	۴۹٫۰	۵۰٫۶	۴
۲۷٫۲	۱۳٫۸	۴۵٫۶	۳۶٫۴	۵
۲۶٫۲	۱۱٫۹۲۱	۳۴٫۹	۱۶٫۱	۶
۳۶٫۸	۳۳٫۳	۴۴٫۴	۴۰٫۲	۷
۲۹٫۷	۲۲٫۲	۴۳٫۴	۳۷٫۵	۸
۲۸٫۱	۱۵٫۳	۳۸٫۵	۱۷٫۷	۹
۱۶٫۶	۱۰٫۸	۲۹٫۷	۲۳٫۲	۱۰
۲۳٫۸	۱۴٫۹	۳۵٫۵	۲۹٫۱	۱۱
۲۴٫۸	۱۶٫۴	۳۷٫۰	۲۷٫۰	۱۲
۱۶٫۶	۸٫۳	۲۹٫۷	۱۴٫۰	کمترین
۶۱٫۴	۳۳٫۳	۶۴٫۱	۴۴٫۳	بیشترین
۲۸٫۹	۱۸٫۱	۴۰٫۵	۲۹٫۷	میانگین



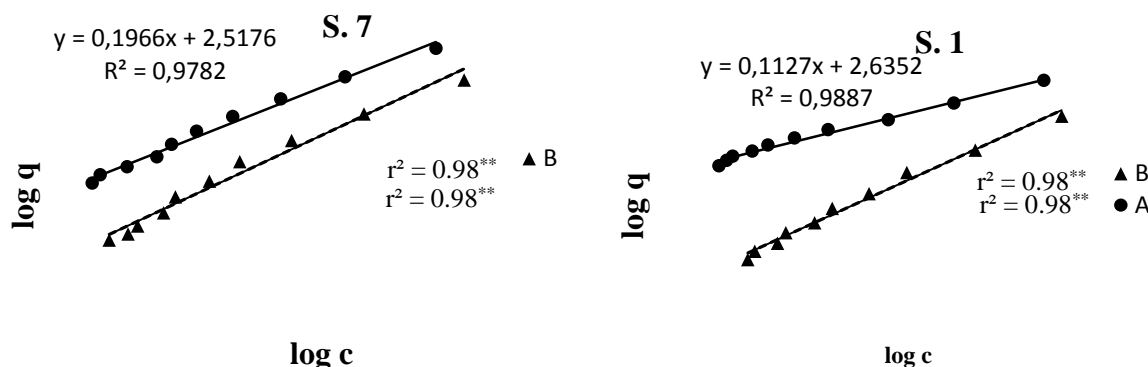
شکل ۲. مقادیر فسفر واجذبی در هر مرحله از فرایند واجذب قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی در دو خاک مطالعه شده

بیشترین نیاز استاندارد محاسبه شده در خاک ۱۰ و کمترین آن در خاک ۲ بود. نیاز استاندارد فسفر ($P_{0.2}$) بعد از حذف ماده آلی در دامنه ۱۱۷/۸ تا ۶۰۴/۶ با میانگین ۳۷۴/۱ میلی گرم در کیلوگرم به دست آمد. باز هم بیشترین نیاز استاندارد محاسبه شده در خاک ۱۰ و کمترین آن در خاک ۲ بود. خاک ۲ به دلیل درصد شن بیشتر $P_{0.2}$ کمتر و خاک ۱۰ احتمالاً به دلیل داشتن بیشترین کربنات کلسیم معادل و مقدار نسبتاً زیاد رس بیشترین $P_{0.2}$ را بین خاک‌های مطالعه شده داشتند. معادله فروندلیچ به دلیل ضریب تبیین (r^2) بالاتر و خطای معیار تخمین (SE) پایین تر توصیف مناسبی از داده‌های نگاهداشت فسفر داشت و مقایسه ضرایب تبیین (r^2) نشان داد تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین ضرایب تبیین در خاک‌های مطالعه شده، با حذف و بدون حذف مواد آلی، وجود ندارد (جدول ۴). بعد از حذف مواد آلی ضریب K محاسبه شده از داده‌های نگاهداشت فسفر حدود ۳۷ درصد افزایش نشان داد؛ ولی این افزایش برای ضریب n فروندلیچ فقط حدود ۶ درصد بود. بنابراین، تغییرات K بیشتر از n بود.

شکل ۳ برآزش مدل فروندلیچ به داده‌های نگاهداشت فسفر را قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی در دو خاک ۱ و ۷ نشان می‌دهد.

K بعد از حذف ماده آلی در دامنه ۱۶۷/۱ تا ۶۵۹/۱ با متوسط ۴۲۹/۶ لیتر در کیلوگرم به دست آمد. معادلات جذب در خاک و به‌ویژه معادله فروندلیچ تجربی‌اند و ضرایب تفسیر فیزیکی ندارند. اما برخی محققان بر این باورند که n فروندلیچ نشان‌دهنده شدت جذب و K نشان‌دهنده انرژی پیوندی است (Sparks, 1989). شاید با فرض پذیرش تفسیرهای فوق از دو ضریب معادله فروندلیچ نتیجه مشاهده شده را بتوان این‌گونه تفسیر کرد که در این تحقیق، بعد از حذف ماده آلی، جذب فسفر افزایش می‌یابد و در نتیجه شدت جذب (n) و انرژی پیوندی (K) بالا می‌رود. این تأثیر می‌تواند به واسطه نقش مواد آلی در بلوکه کردن سطوح معدنی جذب‌کننده فسفات یا رقابت آنیون‌های آلی با فسفات برای مکان‌های جذبی باشد. احتمال دارد حذف ماده آلی باعث از بین رفتن پوشش‌های ماده آلی شود که دهانه رس‌ها را مسدود می‌کند و در نتیجه فسفر با انرژی بیشتری جذب سطوح خاک می‌شود و به افزایش این دو شاخص می‌انجامد.

نیاز استاندارد محاسبه شده با معادله فروندلیچ ($P_{0.2}$) قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۱۰۷/۳ تا ۴۱۰/۸ با میانگین ۲۴۰/۴ میلی گرم در کیلوگرم حاصل شد. مقدار این شاخص تحت تأثیر بافت، کمیت، و کیفیت کربنات کلسیم معادل و ظرفیت بافری خاک است (Shariatmadari and Shirvani,)



شکل ۳. برآزش مدل فروندلیچ به داده‌های نگاهداشت فسفر در دو خاک ۱ و ۷ قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

جدول ۴. ثابت‌های مدل فروندلیچ برازش‌یافته به داده‌های نگاهداشت فسفر قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

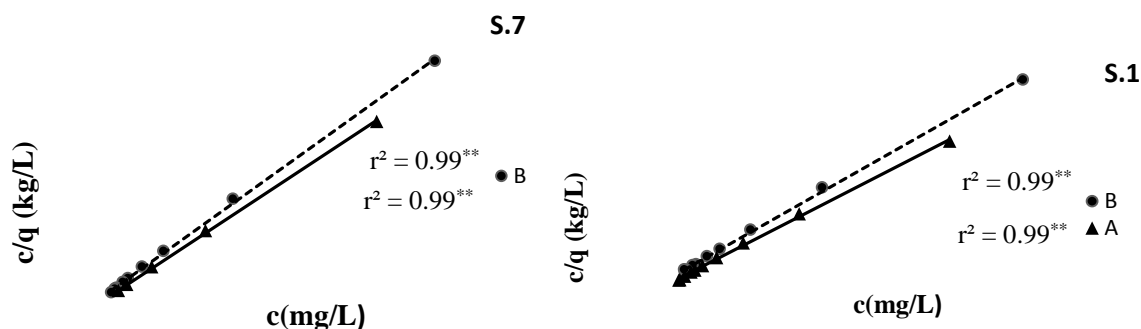
شماره خاک	P _{0.2} (mg kg ⁻¹)			n _F			K _F (L kg ⁻¹)		
	(+) %	A	B	(+) %	A	B	(+) % *	A	B
۱	+۴۳	۵۱۵٫۳	۳۵۹٫۹	+۸۳	۱۶٫۲	۸٫۸	+۳۲	۵۶۸٫۸	۴۳۱٫۵
۲	+۱۰	۱۱۷٫۸	۱۰۷٫۳	+۲	۴٫۶	۴٫۵	+۹	۱۶۷٫۱	۱۵۳٫۴
۳	+۱۳۰	۳۳۰٫۵	۱۴۳٫۸	+۶۵۸	۱۸٫۵	۲٫۴	+۳۰	۳۶۰٫۵	۲۷۷٫۹
۴	+۱۶۲	۳۰۸٫۴	۱۱۷٫۷	+۱۹۰	۱۱٫۴	۳٫۹	+۱۰۰	۳۵۴٫۸	۱۷۷٫۰
۵	+۹۲	۴۳۱٫۷	۲۲۵٫۱	+۱۳۱	۱۳٫۰	۵٫۶	+۶۳	۴۸۸٫۶	۲۹۹٫۹
۶	+۳۴	۲۹۰٫۰	۲۱۶٫۹	+۴۶	۱۴٫۱	۹٫۶	+۲۷	۳۲۵٫۰	۲۵۶٫۴
۷	+۳۸	۳۱۷٫۸	۲۳۰٫۱	+۲۳	۵٫۹	۴٫۸	+۳۰	۴۱۵٫۹	۳۲۰٫۶
۸	+۵۸	۳۹۵٫۸	۲۴۹٫۹	+۶۹	۸٫۷	۵٫۲	+۳۹	۴۷۵٫۳	۳۴۰٫۴
۹	+۳۲	۲۸۰٫۹	۲۱۱٫۵	+۳۸	۱۳٫۳	۹٫۶	+۲۶	۳۱۶٫۹	۲۵۰٫۰
۱۰	+۴۷	۶۰۴٫۶	۴۱۰٫۸	+۱۲۷	۱۸٫۶	۸٫۱	+۳۲	۶۵۹٫۱	۵۰۰٫۰
۱۱	+۴۰	۴۴۴٫۱	۳۱۶٫۱	+۶۵	۱۲٫۱	۷٫۳	+۲۹	۵۰۶٫۹	۳۹۳٫۵
۱۲	+۵۳	۴۵۲٫۱۴۸	۲۹۵٫۲	+۶۹	۱۲٫۱	۷٫۱	+۳۹	۵۱۶٫۴	۳۶۹٫۸
میانگین	+۵۵	۳۷۴٫۱	۲۴۰٫۴	+۹۳	۱۲٫۴	۶٫۴	+۳۸	۴۲۹٫۶	۳۱۴٫۲

* درصد افزایش ثابت معادله فروندلیچ (+)

پارامتر در خاک‌های تیمار شده مربوط به خاک ۱۰ و کمترین مقدار از آن مربوط به خاک ۲ بود. P_{0.2} محاسبه شده با داده‌های نگاهداشت فسفر قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۲۰/۳ تا ۱۳۵/۵ با میانگین ۷۳/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود که بیشترین مقدار این پارامتر مربوط به خاک ۱۰ و کمترین مقدار آن مربوط به خاک ۲ بود. P_{0.2} بعد از حذف ماده آلی در دامنه ۲۴/۱ تا ۳۳۲/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم با میانگین ۱۵۸/۹ تغییر کرد که نسبت به شرایط قبل از حذف بیش از دو برابر افزایش نشان داد. بیشترین مقدار این پارامتر در خاک‌های تیمار شده مربوط به خاک ۱۰ و کمترین مقدار آن مربوط به خاک ۲ بود. مقدار حداکثر ظرفیت بافری (MBC) در شرایط قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۱۰۶/۸ تا ۸۲۵/۷ با میانگین ۴۱۹/۳ لیتر بر کیلوگرم قرار داشت که بیشترین مقدار این پارامتر مربوط به خاک ۱۰ با بیشترین انرژی نگاهداشت فسفر و کمترین مقدار آن مربوط به خاک ۲ با کمترین انرژی نگاهداشت بود. پارامتر MBC بعد از حذف ماده آلی در دامنه ۱۲۷/۳ تا ۲۸۷۳/۲ لیتر بر کیلوگرم با میانگین ۱۰۹۷/۷ تغییر کرد که نسبت به شرایط قبل از آن بیش از سه برابر افزایش داشت. بیشترین مقدار این پارامتر بعد از حذف ماده آلی مربوط به خاک ۱۰ با حداکثر مقدار انرژی نگاهداشت و کمترین مقدار آن مربوط به خاک ۲ با کمترین مقدار انرژی نگاهداشت بود.

برازش مدل لنگمویر به داده‌های نگاهداشت فسفر

این مدل به خوبی بر داده‌های نگاهداشت فسفر تطبیق یافت و خطای سیستماتیک یا نظام‌مند دیده نشد (شکل ۴). پارامترهای معادله لنگمویر قبل و بعد از حذف ماده آلی تغییرات زیادی داشتند (جدول ۵). حداکثر نگاهداشت فسفر (b) بعد از حذف ماده آلی در دامنه ۳۹۲/۱ تا ۷۵۷/۵ با میانگین ۵۶۰/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود که نسبت به شرایط قبل از حذف ۷/۴ درصد افزایش نشان داد. بیشترین مقدار این پارامتر مربوط به خاک ۱۰ با بیشترین مقدار کربنات کلسیم و کمترین مقدار آن مربوط به خاک ۳ با مقدار کربنات کلسیم کمتر و درصد شن بیشتر بود. پارامتر b بعد از حذف ماده آلی در دامنه ۴۴۴/۴ تا ۷۸۷/۴ با میانگین ۶۰۲/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد که باز هم بیشترین مقدار آن در خاک ۱۰ و کمترین مقدار آن در خاک ۳ بود. پارامتر وابسته به انرژی پیوند (K_L) قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۰/۲۵ تا ۱/۳۲ با میانگین ۰/۷۵ لیتر بر میلی‌گرم به دست آمد که بیشترین مقدار این پارامتر مربوط به خاک ۳ و کمترین مقدار از آن مربوط به خاک ۲ بود. پارامتر K_L بعد از حذف ماده آلی در دامنه ۰/۲۷ تا ۳/۶۴ لیتر بر کیلوگرم با میانگین ۱/۷۹ به دست آمد که نسبت به شرایط قبل از حذف ماده آلی بیش از دو برابر افزایش داشت. بیشترین مقدار این



شکل ۴. برازش مدل لنگمویر به داده‌های نگه‌داشت فسفر قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

جدول ۵. ثابت‌های مدل لنگمویر برازش‌یافته به داده‌های نگه‌داشت فسفر قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

شماره خاک	MBC(L kg ⁻¹)		(+) %	P _{0.2} (mg kg ⁻¹)		(+) %	K(L mg ⁻¹)		(+) %	b(mg kg ⁻¹)		شماره خاک
	A	B		A	B		A	B		A	B	
۱	۱۸۶۵٫۴	۷۰۹٫۰	+۱۰۹	۲۴۳٫۸	۱۱۶٫۳	+۱۴۲	۲٫۶۴	۱٫۰۹	+۸	۷۰۴٫۲	۶۴۹٫۳	۱
۲	۱۲۷٫۳	۱۰۶٫۸	+۱۹	۲۴٫۱	۲۰٫۳	+۹	۰٫۲۷	۰٫۲۵	+۹	۴۶۶٫۶	۴۲۷٫۳	۲
۳	۱۲۸۱٫۳	۵۲۹٫۰	+۹۴	۱۶۲٫۵	۸۳٫۶	+۱۱۷	۲٫۸۸	۱٫۳۲	+۱۱	۴۴۴٫۴	۳۹۸٫۴	۳
۴	۶۴۰٫۶	۱۶۱٫۱	+۲۳۹	۱۰۲٫۳	۳۰٫۱	+۲۷۱	۱٫۲۶	۰٫۳۴	+۷	۵۰۷٫۶	۴۷۳٫۹	۴
۵	۹۸۴٫۷	۲۹۴٫۰	+۱۸۳	۱۵۱٫۸	۵۳٫۵	+۲۰۲	۱٫۴۸	۰٫۴۹	+۱۱	۶۶۳٫۵	۵۹۸٫۸	۵
۶	۸۶۱٫۷	۳۸۱٫۵	+۹۱	۱۲۲٫۶	۶۴٫۱	+۱۱۳	۲٫۰۲	۰٫۹۵	+۶	۴۲۵٫۵	۴۰۱٫۶	۶
۷	۴۹۵٫۵	۳۱۱٫۴	+۵۳	۸۷٫۴	۵۷٫۰	+۴۴	۰٫۶۶	۰٫۴۶	+۱۰	۷۴۶٫۲	۶۷۵٫۶	۷
۸	۸۱۳٫۶	۳۳۵٫۱	+۱۱۶	۱۳۲٫۱	۶۱٫۰۹	+۱۳۸	۱٫۱۵	۰٫۴۸	+۲	۷۰۳٫۲	۶۸۹٫۶	۸
۹	۷۵۱٫۴	۳۵۵٫۶	+۸۴	۱۱۱٫۰	۶۰٫۲	+۹۵	۱٫۷۶	۰٫۹۰	+۸	۴۲۵٫۵	۳۹۲٫۱	۹
۱۰	۲۸۷۳٫۲	۸۲۵٫۷	+۱۴۵	۳۳۲٫۲	۱۳۵٫۵	+۲۳۵	۳٫۶۴	۱٫۰۹	+۴	۷۸۷٫۴	۷۵۷٫۵	۱۰
۱۱	۱۳۱۲٫۲	۵۳۷٫۴	+۱۰۴	۱۸۸٫۲	۹۲٫۱	+۱۳۶	۱٫۹۷	۰٫۸۳	+۳	۶۶۵٫۷	۶۴۵٫۱	۱۱
۱۲	۱۰۷۹٫۵	۴۲۰٫۹	+۱۱۱	۱۷۶٫۵	۸۳٫۵	+۱۱۹	۱٫۷۰	۰٫۷۷	+۱۲	۶۹۴٫۴	۶۲۱٫۱	۱۲
میانگین	۱۰۹۷٫۷	۴۱۹٫۲	+۱۱۷	۱۵۸٫۹	۷۳٫۱	+۱۳۸	۱٫۷۹	۰٫۷۵	+۷	۶۰۲٫۸	۵۶۰٫۸	

(+) % افزایش

در دامنه ۱۴۶٫۰ تا ۶۶۰٫۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم با میانگین ۴۲۵٫۶ تغییر کرد که نسبت به شرایط قبل از حذف ماده آلی ۴۰ درصد افزایش یافت. مقدار K₂ در خاک‌های مطالعه‌شده قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۲۸٫۶ تا ۱۰۰٫۵ با میانگین ۶۴٫۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم قرار داشت.

برازش مدل ون‌های به داده‌های نگه‌داشت فسفر

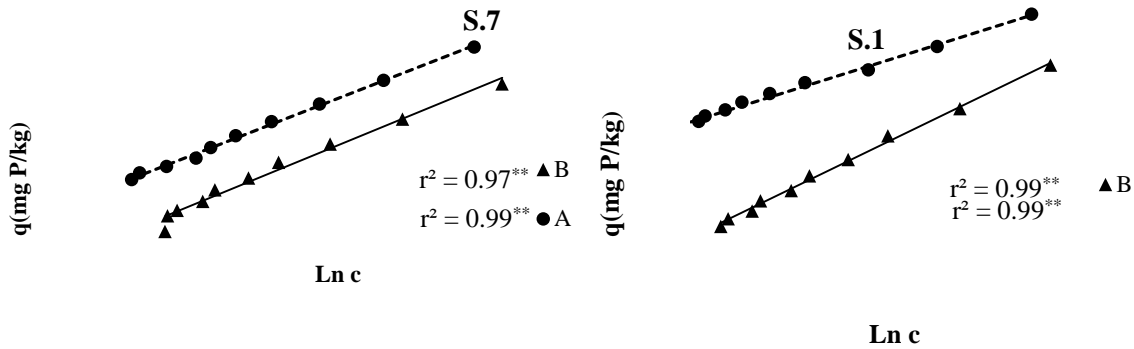
برازش مدل ون‌های به داده‌های نگه‌داشت فسفر نشان داد خطای سیستماتیک یا نظام‌مند وجود دارد و فرض اساسی

برازش مدل تمکین به داده‌های نگه‌داشت فسفر

مدل تمکین نیز به داده‌های نگه‌داشت فسفر برازش خوبی نشان داد (شکل ۵ و جدول ۹). مطابق جدول ۶، مقدار ثابت K₁ این معادله قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۱۴۳٫۸ تا ۴۹۲٫۱ با میانگین ۳۰۳٫۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم قرار داشت. بیشترین مقدار این پارامتر مربوط به خاک ۱۰ با بیشترین درصد کربنات کلسیم و کمترین مقدار آن مربوط به خاک ۲ با مقدار رس و فسفر قابل استفاده کمتر بود. پارامتر K₁ بعد از حذف ماده آلی

غلظت‌های پایین هم خطای سیستماتیک مشاهده می‌شود. بنابراین، عدم برازش مدل ون‌های به داده‌های نگاه‌داشت فسفر گزارش می‌شود.

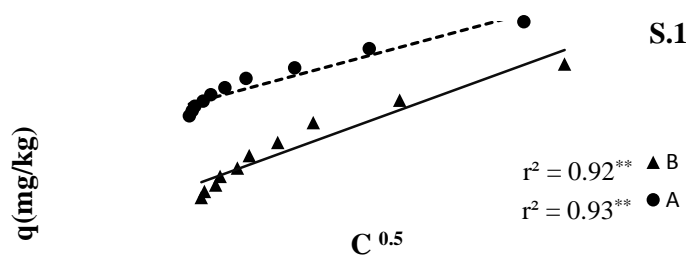
رگرسیون یعنی توزیع تصادفی داده‌ها حول خط رگرسیون صادق نیست (تقسیم داده‌ها به دو قسمت در اطراف خط رگرسیون و افتادگی در دو انتهای خط مذکور از نشانه‌های بارز خطای سیستماتیک است) (شکل ۶). در این مدل حتی در



شکل ۵. برازش مدل تمکین به داده‌های نگاه‌داشت فسفر قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

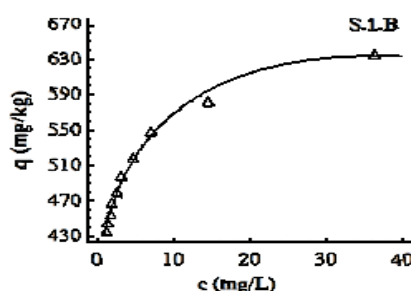
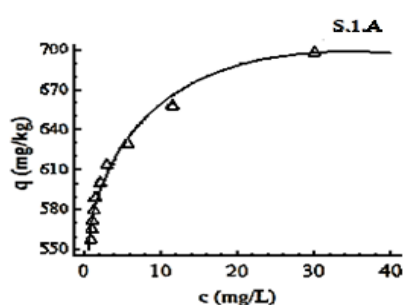
جدول ۶. ضرایب مدل تمکین برازش یافته به داده‌های نگاه‌داشت فسفر قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

K_2 (mg kg ⁻¹)		K_1 (mg kg ⁻¹)		شماره خاک
A	B	A	B	
۳۸٫۴	۵۹٫۵	۵۶۹٫۹	۴۲۵٫۷	۱
۷۱٫۵	۵۵٫۵	۱۴۶٫۰	۱۴۳٫۸	۲
۲۱٫۱	۲۸٫۶	۳۶۰٫۹	۲۷۷٫۰	۳
۳۶٫۱	۷۵٫۲	۳۵۴٫۰	۱۵۸٫۴	۴
۴۳٫۰	۷۶٫۶	۴۸۷٫۵	۲۸۴٫۰	۵
۲۵٫۸	۳۲٫۴	۳۲۵٫۱	۲۵۵٫۵	۶
۹۵٫۱	۱۰۰٫۵	۳۹۸٫۰	۲۹۲٫۷	۷
۶۶٫۰	۹۶٫۱	۴۶۸٫۶	۳۱۶٫۸	۸
۲۶٫۸	۳۱٫۵	۳۱۶٫۴	۲۴۹٫۱	۹
۳۸٫۰	۷۵٫۶	۶۶۰٫۲	۴۹۲٫۱	۱۰
۴۶٫۴	۶۹٫۱	۵۰۵٫۴	۳۸۳٫۶	۱۱
۴۸٫۶	۶۸٫۰	۵۱۴٫۷	۳۶۰٫۲	۱۲
۴۶٫۴	۶۴٫۰	۴۲۵٫۶	۳۰۳٫۲	میانگین



شکل ۶. برازش مدل ون‌های به داده‌های نگاه‌داشت فسفر در قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

۵۹۷٫۸ با میانگین ۳۶۵٫۹ بود که معادل ۵۳٫۴ درصد افزایش است. تغییرات K_2 قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۰٫۷۲ تا ۱۳٫۶- با میانگین ۶٫۴- بود. بعد از حذف ماده آلی K_2 در دامنه ۰٫۷۵ تا ۱۲٫۵۹- با میانگین ۵٫۶- قرار گرفت. تغییرات K_3 قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۳۳٫۶ تا ۱۶۰٫۸ با میانگین ۸۹٫۰ بود و بعد از حذف ماده آلی در دامنه ۳۷٫۲ تا ۱۴۷٫۷ با میانگین ۷۱٫۱ قرار گرفت که معادل ۲۰٫۰ درصد کاهش است.



شکل ۷. برازش مدل گانری به داده‌های نگردها داشت فسفر در قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

جدول ۷. ثابت‌های مدل گانری برازش یافته به داده‌های نگردها داشت فسفر قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

شماره ردیف	K_3		K_2		K_1		میانگین
	A	B	A	B	A	B	
۱	۶۳٫۳	۹۴٫۵	-۵٫۴	-۷٫۷	۵۱۲٫۷	۳۴۷٫۲	
۲	۶۹٫۳	۳۳٫۶	-۳٫۱	۰٫۷۲۰	۱۰۸٫۵	۱۲۵٫۶	
۳	۳۷٫۲	۴۲٫۲	-۲٫۹	-۲٫۸	۳۲۵٫۶	۲۳۸٫۵	
۴	۴۶٫۸	۱۰۵٫۸	-۲٫۹	-۷٫۴	۳۱۴٫۳	۷۳٫۹	
۵	۳۹٫۷	۸۹٫۵	-۰٫۷	-۵٫۳	۴۵۵٫۷	۲۲۴٫۷	
۶	۴۶٫۴	۴۰٫۳	-۳٫۷	-۲٫۲	۲۸۲٫۲	۲۱۹٫۲	
۷	۱۴۷٫۷	۱۶۰٫۸	-۱۲٫۵	-۱۳٫۶	۲۸۱٫۶	۱۶۳٫۱	
۸	۱۱۴٫۹	۱۲۵٫۹	-۱۰٫۴	-۸٫۹	۳۷۰٫۸	۲۸۸٫۶	
۹	۴۳٫۲	۳۶٫۴	-۳٫۲	-۱٫۸	۲۷۷٫۵	۲۱۷٫۹	
۱۰	۶۹٫۴	۱۲۳٫۵	-۶٫۵	-۱۱٫۰	۵۹۷٫۸	۳۹۱٫۱	
۱۱	۹۲٫۵	۱۰۹٫۲	-۹٫۰	-۹٫۰	۴۲۲٫۹	۲۹۴٫۵	
۱۲	۸۲٫۶	۱۰۵٫۹	-۷٫۰	-۸٫۱	۴۴۱٫۱	۲۷۷٫۶	
	۷۱٫۱	۸۹٫۰	-۵٫۶	-۶٫۴	۳۶۵٫۹	۲۳۸٫۵	

شن به دست آمد. تغییرات نگردها داشت بعد از حذف ماده آلی در دامنه ۵۰٫۱۱ تا ۱۲۶۷٫۲ با میانگین ۸۷۶٫۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر کرد که معادل ۷ درصد افزایش است. تغییرات ثابت وابسته به انرژی جذب (K_D) قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۰/۰۰۰۴۸ تا ۰/۰۰۲۴ با میانگین $0/00091 (mol^2 / KJ^2)$ بود. بیشترین ثابت وابسته به انرژی نگردها داشت در خاک ۲ با مقدار ماده آلی کم و کمترین آن در خاک ۱۰ با ماده آلی نسبتاً بالا مشاهده شد. تغییرات مقادیر انرژی آزاد جذب (E) قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۱۴/۱۱۴ تا ۲۴/۵۸۹ با میانگین

برازش مدل گانری به داده‌های نگردها داشت فسفر مدل گانری نیز به داده‌های نگردها داشت فسفر برازش خوبی نشان داد (شکل ۷ و جدول ۷). برازش مدل گانری به داده‌های نگردها داشت با نرم‌افزار STAT GRAPHICS انجام گرفت. تغییرات K_1 قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۷۳٫۹ تا ۳۹۱٫۱ با میانگین ۲۳۸٫۵ بود. تغییرات K_1 بعد از حذف ماده آلی در دامنه ۱۰۸٫۵ تا

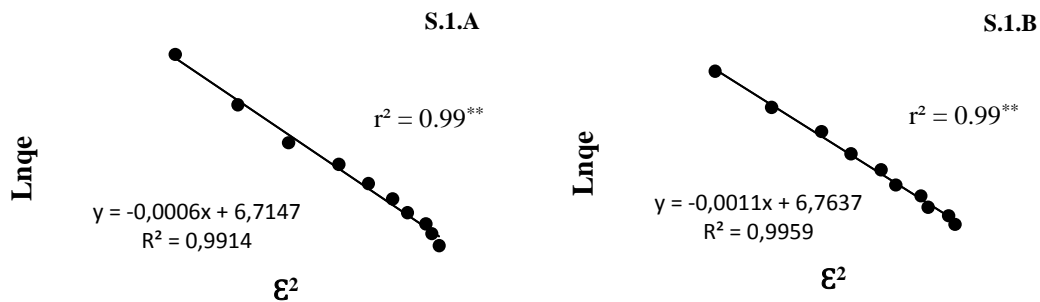
برازش مدل دابینین-راداشکوویچ به داده‌های نگردها داشت فسفر این مدل به خوبی بر داده‌های نگردها داشت فسفر تطبیق یافت (شکل ۸). مقادیر بالای ضریب تبیین و مقادیر پایین انحراف معیار تخمین این معادله در دوازده خاک مطالعه شده (جدول ۹) نشان داد جذب فسفر در خاک‌های مطالعه شده به خوبی از این معادله پیروی می‌کند. تغییرات ظرفیت نگردها داشت تئوری قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۴۷۶٫۷ تا ۱۱۸۲٫۰ با میانگین ۸۱۹٫۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود (جدول ۸). بیشترین q_m در خاک ۷ با بالاترین مقدار رس و کمترین آن در خاک ۳ با بالاترین درصد

نشان‌دهنده نگاهداشت شیمیایی فسفر به وسیله خاک‌های مطالعه‌شده است. همچنین مقادیر E برای داده‌های نگاهداشت در مقایسه با مقادیر E محاسبه‌شده با داده‌های جذب بیشتر بود؛ که نشان‌دهنده مشکل تر بودن واجذب فسفر به محلول است.

مقایسه مدل‌ها

ضریب همبستگی بالا بین مقادیر پیش‌بینی‌شده و اندازه‌گیری‌شده فسفر نگاهداشت‌شده نشان‌دهنده توانایی بالای سه معادله فروندلیچ، لنگمیر، و دابینین-راداشکوویچ بود. اما در خاک‌های مطالعه‌شده، قبل و بعد از حذف ماده آلی، خطای معیار یا استاندارد در معادله لنگمیر کمتر از معادله فروندلیچ و آن هم کمتر از معادله دابینین-راداشکوویچ و ضریب تبیین اندکی بالاتر از ضریب تبیین دو معادله دیگر بود. بنابراین، معادله لنگمیر برازش بهتری بر داده‌های نگاهداشت نشان می‌دهد (جدول ۹).

(KJ/mol) ۱۹/۰۸ قرار داشت. بعد از حذف ماده آلی تغییرات مقادیر انرژی آزاد جذب در دامنه ۱۴/۲ تا ۳۲/۱ با میانگین (KJ/mol) ۲۵/۲ به دست آمد که معادل ۳۲ درصد افزایش است. این نتایج نشان می‌دهد مواد آلی نقشی مهم در انرژی نگاهداشت فسفر در خاک‌های مطالعه‌شده دارند. شاید بتوان چنین نتیجه گرفت که در مجموع نقش مواد آلی در مقدار (q_m) و E بیشتر از (K_D) است. (Donat et al., 2005) گزارش کردند مقادیر انرژی جذب بین ۱ و ۸ کیلوژول بر مول نشان‌دهنده جذب فیزیکی (برهم‌کنش‌های واندروالسی) و مقادیر بین ۹ و ۱۶ کیلوژول بر مول مشخصه جذب شیمیایی یا تبادل یونی (پیوند کووالانسی یا یونی) است. انرژی آزاد می‌تواند به منظور تفسیر قدرت و نوع پیوند تشکیل‌شده بین جذب‌شونده و جاذب استفاده شود (Adamson and Gast, 1997). همان‌طور که در جدول ۸ دیده می‌شود مقادیر E در خاک‌های مطالعه‌شده بیشتر از ۸ کیلوژول بر مول است و همان‌طور که انتظار می‌رفت



شکل ۸. برازش مدل دابینین-راداشکوویچ به داده‌های نگاهداشت فسفر در خاک‌های مطالعه‌شده قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

جدول ۸. پارامترهای معادله دابینین-راداشکوویچ در خاک‌های مطالعه‌شده قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

شماره خاک	q _m (mgkg ⁻¹)		٪ افزایش (+)	K _D (mol ² KJ ⁻²)		٪ (-)(+)	E(KJmol ⁻¹)	
	A	B		A	B		A	B
۱	۸۲۴٫۸	۸۶۵٫۴	+۵	۰٫۰۰۰۵۷	۰٫۰۰۱۰		۲۱٫۵	۲۹٫۶
۲	۵۹۸٫۲	۸۰۴٫۳	+۳۴	۰٫۰۰۲۴	۰٫۰۰۲۰		۱۵٫۵	۱۴٫۲
۳	۴۷۶٫۷	۵۰۱٫۱	+۵	۰٫۰۰۰۵۰	۰٫۰۰۰۸۲		۲۴٫۵	۳۱٫۶
۴	۸۸۴٫۴	۹۵۴٫۰	+۸	۰٫۰۰۰۸۲	۰٫۰۰۲۵		۱۴٫۱	۲۴٫۶
۵	۹۱۴٫۱	۱۰۲۰٫۵	+۱۱	۰٫۰۰۰۶۹	۰٫۰۰۱۷		۱۷٫۰	۲۶٫۷
۶	۴۸۷٫۸	۵۰۶٫۲	+۴	۰٫۰۰۰۶۷	۰٫۰۰۰۹۸		۲۲٫۵	۲۷٫۱
۷	۱۱۸۲٫۰	۱۲۶۷٫۲	+۷	۰٫۰۰۱۶	۰٫۰۰۲۰		۱۵٫۵	۱۷٫۶
۸	۱۱۲۵٫۵	۱۲۰۰٫۵	+۶	۰٫۰۰۱۰	۰٫۰۰۱۸		۱۶٫۳	۲۱٫۶
۹	۴۷۴٫۳	۵۰۹٫۲	+۳	۰٫۰۰۰۷۳	۰٫۰۰۰۹۷		۲۲٫۵	۲۶٫۱
۱۰	۱۰۵۶٫۷	۱۱۰۰٫۰	+۴	۰٫۰۰۰۴۸	۰٫۰۰۱۱		۲۰٫۷	۳۲٫۱
۱۱	۹۲۴٫۲	۹۳۷٫۱	+۱	۰٫۰۰۰۷۵	۰٫۰۰۱۳		۱۹٫۳	۲۵٫۷
۱۲	۸۸۷٫۱	۸۴۸٫۱	+۴	۰٫۰۰۰۷۶	۰٫۰۰۱۳		۱۹٫۱	۲۵٫۵
میانگین	۸۱۹٫۷	۸۷۶٫۱	+۷	۰٫۰۰۰۹۱	۰٫۰۰۱۴		۱۹٫۰	۲۵٫۲

درصد افزایش (+)

جدول ۹. میانگین ضرایب تبیین و خطای معیار تخمین پنج معادله برازش داده شده به داده های نگه داشت فسفر قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

میانگین (A)		میانگین (B)		معادلات نگه داشت
SE	r ²	SE	r ²	
۰٫۰۰۷	۰٫۹۶	۰٫۰۱۱	۰٫۹۷	فروندلیج
۰٫۰۰۰۸	۰٫۹۸	۰٫۰۰۱۷	۰٫۹۸	لنگمویر
۷٫۳۳	۰٫۹۷	۸٫۶۱	۰٫۹۷	تمکین
۱۵٫۰۹	۰٫۹۰	۲۲٫۱۷	۰٫۹۳	ون های
۷٫۳۹	۰٫۹۷	۸٫۶۱	۰٫۹۸	گانری
۰٫۰۱۴	۰٫۹۷	۰٫۰۲۳	۰٫۹۷	دابینین- راداشکوویچ

همه I² ها در سطح احتمال ۱٪ معنادار بودند.

نتیجه گیری

همدمای نگه داشت در همه خاک ها، به دلیل وجود هیستریسیس، بر همدمای جذب منطبق نشد. حذف مواد آلی خاک ها سبب کاهش شاخص هیستریسیس و در نتیجه افزایش برگشتناپذیری فسفر جذبی شد که احتمالاً می تواند به دلیل تقویت جذب شیمیایی فسفات باشد. حداکثر نگه داشت فسفر (b) بعد از حذف ماده آلی نسبت به شرایط قبل از حذف ۷٫۴ درصد افزایش نشان داد. بیشترین مقدار این پارامتر مربوط به خاک ۱۰ با بیشترین مقدار کربنات کلسیم و کمترین مقدار آن مربوط به خاک ۳ با مقدار کربنات کلسیم کمتر و درصد شن بیشتر بود. پارامتر وابسته به انرژی پیوند (K_L) بعد از حذف ماده آلی در دامنه ۰٫۲۷ تا ۳٫۶۴ لیتر بر کیلوگرم با میانگین ۱٫۷۹ قرار داشت که نسبت به شرایط قبل از حذف ماده آلی بیش از دو برابر افزایش پیدا کرد. حداکثر ظرفیت بافری (MBC) در شرایط قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۱۰۶٫۸ تا ۸۲۵٫۷ با میانگین ۴۱۹٫۳ لیتر بر کیلوگرم قرار داشت که بیشترین مقدار این پارامتر در خاک ۱۰ با بیشترین مقدار انرژی نگه داشت فسفر و کمترین مقدار آن در خاک ۲ با کمترین انرژی نگه داشت بود. پارامتر MBC بعد از حذف ماده آلی نسبت به شرایط قبل از آن بیش از

سه برابر افزایش پیدا کرد. بیشترین مقدار این پارامتر بعد از حذف ماده آلی مربوط به خاک ۱۰ با حداکثر مقدار نگه داشت و کمترین مقدار آن مربوط به خاک ۲ با کمترین مقدار انرژی نگه داشت بود. مقادیر E محاسبه شده با معادله دابینین-راداشکوویچ در خاک های مطالعه شده بیشتر از ۸ کیلوژول بر مول بود و همان طور که انتظار می رفت نشان دهنده نگه داشت شیمیایی فسفر به وسیله خاک های مطالعه شده بود. همچنین، مقادیر E برای داده های نگه داشت در مقایسه با مقادیر E محاسبه شده با داده های جذب بیشتر بود که نشان دهنده مشکل تر بودن واجذب فسفر به محلول است. نیاز استاندارد فسفر یا P_{0.2}، که معیاری از نیاز کودی اکثر گیاهان زراعی جهت تولید بهینه است، بعد از حذف ماده آلی نسبت به شرایط قبل از حذف بیش از دو برابر افزایش نشان داد.

سپاسگزاری

این مقاله مستخرج از پایان نامه کارشناسی ارشد نویسنده اول است و بدین وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه تبریز به دلیل تأمین هزینه تحقیق تشکر می کنیم. همچنین، از داوران این مقاله، که زحمت داوری را متقبل شدند و ما را از نظرات ارزشمند خویش بهره مند کردند، سپاسگزاری می کنیم.

REFERENCES

- Adamson, A.W. and Gast, A. P. (1997). Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Afif, E., Matar, A., and Torrent, J. (1993). Availability of phosphate applied to calcareous soils of West Asia and North Africa. *Soil Science Society of America Journal* 1993, 57: 756-760.
- Allison, L. E. and Moodie, C. D. (1965). Carbonates. In: Black, C. A. (ED). *Methods of Soil Analysis*. Pares, ASA: Madison, WI. 1379-1396.
- Altfelder, S., Streck, T., and Richter, J. (2000). Non singular sorption of organic compounds in soil : the role of slow kinetic. *Journal of Environmental Quality*. 29(3): 917-942.
- Castro, B. and Torrent, J. (1995). Phosphate availability in calcareous vertisols and inceptisols in relation to fertilizer type and soil properties. *Fertility Research*. 40, 109-119.
- Carreira, J. A. and Lajtha, K. L. (1997). Factors affecting phosphate sorption along a Mediterranean dolomite soil and vegetation chronosequence. *European Journal of Soil Science*. 48: 139-149.
- Chabani, M., Amrane, A., and Bensmaili, A. (2007). Kinetics of nitrates adsorption on Amberlite IRA 400 resin. *Desalination*. 206: 560-567
- Chefetz, B., Bilkis, Y. I., and Polubesova, T. (2004). Sorption-desorption behavior of trazine and phenylurea herbicides in kishon river sediments. *Water Research*. 38: 4383-4394.

- Cox, L., Koskinen, W. C., and Yen, P. Y. (1997). Sorption-desorption of imidacloprid and its metabolites in soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(4): 1468-1472.
- Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A., and Dada, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. *Journal of Applied Chemistry*.3: 38-45.
- Del Bubba, M., Arias, C. A., 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.
- Desutter, T., Sharon, M., Clay, A., and Clay, D. E. (2003). Atrazine sorption and desorption as affected by aggregate size, particle size, and soil type. *Weed Sci* 51(3). 456-462.
- Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E., and Cetisli, H. (2005). Thermodynamics of Pb^{+2} and Ni^{2+} adsorption onto 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 (SOM) removal on availability and release of non-exchangeable potassium (NEK) in loessial soils of Golestan province. *Journal of Water and Soil Conservation*, Vol. 17(3). 85-104 (In Farsi).
- Filip, p., Markus, E., Cherubini, P., Giacomo, S., Wilfried, H., and Evelyne, D. (2008). Comparison of different methods of obtaining a resilient organic matter fraction in Alpine soils. *Geoderma*. 145: 355-369.
- Foo, K. Y. and Hameed B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 156: 2-10.
- Fox, R. L. and Kamprath, E. J. (1970). Phosphate sorption isotherms for evaluation the phosphate requirements of soils. *Soil Science Society of American Proceeding*. 34:902-907.
- Fox, R. L. (1981). External phosphorus requirements of crops. In M. Stelly(ed) *Chemistry in the Soil Environment*. SSSA. Madison, WI. 223-239.
- Gee, G. W., and Bauder, J. W. (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
- Guppy, C. N., Menzies, N. W., Moody, P. W., and Blamey, F. P. C. (2005). Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. *Australian Journal of Soil Research*. 43: 189-202.
- Gunary, D. (1970). A new adsorption isotherm for phosphate in soils. *Journal of Soil Science*. 21: 72-77.
- Havlin, J. L., Tisdale, S. L., Nelson, W. L., and Beaton, H. D. (2004). *Soil fertility and fertilizers*. 4th ed. Macmillan Publishing Company New York, Inc. 750p.
- Holford, I. C. R. and Mattingly, G. (1975). The high and low – energy phosphate absorbing surface in calcareous soil. *Journal of Soil Science*. 26: 407-417.
- Holford, I. C. R. (1979). Evaluation of soil phosphorus buffering indices. *Australian Journal of Soil Research*. 17: 495-540.
- Huang, W., Peng, P., Yu, Z., and Fu, J. (2003). Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry*. 18: 955-972.
- Ingrid, K., Thomsen, S. B., Lars, S., and Jensen, B. T. (2009). Assessing soil carbon lability by near infrared spectroscopy and NaOCl oxidation. *Soil Biology & Biochemistry*. 41 (2009) 2170-2177.
- Inskeep, W. P. and Silvertooth, J. C. (1998). Inhibition of hydroxy apatite precipitation in the presence of fulvic, humic and tannic acids. *Soil Science Society of America Journal*. 52: 941-946.
- Kaiser, K. and Guggenberger, G. (2003). Mineral surfaces and soil organic matter. *European Journal of Soil Science*. 54: 219-236.
- Leytem, A. B. and Westermann, D. T. (2003). Phosphate sorption by pacific northwest calcareous soils. *Journal of Soil Science*.168: 368-375.
- Leoppert, R. H. and Suarez, D. L. (1996). Methods of Soil Analysis . part3. Chemical Methods. *Soil Science Society of America and American Society of Agronomy Madison*. WI.
- Marzadori, C., Vittori, 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.
- Mc Gechan, M. B. and Lewis, D. R. (2002). Sorption of phosphorus by soil. Part 1 : Principles, equations, and models. *Biosystems Engineering*. 82: 1-24.
- Mehadi, A., Taylar, A., and Shuford, J. (1990). Prediction of fertilizer phosphate requirement using the Langmuir adsorption maximum. *Plant Soil*. 122:267-270.
- 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.
- Murphy, J. and Rilley, H. P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27: 31-36.
- Nelson, D. W. and Sommers, L. E. (1982). Total carbon, organic carbon and organic matter. P. 539-580, In: A, L. (Eds). *Methods of Soil Analysis: Part Chemical and Microbiological Methods*, 2nd ed. Agron, Monogr. 9. ASA and SSSA. Madison, USA.
- Obut, A. and Girgin, I. (2002). Hydrogen peroxide exfoliation of vermiculite and phlogopite. *Miner. Eng*. 15: 683-687.
- Olsen, S. R. and Sommer, L. E. (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, 403-430.
- Olsen, S. R. and Khasawneh, F. E. (1980). Use and limitations of physical- chemical criteria for assessing the status of phosphorus in soils. 361-410.
- Perez-Novo, C., Pateiro, M., Osorio, F., Novoa-Munoz, J. C., 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.
- Peaslee, D. E. and Phillips, R. E. (1981). Phosphorus dissolution desorption in relation to bioavailability and environmental pollution.. In M. stelly (ed). Chemistry in the soil Environment. SSSA. Madison, WI. P. 241-259.
- Qingren, W. and Yuncong, L. (2010). Phosphorus adsorption and desorption behavior on sediments of different origins. *Journal of Soils Sediments* (10): 1159-1173.
- Ray, V. W. (2006). Phosphorus retention in calcareous soils and the effect of organic matter on its mobility. *Soil Science Society of America Journal*. 67: 344-350.
- Rhoades, J. D. (1996). Salinity . Electrical conductivity and total dissolved solids. In: Sparks, D.L. Methods of soil analysis. part3. Chemical methods. (Ed). SSSA. Madison WI. 417-435.
- Sakadevan, K., and Bavor, H. J. (19998). Phosphate adsorption characteristics of soils. Slages and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Resource*. Vol. 32, No. 2, 393-399.
- Samadi, A. and Sepehr, E. (2012). Use of phosphorus adsorption isotherms for determining fertilizer requirement of wheat. *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources, Water and Soil Science* .17(65):173-184 (in Farsi)
- 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, Water and Soil Science* .6(1): 121-130. (in Farsi)
- Sipos, P. (2009). Distribution and sorption of potentially toxic metals in four forest soils from Hungary, *Cen Eur I Geosci* 1(2): 183-192.
- 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.
- Site, A. D. (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.
- Sparks, D. L. (1989). Kinetics of Soil Chemical Processes. Academic Press, San Diego, C.
- Temkin, M. I. and Pyzhev, V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochimica URSS* 12: 327-356.
- Theng, B. K. G., Ristori, G. G., Santi, C. A., and Percival, H. J. (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, G. W. (1996). Soil pH and soil acidity. In: Sparks, D.L. (Ed), Methods of Soil Analysis, Chemical Methods. SSSA. Madison, Wisconsin, 475-483.
- US Environmental Protection Agency (EPA). (1999). Understanding variation in partition coefficient Kd values Volume I: The Kd Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes, EPA 402-R-99-004A.
- Varinderpal, S., Dhillon, N. S., and Brar, B. S. (2006). Influence of long-term use of fertilizers and farmyard manure on the adsorption – desorption behaviour and bio-availability of phosphorus in soils. *Nutr. Cycl. Agroecosyst*. 75: 67-78.
- Vega, F. A., Covelo, E. F., and Andrade, M. L. (2009). Hysteresis in the individual and competitive sorption of cadmium, copper and lead by various soil horizons. *Journal of Colloid Interface Science*. 331: 312-317.
- Whalen, J. K. and Chang, C. (2002). Phosphorus sorption capacities of calcareous soil receiving cattle manure application for 25 years. *Commun. Soil Science and Plant Anal*.23: 1011-1026.
- Zimmermann, M., Leifeld, J., Abiven, S., Schmidt, M. W. I., and Fuhrer, J. (2007). Sodium hypochlorite separates an older soil organic matter fraction than acid hydrolysis. *Geoderma*. 139, 171-179.