

مقایسه تأثیر اکسید آهن نانو و غیر نانو بر گونه‌بندی و فراهمی فسفر در خاک‌های آهکی

سلمان رئوف یزدی‌نژاد^۱، امیر فتوت^{۲*}، رضا خراسانی^۳، حسن فیضی^۴، علی‌رضا کریمی کارویه^۵

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد رشته علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد

۲. دانشیار و عضو هیئت علمی دانشگاه فردوسی مشهد

۳. استادیار و عضو هیئت علمی دانشگاه فردوسی مشهد

۴. استادیار و عضو هیئت علمی دانشگاه تربت‌حیدریه

۵. استادیار و عضو هیئت علمی دانشگاه فردوسی مشهد

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۲/۲۲ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۲/۲۸)

چکیده

رفتار شیمیایی فسفر در خاک تابع پیچیده‌ای از عوامل مختلف از جمله اکسیدهای آهن است. هدف این پژوهش بررسی تأثیر اندازه (نانو و غیر نانو) و غلظت ذرات اکسید آهن بر گونه‌بندی و فراهمی فسفر برای گیاه بود. پژوهش به صورت طرح آزمایشی فاکتوریل در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی در چهار تکرار و پنج سطح اکسید آهن غیر نانو و پنج سطح اکسید آهن نانو (۰، ۵۰، ۱۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۵۰۰۰، ۱۰۰۰۰ mgkg^{-1}) انجام پذیرفت. گونه‌بندی فسفر به روش عصاره‌گیری پی‌درپی انجام شد. کاربرد نانوذرات اکسید آهن باعث کاهش معنادار فسفر اولسن در نمونه‌ها شد و در تیمار 5000 mgkg^{-1} مقدار فسفر اولسن از ۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۰/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم کاهش یافت؛ در حالی که این تغییر در مورد اکسید آهن غیر نانو معنادار نشد. کاهش معنادار در شکل‌های Ca8-P و Ca2-P با تغییرات اندازه و غلظت اکسید آهن مشاهده شد که این کاهش در تیمارهای نانو شدیدتر بود. تغییرات شکل Ca10-P در تیمارها معنادار نشد. تغییرات شکل Fe-P با تغییر غلظت آهن معنادار شد؛ اما شکل O-P فقط در تیمار ۱۰۰۰۰ اکسید آهن نانو معنادار شد. با توجه به تأثیر اندازه ذرات اکسید آهن بر رفتار شیمیایی فسفر در خاک، به نظر می‌رسد باید به آثار جانبی کاربرد نانوذرات اکسید آهن در خاک توجه ویژه‌ای کرد.

کلیدواژگان: فسفات آهن، فسفات کلسیم، فسفر محبوس، فسفر معدنی.

مقدمه

(Ca₈-P, Ca₁₀-P) با استفاده از عصاره‌گیرهای مختلف جداسازی شد.

منابع فسفر در دسترس گیاه در خاک محدود است. بخش کوچکی از منابع فسفر نامحلول خاک شامل فسفر جذب ضعیف سطحی شده کلونیدهای رس و فسفر آلی بیشتر می‌تواند به فرم قابل استفاده گیاه درآید. این بخش ذخیره ناپایدار فسفر نامیده می‌شود (Krishna, 2002). بخش اعظم فسفر خاک تثبیت شده است. در فرایند تثبیت در خاک‌های آهکی، یون کلسیم در واکنش با فسفر منوکلسیم فسفات تولید می‌کند و سپس به دی‌کلسیم فسفات و اکتاکلسیم فسفات تبدیل می‌شود و سرانجام در خاک به شکل رسوب آپاتیت درمی‌آید (Foth and Ellis, 1997). Carreira *et al.* (2006) گزارش دادند کربنات‌ها در رسوب فسفر به صورت فسفات‌های کلسیم در خاک‌های آهکی نقش مؤثری دارند؛ در صورتی که اکسی‌هیدروکسیدهای آهن نیز می‌توانند نقش تثبیت‌کنندگی همانند کربنات‌ها بر فسفر داشته باشند. Bartrand *et al.* (2003) جذب فسفر را در

کمبود فسفر، به منزله مهم‌ترین عنصر مورد نیاز گیاه پس از نیتروژن، یکی از چالش‌های معمول در ۴۲ درصد زمین‌های زراعی دنیا، به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه، محسوب می‌شود (Lio *et al.*, 1994). معتبرترین مطالعه در زمینه گونه‌بندی شیمیایی فسفر در خاک را Chang and Jackson (1957) انجام دادند. آن‌ها فسفر را در شکل‌های فسفات آلومینیوم و آهن و کلسیم به وسیله عصاره‌گیری پی‌درپی با آمونیوم فلوراید (NH_4F)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، و سولفوریک اسید (H_2SO_4) اندازه گرفتند. فسفر محبوس نیز در این روش به کمک عصاره‌گیری با دی‌تیونات‌سیترات ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) اندازه‌گیری شد. Jiang and Gu (1989)، بر اساس این مطالعات، روش جدیدی برای گونه‌بندی فسفر معدنی در خاک‌های آهکی پیشنهاد دادند که در آن کلسیم فسفات در سه فرم ($\text{Ca}_2\text{-P}$ ،

متوجه قرار گرفته است. این موضوع می‌تواند بر شدت واکنش متقابل آهن و فسفر در خاک تأثیرگذار باشد.

اغلب مطالعات درباره اثر متقابل فسفر و اکسیدهای آهن و آلومینیوم محدود به خاک‌های دارای pH اسیدی یا دارای مواد مادری سرشار از آهن و آلومینیوم است و واکنش اکسیدهای آهن با فسفر در خاک‌های آهنی کمتر بررسی شده است. با توجه به تحقیقات اندک صورت‌گرفته درباره این موضوع، نیاز به تحقیق در این زمینه احساس شد و این مطالعه با هدف مقایسه اثر اندازه (نانو و غیر نانو) و غلظت اکسید آهن بر فراهمی گونه‌بندی فسفر خاک انجام پذیرفت.

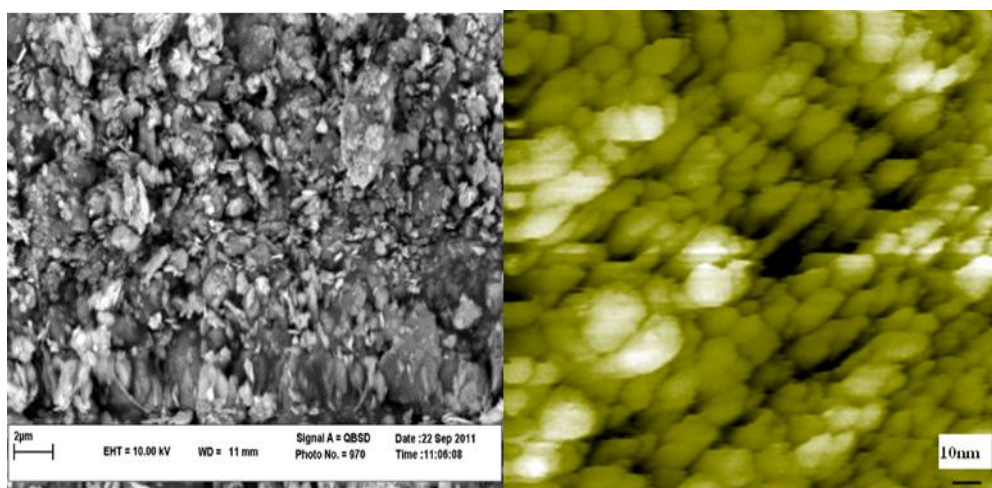
مواد و روش‌ها

خاک استفاده‌شده در این تحقیق با آنالیزهای اولیه خاک از مزرعه پردیس دانشگاه فردوسی مشهد انتخاب و به منظور آماده‌سازی برای مطالعه با نسبت ۶۰:۴۰ با شن مخلوط شد. این مطالعه به صورت طرح کاملاً تصادفی در قالب آزمایش فاکتوریل با چهار تیمار اکسید آهن (Fe_2O_3) نانو و چهار تیمار اکسید آهن غیر نانو همراه یک تیمار شاهد تعریف شد. ۱/۵ کیلوگرم خاک در گلدان‌های مورد استفاده ریخته شد و جهت آماده‌سازی تیمارها نسبت‌های ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۵۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم اکسید آهن نانو و غیر نانو در چهار تکرار با خاک هر گلدان خوب مخلوط شد و تکرارهای تیمار شاهد نیز بدون اضافه کردن اکسید آهن آماده شد. پودر اکسید آهن در اندازه نانو طبق بررسی‌های آزمایشگاهی دارای متوسط اندازه ۲۰ تا ۳۰ نانومتر و سطح ویژه ۸۰ تا ۹۰ متر مربع بر گرم و درجه خلوص بیش از ۹۹/۸ درصد بود. ذرات اکسید آهن غیر نانو نیز دارای درجه خلوص بیش از ۹۹ درصد بود (شکل ۱).

خاک‌های آهنی بیشتر تابع مقدار کربنات کلسیم خاک دانستند؛ در حالی که در خاک‌های قلیایی اکسیدهای آهن و آلومینیوم را مهم‌ترین عامل جذب فسفر معرفی کردند. اما Olsen and Sommer (1982) در مطالعه خود نقش مؤثر اکسیدهای آهن و آلومینیوم را در تثبیت فسفر در خاک‌های آهنی اعلام کردند. Turrion and Gallardo (2000) غلظت پایین فسفر در دسترس گیاه را در خاک‌های اسیدی به دلیل تشکیل فرم‌های نامحلول فسفات‌های آهن و آلومینیوم و فسفر جذب سطحی شده توسط سزکوئی‌اکسیدها دانستند. اکسیدهای آهن و آلومینیوم می‌توانند هم به صورت مجزا در خاک وجود داشته باشند و هم به صورت پوشش روی سایر ذرات خاک قرار گیرند.

Turrion and Gallardo (2002) در اندازه‌گیری فسفر به روش هدلی گزارش کردند همبستگی منفی معناداری بین فسفر ناپایدار عصاره‌گیری‌شده با سدیمی کربنات و اشکال مختلف آهن و آلومینیوم موجود در خاک مورد آزمایش وجود دارد و زمانی که مقدار فرم‌های آهن و آلومینیوم در خاک بالا باشد سهم فسفر ناپایدار ($P-NaHCO_3$) در خاک کم می‌شود که نشان‌دهنده نقش مؤثر این عناصر در تثبیت فسفر است. Fonseca *et al* (2011) در مطالعه‌ای درباره یوتریفیکیشن و مطالعه گونه‌بندی فسفر و آهن در دو خاک متوجه شدند خاک دارای اکسید آهن طبیعی بالا کمتر اجازه ورود فسفر را به فاز محلول می‌دهد و آن را تثبیت می‌کند. این اثر با کاهش مقدار pH افزایش پیدا می‌کند.

امروزه با توجه به کاربرد گسترده ذرات نانو در مطالعات، به دلیل افزایش سطح ویژه و سرعت بالای واکنش‌پذیری در دمای پایین (Gleiter, 1989)، استفاده از نانوذرات آهن برای اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین، نظیر سرب، مورد



شکل ۱. تصویر نانوذرات اکسید آهن با استفاده از (سمت راست) (STM) و تصویر ذرات اکسید آهن غیر نانو با استفاده از (سمت چپ) (SEM)

and Gu (1989) صورت پذیرفت (جدول ۱). مجموع شکل‌های فسفات کلسیم در روش Jiang and Gu (1989) شامل Ca₂-P، Ca₈-P و Ca₁₀-P را می‌توان معادل فسفات کلسیم اندازه‌گیری شده در روش Chang and Jackson (1957) دانست و این پارامتر را نیز در مطالعات و بررسی‌های آماری مورد توجه قرار داد.

آنالیزهای آماری در این مطالعه به کمک نرم‌افزار آماری IBM SPSS 21 و مقایسه میانگین‌ها به کمک آزمون دانکن در سطح معناداری ۰/۰۵ انجام شد.

یافته‌ها و بحث

جدول ۲ برخی خصوصیات فیزیک و شیمیایی خاک اولیه استفاده شده در این مطالعه را نشان می‌دهد. غلظت فسفر کل، فسفر آلی، فسفر معدنی، و همچنین فرم‌های مختلف فسفر معدنی در خاک اولیه در جدول ۳ می‌آید.

به منظور مطالعه آزمایشگاهی بر خاک، نمونه‌های خاک پس از انتقال به آزمایشگاه در معرض هوای آزاد خشک و سپس برای مراحل بعدی آزمایشگاهی از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. کلاس بافتی خاک به روش هیدرومتری (Gee and Bauder, 1982) و pH و قابلیت هدایت الکتریکی خاک در نسبت ۱:۱ خاک: آب در تیمارهای آزمایش و نمونه اولیه خاک تعیین شد. همچنین، کربنات کلسیم معادل به روش خنثی‌سازی با اسید (Richards, 1969) و کربن آلی به روش Walkley and Black (1934) در نمونه اولیه خاک اندازه‌گیری شد. تعیین مقدار فسفر قابل دسترس برای گیاه به روش اولسن (عصاره‌گیری با بی‌کربنات سدیم) انجام پذیرفت. فسفر کل و فسفر معدنی با روش سوزاندن، که آن را ساندرز و ویلیام ارائه و Walker and Adams (1958) اصلاح کردند، اندازه‌گیری شد. به دلیل آهکی بودن خاک مورد مطالعه، عصاره‌گیری و تعیین اجزای معدنی فسفر خاک در هر یک از تیمارها به روش Jiang

جدول ۱. خلاصه روش عصاره‌گیری پی‌درپی فسفر معدنی در خاک‌های آهکی (Jiang and Gu, 1989)

pH ۷٫۵ ، ۰٫۲۵ M NaHCO ₃ خاک					
نمونه ۱	pH ۴٫۲ ، ۰٫۵ M NH ₄ Ac ، شست‌وشو با الکل ۹۵٪				
	نمونه ۲	pH ۸٫۲ ، ۰٫۵ M NH ₄ F ، شست‌وشو با محلول NaCl اشباع			
		نمونه ۳	۰٫۱ M NaOH-۰٫۱ M Na ₂ CO ₃ ، شست‌وشو با محلول NaCl اشباع		
			نمونه ۴	۰٫۳ M Na ₃ Cit-Na ₂ S ₂ O ₄ -NaOH ، شست‌وشو با محلول NaCl اشباع	
	نمونه ۵	۰٫۵ M H ₂ SO ₄ ، شست‌وشو با محلول NaCl اشباع			
		نمونه ۶			
Ca ₂ -P	Ca ₈ -P	Al-P	Fe-P	O-P	Ca ₁₀ -P

جدول ۲. خصوصیات فیزیک و شیمیایی اولیه خاک

Fe-d	Fe-o	K	P	N	pH	CCE	O.C	EC	کلاس بافتی
mgkg ⁻¹						%	%	μScm ⁻¹	
۹۹٫۵۰	۴۷٫۲۰	۱۰۶٫۰۰	۵٫۲۸	۴۰۰	۷٫۹۹	۱۴٫۱۲	۲٫۹۸	۷۰۰	Loamy Sand

CCE: calcium carbonate equivalent

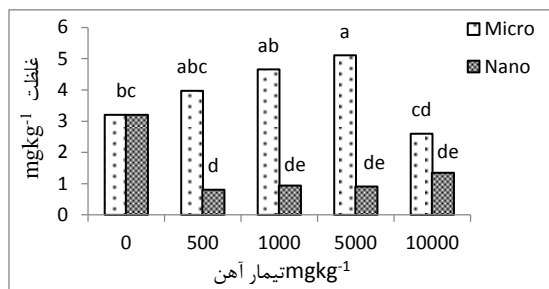
جدول ۳. فرم‌های مختلف فسفر اندازه‌گیری شده در خاک اولیه

OC-P	Fe-P	Al-P	Ca ₁₀ -P	Ca ₈ -P	Ca ₂ -P	فسفر آلی	فسفر معدنی	فسفر کل
mgkg ⁻¹								
۷۷٫۵۴	۲۳٫۴۲	nd	۳۹۱٫۴۲	۱۰۰٫۷۴	۷٫۰۶	۸۳٫۸۲	۴۸۳٫۶۳	۵۶۷٫۴۴

nd: Not detected

فسفر اولسن

فسفر اولسن در تیمار شاهد نسبت به نمونه خاک اولیه افزایشی جزئی داشت. این موضوع طبق مطالعه Laboski and Lamb (2003) می‌تواند به دلیل آبیاری و مرطوب کردن تیمار شاهد و در نتیجه افزایش حلالیت فسفر تثبیت شده در خاک باشد. محدوده تغییرات فسفر اولسن در این مطالعه بین ۰/۹ تا ۵/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم اندازه‌گیری شد. در آزمایش فاکتوریل، اختلاف معنادار در سطح ۵ درصد با تغییر غلظت تیمارهای اکسید آهن مشاهده نشد. در مقابل اثر اندازه ذرات بر فسفر اولسن به شکل معنادار مشاهده شد. اثر متقابل بین اندازه و غلظت نیز معنادار شد. در مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن، فسفر اولسن اندازه‌گیری شده در همه تیمارهای نانو اختلاف معناداری با شاهد و تیمارهای اکسید آهن غیر نانو داشتند؛ در صورتی که تغییر غلظت در این بخش کمتر اثربخش بود (شکل ۲). در تیمارهای غیر نانو در غلظت ۵۰۰۰ روند افزایشی موجود به حد معنادار رسید؛ اما در غلظت ۱۰۰۰۰ کاهش فسفر اولسن به شکل معنادار مشاهده شد. فرم Fe-P به منزله فرمی از فسفر، که می‌تواند به آرامی در دسترس گیاه قرار گیرد، شناخته می‌شود و فرم OC-P فرم بی‌استفاده برای گیاه است. افزایش فسفر اولسن با کاربرد اکسید آهن غیر نانو می‌تواند به دلیل آزادسازی آرام این فرم به فاز محلول خاک باشد که البته در غلظت‌های بالاتر نتیجه معکوس دارد. کاهش فسفر اولسن در اثر کاربرد فرم نانو اکسید آهن می‌تواند به دلیل ایجاد فرم محبوس فسفر در اکسید آهن یا به علت قدرت جذب بالای نانوذرات اکسید آهن باشد؛ چنان که Waychunas *et al* (2005) در مطالعه خود به توانایی جذب سطحی بالای فلزات و آلودگی‌های آنیونی در خاک- مانند جیوه، سلنیوم، کروم، و ... به وسیله نانوذرات اکسید آهن نسبت به اکسیدهای غیر نانو اشاره کردند. Torrent *et al* (1990) دریافته‌اند که جذب فسفات به وسیله گئوتیت بر کریستال‌های نازک، ناهموار، و چندلایه‌ای بیش از کریستال‌های تک‌لایه‌ای است. همچنین به این موضوع اشاره کردند که کریستال‌های چندلایه‌ای فسفات را با قدرت بیشتری به خود جذب می‌کنند، که به دلیل شیارهای میکروسکوپی موجود روی این کریستال‌هاست. همچنین بین کریستال‌های اکسید آهن در اندازه‌های کوچک‌تر نسبت به کریستال‌های بزرگ‌تر اتصالات قوی‌تری با فسفات خاک برقرار می‌شود. این یافته‌ها می‌تواند کاهش بیشتر فراهمی فسفر را در تیمارهای نانو به خوبی توجیه کند.



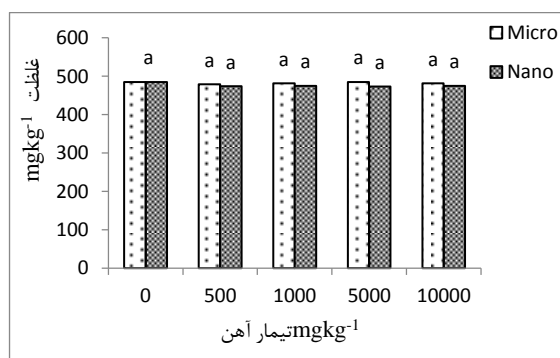
شکل ۲. تغییرات فسفر اولسن با تغییر غلظت اکسید آهن نانو و غیر نانو

فسفر کل و آلی

در بررسی تغییرات فسفر کل و آلی با استفاده از آزمایش‌های فاکتوریل و مقایسه میانگین‌ها به کمک آزمون دانکن تغییر معناداری با تغییرات تیمارهای آزمایشی اتفاق نیفتاد. فسفر کل در نمونه‌ها بین ۵۶۴/۲۳ تا ۵۶۷/۴۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. این مقدار در خاک اولیه نیز برابر ۵۶۷/۵ اندازه‌گیری شد. مقدار فسفر آلی خاک در نمونه‌ها بین ۸۱/۰۲ تا ۹۱/۰۸ اندازه‌گیری شد. فسفر آلی در خاک اولیه نیز ۸۳/۸۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. به دلیل کمبود تولید مواد آلی، فرم آلی فسفر بخش کوچکی از فسفر کل را تشکیل می‌دهد.

فسفر معدنی

فسفر معدنی خاک در نمونه‌ها در محدوده ۴۷۳/۷۷ تا ۴۸۵/۶۵ و در خاک اولیه برابر ۴۸۳/۶۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. در بررسی‌های فاکتوریل اثر اندازه ذرات بر فسفر معدنی به شکل معنادار مشاهده شد. اما اثر غلظت و همچنین اثر متقابل غلظت و اندازه بر فسفر معدنی معنادار نشد. تغییرات فسفر معدنی با تغییر غلظت اکسید آهن نسبت به تیمار شاهد به شکل معنادار وجود نداشت. با این حال، همان‌گونه که در بررسی فاکتوریل اندازه ذرات مشاهده شد، سطح فسفر معدنی در نمونه‌های تحت تیمار با اکسید آهن غیر نانو بالاتر از سطح فسفر معدنی در تیمارهای اکسید آهن نانو است (شکل ۳).



شکل ۳. تغییرات فسفر معدنی با تغییرات غلظت فسفر نانو و غیر نانو

فرم‌های Al-P، Fe-P، و Ca₈-P افزایش یافتند. با توجه به این نتایج، می‌توان گفت افزایش اکسید آهن می‌تواند بر غلظت و روند کاهش Ca₂-P تأثیر بگذارد؛ چنان که در این مطالعه نیز تأثیر حضور اکسید آهن بر فرم Ca₂-P مشاهده شد.

شکل Ca₈-P

شکل Ca₈-P فسفات به مقدار کمی قابلیت تبدیل به فرم محلول را دارد؛ با این حال تا حدودی می‌تواند مورد استفاده گیاه قرار گیرد. این فرم فسفر به مثابه فرم واسطه بین فسفر محلول و آپاتیت معرفی می‌شود که نشان‌دهنده امکان ایجاد تغییرات زیاد در غلظت این فرم با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک است (Jiang and Gu, 1989). شکل Ca₈-P پس از آپاتیت بیشترین میانگین مقدار فسفر معدنی را در نمونه‌ها تشکیل می‌دهد. حدود تغییرات این بخش ۳۵/۷۵ تا ۱۱۱/۱۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم را شامل می‌شود. این شکل در نمونه اولیه ۱۰۰/۷۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. اثر اندازه و غلظت به کمک آزمایش‌های فاکتوریل بررسی شد و اثر اندازه و غلظت بر شکل Ca₈-P به طور معنادار در سطح ۱ درصد مشاهده شد. اثر متقابل اندازه و غلظت نیز روی این شکل به صورت معنادار در سطح ۵ درصد مشاهده شد.

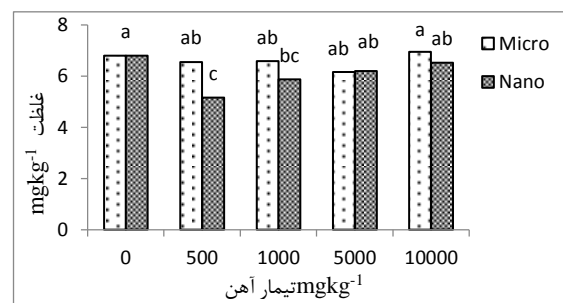
در مقایسه میانگین‌ها به کمک آزمون دانکن، در سطح معناداری ۵ درصد، همه تیمارهای اکسید آهن غیر نانو با تیمار شاهد کاهش معنادار نشان دادند (شکل ۵). تغییرات غلظت اکسید آهن غیر نانو تغییر معنادار در غلظت شکل Ca₈-P ایجاد نکرد. در تیمارهای نانو نیز در غلظت این شکل نسبت به تیمار شاهد کاهش معنادار مشاهده شد. از این مشاهدات می‌توان نتیجه گرفت شکل اکتاکلسیم فسفات به مثابه شکلی واسطه در شیمی فسفر خاک، بر اثر افزایش غلظت اکسید آهن در خاک، کاهش یافته است. این نتایج می‌تواند بخشی از مشاهدات را در زمینه کاهش فسفر اولسن خاک در اثر تغییر این شکل به شکل‌های شیمیایی مرتبط با آهن توجیه کند. تأثیر اندازه ذرات بر نتایج این بخش نیز به شکل معنادار مشاهده می‌شود. مطالعات Ryan et al (1985)، که در آن تأثیر بیشتر اندازه ذرات اکسید آهن در مقایسه با غلظت در شیمی فسفر خاک مشاهده شد، این نتایج را تأیید می‌کند.

شکل AL-P

غلظت کم و غیر قابل اندازه‌گیری فرم Al-P احتمالاً به دلیل غلظت پایین این فرم در برخی خاک‌های آهکی است. مشابه این نتایج را Wang et al (1993) نیز گزارش کردند. در این مطالعه

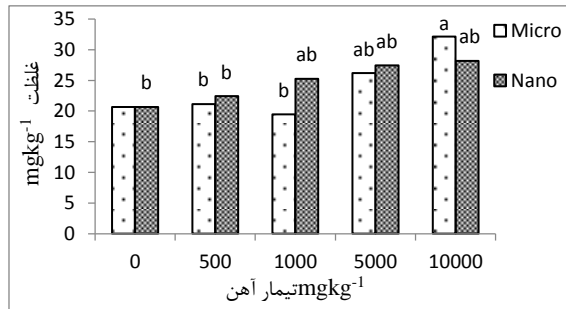
شکل Ca₂-P

این بخش کمترین مقدار فسفات‌های کلسیم را به خود اختصاص داد. حدود تغییرات این بخش بین ۵/۱۵ تا ۶/۹۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم و مقدار آن در نمونه اولیه خاک برابر ۷/۰۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. در همه تیمارها کاهش این بخش نسبت به خاک اولیه مشاهده شد. گو et al (۲۰۰۰) نیز در بررسی اثر کشت بر شکل‌های معدنی فسفر در خاک مشاهده کردند فسفر معدنی قابل استخراج با بی‌کربنات سدیم بر اثر جذب فسفر توسط گیاه کاهش می‌یابد. اثر اندازه ذرات و غلظت به شکل معنادار در غلظت Ca₂-P در سطح ۱ درصد مشاهده می‌شود. اثر متقابل غلظت و اندازه نیز در سطح ۵ درصد معنادار شد. با مقایسه میانگین‌ها به کمک آزمون دانکن در سطح معناداری ۵ درصد در تیمار ۵۰۰ اکسید آهن نانو کاهش معنادار در غلظت Ca₂-P مشاهده شد (شکل ۴). پس از این کاهش در تیمارهای نانو با افزایش غلظت اکسید آهن افزایش فرم Ca₂-P در خاک مشاهده شد. در تیمار ۱۰۰۰ اکسید آهن نانو با وجود این افزایش هنوز سطح Ca₂-P نسبت به تیمار شاهد به طور معنادار پایین‌تر است. در تیمارهای ۵۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ اکسید آهن نانو این کاهش غلظت فرم Ca₂-P معنادار نیست. در تیمارهای غیر نانو کاهش غلظت Ca₂-P در تیمارهای ۵۰۰، ۱۰۰۰، و ۵۰۰۰ به شکل محدود مشاهده می‌شود که البته این کاهش معنادار نیست. در تیمار ۱۰۰۰۰ مشابه تیمارهای نانو افزایش غلظت Ca₂-P مشاهده شد که این افزایش نیز در حد معنادار نبود. Ryan et al (1985) نیز در مطالعات خود به این موضوع اشاره کردند که جذب و رسوب فسفر در خاک بیش از آنکه تابعی از مقدار اکسید آهن در خاک باشد تابعی از اندازه این ذرات در خاک و سطح ویژه آن‌هاست.



شکل ۴. تغییرات شکل Ca₂-P با تغییر غلظت اکسید آهن نانو و غیر نانو

Yang et al (2012) در بررسی تغییر شکل فسفر در خاک، با استفاده از ³²P، مشاهده کردند فرم Ca₂-P پس از گذشت پنج روز به سرعت روند کاهشی را آغاز می‌کند و پس از هفت روز این روند با شیبی کمتر ادامه می‌یابد. در مقابل،



شکل ۶. تغییرات شکل Fe-P با تغییر غلظت اکسید آهن نانو و غیر نانو

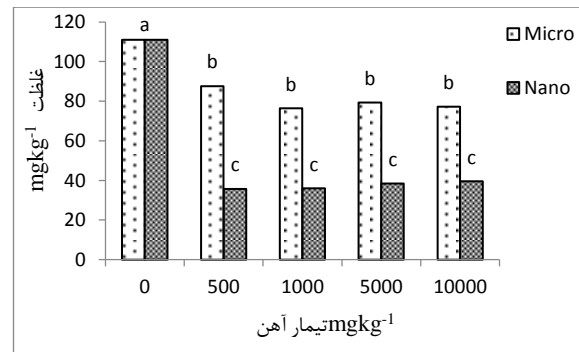
شکل OC-P

شکل OC-P در تحقیقات Jiang and Gu (1989) فرم غیر فراهم برای گیاه معرفی شد. حدود تغییرات شکل فسفر محبوس در اکسیدهای آهن و آلومینیوم ۵۷٫۷۰ تا ۹۹٫۷۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم اندازه‌گیری شد. این بخش در نمونه اولیه خاک ۶۶٫۶۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.

در آزمایش‌های فاکتوریل اثر اندازه ذرات در سطح ۵ درصد به شکل معنادار مشاهده شد. (Kopacek *et al.* 2005) در بررسی‌های خود این موضوع را مطرح کردند که توانایی ایجاد پیوند فسفر بر سطوح اکسید آهن به مقدار سطوح در دسترس برای پیوند بستگی دارد. این مطالعه می‌تواند تأییدی بر اثر معنادار اندازه ذرات بر غلظت فرم محبوس فسفر باشد. همچنین، اثر غلظت نیز در بررسی‌ها به شکل معنادار ملاحظه شد. با وجود این، اثر متقابل غلظت و اندازه معنادار نبود.

همان‌گونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، در تیمارهای اکسید آهن غیر نانو تغییرات در سطح ۵ درصد معنادار نبود. در تیمارهای نانو اکسید آهن نیز با افزایش غلظت افزایش غلظت فرم محبوس فسفر مشاهده شد. این افزایش در همه تیمارها بیش از تیمارهای غیر نانو بود. با این حال، فقط در غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم اکسید آهن معنادار بود. از این نتایج می‌توان به اثر غلظت بر مقدار فرم محبوس فسفر پی برد؛ چنان که Li *et al.* (2007) نیز در مطالعه خود در خاک‌های دارای مقادیر بالا اکسید آهن مشاهده کردند بیشترین سهم فسفر در این خاک‌ها به صورت فسفر محبوس است. آن‌ها گزارش دادند در خاک‌های قرمز (دارای مقادیر بالای اکسیدهای آهن به فرم هماتیت) فرم محبوس فسفر بخش عمده (۵۸٫۴٪) فسفر کل خاک را تشکیل می‌دهد و پس از آن فسفات آهن و آلومینیوم (۲۸٫۱ و ۵٫۹٪) بیشترین سهم فسفر کل را دارند.

مقدار شکل AL-P هیچ‌یک از نمونه‌ها و همچنین خاک اولیه با دستگاه قابل اندازه‌گیری نبود و این مقادیر ۰ در نظر گرفته شد.



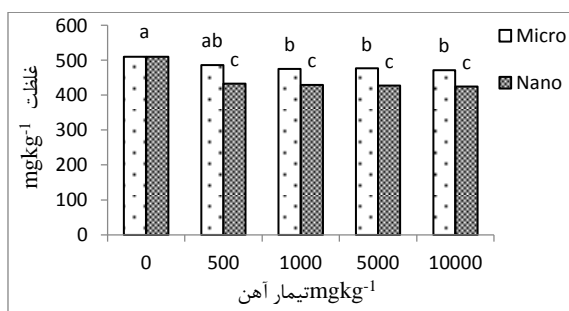
شکل ۵. تغییرات شکل Ca₈-P با تغییر غلظت اکسید آهن نانو و غیر نانو

شکل Fe-P

این شکل فراهمی بسیار کمی برای گیاه دارد؛ اما در صورت کاهش شدید منابع فراهم فسفر در خاک می‌تواند مورد استفاده گیاه قرار گیرد (Jiang and Gu, 1989). حدود تغییرات فسفات آهن در نمونه‌های خاک بین ۱۹٫۴۵ تا ۳۲٫۱۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم اندازه‌گیری شد. این شکل در نمونه اولیه خاک برابر ۲۳٫۴۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. اثر اندازه ذرات بر این شکل فسفر معنادار نبود. در مقابل، تغییرات غلظت اکسید آهن اثر معنادار بر غلظت این شکل گذاشت. در این بخش اثر متقابل غلظت و اندازه اختلاف معناداری در غلظت شکل فسفات آهن به وجود نیاورد.

مطابق شکل ۶، در تیمارهای اکسید آهن غیر نانو، با افزایش غلظت، افزایش غلظت شکل فسفات آهن مشاهده شد. این افزایش فقط در غلظت ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم اکسید آهن معنادار بود. در تیمارهای نانو اکسید آهن این افزایش در سطح ۵ درصد معنادار نبود. با توجه به سطح مؤثر بیشتر نانوذرات انتظار افزایش بیشتر فرم نانو وجود داشت که این وضعیت مشاهده نشد. دلیل این موضوع می‌تواند اثر فرم نانو بر شکل دیگر آهن (فسفات محبوس در اکسید آهن) در خاک باشد (شکل ۷). با توجه به این مطلب که فسفات در پیوند با کریستال‌های با سایز کوچک قدرت بالایی از خود نشان می‌دهد (Torrent *et al.*, 1990) می‌توان نتیجه گرفت اندازه ذرات بیش از آنکه بر مقدار شکل Fe-P تأثیرگذار باشد بر قدرت پیوند فسفات و آهن تأثیرگذار است؛ طوری که این شکل را نیز کمتر در اختیار گیاه قرار می‌دهد.

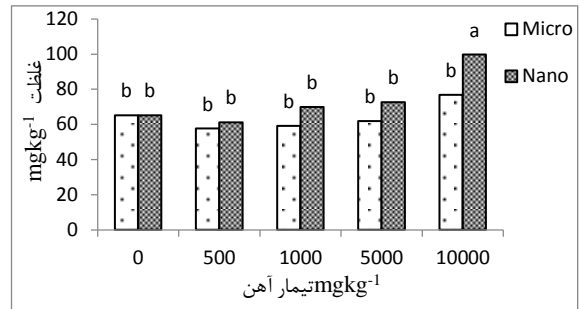
۵۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم اکسید آهن غیر نانو، با تیمار شاهد دارای اختلاف معنادار بودند. سطح فسفات‌های کلسیم در تیمارهای نانو به شکل معنادار کمتر از تیمارهای غیر نانو بود. Waychunas *et al* (2005) اندازه بزرگ‌تر سطح رویه نانوذرات و همچنین ساختار متفاوت نانوذرات هیدروکسید آهن را دلیل رفتار متفاوت آن‌ها در برابر فسفات در فاز محلول معرفی کردند. این ویژگی‌های نانوذرات در این مطالعه نیز درباره رفتار اکسیدهای آهن مصداق داشت و دلیل تفاوت رفتار تیمارهای نانو و غیر نانو شمرده شد. در این بخش از فسفر خاک اختلاف معنادار با تغییر غلظت بین تیمارهای نانو و غیر نانو مشاهده نشد. از این مشاهدات می‌توان نتیجه گرفت که افزودن نانو اکسید آهن به خاک در کمترین سطح مطرح‌شده در این مطالعه به کاهش معنادار فسفات کلسیم در خاک، بیشتر از اکسید آهن غیر نانو، می‌انجامد که نشان‌دهنده اثر اندازه ذرات بر این رخداد است. در مقابل، اثر غلظت نیز در تیمارهای اکسید آهن غیر نانو قابل مشاهده است. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت افزایش اکسید آهن به خاک می‌تواند به شکل معنادار باعث کاهش مقدار فسفات‌های کلسیم در خاک شود که این کاهش در مورد نانوذرات اکسید آهن با شدت بیشتری اتفاق افتاد. این شدت بیشتر کاهش فسفات‌های کلسیم، به منزله منبع اصلی فسفر قابل دسترس برای گیاه در خاک‌های آهکی (Samadi, 2003)، می‌تواند دلیل کاهش معنادار فسفر اولسن در تیمارهای اکسید آهن نانو باشد.



شکل ۸. تغییرات مجموع فسفات کلسیم با تغییر غلظت اکسید آهن نانو و غیر نانو

نتیجه‌گیری

با توجه به آزمایش‌ها و اندازه‌گیری‌های صورت گرفته و آنالیزهای آماری تأثیر اندازه ذرات بر فسفر اولسن به شکل معنادار مشاهده شد؛ در حالی که تأثیر تغییر غلظت معنادار نبود. هیچ‌یک از بخش‌های فسفر کل، آلی، و معدنی خاک نیز تأثیر معناداری از تیمارهای آزمایشی نپذیرفتند. شکل دی‌کلسیم فسفات به صورت معنادار اثر اندازه ذرات و غلظت را نشان داد. اکتاکلسیم



شکل ۷. تغییر شکل O-P با تغییر غلظت اکسید آهن نانو و غیر نانو

شکل Ca₁₀-P

در این مطالعه شکل Ca₁₀-P فسفر (آپاتیت) بخش اصلی ذخیره فسفر در خاک را تشکیل می‌داد و بیشترین سهم فسفر کل خاک را نیز داشت. Carrيرة *et al* (2006) نیز در مطالعه خود این شکل را شکل غالب فسفر در خاک‌های آهکی معرفی کردند. Ca₁₀-P کم محلول‌ترین شکل فسفر معدنی در خاک است. تغییرات غلظت فرم Ca₁₀-P در نمونه‌ها بین ۳۷۹/۲۰ تا ۳۹۲/۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم اندازه‌گیری شد. این بخش فسفر در نمونه اولیه خاک نیز برابر ۳۹۱/۴۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. آزمایش‌های فاکتوریل به منظور بررسی اثر فاکتورهای غلظت و اندازه ذرات در این بخش با تغییر غلظت و همچنین اندازه ذرات اختلاف معناداری نشان نداد. همچنین، اثر متقابل این عوامل نیز به ایجاد اختلاف معنادار در غلظت Ca₁₀-P منجر نشد. غلظت فرم Ca₁₀-P در تیمارهای نانو در همه غلظت‌های اکسید آهن کمتر از تیمارهای غیر نانو است. با وجود کاهش این فرم با افزایش غلظت اکسید آهن این تغییرات در سطح ۵ درصد معنادار نبود.

با وجود پایداری بالای گزارش‌شده این شکل در خاک، فرم Ca₁₀-P می‌تواند طی فرایند هوازدگی به فرم محلول تبدیل شود (Pierzynski *et al.*, 1994). فرم محلول فسفات با گذشت زمان دوباره به فرم‌های واسطه (همچون فسفات آهن و Ca₈-P) و سپس به فرم‌های پایدار فسفات در خاک تبدیل می‌شود. Yang *et al* (2012) در مطالعه خود مشاهده کردند اکسید آهن در خاک نسبت فسفر محبوس به آپاتیت را افزایش می‌دهد.

مجموع فسفات کلسیم

از مجموع سه جزء فسفات کلسیم (Ca₁₀-P, Ca₈-P, Ca₂-P) مجموع این بخش فسفر خاک به دست آمد. در این بخش اثر اندازه ذرات اکسید آهن به شکل معنادار بر مقادیر فسفات کلسیم کل خاک مشاهده شد. اثر غلظت بر این بخش نیز معنادار بود. اما اثر متقابل غلظت و اندازه ذرات معنادار نبود. همان‌گونه که شکل ۸ نشان می‌دهد، همه تیمارها، به جز تیمار

اکسید آهن است؛ چنان که اثر کمترین غلظت اکسید آهن نانو بر فسفر اولسن کاملاً معنادار بود. اثر کاهشی معنادار اندازه ذرات بر فسفر اولسن خاک، با توجه به تغییرات سایر شکل‌های فسفر، به طور غیر مستقیم به کاهش شکل‌های فسفات کلسیم، به‌ویژه اکتاکلسیم، و افزایش فسفات محبوس در اکسیدهای آهن مرتبط دانسته می‌شود. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد کاربرد نانوذرات اکسید آهن، به مثابه کود یا اصلاح‌کننده خاک، می‌تواند فسفر قابل دسترس گیاه را به شکل معنادار کاهش دهد؛ که این عمل به‌خصوص در خاک‌های فقیر از نظر فسفر می‌تواند بر میزان جذب فسفر و رشد گیاه تأثیر منفی بگذارد. بنابراین، به نظر می‌رسد برای کاربرد نانوذرات اکسید آهن در خاک باید بررسی‌های بیشتر و دقیق‌تری بر رفتار شیمیایی نانوذرات در خاک انجام شود.

فسفات اندازه‌گیری شده در نمونه‌ها نیز به صورت معنادار اثر اندازه ذرات اکسید آهن و همچنین غلظت را نشان داد. تغییرات فسفات آهن نمونه‌ها با تغییر اندازه ذرات معنادار نشد؛ در حالی که اثر غلظت بر مقادیر فسفات آهن معنادار و باعث افزایش این شکل شد. شکل فسفر محبوس اثر اندازه ذرات را به شکل معنادار نشان داد. همچنین، اثر غلظت بر این شکل معنادار شد. شکل $Ca_{10}\text{-P}$ اختلاف معناداری با تغییر اندازه ذرات و غلظت تیمارها نشان نداد. مجموع شکل‌های فسفات آهن با تغییر اندازه ذرات تغییر معناداری داشتند.

با توجه به این نتایج و بررسی‌های انجام شده بر روابط بین پارامترها، می‌توان گفت افزایش اکسید آهن به خاک می‌تواند بر گونه‌بندی فسفر تأثیر بگذارد. این تغییر، بیش از آنکه تابعی از غلظت ذرات اکسید آهن در خاک باشد، تابعی از اندازه ذرات

REFERENCES

- Bartrand, I., Holloway, R. E., Armstrong, R. D., and McLaughlin, M. J. (2003). Chemical characteristics of phosphorus in alkaline soils from southern Australia. *Australian Journal of Soil Research*, 41, 61-76.
- Carreira, J. A., Vinegla, B., and Lajtha, K. (2006). Secondary $CaCO_3$ and precipitation of P-Ca compounds control the retention of soil P in and ecosystems. *Journal of Arid Environments*, 64, 460-473.
- Chang, S. C. and Jakson, M. L. (1957). Fractionation of soil phosphorus. *Soil Science Society of America Journal*, 84, 133-144.
- Fonseca, R., Canário, T. M., Morais, F. J., and Barriga, A. S. (2011). Phosphorus sequestration in Fe-rich sediments from two Brazilian tropical reservoirs. *Applied Geochemistry*, 26, 1607-1622.
- Foth, H. D. and Ellis, B. G. (1997). *Soil Fertility*. (2nd ed.). CRC Press. Boca Raton, Florida.
- Gee, G. W. and Bauder, J. W. (1986). Particle-size analysis. pp. 383-411. In A Klute (ed.) *Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. Agronomy Monograph No. 9 (2ed). American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Gleiter, H. (1989). Progress in materials science. *Nano Technology Journal*, 33, 223-315.
- Jiang, B. and Gu, Y. (1989). A suggested fractionation scheme for inorganic phosphorus in calcareous soil. *Fertilizer Research*, 20, 150-165.
- Kopacek, J., Borovec, J., Hejzlar, J., Ulrich, K., Norton, S., and Amirbahman, A. (2005). Aluminum control of phosphorus sorption by lake sediments. *Environmental Science & Technology*, 39, 8784-8789.
- Krishna, K. R. (2002). *Soil fertility and crop production*. Science Publishers, Inc., Enfield. NH. USA. pp: 190-141.
- Laboski, C. A. M. and Lamb J. A. (2003). Changes in soil test phosphorus concentration after application of manure or fertilizer. *Soil Science Society of America Journal*, 67, 544-554.
- Li, K.P., Xu, Z.P., Zhang, K.W., Yang, A.F., Zhang, J.R., 2007. Efficient production and characterization for maize inbred lines with low-phosphorus tolerance. *Plant Science*, 172, 255-264.
- Lio, J.Z., Li, J.Y., 1994. Utilization of plant potentialities to enhance the bioefficiency of phosphorus in soil. *Eco-agriculture Research* 2 (1), 16-23.
- Olsen, S.R., and Sommer, L.E. 1982. Phosphorus. In *Methods of soil Analysis: Chemical and microbiological Properties*. American Sociological Association and Soil Science Society of America Journal, 9, 403-430
- Pierzynski, G. M., Sims, J. T., and Vance, G. F. (1994). *Soils and environmental quality*. Lewis/CRC Press, Boca Raton, FL.
- Richards, L. A. (1969). *Agriculture Handbook. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. No:60.
- Ryan, J., Curtin D., and Cheema, M. A. (1985). Significance of iron oxides and calcium carbonate particle size in phosphate sorption by calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal*, 48, 74-76.
- Samadi, A. (2003). A study on distribution of forms of phosphorus in calcareous soils of Western Australia. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 5, 39-49.
- Torrent, J., Barron, V., and Schwertmann, U. (1990). Phosphate adsorption and desorption by goethite differing in crystal morphology. *Soil Science Society of America Journal*, 54, 1007-1012.
- Turrion, M. B., Gallardo, J. F., and Gonzalez, M. I. (2002). Relationships between organic and inorganic P Fractions with soil Fe and Al forms

- in forest soils Of sierra de gata mountains (western spain). *Soil Science Society of America Journal*. 28A, 297-310.
- Turrion, M. B., Gallardo, J. F., and Gonzalez, M. I. (2000). Distribution of P forms in natural and fertilized forest soils of the Central Western Spain: Plant response to super phosphate fertilization. *Arid Soil Research and Rehabilitation*. 14, 159-173.
- Walker, T. W. and Adams, A. F. R. (1958). Ignition method. In *Method of Soil Analysis: Chemical and microbiological properties, Part 1* (2nd ed). Ed. Agron. Monogr. No9. A. Klute (ed). ASA and SSSA, Madison WI, pp. 403-430.
- Walkley, A. and Black I. A. (1934). An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Journal of Soil Science*. 34, 29-38.
- Wang, Y. H., Cao, C. Y., Shi, R. H., Jiang, R. C., and Li, Z. H. (1993). The effect of application of organic manure and inorganic fertilizer in combination on the p-supplying ability of calcareous soils. *Journal of Nanjing Agricultural University* 16 (4), 36-42 (in Chinese with English abstract).
- Waychunas, G. A., Kim, C. S., and Banfield, J. F. (2005). Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *Journal of Nanoparticle Research*. 7, 409-433.
- Wilson, G. V., Rhoton, F. E., and Selim, H. M. (2004). Modeling the impact of ferrihydrite on adsorption-desorption of soil phosphorus. *Soil Science Society of America Journal*. 169, 271-281.
- Yang, J. C, Wang, Z. G., Zhou, J., Jiang, H. M., Zhang, J. F., Pan, P., Han, Z., Lu, C., Li, L. L., Ge, C. L. (2012). Inorganic phosphorus fractionation and its translocation dynamics in a low-P soil. *Journal of Environmental Radioactivity*. 112,64-69.