

ویژگیهای جذب سطحی و واجدبی فسفر در بعضی از خاکهای شدیدا آهکی استان فارس

علیمراد قنبری، منوچهر مفتون و نجف علی کریمیان

بترتیب کارشناس، استاد و دانشیار بخش خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز

تاریخ پذیرش مقاله ۷۶/۱۰/۱۷

خلاصه

همدماهای لانگ مویر و فروند لیج با داده های جذب سطحی فسفر در ده خاک شدیدا آهکی استان فارس که دارای خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متفاوتی بودند برآزش داده شد. در این تحقیق، ۲ گرم خاک برای مدت ۲۴ ساعت با ۴۰ میلی لیتر محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار محتوی ۱۰۰-۵ میلی گرم فسفر در لیتر به تعادل رسانیده شد. مقدار فسفر ناپدید شده از محلول در پایان مدت تعادل بعنوان فسفر جذب شده در نظر گرفته شد. سپس به منظور مطالعه رابطه بین ویژگیهای جذب و آزاد سازی فسفر، خاکهای تیمار شده با فسفر بوسیله کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار عصاره گیری گردید. با برآزش داده های جذب فسفر با فرم خطی همدمای لانگ مویر، دو قسمت خطی متقاطع بدست آمد که احتمالا نشان دهنده دو محل جذب با میل ترکیبی متفاوت برای فسفر است. محلهای جذب در قسمت اول (غلظت های کم محلول تعادل) دارای ثابت انرژی پیوندی (K_1) بمراتب بیشتر از قسمت دوم (غلظت های زیاد محلول تعادل) بودند. داده های جذب فسفر با همدمای فروند لیج نیز قابل توجه بود. حداکثر جذب فسفر محاسبه شده از همدمای لانگ مویر در یک رگرسیون چند متغیره با pH (خمیر اشباع) مقدار رس و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک همبستگی مثبت و با کربنات کلسیم معادل همبستگی منفی نشان داد. بین فسفر جذب شده و آزاد شده یک رابطه خطی مشاهده گردید که شیب آن برای خاکهای مختلف متفاوت بود.

واژه های کلیدی: جذب سطحی، واجدبی، همدماهای لانگ مویر، همدماهای فرندلیج، ثابت انرژی پیوندی،

حداکثر جذب و کربنات کلسیم معادل

مقدمه

حداکثر جذب^۵ و انرژی جذب^۱ بیشتر از معادله های جذب دیگر مورد استفاده قرار گرفته (۲۰ و ۲۵) و جهت ارزیابی جذب فسفر بوسیله خاک (۳، ۴، ۱۸، ۲۰، ۲۲، ۲۸، ۳۱، ۳۲ و ۳۵). و کانیهای تشکیل دهنده آن (۸ و ۱۷) بکار گرفته شده است.

معمولا^۲ انتخاب معادله های جذب برای مطالعه جذب فسفر، بر اساس چگونگی برآزش^۷ داد ها صورت می گیرد و برآزش داد ها در معادله لانگ مویر در غلظت های تعادلی کم یعنی تا ۱۵ میکرو

جذب سطحی منعکس کننده اثر همکش فاز جامد و مایع خاک بوده و در نتیجه تثبیت و یا آزاد سازی عنصرهای غذایی اضافه شده به خاک و بازیابی این عناصر را برآورد می نماید. از معادله های فروند لیج^۱، لانگ مویر^۲ و تمکین^۳ جهت نشان دادن همدماهای جذب سطحی^۴ استفاده می شود که در این راستا، معادله لانگ مویر بر خلاف محدودیت هایش بعلت اهمیت فیزیکی دو ثابت آن یعنی

1 - Freundlich

2 - Langmuir

3- Tempkin

4 - Adsorption isotherms

5 - Adsorption maximum

6 - Adsorption energy

7 - Fit

جذب فسفر و ماده آلی، اکسیدهای آهن و فسفات کلسیم همبستگی معنی داری وجود دارد.

هدفهای انجام این تحقیق عبارتند از:

- ۱ - تعیین میزان جذب سطحی و آزاد سازی فسفر در بعضی از خاکهای شدیداً آهکی استان فارس
- ۲ - برآزش داده های جذب سطحی فسفر خاکهای مزبور با معادله های لانگ مویر و فروند لیچ و بررسی چگونگی جذب سطحی فسفر و ارتباط آن با فسفر آزاد شده از خاک
- ۳ - بررسی تاثیر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاکها بر جذب سطحی و آزاد سازی فسفر

مواد و روشها

خاکهای مورد استفاده در این آزمایش از عمق ۰-۳۰ سانتیمتری استان فارس نمونه برداری گردید. خاکها پس از انتقال به آزمایشگاه ابتدا در هوا خشک و سپس از الک ۲ میلیمتری عبور داده شدند، بعضی از خواص فیزیکی و شیمیایی خاکها که در جدول ۱ نشان داده شده است بشرح زیر اندازه گیری شد:

pH در خمیر اشباع، تجزیه مکانیکی بوسیله روش هیدرومتر (۶)، ماده آلی به روش والکی و بلاک (۳۶) قابلیت هدایت الکتریکی، عصاره اشباع بوسیله اندازه گیری قابلیت هدایت الکتریکی ظرفیت تبادل کاتیونی با جانشینی کاتیونها با استات سدیم (۷)، کربنات کلسیم معادل بوسیله خنثی کردن با اسید کلریدریک (۱) و اکسیدهای آزاد آهن با عصاره گیری بوسیله دی تیونیت و سترات سدیم (۱۶).

همدماهای جذب سطحی ده نمونه خاک بشرح زیر انجام گرفت: مقدار دو گرم خاک را داخل لوله ساتریفوز ریخته به آن ۴۰ میلی لیتر محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار حاوی فسفر به غلظت های اولیه ۵ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر بصورت فسفات منو پتاسیم (KH_2PO_4) و دو قطره تولوئن (بمنظور جلوگیری از فعالیت میکروارگانیسم ها) اضافه گردید. نمونه ها بمدت ۳۰ دقیقه در تکان دهنده مکانیکی تکان داده شد و پس از ۲۴ ساعت سکون در دمای ثابت ۲۴-۲۵ درجه سانتیگراد بمدت ۳۰ دقیقه دیگر بهم زده شد. لوله ها در پایان مدت تماس به مدت ۱۰ دقیقه با ۲۰۰۰

گرم فسفر در میلی لیتر محلول تعادل صورت می گیرد (۲۰، ۳۴ و ۳۵) که در این حالت رابطه ای خطی بدست می آید. در غلظت های بالاتر انحراف از شکل خطی لانگ مویر صورت می گیرد (۲، ۲۵، ۲۷ و ۳۸). اولسن (۲۵) و رنی مک کرکر (۲۹) مشاهده نمودند که در غلظت های تعادلی بالاتر از ۲۰-۱۸ میکرو گرم فسفر در میلی لیتر داد های جذب با همدمای لانگ مویر مطابقت ندارد. معادله فروند لیچ نیز برای نشان دادن چگونگی جذب فسفر توسط خاک مورد استفاده قرار گرفته است (۵، ۲۱، ۲۴، ۳۱، ۳۳). این معادله معمولاً برای دامنه وسیعی از غلظت های تعادلی فسفر و برای مقادیر کم و زیاد جذب فسفر بکار گرفته شده است اما نمی توان حداکثر جذب را از این معادله محاسبه نمود، بنابراین در مواقعی که داده های جذب با هر دو همدمای لانگ مویر و فروند لیچ برآزش داده می شود، همدمای لانگ مویر بعلت اینکه از آن می توان حداکثر جذب را محاسبه نمود و آنرا به خواص خاک ربط داد و در نتیجه اطلاعاتی در مورد ماهیت و نوع واکنش بین خاک و کودهای فسفره بدست آورد بر همدمای فروند لیچ ارجح است (۲۵).

تعدادی از خصوصیات خاک بر جذب فسفر اثر می گذارد مثلاً هرچه میزان ماده آلی در خاک بیشتر باشد جذب سطحی فسفر بیشتر است، تاثیر ماده آلی و رس بر جذب فسفر تقریباً یکسان است هرچه میل ترکیبی^۱ (ثابت K) افزایش یابد انرژی پیوندی^۲ بین فسفر و خاک نیز زیاد می شود، بنابراین این خاکهای با ماده آلی بیشتر (خاکهای سیاه) در مقایسه با خاکهای قهوه ای، فسفر را با نیروی بیشتر نگه می دارند (۲۹ و ۳۷). مطالعات انجام شده نشان می دهد که میان حداکثر جذب فسفر و ماده آلی و درصد رس خاک همبستگی معنی داری وجود دارد (۴ و ۳۹). بن نواح و اکوایه (۴) ضرایب همبستگی میان حداکثر جذب فسفر با رس و ماده آلی را به ترتیب ۰/۸۹ و ۰/۷۹ گزارش می کنند. آنها مشاهده نمودند که با وارد کردن کربن آلی، رس، اکسیدهای آهن و آلومینیوم آزاد در معادله رگرسیون چند متغیره، حداکثر جذب فسفر را بهتر می توان تخمین زد. از طرفی pH خاک تاثیر چندانی بر جذب فسفر نداشته است.

بلاکس و پیزلی (۳) گزارش می کنند که در دامنه وسیعی از غلظت های تعادلی (۱۵۰-۲ قسمت در میلیون فسفر) میان حداکثر

جدول ۱ - بعضی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاکهای مورد آزمایش (هر عدد میانگین ۳ تکرار است).

شماره خاک	رسم	سبک	شیر	ب هاش	قابلیت	ماده آلی	کربنات کلسیم	ظرفیت تبادل کاتیونی	اکسیدهای آزاد آهن
		سبک	شیر	حصیر انبعاث	مدایت الکتریکی	(درصد)	(درصد)	(Cmol kg^{-1})	(درصد)
		درصد			dSm^{-1}				
۱	۳۸	۴۴/۵	۱۷/۵	۷/۵	۰/۹۰	۱/۵۹	۴۹/۸	۱۵/۹	۰/۶۳
۲	۶۶	۲۵/۵	۸/۵	۷/۸	۳/۰۰	۱/۱۰	۴۲/۳	۲۰/۵	۰/۲۸
۳	۴۴	۴۲/۵	۱۳/۵	۷/۹	۱/۰۵	۲/۳۸	۳۳/۳	۱۹/۸	۰/۳۸
۴	۵۶	۳۰/۰	۱۴/۰	۷/۶	۰/۷۱	۲/۰۳	۴۴/۸	۲۱/۸	۰/۳۰
۵	۴۸	۳۶/۵	۱۵/۵	۷/۸	۰/۵۹	۱/۸۱	۳۵/۹	۲۲/۸	۰/۵۷
۶	۲۴	۳۷/۰	۳۹/۰	۸/۰	۱/۳۰	۲/۰۸	۵۳/۴	۱۵/۷	۰/۵۷
۷	۱۲	۲۹/۰	۵۹/۰	۸/۲	۰/۶۷	۱/۰۹	۶۲/۱	۱۰/۹	۰/۷۱
۸	۲۰	۳۵/۰	۴۵/۰	۸/۳	۰/۶۲	۰/۸۸	۳۸/۸	۱۱/۳	۰/۶۱
۹	۱۹	۳۲/۰	۴۹/۰	۸/۲	۰/۴۶	۱/۳۳	۳۴/۸	۱۱/۹	۰/۷۹
۱۰	۳۶	۳۹/۰	۲۵/۰	۸/۲	۰/۵۵	۱/۶۰	۳۵/۸	۱۴/۸	۰/۹۵

دور در دقیقه سانتریفوژ بمنظور حصول اطمینان از زلال بودن محلول رویی از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شد سپس غلظت فسفر به روش مورفی و ریلی (۲۳) تعیین گردید. تفاوت بین مقدار فسفر در محلول اولیه و محلول نهایی مساوی با مقدار فسفر جذب شده بوسیله خاک در نظر گرفته شد (۹). نتایج بدست آمده با معادله های لانگ مویر و فروند لیچ برازش داده شد و ضرایب مربوط به این معادله محاسبه گردید و ارتباط این ظرایب با بعضی از خصوصیات خاک مورد بررسی قرار گرفت.

جهت مطالعه آزاد سازی فسفر^۱، به نمونه های ۲ گرمی باقیمانده تعیین همدمای جذب ۴۰ میلی لیتر کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار اضافه گردید و بمدت ۶ ساعت در تکان دهنده مکانیکی تکان داده شد. در پایان بمدت ۱۰ دقیقه با ۲۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ و از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شد و سپس غلظت فسفر بروش مورفی و ریلی (۲۳) تعیین گردید. این عمل ۳ بار تکرار و مجموع فسفر اندازه گیری شده بعنوان مقدار فسفر آزاد شده از خاک در نظر گرفته شد (۱۰) ارتباط مقدار فسفر آزاد شده با مقدار فسفر جذب

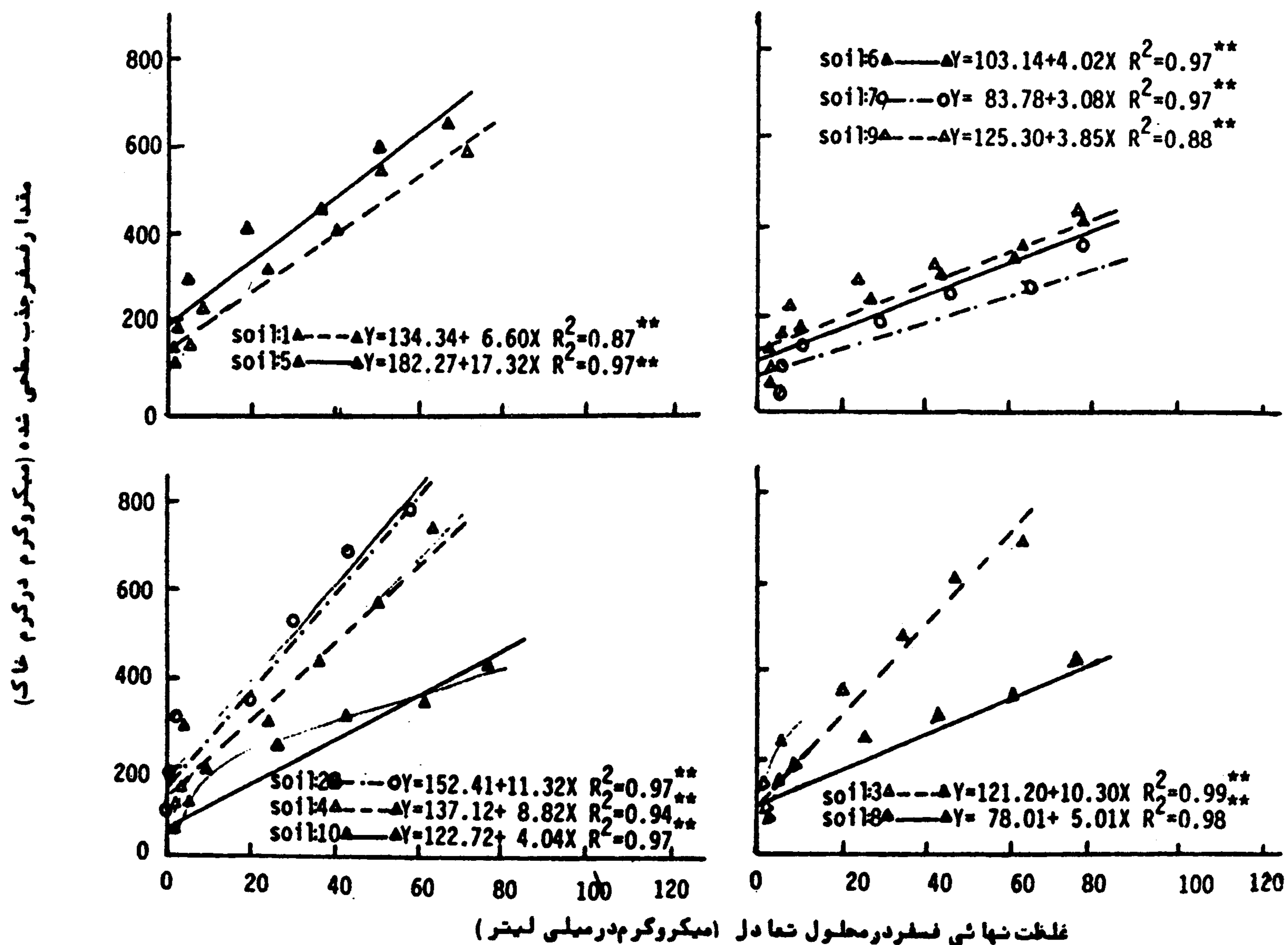
سطحی شده و بعضی از ویژگیهای خاک مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج و بحث

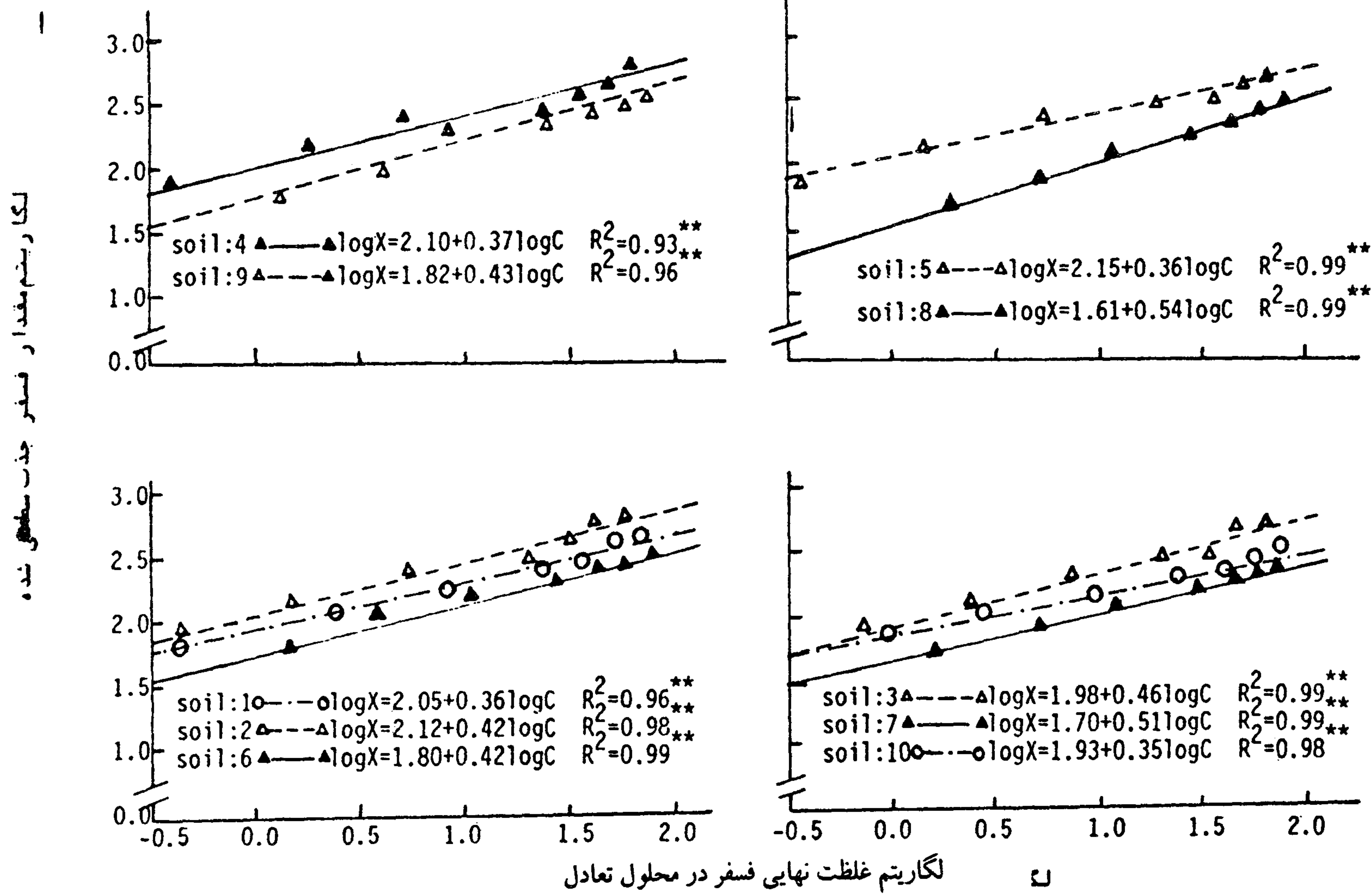
همدماهای جذب سطحی

رابطه بین مقدار فسفر جذب سطحی شده و غلظت نهایی فسفر در محلول تعادل در شکل ۱ نشان داده شده است و چنانکه مشاهده می شود این رابطه در کلیه خاکها روند صعودی را نشان میدهد بدین معنی که با افزایش سطح فسفر اضافه شده به خاک فسفر جذب شده افزایش می یابد گرچه برازش رگرسیون خطی با آن معنی دار است (شکل ۱) معذالک برازش فروند لیچ و نگ مویر در این راستاهمانطور که بعداً شرح داده خواهد شد ارجح است ضمناً این افزایش در خاکهای مختلف متفاوت بوده در خاکهای بارس و ظرفیت تبادل کاتیونی بیشتر محسوس تر است.

همدماهای جذب سطحی برای کلیه خاکهای مورد مطالعه مطابق شکل خطی معادله فروند لیچ در شکل ۲ نشان داده شده است. منحنی تغییرات لگاریتم مقادیر فسفر جذب شده با لگاریتم غلظت



شکل ۱ - رابطه میان مقدار فسفر جذب سطحی شده و غلظت نهایی فسفر در محلول تعادل



شکل ۲ - همدماهای جذب سطحی فروند لیچ

ضریب k معادله فروند لیچ و اکسیدهای آهن قابل استخراج با سترات - دی تیونات - بی کربنات و رس همبستگی معنی داری مشاهده و اظهار نظر کردند که بررسی تاثیر مستقل اکسیدهای آهن و رس بر جذب فسفر مشکل است زیرا این دو جزء به هم مربوط بوده و مقدارشان با هم وابسته است. آنان همچنین میان ضریب k فروند لیچ و کربنات کلسیم معادل و کربنات کلسیم فعال همبستگی منفی ضعیفی بدست آوردند که بیانگر این واقعیت است که کربنات کلسیم بر جذب فسفر تاثیر نداشته و یا اینکه این تاثیر تحت تاثیر رس و اکسیدهای آهن به تحلیل می رود. استفاده از معادله فروند لیچ جهت ارزیابی جذب فسفر توسط خاکها بوسیله محققین دیگر نیز گزارش شده است (۱۲، ۲۴، ۲۵، ۲۸، ۳۱ و ۳۳).

نیر و همکاران (۲۴) گزارش می کنند که داده های جذب فسفر در ۱۲ خاک با معادله های لانگ مویر، فروند لیچ و تمکین قابل توجه بوده، اما همدماهای فروند لیچ جذب فسفر را مخصوصاً در غلظتهای زیاد فسفر بهتر بیان می کند. همچنین پلی زوپلوس و همکاران (۲۸) مشاهده کردند که می توان از همدماهای فروند لیچ لانگ مویر و تمکین جهت بررسی جذب فسفر توسط ۱۴ خاک الفی سول یونان استفاده نمود. معذالک آنها معتقدند که معادله فروند لیچ جذب سطحی فسفر توسط این خاکها را بهتر توصیف می نماید. برازش داده های جذب فسفر با معادله لانگ مویر در شکلهای

نهایی فسفر در محلول تعادل با معادله فروند لیچ مطابق فرمول:

$$\log x = \log k + n \log C$$

قابل توجه است. در این معادله X مقدار فسفر جذب شده بر حسب میکروگرم در گرم خاک، C غلظت نهایی فسفر در محلول تعادل بر حسب میکروگرم در میلی لیتر و n و K ضرایب ثابت معادله هستند. مقدار عددی K با توجه به مفهوم فیزیکی آن یعنی مقدار فسفر جذب شده در غلظت واحد محلول تعادل از ۴۱ تا ۱۴۱ تغییر می کند (شکل ۲) که نشان می دهد مقدار فسفر جذب یا راسب شده در خاکهای مختلف متفاوت است. در کلیه خاکهای مورد آزمایش در این تحقیق جذب فسفر حداکثر تا ۱۰۰ میلی گرم فسفر در لیتر با همدماهای جذب فروند لیچ هماهنگی داشت (شکل ۲). از طرفی ضریب k فقط با مقدار رس خاک همبستگی معنی داری نشان داد، $y = ۲۳/۰۹۱ + ۱/۸۶x, R^2 = ۰/۸۳^{**}$ این بدان معنی است که در خاکهای بافت ریز مقدار فسفر جذب شده از محلول با غلظت واحد بیشتر از خاکهای بافت درشت است. وارد نمودن سایر خصوصیات خاک در رگرسیون چند متغیره سبب افزایش R^2 نگردید.

سولیس و تورنت (۳۳) داده های جذب فسفر در ۲۴ خاک را با معادله های جذبی لانگ مویر و فروند لیچ برازش داده و مشاهده نمودند که معادله فروند لیچ با داده ها بهتر تطبیق می نماید. آنها میان

دوم (K_2) می باشد (جدول ۲). این بدان معنی است که در غلظت های کم محلول تعادل، فسفر در محلهایی جذب می شود که فسفر را با انرژی بیشتری نگه می دارند. حداکثر جذب در قسمت اول همدماهای جذب (b_1) بمراتب کمتر از حداکثر جذب در قسمت دوم (b_2) است (جدول ۲). بعبارت دیگر مقدار فسفر جذب شده در قسمت اول کمتر از قسمت دوم است اما فسفر با انرژی بمراتب بیشتری نسبت به قسمت دوم نگهداری می شود. برای مثال گرچه مقدار b_1 در قسمت اول همدمای جذب در خاکهای ۴ و ۹ بترتیب $\frac{1}{20}$ و $\frac{1}{14}$ می باشد، اما K_1 بترتیب ۴۱۸ و ۱۲۵ بار بیشتر از K_2 است (جدول ۲).

تیلور و ایس (۳۵) عقیده دارند که در غلظت های کم فسفر در محلول تعادل، فسفر در دو نقطه و در غلظت های زیاد در یک نقطه به سطوح جذبی متصل می شود (شکل ۵).

به همین دلیل در غلظت های کم فسفر در محلول تعادل، فسفر با انرژی پیوندی زیاد نگهداری می شود و در غلظت های زیادتر فسفر در محلول تعادل، انرژی جذب کاهش می یابد. آنها مکانیزم جذب فسفر و دو قسمتی شدن همدماهای جذب را بدین صورت بیان می کنند که عمل جذب فسفر بوسیله ذرات خاک یک

۳ و ۴ نشان داده شده است. فرم خطی معادله لانگ مویر بشکل زیر می باشد.

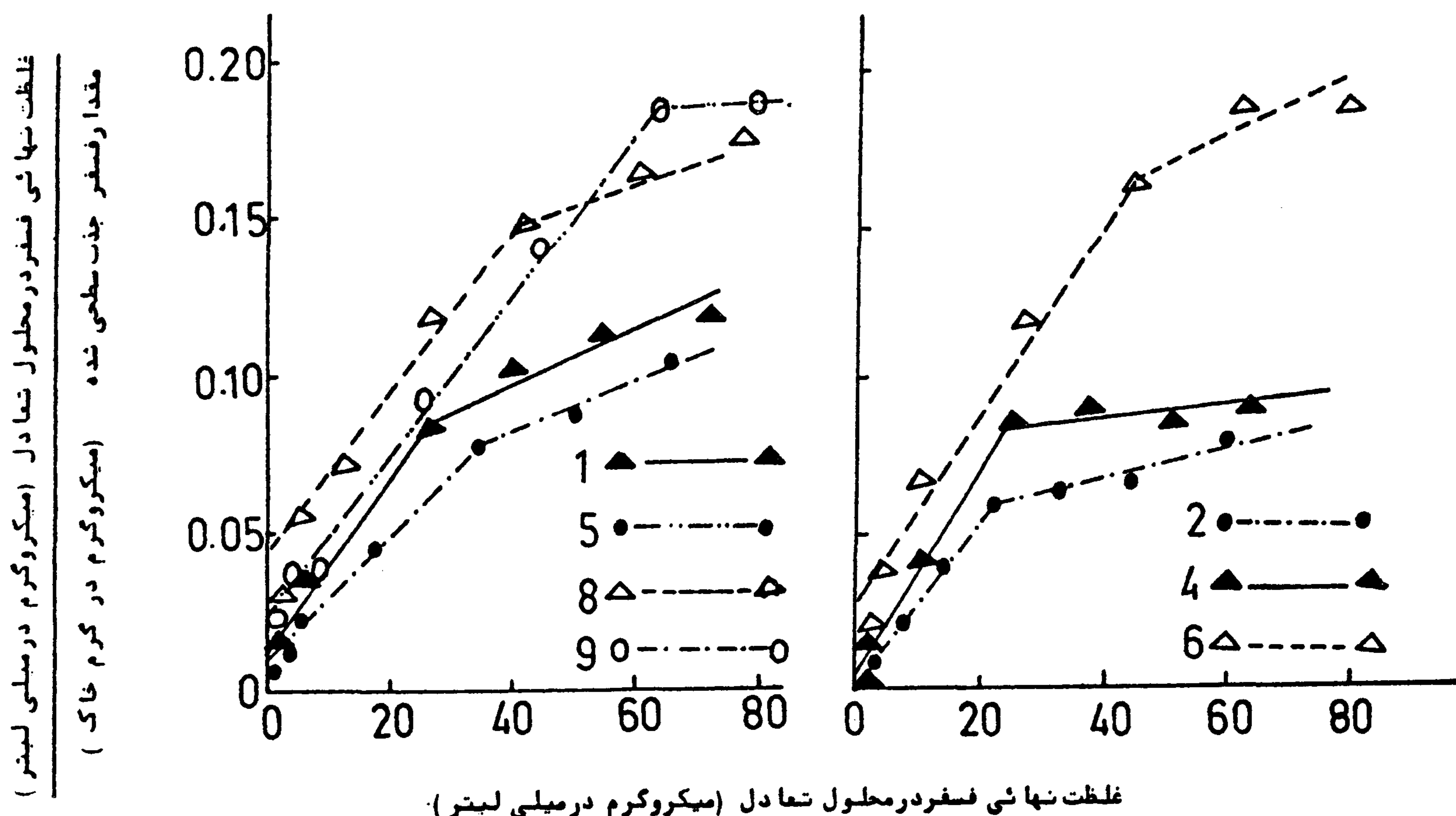
$$\frac{C}{X} = \frac{1}{Kb} + \frac{1}{b} C$$

در این معادله X مقدار فسفر جذب شده بر حسب میکروگرم در گرم خاک، C غلظت نهایی فسفر در محلول تعادل بر حسب میکروگرم در میلی لیتر، b حداکثر جذب فسفر بر حسب میکروگرم در گرم خاک و K ضریب ثابتی است که با انرژی پیوندی فسفر بوسیله سطوح جذبی بستگی دارد. چنانکه از همدماهای جذبی لانگ مویر مشاهده می شود این منحنی ها به دو قسمت قابل تقسیم می باشند. قسمت اول مربوط به جذب فسفر در غلظت های کم، قسمت دوم مربوط به جذب فسفر در غلظت های زیاد می باشد.

استفاده از معادله لانگ مویر جهت مطالعه جذب فسفر

توسط خاکهای مختلف (۳، ۲۲، ۲۸ و ۳۵) و مینرالها (۸ و ۱۷) با موفقیت صورت گرفته و از آنجا که قادر است حداکثر جذب فسفر را محاسبه نماید بر معادله فروند لیچ ارجح است (۲۵).

وجود دو قسمت در همدماهای لانگ مویر بیانگر دو محل مشخص با میل ترکیبی متفاوت است (۳۴). ثابت انرژی پیوندی در قسمت اول (K_1) بمراتب بزرگتر از ثابت انرژی پیوندی در قسمت



شکل ۳ - همدماهای جذب سطح لانگ مویر

$H_2PO_4^-$ حداکثر و جذب HPO_4^{2-} به صفر می رسد.

از طرفی عده ای از پژوهشگران (۱۷، ۲۵ و ۲۹) با غلظت های تا حداکثر ۱۴ میکروگرم فسفر در میلی لیتر، همدماهای یک قسمتی لانگ مویر را در تمام خاکهای مورد آزمایش خود بدست آورده اند. رنی و مک کرکر (۲۹) مشاهده نمودند که همدماهای جذبی لانگ مویر در تمام خاکهای مورد آزمایش در ۲۰ میکروگرم غلظت نهایی فسفر در میلی لیتر محلول تعادل، از شکل خطی منحرف می شود. به عقیده آنها فسفر جذب شده محتملاً " بصورت تثبیت شده نبوده بلکه بصورت یک لایه تک ملکولی^۳ روی سطوح کلوئیدهای خاک می باشد. در مطالعات انجام شده بوسیله ویروسوپر (۳۷) در دو خاک آهکی و دو خاک غیر آهکی مشاهده شد که جذب فسفر تا غلظت های ۳۰-۲۵ میکروگرم فسفر در میلی لیتر محلول تعادل با همدمای جذب لانگ مویر قابل توجیه می باشد و در غلظت های بیشتر می توان یک همدمای جذب ثانویه ترسیم نمود که این واکنش ثانویه می تواند یک جذب واقعی یا یک واکنش رسوبی باشد. مطابق نتایج آنها، ظرفیت جذب فسفر در دو خاک آهکی در مقایسه با خاکهای غیر آهکی کمتر بوده و حداکثر جذب فسفر در خاکهای آهکی کمتر است، و این تفاوت با مقدار کمتر رس در خاکهای آهکی مرتبط می باشد.

ارتباط حداکثر جذب فسفر b_1 با خصوصیات خاک:

همانطور که انتظار می رفت میان b_1 و مقدار رس همبستگی

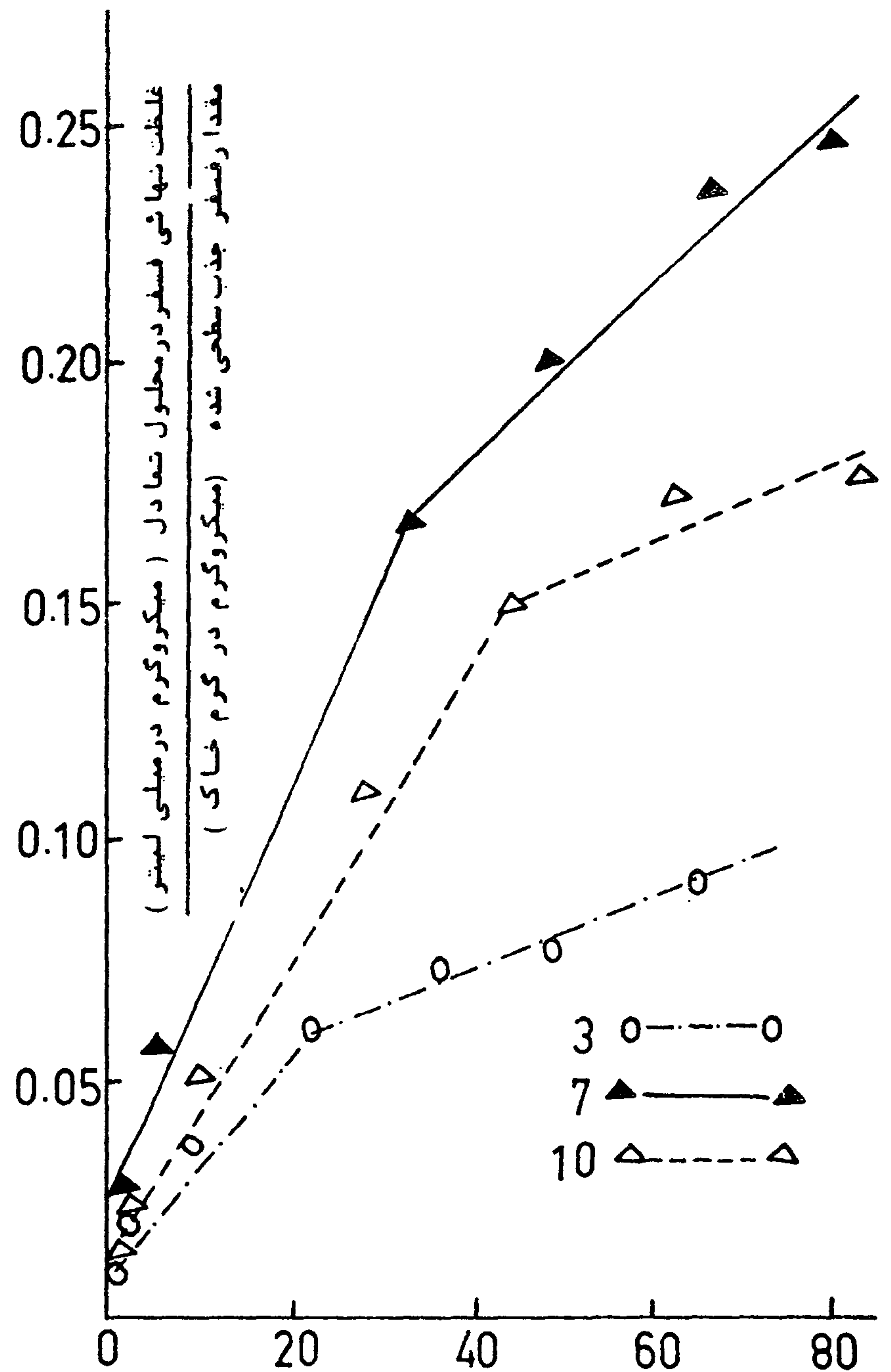
معنی داری مشاهده شد (جدول ۳) که نشان می دهد با افزایش رس، سطوح جذبی فسفر بیشتر می شود. در خاک شماره ۲۲ با حداقل رس و سیلت فسفر کمتری جذب شده است در حالیکه در خاکهای دارای بیش از ۴۰ درصد رس، b_1 بیشتر است. بن نواح و اکووايه (۴) میان حداکثر جذب فسفر و درصد رس و اکسیدهای آهن و آلومینوم همبستگی معنی داری مشاهده نمودند.

سولیس و تورنت (۳۳) بین جذب فسفر توسط خاکهای

آهکی ورتی سول و انسپتی سول اسپانیا و مقدار رس همبستگی معنی داری را گزارش می کنند. نتایج مشابهی نیز توسط ووددروف و کمپرات (۳۹) بدست آمده است.

میان حداکثر جذب فسفر و کربنات کلسیم معادل رابطه

معنی داری بدست آمد (جدول ۳) که نشان می دهد حداکثر جذب



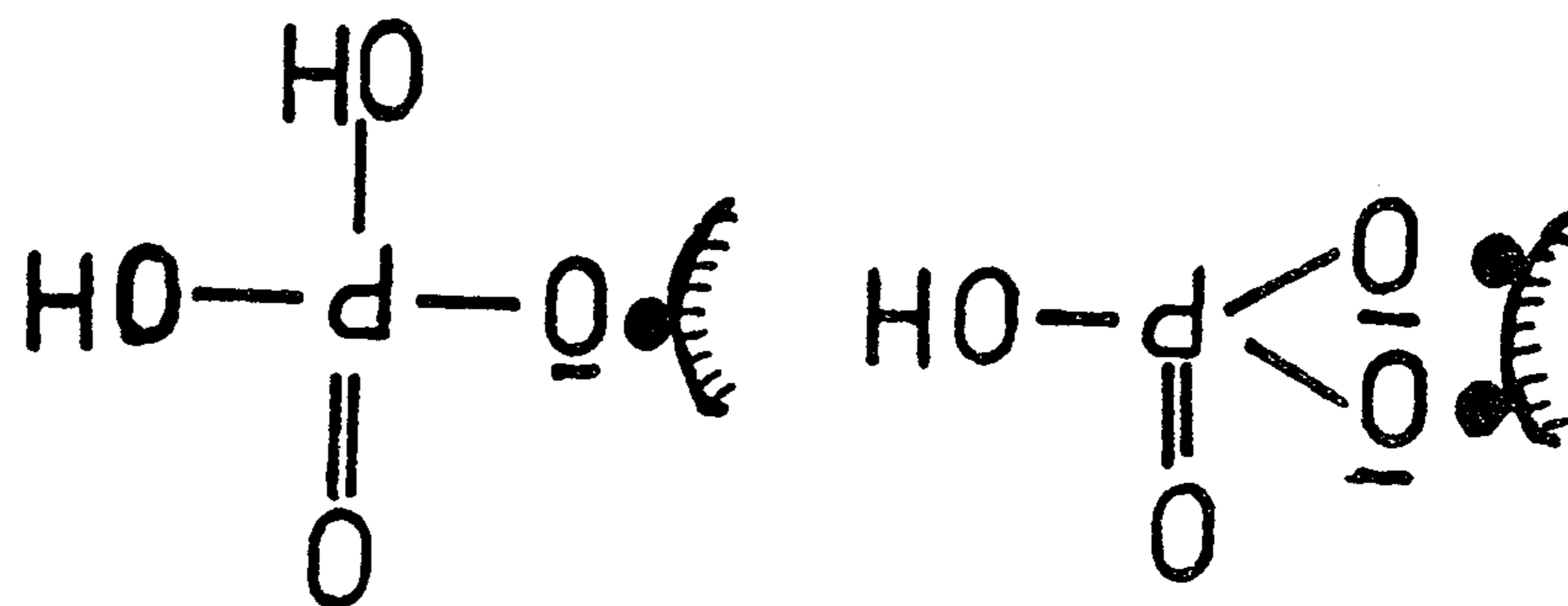
شکل ۴ - همدماهای جذب سطحی لانگ مویر

عمل گرماگیر^۱ بوده و گرمای مصرف شده در واکنش تبادل آنیونی ۲ کیلوکالری در مول می باشد. بنابراین مصرف تقریبی ۶ کیلوکالری در مول در مراحل اولیه جذب با تشکیل دو پیوند الکترواستاتیک^۲ بین HPO_4^{2-} و دو نقطه جذبی در سطح ذرات هماهنگ است، در حالیکه انرژی مصرف شده در مرحله دوم جذب ۳-۱/۴ کیلوکالری در مول است که با تشکیل یک پیوند $H_2PO_4^-$ و یک نقطه جذبی در سطح مطابقت دارد. بنابراین ممکنست در مراحل اولیه جذب، فسفر بصورت HPO_4^{2-} و $H_2PO_4^-$ صورت گرفته و در مراحل بعدی با کاهش جذب HPO_4^{2-} و افزایش جذب $H_2PO_4^-$ همراه باشد. هماهنگ با این تغییرات گرمای جذب مرتباً کاهش یافته و به کمتر از نصف اولیه می رسد. در این موقع همدا از شکل خطی اولیه خارج شده و قسمت دوم منحنی بدست می آید. در این ناحیه جذب

جذب فسفر در خاکهای آهکی لبنان وجود دارد.

هولفورد و ماتینگلی (۱۵) نشان دادند که در خاکهای آهکی با بیش از ۱۲ درصد کربنات کلسیم، جذب فسفر با افزایش کربنات کلسیم کاهش می یابد. در تحقیق فعلی نیز چنین روندی مشاهده می شود زیرا در خاکهایی که کربنات کلسیم معادل بیشتر است حداکثر جذب فسفر در مقایسه با خاکهای با کربنات کلسیم معادل پایین تر، کمتر است. برای مثال خاک ۲۲ با حداکثر کربنات کلسیم معادل (۶۲ درصد) کمترین حداکثر جذب (b_1) را داراست (جدول ۲).

اکسیدهای آهن بطور مستقیم و یا غیر مستقیم و ایجاد پوشش روی کربنات کلسیم بر جذب فسفر تاثیر دارد معذالک در آزمایش حاضر میان حداکثر جذب فسفر (b لانگ مویر) و اکسیدهای آهن در خاک همبستگی معنی داری مشاهده نشد. این امر محتملاً "به کمی مقدار اکسیدهای آهن در این خاکها ارتباط دارد. رایان و همکاران



شکل ۵ - نحوه اتصال فسفر به سطوح جذبی

فسفر با افزایش میزان کربنات کلسیم معادل کاهش می یابد. گرچه کربنات کلسیم در واکنش های جذبی فسفر نقش بسیار مهمی دارد، اما تاثیر اندازه ذرات کربنات کلسیم بیش از مقدار کربنات کلسیم خاک است (۱۴). رایان و همکاران (۳۰) ملاحظه نمودند که روابط معنی داری میان کربنات کلسیم معادل و کربنات کلسیم فعال و حداکثر

جدول ۲- ضرایب مربوط به برازش داده های جذب فسفر خاکها با همدمای لانگ مویردو سطحی.

شماره خاک							
R_2^2	R_1^2	$\frac{K_1}{K_2}$	$\frac{b_2}{b_1}$	K_2	K_1	b_2	b_1
۰/۹۵**	۰/۹۹**	۲۸	۳/۵	۰/۰۱۴	۰/۳۹۱	۱۱۷۶	۳۳۷ ۱
۰/۹۲**	۰/۹۹**	۶۵	۶/۰	۰/۰۰۸	۰/۵۱۷	۲۳۲۶	۴۰۳ ۲
۰/۹۷**	۰/۹۸**	۱۵	۳/۵	۰/۰۱۵	۰/۲۲۹	۱۴۰۸	۴۲۴ ۳
۰/۷۸**	۰/۹۹**	۴۱۸	۲۱/۰	۰/۰۰۲	۰/۸۳۷	۶۶۶۷	۳۱۴ ۴
۰/۹۸**	۰/۹۹**	۲۳	۳/۰	۰/۰۱۵	۰/۳۴۲	۱۲۶۶	۴۹۵ ۵
۰/۸۴**	۰/۹۸**	۱۷	۳/۵	۰/۰۰۸	۰/۱۳۵	۱۰۶۴	۳۲۵ ۶
۰/۹۷**	۰/۹۹**	۱۰	۲/۵	۰/۰۱۷	۰/۱۷۱	۵۴۹	۲۲۳ ۷
۰/۹۹**	۰/۹۸**	۱۲	۴/۰	۰/۰۰۶	۰/۰۷۱	۱۴۷۱	۳۸۰ ۸
۰/۹۹**	۰/۹۹**	۱۲۵	۱۴/۰	۰/۰۰۱	۰/۱۲۵	۵۲۶۳	۳۷۲ ۹
۰/۸۹**	۰/۹۹**	۳۲	۴/۰	۰/۰۰۷	۰/۲۲۶	۱۲۲۰	۳۱۶ ۱۰

b_1 و b_2 حداکثر مقدار جذب فسفر بر حسب میکروگرم در گرم خاک بترتیب در غلظت های کم و زیاد محلول تعادل

K_1 و K_2 ضریب ثابت متناسب با انرژی پیوندی بترتیب در غلظت های کم و زیاد محلول تعادل

** در سطح یک درصد معنی دار است.

و ضرایب تعیین آنها در سطح یک درصد معنی دار است. این امر نشان می دهد که با افزایش فسفر جذب شده، مقدار فسفر آزاد شده نیز زیاد می شود. این مشاهده با نتایج سید و داگر منجی (۳۱) مطابقت دارد. معادله مقدار فسفر آزاد شده در خاکهای مختلف متفاوت است (شکل ۶). در اکثر خاکها مقدار فسفر آزاد شده در مقادیر کم جذب فسفر بهم نزدیک بوده و با افزایش فسفر جذب شده، بین فسفر آزاد شده تفاوتهای مشخصی دیده می شود. از طرفی در بعضی از خاکها با مقدار کم جذب فسفر، اختلاف بازی در مقدار فسفر آزاد شده دیده می شود که با افزایش جذب فسفر این تفاوت کمتر می گردد و در پاره ای از خاکها، تفاوت چندانی در مقادیر فسفر آزاد شده در مقدار کم و یا زیاد جذب فسفر مشاهده نمی شود (شکل ۶).

مقدار فسفر آزاد شده با ضریب K_1 لانگ مویر دو سطحی همبستگی معنی داری دارد و نشان می دهد که با افزایش انرژی جذب، مقدار کمتری از فسفر جذب شده آزاد می گردد و این روند دور از انتظار نیست زیرا با افزایش انرژی جذب، فسفر با نیروی بیشتری نگهداری شده و کمتر آزاد می شود. در این تحقیق، میان مقدار فسفر آزاد شده و خواص فیزیکی و شیمیایی خاکها رابطه معنی دار بدست نیامد.

کو و همکاران (۱۹) نشان دادند که گرچه بین فسفر آزاد شده با فسفر جذب شده همبستگی وجود دارد اما بعلا

(۳۰) میان حداکثر جذب فسفر و اکسیدهای آهن همبستگی معنی داری بدست نیاموردند. معادله زمانی که اکسیدهای آهن را همراه با کربنات کلسیم در رگرسیون چند متغیره وارد نمودند ضرایب همبستگی معنی داری بدست آمد. از طرفی روابط معنی داری بین جذب فسفر و اکسیدهای آهن توسط بن نواح و اکوایه (۴)، کیریپانود و همکاران (۱۸)، اسودک و همکاران (۲۶) و سولیس و تورنت (۳۳) گزارش شده است.

در آزمایش حاضر میان حداکثر جذب فسفر با سایر خصوصیات خاک از جمله ماده آلی، pH و ظرفیت تبادل کاتیونی به تنهایی رابطه معنی داری دیده نشد. هرچند که گونزالس و همکاران (۱۱) مشاهده کردند که جذب سطحی فسفر در خاکهای اسپانیا با ماده آلی همبستگی دارد از طرفی در آزمایش فعلی، وارد کردن درصد رس، کربنات کلسیم معادل، pH و ظرفیت تبادل کاتیونی در رگرسیون چند متغیره، ضریب تعیین (R^2) به ۰/۸۱ افزایش یافت که بطور قابل ملاحظه ای بیش از ضریب های مربوط به معادله های رگرسیون ساده می باشد (جدول ۳).

آزاد سازی فسفر از خاک

روابط میان مقدار فسفر آزاد شده توسط کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار و مقدار فسفر جذب شده در خاکهای مورد مطالعه در شکل ۶ آمده است و چنانکه مشاهده می شود این روابط همگی خطی

جدول ۳ - معادله های رگرسیون مربوط به حداکثر جذب فسفر در قسمت اول همدماهای جذب لانگ مویر

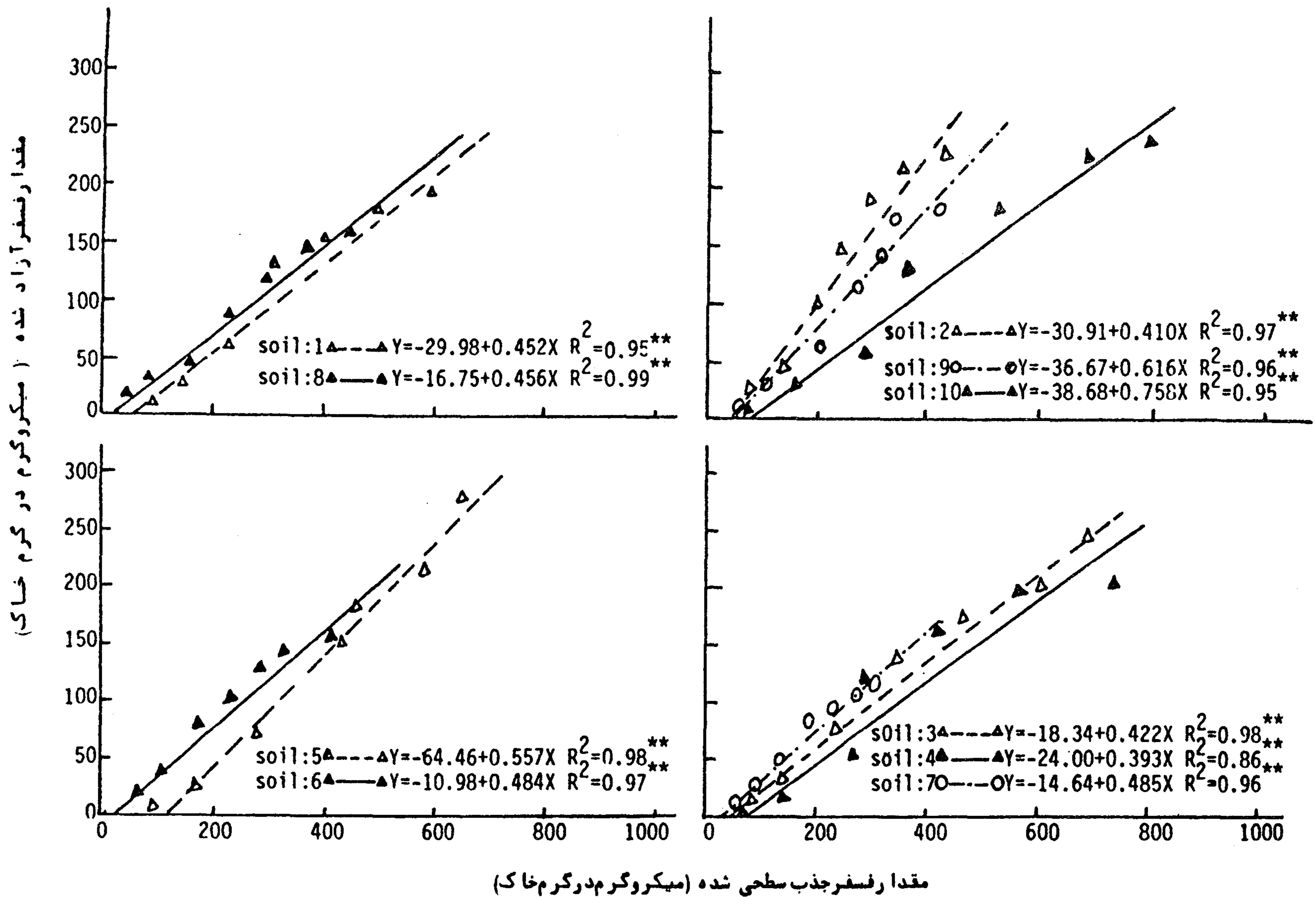
(Y) و پاره ای از خصوصیات خاکهای مورد آزمایش

معادله رگرسیون	R^2
$Y=284.89+2.05 X_1$	0.55*
$Y=604.62-5.70 X_2$	0.35*
$Y=1681.84+3.27X_1-4.66X_2+266.11X_3+20.07X_4$	0.81**

**، * برترتیب در سطح یک و پنج درصد معنی دار است.

X4, X3, X2, X1 در معادلات رگرسیون برترتیب عبارتند از درصد رس، کربنات کلسیم معادل (درصد)، پهاش خمیر اشباع

و ظرفیت تبادل کاتیونی (سانتی مول در کیلوگرم خاک)



شکل ۶ - رابطه میان مقدار فسفر آزاد شده و مقدار فسفر جذب سطحی شده

مقدار فسفر آزاد شده بوسیله آب حاوی دی اکسید کربن و فسفر اضافه شده به خاک و فسفر جذب شده روابط خطی معنی داری وجود دارد.

سپاسگزاری

بدین وسیله از کمکهای ارزنده و صمیمانه شواری پژوهشی دانشگاه شیراز در تامین اعتبار مالی لازم جهت انجام این تحقیق سپاسگزاری و قدردانی می شود.

تفاوت در مقدار فسفر جذب شده در خاکهای مختلف، مقدار فسفر آزاد شده نیز تغییر می کند، بطوریکه در خاکهای با ظرفیت جذبی فسفر کمتر، مقدار فسفر بیشتری بوسیله روشهای عصاره گیری اولسن، مرگان و بری از خاک خارج می شود. هولفورد (۱۳) مشاهده نمود که ظرفیت بافوری فسفر خاک^۱ در مقدار فسفر

آزاد شده بوسیله روشهای عصاره گیری اولسن و بری تاثیر دارد بطوریکه با افزایش ظرفیت بافوری، مقدار فسفر آزاد شده کاهش می یابد. رنی و مک کرکر (۲۹) گزارش می کنند که بین

REFERENCES

- 1 - Allison, L.E. & C.D. Moodie. 1965. Carbonate p.1379-1396. in C.A. Black et al. (ed). Methods of soil analysis Part. 2, Am. Soc. Agron, Madison, WI.
- 2 - Amar, B., & A. Ait. Houssa. 1988. Comparison of different soil testing methods in various Mediteranian soils. p. 41-51. In: J. Ryan and A. Matar (ed.) Proc. 3rd. Regional Soil Test Calibration

مراجع مورد استفاده

- Workshop, Amman, Jordan, Sep. 3-9. ICARDA, Aleppo, Syria.
- 3 - Ballaux, J.C., & D.E. Peaslee. 1975. Relationships between sorption and desorption of phosphorus by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39:275-278.
 - 4 - Bennoah, E.O. & D.K. Acquaye. 1989. Phosphate sorption characteristics of selected major Ghanaian soils. *Soil Sci.* 148:114-123.
 - 5 - Berigari, S. 1988. Use of the Freundlich sorption equation for evaluating the phosphate requirements of arid zone soils, p.200-210. In: J. Ryan and A.Matar (ed.) *Proc. 3rd. Regional Soil Test Calibration Workshop, Amman, Jordan, Sep. 3-9. ICARDA, Aleppo, Syria.*
 - 6 - Bouyoucos, C.J. 1962. Hydrometer method improved for making particle-size analysis of soils. *Agron. J.* 45: 464-465.
 - 7 - Chapman, H.D. 1965. Cation-exchange capacity. P. 891-903. In: C.A. Black et al. (ed.) *Methods of soil analysis. Part 2 Am.Soc. Agron., Madison, WI.*
 - 8 - Cole, C.V., S.R. Olsen, & C.O. Scott. 1953. The nature of phosphorus sorption by calcium carbonate. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 17: 325-356.
 - 9 - Fox, R.L., & E.J. Kamprath. 1970. Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirements of soils. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 34: 902-907.
 - 10- Gonzalez Pradas, E, M. Socias Vicinia, M.Villafranca Sanchez, A. Valverde Garcia, & M. Fernandez Perez. 1992. Phosphate sorption by Almeria soils. *J. Agric. Food Chem.* 40: 2284-2289.
 - 11- Green, D.B., T.J. Logan, & N.E. Smeck. 1978. Phosphate adsorption - desorption characteristics of suspended sediments in the Maumee River Basin of Ohio *J. Environ. Qual.* 7:208-212.
 - 12- Gunary, D. 1979. A new adsorption isotherm for phosphate in soil. *J. Soil Sci.* 18: 167-173.
 - 13- Holford, I.C.R., 1976. Effects of phosphate buffer capacity of soil on the phosphate requirements of plants. *Plant Soil* 45: 433-444.
 - 14- Holford, I.C.R., & G.E.G. Mattingly. 1975. Surface areas of calcium carbonate in soils. *Geoderma* 13: 247-255.
 - 15- Holford, I.C.R., & G.E.G. Mattingly. 1975. Phosphate sorption by Jurassic oolitic limestones. *Geoderma* 13: 257-264.
 - 16- Holmgren, G.G.S. 1967. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci Soc. Am. Proc.* 31: 210-211.
 - 17- Hsu, P.H. & D.A. Rennie. 1962. Reactions of phosphate in aluminum systems. 1. Adsorption of phosphate by X-ray amorphous " aluminum hydroxide". *Can. J. Soil Sci.* 42: 197-209.
 - 18- Krairapanond, A., A. Jugsujinda, & W.H., Patrick, Jr. 1993. Phosphorus sorption characteristics in acid sulfate soils of Thailand: effect of uncontrolled and controlled soil redox potential (Eh) and pH. *Plant Soil* 157: 227-237.

- 19- Kuo, S., E.J. Jellum, & W.L. Pan. 1988. Influence of phosphate sorption parameters of soils on the desorption of phosphate by various extractants. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 974-979.
- 20- Lopez. S.C. N. O. Barbaro, & S.R. De Tramontini. 1990. Effect of previous fertilization on phosphorus adsorption: Measurement of surface phosphorus by isotopic exchange. *Soil Sci.* 150: 594-601.
- 21- Matar, A.E., & M. Samman. 1975. Correlation between NaHCO_3 - extractable P and response to P fertilization in pot tests. *Agron. J.* 67:616-618.
- 22- McCallister, D.L., & T.J. Logan. 1978. Phosphate adsorption- desorption characteristics of soils and bottom sediments in the Maumee Rive Basin of Ohio. *J. Environ. Qual.* 7: 87-92.
- 23- Murphy, J., & J.P. Riley. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natrual waters. *Anal. Chim. Acta.* 27: 31-36.
- 24- Nair. P.S., T.J. Logan, A.N. Sharpley, L.E. Sommers, M.A. Tabatabai, & T.L. Yuan. 1984. Interlaboratory comparison of a standardized phosphours adsorption procedure. *J. Environ. Qual.* 13: 591-595.
- 25- Olsen, S.R. & F.S. Watanabe. 1957. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 21: 144-149.
- 26- Osodeke, V.E., D.O.K. Asawalam, O.J. Kamalu, & I.K. Ligwa. 1993. Phosphorus sorption characteristic of some soils of the rubber belt of Nigeria. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 24: 1733-1743.
- 27- Pack, M.R., & R.S. Gomez. 1956. Correlation between plant analyses and soil tests in new Mexico. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 20: 529-531.
- 28- Polyzopoulos, N.A., V.Z. Keramidas, & Helen Kiosse. 1985. Phosphate sorption by some Alfisols of Greece as described by commonly used isotherms. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 81-84.
- 29- Rennie, D.A. & R.B. McKercher. 1959. Adsorption of phosphorus by four Sakatchewan soils. *Can J. Soil. Sci.* 39: 64-75.
- 30- Ryan, J., D. Curtin, & M.A. Cheema. 1985. Significance of iron oxides and calcium carbonate particle size in phosphate sorption by calcareous soils. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 49: 74-76.
- 31- Said, M.B., & A. Dakermanji. 1993. Phosphate adsorption and desorption by calcareous soils of Syria. *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.* 24: 197-210.
- 32- Singh, R.K., T.G. Sastry, M.B. Sangupta, N.N. Goswami, & B.P. Singh. 1991. Phosphate sorption in salt affected soils. *J. Inidian. Soc. Soil. Sci.* 39: 446-451.
- 33- Solis, P., & J.Torrent. 1989. Phosphate sorption by calcareous Vertisols and Inceptisols of Spain. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 53: 456-459.
- 34- Syers, J.K., M.G. Browman G.W. Smillie, & R.B. Corey. 1973. Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir adsorption equation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37: 358-363.

- 35- Taylor, R.W. & B.G. Ellis. 1978. A mechanism of phosphate adsorption on soil and anion-exchange resin surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 432-436.
- 36- Walkley, A., & C.A. Black, 1934. An examination of the Degljareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37: 29-38.
- 37- Weir, C.C. & R.J. Soper. 1962. Adsorption and exchange studies of phosphorus in some Manitoba soils. *Can. J. Soil Sci.* 42: 31-42.
- 38 - Welch, L.F., L.E. Ensminger, & C.M. Wilson. 1957. The correlation of soil phosphorus with the yields of ladino clover. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 21: 618-620.
- 39- Woodruff, J.R., & E.J. Kamprath. 1965. Phosphorus adsorption maximum as measured by the Langmuir isotherm and its relationship to phosphorus availability. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 29:148-150.

Phosphorus Adsorption-Desorption Characteristics of Some Selected Highly Calcareous Soils of Fars Province

A. GHANBARI , M. MAFTOUN AND N. KARIMIAN

Technologist, Professor and Associate Professor, Respectively, Department of Soil Science, College of Agriculture, Shiraz University, Shiraz, Iran.

Accepted 7 Jan. 1998

SUMMARY

The Langmuir and Freundlich isotherms were fitted to P sorption data for 10 highly calcareous soils of Fars province, ranging widely in relevant properties. In this study, 2-g soil samples were equilibrated for 24 hours with 40 mL 0.01M CaCl₂ solution containing 5 to 100 mg P/L. The P-treated soils were then extracted with 0.01 M CaCl₂ solution to study the relationship between P adsorption and desorption characteristics of soils. Plotting the sorption data to the linear form of Langmuir isotherm demonstrated two intersected linear portions. This indicates probably the presence of two adsorption sites which have a widely different affinity for P. The sites in part 1 (corresponding to lower equilibrium P concentration) had a much higher binding energy constant (K_1) than those in part 2 (corresponding to higher equilibrium P concentration). The adsorption data were also observed to follow closely the Freundlich isotherm. Adsorption maxima (b_1) calculated from Langmuir isotherms were positively correlated with pH (saturated paste), clay, and CEC, and negatively correlated with calcium carbonate equivalent (CCE) in a multiple-regression analysis. Linear relationships were observed between P adsorption and desorption, the slope of lines being different for different soils.

Key Words: Adsorption, Desorption, Langmuir isotherm, Freundlich isotherm, Binding energy constant, Adsorption maxima & Calcium carbonate equivalent