

تأثیر حذف ماده آلی بر شاخص‌های پسماند فسفر در خاک‌های آهکی

معصومه مهدی‌زاده^۱ - عادل ریحانی‌تبار^{۲*} - شاهین اوستان^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۰۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۳۰

چکیده

جذب و واجذب از فرایندهای مهم اثرگذار بر شیمی فسفر در خاک‌ها می‌باشند. این تحقیق به منظور بررسی تأثیر حذف ماده آلی خاک با محلول هیپوکلریت سدیم بر شاخص‌های پسماند فسفر در ۱۲ نمونه خاک آهکی ایران با ویژگی‌های متفاوت انجام گرفت. برای این منظور 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 ۶ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. سپس سوسپانسیون سانتریفیوژ شده و محلول زلال رویی دور ریخته شد. بلافاصله ۴۰ میلی‌لیتر از محلول هیپوکلریت سدیم ۶ درصد اضافه و سوسپانسیون دوباره به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. این چرخه اکسایش ۳ بار ادامه یافت. بعد از حذف ماده آلی، به منظور شست و شوی محلول هیپوکلریت سدیم اضافی، به بقایای خاک تیمار شده از مراحل فوق ۴۰ میلی‌لیتر محلول زمینه کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار افزوده و سوسپانسیون تکان داده شد و پس از سانتریفیوژ محلول زلال رویی دور ریخته شد و این چرخه ۳ بار ادامه یافت. پس از انجام مراحل فوق، خاک‌ها هوا خشک گردیدند. همدمای جذب فسفر در خاک‌ها با به تعادل رساندن خاک‌ها با محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت فسفر (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم فسفر بر لیتر) از منبع منو کلسیم فسفات و در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم به دست آمد. به منظور توصیف همدمای جذب و واجذب در خاک‌ها از مدل فروندلیچ استفاده شد. بر طبق نتایج حاصله در همه خاک‌ها پدیده پسماند مشاهده و جذب فسفر بعد از حذف ماده آلی برگشت‌ناپذیر شد. متوسط مقادیر فسفر واجذب‌شده در خاک‌ها بعد از حذف ماده آلی ۴۰ درصد کاهش یافت. نتایج نشان داد که مقادیر شاخص چهارم پسماند که از ضریب توزیع (K_d) محاسبه شده بود با درصد رس ($r=0.69, p<0.05$) و کربنات کلسیم فعال ($r=0.7, p<0.05$) همبستگی مثبت و معنی‌دار داشت. بر طبق نتایج به دست آمده از بین هفت شاخص پسماند، شاخص چهارم (HI4) می‌تواند به‌عنوان شاخص برتر معرفی شود.

واژه‌های کلیدی: اکسایش، جذب، واجذب، همدمای هیپوکلریت سدیم

مقدمه

غلظت فسفر در محلول خاک و در نتیجه قابلیت استفاده از آن برای گیاه ارتباط نزدیکی با فرایندهای جذب سطحی به‌وسیله اجزای خاک دارد. این ارتباط را می‌توان به‌وسیله همدمای جذب توصیف کرد (۴۱). واجذب فرآیندی به‌مراتب دشوارتر از جذب است و معمولاً همه آنچه جذب سطحی می‌شود آزاد نمی‌گردد. به‌عبارت‌دیگر به نظر می‌رسد که این قبیل واکنش‌ها غیرقابل برگشت هستند. چنین برگشت‌ناپذیری ظاهری معمولاً تحت عنوان پسماند^۴ نامیده می‌شود

(۴۳). عوامل متعددی مانند تغییرات شیمیایی در ساختمان کانی‌ها، نحوه آرایش فضایی اتم‌ها، فرایندهای نامتعادل، تورم مواد جذب‌کننده، تغییرات در استحکام بلورها، تثبیت غیرقابل برگشت مولکول‌های جذب‌شده در منافذ ریز و تخمین زمان تعادل کمتر از مقدار واقعی منجر به پدیده پسماند می‌شوند (۴۷). هوانگ و همکاران (۱۸) گزارش کردند که پدیده پسماند در مورد ترکیبات آلی آب‌گریز، در نتیجه به دام افتادن مولکول‌های جذب‌شده در منافذ متوسط و ریز کانی‌های موجود در داخل خاکدانه‌های خاک و غیریکنواختی منافذ می‌باشد. پخشیدگی کم این ترکیبات آلی از ساختار منافذ متوسط یا ریز موجود در کانی‌های خاک به خارج از این ساختار، می‌تواند پدیده پسماند را ایجاد نماید (۹). از شاخص‌های متعددی برای کمی کردن پدیده پسماند استفاده می‌شود و این شاخص‌ها بر اساس یکی از موارد زیر طبقه‌بندی می‌شوند (جدول ۱) (۳۹).

(۱) مقدار ماده جذب‌شده (mol.kg^{-1}) q.

۱، ۲ و ۳- به ترتیب دانشجوی دکتری شیمی و حاصلخیزی خاک، دانشیار و استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز
* - نویسنده مسئول: (Email: areyhai@tabrizu.ac.ir)

DOI: 10.22067/jsw.v34i1.80192

4- Hysteresis

الف) متکی بودن به یک مدل همدمای خاص (به طور معمول مدل فروندلیچ)، ب) وابسته بودن به نسبت خاک به محلول یا رقت استفاده شده در همدمای واجذب، پ) استفاده از فرض‌های نامعتبر مانند خطی بودن رابطه بین یک نقطه جذب و نقطه واجذب متناظر آن، و ت) معمولاً این شاخص‌ها مناسب همدمای واجذب تک‌مرحله‌ای بوده و برای واجذب چندمرحله‌ای مناسب نیستند.

۲) توان معادله فروندلیچ N .
 ۳) ضریب توزیع ظاهری $K_d (L.Kg^{-1})$.
 ۴) سطح بین همدمای جذب و واجذب و
 ۵) شیب همدمای واجذب نسبت به همدمای جذب.
 با این وجود استفاده از این شاخص‌ها با محدودیت‌های زیر مواجه هستند (۳۹):

جدول ۱- شاخص‌های پسماند (HI) مورد استفاده در این تحقیق

Table 1- Hysteresis indices (HI) used in this study

شماره شاخص (Index No)	شاخص مبتنی بر: Index based on	معادله Equation	فهرست علائم و اختصارات Nomenclature	مراجع References
1	غلظت جذب شده Adsorbed concentration	$HI_1 = \frac{\text{Max}(q_{\text{desorb}} - q_{\text{sorb}})}{q_{\text{sorb}}}$	$\text{Max}(q_{\text{desorb}} - q_{\text{sorb}})$: حداکثر اختلاف بین منحنی‌های جذب و واجذب Maximum difference between the sorption and desorption branch.	(۲۷)
2		$HI_2 = \frac{q_{\text{desorb}} - q_{\text{sorb}}}{q_{\text{sorb}}}$	$q_{\text{sorb}}, q_{\text{desorb}}$: غلظت جذب شده و واجذب شده در آزمایش‌های جذب و واجذب. Adsorbed and desorbed concentrations for sorption and desorption experiments.	(۱۷)
3	توان فروندلیچ Freundlich exponent	$HI_3 = \frac{N^{\text{sorb}}}{N^{\text{desorb}}}$	$N^{\text{sorb}}, N^{\text{desorb}}$: توان فروندلیچ Freundlich exponent.	(۶)
4	ضریب توزیع ظاهری Apparent distribution coefficient	$HI_4 = \frac{\sum_{i=1}^m 1k_d^i - k_d^{i-1}}{m}$	$K_d (L.kg^{-1})$: ضریب توزیع ظاهری وابسته به غلظت concentration-dependent apparent distribution coefficient; m : تعداد مراحل واجذب total number of desorption step	(۲۴)
5	سطح بین شاخه‌های جذب و واجذب Area between sorption/desorption branch of the isotherm	$HI_5 = 100 \frac{A^{\text{desorb}} - A^{\text{sorb}}}{A^{\text{sorb}}}$	$A^{\text{sorb}}, A^{\text{desorb}}$: مساحت زیر همدمای جذب و واجذب areas under the sorption and desorption branch of the isotherm.	(۵۲)
6	شیب Slope	$HI_6 = \frac{f'_{\text{sorb}}(c) - f'_{\text{desorb}}(c)}{f'_{\text{sorb}}(c)}$	$f'_{\text{sorb}}(c), f'_{\text{desorb}}(c)$: مشتق اول تابع توصیف کننده منحنی جذب و واجذب first derivatives of the functions describing the adsorption and desorption branches of the isotherm.	(۵)
7	توان فروندلیچ Freundlich exponent	$HI_7 = 1 - \frac{N^{\text{desorb}}}{N^{\text{sorb}}}$		(۳۹)

را کاهش و غلظت فسفر را در محلول خاک افزایش داد، زیرا مواد آلی و اسیدهای آلی حاصل از تجزیه آن، سطوح کربنات کلسیم را

واریندرپال و همکاران (۴۹) گزارش کردند که مواد آلی، جذب فسفر، حداکثر ظرفیت بافیری و انرژی پیوندی فسفر به اجزای خاک

رویی دور ریخته شد. بلافاصله ۴۰ میلی‌لیتر از محلول هیپوکلریت سدیم ۶ درصد اضافه شد و سوسپانسیون دوباره به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. این چرخه اکسایش ۳ بار ادامه یافت. بعد از حذف ماده آلی، به‌منظور شست و شوی محلول هیپوکلریت سدیم اضافی، به بقایای خاک تیمار شده از مراحل فوق ۴۰ میلی‌لیتر محلول زمینه کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار افزوده و سوسپانسیون تکان داده شد و پس از سانتیفریوژ محلول زلال رویی دور ریخته شد و این چرخه ۳ بار ادامه یافت. پس از انجام مراحل فوق، خاک‌ها هوا خشک گردیدند (۴۲). برای انجام آزمایش جذب فسفر، ۲ گرم خاک (قبل و بعد از حذف ماده آلی) در داخل لوله‌های سانتیفریوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. به هر یک از لوله‌ها ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم حاوی ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم فسفر بر لیتر از منبع منو کلسیم فسفات $[Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O]$ خالص اضافه گردید (دامنه غلظت اولیه فسفر از پیش آزمایش‌های انجام شده تعیین شد). برای کاهش فعالیت میکروبی به هر لوله‌ی سانتیفریوژ دو قطره تولوئن اضافه گردید (۳۸). لوله‌های سانتیفریوژ تا رسیدن به حالت تعادل (۴۸ ساعت، تعیین شده در پیش آزمایش) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس در شیکر انکوباتور تکان داده شدند. سپس در ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتیفریوژ و به‌منظور حصول اطمینان از زلال بودن محلول رویی از کاغذ صافی واتمن ۴۱ عبور داده و غلظت فسفر در این محلول‌ها، به روش آبی (اسید آسکوربیک) و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (Spectronic 100, Shimadzu, Japan) و در طول موج ۷۳۰ نانومتر تعیین گردید (۳۸). تفاوت بین غلظت فسفر محلول اولیه و نهایی برابر با مقدار فسفر جذب‌شده به‌وسیله خاک در نظر گرفته شد. آزمایش واجذب در ادامه آزمایش جذب در بالاترین غلظت اولیه فسفر انجام گرفت. به این ترتیب که ۱۵ میلی‌لیتر از محلول زلال رویی برداشت شد و ۱۵ میلی‌لیتر محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار اضافه گردید. سپس لوله‌ها تا رسیدن به زمان تعادل واجذب فسفر (۲۴ ساعت، حاصل از پیش آزمایش واجذب)، در دمای ۲۵ درجه سلسیوس در شیکر انکوباتور تکان داده شدند. پس از آن به مدت ۵ دقیقه در ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتیفریوژ و مجدداً ۱۵ میلی‌لیتر از محلول زلال رویی برداشته شده و مجدداً ۱۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم به لوله‌ها افزوده شد و مراحل فوق تا ۹ مرحله ادامه یافت (۲). در نهایت غلظت فسفر به روش مورفی و ریلی (۳۱) و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۷۳۰ نانومتر تعیین گردید. مقدار فسفر اندازه‌گیری شده در این محلول‌ها به‌عنوان مقدار فسفر واجذب‌شده از خاک در نظر گرفته شد. در این تحقیق مقدار نگهداشت فسفر از رابطه زیر محاسبه شده است (۳۸):

$$P_{ret} = (P_{sorb} - P_{desorb}) \quad (1)$$

اشغال و از تشکیل رسوب هیدروکسی آپاتیت جلوگیری می‌کنند (۲۰). روش‌های متعددی برای حذف ماده آلی خاک وجود دارد که می‌توان به استفاده از آب اکسیژنه (H_2O_2) (۴۵) و هیپوکلریت سدیم (NaOCl) (۳۰) اشاره کرد. در خاک‌های غنی از کانی‌های بلورین استفاده از محلول NaOCl (۶ درصد حجمی) در pH برابر ۸ (دمای اتاق، ۳ بار تکرار) کمتر از ۳ درصد آلومینیوم و سیلیسیم قابل استخراج با سترات دی‌تیونات را حل کرد؛ درحالی‌که تأثیری بر انحلال آهن نداشت (۴۲). این یافته‌ها نشان داد که اکسیدهای بلورین و سیلیکات‌ها تحت تأثیر تیمار NaOCl قرار نمی‌گیرند. بررسی منابع نشان می‌دهد که NaOCl در حذف مواد آلی مؤثرتر از H_2O_2 می‌باشد. این موضوع به‌ویژه در خاک‌های آهکی به دلیل تشکیل اگزالات کلسیم مقاوم در برابر اکسایش با H_2O_2 حائز اهمیت است.

باوجود اینکه پژوهش‌های متعددی در مورد جذب فسفر در خاک‌های آهکی ایران انجام شده است، ولی اطلاعات منتشر شده در مورد کمی کردن پدیده پسماند و تأثیر ماده آلی بر شاخص‌های پسماند فسفر در خاک‌های آهکی ایران وجود ندارد. لذا این پژوهش با هدف اندازه‌گیری شاخص‌های پسماند فسفر، تأثیر حذف ماده آلی بر شاخص‌های مذکور و بررسی ارتباط شاخص‌های پسماند با ویژگی‌های خاک انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش، چندین نمونه مرکب خاک آهکی (صفر تا ۳۰ سانتی‌متری) جمع‌آوری شد. نمونه‌های خاک پس از هوا خشک شدن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند و برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نظیر بافت خاک به روش هیدرومتری ۴ زمانه (۱۲)، pH در نسبت ۱:۲ آب:خاک (۴۶)، کربن آلی خاک به روش اکسایش تر (۳۳)، درصد کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک (۱)، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در نسبت ۱:۲ آب:خاک (۳۷)، فسفر قابل استفاده با محلول بی‌کربنات سدیم (۳۴) و کربنات کلسیم فعال (ACCE) به روش اگزالات آمونیوم (۲۵) اندازه‌گیری شدند. پس از اندازه‌گیری خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، ۱۲ نمونه خاک آهکی با دامنه مناسب ویژگی‌ها برای ادامه تحقیق انتخاب شدند (جدول ۲). ماده آلی خاک‌ها با استفاده از محلول هیپوکلریت سدیم (۶ درصد حجمی، pH=۸، دمای اتاق) حذف شد. برای این منظور ۴ گرم از نمونه‌های خاک در لوله‌های سانتیفریوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و پس از افزودن ۴۰ میلی‌لیتر محلول هیپوکلریت سدیم (NaOCl) ۶ درصد حجمی در pH برابر ۸، به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. سپس سوسپانسیون به مدت ۵ دقیقه در ۱۵۰۰ دور در دقیقه سانتیفریوژ شده و محلول زلال

تغییرات از تقسیم انحراف معیار بر میانگین محاسبه شد که بزرگ بودن این ضریب نشان دهنده فاصله اعداد در خاک‌های مورد استفاده می‌باشد. ۱۲ خاک انتخاب شده از تنوع خوبی در درصد شن و رس، درصد ماده آلی، کربنات کلسیم معادل فعال و فسفر قابل جذب برخوردار بودند.

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

کارایی حذف مواد آلی خاک‌ها در جدول ۳ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود محلول هیپوکلریت سدیم توانست به‌طور میانگین ۹۰ درصد مواد آلی را در خاک‌های مورد مطالعه حذف کند و در هیچ کدام از خاک‌ها این حذف به ۱۰۰ درصد نرسید. کارایی حذف ماده آلی با محلول هیپوکلریت سدیم به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها بستگی دارد. میکوتا و همکاران (۳۰) 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 بیان کردند.

که در آن P_{ret} : مقدار فسفر نگهداشت شده، P_{sorb} : مقدار فسفر جذب شده و P_{desorb} : مقدار فسفر واجذب شده که به واحد میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بودند. برای تعیین ویژگی‌های نگهداشت فسفر از مدل فروندلیچ استفاده گردید. شکل ریاضی معادله فروندلیچ به‌صورت زیر می‌باشد.

$$q = K_f c^{1/n} \quad (2)$$

که در آن q مقدار ماده جذب یا واجذب شونده در واحد وزن جذب‌کننده (میلی‌گرم فسفر بر هر کیلوگرم خاک)، c غلظت تعادلی جذب یا واجذب شونده (میلی‌گرم بر لیتر)، K_f و n دو ثابت تجربی می‌باشند. از نرم‌افزار DataFit 9.0.59 (1995-2008) برای برازش غیرخطی فروندلیچ به داده‌های جذب (۷) و از آزمون t جفت شده برای مقایسه میانگین شاخص‌های پسماند استفاده شد. ضرایب همبستگی با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۶ محاسبه و نمودارها در نرم‌افزار Excel رسم شدند.

نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ۱۲ خاک مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۲ ارائه شده است. در این پژوهش ضریب

جدول ۲- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

Table 2- Some physical and chemical characteristics of 12 used soils in this study

شماره خاک Soil No.	OM	Sand	Silt	Clay	CCE	ACCE*	pH**	EC:1:2	Olsen - P
									(mg/kg) (soil)
									dS.m ⁻¹
1	2.75	24.55	34.45	41.00	16.20	5.88	7.95	4.04	19.48
2	0.27	61.12	22.02	16.86	18.45	3.63	8.38	1.86	4.89
3	0.96	67.06	15.59	17.35	8.75	2.94	7.63	2.47	9.70
4	0.96	48.02	26.50	25.48	7.00	1.47	7.65	2.70	9.17
5	3.17	44.45	26.66	28.89	23.50	1.47	8.06	1.34	11.84
6	0.37	61.96	25.64	12.39	30.00	2.94	8.34	1.58	5.65
7	1.18	20.55	37.63	41.82	25.50	3.68	8.05	1.79	8.02
8	2.81	19.18	41.25	39.57	35.00	10.78	8.05	1.94	6.49
9	2.37	53.47	29.72	16.80	27.00	2.45	8.35	2.25	9.85
10	1.96	27.95	32.88	39.17	33.00	9.31	7.77	1.07	7.26
11	1.58	49.17	25.69	25.14	31.50	6.13	8.25	1.51	3.67
12	3.29	18.61	43.24	38.15	17.14	8.58	8.15	2.71	11.23
میانگین Mean	1.81	41.34	30.11	28.55	22.75	4.94	8.05	2.11	8.94
ضریب تغییرات *(CV%)	61.04	44.01	26.88	38.66	40.78	64.04	3.25	38.14	46.60

OM، CCE، ACCE به ترتیب غلظت ماده آلی، کربنات کلسیم معادل و کربنات کلسیم معادل فعال می‌باشند. * در عصاره ۱ به ۲ خاک و آب

OM, CCE, ACCE are organic matter, CaCO₃-eq, and active CaCO₃-eq concentration, respectively. * Coefficient of variation (CV) was calculated by dividing the standard deviation to mean.

جدول ۳- کارایی حذف ماده آلی با استفاده از محلول هیپوکلریت سدیم در خاک‌های مورد مطالعه

Table 3- Efficiency of organic matter removal with sodium hypochlorite (NaOCl) solution in the studied soils

شماره خاک Soil No.	ماده آلی (%) Organic matter (%)		کارایی حذف (%) Removal efficiency (%)
	قبل از حذف ماده آلی Before SOM removal	بعد از حذف ماده آلی After SOM removal	
1	2.75	0.27	90.18
2	0.27	0.05	81.48
3	0.96	0.05	94.79
4	0.96	0.08	91.66
5	3.17	0.09	97.16
6	0.37	0.05	86.48
7	1.18	0.12	89.83
8	2.81	0.37	86.83
9	2.37	0.12	94.93
10	1.96	0.13	93.36
11	1.58	0.11	93.03
12	3.29	0.30	90.88
میانگین Mean	1.81	0.11	90.88

افزایش غلظت تعادلی فسفر، اختلاف بیشتری در میزان جذب در نمونه‌های خاک دیده شد که می‌توان آن را به تفاوت در حداکثر میزان جذب سطحی و یا تفاوت در انرژی جذب نسبت داد. این نتیجه با یافته مرزادوری و همکاران (۲۸) برای جذب بور مطابقت می‌کند. این محققان ضمن حذف ماده آلی سه خاک با استفاده از هیپوکلریت سدیم، گزارش کردند که میزان جذب عنصر بور افزایش یافت. آنان دلیل این امر را افزایش میزان آهن و آلومینیوم استخراج شده توسط بافر اگزالات بعد از حذف ماده آلی عنوان و در نهایت چنین نتیجه گیری کردند که قسمتی از اکسیدهای آهن و آلومینیوم و شاید سایر اجزای خاک توسط ماده آلی پوشانده و یا آمیخته شده و بعد از حذف ماده آلی فعال می‌شوند.

پرزو و همکاران (۳۵) با حذف ماده آلی توسط پراکسید هیدروژن در خاک گزارش کردند که جذب عناصر کم مصرف مس و روی توسط خاک کاهش یافت. توانایی آنیون‌های آلی در کاهش جذب فسفات بستگی به ساختار مولکولی و pH دارد. اکسالات و سترات می‌توانند مشابه فسفات جذب سطوح شوند و اثر مثبت مواد آلی بر کاهش جذب فسفر هم از این طریق است (۱۳). هاوولین و همکاران (۱۵) گزارش کردند که مواد آلی با ایجاد پوشش محافظ در سطح ذرات سزکوبی اکسید ظرفیت تثبیت کنندگی این ذرات را کاهش می‌دهند.

در این مطالعه همدمای نگهداشت در همه خاک‌ها به دلیل وجود پدیده پسماند، بر همدمای جذب منطبق نشد. محققان به دلیل وجود پسماند بر این اعتقادند که ظرفیت بافری خاک مربوط به همدمای نگهداشت معتبرتر از همدمای جذب است (۱۱). مک‌گچان و لوئیس

کایسر و گوگنبرگر (۲۱) گزارش کردند گروه‌های عاملی موجود در مواد آلی از طریق اتصال چنددندانه به سطوح کانی‌های خاک در مقابل تخریب شیمیایی محافظت می‌شوند. فیلیپو و همکاران (۱۰) گزارش کردند که کانی‌های رسی از مواد آلی در برابر تخریب محافظت می‌کنند. گزارش شده است که هیپوکلریت سدیم ترجیحاً مواد آلی لبایل را حذف می‌کند بدون اینکه تأثیر قابل توجهی بر مواد معدنی بلورین گذارد (۵۱). اینگرید و همکاران (۱۹) گزارش کردند که استفاده از هیپوکلریت سدیم به منظور اکسایش مواد آلی، ۱۹ تا ۶۲ درصد از کربن موجود در خاک را حذف کرد و کارایی حذف به‌طور متوسط ۴۱ درصد بود. زیمرمن و همکاران (۵۱) گزارش کردند که استفاده از هیپوکلریت سدیم ۶ درصد در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس ۶۳ تا ۹۱ درصد کربن موجود در بخش رس و سیلت خاک را حذف کرد. مرزادوری و همکاران (۲۸) کارایی حذف کربن آلی با استفاده از هیپوکلریت سدیم ۷ درصد در دمای ۸۰ درجه سلسیوس را ۸۸-۹۴ درصد گزارش کردند. به‌طور کلی کارایی حذف ماده آلی با محلول هیپوکلریت سدیم به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها بستگی دارد.

همدمای جذب و نگهداشت فسفر در خاک‌های مورد مطالعه

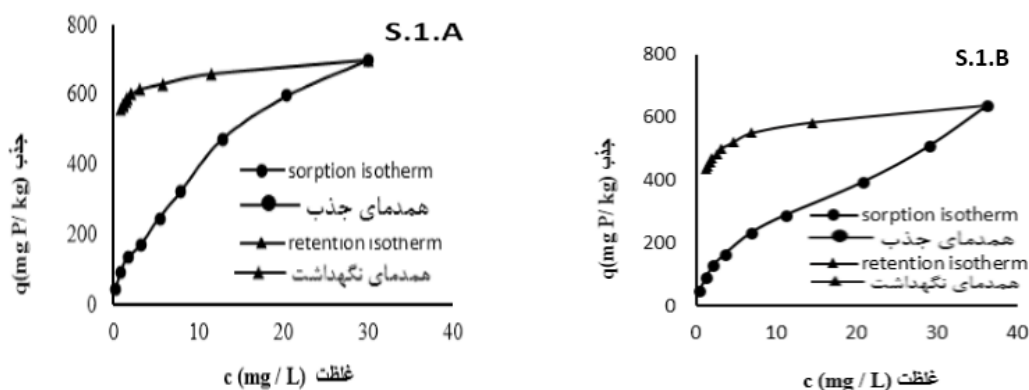
نمودار جذب و نگهداشت فسفر در مقابل غلظت تعادلی (قبل و بعد از حذف ماده آلی) به‌عنوان نمونه در شکل ۱ ارائه شده است. همان‌طور که در شکل ۱ ملاحظه می‌شود، جذب فسفر توسط خاک‌های مورد مطالعه بعد از حذف ماده آلی افزایش یافت. در غلظت‌های پایین روند جذب سطحی در نمونه‌های خاک تقریباً مشابه بود ولی با

بعد از پر شدن مکان‌های جذبی پراثری بخش عمده‌ای از عنصر بر روی مکان‌های جذب کم انرژی جذب می‌شود که به آسانی قابل آزاد شدن خواهد بود (۳۲).

برازش مدل فروندلیچ به داده‌های جذب فسفر

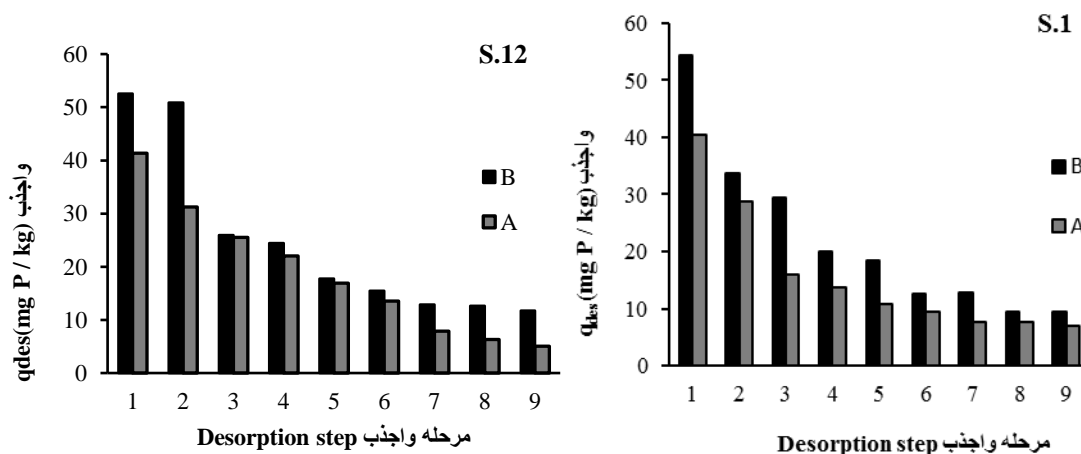
معادله فروندلیچ به دلیل ماهیت تجربی و لگاریتمی در اکثر موارد توصیف قابل قبولی از داده‌های جذب فسفر داشته و در این مطالعه مدل جذب فروندلیچ به خوبی ارتباط فسفر محلول و فسفر جذب شده را توصیف می‌کند.

(۲۹) گزارش کردند که واکنش‌های واجذب، کند و برگشت‌ناپذیر هستند. وگا و همکاران (۵۰) بیان کردند که واکنش‌های جذب و واجذب اغلب به‌طور کامل برگشت‌پذیر نمی‌باشند که به‌عنوان پدیده پسماند شناخته می‌شود. در پژوهش حاضر نیز بعد از حذف ماده آلی واجذب فسفر در خاک‌های مورد مطالعه کاهش یافت (شکل ۱ و جدول ۴). هاولین و همکاران (۱۴) گزارش کردند که مواد آلی با ایجاد پوشش محافظ در سطح ذرات سزکویی اکسید ظرفیت تثبیت‌کنندگی این ذرات را کاهش می‌دهد. به‌طور کلی بخش کمی از مکان‌های جذب در سطوح کانی‌ها پراثری هستند. در غلظت‌های اولیه، ابتدا این مکان‌ها شروع به جذب می‌کنند و آزادسازی عنصر جذب‌شده از این مکان‌های پراثری کم می‌باشد. درحالی‌که در غلظت‌های زیاد



شکل ۱- همدمای جذب و نگهداشت فسفر در خاک ۱، قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

Figure 1- P sorption and retention isotherm in soil 1, before (B) and after (A) organic matter removal



شکل ۲- مقادیر فسفر واجذبی در هر مرحله از فرآیند واجذب در دو خاک مورد مطالعه، قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

Figure 2- P desorption concentration in each stage of the desorption process in two studied soils, before (B) and after (A) removal of organic matter

جدول ۴- درصد واجذب فسفر در خاک‌های مورد مطالعه قبل و بعد از حذف ماده آلی

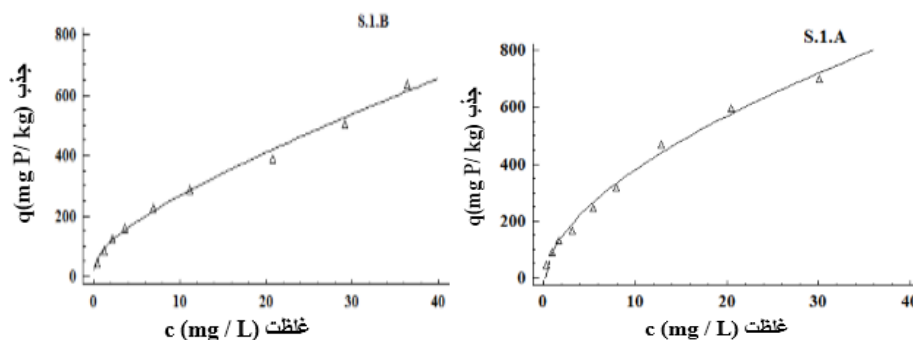
شماره خاک Soil No.	قبل از حذف ماده آلی (%)	بعد از حذف ماده آلی (%)
	Before SOM removal (%)	After SOM removal (%)
	Desorption	Desorption
1	31.4	20.1
2	64.1	61.4
3	32.6	21.6
4	49	31
5	45.6	27.2
6	34.9	26.2
7	44.4	36.8
8	43.4	29.7
9	38.5	28.1
10	29.7	16.6
11	35.5	23.8
12	37	24.8
میانگین Mean	40.5	28.9

از حذف ماده آلی حدود ۴۸ درصد افزایش نشان داد ولی این افزایش برای ضریب n فروندلیچ تنها حدود ۱۳ درصد بود. این نتایج با نتایج بارو (۳) مطابقت دارد.

برازش مدل فروندلیچ به داده‌های نگهداشت فسفر

مطابق شکل ۴ و جدول ۶، مدل فروندلیچ به دلیل ضریب تبیین (r^2) مناسب توصیف قابل قبولی از داده‌های نگهداشت فسفر داشت. پارامتر n این معادله در خاک‌های مورد مطالعه قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۳/۱ تا ۱۱/۴ با متوسط ۷/۲ بود. بعد از حذف ماده آلی پارامتر n در دامنه ۵/۰ تا ۱۸/۷ با متوسط ۱۲/۵ محاسبه شد. ضریب K در معادله فروندلیچ در دامنه ۱۴۷/۱ تا ۵۰۲/۱ با متوسط ۳۱۵/۸ لیتر بر کیلوگرم به دست آمد. ضریب K_F بعد از حذف ماده آلی در دامنه ۱۶۸/۹ تا ۶۶۰/۶ با متوسط ۴۳۰/۸ لیتر بر کیلوگرم به دست آمد.

شکل ۳ برازش معادله فروندلیچ به داده‌های جذبی فسفر در خاک شماره ۱ را قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی نشان می‌دهد. میانگین پارامترهای برآورد شده برای معادله فروندلیچ در جدول ۵ ارائه شده است. پارامتر n که تقریباً نشان دهنده شدت جذب است، قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۱/۳۲ تا ۱/۹۶ با متوسط مقدار ۱/۶۳ بود. بیشترین مقدار n در خاک ۱۱ و کمترین مقدار آن در خاک ۳ بود. ضریب K فروندلیچ نشان دهنده میزان جذب در غلظت تعادلی فسفر بوده و تا حدودی ماهیت فیزیکی دارد (۲۲). قبل از حذف ماده آلی در دامنه ۱۷/۰۲ تا ۸۸/۷۲ با متوسط ۵۶/۳۲ لیتر بر کیلوگرم بود. بیشترین مقدار این ضریب در خاک ۱۰ با بیشترین کربنات کلسیم معادل و کمترین آن در خاک ۶ با درصد شن بالا بود. بعد از حذف ماده آلی پارامتر n در دامنه ۱/۴۶ تا ۲/۰۸ با متوسط مقدار ۱/۸۵ تغییر کرد. ضریب K بعد از حذف ماده آلی در دامنه ۲۶/۹۶ تا ۱۳۰/۵۵ با متوسط ۸۳/۳۹ لیتر بر کیلوگرم به دست آمد. ضریب K فروندلیچ بعد



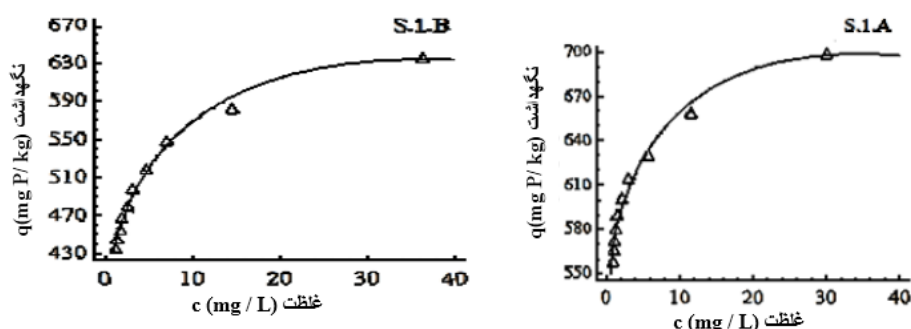
شکل ۳- برازش معادله فروندلیچ به داده‌های جذبی فسفر در خاک شماره ۱ قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

Figure 3- Freundlich equation fitting to the P sorption data in the soil 1, before (B) and after (A) removal of organic matter

جدول ۵- مقادیر ضرایب معادله فروندلیچ برای جذب فسفر توسط خاک‌های مورد مطالعه قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

Table 5- Freundlich sorption isotherm coefficients in used soils, before (B) and after (A) removal of organic matter

	$K_F (L.kg^{-1})$			n_F			R^2		
	B	A	(+) %	B	A	(+) %	B	A	(+) %
کمترین Min	17.02	26.96	+ 17.82	1.32	1.46	+ 2.04	0.92	0.94	+ 17.82
بیشترین Max	88.72	130.55	+ 154.40	1.96	2.08	+ 37.87	0.97	0.99	+ 154.40
میانگین Mean	56.32	83.39	+ 48.06	1.63	1.85	+ 13.49	0.95	0.96	+ 1.06



شکل ۴- برازش مدل فروندلیچ به داده‌های نگهداشت فسفر در خاک شماره ۱ قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

Figure 4- Freundlich equation fitting to the P retention data in the soil 1, before (B) and after (A) removal of organic matter

جدول ۶- ثابت‌های مدل فروندلیچ برازش یافته به داده‌های نگهداشت فسفر قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی

Table 6- Freundlich equation fitting to the P retention data, before (B) and after (A) removal of organic matter

	$K_F (L.kg^{-1})$			n_F			R^2		
	B	A	(+) %	B	A	(+) %	B	A	(+) %
کمترین Min	147.1	168.9	+ 15	3.1	5.0	+ 19	0.70	0.87	+24.46
بیشترین Max	502.1	660.6	+ 95	11.4	18.7	+ 171	0.98	0.99	+1.02
میانگین Mean	315.8	430.8	+ 36	7.2	12.5	+ 74	0.95	0.96	+1.02

نتیجه با یافته خدري و همکاران (۲۳) برای جذب پتاسیم مطابقت دارد.

محاسبه شاخص‌های پسماند

شاخص ۱:

HI_1 بر اساس مقدار ماده جذب‌شده در شاخه‌های جذب و واجذب

بر طبق رابطه ۳ محاسبه شد (۲۷):

$$HI_1 = \frac{\text{Max}(q_{\text{desorb}} - q_{\text{sorb}})}{q_{\text{sorb}}} \quad (۳)$$

بعد از حذف مواد آلی ضریب K محاسبه شده از داده‌های نگهداشت فسفر حدود ۳۶ درصد افزایش نشان داد و این افزایش برای ضریب n فروندلیچ حدود ۷۴ درصد بود و لذا تغییرات n بیشتر از K_F بود. میانگین ثابت K_F این معادله برای همدمای واجذب بیش از ۵ برابر همدمای جذب بود که حاکی از برگشت‌پذیری کم فسفر جذب شده است. همچنین میانگین ثابت n فروندلیچ برای همدمای واجذب حدود یک ششم همدمای جذب بود که می‌تواند نشان‌دهنده تأثیر فسفر جذب‌شده بر افزایش ناهمگنی سطح جذب کننده باشد. این

شاخص پسماند برای قبل از حذف ماده آلی برابر ۳/۵۳ بوده و بیشترین و کمترین آن به ترتیب برابر ۷/۰۸ و ۱/۲۱ بود که به ترتیب در خاک شماره ۳ با مقادیر شن بیشتر (۶۷ درصد) و خاک شماره ۲ با مقادیر کمتر مواد آلی (۲۷/۰ درصد) مشاهده شد. میانگین شاخص پسماند برای حالت بعد از حذف ماده آلی برابر ۵/۹ بود که ۸۵ درصد افزایش را نشان داد و بیشترین و کمترین آن به ترتیب برابر ۱۱/۸ و ۱/۹۴ بودند که به ترتیب در خاک‌های ۳ و ۲ مشاهده شدند.

شاخص ۲:

HI₂ بر مبنای مقدار ماده جذب شده به شکل زیر قابل محاسبه است (۱۷ و ۳۶):

$$HI_2 = \frac{q_{desorb} - q_{sorb}}{q_{sorb}} \quad (6)$$

در این رابطه فقط از یک مرحله واجذب (اولین مرحله) برای به دست آوردن میزان پسماند استفاده می‌شود. در صورتی که این شاخص صفر و یا منفی باشد پسماند وجود ندارد (۱۷). از این معادله به منظور حذف تأثیر غیرخطی بودن همدمای بر پسماند استفاده می‌شود (۱۲). هونگ و همکاران (۱۷) گزارش کردند غیرخطی بودن همدمای جذب و واجذب وقوع پدیده پسماند را تشدید می‌کند. در جدول ۸ مقادیر شاخص پسماند دوم (HI₂) به دست آمده از رابطه (۶) در حالت قبل و بعد از حذف ماده آلی برای خاک‌های مورد مطالعه ارائه شده است. بیشترین و کمترین مقدار آن به ترتیب برابر ۷/۶۵ و ۲/۴۷ بود که به ترتیب در خاک‌های شماره ۳ و ۲ مشاهده شد. میانگین شاخص پسماند برای حالت قبل از حذف ماده آلی برابر ۵/۳۹ بود. بیشترین و کمترین این شاخص بعد از حذف ماده آلی به ترتیب برابر ۱۱/۰۹ و ۲/۵۶ بود که به ترتیب در خاک‌های شماره ۱۰ با مقدار ماده آلی بیشتر و خاک شماره ۲ با مقدار ماده آلی کمتر مشاهده شد.

که در آن q_{sorb}: مقدار فسفر جذب شده و q_{des}: مقدار فسفر واجذب شده که به واحد میلی گرم بر کیلوگرم خاک می‌باشند. ما و همکاران (۲۷) حداکثر اختلاف موجود در همدمای جذب و واجذب را در یک غلظت معین با استفاده از رابطه ۴ محاسبه کردند:

$$c' = \left[\frac{K_{desorb} N_{desorb}}{K_{sorb} N_{sorb}} \right]^{1/N_{sorb} N_{desorb}} \quad (4)$$

که در آن K و N به ترتیب ثابت تجربی و توان معادله فروندلیچ می‌باشد. با ورود رابطه دوم در رابطه اول شاخص پسماند به صورت رابطه ۵ محاسبه می‌شود.

$$HI_1 = \left[\frac{N_{sorb}}{N_{desorb}} - 1 \right] \quad (5)$$

از رابطه (۵) محققان مختلف (۴۸ و ۴۴) برای کمی کردن پسماند استفاده کرده‌اند. ما و همکاران (۲۷) گزارش کردند که شاخص پسماند محاسبه شده از رابطه (۵) با افزایش زمان انکوباسیون به طور خطی (r²=0.92) افزایش یافت؛ درحالی که غلظت‌های اولیه استفاده شده در همدمای جذب تأثیر معنی داری بر شاخص پسماند نداشتند. این محققان نشان دادند که این شاخص به شدت به زمان تعادل وابسته است. به دلیل مطالعه زمان تعادل جذب و واجذب فسفر و به تعادل رسیدن جذب فسفر در ۴۸ ساعت احتمالاً پسماند مشاهده شده در این تحقیق از نوع حقیقی بوده و احتمال وقوع پسماند غیرحقیقی ناچیز می‌باشد. پسماند غیرحقیقی یا ظاهری به طور عمده ناشی از به تعادل نرسیدن واکنش‌های واجذب به دلیل کندی سرعت برای رسیدن به تعادل حقیقی است (۳۹)؛ زیرا واکنش در جهت برگشت نیاز به انرژی فعال سازی بیشتری دارد (۵۰). در جدول ۷ مقادیر شاخص پسماند اول (HI₁) به دست آمده از رابطه (۵) در حالت قبل و بعد از حذف ماده آلی برای خاک‌های مورد مطالعه ارائه شده است. میانگین

جدول ۷- مقادیر شاخص پسماند اول (HI₁) برای خاک‌های مورد مطالعه
Table 7- The value of first hysteresis index (HI₁) for the studied soils

	شاخص پسماند (HI)		% افزایش Increase (%)
	قبل از حذف ماده آلی Before SOM	بعد از حذف ماده آلی After SOM removal	
کمترین Min.	1.21	1.94	+ 7.2
بیشترین Max.	7.08	11.80	+ 281.5
میانگین Mean	3.53**	5.90**	+ 67.1

**، اختلاف معنی دار با آزمون t در سطح ۱ درصد

** The significant difference using t-test at p< 0.01

جدول ۸- مقادیر شاخص پسماند دوم (HI₂) برای خاک‌های مورد مطالعه
Table 8- Second hysteresis index values (HI₂) for the studied soils
شاخص پسماند (HI)

	قبل از حذف ماده آلی Before SOM	بعد از حذف ماده آلی After SOM removal	% افزایش Increase (%)
کمترین Min.	2.47	2.56	+ 3.1
بیشترین Max.	7.65	11.09	+ 148.8
میانگین Mean	5.39**	7.66**	+ 42.2

** ، اختلاف معنی‌دار با آزمون t در سطح ۱ درصد

** The significant difference using t-test at p< 0.01

شاخص ۳ :
HI₃ بر مبنای توان معادله فروندلیچ از رابطه ۷ محاسبه می‌شود
(۶):
$$HI_3 = \frac{N^{sorb}}{N^{desorb}} \quad (7)$$

در جدول ۹ مقادیر شاخص پسماند سوم (HI₃) به دست آمده از رابطه (۷) ارائه شده است. در این شاخص N^{sorb} و N^{desorb} به ترتیب توان معادله فروندلیچ برای همدمای جذب و واجذب هستند. اگر N^{sorb}=N^{desorb} باشد پسماند وجود ندارد و اگر N^{sorb}>N^{desorb} پسماند مثبت و اگر N^{sorb}<N^{desorb} پسماند منفی خواهد بود. در ۱۲ خاک آهکی مورد مطالعه میانگین شاخص پسماند قبل از حذف ماده آلی ۴/۵۳ بود و بیشترین و کمترین مقدار آن به ترتیب برابر ۸/۰۸ و ۲/۲۱ بود که به ترتیب در خاک‌های شماره ۳ و ۲ مشاهده شدند. میانگین شاخص پسماند برای حالت بعد از حذف ماده آلی نیز برابر

۶/۸۹ بود که نسبت به حالت قبل از حذف ماده آلی ۵۲ درصد افزایش یافت. افزایش مقدار میانگین به دست آمده از این شاخص بعد از حذف ماده آلی نشان‌دهنده کاهش آزادسازی فسفر جذب‌شده از کانی هاست. احتمالاً بعد از حذف ماده آلی، فسفر به شدت جذب سطوح کانی‌ها شده و پارامتر N^{sorb} صورت کسر معادله که نشان‌دهنده شدت جذب فسفر می‌باشد بعد از حذف ماده آلی افزایش یافته و در نتیجه منجر به افزایش این شاخص پسماند شده است. بیشترین و کمترین این شاخص بعد از حذف ماده آلی به ترتیب برابر ۱۲/۸۰ و ۲/۹۴ بود که به ترتیب در خاک‌های شماره ۳ و ۲ مشاهده شدند. شیروانی و همکاران (۴۰) مقادیر این شاخص پسماند را برای جذب کادمیم در پالیگورسکیت، سیپولیت و کلسیت به ترتیب ۴/۲، ۲۲/۹ و ۱۳/۴ گزارش نمودند.

جدول ۹- مقادیر شاخص پسماند سوم (HI₃) برای خاک‌های مورد مطالعه
Table 9- Third hysteresis index values (HI₃) for the studied soils
شاخص پسماند (HI)

	قبل از حذف ماده آلی Before SOM	بعد از حذف ماده آلی After SOM removal	% افزایش Increase (%)
کمترین Min.	2.21	2.94	+ 6.02
بیشترین Max.	8.08	12.80	+ 157.3
میانگین Mean	4.53**	6.89**	+ 52

** ، اختلاف معنی‌دار با آزمون t در سطح ۱ درصد

** The significant using t-test at p< 0.01

شاخص ۴:

HI₄ با استفاده از ضریب توزیع ظاهری شاخه‌های جذب و واجذب از رابطه ۸ قابل محاسبه است (۲۴):

$$HI_4 = \frac{\sum_i^m k_d^i - k_d^{i-1}}{m} \quad (8)$$

در جدول ۱۰ مقادیر شاخص پسماند چهارم (HI₄) به دست آمده از رابطه (۸) در حالت قبل و بعد از حذف ماده آلی برای خاک‌های مورد مطالعه ارائه شده است. میانگین شاخص پسماند برای قبل از حذف ماده آلی برابر ۱۲۵/۸۹ بوده و بیشترین و کمترین آن برابر ۳۳۸/۶۲ و ۲۵/۶۵ بود که به ترتیب در خاک‌های شماره ۱۰ و ۲ مشاهده شدند. میانگین شاخص پسماند برای حالت بعد از حذف ماده آلی برابر ۲۶۱/۴۱ بود که حدود دو برابر افزایش پسماند را نشان داد. این نتایج نشان می‌دهند که مواد آلی نقش مهمی در انرژی جذب فسفر در خاک‌های آهکی کشور ما دارند. بیشترین و کمترین این شاخص برابر ۷۶۷/۵۲ و ۳۳/۸۸ بود که به ترتیب در خاک شماره ۱۰ با مقدار رس نسبتاً زیاد (۳۹ درصد) و خاک شماره ۲ با مقدار ماده آلی کم (۰/۲۷ درصد) مشاهده شد. در این تحقیق میانگین ضرایب توزیع محاسبه شده از همدمای واجذب بزرگ‌تر از همدمای جذب بود که نشان می‌دهد تمایل سطوح خاک برای جذب فسفر در جهت واجذب بیشتر بوده و دلیل این امر به دلایل وقوع پدیده پسماند برمی‌گردد (اعداد مربوطه به دلیل محدودیت در تعداد صفحات مقاله ارائه نشده‌اند) (۸). لارد و همکاران (۲۴) گزارش کردند که تیمار کردن رس خاک با پراکسید هیدروژن مقادیر ضریب توزیع (K_d) را در بخش درشت (۰/۲-۲)، متوسط (۰/۲-۰/۲) و ریز (>۰/۲) رس خاک برحسب میکرومتر به ترتیب ۶۲، ۲۰ و ۱۸ درصد کاهش داد که نشان می‌دهد مقدار قابل توجهی از پسماند همدمای جذب و واجذب به مواد آلی موجود در بخش درشت رس و مقدار کم آن به بخش متوسط و ریز رس مرتبط است. این محققان گزارش کردند که مواد آلی موجود در رس درشت نسبت به مواد آلی موجود در بخش متوسط و ریز،

انرژی پیوندی بیشتر، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و گروه‌های عاملی با واکنش‌پذیری زیاد دارد که نشان می‌دهد جذب شیمیایی به‌عنوان یک مکانیسم اصلی پیوندی با مواد آلی در رس درشت بوده، درحالی‌که در بخش رس ریز جذب فیزیکی مکانیسم غالب است. در این تحقیق نیز تیمار کردن خاک‌ها با هیپوکلریت سدیم منجر به افزایش شاخص پسماند محاسبه شده از طریق ضریب توزیع شد و بیشترین افزایش ۱۵۷ درصد بود. بر طبق نتایج لارد و همکاران (۲۴) و به دلیل آهکی بودن خاک‌های مورد مطالعه این نتایج قابل انتظار بود. احتمالاً مواد آلی موجود در رس درشت به دلیل واکنش‌پذیری بالا با کاتیون‌های کلسیم موجود در محلول باعث کاهش فعالیت این یون در محلول و کاهش رسوب فسفات کلسیم می‌شود ولی بعد از تیمار کردن خاک‌ها با هیپوکلریت سدیم، ماده آلی حذف و فعالیت یون کلسیم در محلول افزایش و منجر به واکنش با فسفر می‌شود.

شاخص ۵:

HI₅ با استفاده از سطح بین شاخه‌های جذب و واجذب از رابطه ۹ محاسبه شد (۵۲):

$$HI_5 = 100 \frac{A^{desorb} - A^{sorb}}{A^{sorb}} \quad (9)$$

در این شاخص A^{sorb} و A^{desorb} به ترتیب مساحت زیر نمودار همدمای جذب و واجذب هستند. میانگین شاخص پسماند پنجم قبل از حذف ماده آلی برابر ۳۷/۶۵ و کمترین و بیشترین آن نیز به ترتیب برابر ۲۴/۴۲ و ۵۷/۱۳ به دست آمدند (جدول ۱۱). میانگین شاخص پسماند بعد از حذف ماده آلی ۴۲/۹۴ محاسبه شد که نسبت به وضعیت قبل از حذف ماده آلی ۱۴/۰ درصد افزایش نشان داد و کمترین و بیشترین مقدار نیز به ترتیب برابر ۳۳/۱۱ و ۵۹/۹۴ بودند که به ترتیب در خاک‌های ۸ و ۳ مشاهده شدند. زو و سلیم (۵۲) از این شاخص برای محاسبه پسماند استفاده و گزارش کردند که مقدار واجذب به غلظت اولیه بستگی داشت.

جدول ۱۰- مقادیر شاخص پسماند چهارم (HI₄) برای خاک‌های مورد مطالعه

Table 10- Fourth hysteresis index values (HI₄) for the studied soils

شاخص پسماند (HI)			
	قبل از حذف ماده آلی Before SOM	بعد از حذف ماده آلی After SOM removal	% افزایش Increase (%)
کمترین Min.	25.6	33.8	+ 32.1
بیشترین Max.	338.6	767.5	+ 181.9
میانگین Mean	125.9**	261.4**	+ 107.6

** ، اختلاف معنی‌دار با آزمون t در سطح ۱ درصد

** The Significant difference using t-test at p< 0.01

جدول ۱۱ - مقادیر شاخص پسماند پنجم (HI₅) برای خاک‌های مورد مطالعه
Table 11- Fifth hysteresis index values (HI₅) for the studied soils

	شاخص پسماند (HI)		
	قبل از حذف ماده آلی Before SOM	بعد از حذف ماده آلی After SOM removal	% افزایش Increase (%)
کمترین Min.	24.42	33.11	24.42
بیشترین Max.	57.13	59.94	57.13
میانگین Mean	37.65**	42.94**	14.05**

** ، اختلاف معنی‌دار با آزمون t در سطح ۱ درصد

** The significant difference using t-test at p<0.01

جدول ۱۲ - مقادیر شاخص پسماند ششم (HI₆) برای خاک‌های مورد مطالعه
Table 12- Sixth hysteresis index values (HI₆) for the studied soils

	شاخص پسماند (HI)		
	قبل از حذف ماده آلی Before SOM	بعد از حذف ماده آلی After SOM removal	% افزایش Increase (%)
کمترین Min.	0.52	0.67	+ 1.1
بیشترین Max.	0.95	1.00	+ 53.8
میانگین Mean	0.74*	0.83*	+ 12.1

** ، اختلاف معنی‌دار با آزمون t در سطح ۱ درصد

** The significant difference using t-test at p<0.01

شاخص ۶

HI₆ با استفاده از شیب همدم‌های جذب و واجذب میزان پسماند را از رابطه زیر برآورد می‌شود (۵):

$$HI_6 = \frac{f'_{sorb}(c) - f'_{desorb}(c)}{f'_{sorb}(c)} \quad (10)$$

در این شاخص $f'_{sorb}(c)$ و $f'_{desorb}(c)$ به ترتیب مشتق تابع جذب و واجذب هست. در این پژوهش بیشترین و کمترین مقدار پسماند ششم (HI₆) به ترتیب برابر ۰/۹۵ و ۰/۵۲ برای قبل از حذف ماده آلی بود (جدول ۱۲). میانگین شاخص پسماند برای قبل از حذف ماده آلی برابر ۰/۷۴ بود. بیشترین و کمترین این شاخص بعد از حذف ماده آلی به ترتیب برابر ۱ و ۰/۶۷ بودند. میانگین شاخص پسماند برای حالت بعد از حذف ماده آلی ۰/۸۳ به دست آمد که نسبت به قبل از حذف ماده آلی ۱۲/۱ درصد بیشتر بود. بریدا و همکاران (۵) از این شاخص برای کمی کردن پدیده پسماند در مطالعه جذب بنزن توسط ذرات زغال سنگ استفاده و گزارش کردند که پسماند موجود به علت فرآیندهای تخریبی، اثرات کلوئیدی و سرعت پخشیدگی نبوده بلکه به دلیل تغییر شکل برگشت ناپذیر منافذ به علت انقباض و انقباض بود.

این محققان گزارش کردند که دلایل پدیده پسماند مشاهده شده به شرح زیر است: (۱) ورود مواد جذب شده در طی مرحله جذب به داخل جاذب به گونه‌ای که هیچ‌گونه تماس ترمودینامیکی با محلول نداشته باشد، (۲) انبساط برگشت‌ناپذیر منافذ و (۳) انقباض منافذ در طول مرحله واجذب و به دام افتادن ماده جذب شده در داخل ساختار فرو پاشیده.

شاخص ۷

HI₇ با استفاده از توان معادله فروندلیچ در شاخه‌های جذب و واجذب میزان پسماند را از رابطه زیر برآورد می‌کند (۳۹):

$$HI_7 = 1 - \frac{N^{desorb}}{N^{sorb}} \quad (11)$$

در جدول ۱۳ مقادیر شاخص پسماند هفتم (HI₇) به دست آمده از رابطه (۱۱) در حالت قبل و بعد از حذف ماده آلی ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود میانگین شاخص پسماند برای قبل از حذف ماده آلی ۰/۷۳ بود و بیشترین و کمترین مقدار آن نیز به ترتیب برابر ۰/۸۷ و ۰/۵۵ بودند.

1- Collapsed structure

جدول ۱۳- مقادیر شاخص پسماند هفتم (HI7) برای خاک‌های مورد مطالعه
Table 13- Seventh hysteresis index values (HI7) for the studied soils

	شاخص پسماند (HI)		% افزایش Increase (%)
	قبل از حذف ماده آلی Before SOM	بعد از حذف ماده آلی After SOM removal	
کمترین Min.	0.55	0.66	+ 1.2
بیشترین Max.	0.87	0.92	+ 67.3
میانگین Mean	0.73**	0.83**	+ 13.7

**، اختلاف معنی‌دار با آزمون t در سطح ۱ درصد

** The Significant difference using t-test at $p < 0.01$

کلسیم معادل در افزایش جذب و کاهش قابلیت دسترسی فسفر در این خاک‌ها می‌باشد. همچنین شاخص پسماند چهارم با $K_{f\text{desorb}}$ ($r = 0.9, p < 0.01$) و $K_{f\text{desorb}}$ ($r = 0.77, p < 0.01$) همبستگی مثبت و معنی‌داری داشت که نشان می‌دهد با افزایش انرژی پیوندی در همدمای جذب و واجذب به دلیل برهمکنش قوی بین ماده جذب‌شونده و سطح جاذب مقدار واجذب کاهش یافته و در نتیجه باعث افزایش این شاخص پسماند می‌شود. این شاخص پسماند با مقدار ماده آلی همبستگی معنی‌دار نشان نداد. این احتمال وجود دارد که رقابت فسفر با ماده آلی برای جذب شدن به مکان‌های جذبی بیشتر به ماهیت ماده آلی بستگی دارد. هیو و همکاران (۱۶) گزارش کردند که کاهش مقادیر جذب فسفر در حضور اسیدهای آلی مختلف می‌تواند به نوع اسید مرتبط باشد. در نوع اول، سیترات و ملات که به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای مقدار جذب فسفر را کاهش می‌دهند. اما نوع دوم، مانند تارترات، بنزوات و استات هیچ تأثیر واضحی بر جذب فسفات نداشتند. این امر نشان می‌دهد که توانایی اسیدهای آلی برای کاهش جذب فسفر به تعداد گروه عاملی کربوکسیلیک موجود در هر مولکول اسید آلی وابسته است. ترتیب کاهش مقدار فسفر جذب‌شده در حضور اسیدهای مختلف از توالی تری‌کربوکسیلیک اسیدها < دی‌کربوکسیلیک اسیدها < منو کربوکسیلیک اسیدها پیروی می‌کند (۱۱). این موضوع شاید نشان دهد خاکی که مقدار پسماند بیشتری داشته احتمالاً مقدار اسید آلی از توالی تری‌کربوکسیلیک آن بیشتر بوده که بعد از حذف ماده آلی فسفر به‌شدت جذب سطوح خاک شده و مقدار واجذب آن کم و در نتیجه شاخص پسماند آن زیاد شده است.

نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که همدمای نگهداشت فسفر در خاک‌های مورد مطالعه به دلیل وجود پدیده پسماند، بر همدمای جذب منطبق نشد. معادله غیرخطی فروندلیچ به داده‌های جذب و واجذب

میانگین شاخص پسماند برای حالت بعد از حذف ماده آلی ۰/۸۳ به دست آمد که ۱۳/۷ درصد افزایش یافت. همچنین بیشترین و کمترین آن نیز به ترتیب برابر ۰/۹۲ و ۰/۶۶ بودند که به ترتیب در خاک‌های ۳ و ۲ با مقدار شن نسبتاً زیاد به دست آمدند. سنדר و همکاران (۲۹) گزارش کردند که این شاخص یک ابزار مفید برای کمی کردن پسماند بوده و به درک مکانیسم‌های پسماند جذبی کمک می‌کند و در صورتی که پسماند به علت تشکیل یک وضعیت کم‌ثبات باشد پسماند محاسبه شده از این شاخص انرژی آزاد مولار جذبی را در این وضعیت اندازه‌گیری می‌کند. مطالعات آینده می‌تواند بر تأثیر تغییرات سیستماتیک ویژگی‌های جذب شونده و جاذب و همچنین تأثیر غلظت جذب شونده بر پسماند محاسبه شده از این شاخص تمرکز نماید.

همبستگی شاخص‌های پسماند با ویژگی‌های خاک

ضرایب همبستگی بین ویژگی‌های خاک و پارامترهای معادله فروندلیچ در برازش به داده‌های جذب و واجذب با شاخص‌های پسماند در جدول ۱۴ نشان داده شده است. در منابع معمولاً هر یک از شاخص‌های پسماند که بیشترین همبستگی معنی‌دار را با ویژگی‌های خاک و پارامترهای معادله فروندلیچ نشان دهد به‌عنوان بهترین شاخص برای کمی کردن پدیده پسماند معرفی شده‌اند. به‌عنوان مثال سنדר و همکاران (۳۹) پسماند هفتم را در مطالعه جذب و واجذب دی‌کلرو بنزن به‌عنوان شاخص برتر معرفی کردند. اما در این پژوهش شاخص پسماند چهارم محاسبه شده از رابطه (۸) همبستگی مثبت معنی‌داری را با درصد رس ($r = 0.69, p < 0.05$) و کربنات کلسیم معادل فعال ($0.7, p < 0.05$) نشان داد. اگرچه روابط آماری علت و معلولی نیستند ولی این امر بیانگر نقش احتمالی بافت خاک و کربنات

1- Metastable States

به افزایش مقادیر شاخص پسماند بعد از حذف ماده آلی، مصرف مواد آلی و یا حداقل جلوگیری از کاهش آن می‌تواند سبب افزایش کارایی مصرف فسفر شود.

سپاسگزاری

هزینه این پژوهش از محل گرنت شماره ۸۱۰ معاونت محترم پژوهشی دانشگاه تبریز تأمین شده که بدینوسیله از دانشگاه تبریز تشکر می‌شود.

برازش خوبی نشان داد. حذف مواد آلی خاک‌ها سبب افزایش تمام شاخص‌های پسماند شد. از بین شاخص‌های پسماند مورد استفاده، شاخص چهارم به دلیل اینکه نزدیک‌ترین همبستگی را با ویژگی‌های خاک نشان داد به‌عنوان شاخص برتر معرفی شد. شاخص پنجم پسماند با $K_{f\text{desorb}}$ و $K_{f\text{sorb}}$ همبستگی مثبت و معنی‌دار داشت. از این موضوع چنین نتیجه‌گیری شد که پس از حذف ماده آلی به دلیل برهمکنش قوی بین ماده جذب‌شونده و سطح جاذب، انرژی پیوند مکان‌های جذب افزایش یافته و مقدار واجذب کاهش در نتیجه این شاخص پسماند افزایش یافت. درنهایت پیش‌بینی می‌شود که با توجه

جدول ۱۴- همبستگی بی‌رسون بین برخی ویژگی‌های خاک‌های مورد مطالعه با شاخص‌های پسماند (قبل از حذف ماده آلی)

Table 14- Pearson correlation between calculated hysteresis indices and characteristics of studied soils (Before removal of organic matter)

ویژگی‌های خاک Soil characteristics	رس Clay	شن Sand	کربنات کلسیم معادل فعال ACCE	$K_{f\text{sorb}}$	$K_{f\text{desorb}}$
HI ₄	0.69*	- 0.61*	0.7*	0.77**	0.9**

** و * اختلاف معنی‌دار با آزمون t در سطح ۱ و ۵ درصد

** , * The Significant difference using t-test at $p < 0.01$ and $p < 0.05$

منابع

- Allison L.E., and Moodie C.D. 1965. Carbonates. In: Black, C. A. (ED). Methods of Soil Analysis. Pares, ASA: Madison, WI. 1379-1396.
- Angeluz O., Pierre B., Enrique B., and Laura O. 2008. Sorption and desorption of organophosphate pesticides, parathion and cadusafos, on tropical agricultural soils. Agronomy for Sustainable Development, Springer Verlag/ EDP Sciences/ INRA 28: 231-238.
- Barrow N.J., Bowden J.W., Posner A.M., and Quirk J.P. 1980. Describing the effects of electrolyte on adsorption of phosphate by a variable charge surface. Australian Journal of Soil Research 18: 395-404.
- Berkowitz B., Dror I., and Yaron B. 2009. Contaminant Geochemistry: Interactions and transport in the subsurface environment. Springer, Berlin, Germany, Pp: 120-123. ISBN 978-3-540-74381-1.
- Braida W.J., Pignatello J.J., Lu Y., Ravikovitch P.L., Neimark A.V., and Xing B. 2003. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles. Environment Science Technology 37: 409-4170.
- Celis R., Carnejo H., Hermosin M.C., and Koskinen W.C. 1997. Sorption – desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. Soil Science Society of America Journal 61: 436-443.
- Datafit version 9.0.59. (1995-2008). Oakdal engineering.
- Essington M.E. 2004. Soil and Water chemistry: an Integrative Approach. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Farrell J., and Reinhard M. 1994. Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soils under unsaturated conditions: 2. Kinetics. Environmental. Science and Technology 28: 63-72.
- Filippo F., Markus E., Paolo Ch., 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.
- Fox. R.L. 1981. External phosphorus requirements of crops. In M. Stelly(ed) Chemistry in the Soil Environment. SSSA. Madison, WI. p.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. 2005. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. Australian Journal of Soil Research 43: 189-202.
- Havlin J.L., Tisdale S.L., Nelson W.L., and Beaton J.D. 2004. Soil Fertility and Fertilizers. An introduction to nutrient management. 5th ed. Macmillan Publishing Company New York, Inc.750p.
- Havlin J.L., Tisdale S.L., Nelson W.L., and Beaton J.D. 2002. Soil Fertility and Fertilizers. An introduction to nutrient management 4th ed. Macmillan Publishing Company New York, Inc.750p.
- Hu H.Q., He J.Z., Li X.Y., and Liu F. 2001. Effect of several organic acids on phosphate adsorption by variable charge soils of central China. Environmental International Journal 26: 353-358.
- Huang W., Yu H., and Weber W.J. 1998. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic

- contaminants by soils and sediments. 1. A comparative analysis of experimental protocols. *Journal of Contaminant Hydrology* 31: 215-225.
- 18- Huang W.L., Schlautman M.A., and Weber W.J. 1996. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domain. *Environmental Science and Technology* 30: 2993-3000.
- 19- Ingrid K., Thomsen. Sander B., Lars S., Jensen Be., and Christensen T. 2009. Assessing soil carbon lability by near-infrared spectroscopy and NaOCl oxidation. *Soil Biology and Biochemistry* 41: 2170–2177.
- 20- Inskeep W.P., and Silvertooth J.C. 1998. Inhibition of hydroxyapatite precipitation in the presence of fulvic, humic and tannic acids. *Soil Science Society of America Journal* 52: 941-946.
- 21- Kaiser K., and Guggenberger G. 2003. Mineral surfaces and soil organic matter. *European Journal of Soil Science* 54: 219-236.
- 22- Karimian N., and Moafpourian G.R. 1999. Zinc adsorption characteristics of selected calcareous soils of Iran and their relationship with soil properties. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 30: 1721-1731.
- 23- Khedri E., Oustan Sh., and Reyhanitabar A. 2016. Hysteresis Indices of Potassium Sorption-Desorption Isotherms in Some Soils of East Azarbaijan Province, Iran. *Iranian Journal of Soil Research (Formerly Soil and Water Science)* 30: 427-442. (In Persian with English abstract)
- 24- Laird D.A., Yen P.Y., Koskinen W.C., Steinheimer T.R., and Dowdy R.H. 1994. Sorption of atrazine on soil clay components. *Environment Science Technology* 28: 1054-1061.
- 25- Leoppert R.h., and Suarez L. 1996. *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods.* Soil Science Society of America and American Society of Agronomy Madison.WI.
- 26- Leytem A.B., and Westermann D.T. 2003. Phosphate sorption by Pacific Northwest calcareous soils. *Journal of Soil Science* 168: 368-375.
- 27- Ma L., Southwick L.M., Willis G.H., and Selim H.M. 1993. Hysteretic characteristics of atrazine adsorption-desorption by a sharkey soil. *Weed Science Society of America* 41: 627-633.
- 28- Marzadori C., Vittori Antisari L., Ciavatta C., and Sequi P. 1991. Soil organic matter influence on adsorption and desorption of boron. *Soil Science Society of America Journal* 55: 1582-1585.
- 29- 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.
- 30- 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.
- 31- Murphy J., and Riley H.P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 27: 31-36.
- 32- Mustafa G., Kookana R.S., and Singh B. 2006. Desorption of cadmium from goethite: Effect of pH, temperature and aging. *Chemosphere* 64: 856-865.
- 33- Nelson D.W., and Sommers L.E. 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. P. 539-580 .*Methods of Soil Analysis: Part 2. Chemical and Microbiological Methods*, 2nd ed. Agronomy Monograph. 9. ASA and SSSA. Madison, USA.
- 34- Olsen S.R., and Sommer L.E. 1982. Phosphorus. In: Klute, A. (Ed). *Methods of Soil Analysis: Chemical and microbiological properties*, part2. 2nd Ed. Agronomy Monograph. No. 9. ASA and SSSA , Madison WI, pages 403-430.
- 35- 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.
- 36- Ran Y.B., Rao P.S.C., and Fu J. 2004. Importance of adsorption (hole-filling) mechanism for hydrophobic organic contaminants on an aquifer kerogen isolate. *Environmental Science Technology* 38: 4340-4348.
- 37- Rhoades J.D. 1996. Salinity. Electrical conductivity and total dissolved solids. In: Sparks, D.I. *Methods of soil analysis. part3. Chemical methods.* (Ed). SSSA. Madison WI. 417-435.
- 38- Sakadevan K., and Bavor H.J. 1998. Phosphate adsorption characteristics of soils, slages and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Resource* 32: 393-399.
- 39- Sander M., Lu Y., and Pignatello J.J. 2005. A thermodynamically based method to quantify true sorption hysteresis. *Journal of Environmental Quality* 34: 1063-1072.
- 40- Shirvani M., Kalbasi M., Shariatmadari H., Nourbakhah F., and Najafi B. 2006. Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: Isotherm hysteresis. *Chemosphere* 65: 2178–2184.
- 41- 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: 121-130. (In Persian with English abstract)
- 42- 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.

- 43- Sparks D.L. 1995. Environmental Soil Chemistry, Academic Press, San Diego.
- 44- Swanson R.A., and Dutt G.R. 1973. Chemical and physical processes that affect atrazine and distribution in soil systems. Soil Science Society of America Proceeding 37: 872-876.
- 45- 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.
- 46- Thomas G.W. 1996. Soil pH and soil acidity. In: Sparks, D.L. (Ed), Methods of Soil Analysis, Chemical Methods. SSSA.Madison, Wisconsin, PP: 475-483.
- 47- Tvardovski A.V., Fomkin A.A., Tarasevich Y.Ui., and Zhukova A.I. 1997. Hysteresis phenomena in the study of sorptive deformation of sorbents. Journal of Colloid and Interface Science 191: 117-119.
- 48- Van Genuchten M.T., Wierenga P.J., and O'Connor G.A. 1977. Mass transfer studies in sorbing porous media: III. Experimental evaluation with 2,4,5-T. Soil Science Society of America Journal 41: 278-285.
- 49- Varinderpal S., Dhillon N.S., and Brar B.S. 2006. Influence of long-term use of fertilizers and farmyard manure on the adsorption-desorption behavior and bioavailability of phosphorus in soils. Nutrient Cycling Agro Ecosystems 75: 67-78.
- 50- 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 and Interface Science 331: 312-317.
- 51- Zemmerman 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.
- 52- Zhu H., and Selim HM. 2000. Hysteretic behavior of metolachlor adsorption-desorption in soils. Soil Science 165:632-645.

Effect of Organic Matter Removal on Phosphorus Hysteresis Indices (HI) in Calcareous Soils

M. Mahdizadeh¹- A. Reyhanitabar^{2*} - Sh. Oustan³

Received: 29-04-2019

Accepted: 20-01-2020

Introduction: Sorption and desorption are important processes that influence phosphorus (P) chemistry in soil. Desorption is a process more complex than sorption and usually not all that is adsorbed is desorbed. This indicates that adsorption and desorption mechanisms are not similar and it seems that such reactions are irreversible. Such irreversibility is usually called hysteresis. Major factors such as chemical changes in the structure of minerals, non-equivalent processes, inflation of adsorbent material, changes in the strength of crystals, irreversible fixation of adsorbed molecules in fine pores and equilibrium time less than its true value lead to hysteresis phenomenon. The concentration of phosphate in soil solution and thus its availability for plant are closely related to sorption processes by soil components. This relationship can be explicated by sorption isotherms. Soil organic matter (SOM) especially in arid and semiarid regions is one of the important indices of soil quality and plays important role in phosphate chemistry and fertility. Organic matter could decrease P sorption, maximum buffering capacity, and bonding energy and could increase P concentration in calcareous soils solution. Organic matter and organic acids resulted from its decomposition may coat calcium carbonate surfaces and prevent the formation of apatite precipitation. There are several methods to remove soil organic matter including using hydrogen peroxide and sodium hypochlorite solutions. It has been reported that H₂O₂ is penetrated into the interlayer spaces of phlogopite and vermiculite through exchange with water and cations and decomposes into H₂O and O₂. Therefore, this study was conducted to quantify the hysteresis indices, to investigate the effect of organic matter removal on phosphorus (P) hysteresis indices and to evaluate the relationship between hysteresis indices and soil characteristics and selection of index with the close correlation.

Materials and Methods: This study was carried out to obtain soil organic matter (SOM) removal with sodium hypochlorite solution (NaOCl, pH=8) effects on P hysteresis indices in 12 calcareous soils of Iran with different characteristics. For experiment of P sorption, 2 gr of soil subsamples was placed in separate 50 mL centrifuge tubes, to which were added 20 ml of monocalcium phosphate containing 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80 and 100 mg P L⁻¹, which had been prepared in 0.01 M CaCl₂ solution as background. Centrifuge tubes were shaken in a shaker incubator for 48-hour period to reach an equilibrium. Then, they were centrifuged at 4000 rpm for 5 minutes. The supernatant was filtered through a filter paper and the P concentration of filtrates determined using a spectrophotometer. The difference between initial and final P concentrations was assumed to be the amount of P adsorbed by the soil. Desorption experiments were assumed at the end of sorption experiments at the highest initial concentration of P with 0.01 M CaCl₂ solution. The tubes were shaken to reach phosphate desorption equilibrium time (24 hours) at 25 °C in incubator shaker. Then, it was centrifuged for 5 minutes at 4000 rpm and 15 ml of the supernatant solution was pipetted and then 15 ml of solution of 0.01 M CaCl₂ was added to tubes and the above steps continued to 9 steps. Freundlich model was used to describe the sorption - desorption isotherms data. DataFit 9.0.59 software (1995-2008) was used for nonlinear fitting of Freundlich to sorption data.

Results and Discussion: According to the results, P sorption and desorption data showed hysteresis which indicates adsorption and desorption mechanisms are not the same. As expected, nonlinear Freundlich equation showed a best fit (R²=0.96) to the data. The mean value of desorbed P in studied soils after SOM removal was decreased by 40%, so it was concluded that P sorption was more irreversible. In NaOCl treated soils, the mean values of seven studied hysteresis indices (HI) increased. Regression analysis indicated that the fourth hysteresis index, obtained from the distribution coefficient (K_d), had close relation with clay (r = 0.69, p < 0.05) and active calcium carbonate (r = 0.7, p < 0.05) concentration. Moreover, this hysteresis index showed significant (p<0.01)

1, 2 and 3- Ph.D. Student, Associate Professor and Professor, Department of Soil Science, University of Tabriz, Tabriz, Iran, respectively.

(*- Corresponding Author Email: areyhani@tabrizu.ac.ir)

DOI: 10.22067/jsw.v34i1.80192

positive correlation with K_{fsorb} and $K_{fdesorb}$, which suggests that increasing bonding energy in sorption and desorption isotherms decreased desorption amount due to the strong interaction between adsorbed P and adsorbent surface, increasing this hysteresis index.

Conclusion: It was concluded that among seven used hysteresis indices, HI_4 can be introduced as the best index for the studied calcareous soils. It is predicted that using organic matter or preventing its reduction in arid and semi-arid calcareous soils may increase the efficiency of P fertilizer, given an increase in hysteresis index after the removal of the organic matter.

Keywords: Desorption, Hypochlorite, Isotherm, Oxidation, Sorption