

## کانی‌شناسی رسی خاک‌ها در چهار ردیف ارضی از مناطق خشک و نیمه‌خشک و ارتباط آن با سینتیک واجذبی فسفر

اعظم جعفری، حسین شریعتمداری، حسین خادمی و یحیی رضائی نژاد<sup>۱\*</sup>

(تاریخ دریافت: ۸۵/۱۲/۵؛ تاریخ پذیرش: ۸۶/۵/۹)

### چکیده

کانی‌شناسی به‌عنوان یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های خاک بسته به اقلیم و شرایط شیمیایی خاک روی یک شیب از بالا به پایین تغییر می‌کند. تغییر این ویژگی در مناطق با آب و هوای مختلف متفاوت است و در نتیجه تأثیرهای متفاوتی بر ویژگی‌های خاک می‌گذارد. بنابراین با هدف بررسی تغییر کانی‌شناسی در ردیف‌های ارضی در مناطق خشک و نیمه‌خشک و تأثیر کیفی آن بر واجذبی فسفر خاک مطالعه‌ای در چهار ردیف ارضی در اصفهان به‌عنوان منطقه خشک و چهارمحال و بختیاری به‌عنوان منطقه نیمه‌خشک انجام گرفت. روی هر یک از ردیف‌های ارضی از قسمت‌های بالا، میان و پایین شیب نمونه‌برداری انجام شد. نمونه بالای شیب از خاک روی مواد مادری، نمونه وسط شیب از خاک غیر زراعی و نمونه پایین شیب از خاک زراعی برداشته شدند. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها و هم‌چنین رس‌های غالب خاک تعیین شدند. سپس سینتیک واجذبی و تغییرات پارامترهای معادلات سینتیکی در طول ردیف‌های ارضی بررسی گردید. نتایج نشان داد در تمام ردیف‌های ارضی مقدار رس، CEC، ECe و pH خاک‌ها به طرف پایین شیب افزایش می‌یابد. در بررسی پراش‌نگارهای پرتو ایکس دیده شد که از موقعیت بالای شیب به طرف پایین شیب از شدت پیک‌های کائولینایت و ایلایت کاسته و بر شدت پیک‌های اسمکتایت و کانی‌های مختلط اسمکتایت-کلرایت افزوده می‌شود. از بین معادلات سینتیکی مورد مطالعه، معادله ایلوویج به دلیل بالا بودن ضریب تشخیص و پایین بودن خطای استاندارد برآورد، به‌عنوان بهترین معادله در تشریح روابط بین آزاد شدن فسفر و زمان در خاک‌های مورد مطالعه انتخاب شد. سرعت واجذبی فسفر در ردیف‌های ارضی ناحیه خشک چنین روندی را دنبال کرد: بالای شیب > وسط شیب > پایین شیب. از طرفی سرعت واجذبی فسفر در ردیف‌های ارضی مناطق نیمه‌خشک بیشتر از ردیف‌های ارضی مناطق خشک بود. با توجه به مقادیر بیشتر پارامترهای سینتیکی در قسمت پایین شیب می‌توان نتیجه گرفت سرعت واجذبی فسفر و در نتیجه توانایی خاک‌ها در تأمین فسفر مورد نیاز گیاه به طرف پایین شیب افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: ردیف ارضی، واجذبی فسفر خاک، کانی‌شناسی رسی

### مقدمه

بررسی یک ردیف ارضی در برزیل گزارش کردند میزان کائولینایت از نقاط مرتفع به طرف دشت افزایش می‌یابد که دلیل آن شستشوی سیلیسیم از قسمت‌های بالا و حرکت به طرف پایین و تشکیل کائولینایت در قسمت‌های پایین می‌باشد.

مقدار و نوع رس در قسمت‌های مختلف شیب تغییر می‌کند. نوع رس بسته به اقلیم و فراهم بودن شرایط شیمیایی مناسب در موقعیت‌های مختلف شیب متفاوت است. کوری و فرانزمیر در

۱. به ترتیب دانشجوی دکتری و دانشیاران خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

\* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: Rezaiejad@cc.iut.ac.ir

واجذب فسفر خاک نقش بسزایی دارند. البته بسته به نوع کانی، فرایند واجذب با سرعت‌های متفاوتی صورت گرفته و در نتیجه در تأمین فسفر گیاه تأثیر هر کدام از کانی‌ها متفاوت است. هم‌بستگی معنی‌داری بین میزان رس خاک‌ها و جذب و واجذب فسفر وجود دارد (۱۹). در خاک‌های کمی اسیدی، اکسیدهای آهن و آلومینیوم به صورت لایه نازکی سطوح کانی‌های رسی خاک را می‌پوشانند و سطح ویژه زیادی را برای جذب فسفر ایجاد می‌کنند (۱۵). در رس‌های ۱:۱ به علت تعداد هیدروکسیل بیشتر نسبت به رس‌های ۲:۱، میزان تثبیت فسفر بیشتر است (۳۳). ورمی‌کولایت و میکا دارای مکان‌های چندگانه شامل مکان‌های بین لایه‌ای، لبه‌ای و صفحه‌ای می‌باشند و اغلب پروسه‌های جذب و واجذب روی این مکان‌ها آهسته و پیچیده است. حتی ممکن است تعادل ظاهری پس از چند روز یا چند هفته حاصل نشود (۶).

در رابطه با مطالعات سینتیکی، الخطیب و هرن واجذب فسفر از ۱۰ افق سطحی و زیرسطحی (Surface and Subsurface Horizon) را با استفاده از چهار مدل سینتیکی مرتبه اول، پخشیدگی پارابولیک، تابع نمایی و ایلوویج توصیف کردند. نتایج نشان داد داده‌های واجذب فسفر به خوبی به وسیله معادله مرتبه اول تشریح می‌شود. آنها روابط بین ثابت‌های معادله و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها را بررسی کردند. نسبت Al قابل تبادل به رس و  $Fe_2O_3$  به کربن آلی در مدل به طور قوی شرکت کردند (۹). در مطالعه وهابا و همکاران معادله ایلوویج به عنوان بهترین معادله در فرایند جذب و واجذب فسفر معرفی شد و مشخص شد ظرفیت جذب فسفر برای کانی مونت‌موریلونایت بیشتر از کائولینایت و ایلایت می‌باشد (۳۷).

در این مطالعه علاوه بر بررسی تغییرات پارامترهای سرعت واجذب فسفر و کانی‌شناسی رسی خاک در موقعیت‌های مختلف ردیف‌های ارضی، به بررسی کیفی تأثیر کانی‌شناسی بر واجذب فسفر خاک نیز پرداخته شده است.

روند تغییرات گیسایت دقیقاً عکس کائولینایت بود که علت آن کاهش فعالیت آلومینیوم بر اثر افزایش فعالیت سیلیسیم بوده است (۷).

ایستوک و هاروارد با مطالعه خاک‌های حاوی سرپانتین نتیجه گرفتند اسمکتایت، سرپانتین و کلرایت در خاک‌های اراضی پست با زه‌کشی ضعیف و تنها کلرایت در خاک‌های مرتفع با زه‌کشی خوب تشکیل شده است (۱۷). هم‌چنین نانترونایت (Nontronite) در موقعیت‌های با زه‌کشی خوب زمین‌نما و ساپونایت (Saponite) در موقعیت‌های با زه‌کشی ضعیف زمین‌نما تشکیل شدند. به علت عدم تحرک Fe و Al و در نتیجه افزایش غلظت آنها در موقعیت‌های با زه‌کشی خوب، نانترونایت تشکیل می‌شود. در صورتی که Mg و Si به راحتی از اراضی با زه‌کش خوب شسته شده و در موقعیت‌های با زه‌کشی ضعیف تجمع می‌یابند و در نتیجه ساپونایت تشکیل می‌شود (۱۷).

حسین و همکاران با مطالعه ردیف ارضی به این نتیجه رسیدند که در قسمت پایین شیب رتی سول و در بالای شیب اینسپتی سول تشکیل شده است. نتایج تحلیل FTIR، XRD (Saponite) و CEC مطابق با موقعیت توپوگرافی تغییر می‌کند. پراش‌نگارهای پرتو ایکس نشان داد که در قسمت پایین شیب عمدتاً اسمکتایت و در بالای شیب کائولینایت و کانی‌های حدواسط اسمکتایت - کائولینایت وجود دارد. زه‌کشی قسمت‌های بالایی و انتقال عناصر به طرف پایین باعث تشکیل اسمکتایت شده است (۱۶).

با تغییر ویژگی‌های خاک در طول شیب، پارامترهای واجذب فسفر نیز تغییر می‌کند زیرا فرایندهای جذب و واجذب، تحت کنترل ویژگی‌های خاک از جمله مقدار و نوع رس، اکسیدهای آهن و آلومینیوم، مواد آلی، pH و کربنات کلسیم می‌باشند (۲۵ و ۳۶). سرعت واکنش فسفر با اجزاء خاک و در نتیجه سرعت آزاد شدن فسفر می‌تواند در فرایند جذب فسفر توسط گیاه نقش مهمی ایفا نماید (۴).

کانی‌های رسی از ویژگی‌های مهم خاک محسوب شده و در

## مواد و روش‌ها

### ۱. انتخاب مناطق مورد مطالعه و نمونه‌برداری

چهار ردیف ارضی در استان‌های اصفهان و چهارمحال و بختیاری انتخاب و از خاک‌های موجود روی هر یک از ردیف‌های ارضی از قسمت‌های بالا، وسط و پایین شیب نمونه‌برداری انجام شد. در هر ردیف ارضی نقاطی انتخاب شدند که حتی‌الامکان دارای مواد مادری یکسان باشند. نمونه بالای شیب از خاک روی مواد مادری، نمونه وسط شیب از خاک غیر زراعی و نمونه پایین شیب از خاک زراعی برداشته شد. تمام نمونه‌ها از عمق ۰ تا ۳۰ سانتی‌متر بودند. ردیف‌های ارضی انتخاب شده به ترتیب در مناطق شهرک صنعتی (جی) و سه راه زیار در اطراف اصفهان و مناطق سامان و فرخ‌شهر در استان چهارمحال و بختیاری قرار دارند. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد که در جدول ۱ ارائه شده است.

### ۲. تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها

تعدادی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها به شرح زیر اندازه‌گیری شدند: بافت خاک به روش پی‌پت (۱۳)، pH نمونه‌های خاک در تعلیق ۲/۵ : ۱ خاک به آب به وسیله pH متر، قابلیت هدایت الکتریکی عصاره اشباع به وسیله هدایت سنج، کربنات کلسیم معادل خاک به روش تیتراسیون برگشتی با اسید کلریدریک ۲ نرمال (۵)، کربنات کلسیم فعال به روش اگزالات آمونیوم (۸)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش استات سدیم در pH برابر ۷ (۳۱)، درصد کربن آلی خاک به روش اکسایش تر (۳۸)، مقدار  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  محلول و تبادل‌پذیر به روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی و آهن و آلومینیوم محلول در سیترات - بی‌کربنات - دی‌تیونات (CBD) (۲۱) تعیین گردیدند.

### ۲. کانی‌شناسی رسی نمونه‌های خاک

نمونه‌های خاک جهت تعیین کانی‌های رسی با پرتو ایکس به روش کیتربک و هوپ آماده گردیدند (۱۸) سپس با دستگاه پرتو ایکس شیمادزو مدل XD-610، کانی‌های رسی آنها تعیین

شد. مراحل آماده‌سازی نمونه‌ها برای آنالیز به این ترتیب می‌باشد: - تیمار نمونه‌ها قبل از تفکیک اجزاء شامل کربنات‌زدایی، اکسیداسیون مواد آلی و حذف پوشش‌های اکسیدهای آهن. - تفکیک اجزای شامل جداسازی ذرات رس با استفاده از سانتی‌فوژ. - تیمار اجزاء تفکیک شده: شامل اشباع با منیزیم، اشباع با اتیلن گلیکول، اشباع با پتاسیم و تیمار اسلایدهای مرحله قبل با حرارت و - شناسایی با تفرق پرتو ایکس.

### ۳. سینتیک واجذبی فسفر خاک

۲/۵ گرم از هر نمونه خاک توزین و به داخل یک ظرف پلی اتیلن ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل گردید و با ۱۰۰ میکروگرم فسفر در یک گرم خاک به شکل  $KH_2PO_4$  تیمار شد، بدین ترتیب که مقدار ۵ میلی‌لیتر از محلول ۵۰ میلی‌گرم فسفر در لیتر به هر نمونه اضافه شد و در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد در شرایط ظرفیت زراعی به مدت یک ماه نگهداری شد. آزمایش در دو تکرار انجام شد. پس از گذشت یک ماه ۴۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۱ مولار  $CaCl_2$  و چند قطره تولوئن برای جلوگیری از رشد میکروارگانیسم‌ها به هر نمونه اضافه شد. سپس نمونه‌ها در دوره‌های زمانی متفاوت ۰/۲۵ تا ۷۲ ساعت با یک تکان‌دهنده الکتریکی تکان داده شدند. سپس تعلیق در ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتی‌فوژ و محلول روئی جدا شد. مقدار فسفر موجود در این محلول به روش مورفی و رایلی (۲۳) و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین گردید. برای تعریف سرعت واجذبی فسفر از تعدادی معادلات سینتیک متداول استفاده شد که در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. به این منظور برآزش اطلاعات واجذبی با شکل غیرخطی این معادلات با استفاده از برنامه آماری SAS-6.0 بررسی گردید و پارامترهای واجذبی فسفر از فرم غیرخطی معادلات سینتیک به دست آمد. سرعت واجذبی فسفر و مقدار فسفر آزاد شده در زمان‌های ۰/۲۵ و ۷۲ ساعت پس از شروع واکنش (به ترتیب  $DR_f$ ،  $DR_{in}$ ،  $Q_f$  و  $Q_{in}$ ) از معادله ایلوویج محاسبه شد.

جدول ۱. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

pH	ECe	CEC	فسفر - السن	کربن آلی	Al-CBD	Fe-CBD	جزء فعال کربنات		کربنات کلسیم معادل (CCE)	سلیت	رس	خاک
							کلسیم معادل (ACCE)	کلسیم معادل (CCE)				
۷/۶	۲/۱	۶/۱۰	۱۴	۴/۵	۰/۴۴	۷/۰۴	۶۳	۳۵۰	۴۷۹	۳۹۳	۱۲۸	J <sub>1</sub> <sup>+</sup>
۷/۸	۳/۰۳	۷/۶	۱۴	۲/۹	۰/۲۳	۴/۷	۵۰	۳۵۰	۴۵۱	۳۷۹	۱۷۰	J <sub>2</sub>
۷/۹	۴/۵۳	۲۴/۵	۱۴	۴/۷	۰/۶۵	۵/۴۵	۱۳۸	۳۵۰	۳۵۴	۳۷۳	۲۷۳	J <sub>3</sub>
۷/۶	۱/۶۶	۶/۶	۱۴	۳/۸	۰/۸	۹/۱۹	۴۳	۲۶۰	۵۴۱	۳۲۵	۱۳۴	Z <sub>1</sub>
۷/۸	۵/۳۷	۸	۲۸/۵	۷/۳	۰/۸	۶/۳۴	۱۴۵	۳۱۰	۴۸۰	۳۷۶	۱۴۴	Z <sub>2</sub>
۸	۵/۶	۱۵/۲	۵۳/۵	۹/۶	۱	۵/۷۷	۱۴۸	۳۷۰	۳۲۱	۴۴۶	۲۳۳	Z <sub>3</sub>
۷/۴	۰/۶۹	۷/۷	۱۸	۵/۴	۰/۹۸	۹/۲۱	۱۱۹	۲۸۰	۴۴۹	۳۸۶	۱۶۵	S <sub>1</sub>
۷/۶	۰/۹۳	۸/۷	۲۴	۴/۹	۱/۱۸	۱۲/۲۱	۶۳	۳۱۰	۴۱۷	۳۹۶	۱۸۷	S <sub>2</sub>
۷/۸	۱/۴۳	۳۰	۳۱	۹/۴	۱/۰۸	۷/۴۳	۱۲۳	۳۹۰	۳۳۷	۲۵۳	۳۱۰	S <sub>3</sub>
۷/۴	۰/۷۴	۷	۲۰	۴/۹	۰/۹	۷/۵۹	۱۶۳	۲۹۰	۴۰۵	۳۹۷	۱۹۸	F <sub>1</sub>
۷/۶	۰/۸۲	۸	۲۲	۴/۰	۱/۳	۷/۹	۱۲۸	۳۱۰	۴۵۴	۳۶۵	۱۸۱	F <sub>2</sub>
۷/۸	۱/۷	۴۱	۳۱	۳/۳	۱/۲	۷/۹۹	۱۱۹	۳۹۰	۳۰۱	۳۸۱	۳۱۸	F <sub>3</sub>

به ترتیب ردیف ارضی ج<sub>۱</sub>، زیار، سامان و فرخ‌شهر - ۱. ۲ و ۳: به ترتیب موقعیت بالا، وسط و پایین شیب، CBD، سبیرات - بی کربنات - دی تیونات

جدول ۲. فرم خطی و غیرخطی معادلات مورد استفاده جهت تعریف سینتیک واجذبی فسفر

معادله	فرم خطی	فرم غیرخطی	ثابت‌های معادلات
درجه اول	$\ln Q_t = \ln Q_e - k_1 t$	$dQ/dt = k(Q_e - Q_t)$	$k_1 =$ ثابت سرعت درجه اول ( $h^{-1}$ )
درجه دوم	$1/Q_t = 1/Q_e + k_2 t$	$dQ/dt = k(Q_e - Q_t)^2$	$k_2 =$ ثابت سرعت درجه دوم ( $(\mu g P g^{-1})^{-1}$ )
ایلوویج	$Q_t = 1/B(\ln a\beta) + 1/B \ln t$	$dQ/dt = \alpha \exp(-\beta Q)$	$\alpha =$ سرعت اولیه واجذبی فسفر ( $\mu g P g^{-1} h^{-1}$ ) $\beta =$ ثابت واجذبی فسفر ( $\mu g P g^{-1}$ )
تابع نمایی	$\ln Q_t = \ln a + b \ln t$	$Q_t = a t^b$	$a =$ ثابت سرعت اولیه واجذبی فسفر ( $\mu g P g^{-1} h^{-1}$ ) <sup>b</sup> $b =$ ضریب سرعت واجذبی ( $\mu g P g^{-1}$ ) <sup>-1</sup>
پخشیدگی پارابولیک	$Q_t = Q_e + R t^{0.5}$		$R =$ ثابت سرعت پخشیدگی ( $\mu g P g^{-1}$ ) <sup>0.5</sup>

$Q_t =$  مقدار فسفر آزاد شده در زمان  $t$  ( $\mu g P g^{-1}$ ) و  $Q_e =$  مقدار فسفر آزاد شده در زمان تعادل ( $\mu g P g^{-1}$ )

## نتایج و بحث

### ۱. ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

در تمام ردیف‌های ارضی مقدار رس، ظرفیت تبادل کاتیونی، هدایت الکتریکی و پ‌هاش خاک‌ها به طرف پایین شیب افزایش نشان می‌دهد (جدول ۱). مقدار رس در زمین‌های زراعی در مقایسه با اراضی غیرزراعی بسیار بیشتر است. با توجه به این‌که اراضی زراعی در ناحیه پایین شیب و زمین‌های غیرزراعی در بالای شیب قرار دارند، این موضوع مؤید فرسایش و انتقال رس از بالا به پایین می‌باشد. علاوه بر این، به علت اقلیم مرطوب‌تر منطقه شهرکرد، میزان تکامل و هوادیدگی در خاک‌های این منطقه بیشتر بود، در نتیجه میزان رس در خاک‌های دو ردیف ارضی (سامان و فرخشهر) شهرکرد بیش از خاک‌های دو ردیف ارضی (جسی و زیار) اصفهان می‌باشد (جدول ۱). مقدار کربن آلی در تمام ردیف‌های ارضی به استثنای ردیف ارضی فرخشهر به طرف پایین شیب افزایش نشان می‌دهد. مقادیر بیشتر رس و کربن آلی در موقعیت‌های پایین شیب نسبت به موقعیت‌های بالای شیب، نشان دهنده تأثیر پستی و بلندی بر ویژگی‌های خاک است. مقدار فسفر محلول در بی‌کربنات سدیم (فسفر-السن) خاک‌ها در همه ردیف‌های ارضی به طرف پایین شیب افزایش یافته است. از آنجا که قسمت عمده‌ای از فسفر خاک با جزء رس همراه است (۳۲)،

انتقال ذرات رس به قسمت‌های پایین شیب باعث کاهش مقدار فسفر-السن موقعیت بالای شیب می‌شود. به استثنای ردیف ارضی شهرک صنعتی که در تمام موقعیت‌ها کربنات کلسیم معادل (CCE) یکسانی دارد، در ردیف‌های ارضی دیگر مقدار کربنات کلسیم معادل به طرف پایین شیب افزایش یافته که این روند بیانگر فرسایش قسمت‌های بالایی و انتقال آهک به پایین دست می‌باشد. خاک‌های ناحیه نیمه‌خشک دارای مقدار بیشتری آهن و آلومینیوم قابل عصاره‌گیری با سیترات - بی‌کربنات - دی‌تیونایت نسبت به خاک‌های ناحیه خشک بودند. از آنجایی که محلول سیترات - بی‌کربنات - دی‌تیونایت عمدتاً آهن و آلومینیوم متبلور را عصاره‌گیری می‌کند، از طرفی در ناحیه نیمه‌خشک با رطوبت بیشتر، شدت هوادیدگی و تکامل خاک بیشتر است، بنابراین غلظت بیشتر آهن و آلومینیوم قابل عصاره‌گیری با CBD در این خاک‌ها دور از انتظار نمی‌باشد.

### ۲. کانی‌های رسی خاک در ردیف‌های ارضی مورد مطالعه

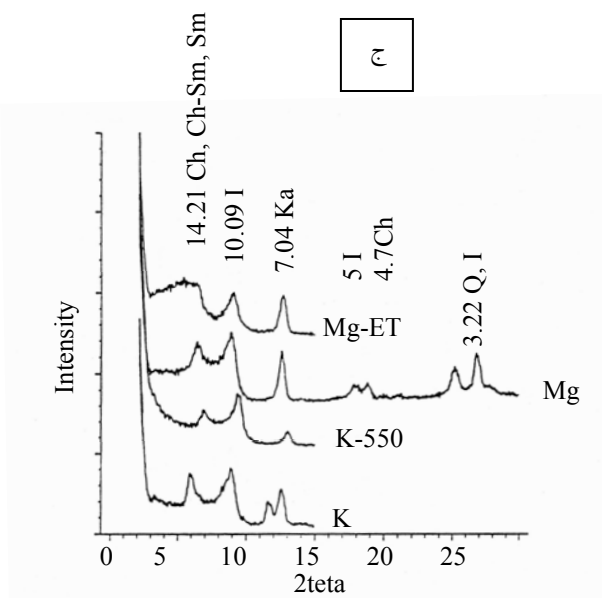
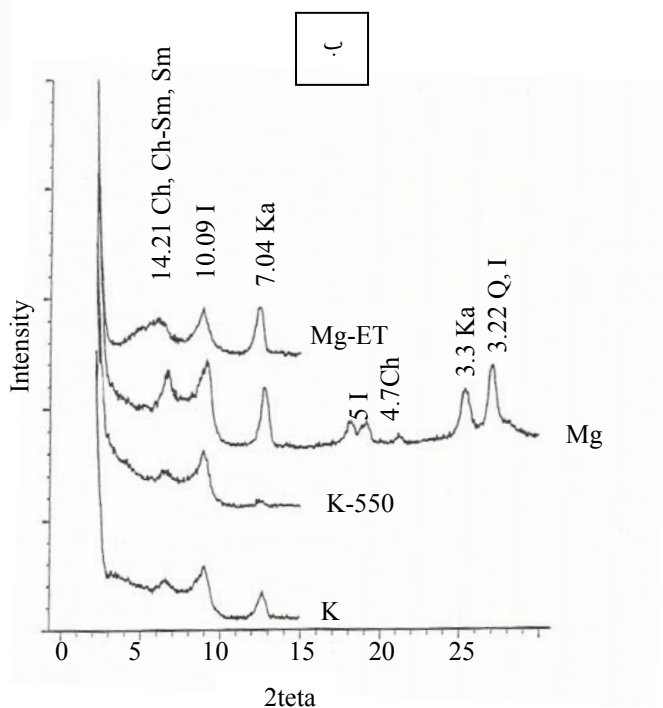
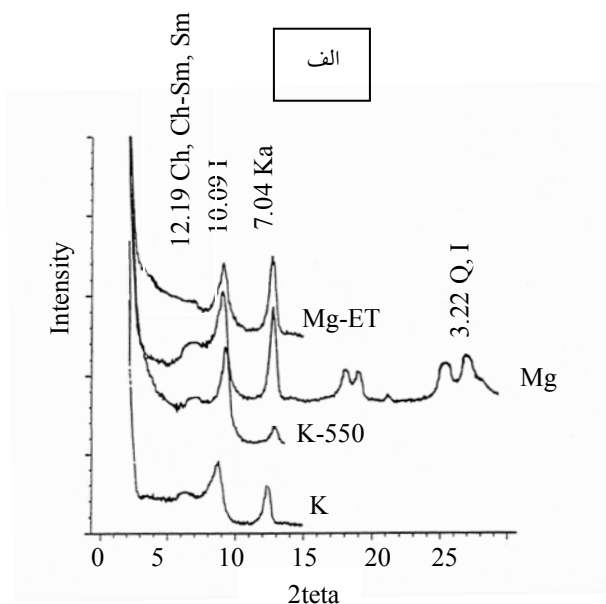
در بررسی پراش‌نگارهای پرتو ایکس مشاهده شد که از موقعیت بالای شیب به طرف پایین شیب از شدت پیک‌های کائولینایت و ایلات کاسته و بر شدت پیک‌های اسمکتایت و کانی‌های مختلط اسمکتایت-کلرایت افزوده

می‌شود (اشکل‌های ۱ و ۲). در این مطالعه وجود کلرایت به اثبات رسیده است. وجود کلرایت در خاک‌ها گاهی به علت تحول اسمکتایت است ولی در شرایط خاک‌های مورد مطالعه با pH بیش از ۷، امکان این تحول از بین رفته و وجود کلرایت ناشی از مواد مادری می‌باشد. وجود پیک‌های حدواسط، پله‌ای و شانهای، کانی‌های حدواسط و مخلوط را نشان می‌دهد که نشانه روند هوازدهی در این خاک‌هاست. در نمونه‌های مربوط به ردیف‌های ارضی وجود حالت پله‌ای و شانهای، وجود کانی‌های مخلوط کلرایت - اسمکتایت را نشان می‌دهد که مبین روند هوازدهی و تبدیل کانی‌ها به همدیگر می‌باشد. این حالت ممکن است به دلیل هوازدهی کلرایت و خارج شدن لایه‌های هیدروکسی بین لایه‌ای و تغییر بار و تبدیل آن به اسمکتایت باشد. افزایش کلرایت و اسمکتایت به طرف پایین شیب به دلیل غنی بودن مواد مادری از این رس‌هاست. هم‌چنین در توضیح علت افزایش اسمکتایت به طرف پایین شیب، می‌توان تشکیل آن را به رسوب از محلول خاک (Autogenic) هم ارتباط داد. در این حالت به دلیل افزایش غلظت عناصر و املاح و pH مناسب و هم‌چنین خشک و تر شدن متناوب خاک بر اثر آبیاری زمین‌های زراعی اسمکتایت تشکیل می‌شود. در موقعیت بالای شیب، هر چند که کانی‌های حدواسط و اسمکتایت دیده می‌شود، اما به دلیل هوازدهی و فراوانی کمتر، شدت پیک‌های مربوط به این کانی‌ها در موقعیت بالای شیب کمتر است. کیانی در مطالعه تشکیل و تکامل خاک‌ها در یک ردیف ارضی آبی در دشت گندمان استان چهارمحال و بختیاری نیز به این نتایج دست یافت (۲). از آنجایی که شدت هوازدهی در منطقه اصفهان کمتر از شهرکرد است، کانی‌های ۲:۱ منبسط شونده توسعه کمتری یافته‌اند و عمدتاً کانی‌های کائولینایت و ایلیت مشاهده شدند. به‌طور کلی تغییر کانی‌شناسی در ردیف‌های ارضی مورد مطالعه به این صورت بود: در موقعیت بالای شیب کائولینایت و ایلیت کانی غالب بودند و به طرف موقعیت پایین شیب کانی‌های حدواسط، کلرایت و اسمکتایت افزایش یافتند که توسعه آنها بسته به درجه هوازدهی در ردیف‌های ارضی مورد

مطالعه تغییر می‌کند. کریم‌زاده و جلالیان یک ردیف ارضی - آبی را در استان چهارمحال و بختیاری مورد مطالعه قرار دادند. نتایج به‌دست آمده نشان داد کائولینایت و کلرایت از مواد مادری به ارث رسیده‌اند و هوازدهی موجب ایجاد کانی‌های مختلط نامنظم کلرایت - ورمی‌کولایت و کلرایت - کلرایت منبسط شونده شده است (۱).

### ۳. رفتار واجذبی فسفر

در بسیاری از مطالعات مشاهده شده واجذبی فسفر از خاک‌ها معمولاً در چند ساعت اولیه سریع و سپس به آهستگی تا ایجاد تعادل ادامه می‌یابد (۱۰ و ۱۱). الگوی آزاد شدن فسفر به‌عنوان تابعی از زمان برای موقعیت‌های مختلف شیب در شکل ۳ نشان داده شده است. در تمام نمونه‌ها، واجذبی فسفر در مراحل اولیه سریع و سپس با گذشت زمان به تدریج کاهش می‌یابد، تا این‌که تعادل حاصل شود و واجذبی این عنصر با سرعت ثابتی ادامه می‌یابد. ایونس و ژوریناک واجذبی سریع، متوسط و آهسته فسفر را به ترتیب به واکنش‌های انحلال فسفات‌های کلسیم ناپایدار و تبدیل به هیدروکسی آپاتایت، واجذبی فسفر از کانی‌های رسی و کربنات‌ها و نهایتاً انحلال هیدروکسی آپاتایت نسبت می‌دهند (۱۱). الرشیدی و همکاران پیشنهاد کردند در خاک‌های آهکی دو شکل فسفر وجود دارد که یک شکل آن سریع و دیگری آهسته و به تدریج رها می‌شود. در فرایند واجذبی، این دو شکل به‌طور هم‌زمان در طول ۶ تا ۱۲ ساعت اولیه رها می‌شوند. اما بعد از آن، فقط آزاد شدن شکل دوم تا ۷۲ ساعت ادامه دارد، تا این‌که تعادل حاصل شود (۱۰). کاهش تدریجی سرعت واجذبی فسفر با زمان، ممکن است بر اثر کاهش پوشش سطحی و بار سطحی و در نتیجه کاهش انرژی برهمکنش (Interaction) و انرژی پتانسیل یون‌های فسفر جذب شده باشد (۲۲ و ۲۸). سرعت و مقدار واجذبی فسفر در ردیف‌های ارضی شهرکرد (سامان و فرخ‌شهر) بیشتر از ردیف‌های ارضی اصفهان (شهرک صنعتی و زیار) است (شکل ۴) و در یک ردیف ارضی، سرعت و مقدار واجذبی از



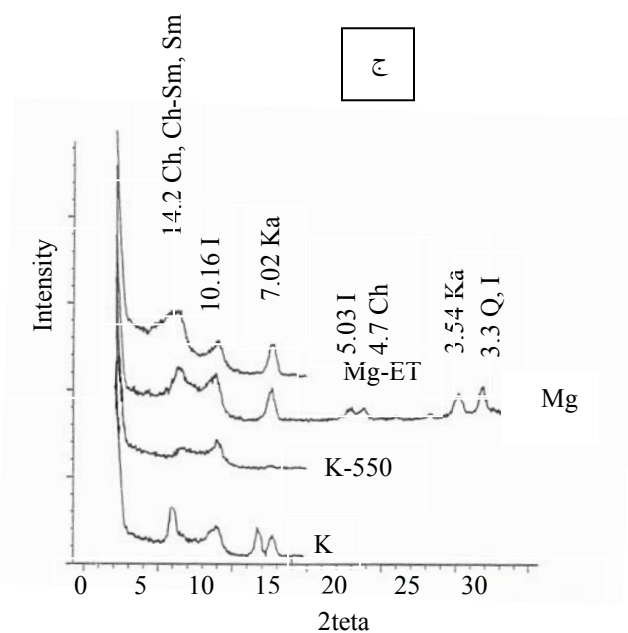
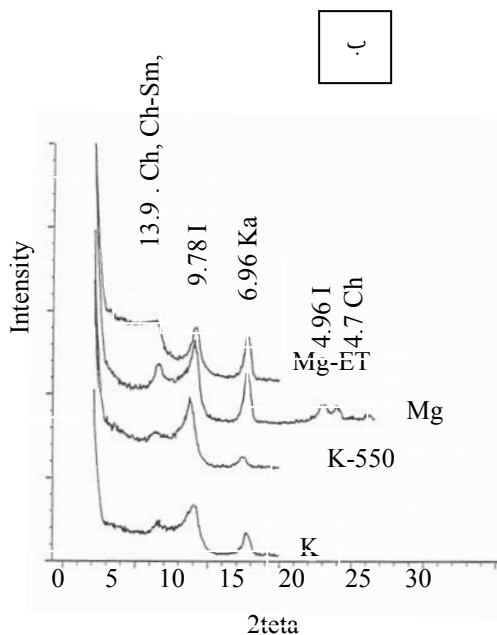
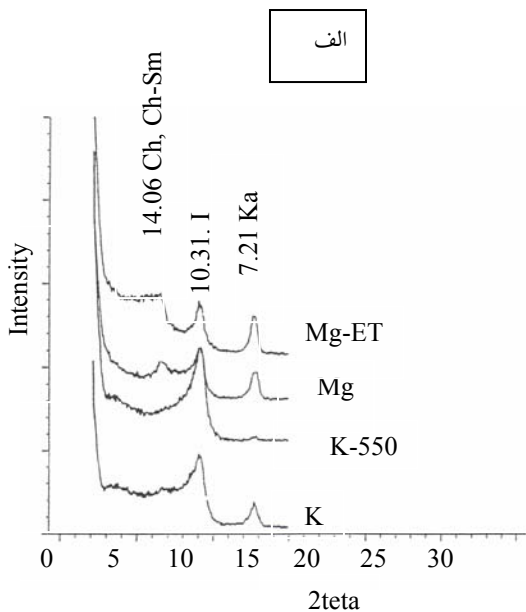
K: نمونه اشباع با پتاسیم

K-550: نمونه اشباع با پتاسیم و حرارت ۵۵۰ درجه به مدت ۲ ساعت

Mg: نمونه اشباع با منیزیم

Mg-ET: نمونه اشباع با منیزیم و اتیلن گلیکول

شکل ۱. پراش‌نگار پرتو ایکس ذرات رس موقعیت بالا (الف)، وسط (ب) و پایین (ج) شیب، ردیف ارضی فرخشهر



K: نمونه اشباع با پتاسیم

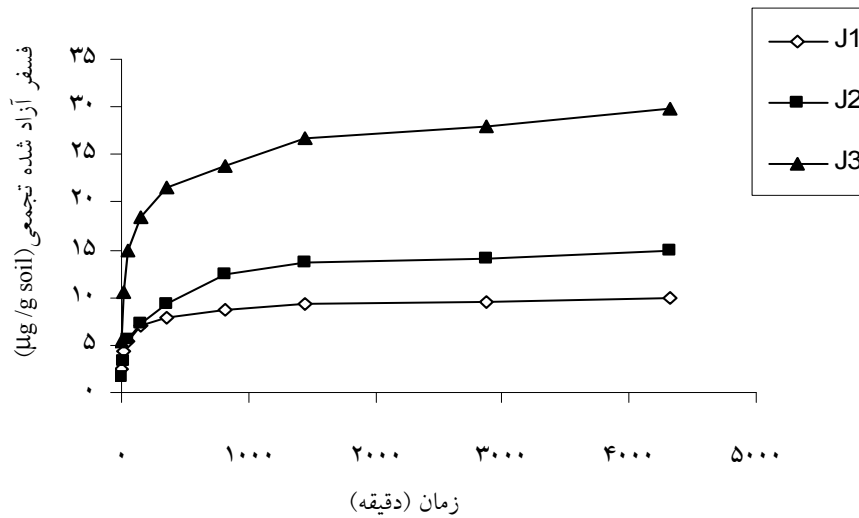
K-550: نمونه اشباع با پتاسیم و حرارت ۵۵۰ درجه به مدت ۲ ساعت

Mg: نمونه اشباع با منیزیم

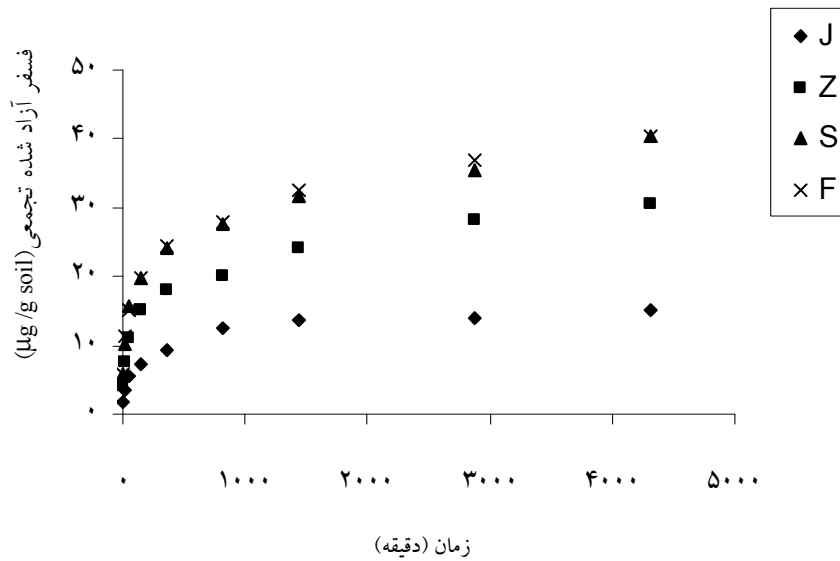
Mg-ET: نمونه اشباع با منیزیم و اتیلن گلیکول

شکل ۲. پراش نگار پرتو ایکس ذرات رس موقعیت بالا (الف)، وسط (ب) و پایین (ج) شیب، ردیف ارضی جی





شکل ۳. واجذبی فسفر با زمان در موقعیت‌های مختلف ردیف ارضی شهرک صنعتی (J1, J2, J3: به ترتیب موقعیت بالا، وسط و پایین)



شکل ۴. واجذبی فسفر با گذشت زمان در ردیف‌های ارضی جی (J)، زیار (Z)، سامان (S) و فرخشهر (F)

مختلف شیب متفاوت بود. به طرف موقعیت پایین شیب مقدار رس، کربنات کلسیم معادل و کربنات کلسیم فعال افزایش یافته و در نتیجه جذب سطحی فسفر افزایش می‌یابد. بنابراین در مدت زمان کمتری، مقدار فسفر بیشتری از مکان‌های جذب کننده آزاد می‌شود. از طرفی هم‌بستگی مثبت بین درصد رس و

موقعیت بالای شیب به طرف موقعیت پایین شیب افزایش می‌یابد (شکل ۳). روند سرعت واجذبی فسفر در طول ردیف‌های ارضی ناحیه خشک به این ترتیب بود: بالای شیب > وسط شیب > پایین شیب. سرعت واجذبی فسفر در خاک‌های ردیف‌های ارضی ناحیه نیمه‌خشک در قسمت‌های

پخشیدگی فسفر هم تأیید شده است (۲۴).

#### ۴. مقایسه معادلات سینتیک و اجذبی فسفر

تعیین بهترین معادله سینتیکی معمولاً براساس ضرایب تشخیص ( $t^2$ ) و خطای استاندارد برآورد (SE) صورت می‌گیرد. به عبارت دیگر معادلاتی که ضریب تشخیص بالا و خطای استاندارد برآورد کم داشته باشند به عنوان معادلاتی که سرعت آزاد شدن فسفر را بهتر توصیف می‌کنند، انتخاب می‌شوند. در مطالعه حاضر معادلات سینتیکی درجه اول (First order)، درجه دوم (Second order)، تابع نمایی (Power function)، پخشیدگی پارابولیک (Diffusion parabolic) و ایلوویچ (Elovich) با داده‌های اجذبی برآزش داده شدند. ضرایب تشخیص ( $t^2$ ) و خطای استاندارد برآورد (SE) معادلات سینتیکی در توصیف سرعت آزاد شدن فسفر در جدول ۳ نشان داده شده است. معادله ایلوویچ به دلیل بالا بودن ضریب تشخیص و پایین بودن خطای استاندارد برآورد، به عنوان بهترین معادله در تشریح روابط بین آزاد شدن فسفر و زمان در خاک‌های مورد مطالعه انتخاب شد. معادله ایلوویچ در تشریح سرعت آزاد شدن و جذب فسفر توسط بسیاری از محققین با موفقیت استفاده شده است (۱۲ و ۳۷). معادله ایلوویچ داده‌های اجذبی فسفر را بر اساس تعدادی از مکانیسم‌های واکنش از جمله پخشیدگی تشریح می‌کند. به عبارت دیگر یکی از تئوری‌های وارد در مدل ایلوویچ مکانیسم پخشیدگی است (۳۴ و ۳۵).

از آنجایی که معادله ایلوویچ به عنوان بهترین معادله در برآزش داده‌های سینتیکی و اجذبی انتخاب شد، شاخص‌های سرعت اولیه (Initial Desorption Rate) ( $DR_{in}$ ) و نهایی (Final Desorption Rate) ( $DR_f$ ) از شیب این معادله در زمان‌های ۰/۲۵ و ۷۲ ساعت محاسبه شدند. سرعت اجذبی اولیه فسفر ( $DR_{in}$ ) نمونه‌های خاک‌های مورد مطالعه از ۴/۲۳ تا ۲۲/۶۹ میکروگرم فسفر در گرم خاک در ساعت و سرعت اجذبی نهایی فسفر از ۰/۱۴ تا ۰/۰۷۸ میکروگرم فسفر در گرم خاک در ساعت به دست آمد (جدول ۴). کمترین  $DR_{in}$  و  $DR_f$  برای خاک

$J_1$  (موقعیت بالای شیب ردیف ارضی شهرک صنعتی) و بیشترین برای خاک  $F_3$  (موقعیت پایین شیب ردیف ارضی فرخ‌شهر) تعیین گردید. سرعت واجذبی اولیه فسفر در خاک‌های مورد مطالعه تقریباً ۳۰۰ برابر سرعت واجذبی نهایی فسفر بود. ظرفیت واجذبی فسفر خاک از طریق محاسبه مقدار فسفر آزاد شده پس از ۰/۲۵ ساعت ( $Q_{in}$  Initial desorbed Quantity)، مقدار فسفر آزاد شده اولیه) و ۷۲ ساعت ( $Q_f$  Final desorbed Quantity)، مقدار فسفر آزاد شده نهایی) به دست می‌آید (۲۹). کمترین  $Q_f$  و  $Q_{in}$  برای خاک  $J_1$  و بیشترین برای  $F_3$  تعیین گردید (جدول ۴). مقادیر  $Q_f$  و  $Q_{in}$  محاسبه شده در مطالعه راون و هوسنر بیشتر از مقادیر محاسبه شده در این مطالعه بود، از طرفی مقدار فسفر کل این خاک‌ها کمتر بود، بنابراین می‌توان گفت این خاک‌ها در مقایسه با خاک‌های مورد مطالعه توسط راون و هوسنر، دارای ظرفیت تأمین فسفر نسبتاً پایینی می‌باشند (۳۰).

کاربرد معادله تابع نمایی نیز در برآزش واجذبی فسفر موفقیت‌آمیز بود (جدول ۳). پارامتر سرعت "ab" مدل تابع نمایی برای خاک‌ها از ۰/۷۹ تا ۴/۱۳ میکروگرم فسفر در کیلوگرم خاک در ساعت به دست آمد (جدول ۴). این پارامتر با ثابت  $1/\beta$  معادله ایلوویچ هم‌بستگی معنی‌داری دارد (جدول ۵). این مدل در مطالعه مک‌داول و شارپلی و راون و هوسنر واجذبی فسفر با زمان را با موفقیت تشریح کرده است (۲۰ و ۳۰). در مطالعه حاضر، معادله پخشیدگی پارابولیک به طور معنی‌داری واجذبی فسفر تابع زمان را تشریح کرد (جدول ۳). با توجه به برآزش داده‌های سینتیکی واجذبی با معادله ایلوویچ، تابع نمایی و پخشیدگی پارابولیک می‌توان نتیجه گرفت فرایند پخشیدگی، مرحله محدودکننده سرعت در واجذبی فسفر از خاک‌ها می‌باشد. این نتیجه توسط گارسیا - ردجا و گیل - استرز در واجذبی فسفر از بعضی خاک‌های اسیدی اسپانیا نیز به دست آمده است (۱۲). آهارونی و سوزین و پاولاتو و پلی زپولس هم‌چنین پیشنهاد کردند معادله ایلوویچ برای واکنش‌های پخشیدگی کنترل‌کننده سرعت فرایند جذب و واجذبی به کار می‌رود (۳ و ۲۶). رابطه نزدیک بین ثابت  $1/\beta$  معادله ایلوویچ و R، ثابت

جدول ۳. ضرایب تشخیص ( $r^2$ ) و خطای استاندارد برآورد (SE) معادلات سینتیکی در برازش داده‌های واجذبی فسفر

خاک	درجه اول		درجه دوم		ایلوویج		تابع نمایی		پارابولیک	
	SE	$r^2$	SE	$r^2$	SE	$r^2$	SE	$r^2$	SE	$r^2$
J <sub>1</sub>	۱/۴۲	۰/۴۱*	۱۶/۲۳	۰/۲۸ <sup>NS</sup>	۰/۳۱	۰/۹۹**	۰/۸۵	۰/۹۲**	۰/۳۰	۰/۶۱**
J <sub>2</sub>	۲/۱۲	۰/۴۵*	۱/۳۲	۰/۲۶ <sup>NS</sup>	۰/۶۹	۰/۹۸**	۲/۲۳	۰/۹۶**	۲/۰۴	۰/۸۵**
J <sub>3</sub>	۴/۲۱	۰/۶۵**	۲/۴۵	۰/۲۵ <sup>NS</sup>	۰/۵۹	۰/۹۹**	۲/۶۲	۰/۹۲**	۳/۸۲	۰/۸۱**
Z <sub>1</sub>	۲/۱۲	۰/۴۹**	۹/۴۹	۰/۲۸ <sup>NS</sup>	۰/۸۲	۰/۹۸**	۱/۵۴	۰/۹۶**	۲/۳۰	۰/۸۸**
Z <sub>2</sub>	۲/۹۶	۰/۶۵**	۶/۳۹	۰/۲۹ <sup>NS</sup>	۱/۳۵	۰/۹۸**	۱/۶۵	۰/۹۶**	۲/۷۰	۰/۹۲**
Z <sub>3</sub>	۲/۸۵	۰/۶۵**	۲/۵۶	۰/۳۵*	۲/۰۳	۰/۹۶**	۰/۸۹	۰/۹۸**	۲/۲۳	۰/۹۵**
S <sub>1</sub>	۳/۸۱	۰/۴۸*	۱۵/۷۸	۰/۲۹ <sup>NS</sup>	۰/۷۷	۰/۹۹**	۲/۴۷	۰/۹۶**	۳/۹۰	۰/۸۷**
S <sub>2</sub>	۴/۵۸	۰/۶۵**	۳/۰۱	۰/۲۹ <sup>NS</sup>	۱/۵۴	۰/۹۸**	۲/۲۶	۰/۹۶**	۳/۶۸	۰/۹۱**
S <sub>3</sub>	۳/۷۷	۰/۵۰*	۴/۹۰	۰/۲۷ <sup>NS</sup>	۱/۶۹	۰/۹۸**	۲/۶۳	۰/۹۷**	۳/۴۲	۰/۹۲**
F <sub>1</sub>	۴/۶۹	۰/۵۰*	۲/۶۴	۰/۲۹ <sup>NS</sup>	۱/۲۹	۰/۹۹**	۲/۵۸	۰/۹۷**	۴/۰۳	۰/۹۱**
F <sub>2</sub>	۴/۱۵	۰/۵۱*	۳/۳۳	۰/۲۹ <sup>NS</sup>	۱/۵۵	۰/۹۸**	۲/۰۷	۰/۹۶**	۳/۶۶	۰/۹۲**
F <sub>3</sub>	۵/۲۱	۰/۴۲*	۴/۴۵	۰/۱۸ <sup>NS</sup>	۱/۱۱	۰/۹۹**	۴/۸۵	۰/۹۰**	۴/۸۷	۰/۸۸**

\*\* و \* : به ترتیب معنی‌دار در سطح  $P < 0/01$ ،  $P < 0/05$

سرعت واجذبی که از معادلات سینتیکی مشتق می‌شوند به طرف پایین شیب روند افزایشی یافته است (جدول ۴). این موضوع مؤید رابطه مثبت بین رس و پارامترهای واجذبی می‌باشد، چراکه مقدار رس نیز به طرف پایین شیب افزایش یافته است (جدول ۱). البته تأثیر مواد آلی را نباید نادیده گرفت. مطالعات اسپکتروسکوپی فتوالکترونی پرتو ایکس (X-Ray photoelectron spectroscopy) نشان می‌دهد که سطوح ذرات خاک با مواد آلی حتی در مقادیر کم پوشیده شده است (۱۴). به‌طور کلی مواد آلی جذب فسفات روی کانی‌ها را با پوشاندن محل‌های جذبی یا با کاهش قابلیت دسترسی مکان‌های خارجی یا بین لایه‌ای کاهش می‌دهند (۱۷). با توجه به آنچه گفته شد در قسمت‌های پایین شیب مواد آلی حتی در مقادیر کم می‌تواند در واجذبی و

پخشیدگی معادله پارابولیک این نکته را تأیید می‌کند (جدول ۵).

#### ۵. هم‌بستگی پارامترهای واجذبی فسفر با ویژگی‌های خاک

ضرایب هم‌بستگی بین پارامترهای سرعت واجذبی فسفر و ویژگی‌های خاک‌های مورد مطالعه در جدول ۶ ارائه شده است. مقدار رس خاک اثر مثبتی بر سرعت آزاد شدن فسفر دارد و از نظر آماری با پارامترهای  $DR_f$ ،  $DR_{in}$ ،  $DR_{\beta}$  و  $R$  هم‌بستگی مثبت معنی‌داری نشان می‌دهد. السن و واتانابه گزارش کردند که ضریب پخشیدگی فسفر با افزایش مقدار رس خاک‌های آهکی افزایش می‌یابد (۲۴). بنابراین مقادیر بیشتر ضریب پخشیدگی فسفر می‌تواند یکی از علل مقادیر بالای سرعت واجذبی فسفر در خاک‌های حاوی مقدار رس زیاد باشد. از طرفی مقدار پارامترهای

جدول ۴. پارامترهای معادلات سینتیکی واجذبی فسفر و مقدار فسفر آزاد شده ( $\mu\text{gP g}^{-1} \text{ soil}$ )

بعد از ۲۵٪ و ۷۲ ساعت (به ترتیب  $Q_f$  و  $Q_{in}$ )

درجه اول	ایلوویج	تابع‌نمایی			پارابولیک		فاکتورهای کمی		خاک		
		$DR_f$	$DR_{in}$	$1/\beta$	$\alpha$	$k_1$	$Q_f$	$Q_{in}$			
J <sub>1</sub>	۰/۰۶۱	۲۱۲/۸۸	۱/۰۷	۴/۲۳	۰/۰۱۴	۱۵/۱۶	۰/۰۵	۰/۷۹	۹/۸۳	۴/۲۲	۱۰/۲۰
J <sub>2</sub>	۰/۰۵۶	۴۳/۹۲	۲/۰۵	۸/۲۳	۰/۰۲۸	۴/۹۸	۰/۳۰	۱/۵	۱۹/۹۴	۳/۴۴	۱۵/۹۸
J <sub>3</sub>	۰/۰۴۹	۲۵۹/۶۴	۳/۴۹	۱۳/۹۹	۰/۰۴۸	۱۳/۰۵	۰/۲۲	۲/۹۲	۳۲/۹۸	۱۰/۲۱	۳۰/۰۲
Z <sub>1</sub>	۰/۰۵۸	۶۸/۴۹	۲/۶۴	۱۰/۵۸	۰/۰۳۶	۷/۰۶	۰/۱۷	۱/۹۷	۲۶/۰۹	۴/۹۳	۱۹/۹۱
Z <sub>2</sub>	۰/۰۴۷	۹۹/۸۶	۳/۷۷	۱۵/۱۱	۰/۰۵۲	۱۰/۲۴	۰/۲۷	۲/۸۱	۳۸/۱۶	۷/۱۳	۲۸/۵۱
Z <sub>3</sub>	۰/۰۳۸	۱۲۹/۰۷	۳/۹۸	۱۵/۹۴	۰/۰۵۵	۱۲/۰۰	۰/۲۴	۲/۹۷	۴۱/۳۸	۸/۳۳	۳۰/۸۹
S <sub>1</sub>	۰/۰۵۶	۱۵۷/۹۱	۴/۳۲	۱۷/۲۸	۰/۰۶۰	۱۳/۱۴	۰/۲۵	۳/۳۵	۴۲/۱۷	۹/۵۵	۳۴/۰۱
S <sub>2</sub>	۰/۰۳۸	۱۴۹/۳۷	۴/۸۷	۱۹/۴۹	۰/۰۶۷	۱۳/۹۸	۰/۲۶	۳/۶۹	۴۸/۸۶	۹/۹۱	۳۷/۵۰
S <sub>3</sub>	۰/۰۴۶	۷۷/۹۷	۴/۸۳	۱۹/۳۲	۰/۰۶۷	۱۰/۳۷	۰/۳۲	۳/۳۵	۴۸/۸۰	۶/۷۳	۳۴/۰۸
F <sub>1</sub>	۰/۰۴۲	۱۳۹/۸۲	۵/۱۳	۲۰/۵۱	۰/۰۷۱	۱۴/۰۳	۰/۲۷	۳/۸۴	۵۱/۰۷	۹/۸۳	۳۸/۸۷
F <sub>2</sub>	۰/۰۴۴	۱۵۳/۷۸	۴/۹۴	۱۹/۷۰	۰/۰۶۸	۱۴/۲۷	۰/۲۶	۳/۳۷	۴۹/۴۷	۱۰/۱۱	۳۸/۰۰
F <sub>3</sub>	۰/۰۴۸	۱۰۹/۲۸	۵/۶۷	۲۲/۶۹	۰/۰۷۸	۱۲/۴۵	۰/۳۳	۴/۱۳	۵۵/۷۹	۸/۹۱	۴۱/۰۳

$DR_{in}$ : سرعت آزادسازی فسفر در زمان اولیه (۲۵٪ ساعت پس از شروع واکنش).

$DR_f$ : سرعت آزادسازی فسفر در زمان نهایی (۷۲ ساعت پس از شروع واکنش)

$Q_{in}$ : مقدار فسفر آزاد شده در زمان اولیه

$Q_f$ : مقدار فسفر آزاد شده در زمان نهایی

کاهش جذب فسفر مؤثر باشد.

برعکس در خاک‌های با کربنات کلسیم کمتر و اکسیدهای آهن و آلومینیوم بیشتر، سرعت واجذبی فسفر نسبتاً کم است. مقدار  $Al_h$  با پارامترهای سرعت واجذبی فسفر رابطه بسیار نزدیکی نشان داد (جدول ۶). از آنجایی که واکنش‌های جذب و واجذبی فسفر غالباً روی سزکویی اکسیدها، کربنات‌ها و کانی‌های رسی صورت می‌گیرد، خاک‌های دارای رس، کربنات کلسیم معادل فعال، کربنات کلسیم معادل و  $Al_h$  بیشتر، مقدار فسفر بیشتری را در فاز جامد نگه داشته و در یک دوره زمانی معین مقدار فسفر بیشتری را آزاد می‌کنند. لذا سرعت واجذبی فسفر در مقایسه

کربنات کلسیم معادل خاک رابطه معنی‌داری با ثابت‌های سرعت واجذبی فسفر نشان نداد، ولی هم‌بستگی میان ثابت‌های سرعت با کربنات کلسیم معادل فعال (ACCE) مثبت و معنی‌دار بود (جدول ۶). شاریلی گزارش کرد بین کربنات کلسیم معادل و پارامتر  $1/\beta$  معادله ایلوویج در خاک‌های آهکی رابطه مستقیم و معنی‌دار وجود دارد (۳۳). در خاک‌های با کربنات کلسیم زیاد، سرعت رهاسازی فسفر بالاست و هم‌چنین این خاک‌ها توانایی بیشتری برای جبران کاهش فسفر محلول خاک دارا می‌باشند.

جدول ۵. هم‌بستگی پارامترهای سرعت معادلات سینتیک واجذبی فسفر با یکدیگر

پارامتر سرعت	DR <sub>in</sub>	DR <sub>f</sub>	1/β	R	ab	Q <sub>in</sub>	Q <sub>f</sub>
DR <sub>in</sub>	۱/۰۰۰**	۱/۰۰۰**	۱/۰۰۰**	۰/۹۸**	۰/۹۹**	۰/۸۰**	۰/۹۹**
DR <sub>f</sub>	-	-	۱/۰۰۰**	۰/۹۸**	۰/۹۹**	۰/۷۹**	۰/۹۸**
1/β	-	-	-	۰/۹۸**	۰/۹۹**	۰/۷۹**	۰/۹۸**
R	-	-	-	-	۰/۹۸**	۰/۸۶**	۰/۹۹**
ab	-	-	-	-	-	۰/۷۸**	۰/۹۸**
Q <sub>in</sub>	-	-	-	-	-	-	۰/۸۸**
Q <sub>f</sub>	-	-	-	-	-	-	-

\*\* معنی‌دار در سطح P < ۰/۰۱

جدول ۶. ضرایب هم‌بستگی بین پارامترهای سرعت معادلات سینتیک واجذبی فسفر و برخی ویژگی‌های خاک‌های مورد مطالعه

پارامترهای سرعت	OC	Clay	CCE	ACCE	Al-CBD	Fe-CBD
R	۰/۲۵ <sup>ns</sup>	۰/۵۷*	-۰/۰۷ <sup>ns</sup>	۰/۶۱*	۰/۸۷**	۰/۳۸ <sup>ns</sup>
1/β	۰/۴۶ <sup>ns</sup>	۰/۵۸*	-۰/۰۶ <sup>ns</sup>	۰/۶۰*	۰/۸۱**	۰/۳۸ <sup>ns</sup>
ab	۰/۴۳ <sup>ns</sup>	۰/۵۶ <sup>ns</sup>	۰/۰۲ <sup>ns</sup>	۰/۶۲*	۰/۸۵**	۰/۳۸ <sup>ns</sup>
DR <sub>in</sub>	۰/۴۶ <sup>ns</sup>	۰/۵۸*	-۰/۱۱ <sup>ns</sup>	۰/۶۰*	۰/۸۷**	۰/۳۸ <sup>ns</sup>
DR <sub>f</sub>	۰/۴۶ <sup>ns</sup>	۰/۵۸*	۰/۰۶ <sup>ns</sup>	۰/۶۰*	۰/۸۷**	۰/۳۸ <sup>ns</sup>
Q <sub>in</sub>	۰/۱۰ <sup>ns</sup>	۰/۳۸ <sup>ns</sup>	-۰/۱۱ <sup>ns</sup>	۰/۶۶*	۰/۷۲**	۰/۳۴ <sup>ns</sup>
Q <sub>f</sub>	۰/۱۸ <sup>ns</sup>	۰/۵۶ <sup>ns</sup>	۰/۰۳ <sup>ns</sup>	۰/۶۵*	۰/۸۶**	۰/۳۸ <sup>ns</sup>

\*\* و \* به ترتیب معنی‌دار در سطح P < ۰/۰۱ و P < ۰/۰۵

مرطوب شدن خاک و از طرفی گروه‌های عاملی سطحی کمتر، الگوی واجذبی فسفر با زمان را تحت تأثیر قرار داده و سرعت آزاد شدن فسفر را افزایش می‌دهند (۳۴ و ۳۵). کانی‌های رسی غیرانبساط‌پذیر مثل کائولینایت به دلیل داشتن گروه‌های عاملی سطحی در جذب فسفر مؤثرند و آزاد شدن فسفر با تأخیر صورت می‌گیرد. از طرفی فرایندهای جذب توسط کانی‌هایی مثل کائولینایت و اسمکتایت نسبت به ورمی‌کولایت و میکا سریع‌تر صورت گرفته زیرا در کائولینایت و اسمکتایت، مکان‌های جذبی بیشتری وجود دارد و ورمی‌کولایت و میکا دارای مکان‌های چندگانه شامل مکان‌های بین لایه‌ای، لبه‌ای و

با خاک‌های دارای مقدار کمتر این اجزای بیشتر می‌باشد. روابط بین مقدار فسفر قابل واجذبی در خاک بعد از ۰/۲۵ ساعت (Q<sub>f</sub>) و ۷۲ ساعت (Q<sub>in</sub>) و کربنات کلسیم معادل فعال این نتیجه‌گیری را تأیید می‌کند (جدول ۶).

#### ۶. تفاوت بین کانی‌های رسی در واجذبی فسفر خاک

علاوه بر مقدار رس، تأثیر نوع رس را هم باید در واجذبی فسفر در نظر گرفت. کانی‌های رسی انبساط‌پذیر و غیرانبساط‌پذیر تأثیر متفاوتی بر سرعت واجذبی فسفر دارند. وجود کانی‌های انبساط‌پذیر به دلیل تغییر در اندازه خاکدانه و شکستن آنها بر اثر

### نتیجه گیری

به طور کلی اجزای مختلف خاک در واکنش های فسفر در خاک نقش مهمی دارند که از مؤثرترین این اجزای می توان به کانی های رسی اشاره کرد. در ردیف های ارضی مورد مطالعه، کانی های رسی از بالای شیب به سمت پایین شیب از نوع انبساطناپذیر به انبساطپذیر تغییر کرده که تأثیر هر کدام در واجذبی فسفر متفاوت است. در این مطالعه وجود کلرایت به اثبات رسیده است. در شرایط خاک های مورد مطالعه با pH بیش از ۷، وجود کلرایت به مواد مادری نسبت داده می شود. افزایش کلرایت و اسمکتایت به طرف پایین شیب به دلیل به ارث رسیدن از مواد مادری می باشد. البته در رابطه با افزایش اسمکتایت به طرف پایین شیب، تشکیل از محلول خاک هم پیشنهاد می شود. در این حالت به دلیل افزایش غلظت عناصر و املاح و pH مناسب و هم چنین خشک و مرطوب شدن متناوب در اثر آبیاری زمین های زراعی اسمکتایت ایجاد می شود. از بین معادلات سینتیکی، معادله ایلوویج به عنوان بهترین معادله در تشریح روابط بین آزاد شدن فسفر و زمان در خاک های مورد مطالعه انتخاب شد. پارامتر سرعت  $1/\beta$  معادله ایلوویج، R، ثابت پخشیدگی معادله پارابولیک و ab، ثابت سرعت معادله تابع نمایی به طرف موقعیت پایین شیب روند افزایشی نشان می دهند. هم چنین در تمام ردیف های ارضی، مقدار رس خاک ها به طرف پایین شیب افزایش یافته است. با در نظر گرفتن روند تغییرات و تأثیر مواد آلی و رس بر واجذبی فسفر و روند تغییرات پارامترهای سرعت در ردیف ارضی و هم چنین تأثیر کانی های رسی می توان نتیجه گرفت سرعت واجذبی فسفر و در نتیجه توانایی خاک ها در تأمین فسفر مورد نیاز گیاه به طرف پایین شیب افزایش می یابد. البته در این مطالعه تأثیر کانی های رسی بر آزاد شدن فسفر به صورت کیفی و در حضور سایر اجزای خاک صورت گرفته است، در حالی که در روند واجذبی فسفر نباید تأثیر سایر اجزاء را نادیده گرفت. لذا برای تأثیر مستقیم مینرالوژی بر هر فرایندی در خاک و حذف تأثیر سایر اجزای باید مطالعه تنها

صفحه ای می باشند. بنابراین نه تنها انبساطپذیری، بلکه مکان های جذبی هم در آزاد شدن فسفر مؤثر است. به طوری که هرچه این مکان ها بیشتر وجود داشته باشد، فسفر بیشتری جذب شده و در نتیجه ذخیره فسفر قابل دسترس خاک افزایش می یابد. وهابا و همکاران در رابطه با تأثیر کانی های رسی بر سینتیک های فسفر در منطقه قاهره مصر مطالعه ای انجام دادند. نتایج مطالعه آنها نشان داد پارامترهای معادلات سرعت برای کانی مونت موریلونایت بیشتر از کائولینایت بود و آزاد شدن فسفر هم بیشتر بود (۳۷). مطالعه ای توسط پن و همکاران در رابطه با جذب و واجذبی فسفر توسط کانی های رسی انجام شد. نتایج آنها نشان داد کائولینایت نسبت به کانی های دیگر توانایی آزادسازی فسفر کمتری دارد (۲۷).

البته باید توجه داشت واجذبی سریع فسفر، در ارتباط با تغذیه فسفر گیاه یک ویژگی مفید و سودمند به حساب می آید و در مواردی که آلودگی آب های سطحی و زیرزمینی مطرح باشد، این پدیده نه تنها مفید نبوده بلکه مشکل ساز هم می شود. در خاک های مورد مطالعه، نوع کانی های رسی در هر موقعیت ردیف ارضی مشخص شد، به طوری که کانی های رسی از موقعیت بالای شیب به طرف موقعیت پایین شیب در ردیف ارضی از نوع انبساطناپذیر به نوع انبساطپذیر تغییر کرد، از طرفی مقدار مواد آلی هم به طرف پایین شیب افزایش یافت. پارامتر سرعت  $1/\beta$  معادله ایلوویج، R، ثابت پخشیدگی معادله پارابولیک و ab، ثابت سرعت معادله تابع نمایی به طرف موقعیت پایین شیب روند افزایشی نشان دادند (جدول ۴). با در نظر گرفتن تأثیر مواد آلی و رس بر واجذبی فسفر خاک و روند تغییرات پارامترهای سرعت در ردیف ارضی و هم چنین تأثیر کانی های رسی می توان نتیجه گرفت در موقعیت های پایین شیب، سرعت واجذبی فسفر بالا می باشد، در نتیجه ظرفیت جذب و ذخیره و توانایی خاک ها در جبران فسفر کاهش یافته و پتانسیل کشاورزی به طرف پایین شیب افزایش می یابد.

در حضور مستقل کانی‌های رسی انجام شود تا با اطمینان بیشتری بتوان در رابطه با نتایج به دست آمده اظهار نظر کرد. بنابراین توصیه می‌شود مطالعه‌ای در رابطه با تأثیر مستقل کانی‌های رسی بر فرایند جذب و واجذبی فسفر در راستای ارزیابی تأثیر کانی‌شناسی بر تأمین فسفر مورد نیاز گیاه و هم‌چنین نقش آن در آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی انجام شود.

## منابع مورد استفاده

۱. کریم‌زاده، ح. و ا. جلالیان. ۱۳۷۸. مطالعه چگونگی و تحول خاک‌ها در یک ردیف ارضی-آبی در حوزه فرعی خانمیرزا و چله‌خانه در استان چهارمحال و بختیاری. خلاصه مقالات ششمین کنگره علوم خاک، دانشگاه فردوسی مشهد.
۲. کیانی، ف. ۱۳۷۹. مطالعه تشکیل و تکامل خاک‌ها در یک ردیف ارضی آبی در دشت گندمان استان چهارمحال و بختیاری. پایان نامه کارشناسی ارشد خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
3. Aharoni, C. and Y. Suzin. 1982. Application of Elovich equation to the kinetics of chemisorption. Part 3: Heterogeneous microporosity. *J. Chem. Soc. Faraday Treans.* 78: 2329-2336.
4. Aharoni, C., D. L. Sparks, S. Levinson and I. Ravina. 1991. Kinetics of soil chemical reactions: Relationships between empirical equations and diffusion models. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55: 1307-1312.
5. Allison, L. E., and C. D. Moodie. 1965. Carbonates. PP. 1379-1396. *In: Black (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 2, Am. Soc. Agron, Madison, WI.*
6. Bar-Yosef, B., U. Kafkafi, Rivka Rosenberg and G. Sposito. 1988. Phosphorus adsorption by kaolinite and montmorillonite: I. Effect of time, Ionic Strength, and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 1580-1585.
7. Curi, N. and D. P. Franzmier. 1984. Toposequence of Oxisols from the central plateau of Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 341-346.
8. Drouinean, G. 1942. Dosage rapide du calcaire actif du sol; nouvelles donnees sur la separation et la nature des fractions calcaires. *Ann. Agron.* 12: 441-450.
9. Elkhatibm, E. A. and J. L. Hern. 1988. Kinetics of phosphorus adsorption from Applachian soils. *Soil Sci.* 142: 222-229.
10. Elrashidi, M. A., A. van Diest and A. H. El-Danaty. 1975. Phosphorus determination in highly calcareous soils by the use of an anion exchange resin. *Plant Soil* 42: 273-286.
11. Evans, R. L. and J. J. Jurinak. 1976. Kinetics of phosphorus release from a desert soil. *Soil Sci.* 121: 205-211.
12. Garcia-Rodja, I. and F. Gil-stores. 1997. Prediction of parameters describing phosphorus desorption kinetics in soils of Galicia (Northwest Spain). *J. Environ. Qual.* 26: 1363-1369.
13. Gee, G. W. and J. W. Bauder. 1986. Particle size analysis. PP. 383-411, *In: A. Klute. (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 1, Am. Soc. Agron, Madison, WI.*
14. Gerin, P. A., M. J. Genet, A. J. Herbillon and B. Delvaux. 2003. Surface analysis of soil material by X-ray photoelectron spectroscopy. *Eur. J. Soil Sci.* 54: 589-603.
15. Haynes, R. J. 1999. Effect of liming on phosphate availability in acid soils. *Plant Anal.* 68: 289-308.
16. Hussain, M. S., T. H. Amadi and M. S. Sulaiman. 2003. Characteristics of soils of a toposequence in northeastern Iraq. *Geoderma* 33:63-82.
17. Istok, J. D. and M. E. Horward. 1982. Influence of soil moisture on smectite formation in soils derived from serpentinite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 1106-1108.
18. Kittrick, J. A. and E. W. Hope. 1963. A procedure for the particle size separation of soils for x-ray diffraction analysis. *Soil Sci.* 35: 621-626.
19. Kumar, V., R. J. Gilkes and D. S. Bolland. 1995. Forms of phosphate in soils fertilized with rock phosphate and super phosphate as measured by chemical fractionation. *Aust. J. soil Res.* 31: 465-480.
20. McDowell, R. W. and A. N. Sharpley. 2003. Phosphorus solubility and release kinetics as a function of soil test P concentration. *Geoderma* 112: 143-154.
21. Mckeague, J. A., J. E. Brydon and N. M. Miles. 1971. Differentiation of forms extractable iron and aluminum in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35: 33-38.
22. Mikutta, C., Lang, F. and M. Kaupenjohann. 2006. Kinetics of phosphate sorption to polygalacturonate-coated goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70: 541-549.
23. Murphy, J. and J. P. Riley. 1962. A modified single solution method for determination of phosphate in natural

- waters. *Anal. Chem. Acta.* 27: 31-36.
24. Olsen, S. R. and F. S. Watanabe. 1963. Diffusion of phosphorus as related to soil texture and plant uptake. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 27: 648-653.
  25. Ovalles, F. A. and M. E. Collins. 1986. Soil landscape relationships and soil P availability in North Central Florida. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 401-408.
  26. Pavlatou, A. and N. A. Polyzopoulos. 1988. The role of diffusion in the kinetics of phosphate desorption: The relevance of the Elovich equation. *J. Soil Sci.* 39: 425-436.
  27. Penn, C. J., G. L., Mullins and W. Zelazny. 2005. Mineralogy in relation to phosphorus sorption and dissolved losses in runoff. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69: 1532-1540.
  28. Peterson, S. R. and J. J. Jurinak. 1979. Kinetics of salt release for Mancos shale. *Agron. Abstr.* P. 151.
  29. Rajan, S. S. and R. L. Fox. 1972. Phosphate sorption by soils. I. Influence of time ionic environment on phosphate sorption. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 3: 493-504.
  30. Raven, K. P. and L. R. Hosner. 1994. Soil phosphorus desorption kinetics and its relationship with plant growth. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58: 416-423.
  31. Rhoads, J. W. 1986. Cation exchange capacity. PP. 149-158. *In: A. C. Page, (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 2, Am. Soc. Agron, Madison, WI.*
  32. Samadi, A. and R. J. Gilkes. 1999. Phosphorus transformation and their relationships with calcareous soil properties of southern western Australia. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63: 809-815.
  33. Sharpley, A. N. 1983. Effects of soil properties on the kinetics of phosphorus desorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 462-467.
  34. Sparks, D. L. 1989. *Kinetics of Soil Chemical Processes.* Academic Press, San Diego, CA.
  35. Sparks, D. L. 1998. Kinetics of sorption/release processes on natural surfaces. *In: P. M. Huang, N. Senesi and J. Buffle (Ed.), Structure and Surface of Soil Particles. Vol 4. John Wiley and Sons, New York, NY.*
  36. Sparks, D. L. 1999. Kinetics of soil phenomena: Future directions. PP. 81-102. *In: P. M. Huang, D. L. Sparks and S. A. Boyd (Ed.), Future Prospects of Soil Chemistry. Soil Sci. Soc. Am. Spec. Pub., Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI.*
  37. Wahaba, M. M., S. M. El-Ashry and A. M. Zaghlool. 2002. Kinetics of phosphate adsorption as affected by vertisols properties. 17<sup>th</sup> WCSS. Thailand.
  38. Walkey, A. and I. A. Black. 1934. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid in soil analysis. 1. *Experim. Soil Sci.* 79: 459-465.