

## تأثیر حذف ماده آلی بر سینتیک و ترمودینامیک واجذب فسفر در برخی از خاک‌های آهکی استان آذربایجان شرقی

معصومه مهدی‌زاده<sup>۱</sup>، \* عادل ریحانی‌تبار<sup>۲</sup> و شاهین اوستان<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشگاه تبریز، دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه تبریز

تاریخ دریافت: ۹۳/۸/۱۶؛ تاریخ پذیرش: ۹۴/۶/۱۳

### چکیده

**سابقه و هدف:** فسفر بعد از نیتروژن دومین عنصر محدودکننده تولید گیاهان زراعی در جهان است. تحرک و قابلیت دسترسی فسفر در خاک‌ها تحت تأثیر ویژگی‌های واجذب فسفر قرار می‌گیرد. اطلاعات اندکی درباره تأثیر مواد آلی بر ویژگی‌های سینتیک و ترمودینامیک واجذب فسفر در خاک‌های آهکی استان آذربایجان شرقی وجود دارد. هدف این پژوهش ارزیابی تأثیر ماده آلی بر پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی واجذب فسفر بود. سینتیک و ترمودینامیک واجذب فسفر در ۴ نمونه خاک (۰-۳۰ سانتی‌متر) جمع‌آوری شده از استان آذربایجان شرقی قبل و بعد از حذف ماده آلی با استفاده از محلول هیپوکلریت سدیم (NaOCl) بررسی شد.

**مواد و روش‌ها:** بر اساس ویژگی‌های عمومی، ۴ نمونه مرکب از عمق ۰-۳۰ سانتی‌متری طوری انتخاب شدند که تا حد ممکن از دامنه نسبتاً وسیع ماده آلی، فسفر قابل استفاده و درصد رس و شن برخوردار باشند. نمونه‌های خاک پس از هواخشک شدن از غربال ۲ میلی‌متری عبور داده شدند و برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی اندازه‌گیری شدند. سینتیک واجذب فسفر در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم فسفر در لیتر با محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار قبل و بعد از حذف ماده آلی مطالعه شد. تجزیه آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS و برازش غیرخطی معادلات سینتیکی با استفاده از نرم‌افزار Data fit انجام شد. همچنین برای ترسیم همدماهای واجذب از نرم‌افزار Excel استفاده گردید.

**یافته‌ها:** سینتیک واجذب فسفر با معادله الویچ ساده شده بهتر توصیف شد. مقادیر میانگین ثابت  $\ln \alpha_s$  معادله الویچ قبل از حذف ماده آلی برابر با ۹/۶۹ و بعد از حذف ماده آلی برابر با ۸/۰۵ بود. الگوی واجذب فسفر بر پایه معادله الویچ ساده شده نشان داد که سرعت واجذب فسفر در ۲ ساعت ابتدایی بالاتر بوده و به‌وسیله یک سرعت واجذب کندتر ادامه یافت که این امر احتمالاً بیانگر وجود دو مکانیسم مختلف در فرآیند واجذب است. به‌منظور بررسی تأثیر دما، ترمودینامیک واجذب فسفر در ۴ دمای ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس مورد مطالعه قرار گرفت. مقادیر مثبت آنتالپی نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند نگهداشت می‌باشد. با افزایش دما از ۱۰ درجه سلسیوس به ۴۰ درجه سلسیوس در خاک‌های تیمار نشده با هیپوکلریت سدیم، دامنه میانگین انرژی آزاد گیبس از ۳۲/۱۲- تا ۳۹/۳- کیلوژول بر مول افزایش یافت درحالی‌که در خاک‌های تیمار شده با هیپوکلریت سدیم دامنه آن ۳۳/۰۵- تا ۴۰/۲۱- کیلوژول بر مول به‌دست آمد.

\* مسئول مکاتبه: [areyhani@tabrizu.ac.ir](mailto:areyhani@tabrizu.ac.ir)

**نتیجه‌گیری:** با توجه به افزایش مقادیر نگهداشت فسفر توسط خاک و کاهش سرعت واجذب فسفر بعد از حذف ماده آلی خاک، مصرف مواد آلی و یا حداقل جلوگیری از کاهش آن می‌تواند سبب افزایش کارایی مصرف فسفر و افزایش سرعت رهاسازی آن به محلول خاک شود.

**واژه‌های کلیدی:** هیپوکلریت سدیم (NaOCl)، نگهداشت فسفر، آب اکسیژنه ( $H_2O_2$ )، آنتالپی، آنتروپی

### مقدمه

روش‌های کلاسیک شیمی خاک بر اصول تعادل تأکید دارند. فرض تعادل درباره واکنش‌های خاک امکان استفاده وسیع از ترمودینامیک را در مطالعات شیمی خاک فراهم می‌آورد (۴۸). از طریق ترمودینامیک شیمیایی می‌توان هم امکان وقوع واکنش‌های شیمیایی خاک را پیش‌بینی نمود و هم اطلاعات ارزشمند دیگری از قبیل ثابت تعادل این‌گونه واکنش‌ها را به‌دست آورد (۴۸). بدیهی است در بسیاری از واکنش‌های خاک سرعت برقراری تعادل به قدری زیاد است که می‌توان آن‌ها را عملاً در حالت تعادل دانست، اما در مقابل واکنش‌های زیادی نیز یافت می‌گردند که برگشت‌پذیر نیستند. در این دسته از واکنش‌ها، مطالعه سرعت واکنش و عوامل مؤثر بر آن اطلاعات مفیدی را در اختیار ما می‌گذارد. برای مطالعه جامع واکنش جذب یک عنصر در خاک، هم بررسی سینتیکی و هم ترمودینامیکی آن ضروری است و چنین بررسی‌هایی مکمل یکدیگر هستند (۳۸). برای درک اثرهای متقابل فسفر با ذرات خاک و پیش‌بینی سرنوشت آن، اطلاعاتی درباره سرعت واکنش اهمیت دارد. سرعت فراهم شدن فسفر برای گیاه از نظر تغذیه گیاه دارای اهمیت می‌باشد. بررسی سرعت واکنش‌ها و انجام مطالعات سینتیکی در خاک به‌دلیل حضور انواع کانی‌ها و ترکیبات پیچیده آن‌ها به مراتب دشوارتر از سیستم‌های حاوی یک کانی مشخص می‌باشد. بنابراین این‌گونه مطالعات در خاک‌ها کم‌تر انجام شده‌اند. درک سینتیک آزاد شدن فسفر از خاک‌ها می‌تواند در کاهش ورود فسفر به رواناب‌ها نیز اهمیت داشته باشد (۴۵). غلظت پایین

فسفر خاک به‌علت واکنش‌های قوی فسفات با فازهای جامد آلی و غیرآلی و کند بودن سرعت بسیاری از واکنش‌های واجذبی فسفر است. از این‌رو بررسی واکنش‌های واجذبی فسفر خاک در طی زمان برای تعیین تغییرات فسفر قابل استفاده گیاه در خاک دارای اهمیت است. وجود تعادل بین سطوح فسفر خاک برای کشاورزی و سطوح بی‌خطر فسفر برای محیط زیست الزامی می‌باشد. در این راستا شناخت کشاورز از سرعت و رهاسازی فسفر خاک اهمیت دارد چرا که نشان‌دهنده فسفر قابل دسترس گیاه خواهد بود (۹). از فواید دیگر مطالعات سینتیک واجذبی فسفر این است که نشان می‌دهد تمامی فسفر موجود در خاک ممکن است در طولانی‌مدت به محلول خاک راه یابد ولی در زمان محدودی مانند دوره رشد گیاه قادر به وارد شدن به محلول نمی‌باشد. واجذب فسفر از کلونیدهای خاک یکی از فرآیندهای کنترل‌کننده جذب فسفر توسط ریشه‌ها و مؤثر در رشد گیاهان می‌باشد. بنابراین مطالعه سینتیک واجذب فسفر از خاک وسیله خوبی برای بررسی وضعیت فسفر می‌باشد (۳۵). الرشیدی و همکاران (۱۹۷۵) پیشنهاد کردند که در خاک‌های آهکی دو شکل فسفر وجود دارد که یک شکل آن سریع و دیگری آهسته و به‌تدریج رها می‌شود. آنان گزارش کردند که در فرآیند واجذب، 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). شارپلی و آهوجا (۱۹۸۳) گزارش کردند که واجذب فسفر در طول دوره‌های کوتاه، فرآیندی با انرژی فعال‌سازی پایین بود. این پژوهشگران پیشنهاد

از مواد آلی باعث نگه‌داری فسفر با پیوندهای کم انرژی‌تر شده و از این جهت قابلیت دسترسی آن را افزایش می‌دهد (۵۵). مواد آلی و اسیدهای آلی حاصل از تجزیه آن، سطح کربنات کلسیم را پوشانده و از تشکیل رسوب هیدروکسی آپاتیت جلوگیری می‌کنند (۲۰). واکنش جذب رقابتی مکانیسم اولیه تأثیر متقابل بین مواد آلی و فسفر در نظر گرفته شده است که موجب افزایش غلظت فسفر در محلول خاک می‌شود (۵۰). کمپلکس‌های آلی - فلزی تشکیل یک پل کاتیونی بین فسفر و کربن آلی را داده و بنابراین آن را از محلول خاک خارج می‌کنند (۲۴). پژوهش‌های منتشر شده تأکید می‌کند که اسیدهای آلی با جذب بر سطوح جذب‌کننده باعث افزایش مقدار بار منفی ذرات و افزایش دفع آنیونی می‌شوند (۱۶).

استفاده از عصاره‌گیری‌های متوالی با کلرید کلسیم دقیق بطور عمده برای تعیین ظرفیت و جذب فسفر استفاده شده است (۲۶). در خاک‌های ایران در مورد تأثیر ماده آلی بر سینتیک و ترمودینامیک و جذب فسفر مطالعه‌ای انجام نشده است، بنابراین این مطالعه با هدف مذکور و کاربرد معادله‌های سینتیکی در توصیف و جذب فسفر در ۴ خاک آهکی استان آذربایجان شرقی انجام شد.

### مواد و روش‌ها

بر اساس ویژگی‌های عمومی، ۴ نمونه مرکب از عمق ۰-۳۰ سانتی‌متری طوری انتخاب شدند که تا حد ممکن از دامنه نسبتاً وسیع ماده آلی، فسفر قابل استفاده و درصد رس و شن برخوردار باشند. نمونه‌های خاک پس از هواخشک شدن از غربال ۲ میلی‌متری عبور داده شدند و برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نظیر بافت خاک به روش هیدرومتری (۱۳)، pH در نسبت ۱:۲ خاک به آب مقطر (۵۲)، کربن آلی خاک به روش اکسایش تر (۳۳)، درصد کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش

کردند که به دلیل پایین بودن انرژی فعال‌سازی در طول دوره‌های کوتاه، احتمالاً مرحله تعیین‌کننده سرعت و جذب فسفر در این دوره‌ها، سرعت پخشیدگی فسفر آزاد شده از غشاهای آبی احاطه‌کننده ذرات خاک به خارج است. در طول مراحل اولیه رهاسازی، فسفر نگهداشت شده در مکان‌های با انرژی فعال‌سازی پایین رها می‌شود این در حالی است که در طول مراحل آخر، فسفر نگهداشت شده در مکان‌های با انرژی فعال‌سازی بالا و جذب می‌شود (۴۶). دما اثر دوگانه‌ای بر واکنش‌های فسفر خاک دارد. با افزایش دما، از یک طرف حلالیت کانی‌های فسفاتی، سرعت جدایش فسفر و نیز سرعت معدنی‌شدن فسفر آلی افزایش می‌یابد و از طرف دیگر، بر سرعت‌های تشکیل کانی‌های فسفاتی با حلالیت کم‌تر، جذب و غیرمتحرک شدن میکروبی فسفر در خاک افزوده می‌گردد. نتیجه خالص دما بستگی به سرعت نسبی واکنش‌های یاد شده دارد (۳۹).

روش‌های متعددی برای حذف ماده آلی خاک و مطالعه تأثیر آن وجود دارد که می‌توان به استفاده از آب اکسیژنه (۵۱) و هیپوکلریت سدیم (۳۰) اشاره کرد. دردی‌پور و طوحان (۲۰۱۰) با بررسی حذف ماده آلی در خاک‌های لسی استان گلستان گزارش کردند که آب اکسیژنه، نسبت به تیمار هیپوکلریت سدیم (NaOCl) ماده آلی کم‌تری از خاک‌ها حذف کرد (۸). آب اکسیژنه به دلیل pH پایین‌تر نسبت به هیپوکلریت بر ساختمان کانی‌ها به‌ویژه اکسیدهای منگنز مؤثر است (۳۰). بررسی منابع فوق نشان می‌دهد که NaOCl در حذف مواد آلی مؤثرتر از H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> است. این موضوع به‌ویژه در خاک‌های آهکی به دلیل تشکیل اگزالات کلسیم مقاوم در برابر اکسایش با H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> دارای اهمیت است. معمولاً استفاده از کودهای آلی، جذب فسفر، حداکثر ظرفیت بافیری و انرژی پیوندی را کاهش داده و غلظت فسفر را در محلول خاک افزایش می‌دهد (۵۳). استفاده درازمدت

بالاترین غلظت اولیه فسفر مورد استفاده (۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) که از منبع نمک منو کلسیم فسفات خالص  $[Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O]$  تهیه شده بود، اضافه گردید و تا رسیدن به زمان تعادل جذب (۴۸ ساعت) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انکوباتور با سرعت ۱۲۰ دور رفت و برگشت در دقیقه تکان داده شد، سپس به مدت ۵ دقیقه در ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شده و پس از آن بلافاصله ۱۵ میلی‌لیتر از محلول زلال رویی جهت اندازه‌گیری غلظت فسفر پی‌پت شد و به هر یک از لوله‌ها ۱۵ میلی‌لیتر از محلول زمینه کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار اضافه گردید و در شش زمان ۲، ۴، ۶، ۹، ۱۸، ۲۴ و ۴۸ ساعت به طور متناوب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس در انکوباتور شیکردار با ۱۲۰ دور در دقیقه تکان داده شدند. پس از گذشت مدت زمان مقرر، لوله‌ها در ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول زلال رویی با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف گردید. سپس غلظت فسفر به روش مورفی و ریلی (۱۹۶۲) و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۷۲۰ نانومتر تعیین گردید (۳۲). مقدار فسفر اندازه‌گیری شده در این محلول‌ها به‌عنوان مقدار فسفر واجذب شده از خاک در نظر گرفته شد.

معادلات سینتیکی متداول مورد استفاده عبارت بودند از: معادلات مرتبه صفر<sup>۱</sup>، مرتبه اول<sup>۲</sup>، مرتبه دوم<sup>۳</sup> و مرتبه سوم<sup>۴</sup> (۳۶) معادله پخشیدگی پارابولیک<sup>۵</sup>، مدل دو ثابت یا تابع توانی<sup>۶</sup> و مدل الویچ ساده شده<sup>۷</sup> (۶) (جدول ۱). از ضریب تبیین ( $r^2$ ) بالا به همراه خطای معیار (SE) پایین برای انتخاب معادله برتر استفاده شد.

خشتی‌سازی با اسید کلریدریک (۲)، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در نسبت ۱:۲ خاک به آب مقطر (۴۰)، فسفر قابل استفاده با محلول بی‌کربنات سدیم (۳۵) و کربنات کلسیم فعال به روش اگزالات آمونیوم (۲۳) اندازه‌گیری شد. ماده آلی خاک‌ها نیز به شرح زیر حذف شد (۴۷):

۴ گرم از نمونه‌های خاک در لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شده و پس از افزودن ۴۰ میلی‌لیتر محلول هیپوکلریت سدیم (NaOCl) ۶ درصد حجمی در pH برابر ۸ (تنظیم با اسید استیک)، به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. سپس سوسپانسیون به مدت ۵ دقیقه در ۱۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول زلال رویی دور ریخته شد. بلافاصله ۴۰ میلی‌لیتر از محلول هیپوکلریت سدیم ۶ درصد اضافه شده 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 باقی‌مانده به بقایای خاک تیمار شده از مراحل فوق، ۴۰ میلی‌لیتر محلول زمینه کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار اضافه شد و سوسپانسیون تکان داده شده و سانتریفیوژ شده و محلول زلال رویی دور ریخته و دوباره این چرخه ۳ بار ادامه یافت. پس از انجام مراحل فوق، خاک‌ها هوا خشک گردیدند.

راندمان حذف ماده آلی با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$(1) \quad \text{راندمان حذف ماده آلی (\%)} = \frac{(a - b)}{a} \times 100$$

که در آن، a عبارت است از کربن آلی خاک‌ها بعد از تیمار با هیپوکلریت سدیم و b کربن آلی خاک‌ها قبل از تیمار می‌باشد.

**سینتیک واجذب فسفر:** ۲ گرم (قبل و بعد از حذف ماده آلی) از هر ۳ نمونه خاک (۲، ۳ و ۴) به داخل یک لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد و به آن ۲۰ میلی‌لیتر محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار حاوی

- 1- Pseudo-zero order
- 2- Pseudo-first order
- 3- Pseudo-second order
- 4- Pseudo-third order
- 5- Parabolic diffusion
- 6- Two constant rate or power function
- 7- Simple Elovich

جدول ۱- مدل‌های سینتیکی مورد استفاده در این پژوهش.

Table 1. Kinetic models used in this study.

پارامترها Parameters	معادله Equation	مدل Model
$k_0$ : ثابت سرعت مرتبه صفر ( $\text{mg P kg}^{-1} \text{ hour}^{-1}$ )	$q_t^* = q_0 + k_0 t$	Pseudo zero order مرتبه صفر
$K_1$ : ثابت سرعت مرتبه اول ( $\text{hour}^{-1}$ )	$\text{Ln } q_t = \text{Ln } q_0 + k_1 t$	Pseudo first order مرتبه اول
$K_2$ : ثابت سرعت مرتبه دوم ( $[(\text{mg P kg}^{-1})^{-1}]$ )	$1/q_t = 1/q_0 - k_2 t$	Pseudo second order مرتبه دوم
$K_3$ : ثابت سرعت مرتبه سوم ( $(\text{mg P kg}^{-1})^{-2} \text{ hour}^{-2}$ )	$1/q_t^2 = 1/q_0^2 - k_3 t$	Pseudo third order مرتبه سوم
$k_p$ : ثابت سرعت پخشیدگی $[(\text{mg P kg}^{-1})^{0.5}]$	$q_t = q_0 + k_p t^{0.5}$	Parabolic diffusion پخشیدگی پارابولیک
$\alpha_s$ : ثابت سرعت واجذب اولیه فسفر ( $\text{mg P kg}^{-1} \text{ hour}^{-1}$ ) $\beta_s$ : ثابت سرعت واجذب فسفر $[(\text{mg P kg}^{-1})^{-1}]$	$q_t = 1/\beta_s \text{Ln}(\alpha_s \beta_s) + 1/\beta_s \text{Ln } t$	Simple Elovich الوویچ ساده شده
$a$ : ثابت سرعت واجذب اولیه فسفر ( $\text{mg P kg}^{-1} \text{ hour}^{-1}$ ) $b$ : ثابت سرعت واجذب فسفر $[(\text{mg P kg}^{-1})^{-1}]$	$q_t = a t^b$	Two constant rate دو ثابت

\*  $q_0$  و  $q_t$  به ترتیب مقدار فسفر واجذب شده در زمان  $t$  و صفر بر حسب میلی گرم بر کیلوگرم خاک.

۰/۰۱ مولار اضافه گردید. سپس لوله‌ها تا رسیدن به زمان تعادل واجذب فسفر، در دماهای  $10 \pm 2$ ،  $20 \pm 2$ ،  $30 \pm 2$ ،  $40 \pm 2$  درجه سلسیوس در انکوباتور شیکردار با ۱۲۰ دور در دقیقه تکان داده شدند. پس از آن به مدت ۵ دقیقه در ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شده و ۱۵ میلی لیتر از محلول زلال رویی پی پت شده و مجدداً ۱۵ میلی لیتر از محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار به لوله‌ها اضافه گردید و مراحل فوق تا ۹ مرحله ادامه یافت. سپس غلظت فسفر در این محلول‌ها در ۴ دما، به روش رنگ‌سنجی آبی و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین گردید. مقدار فسفر نگهداشت شده در هر دمای معین از رابطه ۲ به دست آمد:

$$P_{ret} = (P_{ads} - P_{des}) \quad (2)$$

ترمودینامیک واجذب فسفر: این مطالعه در سه خاک شماره ۱، ۳ و ۴ انجام گرفت. بدین منظور ۲ گرم از ۳ نمونه خاک (قبل و بعد از حذف ماده آلی) در دو تکرار داخل لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتری ریخته شده و به هر یک از لوله‌ها ۲۰ میلی لیتر محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار حاوی غلظت‌های اولیه ۱۰۰ میلی گرم فسفر در لیتر از منبع نمک منو کلسیم فسفات اضافه شده و دو قطره تولوئن اضافه گردید. سوسپانسیون به مدت زمان معین (۲۴ ساعت به دست آمده از آزمایش‌های زمان تعادل واجذب) در دماهای  $10 \pm 2$ ،  $20 \pm 2$ ،  $30 \pm 2$ ،  $40 \pm 2$  درجه سلسیوس در انکوباتور شیکردار با ۱۲۰ دور در دقیقه تکان داده شدند. سپس در ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شده و ۱۵ میلی لیتر از محلول زلال رویی پی پت شده و ۱۵ میلی لیتر از محلول کلرید کلسیم

$$q = \frac{K_L cb}{1 + K_L c} \quad (۶)$$

که در آن،  $q$  مقدار فسفر نگهداشت شده (میلی گرم بر کیلوگرم خاک)،  $c$  غلظت تعادلی فسفر (میلی گرم بر لیتر) و  $K_L$  ضریب ثابتی است که به قدرت نگهداشت مربوط است.  $b$  یا  $q_{max}$  حداکثر مقدار واجذب است.

**تحلیل آماری داده‌ها:** تجزیه آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS و برازش غیرخطی معادلات سینتیکی با استفاده از نرم‌افزار Data fit انجام شد. همچنین برای ترسیم همدماهای واجذب از نرم‌افزار Excel استفاده گردید.

### نتایج و بحث

نتایج تجزیه‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. درصد ماده آلی خاک‌های مورد مطالعه بین ۰/۹۶ تا ۳/۲۹ درصد و با میانگین ۱/۷۵ درصد بود. استخراج فسفر به روش اولسن در این خاک‌ها نشان داد که مقدار این پارامتر در دامنه ۹/۱۷ تا ۱۱/۲۳ میلی گرم بر کیلوگرم و میانگین آن ۸/۰۲ میلی گرم بر کیلوگرم بود.

اکسایش مواد آلی خاک‌ها با استفاده از هیپوکلریت سدیم (NaOCl): در این پژوهش کارایی حذف مواد آلی به طور متوسط ۸۷ درصد بود (جدول ۳).

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

پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس ( $\Delta G^0$ ) آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^0$ ) و آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^0$ ) واکنش واجذب فسفر به شرح زیر محاسبه گردید:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K) \quad (۳)$$

که در آن،  $K$  ثابت تعادل واکنش واجذب فسفر،  $R$  ثابت گازها ( $۸/۳۱۴ \text{ J / K mol}$ ) و  $T$  دما بر حسب کلون می‌باشد.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (۴)$$

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (۵)$$

با رسم منحنی  $\ln(K)$  در مقابل  $1/T$ ،  $\Delta H^0$  و  $\Delta S^0$  نیز محاسبه شد و خود به خودی بودن و گرمازا یا گرماگیر بودن فرآیند واجذب مشخص گردید. علاوه بر این به منظور محاسبه صحیح  $\Delta G^0$  مقادیر  $K$  بر حسب لیتر بر مول با ضرب این مقادیر در ۵۵/۵ (تعداد مول‌های آب در یک لیتر محلول) بدون بعد گردید (۳، ۳۱).

برای تعیین  $K$  از  $K_L$  معادله لانگمویر استفاده گردید (۱۵).

جدول ۲- برخی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک های مورد مطالعه در این پژوهش.

Table 2. Some physical and chemical properties of studied soils in this research.

فسفر (اولسن) Olsen - P	هدایت هیدرولیکی (۱:۲) EC:1:2	pH*	کربنات کلسیم				ماده آلی OM	سری خاک Soil Series	شماره خاک Soil No.
			معادل فعال ACCE	معادل CCE	رس Clay	سیلت Silt			
%									
9.17	2.70	7.65	1.47	7.00	25.48	26.50	48.02	0.96	مراغه 1
8.02	1.79	8.05	3.68	25.50	41.82	37.63	20.55	1.18	احمدآباد 2
3.67	1.51	8.25	6.13	31.50	25.14	25.69	49.17	1.58	بستان آباد 3
11.23	2.71	8.15	8.58	17.14	38.15	43.24	18.61	3.29	تبریز 4
8.02	2.17	8.02	4.96	20.28	32.64	33.26	34.08	1.75	میانگین (Mean)
39.78	28.55	3.27	61.91	52.44	26.36	25.84	49.22	60.37	ضریب تغییرات (%) CV(%)

\* در عصاره ۱ به ۲ خاک و آب.

In soil to solution in ratio 1:2.

جدول ۳- راندمان حذف ماده آلی با استفاده از هیپوکلریت سدیم در خاک‌های مورد مطالعه.

**Table 3. Efficiency of organic matter removal with sodium hypochlorite (NaOCl) in studied soils.**

راندمان حذف (%) Removal efficiency (%)	ماده آلی (%) Organic matter (%)		شماره خاک Soil No.
	بعد از حذف After remove	قبل از حذف Before remove	
	91.66	0.08	
89.83	0.12	1.18	2
96.65	0.11	1.58	3
71.42	0.30	3.29	4
87.39	0.15	1.75	میانگین (Mean)

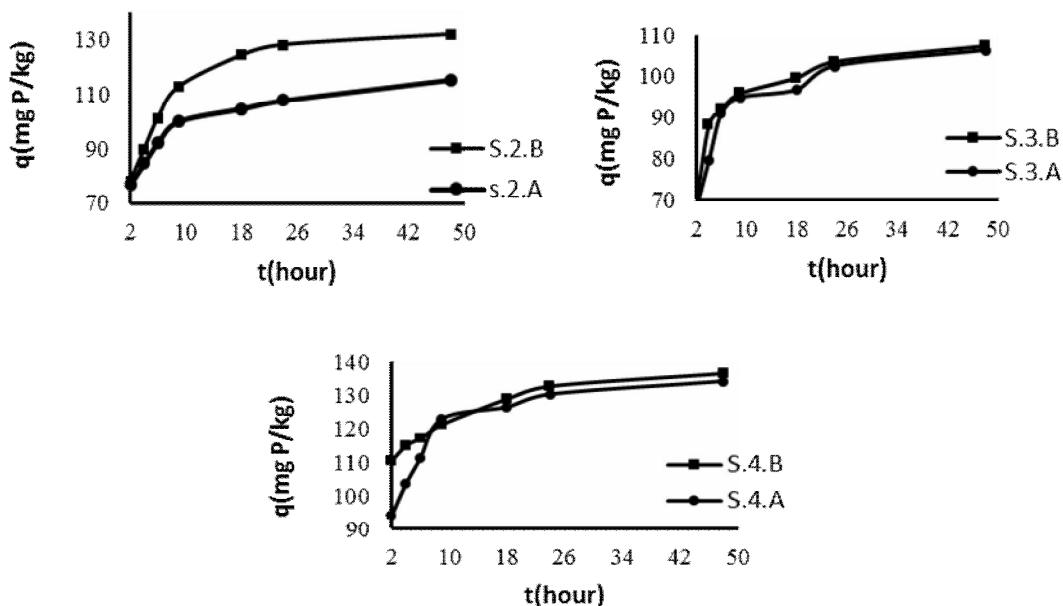
نمودار واجذب فسفر توسط کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار نشان داد که سرعت واجذب فسفر (قبل و بعد از حذف ماده آلی) در مراحل اولیه سریع و سپس با گذشت زمان به تدریج کاهش یافت، تا این‌که با سرعت تقریباً ثابتی ادامه یافت. ایوانس و زوریناک (۱۹۷۶) واجذب سریع، متوسط و آهسته فسفر را به ترتیب به انحلال فسفات‌های کلسیم ناپایدار، واجذب از کانی‌های رسی و کربنات‌ها و نهایتاً انحلال هیدروکسی آپاتایت نسبت دادند (۱۱). کاهش تدریجی سرعت واجذب فسفر با زمان، ممکن است بر اثر کاهش پوشش و بار سطحی و در نتیجه کاهش انرژی برهم‌کنش و انرژی پتانسیل یون‌های فسفر جذب شده باشد (۲۹). مطالعات اسپکتروسکوپی فتوالکترونی پرتو ایکس نشان داده است که سطوح ذرات خاک با مواد آلی حتی در مقادیر کم هم پوشیده می‌شود (۱۴). به‌طور کلی گزارش‌ها بیانگر آن است که مواد آلی جذب فسفات روی کانی‌ها را با پوشاندن محل‌های جذبی یا با کاهش قابلیت دسترسی مکان‌های خارجی یا بین لایه‌ای کاهش می‌دهند (۲۱). با توجه به آنچه گفته شد بعد از حذف ماده آلی انتظار می‌رود فسفر با انرژی بیش‌تری جذب ذرات خاک شده و در نتیجه سرعت واجذب فسفر کاهش یابد. مطابق شکل ۱ در خاک شماره ۲ با مقدار ماده آلی کم‌تر نسبت به خاک شماره ۳ و ۴ بعد از حذف ماده آلی مقدار واجذب فسفر کاهش بیش‌تری را نشان

میکوتا و همکاران (۲۰۰۵) عواملی از قبیل کمیت یا ماهیت کربنات‌ها، ترکیبات آلی مقاوم و محافظت مواد آلی توسط سطوح ذرات خاک را مسئول حذف ناقص کربن آلی از خاک‌ها گزارش کردند (۳۰). خاک ۴ با بالاترین مقدار ماده آلی خاک و کربنات کلسیم فعال، کم‌ترین راندمان حذف ماده آلی را دارد. به‌نظر می‌رسد گروه‌های عاملی موجود در مواد آلی از طریق اتصال چنددندانه به سطوح کانی‌های خاک در مقابل تخریب شیمیایی محافظت شوند یا ممکن است مقادیر رس موجود در این خاک‌ها قابلیت تثبیت بالایی داشته باشند که بخشی از مواد آلی را به‌شدت تثبیت کنند و تقریباً هیچ تبدالی با محیط اطرافشان نداشته باشند. همچنین ممکن است مواد آلی به‌شدت جذب سطوح کربنات کلسیم فعال شده و در برابر اکسایش مواد آلی مقاوم شوند. کایسر و گوگنبرگر (۲۰۰۳) و فیلیپ و همکاران (۲۰۰۸) نتایج مشابه این یافته را گزارش نمودند (۱۲، ۲۲). اینگرید و همکاران (۲۰۰۹) نشان دادند که استفاده از هیپوکلریت سدیم به‌منظور اکسایش مواد آلی، ۱۹ تا ۶۲ درصد از کربن موجود در خاک را حذف کرد و کارایی حذف به‌طور متوسط ۴۱ درصد بود (۱۹). سیتیک واجذب فسفر در خاک‌های مورد مطالعه: مقدار فسفر واجذب شده به‌عنوان تابعی از زمان برای سه خاک آهکی به شماره ۲، ۳ و ۴ در شکل ۱ ارائه شده است.



هیچ تأثیر واضحی در غلظت‌های مورد استفاده بر واجذب فسفات نشان نداده‌اند. این نشان می‌دهد که توانایی اسیدهای آلی برای افزایش واجذب فسفر به تعداد گروه عاملی کربوکسیلیک موجود در هر مولکول اسید آلی وابسته است (۱۸). که اساس نتایج به دست آمده زمان تعادل برای واجذب فسفر در خاک‌های مورد مطالعه ۱۸ ساعت در نظر گرفته شد. البته زمان تعادل واجذب با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار توسط اوستان (۲۰۰۴) ۶ روز گزارش شده بود (۳۷).

داد در حالی که در خاک ۳ و ۴ با مقدار ماده آلی بیش‌تر تفاوت زیادی مشاهده نشد که احتمال دارد بستگی به نوع اسیدهای آلی، غلظت لیگاندهای آلی، اجزای کانی‌های خاک داشته باشد. هیو و همکاران (۲۰۰۱) گزارش کردند که افزایش مقادیر واجذب فسفر در حضور اسیدهای آلی مختلف می‌تواند به نوع اسید مرتبط باشد. در نوع اول، سیترات و ملات که به‌طور قابل ملاحظه‌ای مقدار واجذب فسفر را افزایش می‌دهند. نوع دوم، مانند تارترات، بنزوات و استات



شکل ۱- واجذب فسفر با زمان برای ۳ خاک مورد مطالعه قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی.

Figure 1. P desorption with time for the 3 of studied soils, before (B) and after (A) SOM removal.

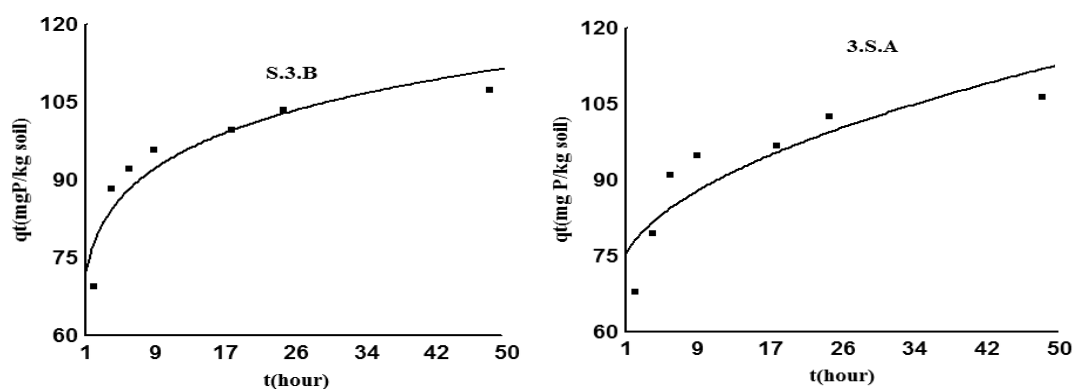
پژوهشگران به‌طور موفقیت‌آمیز، از معادله مرتبه صفر برای توضیح سینتیک در رس‌ها و خاک‌ها استفاده کرده‌اند (۴۹). مک‌دوول و شارپلی (۲۰۰۳) گزارش کردند که در بازه‌های زمانی طولانی‌مدت، انحلال<sup>۱</sup> گونه‌های فسفر مرحله محدودکننده سرعت در آزادسازی فسفر و در بازه‌های زمانی کوتاه‌مدت فرآیند واجذب<sup>۲</sup> احتمالاً غالب است. به‌علت مشکل در

برازش معادله‌های سینتیکی به داده‌های سینتیکی واجذب فسفر: معادلات سینتیکی مرتبه صفر، اول، دوم و مرتبه سوم نتوانستند واجذب فسفر را در این خاک‌ها به خوبی توصیف کنند و ضریب تبیین از مرتبه صفر تا سوم کاهش نشان داد (جدول ۵). این امر ممکن است بیانگر این مطلب باشد که سرعت واجذب فسفر از این خاک‌ها در زمان‌های کوتاه از مکانیسم متفاوتی پیروی می‌کند. فقط تعداد کمی از

1- Dissolution  
2- Desorption

پیروی می‌کند (۴۲). در این مطالعه معادله دیفیوژن پارابولیک واجذب فسفر را بهتر از معادلات مرتبه‌ای توصیف کرد (شکل ۲). دقت در شکل ۲ نشان می‌دهد که یک شکستگی در شیب در زمان‌های ابتدایی اتفاق افتاده است. این تفاوت در مقدار شیب می‌تواند به دلیل تفاوت در مکانیسم‌های کنترل‌کننده فرآیندهای واجذب باشد. شاید دلیل دو شیب متفاوت در شکل ۲ مربوط به دو مکانیسم پخش ذره‌ای باشد (۵۰).

جداسازی این دو فرآیند، مکانیسم واجذب فسفر به صورت ترکیبی از دو فرآیند رهاسازی و انحلال در نظر گرفته می‌شود. البته تأثیر مواد آلی را نباید نادیده گرفت (۲۷). صمدی و جلیکز (۱۹۹۹) در ۱۴ خاک آهکی و قلیایی از شمال غربی استرالیا تغییرات فسفر اضافه شده به خاک را تحت تأثیر ویژگی‌های خاک، مورد بررسی قرار دادند. آنان نتیجه گرفتند که کاهش فسفر عصاره‌گیری شده با بی‌کربنات سدیم (روش اولسن) با زمان از یک معادله سینتیکی مرتبه دوم



شکل ۲- برازش معادله دیفیوژن پارابولیکی به داده‌های واجذب فسفر برای خاک شماره ۳، قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی.

Figure 2. Fit of parabolic diffusion equation to the P desorption data for soil No. 3, after (A) and before (B) SOM removal.

پرتو ایکس نشان داده است که سطوح ذرات خاک با مواد آلی حتی در مقادیر کم پوشیده شده است (۱۴). پوشیده شدن سطوح ذرات خاک با مواد آلی باعث نگهداری فسفر با پیوندهای کم انرژی تر شده و از این جهت قابلیت دسترسی آن را افزایش می‌دهد (۵۵).

واکاس (۲۰۰۸) گزارش کرد که استفاده از کودهای آلی به منظور کاهش جذب فسفر بر روی سطوح خاک و حفظ عرضه فسفر به محلول خاک مفید می‌باشد، به دلیل این که آنیون‌های آلی و یون‌های فسفر به مکان‌های مشابه بر روی سطوح کلئیدی جذب می‌شوند (۵۴). با توجه به آنچه گفته شد بعد از حذف ماده آلی انتظار می‌رود فسفر با انرژی

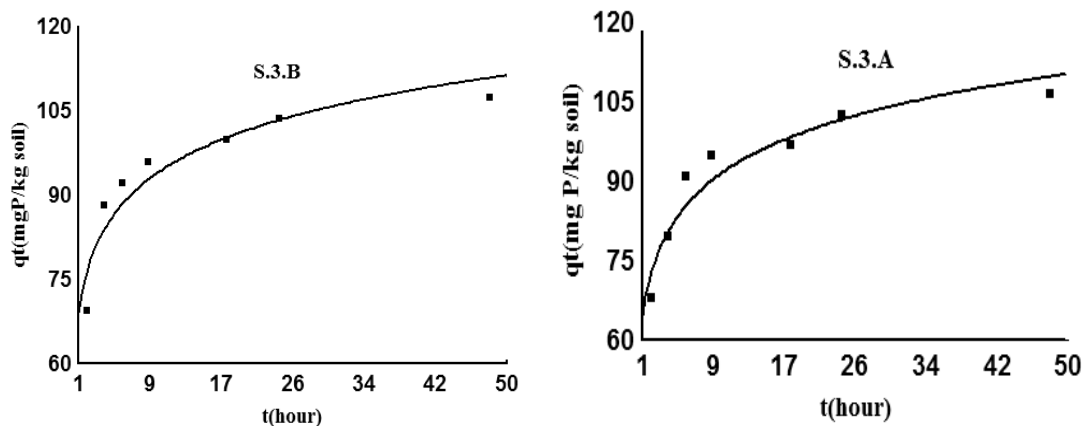
در این مطالعه نیز، واجذب اولیه فسفر را می‌توان به واجذب از خاکدانه‌های درشت یا سطوح بیرونی خاکدانه‌های ریز و واجذب کند را به پخشیدگی فسفر از درون خاکدانه‌های درشت و ریز و یا انحلال کانی‌های فسفاتی و آزاد شدن فسفر از درون خاکدانه‌ها نسبت داد. بنابراین سینتیک مورد مطالعه در این پژوهش شامل سینتیک واجذب و انحلال می‌باشد. این مطلب با مدل پخشیدگی عنصر روی ارایه شده به وسیله برامر و همکاران (۱۹۸۳) مطابقت دارد (۴).

$k_p$  (ثابت سرعت پخشیدگی) بعد از حذف ماده آلی کاهش یافته است که می‌تواند نشان‌دهنده نقش مواد آلی باشد. مطالعات اسپکتروسکوپی فتوالکترونی

مقادیر  $\alpha_s$  بعد از حذف ماده آلی کم‌تر از قبل از حذف ماده آلی می‌باشد که نشان می‌دهد احتمالاً بعد از حذف ماده آلی سرعت واجذب فسفر کاهش می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود معادله دو ثابت یا نمایی که یک معادله تجربی می‌باشد همانند معادله الوویچ ساده شده به‌طور نسبتاً خوبی توانست داده‌های سینتیکی را توضیح دهد. مقادیر بالای  $(r^2)$  و پایین SE در جدول ۵ مؤید این موضوع است. کاهش مقدار ضریب  $a$  و افزایش مقدار ضریب  $b$  معادله نمایی پس از حذف ماده آلی احتمالاً نشان دهنده کاهش سرعت واجذب فسفر توسط خاک‌ها می‌باشد. دالال (۱۹۸۵) نشان داد که اگر از معادله دو ثابت  $(q = at^b)$  نسبت به زمان مشتق گرفته شود  $(\frac{dq}{dt} = abt^{b-1})$ . وقتی که  $t$  به سمت واحد میل کند، حاصل مشتق برابر حاصلضرب  $ab$  خواهد بود. یعنی  $ab$  نشان‌دهنده میزان جذب یا واجذب یک عنصر در لحظات اولیه می‌باشد (۷). مقادیر  $ab$  در جدول ۴ ارائه شده است و همان‌طور که مشاهده می‌شود به‌طور میانگین قبل و بعد از حذف ماده آلی تغییر قابل توجهی این پارامتر نداشته است.

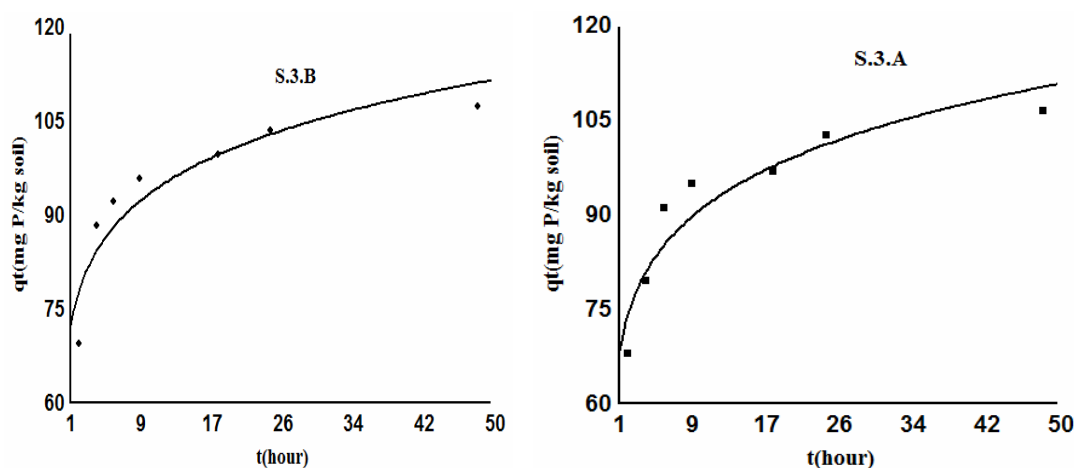
بیش‌تری جذب ذرات خاک شده و در نتیجه سرعت پخشیدگی فسفر و  $k_p$  (ثابت سرعت پخشیدگی) کاهش یابد.

مقادیر بالای ضرایب تبیین  $(r^2)$  معادله الوویچ ساده شده نشان داد که این معادله تا حدود بسیار زیادی قادر به توضیح سینتیک واجذب فسفر از خاک‌های مورد مطالعه می‌باشد (جدول ۵ و شکل ۳). معادله الوویچ برای واکنش‌های جذب و واجذب تحت کنترل پخشیدگی به کار می‌رود (۴۴). هاولین و وست‌فال (۱۹۸۵) نیز انطباق معادله الوویچ به داده‌های سینتیکی را تأییدکننده کنترل فرآیند واجذب به‌وسیله پخشیدگی دانستند (۱۶). جدول ۴ مقادیر  $\beta_s$  و  $\ln \alpha_s$  را نشان می‌دهد. کم‌ترین مقدار  $\ln \alpha_s$  مربوط به خاک شماره ۲ قبل از حذف ماده آلی بود که مقدار  $\ln \alpha_s$  مربوطه  $6/61$  و حاصلضرب  $\alpha_s \beta_s$   $40/39$  می‌باشد که برای دقیقه اول آزمایش هم شرط  $\alpha_s \beta_s t > 1$  صادق می‌باشد و بنابراین معادله الوویچ به‌صورت ساده شده قابل استفاده است. همان‌طور که از جدول ۴ مشاهده می‌شود تغییرات ثابت سرعت  $\alpha_s$  بسیار وسیع‌تر از تغییرات ثابت  $\beta_s$  بوده و بین خاک‌ها هم تقریباً اختلاف زیادی وجود دارد. همچنین



شکل ۳- برازش معادله الوویچ ساده شده به داده‌های واجذب فسفر برای خاک شماره ۳، قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی.

Figure 3. Fit of simple Elovich equation to the P desorption data for soil No. 3, after (A) and before (B) SOM removal.



شکل ۴- برازش معادله دو ثابت به داده‌های واجذب فسفر برای خاک شماره ۳، قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی.

Figure 4. Fit of two constant equation to the P desorption data for soil No. 3, after (A) and before (B) SOM removal.

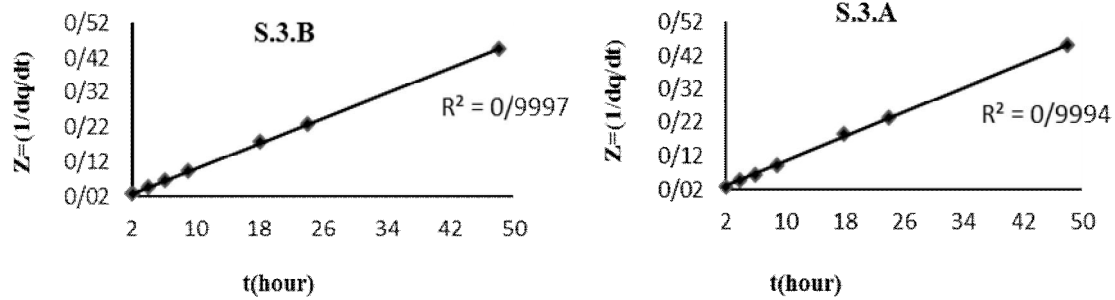
جدول ۴- ضرایب مدل‌های سینتیکی واجذب فسفر در سه خاک مورد مطالعه قبل و بعد از حذف ماده آلی.

Table 4. Kinetic models coefficients for P desorption in the 3 of studied soils, before (B) and after (A) SOM removal.

دو ثابت		الویچ ساده شده		دیفیوژن پارابولیکی		شماره خاک Soil No		
ab	b	a	$\beta_s$	$\ln \alpha_s$	$q_0$			$k_p$
6.22	0.161	38.65	0.054	6.61	74.74	1.25	2	
5.08	0.111	45.81	0.092	8.77	73.67	0.72	3	
5.64	0.073	77.27	0.111	13.69	105.32	0.64	4	
							میانگین (Mean)	
5.64	0.115	53.91	0.086	9.69	84.57	0.87		
5.42	0.123	44.09	0.010	7.00	73.74	0.85	2	
5.10	0.124	41.14	0.085	7.99	69.36	0.79	3	
6.38	0.110	58.04	0.075	9.18	92.63	0.91	4	
							میانگین (Mean)	
5.63	0.119	47.75	0.057	8.05	78.57	0.85		

وقتی داده‌های واجذب به صورت  $(Z)$  یعنی  $(dq/dt)^{-1}$  در مقابل  $t$  (زمان) رسم شود، در مورد معادله الویچ یک خط راست حاصل می‌شود (۱). در شکل ۵ ترسیم  $Z$  در مقابل  $t$  برای خاک شماره ۳ قبل و بعد از حذف ماده آلی آمده است که  $r^2$  بالا نشان از برازش معادله الویچ دارد.

مقایسه مدل‌های سینتیکی مورد استفاده: معادلات سینتیکی مرتبه صفر، اول، دوم و مرتبه سوم نتوانستند توصیف خوبی از داده‌های سینتیکی داشته باشند. متوسط ضرایب تبیین ( $r^2$ ) از معادله مرتبه صفر تا مرتبه سوم کاهش یافت. ضرایب تشخیص و خطای معیار تخمین برای تمام مدل‌ها در جدول ۵ نشان داده شده است. بر طبق نظر آهارانی و اونگاریش (۱۹۷۶)



شکل ۵- ترسیم Z در مقابل t برای خاک شماره ۳ قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی.

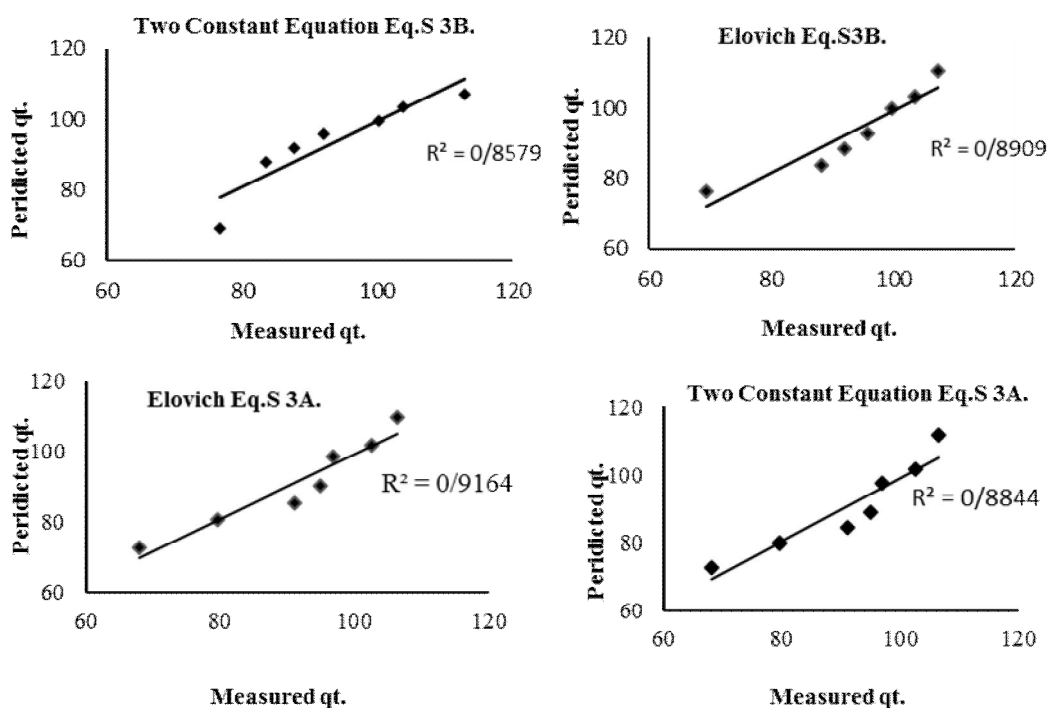
Figure 5. Plot of Z (invers desorption rate) versus time for soil Number3, before (B) and after (A) SOM removal.

دو ثابت تو صیف و آن را معادله برتر معرفی کرده است (۲۵).

در شکل ۶ رابطه بین مقادیر اندازه گیری شده فسفر واجذبی و پیش بینی شده توسط دو معادله الویج ساده شده و دو ثابت یا توانی ارائه شده است.

با توجه به نتایج جدول ۵ و شکل ۶ چنین نتیجه گیری شد که هر دو معادله الویج ساده شده و دو ثابت به خوبی قادر به توصیف سینتیک واجذب فسفر در محدوده زمانی مورد مطالعه قبل و بعد از حذف ماده آلی بودند. اما در نهایت معادله الویج ساده شده به دلیل  $r^2$  بالا و SE کم تر ما بین مقادیر اندازه گیری و پیش بینی شده به عنوان معادله برتر معرفی می گردد.

ضریب همبستگی بالا بین مقادیر پیش بینی و اندازه گیری شده میزان فسفر واجذب شده نشان دهنده توانایی بالای دو معادله الویج و دو ثابت برای برآزش بر داده ای واجذبی فسفر دارد (جدول ۵) اما در سه خاک مورد مطالعه قبل و بعد از حذف ماده آلی، خطای معیار واقعی حاصل از تفاوت مقدار جذب اندازه گیری شده و پیش بینی شده در معادله الویج کم تر معادله دو ثابت و ضریب تبیین هم اندکی بالاتر از ضریب تبیین معادله دو ثابت بوده و بنابراین معادله الویج به عنوان معادله برتر برای واجذب فسفر با استفاده از محلول کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار در خاک های مورد مطالعه معرفی می شود. با این وجود مقصودی (۲۰۱۲) واجذب فسفر از خاک های استان آذربایجان شرقی با محلول بی کربنات سدیم را با معادله



شکل ۶- رابطه بین مقادیر اندازه‌گیری و پیش‌بینی شده فسفر واجذب شده با استفاده از دو معادله الویچ ساده شده و دو ثابت برای خاک شماره ۳ قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی.

Figure 6. Relationship between measured and predicted values of desorbed P ,by Elovich and exponential equations for soil Number3, before (B) and after (A) SOM removal.

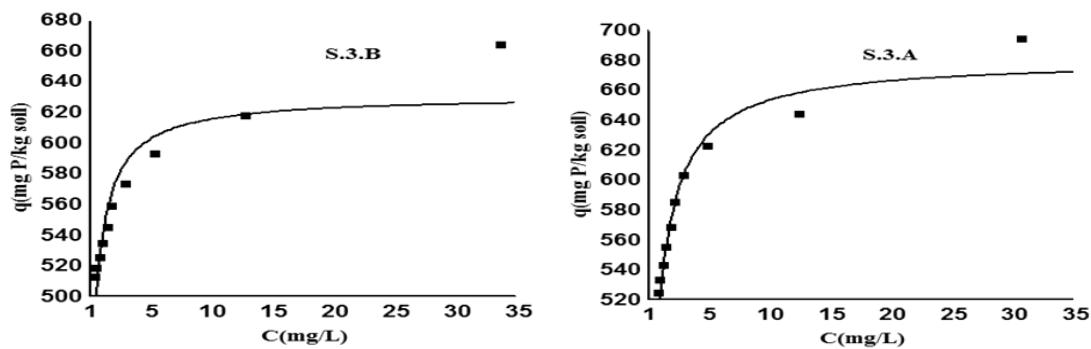
جدول ۵- میانگین ضرایب تبیین و خطای معیار تخمین مربوط به هفت معادله سینتیکی مورد استفاده در این پژوهش، قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی.

Table 5. Means values of coefficient of determination ( $r^2$ ) and standard error of estimate (SE) for the seven kinetic equations used in this study, before (B) and after (A) SOM removal.

میانگین (A) (Mean)		میانگین (B) (Mean)		مدل سینتیکی	
SE	R <sup>2</sup>	SE	R <sup>2</sup>	Kinetic model	
8.69	0.67*	8.77	0.70*	Pseudo – zero order	مرتبه صفر
0.09	0.62*	0.06	0.65*	Pseudo – first order	مرتبه اول
$9.50 \times 10^{-3}$	0.58*	$1.02 \times 10^{-3}$	0.60*	Pseudo – second order	مرتبه دوم
$2.35 \times 10^{-5}$	0.53 <sup>ns</sup>	$2.33 \times 10^{-5}$	0.56 <sup>ns</sup>	Pseudo – third order	مرتبه سوم
6.30	0.82**	6.23	0.83**	Parabolic – diffusion	پخشیدگی پارابولیک
4.12	0.93**	4.35	0.94**	Simple Elovich	الویچ ساده شده
5.06	0.92**	5.25	0.92**	Two constant rate	دو ثابت

\*\*, \* و <sup>ns</sup> به ترتیب معنی‌دار در سطح ۱ درصد، ۵ درصد و غیرمعنی‌دار.

\*\* , \* and <sup>ns</sup> Significant in level 1, 5 percent and Non-significant, respectively.



شکل ۷- برازش معادله لنگمویر به داده‌های نگهداشت فسفر برای خاک شماره ۳ قبل (B) و بعد از حذف ماده آلی (A) در دمای ۳۰ درجه سلسیوس.

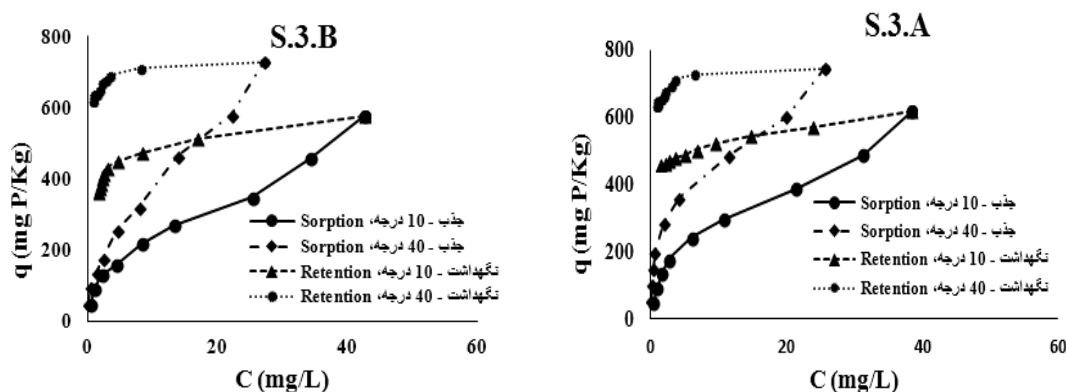
Figure 7. Fit of Langmuir equation to the P retention data for soil No. 3 at 30°C, before (B) and after (A) SOM removal.

فسفر افزایش پیدا کرده است. هاولین و همکاران (۲۰۰۴) گزارش کردند که مواد آلی با ایجاد پوشش محافظ در سطح ذرات سزکویی اکسید ظرفیت تثبیت‌کنندگی این ذرات را کاهش می‌دهد (۱۷). واکنش جذب رقابتی مکانیسم اولیه تأثیر متقابل بین مواد آلی و فسفر در نظر گرفته شده است که موجب افزایش غلظت فسفر در محلول خاک می‌شود (۵۱). این پژوهشگران اشباع مکان‌های جذب توسط مواد آلی را دلیل جذب کم‌تر فسفر دانسته‌اند. این گزارش‌ها با نتایج ما در این پژوهش مطابقت دارد و شاید مهم‌ترین دلیل افزایش نگهداشت فسفر بعد از حذف مواد آلی، وجود پوشش رس‌ها و اکسیدها توسط مواد آلی در این خاک‌ها باشد که بعد از حذف مواد آلی سطوح جدید ظاهر شده‌اند و باعث افزایش نگهداشت فسفر خاک‌ها شده است. خاک شماره ۴ با بیش‌ترین ماده آلی بعد از حذف ماده آلی بیش‌ترین ظرفیت نگهداشت را نشان داد. مطابق جدول ۶ با افزایش دما ظرفیت نگهداشت فسفر افزایش یافته است که احتمال دارد با افزایش دما انرژی جنبشی ذرات جاذب افزایش یافته و بنابراین فرکانس برخورد بین جاذب و جذب‌شونده افزایش یافته و در نتیجه منجر به افزایش ظرفیت نگهداشت فسفر می‌شود.

ترمودینامیک و اجذب فسفر: مطابق شکل ۶ و جدول ۷ معادله لنگمویر به روش غیرخطی بر داده‌های نگهداشت فسفر برازش بهتری را نشان داده است. اولسن و خازاونه (۱۹۸۰) معتقدند که روش‌های خطی کردن معادله لنگمویر آریبی می‌باشند، بنابراین توصیه می‌کنند که از تجزیه رگرسیون غیرخطی استفاده شود (۳۴). ضرایب غیرخطی معادله لنگمویر در جدول ۶ آورده شده است. با رسم منحنی  $\ln(K_L)$  در مقابل  $1/T$ ، آنتالپی  $\Delta H^0$  و آنتروپی  $\Delta S^0$  استاندارد نیز محاسبه شد (شکل ۹). مقادیر منفی  $\Delta G^0$  در دماهای مختلف نشان‌دهنده ماهیت خود به خودی نگهداشت فسفر در خاک‌های مورد مطالعه است. قبل از حذف ماده آلی خاک‌ها، تغییرات میانگین  $\Delta G^0$  در دامنه  $-۳۴/۰۸$  تا  $-۴۱/۶۶$  کیلوژول بر مول در حالی که بعد از حذف ماده آلی تغییرات میانگین  $\Delta G^0$  در دامنه  $-۳۴/۸۲$  تا  $-۴۲/۷۴$  کیلوژول بر مول شد که این تغییرات نشان‌دهنده افزایش انرژی آزاد گیبس در دماهای بالاتر می‌باشد. در جدول ۸ مقادیر مثبت  $\Delta H^0$  تأییدکننده ماهیت گرماگیر بودن نگهداشت فسفر است. مطابق شکل ۸ و جدول ۶ مشاهده می‌شود بعد از حذف ماده آلی ظرفیت نگهداشت

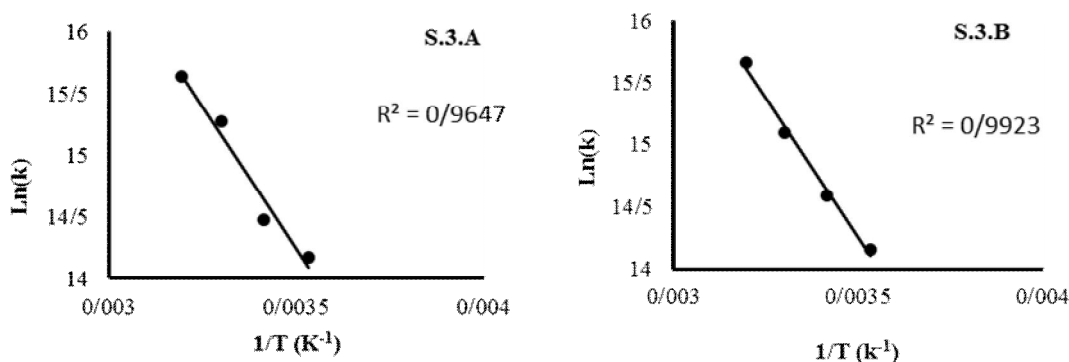
همکاران (۲۰۰۷) گزارش کردند که برهم‌کنش مواد آلی با فسفر به‌طور بالقوه واکنش‌های جذبی مواد آلی و فسفر را تحت‌تأثیر قرار می‌دهد (۴۳). نتایج این پژوهش نشان داد که فرآیند نگهداشت فسفر در خاک‌های مورد مطالعه بسیار وابسته به دماست و با افزایش دما مقدار نگهداشت فسفر افزایش و به تبعیت از آن مقدار واجذب فسفر کاهش یافت.

مقادیر مثبت  $\Delta S^0$  نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی می‌باشد. ماهیت گرماگیر بودن نگهداشت فسفر در خاک‌های مورد مطالعه در این پژوهش با نتایج گزارش شده به‌وسیله مهدادی و تیلور (۱۹۸۸)، ساه و میکلسون (۱۹۸۶) مطابقت دارد (۲۸، ۴۱). تأثیر رقابتی مواد آلی با فسفر در خاک توسط چن و همکاران (۲۰۰۸) گزارش شده است (۵). ساتی و



شکل ۸- ترسیم فسفر نگهداشت شده در مقابل غلظت تعادلی آن در ۲ دمای مختلف در خاک شماره ۳، قبل (B) و بعد از حذف ماده آلی (A).

Figure 8. Plot of P retention data versus equilibrium concentration for soil Number 3 at two different temperatures, before (B) and after (A) SOM removal.



شکل ۹- ترسیم مقادیر  $\ln(K_L)$  در مقابل عکس درجه حرارت ( $T^{-1}$ ) در خاک شماره ۳ شماره قبل (B) و بعد از حذف ماده آلی (A).

Figure 9. Plot of  $\ln(K_L)$  values of versus inverse temperature ( $T^{-1}$ ) for soil number 3, before (B) and after (A) SOM removal.



جدول ۶- ضرایب معادله لنگمویر حاصل از برازش داده‌های نگهداشت فسفر در دماهای مختلف، قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی.

**Table 6. Langmuir equation coefficients (b, k) for the fit of P retention data, at different temperature, before (B) and after (A) SOM removal.**

K (L mg <sup>-1</sup> )				b (mg kg <sup>-1</sup> )				شماره خاک
40 °C	30 °C	20 °C	10 °C	40 °C	30 °C	20 °C	10 °C	Soil No
1.99	1.28	0.93	0.61	436.23	422.49	412.44	349.18	1
6.11	3.09	1.84	1.19	709.28	629.99	601.96	551.06	3
8.72	7.05	2.50	1.99	692.65	534.61	516.43	496.81	4
5.60	3.80	1.75	1.26	612.72	529.03	510.27	465.68	میانگین (Mean)
5.18	4.18	1.92	1.37	443.98	436.98	424.34	373.30	1
6.83	4.38	2.07	1.34	732.77	679.92	646.66	567.17	3
13.63	8.26	3.51	2.02	724.24	682.98	605.96	554.71	4
8.54	5.60	2.50	1.57	633.66	599.96	558.98	498.39	میانگین (Mean)

جدول ۷- مقادیر خطای معیار (SE) و ضرایب تبیین (R<sup>2</sup>) برازش غیرخطی معادله لنگمویر به داده‌های نگهداشت فسفر در دماهای مختلف، قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی.

**Table 7. Values of coefficient of determination (R<sup>2</sup>) and standard error of estimate (SE) for the fit of nonlinear Langmuir equation to the P retention data at different temperature, before (B) and after (A) SOM removal.**

R <sup>2</sup>				SE				شماره خاک
40 °C	30 °C	20 °C	10 °C	40 °C	30 °C	20 °C	10 °C	Soil No
0.87	0.89	0.93	0.84	19.91	21.83	20.14	27.98	1
0.91	0.86	0.94	0.93	11.93	19.03	13.98	18.24	3
0.93	0.84	0.79	0.76	18.52	43.23	27.12	28.45	4
0.90	0.86	0.88	0.84	16.78	28.03	20.41	24.89	میانگین (Mean)
0.74	0.75	0.85	0.78	25.37	24.50	21.89	21.10	1
0.88	0.96	0.97	0.71	13.73	11.20	11.85	29.86	3
0.68	0.93	0.87	0.73	23.10	9.50	15.11	27.91	4
0.76	0.88	0.89	0.74	20.73	15.06	16.28	26.29	میانگین (Mean)

تمام R<sup>2</sup> ها در سطح ۰/۰۱ معنی دار بودند.

جدول ۸- پارامترهای ترمودینامیکی نگهداشت فسفر در خاک‌های مورد مطالعه قبل (B) و بعد (A) از حذف ماده آلی.

**Table 8. Thermodynamical parameters of P retention data in the studied soils, before (B) and after (A) SOM removal.**

ΔG <sup>0</sup> (KJmol <sup>-1</sup> )				ΔH <sup>0</sup> (kJmol <sup>-1</sup> )	ΔS <sup>0</sup> (kJmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	شماره خاک Soil No
40 °C	30 °C	20 °C	10 °C			
-39.17	-36.80	-34.81	-32.63	28.47	0.21	1
-42.91	-39.02	-36.47	-34.20	39.84	0.26	3
-43.01	-41.08	-37.22	-35.41	40.29	0.27	4
-41.69	-38.96	-36.16	-34.08	36.20	0.24	میانگین (Mean)
-41.66	-39.79	-36.58	-34.53	35.17	0.24	1
-42.38	-39.90	-36.76	-34.48	41.50	0.27	3
-44.18	-41.50	-38.05	-35.45	48.52	0.29	4
-42.74	-40.39	-37.13	-34.82	41.73	0.26	میانگین (Mean)

### نتیجه گیری کلی

نتایج این پژوهش نشان داد سینتیک واجذب فسفر از معادله الوویچ ساده شده تبعیت می کند. سرعت واجذب فسفر (قبل و بعد از حذف ماده آلی) در مراحل اولیه سریع و سپس با گذشت زمان به تدریج کاهش یافت که نشان می دهد احتمالاً واجذب فسفر با دو سازوکار متفاوت انجام می شود. مقادیر  $\alpha_s$  بعد از حذف ماده آلی کم تر از این مقادیر در حالت قبل از حذف ماده آلی بود که نشان می دهد احتمالاً بعد از حذف ماده آلی، فسفر با انرژی بیشتری جذب ذرات خاک شده و در نتیجه سرعت واجذب فسفر کاهش یافته است. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی در دماهای مختلف نشان دهنده ماهیت خود به خودی

بودن و گرماگیر بودن فرآیند نگهداشت فسفات بود. حذف ماده آلی با استفاده از محلول هیپوکلریت سدیم بر ماهیت گرماگیر بودن فرآیند جذب تأثیری نداشت. ولی مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی را افزایش داد. توصیه می شود ضرایب سرعت واجذب فسفر که به روش های شیمیایی در آزمایشگاه تعیین می شوند با شاخص های گیاهی مقایسه شود. با توجه به افزایش مقادیر نگهداشت فسفر توسط خاک و کاهش سرعت واجذب فسفر بعد از حذف ماده آلی خاک، مصرف مواد آلی و یا حداقل جلوگیری از کاهش آن می تواند سبب افزایش کارایی مصرف فسفر و افزایش سرعت رهاسازی آن به محلول خاک شود.

### منابع

1. Aharoni, C., and Ungarish, M. 1976. Kinetics of activated chemisorptions. Part 1. The non Elovichian part of the isotherm. J. Chem. Soc. Farady Trans. 172: 400-408.
2. Allison, L.E., and Moodie, C. 1965. Carbonates, P 1379-1396. In: C.A. Black (Ed.), Methods of Soil Analysis. Pares, ASA: Madison, WI.
3. Bhatnagar, A., and Minocha, A.K. 2010. Biosorption optimization of nickel removal from water using Punica ganatum peel waste. Colloid surface. 76: 544-548.
4. Brummer, G., Tiller, K.G., Herms, U., and Clayton, P.M. 1983. Adsorption desorption and/or precipitation dissolution processes of zinc in soils. Geoderma. 31: 337-354.
5. Chen, C.R., Condron, L.M., and Xu, Z.H. 2008. Impacts of grassland afforestation with coniferous trees on soil phosphorus dynamics and associated microbial processes: a review. Forest Ecology and Management. 255: 396-409.
6. Chien, S.H., and Clyton, W.R. 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 44: 265-268.
7. Dalal, R.C. 1985. Comparative prediction of yield response and phosphate uptake from soil using cation- anion exchange resins. Soil Science. 139: 227-231.
8. Dordipour, E., and Touhan, M. 2010. The impact of soil organic matter (SOM) removal on availability and release of non-exchangeable potassium (NEK) in loessial soils of Golestan province. J. Water Soil Cons. 17: 85-104. (In Persian)
9. Elkhatib, E.A., and Hern, J.L. 1988. Kinetics of phosphorus desorption from appalachian soils. Soil Sci. 145: 222-229.
10. Elrashidi, M.A., Van Diest, A., and El-Danaty, A.H. 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 Jurinak, J.J. 1976. Kinetics of phosphorus release from a desert soil. Soil Sci. 121: 205-211.
12. Filippo, F., Markus, E., Cherubini, P., Giacomo, S., Wilfried, H., and Evelyne, D. 2008. Comparison of different methods of obtaining a resilient organic matter fraction in Alpine soils. Geoderma. 145: 355-369.
13. Gee, G.W., and Bauder, J.W. 1986. Particle size analysis, P 383-412. In: A. Klute (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 1. 2<sup>nd</sup> ed. ASA, SSSA. Madison, WI. USA.

14. Gerin, P.A., Genet, M.J., Herbillon, A.J., and Delvaux, B. 2003. Surface analysis of soil material by X-ray photoelectron spectroscopy. *Eur. J. Soil Sci.* 54: 589-603.
15. Gupta, V., Suhas, V., and Mohan, D. 2003. Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents. *J. Coll. Int. Sci.* 265: 257-264.
16. Havlin, J.L., and Westfall, D.G. 1985. Potassium release kinetics and plant response in calcareous soils. *Soil. Am. J.* 49: 366-370.
17. Havlin, J.L., Tisdale, S.L., Nelson, W.L., and Beaton, J.D. 2004. *Soil fertility and fertilizers*. 4<sup>th</sup> ed. Macmillan Publishing Company New York, Inc., 750p.
18. Hu, H., He, J., Li, X., and Liu, F. 2001. Effect of several organic acids on phosphate adsorption by variable charge soils of central China. *Environmental International*. 26: 353-358.
19. Ingrid, K., Sander, B., Lars, S., and Bent, 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 hydroxy apatite precipitation in the presence of fulvic, humic and tannic acids. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 52: 941-946.
21. Istok, J.D., and Horward, M.E. 1982. Influence of soil moisture on smectite formation in soils derived from serpentinite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 1106-1108.
22. Kaiser, K., and Guggenberger, G. 2003. Mineral surfaces and soil organic matter. *Europ. J. Soil Sci.* 54: 219-236.
23. Leoppert, R.H., and Suarez, D.L. 1996. *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy Madison, WI.
24. Leytem, A.B., and Westermann, D.T. 2003. Phosphate sorption by pacific northwest calcareous soils. *J. Soil Sci.* 168: 368-375.
25. Maghsodi, M.R. 2012. Evaluation of extracting to determination of available phosphorus corn and critical levels in some calcareous soils of East Azerbaijan Province. M.Sc. thesis, Faculty of Agriculture, University of Tabriz. (In Persian)
26. Mc Dowell, R.W., and Sharpley, A.N. 2003. Phosphorus solubility and release kinetics as a function of soil test P concentration. *Geoderma*. 112: 143-154.
27. Mc Dowell, R.W., and Sharpley, A.N. 2001. Approximating phosphorus release from soils to surface runoff and subsurface drainage. *J. Environ. Qual.* 30: 508-520.
28. Mehadi, A., and Taylor, R. 1988. Phosphate adsorption by two highly-weathered soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 627-632.
29. Mikutta, C., Lang, F., and Kaupenjohann, M. 2006. Kinetics of phosphate sorption to polygalacturonate-coated goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70: 541-549.
30. Mikutta, R., Kleber, M., Kaiser, K., and John, R. 2005. Review: Organic matter removal from soils using hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, and disodium peroxodisulfate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69: 120-135.
31. Milonjic, S.K. 2007. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *J. Serbi. Chem. Soc.* 72: 1363-1367.
32. Murphy, J., and Rilley, H.P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*. 27: 31-36.
33. Nelson, D.W., and Sommers, L.E. 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter, P 539-580. In: Albert Lee (Eds.), *Methods of Soil Analysis: Part 2. Chemical and Microbiological Methods*, 2<sup>nd</sup> ed. Agron, Monogr. 9. ASA and SSSA. Madison, USA.
34. Olsen, S.R., and Khasawneh, F. 1980. Use and limitations of physical-chemical criteria for assessing the status of phosphorus in soils. ASA. Madison, WI.
35. Olsen, S.R., and Sommer, L.E. 1982. Phosphorus, P 403-430. In: A. Klute (Ed.), *Methods of soil Analysis: Chemical and microbiological Properties, Part 2*. 2<sup>nd</sup> Ed. Agron. Monogr. No. 9. ASA and SSSA, Madison WI.
36. Onken, A.B., and Matheson, R.L. 1982. Dissolution rate of EDTA-extractable phosphate from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 276-279.

37. Oustan, Sh. 2004. Phosphorus equilibrium and effectiveness in Soils of Iran. Ph.D. dissertation, Faculty of agriculture, Tehran University. (In Persian)
38. Parsafar, G.A., and Najafi, B. 1995. Chemical Kinetics and Statistical Thermodynamics. IUT Publication. (In Persian)
39. Power, J.F., Grunes, D.L., Reichman, G.A., and Willis, W.O. 1964. Soil temperature effects on phosphorus availability. *Agron. J.* 56: 545-548.
40. Rhoades, J.D. 1996. Salinity. Electrical conductivity and total dissolved solids, P 417-435. In: D.L. Sparks (Ed.), *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods.* (Ed). SSSA. Madison WI.
41. Sah, R.N., and Mikkelsen, D.S. 1986. Effects of temperature and prior flooding on intensity and sorption of phosphorus in soil. 1. Effects on the kinetics of soluble O in soil. *Plant Soil.* 95: 163-171.
42. Samadi, A., and Gillks, R.J. 1999. Phosphorus transformations and their relationships with calcareous soil properties of Southern Western Australia. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 63: 809-815.
43. Satti, P., Mazzarino, M.J., Roselli, L., and Crego, P. 2007. Factors affecting soil P dynamics in temperate volcanic soils of southern Argentina. *Geoderma.* 139: 229-240.
44. Shariatmadari, H., Shirvani, M., and Jafari, A. 2006. Phosphorus release kinetics and availability in calcareous soils of selected arid and semiarid toposequence. *Geoderma.* 132: 261-272.
45. Sharpley, A.N., Ahuja, L.R., and Menzel, R.G. 1981. The release of soil phosphorus to runoff in relation to the kinetics of desorption. *J. Environ. Qual.* 10: 386-391.
46. Sharpley, A.N., and Ahuja, L.R. 1983. A diffusion interpretation of soil phosphorus desorption. *J. Soil Sci.* 135: 322-326.
47. Siregar, A., Kleber, M., Mikutta, R., and John, R. 2004. Sodium hypochlorite oxidation reduces soil organic matter concentrations without affecting inorganic soil constituents. *Eur. J. Soil Sci.* 56: 481-490.
48. Skopp, H. 1986. Analysis of time- dependent chemical processes in soils. *J. Environ. Qual.* 15: 205-213.
49. Sparks, D.L. 1986. Kinetics of reactions in pure and mixed systems, P 83-145. In: D.L. Sparks (Ed.), *Soil Physical Chemistry.* CRC Press, Boca Raton, FL.
50. Staunton, S., and Leprince, F. 1996. Effect of pH and some organic anions on the solubility of soil phosphate: implications for P bioavailability. *Europ. J. Soil Sci.* 47: 231-239.
51. Theng, B.K., 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. *Europ. J. Soil. Soc.* 50: 309-316.
52. Thomas, G.W. 1996. Soil pH and soil acidity, P 475-483. In: D.L. Sparks (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Chemical Methods.* SSSA. Madison, Wisconsin.
53. Varinderpal, S., Dhillon, N.S., and Brar, B.S. 2006. Influence of long-term use of fertilizers and farmyard manure on the adsorption-desorption behaviour and bio-availability of phosphorus in soils. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 75: 67-78.
54. Waqas, M. 2008. Model based phosphorus fertilizer requirements of legumes in calcareous soils. Ph.D. thesis, Institute of Soil and Environmental Sciences, university of agriculture, Faisalabad.
55. Whalen, J.K., and Chang, C. 2002. Phosphorus sorption capacities of calcareous soil receiving cattle manure application for 25 years. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 23: 1011-1026.



## Effect of organic matter removal on kinetics and thermodynamic of phosphorus desorption in some calcareous soils of East Azerbaijan Province

M. Mahdizadeh<sup>1</sup>, \*A. Reyhanitabar<sup>2</sup> and Sh. Oustan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science, University of Tabriz,

<sup>2</sup>Associate Prof., Dept. of Soil Science, University of Tabriz

Received: 11/07/2014; Accepted: 09/04/2015

### Abstract

**Background and objectives:** The phosphorus is second limiting nutrient in soil for crop production after nitrogen. Mobility and availability of phosphorus (P) in soils is affected by phosphorus desorption characteristics. Information about the effect of organic matter on kinetics and thermodynamics of P desorption in calcareous soils of East Azerbaijan province is limited. The objective of this study was to evaluate the effect of organic matter on phosphorus desorption kinetics and thermodynamics parameters. P desorption kinetics and thermodynamic was studied in 4 soil samples (0-30 cm) collected from East Azerbaijan province before and after organic matter removal by NaOCl.

**Materials and Methods:** To study general characteristics, 4 soil composite samples (0-30) were selected so that as much as possible had a wide range of SOM, available P and sand and clay content. Soil samples were air dried, to pass a 2 mm sieve and some physical and chemical properties analysed. Desorption kinetics of P was studied at 100 mg P L<sup>-1</sup> solution as initial concentration with CaCl<sub>2</sub> 0.01 M solution before and after SOM removal. Statistical analysis using SPSS software and fitting nonlinear kinetics equations were performed by using Data fit software.

**Results:** The P desorption kinetics were best described by a simple Elovich equation ( $r^2 \geq 0.94$ ). The mean values of constant " $\ln \alpha_s$ " was 9.69 before organic matter removal and 8.05 was after organic matter. According to the results, P desorption pattern based on the simple Elovich equation revealed that the rate of P desorption was higher in the first 2 hours followed by a slower release rate, which may suggest two different mechanisms are involved. To evaluate temperature effects, desorption thermodynamics of P was studied at various temperatures of 10, 20, 30 and 40 °C. Results suggested that the P desorption, before and after SOM removal, was a spontaneous and endothermic process. The positive values of enthalpy for the retention of P, indicated that the retention process was endothermic. The mean values of  $\Delta G^0$  ranged from -32.12 to -39.3 KJmol<sup>-1</sup> in NaOCl untreated soils, while it ranged from -33.05 to -40.21 KJmol<sup>-1</sup> in NaOCl treated soils when temperature increased from 10 °C to 40 °C.

**Conclusion:** Regarding the rate of P retention by soil and decreasing P desorption after SOM removal, application of organic matter, or at least prevent its loss can increase efficiency and rate of P release to soil solution.

**Keywords:** Enthalpy, Entropy, Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Phosphorus retention, Sodium hypochlorite (NaOCl)

\* Corresponding Authors; Email: areyhani@tabrizu.ac.ir

