

## مقایسه تثبیت فسفر در نانورس‌های آلفانی و غیرآلفانی سازند کرج

محمد علی منجم<sup>\*۱</sup> - احمد حیدری<sup>۲</sup> - غلام باقری مرندي<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۶/۳۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۹/۲۲

### چکیده

نوع مواد مادری به ویژه در مناطق خشک و نیمه خشک در خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک‌ها نقش اساسی بازی می‌کند. سازند کرج متشکل از خاکسترهای آتشفشانی می‌باشد که شکل‌گیری کانی‌های آلفانی و بروز خصوصیات اندیک در آن‌ها به اثبات رسیده است. علیرغم دارا بودن خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مطلوب، مشکل اصلی خاک‌های به وجود آمده بر روی خاکسترهای آتشفشانی تثبیت بیش از حد فسفر در آن‌هاست. این خصوصیت عمدتاً به نوع رس و نانورس‌های موجود در این خاک‌ها نسبت داده می‌شود. نانورس‌ها به طور موثر در جذب و حذف فسفات از محلول‌های دارای غلظت متفاوت نقش دارند. خاک‌های دارای خصوصیات اندیک حاوی کانی‌های رسی آمورف نظیر آلفان هستند. در این تحقیق پنج پروفیل خاک دارای خصوصیات اندیک و ویتریک تشکیل شده بر روی خاکستر آتشفشانی سازند کرج مورد مطالعه قرار گرفتند. میزان نانورس و آلومینیوم قابل استخراج توسط محلول‌های پیروفسفات (Alp)، اگزالات آمونیوم (Alo) و سیلیسیوم قابل استخراج با اگزالات آمونیوم (Sio)، اندازه‌گیری شدند. نتایج بدست آمده از مطالعات SEM در خاک‌های اندیسول حاکی از وجود انواع متفاوتی از نانوذرات آلومینوسیلیکاتی با مورفولوژی نانوبال (آلفان) و نانوتیوب (ایموجلولیت) و نیز کانی‌های اسمکتیتی در بخش نانوذرات رس می‌باشد. نانوذرات جدا شده از خاک‌های غیراندیک بر اساس نتایج SEM از نوع فیلسیلیکات‌ها (احتمالاً مونتموریلونیت) می‌باشند. خاک‌های دارای مقادیر بیشتری Alp و Sio دارای نانورس بیشتر (۲۵/۸ گرم در کیلوگرم) و تثبیت فسفر بالاتری بودند (۵۵٪). مقادیر Sio، با مقدار Al<sub>۲</sub>O<sub>۳</sub> همبستگی مثبت و معنی‌دار (r=۰/۹۷\*\*) نشان داد. نسبت  $\frac{Alp}{Alo}$  در خاک‌های دارای خصوصیات اندیک با افزایش مقدار مواد آلی افزایش یافت (حداقل ۰/۰۲ و حداکثر ۰/۱۱). با افزایش مقدار آلفان میزان تثبیت فسفر فزونی (r=۰/۹۷\*\*) یافت، به طوری که در خاک حاوی بیشترین مقدار آلفان، حداکثر تثبیت فسفر به دست آمد. تثبیت فسفر در خاک‌های مورد مطالعه با (Al<sub>۲</sub>O<sub>۳</sub>; r=۰/۹۹\*\*) و (Al<sub>۲</sub>O<sub>۳</sub> + 1/2Fe<sub>۲</sub>O<sub>۳</sub>; r=۰/۹۳\*\*) همبستگی مثبت و معنی‌دار نشان داد. همچنین با افزایش درصد نانورس میزان تثبیت فسفر افزایش یافت و در خاک دارای نانورس بیشتر، حداکثر تثبیت فسفر بدست آمد. کارایی نانورس آلفانی در حذف فسفات از محلول‌های با غلظت بالا، زیاد است و مقادیر کم آن قابلیت حذف مقادیر زیادی از فسفر را دارا می‌باشد. اندی‌سول‌ها نسبت به انتی‌سول‌ها و اینسپتی‌سول‌های مورد مطالعه، به دلیل داشتن مقادیر زیادی مواد آمورف یا نانورس آلفان بیشترین میزان تثبیت فسفر را نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: آلفان، اندی‌سول، میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۴</sup>، نانورس

### مقدمه

خاک، معمولاً به دو گروه معدنی و آلی تقسیم می‌شود. بخش معدنی فسفر به صورت ترکیب با آهن، آلومینیوم، کلسیم، فلئور و سایر عناصر دیده می‌شود (۵۱). مطالعات نشان می‌دهد فسفات‌های آهن و آلومینیوم، دارای حلالیت بالاتری نسبت به سایر هیدروکسیدهای فلزی فسفوری تشکیل شده در خاک هستند (۴۷). اگرچه قسمت اعظم فسفر موجود در اکوسیستم‌های زمینی در خاک است اما تنها بخش کوچکی از این مقدار (کمتر از ۱٪) در دسترس گیاهان می‌باشد (۲). تثبیت فسفر عبارت است از "خروج فسفر از محلول توسط یکی از اجزای خاک". در این حالت یون‌های فسفات به گونه‌ای در خاک جذب می‌شوند که با تشکیل پیوند با اجزای خاک نامحلول شده و به

فسفر بعد از نیتروژن مهمترین عنصر غذایی محدودکننده تولیدات کشاورزی به شمار می‌رود (۱۷). منابع اصلی فسفر در واقع فسفات‌های کلسیم به سه شکل هیدروکسی آپاتیت، فلئورو آپاتیت و کلروآپاتیت هستند (۲۸). بسته به ماهیت ترکیبات، فسفر موجود در

۱، ۲ و ۳ - به ترتیب دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشیار و استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران  
\* - نویسنده مسئول: (Email: mmonajjem@alumni.ut.ac.ir)

(۱۳). ترکیب آلومینیومی (Al) یا سیلیسیومی (Si) آلوفان به شرایط هوادیدگی و آبشویی در طی زمان تشکیل آن وابسته است. کرات توخالی آلوفان (NANO-BALL) تمایل به تشکیل تجمعات متخلخل در ابعاد نانو (۸ و ۱۵) با خصوصیات فیزیکی مشابه به سیلیس متخلخل مصنوعی دارند. این کانی به دلیل بار متغیر زیاد، دارای توان جذب بالا برای کاتیون‌های دوظرفیتی و همچنین واکنش‌پذیری زیاد با فسفات می‌باشد (۵۴). ساختمان ماکروپوره‌های آلوفان ظرفیت بالایی برای نگه‌داشت آب، تثبیت یون‌ها و تبادل یونی دارد. آلوفان به دلیل وجود یون‌های  $H^+$  و  $OH^-$  بر سطح آن دارای سطح بسیار فعالی است. وجود آلوفان در خاک نقش مهمی در افزایش توانایی‌های متعدد آن ایفا می‌کند (۲۵).

هدف از این تحقیق بررسی قابلیت جدایی‌های نانوذرات آلوفانی و غیرآلوفانی به دست آمده از خاک‌های تشکیل شده بر روی خاکسترهای آتشفشانی (توف سبز کرج) در نگه‌داشت فسفر و عوامل مؤثر بر آن می‌باشد.

### مواد و روش‌ها

پنج پروفیل خاک شامل ۱۵ افق از پنج ارتفاع متفاوت بین ۲۰۰۰ تا ۳۰۰۰ متری از سطح دریا واقع در شیب بین ۱۵ تا بیش از ۷۰ درصد از سازند کرج واقع در شمال شهرستان کرج مورد مطالعه و نمونه‌برداری قرار گرفت. منطقه کرج شامل مجموعه‌های آتشفشانی و آذرآواری اتوسن میانی در گستره البرز مرکزی و ایران مرکزی است. سازند کرج از دیدگاه زمین‌شناسی ساختاری، بخش کوچکی از پهنه البرز مرکزی را شامل می‌شود. این سازند با تشکیل ساختارهای متعدد اصلی و فرعی، مانند ناودیس اصلی ارنگه و ناودیس آسارا فاصله بین کرج تا نزدیکی روستای میدانک در طول بیش از ۶۰ کیلومتر را زیر پوشش دارد. خصوصیات مربوط به موقعیت جغرافیایی، رژیم رطوبتی و حرارتی، پوشش گیاهی و کلاس طبقه‌بندی خاک در جدول (۱) ارائه شده است. درصد رطوبت اشباع ( $SP^1$ )، رطوبت در مکش ۱۵ بار ( $PWP^2$ ) (۴۵) و رطوبت در ظرفیت مزرعه ( $FC^3$ ) (۴۵) توسط غشا و صفحه تحت فشار اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری بافت به روش هیدرومتری و پس از دیسپرس نمودن با دستگاه اولتراسونیک (۷) (۸۰ وات در مدت ۱ دقیقه، معادل ۴۸۰۰ ژول) و کربن آلی از طریق اکسیداسیون تر (۵۵) و ظرفیت تبادل کاتیونی به روش استات سدیم (۴۵) و pH در محلول سدیم فلورید ( $pH_{NaF}$ ) تعیین شد. اندازه‌گیری سطح ویژه به روش اتیلن گلیکول مونواتیل اتر (EGME Retention) در سه تکرار انجام شد (۴۵). اندازه‌گیری آلومینیم ( $Al_0$ ) و سیلیسیوم

سختی در دسترس گیاهان قرار می‌گیرند (۵۰). تثبیت فسفر خصوصیت رایج و فرآیندی مستمر در خاک‌ها است که به تدریج سبب می‌شود یون‌های فسفر از دسترس گیاهان خارج شوند. از میان همه خاک‌ها، اندی‌سولها به دلیل داشتن مقادیر زیادی مواد آمورف یا آلوفان بیشترین میزان تثبیت فسفر را دارند (۲). پس از اندی‌سول‌ها، فرالسول‌های شدیداً هوازده و اکری‌سول‌ها به دلیل حضور مقادیر زیادی اکسیدهای آهن و آلومینیوم و کانی کاتولینیتی شدیداً هوازده، بیشترین ظرفیت تثبیت را نشان داده‌اند (۱۰ و ۳۱). در نهایت خاک‌های آلی (هیستوسول‌ها)، پدزول‌ها و خاک‌هایی با بافت درشت پایین‌ترین ظرفیت تثبیت فسفر را دارند (۵۲). خاک‌های حاصل از خاکستر آتشفشانی نشان‌دهنده دامنه وسیعی از خاک‌های (جوان با هوادیدگی کم مانند انتی‌سول شنی یا گراولی تا خاک‌های با هوادیدگی زیاد و مسن مانند اولتی‌سول و اکسی‌سول) را تشکیل می‌دهند (۳۴). این خاک‌ها حدود ۱۲۴ میلیون هکتار و یا ۸۴/۰ درصد از سطح کره زمین را پوشانده‌اند (۴۹). اشکال متفاوت آلومینیوم در خاک‌های حاصل از خاکستر آتشفشانی عمدتاً به عنوان مسئول اصلی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این خاک‌ها می‌باشند (۱ و ۹). بسیاری از خصوصیات خاک‌های حاصل از خاکستر آتشفشانی از قبیل تثبیت فسفر،  $pH_{NaF}$  و قابلیت نگهداری آب به مقدار آلومینیوم موجود در این خاک‌ها وابسته می‌باشد. اشکال مختلف آلومینیوم در ارزیابی خصوصیات فیزیکوشیمیایی و طبقه‌بندی خاک مورد استفاده قرار می‌گیرند (۳۸). تثبیت فسفر در خاک به عنوان معیاری برای خصوصیات اندیک خاک به کار می‌رود (۴۴). اندی‌سول‌ها و دیگر خاک‌های شامل مقادیر فراوان آلوفان و کانی‌های بی‌شکل توانایی تثبیت فسفر را دارند (۱۶). توانایی بالا در تثبیت فسفر توسط این خاک‌ها به حضور نانورس‌های (آلوفان، ایموگولیت و فریهیدریت) موجود در این خاک‌ها نسبت داده می‌شود (۷). اگرچه آلوفان و ایموگولیت به عنوان مواد اصلی تثبیت فسفر در خاک‌های اندی‌سول در نظر گرفته شده‌اند، ولی فاکتورهای مؤثر در تثبیت فسفر هنوز به خوبی شناخته نشده‌اند (۱). بسته به جزء غالب آلومینیوم دونوع خاک اندی‌سول آلوفانیک (Al) در ترکیب با آلوفان یا ایموگولیت) و غیرآلوفانیک (Al) کمپلکس شده با هوموس) قابل شناسایی می‌باشد (۱ و ۳۲). نانوگوییچه آلوفان آلومینوسیلیکاتی با فرمول شیمیایی  $(1-2 SiO_2Al_2O_3 \cdot 5-6H_2O)$  می‌باشد که دارای ساختار کروی توخالی  $3/5$  تا  $5$  نانومتری و منافذی به اندازه  $0/3$  تا  $0/5$  نانومتر در سطح خود می‌باشند (۱۸). دیواره‌های این کره توخالی دارای دولایه، سیلیس در داخل و آلومینیوم در خارج می‌باشد که گروه‌های هیدروکسیل و مولکول‌های آب روی سطح آن‌ها قرار می‌گیرند. مطالعات نشان می‌دهد که سطوح آلوفان به دلیل قابلیت تبادل یونی، توانایی بالایی در جذب آلاینده‌های یونی یا قطبی دارند (۲۲). ایموگولیت نانولوله آلومینوسیلیکات تک دیواره  $Al_2SiO_7H_4$  با قطر ۲-۳ نانومتر و طول چند هزار میکرونی می‌باشد

1- Saturation percentage

2- Permanent wilting point

3- Field Capacity

(۲) content, %] = 36.25  
 یا بیشتر باشد، که تمامی این شرایط در پروفیل‌های ۳، ۴ و ۵ وجود داشت (جدول ۲) (۴۴).

میانگین بارش سالانه در منطقه، برای ارتفاع ۲۰۰۰ متری ۳۸۱ میلی‌متر و برای ارتفاع ۳۰۰۰ متری ۵۸۶/۵ میلی‌متر محاسبه شد. این نتایج نشان دهنده آن است که هر دو منطقه دارای شرایط رژیم رطوبتی زیریک می‌باشند و اما پروفیل‌های واقع شده در ارتفاع ۳۰۰۰ متری شرایط زیریک مرطوب‌تری را نشان می‌دهند. برای تعیین رژیم حرارتی خاک می‌توان از میانگین درجه حرارت هوا استفاده کرد. براساس مدل نیوهال ۲۰۰۲، در ایران برای برآورد میانگین دمای سالانه خاک در عمق ۵۰ سانتی‌متری ۲/۵ درجه سانتی‌گراد به دمای سالانه هوا افزوده می‌شود. بنابراین میانگین دمای سالانه خاک برای ارتفاع ۲۰۰۰ متری ۱۲/۷ درجه سانتی‌گراد و برای ارتفاع ۳۰۰۰ متری ۷/۹ درجه سانتی‌گراد محاسبه شد. با توجه به اعداد بدست آمده، طبق کلید رده‌بندی خاک (۴۴) رژیم حرارتی، برای پروفیل‌های حفر شده در ارتفاع ۲۰۰۰ متری مزیک و برای پروفیل‌هایی که در ارتفاع ۳۰۰۰ متری قرار دارند، با توجه به بالا بودن دما در بخشی از سال (میانگین دمای سه ماهه تابستان ۱۵/۷) و رشد گیاهان در دامنه کوه، رژیم حرارتی خاک فریجید تعیین شد.

جدول (۲) برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. دامنه تغییرات کربن آلی در خاک‌های مورد مطالعه از ۰/۸۹ تا ۳/۱۶ درصد متغیر بود (جدول ۲). به طور کلی تغییرات کربن آلی در خاک تحت تأثیر عواملی نظیر اقلیم (دما و بارندگی)، وضعیت زهکشی و تشکیل کمپلکس‌های آهن و آلومینیوم می‌باشد. از نسبت رطوبت در مکش ۱۵۰۰ کیلوپاسکال به درصد رس، به عنوان یکی از معیارها برای تعیین کلاس کانی‌شناسی در خاک‌های اندی‌سول استفاده می‌شود (۴۴). چنانچه مقدار بدست آمده برای این نسبت بیشتر از ۰/۶ باشد و pH سوسپانسیون خاک در محلول ۱ نرمال فلوئورید سدیم پس از گذشت دو دقیقه بیش از ۸/۴ باشد، کلاس کانی‌شناسی خاک Isotic در نظر گرفته می‌شود. همان‌طور که در جدول (۲) دیده می‌شود، این نسبت (PWP/Clay) برای خاک‌های مورد مطالعه دامنه‌ای بین ۰/۴۱ تا ۱/۱۵ دارد. کمترین مقدار در افق سوم پروفیل پنج و بیشترین مقدار نیز در افق سطحی پروفیل چهار (اندی‌سول) بدست آمد. حضور کانی‌های آمورف به دلیل داشتن ابعاد نانو و به تبع آن، سطح ویژه زیاد و مواد متخلخل سبب افزایش مقدار رطوبت جذب شده و در نهایت افزایش نسبت رطوبت به مقدار رس شده و منجر به قرار گرفتن کانی‌شناسی این خاک‌ها در کلاس ایزوتیک (Isotic) شده است. نسبت ظرفیت تبادل کاتیونی به مقدار رس در خاک‌های مورد مطالعه دارای دامنه‌ای بین ۰/۴۷ تا ۲/۲۶ می‌باشد (جدول ۲).

(SiO) قابل استخراج با اگزالات آمونیوم توسط روش بلک مور و همکاران (۶) و اندازه‌گیری آلومینیم (Al<sub>p</sub>) با استفاده از روش باسکمپ (۵) انجام شد. درصد آلومینیم خاک از رابطه ارائه شده توسط بلک‌مور و همکاران (۶) برآورد شد. به منظور اندازه‌گیری درصد تثبیت فسفر، مقدار پنج گرم نمونه هواخشک را درون لوله سانتریفیوژ ریخته و ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰۰ پی‌پی‌ام فسفر به آن اضافه شد. سوسپانسیون بدست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد تکان داده شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ و محلول زلال رویی آن جمع‌آوری شد. محلول بدست آمده توسط محلول نیتریک وانادومولیدات به نسبت ۱ به ۲۰ عصاره نیتریک وانادومولیدات رقیق و پس از گذشت ۳۰ دقیقه توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۶۶ نانومتر، غلظت فسفر در هر نمونه اندازه‌گیری شد (۶). درصد تثبیت فسفر از رابطه

$$1000 / (\text{غلظت در عصاره} - 1000) \times 100 = \text{درصد تثبیت فسفر محاسبه شد. جداسازی رس با روش ترسیب پس از حذف مواد آلی، املاح محلول، آهنک و اکسیدهای آهن از نمونه‌ها، انجام شد و نانوذرات آلفانی بر اساس روش اصلاح شده لی و هو (۲۳) (۱۱ بار سانتریفیوژ با سرعت ۱۵۰۰۰ دور در دقیقه و جمع‌آوری ذرات معلق باقیمانده) جداسازی شد. پس از انجام مراحل جداسازی نانوذرات از رس خالص، سوسپانسیون حاصل از سانتریفیوژ جمع‌آوری و پس از ته‌نشین کردن ذرات معلق در سوسپانسیون توسط اضافه کردن الکل، آب اضافی نمونه‌ها خارج و نمونه‌ها به صورت پودر آماده مطالعه در دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و سایر آزمایش‌ها شد. درصد آلفان در خاک‌های مورد مطالعه با استفاده از فرمول ارائه شده توسط میزوتا و ونریویچ (۳۰) محاسبه شد.$$

$$\text{Allophone (\%)} = 100 \times \text{SiO} / [23.4 - (1.5(\text{Al}_o - \text{Al}_p) / \text{Si}_o)] \quad (۱)$$

## نتایج و بحث

خصوصیات مورفولوژیکی، رژیم‌های رطوبتی و حرارتی و کلاس رده‌بندی خاک‌های مورد مطالعه در جدول (۱) ارائه شده است. پروفیل‌های یک و دو به ترتیب دارای رده‌بندی انتی‌سول و اینسپتی-سول می‌باشند درحالی‌که پروفیل‌های سه، چهار و پنج در رده اندی-سول‌ها قرار می‌گیرند. خاک‌هایی دارای شرایط اندیک می‌باشند که در بخش ذرات کمتر از دو میلی‌متر دارای شرایط زیر باشند: دارای کمتر از ۲۵ درصد کربن آلی بوده و همه شرایط زیر را داشته باشد: بیشتر از ۳۰ درصد ذرات کوچکتر از دو میلی‌متر خاک دارای قطری بین ۰/۰۲ تا ۲ میلی‌متر باشند؛ حداقل ۲۵ درصد فسفر را تثبیت کنند؛ مقدار آلومینیوم بعلاوه نصف آهن (استخراج شده با اگزالات آمونیوم) ۰/۴ درصد یا بیشتر باشد؛ مقدار شیشه آتشفشانی ۵ درصد یا بیشتر باشد و در نهایت

$$[(\text{Al} + \frac{1}{2} \text{Fe content, \%}) \times (15.625)] + [\text{volcanic glass}]$$

جدول ۱- خصوصیات مورفولوژیکی، رژیم‌های رطوبتی و حرارتی، طبقه‌بندی و موقعیت جغرافیایی خاک‌های مورد مطالعه

Table 1- Morphological properties, soil moisture and temperature regimes, classification and geographical position of the studied soils

پروفیل	کلاس طبقه‌بندی خاک	پوشش گیاهی	رژیم رطوبتی	رژیم حرارتی	ارتفاع	عرض جغرافیایی	طول جغرافیایی	شیب %
Pedons	Classification	Vegetation	Soil moisture and temperature regimes		Altitude	Latitude	Longitude	Slop
1	Loamy-skeletal mixed, superactive, mesic, Typic Xerorthents	گون، کنگر، گراس و چتریان <i>Astragalus, Crisium vulgare, Cannabis, Apiaceae</i>	Mesic	Xeric	2000	35.54.250	51.07.300	20-30
2	Loamy-skeletal, superactive, mesic, Typic Haploxerepts				2050	35.54.410	51.07.512	15-25
3	Ashy, mixed, superactive, frigid, Typic Haploxerands				2900	35.54.120	51.11.722	>70
4	Ashy-skeletal, superactive, frigid, isotic, Typic Haploxerands	گون، کنگر، گراس، آویشن <i>Astragalus, Crisium vulgare, Cannabis, Thymus vulgaris</i>	Frigid	Wet-Xeric	2920	35.53.951	51.11.781	>40
5	Ashy-skeletal, mixed, superactive, frigid, Typic Haploxerands				2860	35.54.376	51.10.436	>60

قابل استخراج با اگزالات آمونیوم ( $r=0/56^*$ )، آلومینیوم آمورف ( $r=0/49^*$ )، رس ( $r=0/67^{**}$ ) و مواد آلی ( $r=0/74^{***}$ ) اشاره کرد، که این همبستگی مثبت و معنی‌دار رطوبت ذخیره شده در مکش ۱۵۰۰ کیلوپاسکال را در کانی‌های آمورف نشان می‌دهد. وجود کانی‌های آمورف با سطح ویژه زیاد، سبب افزایش مقدار رطوبت نگهداری شده در مکش ۱۵۰۰ کیلوپاسکال می‌شود (۳۴ و ۴۳). افزایش مقدار رطوبت در مکش ۱۵۰۰ کیلوپاسکال را می‌توان به دو عامل دیگر هم نسبت داد. (۱) مقدار زیاد رس و مواد آلی (۲) قابلیت هوادهی سرب مواد مادری به دلیل وجود شیشه آتشفشانی و کانی-های کم‌ثبات که منجر به تشکیل کانی‌های آمورف و افزایش مقدار رطوبت در مکش ۱۵۰۰ کیلوپاسکال شده است. همان‌طور که در جدول (۴) دیده می‌شود همبستگی مثبت و معنی‌داری بین آلومینیوم قابل استخراج توسط اگزالات آمونیوم با سیلیسیوم قابل استخراج با اگزالات آمونیوم ( $r=0/97^{**}$ )، واکنش خاک در محلول فلورید سدیم ( $r=0/82^{**}$ ) وجود دارد که این نتایج با نتایج آرنالدز (۴) مطابقت دارد. وجود همبستگی مثبت و معنی‌دار بین سیلیسیوم قابل استخراج توسط اگزالات آمونیوم با آلومینیوم قابل استخراج توسط پیروفسفات و آلومینیوم قابل استخراج توسط اگزالات آمونیوم نشان می‌دهد که با افزایش سیلیسیوم قابل استخراج توسط اگزالات آمونیوم، آلومینیوم آمورف (Alp-Alo) نیز افزایش یافته است که نشان‌دهنده حضور کانی‌های بی‌شکل در خاک می‌باشد (۳۵).

در خاک‌های حاصل از خاکستر آتشفشانی با افزایش هوادهی و

در این خاک‌ها علاوه بر وجود کانی‌های اسمکتیتی و ورمی‌کولایتی در بخش رس، وجود مواد آلی، مقادیری کانی‌های بی-شکل نظیر آلفان، و کانی‌های کلرایتی و هیدروکسی اینترلایر ورمی-کولایت سبب افزایش مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی شده است و از طرف دیگر عدم دیسپرس کامل خاک‌های حاصل از خاکستر آتشفشانی باعث کاهش مقدار رس به دست آمده شده و در نتیجه این نسبت برای این خاک‌ها بسیار بالا می‌باشد.

دامنه تغییرات سطح ویژه در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۳۶/۷ تا ۹۴/۴ مترمربع بر گرم می‌باشد (جدول ۲). سطح ویژه بالا در خاک-های اندی‌سول بسیاری از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی از قبیل نگهداری و حرکت آب، ظرفیت تبادل کاتیونی، جذب آفت‌کش‌ها و بسیاری فرایندهای بیولوژیکی دیگر را تحت تأثیر قرار می‌دهد (۴۵). ذرات معدنی کوچکتر خاک دارای مقادیر سطح ویژه بزرگتری می‌باشند. در واقع مقادیر اندکی از رس با سطح ویژه زیاد قادر است مقدار کل سطح ویژه را در مخلوطی از ذرات خاک به شدت افزایش دهد (۴۰). جدول (۳) مقادیر ضریب همبستگی پیرسون بین خصوصیات خاک‌های انتی‌سول، اینسپتی‌سول و اندی‌سول را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، همبستگی مثبت و معنی‌دار بین مقدار تثبیت فسفر با سیلیسیوم قابل استخراج با اگزالات آمونیوم ( $r=0/96^{**}$ ) و نیز درصد آلومینیوم آمورف ( $r=0/97^{**}$ ) (Alp-Alo) وجود داشت. همچنین در این خاک‌ها می‌توان به همبستگی مثبت و معنی‌دار رطوبت ذخیره شده در مکش ۱۵۰۰ کیلوپاسکال با آلومینیوم

آرایش دامنه کوتاه، و هم‌چنین آلومینیوم موجود در آلفان و ایموگولیت وابسته است. میزوتا و وان ریوویج (۳۰) نیز به نتایج مشابهی دست یافتند. به طور کلی می‌توان گفت میزان آلومینیوم قابل استخراج با اگزالات آمونیوم در خاک‌های اندی‌سول (پروفیل‌های ۳، ۴، ۵) بیشتر از خاک‌های انتی‌سول (پروفیل ۱) و اینسیتی‌سول (پروفیل ۲) بود، که می‌توان دلیل آن را هوادیدگی کمتر خاک‌های انتی‌سول و اینسیتی‌سول و نسبت به اندی‌سول‌ها ذکر کرد (۴۴).

تکامل خاک میزان آلومینیوم قابل استخراج با اگزالات افزایش می‌یابد (۴۴). در اندی‌سول‌های مطالعه شده (پروفیل ۳، ۴، ۵) مقدار آلومینیوم قابل استخراج با اگزالات آمونیوم با افزایش عمق خاک، در تمامی خاک‌های مورد مطالعه، بیش از افق‌های سطحی بدست آمد. احتمالاً دلیل این امر را می‌توان اینگونه ذکر کرد که با افزایش عمق خاک و به دنبال آن افزایش مقادیر رس، مقدار آلومینیوم قابل استخراج توسط اگزالات بیشتر به اکسی‌هیدروکسیدها و هیدروکسیدهای آلومینیوم با

جدول ۲- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و خصوصیات مشخصه خاک‌های اندی‌سول

Table 2- Physico-chemical and diagnostic properties of andisols

Pedon number افق Horizon	ضخامت Thickness (cm)	CEC/Clay	CEC (Cmol/kg)	PWP/Clay	PWP	FC	SP	OM	SSA (m <sup>2</sup> /g)	pH NaF	کانی‌شناسی Mineralogy	تیتیم فسفر P retentia (%)	نافت خاک Soil Texture			Al+1/2 Fe (%)
													شن Sand	سیلت Silt	رس clay	
Loamy skeletal mixed, superactive, mesic, Typic Xerothents																
پروفیل ۱																
A <sub>1</sub>	0 - 30	0.77	15.59	0.55	11.11	20.24	30.33	1.18	36.71	9.3	-	14	20.16	32	47.84	0.49
A <sub>2</sub>	30 - 50	0.80	22.45	0.46	12.96	22.46	31.52	1.13	55.94	9.6	-	14	28.16	26	45.84	0.47
Loamy skeletal, superactive, mesic, Typic Haploxerepts																
پروفیل ۲																
A <sub>1</sub>	0 - 5	1.30	18.42	0.64	9.08	21.08	35.21	0.99	57.69	9.3	-	15	14.16	20	65.84	0.45
A <sub>2</sub>	5 - 14	1.24	17.62	0.55	7.85	18.35	33.40	1.97	59.44	9.5	-	15	14.16	22	63.84	0.46
Bw	14 - 25	1.08	15.29	0.61	8.58	15.89	24.53	0.49	48.95	9.7	-	19	14.16	18	67.84	0.52
C	25 - 80	2.26	18.42	0.90	7.36	16.16	28.49	0.39	62.94	9.6	-	15	8.16	18	73.84	0.40
Ashy, mixed, superactive, frigid, Typic Haploxerands																
پروفیل ۳																
A	0 - 18	0.65	20.90	0.90	28.81	36.57	56.16	3.16	52.45	9.7	ورمی‌کولیت	35	32.16	40.00	27.84	0.77
Bw <sub>1</sub>	18 - 30	0.57	20.56	0.57	20.56	36.13	51.92	2.27	43.71	9.8	Vermiculite	40	25.8	18.1	56.1	0.86
											+ اسمکتیت					
Bw <sub>2</sub>	30 - 50	0.50	20.23	0.46	18.55	33.24	51.60	1.68	76.92	9.8	<Smectite	43	29.6	29.7	40.6	0.86
											Illite ایلیت					
Ashy-skeletal, superactive, frigid, isotic, Typic Haploxerands																
پروفیل ۴																
A	0 - 23	1.65	23.32	1.15	16.25	28.10	40.73	1.92	78.67	10.3	ورمی‌کولیت	55	65.8	22	14.1	1.44
Bw <sub>1</sub>	23 - 43	1.46	23.58	1.01	16.37	29.02	44.47	0.99	85.66	10.4	vermiculite	54	61.8	22	16.1	1.36
											Illite ایلیت <					
Bw <sub>2</sub>	43 - 67	1.08	23.84	0.65	14.44	27.66	38.44	0.89	94.41	10.2	< اسمکتیت	55	51.8	26	22.1	1.49
											Smectite					
Ashy-skeletal, mixed, superactive, frigid, Typic Haploxerands																
پروفیل ۵																
A	0 - 6	0.77	18.58	0.59	14.24	28.84	41.04	2.17	69.93	9.7	اسمکتیت	26	29.8	46	24.1	0.84
Bw <sub>1</sub>	6 - 12	0.51	16.67	0.48	15.77	28.12	42.22	2.12	29.72	9.5	+Smectite	30	24.3	42.8	52.8	1.1
											ورمی‌کولیت					
Bw <sub>2</sub>	12 - 80	0/47	19.07	0.41	16.48	28.94	41.20	1.97	62.94	9.5	Vermiculite	32	22	37.8	40.1	1.11
											< ایلایت					
											HIS < Illite					

Clay: درصد رس؛ CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی؛ OM: درصد مواد آلی؛ SSA: سطح ویژه بر حسب مترمربع بر گرم خاک؛ FC, SP, PWP: به ترتیب رطوبت در مکش ۱۵۰۰ کیلوپاسکال، اشباع و ظرفیت زراعی؛ pH<sub>NaF</sub>: واکنش سوسپانسون خاک در محلول ۱ نرمال فلوئورید سدیم)

نیز مربوط به پروفیل ۲ (مقدار کم ماده آلی) می‌باشد. تغییرات آلومینیوم قابل استخراج با پیروفسفات تابع دو عامل مهم واکنش خاک و میزان مواد آلی می‌باشد. با افزایش مقدار مواد آلی و همچنین

مقدار آلومینیوم قابل استخراج توسط پیروفسفات، مقدار آلومینیوم کمپلکس شده با مواد آلی را نشان می‌دهد (۲۷). بیشترین مقدار مربوط به افق سطحی پروفیل ۳ (مواد آلی زیاد) و کمترین مقدار آن

آلومینیوم آزاد شده از هوادهی سریع، بسیار محدود است. تلفیق این تحرک کم و پایداری زیاد موجب تجمع مواد آلی در خاک شده است (۴۶).

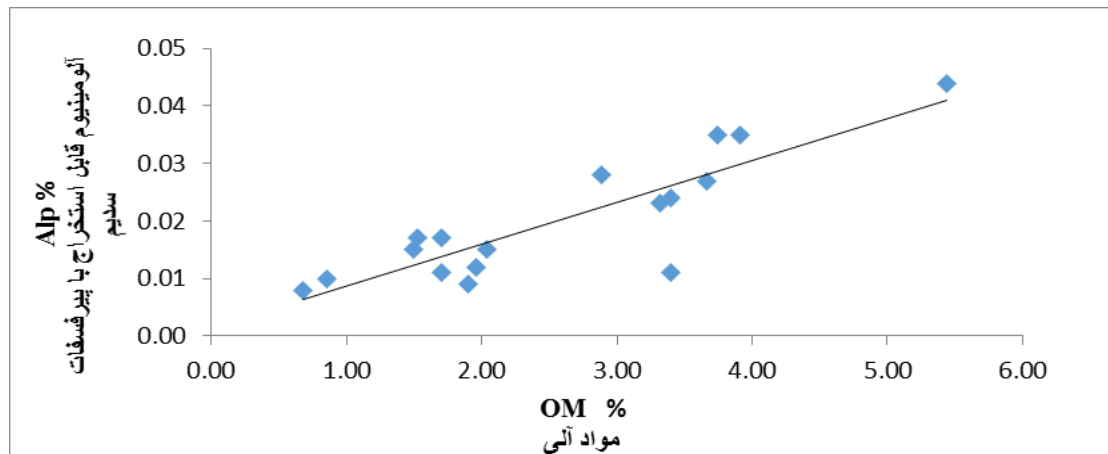
کاهش واکنش خاک، مقدار آلومینیوم قابل استخراج افزایش می‌یابد. در واقع یون‌های آلومینیوم با تشکیل کمپلکس پایدار با مواد آلی خاک (هوموس) مانع تجزیه و تخریب قسمت‌های آلی کمپلکس شده می‌شود. از طرفی تحرک این کمپلکس‌ها در نتیجه وجود مقادیر کافی

جدول ۳- مقادیر ضریب همبستگی پیرسون بین خصوصیات خاک در خاک‌های انتی سول، اینسپتی سول و اندی سول

Table 3- Pearson s correlation coefficient of soil properties in Entisol ,Inseptisol and Andisol

Clay	pHNaF	CEC	OM	SSA	PWP	Alo	Alp	Alp/Alo	Alo -Alp	Sio	Alo /Sio	Al+1/2Fe	Pret	Allo	
Clay	1														
pHNaF	-0.09 <sup>ns</sup>	1													
CEC	0.10 <sup>ns</sup>	0.754 <sup>**</sup>	1												
OM	0.57 <sup>*</sup>	-0.16 <sup>ns</sup>	-0.03 <sup>ns</sup>	1											
SSA	-0.19 <sup>ns</sup>	0.791 <sup>**</sup>	0.720 <sup>**</sup>	-0.27 <sup>ns</sup>	1										
PWP	0.67 <sup>**</sup>	0.29 <sup>ns</sup>	0.39 <sup>ns</sup>	0.74 <sup>**</sup>	0.04 <sup>ns</sup>	1									
Alo	0.25 <sup>ns</sup>	0.82 <sup>**</sup>	0.60 <sup>*</sup>	0.18 <sup>ns</sup>	0.62 <sup>**</sup>	0.56 <sup>*</sup>	1								
Alp	0.58 <sup>*</sup>	0.16 <sup>ns</sup>	0.04 <sup>ns</sup>	0.75 <sup>**</sup>	-0.08 <sup>ns</sup>	0.78 <sup>**</sup>	0.46 <sup>ns</sup>	1							
Alp/Alo	0.53 <sup>*</sup>	-0.37 <sup>ns</sup>	-0.27 <sup>ns</sup>	0.76 <sup>**</sup>	-0.45 <sup>ns</sup>	0.54 <sup>*</sup>	-0.14 <sup>ns</sup>	0.75 <sup>**</sup>	1						
Alo -Alp	0.13 <sup>ns</sup>	0.83 <sup>**</sup>	0.64 <sup>**</sup>	0.13 <sup>ns</sup>	0.65 <sup>**</sup>	0.49 <sup>*</sup>	0.98 <sup>**</sup>	0.36 <sup>ns</sup>	-0.23 <sup>ns</sup>	1					
Sio	0.17 <sup>ns</sup>	0.83 <sup>**</sup>	0.58 <sup>*</sup>	0.08 <sup>ns</sup>	0.63 <sup>**</sup>	0.43 <sup>ns</sup>	0.97 <sup>**</sup>	0.36 <sup>ns</sup>	-0.21 <sup>ns</sup>	0.97 <sup>**</sup>	1				
Alo.Sio	-0.04 <sup>ns</sup>	-0.13 <sup>ns</sup>	-0.04 <sup>ns</sup>	0.39 <sup>ns</sup>	-0.06 <sup>ns</sup>	0.28 <sup>ns</sup>	-0.07 <sup>ns</sup>	0.16 <sup>ns</sup>	0.20 <sup>ns</sup>	-0.08 <sup>ns</sup>	-0.24 <sup>ns</sup>	1			
Al+1/2Fe	0.16 <sup>ns</sup>	0.79 <sup>**</sup>	0.59 <sup>*</sup>	0.13 <sup>ns</sup>	0.63 <sup>**</sup>	0.42 <sup>ns</sup>	0.93 <sup>**</sup>	0.34 <sup>ns</sup>	-0.20 <sup>ns</sup>	0.95 <sup>**</sup>	0.94 <sup>**</sup>	-0.06 <sup>ns</sup>	1		
Pret	0.24 <sup>ns</sup>	0.86 <sup>**</sup>	0.65 <sup>**</sup>	0.17 <sup>ns</sup>	0.66 <sup>**</sup>	0.57 <sup>*</sup>	0.99 <sup>**</sup>	0.45 <sup>ns</sup>	-0.15 <sup>ns</sup>	0.97 <sup>**</sup>	0.96 <sup>**</sup>	-0.10 <sup>ns</sup>	0.92 <sup>**</sup>	1	
Allo	0.10 <sup>ns</sup>	0.85 <sup>**</sup>	0.66 <sup>**</sup>	0.08 <sup>ns</sup>	0.70 <sup>**</sup>	0.45 <sup>ns</sup>	0.97 <sup>**</sup>	0.32 <sup>ns</sup>	-0.26 <sup>ns</sup>	0.99 <sup>**</sup>	0.97 <sup>**</sup>	-0.15 <sup>ns</sup>	0.93 <sup>**</sup>	0.97 <sup>**</sup>	1

Clay: درصد رس؛ pHNaF: واکنش خاک در محلول فلورید سدیم؛ CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی؛ OM: درصد مواد آلی؛ SSA: سطح ویژه بر حسب مترمربع بر گرم خاک؛ PWP: رطوبت در مکش ۱۵۰۰ کیلوپاسکال؛ Alo: آلومینیوم قابل استخراج با اگزالات آمونیوم؛ Alp: آلومینیوم قابل استخراج با پیروفسفات سدیم؛ Sio: سیلیسیوم قابل استخراج با اگزالات آمونیوم؛ Alo+ 1/2 Feo: آلومینیوم قابل استخراج با اگزالات بعلاوه نصف آهن قابل استخراج با اگزالات آمونیوم، P ret: درصد تثبیت فسفر؛ Allo: درصد آلوپان. ns و \*، \*\* به ترتیب معنی‌داری در سطح یک و پنج درصد و عدم معنی‌داری



شکل ۱- همبستگی (r: ۰/۷۵\*\*) بین مقدار مواد آلی (OM) با آلومینیوم قابل استخراج با پیروفسفات سدیم (Alp) در خاک‌های مورد مطالعه (۱) و (۳۲)

Figure 1- Correlation (r : 0.75\*\*) between soil organic matter and sodium pyrophosphate extractable Al in studied soils

- 1- Cation Exchange Capacity
- 2- Organic Matter
- 3- Specific Surface Area
- 4- Permanent Wilting Point

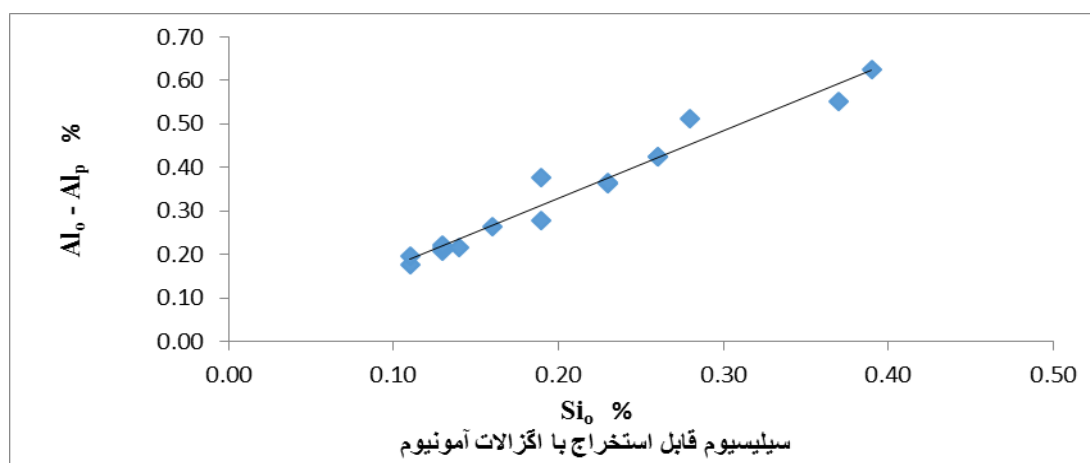
۵) با افزایش از سطح به عمق افزایش می‌یابد، اما در خاک انتی‌سول (پروفیل ۱) روند معکوس دیده می‌شود. مقدار سیلیسیوم قابل استخراج با اگزالات آمونیوم همبستگی مثبت و معنی‌داری ( $r = 0.97^{**}$ ) با مقدار آلومینیوم قابل استخراج با اگزالات آمونیوم دارد. نانژیو و همکاران (۳۱) نیز نشان دادند با افزایش مقادیر آلومینیوم قابل استخراج توسط اگزالات آمونیوم، مقدار Si استخراج شده با اگزالات آمونیوم به صورت معنی‌داری افزایش پیدا می‌کند. پارفیت و همکاران (۳۷) نشان دادند که اگر نسبت  $(Al_o - Al_p) / Si_o$  نزدیک به دو باشد نشان دهنده حضور آلفان در خاک است که این نسبت در خاک‌های مورد مطالعه دارای دامنه‌ای بین ۱/۴۶ تا ۱/۹۸ درصد می‌باشد. همان طور که در شکل (۲) دیده می‌شود، با افزایش مقدار سیلیسیوم قابل استخراج با اگزالات آمونیوم مقدار  $(Al_o - Al_p)$  افزایش یافت. گارسباردوجا و همکاران (۱۴) گزارش دادند، با افزایش مقدار  $(Al_o - Al_p)$  مقدار  $Si_o$  افزایش می‌یابد.

تثبیت فسفر به شدت تحت تأثیر ترکیب شیمیایی مواد، خصوصیات بلورشناسی و pH می‌باشد. از خصوصیات فیزیکی مؤثر در تثبیت فسفر می‌توان به شکل، اندازه و تخلخل ذرات اشاره نمود که همگی این‌ها بر سطح ویژه ذره تأثیر می‌گذارند (۳۱). اندی‌سول‌ها و دیگر خاک‌های شامل مقادیر فراوان آلفان و دیگر کانی‌های بی‌شکل توانایی تثبیت فسفر را دارند (۱۶). آلفان و ایموگولیت به عنوان مواد اصلی تثبیت فسفر در خاک‌های اندی‌سول در نظر گرفته شده‌اند (۱) و (۳۲). بیشترین مقدار تثبیت فسفر مربوط به خاک‌های اندی‌سول (پروفیل ۴) و کمترین مقدار مربوط به خاک انتی‌سول (پروفیل ۱) می‌باشد.

با توجه به اینکه واکنش خاک در اکثر خاک‌ها تفاوت محسوسی ندارد، مهمترین عامل در تغییرات مقدار آلومینیوم قابل استخراج با پیروفسفات، تغییر میزان مواد آلی می‌باشد. میزان آلومینیوم قابل استخراج با پیروفسفات موجود در خاک‌های مورد مطالعه با افزایش عمق و کاهش مقدار مواد آلی، کاهش می‌یابد به طوری که در تمامی پروفیل‌ها، افق‌های سطحی دارای بیشترین مقدار آلومینیوم می‌باشند (شکل ۱).

شوجی و همکاران (۴۳) گزارش دادند که در صورت عدم وجود افق مدفون در عمق پروفیل میزان آلومینیوم قابل استخراج با پیروفسفات با افزایش عمق، افزایش می‌یابد. تفاوت بین مقدار آلومینیوم قابل استخراج با پیروفسفات و اگزالات آمونیوم، مقدار بدست آمده، به عنوان آلومینیوم موجود در آلفان یا ایموگولیت در نظر گرفته می‌شود. نسبت کربن به آلومینیوم قابل استخراج با پیروفسفات شدیداً به درجه هوموسی شدن و شیمی مواد آلی خاک وابسته است که از آن می‌توان درجه اشباع هوموس از Al را بدست آورد. مقادیر کم این نسبت می‌تواند ناشی از شرایط نامناسب زهکشی و همچنین مقدار کم مواد آلی تجزیه شده در نتیجه شرایط آب و هوایی سرد منطقه باشد. مقدار این نسبت برای خاک‌های اندوسول در ژاپن بین ۲۰-۱۰ گزارش شده است (۴۳ و ۴۸).

مقدار سیلیسیوم قابل استخراج با اگزالات آمونیوم در واقع مقدار سیلیسیوم موجود در ترکیب سیلیکات‌های آمورف (آلفان و ایموگولیت) را نشان می‌دهد (۲۶). بیشترین مقدار Si در افق  $Bw_2$  پروفیل ۴ (اندی‌سول) و کمترین مقدار این عنصر در افق انتهایی پروفیل ۱ و ۲ (انتی‌سول و اینسپتی‌سول) بدست آمد. مقدار سیلیسیوم موجود در خاک‌های اندی‌سول و اینسپتی‌سول (پروفیل‌های ۲، ۳، ۴ و



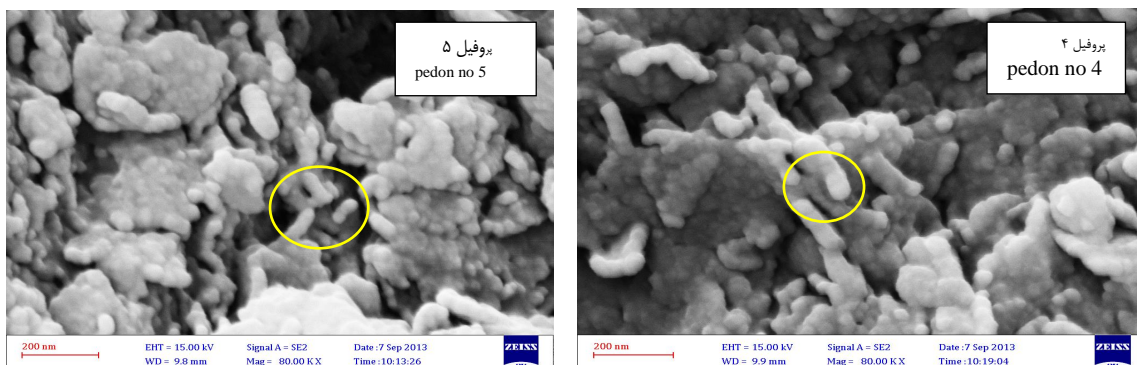
شکل ۲- همبستگی ( $r: 0.97^{**}$ ) بین سیلیسیوم قابل استخراج با اگزالات آمونیوم و  $(Al_o - Al_p)$  در خاک‌های مورد مطالعه (۱ و ۳۲)

Figure 2- Correlation ( $r: 0.97^{**}$ ) between ammonium oxalate extractable Si and  $(Al_o - Al_p)$  in studied soils

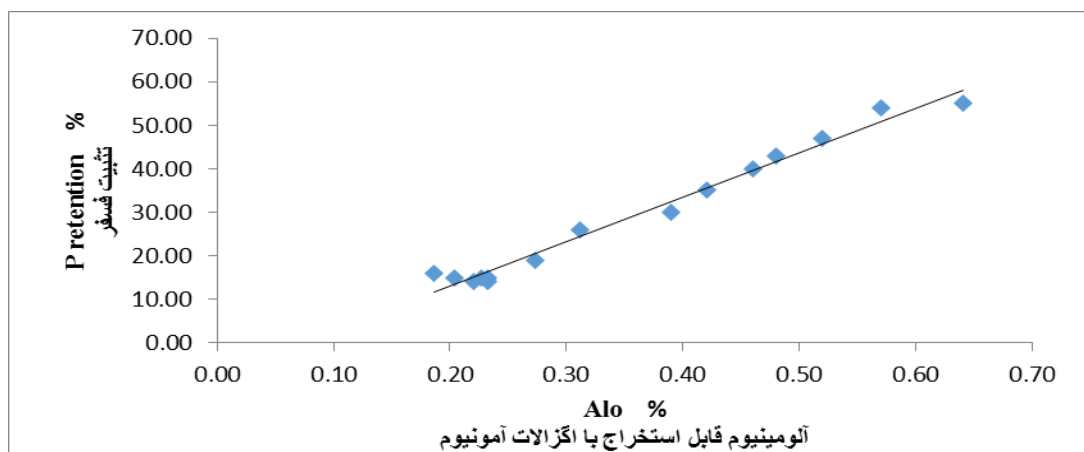
دهنده وجود مقادیر زیاد آهن و آلومینیوم قابل استخراج با اگزالات است و همچنین محققین گزارش داده‌اند که آهن قابل استخراج با اگزالات ۸۷٪ از ظرفیت جذب فسفر را به خود اختصاص می‌دهد (۳۱). لویز و همکاران (۲۴)؛ ایوانس و همکاران (۱۲) و ایگر و همکاران (۱۱) نیز به وجود این همبستگی بالا اشاره کرده‌اند. نتایج بدست آمده توسط گارسیا ردوجا و همکاران (۱۴) نیز نشان می‌دهد مقدار تثبیت فسفر با مقدار  $Al_0$  دارای همبستگی مثبت و معنی‌دار می‌باشد. ( $r=0.75$ )

مطالعات زیادی جذب فسفات در فریهدرایت و هیدروکسیدهای آهن را مورد مطالعه قرار داده‌اند (۳ و ۲۰). در مطالعات انجام شده ونگ و همکاران (۵۶) تبادل لیگاندی (inner-sphere) به عنوان مکانیسم جذب فسفات در هیدروکسیدهای آهن گزارش شده است. تبادل لیگاندی در جذب فسفات شامل جایگزینی فسفات با یک یا دو گروه هیدروکسیل ( $Fe-OH^{0.5-}$  و  $Fe-OH_2^{0.5+}$ ) می‌باشد که  $OH_2$  و یا  $OH$  ساختاری به درون محلول خاک آزاد می‌گردد (۵۶).

میزان تثبیت فسفر در خاک‌های اندی‌سول (پروفیل‌های ۳، ۴ و ۵) به دلیل وجود مقادیر بیشتر کانی‌های آمورف (شکل ۳) (آلوپان، ایموگولیت و فری‌هیدریت) بیشتر از خاک‌های انتی‌سول (پروفیل ۱) و اینسیتی‌سول (پروفیل ۲) می‌باشد. در واقع می‌توان چنین گفت که نانورس‌های آلوپانی خاک‌های اندی‌سول که حضور آنها در شکل (۳) به اثبات رسیده است نقش بارزی در تثبیت فسفر این خاک‌ها ایفا می‌کنند (۷ و ۲۱ و ۲۹). آلومینیوم استخراج شده با اگزالات آمونیوم تخمین خوبی از آلومینیوم کل به نظر می‌رسد و ضریب تبیین بالایی با درصد تثبیت فسفر در اندی‌سول‌ها دارد. همچنین میزان تثبیت فسفر در تمامی پروفیل‌های مورد مطالعه با افزایش عمق، افزایش می‌یابد. مقدار تثبیت فسفر در خاک‌های مورد مطالعه همبستگی بالایی با مقادیر  $Al_0 + 1/2Fe_0$  (شکل ۵) و  $Al_0$  (شکل ۴) و مقدار آلوپان (شکل ۶) نشان داد. اکسیدهای آهن و آلومینیوم آمورف مکان‌های جذبی بیشتری در مقایسه با انواع متبلور آنها برای فسفر فراهم می‌کنند. ظرفیت تثبیت بالایی یک خاک در واقع انعکاس

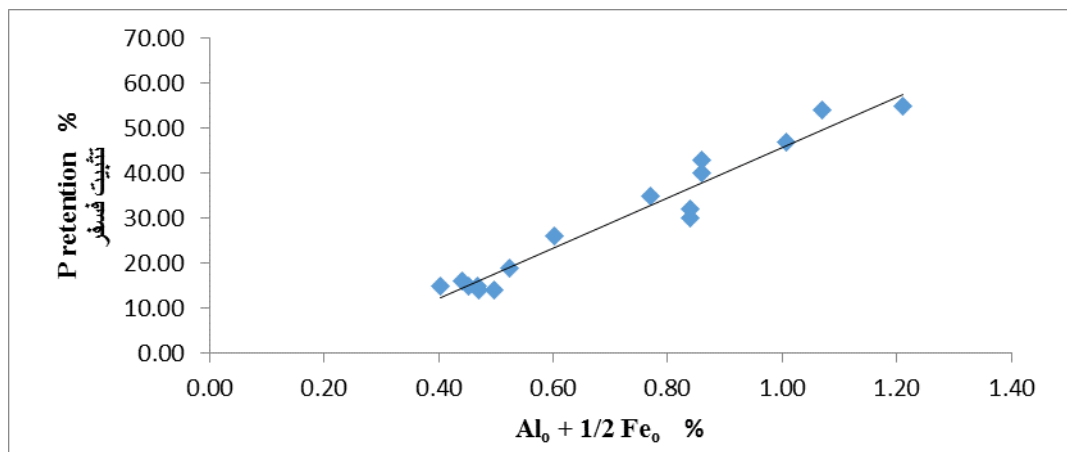


شکل ۳- نانوگراف تهیه شده از نانوذرات آلوپانی پروفیل چهار (راست) و پروفیل پنج (چپ) توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (۳۲)  
Figure 3- Nanographs prepared from Allophanic nanoparticles pedon no 4 (right) and pedon no 5 (left) by SEM

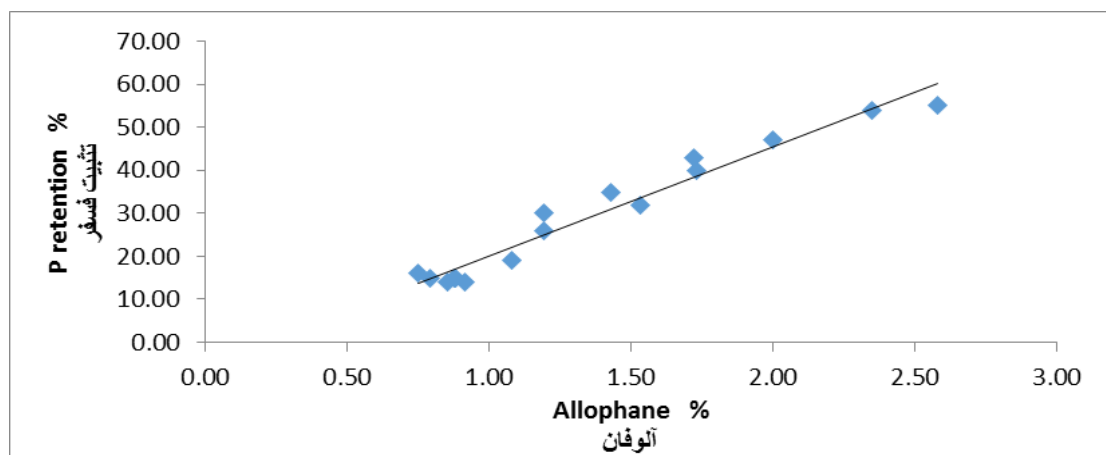


شکل ۴- همبستگی ( $r : +/0.99^{**}$ ) بین درصد تثبیت فسفر با درصد آلومینیوم قابل استخراج با اگزالات آمونیوم در خاک‌های مورد مطالعه (۱ و ۳۲)  
Figure 4- Correlation ( $r : 0.99^{**}$ ) between P retention percentage and ammonium oxalate extractable Al in the studied soils





شکل ۵- همبستگی ( $r: +0.92^{**}$ ) بین درصد تثبیت فسفر و درصد  $Al_0 + 1/2 Fe_0$  در خاک‌های مورد مطالعه (۱ و ۳۲)  
 Figure 5- Correlation ( $r: 0.92^{**}$ ) between the P retention percentage and  $Al_0 + 1/2 Fe_0$  in soil samples



شکل ۶- همبستگی ( $r: +0.97^{**}$ ) بین درصد آلوفان موجود در نمونه‌ها و مقدار تثبیت فسفر در خاک‌های مورد مطالعه (۱ و ۳۲)  
 Figure 6- Correlation ( $r: 0.97^{**}$ ) between the percentage of allophane existing in samples and phosphate retention in soil samples

که توسط یک واکنش جذب ضعیف ادامه می‌یابد و متعاقبا با رسوب فسفات‌های آلومینیوم سبب تخریب ساختمان آلوفان می‌شود. در مطالعات متعددی حضور کانی‌های آمورف از جمله آلوفان، ایموگولیت و هالوسیت در خاک‌های تشکیل شده بر روی خاکستر آتشفشانی خصوصا اندی‌سول‌ها اشاره شده است (۸، ۲۱، ۲۵، ۲۹، ۳۷، ۴۴ و ۵۳). میزوتا (۲۹)، به منظور بررسی تأثیر نوع کانی رس در تثبیت فسفر در اندی‌سول‌های ژاپن، در پنج دسته خاک که دارای کانی‌های متفاوتی بودند میزان تثبیت فسفر را اندازه‌گیری کرد. نتایج نشان داد تحت شرایط مساوی گروهی که حاوی نانورس آلوفانی بود بیشترین ظرفیت تثبیت فسفر را در ۱۰۰ گروه خاک هواخشک نشان داد. این ظرفیت بالای تثبیت فسفات حاکی از ترکیب شدید آلومینیوم موجود در آلوفان با فسفات است. نمونه‌هایی که دارای کمترین مقدار نانوذرات بودند، کمترین ظرفیت تثبیت فسفر را نشان دادند. در بررسی جذب یون‌های فسفات توسط ایموگولیت، آلوفان و هالوسیت، آلوفان به دلیل اندازه

هرچه مقدار آلوفان افزایش یابد میزان تثبیت فسفر فزونی ( $r = +0.97^{**}$ ) می‌یابد (شکل ۶)، به طوری که در خاک دارای بیشترین مقدار آلوفان، حداکثر تثبیت فسفر بدست آمده است. مکانیسم‌های متفاوتی برای جذب فسفات روی آلوفان پیشنهاد شده است که از آن جمله راجان و پروت (۳۹) در غلظت پایین تبادل لیگاندی را عامل جذب فسفات روی سیلیکات‌های آلومینیوم و آلوفان معرفی می‌کنند در حالی که در غلظت‌های بالای فسفات جانشینی فسفر به جای سیلیکات در نتیجه از هم‌گسیختگی پلی‌مرهای هیدروکسید آلومینیوم را عامل جذب می‌دانند. همنی و همکاران (۱۹) مکانیسم دیگری در رابطه با جذب فسفات در آلوفان پیشنهاد دادند که تحت عنوان جابجایی پیوندهای ضعیف سیلیکون با فسفر بود، که در واقع یک واکنش شیمیایی بین آلوفان و فسفر است. پارفیت و کیمبل (۳۶) واکنش جذب فسفات بر روی آلوفان را شامل جذب سریع و قوی اولیه و احتمالا ایجاد نقش در مکان‌های جذبی می‌داند

فسفات بیش از ۸۵ درصد و میزان  $Al+ \frac{1}{2} Fe$  (قابل استخراج با اگزالات آمونیوم) بیش از ۲ درصد؛ و در حالت دوم بودن بیش از ۳۰ درصد ذرات  $0.2/$  تا ۲ میلی‌متر در بخش نرم خاک، تثبیت فسفات بیش از ۲۵ درصد،  $Al+ \frac{1}{2} Fe$  (قابل استخراج با اگزالات آمونیوم) مساوی یا بیش از  $0.4/$  درصد، بیش از ۵ درصد شیشه آتشفشان و برقرار بودن رابطه شماره ۲، در نمونه‌های مورد مطالعه حالت دوم برقرار بود و بدین ترتیب اندیسول بودن خاک‌ها به اثبات می‌رسد. این نتیجه شاید برای اولین بار در ایران گزارش می‌شود. مطالعات SEM وجود مقادیر فراوان گویچه‌های آلوپان را در نمونه‌های رس و نانورس جداسازی شده از خاک‌های اندیسول به اثبات رساند. بررسی میزان نگر داشت فسفات در خاک‌های اندیسول و مقایسه آن با خاک‌های غیر اندیسول منطقه نشان داد که میزان تثبیت در اندیسول‌ها بین حداقل ۲۶ تا حداکثر ۵۵ درصد قرار دارد در حالی که در سایر خاک‌ها حداکثر به ۱۹ درصد می‌رسد. این مطالعه نشان داد که بین میزان تثبیت فسفات با مقدار آلومینیوم قابل استخراج با اگزالات آمونیوم، مجموع  $(Al+ \frac{1}{2} Fe)$  و مقدار آلوپان محاسبه شده روابط قوی برقرار است. بررسی ضرایب همبستگی پیرسون نشان داد بین تثبیت فسفات و بسیاری از خصوصیات اندیک اندازه‌گیری شده همبستگی مثبت و معنی‌داری در سطح  $P=0.01$  برقرار می‌باشد.

کوچک و سطح ویژه بالا (حدود ۸۰۰ مترمربع) و حضور گروه‌های  $Al-OH-Al$  در سطح آن و سایت‌های تبدلی زیاد، بیشترین قابلیت جذب فسفات (بیش از ۲۰۰ میکرومول بر گرم) را نشان داد. در مقابل هالوسیت اندازه نسبتاً بزرگتری دارد و سطح آن متشکل از گروه‌های  $Si-O-Si$  است. جذب فسفات توسط هالوسیت در مقایسه با آلوپان بسیار کمتر است و بستگی به مورفولوژی کروی یا لوله‌ای آن و تعداد مکان‌های تبدلی لبه‌ای در آن دارد. مقدار جذب فسفات از محلولی با غلظت ثابت در آلوپان بیش از هالوسیت می‌باشد. علت این امر این است که هالوسیت با ساختار کروی فقط در لبه‌ها قابلیت جذب فسفات دارد. ایموگولیت نیز دارای سطحی متشکل از  $Al-OH-Al$  است اما سایت‌های تبدلی آن بسیار کمتر از آلوپان است (۳۷). توانایی تثبیت فسفر در کانی‌های مختلف توسط سانچز (۴۲) به صورت زیر گزارش شده است:

Amorphous hydrated > Crystalline Oxides (e.g, gibbsite, goethite) > Kaolinite (1:1 Clays) > montmorillonite (2:1 Clays)

### نتیجه‌گیری کلی

بنا به تعریف وجود یا عدم وجود خصوصیات اندیک در خاک بستگی به دارا بودن کمتر از ۲۵ درصد کربن آلی که وجه تمایز اندی‌سول از هیستوسول است به همراه یکی یا هر دو حالت زیر دارد: در حالت اول جرم مخصوص ظاهری کمتر از  $0.9/g/cm^3$  تثبیت

### منابع

- 1- Abbasi Gharaei E. 2012. Investigation on soils developed on glacial deposits in central Alborz zone. A thesis submitted to the degree of Master of Science in Soil Science. University of Tehran (in Persian with English abstract).
- 2- Andriesse J.P., Van R., Osmalen H. A., and Muller A. 1976. On the variability of amorphous andosols and the relationship to irreversible drying and P retention Geoderma. 16: 125-138.
- 3- Antelo J., Fiol S., Perez C., Marin S., Arce F., Gondar D., and Lopez R. 2010. Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CDMUSIC model. Journal of Colloid and Interface Science. 347: 112.Y. 119.
- 4- Arnalds O. 2004. Volcanic soil of Iceland Catena. 56 (1): 3–200.
- 5- Bascomb C.L. 1968. Distributions of pyrophosphate extractable iron and organic carbon in soils of various groups. Journal of Soil Science, 19: 251–268.
- 6- Blakemore L.C., Searle P.L., and Daly B.K. 1987. Methods for chemical analysis of soils. New Zealand. Soil bureau scientific report. 80, 44–45.
- 7- Calabi-Floody M., Theng B.K.G., Reyes P., and Mora M.L. 2009. Natural nanoclays: applications and future trends— a Chilean perspective. Clay Minerals. 44, 161–176.
- 8- Calabi-Floody M.F., James S., Bendall Alejandra A., Jarae F., Mark E., Welland B., Benny K.G., Theng, Cornelia Rumpel., and María dela Luz Mora. 2011. Nanoclays from an Andisol: Extraction, properties and carbon stabilization. Geoderma 161: 159–167.
- 9- Dalhgren R.A., and Saigusa M. 1994. Aluminum release rates from allophanic and non allophanic Andosols. Soil Science and Plant Nutrition 40: 125–136.
- 10- Drissen P.M., and Dudal R (Editors). 1989. Major soil of the world. Agricultural university of Wageningen and Katholieke university of Leuven, wageningen, 269 p.
- 11- Eger A., and Hewitt A. 2008. Soils and their relationship to aspect and vegetation history in the eastern southern Alps. Canterbury high country, south Island. New Zealand Catena – 75: 297- 307.

- 12- Evans L.J., and Smillie G.W. 1976. Extractable iron and aluminum and their relationship to phosphate retention in Irish soils. *Irish Journal of agricultural research*. 15: 65- 73.
- 13- Farmer V.C., Fraser A.R., and Tait J.M. 1977. Synthesis of imogolite: a tubular aluminium silicate polymer. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 6: 462– 463.
- 14- Garcia E.R., Nova J.C., Pontevedra X., Antonio M.C., and Buurman P. 2004. Aluminium fractionation of European volcanic soils by selective dissolution techniques. *Catena*. 56: 155– 183.
- 15- Garrido-Ramírez E.G., Theng B.K.G., and Mora M.L. 2010. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions—a review. *Clay Science*. 47: 182–192.
- 16- Gebhardt H., and Coleman N.T. 1974. Anion adsorption by allophanic tropical soils, Phosphate adsorption. *Soil Science Society of America*. 38: 263-267.
- 17- Halford I.C.R. 1997. Soil phosphorus: Its measurement and its uptake by plants. *Australian Journal of Soil Research*. 35: 227- 239.
- 18- Hall P.L., Churkman G.J., and Theng B.K.G. 1985. Size distribution of allophane unit particles in aqueous suspensions. *Clays and Clay Minerals*. 33, 345– 349.
- 19- Henmi T., and Wada K. 1976. Morphology and composition of allophane. *Mineral Society of America*. 61: 379-390.
- 20- Hiemstra T., and Van Riemsdijk W.H. 2009. A surface structural model for ferrihydrite: I. Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 73: 4423-4436.
- 21- Ishiguro M. 2005. Ion transport and permeability in an allophanic Andisol at low pH. *Soil Science and Plant Nutrition*. 51(5): 637-640.
- 22- Jara A.A., Violante A., Pigna M., and Mora M.L. 2006. Mutual interactions of sulfate, oxalate, citrate, and phosphate on synthetic and natural allophanes. *Soil Science Society of America. Journal* 70, 337–346.
- 23- Li Z., and Hu N. 2003. Direct electrochemistry of heme proteins in their layer-by-layer films with clay nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 558, 155– 165.
- 24- Lopez. D.H., and Burnham C.P. 1974. The Effect Of pH On Phosphate Adsorption In Soils. *Journal of Soil Science*. Volume 25, Issue 2, pages 207–216.
- 25- Maeda H., Hashimoto Y., and Ishida E.H. 2009. Solidification mechanism of allophane by hydrothermal reaction. *Applied Clay Science*. 44: 71- 74.
- 26- McKeague J. A., and Day J.H. 1966. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Canadian Journal of soil Science*, 46(1): 13-22.
- 27- McKeague J.A., Brydon J.E., and Miles N.M. 1971. Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. *Soil Science Society of America*. 35: 33- 38.
- 28- McQuarrie F., Rock S., and Gallogly H. 2011. General chemistry, phosphorous. University Science book.
- 29- Mizota C. 1976. Relationships between the primary mineral and the clay mineral compositions of some recent Andosols. *Soil Science and Plant Nutrition*, 22(3): 257-268.
- 30- Mizota C., and Van Reeuwijk L.P. 1989. Clay mineralogy and chemistry of soils formed under volcanic material in diverse climatic regions. *Soil Monograph*. 2 ISRIC, Wageningen.
- 31- Mohtasham F. 2014. The role of mineralogical properties of nanoclays on the phosphate retention of Andisols. A thesis submitted to the degree of Master of Science. in Soil Science. University of Tehran. (in Persian with English abstract).
- 32- Monajjem M.A. 2013. An investigation the role of nanoclays on some soil physico-chemical properties. A thesis submitted to the degree of Master of Science. in Soil Science. University of Tehran. (in Persian with English abstract).
- 33- Nanzyo M., Yamasaki C. P., and Honma T. 2003. Changes in content of trace and ultra trace elements with an increase in non crystalline minerals in volcanic ash soils of Japan. *Clay Science*. 12: 25–32.
- 34- Nanzyo M. 2002. Unique properties of volcanic ash soils. *Global environmental research* 6: 99- 112.
- 35- Parfitt R.L. 1990. Allophane in New Zealand—a review. *Australian Journal of Soil Research* 28, 343–360.
- 36- Parfitt R.L., and Kimble J.M. 1989. Conditions for formation of allophane in soils. *Soil Science Society of America Journal*. 53, 971–977.
- 37- Parfitt R.L., Hart P.B.S., Megriek K.F., and Russell M. 1982. Response of ryegrass and white clover to phosphorous on an allophanic soil. Egmont black loam. *New Zealand journal of agricultural research*. 25: 549-555.
- 38- Paterson E., Clark L., and Birnie C. 1993. Sequential selective dissolution of iron, aluminium, and silicon from soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 24, 2015– 2023.
- 39- Rajan S.S.S., Perrott K.W., and Suaders W.M.H. 1974. Identification of phosphate – reactive site of hydrous aluminum from proton consumption during phosphate adsorption at constant pH values. *Soil Science*, 25: 438-447.
- 40- Ransom B., and Kim D. 1998. Organic matter preservation on continental slopes: Importance of mineralogy and surface area. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 62 (8): 1329-1345.

- 41- Richardson A.E., George T.S., Hens M., and Simpson R.J. 2005. Utilization of soil organic phosphorous by higher plants.
- 42- Sanchez P.A. 1976. Properties and management of soil in tropics. Wiley. New York.
- 43- Shoji S., Nanzyo M., and Dahlgren R.A. 1993. Volcanic ash soils: genesis, properties and utilization. *Developments in Soil Science*, vol. 21. Elsevier, p. 287.
- 44- Soil Survey Staff. 2014. Keys to Soil Taxonomy, United States Department of Agriculture. 11<sup>nd</sup> ed. Natural Resources Conservation Service.
- 45- Soil Survey Staff. 2014. Soil survey field and laboratory methods manual. Soil survey investigations report. No. 51. Version 20. Department of agriculture, natural resources conservation service.
- 46- Soil Genesis and Classification. Heidari. H. 2014. According to World Reference Base For soil Resources.
- 47- Syers J.K., and Cornforth I.S. 1983. Chemistry of soil fertility. Read of the New Zealand institute of chemistry annual conference. Hamilton.
- 48- Takahashi T., Fukuoka T., and Dahlgren R.A. 1995. Aluminum solubility and release rates from soil horizons dominated by aluminum– humus complexes. *Soil Science and Plant Nutrition* 41, 119– 131.
- 49- Takahashi T., and Shoji S. 2003. Distribution and classification of volcanic ash soils. *Global.Environment Resources*. 6, 83–97.
- 50- Tan K.H. 2011. Principles of soil chemistry. Fourth Edittion.
- 51- Tisdal S.L., Nelson W.L., and Beaton N.J.D. 1985. Soil fertility and fertilize Australian center for international agricultural researcher mac millian. Inc.
- 52- Vaanaanen R. 2008. Phosphorous retention in forest soils and functioning of buffer zones used in forestry. Phd Thesis, university of Helsinky. 42pp.
- 53- Volcanic Ash Soils. Genesis, Properties and Utilization. 1993. *Developments in Soil Science* 21.
- 54- Wada K. 1989. Allophane and imogolite, In: J.B. Dixon and S.B. Weed (eds.), *Minerals in Soil Environments*, 2nd Ed., Soil Science Society America Inc., Madison, Wisconsin, pp.1051-1087.
- 55- Walkley A., and Black C.A. 1934. An Examination of the degtjareff method for determining soil organic matter, And a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37. 29-38.
- 56- Wang X., Liu F., Tan W., Li W., Feng X., and Sparks DL. 2013. Characteristics of Phosphate Adsorption-Desorption Onto Ferrihydrite: Comparison With Well-Crystalline Fe (Hydr) Oxides. *Soil Science*. Volume 178. 1.

## Investigation of Phosphate Retention in some Allophanic and Non-Allophanic Nano-Clays from Karaj Formation

M. A. Monajjem<sup>1\*</sup>- A. Haidari<sup>2</sup>- Gh. Bagheri Marandi<sup>3</sup>

Received: 22-09-2015

Accepted: 13-12-2015

**Introduction:** Nanoclays, due to their high specific surface area (SSA) chemical and mechanical stabilities, and a variety of surface and structural properties are widely applied. Some of their applications are using them as nano composite polymers, heavy metal ions absorbents, catalysts, photochemical reaction fields, ceramics, paper fillings and coatings, sensors and biosensors. Nano clays and Clays are the most important components constructing soil ecosystems. The physical and chemical properties of soils are mainly depending on the type and amount their clay fraction pertaining to considerable nanoclays. Nano clays have been frequently used to eliminate environmental contaminants from soil and water. Nano clays have also an effective role in the phosphate sorption and desorption from soil solution. Phosphate retention is highly affected by the chemical bonds of the materials, cristalographic properties and pH. In clay size particles there are different structures of nano particles such as aluminosilicates with nano ball and nano tube construction. Soils with andic properties have amorphous clay minerals such as allophone. Allophane has a diameter of 3 to 5 nano meter under a transmission electron microscope (TEM) and its atomic Si/Al ratio ranges between 0.5 and 1. Allophane shows variable charge characteristics and high selectivity for divalent cations, and is highly reactive with phosphate.

**Materials and Methods:** The objective of this research was to inspect the effect of soil components particularly clay and nanoclay on the sorption of phosphate. To achieve this goal, we studied the amount of phosphate sorption by the natural nanoclays. Samples with andic and vitric properties which were previously formed on volcanic ash in Karaj were chosen in 5 pedons as two Andic ( $> 5$  percent volcanic glass,  $> 25$  percent P retention, pH NaF  $> 8.6$  and  $Al_0 + \frac{1}{2} Fe_0 > 0.4$ ) and non Andic soils. After removal of organic materials, soluble salts, carbonates and iron oxides from the soil, clay fraction was prepared for X-ray diffraction analyses. The nanoclay fraction was extracted using the method described by Li and Hu (2003). The specific surface area were determined using EGME method. Different forms of extractable aluminum, including pyrophosphate ( $Al_p$ ) and ammonium oxalate ( $Al_o$ ) extractable forms, as well as silica extractable by ammonium oxalate ( $Si_o$ ) were measured. Routine chemical analyses for organic carbon (OC), cation exchange capacity (CEC) were determined by standard methods. Particle size distribution was determined by the hydrometer method (after ultrasound dispersion). Allophane percentage was calculated using the formula provided in the soils under study by Mizota and Van Reeuwijk (1989). Nano particles were inspected using scanning electron microscope (SEM).

**Results and Discussion:** The studied soils were classified as Entisols, Andisols and Inceptisols. The results showed that the bulk of soil mineralogy was consisted of combination of illitic, chloritic, smectite and hydroxy interlayer minerals. In addition to sesquioxides, the crystallization degree of soil minerals was also important in phosphate retention. Results of SEM studies of Andisols implied the existence of different types of aluminosilicate nano particles as nano ball (Allophane), nano tubes (imogolite) and smectitic minerals. Hollow spherical structure was proposed for allophane. According to the SEM results, nano particles extracted from non andic soils were dominated by layered silicates (probably montmorillonite). Among physical properties which are effective on phosphate retention, the shape, size and porosity of the particles can be mentioned, all of which have impacts on the specific surface area of the particles. Soils with higher amounts of  $Al_p$  and  $Si_o$  were comprised more nanoclay (25,8 g per kg) and higher phosphate retention (%55). Various mechanisms were suggested by soil scientists for phosphate sorption on allophane (Nanoclays). Some of are ligand interchange, silicate replacing by phosphate in high phosphate concentration, and replacing phosphate by weak silicon bonds. There was a positive and significant relation between  $Si_o$  and  $Al_o$  amounts ( $R^2= 0,976$ ). The ratio of  $Al_p/Al_o$  in

1, 2 and 3- Master of Science, Associate Professor and Assistant Professor, Department of Soil Science Engineering, University of Tehran, Karaj, Iran, Respectively

(\*- Corresponding Author Email:mmonajjem@alumni.ut.ac.ir)

andic soils increased by increasing organic material (at least 0,02 and at most 0,11).

**Conclusion:** Phosphate retention in the studied soils had a significant relation with  $Al_o$  ( $R^2 = 0,991$ ). The more percentage of nanoclay showed higher phosphate retention thus the highest amount of phosphate retention was determined in the sample containing highest nanoclays. Nanoclay shows high performance in removal of phosphate from solutions. Little amounts of nanoclays can remove great amounts of phosphate from solution.

**Keywords:** Allophane, Andisol, Nano-clay, SEM