

ارزیابی عملکرد گرانول‌های گوگرد- بنتونیت تیمار شده با آهن بعنوان جایگزین کودهای شیمیایی در خاک‌های آهکی

شیوا محبی^۱، اسرین فیضی^۲، بابک سوری^{۳*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

۳- دانشیار، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

(تاریخ دریافت ۹۶/۱۱/۲۱ - تاریخ پذیرش ۹۷/۰۱/۱۸)

چکیده:

کاربرد وسیع کودهای شیمیایی مشکلات متعدد و رو به گسترش را برای محیط زیست ایجاد کرده که از آن جمله می‌توان به آلودگی محصولات کشاورزی و منابع آب و خاک اشاره نمود. خاک‌های آهکی بدلیل فراوانی کربنات کلسیم و pH بالا با مشکل اندک بودن حلالیت و دسترسی به عناصر غذایی مورد نیاز گیاه روبرو هستند که این امر موجب افزایش استفاده از کودهای شیمیایی و اثرات نامطلوب ناشی از آن بر محیط زیست میگردد. از اینرو روش‌هایی که بتوانند این نقیصه را اصلاح نموده و همزمان کاربرد کودهای شیمیایی پر مصرف را کاهش دهند ضرورت می‌یابد. گرانول‌های گوگرد-بنتونیت بعنوان جایگزین کودهای شیمیایی پر مصرف دارای ارجحیت زیست محیطی هستند لیکن افزایش کارآمدی آنها تحقیقات بیشتر را طلب میکند. هدف این تحقیق ارزیابی عملکرد گرانول‌های گوگرد-بنتونیت تیمار شده با آهن بعنوان یکی از عناصر مورد نیاز گیاه که فقر آن در ایران فراگیر است میباشد. بدین منظور گرانول‌های گوگرد-بنتونیت-آهن در مقایسه با گرانول‌های گوگرد-بنتونیت به همراه پودر آهن پخش شده در خاک بطریق شبیه‌سازی محیط واقعی در ستون‌های خاک تلقیح شده با *Thiobacillus thioparus* طی ۱۹ دوره آیشویی دو هفته‌ای مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که کاربرد گرانول‌های گوگرد-بنتونیت-آهن در خاک‌های آهکی نه تنها تاثیر قابل قبولی بر افزایش دسترسی به آهن دارد بلکه راندمان بهینه ای را نیز در افزایش حلالیت سولفات، نترات و فسفات بدست می‌دهد.

کلید واژگان: کود شیمیایی، آلودگی محیط زیست، گرانول‌گوگرد- بنتونیت، آهن، ستون خاک

۱. مقدمه

در سی سال اخیر در اراضی کشاورزی ایران غلظت نیترات به دلیل افزایش استفاده از کودهای ازته در خاک و به تبع آن در آبهای زیرزمینی در حال افزایش است و در بعضی مناطق به بیشتر از استاندارد جهانی رسیده (Ghobady *et al.*, ۲۰۰۵; Jalali, ۲۰۱۲) که موجبات آلودگی‌های زیست محیطی را فراهم کرده است. استفاده از گوگرد بهمراه ریزجانداران اکسیدکننده آن به عنوان یک راه حل زیستی فاقد پیامدهای مخرب زیست محیطی ناشی از کاربرد کودهای شیمیایی به عنوان راهکاری مناسب جهت بهبود وضعیت تغذیه گیاهان در خاک‌های آهکی و قلیایی در سال‌های اخیر مورد توجه فراوان قرار گرفته است که می‌تواند نیاز به مصرف کودهای شیمیایی مرسوم را کاهش دهد (Chi *et al.*, ۲۰۰۳; Stamford *et al.*, ۲۰۰۶). خاک اگر که حاصلخیز باشد عناصر ضروری برای رشد گیاه را به صورت قابل دسترس در اختیار گیاه قرار می‌دهد (Ben Mussa *et al.*, ۲۰۰۸). کمی بارش و وجود مواد مادری آهکی سبب پیدایش خاک‌های آهکی در بسیاری از اراضی زراعی کشور گردیده است که در آنها به علت فراوانی کربنات کلسیم، وجود شرایط قلیایی، pH بالا و میزان کم مواد آلی، کمبود برخی مواد غذایی خصوصاً بدلیل حلالیت کم آنها شایع می‌باشد (Ehteshamnia *et al.*, ۲۰۰۸). در خاک‌های آهکی pH بالا و اندک بودن فرم قابل دسترس نسبت به مقدار مطلق مواد مغذی یکی از عوامل مهم در وقوع گسترده کمبود ماده مغذی برای محصولات کشاورزی در این خاک‌ها می‌باشد امری که بطور خاص حلالیت و انتقال یون‌های عناصر مغذی راحت تأثیر قرار می‌دهد (Chi *et al.*, ۲۰۰۷). سه ماده

مهم مغذی مورد نیاز گیاهان عبارتند از: نیتروژن، فسفر و گوگرد که به ترتیب به صورت NO_3^- ، NH_4^+ ، H_2PO_4^- و SO_4^{2-} توسط ریشه‌های گیاه از محلول خاک جذب می‌شوند (Radojevic & Bashkin, ۱۹۹۹) که با اصلاح pH خاک حلالیت و قابلیت دسترسی آنها قابل بهبود و افزایش است (Ben Mussa *et al.*, ۲۰۰۸). گرانول‌های گوگرد- بنتونیت با دارا بودن قابلیت پراکنش موثر در خاک (Boswell *et al.*, ۲۰۰۲; Hamilton, ۱۹۸۸) نتایج امید بخشی را در اصلاح و افزایش حلالیت برخی عناصر غذایی خاک نظیر نیتروژن، فسفر و گوگرد نشان داده‌اند لیکن ارتقا راندمان آنها در تسهیل دسترسی به برخی دیگر از عناصر غذایی نظیر آهن در خاک‌های آهکی نیازمند تداوم تحقیقات در این زمینه است (Chi *et al.*, ۲۰۰۷). از اینرو هدف این مطالعه ارزیابی کارآمدی و عملکرد گرانول‌های گوگرد- بنتونیت- آهن در قیاس با گرانول‌های گوگرد- بنتونیت بهمراه پودر آهن پخش شده در خاک می‌باشد که ضمن اصلاح خاک‌های آهکی میتوانند اثرات منفی ناشی از کاربرد کودهای شیمیایی پر مصرف برای محیط زیست را به نحو چشمگیری کاهش دهند.

۲. مواد و روش‌ها

خاک آهکی مورد استفاده در این تحقیق از دشت کشاورزی قروه با مختصات جغرافیایی بین طول‌های $52^{\circ} 38' 47''$ تا $06^{\circ} 03' 48''$ شرقی و عرض‌های $22^{\circ} 02' 35''$ تا $30' 54'' 35^{\circ}$ شمالی واقع در استان کردستان در غرب ایران تهیه شد. جمع‌آوری نمونه به روش دست خورده و از عمق ۳۰- سانتی متری انجام شد. پس از انتقال به آزمایشگاه نمونه خاک خشک شده و از الک ۲ میلی متری

عبور داده شد. ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک شامل pH و EC (۲۰۰۲، ISRIC)، جرم مخصوص ظاهری (۲۰۰۲، ISRIC)، کربن آلی (Walkley-Black, ۱۹۳۴)، بافت خاک (Day, ۱۹۸۳) و درصد هم ارز کربنات کلسیم (*Calcium Carbonate Equivalent/CCE*) (۲۰۰۲، ISRIC) مورد سنجش قرار گرفتند ضمن آنکه مقادیر ریز مغذی ها خصوصا آهن با استفاده از روش عصاره گیر DTPA (ISRIC, ۲۰۰۲) آهن و منگنز کل بروش سیترات- دیتیونایت (۲۰۰۲) اندازه گیری شدند. همچنین مقدار فسفات خاک از روش اولسن (Olsen, ۱۹۸۲) و اکسیدهای آزاد آهن و منگنز کل بروش سیترات- دیتیونایت (ISRIC, ۲۰۰۲) تعیین شدند.

گرانول های گوگرد- بنتونیت و گوگرد- بنتونیت- آهن در این پژوهش به صورت آزمایشگاهی با ذوب کردن گوگرد در یک قالب فلزی دارای حفراتی با قطر ۵-۲ میلی متر تهیه شدند. زیرا مناسب ترین قطر جهت فروپاشی گرانول ها در خاک در این محدوده ذکر شده است (Hamilton, ۲۰۱۲). آهن استفاده شده برای تیمار کردن گرانول ها و خاک نیز با اندازه ذرات ۱۰ میکرومتر از شرکت Merck خریداری شد.

مجموعاً چهارده ستون خاک ساخته شده در این پژوهش عبارت بودند از چهار تیمار هر کدام با سه تکرار به همراه دو ستون شاهد واجد گرانول های گوگرد- بنتونیت تیمار نشده با آهن (جدول ۱). هر یک از ستون ها با استفاده لوله PVC به ارتفاع یک متر و قطر داخلی ۱۵ سانتی متر نصب شده بر روی چهار پایه ای فلزی ساخته شد (شکل ۱). حین پر کردن ستون ها، در قسمت انتهایی آنها فیلترشنی شسته شده با دانه بندی ذرات ۲ و ۳ و ۵ سانتی متری هر یک به ضخامت ۵ سانتی متر مجموعاً به ارتفاع ۱۵ سانتی متر بکار گرفته شد تا زه کشی مناسب

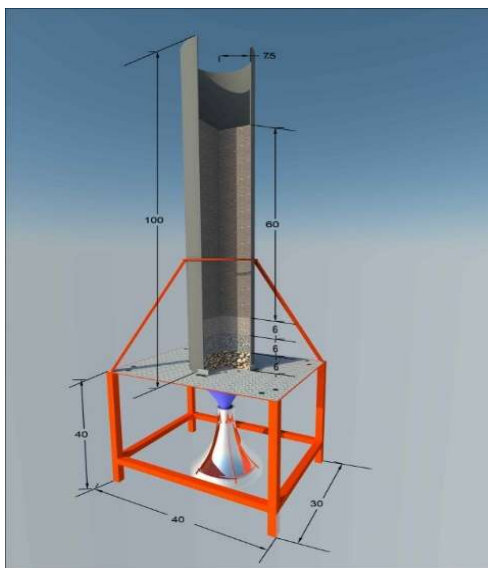
از خاک به دست آید (Beigmohammdi et al., ۲۰۱۴). بعلاوه خاک و همچنین ذرات فیلترشنی قبل از پر کردن ستون ها در کیسه های پلاستیکی به مدت ۲۰ دقیقه اوتوکلاو شدند. به دلیل بافت نیمه سبک خاک مورد استفاده در این تحقیق (Beigmohammdi et al., ۲۰۱۴) ارتفاع ۶۰ سانتی متری برای خاک ستون ها در نظر گرفته شد (Shabani & Sepaskhah, ۲۰۱۰) که با توجه به قطر ۱۵ سانتی متری انتخاب شده و ارتفاع ۶۰ سانتی متری خاک داخل ستون نسبت ۱ به ۴ قطر به ارتفاع خاک که در مطالعات قبلی به آن اشاره شده تامین گردید (Lewis & Sjöstrom, ۲۰۱۰). لازم بذکر است که پر کردن ستون ها با رعایت جرم مخصوص ظاهری خاک انجام شد (Beigmohammdi et al., ۲۰۱۴). برای سنجش درصد خلوص و ترکیب عنصری پودر آهن و گرانول های مورد استفاده در این پژوهش از آنالیزهای XRF و XRD استفاده شد.

گرانول ها در ستون های شاهد و تیمار با احتساب مقدار ۰/۵ درصد وزنی گوگرد در خاک به ۳۰ سانتی متری بالایی خاک هر ستون اضافه شدند. به منظور اکسیداسیون بهتر گوگرد موجود نیز گونه باکتری *Thiobacillusthioparus* با کد (PTCC ۱۶۶۸) به صورت اسلنت از مرکز کلکسیون قارچ ها و باکتری های صنعتی ایران (سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران) خریداری و پس از کشت در محیط غنی شده Postgate (DSMS Standard Medium ۱۰۷), به میزان ۱۰ درصد وزنی با اسپری به خاک تلقیح شد.

جدول ۱- تیمارها

نام تیمارها / علامت تیمارها	ترکیب گرانول		
	آهن	پنتونیت	گوگرد
IG(2.5)	۲/۵	۲۷/۵	۷۰
IG(5)	۵	۲۵	۷۰
IS(5)	۰	۳۰	۷۰
IS(10)	۰	۳۰	۷۰
Control	۰	۳۰	۷۰

IG: Iron in Granule
IS: Iron in Soil



شکل ۱- ابعاد ستون‌های طراحی شده (به سانتی‌متر)

تعبیه شده در زیر هر ستون جمع‌آوری و بمنظور سنجش میزان عناصر غذایی محلول (قابل دسترس گیاه) خصوصاً سولفات، نترات، فسفات و آهن مورد آنالیز قرار گرفت. دمای خاک توسط دماسنج و رطوبت خاک نیز توسط یک دستگاه رطوبت‌سنج دیجیتال در طول دوره آبیاری اندازه‌گیری شد.

۳. نتایج

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۲ آمده است. نتایج نشان داد با توجه به کلاس‌های مختلف واکنش و تقسیم‌بندی خاک بر اساس کربنات کلسیم خاک مورد مطالعه در رده

تمامی ستون‌ها بمدت ۱۱ ماه تحت آبیاری قرار گرفتند بطوریکه برای بار اول به منظور تامین حد رطوبتی ظرفیت مزرعه مقدار ۴۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به خاک خشک ستون‌ها اضافه شد و تا مل لازم برای خروج آخرین قطرات آب ثقیلی از ستونها صورت گرفت. با توجه به میزان زه آب خروجی از ستونها و با در نظر گرفتن پدیده تبخیر در مراحل بعدی به صورت هر دو هفته یکبار هر بار ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به هر ستون اضافه شد تا هم وضعیت رطوبتی ستونها در شرایط حدود ظرفیت مزرعه نگه داشته شود و هم زه آب کافی جهت انجام آزمایشات بدست آید. از سوی دیگر آب زهکش شده توسط ارلن‌های

بنتونیت و گرانول های ساخته شده گوگرد- بنتونیت و گوگرد- بنتونیت- آهن استفاده شده توسط آنالیز XRF اندازه گیری و در جدول ۳ گزارش شده است. اطلاعات مربوط به مقادیر اندازه گیری شده سولفات، pH، آهن، نیترات و فسفات در زه آب خروجی از ستونها بترتیب در اشکال ۳ تا ۷ نشان داده شده اند ضمن آنکه نتایج معناداری آزمون LSD و همچنین میانگین مقادیر پارامترهای مذکور نیز بترتیب در جدول ۳ و شکل ۸ ارائه گردیده اند.

خاک های آهنی قرار داشته و قلیایی محسوب می شود (Day, ۱۹۸۳). دسترس پذیری پایین آهن در خاک های آهنی به تبع غلظت های پایین آهن حل شده در محدوده pH خاک های آهنی و واکنش با کربنات ها که منجر به تشکیل اکسیدهای آهن غیر محلول می شود حاصل می گردد (Lindsay & Schwab, ۱۹۸۲).

در شکل ۲ طیف تفرق اشعه ایکس برای سه نمونه گرانول استفاده شده در این پژوهش نشان داده شده است. همچنین تجزیه عنصری پودر آهن، گوگرد،

جدول ۲- نتایج آنالیزهای خاک نمونه برداری شده

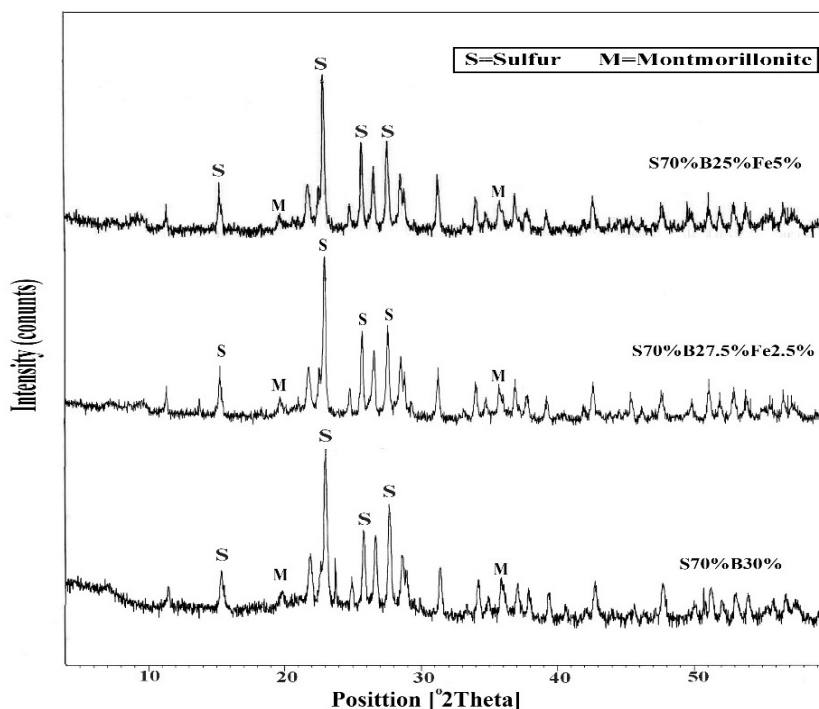
مقدار	واحد	خصوصیات
۸/۲۷	-	pH
۲۵۲/۴۲	$\mu s/cm$	EC
۱/۵۵	g/cm^3	جرم مخصوص ظاهری
۲/۵		جرم مخصوص حقیقی
۰/۴۹۴	$\mu g/g$	Fe(DTPA)
۷۳/۶۵		Fe _d
۲/۶۵		Fe _o
۰/۱۰۵		N
۱۲/۴		CCE
۰/۱۳	%	کربن آلی
۰/۲		ماده آلی
۳۷/۵		شن
۳۰/۳		سیلت
۳۲/۱		رس
Clay loam	-	بافت خاک

Fe_d: Crystalline iron oxides

Fe_o: Amorphous iron oxides

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	CaO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SO ₃ /S	LOI
%												
Fe	۰/۰۸	۰/۰۳	۰/۰۷	۰/۰۰	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۳۴	۰/۰۳	۰/۰۵	۹۹/۲۵	۰/۰۰	-۵/۹۰
S	۰/۰۱	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۹۹/۹۹	۰/۰۰
Bentonite	۶۷/۲۵	۱۲/۲۸	۲/۳۸	۲/۹۲	۰/۳۶	۰/۳۴	۰/۰۴	۲/۸۱	۰/۰۳	۲/۰۰	۰/۰۰	۹/۱۲
S70%-B 30%	۲۳/۴۵	۳/۰۵	۰/۶۷	۰/۰۰	۰/۰۳	۰/۰۶	۰/۰۳	۰/۴۱	۰/۰۰	۰/۹۴	۷۱/۳۶	-
S70%-Fe 2.5%	۲۵/۲۱	۳/۲۵	۰/۷۳	۰/۰۰	۰/۰۳	۰/۰۶	۰/۰۳	۰/۴۵	۰/۰۳	۲/۹۱	۶۷/۳۰	-
S70% - Fe5%	۲۵/۵۷	۳/۲۲	۰/۷۱	۰/۰۰	۰/۰۳	۰/۰۶	۰/۰۳	۰/۴۵	۰/۰۰	۵/۴۰	۶۴/۵۳	-

جدول ۳- نتایج آنالیز XRF پودر آهن، گوگرد، بنتونیت و گرانول‌های ساخته شده



شکل ۲- طیف تفرق اشعه ایکس گرانول‌های ساخته شده

مرحله اول که حدوداً تا آبشویی هفتم بطول می‌انجامد روند کاهشی و در مرحله بعدی که تا انتهای آبشویی نوزدهم طول کشیده روندی ثابت را نشان می‌دهد ضمن آنکه بطور کلی میزان آبشویی سولفات در تیمارها از ترتیب Control < IS < IG پیروی می‌کند (شکل ۳). روابط آماری LSD نیز

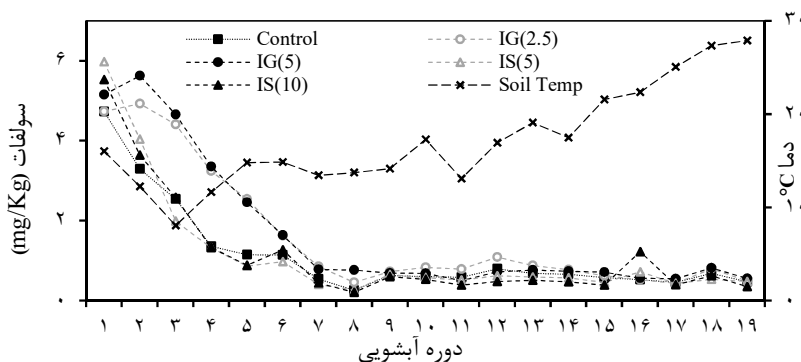
۴. بحث و نتیجه گیری

۴.۱. سولفات

میزان سولفات محلول آبشویی شده در این پژوهش در تمامی تیمارها و ستون‌های شاهد در طول دوره آبشویی قابل تفکیک به دو مرحله می‌باشد که در

تولید سولفات تغییر عمده‌ای نیافته و در حد ثابتی تا پایان دوره آزمایش باقی بماند. علاوه بر این با گذشت زمان به دلیل اکسیداسیون بیشتر آهن با توجه به اینکه اکسیدهای آهن در طیف وسیعی از تغییرات pH می‌توانند دارای بار مثبت اضافی باشند (Cundy *et al.*, 2008) می‌توان انتظار داشت که گوگرد اکسید شده توسط باکتری‌ها به صورت آنیون سولفات جذب مقرهای دارای بار مثبت اکسیدهای آزاد آهن گردیده و از اینرو آبشویی کمتری از سولفات با گذشت زمان در ستون‌ها مشاهده شود. ضمناً به نظر می‌رسد در تیمارهای IG نسبت به تیمارهای IS به دلیل مجاورت آهن و گوگرد در گرانول‌های IG و لاجرم دسترسی بهتر باکتری‌های اکسیدکننده گوگرد به آهن مورد نیازشان جهت تداوم فعالیت زیستی خود، طی ۷ دوره اول آبشویی سولفات بیشتری تولید و آبشویی گردیده است.

تفاوت معناداری را میان تیمارهای IG و IS نشان داد (جدول ۴). از دلایل کاهش بودن میزان آبشویی سولفات در طی مراحل اول دوره آزمایش می‌توان این چنین عنوان کرد که در ابتدای دوره که ستون‌ها تحت آبشویی بودند به دلیل وفور بیشتر گوگرد اکسیداسیون آن شدت داشته و سولفات در مقادیر عمده آبشویی شده است. به مرور و با گذشت زمان هم‌گام با کاهش نسبی دمای محیط از مقدار گوگرد موجود در خاک نیز که در زمان پیش از این به صورت سولفات شسته شده کاسته گردیده و نتیجتاً سولفات کمتری قابلیت تولید و آبشویی از ستون را دارد. علی‌رغم افزایش نسبی دمای محیط که می‌تواند فعالیت باکتری اکسیدکننده گوگرد را افزایش دهد از آبشویی هشتم به بعد ادامه روند تولید و آبشویی سولفات تا پایان دوره آزمایش به دلیل کاهش محتوی گوگرد ستون‌ها موجب گردید که



شکل ۳- روند آبشویی سولفات به‌مراه تغییرات دمای ستون‌های خاک طی ۱۹ دوره آبشویی

بنابر آنچه گفته شد روند کاهش سولفات در مرحله اول و سپس ثابت شدن تولید سولفات موجود در زه‌آب خروجی از آبشویی هفتم به بعد به دلیل احیای سولفات توسط آهن اتفاق افتاده است.

از نظر شیمیایی زوج واکنش اکسیداسیون و احیاء توسط آهن عنصری، Fe^0 و یون‌های حل شده Fe^{2+} به صورت زیر می‌باشد:



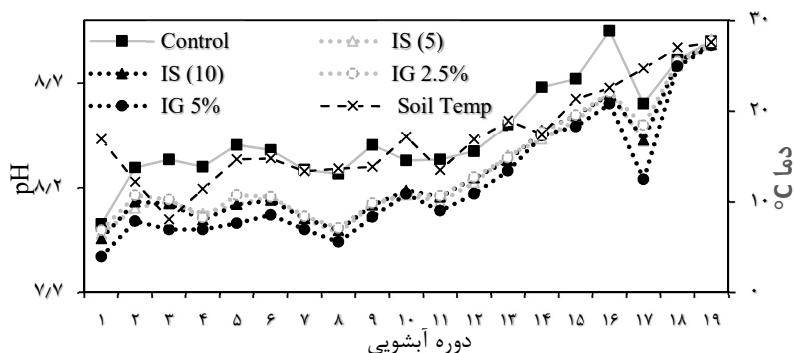
این امر موجب می‌گردد که Fe^0 به عنوان یک عامل احیاءکننده برای بسیاری از مواد مانند یون‌های هیدروژن، کربنات، سولفات، نیترات و اکسیژن در نظر گرفته شود (Huang & Zhang, 2004).

pH. ۲.۴

تیمارهای IG و IS نسبت به Control pH کمتری را در طول ۱۹ دوره آبشویی نشان دادند شکل ۴

IG مربوط به هیدرولیز بهتر آهن موجود در گرانولهای گوگرد-بنتونیت-آهن و در نتیجه تولید پروتون دانست که نتایج مشابه ای در مطالعات قبلی مشاهده شده است (Lindsay & Schwab, ۱۹۸۲).

بطوریکه از حیث pH میان ستون‌های شاهد با تیمارها از نظر آماری تفاوت معنادار در سطح ۰/۰۵ وجود دارد. می‌توان علت پایین‌تر بودن pH را در ستون‌های تیمار

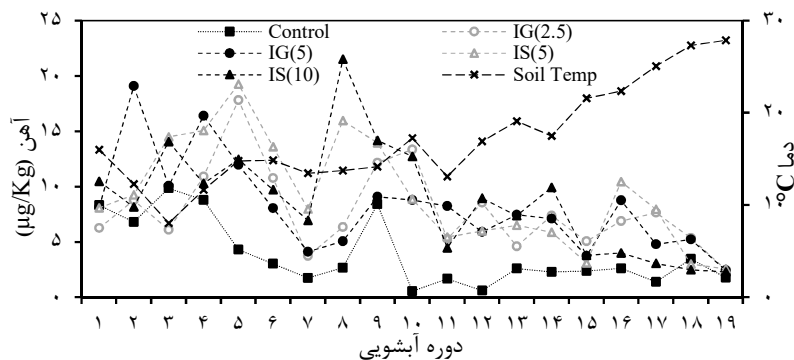


شکل ۴. روند تغییرات pH به‌همراه تغییرات دمای ستون‌های خاک طی ۱۹ دوره آبیاری

۳.۴. آهن

افزایش داده است. همانگونه که جدول ۴ نشان می‌دهد کمتر بودن pH در تیمارهای IS و IG نسبت به شاهد در سطح ۰/۰۵ معنادار بوده است. در توجیه این امر می‌توان گفت تولید سولفات از گوگرد موجود در گرانول‌ها توسط باکتری تیوباسیلوس باعث افزایش قابلیت انحلال آهن افزوده شده به تیمارهای IS و IG می‌گردد و از اینرو خروج بیشتر آهن محلول از زه‌آب ستون‌ها را بدنبال دارد که این به معنی دسترس‌پذیری بهتر آن در خاک برای گیاه (Ghobady et al., ۲۰۱۲) است.

مقدار آهن آبیاری شده طی ۱۹ مرحله آبیاری در شکل ۵ آورده شده است که همانطور که ملاحظه می‌شود کمترین مقدار آهن محلول در تیمار شاهد و بیشترین در تیمار IS (۵) آبیاری شده است. با توجه به شکل ۵ و همچنین مقدار میانگین آهن آبیاری شده در تیمارها جدول ۴ می‌توان این چنین بیان کرد که افزودن پودر آهن در خاک ستون‌های تیمارهای IS میزان آبیاری آهن محلول را به نسبت افزودن آهن به گرانول‌های IG به میزان بیشتری



شکل ۵- روند آبیاری آهن به‌همراه تغییرات دمای ستون‌های خاک طی ۱۹ مرحله آبیاری

۴.۴. نیترات

نیترات آبشویی شده در این پژوهش در تمامی تیمارها و ستون های شاهد در طول دوره آبشویی روند کاهشی را نشان داد ضمن آنکه مقدار آبشویی نیترات از تیمارهای IG و IS در مقایسه با شاهد کمتر بود (شکل ۶).

علاوه بر این تفاوت معنادار آبشویی نیترات میان شاهد و سایر تیمارها و هم چنین تفاوت معنی دار میان تیمارهای IG و IS در سطح ۰/۰۵ مشاهده گردید (جدول ۴). بر اساس مطالعات قبلی بررسی منحنی- های رخنه آبشویی نشان داده است که حرکت نیترات در خاک تحت تاثیر میزان رس است که به دلیل داشتن سطح ویژه بالا ظرفیت نگهداری و جذب آب بالایی دارند و این امر موجب بالا رفتن زمان اقامت آب در خاک شده و باعث دنباله دار شدن منحنی رخنه و تاخیر در آبشویی نیترات در خاک می گردد (Xiaomin *et al.*, ۲۰۰۷). از اینرو در مطالعه حاضر افزوده شدن رس بنتونیت می تواند یکی از دلایل روند کاهشی آبشویی نیترات قلمداد گردد. یکی دیگر از دلایل روند کاهشی آبشویی نیترات را می توان به حضور باکتری تیوباسیلوس نسبت داد. باکتری های مورد استفاده در این مطالعه به منظور اکسیداسیون گوگرد از نوع تیوباسیلوس تیوپاروس بوده که یک باکتری شیمیواتوتروف و نیترات خوار می باشد. از طرف دیگر نیترات نیز جز ترکیباتی است که قابلیت احیا داشته و بنابراین *Thiobacillus thioparus* می تواند در شرایط بی هوازی شدن مقطعی ستون های خاک پس از هر آبیاری با توجه به درصد کم مواد آلی خاک (۰/۲) از نیترات به عنوان منبع تغذیه استفاده نماید. از اینرو با توجه به شکل ۶ در دامنه دمای ۲۵- ۲۴ که اوج فعالیت این باکتری است کاهش نیترات

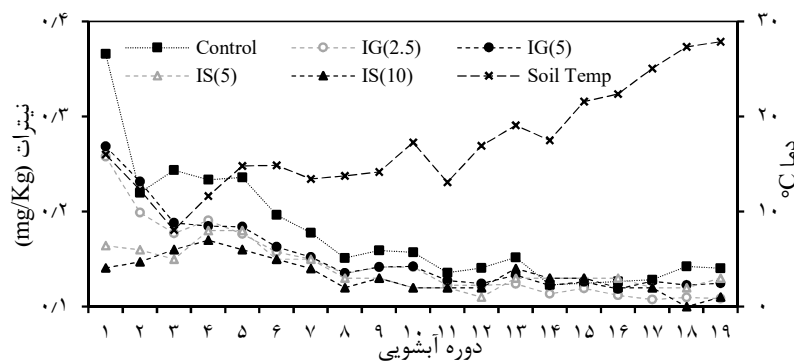
در ستون های خاک مشاهده شده است.

یکی دیگر از دلایل کم شدن نیترات آبشویی شده با گذشت زمان در ستون های خاک فقدان باکتری های نیتروزوموناس و نیتروباکتر در خاک استریل شده ستون ها است.

همانطور که گفته شد مقدار آبشویی نیترات در ستون های شاهد نسبت به تیمارهای IG و IS بیشتر بود ضمن آنکه در تیمارهای IS در خاک نیترات کمتری از زه آب ستون ها در مقایسه با تیمارهای IG آبشویی شده بود. می توان این چنین بیان کرد که در تیمارهای IS آهن بصورت آزاد در خاک پخش شده و به علت حضور بیشتر آهن و لاجرم سطح تماس بیشتر که با اکسیداسیون گوگرد و افت pH بار مثبت پیدا می کند موجب نگهداشت بیشتر آنیون نیترات شده بنابراین نیترات کل آبشویی شده از تیمارهای IS کمتر است (شکل ۶). لذا آبشویی نیترات با ترتیب $IS < IG < Control$ قابل توجیه می باشد.

۵.۴. فسفات

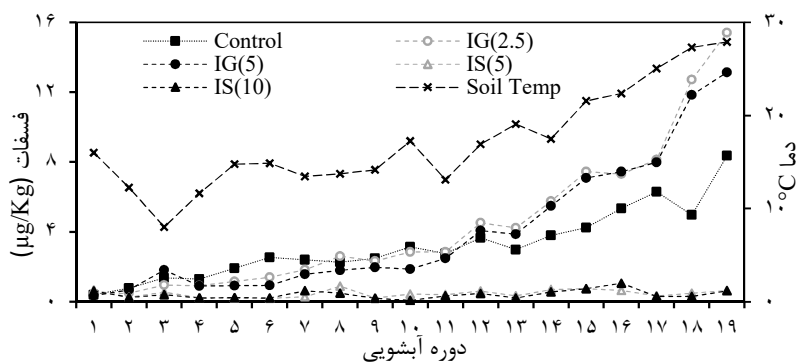
میزان فسفات محلول و آبشویی شده در این پژوهش برای تیمار IS تقریباً ثابت ولیکن برای تیمار IG و شاهد در طول دوره آبشویی روند افزایشی را نشان داد علاوه بر اینکه مقدار آبشویی فسفات از تیمارهای IG در مقایسه با شاهد نیز بیشتر بود (شکل ۷). ضمناً تفاوت معناداری آبشویی فسفات میان شاهد و تیمارها و هم چنین تفاوت معنی دار میان تیمارهای IG و IS در سطح ۰/۰۵ مشاهده شد (جدول ۴). فسفات های کلسیم، آهن و آلومینیوم منبع اصلی تامین فسفر در خاک هستند که تحت تأثیر تغییرات pH حلالیت شان در خاک تغییر می کند (Mahmoodi and Hakimian, ۲۰۰۷).



شکل ۶- روند آبیرویی نیترات به همراه تغییرات دمای ستون‌های خاک طی ۱۹ مرحله آبیرویی

فسفات در ستون‌های شاهد $3/21 \mu\text{g/Kg}$ بود. در تیمارهای IS بدلیل آنکه پودر آهن پخش شده در خاک به صورت اکسیدهای آزاد آهن در آمده و این نوع از اکسیدهای آزاد در طیف وسیعی از pH ها دارای بار مثبت هستند توانسته‌اند فسفات موجود در خاک را که دارای بار منفی است جذب کنند و باعث شوند تا فسفات کمتری از تیمارهای IS نسبت به سایر تیمارها و شاهد آبیرویی شود.

گوگرد توسط باکتری‌های تیوباسیلوس اکسید شده و اسید سولفوریک حاصل از اکسیداسیون گوگرد با فسفر موجود در خاک واکنش داده و تولید مواد محلول تری مانند دی‌مونوکلسیم فسفات می‌کند. در این پژوهش بیشترین میزان فسفات آبیرویی شده مربوط به تیمار IG(2.5) با مقدار میانگین $4/39 \mu\text{g/Kg}$ و کمترین میزان میانگین فسفات از تیمار IS(10) با مقدار $0/424 \mu\text{g/Kg}$ در طول کل دوره آبیرویی مشاهده شد ضمن آنکه میانگین میزان آبیرویی



شکل ۷- روند آبیرویی فسفات به همراه تغییرات دمای ستون‌های خاک طی ۱۹ مرحله آبیرویی

تیمارهای IG باعث شده که باکتری‌های اکسید کننده گوگرد سولفات را بطور بی واسطه‌تری در شرایط پیوند با آهن قرار دهند و باعث شوند تا فسفات محلول شده ناشی از تغییر pH خاک فرصت کمتری برای تثبیت توسط آهن متمرکز شده در گرانولهای IG یافته و از اینرو در مقادیر نسبی بیشتری از ستون خاک آبیرویی گردد.

ثابت شده که ظرفیت جذب سطحی فسفات توسط اکسیدهای آهن زیاد است (Brady & Weil, 1999). بنظر می‌رسد علت آبیرویی بیشتر فسفات در تیمارهای IG نسبت به شاهد، عدم سطح تماس کافی آنیون‌های فسفات با اکسیدهای آهن می‌باشد. چنانکه شواهد نشان می‌دهد همجواری آهن با گوگرد در

جدول ۴- نتایج معناداری آزمون LSD

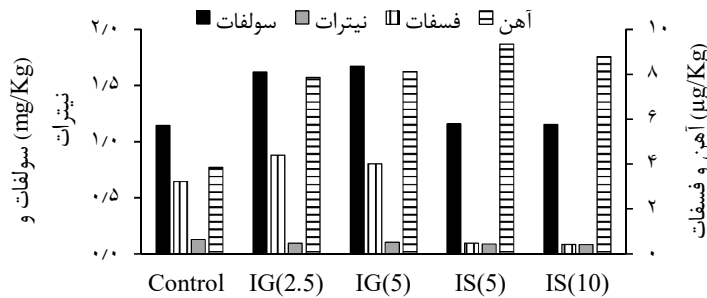
معناداری	انحراف از میانگین	میانگین معناداری A-B	تیمار B	تیمار A
۰/۶۴۴	۰/۰۶۶۰۵۹	-۰/۰۳۰۶۲	IS(۵)	
۰/۷۴۰	۰/۰۶۶۰۵۹	-۰/۰۲۱۹۲	IS(۱۰)	شاهد
۰/۰۰۰	۰/۰۶۶۰۵۹	*-۰/۴۸۶۶۲	IG(۲,۵)	SO _۴
۰/۰۰۰	۰/۰۶۶۰۵۹	*-۰/۵۴۶۴۶	IG(۵)	
۰/۰۰۰	۰/۱۵۴۸	*۰/۱۸۷۸	IS(۵)	
۰/۰۰۰	۰/۱۵۴۸	*۰/۱۸۴۶	IS(۱۰)	شاهد
۰/۰۰۰	۰/۱۵۴۸	*۰/۱۸۶۸	IG(۲,۵)	pH
۰/۰۰۰	۰/۱۵۴۸	*۰/۲۵۶۸	IG(۵)	
۰/۰۰۰	۰/۰۰۰۵۱۹۲۴	*-۰/۰۰۵۱۱۱۳	IS(۵)	
۰/۰۰۰	۰/۰۰۰۵۱۹۲۴	*-۰/۰۰۴۷۱۶۲	IS(۱۰)	شاهد
۰/۰۰۰	۰/۰۰۰۵۱۹۲۴	*-۰/۰۰۳۴۰۰۱۰	IG(۲,۵)	Fe
۰/۰۰۰	۰/۰۰۰۵۱۹۲۴	*-۰/۰۰۴۰۲۳۶	IG(۵)	
۰/۰۰۰	۰/۰۰۳۵۹۱۷	*۰/۰۳۶۰۰۷	IS(۵)	
۰/۰۰۰	۰/۰۰۳۵۹۱۷	*۰/۰۴۰۸۷۹	IS(۱۰)	شاهد
۰/۰۰۰	۰/۰۰۳۵۹۱۷	*۰/۰۲۸۹۴۲	IG(۲,۵)	NO _۲
۰/۰۰۰	۰/۰۰۳۵۹۱۷	*۰/۰۲۱۳۵۸	IG(۵)	
۰/۰۰۰	۰/۰۰۰۳۶۳۶۷	*۰/۰۰۲۸۱۱۰	IS(۵)	
۰/۰۰۰	۰/۰۰۰۳۶۳۶۷	*۰/۰۰۲۸۵۹۳	IS(۱۰)	شاهد
۰/۰۰۱	۰/۰۰۰۳۶۳۶۷	*-۰/۰۰۱۲۶۷۶	IG(۲,۵)	PO _۴
۰/۰۰۶	۰/۰۰۰۳۶۳۶۷	*-۰/۰۰۱۰۱۸۷	IG(۵)	

*معنی دار در سطح ۰/۰۵

آهن در تیمارهای IS قابل فهم است، آهن بگونه فعالتری در پیوند با آنیونها شرکت مینماید. از سوی دیگر فسفات به علت سه ظرفیتی بودن قابلیت اتصال و جایگزینی بسیار بیشتری نسبت به نترات با سطوح مبادله‌ای آهن داشته و از اینرو فسفات در مقایسه با نترات بسیار کمتر آبشویی شده است گرچه با گذر زمان و اشباع شدن سطوح تبادل‌ی آهن میزان انحلال و قدرت تحرک فسفات به خصوص در تیمارهای IG افزایش پیدا کرده است (شکل ۷).

۶.۴. مقایسه حلالیت ها/آبشویی ها

در شکل ۸ مقایسه میانگین‌های آبشویی آنیون‌های سولفات، نترات، فسفات و همچنین کاتیون آهن در طی ۱۹ مرحله آبشویی ارائه شده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود در تیمارهای IS به نسبت تیمارهای IG سولفات کمتری آبشویی شده است. منطفا در تیمارهای IS که آهن پودری در توده خاک پخش شده است پس از حلالیت گسترده تر آهن نسبت به تیمارهای IG که از آبشویی بیشتر



شکل ۸- مقایسه میانگین آبیویی سولفات، نیترات، فسفات و همچنین آهن از ستون‌های خاک مطالعه شده

افزایش حلالیت آهن و دسترسی به آن نیز عملکرد مناسبی از خود نشان دادند. البته از آنجاکه دما بطور مستقیم تولید فسفات را تحت تاثیر قرار می‌دهد توجه به عامل درجه حرارت حین افزودن گرانول‌های گوگرد-بنتونیت-آهن ب خاک آهکی توصیه می‌گردد. ضمناً پیشنهاد می‌گردد تا گرانول‌های گوگرد-بنتونیت-آهن و کارآمدی آنها در افزایش دسترسی گیاه به عناصر غذایی در خاک آهکی تحت شرایط کشت گیاه نیز مورد تحقیق بیشتر قرار گیرد.

بطور کلی این مطالعه نشان داد که حلالیت آنیون‌های سولفات، نیترات و فسفات هنگامیکه گرانول‌های گوگرد-بنتونیت-آهن در اختیار خاک آهکی قرار گیرند نسبت به حالتیکه گرانول‌های گوگرد-بنتونیت بهمراه پودر آهن پخش شده در خاک بکار گرفته شوند و یا گرانول‌های گوگرد-بنتونیت به تنهایی مورد استفاده قرار گیرند بیشتر است و لذا اثر کارآمدتری در دسترسی بهتر گیاه به گوگرد، نیتروژن و فسفر مورد انتظار است. این در حالیست که گرانول‌های گوگرد-بنتونیت-آهن در

References:

Beigmohammadi, F., Souri, B., Badakhshan, H., ۲۰۱۴. Investigation of Ammonium Phosphate Fertilizer Influence on Arsenic Leaching in Calcareous Soils using soil Columns. *Soil Research (Soil and Water Sci)*. ۲۸(۴), ۶۴۷-۶۵۸. (In Persian)

Ben Mussa, S., Elferjani, H., Haroun, F., Abdelnab, F., ۲۰۰۹. Determination of Available Nitrate, Phosphate and Sulfate in Soil Samples. *International Journal of PharmTech Research*. ۱(۳), ۵۹۸-۶۰۴.

Boswell, C., Owers, W., Swanney, B., Rothbaum, H., ۱۹۸۸. Sulfur/sodium bentonite mixtures as sulfur fertilizers. a. The effects of S/Na-bentonite ratios on the rate dispersion and particle size distribution of elemental sulfur dispersed from laboratory-produced prills. *Fertilizer research*. ۱۵(۱), ۱۳-۳۱.

Brady, N.C., Weil, R.R., ۱۹۹۹. *The Nature and Properties of Soils*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.

Chi, R., Xiao, C., Gao, H., ۲۰۰۶. Bioleaching of phosphorus from rock phosphate-containing pyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals Engineering*. ۱۹, ۹۷۹-۹۸۱.

Chi, R., Xiao, C., Hang, X., Wang, C. and Y. Wu. ۲۰۰۷. Biodecomposition of rock phosphate containing pyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Journal of Central South University of Technology*. ۱۴, ۲۳۳-۲۳۸.

Cundy, A., Hopkinson, L., Whitby, R. L. D., ۲۰۰۸. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation. *Science Of The Total Environment*. ۴۰۰, ۴۲-۵۱.

Day, J., ۱۹۸۳. *The Canadian Soil Information System (CanSIS) Manual for Describing Soil in the Field*. Expert committee on soil survey. Agriculture Canada; Ottawa; ON; LRRI: ۸۲-۵۲.

Ehteshamnia, A., Mousavizadeh, G. S., Sharifani, M. M., Mashayekhi, K., ۲۰۰۸. The important of Zinc of fruit orchards of Iran. ۲nd National Congress of Ecological Agriculture. Iran. Gorgan.

(In Persian)

Ghobady, M., Jahanbin, S., Owliaie, H. R., Motalebifard, R., Parvizi, K., ۲۰۱۲. The Effect of Phosphorus Biofertilizers on Yield and Phosphorus Uptake in Potato. *Journal of Water and Soil*. ۲۳ (۲), ۱۲۵-۱۳۸. (In Persian)

Hamilton, I. W., ۲۰۱۲. Production of Elemental Sulfur and Bentonite Clay Granules in a Rotary Drum. Colorado School of Mines.

Huang, Y.H., Zhang, T.C., ۲۰۰۴. Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder. *Water Research*. ۳۸(۱۱), ۲۶۳۱-۲۶۴۲.

ISIRC., ۲۰۰۲. Procedures for soil analysis, Vol. ۴ International soil reference and information center. Jalali, M., ۲۰۰۵. Nitrates leaching from agricultural land in Hamadan, Western Iran. *Agric. Ecosyst. Environ.* ۱۱۰, ۲۱۰-۲۱۸.

Jalali, M., ۲۰۰۵. Nitrates leaching from agricultural land in Hamadan, Western Iran. *Agric Ecosyst Environ.* ۱۱۰, ۲۱۰-۲۱۸.

Lewis, J., Sjöström, J., ۲۰۱۰. Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*. ۱۱۰(۱), ۱-۱۳.

Lindsay, W., Schwab, A., ۱۹۸۲. The chemistry of iron in soils and its availability to plants. *Journal of plant Nutrition*. ۵, ۸۲۱-۸۴۰.

Mahmoodi, S., Hakimian, M., ۲۰۰۷. General Soil Science. University of Tehran Press. (In Persian).

Olsen, S.R., Sommer, L.E., ۱۹۸۲. Phosphorus In Methods of soil Analysis: Chemical and microbiological Properties. American. Sociological Association and Soil Science Society of America Journal. ۹, ۴۰۳-۴۳۰.

Radojevic, M., Bashkin, V. N., ۱۹۹۹. Practical Environmental Analysis. Royal society of chemistry. Cambridge UK.

Shabani, a., Sepaskhah, A. R., ۲۰۱۰. Determine the minimum length of soil column to determine the hydraulic diffusion coefficient function in a simple way. *Soil and Water Sci.* ۴۰(۱), ۳۵-۴۲. (In Persian)

Stamford, N. P., Santos, P. R., Moura, A. M. M. F., Santos, C. E. R. S., Freitas, A. D. S., ۲۰۰۳. Biofertilizers with natural phosphate sulfur and Acidithiobacillus in Soil with low available p. *Scientia Agricola*. ۶۰, ۷۶۷-۷۷۳.

Walkley, A., Black, I. A., ۱۹۳۴. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil science*. ۳۷, ۲۹-۳۸.

Xiaomin, C., Huashan, W., Fei, W., ۲۰۰۷. Nitrate Vertical transport in the main paddy soils of Tai Lake region, China. *Geoderma*. ۱۴۲, ۱۳۶-۱۴۱.