

## تأثیر حذف کربنات‌ها بر جذب روی در برخی خاک‌های آهکی ایران

عادل ریحانی تبار<sup>\*1</sup>

تاریخ دریافت: 88/6/4 تاریخ پذیرش: 89/9/9

1- استادیار، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

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

### چکیده

روی (Zn) یکی از عناصر کم مصرف برای گیاهان بوده و کمبود آن در خاک‌های ایران رایج است. از طرف دیگر بسیاری از ویژگی‌های خاک‌های مناطق خشک و نیمه خشک تحت تأثیر حضور کربنات‌ها قرار می‌گیرد. در تحقیق جاری، جذب روی در بیست نمونه مرکب خاک سطحی (0-30cm) از مناطق مرکزی ایران قبل و بعد از حذف کربنات‌ها با استفاده از بافر استات سدیم (pH=4.75) بررسی شد. مطالعات پراش با اشعه ایکس (XRD) نشان داد که کربنات غالب در خاک‌های مورد آزمایش کلسایت است. بر اساس نتایج حاصله حذف کربنات‌ها نتوانست شکل همدمای جذب روی را که L شکل بود تغییر دهد. با افزایش غلظت روی مصرفی تأثیر حذف کربنات‌ها بر جذب روی بیشتر شد. پدیده پس ماند (هیستریسیس) در جذب و واجذب روی، قبل و بعد از حذف کربنات‌ها مشاهده شد. سطح ویژه خاک‌ها بر اثر حذف کربنات‌ها کاهش یافت و مقدار جذب روی در واحد وزن خاک‌ها نیز تنزل پیدا کرد اما مقدار جذب روی در واحد سطح خاک‌ها افزایش معنی دار ( $p < 0.01$ ) نشان داد. معادله تجربی فروندلیچ ( $q = KC^{\frac{1}{n}}$ ) قبل و بعد از حذف کربنات‌ها به خوبی داده‌های جذب روی را توصیف کرد و تغییرات ضریب  $K$  بسیار بیشتر از تغییرات ضریب  $n$  فروندلیچ بود. معادله تک مکانی لانگ مویر نتوانست توصیف خوبی از داده‌ها داشته باشد ولی معادله دو مکانی لانگ مویر برای  $q = \frac{K_1 b_1 c}{1 + K_1 c} + \frac{K_2 b_2 c}{1 + K_2 c}$  برازش معنی دار نشان داد. بر اساس نتایج حاصله ضرایب  $k_1, k_2$ ، به ترتیب انرژی جذب روی در مکان‌های اول و دوم جذبی، به علت حذف کربنات‌ها کاهش قابل توجهی نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: روی، سطح ویژه، فروندلیچ، لانگ مویر، کربنات

## Effect of Carbonates Removal on Zinc Sorption in the Selected Calcareous Soils of Iran A Reyhanitabar<sup>1\*</sup>

Received: 26 August 2009 Accepted: 30 November 2010

<sup>1</sup>Assist. Prof., Dept. of Soil Science, Univ. of Tabriz, Iran

\*Corresponding author: E-Mail: [areyhani@tabrizu.ac.ir](mailto:areyhani@tabrizu.ac.ir)

### Abstract

Zinc is one of the micronutrients for plants and its deficiency is common in calcareous soils. On the other hand, many features of arid and semi-arid soils are affected by the presence of carbonates. To evaluate carbonates influence, Zn sorption was studied in 20 composite soil samples (0-30 cm) collected from the central region of Iran before and after carbonates removal. Carbonates were removed with sodium acetate buffer (pH=4.75). X-ray diffraction (XRD) analysis showed that calcite was the most commonly carbonate found in the studied soils. Original and free carbonate soils described L- curves isotherm and carbonate removal did not change the isotherm type. With increasing the applied Zn concentration, the effect of carbonate removal became more obvious. Upon carbonates removal, specific surface areas of the soils decreased and so did the amount of sorbed Zn (mg Zn/ kg soils). Sorbed Zn in per unit particles surface area (mg Zn/m<sup>2</sup> soil) however, significantly increased. Freundlich empirical model ( $q = KC^{\frac{1}{n}}$ ) adequately described Zn sorption data in both original and carbonate free samples and the K – Freundlich variation was much higher than the n- coefficient. Single site Langmuir sorption model did not properly describe Zn sorption data, but double site Langmuir equation ( $q = \frac{K_1 b_1 c}{1 + K_1 c} + \frac{K_2 b_2 c}{1 + K_2 c}$ ) was well fitted to the data. The results showed that,  $k_1$  and  $k_2$  coefficients considerably decreased after carbonate removal.

**Keywords:** Carbonate, Decalci, Freundlich, Langmuir, Specific surface, Zinc

بیشتر خاک‌های ایران نیاز به اضافه کردن کود روی برای نیل به عملکرد بهینه دارند. بازیابی (تفاضل روی جذب شده در تیمار کود داده شده و شاهد تقسیم بر میزان کود مصرفی) کودهای روی اضافه شده به خاک‌های آهکی ایران پایین بوده و حتی در مورد کلات-های روی اضافه شده به خاک هم بازیابی کود روی

مقدمه

کمبود روی (Zn) در خاک‌های آهکی ایران رایج بوده و توسط محققان متعددی گزارش شده است (کریمی‌ان و یثربی 1995، ملکوتی 1992، مفتون و کریمی‌ان 1989، کریمی‌ان و معاف‌پوریان 1999، ریحانی تبار و همکاران 2007 و 2010). بر طبق این مطالعات

بالتر اهمیت دارد و در خاک‌های اسیدی این مکانیسم‌ها کنترل کننده غلظت روی در فاز محلول نیستند. آق بنین (1998) معتقد است که گونه خنثی  $ZnCO_3$  می‌تواند توسط نیروهای واندروالسی جذب سطوح جامد خاک شود.

سومین مکانیسم تأثیر کربنات‌ها، جذب روی توسط آنها می‌باشد. کانیهای کلسایت، دولومایت و مگنیزیت می‌توانند روی موجود در فاز محلول را جذب و غلظت آن را در فاز محلول کاهش دهند. ترهان و سخون (1977) گزارش کرده‌اند که جذب روی توسط مگنیزیت بسیار قوی تر از دولومایت بوده و آن هم قوی تر از کلسایت می‌باشد. جذب روی توسط دولومایت و مگنیزیت را به تبادل آن با کاتیونهای منیزیم موجود در این کانیها نسبت داده اند. از آنجا که روی و منیزیم شعاع یونی تقریباً یکسانی دارند روی میتواند جایگزین منیزیم شود. مسکوتا و وایرسیلو (1996) گزارش کردند که با حذف کربنات‌ها در خاک جذب روی کاهش می‌یابد. آنان گزارش کردند که بعد از حذف کربنات‌ها روی در شکل تبدالی زیادتر از همان شکل روی در خاک طبیعی می‌شود.

یوگور و ریمر (2000) واکنش روی با کلسایت خالص در حضور پوشش اکسید آهن را مورد بررسی قرار دادند و در pH قلیایی برای کلسایت خالص در غلظت های اولیه روی ( $3/5 \times 10^{-5} M$ ) جذب سطحی را به عنوان مکانیسم غالب عنوان کردند و اعلام نمودند که با افزایش غلظت روی رسوب آن بصورت هایدروزینکایت بوقوع می‌پیوندد. در نهایت محققان نامبرده چنین نتیجه گیری کردند که پوشش اکسید آهن قابلیت دسترسی روی را برای گیاهان، از طریق افزایش ظرفیت جذب سطحی و کاهش توانایی رها سازی روی کاهش میدهد. شاهوان و همکاران (2005) گزارش کرده‌اند که کلسایت خالص در مقایسه با رس های کائولینایت و کلینوپتیلولایت از ظرفیت بالایی برای جذب روی برخوردار است. کلسایت به علت فراوانی آن در خاک‌های آهکی یکی از اجزاء مهم جذب روی در این خاک‌ها محسوب می‌شود. این محققان گزارش کرده اند که در مخلوط کلسایت بارس‌های نامبرده بویژه در

کمتر از 5 درصد گزارش شده است (مفتون و کریمیان 1989).

بررسی علل پایین بودن بازیابی کودهای حاوی روی و همینطور مطالعه رفتار آن در خاک نیازمند شناخت عوامل موثر بر جذب روی در خاک‌هاست. امروزه مشخص شده است که جذب روی در خاک‌های مختلف متفاوت بوده و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک همانند pH، نوع و مقدار رس ها، ماده آلی، مقدار اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی، میزان فسفر و میزان کربنات‌ها بر جذب آن موثر هستند (هارتر 1991، هاوولین و همکاران 2007). سعید و فوکس (1977) گزارش کردند که در pH بالاتر از 6، رسوب شیمیایی روی بصورت کربنات ( $ZnCO_3$ ) صورت می‌گیرد. بارو (1987) گزارش کرد هنگامی که فسفر به تنهایی به خاک اسیدی افزوده می‌شود، جذب روی افزایش پیدا می کند ولی هنگامی که به همراه فسفر، آهک نیز به خاک داده شود، جذب روی کاهش می یابد. ترهان و سخون (1977) ضمن مطالعه جذب روی در برخی از خاک‌های آهکی با دامنه مقادیر کم کربنات کلسیم معادل (از 0/1 تا 4 درصد) گزارش کردند که هیچ گونه همبستگی آماری بین درصد کربنات کلسیم معادل خاک و مقدار جذب روی وجود ندارد، البته بارو (1986) گزارش کرده است که افزودن آهک به خاک اسیدی جذب روی توسط خاک را شدیداً تحت تأثیر قرار داده و منجر به افزایش جذب آن میگردد. در رابطه با افزایش جذب روی توسط خاک‌ها بر اثر افزایش آهک سه مکانیسم مطرح است. در خاک‌های اسیدی با مصرف آهک، pH خاک افزایش مییابد و منجر به افزایش جذب روی میگردد (بوهن و همکاران 2001). بعضی از محققان معتقدند که در خاک‌های آهکی با pH های بالا، روی میتواند بصورت فاز جامد کربنات روی رسوب کند مثلاً باریوسف (1979) گزارش کرده است که در  $pH=8$  این رسوب تشکیل می گردد. کلباسی و همکاران (1978) گزارش کردند که در خاک‌های مورد مطالعه آنان pH لازم برای تشکیل این رسوب 8/2 تا 8/3 بوده است. برومر و همکاران (1983) گزارش کرده‌اند که تشکیل فاز جامد کربنات روی فقط در خاک‌هایی با pH حدود خنثی و

و البرز بر اساس سری‌های گوناگون نقشه رده‌بندی خاک متعلق به مؤسسه خاک و آب برداشت شدند. این خاک‌ها توسط مؤسسه خاک و آب در دو رده انتی‌سول و اریدی‌سول رده‌بندی شده‌اند. نمونه‌های خاک هوا خشک شده، از الک 2mm گذرانده و برای مطالعه حاضر مورد استفاده قرار گرفتند. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه بصورت زیر تعیین شدند:

بافت خاک به روش هیدرومتر (گی و دی 1986)، کربن آلی بوسیله روش واکلی - بلاک (نلسون و سومیرز 1986)، ظرفیت تبادل کاتیونی بوسیله جانشینی کاتیونهای تبدالی با سدیم و سپس تعیین سدیم با فلایم فتومتر (چپمن 1965). واکنش خاک (pH) در سوسپانسیون 0/01 مولار کلرید کلسیم با نسبت خاک به محلول 1 به 5 با استفاده از الکتروود شیشه‌ای اندازه‌گیری شدند (ریچارد 1954). اندازه‌گیری کربنات کلسیم معادل (CCE) بوسیله خنثی‌سازی با اسیدکلریدریک (HCl) و تیتراسیون با سود انجام گرفت (آلیسون و مودی 1965). برای حذف کربنات‌ها با بافر استات سدیم (pH = 4.75) 10 گرم نمونه از هر خاک تیمار گردید. بعد از این تیمار، نمونه‌ها با آب مقطر تا زمان پراکنش رس‌ها شسته شدند و سپس نمونه‌ها هوا خشک شدند. با استفاده از XRD (مدل فیلیپس PW1830/40) و در حد تشخیص آن و با حذف کلیه پیک‌های اولیه و ثانویه، از حذف کربنات‌ها اطمینان حاصل شد. اطلاعات بیشتر در مورد واکنش پذیری کربنات‌ها در خاک‌های مورد مطالعه به همراه برخی دیفراکتوگرام‌های مربوطه قبلاً گزارش شده است (ریحانی تبار 1389).

برای اندازه‌گیری سطح ویژه کربنات‌های معادل فعال، نمونه‌ها با اگزالات آمونیوم 1 مولار و pH=9 تیمار شدند و بعد از شستشو با آب مقطر و خشکاندن، سطح ویژه خاک‌ها به روش N<sub>2</sub>-BET اندازه‌گیری شد (برونیو و همکاران 1938). مقادیر کربنات‌های معادل فعال (ACCE) برطبق روش مرسوم در خاک‌های الک شده با غربال 1 mm و خاک‌های طبیعی (2mm) جداگانه با استفاده از اگزالات آمونیوم 1

غلظت‌های بالای روی، کلسایت نقش مهم تری بازی می‌کند. آنان با استفاده از مطالعات اسپکتروسکوپی چنین نتیجه‌گیری کردند که در غلظت بالای روی، مکانیسم جذب تبادل یونی در عرض چندین ساعت اتفاق افتاده و بعداً در یک فرآیند آهسته از یک روز تا چندین هفته رسوب، هایدروزینکایت ( $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ ) بوقوع می‌پیوندد. البته تشکیل کانی مذکور در غلظت 3000 تا 10000 میلی گرم بر لیتر روی بوقوع می‌پیوندد. بالا و همکاران (2005b) گزارش کردند که جذب روی توسط کلسایت خالص عمدتاً شیمیایی است و در این میان سطح ویژه و مورفولوژی ذرات به همراه درجه بلوری شدن از ویژگیهای مهم کلسایت در جذب روی است. آنان همچنین گزارش کردند که بین پارامتر 1/n معادله فروندلیچ و لگاریتم سطح ویژه کلسایت همبستگی خطی معنی‌دار (r = 0/92) وجود دارد و در نهایت چنین نتیجه گرفتند که کلسایت ریز و با سطح ویژه بالا یکی از جاذب‌های قوی روی در محلول‌های آلوده به این عنصر می‌باشد.

به طور کلی امروزه حذف مواد مختلف در خاک و مطالعه جذب روی رایج شده و صرفاً محدود به کربنات‌ها نمی‌شود. به عنوان مثال کوپیلو و همکاران (2004) گزارش کردند که بعد از حذف ماده آلی همدمای جذب روی از نوع L شکل به نوع S شکل تغییر یافت. کوپیلو و همکاران (2004)، چنین نتیجه‌گیری کردند که در pH های نزدیک به خنثی اهمیت مواد آلی در جذب روی بیشتر از اکسیدها و انواع رس‌ها می‌باشد، اما در pH های اسیدی برعکس است.

هدف تحقیق حاضر مطالعه نقش کربنات‌ها در جذب روی، تاثیر حذف کربنات‌ها بر ضرایب همدماهای فروندلیچ و لانگ مویر و تا حد ممکن اطلاع از مکانیسم‌های جذب روی در برخی از خاک‌های آهکی ایران می‌باشد که تاکنون اطلاعات چاپ شده در این زمینه وجود ندارد.

#### مواد و روش‌ها

بیست نمونه مرکب از خاک سطحی (0-30cm) به صورت تصادفی از دشت قزوین و استان‌های تهران

غلظت روی در محلول خاک و مقدار روی که توسط فاز جامد خاک‌ها نگه‌داری می‌شود مورد استفاده قرار گرفته اند. همدمای جذب فروندلیچ (معادله 2) ولانگ موییر (معادله 3) بیشتر از همه توسط محققان مورد استفاده قرار می‌گیرند (بوهن و همکاران 2001).

$$q = KC^n \quad [2]$$

$$q = \frac{kbC}{1 + kC} \quad [3]$$

در این معادله ها  $q$  مقدار روی جذب شده توسط واحد وزن یا سطح خاک،  $mg/kg$  یا  $mg/m^2$  و  $C$  غلظت تعادلی روی،  $mg/L$  می‌باشد.  $K$  و  $n$  ضرایب معادله تجربی فروندلیچ بوده و بدون بعد بیان می‌شوند.  $k$  ضریب جذبی لانگ موییر، ضریبی که متناسب با انرژی جذب روی توسط فاز جامد خاک به واحد لیتر بر میلی گرم است بوده و  $b$  نشان دهنده بیشترین مقدار روی جذب شده توسط فاز جامد خاک،  $mg/kg$  یا  $mg/m^2$  می‌باشد. در مواردی که داده های جذبی بر معادله تک مکانی لانگ موییر (معادله 3) برازش خوبی نشان ندهند، معمولاً محققان با فرض جذب دو مکانی از معادله دو مکانی لانگ موییر (معادله 4) استفاده می‌کنند:

$$q = \frac{K_1 b_1 C}{1 + K_1 C} + \frac{K_2 b_2 C}{1 + K_2 C} \quad [4]$$

که در آن  $K_1, K_2, b_1, b_2$  همان مفاهیم معادله تک مکانی را برای مکان های جذبی اول و دوم دارا هستند. آزمون نرمال بودن داده‌ها و مقایسه میانگین جذب روی با آزمون  $t$  با نرم افزار SPSS و رسم شکل‌ها با Excel انجام گرفت.

### نتایج و بحث

ویژگی‌های خاکهای مورد مطالعه

بر پایه داده‌های جدول 1، واکنش خاک‌ها از نزدیک خنثی تا قلیایی ضعیف، کلاس بافت از لوم شنی تا رسی و مقدار کربنات کلسیم معادل نمونه‌ها از 38 تا 228 با میانگین 105/1 گرم بر کیلوگرم خاک متغیر

مولار و  $pH=9$  و با استفاده از نسبت خاک به محلول 1 به 25 (2 گرم خاک با 50 میلی لیتر اگزالات آمونیوم) و تکان دادن به مدت 2 ساعت در شیکر رفت و برگشت اندازه‌گیری شد (درونیو 1942). اندازه‌گیری سطح ویژه خاک‌ها در شرایط خلاء و پس 12 ساعت حرارت در  $105^\circ C$ ، به روش جذب گاز  $N_2$  (BET) با پنج نقطه در فشارهای نسبی  $(p/p_0)$  0/05 تا 0/3 انجام گرفت. سطح ویژه کربنات کلسیم معادل و کربنات کلسیم معادل فعال با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$SSA = A - B \left(1 - \frac{\%ACCE \text{ or } CCE}{100}\right) \quad [1]$$

که در آن  $SSA$ ، سطح ویژه  $(m^2/g)$  نسبت داده شده به کربنات کلسیم معادل یا فعال و  $A$  و  $B$  به ترتیب سطح ویژه خاک قبل و بعد از حذف آنها می‌باشد.

برای شناسایی کانی‌ها و رس‌های موجود در خاک‌ها به ترتیب از روشهای پودر تصادفی و رسهای تثبیت شده بر روی صفحات سرامیکی با استفاده از دستگاه X-ray استفاده شد (براندلی و براون 1980).

به منظور بررسی جذب روی در خاک قبل و بعد از حذف کربنات‌ها 13 زیرنمونه یک گرمی در دو تکرار توزین و جداگانه در لوله‌های سانتریفوژ ریخته شد. به هر لوله 20 میلی لیتر محلول زمینه 0/01 مولار کلرید کلسیم حاوی غلظت‌های از 1 تا 160 میلی گرم بر لیتر روی از منبع سولفات روی افزوده شد. لوله‌های سانتریفوژ به مدت 24 ساعت در شیکر دورانی به آرامی (20 دور در دقیقه) در دمای  $25 \pm 1^\circ C$  تکان داده شدند. بعد از این مدت محلول روئین با سانتریفوژ جدا شد. محلول روئین از کاغذ صافی واتمن 42 گذرانده شد و غلظت روی با دستگاه ICPMS (Perkin-Elmer Elan) قرائت گردید. برای اندازه گیری واجذب روی بلافاصله بعد از آزمایش جذب به هر لوله 20 میلی لیتر محلول زمینه 0/01 مولار کلرید کلسیم خالص اضافه شده و بعد از 24 ساعت و در همان شرایط آزمایش جذب مقدار روی آزاد شده به درون لوله‌ها اندازه گیری و برابر روی واجذب شده تلقی گردید.

تعدادی از معادلات ریاضی که به همدماهای جذب معروف هستند، برای ارتباط برقرار کردن بین

جدول 1- برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاکهای مورد مطالعه

شماره خاک	نام سری خاک	رده خاک	pH	سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	رس (g/kg)	سیلت (g/kg)	کربن آلی (g/kg)	CEC [cmolC/kg]
S1	کوشکک	Entisols	7/6	26	325	325	8/3	16/4
S2	سعید آباد	Entisols	7/7	10	106	238	9/3	12/4
S3	احمد آباد	Aridisols	7/7	20	226	185	8/3	19/2
S4	کرد امیر	Aridisols	7/8	18/6	308	308	11/2	16/3
S5	مزرعه دانشکده کشاورزی	Entisols	7/5	18/2	253	210	19/9	17/7
S6	دماوند 1 (آب سرد)	Entisols	7/2	8/5	215	225	22/3	15/3
S7	چیتگر	Entisols	7/3	15/9	188	272	9/2	24/6
S8	بومهن	Entisols	7/5	20/3	134	287	13/1	30/0
S9	دماوند 2 (سربندان)	Entisols	7/6	21	200	300	4/4	14/2
S10	فیروز کوه 1	Entisols	7/7	39	307	330	15/5	20/2
S11	بابا سلمان	Aridisols	7/5	14/9	305	375	18/9	25/9
S12	وردآورد	Entisols	7/4	18	203	385	24/7	19/8
S13	یافت آباد	Aridisols	7/6	12/5	165	371	7/3	14/8
S14	دماوند 3	Entisols	7/6	38/6	410	340	9/2	19/2
S15	رودهن 2	Entisols	7/5	11/8	134	283	6/3	32/0
S16	آبیک	Aridisols	7/5	17	200	100	12/1	8/30
S17	فیروز کوه 2	Entisols	7/4	18/6	363	406	7/3	19/6
S18	کرج 1	Entisols	6/7	27/1	403	323	3/2	30/0
S19	کرج 2	Entisols	7/6	21/4	142	265	6/3	17/0
S20	آبیک 2	Aridisols	7/9	17/8	160	156	5	16/1
میانگین	-	-	7/5	19/7	236	284	12/5	19/5

pH در عصاره 5:1 با کلرید کلسیم 0/01 مولار اندازه‌گیری شد.

مقدار رس به کانی شناسی مخلوط این خاکها نیز بر می‌گردد. تجزیه نمونه کل خاک به روش پودر تصادفی نشان داد که کانی‌های عمده در خاکهای مورد مطالعه شامل کوارتز، فلدسپارها و کربنات‌ها می‌باشند. مطالعات نشان داد که در خاکهای مورد مطالعه کلسایت کانی غالب بوده و تنها در 7 خاک مورد مطالعه پیک مربوط به دولومایت مشاهده شد (داده‌ها و گراف‌های مربوطه نشان داده نشده‌اند). توزیع نسبی کانی‌ها در بخش رس خاکهای مورد مطالعه از طریق مقایسه شدت پیک‌های مربوط به کانی‌های مشخص

بود. همچنین مقدار رس از 106 تا 410 گرم بر کیلو گرم، کربن آلی از 4/4 تا 24/7 گرم بر کیلو گرم و ظرفیت تبادل کاتیونی از 8/3 تا 32 سانتی مول بار بر کیلو گرم تغییر داشت (جدول 1). خاکهای مورد مطالعه از لحاظ سطح ویژه از دامنه نسبتاً خوبی یعنی از 8/5 تا 39 با میانگین،  $19/75 \text{ m}^2/\text{g}$  برخوردار هستند. صمدی و جلیکز (1999) برای خاکهای آهکی ایالت استرالیای غربی سطح ویژه را از 0/37 تا  $32/2 \text{ m}^2/\text{g}$  گزارش نمودند. احتمالاً یکی از دلایل دامنه نسبتاً وسیع سطح ویژه خاکهای مورد مطالعه، علاوه بر دامنه وسیع

متری از 9/9 تا 90/6 با میانگین 32/7 گرم بر کیلوگرم خاک و بعد از گذراندن از الک مذکور، از 13/4 تا 99/8 با میانگین 37 گرم بر کیلوگرم خاک متغیر بود. مقدار کربنات کلسیم معادل فعال بدون گذراندن خاکها از الک 1 میلی متری بطور متوسط 32 درصد و بعد از گذراندن از الک مذکور بطور متوسط 34 درصد کربنات کلسیم معادل کل را تشکیل می‌دادند (جدول 2).

شده با مقادیر CEC خاکها بطور نیمه کمی نشان داد که کانی ایلیت از همه بیشتر و بعد از آن به ترتیب کلرایت، ورمی‌کولایت و اسمکتایت و در نهایت احتمالاً کائولینایت بصورت موروثی از همه کانی‌ها کمترین مقدار داشت. مقادیر کربنات کلسیم معادل مورد مطالعه از 38 تا 228 گرم بر کیلوگرم خاک با میانگین 105/1 گرم بر کیلوگرم خاک تغییر می‌کند. مقادیر کربنات کلسیم معادل فعال بدون گذراندن خاکها از الک 1 میلی

جدول 2- برخی از ویژگی‌های کربنات‌ها در خاکهای مورد مطالعه

SS <sub>A</sub> N.ACCE1 (m <sup>2</sup> /g)	SS <sub>A</sub> .ACCE1 (m <sup>2</sup> /g)	SS <sub>A</sub> .CCE (m <sup>2</sup> /g)	%ACCE2 CCE	%ACCE1 CCE	ACCE(2) (g/kg)	ACCE(1) (g/kg)	CCE (g/kg)	شماره خاک
208/0	99/0	157/0	48	46/5	38/4	37/2	80	S1
143/0	44/0	111/0	41/7	32/4	19/2	14/9	46	S2
61/0	124/0	83/0	37/8	36/1	27/2	26/0	72	S3
68/0	28/0	50/0	46	44/6	62/6	60/6	136	S4
450/0	20/0	151/0	71/8	70	44/5	43/3	62	S5
26/0	36/0	28/00	18/3	17/3	16/08	15/2	88	S6
55/0	682/0	127/0	13/7	11/4	13/4	11/2	98	S7
58/0	197/0	94/0	26/8	25/8	33/5	32/2	125	S8
59/0	141/0	74/0	25/7	18/3	27/8	19/8	108	S9
114/0	26/0	79/0	43/8	39/7	99/8	90/6	228	S10
88/0	88/0	88/0	23/4	18/3	22/2	17/4	95	S11
228/0	13/0	124/0	49/8	48/3	40/8	39/6	82	S12
159/0	110/0	140/0	71/8	40	27/3	15/2	38	S13
84/0	132/0	102/0	43/4	38/2	40/8	35/9	94	S14
19/0	25/0	21/0	30/1	27/2	58/5	52/8	194	S15
25/0	94/0	45/0	38/2	29/5	65	50/2	170	S16
98/0	39/0	84/0	26/1	23/9	23/5	21/5	90	S17
436/0	279/0	403/0	30/4	20/6	14/6	9/9	48	S18
25/0	110/0	49/0	32	28/6	34/6	30/9	108	S19
28/0	155/0	54/0	22/4	20/3	31/4	28/5	140	S20
121/6	122/1	103/2	34	31/9	37/06	32/6	105	میانگین

CCE = کربنات کلسیم معادل، ACCE (1) کربنات کلسیم فعال بدون نرم کردن نمونه‌ها، ACCE (2) = کربنات کلسیم فعال با نرم کردن نمونه‌ها، SSA.CCE = سطح ویژه کربنات کلسیم معادل، SSA. NACCE (1) = سطح ویژه کربنات کلسیم معادل غیر فعال، SSA.ACCE (1) = سطح ویژه کربنات کلسیم معادل فعال به روش بدون نرم کردن نمونه‌ها

هنگامی که مقدار جذب روی خاکها در واحد وزن ( $\text{mgZn} / \text{kg soil}$ ) محاسبه می‌شود، در تمام خاکها همدمای جذب روی بعد از حذف کربنات‌ها در زیر همدمای جذب قبل از حذف قرار می‌گیرند (شکل 1). اگرچه از شکل همدماها نمی‌توان راجع به معنی دار بودن اختلاف جذب روی بین دو حالت قضاوت آماری کرد ولی با توجه به کاهش سطح ویژه تمام خاکها (به استثنای خاک شماره 15) پس از حذف کربنات‌ها و درشت تر شدن بافت، انتظار چنین نتیجه‌ای دور از ذهن نیست. این یافته‌ها مطابق گزارش مسکوئا و وایرسیلوا (1996) و دیگر محققانی است که معتقدند کربنات‌ها در جذب روی توسط خاکها نقش فعالی دارند (بارو 1986، بوهن و همکاران 2001).

هنگامی که جذب روی در واحد سطح خاک ( $\text{mgZn} / \text{m}^2$ ) محاسبه می‌شود، در این صورت عملاً تأثیر تغییر بافت خاکها ناشی از حذف کربنات‌ها از بین می‌رود. در این حالت دو وضعیت بین خاکها مشاهده می‌شود. در برخی از خاکها مثل خاک شماره 3 (شکل 1) دوباره همدمای جذب روی در حالت بعد از حذف کربنات‌ها، در زیر همدمای جذب طبیعی قرار گرفته و این به این معنی است که جذب روی در هر غلظت تعادلی آن، توسط خاک مورد نظر کاهش یافته است. شاید مهمترین دلیل این امر کاهش pH باشد که یکی از مهمترین عوامل موثر بر جذب روی است (بوهن و همکاران 2001). از دیگر دلایل احتمالی می‌توان به وجود پوشش رس و اکسیدها توسط کربنات‌ها در این خاک اشاره کرد که با حذف کربنات‌ها سطوح جدید ظاهر شده‌اند و همچنین رس‌ها در این خاک کمتر تحت تأثیر کربنات زدایی با محلول اسیدی واقع شده‌اند. اما در خاک شماره 12 (شکل 1) که کاهش pH بسیار جزئی و حدود 0/1 می‌باشد (جدول 3) و همینطور در 4 خاک شماره 1، 2، 6 و 8 که تغییر pH بعد از حذف کربنات‌ها رخ نداده است، به هنگام محاسبه جذب روی در واحد سطح، مشاهده می‌شود که جای دو همدمای جذب روی عوض شده و با حذف کربنات‌ها اجزاء باقیمانده خاک روی بیشتری را جذب کرده‌اند. احتمالاً با

همانطور که در جدول 2 مشاهده می‌شود دو خاک شماره 6 و 12 تقریباً کربنات کلسیم معادل کل یکسانی داشته ولی مقدار کربنات کلسیم معادل فعال و سطح ویژه نسبت داده شده به آنها در این دو خاک متفاوت می‌باشد لذا انتظار می‌رود که رفتار این دو خاک در قبال جذب روی بعد از حذف کربنات کلسیم معادل یکسان نباشد. همچنین بعد از حذف کربنات کلسیم معادل پ هاش خاکها بجز چهار خاک مورد مطالعه به شماره‌های 1، 2، 6، و 8 کاهش نشان داد. احتمالاً سایر اجزای خاک همانند مواد آلی و رس‌ها در این 4 خاک مانع کاهش پ هاش شده‌اند.

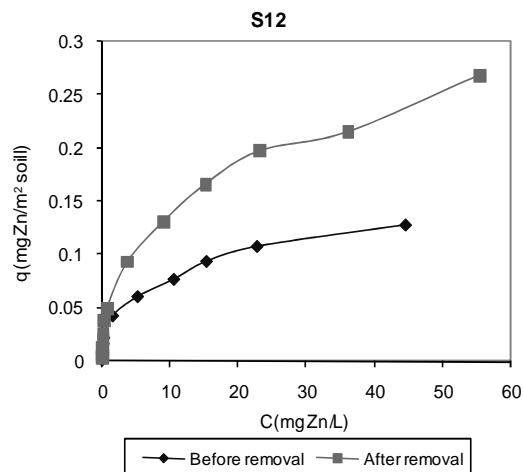
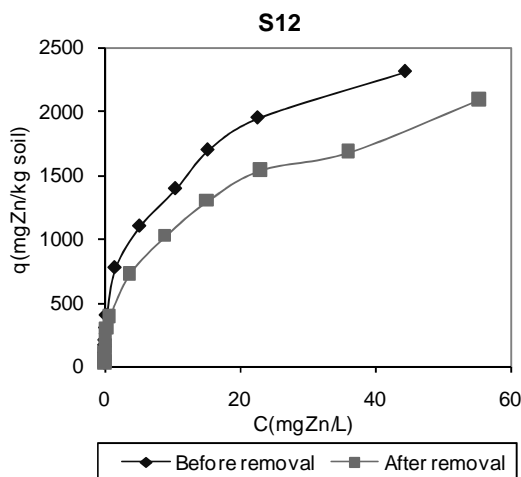
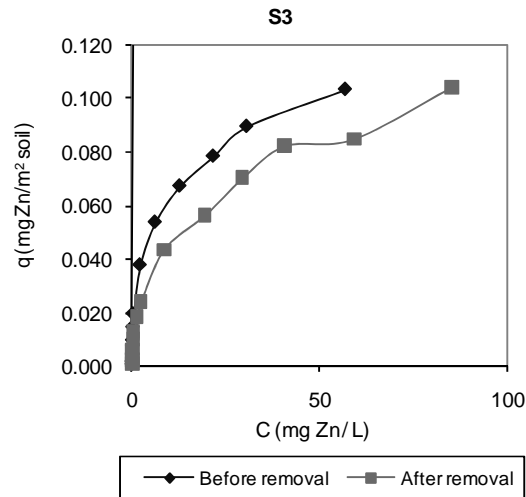
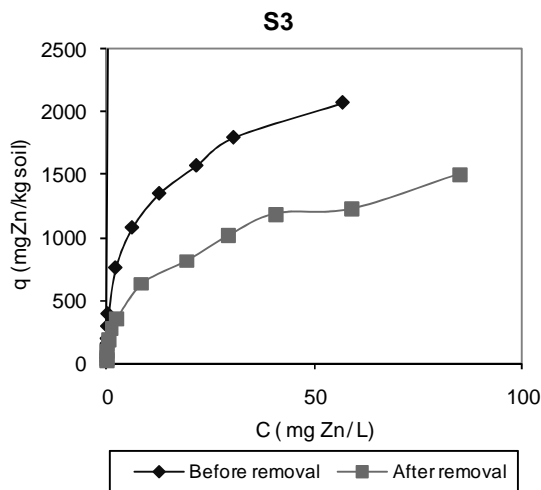
#### همدماهای جذب روی

همانطور که در شکل‌های 1 و 2 مشاهده می‌شود، حذف کربنات‌ها در خاکهای مورد مطالعه چه در خاکهایی که کاهش pH رخ داده بود (شکل 1) و چه در خاکهایی که کاهش pH اتفاق نیافتاده است (شکل 2) نتوانست نوع همدمای جذب روی را که L شکل می‌باشد تغییر دهد. ویژگی این همدما این است که سطح جذب کننده در غلظت‌های پایین تمایل زیادی به جذب شونده داشته و با افزایش غلظت از سرعت جذب کاسته می‌شود. پدیده پس ماند بدون توجه به حضور یا عدم حضور کربنات‌ها در جذب و واجذب روی مشاهده گردید (شکلها نشان داده نشده است). دو دلیل عمده این پدیده ناکافی بودن زمان تعادل (یعنی در اینجا 24 ساعت) و جذب ویژه یا شیمیایی عنوان شده است (اسپارکس 1989). با توجه به اینکه مطالعات قبلی (ریحانی تبار و همکاران 2010) نشان داده بودند که 24 ساعت زمان مناسبی برای حصول تعادل می‌باشد لذا به احتمال زیاد دلیل پدیده پس ماند جذب شیمیایی روی می‌باشد. برای اطلاعات بیشتر راجع به نحوه ارتباط خصوصیات خاکهای مورد مطالعه بر ویژگی‌های جذب روی می‌توان به (ریحانی تبار 2010) مراجعه کرد هدف در این مقاله مطالعه نحوه تاثیر یا عدم تاثیر حذف کربنات‌ها بر جذب روی است.

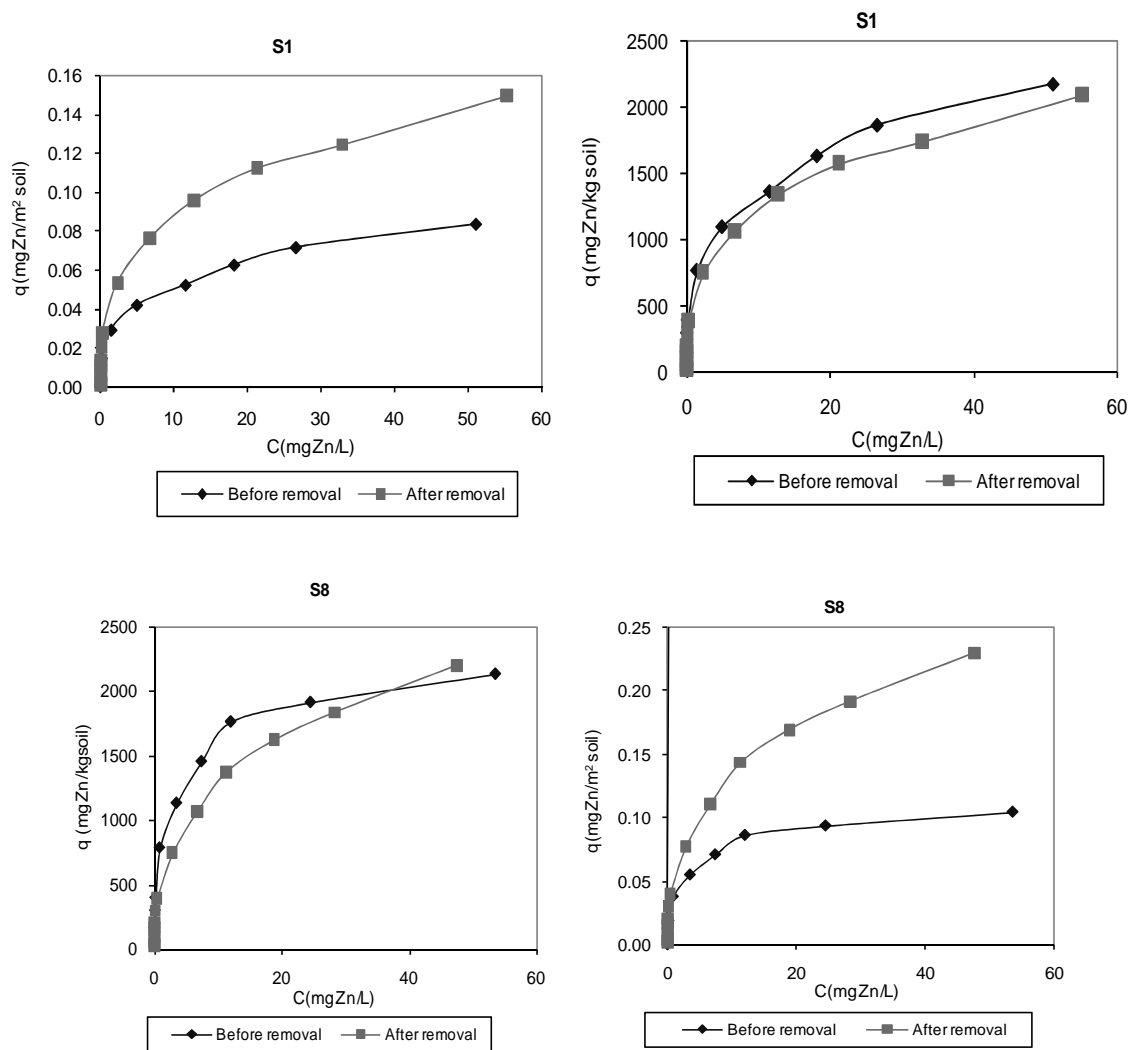


ممکن است باعث تغییر شکل بعضی از رس‌ها به عنوان مثال از حالت بلورین به بی شکل شده باشد که طبیعی است سطوح بی شکل روی بیشتری را جذب می‌کنند (دل کامپیلو و همکاران 1992).

حذف کربنات‌ها، رس‌ها و اکسیدهایی که توسط کربنات‌ها پوشش داده شده بودند عریان شده و سطوح ظاهر شده از توان بالایی برای جذب روی برخوردار بوده اند. همچنین حذف کربنات‌ها با محلول اسیدی،



شکل 1- همدمای جذب روی در واحد وزن و واحد سطح ذرات خاک قبل و بعد از حذف کربنات‌ها در دو خاک S3 و S12



شکل 2- همدمای جذب روی در واحد وزن و واحد سطح ذرات خاک قبل و بعد از حذف کربنات‌ها در دو خاک S1 و S8

متفاوت محاسبه شده و بعد از اطمینان از نرمال بودن داده‌ها (معنی‌دار نبودن تست چولگی)، توسط آزمون t جفت شده، این میانگین‌ها مقایسه شدند. آزمون t نشان داد که در حالت محاسبه روی جذبی در واحد وزن خاک ( $\text{mg Zn / kg}$ ) در سطح  $0/001$  بین میانگین جذب روی توسط خاک‌ها قبل و بعد از حذف کربنات‌ها اختلاف معنی‌دار وجود دارد و حذف کربنات‌ها باعث کاهش معنی‌دار جذب روی از  $785/3$  به  $661/97$  میلی گرم روی به کیلوگرم خاک شده است (شکل 3). در حالت محاسبه روی جذب شده در واحد سطح خاک ( $\text{mg Zn / m}^2$ ) در سطح  $0/002$  اختلاف معنی‌دار آماری

اگرچه در این تحقیق و اساساً تحقیقات مشابه با استفاده از همدمای به عنوان یک پدیده ماکروسکوپی نمی‌توان راجع به مکانیسم جذب روی که پدیده میکروسکوپی است قضاوت قطعی کرد، ولی به نظر می‌رسد که بعد از حذف کربنات‌ها در اکثر خاک‌ها شیب همدمای جذب در دو غلظت نهایی شروع به افزایش ناگهانی و نامتعارف می‌کنند که قبل از حذف اینگونه نبوده و لذا بعد از حذف کربنات‌ها احتمال رسوب روی افزایش می‌یابد (شکل 1).

میانگین جذب روی در 20 خاک مورد بررسی در دو حالت قبل و بعد از حذف کربنات‌ها و با دو واحد

مفصل بحث شده است (ریحانی تبار و همکاران 2010). به روش اسپوزتیو (1982) داده‌ها به معادله دو مکانی لانگ مویر برآزش داده شده و در 15 خاک از بین 20 خاک مورد مطالعه برآزش معنی‌دار حاصل شد که متعاقباً ضرایب مربوطه محاسبه شدند (جدول 5 و 6).

ضرایب  $K_1$  و  $K_2$  معادله دو مکانی لانگ مویر (معادله 3) که به ترتیب ثابت متناسب انرژی جذب روی در مکان‌های اول و دوم جذب هستند، تحت تأثیر واحد روی جذب شده قرار نگرفتند و در هر دو حالت به ترتیب  $48/5$  و  $41/2$  درصد کاهش نشان دادند. این نتیجه تأیید کننده افزایش روی واجذب شده می‌باشد که در شکل 3 مشاهده گردید. هنگامی که میلی گرم روی بر کیلوگرم خاک بیان می‌شود، حداکثر جذب در مکان اول ( $b_1$ ) حدود 18 درصد و در مکان دوم ( $b_2$ ) حدود 12 درصد بطور میانگین کاهش نشان می‌دهند و مجموع  $b_1 + b_2$  محاسبه شده از 2256 به 1932 میلی گرم روی بر کیلوگرم خاک بعد از حذف کربنات‌ها تقلیل می‌یابد که معادل  $14/7$  درصد کاهش است. اما در حالتی که روی جذب شده در واحد سطح خاک ( $\text{mgZn} / \text{m}^2 \text{ soil}$ ) بیان گردید حداکثر جذب در مکان اول ( $b_1$ ) حدود  $44/6$  درصد افزایش و در مکان دوم ( $b_2$ ) حدود  $63/5$  درصد افزایش مشاهده شد. در این حالت در مجموع ( $b_1 + b_2$ ) حدود 57 درصد افزایش جذب روی بعد از حذف کربنات‌ها مشاهده شد که در واقع این قضیه توضیح دهنده جابجایی منحنی همدم‌ها و افزایش جذب روی و بیان ریاضی قضیه است که برای اولین بار در خاک‌های آهکی ایران گزارش می‌شود.

در 4 خاک  $S_8, S_6, S_2, S_1$  که pH تحت تأثیر حذف کربنات‌ها قرار نگرفته، انرژی جذب در مکان اول ( $K_1$ )،  $33/5$  درصد و در مکان دوم ( $K_2$ ) حدود 18 درصد کاهش نشان می‌دهند و این مقادیر تحت تأثیر واحد جذب روی قرار نمی‌گیرند، بنابراین با حذف کربنات‌ها چه pH کاهش یابد و چه کاهش نیابد، انرژی جذب روی کاهش یافته است. پس کربنات‌ها نقش مهمی در قدرت جذب روی در خاک‌های مورد مطالعه داشته‌اند. وابستگی حداکثر جذب روی در مکان‌های اول

موجود بود و حذف کربنات‌ها باعث افزایش میانگین جذب روی از  $0/045$  به  $0/0638$  میلی گرم روی بر متر مربع خاک شده است (شکل 3).

در چهار خاک به شماره‌های 1، 2، 6 و 8 که pH خاک قبل و بعد از حذف کربنات‌ها ثابت مانده بود، آزمون t جفت شده نشان داد که جذب روی تحت تأثیر حذف کربنات‌ها قرار گرفته است (شکل 4). تاکنون گزارش چاپ شده‌ای در مورد جذب روی قبل و بعد از حذف کربنات‌ها در واحد سطح خاک وجود ندارد که بتوان نتایج حاصله را مورد مقایسه قرار داد.

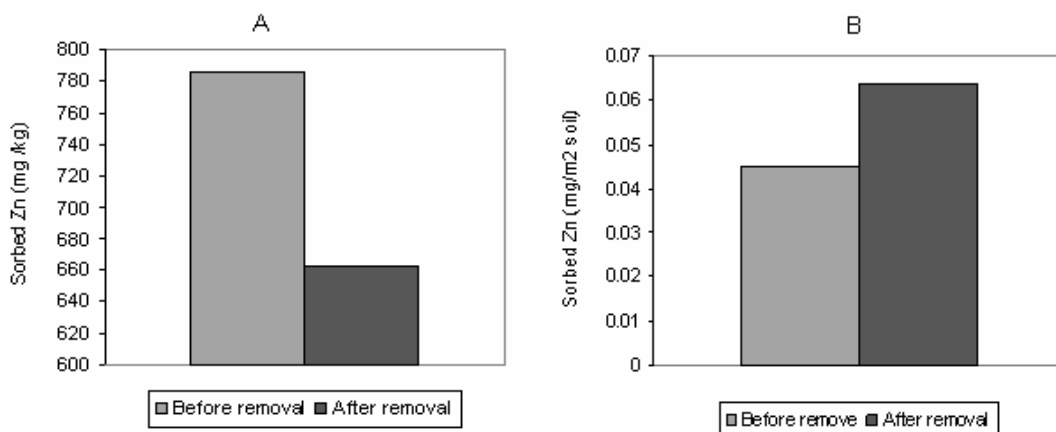
#### برآزش داده‌های جذب روی به معادلات جذبی

معادله فروندلیچ بدلیل ماهیت تجربی و لگاریتمی در اکثر موارد توصیف قابل قبولی از داده‌های جذب روی داشته و در این مطالعه هم مقایسه ضرایب تبیین ( $R^2$ ) نشان می‌دهد که تفاوتی بین ضرایب تبیین در خاک‌های مورد مطالعه با حذف و بدون حذف کربنات‌ها وجود ندارد (جدول 4). K فروندلیچ (معادله 1) که نشان دهنده میزان جذب در غلظت تعادلی روی بوده و تا حدودی ماهیت فیزیکی دارد (کریمی‌ان و معافیوریان 1999)، موقعی که میزان جذب روی در واحد وزن خاک بیان می‌شود، بعد از حذف کربنات‌ها حدود 35 درصد کاهش نشان می‌دهد ولی این کاهش برای ضریب n فروندلیچ تنها در حدود 6 درصد بوده و لذا مشاهده می‌شود که تغییرات K خیلی بیشتر از n است. ثابت n فروندلیچ تحت تأثیر واحد محاسبه روی جذب شده قرار نمی‌گیرد، اما به هنگام محاسبه روی جذب شده در واحد سطح ( $\text{mgZn} / \text{m}^2 \text{ soil}$ )، K فروندلیچ این بار به عوض کاهش، حدود 17 درصد بطور میانگین، بعد از حذف کربنات‌ها افزایش نشان داد. چون در خاک‌های آهکی گزارش مشابه چاپ شده‌ای وجود ندارد لذا امکان مقایسه نتایج مقدر نشد.

داده‌های جذب روی به معادله تک مکانی لانگ مویر بدلیل خطای نظام مند (سیستماتیک) برآزش نیافت. در تحقیقات قبلی راجع به دلایل این قضیه بطور

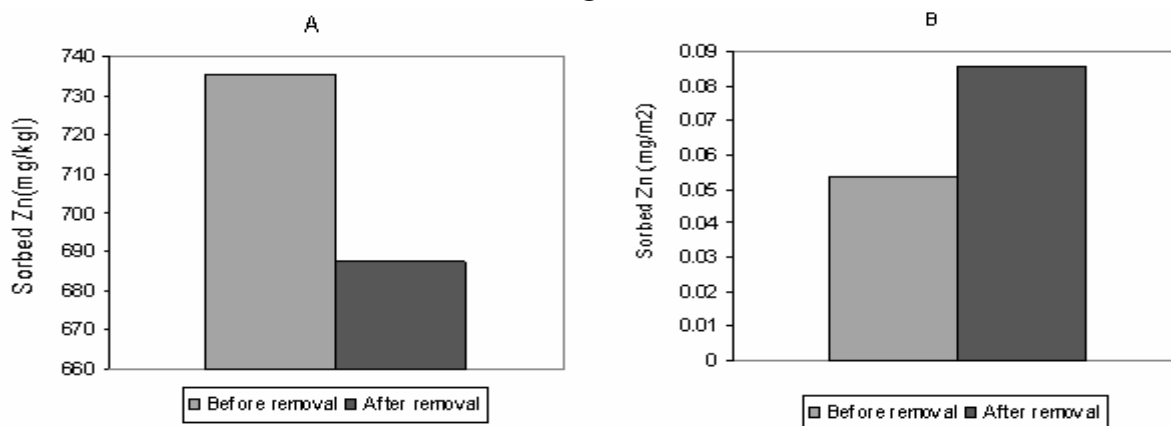
جذب روی در واحد سطح ( $\text{mgZn} / \text{m}^2 \text{ soil}$ ) بیان می شود، حداکثر جذب در مکان های اول و دوم جذبی ( $b_1$  و  $b_2$ ) به شدت افزایش نشان داد.

و دوم ( $b_2, b_1$ ) در این 4 خاک بستگی به واحد مقدار روی جذبی داشته و در حالتی که روی جذبی بر کیلوگرم خاک محاسبه می شود، مقادیر  $b_1$  و  $b_2$  تقریباً تحت تاثیر حذف کربنات ها قرار نگرفته ولی هنگامی که



شکل 3- میانگین جذب روی در 20 خاک مورد مطالعه قبل و بعد از حذف کربنات ها در واحد وزن (A)

و در واحد سطح (B) ذرات خاک



شکل 4- میانگین جذب روی در 4 خاک مورد مطالعه (بدون تغییر pH) قبل و بعد از حذف کربنات ها در واحد وزن (A)

و در واحد سطح (B) ذرات خاک

جدول ۳. مقادیر pH و سطح ویژه (m<sup>2</sup>/g) بعد از حذف کربنات‌ها در خاک‌های مورد مطالعه

شماره خاک	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴	۱۵	۱۶	۱۷	۱۸	۱۹	۲۰	
nH	۷/۶	۷/۷	۷/۸	۷/۸	۶/۸	۷/۸	۷	۷/۵	۶/۵	۶/۶	۷/۶	۷/۸	۷/۸	۷/۸	۶/۸	۶/۸	۷/۸	۷/۸	۸	۷/۸	۷/۸
سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	۱۴۰	۵۵	۱۴۴	۱۱۸	۵۸	۶۸	۹۵	۱۴۳	۱۴۳	۲۰۸	۵۴	۷۸	۷۸	۲۹۱	۱۷۱	۱۱۸	۱۱۸	۱۰۵	۱۴۴	۱۴۸	

جدول ۴. ضرایب معادله فریوندلیج در خاک‌های مورد مطالعه قبل و بعد از حذف کربنات‌ها

بعد از حذف R <sub>2</sub> (%)	K (ب)		K (الف)		x		ضریب معادله شماره خاک
	کاهش (+) یا افزایش (-)	کاهش (+) یا افزایش (-)	کاهش (+) یا افزایش (-)	کاهش (+) یا افزایش (-)	کاهش (+) یا افزایش (-)	کاهش (+) یا افزایش (-)	
۹۰/۶۶	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۱
۹۰/۵۰	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۲
۹۰/۹۷	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۳
۹۰/۶۸	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۴
۹۰/۶۵	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۵
۹۰/۶۵	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۶
۹۰/۶۰	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۷
۹۰/۵۰	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۸
۹۰/۳۰	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۹
۹۰/۳۰	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۱۰
۹۰/۳۰	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۱۱
۹۰/۳۰	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۱۲
۹۰/۳۰	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۱۳
۹۰/۳۰	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۱۴
۹۰/۳۰	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۱۵
۹۰/۳۰	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۱۶
۹۰/۳۰	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۱۷
۹۰/۳۰	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۱۸
۹۰/۳۰	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۱۹
۹۰/۳۰	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	۲۰
۹۰/۳۰	۰/۱۲۱	۰/۱۲۱	۰/۱۰۸	۰/۱۰۸	۰/۱۶۰	۰/۱۶۰	میانگین

الف) معادله جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر تنول گرم خاک و ب) بر حسب میلی‌گرم بر متر مربع فرات شای

جدول 5- ضرایب  $K_1$  و  $K_2$  مربوط به معادله دو مکانی لانگ مویر در خاک‌های مورد مطالعه قبل و بعد از حذف کربنات‌ها

ضریب معادله شماره خاک	$K_2$		$K_1$		
	قبل از حذف	بعد از حذف	قبل از حذف	بعد از حذف	
1	0/240	0/080	16/81	3/32	-80/3
2	0/040	0/054	4/38	3/90	-11/1
3	0/091	0/048	4/49	2/32	-48/4
4	0/110	0/066	6/33	4/52	-28/6
5	0/120	0/064	10/98	3/32	-69/8
6	0/061	0/067	5/26	3/80	-27/8
7	0/080	0/031	6/55	1/60	-75/7
8	0/170	0/076	4/56	3/90	-14/4
9	0/200	0/047	12/43	2/27	-81/7
10	0/290	0/155	12/64	4/50	-64/4
11	0/110	0/078	6/91	3/99	-42/2
12	0/090	0/053	5/34	1/72	-67/9
13	0/160	0/116	11/89	5/95	-49/9
16	0/170	0/071	18/41	6/60	-64/2
17	0/330	0/064	12/26	3/41	-72/2
میانگین	0/151	0/071	9/28	3/67	-53/2

حذف کربنات‌ها 0/307 شده است. علیرغم تغییر مقادیر مطلق  $b_1$  و  $b_2$  بعد از حذف کربنات‌ها تغییر عمده‌ای در نسبت  $\frac{b_1}{b_2}$  اتفاق نیافتاده و این تغییر کمتر از 9 درصد می‌باشد. همین نسبت موقعی که روی جذب شده با واحد میلی گرم روی بر متر مربع خاک بیان می‌شود، 0/343 قبل از حذف و 0/290 بعد از حذف کربنات‌ها می‌باشد که باز در مقایسه با تغییر مقادیر مطلق  $b_1$  و  $b_2$  بعد از حذف کربنات‌ها نسبت این دو صفت از تغییرات کمتری برخوردار است. شاید بتوان چنین نتیجه‌گیری کرد که در مجموع نقش کربنات‌ها در مقدار جذب در مکان‌های اول و دوم تقریباً برابر بوده و لذا تقریباً نسبت  $\frac{b_1}{b_2}$  تحت تأثیر حذف کربنات‌ها قرار نگرفته است.

در قدرت جذب روی در خاک‌های مورد مطالعه داشته‌اند. وابستگی حداکثر جذب روی در مکان‌های اول و دوم ( $b_2, b_1$ ) در این 4 خاک بستگی به واحد مقدار روی جذبی داشته و در حالتی که روی جذبی بر کیلوگرم خاک محاسبه می‌شود، مقادیر  $b_1$  و  $b_2$  تقریباً تحت تأثیر حذف کربنات‌ها قرار نگرفته ولی هنگامی که جذب روی در واحد سطح ( $\text{mgZn} / \text{m}^2 \text{ soil}$ ) بیان می‌شود، حداکثر جذب در مکان‌های اول و دوم جذبی ( $b_1$  و  $b_2$ ) به شدت افزایش نشان داد. از روی داده‌های جداول 6، 7 و 8 می‌توان نسبت  $\frac{b_1}{b_2}$  (نسبت حداکثر جذب در دو مکان) را محاسبه کرد. میانگین این نسبت در 20 خاک مورد مطالعه، بدون حذف کربنات‌ها و با واحد میلی گرم روی بر کیلوگرم خاک، 0/340 بوده و با همین واحد بعد از

جدول ۶. ضرایب  $b_1$  و  $b_2$  معادله دو مکانی لاگ مویر در خاکهای مورد مطالعه، قبل و بعد از حذف کربنات‌ها به واحد میلی گرم روی بر کیلوگرم خاک

شماره خاک	$b_1$		$b_2$		$b_1 + b_2$		ضرایب معادله
	کاهش (+) یا افزایش (-)	بند از حذف	کاهش (+) یا افزایش (-)	بند از حذف	کاهش (+) یا افزایش (-)	بند از حذف	
۱	۴۰۷/۴	۴۰۷/۴	-۲/۶	۱۵۰۰/۸	۲۰۶۶/۴	۲۰۶۶/۴	۴۰۷/۴
۲	۶۳۷/۲	۶۳۷/۲	-۲۶/۶	۱۶۳۳/۵	۲۲۷۰/۴	۲۲۷۰/۴	۶۳۷/۲
۳	۷۵۴/۴	۳۲۰/۵	-۵۲/۴	۱۴۰۹/۹	۲۱۳۶/۴	۲۱۳۶/۴	۷۵۴/۴
۴	۷۰۴/۸	۲۹۰/۵	-۲۰/۹	۱۶۵۰/۳	۲۲۳۵/۱	۲۲۳۵/۱	۷۰۴/۸
۵	۲۲۰/۵	۲۶۷/۱	-۱۴/۳	۱۶۵۲/۴	۲۰۰۱/۹	۲۰۰۱/۹	۲۲۰/۵
۶	۲۰۴/۲	۲۹۹/۳	۴۲/۹	۱۶۴۶/۶	۱۸۳۸/۶	۲۰۳۰/۹	۲۰۴/۲
۷	۲۰۲/۸	۲۳۳/۰	-۱۰/۱	۱۰۰۲/۵	۲۱۶۰/۶	۲۱۰۵/۳	۲۰۲/۸
۸	۸۹۲/۸	۶۷۴/۵	-۲۲/۴	۱۳۶۴/۳	۲۱۳۷/۱	۲۱۳۷/۱	۸۹۲/۸
۹	۴۵۷/۹	۲۱۶/۸	-۵۲/۶	۱۵۰۹/۳	۲۰۵۵/۲	۲۰۵۵/۲	۴۵۷/۹
۱۰	۷۴۰/۹	۸۲۶/۸	+۱۰/۴	۱۷۲۵/۳	۲۴۷۶/۲	۲۴۷۶/۲	۷۴۰/۹
۱۱	۷۱۲/۶	۲۹۶/۹	-۳۴/۴	۱۹۵۲/۵	۲۶۶۶/۲	۲۶۶۶/۲	۷۱۲/۶
۱۲	۷۳۲/۱۰	۷۰۴/۵	-۲۸	۱۹۲۷/۴	۲۶۰۸/۴	۲۶۰۸/۴	۷۳۲/۱۰
۱۳	۴۲۳/۰	۲۳۳/۶	-۳۲/۳	۱۵۶۰/۸	۱۹۹۲/۸	۱۹۹۲/۸	۴۲۳/۰
۱۴	۲۸۷/۰	۲۵۵/۴	-۰/۲	۱۶۳۳/۸	۲۰۱۱/۸	۲۰۱۱/۸	۲۸۷/۰
۱۵	۴۰۲/۰	۳۲۰/۵	-۵/۸	۲۰۳۰/۹	۲۲۳۲/۹	۲۲۳۲/۹	۴۰۲/۰
میانگین	۵۷۲/۴	۴۵۴/۳	-۱۰/۳	۱۶۰۲/۶	۲۲۵۶	۲۲۵۶	۵۷۲/۴

جدول ۷- ضراب  $b_1$  و  $b_2$  معادله لاگ مویر در خاکهای مورد مطالعه، قبل و بعد از حذف کرنات ها به واحد میلی گرم روی بر متر مربع خاک

ضراب معادله شماره خاک	$b_1$			$b_2$			$b_1 + b_2$		
	بند از حذف کرنات ها	% افزایش (+) یا کاهش (-)	کلی از حذف	بند از حذف کرنات ها	% افزایش (+) یا کاهش (-)	کلی از حذف	بند از حذف	% افزایش (+) یا کاهش (-)	کلی از حذف
۱	۰/۰۱۹	+۱۹۱/۳	۰/۰۶۱	۰/۰۱۰	+۴۰/۳	۰/۰۷۱	۰/۰۶۴	+۱۰۶/۵	۰/۰۷۹
۲	۰/۰۶۷	+۹/۱	۰/۰۵۹	۰/۰۰۹	+۳۱/۱	۰/۰۲۶	۰/۰۸۱	+۲۲/۱	۰/۰۲۶
۳	۰/۰۲۸	-۲۵/۱	۰/۰۴۴	۰/۰۰۹	+۲۱/۹	۰/۰۱۲	۰/۰۱۵	+۲/۸	۰/۰۱۲
۴	۰/۰۴۸	-۲۲/۶	۰/۰۸۷	۰/۰۱۵	+۳۱/۹	۰/۰۳۶	۰/۰۲۸	+۴/۹	۰/۰۳۶
۵	۰/۰۲۴	+۹/۵	۰/۰۰۹	۰/۰۱۶	+۴۴/۶	۰/۰۱۲	۰/۰۰۹	+۱/۲	۰/۰۱۲
۶	۰/۰۲۴	+۳۴/۵	۰/۰۸۸	۰/۰۲۸	+۲۱/۱	۰/۰۲۲	۰/۰۹۱	+۵/۵	۰/۰۲۲
۷	۰/۰۲۴	+۱۳۶/۹	۰/۰۱۲	۰/۰۵۲	+۱۱۱/۰	۰/۰۲۸	۰/۰۰۹	+۱۹/۸	۰/۰۲۸
۸	۰/۰۴۳	+۶۴/۸	۰/۰۶۷	۰/۰۰۶	+۱۹۱/۶	۰/۰۱۰	۰/۰۶۷	+۲۶/۷	۰/۰۱۰
۹	۰/۰۲۱	-۲۹/۴	۰/۰۷۶	۰/۰۰۹	-۹/۱	۰/۰۹۸	۰/۰۰۴	-۱/۲	۰/۰۹۸
۱۰	۰/۰۱۹	+۱۰۶/۶	۰/۰۴۴	۰/۰۰۵	+۴۰/۶	۰/۰۶۴	۰/۰۱۵	+۰/۸	۰/۰۶۴
۱۱	۰/۰۴۸	-۱/۸	۰/۰۳۱	۰/۰۲۹	+۹/۵	۰/۰۷۹	۰/۰۲۶	+۵/۶	۰/۰۷۹
۱۲	۰/۰۴۱	+۱۲۱/۴	۰/۰۰۷	۰/۰۲۸	+۱۱۲/۸	۰/۰۲۸	۰/۰۲۸	+۱۱/۶	۰/۰۲۸
۱۳	۰/۰۳۳	+۰/۸	۰/۰۲۶	۰/۰۲۶	+۱۶/۴	۰/۰۵۹	۰/۰۸۰	+۱/۲	۰/۰۵۹
۱۴	۰/۰۲۳	+۳۴/۴	۰/۰۰۶	۰/۰۰۲	-۱/۵	۰/۰۱۹	۰/۰۱۲	-۷/۴	۰/۰۱۲
۱۵	۰/۰۲۹	-۱/۳	۰/۰۰۶	۰/۰۲۵	+۲۷/۱	۰/۰۲۵	۰/۰۱۶	+۱۶/۳	۰/۰۲۵
میانگین	۰/۰۲۵	+۳۴/۶	۰/۰۰۲	۰/۰۱۶	+۶/۵	۰/۰۳۷	۰/۰۰۹	+۵/۸	۰/۰۳۷



جدول ۸- مقایسه ضرایب معادله دو مکانی لانگ مویر قبل و بعد از حذف کربنات‌ها در ۲ خاک که pH آنها بعد از حذف کربنات‌ها تغییر نیافته است.

ضرایب معادله شماره خاک	K <sub>3</sub>				K <sub>1</sub>				b <sub>1</sub>				
	٪ افزایش (+) یا کاهش (-)	بعد از حذف	قبل از حذف	٪ افزایش (+) یا کاهش (-)	بعد از حذف	قبل از حذف	٪ افزایش (+) یا کاهش (-)	بعد از حذف	قبل از حذف	٪ افزایش (+) یا کاهش (-)	بعد از حذف	قبل از حذف	٪ افزایش (+) یا کاهش (-)
۱	-۰۰۰۰	۰/۲۲۰	۰/۲۲۰	-۰۰/۳	۲/۳۱	۱۶/۸۱	-۲/۶	۱۵/۲۲۳	۱۵۰۰/۵	۵/۷	۶۸۴/۲	۶۸۴/۲	۵/۷
۲	۰/۰۵۵	۰/۰۴۰	۲/۹۰	-۱/۱/۱	۲/۳۰	۶/۳۰	-۲/۶	۱۱/۹۹	۱۶/۳۶/۵	-۲/۰/۴	۲/۹/۵	۶/۳/۵	-۲/۰/۴
۶	۰/۰۶۷	۰/۰۶۰	۲/۸۰	-۲/۷/۸	۵/۲۶	۵/۲۶	-۱/۱/۶	۱۴/۳۹/۳	۱۶/۴۶/۶	۲/۹	۲/۸۴/۳	۲/۸۴/۳	۲/۹
۸	-۰۵/۳	۰/۰۷۶	۲/۹۰	-۱/۲/۴	۲/۵۶	۲/۵۶	۴/۳/۵	۱۸/۹۶/۳	۱۲۶/۴/۳	-۲/۲/۷	۶/۷/۵	۸۷/۵/۸	-۲/۲/۷
میانگین	-۱/۰۰۰۷	۰/۰۶۸	۲/۸۲	-۲/۲/۵	۲/۸۲	۷/۸۵	-۱/۱/۳	۱۵۰۰/۹	۱۵۵/۵	صفر	۵۵/۷/۵	۵۹/۶	صفر

۱- به واحد بولی گرم روی جذب شده بر کل گرم خاک

جدول ۹- مقایسه ضرایب معادله دو مکانی لانگ مویر، قبل و بعد از حذف کربنات‌ها در ۲ خاک که pH آنها بعد از حذف کربنات‌ها تغییر نیافته است.

ضرایب معادله شماره خاک	b <sub>2</sub>				b <sub>1</sub>			
	٪ افزایش (+) یا کاهش (-)	بعد از حذف	قبل از حذف	٪ افزایش (+) یا کاهش (-)	بعد از حذف	قبل از حذف	٪ افزایش (+) یا کاهش (-)	بعد از حذف
۱	۰/۰۰۳	۰/۱۱۰	۰/۰۶۱	+۱/۹/۳	۰/۰۵۲	۰/۰۱۹	-۰/۰/۱	۰/۰۱۹
۲	۴/۱/۲	۰/۲۰۹	۰/۱۵۹	۴/۷/۲	۰/۰۷۲	۰/۰۶۷	-۰/۰/۶	۰/۰۶۷
۶	۴/۱/۱	۰/۲/۸	۰/۱۰۰	۴/۲/۵	۰/۰۶۳	۰/۰۶۳	-۰/۰/۶	۰/۰۶۳
۸	+۱/۹/۵	۰/۱/۹۵	۰/۰۶۷	۴/۲/۸	۰/۰۷۱	۰/۰۷۱	-۰/۰/۶	۰/۰۶۳
میانگین	۴/۱	۰/۱/۹۵	۰/۱/۹	۴/۷/۲	۰/۰۶۵	۰/۰۶۳	-۰/۰/۶	۰/۰۶۳

۲- به واحد بولی گرم روی جذب شده بر متر مربع خاک

**نتیجه گیری نهایی**

انرژی جذب روی، بعد از حذف کربنات‌ها کاهش و به طبع آن واجذب روی افزایش می‌یابد. البته برای عمیق‌تر شدن دانش ما نسبت به نقش کربنات‌ها در جذب و واجذب روی تحقیقات بیشتر با لحاظ کردن و مطالعه همزمان نقش و ماهیت دیگر اجزاء سازنده خاک ضروری است.

**تشکر و قدردانی**

از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه تبریز به دلیل همه مساعدتها تشکر می‌گردد. از آقای دکتر نیشابوری و دکتر اوستان به دلیل نقطه نظرات ارزشمند تشکر می‌گردد.

رفتار خاک‌های آهکی مورد مطالعه در برابر حذف کربنات‌ها با یک محلول اسیدی و متعاقباً جذب روی در آنها مشابه نبوده و بستگی به ویژگی‌های دیگر اجزاء سازنده خاک‌ها دارد. علاوه بر ویژگی‌های کربنات‌ها، نظیر مقدار کل کربنات‌ها، مقدار کربنات‌های فعال و غیرفعال، سایر ویژگی‌ها نظیر ماهیت رس‌ها، ماهیت مواد آلی و اکسیدها و مسئله پوشش‌های متقابل در رفتار خاک‌ها بعد از حذف کربنات‌ها سهیم هستند. آنچه که در این تحقیق مشخص شد این است که حذف کربنات‌ها به شیوه این آزمایش باعث کاهش جذب روی در واحد وزن می‌شود اما اگر مبنای مقایسه جذب روی در واحد سطح باشد نتیجه معکوس است. همچنین

**منابع مورد استفاده**

- بی نام، 1370. نقشه‌های ارزیابی اراضی کشور. ویژه دشت قزوین و استان تهران سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی
- ریحانی تبار ع، 1389. بررسی خصوصیات واکنش پذیری کربنات‌ها در برخی از خاک‌های آهکی ایران. مجله تحقیقات آب و خاک ایران جلد 41. شماره 2. صفحه‌های 209-201.
- Agbenin JO, 1998. Phosphate – induced zinc retention in a tropical semiarid soil. *European Journal of Soil Science* 49: 693-700.
- Allison LE and Moodie CD, 1965. Chemical and Microbiological Properties. Pp: 1379-1396. *In: Black CA (ed.). Methods of Soil Analysis. Part 2, Chemical and Microbiological Properties ASA and SSSA, Madison, WI.*
- Balaz PA, Alacova and Brianein J, 2005b. Sensitivity of Freundlich equation constant  $1/n$  for zinc sorption on changes induced in calcite by mechanical activation. *Chemical Engineering Journal* 114:115-121.
- Bar Yosef B, 1979. pH – dependent Zinc adsorption by soils. *Soil Science Society of America Journal* 43: 1095-1099.
- Barrow NJ, 1986. Testing a mechanistic model. IV. Describing the effects of pH on zinc retention by soils. *Journal of Soil Science* 37:295-302.
- Barrow NJ, 1987. The effects of phosphate on zinc sorption by a soil. *Journal of Soil Science* 38: 453-459.

- Bohn HL, McNeal BL and O'Connor GA, 2001. Soil Chemistry, 3rd ed. John Wiley & Sons Inc. New York.
- Brindley GW and Brown G, 1980. Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification. Mineralogical Society, London.
- Brummer G, Tiller KG, Herms U and Clayton PM, 1983. Adsorption desorption and/ or precipitation dissolution processes of zinc in soils. *Geoderma* 31: 337-354.
- Burnauer S, Emmett PH and Teller E, 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemistry Society* 60: 309-319.
- Chapman HD, 1965. Cation exchange capacity. Pp. 1379-1396. *In: Black CA(ed.). Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. ASA and SSSA, Madison, WI.*
- Covelo EF, Álvarez N, Andrade Couce ML, Vega FA and Marcet P, 2004. Zn adsorption by different fractions of Galician soils. *Journal of Colloid and Interface Science* 280: 343-349.
- Del Campillo MC, Torrent J and Looppert RH, 1992. The reactivity of carbonates in selected soils of southern Spain. *Geoderma* 52: 149-160.
- Drouineau G, 1942. Dossage rapide du calcaire actif du sol: nouvelles donnees sur la separation et la nature des fractions calcaires. *Annual Agronomy* 12:441-450.
- Gee GW and Or D, 2002. Particle size analysis. Pp. 255-293. *In: Dane JH and Topp GC (eds). Methods of Soil Analysis. Part 4. Physical Methods. ASA and SSSA, Madison, WI.*
- Harter RD, 1991. Micronutrient adsorption-desorption reaction in soils. Pp 59-87. *In: Mortvedt J, Giordano PM and Lindsay WL(eds.). Micronutrients in Agriculture. ASA and SSSA, Madison, WI.*
- Havlin JL, Beaton JD, Tisdale SL and Nelson WL 2007. *Soil Fertility and Fertilizers*, 7<sup>th</sup> ed. SSSA Madison, WI.
- Kalbasi M, Racz GJ and Rudgers LA. 1978. Reaction products and solubility of applied zinc compounds in some Manitoba soils. *Soil Science* 125: 55-64.
- Karimian N and Yaserbi J 1995. Prediction of residual effects of zinc sulfates on growth and zinc uptake of corn plants using three zinc soil tests. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 26: 277-287.
- Karimian N and Moafpourian GR 1999. Zinc adsorption characteristics of selected calcareous soils of Iran and their relationship with soil properties. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 30: 1721-1731.
- Maftoun M, and Karimian N. 1989. Relative efficiency of two zinc sources for maize (*zea mays* L.) in two calcareous soils from an arid area of Iran. *Agronomies* 9: 771-775.
- Malakouti MJ 1992. Determining of the diagnostic norms for corn on the calcareous soils of Iran. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 23: 2687-2695.

- Mesquita ME and Vieira Silva JM. 1982. Zinc adsorption by a calcareous soil: Copper interaction. *Geoderma* 69: 137-146.
- Nelson DW and Sommers LE 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. Pp. 539-579. *In*: Page AL (ed). *Methods of Soil Analysis. Part 2, Chemical and Microbiological Properties*, 2<sup>nd</sup> edition. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Reyhanitabar A, Karimian N, Ardalan M, Savaghebi G and Ghannadha M, 2007. Comparison of five adsorption isotherms for prediction of zinc retention in calcareous soils and relationship of their coefficients with soil characteristics. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 38 :147-159
- Reyhanitabar A, Ardalan M, Gilkes RJ and Savaghebi GR, 2010. Zinc sorption characteristics of selected calcareous soils from Iran. *Journal of Agricultural Science and Technology* 12(1): 99-111.
- Richards LA, 1954. *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils*. USDA Agriculture Handbook NO. 60. US Government Printing Office, Washington, DC.
- Saeed M and Fox RL, 1977. Relations between suspension pH and zinc solubility in acid and calcareous soils. *Soil Science* 124: 199-204.
- Samadi A and Gilkes, RJ 1999. Phosphorus transformations and their relationships with calcareous soil properties of south Western Australia. *Soil Science Society of America Journal* 63: 809-815.
- Shahwan T, Zünbül B, Tunusoglu O and Erogu AE, 2005. AAS, XRPD, SEM/EDS, and FTIR characterization of Zn<sup>2+</sup> retention by calcite, calcite-kaolinite, and calcite-clinoptilolite minerals. *Journal of Colloid and Interface Science* 286: 471-478.
- Sparks DL, 1989. *Kinetics of Soil Chemical Processes*. Academic Press Inc. San Diego, USA.
- Sposito G, 1982. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena: II. The two – surface Langmuir equation. *Soil Science Society of America Journal* 46: 1147-1152.
- SPSS, 1998. *SPSS for windows. Release 90*, SPSS Inc.
- Trehan SP and Sekhan GS, 1977. Effect of clay, organic matter and carbonate calcium content on zinc adsorption by soils. *Plant and Soil* 46:329-336.
- Uygur V and Rimmer DL, 2000. Reactions of zinc with iron-oxide coated calcite surfaces at alkaline pH. *European Journal of Soil Science* 51: 511-516.