

## اثر کاتیون‌های کلسیم و پتاسیم بر ویژگی‌های جذب روی در تعدادی از خاک‌های آهکی

نرگس آبیاری، سیده زهره کیانی هرچگانی، علیرضا حسین‌پور، حمیدرضا متقیان  
دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشجوی کارشناسی ارشد، استاد، استادیار گروه خاکشناسی دانشگاه شهرکرد

### چکیده

جذب یکی از مهمترین فرآیندهای شیمیایی مؤثر بر رفتار روی در خاک‌ها می‌باشد. جذب می‌تواند تحت تأثیر حضور کاتیون‌ها در محلول خاک قرار گیرد. در این تحقیق تأثیر کلسیم و پتاسیم بر جذب روی در ۵ خاک آهکی چهارمحال و بختیاری بررسی شد. به منظور بررسی همدمای جذب روی از محلول‌های حاوی غلظت‌های ۲۵ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی از منبع  $ZnSO_4$  و  $KNO_3$  و  $Ca(NO_3)_2$  استفاده شد. معادله فروندلیچ با ضریب تبیین ۰/۹۹، جذب روی را بهتر توصیف کرد. نتایج بدست آمده از معادله فروندلیچ نشان داد که ضریب توزیع روی در حضور پتاسیم (میانگین ۸۸۷ لیتر بر کیلوگرم) بیشتر از کلسیم (میانگین ۴۳۱ لیتر بر کیلوگرم) بود، به عبارت دیگر روی در حضور پتاسیم تمایل بیشتری به قرارگیری در سطوح جامد نسبت به محلول دارای کلسیم داشت. همچنین انرژی پیوند (k در معادله لانگ‌مویر) روی در حضور پتاسیم (میانگین ۰/۸۵ لیتر بر میلی‌گرم) بیشتر از کلسیم (میانگین ۰/۱۹ لیتر بر میلی‌گرم) بود، به عبارت دیگر خاک‌ها در حضور پتاسیم روی را با انرژی بیشتری جذب می‌کنند. نتایج این تحقیق نشان داد که مصرف روی به همراه پتاسیم می‌تواند به جذب قوی‌تر و بیشتر روی در فاز جامد منجر شود.

واژه‌های کلیدی: هم‌دماهای جذب؛ حداکثر جذب؛ ضریب توزیع.

### مقدمه

روی (Zn) یکی از عناصر ضروری برای گیاهان، حیوانات و انسان‌ها و یکی از هشت عنصر کمیاب ضروری و مورد نیاز برای رشد و تولید محصولات زراعی است (Alloway, 2004). قابلیت دسترسی این عنصر برای ریشه گیاه، از طریق واکنش‌های جذب کنترل می‌شود. مکانیسم جذب روی در خاک‌های آهکی از طریق رسوب هیدروکسیدهای روی و یا کربنات‌های روی می‌باشد (Papadopoulos and Rowell, 1989). روی در خاک‌های قلیایی با مقدار کربنات کلسیم زیاد رسوب کرده و قابلیت استفاده آن کاهش می‌یابد (Karimian and Moafpouryan, 1999). این عنصر در خاک می‌تواند بین فازهای جامد و محلول خاک توزیع گردد و میل ترکیبی اجزای تشکیل‌دهنده خاک بر چگونگی توزیع آن مؤثر است. این عوامل مؤثر شامل pH (Perez-Novo et al., 2011)، مواد آلی (Gurpreet-Kaur et al., 2013)، مقدار و نوع رس‌های خاک (Dahiya et al., 2005)، سزکوئی اکسیدها (Kalbasi et al., 1978)، مقدار روی مصرفی و حامل‌های آن (Obrador et al., 2003)، کربنات‌های کلسیم خاک (Dandanmozd and Hosseinpur, 2010) و کاتیون‌ها (Wang and Harrell, 2005) هستند. Hashemi (۲۰۱۲) گزارش کرد که در خاک‌های آهکی پتاسیم باعث کاهش جذب روی می‌شود. همچنین Wang و Harrell (۲۰۰۵) بیان کردند که حدود ۶۰ تا ۹۶ درصد از کل روی جذب‌شده در خاک‌ها در بخش لبایل می‌باشد و بیشترین جذب روی از محلول الکترولیت حاوی سدیم است. از سوی دیگر کلسیم می‌تواند با روی در مکان‌های جذب رقابت کند (Zhu and Alva, 1993; Pardo and Guadalix, 1996). همچنین توزیع روی بین فازهای جامد و محلول خاک می‌تواند به وسیله ترکیب شیمیایی فاز محلول و قدرت یونی محلول خاک نیز تحت تأثیر قرار گیرد.

مقدار جذب روی یک کمیت پویا بوده که مقدار روی محلول و قابلیت استفاده آن را در خاک تنظیم می‌کند، بنابراین، این پدیده یکی از مهمترین فرآیندهای شیمیایی مؤثر بر عوامل کنترل‌کننده قابلیت استفاده روی در خاک است (Maskina et al., )



1980)، با این حال درک فعلی ما از واکنش‌های شیمیایی روی در خاک، به‌ویژه به هنگام اضافه کردن کودهای شیمیایی و آلی، بسیار محدود می‌باشد (Kabata-Pendias, 2011). بنابراین در این تحقیق به بررسی اثر کلسیم و پتاسیم بر ویژگی‌های جذب روی در تعدادی از خاک‌های آهکی استان چهارمحال و بختیاری پرداخته شده است.

## مواد و روش‌ها

این تحقیق بر روی ۵ نمونه خاک آهکی غیرشور برداشت‌شده از لایه سطحی (۰ تا ۳۰ سانتی‌متر) استان چهارمحال و بختیاری که از نظر درصد رس، درصد کربنات کلسیم معادل و مقدار روی قابل استفاده تغییرات زیادی داشتند، انجام شد. نمونه‌های جمع‌آوری شده هواخشک شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. تعدادی از ویژگی‌های خاک، شامل بافت خاک‌ها به روش هیدرومتر، pH خاک در سوسپانسون ۲ به ۱ آب به خاک، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در عصاره ۲ به ۱ آب به خاک و گنجایش تبادل کاتیونی (CEC) با استفاده از استات سدیم ۱ مولار در pH برابر با ۷ و ماده آلی به روش اکسیداسیون تر (Sparks, 1996) اندازه‌گیری شد. روی قابل استفاده و کل به ترتیب بوسیله DTPA-TEA (Lindsay and Norvell, 1978) و اسیدنیتریک ۴ مولار (Sposito et al., 1982) عصاره‌گیری شدند.

برای اندازه‌گیری جذب روی در خاک ابتدا نمونه‌های ۲ گرمی از هر خاک در سه تکرار را درون لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و سپس، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول  $ZnSO_4$  حاوی غلظت‌های ۲۵ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی که در محلول‌های زمینه نمک‌های  $KNO_3$  و  $Ca(NO_3)_2$  (با غلظت ۵۰ میلی‌مولار) ساخته شده بود به لوله‌ها اضافه شد. لوله‌های سانتریفیوژ به مدت ۲۴ ساعت تکان داده شد. پس از سانتریفیوژ، محلول از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ عبور داده و غلظت تعادلی روی در محلول توسط دستگاه طیف‌سنجی جذب‌اتمی (AAS) اندازه‌گیری شد و روی جذب‌شده از تفاوت غلظت اولیه و نهایی محاسبه شد (Wang and Harrell, 2005).

در پایان برای آنالیز داده‌ها از فرم غیرخطی معادلات لانگمویر (۱) و فروندلیچ (۲) استفاده شد. فرم غیرخطی معادله لانگمویر به شکل زیر است.

$$q = \frac{kcb}{1+kc} \quad (1)$$

در این معادله، q مقدار روی جذب‌شده در واحد وزن خاک (mg/kg)، c غلظت روی در محلول تعادلی (mg/l)، b حداکثر جذب روی در خاک (mg/kg) و k ثابت متناسب با انرژی پیوند (l/kg) است. حداکثر گنجایش بافری (Maximum Buffering Capacity) از ضرب k در b به دست می‌آید (Huang et al., 2014). فرم غیرخطی معادله فروندلیچ به شکل زیر است.

$$q = K_f \times c^n \quad (2)$$

در این معادله، q مقدار روی جذب‌شده در واحد وزن خاک (mg/kg)، c غلظت روی در محلول تعادلی (mg/l)،  $K_f$  و n ثابت‌های معادله هستند. ثابت  $K_f$  ضریب توزیع روی است (Sheikh Hosseini et al., 2013).

## نتایج و بحث

### ۱- ویژگی خاک‌های مورد مطالعه

برخی ویژگی‌های خاک‌های مورد مطالعه در جدول ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که خاک‌ها آهکی با ۶ تا ۲۲ درصد کربنات کلسیم معادل و قلیایی با pH در دامنه ۷/۳ تا ۷/۹ بودند. گنجایش تبادل کاتیونی خاک‌ها در دامنه ۲۱ تا ۳۲

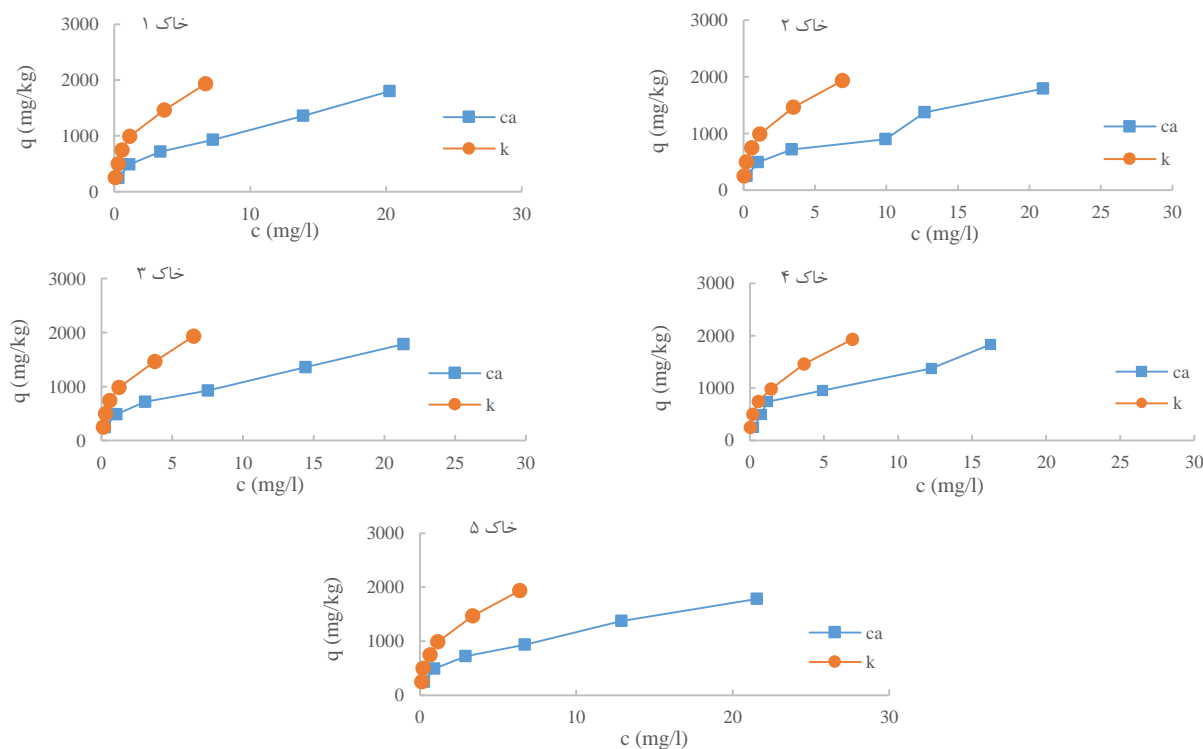
سانتی مول بار بر کیلوگرم و ماده آلی در دامنه ۱/۰۶ تا ۱/۹۹ گرم بر کیلوگرم بود. روی قابل استفاده ۰/۸۶ تا ۲/۲۷، روی کل ۳۶/۵ تا ۶۹/۴ میلی گرم در کیلوگرم بودند (جدول ۱).

جدول ۱- برخی ویژگی‌های خاک‌های مورد مطالعه

Total Zn (mg/kg)	Zn-DTPA (mg/kg)	CEC (cmol/kg)	EC (dS/m)	ماده آلی (g/kg)	CaCO <sub>3</sub> (g/kg)	رس			pH	خاک
						شن	سیلت	درصد		
۴۳/۸	۱/۵۷	۲۱	۰/۲۷	۱/۹۹	۲۲	۲۱	۴۳	۳۶	۷/۳	۱
۴۳/۶	۰/۹۶	۲۴	۰/۳۲	۱/۶۰	۱۶	۲۵	۴۵	۳۰	۷/۸	۲
۳۶/۵	۰/۸۶	۲۴	۰/۲۴	۱/۰۶	۱۲	۱۸	۴۷	۳۵	۷/۹	۳
۶۹/۴	۲/۲۷	۳۲	۰/۲۷	۱/۷۱	۶	۱۹	۴۲	۳۹	۷/۸	۴
۳۸/۳	۱/۵۴	۲۷	۰/۳۲	۱/۶۸	۱۶	۲۷	۳۲	۴۱	۷/۹	۵
۴۶/۳	۱/۴۴	۲۵	۰/۲۸	۱/۶۱	۱۴	۲۲	۴۲	۳۶	۷/۸	میانگین

## ۲- ویژگی‌های جذب

جذب روی در مقابل غلظت تعادلی در محلول‌های الکترولیت (در حضور کاتیون‌های کلسیم و پتاسیم)، در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل نشان می‌دهد که شیب منحنی‌های جذب در حضور دو کاتیون متفاوت است و جذب روی در حضور کاتیون پتاسیم بیشتر از کلسیم است. Guadaliخ و Pardo (۱۹۹۶) و Harrell و Wang (۲۰۰۵) نیز نتایج مشابهی را گزارش کرده‌اند. جذب کمتر روی در الکترولیت حاوی کلسیم می‌تواند به دلیل رقابت این کاتیون با روی در مکان‌های جذب باشد (Zhu and Alva, ۱۹۹۳).



شکل ۱- غلظت روی جذب شده (q) در برابر روی تعادلی (c) در حضور کلسیم و پتاسیم

براساس ضریب تبیین ( $R^2$ ) معادلات لانگمویر و فروندلیچ توانایی توصیف جذب روی را در حضور هر دو کاتیون داشتند. ضریب تبیین برای معادله لانگمویر در دامنه ۰/۸۶ تا ۰/۹۷، با میانگین ۰/۹۳ بود. همچنین همدمای فروندلیچ ضریب تبیین ۰/۹۴ تا ۰/۹۹ و میانگین ۰/۹۸ داشت (جدول‌های ۲ و ۳).

حداکثر جذب روی (b) در محلول حاوی پتاسیم در دامنه ۲۰۸۹ تا ۲۱۹۱ و در محلول حاوی کلسیم در محدوده ۱۸۰۸ تا ۲۳۸۶ بود. حداکثر جذب در سه خاک اول در حضور کلسیم و در دو خاک بعد در حضور پتاسیم بیشتر بوده است. باید توجه کرد که ظرفیت جذب با استفاده از مدل لانگمویر فراتر از غلظت تعادلی مورد استفاده در آزمایش پیش‌بینی می‌شود (Wang and Harrell, 2005). انرژی پیوند (k) بزرگتر مربوط به جذب اختصاصی روی در سطوح ذرات خاک با انرژی بالا و ثابت تفکیک پایین است و مقدار کوچکتر انرژی پیوند مربوط به جذب در سطوح ذرات خاک با انرژی پایین و ثابت تفکیک بالا است (Singh et al., 2006). انرژی پیوند روی در حضور پتاسیم (میانگین ۰/۸۵ لیتر بر میلی‌گرم) بیشتر از کلسیم (میانگین ۰/۱۹ لیتر بر میلی‌گرم) می‌باشد، به عبارت دیگر خاک‌ها در حضور پتاسیم روی را با انرژی بیشتری جذب می‌کنند (جدول ۲).

حداکثر گنجایش بافری (MBC) از حاصل ضرب k و b در معادله لانگمویر بدست می‌آید. براساس نتایج جدول ۲، دامنه حداکثر گنجایش بافری خاک‌های مورد بررسی در حضور کاتیون پتاسیم ۱۷۲۳ تا ۱۹۲۶، با میانگین ۱۸۱۰ لیتر بر کیلوگرم و در حضور کلسیم ۲۵۰ تا ۷۶۱، با میانگین ۳۸۷ لیتر بر کیلوگرم می‌باشد. به عنوان مثال این پارامتر نشان می‌دهد که در حضور پتاسیم در صورت افزایش غلظت روی در محلول تعادلی به مقدار یک میلی‌گرم در لیتر در خاک مورد مطالعه، مقدار ۱۷۲۳ تا ۱۹۲۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم روی در فاز جامد خاک جذب می‌شود. بنابراین برای تغییر یک واحد در غلظت روی در محلول تعادلی، خاکی که حاوی پتاسیم باشد مقدار بیشتری از این فلز را در فاز جامد جذب خواهد شد. به عبارت دیگر در برابر افزایش غلظت روی در محلول مقاومت بیشتری دارد.

ضریب توزیع ( $k_f$ ) در معادله فروندلیچ پارامتری مناسب برای مقایسه تمایل فلز به جذب در خاک‌های مختلف است (Elrashidi and Oconnor, 1982) و مقادیر آن کمتر از حداکثر ظرفیت جذب حاصل از معادله لانگمویر (b) است (Singh et al., 2006). ضریب توزیع روی در حضور پتاسیم (میانگین ۸۸۷ لیتر بر کیلوگرم) بیشتر از کلسیم (میانگین ۴۳۱ لیتر بر کیلوگرم) می‌باشد، به عبارت دیگر روی در حضور پتاسیم تمایل بیشتری به قرارگیری در سطوح جامد نسبت به محلول دارای کلسیم داشت (جدول ۳). شدت جذب ( $n$ ) روی در محلول حاوی کلسیم (میانگین ۰/۴۶۲) بیشتر از پتاسیم (میانگین ۰/۴۰۸) بود، بنابراین شدت جذب روی در حضور کلسیم بیشتر از پتاسیم می‌باشد (جدول ۳). بر اساس نتایج معادله فروندلیچ روی در حضور پتاسیم به میزان بیشتری جذب شده در حالی که در محلول حاوی الکترولیت کلسیم روی جذب شده با انرژی بیشتری نگه داشته می‌شود.

جدول ۲- پارامترهای معادله لانگمویر در حضور کاتیون‌های کلسیم و پتاسیم

شماره خاک	$R^2$		MBC (l/kg)		k (l/mg)		b (mg/kg)	
	K	Ca	K	Ca	K	Ca	K	Ca
	۱	۰/۹۶	۰/۹۲	۱۹۰۷	۲۸۰	۰/۹۱	۰/۱۲	۲۰۹۴
۲	۰/۹۵	۰/۸۶	۱۹۲۶	۲۵۰	۰/۹۲	۰/۱۰	۲۰۸۹	۲۳۸۶
۳	۰/۹۷	۰/۹۱	۱۷۲۳	۳۰۵	۰/۸۰	۰/۱۴	۲۱۴۲	۲۱۷۷
۴	۰/۹۳	۰/۸۹	۱۷۶۸	۷۶۰	۰/۸۴	۰/۴۲	۲۰۹۶	۱۸۰۸
۵	۰/۹۶	۰/۹۲	۱۷۲۳	۳۳۹	۰/۷۹	۰/۱۶	۲۱۹۱	۲۱۵۵



جدول ۳- پارامترهای معادله فروندلیچ در حضور کاتیون‌های کلسیم و پتاسیم

R <sup>2</sup>		k <sub>f</sub> (l/kg)		n		شماره خاک
K	Ca	K	Ca	K	Ca	
۰/۹۹	۰/۹۸	۸۹۳	۳۸۷	۰/۴۰۲	۰/۴۹۵	۱
۰/۹۹	۰/۹۴	۹۰۸	۳۸۳	۰/۳۹۰	۰/۴۸۷	۲
۰/۹۹	۰/۹۸	۸۵۴	۴۰۷	۰/۴۳۳	۰/۴۶۶	۳
۰/۹۹	۰/۹۶	۹۰۴	۵۴۵	۰/۳۸۵	۰/۴۰۸	۴
۰/۹۸	۰/۹۹	۸۷۴	۴۳۳	۰/۴۳۲	۰/۴۵۴	۵

## منابع

- Alloway B.J. 2004. Zinc in soils and crop nutrition. IZA, Brussels, Belgium.
- Dahiya S., Shanwal A.V. and Hedge H.A.G. 2005. Studies on the sorption and desorption characteristics of Zn(II) on the surface soils of nuclear power plants sites in India using a radiotracer technique. *Chemosphere*, 60: 1253-1261.
- Dandanmzod F. and Hosseinpur A.R. 2010. Thermodynamic parameters of zinc sorption in some calcareous soils. *J. Am. Sci*, 6: 1-7.
- Elrashidi M.A., and Oconnor G.A. 1982. Influence of solution composition on sorption of zinc by soils. *Soil Science Society of America Journal*, 46: 1153-1158.
- Gurpreet-Kaur., Sharma B.D. and Sharma S. 2013. Effects of Organic Matter and Ionic Strength of Supporting Electrolyte on Zinc Adsorption in Benchmark Soils of Punjab in Northwest India. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 44: 922-938.
- Hashemi S.S. 2012. Amount Lability of Zinc and sorption its by different soils at the presence of potassium and sodium cations and phosphate, nitrate, and chloride. 14th international Clay Conference, Italy.
- Huang B., Li Z., Huang J., Guo L., Nie X., Wang Y., Zhang Y. and Zeng G. 2014. Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil. *Journal of Hazardous Materials*, 264: 176-183.
- Kabata-Pendias A. 2011. Trace Elements in Soils and Plants. CRC press. Boca Raton. FL, USA.
- Kalbasi M., Racz G.J. and Lowen- Rudgers L.A. 1978. Mechanism of zinc adsorption by iron and aluminum. *Soil Science Society of America Journal*, 39:464-470.
- Karimian N. and Moafpouryan G.R. 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.
- Lindsay W.L. and Norvell W.A. 1978. Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42: 421-428.
- Maskina M.S., Randhawa N.S. and Sinha M.K. 1980. Relation of growth and zinc uptake of rice to quantity, intensity and buffering capacity factors of zinc in soils." *Plant and Soil*, 54(2) : 195-205.
- Obrador A., Novillo J. and Alvarez M. 2003. Mobility and availability to plants of two zinc sources applied to calcareous soil. *Soil Science Society of America Journal*, 67: 564-572.
- Papadopoulos P. and Rowell O.L. 1989. The reactions of copper and zinc with calcium carbonate surface. *Journal of Soil Science*, 40: 39-48.
- Pardo M.T. and Guadalix M.E. 1996. Zinc sorption-desorption by two Andepts: Effect of pH and support medium. *European Journal of Soil Science*, 47: 257-263.
- Perez-Novo C., Bermodéz-Couso A., Lopez-Periogo E., Fernandez-Calvino D. and Arias-Estevéz M. 2011. Zinc adsorption in acid soils: Influence of phosphate. *Geoderma*, 162: 358-364.
- Sheikh hosseini A., Shirvan M. and Shariatmadari H. 2013. Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc, and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals. *Geoderma*, 192: 249-253.
- Singh D., McLaren R.G. and Cemerón K.C. 2006. Zinc sorption-desorption by soils: Effect of concentration and length of contact period. *Geoderma*, 137: 117-125.
- Sparks D.L. 1996. Methods of Soil Analysis Part 3-Chemical Methods, SSSA Book Series 5.3, Soil Science Society of America, American Society of Agronomy.
- Sposito G.L., Lund J. and Chang A.C. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*, 46:260-265.



Wang J.J. and Harrell D.L. 2005. Effect of ammonium, potassium, and sodium cations and phosphate, nitrate, and chloride anions on zinc sorption and lability in selected acid and calcareous soils. Soil Science Society of America Journal, 69: 1036-1046.

Zhu B. and Alva A.K. 1993. Differential sorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. Soil Science, 155: 61-66.

### the effect of the calcium and potassium cations on the Zn adsorption in some calcareous soils

N. Abyar, S. Z. Kiani Harchegani, A. R. Hoseinpor, H. R. Motaghyan  
MSC. Student, MSC. Student, Assit. Prof, Prof respectively.

#### Abstract

The adsorption is one of the most important chemical processes affecting the behavior of Zinc (Zn) in the soils. Adsorption of Zn can be influenced by the presence of cations in the soil solution. In this study, the effect of the calcium and sodium on the Zn adsorption in 5 calcareous soils in Chaharmahal -va- Bakhtiari was investigated. To study the adsorption isotherm of Zn, solutions containing concentrations of 25 to 200 mg/l of Zn from source  $ZnSO_4$  in  $KNO_3$  and  $Ca(NO_3)_2$  background was used. The Freundlich equation with the coefficient of determination equal to 0.99, described better the adsorption of Zn. The obtained results of the Freundlich equation showed that in the presence of  $K^+$  the distribution coefficient ( $k_f$ ) of Zn (an average 887 l/kg) was more than the presence of  $Ca^{2+}$  (an average of 431 l/kg). In the other words, in the presence of potassium, Zn tends to adsorb on solid surfaces compared to the solution containing calcium. Also, the Langmuir bonding energy constant of Zn ( $k$ ) in the presence of potassium (an average 0.85 l/mg) was more than the presence of calcium (an average 0.19 l/mg). In the other words, the Zn in the presence of potassium adsorb with more energy by soils. The results of this research showed that application of Zn with  $K^+$  could lead to more and stronger adsorption of Zn on the solid phase.

**Keywords:** Adsorption isotherms, The maximum absorption, Distribution coefficient.