

سینتیک آزادسازی روی و روابط پارامترهای سینتیک با ویژگی‌های برخی از خاک‌های ایران

ناصر برومند^۱، غلامرضا نواقی فیروزآبادی^۲ و محسن فرحبخش^{۳*}

تاریخ دریافت: ۸۷/۹/۲۴ تاریخ پذیرش: ۸۷/۲/۸

۱، ۲ و ۳- به ترتیب دانشجوی دکترا، دانشیار و استادیار پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران

*مسئول مکاتبه E-mail: mfbakhsh@ut.ac.ir

چکیده

سرعت آزادسازی روی از سطوح خاک به محلول فرایند پویایی است که عرضه مداوم آن را برای رشد گیاهان تنظیم می‌کند. برای مشخص شدن الگوی آزادسازی روی و تعیین ویژگی‌هایی از خاک که در آن مؤثر است، سینتیک آزادسازی روی از 20 نمونه خاک انتخابی کشور با عصاره‌گیر دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید (DTPA) مورد بررسی قرار گرفت. سرعت آزادسازی در ابتدا زیاد و با گذشت زمان کاهش نشان داد. هشت مدل سینتیک برای توصیف آزادسازی روی مورد بررسی قرار گرفت. معادلات الویچ ساده شده، پخشیدگی پارابولیک دوگانه و تابع توانی (دو ثابتی)، آزادسازی روی از خاک‌ها را به خوبی توصیف کردند. ثابت سرعت پخشیدگی (K_d)، ثابت‌های سرعت پخشیدگی پارابولیک دو گانه (K_1 و K_2) و ثابت a و حاصلضرب دو ثابت (ab) معادله تابع توانی همبستگی‌های معنی-داری با pH خاک، مقدار کربنات کلسیم معادل و فسفر قابل استفاده و منگنز عصاره‌گیری شده با DTPA که ویژگی‌های مؤثر بر حلالیت، آزادسازی و پخشیدگی روی در خاک‌ها هستند، نشان دادند. ثابت سرعت الویچ ساده شده (β_s) فقط با فسفر قابل استفاده و ثابت معادله تابع توانی (b) با ظرفیت تبادل کاتیونی، کربن آلی و ظرفیت مزرعه همبستگی معنی-دار نشان داد. مقدار آزادسازی اولیه روی (آزادسازی سریع) نسبت به مقدار کل روی آزاد شده از خاک با افزایش مقدار کربنات کلسیم معادل، کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: آزادسازی روی، ثابت‌های سرعت، سینتیک، ویژگی‌های خاک، معادلات سینتیک

Kinetics of Zinc Desorption and Relations of Kinetics Parameters with Properties of Some Soils of Iran

N Broomand¹, Gh Savaghebi-Firoozabadi² and M Farahbakhsh^{3*}

^{1,2,3}Ph.D Student, Associate and Assistant Professors, University College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Iran

*Corresponding author: E-mail: mfbahsh@ut.ac.ir

Abstract

The rate of Zn desorption from soil surfaces into soil solution is a dynamic factor that regulates its continuous supply to growing plants. To ascertain the pattern of Zn desorption and the effective soil characteristics, the kinetics of Zn desorption from 20 selected soils of Iran by diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) were investigated. Eight kinetic models were evaluated to describe the rate of desorption of soil Zn by DTPA, which was rapid initially but gradually declined with time. The simple Elovich, the parabolic double diffusion and the two constant rate equations adequately described Zn desorption from soils. Rate constants for the parabolic double diffusion equation (K_1 and K_2), the two constants (a and ab), and parabolic diffusion (K_d) were closely correlated with soil pH, calcium carbonate equivalent, Olsen-P and DTPA-Mn, which are the soil characteristics that affect solubility, desorption and diffusion of Zn in soils. Rate constant for the simple Elovich equation (β_s) was correlated with Olsen-P and rate constant for two-constant equation (b) was correlated with CEC, organic carbon and FC. The ratio of initial Zn desorption (rapid desorption) to total Zn desorption of soils decreased significantly with increase in calcium carbonate equivalent of soils.

Keywords: Kinetics, Kinetic models, Rate constants, Soil characteristics, Zinc desorption

مقدمه

کمبود روی از شایع ترین مشکلات تغذیه‌ای عناصر کم مصرف برای گیاهان است که در خاک‌های آهکی شدت آن بیشتر از سایر خاک‌ها است (آلووی ۲۰۰۴ و بارکر و پیل‌بیم ۲۰۰۷). در تحقیقات مختلف کمبود روی در نواحی مرکزی و جنوبی ایران به خصوص در خاک‌های آهکی گزارش شده است (کریمیان و معافیوریان ۱۹۹۹). قابلیت استفاده روی از طریق فرایندهای جذب و آزادسازی مدیریت می‌شود. این فرایندها به مقدار ماده

آلی، مقدار رس و سیلت، ظرفیت تبادل کاتیونی و کانی شناسی خاک وابسته است (کپارم وانگ ۲۰۰۳). عمده دانش ما از فرایندهای جذب و آزادسازی روی بر اساس یافته‌های مطالعات ترمودینامیکی در شرایط تعادلی بوده است. انجام پژوهش‌های سینتیکی جهت بررسی وضعیت غیرتعادلی (وضعیت غالب خاک) این عنصر و سایر عناصر کم مصرف می‌تواند اطلاعات مهمی در باره ماهیت واکنش‌های آنها به ما ارائه دهد. مطالعات سینتیکی آزادسازی روی از سیستم خاک محدود می‌باشد

ارائه شده است (روپا و تومار 1999). نقش منفی کربنات کلسیم و نقش مثبت مقدار کربن آلی خاک در سرعت آزادسازی روی نشان داده شده است (دنگ و همکاران 1994). این پژوهش به منظور دست یابی به اهداف زیر انجام شد.

- 1- یافتن معادلات سینتیک که بهترین توصیف را از آزادسازی روی در خاک‌های مورد بررسی داشته باشند.
- 2- تعیین عوامل مؤثر بر سرعت آزادسازی روی در خاک‌های انتخابی و روابط بین پارامترهای سینتیک با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک.

مواد و روش‌ها

100 نمونه خاک سطحی (0-30cm) به طور تصادفی و با پراکنش مناسب از زمین‌های زراعی و باغ‌های استان‌های گلستان، مازندران، گیلان و تهران برداشته شد. پس از آماده سازی نمونه‌ها (خشک و الک کردن) و انجام آزمایشات فیزیکی و شیمیایی لازم (پیج 1982، کلوت 1986)، 20 نمونه خاک (از هر استان 5 نمونه، به ترتیب نمونه‌های 1 تا 5 از استان گلستان، 6 تا 10 از استان مازندران، 11 تا 15 از استان گیلان و خاک‌های 16 تا 20 از استان تهران) که دارای دامنه مناسبی از نظر روی قابل استخراج با DTPA و سایر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی از قبیل pH، درصد رس، CEC، کربنات کلسیم معادل، کربن آلی و فسفر قابل استفاده بودند، جهت بررسی سینتیک آزادسازی روی انتخاب شد. هدف از انتخاب نمونه‌ها با پراکنش زیاد از نظر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک، مطالعه تأثیر این ویژگی‌ها بر سینتیک آزادسازی روی بود. کربنات فعال به روش تیتراسیون با پرمنگنات پتاسیم اندازه‌گیری شد (پانسو و گوتیرو 2006). سینتیک آزادسازی روی با استفاده از عصاره گیر دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید یا (DTPA) بررسی شد (لیندزی و نورول 1978). عصاره گیری در زمان‌های مختلف با افزایش 20 میلی‌لیتر محلول حاوی 0/005M

(اسپارکز 1998 و 1999). بررسی سینتیک جذب و آزادسازی روی برای درک و توصیف تغییرات در تحرک و قابلیت استفاده آن با پیشرفت زمان واکنش ضروری است (روپا و همکاران 2000). مطالعات سینتیک آزادسازی روی به مقدار زیاد قابلیت استفاده آن را برای گیاهان توصیف می‌کند (دنگ و همکاران 1994).

بررسی‌های سینتیک قابل ملاحظه‌ای در مورد جذب و واجذب فسفر و پتاسیم بوسیله خاک و کانی‌های آن صورت گرفته است که به مشکلات مرتبط با قابلیت استفاده این عناصر برای گیاهان می‌پردازد اما نیاز است که به این نوع پژوهش‌ها در مورد عناصر دیگر نیز توجه شود (اسپارکز 2000). جذب روی توسط گیاهان یک فرایند پیوسته است که منجر به تخلیه آن از منطقه ریشه می‌شود. بنابراین آزادسازی روی از مکان‌های جذب کننده و کانی‌های دارای این عنصر ضروری می‌باشد. سرعت آزادسازی روی عامل مهمی در عرضه پیوسته آن برای گیاهان است (دنگ و همکاران 1994).

آزادسازی روی با استفاده از معادله تابع توانی به خوبی توضیح داده شده است (کو و مایکلسن 1980). معادلات تابع توانی و الوویچ ساده شده بهترین توصیف را برای آزادسازی روی از خاک‌های شالیزاری شمال ایران داشتند و روی آزاد شده در زمان‌های کوتاه نقش مهمی در تامین روی برای گیاه برنج نشان داد (شهبازی 1376). معادلات پخشیدگی پارابولیکی دو قسمتی، تابع توانی و الوویچ ساده شده، آزادسازی روی از یرتی سول‌های استرالیا را به طور کامل توصیف کردند (دنگ و همکاران 1994). آزادسازی روی وابسته به pH خاک است اما تغییرات آزادسازی آن نسبت به pH در خاک‌های مختلف رفتار یکسانی نشان نداده است. حداکثر آزادسازی روی در خاک‌های مختلف در pH یکسان حاصل نمی‌شود. در مورد نقش فسفر بر آزادسازی روی نیز گزارش‌های متفاوتی

قرائت غلظت روی نمونه ها با دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل شیمادزو 670 انجام شد. برای دقت بیشتر در اندازه گیری ها از لوله های سانتریفوژ و ظروف شسته شده با اسید و سپس آب مقطر دو بار تقطیر استفاده شد. نتایج بر اساس درصد رطوبت به دست آمده در آون (دمای 105 درجه سانتیگراد) نسبت به خاک هوا خشک تصحیح گردید.

نتایج و بحث

DTPA، 0/1M تری اتانول آمین و 0/01M کلرید کلسیم بافر شده در $pH = 7/3$ و 0/002 گرم تیمول برای کنترل فعالیت ریزجانداران به 10 گرم خاک خشک (در دو تکرار) صورت گرفت. زمان عصاره گیری شامل 0/5، 1، 2، 4، 8، 16، 32، 64، 128، 256، 512 و 1024 ساعت بر مبنای زمان اضافه کردن عصاره گیر تا صاف کردن در نظر گرفته شد. پس از افزودن عصاره گیر در تکان دهنده رفت و برگشتی (140 دور در دقیقه) در دمای 20 ± 2 درجه سانتیگراد تکان داده شده و 5 دقیقه سانتریفوژ با سرعت 3000 دور در دقیقه انجام و بلافاصله با کاغذ صافی شماره 42 صاف شد.

جدول ۱- برخی از ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاکهای مورد استفاده در این پژوهش

ویژگی خاک	واحد	کمترین	بیشترین	میانگین	انحراف معیار
$pH_{1:1}$	-	۵/۷	۸/۵	۷/۸۴	۰/۶۵
کربن آلی	%	۰/۵۰	۴/۷۳	۱/۸۶	۱/۲۰
CEC	$cmol_c kg^{-1}$	۱۱/۷	۴۶/۶	۲۶/۴	۹/۲۴
رس	%	۵/۸	۶۳/۹	۳۶/۰	۱۵/۳۷
کربنات کلسیم معادل	%	۰/۳	۲۱/۵	۸/۶۱	۷/۹۸
ظرفیت مزرعه	%	۱۶/۸	۴۵	۲۸/۴	۷/۴۴
DTPA-Zn	$mgkg^{-1}$	۰/۵۰	۳/۵	۱/۵۴	۰/۷۲
EC	dSm^{-1}	۰/۳۱	۲/۰۸	۰/۹۰	۰/۵۵
Olsen-P	$mgkg^{-1}$	۰/۷۲	۶۳/۴	۲۳/۳	۱۵/۹
کربنات کلسیم فعال	%	ناچیز	۱۱/۵	۴/۵۰	۴/۳۷
DTPA-Fe	$mgkg^{-1}$	۴/۶	۱۲۲	۴۷/۹	۴۴/۷۶
DTPA-Mn	$mgkg^{-1}$	۷/۸	۴۶	۱۸/۵	۱۳/۲۰
SP	%	۳۵/۵	۷۶/۴	۵۱/۵	۱۲/۳۵

برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی نمونه های خاک مورد استفاده در جدول 1 ارائه شده است. داده ها بیانگر تنوع خاکها از نظر خصوصیات عمومی و مؤثر در قابلیت دسترسی روی در خاک از قبیل pH، کربن آلی، درصد رس و درصد کربنات کلسیم معادل می باشد. pH دو نمونه از خاکها کمتر از هفت و بقیه خاکها

خاکهای انتخابی از رده های اریدی سول¹، اینسپتی-سول²، مالی سول³ و آلفی سول⁴ بودند (سرمدیان 1376).

¹Aridisols
²Inceptisols
³Mollisols
⁴Alfisols

ها افزایش یافت که نشان می‌دهد معادلات مرتبه ای خصوصاً معادلات مرتبه‌های بالاتر (دوم و سوم) توانایی مناسبی در توصیف داده‌ها ندارند (جدول 3). این نتایج مشابه نتایج به دست آمده از تحقیق دنگ و همکاران (1994) می‌باشد. شکل (2) اهمیت و توانایی معادلات قابل قبول در توصیف داده‌های آزادسازی روی را در یک خاک به عنوان نمونه نشان می‌دهد. الگوی آزادسازی روی در تمام نمونه‌های خاک شامل یک مرحله سریع (سرعت زیاد) کوتاه مدت و یک مرحله کند (سرعت کم) طولانی مدت بود که از ابتدا شروع و تا پایان ادامه داشت و احتمالاً نشان دهنده تفاوت در مکان آزادسازی در دو مرحله (مثل سطوح خارجی و داخلی خاکدانه‌ها) یا آزادسازی روی از ترکیبات مختلف جذب کننده است که با انرژی متفاوتی روی را جذب کرده‌اند. این نتایج براساس مدل برومر و همکاران (1988) قابل توصیف است که می‌گوید در مرحله ابتدایی روی کمپلکس شده با DTPA از سطوح خارجی جذب کننده آزاد و به درون محلول خاک پخشیده می‌شود و به دنبال آن در مرحله بعد روی از سطوح داخلی (مکانهای پیوندی داخلی خاکدانه) به سمت سطوح خارجی پخشیده شده و با کمپلکس شدن با DTPA و جذب کننده‌ها به محلول خاک وارد می‌شود. شکستگی در منحنی مربوط به معادله پخشیدگی پارابولی می‌تواند بیانگر وجود حداقل دو مکان آزادکننده در خاک باشد (استفن و اسپارکز 1997، اسپارکز 1999). مقادیر ثابت های سرعت α_s و β_s معادله الویچ در خاکها تغییرات زیادی نشان دادند (جدول 4). کاهش مقدار β_s و افزایش مقدار α_s نشان دهنده افزایش سرعت آزادسازی روی می‌تواند باشد (دنگ و همکاران 1994). در این پژوهش با کاهش β_s سرعت آزادسازی روی افزایش یافت، به طوریکه حداقل مقدار β_s برای خاک اسیدی 0/98 بود که بیشترین سرعت و بیشترین مقدار کل روی آزاد شده را داشت. مقدار α_s هم در خاک‌هایی که آزادسازی

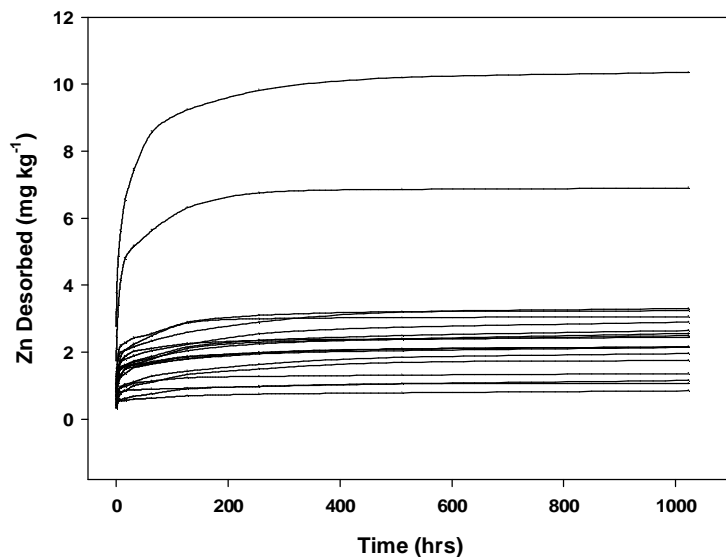
دارای pH بیشتر از هفت بودند. 10 نمونه از خاکها دارای درصد آهک خیلی کم تا ناچیز (کمتر از 2/5% کربنات کلسیم معادل و کمتر از 1% کربنات کلسیم فعال) و 10 نمونه خاک دارای آهک متوسط تا نسبتاً زیاد (بیش از 2/5% کربنات کلسیم معادل یا بیش از 1% کربنات کلسیم فعال) بودند. نمودار تجمعی آزادسازی روی در خاک‌های مورد بررسی در شکل 1 بیانگر تفاوت قابل ملاحظه در خاک‌های انتخاب شده می‌باشد. در این شکل بالاترین مقدار آزادسازی مربوط به نمونه خاک اسیدی (pH=5/7) و بعد از آن مربوط به نمونه خاک با pH=6/7 بود.

مدل‌های سینتیکی مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، مرتبه سوم، پخشیدگی پارابولی، تابع توانی و الویچ ساده شده و همچنین پخشیدگی پارابولی دو گانه بر داده‌ها برازش شد (جدول 2) که با توجه به مقدار ضریب تشخیص (r^2) و خطای معیار تخمین (SE)، معادلاتی که دارای بیشترین مقادیر r^2 و کمترین مقادیر SE بودند به عنوان بهترین مدل‌های توصیف کننده آزادسازی روی انتخاب گردیدند (جدول 3).

خطای معیار تخمین بدین صورت محاسبه می‌شود:

$$SE = \left[\frac{\sum (q - q')^2}{(N - 2)} \right]^{0.5} \quad [1]$$

q و q' به ترتیب مقادیر اندازه گیری شده و محاسبه شده روی در خاک در زمان t و N تعداد اندازه گیری برای هر نمونه است. پس از برازش معادلات سینتیکی بر داده‌ها مشخص شد که به ترتیب معادلات الویچ ساده شده، پخشیدگی پارابولی دو گانه و تابع توانی بهترین توصیف را از آزادسازی روی دارند. معادله پخشیدگی پارابولی نیز توصیف نسبتاً خوبی از داده‌های آزادسازی روی نشان می‌دهد (جدول 3). مقادیر ثابت سرعت برای چهار معادله سینتیکی در 20 نمونه خاک در جدول 4 نشان داده شده است. در معادلات مرتبه ای با افزایش مرتبه معادله (از صفر به سه) مقادیر r^2 در تمام نمونه‌ها کاهش و مقادیر SE در تمام نمونه



شکل ۱- نمودار تجمعی آزاد سازی روی در خاک‌های مورد بررسی

جدول ۲- شکل خطی معادلات سینتیکی استفاده شده در این پژوهش

$q_t = q_0 - k_0 t$	مرتبه صفر
$\ln q_t = \ln q_0 - k_1 t$	مرتبه اول
$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_0} - k_2 t$	مرتبه دوم
$\frac{1}{q_t^2} = \frac{1}{q_0^2} - k_3 t$	مرتبه سوم
$q_t = q_0 - k_d t^{0.5}$	پخشیدگی پارابولیکی
$\ln q_t = \ln a + b \ln t$	تابع توانی
$q_t = 1/b_s \ln a_s b_s + 1/b_s \ln t$	الویچ ساده شده
$q'_t = a_1 + k_1 t^{0.5}$ و $q''_t = a_2 + k_2 t^{0.5}$	پخشیدگی پارابولیکی دوگانه

q_0 و q_t به ترتیب بیانگر مقدار روی آزاد شده در $t = 0$ و در زمان t (mg Zn Kg^{-1}) و زمان t ، K_0 ثابت سرعت معادله مرتبه صفر $(\text{mg Zn kg}^{-1} \text{h}^{-1})$ ، K_1 ثابت سرعت معادله مرتبه اول (h^{-1})، K_2 ثابت سرعت معادله مرتبه دوم $[(\text{mg Zn kg}^{-1})^{-1}]$ ، K_3 ثابت سرعت معادله مرتبه سوم $[(\text{mg Zn kg}^{-1})^{-2} \text{h}^{-2}]$ ، K_d ثابت سرعت پخشیدگی $[(\text{mg Zn kg}^{-1})^{0.5}]$ ، a و b در معادله تابع توانی به ترتیب ثابت سرعت آزاد سازی روی اولیه $(\text{mg Zn kg}^{-1} \text{h}^{-1})$ و ضریب آزادسازی روی $[(\text{mg Zn kg}^{-1})^{-1}]$ ، α_s و β_s در معادله الویچ ساده شده به ترتیب ثابت آزاد سازی روی اولیه $(\text{mg Zn kg}^{-1} \text{h}^{-1})$ و ثابت آزادسازی روی $[(\text{mg Zn kg}^{-1})^{-1}]$ ، q'_t و q''_t مقادیر روی آزاد شده در زمان t مربوط به مکان‌های اول و دوم در معادله پخشیدگی پارابولیکی دو گانه (mg Zn Kg^{-1}) ، k_1 و k_2 ثابت سرعت پخشیدگی مراحل اول و دوم $(\text{mg Zn kg}^{-1})^{0.5}$ می باشند (دنگ و همکاران ۱۹۹۴).

جدول ۳- دامنه تغییرات و میانگین ضریب تشخیص (r^2) و خطای معیار تخمین (SE) برای معادلات سینتیکی مختلف در ۲۰ نمونه خاک مطالعه شده

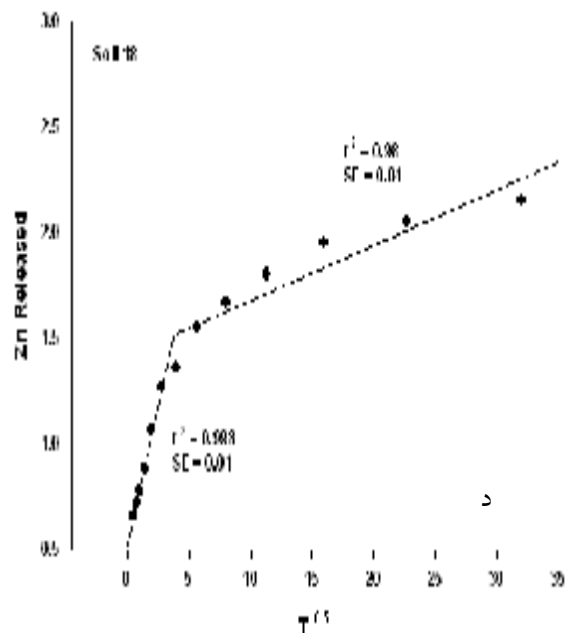
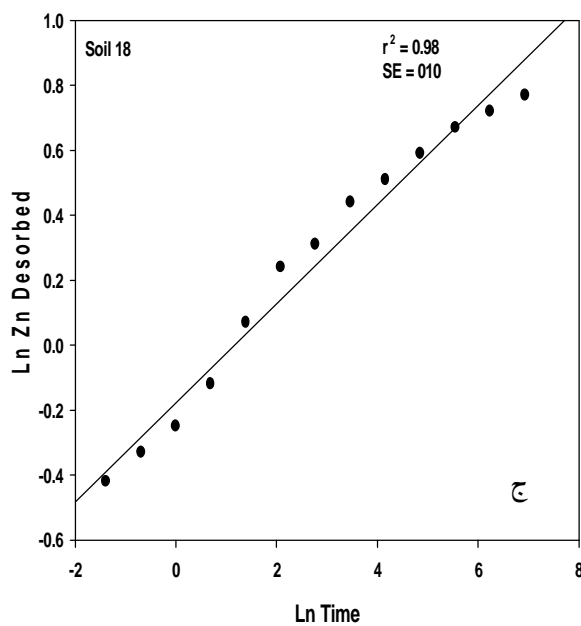
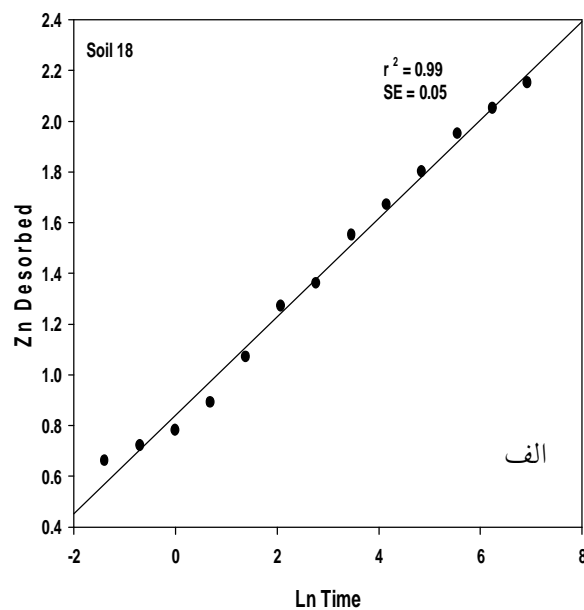
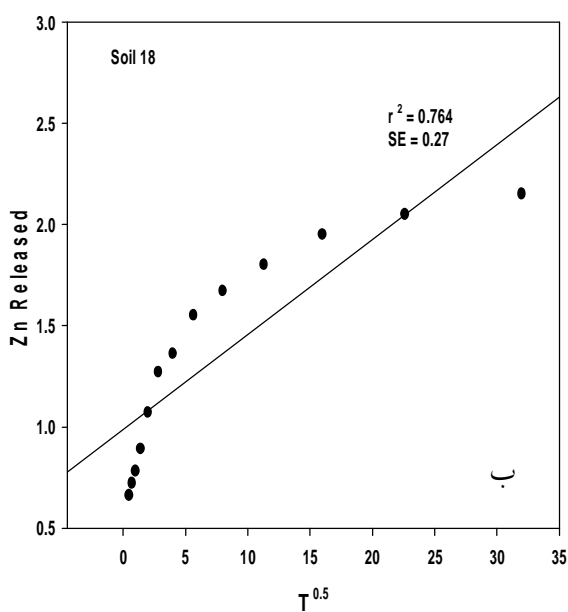
نوع معادله	دامنه تغییرات r^2	میانگین r^2	دامنه تغییرات SE	میانگین SE
مرتب صفر	۰/۴۲۸-۰/۶۸۰	۰/۵۲۶	۰/۰۸-۲/۱۶	۰/۵۰
مرتب اول	۰/۳۳۱-۰/۵۹۱	۰/۴۱۹	۰/۰۹-۲/۴۸	۰/۵۸
مرتب دوم	۰/۲۳۱-۰/۴۹۲	۰/۳۱۴	۰/۱۰-۴/۳۶	۰/۹۰
مرتب سوم	۰/۱۶۱-۰/۳۹۹	۰/۲۳۴	۰/۱۶-۸/۹۰	۱/۹۷
پخشیدگی پارابولیکی	۰/۶۷۳-۰/۸۷۷	۰/۷۷۰	۰/۰۵-۱/۵۰	۰/۳۶
الوویج ساده شده	۰/۹۶۴-۰/۹۹۵	۰/۹۸۵	۰/۰۲-۰/۳۵	۰/۰۸
تابع توانی	۰/۹۱۱-۰/۹۸۹	۰/۹۶۸	۰/۰۲-۰/۷۴	۰/۱۶۵
پخشیدگی دوگانه پارابولیک مکان اول	۰/۹۵۵-۰/۹۹۹	۰/۹۸۶	۰/۰۰۵-۰/۲۴	۰/۰۴
پخشیدگی دوگانه پارابولیک مکان دوم	۰/۹۰۱-۰/۹۹۸	۰/۹۶۰	۰/۰۰۵-۰/۳۱	۰/۰۷

خطای معیار تخمین بر حسب میلی گرم بر کیلوگرم می باشد.

0/25 و 0/15 به دست آمد. اما در تحقیق حاضر مقدار ضریب b از 0/08 تا 0/18 و مقدار ضریب a بین 0/41 تا 3/46 متغیر بود که نشان دهنده تنوع بیشتر خاکهای مورد مطالعه در این تحقیق است.

جدول 5 همبستگی ساده و جدول 6 رگرسیون چند متغیره را بین ویژگی های خاک با ثابت های سرعت معادلات پخشیدگی پارابولیکی و پخشیدگی پارابولیکی دو گانه، الوویج ساده شده و تابع توانی نشان می دهد. از بین ویژگی های خاک pH بالاترین همبستگی را با پارامترهای سینتیکی ثابت پخشیدگی پارابولیکی (K_d)، ثابت های پخشیدگی پارابولیکی دو گانه (K_1 و K_2)، ثابت a و حاصلضرب دو ثابت (ab) معادله تابع توانی نشان داده است و رابطه pH با آزادسازی روی، منفی بوده است. همبستگی مثبت بین pH و جذب سطحی روی توسط خاک و کانی های آن توسط محققان مختلف از جمله باستا و همکاران (1993)، هان و همکاران (1995)، کریمیان و معافوریان (1999)، زیانگ و همکاران (1995) بیان شده است و تمامی این پژوهشگران تأکید کرده اند که با افزایش pH جذب روی توسط خاک افزایش می یابد. همچنین اثر معکوس pH بر آزادسازی روی توسط روپا و تومار (1999)، پاربدو و گووالیکس (1996)، دنگ و همکاران (1994) و یو و جیمز (2003) گزارش شده است.

بیشتری داشتند مقدار بیشتری نشان داد، اما روند آن کاملاً منظم نبود هرچند تغییرات آن نسبت به β_s گسترده تر بود. تطبیق خوب معادله پخشیدگی پارابولیکی دوگانه بر داده های آزادسازی روی می تواند احتمالاً نشان دهنده وجود دو مکان آزادسازی این عنصر باشد که پخشیدگی غیر یکنواخت را سبب گردیده است. این نوع پخشیدگی غیر یکنواخت، جذب و آزادسازی روی از خاک (دنگ و همکاران 1994؛ اسریواستا و همکاران 1999؛ کپارم و انگ 2003)، آزادسازی آمونیم غیر تبدالی از خاک (استفن و اسپارکز، 1997) و آزادسازی پتاسیم غیر تبدالی از خاک (مارتین و اسپارکز، 1983) را به خوبی توجیه کرده است. اگرچه ضرایب معادله سرعت تابع توانی (a و b) مفهوم فیزیکی مشخصی ندارند اما دلال (1985) نشان داد که $\frac{dq}{dt} = abt^{b-1}$ وقتی t برابر یک ثانیه باشد آنگاه $\frac{dq}{dt} = ab$ و بنابراین حاصلضرب ab می تواند نشان دهنده سرعت آزاد سازی در زمانهای ابتدایی باشد. با افزایش سرعت آزادسازی روی ضرایب a و b افزایش می یابند ولی تغییرات ثابت b خیلی جزئی است. در مطالعه کو و مایکلسن (1980) در شش نمونه خاک ایالت کالیفرنیا مقدار تقریبی ضرایب a و b به ترتیب



شکل ۲- مقایسه معادلات (الف) الویچ ساده شده (ب) پخشیدگی پارابولی (ج) تابع توانی و (د) پخشیدگی دوگانه پارابولی در آزادسازی روی در یک خاک. واحد زمان، ساعت و غلظت روی آزاد شده بر حسب میلی گرم بر کیلو گرم است.

جدول ۴- مقادیر ثابت سرعت در معادلات سینتیک در ۲۰ نمونه خاک

شماره خاک	تابع توانی		الوویج ساده شده		پخشیدگی پارابولیکی		پخشیدگی پارابولیکی
	a	b	α_s	β_s	K_1	K_2	
۱	۰/۸۸	۰/۱۵	۲۰/۶	۵/۲۶	۰/۳۶	۰/۴۷	۰/۴۵
۲	۱/۰۷	۰/۱۶	۱۵/۹۲	۳/۸۵	۰/۳۹	۰/۴۱	۰/۰۶۴
۳	۰/۴۱	۰/۱۶	۶/۰	۱۰/۳۱	۰/۱۱	۰/۲۴	۰/۰۳۳
۴	۰/۸۸	۰/۱۷	۹/۷۸	۴/۱۷	۰/۵۲	۰/۰۷۷	۰/۰۶۰
۵	۱/۰	۰/۱۵	۲۰/۷۵	۴/۵۵	۰/۳۲	۰/۰۳۴	۰/۰۵۰
۶	۱/۱۷	۰/۱۸	۱۷/۵۳	۳/۳۳	۰/۳۶	۰/۰۸۴	۰/۱۴
۷	۰/۷۰	۰/۱۱	۱۰۹/۷	۱۰/۰	۰/۱۹	۰/۰۱۰	۰/۰۴۶
۸	۱/۰۴	۰/۱۵	۳۱/۲	۴/۷۶	۰/۳۶	۰/۰۶۵	۰/۰۷۱
۹	۱/۱۹	۰/۰۹	۵۹۶/۷	۷/۱۴	۰/۲۲	۰/۰۳۰	۰/۰۴۳
۱۰	۱/۵۱	۰/۱۱	۹۶/۹	۴/۰	۰/۳۹	۰/۰۴۷	۰/۰۶۳
۱۱	۳/۴۶	۰/۱۸	۲۶/۳	۰/۹۸	۰/۷۹	۰/۳۴۰	۰/۲۴۰
۱۲	۰/۵۴	۰/۱۸	۴/۰۴	۵/۵۶	۰/۱۸	۰/۰۴۱	۰/۰۵۵
۱۳	۱/۴۲	۰/۱۵	۵۱/۵	۳/۵۷	۰/۶۰	۰/۰۷۲	۰/۱۳۰
۱۴	۱/۱۳	۰/۱۱	۳۲۰/۲	۶/۶۷	۰/۳۴	۰/۰۶۶	۰/۰۶۶
۱۵	۱/۲۲	۰/۱۲	۱۰۸/۹	۵/۰	۰/۳۱	۰/۰۲۵	۰/۰۶۶
۱۶	۲/۵۱	۰/۱۷	۲۹/۱	۱/۴۳	۱/۰	۰/۱۷۰	۰/۱۶
۱۷	۰/۶۶	۰/۱۶	۶/۳۰	۵/۵۶	۰/۳۳	۰/۰۵۴	۰/۰۴۶
۱۸	۰/۸۴	۰/۱۵	۱۵/۸	۵/۲۶	۰/۲۶	۰/۰۳۴	۰/۰۴۸
۱۹	۰/۴۷	۰/۰۸	۱۹۱/۸	۱۷/۲۴	۰/۲۲	۰/۰۱۱	۰/۰۱۲
۲۰	۰/۴۷	۰/۱۵	۱۴/۶	۱۰/۲۰	۰/۲۸	۰/۰۱۲	۰/۰۲۳

افزایش می‌دهد (یوگر و ریمر ۲۰۰۰). آهک دهی، جذب سطحی روی توسط کانی‌ها خاک را افزایش می‌دهد (شومن ۱۹۸۶). دنگ و همکاران (۱۹۹۴) نتایج تقریباً مشابهی از رابطه کربنات کلسیم با پارامترهای سینتیک گرفتند.

فسفر قابل استفاده با ثابت‌های پخشیدگی پارابولیکی (K_1 , K_2), ثابت a و حاصلضرب دو ثابت (ab) معادله تابع توانی و ثابت β_s معادله الوویج ساده شده همبستگی نشان داد. به طور کلی افزایش فسفر باعث افزایش آزادسازی روی گردید (همبستگی مثبت) که این

کربنات کلسیم معادل نیز با ثابت‌های پخشیدگی (K_d و K_2) و ثابت a و حاصلضرب دو ثابت (ab) معادله تابع توانی همبستگی منفی نشان داد یعنی با افزایش مقدار کربنات کلسیم در نمونه‌های خاک سرعت آزادسازی کاهش یافت. این مطلب می‌تواند بیانگر این باشد که یکی از دلایل افزایش کمبود روی در خاک‌های آهکی کاهش سرعت آزادسازی آن است که با افزایش آهک این کاهش بیشتر و در نتیجه سرعت آزادسازی روی پاسخگوی نیاز گیاه نمی‌باشد (هان و همکاران ۱۹۹۵) و در نتیجه سطح بحرانی روی در خاک‌های آهکی را

خاک می‌تواند عوامل مضاعفی در سرعت آزادسازی روی باشند.

مقادیر و درصد روی آزاد شده از مکان‌های اول و دوم در 20 نمونه خاک در جدول 7 نشان داده شده است. در خاکهایی که کربنات کلسیم معادل بیشتر از 2/5 درصد و یا آهک فعال بیشتر از یک درصد داشتند، درصد آزادسازی روی از مکان اول به طور متوسط 50% از کل روی آزاد شده را شامل می‌شد. اما در خاکهایی که کربنات کلسیم معادل آنها کمتر از 2/5 درصد یا کربنات کلسیم فعال آنها کمتر از 1% بود تقریباً 65% از کل روی آزاد شده مربوط به مکان اول بود که بیانگر نقش مقدار کربنات کلسیم در آزادسازی روی می‌باشد. به طور کلی در این تحقیق مشخص شد که pH، کربنات کلسیم معادل، فسفر قابل استفاده مهم‌ترین عوامل مؤثر در آزادسازی روی در خاکهای مورد مطالعه هستند. زمان آزادسازی روی از مکان اول (سریع) در خاکهای با کربنات کلسیم معادل بیش از 2/5 درصد تا 4 ساعت بود در صورتی که در خاکهایی که کربنات کلسیم معادل کمتر یا pH کمتر از هفت داشتند این زمان بین 8 تا 32 ساعت بود. دنگ و همکاران (1994) زمان آزادسازی روی از مکان اول در خاکهای ورتی سول را چهار ساعت گزارش نمودند. این تحقیق همچنین نشان‌دهنده آن است که روش مرسوم اندازه‌گیری روی با DTPA (لیندزی و نورول، 1978) در خاکهای آهکی روشی مناسب برای برآورد روی می‌باشد اما در خاکهای با pH کمتر از هفت به نظر می‌رسد که زمان عصاره‌گیری نیازمند بررسی بیشتر و همراه با کشت گیاه است.

مطلب می‌تواند به این دلیل باشد که چون اکثر خاکها در این مطالعه (18 نمونه) دارای pH بیشتر از هفت بودند، در این شرایط اگر مقدار فسفر قابل استفاده خاک بالا باشد بدلیل بیشتر بودن فعالیت یون HPO_4^{2-} نسبت به $H_2PO_4^-$ و از طرفی بالا بودن فسفر قابل استفاده برای تشکیل گونه یونی $ZnHPO_4^0$ فراهم می‌گردد و تشکیل این گونه یونی منجر به افزایش حلالیت و آزادسازی روی می‌شود (لیندزی 1979، بارکر و پیل بیم 2007). گزارشات ضد و نقیضی از اثر فسفر بر آزادسازی روی (کاهش، افزایش یا بدون اثر) شده است. اثر منفی کود فسفوری بر کاهش آزادسازی روی فقط تا pH=6/75 گزارش شد و در pH بالاتر، این اثر منفی مشاهده نشد (روپا و تومار، 1999). از دلایل تفاوت در نتایج می‌توان به تفاوت اثر کود فسفوری به کار رفته نسبت به فسفر بومی (در این تحقیق) اشاره کرد.

در این تحقیق کربن آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی و ظرفیت مزرعه با ضریب b تابع توانی همبستگی نشان دادند. منگنز با ثابت a و حاصلضرب دو ثابت (ab) معادله تابع توانی و ثابت پخشیدگی پارابولیکی (K_d) و ثابت دوم (K_2) پخشیدگی پارابولیکی دوگانه همبستگی مثبت نشان داد. اثر مثبت منگنز بر آزادسازی روی احتمالاً می‌تواند به دلیل واکنش‌های تبدالی باشد. افزایش آزادسازی روی از طریق واکنش‌های تبدالی با افزایش کاتیون‌های کلسیم، پتاسیم، سدیم، و آمونیم گزارش شده است (هی و همکاران 2006). اثر ماده آلی و CEC بر جذب و آزادسازی روی توسط باستا و همکاران (1993)، آلامز و همکاران (2000) و بارتال و همکاران (1988) نیز گزارش شده است. سرعت آزادسازی از نمونه خاک اینسپتی سول شنی در این تحقیق نسبتاً سریع بود. هی و همکاران (2006) نیز چنین نتیجه‌ای را در خاک شنی مورد بررسی خود گزارش کردند. pH کمتر از هفت (6/7) و ماده آلی نسبتاً بالای (4%) این

جدول ۵- ضرایب همبستگی (R) بین ویژگی‌های ۲۰ نمونه خاک و ثابت‌های مدل‌های سینتیکی که بهترین توصیف را از آزادسازی روی با DTPA داشته‌اند.

پخشیدگی دوگانه پارابولیک		معادله الویچ ساده		ثابت‌های معادله تابع توان			ثابت پخشیدگی پارابولیک K_d	ویژگی‌های خاک
K_2	K_1	β_S	α_S	ab	b	a		
۰/۵۴**	۰/۳۹*	ns	ns	۰/۵۵*	ns	۰/۵۲**	۰/۵۷**	
۰/۲۷*	ns	ns	ns	۰/۲۴*	ns	۰/۲۶*	۰/۴۰*	pH _{1:1}
۰/۲۴*	۰/۲۴*	۰/۲۷*	ns	۰/۲۴*	ns	۰/۲۳*	۰/۲۳*	کربنات کلسیم معادل
ns	ns	ns	ns	ns	۰/۴۵**	ns	ns	فسفر قابل استفاده CEC
ns	ns	ns	ns	ns	۰/۲۱*	ns	ns	کربن آلی
ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	درصد رس
ns	ns	ns	ns	ns	۰/۲۴*	ns	ns	FC
۰/۲۰*	ns	ns	ns	۰/۲۰*	ns	۰/۲۷*	۰/۳۴*	DTPA-Mn
ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	DTPA-Fe

* و ** به ترتیب معنی‌دار در سطح احتمال ۵٪ و ۱٪
ns بدون همبستگی معنی‌دار (مقادیر کوچکتر از ۰/۲)

جدول ۶- رگرسیون چند متغیره بین خواص خاک و ثابت‌های سرعت معادلاتی که توصیف مناسبی از آزادسازی روی داشتند.

R^2	معادله رگرسیون گام به گام	ثابت سرعت
۰/۸۹**	$a = -۳/۸ + ۰/۴۴pH - ۰/۰۰۴۶CCE - ۰/۰۰۶۲ P_{av} + ۰/۱۲Mn$	a
۰/۹۴**	$ab = -۰/۴۳ + ۰/۰۶۵pH + ۰/۰۰۰۹CCE - ۰/۰۰۰۵ P_{av} + ۰/۰۲Mn$	ab
۰/۶۰*	$K_1 = ۰/۴۰ - ۰/۰۴۶pH + ۰/۰۰۰۸ P_{av}$	K_1
۰/۵۸*	$K_2 = ۰/۲۷ + ۰/۰۰۱۶ P_{av} - ۰/۰۳۸pH - ۰/۰۰۳۵CCE + ۰/۰۰۱۱Mn$	K_2
۰/۹۵**	$K_d = -۰/۲۲ - ۰/۰۲۴pH - ۰/۰۰۰۱CCE + ۰/۰۰۷۲Mn + ۰/۰۰۰۲ P_{av}$	K_d

* و ** به ترتیب معنی‌دار در سطح احتمال ۵٪ و ۱٪
CCE کربنات کلسیم معادل، P_{av} فسفر قابل استفاده

جدول ۷- مقادیر و درصد روی آزاد شده از مکان های اول و دوم در ۲۰ نمونه خاک

مکان نگهداری ۲		مکان نگهداری ۱		شماره خاک
%	mgkg ⁻¹	%	mgkg ⁻¹	
۵۳/۵	۱/۱۵	۴۶/۵	۱/۰	۱
۵۰/۳	۱/۴۶	۴۹/۷	۱/۴۴	۲
۵۳/۳	۰/۵۷	۴۶/۷	۰/۵۰	۳
۶۰/۰	۱/۵۰	۴۰/۰	۱/۰	۴
۴۱/۴	۱/۰۶	۵۸/۶	۱/۵۰	۵
۴۱/۲	۱/۲۶	۵۸/۸	۱/۸۰	۶
۳۰/۱	۰/۴۱	۶۹/۹	۰/۹۵	۷
۵۱/۰	۱/۲۵	۴۹/۰	۱/۲۰	۸
۳۰/۲	۰/۶۵	۶۹/۸	۱/۵۰	۹
۴۵/۵	۱/۵۰	۵۴/۵	۱/۸۰	۱۰
۳۶/۷	۳/۸۰	۶۳/۳	۶/۵۵	۱۱
۲۵/۷	۰/۴۵	۷۴/۳	۱/۳۰	۱۲
۴۴/۸	۱/۴۶	۵۵/۲	۱/۸۰	۱۳
۳۵/۲	۰/۷۶	۶۴/۸	۱/۴۰	۱۴
۳۵/۸	۰/۹۵	۶۴/۲	۱/۷۰	۱۵
۴۰/۶	۲/۸۰	۵۹/۴	۴/۱۰	۱۶
۶۱/۷	۱/۲۱	۳۸/۳	۰/۷۵	۱۷
۴۴/۲	۰/۹۵	۵۵/۸	۱/۲۰	۱۸
۴۱/۲	۰/۳۵	۵۸/۸	۰/۵۰	۱۹
۴۸/۳	۰/۵۶	۵۱/۷	۰/۶۰	۲۰

منابع مورد استفاده

سرمیدیان ف، ۱۳۷۶. بررسی ژنز و رده بندی خاکها و تناسب اراضی در سه اقلیم خشک و نیمه خشک و مرطوب منطقه شرق مازندران. پایان نامه دکتری دانشگاه تهران.

شهبازی ک، ۱۳۷۶. سینتیک آزاد شدن روی از خاکهای شالیزاری شمال ایران. پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه تهران.

Alams AR, McBride MB and Singh BR, 2000. Solubility and lability of cadmium and zinc in two soils treated with organic matter. Soil Science 165: 250-259.

Alloway BJ, 2004. Zins in Soils and Crop Production. International Zinc Association (IZA). Brussels- Belgium.

Barker AV and Pilbeam DJ, 2007. Handbook of Plant Nutrition. Tylor and Francis group. CRC Press. Boca Raton. FL.

- Bar-tal A, Bar-Yosef B and Chen Y, 1988. Effects of fulvic acid and pH on zinc sorption on montmorillonite. *Soil Sci* 146: 367-373.
- Basta NT, Panote DJ and Tabatabai MA, 1993. Path analysis of heavy metal adsorption by Soil *Agron J* 85: 1054-1057.
- Bruemmer GW, Gerth J and Tiller KG, 1988. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goetite. I. adsorption and diffusion of metals. *J Soil Sci* 39: 37-52.
- Dalal RC, 1985. Comparative prediction of yield response and phosphorus uptake from soil using anion- and cation-anion-exchange resins. *Soil Sci* 139: 227-231.
- Dang YP, Dalal RC, Edwards DG and Tiller KG, 1994. Kinetics of zinc desorption from Vertisols. *Soil Sci Soc Am J* 58: 1392-1399.
- Han FX, Hu AT and Qin HY, 1995. Transformation and distribution of forms of zinc in acid, neutral and calcareous soils of China. *Geoderma*. 66: 121-135.
- He ZL, Zhang M, Yang XE and Stofella PJ, 2006. Release behavior of copper and zinc from sandy soils. *Soil Sci Soc Am J* 70: 1699-1707.
- Karimian N and Moafpouryan GR, 1999. Zinc adsorption characteristics of selected calcareous soils of Iran and their relationship with soil properties. *Commun. Soil Sci Plant Anal* 30: 1721-1731.
- Klute A (ed.), 1986. *Methods of Soil Analysis. Part1. 2nd ed. Agron. Monogr. 9.* American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, WI. Madison.
- Kparmwang T, 2003. Zinc adsorption and desorption at low concentrations by basaltic soil on Jos plateau Nigeria. *Commun. Soil Sci and Plant Anal* 34: 1589-1609.
- Kuo S and Mikkelsen DS, 1980. Kinetics of zinc desorption from soils. *Plant Soil* 56: 355-364.
- Lindsay WL, 1979. *Soil Chemical Equilibria in Soils.* John Wiley and Sons, Inc. New York, NY.
- Lindsay WL and Norvell WA, 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci Soc Am J* 42: 421-428.
- Martin HW and Sparks DL, 1983. Kinetics of nonexchangeable potassium release from two coastal plain soils. *Soil Sci.Soc Am J* 47: 883- 887.
- Page AL (ed.), 1982. *Methods of Soil Analysis. Part2. 2nd ed. Agron. Monogr. 9.* American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison. WI.
- Pansu M and Gautheyrou J, 2006. *Handbook of Soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods.* Springer, Netherlands.
- Pardo MT and Guadalix ME, 1996. Zinc sorption-desorption by two Andepts. effects of pH and support medium. *Europ. J of Soil Sci* 47:257-263.

- Rupa TR and Tomar KP, 1999. Zinc desorption kinetics as influenced by pH and phosphorus in soils. *Commun. Soil Sci Plant Anal* 30: 1951-1962.
- Rupa TR, Tomar KT, Damodar D Reddy and Subba Rao A, 2000. Time-dependent zinc desorption in soils. *Commun. Soil Sci Plant Anal*. 31: 2547-2563.
- Shuman LM, 1986. Effect of liming on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc among soil fractions. *Soil Sci Soc Am J* 50: 1236-1240.
- Sparks LD, 1989. *Kinetics of Soil Chemical Processes*. Academic Press. San Diago, CA.
- Sparks LD, 1999. *Soil Physical Chemisrty*. 2nd. Ed., CRC Press. Boca Raton, FL.
- Sparks LD, 2000. Kinetics and mechanisms of soil chemical reactions. In: ME Sumner (ed.). *Handbook of Soil Science*. CRC Press. Boca Raton, FL.
- Steffen D and Sparks DL, 1997. Kinetics of nonexchangeable ammonium release from soils. *Soil Sci Soc Am J* 61: 455 - 462.
- Srivasta PC, Gangwar MS and Singh VP, 1999. Adsorption-desorption of zinc in mollisols and their relationship with uptake of fertilizer-applied zinc by rice. *Commun. Soil Sci Plant Anal* 30: 471-481.
- Uyger V and Rimmer DL, 2000. Reaction of zinc with iron-oxide coated calcite surfaces at alkaline pH. *Europ J of Soil Sci* 51: 511-516.
- Xiang HF, Banin A and Triplett GB, 1995. Transformation and distribution of forms of zinc in acid, neutral and calcareous soils of China. *Geoderma*. 66: 121-135.
- Yoo MS and James BR, 2003. Zinc exchangeability as a function of pH in citric acid-amended soils. *Soil Sci* 68: 356-367.