

## سینتیک رهاسازی مس توسط DTPA از خاک‌های آهکی استان آذربایجان شرقی

عادل ریحانی تبار\*<sup>۱</sup>، الهام عبدالملکی<sup>۲</sup>، نصرت اله نجفی<sup>۳</sup>، شاهین اوستان<sup>۴</sup>

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۷/۰۱

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۹/۲۵

۱- دانشیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۳ و ۴- دانشیاران گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

\*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: areyhani@tabrizu.ac.ir

### چکیده

مس از عناصر غذایی کم‌مصرفی است که سرعت رهاسازی عامل مهمی در تعیین زیست فراهمی آن برای گیاه در خاک‌های آهکی می‌باشد. در این تحقیق، سینتیک عصاره‌گیری مس بومی در ۲۱ خاک آهکی سطحی (۰-۳۰ سانتی‌متر) از استان آذربایجان شرقی با روش DTPA مطالعه و بهترین مدل سینتیکی از بین مدل‌های برازش یافته انتخاب شد. برای این منظور، به ۱۰ گرم خاک هوا خشک ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۰۵ مولار DTPA-TEA افزوده و تکان داده شد و در زمان‌های ۰/۱۶ تا ۲۰۰ ساعت غلظت مس رهاسازی شده تعیین شد. سپس قابلیت مدل‌های مرتبه صفر، اول، دوم، سوم، الویچ، تابع توانی، پخشیدگی پارابولیک، مرتبه اول لاگرگرن و بلانچارد در توصیف فرآیند سینتیک ارزیابی شد. نتایج نشان داد که با افزایش زمان عصاره‌گیری غلظت مس رها شده با روش DTPA-TEA افزایش یافت و در زمان ۷۲ ساعت به یک تعادل نسبی رسید. تا ۲۰۰ ساعت، معادله‌های الویچ ساده شده و دو ثابت به‌ترین برازش را به داده‌های سینتیکی داشتند، اما در دامنه ۰/۱۶ تا ۲۰ ساعت، علاوه بر این دو معادله، معادله پخشیدگی پارابولیک نیز برازش خوبی داشت. معادله‌های مرتبه اول لاگرگرن و بلانچارد با وجود دامنه وسیع ضرایب تبیین، در ۲۱ خاک مورد مطالعه به داده‌ها برازش مناسبی نداشتند. حاصل ضرب  $\alpha_s \beta_s t$  معادله الویچ ساده شده  $(q_t = 1/\beta_s \ln(\alpha_s \beta_s) + 1/\beta_s \ln t)$  برای ۱۵ دقیقه اول در تمام خاک‌ها بیشتر از یک بود. ثابت  $b$  معادله دو ثابت یا تابع توانی  $(q_t = at^b)$  با درصد شن و CEC خاک‌های مورد مطالعه به ترتیب ضرایب همبستگی مثبت  $(r=0/47^*)$  و منفی  $(r=-0/45^*)$  معنادار داشت. بیشترین ضریب همبستگی در بین پارامترهای معادلات سینتیکی برتر بین  $ab$  با  $\beta_s$  مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: آذربایجان شرقی، خاک‌های آهکی، رهاسازی، مس، معادله‌های سینتیکی

## Kinetics of DTPA extraction of Copper from Calcareous Soils of East Azerbaijani Province

A Reyhanitabar<sup>1\*</sup>, E Abdolmaleki<sup>2</sup>, N Najafi<sup>3</sup>, Sh Oustan<sup>4</sup>

Received:

Accepted:

<sup>1</sup>Assoc. Prof., Dept. of Soil Science, University of Tabriz, Iran

<sup>2</sup>M.Sc. Student., Dept. of Soil Science, University of Tabriz, Iran

<sup>3,4</sup>Assoc. Prof., Dept. of Soil Science, University of Tabriz, Iran

\*Corresponding Author, Email: areyhani@tabrizu.ac.ir

### Abstract

Copper (Cu) is one of the micronutrients and the release rate of this element is an important factor in determining its bioavailability in calcareous soils. In this research, the kinetics of native Cu extraction by DTPA was studied in 21 calcareous surface soils (0-30 cm) and the best kinetics model to describe the data was selected. For this purpose 20 mL of 0.005 M DTPA solution was added to 10 g air dried soil and shaken, then during the 0.16 to 200 hours the concentration of Cu was determined. Furthermore the abilities of zero, first, second and third order equations, simple Elovich, two constant rate, parabolic diffusion, Lagergern first order and Blanchard equations in description of the kinetics process were evaluated. According to the results, the rate of Cu extraction by DTPA was increased with time then reached a relative equilibrium in 72 hours. The best models for describing kinetics of Cu extraction during 200 hours were the simple Elovich and two constant rates. Also within 0.16 to 20 hours besides these two equations, the parabolic diffusion was one of the best models, too. Lagergern first order and Blanchard equation despite the wide range of correlation coefficients did not have a good fitness with the 21 studied soils. The  $\alpha_s \beta_s t$  product of simple Elovich equation ( $q_t = 1/\beta_s \ln(\alpha_s \beta_s) + 1/\beta_s \ln t$ ) in initial 15 minutes was larger than 1 for all studied soils. The amounts of constant b in the constant rate equation ( $q_t = at^b$ ) were positively and negatively correlated with sand concentration ( $r = 0.47^*$ ) and CEC values ( $r = -0.45^*$ ), respectively. The highest correlation coefficients between the kinetics parameters of superior equation, was observed between the ab with  $\beta_s$ .

**Keywords:** Calcareous soils, Copper, Desorption, East Azerbaijan, Kinetics equations

### مقدمه

خاکها بر اثر هوازدگی به آهستگی مس را رها می‌کنند (شوروکس و آلووی ۱۹۸۸). کمبود مس در خاک‌های آهکی با pH بالا به دلیل رسوب هیدروکسید مس و در خاک‌های آلی به دلیل تشکیل کمپلکس‌های آلی پایدار مس بیشتر گزارش شده است (ویلیامز و همکاران ۲۰۰۷). جذب سطحی را می‌توان تجمع جسم یا ماده در فصل مشترک بین سطح جامد و محلول احاطه کننده دانست. جذب سطحی، رسوب کردن در سطح و پلی‌مر شدن همگی نمونه‌هایی از جذب هستند، اما رهاسازی فرآیندی به مراتب دشوارتر از جذب است و خاک همه آنچه جذب سطحی می‌شود را آزاد نمی‌کند. رهاسازی

مس از عناصر غذایی کم‌مصرفی است که گیاهان به غلظت‌های مختلفی از آن برای رشد بهینه نیاز دارند و اغلب به صورت کاتیون دو ظرفیتی ( $\text{Cu}^{2+}$ ) و کی‌لیت جذب گیاه می‌شود (مارشمن ۱۹۸۵). دادلی و همکاران (۱۹۹۱) گزارش کردند که در خاک‌های آهکی مس به صورت جذب ویژه در خاک نگه داشته شده و عامل غیرمتحرک کردن مس، بافر شدن pH خاک به وسیله کربنات کلسیم فعال خاک است. کمبود مس در خاک‌های ریز بافت نادر است زیرا که کانی‌های تشکیل دهنده این

اگر  $b$  برابر  $0/5$  باشد در این صورت معادله شبیه معادله پخشیدگی پارابولیک خواهد بود (اوستان ۱۳۸۳). قاسمی فسائی و همکاران (۲۰۰۶) گزارش کردند که واجذب مس در ۱۵ خاک آهکی جنوب ایران در دو ساعت اولیه بالا بوده و سپس آهسته تر شد. آنان بیان کردند که محلول DTPA تنها یک پنجم مس افزوده شده به خاک (پس از ۲۰ روز) را عصاره‌گیری کرد و کربنات کلسیم معادل، ظرفیت تبادل کاتیونی و درصد رس خاک مهمترین پارامترهای مؤثر بر ثابت سرعت مدل‌های سینتیکی هستند. واجذب مس در خاک‌های آهکی با pH، ظرفیت تبادل کاتیونی و درصد کربنات کلسیم خاک ارتباط دارد (پونیزووسکی و همکاران ۲۰۰۶، قاسمی فسائی و همکاران ۲۰۰۷). ریحانی‌تبار و کریمیان (۲۰۰۸) نیز گزارش کردند که رها شدن مس از خاک‌های آهکی قزوین ابتدا سریع بوده و با گذشت زمان کاهش یافت. همچنین آنان گزارش کردند که معادلات دو ثابت و الوویچ ساده شده معادلات برتر توصیف کننده آزاد شدن مس بودند.

نظر به فقدان اطلاعات سینتیکی راجع به مس در خاک‌های استان آذربایجان شرقی این تحقیق با هدف بررسی روند رهاسازی مس به وسیله DTPA و تعیین بهترین معادله سینتیکی قابل برازش در ۲۱ خاک آهکی استان آذربایجان شرقی انجام شد.

#### مواد و روش‌ها

در این تحقیق در ابتدا ۴۱ نمونه مرکب خاک از خاک‌های آهکی استان آذربایجان شرقی و از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متری جمع‌آوری شد. پس از هوا خشک شدن خاک‌ها و عبور از الک ۲ میلی‌متری، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها با استفاده از روش‌های متداول اندازه‌گیری شدند. برای این منظور بافت خاک به روش هیدرومتری ۴ زمانه (گی و آر ۲۰۰۲)، pH و قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره گل اشباع (ریچاردز ۱۹۵۴،

مس از کمپلکس‌های تبدالی، کریستال‌های معدنی، مواد آلی و سایر ترکیبات شبه‌پایدار به محلول خاک فرآیندهای کنترل کننده تحرک مس و تعیین کننده مس قابل‌جذب گیاه هستند (سینگ و همکاران ۱۹۹۴). آندابیتیا و همکاران (۲۰۰۲) گزارش کردند که فلزات سنگین مانند مس به صورت کمپلکس‌های درون کره‌ای در لبه‌های رس مونت‌موریلونیت جذب می‌شوند. کاولو و همکاران (۲۰۰۶) نیز گزارش کردند که رس ورمی‌کولیت مس را جذب و نگه می‌دارد. برگشت‌پذیری (رهاسازی) کم مس جذب شده در خاک تأثیر به‌سزایی بر مس قابل‌جذب گیاه دارد (مکلارن و همکاران ۱۹۸۳).

بسیاری از فرآیندهای شیمیایی خاک تابع زمان هستند و آگاهی از سینتیک واکنش‌ها حائز اهمیت است (اسپارکز و سوارز ۱۹۹۱). دانش ما درباره جذب و واجذب بر پایه مطالعه شرایط تعادلی ترمودینامیک است که می‌توان توسط آن وضعیت نهایی را نسبت به شرایط غیر تعادلی اولیه پیش‌بینی کرد (ریحانی‌تبار و کریمیان ۲۰۰۸). داده‌های سینتیکی می‌توانند اطلاعات مهمی درباره ماهیت واکنش با گذشت زمان را در اختیار ما قرار دهند (دانگ و همکاران ۱۹۹۴).

معادلات سینتیکی متعددی برای بررسی سرعت رهاسازی عناصر از کانی‌های رسی و خاک استفاده شده است که می‌توان به مدل‌های مرتبه صفر، اول، دوم، سوم، الوویچ، تابع توانی (دو ثابت) و پخشیدگی پارابولیک اشاره کرد (اسپارکز و جاردین ۱۹۸۴). معادله الوویچ در اصل برای توصیف سینتیک جذب شیمیایی ناهمگن گازها بر سطح جامدات ارائه شده است اما در خاک برای توصیف سینتیک جذب و واجذب مواد آلی مختلف بر روی خاک استفاده می‌شود. معادله پخشیدگی پارابولیک اغلب برای نشان دادن اینکه پدیده‌های تحت کنترل پخشیدگی محدود کننده سرعت هستند، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در معادله دو ثابت یا تابع توانی (جدول ۱)،  $Q$  مقدار ماده جذب شده در واحد جرم ماده جذب کننده است و  $a$  و  $b$  مقادیر ثابت هستند که

مدل AA-6300) قرائت شد. برای انتخاب معادله سینتیکی برتر از معادلات سینتیکی ارائه شده در جدول ۱ استفاده شد. در معادله مرتبه اول لاگرگرن و بلانچارد غلظت مس در زمان به تعادل رسیدن رهاسازی مس ( $q_e$ ) از خاک‌های مورد مطالعه در نظر گرفته شد. این در حالی است که در معادله مرتبه اول مقدار مس تعادلی لحاظ نشده است و در نهایت معادله‌ای که دارای بیشترین ضریب تبیین  $R^2$  و کمترین خطای معیار تخمین SEE [فرمول ۱] بود، به‌عنوان معادله سینتیکی برتر انتخاب شد (هاولین و همکاران ۱۹۸۵). لازم به ذکر است که مدت زمان صاف شدن نمونه‌ها (۷ دقیقه) به مدت زمان تکان دادن افزوده شد. ضرایب همبستگی ویژگی‌های خاک با پارامترهای مدل با استفاده از نرم افزار SPSS و رسم نمودارها با استفاده از Excel انجام شد.

$$[1] \quad SEE = (\sum (q - q')^2 / (N-2))^{0.5}$$

$q'$  و  $q$  به ترتیب مس اندازه‌گیری شده و محاسبه شده در زمان  $t$  و  $N$  تعداد محاسبات (زمان‌های عصاره‌گیری مس) است.

### نتایج و بحث

ویژگی‌های عمومی خاک‌های مورد استفاده در جدول ۲ توصیف آماری برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ۲۱ خاک منتخب برای این تحقیق ارائه شده است. مس قابل جذب خاک‌ها از ۰/۴۵ تا ۳/۸۱ با میانگین ۱/۵۷ و ضریب تغییرات ۵۵/۵۱ درصد به دست آمد. دامنه EC خاک‌های انتخاب شده ۰/۸۴ تا ۳/۶۰ دسی‌زیمنس بر متر بود، بنابراین اثر شوری در این تحقیق به‌عنوان متغیر ثانویه مطرح نبود. همچنین خاک‌های مورد مطالعه فاقد گچ بودند.

رودز (۱۹۹۶)، کربن آلی به روش اکسایش تر (نلسون و سامرز ۱۹۹۶)، درصد کربنات کلسیم معادل (CCE) به-روش خنثی کردن با اسید کلریدریک و تیتراژ کردن با سود (آلیسون و مودی ۱۹۶۵)، کربنات کلسیم معادل فعال (ACCE) توسط اگزالات آمونیوم ۰/۱ مولار در pH برابر با ۹ و تیتراژ کردن با پرمنگنات پتاسیم ۰/۱ مولار (لوپرت و سوارز ۱۹۹۶)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش سه مرحله‌ای اشباع با استات سدیم و جایگزینی با آمونیوم (باور و همکاران ۱۹۵۲) و مس قابل جذب خاک به روش لیندزی و نورول (۱۹۷۸) اندازه‌گیری شد. حضور یا عدم حضور گچ در خاک با روش استاندارد استون بررسی شد (ریچاردز ۱۹۵۴). از بین ۴۱ نمونه خاک ۲۱ نمونه بر اساس ویژگی‌های اندازه‌گیری شده به کمک تجزیه کلاستر طوری انتخاب شدند که ویژگی‌ها از بیشترین ضریب تغییرات [۱۰۰× (میانگین/ انحراف معیار) = ضریب تغییرات (%)] برخوردار باشند تا بتوان نتایج حاصله را به خاک‌های مشابه تعمیم داد.

برای آزمایش رها سازی مس از روش رایج DTPA که به دلیل همبستگی بهتر با جذب گیاهی برای تعیین مس قابل جذب گیاهی استفاده می شود استفاده شد. ۱۰ گرم خاک هوا خشک شده را درون ارلن مایر ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته و به آن ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۰۵ مولار DTPA تنظیم شده در pH برابر ۷/۳ (لیندزی و نورول ۱۹۷۸) افزوده و در زمان‌های ۰/۱۶، ۰/۳۳، ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۲، ۱۴، ۱۶، ۲۰، ۲۴، ۳۲، ۴۰، ۴۸، ۷۲، ۱۰۰، ۱۳۰، ۱۶۰ و ۲۰۰ ساعت به‌وسیله شیکر رفت و برگشتی تکان داده شد و با کاغذ صافی واتمن ۴۲ عصاره‌ی مس استخراج شده صاف شد. در نهایت غلظت مس با استفاده از دستگاه جذب اتمی (شیمادزو

جدول ۱- معادلات سینتیکی مورد استفاده در این تحقیق.

مدل	معادله	پارامتر	منبع
مرتبه صفر	$q_t^* = q_0^* + k_0 t$	$K_0$ : ثابت سرعت مرتبه صفر ( $\text{mg Cu kg}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ )	گیلمور (۱۹۸۴)
مرتبه اول	$\ln q_t = \ln q_0 + k_1 t$	$K_1$ : ثابت سرعت مرتبه اول ( $\text{hr}^{-1}$ )	چنگ و همکاران (۲۰۰۴)
مرتبه دوم	$1/q_t = 1/q_0 - k_2 t$	$K_2$ : ثابت سرعت مرتبه دوم ( $[\text{mg Cu kg}^{-1}]^{-1}$ )	هو (۲۰۰۶)
مرتبه سوم	$1/q_t^2 = 1/q_0^2 - k_3 t$	$K_3$ : ثابت سرعت مرتبه سوم ( $[\text{mg Cu kg}^{-1}]^{-2} \text{ hr}^{-2}$ )	اسپارکز (۱۹۸۶)
مرتبه اول لاگ‌گرن	$q_t = q_e (1 - e^{-kt})$	$K$ : ثابت سرعت مرتبه اول ( $\text{hr}^{-1}$ ) $q_e$ : غلظت مس تعادلی ( $\text{mg Cu kg}^{-1}$ )	هو و مککی (۱۹۹۹)
بلانچارد	$q_t = q_e^2 k_b t / (1 + q_e k_b t)$	$K_b$ : ثابت سرعت مرتبه دوم ( $[\text{mg Cu kg}^{-1}]^{-1}$ ) $q_e$ : مس رها شده در زمان تعادل نسبی ( $\text{mg Cu kg}^{-1}$ )	بلانچارد و مائونای (۱۹۸۴)
پخشیدگی پارابولیک	$q_t = q_0 + k_p t^{0.5}$	$K_p$ : ثابت سرعت پخشیدگی ( $[\text{mg Cu kg}^{-1}]^{-0.5}$ )	آهارونی و همکاران (۱۹۹۱)
دو ثابت	$q_t = a t^b$	$a$ : ثابت سرعت واجذب اولیه مس ( $\text{mg Cu kg}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ ) $b$ : ثابت سرعت واجذب ( $[\text{mg Cu kg}^{-1}]^{-1}$ )	اسپارکز (۱۹۸۶)
الوویچ ساده شده	$q_t = 1/\beta_s \ln(\alpha_s \beta_s) + 1/\beta_s \ln t$	$\alpha_s$ : ثابت سرعت واجذب اولیه مس ( $\text{mg Cu kg}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ ) $\beta_s$ : ثابت سرعت واجذب ( $[\text{mg Cu kg}^{-1}]^{-1}$ )	شین و کلی‌تون (۱۹۸۰)

\* $q_0^*$ ،  $q_t$  و  $q_e$  به ترتیب مقدار مس رها شده در زمان‌های صفر،  $t$  و تعادل نسبی می‌باشند.

#### سینتیک رهاسازی مس

در جدول ۳ توصیف آماری مس رهاسازی شده در زمان‌های ۰/۱۶ تا ۲۰۰ ساعت برای ۲۱ خاک مورد مطالعه ارائه شده است. کمترین میزان مس رها شده در زمان ۰/۱۶ ساعت در خاک شماره ۱ با ۷۸ درصد شن برابر با ۰/۱۵ میلی‌گرم مس در کیلوگرم خاک بدست آمد که برابر با ۱۹ درصد مس قابل جذب این خاک (۰/۷۹ میلی‌گرم در کیلوگرم) بود. بیشترین میزان مس رها شده در زمان ۲۰۰ ساعت در خاک شماره ۱۶ با ۲۱/۳۰ درصد کربنات کلسیم برابر با ۶/۱۶ میلی‌گرم مس در کیلوگرم خاک بدست آمد که حدود ۳/۴ برابر (۳۴۰ درصد) مس قابل جذب این خاک مشاهده شد (جدول ۳). میانگین مس رها شده ۲۱ خاک مورد مطالعه از ۰/۱۶ تا ۲۰۰ ساعت ۲/۴۲ میلی‌گرم مس در کیلوگرم خاک ۱ بود.

در این تحقیق با افزایش زمان، غلظت مس جمع‌ی رها شده با DTPA تا زمان ۷۲ ساعت افزایش و از زمان‌های ۷۲ تا ۲۰۰ ساعت میزان مس رها شده به حالت تعادل

نسبی رسید. در ۲۱ خاک مورد مطالعه الگوی رهاسازی مس طوری بود که یک واکنش سریع ابتدایی به وسیله یک واکنش کندتر ادامه یافت. در شکل ۱ رهاسازی مس از خاک‌های شماره ۳، ۹، ۱۲، ۱۵ و ۲۱ به نمایندگی از سایر خاک‌های مورد مطالعه ارائه شده است. در بیشتر خاک‌ها بیشترین شیب رهاسازی مس در بازه زمانی ۰/۱۶ تا ۲۰ ساعت دیده شد.

#### برازش داده‌های رها شدن مس به مدل‌های سینتیکی مورد استفاده

در این تحقیق ضریب تبیین حاصله از معادله مرتبه صفر تا مرتبه سوم کاهش یافت و این معادلات نتوانستند توصیف مناسبی از رها شدن مس داشته باشند (جدول ۴). بهترین برازش در زمان‌های ۰/۱۶ تا ۲۰۰ ساعت رهاسازی مس از ۲۱ خاک مورد مطالعه را معادله الوویچ ساده شده و معادله دو ثابت یا تابع توانی به ترتیب با ضرایب تبیین ۰/۹۴ و ۰/۹۲ داشتند (جدول ۴). از آنجا که بیشترین شیب رهاسازی مس در دامنه زمانی ۰/۱۶ تا ۲۰ ساعت بود و زمان تعادل نسبی

رهایسازی مس نیز در این تحقیق ۷۲ ساعت در نظر گرفته شد، به صورت مجزا در این دو دامنه زمانی (به ترتیب ۰/۱۶ تا ۲۰ و ۰/۱۶ تا ۷۲ ساعت) بار دیگر معالات سینتیکی مورد بررسی قرار گرفتند.

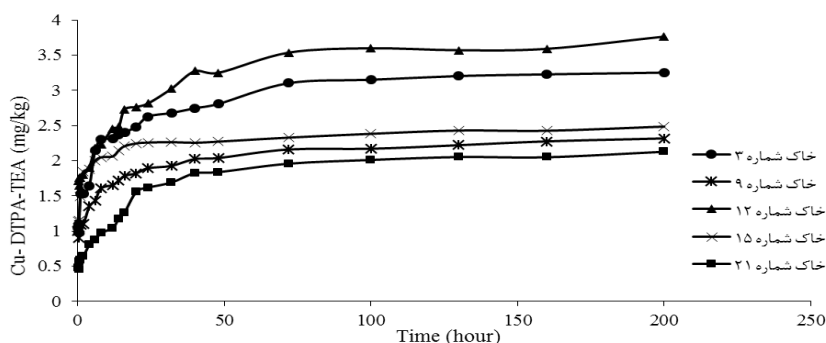
جدول ۲- توصیف آماری برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ۲۱ خاک مورد مطالعه.

پارامتر	واحد	کمینه	بیشینه	میانگین	انحراف معیار	ضریب تغییرات (%)
Sand	⋮	13	86	49	20.28	41.04
Clay	⋮	5	39	20	9.60	47.26
Silt	(g100g <sup>-1</sup> )	9	54	30	12.51	41.35
CCE	⋮	1.62	26.41	11.91	8.30	69.69
ACCE	⋮	0.86	10.24	4.81	3.24	67.43
OC	⋮	0.14	2.30	0.77	0.44	57.87
SP	⋮	22	50	36	9.81	27.14
pH		7.93	8.28	8.10	0.10	1.20
EC	(dS_m <sup>-1</sup> )	0.84	3.60	1.78	0.86	48.22
Cu_ava	(mg_Kg <sup>-1</sup> )	0.45	3.81	1.57	0.87	55.51

Cu, SP, OC, CCE و ACCE به ترتیب عبارتند از مس قابل جذب، درصد رطوبت اشباع، کربن آلی، کربنات کلسیم معادل و کربنات کلسیم معادل فعال

جدول ۳- توصیف آماری مس استخراج شده (mg Kg<sup>-1</sup>) با عصاره گیر DTPA در زمان‌های مختلف برای ۲۱ خاک مورد مطالعه.

شماره خاک	دامنه	میانگین	شماره خاک	دامنه	میانگین	شماره خاک	دامنه	میانگین
1	0.15-1.90	1.08	8	0.47-4.36	2.70	15	1.09-2.48	2.02
2	0.53-2.76	1.77	9	0.90-2.32	1.69	16	1.51-6.16	4.39
3	0.98-3.25	2.32	10	0.73-2.65	1.83	17	1.04-2.22	1.60
4	2.43-4.33	3.70	11	1.97-3.37	2.68	18	0.68-3.33	2.37
5	0.35-1.74	1.06	12	1.64-3.76	2.66	19	1.28-2.96	2.43
6	0.38-1.22	0.82	13	0.91-5.72	3.82	20	0.82-5.65	3.90
7	1.60-3.58	2.85	14	3.28-4.42	3.86	21	0.45-2.13	1.31



شکل ۱- سینتیک رهایسازی مس با عصاره گیر DTPA در ۵ خاک مورد مطالعه.

شده برای توصیف رهایسازی مس برتر شناخته شدند اما در دامنه ۰/۱۶ تا ۷۲ ساعت رهایسازی مس به ترتیب

در دامنه ۰/۱۶ تا ۲۰ ساعت به ترتیب معادله‌های سینتیکی دو ثابت، پخشیدگی پارابولیک و الویچ ساده

(۱۹۸۸). قاسمی فسائی و همکاران (۲۰۰۶) معادله‌های سینتیکی دو ثابت و الویچ ساده شده را به‌عنوان بهترین معادله‌های سینتیکی برای توصیف رهاسازی مس از خاک‌های آهکی جنوب ایران گزارش کردند. ریحانی‌تبار و کریمیان (۲۰۰۸) با بررسی معادله‌های سینتیکی مختلف، بهترین برازش رهاسازی مس از خاک‌های آهکی تهران را مربوط به معادله‌های دو ثابت و الویچ ساده شده (با ضرایب تبیین متوسط ۰/۹۷ و ۰/۹۴) گزارش کردند. ریحانی‌تبار (۱۳۹۰) گزارش کرد که معادله پخشیدگی پارابولیک بهترین برازش را با داده‌های سینتیک رهاسازی آهن از برخی خاک‌های آهکی ایران داشت. همچنین ایشان گزارش کرد که معادله‌های سینتیکی صفر، اول، دوم و سوم توصیف خوبی از داده‌های سینتیکی نداشتند.

معادله‌های دو ثابت و الویچ ساده شده دارای بیشترین ضرایب تبیین بودند (جدول ۵). معادله پخشیدگی پارابولیک حساس به مکانیسم رهاسازی یا ثابت سرعت بوده و عدم توصیف داده‌ها در تمام مدت زمان آزمایش شاید به دلیل تغییر مکانیسم رهاسازی عنصر و شاید ثابت سرعت باشد. ضرایب تبیین معادله‌های مرتبه اول لاگرگرن و بلانچارد دامنه گسترده‌ای از رهاسازی مس را نشان دادند اما برازش مناسبی به رهاسازی مس از خاک مورد مطالعه نداشتند (جدول ۴). جوپونی و یانگ (۱۹۸۷) سرعت رهاسازی مس از خاک‌ها و کانی‌های رسی را با استفاده از معادله دو ثابت توصیف کردند. برازش مناسب معادله دو ثابت ممکن است ناشی از تبدیل لگاریتمی باشد که حساسیت داده‌ها را به حداقل می‌رساند (پاولاتو و پلی‌زوپولوس

جدول ۴- توصیف آماری ضرایب تبیین و خطای معیار برازش مدل‌های سینتیکی به مس رها شده به محلول DTPA-TEA در دامنه زمانی ۰/۱۶ تا ۲۰۰ ساعت.

SEE		r <sup>2</sup>		مدل
میانگین	دامنه	میانگین	دامنه	
0.52	0.23-1.09	0.54	0.37-0.74	مرتبه صفر
0.24	0.00-0.45	0.43	0.26-0.71	مرتبه اول
0.16	0.00-0.66	0.34	0.18-0.68	مرتبه دوم
0.40	0.00-3.13	0.27	0.09-0.63	مرتبه سوم
0.35	0.18-0.64	0.66	0.23-0.95	مرتبه اول لاگرگرن
0.27	0.15-0.54	0.79	0.44-0.97	بلانچارد
0.38	0.09-1.05	0.77	0.61-0.93	پارابولیک
0.23	0.05-0.71	0.92	0.82-0.98	دو ثابت
0.19	0.07-0.50	0.94	0.91-0.98	الویچ ساده شده

ترتیب در خاک‌های شماره ۱۴ (با ۶۴ و ۱۳ درصد شن و رس) و ۱۱ (با ۴۶ و ۲۶ درصد شن و رس) بودند و بیشترین ضرایب تبیین هر دو مدل در خاک شماره ۲۰ با ۸۶ و ۵ درصد شن و رس مشاهده شد (شکل‌های ۴ و ۵).

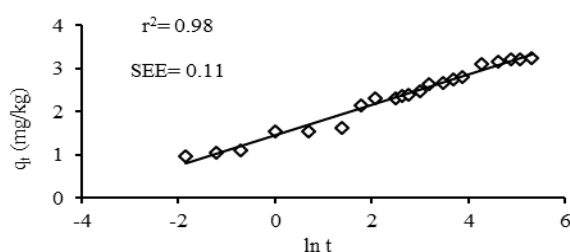
در شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب برازش معادله‌های الویچ ساده شده و دو ثابت در خاک‌های شماره ۳ و ۹ که دارای بهترین برازش در دامنه ۰/۱۶ تا ۲۰۰ ساعت رهاسازی مس بودند ارائه شده است. کمترین ضرایب تبیین در معادله‌های مرتبه اول لاگرگرن و بلانچارد به-

جدول ۵- توصیف آماری ضرایب تبیین و خطای معیار برازش مدل‌های سینتیکی به مس رها شده به محلول DTPA-TEA در دامنه زمانی ۰/۱۶ تا ۲۰ و ۰/۱۶ تا ۷۲ ساعت.

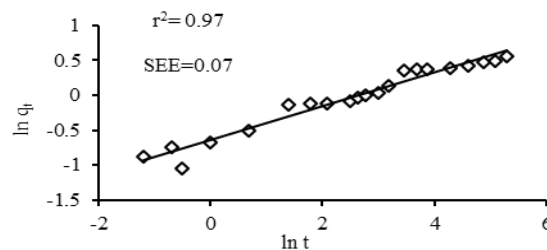
مدل	$r^2$		SEE	
	دامنه	میانگین	دامنه	میانگین
معادله‌های سینتیکی بررسی شده در زمان‌های 0.16 تا 20 ساعت عصاره‌گیری				
مرتبۀ صفر	0.58-0.97	0.84	0.17-1.66	0.62
مرتبۀ اول	0.56-0.96	0.77	0.05-0.74	0.38
مرتبۀ دوم	0.40-0.94	0.70	0.02-1.83	0.36
مرتبۀ سوم	0.28-0.91	0.62	0.01-3.02	0.68
پارابولیک	0.76-0.98	0.93	0.17-1.58	0.60
دو ثابتۀ	0.87-0.97	0.94	0.18-1.66	0.62
الویچ ساده شده	0.83-0.97	0.92	0.17-1.61	0.61
معادله‌های سینتیکی بررسی شده در زمان‌های 0.16 تا 72 ساعت عصاره‌گیری				
مرتبۀ صفر	0.43-0.86	0.66	0.24-1.62	0.70
مرتبۀ اول	0.37-0.80	0.56	0.07-0.73	0.40
مرتبۀ دوم	0.26-0.76	0.47	0.02-1.65	0.35
مرتبۀ سوم	0.15-0.71	0.40	0.01-2.22	0.63
پارابولیک	0.67-0.98	0.86	0.23-1.40	0.63
دو ثابتۀ	0.90-0.98	0.94	0.24-1.62	0.70
الویچ ساده شده	0.86-0.97	0.93	0.23-1.56	0.68

در شکل ۶ رابطه بین مقدار مس رها شده و پیش‌بینی شده به وسیله مدل الویچ ساده شده و دو ثابتۀ ارائه

شده است که ضرایب تبیین به دست آمده نشان دهنده دقت کافی در پیش‌بینی مس رها شده است.

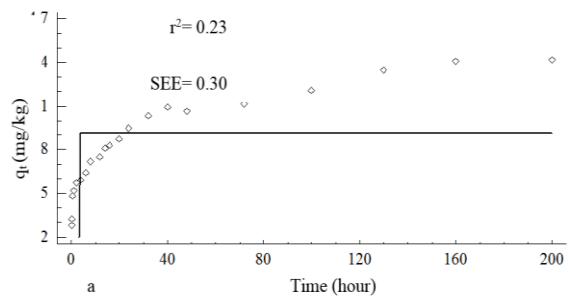
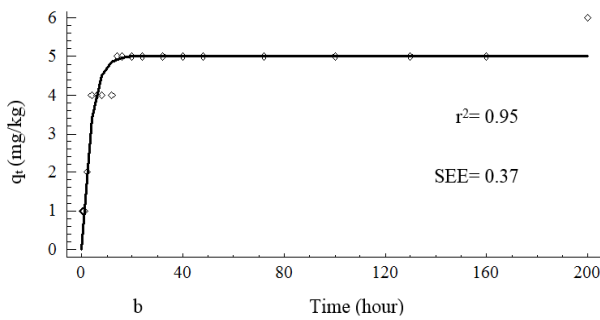


شکل ۳- برازش معادله دو ثابتۀ به مس رها شده از خاک شماره ۹.

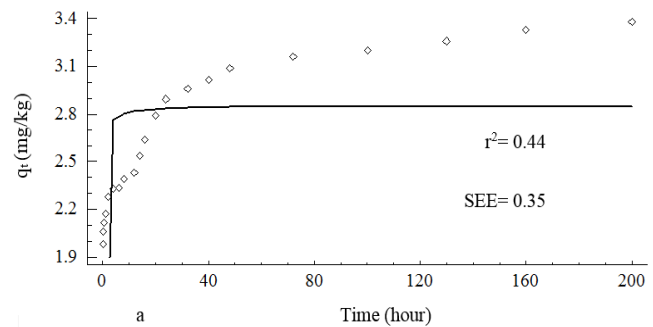
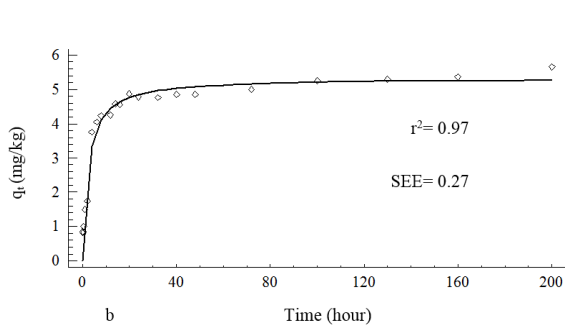


شکل ۲- برازش معادله الویچ ساده به مس رها شده از خاک شماره ۳.

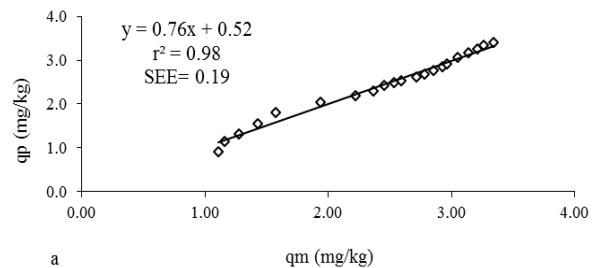
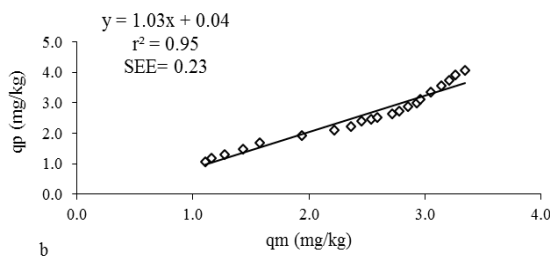




شکل ۴- برازش معادله مرتبه اول لاگرگرن به مس رها شده از خاک شماره ۱۴ (a) و ۲۰ (b) در طول زمان.



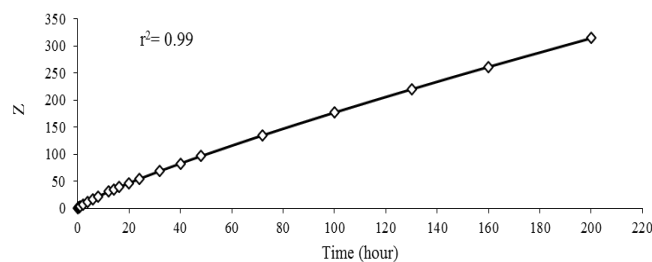
شکل ۵- برازش معادله بلانچارد به مس رها شده از خاک شماره ۱۱ (a) و ۲۰ (b) در طول زمان.



شکل ۶- رابطه بین مقادیر پیش‌بینی شده ( $q_p$ ) و اندازه‌گیری شده ( $q_m$ ) مس رها شده به محلول DTPA در ۲۰۰ ساعت به وسیله معادله‌های الویچ ساده شده (a) و دو ثابت (b) برای خاک مورد مطالعه.

الوویچ ساده و اگر به صورت محدب و مقعر باشد به- ترتیب نشان‌دهنده معادله‌های دو ثابت و مرتبه اول است. در تحقیق حاضر هم معادله Z در مقابل t خطی شد (شکل ۷).

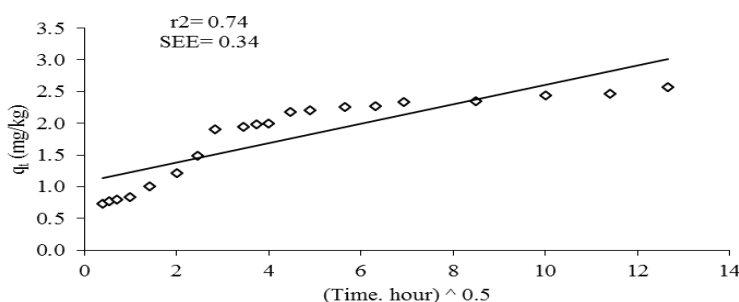
آهارونی و اونگایش (۱۹۷۶) با آزمون قابلیت کاربرد معادله‌های دو ثابت، الویچ و مرتبه اول مقادیر Z را در مقابل زمان ترسیم و بیان کردند که اگر معادله Z در مقابل t خطی باشد، نشان‌دهنده معادله



شکل ۷- رابطه مس واجذب شده به صورت Z و زمان.

گزارش و چنین نتیجه‌گیری کردند که حداقل دو سازوکار پخشیدگی ذره‌ای در واجذب عنصر مس دخیل هستند، به این ترتیب که ابتدا این عنصر از خاکدانه‌های درشت یا سطوح خارجی خاکدانه‌های ریز شده و سپس از داخل خاکدانه‌های ریز یا انحلال اکسیدهای آهن و آلومینیوم که در خاکدانه‌سازی مورد نیاز می‌باشند رها می‌شوند. ریحانی‌تبار و کریمیان (۲۰۰۸) بیشترین شیب رهاسازی مس را از چند خاک آهکی استان تهران در ۹ ساعت ابتدایی مشاهده و گزارش کردند که رهاسازی مس از خاک‌ها از دو الگو پیروی کرده است.

در تحقیق حاضر در اکثر خاک‌های مورد مطالعه در شکل خطی مدل پخشیدگی پارابولیک دو شیب دیده شد که شیب اول تند بود و سپس کند شد (شکل ۸). می‌توان رها شدن مس را ابتدا به خاکدانه‌های درشت و سپس به بخش‌های داخلی خاکدانه‌های درشت و یا خاکدانه‌های ریز نسبت داد (اسپارکز ۱۹۸۶). قاسمی فسائی و همکاران (۲۰۰۶) بیشترین مس رها شده از خاک‌های آهکی جنوب ایران را در دو ساعت ابتدایی استخراج گزارش و سه شیب کاملاً مجزا را در مدل خطی پخشیدگی پارابولیک مشاهده کردند. آنان ناپیوستگی در شیب شکل خطی معادله پخشیدگی پارابولیک را برای توصیف سینتیک رهاسازی مس



شکل ۸- برازش معادله پخشیدگی پارابولیک به مس رها شده ( $q_t$ ) از خاک شماره ۱۰ در طول زمان آزمایش.

کمترین و بیشترین مقدار مس رها شده از ۲۱ خاک مورد مطالعه در لحظات اولیه به ترتیب در خاک‌های ۶ و ۱۶ برابر ۰/۰۹ و ۰/۵۲ میلی‌گرم مس بر کیلوگرم خاک در دقیقه بود (جدول ۶). خاک شماره ۶ به ترتیب دارای ۲۴ و ۰/۶۱ درصد رس و کربن آلی و خاک شماره ۱۶ دارای ۲۹ درصد رس و ۰/۶۳ کربن آلی بود. معادله الویچ ساده شده با فرض بزرگتر بودن حاصل‌ضرب  $\alpha_s \beta_s t$  (نشان‌دهنده زمان است) از عدد یک از معادله الویچ مشتق شده است (اسپارکز ۱۹۸۶). در این تحقیق مقادیر حاصل‌ضرب فوق برای ۰/۲۵ ساعت (۱۵ دقیقه) محاسبه شد و در تمام خاک‌ها بیشتر از یک بود (جدول ۶). قاسمی فسائی و همکاران (۲۰۰۶) در خاک‌های آهکی جنوب کشور مقدار  $\alpha_s \beta_s t$  را در ۱۵ و ۳۰ دقیقه

در این تحقیق تغییرات ثابت  $a$  مدل دو ثابت (۰/۴۹ تا ۳/۴۶) نسبت به ثابت  $b$  همان مدل (۰/۰۴ تا ۰/۲۶) بسیار قابل توجه بود (جدول ۶). ثابت  $a$  نشان‌دهنده مقدار عنصر رها شده در زمان‌های طولانی است. لذا نتیجه حاصله به این معنی است که تقریباً در زمان‌های طولانی در بین خاک‌های مورد مطالعه در مقدار مس رها شده اختلاف زیادی وجود دارد. نتایج مذکور با نتایج ریحانی‌تبار و کریمیان (۲۰۰۸) و قاسمی فسائی و همکاران (۲۰۰۶) مطابقت داشت. اگر از معادله مذکور  $(q_t = at^b)$  نسبت به زمان مشتق گرفته و  $t$  به سمت عدد یک میل کند، حاصل مشتق برابر حاصل‌ضرب  $ab$  خواهد بود که نشان‌دهنده مقدار مس رها شده در لحظات اولیه عصاره‌گیری می‌باشد (دلال ۱۹۸۵). در تحقیق حاضر

محاسبه و گزارش کردند که مقدار  $\alpha_s \beta_s t$  در زمان ۱۵ دقیقه فقط در یک خاک کمتر از عدد یک بود و در زمان ۳۰ دقیقه این مقدار برای همه خاک‌های مورد مطالعه بیشتر از عدد یک بود.

جدول ۶- توصیف آماری ثابت‌های مدل‌های سینتیکی حاصل از برازش به داده‌های مس رها شده به محلول DTPA از خاک مورد مطالعه در دامنه زمانی ۰/۱۶ تا ۲۰۰ ساعت.

مرتبۀ اول تعادلی		مرتبۀ سوم		مرتبۀ دوم		مرتبۀ اول		مرتبۀ صفر		معادلات سینتیکی
$k_1$	$q_e$	$k_3$	$q_3$	$k_2$	$q_2$	$k_1$	$q_1$	$k_0$	$q_0$	پارامتر
0.08	1.00	0.01	0.38	0.05	1.08	0.08	1.00	0.003	0.65	حداقل
9.50	5.44	0.05	3.63	5.00	5.78	9.50	5.44	0.02	3.65	حداکثر
1.60	2.89	0.01	1.62	0.82	3.06	1.60	2.89	0.01	2.04	میانگین
الووچ ساده شده		دو ثابت				پارابولیک		بلانچارد		معادلات سینتیکی
$\alpha_s \beta_s t^*$	$\beta_s$	$\alpha_s$	$Ab$	$b$	$a$	$k_p$	$q_p$	$k_b$	$q_e$	پارامتر
1.62	1.30	1.62	0.09	0.04	0.49	0.07	0.46	0.05	1.08	حداقل
781.76	7.47	655.40	0.47	0.26	3.46	0.33	3.46	5.00	5.78	حداکثر
119.13	3.68	110.25	0.23	0.16	1.63	0.16	1.63	0.82	3.06	میانگین

برای شرح حروف اختصاری لطفاً به جدول ۱ مراجعه شود.

درصد رس و سطوح خارجی کانی کربنات کلسیم از پارامترهای مهمی است که می‌توان برای پیش‌بینی مدل‌های سینتیکی مس رها شده از آن‌ها استفاده کرد و اعلام کردند که مقدار رس و سطح خارجی کربنات کلسیم فاکتورهای مهمی برای کنترل رهاسازی مس از خاک‌های آهکی مرکز ایران هستند. در این تحقیق بیشترین ضرایب همبستگی ( $r = -0.76^{**}$  و  $r = -0.68^{**}$ ) به ترتیب بین ثابت  $ab$  (حاصل ضرب ثابت‌های معادله دو ثابت) با  $\beta_s$  و  $b$  با  $a$  ثابت‌های معادله دو ثابت مشاهده شد. شاید این امر تأیید کننده نظر سینتیکی پلی زوپولوس و همکاران (۱۹۸۶) است که معتقد بودند معادله الووچ در مورد واکنش‌هایی که از نظر سینتیکی به وسیله پخشیدگی کنترل می‌شوند بکار می‌رود. ریحانی تبار و کریمیان (۲۰۰۸) ضرایب همبستگی

در این تحقیق ثابت  $b$  معادله دو ثابت با درصد شن و سیلت به ترتیب همبستگی مثبت و منفی معنادار ( $r = 0.47^*$  و  $r = -0.44^*$ ) و با درصد رس همبستگی منفی غیر معنادار ( $r = -0.42^{ns}$ ) داشت. ریحانی تبار (۱۳۹۰) ضریب همبستگی بین ثابت  $b$  معادله دو ثابت (رهاسازی آهن) و درصد رس را منفی معنادار ( $r = -0.76^*$ ) گزارش کرد. در این تحقیق همچنین ثابت  $b$  معادله دو ثابت با ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌های مورد مطالعه ضریب همبستگی منفی معنادار ( $r = -0.45^*$ ) نشان داد. می‌توان این نتیجه را گرفت که این ویژگی‌های خاک بر ثابت مذکور ( $b$ ) و سینتیک رهاسازی مس مؤثر هستند. قاسمی فسائی و همکاران (۲۰۰۶) نیز ضریب همبستگی بسیار نزدیک و معناداری ( $r = 0.70^{**}$ ) را بین ثابت  $b$  و CEC خاک‌های آهکی جنوب کشور گزارش کردند. ریحانی تبار و کریمیان (۲۰۰۸) گزارش کردند که

ضریب همبستگی مثبت معنادار ( $r=0.47^*$ ) و با CEC ضریب همبستگی منفی معنادار ( $r=-0.45^*$ ) نشان داد که می‌توان نتیجه گرفت احتمالاً این ویژگی‌های خاک بر ثابت مذکور (b) و سینتیک رهاسازی مس مؤثرتر هستند. پیشنهاد می‌شود این تحقیق با وارد کردن رشد گیاهان مختلف زراعی و اندازه‌گیری مس جذب شده توسط گیاه برای آزمون روش رایج اندازه‌گیری مس قابل جذب ادامه یافته و رابطه پارامترهای معادلات برتر با میزان مس جذب شده توسط گیاهان بررسی شود. این تحقیق می‌تواند در خاک مرطوب انجام شود تا شرایط واقعی جذب مس توسط ریشه‌ها بهتر شبیه سازی شود.

سپاسگزاری: بدین وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه تبریز تشکر می‌شود.

معنادار بین مس رها شده در لحظات اول (ab) را با  $\alpha_s$  و  $\beta_s$  به ترتیب  $r=0.88^{**}$  و  $r=-0.60^*$  گزارش کردند.

### نتیجه‌گیری کلی

این تحقیق نشان داد که مقدار مس رها شده توسط محلول DTPA از خاک‌های آهکی به شدت متغیر بود. در این تحقیق در زمان‌های ۰/۱۶ تا ۲۰۰ ساعت رهاسازی مس از ۲۱ خاک مورد مطالعه، معادله الویچ ساده شده و معادله دو ثابت به‌ترین برازش را داشتند. در دامنه ۰/۱۶ تا ۷۲ ساعت نیز همین نتیجه به‌دست آمد اما در دامنه ۰/۱۶ تا ۲۰ ساعت معادله پخشیدگی پارابولیک نیز برازش مناسبی داشت. در شکل خطی مدل پخشیدگی پارابولیک اکثر خاک‌های مورد مطالعه دو شیب دیده شد که شیب اول تند بود و سپس کند شد که به‌نظر می‌رسد رها شدن مس ابتدا از خاکدانه‌های درشت و سپس از بخش‌های داخلی خاکدانه‌های درشت و خاکدانه‌های ریز انجام شده است. حاصل ضرب  $\alpha_s \beta_{st}$  معادله الویچ ساده شده در ۱۵ دقیقه اول برای تمام خاک‌ها بیشتر از یک بود. تنها ثابت b معادله دو ثابت با درصد شن

### منابع مورد استفاده

- Aharoni C, Levinson S, Ravina I and Sparks DL, 1991. Kinetics of soil chemical reactions: Relationships between empirical equations and diffusion models. *Soil Science Society of America Journal* 55(5): 1307-1312.
- Aharoni C and Ungaish M, 1976. Kinetics of activated chemisorption Part 1. The non- Elovichian part of the isotherm. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 72: 400-408.
- Allison LE and Moodie CD, 1965. Carbonate. Pp. 1379-1396. In: Black CA (eds). *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. American Society for Agronomy, Madison, WI. pp.1379-1396.
- Bawer CA, Reitemeier RF and Fireman M, 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soil. *Soil Science* 73: 251-261.
- Blanchard M and Maunaye GM, 1984. Removal of heavy-metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research* 18: 1501-1507.
- Cheng W, Tsuruta H, Chenb G and Yagi K, 2004. N<sub>2</sub>O and NO production in various Chinese agricultural soils by nitrification. *Soil Biology and Biochemistry* 36: 953-963.
- Chien SH and Clyton WR, 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Science Society America Journal* 44: 265-268.
- Covelo EF, Vega FA and Andrade ML, 2006. Competitive sorption and desorption of heavy metals individual soil components. *Journal of Hazardous Materials* 140(1-2): 308-315.
- Dalal RC, 1985. Comparative prediction of yield response and phosphate uptake from soil using cation-anion exchange resins. *Soil Science* 1385: 227-231.
- Dang YP, Dadal DG, Edwards DG and Tiller KG, 1994. Kinetics of zinc desorption from Vertisols. *Soil Science Society of American Journal* 58: 1392-1399.

- Dudley LM, Mclean JE, Frust TH and Jurinak JJ, 1991. Sorption of cadmium and copper from an acid mine waste extract by two calcareous soils: Column studies. *Soil Science and Plant Analysis* 34: 1451-1463.
- Ghasemi- Fasaee R, Maftoun M, Ronaghi A, Karimian N, Yasrebi J, Assad, MY and Ippolito JA, 2006. Kinetics of copper desorption from highly calcareous soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 37: 797-809.
- Ghasemi- Fasaee R, Tavajjoh M, Oloma V, Molazem B, Maftoun M, Ronaghi A, Karimian N and Adhami, E, 2007. Copper release characteristics in selected soils from southern and northern Iran. *Australian Journal of Soil Research* 45: 459-464.
- Gee GW and Or D, 2002. Particle- size Analysis, In: Dane JH and Topp GC, Eds. *Methods of Soil Analysis. Part 4- Physical Methods*. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp.255-293
- Gilmour JT, 1984. The effect of soil properties on nitrification and nitrification inhibition. *Soil Science Society America Journal* 48(6): 1262-1266.
- Havlin JL, Wetfall DG and Olsen SR, 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Science Society of American Journal* 49: 371-376.
- Ho YS, 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials* 136(3): 681-689.
- Ho YS and McKay G, 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34: 451-465.
- Jopony M and Young SD, 1987. A constant potential titration method for studying the kinetics of copper desorption from soil and clay minerals. *Journal of Soil Science* 38: 219-228.
- Lindsay WL and Norvell WA, 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal* 42 : 421-428.
- Loeppert RH and Suarez DL, 1996. Carbonate and Gypsum. Publications from USDA-Agricultural Research Service University of Nebraska-Lincoln.
- Marschner H, 1985. *Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic Press, New York, NY.
- McLaren RG, Willims JG and Swift RS, 1983. Some observations on desorption and distribution behavior of copper with soil components. *Journal of Soil Science* 34: 325-331.
- Nelson DW and Sommers LE, 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. In AL Page, Helmke PA, Loppert RH, Soltanpour PN, Tabatabai MA, Johanson GT and Summer ME. (eds). *Method of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. American Society for Agronomy, Madison, WI, pp.539-579.
- Oustan Sh, 2010. *Environmental Soil Chemistry (Translated)*. University of Tabriz Press, Tabriz, Iran.
- Pavlatou A and Polyzopoulos NA, 1988. The role of diffusion in the kinetics of phosphate desorption. The relevance of the Elovich equation. *Journal of Soil Science* 39: 425-436.
- Polyzopoulos NA, Keramidas VZ and Pavlatou A, 1986. On the limitation of the simplified Elovich equation in describing the kinetics of phosphate sorption and release from soils. *Journal of Soil Science* 37: 81-87.
- Ponizovsky AA, Metzler DM, Allen HE and Ackerman AJ, 2006. The effect of moisture content on the release of organic matter and copper to soil solutions. *Geoderma* 135: 204-215.
- Richards LK, 1954. *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkaline soils*. Agriculture Hand book. Salinity laboratory staffs. Departeman of Agriculture. USDA.
- Rhoades JD, 1996. Salinity: electrical conductivity and total dissolved solids. Pp: 417-436. In: Sparks DL(ed). *Methods of Soil Analysis, Part 3-Chemical Methods*. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Reyhanitabar A and Karimian N, 2008. Kinetics of copper desorption of selected calcareous soils from Iran. *American-Eurasian Journal of Agricultural and Environmental Sciences* 4(3): 287-293.
- Singh RR, Prasad B and Choudhary SN, 1994. Desorption of copper in calcareous soils. *Journal of Indian Society Soil Science* 42: 555-558.
- Shorrocks VM and Alloway BJ, 1988. Copper in plant, animal and human nutrition. *Copper Development Association Publication* 98-104.
- Sparks DL, 1986. *Soil Physical Chemistry*. Pp: 83- 145. Kinetics of reactions in pure and mixed systems. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Sparks DL and Jardine PM, 1984. Comparison of kinetic equations to describe K-Ca exchange in pure and mixed system. *Soil Science* 138: 115-122

- Sparks DL and Suarez DL, 1991. Rate of Soil Chemical Processes. SSSA Spec.Publ.No.27. Soil Science Society America. Madison, WI.
- Undabeytia, T, Nir S, Rytwo, G, Serban C, Morillo E and Magueda C, 2002. Modeling adsorption-desorption processes of Cu on edge and planer sites of montmorillonite. Environmental Science Technology 36(2): 2677-2683.
- Williams C, Nascimento A, Eduardo E, Severina R and Leite P, 2007. Effect of liming on the plant availability and distribution of zinc and copper among soil fractions. Communications in Soil Science and Plant Analysis 38: 545-560.