

اثر آنیون‌های ارتوفسفات، نیترات و کلرید بر جذب روی در تعدادی از خاک‌های آهکی در استان چهارمحال و بختیاری

سیده زهره کیانی هرچگانی، علیرضا حسین‌پور و حمیدرضا متقیان^{*۱}

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۱۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۳/۵)

چکیده

جذب سطحی روی یکی از مهم‌ترین فرایندهایی است که غلظت روی را در محلول خاک تنظیم می‌کند. حضور آنیون‌های عناصر غذایی در محلول خاک می‌تواند بر جذب روی مؤثر باشد. اما نحوه اثرگذاری آنیون‌ها بر ویژگی‌های جذب عنصر روی به‌خوبی مشخص نشده است. بنابراین در این مطالعه به بررسی اثر آنیون‌های ارتوفسفات، نیترات و کلرید بر جذب روی در پنج نمونه خاک آهکی استان چهارمحال و بختیاری پرداخته شد. مطالعه هم‌دماهای جذب روی با استفاده از محلول حاوی غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی از منبع $ZnSO_4$ در الکترولیت‌های KH_2PO_4 ، KNO_3 و KCl (غلظت الکترولیت‌ها برابر با ۵۰ میلی‌مولار) در دانشگاه شهرکرد در سال ۱۳۹۶ انجام شد. در ادامه معادله‌های فروندلیچ، لانگ‌مویر و خطی برای بررسی توانایی توصیف جذب روی به‌کار برده شد. بر اساس نتایج، معادله‌های فروندلیچ و لانگ‌مویر توانایی توصیف جذب روی را داشتند. نتایج این پژوهش نشان داد که روی در حضور آنیون ارتوفسفات دارای حداکثر ظرفیت جذب و شدت جذب بیشتری نسبت به آنیون‌های کلرید و نیترات بود، درحالی‌که انرژی جذب (k)، حداکثر گنجایش بافری (MBC) و ضریب توزیع (k_f) روی در حضور آنیون کلرید نسبت به آنیون‌های نیترات و ارتوفسفات بیشتر بود ($p < 0.05$). نتایج این پژوهش نشان داد که روی در حضور آنیون ارتوفسفات با شدت و ظرفیت بیشتری جذب می‌شود، درحالی‌که انرژی جذب آن کمتر از حضور دو آنیون دیگر بود، بنابراین توصیه می‌شود که کودهای روی و فسفات با هم در خاک به‌کار برده نشوند.

واژه‌های کلیدی: ضریب توزیع، معادله فروندلیچ، هم‌دماهای جذب

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد

*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: motaghian.h@yahoo.com

مقدمه

روی در ساختمان برخی آنزیم‌های مؤثر در متابولیسم، تأمین انرژی، نسخه‌برداری و انتقال مواد نقش دارد و همین موضوع، لزوم این عنصر را برای رشد گیاه به اثبات رسانده است (۲). روی به راحتی توسط اجزاء آلی و معدنی در اکثر خاک‌ها جذب و به طور معمول در افق‌های سطحی تجمع پیدا می‌کند (۱۲). سرنوشت و قابلیت دسترسی فلزات تحت تأثیر سه فرایند است. این فرایندها عبارت‌اند از: جذب به وسیله ذرات خاک (جذب)، آزاد شدن فلزات از ذرات خاک در محلول خاک (آزادسازی) و رسوب‌دهی و حل شدن فلز به عنوان یک فاز مستقل در خاک (۲۶). پاپادوپلوس و روول (۲۱) گزارش کردند که حلالیت روی در غلظت‌های کم روی توسط واکنش‌های جذب و در غلظت‌های زیاد آن توسط واکنش‌های جذب و رسوب به صورت $Zn_2(OH)_2(CO_3)_2$ ، $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ و $ZnCO_3$ کنترل می‌شود. جذب سطحی (adsorption)، جذب یون روی سطح باردار به وسیله نیروی الکترواستاتیکی است؛ در این جذب، بین گروه‌های عامل در سطح ماده جاذب و یون پیوند تشکیل می‌شود. دو نوع اصلی واکنش جذب سطحی عبارت‌اند از: جذب سطحی برون‌کره (Outer-sphere adsorption) و جذب سطحی درون‌کره (Inner-sphere adsorption). این دو مکانیسم جذب، مشابه مفاهیم تشکیل کمپلکس برون‌کره و درون‌کره یون‌ها در محلول خاک هستند. در جذب سطحی برون‌کره حداقل یک مولکول آب بین ماده شیمیایی و سطح قرار دارد و در جذب سطحی درون‌کره مواد شیمیایی به صورت مستقیم، پیوند یونی یا کووالانسی با سطوح کانی تشکیل می‌دهند (۲۹). جذب روی تابع ویژگی‌های خاک و ویژگی‌های عنصر است. ویژگی‌های خاک که نگهداری و تحرک عناصر کم‌نیاز را تحت تأثیر قرار می‌دهد، شامل pH، نوع و مقدار رس، ماده آلی، مقدار کربنات کلسیم، اکسیدهای آهن و آلومینیم، مدت زمان تماس، اثر سایر کاتیون در فاز محلول خاک (۳۳) و حضور آنیون‌ها (۵، ۹، ۱۱ و ۳۱) است. این عوامل می‌توانند بر مقدار، شدت و نوع جذب

روی مؤثر هستند. تفکیک فلزات در خاک بین فاز جامد و محلول به وسیله هم‌دماهای جذب به صورت کمی بیان می‌شوند. هم‌دمای جذب، روابط بین مقدار عنصر جذب سطحی شده روی سطح جاذب (خاک) و غلظت عنصر در محلول تعادلی را در یک دمای ثابت توصیف می‌کند (۶).

آنیون‌ها با کاربرد کود، آب آبیاری، ضایعات کشاورزی، خاکستر بادی حاصل از احتراق زغال‌سنگ و ضایعات شهری و صنعتی به خاک افزوده می‌شوند. برخی آنیون‌ها مانند ارتوفسفات، نیترات، کلرید و سولفات از نظر حاصلخیزی اهمیت دارند. مطالعات نشان می‌دهد که جذب روی متأثر از حضور آنیون‌های مختلف است (۵، ۹، ۱۱ و ۳۱). هاشمی (۹) اثر آنیون‌های ارتوفسفات، نیترات و کلرید را بر جذب روی در دو نمونه خاک اسیدی از استان مازندران و دو نمونه خاک آهکی و گچی از استان فارس بررسی کرد. به منظور بررسی هم‌دماهای جذب از غلظت‌های ۰، ۵، ۱، ۳، ۵ و ۱۰ میلی‌مولار روی از منبع $ZnSO_4$ در محلول‌های الکترولیت KCl ، KNO_3 و KH_2PO_4 و معادله‌های لانگ‌مویر، فروندلیچ و تمکین برای برازش داده‌های جذب استفاده کرد. نتایج نشان داد که مقدار جذب در سه نوع خاک متفاوت و مقدار کل روی جذب شده در خاک‌های گچی بیشتر از خاک‌های آهکی و اسیدی بود. در حضور آنیون ارتوفسفات در خاک‌های آهکی و خاک گچی میزان جذب کاهش پیدا کرد؛ همچنین تفاوتی در جذب روی در حضور آنیون‌های کلرید و نیترات برای خاک‌های آهکی و گچی مشاهده نشد. حداکثر جذب در معادله لانگ‌مویر در حضور آنیون ارتوفسفات در خاک‌های آهکی کمتر بود.

وانگ و هارل (۳۱) اثر آنیون‌های نیترات، کلرید و ارتوفسفات (در قدرت یونی ثابت) را بر جذب روی در چهار خاک آهکی بررسی کردند. به منظور مطالعه هم‌دماهای جذب روی از غلظت‌های ۰، ۵، ۱، ۲، ۵ و ۱۰ میلی‌مولار از منبع $ZnSO_4$ در محلول‌های الکترولیت KCl ، KNO_3 و KH_2PO_4 (غلظت الکترولیت‌ها ۵۰ میلی‌مولار) استفاده شد. نتایج آنها نشان داد که آنیون ارتوفسفات جذب روی را (به جز

شکل فلز در فاز جامد تأثیر می‌گذارند. چنین تغییراتی منجر به تغییر در شکل‌های روی در خاک می‌شود و بر جذب آن اثر می‌گذارد. پادمانابهام (۲۰) گزارش داد آنیون کلرید کمپلکس قوی‌تری را نسبت به نیترات در خاک‌ها تشکیل داده و جذب روی را افزایش داد. فرنسید و همکاران (۷) نتیجه گرفتند که کاربرد ارتوفسفات تأثیری بر فعالیت روی در محلول خاک نداشت.

با توجه به کمبود روی در خاک‌های آهکی و در نتیجه کاهش کمی و کیفی محصولات زراعی، نیاز به مصرف کودهای حاوی روی افزایش پیدا کرده است. به‌منظور بالابردن کارایی استفاده کود روی، بررسی جذب روی در خاک‌ها اهمیت زیادی دارد. از طرفی در بسیاری از خاک‌ها نیاز به‌کاربرد سایر کودها نیز وجود دارد و میزان کارایی کودهای حاوی روی تحت تأثیر آنیون‌ها در خاک‌ها قرار می‌گیرد. بنابراین برای دستیابی به مدیریت صحیح کوددهی، آگاهی از عوامل مؤثر بر جذب روی در خاک‌ها ضروری است. این پژوهش با توجه به فقدان تحقیقات کافی به‌منظور بررسی اثر آنیون‌های ارتوفسفات، نیترات و کلرید بر ویژگی‌های جذب روی در برخی از خاک‌های آهکی استان چهارمحال و بختیاری انجام شد.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری از خاک‌های استان چهارمحال و بختیاری (محدوده ۴۵۶۹۴۷ تا ۴۹۸۶۱۳ متر و عرض جغرافیایی در دامنه ۳۵۵۲۹۲۲ تا ۳۶۰۶۸۸۸ متر) انجام شد. اقلیم منطقه نیمه‌خشک، رژیم رطوبتی خاک، زریک (Xeric) و رژیم حرارتی آن مزیک (Mesic) است. نمونه‌ها از خاک سطحی (۳۰-۰ سانتی‌متر) از ۱۰ نقطه در سه تکرار (در سطح یک متر مربع) برداشت و به آزمایشگاه منتقل شد. خاک‌ها ابتدا هوا خشک و سپس کوبیده و از الک دو میلی‌متری عبور داده شدند. سپس، بافت خاک‌ها به روش هیدرومتر (۸)، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون اسید باقیمانده (۲۷) و مقدار روی قابل استفاده از عصاره‌گیر DTPA-TEA (۱۶) اندازه‌گیری شد. از بین آنها، پنج نمونه

یک خاک) کاهش داد. درحالی که تفاوتی ناشی از حضور آنیون‌های کلرید و نیترات بر جذب روی مشاهده نشد. در حضور ارتوفسفات حداکثر جذب روی (b) افزایش و انرژی پیوند (k) آن کاهش یافت. ایشان افزایش جذب روی در نمونه خاک آهکی در حضور آنیون ارتوفسفات را به حضور اکسیدهای آهن و آلومینیم در خاک‌ها نسبت داد. آنها گزارش کردند که مقدار اکسید آهن آمورف بالا و کربنات کلسیم پایین جذب روی را افزایش می‌دهد. همچنین اکسی‌آنیون‌هایی همانند فسفات و آرسنات می‌توانند با اکسیدهای آهن و آلومینیم کمپلکس درون‌کره تشکیل داده و باعث افزایش بار منفی سطح شده و جذب روی را افزایش دهند. همچنین در حضور ارتوفسفات در خاک‌های آهکی، مقداری از کربنات کلسیم حل و مقدار کربنات‌ها را برای جذب روی کاهش دهد؛ از طرفی با افزایش مقدار کلسیم در محلول خاک باعث رقابت با روی برای جذب در سطح آلومینوسیلیکات‌های رسی شده و همچنین با افزایش میزان H^+ رقابتی با روی برای جانشینی اتفاق می‌افتد و جذب روی کاهش می‌یابد. همچنین آنها کاهش جذب روی در خاک‌های آهکی در حضور آنیون ارتوفسفات را به دلیل تفاوت pH الکتروولیت دارای ارتوفسفات و سایر محلول‌ها گزارش دادند. جلالی و احمدی (۱۱) اثر آنیون‌های کلرید، نیترات و ارتوفسفات را بر جذب روی در خاک‌های آهکی استان همدان بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد که بیشترین جذب روی در حضور نیترات و پس آن کلرید و ارتوفسفات بود. همچنین تفاوتی در مقدار جذب روی در حضور کلرید و نیترات در خاک‌ها وجود نداشت. آنها گزارش کردند که کمترین مقدار جذب روی در حضور ارتوفسفات بوده که علت آن را به دلیل تفاوت pH بین ارتوفسفات و سایر محلول‌های الکتروولیت بیان کردند، به طوری که pH ارتوفسفات نسبت به نیترات و کلرید کمتر بود. بر همین اساس، مینکینا و همکاران (۱۹) گزارش کردند که آنیون‌ها بر pH محلول تعادلی اثر می‌گذارد؛ به دلیل اینکه پروتون‌ها رقابت شدیدی با روی در فرایند جذب در سطح خاک را دارند. آنیون‌های همراه با تأثیر بر جذب فلز بر

اندازه‌گیری شد.

پس از جمع‌آوری داده‌ها، غلظت روی جذب‌شده از تفاوت بین غلظت اولیه و نهایی (تعادلی) تعیین شد (۳۱). سپس، شکل غیرخطی معادله‌های لانگ‌مویر رابطه (۱)، فروندلیچ رابطه (۲) و معادله خطی رابطه (۳) بر داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SigmaPlot 12.0 برازش شد. نمودارها با نرم‌افزار اکسل رسم شد.

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

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

$$q = B \times c \quad (3)$$

در این معادله‌ها، q مقدار روی جذب‌شده (میلی‌گرم در کیلوگرم) و c غلظت روی در محلول در حال تعادل (میلی‌گرم در لیتر) هستند. در معادله لانگ‌مویر k ضریب متناسب با انرژی پیوند (لیتر بر میلی‌گرم) و b حداکثر ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر کیلوگرم) است. در معادله فروندلیچ n ضریب متناسب با انرژی جذب و k_f ضریب توزیع (لیتر بر کیلوگرم) است. در معادله خطی B ضریب توزیع (لیتر بر کیلوگرم) است. معیار انتخاب معادله‌های دارای توانایی توصیف جذب روی، داشتن بیشترین ضریب تبیین (R^2) بود.

تجزیه و تحلیل آماری

برای بررسی اثر آنیون‌ها و خاک‌ها بر ویژگی‌های جذب روی از تجزیه واریانس (پس از بررسی فرضیات در قالب طرح کاملاً تصادفی) استفاده شد. مقایسه میانگین‌ها به روش چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال پنج درصد انجام شد. تجزیه آماری ویژگی‌های جذب روی با استفاده از نرم‌افزار Statistica انجام شد.

نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های خاک‌های مورد مطالعه

برخی ویژگی‌های پنج نمونه خاک انتخاب شده در جدول (۱) آورده شده است. بر اساس نتایج این جدول بافت خاک‌ها

خاک که از نظر درصد رس، درصد کربنات کلسیم معادل و مقدار روی قابل استفاده تغییرات زیادی داشتند، برای بررسی جذب روی انتخاب شدند. برخی ویژگی‌های شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه مانند pH در سوسپانسیون ته‌نشین شده با نسبت ۲ به ۱ آب به خاک و پس از دو ساعت تکان دادن (۲۷)، به‌وسیله دستگاه pH متر مدل کورنینگ ۲۲۰، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در عصاره صاف‌شده با نسبت ۲ به ۱ آب به خاک که دو ساعت تکان دادن (۲۷)، توسط دستگاه هدایت‌سنج مدل CC-510 اندازه‌گیری شد. مقدار کربنات کلسیم معادل (Calcium Carbonate Equivalent; CCE)، به‌روش خنثی‌سازی با اسیدکلریدریک ۱ نرمال و تیتراسیون اسید باقیمانده با محلول هیدروکسید سدیم ۰/۵ نرمال (۱۷) و گنجایش تبادل کاتیونی (Cation Exchange Capacity; CEC) با استفاده از استنات سدیم ۱ نرمال، pH برابر ۷ (۲۷) اندازه‌گیری شد. درصد ماده آلی به روش سوزاندن تر (۲۷) تعیین شد. مقدار روی قابل استفاده با روش عصاره‌گیری DTPA-TEA (۱۶) و روی کل با اسید نیتریک ۴ مولار (۲۸) عصاره‌گیری شد.

برای اندازه‌گیری جذب روی، دو گرم از هر پنج نمونه خاک (سه تکرار) را درون لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و ۲۰ میلی‌لیتر از محلول حاوی غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی از منبع $ZnSO_4$ که در محلول‌های الکترولیت KNO_3 ، KCl و KH_2PO_4 (غلظت الکترولیت‌ها ۵۰ میلی‌مولار) ساخته شده به نمونه‌ها اضافه شد. سپس، به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با دستگاه تکان‌دهنده برقی تکان داده و پس آن با دستگاه سانتریفیوژ با ۳۰۰۰ دور در دقیقه صاف شده و با استفاده از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ محلول صاف رویی جدا شد. سپس غلظت روی در عصاره‌ها (در حال تعادل) با استفاده از دستگاه جذب اتمی (مدل جی‌بی‌سی، ۹۳۲) تعیین شد. همچنین pH الکترولیت‌های مورد استفاده و pH سوسپانسیون‌ها (در حالت تعادل) به‌وسیله دستگاه pH متر مدل کورنینگ ۲۲۰

جدول ۱. ویژگی‌های پنج نمونه خاک مورد مطالعه

شماره خاک	بافت	رس	سیلت	شن	CCE	OM	pH	EC (dS m ⁻¹)	CEC (cmol _c kg ⁻¹)	روی قابل استفاده (mg kg ⁻¹)	روی کل
۱	CL	۳۶	۴۳	۲۱	۲۲	۲/۰	۷/۳	۰/۲۷	۲۳/۵	۱/۵	۴۳/۸
۲	CL	۳۰	۴۵	۲۵	۱۶	۱/۶	۷/۹	۰/۳۲	۲۵/۱	۰/۹	۴۳/۶
۳	SC	۳۵	۴۷	۱۸	۱۲	۱/۱	۷/۹	۰/۲۴	۲۴/۹	۰/۸	۳۶/۴
۴	SC	۳۹	۴۲	۱۹	۶	۱/۷	۷/۸	۰/۲۸	۲۹/۴	۲/۲	۶۹/۳
۵	C	۴۱	۳۲	۲۷	۱۶	۱/۷	۷/۹	۰/۳۲	۲۸/۹	۱/۵	۳۸/۳
میانگین		۳۶	۴۲	۲۲	۱۴	۱/۶	۷/۸	۰/۲۸	۲۶/۴	۱/۴	۴۶/۳
CV		۱۲	۱۴	۱۸	۴۱	۲۱	۳	۱۳	۱۰	۳۹	۲۹

CL: کلی لوم؛ SL: سیلتی لوم؛ C: کلی؛ CCE: کربنات کلسیم معادل؛ OM: ماده آلی؛ EC: قابلیت هدایت الکتریکی؛ CEC: گنجایش تبادل

کاتیونی و CV ضریب تغییرات برحسب درصد

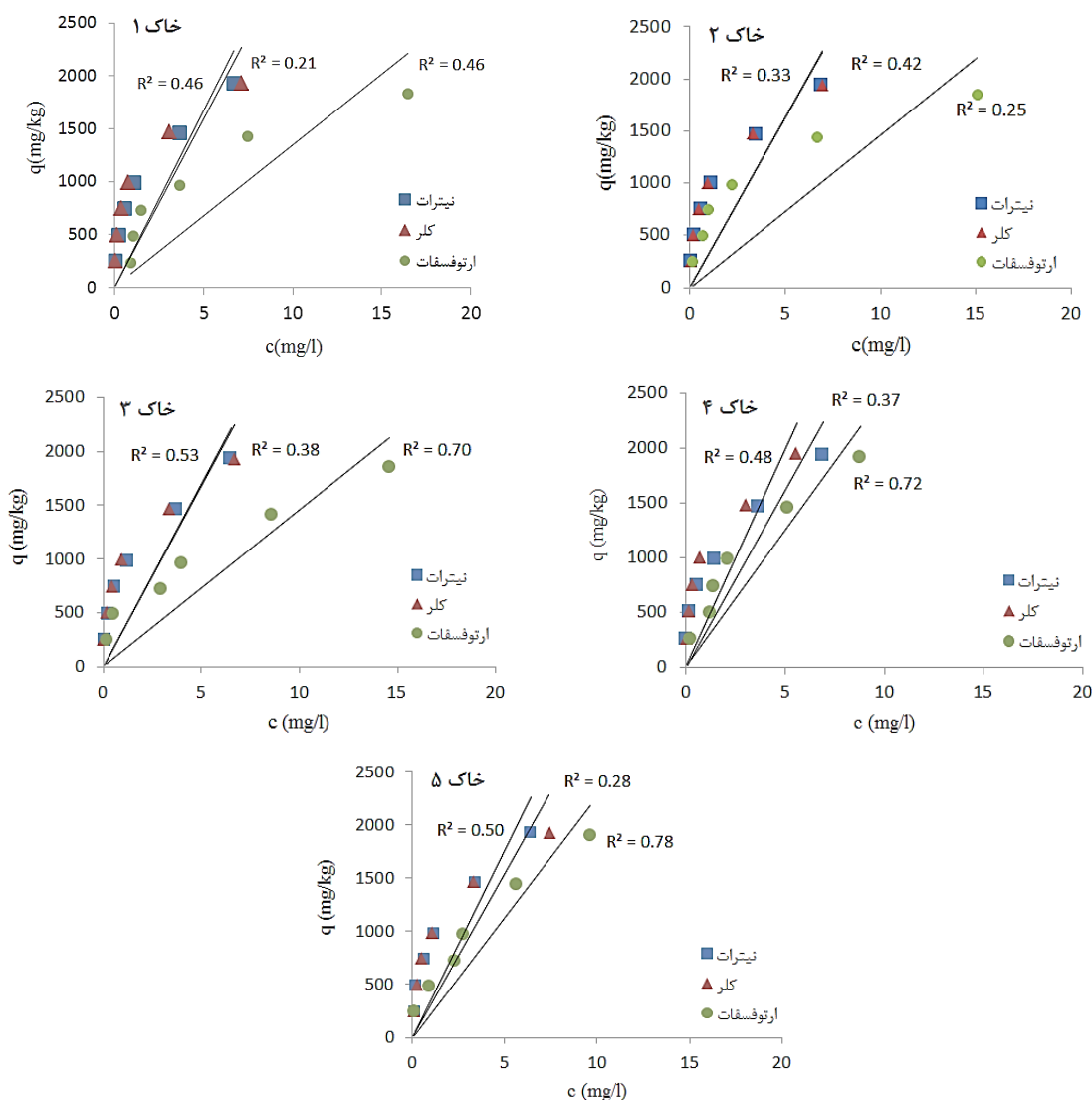
ارتوفسفات، روی بیشتری در محلول تعادلی وجود داشت. کایور و همکاران (۱۴) در بررسی جذب روی تحت تأثیر آنیون‌های کلرید، سولفات و نیترات گزارش کردند که مقدار جذب روی با افزایش غلظت روی افزایش یافت. با این حال مقدار جذب روی در حضور آنیون‌های مختلف متفاوت بود و شکل هم‌دماها از نوع L بودند. مینیکا و همکاران (۱۹) در بررسی جذب روی تحت تأثیر آنیون‌های کلرید، سولفات، استات و نیترات گزارش دادند که هم‌دمای جذب روی از نوع C تا نوع L متفاوت بود. هم‌دمای نوع L یک تعامل قوی بین سطح جذب‌کننده و جذب‌شونده را بیان می‌کند.

ضرایب تبیین (R^2) معادله‌های خطی، فروندلیچ و لانگ‌مویر برای توصیف جذب روی در حضور الکترولیت‌های مختلف به ترتیب در شکل‌های (۱)، (۲) و (۳) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که معادله‌های لانگ‌مویر و فروندلیچ جذب روی را در خاک‌ها در حضور آنیون‌ها به‌خوبی توصیف می‌کنند و معادله فروندلیچ با داشتن بیشترین ضریب تبیین به‌عنوان مدل بهتر در نظر گرفته شد (شکل ۲). همان‌طور که شکل هم‌دماها نیز نشان می‌دهد مدل خطی (شکل ۱) با داشتن کمترین ضریب تبیین توانایی توصیف جذب روی را نداشت و بنابراین در ادامه مدل خطی بررسی نشد.

لوم‌رسی، رس سیلتی و رسی، مقدار ماده آلی کم در دامنه ۱/۱ تا ۲/۰ با میانگین ۱/۶ درصد، خاک‌ها قلیایی با دامنه pH ۷/۳ تا ۷/۹ با میانگین ۷/۸، غیر شور با قابلیت هدایت الکتریکی در دامنه ۰/۲۴ تا ۰/۳۲ با میانگین ۰/۲۸ دسی‌زیمنس بر متر، گنجایش تبادل کاتیونی آنها در دامنه ۲۳/۵ تا ۲۹/۴ با میانگین ۲۶/۴ سانتی‌مول بار بر کیلوگرم و روی کل در دامنه ۳۶/۴ تا ۶۹/۳ با میانگین ۴۶/۳ میلی‌گرم در کیلوگرم بود. کربنات کلسیم معادل در دامنه ۶ تا ۲۲ با میانگین ۱۴ درصد و روی قابل استفاده در دامنه ۰/۸ تا ۲/۲ با میانگین ۱/۴۴ میلی‌گرم در کیلوگرم بود.

هم‌دماهای جذب روی

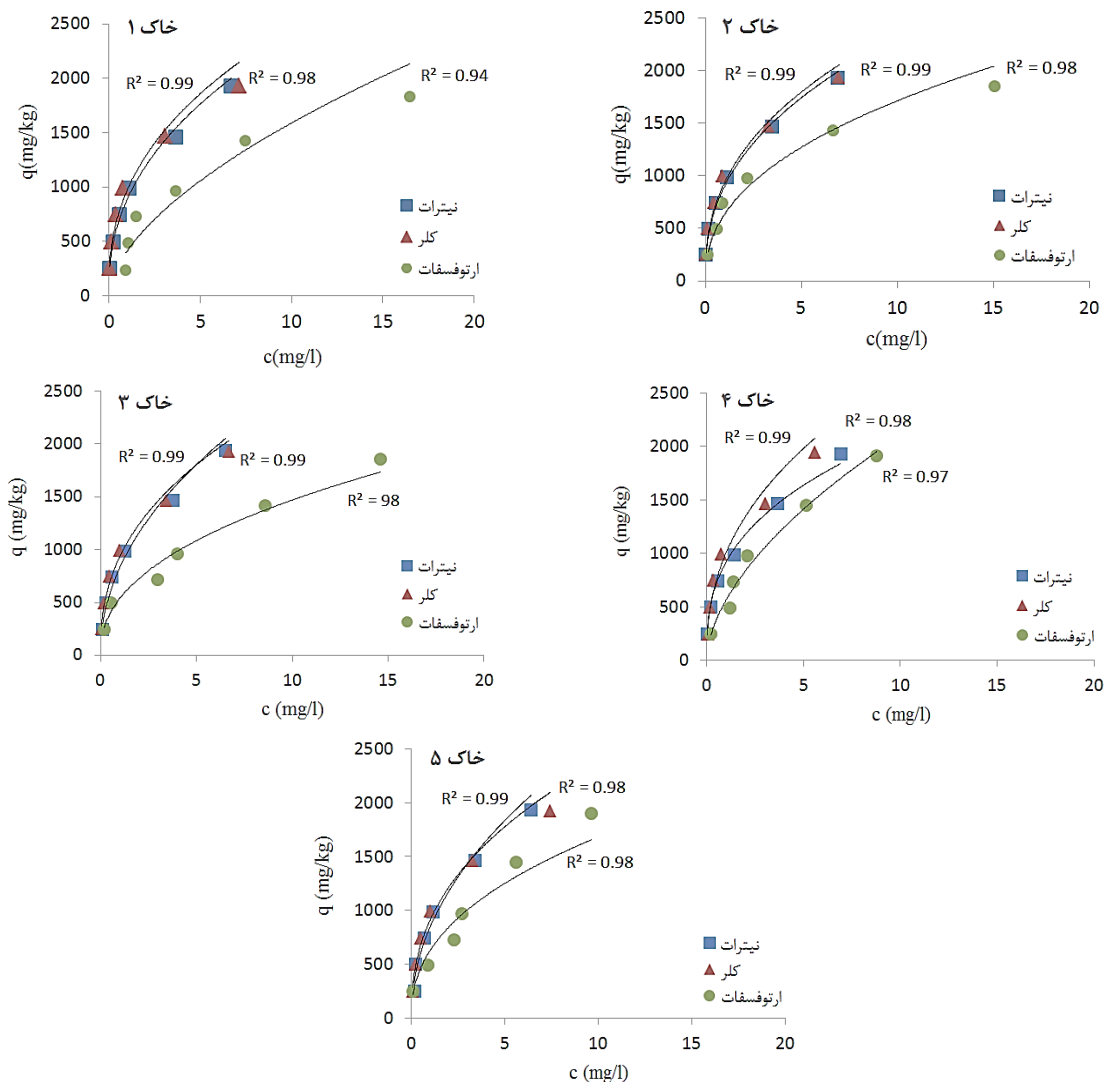
نمودارهای مقدار روی جذب‌شده در مقابل غلظت تعادلی روی در حضور آنیون‌های نیترات، کلرید و ارتوفسفات در شکل (۱) نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که جذب روی در خاک‌های مختلف در حضور الکترولیت‌ها متفاوت بود. شکل نمودارهای جذب روی در حضور الکترولیت‌ها در همه خاک‌ها L شکل بود. با افزایش غلظت در محلول تعادلی میزان جذب روی در خاک‌ها افزایش یافت. نمودارها در حضور آنیون‌های نیترات و کلرید تقریباً یکسان بود و با ارتوفسفات تفاوت داشت. بنابراین، در هر غلظت روی اضافه شده در حضور



شکل ۱. برازش مدل خطی بر داده‌های جذب تحت تأثیر حضور آنیون‌های مختلف. ضرایب تبیین در سطح پنج درصد معنی‌دار نبودند.

تحت تأثیر آنیون‌های نیترات و استات توسط معادله‌های لانگ‌مویر و فروندلیچ بهتر توصیف شد. خواجه‌علی (۱۵) در بررسی جذب روی و مس در خاکدانه‌هایی با اندازه متفاوت با برازش معادله‌های فروندلیچ و لانگ‌مویر بر داده‌ها با توجه به بیشترین ضریب تبیین و کمترین خطای استاندارد برآورد گزارش دادند که معادله لانگ‌مویر و فروندلیچ توانایی توصیف جذب روی را داشتند؛ درحالی که معادله خطی توانایی توصیف جذب روی را نداشت.

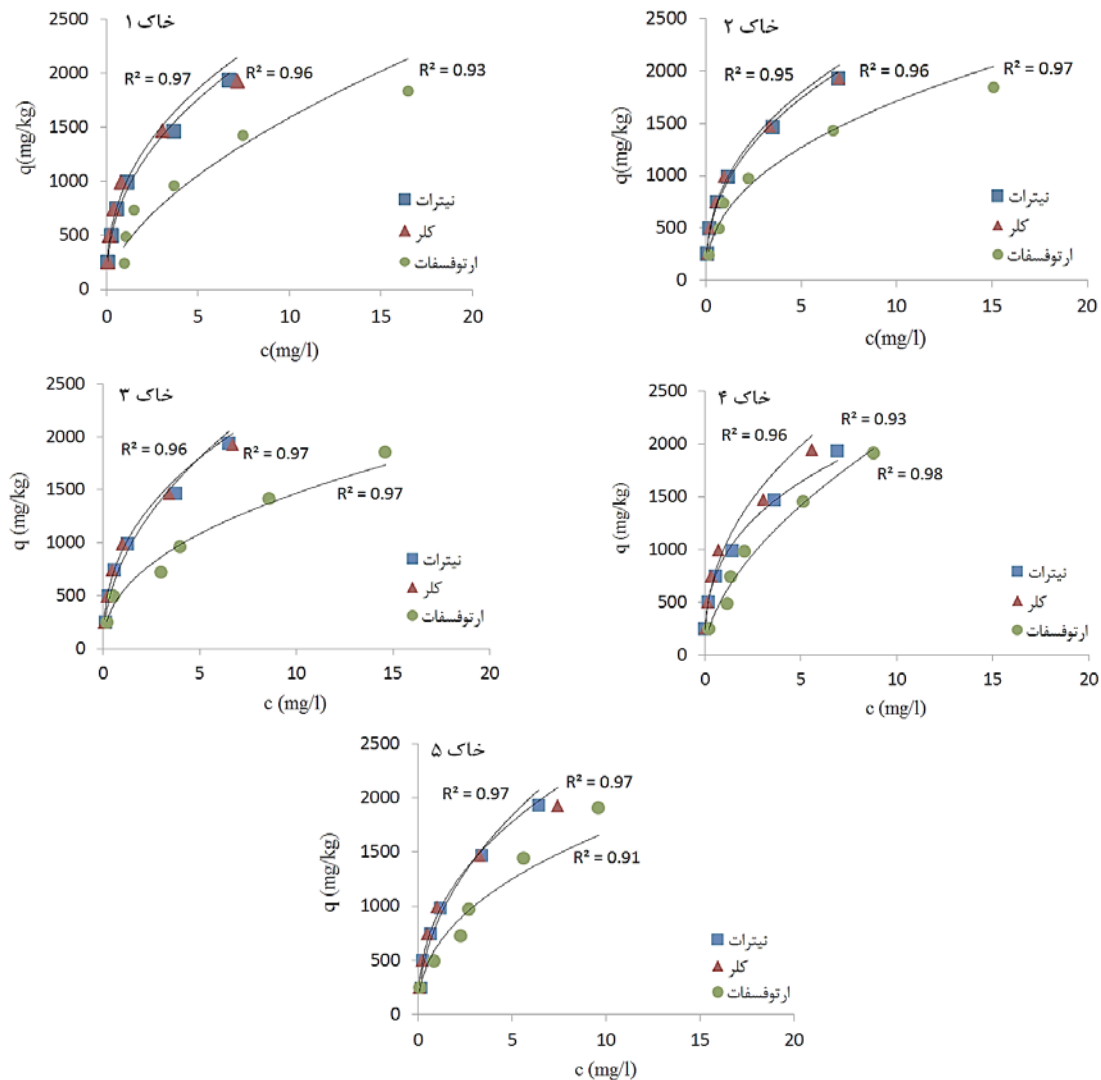
پین‌اسکی و همکاران (۲۲) در بررسی اثر آنیون‌های نیترات، کلرید، استات و سولفات بر جذب عناصر مس، روی و سرب گزارش کردند که معادله‌های لانگ‌مویر و فروندلیچ برای توصیف جذب مناسب هستند. مینیکا و همکاران (۱۹) در بررسی جذب روی تحت تأثیر آنیون‌های کلرید، سولفات، استات و نیترات گزارش کردند که معادله‌های لانگ‌مویر و فروندلیچ برای توصیف جذب روی استفاده می‌شود؛ به‌طوری که جذب روی تحت تأثیر آنیون سولفات با معادله فروندلیچ و



شکل ۲. برازش مدل فروندلیچ بر داده‌های جذب تحت تأثیر حضور آنیون‌های مختلف. ضرایب تبیین در سطح یک درصد معنی‌دار بودند.

جذب روی در جدول (۲) ارائه شده است. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده اثر نوع آنیون، نوع خاک و اثر متقابل آنها بر شدت جذب (n معادله فروندلیچ) و ضریب توزیع روی (k_f معادله فروندلیچ) معنی‌دار بود ($p < 0/01$). اثر متقابل نوع آنیون و نوع خاک معنی‌دار بود ($p < 0/01$) به این معنی که اثر الکترولیت‌ها بر ویژگی‌های جذب روی به نوع خاک بستگی داشت. ضرایب مربوط به معادله فروندلیچ در حضور آنیون‌های ارتوفسفات، نیترات و کلرید در جدول (۳) آورده شده است. ضریب توزیع (k_f) نشان می‌دهد که در اثر افزایش غلظت روی

در ادامه به بررسی معادله‌های فروندلیچ و لانگ‌مویر در توصیف جذب روی در حضور آنیون‌های مختلف پرداخته می‌شود. معادله فروندلیچ اغلب برای مدل‌سازی جذب فلزات بر فاز جامد با سطح غیرهمگن مفید است (۳). با برازش معادله فروندلیچ بر داده‌های جذب روی، دو پارامتر k_f و n به‌دست می‌آید. جین و رام (۱۰) در بررسی جذب سطحی عناصر روی و سرب، این پارامترها را به‌ترتیب معادل ضریب توزیع و شدت جذب عنصر توسط سطح جامد خاک بیان کردند. نتایج تجزیه واریانس اثر آنیون‌ها و خاک‌ها بر ویژگی‌های



شکل ۳. برازش مدل لانگمویر بر داده‌های جذب تحت تأثیر حضور آنیون‌های مختلف. ضرایب تبیین در سطح یک درصد معنی‌دار بودند.

جدول ۲. نتایج تجزیه واریانس اثر آنیون‌ها و خاک‌ها بر ویژگی‌های جذب روی در معادله فروندلیچ

میانگین مربعات (MS)		درجه آزادی	عوامل تغییر
k_f	n		
۶۶۲۱۴۸**	۰/۰۴۲**	۲	آنیون
۹۴۴۹**	۰/۰۰۴۱**	۴	خاک
۵۹۷۱**	۰/۰۰۳۹**	۸	آنیون × خاک
۷۷۰	۰/۰۰۰۵	۳۰	خطا

** معنی‌دار در سطح یک درصد

جدول ۳. میانگین ضرایب معادله فروندلیچ مورد استفاده برای توصیف جذب روی در حضور آنیون‌های مختلف

میانگین	آنیون			شماره خاک
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	
	k _f (l/kg)			
۷۹۷/۵ ^{BC}	۹۸۹/۷ ^{ABa}	۸۹۲/۲ ^{ABb}	۵۱۰/۸ ^{Cc}	۱
۸۴۵/۷ ^A	۹۵۱/۱ ^{BCa}	۹۰۲/۰۴ ^{ABa}	۶۸۴/۱ ^{Ab}	۲
۷۷۱/۷ ^C	۹۴۶/۰۹ ^{BCa}	۸۶۶/۴ ^{Bb}	۵۰۲/۷ ^{Cc}	۳
۸۴۶/۷ ^A	۱۰۲۰/۵ ^{Aa}	۹۲۳/۷ ^{Ab}	۵۹۵/۹ ^{Bc}	۴
۸۰۵/۸ ^B	۹۳۵/۰۲ ^{Ca}	۹۰۴/۱ ^{ABa}	۵۷۸/۳ ^{Bb}	۵
	۹۶۸/۴ ^a	۸۹۷/۷ ^b	۵۷۴/۳ ^c	میانگین
	n			
۰/۴۰ ^A	۰/۳۴ ^{Ac}	۰/۴۰ ^{Ab}	۰/۴۶ ^{Ba}	۱
۰/۳۸ ^B	۰/۳۶ ^{Aa}	۰/۳۹ ^{Aa}	۰/۳۷ ^{Ca}	۲
۰/۴۲ ^A	۰/۳۷ ^{Ac}	۰/۴۲ ^{Ab}	۰/۴۶ ^{Ba}	۳
۰/۴۳ ^A	۰/۳۷ ^{Ab}	۰/۳۸ ^{Ab}	۰/۵۳ ^{Aa}	۴
۰/۴۳ ^A	۰/۳۶ ^{Ab}	۰/۴۱ ^{Ab}	۰/۵۱ ^{Aa}	۵
	۰/۳۶ ^c	۰/۴۰ ^b	۰/۴۷ ^a	میانگین

حروف بزرگ در هر ستون، نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بین خاک‌ها و حروف کوچک در هر ردیف، نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بین الکترولیت‌ها در سطح پنج درصد بر اساس آزمون چند دامنه دانکن است. n بدون واحد است.

مقایسه میانگین ضریب توزیع روی در خاک‌های مختلف نشان داد که این پارامتر در خاک‌های دو و چهار بیشتر از سایر خاک‌ها بود ($p < 0.05$). بنابراین در خاک‌های دو و چهار تمایل جذب روی در سطوح جامد خاک بیشتر بود که می‌تواند به دلیل ویژگی‌های متفاوت خاک‌ها (مانند pH، نوع کانی‌های رسی، نوع، درجه بلوری‌شدن و مقدار اکسیدهای آهن و منگنز، مقدار کربنات کلسیم، مقدار ماده آلی و گنجایش تبادل کاتیونی) باشد (۴ و ۱۵).

مقایسه میانگین ضریب توزیع روی در حضور آنیون‌های مختلف نشان داد که تفاوت بین این پارامتر در حضور الکترولیت‌های مختلف معنی‌دار بود ($p < 0.05$). به عبارت دیگر مقدار ضریب توزیع روی در حضور آنیون‌ها به ترتیب کلرید < نیترات < ارتوفسفات بود. بنابراین در حضور آنیون

در محلول تعادلی به مقدار یک میلی‌گرم در لیتر چند میلی‌گرم در کیلوگرم از آن فلز در فاز جامد جذب می‌شود. مقادیر k_f پارامتر مناسبی برای مقایسه تمایل جذب عناصر در خاک‌هاست (۵). مقادیر بیشتر k_f بیانگر ظرفیت بیشتر برای جذب فلز در فاز جامد است (۳۰). بر اساس نتایج به دست آمده در حضور آنیون ارتوفسفات میانگین ضریب توزیع (k_f معادله فروندلیچ) در دامنه ۵۰۲/۷ تا ۶۸۴/۱ با میانگین ۵۷۴/۳ لیتر بر کیلوگرم، در حضور آنیون نیترات در دامنه ۸۶۶/۴ تا ۹۲۳/۷ با میانگین ۸۹۷/۷ لیتر بر کیلوگرم و در حضور آنیون کلرید در دامنه ۹۳۵/۰۲ تا ۱۰۲۰/۵ با میانگین ۹۶۸/۴ لیتر بر کیلوگرم بود. به‌طور کلی بیشترین ضریب توزیع روی در حضور آنیون کلرید با میانگین ۹۶۸/۴ لیتر بر کیلوگرم و کمترین ضریب توزیع در حضور آنیون ارتوفسفات با میانگین ۵۷۴/۳ بود.

بین خاک‌های مورد مطالعه داشت. کاپور و همکاران (۱۴) در حضور آنیون‌های کلرید، نیترات و سولفات پس از برآزش داده‌های جذب روی در معادله خطی فروندلیچ گزارش دادند ضریب توزیع در خاک‌های خشک و نیمه‌خشک در حضور آنیون کلرید و در خاک‌های نیمه‌مرطوب در حضور آنیون سولفات بیشترین مقدار را داشت.

شدت جذب (n) روی: ثابت توانی در معادله فروندلیچ (n) به‌عنوان شدت جذب در نظر گرفته می‌شود و با بزرگ‌تر بودن n فلز روی با شدت بیشتری (مقدار در زمان) جذب می‌شود. شدت جذب روی (n) در معادله فروندلیچ در حضور آنیون‌های ارتوفسفات، نیترات و کلرید در جدول (۴) آورده شده است. بر اساس نتایج به‌دست آمده، شدت جذب روی در حضور آنیون ارتوفسفات در دامنه ۰/۳۷ تا ۰/۵۳ با میانگین ۰/۴۷، در حضور آنیون نیترات در دامنه ۰/۳۸ تا ۰/۴۲ با میانگین ۰/۴۰ و در حضور آنیون کلرید در دامنه ۰/۳۴ تا ۰/۳۷ با میانگین ۰/۳۶ بود. نتایج مربوط به مقایسه میانگین شدت جذب (n) معادله فروندلیچ) روی در جدول (۳) ارائه شده است. مقایسه میانگین شدت جذب روی در خاک‌های مختلف نشان داد که این پارامتر در خاک ۲ کمتر از سایر خاک‌ها بود ($p < 0/05$). بنابراین روی در خاک ۲ با شدت کمتری جذب سطوح خاک می‌شود. بین سایر خاک‌ها تفاوت معنی‌داری در شدت جذب روی وجود نداشت ($p > 0/05$). خاک ۲ دارای حداقل درصد رس در بین خاک‌های مورد مطالعه بود (جدول ۱).

مقایسه میانگین شدت جذب روی در حضور آنیون‌های مختلف نشان داد که شدت جذب روی به‌ترتیب در حضور آنیون‌های ارتوفسفات < نیترات < کلرید بود ($p < 0/05$). بنابراین روی در حضور آنیون ارتوفسفات با شدت بیشتر و در حضور آنیون کلرید با شدت کمتری در سطوح خاک جذب می‌شود.

مقایسه میانگین شدت جذب روی در خاک‌های مختلف تحت تأثیر هر آنیون نشان داد که این پارامتر در حضور آنیون ارتوفسفات در خاک ۲ کمتر از سایر خاک‌ها بود ($p < 0/05$). بنابراین روی در خاک ۲ در حضور آنیون ارتوفسفات با شدت

کلرید تمایل روی به قرارگیری در سطوح جامد خاک بیشتر و در حضور آنیون ارتوفسفات تمایل روی به قرارگیری در محلول خاک نسبت به دو آنیون دیگر بیشتر بود.

مقایسه میانگین ضریب توزیع روی در خاک‌های مختلف تحت تأثیر هر آنیون نشان داد که در حضور آنیون ارتوفسفات ضریب توزیع روی در خاک دو بیشتر از سایر خاک‌ها بود ($p < 0/05$). بنابراین در خاک دو در حضور آنیون ارتوفسفات تمایل روی به قرارگیری در سطوح جامد خاک بیشتر بود. درحالی که ضریب توزیع در خاک‌های ۱ و ۳ و همچنین خاک‌های چهار و پنج در حضور آنیون ارتوفسفات تفاوت معنی‌داری نداشت ($p > 0/05$). ضریب توزیع روی تحت تأثیر آنیون نیترات در خاک‌های مختلف نشان داد که این پارامتر در خاک ۴ از خاک ۳ بیشتر بود و با سایر خاک‌ها تفاوت معنی‌داری نداشت ($p > 0/05$). بنابراین در حضور آنیون نیترات در خاک ۴ تمایل روی به قرارگیری در سطوح جامد خاک بیشتر بود. در حضور این آنیون تفاوت بین خاک‌های ۱، ۲، ۴ و ۵ همچنین بین خاک‌های ۱، ۲، ۳ و ۵ معنی‌دار نبود ($p > 0/05$). ضریب توزیع روی تحت تأثیر آنیون کلرید در خاک‌های مختلف نشان داد که مقدار ضریب توزیع روی در خاک ۱ و ۴ بیشتر بود و سایر خاک‌ها تفاوت معنی‌داری نداشتند ($p > 0/05$). بنابراین روی در حضور آنیون کلرید در خاک ۱ و ۴ تمایل بیشتری به قرارگیری در فاز جامد خاک داشت. مینیکا و همکاران (۱۹) گزارش داد ضریب توزیع در حضور آنیون کلرید بیشترین مقدار و در حضور آنیون سولفات کمترین مقدار را داشت.

دره‌قاندی و همکاران (۴) در بررسی جذب و نگهداشت فلزاتی مانند منگنز، آهن، روی و مس در چند خاک اسیدی و آهکی گزارش کردند که بالا بودن مقدار ضریب توزیع روی به ویژگی‌های خاک ارتباط دارد به‌طوری که در خاک‌هایی با درصد بالای رس، CEC و اکسیدهای آهن بالا این ضریب بیشتر است. در مطالعه حاضر، خاک ۴ بیشترین مقدار ضریب توزیع (۱۰۲۰/۵) لیتر بر کیلوگرم) در حضور آنیون کلرید را داشت و طبق نتایج جدول ۱ خاک ۴ بیشترین مقدار CEC را در

جدول ۴. نتایج تجزیه واریانس اثر آنیون‌ها و خاک‌ها بر ویژگی‌های جذب روی در معادله لانگ‌مویر

MBC	میانگین مربعات (MS)		درجه آزادی	عوامل تغییر
	k	b		
۱۵۲۸۳۶۱**	۴/۱**	۹۱۴۱۱۱**	۲	آنیون
۲۶۶۱۹۵*	۰/۰۷۶**	۱۰۴۰۳۷*	۴	خاک
۲۳۶۴۷۰**	۰/۰۷۶**	۱۰۵۱۱۴**	۸	آنیون × خاک
۱۴۴۴۴	۰/۰۰۷	۳۲۸۶۲	۳۰	خطا

* معنی‌دار در سطح پنج درصد و ** معنی‌دار در سطح یک درصد

۲۷۸۹/۷ با میانگین ۲۴۷۱/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم، در حضور آنیون نیترات در دامنه ۲۰۷۴/۶ تا ۲۱۳۴/۴ با میانگین ۲۱۰۲/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در حضور آنیون کلرید در دامنه ۱۹۷۴/۹ تا ۲۰۳۰/۷ با میانگین ۲۰۰۲/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. بیشترین مقدار این ضریب در حضور آنیون ارتوفسفات (با میانگین ۲۴۷۱/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و کمترین مقدار این ضریب در حضور آنیون کلرید (با میانگین ۲۰۰۲/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بود.

مقایسه میانگین حداکثر ظرفیت جذب روی (b معادله لانگ‌مویر) در خاک‌های مختلف نشان داد که این پارامتر در خاک ۲ کمتر از خاک ۱ بود و با سایر خاک‌ها تفاوت معنی‌داری نداشت ($p > 0/05$). بنابراین روی در خاک ۲ به مقدار کمتری جذب خواهد شد. مقایسه میانگین حداکثر ظرفیت جذب روی در خاک‌های مختلف با حضور هر آنیون نشان داد که در حضور آنیون ارتوفسفات حداکثر ظرفیت جذب روی در خاک ۲ کمتر از خاک ۱ بود. همچنین در حضور این آنیون بین خاک ۱ و ۲، بین خاک ۱ و ۳ و همچنین بین خاک‌های ۳، ۴ و ۵ در حداکثر ظرفیت جذب روی تفاوت معنی‌داری نبود ($p > 0/05$). مقایسه میانگین حداکثر ظرفیت جذب روی در حضور آنیون‌های نیترات و کلرید در خاک‌های مختلف تفاوت معنی‌داری نداشت ($p > 0/05$).

به‌طورکلی، با توجه به نتایج به‌دست آمده از مقادیر ضریب حداکثر ظرفیت جذب روی و نتایج مقایسه میانگین می‌توان گفت حداکثر ظرفیت جذب روی در حضور آنیون ارتوفسفات

کمتری جذب سطوح خاک می‌شود. شدت جذب روی تحت تأثیر آنیون نیترات و کلرید در خاک‌های مختلف تفاوت معنی‌داری نداشتند ($p > 0/05$).

برخی از پژوهشگران برای توصیف جذب روی از معادله لانگ‌مویر و فروندلیچ استفاده کردند (۱ و ۱۳). با برازش معادله لانگ‌مویر بر داده‌های جذب روی تابع غلظت تعادلی، پارامترهای حداکثر ظرفیت جذب (b)، انرژی پیوند (k) و حداکثر گنجایش بافری (MBC) روی به‌دست می‌آیند (۱۷).

تجزیه واریانس اثر آنیون‌ها و خاک‌ها بر ویژگی‌های جذب روی در معادله لانگ‌مویر در جدول (۴) آورده شده است. نتایج نشان داد که اثر نوع آنیون، نوع خاک و اثر متقابل آنها بر حداکثر ظرفیت جذب (b)، انرژی پیوند (k) و حداکثر گنجایش بافری (MBC) روی معنی‌دار ($p < 0/01$) بود. اثر متقابل نوع آنیون و نوع خاک معنی‌دار است به این معنی که اثر الکترولیت‌ها بر ویژگی‌های جذب روی به نوع خاک بستگی داشت.

حداکثر ظرفیت جذب (b) روی بیانگر حداکثر مقدار روی جذب‌شده در واحد وزن خاک است. به عبارت دیگر حداکثر مقدار جذب روی که توسط خاک در حضور آنیون‌ها جذب می‌شود را بیان می‌کند. در جدول (۵) ضرایب مربوط به معادله لانگ‌مویر در حضور آنیون‌های ارتوفسفات، نیترات و کلرید آورده شده است.

بر اساس نتایج به‌دست‌آمده میانگین حداکثر روی جذب‌شده در حضور آنیون ارتوفسفات در دامنه ۱۹۸۸/۵ تا

جدول ۵. میانگین ضرایب معادله لانگمویر مورد استفاده برای توصیف جذب روی در حضور آنیون‌های مختلف

میانگین	آنیون			شماره خاک
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	
b (mg/kg)				
۲۱۳۶/۱AB	۱۹۷۶/۳Aa	۲۱۲۰/۶Aa	۲۳۱۱/۳BCa	۱
۲۰۳۰/۱B	۲۰۱۶/۱Aa	۲۰۸۵/۸Aa	۱۹۸۸/۵Ca	۲
۲۲۴۱/۸A	۲۰۱۵/۵Ab	۲۰۹۸/۹Ab	۲۶۱۰/۹ABa	۳
۲۲۷۹/۸A	۱۹۷۴/۹Ab	۲۰۷۴/۶Ab	۲۷۸۹/۷Aa	۴
۲۲۷۴/۰۹A	۲۰۳۰/۷Ab	۲۱۳۴/۴Ab	۲۶۵۷/۰۷Aa	۵
	۲۰۰۲/۷b	۲۱۰۲/۹b	۲۴۷۱/۵a	میانگین
k(l/mg)				
۰/۸۶B	۱/۴۸Ba	۰/۸۷Ab	۰/۲۲Bc	۱
۰/۸۸AB	۱/۱۸Ca	۰/۹۳Ab	۰/۵۳Ac	۲
۰/۷۴C	۱/۱۷Ca	۰/۸۷Ab	۰/۱۷Bc	۳
۰/۹۵A	۱/۶۴Aa	۰/۹۶Ab	۰/۲۳Bc	۴
۰/۷۴C	۱/۱۱Ca	۰/۸۹Ab	۰/۲۱Bc	۵
	۱/۳۲a	۰/۹۰b	۰/۲۷c	میانگین
MBC(l/kg)				
۱۷۶۹/۵B	۲۹۳۶/۶Ba	۱۸۵۴/۹Ab	۵۱۶/۹BCc	۱
۱۷۹۳/۳B	۲۳۸۴/۳Ca	۱۹۴۸/۹Ab	۱۰۴۶/۶Ac	۲
۱۵۴۰/۵C	۲۳۷۲/۴Ca	۱۸۳۰/۲Ab	۴۱۹/۰۲Cc	۳
۱۹۶۴/۴A	۳۲۴۶/۴Aa	۱۹۸۷/۸Ab	۶۵۸/۹Bc	۴
۱۵۸۱/۹C	۲۲۶۲/۲Ca	۱۹۰۳/۹Ab	۵۷۹/۶BCc	۵
	۲۶۴۰/۴a	۱۹۰۵/۲b	۶۴۴/۲c	میانگین

حروف بزرگ در هر ستون، نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بین خاک‌ها و حروف کوچک در هر ردیف، نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بین الکترولیت‌ها در سطح پنج درصد بر اساس آزمون چند دامنه دانکن است.

آن‌یون‌های ارتوفسفات، نیترات و کلرید بر جذب روی گزارش دادند که حداکثر ظرفیت جذب (b معادله لانگمویر) روی در حضور آن‌یون ارتوفسفات نسبت به آن‌یون‌های کلرید و نیترات بیشتر بود درحالی که در منحنی‌های هم‌دمای، جذب روی در حضور آن‌یون ارتوفسفات پایین‌تر از دو آن‌یون دیگر قرار داشت. آنها گزارش دادند که مدل لانگمویر برای پیش‌بینی حداکثر ظرفیت جذب فراتر از غلظت مورد بررسی بود که با نتایج

(به استثنای خاک ۲) نسبت به آن‌یون کلرید و نیترات بیشتر بود. درحالی که بین کلرید و نیترات در این شاخص تفاوت چندانی نبود. به عبارت دیگر روی در حضور آن‌یون ارتوفسفات به مقدار بیشتری نسبت به دو آن‌یون دیگر جذب شد. این درحالی است که در محدوده غلظت‌های مورد مطالعه، در حضور آن‌یون ارتوفسفات منحنی هم‌دمای جذب روی پایین‌تر از دو آن‌یون دیگر بود (شکل ۱). وانگ و هارل (۳۱) در بررسی اثر

دادند که اثر آنیون‌های همراه در جذب روی با pH محلول تعادلی در ارتباط بود. به دلیل اینکه پروتون‌ها رقابت شدیدی برای کاتیون روی در فرایند جذب در سطح خاک دارند. هاشمی (۹) گزارش داد که پارامتر حداکثر ظرفیت جذب و منحنی هم‌دمای جذب روی در حضور آنیون ارتوفسفات کمتر بود. نتایج پژوهش حاضر نشان داد تفاوت چندانی در ویژگی‌های جذب روی بین آنیون‌های کلرید و نیترات مشاهده نشد که با مطالعات وانگ و هارل (۳۱) در خاک‌های آهکی، الرشیدی و اکتر (۵) در خاک شنی قلیایی و دو خاک اسیدی دشت‌های ساحلی (۲۴)، هاشمی (۹) در خاک‌های اسیدی و آهکی مطابقت داشت. الرشیدی و اکتر (۵) گزارش کردند که در $pH = 7/6$ هیچ تفاوتی در جذب روی در حضور آنیون‌های کلرید و نیترات نبود. کاپور و همکاران (۱۴) حداکثر ظرفیت جذب روی در حضور آنیون‌های مختلف را به ترتیب سولفات < کلرید < نیترات گزارش دادند. در مورد کلرید و نیترات جذب روی در همه خاک‌ها در حضور کلرید نسبت به نیترات بیشتر بوده است. آنها گزارش دادند که تشکیل یون‌های کمپلکس جذب اختصاصی را به دنبال دارد و به نظر می‌رسد که کلرید کمپلکس قوی‌تری را با Zn^{+2} تشکیل می‌دهد.

ضریب k در معادله لانگ‌مویر بیانگر قدرت پیوند بین سطح جذب‌کننده (خاک) و جذب‌شونده (روی) است و ثابت متناسب با انرژی پیوند نامیده می‌شود. ثابت متناسب با انرژی پیوند (k) بزرگ‌تر مربوط به جذب 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 بالاست (۲۵).

بر اساس جدول (۵) میانگین انرژی پیوند در حضور آنیون ارتوفسفات در دامنه ۰/۱۷ تا ۰/۵۳ با میانگین ۰/۲۷ لیتر بر میلی‌گرم، در حضور آنیون نیترات در دامنه ۰/۸۷ تا ۰/۹۶ با میانگین ۰/۹۰ لیتر بر میلی‌گرم و در حضور آنیون کلرید در دامنه ۱/۱۱ تا ۱/۶۴ با میانگین ۱/۳۲ لیتر بر میلی‌گرم بود. بنابراین بیشترین ثابت متناسب با انرژی پیوند در حضور آنیون

مطالعه حاضر همخوانی دارد.

به‌طور کلی دیدگاه‌های مختلفی در مورد نحوه تأثیر آنیون‌های مختلف بر جذب روی در خاک‌های آهکی وجود دارد. وانگ و هارل (۳۱) کاهش جذب روی در حضور آنیون ارتوفسفات را به دلیل تفاوت pH بین الکتروولیت دارای ارتوفسفات (۴/۸-۵/۸) و الکتروولیت دارای نیترات (۶/۲-۸) و کلرید (۶/۳-۸) بیان کردند. در مطالعه حاضر، نتایج بررسی pH محلول‌ها و سوسپانسیون نشان داد که pH محلول ارتوفسفات برابر با ۴/۶، نیترات و کلرید برابر با ۵/۸ بود و میانگین pH سوسپانسیون ارتوفسفات برابر با ۶/۳، نیترات و کلرید به ترتیب برابر با ۷/۱ و ۷/۳ بود. طبق نتایج به دست آمده pH ارتوفسفات هم در محلول و هم در سوسپانسیون در حال تعادل کمتر از دو آنیون دیگر بود. گزارش‌های سایر پژوهشگران نشان داد که $H_2PO_4^-$ در خاک‌های آهکی و گچی به‌عنوان یک ماده اسیدی مقداری کربنات کلسیم را در این خاک‌ها حل کرده و نه تنها مقدار کربنات‌ها را برای جذب روی کاهش می‌دهد (۳۱)، بلکه با آزادی کلسیم باعث رقابت با روی در جذب بر سطح آلومینوسیلیکات‌های رسی می‌شود (۱۸ و ۳۲). همچنین با افزایش مقدار H^+ ، رقابتی بین این کاتیون با روی برای جانشینی اتفاق افتاده است و میزان جذب روی را کاهش داد (۳۱) که با نتایج k_f معادله فروندلیچ همخوانی دارد. جلالی و احمدی (۱۱) در بررسی اثر آنیون‌های ارتوفسفات، نیترات و کلرید بر جذب روی نشان دادند که در حضور آنیون ارتوفسفات منحنی هم‌دمای جذب روی پایین‌تر از دو آنیون دیگر قرار گرفت و پارامتر حداکثر ظرفیت جذب روی در حضور آنیون ارتوفسفات کمترین مقدار و در حضور آنیون نیترات و کلرید تفاوت چندانی در این پارامتر نبود. آنها نیز گزارش کردند که کاهش جذب روی در حضور آنیون ارتوفسفات در خاک‌های آهکی ممکن است به دلیل تفاوت pH محلول تعادلی در حضور آنیون ارتوفسفات (۵/۵-۶/۱)، نیترات (۷/۷-۸/۵) و کلرید (۶/۶-۷/۸) باشد. مینکینا و همکاران (۱۹) گزارش

بررسی آنیون‌های همراه در جذب روی در حضور آنیون‌های استات، سولفات، نترات و کلرید گزارش کردند که جذب روی در حضور آنیون نترات کمترین مقدار ثابت انرژی پیوند روی را داشت. کایور و همکاران (۱۴) در بررسی جذب روی در حضور آنیون‌های نترات، کلرید و سولفات گزارش دادند بیشترین مقدار انرژی پیوند در حضور آنیون کلرید و در حضور آنیون نترات کمترین مقدار را داشت. آنها گزارش کردند که به نظر می‌رسد که کلرید کمپلکس قوی‌تری را با روی تشکیل می‌دهد و تشکیل یون‌های کمپلکس جذب اختصاصی آن را به دنبال دارد. پادمانابها (۲۰) و شومان (۲۴) گزارش دادند در گنوتایت جذب کلرید نسبت به نترات در شرایط pH پایین، بیشتر بود که ممکن است به دلیل جذب اختصاصی کلرید روی باشد.

حداکثر گنجایش بافری (MBC) از حاصل ضرب k و b در معادله لانگ‌مویر به دست می‌آید. این پارامتر نشان می‌دهد که برای هر واحد افزایش روی در محلول تعادلی چه مقدار از آن فلز در فاز جامد جذب می‌شود (۲۳). میانگین حداکثر گنجایش بافری روی در حضور آنیون‌های ارتوفسفات، نترات و کلرید در جدول (۵) آورده شده است.

بر اساس نتایج به دست آمده میانگین حداکثر گنجایش بافری روی در حضور آنیون ارتوفسفات در دامنه ۴۱۹/۰۲ تا ۱۰۴۶/۶ با میانگین ۶۴۴/۲ لیتر بر کیلوگرم، در حضور آنیون نترات در دامنه ۱۸۳۰/۲ تا ۱۹۸۷/۸ با میانگین ۱۹۰۵/۲ لیتر بر کیلوگرم و در حضور آنیون کلرید در دامنه ۲۲۶۲/۲ تا ۳۲۴۶/۴ با میانگین ۲۶۴۰/۴ لیتر بر کیلوگرم بود. بنابراین حداکثر گنجایش بافری روی در حضور آنیون کلرید با میانگین ۲۶۴۰/۴ لیتر بر کیلوگرم بیشترین مقدار و در حضور آنیون ارتوفسفات با میانگین ۶۴۴/۲ کمترین مقدار را داشت.

مقایسه میانگین حداکثر گنجایش بافری (MBC) روی در خاک‌های مختلف نشان داد که این پارامتر در خاک ۴ بیشتر از سایر خاک‌ها بود ($p < 0/05$)؛ در حالی که بین خاک‌های ۱ و ۲ و بین خاک‌های ۳ و ۵ تفاوت معنی‌داری وجود نداشت ($p > 0/05$). نتایج نشان داد که خاک ۴ بیشترین انرژی پیوند

کلرید با میانگین ۱/۳۲ لیتر بر میلی‌گرم و کمترین آن در حضور آنیون ارتوفسفات با میانگین ۰/۲۷ لیتر بر میلی‌گرم بود.

مقایسه میانگین انرژی پیوند (k) روی در خاک‌های مختلف نشان داد که خاک‌های ۳ و ۵ با داشتن کمترین مقدار در انرژی پیوند تفاوت معنی‌داری با سایر خاک‌ها داشتند ($p < 0/05$). بنابراین در این خاک‌ها روی با انرژی کمتری جذب می‌شود. تفاوت انرژی پیوند روی بین خاک‌های ۱ و ۲ همچنین بین خاک‌های ۲ و ۴ معنی‌دار نبود ($p > 0/05$).

مقایسه میانگین انرژی پیوند روی در حضور آنیون‌های مختلف نشان داد که انرژی پیوند روی در حضور الکترولیت‌ها به ترتیب کلرید < نترات < ارتوفسفات بود ($p < 0/05$)، که با نتایج به دست آمده با ضریب توزیع روی (k_f فروندلیچ) مطابقت دارد. به عبارت دیگر خاک‌ها در حضور آنیون کلرید روی را با انرژی بیشتری جذب می‌کنند. کمتر بودن انرژی پیوند در حضور آنیون ارتوفسفات نشان‌دهنده جذب روی با انرژی کمتر بود. از آنجا که ضریب b (حداکثر ظرفیت جذب) در معادله لانگ‌مویر در حضور آنیون ارتوفسفات بیشترین و در حضور آنیون کلرید کمترین مقدار را داشتند، می‌توان گفت که خاک‌ها در حضور آنیون ارتوفسفات مقدار روی بیشتر را با انرژی کمتر و در حضور آنیون کلرید مقدار روی کمتر اما با انرژی بیشتری را جذب می‌کنند.

درباره اثر آنیون‌ها بر انرژی پیوند روی، گزارش‌های متفاوتی وجود دارد. وانگ و هارل (۳۱) گزارش کردند که در خاک‌های آهکی انرژی پیوند روی در حضور ارتوفسفات نسبت به نترات و کلرید کمتر بود. آنها گزارش کردند که ارتوفسفات جذب اختصاصی روی را کاهش داد به طوری که مشاهده شده ثابت متناسب با انرژی پیوند به جز در خاک‌های آهکی که اکسید آهن آمورف بالایی دارند، به میزان زیادی کاهش یافت. در حالی که جلالی و احمدی (۱۱) گزارش کردند که ثابت متناسب با انرژی پیوند روی در خاک‌های آهکی در حضور آنیون ارتوفسفات بیشتر از آنیون نترات و کلرید بود. بنابراین ارتوفسفات جذب اختصاصی روی را افزایش می‌دهد. مینیکا و همکاران (۱۹) در

نتیجه گیری

معادله فروندلیچ و لانگ‌مویر قادر به توصیف جذب روی بودند، اما معادله فروندلیچ با داشتن بیشترین ضریب تبیین (R^2) به عنوان مدل بهتر انتخاب شد. جذب روی در حضور آنیون ارتوفسفات نسبت به آنیون‌های نیترات و کلرید کمتر بود. در حالی که تفاوتی بین آنیون‌های نیترات و کلرید وجود نداشت. بنابراین کاربرد روی با ارتوفسفات، جذب روی در خاک‌های آهکی را کاهش می‌دهد. بر اساس مقادیر به دست آمده میانگین ضرایب b (معادله لانگ‌مویر) و n (معادله فروندلیچ) در حضور آنیون ارتوفسفات بیشتر بود. در حالی که ضرایب k و MBC در معادله لانگ‌مویر و K_f معادله فروندلیچ در حضور آنیون کلرید بیشترین مقدار را داشت. بنابراین، مقدار روی بیشتر با شدت بیشتری در حضور آنیون ارتوفسفات نسبت به آنیون‌های کلرید و نیترات جذب می‌شود؛ در حالی که ثابت متناسب با انرژی پیوند، حداکثر گنجایش بافری و ضریب توزیع روی در حضور آنیون کلرید نسبت به ارتوفسفات و نیترات بیشتر بود. به عبارت دیگر با وجود این که روی در حضور آنیون ارتوفسفات به مقدار و شدت بیشتری جذب شد، اما با انرژی کمتر نگهداری می‌شود. بر اساس نتایج این پژوهش، کاربرد باهم کودهای فسفره و روی باعث کاهش قابلیت استفاده روی حاصل از مصرف کود می‌شود. در پایان پیشنهاد می‌شود روی جذب شده به صورت اختصاصی و غیر اختصاصی و همچنین قابلیت استفاده روی جذب شده در خاک‌ها تعیین شود.

سپاسگزاری

بدین وسیله از حمایت‌های مالی دانشگاه شهرکرد تقدیر به عمل می‌آید.

(k لانگ‌مویر) را داشت (جدول ۵).

مقایسه میانگین حداکثر گنجایش بافری روی در حضور آنیون‌های مختلف نشان داد که این پارامتر در حضور الکترولیت‌ها به ترتیب کلرید < نیترات < ارتوفسفات بود ($p < 0/05$). به عبارت دیگر برای افزایش غلظت روی در محلول تعادلی دارای آنیون کلرید، روی بیشتری در فاز جامد نسبت به دو آنیون دیگر جذب می‌شود. آنیون کلرید دارای بیشترین انرژی پیوند (k لانگ‌مویر) و حداکثر ظرفیت جذب کمتری (b) بود (جدول ۵). همچنین آنیون ارتوفسفات انرژی پیوند کمتر (k لانگ‌مویر) و حداکثر ظرفیت جذب بیشتری (b) داشت. بنابراین افزایش گنجایش بافری در حضور آنیون کلرید را می‌توان به انرژی پیوند نسبت داد.

مقایسه میانگین حداکثر گنجایش بافری روی در خاک‌های مختلف با حضور هر آنیون نشان داد که این پارامتر تحت تأثیر آنیون ارتوفسفات در خاک ۲ بیشتر از سایر خاک‌ها بود ($p < 0/05$)؛ در حالی که در حضور این آنیون بین خاک‌های ۱، ۴ و ۵ تفاوت معنی‌داری وجود نداشت ($p > 0/05$). بنابراین برای افزایش غلظت روی در محلول تعادلی دارای آنیون ارتوفسفات در خاک ۲، روی بیشتری در فاز جامد جذب می‌شود. خاک ۲ در حضور آنیون ارتوفسفات بیشترین انرژی پیوند (k لانگ‌مویر) و حداکثر ظرفیت جذب (b) کمتری داشت (جدول ۵). حداکثر گنجایش بافری روی در خاک‌های مختلف تحت تأثیر آنیون نیترات تفاوت معنی‌داری نداشت ($p > 0/05$). حداکثر گنجایش بافری روی حضور آنیون کلرید به ترتیب در خاک‌های ۴ و ۱ بیشتر از سایر خاک‌ها بود ($p < 0/05$). خاک ۴ در حضور آنیون کلرید دارای بیشترین مقدار در انرژی پیوند (k لانگ‌مویر) بود (جدول ۵). به طور کلی افزایش در حداکثر گنجایش بافری روی در خاک‌ها را می‌توان به انرژی پیوند آنها نسبت داد.

منابع مورد استفاده

1. Akay, A. and B. Doulati. 2012. The Effect of soil properties on Zn adsorption. *Journal of International Environmental Application and Science* 7: 151-160.
2. Alloway, B. J. 2009. Soil factors associated with zinc deficiency in crops and humans. *Environmental Geochemistry*

- and Health 31: 537-548.
3. Arias, M. C., F. Pérez-Novo, F. Osorio, E. López and B. Soto. 2005. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. *Journal of Colloid and Interface Science* 288: 21-29.
 4. Dareghayedi, B., M. H. Rasouli-Sadaghiani and H. Khodaverdilo. 2012. Sorption and retention of Mn, Fe, Zn, and Cu in some non-acidic and acidic soil. *Journal of Soil Management and Sustainable 2*: 63-78.
 5. Elrashidi, M. A. and G. A. O'Connor. 1982. Influence of solution composition on sorption of zinc by soils. *Soil Science Society of America Journal* 46: 1153-1158.
 6. Essington, M. E. 2004. Soil and Water Chemistry: an Integrative Approach. CRC Press, Florida .
 7. Friesend, D. K., M. H. Miller and A. S. R. Juo.. 1980. Liming and lime-phosphorus-zinc interactions in two Nigerian ultisols: I. Interactions in the soil. *Soil Science Society of America Journal* 44: 1221-1226.
 8. Gee, G. W. and J. W. Bauder. 1986. Particle-size analysis. pp. 383-412. In: A. Klute (Ed.) *Methods of Soil Analysis: Part I-Physical and mineralogy methods*. Agron. Monogr. 9. 2nd ed. ASA and SSSA, Madison, Wisconsin.
 9. 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. In: *Proceeding of the 14th International Clay Conference*. Italy.
 10. Jain, C. K. and D. Ram. 1996. Adsorption of lead and zinc bed sediments of the river Kali. *Water Research* 31: 154-162.
 11. Jalali, M. and M. Z. Ahmadi. 2012. Effects of common ions on Zn sorption in some calcareous soils of Western Iran. *Pedosphere* 22: 190-200.
 12. Kabata, P. A. and H. Pendias. 2001. Trace Elements in Soils and Plants. 3rd ed. CRC Press LLC. Boca Raton, Florida.
 13. Kaur G., B. D Sharma and S. Sharma. 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.
 14. Kaur, G., B. D. Sharma, A. Seth and S. S. Bhardwaj. 2010. Zinc Adsorption as affected by supporting electrolyte in benchmark soils of Punjab in Northwest India. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 41: 2685-2698.
 15. Khajeali, Z., H. R. Motaghian and A. R. Hosseinpour. 2018. Characteristics of Cu Adsorption in Aggregate size fractions and its relations with some soil properties. *Journal of Water and Soil Conservation* 24: 195-210.
 16. Lindsay, W. L. and W. A. Norvell. 1978. Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal* 42: 421-428.
 17. Maftoun, M., H. Haghghat Nia and N. Karimian. 2000. Characterization of Zn adsorption in some calcareous paddy soils from Fars province. *Journal of Water and Soil Science* 4(2): 71-84.
 18. McBride, M. B. 1989. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advances in Soil Science* 10: 1-55.
 19. Minkina, T. M., D. L. Pinskiy, T. V. Bauer, S. S. Mandzhieva, O. N. Belyaeva, V. P. Kalinichenko and A. P. Endovitsky. 2014. Effect of attendant anions on zinc adsorption and transformation in chernozem. *Journal of Geochemical Exploration* 144: 226-229.
 20. Padmanabham, M. 1983. Comparative study of the adsorption-desorption behavior of copper (II), zinc (II), cobalt (II), and lead (II) at the goethite-solution interface. *Australian Journal of Soil Research* 21: 515-525.
 21. Papadopoulos, P. and D. L. Rowell. 1989. The reactions of copper and zinc with calcium carbonate surfaces. *Journal of Soil Science* 40: 39-48.
 22. Pinskiy D. L., T. M. Minkina, S. S. Mandzhieva, Y. A. Fedorov, T. V. Bauer and D. G. Nevidomskaya. 2014. Adsorption features of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by an ordinary chernozem from nitrate, chloride, acetate, and sulfate solutions. *Eurasian Soil Science* 47: 10-17.
 23. Reyhanitabar, A., N. Karimian, M. Ardalani, G. Savaghebi and M. Ghannadha. 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.
 24. Shuman, L. M. 1986. Effect of ionic strength and anions on Zn sorption by two soils. *Soil Science Society of America Journal* 50: 1438-1442.
 25. Singh, D., R. G McLaren, C. Keith and K. C. Cameron. 2006. Zinc sorption-desorption by soils: Effect of concentration and length of contact period. *Geoderma* 137: 117-125.
 26. Sparks, D. L. 2003. Environmental Soil Chemistry. Academic Press, California.
 27. Sparks, D. L., A. L. Page, P. A. Helmke, R. H. Loeppert, P. N. Soltanpour, M. A. Tabatabai, C. T. Johnston, and M. E. Sumner. 1996. *Methods of Soil Analysis. Part 3: chemical methods*. Soil Science Society of America: Madison, WI, USA.
 28. Sposito, G. L., J. Lund and A. C. Chang. 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.

29. Strwan, D. G., H. L. Bohn and G. A. Oconnor. 2015. Soil Chemistry, Wiley Blackwell., Oxford.
30. Usman, A. R. A., Y. Kuzyakov and K. Stahr 2002. Sorption, desorption, and immobilization of heavy metals by artificial soil. *Chemosphere* 47: 565-572.
31. Wang, J. J. and D. L. Harrell. 2005. Effect of ammonium, potassium and sodium cations and phosphate, nitrate, and chloride anions on Zn sorption and lability in selected acid and calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal* 6: 1036-1046.
32. Zhu, B. and A. K. Alva. 1993. Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. *Soil Science* 155: 61-66.
33. Zou, Z., R. Qiu, W. Zhang, H. Dong, Z. Zhao, T. Zhang, X. Wei and X. Cai. 2009. The study of operating variables in soil washing with EDTA. *Environmental Pollution* 157: 229-236.

The Effect of Orthophosphate, Nitrate, and Chloride Anions on the Adsorption of Zinc in Some Calcareous Soils in Chaharmahal -va- Bakhtiari Province

S. Z. Kiani Harcheghani, A. R. Hosseinpour and H. R. Motaghian^{1*}

(Received: February 3-2018 ; Accepted: May 26-2018)

Abstract

Adsorption is one of the most important processes controlling the concentration of zinc (Zn) in the soil solution. The presence of nutrient anions in the solution can affect Zn²⁺ adsorption. In this study, the effect of orthophosphate, nitrate and chloride anions on the Zn²⁺ adsorption in five calcareous soil samples of Chaharmahal-va-Bakhtiari province was investigated. In order to study the Zn adsorption isotherms, solutions containing 25, 50, 75, 100, 150 and 200 mg/L Zn of ZnSO₄ source were used in KH₂PO₄, KNO₃ and KCl electrolytes (electrolytes concentration equal to 50 mM). The Freundlich, Langmuir, and linear equations were used to investigate the ability to describe the Zn adsorption. Based on the results, the Freundlich and Langmuir equations could describe the Zn adsorption. The results of this study showed that Zn in the presence of orthophosphate anion had the maximum adsorption capacity and an adsorption intensity higher than that of chloride and nitrate anions; meanwhile, in comparison with nitrate and orthophosphate anions, adsorption energy (k), maximum buffering capacity (MBC), and distribution coefficient (kf) in the presence of chloride anion were higher (p< 0.05). The results of this study, therefore, showed that in the presence of anion orthophosphate, Zn adsorbed more intensity and strongly, while adsorption energy was less than the presence of the other two anions. Therefore, it could be concluded that Zn and phosphate fertilizers should not be applied together in the soil.

Keywords: Adsorption isotherms; Distribution coefficient; Freundlich equation

1. Department of Soil Science, College of Agriculture, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.

*: Corresponding Author, Email: motaghian.h@yahoo.com