

بررسی خصوصیات واکنش‌پذیری کربنات‌ها در برخی از خاکهای آهکی ایران

عادل ریحانی تبار*

استادیار گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز
(تاریخ دریافت: 1387/11/29 - تاریخ تصویب: 1389/3/22)

چکیده

این مطالعه برای تعیین واکنش‌پذیری و ویژگیهای کربنات‌ها در بیست خاک (0-30 cm) از مناطق مرکزی ایران (انتهی سول و آریدی سول) انجام گرفت. در این نمونه‌ها مقادیر کربنات کلسیم معادل (CCE)، کربنات کلسیم معادل فعال (ACCE) و کربنات کلسیم معادل غیرفعال (NACCE)، کانی‌شناسی کربنات‌ها با تکنیک XRD و سطح ویژه با روش BET بوسیله جذب گاز N_2 ، اندازه‌گیری شدند. مقادیر CCE از 38 تا 228 گرم بر کیلوگرم خاک با میانگین 105/1 گرم بر کیلوگرم خاک تغییر می‌کرد. ACCE، بدون گذراندن خاکها از الک 1mm (ACCE1)، از 9/9 تا 90/6 با میانگین 32/7 گرم بر کیلوگرم خاک و ACCE بعد از گذراندن از الک مذکور، (ACCE2) از 13/4 تا 99/8 با میانگین 37 گرم بر کیلوگرم خاک متغیر بود. مقدار ACCE1 بطور متوسط 32 درصد و ACCE2 بطور متوسط 34 درصد کربنات کلسیم معادل کل را تشکیل می‌دادند. میانگین سطح ویژه خاکها، 19/75 مترمربع بر گرم خاک و میانگین سطح ویژه کربنات‌ها، 103/2 مترمربع بر گرم کربنات کلسیم اندازه‌گیری شدند. بین سطح ویژه کربنات‌ها با مقدار رس ($r=0/46^*$) و با CCE همبستگی خطی معنی‌دار ($r=-0/52^{**}$) بدست آمد که نشان می‌دهد احتمالاً با افزایش مقدار CCE از سطح ویژه آن کاسته می‌شود. مطالعات XRD نشان داد که کربنات غالب در خاکهای مورد مطالعه بصورت $[MgxCa1-xCO_3]$ بوده و تنها در 7 خاک پیک مربوط به دولومیت مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: کربنات کلسیم معادل، آهک فعال، خاکهای آهکی، انتهی سول، آریدی سول،

مقدمه

کربنات‌های فعال یا واکنش‌پذیری آهک بیشتر از مقدار کل کربنات کلسیم معادل، با بعضی از خواص خاک ارتباط پیدا می‌کند (DelCampillo et al.1992). به عنوان مثال، گزارش شده است که کمبود آهن بیشتر با واکنش‌پذیری کربنات‌ها در ارتباط است تا مقدار کل کربنات کلسیم معادل (Morris et al.1990). بسیاری از محققان معتقدند که بین درصد کربنات کلسیم معادل و مقدار جذب فسفر و روی بوسیله خاک‌ها رابطه مستقیمی وجود دارد (Barrow,1986). عقیده مشابهی نیز در مورد جذب فسفر در خاکهای آهکی استرالیا توسط Samadi and Gilikes (1999) گزارش شده است. Sayers et al. (1972) گزارش کردند که بازیافت فسفر با ازدیاد مقدار کربنات کلسیم معادل خاکها بصورت نمایی کاهش می‌یابد (به نقل از Oustan,2004). مطالعات Lajtha and Schlesiger (1988) نشان دهنده رابطه مثبت آماری بین جذب فسفر و مقدار کربنات کلسیم معادل خاکها بود. Yasrebi et al. (1994) از استان فارس گزارش کردند که ترکیب کربناتی روی بلافاصله بعد از شکل تنمه یا باقیمانده، شکل غالب روی می‌باشد. Reyhanitabar et al. (2007) گزارش کردند که ضرایب معادلات جذبی روی از جمله فروندلیچ و لانگ موئیر با کربنات کلسیم معادل همبستگی مثبت معنی‌دار نشان دادند. محققان

کربنات‌ها، که در خاکهای مناطق خشک و نیمه خشک از اجزاء متداول تشکیل دهنده خاکها می‌باشند، تأثیر قابل توجهی بر خواص فیزیکی و شیمیایی خاکها دارند که می‌توان به تشکیل ساختمان خاک، نفوذپذیری خاک، واکنش خاک، جذب و نگهداری و آزاد سازی کاتیون‌ها و آنیون‌ها اشاره کرد. به این دلیل، تقریباً در همه مطالعات خاکشناسی، مقدار کربنات کلسیم معادل (CCE) اندازه‌گیری می‌شود. Ghranjiek (1999) مقدار آهک را در خاکهای شالیزار شمال ایران از صفر تا 250 میانگین 81 گرم بر کیلوگرم خاک گزارش کرد. Karimian and Moafpouryan (1999) کمترین و بیشترین مقدار آهک معادل را در استان فارس به ترتیب 180 و 460 با میانگین 321/25 گرم بر کیلوگرم خاک گزارش کرده‌اند. Maftoun et al. (2000) برای خاکهای زیر کشت برنج استان فارس کمترین مقدار کربنات کلسیم معادل را 274 و بیشترین آنرا، 703 گرم بر کیلوگرم خاک گزارش کردند اما راجع به مقدار آهک فعال در خاکهای کشور گزارش نشده است. در بعضی از موارد مقدار

* پست الکترونیک مکاتبه کننده: areyhani@tabrizu.ac.ir

نامبرده یکی از علل بازیافت بسیار پائین کودهای روی در خاکهای آهکی ایران را تبدیل روی محلول کاربردی به روی کربناته عنوان نمودند.

واکنش‌پذیری کربنات‌ها از طریق اندازه‌گیری میزان کربنات‌های فعال، سطح ویژه کربنات‌ها و توزیع اندازه ذرات تعیین می‌شود و ممکن است از نظر سطح ویژه و واکنش‌پذیری، کربنات‌ها بسیار متفاوت باشند (Holford and Mattingly, 1975). در بسیاری از کشورهای دنیا که خاکهای آهکی دارند، با استفاده از اگزالات آمونیوم، کربنات کلسیم معادل فعال اندازه‌گیری می‌شود (Drouinea, 1942). می‌توان واکنش‌پذیری سطحی کربنات‌های خاک را با استفاده از اختلاف در تبادل ایزوتوپی ^{45}Ca در خاک طبیعی و خاکهایی که آهک آنها حذف شده‌اند، بدست آورد (Talibudeen & Arambarri, 1964; Abedi & Talibudeen, 1974; Mattingly, & Holford, 1975). سطح ویژه کربنات‌های خاک را می‌توان با اندازه‌گیری فشار گاز دی‌اکسیدکربن در سطح خاک در یک محلول اسیدی بافر شده بدست آورد (DelCampillo et al. 1992). Borrero (1988) سطح ویژه کربنات‌های خاک را از روی اختلاف جذب گاز N_2 در خاک و نمونه‌هایی که آهک در آنها حذف شده بود را محاسبه کردند و نشان دادند که این سطح به ظرفیت جذب فسفر خاکها مربوط می‌شود.

Samadi and Gilkes (1999) در خاکهای آهکی استرالیایی غربی گزارش کردند که بطور متوسط 50 درصد کربنات کلسیم کل، بصورت کربنات کلسیم فعال وجود دارد. این محققان همبستگی ضعیفی را بین مقادیر کربنات‌های معادل کل و فعال گزارش کردند. با این حال Oustan (2004) در بعضی از خاکهای آهکی ایران همبستگی قوی معنی‌دار ($r = 0.90^{**}$) بین دو صفت یاد شده گزارش کرد.

برای شناخت بهتر بسیاری از پدیده‌های شیمیایی مثل جذب و واجذب عناصر، نیازمندیم که اطلاعات عمیق‌تری از اجزاء تشکیل دهنده خاکهای آهکی ایران داشته باشیم. در این راستا تحقیق حاضر برای تعیین خصوصیات کربنات‌ها و بررسی ارتباط این خصوصیات با همدیگر و با ویژگی‌های عمومی خاکهای مورد مطالعه در برخی از خاکهای آهکی ایران انجام شد.

مواد و روش‌ها

بسیار نمونه خاک سطحی (0-30cm) از دشت قزوین و استان تهران با توجه به نقشه‌های رده‌بندی خاک متعلق به مؤسسه خاک و آب از سری‌های گوناگون نمونه برداری شدند. این خاکها در دو رده انتی‌سول و اریدی‌سول رده‌بندی شده

بودند (موسسه خاک و آب کشور). نمونه‌های خاک هوا خشک شده، از الک 2mm گذرانده و برای مطالعه حاضر مورد استفاده قرار گرفتند. ویژگیهای خاکهای مورد مطالعه به روشهای زیر تعیین شدند:

بافت خاک به روش هیدرومتر (Klute and Dirksen, 1986)، کربن آلی بوسیله روش واکلی-بلاک (Nelson and Sommers, 1986)، ظرفیت تبادل کاتیونی بوسیله جانشینی کاتیونها با سدیم (با استفاده از استات آمونیوم) شستشوی نمکهای اضافی با الکل و خارج کردن سدیم با آمونیوم (با استفاده از استات آمونیوم) و تعیین سدیم با فلاپم فتومتر (Chapman, 1965).

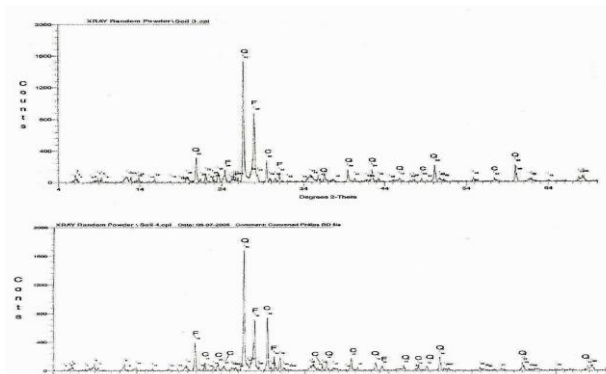
واکنش خاکها (pH) در نمونه‌های خاک، در سوسپانسیون 0/01 مولار کلرید کلسیم با نسبت خاک به محلول، 1 به 5، با استفاده از الکتروود شیشه‌ای اندازه‌گیری شدند (Richards, 1954).

کربنات کلسیم معادل (CCE) بوسیله خنثی‌سازی با اسید کلریدریک (HCl) و تیتراسیون با سود انجام گرفت (Allison and Moodie, 1965)، اما برای محاسبه سطح ویژه کربنات‌های خاک، 10 گرم نمونه خاک طبیعی، با بافر استات سدیم (pH = 4/75) برای حذف کل کربنات‌ها تیمار شدند. بعد از این تیمار، نمونه‌ها با آب مقطر تا زمان دیسپرس شدن شسته شدند و سپس نمونه‌ها خشک شدند. با استفاده از XRD و در حد تشخیص آن و با حذف کلیه پیک‌های اولیه و ثانویه، از حذف کربنات‌ها اطمینان حاصل شد. برای اندازه‌گیری سطح ویژه کربنات‌های معادل فعال، نمونه‌ها با اگزالات آمونیوم تیمار شده و بعد از شستشو با آب مقطر و خشک کردن، سطح ویژه خاکها اندازه‌گیری شد. مقادیر کربنات‌های معادل فعال (ACCE) طبق روش مرسوم در خاکهای از الک 1mm گذرانده و خاکهای طبیعی (2mm) جداگانه با استفاده از اگزالات آمونیوم 1M و با استفاده از نسبت خاک به محلول 1 به 25 (2) گرم خاک با 50 میلی‌لیتر اگزالات آمونیوم) و تکان دادن به مدت 2 ساعت در تکان دهنده (شیکر) رفت و برگشت اندازه‌گیری شد (Dronio, 1942). اندازه‌گیری سطح ویژه خاکها در خلاء و پس 12 ساعت حرارت در 105°C ، به روش جذب گاز N_2 (BET) با پنج نقطه در فشار 0/05 تا 0/3 p/p_0 ، انجام گرفت. سطح ویژه کربنات کلسیم معادل و کربنات کلسیم معادل فعال با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

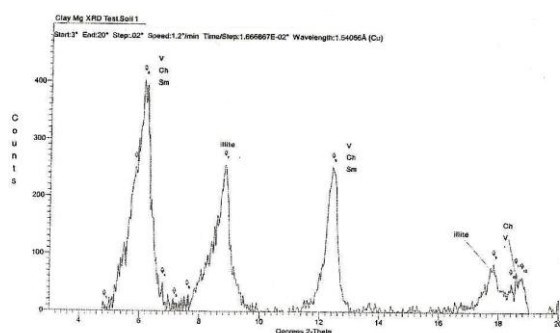
$$SSA = A - B \left(1 - \frac{\% \text{ACCE or CCE}}{100} \right)$$

که در آن SSA، سطح ویژه (m^2g^{-1}) نسبت داده شده به کربنات کلسیم معادل یا فعال و A و B به ترتیب سطح ویژه

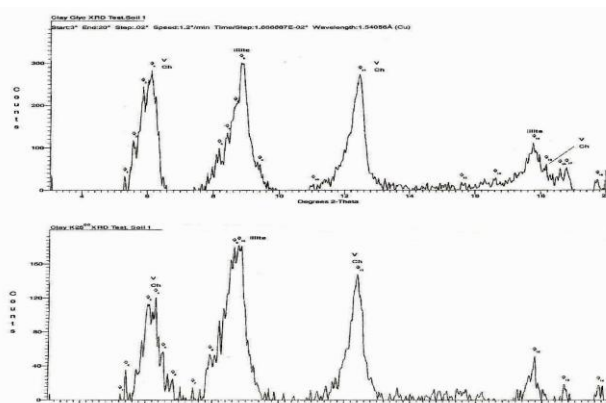
نشان دهنده حضور ورمی کولایت و باقی ماندن پیک 14 نشان دهنده کلرایت است. پیک 10 شدیداً افزایش یافته که نشان دهنده تبدیل ورمی کولایت به ایلایت است. پیک 7/1 در دمای 550 درجه سلسیوس کاملاً حذف شده که نشان دهنده حضور موروثی کائولینایت در خاکهای مورد مطالعه است (شکل 2 - 2 - ج). کانی شناسی بقیه خاکها هم شبیه خاکهای مذکور بود و پیکهای مربوط به آنها ارائه نشد.



شکل 1- الگوی XRD در پودر تصادفی برای خاکهای 3 و 4. کوارتز (Q)، فلدسپارها (F) و کربناتها (C) کانی های غالب در نمونه های خاکها هستند.



شکل 2- الف الگوی دیفراکسیون X-ray برای نمونه های بخش رس جدا شده از خاک شماره 1 اشباع با منیزیم (کلرایت=ch، ورمیکولایت=V و Sm =اسمکتایت)



شکل 2- ب الگوی دیفراکسیون X-ray برای نمونه های بخش رس جدا شده از خاک شماره 1 اشباع با گلیسرول و پتاسیم در دمای 25 درجه سلسیوس.

رابطه کربنات کلسیم معادل با کربنات کلسیم معادل فعال 1 و 2 در شکل (3) ارائه شده است. شیب خطوط نشان می دهد که در 20 خاک مورد بررسی، بدون گذراندن خاکها از الک

خاک قبل و بعد از حذف آنها می باشد (DelCampillo et al., 1992).

نتایج و بحث

بر اساس مشاهدات مزرعه ای در بسیاری از موارد مورفولوژی کربناتها نشان دهنده غلبه کربناتهای ژئوژنیک بر پدوژنیک در نمونهها بود، هرچند که نادل های کربناتی بر روی مواد مادری غیر کربناتی دلالت بر وجود کربناتهای پدوژنیک می کند، البته تشخیص ایندو نیاز به مطالعات تخصصی تر دارد.

بر پایه داده های جدول (1)، واکنش خاکها از نزدیک خنثی تا قلیایی ضعیف، کلاس بافت خاکها از لوم شنی تارسی و مقدار CCE نمونهها از 38 تا 228 با میانگین 105/1 گرم بر کیلوگرم خاک متغیر بود. کربنات کلسیم معادل فعال بدون گذراندن خاکها از الک 1mm (ACCE1)، از 13/4 تا 99/8 با میانگین 37 g.kg^{-1} متغیر بودند (جدول 1). سطح ویژه (BET) خاکهای مورد مطالعه از 8/5 تا 39 با میانگین $19/75 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ تغییر می کند.

Samadi and Gilkes (1999) برای خاکهای آهکی

ایالت استرالیای غربی سطح ویژه (BET) را از 0/37 تا $32/2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ گزارش نمودند. احتمالاً یکی از دلایل، دامنه نسبتاً وسیع سطح ویژه خاکهای مورد مطالعه در مقایسه با خاکهای استرالیای غربی، علاوه بر دامنه نسبتاً وسیع مقدار رس خاکها به کانی شناسی مخلوط این خاکها بر می گردد. حضور اسمکتایت ها در کنار ایلایت می تواند باعث افزایش سطح ویژه شود.

کانی شناسی خاکهای مورد مطالعه با XRD مورد مطالعه قرار گرفت (Brindley, and Brown, 1980). تجزیه نمونه کل خاک به روش پودر تصادفی نشان داد که کانی های عمده شامل کوارتز، فلدسپارها، کلسایت و دیگر کربناتها می باشند (شکل 1). در خاک شماره 1 که الگوی پرتو ایکس بخش رس آن ارائه شده است، در تیمار اشباع با منیزیم پیک 10 نشان دهنده وجود ایلایت است (شکل 2 الف). پیک 14/38 نشان دهنده احتمالی ورمیکولایت (V)، کلرایت (Ch) و اسمکتایت (Sm) می باشد. در تیمار اشباع با گلیسرول (شکل 2-ب) مشاهده می شود که به مقدار جزئی پیک 15 افزایش یافته که به احتمال زیاد به ورمیکولات بستگی دارد، ولی عدم مشاهده پیک 18 حذف اسمکتایت را می رساند. در تیمار پتاسیم در دمای 25 درجه سلسیوس (K25) پیک 14 کاهش ولی پیک 10 افزایش یافته که نشان می دهد ورمی کولایت در خاک حضور داشته و در اثر افزایش پتاسیم دچار رمبش شده و آب بین لایه ای را از دست داده و به ایلایت تبدیل شده است. در تیمار اشباع با پتاسیم در دمای 300 درجه، پیک 14 کاملاً کاهش یافته که

باشد که این مطلب موید حضور نسبت‌های متفاوت CCE به عنوان ACCE در خاک‌های مختلف است. این موضوع این عقیده را تقویت می‌کند که کربنات‌ها در این خاک‌ها دارای توزیع اندازه ذرات مشابهی نبوده و توزیع اندازه ذرات از خاکی به خاک دیگر متفاوت است. این خاصیت آهک بویژه در جذب عناصری مثل فسفر و روی در خاک‌های آهکی مهم می‌باشد. این یافته‌ها با گزارش Samadi and Gilkes (1999) از خاک‌های آهکی استرالیای غربی مشابهت دارد که $r^2=0/54$ را گزارش کرده و اعلام نمودند که بطور متوسط 50 درصد کربنات کلسیم کل در خاک‌های آهکی غرب استرالیا بصورت آهک فعال وجود دارد. با این حال با گزارش Oustan (2004) مغایرت دارد که $r^2=0/81$ را مابین مقادیر CCE و ACCE گزارش کرده است.

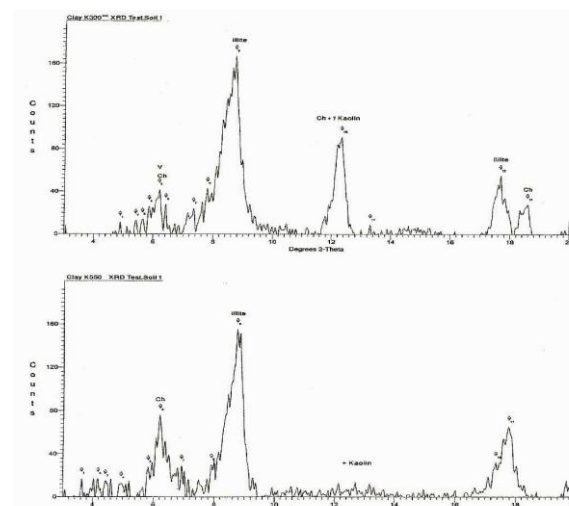
زمانی که بین ویژگی‌های شیمیایی با مقدار کل کربنات کلسیم معادل رابطه‌ای پیدا نمی‌شود یا برعکس رابطه‌ای بدست می‌آید، هر گونه نتیجه‌گیری راجع به نقش کربنات‌ها بدون توجه به واکنش‌پذیری آن عجولانه و شاید گویج کننده باشد. همانطور که در جدول 2 مشاهده می‌شود دو خاک شماره 6 و 12 هر دو تقریباً دارای 80 g kg^{-1} کربنات کلسیم معادل بودند در حالیکه در خاک شماره 6 کربنات کلسیم معادل فعال 16 و در خاک شماره 12 حدود 41 g kg^{-1} بود و لذا بدیهی است که رفتار شیمیایی این دو خاک علی‌رغم مقدار CCE مشابه، متفاوت باشد.

تجزیه نمونه کل خاک به روش پودر تصادفی نشان داد که کانی‌های عمده در خاک‌های مورد مطالعه شامل کوارتز، فلدسپارها و کربنات‌ها می‌باشند. مطالعات XRD نشان داد که کربنات غالب در خاک‌های مورد مطالعه بصورت $[\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3]$ بوده و تنها در 7 خاک مورد مطالعه پیک مربوط به دولومیت مشاهده شد (داده‌ها و گراف‌های XRD همه خاک‌ها نشان داده نشده‌اند).

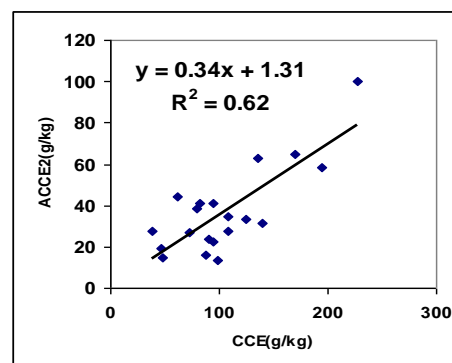
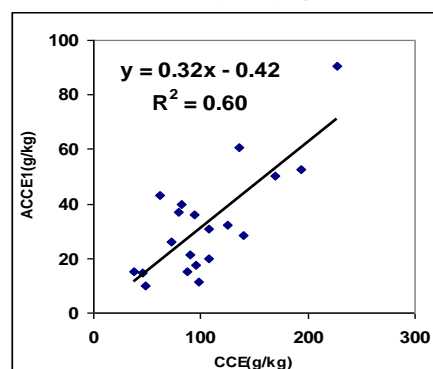
توزیع نسبی کانی‌ها در بخش رس خاک‌های مورد مطالعه از طریق مقایسه شدت پیک‌های مربوط به کانی‌های مشخص شده با مقادیر CEC خاک‌ها بطور نیمه کمی نشان داد که کانی‌های ایلایت از همه بیشتر و بعد از آن به ترتیب کلرایت، ورمی‌کولایت و اسمکتایت و در نهایت احتمالاً کائولینایت بصورت موروثی از همه مقدار کمتر را بخود اختصاص می‌دهند.

سطح ویژه نسبت داده شده برای کربنات کلسیم معادل از 21 تا 403 با میانگین $103 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ متغیر می‌باشد. نظر به نزدیکی بسیار زیاد مقادیر ACCE به روش 1 و 2، سطح ویژه

1mm، بطور متوسط 32 درصد CCE را ACCE تشکیل می‌دهد یا به عبارت دیگر به طور متوسط 32 درصد از CCE خاک‌ها با اگزالات آمونیوم می‌تواند واکنش دهد که این رقم بعد از گذراندن خاکها از الک 1mm به 34 درصد می‌رسد. البته شیب معادلات ارائه شده در شکل (3)، بیانگر میزان متوسط یا میانگین کربنات کلسیم معادل فعال در بیست‌سری خاک می‌باشند.



شکل 2- ج الگوی دیفرانسیال X-ray برای نمونه‌های بخش رس جدا شده از خاک شماره 1 اشباع با پنتاسیم در دمای 300 و 550 درجه سلسیوس



شکل 3- رابطه کربنات کلسیم معادل با کربنات کلسیم معادل فعال 1 و 2.

همانطور که در شکل (3) مشاهده می‌شود، ضریب تبیین (r^2) رابطه بین کربنات کلسیم معادل فعال 1 و 2 با کربنات کلسیم معادل کل 60 و 62 درصد است که نشان دهنده پراکنش قابل توجه داده‌ها در حول و حوش خط رگرسیون می

فقط برای ACCE1 محاسبه شد که از 13 تا 682 با میانگین 122/1 مترمربع بر گرم کربنات کلسیم معادل فعال متغیر بود.

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

شماره خاک	رده بندی	pH(*)	pH(**)	SSA.Soil m ² g ⁻¹	رس g kg ⁻¹	سیلت g kg ⁻¹	کربن آلی g kg ⁻¹	CEC [cmol _c kg ⁻¹]
1	Entisols	7/40	7/63	26	325	325	8/3	16/4
2	Entisols	7/55	7/70	10	106	238	9/3	12/4
3	Aridisols	7/65	7/70	20	226	185	8/3	19/2
4	Aridisols	7/62	7/80	18/6	308	308	11/2	16/3
5	Entisols	7/90	7/50	18/2	253	210	19/9	17/7
6	Entisols	7/60	7/20	8/5	215	225	22/3	15/3
7	Entisols	7/10	7/31	15/9	188	272	9/2	24/6
8	Entisols	7/80	7/56	20/3	134	287	13/1	30/0
9	Entisols	7/50	7/66	21	200	300	4/4	14/2
10	Entisols	7/35	7/77	39	307	330	15/5	20/2
11	Aridisols	7/50	7/53	14/9	305	375	18/9	25/9
12	Entisols	7/77	7/4	18	203	385	24/7	19/8
13	Aridisols	7/50	7/66	12/5	165	371	7/3	14/8
14	Entisols	7/60	7/60	38/6	410	340	9/2	19/2
15	Entisols	7/40	7/51	11/8	134	283	6/3	32/0
16	Aridisols	7/50	7/52	17	200	100	12/1	8/30
17	Entisols	7/30	7/36	18/6	363	406	7/3	19/6
18	Entisols	6/9	6/7	27/1	403	323	3/2	30/0
19	Entisols	7/77	7/66	21/4	142	265	6/3	17/0
20	Aridisols	7/90	7/95	17/8	160	156	5	16/1
میانگین	-	7/50	7/54	19/75	236	284	12/5	19/5

pH(*) = به روش گل اشباع و pH(**) = 5:1 با کلرید کلسیم 0/01 مولار و SSA.Soil = سطح ویژه خاک.

اما همانطور که در شکل 3، 4 و 5 مشاهده می‌شود سطح ویژه این خاک بنظر می‌رسد که نسبت به بقیه خاکها حالت غیر نرمال داشته و تقریباً داده پرت محسوب می‌شود بطوریکه با حذف این خاک روابط ارائه شده حالت منطقی بخود می‌گیرند. در هر صورت، خطاهای حاصل از تفاضل بین سطح ویژه خاک طبیعی و خاک پس از حذف کربناتها، که بدلیل پوشش‌های متقابل کربناتها با دیگر اجزاء خاک حاصل می‌شود، یکی از منابع عمده خطای محاسبه سطح ویژه CCE و اجزاء آن می‌باشد، بویژه اگر این تفاضلهای با مقادیر کوچک CCE تقسیم شوند.

در شکل 4، رابطه سطح ویژه خاکهای مورد مطالعه با مقدار کربن آلی و رس خاک آمده است. عدم وجود رابطه بین ماده آلی و سطح ویژه خاکها بدیهی و منطقی است چرا که هیچ رابطه‌ای بین درصد رس و ماده آلی در خاکهای مورد مطالعه نبوده و همچنین ماده آلی تقریباً از دامنه کمی برخوردار است

Holford and Mattingly (1975) رقم $500\text{m}^2/\text{g}$ را بعنوان سطح ویژه برای CCE گزارش کردند و اعلام کردند که احتمالاً این عدد بزرگ تحت تأثیر خطای کسر سطح ویژه خاک طبیعی و خاک با CCE حذف شده قرار گرفته است. DelCampilo et al. (1992) معتقدند که حذف CCE با استات اسیدی به احتمال زیاد سطح ویژه مؤثر اجزای دیگر خاک مثل رس‌ها را تغییر می‌دهد و مثلاً رس‌ها از حالت بلورین به حالت آمورف تغییر وضعیت می‌دهند که در این مورد با افزایش سطح ویژه مواجه می‌شویم. در مطالعه حاضر هم بعضی از مقادیر بدست آمده بعنوان سطح ویژه CCE مثل خاک شماره 18 با مقدار 403 مترمربع در گرم، عدد بزرگی بنظر می‌رسد، هرچند که در مطالعه هولفورد عدد $500\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ در خاکی با 10 گرم کربنات کلسیم معادل بدست آمده بود اما در خاک شماره 18، این مقدار 48 گرم بر کیلوگرم خاک می‌باشد.

اگرچه با افزایش مقدار رس سطح ویژه خاکها افزایش می‌یابد ولی بدیهی است که در اینمورد ماهیت رس‌ها اثرگذار بوده و همچنین الزاماً در رس تعیین شده بوسیله هیدرومتر فقط سیلیکات‌های لایه‌ای حضور ندارند و حضور انواع کربنات‌ها و کانی‌های دیگر محتمل است.

در شکل 5 مشاهده می‌شود بعد از حذف 3 خاک 6، 10 و 18 با فرض غیرنرمال بودن داده‌های آنها، در بقیه 17 خاک مورد مطالعه، یک رابطه معکوس بین سطح ویژه کربنات کلسیم معادل با مقدار آن وجود دارد و ضریب تبیین نیز نسبتاً بالاست (** $r^2=0/66$) این یافته مهم به این معنی است که در خاکهای آهکی مورد مطالعه با افزایش مقدار کربنات کلسیم معادل از سطح ویژه آن کاسته شده، یعنی بر مقدار ذرات درشت افزوده می‌شود. دل کامپیلو و همکاران (1992) بین سطح ویژه کربنات کلسیم معادل با لگاریتم مقدار CCE رابطه خطی معکوس اما ($r^2=0/62$ و $SSA=23/6-7/04\log CCE$) را گزارش کردند. اما

Abedi and Holford and Mattingly (1975) و همچنین Talibudeen (1974) رابطه معکوس مشابهی را در خاکهای آهکی گزارش نمودند که با داده های این گزارش همسو می باشد. DelCampillo et al (1992) معتقدند که در خاکهایی که کربنات‌ها اغلب از نوع ژئوژنیک باشد یا کربناتهای پدوژنیک بصورت ذرات درشت کربنات رسوب بکنند، چنین رابطه معکوسی پیش می‌آید. در شکل 4 مشاهده می‌شود که بعد از حذف داده‌های دو خاک 7 و 18، در بقیه خاکها با افزایش نسبت ACCE به CCE، سطح ویژه CCE افزایش می‌یابد و حدود 52 درصد تغییرات سطح ویژه CCE را نسبت $\frac{ACCE}{CCE}$ توجیه می‌کند. در شکل 7 مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت $\frac{ACCE}{CCE}$ یا $\frac{NACCE}{CCE}$ از سطح ویژه ACCE و NACCE کاسته میشود که مشابه شکل 5 می‌باشد. یعنی با افزایش مقدار آنها، اندازه آنها درشت‌تر می‌شود.

جدول 2- برخی از ویژگی‌های کربنات‌ها در خاکهای مورد مطالعه.

شماره خاک	CCE (g/kg)	ACCE(1) (g/kg)	ACCE(2) (g/kg)	% ACCE1 CCE	% ACCE2 CCE	SS _A .CCE (m ² /g)	SS _A .ACCE1 (m ² /g)	SS _A .ACCE1 (m ² /g)
1	80	37/2	38/4	46/5	48	157/00	99/00	208/00
2	46/0	14/9	19/2	32/4	41/7	111/00	44/00	143/00
3	72	26/0	27/2	36/1	37/8	83/00	124/00	61/00
4	136/0	60/64	62/6	44/6	46	50/00	28/00	68/00
5	62/0	43/3	44/5	70	71/8	151/00	20/00	450/00
6	88/0	15/2	16/08	17/3	18/3	28/00	36/00	26/00
7	98/0	11/2	13/4	11/4	13/7	127/00	682/00	55/00
8	125	32/2	33/5	25/8	26/8	94/00	197/00	58/00
9	108	19/8	27/8	18/3	25/7	74/00	141/00	59/00
10	228	90/6	99/8	39/7	43/8	79/00	26/00	114/00
11	95	17/4	22/2	18/3	23/4	88/00	88/00	88/00
12	82	39/6	40/8	48/3	49/8	124/00	13/00	228/00
13	38	15/2	27/3	40	71/8	140/00	110/00	159/0
14	94	35/9	40/8	38/2	43/4	102/00	132/00	84/00
15	194	52/8	58/5	27/2	30/1	21/00	25/00	19/00
16	170	50/2	65	29/5	38/2	45/00	94/00	25/00
17	90	21/5	23/5	23/9	26/1	84/00	39/00	98/0
18	48	9/9	14/6	20/6	30/4	403/00	279/00	436/00
19	108	30/9	34/6	28/6	32	49/00	110/00	25/00
20	140	28/5	31/4	20/3	22/4	54/00	155/00	28/00
میانگین	105/1	32/65	37/06	31/9	34	103/2	122/1	121/6

CCE = کربنات کلسیم معادل، (2) ACCE = کربنات کلسیم فعال با سائیدن نمونه‌ها، (1) ACCE = کربنات کلسیم فعال بدون سائیدن نمونه‌ها، SSA.CCE = سطح

ویژه کربنات کلسیم معادل، (1) SSA.NACCE = سطح ویژه کربنات کلسیم معادل، (1) SSA.ACCE = سطح ویژه کربنات کلسیم معادل فعال به روش 1

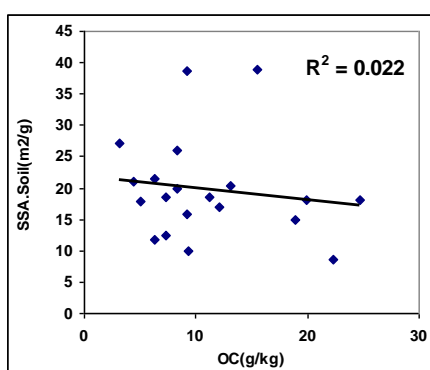
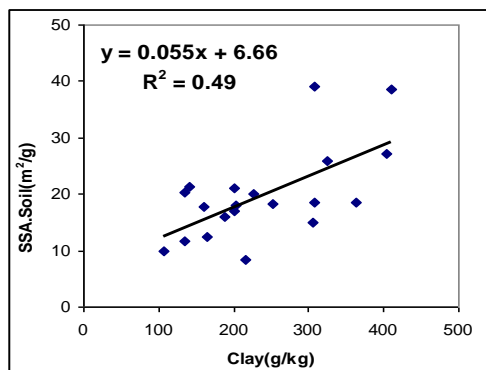
جدول 3- ضرائب همبستگی (r) برای رابطه خطی بین خواص خاکهای مورد مطالعه (n = 20)

	Clay	OC	CEC	CCE	ACCE(1)	ACCE(2)	SS _A	Silt
pH(2)								
clay	1							
OC	0.368	1						
CEC	0.34	0.34	1					
CCE	-0.13	-0.23	0.128	1				
ACCE(1)	0.1	-0.05	-0.01	0.777**	1			
ACCE(2)	0.07	-0.08	-0.1	0.722**	0.985**	1		
SS _A .Soil	0.7**	0.056	0.105	0.725	0.470*	0.460*	1	
Silt	0.201	0.152	0.3	-0.194	-0.05	-0.07	0.252	1

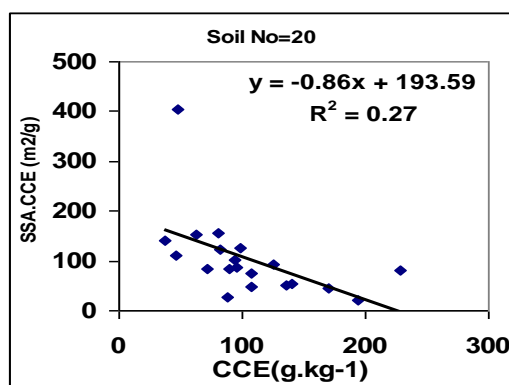
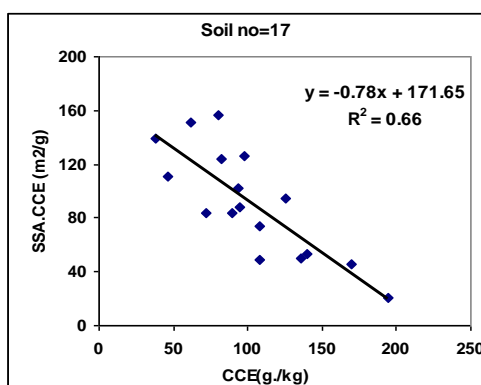
جدول 4- همبستگی خطی ساده (r) بین سطح ویژه اجزاء آهک .

	Clay	CCE	SS _A .ACCE(1)	SS _A .CCE	SS _A .Non.ACCE
Clay	1				
CCE	-0.134	1			
SS _A .ACCE	-0.031	-0.139	1		
SS _A .CCE	0.461*	-0.522**	0.362	1	
SS _A .NACCE	0.395	-0.497*	-0.045	0.811**	1

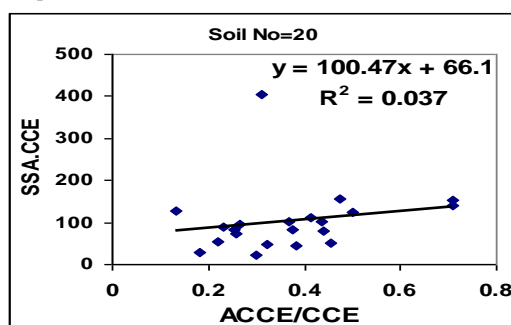
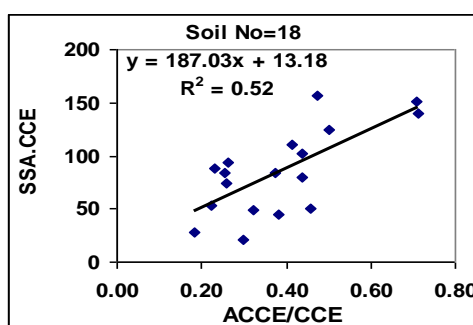
* و ** به ترتیب معنی دار در سطح 5 و 1٪.



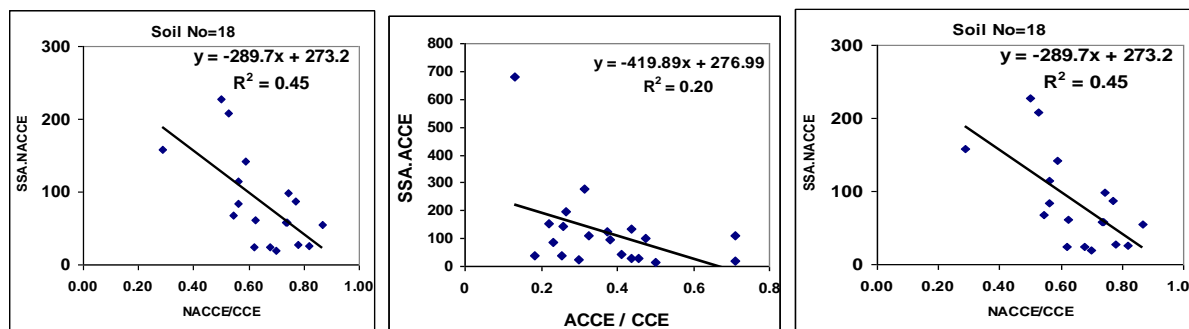
شکل 4- رابطه بین سطح ویژه با مقدار رس و کربن آلی خاکهای مورد مطالعه.



شکل 5- رابطه بین سطح ویژه نسبت داده شده به کربنات کلسیم معادل با مقدار کربنات کلسیم معادل خاکهای مورد مطالعه قبل و بعد از حذف خاکهای شماره 6 و 10 و 18.



شکل 6- رابطه بین سطح ویژه نسبت داده شده به CCE با نسبت کربنات کلسیم معادل فعال به کربنات کلسیم معادل خاکهای مورد مطالعه در تمام خاکها و بعد از حذف خاکهای شماره 7 و 18.



شکل 7- رابطه بین سطح ویژه کربنات کلسیم معادل فعال با نسبت مقدار آن به مقدار کربنات کلسیم معادل و روابط بین سطح ویژه کربنات کلسیم معادل غیر فعال با نسبت کربنات کلسیم معادل غیر فعال به کربنات کلسیم معادل کل در تمام خاکها و بعد از حذف دو خاک شماره 5 و 18

فیزیکی شده باشد. حذف کربناتها با مواد شیمیایی ممکن است سطوح فازهای جامد باقیمانده را تغییر دهد. ما به این محدودیت اعتراف می‌کنیم ولی بایستی توجه کرد که ما بدنبال جستجوی اثرات عمده و اصلی بوده‌ایم و هرچند که سطوح ویژه گزارش شده برای کربناتها و اجزاء آن می‌تواند یک تخمینی از سطوح واقعی آنها در خاک باشد، اما بازهم، همین مقادیر تخمینی پیشرفت عمده‌ای در دانش ما نسبت به وضعیت آهک در خاکهای آهکی مورد مطالعه بوجود می‌آورد.

سپاسگزاری

از استاد دکتر محمدرضا نیشابوری و آقای دکتر اوستان به دلیل راهنمایی‌های بی‌دریغ کمال تشکر را دارم. از پروفیسور R.Gilkes استاد دانشگاه استرالیای غربی و آقایان دکتر کریمیان و دکتر اردلان به دلیل همه کمک‌های علمی و عملی تشکر میکنم. از کلیه داوران محترم این مقاله سپاسگزارم.

REFERENCES

- Allison, L.E. and Moodie, C.D., (1965). Carbonat. In *Methods of Soil Analysis*, Part 2, Black, C.A. (ed), American Society of Agronomy: Madison, Wisc, 1379-1396.
- Abedi, M.J. and Talibudeen, O., (1974). The calcareous soils of Azerbaijan. I. Catena development related to distribution and surface properties of soil carbonate. *J. Soil Sci.*, 25: 357-372.
- Borrero, C., Pena, F. and Torrent, J., (1988). Phosphate sorption by calcium carbonate in some soils of the Mediterranean part of Spain. *Geoderma*, 42: 261-269.
- Brindley, G. W., and Brown, G., (1980). Crystal structures of clay minerals and their X-ray Identification. Mineralogical society, London.
- Brummer, G., K. G. Tiller, U. Herms, and P. M. Clayton. (1983). Adsorption desorption and / or precipitation dissolution processes of zinc in Soils. *Geoderma*. 31: 337-354.
- Barrow, N. J. and A. S. Ellis., (1986). Testing a mechanistic model. V. The points of Zero salt effect for phosphate retention, for Zinc retention and for acid/alkali titration of a soil. *J. soil sci.* 37: 303-310.
- Chapman, H.D., (1965). Cation exchange capacity. In *Methods of Soil Analysis*, Part 2, Black, C.A. (ed), American Society of Agronomy: Madison, Wisc, 1379-1396
- Drouineau, G., (1942). Dossage rapide du calcaire actif du sol: nouvelles donnees sur la separation et la nature des fractions calcaires. *Ann. Agron.*, 12: 441-450
- DelCampillo, M.C., J. Torrent and R. H. Looppert. (1992). The reactivity of carbonates in selected soils of southern Spain. *Geoderma*, 52: 149-160.
- Gharenjikie, A., (1999). Zinc surface adsorption characteristics in paddy soils from North of Iran. Ms.S. dissertation. University of Tehran, Karaj.

نتیجه‌گیری کلی

اندازه‌گیری کربنات کلسیم معادل فعال سریع و راحت بوده و ثابت شده که با دیگر روش‌های وقت‌گیر و پرهزینه مثل استفاده از رادیوایزوتوپ ^{45}Ca ، همبستگی بالایی از خود نشان می‌دهد، لذا برای هرگونه تخمین راجع به واکنش کربنات‌های خاک اندازه‌گیری آن توصیه می‌شود. مهم‌ترین ایراد یا محدودیتی که ممکن است به روش اندازه‌گیری سطح ویژه کربناتها به آن شیوه‌ای که در مطالعه حاضر انجام گرفته بود، ذکر شود مسئله حفاظت فیزیکی یا پوشش‌های متقابل کربناتها با رس‌ها و اکسیدهای آهن و آلومینیوم می‌باشد. بدین صورت که ممکن است بعضی از کربناتها بطور فیزیکی توسط رس‌ها و اکسیدهای آهن پوشانده شوند و یا بلعکس. اما بایستی توجه کرد که بدلیل خلل و فرج ریز زیاد خاکهای مورد مطالعه و همین‌طور درصد بالای کربناتهای معادل غیرفعال می‌توان به این نتیجه‌گیری رسید که سطوح اکثر کانی‌ها نمی‌تواند حفاظت

- Holford I.C.R. and G.E.G. Mattingly.,(1975). Surface areas of calcium carbonate in soils. *Geoderma*,13:247-255.
- Karimian,N. and Moafpouryan, G.R.(1999).Zinc adsorption characteristics of selected soils if Iran and their relationship with soil properties.*Communication in Soil Science and Plant Analysis*,30:1722-1731
- Klute,A., and Dirksen,C.(1986). Laboratory methods.ch.28 In : A.Klute (Ed).*Methods of soil analysis*,part 1:Physical and mineralogical methods, 2 nd Edition.ASA and SSSSA, Madison, WI.
- Lajtha, K., and Schlesiger, W. H. (1988). The biogeochemistry of phosphorus cycling and phosphorus availability along a desert chronosequence.*Ecology* 69:24-39
- Maftoun,M.,Haghighat Nia,H., and Karimian,N.(2000).Characterization of zinc adsorption in some calcareous paddy soils from Fars province.*Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources*,4:71-84 (In Farsi).
- Morris, D.R.,Loeppert,R.H. and Moore,T.J. , (1990). Indigenous soil factors influencing iron chlorosis of soybean in calcareous soils.*Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54: 1329-1336.
- Nelson, D. W. and L. E. Sommers. (1986). Total carbon, organic carbon, and organic matter. P. 539-579. In A.L. Page et al (ed). *Methods of soil analysis*, part 2,2nd ed. ASA, SSSA, Madison, W. I.
- Oustan,S.,(2004).Kinetics and equilibrium studies on phosphorus in some soils of Iran.Ph.D. dissertation.University of Tehran.Karaj.
- Richards,L.A.(1954). pH reading of saturated soil paste.USDA Agriculture Hand book.
- Reyhanitabar, A., N. Karimian, M. Ardalan, 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. *Commun Soil Sci. Plant Anal.*, 38(1&2)147-159
- Samadi, A., and R. J. Gilkes. (1999). Phosphorus transformations and their relationships with calcareous soil properties of south western Australa. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63: 809-815.
- Talibudeen, O. And De Arambarri, P., (1964). The influence of the amount and the origin of calcium carbonate on the isotopically exchangeable phosphate in calcareous soils.*J.Agric.Sci.*,62:93-97.
- Yasrebi, J., N. Karimian, M. Maftoun, A. Abtahi, and A. M. Sameni. (1994). Distribution of zinc forms in highly calcareous soils as influenced by soils physical and chemical properties and application of zinc sulfate commun. *Soil Sci. Plant Anal.*, 25 (11&12), 2133-2145.