

## بررسی خصوصیات بار سطحی برخی از خاک‌های اسیدی ناحیه لاهیجان

سعید محبوب شارمی، اکبر فرقانی\* و حسن رمضانپور<sup>۱</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۶/۲/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۷/۱۱/۱۵)

### چکیده

بار سطحی خاک‌ها با استفاده از دو روش جذب یونی و تیتراسیون پتانسیومتری اندازه‌گیری می‌شود. اکثر مدل‌های شیمیایی بار سطحی خاک‌ها از اطلاعات به دست آمده به وسیله تیتراسیون پتانسیومتری اقتباس شده‌اند. مدل اوهارا و گیلمن برای برآورد خصوصیات بار سطحی در محدوده‌ای از pH خاک، برای سه خاک جنگلی از منطقه معتدل لاهیجان به کار رفت. خاک‌های انتخاب شده بر روی سه نوع سنگ مادری متفاوت تشکیل شده بودند و لذا تأثیر سنگ مادر روی خصوصیات بارخاک نیز بررسی شد. کربن آلی، درصد رس، pH در آب مقطر و محلول ۱ مولار KCl، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، نقطه صفر بار (pH<sub>0</sub>)، نقطه صفر بار خالص (ZPNC)، بار دائمی و منحنی تغییرات بار این خاک‌ها تعیین شد و مورد بررسی قرار گرفت. کلیه خاک‌ها حاوی مقادیر معنی‌دار بار منفی بودند. خاک تیپیک هاپل یودالف دارای کمترین مقدار pH<sub>0</sub> و بیشترین مقدار بار منفی در pH خاک بود. مقدار pH<sub>0</sub> در هر سه خاک در سطح کمتر از عمق بود و مقدار ZPNC در هر سه خاک قابل تفسیر از روی منحنی‌های تغییر بار نبود و کمتر از ۲/۵ تخمین زده شد که این خود دلیلی بر وجود بار منفی زیاد در این خاک‌ها می‌باشد. دامنه تغییرات منحنی‌های بار منفی در محدوده pH بین ۳ تا ۶ در افق‌های سطحی بیشتر از افق‌های زیر سطحی بود که علت آن وجود ماده آلی در سطح است. بار دائمی در هر سه خاک، منفی و بالا بود که منطبق با اطلاعات کانی شناسی این خاک‌ها می‌باشد که حاوی مقادیر معتدلی رس‌های ۲:۱ و ۱:۱ هستند. اطلاعات به دست آمده از منحنی تغییر بار خاک‌های مورد مطالعه هم‌چنین نشان داد که AEC (ظرفیت تبادل آنیونی) این خاک‌ها پایین و کمتر از ۱ سانتی‌مول در هر کیلوگرم خاک بود.

واژه‌های کلیدی: خصوصیات بار سطحی، نقطه صفر بار، بار دائمی، بار متغیر، منحنی تغییرات بار

### مقدمه

آنیونی (AEC) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) با تغییر pH ارائه می‌دهد اگرچه زمان‌بر است، در حالی که روش دوم سریع‌تر است (۶).

اکثر مدل‌های شیمیایی مربوط به بار سطحی خاک‌ها از اطلاعات به دست آمده از تیتراسیون پتانسیومتری اقتباس شده‌اند (۱۳). چنین مدل‌هایی معمولاً به عنوان مدل‌های ترکیبی

یکی از فعال‌ترین عرصه‌های تحقیقاتی علم خاک تبیین مکانیسم‌هایی است که به وسیله آن بار الکتریکی روی سطح ذرات خاک توسعه می‌یابد. بار سطحی خاک‌ها با استفاده از دو روش جذب یونی و تیتراسیون پتانسیومتری اندازه‌گیری می‌شود. روش جذب یونی اندازه‌گیری خوبی از ظرفیت تبادل

۱. به ترتیب دانشجوی سابق کارشناسی ارشد و استادیاران خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه گیلان، رشت

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: forghani@guilan.ac.ir

بار سطحی تعریف می‌شوند و همگی مستلزم فرض‌های خنثی بودن الکتریکی، توازن حجمی و خاصیت یون‌ها در محلول هستند (۶).

مطالعات روی خصوصیات الکتروشیمیایی خاک‌های حاوی بار متغیر (Variable charge soils) در طول ۳۰ سال گذشته در نقاط مختلف جهان صورت گرفته است. در پی مقاله ون راج و پیچ که از نظریه لایه دوگانه الکتریکی گوی-چاپمن و اشترن (Gouy-Chapman & Stern) برای تعدادی از خاک‌های هوازه برزیل استفاده کردند، نظریه‌های تکامل یافته‌تری برای تعداد زیادی از خاک‌های اکسیدی مناطق حاره و نیز برای بعضی از افق‌های اسپودییک خاک‌های مناطق معتدل که در آنها کلونیدهای خاک حاوی مقادیر قابل توجهی بار متغیر هستند، به کار گرفته شده است (۷). پس از کشف این حقیقت که اکثر خاک‌ها حاوی مخلوطی از کانی‌های با بار متغیر و دائمی هستند، اوهارا و گیلمن مدلی را ارائه دادند که چگالی بار خالص سطحی سیستم‌های مخلوط را به عنوان مجموع هر دو نوع بار مورد بحث و بررسی قرار می‌دهد (۱۵). در مقاله دیگری گیلمن و اوهارا روش‌های آزمایشگاهی برای بررسی خاک‌های حاوی بار دائمی و متغیر ارائه کردند، به طوری که مقدار بار دائمی در خاک قابل محاسبه بود. در واقع  $pH_0$  در نقطه‌ای از  $pH$  که ترکیبات با بار متغیر، مقادیر مساوی بار مثبت و منفی دارند، تعیین می‌شود و سپس مقدار کل بار مثبت و منفی در این  $pH$  برآورد می‌شود. زیادی بار منفی در  $pH_0$  حاکی از بار دائمی منفی است و بالعکس (۱۰). تیسن و زایا استفاده از این روش در خاک‌هایی که هم بار دائمی منفی و هم مثبت دارند را موفق نمی‌دانند و به نظر آنها تنها بار دائمی خالص می‌تواند در این مورد برآورد شود (۱۴).

اوهارا و گیلمن از تئوری گوی-چاپمن برای توضیح مجموع بار سطحی خاک‌های حاوی بار دائمی و متغیر استفاده کردند (۱۵). تجزیه و تحلیل این مدل آنها را قادر ساخت تا شرایطی را ارائه دهند که تحت آن آثار و مقادیر بار دائمی و متغیر و سطح ویژه مواد مخلوط را از تیتراسیون پتانسیومتریک و

اندازه‌گیری‌های جذب یونی به دست آورند. گیلمن و اوهارا دریافتند که بار سطحی کلونیدهای خاک شامل دو دسته بار دائمی و متغیر است. بار دائمی ثابت است و می‌تواند مثبت، صفر و یا منفی باشد. بار متغیر وابسته به  $pH$  است و در مقادیر متفاوت  $pH$  بسته به مقدار ماده آلی و نوع الکترولیت تفاوت می‌کند (۹). بر پایه این فرضیات، آنها دریافتند که دو نوع ZPC (Zero Point of Charge) وجود دارد. ZPC کل سیستم اعم از ترکیبات با بار دائمی و متغیر که ZPNC (Zero Point of Net Charge) نامیده می‌شود و ZPC ترکیبات بار متغیر که  $pH_0$  نامیده می‌شود. هم‌چنین بر پایه مدل ارائه شده اگر بار دائمی منفی باشد، ZPNC کوچک‌تر از  $pH_0$  است و بالعکس. اگر در  $pH_0$  جذب کاتیونی از جذب آنیونی بیشتر باشد، بار دائمی خالص منفی بوده ولی اگر جذب آنیونی بیش از جذب کاتیونی باشد، بار دائمی خالص مثبت است (۱۵).

مقدار بار دائمی محاسبه شده با این روش تحت تأثیر یون‌هایی که به صورت اختصاصی جذب شده‌اند قرار می‌گیرد. بنابراین باید تأثیر چنین یون‌هایی قبل از اندازه‌گیری بار دائمی برطرف شود (۵).

از آنجا که اکثر تحقیقات انجام شده در زمینه خصوصیات الکتریکی ذرات خاک در خاک‌های مناطق حاره انجام شده است و تحقیقات در این زمینه در خاک‌های مناطق معتدل تنها محدود به تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) بوده است، بنابراین این تحقیق به منظور نیل به اهداف زیر انجام شده است: ۱- تعیین  $pH_0$  در این خاک‌ها به منظور آگاهی یافتن از مقدار هر کدام از این ترکیبات در روی مقدار بار.

۲- تعیین منحنی تغییرات بار در محدوده‌ای از  $pH$  و متعاقب آن ZPNC که برای هر خاک جزء خصوصیات منحصر بفرد همان خاک بوده و نقش کلیدی برای مدیریت حاصل‌خیزی خاک دارد.

۳- بررسی اثر ترکیب کانی شناسی خاک‌های مورد مطالعه بر خصوصیات بار این خاک‌ها.

## مواد و روش‌ها

شهرستان لاهیجان با وسعتی حدود ۱۴۷۰ کیلومتر مربع در ۴۵ کیلومتری رشت واقع شده و از شمال به دریای خزر، از جنوب به سیاهکل، از غرب به آستانه اشرفیه و از شرق به لنگرود متصل است. چای یکی از مهم‌ترین محصولات کشاورزی لاهیجان می‌باشد. رژیم رطوبتی خاک در نواحی مورد مطالعه رژیم یودیک و رژیم حرارتی خاک، ترمیک می‌باشد. خاک‌های این منطقه عمدتاً در رده آلفی سول قرار دارند ولی مالی سول، انتی سول و اینسپتی سول هم از جمله خاک‌های موجود در منطقه می‌باشند (۱). این منطقه دارای آب و هوای گرم، معتدل و با میکروکلیمای مرطوب است.

نمونه‌های مورد مطالعه از دو افق سطحی و زیر سطحی خاک‌های جنگلی اطراف منطقه لاهیجان برداشت شدند. خاک تیپیک هاپل یودالف (Typic Hapludalf) تشکیل شده روی مواد مادری آندزیت-بازالت، خاک اولتیک هاپل یودالف (Ultic Hapludalf) تشکیل شده روی مواد مادری فیلاپت و خاک تیپیک یوداورنت (Typic Udorthent) تشکیل شده بر روی سنگ مادر گرانیت می‌باشد. اطلاعات حاصل از تجزیه فیزیکی-شیمیایی این خاک‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

نمونه‌های خاک هوا خشک شده پس از کوبیده شدن از الک دو میلی متری جهت انجام آزمایش‌های فیزیکی-شیمیایی عبور داده شده‌اند. قبل از انجام آزمایش‌های مربوط به بار الکتریکی، pH کلیه نمونه‌ها به وسیله محلول اشباع KOH به حدود ۹ رسانده شد تا تمامی آنیون‌هایی که به طور اختصاصی جذب شده بودند از خاک خارج شوند و تأثیری در نتایج به دست آمده برای خصوصیات بار سطحی خاک‌های مورد مطالعه نداشته باشند. pH نمونه‌ها در سوسپانسیون‌های با نسبت ۱:۲/۵:۱ خاک به آب و خاک به محلول یک مولار KCl تعیین شد. کربن آلی به روش والکلی بلاک و CEC نیز به روش سدیم-آمونیم استات تعیین شد. برای تعیین CEC نمونه‌ها با استات سدیم ۱ نرمال اشباع گردیده و سپس به وسیله استات آمونیم

نرمال عصاره‌گیری شدند. آهن کریستالی نمونه های خاک به روش سترات-بیکربنات - دیتونات (CBD) در pH ۷/۳ تعیین شد (۱۲).

pH<sub>0</sub> به روش تیتراسیون پتانسیومتریک تعیین شد (۱۵). دو گرم خاک به همراه ۲۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار KCl در شش ظرف سانتیفیوژ (در هر ظرف ۲ گرم) قرار داده شده و به مدت دو ساعت شیک شد. سپس خاک با محلول ۰/۰۰۲ مولار KCl در محدوده‌ای از pH بین ۳ و ۶ به مدت چند روز به تعادل رسید. pH سوسپانسیون پس از حصول تعادل به عنوان pH<sub>0</sub> به ثبت رسید. پس از آن ۰/۵ میلی لیتر محلول ۲ مولار KCl به خاک افزوده شده و برای مدت ۳ ساعت شیک شد. پس از آن pH سوسپانسیون به عنوان pH<sub>0.۵</sub> به ثبت رسید. ΔpH (تغییرات pH) از (pH<sub>0.۵</sub> - pH<sub>0.۰۲</sub>) محاسبه شده و مقادیر pH<sub>0</sub> از نمودار ΔpH در برابر pH<sub>0.۰۲</sub> به دست آمد. pH<sub>0</sub> نقطه‌ای است که ΔpH صفر است یعنی نقطه‌ای که مقدار بار مثبت و منفی روی سطوح بار متغیر برابر است.

منحنی‌های تغییرات بار همانند روش انجام شده برای pH<sub>0</sub> تعیین شدند با این تفاوت که پس از رسیدن به اولین تعادل (pH<sub>0.۰۲</sub>)، مایع صاف رویی دور ریخته شده و سپس نمونه‌ها به وسیله محلول ۱ مولار NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> عصاره‌گیری شده و عصاره حاصل جهت تعیین k<sup>+</sup> و Cl<sup>-</sup> در آن مورد تجزیه قرار گرفتند. مقدار آنیون و کاتیون تعیین شده به ترتیب برابر بار منفی و مثبت است.

ZPNC از تفسیر اطلاعات منحنی تغییرات بار در محدوده pH بین ۳ و ۶ تعیین شد (۱۰).

برای تعیین بار دائمی (p<sub>0</sub>)، ۲ گرم خاک به همراه ۲۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار KCl در یک لوله سانتیفیوژ قرار داده شده و به مدت ۱ ساعت شیک شد. سپس نمونه‌ها ۱ بار با محلول ۰/۱ مولار و ۳ بار با محلول ۰/۰۰۲ مولار KCl شستشو داده شدند و در مرحله آخر، pH نمونه‌ها روی pH<sub>0</sub> تنظیم شد. پس از مدت یک شبانه روز و برقراری حالت تعادل، سوسپانسیون داخل لوله‌ها سانتیفیوژ شده و مایع صاف رویی

جدول ۱. خصوصیات فیزیکی- شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

طبقه‌بندی و عمق خاک (cm)	pH			$\Delta pH$	رس. %	%OC	%Fe <sub>d</sub>
	H <sub>2</sub> O	KCl	CaCl <sub>2</sub>				
Typic Udorthent							
۴-۲۰	۵/۰۶	۳/۹۷	۴/۵۲	-۱/۰۹	۱۸/۱	۳/۸	۰/۵۳
۲۰-۷۰	۴/۹۵	۳/۵۵	۳/۸	-۱/۴	۱۴/۱	۰/۴۳	۰/۳۹
Typic Hapludalf							
۳-۲۰	۵/۶۲	۴/۴۱	۵/۱۸	-۱/۲۱	۳۲/۳	۴/۴	۰/۶۹
۴۸-۷۲	۶/۵۴	۳/۶۲	۵/۲۵	-۲/۹۲	۴۳/۱	۱/۳	۰/۶۴
Ultic Hapludalf							
۰-۹	۵/۳۳	۴/۰۹	۴/۲۵	-۱/۲۴	۲۹/۷	۴/۳۶	۱/۱۵
۳۵-۵۶	۵/۵۵	۳/۶۹	۴/۵۴	-۱/۸۴	۳۹/۵	۰/۴	۱/۷

pH- در نسبت ۱:۲/۵ خاک و آب، خاک و ۱ مولار KCl، خاک و ۰/۰۱ مولار CaCl<sub>2</sub> تعیین شده است.  $\Delta pH$ - از تفاوت pH<sub>KCl</sub> و pH<sub>H2O</sub> به دست آمده است. Fe<sub>d</sub>- آهن عصاره‌گیری شده با دیتیونات سدیم (آهن بلوری)

یافت شده در خاک‌های مورد مطالعه در جدول ۳ آورده شده است.

pH معمولاً با استفاده از دو پارامتر pH اندازه‌گیری شده در آب مقطر و محلول ۱ مولار KCl می‌توان به درکی از خصوصیات بار الکتریکی خاک‌ها دست یافت. اگر pH اندازه‌گیری شده در آب مقطر بیشتر از مقدار اندازه‌گیری شده در محلول یک مولار KCl باشد، نشان‌دهنده وجود بار منفی در خاک است و بالعکس (۱۵). در همه نمونه‌ها مقادیر pH اندازه‌گیری شده در آب مقطر بیشتر از مقادیر pH به دست آمده در یک مولار KCl بود که نشان‌دهنده وجود بار منفی در شرایط pH مزرعه در همه نمونه‌های مورد مطالعه است (جدول ۱). نوع و مقدار بار روی سطوح ذرات خاک از روی رابطه (KCl-H<sub>2</sub>O)  $\Delta pH$  قابل حدس زدن است. بنابراین با توجه به مقادیر  $\Delta pH$  در جدول ۱ معلوم می‌شود که همه نمونه‌ها دارای

جدا گردید. سپس نمونه‌ها با استفاده از محلول ۱ مولار NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> عصاره‌گیری شده و K<sup>+</sup> و Cl<sup>-</sup> موجود در عصاره برحسب سانتی‌مول در صد گرم خاک (cmol/100g) محاسبه شد (۱۰). در نهایت بار دائمی از رابطه زیر به دست آمد:

$$b_p = - [ \text{Cl}^- \text{ جذب شده} - \text{K}^+ \text{ جذب شده} ]$$

## نتایج و بحث

نتایج کانی‌شناسی بخش رس خاک که توسط حسامی انجام شد نشان داد که هر سه خاک حاوی کانی‌های ۲:۱ می‌باشند و مقداری هم کانی‌های ۱:۱ نظیر کائولینیت در آنها موجود می‌باشد. در واقع ترکیب کانی‌شناسی این خاک‌ها مخلوط (Mixed) می‌باشد. مقدار کائولینیت در خاک گرانیتی از دو خاک دیگر بیشتر است در حالی که مقدار آهن کریستالی در خاک فیلایتی از دو خاک دیگر بیشتر بود (۱). گونه‌های کریستالی

جدول ۲. مقادیر  $pH_0$ ، ZPNC و CEC خاک‌های مورد مطالعه

طبقه بندی و عمق خاک (cm)	$pH_0$	ZPNC	$\bar{p}$ (cmol kg)	CEC (cmol/kg)
Typic Udorthent				
۴-۲۰	۲/۷۹	<۲/۵	۴/۷	۱۰/۲
۲۰-۷۰	۲/۸	<۲/۵	۴/۵	۸
Typic Hapludalf				
۳-۲۰	۲/۷	<۲/۵	۳۱/۴	۴۴/۱
۴۸-۷۲	۳/۰۱	<۲/۵	۳۴/۶	۴۸/۴
Ultic Hapludalf				
۰-۹	۳/۰۵	<۲/۵	۹/۸۷	۱۸/۹
۳۵-۵۶	۳/۲	<۲/۵	۹/۲۴	۱۵/۱

جدول ۳. توزیع کانی‌ها در افق‌های مختلف خاک‌های مورد مطالعه (حسامی، ۱۳۸۴)

طبقه‌بندی خاک	افق خاک	میکا	کوارتز	ورمیکولیت	کلریت	اسمکتیت	کائولینیت
Typic Udorthent	A	—	■	■	—	▨	■
Typic Udorthent	Cr <sub>1</sub>	■	■	—	—	▨	■
Typic Hapludalf	A	—	■	—	—	▨	■
Typic Hapludalf	Bt <sub>2</sub>	■	■	■	—	▨	■
Ultic Hapludalf	A	■	■	—	—	—	■
Ultic Hapludalf	Bt <sub>1</sub>	■	—	—	■	—	—

■: کانی‌هایی که در خاک وجود دارند.

▨: کانی‌هایی که به میزان کم وجود دارند.

▩: کانی‌هایی که به میزان خیلی کم وجود دارند.

—: کانی‌هایی که وجود ندارند.

نمونه‌های خاک با توجه به مقدار  $\Delta pH$  داشت (۲/۹۲) - واحد اختلاف (pH).

pH خاک‌ها در محلول ۰/۰۱ مولار  $CaCl_2$  با نسبت ۱:۲/۵ نیز اندازه‌گیری شد که به شرایط مزرعه نزدیک‌تر است و تمامی

مقدار قابل ملاحظه‌ای بار منفی هستند که این موضوع نشان‌دهنده وجود مقدار قابل ملاحظه‌ای از کانی‌های سیلیکاتی لایه‌ای (Layer silicates) در این خاک‌ها است. افق B<sub>t</sub> خاک تپیک هاپل یودالف بیشترین مقدار بار منفی را در بین

خاک‌های مناطق حاره انجام شده است و تحقیقات در این زمینه در خاک‌های مناطق معتدل تنها محدود به تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) بوده است. تحقیقات اخیر نشان داد که  $pH_0$  خاک‌های مورد مطالعه کمتر از مقادیر به دست آمده برای خاک‌های مناطق حاره بود که علت اصلی آن وجود رس‌های ۲:۱ و فقدان ترکیبات با  $pH_0$  بالا مانند اکسیدهای آهن و آلومینیوم در این خاک‌هاست.

لاماس و تورس سانچز در بررسی از خاک‌های آلفی سول و مالی سول مناطق معتدل آرژانتین گزارش کردند که ZPC به دست آمده برای این خاک‌ها کمتر از خاک‌های مناطق حاره بود که علت آن وجود مقادیر معنی‌دار کانی‌های رسی ۲:۱ در این خاک‌ها بود (۱۱).

ZPNC: مقدار ZPNC بر پایه تفسیر منحنی‌های بار هر خاک، کمتر از ۲/۵ تخمین زده شد که علت آن بار منفی فراوان در این خاک‌هاست. در خاک‌های فاقد بار دائمی، ZPNC باید با  $pH_0$  برابر باشد ولی در خاک‌هایی که هم بار دائمی و هم بار متغیر دارند، ZPNC ممکن است متفاوت از  $pH_0$  باشد (۵). مدل اوهارا و گیلمن پیش بینی می‌کند که در خاک‌های حاوی بار منفی دائمی، ZPNC کوچک‌تر از  $pH_0$  است و بالعکس (۱۵). منحنی‌های تغییر بار در هیچ نمونه‌ای، ZPNC را در محدوده pH بین ۲/۵ تا ۶ نشان ندادند که علت آن زیادی بار منفی در این محدوده از pH نسبت به بار مثبت است. مقادیر ZPNC تخمینی در همه نمونه‌ها کمتر از  $pH_0$  بود که نشان‌دهنده بار دائمی منفی در این خاک‌هاست. این نتایج با اطلاعات کانی‌شناسی این خاک‌ها که حاوی مقادیر نسبتاً معنی‌داری از سیلیکات‌های لایه‌ای ۲:۱ هستند، مطابقت دارد.

منحنی‌های تغییرات بار: منحنی‌های تغییرات بار مثبت و منفی به همراه pH تعیین شده در محلول ۰/۰۰۲ مولار KCl در شکل ۱ نشان داده شده است. روابط معکوسی بین منحنی‌های تغییرات بار منفی و مثبت هم در افق‌های سطحی و هم در افق‌های زیرسطحی که حاوی مقادیر کمی ترکیبات بار متغیر بودند، وجود داشت. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود،

مقادیر به دست آمده از مقادیر اندازه‌گیری شده در آب مقطر کمتر بود (جدول ۱). در این مقاله منظور از pH خاک،  $pH_0$  اندازه‌گیری شده در محلول ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم است.

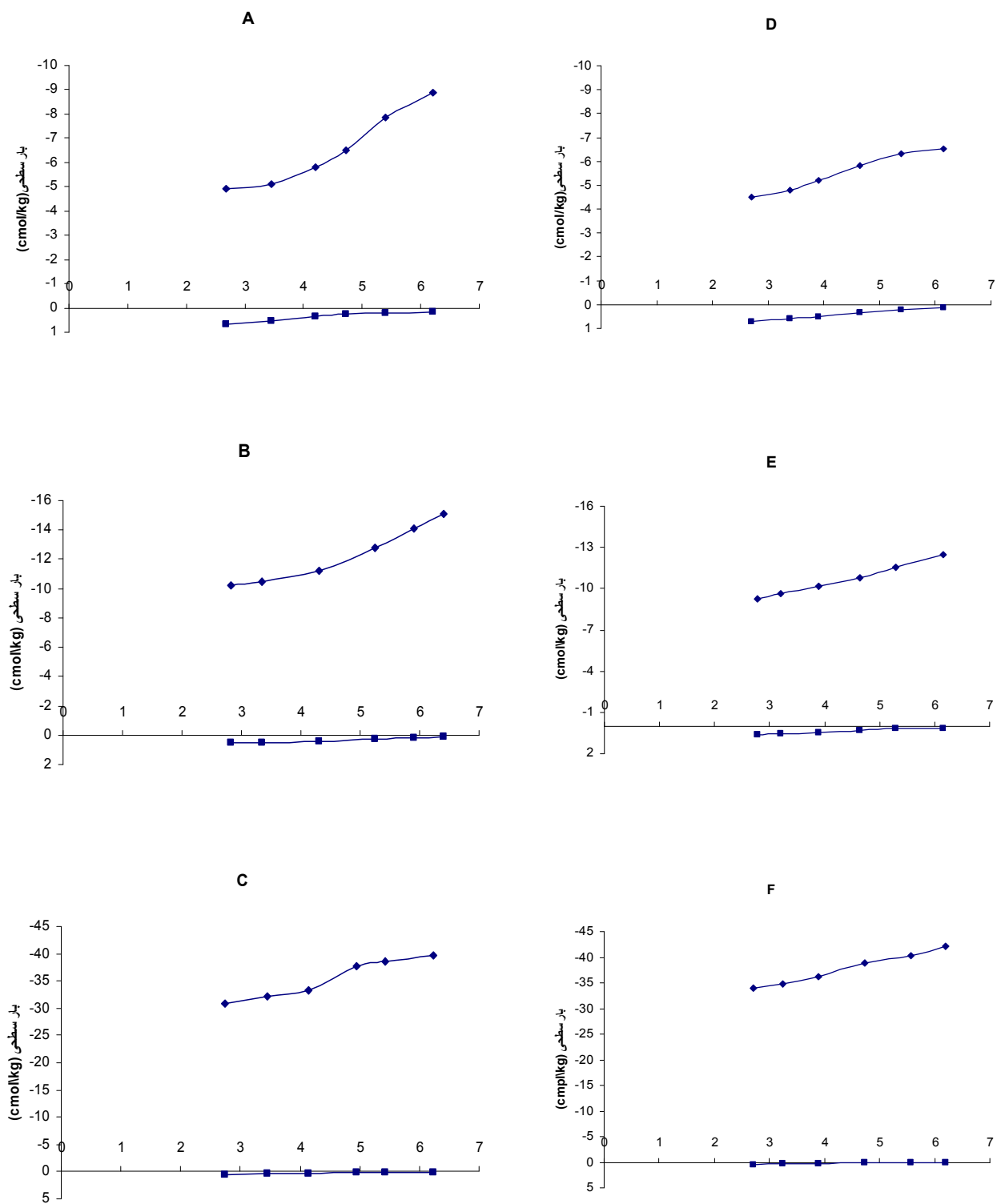
$pH_0$ : مقادیر به دست آمده برای  $pH_0$  از ۲/۷ در افق A خاک تپیک هاپل یودالف تا ۳/۲ در افق B<sub>۱</sub> خاک اولتیک هاپل یودالف متغیر بود (جدول ۲). حضور ماده آلی و رس‌های سیلیکاتی لایه‌ای موجب کاهش  $pH_0$  شده در حالیکه رس‌های اکسیدی آهن و آلومینیوم و نیز رس‌های ۱:۱ نظیر کائولینیت موجب افزایش مقدار  $pH_0$  می‌شوند (۹). لذا مقادیر پایین  $pH_0$  در خاک‌های مورد مطالعه به علت وجود مقادیر معنی‌دار سیلیکات‌ها و ماده آلی می‌باشد اگر چه مقداری کائولینیت و آهن کریستالی نیز در این خاک‌ها مشاهده شده است (جدول ۱ و ۳).

مقادیر  $pH_0$  در تمامی خاک‌ها از مقادیر pH به دست آمده در شرایط مزرعه کمتر بوده که این دلیلی بر وجود بار متغیر منفی (وابسته به PH) در خاک‌های مورد مطالعه است. از طرفی افزایش  $pH_0$  از سطح به عمق که در تمامی خاک‌های مورد مطالعه کم و بیش دیده می‌شود (جدول ۲)، به علت کاهش ماده آلی در عمق خاک است. گیلمن و برت-ون رنست علت کاهش  $pH_0$  در سطح خاک‌ها را وفور ماده آلی در سطح خاک می‌دانند (۴ و ۸). اما باید توجه داشت که به دلیل وجود رس‌های سیلیکاتی ۲:۱ و کم بودن نسبی رس‌های ۱:۱ و آهن کریستالی، این افزایش از سطح به عمق زیاد نبوده است.

آکسترو و همکاران گزارش کردند که در برخی از خاک‌های انتخابی منطقه آזור پرتغال با مقادیر معنی‌دار کانی‌های سیلیکاتی لایه‌ای،  $pH_0$  پایینی را نشان داد و بار منفی بالایی در pH زراعی خاک داشت. مقادیر  $pH_0$  در افق‌های سطحی کمتر از افق‌های زیرسطحی بود (۲).

گیلمن در بررسی از خاک‌های کوئینزلند شمالی استرالیا، علت پایین بودن  $pH_0$  در افق‌های سطحی را تجمع ماده آلی در سطح دانست (۷).

همان‌طور که در اهداف تحقیق ذکر شد، اکثر تحقیقات انجام شده در زمینه خصوصیات الکتریکی ذرات خاک در



شکل ۱. منحنی‌های تغییر بار با pH خاک (۰/۰۰۲ مولار KCl) برای افق‌های سطحی (A, B, C) و زیر سطحی (D, E, F) به ترتیب، خاک‌های Typic Udorthent، Typic Hapludalf و Ultic Hapludalf.

خاک و در افق B<sub>1</sub> این خاک حدود ۱۰/۵ سانتی مول در هر کیلو گرم خاک است.

شکل کلیه منحنی‌ها نشان می‌دهد که با تغییر pH، دامنه تغییرات در منحنی‌های افق‌های سطحی بیشتر از افق‌های زیر سطحی است. هم‌چنین عمده تغییرات در محدوده pH ۳/۵ تا ۵ رخ می‌دهد که شاهد افت محسوسی در روند کاهش منحنی به سمت pH‌های پایین‌تر هستیم و این تغییر در افق‌های زیر سطحی معتدل‌تر است. علت این امر وجود ماده آلی در افق‌های سطحی است که مهم‌ترین ترکیب بار متغیر کنترل کننده بار در افق‌های سطحی است. دوکت و هندرشات دریافتند که در pH‌های پایین (۳-۵) مقدار ماده آلی، بار وابسته به pH را در همه خاک‌ها کنترل می‌کند و در pH حدود ۵ در اکثر گروه‌های عاملی سطوح مواد آلی و اکشن‌های پروتون زدایی (Deprotonation) رخ می‌دهد (۶). لذا با کاهش pH، بار منفی روی سطوح ماده آلی به سرعت خنثی شده و موجب کاهش بار منفی در منحنی بار افق‌های سطحی می‌شود.

مقدار ظرفیت تبادل آنیونی (AEC) با توجه به شکل ۱ در همه خاک‌ها پایین بود (حدود یک سانتی مول در هر کیلوگرم خاک). علت این امر کمبود ترکیبات با بار متغیر در این خاک‌ها است که تأثیر زیادی در بالا بردن AEC دارند. اگر چه ماده آلی و کاتولینیت در خاک‌های مورد مطالعه وجود داشت، ولی این ترکیبات تأثیر زیادی در بالا بردن مقدار ظرفیت تبادل آنیونی با توجه به خصوصیات ذاتی شان و نیز pH خاک ندارند. عامل دیگر پایین بودن AEC، جذب منفی (دفع) آنیون‌ها از سطوح ترکیبات با بار متغیر به علت زیادی بار منفی روی سطوح ترکیبات بار دائمی و بار متغیر در این خاک‌هاست.

بار دائمی (p) : بار دائمی به دست آمده برای تمامی نمونه‌های مورد مطالعه منفی و بالا بود که از خصوصیات خاک‌های مناطق معتدل است (جدول ۲). مقدار بار دائمی وابسته به نوع و مقدار کانی‌های سیلیکاتی لایه‌ای در خاک‌ها به خصوص خاک‌های مناطق معتدل می‌باشد (۲). از طرف دیگر چون ترکیب کانی‌شناسی خاک‌های مورد مطالعه مخلوط است

تمامی نمونه‌های مورد مطالعه بار منفی بالایی را در محدوده pH اعمال شد، نشان می‌دهند که در بین آنها مقدار بار منفی خاک تپیک هاپل یودالف چه در افق سطحی و چه در افق زیر سطحی از بقیه بیشتر بود که علت آن وجود ماده آلی بیشتر در افق سطحی و درصد رس بیشتر (عمدتاً از نوع ۲:۱) در افق سطحی و زیر سطحی این خاک است. در محدوده pH خاک بار منفی افق A خاک تپیک هاپل یودالف حدود ۳۸ سانتی مول در هر کیلوگرم خاک و در افق Bt آن حدود ۴۰ سانتی مول در هر کیلوگرم خاک بود. مقدار بار منفی در سطح عمده‌تاً تحت کنترل ماده آلی است و با کاهش pH و پروتونه شدن (Protonation) سطوح اجزای ماده آلی، افت منحنی بار و کاهش بار منفی را خواهیم داشت. ولی در افق زیرین به علت وجود رس‌های ۲:۱ و فقدان ماده آلی، علی‌رغم وجود مقدار کم کاتولینیت، بار منفی تحت کنترل رس‌های ۲:۱ و عمده‌تاً از نوع دائمی است. در نتیجه منحنی بار با تغییر pH تغییر چندانی نمی‌کند. به همین دلیل در pH خاک حدود ۵، مقدار بار منفی در افق زیر سطحی خاک تپیک هاپل یودالف بیشتر از افق سطحی آن است.

کمترین مقدار بار منفی متعلق به خاک گرانیتی است که علت آن درصد کم رس در افق‌های سطحی و زیر سطحی و مقدار بیشتر کاتولینیت نسبت به رس‌های ۲:۱ در این خاک است. نتایج به دست آمده از تحقیقات آماوان در مورد بخش رس خاک‌های حاصل از سنگ‌های آذرین نشان داد که کاتولینیت کانی اصلی خاک‌های مشتق شده از گرانیت و آندزیت - بازالت می‌باشد (۳). در محدوده pH خاک، مقدار بار منفی در افق A خاک تپیک یوداورنت تشکیل شده روی گرانیت حدود ۶/۴ سانتی مول در هر کیلوگرم خاک و در افق Cr این خاک حدود ۵/۱ سانتی مول در هر کیلوگرم خاک است که با توجه به مقدار کم ماده آلی و درصد رس در افق زیرین، کمتر از مقدار بار در افق سطحی است.

خاک اولتیک هاپل یودالف از نظر بار منفی در بین دو خاک اشاره شده در بالا قرار می‌گیرد. در موقعیت pH خاک، مقدار بار منفی در افق A این خاک حدود ۱۱ سانتی مول در هر کیلوگرم

### نتیجه‌گیری

بررسی‌های انجام گرفته روی خاک‌های مورد مطالعه نشان داد که مقادیر  $pH_0$  و بار منفی و مثبت خاک‌ها، قویا متاثر از ساختار کلونیدی خاک است. مقادیر قابل توجه کانی‌های سیلیکاتی لایه‌های ۱:۱ و ۱:۱ و کربن آلی، موجب پایین آمدن  $pH_0$  و بالا رفتن مقدار بار منفی در خاک‌های مورد مطالعه شده است. از مهم ترین ترکیبات بار متغیر در این خاک‌ها، ماده آلی، کائولینیت و آهن کریستالی بودند که سهم ماده آلی در افق‌های سطحی بیشتر بود. تأثیر کائولینیت و آهن کریستالی در طول پروفیل یکنواخت بوده است. همچنین این مطالعه نشان داد که در pH زراعی، خاک‌های مورد مطالعه ظرفیت محدودی برای نگهداری آنیون‌ها دارند.

و هرگونه رسی نقش منحصربفرد خود را روی بار دائمی کل یک خاک ایفا می‌کند، نمی‌توان از این حیث دلیل قانع کننده‌ای برای کاهش یا افزایش بار دائمی در طول پروفیل خاک از افق‌های سطحی به زیرسطحی ارائه نمود. در خاک‌های مناطق حاره و اندی‌سول‌های مناطق نیمه حاره علت کاهش بار دائمی از سطح به عمق، تجمع رس‌های اکسیدی و هیدروکسیدی آهن و آلومینیوم در افق‌های زیرین است (۸).

در نمونه‌های مورد مطالعه اگرچه مقدار آهن کریستالی در اکثر آنها از سطح به عمق افزایش یافته اما مقدار آن در مقایسه با مقادیر معنی‌دار کانی‌های سیلیکاتی لایه‌ای و عمدتاً از نوع ۲:۱ ناچیز و تأثیری روی روند افزایش یا کاهش مقدار بار دائمی در طول پروفیل‌ها ندارد.

### منابع مورد استفاده

۱. حسامی، ر. ۱۳۸۴. مطالعه آبشویی و تکامل خاک در برخی از خاک‌های جنگلی ناحیه لاهیجان. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه گیلان.
2. Auxtero, E., M. Madeira and E. Sousa. 2003. Variable charge characteristics of selected Andisols from the Azores, Portugal. *Geoderma* 144:535-544.
3. Ampawan, A. 2002. Mineralogy in the clay fraction of soils derived from various parent materials. 17<sup>th</sup> world congress of soil science, Bangkok 10900, Thailand. Symposium no. 25, paper no. 2328, 15 July 2002.
4. Baert, G. and E. Van Ranst. 1998. Exchange properties of highly weathered soils of the Lower Congo. *Malays. J. Soil Sci.* 2:31-44.
5. Batista-Gonzales, A.B., J.M. Hernandez, E. Fernandez and A.J. Herbillion. 1982. Influence of silica content on the surface charge characteristics of allophanic clays. *Clays Clay Miner.* 30: 103-110.
6. Duquette, M. and W. Hendershat 1993a. Soil surface charge evaluation by back-titration. I. Theory and method development. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57:1222-1228.
7. Gillman, G.P. 1984. Using variable charge characteristics to understand the exchangeable cation status of oxic soils. *Aust. J. Soil Res.* 22: 71-80.
8. Gillman, G.P. 1985. Influence of organic matter and phosphate content on point of zero charge of variable charge component in oxide soils. *Aust. J. Soil Res.* 23: 643-646.
9. Gillman, G.P. and G. Uehara. 1980. Charge characteristics of soils with variable charge and permanent charge mineralogy. *Aust. J. Soil Res.* 14: 351-360.
10. Gillman, G.P. and G. Uehara. 1980. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: II. Experimental. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 252-255.
11. Lamas, M. C. and R. M. Torres Sanchez. 1998. Isoelectric point of soils determined by the diffusion potential method. *Geoderma* 85: 371-381.
12. Page, A. L., R. H. Miller and D. R. Keeney. 1982. *Methods of Soil Analysis. Part 1. Chemical and Microbiological Properties.* ASA. SSSA. Madison, WI.
13. Sposito, G. 1981. The operational definition of the zero point of charge in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45:292-297.
14. Tessens, E. and S. Zauyah. 1982. Positive permanent charge in oxisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46:1103-1106.
15. Uehara, G. and G.P. Gillman. 1980. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: I. Theory. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 250-252.