

تأثیر لئوناردیت بر رفتار جذب و توزیع شکل‌های شیمیایی روی در یک خاک لوم شنی

سمیرا رَوَن^۱، ابراهیم سپهر^{۲*}، رقیه حمزه نژاد^۳

تاریخ دریافت: ۹۸/۴/۴ تاریخ پذیرش: ۹۹/۸/۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه

۲- استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه

۳- فارغ‌التحصیل دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: sepehr@urmia.ac.ir

چکیده

روی یکی از عناصر کم‌مصرف برای گیاهان است و کمبود آن در خاک‌های آهکی رایج می‌باشد. ماده آلی نقش مهمی در فراهمی و تغییر شکل روی در خاک دارد. لذا به منظور بررسی تأثیر لئوناردیت بر رفتار جذب و توزیع شکل‌های شیمیایی روی در یک خاک لوم شنی، آزمایشی در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ سطح لئوناردیت (۰، ۳۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۲۰۰، تکرار انجام شد. به طوری که تیمارها به مدت دو هفته در رطوبت ظرفیت مزرعه (FC) و دمای 25 ± 1 درجه سلسیوس در شرایط انکوباسیون قرار داده شدند و در پایان انکوباسیون، همدمای جذب در سری غلظتی ۰، ۳۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم روی بر لیتر با محلول زمینه کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار، روی قابل دسترس به روش DTPA و شکل‌های مختلف روی به روش عصاره‌گیری متوالی اصلاح شده تسیر تعیین شدند. در بین معادلات جذب، معادله فروندلیچ با بالاترین R^2 و کمترین SE برازش بهتری به داده‌های آزمایشی در مقایسه با معادلات لانگمویر، تمکین و دو بینین-رادوشکویچ داشت و میزان پارامترهای ظرفیت جذب (q_{max} , B, K_F , q_D) و شدت جذب (K_T , K_L , N) با افزودن لئوناردیت کاهش یافت؛ همچنین انرژی جذب (E) محاسبه شده از طریق معادله دو بینین-رادوشکویچ بیانگر جذب فیزیکی روی بود. کاربرد لئوناردیت سبب افزایش شکل تبدلی، کربناتی و متصل به ماده آلی و کاهش شکل اکسیدی و باقیمانده شد. همچنین با افزایش درصد لئوناردیت در خاک، مقدار شاخص تحرک روی (MF) افزایش یافت که بیانگر افزایش فراهمی روی در خاک است. در نهایت می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزودن لئوناردیت به خاک، منجر به تغییر شکل روی از شکل‌های نامحلول به شکل‌های محلول‌تر و در نتیجه افزایش زیست‌فراهمی روی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: شاخص تحرک روی، عصاره‌گیری متوالی، لئوناردیت، همدمای جذب

Effect of Leonardite on Adsorption Behavior and Distribution of Chemical Forms of Zinc in a Sandy Loam Soil

S Ravan¹, E Sepehr^{2*}, R Hamzenejad³

Received: June 25, 2019

Accepted: October 25, 2020

¹ MSc Student, Department of Soil Science, Urmia University

² Prof., Department of Soil Science, Urmia University

³ PhD Graduated, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Urmia University

* Corresponding author, Email: e.sepehr@urmia.ac.ir

Abstract

Zinc (Zn) is one of the micronutrients for plants and its deficiency is common in calcareous soils. Organic matter plays a key role in availability and transformation of soil Zn. In order to study the effect of leonardite on adsorption behavior and chemical forms of Zn in a sandy loam soil, an experiment was conducted in a completely randomized design (CRD) with three levels of leonardite (0, 2 and 5%) with three replications. The soil was mixed with 0, 2 and 5% of leonardite and incubated at field capacity (FC) at 25 ± 1 °C for two weeks. After two weeks, adsorption experiments carried out with different initial concentration of Zn (0, 30, 90, 120, 150, 200, 250 and 300 mg L⁻¹ Zn) with 0.01 M CaCl₂ as a background solution, and Zn-extractable by DTPA method and Zn distribution by modified Tessier sequential extraction method were determined. Among the adsorption equations, the Freundlich equation (with higher R² and lower SE) was better fitted to experimental data compared to the Langmuir, Temkin and Dubinin-Radushkevich equations, the sorption capacity factors (q_{max}, B, KF, qD) and sorption energy factors (KT, KL, 1/n) decreased with application of the leonardite. The sorption energy parameter (E) of Dubinin-Radushkevich isotherm indicated that the Zn adsorption process was physical. The application of the leonardite increased the exchangeable, carbonate and organic matter forms but decreased the oxide and residual forms. The MF Values increased with increasing the leonardite levels, demonstrating an increase in the mobility of the Zn in the studied soil. It was concluded that addition of the leonardite in soil lead to transformation of zinc from insoluble forms into more soluble and increased zinc bioavailability.

Keywords: Adsorption isotherm, Leonardite, Mobility factor, Sequential extraction

مقدمه

درجه یونیزه شدن گروه‌های عاملی و مقدار بارهای منفی افزایش یافته و در نتیجه میزان جذب کاتیون‌ها نیز افزایش می‌یابد (ماتیالانگان و ویراراغوان ۲۰۰۲).

کاربرد مواد آلی به دلیل تأثیر بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک راهکاری موثر در جهت بهبود وضعیت عناصر غذایی و حاصلخیزی خاک می‌باشد (دالیوال و همکاران ۲۰۱۹). مواد آلی از طریق بهبود ساختمان خاک، تهویه، حفظ عناصر غذایی از اکسایش و رسوب و تشکیل کمپلکس با عناصر غذایی کم‌مصرف

روی یکی از عناصر ریزمغذی ضروری برای رشد گیاهان، حیوانات و انسان‌ها و مورد نیاز برای رشد و تولید محصولات زراعی است. کمبود روی یکی از شایع‌ترین کمبودهای عناصر غذایی کم‌نیاز در خاک‌های آهکی و قلیایی، با وجود بالا بودن مقدار کل آن در خاک به‌شمار می‌رود. یکی از علل اصلی کمبود روی در خاک‌های آهکی، pH بالا و مقدار کم ماده آلی می‌باشد (کایا و همکاران ۲۰۰۹). افزایش pH سبب تشدید تثبیت روی در سطح ذرات خاک نظیر کانی‌های رسی و اکسیدهای فلزی می‌شود چرا که با افزایش pH

در آزادسازی روی جذب شده به محلول خاک از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

فان و همکاران (۲۰۱۶) دریافته‌اند که افزودن ماده آلی به خاک با ایجاد پوشش بر روی سطح ذرات خاک سبب کاهش انرژی جذب روی توسط خاک می‌گردد. پیری و سپهر (۲۰۱۶) به منظور مطالعه تأثیر اسید هیومیک بر جذب و واجذب روی از سری غلظتی ۰-۴۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم استفاده نمودند و گزارش کردند که اسید هیومیک به دلیل داشتن گروه‌های عاملی زیاد سبب افزایش جذب روی در خاک شد، از سوی دیگر، بخشی از روی نگهداری شده توسط اسید هیومیک با DTPA قابل استخراج بود که روی در دسترس گیاهان را افزایش داد. همچنین آلماس و همکاران (۲۰۰۰) تأثیر ماده آلی بر انحلال و تحرک روی را در دو نوع خاک مورد مطالعه قرار داده و افزایش در انحلال روی را گزارش نمودند. کیان و همکاران (۲۰۱۵)، اجزای مختلف اسید هیومیک در لئوناردیت و همچنین تأثیر آن بر رشد دانه و جذب مواد غذایی در لوبیا را ارزیابی کرده و مشاهده کردند که افزودن اسید هیومیک برای رشد برگ و ریشه بسیار مفید می‌باشد. آباد-واله و همکاران (۲۰۱۷)، با بررسی تحرک فلزات سنگین در خاک‌های آلوده معدن به این نتیجه رسیدند که لئوناردیت تحرک روی را به دلیل کاهش pH خاک و در نتیجه کاهش قدرت پیوند بین مواد آلی و روی، افزایش می‌دهد. چلیک و همکاران (۲۰۰۸) بیان کردند که کاربرد هوموس در خاک در مقادیر ۱ و ۲ گرم بر کیلوگرم تأثیر چشمگیری بر وزن خشک و جذب Zn, Cu, Fe, Mg, K, Na, N و Mn توسط گیاه ذرت در خاک‌های آهکی داشت.

با توجه به کمبود ماده آلی و زیست‌فراهمی پایین عناصر در خاک‌های آهکی و همچنین فقدان اطلاعات کافی از تأثیر لئوناردیت بر زیست‌فراهمی روی در خاک‌ها، پژوهش حاضر با هدف بررسی تأثیر لئوناردیت بر جذب، فراهمی و شکل‌های شیمیایی روی در خاک‌های آهکی انجام گرفت.

نقش کلیدی در تغییر شکل و زیست‌فراهمی عناصر در خاک بازی می‌کند (کومار و بابل ۲۰۱۱). لئوناردیت شکل اکسید شده لیگنین، با ظاهری قهوه‌ای و شبیه به زغال‌سنگ است، که اغلب در اعماق پائین معادن زغال‌سنگ دیده می‌شود و حاوی ۳۰-۸۰٪ اسید هیومیک (HA) می‌باشد که می‌تواند به عنوان کود آلی یا اصلاح کننده خاک استفاده شود (آیوسو ۱۹۹۶). اسید هیومیک با کالیتم‌کنندگی عناصر غذایی مختلف مانند آهن، روی، کلسیم و سایر عناصر سبب بهبود ویژگی‌های گیاه می‌شود (گرگینی و همکاران ۲۰۱۷). فولویک و هیومیک اسید اغلب ترکیبات پایدار مواد هیومیکی هستند که به دلیل داشتن گروه‌های عاملی فراوان تمایل زیادی به یون‌هایی مانند Zn^{2+} دارند. فولویک اسید در دامنه وسیعی از اسیدیته، کالیتم‌هایی را با روی تشکیل می‌دهد که منجر به افزایش و تحرک روی می‌گردد (حافظ و همکاران ۲۰۱۳).

تحرک و فراهمی فلزات سنگین در خاک به فرایند توزیع آن بین فاز محلول و جامد خاک وابسته است (هان و همکاران ۲۰۰۳). در مطالعات مربوط به گیاه و خاک، اطلاع از توزیع عناصر کم نیاز بین اجزای خاک، درک شیمی آن‌ها و شناخت برهمکنش آن‌ها با ریشه‌های گیاه در محیط ریزوسفر و درک جنبه‌های حاصلخیزی خاک و تغذیه گیاه کمک زیادی می‌کند. در خاک‌هایی با مقدار بالایی از روی کل، به دلیل وارد شدن روی قابل دسترس به کمپکس‌های کم‌تر محلول، قابل استفاده نمی‌باشد (دالیوال و همکاران ۲۰۱۹). به گزارش (ماندال و همکاران ۱۹۹۲) روی محلول و تبادل، دسترسی کامل برای گیاه دارند اما روی جذب شده در کانی‌های اولیه و ثانویه نسبتاً غیر قابل دسترس برای گیاه است. همچنین غلظت روی در محلول خاک و دسترسی آن برای گیاهان به وسیله واکنش‌های جذب در سطح مواد کلوئیدی خاک کنترل می‌شود (پیری و سپهر ۲۰۱۵). لذا فهم رفتار خاک در جذب روی و توانایی خاک

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری و تعیین ویژگی‌های خاک

برای انجام آزمایش یک نمونه خاک از عمق ۰-۳۰ سانتی‌متری از خاک زراعی محوطه دانشگاه ارومیه تهیه و پس از هوا خشک شدن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نظیر بافت به روش هیدرومتری (گی و بادر ۱۹۸۶)، pH در سوسپانسیون ۱ به ۵ خاک به آب، کربن آلی به روش والکی و بلک (۱۹۳۴) و کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک (ریمنت و هیگینسون ۱۹۹۲) اندازه‌گیری شد.

آزمایش انکوباسیون

به منظور مطالعه تأثیر لئوناردیت بر شکل‌های شیمیایی روی در خاک، آزمایشی در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ تکرار انجام گرفت. تیمارهایی از لئوناردیت با نسبت‌های صفر، ۲ و ۵ درصد به خاک اعمال شد. پس از مخلوط شدن، نمونه‌ها در ظروف پلاستیکی ریخته شده و رطوبت نمونه‌ها با افزودن آب مقطر به صورت اسپری در رطوبت ظرفیت مزرعه تنظیم شدند. نتایج پیش آزمایش انکوباسیون ۴ هفته‌ای، بالاترین مقدار Zn-DTPA را در مدت دو هفته نشان داد، لذا انکوباسیون نمونه‌ها به مدت ۲ هفته در دمای 25 ± 1 درجه سلسیوس انجام شد و در طول این مدت درصد رطوبت نمونه ثابت نگه داشته شد.

آزمایش همدمای جذب

به منظور انجام آزمایش همدمای جذب، ۲/۵ گرم از نمونه خاک توزین و ۲۵ میلی‌لیتر محلول زمینه کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار در سری غلظتی (۰، ۳۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم روی بر لیتر از منبع

نمک سولفات روی ۷ آبه) در لوله پلی اتیلن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. پس از تکان دادن به مدت ۲۴ ساعت توسط کاغذ صافی عصاره‌گیری شد. در نهایت مقدار روی در محلول زلال حاصل از سانتریفیوژ توسط دستگاه جذب اتمی (AA-6300 Shimadzu) قرائت گردید. برازش غیرخطی داده‌های آزمایشی با معادلات لانگمویر^۱، فروندلیچ^۲، تمکین^۳ و دوبینین-رادیشکوویچ^۴ با برنامه Excel-SOLVER انجام شد.

$$q_e = \frac{K_L q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad [1]$$

$$q_e = k_F C_e^N \quad [2]$$

$$q_e = B \ln(K_T C_e) \quad [3]$$

$$q_e = q_D \exp(-\beta \varepsilon^2), \varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad [4]$$

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2\beta}} \right]$$

q_e : مقدار ماده جذب شده در سطح جاذب در حالت تعادل (mg kg^{-1})، q_{\max} : حداکثر ظرفیت جذب توسط جاذب (mg kg^{-1})، C_e : غلظت تعادلی محلول (mg L^{-1})، K_L : ثابت تعادل معادله لانگمویر (L mg^{-1})، K_F : ثابت معادله فروندلیچ (L mg^{-1})، N : پارامتر شدت جذب معادله فروندلیچ، B و K_T به ترتیب برابر است با عرض از مبدا و شیب معادله تمکین، β ثابت دوبینین-رادیشکوویچ مربوط به انرژی جذب ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)، ε پتانسیل پولانی، R : ثابت گازها ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)، T : دما (۲۹۸) درجه کلوین) و E : متوسط انرژی آزاد فرایند جذب (kJ mol^{-1}). ظرفیت جذب روی در خاک (q_e) از رابطه زیر بدست آمد:

$$q_{\text{exp}} = (C_i - C_e) \times \left(\frac{V}{m} \right) \quad [5]$$

C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی روی (میلی‌گرم بر لیتر)، q_e مقدار یون جذب شده (میلی‌گرم بر گرم)، m جرم خاک (گرم) و V حجم محلول (لیتر) است. برای برازش بهتر مدل از ضریب رگرسیونی

- 1- Langmuir
- 2- Freundlich
- 3- Temkin
- 4- Dubinin-Radushkevich

به منظور تعیین روی قابل دسترس، ۲۰ میلی لیتر محلول DTPA با pH=۷/۳ بر روی ۱۰ گرم نمونه خاک ریخته شد و پس از شیک به مدت ۲ ساعت، نمونه ها به مدت ۵ دقیقه با دور ۳۰۰۰ rpm سانتریفوژ شده و پس از صاف شدن غلظت فلز مورد نظر توسط دستگاه جذب اتمی (AA- 6300 Shimadzu) قرائت گردید (لیندسی و نورول ۱۹۷۸).

تعیین شکل های شیمیایی روی در خاک

بعد از دو هفته، یک گرم از خاک هریک از تیمارها برداشت شده و شکل های شیمیایی روی با استفاده از روش عصاره گیری دنباله ای اصلاح شده تسیر و همکاران (۱۹۷۹) استخراج شد. خلاصه روش عصاره گیری متوالی اصلاح شده تسیر و همکاران (۱۹۷۹) در جدول ۱ نشان داده شده است.

استفاده شد. هرچه مقدار این ضریب به یک نزدیک تر باشد، نشانگر برآزش بهتر با مدل مورد نظر است. همچنین برای برآزش بهتر بین نتایج حاصل از آزمایش و نتایج تخمینی توسط مدل، از اشتباه استاندارد (SE) استفاده شد:

$$R^2 = \frac{\sum (q_{\text{mod}} - \bar{q}_{\text{exp}})^2}{\sum (q_{\text{mod}} - \bar{q}_{\text{exp}})^2 + \sum (q_{\text{mod}} - q_{\text{exp}})^2} \quad [۶]$$

$$SE = ((q_{\text{exp}} - q_{\text{mod}})^2 / (n-2))^{0.5} \quad [۷]$$

q_{mod} و q_{exp} به ترتیب مقدار روی جذب شده (میلی گرم بر کیلوگرم) بر اساس داده های حاصل از آزمایش و داده های تخمینی حاصل از مدل و n تعداد سری غلظتی می باشد.

تعیین روی قابل دسترس (Zn-DTPA)

جدول ۱- خلاصه روش عصاره گیری متوالی اصلاح شده تسیر و همکاران (۱۹۷۹) برای جزء بندی روی در خاک.

جزء	عصاره گیر	دما (°C)	زمان (h)
F ₁	محلول + تبادل (EX)	۲۵	۱
F ₂	پیوند با کربنات ها (CAR)	۲۵	۵
F ₃	پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز (OX)	۹۵	۵-۶
F ₄	پیوند با ماده آلی (OM)	۸۵	۲-۳
F ₅	بخش باقیمانده (RES)	۲۵	۰/۵
		۹۵	۰/۵

$$MF = \frac{F_1 + F_2}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5} \times 100 \quad [۸]$$

که در آن F_1, F_2, F_3, F_4, F_5 و F_0 میزان روی بر حسب میلی گرم بر کیلوگرم در بخش های مختلف روش عصاره گیری متوالی مورد استفاده است. مقدار شاخص

تعیین شاخص تحرک^۱ روی در خاک

مقدار شاخص نسبی تحرک روی یا MF به عنوان نمایه ای برای ارزیابی میزان روی موجود در شکل های محلول نسبت به شکل های نامحلول در خاک های مورد مطالعه است که از معادله زیر محاسبه گردید (سیپوس ۲۰۰۹).

تحرك بالا، بیانگر بی‌ثباتی نسبتاً بالا و در دسترس بودن بیولوژیکی روی در خاک است (آنگبی و همکاران ۲۰۱۴).

این آزمایش به صورت طرح کاملاً تصادفی انجام گرفت؛ تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با نرم افزارهای SPSS، مقایسه میانگین از طریق آزمون‌های چند دامنه‌ای S-N-K در سطح احتمال ۰/۰۵ و ترسیم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Excel صورت گرفت.

نتایج و بحث

خاک مورد مطالعه دارای بافت لوم‌شنی و pH قلیایی با مقدار کربنات کلسیم ۱۹/۵ درصد بود (جدول ۲). غلظت روی نیز به میزان ۰/۵۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد که کمتر از حد بهینه آن در خاک بود.

جدول ۲- برخی ویژگی‌های خاک مورد مطالعه.

بافت خاک	کربنات کلسیم معادل (%)	کربن آلی (%)	روی کل (mg kg^{-1})	روی قابل دسترس (mg kg^{-1})	EC (dS m^{-1})	pH (1:5)
لوم شنی	۱۹/۵	۰/۵۹	۹۳	۰/۵۹	۱	۷/۶۹

همدمای جذب روی

جذب، تحرك فلزات را در خاک کنترل می‌کند و گفته می‌شود که تغییر خصوصیات مانند pH، CEC، بافت و مقدار ماده آلی خاک به طور قابل توجهی جذب فلزات توسط خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهد (فان و همکاران ۲۰۱۶). با افزایش درصد لئوناردیت به خاک، میزان جذب روی توسط خاک در تیمار ۲٪، ۰/۹ درصد و در تیمار ۵٪، ۲ درصد در مقایسه با تیمار شاهد (۰٪) کاهش یافت، به طوری که کمترین جذب روی توسط ذرات خاک در تیمار ۵ درصد لئوناردیت مشاهده شد (شکل ۵). مواد آلی با اتصال به فلز روی و پوشش ذرات خاک سبب کاهش انرژی جذب روی توسط خاک می‌گردد (فان و هت فیلد ۲۰۱۶). به بیان وانگ و همکاران (۲۰۰۸) اسیدومیک با تشکیل کمپلکس و رقابت فلز برای جذب بر سر مکان‌های سطحی را کاهش داده و در نتیجه سبب کاهش جذب فلزات توسط خاک و حضور آن در محلول خاک می‌شود. قاسمی و همکاران (۲۰۱۷) طی مقایسه جذب فلزات سرب و روی در حضور فولویک اسید در یک خاک آهکی، کاهش جذب فلز روی در فاز جامد و افزایش حل‌پذیری فلز روی را مشاهده کردند. مواد آلی خاک با تشکیل کمپلکس‌های آلی و سهولت انتقال روی به ریشه گیاهان سبب بهبود تغذیه گیاهان می‌گردد (هیلل و هت فیلد ۲۰۰۵). لئوناردیت با دارا بودن

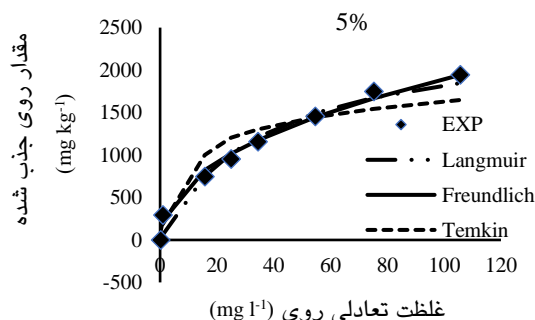
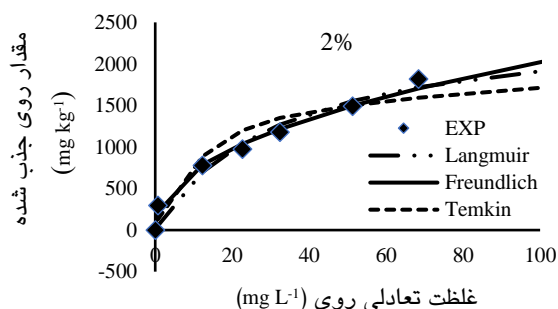
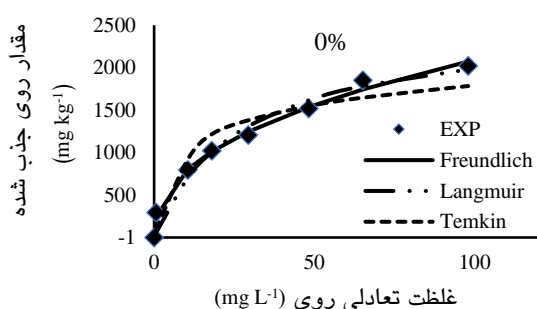
گروه‌های عاملی فراوان و با ایجاد رقابت بین یون‌های هیدروژن در محلول و Zn^{2+} بر روی سطوح کانی‌های رسی سبب کاهش در مقدار جذب و در نتیجه افزایش زیست‌فراهمی روی در خاک می‌شوند (ژانگ و همکاران ۲۰۱۰). به گزارش برادلی و همکاران (۲۰۱۲) و وانگ و همکاران (۲۰۰۹) نیز روی به شکل‌های آزاد یونی (Zn^{2+} و ZnOH^+) و کمپلکس آلی محلول در خاک، قابل جذب برای گیاهان می‌باشد.

پارامترهای همدمای جذب روی

مقایسه ضریب تعیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SE) نشان داد که معادله فروندلیچ با بالاترین R^2 و کمترین SE برازش بهتری به داده‌های جذب در مقایسه با مدل‌های لانگمویر، تمکین و دوبینین-رادوشکوویچ داشت (جدول ۳). دندان‌مزد و حسین‌پور (۲۰۱۰) با مطالعه جذب روی در خاک‌های آهکی بالاترین ضریب تعیین را با معادلات فروندلیچ و دوبینین-رادوشکوویچ در مقایسه با لانگمویر مشاهده نمودند. پیری و سپهر (۲۰۱۵) در مطالعه تأثیر اسیدسیتریک بر جذب عنصر روی در خاک‌های آهکی ضرایب رگرسیون بین ۰/۷۶ - ۰/۹۵ برای معادله لانگمویر و ۰/۸۳ - ۰/۹۵ برای معادله فروندلیچ را به دست آوردند. برازش مناسب داده‌ها با همدمای فروندلیچ نشان می‌دهد که

بیانگر تمایل خاک به جذب فلز می باشد، با افزایش این پارامتر تمایل به جذب فلز کاهش می یابد. مقدار این پارامتر از ۰/۴۲ در خاک شاهد به ۰/۴۵ رسید که نشانگر کاهش تمایل خاک به جذب عنصر روی است (جدول ۳). پیری و سپهر (۲۰۱۵) افزایش در پارامتر N را در نتیجه افزودن اسید سیتریک به دو خاک آهکی را گزارش نمودند. با افزایش N در یک غلظت تعادلی، مقدار کمتری از فلز جذب خواهد شد (لیبر و همکاران ۲۰۰۶). با افزودن لئوناردیت به خاک تمایل به جذب روی کاهش پیدا کرد و یون های موجود در سیستم وارد فاز محلول گردید.

فرآیند جذب در این مطالعه به طور یکنواخت در سطح جذب انجام گرفته است (قاسمی و همکاران ۲۰۱۷). آزمایشات همدمای جذب به سبب تعیین حداکثر جذب تک لایه ای، ثابت های تجربی جذب و دیگر پارامترهای مهم در مطالعات خاک حائز اهمیت می باشند (دندان مزد و حسین پور ۲۰۱۰). پارامتر K_F مدل فروندلیچ که بیانگر ظرفیت جذب می باشد با اعمال تیمار ۲ و ۵ درصد لئوناردیت به ترتیب از ۲۹۸ در تیمار شاهد به ۲۵۴ و ۲۳۹ $\text{mg}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ رسید که بیانگر کاهش ۱۵ و ۲۰ درصد ظرفیت جذب روی توسط خاک های تحت اعمال تیمار بود (جدول ۳). N شیب همدمای فروندلیچ و



شکل ۵- تأثیر سطوح مختلف لئوناردیت بر جذب روی.

خاک می باشد از ۰/۴ به ۰/۳ کاهش پیدا کرد (جدول ۳). دندان مزد و حسین پور (۲۰۱۰) طی بررسی برخی پارامترهای ترمودینامیکی جذب روی در خاک های آهکی میزان حداکثر جذب تک لایه ای را بین ۶۲۵ تا ۱۲۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم گزارش کردند.

ضریب همدمای لانگمویر (q_{\max}) که بیانگر حداکثر مقدار جذب تک لایه ای تحت شرایط اشباع کامل سطوح ماده جاذب می باشد با اعمال تیمارهای ۲ و ۵ درصد لئوناردیت از ۲۵۳۲ در خاک شاهد به ترتیب به ۲۵۲۷ و ۲۴۷۶ میلی گرم بر کیلوگرم و ثابت لانگمویر (K_L) که بیانگر انرژی جذب و قدرت نگهداری روی توسط ذرات

عمومیت بیشتری دارد (آلو و ارسوز ۲۰۰۶). مقدار انرژی آزاد جذب (E) با کمک ضریب β معادله دوبینین-رادشکوچ قابل برآورد می‌باشد که نوع مکانیسم جذب را نشان می‌دهد. چنانچه مقدار این پارامتر بین ۸ تا ۱۶ باشد، نوع جذب شیمیایی و اگر کمتر از ۸ برآورد شود جذب از نوع فیزیکی استنباط خواهد شد (گوپتا ۲۰۰۱). مقدار E در هر دو تیمار ۲ و ۵ درصد لئوناردیت کمتر از ۸ کیلوژول بر مول به دست آمد، بنابراین نوع جذب در این تیمارها از نوع فیزیکی و تبادل یونی محسوب می‌شود (جدول ۳). از اینرو، لئوناردیت در کاهش انرژی جذب روی در خاک موثر است.

پارامترهای تمکین B و K_T به ترتیب مربوط به ظرفیت و انرژی می‌باشد که هرچه این دو پارامتر بیشتر باشد مقدار و شدت جذب بالاتر است. مقادیر این پارامترها بعد از افزودن نسبت‌های ۲ و ۵ درصد لئوناردیت کاهش یافت (جدول ۳) که بیانگر افزایش قابلیت استفاده از روی در خاک است.

معادلات لانگمویر، فروندلیچ و تمکین هیچگونه اطلاعاتی مبنی بر مکانیسم جذب ارائه نمی‌دهند؛ بدین منظور از معادله دوبینین-رادشکوچ استفاده می‌شود (دندان‌مزد و حسین‌پور ۲۰۱۰) که این معادله مشابه مدل لانگمویر می‌باشد اما به دلیل اینکه سطوح جذب را همگن و یا انرژی جذب را ثابت در نظر نمی‌گیرد

جدول ۳- پارامترهای معادلات لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادشکوچ در نسبت‌های مختلف لئوناردیت.

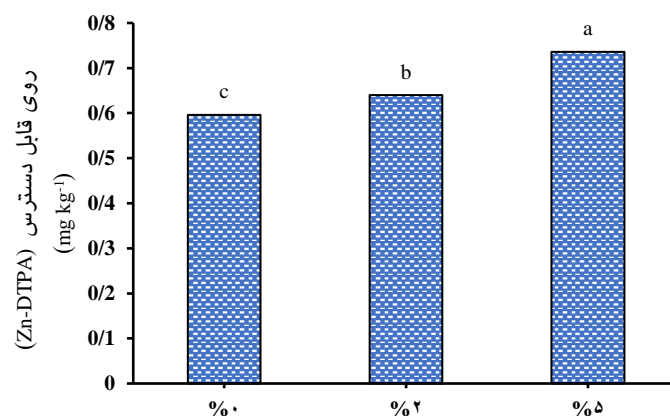
لئوناردیت (%)			ضرایب ثابت مدل	مدل‌های همدمای جذب
۵	۲	۰		
۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۴	$K_L (L \text{ mg}^{-1})$	لانگمویر
۲۴۷۶	۲۵۲۷	۲۵۳۲	$q_{\max} (\text{mg kg}^{-1})$	
۰/۹۸	۰/۹۷	۰/۹۸	R^2	
۱۰۴	۱۲۷	۱۲۴	SE	
۲۳۹	۲۵۴	۲۹۸	$K_F (\text{mg}^{(1-1/n)} L^{1/n} \text{kg}^{-1})$	فروندلیچ
۰/۴۵	۰/۴۵	۰/۴۲	N	
۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	R^2	
۷۲	۷۳	۶۳	SE	
۳۰۸	۳۲۰	۳۳۵	B	تمکین
۲/۰	۲/۱	۲/۱	$K_T (L \text{ mg}^{-1})$	
۰/۸۳	۰/۸۵	۰/۸۹	R^2	
۲۳۴	۲۳۴	۲۱۰	SE	
۱۹	۲۱	۳۱	$q_D (\text{mmol kg}^{-1})$	دوبینین-رادشکوچ
۰/۰۶	۰/۰۵	۰/۰۵	$\beta (\text{mol}^2 \text{ J}^{-2})$	
۳/۰۲	۳/۱۶	۳/۲۵	$E (\text{kJ mol}^{-1})$	
۰/۹۱	۰/۹۴	۰/۹۴	R^2	
۵/۷۰	۶/۵۶	۲/۵۸	SE	

افزودن لئوناردیت باعث افزایش فراهمی روی در خاک شد، به طوری که تفاوت معناداری در روی

تأثیر لئوناردیت بر شکل روی قابل دسترس (Zn-) (DTPA

DTPA را با افزایش مقدار ماده آلی مشاهده نمودند. نایک و داس (۲۰۰۷) طی دوره انکوباسیون تیمارهایی از اسید هیومیک را به خاک اعمال کردند، نتایج نشان داد که اسید هیومیک در طول ۱۴ روز از دوره انکوباسیون باعث افزایش تدریجی Zn-DTPA شد و بعد از این دوره به تدریج کاهش یافت. پراشانتا (۲۰۱۱) طی بررسی رابطه بین شکل های مختلف روی و ارتباط آن با ویژگی های فیزیکی-شیمیایی خاک به رابطه مثبتی بین روی محلول و مواد آلی دست یافتند. ماده آلی در خاک مکانهایی را برای جذب سطحی روی فراهم می کنند که به مرور زمان به محلول خاک آزاد شده و برای گیاه قابل استفاده می باشد. همچنین گروه های عاملی توانایی تشکیل کمپلکس های پایدار با فلزات را دارند که می توانند غلظت روی را در محلول خاک افزایش دهند (هرنسیا ۲۰۰۸). مادرید (۱۹۹۹) بیان نمود که اصلاح کننده های آلی با تولید لیگاندهایی که توانایی کیلیت کردن فلزات را دارند، انحلال را افزایش و از طریق تشکیل کمپلکس های محلول فلزی، مانع جذب فلز می شود.

عصاره گیری شده با DTPA در نسبت های ۲ و ۵ درصد با یکدیگر و در مقایسه با شاهد مشاهده گردید (شکل ۱). رشید و همکاران (۲۰۱۷) افزایش در مقدار Zn-DTPA را با افزایش در سطوح اصلاح کننده آلی را گزارش کردند. لئوناردیت با کاهش pH و کاهش بارهای منفی وابسته به سطوح مواد آلی و اکسیدها سبب آزاد شدن فلزات به محلول خاک می شود (آلوی ۱۹۹۵). به بیان انجلو و همکاران (۲۰۱۳) تولید اسیدهای آلی (آمینواسیدها، سیستئین، گلیسین و اسید هیومیک) طی معدنی شدن مواد آلی می تواند منجر به کاهش pH شود. همچنین اسید هیومیک به دلیل تحرک بالا و تشکیل کیلیت و جلوگیری از تشکیل هیدروکسیدهای نامحلول و غیر متحرک، انحلال مواد معدنی و تبدیل عناصر از وضعیت مولکولی به وضعیت جذب شده و در نتیجه آزادسازی عناصر غذایی، باعث افزایش فراهمی عناصر میکرو برای گیاه می شود (انگ و بیسکوئه ۱۹۶۸، نانداکومار ۲۰۰۴، نیتسان و همکاران ۲۰۰۶). شارما و همکاران (۲۰۰۴) افزایش عناصر قابل عصاره گیری با



شکل ۱- تأثیر نسبت های مختلف لئوناردیت بر روی Zn عصاره گیری شده با DTPA.

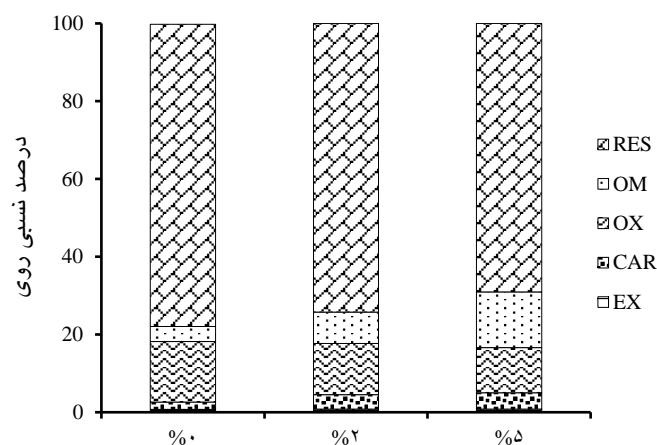
باقیمانده روی با میانگین ۷۲/۱۲ میلی گرم بر کیلوگرم (۷۷/۸۹ درصد) بیشترین مقدار را در بین اشکال روی در خاک شاهد داشت (شکل ۲)، که نتایج مشابهی توسط مورال (۲۰۰۵) گزارش شد. شکل اکسیدی نیز با میانگین ۱۴/۳۸ میلی گرم بر کیلوگرم (۱۵/۵۲ درصد)، دومین

تأثیر لئوناردیت بر شکل های شیمیایی روی در خاک میانگین کل روی در خاک مورد مطالعه ۹۳/۳۵ میلی گرم بر کیلوگرم به دست آمد که به گزارش چاهال و همکاران (۲۰۰۵) مقدار کل روی در خاکها بین ۱۹-۱۱۳ میلی گرم بر کیلوگرم متغیر است. شکل های

کربنات کلسیم، همچنین شاکری و صفاری (۲۰۱۹) طی بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی روی در خاک‌هایی با میانگین ۴۷/۶۲ درصد آهک مقدار Zn-CAR را ۶/۴ درصد گزارش نمودند.

با اعمال تیمار لئوناردیت بخش تبدیلی و کربناتی و آلی نسبت به شاهد افزایش پیدا کرد ($p \leq 0/05$) (شکل ۳). عثمان و همکاران (۲۰۰۴) با افزودن مواد آلی به خاک آهکی افزایش روی در شکل کربناتی را مشاهده کردند و دلیل آن را آهکی بودن خاک بیان نمودند، همچنین گزارش کردند که درصد زیادی از روی قابل جذب حاصل از تجزیه ماده آلی اضافه شده به خاک در شکل کربناتی رسوب می‌کند. هی و همکاران (۲۰۰۷) افزایش ۴۵ برابری شکل کربناتی روی در نتیجه استفاده از لجن فاضلاب را گزارش کردند. اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) از لجن فاضلاب به عنوان اصلاح کننده در خاک‌های مناطق خشک استفاده کردند که موجب کاهش عناصر در فاز باقیمانده و توزیع آن به شکل کربناتی و ماده آلی گردید. سیخون و همکاران (۲۰۰۶) با افزودن ماده آلی به خاک افزایش معنادار در روی به شکل آلی را مشاهده کردند.

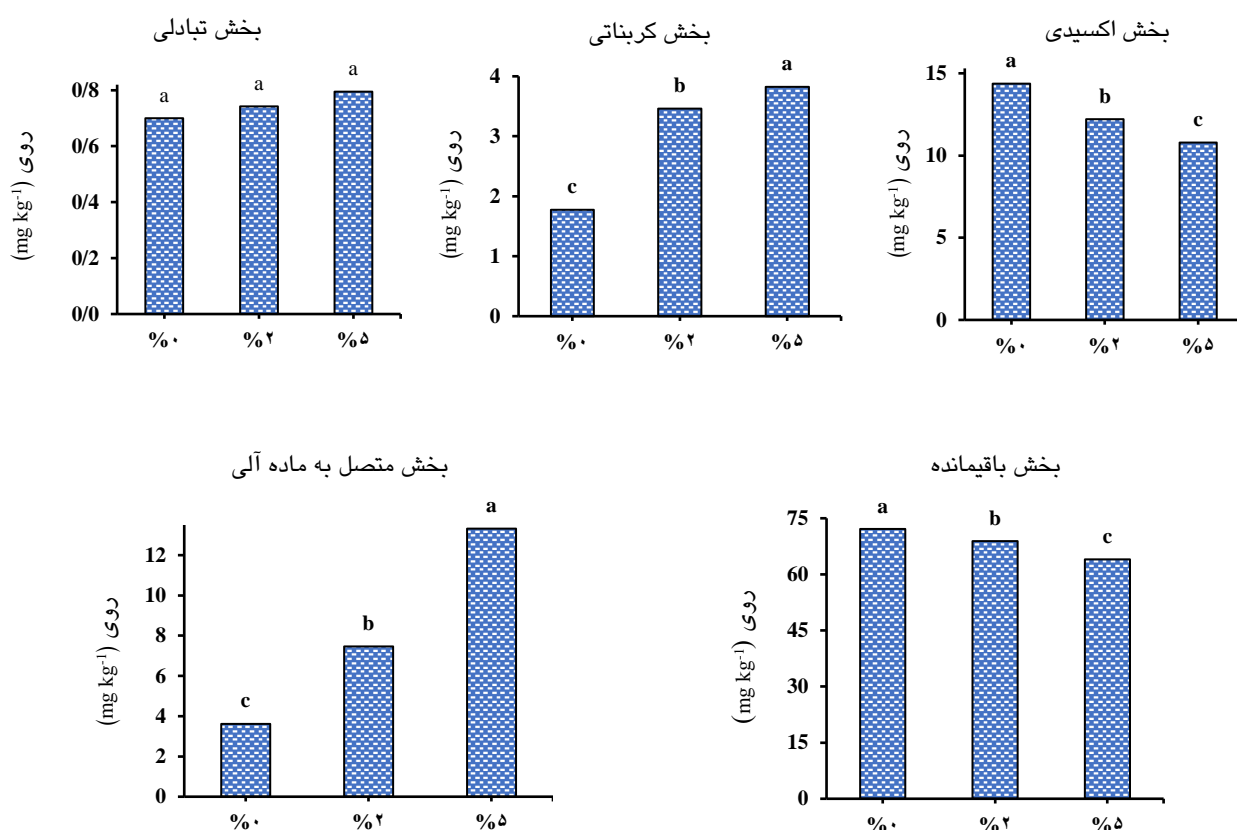
شکل روی را در خاک شاهد را به خود اختصاص داد. اینگار و همکاران (۱۹۸۱) دریافتند که بیشتر روی در خاک‌های شرق ایالات متحده به ترتیب در شکل باقیمانده و اکسیدی قرار دارد. مجموع شکل‌های تبدیلی (۰/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، کربناتی (۱/۷۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و آلی (۲/۶۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) کمتر از ۷ درصد شکل‌های روی در خاک شاهد بود (شکل ۲). لوو و چیرسیتته (۱۹۹۸) در مطالعه زیست‌فراهمی روی در خاک‌های آهکی تیمار شده با لجن فاضلاب دریافتند که شکل تبدیلی و کربناتی روی کوچکترین بخش قابل استخراج روی را به خود اختصاص می‌دهد. شکل کربناتی روی بر خلاف بالا بودن مقدار آهک خاک درصد کمی را به خود اختصاص داده است، ریحانی تبار و همکاران (۲۰۰۶) در خاک‌های آهکی با کربنات کلسیم معادل بین ۳/۶ تا ۲۲/۸ درصد، مقدار روی به شکل کربناتی را ۱/۵۹ درصد گزارش نمودند و همبستگی معناداری بین درصد کربنات کلسیم معادل و روی متصل به کربنات را مشاهده نکردند و بیان نمودند که واکنش کربنات کلسیم با روی در خاک‌ها به سطح ویژه کربنات کلسیم که نشان‌دهنده توزیع اندازه ذرات کربنات کلسیم خاک است بستگی دارد؛ تا به مقدار کل



شکل ۲- توزیع نسبی شکل‌های شیمیایی روی حاصل از عصاره‌گیری متوالی با نسبت‌های مختلف لئوناردیت (EX، بخش تبدیلی، CAR، بخش کربناتی؛ OX، بخش اکسیدی؛ OM، بخش متصل به ماده آلی؛ RES، بخش باقیمانده).

کمپلکس‌هایی با Fe و Mn به ترتیب باعث کاهش جذب فلز و سهولت واجذب و کاهش سطح ویژه برای جذب روی شده است (نایک و داس ۲۰۰۷). روی متصل به بخش باقیمانده نیز کاهش یافت که این کاهش در هر دو نسبت ۲ و ۵ درصد معنی‌دار بود (شکل ۳). بنابراین لئوناردیت از طریق کاهش در شکل باقیمانده روی و توزیع آن به شکل‌های با قابلیت استفاده بیشتر، سبب افزایش روی قابل دسترس می‌شود.

بخش اکسیدی با اعمال تیمار ۲ و ۵ درصد لئوناردیت به ترتیب ۱۵/۰۲ و ۲۴/۸۲ درصد کاهش پیدا کرد که اختلاف معنادار را با تیمار شاهد نشان داد. روی از طریق جذب و بلوکه شدن بر روی اکسیدهای آهن، به همراه بودن با اکسیدهای آهن معروف می‌باشند که از طریق اعمال تیمارهای آلی و حل شدن اکسیدها آزاد می‌گردد (شومن ۱۹۸۸). پوشش سطوح اکسیدهای آهن به وسیله اسید هیومیک لئوناردیت و همچنین تشکیل



شکل ۳- تأثیر نسبت‌های مختلف لئوناردیت بر شکل‌های شیمیایی روی حاصل از عصاره‌گیری متوالی (EX، بخش تبدالی؛ CAR، بخش کربناتی؛ OX، بخش اکسیدی؛ OM، بخش متصل به ماده آلی؛ RES، بخش باقیمانده).

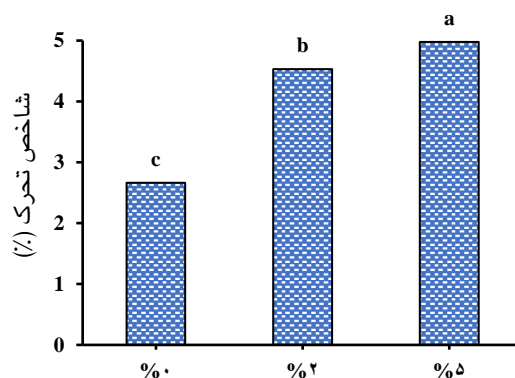
مختلف فاز جامد توزیع می‌شوند که توزیع فلزات در خاک نقش مهمی در میزان تحرک و زیست‌فراهمی آن‌ها دارد (خداوردیلو و حمزه‌نژاد تقلیدآباد ۲۰۱۱). تغییر در pH، مقدار ماده آلی و شرایط رد اکس خاک می‌تواند

بررسی تأثیر لئوناردیت بر شاخص تحرک (MF) روی در خاک

فلزات سنگین پس از ورود به خاک، به تدریج بین فاز محلول و فاز جامد خاک و همچنین بین ترکیبات

کاهش روی در شکل اکسیدی و افزایش آن در اجزای تبادل و کربناتی و تشکیل کمپلکس‌های آلی باعث افزایش تحرک روی در خاک شد به طوری که به ترتیب باعث افزایش ۷۰ و ۸۷ درصدی شاخص تحرک در تیمار ۵٪ و ۲٪ نسبت به شاهد گردید و این اختلاف معنادار ($p \leq 0.05$) بود (شکل ۴).

فراهمی فلزات سنگین را تغییر دهد (ناروال و سینگ ۱۹۹۸). مواد آلی در جذب و نگهداری فلزات به وسیله فاز جامد خاک اهمیت دارد بنابراین تحرک فلزات را کاهش می‌دهد، اما به دلیل کمپلکس شدن فلزات به وسیله مواد آلی محلول، افزودن ماده آلی می‌تواند فلزات را از فاز جامد به محلول خاک آزاد کند، به طوری که پایداریشان با کاهش pH کمتر می‌شود (شرن ۲۰۱۰). لئوناردیت با



شکل ۴ - شاخص تحرک فلز در خاک (MF) برای نسبت‌های مختلف لئوناردیت.

و باقیمانده و افزایش بخش کربناتی و متصل به ماده آلی و در نتیجه توزیع روی از شکل‌های غیرقابل دسترس به شکل‌هایی با قابلیت استفاده بیشتر شد. شاخص تحرک روی نیز با افزودن لئوناردیت به خاک افزایش یافت که بیانگر افزایش تحرک و زیست‌فراهمی روی در خاک است. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که کاربرد لئوناردیت به عنوان اصلاح‌کننده آلی در خاک راهکاری مناسب در بهبود تغذیه روی در گیاهان می‌باشد، اما استفاده از یافته‌های این مطالعه نیاز به بررسی بلندمدت در شرایط مزرعه‌ای دارد.

نتیجه‌گیری کلی

نتایج آزمایش همدمای جذب نشانگر کاهش جذب روی توسط خاک در تیمار ۲ و ۵ درصد لئوناردیت بود و داده‌های جذب برآزش بهتری با معادله همدمای فروندلیچ در مقایسه با لانگمویر، تمکین و دوینین-رادوشکویچ داشت. مطالعه شکل‌های شیمیایی روی در خاک مورد مطالعه نیز بیانگر افزایش روی قابل دسترس با افزایش درصد لئوناردیت در خاک بود. بیش از ۷۸ درصد از روی بومی خاک در شکل باقیمانده بود که افزودن تیمارهای لئوناردیت سبب کاهش بخش اکسیدی

منابع مورد استفاده

- Abad-Valle P, Iglesias-Jiménez E and Álvarez-Ayuso E, 2017. A comparative study on the influence of different organic amendments on trace element mobility and microbial functionality of a polluted mine soil. *Journal of Environmental Management* 188:287-296.
- Alloway BJ, 1995. *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, London.
- Almaas AR, McBride MB and Singh BR, 2000. Solubility and lability of cadmium and zinc in two soils treated with organic matter. *Soil Science* 165(3):250-259.

- Anegbe B, Okuo JM, Ewekay EO and Ogbeifun, DE, 2014. Fractionation of lead-acid battery soil amended with biochar. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences* 7(2):36-43.
- Angelova VR, Akova VI, Artinova NS and Ivanov KI, 2013. The effect of organic amendments on soil chemical characteristics. *Bulgarian Journal of Agricultural Science* 19(5):958-71.
- Ayuso M, Hernández T, García C and Pascual JA, 1996. A comparative study of the effect on barley growth of humic substances extracted from municipal wastes and from traditional organic materials. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 72(4):493-500.
- Broadley M, Brown P, Cakmak I, Rengel Z and Zhao F, 2012. Function of nutrients: micronutrients. Pp. 191–248. In: Marschner P (ed). *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic press.
- Çelik H, Katkat AV, Aşık BB and Turan MA, 2008. Effects of soil applied humic substances to dry weight and mineral nutrients uptake of maize under calcareous soil conditions. *Archives of Agronomy and Soil Science* 54(6):605-614.
- Chahal DS, Sharma BD and Singh PK, 2005. Distribution of forms of zinc and their association with soil properties and uptake in different soil orders in semi-arid soils of Punjab, India. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 36(19-20):2857-2874.
- Dandanmozd F and Hosseinpur AR, 2010. Thermodynamic parameters of zinc sorption in some calcareous soils. *Journal of American Science* 6(7):298-304.
- Dhaliwal SS, Naresh RK, Mandal A, Singh R and Dhaliwal MK, 2019. Dynamics and transformations of micronutrients in agricultural soils as influenced by organic matter build-up: A review. *Environmental and Sustainability Indicators* 1-2:1-14.
- Fan T, Wang YJ, Li CB, He JZ, Gao J, Zhou D, Friedman Sh and Sparks DL, 2016. Effect of organic matter on sorption of Zn on soil. Elucidation by Wien effect measurements and EXAFS spectroscopy. *Environmental Science and Technology* 50(6):2931-2937.
- Gee GH and Bauder JW, 1986. *Methods of Soil Analysis*. Soil Science Society of America, Madison.
- Ghasemi A, Fotovat A, Khorasani R and Emami H, 2017. Comparison of Zn and Pb adsorption at the presence of fulvic acid in a calcareous soil. *Iranian Journal of Soil Research* 31(3):431-440 (in Persian with English abstract).
- Gorgini Shabankare H, Saburi F, Saedi F and Fakheri B, 2017. effects of different levels of humic acid on growth indices and essential oil of lemon balm (*Melissa officinalis L.*) under different irrigation regimes. *Journal of Crop Sciences Research in Arid Regions* 1(2):166-176 (in Persian with English abstract).
- Gupta VK, Gupta M and Sharma S, 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud—an aluminium industry waste. *Water Research* 35(5):1125-1134.
- Hafeez B, Khanif YM and Saleem M, 2013. Role of zinc in plant nutrition-a review. *American Journal of Experimental Agriculture* 3(2):374-391.
- Han FX, Banin A, Kingery WL, Triplett GB, Zhou LX, Zheng SJ and Ding WX, 2003. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Advances in Environmental Research* 8(1):113-120.
- He MM, Tian GM, Liang XQ, Yu YT, Wu JY and Zhou GD, 2007. Effects of two sludge application on fractionation and phytotoxicity of zinc and copper in soil. *Journal of Environmental Sciences* 19(12):1482-1490.
- Herencia JF, Ruiz JC, Morillo E, Melero S, Villaverde J and Maqueda C, 2008. The effect of organic and mineral fertilization on micronutrient availability in soil. *Soil Science* 173(1):69-80.
- Hillel D and Hatfield JL, 2005. *Encyclopedia of Soils in the Environment*. Vol. 3. Amsterdam.
- Iyengar SS, Martens DC and Miller WP, 1981. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. *Soil Science Society of America Journal* 45(4):735-739.
- Kaya M, Küçükyumuk Z and Erdal I, 2009. Effects of elemental sulfur and sulfur-containing waste on nutrient concentrations and growth of bean and corn plants grown on a calcareous soil. *African Journal of Biotechnology* 8(18):4481-4489.
- Khodaverdiloo H and Hamzenejad Taghliabad R, 2011. Sorption and desorption of lead (Pb) and effect of cyclic wetting-drying on metal distribution in two soils with different properties. *Water and Soil Science* 21(1):149-163 (in Persian with English abstract).
- Kumar M and Babel AL, 2011. Available micronutrient status and their relationship with soil properties of Jhunjhunu Tehsil, District Jhunjhunu, Rajasthan, India. *Journal of Agricultural Science* 3(2):97-106.

- Lair GJ, Gerzabek MH, Haberhauer G, Jakusch M and Kirchmann H, 2006. Response of the sorption behavior of Cu, Cd, and Zn to different soil management. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 169:60-68.
- Lindsay WL and Norvel WA, 1978. Development of a DTPA as a soil response investigation of Mn^{+2} complexation in natural and synthetic organics. *Soil Science Society of America Journal* 46:1137-43.
- Luo YM and Chirstie P, 1998. Bioavailability of copper and zinc in soil treated with alkaline stabilized sewage sludge. *Journal of Environmental Quality* 27:335-342.
- Madrid L, 1999. Metal retention and mobility as influenced by some organic residues added to soils: A case study. Pp. 201-223. Magdi Selim, H and K.Iskandar, I. Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone. Lewis Publishers (Washington).
- Mandal B, Chatterjee J, Hazra GC and Mandal LN 1992. Effect of preflooding on transformation of applied zinc and its uptake by rice in lateritic soils. *Soil Science* 153(3):250-257.
- Mathialagan T and Viraraghavan T, 2002. Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite. *Journal of Hazardous Material* 94:291-303.
- Moral R, Gilkes RJ and Jordán MM, 2005. Distribution of heavy metals in calcareous and non-calcareous soils in Spain. *Water, Air, and Soil Pollution* 162(1-4):127-42.
- Naik SK and Das DK, 2007. Effect of lime, humic acid and moisture regime on the availability of zinc in alfisol. *The Scientific World Journal* 7:1198-1206.
- Nandakumar R, Saravanan A, Singaram P and Chandrasekaran B, 2004. Effect of lignite humic acid on soil nutrient availability at different growth stages of rice grown on vertisols and alfisols. *Acta Agronomica Hungarica* 52(3):227-235.
- Narwal RP and Singh BR, 1998. Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in an alum shale soil. *Water, Air, and Soil Pollution* 103(1-4):405-421.
- Natesan R, Kandasamy S, Thiyageshwari S and Boopathy PM, 2006. Pp. 26-163. Influence of lignite humic acid on the micronutrient availability and yield of blackgram in an alfisol. In *The 18th World Congress of Soil Science*. 9-15 July, Philadelphia, Pennsylvania, USA.
- Ong HL and Bisque RE, 1968. Coagulation of humic colloids by metal ions. *Soil Science* 106(3):220-224.
- Piri M and Sepehr S, 2015. Effect of citric acid on characteristics of zinc sorption in calcareous soils. *Iranian Journal of Soil and Water Research* 46(4):781-790 (in Persian with English abstract).
- Piri M and Sepehr S, 2016. Effect of humic acid on zinc adsorption and desorption. *Journal of Water and Soil Science* 19(72):127-137 (in Persian with English abstract).
- Prashantha GM, 2011. Studies on different fractions of zinc and their relation with physico-chemical properties of soils under rice based cropping system in Davangere District of Karnataka. Doctoral dissertation, University of Agricultural Sciences GKVK, Bangalore.
- Qian S, Ding W, Li Y, Liu G, Sun J and Ding Q, 2015. Characterization of humic acids derived from leonardite using a solid-state NMR spectroscopy and effects of humic acids on growth and nutrient uptake of snap bean. *Chemical Speciation and Bioavailability* 27(4):156-161.
- Rasheed AG, Razaq IB and Al-Kaysi SC, 2017. Organic matter addition and zinc status in calcareous soil of IRAQ. *The Iraqi Journal of Agricultural Science* 48:71-79.
- Rayment GE and Higginson FR, 1992. *Australian Laboratory Handbook of Soil and Water Chemical Methods*. Melbourne, Inkata Press.
- Reyhanitabar A, Karimian NA, Moizardlan M, Savabeghi, GhR and Ghannadha MR, 2006. Zinc fractions of selected calcareous soils of Tehran province and their relationships with soil characteristics. *Journal of Water and Soil Science* 10(3):125-136.
- Sekhon KS, Singh JP and Mehla DS, 2006. Long-term effect of organic/inorganic input on the distribution of zinc and copper in soil fractions under a rice-wheat cropping system. *Archives of Agronomy and Soil Science* 52:551-556.
- Shakeri S and Saffari M, 2019. Distribution of zinc and copper chemical forms and their relationship with some physico-chemical properties and clay minerals in some calcareous soils. *Iran Agricultural Research* 38(2):71-82.
- Sharma BD, Arora H, Kumar R and Nayyar VK, 2004. Relationships between soil characteristics and total and DTPA-extractable micronutrients in Inceptisols of Punjab. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 35(5-6):799-818.
- Sherene T, 2010. Mobility and transport of heavy metals in polluted soil environment. *Biological Forum*

- 2(2):112-121.
- Shuman LM, 1988. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron and zinc in soil fractions. *Soil Science* 146:192-198.
- Sipos P, 2009. Distribution and sorption of potentially toxic metals in four forest soils from Hungary. *Central European Journal of Geosciences* 1(2):183-192.
- Sposito G, Lund LJ and Chang AC, 1982. Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cd and Pb solid phases. *Soil Science Society of America Journal* 46:260-264.
- Tessier A, Campbell PGC and Bisson M, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. *Analytical Chemistry* 51:844-851.
- Unlu N and Ersoz M, 2006. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 136:272-280.
- Usman ARA, Kuzyakov Y and Stahr K, 2004. Dynamics of organic C mineralization and the mobile fraction of heavy metals in a calcareous soil incubated with organic wastes. *Water, Air and Soil Pollution* 158:401-418.
- Walkley A, and Black IA, 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil science* 37(1):29-38.
- Wang P, Zhou DM, Luo XS and Li LZ, 2009. Effects of Zn-complexes on zinc uptake by wheat (*Triticum aestivum*) roots: a comprehensive consideration of physical, chemical and biological processes on bio uptake. *Plant and Soil* 316(1-2):177-192.
- Wang S, Terdkiatburana T, Tede MO, 2008. Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash. *Separation and Purification Methods* 57(3):353-358.
- Zhang X, Lin S, Lu XQ and Chen ZL, 2010. Removal of Pb (II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal* 163(3):243-248.