

تأثیر اسید اگزالیك بر سینتیک رهاسازی روی در برخی خاک‌های شور اراضی پسته کاری (استان کرمان)

سحر طاقدیس^۱، مجید حجازی مهریزی^{۲*} و وحید رضاجلالی^۳

۱- دانش آموزخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه شهید باهنر کرمان

۲- دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه شهید باهنر کرمان

۳- استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه شهید باهنر کرمان

| چکیده | تاریخچه مقاله |
|--|---|
| <p>روی یکی از عناصر کم مصرف ضروری برای گیاه و انسان است و در بسیاری از چرخه‌های فیزیولوژیکی و بیوشیمیایی موجودات زنده نقش دارد. در شرایط کمبود روی، گیاهان از طریق ترشح اسیدهای آلی در ریزوسفر سبب افزایش فراهمی روی در خاک می‌شوند. به منظور بررسی سینتیک رهاسازی روی توسط اسید اگزالیك، ۱/۵ گرم از نمونه‌های خاک سطحی (۰-۳۰ سانتی‌متر) در دو تکرار به لوله‌های پلی‌اتیلنی حاوی ۱۵ میلی‌لیتر اسید اگزالیك (نسبت ۱:۱۰ خاک به محلول) در دو سطح ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر اضافه و سوسپانسیون‌ها در بازه زمانی ۱ تا ۷۲ ساعت تکان داده شدند. در زمان‌های مشخص شده غلظت روی در عصاره با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد؛ سپس معادلات مختلف سینتیکی بر داده‌های حاصل از آزمایش برازش داده گردیدند. با توجه به نتایج، الکوی رهاسازی روی در خاک نشان داد که رهاسازی روی در ابتدا با سرعت زیاد انجام گرفته و با گذشت زمان به تدریج به یک تعادل نسبی رسیده است. افزایش سطح اسید اگزالیك در تمامی زمان‌ها سبب کاهش رهاسازی روی در خاک‌های مورد مطالعه شد. بر اساس ضریب تبیین و خطای استاندارد معادلات برازش یافته، معادلات ایلوویج، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیک و در انتها معادله مرتبه صفر به ترتیب به عنوان بهترین معادلات در توصیف داده‌ها شناخته شدند. نتایج نشان می‌دهد که کاربرد اسید اگزالیك در سطح ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر می‌تواند سبب افزایش رهاسازی روی و افزایش قابلیت دسترسی آن در خاک شود.</p> | <p>دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۰۲ پذیرش نهایی: ۱۳۹۵/۰۹/۲۸</p> <p>کلمات کلیدی: اسیدهای آلی، واجذب، خاک‌های آهکی، فراهمی روی</p> <p>* عهده دار مکاتبات</p> <p>E_mail: mhejazi@uk.ac.ir</p> |

مقدمه

روی به عنوان یکی از عناصر کم‌مصرف برای گیاهان و انسان، نقش مهمی در فرآیندهای فیزیولوژیکی و بیوشیمیایی موجودات زنده دارد (۲). بخش عمده‌ای از اراضی کشاورزی در دنیا به ویژه خاک‌های آهکی ایران با کمبود روی مواجه هستند (۲۴) که این امر می‌تواند سبب ایجاد سوء تغذیه در انسان شود (۱۷). فراهمی روی در خاک به ویژگی‌های مختلفی نظیر pH، مقدار آهک، میزان ماده آلی خاک، رطوبت و غلظت کل روی در خاک بستگی دارد. اگرچه مقدار کل روی در خاک‌ها بالا می‌باشد (۲۶) اما غلظت آن در محلول خاک کم و مقدار آن از ۲ تا ۷۰ میکروگرم در کیلوگرم متغیر است (۳۲).

در شرایط کمبود، گیاهان به منظور افزایش قابلیت جذب روی اسیدهای آلی کربوکسیل‌دار را در ریزوسفر ترشح می‌کنند (۲۸). کارایی این اسیدها در افزایش فراهمی عناصر کم‌مصرف به نوع و مقدار اسید آلی ترشح شده از ریشه گیاه، واکنش آن‌ها با اجزای خاک و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک بستگی دارد (۲۸). یکی از ساده‌ترین اسیدهای دی‌کربوکسیلیک، اسید اگزالیك می‌باشد. این اسید در رسوبات، خاک‌های- جنگلی و خاک‌های کشاورزی، به ویژه در ریزوسفر وجود دارد (۹). اسید اگزالیك می‌تواند از طریق تشکیل کلات با کاتیون‌های فلزی، تبدیل شکل‌های نامحلول به شکل‌های محلول و همچنین کاهش جذب سطحی فلزات سبب افزایش زیست‌فراهمی آنها گردد (۲۲ و ۲۷).

از معادلات سینتیکی، به منظور تعیین سرعت تعادل و شناخت مکانیسم واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود (۸) و (۱). این معادلات قادر به تعیین تغییرات فراهمی عناصر با گذشت زمان و توانایی خاک‌ها در تأمین آن‌ها می‌باشند. تحقیقات محدودی در ارتباط با سینتیک رهاسازی عنصر روی تحت تأثیر اسیدهای آلی از خاک‌ها انجام شده است (۸). مقصود و حسین (۲۰۱۱)

تأثیر اسیدهای سیتریک و مالیک در رهاسازی روی را در ۱۰ نمونه خاک پاکستان مورد بررسی و نشان دادند که اسید مالیک توانایی بیشتری در استخراج روی از خاک‌های مورد مطالعه دارد (۲۵). گانگر و بخولت^۱ (۲۰۱۰) نشان دادند که کاربرد اسید هومیک و افزایش غلظت آن تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سبب افزایش رهاسازی روی در خاک شد (۱۸). قاسمی و همکاران (۲۰۱۲) در پژوهشی در خاک‌های استان فارس با عصاره‌گیری از ۵ رده خاک توسط DTPA در بازه‌های زمانی ۱ دقیقه تا ۲۴ ساعت به ترتیب مدل‌های تابع توانی، ایلوویج و پخشیدگی پارابولیک را به عنوان بهترین مدل برازش داده شده بر داده‌های رهاسازی روی معرفی کردند (۱۵). ریحانی‌تبار و جیلکز^۲ (۲۰۱۰) سینتیک آزادسازی روی توسط DTPA را در ۱۲ نمونه خاک استان قزوین و تهران را در بازه‌های زمانی ۰/۲۵-۱۹۲ ساعت مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنها نشان داد که با گذشت زمان میزان استخراج روی افزایش یافت. در این پژوهش مدل تابع توانی بهترین برازش را بر داده‌های به دست آمده نشان داد (۳۳).

بیش از ۸۷ درصد از خاک‌های زراعی ایران به دلیل فراوانی کربنات کلسیم، فقر ماده آلی و pH بالا از کمبود روی رنج می‌برند (۳۵). جذب روی توسط گیاهان یک فرآیند دایمی است که منجر به کاهش غلظت آن در منطقه ریشه شده و رهاسازی روی از سطح کانی‌ها و انحلال آنها برای جبران این کاهش صورت می‌گیرد (۳۸). آگاهی از سرعت و میزان رهاسازی روی جهت استفاده مناسب و موثر از کودهای حاوی این عنصر امری ضروری است. مطالعات چندانی در ارتباط با سینتیک رهاسازی روی توسط اسیدهای آلی در خاک‌های آهکی ایران صورت نگرفته است. این مطالعه با هدف بررسی تأثیر سطوح مختلف اسید اگزالیك به عنوان یکی از

1- Gungor and Bekhbolt
2- Reyhanitabar and Gilks

هرگونه فعالیت میکروبی به محلول‌ها اضافه گردید. سپس محلول‌های تهیه شده در بازه‌های زمانی ۱،۲،۶،۱۲،۲۴،۴۸،۷۲ ساعت تکان داده شدند. غلظت روی در عصاره‌ها پس از سانتریفیوژ و عبور از کاغذ صافی پس از هر یک از زمان‌های مورد آزمایش با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل AAS Vario 6 تعیین گردید. قابل ذکر است که کلیه عصاره‌ها در زمان‌های مختلف از یک نمونه خاک تهیه و در انتها غلظت روی به صورت تجمعی محاسبه شد؛ سپس معادلات مختلف سینتیکی شامل مرتبه صفر (۲۹ و ۸)، پخشیدگی پارابولیک (۲۱)، تابع توانی (۸)، ایلوویج ساده شده (۱۹) و (۳۱) بر داده‌های حاصل از آزمایش رهاسازی برآزش داده شدند (جدول ۲). معادله با بیشترین ضریب تبیین (R^2) و کمترین مقدار خطای استاندارد SE (رابطه ۱)، به عنوان بهترین معادله سینتیکی در توصیف داده‌ها انتخاب شد.

رابطه (۱)

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (q - q^*)^2}{(N - 2)}}$$

q و q^* به ترتیب مقادیر اندازه‌گیری شده و به دست آمده روی در خاک در هر زمان و N تعداد اندازه‌گیری‌ها می‌باشد.

اسیدهای رایج مترشحه از ریشه گیاهان بر میزان و الگوی رهاسازی روی در دو خاک آهکی استان کرمان (جنوب شرق ایران) انجام شد.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری و تعیین ویژگی‌های خاک

دو نمونه مرکب از سطح خاک (۳۰-۳۰ سانتی‌متر) از منطقه کوثرریز رفسنجان جمع‌آوری و پس از هواخشک شدن از الک دو میلی‌متری عبور داده شد. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها به شرح ذیل اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری pH و EC در عصاره اشباع صورت گرفت (۳۰). مقدار کربن آلی به روش والکلی و بلک (۱۹۳۴) (۴۰)، کربنات کلسیم معادل به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک (۱)، بافت خاک به روش هیدرومتری (۱۳)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش استات سدیم (۵)، روی قابل جذب به روش عصاره‌گیری با DTPA و روی کل به روش عصاره‌گیری با اسیدنیتریک ۵ نرمال اندازه‌گیری گردید (جدول ۱) (۲۳).

رهاسازی روی

مقدار ۱/۵ گرم از نمونه خاک‌ها در دو تکرار توزین و به لوله‌های پلی‌اتیلنی حاوی ۱۵ میلی‌لیتر محلول اسید اگرالیک با pH=3 در دو سطح ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر انتقال یافت و دو قطره تولوئن جهت جلوگیری از

جدول (۱) برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

Table (1) Selected physical and chemical characteristics of the studied soils

| نمونه | روی کل Total Zn (mg kg ⁻¹) | روی قابل جذب Available Zn (mg kg ⁻¹) | pH | EC (dSm ⁻¹) | OC (%) | CCE (%) | CEC (Cmol _c kg ⁻¹) | شن (%) | سیلت (%) | رس (%) |
|-------|---|---|-----|----------------------------|-----------|------------|--|-----------|-------------|-----------|
| | | | | | | | | Sand | Silt | Clay |
| S1 | 106 | 3.64 | 7.5 | 4.0 | 0.67 | 21.3 | 14.1 | 74 | 12 | 14 |
| S2 | 127 | 1.0 | 7.4 | 3.5 | 1.13 | 11.5 | 19.5 | 68 | 14 | 18 |

EC: هدایت الکتریکی، OC: کربن آلی، CCE: آهک معادل، CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی

جدول (۲) معادلات سینتیکی مورد استفاده در این مطالعه
 Table 2) Kinetic models used in the present study

| پارامترها Parameters | معادله Equation | مدل Model |
|--|--|--|
| K_0 : ثابت سرعت مرتبه صفر ($\text{mg Zn kg}^{-1} \text{h}^{-1}$) | $q_t = q_0 - k_0 t$ | مرتبه صفر Zero order |
| K_p : ثابت سرعت پخشیدگی ($(\text{mg Zn kg}^{-1})^{-0.5}$) | $q_t = q_0 + k_p t^{0.5}$ | پخشیدگی پارابولیک Parabolic diffusion |
| a : ثابت سرعت آزاد سازی اولیه روی ($\text{mg Zn kg}^{-1} \text{h}^{-1}$) b : ثابت سرعت آزاد سازی روی ($(\text{mg Zn kg}^{-1})^{-1}$) | $q_t = a t^b$ | تابع توانی Power function |
| α_s : ثابت سرعت آزاد سازی اولیه روی ($\text{mg Zn kg}^{-1} \text{h}^{-1}$) β_s : ثابت سرعت آزاد سازی روی ($(\text{mg Zn kg}^{-1})^{-1}$) | $q_t = 1/\beta_s \ln \alpha_s \beta_s + 1/\beta_s \ln t$ | ایلوویج ساده شده Simplified Elovich |

نتایج و بحث

الگوی رهاسازی روی در خاک

مقدار تجمعی روی رها شده شده توسط دو سطح اسید اگزالیك از خاک‌ها در شکل‌های (۱ و ۲) نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با گذشت زمان میزان روی رهاسازی شده توسط دو سطح اسید اگزالیك افزایش یافت. سرعت آزاد شدن روی در حدود ۱۰ تا ۱۲ ساعت اولیه زیاد بود و به تدریج کاهش یافت. این کاهش در سرعت آزاد شدن روی در مراحل انتهایی به صورت شیب بسیار کم منحنی خود را نشان داد که بیانگر میزان کم روی آزاد شده پس از این مدت زمان می‌باشد. می‌توان گفت که در زمان‌های اولیه رهاسازی روی به طور عمده از فازهای محلول و تبادل صورت گرفته و به تدریج با گذشت زمان و با کاهش غلظت روی در فازهای

متفاوت خاک، شیب نمودار ثابت و یک حالت تعادلی در خاک اتفاق افتاده است. این نتایج با نتایج دنگ و همکاران^۱ (۱۹۹۴) (۸)، قاسمی و همکاران (۲۰۰۹) (۱۴) و جلالی (۲۰۰۵) (۲۰) مطابقت دارد. بارانی مطلق و غلامی (۲۰۱۳) سینتیک رهاسازی روی توسط DTPA را در ۱۵ خاک آهکی استان گلستان بررسی و گزارش کردند که رهاسازی روی در زمان‌های

آغازین بسیار سریع‌تر از زمان‌های انتهایی صورت گرفته است (۳). در این ارتباط اسپارکس (۱۹۸۶) حداقل دو سازوکار را برای رهاسازی روی در نظر گرفت؛ وی بیان کرد که در زمان‌های ابتدایی عنصر روی از خاکدانه‌های درشت و یا سطوح خارجی خاکدانه‌های ریز آزاد شده و سپس با گذشت زمان عنصر روی می‌تواند از داخل خاکدانه‌های ریز و فاز جامد کانی‌ها آزاد شود (۳۶).

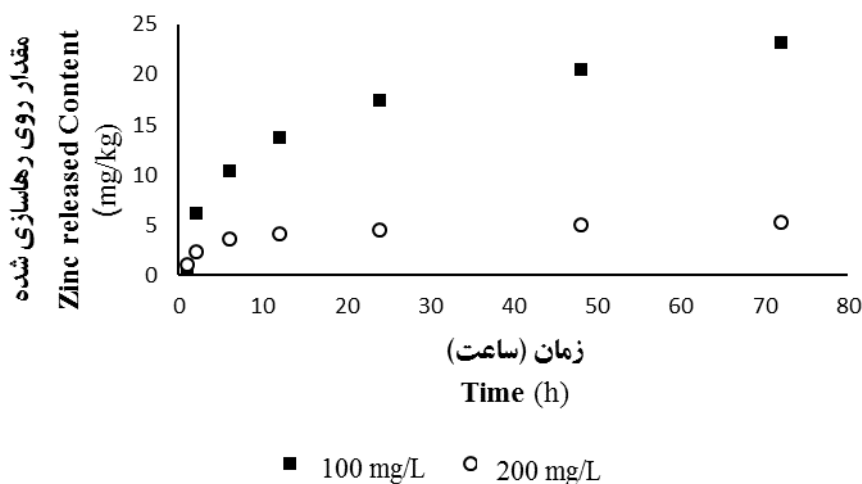
در تمامی زمان‌ها، افزایش سطح اسید اگزالیك سبب کاهش میزان رهاسازی روی در خاک‌ها شد. لیگندهای آلی بسته به شرایط محیطی، می‌توانند منجر به افزایش، کاهش و یا بروز یک رفتار خنثی در واکنش‌های جذب و واجذب یون‌های فلزی شوند. مطالعات نشان داده است که اسیدهای آلی به طور ذاتی توانایی افزایش رهاسازی و افزایش فراهمی عنصر را دارند، اما سایر عوامل از جمله حضور کربنات‌ها، ساختار شیمیایی، نوع و نحوه قرارگیری گروه‌های عاملی، نوع و پایداری پیوندهای ایجاد شده و همچنین میزان تمایل لیگاند به فلز مورد نظر و سطح جاذب نیز در این امر موثر می‌باشند (۳۹). وارد و همکاران^۲ (۲۰۰۵) گزارش کردند که حضور لیگندهای آلی سبب افزایش جذب یون‌های فلزی توسط ذرات می‌شود (۴۱). با این حال، لیگندهای آلی همیشه و در همه حال منجر به کاهش جذب و

2- Ward et al.

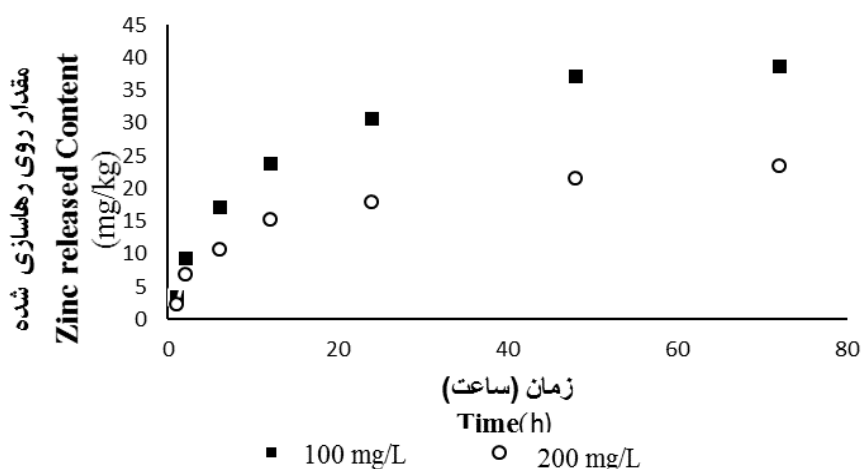
1- Dang et al.

عنصر روی توسط اگزالات ذکر کرد. اسید اگزالیك دارای دو ثابت اسیدی ۱/۲۳ و ۴/۱۹ می باشد که در pH های بالاتر از این ثابت ها دارای بار منفی شده و قادر به جذب کاتیون از محلول می باشد. با توجه به بالای خاک مورد مطالعه و نیز با توجه به جذب روی توسط اسید اگزالیك، احتمال می رود که کمپلکس اگزالات- روی جذب ذرات خاک گردیده و از این طریق سبب کاهش رهاسازی روی در سطح بالاتر اسید شده است (۳۹).

افزایش رهاسازی عناصر نمی شوند (۳۴). این امر را می توان ناشی از یک برهم کنش الکترواستاتیکی میان فلز، لیگاند و سطح جاذب در نظر گرفت که به شکل کمپلکس سه گانه و یا رسوب سطحی اتفاق می افتد. در این شرایط به دلیل تمایل شدید، لیگاند آلی جذب سطوح خاک می گردد و این امر سبب افزایش بار سطحی و افزایش فراهمی مکان های جذب برای فلزات می شوند (۴). بر همین اساس می توان یکی از دلایل کاهش رهاسازی عنصر روی با افزایش سطح اسید اگزالیك را جذب اگزالات توسط سطوح و جذب



شکل (۱) تأثیر سطوح اسید اگزالیك بر رهاسازی روی از نمونه خاک S1
Figure(1) Effect of oxalic acid levels on Zn release from soil S1



شکل (۲) تأثیر سطوح اسید اگزالیك بر رهاسازی روی از خاک S2
Figure(2) Effect of oxalic acid levels on Zn release from soil S2

مقایسه معادلات سینتیک رهاسازی روی از خاک‌ها

ارزیابی و تعیین بهترین معادله سینتیک در توصیف داده‌های آزمایش براساس ضرایب تشخیص (R^2) و خطای استاندارد (SE) صورت می‌گیرد (۱۹). معادلاتی که ضریب تشخیص بالا و خطای استاندارد کمتری داشته باشند به عنوان معادلات برتر در توصیف رهاسازی عنصر انتخاب می‌شوند. مقدار ضریب تشخیص و خطای استاندارد برای معادلات سینتیک در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که در هر دو سطح اسید اگزالیك معادله الوویچ بهترین برازش را در داده‌های روی آزاد شده از خاک داشت. برازش داده‌های روی آزاد شده توسط اسید اگزالیك در شکل ۳ و ۴ نشان داده شده است. موفقیت معادله ایلوویچ در تشریح سرعت رهاسازی و جذب عناصر توسط بسیاری از پژوهشگران گزارش شده است (۱۰ و ۳۷ و ۳۶). معادله ایلوویچ داده‌های حاصل از رهاسازی عناصر از جمله روی را بر اساس تعدادی از مکانیسم‌های پخشیدگی تشریح می‌کند. بعد از معادله الوویچ ساده شده، معادلات توانی و پخشیدگی پارابولیک توانستند برازش مناسبی در داده‌های روی آزاد شده از خاک نشان دهند. گاسر و همکاران^۱ (۱۹۹۵) معتقدند که برازش مناسب داده‌های حاصل از رهاسازی عناصر بر معادله پخشیدگی می‌تواند ناشی از نامتجانس بودن سیستم خاک و وقوع همزمان واکنش‌های خاکی باشد (۱۲). ریحانی تبار و جیلکز (۲۰۱۰) نیز گزارش کردند که معادله تابع توانی مناسب‌ترین معادله برای توصیف داده‌های حاصل از رهاسازی روی در خاک‌های آهکی می‌باشد (۳۳). قاسمی فسائی و همکاران (۲۰۱۲) در آزمایشی که در ارتباط به الگوهای رهاسازی روی و مس از خاک‌های جنوب ایران انجام دادند، معادله ایلوویچ و پخشیدگی پارابولیک را به عنوان بهترین معادلات برازش یافته گزارش کردند (۱۵). این پژوهشگران با مشاهده دو شیب در داده‌های روی و مس آزاد شده از خاک‌ها، بیان کردند که حداقل دو مکانیسم

پخشیدگی، کنترل کننده رهاسازی روی و مس در کل مقیاس زمانی واکنش می‌باشد و احتمال می‌رود دو واکنش پخشیدگی هم زمان، مسئول رهاسازی روی و مس از خاک‌ها می‌باشند؛ به این ترتیب که ابتدا عنصر از خاکدانه‌های درشت و سپس از سطوح خارجی خاکدانه‌های ریز رها می‌گردد (۱۶).

ضرایب مربوط به معادلات ایلوویچ ساده شده، پخشیدگی پارابولیک و تابع توانی که دارای بیشترین ضرایب تبیین بودند در جدول ۴ نشان داده شده است. ثابت K_p که از معادله پخشیدگی پارابولیک استخراج می‌شود بیانگر ثابت سرعت پخشیدگی روی در طول واکنش می‌باشد. در خاک تیمار شده با سطح ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر اسید اگزالیك ثابت K_p بزرگتری در مقایسه با سطح ۲۰۰ میلی-گرم بر لیتر اسید اگزالیك اندازه‌گیری شد. این نتایج نشان می‌دهد که سطح پایین‌تر اسید اگزالیك تأثیر بیشتری بر سرعت پخشیدگی روی از فاز جامد به فاز محلول خاک دارد.

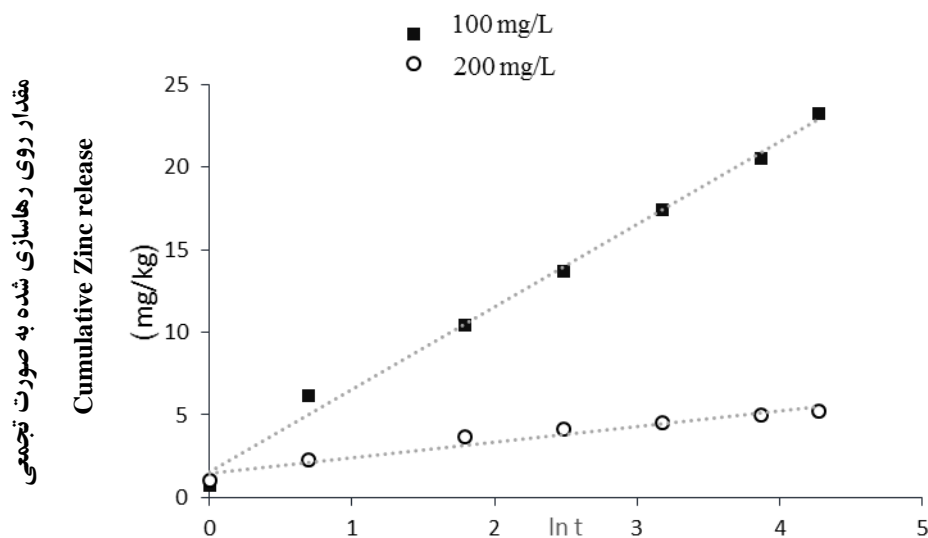
ثابت‌های سرعت شامل ثابت a (ثابت سرعت رهاسازی اولیه) و b (ثابت سرعت رهاسازی روی) در معادله تابع توانی در جدول ۴ نشان داده شده است. دلالت (۱۹۸۵) با مشتق‌گیری از این معادله نسبت به زمان پارامتر ab را که نشان دهنده میزان رهاسازی عنصر در لحظات اولیه می‌باشد، ارائه نمود (۷). نتایج نشان داد که با افزایش سطح اسید اگزالیك، مقدار ab کاهش یافت.

مطالعات نشان داده است که ثابت‌های α_s و β_s می‌توانند برای مقایسه سرعت واکنش رهاسازی روی در خاک‌ها به کار روند. بعضی از پژوهشگران از پارامترهای α_s و β_s معادله ایلوویچ برای تخمین سرعت واکنش استفاده کردند، به طوری که با کاهش در β_s یا افزایش در α_s سرعت واکنش افزایش می‌یابد (۶). ثابت α_s پارامتر مفیدی برای پیش‌بینی قابلیت دسترسی عنصر روی در خاک می‌باشد.

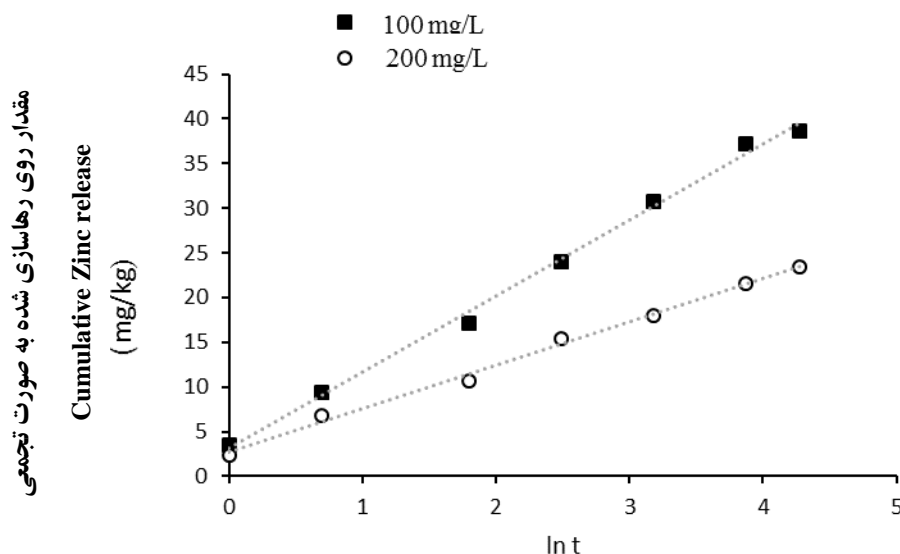
جدول (۳) ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) برای انواع معادلات سینتیکی برازش یافته بر مقادیر روی آزاد شده توسط اسید اگزالیک در دو سطح

Table(3) Coefficient of determination (R^2) and standard error of the estimate (SE) of various kinetic models for Zn release

| SE (S2) | R^2 (S2) | SE (S1) | R^2 (S1) | سطح اسید اگزالیک (mg L^{-1}) Oxalic acid level | معادلات سینتیکی Kinetic models |
|---------|------------|---------|------------|--|-----------------------------------|
| 7.07 | 0.77 | 4.12 | 0.77 | 100 | مرتبۀ صفر |
| 4.05 | 0.77 | 1.06 | 0.6 | 200 | Zero order |
| 4.1 | 0.92 | 2.52 | 0.91 | 100 | پخشیدگی پارابولیک |
| 2.44 | 0.91 | 0.79 | 0.77 | 200 | Parabolic diffusion |
| 3.8 | 0.91 | 2.97 | 0.77 | 100 | تابع توانی |
| 2.68 | 0.89 | 0.85 | 0.83 | 200 | Power function |
| 0.91 | 0.99 | 0.67 | 0.99 | 100 | ایلوویچ ساده شده |
| 0.56 | 0.99 | 0.37 | 0.95 | 200 | Simplified Elovich |



شکل (۳) برازش معادله ایلوویچ ساده شده بر داده‌های رهاسازی روی با اسید اگزالیک
Figure(3) Zinc release data fitted to the simplified Elovich equation in soil with oxalic acid



شکل (۴) برازش معادله ایلوویچ ساده شده بر داده‌های رهاسازی روی با اسید اگزالیکی
 Figure(4) Zinc release data fitted to the simplified Elovich equation in soil with oxalic acid

جدول (۴) مقادیر ثابت‌های بهترین معادلات سینتیکی برازش داده شده بر رهاسازی روی

Table(4) Rate parameters of the best fitness on Zn release from soil

| ایلوویچ ساده شده Simplified Elovich | | تابع توانی Power function | | | پخشیدگی پارابولیک Parabolic diffusion | | | نمونه Sample |
|--|-----------|------------------------------|-------|-------|--|-------|--|-----------------|
| α_s | β_s | ab | b | a | q_0 | Kp | سطح اسید (mg l ⁻¹) Acid level | |
| 6.78 | 0.2 | 0.3 | 0.658 | 1.98 | 2.049 | 2.716 | 100 | S1 |
| 4.58 | 1.06 | 0.5 | 0.338 | 1.486 | 1.711 | 0.48 | 200 | |
| 47.68 | 0.319 | 2.76 | 0.526 | 5.25 | 4.63 | 3.97 | 100 | S2 |
| 8.59 | 0.205 | 1.78 | 0.478 | 3.73 | 3.26 | 2.63 | 200 | |

معادلات برازش داده شده بر داده‌ها حداقل دو مکانیسم برای پخشیدگی و رهاسازی روی از خاک‌ها تشخیص داده شد. بخشی از روی که استخراج سریع داشته شیب تند ابتدایی را در نمودارهای برازش داده و بخشی که روی به کندی از آن رها می‌گردد در معادلات، ناحیه با شیب کند را به خود اختصاص می‌دهد. معادله ایلوویچ ساده شده در این مطالعه بیشترین توانایی را در تشریح رهاسازی روی از خاک‌ها نشان داد. نتایج ای مطالعه نشان داد که با افزایش سطح اسید اگزالیکی می‌تواند فراهمی عنصر روی را در خاک کاهش دهد.

بر اساس نتایج این مطالعه کاربرد اسید اگزالیکی در سطح ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر سبب افزایش α_s در مقایسه با سطح دوم اسید اگزالیکی شد (جدول ۵). این نتایج نشان می‌دهد که کاربرد سطوح بالاتر اسید اگزالیکی در خاک سبب کاهش قابلیت دسترسی روی می‌شود.

نتیجه گیری

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که در خاک‌های آهکی مورد مطالعه رهاسازی روی از خاک ابتدا با سرعت صورت گرفته و پس از آن به تدریج کاهش و با گذشت زمان به یک تعادل نسبی رسیده است. در

منابع

1. Allison, L.E., and Moodie, C.D. 1965. Carbonate methods of soil analysis In: Black CA (ed) Part2. ASA, SSSA, Madison. WI. Pp: 1379-1396.
2. Alloway, B.J. 2009. Soil factors associated with zinc deficiency in crops and humans. *Environmental Geochemistry and Health*, 31: 537–548
3. Baranimotlagh, M., and Gholami, M. 2013. Time-dependent zinc desorption in some calcareous soils of Iran. *Pedosphere*, 23: 185–193.
4. Barrow, N.J. 1985. Reactions of anions and cations with variable charge soils. *Advances Agronomy*, 38: 183–230.
5. Chapman, H.D. 1965. Cation exchange capacity. In: Black CA (ed), *Methods of soil analysis. Part 2. ASA, SSSA. Madison. WI. Pp: 891-901*
6. Chien, S.H., and Clyton, W.R. 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44: 265-268.
7. Dalal, R.C. 1985. Comparative prediction of yield response and phosphate uptake from soil using cation- anion exchange resins. *Soil Science*, 139: 227-231.
8. Dang, Y.P., Dalal, R.C., Edwards, D.G., and Tiller, K.G. 1994. Kinetics of zinc desorption from vertisols. *Soil Science Society of America Journal*, 58: 1392–1399.
9. Fox, T.R. and Comerford, N.B. 1990. Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of the southeastern USA. *Soil Science Society of America Journal*, 54: 1139–1144.
10. Garcia-Rodja, I., and F. Gil-stores. 1997. Prediction of parameters describing phosphorus desorption kinetics in soils of Galicia (Northwest Spain). *Journal of Environmental Quality*, 26: 1363-1369.
11. Gardiner, W.C. 1969. Rates and mechanisms of chemical reaction. Benjamin. New York.
12. Gasser, U. G., R. A. Dahlgren, C. Ludwig, and A. E. Lauchli. 1995. Release kinetics of surface- associated Mn and Ni in serpentinitic soils: pH effects. *Soil Science*, 160: 273- 280.
13. Gee, G.W. 2002. Particle size analysis. In: Jacobe HD and Clarke GT(ed), *Methods of Soil Analysis. Part 4. Physical Methods. SSSA. Madison. WI. Pp: 201-214.*
14. Ghasemi- Fasaee R., Maftoun. M., Olama V., Molazem B., and Tavajjoh M. 2009. Manganese release characteristics of highly calcareous soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 40: 1171-1182.

15. Ghasemi-Fasaei, R., NajafiGhiri, M., and Farrokhnejad, E. 2012. Investigation of zinc release patterns in different soil orders using mathematical models. *African Journal of Agricultural Research*, 7: 6573-6578.
16. Ghasemi-Fasaei, R., Ronaghi, A. and Farrokhnejad, E. 2012. Comparative study of metal micronutrient release from two calcareous soils. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 58: 1171-1178.
17. Graham, RD. and Rengel, Z. 1996. Genotypic variation in Zn uptake and utilization by plants. In Robson, D. (ed.) *Zinc in Soils and Plants*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. Pp: 107–114.
18. Güngör, B., and M. Bekbölet. 2010. Zinc release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption. *Geoderma*, 159: 131-138.
19. Havlin, J.L., Westfall, D.G. and Olsen S.R. 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal*, 49: 371-376
20. Jalali, M. 2005. Release kinetics of nonexchangeable potassium in calcareous soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 36: 1903- 1917.
21. Khater, A.H., and Zaghoul, A.M. 2002. Copper and zinc desorption kinetics from soil: Effect of pH. Paper presented at the 17th World Conference on Soil Science, Thailand, Symposium No. 47, Paper: 1-9.
22. Kodama, H., Soonitzer, M. and Jaakkimainen, M. 1983. Chlorite and biotite weathering by fulvic acid solutions in closed and open system. *Canadian Journal of Soil Science*, 63: 619–629.
23. Lindsay, WL, and W.A. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42:421- 428.
24. Malakouti, M.J. and Homae, M. 2004. Soil fertility of arid and semi-arid regions. *Tarbiat Modarres univ. Press*, 482p. (In Persian)
25. Maqsood, M., Hussain, S., Aziz, T. and Ashra, M. 2011. Wheat-exuded organic acids influence Zinc release from calcareous soils. *Pedosphere*, 21: 657–665.
26. Marschner, H. 1995. *Mineral nutrition of higher plants*. 2nd ed. Academic Press, London.
27. Nigam, R., Srivastava, S., Prakash, S. and Srivastava, M. 2000. Effect of organic acids on the availability of cadmium in wheat. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 12: 125–132.
28. Nowack, B., Schulin, R. and Robinson, B.H. 2006. A critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction. *Environmental Science Technology*, 40:5225-5232.
29. Onken, A.B. and Matheson, R.L. 1982. Dissolution rate of EDTA-extractable phosphate from soils. *Soil Science Society of America Journal*, 48:276-279

30. Page, A. L., R. H. Miller. And D. R. Keeney, 1982. Methods of soil analysis, Second edition. Part 2, Chemical and Biological properties. American Soc. of Agronomy (Publ.), Madison, Wisconsin, USA.
31. Polyzopoulos, N.A., Keramidas, V.Z. and Pavlatou, A. 1986. On the limitation of the simplified Elovich equation in describing the kinetics of phosphate sorption and release from soils. *Soil Science*, 37: 81-87.
32. Rahmatullah, M. and Sheikh, B.Z. 1988. Distribution and availability of zinc in soil fractions to wheat on some alkaline calcareous soils. *Soil Science Plant Nutrition*, 151: 385-389.
33. Reyhanitabar, A. and Gilkes, R.J. 2010. Kinetics of DTPA extraction of zinc from calcareous soils. *Geoderma*. 154: 289-293. Schwab, A.P., He. Y, and M. K. B. anks. 2004. The influence of citrate on adsorption of zinc in soils. *Journal of Environmental Engineering*, 130: 1180-1187.

Schwab, A.P., He. Y, and M. K. B. anks. 2004. The influence of citrate on adsorption of zinc in soils. *Journal of Environmental Engineering*, 130: 1180-1187.
34. Shahbazi, K. and Besharati, H. 2013. Review of Iran agricultural soils fertility status. *Scientific- Promotion Journal Land Management*, 1:1.1-15. (In Persian)
35. Sparks, D.L. 1986. Kinetics of reactions in pure and mixed systems. In: Sparks, D.L. (Ed.), *Soil Physical Chemistry*. CRC Press. Boca Raton. FL. Pp: 83-145.
36. Toor, G. S. and G. S. Bahl. 1999. Kinetics of phosphate desorption from different soils as influenced by application of poultry manure and fertilizer phosphorus and its uptake by soybean. *Bioresource Technology*, 69: 117-121.
37. Uygur, V. and Rimmer, D.L. 2000. Reaction of zinc with iron coated calcite surface at alkaline pH. *European Journal of Soil Science*, 51: 511-516.
38. Violante, V., Pan Ming, H., and Geoffrey. M. 2007. *Gadd-Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments* (Wiley Series Sponsored by IUPAC in Biophysico-Chemical Processes, 658p.
39. Walkley, A. and Black, I.A. 1934. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37:29-38.
40. Ward, M.L., Bitton, G., and Townsend T. 2005. Heavy metal binding capacity (HMBC) of municipal solid waste landfill leachates. *Chemosphere*, 60: 206-215.