



دانشگاه گوارش و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک
جلد بیست و ششم، شماره ششم، ۱۳۹۸
۲۳۱-۲۴۶

<http://jwsc.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwsc.2019.16211.3152

اثر آنیون‌های ارتوفسفات، نترات و کلرید بر واجذب و قابلیت استفاده روی جذب‌شده در برخی خاک‌های آهکی

سیده زهره کیانی هرچگانی^۱، علیرضا حسین‌پور^۲ و *حمیدرضا متقیان^۳

^۱دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه شهرکرد، آستاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه شهرکرد،

^۲آستادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه شهرکرد

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۰۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۲/۳۰

چکیده

سابقه و هدف: امروزه استفاده از کودهای حاوی روی برای برطرف کردن کمبود این عنصر و بهبود عملکرد و کیفیت محصولات کشاورزی گسترش یافته است. برای دستیابی به مدیری صحیح کوددهی و در نتیجه حفاظت خاک و آب در مقابل کاربرد بیش از حد روی و تجمع آن در خاک، آگاهی از قابلیت استفاده و آزادشدن روی جذب‌شده پس از کاربرد در خاک ضروری است. از طرفی وجود آنیون‌ها در آب آبیاری، کودهای کشاورزی و لجن فاضلاب می‌تواند بر جذب، واجذب و قابلیت استفاده عناصر غذایی از جمله روی اثرگذار باشد. معمولاً با استفاده از ضرایب همدماهای جذب به بررسی ویژگی‌های جذب روی در خاک‌ها پرداخته می‌شود؛ درحالی‌که قابلیت استفاده عنصر جذب‌شده در خاک از نظر حاصلخیزی خاک اهمیت دارد. در این مطالعه به بررسی اثر آنیون‌های ارتوفسفات، نترات و کلرید بر واجذب و قابلیت استفاده روی جذب‌شده در پنج نمونه خاک آهکی استان چهارمحال و بختیاری پرداخته شد.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش برای بررسی آزادشدن و قابلیت استفاده روی جذب‌شده، از محلول حاوی غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر روی از منبع $ZnSO_4$ در حضور الکترولیت‌های KNO_3 ، KH_2PO_4 و KCl (غلظت الکترولیت‌ها برابر با ۵۰ میلی‌مولار) استفاده شد. پس از جذب روی در خاک‌ها، مقدار روی قابل استفاده پس از جذب در خاک با روش $DTPA-TEA$ و واجذب آن با محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار تعیین شد. مقدار روی آزادشده با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار به صورت غیراختصاصی جذب‌شده بود و روی جذب‌شده به صورت اختصاصی از تفاضل بین مقدار روی جذب‌شده و روی عصاره‌گیری‌شده با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار محاسبه شد.

یافته‌ها: بر اساس نتایج به دست آمده بیش‌ترین مقدار روی جذب‌شده در حضور هر سه آنیون، به صورت اختصاصی بود. درصد روی جذب‌شده به صورت اختصاصی در خاک‌ها در حضور آنیون نترات بیش از دو آنیون دیگر ($P < 0/05$) در دامنه ۹۹/۸۴ تا ۹۹/۹۹ درصد و در حضور آنیون کلرید ۹۹/۶۵ تا ۹۹/۸۰ درصد و در حضور آنیون ارتوفسفات در

* مسئول مکاتبه: motaghian@sku.ac.ir

دامنه ۹۹/۵۵ تا ۹۹/۷۲ درصد بود. به‌طورکلی، مقدار قابل استفاده روی جذب‌شده در خاک‌ها در حضور آنیون ارتوفسفات در دامنه ۴۱ تا ۴۳ درصد، در حضور آنیون نترات در دامنه ۴۹ تا ۵۴ درصد و در حضور آنیون کلرید در دامنه ۵۸ تا ۶۱ درصد بود.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که بیش‌ترین مقدار قابل‌استفاده روی جذب‌شده به‌ترتیب در حضور آنیون‌های کلرید، نترات و ارتوفسفات عصاره‌گیری شد ($P < 0/05$). تقریباً ۵۰ درصد روی جذب‌شده با استفاده از عصاره‌گیر DTPA-TEA استخراج شد. در حضور همه آنیون‌ها بیش از ۹۹ درصد روی به‌صورت غیراختصاصی جذب‌شده بود. بنابراین، روی در مکان‌های اختصاصی جذب و کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار توانایی آزادسازی این عنصر را نداشت. نتایج این پژوهش نشان داد که مصرف توأم کود فسفره و روی در خاک‌ها می‌تواند به کاهش مقدار روی عصاره‌گیری‌شده با DTPA-TEA (قابل‌استفاده) در خاک‌های آهکی تیمار شده با این دو عنصر نسبت به خاک تیمار شده با روی منجر شود.

واژه‌های کلیدی: ارتوفسفات، جذب غیراختصاصی، روی، قابلیت استفاده

مقدمه

روی یکی از عناصر غذایی ضروری برای رشد طبیعی و تولید محصولات زراعی و عنصری مهم برای حیوانات و انسان است. این فلز به‌عنوان فعال‌کننده و کوفاکتور برخی آنزیم‌های حیاتی گیاه از جمله کربنیک آنهیدرازها، دهیدروژنازها، فسفاتازهای قلیایی، فسفولیپازها و RNA پلیمرها در متابولیسم پروتئین‌ها، قندها، اسیدهای نوکلئیک و چربی‌ها، فتوسنتز گیاه و بیوسنتز اکسین به‌عنوان یک هورمون محرک رشد ایفای نقش می‌کند (۲۵).

سرنوشت و قابلیت دسترسی فلزات تحت‌تأثیر سه فرایند است که عبارت‌اند از: جذب به‌وسیله ذرات خاک، آزاد شدن فلزات از ذرات خاک در محلول و رسوب‌دهی و حل شدن کانی کنترل‌کننده فلز به‌عنوان یک فاز مستقل در خاک (۲۶). واکنش‌های واجذب، آزاد شدن یون‌ها فلزی جذب‌شده از فاز جامد به محلول خاک است و شبیه به واکنش‌های انحلال می‌باشند (۲۹). باین‌حال، واکنش‌های واجذب، معمولاً بسیار سریع‌تر از واکنش انحلال بوده و در نتیجه اغلب این واکنش‌ها مسئول حفظ غلظت یون‌ها

فلزی در محلول خاک هستند (۲۸). بنابراین، غلظت روی در محلول خاک و فراهمی آن برای گیاهان به‌وسیله فرایندهای جذب و واجذب در سطح مواد کلوئیدی خاک کنترل می‌شود (۲۷ و ۳۲). مقدار جذب روی یک کمیت پویا بوده که مقدار روی محلول و قابلیت استفاده آن را در خاک تنظیم می‌کند (۳۰). در مکانیسم جذب، مقداری از روی در شکل لبایل وجود دارد که می‌تواند آزاد شده و در دسترس گیاه قرار گیرد (۲۰). با افزایش pH قابلیت استفاده روی کاهش می‌یابد. تحرک روی افزوده‌شده به خاک که در اثر فعالیت‌های انسانی صورت می‌گیرد، نسبت به مقدار روی موجود در خاک‌ها، بیش‌تر است (۱۱) و می‌تواند به‌راحتی وارد محلول خاک شده و باعث افزایش قابلیت استفاده آن شود. اما ویژگی‌های خاک‌ها می‌تواند بر آزاد شدن روی مؤثر باشد. در خاک‌های قلیایی دارای مقدار زیاد کربنات کلسیم، روی با کربنات به‌صورت کربنات روی رسوب کرده و قابلیت استفاده آن کم می‌شود (۱۲). بدیهی است که درک درست و شناخت بهتر فرایندها باعث می‌شود که قابلیت استفاده این عنصر را در شرایط مختلف

وانگ و هارل (۲۰۰۵) اثر آنیون‌های نیترات، کلرید و ارتوفسفات (دارای قدرت یونی ثابت) را بر جذب روی بررسی و گزارش کردند که در خاک‌های آهکی بین ۶۰ تا ۹۶ درصد روی جذب‌شده در بخش لبایل (عصاره‌گیری‌شده با DTPA-TEA) قرار گرفته بود، درحالی‌که در خاک‌های اسیدی قابلیت استفاده روی توسط هر سه آنیون مشابه بود؛ اما در خاک‌های آهکی در حضور ارتوفسفات در مقایسه با کلرید و نیترات غلظت روی در بخش غیرلبایل (بخش غیرقابل استفاده) بیش‌تر بود. بنابراین، مقدار جذب روی در بخش لبایل کم و قابلیت استفاده آن هم در حضور آنیون ارتوفسفات نسبت به دو آنیون دیگر کاهش پیدا می‌کند (۳۳). هاشمی و باقرنژاد (۲۰۰۸) میزان جذب و قابلیت استفاده روی در خاک‌های آهکی، گچی و اسیدی با محلول‌های الکترولیت متفاوت حاوی سدیم، پتاسیم، ارتوفسفات، نیترات و کلرید را بررسی کردند (۹). نتایج آنان نشان داد که ۹۰ تا ۹۸ درصد از کل روی جذب‌شده به‌صورت غیرقابل‌دسترس قرار داشت. بنابراین، مصرف کودهای نیترا ته و فسفره بر تحرک و توزیع روی اثر گذاشته و قابلیت استفاده آن را تحت‌تأثیر قرار می‌دهد. آنان گزارش دادند که قابلیت استفاده روی به‌وسیله نوع و میزان کانی‌های رسی کنترل می‌شود (۱۰).

بررسی اثر آنیون‌ها بر قابلیت استفاده روی، با توجه به حضور و اهمیت آنیون‌ها بر قابلیت استفاده روی در خاک‌های کشاورزی و نیاز به استفاده از کودهای حاوی روی در خاک‌ها ضروری است. در اکثر مطالعات جذب، با استفاده از ضرایب هم‌دماهای جذب به بررسی مقدار جذب روی پرداخته‌شده است؛ درحالی‌که از نظر حاصلخیزی، مقدار قابلیت استفاده عنصر جذب‌شده در خاک اهمیت زیادی دارد. در این پژوهش به بررسی مقدار قابل‌استفاده روی جذب‌شده و روی جذب‌شده به‌صورت اختصاصی و غیراختصاصی در چند خاک آهکی پرداخته شد.

برآورد نمود. واجذب و قابلیت‌استفاده روی تابع ویژگی‌های خاک و ویژگی‌های عنصر است. ترکمن و هاشمی (۲۰۱۸) به مطالعه جذب روی در خاک‌های غرقاب و غیرغرقاب اینسپتی‌سولز پرداختند. ایشان نوع و مقدار نسبی کانی‌ها در اجزاء خاک را از فاکتورهای مؤثر بر جذب روی گزارش کردند. ویژگی‌های خاک که نگهداری و تحرک عناصر کم‌مصرف را تحت‌تأثیر قرار می‌دهد، شامل اسیدیت، نوع و مقدار رس، ماده آلی، مقدار کربنات کلسیم، اکسیدهای آهن و آلومینیم، مدت زمان تماس، اثر سایر کاتیون‌ها در فاز محلول خاک (۳۵) و حضور آنیون‌ها (۳۴) است.

آنیون‌های خاک از لحاظ کشاورزی اهمیت دارند و به‌صورت کود، ضایعات کشاورزی، خاکستر بادی حاصل از احتراق زغال‌سنگ و ضایعات شهری و صنعتی به خاک وارد می‌شوند. برخی آنیون‌ها مثل ارتوفسفات، نیترات، کلرید و سولفات از نظر حاصلخیزی اهمیت دارند. اثر آنیون‌ها در جذب روی می‌تواند مربوط به ایجاد کمپلکس‌ها در فاز محلول، ایجاد فاز جامد جدید (رسوب) و تأثیر در pH محلول تعادلی باشد. پاپادوپولوس و روول (۱۹۸۹) گزارش دادند که حلالیت روی در غلظت‌های کم توسط واکنش‌های جذب و در غلظت‌های بالای روی توسط واکنش‌های جذب و رسوب به‌صورت $ZnCO_3$ و $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 \cdot Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ کنترل می‌شود. آنیون‌های همراه با تأثیر بر جذب فلز بر شکل فلز در فاز جامد تأثیر می‌گذارند (۲۲). چنین تغییراتی منجر به تغییر در شکل‌های روی در خاک می‌شود و بر جذب و آزاد شدن آن اثر می‌گذارد. آنیون‌های همراه کاتیون، بر pH محلول تعادلی اثر می‌گذارد؛ به‌دلیل این‌که پروتون‌ها رقابت شدیدی با روی در فرایند جذب در سطح خاک را دارند (۱۹).

مواد و روش‌ها

این پژوهش در خاک‌های استان چهارمحال و بختیاری در محدوده ۳۱ درجه و ۹ دقیقه تا ۳۲ درجه و ۳۸ دقیقه عرض شمالی و ۴۹ درجه و ۳۰ دقیقه تا ۵۱ درجه و ۲۶ دقیقه طول شرقی انجام شد. نمونه‌برداری از خاک سطحی (۰-۳۰ سانتی‌متر) از ۱۰ نقطه در سه تکرار (در سطح یک مترمربع) برداشت و به آزمایشگاه منتقل شد. خاک‌ها ابتدا هوا خشک و سپس کوبیده و از الک دو میلی‌متری عبور داده شدند. سپس، بافت خاک‌ها به روش هیدرومتر (۴)، کربنات کلسیم معادل با روش تیتراسیون اسید باقی‌مانده (۱۳) و مقدار روی قابل‌استفاده از عصاره‌گیر DTPA-TEA (۱۵) اندازه‌گیری شد. از بین آن‌ها، ۵ نمونه خاک که از نظر درصد رس، درصد کربنات کلسیم معادل و مقدار روی قابل‌استفاده تغییرات زیادی داشتند، برای بررسی واجذب و قابلیت استفاده روی جذب‌شده انتخاب شدند.

برای اندازه‌گیری جذب روی، دو گرم از هر پنج نمونه خاک (شامل دو سری و هر سری دارای سه تکرار) را درون لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و ۲۰ میلی‌لیتر از محلول‌های حاوی غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی از منبع $ZnSO_4$ که در محلول‌های الکترولیت KCl ، KNO_3 و KH_2PO_4 (غلظت الکترولیت‌ها برابر با ۵۰ میلی‌مولار) ساخته شده به نمونه‌ها اضافه شد. سپس، به مدت ۲۴ ساعت با دستگاه تکان‌دهنده برقی تکان داده و سپس با دستگاه سانتریفیوژ با ۳۰۰۰ دور در دقیقه صاف شده و با استفاده از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ محلول صاف رویی جدا شد (۳۴). سپس غلظت روی در عصاره‌ها (در حال تعادل) با استفاده از دستگاه جذب اتمی (مدل جی‌بی‌سی، ۹۳۲) تعیین شد. مقدار روی جذب‌شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) با استفاده از رابطه ۱ تعیین شد.

$$(1) \quad \text{حجم عصاره} \\ \text{جرم خاک} \times (C_i - C_e) = \text{روی جذب‌شده}$$

که در آن، C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی روی در محلول (میلی‌گرم بر لیتر) هستند. برای تعیین قابلیت استفاده روی جذب‌شده از عصاره‌گیر DTPA-TEA (توانایی استخراج روی در بخش لبایل یا قابل‌استفاده) استفاده شد. در این مرحله، به سری دوم لوله‌های سانتریفیوژ باقی‌مانده از مرحله جذب روی، ۲۰ میلی‌لیتر DTPA-TEA اضافه و به مدت دو ساعت با دستگاه تکان‌دهنده برقی تکان داده شد. سپس با دستگاه سانتریفیوژ با ۳۰۰۰ دور در دقیقه صاف و محلول رویی با کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ جدا شد. مقدار روی با دستگاه جذب اتمی (مدل جی‌بی‌سی، ۹۳۲) در عصاره‌ها قرائت شد (۳۴). برای بررسی واجذب روی، به سری اول لوله‌های سانتریفیوژ باقی‌مانده از مرحله جذب روی، ۲۰ میلی‌لیتر محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار اضافه شد. سپس، به مدت دو ساعت با دستگاه تکان‌دهنده برقی تکان داده شد و پس از ۲۴ ساعت محلول رویی صاف شد و مقدار روی آزاد شده با دستگاه جذب اتمی (مدل جی‌بی‌سی، ۹۳۲) در محلول‌ها قرائت شد (۷). مقدار روی آزادشده با این عصاره‌گیر روی تبدلی یا روی جذب‌شده به صورت غیراختصاصی در نظر گرفته شد (۳ و ۱۷)؛ هم‌چنین، درصد روی آزاد شده با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شد.

$$(2) \quad \frac{Zn_{de}}{Zn_{ad}} \times 100 = \text{درصد روی آزادشده}$$

که در آن، Zn_{de} مقدار روی آزاد شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) و Zn_{ad} مقدار روی جذب‌شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) است (۲۴). تفاوت مقدار روی جذب‌شده و روی عصاره‌گیری شده با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار (جذب‌شده به صورت غیراختصاصی یا تبدلی) مقدار روی جذب‌شده به صورت اختصاصی است (۱۶ و ۱۸).

طرح کاملاً تصادفی (مدل جامع خطی) استفاده شد. هم‌چنین برای مقایسه میانگین این ویژگی‌ها در بین سه الکترولیت، آزمون حداقل اختلاف معنی‌دار (LSD) در سطح ۵ درصد به‌کار برده شد. تجزیه و تحلیل آماری با استفاده از نرم‌افزار statistica انجام شد.

نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های ۵ نمونه خاک انتخاب‌شده در جدول ۱ آورده شده است. بر اساس نتایج این جدول بافت خاک‌ها لوم‌رسی، رس‌سیلتی و رسی، مقدار ماده آلی آن‌ها کم در دامنه ۱/۱ تا ۲ با میانگین ۱/۶ درصد، خاک‌ها قلیایی با دامنه pH ۷/۳ تا ۷/۹ با میانگین ۷/۸، غیرشور با قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در دامنه ۰/۲۴ تا ۰/۳۲ با میانگین ۰/۲۸ دسی‌زیمنس بر متر، گنجایش تبادل کاتیونی (CEC) آن‌ها در دامنه ۲۳/۵ تا ۲۹/۴ با میانگین ۲۶/۴ سانتی‌مول بر کیلوگرم و روی کل در دامنه ۳۶/۴ تا ۶۹/۳ با میانگین ۴۶/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.

در ادامه مقدار درصد روی جذب‌شده به‌صورت اختصاصی، درصد روی در بخش لبایل (قابل‌استفاده) و درصد روی غیرقابل‌استفاده (غیرلبایل) با استفاده از روابط زیر محاسبه شد.

$$\text{Zn} \times 100 - \text{CaCl}_2\text{-Zn} / \text{Zn جذب شده} \quad (۳)$$

(۳) جذب‌شده) = درصد روی جذب‌شده به‌صورت اختصاصی

$$\text{Zn} \times 100 - \text{DTPA-Zn} / \text{Zn جذب شده} = \text{درصد روی قابل استفاده} \quad (۴)$$

$$\text{Zn} \times 100 - \text{DTPA-Zn} / \text{Zn جذب شده} = \text{درصد روی غیرقابل استفاده} \quad (۵)$$

که در آن‌ها، $\text{CaCl}_2\text{-Zn}$ و DTPA-Zn به‌ترتیب روی عصاره‌گیری‌شده با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار و روی عصاره‌گیری‌شده با محلول DTPA-TEA است. برای مقایسه میانگین درصد روی قابل‌استفاده، غیرقابل‌استفاده و جذب‌شده به‌صورت اختصاصی از

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه.

Table 1. Some Soil chemical and physical properties of studied soils.

روى كل Total Zn (mg kg ⁻¹)	روى قابل استفاده Available Zn (mg kg ⁻¹)	CEC (cmol+ kg ⁻¹)	EC (2:1) (dS m ⁻¹)	pH (2:1)	OM	CCE	بافت Texture	شن Sand	سیلت Silt	رس Clay	خاک Soil
						%			%		
43.8	1.57	23.5	0.27	7.3	2	22	CL	21	43	36	1
43.6	0.96	25.1	0.32	7.9	1.6	16	CL	25	45	30	2
36.4	0.86	24.9	0.24	7.9	1.1	12	SC	18	47	35	3
69.3	2.27	29.4	0.28	7.8	1.7	6	SC	19	42	39	4
38.3	1.54	28.9	0.32	7.9	1.7	16	C	27	32	41	5
46.3	1.44	26.4	0.28	7.8	1.6	14		22	42	36	میانگین Mean
29	39	10	13	3	21	41		18	14	12	CV

CL: لوم رسی، SC: رس سیلتی، C: رسی، CCE: کربنات کلسیم معادل، OM: ماده آلی، EC: قابلیت هدایت الکتریکی، CEC: گنجایش تبادل کاتیونی، CV: ضریب تغییرات (درصد).

CL: Clay loam; SC: Silty clay; C: Clay; CCE: Calcium carbonate equivalent; OM: Organic matter; EC: Electrical conductivity; CEC: Cation exchange capacity; CV: Coefficient of variation (%).

آنیون ارتوفسفات در دامنه ۲۴۰/۵ تا ۱۹۱۲/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.

قابلیت استفاده روی جذب‌شده در حضور آنیون ارتوفسفات در خاک ۱ بیش‌تر از همه خاک‌ها بود. به‌طور میانگین مقدار قابلیت استفاده روی جذب‌شده در دامنه ۱۰۴ تا ۵۷۲/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.

میانگین روی جذب‌شده به‌صورت غیراختصاصی (عصاره‌گیری‌شده با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار) در حضور آنیون ارتوفسفات در خاک ۱ از همه خاک‌ها بیش‌تر بود. به‌طور کلی میانگین مقدار روی آزادشده با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار در دامنه ۰/۰۸ تا ۱۹/۰۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.

میانگین جذب، قابلیت استفاده روی جذب‌شده، روی جذب‌شده به‌صورت اختصاصی و غیراختصاصی در حضور آنیون کلرید در جدول ۴ آورده شده است. میانگین روی جذب‌شده در خاک‌های ۴ و ۳ بیش‌تر از سایر خاک‌ها بود. به‌طور کلی میانگین مقدار روی جذب‌شده در حضور آنیون کلرید در دامنه ۲۴۹/۴ تا ۱۹۴۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.

میانگین قابلیت استفاده روی جذب‌شده در حضور آنیون کلرید در خاک ۱ بیش‌تر از همه خاک‌های مورد مطالعه بود. به‌طور کلی میانگین قابلیت استفاده روی جذب‌شده در دامنه ۱۴۳ تا ۱۳۰۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.

میانگین جذب، قابلیت استفاده روی جذب‌شده، روی جذب‌شده به‌صورت اختصاصی و غیراختصاصی در حضور آنیون نیترات در جدول ۲ ارائه شده است. مقدار روی جذب‌شده در خاک‌ها ۱ و ۵ بیش‌تر از سایر خاک‌ها بود. به‌طور کلی میانگین مقدار روی جذب‌شده در حضور آنیون نیترات در دامنه ۲۴۷/۶ تا ۱۹۳۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.

روی جذب‌شده به‌صورت قابل استفاده در حضور آنیون نیترات در خاک‌های ۲ و ۳ بیش‌تر از سایرین بود. به‌طور کلی میانگین مقدار قابلیت استفاده روی جذب‌شده در حضور آنیون نیترات در دامنه ۱۱۸/۷ تا ۱۰۳۹/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.

میانگین روی آزادشده با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار (روی جذب‌شده به‌صورت غیراختصاصی) در حضور آنیون نیترات در خاک ۲ بیش از سایر خاک‌ها بود. به‌طور کلی میانگین مقدار روی آزادشده با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار در دامنه ۰/۰۳ تا ۳/۶۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.

میانگین روی جذب‌شده به‌صورت اختصاصی در حضور نیترات در دامنه ۲۴۷/۴ تا ۱۹۳۳/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. میانگین جذب، قابلیت استفاده روی جذب‌شده، روی جذب‌شده به‌صورت اختصاصی و غیراختصاصی در حضور آنیون ارتوفسفات در جدول ۳ آورده شده است. میانگین روی جذب‌شده در خاک‌های ۴ و ۵ بیش‌تر از سایر خاک‌ها بود. به‌طور کلی میانگین مقدار روی جذب‌شده در حضور

جدول ۲- مقدار روی جذب شده، قابل استفاده، جذب شده به صورت اختصاصی و غیر اختصاصی (میلی گرم بر کیلوگرم) در حضور نیترات.

Table 2. Concentration of adsorbed Zn, available, adsorbed as specific and nonspecific (mg/kg) in the presence of nitrate.

غلظت (Concentration) (mg/l)						
200	150	100	75	50	25	
Soil 1						
6.72	3.67	1.12	0.57	0.27	0.06	غلظت تعادلی (mg/l) (Equilibrium concentration)
1932.8	1463.3	988.8	744.3	497.3	294.4	جذب شده (mg/kg) (Adsorbed Zn)
834.5	769.7	541.7	369.0	209.9	128	(mg/kg) DTPA-Zn
1932.6	1463.1	988.7	744.2	497.3	294.3	جذب اختصاصی (mg/kg) (Specific adsorption)
0.23	0.17	0.12	0.10	0.06	0.03	جذب غیر اختصاصی (mg/kg) (Nonspecific adsorption)
Soil 2						
6.93	3.5	1.14	0.59	0.21	0.05	غلظت تعادلی (mg/l) (Equilibrium concentration)
1930.7	1463.6	988.6	744.1	497.9	249	جذب شده (mg/kg) (Adsorbed Zn)
1039.3	841.0	648.8	421.7	196.9	127.2	(mg/kg) DTPA-Zn
1927	1461.6	987.1	743.5	497.8	249	جذب اختصاصی (mg/kg) (Specific adsorption)
3.67	2.02	1.53	0.60	0.07	ND	جذب غیر اختصاصی (mg/kg) (Nonspecific adsorption)
Soil 3						
6.51	3.77	1.25	0.59	0.28	0.12	غلظت تعادلی (mg/l) (Equilibrium concentration)
1934.9	1462.3	987.5	744.1	497.2	247.6	جذب شده (mg/kg) (Adsorbed Zn)
955.3	757	620.5	341.8	215.4	118.7	(mg/kg) DTPA-Zn
1932.9	1460.8	986.3	743.4	496.8	247.4	جذب اختصاصی (mg/kg) (Specific adsorption)
1.99	1.56	1.26	0.64	0.36	0.15	جذب غیر اختصاصی (mg/kg) (Nonspecific adsorption)
Soil 4						
6.91	3.64	1.42	0.56	0.2	0.02	غلظت تعادلی (mg/l) (Equilibrium concentration)
1930.9	1463.6	985.8	744.4	498	248.4	جذب شده (mg/kg) (Adsorbed Zn)
913.7	744	617.8	391.1	276.5	132.3	(mg/kg) DTPA-Zn
1928.8	1461.7	984.2	743.1	496.9	248.0	جذب اختصاصی (mg/kg) (Specific adsorption)
2.13	1.91	1.6	1.26	1.1	0.42	جذب غیر اختصاصی (mg/kg) (Nonspecific adsorption)
Soil 5						
6.4	3.38	1.15	0.67	0.2	0.14	غلظت تعادلی (mg/l) (Equilibrium concentration)
1936.0	1466.2	988.5	743.3	498.0	248.6	جذب شده (mg/kg) (Adsorbed Zn)
925.0	733.5	645	427.5	220.8	135.5	(mg/kg) DTPA-Zn
1933.4	1464.6	987.3	742.3	497.2	248.2	جذب اختصاصی (mg/kg) (Specific adsorption)
2.69	1.68	1.16	1.02	0.77	0.33	جذب غیر اختصاصی (mg/kg) (Nonspecific adsorption)

جذب اختصاصی: تفاوت روی جذب شده با روی عصاره گیری شده با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار

جذب غیر اختصاصی: روی عصاره گیری شده با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار، ND غیر قابل تشخیص

Specific adsorption: difference between adsorbed Zn and extracted Zn by 0.01 M CaCl₂

Nonspecific: and extracted Zn by 0.01 M CaCl₂, ND: Non detectable

جدول ۳- مقدار روی جذب شده، قابل استفاده، جذب شده به صورت اختصاصی و غیر اختصاصی (میلی گرم بر کیلوگرم) در حضور ارتوفسفات.

Table 3. Concentration of adsorbed Zn, available, adsorbed as specific and nonspecific (mg/kg) in the presence of orthophosphate.

(mg/l) (Concentration) غلظت						
200	150	100	75	50	25	
Soil 1						
16.47	7.45	3.69	1.5	1.06	0.95	غلظت تعادلی (mg/l) (Equilibrium concentration)
1835.3	1425.5	963.1	735	489.4	240.5	جذب شده (mg/kg) (Adsorbed Zn)
683.3	613	413.3	334.5	210.6	109.2	(mg/kg) DTPA-Zn
1816.2	1415.1	958.5	733.1	488.6	240.5	جذب اختصاصی (mg/kg) (Specific adsorption)
19.02	10.39	4.61	1.88	0.82	0.08	جذب غیر اختصاصی (mg/kg) (Nonspecific adsorption)
Soil 2						
15.08	6.67	2.21	0.94	0.66	0.14	غلظت تعادلی (mg/l) (Equilibrium concentration)
1849.2	1433.3	977.9	740.7	493.4	248.6	جذب شده (mg/kg) (Adsorbed Zn)
646	626.7	452.8	317.2	215	110.5	(mg/kg) DTPA-Zn
1835.2	1424	975.2	739.5	492.9	248.6	جذب اختصاصی (mg/kg) (Specific adsorption)
14.02	9.23	2.67	1.12	0.58	ND	جذب غیر اختصاصی (mg/kg) (Nonspecific adsorption)
Soil 3						
14.6	8.6	3.99	2.99	0.56	0.2	غلظت تعادلی (mg/l) (Equilibrium concentration)
1854	1414	960.1	720.1	494.4	248	جذب شده (mg/kg) (Adsorbed Zn)
572.3	502	425.5	318.3	220.6	108.2	(mg/kg) DTPA-Zn
1837.6	1403.7	956.6	719.4	493.8	248	جذب اختصاصی (mg/kg) (Specific adsorption)
16.37	10.25	3.5	0.73	0.63	ND	جذب غیر اختصاصی (mg/kg) (Nonspecific adsorption)
Soil 4						
8.79	5.12	2.1	1.37	1.19	0.22	غلظت تعادلی (mg/l) (Equilibrium concentration)
1912.1	1448.8	979	736.3	488.1	247.8	جذب شده (mg/kg) (Adsorbed Zn)
647.3	519	440.5	316	223.9	113.4	(mg/kg) DTPA-Zn
1898.2	1442.2	975.6	734.8	487.4	247.6	جذب اختصاصی (mg/kg) (Specific adsorption)
13.94	6.56	3.36	1.48	0.66	0.21	جذب غیر اختصاصی (mg/kg) (Nonspecific adsorption)
Soil 5						
9.61	5.6	2.7	2.27	0.86	0.08	غلظت تعادلی (mg/l) (Equilibrium concentration)
1903.9	1444	973	727.3	491.4	249.2	جذب شده (mg/kg) (Adsorbed Zn)
656	542	406.8	335.5	227.5	104	(mg/kg) DTPA-Zn
1890.8	1436.6	970	726.7	491.1	249.2	جذب اختصاصی (mg/kg) (Specific adsorption)
13.15	7.4	3	0.57	0.33	ND	جذب غیر اختصاصی (mg/kg) (Nonspecific adsorption)

جذب اختصاصی: تفاوت روی جذب شده با روی عصاره گیری شده با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار

جذب غیر اختصاصی: روی عصاره گیری شده با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار، ND غیر قابل تشخیص

Specific adsorption: difference between adsorbed Zn and extracted Zn by 0.01 M CaCl₂

Nonspecific: and extracted Zn by 0.01 M CaCl₂, ND: Non detectable

۱۰/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. جذب اختصاصی در دامنه ۲۴۸/۴ تا ۱۹۳۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. جذب اختصاصی در خاک ۴ (دامنه ۲۴۸/۶ تا ۱۹۳۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بیش‌ترین مقدار بود (جدول ۴).

میانگین روی جذب‌شده به‌صورت غیراختصاصی (عصاره‌گیری‌شده با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار) در خاک‌های ۱ و ۴ بیش‌ترین بود. به‌طورکلی میانگین روی آزادشده با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار در دامنه ۰/۱۵ تا

جدول ۴- مقدار روی جذب‌شده، قابل‌استفاده، جذب‌شده به‌صورت اختصاصی و غیراختصاصی (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در حضور کلرید.

Table 4. Concentration of adsorbed Zn, available, adsorbed as specific and nonspecific (mg/kg) in the chloride solution.

غلظت (Concentration) (mg/l)						
200	150	100	75	50	25	
Soil 1						
7.14	3.07	0.78	0.39	0.17	0.06	غلظت تعادلی (Equilibrium concentration) (mg/l)
1929	1469	992.2	746.1	498.3	249.4	جذب‌شده (Adsorbed Zn) (mg/kg)
1304	865.7	573.7	390.5	280.7	148	(mg/kg) DTPA-Zn
1920	1465	990.3	745.2	498	249.3	جذب اختصاصی (Specific adsorption) (mg/kg)
8.37	3.87	1.85	0.91	0.31	0.15	جذب غیراختصاصی (Nonspecific adsorption) (mg/kg)
Soil 2						
6.97	3.33	0.94	0.5	0.18	0.05	غلظت تعادلی (Equilibrium concentration) (mg/l)
1930	1467	990.6	745	498.2	249.5	جذب‌شده (Adsorbed Zn) (mg/kg)
1251	862	564.2	409.6	289	143	(mg/kg) DTPA-Zn
1919	1462	988.5	744.2	498.2	249.5	جذب اختصاصی (Specific adsorption) (mg/kg)
10.8	4.54	2.09	0.83	0.04	ND	جذب غیراختصاصی (Nonspecific adsorption) (mg/kg)
Soil 3						
6.7	3.411	0.99	0.47	0.2	0.05	غلظت تعادلی (Equilibrium concentration) (mg/l)
1933	1466	990.1	745.3	498	249.5	جذب‌شده (Adsorbed Zn) (mg/kg)
1254	951	569.3	413.2	309.8	152.8	(mg/kg) DTPA-Zn
1926.3	1461.1	987.4	743.8	496.9	248.9	جذب اختصاصی (Specific adsorption) (mg/kg)
6.74	4.79	2.62	1.5	1.08	0.5	جذب غیراختصاصی (Nonspecific adsorption) (mg/kg)
Soil 4						
5.6	3.05	0.74	0.33	0.17	0.06	غلظت تعادلی (Equilibrium concentration) (mg/l)
1944	1470	992.6	746.7	498.3	249.4	جذب‌شده (Adsorbed Zn) (mg/kg)
1231	922.3	582.3	418.3	310.9	155.9	(mg/kg) DTPA-Zn
1935	1463.4	989.9	744.6	496.6	248.6	جذب اختصاصی (Specific adsorption) (mg/kg)
9.05	6.1	2.69	2.06	1.71	0.81	جذب غیراختصاصی (Nonspecific adsorption) (mg/kg)
Soil 5						
7.42	3.26	1.02	0.48	0.22	0.06	غلظت تعادلی (Equilibrium concentration) (mg/l)
1926	1467	989.8	745.2	497.8	249.4	جذب‌شده (Adsorbed Zn) (mg/kg)
1185	881.3	553	391.7	289.3	158.1	(mg/kg) DTPA-Zn
1920.1	1461.4	986.6	743.1	496.7	248.4	جذب اختصاصی (Specific adsorption) (mg/kg)
5.77	5.97	3.24	2.13	1.13	1.05	جذب غیراختصاصی (Nonspecific adsorption) (mg/kg)

جذب اختصاصی: تفاوت روی جذب‌شده با روی عصاره‌گیری‌شده با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار

جذب غیراختصاصی: روی عصاره‌گیری‌شده با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار، ND غیر قابل تشخیص

Specific adsorption: difference between adsorbed Zn and extracted Zn by 0.01 M CaCl₂

Nonspecific: and extracted Zn by 0.01 M CaCl₂, ND: Non detectable

و نیترات کم‌تر بود. بر اساس نتایج جدول‌های ۳، ۴ و ۵ مقدار روی عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA در حضور آنیون کلرید (در دامنه ۱۴۳ تا ۱۳۰۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بیش‌ترین و در حضور آنیون ارتوفسفات (در دامنه ۱۰۴ تا ۵۷۲/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم) کم‌ترین بود. بنابراین، عصاره‌گیر DTPA-TEA روی قابل‌استفاده کم‌تری از روی جذب‌شده در حضور ارتوفسفات عصاره گرفت و درصد قابلیت استفاده روی جذب‌شده در حضور آنیون ارتوفسفات نسبت به آنیون‌های نیترات و کلرید کم‌تر بود ($P < 0/05$).

نتایج جدول ۵ نشان می‌دهد که درصد غیرقابل استفاده روی جذب‌شده در خاک‌ها در حضور آنیون ارتوفسفات در دامنه ۵۷ تا ۵۹ درصد، در حضور آنیون نیترات در دامنه ۴۶ تا ۵۱ درصد و در حضور آنیون کلرید در دامنه ۳۹ تا ۴۲ درصد بود. بنابراین، بخش غیرقابل‌استفاده روی جذب‌شده در حضور آنیون ارتوفسفات نسبت به کلرید و نیترات بیش‌تر بود ($P < 0/05$).

بخش غیرقابل‌استفاده روی به دلیل قرارگیری آن درون منافذ کوچکی از ذرات یا کانی‌ها یا جذب اختصاصی توسط اکسیدها و یا رسوب به‌صورت فلز نامحلول به وجود می‌آید (۶). هم‌چنین تحرک و قابلیت استفاده روی در خاک‌های آهکی توسط رسوب $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ کنترل می‌شود (۲۲). وانگ و هارل (۲۰۰۵) بیان کردند باوجود این‌که امکان رسوب هویت $(Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O)$ در خاک‌های آلوده به روی و تیمار شده با فسفر وجود دارد؛ اما آن‌ها بیان کردند ممکن است که هویت در خاک تشکیل نشود، زیرا ارتوفسفات در pH پایین با آهن تشکیل استرانگیت و در pH بالا به‌وسیله $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ و سایر ترکیبات کلسیم (فسفات‌ها و کربنات‌ها) رسوب می‌کند (۱۴). جلالی و احمدی (۲۰۱۲) گزارش کردند که در غلظت کم روی؛ فعالیت آن به‌وسیله جذب کنترل می‌شود؛ درحالی‌که در مقادیر زیاد روی هر دو فرایند جذب سطحی و رسوب به‌صورت $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ، $ZnCO_3$ و $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ اهمیت دارند. ایشان

نتایج نشان می‌دهد با افزایش غلظت روی در محلول مقدار روی جذب‌شده، قابلیت استفاده روی جذب‌شده، روی جذب‌شده به‌صورت اختصاصی و جذب غیراختصاصی افزایش یافت. مقدار روی جذب‌شده به‌صورت اختصاصی در همه خاک‌ها و در حضور همه آنیون‌ها بیش‌تر از روی جذب‌شده در بخش غیراختصاصی بود. بنابراین، نتایج نشان می‌دهد که عصاره‌گیر DTPA-TEA می‌تواند روی جذب‌شده در حضور آنیون ارتوفسفات در خاک را از بخش‌های غیراختصاصی و اختصاصی عصاره‌گیری کند. برای مقایسه بین مقدار آزادشده روی در حضور آنیون‌های مختلف از درصد روی آزادشده استفاده شد (جدول ۵). وانگ و هارل (۲۰۰۵) گزارش کردند که در خاک‌های آهکی بین ۶۰ تا ۹۶ درصد روی جذب‌شده در بخش لبایل (عصاره‌گیری‌شده با DTPA-TEA) قرار گرفته بود و در خاک‌های آهکی در حضور ارتوفسفات روی در مقایسه با کلرید و نیترات، در بخش غیرلبایل (بخش غیرقابل‌استفاده) بیش‌تر بود (۳۴). تفاوت مقادیر گزارش شده توسط وانگ و هارل (۲۰۰۵) و پژوهش حاضر می‌تواند به دلیل تفاوت در خاک‌ها (مقدار رس و ماده آلی) و غلظت بیش‌تر مورد استفاده در پژوهش آن‌ها (تا ۶۴۰ میلی‌گرم در لیتر) باشد (۳۴). هاشمی و باقرنژاد (۲۰۰۸) بیان کردند که ۹۰ تا ۹۸ درصد از کل روی جذب‌شده به‌صورت غیرقابل‌دسترس قرار دارد (۸).

درصد روی جذب‌شده به‌صورت قابل استفاده، غیرقابل استفاده و اختصاصی: درصد روی جذب‌شده به‌صورت قابل استفاده، غیرقابل استفاده و اختصاصی در جدول ۵ ارائه شده است. بر اساس نتایج به‌دست آمده روی قابل استفاده در خاک‌ها در حضور آنیون ارتوفسفات در دامنه ۴۱ تا ۴۳ درصد، در حضور آنیون نیترات در دامنه ۴۹ تا ۵۴ درصد و در حضور آنیون کلرید در دامنه ۵۸ تا ۶۱ درصد بود. بر اساس نتایج به‌دست آمده روی قابل استفاده در حضور آنیون کلرید بیش‌ترین مقدار را داشت. قابلیت استفاده روی جذب‌شده در حضور آنیون ارتوفسفات نسبت به کلرید

کربنات در خاک‌های آهکی در غلظت‌های کم فسفر به صورت کربنات روی رسوب پیدا کرده و قابلیت استفاده روی را کاهش می‌دهد (۲۲). از طرفی لیندزی (۱۹۷۹) گزارش کرد که احتمال این‌که $ZnCO_3$ به صورت یک ترکیب پایدار در خاک‌های آهکی، پایدار باقی بماند خیلی کم است، زیرا این ترکیب نسبت به soil-Zn محلول‌تر می‌باشد. در مطالعه حاضر با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان افزایش روی جذب شده در بخش غیرقابل استفاده در حضور آنیون ارتوفسفات را به جذب اختصاصی آن و در غلظت‌های زیاد به رسوب نسبت داد (۱۴).

بر اساس جدول ۵ روی جذب شده به صورت اختصاصی در حضور آنیون ارتوفسفات، نیترات و کلرید نشان می‌دهد که بیش‌تر مقدار روی جذب شده به صورت اختصاصی بوده است. به طور متوسط در حضور آنیون ارتوفسفات میانگین روی جذب شده در خاک‌ها به صورت اختصاصی در دامنه ۹۹/۵۵ تا ۹۹/۷۲ درصد، در حضور آنیون نیترات در دامنه ۹۹/۸۴ تا ۹۹/۹۹ درصد و در حضور آنیون کلرید بیش‌تری مقدار ($P < 0.05$) در دامنه ۹۹/۶۵ تا ۹۹/۸ درصد بود. نتایج نشان می‌دهد که درصد روی جذب شده به صورت غیراختصاصی در حضور آنیون‌های مختلف ناچیز است و عصاره‌گیر کلرید کلسیم توان استخراج روی تبادل را دارد (۳) و امکان استخراج روی جذب شده به صورت غیراختصاصی را ندارد.

در مطالعات متعددی به کاهش واجذب عناصر پس از جذب در خاک‌ها اشاره شده است. پیناسکی و همکاران (۲۰۱۴) در بررسی جذب عناصر مس، روی و سرب تحت تأثیر محلول‌های حاوی نیترات، کلرید، استات و سولفات گزارش دادند که غلظت فلزات آزاد شده اغلب از غلظت فلز جذب شده کم‌تر و در دامنه ۰/۰۲۵ تا ۸۳ درصد بود (۲۴). آنگر و ریمر (۲۰۰۰) گزارش دادند که پوشش اکسیدهای آهن بر سطح ذرات کربنات کلسیم نسبت به سایر اکسیدها در خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک غالب بود که

علت کاهش قابلیت استفاده روی را به تشکیل هوپیت مربوط دانستند (۱۱). کاتلت و همکاران (۲۰۰۲) امکان تشکیل رسوب آهن-روی مانند $ZnFe_2O_4$ (فرانکلینیت) در خاک‌های اسیدی و آهکی را گزارش دادند. با این حال افزایش روی جذب شده در بخش غیرلبایل در حضور ارتوفسفات را بیش‌تر به تشکیل هوپیت نسبت داده‌اند (۲۳). آلووی (۲۰۰۸) گزارش کرد که افزایش فسفات در خاک باعث تسریع جذب سطحی روی بر هیدروکسیدها، اکسیدهای آهن و آلومینم و کربنات کلسیم می‌شود و قابلیت استفاده آن را کاهش می‌دهد (۱). هاشمی و باقرنژاد (۲۰۰۸) گزارش کردند که درصد زیادی (۹۰ تا ۹۸ درصد) از کل روی جذب شده در خاک‌های اسیدی و آهکی در بخش غیرقابل استفاده بود. قابلیت استفاده فلزات تحت تأثیر اجزاء خاک و این‌که با کدام جزء و به چه مقدار پیوند داده باشد، تغییر می‌کند (۳۱). مشابه با نتایج پژوهش حاضر، هاشمی (۲۰۱۲) گزارش کرد که ۹۰ درصد از جذب روی در حضور آنیون‌ها در بخش غیرلبایل بود که در حضور آنیون ارتوفسفات روی جذب شده در بخش غیرلبایل بیش‌تر از آنیون نیترات و کلرید بود (۸). در حضور آنیون ارتوفسفات در خاک آهکی روی جذب شده در بخش غیرقابل استفاده بیش‌تر از آنیون‌های نیترات و کلرید بود. آن‌ها گزارش کردند که با توجه به این‌که با افزایش غلظت، جذب روی در حضور ارتوفسفات نسبت به نیترات و کلرید کاهش پیدا می‌کند، بنابراین میزان جذب روی در بخش لبایل (قابل استفاده) کاهش و قابلیت استفاده روی هم کاهش پیدا می‌کند که با نتایج این پژوهش همخوانی دارد. هم‌چنین آن‌ها افزایش روی غیرقابل استفاده را در حضور آنیون ارتوفسفات به تشکیل رسوب روی - فسفات مانند $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (هوپیت) و به‌ویژه تشکیل رسوب $ZnCO_3$ در خاک‌های آهکی نسبت دادند. آن‌ها بیان کردند که غیرقابل استفاده شدن روی در غلظت‌های کم به دلیل جذب و در غلظت‌های زیاد به دلیل جذب و رسوب اتفاق می‌افتد. هم‌چنین یون

ارتوفسفات برابر با ۴/۶، نیترات و کلرید برابر با ۵/۸ بود. طبق نتایج به دست آمده pH ارتوفسفات هم در محلول و هم در سوسپانسیون کم‌تر از دو آنیون دیگر بود. بنابراین، جذب درون کره می‌تواند عامل مهمی کاهش قابلیت استفاده روی باشد (جدول‌های ۲ تا ۵).

این نوع پوشش ظرفیت جذب اختصاصی بیشتری برای روی در پی دارد (۳۳). نتایج پژوهش حاضر نشان داد که به‌طور متوسط pH سوسپانسیون ارتوفسفات برابر با ۶/۳، نیترات و کلرید به ترتیب برابر با ۷/۱ و ۷/۳ بود. هم‌چنین به‌طور متوسط pH محلول

جدول ۵- درصد روی جذب شده به صورت قابل استفاده، غیر قابل استفاده و اختصاصی.

Table 5. Percentage of adsorbed Zn as available, non-available and specific.

اختصاصی (%) Specific			غیر قابل استفاده (%) none-Available			قابل استفاده (%) Available			غلظت	خاک
Cl ⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	Concentration (mg/l)	Soil
99.94	99.99	99.97	41	49	55	59	51	45	25	1
99.94	99.99	99.83	44	58	57	56	42	43	50	
99.88	99.99	99.74	48	50	54	52	50	46	75	
99.81	99.99	99.52	42	45	57	58	55	43	100	
99.74	99.99	99.27	41	47	57	59	53	43	150	
99.57	99.99	98.96	32	57	63	68	43	37	200	
99.74	99.99	99.55	41	51	57	59	49	43	(Mean)	میانگین
100	100	100	43	49	56	57	51	44	25	2
99.99	99.99	99.88	42	60	56	58	40	44	50	
99.89	99.92	99.85	45	43	57	55	57	43	75	
99.79	99.84	99.64	43	34	56	57	66	44	100	
99.69	99.86	99.36	41	43	63	59	57	37	150	
99.44	99.81	99.24	35	46	65	65	54	35	200	
99.8	99.9	99.68	42	46	59	58	54	41	(Mean)	میانگین
99.8	99.94	100	39	52	56	61	48	44	25	3
99.78	99.93	99.87	38	57	55	62	43	45	50	
99.8	99.91	99.9	45	54	56	55	46	44	75	
99.74	99.87	99.64	42	37	56	58	63	44	100	
99.67	99.89	99.28	35	48	64	65	52	36	150	
99.65	99.9	99.12	35	51	69	65	49	31	200	
99.74	99.91	99.63	39	50	59	61	50	41	(Mean)	میانگین
99.68	99.83	99.91	38	47	54	62	53	46	25	4
99.66	99.78	99.86	38	44	54	62	56	46	50	
99.72	99.83	99.8	44	47	57	56	53	43	75	
99.73	99.84	99.66	41	37	55	59	63	45	100	
99.59	99.87	99.55	37	47	64	63	53	36	150	
99.53	99.89	99.27	37	53	66	63	47	34	200	
99.65	99.84	99.68	39	46	58	61	54	42	(Mean)	میانگین
99.58	99.87	100	37	45	58	63	55	42	25	5
99.77	99.84	99.93	42	56	54	58	44	46	50	
99.71	99.86	99.92	47	42	54	53	58	46	75	
99.67	99.88	99.69	44	35	58	56	65	42	100	
99.59	99.89	99.49	40	47	62	60	53	38	150	
99.7	99.86	99.31	38	52	66	62	48	34	200	
99.67	99.87	99.72	41	46	59	59	54	41	(Mean)	میانگین
99.73b	99.9a	99.65b	40.4c	47.8b	58.4a	59.6a	52.2b	41.6c	(Mean of soils)	میانگین خاک‌ها

$$100 \times (\text{Zn جذب شده} / \text{DTPA-Zn}) = \text{درصد روی قابل استفاده}$$

$$100 \times (\text{Zn جذب شده} - \text{DTPA-Zn} / \text{Zn جذب شده}) = \text{درصد روی غیر قابل استفاده}$$

$$100 \times (\text{Zn جذب شده} - \text{CaCl}_2\text{-Zn} / \text{Zn جذب شده}) = \text{درصد روی جذب شده به صورت اختصاصی}$$

میانگین‌های دارای حروف متفاوت نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بر اساس آزمون LSD در سطح ۵ درصد است.

$$\text{Zn adsorbed as available (\%)} = (\text{DTPA-Zn} / \text{Zn adsorbed}) \times 100$$

$$\text{Zn adsorbed as non-available (\%)} = (\text{Zn adsorbed} - \text{DTPA-Zn} / \text{Zn adsorbed}) \times 100$$

$$\text{Zn adsorbed as specific (\%)} = (\text{Zn adsorbed} - \text{CaCl}_2\text{-Zn} / \text{Zn adsorbed}) \times 100$$

Means with different letters are difference based on LSD (5%).

تقریباً ۵۰ درصد روی جذب شده را استخراج کرد. نتایج این پژوهش نشان داد که جذب درون کره روی می تواند عامل اصلی کاهش قابلیت استفاده آن در خاکها آهکی تیمار شده با فسفر با روی باشد. درحالی که با کاربرد هم زمان کودهای نیترا ته و روی، روی بیش تری نسبت به حضور فسفر قابل استفاده خواهد بود. پیشنهاد می شود که برای بررسی دقیق تر اثر نوع خاکها بر جذب و آزاد شدن روی اجزا مختلف خاکها مانند نوع و مقدار اکسیدها و هم چنین شکل های روی پس از جذب بررسی شوند.

نتیجه گیری کلی

با توجه به حضور و اهمیت آنیون ها بخصوص فسفات و نترات بر قابلیت استفاده روی در خاک های کشاورزی و نیاز به استفاده از کودهای حاوی این عناصر در خاکها، درک اثر آنها بر قابلیت استفاده روی پس از افزودن به خاک های آهکی مهم است. طبق نتایج به دست آمده در حضور همه آنیون ها، بیش ترین مقدار روی به صورت اختصاصی جذب شده بود و بیش ترین قابلیت استفاده روی جذب شده به ترتیب در حضور آنیون های کلرید، نترات و ارتوفسفات به دست آمد. عصاره گیر DTPA-TEA

منابع

1. Alloway, B.J. 2008. Zinc in soils and crop nutrition. Second edition, published by International Zinc Association and International Fertilizer Industry Association, Brussels, Belgium and Paris, France. 135p.
2. Catlett, K.M., Heil, D.M., Lindsay, W.L., and Ebinger, M.H. 2002. Soil chemical properties controlling zinc activity in 18 Colorado soils. Soil Sci. Soc. Amer. J. 66: 1182-1189.
3. Elsokkary, I.H. 1979. The chemical fractionation of soil zinc and its specific and total adsorption by Egyptian alluvial soils. Plant and Soil. 53: 117-129.
4. Gee, G.W., and Bauder, J.W. 1986. Particle-size analysis. In: A. Klute (ed.) Methods of Soil Analysis: Part I-Physical and mineralogy methods. Agron. Monogr. 9. 2nd ed. ASA and SSSA, Madison, WI. Pp: 383-412.
5. Gimeno-García, E., Andreu, V., and Boluda, R. 1995. Distribution of heavy metals in rice farming soils. Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 29: 476-483.
6. Hamon, R.E., McLaughlin, M.J., and Cozens, G. 2002. Mechanisms of attenuation of metal availability in in-situ remediation treatments. Environmental Science and Technology. 36: 3991-3996.
7. Hararah, M., Al-Nasir, F., El-Hasan, T., and Al-Muhtaseb, A. 2012. Zinc adsorption desorption isotherms: possible effects on the calcareous Vertisol soils from Jordan. Environmental Earth Science. 65: 2079-2085.
8. Hashemi, S.S. 2012. Amount lability of zinc and its sorption by different soils at the presence of potassium and sodium cations and phosphate, nitrate and chloride. 14th international clay conference. Italy. 210p.
9. Hashemi, S.S., and Baghernejad, M. 2008. Zinc sorption by acid, calcareous and gypsiferous soils as related to soil mineralogy. Iran Agricultural Research. 27: 1-16.
10. Jalali, M., and Ahmadi, M.Z. 2012. Effects of common ions on Zn sorption in some calcareous soils of Western Iran. Pedosphere. 22: 190-200.
11. Kabata, P.A., and Pendias, H. 2001. Trace Elements in Soils and Plants. 3rd ed. CRC Press LLC. Boca Raton. Florida.
12. Karimian, N., and Moafpourian, G.R. 1999. Zinc adsorption characteristics of selected calcareous soils of Iran and their relationship with soil properties. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 30: 1721-1731.

13. Leoppert, R.H., and Suarez, D.L. 1996. Carbonate and gypsum. In: Sparks, D.L. (ed). *Methods of soils Analysis*. SSSA, Madison. Pp: 437-474.
14. Lindsay, W.L. 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley and Sons, New York.
15. Lindsay, W.L., and Norvell, W.A. 1978. Development of a DTPA test for zinc, Iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 42: 421-428.
16. Liu, P., Wen, Q., Li, Y., Dong, Ch., and Pan, G. 2015. Kinetics of specific and non-specific copper sorption on aggregates of an acidic paddy soil from the Taihu Lake region in East China. *Pedosphere*. 25: 37-45.
17. McGrath, S.P., and Cegarra, J. 1992. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *J. Soil Sci.* 43: 313-321.
18. Mesquita, M.E., Vieira e Silva, J.M. 1996. Zinc adsorption by a calcareous soil. Copper interaction. *Geoderma*. 69: 137-146.
19. Minkina, T.M., Pinskiy, D.L., Bauer, T.V., Mandzhieva, S.S., Belyaeva, O.N., Kalinichenko, V.P., and Endovitsky, A.P. 2014. Effect of attendant anions on zinc adsorption and transformation in chernozem. *J. Geochem. Exp.* 144: 226-229.
20. Moore, P.A., Daniel, T.C., Gilmour, J.T., Shreve, B.R., Edwards, D.R., and Wood, B.H. 1998. Decreasing metal runoff from poultry litter with aluminum sulfate. *J. Environ. Qual.* 27: 92-99.
21. Motaghian, H.R., and Hosseinpour, A.R. 2015. Rhizosphere effects on Cu availability and fractionation in sewage sludge-amended calcareous soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 178: 713-721.
22. Papadopoulos, P., and Rowell D.L. 1989. The reactions of copper and zinc with calcium carbonate surfaces. *J. Soil Sci.* 40: 39-48.
23. Parker, D.R., Chaney, R.L., and Norvell, W.A. 1995. Chemical equilibrium models: Applications to plant nutrition research: In: Loeppert R.H. et al. (ed.) *Chemical equilibrium and reaction models*. SSSA Spec. Publ. 42. SSSA, Madison, Wisconsin. Pp: 163-200.
24. Pinskiy, D.L., Minkina, T.M., Mandzhieva, S.S., Fedorov, Y.A., Bauer T.V., and Nevidomskaya, D.G. 2014. Adsorption features of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by an ordinary chernozem from nitrate, chloride, acetate, and sulfate solutions. *Eurasian Soil Science*. 47: 10-17.
25. Rion, B., and Alloway, J. 2004. Fundamental aspects of Zinc in soils and plants. *International Zinc Association*. 23: 1-128.
26. Sparks, D.L. 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press. 352p.
27. Stietiya, M.H. 2010. Sorption mechanisms of zinc in different clay minerals and soil systems as influenced by various natural ligands. Ph.D. Thesis. University of Jordan. 202p.
28. Strwan, D.G., Bohn, H.L., and Oconnor, G.A. 2015. *Soil Chemistry*. wiley Blackwell. 392p.
29. Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., and Hameed, B.H. 2009. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 164: 473-482.
30. Taylor, R.W., Hassan, K., Mehdi, A.H., and Shouford, W.J. 1995. Kinetics of Zn sorption by soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 26: 1761-1771.
31. Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. 51: 844-851.
32. Torkaman, M., and Hashemi, S.S. 2018. Investigation of Zinc adsorption in paddy and non-paddy soils: an emphasis on soil particles mineralogy. *J. Water Soil Cons.* 25: 4. 189-205.
33. Uyger, V., and Rimmer, D.L. 2000. Reactions of zinc with iron-oxide coated calcite surfaces at alkaline pH. *Europ. J. Soil Sci.* 51: 511-516.

34. Wang, J.J., and Harrell, D.L. 2005. Effect of ammonium, potassium and sodium cations and phosphate, Nitrate, and chloride anions on Zn sorption and lability in selected acid and calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 6: 1036-1046.

35. Zou, Z., Qiu, R., Zhang, W., Dong, H., Zhao, Z., Zhang, T., Wei, X., and Cai, X. 2009. The study of operating variables in soil washing with EDTA. *Environmental Pollution*. 157: 229-236.



The effect of orthophosphate, nitrate and chloride anions on desorption and availability of adsorbed zinc in some calcareous soils

S.Z. Kiani Harchegani¹, A.R. Hosseinpour² and *H.R. Motaghian³

¹M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science and Engineering, Shahrekord University,

²Professor, Dept. of Soil Science and Engineering, Shahrekord University,

³Assistant Prof., Dept. of Soil Science and Engineering, Shahrekord University

Received: 01.26.2019; Accepted: 05.20.2019

Abstract

Background and Objectives: Nowadays, the use of zinc (Zn) fertilizers has been expanded to alleviate the deficiency of this element and improve the yield and quality of agricultural products. The knowledge about the availability and release of adsorbed Zn after application in soil is necessary to achieve the best fertilization management and soil and water conservation against Zn accumulation in soil. On the other hand, presence of anions in irrigation water, agricultural fertilizers and sewage sludge can affect adsorption, desorption and availability of nutrients such as Zn. Zinc adsorption characteristics was usually studied using isotherm coefficients; while availability of adsorbed Zn in soil is important in soil fertility. In this study, the effects of orthophosphate, nitrate and chloride anions on adsorption and desorption capacity were investigated in five calcareous soil of Chaharmahal - Va - Bakhtiari province.

Materials and Methods: In this study, a solution containing concentrations of 25, 50, 75, 100, 150 and 200 mg l⁻¹ of Zn as ZnSO₄ source in the presence of KH₂PO₄, KNO₃ and KCl electrolytes (50 mM) was used. After Zn adsorption in soils, availability and desorbed of Zn was measured by DTPA-TEA and 0.01 M CaCl₂, respectively. The amount of Zn desorbed in 0.01M CaCl₂ is adsorbed Zn as non-specific. The adsorbed Zn as specific was calculated from the difference between the amounts of adsorbed Zn and desorbed Zn by 0.01 M CaCl₂.

Results: According to the results, the highest amount of Zn adsorbed in the presence of all three anions was specific. Percentages of adsorbed Zn in all soils in the presence of nitrate anion were more than two other anions (P<0.05) and ranged from 99.65 to 99.80 in the chloride solution (more than other anions P<0.05), 99.84 to 99.99 in the nitrate solution and 99.55 to 99.72 in the orthophosphate solution. Availability of adsorbed Zn ranged from 41 to 43% in orthophosphate solution, 49 to 54% in nitrate solution and 58 to 61% in chloride solution.

Conclusion: The result showed that highest amount of available adsorbed Zn was extracted in the presence of chloride, nitrate and orthophosphate (P<0.05). About 50% of the Zn adsorbed extracted by DTPA-TEA. In the presence of all studied anions, more than 99% Zn adsorbed as specific. Therefore, zinc at specific adsorption sites and 0.01 M CaCl₂ were not able to release this element. The results of this study showed the application of P and Zn as fertilizers in calcareous soils can lead to a reduction in extracted Zn by DTPA-TEA in treated soils with these nutrients.

Keywords: Nonspecific adsorption, Orthophosphate, Availability, Zinc

* Corresponding Author; Email: motaghian@sku.ac.ir