

جذب روی (Zn) در تعدادی از خاک‌های آهکی شمال غرب ایران

عزیز مجیدی¹

استادیار مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی آذربایجان غربی؛ Azmajidi@ymail.com

دریافت: 93/2/1 و پذیرش: 94/10/7

چکیده

پدیده جذب یکی از مهمترین فرآیندهای شیمیایی مؤثر بر رفتار روی (Zn) در خاک است. در این تحقیق، تأثیر ویژگی‌های خاک بر جذب Zn در 25 نمونه خاک شمال غرب ایران در سیستم پیمانهای تابعی از غلظت تعادلی (0-49 میلی مولار) مطالعه شد. معادله لانگمویر ($R^2 = 0/99$ ؛ $RMSE = 0/22$) در مقایسه با هم دمای فروندلیچ ($R^2 = 0/93$)؛ $RMSE = 0/59$) برازش بهتری بر داده‌های جذب Zn نمونه‌های خاک داشت. مدل رگرسیونی به صورت تابعی از پارامترهای معادله‌های لانگمویر تک‌مکانی و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک برای پیش‌بینی قابلیت استفاده Zn در خاک، امکان استفاده عملی از پارامترهای این معادله را تأیید نمود. نتایج نشان داد که ظرفیت تبادل کاتیونی، کرنات کلسیم معادل و pH خاک، مهمترین عوامل ابقای Zn در نمونه‌های خاک بودند. 80% تغییرات حداکثر جذب روی (Γ_{max}) به سیلت، ظرفیت تبادل کاتیونی و pH خاک نسبت داده شد. ظرفیت تبادل کاتیونی بطور مثبتی حداکثر جذب Zn را تحت تأثیر قرار داد در حالیکه، با کاهش سیلت و pH خاک، حداکثر جذب Zn افزایش یافت. حداکثر جذب Zn در خاک در محدوده 2/62 تا 15/56 میلی مول بر کیلوگرم بود. هم دمای لانگمویر دو مکانی نشان داد که انرژی پیوندی Zn در سطح انرژی بالا (K_{II})، 4/2 برابر سطح انرژی پائین (K_{II}) بوده در حالیکه، حداکثر جذب روی در سطح انرژی پائین، 1/6 برابر مقدار آن در سطح انرژی بالای مکان‌های جذب روی در خاک بودند.

واژه‌های کلیدی: فروندلیچ، لانگمویر، قابلیت استفاده روی

¹ نویسنده مسئول، آدرس: استان آذربایجان غربی، شهرستان ارومیه، کیلومتر 3 جاده سلماس، مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی

مقدمه

قابلیت استفاده روی در خاک نیز مورد استفاده قرار گیرند (آریاس و همکاران، 2005). با این وجود، به نظر می‌رسد اطلاعات محدودی در زمینه استفاده عملی از ضرائب معادله‌های جذب برای ارزیابی قابلیت استفاده روی در خاک وجود داشته باشد. در این زمینه، هیچگونه اطلاعاتی در ارتباط با خاک‌های شمال غرب ایران وجود ندارد.

تحقیق حاضر عهده‌دار کمی کردن سهم برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها در فرآیند جذب روی در خاک و بررسی امکان استفاده از معادله‌های فروندلیچ و لانگمویر برای برآورد قابلیت استفاده روی در نمونه‌های خاک انتخاب شده مربوط به شمال غرب ایران است.

مواد و روش‌ها

ویژگی‌های خاک

25 نمونه خاک سطحی (0-25 سانتیمتر) استان آذربایجان غربی متعلق به رده های Entisols، Mollisols، Inceptisols و Vertisols نمونه‌برداری شدند (قائمیان، 2000). در انتخاب نمونه‌های خاک سعی گردید شامل گستره‌ای از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک باشند. نمونه‌های هوا خشک خاک آسیاب گردیدند و سپس از الک‌های دو میلیمتری عبور داده شدند. مقدار کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش تیتراسیون اندازه-گیری شد (علی‌احیایی و بهبهانی زاده، 1993). بافت خاک به روش هیدرومتری، واکنش محلول خاک (pH_e) با روش گل اشباع، هدایت الکتریکی عصاره اشباع (EC_e) با روش هدایت سنجی، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش پولمیو و رودز (1977)، روی قابل استفاده خاک به روش DTPA، کربن آلی خاک (OC) با روش دی‌کرومات‌پتاسیم اندازه‌گیری شدند (علی‌احیایی و بهبهانی زاده، 1993). نتایج مربوط به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها در جدول 1 آورده شده است. مقدار هدایت الکتریکی عصاره اشباع تمامی نمونه‌های خاک کمتر از دو دسی زیمنس بر متر بود (داده‌ها نشان داده نشده‌اند).

جذب روی

هم دماهای جذب روی در نسبت خاک به محلول 1 به 10 اندازه‌گیری شدند. در این آزمایش ابتدا به سه گرم ($\pm 0/01$) خاک، غلظت‌های درجه‌بندی شده‌ای از روی در محدوده صفر تا 0/49 (0، 0/06، 0/12، 0/18، 0/24، 0/31، 0/37، 0/43، 0/49) میلی مولار با استفاده از منبع کلرید روی در غلظت 10 میلی مولار کلرید کلسیم در pH اولیه 7 اضافه شدند. قبل از اضافه کردن غلظت‌های درجه-بندی شده روی به نمونه‌های خاک، ابتدا pH آنها

کمبود روی (Zn) گسترده‌ترین کمبود عناصر کم‌مصرف در ایران بوده و میلیون‌ها هکتار از اراضی تحت کشت محصولات زراعی و باغی با کمبود این عنصر مواجه‌اند (ملکوئی و همکاران، 2007). عکس‌العمل مثبت عملکرد محصولات مختلف به عنصر روی (ملکوئی و همکاران، 2010)، بر ضرورت مصرف آن به ویژه در خاک‌های مواجه با کمبود آن در ایران دلالت می‌کند. با مصرف روی در خاک، این عنصر می‌تواند بین فازهای جامد و محلول خاک توزیع گردد. میل ترکیبی اجزای تشکیل دهنده خاک بر چگونگی توزیع آن مؤثر است. این عوامل مؤثر شامل pH (سینگ و همکاران، 2008؛ پرزنوو و همکاران، 2011؛ داهیا و همکاران، 2005؛ آریاس و همکاران، 2005؛ زاهدی فر و همکاران، 2010)، مواد آلی (پرزنوو و همکاران، 2005؛ گورپررت-کاور و همکاران، 2013؛ داهیا و همکاران، 2005)، مقدار و نوع رس‌های خاک (داهیا و همکاران، 2005)، سزکوئی اکسیدها (کلباسی و همکاران، 1978)، مقدار روی مصرفی و حامل‌های آن (اوبرادور و همکاران، 2003)، کربنات‌های کلسیم خاک (اوبرادور و همکاران، 2003؛ داندان موزد و حسین پور، 2010) هستند. همچنین توزیع روی بین فازهای جامد و محلول خاک می‌تواند به وسیله ترکیب شیمیایی فاز محلول (زهاو و همکاران، 2010؛ وانگ و هارل 2005) و قدرت یونی محلول خاک (گورپررت-کاور و همکاران، 2013) نیز تحت تأثیر قرار گیرد.

بخش قابل‌توجهی از روی محلول خاک در تعادل با شکل‌های جذب شده آن در فاز جامد است. ثابت هیدرولیز روی $10^{-9/6}$ است. بنابراین، در pHهای بالاتر از 7، گونه‌های هیدرولیز شده $Zn(OH)^+$ ، $ZnHCO_3^+$ و $Zn(OH)_3^-$ در فاز محلول غالب بوده و در واکنش‌های جذب نقش مهمی ایفا خواهند کرد. در نتیجه فرآیندهای هیدرولیز Zn^{2+} در چنین خاک‌هایی، امکان جذب شیمیایی آن به صورت یک دندانه در روی سطوح جاذب فاز جامد خاک فراهم می‌گردد (ستاها و جامز، 1991). مقدار جذب روی یک کمیت پویا بوده که مقدار روی محلول و قابلیت استفاده آن را در خاک تنظیم می‌کند (تایلور و همکاران، 1995). بنابراین، این پدیده یکی از مهمترین فرآیندهای شیمیایی مؤثر بر عوامل کنترل کننده قابلیت استفاده روی در خاک است (ماسکینا و همکاران، 1980). هر چند که از معادلات هم دماهای جذب برای شناسایی اجزای درگیر در فرآیندهای جذب و یا مقایسه جذب روی در خاک‌های مختلف استفاده شده است (اشرف و همکاران، 2008)، ولی این معادلات می‌توانند برای برآورد

(2)

$$\Gamma_i = \Gamma_{\max,i} \frac{K_{L,i}c_i}{1 + K_{L,i}c_i}$$

(3)

$$\Gamma_i = \Gamma_{\max 1,i} \frac{K_{L1,i}c_i}{1 + K_{L1,i}c_i} + \Gamma_{\max 2,i} \frac{K_{L2,i}c_i}{1 + K_{L2,i}c_i}$$

در این معادلات، Γ_i مقدار جذب و $\Gamma_{\max,i}$ حداکثر مقدار جذب یون i (mmol kg^{-1}) بوده و بیانگر حداکثر جذب یون i است که به بوسیله تعداد مکان‌های جذب تعیین می‌شود. c_i غلظت تعادلی i (mmol L^{-1}) و $K_{L,i}$ معرف میل ترکیبی i برای گروه‌های عاملی سطح جاذب بوده که مرتبط با انرژی جذب است.

دو پارامتر a و N معادله فروندلیچ و مقادیر $\Gamma_{\max,i}$ و $K_{L,i}$ معادله‌های لانگمویر نیز ضرائب ثابت بوده که با استفاده از نرم افزار Excel و شکل غیرخطی معادله‌های مذکور محاسبه شدند.

تجزیه‌های آماری: مقدار RMSE^1 برازش معادله‌های جذب بر داده‌های آزمایشگاهی از رابطه زیر بدست آمد:

$$\text{RMSE} = \left(\frac{\text{RSS}}{m - n} \right)^{0.5}$$

در این فرمول RSS جمع باقیمانده مربعات، m تعداد مشاهدات و n تعداد پارامترهای قابل تنظیم (ضرائب ثابت معادله‌های جذب) می‌باشند. از رگرسیون خطی چند متغیره و ضرائب همبستگی جزئی نرم افزار SPSS، برای بررسی روابط ویژگی‌های خاک با پارامترهای جذب و قابلیت استفاده روی استفاده شد. کاربردپذیری پارامترهای معادله‌ها بر اساس میزان همبستگی آنها با روی جذب شده و ویژگی‌های خاک ارزیابی شد. مدل‌های رگرسیونی با استفاده از پارامترهای معادله‌های مذکور بسط داده شدند.

اندازه‌گیری و سپس با اضافه کردن تدریجی اسید کلریدریک یک نرمال، pH محلول‌ها در 7 تنظیم و سپس تیمارها اعمال گردیدند.

نمونه‌ها در دستگاه تکان‌دهنده انکوباتوردار در 180 رفت و برگشت در دقیقه به مدت 24 ساعت در درجه حرارت ثابت $25 \pm 1^\circ\text{C}$ به هم زده شدند. پس از سانتریفوژکردن (2600 دور در دقیقه به مدت 20 دقیقه)، بخشی از مایع رویی با کاغذ صافی 42 واتمن صاف گردید. غلظت روی در مایع صاف شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی پریکین الم مدل 3110 اندازه‌گیری شد (بیچ و همکاران، 1982). pH تعادلی در باقیمانده سوسپانسیون اندازه‌گیری شد. تغییرات pH تعادلی نزدیک به pH اولیه نمونه‌های خاک و ضریب تغییرات آنها کمتر از 5% بود. غلظت روی جذب شده از اختلاف غلظت تعادلی روی و غلظت اولیه آن محاسبه گردید. غلظت روی محلول در تیمار صفر محدود غلظتی معادل مقدار روی بومی محلول در خاک در نظر گرفته شد. متوسط مقادیر روی جذب شده توسط ذرات خاک در تیمارهای غلظتی معادل میانگین روی جذب شده در نظر گرفته شد. مقدار روی بومی جذب شده Γ_{net} با استفاده از غلظت روی بومی محلول خاک در معادله لانگمویر تک‌مکانی محاسبه گردید (الرشیدی و اوکانر، 1982). بدین منظور، بعد از محاسبه ضرائب معادله لانگمویر از آزمایش‌های جذب روی، غلظت روی بومی محلول خاک در تیمار غلظتی صفر، در معادله لانگمویر قرار داده شد و مقدار روی بومی جذب شده محاسبه گردید. محاسبه جزء مولی روی جذب شده، یعنی $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}}$ ، نیز از تقسیم مقدار روی جذب شده در هرکدام از غلظت‌های روی اولیه بر حداکثر جذب روی که با استفاده از مدل تک‌مکانی لانگمویر محاسبه شده بود، صورت گرفت. ضریب توزیع روی (K_d) از تقسیم مقادیر روی جذب شده (mmol kg^{-1}) بر غلظت‌های تعادلی روی محلول خاک (mmol L^{-1}) مربوط به تیمارهای غلظتی اولیه بدست آمده و مقادیر $\overline{K_d}$ میانگین ضرائب مذکور است.

معادله‌های جذب روی

در این تحقیق، به منظور توصیف داده‌های جذب به ترتیب از معادله‌های فروندلیچ (معادله 1)، لانگمویر تک‌مکانی (معادله 2) و معادله لانگمویر دو مکانی (معادله 3) (اسپوزیتو، 1984) استفاده گردید:

(1)

$$\Gamma_i = aC_i^N, N = 1/n$$

¹ Residual Mean Square Error

جدول 2- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک

شماره خاک	رده بندی خاک	رس	سیلت	کربن آلی (%)	کربنات کلسیم معادل	ظرفیت تبادل کاتیونی	pH _s	فسفر -	روی -دی	بافت خاک	
								اولسن	تی بی ای		
						(cmol _c kg ⁻¹)		(mg.kg ⁻¹)			
L	Fluventic Haploxerepts	23	31	1/35	13/85	14/20	7/00	16/2	0/80		1
SiL	Vertic Calcixerolls	15	54	0/59	2/10	8/68	7/40	15/2	0/84		2
CL	Typic Chromoxererts	30	40	1/65	18/20	18/30	7/70	7/0	0/94		3
C	Vertic Calcixerolls	41	37	2/08	15/00	24/66	7/70	16/6	0/92		4
SiL	Pachic Haploxerolls	23	57	1/01	8/05	13/52	7/70	8/0	1/02		5
CL	Typic Chromoxererts	29	39	1/72	3/35	17/94	7/70	1/50	1/02		6
SiL	Vertic Calcixerolls	26	51	1/61	10/30	16/22	7/50	7/0	1/02		7
SiL	Fluventic Xerochrepts	29	49	1/26	14/90	17/02	8/1	66/2	1/18		8
SaL	Fluventic Xerochrepts	13	29	0/52	13/60	8/54	7/60	7/0	0/76		9
L	Fluventic Xerochrepts	20	40	0/61	16/10	11/22	7/50	5/5	0/88		10
SaL	Fluventic Xerochrepts	14	32	0/64	12/40	9/78	7/80	5/2	1/05		11
SaL	Typic Xerofluvents	18	30	0/58	19/00	10/16	7/60	7/4	0/98		12
CL	Typic Calcixerepts	35	25	2/08	16/73	21/66	7/70	4/8	0/72		13
C	Typic Calcixerepts	41	22	1/98	27/58	24/46	7/80	5/2	1/04		14
L	Fluventic Xerochrepts	23	33	0/66	10/53	12/82	7/70	4/7	0/76		15
L	Typic Haploxerepts	26	35	1/07	9/05	15/14	8/20	6/8	0/88		16
SiL	Typic Haploxerepts	20	55	0/97	10/53	11/94	7/80	5/0	0/90		17
CL	Typic Calcixerepts	32	40	1/85	12/78	19/70	7/60	9/9	0/78		18
SiL	Typic Xerorthents	18	54	0/89	6/80	10/78	7/90	5/1	0/94		19
L	Typic Calcixerepts	25	45	1/01	18/30	14/52	8/30	11/0	0/76		20
CL	Typic Xerorthents	36	34	1/34	28/30	20/68	8/10	5/4	0/76		21
L	Typic Calcixerepts	25	36	1/03	12/00	16/56	7/70	14/6	0/90		22
CL	Typic Xerorthents	30	36	0/99	15/30	16/98	7/60	24/2	0/96		23
L	Typic Calcixerepts	26	41	1/6	16/30	17/20	7/80	7/4	1/22		24
L	Fluventic Haploxerepts	24	29	1/12	13/80	14/24	8/10	25/0	1/18		25

نتایج و بحث

جذب روی در خاک

رفتار جذبی روی تابعی از غلظت تعادلی در نمونه - های خاک در شکل 1 نشان داده شده است. بطور کلی، هم دماهای جذب روی شامل دو بخش نسبتاً متفاوت هستند: در غلظت های تعادلی کم، جذب روی با شیب نسبتاً

تندی با افزایش غلظت تعادلی افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت روی در محلول، این روند تدریجاً کاهش یافته و در غلظت‌های تعادلی بالاتر، تمایل سطوح جاذب خاک برای جذب روی با میل به سوی حداکثر جذب سطحی به تدریج کاهش می‌یابد. حداکثر ظرفیت جذب روی نمونه - های خاک در غلظت‌های تعادلی بالا، تفاوت نسبتاً زیادی

همکاران، 2012؛ گورپرت-کاور و همکاران، 2013؛ آکای و دولتی، 2012)

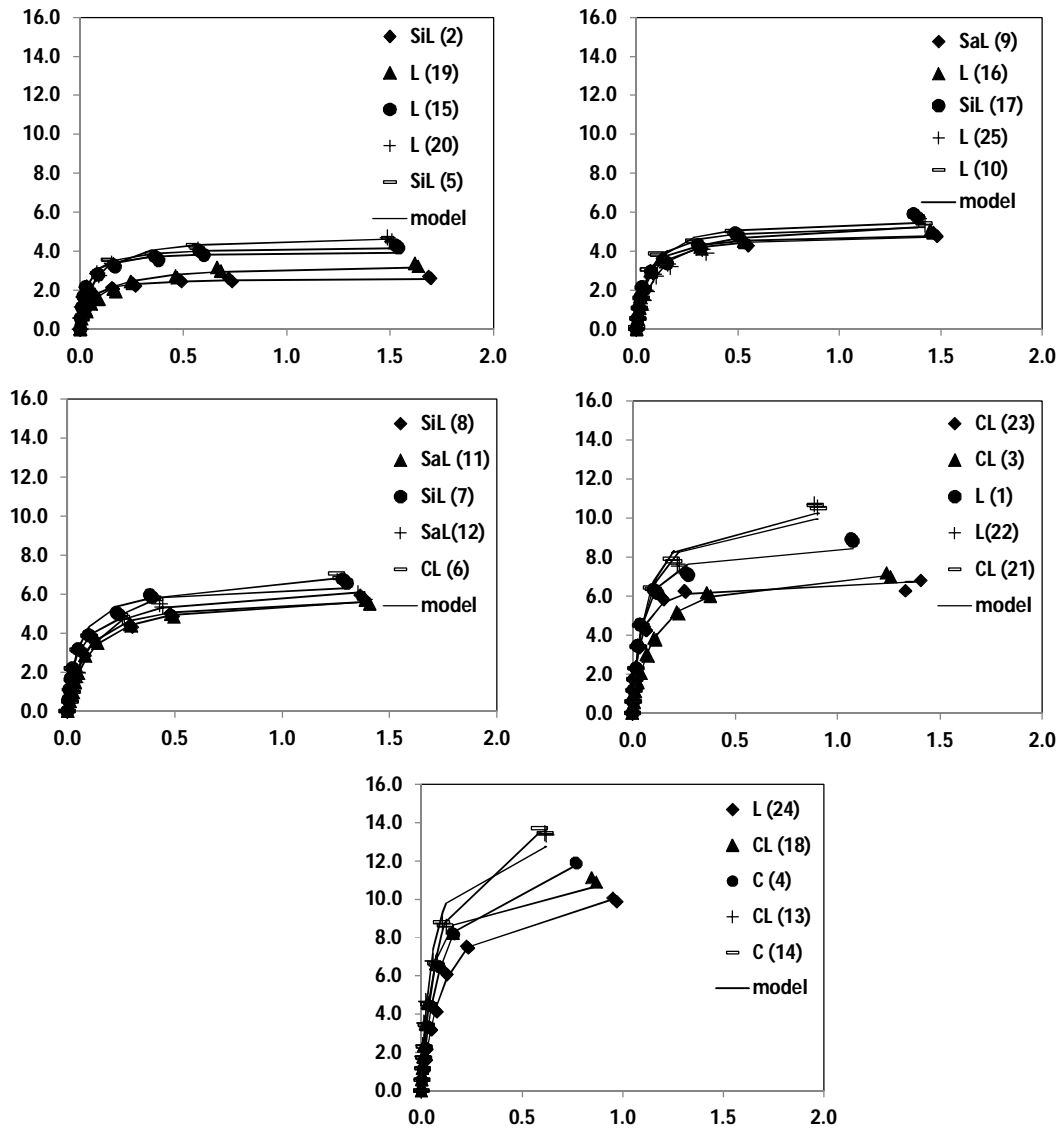
به دلیل تنوع دانسیته گروه‌های عاملی روی سطح کانی و گونه‌های شیمیایی مختلف روی محلول در pH های مختلف خاک، این احتمال وجود دارد که این عنصر با انرژی متفاوتی جذب گروه‌های مختلف بر روی سطوح ذرات معدنی خاک شود. به منظور بررسی اثر ناهمگونی سطح¹، معادله لانگمویر دومکانی بر اساس روش اسپوزیتو (1982) روی داده‌های آزمایشگاهی 25 نمونه خاک برازش داده شدند. در شکل 2، چگونگی برازش معادله لانگمویر دو مکانی روی داده‌های آزمایشگاهی خاک (15) به‌عنوان نمونه آورده شده است.

بر مبنای مدل مذکور، جذب عناصر بوسیله دو نوع مکان انجام می‌شود: گروه اول، مکان‌های با انرژی زیاد که قدرت پیوندی بالا (K_{1L}) و حداکثر جذب (Γ_{1max}) کمتری دارند. گروه دوم، مکان‌های با انرژی کمتر (K_{2L}) ولی حداکثر جذب (Γ_{2max}) بیشتری را دارا می‌باشند. نتایج برازش مدل دومکانی لانگمویر نشان می‌دهد که جذب روی بر روی ذرات خاک در دو سطح I و II صورت می‌گیرد. در مکان اول حداکثر جذب روی کم و انرژی جذب زیاد بوده ولی در مکان II حداکثر جذب روی بیشتر و انرژی جذب آن کمتر است. میانگین قدرت پیوندی روی با مکان‌های انرژی جذب بالا (K_{1L}) در حدود 4/2 مرتبه بیشتر از مکان‌های با انرژی کمتر (K_{2L}) است (جدول 3). در این رابطه می‌توان اظهار داشت که با افزایش غلظت روی در محلول، مقدار جذب آن در مکان‌های جاذب خاک نیز افزایش و تدریجاً پتانسیل سطح برای جذب یون کاهش یافته و در نتیجه انرژی جذب در سطح ذرات در غلظت‌های پائین روی بیشتر از انرژی جذب در غلظت‌های بیشتر تعادلی آن در محلول است. تفاوت بین مقادیر Γ_{max} و K_L در سطوح I و II معادله لانگمویر، پیشنهاد می‌کند که ممکن است جذب روی در خاک یک واکنش ساده نبوده و مقدار آن در تمامی حالات ممکن بطور قابل توجهی تحت تأثیر مقدار روی جذب شده قرار گیرد.

را نشان دادند. جذب روی در خاک 14 با بیشترین مقادیر رس، کربن آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی حداکثر و در خاک 9 با کمترین مقادیر عوامل مذکور حداقل بود. غالباً در خاک‌های مذکور با افزایش مقادیر رس، کربن آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی جذب روی در خاک افزایش یافته و بنابراین، می‌توان انتظار داشت که با ریزتر شدن بافت خاک، افزایش مواد آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک، جذب روی افزایش یابد. نتایج بررسی‌ها نشان داده است که جذب روی به بافت خاک وابسته است و با افزایش مقدار رس افزایش می‌یابد (فاسمی - فاسایی و جراح، 2013؛ برادل، 2004؛ اشرف و همکاران، 2008). جذب روی در خاک نیز با افزایش کربن آلی خاک افزایش می‌یابد (کوولو و همکاران، 2004؛ برادل، 2004). همبستگی معنی‌داری نیز بین جذب روی با ظرفیت تبادل کاتیونی خاک بدست آمده است (آکای و دولتی، 2012). مقادیر میانگین و دامنه تغییرات روی بومی محلول و جذب شده به همراه جزء مولی روی جذب شده، یعنی $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}}$ ، 25 نمونه خاک در جدول 2 نشان داده شده است. محاسبه جزء مولی روی جذب شده، نشان داد که در حدود 0/21 (خاک 14) تا 0/56 (خاک 2) مکان‌های جذب قابل دسترس به وسیله روی اشغال شده‌اند. این مطلب با نتایج مندرج در جدول 3 که حداکثر ظرفیت جذب به ازای واحد جرم خاک (Γ_{max}) برای خاک 14 بدست آمد، مطابقت دارد. بدین مفهوم که خاک 14 دارای مقادیر نسبتاً بالایی از ذرات واکنش دهنده به ازای واحد جرم خاک است و ظرفیت بالاتری نسبت به سایر خاک‌ها برای جذب روی دارد. بنابراین، در یک غلظت تعادلی مشخص از کمترین مقدار θ برخوردار می‌باشد.

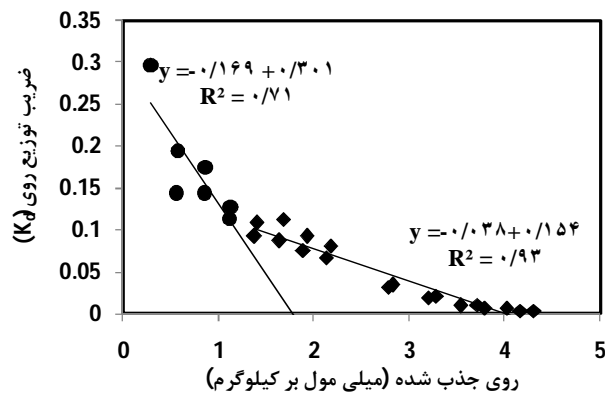
برای تفسیر داده‌های جذب، معادله‌های جذب فروندلیچ و لانگمویر مورد استفاده قرار گرفت. مقدار پارامترهای مدل لانگمویر برازش داده شده بر داده‌های جذب برای نمونه‌های خاک 1 تا 25 در جدول 3 و چگونگی توصیف داده‌ها در نمونه‌های خاک در شکل 1 آورده شده است. هر چند که هر دو مدل فروندلیچ و لانگمویر به خوبی رفتار جذب روی را در نمونه‌های خاک توصیف نمودند، ولی با توجه به مقادیر بالاتر ضریب همبستگی و RMSE کمتر مربوط به برازش مدل لانگمویر (جدول 3)، به نظر می‌رسد این مدل برازش بهتری در مقایسه با مدل فروندلیچ بر روی داده‌های آزمایشگاهی نمونه‌های خاک داشته است. نتایج مشابهی نیز توسط سایر محققان گزارش شده است (هاراراه و

¹ heterogenaty



غلظت روی محلول تعادلی (میلی مول بر لیتر)

شکل 1- هم دماهای جذب روی در نمونه‌های خاک‌ها و برازش مدل لانگمویر



شکل 2- برازش معادله لانگمویر دو مکانی روی دانه‌های آزمایشگاهی خاک (15)

جدول 2- میانگین، دامنه و انحراف معیار پارامترهای جذب روی در نمونه‌های خاک

پارامتر	دامنه	میانگین	انحراف معیار
روی بومی محلول تعادلی (mmol L ⁻¹)	0/002 - 0/015	0/006	±0/003
روی بومی جذب شده در خاک (mmol kg ⁻¹)	0/42 - 2/39	1/17	±0/51
میانگین روی جذب شده* (mmol kg ⁻¹)	1/47 - 3/41	2/44	±0/55
جزء مولی روی جذب شده	0/21 - 0/56	0/36	±0/08

* میانگین روی جذب شده مربوط به تیمارهای غلظتی در هر نمونه خاک

جدول 3- مقادیر میانگین و دامنه پارامترهای معادله‌های جذب روی در خاک

معادلات	عوامل	RMSE	R ²
فروندلیج	N	a (L kg ⁻¹)	0/78 - 0/99 (0/93)
لانگمویر	K _L (L mmol ⁻¹)	Γ _{max} (mmol kg ⁻¹)	0/96 - 1/00 (0/99)
مکان جذبی I	K _{1L} (L mmol ⁻¹)	Γ _{1max} (mmol kg ⁻¹)	0/49 - 0/85 (0/63)
مکان جذبی II	K _{2L} (L mmol ⁻¹)	Γ _{2max} (mmol kg ⁻¹)	0/85 - 0/97 (0/92)

بالارفتن ظرفیت جذب روی در خاک می‌شود (مکبرید، 1989) ولی، بررسی‌ها نشان داده است که تغییر pH بر ترکیب درصد یونی گونه‌های شیمیایی محلول روی مؤثر بوده و با افزایش آن، فعالیت گونه Zn²⁺ در سیستم کاهش و فعالیت گونه Zn(OH)₂[aq] افزایش می‌یابد (لیندزی، 1979). در رابطه با نقش کربنات کلسیم نتایج متناقضی در منابع گزارش شده است. قاسمی و جراح (2013) دریافتند که بین روی جذب سطحی شده در یک خاک آهکی با مقدار کربنات کلسیم معادل خاک همبستگی منفی وجود دارد. در صورتیکه اشرف و همکاران (2013) تأثیر مثبت کربنات کلسیم را بر جذب روی در خاک‌های پاکستان گزارش کردند. نتایج مشابهی نیز توسط جلالی و زینلی (2012) گزارش گردیده که مؤید نقش مثبت کربنات‌های کلسیم خاک بر جذب روی است. همبستگی نسبتاً بالای ظرفیت تبادل کاتیونی در معادله فوق، دلالت بر نقش مهم و مثبت آن بر جذب روی در خاک‌های آهکی دارد که

رابطه بین عوامل جذب روی و ویژگی‌های خاک

نتایج نشان داد که 85 درصد تغییرات روی جذب شده در خاک می‌تواند به کربنات کلسیم معادل، ظرفیت تبادل کاتیونی و pH_s خاک که ضریب تعیین جزئی (r²) آنها به ترتیب برابر 0/73، 0/83 و 0/68 بودند، نسبت داده شود (جدول 4 و 5). بر این اساس، مشخص می‌گردد که ظرفیت تبادل کاتیونی، کربنات کلسیم و pH نقش مهمی در ابقاء روی بومی جذب شده در خاک داشته و با استناد به معادله رگرسیون گام به گام چند گانه (جدول 4)، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که با افزایش مقادیر ظرفیت تبادل کاتیونی و کربنات کلسیم معادل و کاهش pH در خاک، روی جذب شده افزایش می‌یابد. نتایج مذکور مشابه یافته‌های قاسمی و جراح (2013) در ارتباط با تأثیر pH بر جذب روی در خاک بود (قاسمی-فاسایی و جراح، 2013). هر چند که بارهای منفی وابسته به pH کانی‌های رس و مواد آلی خاک با افزایش pH موجب

ویژه روی اکسیدهای آهن و آلومینیم باشد. اهمیت این مکانیزم توسط آگنبن (1998) بیان شده است (آگنبن، 1998). اما مکانیزم دوم این است که Zn^{2+} به صورت یک پل ارتباطی بین گروه‌های فسفات و مواد آلی خاک عمل می‌نماید. احمد و همکاران (1997) گزارش کردند که در حضور فسفر، سهم روی پیوندی با مواد آلی و اکسیدهای آهن و آلومینیم افزایش یافت (احمد و همکاران، 1997). در این ارتباط، تحقیقات بیشتری برای مشخص کردن مکانیزم‌های مسئول جذب روی که در حضور فسفر افزایش می‌یابد مورد نیاز است.

در غلظت‌های بالاتر روی، 71 درصد تغییرات حداکثر جذب متأثر از ظرفیت تبادل کاتیونی و سیلت خاک بود (جدول 4 و 5). تفاوت‌های مشاهده شده در رفتار فسفر قابل جذب خاک و سیلت در سطح I و II معادله دومکانی لانگمویر، می‌تواند ناشی از میل ترکیبی بیشتر فسفر خاک در غلظت پائین‌تر (سطح I) بوده که باعث بی اثر کردن نقش سیلت شده است. با این وجود، در غلظت‌های بالاتر روی احتمالاً در نتیجه اشباع نسبی فسفات‌های خاک، سایر اجزاء نقش مؤثرتری در جذب روی، ایفا می‌نمایند. نتایج نشان داد که 56 درصد تغییرات انرژی پیوندی روی در سطح II معادله لانگمویر در خاک می‌تواند به کربنات کلسیم معادل خاک، فسفر و روی قابل استفاده خاک و ظرفیت تبادل کاتیونی که ضریب تعیین جزئی (r^2) آنها به ترتیب برابر 0/44، 0/73 و 0/18 بودند، نسبت داده شود (جدول 4 و 5). بر این اساس، انتظار می‌رود که کربنات کلسیم معادل، فسفر و روی قابل استفاده خاک و ظرفیت تبادل کاتیونی نقش مهمی در انرژی پیوندی روی جذب شده در غلظت‌های بالای روی تعادلی داشته باشند. با استناد به معادله رگرسیون گام به گام چندگانه K_{2L} (جدول 4)، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که با افزایش مقادیر فسفر قابل استفاده خاک و ظرفیت تبادل کاتیونی و کاهش مقادیر روی قابل استفاده و کربنات کلسیم معادل خاک، انرژی پیوندی روی جذب شده افزایش یابد. وجود روابط ضعیف رگرسیونی پارامترهای K_L و K_{1L} معادله‌های یک و دومکانی لانگمویر با ویژگی‌های خاک (جدول 4)، شک و تردید را در استفاده این پارامترها برای نمایش میل ترکیبی اجزای خاک نسبت به روی تقویت می‌کند.

همبستگی بین پارامترهای معادله جذب

نتایج نشان داد که نمای معادله فروندلیچ (N) همبستگی منفی معنی‌داری با K_L و همبستگی مثبت معنی‌داری با Γ_{max} لانگمویر داشت (جدول 6). این در

قبلاً توسط سایر محققان نیز گزارش گردیده بود (هوانگ و همکاران، 2014؛ قوروم و همکاران، 2013). معادلات رگرسیون گام به گام چند گانه نشان داد که 72 درصد تغییر در مقدار ضریب توزیع روی (K_d) بین فازهای جامد و مایع خاک ناشی از عوامل کربن آلی، روی قابل استفاده (Zn-DTPA) و pH_s خاک است (جدول 4). مقادیر ماتریس تعیین جزئی (r^2) بین ضریب توزیع روی و ویژگی‌های خاک (جدول 5) برای کربن آلی معادل 0/76، برای روی قابل استفاده خاک 0/54 و برای pH_s 0/68 بودند که نشان می‌دهند که این سه ویژگی خاک نقش مهمی در توزیع روی در فازهای جامد و مایع در خاک‌های آهکی دارند. بر اساس نتایج حاصله، تأثیر کربن آلی بر ضریب توزیع روی نسبت به pH_s خاک و آنهم نسبت به روی قابل استفاده خاک بیشتر است (جدول 5). مقدار ضریب توزیع روی با افزایش کربن آلی خاک افزایش یافت. کربن آلی نقش مهمی در کاهش غلظت روی محلول در خاک دارد. بسیاری از محققان دریافته‌اند که با افزایش مواد آلی خاک، غلظت فلزات سنگین از جمله روی در محلول خاک کاهش می‌یابد (والکر و همکاران 2003؛ کاراسا، 2004). این اثر به ظرفیت تبادل کاتیونی بالای مواد آلی و توانایی آن برای تشکیل کمپلکس‌های کلاته با فلزات سنگین ربط داده شده است (هوانگ و همکاران 2014).

بررسی ارتباط بین حداکثر ظرفیت جذب روی در معادله‌های لانگمویر و ویژگی‌های خاک با استفاده از مدل رگرسیون گام به گام چندگانه نشان داد که pH ، سیلت و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک، 80 درصد تغییرات حداکثر جذب مدل لانگمویر را توصیف نمودند (جدول 4). در حالیکه، 50 درصد تغییرات کمیت N در مدل فروندلیچ متأثر از ظرفیت تبادل کاتیونی خاک بود (جدول 4). همچنین نتایج نشان داد که در غلظت‌های پائین روی محلول در خاک، ظرفیت تبادل کاتیونی مهم‌ترین ویژگی خاک در کنترل حداکثر جذب روی در خاک بوده و فسفر قابل جذب خاک (P-Olsen) در رتبه بعدی از نظر اهمیت قرار گرفت، به عبارت دیگر، با افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی و مقدار فسفر خاک مقدار حداکثر جذب روی در سطح I معادله لانگمویر افزایش می‌یابد. سایر محققان نیز گزارش کرده‌اند که فسفر موجب افزایش جذب روی در خاک می‌گردد (پرزوو و همکاران، 2011؛ آگنبن، 1998). افزایش جذب روی در نتیجه حضور فسفر ممکن است ناشی از دو مکانیزم همزمان باشد. به نظر می‌رسد مؤثرترین مکانیزم مربوط به تشکیل کمپلکس‌های روی (Zn) با گروه‌های فسفات جذب شده در خاک به

لانگمویر تک و دومکانی رابطه ضعیفی با متغیرهای مستقل نشان دادند

در این ارتباط به نظر می‌رسد که ظرفیت جذب روی هم در غلظت‌های پائین و هم در غلظت‌های بالا کاربرد عملی ضعیفی برای برآورد روی قابل استفاده در خاک داشته باشند. مقادیر ضریب همبستگی جزئی در معادله اول برای K_L ، Γ_{max} ، لانگمویر و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک به ترتیب معادل 0/45، 0/72 و 0/33 بودند. از معادله مذکور چنین استنباط می‌گردد که روی قابل استفاده خاک بطور کاملاً معنی‌داری به وسیله K_L ، Γ_{max} و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک تحت تأثیر قرار می‌گیرد.

یافته‌های حاضر قابلیت معادله لانگمویر تک-مکانی را برای ارائه شاخصی جهت پیش‌بینی قابلیت استفاده روی در خاک‌های آهکی به کمک پارامترهای K_L و Γ_{max} معادله جذب بیان می‌کند. معادله فروندلیچ در این ارتباط فاقد کارایی لازم بود.

استفاده از مدل رگرسیونی گام به گام چندگانه برای برآورد روی قابل استفاده در خاک

مدل‌های رگرسیونی به صورت تابعی از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک و پارامترهای معادله‌های فروندلیچ و لانگمویر تک‌مکانی برای برآورد قابلیت استفاده روی در خاک به شرح زیر بدست آمدند:

$$\ln(\text{Zn-DTPA}) = -0/186 - 0/026 (\Gamma_{max}) - 0/014$$

$$+ (K_L) + 0/203 \ln(\text{CEC}); R^2 = 0/53, F = 7/72^{**}$$

$$(a_F); 0/276 \ln(\text{OC}) - 0/062 + 0/062 = \ln(\text{Zn-DTPA})$$

$$2/46, F = 0/18R^2 =$$

شرایطی است که عکس نما (یعنی n) رابطه مثبتی با K_L لانگمویر و رابطه منفی با Γ_{max} لانگمویر نشان داد. معمولاً در معادله فروندلیچ، میل ترکیبی سطوح جذب کننده بیشتر به وسیله N نما ارزیابی می‌شود. ولی بر اساس نتایج این تحقیق، K_L لانگمویر با عکس نما (یعنی n) معادله فروندلیچ همبستگی بهتری داشته است. بنابراین، پیشنهاد می‌گردد که از n به جای N به عنوان شاخصی برای ارزیابی ظرفیت¹ جذب روی در خاک‌های آهکی استفاده شود. رابطه K_L لانگمویر با n فروندلیچ بطور مشخصی نشان می‌دهد که n نه تنها شاخص خوبی از ظرفیت جذب روی است بلکه، شناساگر بهتری برای ارزیابی میل ترکیبی ذرات خاک نسبت به ضریب a در معادله فروندلیچ می‌باشد.

استفاده از پارامترهای معادله‌های جذب برای پیش‌بینی قابلیت استفاده روی در خاک

مقدار روی واجذب شده در فاز محلول، در واقع تابع معکوسی از هر دوی عوامل ظرفیت جذب روی و میل ترکیبی خاک‌ها نسبت به عنصر روی است. بنابراین، می‌توان انتظار داشت که قابلیت استفاده روی در خاک، تابعی معکوس از عوامل ظرفیت و میل ترکیبی آنها باشد. مطالعات قبلی نشان داده است که با افزایش میل ترکیبی خاک‌ها برای جذب روی، غلظت روی در محلول خاک کاهش می‌یابد (ابراورد و همکاران، 2003؛ کالت و همکاران، 2002). بنابراین، در این تحقیق همبستگی پارامترهای معادله‌های فروندلیچ و لانگمویر با مقادیر روی قابل استفاده خاک بررسی شد (جدول 7).

هر دو پارامتر معادله فروندلیچ رابطه معنی‌دار و منفی با روی قابل استفاده در خاک نشان دادند. K_L لانگمویر رابطه منفی و کاملاً معنی‌داری با روی قابل استفاده خاک نشان داد ولی رابطه Γ_{max} لانگمویر با ویژگی مذکور معنی‌دار نبود. نتایج حاصله بطور آشکاری مفید بودن پارامترهای a و N معادله فروندلیچ و K_L لانگمویر را برای ارزیابی قابلیت استفاده روی در خاک بیان می‌کند. همچنین نتایج نشان می‌دهند که K_{1L} و K_{2L} لانگمویر دو مکانی با هر دوی متغیر-های مستقل مورد مطالعه همبستگی منفی و معنی‌داری داشتند. پارامترهای مذکور با ضریب K_L لانگمویر تک‌مکانی هماهنگی داشت. برعکس K_L ، K_{1L} و K_{2L} ، پارامترهای Γ_{max} ، Γ_{1max} و Γ_{2max} معادلات

¹ capacity

جدول 4- معادلات رگرسیون گام به گام چند متغیره پارامترهای جذب در ارتباط با ویژگی‌های خاک

معادله‌های رگرسیون	R ²	F
Γ_i (mmol kg ⁻¹)=10/11+1/17Ln(CEC)+0/45 Ln(CCE%)-5/85 Ln (pHs)	0/85	38/14**
K_d =-1171/33+57/17 Ln(OC%)-90/44 Ln(Zn-DTPA)-548/97 Ln(pHs)	0/72	17/72**
فروندلیج		
a= 6/02-2/81 Ln(pHs)-0/11 Ln(P-Olsen)-0/59Ln(Zn-DTPA)	0/47	6/20**
N=-0/427+118 Ln0/(CEC)	0/50	22/55*
لانگمویر یک سطحی		
Γ_{max} (mmol kg ⁻¹)=45/83+8/72 Ln(CEC)-4/61Ln(Silt%)-22/05 Ln(pHs)	0/80	28/08**
K_L (L mmol ⁻¹)=-37/69+2/84 Ln(Clay%)-99 Ln121/(CEC)	0/21	2/89
لانگمویر دو سطحی		
Γ_{1max} = -6/65+0/381 Ln(CEC) +0/002 Ln(P-Olsen)	0/51	11/24**
K_{1L} = 230/32 - 154/14Ln(Zn-DTPA)- 46/24Ln(Silt%)	0/27	4/08*
Γ_{2max} =8/20+5/48 Ln(CEC) 5/06-Ln(Silt%)	0/71	26/81**
K_{2L} =- 12/39-5/06 Ln(CCE%) +2/40 Ln(P-Olsen)-38/88 Ln (Zn-DTPA) +3/66 Ln (CEC)	0/56	6/36**

جدول 5- ماتریس تعیین جزئی (r²) برای روابط بین پارامترهای جذب روی با خصوصیات خاک

متغیر وابسته	متغیر مستقل						
	رس	سیلت	کربن آلی	کربنات کلسیم معادل	فسفر قابل جذب	روی قابل جذب	ظرفیت تبادل کاتیونی
pH _s							cmol kg ⁻¹
Γ_i	-	-	-	0/73	-	-	0/83
K_d	-	-	0/76	-	0/44	0/47	-
فروندلیج a	-	-	-	-	-	0/37	-
فروندلیج N	-	-	-	-	-	-	0/85
لانگمویر Γ_{max}	-	0/58	-	-	-	-	0/84
لانگمویر K_L	0/42	-	-	-	-	-	0/44
لانگمویر Γ_{1max}	-	-	-	-	0/41	-	0/66
لانگمویر K_{1L}	-	0/25	-	-	-	0/45	-
لانگمویر Γ_{2max}	-	0/64	-	-	-	-	0/73
لانگمویر K_{2L}	-	-	-	0/44	0/31	0/73	0/18

جدول 6- ماتریس ضرائب همبستگی ساده (r)

بین پارامترهای معادله فروندلیج و لانگمویر

متغیر وابسته		متغیر مستقل
K_L	Γ_{max}	
-0/619**	0/606**	فروندلیج N
0/670**	-0/658*	n
0/431*	0/269	a

*معنی‌دار در سطح آماری یک درصد

جدول 7- ضرائب همبستگی ساده (r) عوامل معادله‌های جذب با روی قابل استفاده در خاک

متغیر وابسته						متغیر مستقل	
لانگمویر دو سطحی				لانگمویر یک سطحی		معادله فروندلیچ	
K_{2L}	Γ_{2max}	K_{1L}	Γ_{1max}	K_L	Γ_{max}	N	a
-0/659**	0/052	-0/461*	0/021	-0/709**	0/102	-0/386*	-0/433*

روی قابل استفاده در خاک (mg kg⁻¹)

نتیجه‌گیری

در این تحقیق رفتار جذبی روی در 25 نمونه خاک سطحی شمال غرب کشور شامل گستره نسبتاً متنوعی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. داده‌های حاصل با دو مدل فروندلیچ و لانگمویر توصیف شدند. تفسیر نتایج نشان داد که معادله لانگمویر بهترین معادله برای توصیف داده‌ها است. داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی معادله لانگمویر نشان داد که جذب روی در خاک بطور نسبی قوی است. بطوری که بیش از 79 درصد از روی اضافه شده، جذب ذرات خاک گردید. حداکثر جذب (Γ_{max}) روی در نمونه‌های خاک در محدوده 15/56 - 2/62 میلی مول بر کیلوگرم خاک محاسبه شد. توصیف داده‌ها با مدل دو مکانی لانگمویر نشان داد که جذب روی (Zn) در خاک در دو مکان انجام می‌گیرد: (1) مکان I: در غلظت‌های تعادلی پائین که مقدار جذب روی کم ولی انرژی جذب آن بالا است. (2) مکان II: در غلظت‌های تعادلی بالا، که مقدار جذب روی بیشتر ولی انرژی جذب آن کمتر است. میل ترکیبی روی با مکان‌های جذب ذرات خاک در مکان I، 4/2 برابر مکان

II بود. ظرفیت حداکثر جذب روی در مکان II 1/6 برابر مکان I بود. بررسی رابطه بین جذب روی با ویژگی‌های خاک نشان داد که میزان جذب تابع ساده‌ای از این ویژگی‌ها نیست، بلکه میزان آن برآیندی از ویژگی‌های مختلف خاک شامل ظرفیت تبادل کاتیونی، کربنات کلسیم معادل و pH خاک است که با افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی، کربنات کلسیم معادل و کاهش pH، مقدار آن افزایش یافته و این سه ویژگی 85 درصد تغییرات آن را توصیف می‌کنند. همچنین بررسی رابطه رگرسیونی ظرفیت جذب روی با ویژگی‌های خاک نشان داد که حداکثر جذب روی تابعی از ظرفیت تبادل کاتیونی، سیلت و pH خاک است ($R^2=0/85^{**}$). همبستگی منفی و معنی‌داری بین روی قابل عصاره‌گیری به روش DTPA و پارامترهای معادله فروندلیچ (N و a)، K_L ، K_{1L} و K_{2L} معادلات لانگمویر وجود داشت. با استفاده از پارامترهای معادله یک‌مکانی لانگمویر امکان ارائه شاخصی برای برآورد روی قابل استفاده در خاک، فراهم گردید. تحقیقات آتی باید در زمینه قابلیت کاربردی این شاخص با بررسی پاسخ‌های گیاهی تداوم یابد.

فهرست منابع:

1. احیائی، م. 1376. شرح روش‌های تجزیه شیمیائی خاک. جلد (2)، نشریه شماره 1024. موسسه تحقیقات خاک و آب، تهران، ایران.
2. قائمیان، ن. 1379. بازنگری مطالعات نیمه تفصیلی جنوب دشت ارومیه. نشریه شماره 1532، موسسه تحقیقات خاک و آب، تهران، ایران.
3. Agbenin, J.O. 1998. Phosphate-induced zinc retention in a tropical semi-arid soil. *European Journal of Soil Science* 49:693-700.
4. Ahumada, I.T., A. Bustamante, and E.B. Schalscha. 1997. Zinc speciation in phosphate-affected soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 28:989-995.
5. Akay, A., and B. Doulati. 2012. The Effect of Soil Properties on Zn Adsorption. *J. Int. Environmental Application & Science*. 7:151-160.

6. Arias, M., C. Perez-Novo, F. Osorio, E. Lopez, and B. Soto. 2005. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. *Journal of Colloid and Interface Science*. 288:21-29.
7. Ashraf, M.S., A.M. Ranjha, M. Yaseen, N. Ahmad, and A. Hannan. 2008. Zinc adsorption behavior of different texture calcareous soils using Freundlich and Langmuir models. *Pak. J. Agri. Sci.* 45:6-10.
8. Bradl, H.B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*. 277:1-18.
9. Catlett, K.M., D.M. Heil, W.L. Lindsay, and M.H. Ebinger. 2002. Soil Chemical Properties Controlling Zn²⁺ Activity in 18 Colorado Soils Sponsoring organizations: National Science Foundation. Colorado State University. Los Alamos National Laboratory. From a thesis submitted to the Academic Faculty of Colorado State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66:1182-1189.
10. Chorom, M., R.m. Karkaragh, B. Kaviani, and Y. Kianpoor Kalkhajeh. 2013. Monometal and competitive adsorption of Cd, Ni, and Zn in soil treated with different contents of cow manure. *Applied and Environmental Soil Science* Available at: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/510278>.
11. Covelo, E.F., N. Á. Ivarez, M.L. Andrade Couce, F.A. Vega, and P. Marcet. 2004. Zn adsorption by different fractions of Galician soils. *Journal of Colloid and Interface Science*. 280:343-349.
12. Dahiya, S., A.V. Shanwal, and H.A.G. Hedge. 2005. Studies on the sorption and desorption characteristics of Zn(II) on the surface soils of nuclear power plants sites in India using a radiotracer technique. *Chemosphere*. 60:1253-1261.
13. Dandanmozd, F., and A.R. Hosseinpur. 2010. Thermodynamic parameters of zinc sorption in some calcareous soils. *J. Ameri. Sci.* 6:1-7.
14. Elrashidi, M.A., and G.A. O'Conner. 1982. Boron sorption and desorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*:27-31.
15. Ghasemi-Fasaei, R., and M. Jarrah. 2013. Adsorption kinetics of cadmium and zinc as influenced by some calcareous soil properties. *International Journal of Agriculture and Crop Sciences*. 5:479-483.
16. Gurpreet-Kaur, B.D. Sharma, and S. Sharma. 2013. Effects of Organic Matter and Ionic Strength of Supporting Electrolyte on Zinc Adsorption in Benchmark Soils of Punjab in Northwest India. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 44:922-938.
17. Hararah, M., F. Al-Nasir, T. El-Hasan, and A.a. Al-Muhtaseb. 2012. Zinc adsorption-desorption isotherms: possible effects on the calcareous vertisol soils from Jordan. *Environmental Earth Sciences*. 65:2079-2085.
18. Huang, B., Z. Li, J. Huang, L. Guoa, X. Niea, Y. Wanga, Y. Zhanga, and G. Zenga. 2014. Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil. *Journal of Hazardous Materials*. 264 176– 183.
19. Jalali, M., and N.A. Mohammad Zinli. 2012. Effects of Common Ions on Zn Sorption in Some Calcareous Soils of Western Iran. *Pedosphere*. 22:190-200.
20. Kalbasi, M., G.J. Racz, and L.A. Lowen- Rudgers .1978 .Mechanism of zinc adsorption by iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 39:464-470.

21. Karaca, A. 2004. Effect of organic wastes on the extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in soil. *Geoderma*. 122:297–303.
22. Lindsay, W.L. 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. Jhon Wiley and Sons, Inc. USA.
23. Malakouti, M.J., A. Majidi, and A. Bybordi. 2007. The Role of Zinc on the Reduction of PA/Zn Molar Ratio in Wheat Grains and Human Health Promotion. *Zinc Crops 2007 "Improving crop production and human health"*. 24-26 May 2007. Istanbul. Turkey.
24. Malakouti, M.J., A. Malakouti, I. Bybordi, and E. Khamesi. 2010. Zinc (Zn) is the neglected element in the life cycle of plant, animal and human health (10th edition with complete revision) *Tech. Bulletin No. 007*. Soil Science Department. Tarbiat Modares University. Sana Pub. Co. Tehran. Iran. 14pp.
25. Maskina, M.S., N.S. Randhawa, and M.K. Sinha. 1980. Relation of growth and zinc uptake of rice to quantity, intensity and buffering capacity factors of zinc in soils. *Plant Soil*. 54:195-205.
26. McBride, M.B. 1989. Reaction controlling heavy metal solubility in soils. *Advance in Soil Science*. 10:1-55.
27. Obrador, A., J. Novillo, and M. Alvarez. 2003. Mobility and availability to plants of two zinc sources applied to calcareous soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67:564-572.
28. Page, A.L., R.H. Miller, and D.R. Keeney. 1982. *Methods of Soil Analysis, part 2, chemical and microbiological properties*. American Society of Agronomy. Inc. Soil Science of America. Madison. WI. USA.
29. Perez-Novo, C., M. Pateiro-Moure, F. Osorio, and J. Novoa-Munoz. 2008. Influence of organic matter removal and competitive and non-competitive adsorption of copper and zinc in acid soils. *J. Colloid Interface Sci.* 322:33- 40.
30. Perez-Novo, C., A. Bermodez-Couso, E. Lopez-Periago, D. Fernandez-Calvino, and M. Arias-Estevez. 2011. Zinc adsorption in acid soils: Influence of phosphate. *Geoderma*. 162:358-364.
31. Pérez-Novo, C., D. Fernández-Calviño, A. Bermúdez-Couso, J. López-Periago, and M. Arias-Estévez. 2011. Phosphorus effect on Zn adsorption-desorption kinetics in acid soils. *Chemosphere* 83:1028-1034.
32. Shuman, L.M. 1986. Effect of ionic strength and anions on Zn sorption by two soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50:1438-1442.
33. Singh, D., G. Ronald, McLaren, and K.C. Cameron. 2008. Effect of pH on Zinc Sorption–Desorption by Soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 29:2971.
34. Stahl, S.R., and B.R. James. 1991. Zinc sorption by B horizons soils as a function of pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55:1592–1597.
35. Sposito, G. 1982. On the use of the Langmuir equation in interpretation of "adsorption" phenomena: 2. The "two-surface" Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46:1147-1152.
36. Taylor, R.W., K. Hassan, A.H. Mehdi, and W.J. Shouford. 1995. Kinetics of Zn sorption by soils Corara. *Soil Sci. Plant Anal.* 26:1761.
37. Walker, D.J., R. Clemente, A. Roig, and M.P. Bernal. 2003. The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils. *Environmental Pollution*. 122:312-303.

38. Wang, J.J., and D.L. Harrel. 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. Am.* 69:1036-1046.
39. Zahedifar, M., N. Karimian, and J. Yasrebi. 2010. Zinc desorption of calcareous soils as influenced by applied zinc and phosphorus and described by eight kinetic models. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 41:897-907.
40. Zhao, Keli, and H.M. Selim. 2010. Adsorption-desorption kinetics of Zn in soils: influence of phosphate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 175:145-153.