



## تأثیر آلومینیم سولفات و آهن سولفات بر رفتار جذب روی و توزیع شکل‌های شیمیایی روی در خاک آهکی

سمیرا رَوَن<sup>۱</sup>، \* ابراهیم سپهر<sup>۲</sup> و رقیه حمزه‌نژاد<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه، استاد گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه،

<sup>۲</sup>دانش‌آموخته دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۵/۰۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۲۵

### چکیده

**سابقه و هدف:** در سال‌های اخیر استفاده از ترکیباتی مانند آلومینیم سولفات در باغات و زمین‌های کشاورزی به عنوان جایگزینی برای سولفوریک اسید در نتیجه خطرات زیاد و نیاز به ابزار و تجهیزات ویژه در هنگام استفاده از آن و همچنین به عنوان جایگزینی برای گوگرد عنصری به دلیل سرعت کند اکسایش آن در شرایط نامساعد خاک آهکی، مورد توجه کشاورزان قرار گرفته است؛ بدین منظور پژوهش حاضر برای بررسی تأثیر آلومینیم سولفات و آهن سولفات بر رفتار جذب روی و توزیع شکل‌های شیمیایی روی در خاک آهکی انجام شد.

**مواد و روش‌ها:** برای خشتی‌سازی آهک به ترتیب مقادیر ۲۲/۲۱ و ۲۷/۸ گرم از آلومینیم سولفات و آهن سولفات به ۵۰۰ گرم خاک افزوده شد. با توجه به آزمایش سینتیک آزادسازی روی و به دست آوردن بالاترین مقدار از روی قابل دسترس در هفته دوم، نمونه‌ها به مدت دو هفته در رطوبت ظرفیت مزرعه‌ای (FC) و دمای  $25 \pm 1$  درجه سلسیوس در شرایط انکوباسیون قرار داده شدند و در پایان انکوباسیون، همدمای جذب در سری غلظتی ۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر روی با محلول زمینه کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار انجام گرفت؛ روی قابل دسترس به روش DTPA و شکل‌های مختلف روی به روش عصاره‌گیری دنباله‌ای تسیر تعیین شدند.

**یافته‌ها:** افزودن آلومینیم سولفات سبب کاهش جذب روی و اعمال تیمار آهن سولفات به خاک باعث افزایش جذب روی در خاک شد. برازش غیرخطی داده‌های آزمایشی توسط نرم‌افزار Solver با معادلات جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکلین و دوینین-رادوشکوویچ نشان داد که معادله فروندلیچ با بالاترین ضریب تبیین ( $R^2$ ) و پائین‌ترین SE بهترین برازش را بر داده‌های آزمایشی داشت و میزان پارامترهای ظرفیت جذب ( $q_{max}$ , B,  $K_F$ ,  $q_D$ ) و شدت جذب ( $K_T$ ,  $K_L$ , n) با افزودن آلومینیم سولفات کاهش و با اعمال آهن سولفات افزایش یافت. همچنین پارامتر E معادله دوینین-رادوشکوویچ در تیمارهای مورد مطالعه کم‌تر از ۸ کیلوژول بر مول به دست آمد که بیانگر جذب فیزیکی و یا تبدیلی روی در خاک مورد مطالعه بود. شاخص شدت جذب (SI)، نشانگر کاهش تمایل خاک به جذب روی در خاک تیمار شده با آلومینیم سولفات و افزایش تمایل خاک به جذب روی در خاک تیمار شده با آهن سولفات بود.

\* مسئول مکاتبه: [e.sepehr@urmia.ac.ir](mailto:e.sepehr@urmia.ac.ir)

کاربرد تیمار آلومینیم سولفات به خاک مورد مطالعه شکل تبدیلی کاهش و شکل کربناتی افزایش یافت؛ آهن سولفات نیز با کاهش معنادار شکل تبدیلی روی، سبب افزایش شکل اکسیدی و کربناتی روی گردید.

**نتیجه گیری:** در نهایت می توان نتیجه گرفت که آهن سولفات با تبدیل روی از شکل های ناپایدار (تبدلی) به شکل پایدار (اکسیدی)، موجب کاهش قابلیت دسترسی روی شد و آلومینیم سولفات به دلیل کاهش جذب روی در خاک سبب افزایش روی قابل دسترس گردید.

**واژه های کلیدی:** آلومینیم، آهن، روی قابل دسترس، عصاره گیری متوالی، معادلات جذب

### مقدمه

روی یکی از عناصر غذایی کم مصرف ضروری برای رشد گیاهان، حیوانات و انسان ها و مورد نیاز برای رشد و تولید محصولات زراعی است. کمبود روی یکی از شایع ترین کمبودهای عناصر غذایی کم نیاز در خاک های آهکی و قلیایی، با وجود بالا بودن مقدار کل آن در خاک به شمار می رود. کربنات کلسیم به سبب جذب روی (۴۰) و pH به سبب رسوب روی به صورت هیدروکسید روی یا هیدروکسی کربنات روی (۳۴) و همچنین افزایش بارهای منفی روی سطوح ذرات (۱۴) از مکانیسم های کنترل کننده انحلال روی و از دلایل اصلی کارایی پائین کودهای حاوی روی در خاک های آهکی می باشند و سبب تبدیل روی از شکل های محلول به شکل هایی با حلالیت کم تر می شوند (۲۶).

روی همانند بسیاری از عناصر دیگر خاک می تواند با اجزای مختلف خاک (مواد آلی و معدنی) پیوند یابد که این اجزا توانایی متفاوتی در نگهداشت و رهاسازی روی دارند (۵) بنابراین رشد و عملکرد اپتیمم گیاه، نه تنها به مقدار کل عناصر میکرو در محدوده زمانی خاص در خاک بستگی دارد، بلکه به شکل های شیمیایی عناصر که ممکن است تحرک و زیست فراهمی آن ها برای موجودات زنده را تحت تأثیر قرار دهد، نیز وابسته است (۲۸). عنصر روی با مواد

آلی خاک کمپلکس تشکیل می دهد و جذب سطحی سطوح رس ها و اکسیدهای آهن و منگنز می شود و یا در مواد بی شکل مانند اکسیدهای آهن و منگنز محبوس می گردد (۵). عصاره گیری متوالی برای تعیین شکل های شیمیایی روی در خاک ها برای فهم صحیح و روشنی از تحرک و قابلیت استفاده عناصر و مدیریت حاصلخیزی آن ها برای گیاهان به کار برده می شود (۳۷). ماهیت و شکل های مختلف روی به بافت، pH، مقدار کربنات کلسیم، مواد آلی، قدرت یونی و ترکیب یونی محلول و کانی ها و دیگر خصوصیات خاک وابسته است که در انحلال و قابلیت جذب آن توسط گیاه تأثیر دارد (۴۰ و ۱۲)، به گزارش لیک و همکاران (۱۹۸۴) بیش تر عنصر روی در ترکیب با اجزاء جامد خاک به شکل غیر قابل جذب گیاه می باشد (۱۹) و در حقیقت کم تر از ۱۰ درصد آن به صورت محلول و تبدلی است (۱۸). تابنده و همکاران (۲۰۱۴) شکل های شیمیایی روی تحت تأثیر کشت سویا در استان فارس را مورد مطالعه قرار دادند، نتایج آنان نشان داد که روی متصل به اکسیدهای آهن کریستالی، اکسیدهای آهن بی شکل، روی کربناتی و آلی مقادیر ۸، ۲/۹، ۲/۴ و ۰/۳ از روی کل خاک را تشکیل می دهد، هم چنین قسمت اصلی روی در شکل باقی مانده مشاهده شد (۸۶/۴ درصد) (۳۷).

توزیع شکل‌های شیمیایی روی در خاک آهکی در مقایسه با آهن سولفات بررسی شده است.

### مواد و روش‌ها

نمونه برداری و تعیین ویژگی‌های خاک: جهت انجام آزمایش یک نمونه خاک از عمق ۰-۳۰ سانتی‌متری از محوطه دانشگاه ارومیه تهیه و پس از هوا خشک شدن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مانند بافت به روش هیدرومتری (۹)، pH در نسبت ۱ به ۵ خاک به آب، EC در عصاره گل اشباع، کربن آلی به روش والکلی و بلک (۴۲)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک (۲۹) و روی قابل‌دسترس به روش DTPA (۲۱) و روی کل در خاک به روش هضم با اسید (۳۶) اندازه‌گیری شد.

سینتیک آزادسازی روی: برای تعیین زمان مناسب انکوباسیون جهت اعمال تیمارها قبل از شروع آزمایش، پیش‌آزمایشی برای زمان‌های ۲ و ۴ هفته اجرا گردید و روی قابل‌دسترس (Zn-DTPA) اندازه‌گیری شد.

آزمایش انکوباسیون: به‌منظور مطالعه تأثیر آلومینیم سولفات و آهن سولفات بر شکل‌های شیمیایی عنصر روی در خاک آزمایش‌ها در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ تکرار انجام گرفت. به‌منظور خنثی‌سازی ۲ درصد وزنی از آهک به ترتیب مقادیر ۲۲/۲۱ و ۲۷/۸ گرم از آلومینیم سولفات  $(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$  و آهن سولفات  $(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$  به ۵۰۰ گرم خاک افزوده شد. پس از مخلوط شدن، نمونه‌ها در ظروف پلاستیکی پلی‌اتیلنی ریخته شده و رطوبت نمونه‌ها با افزودن آب مقطر به‌صورت اسپری در رطوبت ظرفیت مزرع‌ای (FC) تنظیم شدند. دهانه ظروف، جهت جلوگیری از تبخیر بیش‌تر رطوبت از نمونه‌ها در طول انکوباسیون بسته شد و جهت تسهیل تبادلات گازی منافذ ریز

در سال‌های اخیر استفاده از منابع مختلف کودی روی در راستای اصلاح کمبود مورد استقبال واقع شده است اما از آنجایی‌که سریعاً به شکل‌های غیرقابل دسترس تبدیل می‌شود (۱۸) کاربرد آن حتی به شکل کلات دارای کارایی کم‌تر از ۵ درصد می‌باشد (۳۰). یکی از راهکارهای کاهش pH و در نتیجه افزایش فراهمی عناصر میکرو در خاک، استفاده از ترکیبات گوگردی از جمله سولفوریک اسید، گوگرد عنصری و هم‌چنین ترکیبات سولفاتی مانند آهن سولفات می‌باشد (۳۹)، آلومینیم سولفات در شرایط خاک‌های قلیایی با  $OH^-$  رسوب کرده و منجر به کاهش pH خاک می‌شود (۴۳ و ۴۶). آلومینیم جزء عناصر ضروری برای گیاه نیست و سمیت آن برای گیاهان در pH‌های پائین‌تر از ۴/۵ (خاک‌های اسیدی) اتفاق می‌افتد که آلومینیم به صورت یون‌های  $Al^{3+}$  حضور دارد، ولی در خاک‌های آهکی به‌دلیل رسوب آلومینیم به‌صورت  $Al(OH)_3$  سمیتی برای گیاهان ایجاد نمی‌کند (۳۲). جانی‌ساک و همکاران (۲۰۱۴) کاهش pH خاک را در نتیجه افزودن کود آلومینیم سولفات را گزارش نمودند (۱۶). لی و همکاران (۲۰۱۱) کاهش فسفر قابل‌استفاده را در نتیجه استفاده از آلومینیم سولفات را در خاک‌های سدیمی گزارش نمودند (۲۰). وارن و آلووی (۲۰۰۳) افزایش تحرک روی طی استفاده از آهن سولفات را مشاهده کردند (۴۵).

با توجه به مشکلات کاربرد سولفوریک اسید و نیاز به ابزار و تجهیزات به‌هنگام استفاده و هم‌چنین اکسایش کند گوگرد در شرایط نامساعد خاک‌ها، هم‌اکنون کشاورزان تمایل دارند از ترکیباتی سولفاتی مانند آلومینیم سولفات به‌منظور اصلاح خاک در باغات و زمین‌های کشاورزی استفاده کنند و مطالعات اندکی در این ارتباط و تأثیر آن بر زیست‌فراهمی عناصر در خاک صورت گرفته است، بنابراین در این پژوهش تأثیر آلومینیم سولفات بر رفتار جذب روی و

که در آن،  $q_e$  مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل ( $\text{mg kg}^{-1}$ )،  $q_{\max}$  حداکثر ظرفیت جذب توسط جاذب ( $\text{mg kg}^{-1}$ )،  $C_e$  غلظت تعادلی محلول ( $\text{mg L}^{-1}$ )،  $K_L$  ثابت تعادل معادله لانگمیر ( $\text{L mg}^{-1}$ )،  $K_F$  ثابت معادله فروندلیچ ( $\text{L mg}^{-1}$ )،  $n$  پارامتر شدت جذب معادله فروندلیچ،  $B$  و  $K_T$  به ترتیب برابر است با عرض از مبدا و شیب معادله تمکین،  $\beta$  ثابت دوبینین-رادیشکویچ مربوط به انرژی جذب ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ )،  $\varepsilon$  پتانسیل پولانی،  $R$  ثابت گازها ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  ۸/۳۱۴)،  $T$  دما (۲۹۸ درجه کلوین) و  $E$  متوسط انرژی آزاد فرایند جذب ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

ظرفیت جذب روی در خاک ( $q_{\text{exp}}$ ) از رابطه زیر به دست آمد:

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

که در آن،  $C_i$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی روی (میلی گرم در لیتر)،  $q_e$  مقدار یون جذب شده (میلی گرم بر گرم)،  $m$  جرم خاک (گرم) و  $V$  حجم محلول (لیتر) است.

نمایه شدت جذب<sup>۵</sup> برای مقایسه ظرفیت جذب در تیمارهای مختلف استفاده شد که از تقسیم مجموع اختلاف غلظت روی در محلول اولیه ( $C_i$ ) و محلول تعادلی ( $C_e$ ) به مجموع غلظت اولیه ( $C_i$ ) و ضرب آن در ۱۰۰ به دست می آید (۳۵):

$$SI = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C_e)}{\sum_{i=1}^n C_i} \quad (6)$$

که در آن،  $n$  تعداد غلظت‌های اولیه افزوده شده به خاک است.

یکنواختی بر روی درب ظروف تعبیه گردید. نتایج پیش آزمایش انکوباسیون ۴ هفته‌ای، بالاترین مقدار Zn-DTPA را در مدت دو هفته نشان داد، بنابراین انکوباسیون نمونه‌ها به مدت ۲ هفته در دمای  $25 \pm 1$  درجه سلسیوس انجام شد و در طول این مدت درصد رطوبت نمونه در حد ظرفیت زراعی (FC) ثابت نگه داشته شد.

**آزمایش همدمای جذب:** به منظور انجام آزمایش همدمای جذب، ۲۵ میلی لیتر محلول زمینه کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار در سری غلظتی (۰، ۳۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر عنصر روی) بر روی ۲/۵ گرم از هر یک از تیمارها (آلومینیم سولفات و آهن سولفات) ریخته شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت تکان داده شدند. برای جداسازی محلول روئی، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه با دور ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ کرده و مقدار روی در محلول زلال حاصل از سانتریفیوژ توسط دستگاه جذب اتمی (AA- 6300 Shimadzu) قرائت گردید.

برازش غیرخطی داده‌های آزمایشی با معادلات لانگمیر<sup>۱</sup>، فروندلیچ<sup>۲</sup>، تمکین<sup>۳</sup> و دوبینین-رادیشکویچ<sup>۴</sup> با برنامه Excel- Solver انجام شد.

$$q_e = \frac{K_L q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

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

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

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

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

تعیین روی قابل دسترس (Zn-DTPA): بعد از گذشت دو هفته از انکوباسیون، جهت تعیین روی قابل دسترس به روش DTPA (۲۱) در تیمارهای مورد مطالعه، ۲۰ میلی لیتر محلول DTPA-TEA با pH=۷/۳ بر روی ۱۰ گرم نمونه خاک ریخته شد و پس از هم زدن به مدت ۲ ساعت، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه با دور ۳۰۰۰ rpm سانتریفوژ شده و پس از صاف شدن، غلظت روی توسط دستگاه جذب اتمی (AA- 6300 Shimadzu) قرائت گردید.

تعیین شکل‌های شیمیایی روی در خاک: بعد از دو هفته، یک گرم از خاک هر یک از تیمارها برداشت شده و شکل‌های شیمیایی روی با استفاده از روش عصاره‌گیری متوالی تسبیر (۱۹۷۹) (۳۸) استخراج شد. خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی تسبیر در جدول ۱ نشان داده شده است.

برای برازش بهتر مدل از ضریب رگرسیونی استفاده شد. هرچه مقدار این ضریب به یک نزدیک‌تر باشد، نشانگر برازش بهتر با مدل موردنظر است. همچنین برای برازش بهتر بین نتایج حاصل از آزمایش و نتایج تخمینی توسط مدل، از اشتباه استاندارد (SE) استفاده شد:

$$R^2 = \frac{\sum(q_{\text{mod}} - \bar{q}_{\text{exp}})^2}{\sum(q_{\text{mod}} - \bar{q}_{\text{exp}})^2 + \sum(q_{\text{mod}} - q_{\text{exp}})^2} \quad (۷)$$

$$SE = \left( \frac{q_e - q_m}{n-2} \right)^{0.5} \quad (۸)$$

که در آن،  $q_{\text{mod}}$  و  $q_{\text{exp}}$  به ترتیب مقدار روی جذب شده (میلی گرم بر گرم) بر اساس داده‌های حاصل از آزمایش و داده‌های تخمینی حاصل از مدل و  $n$  تعداد سری غلظتی می‌باشد.

جدول ۱- خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی برای جزءبندی عناصر سنگین برای یک گرم خاک (۳۸ و ۴۳).

Table 1. Summary of the Tessier sequential extraction method used in this study (38 and 43).

زمان (ساعت) Time (h)	دما (سلسیوس) Temperature (Celsius)	عصاره‌گیر Extractor	جزء Fraction	
1	25	10 میلی لیتر استات آمونیوم 1 مولار (pH=8.5)	تبادلی (EX) Exchangeable	F <sub>1</sub>
5	25	10 میلی لیتر استات سدیم 1 مولار (pH=5)	پیوند با کربنات‌ها (CAR) Bonded to Carbonate	F <sub>2</sub>
5-6	95	20 میلی لیتر 0.04 NH <sub>2</sub> OH.HCl مولار (در اسید استیک 20% با pH=2)	پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز (OX) Bonded to Fe-Mn Oxide	F <sub>3</sub>
2-3	85	3 میلی لیتر 0.02 HNO <sub>3</sub> مولار + 5 میلی لیتر H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30% با pH=2)		
3	85	3 میلی لیتر H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30% با pH=2)	پیوند با ماده آلی (OM) Bonded to Organic Matter	F <sub>4</sub>
0.5	25	5 میلی لیتر استات آمونیوم 3.2 مولار (در اسید نیتریک 20%)		
0.5	95	هضم با اسید کلریدریک به اسید نیتریک (3/1)	بخش باقیمانده (RES) Residual	F <sub>5</sub>

### نتایج و بحث

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

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

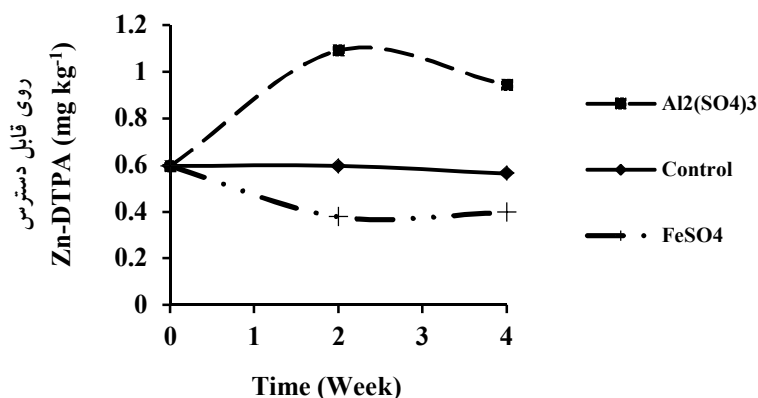
جدول ۲- برخی ویژگی‌های خاک مورد مطالعه.

Table 2. Selected properties of the studied soil.

pH	EC	روی قابل دسترس (mg kg <sup>-1</sup> )	روی کل (mg kg <sup>-1</sup> )	کربن آلی (%)	کربنات کلسیم معادل (%)	بافت خاک
1:5	(dS m <sup>-1</sup> )	DTPA-Zn	Total Zn	Organic Carbone	Calcium carbonate equivalent (%)	Soil texture
7.69	1	0.59	93	0.59	19.5	لومی شنی Sandy Loam

تیمار آلومینیوم سولفات در هفته دوم به دست آمد. آهن سولفات سبب کاهش روی قابل دسترس گردید که بیش‌ترین تأثیر منفی آن در هفته دو تا چهار مشاهده گردید (شکل ۱).

سیستیک آزادسازی روی: شکل ۱ تأثیر تیمارهای آلومینیوم سولفات و آهن سولفات را بر مقدار روی قابل دسترس را طی ۴ هفته از انکوباسیون نشان می‌دهد. بالاترین مقدار روی قابل دسترس (Zn-DTPA) در



شکل ۱- تأثیر تیمارهای آلومینیوم سولفات و آهن سولفات بر مقدار روی قابل دسترس (Zn-DTPA) در زمان‌های مختلف.

Figure 1. Effect of aluminum and iron sulfates on Zn-DTPA in different times.

سپهر (۲۰۱۵) با افزودن اسید سیتریک به دو خاک آهکی با ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی مختلف کاهش ۲۰ و ۷۵ درصدی در ضریب  $K_F$  را گزارش کردند (۲۷).  $1/n$  شیب همدمای فروندلیچ و بیانگر تمایل خاک به جذب فلز می‌باشد، با کاهش این پارامتر تمایل به جذب فلز افزایش می‌یابد. مقدار این پارامتر از ۰/۴۲ در خاک شاهد به ۰/۴۶ در تیمار آلومینیم سولفات و به ۰/۴۱۵ در تیمار آهن سولفات رسید که به ترتیب نشانگر کاهش و افزایش تمایل خاک به جذب عنصر روی است. چای و همکاران (۲۰۱۷) بیان نمودند اگر پارامتر  $1/n$  کم‌تر از یک و نزدیک به صفر باشد، نشانگر جذب مطلوب و بیانگر سطح ناهمگن جذب جاذب می‌باشد (۴) بنابراین جذب از نوع مطلوب می‌باشد. مفتون و همکاران (۲۰۰۰) جذب سطحی روی را در خاک‌های آهکی استان فارس مورد مطالعه قرار دادند و مقادیر ضرایب  $K_F$  را برای خاک‌های مختلف بین ۰/۳ تا ۱۱۶۴ و  $1/n$  را بین ۰/۴۱ تا ۰/۶۹ گزارش نمودند (۲۳).

پارامتر  $q_{max}$  معادله لانگمویر که بیانگر حداکثر ظرفیت جذب تک‌لایه‌ای است، در تیمار آهن سولفات ۳۰۶۸ میلی‌گرم در کیلوگرم و در تیمار آلومینیم سولفات ۲۵۹۰ میلی‌گرم در کیلوگرم به دست آمد که به ترتیب بیانگر افزایش و کاهش ۱۳ و ۴/۵ درصدی در مقایسه با شاهد بود. از دیگر پارامترهای مدل لانگمویر، ثابت لانگمویر یا  $K_L$  است که با افزایش انرژی جذب افزایش می‌یابد و مقدار آن از ۰/۰۴ به ۰/۰۳ با اعمال تیمار آلومینیم سولفات کاهش یافت. به گفته جلیلی و محرمی (۲۰۰۷)، ضریب توزیع پائین نشان می‌دهد که بیش‌تر فلزات موجود در سیستم در محلول خاک حضور دارد و قابلیت جذب شدن توسط گیاهان را دارا می‌باشد و مقادیر بالا بیانگر تحرک پائین و جذب و نگهداری بالای فلزات در خاک است (۱۵). بنابراین اعمال تیمار آلومینیم سولفات سبب حضور فلز در محلول خاک می‌شود.

همدمای جذب روی: جذب روی توسط ذرات خاک با افزودن آلومینیم سولفات کاهش و با افزودن آهن سولفات به خاک افزایش یافت (شکل ۲). برآزش غیرخطی داده‌های آزمایشی با معادلات جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکلین و دوینین-رادوشکوویچ نشان داد که معادله فروندلیچ بالاترین ضریب تبیین ( $R^2$ ) و پائین‌ترین SE را به خود اختصاص داد (جدول ۳). به گزارش سامپرانپیون و همکاران (۲۰۱۴)  $R^2$  یا ضریب تبیین خطاهای منحنی‌های جذب را ارائه نمی‌دهد اما مقادیر پائین‌تر از SE نشانگر تطابق بهتر نمودار می‌باشد (۳۳). ریحانی‌تبار و همکاران (۲۰۱۰) با بررسی خصوصیات جذب روی در خاک‌های آهکی ایران بیش‌ترین همبستگی داده‌های آزمایشگاهی را با معادله فروندلیچ مشاهده کردند (۳۱). داندامزد و حسین‌پور (۲۰۱۰) با مطالعه جذب روی در خاک‌های آهکی بالاترین ضریب تبیین را با معادلات فروندلیچ و دوینین-رادوشکوویچ در مقایسه با لانگمویر گزارش نمودند (۷). پیری و سپهر (۲۰۱۵) در مطالعه تأثیر اسید سیتریک بر جذب عنصر روی در خاک‌های آهکی ضرایب رگرسیونی بین ۰/۷۶-۰/۹۵ برای معادله لانگمویر و ۰/۸۳-۰/۹۵ برای معادله فروندلیچ را به دست آوردند (۲۷). ریحانی‌تبار (۲۰۱۰) طی بررسی تأثیر حذف کربنات بر جذب روی در خاک‌های آهکی ایران نشان داد که معادله تجربی فروندلیچ قبل و بعد از حذف کربنات به خوبی داده‌های جذب روی را توصیف می‌کند (۳۰).

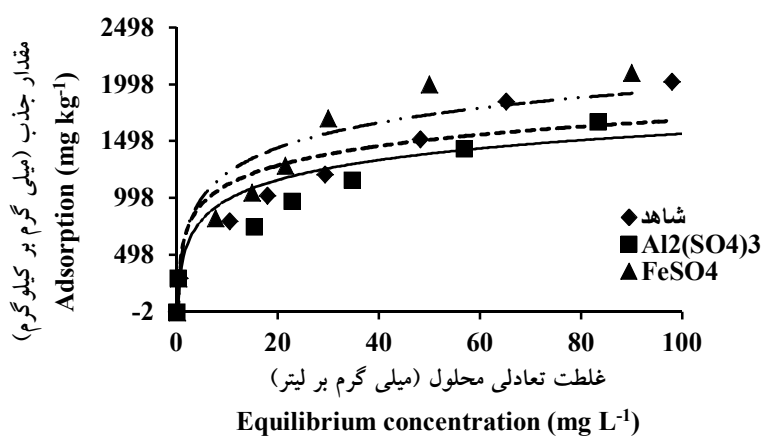
معادله فروندلیچ یک معادله تجربی است که تنها برای مقادیر پائین از غلظت جذب‌شونده کاربرد دارد؛ چراکه بر اساس آن جذب نمی‌تواند به‌طور نامحدود افزایش یابد (۶). بر طبق این معادله جذب تعادلی روی سطوح ناهمگن اتفاق می‌افتد (۳۳). ضریب ثابت فروندلیچ ( $K_F$ ) که بیانگر ظرفیت جذب می‌باشد از ۳۳۲ (در تیمار شاهد) به ۳۵۹ در تیمار آهن سولفات و به ۲۷۵ در تیمار آلومینیم سولفات رسید. پیری و

۷۱ به دست آمد که بیانگر افزایش ۶/۶ درصدی و کاهش ۶/۵ درصدی در مقایسه با شاهد بود؛ بنابراین ۷۴ و ۶۹ درصد از روی افزوده شده در خاک‌های تیمار شده با آهن سولفات و آلومینیم سولفات جذب شده است که بیانگر کاهش تمایل خاک تیمار شده با آلومینیم سولفات و افزایش تمایل خاک تیمار شده با آهن سولفات به جذب عنصر روی می‌باشد.

یکی از دلایل احتمالی کاهش جذب روی توسط ذرات خاک با اعمال تیمار آلومینیم سولفات، هیدرولیز آلومینیم سولفات در خاک و جایگزینی  $Al^{3+}$  به جای  $Zn^{2+}$  قابل تبادل می‌باشد هم‌چنین آلومینیم سولفات در خاک توانایی تولید تعداد زیادی  $H^+$  را دارد (۴۴ و ۴۶) که با ایجاد رقابت با یون‌های  $Zn^{2+}$  بر سر مکان‌های جذب، سبب کاهش جذب روی توسط ذرات خاک می‌گردد. اعمال تیمار آهن سولفات و هیدرولیز آن در خاک احتمالاً منجر به تشکیل اکسید مشترک آهن و منگنز و روی (فرانکلینیت  $(Fe^{3+}Mn^{3+})_2O_4$ ) شده است، که اکسی هیدروکسیدهای مشترک آهن و منگنز از مهم‌ترین ترکیبات جذب و نگهداری فلزات سنگین در خاک هستند، این مواد دارای گروه‌های هیدروکسی در سطوح هستند که می‌توانند پروتون‌ها را با این فلزات تبادل کنند (۶).

پارامترهای تمکین B و  $K_T$  به ترتیب مربوط به ظرفیت و انرژی می‌باشد؛ هرچه این دو پارامتر بیش‌تر باشد مقدار و شدت جذب بالاتر خواهد بود. این پارامترها در تیمار آهن سولفات به ترتیب ۳ و ۹ درصد افزایش و در تیمار آلومینیم سولفات به ترتیب ۱۳ و ۷ درصد کاهش یافت (جدول ۳)، که به ترتیب بیانگر افزایش مقدار و شدت جذب در نتیجه استفاده از تیمار آهن سولفات و کاهش مقدار و شدت جذب در تیمار آلومینیم سولفات بود.

به منظور اطلاع از پارامترهای ترمودینامیکی و شناخت مکانیسم جذب از معادله دوینین-رادوشکویچ استفاده می‌شود این معادله مشابه معادله لانگمویر بوده، اما سطوح جذب را همگن در نظر نمی‌گیرد و از این جنبه عمومیت بیشتری دارد (۴۱ و ۷). مقدار E بیانگر مقدار انرژی آزاد جذب می‌باشد و به گفته گوپتا (۲۰۰۱) چنانچه مقدار این پارامتر بین ۸ تا ۱۶ باشد، نوع جذب شیمیایی و اگر کم‌تر از ۸ برآورد شود جذب فیزیکی استنباط خواهد شد (۱۰). مقدار E در تیمارهای مورد مطالعه پایین‌تر از ۸ به دست آمد (جدول ۳) که بیانگر جذب فیزیکی و یا تبدلی روی در سطح جاذب‌های مورد مطالعه بود. نمایه شدت جذب (SI) برای خاک شاهد ۷۶ و برای خاک تیمار شده با آهن سولفات ۸۱ و در تیمار آلومینیم سولفات



شکل ۲- تأثیر آلومینیم سولفات و آهن سولفات بر جذب روی.

Figure 2. Effect of aluminum and iron sulfates on zinc adsorption.



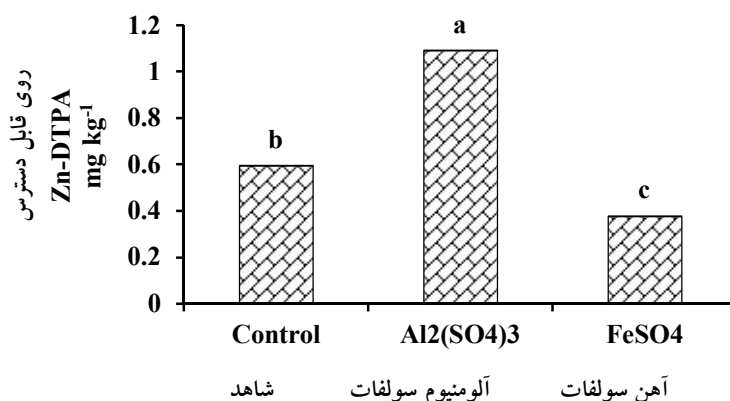
جدول ۳- پارامترهای معادلات لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوپینین- رادشکوچ در تیمارهای آهن سولفات و آلومینیم سولفات.

**Table 3. Langmuir, Freundlich, Tamkin and Doublebin-Raduskvich models Parameters at iron and aluminum sulfates treatments.**

آلومینیم سولفات Aluminum sulfate	آهن سولفات Iron sulfate	شاهد Control	ضرایب ثابت مدل Constant coefficients of model	مدل‌های همدمای جذب Models of adsorption isotherm
0.03	0.05	0.04	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	لانگمویر Langmuir
2520	2623	2532	$q_{max}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	
0.97	0.97	0.97	$R^2$	
124	146	124	SE	
227	359	298	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> Kg <sup>-1</sup> )	فروندلیچ Freundlich
0.46	0.41	0.42	1/n	
0.99	0.97	0.99	$R^2$	
75	133	63	SE	
303	484	335	B	تمکین Temkin
2.0	2.7	2.1	$K_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	
0.84	0.91	0.89	$R^2$	
245	246	210	SE	
28	40	31	$q_D$ (mmol g <sup>-1</sup> )	دوپینین- رادوشکوچ Doublebin-Raduskvich
0.05	0.06	0.05	$\beta$ (mol <sup>2</sup> J <sup>2</sup> )	
3	3	3	E (kJ mol <sup>-1</sup> )	
0.92	0.93	0.94	$R^2$	
9.4	12.8	2.58	SE	

می‌شود؛ هم‌چنین آلومینیم سولفات با تولید پروتون و ایجاد رقابت با روی بر سر مکان‌های جذبی، سبب کاهش جذب روی در خاک و افزایش شکل قابل‌دسترس روی می‌شود. تشکیل اکسیدهای آهن در اثر افزودن آهن سولفات به خاک؛ احتمالاً از دلایل کاهش روی قابل‌دسترس است که به گزارش حمزه‌نژاد و همکاران (۲۰۱۸) اکسیدهای آهن به‌عنوان جاذب قوی برای فلزات سنگین عمل می‌کنند (۱۱).

تأثیر آلومینیم سولفات و آهن سولفات بر شکل قابل‌دسترس (Zn-DTPA): افزودن آلومینیم سولفات به خاک سبب افزایش ۸۳ درصدی روی قابل‌دسترس (Zn-DTPA) شد، درحالی‌که کاربرد آهن سولفات منجر به کاهش معنادار ( $P \leq 0/05$ ) روی قابل‌دسترس به‌میزان ۳۷ درصد در مقایسه با تیمار شاهد گردید (شکل ۳). جایگزینی  $Al^{3+}$  به جای  $Zn^{2+}$  قابل‌تبادل (طبق سری لیوتروپیک) طی هیدرولیز آلومینیم سولفات در خاک سبب حضور روی در محلول خاک



شکل ۳- تأثیر آهن سولفات و آلومینیم سولفات بر روی قابل دسترس.

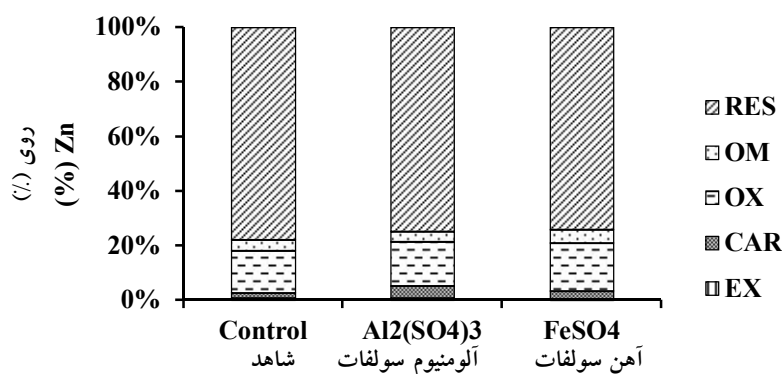
Figure 3. Effect of iron and aluminum sulfate on Zn-DTPA.

شاهد را به خود اختصاص داد. مجموع شکل‌های تبدلی (۰/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، کربناتی (۱/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و آلی (۳/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) کم‌تر از ۷ درصد شکل‌های روی در خاک شاهد بود (شکل ۴). لاینکار و همکاران (۱۹۸۱) گزارش کردند که بیش‌تر روی در خاک‌های شرق ایالات متحده به‌ترتیب در شکل باقی‌مانده و اکسیدی قرار دارد (۲۲). هرنشیا و همکاران (۲۰۰۸) از دو کود آلی و معدنی برای اصلاح خاک استفاده کردند، نتایج نشان داد که ۶۵ الی ۷۵ درصد روی به شکل باقی‌مانده است (۱۳).

توزیع شکل‌های روی تحت‌تأثیر تیمار آلومینیم سولفات به‌صورت باقی‌مانده (۰/۷۴/۸) < اکسیدی (۰/۱۶) < کربناتی (۰/۴/۶) < متصل به ماده آلی (۰/۳/۸) < تبدلی (۰/۰/۶۷) و در تیمار آهن سولفات به‌ترتیب باقی‌مانده (۰/۷۴/۸) < اکسیدی (۰/۱۸/۱) < کربناتی (۰/۳/۱) < متصل به ماده آلی (۰/۳/۶) < تبدلی (۰/۰/۲۵) به‌دست آمد (شکل ۴).

تأثیر ترکیبات سولفات بر توزیع شکل‌های شیمیایی روی در خاک: توزیع روی در بین شکل‌های شیمیایی مختلف، ممکن است در پاسخ به تغییرات خصوصیات خاک تغییر کند. روی محلول و تبدلی، کربناتی (۱) و کمپلکس شده با مواد آلی، شکل‌های در دسترس روی می‌باشند و شکل‌های متصل به اکسیدهای آهن آمورف دارای پتانسیل فراهمی و روی متصل به اکسیدهای آهن کریستالی و شکل باقیمانده، غیرقابل دسترس می‌باشند (۲۴).

میانگین کل روی در خاک مورد مطالعه ۹۳/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌دست آمد که به گزارش چاهال و همکاران (۲۰۰۵) مقدار کل روی در خاک‌ها بین ۱۹ تا ۱۱۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است (۳). شکل‌های باقی‌مانده روی با میانگین ۷۲/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم (۷۷/۹ درصد) بیش‌ترین مقدار را در بین شکل‌های روی در خاک شاهد داشت، که نتایج مشابهی توسط مورال (۲۰۰۵) گزارش شد (۲۵). شکل اکسیدی نیز با میانگین ۱۴/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم (۱۵/۵ درصد)، دومین شکل روی را در خاک



شکل ۴- توزیع نسبی شکل‌های شیمیایی روی حاصل از عصاره‌گیری متوالی با نسبت ۲٪ از آهن سولفات و آلومینیوم سولفات (EX, بخش تبادلی؛ CAR, بخش کربناتی؛ OX, بخش اکسیدی؛ OM, بخش متصل به ماده آلی؛ RES, بخش باقیمانده).

Figure 4. Sequential chemical distribution of Zn in soils with 2% of iron and aluminum sulfates (EX, Exchangeable fraction; CAR, Carbonate fraction; OX, Oxide fraction; OM, Bonded to organic matter fraction; RES, Residual fraction).

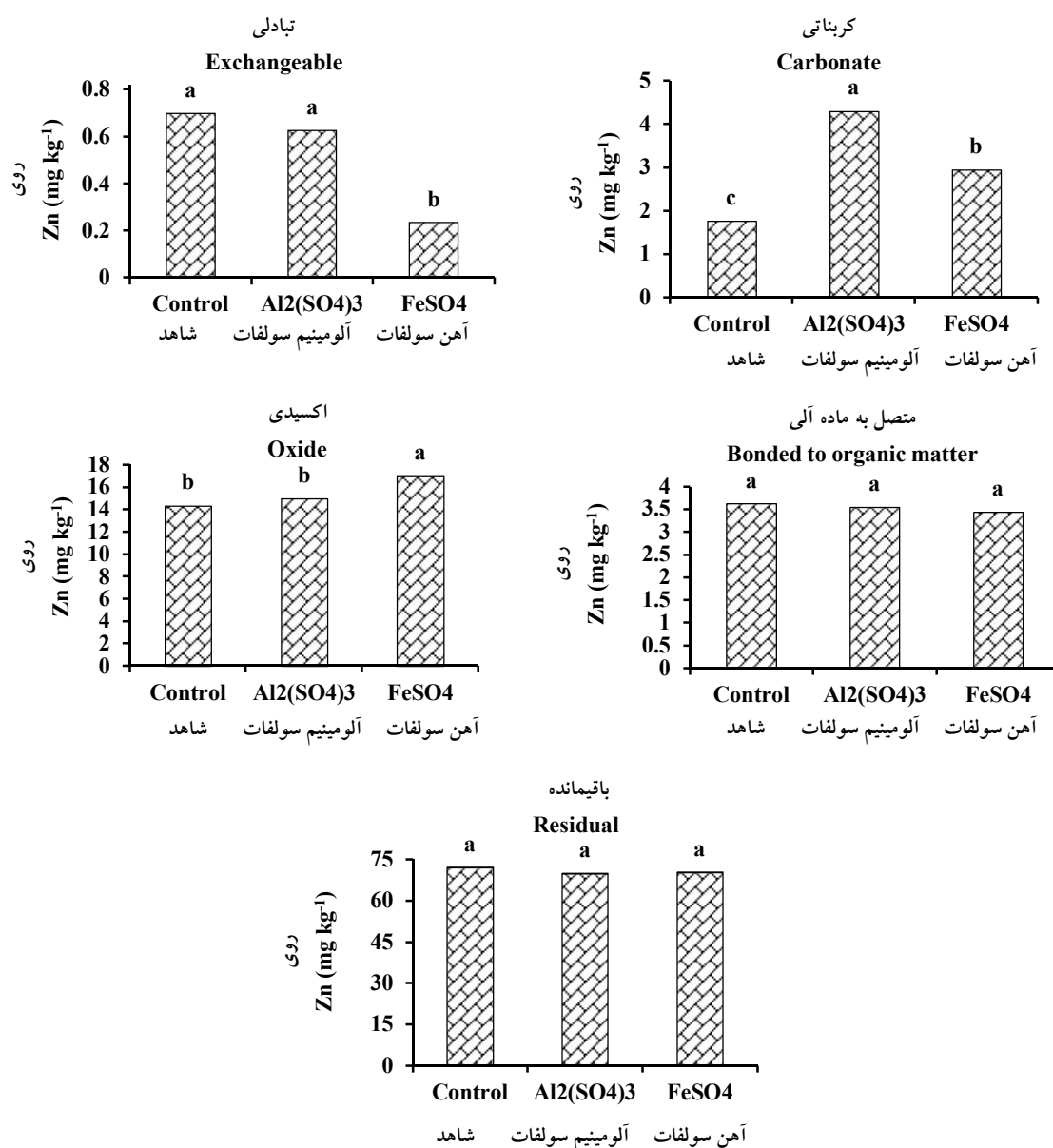
و همکاران (۲۰۱۴) در پژوهشی همبستگی بین غلظت فلزات در شکل‌های مختلف شیمیایی عناصر و نمونه‌های گیاهی را ارزیابی نمودند و همبستگی بالایی بین غلظت روی در گیاه اسفناج، شکل تبادلی (۰/۷۹۶\*) و شکل کربناتی (۰/۸۶۱\*\*) را مشاهده نمودند که این نتیجه مبین فراهمی بالای شکل‌های تبادلی و کربناتی برای گیاهان بود (۲). هم‌چنین تابنده و همکاران (۲۰۱۴) همبستگی مثبت و معناداری بین روی عصاره‌گیری شده با DTPA و روی متصل به ترکیبات کربناتی و شکل کربناتی روی با روی جذب شده در گیاه سویا را به‌دست آوردند (۳۷).

**شکل اکسیدی:** تشکیل اکسیدهای آهن و آلومینیم در نتیجه هیدرولیز آهن سولفات و آلومینیم سولفات به‌ترتیب سبب افزایش ۱۸/۹ و ۴/۷ درصدی شکل اکسیدی روی نسبت به شاهد شد که این افزایش در تیمار آهن سولفات معنادار بود (شکل ۵). به گزارش وارن و آلووی (۲۰۰۳) افزودن FeSO<sub>4</sub> به خاک سبب اکسیدشدن سریع آن به اکسیدهای آهن می‌شود ( $2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (۴۵). تمامی اجزا در خاک برای جذب فلز با یکدیگر رقابت می‌کنند، اما از آن‌جایی‌که اکسیدهای آهن

**شکل تبادلی و کربناتی:** کاربرد تیمارهای مورد مطالعه سبب کاهش شکل تبادلی و افزایش شکل کربناتی گردید، به‌طوری‌که شکل تبادلی از ۰/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۰/۶۳ (کاهش ۸/۴ درصدی) در خاک تیمار شده با آلومینیم سولفات و ۰/۲۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم (کاهش ۶۵/۶ درصدی) در تیمار آهن سولفات کاهش یافت؛ که این کاهش در تیمار آهن سولفات معنادار بود (شکل ۴). هم‌چنین شکل کربناتی از ۱/۷۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم (در خاک شاهد) به مقدار ۴/۳ در تیمارهای آلومینیم سولفات و ۲/۹۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار آهن سولفات رسید (شکل ۴). آلومینیم سولفات و آهن سولفات با تولید سولفوریک اسید باعث حل شدن کربنات‌کلسیم موجود در خاک می‌شود، با افزایش مقدار کلسیم محلول عمل تبادل کلسیم با روی بیش‌تر صورت گرفته (۸) و روی تبادلی به‌صورت نمک‌های محلول کربنات‌کلسیم رسوب می‌کند. دانشور (۲۰۱۱) با افزودن آلومینیم سولفات به خاک‌های سدیمی؛ کاهش سدیم در فاز تبادلی و افزایش آن به شکل‌های کربناتی و سولفاتی را گزارش نمود (۸). شکل تبادلی و کربناتی از گونه‌های قابل دسترس می‌باشند (۲)، بشیر

شکل متصل به مواد آلی و باقی‌مانده: استفاده از آلومینیم سولفات و آهن سولفات تغییر معناداری در شکل روی متصل به ماده آلی و باقی‌مانده ایجاد نکرد (شکل ۵).

مخزن خوبی برای فلزات سنگین هستند، این عناصر به بخش اکسیدی منتقل می‌شوند (۱۱). علت افزایش بیش‌تر بخش اکسیدی در تیمار آهن سولفات نسبت به تیمار آلومینیم سولفات، ظرفیت بالای جذب روی توسط  $Fe_2O_3$  در مقایسه با  $Al_2O_3$  در یک مقدار مشخص از pH است (۱۷).



شکل ۵- تأثیر آلومینیم سولفات و آهن سولفات بر شکل‌های شیمیایی روی حاصل از عصاره‌گیری متوالی.

Figure 5. Effect of aluminum and iron sulfate on chemical forms of Zn.

به شکل پایدار (اکسیدی)، موجب کاهش قابلیت دسترسی روی می‌شود. در pH بالای خاک‌های آهکی انتظار می‌رود آلومینیم به صورت هیدروکسید  $(Al(OH)_3)$  رسوب کرده و غلظت آن در محلول خاک به شدت کاهش پیدا کند اما پیشنهاد می‌شود به دلیل سمیت یون آلومینیم برای ریشه گیاهان، این مطالعه همراه با کشت گیاه در شرایط گلخانه یا مزرعه نیز انجام گیرد.

### نتیجه‌گیری کلی

کاربرد آلومینیم سولفات در خاک باعث کاهش جذب روی توسط خاک و همچنین سبب کاهش شکل تبدلی و افزایش شکل کربناتی روی در خاک مورد مطالعه شد، بنابراین روی قابل دسترس  $(Zn-DTPA)$  افزایش یافت؛ در حالی که آهن سولفات با کاهش معنادار شکل تبدلی روی، سبب افزایش شکل اکسیدی روی و در نتیجه کاهش زیست‌فراهمی روی گردید. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که آهن سولفات با تبدیل روی از شکل‌های ناپایدار (تبدلی)

### منابع

1. Adriano, D.C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. Springer, New York, NY. 867p.
2. Bashir, F., Tariq, M., Khan, M.H., Khan, R.A., and Aslam, S. 2014. Fractionation of heavy metals and their uptake by vegetables growing in soils irrigated with sewage effluent. Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences. 38: 1-10.
3. Chahal, D.S., Sharma, B.D., and Singh, P.K. 2005. Distribution of forms of Zn and their association with soil properties and uptake in different soil orders in semi-arid soils of Punjab, India. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 36: 2857-2874.
4. Chai, W., Huang, Y., Su, S., Han, G., Liu, J., and Cao, Y. 2017. Adsorption behavior of Zn (II) onto natural minerals in wastewater. A comparative study of bentonite and kaolinite. Physicochemical Problems of Mineral Processing. 53: 1. 264-278.
5. Chaignon, V., Sanchez-Neira, I., Herrmann, P., Jaillard, B., and Hinsinger, P. 2003. Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. Environmental Pollution. 123: 229-238.
6. Covelo, E.F., Vega, F.A., and Andrade, M.L. 2007. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. Journal of Hazardous Materials. 140: 308-315.
7. Dandanmozd, F., and Hosseinpur, A.R. 2010. Thermodynamic parameters of zinc sorption in some calcareous soils. Journal of American Science. 6: 7. 295-305.
8. Daneshvar, S. 2011. The remediation of a sodic soil using water-soluble polymers, gypsum and aluminum sulfate. M.Sc. Thesis, Zanjan University. (In Persian)
9. Gee, G.W., and Bauder, J.W. 1986. Particle-size analysis. P 383-412, In: A. Klute (ed.), Methods of Soil Analysis (Part 1). 2<sup>nd</sup> ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
10. Gupta, V.K., Gupta, M., and Sharma, S. 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminum industry waste. Water research. 35: 5. 1125-1134.
11. Hamzenezad, H., Sepehr, E., Samadi, A., Rasuli-Sadaghiyani, M.H. and Khodaverdilou, H. 2018. Effect of nano zero valent iron particles (nZVI) on mobility and chemical forms of cadmium and lead in Soil. Iranian Journal of Soil and Water. 49: 3. 549-559. (In Persian)
12. Hashemi, S.S., and Baghernejad, M. 2008. Zinc Sorption by Acid, Calcareous and Gypsiferous Soils

- as Related to Soil Mineralogy. Iran Agricultural Research. 27: 1-2. (In Persian)
13. Herencia, J.F., Ruiz, J.C., Morillo, E., Melero, S., Villaverde, J., and Maqueda, C. 2008. The effect of organic and mineral fertilization on micronutrient availability in soil. *Soil Science*, 173: 1. 69-80.
  14. Imtiaz, M., Alloway, B.J., Aslam, M., Memon, M.Y., Khan, P., Siddiqui, S.U.H., and Shah, S.K.H. 2006. Zinc sorption in selected soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 37: 11-12. 1675-1688.
  15. Jalali, M., and Moharrami, S. 2007. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of Western Iran. *Geoderma*. 140: 1-2. 156-163.
  16. Januszek, K., Stępniewska, H., Błońska, E., Molicka, J., Kozieł, K., Gdula, A., and Wójs, A. 2014. Impact of aluminium sulphate fertiliser on selected soil properties and the efficiency and quality of pine seedlings in the forest ground tree nursery. *Forest Research Papers*. 75: 2. 127-138.
  17. Kalbasi-Ashtari, M. 1977. Association of native soil zinc with iron and aluminum oxides and reaction products of zinc banded in soil. M.Sc. thesis, University of Manitoba.
  18. Kumar, M., and Qureshi, F.M. 2012. Dynamics of zinc fractions, availability to wheat (*Triticum aestivum* L.) and residual effect on succeeding maize (*Zea mays* L.) in Inceptisols. *Journal of Agricultural Science (Toronto)*. 4: 6. 236-245.
  19. Lake, D.L., Kirk, P.W.W., and Lester, J.N. 1984. Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: a review. *Journal of Environmental Quality*. 13: 2. 175-183.
  20. Li, Y.F., Wang, D.Y., Zhao, L.P., Guo, D.Y., Sun, C., Yang, Y.Y., and Fu, Q. 2011. Notice of retraction Effect of  $Al_2(SO_4)_3$  improver on Phosphorus Forms and Phosphorus Adsorption in Soda Saline-alkali Soil. P 6618-6623, In: 2011 2<sup>nd</sup> International Conference on Artificial Intelligence, Management Science and Electronic Commerce (AIMSEC) IEEE.
  21. Lindsay, W.L., and Norvel, W.A. 1978. Development of a DTPA as a soil response investigation of  $Mn^{2+}$  complexation in natural and synthetic organics. *Soil Science Society of America Journal*. 46: 1137-43.
  22. Lyengar, S.S., Martens, D.C., and Miller, W.P. 1981. Distribution and availability of soil Zn fractions. *Soil Science Society of America Journal*. 45: 735-739.
  23. Maftun, M., Haghghatniya, H., and Karimian, N.A. 2000. Zinc adsorption properties in some soils under cultivation of rice in Fars province. *Journal of Agricultural Sciences and Natural Resources*. 4: 2-10. (In Persian)
  24. Mandal, B., Chatterjee, J., Hazra, G.C., and Mandal, L.N. 1992. Effect of pre-flooding on transformation of applied Zn and its uptake by rice in lateritic soils. *Soil Science*. 153: 250-25.
  25. Moral, R., Gilkes, R.J., and Jorda, n, M.M. 2005. Distribution of heavy metals in calcareous and non-calcareous soils in Spain. *Water, Air, and Soil Pollution*. 162: 127-142.
  26. Papadopoulos, P., and Rowell, D.L. 1989. The reactions of copper and zinc with calcium carbonate surfaces. *Journal of Soil Science*. 40: 1. 39-48.
  27. Piri, M., and Sepehr, S. 2015. Effect of acidic acid on zinc adsorption properties in calcareous soils, Iranian Soil and Water Research. 46: 4. 781-790. (In Persian)
  28. Rao, C.R.M., Sahuquillo, A., and Sanchez, J.L. 2008. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water, Air, and Soil Pollution*. 189: 1-4. 291-33.
  29. Rayment, G.E., and Higginson, F.R. 1992. Australian laboratory handbook of soil and water chemical methods. Inkata Press Pty Ltd. 330p.

30. Reihanitabar, A. 2010. Effect of carbonate removal on zinc adsorption in calcareous soils of Iran. *Journal of Water and Soil Science*. 22: 1. 125-144. (In Persian)
31. Reyhanitabar, A., Ardalan, M., Gilkes, R.J., and Savaghebi, G. 2010. Zinc Sorption Characteristics of Some Selected Calcareous Soils of Iran. *Journal of Agriculture Science Technology*. 12: 1. 99-110.
32. Rout, G., Samantaray, S., and Das, P. 2001. Aluminum toxicity in plants: a review. *Agronomie, EDP Sciences*. 21: 1. 3-21.
33. Sampranpiboon, P., Charnkeitkong, P., and Feng, X. 2014. Equilibrium isotherm models for adsorption of zinc (II) ion from aqueous solution on pulp waste. *WSEAS Transactions on Environment and Development*. 10: 35-47.
34. Shuman, L.M. 1986. Effect of ionic strength and anions on zinc adsorption by two soils. *Soil Science Society of America Journal*. 50: 6. 1438-1442.
35. Sipos, P. 2009. Distribution and sorption of potentially toxic metals in four forest soils from Hungary, *Central European Journal of Geosciences*. 1: 2. 183-192.
36. Soon, Y.K., and Abboud, S. 1993. Cadmium, chromium, lead and nickel. Soil sampling and method of analysis. Lewis Publishers. 101p.
37. Tabande, L., Bakhshi, M.R., and Karimiyan, N.A. 2014. Determination of chemical forms of zinc in the management of calcareous soils under soybean cultivation in Fars province. *Journal of Soil Management*. 3: 2. 1-10. (In Persian)
38. Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metal. *Analytical Chemistry*. 51: 7. 844-851.
39. Tisdale, S.L., Nelson, W.L., and Beaton, J.D. 1985. Soil fertility and fertilizers. (4<sup>th</sup> ed.). Collier MacMillan Publisher. New York. 754p.
40. Udo, E.J., Bhon, L.H., and Tukker, T.C. 1970. Zinc adsorption by calcareous soils. *Soil Science Society of America Proceedings*. 34: 3. 405-407.
41. Ünlü, N., and Ersoz, M. 2006. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 136: 2. 272-280.
42. Walkley, A., and Black, I.A. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*. 37: 1. 29-38.
43. Wang, Y., Fang, Z., Kang, Y., and Tsang, E.P. 2014. Immobilization and phytotoxicity of chromium in contaminated soil remediated by CMC-stabilized nZVI. *Journal of Hazardous Materials*. 275: 230-237.
44. Wang, Y., Han, X., and Zhao, L.P. 2006. Study on Function of Aluminum Sulfate on Soda Alkali-saline Soil Improvement [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*. 20: 4. 50-53.
45. Warren, G.P., and Alloway, B.J. 2003. Reduction of arsenic uptake by lettuce with ferrous sulfate applied to contaminated soil. *Journal of Environmental Quality*. 32: 3. 767-772.
46. Zhao, L.P., Wang, Y., Ma, J., Li, C.L., and Han, X. 2001. Improvement of Soda-typed Saline-Alkaline Soil in Western Jilin Province [J]. *Chinese Journal of Soil Science*. 32: 91-96.



## Effect of aluminum sulfate and iron sulfate on adsorption behavior and distribution of chemical forms of zinc in a calcareous soil

S. Ravan<sup>1</sup>, \*E. Sepehr<sup>2</sup> and R. Hamzenejad<sup>3</sup>

<sup>1</sup>M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science, Urmia University, <sup>2</sup>Professor, Dept. of Soil Science, Urmia University, <sup>3</sup>Ph.D. Graduate, Dept. of Soil Science, Urmia University

Received: 07.29.2019; Accepted: 01.15.2020

### Abstract

**Background and Objectives:** In recent years, the use of aluminum sulfate has been considered by farmers as an alternative compound to sulfuric acid due to the high risks and the need for special tools and equipment, as well as elemental sulfur due to the slowly oxidation in unsuitable conditions of calcareous soil in vineyards and agriculture lands. For this purpose, the present study was conducted to investigate the effect of aluminum sulfate and iron sulfate on the adsorption and chemical forms of zinc in a calcareous soil.

**Materials and Methods:** The amounts of 22.21 and 27.8 g of aluminum and iron sulfate calculated for neutralizing of 2% of lime, respectively and were added to 500 g of soil. The samples were incubated for two weeks at 25±1 °C under field capacity (FC) condition, according to the kinetic experiment. At the end of incubation, adsorption experiments carried out with different initial concentration of Zn (0-300 mg L<sup>-1</sup> Zn) with 0.01 M CaCl<sub>2</sub> as a background solution, Zn-extractable by DTPA method and Zn distribution by Tessier sequential extraction method were determined.

**Results:** The results showed that adding of aluminum and iron sulfate to soil reduced and increased zinc adsorption, respectively. Nonlinear fitting of experimental showed that the Freundlich model (with highest R<sup>2</sup> and lowest SE) was better fitted to the experimental data compared to the Langmuir, Temkin, and Doublebin-Raduskvich models, and sorption capacity factors (q<sub>max</sub>, B, K<sub>F</sub>, q<sub>D</sub>) and sorption energy factors (K<sub>T</sub>, K<sub>L</sub>, n) decreased with application of aluminum sulfate but increased with application of iron sulfate. The sorption energy parameter (E) of Dubinin-Radushkevich was less than 8 kJ mol<sup>-1</sup>, indicating that the Zn adsorption process was physical. The sorption intensity (SI) index of zinc decreased with application of aluminum sulfate and increased with application of iron sulfate, respectively. Application of aluminum sulfate reduced the exchangeable form of zinc and increased carbonate form, while the application of iron sulfate significantly decreased the exchangeable form and increased oxide forms.

**Conclusion:** It was concluded that application of aluminum sulfate in soil lead to transformation of the zinc from insoluble forms into more soluble forms and increased zinc bioavailability, while the application of iron sulfate decreased Zn bioavailability due to reduction of zinc sorption in the soil.

**Keywords:** Adsorption equation, Aluminum, Iron, DTPA-zinc, Sequential extraction

\* Corresponding Author; Email: e.sepehr@urmia.ac.ir