

## توزیع شکل‌های شیمیایی روی به روش تسیر در برخی از خاک‌های آلوده شده استان خراسان رضوی و ارتباط آنها با ویژگی‌های خاک

زهرا شریفی<sup>1</sup> - علیرضا آستارایی<sup>2\*</sup> - امیر فتوت<sup>3</sup> - مجتبی بارانی مطلق<sup>4</sup> - حجت امامی<sup>5</sup>

تاریخ دریافت: 1395/06/28

تاریخ پذیرش: 1396/03/30

### چکیده

زیست‌فراهمی فلزات سنگین به توزیع آنها بین بخش‌های محلول و جامد و بین اجزای بخش جامد بستگی دارد. به منظور بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی روی در 10 نمونه خاک استان خراسان رضوی با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوت و آلوده شده با ضایعات معدنی در 4 سطح (0، 500، 1000 و 1500 میلی‌گرم بر کیلوگرم)، قبل از کشت گیاه گاوزبان، روش عصاره‌گیری متوالی تسیر مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که روی بخش تبدلی، کربنات‌ها، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، متصل به بخش آلی و باقیمانده به ترتیب 0/67، 13/38، 3/01، 11/12 و 71/82 درصد از روی کل خاک‌ها را تشکیل می‌دهند. در این خاک‌ها مقدار روی شبه‌کل و روی قابل استفاده گیاه به ترتیب بین 72/19 تا 116/56 و 6/98 تا 8/97 میلی‌گرم در کیلوگرم می‌باشد. اختلاف بین غلظت روی هر یک از شکل‌های شیمیایی، در انواع مختلف خاک و در سطوح مختلف آلودگی معنی‌دار شد. همبستگی درصد سیلت با روی تبدلی و روی جذب شده بوسیله ریشه منفی و معنی‌دار شد. روی متصل به اکسیدهای آهن و منگنز با کربنات کلسیم و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک همبستگی منفی و معنی‌داری داشت. همبستگی بین کربن آلی با روی تبدلی منفی و معنی‌دار شد. همبستگی pH با روی جذب شده بوسیله ریشه و اندام‌هوایی منفی و معنی‌دار شد. همبستگی میان شکل‌های شیمیایی روی با یکدیگر و با روی شبه‌کل، روی جذب شده بوسیله ریشه و اندام‌هوایی گیاه و روی قابل استفاده گیاه، بجز همبستگی میان شکل اکسیدها و تبدلی روی مثبت و معنی‌دار شد که بیانگر پویایی سیستم خاک می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** آلودگی، خاک، روی، شکل‌های شیمیایی، ضایعات معدنی، گاوزبان، همبستگی

### مقدمه

صنعتی و لجن‌های صنعتی و خانگی) منجر به آلودگی فلزات سنگین و از جمله آلودگی فلز روی در خاک‌ها می‌شود. انباشت بیش از حد فلزات سنگین در خاک سمیت شدیدی برای انسان و دام به دلیل ورود به زنجیره غذایی ایجاد می‌کند. آلودگی عنصر روی در خاک‌ها گسترده بوده و در بسیاری از مناطق روندی رو به افزایش دارد و خطرات طولانی مدتی را در باروری خاک و سلامت اکوسیستم ایجاد می‌کند. اما آگاهی از مقادیر کل عناصر در خاک، تنها اطلاعات اندکی در ارتباط با رفتار و زیست‌فراهمی آنها در اختیار می‌گذارد (22). تنها شکل‌هایی از روی که محلول هستند و یا قابلیت محلول شدن دارند، قابل دسترس هستند. بنابراین، تمایز بین مقادیر کل یک عنصر و مقادیری که می‌توانند به شکل‌های محلول‌تر تبدیل گردند، دارای اهمیت زیادی است (10). توزیع، تحرک و زیست‌دسترسی عناصر در محیط به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است و مشخص شده که تنها وابسته به غلظت کل آنها نبوده بلکه به فاز جامدی که با آنها اتصال دارد نیز مرتبط می‌باشد (13). عبارت دیگر خطر فلزات

عنصر روی یکی از عناصر کم مصرف و ضروری برای گیاهان بوده و دارای نقش‌های زیادی در گیاهان می‌باشد. کمبود آن به صورت بحرانی در گیاهان در حال رشد و بویژه در خاک‌های آهکی و شور - سدیمی با pH زیاد گزارش شده است (5). مقدار کل روی در خاک‌ها بین 300-10 و به طور متوسط 50 میلی‌گرم در کیلوگرم است (24). از سوی دیگر استخراج معادن، فعالیت‌های صنعتی و استفاده از محصولات شیمیایی (آفت‌کش‌ها، رنگ‌ها، باتری‌ها، پسماندهای

1، 2، 3 و 5 - به ترتیب دانشجوی دکتری، دانشیار، استاد و دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد  
(\* - نویسنده مسئول: Email: Astarai@ferdowsi.um.ac.ir)  
4 - دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده مهندسی آب و خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

شد. از سوی دیگر کاربرد همزمان روش استخراج متوالی و کشت گیاه رویکرد مناسبی برای ارزیابی تحرک فلزات سنگین عنوان شده است (12) و می‌توان گفت که انتخاب روش مناسب عصاره‌گیری متوالی به همبستگی با پاسخ‌های گیاهی، در دسترس بودن ابزارها و مواد و راحتی روش تجزیه وابسته است (15). سینگ و همکاران (40) با بررسی توزیع شکل‌های روی در 11 خاک آهکی با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مختلف بیان نمودند که 82 درصد روی کل به صورت باقیمانده، 7 درصد به صورت پیوند یافته با اکسیدهای آهن متبلور، 5 درصد به صورت پیوند یافته با اکسیدهای آهن بی‌شکل، 1 درصد به شکل آلی، 2 درصد به صورت پیوند یافته با اکسیدهای منگنز، 2 درصد به صورت کربناتی و میانگین روی قابل تبادل نیز 2 درصد بود. زیانگ و همکاران (45) با بررسی توزیع شکل‌های روی در خاک‌های مختلف چین بیان داشتند که 60 تا 90 درصد روی در شکل باقیمانده و 5 تا 30 درصد در شکل اکسیدهای آهن متبلور می‌باشد. آنها اظهار داشتند که pH خاک مهم‌ترین فاکتور کنترل کننده توزیع روی در خاک است. سینگ و همکاران (40) بیان نمودند که میان بعضی از ویژگی‌های خاک با فلزات در شکل‌های پیوند یافته با اکسیدهای آهن بی‌شکل و متبلور و باقیمانده، ارتباط معنی‌داری وجود دارد. اما بین ویژگی‌های خاک و عناصر در ارتباط با شکل‌های کربناتی، آلی و پیوند یافته با اکسیدهای منگنز ارتباط معنی‌داری مشاهده نشد. قانع و کریمیان (16) با جداسازی شکل‌های مختلف روی با روش عصاره‌گیری متوالی در خاک‌های آهکی استان فارس، نشان دادند که شکل‌های مختلف روی با یکدیگر اختلاف معنی‌داری داشته و میانگین آنها از ترتیب زیر برخوردار است: > روی تبدالی > شکل آلی روی > روی متصل به اکسیدهای منگنز > روی متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل > روی متصل به آهن متبلور > روی کربناته >> باقیمانده. همچنین نتیجه گرفتند که روی DTPA فقط با شکل کربناتی روی همبستگی معنی‌داری دارد. لذا با توجه به اهمیت توزیع شکل‌های شیمیایی روی و روند رو به افزایش آلودگی خاک‌ها و عدم وجود گزارش منتشر شده‌ای از توزیع آن در خاک‌های استان خراسان رضوی، این پژوهش با هدف بررسی شکل‌های شیمیایی روی و تعیین رابطه آنها با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها در شماری از خاک‌های زیر کشت استان خراسان رضوی اجرا شد.

### مواد و روش‌ها

به منظور بررسی شکل‌های شیمیایی روی در برخی از خاک‌های استان خراسان رضوی، آلوده شده با ضایعات معدنی شرکت سرب و روی باما (واقع در منطقه ایرانکوه اصفهان) و ارتباط آنها با ویژگی‌های خاک، آزمایشی در قالب طرح کاملاً تصادفی بصورت فاکتوریل شامل 4 سطح آلودگی روی (0، 500، 1000 و 1500 میلی-

سنگین در خاک و آب به شدت به شکل‌های شیمیایی آنها مربوط بوده (6) و واکنش‌پذیری فلزات با شکل‌های فیزیکی و شیمیایی و موقعیت آنها ارتباط مستقیم داشته و پارامتر اصلی حاکم بر تحرک و زیست‌فراهمی آنها محسوب می‌شود، و با توجه به اینکه اندازه‌گیری غلظت کل فلز در خاک اطلاعات کافی از فراهمی و زیست‌فراهمی فلزات نمی‌دهد و شکل‌های شیمیایی<sup>1</sup> عنصر روی در خاک تأثیر مهمی در فراهمی، زیست‌فراهمی و سمیت آن در خاک‌های آلوده دارد، لذا آگاهی از شکل‌های شیمیایی عنصر روی برای ارزیابی پویایی آن در خاک‌ها ضروری به نظر می‌رسد. در این راستا از روش‌های گوناگونی برای کمی کردن شکل‌های مختلف و مرتبط با پویایی فلزات در خاک استفاده می‌شود. که از جمله می‌توان به روش‌های استخراج متوالی اشاره کرد (25، 41 و 14). روش‌های مختلف استخراج متوالی و مزایا و محدودیت‌های آنها در منابع گزارش شده است (48). روش‌های شیمیایی شامل استفاده از عصاره‌گیرهای مختلف از حساسیت بیشتری برخوردار می‌باشند. استخراج‌های متوالی و تک مرحله‌ای بطور گسترده برای ارزیابی فراهمی فلز بکار می‌رود (47). روش استخراج متوالی شامل استفاده پی در پی از عصاره‌گیرهای شیمیایی می‌باشد که بر روی یک نمونه انجام شده و برای حل کردن انتخابی اجزای شیمیایی مختلف یک عنصر در نظر گرفته شده‌اند. از آنجایی که قابلیت دسترسی عنصر روی در خاک بسیار اهمیت دارد، از روش‌های استخراج متوالی شامل استفاده پی در پی از عصاره‌گیرهای شیمیایی بر روی یک نمونه خاک و برای حل کردن انتخابی اجزای شیمیایی مختلف یک عنصر و همچنین برای مطالعه حرکت عناصر در خاک به صورت رایج استفاده می‌شود (13 و 18). زیان (44) بیان کرد که در عصاره‌گیری متوالی، قابلیت دسترسی عناصر با هر مرحله از عصاره‌گیری متوالی کاهش می‌یابد. بنابراین، عناصر به شکل‌های محلول در آب و قابل تبادل، خیلی سریع قابل دسترس می‌شوند در حالی که عناصر به شکل باقیمانده، پیوندهای محکمی دارند و انتظار نمی‌رود که در شرایط طبیعی رها شوند. آلوارز و همکاران (4) بیان نمودند مزیتی که همه روش‌های عصاره‌گیری متوالی دارند این است که زمانی که برای خاک‌های کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند، می‌توانند جزء قابل تبادل را که قابل جذب برای گیاه است، جداسازی کنند. یکی از این روش‌ها روش تسیر می‌باشد که برای تعیین شکل‌های شیمیایی انواع فلزات کمیاب (کادمیوم، کبالت، مس، روی، نیکل، سرب، آهن و منگنز و ...) بصورت استخراج متوالی ابداع شده، که آنها را در پنج بخش مختلف شامل شکل‌های قابل تبادل، متصل به کربنات‌ها، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، متصل به ماده آلی و بخش باقیمانده قرار می‌دهد (42). بنابراین در این تحقیق از روش تسیر برای تعیین شکل‌های شیمیایی روی در خاک‌های آلوده استفاده

طریق توزین گلدان‌ها) در طول دوره رشد گیاه انجام شد. در زمان اوج گلدهی، گیاه برداشت و اندام هوایی و ریشه بطور جداگانه شستشو، خشک، آسیاب شدند. مقدار روی نمونه‌ها با روش هضم خشک (21)، اندازه‌گیری شد.

### تعیین شکل‌های شیمیایی روی

برای تعیین شکل‌های شیمیایی روی در نمونه‌های خاک از روش تسیر استفاده شد (42). غلظت روی کل در نمونه‌ها پس از هضم با نسبت 3 به 1 اسید کلریدریک و اسید نیتریک تعیین شد (9). مراحل عصاره‌گیری بصورت خلاصه در جدول 2 نشان داده شده است. در پایان هر مرحله برای شستشوی باقیمانده احتمالی از 4 میلی‌لیتر آب مقطر استفاده شد و حجم نهایی عصاره‌ها به 20 میلی‌لیتر رسید. پس از عصاره‌گیری غلظت روی در عصاره‌های تهیه شده بوسیله دستگاه جذب اتمی (مدل Shimadzu, AA-670) قرائت گردید. تجزیه و تحلیل آماری داده‌های بدست آمده شامل ضرایب همبستگی و مقایسه میانگین‌ها با استفاده از نرم افزار Minitab و Excel صورت گرفت.

### نتایج و بحث

برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و مقدار روی کل نمونه خاک‌های مورد مطالعه و ضایعات معدنی در جدول 3 گزارش شده است. مقدار روی کل و روی قابل استخراج با DTPA در خاک‌های مورد مطالعه به ترتیب بین 72/19 تا 116/56 و 6/98 تا 8/97 میلی‌گرم در کیلوگرم می‌باشد. لازم به یادآوری است از آنجایی که روی کل خاک‌ها از هضم نمونه‌های جداگانه در اسیدهای مربوطه اندازه‌گیری می‌شود، لزوماً مجموع شکل‌های اندازه‌گیری شده با مقدار روی کل مساوی نیست نیلسن و همکاران (34) از مطالعات خود به این نتیجه رسیدند که مقدار روی کل اندازه‌گیری شده از طریق هضم با اسید فلوریدریک بسیار نزدیک به مقدار روی کل به دست آمده از مجموع شکل‌های اندازه‌گیری شده بود و به طور میانگین روی محلول +تبادلی حدود 0/51 درصد، متصل به کرنات‌ها 0/41 درصد، متصل به ماده آلی حدود 1 درصد، متصل به اکسیدهای منگنز 0/44 درصد، متصل به اکسیدهای آهن متبلور 8/24، اکسیدهای آهن بی‌شکل 15/22 و باقیمانده 67/23 درصد از مجموع شکل‌های اندازه‌گیری شده را تشکیل دادند.

در نمونه خاک‌های مورد مطالعه میانگین شکل‌های شیمیایی روی دارای ترتیب زیر است (جدول 4):  
روی تبادلی > روی اکسیدهای آهن و منگنز > روی آلی > روی کرناتی > روی باقیمانده

گرم در کیلوگرم) و 10 نوع خاک از مناطق مختلف استان خراسان رضوی در سه تکرار در گلخانه تحقیقاتی دانشگاه فردوسی مشهد انجام شد.

### تهیه نمونه‌های خاک و اعمال تیمار آلودگی

تعداد 10 نمونه مرکب از خاک‌های مناطق مختلف استان خراسان رضوی از عمق 0-30 سانتی‌متری در محدوده هدایت الکتریکی 1 تا 15 دسی‌زیمنس بر متر جمع‌آوری گردید. نمونه‌های خاک از الک 2 میلی‌متری عبور داده شدند. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک و ضایعات معدنی تعیین شد. تیمارهای آلودگی مطابق جدول 1 با استفاده از ضایعات معدنی انجام شد و سپس نمونه‌های خاک به مدت 6 ماه به منظور توزیع یکنواخت آلودگی و به تعادل رسیدن نمونه‌های خاک با منبع آلودگی، در حد رطوبت ظرفیت زراعی نگهداری شدند. در پایان دوره نمونه‌های خاک هوا خشک و برای کاشت گیاه گاوزبان و تعیین شکل‌های شیمیایی روی استفاده شدند. در نمونه‌های اصلی بافت خاک به روش هیدرومتری (11)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش جایگزینی با استات آمونیوم (8)، کربن آلی به روش والکلی بلک (2)، کرنات کلسیم به روش (3)، هدایت الکتریکی در عصاره اشباع خاک با هدایت‌سنج الکتریکی و pH خاک در عصاره اشباع با روش الکتروود شیشه‌ای اندازه‌گیری شد. فسفر قابل دسترس با روش السن و بوسیله اسپکتروفتومتر مدل JENWAY-PFP7 (35)، پتاسیم قابل دسترس با استفاده از استات آمونیوم و قرائت با دستگاه فلیم فتومتر (39) و مقدار روی پس از عصاره‌گیری با محلول DTPA (27) بوسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

جدول 1- درصد ضایعات معدنی مورد استفاده برای اعمال سطوح آلودگی

Table 1- Mine wastes Ratio used to apply the contamination levels

سطوح آلودگی (میلی‌گرم بر کیلوگرم) Contamination levels (mg/kg)	ضایعات معدنی % Mine wastes (%)
0	0
500	1.57
1000	3.53
1500	5.5

### کاشت، داشت و برداشت گیاه گل گاوزبان در گلخانه

کشت گیاه گاوزبان در شرایط گلخانه در گلدان‌هایی با ظرفیت 3 کیلوگرم و در سه تکرار انجام شد. در هر گلدان تعداد 6 عدد بذر در عمق 2 سانتی‌متر کشت شد و پس از 2 برگی شدن به سه بوته در هر گلدان کاهش یافت. کوددهی براساس نیاز گیاه و در دو زمان کاشت و مرحله 5-6 برگی گیاه و آبیاری گلدان‌ها در حد ظرفیت زراعی (از

جدول 2- خلاصه‌ای از روش عصاره‌گیری متوالی ارائه شده به وسیله تسیبر و همکاران (1979) برای تعیین شکل‌های شیمیایی روی

Table 2- Summary of sequential extraction method proposed by Tessier et al (1979) to determine the chemical form of zinc.

ردیف Row	شکل‌های شیمیایی Chemical forms	زمان (ساعت) Time(h)	دما (درجه سانتی‌گراد) Temperature(°c)	خاک (گرم)/حجم محلول (میلی‌لیتر) Soil(g)/ Solution Volume(ml)	محلول مورد استفاده Used solution
1	قابل تبادل Exchangeable	1	25	16.2	MgCl <sub>2</sub> (1mol/l), pH=7
2	کربنات‌ها Carbonates	5	25	16	NaOAc (1mol/l), pH=5
3	اکسیدهای آهن و منگنز Iron and Manganese Oxides	6	96	16	NH <sub>2</sub> OH.HCl(0.04 mol/l) in HOAc (%25 v: v), pH=2
4	آلی Organic	5.5	85	16	3ml HNO <sub>3</sub> (0.02 mol/l), 8 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%30), pH=2, 5 ml NH <sub>4</sub> OAc (3.2 mol/l) v)/HNO <sub>3</sub> (%20 v in
5	باقیمانده Residual	2	130	16	(3:1 v/v) HCl:HNO <sub>3</sub>

ریحانی تبار و همکاران (37) علت گزارش‌های ضد و نقیض درباره‌ی اثر مواد آلی بر جذب روی بوسیله خاک، عدم توجه به اندازه‌گیری اجزای مواد آلی یعنی هومین، اسیدهیومیک و اسیدفولویک می‌باشد، زیرا درصد این اجزا در مواد آلی خاک‌های مختلف متفاوت است. بنابراین بر حسب این که ماده آلی خاک دارای جزء محلول یا نامحلول بیشتری باشد می‌تواند تأثیر متفاوتی داشته باشد. در این مطالعه، مقدار روی متصل به اکسیدهای آهن و منگنز پس از شکل باقیمانده، کربناتی و آلی قرار دارد و مقدار نگهداشت آن نسبت به بخش آلی و کربناتی کمتر می‌باشد که می‌تواند بیانگر میزان نقش این ترکیبات در جذب سطحی روی در این خاک‌ها باشد که با نتایج ریحانی تبار و همکاران (37) مطابقت دارد. برومر و همکاران (7) اکسیدهای آهن را سیستم‌های بافری مهم خاک می‌دانند که کنترل معنی‌داری بر غلظت فلزات کمیاب در محلول خاک دارند.

مکنزی (31) گزارش کرد که اکسیدهای منگنز در خاک بر قابلیت دسترسی روی اثری ندارند. با توجه به اطلاعات جدول 4 غلظت روی موجود در هر یک از شکل‌های شیمیایی در خاک‌های مختلف با یکدیگر اختلاف معنی‌داری داشتند. در نمونه خاک‌های مورد مطالعه مقدار کل روی در بخش مجموع شکل‌های غیر باقیمانده از 24/38 تا 46/65 درصد و در بخش باقیمانده از 53/35 تا 75/62 درصد متغیر بود. مشاهده می‌شود که درصد زیادی از روی خاک‌ها به شکل باقیمانده است و این بخش برای گیاه قابل دسترس نیست و از لحاظ آلودگی برای انسان و محیط زیست مساله‌ای ایجاد نمی‌کند. اما باید توجه داشت که تا حدود 47 درصد از روی نیز می‌تواند در بخش

طبق نتایج قانع و کریمیان (16) و یربوی و همکاران (46) هم شکل کربناتی روی بعد از شکل باقیمانده، شکل غالب می‌باشد. مفتون و همکاران (30) و قانع و کریمیان (16) بیان کردند هنگامی که کودهای شیمیایی یا آلی حاوی روی برای رفع کمبود روی به خاک اضافه می‌شوند، بازیابی ظاهری آن، بدلیل ظرفیت زیاد خاک‌های آهکی برای ابقای روی، غالباً کمتر از 5 درصد است. ناورت و راویکوویچ (33) نیز بیان کردند خاک‌های آهکی عموماً از نظر روی قابل دسترس فقیر هستند زیرا آهک قادر است روی خاک را به ترکیبات با حالیت کم تبدیل کند.

فیلگورز و همکاران (13) نیز بیان کردند زمانی که مقدار مواد آلی و اکسیدهای آهن و منگنز در سیستم آبی کم باشند، کربنات‌ها می‌توانند جذب کننده‌ی مهمی برای اکثر فلزات باشند.

درصد مواد آلی در خاک‌های مورد بررسی کم می‌باشد. با این وجود، در سطوح بالای آلودگی خاک، درصد بالایی از روی در این بخش قرار گرفت. سینگ و همکاران (40) و ریحانی تبار و همکاران (37) گزارش کردند که علت کم بودن روی پیوند یافته با مواد آلی، علاوه بر پایین بودن مقدار مواد آلی در خاک، به غالب بودن اکسیدهای آهن که در نگهداری روی خاک مؤثرند، مرتبط می‌باشد. طبق نظر هارتر (19)، اهمیت مواد آلی خاک در نگهداری روی نسبت به کاتیون‌های فلزی دیگر مانند مس کمتر است، زیرا میل ترکیبی روی با مواد آلی نسبت به کاتیون‌های فلزی دیگر پایین‌تر می‌باشد و درباره اثر مواد آلی بر نگهداری روی به وسیله خاک، گزارش‌های متناقضی ارائه شده است و توافقی قطعی در این باره وجود ندارد.

مجموع غیر باقیمانده قرار گیرد که این بخش فراهمی بیشتری دارد.

جدول 3- برخی از ویژگی‌های خاک‌های مورد مطالعه و ضایعات معدنی  
Table 3- Some characteristics of studied soils and mineral wastes

ویژگی‌های خاک Soil characteristics	شماره خاک Soil number										ضایعات معدنی Mine wastes
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
-	7.49	7.31	7.42	7.15	7.59	7.53	7.39	7.20	7.53	7.59	7.42
CEC (Cmol/Kg)	12.89	9.36	5.99	9.36	8.83	8.47	8.65	12.19	11.66	12.36	2.03
OC (%)	0.47	0.39	0.47	0.43	0.40	0.51	0.51	0.40	0.40	0.43	0.02
Sand (%)	20.60	30.00	38.00	30.60	42.60	29.00	32.60	58.60	8.60	34.60	74.60
Clay (%)	29.04	28.00	28.00	21.04	13.04	13.00	29.04	17.04	47.04	21.04	9.04
Silt (%)	50.36	42.00	34.00	48.36	44.36	48.00	38.36	24.36	44.36	44.36	16.63
Texture	clay loam	clay loam	clay loam	Loam	Loam	Loam	clay loam	sandy loam	silty clay	Loam	sandy loam
EC (ds/m)	1.05	4.56	7.98	10.46	13.51	1.73	4.91	8.01	10.09	3.68	7.97
Ca <sup>2+</sup> (meq/l)	6.90	6.90	35.50	55.00	50.00	10.25	32.00	34.00	33.00	38.00	38.20
Mg <sup>2+</sup> (meq/l)	1.60	12.50	20.00	26.50	25.00	4.75	17.00	19.00	28.50	23.00	24.60
Na <sup>+</sup> (meq/l)	0.68	3.45	18.80	16.86	56.56	1.63	1.42	17.41	38.32	68.36	7.98
K <sup>+</sup> (meq/l)	0.16	0.73	0.99	5.97	3.16	0.35	0.54	1.31	1.69	2.01	1.47
Cl <sup>-</sup> (meq/l)	2.00	15.20	26.80	40.80	129.00	1.20	9.20	45.60	70.40	24.80	16.60
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (meq/l)	2.30	3.00	2.80	4.40	1.50	2.90	2.40	3.90	1.70	2.60	2.80
CO <sub>3</sub> (meq/l)	0.20	0.40	0.80	0.4	0.2	0.2	0.40	0.60	0.20	0.40	0.40
CaCO <sub>3</sub> (meq/l)	10.21	9.85	3.88	10.18	9.98	10.24	9.89	10.18	10.14	10.23	8.71
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (meq/l)	6.24	27.59	44.88	58.73	3.80	12.68	38.00	30.00	29.60	3.57	53.78
Zn DTPA (mg/kg)	0.70	0.73	0.83	0.74	0.79	0.73	0.74	0.90	0.76	0.69	-
Zn total (mg/km)	72.19	100.00	116.56	111.88	82.19	80.31	93.19	75.00	100.31	95.63	25500

(29) نیز با مطالعه شکل‌های مختلف روی گزارش کردند که این شکل‌ها از لحاظ مقدار دارای تغییرات زیادی بوده و روی باقیمانده بیشترین مقدار روی را در خود ذخیره نموده است. در نتایج ارائه شده توسط سینگ و همکاران (40) نیز 82 درصد روی کل را روی باقیمانده تشکیل می‌دهد. با افزایش سطح آلودگی خاک، غلظت روی در همه شکل‌های شیمیایی زیاد شد ولی همانطور که در شکل 1 نشان داده شده است، درصد روی در بخش باقیمانده کاهش یافت و به درصد روی در بخش‌های دیگر، بویژه آلی و کربناتی افزوده شد. این نتیجه نشان می‌دهد که در سطوح بالای آلودگی بخش زیادی از

در جدول 5 توزیع شکل‌های مختلف روی در سطوح مختلف آلودگی نشان داده شده است. بین غلظت روی در سطوح مختلف آلودگی در تمامی شکل‌های شیمیایی روی اختلاف معنی‌داری مشاهده شد. درصد کل روی در سطوح مختلف آلودگی خاک از 10/00 تا 35/01 در بخش مجموع غیر از باقیمانده و 64/99 تا 90/00 درصد کل روی در بخش باقیمانده می‌باشد که نشان می‌دهد در سطح بالای آلودگی خاک، حداکثر تا 35 درصد از کل روی قابلیت فراهمی برای گیاه را دارد و بخش اعظم آن در بخش باقیمانده یا غیر قابل دسترس قرار گرفته است. اینگار و همکاران (20) و ما و رائو

آلودگی بخش زیادی از روی در شکل کربناتی و آلی در خاک قرار می‌گیرد که قابلیت فراهمی و پویایی بیشتری نسبت به بخش باقیمانده دارد و این تهدیدی برای محیط زیست می‌باشد. با افزایش سطح آلودگی خاک، غلظت روی در همه شکل‌های شیمیایی زیاد شد ولی همانطور که در شکل 1 نشان داده شده است، درصد روی در بخش باقیمانده کاهش یافت و به درصد روی در بخش‌های دیگر، بویژه آلی و کربناتی افزوده شد.

روی در شکل کربناتی و آلی در خاک قرار می‌گیرد که قابلیت فراهمی و پویایی بیشتری نسبت به بخش باقیمانده دارد و این تهدیدی برای محیط زیست می‌باشد. لازم به ذکر است با افزایش سطح آلودگی خاک، غلظت روی در همه شکل‌های شیمیایی زیاد شد ولی همانطور که در شکل 1 نشان داده شده است، درصد روی در بخش باقیمانده کاهش یافت و به درصد روی در بخش‌های دیگر، بویژه آلی و کربناتی افزوده شد. این نتیجه نشان می‌دهد که در سطوح بالای

جدول 4- غلظت شکل‌های شیمیایی روی در نمونه های مختلف خاک

Table 4- The concentration of zinc chemical forms in different soil samples

شکل‌های شیمیایی روی شماره خاک Zinc Fractions /Number of soil	تبادلی Exchangeable	کربناتی Carbonate	اکسیدها Oxides	آلی Organic	باقیمانده Residual	غیر	
						باقیمانده Non Residual	باقیمانده Residual
میلی گرم بر کیلوگرم mg/kg						درصد %	
1	1.75 f	133.45 de	20.69 d	121.02 b	540.03 bcde	33.89	66.11
2	1.89 ef	111.70 d	27.82 bc	108.02 cd	533.50 cde	31.51	67.39
3	1.97 de	164.90 b	103.96 a	141.93 a	472.00 f	46.65	53.35
4	1.90 ef	131.01 c	31.26 b	117.81 bc	550.50 bcd	33.87	66.13
5	2.64 a	107.67 d	7.28 e	94.81 d	568.97 abc	27.18	72.82
6	2.09 cd	130.82 c	22.13 cd	119.82 bc	501.69 def	35.39	64.61
7	2.29 b	183.24 a	30.39 bc	98.32 de	494.91 ef	38.84	61.17
8	2.30 b	9.56 e	8.72 e	89.97 ef	610.59 a	24.38	75.62
9	2.20 bc	161.58 b	9.22 e	86.03 ef	506.44 def	33.84	66.16
10	1.96 de	119.25 d	9.13 e	80.91 f	587.16 ab	26.46	73.54

جدول 5- تأثیر سطوح مختلف آلودگی روی بر شکل‌های شیمیایی روی در خاک‌ها

Table 5- Effect of different levels of zinc contamination on Zn chemical forms in soils

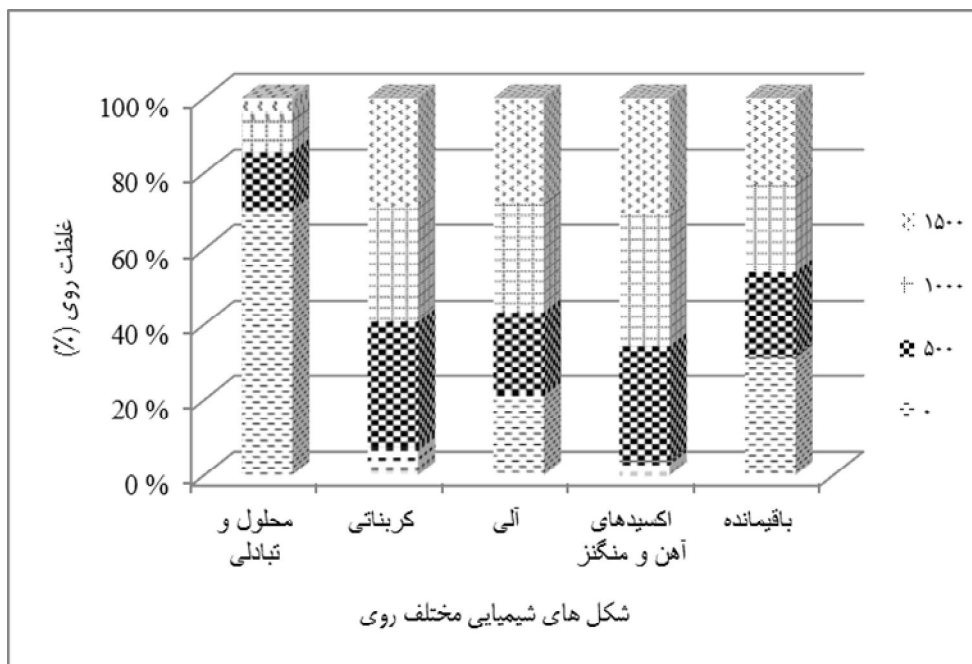
شکل‌های شیمیایی روی / سطوح آلودگی روی Zn Fractions / level of Zn contamination	تبادلی Exchangeable	کربناتی Carbonate	اکسیدهای آهن و منگنز Iron and Manganese Oxides	آلی Organic	باقیمانده Residual	غیر	
						باقیمانده Non Residual	باقیمانده Residual
میلی گرم در کیلوگرم mg/kg						درصد %	
0	1.66 d	3.56 d	2.40 b d	1.44 d	1.65 d	10.00	90.00
500	1.99 c	88.51 c	13.45 c	68.06 c	321.66 c	34.60	65.40
1000	2.24 b	166.85 b	36.78 b	159.13 b	677.6 b	35.01	64.99
1500	2.51 a	248.76 a	55.71 a	222.82 a	1065.47 a	33.21	66.79

خاک، بین سایر شکل‌های شیمیایی در خاک توزیع می‌شود و در رابطه با خاک‌های مورد مطالعه در این پژوهش، گرایش روی به قرار گرفتن در بخش‌های باقیمانده، کربناتی و آلی می‌باشد. فیلیگورز و همکاران (13) نیز بیان کردند که شکل تبادلی معمولاً بخش کوچکی از مقدار کل فلز خاک را شامل می‌شود. نتایج شومن (39) نیز نشان داد که هرگاه مقدار رس و ظرفیت تبادل کاتیونی پایین باشد، سطوح

این نتیجه نشان می‌دهد که در سطوح بالای آلودگی بخش زیادی از روی در شکل کربناتی و آلی در خاک قرار می‌گیرد که قابلیت فراهمی و پویایی بیشتری نسبت به بخش باقیمانده دارد و این تهدیدی برای محیط زیست می‌باشد. لازم به ذکر است که مقدار روی در بخش قابل تبادل ناچیز بود و با افزایش سطح آلودگی تغییر زیادی نداشت که نشان می‌دهد با افزایش سطح آلودگی، روی اضافه شده به

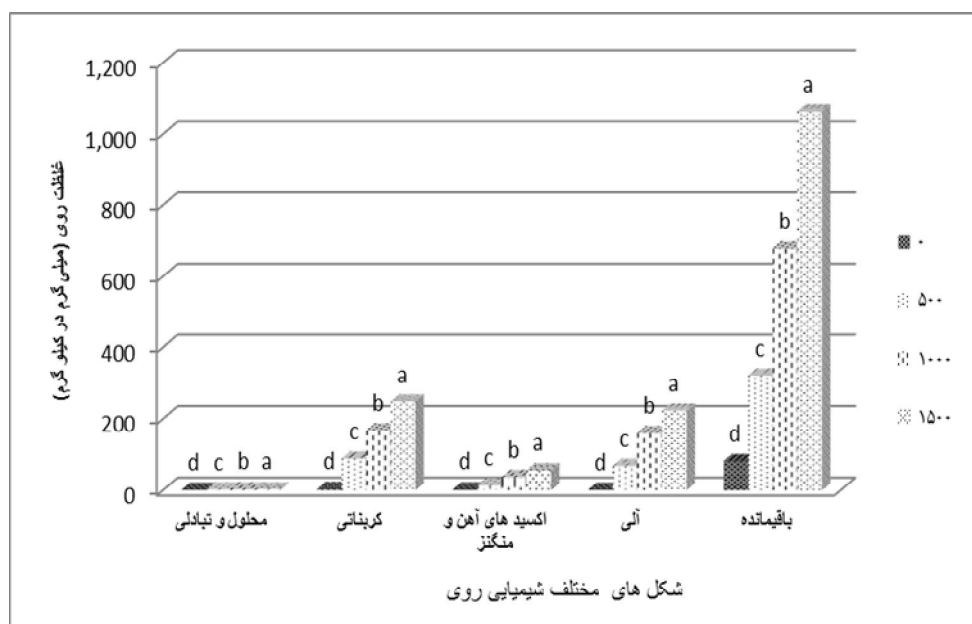
خاک‌های آهکی، غیر آلوده و از نظر تغذیه گیاهی مطلوب نمی‌باشد چرا که گیاهان در طول دوره رشد خود معمولاً با کمبود روی مواجه می‌شوند.

تبادلی کمتری در دسترس است و مقدار روی تبادلی نیز کاهش می‌یابد. در این مطالعه آنچه اهمیت دارد، این است که روی از بخش قابل دسترس و فراهم برای گیاه یعنی شکل تبادلی خارج می‌شود و در بخش‌های با فراهمی کمتر قرار می‌گیرد. این نتیجه در ارتباط با



شکل 1- غلظت شکل‌های شیمیایی روی در سطوح آلودگی مختلف خاک

Figure 1- The Concentration of Zn chemical forms in different levels of soil contamination

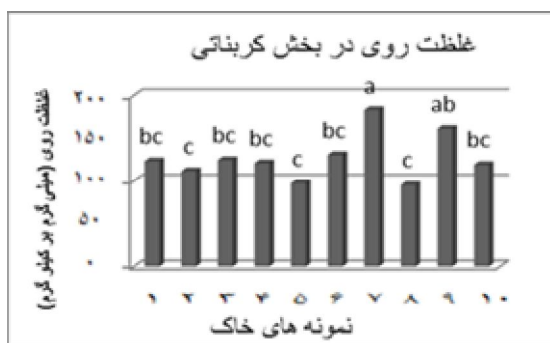


شکل 2- تأثیر سطوح مختلف آلودگی در شکل‌های شیمیایی روی در خاک‌ها

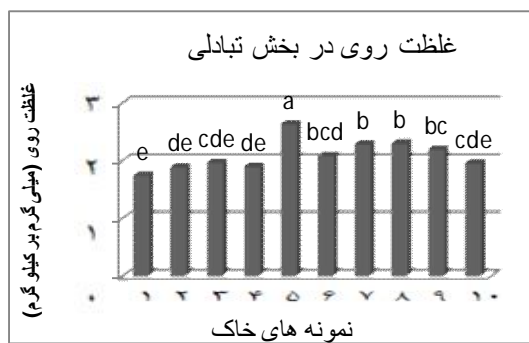
Figure 2- Effect of different contamination levels on Zn chemical forms in soils

شیمیایی مختلف روی در نمونه‌های خاک بطور جداگانه در شکل 3 بررسی شده است. در بخش روی تبدیلی (شکل 3 الف) بیشترین غلظت روی در نمونه شماره 5 مشاهده شد که با سایر نمونه‌ها اختلاف معنی‌داری داشت.

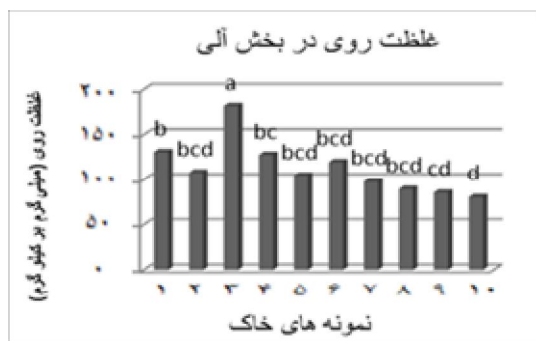
ولی از نظر کاهش خطرات زیست محیطی مثبت محسوب می‌شود. اما اینکه این روند تا چه سطحی از آلودگی ادامه خواهد داشت، نیازمند بررسی‌ها و مطالعات بیشتر می‌باشد. طبق نتایج شکل 2 نشان داد اختلاف بین غلظت روی، در هر یک از شکل‌های شیمیایی در سطوح مختلف آلودگی معنی‌دار بود. غلظت شکل‌های



شکل ب



شکل الف



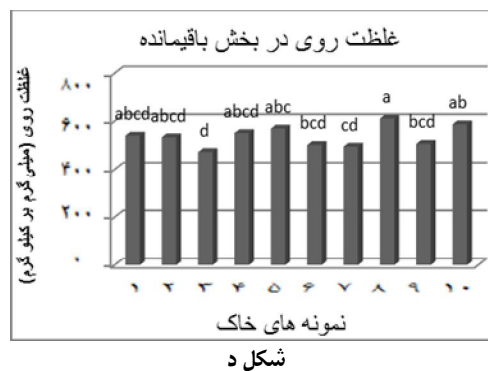
شکل ج



شکل پ

شکل 3- غلظت روی در شکل‌های شیمیایی مختلف نمونه‌های خاک

Figure 3- Zn concentration in different chemical forms of soil samples



شکل د



و معنی‌داری بین درصد سیلت با روی تبدلی و روی جذب شده توسط ریشه مشاهده شد که احتمالاً بدلیل عدم وجود مکان‌های جذب سطحی و عدم نگهداری عنصر روی توسط این اجزاء خاک می‌باشد. بین هدایت الکتریکی خاک و هیچکدام از پارامترهای مورد نظر همبستگی معنی‌داری مشاهده نشد ولی بین کاتیون‌ها و آنیون‌های محلول در خاک و برخی از پارامترها همبستگی مشاهده شد. همبستگی‌های میان منیزیم محلول با روی تبدلی و روی جذب شده توسط ریشه گیاه، سدیم محلول در خاک با روی اندام هوایی گیاه، آنیون بیکربنات محلول در خاک با روی جذب شده بوسیله ریشه، آنیون کربنات خاک با روی اکسیدهای آهن و منگنز، آلی، روی باقیمانده، روی کل، روی جذب شده توسط ریشه و همچنین همبستگی بین آنیون سولفات محلول در خاک با روی اکسیدهای آهن و منگنز و روی جذب شده توسط اندام هوایی معنی‌دار شد. روی بخش اکسیدهای آهن و منگنز با درصد کربنات کلسیم خاک همبستگی معنی‌داری نشان داد. طبق مطالعات عثمان و همکاران (43) پویایی و جذب فلزات سنگین با افزایش شوری خاک افزایش می‌یابد. همچنین کوشنگ و همکاران (36) بیان کردند که شوری خاک جذب فلزات سنگین توسط گیاه را افزایش داد. نتایج تحقیقات کشاورز و همکاران (23) نشان داده است که افزایش شوری خاک بطور چشمگیری روی قابل استخراج با DTPA را افزایش داده و شکل‌های شیمیایی روی در خاک به شدت تحت تاثیر سطوح شوری خاک بوده و کاتیون‌های محلول و pH خاک بر جذب و فراهمی روی مؤثر می‌باشند. همچنین شوری باعث توزیع مجدد روی از بخش باقیمانده به قابل تبادل و آلی می‌شود. با افزایش شوری خاک، روی قابل استفاده گیاه افزایش داشته است. اکوستا و همکاران (1) بیان کردند که اثر شوری خاک بر تحرک فلزات سنگین از جمله روی در خاک به نوع و مقدار فلز و نوع نمک بستگی داشته و برای سرب، مس و روی، مکانیسم‌های رقابت با کلسیم برای مکان‌های جذب، کمپلکس شدن با کلریدها و سولفات‌ها و رقابت با کلسیم یا منیزیم را باید در نظر گرفت. به طوری که مقادیر زیادی از سرب و روی جذب سطحی کربنات‌ها شده و رقابت با کلسیم برای مکان‌های جذب مهمترین فرآیند مؤثر در تحرک آن می‌باشد. در این مطالعه همبستگی میان سدیم و غلظت روی در اندام هوایی منفی بود. نتایج مختلفی در این زمینه در منابع آرایه شده است که محققان بر این باور هستند که اثر شوری بر غلظت عناصر کم مصرف در گیاه بستگی به نوع نمک اضافه شده و گیاه مورد مطالعه دارد (28). در این مطالعه ضریب همبستگی بین درصد کربنات کلسیم معادل و روی کربناتی معنی‌دار نشد. علت آن را می‌توان اینگونه توضیح داد که واکنش کربنات کلسیم با روی در خاک‌ها بیشتر از اینکه به مقدار کل آن وابسته باشد

غلظت روی متصل به کربنات‌ها (شکل 3 ب) نیز در خاک‌های مختلف با یکدیگر اختلاف معنی‌داری داشت و بیشترین غلظت روی در نمونه‌های شماره 7 و 9 بدون اختلاف معنی‌دار با یکدیگر و دارای اختلاف معنی‌دار با سایر نمونه‌ها (دارای کمترین غلظت روی و بدون اختلاف معنی‌دار با یکدیگر) مشاهده شد

غلظت روی اکسیدهای آهن و منگنز (شکل 3 پ) در نمونه شماره 3 بیشترین مقدار بود که با سایر نمونه‌ها اختلاف معنی‌داری داشت ولی بین سایر نمونه‌ها اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد. در شکل آلی (شکل 3 ج) بیشترین غلظت روی در نمونه شماره 3 مشاهده شد که با سایر نمونه‌ها اختلاف معنی‌داری داشت. در بخش باقیمانده بیشترین غلظت روی در نمونه شماره 8 مشاهده شد که با نمونه‌های شماره های 1، 2، 4، 5 و 10 اختلاف معنی‌داری نداشت ولی اختلاف آن با سایر نمونه‌ها معنی‌دار بود. همانطور که مشاهده می‌شود بیشترین مقدار روی در بخش باقیمانده (شکل 3 د) و کمترین آن در بخش تبدلی قرار دارد و اختلاف بین غلظت روی در خاک‌های مختلف، مربوط به ویژگی‌های متفاوت خاک‌ها است.

در جدول‌های 6 و 7 همبستگی شکل‌های مختلف روی با ویژگی‌های خاک و با یکدیگر ارائه شده است. همبستگی میان شکل‌های شیمیایی روی با یکدیگر و با روی کل، روی جذب شده بوسیله ریشه و اندام هوایی گیاه و روی قابل استفاده گیاه، بجز همبستگی میان شکل‌های اکسیدها و تبدلی روی مثبت و معنی‌دار شد. عدم وجود همبستگی بین بخش تبدلی و اکسیدهای آهن و منگنز احتمالاً نشان دهنده این واقعیت است که اکسیدهای آهن و منگنز بطور معمول تأمین کننده اصلی روی بخش محلول و تبدلی بعد از کربنات‌ها هستند، در این خاک‌ها نقش چندانی ندارند. در مطالعه ریحانی تبار و همکاران (37)، به غیر از جزء تبدلی، جزء آلی و متصل به اکسیدهای منگنز، بقیه جزءها با روی کل همبستگی مثبت و معنی‌دار داشتند. نتایج تحقیقات نیلسن و همکاران (34) نشان داد که مقدار روی کل خاک با مقدار روی در همه ی اجزاء همبستگی مثبت دارد. در تحقیق حاضر، ضرایب همبستگی بالا میان شکل‌های مختلف روی با یکدیگر و با روی کل، روی اندام هوایی و ریشه و روی قابل استفاده گیاه می‌تواند بیانگر پویایی سیستم خاک باشد. ضرایب همبستگی بین روی قابل استفاده گیاه و شکل‌های شیمیایی روی نشاندهنده این واقعیت است که روی این بخش از کلیه شکل‌های موجود تأمین می‌گردد. نتایج مشابهی در تحقیق غلامی و بارانی (17) مشاهده شد. ولی بین روی قابل استفاده گیاه با روی شکل کربناتی و آلی خاک‌ها ضریب همبستگی بالاتری مشاهده شد که می‌تواند بیانگر این موضوع باشد که عمده روی قابل استفاده گیاه از این دو بخش تأمین می‌گردد. با توجه به جدول 7 همبستگی منفی

بنابراین روی متصل به مواد آلی می تواند تحت تأثیر واکنش خاک قرار گیرد. و حل شدن و قرار گرفتن روی در بخش محلول، فراهمی آن را برای گیاه افزایش داده و مقدار روی جذب شده توسط ریشه و اندام هوایی گیاه افزایش می یابد. البته در این مورد ترکیب مواد آلی بسیار اهمیت دارد.

به سطح ویژه کربنات کلسیم که نشانه توزیع اندازه ذرات کربنات کلسیم در خاک است، بستگی دارد (37). در این مطالعه pH با روی جذب شده بوسیله ریشه و اندام هوایی همبستگی منفی و معنی داری داشت (جدول 7). ناگانوما و همکاران (32) گزارش دادند که با افزایش pH، بر اثر حل شدن مواد آلی، روی وارد فاز محلول خاک می شود

جدول 6- ضریب های همبستگی ساده بین شکل های مختلف روی و برخی ویژگی های خاک

Table 6- Simple correlation coefficients between different forms of zinc and some soil properties.

شکل های شیمیایی روی Zn Fractions	تبادلی Exchangeable	کربناتی Carbonate	اکسیدها Oxides	آلی Organic	باقیمانده Residual	روی کل total Zn	روی اندام هوایی shoot Zn	روی ریشه root Zn	روی قابل استفاده گیاه DTPA Zn
تبادلی Exchangeable	1								
کربناتی Carbonate	0.698**	1							
اکسیدها Oxides	0.219	0.532**	1						
آلی Organic	0.605**	0.856**	0.740**	1					
باقیمانده Residual	0.741**	0.833**	0.440**	0.870**	1				
روی کل total Zn	0.739**	0.921**	0.539**	0.923**	0.985**	1			
روی اندام هوایی shoot Zn	0.446**	0.819**	0.476**	0.672**	0.635**	0.687**	1		
روی ریشه root Zn	0.570**	0.740**	0.409**	0.725**	0.778**	0.780**	0.676**	1	
روی قابل استفاده گیاه DTPA Zn	0.658**	0.874**	0.582**	0.923**	0.882**	0.924**	0.672**	0.705**	1

\*\*معنی دار در سطح 1 درصد، \* معنی دار در سطح 5 درصد  
\*\* Significant at 1% level, \* significant at 5% level

اکسیدهای آهن و منگنز و روی تبادلی کاهش می یابد. در این خاک ها با توجه به کم بودن ماده آلی و احتمالاً اکسیدهای آهن و منگنز در خاک-ها، بخش کربناتی جذب کننده مهمی برای فلز روی می باشد. در سطوح بالای آلودگی درصد روی در بخش باقیمانده کاهش یافت و به درصد روی در بخش های دیگر، بویژه آلی و کربناتی افزوده شد که قابلیت فراهمی و پویایی بیشتری نسبت به بخش باقیمانده دارد که این امر تهدیدی برای محیط زیست می باشد. وجود ضرایب همبستگی بالا و معنی دار میان شکل های مختلف روی با یکدیگر و با روی کل، روی اندام هوایی و ریشه و روی قابل استفاده گیاه می تواند بیانگر وجود یک رابطه پویا بین آن شکل ها و پویایی سیستم خاک باشد. عدم وجود همبستگی بین بخش تبادلی و اکسیدهای آهن و منگنز احتمالاً نشان می دهد که اکسیدهای آهن و منگنز که بطور معمول تامین کننده اصلی روی بخش محلول و تبادلی بعد از کربنات ها هستند، در این خاک ها نقش چندانی ندارند.

همبستگی بین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک و روی اکسیدهای آهن و منگنز معنی دار شد. شومن (39) بیان کرد یکی از قویترین همبستگی های بین شکل های مختلف روی و ویژگی های خاک مربوط به ظرفیت تبادل کاتیونی است. در این تحقیق همبستگی بین کربن آلی با روی تبادلی معنی دار شد. این مطلب با یافته های نیلسن و همکاران (34) هم مطابقت دارد. لیندزی (26) یک ارتباط متقابل مثبت بین مقدار ماده آلی و مقدار روی خارج شده توسط عصاره گیرهای مختلف در خاک های مختلف را بیان نمود. در این مطالعه بین روی پیوند یافته با مواد آلی و کربن آلی همبستگی وجود نداشت. نیلسن و همکاران (34) نیز بیان کردند که مقدار روی قابل تبادل و روی پیوند یافته با مواد آلی همبستگی بالایی با مواد آلی ندارند.

### نتیجه گیری کلی

در این مطالعه میانگین شکل های شیمیایی روی در خاک های مورد بررسی به ترتیب روی باقیمانده، روی کربناتی، روی آلی، روی

جدول ۷ ضرایب همبستگی ساده بین شکل‌های مختلف روی و برخی ویژگی‌های خاک  
Table 7- Simple correlation coefficients between the different fractions and some soil properties

ویژگی‌های خاک Soil properties	تبادلی Exchangeable	کربناتی Carbonate	اکسیدها Oxides	آلی Organic	باقیمانده Residual	کل total Zn	روی اندام هوایی Shoot Zn	روی ریشه root Zn	روی قابل استفاده DTPA Zn
%Silt	-0.412*	-0.131	-0.247	-0.211	-0.215	-0.186	-0.089	-0.356*	-0.144
Mg <sup>2+</sup> (meq/l)	0.542*	0.067	0.007	-0.010	0.147	0.112	-0.034	0.535*	0.041
Na <sup>+</sup> (meq/l)	0.246	-0.843	-0.187	0.093	0.079	0.049	-0.425*	0.078	-0.083
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (meq/l)	-0.103	0.073	0.089	0.175	0.221	0.170	0.297	-0.419**	0.041
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (meq/l)	0.154	0.234	0.491**	0.479**	0.336*	0.386	0.189	-0.327*	-0.083
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (meq/l)	-0.051	0.151	0.437**	0.210	0.045	0.085	0.437*	0.275	0.191
% CaCO <sub>3</sub>	0.087	0.003	-0.658**	-0.248	0.059	-0.025	0.008	0.031	-0.079
pH	-0.101	-0.227	-0.304	-0.291	-0.271	-0.253	-0.429**	-0.0528**	-0.282
CEC	-0.095	-0.032	-0.505**	-0.198	0.072	-0.022	-0.142	0.137	-0.109
% OC	-0.531**	0.080	0.320	0.143	-0.052	0.014	0.288	-0.060	0.013

\*\* معنی‌دار در سطح ۵ درصد  
\* معنی‌دار در سطح ۱ درصد  
\* Significant at 1% level, \* Significant at 5% level

## سپاسگزاری

بدینوسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه فردوسی مشهد که هزینه اجرای این طرح را فراهم نمودند سپاسگزاری می‌گردد.

## پیشنهادها

اطلاعات بدست آمده از این مطالعه، عمدتاً براساس مطالعات تعادلی به وسیله روش‌های ترمودینامیکی می‌باشد که فقط حالت

نهایی سیستم را پیش‌بینی می‌کند و چون خاک‌ها تقریباً همیشه در حالت غیرتعادلی نسبت به تغییر شکل یون‌ها و برهمکنش مولکول‌های آلی قرار دارند، مطالعات تعادلی اغلب قابل تعمیم به شرایط مزرعه نمی‌باشند. اما آگاهی از روند آزادسازی عنصر روی و استخراج آن با رویکرد سینتیکی می‌تواند اطلاعات مهمی در رابطه با طبیعت واکنش‌ها و همچنین سرعت تأمین روی برای گیاه از طریق محلول خاک ارائه نماید.

## منابع

- 1- Acosta J.A., Jansen B., Kalbitz K., Faz A., and Martinez-Martinez S. 2011. Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Journal of Chemospher*, 85:1318-1324.
- 2- Allison L.E. 1965. Organic carbon. In: Black, C.A., Evans, D.D., White, .L.J., Ensminger, L.E., Clark, F.E. (Eds.), *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, WI., 1372-1376.
- 3- Allison L.E., and Moodie C.D. 1965. Carbonate. In: Black, C.A., Evans, D.D., White, .L.J., Ensminger, .L.E., Clark, F.E. (Eds.), *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, WI., 1379-1396.
- 4- Alvarez J. M., Lopez-Valdivia L. M., Novillo J., Obrador A., and Rico M. I. 2006. Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phyto availability prediction of Manganese and Zinc in agricultural alkaline soils. *Geoderma*, 132: 450-463.
- 5- Aravind P., and Prasad M.N.V. 2004. Zinc protects chloroplasts and associated photochemical functions in Cadmium exposed *Ceratophyllum demersum* L., a fresh water macrophyte. *Plant Science.*, 166:1321-1327.
- 6- Bermond A., and Varliault C. 2004. Application of a kinetic fractionation of trace elements (Cd, Cu & Pb) in unpolluted soil samples. *Environmental Technology*. 25:293-300.
- 7- Brummer G., Gerth J., and Tiller K.G. 1988. Reaction kinetics of adsorption and desorption of Nickel, Zinc and Cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *J. Soil Sci.* 39: 37-52.
- 8- Chapman H.D. 1965. Cation exchange capacity. In: Black, C.A., Evans, D.D., White, L.J., Ensminger, L.E., Clark, F.E. (Eds.), *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, WI., 891-901.
- 9- Chen M., and Ma LQ. 2001. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Science Society of America Journal*, 65: 491-499.
- 10- Dabkowska-Naskret H. 2003. The role of organic matter in association with zinc in selected arable soils from Kujawy region, Poland. *Organic Geochemistry*. 34: 645-649.
- 11- Day P.R. 1965. Particle fractionation and particle size analysis. In: Black, C.A., Evans, D.D., White, .L.J., Ensminger, .L.E., Clark, F.E. (Eds.), *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, WI., 545-567.
- 12- Everhart J. L., McNear Jr. D., Peltier E., van der Lelie D., Chaney R. L., and Sparks D.L. 2006. Assessing Nickel bioavailability in smelter-contaminated soils. *J. Science of the Total EnvironmCent*, 367: 732-744.
- 13- Filgueiras A.V., Lavilla I., and Bendicho C. 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit*, 823-857.
- 14- Forstner U. 1985. *Chemical Methods for Assessing Bioavailable Metals in Sludges*, Elsevier. London.
- 15- Ghafarnejad A., and Karimian N. 2007. Determination of chemical forms of Manganese and their relations with soybean responses in some calcareous soils of fars province. *J. of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources*, 1: 125-134. (in Persian with English abstract)
- 16- Ghane H., and Karimian N. 2003. Distribution of different forms of Zn in calcareous soils of Fars Province in relation to soil properties. 8th Congress of Soil Science. Rasht. (in Persian with English abstract).
- 17- Gholami M., and Barani Motlagh M. 2012. Distribution of zinc forms and the relationship of these fractions with soil properties in some soils of Golestan Province. *J. of Soil Management and Sustainable production*, 1(2). (in Persian with English abstract).
- 18- Han F.X. and Banin A. 1995. Selective sequential dissolution techniques for trace metals in arid-zone soils: The carbonate dissolution step. *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, 26:553-576.
- 19- Harter R.D. 1991. Micronutrient adsorption – desorption reaction in Soils. P: 59-89. In S.H. Mickelson (ed.) *Micronutrient in. Agriculture. Soil. Sci. Soc. Am. Madison, Wis. USA*.

- 20- Iyengar S.S., Martens D.C., and Miller W.P. 1981. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45:735-739.
- 21- Jones JB. 2001. Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis. CRC Press, Boca Raton, FL, 27-160.
- 22- Kabala C., and Singh B.R. 2001. Fractionation and mobility of Copper, Lead and Zinc in soil profiles in the vicinity of a Copper smelter. *J. Environ. Qual.*, 30: 485-492.
- 23- Keshavarz P., Malakouti M. J., Karimian N., and Fotovat A. 2006. The effects of salinity on extractability and chemical fractions of Zinc in selected calcareous soils of Iran. *J. Agric. Sci. Technol.*, 8: 181-190.
- 24- Kitchens L. 1995. Zinc In: Alloway, B.J. (ed.), *Heavy metals in soils*. Blackie Academic. London.
- 25- Li Z., and Shuman L.M. 1996. Redistribution of forms of Zinc, Cadmium, and Nickel in soils treated with EDTA. *J. Sci. Total Environ.*, 191: 95-107.
- 26- Lindsay W.L., and Norvell W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42: 421-428.
- 27- Lindsay W.L., and Norvell W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 421-428.
- 28- Lorenzo H., Siverio J. M., and Caballero M. 2001. Salinity and nitrogen fertilization and nitrogen metabolism in rose plants. *J. Agric. Sci.* 137: 77-84.
- 29- Ma L.Q., and Rao G.N. 1997. Chemical fractions of Cadmium, Copper, Nickel and Zinc contaminated soils. *J. Environ. Qual.*, 26:259-264.
- 30- Maftoun M., Haghghatnia H., and Karimian N. 2000. Characterization of Zn adsorption in some calcareous paddy soils from Fars Province. *J. of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources*, 4: 71-85. (in Persian with English abstract)
- 31- McKenzie R.M. 1978. The effect of two Manganese dioxides on the uptake of Lead, Nickel, Copper and Zinc by subterranean clover. *Aust. J. Soil Res*, 16: 209- 214.
- 32- Naganuma K., Okazaki M., Yonebayashi K., and AbuBaker Z. 1993. Surface charge and adsorption characteristics of copper and zinc on tropical soils. *Soil Sci. Plant Nutr*: 39: 455-462.
- 33- Navrot J., and Ravikovitch S. 1968. Zinc availability in calcareous soils. *Soil Sci.*, 105: 184- 189.
- 34- Neilsen D., Hoyt P.B., and Mackenzie A.F. 1986. Distribution of soil Zn fractions in British Columbia interior orchard soils. *J. Soil Sci.*, 66: 445-454.
- 35- Olsen S. R. C. V., Cole Watenable F. S., and Dean I. A. 1954. Estimation of available phosphorus in soil by extraction with sodium bicarbonate. U.S. Dep. Agric. Circ., 939. USA.
- 36- Qusheng L., Shasha C., Cehui M., Bei C., Lihua P., and Fangbing Y. 2010. Toxic effects of heavy metals and their accumulation in vegetables grown in a saline soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73: 84-88.
- 37- Reyhanitabar A., Karimian N., Ardalan M., Savaghebi Gh.R., and Ghanadha M.R. 2006. Zinc fractions of selected calcareous soils of Tehran Province and their relationships with soil characteristics. *J. of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources*, 3: 125-136 (in Persian with English abstract).
- 38- Richards R. A. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. USDA. Agriculture hand book. No: 60. Washington.
- 39- Shuman L.M. 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci. J.*, 140 (1): 11-22.
- 40- Singh J.P., Karwasra S.P.S., and Singh M. 1988. Distribution and forms of Copper, Iron, Manganese, and Zinc in calcareous soils of India. *Soil Sci.*, 146(5): 359- 366.
- 41- Sparks D.L. 1995. Environmental soil chemistry. Academic Press. San Diego. USA.
- 42- Tessier A., Campbell P. G. C., and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51:844-51.
- 43- Usman A.R.A., Kuzyakov Y., and Stahr K. 2005. Effect of immobilizing substances and salinity on heavy metals availability to wheat grown on sewage sludge contaminated soil. *Soil Sediment Contam.*, 14: 329-344.
- 44- Xian X. 2003. Effect of chemical forms of Cadmium, Zinc, and Lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. *Plant and Soil*, 113:256-264.
- 45- Xiang H.F., Tang H.A., and Ying Q.H. 1995. Transformation and distribution of forms of Zinc in acid, neutral and calcareous soils of China. *Geoderma*, 66: 121-135.
- 46- Yasrebi J., Karimian N., Maftoun M., Abtahi A., and Sameni. 1994. Distribution of Zinc forms in highly calcareous soils as influenced by soil physical and chemical properties and application of Zinc sulfate. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 25: 2133-2145.
- 47- Young S. D., Zhang H., Tye A. M., Maxted A., Thums C., and Thornton I. 2005. Characterizing the availability of metals in contaminated soils. I. The solid phase: sequential extraction and isotopic dilution. *Soil Use Manage.*, 21: 450-458.
- 48- Zimmerman A.J., and Weindorf D. C. 2010. Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: a review of procedures, *International Journal of Analytical Chemistry*, 2010: A. ID 387803, 7 pages.



## Distribution of Zn Fractions and their Relationship with Soil Properties in Some Soils of Khorasan Razavi Province

Z. Sharifi<sup>1</sup> -A. R. Astarai<sup>2\*</sup> -A. Fotovat<sup>3</sup> -M. Barani Motlagh<sup>4</sup> -H. Emami<sup>5</sup>

Received: 18-09-2016

Accepted: 20-06-2017

**Introduction:** Zinc is one of the essential micronutrients for plants, mining and industrial activities leading to pollution of heavy metals, including zinc metal contamination in soils. In addition to the total concentration, knowledge of the Zinc fractions is necessary to assess the mobility of zinc in the soils. One of the sequential extraction methods is Tessier method. sequential extraction with plant cultivation simultaneously, is the appropriate approach for assessing the mobility of toxic metals. Therefore this study was conducted to evaluate the chemical forms and determine their relationship to the physical and chemical properties of soils in some fields under cultivation in Khorasan Razavi province.

**Materials and Methods:** The experiment was conducted in a completely randomized design with factorial arrangement includes 4 levels of contamination (0, 500, 1000 and 1500 (mg/kg)) and 10 soil types from different regions of Khorasan Razavi province of 0-30 cm depth in the range of electrical conductivity 1 up to 15 ds/m, with three replications at Research greenhouses of Ferdowsi University of Mashhad. An example of mining waste was prepared as a source of pollution. The soil samples were kept at field capacity moisture for 6 months. Then air-dried soil samples were used for planting borage and determine the Zinc fractions. Then soil samples were air dried and used for planting borage and determining the Zinc fractions. Texture, cation exchange capacity, organic carbon, electrical conductivity, pH and Available phosphorus and potassium were measured in the saturation extract. DTPA-extractable Zinc was measured by atomic absorption spectrometry. Borage was planted in greenhouses in 3 kg pots with three replications. During flowering, the plants were harvested and dry digestion method was used to measure the concentration of Zinc. Chemical forms and Pseudo total concentration of zinc in the samples were determined using Tessier and digestion by HCl and HNO<sub>3</sub> acids (3:1) methods respectively. The concentration of the extracts was measured by atomic absorption spectrometry. Statistical analysis was done using Minitab and Excel softwares.

**Results and Discussion:** Chemical Forms Average of zinc in soils was as follows:

Exchangeable < iron and manganese oxides < organic < carbonate < residual

Despite the low percentage of organic matter in these soils, in high levels of Zinc contamination a large amount of zinc was saved. Lack of organic Zinc, in addition to the low amount of organic matter soil is related to the dominance of iron oxides. In high levels of soil contamination, increased concentrations of zinc in all fractions, especially organic and carbonate which leads to an increase in the availability of zinc, is a serious threat to environment. The amount of exchangeable zinc was insignificant. Also the exchangeable, forms a small part of total amount of metal in the soils. The correlation between the chemical forms with each other and with the pseudo total, absorbed by plant roots and shoots and extracted with DTPA together, was significant. Absence of correlation between the exchangeable and iron and manganese oxides is probably indicative of the fact that the main supplier of soluble and exchangeable zinc normally after carbonates are iron and manganese oxides, that have little role in these soils. There is a significant positive correlation between different fractions of zinc with each other and this indicate a dynamic relationship between the zinc chemical forms in the soil. Correlation coefficients between plant available and chemical forms of zinc showed that plant available zinc derived from all fractions. A higher correlation coefficient between the plant available with carbonate and organic zinc was obtained, which indicates that carbonate and organic are the major suppliers for available plants zinc.

**Conclusion:** In this study, the residual, carbonate and organic fractions are dominant form of zinc in soils, respectively. With increasing level of contamination, percentage of residual zinc decreased and percentage of other fractions increased, particularly organic and carbonate. Increasing the availability of zinc, is a threat to the environment. There is a high correlation coefficient between different fractions of Zinc with each other and with the pseudo total, amount of plant and available plant zinc showed that there is a dynamic relationship in the soil

1, 2 3 and 5- Ph.D. Student, Associate Professor, Professor and Associate Professor Department of Soil Science, College of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Respectively

(\*- Corresponding Author Email: Astarai@ferdowsi.um.ac.ir)

4- Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Soil and Water Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resource

systems. There is a higher correlation coefficient between the available zinc and carbonate and organic fractions of soils, which indicate available plant zinc, are mainly derived from carbonate and organic fractions.

**Keywords:** Borage, Chemical forms, Contamination, Correlation, Mineral waste, Soil, Zinc