

تأثیر اسید سیتریک بر ویژگی‌های جذب روی در خاک‌های آهکی

مرضیه پیری^۱، ابراهیم سپهر^{۲*}

۱. دانشجوی دکتری علوم خاک دانشگاه ارومیه

۲. دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۱/۲۴ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۶/۱۴

چکیده

روی یکی از عناصر ریزمغذی ضروری برای گیاهان، حیوانات و انسان‌هاست. قابلیت دسترسی روی برای ریشه گیاه، از طریق واکنش‌های جذب کنترل می‌شود. برای بررسی تأثیر اسید سیتریک بر رفتار جذب روی، آزمایشی به صورت بیج (Batch) روی دو نوع خاک (S1 و S2) با درصدهای رس و کربنات کلسیم مختلف با سه سطح اسید سیتریک (۰، ۰/۵، ۱ میلی‌مولار) و ۱۲ سری غلظتی روی (۰ تا ۴۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) در محلول زمینۀ ۰/۰۵ مولار NaCl انجام شد. داده‌های جذب با مدل‌های لانگمویر ($R^2=0.76-0.95$)، فروندلیچ ($R^2=0.83-0.95$)، تمکین ($R^2=0.62-0.92$)، دوبینین-رادشکوچ ($R^2=0.44-0.92$) و ایلوویج ($R^2=0.54-0.90$) برازش داده شد. نتایج نشان داد پارامترهای جذب شامل حداکثر جذب تک‌لایه‌ای لانگمویر (q_{max})، انرژی جذب لانگمویر (K_L) و فاکتورهای ظرفیت و شدت جذب فروندلیچ (K_F و n)، ضرایب تمکین (K_T ، A) و حداکثر ظرفیت جذب دوبینین-رادشکوچ (q_m) با افزودن اسید سیتریک کاهش یافت. مقادیر پارامترهای جذب در خاک S1 (با مقادیر رس و کربنات کلسیم پایین) کمتر از خاک S2 (با مقادیر رس و کربنات کلسیم بالا) به دست آمد. متوسط انرژی جذب محاسبه شده از طریق معادله دوبینین-رادشکوچ و پارامتر انرژی آزاد گیبس (ΔG_f) نشان‌دهنده سازوکار جذب فیزیکی و خودبه‌خودی روی است. می‌توان نتیجه گرفت اسید سیتریک احتمالاً با تشکیل کمپلکس‌های محلول با روی موجب کاهش جذب توسط ذرات خاک و افزایش روی محلول خاک می‌شود. بنابراین، اصلاح گیاهان برای ترشح بیشتر اسید سیتریک در افزایش جذب روی در گیاهان مؤثر است.

کلیدواژگان: اسید آلی با وزن مولکولی کم، اسید سیتریک، جذب، روی.

مقدمه

روی یکی از عناصر ریزمغذی ضروری برای رشد و گسترش گیاهان، حیوانات و انسان‌ها و یکی از هشت عنصر کمیاب ضروری و مورد نیاز برای رشد و تولید محصولات زراعی است (Alloway, 2004). غلظت روی در محلول خاک و دسترسی آن برای گیاهان به‌وسیله واکنش‌های جذب در سطح مواد کلوییدی خاک کنترل می‌شود (Backes et al., 1995; Swift and McLaren, 1991). معمولاً جذب و قابلیت دسترسی روی به‌وسیله خصوصیات فیزیکی-شیمیایی خاک یا مواد جذب‌کننده کنترل می‌شود. از جمله مواد جذب‌کننده می‌توان pH، مواد آلی، اسیدهای آلی، قدرت یونی محلول، و ترکیب یونی محلول را نام برد (Mesquite and Vierira, 1996). اتصال‌دهنده‌های غیرآلی شامل رس‌ها، اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزات و کربنات‌ها بر جذب فلزات تأثیر دارد (Bradl, 2004).

یکی از ویژگی‌های خاک‌های آهکی کمبود عناصر ریزمغذی و ناشی از حلالیت پایین این عنصر در pH بالای خاک است (Marschner, 1995). در خاک به‌ویژه در ریزوسفر اسیدهای آلی (سیتریک، اگزالیک، مالونیک و تارتاریک) بر اثر تراوش‌های ریشه گیاهان و قارچ‌ها و تجزیه مواد آلی تولید می‌شود که نقش مهمی در جذب و تحرک عناصر ریزمغذی دارد (Chardichai and Ritchie, 1992; Huang and Violante, 1998; Zhou et al., 1986). به‌طوری که گیاهان با افزایش ترشح‌های ریشه‌ای به کمبود عناصر گوناگون از جمله Zn (Zhang et al., 1989)، Cu (Nielsen, 1976)، Fe (Treeby et al., 1991; Zhang et al., 1989) واکنش نشان می‌دهند و اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم ترشح می‌کنند. آنیون‌های آلی به صورت بالقوه با تغییر غلظت عناصر ریزمغذی (Cu^{2+} ، Fe^{3+} ، Zn^{2+} و Mn^{2+}) در محلول خاک قابلیت دسترسی آن را برای گیاه افزایش می‌دهند (Jones and Darrah, 1994; Dinkelaker et al., 1989). اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم خصوصیات شیمیایی سطح کلویدهای خاک‌های با بار متغیر را تغییر

دارند. در نتیجه توانایی آن‌ها برای کمپلکس فلزات کم است. مالات و اگزالات دو گروه کربوکسیل دارند و توانایی کمپلکس با فلزات در آن‌ها بیشتر از گروه تک‌کربوکسیلیک است. تری‌کربوکسیلاتی مثل سیتریک توانایی زیادی برای تشکیل کمپلکس با فلزات دارد (Jones, 1998; Ryan *et al.*, 2001). اسید سیتریک کلات سازگار با محیط زیست و برای افزایش قابلیت دسترسی و گیاه‌پالایی خاک‌های آلوده بسیار مؤثر است. اسید سیتریک خطر آبشویی و آلودگی آب‌های زیرزمینی را ندارد، زیرا سریع تجزیه می‌شود (Melo *et al.*, 2008; Wuana *et al.*, 2010). به‌علاوه، اسید سیتریک کمپلکس‌های بسیار محلولی با کاتیون‌های فلزی در محلول خاک تشکیل می‌دهد (Jones and Darrah, 1994). بیشتر مطالعات انجام‌شده در مورد نقش اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم در افزایش حلالیت عناصر در ارتباط با فسفر (Sepehr and Mousavi, 2013; Sepehr and Zabardast, 2013; Kahdemi *et al.*, 2010; Moradi *et al.*, 2012)، آهن و آلومینیم و عمدتاً در خاک‌های اسیدی بوده است (Pohlman and McColl, 1986). با این حال پژوهش‌های اندکی در مورد رفتار اسیدهای آلی در خاک‌های آهکی انجام گرفته است. در این پژوهش، تأثیر اسید سیتریک بر میزان جذب روی در دو نوع خاک غالب منطقه آذربایجان غربی با درصد رس و آهک متفاوت در شرایط آزمایشگاهی بررسی شد.

مواد و روش

در این مطالعه دو نمونه خاک از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متری، از اراضی زراعی شهرستان ارومیه تهیه شد و پس از هواخشک شدن از الک ۲ میلی‌متر عبور داده شد. برخی ویژگی‌های خاک‌های مورد استفاده در آزمایش، در جدول ۱ گزارش شده است. بافت به روش هیدرومتری (Gee and Bauder, 1986)، pH با استفاده از عصاره گل اشباع، کربن آلی به روش والکی و بلک (Walky and Black, 1934)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک (Rayment and Higginson, 1992)، و روی در دسترس گیاه به روش عصاره‌گیری با DTPA-TEA تعیین شد (Lindsay and Norvell, 1978).

می‌دهند و بر جذب فلزات در خاک‌ها مؤثرند (Xu *et al.*, 2003). بنابراین، رهاشدن اسیدهای آلی از ریشه گیاهان در ریزوسفر بخشی عمده از انواع سازوکارهای بهبوددهنده جذب عناصر غذایی توسط ریشه‌هاست (Jones and Darrah, 1994). غلظت اسیدهای آلی در محلول خاک کم و در حد میکرو مولار است (Shuman, 1975)، ولی در ریزوسفر به بیش از ۱ میلی‌مولار می‌رسد (Huang *et al.*, 1998). اسیدهای آلی با فلزات کمپلکس تشکیل می‌دهند و سبب افزایش دسترسی آن‌ها برای گیاهان می‌شوند (Poulsen and Hansen, 2000; Weng *et al.*, 2002). برخی گزارش‌ها نشان می‌دهد که افزایش مصنوعی آنیون‌های آلی، تجمع فلزات در برگ گیاهان را افزایش می‌دهد (Huang and Violante, 1986; Swift and McLaren, 1991). اسیدهای آلی مثل اسید سیتریک، اسید مالیک و اگزالیک در فرایندهای تغذیه و گیاه‌پالایی فلزاتی مثل روی، سرب، مس، کادمیم و آلومینیم نقش مهمی دارند (Sinha *et al.*, 2010). تفاوت اسیدهای آلی در جذب فلزات به‌دلیل تفاوت در وزن مولکولی و ساختمان آن‌هاست (Jones, 1998). اسیدهای آلی با وزن مولکولی زیاد مثل اسید سیتریک توانایی بیشتری برای جذب و تشکیل کمپلکس با فلزات دارند. اسید سیتریک مساحت سطح و بار منفی زیادی نسبت به اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم مثل اسید اگزالیک دارد (Jiang *et al.*, 2007). محققان در بررسی واجذب جیوه در خاک‌ها با کاربرد اسیدهای آلی نشان دادند که اسید سیتریک بیشترین تأثیر و اسید اگزالیک کمترین تأثیر را بر میزان واجذب جیوه دارد (Jiang *et al.*, 2007). گروه‌های عاملی اسیدهای آلی مثل گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل مهم‌ترین مکان‌های پیوندی برای یون‌های فلزی آزاد در محلول و فلزات روی سطح خاک است. این گروه‌های عاملی توانایی تشکیل کمپلکس‌های برون‌کره‌ای و درون‌کره‌ای با فلزات را دارند (Jelinek *et al.*, 1999; Ponizovskii and Mironenko, 2001). گروه‌های کربوکسیل اسیدهای آلی بار منفی ایجاد می‌کنند و بسته به تعداد گروه‌های کربوکسیل اسیدهای آلی شامل بارهای متفاوت‌اند. به همین دلیل قادرند با کاتیون‌های فلزی تشکیل کمپلکس دهند (Ryan *et al.*, 2001). لاکتات، فرمات و استات یک گروه کربوکسیل

جدول ۱. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

Zn-DTPA (mg kg ⁻¹)	pH	CCE	OC	Clay	Silt	Sand	شماره خاک
۰/۷۲	۷/۵	۴/۷	۰/۲۷	۱۰	۲۰	۷۰	S1
۰/۸۶	۷/۸	۳۲/۵	۱/۱	۱۹	۲۴	۵۷	S2

CCE: کربنات کلسیم معادل، OC: کربن آلی

حداکثر ظرفیت جذب، ε پتانسیل پلانی ($J \text{ mol}^{-1}$) است که مقدار آن برابر است با (Romero-González *et al.*, 2009; Dang *et al.*, 2006):

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

R ثابت گازها ($J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$ ۸/۳۱۴)، T دما (K)، و C_e غلظت تعادلی (mol L^{-1}) است. طبق این مدل، تغییرات $\ln q_e$ در مقابل ε^2 نمودارهایی کشیده و براساس شیب خط حاصل از رگرسیون خطی داده‌ها ضریب β تعیین‌پذیر است. بدین ترتیب متوسط انرژی آزاد جذب (E) با کمک رابطه زیر تخمین زده می‌شود (Curses and Bayrakceke, 1995):

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}}$$

معادله ایلوویچ: $\ln q_e / C_e = \ln K_E q_m^{-1} / q_m * q_e$

K_E ثابت جذب ایلوویچ (Lmol^{-1}), q_m حداکثر ظرفیت جذب ایلوویچ (molg^{-1}), پارامترهای q_e و C_e همان تعاریف معادله دوینین-رادشکوچ است. انرژی آزاد گیبس (ΔG_f) برای فرایند جذب روی از طریق معادله زیر تعیین شد.

$$\Delta G_f = -RTL \ln K_L$$

R و T مشابه معادله فوق، و K_L ضریب معادله لانگمویر است. داده‌های جذب با استفاده از نرم‌افزار Solver و SigmaPlot بر معادلات فوق برازش داده شد و پارامترهای هر یک از معادلات محاسبه شد. در مقایسه میانگین جذب روی به روش آزمون t (t-test) با نرم‌افزار SPSS، برای رسم نمودارها از نرم‌افزار اکسل استفاده شد.

نتایج و بحث

مقدار روی جذب‌شده در دو خاک مورد مطالعه با افزایش غلظت روی در محلول تعادلی افزایش یافت. میزان جذب روی با افزایش غلظت تعادلی در خاک S2 (با درصد رس بالا و کربنات کلسیم زیاد) بیشتر از خاک S1 (با درصد رس و کربنات کلسیم معادل کم) به‌دست آمد (شکل ۱). در حضور اسید سیتریک افزایش میزان روی جذب‌شده با افزایش غلظت اسید سیتریک در هر دو خاک کاهش یافت (شکل ۲)، به‌طوری که جذب روی در هر دو غلظت اسید سیتریک به‌ویژه در غلظت ۱ میلی‌مولار در هر دو نمونه خاک به طور معناداری پایین آمد که این امر نشانگر تأثیر اسید سیتریک در کاهش جذب روی و اهمیت اسید مطالعه‌شده در کاهش جذب روی در خاک‌های آهکی است. با کاربرد هر دو غلظت اسید سیتریک، خاک S1 و خاک S2 به ترتیب بیشترین و کمترین تأثیر بر میزان جذب روی را نشان

آزمایش جذب روی به صورت بچ (Batch) در سه غلظت اسید سیتریک (۰، ۰/۵ و ۱ میلی‌مولار) و با دوازده غلظت روی (۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ میلی‌گرم در لیتر) در محلول زمینه ۰/۰۵ مولار کلرید سدیم و در دو تکرار انجام شد؛ به‌طوری که ۲/۵ گرم از نمونه خاک‌ها در داخل دوازده لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به هر یک از لوله‌ها ۲۵ میلی‌لیتر محلول‌هایی با سری غلظتی تعیین‌شده روی در محلول زمینه ۰/۰۵ مولار کلرید سدیم در غلظت‌های ذکرشده اسید سیتریک افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در تکان‌دهنده به هم زده شد (Reyhanitabar *et al.*, 2010). پس از سانتریفیوژ در ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه محلول رویی با کاغذ صافی جداشد. غلظت روی در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی (Shimadzu 6300 AA) اندازه‌گیری شد. مقدار روی جذب‌شده، از تفاوت غلظت روی در محلول‌های اولیه و تعادلی محاسبه شد. ویژگی‌های جذب روی در خاک‌ها با استفاده از مدل‌های هم‌دمای جذب سطحی فروندلیچ، لانگمویر، تمکین، دوینین-رادشکوویچ و ایلوویچ بررسی شد. هم‌دمای جذب سطحی رابطه مقدار عنصر جذب سطحی‌شده جذب بر سطح جذب‌کننده و غلظت عنصر در محلول تعادلی در دمای ثابت را توصیف می‌کند (Aishah *et al.*, 2014).

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

معادله فروندلیچ: q_e میزان ماده جذب‌شده در فاز جامد (mg kg^{-1}), C_e غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده در محلول (mg L^{-1}), و K_F و n ضرایب تجربی معادله فروندلیچ است که به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب است (Sivarama Krishna *et al.*, 2012).

$$q_e = (K_L C_e q_{max}) / (1 + K_L C_e)$$

معادله لانگمویر: q_e و C_e مشابه معادله فوق، K_L ضریب معادله لانگمویر و نشانگر قدرت اتصال جذب‌شونده به ماده جاذب (L mg^{-1})، و q_{max} حداکثر جذب تک‌لایه‌ای (mg kg^{-1}) است (Bolster and Hornberger, 2007).

$$C_e q_e = A + K_T \ln$$

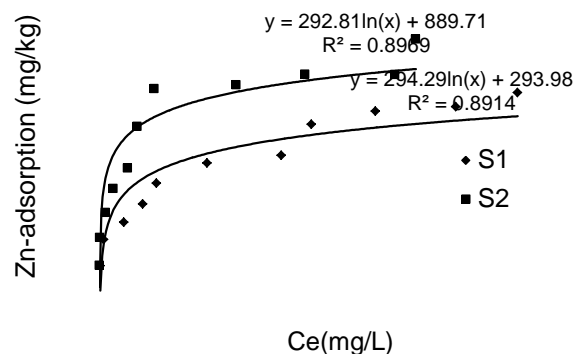
معادله تمکین: q_e و C_e مشابه معادلات فوق، و K_T و A ضرایب معادله تمکین است که به ترتیب شیب و عرض از مبدأ معادله‌اند (Xu *et al.*, 2003).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$$

معادله دوینین-رادشکوچ: q_e وزن جذب‌شونده در واحد وزن جذب‌کننده (mol g^{-1}), β ضریب مربوط به متوسط انرژی آزاد جذب ($\text{mol}^2 J^{-2}$), q_m

افزایش میزان رس و CCE در خاک‌های آهکی میزان کادمیم آزاد شده کاهش می‌یابد (Safarzade *et al.*, 2009). اثر اسیدهای آلی بر جذب فلزات از طریق قدرت نسبی پیوند بین مکان‌های سطوح خاک و فلز و واکنش‌های کمپلکسی بین اسیدهای آلی و فلز کنترل می‌شود (Wu *et al.*, 2003). (Krishnamurti *et al.*, 1997) گزارش کردند که اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم جذب فلزات را در خاک‌های مختلف تحت تأثیر قرار می‌دهد، و میزان فلز در محلول خاک را با تشکیل کمپلکس‌های محلول فلز-اسید آلی افزایش می‌دهد. اسید سیتریک احتمالاً به علت اینکه تری کربوکسیلیک اسید است و قادر است کلات‌های پایداری با کاتیون‌های چند ظرفیتی تشکیل دهد موجب کاهش جذب فلزات کمیاب می‌شود (Fitz Marschner *et al.*, 1978). (2002) and Wenzel گزارش کردند که حضور اسیدهای آلی جذب فلزات کمیاب را کاهش می‌دهد و موجب افزایش دسترسی گیاهان به آن فلزات می‌شود. در حضور اسید مالیک و اسید سیتریک جذب فلزات سنگین به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد (Shan *et al.*, 2002) که احتمالاً به علت اشغال مکان‌های جذب فلزات در سطوح کانی‌های خاک توسط لیگاند‌های اسیدهای آلی است (Hu *et al.*, 2005). همچنین، ممکن است به علت تشکیل کمپلکس‌های محلول فلز با اسید آلی در محلول خاک باشد (Qing *et al.*, 2007; Shan *et al.*, 2002). همچنین، Li *et al.* (2011) در بررسی تأثیر اسیدهای آلی در جذب و واجذب روی و کادمیم در خاک‌های مختلف بیان کردند که حضور اسیدهای آلی سبب کاهش میزان جذب و افزایش واجذب روی و کادمیم می‌شود. برخی محققان گزارش کردند که اسیدهای آلی گروه‌های کربوکسیل زیادی دارند و به آسانی به سطوح خاک جذب نمی‌شوند ولی کمپلکس‌های قوی با Zn و Cd تشکیل می‌دهند و موجب کاهش جذب و افزایش قابلیت دسترسی آن‌ها برای گیاهان می‌شوند (Pohlman and McColl, 1986).

داد (جدول ۲). با کاربرد ۱ میلی‌مولار اسید سیتریک روی جذب‌شده در خاک S1 از ۱۳۲۴ به ۷۵۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم (۴۳ درصد) و در خاک S2 از ۱۶۲۳ به ۱۱۶۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم (۲۸ درصد) کاهش یافت (جدول ۲).

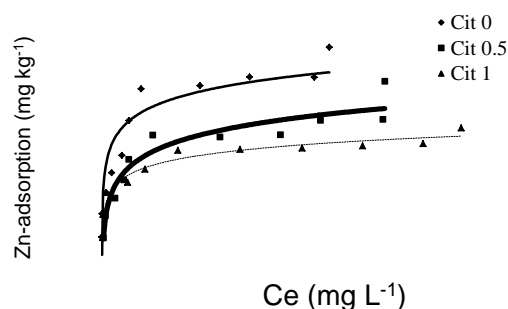
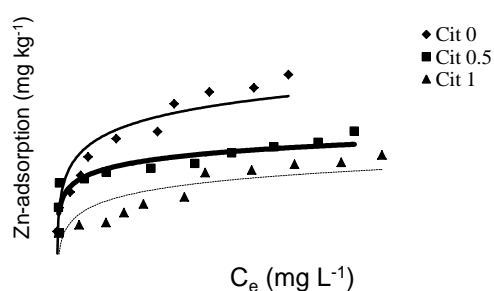


شکل ۱. ایزوترم جذب روی در دو خاک

رس مکان‌های جذبی زیادی برای جذب ویژه روی دارد (Randal and Bruce, 1991) و یون‌های کربنات با تشکیل رسوب کربنات روی ($ZnCO_3$) موجب افزایش جذب روی در خاک‌های آهکی می‌شود (Wang and Harrel, 2005). به‌علاوه، غلظت مواد آلی در خاک ممکن است بر جذب فلز مؤثر باشد (Arias *et al.*, 2002). همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، میزان کربن آلی در خاک S2 بیشتر از خاک S1 است که ظرفیت بالای جذب در خاک S2 نشان می‌دهد. برخی محققان گزارش کردند که حضور ماده آلی در خاک ظرفیت جذب روی را افزایش می‌دهد (Karimian and Gholamalazadeh, 1998; Shirwal and Deshpande, 1984). همچنین، Anderson *et al.* (2002) بیان کردند که خاک‌هایی با مقادیر بالاتر مواد آلی، درصد رس و CCE (کربنات کلسیم معادل) ظرفیت بیشتری برای جذب فلزات دارند. Hashemi and Baghernejad (2009) در بررسی جذب روی در خاک‌های اسیدی، آهکی و گچی گزارش کردند که میزان جذب روی در خاک‌های با میزان رس و کربنات کلسیم زیاد، بیشتر است.

S1

S2



شکل ۲. تأثیر سطوح اسید سیتریک بر مقدار جذب روی در دو خاک S1 و S2

جدول ۲. جذب روی (Zn_{ads}) در خاک‌های S1 و S2 در غلظت‌های مختلف اسید سیتریک (Cit)

Cit (mM)	Zn_{ads}		خاک
	۱	۰/۵	
۷۵۶c, a	۱۰۱۲b, a	۱۳۲۴a, a*	S1
۱۱۶۵b, b	۱۳۳۲b, b	۱۶۲۳a, b	S2

* از سمت چپ حروف اول، مقایسه میانگین بر اساس اسید سیتریک (مقایسه ردیفی) و حروف دوم، مقایسه میانگین بر اساس خاک (مقایسه ستونی)

نقاط روی سطح برای جذب ماده جذب‌شونده ارائه شد (Parida *et al.*, 2012). حداکثر جذب تک‌لایه‌ای لانگمویر (q_{max}) با مصرف اسید سیتریک کاهش معناداری در هر دو نمونه خاک نشان داد، به طوری که با کاربرد اسید سیتریک در حد ۱ میلی‌مولار پارامتر q_{max} در خاک S1 از ۲۳۲۹ به ۱۱۷۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم (۴۹ درصد) و در خاک S2 از ۲۶۰۹ به ۱۶۷۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم (۳۵ درصد) کاهش یافت (جدول ۳). در اغلب مطالعات بین حداکثر جذب روی و میزان رس، کربنات کلسیم، و ماده آلی خاک همبستگی مثبت و معناداری گزارش شده است (Parida *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2005). ثابت انرژی پیوند لانگمویر (K_L) که نشان‌دهنده قدرت نگهداری روی به وسیله ذرات خاک است، با کاربرد اسید سیتریک در حد ۱ میلی‌مولار مقدار K_L در خاک S2 از ۰/۱ به ۰/۰۸ (۲۰ درصد) و در خاک S1 از ۰/۰۸ به ۰/۰۲ (۷۵ درصد) کاهش یافت. کاهش K_L با افزایش غلظت اسید سیتریک بیانگر این است که روی با قدرت کمتری (جذب فیزیکی) جذب خاک می‌شود. Shuman (1975) گزارش کرد که انرژی پیوند (K_L) و حداکثر جذب (q_{max}) خاک‌ها به بافت خاک وابسته است. هر دو با ریزتر شدن بافت بیشتر می‌شود. Wang *et al.* (2007) گزارش کردند که کاربرد فلئوئیک اسید موجب کاهش حداکثر جذب سرب بر روی بنتونیت می‌شود.

معادله تمکین شکل نیمه‌لگاریتمی معادله جذب است. K_T ضریب تمکین و شیب این معادله است و رابطه بین لگاریتم غلظت تعادلی و میزان جذب را نشان می‌دهد. حضور اسید سیتریک در هر دو نمونه خاک موجب کاهش این پارامتر می‌شود، به طوری که با افزایش ۱ میلی‌مولار اسید سیتریک K_T در خاک S1 از ۲۹۸ به ۱۴۴ (۵۲ درصد) و در خاک S2 از ۳۹۸ به ۲۱۲ (۴۶ درصد) کاهش یافت. پارامتر A عرض از مبدأ معادله تمکین و بیانگر میزان جذب در غلظت تعادلی واحد است. با کاربرد غلظت ۱ میلی‌مولار اسید این پارامتر در خاک S2 از ۵۱۰ به ۴۰۹ (۲۰ درصد) و در خاک S1 از ۳۳۳ به ۶۵ (۸۰ درصد) کاهش یافت. احتمالاً در خاک S2 به دلیل داشتن درصد رس و کربنات کلسیم بالا، ظرفیت بافری این خاک نسبت به خاک S1 بیشتر است و پارامترهای جذب با افزودن غلظت‌های مختلف اسید سیتریک کاهش کمتری نشان داد.

تأثیر اسید سیتریک بر پارامترهای معادلات جذب

پارامترهای معادلات هم‌دماهای جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دوینین-رادشکوویچ و ایلوویچ در جدول ۳ گزارش شده است. نتایج حاصل از بررسی ضرایب رگرسیونی (R^2)، لانگمویر ($R^2=0/76-0/95$)، فروندلیچ ($R^2=0/83-0/95$)، تمکین ($R^2=0/62-0/92$)، دوینین-رادشکوویچ ($R^2=0/44-0/92$) و ایلوویچ ($R^2=0/54-0/90$) نشان داد که معادله فروندلیچ برازش بهتری بر داده‌های جذب دارد (جدول ۳). معادله فروندلیچ در اصل تجربی است. بر اساس این معادله انرژی پیوندی با افزایش میزان جذب، به طور نمایی کاهش می‌یابد (Ruffino and Zanetti, 2009). کاربرد اسید سیتریک سبب کاهش معنادار ضریب جذب فروندلیچ (K_F) در هر دو خاک شد. میزان کاهش حداکثر جذب در خاک S2 (با درصد رس و کربنات کلسیم معادل زیاد) کمتر از خاک S1 (با مقادیر درصد رس و کربنات کلسیم معادل کم) به دست آمد (جدول ۳)، به طوری که با افزایش ۱ میلی‌مولار اسید سیتریک، ضریب جذب فروندلیچ (K_F) در خاک S1 از ۳۸۰ به ۱۲۱ (۶۸ درصد) و در خاک S2 از ۶۳۷ به ۳۴۰ (۴۶ درصد) کاهش یافت. پارامتر $1/n$ با کاربرد ۱ میلی‌مولار اسید سیتریک نیز در خاک S1 از ۰/۳۲ به ۰/۴۰ (۲۵ درصد) و در خاک S2 از ۰/۲۵ به ۰/۲۸ (۱۲ درصد) افزایش یافت، که بیانگر کاهش شدت جذب روی در هر دو خاک در حضور اسید سیتریک است. با افزایش $1/n$ در غلظتی تعادلی مقدار کمتری از فلز توسط خاک جذب می‌شود (Ryan *et al.*, 2001). Wong *et al.* (2007) مبنی بر مقادیر پارامترهای K_F و $1/n$ گزارش کردند که ظرفیت جذب کادمیم در غلظت‌های یکسان، در خاک لوم رسی آهکی < لوم شنی آهکی < لوم شنی اسیدی شد. همچنین، گزارش کردند که افزودن لجن بی‌آب هضم‌شده به خاک، فاکتورهای حداکثر جذب و انرژی پیوندی روی را به طور معناداری کاهش داد (Swift and McLaren, 1991). Li *et al.* (2011) گزارش کردند که افزودن اسید آلی در خاک موجب کاهش معنادار مقدار پارامترهای K_F و $1/n$ برای جذب روی و کادمیم می‌شود.

معادله لانگمویر جذب سطحی غیراختصاصی مولکول‌ها یا یون‌ها را در سطح بیان می‌کند. با فرض انرژی یکسان، تمام

جدول ۳. پارامترهای معادلات لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دوبینین-رادشکوویچ و ایلووویچ در غلظت‌های مختلف اسید سیتریک (Cit)

Cit. S2			Cit. S1			معادلات
Cit1	Cit0.5	Cit 0	Cit1	Cit0.5	Cit 0	
۱۶۷۷±۶۰	۱۹۷۶±۱۱۱	۲۶۰۹±۱۶۳	۱۱۷۰±۱۹۵	۱۳۰۵±۷۷	۲۳۲۹±۱۸۳	$q_{max} (mg\ kg^{-1})$
۰/۰۸±۰/۰۴۱	۰/۰۸±۰/۰۲۱	۰/۱۰±۰/۰۲۹	۰/۰۲±۰/۰۰۳	۰/۰۶±۰/۰۳۱	۰/۰۸±۰/۰۰۹	$K_L (L\ mg^{-1})$
۰/۸۸	۰/۹۴	۰/۹۵	۰/۸۱	۰/۷۶	۰/۸۰	R^2
۳۴۰±۷۳	۴۴۵±۸۵	۶۳۷±۹۶	۱۲۱±۲۳	۲۲۰±۷۵	۳۸۰±۳۵	$K_F (mg^{(1-1/n)} L^{1/n}/kg)$
۰/۲۸±۰/۰۰۳	۰/۲۷±۰/۰۰۴	۰/۲۵±۰/۰۰۳	۰/۴۰±۰/۰۰۴	۰/۳۵±۰/۰۰۳	۰/۳۲±۰/۰۰۱	1/n
۰/۸۳	۰/۹۱	۰/۹۲	۰/۹۵	۰/۹۱	۰/۹۱	R^2
۴۰۹±۴۴	۴۹۳±۸۸	۵۱۰±۹۴	۶۵±۱۹	۱۸۱±۱۰۴	۳۳۳±۱۳۷	A
۲۱۲±۱۱	۲۶۵±۲۳	۳۹۸±۲۷	۱۴۴±۴۱	۲۰۸±۲۴	۲۹۸±۳۴	KT
۰/۹۲	۰/۹۱	۰/۹۲	۰/۶۲	۰/۹۱	۰/۹۱	R^2
-۰/۰۱۱	-۰/۰۱۸	-۰/۰۰۷	-۰/۰۱۶	-۰/۰۱۳	-۰/۰۱۱	β
۲۲/۰۱	۲۵/۹۲	۳۰/۲۵	۱۱/۹۲	۱۸/۳۳	۲۳/۳۴	$q_m (mol\ g^{-1})$
۶/۹۰	۵/۲۱	۸/۷۷	۵/۶۴	۶/۳۲	۶/۶۲	E
۰/۹۲	۰/۷۲	۰/۸۷	۰/۴۴	۰/۶۵	۰/۸۰	R^2
۷۶۵/۹۱	۵۴/۹۲	۶۲۳/۲۷	۶/۲۹	۲۵۴/۴۷	۷۳/۵۷	$K_E (L\ mol^{-1})$
۳/۹۸	۸/۰۶	۶/۸۴	۶/۹۲	۴/۰۵	۶/۳۶	$q_m (mol\ g^{-1})$
۰/۹۰	۰/۸۶	۰/۸۶	۰/۵۴	۰/۶۹	۰/۸۶	R^2

خطای استاندارد (± SE)

می‌کند، زیرا در صورتی که در فرایند جذب مقدار E بین ۸ تا ۱۶ ($KJ\ mol^{-1}$) باشد، چنین استنباط می‌شود که جذب از فرایند شیمیایی پیروی می‌کند و در صورتی که مقدار E کمتر از ۸ ($KJ\ mol^{-1}$) باشد، جذب فیزیکی فرایند غالب در جذب محسوب می‌شود (Gupta, 2001). از این‌رو، اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم، فاکتوری بسیار مهم در کاهش انرژی جذب روی در خاک است.

معادله ایلووویچ بر اساس اصل سینتیکی فرض شده است و مکان‌های جذب به صورت نمایی با افزایش جذب افزایش می‌یابد، که به معنی جذب چند لایه است. معادله ایلووویچ دارای ضریب رگرسیونی ($R^2=0/54-0/90$) است، ولی مقادیر حداکثر ظرفیت جذب در این معادله خیلی کمتر از مقادیر حداکثر ظرفیت جذب به دست آمده از سایر معادلات است. این بدان معناست که فرضیه افزایش نمایی مکان‌های جذبی که دلالت بر جذب چند لایه است در محدوده غلظت‌های مورد مطالعه در این آزمایش مطابقت ندارد (Hamdaoui and Naffrechoux, 2007). نتایج

معیار دیگری که در توصیف فرایند جذب اهمیت ویژه‌ای دارد تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب است (Rymero-Gonzalez *et al.*, 2006). برای این منظور از رابطه دوبینین-رادشکوویچ استفاده می‌شود. در این معادله سطح جاذب همگن فرض نمی‌شود. همچنین، پتانسیل جذب را نیز بر روی سطح جاذب یکسان در نظر نمی‌گیرد. معمولاً از طریق محاسبه متوسط انرژی آزاد جذب (E) برای تعیین ماهیت جذب استفاده می‌شود که به صورت جذب فیزیکی یا شیمیایی است (Dubinin *et al.*, 1947). پارامتر حداکثر ظرفیت جذب دوبینین-رادشکوویچ (q_m) با کاربرد ۱ میلی‌مولار اسید سیتریک در خاک S1 از ۲۳/۳۴ به ۱۱/۹۲ ($mol\ g^{-1}$) (۴۹ درصد) و در خاک S2 از ۳۰/۲۵ به ۲۲/۰۱ ($mol\ g^{-1}$) (۲۷ درصد) کاهش یافت (جدول ۳). متوسط انرژی آزاد جذب روی (E) در حضور ۱ میلی‌مولار اسید سیتریک در خاک S1 از ۶/۶۲ به ۵/۶۴ (KJ mol^{-1}) و در خاک S2 از ۸/۷۷ به ۶/۹ ($KJ\ mol^{-1}$) کاهش یافت و بیانگر این است که جذب روی از فرایند فیزیکی پیروی

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که کاربرد اسید سیتریک در خاک‌های مورد مطالعه باعث تغییر در ویژگی‌های جذب روی می‌شود. با افزودن اسید سیتریک جذب روی در ذرات خاک کاهش یافت، به طوری که در حضور اسید سیتریک (۱ میلی‌مولار) حداکثر جذب لانگمویر (q_{max}) ۳۵ تا ۴۹ درصد و ظرفیت جذب فروندلیچ (K_f) ۴۶ تا ۶۸ درصد کاهش یافت و مقادیر پارامترهای محاسبه‌شده از طریق معادلات جذب در خاک S1 (با مقادیر رس و کربنات کلسیم پایین) کمتر از خاک S2 (با مقادیر رس و کربنات کلسیم بالا) به دست آمد. نتایج متوسط انرژی جذب روی با استفاده از معادله دوپینین-رادشکوچ و پارامتر ترمودینامیکی (ΔG_r) نشان داد که جذب روی از فرایند فیزیکی و خودبه‌خودی پیروی می‌کند. بنابراین، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که اسید سیتریک احتمالاً با رقابت بر سر مکان‌های جذب و اشغال مکان‌های جذب فلزات در سطوح کانی‌های خاک و نیز احتمالاً با تشکیل کمپلکس‌های محلول با روی، موجب کاهش جذب روی توسط ذرات خاک و افزایش میزان روی محلول خاک می‌شود. در نهایت، نتایج این پژوهش بخشی از سازوکار ارقام روی-کارا را در جذب روی توصیف کرده و راهکار اصلاح گیاهان برای ترشح بیشتر اسیدهای آلی مانند اسید سیتریک به منطقه ریزوسفر را برای متخصصان بیوتکنولوژی و اصلاح نبات پیشنهاد می‌کند.

بررسی پارامتر ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس (ΔG_r) برای جذب روی در حضور اسید سیتریک در دو خاک در جدول ۴ گزارش شده است. مقادیر منفی (ΔG_r) نشان می‌دهد که واکنش جذب به صورت خودبه‌خودی انجام می‌گیرد (Curses, 1995). همان‌گونه که در جدول ۴ ملاحظه می‌شود، پارامتر ΔG_r در هر دو خاک در دمای ۲۹۸ کلوین (۲۵ درجه سانتی‌گراد) منفی و بیانگر این است که فرایند جذب روی به صورت خودبه‌خودی و فیزیکی است، زیرا مقادیر ΔG_r بین ۰ تا -20 (KJmol^{-1}) بیانگر جذب فیزیکی است (Alao et al., 2014). (2014) Alao et al. در مطالعات ترمودینامیکی جذب روی نیز نتایج مشابهی گزارش کردند. (2002) Redman et al. گزارش کردند که حضور اسیدهای آلی موجب کاهش ظرفیت جذب آرسنیک در خاک می‌شود. (2002) Weng et al. گزارش کردند که اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم جذب روی و کادمیم را به دلیل تشکیل کمپلکس‌های محلول فلز-اسید آلی یا رقابت برای جذب بر روی سطوح خاک کاهش می‌دهد.

جدول ۴. انرژی آزاد گیبس واکنش (ΔG_r , KJmol^{-1}) جذب روی در خاک‌ها در حضور اسید سیتریک (Cit)

ΔG_r , S2	ΔG_r , S1	Cit(mM)
-۲/۸۵	-۲/۷۹	۰
-۲/۷۹	-۲/۷۴	۰/۵
-۲/۴۵	-۲/۴۵	۱

REFERENCES

- Aishah Zarime N., Wan Zuhairi W.Y. and Krishna S. (2014). Adsorption of Nickel and Zinc by Residual Soils. *American Journal of Environmental Sciences*, (4), 526-532.
- Alao, O. Ajaelu Chijioke, J and Ayeni, O. (2014). International Science Congress Association Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Zinc (II) ions on Carica papaya root powder. *Journal of Chemical Sciences*, Vol, 4(11), 32-38.
- Alloway B.J., Zinc in soils and crop nutrition. (2004). International Zinc Association Communications. IZA, Brussels, Belgium.
- Anderson, M. K., Refsgaard, A., Raulund, K., Strobel, B.W. and Hensen, H.C.B. (2002). Content, distribution, and solubility of cadmium in arable and forest soils. *Soil Science Society of America Journal*, (66), 1829-1835.
- Arias, M., Barral, M. T., and Mejuto, J.C. (2002). Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. *Chemosphere*, (48), 1081-1088.
- Backes C.A., McLaren R.G., Rate A.W. and Shift R.S. (1995). Kinetic of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. *Soil Science Society of America Journal*, (59), 778-785.
- Bolster, C.H., Hornberger, G.M. (2007). On the use of linearized Langmuir equations. *Soil Science Society American Journals*, 71(6):1796-1806.
- Bradl H.B. (2004). Adsorption of heavy metal ions of soils and soils constituents. *Colloid Interface Journal, Science*, 277, 1-18.
- Chardichai P. and Ritchie G.S.P. (1992). The Effect of pH on Zinc Adsorption by a Lateritic Soil in the Presence of Citrate and Oxalate. *Soil Science Journal*, (43), 713-728.
- Curses, A. Bayrakceken, S. (1995). Adsorption of CTAB a lignite-aqueous solution interface. *Fuel process*, (45), 75-84.
- Dang VB, Doan HD, Dang-Vu T, Lohi A. (2009). Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium (II) and copper (II) ions by wheat straw. *Bioresour Technol*; 1100(1), 211- 219.
- Dinkelaker B., Romheld V. and Marschner H. (1989). Citric acid excretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of white lupin (*Lupinus*

- albus L.). *Plant Cell Environment*, (12), 285–92.
- Dubinin, M.M., E.D. Zaverina, and L.V. Radushkevich. (1947) Sorption and Structure of Active Carbons: Adsorption of Organic Vapors. *Journal of physical chemistry*, (21), 1351-1362.
- Fitz W. J. and Wenzel W.W. (2002). Arsenic transformations in the soil-rhizosphereplant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Biotechnology Journal*, (99), 259–278.
- Gee, G. h. and Bauder, J. W. (1986). Particle size analysis. In: A. Klute. (ed). *Methods of soil Analysis. Part 2. Physical Properties*. SSSA. Madoson. WI.
- Gupta, V.K., M. Gupta, and S. Sharma. (2001). Process Development for the Removal of Lead and Chromium from Aqueous Solution Using Red “Mud- An Aluminium Industry Waste”. *Journal Water Research*, 35(5), 1125-1134.
- Hamdaoui, O., and Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, (147), 381–394.
- Hashemi S.S. and Baghernejad M. (2009) Zinc sorption by acid, calcareous and gypsiferous soils as related to soil mineralogy. Department of Soil Science. College of Agriculture Shiraz University. Shiraz, I. R. Iran.
- Hu H.Q., Liu H.L. and He J.Z. (2005). Effects of several organic acids on copper adsorption by soils with permanent and variable charge. *Acta Pedologica Sinica (in Chinese)*, 42(2), 232-237.
- Huang J.W.W., Blaylock M.J., Kapulnik Y. and Ensley, B.D. (1998). Phytoremediation of uranium contaminated soils: role of organic acids in triggering uranium hyperaccumulation in plants. *Environment, Science, Technology*, (32), 2004–8.
- Huang P.M. and Violante A. (1986). Influence of Organic Acids on Crystallization and Surface Properties of Precipitation Products of Aluminum,” in *Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*, Ed. by P.M. Huang and M. Schnitzer SSSA, Madison, WI, pp, 159–221.
- Jelinek, L., Inoue, K., Miyajima, T. (1999). The effect of humic substances on Pb (II) adsorption on vermiculite. *Chemical Letters*, (1), 65–66.
- Jiang, Y.D., He, Z.L. and Yang, X.E. (2007). Effect of pH, organic acids, and competitive cations on mercury desorption in soils. *Science Direct, Chemosphere*, (69), 1662-1669.
- Jones D.L. (1998). Organic acids in the rhizosphere a critical review. *Plant Soil*, (205), 25- 44.
- Jones D.L. and Darrah P.R. (1994). Amino-acid influx at the soil-root interface of Zea mays L. and its implications in the rhizosphere. *Plant Soil*, (163), 1-12.
- Karimian, N. and Gholamalizadeh Ahangar. A. (1998). Manganese retention by selected calcareous soils as related to soil properties. *Common. Soil Science, Plant. Anal*, (29), 1061-1070.
- Khademi, Z., Jones, DL., Malakouti, MJ. and Asadi, F. (2010) Organic acids differ in enhancing phosphorus uptake by Triticum aestivum L. effects of rhizosphere concentration and counter ion, *Plant and Soil*, (334),151-159.
- Krishnamurti, G.S.R., Huang, P.M., Van Rees, K.C.J. (1997). Kinetics of cadmium release from soils as influenced by organic: implication in cadmium availability. *Journal of Environmental Quality*, (26), 271–277.
- Li T., Di Z., Yang X. and Sparks D.L. (2011). Effect of dissolved organic matter from the rhizosphere of the hyperaccumulator sedum alfredii on sorption of zinc and cadmium by different soils. *Hazardous Materials Journal*, (192), 1616-1622.
- Lindsay, W. L. and Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal*, (42): 421-428.
- Marschner H. (1995). *Mineral nutrition of higher plants*. Academic Press, London. 88.
- Marschner H., Romheld V. and Cakmak I. (1987). Root- induced changes of nutrient availability in the rhizosphere. *Plant Nutrition*, (10), 1175-1184.
- Melo, E.E.C., Nascimento, C.W.A., Accioly, A.M.A. and Santos, A.C.Q. (2008). Phytoextraction and fractionation of heavy metals in soil after multiple applications of natural chelants. *Science. Agric*, 65(1), 61-68.
- Mesquite M.E. and Vierira J.M. (1996). Zinc adsorption by a calcareous soil. Copper interaction. *Ceoderma*, (69): 137-146.
- Moradi, N., MH. Rasouli-Sadaghiani, E. Sepehr and B. Abdolahi. (2012). Organic acids effects on phosphorus adsorption in calcareous soils. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, (36), 459-468.
- Nielsen N.E. (1976). The effect of plants on the copper concentration in the soil solution. *Plant Soil*, (45), 679–687.
- Parida, K., Mishra, K.G. and Dash, S.K. (2012). Adsorption of toxic metal ion Cr (VI) from aqueous state by TiO₂-MCM-41: Equilibrium and kinetic studies. *Journal Hazardous Materials*, 241-242, 395-403. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.09.052.
- Pohlman A.A. and McColl J.G. (1986). Kinetics of metal dissolution from forest soils by soluble organic acids. *Environment, Quality*, (15), 86-92.
- Ponizovskii, A.A. and Mironenko, E.V., 2001. Mechanisms of lead (II) sorption in soils. *Euras. Soil Science*, (34), 371–381.
- Poulsen I.F. and Hansen H.C.B. (2000). Soil sorption of nickel in the presence of citrate or arginine. *Water, Air and Soil Pollution*, (120), 249–59.
- Qing h.h., Liang L.H., Zheng H.j. and Yun A.Q. (-2007). Effect of Selected Organic Acids on Cadmium Sorption by Variable and Permanent-Charge Soils. *Pedosphere*, 17(1), 117-123.
- Randal S.S. and Bruce R.J. (1991). Zinc sorption by B

- Horizon soils as a function of pH. *Soil Science Society of America Journal*, (1), 1592-1597.
- Rayment, G. E. and Higgison, F. R. (1992). Oxalate-extractable Fe and Al. In Australian Laboratory Hand book of soil and water chemical method. In kata press, Melbourne.
- Redman A.D., Macalady D.L. and Ahmann D. (2002). Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environment Science and Technology*, 36(13), 2889-2896.
- Reyhanitabar A., M. Ardalan, R. J. Gilkes, and G. Savaghebi. (2010). Zinc Sorption Characteristics of Some Selected Calcareous Soils of Iran. *Journal Agriculture Science*, (12), 99-110.
- Romero-González J, Peralta-Videa JR, Rodríguez E, Delgado M, Gardea-Torresdey JL. Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr (III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies. (2006). *Bioresour Technol*, 97(1), 178-182.
- Ruffino, B. and Zanetti, M. (2009). Adsorption study of several hydrophobic organic contaminants on an aquifer material. *American Journal Environmental Science*, (5), 508-516 DOI: 10.3844/ajessp.2009.508.516.
- Ryan P.R., Delhaize E. and Jones D.L. (2001). Function and mechanism of organic anion exudation from plant roots. Annual Review of Plant Physiology. *Plant Molecular, Biology*, 52,527-560.
- Sadaghiani, R. MH, B. Sadeghzadeh, E. Sepehr and Z. Rengel. (2011). Root exudation and Zn uptake by barley genotypes differing in Zn efficiency. *Journal of Plant Nutrition*, 34(8), 1120-1132
- Safarzade S., Ronaghi a. and Karimian n. (2009). Comparison of cadmium adsorption behavior in selected calcareous and acid soils. Shiraz University, Iran.
- Sepehr, E. and R. Musavi. (2013). Effect of salicylic acid on phosphorus adsorption behavior in a calcareous soil. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 44, (3), 281-288.
- Sepehr, E., and R. Zabardast. (2013). Effect of Humic Acid on Adsorption Behavior of P in a Calcareous Soil. *Journal of Water and Soil*. 27, (4), 720-731.
- Shan X. Q., Lian J. and Wen B. (2002). Effect of organic acids on adsorption and desorption of rare earth elements. *Chemosphere*, (47), 701-710.
- Shirwal, A. S. and Deshpande. P. B. (1984). Zinc adsorption isotherms of soils as related to soil properties. *Journal. Indian Society. Soil Science*, (32), 255-260.
- Shuman L. M. 1975. The effect of soil properties on zinc adsorption by soils. *Soil Science Society of America Journal*, (39), 454-458.
- Sinhal, V.K., A. Srivastava and V.P. Singh. (2010). EDTA and citric acid mediated phytoextraction of Zn, Cu, Pb and Cd through marigold (*Tagetes erecta*). *J. Environ. Biol.*, (3 1), 255-259.
- Sivarama Krishna, L., Reddy, M.C.S. and Varada Reddy, A. (2012). The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo Red) from aqueous medium. *Journal Hazardous Material*, 203-204, 118-127. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.083.
- Swift R.S., and McLaren R.G. (1991). Micronutrient sorption by soils and soil colloids. In Interactions at the soil colloid-soil solution interface, ed. G.H. Bolt et al., 257-292. Dordrecht, the Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- Treeby M., Marschner H. and Romheld V. (1989). Mobilization of iron and other micronutrient cations from a calcareous soil by plant-borne, microbial and synthetic metal chelators. *Plant Soil*, (114), 217-226.
- Walky, A. and Black, I. A. (1934). An examination of Degtareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid in soil analysis. 1. Experimental. *Soil Science America Journal*, (79), 459-465.
- Wang J. and Harrel J. (2005). Effect ammonium, potassium and sodium cations and phosphate, nitrate, and chloride anions on Zn sorption and lability in selected acid and calcareous soil. *Soil Science Society of America Journal*, (69), 1036-1046.
- Wang, S., Hu, J., Li, J and Dong, Y. (2007). Influence of pH soil humic/fulvic acid, ionic strength, foreign ions and addition sequences on adsorption pf Pb (II) onto GMZ bentonite. *Journal Hazardous Matrials*, (167), 44-51.
- Weng L.P., Temminghoff E.J.M., Lofts S., Tipping E. and Van Riemsdijk W.H. (2002). Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil. *Environment Science Technology*, (36), 4804-4810.
- Wong J.W.C., Li K.L., Zhou L.X. and Selvam A. (2007). The sorption of Cd and Zn by different soils in the presence of dissolved organic matter from sludge. *Geoderma*, (137), 310-317.
- Wu, L.H., Luo, Y.M., Christie, P., Wong, M.H. (2003). Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil. *Chemosphere*, (50), 819-822.
- Wuana, R.A., Okieimen, F.A. and Imborvungu, J.A. (2010). Removal of heavy metals from a contaminated soil using, 485-496.
- Xu, R. K., Zhao, A. Z., and Ji, G. L. (2003). Effect of anions of low molecular weight organic acids on surface charge of variable charge soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, (264), 322-326.
- Zhang F., Romheld V. and Marschner H. (1989). Effect of zinc deficiency in wheat on the release of zinc and iron mobilizing root exudates. *Zeitschrift fur Pflanzenerna hrung und Bodenkunde*, (152), 205-210.
- Zhang, F.S., Treeby, M., Romheld, V. and Marschner, H. (1991). Mobilization of iron by phytosiderophores as affected by other micronutrients. *Plant Soil*, (130), 173-178.

Zhang, H., Schroder, J. L., Fuhrman, J. K., Basta, N. T., Storm, D., and Payton, M. E. (2005). Path and multiple regression analyses of phosphorus sorption capacity as affected by soil properties. *Soil Science Society American Journal*, (69), 96-106.

Zhou, D., De Cristofaro, A.J., He, Z. and Violante, A. Effect of Oxalate on Adsorption of Copper on Goethite, Bayerite and Kaolinite, in *Clays for Our Future* (Proc. 11th Clay Conf.), Ed. by H. Kodama, A. R. Merrett, and J. K. Torrance (Ottawa, Canada, 1998), pp. 523-529.