

## تأثیر فسفر بر غلظت سرب و روی در ریشه برنج و تشکیل کانی‌های حاوی آن‌ها در یک خاک آهکی آلوده

سنیه مردمی<sup>۱</sup>، نصرت‌اله نجفی<sup>۲\*</sup>، عادل ریحانی تبار<sup>۲</sup>، غلامرضا دهقان<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۲/۲۸

تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۰/۰۱

۱-دانش‌آموخته دکتری گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۲-دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۳-استاد گروه بیوشیمی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز

\*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: n-najafi@tabrizu.ac.ir

### چکیده

برای بررسی تأثیر فسفر (P) و آلودگی سرب (Pb) و روی (Zn) بر غلظت Pb، Zn و P ریشه و تشکیل کانی پیرومورفایت ( $Pb_5(PO_4)_3Cl,F,OH$ ) در یک خاک آهکی، آزمایشی به صورت فاکتوریل و در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی و با عامل‌های Pb در چهار سطح (۰، ۲۰۰، ۴۰۰ و ۸۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک از منبع  $(Pb(NO_3)_2)$ ، Zn در سه سطح (۰، ۲۵ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک از منبع  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) و P در سه سطح (۰، ۵۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک از منبع  $(Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O)$  و با سه تکرار در شرایط گلخانه‌ای و آزمایشگاهی اجرا شد. در پایان دوره رشد گیاه برنج، غلظت Pb، Zn و P ریشه اندازه‌گیری شد. تشکیل کانی پیرومورفایت در تیمار ۸۰۰ میلی‌گرم Pb و ۵۰۰ میلی‌گرم P و ۲۵۰ میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم خاک به روش تجزیه با پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. نتایج نشان داد که مصرف کود P، غلظت Pb و Zn ریشه برنج را به‌طور میانگین به ترتیب حدود ۱۵ و ۲ درصد کاهش داد. افزودن Zn غلظت Pb و P ریشه را به‌طور میانگین به ترتیب حدود ۱۳ و ۶ درصد کاهش داد. نتایج تجزیه XRD نشان‌دهنده تشکیل کانی کلروپیرومورفایت با بلورینگی کم در خاک بود. همچنین، در خاک‌های آلوده به Pb و Zn، مصرف کود P از طریق تشکیل رسوب ترکیب‌های مختلف Pb، Zn و P می‌تواند پویایی و زیست‌فراهمی این فلزها و جذب آن‌ها به وسیله گیاه را کاهش دهد.

واژه‌های کلیدی: برنج، پیرومورفایت، سرب، روی، فسفر

## Effect of Phosphorus on Lead and Zinc Concentrations in Rice Root and Formation of Minerals Containing Them in a Calcareous Contaminated Soil

Saniye Mardomi<sup>1</sup>, Nosratollah Najafi<sup>2\*</sup>, Adel Reyhanitabar<sup>2</sup>, Gholamreza Dehgan<sup>3</sup>

Received: March 19, 2018

Accepted: December 22, 2018

<sup>1</sup>Ph.D student, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

<sup>2</sup>Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

<sup>3</sup>Professor, Department of Biochemistry, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

\*Corresponding Author E-mail: n-najafi@tabrizu.ac.ir

### Abstract

In order to evaluate the effects of phosphorus (P) fertilizer and contaminations of lead (Pb) and zinc (Zn) on root Pb, Zn, and P concentrations, pyromorphite ( $Pb_5(PO_4)_3Cl,F,OH$ ) formation in a calcareous soil, an experiment was conducted as factorial on the basis of completely randomized design with three replications under greenhouse and laboratory conditions with three factors of Pb at four levels (0, 200, 400, and 800 mg kg<sup>-1</sup> soil as  $Pb(NO_3)_2$ ), Zn at three levels (0, 25, and 250 mg kg<sup>-1</sup> soil as  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) and P at three levels (0, 50, and 500 mg kg<sup>-1</sup> soil as  $Ca(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$ ). At the end of the rice growth period, root Pb, Zn, and P concentrations were measured. The treatment of  $Pb_{800}P_{500}Zn_{250}$  was subjected to X-ray diffraction (XRD) analysis for pyromorphite formation. The results showed that application of P fertilizer resulted in reducing the average root Pb and Zn concentrations by 15 and 2%, respectively. The application of Zn fertilizer resulted in reducing the average root Pb and P concentrations by 13 and 6%, respectively. The XRD results showed the formation of poorly crystalline chloropyromorphite. Also, in Pb and Zn polluted soils, application of P fertilizer could decrease mobility and bioavailability of these metals and restrict their uptake by plant.

**Keywords:** Lead, Phosphorous, Pyromorphite, Rice, Zinc

### مقدمه

برای محدود کردن ورود فلزهای سنگین در زنجیره غذایی و افزایش تحمل گیاه به سمیت فلزهای سنگین مانند سرب (Pb) باشد. سرب در خاک ممکن است با عناصر غذایی برهمکنش داشته باشد و از طریق رقابت برای جذب، تغذیه معدنی گیاهان را مختل کند (برونه و دیبیتز ۲۰۰۸). روی (Zn) یک عنصر کم مصرف ضروری برای رشد طبیعی و تولید مناسب گیاهان زراعی است اما در غلظت‌های زیاد به عنوان یک فلز سنگین برای گیاه سمی است. مقادیر بالا و سمی Zn در اطراف معادن و اغلب همراه با Pb مشاهده می‌گردد (هامن و همکاران ۲۰۰۲، آلوی ۲۰۱۳). تلاش‌های زیادی برای تعیین اثر بخشی فسفات در ناپویاسازی فلزهای سنگین مانند

امروزه آلودگی به فلزهای سنگین و به دنبال آن تجمع این فلزها در گیاهان و حیوانات علاوه بر آسیب‌های جدی بر سلامت این جانداران، مصرف فرآورده‌های آنها را برای انسان مخاطره‌آمیز کرده است. در ایران با اینکه هنوز آلودگی خاک در حد کشورهای پیشرفته نیست اما توسعه سریع صنعت و کشاورزی و استفاده بی‌رویه از کودهای شیمیایی عامل‌های اصلی آلودگی بوم‌نظام اطراف بزرگراه‌ها، محیط‌های شهری و زمین‌های کشاورزی محسوب می‌شوند (سامانی‌مجد و همکاران ۲۰۰۶). کاربرد کودها مانند فسفر (P) از طریق تغییر شرایط شیمیایی خاک می‌تواند یک راهکار مناسب

Pb و Zn در آب‌ها و خاک‌های آلوده انجام شده است (باستا و همکاران ۲۰۰۱، هامن و همکاران ۲۰۰۲). در خاک‌های آلوده، Pb به شکل‌های مختلف (اکسیدها، کربنات‌ها، هیدروکسیدها و سولفات‌ها) وجود دارد (رویر و همکاران ۱۹۹۲). فسفات‌های سرب نامحلول-ترین و پایدارترین شکل‌های Pb در خاک هستند که اگر Pb و P کافی در خاک وجود داشته باشد، به سرعت تشکیل می‌شوند (چن و همکاران ۲۰۰۷). پژوهش‌ها ثابت کرده‌است که P باعث ناپویا شدن Pb به شکل کانی‌های پیرومورفایت ( $Pb_5(PO_4)_3Cl,F,OH$ ) می‌شود (ما و همکاران ۱۹۹۳، ریان و همکاران ۲۰۰۱، کائو و همکاران ۲۰۰۲).

غرقاب شدن خاک در کشت برنج، از طریق کاهش عرضه اکسیژن و ایجاد شرایط کاهش می‌تواند شرایط فیزیکی-شیمیایی خاک را تغییر دهد (کیرک و همکاران ۱۹۸۹). نوع واکنش‌های انجام شده بین P، Pb و Zn در خاک بستگی به عامل‌های مختلفی دارد که مهم-ترین آن‌ها pH و منبع کود P هستند (چن و همکاران ۲۰۰۷، کائو و همکاران ۲۰۰۸). آگاهی از pH محلول خاک می‌تواند در پیش‌بینی فرآیندهای فعال در خاک بسیار سودمند باشد (هاسون و همکاران ۲۰۱۸). در مورد اثر P در آلودگی Zn و Pb و برهمکنش آن‌ها بر تشکیل کانی پیرومورفایت اطلاعات کمی وجود دارد. باتوجه به مطالب پیش گفته شده، این پژوهش برای بررسی اثر P، Zn و Pb بر ناپویاسازی Zn و Pb و جذب این عناصر توسط گیاه برنج در یک خاک آهکی انجام شد. یافته‌های حاصل از این پژوهش می‌تواند برای تعیین اثربخشی P در ناپویاسازی Zn و Pb در خاک‌های آهکی مفید باشد.

#### مواد و روش‌ها

برای انجام این پژوهش خاکی لازم بود که غلظت Zn و P قابل جذب گیاه در آن کمتر از سطح بحرانی باشد (P به روش اولسن و Zn قابل جذب به روش DTPA

به ترتیب کمتر از ۱۰ و کمتر از ۰/۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک (جونز ۲۰۰۱، آلوی ۲۰۰۸)). نمونه خاک از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متر مزرعه‌ای واقع در اطراف روستای اسپیران در شمال غرب تبریز با طول جغرافیایی ( $38^{\circ} 19' 53''$  شرقی) و عرض جغرافیایی ( $57^{\circ} 15' 38''$  شمالی) تهیه و پس از هواخشک نمودن و عبور دادن از الک دو میلی‌متری، برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن شامل P قابل جذب به روش اولسن (جونز ۲۰۰۱)، Zn، Fe، Mn و Cu قابل جذب با عصاره‌گیر DTPA (لیندزی و نورول ۱۹۷۸)، K قابل جذب به روش استات آمونیوم یک نرمال (جونز ۲۰۰۱)، بافت خاک به روش هیدرومتری (گی و بادر ۱۹۸۶)، کربن آلی به روش اکسایش تر (نلسون و سامرز ۱۹۹۶)، pH خاک در تعلیق ۱:۱ خاک به آب (مکلین ۱۹۸۲)، EC محلول ۱:۱ آب به خاک (جونز ۲۰۰۱)، کربنات کلسیم معادل خاک به روش خنثی‌سازی با اسید و تیتراژ با سود (ریچاردز ۱۹۶۹) تعیین شدند. سپس آزمایشی به صورت فاکتوریل در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی با سه تکرار و با سه فاکتور Pb در چهار سطح (۰، ۲۰۰، ۴۰۰ و ۸۰۰ میلی‌گرم Pb بر کیلوگرم خاک از منبع نترات سرب  $(Pb(NO_3)_2)$ ، Zn در سه سطح (۰، ۲۵ و ۲۵۰ میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم خاک از منبع سولفات روی  $(ZnSO_4 \cdot 7H_2O)$ ) و P در سه سطح (۰، ۵۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم P بر کیلوگرم خاک خشک از منبع مونوکلسیم فسفات  $(Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O)$ ) انجام شد. تمام مواد مورد استفاده تولید شرکت Merck آلمان بودند. این مقادیر در آب دیونیزه حل شده و با سه کیلوگرم خاک برای هر گلدان مخلوط شدند. گلدان‌های مورد استفاده ته بسته بودند. خاک گلدان‌ها برای رسیدن به تعادل نسبی به مدت دو هفته قبل از کاشت برنج، با حدود ۳ سانتی‌متر آب غرقاب شدند. بر اساس آزمون خاک، ۴۵۶ میلی‌گرم کود اوره به هر کیلوگرم خاک در سه نوبت (قبل از کاشت، یک ماه و دو ماه بعد از کاشت و هر بار ۱۵۲ میلی‌گرم اوره در کیلوگرم

خاک) افزوده شد. آزمایش در گلخانه پژوهشی دانشگاه تبریز با طول جغرافیایی ( $36^{\circ}23' 46''$  شرقی) و عرض جغرافیایی ( $38^{\circ}01' 55''$  شمالی) انجام شد. بذر برنج (*Oryza sativa* L) رقم هاشمی از مؤسسه تحقیقات برنج ایران در رشت تهیه شد. بذرها در شرایط مرطوب و دمای  $26 \pm 2$  درجه سلسیوس جوانه‌دار شدند و تعداد ۱۰ عدد بذر جوانه‌دار در هر گلدان کاشته شد. پس از استقرار گیاهچه‌ها، تعداد آن‌ها به چهار عدد در هر گلدان کاهش داده شد. سطح آب روی خاک در طول دوره رشد برنج ۵ سانتی‌متر نگه داشته شد (نجفی و همکاران ۲۰۱۲a). گلدان‌ها در گلخانه‌ای با نور طبیعی خورشید از اوایل خرداد تا اواسط ماه مهر سال ۱۳۹۲ نگهداری شدند. دمای گلخانه در شب  $20 \pm 2$  درجه سلسیوس و در روز  $32 \pm 2$  درجه سلسیوس بود و یک کولرآبی بزرگ برای کنترل دمای آن استفاده می‌شد. رطوبت نسبی گلخانه از طریق پاشیدن آب در سطح گلخانه در حدود ۷۰ درصد حفظ شد. در پایان دوره رشد، ریشه از محل طوقه قطع و از خاک جدا شد و پس از شستشو با آب مقطر، در داخل دستگاه خشک‌کن با دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۷۲ ساعت نگهداری شدند تا خشک شوند. سپس آسیاب شده و از الک یک میلی‌متری عبور داده شدند. غلظت Pb، Zn و P به روش خشک‌سوزانی تعیین گردید. غلظت P عصاره‌ها به روش وانادومولیدوفسفریک اسید (روش زرد) با دستگاه اسپکتروفتومتر (Spectronic-100, Shimadzu, Japan) و در طول موج ۴۳۰ نانومتر و غلظت Zn و Pb با دستگاه جذب اتمی (AA-6300, Shimadzu, Japan) و به ترتیب در طول موج‌های ۲۳۳/۹ و ۲۸۳/۳ نانومتر اندازه‌گیری شدند (وسترن ۱۹۹۰).

اگر سطوح بالای کود Zn ( $250$  میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم خاک) و P ( $500$  میلی‌گرم P بر کیلوگرم خاک) مصرف شده در این پژوهش در سطح یک هکتار خاک مزرعه به عمق ۲۰ سانتی‌متر و چگالی ظاهری  $1/0$  گرم در سانتی‌متر مکعب محاسبه شود، به ترتیب معادل ۵۰۰

و  $1000$  کیلوگرم Zn و P خواهد بود. شاید این مقدار کود بیشتر از مقدار مصرف رایج آن در کشاورزی باشد ولی این مقدار به این دلیل انتخاب شد که بتوان اثر سطوح زیاد Zn و P را بر غلظت Zn، Pb و P ریشه با دقت خوبی بررسی کرد و امکان شناسایی کانی پیرومورفایت را افزایش داد. اگر Zn و P به مقدار کم استفاده می‌شدند، ممکن بود تأثیر آن‌ها بر غلظت عناصر ریشه و کانی پیرومورفایت معنادار نشود. همچنین، این سطوح P، Zn و Pb در سایر بررسی‌ها هم استفاده شده بود که از جمله آن‌ها می‌توان به گزارش‌های کاباتا-پندیاس و پندیاس (۲۰۰۱)، اوستان و توفیقی (۲۰۰۴)، پراساد (۲۰۰۸)، بلادی و همکاران (۲۰۱۰)، فریادی شاهگلی و همکاران (۲۰۱۱) و آووی (۲۰۱۳) اشاره کرد. در خاک‌های کشاورزی، بیشترین غلظت مجاز Pb کل ۱۰۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم و Zn کل ۱۶۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش است (سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا ۲۰۰۵). بنابراین، سطح بالای Zn ( $250$  میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم خاک) و سطوح Pb مصرفی در این پژوهش غلظت این فلزها را در خاک به بیش از سطح مجاز افزایش داده و خاک مورد مطالعه به Zn و Pb آلوده شده بود.

برای تأیید تشکیل کانی پیرومورفایت بر اثر افزودن ترکیب‌های فسفاتی از شیوه پراش پرتو ایکس (XRD) و روش پودری تصادفی استفاده شد. برای این کار، در یک کار آزمایشگاهی، ۱۰ گرم خاک خشک یکنواخت با ترازوی  $\pm 0.001$  گرم توزین و پس از اعمال تیمار  $800$  میلی‌گرم Pb و  $500$  میلی‌گرم P و  $250$  میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم خاک در داخل ظرف پلی‌اتیلنی  $50$  میلی‌لیتری ریخته شد و با  $10$  میلی‌لیتر آب مقطر غرقاب شد. درب ظرف بسته شد و برای تبادل هوا سوراخ کوچکی در آن ایجاد شد (نجفی و توفیقی ۲۰۱۱). این نمونه در شرایط آزمایشگاه در دمای  $20 \pm 2$  درجه سلسیوس نگهداری شد و کنترل مقدار رطوبت آن، از طریق توزین روزانه ظرف و افزودن آب مقطر انجام

درصد با نرم‌افزار MSTATC انجام و شکل‌ها با نرم-افزار Excel رسم شد.

### نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در این آزمایش در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود خاک مذکور دارای بافت لوم رسی‌شنی و آهکی و بدون مشکل شوری بود. همچنین مقدار P و Zn قابل‌جذب آن کمتر از سطح بحرانی مورد نیاز برای بسیاری از گیاهان زراعی بود (P و Zn قابل‌جذب به ترتیب کمتر از ۱۰ و کمتر از ۰/۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک). مقدار Pb قابل‌جذب خاک نیز ناچیز بود (هازلتون و مورفی ۲۰۰۷).

گردید. پس از ۷۲ روز نمونه هواخشک شده و به خوبی نرم شد. ۲۰ گرم خاک از الک ۲۰ میکرون عبور داده شد. تعلیق رس با آب مقطر رقیق شد و حجم لازم به-طور یکنواخت روی لام شیشه‌ای پخش شد و بی‌حرکت در هوای آزاد و سطح کاملاً افقی خشک شد. اسلاید تهیه شده در دستگاه XRD (مدل D500 Simens, Germany) با منبع CuKα در زاویه‌های ۲θ بین ۲ تا ۶۰ درجه با اندازه گام ۰/۰۲ درجه پرتونگاری شد (کائو و همکاران ۲۰۰۸). برای تحلیل داده‌های کانی‌شناسی از نرم‌افزار High Score Pro (v.3.2017) استفاده شد. تحلیل آماری داده‌ها شامل تجزیه واریانس و مقایسه میانگین-ها با آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال پنج

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی خاک مورد استفاده در آزمایش.

گروه بافت	شن	سیلت	رس	کربن‌آلی (%)	CCE	SP	N	pH (۱:۱)	EC (۱:۱) (dS m <sup>-1</sup> )
لوم رسی‌شنی	۴۷	۲۳	۳۰	۰/۵۸	۱۵/۲۵	۴۴/۴	۰/۰۲	۸/۲	۰/۴۷

CCE: کربنات کلسیم معادل

### ادامه جدول ۱

Pb	Cd	Cu	Zn	Mn	Fe	Mg	Ca	Na	K	P
قابل‌جذب (mg kg <sup>-1</sup> )										
ناچیز	۰/۰۴	۲/۲	۰/۵۲	۷/۰۱	۳/۹۸	۷۹۷/۸	۷۲۳۴/۷	۳۲۵/۷	۵۵۶/۴	۸/۷

### غلظت سرب ریشه

اثرهای اصلی Pb، Zn، و P و اثرهای متقابل دوجانبه و سه‌جانبه آن‌ها بر غلظت Pb ریشه گیاه برنج در سطح احتمال یک درصد معنادار بودند (جدول ۲). نتایج نشان داد که با افزودن Pb به خاک، غلظت Pb ریشه گیاه برنج افزایش یافت و با افزایش مقدار Pb افزوده شده به خاک، افزایش غلظت Pb ریشه بیشتر بود؛ به طوری که با افزودن ۸۰۰ میلی‌گرم Pb بر کیلوگرم خاک، غلظت Pb ریشه گیاه نسبت به تیمار شاهد حدود ۲۵ برابر افزایش یافت (شکل‌های ۱ و ۲). در سطوح مختلف P، رابطه خطی مثبت و معناداری بین غلظت Pb خاک و غلظت Pb ریشه برنج مشاهده شد که با نتایج یانگ‌کیانگ (۲۰۱۷) مطابقت داشت. افزودن P به خاک-

های آلوده به Pb باعث کاهش غلظت Pb ریشه گیاه شد؛ به طوری که با افزودن ۵۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم P بر کیلوگرم خاک، غلظت Pb ریشه به طور میانگین به ترتیب ۴ و ۲۵ درصد کاهش یافت (شکل ۱). کاهش غلظت Pb در بخش هوایی و ریشه گیاهان مختلف با کاربرد کود P به وسیله سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است (باستا و همکاران ۲۰۰۱، چن و همکاران ۲۰۰۷، شیائو و همکاران ۲۰۱۷، یه و همکاران ۲۰۱۷). این کاهش ناشی از واکنش‌های رسوب P و Pb در خاک به ویژه در غلظت-های بالا است (شیائو ۲۰۱۷). بسته به pH خاک و منبع P، سازوکارهای مختلفی به ناپویاسازی Pb و Zn توسط P در خاک مربوط می‌شود. بعضی از این سازوکارها شامل رسوب Pb و Zn با P و تشکیل کمپلکس‌های

شد. با افزودن ۲۵ و ۲۵۰ میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم خاک، غلظت Pb ریشه به ترتیب به‌طور میانگین ۳ و ۱۲ درصد کاهش یافت (شکل ۲). کاهش غلظت Pb ریشه گیاه با افزودن Zn به خاک با نتایج آراویند و همکاران (۲۰۰۹) مطابقت داشت. علت این پدیده ممکن است ناشی از رقابت Zn با Pb برای جایگاه‌های اتصال و ناقل‌های یونها در غشاهای سلولی باشد که در نهایت منجر به کاهش جذب Pb می‌شود (آراویند و همکاران ۲۰۰۹). افزودن هم‌زمان P و Zn نیز باعث کاهش غلظت Pb ریشه شد و کمترین غلظت Pb ریشه مربوط به تیمار ۵۰۰ میلی‌گرم P و ۲۵۰ میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم خاک بود (شکل ۳). به نظر می‌رسد هم‌رسوبی این سه عنصر در خاک به‌صورت ترکیب‌های مختلف از جمله پیرومورفایت‌های دارای Zn به کاهش غلظت آن‌ها در محلول خاک و در نتیجه کاهش غلظت آن‌ها در گیاه منجر شده است (کاباتا-پندیاس و پندیاس ۲۰۰۱).

سطحی است (چن و همکاران ۲۰۰۷). ترکیب‌های محلول‌تر مانند سروزایت ( $PbCO_3$ ) به تدریج به ترکیب‌های پایدارتر تبدیل شده و ناپویا می‌شوند. پیرومورفایت پایدارترین کانی است که در یک خاک حاوی Pb و P رسوب می‌کند (چن و همکاران ۲۰۰۷). چن و همکاران (۲۰۰۷) گونه‌بندی Pb و Zn در خاک را با افزودن کود P بررسی نمودند و مشاهده کردند که افزودن P، Zn و Pb تبادلی، پیوندیافته با اکسیدهای Fe و Al، پیوندیافته با کربنات‌ها و مواد آلی را کاهش داد و Pb و Zn باقیمانده را افزایش داد. امروزه سعی بر این است که از روش‌های ترکیبی برای ناپویاسازی فلزهای سنگین مانند Pb استفاده شود که کاربرد P و غرقاب کردن خاک به‌عنوان یک روش ترکیبی برای ناپویاسازی Pb در خاک‌ها و کشت گیاه غرقاب مانند برنج معرفی شده است (هو و همکاران ۲۰۱۳، لی و زو ۲۰۱۵).

نتایج پژوهش حاضر نشان داد که افزودن Zn به خاک‌های آلوده به Pb باعث کاهش غلظت Pb ریشه گیاه

جدول ۲- تجزیه واریانس تأثیر سرب، روی و فسفر بر غلظت سرب، روی و فسفر ریشه برنج

منبع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات		
		غلظت Pb ریشه	غلظت Zn ریشه	غلظت P ریشه
سرب	۳	۵۹۴۱۳/۹**	۶۷۶/۶**	۰/۷۲۳**
روی	۲	۸۲۸/۵**	۲۸۹۱۶/۶**	۴/۱۵۲**
سرب × روی	۶	۱۰۸/۰**	۷/۴۲۳*	۰/۰۱۷*
فسفر	۲	۲۱۸۱/۴**	۲۸۰/۱**	۷۰/۹۴۵**
سرب × فسفر	۶	۴۱۱/۲**	۶/۳۵۲*	۰/۰۵۷**
روی × فسفر	۴	۴۲/۶**	۲۵/۳**	۱/۴۶۱**
سرب × روی × فسفر	۱۲	۴۱/۷**	۴/۵۷۵ <sup>ns</sup>	۰/۰۲۸*
خطای آزمایشی	۷۲	۱۰/۰۵۴	۴/۵۰	۰/۰۱۵
ضریب تغییرات (%)		۶/۱۶	۱/۴۹	۱/۶۲

ns، \* و \*\* به ترتیب غیرمعنادار و معنادار در سطح احتمال ۵ و ۱ درصد

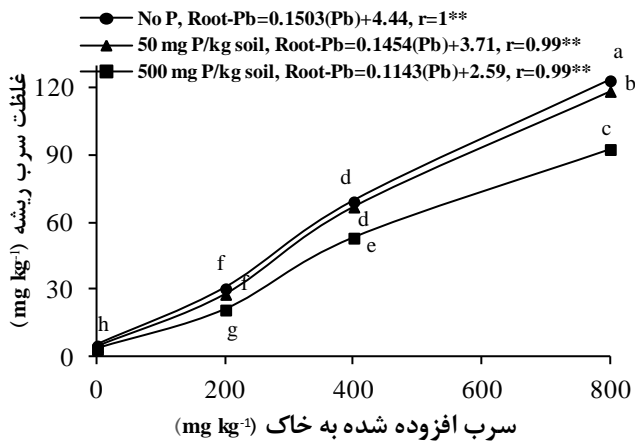
#### غلظت روی ریشه

اثرهای اصلی Zn، Pb و P بر غلظت Zn ریشه گیاه برنج در سطح احتمال یک درصد معنادار بودند. اثرمتقابل دوجانبه Zn×P در سطح احتمال یک درصد و

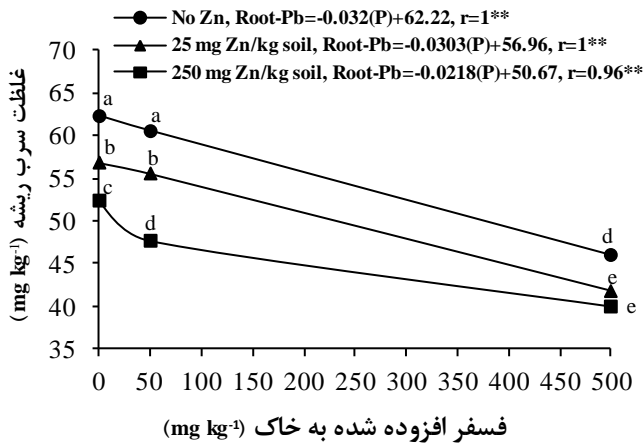
اثرهای متقابل دوجانبه Pb×P و Zn×P در سطح احتمال پنج درصد بر غلظت Zn ریشه معنادار بودند (جدول ۲). افزودن Zn به خاک سبب افزایش غلظت Zn در ریشه گیاه برنج شد. با مصرف ۲۵ و ۲۵۰ میلی‌گرم Zn بر

کیلوگرم خاک، غلظت Zn ریشه به ترتیب ۱۸ و ۴۸ درصد افزایش یافت (شکل‌های ۴ و ۵). افزودن Pb به خاک سبب کاهش غلظت Zn ریشه شد؛ به طوری که در بالاترین سطح Pb (۸۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک) غلظت Zn ریشه گیاه نسبت به تیمار شاهد حدود ۸ درصد کمتر بود (شکل ۷). کاهش غلظت Zn در تیمارهای دارای Pb ممکن است ناشی از رقابت  $Pb^{2+}$  با  $Zn^{2+}$  برای ناقل‌ها و مکان‌های جذب باشد (چاترجی و همکاران ۲۰۰۴). همچنین، Pb ممکن است به طور مستقیم سبب آسیب به سلول‌های بافت‌ها شده، هدایت آبی از ریشه به بخش‌هوایی را محدود نماید و در نتیجه جذب تمام عناصر از جمله Zn توسط گیاه را کاهش دهد (کیبریا ۲۰۱۰). همچنین، همان‌طور که پیش از این نیز گفته شد، کاهش غلظت Zn ریشه با افزودن Pb به خاک می‌تواند ناشی از هم‌رسوبی Zn با پیرومورفایت باشد (ما و همکاران ۱۹۹۴، چن و همکاران ۲۰۰۷). رابطه ناهمسازی بین Zn و Pb به وسیله سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است (وو و ژانگ ۲۰۰۲، کیبریا و همکاران ۲۰۱۰). افزودن ۵۰۰ میلی‌گرم P بر کیلوگرم خاک، غلظت

Zn ریشه گیاه را به طور معنادار (حدود ۴ درصد) کاهش داد (شکل ۵). رابطه ناهمسازی بین Zn و P در غلظت‌های بالای Zn و P و کاهش غلظت Zn ریشه گیاه با کاربرد کود P به وسیله سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است (نورول و همکاران ۱۹۸۷، چن و همکاران ۲۰۰۷). کاباتا-پندیاس و پندیاس (۲۰۰۱) بیان کردند که حل‌پذیری و قابلیت استخراج Zn در خاک با میزان ترکیب‌های P در خاک همبستگی منفی دارد. آنان علت این پدیده را جذب سطحی و رسوب Zn و P اعلام و بیان کردند که در خاک‌های با غلظت زیاد Zn، Zn-P پیرومورفایت و  $Zn_5(PO_4)_3OH$  تشکیل می‌شود. افزودن P و Pb به طور هم‌زمان به خاک سبب کاهش غلظت Zn ریشه گیاه شد؛ به طوری که بیشترین کاهش غلظت Zn ریشه نسبت به شاهد (بدون P و بدون Pb) مربوط به تیمار ۸۰۰ میلی‌گرم Pb و ۵۰۰ میلی‌گرم P بر کیلوگرم خاک (حدود ۱۲ درصد) بود (شکل ۶). سطح بحرانی Zn برای سلامت برنج، ۶۰ میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم ماده خشک گیاه گزارش شده است (دیویس و بکت ۱۹۷۸).

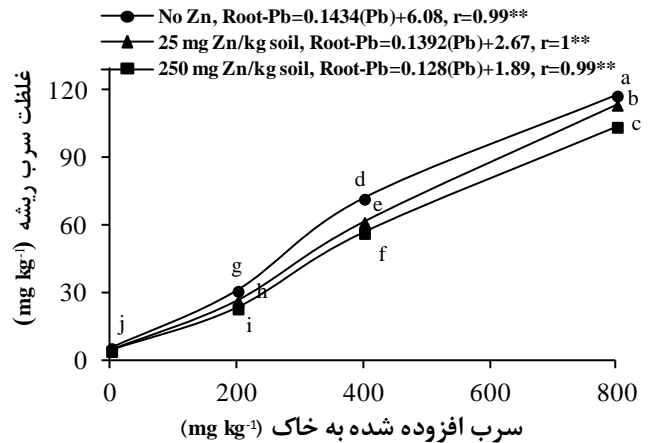


شکل ۱- اثر متقابل P×Pb بر غلظت Pb ریشه.

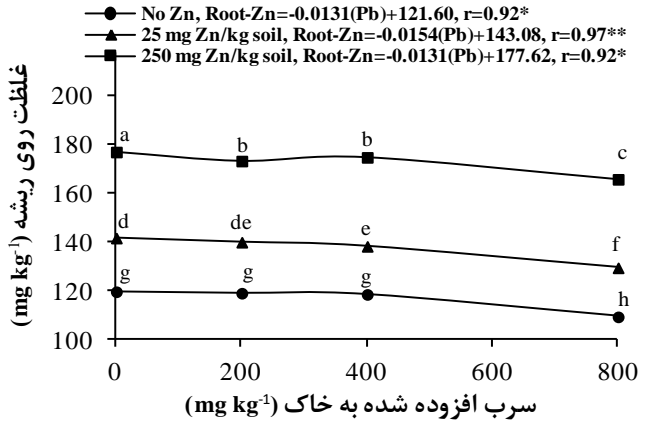


شکل ۳- اثر متقابل Zn×P بر غلظت Pb ریشه.

مقدار کود P مصرفی متناسب بود. با افزودن ۵۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم P بر کیلوگرم خاک، غلظت P ریشه به ترتیب ۱۱ و ۴۳ درصد افزایش یافت (شکل‌های ۷ و ۸). با آلوده شدن خاک به Pb، غلظت P ریشه گیاه کاهش یافت؛ به طوری که افزودن ۸۰۰ میلی‌گرم Pb بر کیلوگرم خاک باعث حدود ۵ درصد کاهش در غلظت P ریشه شد (شکل ۷) که با نتایج عثمان (۲۰۱۳) مطابقت داشت. دلایل این کاهش در بخش مربوط به غلظت Pb ریشه توضیح داده شد.



شکل ۲- اثر متقابل Zn×Pb بر غلظت Pb ریشه.

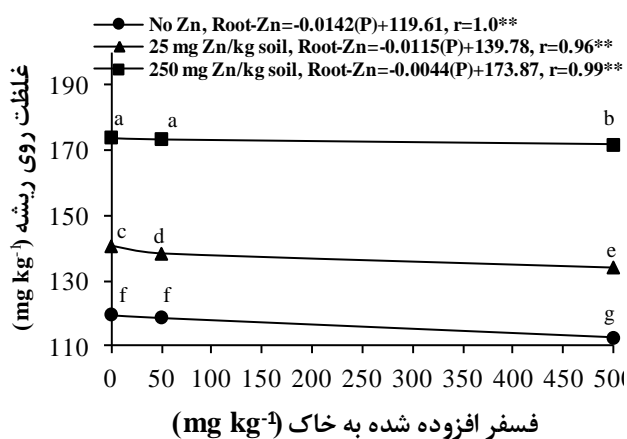


شکل ۴- اثر متقابل Zn×Pb بر غلظت Zn ریشه.

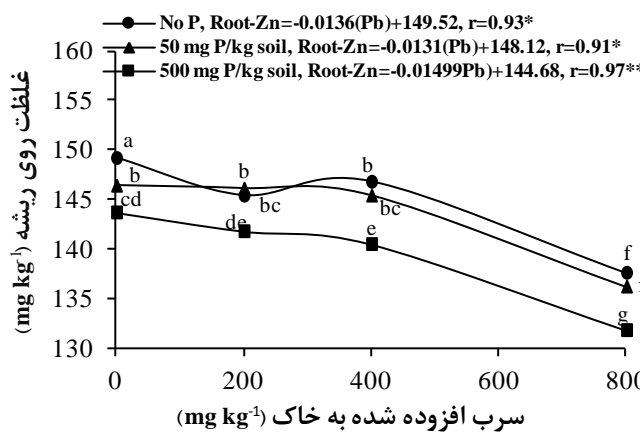
### غلظت فسفر ریشه

اثرهای اصلی Pb، Zn و P بر غلظت P ریشه گیاه برنج در سطح احتمال یک درصد معنادار بودند. اثرهای متقابل دو جانبه Pb×P و Zn×P در سطح احتمال یک درصد، اثر متقابل دو جانبه Pb×Zn و اثر متقابل سه-جانبه Pb×Zn×P در سطح احتمال پنج درصد بر غلظت P ریشه معنادار بودند (جدول ۲). با افزودن P به خاک، غلظت P ریشه گیاه برنج افزایش یافت و این افزایش با

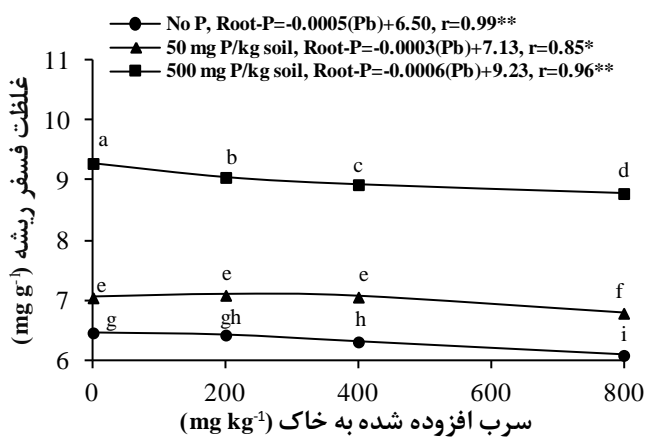




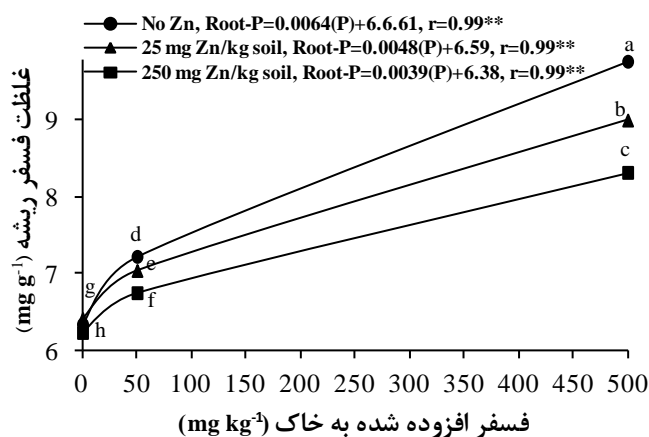
شکل ۵- اثر متقابل Zn×P بر غلظت Zn ریشه.



شکل ۶- اثر متقابل P×Pb بر غلظت Zn ریشه.



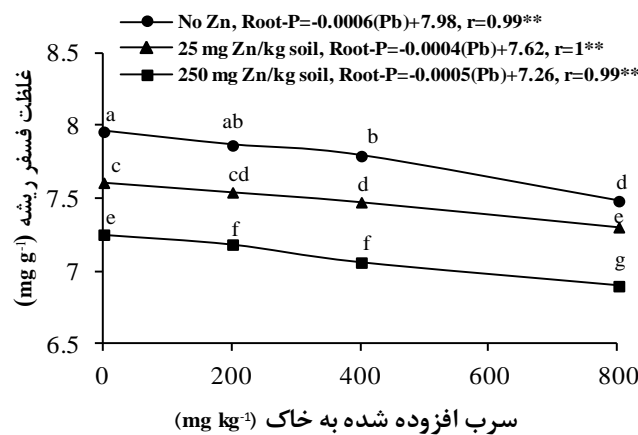
شکل ۷- اثر متقابل P×Pb بر غلظت P ریشه.



شکل ۸- اثر متقابل P×Zn بر غلظت P ریشه.

اثر بار منفی P، تأثیر نوع کاتیون همراه P و pH در برهمکنش Zn و P مؤثر دانسته شده‌اند. افزودن هم‌زمان Zn و Pb سبب کاهش غلظت P ریشه شد؛ به طوری که کمترین غلظت P ریشه در تیمار ۸۰۰ میلی‌گرم Pb و ۲۵۰ میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم خاک که نسبت به تیمار شاهد (۰ میلی‌گرم Pb و ۰ میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم خاک) ۸ درصد کمتر بود (شکل ۹). کاهش P ریشه گیاه احتمالاً به علت ناپویا شدن P خاک طی فرآیندهای جذب سطحی و رسوب بود (ساتیا و همکاران ۲۰۰۹) که با نتایج تورنر و هایگارت (۲۰۰۳) مطابقت داشت.

افزودن Zn به خاک سبب کاهش غلظت P ریشه گیاه شد؛ به طوری که با افزودن ۲۵ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم Zn، غلظت P ریشه به ترتیب ۴ درصد و ۹ درصد کاهش یافت (شکل ۸). رسوب P با Zn یکی از عامل‌هایی است که باعث کاهش هر دو عنصر در خاک و گیاه می‌شود (مطلبی‌فرد ۲۰۱۳، ۲۰۱۴). اثر منفی Zn و P بر جذب همدیگر توسط باربن و همکاران (۲۰۱۰) و نوویاس و همکاران (۲۰۱۶) گزارش شده‌است. در این پژوهش‌ها عامل‌هایی مانند افزایش رسوب Zn با P، افزایش جذب سطحی Zn به دلایل تغییرات بار سطوح بر



شکل ۹- اثر متقابل Zn×Pb بر غلظت P ریشه.

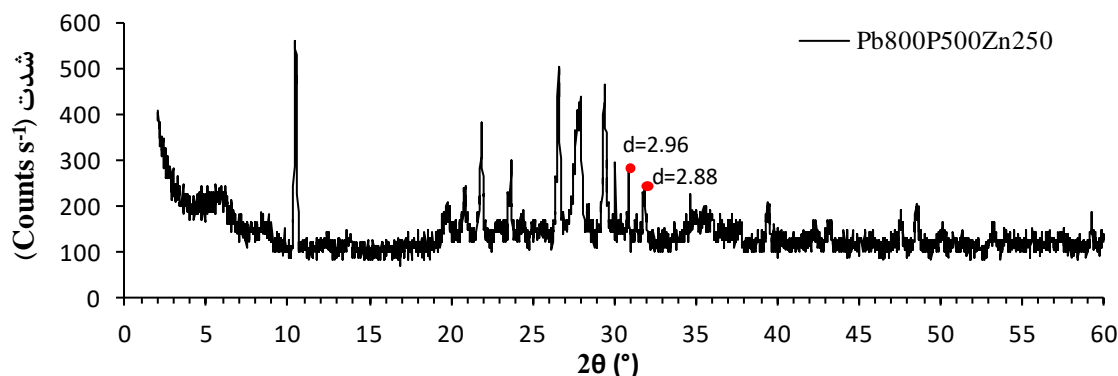
### ویژگی‌های کانی‌شناسی

شکل ۱۰ دیفراکتوگرام (پراش‌نگار) خاک مورد بررسی (تیمار ۸۰۰ میلی‌گرم Pb و ۵۰۰ میلی‌گرم P و ۲۵۰ میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم خاک) را نشان می‌دهد. کلوپیرومورفایت بلورین دارای سه آستانه اصلی و عمده در ۲/۹۸، ۲/۹۵ و ۲/۸۸ آنگستروم است. تشکیل کلوپیرومورفایت با بلورینگی کم باعث می‌شود پیک‌های این کانی به دو پیک در ۲/۹۶ و ۲/۸۸ آنگستروم و حتی یک پیک در ۲/۹۶ آنگستروم در حالت تشکیل کلوپیرومورفایت با بلورینگی بسیار ضعیف ادغام شوند (کائو و همکاران ۲۰۰۸). این دیفراکتوگرام با استفاده از نرم‌افزار High Score Pro (v.3.2017) تفسیر و باتوجه‌به اینکه پیک‌های کانی کلوپیرومورفایت (Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl) در نمونه خاک مورد بررسی در ۲/۸۸ و ۲/۹۶ آنگستروم قرار داشت، تشکیل کانی کلوپیرومورفایت با بلورینگی کم تأیید شد. باتوجه‌به زمان تماس Pb و P با خاک (۷۲ روز) کلوپیرومورفایت تشکیل شده در خاک کاملاً بلورین نشده‌است. درصد نسبی کانی کلوپیرومورفایت در این خاک ۳ درصد محاسبه گردید. کلوپیرومورفایت پایدارترین کانی Pb است و اگر P و کلر (Cl) کافی در خاک وجود داشته باشد، شکل‌های دیگر Pb در خاک‌ها نهایتاً می‌توانند به کلوپیرومورفایت تبدیل شوند (لیندسی ۱۹۷۹). تشکیل کلوپیرومورفایت علاوه‌بر غلظت عنصرهای تشکیل

دهنده آن در خاک بسیار وابسته به pH است و هر چه pH خاک کاهش یابد، به‌علت افزایش حل‌پذیری ترکیب‌های حاوی Pb، تشکیل این کانی افزایش می‌یابد (کائو و همکاران ۲۰۰۸). تحلیل وجود کانی‌های مختلف Pb در خاک مورد مطالعه با نرم‌افزار High Score Pro نشان داد که کانی‌هایی که درصد نسبی بیشتری داشتند شامل بولانگرایت (Pb<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>11</sub>) با درصد نسبی ۲۰، مکفرسونایت (Pb<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>) با درصد نسبی ۱۴، فورماریرایت (Pb(UO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O) با درصد نسبی ۱۱، ادنهارترایت (TlPbAs<sub>3</sub>S<sub>6</sub>) با درصد نسبی ۱۰، کورکایت (PbFe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub>) با درصد نسبی ۵، میمتایت (Pb<sub>5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl) با درصد نسبی ۴، سروزایت (PbCO<sub>3</sub>) با درصد نسبی ۳، ولفنایت (PbMoO<sub>4</sub>) با درصد نسبی ۳ و آلتایت (PbTe) با درصد نسبی ۲ بود. در pHهای پایین (≤۴/۰) سروزایت به پیرومورفایت (ژانگ و ریان ۱۹۹۹) و در pHهای بالا (>۵) گالنا (PbS) به پیرومورفایت تبدیل می‌شود (ژانگ و ریان ۱۹۹۹). ترکیب‌های مختلفی از Pb در خاک‌های با pH=۷ و بالاتر از آن وجود دارد که در خاک حل نشده و در نتیجه از لحاظ سینتیکی تشکیل کلوپیرومورفایت را محدود می‌کنند که اگر pH کاهش یابد این ترکیب‌ها حل شده و به‌صورت کلوپیرومورفایت رسوب می‌کنند (کائو و همکاران ۲۰۰۸). تشکیل کانی‌های بیشتر از گروه پیرومورفایت با کاهش pH در خاک توسط

۱۹۹۴، کاباتا-پندیاس و پندیاس (۲۰۰۱). ترکیب‌های محلول‌تر مانند هوپایت به تدریج در خاک به Zn-پیرومورفایت تبدیل می‌شوند (چن و همکاران ۲۰۰۷). عامل‌های مختلف مانند غرقاب شدن خاک و وجود غلظت‌های بالای P سبب رسوب Zn به شکل ترکیب‌های مختلف در خاک شده و با کاهش غلظت Zn در محلول خاک، خطر سمیت ناشی از غلظت زیاد Zn را کاهش می‌دهند (هاولین و همکاران ۲۰۰۷، نجفی و همکاران ۲۰۱۲b) و در خاک‌های با کمبود Zn تمام این عامل‌ها باید با دقت مورد بررسی قرار بگیرد. تحلیل با نرم‌افزار High Score Pro نشان داد کانی‌هایی که به‌طور هم‌زمان دارای P، Zn و Pb باشند، در خاک مورد مطالعه وجود نداشت. حل‌پذیری فسفات‌های Zn بسیار بیشتر از فسفات‌های Pb در خاک است (چن و همکاران ۲۰۰۷).

پژوهشگران بسیاری مشاهده شده است (لاپرچ و همکاران ۱۹۹۷، ژانگ و ریان a و ۱۹۹۹b). از آنچه گفته شد می‌توان نتیجه گرفت که به‌کار بردن تمام عامل‌هایی که pH خاک را کاهش می‌دهند مانند انتخاب ترکیب‌های کودی کاهنده pH، غرقاب کردن خاک و کشت گیاهان غرقابی می‌توانند تشکیل پیرومورفایت را افزایش دهند. تحلیل وجود کانی‌های مختلف Zn در خاک مورد مطالعه با نرم‌افزار High Score Pro نشان داد که کانی‌هایی که درصد نسبی بالاتری داشتند شامل لیورسیدایت ( $Zn_6(PO_4)_4 \cdot 7H_2O$ ) با درصد نسبی ۲۸، فائوستایت ( $ZnAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$ ) با درصد نسبی ۹، هوپایت ( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ) با درصد نسبی ۶ و فسفید روی ( $Zn_3P_2$ ) با درصد نسبی ۱ بودند. رسوب Zn و P به شکل Zn-پیرومورفایت ( $Zn_5(PO_4)_3OH$ ) در خاک توسط پژوهشگران دیگر نیز گزارش شده‌است (ما و همکاران



شکل ۱۰- دیفراکتوگرام (پراش‌نگار) نمونه خاک با روش تجزیه با پراش پرتو ایکس (XRD)

و کانی‌های دارای Zn و Pb با درصد‌های نسبی مختلف در نمونه خاک مورد مطالعه شناسایی شد. نتایج نشان داد که عامل‌های متعددی از جمله مقدار و نوع کودهای P و Zn و سطح Pb در خاک می‌توانند بر pH، رسوب و حل‌پذیری P، Zn و Pb، غلظت Zn، Pb، Zn و P ریشه گیاه برنج تأثیر داشته باشند. همچنین، در بررسی آلودگی فلزهای سنگین Zn و Pb در خاک لازم است به وضعیت عناصر دیگر در خاک از جمله P و نوع کودهای مورد استفاده توجه شود. باتوجه‌به این‌که برای آزمون خاک در آزمایشگاه از خاک هواخشک استفاده می‌شود، نتایج

### نتیجه‌گیری کلی

نتایج نشان داد که افزودن P، غلظت Zn و Pb ریشه برنج را به‌طور میانگین به‌ترتیب حدود ۱۵ و ۲ درصد کاهش داد. افزودن Zn غلظت Pb و P ریشه را به‌طور میانگین به‌ترتیب حدود ۱۳ و ۶ درصد کاهش داد. نتایج تجزیه پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که در نمونه خاک مورد مطالعه پیک‌های کانی کلروپیرومورفایت در ۲/۸۸ و ۲/۹۶ آنگستروم قرار داشت که نشان‌دهنده تشکیل کلروپیرومورفایت با بلورینگی کم در خاک بود. کانی‌های دیگر دارای Pb و P

شود. مصرف کود فسفر در خاک‌های آلوده به Zn و Pb به ترتیب می‌تواند زیست‌فراهمی و جذب Zn و Pb به وسیله ریشه گیاه برنج را کاهش دهد.

#### سپاسگزاری

این مقاله حاوی قسمتی از نتایج طرح پژوهشی به شماره ۳۹/۲۰۳۲/د می‌باشد که بدین‌وسیله از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه تبریز برای حمایت مالی اجرای این طرح، تشکر و قدردانی می‌شود.

این بررسی نشان داد که به دلیل تغییر شرایط رطوبت خاک در مزرعه و کشت گیاه، pH تعیین شده در آزمایشگاه می‌تواند با شرایط واقعی مزرعه تفاوت جدی داشته باشد. لذا، انجام بررسی‌های بیشتر در این زمینه به‌ویژه در شرایط واقعی مزرعه قابل‌توصیه می‌باشد. مدیریت رطوبت خاک (غرقاب) و مدیریت تغذیه گیاه (کاربرد منبع مناسب از کودهای P و Zn به مقدار مناسب) برای محدود کردن ورود فلزهای سنگین مانند Pb در آب‌ها، گیاهان و زنجیره غذایی می‌تواند توصیه

#### منابع مورد استفاده

- Alloway BJ, 2008. Zinc in Soils and Crop Nutrition. Second edition, IZA and IFA, France.
- Alloway BJ, 2013. Heavy Metals in Soils. Third edition. Blackie Academic and Professional, London, UK.
- Aravind P, Prasad MNV, Malec P, Waloszek A and Strzałka K, 2009. Zinc protects *Ceratophyllum demersum* L. (Free-floating hydrophyte) against reactive oxygen species induced by cadmium. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 23: 50–60.
- Barben SA, Hopkins BG, Jolley VD, Webb BL and Nichols BA, 2010. Phosphorus and zinc interactions in chelator-buffered solution grown Russet Burbank potato. Journal of Plant Nutrition 33: 587–601.
- Basta NT, Gradwohl R, Sneath KL and Schroder JL, 2001. Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate. Environmental Quality 30: 1222–1230.
- Beladi M, Habibi D, Kashani A, Paknejad F and Golshan M, 2010. Investigating the effect of lead and copper on chlorophyll content, lipid membrane, relative water content and superoxide dismutase enzyme activity in *Lathyrus sativus*. Quarterly Journal of Ecophysiology of Crops 2(2): 26–14.
- Brune A and Dietz KJ, 2008. A comparative analysis of element composition of roots and leaves of barley seedlings grown in the presence of toxic cadmium, molybdenum, nickel and zinc concentrations. Journal of Plant Nutrition 18(4): 853–868.
- Cao X, Ma LQ, Chen M, Singh SP and Harris WG, 2002. Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site. Environmental Science & Technology 36: 5296–5304.
- Cao X, Ma LQ, Singh SP and Zhou Q, 2008. Phosphate-induced lead immobilization from different lead minerals in soils under varying pH conditions. Environmental Pollution 152: 184–192.
- Chen SB, Xu MG, Ma YB and Yang JC, 2007. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil. Ecotoxicology and Environmental Safety 67: 278–285.
- Chatterjee C, Dube BK, Sinha P and Srivastava P, 2004. Detrimental effects of lead phytotoxicity on growth, yield and metabolism of rice. Communications of Soil Science and Plant Analysis 35(1): 255–265.
- Davis RD and Beckett PHT, 1978. Upper critical levels of toxic elements in plants. New Phytologist 80: 23–32.
- Faryadi Shahgoli M, Oustan S, Aliasgharzad N and Najafi N, 2011. Zinc immobilization in two Zn-spiked soils. Water and Soil Science-University of Tabriz, 21(3): 75–90. In Persian with English abstract.
- Gee GW and Bauder JWC, 1986. Particle-size analysis. Pp. 383–411. In: Klute A. (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part1. Physical and Mineralogical Methods. Soil Science Society of America Book Series, WI, USA.
- Hamon RE, Mike M and Cozens G, 2002. Mechanisms of attenuation of metal availability in in situ remediation treatments. Environmental Science Technology 36: 3991–3996.
- Havlin, JL, Beaton JD, Tisdale SL and Nelson WL, 2007. Soil Fertility and Fertilizers an Introduction to Nutrient Management. 8th edition, Prentice Hall, USA.
- Hazelton PA and Murphy BW, 2007. Interpreting Soil Test Results: What Do All the Numbers Mean? CSIRO Publishing, Collingwood VIC, Australia.

- Hu P, Li Z, Yuan C, Quyang Y, Zhou L, Huang J, Luo Y, Christie P and Wu H, 2013. Effects of water management on cadmium and arsenic accumulation by rice (*Oryza sativa* L.) with different metal accumulation capacities. *Journal of Soil and Sediment* 13: 916–924
- Husson O, Brunet A, Babre D, Charpentier H, Durand M and Sarthou JP, 2018. Conservation agriculture systems alter the electrical characteristics (Eh, pH and EC) of four soil types in France. *Soil & Tillage Research* 176: 57–68.
- Jones J, 2001. *Laboratory Guide for Conducting Soil Tests and Plant Analysis*. CRC Press, LLC, USA.
- Kabata-Pendias A and Pendias H, 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*. Third edition, CRC Press, Boca Raton London New York, Washington, D.C.
- Kibria MG, Maniruzzaman M, Islam M and Osman KT, 2010. Effects of soil-applied lead on growth and partitioning of ion concentration in *Spinacea oleracea* L. tissues. *Soil and Environment* 29: 1–6.
- Laperche V, Logan TJ, Gaddam P and Traina SJ, 1997. Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil. *Environmental Science Technology* 31: 2745–2753.
- Li JR and Xu YM, 2015. Immobilization of Cd in a paddy soil using moisture management and amendment. *Chemosphere* 122: 131–136.
- Lindsay WL, 1979. *Chemical Equilibrium in Soils*. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Lindsay WL and Norvell WA, 1978. Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal* 42: 421–428.
- Mclean EO, 1982. Soil pH and lime requirement. Pp. 199–224. In: Page AL, Miller RH and Keeney DR (Eds.) *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. Soil Science Society of America Book Series, Madison, WI, USA.
- Marschner H, 2011. *Mineral Nutrition of Higher Plants*. Third Edition, Academic Press, London.
- Ma QY, Traina SJ, Logan TJ and Ryan JA, 1994 Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe (II), Ni, and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite. *Environmental Science & Technology* 28: 1219–28.
- Ma Q, Traina SJ, Logan TJ and Ryan JA, 1993. In-situ lead immobilization by apatite. *Environmental Science & Technology* 27: 1803–1810.
- Motalebifard R, Najafi N and Oustan S, 2014. Effects of different soil moisture conditions and zinc sulfate and monocalcium phosphate fertilizers on the extractable-P in a calcareous soil. *Water and Soil Science-University of Tabriz* 24: 227–41. In Persian with English abstract.
- Motalebifard R, Najafi N and Oustan S, 2013. Effects of zinc sulphate and monocalcium phosphate fertilizers on extractable Zn and Fe under different soil moisture conditions. *Iran Agricultural Research* 32: 71–88.
- Najafi N, Mardomi S and Oustan S, 2012a. The effect of waterlogging, sewage sludge and manure on selected macronutrients and sodium uptake in sunflower plant in a loamy sand soil. *Journal of Water and Soil-Ferdowsi University of Mashhad* 26(3): 619–636. In Persian with English abstract.
- Najafi N, Mardomi S and Oustan S, 2012b. Changes in DTPA extractable copper, iron, manganese and zinc following waterlogging and application of sewage sludge and animal manure in two different types of soil. *Iranian Journal of Soil and Water Research* 43(1): 9–22. In Persian with English abstract.
- Najafi N and Towfighi H, 2011. Effects of soil moisture regimes and phosphorus fertilizer on available and inorganic P fractions in some paddy soils, North of Iran. *Iranian Journal of Soil and Water Research* 42(2): 257–269. In Persian with English abstract.
- Nelson DW and Sommers LE, 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: Sparks DL, Page AL, Helmke PA, Loeppert RH, Soltanpour PN, Tabatabaei MA, Johnson CT and Sumner ME (Eds). *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*. Soil Science Society of America Book Series, Madison, WI, USA.
- Norvell WA, Dabkowska-Naskret H and Cary EE, 1987. Effect of phosphorus and zinc fertilization on the solubility of  $Zn^{2+}$  in two alkaline soils. *Soil Science Society of America Journal* 51: 584–590.
- Novais S, Novais R, Alvarez V, Villani E and Zenero M, 2016. Phosphorus-zinc interaction and iron and manganese uptake in the growth and nutrition of *Phalaenopsis* (*Orchidaceae*). *Brazilian Journal Soil Science* 40: 54–64.
- Oustan S and Towfighi H, 2004. Estimating residual phosphorus in some Iranian soils. *Iranian Agricultural Science* 35(3): 540–531. In Persian with English abstract.
- Prasad MNV, 2008. *Trace Elements as Contaminants and Nutrients*. John Wiley & Sons, New Jersey, USA.

- Richards LA, 1969. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. US Salinity Laboratory Staff. Agricultural Handbook. No. 60, USDA, USA.
- Royer MD, Selvakumar A and Gaire, R, 1992. Control technologies for remediation of contaminated soil and waste deposits at superfund lead battery recycling sites. *Journal of the Air and Waste Management Association* 42: 970–980.
- Ryan JA, Zhang P, Hesterberg D, Chou J and Sayers DE, 2001. Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite. *Environmental Science & Technology* 35: 3798–3803.
- Samanimajd S, Taebi A and Afyuni M, 2006. Lead and cadmium contamination in soils around suburban roads. *Journal of Environmental Research* 43: 1–10.
- Sathya S, Pitchai GJ and Indirani R, 2009. Effect of soil properties on availability of nitrogen and phosphorus in submerged and upland soil- a review. *Agricultural Review* 30(1): 71–79.
- Turner BL and Haygarth PM, 2003. Changes in bicarbonate-extractable inorganic and organic phosphorus by drying pasture soils. *Soil Science Society of America Journal* 67: 344–50.
- US-EPA, 2005. Ecological soil screening levels. Available at <http://www.epa.gov/ecotox/ecossl>
- Usman K, 2013. Effect of phosphorus and irrigation levels on yield, water productivity, phosphorus use efficiency and income of lowland rice in northwest Pakistan. *Rice Science* 20(1): 61–72.
- Westerman RL, 1990. Soil Testing and Plant Analysis. Third Edition, Soil Science Society of America Book Series, Number 3, Madison, Wisconsin, USA.
- Wu FB and Zhang G, 2002. Genotypic differences in effect of Cd on growth and mineral concentrations in barley seedlings. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 69: 219–227.
- Xiao R, Huang Z, Li X, Chen W, Deng Y and Cunliang H, 2017. Lime and phosphate amendment can significantly reduce uptake of Cd and Pb by field-grown rice. *Sustainability* 9: 430–441.
- Ye X, Li H, Zhang L, Chai R and Cao H, 2017. Amendment damages the function of continuous flooding in decreasing Cd and Pb uptake by rice in acid paddy soil. *Ecotoxicology and Environment Safety* 147: 708–714.
- Zhang P and Ryan JA, 1999a. Transformation of Pb(II) from cerrusite to chloropyromorphite in the presence of hydroxyapatite under varying conditions of pH. *Environmental Science & Technology* 33: 625–630.
- Zhang P and Ryan JA, 1999b. Formation of chloropyromorphite from galena (PbS) in the presence of hydroxyapatite. *Environmental Science & Technology* 34: 618–624.