

## توزیع شکل‌های مختلف روی و ارتباط آنها با ویژگی‌های خاک در برخی خاک‌های آهکی استان تهران

عادل ریحانی تبار<sup>۱</sup>، نجفعلی کریمیان<sup>۲</sup>، محمد معزاردلان<sup>۱</sup>، غلامرضا ثواقبی<sup>۱</sup> و محمدرضا قنادها<sup>۱</sup>

### چکیده

شناخت شکل‌های مختلف روی در خاک، اطلاعات مفیدی برای ارزیابی وضعیت روی و نیز حاصلخیزی خاک و تغذیه گیاه در اختیار می‌گذارد. به منظور کسب چنین اطلاعاتی، روی کل و توزیع آن در شکل‌های مختلف در ۲۰ نمونه خاک استان تهران به روش عصاره‌گیری دنباله‌ای تعیین و رابطه این شکل‌ها با یکدیگر و با ویژگی‌های خاک مطالعه شد. میزان روی کل ۷۰ تا ۱۶۹/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک به دست آمد. به طور متوسط روی متصل به مواد آلی کمتر از ۰/۱، محلول + تبدلی ۰/۱، متصل به اکسیدهای منگنز ۰/۹، متصل به کربنات‌ها ۱/۶، متصل به اکسیدهای آهن متبلور ۳/۸، متصل به اکسیدهای آهن بی شکل ۴/۲، و روی تنه ۸۹/۳ درصد مجموع شکل‌های اندازه‌گیری شده را تشکیل می‌داد. ضریب هم‌بستگی pH با تمام شکل‌های روی (به استثنای شکل متصل به مواد آلی) منفی و معنی‌دار بود. درصد رس و سیلت با روی کل، تنه، و متصل به اکسیدهای آهن متبلور هم‌بستگی مثبت معنی‌دار نشان داد. رابطه ظرفیت تبادل کاتیونی خاک فقط با روی کل معنی‌دار بود. هم‌بستگی درصد کربنات کلسیم معادل تنها با شکل‌های محلول + تبدلی، متصل به اکسیدهای منگنز و اکسیدهای آهن بی شکل معنی‌دار به دست آمد. روی عصاره‌گیری شده با DTPA با شکل‌های محلول + تبدلی، کربناتی و متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل و متبلور هم‌بستگی معنی‌دار نشان داد. شکل‌های مختلف روی بین خود دارای هم‌بستگی معنی‌داری بودند که احتمالاً بیانگر وجود یک رابطه پویا بین آنها در خاک می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: شکل‌های روی، خاک‌های آهکی، عصاره‌گیری دنباله‌ای، خاک‌های استان تهران

### مقدمه

پیتیدازها و فسفوهیدرولازها می‌باشد (۱۳). کمبود روی یکی از شایع‌ترین کمبودهای عناصر غذایی کم مصرف در خاک‌های آهکی و قلیایی به حساب می‌آید. علت اصلی آن اغلب نه کمی مقدار کل، بلکه کمی قابلیت استفاده شکل‌های عنصر در این

روی از عناصر ضروری گیاه است که نقش‌های متابولیکی زیادی را در گیاه ایفا می‌کند. از مهم‌ترین آنها حضور در ساختمان بسیاری از آنزیم‌ها مانند هیدروژنازها، پروتئینازها،

۱. به ترتیب دانشجوی دکتری، دانشیار، استادیار و دانشیار خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تهران

۲. استاد خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

می‌شد که در صورت استفاده از روش شومن در خاک‌های با اکسیدهای منگنز فراوان جزء متصل به مواد آلی بیش از مقدار واقعی به دست آید. شومن (۲۴) برای رفع این ایراد یک اکسید کننده دیگر یعنی هیپوکلریت سدیم (NaOCl) را جانشین آب اکسیژنه کرد. دومین ایراد به روش شومن این بود که اکسیدهای آهن متبلور با استفاده از دی‌تیونایت سدیم ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) حل نشده و عناصر کم مصرف به صورت سولفید رسوب می‌کردند. شومن (۲۳) برای حل این مشکل اسیدآسکوربیک ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) و اسیدازالیک ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) را برای اکسیدهای آهن متبلور پیشنهاد نمود. البته چائو (۵) یک عصاره‌گیر بسیار اختصاصی برای اکسیدهای منگنز یعنی هیدروکسیلامین هیدروکلرید ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ) در  $\text{pH}=2$  را پیشنهاد کرده بود.

به طور کلی همان‌گونه که ملاحظه شد، محققان مختلف برای جداسازی شکل‌های مختلف عناصر کم مصرف و از جمله عنصر روی از مواد گوناگونی استفاده کرده‌اند و تاکنون هم یک روش استاندارد و برتر برای همه خاک‌ها ابداع نشده است. ولی برای عصاره‌گیری عناصر کم مصرف در شکل‌های مختلف معمولاً از عصاره‌گیرهای زیر استفاده می‌شود: برای شکل محلول + تبدلی از استات آمونیوم ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) یک مولار (۹) کلرید منیزیم ( $\text{MgCl}_2$ ) یک مولار (۲۲)، نترات منیزیم  $\{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\}$  یک مولار (۲۵) و نترات سرب  $\{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\}$  ۰/۰۵ مولار (۱۵). برای فلزات متصل به کربنات‌ها، استات سدیم ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) عموماً توصیه شده است (۳۰). برای شکل آلی عناصر کم مصرف تاکنون از مواد گوناگونی از جمله آب اکسیژنه ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (۹ و ۲۲)، پیروفسفات پتاسیم ( $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) (۱۴) و هیپوکلریت سدیم (NaOCl) (۲۵) استفاده شده است. چائو (۵) برای انحلال فلزات متصل به اکسیدهای منگنز، محلول  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  در  $\text{pH}=2$  را پیشنهاد کرد.

برای استخراج شکل‌های متصل به اکسیدهای بی شکل آهن و آلومینیوم، محلول اسیدی اگزالات آمونیوم و محلول  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  ۰/۲۵ M + ۰/۲۵ M HCl پیشنهاد گردید (۲۴) و (۲۵). برای استخراج فلزات متصل به اکسیدهای آهن و آلومینیوم

خاک‌هاست. هنگامی که کودهای شیمیایی یا آلی حاوی روی برای رفع کمبود به خاک افزوده می‌شود بازیابی ظاهری آن غالباً کمتر از ۵ درصد است که این موضوع نشان‌دهنده ظرفیت زیاد خاک‌های آهکی برای ابقای روی است (۱ و ۲).

در مطالعات مربوط به خاک - گیاه، اطلاع از توزیع عناصر کم مصرف بین اجزای خاک، برای درک شیمی آنها، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده و در شناخت برهمکنش آنها با ریشه‌های گیاه در ریزوسفر کمک زیادی می‌کند. لذا آگاهی از شکل‌های شیمیایی روی نیز در فهم شیمی آن در خاک و همچنین در درک جنبه‌های حاصلخیزی خاک و تغذیه گیاه از نظر این عنصر اهمیت دارد.

روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای (Sequential extraction) گوناگونی برای جداسازی شکل‌های عناصر کم مصرف و از جمله روی در خاک‌ها و رسوب‌ها ابداع شده است (۵، ۶، ۱۳، ۲۲، ۲۳، ۲۴، ۲۵، ۲۹، ۳۰). اما این روش‌ها استاندارد شده نیستند و هر محقق از روش خاص خود یا از اصلاح شده یا توسعه یافته روش‌های دیگران استفاده می‌کند. استور و همکاران (۲۹) شکل‌های مختلف عناصر کم مصرف در رسوبات را به صورت تبدلی، متصل به مواد آلی، متصل به کربنات‌ها و متصل به سولفیدها نام‌گذاری کردند. تسیر و همکاران (۳۰) شکل‌های عناصر کم مصرف خاک را تبدلی، متصل به مواد آلی، متصل به کربنات‌ها، متصل به اکسیدهای آهن و یا منگنز و تمه فرض کردند.

شومن (۲۲) در خاک‌های اسیدی برای عصاره‌گیری دنباله‌ای روشی را ارائه داد که در آن جزء متصل به کربنات‌ها وجود نداشت. علت این امر اسیدی بودن خاک‌های مورد مطالعه ایشان و کم اهمیت بودن جزء کربناتی بود. علاوه بر در نظر نگرفتن جزء عناصر کم مصرف متصل به کربنات‌ها، دو ایراد مهم دیگر هم به روش شومن توسط محققان وارد شد. نخست آن‌که در روش شومن برای عصاره‌گیری جزء متصل به مواد آلی، آب اکسیژنه ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) پیشنهاد شده بود که علاوه بر جزء یاد شده باعث انحلال اکسیدهای منگنز هم می‌شود. این مشکل باعث

اکسیدهای آهن بی شکل (آمورف) تشکیل می‌دهد. هم‌چنین روی متصل به اکسیدهای آهن بی شکل نیز ۵ درصد بوده و میزان روی متصل به مواد آلی هم کمتر از یک درصد می‌باشد. آنان روی متصل به کربنات‌ها و روی محلول + تبادل را به ترتیب ۲ درصد و ۲ درصد گزارش کردند. ایشان علت پایین بودن روی متصل به مواد آلی را به پایین بودن میزان ماده آلی در خاک‌های مورد مطالعه نسبت داده و گزارش کردند که روی تبدالی فقط با آهن آزاد، روی متصل به ماده آلی فقط با میزان شن و رس، روی متصل به اکسیدهای منگنز به‌طور منفی با pH و به‌طور مثبت با منگنز و آهن آزاد و روی تنمه با میزان سیلت و رس و مواد آلی هم‌بستگی مثبت و با شن هم‌بستگی منفی نشان داد ولی با pH هم‌بستگی معنی‌داری نداشت.

نیلسن و همکاران (۱۷) توزیع شکل‌های مختلف روی را در خاک‌های ایالت بریتیش کلمبیا در کانادا بررسی کرده و گزارش کردند که میزان روی کل از ۵۱/۵ تا ۲۲۶/۳ با میانگین ۸۹/۷ میلی‌گرم در کیلوگرم تغییر می‌کند. عصاره‌گیری دنباله‌ای نشان داد که ۰/۳ تا ۲۳/۲ درصد روی کل به صورت محلول + تبدالی بوده، ۰/۵ تا ۲۹/۷ درصد به مواد آلی، ۱/۳ تا ۱۵ درصد به اکسیدهای آهن و آلومینیوم متصل بوده و ۴۵/۶ تا ۹۲ درصد به صورت تنمه بود. آنان هم‌چنین گزارش کردند که ۶/۴ تا ۲۴ درصد روی خاک به اکسیدهای منگنز متصل بود و به استثنای روی متصل به اکسیدهای آهن و آلومینیوم، مقادیر روی در تمام شکل‌ها با روی کل هم‌بستگی مثبت معنی‌دار نشان می‌دهد. روی تبدالی و متصل به مواد آلی با pH و روی تنمه هم‌بستگی منفی نشان می‌داد. بنابراین چنین نتیجه‌گیری کردند که با اسیدی شدن خاک، روی از شکل تنمه به شکل تبدالی و متصل به مواد آلی تبدیل می‌شود.

در ایران گزارش‌های منتشر شده زیادی از توزیع شکل‌های روی در دسترس نیست. قانع و کریمیان (۲) توزیع شکل‌های مختلف روی در خاک‌های آهکی استان فارس و رابطه آنها را با ویژگی‌های خاک بررسی نموده و گزارش کردند که میزان شکل‌های مختلف روی با یکدیگر اختلاف معنی‌داری داشته و

میلر (۱۵) اگزالات آمونیوم و شومن (۲۵) محلول اگزالات آمونیوم در محلول ۰/۱ مولار اسید آسکوربیک را پیشنهاد دادند. برای شکل‌های تنمه و کل هم اسیدهای فلوریدریک (HF)، و پرکلریک (HClO<sub>4</sub>) پیشنهاد شد (۹).

باید توجه داشت که انتخاب یک عصاره‌گیر برای استخراج یک شکل ویژه از یک فلز از خاک نه تنها نسبت به دست آمده برای آن فلز در بین شکل‌های گوناگون بلکه مقدار کل به دست آمده آن عنصر در آن شکل را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد. لذا تا حد ممکن باید دقت شود از عصاره‌گیرهایی استفاده گردد که فقط شکل ویژه یک عنصر را تحت تأثیر قرار دهند. به‌عنوان مثال در استخراج شکل تبدالی، کلرید منیزیم یا نترات منیزیم بر استات آمونیوم ترجیح داده می‌شود. زیرا استات آمونیوم ممکن است سبب انحلال شکل‌های کربنات‌ها نیز بشود.

توزیع شکل‌های روی در خاک‌های مختلف به‌طور قابل ملاحظه‌ای متفاوت است و تأثیر خواص خاک بر توزیع عناصر کم مصرف از جمله روی به‌وسیله محققان بسیاری گزارش شده است (۲، ۱۱، ۱۵ و ۱۶). اینگر و همکاران (۱۱) گزارش کردند که در ۱۹ خاک مورد مطالعه آنان، شکل‌های مختلف روی از نظر مقدار از تغییرات زیادی برخوردار بودند و اکثر روی کل را روی تنمه و روی متصل به اکسیدهای آهن تشکیل می‌دادند، روی محلول + تبدالی، روی متصل به مواد آلی و روی متصل به اکسیدهای منگنز نیز به ترتیب ۰/۴، ۲/۵ و ۲ درصد روی کل را تشکیل می‌دادند (۱۱). آنان هم‌چنین گزارش کردند که روی محلول + تبدالی در تمام خاک‌ها با کاهش pH خاک‌ها، افزایش می‌یافت و روی متصل به مواد آلی با افزایش کربن آلی و pH خاک افزایش می‌یافت. روی متصل به اکسیدهای منگنز با افزایش pH و منگنز آزاد افزایش می‌یافت و روی متصل به اکسیدهای آهن و آلومینیوم هم بیشتر با آلومینیوم آزاد هم‌بستگی نشان می‌داد تا با آهن آزاد. روی تنمه هم با میزان رس خاک هم‌بستگی داشت.

سینگ و همکاران (۲۶) گزارش کردند که ۸۲ درصد روی کل را روی تنمه و ۷ درصد روی آن را روی متصل به

اندازه‌گیری شد. نام سری، رده‌بندی و سایر ویژگی‌های این خاک‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. مطابق گفته کشاورزان مربوط در این خاک‌ها هیچ‌گاه از کود روی استفاده نشده است.

برای جداسازی و تعیین شکل‌های شیمیایی روی در خاک از روش سینگ و همکاران (۲۶) استفاده شد که خود تلفیقی از روش‌های پیشنهادی تسیر و همکاران (۳۰)، شومن (۲۵)، و چائو (۵) می‌باشد. این روش روی را به شکل‌های تبادل، کربناتی، آلی، اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آهن بی‌شکل، اکسیدهای آهن متبلور و تتمه جدا می‌کند. علاوه بر آن روی کل خاک‌ها نیز با هضم نمونه جداگانه در HF و HClO<sub>4</sub> به روش تسیر (۳۰) اندازه‌گیری شد. خلاصه مراحل عصاره‌گیری به روشی که در پژوهش حاضر به‌کار رفته در جدول ۲ نشان داده شده است. در هر مرحله، غلظت روی به‌وسیله دستگاه جذب اتمی مدل شیمادزو AA-670 اندازه‌گیری شد. استانداردهای روی در محلول‌هایی که از نظر ترکیب و غلظت تقریباً مشابه عصاره‌گیرهای هر مرحله بود تهیه گردید.

مطالعات آماری شامل ضرایب هم‌بستگی خطی و رگرسیون چند متغیره گام به گام (Stepwise) با استفاده از نرم افزار SPSS (۲۷) صورت گرفت.

## نتایج و بحث

بر پایه جدول ۱ در خاک‌های مورد مطالعه pH بین ۶/۹۰ تا ۷/۹، سیلت بین ۱۰ تا ۴۰/۶ درصد، رس بین ۱۰/۶ تا ۴۱ درصد، کربنات کلسیم معادل بین ۴/۶ تا ۲۲/۸ درصد بوده و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) آنها از ۸/۳ تا ۳۲ سانتی مول بار بر کیلوگرم می‌باشد.

توزیع شکل‌های روی در جدول ۳ نشان داده شده است. لازم به یادآوری است که چون روی کل خاک‌ها از هضم نمونه‌های جداگانه در اسیدهای مربوط اندازه‌گیری می‌شود، جمع شکل‌های اندازه‌گیری شده لزوماً با مقدار کل روی مساوی نیست. به‌طور میانگین روی متصل به ماده آلی کمتر از ۰/۱،

میانگین آنها از ترتیب زیر برخوردار است:

تبادلی > آلی > متصل به اکسیدهای آهن بی شکل > متصل به آهن متبلور > کربناتی >> تتمه  
یثربی و همکاران (۳۲) نیز در خاک‌های آهکی استان فارس ترتیب زیر را گزارش کردند:

آلی > تبادلی > جذبی > کربناتی >>> تتمه  
هم‌چنین قانع و کریمیان (۲) گزارش کردند که روی قابل استخراج با دی تی پی (DTPA) فقط با شکل تبادلی روی، هم‌بستگی معنی‌داری دارد و نتیجه گرفتند که در خاک‌های استان فارس روی قابل استفاده برای گیاه عمدتاً از شکل تبادلی تشکیل یافته است. آنان هم‌چنین اعلام کردند که شکل تبادلی روی با ظرفیت تبادل کاتیونی، شکل آلی روی با مقدار رس و مقدار ماده آلی موجود در خاک و روی متصل به اکسیدهای منگنز با مقدار منگنز موجود در خاک هم‌بستگی مثبت و معنی‌داری نشان می‌دهد. یثربی و همکاران (۳۲) هم گزارش کردند که مجموع غلظت روی در شکل‌های تبادلی، آلی و جذب ویژه کمتر از ۵ درصد روی کل می‌باشد.

اهداف پژوهش حاضر عبارت بودند از:

۱. ارزیابی توزیع شکل‌های روی در شماری از خاک‌های تحت کشت استان تهران.
۲. برآورد هم‌بستگی بین این شکل‌ها با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها.
۳. به‌دست آوردن معادله‌هایی برای پیش‌بینی شکل‌های مختلف روی با بهره‌گیری از ویژگی‌های خاک.

## مواد و روش‌ها

بیست نمونه خاک از افق سطحی (۰ تا ۳۰ سانتی‌متری) نقاط مختلف استان تهران که دارای دامنه نسبتاً وسیعی از نظر ویژگی‌های خاکی بودند، انتخاب و پس از خشک کردن در هوا و عبور از الک ۲ میلی‌متری، رس و سیلت (۸)، pH (۲۱)، ماده آلی (۳)، ظرفیت تبادل کاتیونی (۷)، کربنات کلسیم معادل (۴)، و روی قابل استخراج با DTPA (۱۲) آنها

جدول ۱. برخی از ویژگی‌های خاک‌های مورد بررسی

شماره خاک	نام سری	رده بندی	سیلت %	رس %	pH	% OC	% CCE	CEC $\text{cmol}_{(+)}\text{kg}^{-1}$
۱	کوشک	Entisols	۳۲/۵	۳۲/۵	۷/۴	۰/۸۲	۸/۰	۱۶/۴
۲	سعیدآباد	Entisols	۲۳/۸	۱۰/۶	۷/۶	۰/۹۲	۴/۶	۱۲/۴
۳	احمدآباد مستوفی	Aridisols	۱۸/۵	۲۲/۶	۷/۶	۰/۸۲	۷/۲	۱۹/۲
۴	کرد امیر	Aridisols	۳۰/۹	۳۰/۸	۷/۶	۱/۱۲	۱۳/۶	۱۶/۳
۵	مزرعه دانشکده کشاورزی	Entisols	۲۱/۱	۲۵/۳	۷/۹	۱/۹۹	۶/۲	۱۷/۷
۶	دماوند ۱ آبسرد	Entisols	۲۲/۵	۲۱/۵	۷/۶	۱/۲۳	۸/۸	۱۵/۳
۷	چیتگر	Entisols	۲۷/۲	۱۸/۸	۷/۱	۰/۹۲	۹/۸	۲۴/۶
۸	بومهن	Entisols	۲۸/۸	۱۳/۴	۷/۸	۱/۳۱	۱۲/۵	۳۰/۰
۹	دماوند ۲ سریندان	Entisols	۳۰/۱	۲۰/۰	۷/۵	۰/۴۴	۱۰/۸	۱۴/۲
۱۰	فیروزکوه ۱	Entisols	۳۳/۰	۳۰/۷	۷/۴	۱/۵۰	۲۲/۸	۲۰/۲
۱۱	بابا سلمان	Aridisols	۳۷/۵	۳۰/۵	۷/۵	۱/۸۹	۹/۵	۲۵/۹
۱۲	وردآورد	Entisols	۳۸/۶	۲۰/۳	۷/۷	۲/۴۷	۸/۲	۱۹/۸
۱۳	یافت‌آباد	Aridisols	۳۷/۱	۱۶/۵	۷/۵	۰/۷۳	۳/۸	۱۴/۸
۱۴	دماوند ۳	Entisols	۳۴/۰	۴۱/۰	۷/۶	۰/۹۲	۹/۴	۱۹/۲
۱۵	رودهن ۲	Entisols	۲۸/۳	۱۳/۴	۷/۴	۰/۶۳	۱۹/۴	۳۲/۰
۱۶	آبیک	Aridisols	۱۰/۰	۲۰/۰	۷/۵	۱/۲۱	۱۷/۰	۸/۳
۱۷	فیروزکوه ۲	Entisols	۴۰/۶	۳۶/۳	۷/۳	۰/۷۳	۹/۰	۱۹/۶
۱۸	کرج ۱	Entisols	۳۲/۳	۴۰/۳	۶/۹	۳/۲۰	۴/۸	۳۰/۰
۱۹	کرج ۲	Entisols	۲۶/۵	۱۴/۲	۷/۷	۰/۶۳	۱۰/۸	۱۷/۰
۲۰	آبیک ۲	Aridisols	۱۵/۶	۱۶/۰	۷/۹	۰/۵۰	۱۴/۰	۱۶/۱
	میانگین	-	۲۸/۴	۲۳/۶	۷/۵	۱/۲۵	۱۰/۵	۱۹/۵

OC = کربن آلی، CCE = کربنات کلسیم معادل، CEC = ظرفیت تبادل کاتیونی

جدول ۲. خلاصه روش عصاره‌گیری دنباله‌ای و مشخصات شکل روی استخراج شده در روش سینگ و همکاران (۲۶)

شکل شیمیایی روی	علامت	مدت تکان دادن (ساعت)	عصاره‌گیر	میلی لیتر عصاره‌گیر برای ۲/۵ گرم خاک
محلول + تبادل	ZnEx	۲	1M Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	۱۰
کربناتی	ZnCar	۵	1M NaOAc+ CH <sub>3</sub> COOH (pH=5)	۱۰
آلی	ZnOM	۰/۵	0.7M NaOCl (pH=8.5)	۵*
متصل به اکسیدهای منگنز	ZnMnox	۰/۵	1M NH <sub>2</sub> OH.HCl + HNO <sub>3</sub> (pH=2)	۲۵
متصل به اکسیدهای آهن بی شکل	ZnAFeox	۰/۵	0.25M NH <sub>2</sub> OH.HCl + 0.25M HCl	۲۵
متصل به اکسیدهای آهن متبلور	ZnCFeox	۰/۵	0.2M(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0.2M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0.1M C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>5</sub> (pH=3)	۲۵
تمه	ZnRes	xx	HF+HClO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub>	۱۰۰**

\*: دو مرتبه عصاره‌گیری می‌شود.

\*\* : دو بار در مخلوط HClO<sub>4</sub>:HF ۱:۵ غلیظ تا خشک شدن حرارت داده شده و سپس در HNO<sub>3</sub> غلیظ حل و به ۱۰۰ میلی لیتر رسانده می‌شود. برای تفصیل به تسیر و همکاران (۲۳) مراجعه شود. علاوه بر شکل‌های یاد شده در جدول، روی کل نمونه‌ها نیز به‌طور جداگانه به روش تسیر و همکاران (۲۳) اندازه‌گیری شد.

جدول ۳. توزیع شکل‌های روی ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) در خاک‌های مورد مطالعه \*

شماره خاک	ZnRes	ZnCFeox	ZnAFeox	ZnMnox	ZnOM	ZnCar	ZnEx	روی کل
۱	۰/۲۰	۱/۱۱	۰/۰۴	۰/۶۵	۴/۳۸	۴/۷۶	۱۰۳/۷	۱۰۸/۵
۲	۰/۱۸	۱/۶۹	۰/۰۳	۱/۰۰	۳/۳۰	۳/۶۱	۹۳/۲	۹۴/۸
۳	۰/۱۸	۱/۷۵	۰/۰۵	۰/۹۵	۴/۵۰	۳/۴۰	۱۰۳/۳	۱۰۴/۷
۴	۰/۰۸	۰/۹۰	۰/۱۴	۰/۴۴	۶/۷۰	۴/۶۱	۹۱/۱	۹۵/۰
۵	۰/۱۰	۱/۲۰	۰/۰۶	۰/۷۵	۳/۶۱	۳/۴۰	۹۱/۴	۹۸/۰
۶	۰/۱۳	۲/۲۸	۰/۱۰	۱/۷۰	۴/۹۰	۶/۳۳	۹۸/۳	۹۹/۳
۷	۰/۳۰	۵/۵۰	۰/۰۶	۱/۹۵	۱۰/۱۶	۴/۹۸	۱۱۲/۳	۱۲۹/۶
۸	۰/۰۵	۱/۱۰	۰/۱۷	۰/۵۵	۳/۵۰	۲/۲۶	۹۳/۲	۹۶/۷
۹	۰/۰۵	۱/۱	۰/۰۸	۰/۸۶	۲/۸۶	۳/۷۵	۱۰۳/۰	۱۰۴/۰
۱۰	۰/۰۴	۰/۹۲	۰/۰۷	۰/۵۰	۱/۵۰	۶/۱۲	۱۳۳/۶	۱۲۸/۸
۱۱	۰/۱	۰/۸۰	۰/۰۵	۰/۷۱	۳/۲۱	۵/۷۵	۹۳/۲	۹۸/۰
۱۲	۰/۰۷	۳/۸۰	۰/۱۲	۱/۳۰	۹/۵۵	۷/۳۰	۱۲۹/۶	۱۲۹/۳
۱۳	۰/۱۰	۲/۲۰	۰/۰۵	۱/۲۰	۴/۷۵	۳/۵۶	۱۰۶/۶	۱۰۹/۷
۱۴	۰/۱۲	۰/۸۵	۰/۰۳	۰/۷۵	۵/۰۷	۵/۰۸	۱۴۵/۴	۱۵۰/۷
۱۵	۰/۰۵	۰/۷۰	۰/۱۰	۰/۶۰	۱/۸۴	۳/۳۶	۹۵/۸	۹۹/۳
۱۶	۰/۰۷	۰/۷۶	۰/۰۷	۰/۴۲	۱/۱۰	۳/۶۰	۶۶/۶	۷۰/۰
۱۷	۰/۱۰	۱/۹۱	۰/۱۰	۱/۲۰	۵/۱۰	۵/۱۵	۹۲/۹	۱۱۱/۸
۱۸	۰/۲۴	۷/۴۰	۰/۰۶	۴/۷۵	۱۸/۱۰	۷/۷۰	۱۷۴/۳	۱۶۹/۹
۱۹	۰/۲۰	۰/۸۰	۰/۰۷	۰/۶۰	۲/۱۴	۳/۱۵	۱۰۵/۱	۱۰۷/۶
۲۰	۰/۰۴	۰/۷۰	۰/۰۷	۰/۳۶	۲/۷۱	۲/۲۰	۷۳/۴	۸۰/۰
میانگین ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	۰/۱۲	۱/۸۷	۰/۰۸	۱/۰۶	۴/۹۵	۴/۵۰	۱۰۵/۳	۱۰۹/۳
نسبتی # (%)	۰/۱۰	۱/۵۹	۰/۰۷	۰/۹۰	۴/۲۰	۳/۸۲	۸۹/۳	-

\* : برای شرح علامت‌های اختصاری به جدول ۲ مراجعه شود.

# : نسبت به مجموع شکل‌های اندازه‌گیری شده

این اجزا در مواد آلی خاک‌های مختلف متفاوت است. بنابراین بر حسب این‌که ماده آلی خاک دارای جزء محلول یا نامحلول بیشتری باشد می‌تواند نقش متفاوتی در مقدار نگه‌داری روی به‌وسیله خاک‌ها بازی کند. ناگونوما و همکاران (۱۶) گزارش دادند که با افزایش pH، بر اثر حل شدن مواد آلی، روی وارد فاز محلول خاک می‌شود. بنابراین روی متصل به مواد آلی می‌تواند تحت تأثیر pH خاک قرار گیرد. به نظر می‌رسد که اهمیت مواد آلی خاک در نگه‌داری روی نسبت به کاتیون‌های فلزی دیگر مثلاً مس و کادمیم کمتر است، زیرا میل ترکیبی روی با مواد آلی نسبت به کاتیون‌های فلزی دیگر پایین‌تر می‌باشد (۱۰).

همان‌طور که از میانگین شکل‌های مختلف روی دیده می‌شود (جدول ۳)، روی متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل از روی متصل به اکسیدهای آهن متبلور بیشتر است. اوکازاکی و همکاران (۱۸) نیز گزارش کرده‌اند که درجه تبلور هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم در مقدار جذب کاتیون‌های فلزی مؤثر است و با کاهش درجه تبلور ظرفیت آنها برای نگه‌داری کاتیون‌های فلزی از جمله روی افزایش می‌یابد.

در جدول‌های ۴ و ۵ هم‌بستگی شکل‌های مختلف روی با ویژگی‌های خاک‌ها، و با یکدیگر ارائه گردیده است. از میان این خواص pH خاک‌ها با همه شکل‌های روی به استثنای روی آلی هم‌بستگی منفی معنی‌دار نشان می‌دهد. این موضوع نشانگر آنست که با تغییر pH همگی این شکل‌ها محتملاً تحت تأثیر قرار گرفته و به یکدیگر تبدیل می‌شوند. به‌ویژه شکل متمم ممکن است بر اثر تغییر pH و اسیدی شدن خاک‌ها به شکل‌های دیگر تبدیل شود. در معادلات رگرسیون خطی و چند متغیره (جدول ۶) هم pH با ضریب منفی در تمام معادلات مربوط به شکل‌های مختلف روی به استثنای روی کل و متمم وارد شده است. این‌که pH خاک‌ها علی‌رغم داشتن ضریب هم‌بستگی معنی‌دار با روی کل و متمم در معادلات رگرسیون خطی این دو شکل روی وارد نشده است احتمالاً بیانگر این نکته است که این هم‌بستگی تحت تأثیر هم‌بستگی

محلول + تبادلی حدود ۰/۱، متصل به اکسیدهای منگنز حدود ۱، متصل به کربنات‌ها ۱/۶، متصل به اکسیدهای آهن متبلور ۳/۸، متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل ۴/۲، و متمم حدود ۸۹/۳ درصد مجموع شکل‌های اندازه‌گیری شده را تشکیل می‌دهند. بنابراین می‌توان گفت در خاک‌های مورد مطالعه میانگین شکل‌های مختلف روی دارای ترتیب زیر است:

متصل به مواد آلی > محلول + تبادلی > متصل به اکسیدهای منگنز > متصل به کربنات‌ها > متصل به اکسیدهای آهن متبلور > متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل >> متمم.

این یافته که بیشترین میزان شکل روی در خاک‌های استان تهران به صورت روی متمم وجود دارد با گزارش قانع و کریمیان (۲) و یثربی و همکاران (۳۲) از استان فارس مطابقت می‌کند. هرچند که آنان گزارش کردند که شکل کربناتی روی بعد از شکل متمم، شکل غالب می‌باشد. در حالی که در تحقیق حاضر شکل کربناتی از نظر مقدار بعد از متمم، متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل و متصل به اکسیدهای آهن متبلور یعنی در رتبه چهارم قرار می‌گیرد. به نظر می‌رسد دلیل احتمالی این امر تفاوت در میزان کربنات کلسیم معادل در خاک‌های این دو استان است. در خاک‌های آهکی استان فارس کربنات کلسیم معادل به مراتب بیشتر از استان تهران است (۳۲). شکل آلی روی در تحقیق حاضر کمترین مقدار را به خود اختصاص داد که علت این امر پایین بودن مواد آلی در خاک‌های مورد بررسی و احتمالاً متفاوت بودن اجزا و ترکیبات مواد آلی در خاک‌های مورد مطالعه می‌باشد. این یافته با نتایج سینگ و همکاران (۲۶) از هندوستان مطابقت می‌کند که اعلام کردند روی متصل به مواد آلی کمتر از همه شکل‌های روی بوده و کمتر از ۱ درصد روی کل را تشکیل می‌دهد. البته درباره اثر مواد آلی بر نگه‌داری (ابقاً) روی به‌وسیله خاک، گزارش‌های متناقضی ارائه شده است و توافق قطعی در این باره وجود ندارد. هارتر (۱۰) عقیده دارد که علت گزارش‌های ضد و نقیض درباره اثر مواد آلی بر جذب روی به‌وسیله خاک، عدم توجه به اندازه‌گیری اجزای مواد آلی یعنی هومین، اسید هومیک و اسید فولویک می‌باشد، زیرا درصد

جدول ۴. ضریب‌های هم‌بستگی (r) ساده بین شکل‌های مختلف روی و ویژگی‌های خاک<sup>۱</sup>

ویژگی‌های خاک	ZnEx	ZnCar	ZnOM	ZnMnox	ZnAFeox	ZnCFeox	ZnRes	روی کل
PH	-۰/۴۹*	-۰/۶۶**	-۰/۱۳	-۰/۶۸**	-۰/۵۹**	-۰/۵۵*	-۰/۵۵*	-۰/۶۰**
رس	۰/۱۶	۰/۲۳	۰/۱۵	۰/۳۵	۰/۴۳	۰/۶۴**	۰/۵۴*	۰/۵۸**
سیلت	-۰/۰۲	۰/۲۰۷	۰/۰۲	۰/۲۰	۰/۳۳	۰/۴۷*	۰/۵۱**	۰/۵۷**
کربن آلی	۰/۱۷	۰/۵۸**	۰/۲۲	۰/۶۴**	۰/۶۲**	۰/۷۷**	۰/۵۱*	۰/۴۳
کربنات کلسیم معادل	-۰/۵۱*	۰/۴۳	-۰/۰۱	-۰/۴۶*	-۰/۴۷*	-۰/۲۰	-۰/۲۱	-۰/۲۶
ظرفیت تبادل کاتیونی	۰/۳۵	۰/۳۶	-۰/۲۵	۰/۳۷	۰/۳۸	۰/۲۰	۰/۴۱	۰/۴۴*
روی قابل استخراج با DTPA	۰/۵۲*	۰/۶۱**	-۰/۱۴	۰/۳۶	۰/۴۷*	۰/۴۴*	۰/۲۶	۰/۳۴

۱: برای شرح علامت‌های اختصاری به جدول ۲ مراجعه شود.

\* و \*\*: به ترتیب معنی‌دار در سطح احتمال پنج و یک درصد

جدول ۵. ضریب‌های هم‌بستگی (r) ساده بین شکل‌های مختلف روی در خاک‌های مورد مطالعه<sup>۱</sup>

شکل‌های روی	ZnEx	ZnCar	ZnOM	ZnMnox	ZnAFeox	ZnCFeox	ZnRes	روی کل
ZnEx	۱	۰/۶۲**	-۰/۲۰	۰/۵۶*	۰/۵۵*	۰/۲۹	۰/۳۶	۰/۴۳
ZnCar		۱	۰/۱۲	۰/۹۲**	۰/۹۳**	۰/۶۱**	۰/۶۴**	۰/۶۸**
ZnOM			۱	۰/۱۳	۰/۱۵	-۰/۰۲	-۰/۰۳	-۰/۰۳
ZnMnox				۱	۰/۹۰*	۰/۶۲**	۰/۶۹**	۰/۶۹**
ZnAFeox					۱	۰/۶۵**	۰/۷۰**	۰/۷۴**
ZnCFeox						۱	۰/۶۹**	۰/۶۸**
ZnRes							۱	۰/۹۷**
روی کل								۱

۱: برای شرح علامت‌های اختصاری به جدول ۲ مراجعه شود.

\* و \*\*: به ترتیب معنی‌دار در سطح احتمال پنج و یک درصد

کانی‌های هم اندازه رس موجود می‌باشد. دقت در داده‌های جدول ۳ نیز نشان می‌دهد که به طور کلی خاک‌های با رس بیشتر دارای روی کل و تمه بیشتری می‌باشند. بنابراین می‌توان احتمال داد که این امر به علت وجود روی در ساختمان کانی‌های رسی این خاک‌ها باشد. این یافته با یافته‌های محققان مختلف (۱۱، ۱۷، ۲۵ و ۲۶) مطابقت دارد. البته اثبات این موضوع به انجام آزمایش‌های بیشتر همراه با تشخیص نوع کانی‌ها نیاز دارد.

سایر شکل‌های روی به وجود آمده و pH خاک‌ها تأثیر مستقیمی بر این دو شکل روی ندارد.

درصد سیلت و رس با روی کل، روی تمه، و روی متصل به اکسیدهای آهن متبلور هم‌بستگی معنی‌دار نشان داده‌اند (جدول ۴) ولی در معادلات رگرسیون خطی آنها تنها رس با ضریب مثبت وارد شده است و سیلت در هیچ‌یک از معادلات وارد نشده است (جدول ۵). این موضوع نشان می‌دهد که احتمالاً روی تمه و متصل به اکسیدهای آهن متبلور عمدتاً در



جدول ۶. معادلات رگرسیون ساده و چند متغیره بین شکل‌های روی و برخی ویژگی‌های خاک<sup>۱</sup>

$DTPAZn=1/895+1/77ZnCar-2/375ZnMnox$	$R^2=0/660^{**}$
$ZnTotal=49/836+1/34Clay+1/434CCE$	$R^2=0/500^{**}$
$ZnRes=47/658+1/313Clay$	$R^2=0/418^{**}$
$ZnAFeoX=15/019+1/196OC+0/478Clay-1/737pH$	$R^2=0/800^{**}$
$ZnAFeoX=62/522+2/241OC-7/6pH-0/285CCE$	$R^2=0/715^{**}$
$ZnMnox=18/07-2/264pH+0/5OC-0/67CCE$	$R^2=0/816^{**}$
$ZnCar=32/886-2/4pH+0/88OC+0/119CCE$	$R^2=0/733^{**}$
$ZnEx=1/321-0/149pH-0/077CCE$	$R^2=0/490^{**}$

۱: برای شرح علامت‌های اختصاری شکل‌ها به جدول ۲ مراجعه شود.

\*\* معنی‌دار در سطح یک درصد

CCE = کربنات کلسیم معادل (%) Clay = رس (%) O.C = کربن آلی (%) ZnTotal = روی کل ( $mg\ kg^{-1}$ ).

میزان فسفر متصل به مواد آهکی دارد و اندازه ذرات کربنات کلسیم در این مورد از اهمیت بیشتری برخوردار است. این موضوع می‌تواند درباره روی نیز صادق باشد. از طرف دیگر جذب روی توسط کانی‌های کربناتی دولومیت و مگنیزیت را به تبادل آن با کاتیون‌های منیزیم موجود در این کانی‌ها نسبت داده‌اند (۳۱). از آنجا که روی و منیزیم شعاع یونی نزدیک به همی دارند (منیزیم  $0/066$  و روی  $0/074$  نانومتر) روی می‌تواند به داخل شبکه تبلور این کانی‌ها نفوذ کرده و جایگزین منیزیم آنها شود و برعکس این امکان وجود دارد که در مرحله اندازه‌گیری روی محلول + تبدلی به وسیله نیترات منیزیم این بار منیزیم به داخل شبکه این کانی‌ها نفوذ کرده و جایگزین روی آنها شود و لذا عملاً بخشی از روی محلول + تبدلی اندازه‌گیری شده مربوط به روی کربناتی باشد و بنابراین از ضریب هم‌بستگی روی کربناتی با کربنات کلسیم معادل کم کرده و آن را غیر معنی‌دار کند.

از دیگر نتایج تحقیق حاضر، بالا بودن ضریب هم‌بستگی بین روی قابل استخراج با DTPA (اصطلاحاً روی قابل استفاده برای گیاه) با روی کربناتی (جدول ۴) و وارد شدن روی کربناتی در مدل رگرسیونی مربوطه می‌باشد. (جدول ۶). این امر را می‌توان نشان از آن دانست که روی متصل به کربنات‌ها نه

هیچ‌یک از ویژگی‌های خاک (از جمله کربن آلی) با روی متصل به مواد آلی هم‌بستگی معنی‌داری نشان ندادند (جدول ۴) و معادله رگرسیون معنی‌داری هم بین روی متصل به مواد آلی و خواص خاک به دست نیامد (جدول ۶). برای عدم مشاهده هم‌بستگی روی متصل به مواد آلی دو احتمال را می‌توان ذکر کرد. یکی ماهیت مواد آلی و متفاوت بودن اجزای آن در خاک‌های مختلف است (۱۰). دیگر این‌که میزان روی استخراجی متصل به مواد آلی، در اکثر خاک‌های مورد مطالعه، کم بوده و اعداد به دست آمده از دامنه تغییرات کافی برای مطالعات آماری برخوردار نبوده است.

نکته مهم دیگر معنی‌دار نشدن ضریب هم‌بستگی خطی بین درصد کربنات کلسیم معادل (CCE) و روی کربناتی می‌باشد (جدول ۴)، اگر چه در معادله رگرسیون مربوط به روی کربناتی، CCE هم وارد مدل شده است (جدول ۶) و بنابراین انتظار می‌رود که با افزایش کربنات کلسیم معادل روی کربناتی هم مختصری افزایش یابد. واکنش کربنات کلسیم با روی در خاک‌ها به سطح ویژه کربنات کلسیم که نشانه توزیع اندازه ذرات کربنات کلسیم خاک است، بستگی بیشتری دارد تا با مقدار کل کربنات کلسیم. رایان و همکاران (۲۰) و پنا و تورنت (۱۹) گزارش کرده‌اند که مقدار کل کربنات کلسیم تأثیر کمی بر

جدول‌های ۴ و ۶ مشاهده می‌شود بین CEC و هیچ‌کدام از شکل‌های مختلف روی (به استثنای روی کل) هم‌بستگی ساده معنی‌داری دیده نشده و CEC در مدل رگرسیونی هیچ‌کدام از شکل‌های روی (به استثنای روی کل) وارد نشده است. به نظر می‌رسد که در خاک‌های مورد مطالعه جذب روی به صورت ساده فیزیکی (تبادلی) انجام نشده و این عمل توسط کانی‌ها و اکسیدهای آهن، منگنز و کربنات‌ها به صورت جذب ویژه بوده و بخش رس این خاک‌ها بیش از CEC خود روی را جذب می‌کنند. بنابراین نباید انتظار داشت که بین CEC و مثلاً شکل تبدلی روی هم‌بستگی مشاهده شود.

همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود بین شکل‌های مختلف روی در خاک هم‌بستگی معنی‌داری مشاهده گردید. وجود چنین هم‌بستگی‌های معنی‌دار احتمالاً بیانگر وجود یک رابطه پویا بین شکل‌های مختلف روی در خاک می‌باشد.

### سپاسگزاری

هزینه انجام این پژوهش از اعتبارات پژوهشی دانشگاه تهران تأمین شده است که بدین وسیله سپاسگزاری می‌گردد.

تنها تأثیر منفی بر قابلیت استفاده روی ندارند، بلکه احتمالاً می‌توانند منبع بالقوه‌ای برای روی قابل استفاده در خاک‌های آهکی استان تهران باشند. اگرچه کمبود روی در خاک‌های آهکی یا خاک‌های با pH های بالا دیده می‌شود ولی در مطالعه حاضر بیشترین اثر منفی بر مقدار روی قابل استخراج با DTPA را اکسیدهای منگنز می‌گذارند (جدول ۶). گزارش شده است که اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی از جمله منگنز می‌توانند روی را به طریقه جذب شیمیایی (جذب ویژه) از محلول خارج نموده و آن را به صورت غیرقابل تبادل نگه دارند. استاتون و برگر (۲۸) گزارش کردند که افزودن اکسیدهای آهن و آلومینیوم به محلول کشت منجر به کاهش جذب روی توسط گیاهان می‌شود. آنان چنین استدلال کردند که این اکسیدها روی را به طریقه جذب ویژه نگه‌داری می‌کنند که منجر به غیرقابل استفاده شدن آن توسط گیاهان می‌شود. اگر روی استخراجی به وسیله DTPA را معیاری از قابلیت استفاده روی در خاک‌های آهکی استان تهران بدانیم به نظر می‌رسد که در این خاک‌ها نقش غیر قابل استفاده کردن روی عمدتاً به عهده اکسیدهای منگنز است.

در ارتباط با ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) همان‌طور که در

### منابع مورد استفاده

۱. مفتون، م.، ح. حقیقت نیا، و ن. کریمیان. ۱۳۷۹. ویژگی‌های جذب سطحی روی در برخی از خاک‌های زیر کشت برنج استان فارس. علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی ۴(۲): ۷۱-۸۵.
۲. قانع، ه. و ن. کریمیان. ۱۳۸۲. توزیع شکل‌های مختلف روی در خاک‌های آهکی استان فارس و رابطه آنها با ویژگی‌های خاک. هشتمین کنگره علوم خاک ایران، صفحه ۶۴۲-۶۴۱، رشت.
3. Allison, L. E. 1965. Organic carbon. PP. 1372-1376. In: C. A. Black (Ed.), Methods of Soil Analysis. part 2, American Society of Agronomy. Madison, WI.
4. Allison, L. E. and C. D. Moodie. 1965. Carbonate. PP. 1379-1396. In: C. A. Black (Ed.). Methods of Soil analysis. part 2, American Society of Agronomy, Madison, WI.
5. Chao, T. T. 1972. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 36:764-768.
6. Chao, T. T. and L. Zhou. 1983. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. Soil Sci. Soc. Amer. J. 47:225-239.
7. Chapman, H. D. 1965. Cation exchange capacity. PP. 899-900. In: C. A. Black (Ed.), Methods of Soil Analysis. part 2, American Society of Agronomy. Madison, WI.
8. Day, P. R. 1965. Particle fractionation and particle-size analysis. PP. 562-566. In: C. A. Black (Ed.), Methods of Soil Analysis. part 2, American Society of Agronomy. Madison, WI.

9. Gupta, S. K. and K. Y. Chen. 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environ. Lett.* 10:128-158.
10. Harter, R. D. 1991. Micronutrient adsorption-desorption reactions in soils. PP.59-87. *In: J. J. Mortvedt et al. (Ed), Micronutrients in Agriculture. 2<sup>nd</sup> ed., SSSA, Madison, WI.*
11. Iyengar, S. S., D. C. Martens and W. P. Miller. 1981. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. *Soil. Sci. Soc. Ame. J.* 45:735-739.
12. Lindsay, W. L. and W. L. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 42:421-428.
13. Marschner, H. 1995. *Mineral Nutrition of Higher Plants. 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, San Diego, CA.*
14. McLaren, R. G. and D. V. Crawford. 1973. Studies on soil copper: 1. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.* 24:172-181.
15. Miller, W. P., D. C. Martens and L. W. Zelazny. 1986. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 50:598-601.
16. Naganuma, K. M. Okazaki, K. Yonebayshi and Z. AbuBakar. 1993. Surface charge and adsorption characteristics of copper and zinc on tropical soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* 39:455-462.
17. Neilsen, D., P. B. Harty and A. F. MacKenzie. 1986. Distribution of soil Zn fractions in British Columbia Interior orchard soils. *Can. J. Soil Sci.* 66:445-454.
18. Okazaki, M., K. Takamido and I. Yaman. 1986. Adsorption of heavy metal cations on hydrated oxides of iron and aluminum with different crystallinities. *Soil Sci. Plant Nutr.* 39:523-533.
19. Pena, F. and J. Torrent. 1990. Predicting phosphate sorption in soils of Mediterranean regions. *Ferti. Res.* 23:173-179.
20. Rayan, J., D. Curtin and M. A. Cheema. 1985. Significance of iron oxides and calcium carbonate particle size in phosphate sorption by calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 48:74-76.
21. Richards, L.A. 1954. *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. Handbook 60 USDA, US Gov. Print. Office, Washington, DC.*
22. Shuman, L. M. 1979. Zinc, manganese, and copper in soil fractions. *Soil Sci.* 127:10-17.
23. Shuman, L. M. 1982. Separating soil-iron and manganese oxide fractions for microelement analyses. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 45:1099-1102.
24. Shuman, L. M. 1983. Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with organic matter. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 47:656-660.
25. Shuman, L. M. 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.* 140:11-12.
26. Singh, J. P., S. P. S. Karwasra and M. Singh. 1988. Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of India. *Soil Sci.* 146:359-367.
27. SPSS, Inc. 2002. *SPSS for Windows, Release 11.5. SPSS, Inc., Chicago, IL.*
28. Stanton, D. A. and R. D. T. Burger. 1967. Availability to plants of zinc sorbed by soil and hydrous iron oxides. *Geoderma* 1:13-17.
29. Stover, R. C., L. E. Sommers and D. J. Silveira. 1976. Evaluation of metals in waste-water sludge. *J. Water Pollut. Control Fed.* 48:2165-2175.
30. Tessier, A., P. G. C. Campbell and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. *Anal. Chem.* 51:844-851.
31. Trehan, S. P. and G. S. Sekhon. 1977. Effect of clay, organic matter and CaCO<sub>3</sub> content of zinc adsorption by soils. *Plant Soil* 46:329-336.
32. Yasrebi, J., N. Karimian, M. Maftoun, A. Abtahi and A. M. 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 (11&12): 2133-2145.