



دانشگاه کشاورزی و منابع طبیعی گراگان

مجله پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد نوزدهم، شماره سوم، ۱۳۹۱

<http://jwfst.gau.ac.ir>

تعیین شکل‌های شیمیایی مس و ارتباط آن‌ها با پاسخ‌های گیاه و ویژگی‌های خاک در برخی خاک‌های استان گلستان

سید هادی علوی^۱، *مجتبی بارانی مطلق^۲ و اسماعیل دردی‌پور^۲

^۱دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

^۲استادیار گروه علوم خاک دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

تاریخ دریافت: ۹۱/۲/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۹۱/۶/۲۵

چکیده

قابلیت دسترسی مس برای گیاه به توزیع نسبی شکل‌های مختلف شیمیایی آن بستگی دارد که تابعی از ویژگی‌های خاک است. در این پژوهش به منظور جزءبندی مس کل به شکل‌های تبدلی، کربناتی، آلی، اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آهن بی‌شکل، متبلور و باقی‌مانده از روش عصاره‌گیری متوالی در ۱۰ نمونه خاک استان گلستان که از لحاظ ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متنوع بودند، استفاده شد. نتایج نشان داد که مس محلول به‌اضافه تبدلی، کربناتی، پیوند یافته با مواد آلی، متصل به اکسیدهای منگنز، متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل، متصل به اکسیدهای آهن متبلور و باقی‌مانده به ترتیب حدود ۰/۳، ۰/۴، ۴/۵، ۱/۳، ۲۶، ۳۰/۳، ۳۷/۲ درصد از مس کل خاک‌ها را تشکیل می‌دهند. با pH با شکل‌های متصل به اکسیدهای منگنز و آهن بی‌شکل همبستگی منفی معنی‌داری به ترتیب در سطح ۵ و یک درصد نشان داد. هیچ یک از ویژگی‌های خاک با مس متصل به مواد آلی همبستگی معنی‌دار نشان نداد. ضریب همبستگی بین درصد کربنات کلسیم معادل و مس کربناتی معنی‌دار نشد. مس عصاره‌گیری شده با DTPA همبستگی مثبت و معنی‌داری با درصد رس نشان داد. غلظت مس در گیاه با مس تبدلی، مس پیوند یافته با مواد آلی و مس کربناتی همبستگی منفی معنی‌داری نشان داد. رابطه منفی معنی‌داری نیز بین مقدار کل مس جذب شده توسط گیاه با مس تبدلی مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: شکل‌های شیمیایی، عصاره‌گیری متوالی، غلظت و جذب کل مس، ویژگی‌های خاک

*مسئول مکاتبه: mbarani2002@yahoo.com

مقدمه

مس (Cu) در مقادیر کم یک عنصر کم مصرف ضروری برای رشد گیاهان است. این عنصر در واکنش‌های انتقال الکترون متعددی در هر دو فرآیند فتوسنتز و تنفس دخالت دارد. مس همچنین در متابولیسم لیپید و اسیدهای چرب نقش دارد (گانکل و همکاران، ۲۰۰۴). مس یکی از اجزای تشکیل‌دهنده پروتئین کلروپلاست یعنی پلاستوسیانیین می‌باشد (مارشورن، ۱۹۹۵). دامنه معمول مس در بافت‌های گیاهی ۵ تا ۳۰ میلی‌گرم در کیلوگرم در محصولات کشاورزی در شرایط غیرآلوده است (آلووی، ۱۹۹۵؛ گانکل و همکاران، ۲۰۰۴).

غلظت مس در پوسته زمین به‌طور متوسط ۷۰ میلی‌گرم در کیلوگرم است. مقدار کل مس در خاک بین ۲ تا ۱۰۰ و به‌طور متوسط ۳۰ میلی‌گرم در کیلوگرم می‌باشد (آلووی، ۱۹۹۵؛ اسکرامل و همکاران، ۲۰۰۰). آگاهی از مقادیر کل عناصر در خاک، اطلاعات اندکی در ارتباط با رفتار و زیست‌فراهمی^۱ آنها در اختیار می‌گذارد (کابالا و سینگ، ۲۰۰۱؛ گانکل و همکاران، ۲۰۰۴؛ مفتون و همکاران، ۲۰۰۳؛ چایگنون و همکاران، ۲۰۰۳). همبستگی ضعیفی بین مقدار کل عناصر در خاک و جذب گیاهی وجود دارد زیرا بخش زیادی از مقدار کل عناصر برای گیاهان قابل دسترس نیستند (گانکل و همکاران، ۲۰۰۴). امروزه، توزیع، تحرک و زیست‌دسترسی عناصر در محیط به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته و مشخص شده که تنها وابسته به غلظت کل آنها نیست بلکه به فاز جامدی که با آنها پیوند یافته نیز مرتبط است (فیلگورز و همکاران، ۲۰۰۲؛ گانکل و همکاران، ۲۰۰۴). همانند سایر عناصر، مس می‌تواند با اجزای مختلف خاک پیوند یابد که این اجزاء توانایی متفاوتی در نگهداشت و رهاسازی مس دارند. این عنصر می‌تواند با مواد آلی خاک تشکیل کمپلکس دهد، جذب سطحی سطوح رس‌ها و اکسیدهای آهن و منگنز شود، در شبکه ساختمانی کانی‌های سیلیکاتی اولیه یا کانی‌های ثانویه مانند کربنات‌ها، فسفات‌ها، سولفیدها یافت شود و یا در مواد بی‌شکل مانند اکسیدهای آهن و منگنز محبوس گردد (تسیر و همکاران، ۱۹۷۹؛ آلووی، ۱۹۹۵؛ چایگنون و همکاران، ۲۰۰۳). توزیع مس در بین این اجزاء مختلف به‌عنوان جزءبندی^۲ مس خاک تعریف می‌شود. این جزءبندی به میزان زیادی تحرک و در نتیجه زیست‌فراهمی مس را تحت تأثیر قرار می‌دهد (چایگنون و همکاران، ۲۰۰۳).

1- Bioavailability

2- Fractionation

یوره (۱۹۹۱) گونه‌بندی شیمیایی را به یکی از دو صورت زیر تعریف کرد: "فرآیند فعال شناسایی و تعیین فازها، شکل‌ها یا گونه‌های معین و مختلفی که یک عنصر در یک ماده یافت می‌شود" یا "توصیف و تشریح مقادیر و انواع گونه‌ها، شکل‌ها یا فازهای موجود در یک ماده". بر اساس پیشنهاد وی، گونه‌بندی را می‌توان به سه گروه یا کلاس تقسیم نمود: ۱) گونه‌بندی کلاسیک^۱ که به ترکیبات شیمیایی یا حالت اکسیداسیون مشخص عناصر اشاره دارد مانند $PbCO_3$ و $Cr(III)$ ۲) گونه‌بندی وظیفه‌ای^۲ که به رفتار و یا نقش معین و مشاهده شده یک عنصر اشاره می‌کند و از طریق عبارت‌هایی مانند گونه‌های قابل دسترس یا متحرک مشخص می‌شود ۳) گونه‌بندی فرآیندی^۳ که به موقعیت یا مکانی که عصاره‌گیر برای استخراج گونه‌ها به کار می‌رود اشاره می‌کند مانند گونه‌های قابل حل در اسید و یا نسبتاً قابل احیاء^۴ (بیکون و داویدسون، ۲۰۰۸؛ فونتس و همکاران، ۲۰۰۴).

عصاره‌گیری شیمیایی متوالی نمونه‌ای از گونه‌بندی فرآیندی یا وابسته به روش است (بیکون و داویدسون، ۲۰۰۸). عصاره‌گیرهای مورد استفاده در روش‌های عصاره‌گیری متوالی برپایه انتخابگری احتمالی آن‌ها و نیز اختصاصی بودنشان نسبت به شکل‌های شیمیایی معین انتخاب می‌شوند، هرچند در قدرت عصاره‌گیر، حجم و زمان عصاره‌گیری بین روش‌های مختلف تفاوت زیادی وجود دارد (لی و همکاران، ۱۹۹۵).

محققان مختلف روش‌های متفاوتی را برای جداسازی شکل‌های مختلف عناصر کم مصرف به کار برده‌اند. مک‌لارن و کروفرورد (۱۹۷۳) شکل‌های مختلف مس را به پنج جزء محلول و قابل تبادل، بخشی که به‌طور ضعیف در مکان‌های ویژه جذب سطحی شده، مس آلی، مسی که با مواد اکسیدی هم‌رسوب شده و مس باقی‌مانده تقسیم نمودند. شومن (۱۹۸۵) در خاک‌های اسیدی برای جداسازی شکل‌های مختلف عناصر کم مصرف روشی 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. شکل‌های مختلف عناصر در این روش شامل بخش‌های هم‌رسوب شده با اکسیدهای آهن بی‌شکل، اکسیدهای آهن متبلور، اکسیدهای منگنز و همچنین شکل‌های تبدیلی، آلی و همراه با شن، سیلت و رس بود. تسیر و همکاران (۱۹۷۹) عناصر کم مصرف را به پنج جزء تبدیلی، کربناتی، پیوند شده با

- 1- Classical Speciation
- 2- Functional Speciation
- 3- Operational Speciation
- 4- Moderately reducible

اکسیدهای آهن و منگنز، آلی و باقی‌مانده تفکیک نمودند. روش دیگر برای جداسازی عناصر کم مصرف توسط استور و همکاران (۱۹۷۶) ارائه گردید که توسط اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) اصلاح شد. در این روش شکل‌های تبادل و محلول، جذب سطحی شده، آلی، کربناتی و باقی‌مانده جداسازی می‌شوند. در روش سینگ و همکاران (۱۹۸۸) که در اجرای این آزمایش نیز از آن استفاده شد، عناصر کم مصرف به شکل‌های تبادل، کربناتی، آلی، اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آهن بی‌شکل، اکسیدهای آهن متبلور و باقی‌مانده جداسازی می‌شوند. علاوه بر این، چائو (۱۹۷۲) یک عصاره‌گیر اختصاصی برای اکسیدهای منگنز یعنی هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ($\text{NH}_4\text{OH.HCl}$) در $\text{pH}=2$ را پیشنهاد کرد.

روش‌های عصاره‌گیری متوالی استاندارد نشده‌اند و هر محقق از روش خاص خود یا از اصلاح شده یا توسعه یافته روش‌های دیگران استفاده می‌کند. انتخاب روش بستگی به همبستگی با پاسخ‌های گیاهی، در دسترس بودن ابزارها و مواد و راحتی روش تجزیه دارد (غفاری نژاد و کریمیان، ۲۰۰۷). از سوی دیگر، این روش‌ها دارای محدودیت‌هایی نیز هستند از جمله مشکلات تکنیکی مربوط به دستیابی به انحلال انتخابی و کامل عناصر از فازهای فیزیکوشیمیایی در خاک‌ها، هم‌پوشانی عصاره‌گیرهای شیمیایی و جذب سطحی مجدد عناصر در طی استخراج (لی و همکاران، ۱۹۹۵). با وجود این محدودیت‌های ذاتی و طبیعی، روش عصاره‌گیری متوالی هنوز هم ابزاری بسیار مفید برای تعیین و تشخیص عناصر پیوند یافته با فاز جامد در خاک‌ها می‌باشد (لی و همکاران، ۱۹۹۵). جزءهای مختلف عناصر در خاک از لحاظ واکنش‌پذیری^۱ شیمیایی و زیست‌فراهمی تفاوت زیادی دارند. توزیع عناصر در بین این اجزاء برای ارزیابی پتانسیل خاک‌ها جهت تأمین مقادیر کافی عناصر کم مصرف برای رشد بهینه گیاه دارای اهمیت است. میزان پیوند عناصر با فازهای ژئوشیمیایی مختلف تا حد زیادی بستگی به شرایط فیزیکوشیمیایی خاک‌ها از جمله pH ، مقدار کربنات کلسیم، ظرفیت تبادل کاتیونی، وضعیت عناصر غذایی (گونه‌های رقیب در محلول خاک)، مقدار ماده آلی و بافت خاک دارد (کابالا و سینگ، ۲۰۰۱؛ پلانکورت و همکاران، ۱۹۹۹؛ وانگ و همکاران، ۲۰۰۳؛ گرانفلتن و استینس، ۲۰۰۵). از سوی دیگر، تناسب و کارایی روش‌های عصاره‌گیری متوالی در پیش‌بینی زیست‌فراهمی عناصر عموماً از طریق مقایسه با مقادیر عناصر در قسمت‌های مختلف گیاه به‌ویژه در بخش هوایی

1- Reactivity

گیاهان ارزیابی می‌گردد (چایگون و همکاران، ۲۰۰۳؛ برون و همکاران، ۲۰۰۱). از این رو، اهداف این پژوهش حاضر عبارت بودند از:

- ۱) ارزیابی توزیع شکل‌های مس در تعدادی از خاک‌های زیرکشت استان گلستان
- ۲) تعیین همبستگی بین این شکل‌ها با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها
- ۳) تعیین همبستگی بین شکل‌های شیمیایی مس با پاسخ‌های گیاهی

مواد و روش‌ها

جمع آوری و انتخاب نمونه‌های خاک: با استفاده از گزارش‌های خاک‌شناسی مناطق مختلف استان گلستان، تعداد ۱۰ نمونه مرکب خاک از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متر از سری‌های غالب خاک‌های زراعی استان جمع‌آوری گردید. نمونه‌های هوا خشک شده به آرامی کوبیده شده و پس از عبور از الک ۲ میلی‌متری، بعضی خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها به صورت زیر تعیین شد: بافت خاک به روش هیدرومتری (دی، ۱۹۶۵)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش جایگزینی با استات آمونیوم (چاپمن، ۱۹۶۵)، کربن آلی به روش واکلی-بلاک (آلیسون، ۱۹۶۵)، کربنات کلسیم معادل به روش خنثی کردن با اسید کلریدریک (آلیسون و مودیه، ۱۹۶۵)، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره اشباع خاک با هدایت سنج الکتریکی و pH خاک به روش الکتروود شیشه‌ای در عصاره ۲ به یک آب به خاک. مقدار مس قابل استخراج با DTPA (لیندزی و نورول، ۱۹۷۸) نیز پس از عصاره‌گیری توسط دستگاه جذب اتمی مدل UNICAM 919 AA اندازه‌گیری شد. نام سری و برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌های انتخاب شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

تعیین شکل‌های شیمیایی مس: برای جداسازی و تعیین شکل‌های شیمیایی مس در خاک‌ها از روش سینگ و همکاران (۱۹۸۸) استفاده شد که خود تلفیقی از روش‌های پیشنهادی تسیر و همکاران (۱۹۷۹)، شومن (۱۹۸۵) و چائو (۱۹۷۲) می‌باشد. این روش، مس را به شکل‌های تبادل‌پذیری، کربناتی، آلی، اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آهن بی‌شکل، متبلور و باقی‌مانده جدا می‌کند. به این منظور، ۵ گرم خاک (براساس وزن خشک شده در آون) توزین و پس از انتقال به لوله سانتریفیوژ پلاستیکی مقدار ۲۰ میلی‌لیتر نیترات منیزیم یک مولار به آن اضافه شد. بلافاصله پس از افزودن عصاره‌گیر، تعلیق خاک به مدت ۲ ساعت تکان داده و سپس سانتریفیوژ گردید. در نهایت جداسازی محلول زلال روئی و صاف کردن آن با کاغذ صافی واتمن ۴۲ انجام شد و عصاره حاصل برای اندازه‌گیری مس به کار رفت.

جدول ۱- برخی از ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی خاک‌های مورد استفاده.

| شماره خاک | سری خاک | رده‌بندی خاک | مس قابل استخراج با DTPA | pH (۱:۲) | EC _e | CCE | OC | رس | سیلت | شن | CEC |
|-----------|------------|--------------------|-------------------------|----------|--------------------|-------|------------------------------------|----|------|----|-------|
| | | | mg kg ⁻¹ | | dS m ⁻¹ | % | cmol _c kg ⁻¹ | | | | |
| ۱ | مینودشت | Typic Agrixerolls | ۱/۰۵ | ۷/۴۳ | ۰/۶۲ | ۱۲/۳۳ | ۰/۸۸ | ۱۱ | ۷۴ | ۱۵ | ۱۴/۰۶ |
| ۲ | علی آباد | Typic Haploxerolls | ۱/۳۱ | ۷/۴۶ | ۱/۸۸ | ۳۲/۰۰ | ۰/۵۸ | ۱۶ | ۷۱ | ۱۳ | ۱۶/۱۷ |
| ۳ | قرلی | Typic Haploxerolls | ۱/۱۴ | ۷/۷۴ | ۱/۳۹ | ۱۵/۱۷ | ۰/۷۹ | ۶ | ۵۳ | ۴۱ | ۱۵/۱۱ |
| ۴ | معصوم‌آباد | Typic Endoaquolls | ۱/۲۱ | ۷/۵۹ | ۱/۳۹ | ۲۲/۰۰ | ۰/۹۳ | ۲۰ | ۷۱ | ۹ | ۱۲/۴۷ |
| ۵ | علی آباد | Typic Haploxerolls | ۱/۸۹ | ۷/۶۲ | ۰/۷۹ | ۷/۵۰ | ۰/۳۹ | ۳۶ | ۵۵ | ۹ | ۱۱/۹۴ |
| ۶ | آزادشهر | Typic Haploxerepts | ۲/۸۳ | ۷/۵۴ | ۰/۸۲ | ۱۴/۵۰ | ۰/۸۵ | ۳۳ | ۶۰ | ۷ | ۱۵/۸۵ |
| ۷ | کردکوی | Typic Endoaquepts | ۲/۱۲ | ۷/۳۹ | ۱/۴۸ | ۱۴/۸۳ | ۰/۴۶ | ۱۹ | ۵۳ | ۲۸ | ۱۳/۳۱ |
| ۸ | آزادشهر | Typic Haploxerepts | ۱/۵۰ | ۷/۶۰ | ۰/۸۲ | ۱۴/۶۷ | ۱/۰۰ | ۲۵ | ۴۹ | ۲۶ | ۱۳/۰۰ |
| ۹ | آزادشهر | Typic Haploxerepts | ۱/۵۲ | ۷/۱۶ | ۰/۵۹ | ۱۲/۶۷ | ۱/۶۰ | ۳۰ | ۶۵ | ۵ | ۱۵/۶۳ |
| ۱۰ | قرچ مراد | Typic Haploxerepts | ۳/۰۶ | ۷/۶۵ | ۱/۱۰ | ۱۰/۸۳ | ۱/۰۳ | ۳۱ | ۵۸ | ۱۱ | ۱۶/۶۹ |

CEC، OC، CCE و ECE به ترتیب کربنات کلسیم معادل، کربن آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی و قابلیت هدایت الکتریکی عصاره اشباع خاک هستند.

سایر مراحل عصاره‌گیری و ترکیب هر عصاره‌گیر به روشی که در پژوهش حاضر به کار رفته به‌طور خلاصه در جدول ۲ نشان داده شده است. مقدار مس در جزء باقی‌مانده از کم کردن مجموع شکل‌های مختلف از مس کل به‌دست آمد. غلظت کل مس پس از هضم نمونه‌ها با $\text{HF} + \text{HClO}_4 + \text{HCl}$ (تسیر و همکاران، ۱۹۷۹) تعیین گردید. لازم به ذکر است که جهت به حداقل رساندن تأثیر ماده زمینه، استانداردهای مس در محلول‌هایی که از نظر ترکیب و غلظت تقریباً مشابه عصاره‌گیرهای هر مرحله بود تهیه شد. بعد از عصاره‌گیری مس توسط روش فوق در هر مرحله غلظت مس به‌وسیله دستگاه جذب اتمی مدل Unicam ۹۱۹ قرائت گردید.

سیدهدادی علوی و همکاران

جدول ۲- خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی و مشخصات شکل مس استخراج شده در روش سینگ و همکاران (۱۹۸۸).

| نسبت خاک به عصاره‌گیر | ترکیب عصاره‌گیر | مدت تکان دادن (ساعت) | علامت | شکل شیمیایی مس |
|--------------------------|--|-------------------------|---------|--------------------------------|
| ۵:۲۰ | 1 M Mg(NO ₃) ₂ | ۲ | CuEx | محلول + تبادل |
| ۵:۲۰ | 1 M NaOAc + CH ₃ COOH (pH = 5) | ۵ | CuCar | کربناتی |
| ۵:۱۰ | 0.7 M NaOCl (pH = 8.5) | ۰/۵ | CuOM | آلی* |
| ۵:۵۰ | 0.1 M NH ₂ OH.HCl + HNO ₃ (pH = 2) | ۰/۵ | CuMnox | متصل به اکسیدهای منگنز |
| ۵:۵۰ | 0.25 M NH ₂ OH.HCl + 0.25 M HCl | ۰/۵ | CuAFeox | متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل |
| ۵:۵۰ | 0.2 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0.2 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0.1 M C ₆ H ₈ O ₆ | ۰/۵ | CuCFeox | متصل به اکسیدهای آهن متبلور |

*: دو بار عصاره‌گیری

آزمایش گلخانه‌ای: آزمایش گلخانه‌ای با کشت گیاه ذرت رقم سینگل کراس ۷۰۴ و در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۱۰ خاک و ۴ تکرار انجام شد. در ابتدا کلیه عناصر غذایی لازم به صورت محلول به خاک هر گلدان اضافه شده و رطوبت گلدان‌ها به حد ظرفیت زراعی رسانده شد. سپس ۱۰ عدد بذر ذرت در عمق مناسب کاشته شده و پس از استقرار و سبز شدن کامل بذور در پایان هفته دوم، تعداد گیاهان هر گلدان به ۳ بوته یکنواخت تنک گردید. در طول دوره رشد گیاه، سعی شد رطوبت خاک در حد ظرفیت زراعی نگه داشته شود و به منظور ایجاد شرایط یکنواخت و کاهش تأثیر عوامل محیطی، گلدان‌ها هر دو هفته یک‌بار جا به جا شدند. ۹۰ روز پس از کاشت، بخش هوایی گیاهان بریده شده و پس از شستشو با آب مقطر و خشک کردن در آون (۶۵ درجه سانتی‌گراد) توزین و وزن خشک قسمت‌های هوایی گیاه اندازه‌گیری شد. ماده خشک گیاهی حاصل از هر گلدان با آسیاب پودر شده و یک گرم از آن در کوره با دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد خاکستر شده و سپس در ۵ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۲ نرمال حل گردید. نمونه‌ها با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف و حجم هر نمونه به ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد و غلظت مس در نمونه‌ها به وسیله دستگاه جذب اتمی تعیین گردید. وزن ماده خشک گیاهی، غلظت مس در گیاه و جذب کل مس از خاک هر گلدان (حاصل ضرب وزن ماده

خشک در غلظت مس در گیاه) به‌عنوان پاسخ‌های گیاهی در نظر گرفته شد (جدول ۴). مطالعات آماری شامل ضرایب همبستگی خطی و رگرسیون چند متغیره گام به گام با استفاده از نرم‌افزار SPSS صورت گرفت.

نتایج و بحث

برخی از ویژگی‌های اندازه‌گیری شده در خاک‌های مورد بررسی در جدول ۱ نشان داده شده است. برپایه جدول ۱، در خاک‌های مورد مطالعه pH بین ۷/۱۶ تا ۷/۷۴، رس بین ۶ تا ۳۶ درصد، سیلت بین ۴۹ تا ۷۴ درصد، کربنات کلسیم معادل بین ۷/۵ تا ۳۲ درصد، کربن آلی بین ۰/۳۹ تا ۱/۶ درصد بوده و ظرفیت تبادل کاتیونی آنها از ۱۱/۹۴ تا ۱۶/۶۹ سانتی‌مول بر کیلوگرم می‌باشد. همچنین خاک‌های مورد استفاده در آزمایش فاقد محدودیت شوری بوده و محدوده وسیعی از مس قابل استخراج با DTPA (۱/۰۵ تا ۳/۰۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) که معیاری از مس قابل استفاده خاک است (لیندزی و نورول، ۱۹۷۸) در آن‌ها دیده می‌شود.

توزیع شکل‌های مختلف مس در جدول ۳ آمده است. به‌طور میانگین مس محلول به اضافه تبدلی حدود ۰/۳ درصد، متصل به کربنات‌ها ۰/۴ درصد، متصل به ماده آلی حدود ۵ درصد، متصل به اکسیدهای منگنز ۱/۳ درصد، متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل ۲۵/۵ درصد، متصل به اکسیدهای آهن متبلور ۳۰/۶ درصد و باقی‌مانده ۳۶/۸ درصد مجموع شکل‌های اندازه‌گیری شده را تشکیل می‌دهند (شکل ۱). بنابراین می‌توان گفت در خاک‌های مورد مطالعه ترتیب فراوانی شکل‌های شیمیایی مس به‌صورت زیر است:

محلول + تبدلی \geq کربناتی > متصل به اکسیدهای منگنز > متصل به مواد آلی > متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل > متصل به اکسیدهای آهن متبلور > باقی‌مانده.

زیان (۱۹۸۹) بیان کرد که در عصاره‌گیری دنباله‌ای، قابلیت دسترسی عناصر با هر مرحله از عصاره‌گیری دنباله‌ای کاهش می‌یابد. بنابراین، عناصر به‌صورت جزءهای محلول در آب و قابل تبادل، خیلی سریع برای محیط قابل دسترس می‌شوند در حالی که عناصر به‌صورت جزء باقی‌مانده، پیوندهای محکمی دارند و انتظار نمی‌رود که در شرایط طبیعی رها شوند.

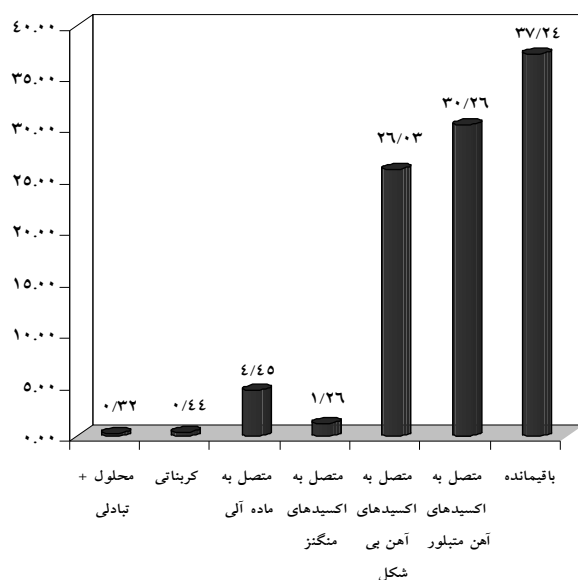
سینگ و همکاران (۱۹۸۸) با بررسی توزیع شکل‌های مس در ۱۱ خاک با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مختلف بیان کردند که مقادیر جزءهای عصاره‌گیری شده با روش عصاره‌گیری دنباله‌ای به‌صورت زیر است:

۶۲ درصد مس کل به‌صورت باقی‌مانده، ۱۷ درصد مس به‌شکل پیوند یافته با اکسیدهای آهن متبلور و ۱۲ درصد به‌صورت پیوند یافته با اکسیدهای آهن بی‌شکل بود. مقدار مس به‌صورت جزء آلی نیز کمتر از یک درصد بود. افزون بر این، ۰/۷ درصد مس کل به‌شکل پیوند یافته با اکسیدهای منگنز و ۶ درصد مس کل به‌صورت کربناتی بود و میانگین مس قابل تبادل نیز ۲ درصد بود.

گانکل و همکاران (۲۰۰۴) از روش شومن استفاده نمودند و از نیترات منیزیم برای عصاره‌گیری مس قابل تبادل، از هیپوکلریت سدیم برای عصاره‌گیری بخش قابل احیا (مواد آلی)، از هیدروکسیل آمین هیدروکلراید برای بخش اکسید منگنز، از اگزالیک اسید + آسکوربیک اسید برای استخراج بخش اکسید آهن و از $\text{HClO}_4 + \text{HF}$ برای عصاره‌گیری بخش باقی‌مانده استفاده کردند. آن‌ها با جداسازی شکل‌های مختلف مس با استفاده از عصاره‌گیری دنباله‌ای در خاک‌های زیر کشت ذرت، نشان دادند که شکل‌های مختلف مس اختلاف معنی‌داری با یکدیگر داشته و میانگین آن‌ها به‌ترتیب زیر است: محلول + تبدلی > متصل به مواد آلی > متصل به اکسیدهای منگنز > باقی‌مانده > متصل به اکسیدهای آهن. اسکرامل و همکاران (۲۰۰۰) با اندازه‌گیری شکل‌های مختلف مس دریافتند که بخش متصل به مواد آلی پس از بخش باقی‌مانده بیشترین مقدار است.

یوسف (۲۰۰۷) از روش عصاره‌گیری دنباله‌ای برای بررسی شکل‌های مختلف مس استفاده کرد که نتایج به‌صورت زیر بود: بخش اکسید آهن و منگنز < بخش باقی‌مانده < بخش آلی < بخش کربنات < بخش تبدلی < بخش قابل حل در آب.

زلفی باوریانی و مفتون (۲۰۱۰) با جداسازی شکل‌های مختلف مس در یک خاک آهکی با استفاده از عصاره‌گیری دنباله‌ای ترتیب فراوانی زیر را گزارش نمودند: شکل باقی‌مانده < شکل کربناتی < شکل آلی < شکل جذبی < شکل تبدلی.



شکل ۱- مقادیر نسبی شکل‌های شیمیایی مس در خاک‌های مورد مطالعه (درصد)

شکل تبدلی شامل فلزهایی است که از طریق پیوند ضعیف الکترواستاتیک به صورت ضعیف جذب سطحی سطوح جامد شده‌اند و می‌توانند توسط فرآیندهای تبادل یونی رها شوند (فیلگورز و همکاران ۲۰۰۲). این شکل، بخشی از عناصر کم مصرف را دربرمی‌گیرد که می‌تواند تقریباً بیش‌تر از همه به خاک رها شود و معمولاً یک بخش کوچکی از مقدار کل فلز را در خاک شامل می‌شود (فیلگورز و همکاران ۲۰۰۲). این شکل بلافاصله و بالقوه قابلیت زیست دسترسی برای گیاهان را دارد (فیلگورز و همکاران ۲۰۰۲). به نظر می‌رسد مس قابل تبادل که می‌تواند با استفاده از نمک‌ها از زمینه خاک استخراج شود مهم‌ترین جزء زیست‌فراهم برای ریشه گیاه باشد، اگرچه تنها جزء نیست (اسپارکز، ۱۹۸۳). آلوارز و همکاران (۲۰۰۶) نیز بیان کردند مزیت همه روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای این است که در هنگام استفاده برای خاک‌های کشاورزی می‌توانند جزء قابل تبادل که قابل جذب برای گیاه است را جداسازی کنند. در خاک‌های مورد مطالعه، در بین شکل‌های مختلف، کمترین مقدار مربوط به شکل تبدلی می‌باشد. ضربایی و همکاران (۲۰۱۱) نیز نتایج کاملاً مشابهی را در مورد خاک‌های آهکی استان یزد گزارش کردند. سینگ و همکاران (۱۹۸۸) نیز گزارش نمودند که مس تبدلی ۱/۳ تا ۳/۷ درصد مس کل را تشکیل می‌دهد.

سیدهدادی علوی و همکاران

جدول ۳- توزیع شکل‌های مختلف مس (میکروگرم در گرم خاک) در خاک‌های مورد مطالعه.

| شماره خاک | CuEx | CuCar | CuOM | CuMnox | CuAFeox | CuCFeox | CuRes | مس کل |
|-----------|------|-------|------|--------|---------|---------|-------|-------|
| ۱ | ۰/۵۶ | ۰/۴۳ | ۵/۱۹ | ۱/۴۴ | ۱۶/۲۹ | ۱۵/۰۰ | ۲۸/۰۸ | ۶۷ |
| ۲ | ۰/۲۸ | ۰/۵۵ | ۵/۰۰ | ۰/۷۹ | ۲۵/۲۰ | ۱۶/۶۷ | ۳۷/۵۲ | ۸۶ |
| ۳ | ۰/۱۸ | ۰/۱۴ | ۲/۲۹ | ۰/۳۲ | ۷/۲۰ | ۷/۵۰ | ۳۰/۳۷ | ۴۸ |
| ۴ | ۰/۱۶ | ۰/۱۹ | ۳/۰۰ | ۰/۳۲ | ۳/۰۷ | ۱۵/۰۰ | ۳۳/۲۶ | ۵۵ |
| ۵ | ۰/۲۰ | ۰/۳۳ | ۲/۳۲ | ۱/۴۱ | ۲۰/۶۷ | ۲۰/۸۳ | ۲۰/۲۴ | ۶۶ |
| ۶ | ۰/۱۱ | ۰/۴۲ | ۱/۷۲ | ۰/۲۸ | ۴/۹۳ | ۳۶/۳۳ | ۵/۲۱ | ۴۹ |
| ۷ | ۰/۰۹ | ۰/۱۹ | ۱/۵۶ | ۰/۴۱ | ۳۰/۴۰ | ۲۱/۶۷ | ۴/۶۸ | ۵۹ |
| ۸ | ۰/۱۲ | ۰/۲۵ | ۴/۸۸ | ۰/۳۶ | ۱۶/۲۷ | ۲۵/۵۰ | ۱۹/۶۳ | ۶۷ |
| ۹ | ۰/۱۷ | ۰/۱۳ | ۲/۶۷ | ۲/۳۷ | ۴۰/۳۲ | ۲۸/۳۳ | ۷/۰۰ | ۸۱ |
| ۱۰ | ۰/۲۳ | ۰/۲۳ | ۰/۳۹ | ۰/۴۵ | ۵/۳۳ | ۱۰/۵۰ | ۵۶/۸۶ | ۷۴ |
| میانگین | ۰/۲۱ | ۰/۲۹ | ۲/۹۰ | ۰/۸۲ | ۱۶/۹۷ | ۱۹/۷۳ | ۲۴/۲۸ | ۶۵/۲۰ |

* به ترتیب از چپ به راست: مس باقی‌مانده، متصل به اکسیدهای آهن متبلور، متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل، متصل به اکسیدهای منگنز، آلی، کربناتی و محلول + تبادل

شکل کربناتی شامل فلزهایی است که همراه با کربنات رسوب کرده‌اند. زمانی که مواد آلی و اکسیدهای آهن و منگنز فراوانی کمتری در سیستم آبی دارند، کربنات‌ها می‌توانند جذب کننده مهمی برای تعداد زیادی از فلزات باشد (فیلگورز و همکاران، ۲۰۰۲). شکل کربناتی، شکل پیوندی سستی است و با شرایط محیطی به راحتی تغییر می‌کند. این شکل به تغییر pH حساس می‌باشد (فیلگورز و همکاران، ۲۰۰۲). در خاک‌های مورد بررسی، شکل کربناتی مس از ۰/۱۴ تا ۰/۵۵ با میانگین ۰/۲۹ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک تغییر کرد. این دامنه از ۰/۵۰ تا ۲/۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم به وسیله سینگ و همکاران (۱۹۸۸) گزارش شده است. ما و یورن (۱۹۹۵) نیز گزارش کردند که شکل کربناتی مس پس از شکل تبدلی و محلول در آب کمترین شکل مس در خاک‌ها را تشکیل می‌دهد. فیلگورز و همکاران (۲۰۰۲) نیز بیان کردند جزء کربناتی درصد نسبتاً کمی از غلظت کل فلز را در بر می‌گیرند ولی بلافاصله و بالقوه برای گیاه قابلیت دسترسی دارد.

جدول ۴- نتایج وزن ماده خشک، غلظت و جذب مس ذرت در خاک‌های مختلف (هر عدد میانگین ۴ تکرار است).

| شماره خاک | وزن ماده خشک (گرم) | غلظت مس (میکروگرم در گرم) | جذب مس (میکروگرم در گلدان) |
|-----------|--------------------|---------------------------|----------------------------|
| ۱ | ۲۷/۲۳ | ۱۰/۳۳ | ۲۸۱/۲۳ |
| ۲ | ۳۲/۳۵ | ۱۱/۳۳ | ۳۶۶/۵۳ |
| ۳ | ۲۷/۶۳ | ۱۷/۳۸ | ۴۷۹/۹۸ |
| ۴ | ۲۶/۱۳ | ۱۶/۶۷ | ۴۳۵/۵۰ |
| ۵ | ۲۹/۴۸ | ۱۵/۳۸ | ۴۵۳/۱۸ |
| ۶ | ۳۱/۸۸ | ۱۶/۸۴ | ۵۳۶/۷۸ |
| ۷ | ۲۹/۰۵ | ۱۹/۲۵ | ۵۵۹/۲۱ |
| ۸ | ۳۴/۶۵ | ۱۸/۳۸ | ۶۳۶/۶۹ |
| ۹ | ۲۶/۴۸ | ۱۷/۰۰ | ۴۵۰/۰۸ |
| ۱۰ | ۳۰/۳۰ | ۱۸/۵۰ | ۵۶۰/۵۵ |

فلزهای کم مصرف ممکن است از طریق فرایندهای کمپلکس شدن، با شکل‌های مختلفی از مواد آلی در ارتباط باشند. این شکل خیلی متحرک یا قابل دسترس نیست. از این رو گمان می‌رود که با مواد هومیک پایدار با وزن مولکولی بالا که مقادیر کمی از فلزها را به صورت آهسته رها می‌کنند، در ارتباط باشد (فیلگورز و همکاران ۲۰۰۲). شکل آلی در این پژوهش از ۰/۳۹ تا ۵/۱۹ با میانگین ۲/۹۰ میلی‌گرم در کیلوگرم متغیر بوده که حدود ۴/۵ درصد مجموع شکل‌های مس را شامل می‌شود. لیانگ و همکاران (۱۹۹۱) متوسط شکل آلی را از ۰/۰۵ تا ۴/۶۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک گزارش کرده‌اند. جزء قابل احیا شدن می‌تواند به ۳ بخش تقسیم شود: بخش به راحتی قابل احیا شدن^۱ (اکسیدهای منگنز)، جزئی که به صورت متوسط قابل احیا شدن^۲ می‌باشد (اکسیدهای آهن بی شکل) و جزئی که به صورت ضعیف قابل احیا^۳ شدن (اکسیدهای آهن متبلور) است (فیلگورز و همکاران ۲۰۰۲). مس متصل به اکسیدهای منگنز پس از شکل‌های تبادلی و کربناتی کمترین مقدار را داشت به گونه‌ای که تنها حدود ۱/۳ درصد از مجموع شکل‌های مس را به خود اختصاص داده است. مس

- 1- Easily reducible
 2- Moderately reducible
 3- Poorly – reducible

سیدهای علوی و همکاران

متصل به اکسیدهای آهن (بی‌شکل و متبلور) پس از شکل باقی‌مانده، بیشترین مقدار را در بین شکل‌های مختلف مس به خود اختصاص داده‌اند که می‌تواند بیانگر نقش پر اهمیت این کانی‌ها در جذب سطحی و نگهداشت مس در این خاک‌ها باشد. لیانگ و همکاران (۱۹۹۱) نیز نشان دادند که ۱۳ تا ۳۵ درصد مس داده شده به خاک به شکل متصل به اکسیدهای آهن تبدیل شده است. اگرچه اوکازاکی و همکاران (۱۹۸۶) گزارش کردند 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 افزایش می‌یابد، با این حال در این مطالعه، مقادیر مس متصل به اکسیدهای آهن متبلور اندکی از مس متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل بوده است (جدول ۳).

در جدول‌های ۵ و ۶ همبستگی شکل‌های مختلف مس با ویژگی‌های خاک، و با یکدیگر ارائه شده است. از میان این ویژگی‌ها، pH همبستگی منفی معنی‌داری را با اکسیدهای منگنز و آهن بی‌شکل به ترتیب در سطح ۵ و یک درصد نشان داد. این موضوع بیانگر تأثیر مستقیم pH بر این دو شکل بوده و نشانگر آن است که با تغییر pH بخشی از این شکل‌ها احتمالاً تحت تأثیر قرار می‌گیرد. از سوی دیگر این امر می‌تواند بیانگر آن باشد که به دلیل pH قلیایی این خاک‌ها، سایر شکل‌های مس به صورت پوشش‌های اکسیدی با درجه تبلور کم تبدیل شده است و البته ممکن است بر اثر تغییر pH و ایجاد شرایط اسیدی به شکل‌های دیگر تبدیل شود.

جدول ۵- ضریب‌های همبستگی (r) ساده بین شکل‌های مختلف مس و ویژگی‌های خاک.

| ویژگی‌های خاک | مس قابل استخراج با DTPA | CuEx | CuCar | CuOM | CuMnox | CuAFeox | CuCFeox | CuRes | مس کل |
|---------------------|-------------------------|--------|--------|--------|---------|----------|---------|--------|--------|
| شن | -۰/۳۰۳ | -۰/۱۴۱ | -۰/۳۳۷ | ۰/۰۵۳ | -۰/۴۵۸ | -۰/۱۰۳ | -۰/۴۲۵ | -۰/۰۰۵ | -۰/۴۱۹ |
| سیلت | -۰/۳۶۹ | ۰/۶۴۶* | ۰/۴۵۲ | ۰/۴۲۴ | ۰/۳۵۵ | ۰/۰۳۲ | -۰/۱۲۷ | ۰/۲۳۸ | ۰/۳۳۸ |
| رس | ۰/۶۷۹* | -۰/۴۱۰ | -۰/۰۱۰ | -۰/۴۳۸ | ۰/۲۱۷ | ۰/۰۹۱ | ۰/۶۰۶ | -۰/۲۰۵ | ۰/۱۸۷ |
| pH | ۰/۱۳۲ | -۰/۱۱۶ | -۰/۰۱۰ | -۰/۱۸۷ | -۰/۷۰۹* | -۰/۸۲۴** | -۰/۴۷۰ | ۰/۵۱۷ | -۰/۵۱۴ |
| کربن آلی | -۰/۰۴۲ | ۰/۰۰۲ | -۰/۴۱۵ | ۰/۰۰۲ | ۰/۴۲۹ | ۰/۱۴۶ | ۰/۲۰۲ | -۰/۰۲۷ | ۰/۲۶۳ |
| کربنات کلسیم معادل | -۰/۳۷۰ | ۰/۰۱۰ | ۰/۴۱۹ | ۰/۴۵۶ | -۰/۲۷۱ | ۰/۰۱۷ | -۰/۱۴۰ | ۰/۲۲۴ | ۰/۲۵۹ |
| ظرفیت تبادل کاتیونی | ۰/۳۶۹ | ۰/۱۰۴ | ۰/۱۹۷ | -۰/۲۱۵ | ۰/۰۲۵ | -۰/۰۱۸ | -۰/۰۲۱ | ۰/۲۹۰ | ۰/۳۲۱ |

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

کربن آلی، کربنات کلسیم معادل و مقدار شن با هیچ‌یک از شکل‌های مس رابطه معنی‌داری نشان ندادند. ریحانی‌تبار و همکاران (۲۰۰۶) مشاهده نشدن همبستگی با مواد آلی را به ماهیت مواد آلی و متفاوت بودن اجزای آن در خاک‌های مختلف نسبت دادند. آنان همچنین بیان کردند که واکنش کربنات کلسیم در خاک‌ها به سطح ویژه کربنات کلسیم که نشانه توزیع اندازه ذرات کربنات کلسیم خاک است، بیشتر بستگی دارد تا با مقدار کل کربنات کلسیم. با این وجود، سیمز (۱۹۸۶) همبستگی مثبت و معنی‌داری بین شکل کربناتی مس و مقدار کربنات کلسیم خاک گزارش نمود.

درصد رس با مس قابل استخراج با DTPA همبستگی مثبت معنی‌داری را در سطح ۵ درصد نشان داد. دقت در داده‌های جدول‌های ۱ و ۳ نشان می‌دهد که به‌طور کلی خاک‌های با رس بیشتر دارای مس متصل به اکسیدهای بیشتری می‌باشند. این موضوع نشان می‌دهد که احتمالاً مس متصل به اکسیدها به‌طور عمده در کانی‌های هم اندازه رس یافت می‌شوند هرچند باوجود ضریب همبستگی نسبتاً بالا ($r = 0/606$ ، جدول ۵)، ارتباط معنی‌داری بین درصد رس با مس متصل به اکسیدها به‌دست نیامد. از سوی دیگر، مشاهده نشدن ارتباط معنی‌دار بین ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و شکل‌های مختلف مس و از جمله شکل تبدلی را می‌توان نشانه آن دانست که در خاک‌های مورد مطالعه جذب مس به‌صورت تبدلی و فیزیکی انجام نشده بلکه مس در این خاک‌ها به‌وسیله کانی‌ها، اکسیدهای مختلف و نیز کربنات‌ها به‌صورت ویژه جذب شده است.

برخی از شکل‌های مختلف مس نیز بین خود دارای همبستگی معنی‌دار بودند (جدول ۶). از آن جمله، مس قابل استخراج با DTPA رابطه منفی و معنی‌داری ($r = -0/752^*$) را با مس پیوند یافته با مواد آلی نشان داد. که این امر احتمالاً می‌تواند بیانگر تأثیر منفی مواد آلی بر قابلیت استفاده مس در این خاک‌ها باشد. هارتر (۱۹۹۱) نیز عقیده دارد میل ترکیبی مس بامواد آلی نسبت به کاتیون‌های فلزی دیگر بالاتر بوده و بنابراین اهمیت مواد آلی خاک در نگهداری مس نسبت به دیگر کاتیون‌های فلزی بیشتر است. اگرچه ارتباط معنی‌داری بین مس پیوند یافته با مواد آلی و مقدار کربن آلی خاک‌های مورد مطالعه به‌دست نیامد که این امر را می‌توان به اجزای متفاوت مواد آلی (هومین، اسید هومیک و اسید فولویک) در خاک‌های مختلف نسبت داد چرا که ماده آلی خاک بر حسب این‌که دارای جزء محلول یا نامحلول بیشتری باشد می‌تواند نقش متفاوتی در مقدار نگهداری مس به‌وسیله خاک‌ها بازی کند (ریحانی‌تبار و همکاران، ۲۰۰۶). همچنین ارتباط مثبت و معنی‌داری ($r = 0/705^*$) بین مس پیوند یافته با اکسیدهای آهن بی‌شکل و منگنز مشاهده شد (جدول ۶).

سیدهدادی علوی و همکاران

رابطه غلظت و جذب کل مس در گیاه ذرت با شکل‌های شیمیایی مس در خاک‌های مورد مطالعه در جدول‌های ۷ و ۸ ارائه شده است. غلظت مس در گیاه ذرت با مس تبدلی، مس پیوندیافته با مواد آلی و مس کربناتی همبستگی منفی معنی‌داری نشان داد. رابطه منفی معنی‌داری نیز بین مقدار جذب کل با مس تبدلی مشاهده شد. علاوه بر این، مس تبدلی و مس کربناتی با ضریب‌های منفی در معادله‌های رگرسیونی ساده و چندمتغیره (جدول ۸) مربوط به غلظت و جذب کل مس در گیاه وارد شده‌اند. این امر احتمالاً مؤید اثر منفی مواد آلی و کربنات‌ها بر قابلیت استفاده مس در خاک‌های مورد مطالعه است. به نظر می‌رسد در این مطالعه، مواد آلی و کربنات‌ها بیشترین اثر منفی را بر مقدار مس قابل استفاده گیاه می‌گذارند. می‌توان این‌گونه تصور کرد که این اجزاء و به‌ویژه مواد آلی، مس را به طریقه‌ای نگه‌داری می‌کنند که منجر به غیر قابل استفاده شدن آن توسط گیاه می‌شود. زالی‌دیس و همکاران (۱۹۹۹) نیز بیان کردند که رفتار ماده آلی با فلزات متفاوت است به‌گونه‌ای که در مورد مس، کمپلکس ماده آلی با مس موجب کاهش قابلیت جذب گیاهی آن می‌گردد. البته اثبات این موضوع به انجام آزمایش‌های بیشتر نیاز دارد.

جدول ۶- ضریب‌های همبستگی (r) ساده بین شکل‌های مختلف مس در خاک‌های مورد مطالعه.

| مس کل | CuRes | CuCFeox | CuAFeox | CuMnox | CuOM | CuCar | CuEx | DTPA ex.Cu | شکل‌های مس |
|--------|--------------|---------|---------|--------|---------|-------|--------|------------|-------------|
| -۰/۰۸۲ | ۰/۰۲۲ | ۰/۳۲۵ | -۰/۲۲۴ | -۰/۲۷۴ | -۰/۷۵۲* | ۰/۰۱۲ | -۰/۳۷۸ | ۱ | DTPA ex. Cu |
| ۰/۳۱۱ | ۰/۳۸۲ | -۰/۳۹۹ | -۰/۰۱۵ | ۰/۳۷۸ | ۰/۵۱۷ | ۰/۴۸۹ | ۱ | | CuEx |
| ۰/۲۸۹ | ۰/۱۱۸ | ۰/۱۶۴ | -۰/۰۵۵ | -۰/۰۱۰ | ۰/۴۹۱ | ۱ | | | CuCar |
| ۰/۳۳۲ | -۰/۰۰۹ | -۰/۰۰۴ | ۰/۲۰۳ | ۰/۲۰۶ | ۱ | | | | CuOM |
| ۰/۵۷۴ | -۰/۲۵۲ | ۰/۱۹۴ | ۰/۷۰۵* | ۱ | | | | | CuMnox |
| ۰/۶۰۵ | -۰/۴۹۳ | ۰/۳۰۸ | ۱ | | | | | | CuAFeox |
| -۰/۰۲۹ | -۰/۷۸۴ ** | ۱ | | | | | | | CuCFeox |
| ۰/۲۷۳ | ۱ | | | | | | | | CuRes |
| ۱ | | | | | | | | | مس کل |

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

جدول ۷- همبستگی شکل‌های شیمیایی و قابل جذب مس در خاک‌ها با پاسخ‌های گیاهی.

| وزن ماده خشک گیاهی | جذب کل مس | غلظت مس در گیاه | شکل‌های مس |
|--------------------|-----------|-----------------|-------------|
| ۰/۳۴۶ | ۰/۵۶۸ | ۰/۴۸۷ | DTPA ex. Cu |
| -۰/۲۵۸ | -۰/۸۰۴** | -۰/۸۳۷** | CuEx |
| ۰/۴۵۸ | -۰/۴۶۴ | -۰/۷۶۹** | CuCar |
| ۰/۲۰۲ | -۰/۴۸۹ | -۰/۶۹۲* | CuOM |
| -۰/۴۱۵ | -۰/۴۹۷ | -۰/۳۷۰ | CuMnox |
| -۰/۰۹۰ | -۰/۱۴۳ | -۰/۱۰۱ | CuAFeox |
| ۰/۳۴۸ | ۰/۳۰۶ | ۰/۱۷۱ | CuCFeox |
| ۰/۰۱۳ | -۰/۱۸۰ | -۰/۲۰۹ | CuRes |
| ۰/۱۷۰ | -۰/۲۶۷ | -۰/۳۷۸ | مس کل |

نکته مهم دیگر همبستگی منفی معنی‌دار بین غلظت و جذب مس کل در گیاه ذرت با مس تبادلی (جدول ۷) و وارد شدن مس تبادلی با ضریب منفی در معادله رگرسیونی مربوط به این دو می‌باشد (جدول ۸). این امر از یک سو می‌تواند به دلیل پایین بودن مقدار مس تبادلی در خاک‌های مورد مطالعه و نقش نه‌چندان با اهمیت آن در مس جذب شده به وسیله گیاه باشد و از سوی دیگر ناشی از درصد بالای سیلت این خاک‌ها (به‌طور میانگین حدود ۶۱ درصد) به دلیل لسی بودن آن‌ها باشد. رابطه مثبت و معنی‌دار بین درصد سیلت و مس تبادلی ($r=۰/۶۴۶^*$ ؛ جدول ۵) این فرضیه را تقویت می‌کند. هرچند نقش سیلت در این زمینه مبهم به نظر می‌رسد.

جدول ۸- رابطه غلظت و جذب کل مس در گیاه با شکل‌های شیمیایی مس در خاک‌ها.

| معادله رگرسیون | ضریب تبیین (R^2) |
|---|----------------------|
| $Cu C = 19/989 - 18/490 CuEx$ | ۰/۷۰۰** |
| $Cu C = 21/791 - 13/377 CuEx - 10/057 CuCar$ | ۰/۸۷۱** |
| $Cu C = 19/098 - 9/729 CuEx - 11/856 CuCar + 1/385 DTPA ex. Cu$ | ۰/۹۵۷** |
| $Cu U = 60/4837 - 613/640 CuEx$ | ۰/۶۴۶** |

شکل قابل جذب گیاهی (DTPA ex. Cu) میلی‌گرم در کیلوگرم، غلظت (CuC) میکروگرم در گرم ماده خشک گیاهی و جذب کل (CuU) میکروگرم در گلدان می‌باشند.

سپاسگزاری

بدین وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان که هزینه اجرای این طرح را فراهم نمودند سپاسگزاری می‌گردد.

منابع

1. Allison, L.E. 1965. Organic carbon. P1372-1376, In: Black, C.A., D.D. Evans, L.J. White, L. E. Ensminger and F. E. Clark (eds.), Methods of Soil Analysis. American Society of Agronomy, Madison, WI.
2. Allison, L.E., and Moodie, C.D. 1965. Carbonate. P1379-1396, In: Black, C.A., D.D. Evans, L.J. White, L.E. Ensminger and F. E. Clark (eds.), Methods of Soil Analysis. American Society of Agronomy, Madison, WI.
3. Alloway, B.J. 1995. Heavy Metals in Soils, Blackie Academic and Professional, Glasgow. 368 p.
4. Alvarez, G.M., Lopez – Valdivia, L.M., Novillo, J., Obrador, A., and Rico, M.I. 2006. Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. Geoderma. 132: 450-463.
5. Bacon, J.R., and Davidson, C.M. 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? Analyst, 133: 25–46.
6. Brun, L.A., Maillet, J., Hinsinger, P., and Pe´pin, M. 2001. Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. Environ. Pollut. 111: 293–302.
7. Chaignon, V. Sanchez-Neira, I. Herrmann, P. Jaillard, B., and Hinsinger, P. 2003. Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. Environ. Pollut. 123: 229–238.
8. Chao, T.T. 1972. Selective dissolution of managanese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36: 764-768.
9. Chapman, H.D. 1965. Cation exchange capacity. P891-901, In: Black, C.A., D.D. Evans, L.J. White, L. E. Ensminger and F. E. Clark (eds.), Methods of Soil Analysis. American Society of Agronomy, Madison, WI.
10. Day, P. R. 1965. Particle fractionation and particle size analysis. P545-567, In: Black, C.A., D.D. Evans, L.J. White, L.E. Ensminger and F.E. Clark (eds.), Methods of Soil Analysis. American Society of Agronomy, Madison, WI.
11. Filgueiras, A.V., Lavilla, I., and Bendicho, C. 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. J. Environ. Monit. 4:6.823-857.

12. Fuentes, A., Llorens, M., Saez, J., Soler, A., Aguilar, M., Ortuno, J.F., and Meseguer, V.F. 2004. Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges. *Chemosphere*, 54:1039–1047.
13. Ghafarinejad, A., and Karimian, N. 2007. Determination of chemical forms of Mn in relation to Soybean response in some soils of Fars province. *J. Sci. Tech. Agri. Natur. Res.* 1: 125-135. (In Persian).
14. Grønflaten, L.K., and Steinnes, E. 2005. Comparison of four different extraction methods to assess plant availability of some metals in organic forest soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 36:19. 2699 – 2718.
15. Gunkel P., Roth, E., and Fabre, B. 2004. Sequential extraction of copper from soils and relationships with copper in maize. *Environ Chem Lett.* 2:99–103 .
16. Harter. R.D. 1991. Micronutrient adsorption – desorption reaction in Soils. P59-89, In S. H. Mickelson (ed.) *Micronutrient in. Agriculture. Soil. Sci. Soc. Am. Madison, Wis. USA.*
17. Kabala, C., and Singh, B.R. 2001. Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *J. Environ. Qual.* 30: 485-492.
18. Li, X., Coles, B.J., Ramsey, M.H., and Thornton, I. 1995. Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. *Chemical Geology*, 124:109-123.
19. Liang, J., Stewart, J.W.B., and Karamanos, R.E. 1991. Distribution and plant availability of soil copper fractions in Saskatchewan. *Can. J. Soil Sci.* 71: 89- 99.
20. Lindsay, W.L., and Norvell, W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 421-428.
21. Ma Y. B., and Uren N. C. 1995. Application of a new fractionation scheme for heavy metals in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26: 3291- 3303.
22. Maftoun, M., Mohasseli, V., Karimian, N., and Ronaghi, A.M. 2003. Laboratory and greenhouse evaluation of five chemical extractants for estimating available copper in selected calcareous soils of Iran. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 34:9.1451-1463.
23. Marschner, H. 1995. *Mineral nutrition of higher plants.* 2nd ed., Academic Press, San Diego, CA. 889p.
24. McLaren, R.G., and Crawford. 1973. Studies on soil copper: I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.* 24: 172-181.
25. Okazaki, M., Takamido, K., and Yaman, I. 1986. Adsorption of heavy metal cations on hydrated oxides of iron and aluminum with different crystallinities. *Soil Sci. Plant Nutr.* 39: 523-533.
26. Planquart, P., Bonin, G., Prone, A., and Massiani, C. 1999. Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: application to low metal loadings. *The Sci. Total Environ.* 241:161– 179.

27. Reyhanitabar, A., Karimian, N., Ardalan, M., Savaghebi, Gh. R., and Ghanadha, M.R. 2006. Distribution of different forms of Zn and its relation with soil properties in some calcareous soils of Tehran province. *J. Sci. Tech. Agri. Natur. Res.* 3: 125-135. (In Persian).
28. Schramel O., Michalke, B., and Kettrup A. 2000. Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures. *The Sci. Total Environ.* 263:11-22.
29. Shuman, L.M. 1985. Frsctionation method for soil microelements. *Soil Sci.* 140:1. 11-22.
30. Sims, J.T. 1986. Soil pH effects on distribution and plant availability of manganese, copper and zinc. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 367- 373.
31. Singh, J. P., Karwasra, S. P. S., and Singh, M. 1988. Distribution and forms of copper, Iron, manganese, and Zinc in calcareous soils of India. *Soil Sci.* 146:5. 359- 366.
32. Sparks, D.L., 1983. Ion activities: an historical and theoretical overview. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:514–518.
33. Sposito, G., Lund, L.J., and Chang, A.C. 1982. Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in soil phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 260–264.
34. Stover, R.C., Sommers, L.E., and Silviera, D.J. 1976. Evaluation of metals in wastewater sludge. *J. Water Pollut. Control Fed.* 48:2165– 2175.
35. Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bission, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate traces metals. *Anal. Chem.* 51: 844-851.
36. Ure, A.M. 1991. Trace-element speciation in soils, soil extracts and solutions. *Microchim. Acta*, 164:49-57.
37. Wang, W. Shan, X., Wen, B. and Zhang, S. 2003. Relationship between the extractable metals from soils and metals taken up by maize roots and shoots. *Chemosphere*, 53:523–530.
38. Xian, X. 1989. Effect of chemical forms of Cadmium, Zinc, and Lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. *Plant Soil* 113: 256-264.
39. Yusuf, K.A. 2007. Sequential extraction of lead, copper, cadmium and zinc in soils near Ojota waste site. *J. of Agronomy.* 6:2. 331-337.
40. Zalidis, G., Barbayiarinis, N., and Matsi, T. 1999. Forms and distribution of heavy metals in soils of the Axios delta of northern Greece. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30: 817- 827.
41. Zarrabi, A., Yasrebi, J., and Ronaghi, A. 2011. Distribution of chemical forms of Copper and Manganese in calcareous soils of Yazd province. 12th Iranian congress of soil science. Tabriz. (In Persian).
42. Zolfi bavaryani, M. and Maftoun, M. 2010. Effect of Zinc, Copper and their chemical forms on growth and chemical composition of rice in a calcareous soil. *J. Sci. Tech. Agri. Natur. Res.* 14:54. 111-120. (In Persian).



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Water and Soil Conservation, Vol. 19(3), 2012
<http://jwfst.gau.ac.ir>

Determination of chemical forms of copper and their relationships with plant responses and soil properties in some soils of Golestan Province

H. Alavi¹, *M. Barani Motlagh² and E. Dordipour²

¹M.Sc. Student, Dept. of Soil Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ²Assistant Prof. Dept. of Soil Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan

Received: 2012-5-18; Accepted: 2012-9-15

Abstract

Phytoavailability of copper (Cu) depends on the relative distribution of different chemical forms, which is a function of soil properties. To partition the total Cu into exchangeable (Ex), carbonates-bound (Car), organically bound (OM), Mn-oxide-bound (Mnox), amorphous Fe-oxide-bound (AFeox), crystalline Fe-oxide-bound (CFeox) and residual (Res) forms a sequential extraction procedure was conducted in 10 soils of Golestan province that varied in physical and chemical properties. The results revealed that about 0.3, 0.4, 4.5, 1.3, 26, 30.3 and 37.2% of the total soil Cu was present in mentioned forms, respectively. Soil pH was significantly negatively correlated with Cu associated with Mnox and AFeox at 5 and 1% level, respectively. Organically bound Cu did not show significant correlations with any soil properties. Correlation coefficient between calcium carbonate equivalent and carbonate-bound Cu was not significant. DTPA extractable Cu was significantly positively correlated with clay content. The Cu concentration in plant was negatively correlated with Cu concentrations in the exchangeable (Ex), carbonates-bound (Car) and organically bound (OM) forms. A negative correlation was observed between total uptake of Cu in plant and Cu concentration in the exchangeable (Ex) form.

Keywords: Chemical forms; Sequential extraction; Concentration and total uptake of Cu; Soil properties.

* Corresponding author, Email: mbarani2002@yahoo.com