



توزیع شکل‌های روی و ارتباط آن با ویژگی‌های خاک در برخی خاک‌های استان گلستان

مرضیه غلامی^۱ و *مجتبی بارانی مطلق^۲

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

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۴/۲۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۰/۲۲

چکیده

زیست‌فراهمی و تحرک فلزات در خاک‌ها به توزیع آنها بین فازهای محلول و جامد و بین اجزای فاز جامد بستگی دارد. یک روش عصاره‌گیری متوالی به منظور بررسی توزیع شکل‌های مختلف روی در ۱۵ نمونه خاک استان گلستان که از لحاظ ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متنوع بودند، مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که روی محلول+تبادلی، کربناتی، پیوند یافته با مواد آلی، متصل به اکسیدهای منگنز، متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل، متصل به اکسیدهای آهن متبلور و باقیمانده به ترتیب ۰/۵۱، ۰/۴۱، ۱، ۰/۴۴، ۸/۲۴، ۲۲/۱۵ و ۶۷/۲۳ درصد از روی کل خاک را تشکیل می‌دهند. کربن آلی با شکل‌های متصل به اکسیدهای منگنز و اکسیدهای آهن متبلور و روی کل همبستگی مثبت و معنی‌دار داشت. ظرفیت تبادل کاتیونی با جزءهای متصل به اکسیدهای منگنز و آهن بی‌شکل همبستگی مثبت و معنی‌دار داشت ولی با سایر شکل‌ها و از جمله جزء تبادلی، همبستگی مشاهده نشد. هیچ یک از ویژگی‌های خاک با روی متصل به مواد آلی همبستگی معنی‌دار نشان نداد. ضریب همبستگی بین درصد کربنات کلسیم معادل و روی کربناتی معنی‌دار نشد. pH تنها با روی پیوند یافته با مواد آلی همبستگی معنی‌دار نشان داد. به غیر از جزء تبادلی، جزء آلی و متصل به اکسیدهای منگنز، بقیه جزءها با روی کل همبستگی مثبت و معنی‌دار داشتند. روی عصاره‌گیری شده با DTPA همبستگی مثبت و معنی‌داری با روی متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل و روی کل داشت.

واژه‌های کلیدی: شکل‌های روی، عصاره‌گیری متوالی، ویژگی‌های خاک

* مسئول مکاتبه: mbarani2002@yahoo.com

مقدمه

روی یک عنصر غذایی ضروری برای انسانها، حیوانات و گیاهان عالی می‌باشد. این عنصر به‌عنوان جزء فلزی و یا کوفاکتور بسیاری از آنزیم‌ها از جمله هیدروژنازها، پروتئینازها، پپتیدازها و فسفوهیدرولازها در گیاه نقش دارد (کیچنز، ۱۹۹۵؛ مارشور، ۱۹۹۵). مقدار کل روی در خاک‌ها بین ۱۰-۳۰۰ و به‌طور متوسط ۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم است (کیچنز، ۱۹۹۵). آگاهی از مقایر کل عناصر در خاک، اطلاعات اندکی در ارتباط با رفتار و زیست‌فراهمی^۱ آنها در اختیار می‌گذارد (کابالا و سینگ، ۲۰۰۱). علت اصلی کمبود روی در خاک‌های آهنکی و قلیایی، اغلب نه کمی مقدار کل، بلکه کمی قابلیت استفاده شکل‌های عنصر در این خاک‌هاست (ریحانی تبار و همکاران، ۲۰۰۶؛ مفتون و همکاران، ۲۰۰۰ و قانع و کریمیان، ۲۰۰۳). تنها شکل‌هایی از روی که محلول هستند و یا قابلیت محلول شدن دارند، قابل دسترس هستند. بنابراین، تمایز بین مقادیر کل یک عنصر و مقادیری که می‌توانند به شکل‌های محلول‌تر تبدیل گردند؛ دارای اهمیت است (دابکوسکا ناسکرت، ۲۰۰۳). امروزه، توزیع، تحرک و زیست‌دسترسی عناصر در محیط به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته و مشخص شده که تنها وابسته به غلظت کل آنها نبوده بلکه به فاز جامدی که با آنها پیوند یافته نیز مرتبط می‌باشد (فیلگورز و همکاران، ۲۰۰۲).

عناصر کم مصرف و به‌ویژه روی، در خاک به شکل‌های گوناگون مانند: محلول در آب، قابل تبادل، محلول در اسید یا پیوند یافته با کربنات‌ها، قابل اکسید شدن یا پیوند یافته با مواد آلی و سولفور، قابل احیا شدن یا پیوند یافته با اکسی هیدروکسیدهای آهن و منگنز، باقیمانده یا پیوند یافته با سیلیکات‌ها وجود دارند. به علاوه، یون‌های فلزی توسط مکانیسم‌های مختلف بر روی این فازهای جامد نگه داشته می‌شوند. این مکانیسم‌ها عبارت از: تبادل یونی، کمپلکس‌های سطحی درون‌کره‌ای^۲ و برون‌کره‌ای^۳ (جذب سطحی) و رسوب (فیلگورز و همکاران، ۲۰۰۲؛ زیانگ و همکاران، ۱۹۹۵ و آدهیکاری و راتان، ۲۰۰۷). توزیع روی در این شکل‌ها در خاکها بسیار متفاوت بوده و این به‌علت تفاوت مینرالوژی، مواد مادری و مقدار مواد آلی می‌باشد (رید و مارتنز، ۱۹۹۶). قابلیت استفاده روی در خاک تابعی از طرز توزیع آن میان این شکل‌هاست. استفاده از روش‌های عصاره‌گیری متوالی در

1. Bioavailability
2. Inner sphere
3. Outer sphere

تعیین شکل‌های مختلف روی، دانش ما را در مورد اهمیت نسبی این شکل‌ها در تغذیه گیاهان افزایش می‌دهد (کریمیان، ۲۰۰۳).

استفاده از عصاره‌گیری متوالی، اگرچه به صورت کلی زمان‌بر است، اما اطلاعات مبسوط و مفصلی را درباره‌ی منشأ، طریقه وقوع، دسترسی بیولوژیکی و فیزیکوشیمیایی، تحرک و انتقال عناصر کم مصرف ارائه می‌دهد (فیلگورز و همکاران ۲۰۰۲). روش عصاره‌گیری متوالی شامل استفاده پشت سرهم از عصاره‌گیرهای شیمیایی می‌باشد که بر روی یک نمونه انجام شده و برای حل کردن انتخابی اجزای شیمیایی مختلف یک عنصر در نظر گرفته شده‌اند (هان و بنین، ۱۹۹۵؛ فیلگورز و همکاران، ۲۰۰۲). روش‌های استخراج در روش عصاره‌گیری متوالی متغیر است. در بعضی جزءها، استخراج روی از طریق جذب سطحی رقابتی و مکانیسم‌های تبادلی انجام می‌شود در حالی که برای عصاره‌گیری برخی دیگر از جزءها، عصاره‌گیر فاز جذب را حل کرده و یا فعالیت روی آزاد در محلول را توسط کمپلکس کردن کاهش می‌دهد (وگلین و همکاران، ۲۰۰۸). با استفاده از این روش‌ها می‌توان سرعت تبدیل یک عنصر از یک شکل شیمیایی به شکل دیگر بر اثر تغییر شرایط خاک را مورد ارزیابی قرار داد (شومن، ۱۹۷۹).

ما و راثو (۱۹۹۷) بیان کردند که تعیین شکل شیمیایی یک عنصر در خاک، برای ارزیابی وضعیت تحرک و قابلیت دسترسی آن عنصر مهم است. آنان اظهار داشتند که روش‌های عصاره‌گیری متوالی، برای مطالعه حرکت عناصر در خاک به صورت رایج استفاده می‌شود. زیان (۲۰۰۳) بیان کرد که در عصاره‌گیری متوالی، قابلیت دسترسی عناصر با هر مرحله از عصاره‌گیری متوالی کاهش می‌یابد. بنابراین، عناصر به شکل‌های محلول در آب و قابل تبادل، خیلی سریع قابل دسترس می‌شوند در حالی که عناصر به شکل باقیمانده، پیوندهای محکمی دارند و انتظار نمی‌رود که در شرایط طبیعی رها شوند. آلوارز و همکاران (۲۰۰۵) بیان نمودند مزیتی که همه روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای دارند این است که زمانی که برای خاک‌های کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند، می‌توانند جزء قابل تبادل را که قابل جذب برای گیاه است، جداسازی کنند.

انتخاب روش عصاره‌گیری متوالی به همبستگی با پاسخ‌های گیاهی، در دسترس بودن ابزارها و مواد و راحتی روش تجزیه وابسته است (غفاری‌نژاد و کریمیان، ۲۰۰۷). ولی به‌طور کلی برای عصاره‌گیری عناصر کم مصرف در شکل‌های مختلف معمولاً از عصاره‌گیرهای زیر استفاده می‌شود: برای شکل محلول و تبادلی از استات آمونیوم یک مولار (گوپتا و چن، ۱۹۷۵)، کلرید منیزیم یک

مولار (شومن، ۱۹۷۹)، نیترات منیزیم یک مولار (شومن، ۱۹۸۵) و نیترات سرب ۰/۵ مولار (میلر و همکاران، ۱۹۸۶). برای فلزات متصل به کربنات‌ها، استات سدیم عموماً توصیه شده است (تسیر و همکاران، ۱۹۷۹). برای شکل آلی عناصر کم مصرف تاکنون مواد گوناگونی از جمله آب اکسیژنه (گوپتا و چن، ۱۹۷۵؛ شومن، ۱۹۷۹)، پیروفسفات پتاسیم (مک لارن و کراوفورد، ۱۹۷۳) و هیپوکلریت سدیم (شومن، ۱۹۸۵) استفاده شده است. چائو (۱۹۷۲) 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 بی‌شکل آهن و آلومینیوم، محلول اسیدی اگزالات آمونیوم و محلول 0.25 M HCl + $0.25 \text{ NH}_2\text{OH.HCl}$ (شومن، ۱۹۸۳ و ۱۹۸۵). برای استخراج فلزات متصل به اکسیدهای آهن و آلومینیوم، شومن (۱۹۸۵) محلول اگزالات آمونیوم در محلول ۰/۱ مولار اسید آسکوربیک را پیشنهاد داد. برای شکل‌های باقیمانده و کل هم اسیدهای فلوریدریک و پرکلریک پیشنهاد شد (گوپتا و چن، ۱۹۷۵).

سینگ و همکاران (۱۹۸۸) با بررسی توزیع شکل‌های روی در ۱۱ خاک با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مختلف بیان نمودند که ۸۲ درصد روی کل به صورت باقی‌مانده، ۷ درصد به صورت پیوند یافته با اکسیدهای آهن متبلور، ۵ درصد به صورت پیوند یافته با اکسیدهای آهن بی‌شکل، یک درصد به شکل آلی، ۲ درصد به صورت پیوند یافته با اکسیدهای منگنز و ۲ درصد به صورت کربناتی و میانگین روی قابل تبادل نیز ۲ درصد بود.

اینگار و همکاران (۱۹۸۱) با بررسی توزیع شکل‌های روی قابل دسترس گیاه در ۱۹ خاک با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مختلف به وسیله روش عصاره‌گیری متوالی بیان کردند که قسمت اعظم روی کل (۲۵ درصد) به صورت پیوند یافته با اکسیدهای آهن و آلومینیوم و ۷۰ درصد آن به صورت جزء باقیمانده است. میانگین روی محلول در آب و قابل تبادل ۰/۴ درصد، روی پیوند یافته با مواد آلی ۲/۵ درصد، روی پیوند یافته با اکسیدهای منگنز ۲ درصد و روی جذب اختصاصی شده ۳/۳ درصد روی کل خاک بوده است.

زیانگ و همکاران (۱۹۹۵) با بررسی توزیع شکل‌های روی در خاکهای مختلف چین بیان داشتند که ۶۰ تا ۹۰ درصد روی در شکل باقی‌مانده و ۵ تا ۳۰ درصد در شکل اکسیدهای آهن متبلور می‌باشد. آنان اظهار داشتند که pH خاک مهم‌ترین فاکتور کنترل‌کننده توزیع روی در خاک است.

آدهیکاری و راتان (۲۰۰۷) نیز نتایج مشابهی به دست آوردند. آنان همچنین دریافتند که شکل‌های محلول در آب، تبدالی پیوند یافته با مواد آلی و متصل به اکسیدهای بی‌شکل نقشی کلیدی در جذب روی توسط گیاه برنج ایفا می‌کنند.

نیلسن و همکاران (۱۹۸۶) نشان دادند ممکن است در pHهای پایین، مقدار زیادی از روی کل خاک به صورت جزء آلی و قابل تبادل باقی بماند زیرا درصد روی به صورت شکل‌های آلی و قابل تبادل، با کاهش pH، افزایش می‌یابد. چنین افزایشی ممکن است بازتابی از توزیع مجدد روی در پاسخ به اسیدی شدن باشد.

سینگ و همکاران (۱۹۸۸) بیان نمودند که بعضی از خصوصیات خاک، ارتباط معنی‌داری با فلزات در شکل‌های پیوند یافته با اکسیدهای آهن بی‌شکل و متبلور و باقی‌مانده داشتند. اما بین خصوصیات خاک و عناصر در ارتباط با شکل‌های کربناته، آلی و پیوند یافته با اکسیدهای منگنز ارتباط معنی‌داری مشاهده نشده بود.

مکنزی (۱۹۷۸) گزارش کرد که اکسیدهای منگنز در خاک بر قابلیت دسترسی روی اثری ندارند. قانع و کریمیان (۲۰۰۳) با جداسازی شکل‌های مختلف روی با استفاده از عصاره‌گیری متوالی در خاکهای آهکی استان فارس، نشان دادند که شکل‌های مختلف روی با یکدیگر اختلاف معنی‌داری داشته و میانگین آنها از ترتیب زیر برخوردار است:

روی تبدالی > شکل آلی روی > روی متصل به اکسیدهای منگنز > روی متصل به اکسیدهای آهن بی-شکل > روی متصل به آهن متبلور > روی کربناته >> باقی‌مانده. آنان همچنین نشان دادند که روی قابل استخراج با DTPA فقط با شکل کربناتی روی همبستگی معنی‌داری دارد.

گزارش منتشر شده‌ای از توزیع شکل‌های روی در خاک‌های استان گلستان در دسترس نیست. به منظور بررسی شکل‌های روی در شماری از خاک‌های زیر کشت استان گلستان و تعیین رابطه آنها با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی این خاک‌ها، این پژوهش به مرحله اجرا درآمد.

مواد و روش‌ها

جمع‌آوری و انتخاب نمونه‌های خاک: با استفاده از گزارش‌های خاک‌شناسی مناطق مختلف استان گلستان، تعداد ۸۰ نمونه مرکب خاک از عمق ۰-۳۰ سانتی‌متری از سری‌های غالب زیر کشت 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 خشی کردن با اسیدکلریدریک (آلیسون و مودی، ۱۹۶۵)، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره اشباع خاک با هدایت سنج الکتریکی و pH خاک به روش الکتروود شیشه‌ای در عصاره اشباع خاک. مقدار روی قابل استخراج با DTPA (لیندزی و نورول، ۱۹۷۸) نیز پس از عصاره‌گیری توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

سپس با توجه به این خواص، تعداد ۱۵ نمونه خاک که بیشترین تنوع را از نظر خواص فوق داشتند انتخاب و برای آزمایش تعیین شکل‌های شیمیایی روی مورد استفاده قرار گرفتند. نام سری و برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌های انتخاب شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

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

شماره خاک	سری خاک	روی قابل استخراج با DTPA	pH _e	EC _e	SP	CCE	OC	رس	CEC
		mg kg ⁻¹		dS m ⁻¹		%			cmol _c kg ⁻¹
۱	شاهپسند	۰/۶	۷/۷۵	۰/۸۷	۴۵/۲۳	۲/۰۰	۱/۳۷	۳۲/۳	۲۲/۵۶
۲	شاهپسند	۰/۴۷	۸/۲۹	۰/۷۳	۳۵/۸۵	۹/۱۲	۲/۰۰	۶/۳	۱۴/۰۰
۳	مینودشت	۱/۲۳	۷/۶۸	۰/۸۰	۴۹/۵۲	۴/۰۰	۱/۱۲	۱۸/۳	۲۱/۲۵
۴	گالیکش	۱/۹۵	۷/۷۷	۱/۴۸	۶۳/۴۱	۷/۰۰	۱/۸۵	۲۶/۳	۲۵/۵۳
۵	دهنه	۰/۳۴	۸/۰۳	۰/۶۳	۴۱/۸۳	۲۱/۵۸	۰/۶۳	۲۲/۳	۱۶/۱۴
۶	مینودشت	۱/۷۱	۷/۵۹	۰/۵۸	۴۵/۹۷	۱۱/۳۷	۱/۱۲	۱۸/۳	۱۶/۸۰
۷	مینودشت	۱/۵۰	۸/۳۱	۰/۶۳	۶۰/۷۵	۱۰/۰۰	۱/۳۲	۳۱	۲۰/۵۹
۸	معصوم‌آباد	۲/۴	۷/۵۹	۰/۵۱	۵۹/۴۷	۱۳/۷۵	۱/۳۲	۲۸/۳	۱۹/۹۳
۹	ایمر	۱/۳۲	۷/۹۸	۴/۳۱	۵۵/۳۶	۲۱/۵۰	۱/۱۷	۲۴/۳	۱۹/۱۰
۱۰	قوچ مراد	۰/۸۴	۷/۶۹	۱۰/۱۱	۶۰/۵۱	۴/۸۳	۱/۹۰	۱۲/۳	۱۷/۷۹
۱۱	صوفیان	۱/۱۹	۸/۵	۱/۰۱	۴۶/۵۸	۷/۷۵	۲/۱۰	۱۵	۲۱/۲۵
۱۲	آریادشت	۰/۵۳	۷/۹	۷/۷۹	۴۹/۸۱	۱۳/۷۵	۱/۱۷	۲۰/۳	۱۳/۸۳
۱۳	آق تپه	۰/۶۹	۷/۳	۲۵/۳۰	۴۷/۶۷	۱۱/۰۰	۱/۳۷	۱۸/۳	۱۳/۰۱
۱۴	ترکمن	۰/۴	۷/۸	۸/۸	۴۵/۲۹	۱۵/۵۰	۱/۰۷	۰/۳	۱۳/۵۰
۱۵	قره سو	۰/۹۸	۶/۷۲	۱/۳۴	۶۴/۹۸	۲۷/۰۰	۱/۴۱	۲۶/۳	۱۴/۸۲

CEC، CCE، OC، SP، EC_e و pH_e به ترتیب ظرفیت تبادل کاتیونی، کربنات کلسیم معادل، کربن آلی، درصد رطوبت اشباع، قابلیت هدایت الکتریکی عصاره اشباع و pH عصاره اشباع خاک هستند.

تعیین شکل‌های شیمیایی روی: برای جداسازی و تعیین شکل‌های شیمیایی روی در خاک از روش تلفیقی سینگ و همکاران (۱۹۸۸) استفاده شد. این روش، روی را به شکل‌های تبادلی، کربناتی، آلی، اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آهن بی‌شکل، متبلور و باقی‌مانده جدا می‌کند. برای کنترل درستی نتایج عصاره‌گیری متوالی، غلظت کل روی پس از هضم نمونه‌ها با $\text{HF}+\text{HCl}+\text{HNO}_3$ تعیین و با مجموع نتایج مراحل فوق مقایسه گردید (رید و مارتینز، ۱۹۹۶). خلاصه مراحل عصاره‌گیری به روشی که در پژوهش حاضر به کار رفته در جدول ۲ نشان داده شده است. بعد از عصاره‌گیری روی توسط روش فوق در هر مرحله غلظت روی به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل Unicam ۹۱۹ قرائت گردید. لازم به ذکر است که استانداردهای روی در محلول‌هایی که از نظر ترکیب و غلظت تقریباً مشابه عصاره-گیرهای هر مرحله بود تهیه گردید. مطالعات آماری شامل ضرایب همبستگی خطی و رگرسیون چند متغیره گام به گام با استفاده از نرم‌افزار SPSS صورت گرفت.

جدول ۲- خلاصه‌ای از روش عصاره‌گیری متوالی ارائه شده به وسیله سینگ و همکاران (۱۹۸۸) برای تعیین شکل‌های شیمیایی روی.

نسبت خاک به عصاره‌گیر	ترکیب عصاره‌گیر	مدت تکان دادن (ساعت)	علامت	شکل شیمیایی روی
۵:۲۰	1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	۲	ZnEx	محلول + تبادلی
۵:۲۰	1 M $\text{NaOAc} + \text{CH}_3\text{COOH}$ (pH = 5)	۵	ZnCar	کربناتی
۵:۱۰	0.7 M NaOCl (pH = 8.5)	۰/۵	ZnOM	آلی*
۵:۵۰	0.1 M $\text{NH}_2\text{OH.HCl} + \text{HNO}_3$ (pH = 2)	۰/۵	ZnMnox	متصل به اکسیدهای منگنز
۵:۵۰	0.25 M $\text{NH}_2\text{OH.HCl} + 0.25$ M HCl	۰/۵	ZnAFeox	متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل
۵:۵۰	0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0.2$ M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 +$ 0.1 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	۰/۵	ZnCFeox	متصل به اکسیدهای آهن متبلور

*: دو بار عصاره‌گیری

نتایج و بحث

برخی از ویژگی‌های اندازه‌گیری شده در خاک‌های مورد بررسی در جدول ۱ نشان داده شده است. همچنان که جدول نشان می‌دهد خاک‌های انتخاب شده دارای دامنه وسیعی از نظر ویژگی‌های اندازه‌گیری شده می‌باشند. دامنه گسترده روی قابل استخراج با DTPA (۰/۳۴ تا ۲/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) که معیاری از روی قابل استفاده خاک است (لیندزی و نورول، ۱۹۷۸) نیز بیانگر تنوع این ویژگی‌ها در خاک‌های انتخاب شده می‌باشد.

توزیع شکل‌های مختلف روی در جدول ۳ آمده است. لازم به یادآوری است چون روی کل خاک‌ها از هضم نمونه‌های جداگانه در اسیدهای مربوطه اندازه‌گیری می‌شود، جمع شکل‌های اندازه‌گیری شده لزوماً با مقدار کل روی مساوی نیست. نیلسن و همکاران (۱۹۸۶) نیز از مطالعات خود به این نتیجه رسیدند نتیجه گرفتند که مقدار روی کل اندازه‌گیری شده از طریق هضم با اسید فلوریدریک (HF) بسیار نزدیک به مقدار روی کل به دست آمده از جمع جزءهای اندازه‌گیری شده بوده است. به طور میانگین روی محلول + تبدلی حدود ۰/۵۱ درصد، متصل به کربنات‌ها ۰/۴۱ درصد، روی متصل به ماده آلی حدود ۱ درصد، متصل به اکسیدهای منگنز ۰/۴۴ درصد، متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل ۸/۲۴ درصد، متصل به اکسیدهای آهن متبلور ۱۵/۲۲ درصد و باقیمانده ۶۷/۲۳ درصد مجموع شکل‌های اندازه‌گیری شده را تشکیل می‌دهند.

بنابراین می‌توان گفت در خاک‌های مورد مطالعه میانگین شکل‌های مختلف روی دارای ترتیب زیر است:

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

قانع و کریمیان (۲۰۰۳)، یثربی و همکاران (۱۹۹۴) و ریحانی تبار و همکاران (۲۰۰۶) نیز نتایج مشابهی را در مورد خاک‌های استان‌های فارس و تهران گزارش نمودند. اینگار و همکاران (۱۹۸۱) و ما و راثو (۱۹۹۷) نیز با مطالعه شکل‌های مختلف روی گزارش کردند که این شکل‌ها از لحاظ مقدار دارای تغییرات زیادی بوده و بیشتر روی را روی باقی‌مانده تشکیل می‌دهد. سینگ و همکاران (۱۹۸۸) نیز گزارش کردند که ۸۲ درصد روی کل را روی باقی‌مانده تشکیل می‌دهد.

مقدار شکل تبدلی در این مطالعه ناچیز بود. فیلگورز و همکاران (۲۰۰۲) بیان کردند که شکل تبدلی معمولاً یک بخش کوچکی از مقدار کل فلز را در خاک شامل می‌شود. شومن (۱۹۸۵) نیز در

مرضیه غلامی و مجتبی بارانی مطلق

مطالعات خود به این نتیجه رسید که هر گاه مقدار رس و ظرفیت تبادل کاتیونی پایین باشد، سطوح تبدالی کمتری در دسترس است و احتمالاً مقدار روی تبدالی نیز کاهش می‌یابد.

جدول ۳- توزیع شکل‌های مختلف روی (mg/kg) در خاک‌های مورد مطالعه.

شماره خاک	ZnEx	ZnCar	ZnOM	ZnMnox	ZnAFeox	ZnCFeox	ZnRes	ZnSUM*	روی کل
۱	۰/۸۳	۰/۴۸	۱/۵۸	۰/۵۶	۱۰/۸۳	۲۳/۶۶	۸۰/۶۰	۱۲۰/۲۴	۱۲۰/۴۰
۲	۰/۷۵	۰/۴۷	۱/۶۳	۰/۴۲	۸/۲۶	۳۰/۹۲	۱۰۳/۸۰	۱۴۷/۷۵	۱۲۰/۷۰
۳	۰/۳۹	۰/۶۴	۲/۱۴	۰/۸۳	۱۴/۰۳	۲۶/۵۲	۸۱/۸۰	۱۲۸/۷۴	۱۲۴/۵۰
۴	۰/۶۲	۰/۲۷	۰/۹۰	۲/۱۰	۱۳/۷۲	۲۷/۶۸	۱۰۰/۸۰	۱۴۷/۴۱	۱۳۴/۱۰
۵	۰/۸۸	۰/۴۸	۱/۶۶	۰/۲۴	۷/۳۹	۲۳/۸۵	۹۶/۸۰	۱۳۲/۱۵	۱۰۷/۶۰
۶	۰/۶۹	۰/۶۸	۱/۵۷	۰/۲۹	۱۴/۴۷	۲۴/۹۸	۸۴/۳۰	۱۲۸/۱۷	۱۱۶/۶۰
۷	۰/۸۰	۰/۴۹	۱/۴۵	۰/۳۲	۱۵/۹۱	۲۸/۶۳	۹۳/۶۰	۱۴۱/۷۳	۱۳۱/۱۰
۸	۰/۳۴	۰/۴۸	۱/۵۰	۰/۳۷	۱۹/۶۰	۳۶/۵۸	۹۸/۲۰	۱۵۷/۷۵	۱۴۶/۴۰
۹	۰/۶۹	۰/۴۴	۱/۳۹	۰/۳۰	۸/۱۷	۲۹/۴۰	۸۴/۰۰	۱۲۴/۷۸	۱۱۱/۳۰
۱۰	۰/۶۶	۰/۳۹	۱/۲۶	۱/۳۸	۸/۳۳	۴۳/۴۳	۷۵/۴۰	۱۳۱/۸۲	۱۳۳/۲۰
۱۱	۰/۵۳	۱/۸۵	۱/۳۶	۰/۶۷	۲۴/۰۵	۳۰/۲۳	۱۰۸/۶۰	۱۶۷/۳۰	۱۶۷/۳۰
۱۲	۰/۹۲	۰/۴۸	۱/۶۲	۰/۴۱	۶/۸۱	۲۵/۰۰	۹۱/۰۰	۱۲۶/۲۳	۱۱۰/۷۰
۱۳	۰/۶۶	۰/۴۰	۰/۹۰	۰/۳۸	۷/۸۴	۲۳/۰۸	۸۸/۷۰	۱۲۱/۹۵	۱۱۲/۸۰
۱۴	۰/۸۷	۰/۴۰	۰/۹۵	۰/۲۸	۶/۹۰	۲۱/۹۸	۹۱/۶۰	۱۲۲/۹۸	۱۰۹/۶۰
۱۵	۰/۹۵	۰/۵۰	۱/۰۲	۰/۴۷	۴/۲۲	۴۸/۰۰	۱۰۹/۹۰	۱۶۵/۰۵	۱۴۸/۱۰
میانگین	۰/۷۰	۰/۵۶	۱/۴۰	۰/۶۰	۱۱/۳۷	۲۹/۵۹	۹۲/۶۱	۱۳۷/۶۰	۱۲۶/۲۹

* به ترتیب از چپ به راست: مجموع شکل‌های روی، روی باقیمانده، متصل به اکسیدهای آهن متبلور، متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل، متصل به اکسیدهای منگنز، آلی، کربناتی و محلول + تبدالی

قانع و کریمیان (۲۰۰۳) و یشربی و همکاران (۱۹۹۴) گزارش نمودند که شکل کربناتی روی بعد از شکل باقیمانده، شکل غالب می‌باشد در حالی که در این پژوهش، شکل کربناتی کمترین درصد را به خود اختصاص داده است. به نظر می‌رسد دلیل احتمالی این امر، تفاوت در میزان کربنات کلسیم معادل در خاک‌های این دو استان است. نتایج مشابهی توسط ریحانی و همکاران (۲۰۰۶) گزارش شده است.

فیلگورز و همکاران (۲۰۰۲) نیز بیان کردند جزء کربناتی درصد به نسبت کمی از غلظت کل فلز را دربر می‌گیرند. اودو و همکاران (۱۹۷۰) نشان دادند که مقدار کربنات کلسیم فاکتور اصلی شرکت‌کننده در حداکثر جذب سطحی روی می‌باشد. مفتون و همکاران (۲۰۰۰) و قانع و کریمیان (۲۰۰۳) معتقدند هنگامی که کودهای شیمیایی یا آلی حاوی روی برای رفع کمبود به خاک افزوده می‌شوند، بازیابی ظاهری آن غالباً کمتر از ۵ درصد است که این موضوع نشان‌دهنده ظرفیت زیاد خاک‌های آهکی برای ابقای روی است. ناورت و راویکوویچ (۱۹۶۸) بیان کردند که خاک‌های آهکی عموماً از نظر روی قابل دسترس فقیر هستند زیرا آهک این توانایی را دارد که روی خاک را به ترکیبات با حلالیت کم تبدیل کند. فیلگورز و همکاران (۲۰۰۲) بیان کردند زمانی که مواد آلی و اکسیدهای آهن و منگنز فراوانی کمی در سیستم آبی دارند، کربنات‌ها می‌توانند جذب‌کننده‌ی مهمی برای تعداد زیادی از فلزات باشند.

شکل آلی در این پژوهش حدود یک درصد است که علت کم بودن مقدار آن، پایین بودن نسبی مواد آلی در خاک‌های مورد بررسی و احتمالاً متفاوت بودن اجزا و ترکیبات مواد آلی در خاک‌های مورد مطالعه است. نتایج مشابهی به‌وسیله سینگ و همکاران (۱۹۸۸) و ریحانی تبار و همکاران (۲۰۰۶) گزارش شده است آنان علت کم بودن روی پیوند یافته با مواد آلی را علاوه بر پایین بودن مقدار مواد آلی در خاک، به غالب بودن اکسیدهای آهن که در نگهداری روی خاک مؤثرند، مرتبط می‌دانند. به نظر می‌رسد که اهمیت مواد آلی خاک در نگهداری روی نسبت به کاتیون‌های فلزی دیگر مانند مس کمتر است، زیرا میل ترکیبی روی با مواد آلی نسبت به کاتیون‌های فلزی دیگر پایین‌تر می‌باشد (هارتر ۱۹۹۱). درباره اثر مواد آلی بر نگهداری روی به‌وسیله خاک، گزارش‌های متناقضی ارائه شده است و توافقی قطعی در این باره وجود ندارد. هارتر (۱۹۹۱) عقیده دارد که علت گزارش‌های ضد و نقیض درباره‌ی اثر مواد آلی بر جذب روی بوسیله خاک، عدم توجه به اندازه‌گیری اجزای مواد آلی یعنی هومین، اسیدهومیک و اسیدفولویک می‌باشد، زیرا درصد این اجزا در مواد آلی خاکهای مختلف متفاوت است. بنابراین بر حسب این که ماده آلی خاک دارای جزء محلول یا نامحلول بیشتری باشد می‌تواند نقش متفاوتی در مقدار سرهم باشد روی بوسیله خاک‌ها بازی کند (ریحانی تبار و همکاران، ۲۰۰۶). اسید فولویک و اسیدهای آلی با وزن مولکولی پایین اساساً کمپلکس‌های محلول را تشکیل داده با روی کلات شده و در نتیجه تحرک روی را افزایش می‌دهند (رید و مارتنز ۱۹۹۶). ماندال و همکاران (۱۹۸۸) بیان کردند که کاربرد مواد آلی موجب افزایش روی در شکل‌های محلول،

تبادلی، کمپلکس آلی و پیوند شده با سزکویی اکسیدهای بی‌شکل می‌شود ولی مقدار روی در شکل پیوند یافته با سزکویی اکسیدهای متبلور را کاهش می‌دهد اما مقدار این کاهش کمتر از مقدار افزایش در شکل‌های قبلی است که دلیل آن ممکن است آزاد شدن روی از بخش مینرالی پایدارتر تحت شرایط غیر هوازی باشد.

روی متصل به اکسیدهای آهن (بی‌شکل و متبلور) پس از شکل باقی‌مانده، بیشترین مقدار را در بین شکل‌های مختلف روی به خود اختصاص داده است که می‌تواند بیانگر نقش پر اهمیت این کانی‌ها در جذب سطحی و نگهداشت روی در این خاک‌ها باشد. 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 از جمله روی افزایش می‌یابد، با این حال در این مطالعه، روی متصل به اکسیدهای آهن متبلور به مراتب بیشتر از روی متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل بود. این نتیجه با نتایج ریحانی تبار و همکاران (۲۰۰۶) نیز مغایرت داشت.

در این پژوهش مقدار روی متصل به اکسیدهای آهن بیشتر از روی پیوند یافته با اکسیدهای منگنز بود. شومن (۱۹۸۵) نیز همین نتیجه را به دست آورد و علت این امر را پیوند بیشتر روی با اکسیدهای آهن دانست. سینگ و همکاران (۱۹۸۸) بیان کردند بالاتر بودن اکسیدهای آهن و آلومینیوم نسبت به اکسیدهای منگنز نشان می‌دهد که احتمالاً اکسیدهای آهن نسبت به اکسیدهای منگنز اثر بیشتری در شیمی روی در خاک‌های مورد مطالعه آنها داشته است. مکنزی (۱۹۷۸) گزارش کرد که اکسیدهای منگنز در خاک بر قابلیت دسترسی روی اثری ندارند. نیلسن و همکاران (۱۹۸۶) نتایج متفاوتی را ارائه کردند. آنها نتیجه گرفتند که مقدار روی پیوند یافته با اکسیدهای منگنز بیشتر از روی متصل به اکسیدهای آهن است.

شیدگر و اسپارکس (۱۹۹۶) بیان کردند که جذب سطحی یکی از مهم‌ترین پدیده‌های شیمیایی است که به عنوان مکانیسم اصلی در تنظیم روی در محلول خاک و قابلیت استفاده آن برای گیاهان مورد توجه قرار گرفته است. گادالیکس و پارادو (۱۹۹۵) و مک براید و بلاسیاک (۱۹۷۹) بیان کردند که رفتار جذب روی در خاک‌های مختلف تحت تأثیر خصوصیات خاک از جمله مقدار اکسیدهای آبدار می‌باشد. سطوح جامدی که می‌توانند روی را جذب سطحی کنند، اکسیدهای آبدار بخصوص اکسیدهای آهن می‌باشند (پولفورد ۱۹۸۶؛ کلباسی و همکاران ۱۹۷۸). مکانیسم جذب شیمیایی (پیوند

کووالانت) برای جذب روی بوسیله سطوح اکسیدهای آبدار پیشنهاد شده است (مک براید و بلاسیک ۱۹۷۹). پولفورد (۱۹۸۶) و کلباسی و همکاران (۱۹۷۸) بیان کردند که اکسیدهای آبدار بخصوص اکسیدهای آهن، از جمله سطوح جامدی هستند که در جذب سطحی روی نقش دارند. برومر و همکاران (۱۹۸۸) بیان کردند اکسیدهای آهن سیستم‌های بافری مهم خاک هستند و کنترل معنی‌داری بر غلظت فلزات کمیاب در محلول خاک اعمال می‌کنند.

در جدول‌های ۴ و ۵ همبستگی شکل‌های مختلف روی با ویژگی‌های خاک، و با یکدیگر ارائه گردیده است. کربن آلی با شکل‌های متصل به اکسیدهای منگنز و متصل به اکسیدهای آهن متبلور و روی کل همبستگی مثبت و معنی‌دار داشت. این مطلب با یافته‌های نیلسن و همکاران (۱۹۸۶) مطابقت دارد. آنان بیان کردند که مقدار روی در همه‌ی جزءها با مقدار ماده آلی همبستگی داشته و افزایش می‌یابد. لیندزی (۱۹۷۲) یک ارتباط متقابل مثبت بین مقدار ماده آلی و مقدار روی خارج شده توسط عصاره‌گیرهای مختلف در خاک‌های مختلف را بیان نمود. نیلسن و همکاران (۱۹۸۶) بیان کردند که همبستگی بین مقدار مواد آلی و روی کل به معنی غالبیت مقدار جزء آلی روی نیست.

جدول ۴- ضریب‌های همبستگی (r) ساده بین شکل‌های مختلف روی و ویژگی‌های خاک

ویژگی‌های خاک	ZnRes	ZnCFeox	ZnAFeox	ZnMnox	ZnOM	ZnCar	ZnEx	روی کل
سیلت	-۰/۱۴	-۰/۱۲	-۰/۰۹	-۰/۱۴	-۰/۲	۰/۲۴	۰/۱۵	-۰/۱
رس	۰/۱۹	۰/۰۳	۰/۲۱	۰/۰۵	۰/۱۱	-۰/۱۳	-۰/۰۴	۰/۱۹
pH	۰/۰۰۳	-۰/۱۸	۰/۴۴	-۰/۰۴	۰/۵*	۰/۴۱	-۰/۱	۰/۰۰۳
کربن آلی	۰/۶۳*	۰/۵۷*	۰/۳۲	۰/۵۵*	-۰/۲	-۰/۴۵	-۰/۶۳*	۰/۶۳*
کربنات کلسیم معادل	-۰/۱۲	۰/۱۶	-۰/۶*	-۰/۵۵*	-۰/۲	-۰/۱۵	۰/۴۴	-۰/۱۲
ظرفیت تبادل کاتیونی	۰/۴۱	۰/۰۶	۰/۶۳*	۰/۵۷*	۰/۱۹	۰/۱۹	-۰/۴۷	۰/۴۱
روی قابل استخراج با DTPA	۰/۵۴*	۰/۱۷	۰/۸۱**	۰/۲۴	۰/۰۶	۰/۱۱	-۰/۶۳*	۰/۵۴*

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

در این مطالعه بین روی پیوند یافته با مواد آلی و کربن آلی همبستگی وجود نداشت. نیلسن و همکاران (۱۹۸۶) نیز بیان کردند که مقدار روی قابل تبادل و روی پیوند یافته با مواد آلی همبستگی بالایی با مواد آلی ندارند.

ظرفیت تبادل کاتیونی با جزءهای متصل به اکسیدهای منگنز و آهن بی‌شکل همبستگی مثبت و معنی‌دار داشت ولی با سایر شکل‌ها و از جمله جزء تبادلی، همبستگی مشاهده نشد. شومن (۱۹۸۵) بیان کرد یکی از قوی‌ترین همبستگی‌های بین شکل‌های مختلف روی و ویژگی‌های خاک مربوط به ظرفیت تبادل کاتیونی است. استال و جیمز (۱۹۹۱) نیز در مطالعات خود نشان دادند که ظرفیت تبادل کاتیونی با روی غیر تبادلی همبستگی دارد اما با روی تبادلی همبستگی ندارد.

هیچ یک از ویژگی‌های خاک با روی متصل به مواد آلی همبستگی معنی‌دار نشان نداد. برای عدم مشاهده همبستگی روی متصل به مواد آلی با ویژگی‌های خاک دو احتمال را می‌توان ذکر کرد. یکی ماهیت مواد آلی و متفاوت بودن اجزای آن در خاک‌های مختلف است (هارتر، ۱۹۹۱) و دیگر اینکه میزان روی متصل به مواد آلی، در اکثر خاک‌های مورد مطالعه، کم بوده و اعداد به‌دست آمده از دامنه تغییرات کافی برای مطالعات آماری برخوردار نبوده است (ریحانی تبار و همکاران، ۲۰۰۶).

ضریب همبستگی بین درصد کربنات کلسیم معادل و روی کربناتی معنی‌دار نشد. 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 به مقدار کل کربنات کلسیم (ریحانی تبار و همکاران، ۲۰۰۶).

در این مطالعه pH تنها با روی پیوند یافته با مواد آلی همبستگی معنی‌دار نشان داد. ناگانوما و همکاران (۱۹۹۳) 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 تاثیر pH خاک قرار گیرد.

برخی از شکل‌های مختلف روی نیز بین خود دارای همبستگی مثبت و معنی‌دار بودند (جدول ۵) که این امر احتمالاً بیانگر وجود یک رابطه پویا بین آن شکل‌ها در خاک می‌باشد (ریحانی تبار و همکاران، ۲۰۰۶). در این مطالعه به غیر از جزء تبادلی، جزء آلی و متصل به اکسیدهای منگنز، بقیه جزءها با روی کل همبستگی مثبت و معنی‌دار داشتند. نتایج تحقیقات نیلسن و همکاران (۱۹۸۶) نشان داد که مقدار روی کل خاک با مقدار روی در همه‌ی جزءها همبستگی مثبت دارد.

جدول ۵- ضریب‌های همبستگی (r) ساده بین شکل‌های مختلف روی در خاکهای مورد مطالعه

شکل‌های روی	ZnEx	ZnCar	ZnOM	ZnMnox	ZnAFeox	ZnCFeox	ZnRes	روی کل
ZnEx	۱	-۰/۲۹	-۰/۲۳	-۰/۴۶	-۰/۷**	-۰/۱۷	-۰/۰۹۷	-۰/۰۴
ZnCar		۱	۰/۷۱**	-۰/۵۱*	۰/۶۶**	۰/۴	۰/۳۶	۰/۶۲*
ZnOM			۱	-۰/۴۳	۰/۲۲	-۰/۱۸	-۰/۲۷	-۰/۱۴
ZnMnox				۱	۰/۱۴	۰/۲۱	-۰/۰۳	۰/۳۰
ZnAFeox					۱	۰/۲۰۹	۰/۱۹	۰/۶۴**
ZnCFeox						۱	۰/۷۵**	۰/۸۲**
ZnRes							۱	۰/۵۳*
روی کل								۱

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

از دیگر نتایج این پژوهش، بالا بودن ضریب همبستگی بین روی قابل استخراج با DTPA (به اصطلاح روی قابل استفاده برای گیاه) با روی متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل (جدول ۴) و وارد شدن این شکل روی در مدل رگرسیونی مربوط است:

$$DTPA\ Zn = 0.291 + 0.124\ ZnAFeox - 0.112\ ZnCar \quad R^2 = 0.685^{**}$$

این نتیجه را می‌توان نشان از آن دانست که روی متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل احتمالاً منبع بالقوه‌ای برای روی قابل استفاده در خاک‌های آهکی استان گلستان باشد. به عبارت دیگر، اکسیدهای آهن بی‌شکل احتمالاً منبع عمده روی لبایل استخراج شده به وسیله DTPA از این خاک‌ها است. در معادله رگرسیونی چند متغیره فوق، روی کربناتی با ضریب منفی در معادله وارد شده است. این امر احتمالاً بیانگر اثر منفی کربنات‌ها بر قابلیت استفاده روی در خاکهای مورد مطالعه است. معادله رگرسیونی چند متغیره معنی‌داری بین شکل‌های مختلف روی و خواص خاک به دست نیامد.

سپاسگزاری

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

منابع

1. Adhikari, T. and Rattan, R.K. 2007. Distribution of zinc fractions in some major soils of India and the impact on nutrition of rice. *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.* 38: 2779-2798.
2. Allison, L.E. 1965. Organic carbon. In: Black, C.A., Evans, D.D., White, .L.J., Ensminger, L.E., Clark, F.E. (Eds.), *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, WI, 1372-1376 pp.
3. Allison, L.E., and Moodie, C.D. 1965. Carbonate. In: Black, C.A., Evans, D.D., White, .L.J., Ensminger, .L.E., Clark, F.E. (Eds.), *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 1379-1396.
4. Alvarez, G.M., Lopez-Valdivia, L.M., Novillo, J., Obrador, A., and Rico, M.I. 2005. Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phitoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. *Geoderma*. 132:450-463.
5. Brummer, G., Gerth, J. and Tiller K.G. 1988. Reaction kinetics of adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *J. Soil Sci.* 39: 37-52.
6. 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.
7. Chapman, H.D. 1965. Cation exchange capacity. In: Black, C.A., Evans, D.D., White, L.J., Ensminger, L.E., Clark, F.E. (Eds.), *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 891-901.
8. Dabkowska-Naskret, H. 2003. The role of organic matter in association with zinc in selected arable soils from Kujawy region, Poland. *Organic Geochemistry*. 34: 645-649.
9. Day, P.R. 1965. Particle fractionation and particle size analysis. In: Black, C.A., Evans, D.D., White, .L.J., Ensminger, .L.E., Clark, F.E. (Eds.), *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 545-567.
10. Filgueiras, A.V., Lavilla, I. and Bendicho, C. 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 823-857.
11. Ghafarinejad, A. and Karimian, N. 2007. Determination of Chemical Forms of Manganese and Their Relations with Soybean Responses in Some Calcareous Soils of Fars Province. *J. of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources*. 1: 125-134. (In Persian).
12. Ghane H. and Karimian, N. 2003. Distribution of different forms of Zn in calcareous soils of Fars province in relation to soil properties. 8th Congress of Soil Science. Rasht. (In Persian).
13. Guadalix, M.E. and Pardo, M.T. 1995. Zinc sorption by acid tropical soils as affected by cultivation. *European jornal of Soil Sci.* 46: 317-322.

14. Gupta, S.K. and Chen, K.Y. 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environ. Lett.* 10: 128-158.
15. Han, F.X. and Banin, A. 1995. Selective sequential dissolution techniques for trace metals in arid-zone soils: The carbonatedissolution step. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26:553-576.
16. Harter. R.D. 1991. Micronutrient adsorption – desorption reaction in Soils. P: 59-89. In S.H. Mickelson (ed.) *Micronutrient in. Agriculture. Soil. Sci. Soc. Am. Madison, Wis. USA.*
17. Iyengar, S.S., Martens, D.C. and Miller, W.P. 1981. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45:735-739.
18. 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.
19. Kalbasi, M., Racz, G.J. and Rudgers, L.A.L. 1978. Mechanism of Zinc adsorption by iron and aluminum oxides. *Soil Sci.* 125: 146-150.
20. Karimian, N. 2003. Effect of Corn cropping on transformation of different forms of Zn in calcareous soils of Fars province and their relation with properties of the soils studied and plant response. 8th Congress of Soil Science. Rasht. (In Persian)
21. Kitchens, L., 1995. Zinc. In: Alloway, B.J. (ed.), *Heavy metals in soils.* Blackie Academic, London.
22. Lindsay, W.L. 1972. Zinc in soils and plant nutrition. *Adv. Agron.* 24: 147- 186.
23. 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.
24. Ma, L.Q. and Rao, G.N. 1997. Chemical fractions of Cadmium, Copper, Nickel and Zinc contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 26:259-264.
25. Maftoun M., Haghghatnia H., and Karimian N. 2000. Characterization of Zn Adsorption in Some Calcareous Paddy Soils from Fars Province. *J. of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources.* 4: 71-85. (In Persian)
26. Mandal, B. and Hazra, G.C. and Pal, A.K. 1988. Transformation of Zinc in soils under submerged condition and its relation with Zinc nutrition of rice. *Plant Soil.* 106: 121-126.
27. Marschner, H. 1995. *Mineral nutrition of higher plants.* 2nd ed., Academic Press, San Diego, CA.
28. McBride, M.B. and Blasiak, J.J. 1979. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43: 866-870.
29. McKenzie, R.M. 1978. The effect of two manganese dioxides on the uptake of lead, nickel, copper and zinc by subterranean clover. *Aust. J. Soil Res.* 16: 209- 214.
30. McLaren, R.G. and Crawford. 1973. Studies on soil copper: I. The fractionation of copper in soils *J. Soil Sci.* 24: 172-181.

31. Miller, W.P., Martens, D.C. and Zelazny, L.W. 1986. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 50: 598-601.
32. Naganuma, K., Okazaki, M., Yonebayashi, K. and AbuBaker, Z. 1993. Surface charge and adsorption characteristics of copper and zinc on tropical soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* 39: 455-462.
33. Navrot, J. and Ravikovitch, S. 1968. Zinc availability in calcareous soils. *Soil Sci.* 105: 184-189.
34. Nielsen, D., Hoyt, P.B. and Mackenzie, A.F. 1986. Distribution of Soil Zn fractions in British Columbia interior orchard soils. *J. Soil Sci.* 66: 445-454.
35. 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.
36. Pulford, I.D. 1986. Mechanisms controlling Zinc solubility in soil. *J. Soil Sci.* 37: 427-438.
37. Reed, S.T. and Martens, D.C. 1996. Copper and Zinc. P. 703-737. In D.L. Sparks (eds) *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods.* SSSA. Madison. Wisconsin, USA.
38. Reyhanitabar, A., Karimian, N., Ardalan, M., Savaghebi, Gh.R. and Ghanadha, M.R. 2006. Zinc Fractions of Selected Calcareous Soils of Tehran Province and Their Relationships with Soil Characteristics. *J. of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources.* 3: 125-136 (In Persian).
39. Sheidegger, A.M. and sparks, D.L. 1996. A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral / water interface. *Soil. Sci.* 161: 813-831.
40. Shuman, L.M. 1979. Zinc, manganese and copper in soil fractions. *Soil Sci.* 127:10-17.
41. Shuman, L.M. 1983. Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 656-660.
42. Shuman, L.M. 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci. J.* 140 (1): 11-22.
43. 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.
44. Stahl, R.S. and James, B.R. 1991. Zinc sorption by horizon soils as a function of pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55:1592-15.
45. Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844-851.
46. Udo, E.J., Bohn, H.L. and Tucker, T.C. 1970. Zinc adsorption by calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34: 405-407.

47. Voegelin, A., Tokpa, G., Jacquat, O., Barmettler, K. and Kretzschmar, R. 2008. Zinc fractionation in contaminated soils sequential and single extractions: influence of soil properties and zinc content. *J. Environ. Qual.* 37: 1190-1200.
48. Xian, X. 2003. Effect of chemical forms of Cadmium, Zinc, and Lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. *Plant Soil* 113:256-264.
49. Xiang, H.F., Tang, H.A. and Ying, Q.H. 1995. Transformation and distribution of forms of zinc in acid, neutral and calcareous soils of China. *Geoderma*, 66: 121-135.
50. Yasrebi, J., Karimian, N., Maftoun, M., Abtahi, A. and Sameni. 1994. Distribution of Zinc forms in highly calcareous soils as influenced by soil physical and chemical properties and application of zinc sulfate. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 25: 2133-2145.



Distribution of zinc forms and the relationship of these fractions with soil properties in some soils of Golestan Province

M. Gholami¹ and *M. Barani Motlagh²

¹Former M.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

Received: 2011-7-16 ; Accepted: 2012-1-12

Abstract

The bioavailability and mobility of metals in soils are dependent upon distribution of these metals between solution and solid phases and among solid phase components. A sequential extraction procedure was used to investigate the distribution of Zn among soil fractions for 15 soils of Golestan province that varied in physical and chemical properties. The results revealed that about 0.51, 0.41, 1, 0.44, 8.24, 22.15 and 67.23% of the total soil Zn was present in water-soluble and 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, respectively. Organic carbon was significantly positively correlated with Zn associated with Mnox, CFeox and total Zn. Cation exchange capacity was significantly positively correlated with Zn in Mnox and AFeox fractions, but did not show correlations with other fractions including Ex-Zn. Organically bound Zn did not show significant correlations with any soil properties. Correlation coefficient between calcium carbonate equivalent and carbonate-bound Zn was not significant. No correlations were observed between soil pH and Zn fractions except with organically bound Zn. Total Zn shows significant correlations with all Zn fractions except Ex-Zn, OM and Mnox fractions. DTPA extractable Zn was significantly positively correlated with Zn associated with AFeox and total Zn.

Keywords: Zn fractions; Sequential extraction; Soil properties.

*Corresponding author, Email: mbarani2002@yahoo.com

