

Distribution of chemical forms of zinc, copper and nickel in relation to physico-chemical characteristics in some calcareous soils of Kohgiluyeh and Boyer Ahmad province

Sahar Farsoudeh¹, Ebrahim Adhami^{*2}, Hamidreza Owliaie³, Mohamad Sedghi Asl⁴

1. M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science, Faculty of Agriculture, Yasuj University, Yasuj, Iran. E-mail: s.farsoudeh@gmail.com

2. Corresponding Author, Associate Prof., Dept. of Soil Science, Faculty of Agriculture, Yasuj University, Yasuj, Iran. E-mail: eadhami@gmail.com

3. Associate Prof., Dept. of Soil Science, Faculty of Agriculture, Yasuj University, Yasuj, Iran. E-mail: owliaie@gmail.com

4. Associate Prof., Dept. of Soil Science, Faculty of Agriculture, Yasuj University, Yasuj, Iran. E-mail: sedghiasl@gmail.com

Article Info

Article type:
Full Length Research Paper

Article history:
Received: 09.11.2023
Revised: 01.16.2024
Accepted: 01.21.2024

Keywords:

Background Concentration,
Calcium Carbonate
Equivalent,
Trace Elements

ABSTRACT

Background and Objectives: Zinc, copper and nickel are classified as micronutrients in plant nutrition and as trace elements in environmental chemistry. These elements are essential for plants and organisms, but they cause toxicity in high concentrations. The main mechanisms of entering these elements into the food chain is the soil-plant pathway. Trace elements are present in soil in different forms with different solubility. Determining the fractions of these elements reveals more precise information about their status, and the probability of their deficiency or toxicity in long period, and in the case of changing environmental conditions. Fractionation sequence is a procedure for determining different forms of elements.

Materials and Methods: The present study was conducted on 13 calcareous soil samples around Yasuj. The samples were selected from virgin and agricultural fields without previous application of trace elements fertilizers, and were not contaminated with trace elements. Different forms of zinc (Zn), copper (Cu) and nickel (Ni) were successively extracted with F1) distilled water (soluble), F2) neutral one molar ammonium acetate (Exchangeable), F3) one molar ammonium acetate with pH 5 (Carbonatic); F4) 0.04 molar hydroxylamine hydrochloride (NH₂OH.HCl) in 25% v/v of acetic acid with a pH of 3 (FeMn-oxid associated); F5) 30% hydrogen peroxide (pH 2) with 5 ml of 0.3 M NH₄OAc ammonium acetate in 20% by volume of nitric acid (OM associated); and F6) 7 M nitric acid (Residual) in duplicate and were measured with atomic absorption spectroscopy.

Results: Water extractable zinc, copper and nickel; and neutral NH₄OAc extractable copper and nickel were not detectable in the studied soil samples. Neutral NH₄OAc extractable zinc was detected in 5 soil samples. The abundance of zinc, copper and nickel chemical forms were as follows: Zn- NH₄OAc pH 7 < NH₄OAc pH 5 Zn < H₂O₂ Zn < NH₂OH.HCl- Zn < HNO₃- Zn; H₂O₂ Cu < NH₂OH.HCl Cu < NH₄OAc pH 5-Cu < HNO₃-Cu; and NH₄OAc pH 5-Ni < H₂O₂-Ni < NH₂OH.HCl-Ni < HNO₃-Ni. Zinc, copper and nickel extractable with nitric acid constituted 70 to 85% of the total extracted forms, which had the highest correlation coefficient with soil properties. Equivalent calcium carbonate showed a significant negative correlation and the cation exchange capacity showed a significant positive correlation with nitric acid extractable Cu, Zn and Ni. This correlation

indicates the fact that calcium carbonate can play the role of a neutral substance without metal elements in soil. On the other hand, since the amount of equivalent calcium carbonate is directly related to the degree of soil weathering, this relationship shows that in soils that are in the early stages soil development, equivalent calcium carbonate can play the role of diluting metal elements in the soil.

Conclusion: The present study showed that the amount of Zn, Cu and Ni is generally less than 100 mg/kg and most of these elements exist in residual or stable form, while the sum of available fractions was lower than 10% in general. Correlation of the residual fraction with calcium carbonate equivalent can show that calcium carbonate plays the role of a neutral substance in soil. Since the content of calcium carbonate equivalent is adversely related to soil development, this relationship shows that in the early stages of development, calcium carbonate equivalent can play the role of diluting metal elements in the soil.

Cite this article: Farsoudeh, Sahar, Adhami, Ebrahim, Owliaie, Hamidreza, Sedghi Asl, Mohamad. 2024. Distribution of chemical forms of zinc, copper and nickel in relation to physico-chemical characteristics in some calcareous soils of Kohgiluyeh and Boyer Ahmad province. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, 14 (1), 73-94.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/EJSMS.2024.21735.2119

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources



توزیع شکل‌های شیمیایی روی، مس و نیکل در ارتباط با ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی در برخی از خاک‌های آهکی استان کهگیلویه و بویراحمد

سحر فرسوده^۱، ابراهیم ادهمی^{۲*}، حمیدرضا اولیایی^۳، محمد صدقی اصل^۴

۱. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران. رایانامه: s.farsoudeh@gmail.com
۲. نویسنده مسئول، دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران. رایانامه: eadhami@gmail.com
۳. دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران. رایانامه: owliaie@gmail.com
۴. دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران. رایانامه: sedghiasl@gmail.com

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>نوع مقاله:</p> <p>مقاله کامل علمی- پژوهشی</p> <p>تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۲۰</p> <p>تاریخ ویرایش: ۱۴۰۲/۱۰/۲۶</p> <p>تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۰۱</p> <p>واژه‌های کلیدی:</p> <p>عناصر کمیاب، غلظت زمینه، کربنات کلسیم معادل</p>	<p>سابقه و هدف: روی، مس و نیکل در تغذیه گیاه جزء عناصر کم‌مصرف و در شیمی زیست‌محیطی به‌عنوان عناصر کمیاب تقسیم‌بندی می‌شوند. این عناصر در تغذیه گیاهان و موجودات عالی نقش دارند ولی در غلظت‌های زیاد سبب سمیت می‌شوند. مسیر اصلی ورود این عناصر به زنجیره غذایی مسیر خاک-گیاه است. عناصر کمیاب در شکل‌های مختلف با حلالیت متفاوت در خاک حضور دارند. تعیین شکل‌های این عناصر می‌تواند اطلاعات دقیق‌تری از وضعیت این عناصر و احتمال کمبود یا سمیت آن‌ها را در طولانی‌مدت و در صورت تغییر شرایط محیطی نشان دهد. عصاره‌گیری جزء به جزء راهکاری برای تعیین شکل‌های مختلف عناصر است. مطالعه حاضر به منظور بررسی وضعیت قابلیت جذب و توزیع شکل‌های مختلف مس، روی و نیکل در تعدادی نمونه خاک آهکی اطراف یاسوج و بررسی ارتباط شکل‌های این عناصر با ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک انجام شد.</p> <p>مواد و روش‌ها: این مطالعه بر ۱۳ نمونه خاک آهکی اطراف یاسوج انجام شد. نمونه‌ها از مناطق بکر و کشاورزی بدون پیشینه دریافت کودهای عناصر کم‌مصرف انتخاب شدند و آلودگی عناصر کم‌مصرف نداشتند. شکل‌های مختلف روی، مس و نیکل به‌طور متوالی با (F1) آب مقطر (شکل محلول)، (F2) استات آمونیوم یک مولار خنثی (شکل تبادلی)، (F3) استات آمونیوم یک مولار با پ‌هاش ۵ (شکل کربناتی)؛ (F4) ۰/۰۴ مولار هیدروکسیل‌آمین هیدروکلراید در ۲۵ درصد حجمی اسید استیک با پ‌هاش ۳ (شکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز)؛ (F5) پراکسید هیدروژن ۳۰٪ (پ‌هاش ۲) به‌همراه ۵ میلی‌لیتر استات آمونیوم ۰/۳ مولار در ۲۰ درصد حجمی اسید نیتریک (شکل متصل به ماده آلی)؛ و (F6) اسید نیتریک ۷ مولار (شکل باقی‌مانده) در دو تکرار عصاره‌گیری و با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شدند.</p>

یافته‌ها: روی، مس و نیکل قابل عصاره‌گیری با آب؛ و مس و نیکل قابل استخراج با استات آمونیوم نرمال خنثی در نمونه خاک‌های مورد مطالعه قابل اندازه‌گیری نبود. روی قابل استخراج با استات آمونیوم نرمال خنثی تنها در ۵ نمونه خاک قابل تشخیص بود. فراوانی شکل‌های شیمیایی روی، مس و نیکل به ترتیب زیر بود: $\text{NH}_4\text{OAc pH 5 Zn} > \text{NH}_4\text{OAc pH 7- Zn} > \text{NH}_4\text{OAc} > \text{NH}_2 \text{OH.HCl Cu} > \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Cu} ; \text{HNO}_3\text{- Zn} > \text{NH}_2\text{OH.HCl- Zn} > \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Zn} . \text{HNO}_3\text{-Ni} > \text{NH}_2\text{OH.HCl-Ni} > \text{H}_2\text{O}_2\text{- Ni} > \text{NH}_4\text{OAc pH 5-Ni}$ و $\text{HNO}_3\text{-Cu} > \text{pH 5-Cu}$ روی، مس و نیکل قابل استخراج با اسید نیتریک ۷۰ تا ۸۵ درصد از مجموع شکل‌های استخراج شده را تشکیل می‌داد که بالاترین ضریب همبستگی را با ویژگی‌های خاک داشت. شکل قابل عصاره‌گیری با اسید نیتریک (شکل باقی‌مانده) عناصر مورد مطالعه همبستگی منفی معنی‌دار با کربنات کلسیم معادل خاک‌ها و همبستگی مثبت معنی‌دار با ظرفیت تبادل کاتیونی داشتند.

نتیجه‌گیری: مطالعه حاضر نشان داد که مقدار روی، مس و نیکل در خاک‌های مورد مطالعه به‌صورت کلی کم‌تر از ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک است و بخش عمده این عناصر در شکل باقی‌مانده یا پایدار وجود دارد در حالی که مجموع مقدار شکل‌های قابل دسترس این عناصر به‌صورت کلی کم‌تر از ده درصد مجموع شکل‌ها بود. افزایش مقدار کربنات کلسیم خاک با کاهش مقدار کل این عناصر همراه بود. همبستگی شکل باقی‌مانده عناصر مورد مطالعه با کربنات کلسیم معادل می‌تواند نشان دهد که کربنات کلسیم نقش یک ماده خنثی را در خاک ایفا می‌کند. از آن‌جا که مقدار کربنات کلسیم معادل با درجه تکامل خاک‌ها ارتباط معکوس دارد، این رابطه نشان می‌دهد که در خاک‌هایی که در مراحل اولیه هوازدگی هستند کربنات کلسیم معادل می‌تواند نقش رقیق‌کننده عناصر فلزی را در خاک ایفا کند.

استناد: فرسوده، سحر، ادهمی، ابراهیم، اولیایی، حمیدرضا، صدقی‌اصل، محمد (۱۴۰۳). توزیع شکل‌های شیمیایی روی، مس و نیکل در ارتباط با ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی در برخی از خاک‌های آهکی استان کهگیلویه و بویراحمد. نشریه مدیریت خاک و تولید پایدار، ۱۴ (۱)، ۷۳-۹۴.

DOI: 10.22069/EJSMS.2024.21735.2119



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

مقدمه

روی، مس و نیکل در تغذیه گیاه جزء عناصر کم‌مصرف و در شیمی زیست‌محیطی به‌عنوان عناصر کمیاب تقسیم‌بندی می‌شوند. یکی مسیرهای اصلی ورود این عناصر به زنجیره غذایی مسیر خاک-گیاه (علوفه و محصولات غذایی) است (۱). این عناصر برای گیاهان و موجودات عالی ضروری هستند ولی در غلظت‌های زیاد سبب سمیت می‌شوند. نیکل، علی‌رغم ضروری بودن، به‌طور بالقوه برای موجودات زنده سمی است (۲)، ولی مکانیسم‌های سمیت آن به خوبی شناخته نشده است. غلظت بالای نیکل محلول در برخی از خاک‌های سرپانتین یا در نتیجه کاربرد زیاد لجن فاضلاب و ضایعات صنعتی تأثیر قابل‌توجهی بر خاک و کیفیت آب‌های سطحی و زیرزمینی دارد.

توالی‌های عصاره‌گیری جزء به جزء می‌تواند درک بهتری از شیمی عناصر کمیاب در خاک ارائه دهد. این توالی‌ها با عصاره‌گیرهای ضعیف شروع می‌شوند تا شکل‌های با پیوندهای ضعیف را آزاد کنند و به دنبال آن عصاره‌گیرهای قوی‌تر برای حذف شکل‌های با حلالت کم‌تر استفاده می‌شوند. استفاده از عصاره‌گیرها با افزایش تدریجی قدرت انحلال، اطلاعات بیش‌تری را در مورد بخش‌های مختلف عناصر کمیاب فراهم می‌کند، که ممکن است در هنگام تغییر شرایط خاک از فازهای مختلف جامد خاک آزاد شده و برای گیاهان و ریزموجودات خاک قابل دسترس شوند (۳). توالی‌های عصاره‌گیری جزء به جزء دارای کاستی‌هایی هستند، اما به‌دلیل ساده و کاربردی بودن و سازگاری با آزمایش‌های معمول خاک، کاربرد وسیعی دارند.

هر بخش استخراج شده توسط یک عصاره‌گیر به یک یا گروهی از شکل‌های شیمیایی مشخص نسبت داده می‌شود. به‌طورکلی، عناصر کمیاب به شکل‌های محلول، تبادل، همراه با کربنات‌ها، همراه با

اکسیدهای آهن و منگنز، و مواد آلی، سولفید و موجود در ساختار کانی (باقی‌مانده) تقسیم می‌شوند.

تسیر و همکاران (۱۹۷۹) عناصر کمیاب را به شش گروه: محلول در آب مقطر، جذب شده در محل‌های تبادل، مرتبط با کربنات‌ها، همراه با اکسیدهای آهن و منگنز، همراه با ماده آلی و شکل باقی‌مانده تقسیم کردند که به‌ترتیب با آب مقطر، کلرید منیزیم یک مولار خنثی، استات سدیم یک مولار پ‌هاش ۵، هیدروکسیل‌آمین هیدروکلرید ۰/۰۴ مولار در ۲۵٪ حجمی اسید استیک، پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد (پ‌هاش ۲) + استات آمونیوم؛ و مخلوط سه اسید فلوریدریک، کلریدریک/نیتریک عصاره‌گیری می‌شوند (۴). این توالی به‌طور گسترده‌ای برای خاک و رسوبات استفاده و تأیید شده است (۵)، و برای پیشنهاد توالی‌های جدید اصلاح شده است (۶، ۷ و ۸). کاشم و سینگ (۲۰۰۱) روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) را اصلاح کردند (۸). روش پیشنهادی آنان شامل: آب، استات آمونیوم نرمال خنثی؛ استات آمونیوم نرمال با پ‌هاش ۵؛ هیدروکسیل‌آمین هیدروکلرید ۰/۰۴ مولار در ۲۵٪ حجمی اسید استیک؛ پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد (تنظیم شده روی پ‌هاش ۲ با اسید نیتریک) به‌همراه استات آمونیوم؛ و اسید نیتریک ۷ مولار می‌باشد.

خاک‌های آهکی سطحی وسیع از خاک‌های کره زمین را شامل می‌شوند و در مناطق خشک و نیمه‌خشک، که بخشی وسیع از ایران را در بر می‌گیرد، فراوان هستند. توزیع شکل‌های شیمیایی روی و مس در خاک‌های ایران بررسی شده است (۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲)، ولی اطلاعات زیادی از توزیع شکل‌های نیکل در این خاک‌ها وجود ندارد. علی‌رغم اهمیت عناصر کمیاب در پایداری اکوسیستم‌های طبیعی، اطلاعات کمی درباره این عناصر در خاک‌های استان کهگیلویه و بویراحمد که بخش زیادی از آن تحت پوشش مراتع

و جنگل‌های زاگرس است، وجود دارد. بنابراین، مطالعه حاضر به منظور بررسی (۱) توزیع شکل‌های مختلف شیمیایی مس، روی و نیکل در برخی از خاک‌های آهکی استان کهگیلویه و بویراحمد و (۲) ارتباط آن‌ها با ویژگی‌های خاک انجام شد.

مواد و روش‌ها

در پژوهش حاضر از سیزده خاک آهکی با ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی متفاوت استفاده شد. نمونه‌های خاک از بین ۵۰ نمونه جمع‌آوری شده به‌گونه‌ای انتخاب شدند که دارای طیف وسیعی از خواص فیزیکی و شیمیایی باشند. مشخصات نقاط نمونه‌برداری در جدول ۱ آمده است. نمونه‌ها هوا خشک شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. توزیع اندازه ذرات (درصد شن، سیلت و رس) با روش هیدرومتر (۱۳)، ظرفیت تبادل کاتیونی با روش استات آمونیوم (۱۴)، کربنات کلسیم معادل با خشتی‌سازی با اسید کلریدریک (۱۵)، ماده آلی با اکسیداسیون مرطوب (۱۶)، پ‌هاش خمیر اشباع با الکتروود شیشه‌ای (۱۷) و هدایت الکتریکی عصاره خمیر اشباع با هدایت‌سنج اندازه‌گیری شد (جدول ۲).

عصاره‌گیری جزء به جزء: عصاره‌گیری جزء به جزء روی، مس و نیکل با ۲ گرم خاک هوا خشک به روش دنباله‌ای کاشم و همکاران (۲۰۰۷) در دو تکرار برای هر نمونه خاک انجام شد (۱۸). این روش شامل استخراج متوالی با: ۲۰ (F1) میلی‌لیتر آب مقطر با ۱ ساعت تکان دادن در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد؛ ۲۰ (F2) میلی‌لیتر استات آمونیوم نرمال خشتی با دو ساعت تکان دادن در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد؛ ۲۰ (F3) میلی‌لیتر استات آمونیوم نرمال پ‌هاش ۵ با دو ساعت تکان دادن در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد؛ ۲۰ (F4) میلی‌لیتر هیدروکسیلامین هیدروکلرید ۰/۰۴ مولار در ۲۵ درصد حجمی اسید استیک با پ‌هاش ۳

با زمان واکنش ۶ ساعت در حمام آب گرم ۸۰ درجه سانتی‌گراد با تکان دادن گاه به گاه؛ ۱۵ (F5) میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد (پ‌هاش ۲)، با زمان واکنش ۵/۵ ساعت در حمام آب گرم ۸۰ درجه سانتی‌گراد با تکان دادن گاه به گاه، پس از خنک شدن افزودن ۵ میلی‌لیتر استات آمونیوم ۳/۲ مولار در ۲۰ درصد حجمی اسید نیتریک و ۰/۵ ساعت تکان دادن در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد؛ و ۲۰ (F6) میلی‌لیتر اسید نیتریک ۷ مولار، با زمان واکنش ۶ ساعت در حمام آب گرم در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد با تکان دادن گاه به گاه بود. پس از هر مرحله، نمونه‌ها در ۷۰۰۰ گرم به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شدند و مایع زلال رویی با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف شد. غلظت روی، مس و نیکل با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی (HITACHI ZCAST 2300) تعیین شد.

نتایج و بحث

روی، مس و نیکل قابل استخراج با آب در خاک‌های مورد مطالعه قابل اندازه‌گیری نبود (جدول‌های ۳، ۴ و ۵). روی قابل استخراج با استات آمونیوم خشتی، که به‌عنوان روی تبادلی شناخته می‌شود، تنها در ۵ نمونه خاک قابل تشخیص بود که ۰/۸۳ تا ۱/۵۱ درصد از مجموع شکل‌های روی را شامل می‌شد. مس و نیکل قابل استخراج با استات آمونیوم خشتی در خاک‌های مورد مطالعه قابل اندازه‌گیری نبود. ریحانی‌تبار و همکاران (۲۰۰۶) مشاهده کردند که روی قابل استخراج با نیترات منیزیم که به‌عنوان روی محلول + تبادلی معرفی می‌شود، حدود ۰/۱ درصد (۰/۱۲ میلی‌گرم در کیلوگرم) از روی کل در ۲۰ نمونه خاک آهکی استان تهران بود (۱۰). میلیووجویک (۲۰۱۱) گزارش داد که روی قابل استخراج با نیترات کلسیم که به‌عنوان روی محلول +

روی محلول + تبادلی معرفی می‌شود، ۰/۷ میلی‌گرم در کیلوگرم در ۱۵ نمونه خاک استان گلستان بود (۱۱).

تبادلی معرفی شده است، حدود ۰/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم در ۱۰ خاک صربستان بود (۱۹). غلامی و بارانی مطلق (۲۰۱۱) گزارش کردند که میانگین روی قابل استخراج با نیترات منیزیم یک مولار، که به عنوان

جدول ۱- موقعیت جغرافیایی خاک‌های مورد مطالعه.

Table 1. Geographical position of the studied soil.

ارتفاع (متر) Elevation (m)	مختصات جغرافیایی Geographical coordinates		منطقه Region
	طول Longitude	عرض Latitude	
1737	51°:31':6.60"	30°:41':29.70"	چمخانی Cham Khani
1834	51°:32':36.42"	30°:38':48.9"	چنارستان Chenarestan
2022	51°:30':44.80	30°:46':22.7"	ده برآفتاب Deh Bar Aftab
1864	51°:37':20.4"	30°:38':31.92"	دهنو Deh NO
1860	51°:33':12.00"	30°:35':35.88"	سرآبتاوه Sar Abtaveh
1845	51°:36':33.00"	30°:38':11.58"	سروک Servak
1887	51°:28':12.60"	30°:43':04.44"	فیروزآباد Firooz Aabad
1904	51°:31':34.98"	30°:44':43.74"	گنجه‌ای Ganjeie
1910	51°:36':51.60"	30°:39':51.66"	محمودآباد Mahmood Aabad
1863	51°:29':10.08"	30°:41':24.30"	مختار Mokhtaar

نیترات پتاسیم، در محدوده ۰/۰۷ تا ۱/۰۱ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود. تابنده و همکاران (۲۰۱۳) گزارش کردند که شکل تبادلی مس، عصاره‌گیری شده با نیترات منیزیم، در ۱۰ نمونه خاک آهکی استان فارس قابل اندازه‌گیری نبود (۱۲). کمانگر و همکاران (۲۰۱۷) مقدار مس تبادلی در خاک‌های آهکی استان آذربایجان شرقی را به صورت میانگین ۱/۰۵ میلی‌گرم

نتایج مشابهی برای مس و نیکل در خاک‌های آهکی ایران گزارش شده است (۲۰، ۲۱، ۲۲). تاج‌آبادی و حسینی (۲۰۱۹) روش عصاره‌گیری جزء به جزء اصلاح شده توسط استاور و همکاران (۲۴) را برای بررسی وضعیت شکل‌های مس در خاک باغ‌های پسته شهر رفسنجان استفاده نمودند (۲۳). آنان گزارش نمودند که شکل تبادلی مس، عصاره‌گیری شده با

تبادلی مس وجود نداشت (۲۶). آنان چنین نتیجه‌گیری نمودند که این دو عصاره‌گیر نسبت به یکدیگر برتری محسوسی ندارند و هرکدام با توجه به شرایط و امکانات ممکن است برای عصاره‌گیری شکل تبادلی مس استفاده شوند.

در کیلوگرم خاک (حدود ۱/۵ درصد از مجموع شکل‌های مس) گزارش نمودند (۲۲). علوی و همکاران (۲۰۱۷) گزارش نمودند که مس تبادلی کم‌ترین مقدار را در بین شکل‌های مس بخود اختصاص داد و تفاوت محسوسی میان دو عصاره‌گیر نیترات منیزیم و کلرید منیزیم برای استخراج شکل

جدول ۲- برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌های مورد مطالعه.

Table 2. Some physicochemical properties of studied soils.

قابل عصاره‌گیری با دی تی بی ۱ (میلی‌گرم بر کیلوگرم) DTPA extractable (mg kg ⁻¹)			ظرفیت تبادل کاتیونی CEC	رس Clay	سیلت Silt	شن Sand	کربن آلی OC (%)	کربنات کلسیم معادل (%) CCE	EC (dS/m)	پ‌هاس pH	Soil خاک
Ni	Cu	Zn	cmol ⁺ kg ⁻¹	(%)							
1.46	0.95	0.61	23.37	37.04	39.28	23.68	2.46	43.37	0.20	7.92	چمخانی Cham Khani
1.10	1.24	0.38	24.46	35.04	37.28	27.68	1.48	31.37	0.20	7.87	چنارستان ۱ Chenarestan 1
1.62	1.13	0.62	22.83	41.04	41.28	17.68	1.54	34.37	0.19	7.87	چنارستان ۲ Chenarestan 2
1.32	1.39	1.12	24.46	34.72	42.72	22.56	1.28	21.00	0.16	8.04	ده برآفتاب Deh Bar Aftab
1.82	1.04	0.58	23.91	37.04	37.28	25.68	1.97	30.75	0.20	7.86	دهنو ۱ Deh NO 1
1.76	1.16	0.63	26.63	37.04	43.28	19.68	2.48	28.12	0.22	7.87	دهنو ۲ Deh NO 2
2.06	1.79	0.57	28.26	43.04	33.28	23.68	1.46	24.00	0.17	7.81	سرآبتاوه Sar Abtaveh
0.980	1.14	0.55	20.11	33.04	33.28	33.68	1.12	55.00	0.22	7.96	سروک Servak
1.98	0.91	0.48	28.26	39.04	41.28	19.68	2.05	20.00	0.20	7.88	فیروزآباد Firooz Aabad
1.08	1.82	0.54	23.37	45.04	35.28	19.68	1.04	25.62	0.20	7.90	گنجه‌ای Ganjeie
0.800	0.75	0.55	18.48	23.04	27.28	49.68	1.73	66.25	0.21	7.88	محمودآباد ۱ Mahmood Aabad 1
1.00	1.03	0.38	21.20	31.04	31.28	37.68	1.73	63.37	0.26	7.97	محمودآباد ۲ Mahmood Aabad 2
1.37	1.31	0.70	22.83	31.04	33.28	35.68	1.44	31.00	0.19	7.89	مختارآباد Mokhtaar Aabad

جدول ۳- غلظت شکل‌های مختلف روی (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در خاک‌های مورد مطالعه و ضریب همبستگی آن‌ها با ویژگی‌های خاک (n=۲).

Table 3. Zinc fractions concentration (mg kg⁻¹) in the studied soils and their correlations with soil properties (n=2).

HNO ₃	H ₂ O ₂	NH ₂ OH·HCl	NH ₄ OAc pH 5	NH ₄ OAc pH 7	Water-	Soil
34.67	2.52	4.07	2.59	nd	nd	چمخانی Cham Khani
42.15	1.80	4.49	1.48	nd	nd	چنارستان ۱ Chenarestan 1
46.75	2.24	5.99	2.79	nd	nd	چنارستان ۲ Chenarestan 2
48.34	3.45	5.61	2.00	0.50	nd	ده برآفتاب Deh Bar Aftab
49.55	2.70	5.83	1.30	0.91	nd	دهنو ۱ Deh NO 1
57.63	3.07	6.35	2.39	nd	nd	دهنو ۲ Deh NO 2
49.49	3.02	5.73	2.53	nd	nd	سرآب‌تاهه Sar Abtaveh
30.96	1.96	5.59	2.03	nd	nd	سروک Servak
40.07	2.42	3.35	1.27	0.49	nd	فیروزآباد Firooz Aabad
43.67	4.06	6.07	1.21	0.48	nd	گنجه‌ای Ganjeie
19.94	2.63	3.69	1.94	nd	nd	محمودآباد ۱ Mahmood Aabad 1
28.26	4.30	4.89	1.82	nd	nd	محمودآباد ۲ Mahmood Aabad 2
45.70	3.95	5.58	1.99	0.64	nd	مختارآباد Mokhtaar Aabad
						ویژگی‌های خاک Soil properties
-0.76**	0.10 ^{ns}	-0.38 ^{ns}	-0.09 ^{ns}	--	--	شن Sand
0.69**	-0.21 ^{ns}	0.22 ^{ns}	0.14 ^{ns}	--	--	سیلت Silt
0.65**	0.01 ^{ns}	0.43 ^{ns}	0.02 ^{ns}	--	--	رس Clay
0.10 ^{ns}	-0.17 ^{ns}	-0.31 ^{ns}	0.22 ^{ns}	--	--	کربن آلی OC
-0.85**	-0.03 ^{ns}	-0.32 ^{ns}	0.14 ^{ns}	--	--	کربنات کلسیم معادل CCE
0.73**	-0.03 ^{ns}	0.11 ^{ns}	-0.01 ^{ns}	--	--	ظرفیت تبادل کاتیونی CEC
-0.28 ^{ns}	0.28 ^{ns}	-0.01 ^{ns}	-0.06 ^{ns}	--	--	پ‌هاش pH

nd غیر قابل تشخیص توسط دستگاه. * و ** به ترتیب معنی‌دار در سطح پنج و یک درصد آماری. ^{ns} معنی‌دار نیست

nd Non-detectable; * and ** represent significance at P<0.05 and P<0.01, respectively. ^{ns} Non-significant

جدول ۴- غلظت شکل‌های مختلف مس (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در خاک‌های مورد مطالعه و ضریب همبستگی آن‌ها با ویژگی‌های خاک (n=۲).

Table 4. Copper fractions concentration (mg kg⁻¹) in the studied soils and their correlations with soil properties (n=2).

HNO ₃	H ₂ O ₂	NH ₂ OH·HCl	NH ₄ OAc pH 5	NH ₄ OAc pH 7	Water-	Soil
44.52	4.68	nd	5.91	nd	nd	چمخانی Cham Khani
44.38	0.58	5.51	7.58	nd	nd	چنارستان ۱ Chenarestan 1
46.81	0.60	4.41	7.32	nd	nd	چنارستان ۲ Chenarestan 2
47.85	nd	6.72	9.53	nd	nd	ده برآفتاب Deh Bar Aftab
54.48	1.04	0.26	4.66	nd	nd	دهنو ۱ Deh NO 1
49.21	5.68	0.76	4.73	nd	nd	دهنو ۲ Deh NO 2
58.83	0.30	6.81	7.75	nd	nd	سرآبتاوه Sar Abtaveh
36.25	0.12	5.71	9.83	nd	nd	سروک Servak
54.93	0.35	0.13	1.09	nd	nd	فیروزآباد Firooz Aabad
41.63	2.90	8.92	8.75	nd	nd	گنجه‌ای Ganjeje
34.56	7.50	nd	5.69	nd	nd	محمودآباد ۱ Mahmood Aabad 1
34.94	2.47	3.84	8.33	nd	nd	محمودآباد ۲ Mahmood Aabad 2
53.53	0.13	0.64	6.16	nd	nd	مختارآباد Mokhtaar Aabad
						ویژگی‌های خاک Soil properties
-0.57*	0.31 ^{ns}	-0.11 ^{ns}	0.13 ^{ns}	--	--	شن Sand
0.46 ^{ns}	-0.15 ^{ns}	-0.24 ^{ns}	-0.26 ^{ns}	--	--	سیلت Silt
0.52*	-0.41 ^{ns}	0.38 ^{ns}	0.01 ^{ns}	--	--	رس Clay
0.21 ^{ns}	0.51*	-0.82**	-0.72**	--	--	کربن آلی OC
-0.82**	0.44 ^{ns}	0.04 ^{ns}	0.23 ^{ns}	--	--	کربنات کلسیم معادل CCE
0.83**	-0.33 ^{ns}	-0.20 ^{ns}	-0.42 ^{ns}	--	--	ظرفیت تبادل کاتیونی CEC
-0.48*	0.09 ^{ns}	0.26 ^{ns}	0.49*	--	--	پ‌هاش pH

nd غیرقابل تشخیص توسط دستگاه. * و ** به ترتیب معنی‌دار در سطح پنج و یک درصد آماری. ^{ns} معنی‌دار نیست

nd Non-detectable; * and ** represent significance at P<0.05 and P<0.01, respectively. ^{ns} Non-significant

جدول ۵- غلظت شکل‌های مختلف نیکل (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در خاک‌های مورد مطالعه و ضریب همبستگی آن‌ها با ویژگی‌های خاک (n=۲).

Table 5. Nickel fractions concentration (mg kg⁻¹) in the studied soils and their correlations with soil properties (n=2).

HNO ₃	H ₂ O ₂	NH ₂ OH·HCl	NH ₄ OAc pH 5	NH ₄ OAc pH 7	Water	Soil
64.53	6.90	5.23	1.35	nd	nd	چمخانی Cham Khani
65.71	5.71	9.44	0.96	nd	nd	چنارستان ۱ Chenarestan 1
70.96	8.67	14.84	1.40	nd	nd	چنارستان ۲ Chenarestan 2
67.61	10.38	13.95	1.67	nd	nd	ده برآفتاب Deh Bar Aftab
74.88	10.49	9.90	1.42	nd	nd	دهنو ۱ Deh NO 1
79.45	9.74	8.81	1.32	nd	nd	دهنو ۲ Deh NO 2
94.93	8.52	13.37	2.01	nd	nd	سرآبتاوه Sar Abtaveh
49.73	5.09	7.74	0.92	nd	nd	سروک Servak
71.08	9.96	7.90	1.27	nd	nd	فیروزآباد Firooz Aabad
71.94	6.38	10.80	1.09	nd	nd	گنجه‌ای Ganjeie
38.19	3.44	11.56	0.69	nd	nd	محمودآباد ۱ Mahmood Aabad 1
48.57	3.94	4.98	1.07	nd	nd	محمودآباد ۲ Mahmood Aabad 2
82.11	8.79	9.88	1.48	nd	nd	مختارآباد Mokhtaar Aabad
						ویژگی‌های خاک Soil properties
						شن Sand
-0.67**	-0.70**	-0.22 ^{ns}	-0.55*	--	--	سیلت Silt
0.45 ^{ns}	0.75**	0.13 ^{ns}	0.41 ^{ns}	--	--	رس Clay
0.70**	0.50*	0.24 ^{ns}	0.54*	--	--	کربن آلی OC
0.07 ^{ns}	0.24 ^{ns}	-0.46 ^{ns}	0.05 ^{ns}	--	--	کربنات کلسیم معادل CCE
-0.84**	-0.84**	-0.41 ^{ns}	-0.67**	--	--	ظرفیت تبادل کاتیونی CEC
0.81**	0.72**	0.14 ^{ns}	0.68**	--	--	پ‌هاش pH
-0.49 [∞]	-0.14 ^{ns}	-0.19 ^{ns}	-0.15 ^{ns}	--	--	چمخانی Cham Khani

nd غیر قابل تشخیص توسط دستگاه. * و ** به ترتیب معنی‌دار در سطح پنج و یک درصد آماری. ^{ns} معنی‌دار نیست

nd Non-detectable; * and ** represent significance at P<0.05 and P<0.01, respectively. ^{ns} Non-significant

عصاره‌گیر بافر استات پ‌هاش ۵، به‌صورت آمونیومی یا سدیمی، به فراوانی برای استخراج عناصر کمیاب مرتبط با کربنات‌ها استفاده شده است. در مطالعه حاضر، روی استخراج شده با استات آمونیوم پ‌هاش ۵، در محدوده ۱/۲۱-۲/۷۹ میلی‌گرم در کیلوگرم بود و به‌طور میانگین حدود ۴ درصد از مجموع شکل‌های روی را تشکیل داد. غلظت مس استخراج شده با این عصاره‌گیر در محدوده ۱/۰۹-۹/۸۳ میلی‌گرم در کیلوگرم (۱۱٪ از مجموع شکل‌های مس) بود. مقدار نیکل آزاد شده با استات آمونیوم پ‌هاش ۵ در محدوده ۰/۹۲-۲/۰۱ میلی‌گرم در کیلوگرم (به‌طور میانگین ۱/۴۸ درصد از مجموع شکل‌های نیکل) بود (جدول‌های ۳، ۴ و ۵). این نتایج با نتایج گزارش شده در پژوهش‌های قبلی همخوانی دارد (۲۷، ۱۰، ۱۱، ۱۹، ۲۸، ۲۹).

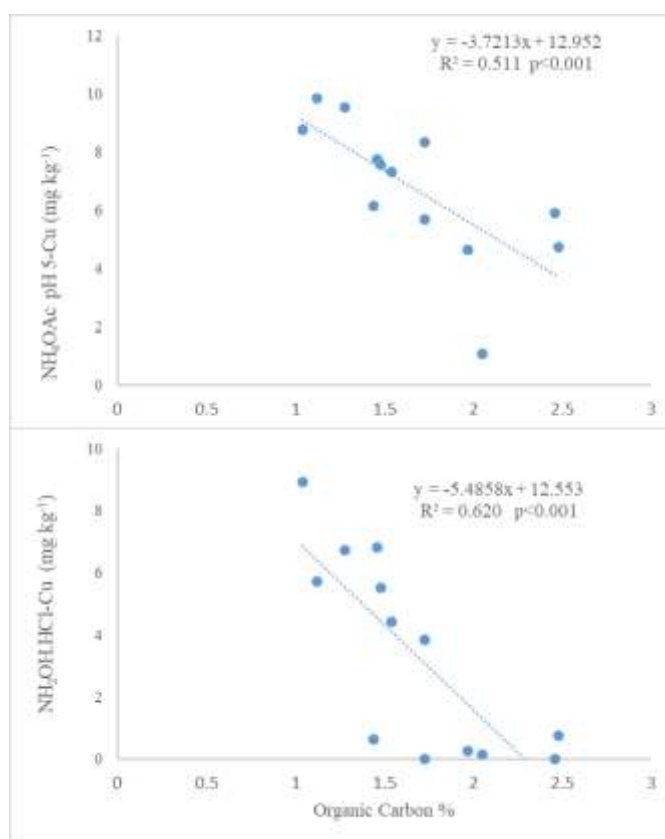
ریحانی‌تبار و همکاران (۲۰۰۶) شکل کربناتی روی را با استات سدیم یک مولار پ‌هاش ۵ عصاره‌گیری و گزارش نمودند که میانگین مقدار آن در ۲۰ نمونه خاک آهکی استان تهران ۱/۸۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک (۱/۵۹ درصد از روی کل) بود (۱۰). چراغی و همکاران (۲۰۱۹) میانگین مقدار روی کربناتی را در ۳۰ نمونه خاک آهکی استان کرمانشاه ۱/۳۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک گزارش نمودند (۳۰). غلامی و بارانی‌مطلق (۲۰۱۱) مقدار روی کربناتی را در ۱۵ نمونه خاک استان گلستان به‌صورت میانگین ۰/۵۶ (محدوده ۰/۲۷ تا ۱/۸۵) میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک گزارش نمودند (۱۱).

علوی و همکاران (۲۰۱۲) مقدار مس قابل‌استخراج با استات سدیم پ‌هاش ۵ را در ده نمونه خاک آهکی استان گلستان در محدوده ۰/۵۵-۰/۱۴ (۲۱) و سینگ و همکاران (۱۹۸۸) آن را ۰/۵۰ تا ۲/۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم گزارش کردند (۶). تابنده و همکاران (۲۰۱۳) گزارش نمودند که مس کربناتی، عصاره‌گیری

شده با استات سدیم یک مولار پ‌هاش ۵، در ده نمونه خاک آهکی استان فارس در محدوده ۰/۷۲ تا ۱/۳۴ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود (۱۲). کمانگر و همکاران (۲۰۱۷) مقدار مس کربناتی را در خاک‌های استان آذربایجان شرقی ۱/۲۹ تا ۳/۵۲ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک گزارش نمودند که به‌صورت میانگین ۳/۵ درصد از مس کل خاک را شامل می‌شد (۲۲). اطلاعات کمی در مورد شکل‌های نیکل، از جمله شکل عصاره‌گیری شده با استات آمونیوم با پ‌هاش ۵ در دسترس است، با این‌حال، برخی از یافته‌ها نشان می‌دهند که خاک‌های آهکی حاوی مقدار کمی نیکل استخراج‌شده با بافر استات پ‌هاش ۵ هستند (۸، ۲۰). عصاره‌گیر بافر استات، در شکل سدیمی یا آنیومی، به وفور برای انحلال کربنات کلسیم معادل خاک بدون تأثیر قابل‌توجه بر سایر ترکیبات معدنی خاک مانند رس‌ها، اکسیدهای آهن و آلومینیم و نیز مواد آلی استفاده شده است، هرچند ادعا شده است که این عصاره‌گیر دولومیت را به‌صورت کامل حل نمی‌کند (۳۱). علی‌رغم نظر عمومی مبنی بر این‌که کربنات کلسیم سطوح جذب یا رسوب را تامین و پ‌هاش را در مقادیر بالا بافر می‌کند که سبب هیدرولیز و رسوب فلزات می‌شود (۳۲)، ولی صدیق و انفیلد (۱۹۸۴) بیان نمودند که رسوب اکسیدها و هیدروکسیدهای نیکل در شرایط معمول خاک‌های با پ‌هاش کم‌تر از ۹ احتمالاً رخ نمی‌دهد (۳۳). نقش کربنات کلسیم در جذب و رسوب عناصر کمیاب فلزی زمانی می‌تواند نمود یابد که سایر ترکیبات جذب‌کننده این عناصر مانند اکسیدهای آهن و منگنز، و رس‌ها در محیط کم باشند یا توانایی آن‌ها برای جذب این عناصر محدود شده باشد. ادهمی و همکاران (۲۰۰۸) یک همبستگی منفی بین جذب نیکل و کربنات کلسیم معادل خاک گزارش کردند، در حالی‌که ویژگی‌های اصلی تنظیم‌کننده جذب نیکل

نشان داد (جدول ۴، شکل ۱). این ارتباط می‌تواند ناشی از تمایل زیاد ماده آلی برای واکنش با مس باشد. زیاد بودن کربن آلی خاک ممکن است سبب شود که در طی فرآیندهای پدولوژیکی مقدار بیشتری از مس به شکل آلی تبدیل شود و در مقابل از تبدیل آن به سایر شکل‌ها از جمله شکل کربناتی و شکل همراه با اکسیدهای آهن و آلومینیم ممانعت به عمل آید که در ضریب همبستگی منفی کربن آلی خاک با این شکل‌ها نمود می‌یابد (جدول ۴، شکل ۱).

ظرفیت تبادل کاتیونی و مقدار رس بود (۳۴). مقدار کم عناصر کمیاب استخراج شده با بافر استات پهاش ۵ در خاک‌های آهکی به توانایی انحلال ناکافی بافر استات و همچنین به میل ترکیبی کم کربنات با عناصر کمیاب نسبت داده شده است (۲۰، ۱۰، ۱۱). در مطالعه حاضر، روی قابل استخراج با بافر استات پهاش ۵، با خواص خاک همبستگی معنی‌داری نداشت (جدول ۳)، در حالی که مس قابل استخراج با کربن آلی همبستگی منفی و معنی‌داری



شکل ۱- ارتباط میان مس عصاره‌گیری شده با استات آمونیوم پهاش ۵ و هیدروکسیل‌آمین هیدروکلرید با کربن آلی خاک.

Figure 1. Relationships between $\text{NH}_4\text{OAc pH 5-Cu}$ and $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl-Cu}$ with soils OC.

گیاه باشد (۲۶). زالیدیس و همکاران (۱۹۹۹) نیز عقیده دارند که کمپلکس ماده آلی با مس سبب کاهش جذب آن توسط گیاه می‌شود (۳۵). معمولاً ماده آلی زیاد تحرک و قابلیت جذب مس را به دلیل تشکیل کمپلکس‌های پایدار با ترکیبات آلی نامحلول کاهش

علوی و همکاران (۲۰۱۷) یک همبستگی منفی بین غلظت مس گیاه و مس عصاره‌گیری شده با هیپوکلریت سدیم مشاهده کردند. آنان بیان کردند که این همبستگی منفی می‌تواند نشانگر جذب اختصاصی مس توسط ماده آلی و ممانعت از جذب آن توسط

می‌دهد (۳۶)، به نحوی که اولین مشکل تغذیه‌ای خاک‌های آلی اصلاح شده کمبود مس در این خاک‌ها است. گزارش شده است که اهمیت مواد آلی در نگهداری مس به دلیل تشکیل کمپلکس‌های آلی از دیگر عناصر مانند روی و کادمیم بیش‌تر است (۳۷). نیکل قابل استخراج با بافر استات پ‌هاش ۵ با کربنات کلسیم معادل و شن همبستگی منفی معنی‌دار و با ظرفیت تبادل کاتیونی و رس همبستگی مثبت معنی‌دار نشان داد (جدول ۵).

عناصر کمیاب استخراج شده توسط هیدروکسیلامین هیدروکلرید به عنوان شکل مرتبط با اکسیدهای آهن و منگنز معرفی شده‌اند. روی قابل استخراج با هیدروکسیلامین-هیدروکلرید ۳/۳۶ تا ۶/۳۵ میلی‌گرم در کیلوگرم بود و ۷/۰۴ تا ۱۳/۷۹ درصد از مجموع شکل‌های روی را تشکیل می‌داد (جدول ۳). مس مرتبط با اکسیدهای آهن و منگنز در محدوده ۰/۱۳ تا ۸/۹۲ میلی‌گرم در کیلوگرم (۱۴/۳-۰/۲۲) و به طور میانگین ۶/۶۱ درصد از مجموع شکل‌های مس (جدول ۴). نیکل استخراج شده با هیدروکسیلامین-هیدروکلرید (نیکل همراه با اکسیدهای آهن و منگنز) از ۴/۹۷ تا ۱۴/۸۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر بود و به طور میانگین ۱۱/۷ درصد از مجموع شکل‌های نیکل را شامل می‌شد.

معمولاً شکل‌های همراه با اکسیدهای منگنز و آهن مقادیر بیش‌تری را نسبت به شکل‌های تبادلی و کربناتی در خاک تشکیل می‌دهند. کمانگر و همکاران (۲۰۱۷) شکل‌های مس را به روش سینگ و همکاران (۱۹۸۸) (۶) در خاک‌های استان آذربایجان شرقی اندازه‌گیری و گزارش نمودند که مس متصل به اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آهن بی‌شکل و اکسیدهای آهن بلوری به ترتیب ۰/۹۵، ۶/۸۵ و ۱۱/۹۹ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود که به ترتیب ۱/۳۵، ۱۰/۳۵ و ۱۸/۱۲ درصد از مجموع شکل‌های مس را

شامل شدند (۲۲). علوی و همکاران (۲۰۱۲) گزارش نمودند که مجموع شکل‌های مس همراه با اکسیدهای آهن بی‌شکل و بلوری در خاک‌های استان گلستان به ترتیب ۲۶ و ۳۰ درصد از مجموع شکل‌های مس را تشکیل داد و به صورت میانگین مقدار آن ۱۶/۹۷ و ۱۹/۷۳ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود (۲۱). علوی و همکاران (۲۰۱۷) مشاهده نمودند غلظت عنصر در شکل‌های مختلف می‌تواند وابسته به روش عصاره‌گیری جزء به جزء باشد (۲۶). آنان گزارش کردند که مس همراه با اکسیدهای آهن و منگنز به روش تسییر و همکاران (۱۹۷۹) به صورت میانگین ۷/۱۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود در حالی که در روش سینگ و همکاران (۱۹۸۸) مجموع شکل‌های مس همراه با اکسیدهای منگنز و آهن به صورت میانگین ۳۷/۵۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود (۴ و ۶). تابنده و همکاران (۲۰۱۳) میانگین مقدار مس متصل به اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آهن بی‌شکل، و اکسیدهای آهن بلوری را به ترتیب ناچیز، ۱/۵۱ و ۶/۳۸ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک گزارش کردند (۱۲). چراغی و همکاران (۲۰۱۹) در خاک‌های استان کرمانشاه مشاهده نمودند که میانگین مقدار روی متصل به اکسیدهای منگنز ناچیز، روی متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل ۱/۹۱ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک و روی متصل به اکسیدهای آهن بلوری ناچیز بود (۳۰). غلامی و بارانی مطلق (۲۰۱۱) گزارش کردند که میانگین مقدار روی متصل به اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آهن بی‌شکل و اکسیدهای آهن بلوری در خاک‌های استان گلستان به ترتیب ۰/۶، ۱۱/۳۷ و ۲۹/۵۹ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود (۱۱). ریحانی‌تبار و همکاران (۲۰۰۶) در ۲۰ نمونه خاک آهکی استان تهران میانگین مقدار روی همراه با اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آهن بی‌شکل و اکسیدهای آهن بلوری را به ترتیب ۱/۰۶، ۴/۹۵ و ۴/۵

ناچیز تا ۱/۱ (۳۰)، ۰/۳۶ تا ۴/۶۵ در خاک‌های استان لرستان (۲۸)، ۰/۰۳ تا ۰/۱۲ در خاک‌های استان تهران (۱۰)، ۰ تا ۲/۱۴ میلی گرم در خاک‌های استان گلستان (۱۱) گزارش شده است.

علوی و همکاران (۲۰۱۷) مس استخراج شده با پراکسید هیدروژن به روش تسییر و همکاران (۱۹۷۹) (۴) را در محدوده ۱/۶۶ تا ۷/۶۸ میلی گرم بر کیلوگرم خاک گزارش نمودند (۲۶). مس قابل عصاره‌گیری با هیپوکلریت سدیم در خاک‌های استان آذربایجان شرقی در محدوده ۰/۵۳ تا ۵/۷۴ (۲۲)، در محدوده ۱/۰۸ تا ۵/۶۵ در خاک‌های استان فارس (۱۲)، در خاک‌های استان گلستان در محدوده ۰/۳۹ تا ۵/۱۹ (۲۱)، و مس قابل عصاره‌گیری با هیدروکسید سدیم به‌عنوان مس آلی در محدوده ۰/۷۶ تا ۵/۸۳ میلی گرم در کیلوگرم در خاک‌های اطراف رفسنجان (۲۳) گزارش شده است.

روی قابل استخراج با پراکسید هیدروژن همبستگی معنی‌داری با خواص خاک نشان نداد و مس قابل استخراج همبستگی مثبت ضعیفی با درصد کربن آلی نشان داد. نیکل قابل استخراج با پراکسید هیدروژن با مقدار کربن آلی همبستگی معنی‌داری نشان نداد، اما با شن و کربنات کلسیم معادل همبستگی منفی و با سیلت، رس و ظرفیت تبادل کاتیونی همبستگی مثبت و معنی‌دار داشت. تاج‌آبادی و حسینی (۲۰۱۹) همبستگی منفی معنی‌داری بین مس آلی با رس و ظرفیت تبادل کاتیونی گزارش کردند (۲۳). در حالی‌که تابنده و همکاران (۲۰۱۳)؛ کمانگر و همکاران (۲۰۱۷) و علوی و همکاران (۲۰۱۲) گزارش کردند که مس همراه با ماده آلی همبستگی معنی‌داری با ویژگی‌های خاک نداشت (۱۲، ۲۲، ۲۱). چراغی تبار و همکاران (۲۰۱۹) گزارش نمودند که روی همراه با ماده آلی همبستگی منفی معنی‌داری با کربنات کلسیم معادل و سیلت، و همبستگی مثبت معنی‌داری با

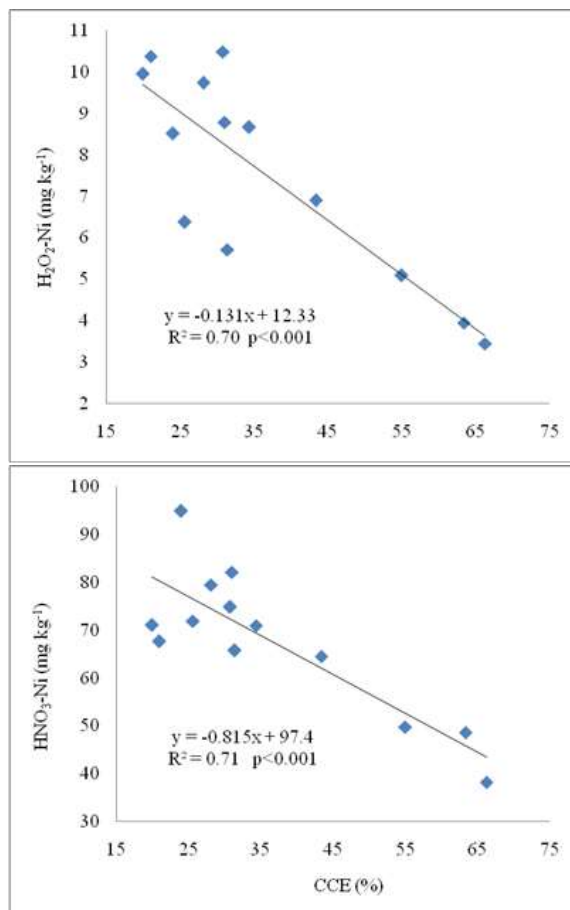
میلی گرم در کیلوگرم به‌ترتیب معادل با ۰/۰۹، ۴/۲٪ و ۳/۸۲٪ از مجموع شکل‌های روی گزارش کردند (۱۰). سپهوند و فرقانی (۲۰۱۲) با مطالعه شکل‌های روی در خاک‌های استان لرستان گزارش نمودند که محدوده مقدار روی همراه با اکسیدهای آهن بی‌شکل و بلوری به‌ترتیب در محدوده ناچیز تا ۳/۵۳؛ و ناچیز تا ۹/۷۷ میلی گرم در کیلوگرم خاک بود (۲۸). ژیانگ و همکاران (۱۹۹۵) گزارش کردند که روی قابل استخراج با هیدروکسیل‌آمین-هیدروکلرید ۲۸-۱۵ درصد از روی کل را در ۱۰ خاک آهکی چین شامل می‌شد (۲۹).

روی و نیکل قابل استخراج با هیدروکسیل‌آمین-هیدروکلرید با خواص خاک همبستگی معنی‌داری نداشتند، در حالی‌که، همبستگی منفی معنی‌داری بین مس قابل استخراج با هیدروکسیل‌آمین-هیدروکلرید (مس همراه با اکسیدهای آهن و منگنز) و مقدار کربن آلی مشاهده شد (جدول ۴ و شکل ۱).

عناصر قابل استخراج با پراکسید هیدروژن جزء همراه با ماده آلی در نظر گرفته می‌شوند. در مطالعه حاضر، روی قابل استخراج با پراکسید هیدروژن از ۱/۸۰ تا ۴/۳ میلی گرم در کیلوگرم متغیر بود و به‌طور میانگین ۵/۹۴ درصد از مجموع شکل‌های روی را تشکیل داد. مقدار مس این بخش از غیرقابل تشخیص تا ۷/۵ میلی گرم در کیلوگرم (به‌طور میانگین ۲/۰۲ میلی گرم در کیلوگرم) متغیر بود. نیکل قابل استخراج با پراکسید هیدروژن در محدوده ۳/۴۴ تا ۱۰/۴۹ میلی گرم در کیلوگرم بود و به‌طور متوسط ۸/۵۹ درصد از مجموع شکل‌های نیکل را تشکیل می‌داد. برای استخراج شکل آلی عناصر کمیاب عصاره‌گیرهایی مانند هیپوکلریت سدیم پ‌هاش ۸/۵ (۶)، هیدروکسید سدیم (۲۵) و یا آب اکسیژنه پ‌هاش ۲ (۴، ۳۸ و ۱۸) استفاده شده است. روی عصاره‌گیری شده با هیپوکلریت سدیم در خاک‌های آهکی استان کرمانشاه

خاک‌های استان گلستان شامل، سیلت، رس، کربنات کلسیم معادل، کربن آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی مشاهده نکردند (۱۰، ۱۱).

ظرفیت تبادل کاتیونی خاک نشان داد (۳۰). در حالی که ریحانی‌تبار و همکاران (۲۰۰۶) و غلامی و بارانی مطلق (۲۰۱۱) همبستگی معنی‌داری میان روی همراه با ماده آلی و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی



شکل ۲- ارتباط میان نیکل عصاره‌گیری شده با پراکسید هیدروژن و اسید نیتریک با کربنات کلسیم معادل خاک.

Figure 2. Relationships between H₂O₂-Ni, and HNO₃-Ni fractions with CCE.

کمیاب، شکل غالب بدون توجه به واکنش خاک است. ژیانگ و همکاران (۱۹۹۵) گزارش کردند که روی باقی‌مانده در خاک‌های اسیدی و آهکی چین غالب است (۲۹). ایننگار و همکاران (۱۹۸۱) دریافتند که روی عمدتاً در بخش باقی‌مانده در خاک‌های ایالات متحده وجود دارد (۲۷). ریحانی‌تبار و همکاران (۲۰۰۶) دریافتند که در ۲۰ خاک آهکی تهران، ۸۹ درصد روی در شکل باقی‌مانده وجود

فلزات استخراج شده با اسید نیتریک (شکل باقی‌مانده)، فراوان‌ترین شکل عناصر مورد مطالعه را به خود اختصاص دادند (جدول‌های ۳، ۴ و ۵). این شکل ۷۰ تا ۸۴ درصد (به‌طور میانگین ۸۰ درصد) از مجموع شکل‌های روی، ۵۶/۷ تا ۸۴ درصد (به‌طور میانگین ۷۹ درصد) از مجموع شکل‌های مس و ۵۹ تا ۸۲ درصد (به‌طور میانگین ۷۸ درصد) از مجموع شکل‌های نیکل را تشکیل داد. شکل باقی‌مانده عناصر

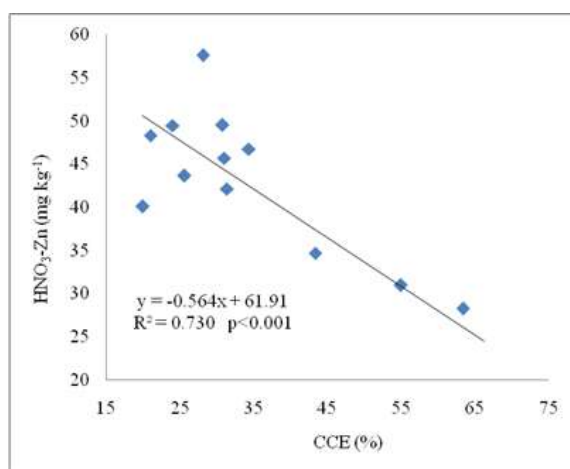
یک ارتباط منفی معنی‌دار دارد که حدود ۷۳ درصد از تغییرات آن را توضیح می‌دهد (شکل ۳). مس قابل استخراج با اسید نیتریک با شن و CCE همبستگی منفی و معنی‌دار نشان داد، در مقابل با رس، سیلت و ظرفیت تبادل کاتیونی همبستگی مثبت معنی‌داری داشت. کربنات کلسیم معادل و ظرفیت تبادل کاتیونی بالاترین همبستگی را با مس قابل استخراج با اسید نیتریک داشتند (جدول ۴ و شکل ۴)، که تقریباً ۶۷ درصد از تغییرات مس باقی‌مانده را تخمین زد. نیکل قابل استخراج با اسید نیتریک با مقدار شن و کربنات کلسیم معادل همبستگی منفی نشان داد، در حالی‌که با سیلت، رس و ظرفیت تبادل کاتیونی همبستگی مثبت معنی‌دار داشت. بالاترین ضریب همبستگی بین کربنات کلسیم معادل و نیکل قابل استخراج با اسید نیتریک مشاهده شد (جدول ۵، شکل ۲). تابنده و همکاران (۲۰۱۳) با بررسی تعدادی نمونه خاک آهکی استان فارس گزارش نمودند که شکل باقی‌مانده مس همبستگی منفی معنی‌داری با شن و کربنات کلسیم معادل خاک داشت (۱۲). چراغی تبار و همکاران (۲۰۱۹) با بررسی تعدادی نمونه خاک آهکی استان کرمانشاه، همبستگی منفی معنی‌داری بین شکل باقی‌مانده روی و کربنات کلسیم معادل خاک گزارش کردند (۳۰). همبستگی منفی معنی‌دار شکل باقی‌مانده روی، مس و نیکل با کربنات کلسیم معادل در خاک‌های مورد مطالعه می‌تواند بیانگر نشان دهد که کربنات کلسیم می‌تواند نقش یک ماده خشی و فاقد عناصر فلزی را در خاک ایفا کند. از سوی دیگر از آن‌جا که مقدار کربنات کلسیم معادل با درجه هوازدگی خاک‌ها ارتباط مستقیم دارد، این رابطه نشان می‌دهد که در خاک‌هایی که در مراحل اولیه هوازدگی هستند کربنات کلسیم معادل می‌تواند نقش رقیق‌کننده عناصر فلزی را در خاک ایفا کند. ارتباط مثبت معنی‌دار شکل باقی‌مانده عناصر مورد مطالعه با

داشت (۱۰). غلامی و بارانی مطلق (۲۰۱۱) گزارش کردند که شکل باقی‌مانده روی به‌صورت میانگین ۶۷ درصد از روی کل را در ۱۵ خاک آهکی تشکیل داد (۱۱). تاج‌آبادی‌پور و حسینی (۲۰۱۹) گزارش نمودند که شکل باقی‌مانده مس به‌صورت میانگین ۸۰ درصد مس کل را در خاک‌های اطراف رفسنجان شامل می‌شد (۲۳). چراغی تبار و همکاران (۲۰۱۹) در تعدادی نمونه خاک آهکی استان کرمانشاه بیش‌ترین غلظت روی را در شکل باقی‌مانده گزارش نمودند (۳۰). رجایی و همکاران (۲۰۰۸) گزارش کردند که نیکل عمدتاً در شکل همراه با اکسیدها و شکل باقی‌مانده در دو خاک آهکی استان فارس حضور داشت (۲۰). جلالی و محرمی (۲۰۱۰) مشاهده کردند که در یک خاک آهکی آلوده به نیکل از استان همدان بیش‌ترین مقدار نیکل در شکل باقی‌مانده بود (۳۹). مورال و همکاران (۲۰۰۵) گزارش کردند که بیش‌ترین مقدار نیکل در فاز باقی‌مانده و به‌میزان کم‌تری در شکل قابل احیاء در خاک‌های غیرآهکی به‌دست آمد (۳۲). آنان نتیجه‌گیری کردند که علت بیش‌تر بودن نیکل در این جزء، وجود کانی‌های نیکل در مواد مادری است. آن‌ها عقیده دارند که وجود بیش‌ترین مقدار نیکل در فاز باقی‌مانده نشان‌دهنده منشأ طبیعی آن است. آدامو و همکاران (۱۹۹۶) با مطالعه خاک‌های یک ناحیه معدنکاوی و ذوب فلزات در کانادا دریافتند که نیکل بیش‌تر در شکل باقی‌مانده حضور دارد (۴۰). غلظت بالای نیکل در شکل باقی‌مانده مطابق با نتایج گزارش شده سایر پژوهش‌گران است (۴۱، ۴۲).

روی قابل استخراج با اسید نیتریک همبستگی معنی‌داری با خواص خاک نشان داد (جدول ۳). بالاترین ضریب همبستگی بین روی باقی‌مانده و کربنات کلسیم معادل وجود داشت (جدول ۳)، که نشان می‌دهد روی باقی‌مانده با کربنات کلسیم معادل

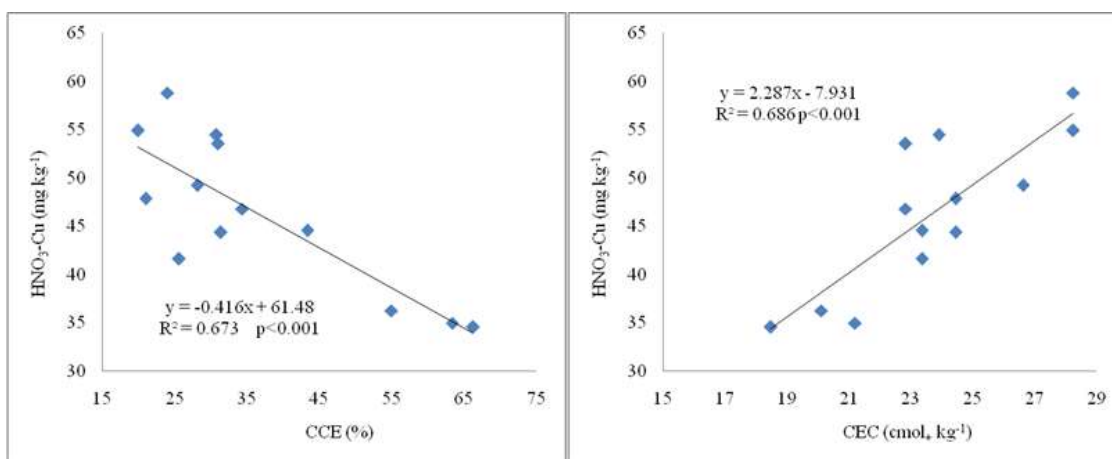
سیلیکات نیکل دار مانند سرپانتین‌ها، اسمکتیت‌ها و ورمیکولیت‌ها متمرکز می‌شود (۴۳). ضریب همبستگی بین نیکل قابل استخراج با اسید نیتریک و مقدار رس خاک ($r=0.70$, $P<0.01$) و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک ($r=0.81$, $P<0.01$) مطابق با این ایده است که فلزات موجود در شکل باقی‌مانده آن‌هایی هستند که به کانی‌های سیلیکات آواری متصل هستند (۴۴، ۴۵).

ظرفیت تبادل کاتیونی و مقدار رس خاک بیانگر این واقعیت است که فلزات مرتبط با شکل باقی‌مانده می‌توانند کانی‌های سیلیکات آواری (۴۳)، سولفیدهای مقاوم و مواد آلی پایدار باشند (۴۴، ۴۵). چنگ و همکاران (۲۰۱۱) با بررسی یک خاک سرپانتین در امتداد یک توالی توپوگرافی در شرق تایوان دریافتند که غلظت باقی‌مانده نیکل بسیار بیش‌تر از دیگر شکل‌ها بود (۴۶). نیکل باقی‌مانده عمدتاً در شبکه‌های



شکل ۳- ارتباط میان کربنات کلسیم معادل با روی قابل استخراج با اسید نیتریک.

Figure 3. Relationships between HNO₃ extractable Zn and CCE of studied soils.



شکل ۴- ارتباط میان مس عصاره‌گیری شده با اسید نیتریک با کربنات کلسیم معادل و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک.

Figure 4. Relationships between HNO₃ extractable Cu with CCE and CEC of studied soils.

نتیجه‌گیری کلی

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که در خاک‌های مورد مطالعه، که در محدوده اراضی کشاورزی و مراتع و جنگل‌های زاگرس است، میانگین شکل باقی‌مانده روی، مس و نیکل به ترتیب ۸۰، ۷۹ و ۷۸ درصد از مجموع شکل‌های این عناصر بود. پس از شکل باقی‌مانده بیش‌ترین وفور روی و نیکل در شکل همراه با اکسیدهای آهن و آلومینیوم مشاهده شد. در حالی‌که مس کربناتی بیش‌ترین وفور را در بین شکل‌های مس پس از مس باقی‌مانده نشان داد. شکل تبدیلی و محلول روی، مس و نیکل در خاک‌های مورد مطالعه بسیار

ناچیز و در اکثر موارد غیرقابل اندازه‌گیری بود. نتایج نشان می‌دهند که مجموع مقادیر شکل‌های روی، مس و نیکل و نیز شکل‌های قابل جذب این عناصر در خاک‌های مورد مطالعه کم می‌باشد و وقوع کمبود این عناصر در جوامع گیاهی و جانوری استان را ممکن می‌سازد. به نظر می‌رسد که توجه بیش‌تر به این عناصر و اتخاذ راهکارهای مناسب برای جلوگیری از وقوع کمبود این عناصر در محصولات کشاورزی استان کهگیلویه و بویراحمد ضروری باشد.

منابع

- Podlesáková, E., Nemecek, J., & Vácha R. (2001). Mobility and bioavailability of trace elements in soils. P 21-42, In: I.K. Iskandar and M. B. Kirkham (eds.), Trace elements in Soil bioavailability, flux, and transfer. CRC Press.
- Uren, N. C. (1992). Forms, reactions and availability of nickel in soils. *Advanced in Agronomy*, 48 (1), 141-203. doi: 10.1016/S0065-2113(08)60937-2.
- Kashem, M. A., Singh, B. R., Imamul Huq, S. M., & Kawai, S. (2011). Fractionation and mobility of cadmium lead and zinc in some contaminated and non-contaminated soils of Japan. *Journal of Soil Science and Environmental Management*, 3(9), 241-249. doi: 10.1016/j.jse.2011.09.001.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate traces metals. *Analytical Chemistry*, 51 (7), 844-851. doi: 10.1021/ac50043a017.
- Frentiu, T., Ponta, M., Levei, E., Gheorghiu, E., Kasler, I., & Cordos E. A. (2008). Validation of the Tessier scheme for speciation of metals in soil using the Bland and Altman test. *Chemical Papers*, 62 (1), 114-122. doi:10.2478/s11696-007-0087-3.
- Singh, J. P., Karwasra, S. P. S., & Singh, M. (1988). Distribution and forms of copper, Iron, manganese, and zinc in calcareous soils of India. *Soil Science*, 146 (5), 359-366. doi: 10.1097/00010694-198811000-00008.
- Ma, L. Q., & Rao, G. N. (1997). Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*, 26 (1), 259-264. doi: 10.2134/jeq1997.00472425002600010036x.
- Kashem, M. A., & Singh, B. R. (2001). Solid phase speciation of Cd, Ni and Zn in some contaminated and non-contaminated tropical soils. P 213-227, In: I. K. Iskandar, M. B. Kirkham (eds.), Trace elements in soil bioavailability, flux, and transfer. CRC Press LLC.
- Yasrebi, J., Karimian, N., Maftoun, M., Abtahi A., Sameni, A. M. (1994). Distribution of zinc forms in highly calcareous soils as influenced by soil physical and chemical properties and application of zinc sulfate. *Communication in Soil Science Plant Analysis*, 25 (11-12), 2133-2145. doi: 10.1080/00103629409369177.
- Reyhaniabar, A., Karimian, N., Ardalan, M., Savaghebi, Gh. R., & Ghanadha, M. R. (2006). Zinc fractions of selected calcareous soils of Tehran Province and their relationships with soil characteristics. *Journal of Science and*

- Technology of Agriculture and Natural Resources*, 10 (3), 125-136. [In Persian].
11. Gholami, M., & Barani Motlagh, M. (2011). Distribution of zinc forms and the relationship of these fractions with soil properties in some soils of Golestan Province. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, 1 (2), 1-18. [In Persian].
 12. Tabande, L., Bakhshi, M. R., & Karimian, N. A. (2013). Evaluation of the relationships between Cu chemical forms and Cu uptake by soybean in several calcareous soils in Fars province. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, 3 (1): 183-193. [In Persian]. doi: **20.1001.1.23221267.1392.3.1.11.8.**
 13. Gee, G. W., & Bauder, J. W. (1982). Particle-size analysis. P 383-412, In: A. L. Page, R. H. Miller, and D. R. Keeney. (eds.), *Methods of Soil Analysis*, Agronomy Monogr. No. 9, Agronomy Society of America and Soil Science Society of America, Madison, WI.
 14. Sumner, M. E., & Miller, W. P. (1996). Cation exchange capacity and exchange coefficients. P 1201-1229, In: D. L. Sparks (ed.), *Methods of soil analysis*, Soil Science Society of America, Madison, WI.
 15. Loeppert, R. H., & Suarez D. L. (1996). Carbonate and gypsum. P 437-474, In: D. L. Sparks (ed.), *Methods of soil analysis*, Soil Science Society of America, Madison, WI.
 16. Nelson, D. W., & Sommers, L. E. (1996). Total carbon, organic carbon and organic matter. P 961-1010, In: D. L. Sparks (ed.), *Methods of soil analysis*. Soil Science Society of America, Madison, WI.
 17. Thomas, G. W. (1996). Soil pH and soil acidity. P 475-490, In: D. L. Sparks (ed), *Methods of soil analysis*. Soil Science Society of America, Madison, WI.
 18. Kashem, M. A., Singh, B. R., Kondo, T., Imamul Huq, S. M., & Kawai, S. (2007). Comparison of extractability of Cd, Cu, Pb and Zn with sequential extraction in contaminated and non-contaminated soils. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 4 (2), 169-176. doi: **10.1007/BF03326270.**
 19. Milivojević, J., Nikezic, D., Krstic, D., Jelic, M., & Đalović, I. (2011). Influence of Physical-chemical characteristics of soil on zinc distribution and availability for plants in Vertisols of Serbia. *Poland Journal of Environmental Study*, 20 (4), 993-1000.
 20. Rajaie, M., Karimian, N., & Yasrebi, J. (2008). Nickel transformation in two calcareous soil textural classes as affected by applied nickel sulfate. *Geoderma*, 144 (1-2), 344-351. doi: **10.1016/j.geoderma.2007.12.001.**
 21. Alavi, H., Barani Motlagh, M., & Dordipour, E. (2012). Determination of chemical forms of copper and their relationships with plant responses and soil properties in some soils of Golestan Province. *Journal of. Water and Soil Conservation*, 19 (2), 43-62. [In Persian]. doi: **10.22069/ejsms.2019. 12711.1722.**
 22. Kamangar, O., Reyhanitabar, A., & Oustan, S. H. (2017). Determination of copper fractions and their relations with soil properties in some soils of East Azerbaijan province. *Water and Soil Science*, 27 (4), 63-74. [In Persian].
 23. Tajabadi Pour, A., & Hosseini, S. H. (2019). Determination of chemical forms of Cu and their relationship with pistachio seedlings responses and soil properties in some calcareous soils of Rafsanjan. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, 9(2), 121-135. [In Persian]. doi: **10.22069/ejsms.2019. 12711.1722.**
 24. Stover, R. C., Sommers, L. E., & Silveria, D. J. (1976). Evaluation of metals in waste water sludge. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 48 (9), 2165-2175.
 25. Sposito, G., Lund, L. J., & Chang, A. C. (1982). Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge. I: Fractionation of Ni, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Science Society American Journal*, 46 (2), 260-264. doi: **10.2136/sssaj1982.03615995004600020009x.**

26. Alavi, H., Barani Motlagh, M., & Dordipour, E. (2017). Comparison of two sequential extraction procedures for copper fractionation in some soils of Golestan province. *Applied Soil Research*, 4 (2), 105-117. [In Persian].
27. Iyengar, S. S., Martens, D. C., & Miller, W. P. (1981). Distribution and plant availability of soil zinc fractions. *Soil Science Society American Journal*, 45 (4), 735-739. doi:10.2136/sssaj1981.03615995004500040012x.
28. Sepahvand, H., & Forghani, A. (2012). Distribution and phytoavailability prediction of zinc in agricultural calcareous soils. *Journal of Plant Nutrition*, 35 (12), 1763-1775. doi:10.1080/01904167.2012.706674.
29. Xiang, H. F., Tang, H. A., & Ying, Q. H. (1995). Transformation and distribution of forms of zinc in acid, neutral and calcareous soils of China. *Geoderma*, 66 (1-2), 121-135. doi: 10.1016/0016-7061(94)00067-K.
30. Cheraghi Tabar, A., Adhami, E., & Owliaie, H. R. (2019). Distribution of zinc fractions in some calcareous soils of Mahidasht and Helilan plains of Kermanshah and Ilam provinces. *Journal of Water and Soil Science*, 22 (4), 331-342. [In Persian]. doi:10.29252/jstnar.22.4.331.
31. Gleyzes, Ch., Tellier, S., & Astruc M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Analytical chemistry*, 21 (6-7), 451-467. doi: 10.1016/S0165-9936(02)00603-9.
32. Moral, R., Gilkes, R. G., & Jordan M. M. (2005). Distribution of heavy metals in calcareous and non-calcareous soils in Spain. *Water Air Soil Pollution*, 162 (1), 127-142. doi: 10.1007/s11270-005-5997-5.
33. Sadiq, M., & Enfield, C. G. (1984). Solid phase formation and solution chemistry of nickel in soils: 1. Theoretical. *Soil Science*, 138 (5), 262-270. doi: 10.1097/00010694-198411000-00003.
34. Adhami, E., Maftoun, M., Salmanpour, A., Omid, A., Khosravi, N., & Ghasemi-Fasaei, R. (2008). Nickel adsorption characteristics of selected soils as related to some soil properties. *Journal of Soil and Sediment Contamination*, 17 (6), 643-653. doi: 10.1080/15320380802426566.
35. Zalidis, G., Barbayiarinis, N., & Matsi, T. (1999). Forms and distribution of heavy metals in soils of the Axios delta of northern Greece. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 30 (5-6) 817-827. doi:10.1080/00103629909370248.
36. Havlin, J. L., Beaton, J. D., Tisdale, S. A., & Nelson, W. L. (1999). *Soil Fertility and Fertilizers: An introduction to nutrient management*. 6th ed., Prentice Hall, Upper Saddle River.
37. Gupta, S. K., & Chen, K. Y. (1975). Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environment Chemistry Letters*, 10 (2), 128-158. doi: 10.1080/00139307509435816.
38. Ma, Y. B., & Uren, N. C. (1995). Application of a new fractionation scheme for heavy metals in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 26 (19-20), 3291-3303. doi: 10.1080/00103629509369527.
39. Jalali, M., & Moharami, S. (2010). Redistribution of cadmium, copper, lead, nickel and zinc among soil fractions in a contaminated calcareous soil after application of nitrogen fertilizers. *Journal Plant Nutrition and Soil Science*, 173 (2), 237-244. doi: 10.1002/jpln.200800143.
40. Adamo, P., Duka, S., Wilson M. J., & McHardy, W. J. (1996). Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sundbury mining and smelting region, Canada. *Environmental Pollution*, 91 (1), 11-19. doi: 10.1016/0269-7491(95)00035-P.
41. Pengxin, W., Erfu, Q., Zhenbin, L., & Shuman, L. M. (1997). Fractions and availability of nickel in loessial soil amended with sewage sludge. *Journal of Environmental Quality*, 26 (3): 795-801. doi: 10.2134/jeq1997.0047242500260030029x.

42. Hickey, M. G., & Kittrick, J. A. (1984). Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *Journal of Environmental Quality*, 13 (3), 372-376. doi: **10.2134/jeq1984.00472425001300030010x**.
43. Becquer, T., Quantin, C., Rotté-Capet, S., Ghanbaja, J., Mustin, C., & Herbillon, A. J. (2006). Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia. *European Journal of Soil Science*, 57 (2) 200-213. doi: **10.1111/j.1365-2389.2005.00730.x**.
44. Norrish, K. (1975). Geochemistry and mineralogy of trace elements. P 432, In: D. J. D. Nicholas, and A. R. Egan (eds), Trace elements in soil plant animal systems. Academic press, San Diego, CA.
45. Narwal, R. P., & Singh B. R. (1998). Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in an alum shale soil. *Water Air Soil Pollution*, 103 (1-4), 405-421. doi: **10.1023/A:1004912724284**.
46. Cheng, C. H., Jien, S. H., Iizuka, Y., Tsai, H., Chang, Y. H., & Hseu, Z. Y. (2011). Pedogenic chromium and nickel partitioning in serpentine soils along a Toposequence. *Soil Science Society American Journal*, 75 (2), 659-668. doi: **10.2136/sssaj2010.0007**.