

تعیین شکل‌های شیمیایی مس و روابط آن‌ها با ویژگی‌های خاک در برخی خاک‌های استان آذربایجان شرقی

امید کمانگر^۱، عادل ریحانی تبار*^۲، شاهین اوستان^۳

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۳/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۲/۱۵

۱- دانشجوی سابق کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۲ و ۳- دانشیاران گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: areyhani@tabrizu.ac.ir

چکیده

شناخت شکل‌های مختلف مس خاک و تعیین مقدار هر یک از آن‌ها اطلاعات مفیدی را برای ارزیابی وضعیت مس و نیز شیمی مس در خاک در اختیار می‌گذارد. برای کسب چنین اطلاعاتی، مقدار و توزیع شکل‌های مختلف مس در ۲۱ نمونه مرکب خاک استان آذربایجان شرقی به روش عصاره‌گیری دنباله‌ای تغییر یافته سینگ و همکاران تعیین و رابطه این شکل‌ها با یکدیگر و با ویژگی‌های خاک مطالعه گردید. بر طبق نتایج حاصله دامنه تغییرات مس کل بین ۹۰/۵ - ۲۱/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک با میانگین ۳۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود. ضرایب همبستگی ساده نشان داد که درصد شن و سیلت با مس متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل همبستگی معناداری ($p < 0.05$) داشتند. درصد سیلت با مس آلی و مس متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل همبستگی معناداری ($p < 0.05$) داشت. درصد کربنات کلسیم معادل و کربنات کلسیم معادل فعال با شکل تبدالی مس همبستگی معناداری ($p < 0.05$) داشت. از میان شکل‌های مس، شکل تبدالی، مس متصل به اکسیدهای آهن بلورین و مس کل رابطه مثبت معناداری با مس قابل جذب داشتند که در بین آن‌ها مس متصل به اکسیدهای آهن بلورین بالاترین ضریب همبستگی ($r = 0.53^*$) را داشت. ترتیب شکل‌های مختلف مس به صورت مس باقی‌مانده (Cu-Res) < مس متصل به اکسیدهای آهن بلورین (Cu-CFeOX) < مس متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل (Cu-AFeOX) < مس متصل به مواد آلی (Cu-OM) < مس کربناتی (Cu-Car) < مس تبدالی (Cu-Ex) < مس متصل به اکسیدهای منگنز (Cu-MnOX) بود. در این تحقیق بین برخی شکل‌های مختلف مس همبستگی معناداری بدست آمد که احتمالاً بیان‌گر یک رابطه پویا بین آن‌ها می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آذربایجان شرقی، خاک‌های آهکی، شکل‌های مس، عصاره‌گیری دنباله‌ای

Determination of Copper Fractions and their Relations with Soil properties in Some Soils of East Azerbaijan Province

O Kamangar¹, A Reyhanitabar, S Oustan

Received: 12 June, 2016 Accepted: 05 March 2017

¹Former M.Sc. Student, Dept. of Soil Sci., Univ. of Tabriz, Iran

^{2,3} Assoc. Prof., Dept. of Soil Sci., Univ. of Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: areyhani@tabrizu.ac.ir

Abstract

Knowledge about different forms of Cu and determining the amount of each one provides useful information for evaluation of soil Cu status and also understanding soil Cu chemistry. To obtain such information, the amount and distribution of Cu in different fractions of 21 composite soil samples of East Azerbaijan Province were determined by modified sequential extraction procedure introduced by Singh et al and the relationships of these fractions with each other and with soil properties were also investigated. According to the results, total Cu concentrations of soils ranged from 21.50 to 90.57 mg/kg with a mean value of 37 mg/kg. Sand and silt percentage with Cu associated with amorphous Fe oxides had significant correlation. Silt content had significant correlation with organically copper and amorphous Fe oxides bounded Cu. Both calcium carbonate equivalent and active calcium carbonate equivalent had significant correlation with exchangeable copper. Among the copper forms, Cu-Ex, Cu-CFeOX and total Cu had positive and significant relations with soluble Cu and among them Cu-CFeOX had highest correlation coefficient value ($r = 0.53^*$). The order of various forms of soil Cu was found to be as follows: Residual copper (Cu-Res) > crystalline Fe oxides bound (Cu-CFeOX) > amorphous Fe oxides bound (Cu-AFeox) > organically bound (Cu-OM) > carbonates bound (Cu-Car) > soluble + exchangeable (Cu-Ex) > Mn oxide bound (Cu-Mnox). In this study a significant correlation was also observed between some forms of Cu, which is presumably a reflection of the existence of a dynamic relation between them in soil.

Keywords: Calcareous soils, Copper Fractions, East Azerbaijan, Sequential extraction

مقدمه

آهکی جهان شایع است (گوان و همکاران ۲۰۱۱). اسمیت (۱۹۹۴) گزارش کرد که رسوب مس به صورت هیدروکسیدها و کربنات‌های نامحلول و کمپلکس‌های آلی، با افزایش pH خاک افزایش می‌یابد. معمولاً ماده آلی زیاد تحرک و قابلیت جذب مس به دلیل تشکیل کمپلکس‌های پایدار با ترکیبات آلی نامحلول را کاهش می‌دهد (هاولین و همکاران ۱۹۹۹). امروزه مشخص شده است که قابلیت جذب مس تنها به غلظت کل آن

فراهمی مس برای گیاهان به توزیع نسبی شکل‌های مختلف آن در خاک بستگی دارد که البته خود تابعی از ویژگی‌های خاک است. از جمله ویژگی‌های مهم خاک می‌توان به ماهیت مواد مادری، مقدار کربنات کلسیم معادل و معادل فعال، pH خاک، رطوبت خاک و مواد آلی اشاره نمود (لیندسی ۱۹۹۱). کمبود مس قابل جذب در خاک‌های آلی، خاک‌های شنی و خاک‌های

وابسته نیست بلکه به فاز جامدی که با آنها پیوند یافته نیز مرتبط است (فیلگورز و همکاران ۲۰۰۲).

عصاره‌گیری دنباله‌ای از روش‌های رایج جداسازی شکل‌های شیمیایی مس می‌باشد که به منظور درک بهتر شیمی این عنصر به کار برده می‌شود (خانمیرزایی و همکاران ۱۳۹۱). در این روش نمونه خاک با مجموعه‌ای از عصاره‌گیرها برای حل شدن و جداسازی شکل‌های هدف عناصر واکنش داده می‌شود و فرض بر این است که واکنش دهنده‌ها برای انحلال یک قسمت ویژه از خاک به‌طور انتخابی عمل می‌کنند و بر فازهای غیر هدف کمترین اثر را دارند (کاظمی و همکاران ۱۳۹۱). روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای گوناگونی برای جداسازی شکل‌های فلزات سنگین از جمله مس در خاک‌ها ابداع شده است. نکته مهم این است که این روش‌ها استاندارد نشده‌اند و هر محقق روش خاص یا اصلاح شده روش دیگران را به کار می‌برد (غفاری‌نژاد و کریمیان ۱۳۸۶). انتخاب روش بستگی به فراهمی ابزارها، مواد شیمیایی، راحتی روش تجزیه و همبستگی با پاسخ‌های گیاهی دارد (هاف و مدراسکی ۱۹۵۸). از سوی دیگر، این روش‌ها دارای محدودیت‌هایی نیز هستند. از جمله مشکلات تکنیکی مربوطه می‌توان به هم‌پوشانی عصاره‌گیرهای شیمیایی و جذب سطحی مجدد عناصر در طی استخراج اشاره کرد. با وجود این محدودیت‌های ذاتی و طبیعی، روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای هنوز به عنوان یک ابزار بسیار مفید برای تعیین و تشخیص عناصر پیوند یافته با فاز جامد در خاک‌ها می‌باشند (لی و همکاران ۱۹۹۵). مس 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 بی شکل مانند اکسیدهای آهن و منگنز محبوس گردد (آلوی ۱۹۹۵، چایگنون و همکاران ۲۰۰۳). مک لارن و کراوفورد (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 هم رسوب شده و

مس باقی‌مانده تقسیم نمود. شومن (۱۹۸۵) در خاک‌های اسیدی امریکا برای جداسازی شکل‌های مختلف عناصر کم مصرف کاتیونی روشی ارائه داد که در آن جزء متصل به کربنات‌ها وجود نداشت. تسیر و همکاران (۱۹۷۹) عناصر کم مصرف را به پنج جزء تبدلی، کربناتی، پیوند شده با 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 تبدلی و محلول، جذب سطحی شده، آلی، کربناتی و باقی‌مانده جداسازی می‌شوند. در روش سینگ و همکاران (۱۹۸۸) که تلفیقی از روش‌های تسیر و همکاران (۱۹۷۹)، شومن (۱۹۸۵) و چائو (۱۹۷۲) می‌باشد عناصر کم مصرف کاتیونی به شکل‌های تبدلی، کربناتی، آلی، اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آهن بی شکل، اکسیدهای آهن بلورین و باقی‌مانده جداسازی می‌شوند. باید توجه داشت که انتخاب یک عصاره‌گیر برای استخراج یک شکل ویژه از فلز از خاک نه تنها نسبت آن فلز در بین شکل‌های گوناگون بلکه مقدار کل آن فلز در آن شکل را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد. لذا تا حد ممکن باید دقت شود از عصاره‌گیرهایی استفاده گردد که فقط شکل ویژه یک عنصر را تحت تأثیر قرار دهند. به عنوان مثال در استخراج شکل تبدلی، کلرید منیزیم یا نیترات منیزیم بر استات آمونیم ترجیح داده می‌شود؛ زیرا استات آمونیم ممکن است سبب انحلال شکل‌های کربناتی نیز بشود (ریحانی تبار و همکاران ۱۳۸۵). علاوه بر این چائو (۱۹۷۲) یک عصاره‌گیر اختصاصی برای اکسیدهای منگنز یعنی هیدروکسیل‌آمین هیدروکلراید ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) در $\text{pH}=2$ را پیشنهاد کرد. گوپتا (۱۹۷۵) برای شکل محلول + تبدلی، استات آمونیم ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) یک مولار را پیشنهاد کرد. توصیه می‌شود برای جداسازی شکل تبدلی از $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ یک مولار به‌عوض KNO_3 نیم مولار استفاده شود زیرا کاتیون Mg^{2+} می‌تواند راحت‌تر از کاتیون K^+ در فاز تبدلی جایگزین شده و مقدار بیشتری از شکل تبدلی را استخراج نماید (بخشی

عصاره‌گیری دنباله‌ای، قابلیت دسترسی عناصر با هر مرحله از عصاره‌گیری دنباله‌ای کاهش می‌یابد. بنابراین، عناصر به صورت جزءهای محلول در آب و قابل تبادل، خیلی سریع برای محیط قابل دسترس می‌شوند در حالی که عناصر به صورت جزء باقیمانده، پیوندهای محکمی دارند و انتظار نمی‌رود که در شرایط طبیعی رها شوند (به نقل از علوی و همکاران ۱۳۹۱). شکل تبدیلی 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. 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. این شکل بلافاصله و بالقوه قابلیت زیست دسترسی برای گیاهان را دارد. به نظر میرسد مس قابل تبادل که می‌تواند با استفاده از نمک‌ها از زمینه خاک استخراج شود مهم ترین جزء زیست‌فراهم برای ریشه گیاه باشد، اگرچه تنها جزء نیست (علوی و همکاران ۱۳۹۱).

لو و همکاران (۲۰۰۵) با افزودن ۵۰۰ میلی‌گرم مس بر کیلوگرم خاک به این نتیجه رسیدند که شکل تبدیلی مس در ۳ ساعت اول به سرعت کاهش و پس از آن به آرامی به دیگر شکل‌ها تبدیل شد، آنان علت را در رسوب ابتدایی مس در خاک و جذب توسط رس‌ها دانستند. ما و همکاران (۱۹۹۷) نیز تغییرات شکل‌های شیمیایی روی، مس و کادمیوم را با گذشت زمان در خاک‌های استرالیا مطالعه و گزارش کردند که توزیع شکل‌های شیمیایی مختلف روی، مستقل از غلظت کل روی در خاک بود، اما توزیع مس و کادمیوم وابسته به غلظت کل فلزات در خاک بود. علوی و همکاران (۱۳۹۱) در خاک‌های استان گلستان گزارش کردند که مقدار کل مس عمدتاً در شکل‌های باقی‌مانده و شکل متصل به اکسیدهای آهن بلورین و بی‌شکل توزیع شده است. سینگ و همکاران (۱۹۸۸) نیز با بررسی توزیع شکل‌های مس در ۱۱ خاک هندوستان ترتیب زیر را گزارش کردند که مس آلی همبستگی مثبتی با مقدار سیلت و رس داشت. گانکل و همکاران (۲۰۰۴) در فرانسه از روش

وکریمیان (۱۳۸۲). اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) برای جدا کردن شکل‌های آلی فلزات محلول سود ۰/۵ مولار را پیشنهاد کردند. اگرچه برای عصاره‌گیری جزء متصل به مواد آلی، معمولاً آب اکسیژنه (H_2O_2) استفاده می‌شود که علاوه بر جزء یاد شده باعث انحلال بخشی از اکسیدهای منگنز هم می‌شود. این مشکل باعث می‌شود که در صورت استفاده از روش شومن در خاک‌های با اکسیدهای منگنز فراوان جزء متصل به مواد آلی بیشتر از مقدار واقعی بدست آید (ریحانی‌تبار و همکاران ۱۳۸۵). شومن (۱۹۸۳) برای رفع این ایراد یک اکسید کننده دیگر یعنی هیپوکلریت سدیم ($NaOCl$) را جانشین آب اکسیژنه کرد. اهمیت مواد آلی در نگهداری مس به دلیل تشکیل کمپلکس‌های پایدارتر بیشتر از عناصر دیگر همچون روی یا کادمیوم است (گوپتا ۱۹۷۵). برای جداسازی شکل‌های کربناتی فلزات، از محلول ۱ مولار استات سدیم با $pH=5$ (سینگ و همکاران ۱۹۸۸) و محلول ۰/۵ مولاراتیلین دی آمین تتراستیک اسید (EDTA) (اسپوزیتو و همکاران ۱۹۸۲) استفاده شده است. برای جدا سازی فلزات از اکسیدهای آهن بلورین، اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آهن بی‌شکل به ترتیب $0.1 M$ ascorbic acid + $0.2M(NH_4)_2C_2O_4+0.2M H_2C_2O_2$ هیدروکسیل آمین هیدروکلراید یک مولار و ۰/۲۵ مولار به کار رفته است (سینگ و همکاران ۱۹۸۸). 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. چائو (۱۹۷۲) برای انحلال فلزات متصل به اکسیدهای منگنز، محلول هیدروکسید آمین هیدروکلراید با $pH=2$ را پیشنهاد کرد. شکل‌های باقی‌مانده فلزات شامل فلزات متصل به کانی‌های اولیه و ثانویه هستند که می‌توانند در ساختار بلورین وجود داشته باشند. برای جداسازی شکل باقیمانده از اسیدنیتریک ۴ مولار و نیز مخلوطی از اسیدهای غلیظ HCl و HF و $HClO_4$ استفاده شده است (تسیر و همکاران ۱۹۷۹). محققان معتقدند که در

و شیمیایی آنها تعیین شدند. بافت خاک به روش هیدرومتری ۴ زمانه (گی و اور ۲۰۰۲)، pH و EC در عصاره اشباع خاک (ریچاردز ۱۹۵۴)، کربن آلی به روش اکسایش تر (نلسون و سامرز ۱۹۹۶)، کربنات کلسیم معادل با روش خنثی کردن با اسید و تیتراژ نمودن اسید باقی‌مانده با محلول سود (آلیسون و مودی ۱۹۶۵)، کربنات کلسیم معادل فعال با روش اگزالات آمونیم (دروینین ۱۹۴۲)، ظرفیت تبادل کاتیونی با استفاده از روش باور (باور و همکاران ۱۹۵۲) و مقدار مس قابل جذب خاک با روش DTPA (لیندزی و نورول ۱۹۷۸) اندازه‌گیری شد. با توجه به این ویژگی‌ها تعداد ۲۱ نمونه که بیشترین ضریب تغییرات (۱۰۰× میانگین/انحراف معیار) = ضریب تغییرات را داشتند بر اساس تجزیه کلاستر انتخاب و برای آزمایش عصاره‌گیری دنباله‌ای مورد استفاده قرار گرفتند.

تعیین شکل‌های شیمیایی مس: برای جداسازی و تعیین شکل‌های شیمیایی مس در خاک‌ها از روش تغییر یافته سینگ و همکاران (۱۹۸۸) استفاده شد که خود تلفیقی از روش‌های پیشنهادی تسیر و همکاران (۱۹۷۹)، چائو (۱۹۷۲) و شومن (۱۹۸۵) می‌باشد. مراحل عصاره‌گیری دنباله‌ای و ترکیب هر عصاره‌گیر برای عصاره‌گیری سایر شکل‌های مس به روشی که در پژوهش حاضر به کار رفته به‌طور خلاصه در جدول ۱ ارائه شده است. در ضمن برای به حداقل رساندن تأثیر ماده زمینه، استانداردهای مس در محلول‌هایی که از نظر ترکیب و غلظت تقریباً مشابه عصاره‌گیرهای هر مرحله بود تهیه گردید. مقدار مس معادل کل خاک‌ها نیز به روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) با هضم نمونه خاک در اسید نیتریک ۴ مولار اندازه‌گیری گردید. مطالعات آماری شامل محاسبه ضرایب رگرسیون ساده و چندمتغیره گام به گام با استفاده از نرم افزار SPSS انجام گرفت.

شومن استفاده و با جداسازی شکل‌های مختلف مس در خاک‌های شنی زیر کشت ذرت، نتیجه زیر را گزارش کردند:

باقی مانده < متصل به اکسیدهای آهن > متصل به اکسیدهای منگنز < متصل به مواد آلی > محلول + تبادلی یوسف (۲۰۰۷) در خاک‌های اسیدی مصر از روش عصاره‌گیری متوالی تسیر برای بررسی شکل‌های مختلف مس استفاده و نتیجه زیر را گزارش کرد:

شکل باقی‌مانده < شکل متصل به اکسید آهن و منگنز > شکل متصل به ماده آلی < شکل کربناتی = تبادلی > محلول

زلفی باوریانی و مفتون (۲۰۱۰) با جداسازی شکل‌های مختلف مس در خاک‌های آهکی زیر کشت برنج در استان فارس گزارش کردند که شکل باقی‌مانده بیشترین مقدار و شکل محلول با اضافه تبادلی کمترین شکل را تشکیل داده‌اند. تابنده و همکاران (۱۳۹۲) نیز در خاک‌های آهکی فارس ترتیب زیر را برای جزءهای عصاره‌گیری شده مس گزارش کردند:

شکل باقی‌مانده < متصل به اکسیدهای آهن بلورین > متصل به ماده آلی < متصل به اکسیدهای آهن بی شکل > شکل کربناتی < متصل به اکسیدهای منگنز = شکل تبادلی

ارزیابی توزیع شکل‌های مس در شماری از خاک‌های تحت کشت استان آذربایجان شرقی و برآورد همبستگی بین این شکل‌ها با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها از اهداف این تحقیق بودند که تاکنون گزارش منتشر شده ای در این زمینه در استان وجود ندارد.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق از استان آذربایجان شرقی ۴۱ نمونه مرکب خاک از عمق ۰ تا ۳۰ سانتی‌متر به صورت تصادفی برداشت شد. پس از خشک کردن و گذراندن خاک‌ها از الک ۲ میلی‌متری برخی از ویژگی‌های فیزیکی

جدول ۱- روش تغییر یافته سینگ و همکاران (۱۹۸۸) برای عصاره‌گیری دنباله‌ای مس خاک.

شکل شیمیایی مس	علامت	مدت تکان دادن (hr)	محلول عصاره‌گیر	میلی لیتر عصاره-گیر برای ۲/۵ گرم خاک
محلول + تبدیلی	CuEx	۲	1M Mg(NO ₃) ₂	۱۰
کربناتی	CuCar	۵	1M NaOAc + CH ₃ COOH (pH=5)	۱۰
آلی	CuOM	۰/۵ (حمام آب جوش)	0.7M NaOCl (pH=8.5)	۵*
متصل به اکسیدهای منگنز	CuMnox	۰/۵	0.1M NH ₂ OH.HCl + HNO ₃ (pH=2)	۲۵
متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل	CuAFeox	۰/۵ (دمای ۵۰° C)	0.25M NH ₂ OH.HCl + 0.25M HCl	۲۵
متصل به اکسیدهای آهن بلورین	CuCFeox	۰/۵ (حمام آب جوش)	0.2M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ +0.2M H ₂ C ₂ O ₄ +0.1M C ₆ H ₈ O ₆ (pH=3)	۲۵
باقی مانده	CuRes	۱۶ (حمام آب جوش)	4M HNO ₃	۳۱/۲۵

* : دو مرتبه عصاره‌گیری می‌شود.

نتایج و بحث

برخی از ویژگی‌های اندازه‌گیری شده در خاک‌های مورد بررسی در جدول ۲ ارائه شده است. در بین ۲۱ خاک منتخب حداقل مقدار مس قابل استخراج با DTPA، ۰/۴۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک و حداکثر آن ۳/۸۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم تعیین گردید. خاک‌های مورد مطالعه از نظر کلاس بافت نیز متنوع بودند. ویژگی‌های خاک از دامنه مناسب صفات مورد بررسی و در نتیجه ضریب تغییرات قابل توجهی برخوردار بودند. دامنه تغییرات مس معادل کل به روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) از ۲۱/۵۰ تا ۹۰/۵۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک با میانگین ۳۶/۹۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. سینگ و همکاران (۱۹۸۸) میانگین مس معادل کل خاک را در برخی خاک‌های هاریانا (هند) با روش عصاره‌گیری با سه اسید ۲۹/۹۸ گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. علوی و همکاران (۱۳۹۱) میانگین مس کل خاک را با استفاده از روش سینگ و همکاران (۱۹۸۸) ۶۵/۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک در خاک‌های استان گلستان گزارش کردند. تابنده و همکاران (۱۳۹۲) با استفاده از روش

عصاره‌گیری با اسید نیتریک ۴ مولار، میانگین مس کل قابل را در خاک‌های آهکی استان فارس ۲۲/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک گزارش کردند. در جدول ۳ توصیف آماری شکل‌های مس در خاک‌های مورد مطالعه ارائه شده است. به‌طور میانگین مس محلول به اضافه تبدیلی حدود ۱/۵۸۷ درصد، مس کربناتی ۳/۴۶۱ درصد، متصل به مواد آلی ۳/۸۵۴ درصد، متصل به اکسیدهای منگنز ۱/۳۵ درصد، متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل ۱۰/۳۵ درصد، متصل به اکسیدهای آهن بلورین ۱۸/۱۲ درصد و مس باقی‌مانده ۶۲/۶۲ درصد مجموع شکل‌های مس اندازه‌گیری شده را تشکیل دادند (شکل ۲). اینکه مس باقی مانده بیش از ۶۰ درصد مجموع شکل‌های مس را به‌خود اختصاص داد با نتیجه سینگ و همکاران (۱۹۸۸) مطابقت دارد. اینکه میزان مس متصل به کربنات کلسیم در خاک‌های مورد مطالعه از استان آذربایجان شرقی کمتر از مس متصل به اکسیدهای آهن بود با نتایج علوی و همکاران (۱۳۹۱) از گلستان و تابنده و کریمیان (۱۳۹۲) از استان فارس مطابقت داشت.

جدول ۲- توصیف آماری برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه.

پارامتر	کمینه	بیشینه	میانگین	انحراف معیار	ضریب تغییرات %
Sand	۱۲/۵۶	۸۶/۱۲	۴۹/۴۲	۲۰/۲۸	۴۱/۰۴
Clay	۵/۰۱	۳۹/۴۸	۲۰/۳۱	۹/۶	۴۷/۲۶
Silt	۸/۵۱	۵۳/۸۶	۳۰/۲۶	۱۲/۵۱	۴۱/۳۵
CCE	۱/۶۲	۲۶/۴۱	۱۱/۹۱	۸/۳۰	۶۹/۶۹
ACCE (%)	۰/۸۶	۱۰/۷۴	۴/۸	۳/۲۴	۶۷/۵۲
OC	۰/۱۴	۲/۳	۰/۷۷	۰/۴۵	۵۷/۸
OM	۰/۲۳	۳/۹۶	۱/۳۲	۰/۷۷	۵۷/۸
FC	۱۰	۳۰	۱۹	۵/۵	۲۵
SP	۲۱/۶۳	۵۰/۳۸	۳۶/۱۵	۹/۸۱	۲۷/۱۴
pH	۷/۹۳	۸/۲۸	۸/۱	۰/۱	۱/۲
CEC (cmol _c kg ⁻¹)	۹/۸۲	۳۸/۳۶	۲۳/۲۵	۹/۲۵	۳۴/۷۲
EC (dS m ⁻¹)	۰/۸۴	۳/۶	۱/۷۷	۰/۸۵	۴۷/۸۱
DTPA-Cu (mg kg ⁻¹)	۰/۴۵	۳/۸۱	۱/۵۷	۰/۸۷	۵۵/۵۱

CCE: کربنات کلسیم معادل، ACCE: کربنات کلسیم معادل فعال، OC: کربن آلی، SP: درصد رطوبت اشباع CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی.

بیش از ۵۰ درصد آهک غیر فعال اندازه گیری شده است (جدول ۲). لذا نتیجه به دست آمده در مورد میزان مس متصل به کربنات‌ها دور از انتظار نیست. علاوه بر کمیت آهک فعال، اثبات شده است که قدرت پیوند مس به کربنات‌ها هم از مواد آلی و اکسیدهای آهن کمتر است (اسپوزیتو و همکاران ۱۹۸۲).

این در حالی است که علوی و همکاران (۱۳۹۱) از گلستان تا ۳۲ درصد و تابنده و کریمیان از استان فارس تا ۷۰ درصد نیز کربنات کلسیم معادل گزارش کرده‌اند. در حالی که میزان کربنات کلسیم معادل خاک‌های مورد مطالعه از ۱/۲ درصد تا ۲۶ درصد با میانگین ۱۰ درصد متغیر بود و از میانگین ۱۰ درصد آهک کمتر از ۵ درصد آن (۴/۸) آهک فعال بود. یعنی

جدول ۳- توصیف آماری شکل‌های مس در خاک‌های مورد مطالعه.

مجموع	Cu-Res	Cu-CFeox	Cu-AFeox	Cu-Mnox	Cu-OM	Cu-Car	Cu-Ex	
(mg kg ⁻¹)				(mg kg ⁻¹)				
۴۱/۱۶	۲۴/۵۸	۵/۲۶	۲/۴۸	۰/۱۲	۰/۵۳	۱/۲۹	۰/۲۴	کمینه
۱۱۸/۲۳	۷۹/۵۳	۲۵/۳۲	۱۶/۱۲	۲/۳۱	۵/۷۴	۳/۵۲	۱/۸۰	بیشینه
۶۷/۱۱	۴۱/۴۳	۱۱/۹۹	۶/۸۵	۰/۹۵	۲/۵۵	۲/۲۹	۱/۰۵	میانگین
۹/۵۱۲	۵/۷۴۷	۴/۵۱۶	۰/۲۸۲	۱۰	۲/۱۳	۱/۶۳	۰/۷۵	انحراف معیار

برای شرح علامت‌های اختصاری به جدول ۱ مراجعه شود.

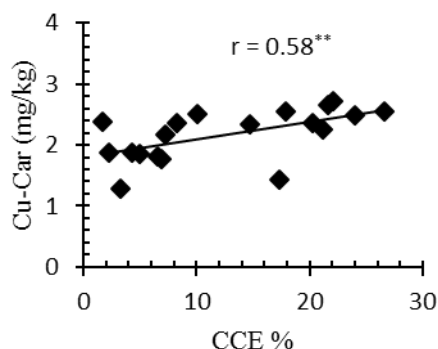
همبستگی ویژگی‌های خاک با شکل‌های مس

معناداری نشان نداد که با نتایج علوی و همکاران (۱۳۹۱) در خاک‌های آهکی استان گلستان مطابقت دارد. البته در این تحقیق غلظت مس باقی مانده و مس کربناتی

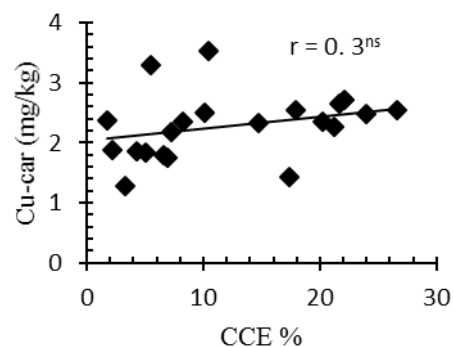
در این تحقیق غلظت شکل‌های مختلف مس با برخی از ویژگی‌های خاک همبستگی معناداری داشتند. البته مس کل با هیچ یک از ویژگی‌های خاک همبستگی

نیز با هیچ یک از ویژگی‌های خاک همبستگی معناداری نشان ندادند. کلو و ودی (۱۹۹۴) بین شکل مس متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل و بلورین و ظرفیت تبادل کاتیونی و درصد ماده آلی و سیلت همبستگی مثبت و با مقدار شن همبستگی منفی گزارش کردند. علوی و همکاران (۱۳۹۱) همبستگی میان مس باقی‌مانده با ماده آلی و مقدار رس و سیلت را مثبت و با مقدار شن منفی گزارش کردند. در این مطالعه بین درصد شن، سیلت و شکل متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل همبستگی مثبت و معنادار در سطح احتمال ۵ درصد مشاهده شد. همچنین بین درصد کربنات کلسیم معادل و کربنات کلسیم معادل فعال در سطح احتمال ۵ درصد با مس تبدالی همبستگی مثبت و معناداری مشاهده شد. در این مطالعه همبستگی مثبت و معناداری در سطح احتمال ۵ درصد بین کربنات کلسیم معادل و درصد سیلت با مس متصل به ماده آلی مشاهده شد. همچنین همبستگی مثبت و معناداری در سطح احتمال ۵ درصد بین شکل متصل به اکسیدهای آهن بلورین با درصد کربنات کلسیم معادل و کربن آلی با مس متصل به اکسیدهای منگنز مشاهده شد. با افزایش کربنات کلسیم معادل فعال مقدار مس متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل کاهش یافت، که احتمالاً کربنات کلسیم معادل فعال می‌تواند پوششی روی اکسیدهای آهن بی‌شکل ایجاد کند که مانع جذب مس توسط اکسیدهای آهن بی‌شکل می‌شود. pH خاک با هیچ کدام از شکل‌های مس همبستگی معنادار نشان نداد. اگرچه روابط آماری علی و معلولی نیستند ولی شاید دامنه کم pH خاک‌ها دلیل این موضوع باشد.

شکل کربناتی مس با درصد رس همبستگی منفی و معنادار در سطح احتمال ۵ درصد نشان داد. تابنده و همکاران (۱۳۹۲) و علوی و همکاران (۱۳۹۱) در پژوهش‌های مشابهی بین درصد رس با شکل کربناتی مس همبستگی منفی گزارش کردند. بین درصد کربنات کلسیم معادل با شکل کربناتی مس همبستگی معناداری مشاهده نشد (شکل ۱) ولی با حذف ۲ خاک شماره ۱۴ و ۲۰ همبستگی مثبت و معناداری در سطح احتمال ۱ درصد مشاهده شد (شکل ۲). ریحانی‌تبار و همکاران (۱۳۸۵) 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 خاک. اما سیمز (۱۹۸۶) همبستگی مثبت و معناداری بین شکل کربناتی مس و مقدار کربنات کلسیم خاک گزارش نمود. بین درصد کربنات کلسیم معادل فعال با مس تبدالی در سطح احتمال ۵ درصد همبستگی مثبت و معناداری وجود داشت. در این مطالعه ارتباط معناداری بین درصد رس با مس متصل به اکسیدها به دست نیامد. از سوی دیگر، مشاهده نشدن ارتباط معنادار بین ظرفیت تبادل کاتیونی و شکل‌های مختلف مس و از جمله شکل تبدالی را می‌توان نشانه آن دانست که احتمالاً در خاک‌های مورد مطالعه جذب مس عمدتاً به صورت تبدالی و فیزیکی انجام نشده بلکه مس در این خاک‌ها به وسیله کانی‌ها، اکسیدهای مختلف و نیز کربنات‌ها به صورت ویژه نیز جذب شده است.



شکل ۲- رابطه بین کربنات کلسیم معادل با مس کربناتی پس از حذف خاک شماره ۱۴ و ۲۰.



شکل ۱- رابطه بین کربنات کلسیم معادل با مس کربناتی.

همبستگی شکل‌های مس با یکدیگر

مثبت و معنادار نشان داد. شکل باقی‌مانده مس با شکل تبدالی در سطح احتمال ۵ درصد و با شکل‌های کربناتی، متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل، متصل به اکسیدهای آهن بلورین و کل در سطح احتمال ۱ درصد همبستگی مثبت و معناداری داشت. همچنین مس کل با شکل تبدالی در سطح احتمال ۵ درصد و با شکل‌های کربناتی، متصل به اکسیدهای آهن بلورین و باقی‌مانده در سطح احتمال ۱ درصد همبستگی مثبت و معناداری نشان داد. تابنده و همکاران (۱۳۹۲) گزارش کردند که شکل متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل، با تمام شکل‌ها به جزء شکل آلی و کربناتی مس همبستگی مثبت و معنادار نشان داد. شکل متصل به ماده آلی با مس متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل در سطح احتمال ۵ درصد همبستگی مثبت و معناداری داشتند. همچنین بین مس متصل به اکسیدهای آهن بلورین و شکل باقی‌مانده مس در سطح احتمال ۱ درصد همبستگی مثبت و معناداری وجود داشت. ریحانی‌تبار و همکاران (۱۳۸۵) و پاشاپور (۱۳۹۳) نیز مشابه چنین همبستگی را به ترتیب در مورد شکل‌های روی و آهن در خاک گزارش کردند. آنان چنین نتیجه‌گیری کردند که وجود همبستگی بین شکل‌های مختلف روی و آهن در خاک احتمالاً بیانگر رابطه پویا بین شکل‌های عناصر مذکور در خاک می‌باشد.

ضرایب همبستگی (r) شکل‌های مس با یکدیگر در خاک‌های مورد مطالعه در جدول ۴ ارائه شده است. شکل محلول+ تبدالی مس با شکل‌های کربناتی، آلی، متصل به اکسیدهای منگنز، باقی‌مانده و مس کل در سطح احتمال ۵ درصد و با شکل متصل به اکسیدهای آهن بلورین در سطح احتمال ۱ درصد همبستگی مثبت و معناداری داشت. مس کربناتی با مس تبدالی در سطح احتمال ۵ درصد و با شکل‌های متصل به اکسیدهای منگنز، متصل به اکسیدهای آهن بلورین، باقی‌مانده و مس کل در سطح احتمال ۱ درصد همبستگی مثبت و معنادار داشت. شکل آلی مس تنها با شکل تبدالی مس همبستگی مثبت و معنادار در سطح احتمال ۵ درصد داشت. شکل متصل به اکسیدهای منگنز با شکل‌های تبدالی و متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل در سطح احتمال ۵ درصد و با شکل کربناتی مس در سطح احتمال ۱ درصد همبستگی مثبت و معناداری داشت. شکل متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل نیز به ترتیب با شکل متصل به اکسیدهای منگنز و مس باقی‌مانده در سطح احتمال ۵ و ۱ درصد همبستگی مثبت و معناداری داشت. شکل متصل با اکسیدهای آهن بلورین با شکل تبدالی مس در سطح احتمال ۵ درصد و با شکل‌های کربناتی، باقی‌مانده و کل در سطح احتمال ۱ درصد همبستگی

جدول ۴- ماتریس ضرایب همبستگی (r) شکل‌های شیمیایی مس در خاک‌های مورد مطالعه.

Cu-t	Cu-Res	Cu-CFeOX	Cu-AFeOX	Cu-MnOX	Cu-OM	Cu- Car	Cu-Ex
							۱
						۱	۰/۴۸*
					۱	۰/۲۸	۰/۴۷*
				۱	۰/۳۲	۰/۸۱**	۰/۴۷*
			۱	۰/۴۴*	-/۰۵	۰/۳۸	۰/۱۱
		۱	۰/۱۱	۰/۳۴	۰/۴۰	۰/۵۷**	۰/۵۷*
	۱	۰/۵۶**	۰/۵۸**	۰/۳۶	۰/۰۰۴	۰/۶۱**	۰/۴۵*
۱	۰/۸۱**	۰/۶۸**	۰/۳۶	۰/۴۲	۰/۰۴	۰/۶۸**	۰/۴۹*

* و ** به ترتیب معنادار در سطح احتمال پنج و یک درصد. برای شرح علامت‌های اختصاری به جدول ۱ مراجعه شود.

نتیجه‌گیری کلی

مس معادل کل خاک‌های مورد مطالعه با میانگین ۲۶/۹۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم، با دامنه ۲۱/۵۰-۹۰/۵۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک متغیر بود و ۹۲٪ مس کل متصل به اکسیدهای آهن و شکل باقی‌مانده بود، در حالی که سهم ناچیزی در شکل‌های تبدیلی، کربناتی و آلی آهن به دست آمد. به رغم آهکی بودن خاک‌های مورد مطالعه شاید به این دلیل که بیش از ۵۰ درصد کربنات کلسیم معادل خاک‌ها غیر فعال بودند، لذا مس متصل به بخش کربناتی در رتبه پنجم و تقریباً برابر با مس متصل به مواد آلی بود. البته قدرت پیوند قوی تر مس به ماده آلی نیز نباید فراموش شود. مشخص

گردید از بین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه، بافت خاک مهمترین ویژگی موثر بر توزیع شکل‌های مختلف مس بود. بین شکل‌های مختلف مس همبستگی معناداری مشاهده شد که احتمالاً بیانگر یک رابطه پویا میان آن‌ها می‌باشد.

سپاسگزاری

بدین‌وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه تبریز که هزینه اجرای این طرح را فراهم نمودند سپاسگزاری می‌گردد. همچنین از کلیه داوران محترم این مقاله به‌دلیل ارائه نقطه نظرات ارزشمند تشکر می‌گردد.

منابع مورد استفاده

- Alavi H, Barani Motlag M, and 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(3): 42-63
- Allison LE and Moodie CD, 1965. Carbonates. Pp. 1379-1396. In: Black CA, Evans DD, White LJ, Ensminger LE and F E Clark (eds.), *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Alloway BJ, 1995. *Heavy Metals in Soils*, Blackie Academic and professional, Glasgow, 368p.
- Bakhshi M, and Karimian N, 2004. Iron fractions relationships with some soil characteristics. *Proceedings of the Eighth National Conference on Soil Science*, Rasht, Iran, Pp 698-702.
- Bawer CA, Reitemeier RF and Fireman M, 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soil. *Soil Science* 73:251-261.
- Chaignon V, Sanchez 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. *Environmental Pollution* 123:229-238
- Chao TT, 1972. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Science Society America. Proceeding*, 36:764-768.

- Drouineau G, 1942. Rapid determination of soil active carbonate: Nouvelles donne' es sur la se' parathion et la nature des fractions calcaires. *Ann. Agronomy* 12:441-450.
- Filgueiras AV, Lavilla I and Bendicho C, 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal Environmental Monitoring* 4:6:823-857.
- Gee GW, and or D, 2002. Particle size analysis. Pp. 201-214. In: Jacob HD and G Clarke Topp (eds), *Methods of Soil Analysis. Part 4. Physical Methods*. Soil Science Society of America Journal. Madison, WI.
- Ghaffari Nejad SA, and Karimian N, 2007. Determination of chemical forms of manganese and their relations with soybean responses in some calcareous soils of Fars province. *Journal of Water and Soil Science*. 11 (1):125-134
- Gunkel P, Roth E, and Faber B, 2003. Copper distribution in chemical soil fractions and relationships with maize crop yield. *Environmental Chemistry Letters* 1: 92-97.
- Gunkel P, Roth E, and Fabre B, 2004. Sequential extraction of copper from soils and relationships with copper in maize. *Environment Chemistry Letters* 2:99-103.
- Gupta SK and Chen KY, 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environment Chemistry Letters* 10:128-158.
- Guan TX, He HB, Zhang XD and Bai Z, 2011. Cu fractions, mobility and bioavailability in soil-wheat system after Cu-enriched livestock manure applications. *Chemosphere* 82: 215–222.
- Harter RD, 1991. Micronutrient adsorption-desorption reactions in soils. Pp.59-87. In: Mortvedt JJ, Giordano PM, Lindsay WL, (Eds), *Micronutrients in Agriculture*. 2nd edition. Soil Science Society America, Madison, WI.
- Havlin JL, Beaton JD, Tisdale SA and Nelson WL, 1999. *Soil Fertility and Fertilizers: An introduction to nutrient management*. 6th ed., Prentice Hall, Upper Saddle River.
- Hoff DJ and Mederski HJ, 1958. The chemical estimation of plant available soil manganese. *Soil Science America proceeding* 22:129-132.
- Khanmirzaei A, Bazargan K, Moezzi A and Shahbazi, 2013. Relationships between soil cadmium chemical fractions and its concentration in wheat seed in some soils of Khuzestan province. *Iranian Journal of Soil Research* 26(4):347-355.
- Kazemi A, Shariatmadari H, and Kalbasi M, 2012. Chemical forms and DTPA extractable iron in soils treated with slag and convertor sludge of Esfahan steel mill. *Journal of Water and Soil Science*. 16 (59): 87-99.
- Lindsay WL and Norvell WA, 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal* 42:421-428.
- Lindsay WL, 1991. Inorganic Phase Equilibria of Micronutrients in Soils. Pp. 47-51. In: Mortvedt JJ, Cox FR, Shuman L and RM Welch (Eds). In: *Micronutrients in Agriculture*. 2nd edition. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Luo C, Shen Z, Lou S and li X, 2005. Enhanced phytoextraction of Cu, pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. *Chemosphere* 59:1-11.
- Mclaren RG and Crawford DV, 1973. Studies on soil copper: I. The fractionation of copper in soils. *European Journal of Soil Science* 24:172-181
- Malq and GN Rao, 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality* 26:259-264.
- Nelson DW and Sommers LE, 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter, Pp. 961-1010. In: Sparks DL (Ed). *Methods of Soil Analysis. Part3. Chemical Methods*. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Okazaki M, Takamidoh K and Yaman I, 1986. Adsorption of heavy metal cations on hydrated oxides of iron and aluminum with different crystallinities. *Soil Science Plant Nutrition* 39:523-533.
- Pashapoor N, 2015. Determination of iron fractions and their relations with iron uptake and corn growth indices in some soils of East Azerbaijan province. Master's degree in soil science, Faculty of Agriculture. University of Tabriz, Tabriz, Iran.
- Richards LA, 1954. *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils*. Agriculture. Handbook No. 60. U.S.D.A, U.S. Washington D.C.

- Reyhanitabar A, Karimian N, Muazardalan M, Savaghebi GR and Ghannadha MR, 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.
- Shuman LM, 1983. Zinc, manganese and copper in soil fractions. *Soil Science* 127:10-17.
- Shuman LM, 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science* 140:1.11-22.
- Singh JP, Karwasra SPS and Singh M, 1988. Distribution and forms of copper, Iron, manganese, and zinc in calcareous soils of Indian. *Soil Science* 146:5.359-366.
- Sims JT, 1986. Soil pH effects on distribution and plant availability of manganese, copper and zinc. *Soil Science Society America Journal*.50:367-373
- Sposito G, Lund LJ and Chang AC, 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 Science Society America Journal* 46: 260-264.
- Smith, SR, 1994. Effect of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge- Created soils. I. Nickel, copper and zinc uptake and toxicity to ryegrass. *Environment Pollution*. 85: 321-327.
- Stover RC, Sommers LE and Silveira DJ, 1976. Evaluation of metal in wastewater sludge. *Journal of Water Pollution Control* 48; 2165-2175.
- Tabande L, Bakhshi M, and Karimian N, 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): 183-198.
- Tessier A, Campbell PGC and Bisson M, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analysis Chemistry* 51:844 – 851.
- Tessier A, Campbell PGC, Auvlaur J C and Bisson M, 1984. Relationships between the partitioning of trace metal in sediments and their accumulation in the tissue of the fresh water mollus *Ellipto complanation* amining area. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 41: 1463-1472.
- Yusuf KA, 2007. Sequential extraction of lead, copper, cadmium and zinc in soil near Ojota waste site. *Journal of Agronomy* 6:2.331-337.
- 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. *Journal of Science & Technology Agricultural Natural Resource* 14:54.111-120.