توزیع شکل‌های مختلف مس و ارتباط آن با خصوصیات خاک‌هایاستان گیلان

فاطمه روستایی [۱]، ابراهیم ادهمی [۲]
۱-دانشجوی کارشناسی ارشدعلوم و مهندسی خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه یاسوج، ۲- دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه یاسوج

چکیده
مطالعه حاضر برای تعیین شکل‌های مختلف مس در خاک‌های استان گیلان و ارتباط آن‌ها با خصوصیات خاك انجام شد. عصاره‌گیری متوالی با آب مقطر، استات آمونیوم ۷pH، استات آمونیوم ۵pH، هیدروکسیل آمین هیدروکلریدریک در استیک اسید ۲۵%(حجمی/حجمی)، پراکسید هیدروژن و استات آمونیوم ۲۰%(حجمی/حجمی) و نیتریک اسیدبرای استخراج شکل‌های محلول، تبادلی، کربناتی، اکسیدی،آلی و باقیماندههانجام شد. نتایج نشان داد که ترتیب فراوانی شکل‌های مس به صورت باقیمانده>متصل به ماده‌ی‌آلی>اکسیدی> کربناتی بوده است. همبستگی شکل‌های مختلف مس و خصوصیات خاک نشان داد که مس کربناتی با درصد سیلت همبستگی منفی معنی‌دار و مس متصل به ماده آلی با درصد کربن آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی همبستگی مثبت معنی‌دار دارد. در حالی‌که شکل‌های اکسیدی و باقیمانده با هیچیک از خصوصیات خاک همبستگی معنی‌داری را نشان ندادند.

واژه های کلیدی: عناصر کم مصرف، مس، خاک هایاستان گیلان، عصاره‌گیری متوالی

مقدمه
مس از جمله عناصر ضروری برای رشد و توسعه‌ی گیاهاناست (اسکندری و مظفری، ۱۳۹۱) که اغلب به حالت دو ظرفیتیی کلات جذب گیاهمی‌شود (تابنده و همکاران، ۱۳۸۷).دامنه غلظت مس در خاك‌ها بین ۲ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم با میانگین ۳۰ میلي‌گرم در کیلوگرم مي‌باشد. مس معمولا در خاك‌های قلیایی در کربنات‌ها و در خاك‌های اسیدی در اکسیدهای آهن وجود دارد. افزایش pHبه بیشتر از ۶ هیدرولیز مس را در پی دارد که سبب جذب قوي‌تر مس به وسیله کانی‌های رسی و مواد آلی مي‌شود. ماده آلی اولین ترکیبی است که سبب جذب مس شده و به راحتی ایجاد کمپلکس مي‌کند. چنانچه pH افزایش یابد کلوئیدهای آلی با وزن مولکولی زیاد افزایش و در نتیجه سطوحی که می‌تواند مس را جذب کند افزایش مي‌یابد(حسین پور، ۱۳۸۷).
مس به صورت جزء ساختمانی در کانی‌های رس وجود دارد. اکسیدهای آبدار آهن و آلومینیوم نقش مهمی در نگه‌داری مس ایفا می‌کند. همچنین مواد آلینقش مهمی در نگه‌داری مس ایفا می‌کند. عوامل مختلف ازجمله pH، نوع و مقدارمواد آلی، برهمکنش سایر عناصر در محلول خاک، کاربرد کود، مواد بهساز خاک، غرقاب شدن، عوامل محیطی و عوامل گیاهی بر قابلیت استفاده‌ی مس برای گیاه تاثیر دارد(معزاردلان و ثواقبی، ۱۳۸۱).
اندازه‌گیری شکل‌های مختلف عناصر در خاک در مطالعه نگهداری و آزاد سازی عناصر به وسیله‌ی خاک مورد استفاده قرار می‌گیرد. تعیین دقیق این اجزا در مطالعات مربوط به خاک و گیاه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است زیرا این شکل‌ها با ریشه‌های گیاه در ریزوسفر برهم کنش دارند(زلفی باوریانی و مفتون، ۱۳۸۹).
محققان از روش‌های متفاوتی برای جداسازی شکل‌های مختلف عناصر کم مصرف بهره برده‌اند. مک‌لارن و کروفور، شکل‌های مختلف مس را به پنج جزء شامل مس محلول و قابل تبادل، بخشی از مس که به طور ضعیف به مکان‌های ویژه متصل شده، مس متصل به ماده آلی، مس رسوب داده شده بوسیله‌ی مواد اکسیدی و مس باقیمانده که به طور عمده در ساختار شبکه رس وجود دارد، تقسیم نمودند (McLaren and Crawford., ۱۹۷۳).
شومن روش دیگری را برای جداسازی شکل‌های مختلف عناصر کم مصرف در خاك‌های اسیدی به کار برد. شکل‌های مختلف این عناصر شامل بخش‌های هم رسوب شده با اکسیدهای آهن بي‌شکل، اکسیدهای آهن متبلور، اکسیدهای منگنز و همچنین شکل‌های تبادلی، آلی و همراه با شن، سیلت و رس بود (زلفی باوریانی و مفتون، ۱۳۸۹).
تیسر و همکاران عناصر کم مصرف را به پنج جزء قابل تبادل، متصل به کربنات‌ها، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، متصل به ماده آلی و باقیمانده تقسیم کردند(Tessieret al ۱۹۷۹,.). مولینگ و همکاران گزارش کردند که مس مصرفی در خاک عمدتا به شکل آلی تبدیل می‌شود (زلفی باوریانی و مفتون، ۱۳۸۹). عمده ترین شکل قابل جذب مس، شکل‌های تبادلی، جذب سطحی شده و آلی است(McLaren and Crawford., ۱۹۷۳).
با توجه به تفاوت شرایط اقلیمی و در پی آن وضعیت متفاوت خاک‌های استان گیلان با اکثر نقاط کشور، مطالعه‌ی حاضر در راستای دست یافتن به اطلاعات بیشتر از وضعیت خاک‌های این منطقه و با اهداف زیر انجام شد: ۱. بررسی شکل‌های مختلف عنصر مس ۲. تعییناررتباط میان شکل‌هایمختلف مس با خصوصیات خاک‌ها.

مواد و روش‌ها

بیست نمونه خاک سطحی از نقاط مختلف استان گیلان جمع آوری شد. در زمان نمونه برداری اراضی تحت کشت گیاهانی مانند برنج، مرکبات، چای، زیتون و بادام بود. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های انتخاب شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

خصوصیات خاک	محدوده تغییرات	میانگین± انحراف معیار
کربن آلی(درصد)	۶۷/۵-۰۸۹/۰	۲۸/۱±۸۹/۲
رس(درصد)	۵۲-۸/۷	۵۱/۱۲±۹۲/۳۱
سیلت(درصد)	۵۹-۵/۲۵	۷۷/۸±۶۴/۴۳
شن(درصد)	۷/۶۳-۲	۴۹/۱۸±۴۵/۲۴
CCE (درصد)	۵/۱۶-۵۳/۱	۹۴/۴±۳۷/۷
pH	۶/۷-۲/۴	۹۶/۰±۵۷/۶
CEC(cmol+/Kg)	۹/۵۱-۲/۱۴	۰۶/۹±۵۷/۳۵
FeO(ppm.soil)	۹۳۴۸-۵۸۲	۲۲۲۶±۴۹۷۵

CEC،CCE و FeO به ترتیب کربنات کلسیم معادل، ظرفیت تبادل کاتیونی و اکسید آهن است.

شکل‌های مختلف مس با عصاره‌گیری متوالی براساس روش پیشنهادی کاشم و همکاران (Kashem et al., ۲۰۰۷) با نسبت خاک به میلی‌لیتر عصاره‌گیر ۲۰:۲ در دو تکرار انجام شد. خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی برای تعیین شکل‌های مس(کاشم و همکاران، ۲۰۰۷)

مرحله	جزء	عصاره‌گیر	مدت واکنش (ساعت)	نحوه تکان دادن نمونه‌ها	دما (سانتی‌گراد)
۱	محلول	آب مقطر	۱	مداوم	دمای اتاق
۲	تبادلی	NH_4OAc ۱ مولار (pH=۷)	۲	مداوم	دمای اتاق
۳	کربناتی	NH_4OAc ۱ مولار (pH=۵)	۲	مداوم	دمای اتاق
۴	اکسیدی	$NH_4OH.HCL$ ۰۴/۰ مولار در استیک اسید ۲۵% (حجمی/حجمی) (pH=۳)	۶	گهگاهی	۸۰
۵	آلی	H_2O_2 (pH=۲) ۳۰% و NH_4OAc ۲/۳ مولار در اسید نیتریک ۲۰% (حجمی/حجمی)	۶	گهگاهی	۸۰
۶	باقیمانده	HNO_3 ۷ مولار	۶	گهگاهی	۸۰

پس از هر مرحله، نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه با دور ۷۵۰۰ g سانتریفوژ شد و محلول زلال رویی با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف شد. غلظتمس در نمونه‌ها با دستگاه جذب اتمی هیتاچی مدل ۲۳۰۰ ZCASTقرائت شد و ضرایب همبستگی بین شکل‌های مختلف مس و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک با برنامه آماری SPSS ۱۶مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

در خاک‌های مورد مطالعه pHبین ۲/۴تا ۶/۷، رس و سیلت به ترتیب بین ۸/۷ تا ۵۲ و ۵/۲۵ تا ۵۹ درصد، کربنات کلسیم معادل بین ۵۳/۱ تا ۵/۱۶ درصد، کربن آلی بین ۰۸۹/۰ تا ۶۷/۵ درصد و ظرفیت تبادل کاتیونی بین ۲/۱۴ تا ۹/۵۱ میلی اکی والان در ۱۰۰ گرم خاک بودند (جدول ۱). مقادیر مس محلول و مس تبادلی کمتر از حد تشخیص دستگاه جذب اتمی بود. مس کربناتی، مس متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، مس متصل به ماده‌ی آلی و مس باقیمانده به ترتیب در محدوده‌های ۷/۵-۱۵/۰، ۴/۲۰-۴۵/۰، ۲۵/۳۱-۸۵/۱، ۰۵/۷۸-۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود (جدول ۳). فراوانی میانگین مس عصاره‌گیری شده بصورت مس باقیمانده>مس متصل به ماده‌ی‌آلی>مس متصل به اکسیدهای آهن و منگنز>مس کربناتی بود. نتایج نشان داد که در مجموع مقادیر شکل‌های مس متحرک(مجموع شکل‌های محلول، تبادلی و کربناتی)بسیار کمتر از مجموع مقادیر شکل‌های مس غیر متحرک(مجموع شکل‌های متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، متصل به ماده آلی و باقیمانده) بود.

جدول ۳- محدوده و میانگین غلظت شکل‌های مس (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در خاک‌های مورد مطالعه

شکل‌های مس	محدوده	میانگین ± انحراف معیار	مقادیر نسبی (درصد)
مس کربناتی	۷/۵-۱۵/۰	۰۱۹/۱±۵۷۲/۰	۲۱/۱
مس متصل به اکسیدهای آهن و منگنز	۴/۲۰-۴۵/۰	۹۷۳/۲±۵۱۵/۲	۳۵/۵
مس متصل به ماده آلی	۲۵/۳۱-۸۵/۱	۷۳۴/۴±۴۰۵/۱۷	۳۷
مس باقی‌مانده	۰۵/۷۸-۱۰	۵۰۰/۱۲±۴۸۷/۲۶	۴/۵۶

کمتر بودن مقادیر مس محلول و تبادلی از حد تشخیص دستگاه جذب اتمی را احتمالا می‌توان نشانه‌ی آن دانست که در خاک‌های مورد مطالعه جذب مس به صورت تبادلی و فیزیکی انجام نشده، بلکه مس در این خاک‌ها به وسیله کربنات‌ها، اکسیدهای آهن و منگنز، مواد آلی و کانی‌ها به صورت ویژه جذب شده است. تابنده و همکاران (۱۳۹۲) مقدار مس تبادلی را در خاک‌های آهکی استان فارس، بسیار ناچیز گزارش کردند.

شکل کربناتی با میانگین ۵۷۲/۰ میلی‌گرم در کیلوگرم فقط ۲۱/۱ درصد از کل مس خاک‌های مورد مطالعه را به خود اختصاص داده است. شکل کربناتی با درصد سیلت خاک همبستگی منفی معنی‌داری (در سطح احتمال ۵ درصد) نشان داد (جدول ۴). ما و یورن (۱۹۹۵) بیان کردند که جزء کربناتی پس از جزء محلول در آب و تبادلی کمترین جزء مس موجود در خاک را شامل می‌شود. علوی و همکاران (۱۳۹۱) سهم شکل کربناتی را ۶ درصد مس کل گزارش کردند.تابنده و همکاران (۱۳۹۲) در مطالعه‌ای بین شکل کربناتی مس و درصد سیلت خاک همبستگی مثبت و معنی‌داری (سطح احتمال ۵ درصد) گزارش کردند.

جدول ۴- ضرایب هبستگی میان شکل‌های مس و خصوصیات خاک

خصوصیات خاک	مس کربناتی	مس اکسیدی	مس متصل به ماده آلی	مس باقیمانده

کربن آلی(درصد)	-ns۲۲۳/۰	-ns۰۷۸/۰	۸۱۱/۰**	-ns۰۸۴/۰
رس(درصد)	-ns۴۸۰/۰	ns۰۵۱/۰	ns۱۷۸/۰	ns۱۸۳/۰
سیلت(درصد)	-۸۳۹/۰*	ns۰۲۰/۰	ns۰۷۳/۰	ns۰۷۸/۰
شن(درصد)	ns۷۰۰/۰	-ns۰۴۴/۰	-ns۱۵۵/۰	-ns۱۶۱/۰
کربنات کلسیم معادل(درصد)	ns۱۰۴/۰	-ns۰۳۹/۰	-ns۰۱۰/۰	ns۰۵۰/۰
pH	ns۴۲۷/۰	ns۱۰۵/۰	-ns۱۹۲/۰	-ns۰۹۷/۰
ظرفیت تبادل کاتیونی (meq/۱۰۰gr soil)	-ns۱۶۳/۰	ns۲۵۶/۰	۶۳۹/۰**	ns۳۵۲/۰
اکسید آهن(درصد)	-ns۴۷۹/۰	ns۰۷۲/۰	ns۳۰۶/۰	ns۰۰۱/۰

* و **: به ترتیب معنی‌دار در سطح احتمال پنج و یک درصد. ns: معنی دار نیست.

در مطالعه‌ی حاضر، شکل مس متصل به اکسیدهای آهن و منگنز به صورت میانگین ۵۱۵/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود. مس اکسیدی با هیچ یک از خصوصیات خاک همبستگی معنی‌داری نشان نداد. علوی و همکاران (۱۳۹۱) در خاک‌های استان گلستان مقدار مس متصل به اکسیدهای آهن (بی‌شکل و متبلور) را پس از شکل باقیمانده، بیشترین مقدار بیان کردند که با pHدر سطح احتمال یک درصد ارتباط منفی معنی‌داری دارد. سینگ و همکاران (۱۹۸۸) بیان کردند که مس متصل به اکسیدهای آهن و منگنز با کربن آلی خاک همبستگی منفی معنی‌دار در سطح احتمال یک درصد دارد در صورتی که با سایر خصوصیات خاک همبستگی معنی‌داری گزارش نشده است.

شکل آلی مس با میانگین ۴۰۵/۱۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک، اهمیت مواد آلی را در جذب مس در خاک‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. شکل آلی مس با کربن آلی (درصد) و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک همبستگی مثبت و معنی‌داری را در سطح احتمال یک درصد نشان داد. حسین‌پور(۱۳۸۷) بیان کرد که ماده آلی اولین ترکیبی است که سبب جذب مس شده و به راحتی ایجاد کمپلکس می‌کند. سالاردینی(۱۳۸۴) بیان کرد که مواد آلی نقش مهمی در نگه‌داری مس دارد.

مقدار شکل باقیمانده در این پژوهش بین ۱۰ تا ۰۵/۷۸ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک متغیر بوده و بیشترین سهم را از مجموع شکل‌های مس به خود اختصاص داده است. این جزء مس با هیچ یک از خصوصیات خاک همبستگی معنی‌داری نشان نداد. تابنده و همکاران (۱۳۹۲) میانگین شکل باقیمانده را ۸۶/۱۰ میلی‌گرم در کیلوگرم بیان کردند که ۴۸ درصد مس کل را شامل می‌شود که از نتیجه به دست آمده در این مطالعه کمتر است. علوی و همکاران (۱۳۹۱) مقدار مس باقیمانده را در خاک‌های استان گلستان حدود ۳۷ درصد از مجموع شکل‌های مس گزارش کردند که نسبت به مطالعه حاضر کمتر است.

نتایج حاصل از عصاره‌گیری متوالی حاکی از آن است که بخش عمده مس خاک‌ها به شکل باقیمانده (۴/۵۶ درصد کل مس خاک‌ها) است که از آن به عنوان شکل غیرقابل دسترس گیاهی نام برده می‌شود. بعد از شکل باقیمانده، قسمت عمده مس خاک، شکل آلی (۳۷ درصد کل مس خاک‌ها) است که می‌توان علت آن را بهپیوند قوی مس با اجزای مواد آلی نسبت داد. با توجه به اینکه ماده‌ی آلی خاک دارای جزء محلول یا نامحلول بیشتری باشد، می‌تواند نقش متفاوتی در نگه‌داری عناصر کم مصرفمانند مس در خاک ایفا کند (Harter, ۱۹۹۱). وجود همبستگی مثبت معنی‌دار درصد کربن آلی با شکل آلی مس، بیانگر تاثیر مثبت ماده آلی بر جذب مس به وسیله خاک می‌باشد.

منابع

اسکندری، س. و مظفری، و. ۱۳۹۱. تاثیر سطح شوری و مقادیر مختلف مس بر جذب عناصر غذایی کم‌مصرف در شاخساره و ریشه دو رقم پسته (*Pistacia vera L.*) درشرایط گلخانه‌ای. مجله‌ی علوم و فنون کشت‌های گلخانه‌ای، سال سوم، شماره‌ی ۱۲، صفحه‌های ۲۹ تا ۴۲.

تابنده، ل.، مفتون، م. و کریمیان، ن. ع. ۱۳۸۷. مقایسه عصاره‌گیرهای شیمیایی مختلف جهت تعیین مس قابل استفاده برنج در تعدادی از خاک‌های آهکی استان فارس. مجله‌ی پژوهش‌های خاک (علوم خاک و آب)، جلد بیست و دوم، شماره‌ی ۲، صفحه‌های ۱۸۹ تا ۲۰۱.

تابنده، ل.، بخشی، م. ر. و کریمیان، ن. ع. ۱۳۹۲. بررسی رابطه بین شکل‌های شیمیایی مس و جذب آن توسط گیاه سویا در چند خاک آهکی استان فارس. مجله‌ی مدیریت خاک و تولید پایدار، جلد سوم، شماره‌ی ۱، صفحه‌های ۱۸۳ تا ۱۹۸.
زلفی باوریانی، م. و مفتون، م. ۱۳۸۹. تاثیر روی و مس و شکل‌های شیمیایی آن‌ها بر رشد و ترکیب شیمیایی برنج در یک خاک آهکی. مجله‌ی علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک، سال چهاردهم، شماره‌ی ۵۴، صفحه‌های ۱۱۱ تا ۱۲۰.
علوی، ه.، بارانی مطلق، م. و دردی‌پور، ا. ۱۳۹۱. تعیین شکل‌های شیمیایی مس و ارتباط آن با پاسخ‌های گیاه و ویژگی‌های گیاه در برخی خاک‌های استان گلستان. مجله‌ی پژوهش‌های حفاظت آب و خاک، جلد نوزدهم، شماره‌ی ۳، صفحه‌های ۴۳ تا ۶۲.
حسین‌پور، ع ر. ۱۳۸۷. شیمی و حاصلخیزی خاک. انتشارات دانشگاه پیام نور.
سالاردینی، ع ا. ۱۳۸۴. حاصلخیزی خاک. انتشارات دانشگاه تهران.
معز اردلان، م. و ثواقبی فیروزآبادی، غ ر. ۱۳۸۸. مدیریت حاصلخیزی خاک برای کشاورزی پایدار (ترجمه). انتشارات دانشگاه تهران.

Kashem M.A., Singh B.R., Kondo T., Imamul Huq S.M. and Kawai S. ۲۰۰۷. 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, ۴: ۱۶۹-۱۷۶.
Ma Y.B. and Uren N.C. ۱۹۹۵. Application of a new fractionation scheme for heavy metals in soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, ۲۶: ۳۲۹۱-۳۳۰۳.
McLaren R.G. and Crawford D.V. ۱۹۷۳. Studies on soil copper. I: The fractionation of copper in soils. Soil Science, ۲۴: ۱۷۲-۱۸۱.
Singh J.P., Karwasra S.P.S. and Singh, M. ۱۹۸۸. Distribution and forms of Copper, Iron, Manganese and Zinc in calcareous soils of India. Soil Science, ۱۴۶: ۳۵۹-۳۶۶.
Tessier A., Campbell P.G.C. and Bisson M. ۱۹۷۹. Sequential extraction procedure for the speciation ofparticulate trace metals. Analytical Chemistry, ۵۱: ۸۴۴-۸۵۱.
Harter R.D. ۱۹۹۱. Micronutrient Adsorption-Desorption Reactions in soils. Madison, USA.

Abstract

The present study conducted to determine the different forms of copper in soils of Guilan province in the northern part of Iran. Sequential Extraction with deionized water, ammonium acetate pH۷, ammonium acetate pH۵, hydroxylamine hydrochloric at ۲۵% acetic acid (v/v), hydrogen peroxide and ammonium acetate ۲۰% (v/v) and nitric acid solution used to extract: water soluble, exchangeable, carbonate, oxide, organic andresidual fractions respectively. Results showed that abundance of copper forms was in the following order: Car-cu< OM-cu< Fe Mn-cu< Res-cu. Correlation coefficient of cu fractions with soil properties showed that car-cu was negatively correlated with silt(%), OM-cuwas positivelycorrelated with CEC and organic carbon(%). However Fe Mn-cu and residual forms showed no significant correlation with soil properties.