حركيات هيومات الزنك في تربة كلسية وأثرة في نمو الحنطة الخشنة

أكرم عبد اللطيف حسن ألحديثي رغده كريم أحمد
قسم التربة– كلية الزراعة/ جامعة الانبار

المستخلص

تم تحضير سماد هيومات الزنك Zn–HA من إضافة مصدر الزنك المعدني $ZnSO_4.7H_2O$ إلى حامض الهيومك المستخلص من خث النبات (قش الحنطة). درس سلوك وكفاءة هذا السماد في التربة بالمقارنة مع مصدر مخلبي صناعي Zn–DTPA ومصدر معدني $ZnSO_4.7H_2O$. بالإضافة إلى معاملة القياس. أجريت تجربة حضن لمعرفة السلوك الفيزيوكيمياوي للأسمدة الثلاث (Zn–HA وZn–DTPA و $ZnSO_4.7H_2O$) عند إضافتها إلى التربة في الظروف الطبيعية عن طريق تتبع الزنك الجاهز مع الزمن وتأثره بخصائص التربة. استخدمت المعادلات الحركية والمؤشرات الإحصائية الخاصة لدراسة امتزاز الزنك من الأسمدة الثلاثة مع الزمن، إذ أضيفت كميات متساوية من الزنك بمستوى ٥٠ مايكروغرام غم$^{-1}$ تربة من المصادر $ZnSO_4.7H_2O$ وZn–DTPA و Zn–HA إلى التربة وتركت للاتزان للمدد ٠ و ١٤ و ٢٨ و ٥٦ و ٨٤ و ٩٨ و ١١٢ و ١٢٦ و ١٤٠ و ١٥٤ يوما وبمكررين لكل فترة. أظهرت النتائج انخفاض تركيز الزنك الجاهز في التربة معنويا" مع الزمن في تجربة الحضن لمصدر الزنك المعدني $ZnSO_4.7H_2O$ في نهاية التحضين وبنسبة ٩٤.٣% كمعدل في حين كان الانخفاض في معاملة Zn–HA بنسبة ٣١.٤% كمعدل أيضا" . تفوقت معادلة الرتبة الثانية نوع التناقص ألأسي $1/Ct = 1/Co + k\ t$ في تحديد الكمية الجاهزة مع الزمن. كما بينت نتائج التجربة البايولوجية لدراسة الزنك الجاهز مع الزمن انخفاضا" معنويا" لمصدر الزنك المعدني بنسبة ٧٦% كمعدل للتربة في نهاية التجربة في حين لم يفقد سوى ٤٣% و ٣٣% للمصدر المخلبي الصناعي Zn–DTPA والمخلبي الطبيعي Zn–HA وكمعدل على الترتيب، وقد تفوقت معادلة الرتبة الثانية أيضا" نوع التناقص ألأسي $1/Ct = 1/Co + k\ t$ في ذلك. أما بالنسبة للزنك الممتص من قبل نباتات الحنطة مع الزمن فقد بينت النتائج ارتفاع نسبته مع تقدم عمر النبات، وقد تفوق سماد هيومات الزنك (Zn–HA) حيث بلغ الممتص ٦٢٦.٧ مايكرو غرام. أصيص$^{-1}$ بالمقارنة مع معاملة Zn–DTPA و$ZnSO_4.7H_2O$ حيث بلغ امتصاص الزنك ٥٤٨.٢ و ٤٤٤.٦ مايكرو غرام. أصيص$^{-1}$، بالتتابع، فضلا عن معاملة المقارنة ١٤٧.٣ مايكرو غرام. أصيص$^{-1}$ ولتحديد العلاقة بين الزنك الممتص مع الزمن فقد تفوقت معادلة الرتبة الأولى نوع التزايد ألأسي $C_t = \ln C_o - k\ t$ في وصف هذه العلاقة.

The Iraqi Journal of Agricultural Sciences 42 (2):88-102,2011 Al-Hadethi & Ahmed

KINETIC OF ZINC HUMATE IN CALCAREOUS SOIL AND ITS EFFECT ON GROWTH OF DURUM WHEAT

Akram Al-Hadethi Righda K. Ahmed
Dept. of Soil Sci., College of Agriculture / Univ. of Alanbar

ABSTRACT

The aim of this experiment was to search the behavior of Zn-HA fertilizer in soil in Zn availability and its uptake by wheat comparing with (Zn-DTPA) and the metal sources (ZnSO4 .7H2O) in addition to control treatment. Incubation experiment to study physio-chemical behavior of the three fertilizers Zn-HA, Zn-DTPA, and ZnSO4.7H2O when added to soil in a normal condition by following-up. The available zinc over time and how zinc may affect by soil properties by using six kinetic equations (using Buch equilibrium technique) and their statistical parameters(r^2 and SEe). In this part of study, an equal quantities of Zinc of 50 ppm from ($ZnSO_4.7H_2O$, Zn- DTPA , and Zn-HA sources to soils and left to react for periods of 0, 14, 28, 56, 84, 98, 112, 126, 140, and 154 days with two replicates for each treatment. The results were showed that available zinc declined by 31.4% when Zn- HA fertilizer added as an average in incubation experiment, while this decline was greater over time when metal source of Zinc was added ZnSO4 .7H2O and recorded as 94.3% as an averages. The treatment of second degree-type exponential decay succeeded in describing available zinc over time. The amount of loss of added zinc from the industrial chelating source(Zn- DTPA) and natural chelating (Zn-HA) were only 43% and 33% in the biological experiment as an average, treatment of second degree-type exponentional decay was superior in describing the available zinc over time (1/Ct = 1/Co + kt). As for the Zinc uptake by wheat plant over time. Results indicated that the amount of Zn uptake increased with time by 626.7 µg.pot -1. When Zn- HA added as an average. While the value was less when Zn- DTPA and $ZnSO_4.7H_2O$ added and reached 548.2 and 444.6 µg.pot $^{-1}$ respectively. The lower amount of uptake was with control treatment by 147.3 µg.pot $^{-1}$. To determine the relationship between zinc uptake over time, the first order equation type exponential; $C_t = \ln C_o - k\ t$ was the best equation successive to describe the relation.

المقدمة

لقي التسميد بالمغذيات الكبرى اهتمام كبير في حين لم تلق المغذيات الصغرى الاهتمام نفسه على الرغم من أهميتها، فالزنك من المغذيات الصغرى (Micronutrients) الضرورية لنمو النبات. إذ إن أضافته إلى التربة بالصورة المعدنية يؤدي إلى تثبيته أو ترسيبه، وأشار عدد من الباحثين إلى أن نقص الزنك هو الأكثر شيوعاً في محاصيل الحبوب ولاسيما الحنطة (٩، ١٥). يتراوح تركيز الزنك في أنسجة النباتات الاقتصادية بين 25-150 ملغم Zn .كغم$^{-1}$ مادة جافة، ويحدث النقص عادة عند تركيز أقل من 20 ملغم Zn .كغم$^{-1}$ مادة جافة(٣٢). وبين Murphyو Walsh (٢٠) أن نقص الزنك هو الأكثر انتشاراً من بين العناصر الصغرى. وأكد عدد من الباحثين من أن نقص الزنك هو الأكثر انتشاراً بالنسبة لمحاصيل الحبوب وخاصة الحنطة (١٥). يظهر نقص الزنك على أصناف الحنطة الخشنة إذ أن الأصناف الناعمة تكون مقاومة لنقص الزنك (١٤). أوضحت الدراسات التي قام بها Al-Rawi و Ali (٤) أن 83% من ترب العراق الداخلة في دراستهما تفتقر إلى الزنك الجاهز وتستجيب فيها النباتات للتسميد بالزنك. أما في أمريكا فقد وجد Norman واخرون (٢١) أن نقص الزنك يعد الأكثر شيوعا بين العناصر الصغرى في الترب القلوية.

ابتدأت الأهمية التطبيقية للمركبات المخلبية في الزراعة عندما لاحظ Gile و Carrero (١٣) بأن سترات الحديد تحافظ على الحديد بحيث يستفاد منه طيلة موسم النمو لان الجزء الذائب منه يبقى فترة طويلة، واستنتج Khoshgoftarmanesh واخرون (١٦) بان الزنك الذائب بالماء من إي سماد للزنك مضاف إلى التربة ذات أهمية كبيرة في تغذية النبات. لذا أضيف المركب المخلبي الصناعي EDTA(Ethylene diamine tetra acetic acid) لتكوين معقدات مع الزنك (Zn-EDTA) (١٦). ولكن وجد أن الترب الكلسية ذات المحتوى العالي من كربونات الكالسيوم، تتنافس فيها ايونات الكالسيوم مع أيونات الزنك(Zn^{2+}) على ألـ EDTA وتكون مركبات مخلبية من Ca-EDTA أكثر ثباتا" واستقرارا" من السماد المخلبي المضاف (٢٢). وبالنظر إلى عدم كفاءة إستعمال الأسمدة المخلبية على هيئة EDTA في الترب وعدم ثباتيتها، دفع هذا الباحثين إلى إستعمال أسمدة مخلبية أخرى أكثر فعالية وإستقرارا حيث لاحظ Stott و Martin(٣١) أن المخلبيات ألمستخدمة مع DTPA للمغذيات الصغرى أكثر ثباتا" واستقراراً من مخلبيات ألـEDTA وتعتمد هذه الثباتية على الايونات المنافسة وألـpH والتركيز. تعد الحوامض العضوية الدبالية (حامض الهيومك HA و حامض الفولفيك FA) مكونات مهمة في التربة، إذ تدخل في تفاعلات تكوين المعقدات (Complexes Reactions) وتؤثر في نمو النبات (١١) إذ تؤدي الأحماض العضوية الدبالية المختلفة إلى زيادة جاهزية العناصر الصغرى عن طريق خلبها (Chelation) (١). وأشار ألحديثي (٢) أن الأحماض الدبالية تستطيع تكوين معقدات عضوية معدنية مع ايونات الزنك والنحاس والمنغنيز والحديد في ظروف الترب الكلسية ومن ثم زيادة مستواها في محلول التربة. وأشار Spark واخرون (٣٠) إلى أن حامض الهيومك يزيد من جاهزية العناصر الصغرى ويزيد من امتصاصها من خلال زيادة ذوبانيتها وتحللها من معادنها. وأشارت الدراسات التي قام بها Schnitzer و Skinner (٢٧) إلى أن كلا من حامضي الهيومك والفولفك يؤديان دورا مهما في خلب الزنك، ويعدان من المخلبيات الطبيعية التي من الممكن أن تلعب دوراً بديلاً عن المخلبيات الصناعية في إبقاء الزنك في محلول التربة بصورة يكون فيها أقل عرضة للمسك من المصادر الأخرى. وعلى الرغم مما وجده Gangloff واخرون (١٢) من إن الزنك فولفيت (Zn fulvate) اقل كفاءة من Zn DTPA ، كما وجد Obrador وآخرون (٢٤) بان الزنك المخلبي مع الأحماض الامينية فشل في زيادة زنك

التربة المتبادل والعضوي بعد ٦٠ يوم من إضافته إلى تربة كلسية. إلا أن حامض الهيومك يعد من المخلبيات الطبيعية (٢ و ٣ و ١١). التي من الممكن أن تؤدي دوراً بديلاً عن المخلبيات الصناعية، لذا هدفت هذه الدراسة إلى تقييم سلوك وسرعة تحولات مصدر مخلبي طبيعي للزنك هو هيومات الزنك –Zn (HA) مقارنة مع مصدرين مخلبي صناعي (Zn– DTPA) ومصدر معدني($ZnSO_4$ $7H_2O$). ووصف التفاعلات باستعمال بعض المعادلات الرياضية ذات أسس الكيمياء الحركية للمصادر المختلفة للزنك من قبل نبات الحنطة كدليل نباتي.

المواد والطرائق العمل

تحضير الأسمدة

بعد استخلاص وفصل وتنقية حامض الهيومك من مخلفات الحنطة (قش الحنطة) المتحللة هوائيا لمدة 120 يوما مع إضافة كافة المغذيات اللازمة مع استمرار عملية التهوية والتقليب. وجدول ١ يبين بعض الخصائص الكيميائية لحامض الهيومك. أضيف السماد المعدني للزنك ($ZnSO_4$ $7H_2O$) إلى حامض الهيومك وبنسبة (1:10) (حامض الهيومك: الزنك) أي بنسبة 10% Zn، إذ تركت لمدة يوم واحد (24 ساعة) لضمان حصول عملية خلب (Chelating) الزنك. وبالطريقة نفسها حضر Zn–DTPA باستعمال نفس المصدر المعدني للزنك والمادة المخلبية الصناعية (Diethylene triamine penta acetic acid) ولمدة 24 ساعة قبل الإضافة إلى التربة وبنفس النسبة (10% Zn) وتركت أيضا" لتتفاعل وتتحول إلى الصيغة المخلبية. جمعت تربة كلسية من الطبقة السطحية 0–30 سم من منطقة الكرمة وجففت هوائيا ثم طحنت ومررت من منخل قطر فتحاته 2 ملم. ويبين جدول ٢ بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية للتربة.

تجربة الحضن

أجريت هذه التجربة لدراسة سلوك الزنك الأصلي والمضاف إلى التربة من المصادر السمادية المختلفة للزنك وفي الظروف الطبيعية وتتبع الزنك الجاهز مع الزمن، إذ عبئت حاوية بلاستيكية صغيرة بوزن 50 غم من التربة، أضيف الزنك إلى تربة الحاويات من المصادر الثلاثة ($ZnSO_4$ $7H_2O$ وZn–DTPA وZn–HA) إضافة إلى معاملة المقارنة (Control) بدون اصافة، وكان مستوى الإضافة هو 50 مايكرو غرام Zn غم$^{-1}$ تربة ولـ 10 فترات تحضين هي و ١٤ و ٢٨ و ٥٦ و ٨٤ و ٩٨ و ١١٢ و ١٢٦ و ١٤٠ و ١٥٤ يوما، وبمكررين لكل فترة، أي بعدد حاويات ٨٠ حاوية. وتم تعويض الفقد في الرطوبة باستعمال الطريقة الوزنية، أخذت الحاويات في كل زمن حضن(٨ حاوية) واحتفظ بها لإجراء التحاليل المطلوبة لاحقاً وهي بالأساس لتقدير الزنك الجاهز المستخلص بـ DTPA (Diethylene triamine penta acetic acid) (١٧) وطبقت عليها المعادلات الحركية لدراسة امتزاز الزنك في التربة مع الزمن.

التجربة البايولوجية لدراسة الزنك الجاهز مع الزمن

أجريت هذه التجربة لمعرفة حركيات الزنك المستخلص بـ (DTPA) بوجود النبات وتأثير ذلك في نمو نبات الحنطة عن طريق معرفة الزنك الممتص في ورقة العلم (Zn–uptake) وحاصل المادة الجافة مع الزمن. أستعمل في هذه التجربة نفس أسمدة الزنك السابقة ($ZnSO4$ $7H_2O$ وZn–DTPA و Zn–HA)، فضلا" عن معاملة المقارنة، استمرت التجربة لمدة 133 يوما، اذ استعملت أصص بلاستيكية (Plastic pots) مثقبة من الأسفل وبسعة 2 كغم، عبئت الأصص بالتربة وأضيفت الأسمدة المذكورة أعلاه بمستوى 10 كغم Zn هـ$^{-1}$ أي ما يوازي 5 ملغم Zn.كغم$^{-1}$ تربة، والسماد النتروجيني، بالمستوى 200 ملغم N أصيص$^{-1}$، أما الفسفور فقد أضيف على هيئة سوبر فوسفات ثلاثي وبمستوى ٥٠ ملغم P أصيص$^{-1}$. وأجريت التجربة بعشرة مكررات لكل معاملة، أستخدم نبات الحنطة الخشنة (*Triticum durum*). زرعت 12 بذرة في كل أصيص ثم خفت البادرات إلى 5 بادرات بعد عشرة أيام من الزراعة. في نهاية كل فترة وابتداءٍ من الأسبوع الرابع (4 و 5 و 7 و 9 و

13 و 15 و 17). أخذت الأصص المعينة وحصدت نباتاتها وغسلت بالماء المقطر ووضعت في الفرن الكهربائي عند درجة حرارة 60-65 ° م لتجف، طحنت النماذج النباتية ومررت من منخل

جدول ١. بعض الخصائص الكيميائية لحامض الهيومك المستخلص من خث النبات.

الخاصية	القيمة	وحدة القياس
التوصيل الكهربائي(ECe)	٤.٥	ديسي سيمنز.م$^{-١}$
درجة التفاعل (pH)	2.5	–
الكاربون العضوي	450.2	غم.كغم$^{-١}$
النتروجين الكلي	35.5	غم.كغم$^{-١}$
الفسفور الكلي	4.2	ملغم.كغم$^{-١}$
البوتاسيوم الكلي	8.3	ملغم.كغم$^{-١}$
الزنك الكلي	٠.٣	ملغم.كغم$^{-١}$
نسبة الكربون: النتروجين	12.6	_

جدول ٢. بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية لتربة الدراسة قبل الزراعة.

الخاصية		التربة	وحدة القياس
التوصيل الكهربائي(ECe)		4.5	ديسي سيمنز.م$^{-١}$
درجة التفاعل (pH)		8.2	_
الزنك الجاهز		٢.١	ملغم.كغم$^{-١}$
المادة العضوية		4.00	غم.كغم$^{-١}$
معادن الكاربونات		190	غم.كغم$^{-١}$
السعة التبادلية الكاتيونية		22.0	سنتمول.كغم$^{-١}$
توزيع حجوم دقائق التربة	الرمل	253.7	غم.كغم$^{-١}$
	الغرين	392.5	غم.كغم$^{-١}$
	الطين	353.8	غم.كغم$^{-١}$
صنف النسجة		مزيجة طينية	_

قطر فتحاته 0.5 ملم، وأحتفظ بجزء منها لتقدير محتواها من الزنك أيضاً. في نهاية فترة النمو والبالغة 19 إأسبوعا حصدت النباتات لكل أصيص من المكررات الثلاثة المتبقية لكل معاملة. حسب الوزن الجاف للقش، والحبوب، للنباتات في كل أصيص على حدة ثم طحنت ومررت من منخل قطر فتحاته 0.5 ملم وتم مجانستها وأحتفظ بها في أكياس ورقية لحين أجراء التحاليل. إذ تم تقدير تركيز الزنك في القش والحبوب. أما الترب فقد فرغت جميع محتويات كل أصيص على حدة وعند كل فترة من الفترات وتركت أيضا" لتجف هوائيا" ثم طحنت ونخلت من خلال منخل قطر فتحاته 2 ملم وتمت مجانستها جيدا" وقدر الزنك الجاهز المستخلص في كل فترة باستعمال DTPA حسب الطريقة الواردة في (٢٣).

حركيات تحرر الزنك

استعملت معادلات رياضية ذات أسس تجريبية (Empirical) وأسس الكيمياء الحركية (Kinetic chemistry) لوصف سلوكية تركيز الزنك في محلول التربة مع الزمن وعلاقته بالزنك الممتز على معقد التربة (٥، ٢٩) وهذه المعادلات هي :

١	معادلة الرتبة صفر	Zero order eq.	$C_t = C_o - k\ t$
٢	معادلة الرتبة الأولى	First order eq.	$Ln\ C_t = ln\ C_o - k\ t$
٣	معادلة الرتبة الثانية	Second order eq.	$1/Ct = 1/Co + k\ t$
٤	معادلة ألداله الأسية	Power Function eq.	$lnC_t = ln\ C_o - kln\ t$
٥	معادلة الانتشار	Parabolic diffusion eq.	$C_t = C_o - kt^{1/2}$
٦	معادلة ايلوفج	Elovich equation	$C_t = C_o - k\ ln\ t$

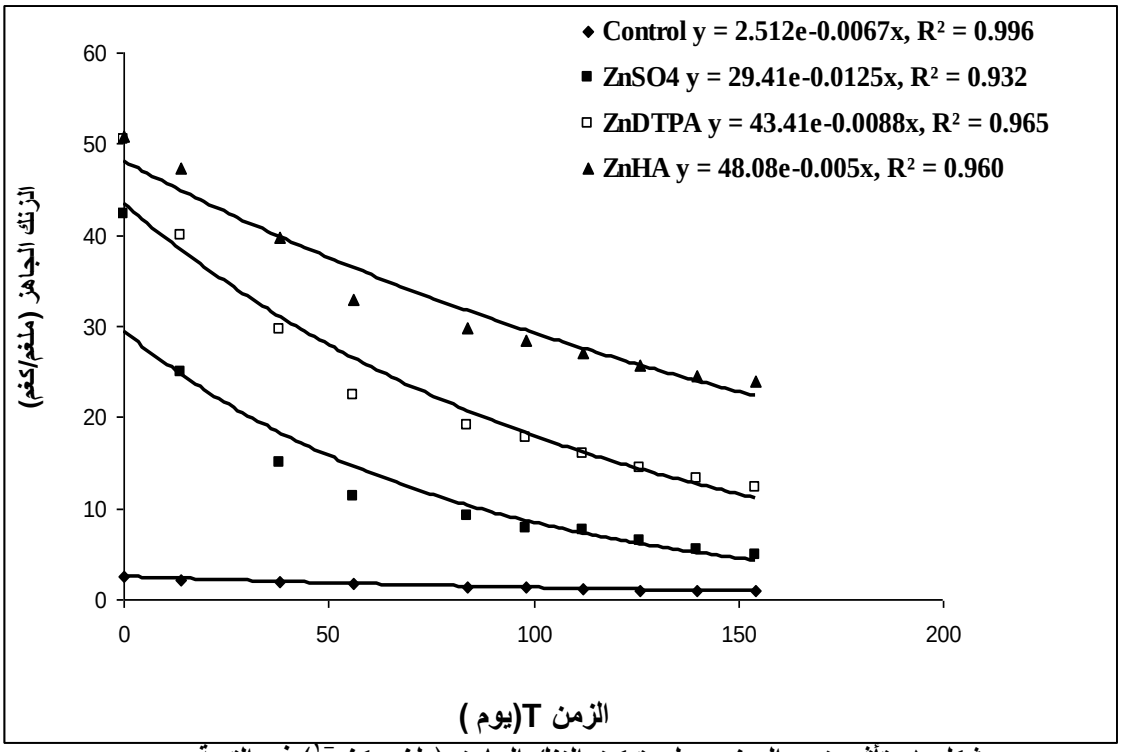
حيث تمثل: C_o: تركيز الزنك في المحلول عند الزمن صفر. Ct: تركيز الزنك في المحلول عند الزمن المحدد t . K : ثابت التحرر للزنك. ولتحديد أكفأ معادلة لوصف تحرر أيونات الزنك اعتمدت المؤشرات التالية: معامل التحديد (r^2) قيمة الخطأ القياسي التخميني (Standard Error of Estimate (SEe)) وقيمة (t) الجدولية (التباين بين القيم). استعملت التجارب العاملية (Factorial) ضمن تصميم القطاعات الكاملة المعشاة (RCBD) في جميع التجارب المنفذة .حللت نتائج التجارب إحصائيا" وفق طريقة تحليل التباين(ANOVA)، وقد قورنت المتوسطات لحسابية باستعمال أقل فرق معنوي (LSD) عند مستوى المعنوية 0.05.

النتائج والمناقشة

تأثير فترة الحضن في تركيز الزنك الجاهز في التربة

تبين النتائج في شكل ١ أن الزنك الجاهز المستخلص باستخدام DTPA (Diethylene triamine penta acitic acid) في التربة يتناقص أسيا" مع الزمن عند إضافة أسمدة الزنك المختلفة، إذ كانت أعلى قيمة للزنك عند الزمن صفر (عند إضافة الزنك إلى التربة والترطبت إلى السعة الحقلية وجففت) في التربة وللمصادر الثلاثة ($ZnSO_4\ 7H_2O$ و Zn-DTPA و Zn-HA) ولمعاملة القياس (بدون إضافة) هي ٤٢.٣ و ٥٠.٤ و ٥٠.٨ و ٢.٢ ملغم.كغم$^{-١}$ ، على التتابع. وبعد مرور ١٥٤ يوما من تحضين التربة انخفض تركيز الزنك للمصادر الثلاثة ($ZnSO_4.7H_2O$ و Zn-DTPA و Zn-HA) ومعاملة القياس إلى ٣.٤ و ١٢.٢ و ٢٠.٤ و ٠.٩٤ ملغم.كغم$^{-1}$ ، على التتابع، أي إن مقدار الانخفاض في تركيز الزنك والذي يمثل الممتز على معقد التبادل بعد مرور ١٥٤ يوما من الإضافة لمصادر الزنك المضافة إلى التربة كان بمقدار ٩٣.٢ و ٧٥.٦ و ٥٩.٢ % لكل من $ZnSO_4.7H_2O$ و Zn-DTPA و Zn-HA ، على التتابع، إن الانخفاض العالي في تركيز الزنك عند أضافته من المصدر المعدني $ZnSO4\ 7H_2O$ والذي بلغ حوالي ٩٤.٣% ربما يعود إلى ترسيبه، وذلك لظروف الترب الكلسية وارتفاع قيمة الـ pH فيها وهذه النتائج تتفق مع نتائج Al-Uqaili وآخرون (٥) الذي أشار إلى إن زيادة فترة التحضين أدت إلى خفض تركيز الحديد في محلول التربة، أن هذا يمكن تفسيره أن التفاعلات الأولى عند الأزمنة المحدودة (٢٨ يوما) (ظروف التجربة) هي تفاعلات سريعة (Fast reactions)، أما التفاعلات اللاحقة فهي تفاعلات بطيئة (Slow reactions). إن بقاء الزنك في المحلول بعد الأزمنة القصيرة يبدو سهلاً، بسبب عدم توفر الوقت الكافي لتكوين المعقدات مع العناصر أو معادن الكربونات مثل تفاعلات الاحتجاز والترسيب، أما في الأزمنة الطويلة نسبيا" فهنالك الوقت الكافي لحدوث تلك التفاعلات وهذا يتفق مع نتائج Ryan و Haig (٢٦) وعند مقارنة الأسمدة الثلاثة في الشكل ١ نلاحظ أن مستوى الزنك في أي زمن كان أعلى بالنسبة للـZn-HA مقارنة Zn-DTPA و $ZnSO_4\ 7H_2O$ بالإضافة إلى معاملة المقارنة، وهذا يعني أن كمية الزنك

المتفاعلة في وحدة الزمن ولطول فترة التحضين هي أقل بالنسبة للـZn–HA عما هي عليه في السمادين Zn–DTPA و $ZnSO_4$ $7H_2O$ وبقاء الزنك في محلول التربة من مصدر Zn–HA من الممكن أن يعزى إلى دور الأحماض العضوية الطبيعية من خلال خلب الزنك وزيادة جاهزيته خلال مدد الحضن (٨)



شكل ١. تأثير زمن الحضن على تركيز الزنك الجاهز (ملغم .كغم$^{-1}$) في التربة.

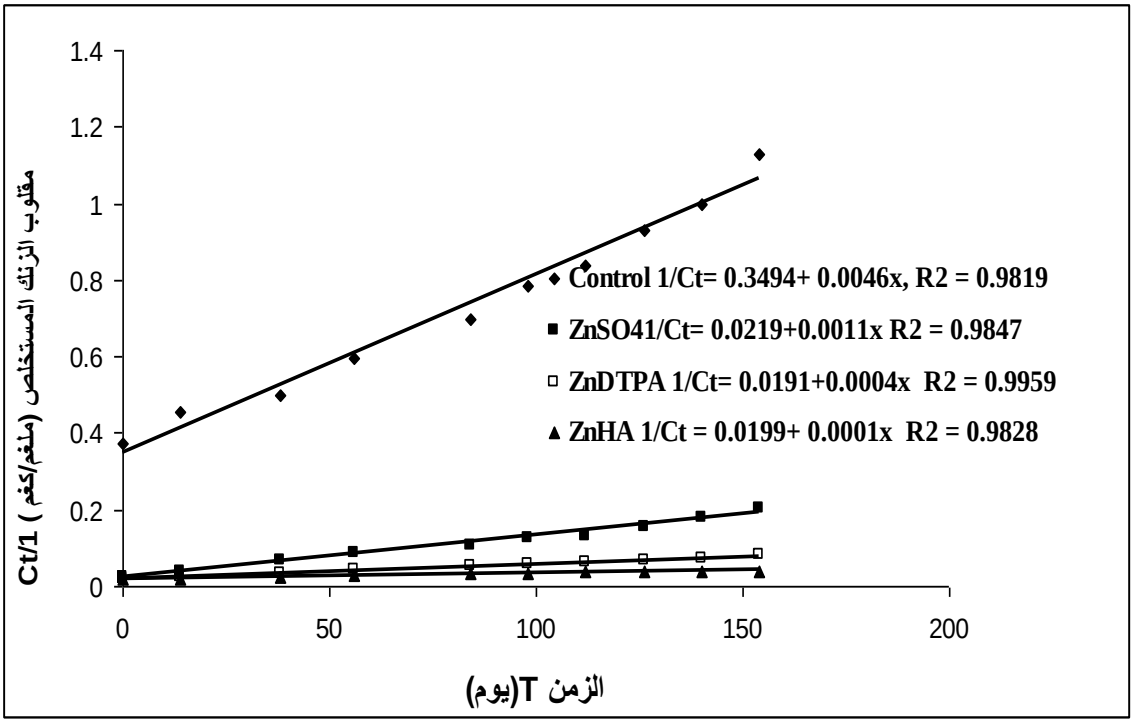
حركيات تحرر الزنك

لتحديد العلاقة بين كمية الزنك الجاهزة مع الزمن (T) في تربة الدراسة بدلالة الزنك المستخلص بـ DTPA (Diethylene triamine penta acetic acid) مع الزمن، فقد أخضعت النتائج إلى التحليل الرياضي لإيجاد أفضل معادلة تصف هذه العلاقة (جدول ٣)، ومن أصل المعادلات الست فقد تفوقت معادلة الرتبة الثانية من خلال أعلى قيمة r^2 واقل قيمة SEe، إن تفوق المصدر المخلبي الطبيعي (Zn–HA) تعود إلى ثابت التكوين (Stability Formation) للأحماض الدبالية مع العناصر الصغرى، مما يؤدي إلى خفض عملية تحولاته واحتجازه في التربة، وكذلك مساهمتها في زيادة سرعة انتشاره وبقائه في طورها السائل، إن هذه النتائج تتفق مع ما أشار إليه عدد من الباحثين (٧، ١٠) تحديد الزنك

جدول 4 .مؤشرات المعادلات الحركية لتفاعلات المصادر المختلفه للزنك في التربة لتجربة التحضين.

Elovich	Power	Diffusion	2^{nd}. – order	1^{St}. – order	Zero – order		المعاملة
0.957	0.886	0.953	0.959	0.932	0.970	r^2	Control
0.10	0.116	0.122	0.05	0.02	0.05	SEe	
−12.51	−7.38	−12.63	13.63	−40.93	−26.35	t	
0.980	0.950	0.959	0.930	0.970	0.810	r^2	Znso4
1.37	0.17	3.002	0.02	0.14	6.30	SEe	
−19.63	−12.6	−13.65	10.43	−19.15	−5.93	t	
0.932	0.885	0.961	0.982	0.962	0.971	r^2	ZnDTPA
2.31	0.11	1.57	0.001	0.17	1.87	SEe	
−10.68	−7.35	−20.88	20.60	−59.22	−17.56	t	
0.932	0.901	0.937	0.992	0.922	0.981	r^2	ZNHA
2.04	0.06	2.10	0.0005	0.01	1.15	SEe	
−9.82	−8.19	−11.66	33.29	−32.99	−21.73	t	

0.950	0.905	0.952	0.965	0.946	0.933	r^2	المعدل
1.45	0.112	1.69	0.015	0.08	2.34	SEe	
−13.16	−8.88	−14.70	19.46	−38.07	−17.89	t	



شكل ٢. العلاقة بين مقلوب الزنك المستخلص (ملغم .كغم$^{-١}$) Ct /1وزمن الحضن باليوم تبعا لمعادلة الرتبة الثانية.

الجاهز من مصادره الثلاث ($ZnSO_4.7H_2O$ و Zn–DTPA و Zn–HA) فضلاً عن معاملة القياس مع الزمن بدلالة قيم معامل التحديد (r^2)، فقد وجد أنها أعلى ما يكون وفقا" لهذه المعادلة كما في شكل ٢ . كما كانت قيم معامل الارتباط عالية المعنوية عند مستوى احتمالية أقل من ٠.٠١ (0.965) وإن قيم الخطأ القياسي التخميني (SEe) (0.015) كانت أقل ما يمكن، وهذا يدل على تناقص الزنك في التربة مع الزمن بتناقص من الدرجة الثانية، أي أن النموذج الرياضي $1/Ct = 1/Co + k\,t$ كان هو الأنسب في وصف هذه العلاقة والمبينة مؤشراته في شكل ٢ وعند حل هذه المعادلة في شكل 2 يتبين أنه عند الزمن ٢٨ يوم فإن الزنك المستخلص من التربة كان بمقدار ١٨.٩٧ و ٣٣.٠٠ و ٤٤.٠٥ ملغم.كغم$^{-1}$ وللمصادر الثلاثة $ZnSO_4.7H_2O$ و Zn–DTPA و Zn–HA ، على التتابع، فضلاً عن معاملة القياس التي كان فيها بمقدار ٢.٠٩ ملغم.كغم$^{-1}$.

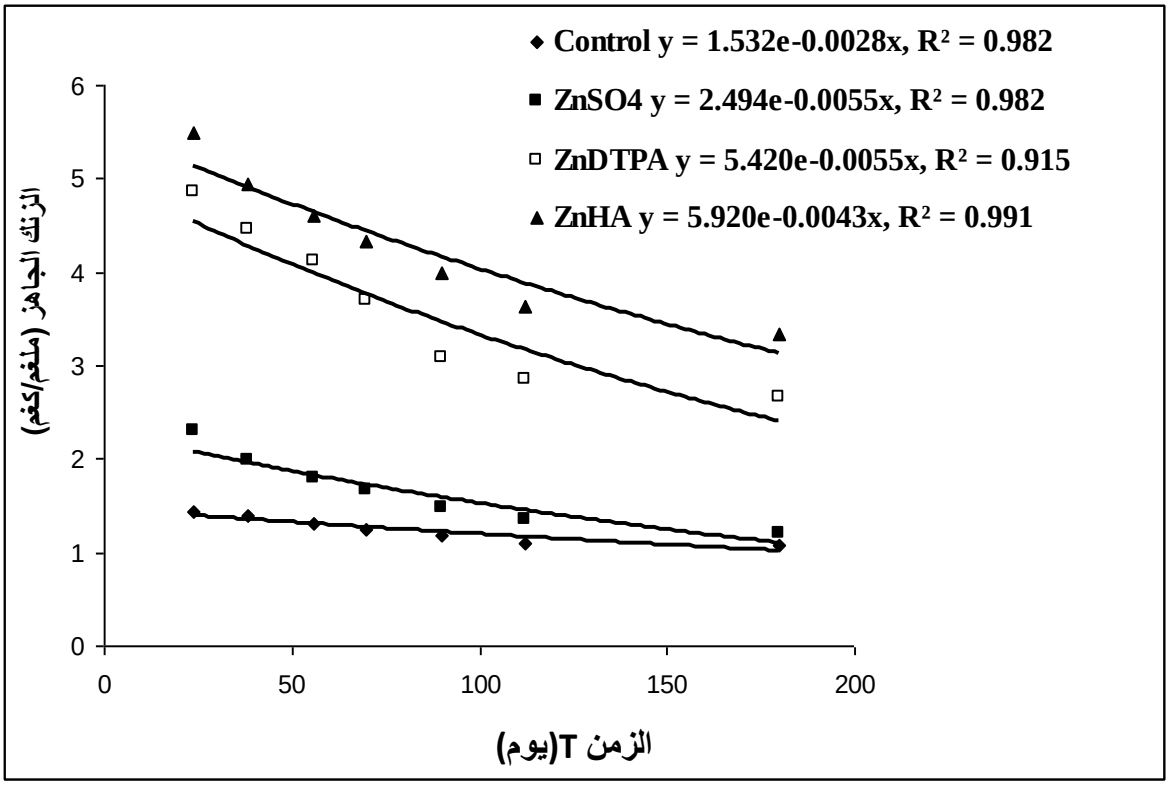
الزنك الجاهز في التربة بوجود نباتات الحنطة

يلاحظ من النتائج في شكل ٣ أن الزنك المستخلص باستعمال DTPA (Diethylene triamine penta acitic acid) في التربة أنخفض أسياً مع الزمن، وكان الانخفاض سريعاً في البداية ثم تناقص بعد ذلك تدريجياً، وهذا يتوافق مع تجربة الحضن (بعدم وجود النبات)، ففي الزمن ٢٤ يوم كان الزنك الجاهز في التربة من مصادره الثلاثة $ZnSO_4$ $7H_2O$ و ZnDTPA و ZnHA بمقدار ٢.٣٠ و ٤.٨٥ و ٥.٥٠ ملغم.كغم$^{-1}$، فضلاً عن معاملة القياس التي كان فيها بمقدار ١.٤٤ ملغم.كغم$^{-1}$.، وبعد نهاية تجربة الزراعة، أنخفض تركيز الزنك الجاهز في التربة، حيث كان وللمصادر الثلاثة $ZnSO_4$ $7H_2O$ و Zn–DTPA و Zn–HA ١.٢ و ٢.٨٥ و ٣.٣٣ ملغم.كغم$^{-1}$، على التتابع، بالإضافة إلى معاملة القياس والتي كان فيها ١.٠٧ ملغم.كغم$^{-1}$. وهذا يتوافق مع تجربة الحضن (بعدم وجود نبات) هذه النتائج تتفق مع ما أشار إليه كثير من الباحثين (٥، ١٠) من أن الزنك الجاهز ينخفض مع الزمن ومع تقدم نمو النبات. إن النسبة المئوية للانخفاض في تركيز الزنك عند الزمن ١٣٣ يوم في التربة ومن المصادر الثلاثة $ZnSO_4.7H_2O$ و Zn–DTPA و Zn–HA كانت بنسبة ٧٦% و ٤٣% و ٣٣% ، على التتابع فضلاً عن معاملة القياس والتي انخفض فيها تركيز الزنك بنسبة ٧٨%. من هذا نلاحظ إن المصدر المعدني يترسب في الترب الكلسية ففي نهاية التجربة فان حوالي ٧٠% من الزنك المضاف بصورة $ZnSO_4 7H_2O$ قد فقد وكمعدل، أما المصدر المخلبي الصناعي (Zn–DTPA) فقد فقد منه بحدود ٤١% في حين لم يفقد سوى ٢٨.٥% من المصدر المخلبي الطبيعي أي إن ٧١.٥% من الزنك المضاف بصورة مخلبية طبيعية بقي في المحلول حتى نهاية التجربة.

حركيات تحرر الزنك بوجود نباتات الحنطة

أخضعت نتائج الزنك المستخلص مع الزمن في تجربة الزراعة إلى التحليل الرياضي حسب المعادلات الحركية المستخدمة، وبينت النتائج في جدول ٥ أن أفضل معادلة حددت تفاعل الزنك الجاهز مع الزمن خلال مراحل نمو النبات(٤-١٧ أسبوعا) كانت معادلة الرتبة الثانية أيضا"، حيث حصلت على أعلى قيم لمعامل التحديد (r^2) بلغ (0.991) وأقل قيم لمعامل الخطأ القياسي (SEe) (0.003) وهذه المعادلة تفترض تفاعل من الدرجة الثانية نوع التناقص ألأسي والذي يمر بمرحلتين وهي : مرحلة التفاعل السريع، والثانية مرحلة التفاعل البطيء ليشكل ما يعرف بموديل التناقص ألأسي (Exponential decay model)، إن كفاءة معادلة الرتبة الثانية ذات الأساس الحركي مقارنة بالمعادلات الأخرى في تقييم الزنك المستخلص تتفق مع ما أشار إليه الباحثين (٧) عند استعمالهما معادلة الرتب المتعددة ذات المفهوم الحركي Multiple order equation (Kinetic) لوصف إطلاق هذا الأيون، وعند حل معادلة الرتبة الثانية وتحويلها إلى الصيغة الخطية أمكن الحصول على الثوابت الخاصة بالمعادلة وكما موضحة بالشكل

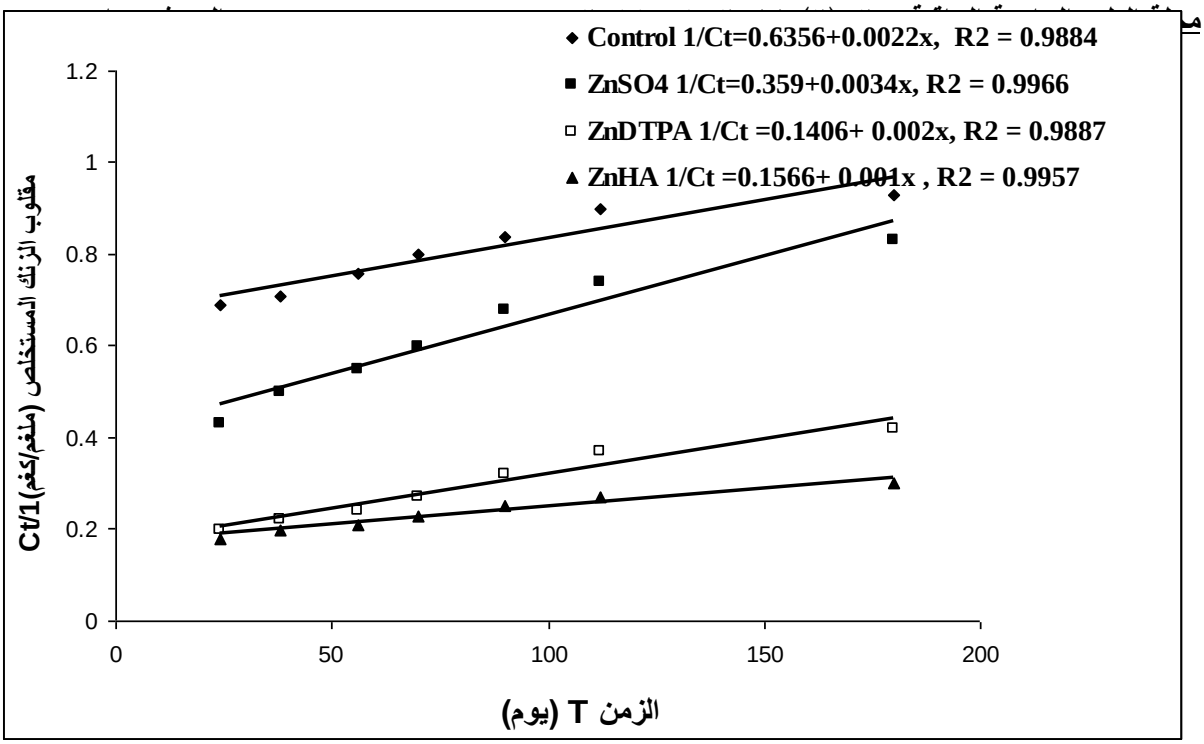
٤ و كان النموذج الرياضي $1/C_t = 1/Co + k$ t هو



شكل ٣. تركيز الزنك الجاهز (ملغم .كغم$^{-1}$) في التربة المزروعة بنباتات الحنطة مع الزمن.

جدول٥. مؤشرات المعادلات الحركية المختلفة لوصف تفاعل الزنك في التربة المزروعة بنباتات الحنطة.

Elovich	Power	Diffusion	2^{nd}. – order	1^{St}. – order	Zero – order		*المعاملة*
0.988	0.980	0.985	0.983	0.968	0.958	r^2	Control
0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	SEe	
−20.4	−15.7	−18.11	15.60	−12.3	−9.98	t	
0.950	0.928	0.969	0.964	0.961	0.950	r^2	Znso4
0.06	0.03	0.05	0.01	0.02	0.11	SEe	
−10.06	−8.03	−12.4	11.24	−11.88	−10.84	t	
0.921	0.881	0.975	0.995	0.989	0.990	r^2	ZnDTPA
0.2	0.06	0.12	0.008	0.02	0.03	SEe	
−7.55	−6.08	−13.91	12.71	−21.17	−54.2	t	
0.985	0.972	0.981	0.982	0.976	0.955	r^2	ZNHA
0.08	0.02	0.09	0.003	0.02	0.15	SEe	
−17.9	−13.2	−16.9	19.8	−14.3	−10.3	t	
0.961	0.940	0.977	0.981	0.968	0.963	r^2	المعدل
0.09	0.03	0.07	0.003	0.02	0.07	SEe	
−13.8	−10.75	−15.32	14.85	−14.6	−21.28	t	



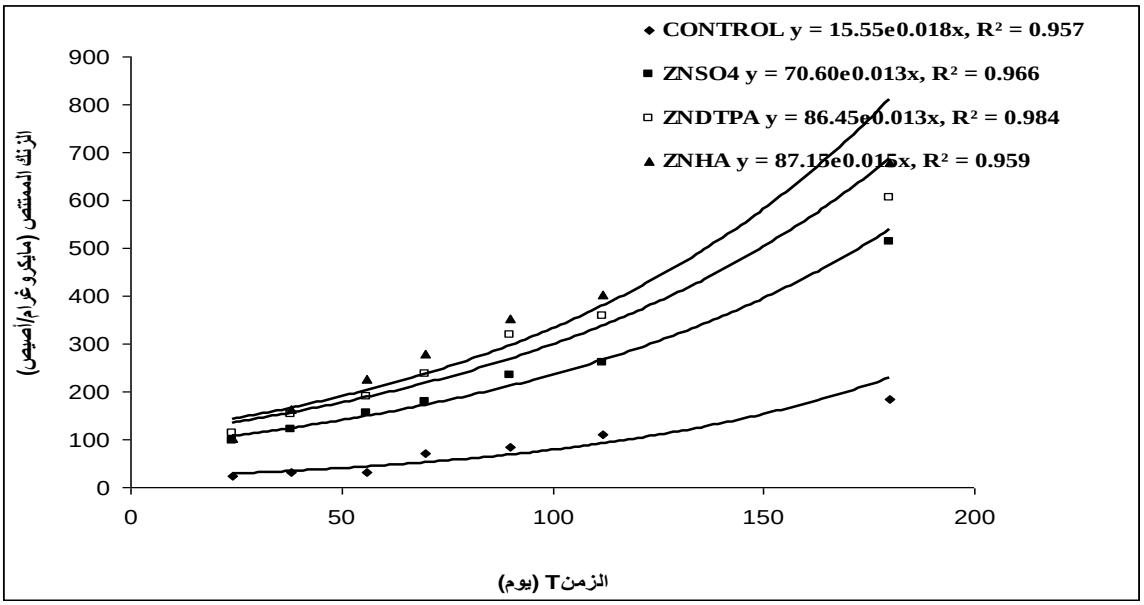
شكل ٤. العلاقة بين مقلوب الزنك المستخلص (ملغم .كغم$^{-1}$) ١/ C t مع الزمن تبعا لمعادلة الرتبة الثانية في التربة.

الأنسب في وصف هذه العلاقة حيث إن C_t = الزنك الجاهز (مقلوب التركيز) و t = يمثل الزمن Co= يمثل تقاطع المنحى مع المحور الصادي والذي يمثل هنا كمية الزنك الجاهز في التربة بفعل السماد المضاف بالإضافة إلى محتوى التربة الأصلي من الزنك الجاهزو K= يمثل ميل المعادلة.فعند استعمال ثوابت المعادلة وللفترة الزمنية ٢٤ يوم بعد الزراعة، فأن الزنك المستخلص من المصادر الثلاثة ($ZnSO_47H_2O$ وZn–DTPA وZn–HA) كان بمقدار ١.٧٠ و٣.٧٩ و٤.٧٠ ملغم.كغم$^{-1}$، بالإضافة إلى معاملة القياس والتي كان فيها بمقدار ١.٣١ ملغم.كغم$^{-1}$. إن أعلى نسبة فقد أو امتزاز من الزنك المضاف حصلت عند إضافة الزنك من المصدر المعدني $ZnSO_4$ $7H_2O$ والذي وصلت نسبة الفقد منه إلى كثر من ٥٠% بعد أسبوع من إضافته إلى التربة مقارنة مع Zn–DTPA و Zn–HA، إن مستوى الزنك المضاف ٥ ملغم.كغم$^{-1}$ لم يتأثر كثيراً في حالة السماد المخلبي الطبيعي والصناعي مقارنة بالمصدر المعدني، والذي فقد منه في نهاية التجربة وبنسبة ٩٠% ، بينما نلاحظ أن المصدر المخلبي Zn–DTPA والمخلبي الطبيعي Zn–HA حافظ على نسبته في التربة بصورة مناسبة حتى بعد نهاية التجربة (الحصاد) فلم يفقد منه إلا ٢٥% وهذا يتفق مع ما أكدته كثير من الدراسات (١٢، ٢٣، ٢٤)) حيث أشاروا إلى أن المواد المخلبية تستطيع أبقاء تركيز عالي من الزنك في محلول التربة.

كمية الزنك الممتصة من قبل نباتات الحنطة مع الزمن

تبين النتائج في شكل ٥ امتصاص الزنك من قبل نبات الحنطة مع الزمن من المصادر المختلفة في التربة، إذ نلاحظ أن كمية الزنك الممتصة من قبل نباتات الحنطة النامية تزداد مع الزمن بما فيها معاملة القياس وهذا يتوافق مع نمو النبات وتطوره مع الزمن. ونلاحظ في الوقت نفسه بأن كمية الزنك الممتصة للمعاملات التي أضيفت لها أسمدة الزنك المختلفة بأنها أعلى كثيراً مما في معاملة القياس (بدون إضافة) وهذا يؤكد مدى الحاجة إلى إضافة الزنك لهذه الترب. إذ يلاحظ تفوق سماد هيومات الزنك Zn–HA، فعند مقارنة كمية الزنك الممتصة من هذا السماد بالمقارنة مع سماد الزنك المعدني$ZnSO_4$ $7H_2O$ في أي زمن نجد أنها أعلى في حالة Zn–HA، أن قدرة السماد المخلبي الطبيعي على البقاء في محلول التربة تعود إلى إمكانية هذا السماد تكوين معقدات عضوية

–معدنية مع أيونات الزنك في ظروف هذه الترب ومن ثم زيادة مستواها في محلول التربة وسهولة امتصاصها من قبل النبات (١)، إضافة إلى ذلك فقد كانت الكمية الممتصة من سماد الزنك المخلبي الصناعي Zn– DTPA مقاربة لما هي عليه في Zn–HA وفي الوقت نفسه هي متفوقة عما هي عليه في حالة إستعمال $ZnSO_4 7H_2O$ ، وهذا يؤكد قدرة هذا السماد Zn– DTPA على خلب العنصر وجعله بصورة أكثر استقراراً وثباتاً في محلول التربة وأقل عرضة للاحتجاز والترسيب والتثبيت، وهذا ما أكدته نتائج عدة دراسات(١٨، ٢٢) من إن المخلبيات الصناعية ذات ثباتية عالية مع الزنك في التربة، حيث بلغت الكمية الممتصة من الزنك ومن المصادر $ZnSO_4.7H_2O$ و Zn–DTPA و Zn–HA بمقدار ٥١٢.١ و ٦٠٤.١ و ٦٧٩.٥ مايكرو غرام. أصيص$^{-1}$، على التتابع، فضلاً عن معاملة القياس التي كان فيها بمقدار ١٥٣.٥ مايكرو غرام. أصيص$^{-1}$.



شكل ٥ .تأثير مصدر سماد الزنك في كمية الزنك الممتص (مايكرو غرام. أصيص$^{-1}$).

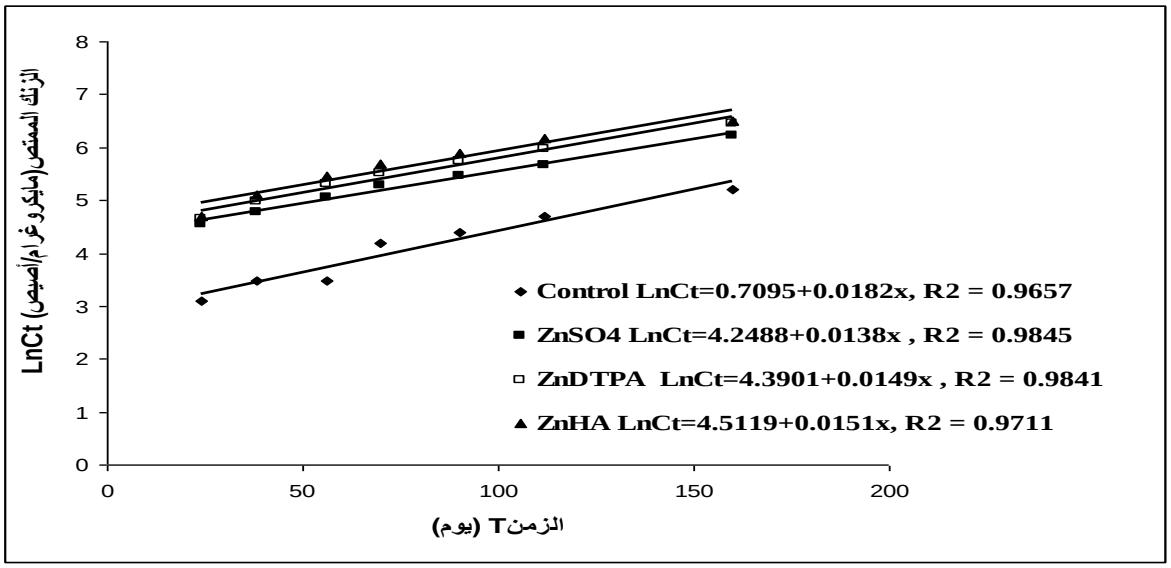
حركيات الزنك الممتص

تبين المؤشرات الإحصائية الناتجة من تطبيق المعادلات الحركية لدراسة كمية الزنك الممتصة من قبل نباتات الحنطة مع الزمن ولمصادر الزنك المختلفة(جدول ٧)، إن ارتفاع قيمة r^2 (0.971) لجميع المعاملات قد تحققت في معادلة الرتبة الأولى، وتحديد هذه العلاقة كونها تحمل أقل قيمة لمعامل الخطأ القياسي (SEe) (0.11) مقارنة بالمعادلات الأخرى، كما في شكل ٦ وعند حل هذه المعادلات وتحويلها إلى الصيغة الخطية أمكن الحصول على ثوابت هذه المعادلة، حيث بينت نتائج التحليل الرياضي لعلاقة الكمية الممتصة من الزنك مع الزمن للأسمدة الثلاث بالإضافة إلى معاملة القياس في تربة الدراسة إنها أفضل ما يمكن وصفها بمعادلة من الدرجة الأولى $\ln C_t = \ln C_o - k\ t$ حيث إن C_t=كمية الزنك الممتصة مايكرو غرام. أصيص$^{-1}$، C_o= القاطع والذي تعتمد قيمته على طبيعة السماد المضاف ونوع التربة.T= الزمن ، k= الميل التي تمثل سرعة الامتصاص. كما تبين النتائج فإن طبيعة التزايد في كمية الزنك الممتصة جاءت متوافقة مع منحنيات النمو كما في شكل ٧ وهذا يتفق مع عدد من الباحثين(٣٢,١٨) وعند ملاحظة قيمة القاطع ($\ln C_o$) في تلك المعادلات يتبين وبوضوح ارتفاع هذه القيمة بالنسبة Zn–HA (شكل ٧) وهذا يتفق مع عدد من الباحثين (٣٢,١٨) . وعند ملاحظة قيمة القاطع ($\ln C_o$) في تلك المعادلات يتبين وبوضوح إرتفاع هذه القيمة بالنسبة Zn–HA.

جدول٧. وصف الزنك الممتص (Zn– uptake) من قبل نباتات الحنطة في التربة بدلالة المعادلات الحركية.

Elovich	Power	Diffusion	2^{nd}. – order	1^{St}. – order	Zero – order		المعاملة
0.822	0.951	0.992	0.901	0.950	0.963	r^2	Control
0.006	0.16	4.7	14.6	0.16	9.41	SEe	
4.87	10.05	21.88	6.81	10.6	11.31	t	
0.831	0.982	0.910	0.810	0.978	0.961	r^2	Znso4
54.01	0.10	39.27	0.004	0.141	25.11	SEe	
4.91	18.7	7.16	−4.61	13.89	11.4	t	
0.862	0.912	0.932	0.784	0.966	0.971	r^2	ZnDTPA
63.4	0.07	43.9	0.003	0.07	25.1	SEe	
5.52	27.2	8.32	4.22	22.5	14.5	t	
0.821	0.970	0.901	0.872	0.993	0.951	r^2	ZNHA
78.42	0.12	57.6	0.001	0.07	38.4	SEe	
4.84	12.8	6.81	6.01	21.43	10.58	t	

0.834	0.953	0.933	0.841	0.971	0.961	r^2	المعدل
48.82	0.11	36.36	3.65	0.11	24.50	SEe	
5.03	17.18	11.01	5.41	17.10	11.94	t	

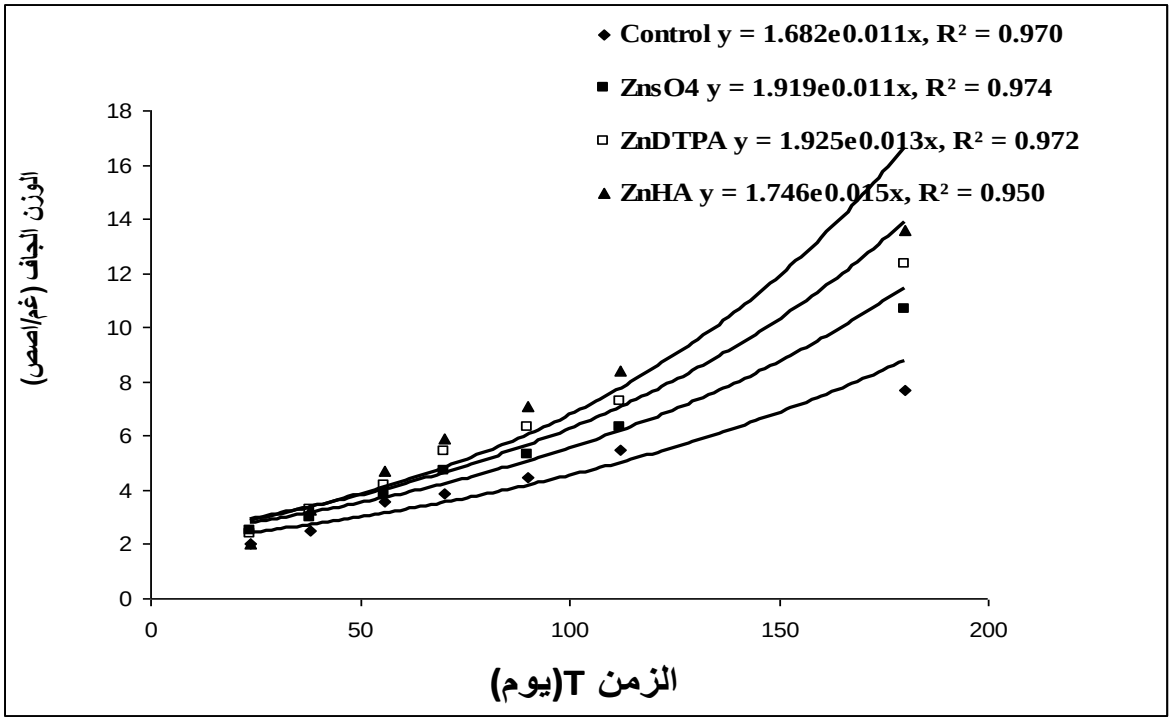


شكل ٦. العلاقة بين الزنك الممتص (مايكرو غرام. أصيص$^{-1}$) LnCt مع الزمن تبعا لمعادلة الرتبة الأولى.

المادة الجافة لنباتات الحنطة مع الزمن

أظهرت النتائج زيادة في وزن المادة الجافة مع الزمن (شكل ٧) ومن الأسمدة الثلاثة للزنك المضافة إلى التربة وبشكل متوافق مع كميات الزنك الممتصة من قبل نباتات الحنطة، وهذا يؤكد حصول استجابة عالية للزنك، إذ إن الصنف المستعمل في هذه التجربة من الأصناف الخشنة التي تستجيب بدرجة كبيرة للتسميد بالزنك بالمقارنة مع الأصناف الناعمة (٢) وكذلك للدور الذي يلعبه الزنك في تخليق المركبات والأنزيمات المهمة لنمو النبات (٨) وقد تم وصف الوزن الجاف مع الزمن بمعادلات آسية، إذ يلاحظ من الشكل ٧ قيم ثوابت هذه المعادلات تختلف باختلاف المصدر ألسمادي، إذ وجد عند تحويل المعادلات من الصيغة الآسية إلى الصيغة الخطية وكما يلي: $\ln C_t = \ln C_o - k\,t$ حيث إن C_t= وزن المادة الجافة C_o= القاطع k= الميل t=الزمن.

فعند الزمن ٢٤ يوم نلاحظ إن وزن المادة الجافة للمصادر الثلاثة ($ZnSO_4.7H_2O$ و Zn-DTPA و Zn-HA في التربة كانت بمقدار ٢.٤٩ و ٢.٦١ و ٢.٨٦ غم.أصيص$^{-1}$ ، على التتابع بالإضافة إلى معاملة القياس التي كان فيها بمقدار ٢.١٩ غم.أصيص$^{-1}$، ومن هذه النتائج نلاحظ أن Zn-HA كان الأعلى بالمقارنة مع المصدرين الآخرين في المرحلة الأولى من النمو، وهذا ربما يعزى إلى أهمية حامض الهيوميك في المراحل الأولى من تطور النبات كمصدر مكمل للفينول المتعدد، والذي يعمل كوسيط كيميائي تنفسي، وهذا يؤدي إلى زيادة في الفعاليات الحيوية للنبات حيث تزداد فعالية النظام الإنزيمي ويزداد انقسام الخلايا وتطور النظام الجذري ويزداد إنتاج المادة الجافة (٣٢). وعند اختيار فترة الحصاد (١٣٣) يوم من الزراعة و باستعمال نفس المعادلات، نلاحظ أن سماد هيومات الزنك ZnHA كان الأعلى بالمقارنة مع المصدرين الآخرين، حيث بلغت وللأسمدة ZnSO4.7H2O و Zn-DTPA و Zn-HA ٨.٦٦ و ١١.٤ و ١٥.٥ غم.أصيص$^{-1}$ ، على التتابع، بالإضافة إلى معاملة القياس التي كان فيها بمقدار ٧.٥٩ غم.أصيص$^{-1}$، إن هذه الزيادة في الوزن الجاف ربما تعود إلى الصيغة المخلبية أو الفعل المخلبي للـZn-HA وقدرته على إمداد النبات بالزنك ولجميع مراحل النمو (٢، ٣، ١١)



شكل ٧. تأثير مصدر سماد الزنك في وزن المادة الجافة (غم. أصص$^{-1}$) لنباتات الحنطة ولفترات زمنية مختلفة.

المصادر

1- ألحديثي، أكرم عبد اللطيف. 1997. دور الأحماض الدبالية المضافة في تركيز وتحرر بعض العناصر الغذائية في الترب الكلسية. أطروحة دكتوراه. كلية الزراعة. جامعة بغداد.

2- ألحديثي، أكرم عبدا للطيف. 2009 دور هيومات تأثير التسميد بالزنك رشاً في حاصل ستة أصناف من الحنطة نامية في تربة كلسية فقيرة بالزنك. المجلة العراقية لعلوم التربة. المجلد ٢: ١٠٣-١٠٩.

٣- التميمي، هيفاء جاسم حسين. ١٩٩٧. السلوك الكيميائي لأسمدة المغذيات الصغرى المخلبية المصنعة من الحوامض الدبالية والشائعة وكفاءتها في بعض الترب الكلسية. أطروحة دكتوراه ، كلية الزراعة،جامعة ألبصره.

٤- Al-Rawi , A. and H.H. Ali. 1987. Comparison of different extracts for the extraction of available Zinc in some calcareous soils. Zanco J. 5(4): 85-95.

٥- Al-Uqaili, J. K., A. A. Al_Hadethi, and A. K. A. Jar_Allah. 2002. Adsorption and desorption of iron in calcareous soils. Basrah J. Agric. Sci, 15 (2) 49-64.

٦- Amer, F., A. I. Rezk, and H. M. Khalid. 1980. Fertilizer zinc efficiency in flooded calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 44:1025_1030.

٧- Asher, L. E., and B. Bar_Yosef. 1982. Effects of pyrophosphate, EDTA, and DTPA on zinc sorption by montmorillonite. Soil Soc. Am. J. 46:271-276.

٨- Bohn , H.,B. McNeal and G. O'Connor .1985. Soil organic matter. P.135 – 153.In soil chemistry .John Wiley and Sons .NY.USA.

٩- Cakmak, I., A. Yilmaz, M. Kalayci, H. Eki , B. Torun , B. Erenoglu and H.J. Braun. 1996 a. Zinc deficiency as critical problem in wheat production in central Anatolia . Plant and Soil 180 : 165-172.

١٠- Catlett. M. 2000. The role of organic matter and other soil properties on Zn ctivity and AB_DTPA _extractable Zn in soils. Ph.D. diss. Colorado state university, Fort Collins, CO

١١-Ching, B. T. 1977. Soil organic matter as a plant nutrient. In soil organic matter studies. Part 2 . IAEA. Vienna.

١٢- Gangloff, W.J., D.G. Westfall, G.A. Peterson, and J.J. Mortvedt. 2002. Relative availability coefficients of organic and inorganic Zn fertilizers. J. Plant Nutr. 25: 259-274.

١٣- Gile, P.L., and J.O. Carrero. 1916. Assimilation of iron by rice from certain nutrient solution. Jour. Agric. Res. 7:503-528.

١٤- Goos, R.J., B.E. Johnson, and M. Thiollet. 2000. A comparison of the availability of three zinc sources to maize (*Zea mays* L.) under greenhouse conditions. Biol. Fertile. Soils 31:343-347.

١٥- Graham , R.D., J.S Ascher , and S.C.Hynes, 1992. Selecting zinc – efficient cereal genotypes for soils of low Zinc status. Plant and Soil. 146 , 241-250.

١٦- Khoshgoftarmanesh, A. H., Sadrarhami, A., Sharifi H. R. , A. fiuni D. and R. Schulin 2009. Selecting Zinc-Efficient wheat genotypes with high grain yield using a stress tolerance index . Agronomy Journal 2009 101: 6: 1409-1416

١٧- Kuo, S., and D.S. Mikkelsen. 1980. Kinetics of Zinc Desorption from soils. Plant Soil 56: 355-364.

١٨-Lindsay, W .L. 1972 Inorganic Phase equilibria of micronutrients in Soil. In : micronutrient in Agriculture. J.J. mortvelt, P. M. Giordance and W. l. Lindsay. Soil Sci. Soc. Amer. MadisunOW5

١٩- Lindsay, W. L., and W. A. Norvel. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. Soil Sic. Soc. Am. J. 42: 421-428

٢٠- Murphy, L. S., and L.M. Walsh. 1972. Correction of micronutrient deficiency with fertilizers. P. 347_285.In J.J. Mortvedt, P.M. Giordano, and W.L. Lindsay (ed.) Micronutrient in agriculture. Soil Sci. Soc. Am., Inc. Madison, Wi.

٢١-Norman, R.J., C.E. Wilson, Jr., and N.A. Slaton. 2003. Soil fertilization and mineral nutrition in U.S. mechanized rice culture. p. 331–412. *In* C.W. Smith and R.H. Dilday (ed.) Rice: Origin, history, technology, and production. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ

٢٢- Norvell, W. A., and W. L. Lindsay. 1972. Reaction of DTPA Chelates of iron, zinc, copper, and manganese with soils. Soil Sci. Soc. Am.Proc.36: 778-783.

٢٣- Norvell, W. A., and W. L. Lindsay. 1972. Reaction of DTPA Chelates of iron, zinc, copper, and manganese with soils. Soil Sci. Soc. Am.Proc.36: 778-783.

٢٤- Obrador, A.,J. Novillo, and J. M. Alvarez. 2003.Mobility and availability to plants of two zinc sources applied to a calcareous soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 67:564-572.

٢٥- Orabi, A. A,. and I.M. Abdel-Aziz. 1982. Zinc-Phosphorus relationship and effect bio components of corn (Zea mays *L.*) grown on a calcareous Soil. Plant Soil 69: 437-444.

26- Ryan, J., and S. N. Harig. 1983. Transformation of incubated

micronutrient chelates in calcareous soils. Soil Sci.Soc.Am.J.47:806-810

٢٧- Schnitzer, M. and S. I. M. Skinner. 1966. Organic –metallic interaction of soils 5. Stability constants of Cu, Fe, and Zn fulvic acid complexes. Soil Sci. 102: 3614-365.

٢٨- Seen, T.L. and A.R. Kingman .1998. A review of humus and humic acids research series No.145, S.C. Agricultural experiment station , Clemson, south Carolina.

٢٩- Spark, D. L. 1989. Kinetics of Soil Chemical Processes. Academic Press, N. Y.

٣٠- Spark, K. M., J. D.Wells,and B. B. Johnson. 1997a.Charactristics of the sorption of Humic acid by soil minerals. Aust. J. Soil Res. 35:103_112.

٣١- Stott, D.E., and J.P. Martin. 1990. Synthesis and degradation of natural and synthetic humic materials in soils. p. 37–63. In P. McCarthy et al. (ed.)Humic substances in soil and crop sciences: Selected readings. ASA and SSSA, Madison, WI.

٣٢- Tisdale, S. L., W. L. Nelson, J. L. Havlin. 1997.Soil Fertility and Fertilizers. Prentice Hall of India, New Delhi.