

الصفات الحركية لتحرر الحديد في بعض الترب الكلسية

جواد كاظم العكيلي
كلية مدينة العلم الجامعة

حمدالله سليمان راهي
متقاعد

عباس خضير عباس جارالله*
كلية الزراعة / جامعة بغداد

* Abbas_altaae@hotmail.com

المخلص:

بههدف دراسة تحرر الحديد فقد أجريت تجربة مختبرية تضمنت تحرر الحديد من المصدر المخليبي FeEDDHA والصفات الحركية لتحرره عند ثلاث درجات (10 و 25 و 35 °م و 10 مدد (تراوحت من 1 إلى 90 يوما) في ستة ترب كلسية من وسط العراق. أستعمل تصميم القطاعات العشوائية الكاملة RCBD بثلاثة مكررات. أظهرت النتائج أن تحرر الحديد ازداد معنويا بزيادة درجة حرارة التحضين من 10 إلى 35 °م ولجميع مدد التحضين كما أن تحرر الحديد انخفض معنويا وتدرجيا نتيجة زيادة مدة التحضين من 1 إلى 90 يوما ولجميع درجات حرارة التحضين. فقد بلغت نسب تحرر الحديد 68 و 63 و 54 و 37% لمدد التحضين 1 و 10 و 30 و 90 يوم على التوالي. معادلة الرتبة الأولى كانت الأكفأ في وصف تفاعلات تحرر الحديد لامتلاكها أعلى معامل تحديد r^2 (0.975**) و أعلى قيمة t (15.20)، تفاوتت قيم طاقة التنشيط في ترب الدراسة إذ بلغت أقل قيمة لها 12.58 في تربة الراشدية وأعلى قيمة لها 15.68 كيلوجول مول⁻¹ في تربة بلد. ارتبط معامل إطلاق الحديد k خطيا معنويا مع خصائص التربة: الكاربونات الكلية والكاربونات النشطة والحديد الجاهز للنبات.

الكلمات المفتاحية: معامل تحرر، حديد ، طاقة تنشيط ، FeEDDHA

KINETIC PROPERTIES OF IRON RELEASE IN SOME CALCAREOUS SOILS

Abbas Kh. A. Jarallah
Coll. of Agric. /Univ. of Baghdad

Hamd Allah S. Rahi
Retired

Jawad K. Al-Uqaili
Madenat Alelem College

* Abbas_altaae@hotmail.com

ABSTRACT:

Laboratory experiment was carried out in order to study the release of Fe of chelated FeEDDHA and its kinetic properties at three incubation temperatures (i.e., 10, 25, and 35°C) for 10 incubation periods (1 to 90 day) in six calcareous soils from middle of Iraq. Randomized complete block design was used with three replicates. The results showed that iron release was significantly increased as the incubation temperature increased from 10 to 35°C for all incubation periods but it was gradually decreased significantly as increased the incubation period from 1 up to 90 day period. Iron release percentages for all temperatures and soils used were 68, 63, 54 and 37% for 1, 10, 30 and 90 day, respectively. The first order equation was the best for prediction and describing the iron release with highest r^2 value (0.975**) and t value (15.20). The activation energy was vary in the study soils whereas the lowest was 12.58 recorded in Al-Rashidaa soil while the highest value was 15.68 KJmol⁻¹ obtained in Balad soil. Release rate constants of iron were significantly correlated with some soil properties (i.e., total and active carbonate, and plant available Fe).

Key words: Sorption coefficient , Iron , Activation Energy. FeEDDHA

المقدمة:

لقد أوضحت نتائج الدراسات تأثير عدة عوامل في تحرر الحديد المضاف إلى التربة منها صفات التربة ونوع ومستوى وصفات مركب الحديد المضاف ودرجة الحرارة وزمن التفاعل (التحضين). فقد وجد Lucena وآخرون (1987) أن 0 و 22 و 14 % من الحديد المضاف على شكل FeEDTA و FeEDDHA و FeDTPA إلى تربة كلسية بقي ذائبا في محلول التربة بعد 43 يوما من الإضافة. وبين Al-Uqaili وآخرون (2002) أن نسبة تحرر الحديد المضاف على شكل FeSO₄ و FeDTPA و FeEDTA و FeHEDTA في ثمان ترب كلسية بلغت 1 و 35 و 13 و 17 % بعد 45 يوما من التفاعل على التوالي. كما

تتأثر جاهزية الحديد بعوامل عدة تخص التربة تشمل درجة تفاعل التربة ومحتوى الطين والمادة العضوية ونوع ومحتوى معادن الكاربونات ، فضلا عن ذلك مقدرة التربة على إمداد الحديد المحتجز على مواقع الامتزاز وسهولة وسرعة تحرره إلى محلول التربة وما يمتص من قبل جذور النبات و ما يفقد عن طريق الغسل والتي تشكل عوامل إضافية تؤثر بدرجة أو بأخرى في جاهزية الحديد (Bell و Dell، 2008 و Romheld و Nikolic، 2007 و Ifansyah و Shukla و Behera و 2013 و 2014).

ولا تزال الدراسات محدودة باستعمال تلك المعادلات بنوعها في وصف سير التفاعلات الكيميائية للحديد في أنظمة الترب المختلفة وعلاقة الصفات الحركية لهذه التفاعلات بخصائص التربة.

المواد وطرائق العمل: عينات التربة:

اختيرت ست ترب مواقع بلد و الخالص و الوحدة و الرائد و المسيب و الراشدية. وجدول (1) يبين مواقع أخذ العينات وبعض الملاحظات الحقلية لها. صنف ترب تلك المواقع عند مستوى تحت المجموعة Typic Torrifluvents والتي تعود جميعا لرتبة Entisols وفقا للتصنيف الأمريكي (Soil survey staff, 2006). أخذت عشرين عينة ترابية من كل موقع عند عمق 0-15 سم ثم مزجت للحصول على عينة مركبة، جففت هوائيا وطحنت ونخلت بمنخل قطر فتحاته 2 ملم. تم تحليل ترب المواقع أعلاه فيزيائيا و كيميائيا جدول (2) وفقا للطرائق المعتمدة في (Page وآخرون، 1982) أما الكربونات النشطة فقد قدرت وفق طريقة (Carter، 1981) وقدر الحديد الجاهز تبعا لطريقة (Lindsay و Norvell، 1978).

تحرر الحديد

أجريت هذه التجربة لإيجاد معامل تحرر الحديد Release rate constant في الترب الست ولأجل ذلك تم استعمال أصص بلاستيكية ذات سعة 125 غم. تم وزن 100 غم من كل تربة على انفراد و عيئت في تلك الأصص ثم أضيف لها سماد الحديد المخليبي FeEDDHA (acid Ethylenediaminedihydroxyphenylacetic) على شكل محلول وبمستوى واحد (0.7162 ملي مolar Fe كغم⁻¹ تربة) أو ما يعادل 40 ملغم Fe كغم⁻¹ تربة. تم ضبط محتوى رطوبة التربة عند 80 % من السعة الحقلية لكل من الترب الست طيلة مراحل التحضين العشر وهي: 1 و 10 و 20 و 30 و 40 و 50 و 60 و 70 و 80 و 90 يوما. حفظت الأصص عند ثلاث درجات حرارة 10 و 25 و 35 °م (283 و 298 و 308 كلفن K). تم تعويض الفقد في الرطوبة دوريا اعتمادا على الوزن طيلة مدة الدراسة. بعد انتهاء كل مدة تحضين، أخذت النماذج وجففت هوائيا وغرلت بمنخل قطر فتحاته 2.0 ملم. أستخلص الحديد بالمركب المخليبي DTPA وكلوريد الكالسيوم وفقا لطريقة (Lindsay و Norvell، 1978). وقدر باستعمال مطياف الامتصاص الذري Atomic absorption spectrophotometer.

حركيات تحرر الحديد

استعملت عدة معادلات حركية تستند على أسس الكيمياء الحركية (Sparks، 1989) وهي:-

معادلة الرتبة صفر Zero order equation $C_t = C_0 - kt$

معادلة الرتبة الأولى First order equation $\ln C_t = \ln C_0 - kt$
معادلة الرتبة الثانية Second order equation $1/C_t = 1/C_0 + kt$

معادلة الانتشار Parabolic diffusion equation $C_t = C_0 - k\sqrt{t}$

أشار Goos و Germain (2001) في دراستهم تقييم 12 مصدرا للحديد المعدني والمخليبي في تربتين كلستين أن أعلى مقدار من الحديد الجاهز كان من المركبات المخليبية FeDTPA و FeEDDHA بعد 56 يوما من إضافته بينما فقد جميع الحديد من المركب FeSO₄ بعد 7 أيام من التحضين. لقد وجد Butista- and Gil-Ortiz (2004) أن تحرر الحديد من المركب FeEDDHA تعتمد على صفات التربة ومستوى الإضافة وزمن التفاعل.

أشارت الدراسات إلى أن لدرجة الحرارة تأثيرا كبيرا في سرعة ومسار تحرر الحديد في التربة، وأوضح Lindsay و Norvell (1978) في دراستهما بأن زيادة درجة الحرارة بمقدار 10 °م أدت إلى زيادة الحديد الجاهز خلال مدة الاستخلاص البالغة ساعتين بنسبة 30 % في 35 عينة تربة. ولاحظ Ryan و Hariq (1983) زيادة مقدار تحرر الحديد من المركب المخليبي FeEDDHA طرديا مع زيادة درجة حرارة التحضين من 5 إلى 25 و 35 °م. وأشار Jorda وآخرون (1992) زيادة معامل تحرر الحديد من المركب FeEDDHA عند رفع درجة حرارة التفاعل من 40 إلى 50 و 60 °م خلال 48 ساعة من التفاعل. كما بين الغريري (2003) أن تحرر الحديد من المصدرين FeSO₄ و FeEDDHA زاد بمستوى 0.0082 و 0.0084 ملغم كغم⁻¹ تربة عند زيادة درجة الحرارة درجة مئوية واحدة وفقا للمعادلة الأسية ولكلا السمانين على التوالي وبعد 30 يوما من التفاعل.

حركيات تحرر الحديد

يوجد نوعان من المعادلات في وصف العلاقة بين مسار وسرعة تفاعلات تحرر الحديد مع الزمن أحدهما يعتمد على أسس الكيمياء الحركية Kinetic Chemistry كمعادلة الرتبة صفر والأولى والثانية (Chang، 1977) والثاني يعتمد على أسس طبيعية كمعادلة الانتشار وأسس تجريبية (Empirical) كدالة القوى وايلوفج ومعادلة فرنديل (Sparks، 1989).

من الدراسات التي ركزت اهتمامها على استعمال تلك المعادلات في وصف تحرر الحديد مع الزمن، فقد أشار Dyanand و Sinha (1980) في دراستهما لتفاعلات مركب الحديد FeDTPA في سبع ترب كلستيه أن تحرر الحديد خلال مدة التفاعل من 2 إلى 48 ساعة وصف من خلال معادلة الرتبة الأولى وتراوحت قيم معامل التحرر بين 10.5×10^{-3} و 26.8×10^{-3} وبين 5.64×10^{-3} و 20.6×10^{-3} ساعة⁻¹ لكلا المركبين على التوالي في ترب الدراسة. ولاحظ Al-Uqaili وآخرون (2002) تفوق معادلة الرتبة الأولى في وصف تحرر الحديد من المركبات FeSO₄ و FeDTPA و FeEDTA في ثمان ترب كلستيه. كما أشارت دراسة الغريري (2003) إلى أن معادلة الرتبة الأولى كانت الأفضل في وصف العلاقة بين تحرر الحديد من مصدره المعدني FeSO₄ والمخليبي FeEDDHA مع الزمن في تربة كلستيه.

جدول 1: الترب المستعملة في الدراسة ومواقعها والملاحظات الحقلية لها.

رقم النموذج	أسم الموقع	موقع أخذ النموذج	الملاحظات الحقلية
1	الخالص	محافظة ديالى-قضاء الخالص- قرية الخويلص	تربة محروثة ومهيأة لزراعة الحنطة
2	المسيب	محافظة بابل-قضاء المسيب- مشروع المسيب	تربة مستصلحة مهيأة لزراعة الحنطة
3	الراشدية	محافظة بغداد-ناحية الراشدية - قرب مشروع أسالة ماء الراشدية	تربة محروثة مهيأة لزراعة محاصيل الحبوب
4	بلد	محافظة صلاح الدين- قضاء بلد - - قرية الشباب	تربة مزروعة محاصيل بقوليه، مزروعة حنطة سابقا
5	الوحدة	محافظة واسط- ناحية الوحدة- مشروع الوحدة- الكرزية الشرقية	تربة محروثة مهيأة لزراعة الشعير، تروى سيجا
6	الرائد	محافظة بغداد - محطة الرائد التابعة لوزارة الموارد المائية	تربة محروثة ، مزروعة حنطة للموسم الماضي

$$\ln C_t = \ln C_0 - k \ln t$$

$$C_t = C_0 - k \ln t$$

التربة وفقا لمعادلة ارينوس Arrhenius equation

(Chang, 1977) وهي :-

$$\ln k = \ln A - E_a / RT$$

إذ أن:

k: معامل تحرر الحديد

Ea: طاقة التنشيط

R: ثابت الغازات

T: درجة الحرارة المطلقة (كلفن)

ln: اللوغاريتم الطبيعي

A: ثابت (Frequency factor)

التحليل الإحصائي ومعالجة النتائج:

أستعمل تصميم القطاعات العشوائية الكاملة RCBD بثلاثة مكررات في هذه الدراسة.

جدول 2. بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للترب قيد الدراسة.

رقم العينة	الموقع	*EC دسي سمنز م ⁻¹	*pH	الحديد الجاهز ملغم Fe كغم ⁻¹	المادة العنصرية	الحديد الكلي	الكربونات الكليّة	الكربونات النشطة	CEC سنتي مول كغم ⁻¹ تربة	مفصولات التربة غم كغم ⁻¹ تربة			نسجه التربة
										طين	رمل	غرين	
1	الخالص	9.5	7.4	1.19	16.20	28.59	315.0	122.5	28.4	321.6	378.4	300.0	مزيجه طينية
2	المسيب	5.1	7.4	6.81	19.10	45.04	310.0	97.5	23.6	460.0	220.0	320.0	طينية
3	الراشدية	2.3	7.7	9.03	18.27	22.41	296.3	87.5	27.2	560.0	80.0	360.0	طينية
4	بلد	12.4	7.0	0.98	18.00	41.99	371.3	142.5	30.8	440.0	140.0	420.0	طينية غرينية
5	الوحدة	6.4	7.9	2.51	18.60	38.41	320.0	110.0	30.0	621.6	118.4	260.0	طينية
6	الرائد	7.1	7.6	2.36	19.52	40.53	325.0	112.5	26.8	480.0	140.0	380.0	طينية

* قدرت في مستخلص عجينة التربة المشبعة.

أما تفاعلاته اللاحقة فهي بطيئة *Slow reactions* وهذا يعزى لكون ان تحرر الحديد عند الأزمنة الأولى يبدو سهلا بسبب عدم توافر الوقت الكافي لتعرض الحديد لتفاعلات الاحتجاز (الامتزاز والترسيب) أو تكوين معقدات مع العناصر أو معادن الكربونات في التربة أما في الأزمنة الطويلة (90 يوما) فيوجد وقت كاف لحدوث تلك التفاعلات وهذا يتفق مع كل من (الغريري، 2003 و Jalali وآخرون، 2013).

لقد أشارت النتائج أن نسبة متوسط تحرر الحديد من المصدر المخلبي FeEDDHA عند مدة التحضين 90 يوما بلغت 37 % ولجميع درجات حرارة التحضين ، أن وجود هذه النسبة من الحديد الجاهز من ذلك المركب المخلبي بعد مدة 90 يوما من التحضين يدل على أن هذا المركب له المقدرة على أمداد النبات بالحديد الجاهز طيلة مراحل نموه ولذلك تأتي أهمية استعمال هذا المركب ومركبات الحديد المخلبية الأخرى في تسميد معظم المحاصيل الاقتصادية في التربة المختلفة ولاسيما الكلسية منها وهذا يعزى كون هذا المركب المخلبي ذي استقرارية و ثباتية عاليتين فضلا عن مقدرة العالية للاحتفاظ بعنصر الحديد مما يسهم في خفض مسار وسرعة تفاعلاته في التربة (Goos و Germain، 2001 و Jiang وآخرون، 2009).

كما بينت النتائج أن زيادة درجة حرارة التحضين أدت إلى زيادة متوسط تحرر الحديد شكل (1 و 2) ، فقد أوضحت نتائج تحليل الانحدار جدول (3) وجود علاقة ارتباط بين متوسط تحرر الحديد من المركب المخلبي FeEDDHA في التربة قيد الدراسة لمدد التحضين 1 و 10 و 30 و 90 يوما مع درجة حرارة التحضين وفقا للمعادلة الأسية *Exponential equation* ، لقد أظهرت تلك النتائج جدول (3) وجود علاقة ارتباط موجبة بين متوسط تحرر الحديد مع زيادة درجة حرارة التفاعل ، إذ أدت زيادة درجة الحرارة درجة مئوية واحدة وفقا لتلك المعادلات إلى زيادة تحرر الحديد من المركب المخلبي FeEDDHA لجميع الترب قيد الدراسة بمستوى 0.0219 و 0.0167 و 0.0159 ملغم كغم⁻¹ تربة عند مدد التحضين 1 و 10 و 30 و 90 يوما على التوالي. لقد تأثر مقدار تحرر الحديد ايجابيا بدرجة حرارة التفاعل إذ يؤدي ارتفاع حرارة التفاعل إلى زيادة الطاقة الحركية للجزيئات في وحدة الزمن مما يؤدي إلى زيادة عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة حركية تساوي أو تفوق طاقة التنشيط التي تسهم في زيادة أو مضاعفة سرعة تفاعلات التحرر وهذا ما أشارت إليه أيضا نتائج دراسات في تحرر العناصر المغذية الكبرى كالفسفور والعناصر الصغرى كالزنك (الساعدي، 2000 و العامري، 2001). أما فيما يخص تحرر الحديد فقد أشار كل من (Jorda وآخرون، 1992) إلى زيادة مقدار وسرعة تحرر الحديد عند زيادة درجة حرارة التحضين من 10 إلى 40 °م ومن 40 إلى 60 °م على التوالي. كما وجد Lindsay و Norvell (1978) زيادة مقدار الحديد المستخلص بطريقة $CaCl_2 + DTPA$ بمقدار 30 % في 35 عينة تربة عند زيادة درجة حرارة الاستخلاص بمقدار 10 °م. كما ذكر الغريري (2003) أن متوسط تحرر الحديد من المركب المخلبي FeEDDHA ازداد بمقدار 0.0069 و 0.0084 ملغم كغم⁻¹

استعملت معادلات الانحدار البسيط ومعادلات الانحدار اللاخطي. تم استعمال اختبار أقل فرق معنوي LSD (Significant Difference Least) لمقارنة متوسطات المعاملات عند مستوى معنوية 0.05 و 0.01 وفقا لـ Steel and Torrie و Torrie).

النتائج والمناقشة:

تحرر الحديد

لقد أوضحت النتائج أن متوسط تحرر الحديد لجميع الترب المستعملة انخفض طرديا مع زيادة مدة التحضين من يوم واحد إلى 10 و 30 و 90 يوما لجميع درجات الحرارة الثلاث شكل (1 و 2) فقد بلغ متوسط تحرر الحديد لتلك المدد على التوالي 17.04 و 18.56 و 19.62 و 12.50 ملغم كغم⁻¹ تربة عند درجة حرارة 10 °م وبنسبة تحرر 49.1 و 46.4 و 42.6 و 31.3 % من مقدار الحديد المضاف عند الزمن (t=0) بينما كان متوسط تحرر الحديد عند درجة الحرارة 25 °م هو 21.30 و 24.15 و 26.82 و 14.47 ملغم كغم⁻¹ تربة وبنسبة تحرر 67.1 و 60.4 و 53.3 و 36.2 % بينما كان متوسط تحرره عند درجة حرارة 35 °م 34.92 و 32.91 و 26.52 و 17.44 ملغم كغم⁻¹ تربة و بلغت نسبة تحرره 87.3 و 82.2 و 66.3 و 43.6 % لمدد التحضين الأربع على التوالي.

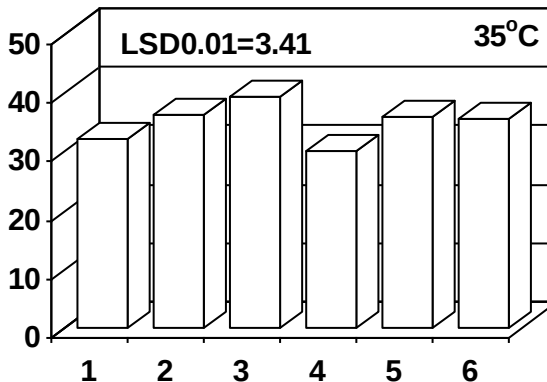
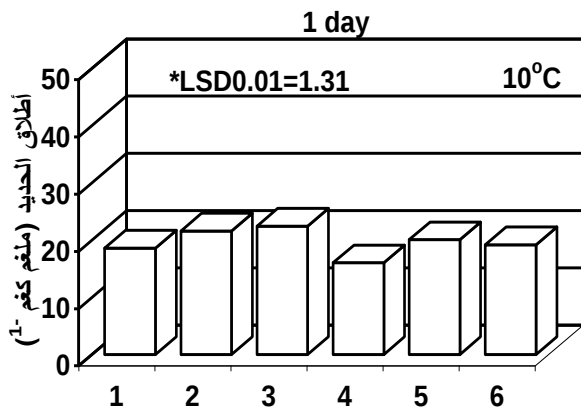
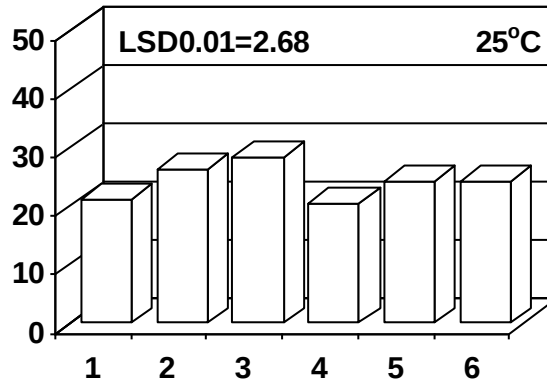
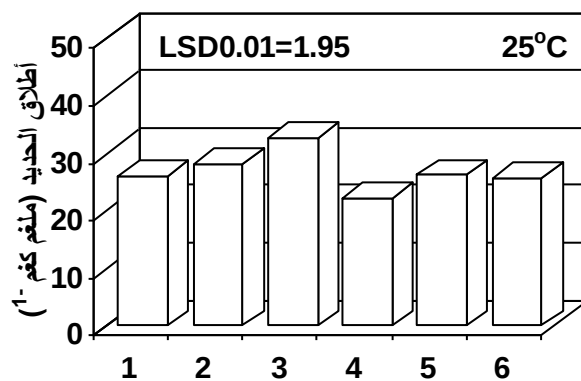
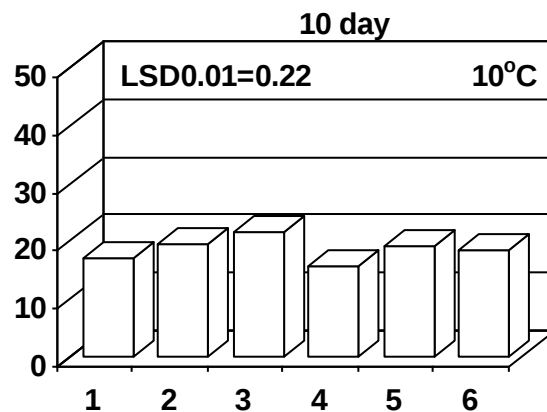
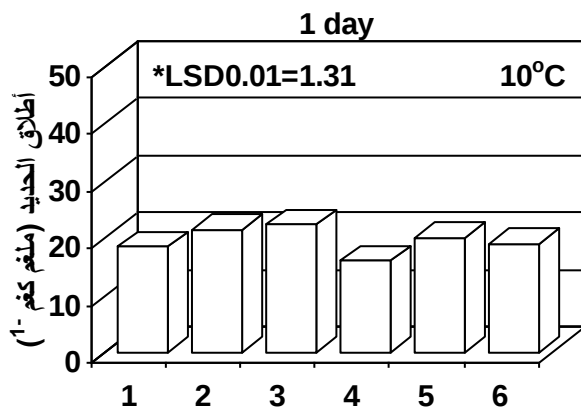
لقد انخفض متوسط تحرر الحديد لمدد التحضين من يوم واحد إلى 10 و 30 و 90 يوما وعند درجة الحرارة 10 °م بنسبة 6 و 13 و 36 % لمدد التحضين 10 و 30 و 90 يوما مقارنة بمدة التحضين الأولى بينما انخفض بنسبة 10 و 21 و 46 % للمدد على التوالي عند درجة حرارة 25 °م أما عند درجة الحرارة 35 °م فقد كانت نسبة الانخفاض 6 و 24 و 50 % لتلك المدد على التوالي ، إذ بلغت نسبة الانخفاض في تحرر الحديد كمتوسط عام لدرجات الحرارة الثلاث هي 7 و 19 و 44 % لمدد التحضين 10 و 30 و 90 يوما مقارنة بمدة التحضين الأولى (يوم واحد).

أن انخفاض متوسط تحرر الحديد من المركب المخلبي في ترب الدراسة الحالية مع زيادة مدة التحضين يعزى إلى تعرض الحديد عند إضافته إلى الترب الكلسية كالترب المستعملة في هذه الدراسة إلى تفاعلات عدة كالاحتجاز وتكوين معقدات سواء بفعل غرويات التربة المعدنية والعنصرية أم بفعل معادن الكربونات الكلية والنشطة منها فضلا عن ذلك التحولات البايولوجية كعمليات الأكسدة والاختزال (Goos، 2001 و Germain، 2001 و Jiang وآخرون، 2009).

كما أظهرت النتائج أن نسبة تحرر الحديد كمتوسط عام لجميع الترب الست ودرجات الحرارة الثلاث بلغت 68 و 63 و 54 و 37 % من مقدار الحديد المضاف ولمدد التحضين 1 و 10 و 30 و 90 يوما على التوالي شكل (1 و 2) أن نسبة متوسط التحرر انخفضت بنسبة 46 % عند مدة التحضين 90 يوما مقارنة بمدة التحضين يوم واحد إذ يبدو أن عملية تحرر الحديد الأولى (1 يوم) سريعة نسبيا ثم تنخفض تدريجيا وتصبح بطيئة عند مدة التحضين الأخيرة (90 يوما). أن هذا السلوك يمكن تفسيره بكون تفاعلات تحرر الحديد عند الأزمنة القصيرة هي تفاعلات سريعة *Fast reactions*

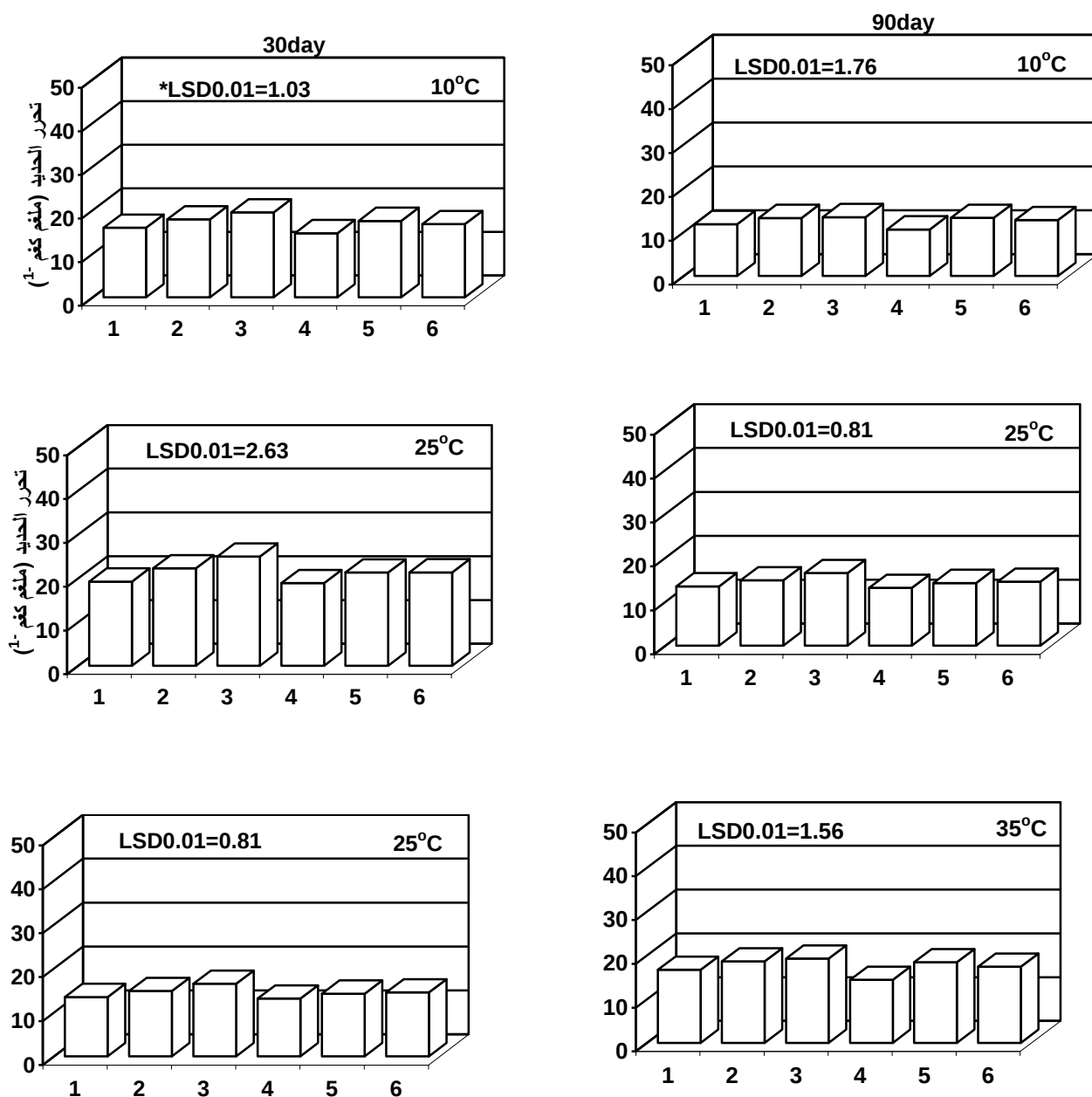
التحضيرين 2 و720 ساعة على التوالي وفقا للمعادلة الآسية.

¹تربة عند زيادة درجة الحرارة درجة مئوية واحدة ولمدتي



الخالص	المسيب	الراشدية	بلد	الوحدة	الرائد
1	2	3	4	5	6

شكل 1: تحرر الحديد عند درجات الحرارة المختلفة وعند مدتي التحضيرين (1 و10 أيام) في الترب المستعملة في الدراسة .
* اقل فرق معنوي عند مستوى 0.01.



الخالص	المسيب	الراشدية	بلد	الوحدة	الرائد
1	2	3	4	5	6

شكل 2: تحرر الحديد عند درجات الحرارة المختلفة وعند مدتي التحضين (30 و 90 يوما) في الترب المستعملة في الدراسة .
* اقل فرق معنوي عند مستوى 0.01.

جدول 3: العلاقة بين تحرر الحديد q مع درجة حرارة التحضين (T) (°C) لمدد التحضين المختلفة (n=6).

مدة التحضين (يوم)	المعادلة الآسية	معامل الارتباط (r)**
1	$\ln q = 2.750 + 0.0226 T$	0.998
10	$\ln q = 2.689 + 0.0219 T$	0.985
30	$\ln q = 2.654 + 0.0167 T$	0.998
90	$\ln q = 2.309 + 0.0159 T$	0.989

** معنوي عند مستوى 0.01

بزيادة محتوى الطين وانخفاض محتوى معادن الكربونات الكلية و الكربونات النشطة كما وجدت علاقات ارتباط معنوية موجبة بين تحرر الحديد ومحتوى الطين وسالبة مع محتوى معادن الكربونات في التربة. فضلا عن ذلك فإن تربة بلد تتميز بارتفاع التوصيل الكهربائي EC مقارنة بتربة الراشدية جدول (2) والذي ربما أسهم في خفض تحرر الحديد من المركب المخلبي FeEDDHA ، فقد أشار Dahiya و Singh (1979) إلى انخفاض تحرر الحديد المضاف على شكل FeSO_4 بمقدار 15 % في 9 عينات تربة عند زيادة ملوحة التربة من 1 إلى 8 ديسي سمينزم¹.

حركيات تحرر الحديد

لغرض تحديد العلاقة بين سلوك وسرعة تفاعلات تحرر الحديد مع مدة التحضين (زمن التفاعل) استعملت ست معادلات اعتمد بعضها على أسس الكيمياء الحركية Kinetic Chemistry وهي معادلات الرتبة صفر والأولى والثانية والأخر على أسس طبيعية كمعادلة الانتشار وأسس رياضية تجريبية كمعادلاتي ايلوفج و فرنديلخ للترب الست قيد الدراسة عند ثلاث درجات حرارة هي 10 و 25 و 35 °م. لقد أوضحت النتائج جدول (4) أن معادلة الرتبة الأولى First order reaction كانت هي الأكفأ في وصف العلاقة بين تحرر الحديد مع زمن التفاعل

(t) معنويا عند مستوى (0.01 $p \leq$) وذلك لحصولها على أعلى معامل تحديد (r^2) 0.975 وأعلى قيمة t 29.70 مقارنة ببقية المعادلات المستخدمة في الدراسة بينما كانت معادلة فرنديلخ أقل كفاءة في وصف تحرر الحديد وذلك لامتلاكها أقل معامل تحديد 0.741 وأقل قيمة t 5.03 ، لقد بلغت كفاءة تلك المعادلتين في وصف العلاقة بين تحرر الحديد مع الزمن 97.5 و 74.1 % على التوالي ويمكن ترتيب المعادلات المستخدمة حسب كفاءتها في وصف تلك العلاقة كما يأتي:

الرتبة الأولى < الانتشار < الرتبة الثانية < الرتبة صفر < ايلوفج < فرنديلخ أن تفوق معادلة الرتبة الأولى على بقية المعادلات الأخرى في وصف تحرر الحديد مع الزمن مما يؤكد أن سير التفاعل يعتمد بالدرجة الرئيسية على مستوى

لقد أكدت النتائج وجود تأثير معنوي لنوع التربة عند مستوى (0.01 $p \leq$) في تحرر الحديد لجميع مدد التحضين عند درجات الحرارة 10 و 25 و 35 °م فقد تفوقت تربة الراشدية على بقية الترب في إعطاء أعلى قيمة لتحرر الحديد فقد بلغ متوسط تحرره 22.39 و 21.59 و 19.48 و 13.42 لمدد التحضين 1 و 10 و 30 و 90 يوما على التوالي عند درجة حرارة 10 °م وبمتوسط عام 19.22 ملغم كغم⁻¹ تربة شكل (1 و 2) بينما بلغ متوسط تحرره عند درجة حرارة 25 °م هو 32.75 و 28.31 و 24.91 و 16.62 لمدد التحضين الأربع على التوالي وبمتوسط عام 25.65 ملغم كغم⁻¹ تربة بينما بلغ 40.28 و 37.66 و 30.15 و 19.23 عند درجة حرارة 35 °م وبمتوسط عام 31.83 ملغم كغم⁻¹ تربة و بلغت نسبة تحرر الحديد كمتوسط لمدد التحضين الأربع 48.1 و 64.1 و 79.6 % من مقدار الحديد المضاف عند درجات الحرارة الثلاث على التوالي اذ بلغ متوسط نسبة تحرر الحديد 64.1 % لجميع درجات الحرارة بينما كان أقل متوسط لتحرر الحديد في تربة بلد وقد بلغ 16.01 و 15.67 و 14.68 و 10.60 وبمتوسط عام 14.24 ملغم كغم⁻¹ تربة لمدد التحضين الأربع على التوالي عند درجة حرارة 10 °م أما عند درجة حرارة 25 °م فقد بلغ 22.21 و 20.40 و 18.85 و 13.05 وبمتوسط عام 18.63 ملغم كغم⁻¹ تربة بينما كان 29.11 و 29.80 و 21.54 و 14.37 وبمتوسط عام 23.71 ملغم كغم⁻¹ تربة عند درجة حرارة 35 °م لقد بلغت نسبة تحرر الحديد كمتوسط لمدد التحضين الأربع المشار إليها أعلاه هي 35.6 و 46.6 و 59.3 % من مقدار الحديد المضاف عند درجات حرارة التحضين 10 و 25 و 35 °م على التوالي وبمتوسط عام 47.2 % . لقد زاد تحرر الحديد في تربة الراشدية بنسبة 37 و 38 و 34 % مقارنة بتربة بلد عند درجات الحرارة 10 و 25 و 35 °م ، لقد تفوقت تربة الراشدية في تحرر الحديد على تربة بلد بنسبة 36 % .

أن تحرر الحديد في تربة الراشدية كان اكبر مقدارا وذلك لقلة محتواها من معادن الكربونات الكلية و الكربونات النشطة وهذا ما أكدته نتائج دراسات عدة (Sharma وآخرون، 2004 و Babel و Kumar، 2011) الذين أشاروا في دراستهم إلى زيادة مقدار تحرر الحديد

ترب كلسيه يتبع معادلة الرتبة الأولى. كما وجد Al-Uqaili وآخرون (2002) أن معادلة الرتبة الأولى كانت الأكفأ في وصف تحرر الحديد من مركباته المعدنية FeEDTA و FeDTPA و FeSO₄ و FeHEDTA في ثمان ترب كلسيه مع الزمن ، كما بين Jorda وآخرون (1992) أن المعادلات

كما بينت النتائج أن أعلى مقدار لمتوسط معامل تحرر الحديد ولجميع درجات الحرارة ومدد التحضين كان في تربة الراشدية وقد بلغ 6.570×10^{-3} بينما كان أقل مقدار له في تربة بلد 5.795×10^{-3} إما في تربة الرائد فقد بلغ تحرر 6.046×10^{-3} ملغم Fe-1 تربة يوم-1 وفقا لمعادلة الرتبة الأولى. لقد ازداد متوسط معامل تحرر الحديد في تربة الراشدية بنسبة 9 و 13% مقارنة بتربتي الرائد وبلد على التوالي . ويعزى ذلك إلى الصفات الكيميائية والفيزيائية لهذه الترب فارتفاع محتوى الطين في تربة الراشدية وانخفاض محتواها من معادن الكربونات الكلية والكربونات النشطة فضلا عن انخفاض التوصيل الكهربائي لها جدول (2) قد أسهم في زيادة سرعة تحرر هذا العنصر وقد يحتمل أن يعود إلى مقدرة تلك الصفات على خفض سرعة تعرض الحديد إلى عمليات الترسيب وتكوين المعقدات وكذلك مساهمتها في زيادة معامل انتشاره من طور التربة الصلب إلى طور التربة السائل (محلول التربة) مقارنة بتربتي الرائد وبلد.

لقد أظهرت تربة الرائد قيمة متوسطة لمعامل تحرر الحديد مابين تلك التريبتين وذلك لامتلاكها قيم متوسطة من تلك الصفات (محتوى الطين ومعادن الكربونات الكلية و الكربونات النشطة والتوصيل الكهربائي) وهذا يتفق مع العديد من الدراسات التي أشارت إلى زيادة تحرر الحديد بزيادة محتوى الطين وانخفاض محتوى كل من الكربونات الكلية و الكربونات النشطة وانخفاض التوصيل الكهربائي كما وجدت علاقة ارتباط موجبة بين تحرر الحديد ومحتوى الطين وسالبة مع كل من محتوى الكربونات الكلية والتوصيل الكهربائي (Nazif وآخرون ، 2006 و Ibrahim وآخرون ، 2011 و Kumar وآخرون ، 2011 و Babel وآخرون ، 2011).

وجدت علاقة ارتباط عالية المعنوية عند مستوى (p ≤ 0.01) بين معامل التحرر k ودرجة الحرارة المطلقة فقد بلغ معامل الارتباط 0.999 و 0.995 و 0.952 و 0.990 و 0.996 و 0.994 لترب الخالص و المسيب و الراشدية و بلد و الوحدة والرائد على التوالي وبمتوسط عام 0.998 وبكفاءة بلغت 97.6 %.

الحديد المضاف وزمن التفاعل (مدة التحضين). أن الديناميكية (الرتبة الأولى والثانية) والتجريبية (إيلوفج) كانت هي الأفضل في وصف تحرر الحديد من المركب المخليبي FeEDDHA مع زمن التفاعل (48 ساعة) في خمس ترب كلسيه. كما أظهرت نتائج دراسة الغريري (2003) و تفوق معادلة الرتبة الأولى على بقية المعادلات المستخدمة في دراستهما في تقييم معامل سرعة تحرر الحديد من المركبين FeEDDHA و FeSO₄ في ترب كلسيه.

كما أظهرت النتائج جدول (5) بأن زيادة درجة حرارة التحضين أدت إلى زيادة معامل تحرر الحديد k وفقا لمعادلة الرتبة الأولى ، فقد أدت زيادة درجة الحرارة من 10 إلى 25 و 35 °م زيادة متوسط معامل التحرر لجميع الترب الست قيد الدراسة ولجميع مدد التحضين من 4.628×10^{-3} إلى 6.415×10^{-3} و 7.403×10^{-3} ملغم كغم⁻¹ يوم⁻¹ وبنسبة زيادة بلغت 39 و 60 % لدرجتي الحرارة 25 و 35 °م على التوالي مقارنة بدرجة الحرارة 10 °م . لقد أكدت تلك النتائج وجود علاقة ارتباط معنوية موجبة عند مستوى (p ≤ 0.01) بين درجة حرارة التفاعل (T) ومعامل تحرر الحديد k وفقا لمعادلة الانحدار الخطي البسيط

$$k = -0.0269 + 0.000116T \quad r = 0.999^{**}$$

وتوضح المعادلة أعلاه بأن زيادة درجة حرارة التفاعل درجة مطلقة واحدة أدت إلى زيادة معامل تحرر Fe بمقدار 1.16×10^{-4} ملغم كغم⁻¹ درجة مطلقة⁻¹. أن زيادة درجة حرارة التفاعل (التحضين) أدت إلى زيادة مقدار الطاقة الحركية للجزيئات التي تؤدي إلى زيادة عدد الاصطدامات بين تلك الجزيئات في وحدة الزمن وهذا بدوره يؤدي إلى زيادة عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة تساوي أو تفوق طاقة التنشيط Ea مما يؤدي إلى زيادة أو مضاعفة سرعة تفاعلات التحرر (Bohn وآخرون، 1985). لقد أشارت عدد من الدراسات إلى تأثير درجة الحرارة في سرعة ومسار معامل تحرر الحديد فقد أشار Jorda وآخرون (1992) أن زيادة درجة حرارة التحضين من 40 إلى 50 و 60 °م أدت إلى زيادة معامل تحرر الحديد من المركب المخليبي FeEDDHA من 3.7×10^{-2} إلى 5.6×10^{-2} و 8.9×10^{-2} ملغم Fe-1 تربة ساعة⁻¹ وفقا لمعادلة الرتبة الأولى. وبينت نتائج دراسة الغريري (2003) أن معامل تحرر الحديد زاد من 12.07×10^{-4} إلى 14.23×10^{-4} و 14.86×10^{-4} ملغم Fe-1 تربة ساعة⁻¹ عند زيادة درجة حرارة التحضين من 10 إلى 25 و 35 °م وفقا لمعادلة الرتبة الأولى. هذه النتائج تتفق مع ما أشارت إليه بعض الدراسات، فقد أشارت دراسة (Dahiya و Singh، 1979) إلى أن تحرر الحديد من المركبين المخليبين FeEDTA و FeDTPA في سبع

جدول (4) : كفاءة بعض المعادلات الحركية والفيزيائية والتجريبية في وصف العلاقة بين تحرر الحديد مع الزمن.

المتوسط (X)	الترب قيد الدراسة						المؤشر الإحصائي	المعادلة
	الرائد	الوحدة	بلد	الراشدية	المسيب	الخالص		
0.950	0.973	0.935	0.948	0.963	0.924	0.955	R^2	الرتبة صفر
0.744	0.681	0.834	0.832	0.693	0.723	0.699	SE.e	
15.20	20.75	10.37	13.01	19.11	9.48	18.45	T	
0.975	0.987	0.985	0.953	0.966	0.984	0.973	R^2	الرتبة الأولى
0.027	0.019	0.023	0.040	0.034	0.019	0.024	SE.e	
29.70	47.15	33.43	17.23	16.21	33.66	30.50	T	
0.951	0.989	0.990	0.942	0.933	0.878	0.972	R^2	الرتبة الثانية
0.002	0.001	0.001	0.003	0.002	0.004	0.001	SE.e	
21.90	34.28	33.30	12.93	17.57	13.56	19.75	T	
0.963	0.977	0.979	0.926	0.961	0.964	0.970	R^2	الانتشار
0.716	0.572	0.597	0.897	0.789	0.796	0.642	SE.e	
17.51	19.41	20.22	10.70	23.14	15.26	16.33	T	
0.806	0.817	0.826	0.748	0.812	0.790	0.842	R^2	أيلوفج
0.027	1.630	1.709	1.644	2.055	2.059	1.514	SE.e	
6.09	6.28	6.30	5.03	6.32	5.48	7.14	T	
0.741	0.764	0.777	0.699	0.699	0.726	0.780	R^2	دالة القوى
0.146	0.092	0.091	0.101	0.394	0.106	0.090	SE.e	
5.03	5.20	5.34	4.41	5.10	4.60	5.32	T	

* تمثل تلك المؤشرات متوسط تحرر الحديد لدرجات حرارة التحضين الثلاث.
 r^2 = معامل التحديد = SE.e = الخطأ القياسي التقديري = t = قيمة t.
جميع قيم r^2 و t معنوية عند مستوى 0.01.

جدول 5: معامل تحرر وطاقة تنشيط الحديد عند درجات حرارة التحضين المختلفة ولجميع مدد التحضين .

رقم النموذج	الموقع	معامل تحرر الحديد $(k \times 10^{-3})^*$			طاقة التنشيط E_a^{**} كيلوجول مول ⁻¹
		درجة حرارة التحضين			
		10°C	25°C	35°C	
					المتوسط (X)
1	الخالص	4.451	6.233	7.436	6.040
2	المسيب	4.831	6.616	7.501	6.316
3	الراشدية	4.960	7.252	7.509	6.574
4	بلد	4.297	5.641	7.446	5.795
5	الوحده	4.657	6.397	7.304	6.119
6	الرائد	4.569	6.348	7.222	6.046
	المتوسط (X)	4.628	6.415	7.403	6.149

* معامل التحرر (ملغم كغم⁻¹ يوم⁻¹) وفقا لمعادلة الرتبة الأولى.

** طاقة التنشيط وفقا لمعادلة ارينوس.

النتائج وجود علاقة ارتباط معنوية موجبة بين طاقة تنشيط تحرر الحديد E_a مع كل من التوصيل الكهربائي ومحتوى الكربونات النشطة (0.963^{**} و 0.953^{**} على التوالي) وسالبة مع محتوى الحديد الجاهز (0.815^{*}). وقد يعزى الحصول على علاقات سالبة بين معامل تحرر الحديد مع كل من التوصيل الكهربائي ومحتوى معادن الكربونات الكلية والكربونات النشطة إلى تعرض الحديد من السماد إلى التفاعلات الكيميائية السريعة كالاحتجاز وتكوين معقدات مع الايونات الحرة في محلول التربة كما أن ارتفاع التوصيل الكهربائي أسهم في سرعة تكوين المعقدات نتيجة زيادة محتوى الايونات الحرة في محلول التربة بينما كانت العلاقة موجبة مع محتوى الحديد الجاهز إذ أدت زيادة معامل تحرر الحديد إلى زيادة جاهزيته وهذا ما أشار إليه كل من (Al-Uqaili وآخرون 2002، Kumar و Babel، 2011، Sidhu و Sharma، 2010) إذ وجدوا زيادة تحرر الحديد بانخفاض التوصيل الكهربائي ومحتوى معادن الكربونات كما وجدت علاقات ارتباط سالبة بين تحرر الحديد وكل من التوصيل الكهربائي ومحتوى الكربونات الكلية وموجبة مع محتوى الحديد الجاهز.

أن معامل تحرر الحديد يزداد بانخفاض طاقة التنشيط E_a ولذلك فصفات التربة كمحتوى معادن الكربونات الكلية والكربونات النشطة التي تؤدي إلى زيادة طاقة التنشيط في خفض معامل تحرر الحديد وخفض جاهزيته وهذا يتفق مع ما وجدته بعض الدراسات على العناصر الكبرى كالفسفور والصغرى كالزنك (الساعدي، 2000 والعامري، 2001) والذين أشاروا إلى زيادة طاقة التنشيط اللازمة لتحرر العنصر من المصادر المختلفة في التربة ذات المحتوى العالي من معادن الكربونات الكلية والكربونات النشطة.

لقد أشارت النتائج إلى تأثير الترب قيد الدراسة في طاقة تنشيط تحرر الحديد جدول (5)، فقد بلغ المتوسط العام لطاقة تنشيط تحرر الحديد لجميع الترب الست 13.80 وكان أعلى مقدار لها في تربة بلد حيث بلغت 15.62 بينما أظهرت تربة الراشدية أقل مقدار لها بلغ 12.58 بينما أعطت تربة الرائد قيمة متوسطة بلغت 13.48 كيلوجول مول⁻¹. لقد زادت طاقة تنشيط تحرر الحديد في تربة بلد بنسبة 16 و 24 % مقارنة بقيمتها في تربتي الرائد و الراشدية على التوالي. وهذا يعزى إلى ارتفاع محتوى معادن الكربونات الكلية والكربونات النشطة والتوصيل الكهربائي وانخفاض محتوى الطين في تربة بلد التي يكون فيها الحديد عرضة للتفاعلات السريعة كالاحتجاز (الامتزاز والترسيب) على سطوح معادن الكربونات الكلية والنشطة كيميائياً فضلاً عن تكوين معقدات مع الايونات السائدة في التربة مما أسهم في خفض معامل تحرر الحديد في تلك التربة مقارنة بتربتي الراشدية والرائد وهذا ما أكدته كل من (Sharma وآخرون، 2004 و Nazif وآخرون، 2006 و Kathat و Celik، 2007 و a و b) والذين أشاروا إلى أن تحرر الحديد يزداد بزيادة محتوى الطين وانخفاض التوصيل الكهربائي ومحتوى معادن الكربونات وهذا يعني انخفاض طاقة التنشيط لسير تفاعل التحرر نتيجة لذلك.

كما أكدت النتائج أن للصفات الكيميائية والفيزيائية للترب الست قيد الدراسة تأثيراً في معامل وطاقة تنشيط تحرر الحديد ، فقد أظهرت نتائج تحليل الانحدار وجود علاقة خطية معنوية بين بعض صفات تلك الترب مع كل من معامل وطاقة تنشيط تحرر الحديد جدولي (6 و 7) فقد ارتبط معامل تحرر الحديد (وفقاً لمعادلة الرتبة الأولى) سالباً ومعنوياً عند مستوى (0.05 و $0.01 \leq p$) ومع كل من التوصيل الكهربائي ومحتوى كل من معادن الكربونات الكلية والنشطة (0.959^{**} و 0.871^{*} و 0.962^{**} على التوالي) وإيجابياً مع محتوى الحديد الجاهز (0.947^{**}) وعلى خلاف ذلك أكدت

جدول 6: العلاقة الخطية بين معامل تحرر الحديد وفقا لمعادلة الرتبة الأولى (Y) مع خصائص التربة (X) .

المؤشر الإحصائي	معامل الارتباط (r)	معادلة الانحدار	صفات التربة
0.070	0.265	$Y = 0.0066 - 1.221 \times 10^{-6} X$	الغرين
0.175	0.418	$Y = 0.0056 + 1.080 \times 10^{-6} X$	الطين
0.920	0.959	$Y = 0.0067 - 7.317 \times 10^{-3} X$	EC
0.188	0.433	$Y = 0.0037 + 3.300 \times 10^{-4} X$	pH
0.043	0.207	$Y = 0.0053 + 4.782 \times 10^{-5} X$	OM
0.759	0.871	$Y = 0.0091 - 9.071 \times 10^{-6} X$	الكربونات الكلية
0.926	0.962	$Y = 0.0077 - 1.344 \times 10^{-5} X$	الكربونات النشطة
0.897	0.947	$Y = 0.0059 + 7.640 \times 10^{-5} X$	الحديد الجاهز Fe-DTPA

* قيمة r الجدولية عند مستوى 0.05 و 0.01 = 0.811 و 0.917

جدول 7: العلاقة الخطية بين طاقة تنشيط Ea (Y) تحرر الحديد مع صفات التربة (X).

المؤشر الإحصائي	معامل الارتباط (r)	معادلة الانحدار	صفات التربة
0.128	0.358	$Y = 11.26 + 0.0075 X$	الغرين
0.448	0.669	$Y = 17.56 - 0.0078 X$	الطين
0.927	0.963	$Y = 11.43 + 0.3326 X$	EC
0.529	0.727	$Y = 32.75 - 2.5106 X$	pH
0.358	0.598	$Y = 25.22 - 0.6249 X$	OM
0.632	0.795	$Y = 1.69 + 0.0375 X$	الكربونات الكلية
0.908	0.953	$Y = 7.090 + 0.0596 X$	الكربونات النشطة
0.664	0.815	$Y = 14.91 - 0.2904 X$	الحديد الجاهز Fe-DTPA

• قيمة r الجدولية عند مستوى 0.05 و 0.01 = 0.811 و 0.917

- Dahiya, S. S., and M. Singh .1979. Effect of salinity, alkalinity and iron sources on availability of iron. *Plant Soil* 51: 13 – 18.
- Dyanand, S., and M. K. Sinha .1980. The kinetics of reaction of FeDTPA and Fe-fulvate in calcareous soils. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 28: 429 – 435.
- Gil-Ortiz, P., and I. Bautista-Carrascosa .2004. Effect of FeEDDHA chelate application on evolution of soil extractable iron, copper, manganese, and zinc. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 35: 559 – 570. (Abstract).
- Goos, R. J., and S. Germain .2001. Solubility of twelve iron fertilizer products in alkaline soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 32: 2317 – 2323. (Abstract).
- Ibrahim, A. K., A. Usman, B. Abubakar, and U.H. Aminu. 2011. Extractable micronutrients status in relation to other soil properties in Billiri Local Government Area. *J. Soil Sci. Environ. Manage.* 3(10): 282-285.
- Ifansyah, H. 2013. Soil pH and Solubility of Aluminum, Iron, and Phosphorus in Ultisols: the Roles of Humic Acid. *J. Trop Soils* 18(3): 203-208.
- Jalali, M., and S. Moharami. 2013. Kientics of iron and manganese release from contaminated calcareous soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 44(22): 3365 – 3380. (Abstract).
- Jiang Y, G. Zhang, D. Zhou, Y. Qin, and W. Liang.2009. Profile Distribution of Micronutrients in an aquic brown soil as affected by land use. *Plant & Soil Environ.* 155(11): 468 - 476.
- Jorda, J., J. Sanchez-Andreu, and M. Juarez .1992. Effect of temperature on the kinetics of FeEDDHA sorption on a calcareous soil. *Soil Sci.* 153: 45 – 52.
- western Rajasthan. *Journal of the Indian Society of Soil Science.* 59: 188-192.
- relationship with soil properties of Jhunjhunu Tehsil, District Jhunjhunu,
- المصادر:
- الساعدي ، نصير عبد الجبار .2000. سلوك وكفاءة الأسمدة الفوسفاتية الامونياكية في الترب الكلسية. رسالة ماجستير. كلية الزراعة . جامعة بغداد .
- العامري ، بيداء حسن علوان .2001. سلوك وكفاءة بعض أسمدة الزنك في التربة الكلسية. رسالة ماجستير. كلية الزراعة .
- الغريبي ،فاضل عودة كريدي .2003. سلوك وكفاءة أسمدة الحديد في التربة الكلسية تحت ظروف الزراعة المحمية. رسالة ماجستير. كلية الزراعة . جامعة بغداد .
- Al-Uqaili, J. K., A. A. Al-Hadethi, and A. k. A. Jarallah .2002. Adsorption – desorption of iron in some calcareous soils. *Basrah J. Agric. Sci.* 15(2): 49 – 64.
- Behera, S.K., and A.K. Shukla. 2014.Total and extractable manganese and iron in some cultivated acid of India: Status, Distribution and relationship with some soil properties. *Pedosphere* 24(2):196 – 208.
- Bell, R.W., and B. Dell. 2008. Micronutrients for Sustainable Food, Feed, Fibre and Bioenergy Production.1st edition, IFA, Paris, France.
- Bohn, H. L., B. L. McNeal, and G. A. O'Connor .1985. *Soil Chemistry*. John Wiley & Sons, N. Y.
- Carter, M. R. 1981. Association of total CaCO₃ and active CaCO₃ with growth of five tree species on chernozemic soils. *Can. J. Soil Sci.* 61: 173 – 175.
- Celik, H., and, A. V. Kathat. 2007a. Some Parameters in Relation to Iron Nutrition Status of Peach Orchards. *J. BIOL. ENVIRON. SCI.* 1 (3) :111 – 115.
- Celik, H., and, A. V. Kathat. 2007b. Some physical soil properties and potassium as an intensified factor on iron chlorosis. *Int. J. Soil Sci.* 2(4):294 – 300.
- Chang, R. 1977. *Physical Chemistry with Application to Biological System*. Macmillan Pub. Co., Inc. N. Y.
- Kumar, M.,S.K. Singh, P. Raina, and B.K. Sharma, B.K.2011 Status of available major and micronutrients in arid soils of Churu district of
- Kumar, M., and A.L. Babel. 2011. Available micronutrient status and their

- Rajasthan, India. Journal of Agriculture Science 3(2): 97 – 106.
- Lindsay, W. L., and W. A. Norvell .1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. Soil Sci. Soc. Am. J. 42: 421 – 425.
- Page, A. L. (ed.). 1982. Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Am. Soc. Agron. Madison, WI.
- Nazif, W., S. Perveen, and I. Saleem. 2006. Status of micronutrients in soils of district Bhimber (Azad Jammu and Kashmir). Journal of Agricultural and Biological Science 1(2): 35 – 40.
- Romheld, V., and M. Nikollic. 2007. Iron. In Barker, A. V., and D. J. Pilbeam -book of Plant Nutrition. CRC Press, Taylor and Francis, USA pp.330.
- Ryan, J., and S. N. Hariq .1983. Transformation of incubated micronutrient chelates in calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 47: 806 – 810.
- Sharma, B. D., H. Arora, R. Kumar, and V.K. Nayyar.2004. Relationships between soil characteristics and total and DTPA-extractable micronutrients in Inceptisols of Punjab. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 35: 799 – 818. (Abstract).
- Sidhu, G. S. and Sharma, B. D. 2010. Diethylenetriaminepentaacetic Acid-Extractable Micronutrients Status in Soil under a Rice-Wheat System and Their Relationship with Soil Properties in Different Agro-climatic Zones of Indo-Gangetic Plains of India. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 41, (1): 29 – 51.
- Sparks, D.L. 1989. Kinetics of Soil Chemical Processes. Academic Press, San Diego, Calif.
- Soil Survey Staff .2006.Key to Soil Taxonomy.10th edition. USDA-NRCS.
- Steel, R.G.D., and J. H. Torrie .1980. Principles and Procedures of Statistics. McGraw-Hill, Inc., N. Y.