

مقایسه دو روش آزمایشگاهی به منظور بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی آهن در برخی خاک‌های استان فارس

لیلا تابنده^{1*} و نجفعلی کریمیان²

تاریخ دریافت: 91/07/08 تاریخ پذیرش: 92/02/01

¹ کارشناس ارشد مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی زنجان

² استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: ltabande@yahoo.com

چکیده

آهن یک عنصر غذایی ضروری گیاه است. زیست‌فراهمی و تحرک فلزات در خاک‌ها، به توزیع آنها بین فازهای محلول و جامد و بین اجزای فاز جامد بستگی دارد. دو روش عصاره‌گیری دنباله‌ای سینگ و همکاران (1988) و اسپوزیتو و همکاران (1982)، به منظور بررسی توزیع شکل‌های مختلف آهن در 10 نمونه از خاک‌های آهنی استان فارس که از لحاظ ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوت بودند مورد استفاده قرار گرفت.

توزیع شکل‌های شیمیایی آهن در خاک‌های استان فارس به ترتیب زیر بودند:

< آهن آلی (اسپوزیتو 1982) > آهن آلی (سینگ 1988) < ناچیز = آهن متصل به اکسیدهای منگنز = آهن تبدلی < آهن کریستالی < آهن کربناتی (اسپوزیتو 1982) < آهن آمورف < آهن محلول در آب < آهن کربناتی (سینگ 1988) < آهن کل < آهن تتمه (اسپوزیتو 1982) < آهن تتمه (سینگ 1988)

همبستگی مثبت معنی‌داری بین شکل‌های شیمیایی مختلف آهن با ویژگی‌های خاک و آهن قابل جذب (قابل استخراج با DTPA) به دست آمد. آهن قابل جذب با شکل‌های آهن کربناتی، آلی و جذب‌شده (روش اسپوزیتو و همکاران 1982) همبستگی مثبت معنی‌دار نشان داد. برخی شکل‌های آهن، خود دارای همبستگی معنی‌داری بودند که احتمالاً بیانگر وجود یک رابطه پویا بین آن شکل‌ها در خاک می‌باشد. همچنین نتایج این مطالعه نشان داد که در برخی از مراحل عصاره‌گیری، اشکالاتی از قبیل بدسوزی شعله دستگاه جذب اتمی وجود داشت.

واژه‌های کلیدی: خاک‌های آهنی، شکل‌های شیمیایی، آهن، عصاره‌گیری دنباله‌ای

Comparison of Two Laboratory Methods for Investigation Distribution of Iron Chemical Forms in Some Soils of Fars Province

L Tabande*¹ and NA Karimian²

Received: 29 September 2012 Accepted: 21 April 2012

¹ Researcher of Agric. Natural Resources and Research Center of Zanjan. Iran

² Prof., Dept. of Soil Sci., College of Agric., Univ. of Shiraz, Iran

*Corresponding Author Email: ltanande@yahoo.com

Abstract

Iron(Fe) is an essential plant nutrient. The bioavailability and mobility of metals in soils depend on distribution of these metals between solution and solid phases and among solid phase components. Two sequential extraction procedures (Singh et al,1988 and Sposito et al,1982) were used to investigate the distribution of Fe chemical forms in 10 calcareous soils of Fars province varied in physico-chemical properties. Distribution of iron chemical forms in calcareous soils of Fars province were in the following order: FeEx = FeMnOSin = ND < FeOMSin < FeOMSpo < FeCaSin < FeSorSpo < AFeSin < FeCaSpo < CFeSin < FeReSin < FeReSpo, Chemical forms of Fe were significantly positively correlated with soil properties and DTPA extractable Fe. Absorbable iron (extracted with DTPA) showed significantly positive correlation with FeCa, FeOM and FeSor(Sposito et al,1982 proposed method). There were significant correlations between some chemical forms of Fe indicating the existence of a dynamic relationship between them in soils. Also, results showed that there were some problems as bad burning in flame of atomic absorption machine, in some soil extraction process.

Keywords: Calcareous soils, Chemical forms, Iron, Sequential extraction

مقدمه

متوسط حدود 5 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک (عصاره-گیر DTPA) به دست آمده است (حق پرست تنها 1371). این مطلب نشان می‌دهد که تنها جزء بسیار کمی از آهن در خاک برای گیاهان قابل استفاده است و بیشتر شکل‌های آن غیر قابل جذب می‌باشد. شکل‌های مختلف آهن در دراز مدت می‌توانند به یکدیگر تبدیل شوند، لذا آنها می‌توانند نقش مهمی در

کمبود آهن قابل استفاده گیاه، به عنوان یکی از مشکلات گسترده جهانی، به ویژه در مناطق خشک و نیمه خشک می‌باشد. این در حالی است که غلظت کل آهن در پوسته زمین به میزان تقریبی 5 درصد وزنی گزارش شده است (مانگ و همکاران 1993). حد بحرانی آهن در خاک بسته به شرایط فرق می‌کند ولی به طور

از جمله اکسیدکننده‌های قوی جهت جداسازی شکل آلی فلزات، پیرو فسفات سدیم می‌باشد ولی به لحاظ اینکه اکسیدهای آهن و منگنز یا آلومینیوم را نیز حل می‌کند در استفاده از آن محدودیت‌هایی وجود دارد (شومان 1983).

محققان برای جداسازی شکل‌های کربناتی فلزات، از محلول آمولار استات سدیم با $\text{pH} = 5$ (سینگ و همکاران 1988) و 0/05 مولار اتیلن دی آمین تترا استیک اسید دی سدیم (اسپوزیتو و همکاران 1982) استفاده کرده‌اند. آنان شکلی از فلزات که توسط آب مقطر دو بار تقطیر استخراج می‌شود را شکل جذب شده نام‌گذاری کرده‌اند (تیسر و همکاران 1984). برای جدا سازی فلزات از اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آهن بی شکل و اکسیدهای آهن کریستالی به ترتیب محلول‌های $0.25\text{M NH}_2\text{OH.HCl} + 0.25\text{M HCl}$ و $1\text{M NH}_2\text{OH.HCl} + 0.1\text{M ascorbic acid} + 0.2\text{M (NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0.2\text{MH}_2\text{C}_2\text{O}_4$ به کار رفته است (سینگ و همکاران 1988). شکل‌های تنمه فلزات شامل کانی‌های اولیه و ثانویه هستند که می‌توانند در ساختار کریستالی وجود داشته باشند. برای جدا سازی شکل تنمه از 4 مولار اسید نیتریک (اسپوزیتو و همکاران 1982) و نیز مخلوطی از اسیدهای غلیظ HCl و HF استفاده شده است (سینگ و همکاران 1988).

در کل می‌توان گفت که روش یکسانی برای عصاره‌گیری دنباله‌ای فلزات سنگین از جمله آهن وجود ندارد. در روش اسپوزیتو و همکاران (1982) برای مطالعه عناصری از قبیل مس، سرب، روی، نیکل و کادمیوم پیشنهاد شده است ولیکن با توجه به رفتار مشابه بین دو عنصر روی و آهن، در این تحقیق سعی بر آن است که در تعیین و توزیع شکل‌های شیمیایی آهن، دو روش سینگ و همکاران (1988) و اسپوزیتو و همکاران (1982) مورد مقایسه قرارگیرد. بنابراین تعیین شکل‌های شیمیایی آهن و مقایسه دو روش عصاره‌گیری دنباله‌ای مختلف و تطبیق آنها با شرایط امکانات آزمایشگاه‌های موجود، می‌تواند گامی موثر برای

تعیین قابلیت استفاده گیاهی داشته باشند. بنابراین لازم است درک بهتری از شیمی این عنصر در خاک ارائه شود. برای این منظور از عصاره‌گیری دنباله‌ای و تعیین شکل‌های مختلف شیمیایی فلزات استفاده می‌شود. با این روش می‌توان منبع، نحوه واکنش‌ها، قابلیت استفاده زیستی و زیست‌شیمیایی، پویایی و حرکت به سمت پایین در خاک‌های آلوده را پیش‌بینی کرد (سینگ و همکاران 1988).

روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای¹ بیان شده در مقالات علمی مختلف از نظر نوع ماده عصاره‌گیر، ترتیب مراحل عصاره‌گیری و جزئیات روش به کار رفته مانند نسبت ماده جامد به عصاره‌گیر و زمان عصاره‌گیری با یکدیگر تفاوت زیادی دارند به همین دلیل یکی از هدف‌های مهم در عصاره‌گیری دنباله‌ای، تعیین بهترین روش عصاره‌گیری می‌باشد (ماتور و همکاران 2000، بیرسوومی و همکاران 1995).

شکل‌های جدا شده فلزات در خاک‌ها شامل تبدالی (Ex)، جذب شده (Sor)، آلی (OM)، کربناتی (Ca)، متصل به اکسیدهای منگنز (MnO)، متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل (AFe)، متصل به اکسیدهای آهن بلوری (CFe) و تنمه (Re) می‌باشند. محققان، برای جدا سازی شکل تبدالی از محلول 0/5 مولار نیترات پتاسیم (اسپوزیتو و همکاران 1982)، نیترات منیزیم (سینگ و همکاران 1988) و آمولار کلرور منیزیم (تیسر و همکاران 1984) استفاده کرده‌اند.

همچنین مقایسه بین محلول‌های عصاره‌گیری 0/05 مولار کلرور کلسیم و آمولار استات آمونیم جهت جداسازی شکل تبدالی نشان داده است که کلرور کلسیم بر محلول استات آمونیم برتری دارد زیرا محلول استات آمونیم علاوه بر شکل تبدالی، اکسیدهای پوششی اجزاء اکسیدهای آبدار را نیز حل می‌کند (شومان 1983). اسپوزیتو و همکاران (1982) برای جدا کردن شکل‌های آلی فلزات از 0/5 مولار سود استفاده کردند.

¹ Sequential extraction

جانشینی کاتیون ها با استات سدیم (چاپمن 1965)، قابلیت هدایت الکتریکی عصاره اشباع (EC) به وسیله دستگاه هدایت سنج و آهن قابل استخراج با عصاره گیر- های دی تی پی ا (لیندسی و نورول 1978) و ای دی تی ا (براون و همکاران 1971) اندازه گیری گردید. سپس 10 نمونه از خاکها، با دامنه وسیعی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی انتخاب و مقداری از آن جهت انجام عصاره گیری دنباله ای به آزمایشگاه انتقال داده شد. در آزمایشگاه، با انجام دو روش عصاره گیری دنباله ای (اسپوزیتو و همکاران 1982، سینگ و همکاران 1988) شکل های مختلف شیمیایی آهن در خاک های منتخب، به شرح روش زیر و بوسیله دستگاه جذب اتمی مدل (GBCAvanta P) اندازه گیری گردید (جدول های 1 و 2).

مطالعات آماری به منظور بررسی روابط میان شکل های شیمیایی آهن در خاک به دو روش آزمایشگاهی مذکور با ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک های مورد نظر و مقدار آهن قابل استخراج با DTPA و EDTA با استفاده از مدل های رگرسیونی ساده و چند متغیره گام به گام (Stepwise) از نرم افزار SPSS صورت گرفت.

بررسی هرچه بهتر شیمی این عنصر باشد. اهداف پژوهش حاضر عبارت بودند از:

- ارزیابی وضعیت آهن و توزیع شکل های آن به دو روش عصاره گیری دنباله ای در تعدادی از خاک های تحت کشت

- مقایسه دو روش عصاره گیری دنباله ای و تعیین همبستگی بین شکل های شیمیایی آهن

- برآورد همبستگی بین این شکل ها با ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاکها و مقدار آهن استخراج شده با DTPA

مواد و روشها

1- از مناطق مختلف استان فارس از عمق های صفر تا 30 سانتی متر نمونه برداری خاک انجام گرفت و پس از آماده سازی و خشک کردن آنها در هوای آزاد و عبور از الک 2 میلی متری، برخی از ویژگی های فیزیکی و شیمیایی آنها مانند بافت خاک به روش هیدرومتری (بایکوس 1962)، درصد ماده آلی به روش واکو و بلاک (1934)، واکنش خاک (pH) در خمیر اشباع با الکترو د شیشه ای (پیچ 1965)، میزان کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی کردن با اسید کلریدریک (آلیسون و مودی 1965)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش

جدول 1- شرح مراحل عصاره گیری دنباله ای (روش اسپوزیتو و همکاران 1982).

جزء	عصاره گیر	میلی لیتر محلول: گرم خاک	مدت تکان دادن
1- تبدیلی	0.5 M KNO ₃	2:25	16 ساعت
2- آهن محلول در آب	Deionized water	2:25	2 ساعت (سه بار تکرار)
3- آلی	0.5 M NaOH	2:25	16 ساعت
4- کربناتی	0.05 M Na ₂ -EDTA	2:25	6 ساعت
5- تتمه	4 M HNO ₃	2:25	16 ساعت در دمای 80 درجه سانتی گراد

جدول 2- شرح مراحل عصاره‌گیری دنباله‌ای (روش سینگ و همکاران 1988).

جزء	عصاره‌گیر	میلی لیتر محلول : گرم خاک	مدت تکان دادن
1- تبدالی	1 M Mg(NO ₃) ₂	10:40	2 ساعت
2- کربناتی	1 M NaOAc	10:40	5 ساعت
3- آلی	0.7 M NaOCl	10:20 (با دوبار تکرار)	30 دقیقه در آب جوش
4- اکسیدهای منگنز	0.1 M NH ₂ OH.HCl	5:50	30 دقیقه
5- اکسیدهای آهن بی‌شکل	0.25 M NH ₂ OH.HCl + 0.25 M HCl	5:50	30 دقیقه در 50°C
6- اکسیدهای آهن کریستالی	0.2 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0.2 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0.1 M ascorbic acid	5:50	30 دقیقه در آب جوش
7- تنمه	HCl, HClO ₄ , HF		

نتایج و بحث

7/6 تا 32/41 سانتی‌مول‌بار در کیلوگرم، کربنات کلسیم معادل بین 17/47 تا 71/45 درصد و ماده آلی بین 0/75 تا 2/31 درصد متغیر می‌باشد.

طبق نتایج مندرج در جدول 3 در خاک‌های مورد مطالعه، پی‌هاش بین 7/37 تا 8/52، شوری بین 0/46 تا 1/51 دسی زیمنس برمتر، ظرفیت تبادل کاتیونی بین

جدول 3- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه.

شماره خاک	OM (%)	Fe-DTPA (mg/kg)	pH	CEC (Cmolc/kg)	CCE (%)	EC (dS/m)	شن	سیلت	رس
1	1/53	11/5	7/59	25/33	25/04	0/49	2/48	36	61/52
2	1/87	22	8/52	32/41	27/66	0/46	14/48	34	52/51
3	1/94	29/5	7/37	11/83	47/65	0/99	12/48	50	37/52
4	2/21	7/7	7/61	12/48	55/5	1/15	22/48	44	33/52
5	1/97	8/2	7/55	11/83	50/74	1/19	26/48	42	21/52
6	2/31	17	7/54	17/53	36/94	0/64	12/48	42	45/52
7	1/36	6/5	7/76	11/19	17/47	1/11	24/48	38	37/52
8	0/75	3/2	7/49	7/6	71/45	0/68	49/92	34	16/08
9	1/53	5/7	7/64	14/53	43/84	1/51	22/48	30	47/52
10	1/7	18/6	7/52	31/34	32/89	0/49	16/48	32	51/52

آهن در خاک‌های آهکی را، ناشی از pH بالای این خاک-ها گزارش کردند. زیرا pH بالای خاک‌های آهکی، منجر به تبدیل Fe⁺² به Fe⁺³ شده که متعاقباً با کاهش آهن تبدالی همراه است. درجه جانشین‌پذیری یک یون به ظرفیت و شعاع هیدراته یون ارتباط دارد. به طوری که سهولت انتقال یون از کلئوئید خاک با افزایش ظرفیت یون کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان یکی از دلایل

شکل‌های شیمیایی آهن (روش اسپوزیتو و همکاران 1982)

مقدار آهن تبدالی در این روش، سهمی را به خود اختصاص نداد و مقدار عصاره‌گیری شده بسیار ناچیز و غیر قابل اندازه‌گیری با دستگاه جذب اتمی بود. دبی و همکاران (1983) مقدار آهن تبدالی در خاک‌های آهکی را ناچیز گزارش کردند. آنان عدم وجود شکل تبدالی

خاک، قابل جایگزینی به وسیله محلول کلرور پتاسیم (عصاره‌گیر) نمی‌باشد.

در این مطالعه، شکل آلی آهن حداقل در حد غیر قابل اندازه‌گیری و حداکثر تا 2/642 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک و با میانگین 0/0034 درصد آهن کل به-دست آمد.

میانگین شکل آهن کربناتی 0/75 درصد آهن کل و در گستره بین 104/11 تا 435/03 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک متغیر بود. مقدار آهن تنمه، 99/13 درصد مجموع شکل‌های اندازه‌گیری شده را به خود اختصاص داد که مشابه با نتایج کاظمی و همکاران (1391) می-باشد. آنان جهت استخراج شکل باقی‌مانده آهن از عصاره‌گیرهای هیدروکلریک- نیتریک- هیدروفلوئوریک اسید استفاده کردند.

بنابراین می‌توان گفت در خاک‌های مورد مطالعه، میانگین شکل‌های مختلف آهن (روش اسپوزیتو و همکاران 1982) با صرف نظر کردن از شکل تبادل، به ترتیب زیر می‌باشد:

آهن آلی > آهن محلول در آب > آهن کربناتی > آهن تنمه
تغییرات آهن کل در خاک‌های مختلف از 1/627 تا 5/853 درصد به‌دست آمد. راندهاوا (1997) مقدار آهن کل در خاک‌های پنجاب را حدود 0/8 تا 3/3 درصد گزارش کرد.

طبق نتایج مندرج در جدول 4 قسمت عمده آهن کل به شکل تنمه و با استفاده از عصاره‌گیر اسیدنیتریک استخراج شده است. زالی‌دیس و همکاران (1999) گزارش کردند که اسید نیتریک به عنوان یکی از قوی-ترین عصاره‌گیرهایی است که با تخریب و انحلال ترکیبات ساختمانی آهن در کانی‌های معدنی، منجر به استخراج بیشتر آهن در شکل تنمه می‌شود.

طبق روش لسپوزیتو و همکاران (1982) شکل آهن کربناتی پس از شکل تنمه، بالاترین مقدار آهن در خاک‌های مورد مطالعه را به خود اختصاص داد که می‌توان آن را ناشی از درصد بالای کربنات کلسیم

استخراج کمتر شکل آهن تبادل توسط نمک KNO_3 (طبق روش اسپوزیتو و همکاران 1982) را به ظرفیت بیشتر آهن نسبت داد. زانگ و همکاران (1997)، مادور و همکاران (1998) و راندهاوا و سینگ (1997) مقدار شکل تبدالی و محلول در آب آهن را ناچیز گزارش کردند به‌طوریکه 60 تا 80 درصد آهن کل خاک در ارتباط با اکسیدهای آهن کریستالی و بی‌شکل گزارش شده است. طی تحقیقات انجام شده در توزیع شکل‌های شیمیایی روی در خاک‌های آهکی توسط یثربی و همکاران (1994) و دران و شوکلا (1995) مشخص گردید که مقدار شکل روی محلول در آب بیشتر از شکل‌های آلی و تبدالی بوده که با توجه به رفتار مشابه این دو عنصر، می‌توان نتایج به‌دست‌آمده را به آهن نیز تعمیم داد.

در این تحقیق، طبق روش اسپوزیتو و همکاران (1982) از آب مقطر دو بار تقطیر در طی سه مرحله عصاره‌گیری، جهت استخراج شکل آهن محلول در آب استفاده گردید. نتایج حاکی از آن بود که این عصاره-گیر، توانسته است 0/1 درصد از آهن کل را استخراج نماید که این یافته، مشابه با نتایج سایر محققان می-باشد (یریسوامی و همکاران 1995، اسپوزیتو و همکاران 1982). در بعضی از تحقیقات انجام شده، مقدار شکل آهن محلول در آب را کمتر از 1 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک و تا حد صفر گزارش کرده‌اند (یلویکار و همکاران 1996). از آب مقطر دوبار تقطیر به عنوان یک عصاره‌گیر، جهت استخراج شکل محلول در آب، به دلیل اینکه کم یونیزه می‌شود و ثابت دی‌الکتریک آن بالا بوده، به عنوان یک حلال مناسب شناخته شده است (علیزاده 1378). مادور و همکاران (1998) شکل آهن تبدالی (عصاره‌گیری با نمک کلرور پتاسیم) را کمتر از شکل آهن محلول در آب (عصاره‌گیری با آب مقطر) گزارش کردند. آنان یکی از عوامل موثر بر کاهش آهن تبدالی را بالا بودن pH خاک‌های آهکی دانستند. به-طوری‌که آهن هیدروکسیلی با اشغال سایت‌های تبدالی

در رابطه با پیوند این اجزای آلی با مقدار عناصر در خاک به دست آمده است (هارتر 1991). مادور و همکاران (1998) یکی از عوامل موثر بر کاهش شکل آهن محلول در آب را ناشی از تشکیل و رسوب ترکیبات اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن غیر محلول بیان کردند.

خاک‌های آهنی دانست. همچنین یکی از دلایل پایین بودن آهن متصل به ترکیبات آلی، علاوه بر کمبود مواد آلی خاک، به تفاوت بین اجزا و ترکیبات آلی خاک مرتبط بوده که برحسب مقدار اجزای مواد آلی خاک (اسید فولویک، هیومین و اسید هیومیک) نتایج متفاوتی

جدول 4- توزیع شکل‌های شیمیایی آهن (میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) به روش اسپوزیتو و همکاران (1982).

آهن کل	آهن تنه	آهن متصل به کربنات‌ها	آهن متصل به جزء آلی	آهن محلول در آب	آهن تبدالی	آهن تبادل
16278/13	15914/99	104/11	ناچیز	8/44	ناچیز*	حداقل
58530/24	58332/88	435/03	2/64	98/05	ناچیز	حداکثر
34902/30	34600/91	262/26	1/22	37/99	ناچیز	میانگین
-	99/13	0/75	0/0034	0/10	ناچیز	درصد (نسبی)

*ناچیز: غیرقابل اندازه‌گیری با دستگاه جذب اتمی است.

داشته باشند (لیندسی 1991). سینگ و همکاران (1988) گزارش کردند که شکل آلی، درصد کمی از مقدار کل آهن را به خود اختصاص داده است. آنان کمبود شکل آلی در خاک‌های آهنی، را ناشی از پایین بودن درصد نسبی مواد آلی و همچنین متفاوت بودن اجزاء و ترکیبات آلی خاک نسبت دادند.

مقدار آهن کربناتی بین 1/17 تا 2/29 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک به دست آمد. سینگ و همکاران (1988) در تحقیقات مشابه، شکل آهن کربناتی را در حدود 19/4 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک گزارش کردند. آنان با وجود یکسان بودن روش عصاره‌گیری، تفاوت در مقادیر شکل‌های کربناتی آهن را ناشی از وجود اندازه متفاوت ذرات کربنات کلسیم در خاک‌ها دانستند.

مقدار آهن موجود در اکسیدهای آهن بی‌شکل، در محدوده 19/89 تا 625/91 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک متغیر بود. بعضی از محققان گزارش کردند که 60 تا 80 درصد از کل آهن موجود در خاک‌های مورد مطالعه آنان به شکل اکسیدهای آهن بی‌شکل یا بلوری بوده است (کاظمی و همکاران 1391، زانگ و همکاران 1997). بنابراین می‌توان گفت در خاک‌های مورد

شکل‌های شیمیایی آهن (روش سینگ و همکاران 1988) طبق این روش، مقدار آهن تبدالی و متصل به اکسیدهای منگنز بسیار کم و غیرقابل اندازه‌گیری با دستگاه جذب اتمی بود. در تحقیق مشابهی، مقدار آن کمتر از 0/1 درصد کل آهن موجود در خاک‌های مورد مطالعه بدست آمده است (سینگ و همکاران 1988). محققان برای جداسازی شکل تبدالی و محلول در آب از نمک 0/1 مولار کلرور کلسیم استفاده کردند که مقدار آن حدود 0/6 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک به دست آمد (ساها 1999).

طبق نتایج مندرج در جدول 5 شکل آلی آهن حداقل مقدار را پس از شکل تبدالی آن به خود اختصاص داده است (در بعضی از خاک‌ها ناچیز تا 1/25 میلی‌گرم در کیلوگرم) متغیر بود. ترکیبات آلی که آهن را کلاته می‌کنند شامل آن دسته از اسیدهای آلی مثل سیترات، اکسالات و ملات می‌باشند که حلالیت آنها را در خاک‌های اسیدی افزایش می‌دهند. از طرفی با توجه به اینکه کدامیک از اجزای ماده آلی (اسید هیومیک، اسید فولویک و هیومین) در خاک غالب می‌باشد می‌تواند نقش متفاوتی در نگهداری آهن در خاک

همکاران (1982) پس از شکل تتمه، شکل کربناتی حداکثر مقدار و در روش سینگ و همکاران (1988) شکل اکسیدهای آهن کریستالی بیشترین استخراج را نشان داده است. بنابراین همان طور که قبلا اشاره گردید، در هر روش عصاره گیری دنباله ای با توجه به ماهیت مشخص عصاره گیرها، شکل خاصی از عناصر از خاک استخراج می شود. لذا دستیابی به مقادیر متفاوت شکل های آهن به روش های مختلف عصاره گیری دنباله - ای، دور از انتظار نیست.

مطالعه، میانگین شکل های مختلف آهن (روش سینگ و همکاران 1988) به ترتیب زیر می باشد:
آهن تبدلی = آهن متصل به اکسیدهای منگنز > آهن آلی > آهن کربناتی > اکسیدهای آهن بی شکل > اکسیدهای آهن کریستالی > آهن تتمه
با کاربرد دو روش عصاره گیری دنباله ای در خاک های مورد مطالعه استان فارس مشخص گردید که مقدار شکل تتمه با بالاترین درصد و شکل های آلی و تبدلی با پایین ترین درصد در خاک های این منطقه مشاهده شده است از طرفی در روش اسپوزیتو و

جدول 5 - توزیع شکل های شیمیایی آهن (میلی گرم در کیلوگرم خاک) به روش سینگ و همکاران (1988).

Fe-T	Fe-Re	CFeOX	AFeOX	Fe-MnO	Fe-OM	Fe-Car	Fe-Ex	
9850/97	5827/90	4002/01	19/89	ناچیز	ناچیز	1/17	*ناچیز	حداقل
64796/87	53096/09	11071/33	625/91	ناچیز	1/25	2/29	ناچیز	حداکثر
34902/3	27474/95	7268/36	156/60	ناچیز	0/56	1/83	ناچیز	میانگین
-	78/72	20/82	0/448	ناچیز	0/0016	0/0052	ناچیز	درصد نسبی

*ناچیز: غیر قابل اندازه گیری با دستگاه جذب اتمی است. Fe-Ex = آهن تبدلی، Fe-OM = آهن متصل به ترکیبات آلی، Fe-Car = آهن متصل به کربنات ها، Fe-MnO = آهن متصل به اکسیدهای منگنز، AFeOX = آهن متصل به اکسیدهای آهن آمورف، CFeOX = آهن متصل به اکسیدهای آهن کریستالی، Fe-Re = آهن تتمه و Fe-T = آهن کل.

سینگ و همکاران (1988) همبستگی آهن کربناتی را با مقدار رس و سیلت، مثبت و با مقدار شن، منفی گزارش کردند. بین آهن کربناتی استخراج شده توسط اتیلن دی-آمین تترا استیک اسید دی سدیم با ظرفیت تبادل-کاتیونی، کربنات کلسیم معادل و شن همبستگی منفی معنی دار به دست آمد. بنابراین طبق نتایج به دست آمده کربنات کلسیم، همبستگی مثبت یا منفی با شکل های آهن متصل به کربنات ها در هر یک از دو روش عصاره گیری نشان داده است. طبق گزارشات ریحانی تبار و همکاران (2006)، اندازه ذرات کربنات کلسیم خاک، همبستگی بیشتری با عناصر کم مصرف در خاک ها، نسبت به مقدار کل کربنات کلسیم معادل نشان داده اند، که این گویای اهمیت اندازه ذرات کربنات کلسیم در مقایسه با

همبستگی شکل های شیمیایی آهن با ویژگی های خاک ها همان طوری که در جدول 6 مشاهده می شود، شکل های مختلف آهن (روش های اسپوزیتو و همکاران 1982، سینگ و همکاران 1988) با ویژگی های خاک همبستگی نشان داده اند.

آهن کربناتی استخراج شده بوسیله استات سدیم با ظرفیت تبادل کاتیونی رابطه منفی و با کربنات کلسیم معادل رابطه مثبت نشان داد. همبستگی مثبت بین کربنات کلسیم خاک با شکل کربناتی آهن توسط هان و بنین (1997) گزارش شده است. آنان چنین استنباط کردند که شکل کربناتی فلزات، در خاک های آهکی با کربنات کلسیم در ارتباط مستقیم بوده، به طوری که عناصر، در سطوح این ترکیبات کربناتی جذب می شوند.

pH، رابطه منفی و با سیلت رابطه مثبت معنی‌دار نشان داد. در تحقیقی نشان داده شد که آهن عصاره‌گیری شده با آب، همبستگی معنی‌دار مثبتی با ماده آلی و همبستگی منفی با مقدار رس دارد و این دلایل، عاملی برای پراکندگی متفاوت آهن قابل عصاره‌گیری با آب در عمق‌های مختلف خاک‌های مورد مطالعه گزارش گردید (سینگ و همکاران 1988).

اکسیدهای آهن بی شکل استخراج شده به روش سینگ و همکاران (1988) با ظرفیت تبادل کاتیونی و رس رابطه مثبت معنی‌دار و با کربنات کلسیم معادل و شوری خاک همبستگی منفی معنی‌دار نشان دادند. رابطه مثبت بین اکسیدهای بی شکل آهن و رس در پژوهش‌های سایر محققان نیز گزارش شده است (پریسوامی و همکاران 1995، سینگ و همکاران 1988). شومن (1985) بیان کرد که یکی از قوی‌ترین همبستگی‌های بین شکل‌های مختلف عناصر و ویژگی‌های خاک، مرتبط با ظرفیت تبادل کاتیونی می‌باشد.

بین اکسیدهای آهن کریستالی و ظرفیت تبادل کاتیونی، رابطه مثبت و با شوری خاک و سیلت، همبستگی منفی معنی‌دار مشاهده شد. آدهیکاری و همکاران (1991) گزارش کردند که آهن کریستالی با مقدار رس در خاک رابطه مثبت معنی‌داری نشان داده است.

طبق نتایج مندرج در جدول 6 شکل آهن تتمه در هر دو روش عصاره‌گیری فقط با درصد سیلت و ماده آلی همبستگی مثبت معنی‌دار نشان داد. این در حالی است که بین این شکل شیمیایی با سایر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها همبستگی معنی‌داری مشاهده نشد. همبستگی مثبت و معنی‌دار بین آهن تتمه با مقدار سیلت و ماده آلی، موافق با نتایج بسیاری از محققان از جمله سینگ و همکاران (1988) می‌باشد.

از بین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه، شکل آهن کل با درصد ماده آلی خاک همبستگی مثبت معنی‌دار نشان داد که مشابه با نتایج

مقدار کل آن در خاک می‌باشد. از طرفی، مقدار آهن استخراجی در هر یک از روش‌های عصاره‌گیری، علاوه بر نوع عصاره‌گیر، به غلظت اجزاء تشکیل دهنده عصاره‌گیر، مدت زمان تماس، نوع ظرف، نسبت خاک به عصاره‌گیر، دما و سرعت تکان دادن بستگی دارد. به طوری که تغییر هریک از این شرایط، منجر به تغییرات وسیعی در مقدار آهن استخراجی و ارتباط بین شکل‌های شیمیایی آن با خصوصیات خاک خواهد شد (کوسیاکوواسکی و همکاران 1999).

در این تحقیق، همبستگی بین شکل آلی آهن (عصاره‌گیری با هیپوکلریت سدیم) با pH مثبت و معنی‌دار نشان داده شد. ناگانوما و همکاران (1993) گزارش کردند که با افزایش pH، بر اثر حل شدن مواد آلی، منجر به افزایش شکل متصل به ترکیبات آلی می‌شود. بنابراین، می‌توان چنین استنباط کرد که از بین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه، pH، تاثیر بسزایی در میزان شکل آلی استخراج شده با هیپوکلریت سدیم نشان داده است.

همچنین آهن متصل به ترکیبات آلی بوسیله عصاره‌گیر هیدروکسید سدیم، با ماده آلی رابطه مثبت و با درصد شن رابطه منفی معنی‌دار داشت که مشابه با نتایج پریسوامی و همکاران (1995) می‌باشد. آنان بیان کردند که با افزایش ماده آلی خاک، شکل آهن متصل به ترکیبات آلی افزایش نشان داده است (سینگ و همکاران 1988، دولی و مصطفایی 1997). نیمنان و همکاران (2009) گزارش کردند که ترکیبات محلول و نامحلول مواد آلی خاک، تاثیر بسزایی در افزایش یا کاهش حلالیت آهن به عهده دارند. تحرک آهن و ارتباط آن با مواد آلی خاک، به خواص ترکیبات آلی از جمله، گروه‌های عاملی مواد آلی و همچنین خصوصیات از خاک مانند pH و ظرفیت تبادل کاتیونی و قدرت یونی وابسته می‌باشد.

آهن عصاره‌گیری شده توسط آب (شکل آهن جذب شده در روش اسپوزیتو و همکاران 1982) با

همکاران 1996، زانگ و همکاران 1997). آنان گزارش کردند که با افزایش درصد رس و ماده آلی خاک‌های مورد مطالعه، شکل آهن کل روند افزایشی نشان داده است.

یلویکار و همکاران (1996) است. مطالعات متعدد در این باره حاکی از آن است که رابطه مثبت معنی‌داری بین مقدار آهن کل با درصد ماده آلی و رس و یک همبستگی منفی معنی‌دار با pH و کربنات‌کلسیم وجود دارد (راندهاوا 1997، دولی و مصطفی 1997، یلویکار و

جدول 6- همبستگی بین شکل‌های شیمیایی آهن با ویژگی‌های خاک به دو روش سینگ و همکاران (1988)، اسپوزیتو و همکاران (1982).

آهن تنمه (اسپوزیتو)	آهن تنمه (سینگ)	آهن کل	اکسیدها آهن کریستالی (سینگ)	اکسیدها آهن بی‌شکل (سینگ)	آهن کربناتی (سینگ)	آهن کربناتی (اسپوزیتو)	آهن آلی (سینگ)	آهن آلی (اسپوزیتو)	آهن محلول در آب (اسپوزیتو)	نوع خاک
0/746*	0/745*	0/749*	-0/253	-0/092	-0/019	0/596	0/207	0/648*	0/205	OM
-0/174	-0/172	-0/179	0/02	0/014	-0/086	-0/504	0/682*	-0/526	-0/830*	pH
-0/030	-0/154	-0/026	0/834**	0/801**	-0/78**	-0/647*	-0/26	0/451	-0/167	CEC
-0/149	-0/045	-0/153	-0/623	-0/737*	0/764*	-0/634*	0/082	-0/584	0/07	CCE
0/017	0/132	0/012	-0/78**	-0/695*	0/551	-0/554	0/621	-0/487	-0/284	EC
0/376	-0/320	-0/38	0/221	0/547	0/461	-0/689*	0/086	-0/645*	0/194	Sand
0/645*	0/718*	0/647	-0/710	-0/385	0/462	0/321	-0/101	0/425	0/671*	Silt
-0/068	-0/152	-0/064	0/571	0/708*	-0/598	0/540	-0/088	0/352	0/092	Clay

** و * به ترتیب معنی‌دار بودن در سطح احتمال 1 و 5 درصد می‌باشد.

آلی با آهن کربناتی، کل و تنمه رابطه مثبت معنی‌دار نشان دادند (جدول 7).

همبستگی بین شکل‌های شیمیایی آهن در این تحقیق، بین آهن جذب شده با آهن آلی و کربناتی به روش اسپوزیتو و همکاران (1982) همبستگی مثبت و معنی‌دار به دست آمد. همچنین در این روش، آهن

جدول 7- همبستگی بین شکل‌های شیمیایی آهن به روش اسپوزیتو و همکاران (1982).

شکل‌های شیمیایی	آهن محلول در آب	آهن آلی	آهن کربناتی	آهن کل
آهن آلی	0/435*			
آهن کربناتی	0/401*	0/769*		
آهن کل	0/233ns	0/559**	0/293ns	
آهن تنمه	0/229ns	0/554**	0/286ns	1**

** و * به ترتیب در سطح 1 و 5 درصد معنی‌دار است

کریستالی همبستگی مثبت معنی‌دار نشان داده شد و همچنین بین مقدار آهن کل با آهن تنمه همبستگی مثبت معنی‌داری گزارش گردید. بنابراین وجود یک همبستگی معنی‌دار بین شکل‌های مختلف آهن، دلیلی بر وجود رابطه پویا بین این شکل‌های شیمیایی در خاک‌های مورد مطالعه می‌باشد.

در ارتباط بین شکل‌های شیمیایی آهن به روش سینگ و همکاران (1988) مشخص گردید که مقدار آهن کربناتی با اکسیدهای آهن بی‌شکل و اکسیدهای آهن کریستالی همبستگی منفی معنی‌دار نشان داده است و همچنین همبستگی منفی معنی‌دار بین آهن متصل به مواد آلی با اکسیدهای آهن بی‌شکل نیز به دست آمد (جدول 8). این درحالی است که بین اکسیدهای آهن بی‌شکل و

جدول 8- همبستگی بین شکل‌های شیمیایی آهن به روش سینگ و همکاران (1988).

شکل‌های شیمیایی	آهن کربناتی	آهن آلی	اکسیدهای آهن بی‌شکل	اکسیدهای آهن کریستالی	آهن تنمه
آهن آلی	0/289ns				
اکسیدهای آهن بی‌شکل	-0/765*	-0/507**			
اکسیدهای آهن کریستالی	-0/754**	-0/299ns	0/738*		
آهن کل	-0/124ns	-0/100ns	0/037ns	-0/277ns	
آهن تنمه	-0/003ns	-0/047ns	-0/08ns	-0/413*	0/99*

** و * به ترتیب در سطح 1 و 5 درصد معنی‌دار است

استخراج با EDTA، همبستگی معنی‌دار ($R^2=0/734^{**}$) به دست آمد.

طبق نتایج به دست آمده، همبستگی بین مقدار آهن قابل استخراج با DTPA و EDTA با آهن کربناتی بیشتر از سایر شکل‌ها بود.

از بالا بودن ضریب همبستگی بین آهن قابل استخراج با DTPA و EDTA و شکل کربناتی آهن، می‌توان چنین استنباط کرد که شکل کربناتی آهن، احتمالاً منبع بالقوه‌ای برای آهن قابل استفاده در خاک‌های آهکی استان فارس می‌باشد.

همبستگی بین شکل‌های شیمیایی آهن با شکل‌های قابل استخراج با EDTA و DTPA

طبق نتایج مندرج در جدول 9 آهن قابل استخراج با DTPA (احتمالاً آهن قابل جذب گیاه) با آهن محلول در آب، آهن آلی و آهن کربناتی خاک‌های مورد مطالعه (روش اسپوزیتو و همکاران 1982) همبستگی مثبت معنی‌داری نشان داده است.

همچنین، در روش اسپوزیتو و همکاران (1982) بین دو شکل آهن متصل به کربنات‌ها (FeCaSpo) و آهن متصل به جزء آلی (FeOMSpo) با مقدار آهن قابل

جدول 9- معادلات رگرسیونی ساده و چند متغیره بین آهن قابل استخراج با DTPA و EDTA و شکل‌های شیمیایی آهن.

معادلات	ضریب تبیین (R ²)
FeDTPA = -4/253 + 6/602 * 10 ⁻² FeCaSpo	0/814**
FeDTPA = -4/490 + 6/052 * 10 ⁻² FeCaSpo + 4/432 * 10 ⁻² * FeSorSpo	0/844**
Ln (FeDTPA) = 1/6443 + 0/5795 FeOMSpO	0/678**
FeDTPA = 17/10 - 7/253 FeOMSin	0/189*
FeEDTA = - 1/417 + (8/755 * 10 ⁻² FeCaSpo)	0/657**
FeEDTA = - 3/831 + 0/122 FeCaSpo - 5/403 FeOMSpO	0/734**

** و * به ترتیب در سطح 1 و 5 درصد معنی‌دار است. FeCaSpo = آهن کربناتی (روش اسپوزیتو)، FeSorSpo = آهن محلول در آب (روش اسپوزیتو)، FeOMSpO = آهن متصل به جزء آلی (روش اسپوزیتو) و FeOMSin = آهن متصل به جزء آلی (روش سینگ).

روش اسپوزیتو و همکاران (1982) منطقی‌تر به نظر می‌رسد.

به منظور استخراج شکل کربناتی آهن (روش سینگ و همکاران 1988) استفاده از استات سدیم در مقایسه با کاربرد EDTA- Na₂ موجب بدسوزی شعله دستگاه جذب اتمی می‌گردد و همچنین شکل کربناتی آهن (عصاره‌گیری با EDTA- Na₂) همبستگی مثبت معنی‌دار با مقدار آهن قابل جذب نشان داده است. بنابراین برای جداسازی این شکل از آهن، استفاده از عصاره‌گیر EDTA- Na₂ پیشنهاد می‌گردد.

نتیجه‌گیری کلی

نتایج نشان داد که مقدار آهن تنم در روش‌های اسپوزیتو و همکاران 1982 و سینگ و همکاران 1988 به ترتیب بیش از 99 و 78 درصد از آهن کل خاک‌های آهکی استان فارس را به خود اختصاص داده است ولیکن در هر دو روش، سهم بسیار ناچیزی در شکل‌های آلی، تبدلی، کربناتی و جذب شده آهن به‌دست آمد. از بین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه، مشخص گردید که درصد سیلت و ماده آلی همبستگی مثبت معنی‌دار با شکل تنم آهن در هر دو روش نشان داده است. بنابراین طبق نتایج مشابه در دو روش به‌کاررفته، شکل تنم و اکسیدهای آهن کریستالی (20 درصد) بیشترین درصد از کل آهن استخراجی را

مقایسه دو روش عصاره‌گیری دنباله‌ای (شکل‌های تبدلی، آلی و کربناتی)

شکل تبدلی آهن با هر دو روش کم و غیر قابل اندازه‌گیری با دستگاه جذب اتمی بود، ولی با این حال، اعداد به‌دست آمده از دستگاه جذب اتمی به روش سینگ و همکاران (1988) (عصاره‌گیر یک مولار نیترات-منیزیم) بیشتر از روش اسپوزیتو و همکاران (1982) (عصاره‌گیر 0/5 مولار نیترات پتاسیم) بود که می‌توان آن را ناشی از بالا بودن قدرت جایگزینی یون Mg²⁺ در ترکیب Mg(NO₃)₂ نسبت به کاتیون K⁺ در ترکیب نیترات منیزیم به جای کاتیون‌های تبدلی دانست. بنابراین در خاک‌هایی که این شکل از آهن در حد مرز بین قابل اندازه‌گیری و غیر قابل اندازه‌گیری باشد مسلماً روش سینگ و همکاران (1988) برتری خواهد داشت.

شکل آلی آهن (عصاره‌گیری با 0/5 نرمال سود) به روش اسپوزیتو و همکاران (1982) با ماده آلی خاک و همچنین با مقدار آهن قابل جذب همبستگی مثبت معنی‌داری داشت در حالی که شکل آلی عصاره‌گیری با هیپوکلرایت سدیم در روش سینگ و همکاران (1988) با ماده آلی همبستگی معنی‌داری نشان نداد و در ارتباط با مقدار آهن قابل جذب همبستگی منفی معنی‌دار (سطح احتمال یک درصد) به‌دست آمد. علاوه بر آن، عصاره-گیر هیپوکلرایت سدیم در مقایسه با سود شدیداً موجب بدسوزی شعله دستگاه جذب اتمی گردید، بنابراین جهت جداسازی شکل آلی، استفاده از عصاره‌گیر سود (

به خود اختصاص داده‌اند و با توجه به همبستگی مثبت معنی‌دار بین آهن قابل جذب با شکل‌های آلی، جذب شده و کربناتی آهن و مقادیر کم این شکل‌ها در خاک‌های مورد مطالعه استان فارس، مشخص گردید که قسمت عمده آهن این منطقه، در شکل‌های غیر قابل استفاده گیاهی می‌باشد و از میان عناصر مورد نیاز گیاهان، کمبود آهن بیشترین محدودیت را برای محصولات کشاورزی به خود اختصاص داده است.

منابع مورد استفاده

- حق پرست تنها مر، 1371. تغذیه و متابولیسم گیاهان (ترجمه). انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت. عزیزاده ا، 1378. رابطه آب و خاک و گیاه. انتشارات دانشگاه مشهد.
- کاظمی عر، شریعتمداری ح و کلباسی م. 1391. شکل‌های شیمیایی قابل استخراج به وسیله DTPA آهن در خاک‌های تیمار شده توسط سرباره و لجن کنورتور کارخانه نوب آهن اصفهان. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی (علوم آب و خاک). جلد 16. شماره 59. صفحه های 87 تا 99.
- Adhikari M and Si SK, 1991. Studies on different forms of iron and aluminum and their release in relation to acidity of some acid soils. *J Indian Soc Soil Sci* 39: 252- 255.
- Alison LE and CD Moodie, 1965. Carbonate. Pp. 1369-1379 In: Black CA (ed) *Method of Soi Analysis. Part II, Monograph No. 9* Am Soc Agron., Madison, WI.
- Bouyoucos CJ, 1962. Hydrometer method improved for making particle – size analysis of soils. *Agron J* 54: 464-465.
- Brown AL, Quick J and Eddings JL, 1971. A comparison of analytical methods for soil zinc. *Soil Sci Soc Am Proce* 35: 105- 107.
- Chapman HD, 1965. Cation exchange capacity. Pp.811 – 903 In: Black CA (ed) *Methods of Soil Analysis. Part II, Monograph No. 9.* Am Soc Agron., Madison, WI.
- Dolui AK and Mustafi SC, 1997. Forms of extractable iron in relation to soil characteristics of some alfisols. *J Indian Soc Soil Sci* 45: 192- 194.
- Dubey DD, Khedkar S and Sharma OP, 1983. Forms of iron in salt-affected black soils of Western Part of Madhya Prade. *J Indian Soc Soil Sci* 31(2): 320-324.
- Drane SS and Shukla LM, 1995. Distribution of different forms of Zinc in benchmark and other established soil series of Maharashtra. *J Indian Soc Soil Sci* 43(4): 594-596.
- Han FX and Banin A, 1995. Selective sequential dissolution techniques for trace metals in arid-zone soils: The carbonatedissolution step. *Commun Soil Sci Plant Anal* 26:553-576.
- Harter RD, 1991. Micronutrient adsorption-desorption reactions in soils. Pp. 59-87. In: Mortvedt JJ Cox FR Shuman LH Welch RH (Eds.) *Micronutrients in Agriculture*. SSSA, Madison, WI.
- Kocalkowaski WZ, Diatta JB and Grzebisz W, 1999. Evaluation of chelating agents as heavy metals extractants in agricultural soils under threat of contamination. *Polish J Environ* 8:149-154.
- Lindsay WL, 1991. Iron oxide solubilization by organic matter and its effect on iron availability. *Plant and Soil* 130:27-34.
- Lindsay WL and Norvell WA, 1978. Develepment of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci Soc Am J* 42: 421- 428.
- Mathur BS, Singh SK, Gupta, BP and Kumar P, 1998. Studies on some forms of iron and aluminium and their release in relation to acidity of Chotanagpur soils. *J Indian Soc Soil Sci* 46(3) 456-458.
- Mathur BS, Singh BP, Singh SK, and Gupta P, 2000. Appraisal of forms of iron and aluminum in some Alfisols of plateau region of Bihar. *J Indian Soc Soil Sci* 48: 242- 245.
- Monge E, Perez C, Pequerul A, Madero P and Val J, 1993. Effect of iron chlorosis on mineral nutrition and lipid composition of thylakoid biomembrane in *Prunus Persica*(L.) Bastch. *Plant and Soil* 154: 97- 102.
- Naganuma K, Okazaki M, Yonebayshi K and AbuBaker Z, 1993. Surface charge and adsorption characteristics of copper and zinc on tropical soils. *Soil Sci Plant Nutr* 39: 455-462.
- Neaman A, Reyes L, Trolard F, Bourrie G and Sauve S, 2009. Copper mobility in contaminated soils of the puchancavi valley, central Chile. *Geoderma* 150: 359- 366.
- Peech M, 1965. Hydrogen ion activity. Pp. 922-923. In Black CA (ed.) *Methods of Soil Analysis. Part2, Am Soc Agron, WI*.
- Randhava HS and Singh SP, 1997. Iron fractions in allivium- derived soils of Punjab. *J Indian Soc Soil Sci* 45: 825- 827.

- Reyhanitabar A, Karimian NA, Ardalan M, Savaghebi GhR and Ghanadha MR, 2006. Zinc Fractions of selected calcareous soils of Tehran province and their relationships with soil characteristics. *J Sci Tech Agri Natu Res* 3: 125-136 (In Farsi).
- Saha JK, Adhikari T and Mandal B, 1999. Effect of lime and organic matter on distribution of zinc, copper, iron, and manganese in acid soils. *Commun Soil Sci Plant Anal* 30: 1819- 1829.
- Shuman LM, 1983. Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. *Soil Sci Soc Am J* 47:656-660.
- Shuman LM, 1985. Frsctionation method for soil microelements. *Soil SciJ* 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 India. *Soil Sci* 146:359-366.
- Sposito G, Lund LJ and Chang AC, 1982. Trace metal chemistry in arid-zone amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Sci Soc Am J* 46:260-264.
- Tessier A, Campbell PGC and Auvlair J C and Bisson M, 1984. Relationships between the partitioning of trace metals in sediments and their accumulation in the tissue of the fresh water mollus *Ellipto* complanation amining area. *Can J Fish Aqual Sci* 41:1463-1472.
- Walkley A and Black TA, 1934. An examination of the Deligaref method for determining organic matter and a proposed modification of chromic acid titration method. *Soil Sci* 37:29-38.
- Yasrebi J, Karimian N, Maftoun M, Abtahi A and Sameni AM, 1994. Distribution of zinc forms in highly calcareous soils as influenced by soil physical and chemical properties and application of zinc sulfate. *Commun Soil Sci Plant Anal* 25(11&12): 2133-2145.
- Yelvikar NV, Seddiqiu SIM, Malewar GU Tajuddin C, 1996. Distribution of different forms of iron in Vertic soils and their relation with soil properties. *J indian Soc Soil Sci* 44: 781- 783.
- Yerriswamy RM, Vasuki N, Manjunathaiah HM and Satyanarayana T, 1995. Forms of iron and their in distribution in some Vertisols of Kamataka. *J Indian Soc Soil Sci* 43: 371- 374.
- Zalidis G, Barbayiarinis and Matsi T, 1999. Forms and distribution of heavy metals in soils of the Axios Delta of Northern Greece. *Commun Soil Sci Plant Anal* 30(5&6): 817-827.
- Zhang M, Alva A K, Li YC and Calvert DV, 1997. Fractionation of iron, aluminum, and phosphorous in selected sandy soils under citrus production. *Soil Sci Soc Am J* 61:797-801.