

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

ندا پاشاپور¹، عادل ریحانی تبار^{2*}، شاهین اوستان²

تاریخ دریافت: 94/05/04 تاریخ پذیرش: 95/02/13

1- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

2- دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

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

چکیده

شناخت شکل‌های مختلف آهن خاک و تعیین مقدار هر یک از آن‌ها اطلاعات مفیدی برای ارزیابی وضعیت آهن و نیز شیمی آهن در خاک در اختیار می‌گذارد. برای کسب چنین اطلاعاتی، مقدار و توزیع شکل‌های مختلف آهن در 21 نمونه مرکب خاک استان آذربایجان شرقی به روش عصاره‌گیری دنباله‌ای تغییر یافته سینگ و همکاران تعیین و رابطه این شکل‌ها با یکدیگر و با ویژگی‌های خاک مطالعه گردید. بر طبق نتایج حاصله دامنه تغییرات آهن معادل کل به روش اسپوزیتو و همکاران بین 50/84 - 15/25 گرم بر کیلوگرم با میانگین 29/84 گرم بر کیلوگرم و به روش Aqua-Regia بین 47/75 - 19/54 گرم بر کیلوگرم با میانگین 30/38 گرم بر کیلوگرم متغیر بود. غلظت شکل‌های مختلف آهن به ترتیب آهن باقی‌مانده (Fe-Res) < آهن پیوند یافته به اکسیدهای آهن بلوری (Fe-CFeOX) < آهن پیوند یافته به اکسیدهای آهن بی‌شکل (Fe-AFeOX) < آهن پیوند یافته به اکسیدهای منگنز (Fe-MnOX) < آهن پیوند یافته به مواد آلی (Fe-OM) < آهن تبادلی (Fe-Ex) ≤ آهن کربناتی (Fe-Car) بود. ضرایب همبستگی ساده نشان داد که pH خاک با آهن پیوند یافته به اکسیدهای آهن بلوری، کربنات کلسیم معادل فعال با آهن پیوند یافته به اکسیدهای منگنز همبستگی‌های منفی معنادار و ظرفیت تبادل کاتیونی با آهن تبادلی، آهن باقی‌مانده و آهن کل همبستگی مثبت معنادار و با آهن پیوند یافته به اکسیدهای منگنز همبستگی منفی معنادار، تبادلی، آهن باقی‌مانده و آهن کل همبستگی مثبت معنادار و با آهن پیوند یافته به اکسیدهای منگنز همبستگی منفی معنادار، درصد سیلت با آهن پیوند یافته به مواد آلی همبستگی مثبت معنادار و آهن پیوند یافته به اکسیدهای منگنز همبستگی منفی معنادار داشتند. در این تحقیق بین شکل‌های مختلف آهن همبستگی‌های معناداری به دست آمد که احتمالاً بیان‌گر یک رابطه پویا بین آن‌ها هست.

واژه‌های کلیدی: آذربایجان شرقی، خاک‌های آهکی، شکل‌های شیمیایی آهن، عصاره‌گیری دنباله‌ای

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

N Pashapoor¹, A Reyhanitabar^{2*}, Sh Oustan²

Received: 26 July 2015

Accepted: 02 May 2016

1. M.Sc Student, Soil Sci, Dept., Faculty of Agric., Univ. of Tabriz

2. Assoc. Prof., Soil Sci, Dept., Faculty of Agric., Univ. of Tabriz

* Corresponding Author, Email: areyhani@tabrizu.acir

Abstract

Information about different forms of Fe and determining the amount of each one of them is important for evaluation of soil Fe status and also understanding of soil Fe chemistry. To obtain such information, amount and distribution of Fe in different fractions of 21 soil composite samples of East Azerbaijan Province were determined by modified sequential extraction procedures introduced by Singh et al and the relationships of these types with each other and with soil properties were also investigated. According to the results, total Fe concentrations of soils, determined by Sposito et al method ranged from 15.25 to 50.84 g kg⁻¹ with a mean of 29.84 g kg⁻¹ and by aqua-regia method ranged from 19.54 to 47.75 g kg⁻¹, with a mean of 30.38 g kg⁻¹. The amount of different forms of iron was determined to be as follow: Residual iron (Fe-Res) > iron associated with the crystalline iron oxides (Fe-CFeOX) > iron associated with the amorphous iron oxides (Fe-AFeOX) > manganese- oxide- associated Fe (Fe- MnOX) > organic matter-associated Fe (Fe-OM) > exchangeable iron (Fe-Ex) ≥ carbonates-bound iron (Fe-Car). Simple correlation coefficients showed that soil pH had a significant negative correlation with Fe-CFeOX, active calcium carbonate equivalent had a significant negative correlation with Fe-MnOX and CEC had a significant positive correlation with Fe-Ex, Fe-Res and total iron. Clay content had a significant positive correlation with Fe-Ex, Fe-Res and total iron and had a significant negative correlation with Fe-MnOX. Also silt content had a significant positive correlation with organic matter and significant negative correlation with manganese- oxide- associated Fe. In this study, a significant correlation was also observed between the Fe forms themselves, which is presumably a reflection of the existence of a dynamic relationship between the chemical forms of an element in soil.

Keywords: Calcareous soils, Chemical Fe Forms, East Azerbaijan, Sequential extraction

اکسیدهای آهن متنوعی در خاکها وجود دارند که از جمله آنها، گوئیتایت¹ (α -FeOOH)، هماتایت² (α -Fe₂O₃)، لپیدوکروسایت³ (β -FeOOH) و مگهمایت⁴ (γ -Fe₃O₄) را می‌توان نام برد (لیندسی 1978).

مقدمه

آهن در پوسته جامد زمین به شکل دو ظرفیتی در کانی‌های مختلفی نظیر آمفیبول‌ها، پیروکسن‌ها و اولوین‌ها یافت و طی فرآیند هوازدگی کانی‌های اولیه حل‌شده و آهن دو ظرفیتی آزاد می‌شود. در صورت وجود اکسیژن فراوان در محیط، که خود ناشی از تهویه خوب هست، آهن دو ظرفیتی به آهن سه ظرفیتی تبدیل و به‌صورت اکسیدهای سه ظرفیتی رسوب می‌کند.

¹ Goethite

² Hematite

³ Lepidocrocite

⁴ Maghemite

ای از روش‌های رایج جداسازی شکل‌های شیمیایی آهن هست که برای درک بهتر فرآیندهای مؤثر در فراهمی این عنصر به‌کاربرده می‌شوند (خان میرزایی و همکاران 1391). روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای گوناگونی برای جداسازی شکل‌های عناصر کم‌مصرف کاتیونی از جمله آهن در خاک‌ها و رسوبات ابداع شده است. نکته مهم این است که این روش‌ها استاندارد نشده‌اند و هر محقق روش خاص خود یا اصلاح‌شده روش دیگران را به کار می‌برد و از روش‌های قدیمی‌تر به‌عنوان مدل‌هایی برای روش‌های جدید استفاده می‌شود (غفاری نژاد و کریمیان 1386). انتخاب روش بستگی به فراهمی ابزارها، مواد شیمیایی، راحتی روش تجزیه و همبستگی با پاسخ‌های گیاهی دارد (هاف و مدراسکی 1958). با تعیین شکل‌های شیمیایی آهن در خاک می‌توان منبع، نحوه واکنش، زیست‌فراهمی آهن در خاک‌های کشاورزی و پویایی و حرکت آن به سمت پایین در خاک‌های آلوده را پیش‌بینی کرد. با مشخص کردن روابط بین شکل‌های مختلف آهن و ویژگی‌های خاک، تمهیدات لازم برای تغییر برخی پارامترهای خاکی با هدف افزایش قابلیت استفاده آهن را می‌توان تدارک دید. شکل‌های مختلفی از آهن در خاک وجود دارند و توسط عصاره‌گیرهای مختلف قابل استخراج هستند. گوپتا (1975) برای مجموع شکل محلول و تبدالی، استات آمونیم یک مولار را پیشنهاد کرد. محققان نیز برای جداسازی شکل تبدالی آهن از محلول 0/5 مولار نترات پتاسیم (اسپوزیتو و همکاران 1982)، نترات منیزیم (سینگ و همکاران 1988) و 1 مولار کلرور منیزیم (تسیر و همکاران 1984) استفاده کرده‌اند. توصیه می‌شود جهت جداسازی شکل تبدالی از $Mg(NO_3)_2$ یک مولار به جای KNO_3 نیم مولار استفاده شود، زیرا کاتیون Mg^{2+} می‌تواند راحت‌تر از کاتیون K^+ در فاز تبدالی جایگزین شده و مقدار بیشتری از شکل تبدالی را استخراج نماید (بخشی و کریمیان 1382). اکسیدهای آهن بی‌شکل واکنش‌پذیری سطحی بالایی دارند و از این رو قابل‌دسترس‌ترین منبع آهن خاک از لحاظ تحرک می‌باشند و می‌توانند در

فراهمی آهن برای گیاهان به توزیع نسبی شکل‌های مختلف شیمیایی آن در خاک بستگی دارد که البته خود تابعی از ویژگی‌های خاک است. از جمله ویژگی‌های مهم خاک می‌توان به مقدار بی‌کربنات محلول و کربنات کلسیم معادل فعال⁵، pH خاک، پتانسیل ریداکس، رطوبت خاک و مواد آلی اشاره نمود. کمبود آهن در خاک‌های با pH بالا و خاک‌های آهکی مناطق خشک شایع است، اما در خاک‌های اسیدی هم که آهن کل خاک پایین است کمبود دیده می‌شود. به ازای هر واحد افزایش pH، غلظت Fe^{3+} ، 1000 برابر و غلظت Fe^{2+} ، 100 برابر کاهش می‌یابد. در pHهای معمول در خاک‌ها، غلظت کل آهن محلول برای برطرف کردن نیاز گیاهان به آهن، حتی در خاک‌های اسیدی هم کافی نیست (هاولین و همکاران 1999). همانند سایر عناصر، آهن می‌تواند با اجزای مختلف خاک پیوند یابد که این اجزاء توانایی متفاوتی در نگهداشت و رهاسازی آهن دارند. این عنصر می‌تواند با مواد آلی خاک تشکیل کمپلکس دهد، جذب سطحی سطوح رس‌ها و اکسیدهای آهن و منگنز شود، در شبکه ساختمانی کانی‌های سیلیکاتی اولیه یا کانی‌های ثانویه مانند کربنات‌ها، فسفات‌ها و سولفیدها یافت شود و یا در مواد بی‌شکل مانند اکسیدهای منگنز محبوس گردد (تسیر و همکاران 1979). توانایی آهن در تشکیل ترکیبات کمپلکس با مواد آلی، وابسته به pH و پتانسیل ریداکس خاک هست؛ به‌طوری‌که در pH کمتر از پنج، ترکیبات کمپلکس پایداری بین آهن سه ظرفیتی و هومات خاک پدید می‌آید. در pH بیشتر از 6، این ترکیبات کمپلکس پایدار نبوده و آهن هیدرولیز می‌شود. البته حتی در pHهای بالا نیز ریز مکان‌هایی⁶ در خاک وجود دارد که pH و پتانسیل اکسید و احیاء پایین بوده و تشکیل چنین کمپلکس‌هایی امکان‌پذیر هست (سمر و همکاران 1389). توزیع آهن در بین این اجزاء مختلف به‌عنوان جزءبندی⁷ آهن خاک تعریف می‌شود. روش عصاره‌گیری دنباله-

⁵Active calcium carbonate equivalent (ACCE)

⁶Microsites

⁷Fractionation

نمود. همچنین در خاک‌های مورد مطالعه با استفاده از روش اسپوزیتو پس از شکل باقی‌مانده، شکل کربناتی بیشینه مقدار و در روش سینگ و همکاران (1988) شکل اکسیدهای آهن بلوری بیشترین استخراج را نشان داد. کاظمی و همکاران (1391) در سه خاک آهکی اصفهان گزارش کردند که 60 تا 80 درصد از کل آهن موجود به شکل اکسیدهای آهن بی‌شکل و بلوری بوده و 20 تا 40 درصد آهن در بخش سولفید آلی یافت شده است.

این پژوهش با هدف تعیین شکل‌های مختلف آهن، بررسی روابط بین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک با شکل‌های مختلف آهن و آهن قابل‌جذب در برخی از خاک‌های استان آذربایجان شرقی برای اولین بار انجام شد.

مواد و روش‌ها

بر اساس نقشه‌های تهیه‌شده توسط سازمان جهاد کشاورزی استان آذربایجان شرقی نمونه‌برداری به تعداد 40 نمونه خاک از عمق 0 تا 30 سانتی‌متر به‌صورت تصادفی و مرکب انجام گرفت (شکل 1). پس از خشک کردن و گذراندن خاک‌ها از الک 2 میلی‌متری برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها به‌شرح زیر تعیین شد:

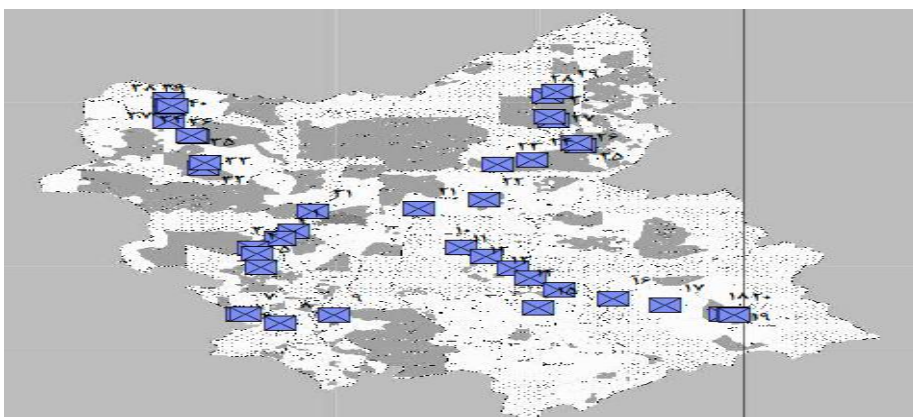
بافت خاک به‌روش هیدرومتری 4 زمانه (گی و اور 2002)، pH و EC در عصاره اشباع خاک (ریچاردز 1954)، کربن آلی به روش اکسایش تر (نلسون و سامرز 1996)، کربنات کلسیم معادل با روش خنثی کردن با اسید و تیتراژ کردن باقی‌مانده با محلول سود (آلیسون و مودی 1965)، کربنات کلسیم معادل فعال با روش اگزالات آمونیم (درونین 1942)، ظرفیت تبادل کاتیونی با استفاده از روش باور (باور و همکاران 1952) و مقدار آهن قابل‌جذب خاک با روش DTPA (لیندزی و نورول 1978) اندازه‌گیری شد. با توجه به این ویژگی‌ها تعداد 21 نمونه که بیشترین ضریب تغییرات (100×(میانگین/انحراف معیار) = ضریب تغییرات) را از نظر ویژگی‌های فوق داشتند بر اساس

تعادل با آهن محلول و تبدیلی قرار گیرند (موریس و همکاران 1990). برای انحلال فلزات مرتبط با اکسیدهای بی‌شکل آهن و آلومینیوم، محلول اسیدی اگزالات آمونیم و ترکیب محلول اسیدکلریدریک و محلول هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ($0.25M HCl + 0.25M NH_2OH.HCl$) پیشنهاد گردیده است (شومن 1985). شکل‌های باقی‌مانده فلزات شامل کانی‌های اولیه و ثانویه هستند که می‌توانند در ساختار بلورین وجود داشته باشند. برای جداسازی شکل باقیمانده از اسیدنیتریک 4 مولار (اسپوزیتو و همکاران 1982) و نیز مخلوطی از اسیدهای غلیظ HCl ، HF و $HClO_4$ استفاده شده است (تسیر و همکاران 1984). در عصاره‌گیری دنباله‌ای تا حد ممکن باید دقت شود از عصاره‌گیری‌هایی استفاده گردد که فقط شکل ویژه یک عنصر را تحت تأثیر قرار دهند. با توجه به موارد ذکرشده امروزه برای جداسازی و تعیین شکل‌های شیمیایی آهن در خاک، از روش تلفیقی سینگ و همکاران (1988) بیشتر استفاده می‌شود. از محاسن این روش می‌توان اهمیت دادن به تمام شکل‌های مختلف آهن در خاک به‌ویژه شکل کربناتی و سرعت عمل آن اشاره کرد. روش سینگ و همکاران (1988) نیز تلفیقی از روش‌های تسیر، شومن و چائو می‌باشد که آهن را به شکل‌های تبدیلی، کربناتی، آلی، اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آهن بی‌شکل و اکسیدهای آهن متبلور و باقی‌مانده جداسازی می‌کند. ضرابی و همکاران (1390) در خاک‌های آهکی استان یزد با بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی آهن توسط روش سینگ و همکاران (1988) گزارش کردند که مقدار کل آهن عمدتاً در دو شکل باقی‌مانده و شکل پیوندیافته به اکسیدهای آهن بلوری توزیع شده است و سایر شکل‌ها مقادیر ناچیزی دارند. بخشی و کریمیان (1382) با کاربرد دو روش عصاره‌گیری دنباله‌ای اسپوزیتو و همکاران (1982) و سینگ و همکاران (1988) گزارش کردند که شکل محلول + تبدیلی آهن در خاک‌های آهکی استان فارس توسط هیچ‌یک از عصاره‌گیرهای استفاده‌شده قابل‌استخراج نبوده و یا مقدار آن بسیار کم بود؛ به‌طوری‌که در حد تشخیص دستگاه جذب اتمی

لیتر از محلول یک مولار نیترات منیزیم به آن‌ها افزوده شد. لوله‌های سانتریفوژ به همراه محتویات آن توزین و به مدت 2 ساعت تکان داده شدند. سپس 10 دقیقه با سرعت 3500 دور در دقیقه سانتریفوژ نموده و سوسپانسیون با استفاده از کاغذ صافی واتمن 42 صاف گردید. مقدار آهن تبادل در محلول صاف‌شده با دستگاه جذب اتمی شیمادزو مدل 6300 تعیین شد.

تجزیه کلاستر انتخاب و برای آزمایش عصاره‌گیری دنباله‌ای مورد استفاده قرار گرفتند.

تعیین شکل‌های شیمیایی آهن: برای جداسازی و تعیین شکل‌های شیمیایی آهن در خاک‌ها از روش تغییر یافته سینگ و همکاران (1988) استفاده شد. 2/5 گرم از هر نمونه خاک هوا خشک عبور کرده از الک 2 میلی‌متری در دو تکرار توزین و به درون لوله‌های سانتریفوژ که قبلاً وزن آن‌ها یادداشت شده بود، ریخته شد. 10 میلی-



شکل 1- مکان‌های نمونه‌برداری در استان آذربایجان شرقی.

جدول 1- روش تغییر یافته سینگ و همکاران (1988) برای عصاره‌گیری دنباله‌ای آهن خاک.

شکل شیمیایی آهن	علامت	مدت تکان دادن (hr)	محلول عصاره‌گیر	میلی‌لیتر عصاره‌گیر برای 2/5 گرم خاک
محلول + تبدلی	FeEx	2	1M Mg(NO ₃) ₂	10
کربناتی	FeCar	5	1M NaOAc + CH ₃ COOH (pH=5)	10
آلی	FeOM	0/5 (حمام آب جوش)	0.7M NaOCl (pH=8.5)	5*
پیوند یافته به اکسیدهای منگنز	FeMnox	0/5	0.1M NH ₂ OH.HCl + HNO ₃ (pH=2)	25
پیوند یافته به اکسیدهای آهن بی‌شکل	FeAFeox	0/5 (دمای 50° C)	0.25M NH ₂ OH.HCl + 0.25M HCl	25
پیوند یافته به اکسیدهای آهن بلوری	FeCFeox	0/5 (حمام آب جوش)	0.2M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ +0.2M H ₂ C ₂ O ₄ +0.1M C ₆ H ₈ O ₆ (pH =3)	25
باقی‌مانده	FeRes	16 (حمام آب جوش)	4M HNO ₃	31/25

*: دو مرتبه عصاره‌گیری.

پژوهش حاضر به‌کاررفته به‌طور خلاصه در جدول 1 ارائه شده است. در ضمن برای به‌کمینه رساندن تأثیر

مراحل عصاره‌گیری دنباله‌ای و ترکیب هر عصاره‌گیر برای عصاره‌گیری سایر شکل‌های آهن به روشی که در

قابل توجهی برخوردار بودند که نشان‌دهنده دامنه مناسب و وسیع صفات مورد بررسی است. دامنه تغییرات آهن معادل کل به روش اسپوزیتو و همکاران (1982) از 15/25 تا 50/84 گرم بر کیلوگرم خاک با میانگین 29/84 گرم بر کیلوگرم بود. در روش آکوارجیا مقادیر آهن معادل کل از 19/54 تا 47/75 گرم بر کیلوگرم با میانگین 30/38 گرم بر کیلوگرم خاک متغیر بود. شوکلا و سینگ (1973) میانگین آهن معادل کل خاک را در برخی خاک‌های سیروزم هاریانا در هند 39/8 گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. محبی صادق و همکاران (1391) میزان آهن کل قابل‌استخراج با اسید نیتریک را از خاک‌های منطقه جنگلی خیرود کنار نوشهر را در دامنه 23/5 تا 50/7 گرم بر کیلوگرم خاک گزارش کردند. عباسی کلو و همکاران (1393) از منطقه مرند آذربایجان شرقی گزارش کردند که آهن کل به‌طریق هضم با اسید نیتریک 4 نرمال از 5/10 تا 14/87 گرم بر کیلوگرم خاک متغیر بود. سینگ و همکاران (1988) مقدار میانگین آهن معادل کل را در خاک‌های آهکی هند 32/5 گرم بر کیلوگرم گزارش نمودند.

ماده زمینه، استانداردهای آهن در محلول‌هایی که از نظر ترکیب و غلظت تقریباً مشابه عصاره‌گیرهای هر مرحله بود تهیه گردید. مقدار آهن کل خاک‌ها نیز به دو روش آکوارجیا با استفاده از مخلوط اسیدکلریدریک و اسید نیتریک (چن و ما 2001) و روش اسپوزیتو و همکاران (1982) با هضم نمونه خاک در اسید نیتریک 4 مولار اندازه‌گیری گردید. مطالعات آماری شامل محاسبه ضرایب رگرسیون ساده و چندمتغیره گام‌به‌گام با استفاده از نرم‌افزار SPSS انجام گرفت.

نتایج و بحث

برخی از ویژگی‌های اندازه‌گیری شده در خاک-های موردبررسی در جدول 2 ارائه شده است. بر پایه این جدول میزان کربنات کلسیم معادل خاک‌های مورد مطالعه از 1/7 درصد تا 26/5 درصد با میانگین 13/5 درصد متغیر بود. در بین 21 خاک منتخب کمینه مقدار آهن قابل‌استخراج با DTPA، 0/77 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک و بیشینه آن 14/86 میلی‌گرم بر کیلوگرم تعیین گردید. خاک‌های مورد مطالعه از نظر کلاس بافت نیز متنوع بودند. ویژگی‌های خاک از ضریب تغییرات

جدول 2- توصیف آماری برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه.

پارامتر	کمینه	بیشینه	میانگین	انحراف معیار	ضریب تغییرات %
Sand	12/56	86/12	41/82	21/54	51/49
Clay	5/37	53/91	25/31	12/85	50/76
Silt	8/51	53/86	32/87	12/11	36/85
CCE	1/74	26/57	13/50	8/10	60/02
ACCE (%)	0/92	10/83	5/46	3/32	60/77
OC	0/16	2/31	0/94	0/52	54/66
OM	0/28	3/98	1/63	0/89	54/59
FC	11	30	22	5/5	25
SP	21/67	53/24	39/32	9/98	25/39
pH	7/80	8/37	8/14	0/16	1/94
CEC (cmol _c kg ⁻¹)	10/22	42/53	26/63	9/25	34/72
EC (dS m ⁻¹)	0/69	3/66	1/65	0/83	50/23
DTPA-Fe (mg kg ⁻¹)	0/77	14/86	4/48	3/91	87/23

CCE: کربنات کلسیم معادل، ACCE: کربنات کلسیم معادل فعال، OC: کربن آلی، SP: درصد رطوبت اشباع CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی. در جدول 3 توصیف آماری شکل‌های آهن در خاک‌های مورد مطالعه ارائه شده است. به‌طور میانگین آهن محلول به‌اضافه تبادلی حدود 0/0077 درصد، آهن کربناتی 0/0073 درصد، پیوسته به مواد آلی 0/017 درصد، پیوسته به اکسیدهای منگنز 0/02 درصد، پیوسته به اکسیدهای آهن بی‌شکل 2/88 درصد، پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری 39/48 درصد و آهن باقی‌مانده 57/59 درصد مجموع شکل‌های آهن اندازه‌گیری شده را تشکیل دادند (شکل 2). بنابراین در خاک‌های

مورد مطالعه ترتیب فراوانی شکل‌های شیمیایی آهن به‌صورت زیر بود:

آهن باقی‌مانده < آهن پیوندیافته به اکسیدهای آهن بلوری < آهن پیوندیافته به اکسیدهای آهن بی‌شکل < آهن پیوندیافته به اکسیدهای منگنز < آهن پیوندیافته به مواد آلی < آهن تبادلی ≤ آهن کربناتی.

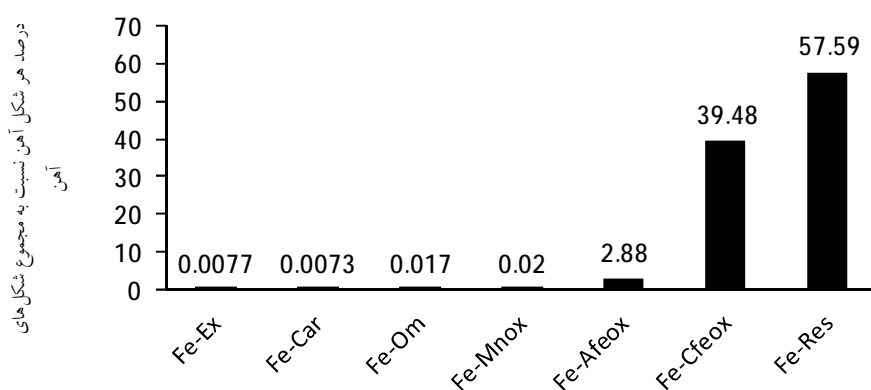
برخی از محققان نیز گزارش کردند که 60 تا 80 درصد از کل آهن موجود در خاک‌های مورد مطالعه آنان به شکل اکسیدهای آهن بی‌شکل یا بلوری بوده است (کاظمی و همکاران 1391، ژانگ و همکاران 1997).

جدول 3- توصیف آماری شکل‌های آهن در خاک‌های مورد مطالعه.

مجموع	Fe-Res	Fe-CFeox	Fe-AFeox	Fe-Mnox	Fe-OM	Fe-Car	Fe-Ex	
	(g kg ⁻¹)			(mg kg ⁻¹)				
15/398	7/611	6/587	0/553	ن چ	1/59	ن چ	0/29	حداقل
51/530	27/142	23/600	1/915	40/77	8/32	8/34	3/54	حداکثر
30/035	17/203	11/692	0/798	6/30	5/05	1/92	2/17	میانگین
9/512	5/747	4/516	0/282	10	2/13	1/63	0/75	انحراف معیار
29/06	17/72	10/56	0/75	2/16	4/81	1/61	2/2	میانه

برای شرح علامت‌های اختصاری به جدول 1 مراجعه شود.

ن چ: غیرقابل اندازه‌گیری با دستگاه جذب اتمی



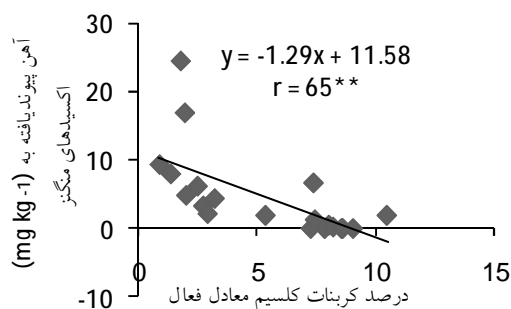
شکل 2- میانگین مقادیر نسبی شکل‌های شیمیایی آهن در خاک‌های مورد مطالعه (درصد).

درصد کربن آلی، درصد رس و ظرفیت تبادل کاتیونی همبستگی مثبت معنادار نشان دادند. یلویکار و همکاران (1996) نیز گزارش کردند رابطه مثبت معناداری بین مقدار آهن معادل کل با درصد ماده آلی و رس وجود دارد. در این

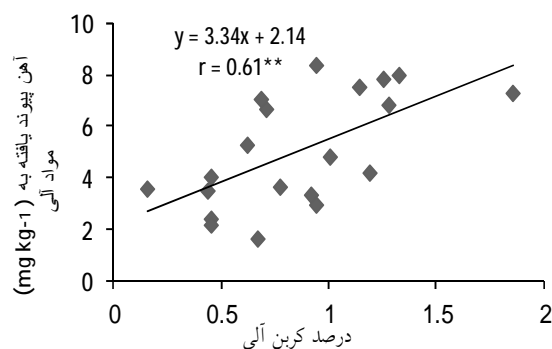
همبستگی ویژگی‌های خاک با شکل‌های مختلف آهن خاک

طبق نتایج جدول 4 شکل‌های مختلف آهن با برخی از ویژگی‌های خاک همبستگی معناداری داشتند. آهن کل با

ماهیت متفاوت مواد آلی مثل نسبت متفاوت کربن به نیتروژن یا میزان متفاوت اسیدهای هومیک یا فولویک اشاره کرد (شکل 3). همچنین طبق نتایج به دست آمده بین آهن پیوندیافته به اکسیدهای آهن بلوری با pH همبستگی منفی معناداری وجود داشت. این موضوع بیانگر تأثیر مستقیم pH بر آهن پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری بوده و نشانگر آن است که با تغییر pH بخشی از این شکل احتمالاً تحت تأثیر قرار می‌گیرد. همچنین در این تحقیق همبستگی منفی معنادار بین آهن پیوسته به اکسیدهای منگنز با درصد کربنات کلسیم معادل فعال مشاهده شد (شکل 4). با افزایش آهک فعال، مقدار آهن پیوسته به اکسیدهای منگنز کاهش می‌یابد و احتمالاً آهک فعال می‌تواند پوششی روی اکسیدهای منگنز ایجاد کند و مانع جذب آهن توسط اکسیدهای منگنز شود. در شرایط وجود رطوبت کافی در خاک و شرایط غرقاب، pH خاک کاهش یافته و کربنات کلسیم معادل فعال انحلال می‌یابد که در این صورت مقدار آهن پیوسته به اکسیدهای منگنز افزایش می‌یابد.



تحقیق بین آهن کل و درصد رس ضریب همبستگی خطی نسبتاً کم بود ($r = 0.46$). عباسی‌کلو و همکاران (1393) نیز از منطقه مرند استان آذربایجان شرقی گزارش کردند که رابطه آهن کل با درصد رس در برخی افق‌ها ضعیف بود. آنان نتیجه حاصله را چنین تفسیر کردند که برخی از کانی‌های آهن‌دار از قبیل بیوتایت و ایلمنایت در بخش سیلت و شن حضور دارند که باعث می‌شوند میزان آهن کل، علاوه بر میزان رس تحت کنترل این ذرات نیز باشد. در این تحقیق همبستگی بین آهن باقی‌مانده با درصد رس، درصد کربن آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی مثبت و معنادار بود. سینگ و همکاران (1988) دلیل همبستگی مثبت بین آهن باقی‌مانده با درصد رس را وجود آهن باقی‌مانده در کانی‌های هم‌اندازه ذرات رس گزارش کردند. در تحقیق حاضر آهن پیوندیافته به مواد آلی با درصد کربن آلی همبستگی مثبت معنادار نشان داد. البته پراکنش قابل‌توجهی حول خط رگرسیون وجود داشت. این به این معنی است که در یک درصد معین ماده آلی در خاک، آهن پیوندیافته به آن می‌تواند مقادیر متفاوتی داشته باشد که از جمله دلایل احتمالی این امر می‌توان به



شکل 3- رابطه آهن پیوندیافته به مواد آلی با کربن آلی 4- رابطه آهن پیوندیافته به اکسیدهای منگنز و درصد کربنات کلسیم معادل فعال

هستند که فراهمی آهن را تحت تأثیر قرار می‌دهند و چون ظرفیت تبادل کاتیونی تابع مقدار و ماهیت رس‌های خاک هست، لذا بدیهی است که آهن قابل‌جذب متأثر از رس باشد. مقدار رس بیشتر در خاک، معمولاً از نفوذ آب جلوگیری نموده و موجب ایجاد شرایط کاهش می‌شود و در نتیجه این شرایط باعث افزایش تحرک بیشتر آهن و افزایش آهن قابل‌استخراج با DTPA می‌شود. نتایج رگرسیونی نجفی قیری و همکاران (2013) در خاک‌های آهکی شیراز نشان داد

در معادلات رگرسیون چند متغیره به روش گام‌به‌گام بین ویژگی‌های خاک و آهن قابل‌جذب خاک، ظرفیت تبادل کاتیونی و درصد کربن آلی وارد مدل شدند.

$$\begin{aligned} \text{DTPA-Fe (mg kg}^{-1}\text{)} &= 0.27\text{CEC} - 2.607 & r &= 0.63^{**} \\ \text{DTPA-Fe (mg kg}^{-1}\text{)} &= 0.22\text{CEC} + 3.107 \text{ OC} - 4.31 & r &= 0.74^{**} \end{aligned}$$

به‌عبارتی دیگر ظرفیت تبادل کاتیونی و درصد کربن آلی از مؤثرترین ویژگی‌های خاک‌های استان آذربایجان شرقی

شکل‌های عنصر روی در خاک گزارش کردند. وجود چنین همبستگی معناداری احتمالاً بیانگر وجود یک رابطه پویا بین شکل‌های مختلف آهن در خاک هست. وجود چنین رابطه پویا و دینامیک اهمیت زیادی در فرآیندهای مربوط به واکنش‌های کود آهن و جذب آهن به‌وسیله گیاه دارد. با استفاده از این روابط شاید بتوان توضیح داد که چرا با گذشت زمان پس از افزودن کود آهن به خاک، مقدار شکل محلول و قابل‌تبادل آهن کاهش و شکل‌های با حلالیت کمتر افزایش می‌یابد.

که CEC و CCE مؤثرترین ویژگی‌های خاک هستند که فراهمی آهن را در خاک‌های مذکور تحت تأثیر قرار می‌دهند:

$$\text{Fe content} = 1.50\text{CEC} + 0.35\text{CCE} - 25.66 \quad r = 0.87^{**}$$

همان‌طور که در جدول 5 مشاهده می‌شود بین شکل‌های مختلف آهن در خاک همبستگی معنادار آماری مشاهده گردید. تابنده و کریمیان (1393) در بررسی خاک‌های استان فارس نیز نتایج مشابهی گزارش کردند. ریحانی تبار و همکاران (1385) نیز مشابه چنین همبستگی‌ها را در مورد

جدول 4- ضرایب همبستگی ساده (r) بین شکل‌های مختلف آهن با ویژگی‌های خاک.

Fe-t	Fe-Res	Fe-CFeox	Fe-AFeox	Fe-MnOx	Fe-OM	Fe-Car	Fe-Ex	ویژگی‌ها
-0/30	-0/29	-0/47*	-0/33	-0/02	0/17	0/27	-0/09	pH
-0/04	-0/04	-0/04	-0/35	-0/19	0/02	0/04	-0/11	EC
0/50*	0/50*	0/28	0/03	-0/25	0/61**	-0/44*	0/28	OC
-0/20	-0/05	-0/38	-0/33	-0/38	0/404	-0/09	0/02	CCE
-0/104	0/04	-0/33	-0/33	-0/65**	0/31	-0/28	0/08	ACCE
0/46*	0/59**	0/18	-0/25	-0/48*	0/16	-0/32	0/49*	Clay
0/15	0/37	-0/04	-0/25	-0/53*	0/59**	-0/37	0/34	Silt
0/54*	0/58**	0/42	0/25	-0/25	0/18	-0/38	0/606**	CEC
-0/36	0/56**	0/08	0/29	0/58**	-0/42	0/403	-0/48*	Sand

CCE: کربنات کلسیم معادل، ACCE: کربنات کلسیم معادل فعال، OC: کربن آلی، CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی. * و **: به ترتیب معنادار در سطح احتمال پنج و یک درصد

جدول 4- ماتریس ضرایب همبستگی خطی (r) شکل‌های شیمیایی آهن.

Fe-Res	Fe-CFeox	Fe-AFeox	Fe-Mnox	Fe-OM	Fe-Car	Fe-Ex	
							1
							Fe-Ex
							1
							Fe-Car
							1
							Fe-OM
							1
							Fe-Mnox
							1
							Fe-AFeox
							1
							Fe-CFeox
							1
							Fe-Res

برای شرح علامت‌های اختصاری به جدول 1 مراجعه شود. * و **: به ترتیب معنادار در سطح احتمال پنج و یک درصد

نتیجه‌گیری کلی

پیوندیافته به اکسیدهای آهن بلوری و باقی‌مانده بود، درحالی‌که سهم بسیار ناچیزی در شکل‌های تبدیلی، کربناتی و آلی آهن به دست آمد. مشخص گردید از بین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه، ظرفیت تبادل کاتیونی، درصد کربن آلی و بافت خاک از ویژگی‌های مؤثر بر توزیع شکل‌های مختلف آهن بودند. بین شکل‌های مختلف آهن همبستگی معناداری مشاهده شد که احتمالاً بیانگر یک رابطه پویا میان آن‌ها هست.

آهن کل خاک‌های مورد مطالعه به روش اسپوزیتو و همکاران (1982) با میانگین 29/84 گرم بر کیلوگرم و به روش آکوارجیا با میانگین 30/38 گرم بر کیلوگرم خاک متغیر بود. لذا، در خاک‌های مورد مطالعه دو روش فوق‌الذکر جهت تعیین آهن کل از همبستگی بسیار نزدیکی برخوردار بودند. همچنین نتایج نشان داد که در خاک‌های مورد مطالعه 97% آهن کل به شکل‌های

منابع مورد استفاده

- بخشی م ر و ن ع کریمیان، 1382. رابطه شکل‌های مختلف آهن با بعضی از ویژگی‌های خاک. صفحه‌های 698 تا 702. هشتمین کنگره علوم خاک ایران، 9 الی 12 شهریور، رشت.
- تابنده ل و کریمیان ن ع، 1393. مقایسه دو روش آزمایشگاهی به منظور بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی آهن در برخی خاک‌های استان فارس. نشریه دانش آب و خاک، جلد 24، شماره 1، صفحه‌های 41 تا 54.
- خان میرزایی ع، بازرگان ک، معزی ع و شهبازی ک، 1391. رابطه بین شکل‌های شیمیایی کادمیوم خاک و غلظت آن در دانه گندم در برخی از خاک‌های استان خوزستان. مجله علوم خاک، جلد 26، شماره 4، صفحه‌های 355 تا 347.
- ریحانی تبار ع، کریمیان ن ع، معزاردلان م، ثواقبی غ ر و قنادها م، 1385. توزیع شکل‌های مختلف روی و ارتباط آن‌ها با ویژگی‌های خاک در برخی خاک‌های استان تهران. علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، شماره 3، صفحه‌های 125 تا 135.
- سماوات س م، س، تدین م س، رضایی ح، طهرانی م م، اردکانی م س، بشارتی ح و فلاح ع، 1389. آهن در خاک و گیاه. موسسه تحقیقات خاک و آب، نشر آموزش کشاورزی.
- ضرابی ا، یثربی ج، و رونقی ع، 1390. بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی عناصر روی و آهن در خاک‌های آهکی استان یزد. دوازدهمین کنگره علوم خاک ایران، 14-12 شهریور.
- عباسی کلو آ، جعفرزاده ع ا، کریمیان اقبال م، اوستان ش و جهانگیری ا، 1393. تأثیر سطوح مختلف ژئومرفولوژیک بر تکامل خاک‌ها با استفاده از تغییرات پدوژنیک و شکل‌های مختلف آهن در منطقه مرنده، آذربایجان شرقی. نشریه دانش آب و خاک، جلد 24، شماره 1، صفحه‌های 85 تا 101.
- غفاری نژاد ع و کریمیان ن ع، 1386. تعیین شکل‌های شیمیایی منگنز و ارتباط آن‌ها با پاسخ‌های گیاه سویا در شماری از خاک‌های استان فارس. علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، سال 11، شماره 1، صفحه‌های 125 تا 133.
- کاظمی ع، شریعتمداری ح و کلباسی م، 1391. شکل‌های شیمیایی و قابل استخراج آهن در خاک‌های تیمار شده توسط سرباره و لجن کنورتور کارخانه ذوب آهن اصفهان. علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، سال 16، شماره 59، صفحه‌های 87 تا 99.
- محبی صادق م، حیدری ج ا، سرمیدیان ف، ثواقبی غ و راهب ع، 1391. شکل‌های مختلف آهن و منگنز و توزیع آن‌ها در تجمعات و نیمرخ برخی آلفی سول‌های تحت تأثیر شرایط اکسایش و کاهش. مجله پژوهش‌های خاک، جلد 26، شماره 1، صفحه‌های 43 تا 53.

- Allison L E and Moodie C D, 1965. Carbonate. Pp. 1379-1396. In: Black CA (Ed), *Methods of Soil Analysis*. Part 3. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Bawer C A, Reitemeier R F and Fire-man M, 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soil. *Soil Science* 73: 251-261.
- Chen M and Ma L, 2001. Comparison of three aqua Regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Science Society of America Journal* 65: 499-510.
- Drouineau G, 1942. Dosage rapide du calcaire actif du sol: Nouvelles donnees sur la separation et la nature des fractions calcaires. *Annals of Agronomy*. 12: 441-450.
- Gee GW and Or D, 2002. Particle size analysis. In: H. D Jacob and G. Clarke Topp, (Eds), *Methods of Soil Analysis*. part 4. Physical Methods. Soil Science Society of America Journal. Madison, WI. 201-214.
- Gupta SK and Chen K Y, 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environmental Research Letters* 10: 128-158.
- Havlin JL, Beaton JD, Tisdale S L and Nelson W L, 1999. *Soil Fertility and Fertilizers*, 6 Ed. Soil Science Society of America. Madison, Wisc.
- Hoff DJ and HJ Mederski. 1958. The chemical estimation of plant available soil manganese. *Soil Science Society of America, Proceedings*, 22: 129-132.
- Lindsay WL and Norvell WA, 1978. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal* 42: 421-428.
- Morris DR, Loppert R H and Moor TJ, 1990. Indigenous soil factors influencing iron chlorosis of soybean in calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal* 54: 1329-1336.
- Nelson DW and Sommers LE, 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. *Methods of Soil Analysis: part 3. Chemical Methods*. Soil Science Society of America: 961-1010.
- Richards L A, 1954. *Diagnosis and improvement of saline and alkaline soils*. USDA Handbook. No. 60, U. S. Government printing office: Washington, Dc, 84.
- Shukla U and Singh R, 1973. Forms and distribution of iron in some Sierozem soils of Haryana. *Journal of the Indian Society of Soil Science* 21(1): 35-40.
- Shuman L M, 1985. Fractionation method for soil micronutrients. *Soil Science*. 140:11-22.
- Singh J p, Karwasra S P S and Singh M, 1988. Distribution and forms of copper, iron, manganese and zinc in calcareous soil of India. *Soil Science* 146: 359-366.
- Sposito G, Lund L J and Chang A C, 1982. Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in soil phases. *Soil Science Society of America Journal* 46: 260-264.
- Tessier A, Campbell P G C and Bisson M, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. *Analytical Chemistry* 51: 844-851.
- Tessier A, Campbell P G C, Auvlaur JC and Bisson M, 1984. Relationships between the partitioning of trace metal in sediments and their accumulation in the tissue of the fresh water mollus *Ellipto complanation* aminating area. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 41: 1463-1472.
- Yelvikar N V, Seddiqui S I M, Malewar G U and Tajuddin C, 1996. Distribution of different forms of iron in Vertic soils and their relation with soil properties 44: 781-783.
- Zhang M, Alva A K, Li Y C and Calvert D V, 1997. Fractionation of iron, aluminum, and phosphorous in selected sandy soils under citrus production. *Soil Science Society of America Journal* 61: 797-801.