

ارتباط آهن قابل جذب با شکل‌های شیمیایی آن در برخی خاک‌های آهکی استان آذربایجان شرقی

عادل ریحانی تبار*، کمال خلخال و ندا پاشاپور^۱

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۴/۲۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۸/۲۴)

چکیده

در این تحقیق آهن قابل جذب خاک در ۲۱ نمونه خاک آهکی سطحی (۰-۳۰ سانتی‌متر) از استان آذربایجان شرقی با پنج روش مختلف شامل DTPA، AB-DTPA، AC-EDTA، هیدروکسیل آمین، اگزالات آمونیوم مرجع و اگزالات آمونیوم سریع اندازه‌گیری شد. شکل‌های شیمیایی آهن نیز با روش اصلاح شده سینگ و همکاران تعیین شد. بر طبق نتایج حاصله بیشترین مقدار آهن استخراج شده با روش اگزالات آمونیوم سریع ($856/03 \text{ mg kg}^{-1}$) و کمترین آن با روش AC-EDTA ($4/46 \text{ mg kg}^{-1}$) حاصل گردید. روش عصاره‌گیری با اگزالات آمونیوم سریع علاوه بر اکسیدهای آهن بی‌شکل (Fe-AFeox) دیگر شکل‌های آهن مانند شکل‌های تبادل‌پذیری (Fe-Ex)، آلی (Fe-Om)، پیوسته به اکسیدهای بلورین (Fe-CFeox) و باقیمانده (Fe-Res) را نیز عصاره‌گیری کرد. عصاره‌گیر هیدروکسیل آمین در مقایسه با سایر عصاره‌گیرها آهن را بیشتر از منبع اکسیدهای بی‌شکل استخراج کرد. نتایج تحلیل رگرسیونی نشان داد که شکل‌های Fe-Ex، Fe-AFeox و Fe-Res بیشترین و شکل‌های کربناتی (Fe-Car) و پیوسته به اکسیدهای منگنز (Fe-Mnox) کمترین سهم را در آهن عصاره‌گیری شده با عصاره‌گیرهای AB-DTPA و DTPA در خاک‌های مورد مطالعه داشتند. با توجه به روابط آماری احتمالاً شکل کربناتی آهن، منبع بالقوه‌ای برای آهن قابل جذب در خاک‌های آهکی نیست. ظاهراً محتوای کربن آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی مؤثرترین ویژگی‌های خاک هستند که فراهمی آهن قابل جذب گیاه در خاک‌های مطالعه شده را پیش‌بینی می‌کنند.

واژه‌های کلیدی: آهن قابل جذب، شکل‌های آهن، عصاره‌گیری دنباله‌ای، DTPA، AB-DTPA

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

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

مقدمه

رایج‌ترین روش‌های عصاره‌گیری مورد استفاده برای اندازه‌گیری آهن قابل جذب خاک عوامل کیلیت کننده طبیعی مانند DTPA (۲۷)، NH_4HCO_3 -DTPA (۵۰) و EDTA (۵۵) می‌باشند. برای اندازه‌گیری آهن قابل جذب خاک برخی محققان هیدروکسیل آمین را برای لوبیای سفید (۱۸) و برخی دیگر اگزالات آمونیوم را برای برنج، سورگوم و سویا مناسب گزارش کرده‌اند (۳۰ و ۴۶). به طور کلی دلیل اینکه یک عصاره‌گیر در یک خاک موفق و در خاک دیگر ناموفق است به شیمی پیچیده آهن در خاک و نقش متفاوت شکل‌های مختلف آهن خاک در تغذیه گیاه، ماهیت و کمیت متفاوت کانی‌های موجود در خاک و نوع گیاه برمی‌گردد (۱). شناخت شکل‌های مختلف آهن در خاک و تعیین مقدار هر کدام از آنها، اطلاعات مفیدی برای ارزیابی وضعیت آن و نیز حاصل‌خیزی و شیمی آهن در خاک در اختیار می‌گذارد. همچنین این اطلاعات در تعیین نوع عصاره‌گیر آهن قابل جذب گیاه در خاک هم مهم می‌باشند. محلول خاک حاوی مقدار اندکی آهن است که غالباً با آهن جذب شده در سطح ذرات کلویید خاک، محبوس شده (Occluded) توسط اکسیدهای آهن و منگنز و پیوند یافته به ترکیبات متنوع با منشأ آلی و غیرآلی در تعادل است (۳۳). با استفاده از روش عصاره‌گیری دنباله‌ای در خاک‌های کشاورزی، شکل‌های محلول و قابل تبادل که نسبت به اجزای محبوس و باقیمانده، برای گیاه سریع‌تر قابل جذب می‌باشند، جداسازی می‌شوند (۶۴). درک بهتر شیمی شکل‌های آهن و فراهمی آهن قابل جذب در خاک در ارتباط با آگاهی از مؤثرترین ویژگی‌های خاک، توزیع شکل‌های آهن و تعادل پویای بین این شکل‌ها می‌باشد. برخی محققان بسته به توزیع متفاوت شکل‌های آهن و ویژگی‌های متنوع شیمیایی و فیزیکی خاک همبستگی‌های معنی‌داری بین آهن قابل جذب با برخی از شکل‌های آهن گزارش کرده‌اند. می‌ودراگ و همکاران همبستگی مثبت معنی‌داری بین آهن قابل جذب با آهن محلول و کربناتی و همبستگی منفی بین آهن قابل جذب با آهن باقیمانده را گزارش کردند (۳۴). برخی

محققان (۷، ۶۱، ۶۵، ۷۰ و ۷۱) گزارش کردند که آهن قابل جذب غالباً از منبع آهن پیوند شده با مواد آلی تعیین می‌شود. در خاک‌های شمال‌غرب چین آهن پیوندی با مواد آلی منبع اصلی آهن قابل جذب خاک گزارش شده است (۶۲)، زیرا این منبع بیشتر از سایر شکل‌ها توسط گیاه جذب گردید (۳۱). برخی دیگر گزارش کرده‌اند آهن تبادلی مهمترین منبع آهن قابل جذب برای گیاه است (۷، ۶۶، ۷۰، ۷۱). آهن تبادلی و آهن پیوسته به مواد آلی منابع مستقیم آهن قابل جذب هستند، اما آهن تبادلی به دلیل مقادیر کم آن سهم کمی از کل آهن قابل جذب را شامل می‌شود (۶۲). آهن پیوسته به اکسیدهای بلورین در خاک‌های چین بیشترین همبستگی مثبت معنی‌دار را با آهن قابل جذب داشت (۶۲)، که دلیل آن احیای این اکسیدها در خاک و رهاسازی آهن پیوسته به این ترکیبات به داخل محلول خاک تحت شرایط مناسب (مانند pH کم خاک، ماده آلی و CEC زیاد) عنوان شد که باعث تأمین آهن قابل جذب و افزایش آهن استخراج شده توسط DTPA شده است (۶۵ و ۶۶). ارزش شکل آهن پیوسته به اکسیدهای بلوری به‌عنوان یک منبع غیرمستقیم آهن قابل جذب بیشتر از یک منبع مستقیم در خاک می‌باشد، زیرا رهاسازی آهن پیوسته به اکسیدهای بلوری همواره به آهستگی در خاک‌های با زهکشی مناسب صورت می‌گیرد (۶۶). آهن باقیمانده نمی‌تواند توسط گیاه جذب شود بنابراین به آسانی برای رشد گیاه قابل جذب نیست. رهاسازی و انتقال آهن باقیمانده به دیگر بخش‌ها به‌آهستگی صورت می‌گیرد و در نتیجه کمترین سهم را در فراهمی آهن دارد (۶۲). آهن کربناتی مربوط به آهن محبوس شده در کربنات‌ها می‌باشد (۲۴ و ۶۵). وجود کربنات‌ها ممکن است بخش آهن تبادلی را کاهش دهد، زیرا آهن تبادلی در خاک‌های آهکی مستعد رسوب یا محبوس شدن توسط کربنات‌ها می‌باشد (۴۲، ۶۱ و ۷۲).

اگرچه کلروز آهن معمولاً در ارتباط با مقدار کربنات کلسیم خاک است اما ویژگی‌های دیگر مانند ماهیت اکسیدهای آهن موجود و مقدار این اکسیدها، pH خاک، مواد آلی، پتانسیل ریداکس، رطوبت خاک، مینرالوژی کربنات و رقابت عناصر

بلورین ناقص، ماده آلی و کلسیم تبادلی مهمترین ویژگی های خاک هستند که فراهمی آهن قابل جذب خاک (اندازه گیری شده با روش AB-DTPA) را برای گیاه تحت تأثیر قرار می دهند (۹). نجفی - قیری و همکاران با نتایج تحلیل رگرسیونی در خاک های آهکی جنوب ایران (شیراز) نشان دادند که ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و مقدار کربنات کلسیم معادل (CCE) مؤثرترین ویژگی های خاک هستند که فراهمی آهن را در خاک های مطالعه شده تحت تأثیر قرار می دهند (۳۶). آنان برخی از دلایل همبستگی مثبت و معنی دار آهن قابل جذب و ماده آلی را ظرفیت تبادلی ماده آلی برای آهن، توانایی تشکیل کلات ترکیبات آلی و کاهش pH خاک توسط مواد آلی بیان کردند. نجفی - قیری و همکاران در این مورد رابطه زیر را ارائه دادند (۳۶):

$$\text{Fe content} = 1/50 \text{CEC} + 0/35 \text{CCE} - 25/66$$

$$r = 0/76^{**}$$

هدف از این تحقیق بررسی ارتباط بین آهن قابل جذب خاک عصاره گیری شده توسط عصاره گیرهای مختلف با شکل های مختلف آهن و دستیابی به اطلاعاتی درباره فراهمی آهن قابل جذب خاک در برخی خاک های آهکی استان آذربایجان شرقی بود. که برای اولین بار در خاک های منطقه این مطالعه انجام می شود.

مواد و روش ها

۴۰ نمونه مرکب خاک از مناطق مختلف استان آذربایجان شرقی از عمق صفر تا ۳۰ سانتی متری برداشته شد. نمونه های خاک پس از هواخشک شدن، از الک ۲ میلی متری عبور داده شدند و ویژگی هایی همچون بافت خاک به روش هیدرومتری چهار زمانه (۲۰)، pH در عصاره گل اشباع (۴۱)، کربن آلی (OC) خاک به روش اکسایش تر (۳۷)، درصد کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش ختنی سازی با اسید کلریدریک و تیتراژ با سود (۸)، کربنات کلسیم معادل فعال (ACCE) با اگزالات آمونیوم در ۹ pH= (۱۹)، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در عصاره گل اشباع (۴۰)، رطوبت اشباع (SP) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) (۱۱) تعیین شدند. از تعداد ۴۰ نمونه خاک، ۲۱ نمونه براساس تجزیه کلاستر انتخاب و در این تحقیق مورد استفاده

غذایی ممکن است فراهمی آهن در گیاهان را نیز تحت تأثیر قرار دهند (۲۸ و ۵۸). در بین ویژگی هایی مربوط به بروز کلروز آهن در گونه های مختلف گیاهان، مقادیر اکسیدهای آهن بلورین ضعیف و رس های سیلیکاتی در مناطق مدیترانه ای تأثیر بسزایی دارند (۱۲، ۲۹ و ۶۷). در دو دهه اخیر اکسیدهای آهن بلورین ناقص مهمترین منبع آهن برای گیاهان در خاک های آهکی شناخته شده است (۱۲، ۱۶ و ۳۹).

بسیاری از محققان ارتباط بین فراهمی عناصر کم مصرف و ویژگی های اصلی خاک را مطالعه و نتیجه گرفتند که pH و ماده آلی از مهمترین ویژگی های کنترل کننده فراهمی عناصر کم مصرف می باشند (۱۰، ۳۸، ۴۸، ۶۰ و ۶۳). در خاک های آهکی نگرانس آمریکا منبع اصلی آهن قابل جذب (عصاره گیری شده با DTPA) اکسیدهای آهن بلورین ناقص و آهن پیوسته به مواد آلی معرفی شده است، زیرا همبستگی معنی دار نزدیکی بین آهن استخراج شده با اگزالات آمونیوم و DTPA گزارش شده و چون آهن عصاره گیری شده با اگزالات آمونیوم به عنوان معیاری برای برآورد اکسیدهای آهن بلورین ناقص است، از اینرو نتیجه گیری شده که اکسیدهای آهن بلورین ناقص احتمالاً منبع عمده آهن عصاره گیری شده به وسیله DTPA از خاک ها می باشند (۲۱).

محققان زیادی بین ماده آلی و فراهمی آهن قابل جذب همبستگی معنی داری گزارش کردند (۴۷، ۴۸ و ۶۰). در خاک های مختلف صربستان بین آهن قابل جذب با درصد رس و ظرفیت تبادل کاتیونی همبستگی مثبت و معنی داری گزارش شده است (۳۳). همچنین در خاک های ورتی سول صربستان، واکنش خاک (pH)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، رس و سیلت مؤثرترین ویژگی های خاک در توزیع شکل های مختلف آهن گزارش شده اند (۳۴). در خاک های ورتی سول ایالت کارناتاکای هند همبستگی منفی معنی داری بین آهن محلول و همچنین آهن قابل جذب (عصاره گیری شده با DTPA) با یون بی کربنات گزارش و همچنین آهن محلول همبستگی منفی معنی داری با کربنات کلسیم معادل داشت (۴۳). نتایج تحلیل رگرسیونی در خاک های آهکی صربستان نشان داد که pH، مقدار رس، آهن

جدول ۱. عصاره‌گیری‌های آهن قابل جذب خاک مورد استفاده در این تحقیق

منبع	زمان به تعادل رسیدن	نسبت خاک به عصاره‌گیر	عصاره‌گیر
(۲۷)	۲ ساعت	۱:۲	۰/۰۰۵ M DTPA + ۰/۰۱ M CaCl _۲ + ۰/۱ M TEA (pH=۷/۳)
(۵۰)	۱۵ دقیقه	۱:۲	۰/۰۰۵ M DTPA + ۱ M NH _۴ HCO _۳ (pH=۷/۶)
(۵۵)	۳۰ دقیقه	۱:۲	۰/۰۴ M EDTA + ۱ M (NH _۴) _۲ CO _۳ (pH=۸/۶)
(۴۴ و ۱۸)	۲ ساعت	۱:۶۰	[[(NH _۴) _۲ C _۲ O _۴ .H _۲ O] اگزالات آمونیوم مرجع (غیر بافر)
(۱۶ و ۱۲)	۲ ساعت	۱:۲۰۰	[[(NH _۴) _۲ C _۲ O _۴ .H _۲ O] (pH=۳) اگزالات آمونیوم سریع
(۱۸ و ۱۷)	۱۷ ساعت	۱:۲۰	(NH _۴ OH*HCl) هیدروکسید آمین هیدروکلرواید غیر بافر

جدول ۲. خلاصه روش عصاره‌گیری دنباله‌ای سینگ و همکاران (۴۹) مورد استفاده در این تحقیق

میلی لیتر عصاره‌گیر برای ۲/۵ گرم خاک	عصاره‌گیر	مدت تکان دادن (ساعت)	علامت	شکل شیمیایی آهن
۱۰	۱M Mg(NO _۳) _۲	۲	FeEx	محلول + تبادل
۱۰	۱M NaOAc + CH _۳ COOH (pH=۵)	۵	FeCar	کربناتی
۵*	۰/۷M NaOCl (pH=۸/۵)	۰/۵ (حمام آب جوش)	FeOM	آلی
۲۵	۰/۱M NH _۴ OH.HCl + HNO _۳ (pH=۲)	۰/۵	FeMnox	پیوسته به اکسیدهای منگنز
۲۵	۰/۲۵M NH _۴ OH.HCl + ۰/۲۵M HCl	۰/۵ (دمای ۵۰° C)	FeAFeox	پیوسته به اکسیدهای آهن بی شکل
۲۵	۰/۲M (NH _۴) _۲ C _۲ O _۴ +۰/۲M H _۲ C _۲ O _۴ +۰/۱M C _۶ H _۸ O _۶ (pH =۳)	۰/۵ (حمام آب جوش)	FeCFeox	پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری
۳۱/۲۵	۴M HNO _۳	۱۶ (حمام آب جوش)	FeRes	باقیمانده

*: دو مرتبه عصاره‌گیری شد.

عصاره‌گیر به روشی که در پژوهش حاضر به‌کار رفته است به‌طور خلاصه در جدول (۲) نشان داده شده است.

نتایج و بحث

ویژگی‌های عمومی خاک مانند کربنات کلسیم معادل، کربنات کلسیم معادل فعال، pH، CEC، SP، بافت خاک و کربن آلی در جدول (۳) ارائه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود کلاس

قرار گرفت؛ به‌طوری که ویژگی‌های خاک از بیشترین ضریب تغییرات [۱۰۰ × (میانگین/انحراف معیار) = ضریب تغییرات %] ممکن برخوردار بودند. ترکیب و غلظت عصاره‌گیرهای مختلف جهت تعیین آهن قابل جذب خاک در جدول (۱) ارائه شده است. برای جداسازی و تعیین شکل‌های شیمیایی آهن در خاک‌های مورد مطالعه از روش تغییر یافته سینگ و همکاران استفاده شد (۴۹). مراحل عصاره‌گیری دنباله‌ای و ترکیب هر

جدول ۳. توصیف آماری برخی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی ۲۱ خاک مورد مطالعه

پارامتر	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار	ضریب تغییرات (%)
Sand	۱۲/۵۶	۸۶/۱۲	۴۱/۸۲	۲۱/۵۴	۵۱/۴۹
Clay	۵/۳۷	۵۳/۹۱	۲۵/۳۱	۱۲/۸۵	۵۰/۷۶
Silt	۸/۵۱	۵۳/۸۶	۳۲/۸۷	۱۲/۱۱	۳۶/۸۵
CCE	۱/۷۴	۲۶/۵۷	۱۳/۵۰	۸/۱۰	۶۰/۰۲
ACCE	۰/۹۲	۱۰/۸۳	۵/۴۶	۳/۳۲	۶۰/۷۷
OC	۰/۱۶	۲/۳۱	۰/۹۴	۰/۵۲	۵۴/۶۶
SP	۲۱/۶۷	۵۳/۲۴	۳۹/۳۲	۹/۹۸	۲۵/۳۹
pH	۷/۸۰	۸/۳۷	۸/۱۴	۰/۱۶	۱/۹۴
(cmol/kg) CEC	۱۰/۲۲	۴۲/۵۳	۲۶/۶۳	۹/۲۵	۳۴/۷۲
EC (dS/m)	۰/۶۹	۳/۶۶	۱/۶۵	۰/۸۳	۵۰/۲۳

جدول ۴. توصیف آماری آهن قابل جذب خاک عصاره گیری شده توسط برخی از عصاره گیرهای رایج

عصاره گیر	حداقل (mg kg ⁻¹)	حداکثر (mg kg ⁻¹)	میانگین (mg kg ⁻¹)	انحراف معیار	ضریب تغییرات (%)
اگزالات آمونیوم (سریع)	۲۱۰/۶۹	۲۴۹۹/۸۴	۸۵۶/۰۳	۵۳۲/۴۷	۶۲/۲
اگزالات آمونیوم (مرجع)	۱۳۶/۳۵	۱۳۶۲/۸۱	۷۸۳/۳۹	۳۳۸/۳۲	۴۳/۱۹
هیدروکسیل آمین	۱/۷۹	۳۹/۹۴	۱۱/۷۲	۱۱/۴۵	۹۷/۶۷
DTPA	۳/۴۳	۲۵/۵۶	۹/۳۹	۵/۵۹	۵۹/۵۳
DTPA-AB	۱/۵۳	۲۱/۲۸	۷/۳۴	۴/۶۵	۶۳/۳۲
AC-EDTA	۱/۳۳	۱۲/۹۷	۴/۴۶	۲/۳۵	۵۲/۷

کلات کننده عصاره گیری کردند. اکسیدهای آهن بلورین ناقص واکنش پذیرترین بخش اکسیدهای آهن خاک هستند (۲۲). در این تحقیق اگزالات آمونیوم سریع آهن بیشتری را نسبت به اگزالات آمونیوم مرجع عصاره گیری کرد که دلیل این موضوع می تواند به pH بافر شده در روش سریع نسبت داده شود که ممکن است کارایی اگزالات را در احیای اکسیدهای آهن در محیط های با آهک زیاد افزایش دهد (۱۸).

در جدول (۵) توصیف آماری شکل های مختلف آهن حاصل از عصاره گیری متوالی ارائه شده است. بر طبق این جدول مشاهده می شود که آهن پیوسته به اکسیدهای آهن بی شکل با میانگین ۰/۸ گرم بر کیلوگرم، ۲/۸۸ درصد از مجموع

بافت این خاک ها از شن لومی تا رسی متفاوت بود. این خاک ها فاقد گچ بودند و همچنین مشکل شوری خاک مطرح نبود.

در جدول (۴) نتایج مربوط به مقادیر آهن عصاره گیری شده توسط عصاره گیرهای مورد استفاده در این تحقیق ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود AC-EDTA کمترین مقدار آهن (با میانگین ۴/۴۶ mg kg⁻¹) و روش اگزالات آمونیوم سریع بیشترین آهن (با میانگین ۸۵۶/۰۳ mg kg⁻¹) را در ۲۱ خاک مورد مطالعه عصاره گیری کردند. روش های اگزالات آمونیوم مرجع و سریع و همچنین روش هیدروکسیل آمین به دلیل pH اسیدی از طریق احیای اکسیدهای آهن به ویژه اکسیدهای آهن بلورین ناقص، آهن بیشتری را نسبت به عوامل

جدول ۵. توصیف آماری شکل‌های مختلف آهن در خاک‌های مورد مطالعه

مجموع	Fe-Res	Fe-CFeox	Fe-AFeox	(mg kg ⁻¹)			Fe-Ex	
				Fe-Mnox	Fe-OM	Fe-Car		
۱۵/۴	۷/۶۱۱	۶/۵۹	۰/۵۵	ناچیز	۱/۵۹	ناچیز	۰/۲۹	حداقل
۵۱/۵۳	۲۷/۱۴	۲۳/۶	۱/۹۱	۴۰/۷۷	۸/۳۲	۸/۳۴	۳/۵۴	حداکثر
۳۰/۰۴	۱۷/۲	۱۱/۶۹	۰/۸	۶/۳۰	۵/۰۵	۱/۹۲	۲/۱۷	میانگین
۹/۵۱	۵/۷۵	۴/۵۲	۰/۲۸	۱۰	۲/۱۳	۱/۶۳	۰/۷۵	انحراف معیار
۲۹/۰۶	۱۷/۷۲	۱۰/۵۶	۰/۷۵	۲/۱۶	۴/۸۱	۱/۶۱	۲/۲	میانه

آهک غیر فعال اندازه‌گیری شده است. لذا نتیجه به دست آمده در مورد میزان آهن متصل به کربنات‌ها دور از انتظار نیست. از طرف دیگر در خاک‌های استان فارس با استفاده از روش اسپوزیتو و همکاران (۵۱) پس از شکل باقیمانده، شکل کربناتی حداکثر مقدار را داشت، در حالی که در همان خاک‌ها به روش سینگ و همکاران (۴۹) پس از شکل باقیمانده، شکل اکسیدهای آهن بلوری بیشترین استخراج را نشان داد (۲).

با توجه به جدول (۶) ملاحظه می‌شود آهن عصاره‌گیری شده با روش‌های DTPA و AB-DTPA بیشترین همبستگی معنی‌دار با برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه داشتند. عصاره‌گیر DTPA و AB-DTPA همبستگی مثبت و معنی‌داری با درصد ماده آلی، درصد اشیاع، درصد رس و ظرفیت تبادل کاتیونی داشت، اما ضریب همبستگی AB-DTPA با این ویژگی‌ها بیشتر از عصاره‌گیر DTPA بود. همچنین عصاره‌گیر AB-DTPA همبستگی منفی معنی‌داری با درصد شن داشت. در خاک‌های آهکی عربستان همبستگی مثبت معنی‌داری بین مواد آلی و رس با آهن عصاره‌گیری شده توسط AB-DTPA، DTPA و همبستگی منفی معنی‌داری با pH گزارش شده است (۹). بسیاری از محققان گزارش کرده‌اند که آهن قابل جذب خاک (با روش DTPA) همبستگی منفی با pH و مقدار کربنات کلسیم معادل و همبستگی مثبت با قابلیت هدایت الکتریکی و مقدار کربن آلی داشت (۲۵، ۳۲، ۴۸، ۵۹ و ۶۲). برخلاف نتایج تحقیق حاضر، در خاک‌های مناطق مرطوب جنوب غربی نیجریه همبستگی

شکل‌های آهن را تشکیل داد. آهن پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری (۱۱/۶۹ g/kg) با ۳۹/۴۸ و آهن باقیمانده (۱۷/۲ g/kg) با ۵۷/۵۹ درصد بیشترین مقدار آهن خاک را به خود اختصاص دادند. تقریباً می‌توان گفت که در خاک‌های مورد مطالعه، مجموع آهن عصاره‌گیری شده عمدتاً در همین سه شکل توزیع شده است. به این ترتیب فراوانی مقادیر میانگین شکل‌های آهن در خاک‌های مورد مطالعه را می‌توان به صورت زیر نشان داد:

آهن باقیمانده (۵۷/۵۹٪) < پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری (۳۹/۴۸٪) < پیوسته به اکسیدهای آهن بی‌شکل (۲/۸۸٪) < پیوسته به اکسیدهای منگنز (۰/۰۲٪) < پیوسته به مواد آلی (۰/۱۷٪) < آهن تبادل (۰/۰۷۷٪) ≤ آهن کربناتی (۰/۰۰۷۳٪).

گزارش شده است که در خاک‌های آهکی هند شکل‌های تبدیلی، کربناتی، آلی و بخش متصل به اکسیدهای منگنز، کم‌ترین و آهن باقیمانده (۳۸/۸ تا ۵۸/۴٪) و آهن پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری (۳۰ تا ۵۷/۲٪) بیشترین مقدار آهن را به خود اختصاص دادند (۴۹). همانند نتایج به دست آمده در تحقیق حاضر در خاک‌های آهکی استان یزد (۵) و در خاک‌های آهکی استان کردستان (۶) نیز شکل کربناتی آهن کم‌ترین مقدار آهن اندازه‌گیری شده است. اینکه میزان آهن پیوسته به کربنات کلسیم در خاک‌های مورد مطالعه به رغم آهکی بودن کم است، شاید به این دلیل باشد که در خاک‌های مورد مطالعه از میانگین ۱۳/۵ درصد کربنات کلسیم معادل کمتر از ۶ درصد کربنات کلسیم معادل فعال بود (جدول ۳). یعنی بیش از ۵۰ درصد

جدول ۶. همبستگی خطی (r) بین آهن قابل جذب و شکل های مختلف آهن خاک با برخی از ویژگی های خاک های مورد مطالعه

pH	CEC	EC	SP	ACCE	CCE	OC	Silt	Clay	Sand	ویژگی های خاک
										عصاره گیر و شکل ها
-۰/۳۲ ^{NS}	۰/۵*	-۰/۱۹ ^{NS}	۰/۵۴*	-۰/۰۶ ^{NS}	-۰/۱۲ ^{NS}	۰/۴۵*	۰/۱۹ ^{NS}	۰/۴۴*	-۰/۳۷ ^{NS}	DTPA
-۰/۲۱ ^{NS}	۰/۶۲**	-۰/۰۶ ^{NS}	۰/۶۸**	۰/۰۸ ^{NS}	-۰/۰۵ ^{NS}	۰/۶۸**	۰/۴۲ ^{NS}	۰/۵۸**	-۰/۵۹**	AB-DTPA
-۰/۰۳ ^{NS}	-۰/۱۳ ^{NS}	۰/۱۶ ^{NS}	-۰/۰۸ ^{NS}	-۰/۲۵ ^{NS}	-۰/۲۲ ^{NS}	۰/۳ ^{NS}	-۰/۱۵ ^{NS}	-۰/۰۳ ^{NS}	۰/۱ ^{NS}	AC-EDTA
-۰/۳۱ ^{NS}	-۰/۱۷ ^{NS}	-۰/۰۴ ^{NS}	-۰/۲۶ ^{NS}	-۰/۳۴ ^{NS}	-۰/۰۸ ^{NS}	-۰/۳۷ ^{NS}	-۰/۰۴ ^{NS}	-۰/۰۳ ^{NS}	۰/۲ ^{NS}	هیدروکسیل آمین
-۰/۲۲ ^{NS}	۰/۰۶ ^{NS}	۰/۰۸ ^{NS}	۰/۱ ^{NS}	-۰/۰۶ ^{NS}	۰/۰۱ ^{NS}	۰/۳ ^{NS}	۰/۱۸ ^{NS}	۰/۰۷ ^{NS}	-۰/۱۵ ^{NS}	اگزالات آمونیوم سریع
-۰/۱۱ ^{NS}	-۰/۱۶ ^{NS}	۰/۰۴ ^{NS}	-۰/۱۳ ^{NS}	-۰/۱۳ ^{NS}	۰/۰۶ ^{NS}	۰/۰۸ ^{NS}	۰/۰۲ ^{NS}	-۰/۱۵ ^{NS}	۰/۰۸ ^{NS}	اگزالات آمونیوم مرجع
-۰/۰۹ ^{NS}	۰/۶۱**	-۰/۱۱ ^{NS}	۰/۶۱**	۰/۰۸ ^{NS}	۰/۰۲ ^{NS}	۰/۲۸ ^{NS}	۰/۳۴ ^{NS}	۰/۴۹*	-۰/۴۸*	Fe-Ex
۰/۲۷ ^{NS}	-۰/۳۸ ^{NS}	۰/۰۴ ^{NS}	-۰/۴۴*	-۰/۲۸ ^{NS}	-۰/۰۹ ^{NS}	-۰/۴۴*	-۰/۳۷ ^{NS}	-۰/۳۲ ^{NS}	۰/۴ ^{NS}	Fe-Car
۰/۱۷ ^{NS}	۰/۱۸ ^{NS}	۰/۰۲ ^{NS}	۰/۳۶ ^{NS}	۰/۳۱ ^{NS}	۰/۴ ^{NS}	۰/۶۱**	۰/۵۹**	۰/۱۶ ^{NS}	-۰/۴۲ ^{NS}	Fe-OM
-۰/۰۲ ^{NS}	-۰/۲۵ ^{NS}	-۰/۱۹ ^{NS}	-۰/۴۳ ^{NS}	-۰/۵۶**	-۰/۳۸ ^{NS}	-۰/۲۵ ^{NS}	-۰/۵۳*	-۰/۴۸*	۰/۵۸**	Fe-MnOx
-۰/۳۳ ^{NS}	۰/۲۵ ^{NS}	-۰/۳۵ ^{NS}	-۰/۰۱ ^{NS}	-۰/۳۳ ^{NS}	-۰/۳۳ ^{NS}	۰/۰۳ ^{NS}	-۰/۲۵ ^{NS}	-۰/۲۵ ^{NS}	۰/۲۹ ^{NS}	Fe-AFeOX
-۰/۴۷*	۰/۴۲ ^{NS}	-۰/۰۴ ^{NS}	۰/۲۴ ^{NS}	-۰/۳۳ ^{NS}	-۰/۳۸ ^{NS}	۰/۲۸ ^{NS}	-۰/۰۴ ^{NS}	۰/۱۸ ^{NS}	۰/۰۸ ^{NS}	Fe-CFeOX
-۰/۲۹ ^{NS}	۰/۵۸**	-۰/۰۴ ^{NS}	۰/۶۲**	۰/۰۴ ^{NS}	-۰/۰۵ ^{NS}	۰/۵۰*	۰/۳۷ ^{NS}	۰/۵۹**	-۰/۵۶**	Fe-Res
-۰/۳ ^{NS}	۰/۵۴*	-۰/۰۴ ^{NS}	۰/۴۷*	-۰/۱ ^{NS}	-۰/۲ ^{NS}	۰/۵۰*	۰/۱۵ ^{NS}	۰/۴۶*	-۰/۳۶ ^{NS}	Fe-t

^{NS} غیر معنی دار * معنی دار در سطح احتمال ۰/۰۵ ** معنی دار در سطح احتمال ۰/۰۱

همبستگی منفی معنی دار بین آهن باقیمانده با درصد شن و همبستگی مثبت معنی دار با درصد رس، رس + سیلت و ظرفیت تبادل کاتیونی را گزارش و چنین نتیجه گیری کردند که بیشترین مقدار آهن در این بخش متصل به رس و رس + سیلت است (۳۴). بخش رس خاک به دلیل جذب سطحی معمولاً دارای مقادیر زیاد آهن بوده که این مقادیر آهن در بخش بلورین است. همبستگی آهن تبدالی در سطح احتمال یک درصد با ظرفیت تبادل کاتیونی و رطوبت اشباع و در سطح احتمال ۵ درصد با درصد رس معنی دار بود. نظر به اینکه رطوبت اشباع بیش از همه تحت تأثیر کمیت و ماهیت رس های خاک است و نظر به اینکه اکثر پوشش های آهنی بیشتر در سطح رس ها تشکیل می شود لذا عملاً رطوبت اشباع به نوعی نماینده ماهیت و کمیت رس های خاک بوده و لذا همبستگی مشاهده شده قابل توجیه است. به دلیل وجود همبستگی مثبت معنی دار در سطح

مثبت اما غیر معنی داری بین آهن عصاره گیری شده توسط DTPA با رس گزارش شده است (۵۲)، که دلیل این امر احتمالاً به دلیل تفاوت اقلیمی با ایران و ماهیت رس خاک برمی گردد. رس غالب خاک های جنوب غربی نیجریه اکثراً کائولینایت بوده در نتیجه همبستگی غیر معنی دار دور از انتظار نیست.

همان طور که در جدول (۶) مشاهده می شود شکل های مختلف آهن با برخی از ویژگی های خاک همبستگی معنی داری داشتند. آهن کل با درصد کربن آلی، رطوبت اشباع، درصد رس و ظرفیت تبادل کاتیونی همبستگی مثبت معنی دار نشان داد. مطالعات متعدد در این باره حاکی از آن است که رابطه مثبت معنی داری بین مقدار آهن معادل کل با درصد ماده آلی و رس وجود دارد (۶۸). همچنین بین آهن باقیمانده با درصد شن همبستگی منفی معنی دار وجود داشت. میودراگ و همکاران نیز

جدول ۷. ضرایب همبستگی خطی (r) بین آهن قابل جذب خاک با شکل های مختلف آهن خاک

عصاره گیرها شکل ها	DTPA	AB-DTPA	AC-EDTA	هیدروکسیل آمین	اگزالات آمونیوم سریع	اگزالات آمونیوم مرجع
Fe-Ex	۰/۶۹**	۰/۶۴**	-۰/۱۴ ^{ns}	۰/۰۸ ^{ns}	۰/۴۸*	۰/۳۲ ^{ns}
Fe-Car	-۰/۲۲ ^{ns}	۰/۲۳ ^{ns}	۰/۷۴**	۰/۲۹ ^{ns}	-۰/۰۱ ^{ns}	۰/۱۷ ^{ns}
Fe-Om	۰/۴۲ ^{ns}	۰/۴۸*	۰/۰۸ ^{ns}	۰/۳۱ ^{ns}	۰/۵۲*	۰/۵۱*
Fe-Mnox	۰/۱۸ ^{ns}	۰/۰۹ ^{ns}	۰/۷۵**	۰/۵۴*	۰/۲۸ ^{ns}	۰/۳۴ ^{ns}
Fe-AFeox	-۰/۳۳ ^{ns}	۰/۵۲*	۰/۳۷ ^{ns}	۰/۵۶**	۰/۵۲*	۰/۲۰ ^{ns}
Fe-CFeox	۰/۷۹**	۰/۶۱**	۰/۳۵ ^{ns}	۰/۳۱ ^{ns}	۰/۵۴*	۰/۳۱ ^{ns}
Fe-Res	۰/۶۲**	۰/۶۲**	۰/۳۱ ^{ns}	۰/۰۸ ^{ns}	۰/۵۱*	۰/۱۱ ^{ns}

^{ns} غیر معنی دار * معنی دار در سطح احتمال ۰/۰۵ ** معنی دار در سطح احتمال ۰/۰۱

و (۴۹). این موضوع بیانگر تأثیر pH بر آهن پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری بوده و نشانگر آن است که با افزایش pH، آهن پیوسته به اکسیدها به دلیل درجه بالای اکسیداسیون ترکیبات Fe^{2+} و رسوب آهن با فسفات کاهش می یابد. همبستگی منفی معنی دار بین آهن پیوسته به اکسیدهای منگنز با درصد کربنات کلسیم معادل فعال، درصد رس و درصد سیلت وجود داشت. با افزایش کربنات کلسیم معادل فعال مقدار آهن پیوسته به اکسیدهای منگنز کاهش می یابد که احتمالاً آهن فعال می تواند پوششی روی اکسیدهای منگنز ایجاد کند و مانع جذب آهن توسط اکسیدهای منگنز شود. در جدول (۷) ضریب همبستگی خطی بین شکل های مختلف آهن با آهن قابل جذب گیاه در خاک (عصاره گیری شده با عصاره گیرهای مختلف) نشان داده شده است.

چنین روابطی می تواند اطلاعاتی را درباره منابع آهن ارائه دهد که به مناسب بودن بالقوه عصاره گیرهای آهن قابل جذب برای پیش بینی بروز کلروز آهن کمک می کند (۱۸). بهترین روش تخمین مقادیر اکسیدهای آهن بلورین ناقص یا بی شکل (اکسیدهای آهن فعال) خاک عصاره گیری با اگزالات آمونیوم ۰/۲ مولار تنظیم شده در pH=۳ است (۴۴ و ۴۵)، که شامل فری هایدرایت و مقدار کمی آهن متصل به مواد آلی است (۱۶). با توجه به جدول (۷) روش اگزالات آمونیوم سریع (تنظیم شده در pH=۳) علاوه بر اکسیدهای

احتمال یک درصد بین رطوبت اشباع با مقدار رس و ظرفیت تبادل کاتیونی، رطوبت اشباع از طریق غیرمستقیم روی آهن تبدیلی تأثیر دارد.

همچنین بین آهن تبدیلی و درصد شن همبستگی منفی معنی دار وجود داشت. شکل کربناتی آهن با درصد ماده آلی و رطوبت اشباع همبستگی منفی معنی دار نشان داد. شاید بتوان نتیجه مشاهده شده را چنین توجیه کرد که افزایش مواد آلی و تجزیه آن در خاکها باعث کاهش pH خاک هر چند موضعی شده و با کاهش pH خاک، مقدار کربناتها در خاک و در نتیجه مقدار آهن پیوسته به کربناتها نیز کاهش می یابد. همچنین با افزایش درصد ماده آلی شکل آهن پیوسته به مواد آلی افزایش یافته و مقدار آهن در سایر شکلها کاهش می یابد. برخلاف نتایج میودراگ و همکاران با درصد رس و ظرفیت تبادل کاتیونی همبستگی غیرمعنی داری مشاهده شد (۳۴). آهن پیوسته به مواد آلی با درصد کربن آلی رابطه مثبت معنی دار نشان داد که مشابه با نتایج یریسوامی و همکاران می باشد (۶۹). هیچ یک از ویژگی های خاک با آهن پیوسته به اکسیدهای آهن بی شکل همبستگی معنی داری نشان ندادند. آهن پیوسته به اکسیدهای بلورین همبستگی منفی معنی داری با pH و CEC داشت. در این تحقیق مشابه نتایج برخی محققان بین آهن پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری با pH همبستگی منفی معنی داری مشاهده شد (۳۴)

دیگر احتمالاً عصاره گیر AB-DTPA آهن را از شکل های تبادلی، بی شکل، باقیمانده، پیوسته به ماده آلی و اکسیدهای آهن بلورین استخراج می کند. همبستگی ساده خطی بین مقدار آهن عصاره گیری شده با DTPA با مقدار آهن تبادلی، پیوسته به اکسیدهای آهن بلورین و آهن باقیمانده معنی دار بود؛ به طوری که با افزایش هر یک از شکل ها، مقدار آهن عصاره گیری شده با DTPA افزایش یافت اما برخلاف نتایج دیگر محققان (۳۴ و ۶۲) Fe-DTPA همبستگی معنی داری با آهن پیوسته به مواد آلی نداشت. همچنین برخلاف نتایج دیگر محققان آهن قابل جذب با شکل کربناتی آهن همبستگی غیر معنی داری داشت که از این موضوع می توان چنین استنباط کرد که در خاک های مورد مطالعه شکل کربناتی آهن، احتمالاً منبع بالقوه ای برای آهن قابل جذب خاک نمی باشد (۲، ۳۴ و ۶۲).

رگرسیون چند متغیره به روش گام به گام (آهن قابل جذب به عنوان متغیر وابسته و شکل های آهن به عنوان متغیر مستقل) نشان داد که تنها برخی از شکل های آهن وارد مدل می شوند و سهم عمده ای در آهن قابل جذب دارند. معادله های خط رگرسیون به صورت زیر بود:

$$AB-DTPA \left(mg \text{ kg}^{-1} \right) = 3/96 \text{ FeEx} - 1/28 \quad (1)$$

$$r = 0/64^{**}$$

$$AB-DTPA \left(mg \text{ kg}^{-1} \right) = 3/55 \text{ FeEx} + 7/18 \text{ FeAFeox} - 6/13 \quad (2)$$

$$r = 0/78^{**}$$

$$AB-DTPA \left(mg \text{ kg}^{-1} \right) = 2/78 \text{ FeEx} + 6/15 \text{ FeAFeox} + 0/307 \text{ FeRes} \quad (3)$$

$$r = 0/85^{**}$$

$$DTPA-Fe \left(mg \text{ kg}^{-1} \right) = 3/52 \text{ FeEx} - 3/20 \quad (4)$$

$$r = 0/68^{**}$$

$$DTPA-Fe \left(mg \text{ kg}^{-1} \right) = 2/82 \text{ FeEx} + 0/37 \text{ FeCFEox} - 6/00 \quad (5)$$

$$r = 0/79^{**}$$

$$\text{Rapid} \left(mg \text{ kg}^{-1} \right) = 63/57 \text{ FeCFEox} + 112/62 \quad (6)$$

$$r = 0/54^{**}$$

$$\text{Rapid} \left(mg \text{ kg}^{-1} \right) = 54/07 \text{ FeCFEox} + 108/1 \text{ FeOM} - 322/7 \quad (7)$$

$$r = 0/69^{**}$$

آهن بی شکل (Fe-AFeox) با دیگر شکل های آهن همچون Fe-Res و Fe-CFeox، Fe-Om، Fe-Ex در سطح احتمال ۵ درصد همبستگی مثبت و معنی داری نشان داد که نشان می دهد احتمالاً اگزالات آمونیوم سریع علاوه بر اکسیدهای آهن بی شکل می تواند با تمام اکسیدهای آهن واکنش دهد ولی با سرعت های متفاوت که البته به اندازه ذرات اکسیدهای آهن و سطح ویژه آنها بستگی دارد. برخلاف اگزالات آمونیوم سریع، آهن عصاره گیری شده با روش اگزالات آمونیوم مرجع تنها همبستگی معنی داری با آهن پیوسته به ماده آلی داشت. عصاره گیر اگزالات آمونیوم سریع طبق گزارشات بنیتر و همکاران (۱۲) شاخص فراهمی آهن در خاک های آهکی تلقی می شود؛ زیرا اکسیدهای آهن بلورین ناقص مانند فری هایدرایت که توسط اگزالات آمونیوم عصاره گیری می شود (۱۵ و ۴۴)، منابع غالب آهن برای گیاهانی هستند که در خاک های آهکی رشد می کنند (۲۹ و ۳۵). این روش تخمین مفیدی از مقدار آهن فعال که در ذرات درشت و خاکدانه های کربنات محبوس نشده است را ارائه می دهد (۱۶). در این تحقیق همانند نتایج برخی محققان (۱۸) عصاره گیر هیدروکسیل آمین غیر بافر تنها بخش بسیار ناچیزی از آهن پیوسته به اکسیدها را عصاره گیری کرد (جدول ۴)، که این موضوع نشان دهنده ناکارآمد بودن عصاره گیر هیدروکسیل آمین در احیای اکسیدهای آهن است. آهن عصاره گیری شده با هیدروکسیل آمین همبستگی تقریباً خوبی با اکسیدهای آهن بی شکل داشت ($r=0/56^{**}$). اگرچه روابط آماری علی و معلولی نیستند ولی احتمالاً این نتیجه نشان دهنده استخراج بیشتر آهن از منبع اکسیدهای بی شکل در مقایسه با سایر عصاره گیرها است. در خاک های مورد مطالعه AC-EDTA، آهن کربناتی و آهن پیوسته به اکسیدهای منگنز را بیشتر از سایر شکل های آهن عصاره گیری کرد، چون تنها همبستگی معنی داری با آهن کربناتی و آهن پیوسته به اکسیدهای منگنز داشت؛ در حالی که برخی محققان همبستگی بالایی بین EDTA و اکسیدهای آهن بلورین ناقص گزارش کرده اند (۱۳ و ۱۴). عصاره گیر AB-DTPA غیر از آهن کربناتی و آهن پیوسته به اکسیدهای منگنز با دیگر شکل های آهن همبستگی مثبت و معنی داری داشت. به عبارتی

بیشتر شکل‌های آهن و ویژگی‌های خاک می‌توان نتیجه گرفت که AB-DTPA و DTPA آهن قابل جذب را هم از منابع مستقیم و هم از منابع غیرمستقیم استخراج می‌کنند.

مطالعه رگرسیون چند متغیره به‌روش گام به گام (آهن قابل جذب عصاره‌گیری شده توسط عصاره‌گیرهای مختلف به عنوان متغیر وابسته و ویژگی‌های خاک به‌عنوان متغیر مستقل) نشان داد که فقط آهن قابل جذب عصاره‌گیری شده توسط DTPA و AB-DTPA با برخی از ویژگی‌های خاک همبستگی معنی‌داری داشتند:

$$AB-DTPA \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = 0/32CEC - 1/092 \quad (12)$$

$$r = 0/63^{**}$$

$$AB-DTPA \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = 0/26CEC + 4/017 OC - 4/30 \quad (13)$$

$$r = 0/77^{**}$$

$$DTPA - Fe \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = 0/27CEC - 2/6074 \quad (14)$$

$$r = 0/63^{**}$$

$$DTPA - Fe \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = 0/22CEC + 3/107 OC - 4/31 \quad (15)$$

$$r = 0/74^{**}$$

با توجه به ارتباط معنی‌دار آهن قابل جذب (عصاره‌گیری شده با AB-DTPA و DTPA) با درصد کربن آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک احتمالاً این دو صفت از مؤثرترین ویژگی‌های خاک در فراهمی آهن قابل جذب گیاه هستند. (۵۷). دلیل اینکه فراهمی آهن قابل جذب با افزایش ماده آلی افزایش می‌یابد این است که ماده آلی باعث بهبود تهویه خاک، بروز شرایط احیا، تولید اسیدها و عرضه عوامل کیلیت کننده می‌شود (۲۶ و ۳۲)، اما مهمترین تأثیری که مواد آلی روی انحلال‌پذیری آهن دارند در توانایی احیای Fe^{3+} به Fe^{2+} است (تجزیه مواد آلی باعث احیای مکان‌های ریز خاک و در نتیجه افزایش فراهمی آهن برای گیاهان می‌شود) (۲۶). فرآیند احیا در سطح ریشه و ریزوسفر جایی که ترشحات ریشه آزاد می‌شود، عامل مهمی در فراهمی آهن برای گیاهان به حساب می‌آید (۲۶). با توجه به همبستگی مناسب آهن استخراج شده توسط عصاره‌گیرهای AB-DTPA و DTPA با برخی ویژگی‌های خاک مانند درصد اشباع، مقدار رس، ماده آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی می‌توان

$$Re\ frence \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = 81/37FeOM + 372/13 \quad (8)$$

$$r = 0/51^{**}$$

$$Re\ frence \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = 86/3 FeOM + 13/02FeMnox + 265/03 \quad (9)$$

$$r = 0/64^{**}$$

$$AC-EDTA \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = 0/18 FeMnox + 3/34 \quad (10)$$

$$r = 0/75^{**}$$

$$Hydroxyl \text{ (mg Kg}^{-1}\text{)} = 22/28 FeAfeox - 6/07 \quad (11)$$

$$r = 0/55^{**}$$

با توجه به اینکه قبلاً مشخص شده بود AB-DTPA مناسب‌ترین عصاره‌گیر آهن قابل جذب برای این خاک‌ها می‌باشد (۳) پس می‌توان گفت که شکل‌های آهن تبادلی، اکسیدهای آهن بی‌شکل و آهن باقیمانده بیشترین سهم را در آهن قابل جذب در خاک‌های مورد مطالعه دارند. همچنین عصاره‌گیرهای DTPA و اگزالات آمونیوم سریع بعد از AB-DTPA عصاره‌گیرهای مناسب تشخیص داده شده‌اند (۳)؛ به‌همین دلیل شکل‌های پیوسته به ماده آلی و اکسیدهای آهن بلورین بعد از شکل‌های تبادلی، بی‌شکل و باقیمانده سهم عمده‌ای در آهن قابل جذب این خاک‌ها دارند. شکل‌های کربناتی و پیوسته به اکسیدهای منگنز با توجه به اینکه وارد مدل رگرسیونی چند متغیره عصاره‌گیرهای مناسب نشده‌اند لذا احتمالاً کمترین سهم را در آهن قابل جذب در خاک‌های مورد مطالعه داشتند. پس می‌توان نتیجه گرفت که آهن قابل جذب تنها از منابع مستقیم (مانند آهن تبادلی، آلی و بی‌شکل) تأمین نمی‌شود بلکه گیاه از منابع غیرمستقیم (آهن باقیمانده و بلوری) نیز تغذیه می‌کند. با این تفاوت که شکل‌های پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری و آهن باقیمانده از شکل‌های با حلالیت کم هستند که با تأثیر غیرمستقیم خود از طریق افزایش آهن تبادلی (با توجه به همبستگی نزدیک و معنی‌دار آهن تبادلی با آهن پیوسته به اکسیدهای آهن و آهن باقیمانده) باعث افزایش مقدار آهن قابل جذب گیاه در خاک می‌شوند. در حالی که شکل‌های تبادلی، آلی و بی‌شکل به آسانی توسط گیاه جذب یا عصاره‌گیر مناسب استخراج می‌شوند. با توجه به نتایج رگرسیونی و همچنین همبستگی‌های معنی‌دار آهن قابل جذب با

آماری شکل کربناتی آهن، منبع بالقوه ای برای آهن قابل جذب در خاک های آهکی مورد مطالعه نبود. عصاره گیر هیدروکسیل آمین غیر بافر در مقایسه با سایر عصاره گیرها آهن را بیشتر از منبع اکسیدهای بی شکل استخراج کرد. عصاره گیر اگزالات آمونیوم سریع (یا به عبارت بهتر سریع العمل) شاخص آهن قابل جذب در خاک های آهکی مورد مطالعه تلقی شد و علاوه بر Fe-AFeox دیگر شکل های آهن مانند Fe-Om، Fe-Ex، Fe-CFeox و Fe-Res را عصاره گیری کرد. عصاره گیرهای AB-DTPA و DTPA آهن را بیشتر از شکل های قابل جذب برای گیاه استخراج کردند. شکل های Fe-Ex، Fe-AFeox و Fe-Res بیشترین و شکل های Fe-Car و Fe-Mnox کمترین سهم را در آهن قابل جذب برای گیاه در خاک های مورد مطالعه داشتند. درصد کربن آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی مؤثرترین ویژگی های خاک بر فراهمی آهن قابل جذب گیاه در خاک های مورد مطالعه بودند. با توجه به نتایج به دست آمده انتظار می رود که افزایش کودهای آلی تأثیر به سزایی در فراهمی آهن قابل جذب در خاک های مورد مطالعه داشته باشند.

گفت که بعد از ماده آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی، درصد رس بیشترین تأثیر را در فراهمی آهن قابل جذب گیاه دارد، زیرا مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی و درصد اشباع تابع درصد ماده آلی و رس می باشد. همبستگی مثبت و معنی دار آهن قابل جذب با درصد رس و ماده آلی ممکن است در اثر پایدار کردن اکسیدهای آهن بی شکل و افزایش دادن شکل اکسیدهای آهن بلورین به صورت ترکیبات بین لایه ای باشد (۴ و ۵۶). در بخش رس خاک، اکسیدهای آهن بی شکل و مواد آلی برای جذب و کمپلکس شدن توسعه یافته اند و به نوبه خود آهن قابل جذب گیاه را آزاد می کنند (۲۳). با توجه به نتایج به دست آمده در این تحقیق انتظار می رود که افزایش کودهای آلی فراهمی آهن قابل جذب در خاک های مورد مطالعه را به طور قابل ملاحظه ای تحت تأثیر قرار دهد.

نتیجه گیری کلی

شکل های Fe-Res و Fe-CFeox بیشترین مقدار آهن خاک (۹۷٪) را به خود اختصاص دادند. با توجه به نتایج همبستگی

منابع مورد استفاده

۱. امامی، م. و ا. دزدی پور. ۱۳۹۱. انتخاب عصاره گیر مناسب برای استخراج آهن قابل جذب درختان هلو در خاک های استان گلستان. مجله مدیریت خاک و تولید پایدار ۲(۲): ۸۳-۱۱۲.
 ۲. تابنده، ل. و ن. ع. کریمیان. ۱۳۹۳. مقایسه دو روش آزمایشگاهی به منظور بررسی توزیع شکل های شیمیایی آهن در برخی خاک های استان فارس. نشریه دانش آب و خاک ۲۴(۱): ۴۱-۵۴.
 ۳. خلیخال، ک. ۱۳۹۳. ارزیابی چند عصاره گیر برای تعیین آهن قابل استفاده ذرت و سطح بحرانی آن در برخی خاک های آهکی استان آذربایجان شرقی. پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی علوم خاک. دانشکده کشاورزی. دانشگاه تبریز.
 ۴. سمر، س. م.، س. سماوات، م. س. تدین، ح. رضایی، م. م. طهرانی، م. س. اردکانی، ح. بشارتی و ع. ر. فلاح. ۱۳۸۹. آهن در خاک و گیاه. موسسه تحقیقات خاک و آب، نشر آموزش کشاورزی.
 ۵. ضرابی، ا. ج. یثربی و ع. رونقی. ۱۳۹۰. بررسی توزیع شکل های شیمیایی عناصر روی و آهن در خاک های آهکی استان یزد. دوازدهمین کنگره علوم خاک ایران. دانشگاه تبریز. ۱۲ الی ۱۴ شهریور ۱۳۹۰.
 ۶. محمدی، ب.، ا. فرقانی و س. م. ط. حسینی. ۱۳۹۲. تعیین شکل های مختلف آهن و بررسی تأثیر کشت بر وضعیت آهن در خاک های آهکی استان کردستان. سیزدهمین کنگره علوم خاک ایران. دانشگاه شهید چمران اهواز. ۸ الی ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲.
7. Agbenin, JO. 2003. The distribution and transformation of iron and manganese in soil fractions in a savanna Alfisol

- under continuous cultivation. *Nutr. Cycl. Agroecosys* 66: 259-270.
8. Allison, L. E. and C. D. Moodie. 1965. Carbonate. PP. 1379-1396. *In: Black CA (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part2. American Society of Agronomy, Madison, WI.*
 9. Al-Mustafa, W., A. Abdallah and A. Falatah. 2001. Assessment of five extractants for their ability to predict iron uptake and response of sorghum grown in calcareous soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 32(5-6): 907-919.
 10. Ammari, T. and K. Mengel. 2006. Total soluble Fe in soil solutions of chemically different soils. *Geoderma.* 136: 876-885.
 11. Bawer, C. A., R. F. Reitemeier and M. Fireman. 1952. Exchangable cation analysis of saline and alkali soil. *Soil Sci.* 73(4): 251-262.
 12. Benítez, M. L., V. M. Pedraja., M. C. Del Campillo and J. Torrent. 2002. Iron chlorosis in olive in relation to soil properties. *Nutr. Cycl. Agroecosys* 62(1): 47-52.
 13. Borggaard, O. K. 1981. Selective extraction of amorphous iron oxides by EDTA from soils from Denmark and Tanzania. *Eur. J. Soil Sci.* 32(3): 427-432.
 14. Borggaard, O. K. 1988. Phase identification by selective dissolution techniques. *In Iron in Soils and Clay Minerals. (Eds). J W Stucki, B A Goodman and U Schwartmann. PP. 83-98. Reidel Publishing Co., Dordrecht, the Netherlands.*
 15. Campbell, J. M. and U. Schwertmann. 1984. Iron oxides mineralogy of placic horizons. *Eur. J. Soil Sci.* 35 (4): 569-582.
 16. Del Campillo, M. C. and J. Torrent. 1992. A rapid acid-oxalate extraction procedure for the determination of active Fe-oxide forms in calcareous soils. *Zeit. Pflanzen. Bodenkunde* 155(5): 437-440.
 17. Derek, R. and J. P. Phillips. 1987. Rapid assay for microbially reducible ferric iron in aquatic sediments. *Appl. Environ. Microbiology.* 53(7): 1536-1540.
 18. De Santiago, A. and A. Delgado. 2006. Predicting iron chlorosis of lupin in calcareous Spanish soils from iron extracts. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70(6): 1945-1950.
 19. Drouineau, G. 1942. Dosage rapide du calcaire actif du sol: Nouvelles donnees sur la separation et la nature des fractions calcaires. *Annales Agronomiques* 12: 442-450.
 20. Gee, GW. and JW. Bauder. 1986. Particle size analysis. PP. 201-214. *In. Jacob HD and Clarke Topp G (Eds.), Methods of Soil Analysis. Part 4. Physical Methods. Soil Science Society of America, Madison, WI.*
 21. Geiger, S. C. and R. H. Loeppert. 1986. Correlation of DTPA extractable Fe with indigenous properties of selected calcareous soils. *J. Plant Nutr.* 9(3-7): 229-240.
 22. Hartwig, R. C. and R. H. Loeppert. 1993. Evaluation of soil iron. *In Characteristics of Iron Stress Response. (Eds.), L. C. Barton and B. C. Hemming. PP. 465-482. Academic Press, New York, USA.*
 23. Joshi, D. C., R. P. Dhir and B. S. Gupta. 1983. Influence of soil parameters on DTPA extractable micronutrients in arid soils. *Plant. Soil.* 72(1): 31-38.
 24. Kabata-Pendias, A. 2000. *Trace Elements in Soils and Plants.* 3rd edn. CRC Press, Boca Raton.
 25. Li, H., SH. Futch., RJ. Stuart, JP. Syvertsen and CW. McCoy. 2007. Associations of soil iron with citrus tree decline and variability of sand, soil water, pH, magnesium and *Diaprepes abbreviatus* root weevil: two-site study. *Environ. Exp. Botany* 59(3): 321-333.
 26. Lindsay, W. L. 1991. Iron oxide solubilization by organic matter and its effect on iron availability. *Plant. Soil.* 130(1-2): 27-34.
 27. 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(3): 421-428.
 28. Loeppert, R. H. 1986. Reactions of iron and carbonates in calcareous soils. *J. Plant. Nutr.* 9(3-7): 195-214.
 29. Loeppert R. H. and C. T. Hallmark. 1985. Indigenous soil properties influencing the availability of iron in calcareous soils. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 49(3): 597-603.
 30. Loeppert, R. H., S. C. Geiger., R. C. Hartwig and D. E. Morris. 1988. A comparison of indigenous soil factors influencing the Fe-deficiency chlorosis of sorghum and soybean in the calcareous soils. *J. Plant Nutr.* 11(6-11): 1481-1492.
 31. Mackowiak, CL., PR. Grossl and BG. Bugbee. 2001. Beneficial effects of humic acid on micronutrient availability to wheat. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65(6): 1744-1750.
 32. Mahashabde, J. P. and S. Patel. 2012. DTPA-Extractable micronutrients and fertility status of soil in Shirpur Tahasil region. *Int. J. Chem.Tech. Res.* 4(4): 1681-1685.
 33. Milivojević, J., M. Jakovljević, M. Jelić and L. Bošković-Rakočević. 2002. Investigation of methods for Fe, Mn and Zn solubility in the Smonitzas of Serbia. *J. Agric. Sci.* 47(1): 9-18.
 34. Miodrag, Ž. J., Ž. M. Jelena., T. I. G. Đ. Srecko, S. M. Dragisa and I. Š. Srdan. 2011. Distribution and forms of iron in the vertisols of Serbia. *J. Serb. Chem. Soc.* 76(5): 781-794.
 35. Morris, D., R. Loeppert and T. Moore. 1990. Indigenous soil factors influencing iron chlorosis of soybean in

- calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54(5): 1329-1336.
36. Najafi-Ghiri, M., R. Ghasemi-Fasaei and E. Farrokhnejad. 2013. Factors affecting micronutrient availability in calcareous soils of southern Iran. *Arid Land Res. Manag.* 27(3): 203-215.
 37. Nelson, D. W. and L. E. Sommers. 1996. Total carbon, organic Chemical methods. American Society of Agronomy. PP. 961-1010. Sparks, D. L., A. L. Page, P. A. Helmke, R. H. Loeppert, P. N. Soltanpour, M. A. Tabatabai, G. T. Johanson, and M. E. Summer (Eds.), Madison, WI.
 38. Obrador, A., J. M. Alvarez, L. M. Lopez-Valdivia, D. Gonzalez, J. Novillo and M. I. Rico. 2007. Relationships of soil properties with Mn and Zn distribution in acidic soils and their uptake by a barley crop. *Geoderma* 137(3): 432-443.
 39. Reyes, J. M., M. C. Del Campillo and J. Torrent. 2006. Soil properties influencing iron chlorosis in grapevines grown in the Montilla–Moriles area, southern Spain. *Commun Soil Sci. Plant Anal.* 37(11-12): 1723-1729.
 40. Rhoades, J. D. 1996. Salinity: electrical conductivity and total dissolved solids. PP. 417-436. *In*: D.L. Sparks. *Methods of Soil Analysis, Part 3-Chemical Methods*. Soil Science Society of America, Madison, WI.
 41. Richards, L. A. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkaline soils. USDA Handbook. No, 60, U. S. Government printing office: Washington, Dc, 84.
 42. Rogovska, N., A. Blackmer and A. Mallarino. 2007. Relationships between soybean yield, soil pH, and soil carbonate concentration. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 71(4): 1251-1256.
 43. Sarkar, R., B. Basavaraj and K. Sandepta. 2006. Influence of calcium on distribution of different forms of iron in Vertisols. *Agro Pedology.* 16(1): 32-36.
 44. Schwertmann, U. 1964. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch extraktion mit ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde,* 105(3): 194-202.
 45. Schwertmann, U. 1973. Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Can. J. Soil Sci.* 53(2): 244-246.
 46. Shahandeh, H., L. Hossner and F. Turner. 1994. A comparison of extraction methods for evaluating Fe and P in flooded rice soils. *Plant. Soil.* 165(2): 219-225.
 47. Sharma, B. D., H. S. Jassal, J. S. Sawhney and P. S. Sidhu. 1999. Micronutrient distribution in different physiographic units of the Siwalik Hills of the semiarid tract of Punjab, India. *Arid Land Res. Manag.* 13(2): 189-200.
 48. Sharma, B. D., H. Arora., R. Kumar and V. K. Nayyar. 2004. Relationship between soil characteristics and total and DTPA-extractable micronutrients in Inceptisols of Punjab. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 35(5-6): 799-818.
 49. Singh, J. P., S. P. S. Karwasra and M. Singh. 1988. Distribution and forms of copper, iron, manganese and zinc in calcareous soil of India. *Soil Sci.* 146(5): 359-366.
 50. Soltanpour, P. N. and A. P. Schwab. 1977. A new soil test for simultaneous extraction of macro- and micro-nutrients in alkaline soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 8(3): 195-207.
 51. Sposito, G., L. J. Lund and A. C. Chang. 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 Sci. Soc. Am. J.* 46(2): 260-264.
 52. Tening, A. S. and J. A. Omueti. 2011. Suitability of extractants for predicting iron in soils of the humid zone of South-Western Nigeria. *ABJNA.* 2(8): 1244-1250.
 53. Tessier, A., P. G. C. Campbell and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. *Anal. Chem.* 51(7): 844-851.
 54. Torrent, J., Q.S. Liu and V. Barron. 2010. Magnetic minerals in Calcic Luvisol (Chromic) developed in a warm Mediterranean region of Spain: Origin and paleoenvironmental significance. *Geoderma* 154(3): 465-472.
 55. Trierweiler, J. F. and W. L. Lindsay. 1969. EDTA-ammonium carbonate soil test for zine1. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 33(1): 49-54.
 56. Uren, N. C. 1984. Forms, Reactions and Availability of Iron in Soils. *J. Plant. Nutr.* 7(1-5): 165-176.
 57. Van Bodegom P. M., J. Van Reeve and H. A. C. D. Van Der Gon. 2003. Prediction of reducible soil iron content from iron extraction data. *Biogeochemistry.* 64(2): 231-245.
 58. Vela'zquez, M., M. C. Del Campillo and J. Torrent. 2004. Temporary flooding increases iron phytoavailability in calcareous Vertisols and Inceptisols. *Plant. Soil* 266(1): 195-203.
 59. Vijayakumar, R., A. Arokiaraj and P. Martin Deva Prasath. 2011. Micronutrients status and their relation to soil characteristics of south- east Coastal soils of India. *Int. J. Res. Chem. Environ.* 1(1): 147-150.
 60. Wang, L., J. P. Wu, Y. X. Liu, H. Q. Huang and Q. F. Fang. 2009. Spatial variability of micronutrients in rice grain and paddy soil. *Pedosphere* 19(6): 748-755.
 61. Wei, XR., MD. Hao and MA. Shao. 2005. Effects of long-term cropping on the forms and the availability of micronutrients in dry land soils on the Loess Plateau. *Acta Ecologic a Sinica* 27: 3196-3203.
 62. Wei, XR., MA. Shao., J. Zhuang and R. Horton. 2010. Soil iron fractionation and availability at selected landscape positions in a loessial gully region of northwestern China. *Soil Sci. Plant Nutr.* 56(4): 617-626.
 63. Wu, C., Y. Luo and L. Zhang. 2010. Variability of copper availability in paddy fields in relation to selected soil

- properties in southeast China. *Geoderma* 156(3): 200-206.
64. Xian, X. 2003. Effect of chemical forms of Cadmium, Zinc, and Lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. *Plant. Soil* 113(2): 257-264.
65. Xing, GX. and JG. Zhu. 2003. *Soil Chemistry of Trace Elements and Rare Earth Elements*. Science Press, Beijing.
66. Xue, N., HM. Seip, J. Guo, B. Liao and Q. Zeng. 2006. Distribution of Al, Fe and Mn-pools and their correlation in soils from two acid deposition small catchments in Hunan, China. *Chemosphere* 65(11): 2468-2476.
67. Yangüas, R., M. C. Del Campillo and J. Torrent. 1997. Predicción de la incidencia de la clorosis férrica en melocotonero cultivado en suelos calcáreos. *Agrochimica* 41: 120-129
68. Yelvikar, NV., SIM. Seddiqui, GU. Malewar and C. Tajuddin. 1996. Distribution of different forms of iron in Vertic soils and their relation with soil properties. *JISSS* 44: 781-783.
69. Yerriswamy, RM., N. Vasuki, HM. Manjunathaiah and T. Satyanarayana. 1995. Forms of iron and their distribution in some Vertisols of Kanataka. *JISSS* 43(3): 371-374.
70. Young, KC., PA. Maurice and LE. Hersman. 2006. Acquisition of Fe from various natural organic matter isolates by aerobic pseudomonad bacteria. *Geomicrobiol J.* 23(3-4): 183-188.
71. Zhou, Q., CE. Gibson and BM. Stewart. 2003. Chemical forms and extractability of iron in sediments of three contrasting lakes of China and UK. *J. Environ. Sci.* 15(6): 728-733.
72. Zuo, Y., L. Ren, F. Zhang and RF. Jiang. 2007. Bicarbonate concentration as affected by soil water content controls iron nutrition of peanut plants in a calcareous soil. *Plant Physio. Biochem.* 45(5): 357-364.

Relationship Between Available Fe and its Chemical Fractions in Some Calcareous Soils of East Azarbaijan Province

A. Reyhanitabar*, K. Khalkhal and N. Pashapoor¹

(Received: July 16-2015 ; Accepted: Nov. 14-2016)

Abstract

In this research available iron was measured in 21 calcareous surface soil samples (0-30 cm) by five methods including DTPA, AB-DTPA, AC-EDTA, hydroxylamine, reference ammonium oxalate and rapid ammonium oxalate. Fe fractions were also determined by the modified sequential extraction procedures introduced by Singh et al. According to results, rapid ammonium oxalate and AC-EDTA methods extracted the maximum ($856.03 \text{ mg.kg}^{-1}$) and minimum (4.46 mg.kg^{-1}) amounts of Fe, respectively. Rapid ammonium oxalate extraction method, in addition to Fe-Afeox, extracted other fractions of iron such as Fe-Ex, Fe-Om, Fe-CFeox and Fe-Res. Hydroxylamine method compared to other methods, extracted Fe mostly from the amorphous oxides source. Regression analysis indicates that Fe-Ex, Fe-AFeox and Fe-Res fractions have major and Fe-Car and Fe-Mnox have minor role in releasing available Fe (with AB-DTPA and DTPA) in the studied soil. According to the statistical relationships, carbonates associated Fe, does not seem a potential source of available Fe in calcareous soils. Organic carbon content and cation exchange capacity of the soils appear the two most influential soil properties that predict available Fe in the studied soils.

Keywords: AB-DTPA, available Fe, DTPA, iron fractions, sequential extraction.

¹. Dept. of Soil Sci., Agric. Faculty, Univ. Tabriz, Tabriz, Iran.

*: Corresponding Author, Email: areyhani@tabrizu.ac.ir