

## تعیین شکل‌های شیمیایی منگنز و ارتباط آنها با پاسخ‌های گیاه سویا در شماری از خاک‌های آهکی استان فارس

سیدعلی غفاری نژاد<sup>۱</sup> و نجفعلی کریمیان<sup>۲</sup>

### چکیده

در یک آزمایش کشت گلخانه‌ای به منظور بررسی شکل‌های شیمیایی منگنز معدنی و ارتباط آنها با پاسخ‌های گیاهی تعداد ۲۲ نمونه از خاک‌های آهکی استان فارس (عمق ۲۰-۰ سانتی‌متری) در گلدان‌های سه کیلویی ریخته شد و گیاه سویا از رقم ویلیامز در سه تکرار به مدت هفت هفته پروراند شد. میزان شکل‌های شیمیایی منگنز در خاک گلدان‌ها پس از برداشت، به روش عصاره‌گیری دنباله‌ای واردن و ریزوناور اندازه‌گیری شد. در این روش منگنز به اشکال کاملاً محلول (عصاره‌گیری با  $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ ، به طور ضعیف جذب شده (عصاره‌گیری با  $(\text{CaDTPA} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ ، کربناتی (عصاره‌گیری با  $\text{HNO}_3$ ) و اکسیدی (عصاره‌گیری با  $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2\text{OH}$ ) جداسازی می‌شود. نتایج نشان داد بیشترین میزان منگنز به ترتیب در اشکال کربناتی، اکسیدی، به طور ضعیف جذب شده و محلول وجود داشت. روابط رگرسیون بین خواص فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها و شکل‌های شیمیایی منگنز حاکی از هم‌بستگی کربنات کلسیم معادل خاک‌ها و منگنز کربناتی بود. هم‌چنین هم‌بستگی معنی‌دار بین جزء کربناتی و غلظت منگنز در اندام هوایی سویا حاکی از آن نقش فعال این جزء در تغذیه گیاه می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: منگنز، عصاره‌گیری دنباله‌ای، خاک‌های آهکی، سویا

### مقدمه

این عنصر در احیای نیترات و ساخت پروتئین نقش دارد و در صورت کمبود آن واکنش نوری تضعیف می‌شود (۱۶). غلظت منگنز در پوسته زمین به طور متوسط ۱۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم است. مقدار کل منگنز در خاک‌ها بین ۳۰۰۰-۲۰ و به طور متوسط ۶۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم است (۳۱). منگنز می‌تواند به شکل‌های مختلف با ظرفیت‌های مختلف  $1^+$  تا  $7^+$  وجود داشته باشد. در شرایط طبیعی

منگنز یک عنصر غذایی ضروری در تغذیه گیاه محسوب می‌شود این عنصر در فعال نمودن آنزیم‌های مختلفی در گیاه نقش داشته و در متابولیسم کربوهیدرات‌ها، آمینواسیدها و پدیده‌های نور شیمیایی (Photochemical) نقش مهمی را ایفا می‌کند (۱). مهم‌ترین نقش شناخته و مطالعه شده منگنز در گیاهان سبز نقش آن در فتوسنتز و تولید اکسیژن است (۲۳).

۱. عضو هیئت علمی مرکز تحقیقات کشاورزی جیرفت و کهنوج

۲. استاد خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

پیوند شده با اکسیدهای منگنز، پیوند شده با اکسیدهای آهن بی‌شکل، پیوند شده با اکسیدهای آهن متبلور و تتمه (۱۶، ۲۰، ۲۲، ۲۴، ۲۷، ۲۸، ۲۹ و ۳۰).

یاماموتو و واتاناب (۳۴) در بررسی شکل‌های مختلف منگنز در خاک‌های منطقه سوگاواای ژاپن به این نتیجه رسیدند که بیش از ۵۰ درصد منگنز به شکل تتمه وجود دارد. درصد منگنز همراه با اکسیدهای آهن و منگنز ۶۵-۳۰ درصد در خاک‌های جنگلی بود که بیش از ۲ برابر میزان آن در خاک‌های دیم یا مرتعی است.

ناروال و سینگ (۲۵) در آزمایشی رابطه شکل‌های منگنز با خصوصیات خاک را مورد بررسی قرار دادند. بیشترین میزان منگنز در خاک‌های مورد بررسی به شکل اکسیدی بود.

وانگ‌جین‌فنگ و لیو (۳۲) در مطالعه‌ای به این نتیجه رسیدند که بیشترین میزان شکل‌های مختلف منگنز به ترتیب در خاک‌های رسی، لوم و شنی است. میزان منگنز به ترتیب در شکل‌های به آسانی قابل احیا، به سختی حل شوند و قابل تبادل بود.

روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای استاندارد نشده‌اند و هر محقق روش خاص خود یا اصلاح شده روش دیگران را به کار می‌برد و از روش‌های قدیمی‌تر به عنوان مدل‌هایی برای روش‌های جدید استفاده می‌شود. انتخاب روش بستگی به هم‌بستگی با پاسخ‌های گیاهی، دردسترس بودن ابزارها و مواد و راحتی روش تجزیه دارد (۱۷).

واردن و ریزوناور (۳۳) یک روش اختصاصی برای جداسازی شکل‌های مختلف منگنز که در جذب گیاهی مهم هستند را ارائه کردند. در این روش برخلاف سایر روش‌های جداسازی عناصر کم مصرف، به مشکلاتی که در جداسازی شکل‌های منگنز وجود دارد توجه شده است. در سایر روش‌ها حل شدن ضمنی اکسیدها و کربنات منگنز باعث ایجاد خطا می‌شود (۱۳).

در مورد وضعیت منگنز در خاک‌های آهکی استان فارس مطالعات محدودی صورت گرفته است. غلامعلی‌زاده و

ظرفیت‌های  $۲^{+}$  و  $۳^{+}$  و  $۴^{+}$  وجود دارند. شکل سه ظرفیتی در محلول ناپایدار است (۱۰). قابلیت استفاده منگنز بیش از هر عامل دیگری تحت تأثیر pH قرار می‌گیرد. اگر چه مواد آلی و تهویه در این راستا اثر دارند (۱۰). قابل استفاده‌ترین شکل منگنز یون  $Mn^{2+}$  موجود در محلول خاک است که به آسانی توسط گیاه جذب می‌شود (۱۰) برای ارزیابی وضعیت منگنز در خاک‌ها دو دسته روش به کار رفته است. دسته اول شامل عصاره‌گیری ساده می‌باشد و فقط بین منگنز تتمه (Residual) (منگنز باقی‌مانده در خاک پس از عصاره‌گیری) و غیرتتمه (non-Residual) (منگنز جدا شده از خاک توسط عصاره‌گیری) تفاوت می‌گذارند ولی با وجود سرعت و سادگی نسبی این دسته، عصاره‌گیر انحصاری که بتواند شکل غیرتتمه را جدا کند موجود نیست. در دسته دوم که عصاره‌گیری دنباله‌ای (Sequential extractron) نامیده می‌شود منگنز موجود در خاک به صورت شکل‌های، مختلف جداسازی می‌شود (۳۰). روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای شامل یک سری عصاره‌گیری شیمیایی متوالی می‌باشند که بر روی یک نمونه انجام می‌شوند و برای حل کردن انتخابی اجزای شیمیایی مختلف یک عنصر به کار می‌روند (۱۴). اطلاع از توزیع عناصر بین اجزای گوناگون خاک برای درک شیمی عناصر کم مصرف و توسعه روش‌های عصاره‌گیری آنها از خاک اهمیت دارد (۲۷). استفاده از عصاره‌گیری دنباله‌ای یا جداسازی عناصر کم مصرف نیاز به زمان بیشتری دارد اما اطلاعات جامعی از منشا، حالت وقوع و قابلیت استفاده زیستی و قابلیت انتقال در خاک‌های آلوده کشاورزی را به ما می‌دهد (۲۹) سرعت تبدیل یک عنصر از یک شکل شیمیایی به شکل دیگر در اثر تغییر شرایط خاک با استفاده از این روش قابل مطالعه است (۲۷). اطلاع در مورد شکل‌ها، مقادیر، واکنش‌ها و حرکت عناصر کم مصرف بین خاک‌ها و رسوبات و آب‌ها برای افزایش محصول و حفظ سلامت انسان ضروری است (۲۸). به طور کلی این روش‌ها منگنز را به صورت اجزای شیمیایی متفاوتی جداسازی می‌کنند، بعضی از این اجزا عبارت‌اند از: محلول، تبدلی، کربناتی، آلی،

مقدار ۲ کیلوگرم از هر خاک داخل گلدان‌های پلاستیکی ۳ کیلویی ریخته و عناصر غذایی به شرح زیر به هر گلدان اضافه شد: ۵۰ میکروگرم نیتروژن در گرم خاک به صورت  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ، ۵۰ میکروگرم فسفر در گرم خاک به صورت  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ،  $\text{H}_2\text{O}$ ، ۵ میکروگرم آهن در گرم خاک به صورت  $\text{Fe-EDDHA}$ ، ۵ میکروگرم مس در گرم خاک به صورت  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  و ۱۰ میکروگرم روی در گرم خاک به صورت  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  عناصر غذایی فوق به صورت محلول به خاک‌ها اضافه شد. نصف نیتروژن و تمامی مقادیر عناصر در هنگام کشت و بقیه نیتروژن در هفته چهارم به گلدان‌ها اضافه گردید.

خاک درون گلدان‌ها با آب مقطر توسط روش وزنی به حد ظرفیت مزرعه رسانده شد. ده عدد بذر سویا رقم ویلیامز که از مؤسسه اصلاح و تهیه نهال و بذر کرج تهیه شده بود در عمق مناسب کاشته شد و پس از ۱۲ روز تعداد بوته‌ها به سه بوته یک‌نواخت در هر گلدان کاهش یافت. آبیاری گلدان‌ها با آب مقطر و به گونه‌ای که گیاه تحت تنش قرار نگیرد انجام شد. پس از ۵۰ روز از تاریخ کشت، گیاهان از ناحیه طوقه قطع با آب مقطر شستشو و در آون در دمای  $65^\circ\text{C}$  به مدت ۴۸ ساعت خشک گردید. وزن خشک گیاهان در هر گلدان اندازه‌گیری شد. ماده خشک گیاهی حاصل از هر گلدان با آسیاب پودر شده و یک گرم از آن پس از خشک کردن در دمای  $65^\circ\text{C}$ ، در دمای  $550^\circ\text{C}$  سانتی‌گراد خاکستر شد. سپس در ۵ میلی‌لیتر کلریدریک اسید ۲ نرمال حل و توسط کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف و بعد از شستشو دادن مواد باقی‌مانده بر سطح کاغذ صافی با آب مقطر به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد و غلظت منگنز به وسیله دستگاه جذب اتمی تعیین گردید.

وزن ماده خشک گیاهی، غلظت منگنز در گیاه و جذب کل منگنز از خاک هر گلدان (حاصل ضرب وزن ماده خشک در غلظت منگنز) به عنوان پاسخ‌های گیاهی در نظر گرفته شد و با خصوصیات شیمیایی خاک و شکل‌های شیمیایی منگنز ربط داده شد. نرم افزار COSTAT برای تعیین ضرایب هم‌بستگی و معادلات رگرسیون استفاده گردید.

همکاران (۱۲) هم‌بستگی بین جذب منگنز توسط گیاه و منگنز عصاره‌گیری شده به وسیله عصاره‌گیری‌های مختلف را در خاک‌های زیر سد درودزن بررسی کردند. یتربی و کریمیان (۴) شکل‌های مختلف منگنز در خاک‌های آهکی زیر سد درودزن را به روش اسپوزیتو و همکاران جداسازی کردند. غفاری‌نژاد و کریمیان (۲) هم‌بستگی بین جذب منگنز توسط گیاه و منگنز عصاره‌گیری شده به وسیله عصاره‌گیری‌های مختلف را در خاک‌های استان فارس بررسی کردند.

به منظور بررسی شکل‌های منگنز معدنی در تعدادی از خاک‌های آهکی استان فارس و تعیین رابطه آنها با خصوصیات خاک و پاسخ‌های گیاه سویا این تحقیق به مرحله اجرا در آمد.

## مواد و روش‌ها

با استفاده از گزارش‌های خاک‌شناسی مناطق مختلف استان فارس تعداد ۴۰ نمونه خاک از ۴۰ سری مختلف جمع‌آوری شد. پس از خشک کردن و گذراندن خاک‌ها از الک ۲ میلی‌متری بعضی خواص فیزیکی و شیمیایی آنها به صورت زیر تعیین شد:

pH خاک به روش الکتروود شیشه‌ای در گل اشباع (۲۶)، بافت خاک به روش هیدرومتری (۹)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش جایگزینی با آمونیوم‌استات (۷)، کربن آلی به روش واکی و بلاک (۱۸)، هدایت الکتریکی در عصاره اشباع خاک با هدایت‌سنج الکتریکی، کلسیم کربنات معادل به روش خنثی کردن با اسید کلریدریک (۶). مقدار منگنز خاک در عصاره تهیه شده به وسیله  $\text{DTPA}$  (۲۱) توسط دستگاه جذب اتمی شیماتزومدل AA-670 اندازه‌گیری شد.

سپس با توجه به این خواص تعداد ۲۲ نمونه خاک که بیشترین تنوع را از نظر خواص فوق داشتند انتخاب و برای آزمایش گلخانه‌ای مورد استفاده قرار گرفتند. نام سری و برخی خواص فیزیکی و شیمیایی این خاک‌ها در جدول ۱ آمده است. آزمایش به صورت طرح بلوک‌های کامل تصادفی در سه تکرار انجام شد (۲۲ نمونه خاک در سه تکرار: جمعاً ۶۶ گدان).

جدول ۱. نام سری و برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های به کار رفته در آزمایش\*

شماره	سری خاک	EC (ds m <sup>-1</sup> )	pH	رس (%)	ماده آلی (%)	CEC (cmolkg <sup>-1</sup> )	CCE (%)	DTMn (mgkg <sup>-1</sup> )
۱	گرم‌آباد	۱/۴۳	۸/۰	۵۳	۱/۹	۱۷	۳۷	۲۴
۲	سپیدان	۱/۲۱	۷/۸	۴۵	۴/۸	۲۷	۳۹	۲۲
۳	سرمیدان	۰/۷۳	۸/۱	۲۹	۲/۳	۱۱	۵۵	۱۷
۴	میمند	۰/۵۸	۸/۰	۴۰	۳/۸	۲۰	۴۷	۱۶
۵	دالین	۰/۳۲	۸/۰	۴۱	۲/۲	۲۱	۲۸	۱۵
۶	خلیلی	۰/۳۶	۸/۱	۴۷	۳/۲	۲۵	۳۶	۱۵
۷	سرتلی	۰/۳۶	۸/۰	۴۶	۲/۲	۲۲	۵۳	۱۴
۸	حسام‌آباد	۰/۶۰	۸/۰	۵۰	۲/۴	۱۸	۳۹	۱۲
۹	مره	۱/۲۶	۷/۹	۳۰	۲/۹	۱۷	۳۷	۱۲
۱۰	کرسیا داراب	۰/۷۱	۸/۰	۳۱	۲/۶	۱۶	۴۹	۱۲
۱۱	جادشت	۰/۴۴	۸/۱	۳۱	۱/۹	۱۷	۵۱	۱۱
۱۲	هاشم‌آباد	۰/۸۱	۷/۹	۵۰	۲/۳	۲۱	۴۴	۱۱
۱۳	ارژن	۰/۵۲	۸/۲	۲۲	۱/۵	۱۱	۵۵	۱۰
۱۴	جهان‌آباد	۰/۹۰	۷/۹	۶۳	۲/۵	۲۳	۴۳	۱۰
۱۵	بیضا	۰/۵۸	۸/۲	۶۰	۲/۳	۲۵	۴۳	۷
۱۶	گزک	۱/۷۸	۸/۰	۵۴	۴/۹	۲۰	۵۰	۷
۱۷	منارو	۰/۹۸	۸/۲	۴۰	۲/۱	۱۵	۴۷	۶
۱۸	کتل	۰/۷۶	۸/۱	۲۳	۱/۹	۱۲	۶۱	۶
۱۹	سروستان	۰/۹۸	۷/۹	۱۶	۱/۱	۱۱	۳۸	۶
۲۰	معصوم‌آباد	۱/۳۶	۸/۰	۶۲	۱/۹	۱۸	۵۰	۵
۲۱	چیتگر	۰/۳۵	۸/۱	۱۸	۱/۴	۹	۵۹	۴
۲۲	قنبری	۰/۵۳	۸/۰	۲۷	۱/۹	۱۰	۶۳	۴

\*: EC قابلیت هدایت الکتریکی عصاره اشباع، pH پ‌هاش گل اشباع، CEC ظرفیت تبادل کاتیونی، CCE کلسیم کربنات معادل و DTMn منگنز عصاره‌گیری شده به وسیله DTPA می‌باشد.

نیترا ۰/۰۵ مولار به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده بعد از سانتریفوژ کردن با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف گردید این بخش شکل کاملاً محلول منگنز است.

۲. خاک باقی‌مانده از مرحله ۱ با ۲۰ میلی‌لیتر محلول سدیم تتراپورات ۰/۰۲۵ مولار در ۰/۰۲۵ مولار CaDTPA با pH = ۸/۵ به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده شده و بعد از سانتریفوژ کردن با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف گردید.

خاک هر گلدان پس از برداشت گیاه آن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده و یک نمونه ۱۰۰ گرمی از آن برداشت و به آزمایشگاه منتقل شد. شکل‌های منگنز در هر خاک به روش واردن و ریزوناور (۳۳) تعیین شد. این روش منگنز را به شکل‌های مختلف به شرح زیر جداسازی می‌کند.

۱. یک گرم خاک (براساس وزن خشک شده در آون) توزین و در ظرف پلی‌اتیلنی ریخته و با ۲۰ میلی‌لیتر محلول کلسیم

جدول ۲. نتایج وزن ماده خشک، غلظت و جذب منگنز سویا در خاک‌های مختلف

شماره خاک	وزن ماده خشک (g)	غلظت منگنز (میکروگرم در گرم)	جذب منگنز (میکروگرم در گلدان)
۱	۴/۵۷	۲۰/۳	۹۳
۲	۵/۲۰	۱۴/۰۸	۷۳
۳	۵/۳۹	۱۵/۴۰	۸۲
۴	۴/۳۴	۱۵/۹۰	۶۹
۵	۳/۷۰	۱۹/۷۰	۷۳
۶	۴/۲۶	۱۱/۹۰	۵۱
۷	۳/۸۱	۹/۳۰	۳۵
۸	۴/۳۵	۱۳/۲۰	۵۶
۹	۴/۱۸	۱۲/۸۰	۵۳
۱۰	۴/۲۷	۱۴/۰۰	۵۹
۱۱	۴/۱۴	۱۵/۲۰	۶۹
۱۲	۳/۵۵	۹/۴۰	۲۸
۱۳	۴/۴۹	۱۵/۳۰	۶۹
۱۴	۲/۶۷	۱۱/۰۰	۲۹
۱۵	۲/۶۳	۸/۹۰	۲۳
۱۶	۴/۴۰	۱۰/۸۰	۴۷
۱۷	۴/۵۱	۱۴/۸۰	۶۶
۱۸	۳/۲۹	۸/۳۰	۲۷
۱۹	۳/۷۲	۱۰/۹۰	۴۲
۲۰	۳/۷۶	۱۱/۰۰	۴۱
۲۱	۳/۷۵	۹/۴۰	۳۵
۲۲	۳/۵۹	۱۰/۴۰	۳۷

صافی واتمن ۴۲ صاف شد. این بخش منگنز اکسیدی را تشکیل می‌دهد.

### نتایج و بحث

خاک‌های مورد استفاده در آزمایش فاقد محدودیت شوری بوده (جدول ۱) و محدوده وسیعی از منگنز قابل استفاده (۲۴-۴ میلی‌گرم در کیلوگرم) در آنها دیده می‌شود. اختلاف در میزان رشد گیاه سویا، غلظت و جذب منگنز در خاک‌های مختلف به دلیل این تنوع می‌باشد. به نظر می‌آید مهم‌ترین عاملی که باعث این اختلاف گردیده است میزان منگنز قابل استفاده خاک می‌باشد.

نتایج وزن ماده خشک، غلظت و جذب منگنز توسط سویا در خاک‌های مختلف در جدول ۲ نشان داده شده است.

این بخش شکل منگنز به طور ضعیف جذب شده نامیده می‌شود.

۳. خاک باقی‌مانده از مرحله ۲، سه بار با محلول کلسیم نترات ۰/۰۵ مولار شستشو داده شد تا CaDTPA از خاک خارج شود. این ماده در شرایط اسیدی قادر به احیای اکسیدهای منگنز است. سپس به خاک باقی‌مانده ۱۰ میلی‌لیتر محلول نیتریک اسید ۱ مولار اضافه شد و بعد از اتمام جوشش اولیه با آب مقطر به حجم ۲۰ میلی‌لیتر رسانده و سپس از سانتریفوژ کردن با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف شد. این بخش منگنز کربناتی نامیده می‌شود.

۴. خاک باقی‌مانده از مرحله ۳ با ۲۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۰/۱ مولار با  $\text{pH} = ۲$  به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده و بعد از سانتریفوژ کردن با کاغذ

جدول ۳. شکل‌های شیمیایی منگنز (میکروگرم در گرم خاک) و مقادیر نسبی آنها (درصد) در خاک‌های تحت آزمایش

MnSUM*	MnOX	MnCAR	MnWEAK	MnREAD	شماره خاک
۴۱۲/۶	۱۷/۵(۴/۳)	۳۸۴/۵(۹۳/۲)	۷/۷(۱/۹)	۲/۹(۰/۷)	۱
۴۱۹/۷	۷۶/۸(۱۸/۳)	۳۳۴/۹(۷۹/۸)	۴/۶(۱/۱)	۳/۳(۰/۸)	۲
۳۲۲/۹	۱۵/۶(۴/۹)	۲۹۸/۶(۹۲/۵)	۵/۴(۱/۷)	۳/۳(۱/۰)	۳
۳۳۷/۱	۱۸/۷(۵/۵)	۳۰۶/۹(۹۱/۱)	۸/۱(۲/۴)	۳/۵(۱/۰)	۴
۵۸۱/۹	۱۶۶/۴(۲۸/۵)	۴۰۴/۸(۶۹/۷)	۷/۲(۱/۲)	۳/۵(۰/۶)	۵
۳۹۵/۲	۸۴/۰(۲۱/۲۷)	۳۰۴/۵(۷۷/۰)	۴/۵(۱/۱)	۲/۳(۰/۶)	۶
۳۱۱/۲	۴۵/۳(۱۴/۶)	۲۵۸/۸(۸۲/۹)	۵/۱(۱/۷)	۲/۸(۰/۹)	۷
۲۴۹/۶	۹/۶(۳/۹)	۲۳۱/۶(۹۲/۸)	۵/۴(۲/۲)	۳/۰(۱/۲)	۸
۳۱۵/۲	۶۸/۶(۲۱/۷)	۲۳۸/۵(۷۵/۷)	۵/۵(۱/۸)	۲/۷(۰/۸)	۹
۳۱۲/۶	۱۵/۱(۴/۸)	۲۸۸/۹(۹۲/۴)	۶/۲(۲/۰)	۲/۵(۰/۸)	۱۰
۲۴۵/۵	۱۱/۵(۴/۷)	۲۲۶/۶(۹۲/۳)	۴/۹(۲/۰)	۲/۶(۱/۱)	۱۱
۳۴۸/۸	۱۶/۴(۴/۷)	۳۲۲/۴(۹۲/۴)	۷/۴(۲/۱)	۲/۵(۰/۷)	۱۲
۴۱۵/۷	۶۹/۷(۱۶/۸)	۳۳۵/۰(۸۰/۶)	۷/۵(۱/۸)	۳/۵(۰/۸)	۱۳
۲۸۳/۲	۱۷/۸(۶/۳)	۲۵۵/۶(۹۰/۲)	۶/۹۰(۲/۴۴)	۲/۹(۱/۰)	۱۴
۲۸۳/۵	۱۹/۷(۶/۹)	۲۵۵/۳(۹۰/۰۹)	۶/۳۱(۲/۲۷)	۲/۲(۰/۸)	۱۵
۱۶۶/۷	۱۱/۹(۷/۱)	۱۴۴/۵(۸۶/۷)	۶/۸۷(۴/۱۳)	۳/۴(۲/۱)	۱۶
۲۵۸/۳	۱۲/۹(۵/۰)	۲۳۶/۲(۹۱/۴)	۵/۹۲(۲/۳۰)	۳/۳(۱/۳)	۱۷
۱۳۵/۶	۹/۹(۷/۳)	۱۱۶/۱(۸۵/۶)	۴/۸۴(۳/۵۸)	۴/۷(۳/۵)	۱۸
۳۲۱/۹	۱۲/۷(۴/۰)	۲۹۸/۴(۹۲/۷)	۷/۳۵(۲/۳۰)	۳/۵(۱/۱)	۱۹
۲۶۴/۳	۱۶/۶(۶/۳)	۲۳۸/۲(۹۰/۱)	۷/۲۹(۲/۷۶)	۲/۲(۰/۸)	۲۰
۲۰۸/۶	۲۷/۹(۱۳/۶)	۱۷۳/۵(۸۳/۰)	۴/۷۲(۲/۷۲)	۲/۴(۱/۱)	۲۱
۱۴۶/۵	۱۵/۰(۹/۹)	۱۲۴/۲(۸۴/۹)	۵/۰۶(۳/۴۵)	۲/۶(۱/۸)	۲۲
۳۰۶/۲	۳۴/۵(۱۰/۰)	۲۶۲/۶(۸۶/۷)	۶/۱۲(۲/۱۲)	۲/۹۸(۱/۱)	میانگین

\* : به ترتیب از چپ به راست مجموع شکل‌های منگنز، منگنز اکسیدی، کربناتی، جذب شده به طور ضعیف و محلول

دلیل کمی منگنز در اشکال محلول و به طور ضعیف جذب شده pH بالای خاک‌ها و تبدیل آن در خاک‌های آهکی به شکل‌های با حلالیت کمتر است. غفاری نژاد و کریمیان (۳) تبدیل قسمت اعظم سولفات منگنز مصرفی در خاک‌های آهکی استان فارس به اشکال کم محلول کربناتی و اکسیدی را گزارش کردند. هاندرک (۱۵) گزارش کرد که قسمت اعظم منگنز در

شکل‌های شیمیایی منگنز جداسازی شده به روش واردن و ریزوناور در خاک‌های مختلف و (مقادیر نسبی آنها) در جدول ۳ آورده شده است.

نتایج نشان می‌دهد (جدول ۳) که مقدار شکل‌های منگنز در خاک‌های مورد مطالعه دارای ترتیب زیر می‌باشد:

کاملاً محلول > به طور ضعیف جذب شده > اکسیدی > > کربناتی

$$\text{MnOX} = 640 - 24/7 \text{ CCE} + 0/24 (\text{CCE})^2 \quad R^2 = 0/6$$

$$\text{MnSUM} = 675 - 7/9 \text{ CCE} \quad R^2 = 0/5$$

$$\text{MnSUM} = 167 + 12/4 \text{ DTMN} \quad R^2 = 0/46$$

هم‌بستگی معنی‌دار بین کلسیم کربنات معادل خاک و منگنز کربناتی ( $R^2 = 0/62$ ) توسط سینگ و همکاران (۲۹) در مطالعه ۱۱ خاک آهکی هند نیز گزارش شده است. بین ماده آلی خاک و منگنز تئمه نیز هم‌بستگی معنی‌داری ( $R^2 = 0/65$ ) گزارش شد.

هم‌بستگی معنی‌دار بین منگنز آلی و میزان ماده آلی خاک توسط یاماموتو و واتاناب (۳۴) گزارش شد.

روابط رگرسیونی معنی‌دار ( $P \leq 0/01$ ) زیر بین شکل‌های منگنز جدا شده توسط این روش و غلظت و جذب منگنز در اندام هوایی سویا آن به دست آمد.

$$\text{MnConc} = 5/07 + 0/029 \text{ MnCAR} \quad R^2 = 0/46$$

$$\text{MnConc} = 6/2 + 0/022 \text{ MnSum} \quad R^2 = 0/44$$

$$\text{MnConc} = 12/8 - 0/038 \text{ MnCAR} + 1/32 \times 10^{-2} (\text{MnCAR})^2 \quad R^2 = 0/54$$

$$\text{MnConc} = -27/2 + 24/5 \text{ MnREAD} - 3/59 (\text{MnREAD})^2 \quad R^2 = 0/33$$

$$\text{MnConc} = 8/3 + 0/4 \text{ DTMN} \quad R^2 = 0/45$$

$$\text{MnUP} = 13/7 + 0/148 \text{ MnCAR} \quad R^2 = 0/33$$

$$\text{MnUP} = -193 + 15/3 \text{ MnREAD} - 21/9 (\text{Mn(READ)})^2 \quad R^2 = 0/36$$

$$\text{MnUP} = 24/7 + 2/5 \text{ MnCAR} \quad R^2 = 0/50$$

که در آنها MnConc و MnUP به ترتیب غلظت منگنز در اندام هوایی سویا و جذب منگنز می‌باشند. ارتباط بین منگنز کربناتی با غلظت و جذب منگنز توسط یثربی و کریمیان (۴) گزارش شده است. سوی جی و ژانگ (۸) گزارش می‌کنند که قسمت اعظم منگنز جذب شده توسط گیاه از شکل کربناتی و

pH بین ۷-۵/۵ به شکل اکسیدی است. اسیدی کردن محیط تا pH بین ۵-۴/۵ قسمت اعظم این شکل را به اشکال کاملاً محلول و به طور ضعیف جذب شده منتقل کرد. قراردی و رنگل (۱۱) در مطالعه تغییر قابلیت استفاده سولفات منگنز در آزمایشی با اضافه کردن آن به محیط به این نتیجه رسیدند که تغییر شکل منگنز از فرم‌های با قابلیت استفاده بالا به فرم‌های با قابلیت استفاده کمتر با سرعت زیاد (کمتر از ۲۴ ساعت) اتفاق می‌افتد. قسمت اعظم منگنز در خاک‌های مورد مطالعه به شکل کربناتی است. با توجه به اینکه کلیه خاک‌های مورد مطالعه آهکی بوده، مؤید نقش خصوصیات خاک در توزیع منگنز بین شکل‌های گوناگون است. این نکته توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است. جارویس (۱۹) در بررسی شکل‌های منگنز در چند خاک اسیدی به این نتیجه رسید که قسمت اعظم منگنز به شکل اکسیدی وجود دارد. یثربی و کریمیان (۴) مقدار منگنز کربناتی در خاک‌های آهکی زیر سد درود زن را بین ۴۱/۶ تا ۲۱۸/۴ میکروگرم در گرم خاک با درصد نسبی ۱۱/۱ تا ۳۰/۸ گزارش کردند.

عبدالرحمن (۵) در مطالعه ۷ خاک آهکی در مصر به این نتیجه رسید که منگنز کربناتی و سولفیدی قسمت اعظم منگنز موجود در خاک را تشکیل می‌دهد. وی ترتیب زیر را برای شکل‌های منگنز در خاک گزارش می‌کند.

جذب شده (آلی) (تبادلی) (کربناتی) (سولفیدی)

دلیل تفاوت‌های مشاهده شده در دو آزمایش قبل و مطالعه حاضر احتمالاً به علت تفاوت در روش عصاره‌گیری به کار برده شده توسط این محققین و روش مورد استفاده در این آزمایش است هر چند از خصوصیات خاک نباید غافل شد.

ناروال و سینگ (۲۵) در آزمایشی به این نتیجه رسیدند که بیشترین میزان منگنز به شکل اکسیدی است.

معادلات رگرسیون معنی‌داری ( $P \leq 0/01$ ) بین شکل‌های مختلف منگنز و خواص خاک به دست آمد.

$$\text{MnCAR} = 529 - 5/75 \text{ CCE} \quad R^2 = 0/46$$

در خاک‌های مورد مطالعه به شکل کربناتی است و بین میزان کربنات کلسیم خاک و منگنز کربناتی هم‌بستگی معنی‌داری وجود دارد. از بین شکل‌های شیمیایی منگنز موجود در خاک شکل کربناتی و کاملاً محلول با پاسخ‌های گیاهی هم‌بستگی مثبت و معنی‌داری نشان دادند.

با توجه به هم‌بستگی معنی‌دار بین منگنز کربناتی و پاسخ‌های گیاهی می‌توان نتیجه گرفت که شکل کربناتی منگنز در تغذیه گیاه نقش بسزایی دارد.

تبادلی بوده است. بنابراین به نظر می‌آید جزء کربناتی به طور بالقوه در تغذیه گیاه نقش دارد.

ژانگ تیانگ‌هو و همکاران (۳۵) هم‌بستگی مثبت و معنی‌داری را بین منگنز و روی پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز و میزان آنها در گیاه گزارش کردند.

## نتیجه‌گیری

براساس نتایج این آزمایش می‌توان گفت که قسمت اعظم منگنز

## منابع مورد استفاده

۱. سالاردینی، ع. ا. ۱۳۶۶. حاصلخیزی خاک. چاپ و انتشارات دانشگاه تهران. ص ۳۹۱-۳۹۰.
۲. غفاری‌نژاد، س. ع. و ن. کریمیان. ۱۳۷۷. هم‌بستگی بین منگنز عصاره‌گیری شده بوسیله پنج روش با خصوصیات خاک و پاسخ‌های گیاه سویا در خاک‌های آهکی استان فارس. علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی ۲(۴): ۶۵-۷۶.
۳. غفاری‌نژاد، س. ع. و ن. کریمیان. سرنوشت سولفات منگنز مصرفی در خاک‌های آهکی استان فارس. خلاصه مقالات ششمین کنگره علوم خاک ایران، مشهد.
۴. یربوی، ج. و ن. کریمیان. ۱۳۷۳. توزیع شکل‌های مختلف شیمیایی منگنز در خاک‌های آهکی. خلاصه مقالات چهارمین کنگره علوم خاک ایران، اصفهان.
5. Abdel- Rahman, M. E. 1998. Chemical status of Fe, Cu, Zn and Mn in relation to their bearing minerals in highly calcareous soils of Egypt. Desert Instit. Bull. 48 (2): 357- 384.
6. Allison, L.E. and C.D. Moodie. 1965. Carbonate. In C. A. Black (ed). Methods of soil analysis. part 2. Agron. 9. Am. Soc. Agron., Madison, WI. PP. 1379- 1396.
7. Chapman, H.D. 1965. Cation Exchange Capacity. PP. 891-901. In: C. A. Black (Ed.), Methods of Soil Analysis. part 2. Agron. 9. Am. Soc. Agron., Madison, WI.
8. Cui, D. J. and J. H. Zhang. 1998. Effects of long term fertilization and plastic sheet- covered culture on forms of Zn, Cu and Mn in soil and their availability. Acta. Pedologica. Sinica 35 (2): 260- 265.
9. Day, P.R. 1965. Particle fractionation and particle size analysis. PP. 545-567. In: C. A. Black (Ed.), Methods of Soil Analysis. part 1. Agron. 9. Am. Soc. Agron., Madison, WI.
10. Gambrell, R. P. and W. H. Patrik, Jr. 1982. Manganese. In C. A. Black (Ed.), Methods of Soil Analysis. part 2. Agron. 9. Am. Soc. Agron., Madison, WI. PP. 313- 322.
11. Gherardi M. J. and Z. Rengel. 2001. Bauxite residue sand has the capacity to rapidly decrease availability of added manganese. Plant and Soil 234 (2): 143- 151.
12. Gholamalizadeh Ahangar, A., N. Karimian, A. Abtahi, M. T. Assad and Y. Emam. 1995. Growth and manganese uptake by soybean in highly calcareous soil as affected by native and applied manganese and predicted by nine different extractants. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 26: 1441- 1454.
13. Halliwell, B. 1978. Biochemical mechanisms accounting for the toxic action of oxygen on living organisms: The key role of superoxide dismutase. Cell. Biol. Int. Rep. 2: 113- 128.
14. Han, F. X. and A. Banin. 1995. Selective sequential dissolution techniques for trace metals in arid zone soils: The carbonate dissolution step. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 26: 553- 576.
15. Handreck, K. A. 1995. Forms and extractability of manganese in potting media. Commun. Soil. Sci. and Plant Anal. 26 (3-4): 317- 328.
16. Hewitt, E. G., E. W. Jones and A. H. Williams. 1949. Relation of molybdenum and manganese to free amino acid content of cauliflower. Nature 193: 681- 682.
17. Hoff, D. J. and H. J. Mederski. 1958. The chemical estimation of plant available soil manganese. Soil. Sci. Am.

- Proc. 22: 129- 132.
18. Jackson ,M.L.1975.Soil chemical analysis .Advanced course ,Univ.Wisconsin, College of Agriculture, Dept.Soils, Madison,WI.
  19. Jarvis, S. C. 1984. The forms of occurrence of manganese in some acidic soils. *Soil Sci.* 35 (3): 421- 429.
  20. Lerrick, H. H. and A. H. Wier. 1963. A method of studying trace element in soil fractions. *J. Soil Sci.* 14: 225- 235.
  21. Lindsay , W.L. and W.A. Norvell .1978. Development of a DTPA test for zinc , iron ,manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42:421-428.
  22. Ma, y. B. and N. C. Uren. 1995. Application of a new Fractionation scheme for heavy metals in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26: 3291- 3301.
  23. Marschner, H. 1995. Mineral Nutrition of Higher Plants. Academic Press., London.
  24. Miller, W. P., D. C. Martens and L. W. Zelany. 1986. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 598- 601.
  25. Narwall, R. P. and B. R. Singh. 2001. Solid phase speciation of iron and manganese in alum shale soils studied by parallel and sequential extraction. *Commun. Soil Sci. and Plant Anal.* 32 (3-4): 331- 349.
  26. Peech , M.1965 . Hydrogen ion activity. PP. 914-926. *In: C. A. Black (Ed.) Methods of Soil Analysis part 2. Agron.* 9 . Am. Soc. Agron., Madison, WI.
  27. Shuman, L. M. 1979. Zinc, manganese and copper in soil fractions. *Soil Sci.* 127: 10- 17.
  28. Shuman, L. M. 1985. Fractionation method for soil micronutrients. *Soil Sci.* 140: 11- 22.
  29. Singh, J. P., S. P. S. Karwasr and M. Singh. 1988. Distribution and forms of copper, iron, manganese and zinc in calcareous soils of India. *Soil Sci.* 146: 359- 366.
  30. Tessier, A., P. G. C. Campbell and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for speciation of particular trace elements. *Anal. Chem.* 51: 844- 851.
  31. Tisdale, S. L., W. L. Nelson and J. D. Beaton. 1985. *Soil Fertility and Fertilizers*. 4<sup>th</sup> ed. Mc Millan Publishing Co., New York.
  32. Wang, J. F. and Z. Liu. 1999. Effects of nitrogen and manganese fertilizer on chemical form of manganese in fluvo-aquie soil. *Jiangsu. J. Agric. Sci.* 15 (4): 233- 236.
  33. Warden, B. T. and H. M. Reisenauer. 1991. Fractionation of soil Mn forms important to plant availability. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 55: 345- 349.
  34. Yamamoto, M. and Y. Watanabe. 1996. The chemical forms of Zn, Mn and Cu in soils of Sugadalra- Kuogen. Japanese. *J. of Soil Sci. and Plant Nutr.* 67 (3): 279- 284.
  35. Zhang, T. H., X. Q. Shan and F. L. Li. 1998. Comparison of two sequential extraction procedures for speciation analysis of metals in soils and plant availability. *Commun. Soil Sci. Plant. Anal.* 29 (7-8) 1023- 1028.