

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

عادل ریحانی تبار<sup>\*</sup>، کمال خلخال و ندا پاشاپور

گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

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

## 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 سینک 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 تبدلی (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، AB-DTPA, DTPA

## مقدمه

رایج‌ترین روش‌های عصاره‌گیری مورد استفاده برای اندازه‌گیری آهن قابل جذب خاک عوامل کیلیت‌کننده طبیعی مانند DTPA (۲۷)،  $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{-DTPA}$  (۵۰) و EDTA (۵۵) می‌باشند. برای اندازه‌گیری آهن قابل جذب خاک برخی محققان هیدروکسیل آمین را برای لویبای سفید (۱۸) و برخی دیگر اگزالات آمونیوم را برای برنج، سورگوم و سویا مناسب گزارش کرده‌اند (۳۰ و ۴۶). به‌طور 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 غیر آلی در تعادل است (۳۳). با استفاده از روش عصاره‌گیری دنباله‌ای در خاک‌های کشاورزی، شکل‌های محلول و قابل تبادل که

نسبت به اجزای محبوس و باقی مانده، برای گیاه سریع تر قابل جذب می باشد، جداسازی می شوند (۶۴). درک بهتر شیمی شکل های آهن و فراهمی آهن قابل جذب در خاک در ارتباط با آگاهی از مؤثرترین ویژگی های خاک، توزیع شکل های آهن و تعادل پویای بین این شکل ها می باشد. برخی محققان بسته به توزیع متفاوت شکل های آهن و ویژگی های متنوع شیمیایی و فیزیکی خاک همبستگی های معنی داری بین آهن قابل جذب با برخی از شکل های آهن گزارش کرده اند. میودراگ و همکاران (۳۴) همبستگی مثبت معنی داری بین آهن قابل جذب با آهن محلول و کربناتی و همبستگی منفی بین آهن قابل جذب با آهن باقی مانده را گزارش کردند. برخی محققان (۷، ۶۱، ۶۵، ۷۰ و ۷۱) گزارش کردند که آهن قابل جذب غالباً از منبع آهن پیوند شده با مواد آلی تعیین می شود. در خاک های شمال غرب چین آهن پیوندی با مواد آلی منبع اصلی آهن قابل جذب خاک گزارش شده است (۶۲)؛ زیرا این منبع بیشتر از سایر شکل ها توسط گیاه جذب گردید (۳۱). برخی دیگر (۷، ۶۶، ۷۰، ۷۱) گزارش کرده اند آهن تبدالی مهمترین منبع آهن قابل جذب برای گیاه است. آهن تبدالی و آهن پیوسته به مواد آلی منابع مستقیم آهن قابل جذب هستند، اما آهن تبدالی به دلیل مقادیر کم آن سهم کمی از کل آهن قابل جذب را شامل می شود (۶۲). آهن پیوسته به اکسیدهای بلورین در خاک های چین بیشترین همبستگی مثبت معنی دار 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 به عنوان یک منبع غیرمستقیم آهن قابل جذب بیشتر از یک منبع مستقیم در خاک می باشد؛ زیرا رهاسازی آهن پیوسته به اکسیدهای بلوری همواره به آهستگی در خاک های با زهکشی مناسب صورت می گیرد (۶۶). آهن باقی مانده نمی تواند توسط گیاه جذب شود بنابراین به آسانی برای رشد گیاه قابل جذب نیست. رهاسازی و انتقال آهن باقی مانده به دیگر بخش ها به آهستگی صورت می گیرد و در نتیجه کمترین سهم را در فراهمی آهن دارد (۶۲). آهن کربناتی مربوط به آهن محبوس شده در کربنات ها می باشد (۲۴ و ۶۵). وجود کربنات ها ممکن است بخش آهن تبدالی را کاهش دهد؛ زیرا آهن تبدالی در خاک های آهکی مستعد رسوب یا محبوس شدن توسط کربنات ها می باشد (۴۲، ۶۱ و ۷۲).

اگرچه کلروز آهن معمولاً در ارتباط با مقدار کربنات کلسیم خاک است اما ویژگی های دیگر مانند ماهیت اکسیدهای آهن موجود و مقدار این اکسیدها، pH خاک، مواد آلی، پتانسیل ریداکس، رطوبت خاک، مینرالوژی کربنات و رقابت عناصر 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 (poorly crystalline Fe oxides) 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 (۱۰، ۳۸، ۴۸، ۶۰ و ۶۳) 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. در خاک های آهکی تگزاس 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 این رو 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 شکل‌های مختلف آهن گزارش شده‌اند (۳۴). در خاک‌های ورته سول ایالت کارناتا کای هند همبستگی منفی معنی‌داری بین آهن محلول و همچنین آهن قابل جذب (عصاره‌گیری شده با DTPA) با یون بی‌کربنات گزارش و همچنین آهن محلول همبستگی منفی معنی‌داری با کربنات کلسیم معادل داشت (۴۳). نتایج تحلیل رگرسیونی در خاک‌های آهکی عربستان نشان داد که pH، مقدار رس، آهن بلورین ناقص، ماده آلی و کلسیم تبادلی مهمترین ویژگی‌های خاک هستند که فراهمی آهن قابل جذب خاک (اندازه‌گیری شده با روش AB-DTPA) را برای گیاه تحت تأثیر قرار می‌دهند (۹). نجفی-قیری و همکاران (۳۶) با نتایج تحلیل رگرسیونی در خاک‌های آهکی جنوب ایران (شیراز) نشان دادند که ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و مقدار کربنات کلسیم معادل (CCE) مؤثرترین ویژگی‌های خاک هستند که فراهمی آهن را در خاک‌های مطالعه شده تحت تأثیر قرار می‌دهند. آنان برخی از دلایل همبستگی مثبت و معنی‌دار آهن قابل جذب و ماده آلی را ظرفیت تبادلی ماده آلی برای آهن، توانایی تشکیل کلات ترکیبات آلی کاهش pH خاک توسط مواد آلی بیان کردند. نجفی-قیری و همکاران (۳۶) در این مورد رابطه زیر را ارائه دادند:

$$\text{Fe content} = 1.50\text{CEC} + 0.35\text{CCE} - 25.66 \quad r = 0.76^{**}$$

هدف از این تحقیق بررسی ارتباط بین آهن قابل جذب خاک عصاره‌گیری شده توسط عصاره‌گیرهای مختلف با شکل‌های مختلف آهن و دستیابی به اطلاعاتی درباره فراهمی آهن قابل جذب خاک در برخی خاک‌های آهکی استان آذربایجان شرقی بود. که برای اولین بار در خاک‌های منطقه این مطالعه انجام می‌شود.

## مواد و روش‌ها

۴۰ نمونه مرکب خاک از مناطق مختلف استان آذربایجان شرقی از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متری برداشته شد. نمونه‌های خاک پس از هواخشک شدن، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند و ویژگی‌هایی همچون بافت خاک به روش هیدرومتری ۴ زمانه (۲۰)، pH در عصاره گل اشباع (۴۱)، کربن آلی (OC) خاک به روش اکسایش تر (۳۷)، درصد کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک و تیتراژ کردن با سود (۸)، کربنات کلسیم معادل فعال (ACCE) با اگزالات آمونیوم در pH=۹ (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 بر اساس تجزیه کلاستر انتخاب و در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت؛ به طوری 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 سنگ و همکاران (۴۹) استفاده شد. مراحل عصاره‌گیری دنباله‌ای و ترکیب هر عصاره‌گیر به روشی که در پژوهش حاضر به کار رفته است به طور خلاصه در جدول ۲ نشان داده شده است.

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

منبع	نسبت خاک به عصاره‌گیر	زمان به تعادل رسیدن	عصاره‌گیر
		۲ ساعت	0.005 M DTPA + 0.01 M CaCl <sub>2</sub> + 0.1 M TEA (pH=7.3)
		۱۵ دقیقه	0.005 M DTPA + 1 M NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> (pH=7.6)
		۳۰ دقیقه	0.04 M EDTA + 1 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (pH=8.6)
		۲ ساعت	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O [ اگزالات آمونیوم مرجع (غیر بافر)
		۲ ساعت	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O [ اگزالات آمونیوم سریع (pH=3)

جدول ۲: خلاصه روش عصاره گیری دنباله ای سینگ و همکاران (۴۹) مورد استفاده در این تحقیق.

میلی لیتر عصاره گیر برای ۲/۵ گرم خاک	عصاره گیر	مدت تکان دادن (ساعت)	علامت	شکل شیمیایی آهن
۱۰	1M Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	۲	FeEx	محلول + تبدیلی
۱۰	1M NaOAc + CH <sub>3</sub> COOH (pH=5)	۵	FeCar	کربناتی
۵*	0.7M NaOCl (pH=8.5)	۰/۵ (حمام آب جوش)	FeOM	آلی
۲۵	0.1M NH <sub>2</sub> OH.HCl + HNO <sub>3</sub> (pH=2)	۰/۵	FeMnox	پیوسته به اکسیدهای منگنز
۲۵	0.25M NH <sub>2</sub> OH.HCl + 0.25M HCl	۰/۵ (دمای ۵۰° C)	FeAFeox	پیوسته به اکسیدهای آهن بی شکل
۲۵	0.2M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +0.2M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +0.1M C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> (pH =3)	۰/۵ (حمام آب جوش)	FeCFeox	پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری
۳۱/۲۵	4M HNO <sub>3</sub>	۱۶ (حمام آب جوش)	FeRes	باقی مانده

\*: دو مرتبه عصاره گیری شد.

### نتایج و بحث

ویژگی های عمومی خاک مانند کربنات کلسیم معادل، کربنات کلسیم معادل فعال، pH، CEC، SP، بافت خاک و کربن آلی در جدول ۳ ارائه شده اند. همانطور که مشاهده می شود کلاس بافت این خاک ها از شن لومی تا رسی متفاوت بود. این خاک ها فاقد گچ بودند و همچنین مشکل شوری خاک مطرح نبود.

جدول ۲۱: توصیف آماری برخی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی

۲۱ خاک مورد مطالعه

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

در جدول ۴ نتایج مربوط به مقادیر آهن عصاره‌گیری شده توسط عصاره‌گیرهای مورد استفاده در این تحقیق ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود AC-EDTA کمترین مقدار آهن (با میانگین  $4/46 \text{ mg kg}^{-1}$ ) و روش اگزالات آمونیوم سریع بیشترین آهن (با میانگین  $856/03 \text{ mg kg}^{-1}$ ) را در ۲۱ خاک مورد مطالعه عصاره‌گیری کردند. روش‌های 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 کلات‌کننده عصاره‌گیری کردند. اکسیدهای آهن بلورین ناقص واکنش‌پذیرترین بخش اکسیدهای آهن خاک هستند (۲۲). در این تحقیق اگزالات آمونیوم سریع آهن بیشتری را نسبت به اگزالات آمونیوم مرجع عصاره‌گیری کرد که دلیل این موضوع می‌تواند به pH بافر شده در روش سریع نسبت داده شود که ممکن است کارایی اگزالات را در احیای اکسیدهای آهن در محیط‌های با آهک زیاد افزایش دهد (۱۸).

جدول ۴. توصیف آماری آهن قابل جذب خاک عصاره‌گیری شده توسط برخی از عصاره‌گیرهای رایج

عصاره‌گیر	حداقل ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	حداکثر ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	میانگین ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	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

در جدول ۵ توصیف آماری شکل‌های مختلف آهن حاصل از عصاره‌گیری متوالی ارائه شده است. بر طبق این جدول مشاهده می‌شود که آهن پیوسته به اکسیدهای آهن بی‌شکل با میانگین  $0/8$  گرم بر کیلوگرم،  $2/88$  درصد از مجموع شکل‌های آهن را تشکیل داد. آهن پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری ( $11/69 \text{ g/kg}$ ) با  $39/48$  و آهن باقی‌مانده ( $17/2 \text{ g/kg}$ ) با  $57/59$  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 ( $57/59$ ٪) < پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری ( $39/48$ ٪) < پیوسته به اکسیدهای آهن بی‌شکل ( $2/88$ ٪)  
 < پیوسته به اکسیدهای منگنز ( $0/02$ ٪) < پیوسته به مواد آلی ( $0/017$ ٪) < آهن تبادل ( $0/0077$ ٪)  $\leq$  آهن کربناتی ( $0/0073$ ٪).  
 گزارش شده است که در خاک‌های آهکی هند شکل‌های تبدلی، کربناتی، آلی و بخش متصل به اکسیدهای منگنز، کم‌ترین و آهن باقی‌مانده ( $38/8$  تا  $58/4$ ٪) و آهن پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری ( $30$  تا  $57/2$ ٪) بیشترین مقدار آهن را به خود اختصاص دادند (۴۹). همانند نتایج بدست 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  $13/5$  درصد کربنات کلسیم معادل کمتر از  $6$  درصد کربنات کلسیم معادل فعال بود (جدول ۳). یعنی بیش از  $50$  درصد 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، درحالی‌که در همان خاک‌ها به روش سینگ و همکاران (۴۹) پس از شکل باقی‌مانده، شکل اکسیدهای آهن بلوری بیشترین استخراج را نشان داد (۲).

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

مجموع	Fe-Res	Fe-CFeox	Fe-AFeox	Fe-Mnox	Fe-OM	Fe-Car	Fe-Ex	
	(g kg <sup>-1</sup> )			(mg kg <sup>-1</sup> )				
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	انحراف‌معیار
۲۹/۰۶	۱۷/۷۲	۱۰/۵۶	۰/۷۵	۲/۱۶	۴/۸۱	۱/۶۱	۲/۲	میانه

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 اشباع، 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 DTPA، AB-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 مثبت اما غیر معنی‌داری بین آهن عصاره‌گیری شده توسط DTPA با رس گزارش شده است (۵۲)، که دلیل این امر احتمالاً به دلیل تفاوت اقلیمی با ایران و ماهیت رس خاک بر می‌گردد. رس غالب خاک‌های جنوب غربی نیجریه اکثراً کائولینایت بوده در نتیجه همبستگی غیر معنی‌دار دور از انتظار نیست.

جدول ۶- همبستگی خطی (r) بین آهن قابل جذب و شکل‌های مختلف آهن خاک با برخی از ویژگی‌های خاک‌های مورد مطالعه.

pH	CEC	EC	SP	ACCE	CCE	OC	Silt	Clay	Sand	ویژگی‌های خاک عصاره‌گیر و شکل‌ها
-	/	-	/ *	-	-	-	-	/ *	-	DTPA
-	**	-	/ **	-	-	/ **	-	/ **	- / **	AB-DTPA
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	AC-EDTA
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	هیدروکسیل آمین
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	اگزالات آمونیوم سریع
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	اگزالات آمونیوم مرجع
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Fe-Ex
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Fe-Car
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Fe-OM
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Fe-MnOx
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Fe-AFeOX

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 باقی مانده با درصد شن همبستگی منفی معنی دار وجود داشت. میودراگ و همکاران (۳۴) نیز همبستگی منفی معنی دار بین آهن باقی مانده 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. بخش رس خاک به دلیل جذب سطحی معمولاً دارای مقادیر زیاد آهن بوده که این مقادیر آهن در بخش بلورین است. همبستگی آهن تبادلی 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 تاثیر کیمیت و ماهیت رس های خاک است و نظر به اینکه اکثر پوشش های آهنی بیشتر در سطح رسها تشکیل می شود لذا عملاً رطوبت اشباع به نوعی نماینده ماهیت و کیمیت رس های خاک بوده و لذا همبستگی مشاهده شده قابل توجیه است. به دلیل وجود همبستگی مثبت معنی دار در سطح احتمال یک درصد بین رطوبت اشباع با مقدار رس و ظرفیت تبادل کاتیونی، رطوبت اشباع از طریق غیر مستقیم روی آهن تبادلی تاثیر دارد.

همچنین بین آهن تبادلی 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 پ هاش خاک هر چند موضعی شده و با کاهش pH خاک، مقدار کربنات ها در خاک و در نتیجه مقدار آهن پیوسته به کربنات ها نیز کاهش می یابد. همچنین با افزایش درصد ماده آلی شکل آهن پیوسته به مواد آلی افزایش یافته و مقدار آهن در سایر شکل ها کاهش می یابد. برخلاف نتایج میودراگ و همکاران (۳۴) با درصد رس و ظرفیت تبادل کاتیونی همبستگی غیر معنی داری مشاهده شد. آهن پیوسته به مواد آلی با درصد کربن آلی رابطه مثبت معنی دار نشان داد که مشابه با نتایج یریسوومی و همکاران (۶۹) می باشد. 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 (۳۴ و ۴۹) بین آهن پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری با pH همبستگی منفی معنی داری مشاهده شد. این موضوع بیانگر تاثیر 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 آهک 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.

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

0/32 <sup>ns</sup>	0/48*	0/08 <sup>ns</sup>	-0/14 <sup>ns</sup>	0/64**	0/69**	Fe-Ex
0/17 <sup>ns</sup>	-0/01 <sup>ns</sup>	0/29 <sup>ns</sup>	0/74**	0/23 <sup>ns</sup>	-0/23 <sup>ns</sup>	Fe-Car
0/51*	0/52*	0/31 <sup>ns</sup>	0/08 <sup>ns</sup>	0/48*	0/42 <sup>ns</sup>	Fe-Om
0/34 <sup>ns</sup>	0/28 <sup>ns</sup>	0/54*	0/75**	0/09 <sup>ns</sup>	0/18 <sup>ns</sup>	Fe-Mnox
0/20 <sup>ns</sup>	0/52*	0/56**	0/37 <sup>ns</sup>	0/52*	-0/33 <sup>ns</sup>	Fe-AFeox
0/31 <sup>ns</sup>	0/54*	0/31 <sup>ns</sup>	0/35 <sup>ns</sup>	0/61**	0/79**	Fe-CFeox
0/11 <sup>ns</sup>	0/51*	0/08 <sup>ns</sup>	0/31 <sup>ns</sup>	0/62**	0/62**	Fe-Res

ns غیر معنی‌دار \* معنی‌دار در سطح احتمال 0/05 \*\* معنی‌دار در سطح احتمال 0/01

چنین روابطی می‌تواند اطلاعاتی را درباره منابع آهن ارائه دهد که به مناسب بودن بالقوه عصاره‌گیرهای آهن قابل جذب برای پیش‌بینی بروز کلروز آهن کمک می‌کند (۱۸). بهترین روش تخمین مقادیر اکسیدهای آهن بلورین ناقص یا بی‌شکل (اکسیدهای آهن فعال) خاک عصاره‌گیری با اگزالات آمونیوم ۰/۲ مولار تنظیم شده در pH=۳ است (۴۴ و ۴۵)، که شامل فری‌هایدرایت 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 آهن بی‌شکل (Fe-AFeox) با دیگر شکل‌های آهن همچون Fe-Ex، Fe-Om، Fe-CFeox و Fe-Res در سطح احتمال ۵ درصد همبستگی مثبت و معنی‌داری نشان داد که نشان می‌دهد احتمالاً اگزالات آمونیوم سریع علاوه بر اکسیدهای آهن بی‌شکل می‌تواند با تمام اکسیدهای آهن واکنش دهد ولی با سرعت‌های متفاوت که البته به اندازه ذرات اکسیدهای آهن و سطح ویژه آنها بستگی دارد. برخلاف اگزالات آمونیوم سریع، آهن عصاره‌گیری شده با روش اگزالات آمونیوم مرجع تنها همبستگی معنی‌داری با آهن پیوسته به ماده آلی داشت. عصاره‌گیر اگزالات آمونیوم سریع طبق گزارشات بنیتز و همکاران (۱۲) شاخص فراهمی آهن در خاک‌های آهکی تلقی می‌شود؛ زیرا اکسیدهای آهن بلورین ناقص مانند فری‌هایدرایت که توسط اگزالات آمونیوم عصاره‌گیری می‌شود (۱۵ و ۴۴)، منابع غالب آهن برای گیاهانی هستند که در خاک‌های آهکی رشد می‌کنند (۲۹ و ۳۵). این روش تخمین مفیدی از مقدار آهن فعال که در ذرات درشت و خاکدانه‌های کربنات محبوس نشده است را ارائه می‌دهد (۱۶). در این تحقیق همانند نتایج برخی محققان (۱۸) عصاره‌گیر هیدروکسیل آمین غیر بافر تنها بخش بسیار کوچکی از آهن پیوسته به اکسیدها را عصاره‌گیری کرد (جدول ۴)، که این موضوع نشان‌دهنده ناکارآمد بودن عصاره‌گیر هیدروکسیل آمین در احیای اکسیدهای آهن است. آهن عصاره‌گیری شده با هیدروکسیل آمین همبستگی تقریباً خوبی با اکسیدهای آهن بی‌شکل داشت (\*\* $r=0/56$ ). اگرچه روابط آماری علی و معلولی نیستند ولی احتمالاً این نتیجه نشان‌دهنده استخراج بیشتر آهن از منبع اکسیدهای بی‌شکل در مقایسه با سایر عصاره‌گیرها است. در خاک‌های مورد مطالعه AC-EDTA، آهن کربناتی و آهن پیوسته به اکسیدهای منگنز را بیشتر از سایر شکل‌های آهن عصاره‌گیری کرد، چون تنها همبستگی معنی‌داری 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 کرده‌اند (۱۳ و ۱۴). عصاره‌گیر AB-DTPA غیر از آهن کربناتی و آهن پیوسته به اکسیدهای منگنز با دیگر شکل‌های آهن همبستگی مثبت و معنی‌داری داشت. به عبارتی دیگر احتمالاً عصاره‌گیر AB-DTPA آهن را از شکل‌های تبادل‌پذیر، بی‌شکل، باقی‌مانده، پیوسته به ماده آلی و اکسیدهای آهن بلورین استخراج می‌کند. همبستگی ساده خطی بین مقدار آهن عصاره‌گیری شده با DTPA با مقدار آهن تبادل‌پذیر، پیوسته به اکسیدهای آهن بلورین و آهن باقی‌مانده معنی‌دار بود؛ به طوری که با افزایش هر یک از شکل‌ها، مقدار آهن عصاره‌گیری شده با DTPA افزایش یافت اما برخلاف نتایج دیگر محققان (۳۴ و ۶۲) Fe-DTPA همبستگی معنی‌داری با آهن پیوسته به مواد آلی نداشت. همچنین برخلاف نتایج دیگر محققان (۲، ۳۴ و ۶۲) آهن قابل جذب با شکل کربناتی آهن همبستگی غیر معنی‌داری داشت.



که از این موضوع می‌توان چنین استنباط کرد که در خاک‌های مورد مطالعه شکل کربناتی آهن، احتمالاً منبع بالقوه‌ای برای آهن قابل جذب خاک نمی‌باشد.

رگرسیون چند متغیره به روش گام به گام (آهن قابل جذب به عنوان متغیر وابسته و شکل‌های آهن به عنوان متغیر مستقل) نشان داد که تنها برخی از شکل‌های آهن وارد مدل می‌شوند و سهم عمده‌ای در آهن قابل جذب دارند. معادله‌های خط رگرسیون به صورت زیر بود:

AB-DTPA (mg kg <sup>-1</sup> )= 3.96 FeEx- 1.28	r= 0.64** (1)
AB-DTPA (mg kg <sup>-1</sup> )= 3.55 FeEx+ 7.18 FeAFeox- 6.13	r= 0.78** (2)
AB-DTPA (mg kg <sup>-1</sup> )= 2.78 FeEx+ 6.15FeAFeox+ 0.307 FeRes	r= 0.85** (3)
DTPA-Fe (mg kg <sup>-1</sup> ) = 3.53 FeEx-3.20	r = 0.68** (1)
DTPA-Fe (mg kg <sup>-1</sup> ) = 2.82 FeEx + 0.37 FeCFeOX – 6.00	r = 0.79** (2)
Rapid (mg kg <sup>-1</sup> )= 63.57 FeCfeox+ 112.62	r= 0.54** (1)
Rapid (mg kg <sup>-1</sup> )= 54.07 FeCfeox+ 108.1 FeOM- 322.7	r= 0.69** (2)
Refrence (mg kg <sup>-1</sup> )= 81.37 FeOM+ 372.13	r= 0.51** (1)
Refrence (mg kg <sup>-1</sup> )= 86.3 FeOM+ 13.03 FeMnox+ 265.03	r= 0.64** (2)
AC-EDTA (mg kg <sup>-1</sup> )= 0.18 FeMnox+ 3.34	r= 0.75** (1)
Hydroxyl (mg Kg <sup>-1</sup> )= 22.28 FeAfeox- 6.07	r= 0.55** (2)

با توجه به اینکه قبلاً مشخص شده بود AB-DTPA مناسبترین عصاره گیر آهن قابل جذب برای این خاک‌ها می‌باشد (۳) پس می‌توان گفت که شکل‌های آهن تبدلی، اکسیدهای آهن بی‌شکل و آهن باقی‌مانده بیشترین سهم را در آهن قابل جذب در خاک‌های مورد مطالعه دارند. همچنین عصاره گیرهای DTPA و اگزالات آمونیوم سریع بعد از AB-DTPA عصاره گیرهای مناسب تشخیص داده شده‌اند (۳)؛ به همین دلیل شکل‌های پیوسته به ماده آلی و اکسیدهای آهن بلورین بعد از شکل‌های تبدلی، 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 عصاره گیرهای 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 تبدلی، 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 غیر مستقیم خود از طریق افزایش آهن تبدلی (با توجه به همبستگی نزدیک و معنی دار آهن تبدلی با آهن پیوسته به اکسیدهای آهن و آهن باقی‌مانده) باعث افزایش مقدار آهن قابل جذب گیاه در خاک می‌شوند. در حالی که شکل‌های تبدلی، آلی و بی‌شکل به آسانی توسط گیاه جذب یا عصاره گیر مناسب استخراج می‌شوند. با توجه به نتایج رگرسیونی و همچنین همبستگی‌های معنی دار آهن قابل جذب با 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 به روش گام به گام (آهن قابل جذب عصاره گیری شده توسط عصاره گیرهای مختلف به عنوان متغیر وابسته و ویژگی‌های خاک به عنوان متغیر مستقل) نشان داد که فقط آهن قابل جذب عصاره گیری شده توسط DTPA و AB-DTPA با برخی از ویژگی‌های خاک همبستگی معنی داری داشتند:

AB-DTPA (mg kg <sup>-1</sup> ) = 0.32CEC- 1.092	r = 0.63** (1)
AB-DTPA (mg kg <sup>-1</sup> ) = 0.26CEC+4.017 OC- 3.30	r = 0.77** (2)
DTPA-Fe (mg kg <sup>-1</sup> ) = 0.27CEC – 2.607	r = 0.63** (1)
DTPA-Fe (mg kg <sup>-1</sup> ) = 0.22CEC + 3.107 OC - 4.31	r = 0.74** (2)

با توجه به ارتباط معنی دار آهن قابل جذب (عصاره گیری 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 انحلال پذیری 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 عصاره گیرهای AB-DTPA و DTPA با برخی ویژگی‌های خاک مانند درصد اشباع، مقدار رس، ماده آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی می‌توان 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 می‌باشد. همبستگی مثبت و معنی دار آهن قابل جذب با درصد رس و ماده آلی ممکن است در اثر پایدار کردن اکسیدهای آهن بی‌شکل و افزایش دادن شکل اکسیدهای آهن بلورین به صورت ترکیبات بین لایه‌ای باشد (۴ و ۵۶). در بخش رس خاک، اکسیدهای آهن بی‌شکل و مواد آلی برای جذب و کمپلکس شدن توسعه یافته‌اند و به نوبه خود آهن قابل جذب گیاه را آزاد می‌کنند (۲۳). با توجه به نتایج بدست آمده در این تحقیق انتظار می‌رود که افزایش کودهای آلی فراهمی آهن قابل جذب در خاک‌های مورد مطالعه را به‌طور قابل ملاحظه‌ای تحت تأثیر قرار دهد.

### نتیجه‌گیری کلی

شکل‌های Fe-Res و Fe-CFeox بیشترین مقدار آهن خاک (۹۷٪) را به خود اختصاص دادند. با توجه به نتایج همبستگی آماری شکل کربناتی آهن، منبع بالقوه‌ای برای آهن قابل جذب در خاک‌های آهکی مورد مطالعه نبود. عصاره گیر هیدروکسیل آمین غیر بافر در مقایسه با سایر عصاره گیرها آهن را بیشتر از منبع اکسیدهای بی‌شکل استخراج کرد. عصاره گیر اگزالات آمونیوم سریع (یا به عبارت بهتر سریع العمل) شاخص آهن قابل جذب در خاک‌های آهکی مورد مطالعه تلقی شد و علاوه بر Fe-AFeox دیگر شکل‌های آهن مانند Fe-Ex، Fe-Om، Fe-CFeox و Fe-Res را عصاره گیری کرد. عصاره گیرهای AB-DTPA و DTPA آهن را بیشتر از شکل‌های قابل جذب برای گیاه استخراج کردند. شکل‌های Fe-Ex، Fe-AFeox و Fe-Res بیشترین و شکل‌های Fe-Mnox و Fe-Car کمترین سهم را در آهن قابل جذب برای گیاه در خاک‌های مورد مطالعه داشتند. درصد کربن آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی مؤثرترین ویژگی‌های خاک بر فراهمی آهن قابل جذب گیاه در خاک‌های مورد مطالعه بودند. با توجه به نتایج بدست آمده انتظار می‌رود که افزایش کودهای آلی تأثیر بسزایی در فراهمی آهن قابل جذب در خاک‌های مورد مطالعه داشته باشند.

### منابع

۱. امامی، م. و ا. دودی پور. ۱۳۹۱. انتخاب عصاره گیر مناسب برای استخراج آهن قابل جذب درختان هلو در خاک‌های استان گلستان. مجله مدیریت خاک و تولید پایدار. ۲(۲): ۸۳ تا ۱۱۲.
۲. تابنده، ل. و ن. ع. کریمیان. ۱۳۹۳. مقایسه دو روش آزمایشگاهی به منظور بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی آهن در برخی خاک‌های استان فارس. نشریه دانش آب و خاک. ۲۴(۱): ۴۱ تا ۵۴.
۳. خلخال، ک. ۱۳۹۳. ارزیابی چند عصاره گیر برای تعیین آهن قابل استفاده ذرت و سطح بحرانی آن در برخی خاک‌های آهکی استان آذربایجان شرقی. پایاننامه 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 شکل‌های شیمیایی عناصر روی و آهن در خاک‌های آهنی استان یزد. دوازدهمین کنگره علوم خاک ایران، دانشگاه تبریز، تبریز.
۶. محمدی، ب. ا. فرقانی، و. س. م. ط. حسینی. ۱۳۹۲. تعیین شکل‌های مختلف آهن و بررسی تأثیر کشت بر وضعیت آهن در خاک‌های آهنی استان کردستان. سیزدهمین کنگره علوم خاک ایران، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز.
7. Agbenin, JO. 2003. The distribution and transformation of iron and manganese in soil fractions in a savanna Alfisol under continuous cultivation. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 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. SSSA, Madison*.
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. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soil. *Soil Sci.* 73:251-261.
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. Agroecosyst.* 62(1): 47-52.
13. Borggaard, O. K. 1981. Selective extraction of amorphous iron oxides by EDTA from soils from Denmark and Tanzania. *J. Soil Sci.* 32: 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. *J. Soil Sci.* 35: 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. *SSSA J.* 70(6): 1945-1950.
19. Drouineau, G. 1942. Dosage rapide du calcaire actif du sol: Nouvelles donne'es sur la se'paration et la nature des fractions calcaires. *Ann. Agronomy.* 12:441–450.
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. SSSA, Madison*.
21. Geiger, S. C. and R. H. Loeppert. 1986. Correlation of DTPA extractable Fe with indigenous properties of selected calcareous soils. *J. of Plant Nutrition.* 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 and Soil.* 72: 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: 321–333.
26. Lindsay, W. L. 1991. Iron oxide solubilization by organic matter and its effect on iron availability. *Plant and 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 Science Society of America Journal*. 42(3): 421–428.
28. Loeppert, R. H. 1986. Reactions of iron and carbonates in calcareous soils. *J. Plant. Nutri.* 9: 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: 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 Nutrition*. 11: 1481–1482.
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: 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. *Journal of Agricultural Sciences*. 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. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 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. 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. pp: 961–1010.
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: 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.* 37:1723–1729.
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*. SSSA, Madison.
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 Science Society of America Journal*. 71: 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. *Canadian 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 and 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: 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.* 46:260-264.
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. *Agri.Bio. J. N.Amer.* 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. Chemistry.* 51: 844-851.
54. Torrent, J., QS. 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: 465-472.
55. Trierweiler, J. F. and W. L. Lindsay. 1969. EDTA-ammonium carbonate soil test for zinc. *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: 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. *J. Biogeochemistry.* 64:231-245.
58. Vela´ zquez, M., M.C. Del Campillo, and J. Torrent. 2004. Temporary flooding increases iron phytoavailability in calcareous Vertisols and Inceptisols. *Plant and Soil.* 266:195–203.
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.* 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 Ecologica 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 Nutri.* 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: 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 and Soil.* 113:256-264.
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: 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. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 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. *J.Indian Soc. Soil Sci.* 43:371-37.
70. Young, KC., PA. Maurice, and LE. Hersman. 2006. Acquisition of Fe from various natural organic matter is olates by aerobic pseudomonad bacteria. *Geomicrobiol. J.* 23: 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. *Environ. Sci. J.* 15:728-733.
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: 357–364.

### **Relationships between available Fe and its chemical fractions in some calcareous soils of East Azarbaijan province**

A. Reyhanitabar\*, K. Khalkhal and N. Pashapoor

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

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

#### **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 mg.kg<sup>-1</sup>) and minimum (4.46 mg.kg<sup>-1</sup>) 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.

**Key words:** AB-DTPA, available Fe, DTPA, iron fractions, sequential extraction