

شکل‌های مختلف آهن و منگنز و توزیع آنها در تجمعات و نیمرخ برخی آلفی سولهای تحت تأثیر شرایط اکسایش و کاهش

محمد جواد محبی صادق^{1*}، احمد حیدری، فریدون سرمیدیان، غلامرضا ثواقبی و علیرضا راهب

دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی علوم خاک دانشگاه تهران؛ mjmohebbi@ut.ac.ir

عضو هیأت علمی گروه مهندسی علوم خاک دانشگاه تهران؛ ahaidari@ut.ac.ir

عضو هیأت علمی گروه مهندسی علوم خاک دانشگاه تهران؛ fsarmad@ut.ac.ir

عضو هیأت علمی گروه مهندسی علوم خاک دانشگاه تهران؛ savagheb@ut.ac.ir

دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی علوم خاک دانشگاه تهران؛ araheb@ut.ac.ir

چکیده

میزان و توزیع آهن و منگنز و تجمعات آنها منعکس کننده بسیاری از فرآیندها و شرایط پیدایشی خاک است. تجمعات آهن و منگنز ویژگی‌های متفاوتی نسبت به متن خاک داشته و در شرایط محیطی متفاوتی تشکیل می‌شوند و از دو دیدگاه پیدایش و رده بندی خاک و زیست محیطی اهمیت دارند. به منظور بررسی فراوانی و پراکنش شکل‌های مختلف آهن و منگنز، عوامل موثر بر آنها و مقایسه خصوصیات تجمعات آهن و منگنز با متن خاک هفت نیمرخ متأثر از شرایط اکسایش و کاهش و پنج افق حاوی تجمعات مطالعه شدند. چهار فرم آهن شامل آهن کل (Fe_t)، اکسیدهای آهن آزاد (Fe_d)، آهن غیربلورین (Fe_o) و قابل استخراج با DTPA و دو فرم منگنز شامل منگنز کل (Mn_t) و قابل استخراج با DTPA اندازه‌گیری شدند. همچنین مطالعات کانی‌شناسی تجمعات و بررسی تجزیه عنصری به روش EDS توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. نتایج نشان داد که میزان مواد آلی و درصد رس مهمترین عوامل مؤثر بر فراوانی و اشکال مختلف آهن و منگنز در نیمرخ‌های مورد مطالعه هستند. شرایط متفاوت تجمعات با محیط پیرامون خود موجب افزایش مقادیر Fe_t، Fe_o، Fe_d و نسبت Fe_o/Fe_d در تجمعات نسبت به متن خاک شده است.

واژه‌های کلیدی: پیدایش خاک، اکسیدهای آهن آزاد، منگنز کل، آهن غیربلورین، مواد آلی

مقدمه

اکسیدهای آهن غیربلورین توسط اگزالات آمونیوم اسیدی و کل ترکیبات آهن پدوژنیک توسط سترات - دی تیونات - بیکربنات استخراج می‌شوند. تفاضل این دو شکل آهن و همچنین نسبت آنها در بررسی تشکیل و تکامل خاک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند (فیلدر و سومر، 2004 و جانسون و مک براید، 1989). علاوه بر این تغییرات مقدار آهن و انتقال آن یکی از فرآیندهای

آهن حدود 5 درصد و منگنز حدود 0/1 درصد از پوسته زمین را تشکیل می‌دهند. فازهای مختلفی از آهن در خاک وجود دارند که از جمله آنها می‌توان به آهن موجود در کانی‌های سیلیکاتی اولیه، رس‌ها و اکسی - هیدروکسیدهای آهن با درجه تبلور متفاوت و آهن پیوند شده با مواد آلی اشاره نمود. اکسی - هیدروکسیدهای آهن در دامنه‌ای از ترکیبات بی‌شکل تا بلورین وجود دارند.

¹ نویسنده مسئول، آدرس: کرج، خیابان دانشکده، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، گروه مهندسی علوم خاک

کدپستی: 31587-77871

* دریافت: آبان 1390 و پذیرش: اردیبهشت 1391

بوده و به طور متناوب در میان شکاف‌ها و حفرات حرکت کرده و بر روی سطوح خاکدانه‌ها تجمع می‌یابند در نتیجه می‌توانند نمایانگر محیط تشکیل خود باشند (لیو و همکاران، 2002). حضور توأم گوتایت و لپیدوکروسایت به طور گسترده‌ای در محیط‌های تحت تأثیر تناوب اکسایش و کاهش در مناطق معتدل گزارش شده است (شورتمن و تیلور 1989). حضور فری‌هیدریت در خاک‌ها منعکس کننده محیطی است که Fe^{2+} در حضور ماده آلی و یا Si، بالا، اکسید شده است. حضور Si و ماده آلی از به وجود آمدن لپیدوکروسایت و گوتایت جلوگیری کرده و میزان فری‌هیدریت را افزایش می‌دهد (کوداما و اسنیتزر، 1977).

تجمعات آهن و منگنز به شکل‌های مختلف از قبیل سخت‌دانه‌ها، گرهک‌ها و پوشش‌ها در خاک ظاهر می‌شوند. امروزه تجمعات آهن و منگنز علاوه بر مطالعات پیدایش خاک از دیدگاه محیط زیست نیز مورد توجه می‌باشند. از دیدگاه پیدایشی این تجمعات در خاک‌های دارای زهکشی ضعیف یافت می‌شوند و می‌توانند به عنوان شاخصی برای شرایط هیدرومورفی خاک تلقی شوند (ودرهلد و همکاران، 2007 و گاسپاراتوس و همکاران، 2005).

علاوه بر این خصوصیات تجمعات به فرآیندهای هواپیدگی بستگی داشته و این امر می‌تواند نحوه پیدایش خاک را به خوبی نشان دهد. این تجمعات علاوه بر اهمیت از لحاظ مورفولوژی و رده‌بندی خاک، می‌توانند در جذب و انباشت و در نتیجه سرنوشت بسیاری از عناصر حتی آلاینده‌ها در خاک مؤثر باشند (گاسپاراتوس و همکاران، 2005 و تن و همکاران، 2005). پالمبو و همکاران (2001) میزان بیشتر فلزات سنگین مس، روی و سرب را در تجمعات نسبت به متن خاک گزارش کردند. تیموفیوا و گولو (2007) نیز انباشت کبالت، مس، سرب و نیکل را در تجمعات آهن و منگنز گزارش کرده و اظهار داشتند این امر موجب کاهش تحرک و اثرات زیانبار این فلزات می‌شود. همین محققان (2010) بیان کردند می‌توان از این تجمعات به منظور کنترل غلظت فلزات سنگین استفاده کرد. هوانگ و همکاران (2008) شرایط متفاوت کوتان‌های آهن و منگنز و مقادیر بیشتر فرم‌های غیربلورین را در آنها نسبت به متن خاک یافتند. تن و همکاران (2006) نیز نتیجه مشابهی را در بررسی گرهک‌های آهن و منگنز به دست آوردند. مطالعات کمتر بر روی دلایل نحوه توزیع اشکال مختلف آهن و منگنز و ارتباط آن با فرایندهای موجود در خاک متمرکز بوده و بیشتر بر روی مقادیر آنها تأکید کرده‌اند همچنین اثر این عناصر بر روی تحرک و

کلیدی در تشکیل و رده‌بندی خاک است (ودرهلد و همکاران، 2007). منگنز در خاک عمدتاً در شکل‌های با تبلور کم و در پیوند با ماده آلی وجود دارد (توکاشیکی و همکاران، 1986). پراکندگی و مقادیر ترکیبات گوناگون آهن و منگنز در خاک تا حد زیادی به وسیله ماهیت مواد مادری، شرایط اقلیمی، فرآیندهای خاکساز، چرخه‌های زیستی، نوسانات فصلی آب‌های زیرزمینی، پتانسیل اکسایش و کاهش، مواد آلی و برهم‌کنش سایر عناصر غذایی تعیین می‌گردد. شرایط زهکشی به دلیل تأثیر بر فرآیندهای اکسایش-کاهش خاک، بر شکل‌های شیمیایی و ترکیبات آهن و منگنز از جمله اکسیدها و هیدروکسیدهای این عناصر و توزیع آنها در نیمرخ خاک اثرات شدیدی دارد (اولیایی و همکاران، 1388). وپراسکاس (1996) بیان کرد توزیع آهن و منگنز و تجمعات آنها در خاک‌هایی دارای آب زیرزمینی بالا با خاک‌هایی که به طور فصلی اشباع می‌شوند متفاوت است، به طوری که ترکیبات و تجمعات آهن و منگنز در خاک‌های با آب زیرزمینی بالا در امتداد حاشیه مویبگی بوده و در خاک‌هایی با اشباع فصلی در مجاورت حفرات ریز با تهویه ضعیف قرار دارند. پتانسیل اکسایش منگنز بالاتر از آهن می‌باشد این امر بر نحوه توزیع این عناصر در نیمرخ خاک مؤثر بوده و می‌تواند نشان دهنده درجه اکسایش و کاهش خاک باشد (کورنل و شورتمن، 2003). ودرهلد و همکاران (2007) مقادیر کمتر آهن کل در افق‌های سطحی دو خاک گلی‌سول و کمی-سول را گزارش کردند و دلیل آن را میزان آهن کمتر بقایای آلی در مقایسه با قسمت معدنی خاک دانستند. همین محققان بیان کردند که توزیع عناصری همچون فسفر، آرسنیک و سرب از توزیع آهن و منگنز و نقاط تجمع و تخلیه‌ای آنها پیروی می‌کند. مواد آلی می‌توانند تبلور کانی-های ثانویه از جمله کانی‌های آهن و منگنز را تحت تأثیر قرار دهند و پوشش‌های آلی بر روی هسته اولیه بلور می‌تواند از رشد آن جلوگیری کند (هلم و همکاران، 1996). گوتایت، هماتیت، لپیدوکروسایت، مگهمایت و مگنتیت از فراوان‌ترین گونه‌های اکسید آهن و بیرنسایت و لیتیوفرایت رایج‌ترین اکسیدهای منگنز در خاک هستند (کورنو و همکاران، 2005). درباره نوع و میزان اکسیدهای آهن و توزیع و قابلیت دسترسی آنها مطالعات بسیاری انجام شده است ولی به طور کلی مطالعه و شناسایی کانی‌های منگنز به علت کوچک بودن اندازه بلور، نامنظم بودن ساختمان، تبلور ضعیف، غلظت کم و شباهت پیک‌های مشخصه آن با سایر کانی‌های همراه مشکل است (مک کنزی، 1988 و توکاشیکی و همکاران، 1986). اکسیدهای آهن و منگنز به تغییرات محیطی بسیار حساس

تجمعات آهن و منگنز، بر روی تعدادی از نمونه‌های دست نخورده به روش (EDS)، با هدف بررسی تجزیه عنصری تجمعات با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) فیلیپس مدل XL30 انجام گردید. تعیین رده‌بندی نیمرخ‌های خاک براساس رده‌بندی آمریکایی (2010) انجام شد.

نتایج

شرایط اکسایش و کاهش متناوب در خاک‌های مطالعه شده بر روی شکل‌های مختلف آهن و منگنز در خاک تأثیر گذاشته و باعث تشکیل شکل‌های مختلفی از تجمعات آهن و منگنز شده است. دامنه تغییرات pH از خشتی تا کمی قلیایی را نشان می‌دهد. میزان کربن آلی در نیمرخ‌ها با عمق کاهش یافته و از حداکثر 4/45 درصد در افق A نیمرخ 7 و حداقل 0/17 درصد در افق‌های B_{1g} نیمرخ 5 و B_{1g} نیمرخ 7 متغیر است. درصد بالای رس در افق‌های تحتانی مشاهده می‌شود که موجب افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) در این افق‌ها شده است. دامنه تغییرات منگنز قابل استخراج با DTPA نیز از حداقل 3/87 تا 95 و منگنز کل قابل استخراج با اسید نیتریک 562 تا 2386 میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. هر دو شکل منگنز در افق‌های سطحی بیشترین میزان را نشان می‌دهند و در اکثر نیمرخ‌های مطالعه شده بعد از کاهش در افق‌های میانی، افزایش در افق‌های تحتانی مشاهده می‌شود. حداقل مقدار آهن قابل استخراج با DTPA، 7 (mg/kg) و حداکثر آن 72 (mg/kg) تعیین گردید. بیشترین میزان آهن قابل استخراج با اگزالات آمونیوم (Fe_o) از حداکثر 1/08 درصد در افق A نیمرخ 7 و کمترین میزان آن 0/14 درصد در افق B_{1g} نیمرخ 4 می‌باشد. بیشترین میزان این شکل آهن در افق‌های سطحی بوده و در برخی از نیمرخ‌ها میزان آن در افق‌های تحتانی افزایش می‌یابد. هم چنین دامنه تغییرات آهن قابل استخراج با سترات دی‌تیونات (Fe_d) از حداقل 1 درصد در افق A نیمرخ 1 تا حداکثر 3/5 درصد در افق B_{1g} نیمرخ 7 متغیر است. میزان آهن کل (Fe_t) قابل استخراج با اسید نیتریک نیز در دامنه 2/35 تا 5/07 درصد می‌باشد. افق‌های سطحی با مواد آلی بالا کمترین میزان Fe_d و Fe_t را دارا هستند. نسبت Fe_d/Clay نیز در نیمرخ‌های مطالعه شده روند ثابتی را نشان می‌دهد. نسبت Fe_o/Fe_d با افزایش عمق کاهش می‌یابد (جدول 1).

تجمعات جدا شده به شکل گرهک و سخت دانه در اندازه درشت تا خیلی درشت بوده و مرز واضحی را با ماتریکس خاک نشان می‌دهند. رنگ تجمعات نیز در افق‌های مطالعه شده سیاه می‌باشد (جدول 2). حضور تجمعات در این خاکها نشان دهنده محدوده rH (منفی

توزیع بسیاری از عناصر دیگر بررسی اشکال و تجمعات آنها را ضروری می‌سازد. از طرف دیگر مطالعات در مورد تجمعات آهن و منگنز اندک بوده و بررسی بیشتری در مورد نقش آنها در خاک نیاز است. هدف از این پژوهش (1) بررسی میزان و توزیع شکلهای مختلف آهن و منگنز به عنوان عوامل منعکس کننده فرایندهای خاکسازی در نیمرخ خاک‌های آلفی سول تحت تأثیر شرایط اکسایش و کاهش (2) بررسی وضعیت آهن و منگنز در تجمعات و تعیین نقش این تجمعات در توزیع اشکال آهن و منگنز در مقایسه با متن خاک می‌باشد.

مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه در منطقه جنگلی خیرودکنار نوشهر بین عرض‌های 27' 36° تا 40' 36° شمالی و طول‌های 32' 51° تا 43' 51° شرقی واقع شده است. رژیم حرارتی خاک در منطقه مورد مطالعه مزیک و ترمیک و رژیم رطوبتی آن یودیک است. پس از بررسی نقشه‌های زمین‌شناسی و توپوگرافی منطقه، موقعیت 7 نیمرخ در واحدهای اراضی دارای شرایط اکسایش و کاهش تعیین شده و حفر، تشریح صحرائی و نمونه‌برداری آنها انجام پذیرفت. جهت انجام تجزیه‌های فیزیکی و شیمیایی، نمونه‌های مورد نظر پس از هواخشک کردن، از الک 2 میلی‌متری عبور داده شده و آزمایش‌های لازم شامل اندازه‌گیری pH عصاره اشباع، تعیین بافت به روش هیدرومتری، کربن آلی با استفاده از روش تیتراسیون و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) با استفاده از روش استات سدیم در pH= 8/2 انجام گردید. از DTPA برای استخراج فرم محلول و قابل تبادل آهن و منگنز (لینزی و نورول، 1978)، از سترات - دی‌تیونات - بی‌کربنات (CDB) جهت اندازه‌گیری اکسیدهای آهن آزاد (مهر و جکسون، 1960)، از اگزالات آمونیوم در تاریکی برای اندازه‌گیری اکسیدهای آهن بی‌شکل (مک کیگ و دی، 1966) و از اسید نیتریک 4 نرمال جهت اندازه‌گیری آهن و منگنز کل (ریچارد و همکاران، 1998) استفاده گردید. تجمعات آهن و منگنز با دقت از متن خاک مجاور جدا شده و اکسیدهای آهن بی‌شکل، اکسیدهای آهن آزاد و آهن و منگنز کل در تجمعات و خاک مجاور استخراج گردیدند. آزمایشات فوق در دو تکرار انجام شد. غلظت شکلهای مختلف آهن و منگنز استخراج شده به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل Shimadzu (AA-670) اندازه‌گیری شد. کانی‌شناسی تجمعات آهن و منگنز با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل زیمنس D5000 با پرتو CuKα (λ=1/5409) آنکستروم) در ولتاژ 30 کیلوولت و شدت جریان 30 میلی-آمپر (2θ=2-80) انجام شد. مطالعات تجزیه عنصری

لگاریتم فشار گاز هیدروژن) بین 20-29 است که شاخصی برای خاک‌هایی با اشباع دوره‌ای می‌باشد (فائو، 2006).

حداکثر میزان آهن کل در تجمعات اکسید و احیایی آهن و منگنز و متن خاک به ترتیب 54/3 و 41/4 گرم بر کیلوگرم به دست آمد. میزان منگنز کل در تجمعات بین 3/5 تا 4/5 (g/kg) و در متن خاک 0/15 تا 0/45 متغیر بود. Fe_o در تجمعات و متن خاک به ترتیب در دامنه 6 تا 11 و 2/4 تا 5/3 گرم بر کیلوگرم قرار داشت. حداکثر میزان Fe_h در تجمعات 39 و در خاک مجاور 31/5 گرم بر کیلوگرم می‌باشد.

Fe_o در تجمعات در مقایسه با Fe_h افزایش بیشتری را نسبت به متن خاک نشان می‌دهد. نسبت Fe_o/Fe_h در خاک بین 0/08 تا 0/27 و در تجمعات بین 0/19 تا 0/38 متغیر می‌باشد (جدول 3).

نتایج کانی‌شناسی تجمعات نشان‌دهنده کانی‌های آهن لیبیدوکروسایت، گوتایت، فری هیدریت و کانی منگنز بیرنسایت بود.

شکل 1 تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و شکل 2 طیف تجزیه عنصری به روش EDS دو نمونه از تجمعات و جدول 4 درصد وزنی و اتمی برخی از عناصر حاصل از تجزیه عنصری آنها را نشان می‌دهند. نتایج تجزیه عنصری نشان دهنده غلظت بالای آلومینیوم، سیلیسیوم، آهن و منگنز در تجمعات و نیز حضور برخی فلزات سنگین در تجمعات می‌باشد.

بحث

آهن قابل استخراج با اگزالات آمونیوم (Fe_o) مقادیر بیشتری را در افق‌های سطحی نشان می‌دهد (جدول 1)، که از دلایل آن می‌توان به امکان هوازدگی بیشتر کانی‌های اولیه و رس‌ها در افق‌های سطحی و وجود ماده آلی بالا که مانع تبلور آهن بی‌شکل می‌شود اشاره کرد (شورتمن و تیلور، 1989). آهن قابل استخراج با اگزالات آمونیوم شامل آهن در پیوند با ماده آلی و آهن غیر بلورین است و با کاهش میزان ماده آلی از میزان آن کاسته می‌شود. در برخی نیمرخ‌ها به رغم کاهش ماده آلی در افق‌های تحتانی، افزایش Fe_o را مشاهده می‌کنیم (جدول 1) که علت آن را می‌توان وجود شرایط کاهش‌تر افق‌های تحتانی که به دلیل رس بالا آب در آنها تجمع می‌یابد دانست. کورنل و شورتمن (2003) بیان داشتند شرایط کاهش‌ی موجب ناپایداری قسمتی از شکل‌های بلورین آهن شده و در این شرایط شکل‌های غیربلورین آهن افزایش می‌یابد. بالاتر بودن مقادیر آهن قابل استخراج با DTPA (جدول 1) در افق‌های سطحی به دلیل میزان ماده آلی و اکسیدهای آهن بی‌شکل بیشتر در این افق‌ها می‌باشد. شارما و همکاران

(2000) نتیجه مشابهی را در برخی آلفی‌سول‌های هند به دست آوردند. حضور مواد آلی در خاک موجب تشکیل کمپلکس‌های محلول و برهم‌کنش آنها با ریز جانداران خاک منجر به آزادسازی ترکیبات آهن به شکل محلول می‌گردد. اکسیدهای آهن بی‌شکل واکنش پذیری سطحی بالایی دارند و از این رو قابل دسترس‌ترین منبع آهن معدنی درون خاک از لحاظ تحرک می‌باشند از این رو می‌توانند در تعادل با آهن محلول و تبادل‌ی قرار گیرند (موریس و همکاران، 1990). میزان Fe_{DTPA} همبستگی نسبتاً بالایی ($r^2=0.61$) را با Fe_o نشان می‌دهد (شکل A3). این نتیجه با یافته‌های گیگر و لوپرت (1986) که همبستگی بین مقدار آهن قابل استخراج با DTPA و مقدار آهن قابل استخراج با اگزالات آمونیوم را گزارش نمودند مطابقت دارد. میزان منگنز قابل استخراج با DTPA همانند آهن در افق‌های سطحی نیمرخ‌ها بیشتر از افق‌های تحتانی می‌باشد که در ارتباط با ماده آلی بالای افق‌های سطحی و تشکیل کمپلکس بین منگنز و مواد آلی است، هرچند میزان منگنز قابل استخراج با DTPA در افق‌های عمقی افزایش می‌یابد (جدول 1). که این امر می‌تواند در رابطه با کنترل فعالیت منگنز در فاز محلول توسط pH و Eh توضیح داده شود (مورگان و ماسکاگنی، 1991 و لینزی، 1979) بنابراین افزایش مقدار منگنز قابل استخراج با DTPA در قسمت‌های تحتانی نیمرخ‌ها می‌تواند در رابطه با شرایط کاهش‌ی افق‌های زیرین باشد. آهن قابل استخراج با سیترا-دی-تیونات شامل آهن در پیوند با ماده آلی، آهن غیر بلورین و آهن بلورین است. در اکثر نیمرخ‌ها با افزایش عمق میزان آهن بلورین بیشتر شده که باعث مقادیر بیشتر Fe_h نسبت به افق‌های سطحی شده است (شکل 4). نتایج فیلدر و سومر (2004) نیز موید نتایج بدست آمده است روند تغییرات نسبت Fe_o/Fe_h نیز این نتیجه را توجیه می‌کند (جدول 1). Fe_o و Fe_h روند مشابهی را در طول نیمرخ نشان می‌دهند که این امر می‌تواند به دلیل سهم بالای آهن بلورین از آهن کل در اکثر افق‌های مورد مطالعه باشد (شکل 4).

نسبت تقریباً ثابت Fe_h/clay در این خاک‌ها (جدول 1) نشان دهنده حرکت همزمان (co-migration) آهن و رس به افق‌های زیرین است. همبستگی بالای Fe_h و میزان رس ($r^2=0.79$) نیز می‌تواند مؤید این مطلب باشد (شکل B3). روند تقریباً یکسان رس و Fe_h در نیمرخ نشان‌دهنده انتقال مکانیکی (Lessivage) ذرات معدنی کوچک، از افق A به B است (جاو و همکاران، 1974).

میرابلا و کارسینلی (1993) بیان کردند هماتیت و گوتایت که از اشکال بلورین آهن هستند تمایل زیادی به

غیربلورین اکسیدهای آهن و منگنز فراهم می‌کند که باعث ناپایداری در این ساختارها شده و مانع رشد ساختمانی شکل‌های غیربلورین می‌شود (میاتا و همکاران، 2004). میزان بسیار بیشتری را نسبت به Mn_e در تجمعات دارد. در حالی که Mn_e روند افزایشی مشهودتری را نسبت به خاک نشان می‌دهد (جدول 3)، که می‌تواند به دلیل تحرک بیشتر منگنز نسبت به آهن و نیز حضور بیشتر آهن در کانی‌های متن خاک باشد (هوانگ و همکاران، 2009). مقادیر بالای آلومینیوم و سیلیسیوم در تجمعات (شکل 2، جدول 4) در ارتباط با حضور رس‌های سیلیکاتی در این میکروزون‌ها می‌باشد. لاموت و همکاران (1997) بیان کردند آهن و منگنز بعد از اکسید شدن بر روی سطوح و شکاف‌های خاک تجمع می‌یابند که معمولاً با مهاجرت و تجمع آلومینوسیلیکات‌ها همراه می‌شود. تن و همکاران (2006) نیز اظهار داشتند در طی تشکیل تجمعات آهن و منگنز رس‌های سیلیکاتی به درون این تجمعات نفوذ می‌کنند.

نتیجه‌گیری

مواد آلی و توزیع رس در خاک‌های مطالعه شده بیشترین تأثیر را بر روی توزیع آهن و منگنز دارند. تشکیل کمپلکس مواد آلی با آهن و منگنز و جلوگیری از رشد کریستالی آهن تأثیر مشهودی را در توزیع آهن و منگنز قابل استخراج با DTPA و آهن غیربلورین نشان داد. درصد رس بالا در افق‌های تحتانی از نفوذ آب جلوگیری نموده و موجب ایجاد شرایط کاهشی می‌شود و در نتیجه شکل‌های غیر بلورین آهن در افق‌های تحتانی برخی نیمرخ‌ها افزایش یافته است. همچنین این شرایط موجب تحرک بیشتر منگنز و افزایش منگنز قابل استخراج با DTPA و منگنز کل در افق‌های تحتانی نیمرخ‌ها شده است. همچنین همبستگی مثبت میان Fe_e و میزان رس نشان‌دهنده انتقال آهن به همراه رس از افق‌های فوقانی طی فرآیند Lessivage و تشکیل افق آرجیلیک می‌باشد. نتایج این نوع انتقال بر روی توزیع آهن بلورین و کل مشهود است. مقادیر Fe و Mn در تجمعات نسبت به متن مجاور خود تفاوت آشکاری را نشان می‌دهند. شکل‌های بلورین و آمورف آهن در این تجمعات بیشتر از متن خاک تعیین گردید هرچند میزان Fe_e در تجمعات تفاوت بارزتری را نسبت به متن خاک نشان داد. بالاتر بودن میزان آهن غیربلورین را می‌توان به شرایط متفاوت این تجمعات از جمله رطوبت بالاتر، زمان کمتر تشکیل آنها نسبت به متن خاک و حضور بیشتر عناصر سنگین و کم مصرف در آنها نسبت داد. میزان منگنز کل در مقایسه با آهن کل در تجمعات روند افزایشی شدیدتری را نسبت به متن خاک

ارتباط با ذرات رس سیلیکاتی دارند که موجب انتقال آنها به افق‌های تجمعی مثل افق آرجیلیک می‌شود. کاهش منگنز کل در افق‌های میانی و افزایش آن در افق‌های تحتانی (جدول 1)، به دلیل وجود رس بیشتر در افق‌های زیرین است که از نفوذ آب جلوگیری کرده و باعث به وجود آمدن شرایط کاهشی می‌شود. بنابر اظهارات لینزی (1979) دامنه پایداری pH و Eh، Mn^{+2} در خاک بیشتر از Fe^{+2} است. در نتیجه Mn سریع‌تر تحت تأثیر شرایط کاهشی قرار می‌گیرد و این ویژگی منگنز باعث می‌شود، تحرک بیشتری در خاک داشته و قادر به طی مسافت بیشتری در طول نیمرخ خاک باشد که این امر می‌تواند روند افزایشی آن را در افق‌های تحتانی توجیه کند.

بررسی تجمعات

کانی‌های آهن‌دار لپیدوکروسایت، فری‌هیدریت و گوتایت و کانی منگنزدار بیرنسایت از کانی‌های رایج در تجمعات هستند. ومپاتی و لوپرت (1988) اظهار داشتند لپیدوکروسایت عمدتاً در محیط‌های هیدرومورفیک یافت می‌شود در حالی که گوتایت از مهمترین کانی‌های غالب در محیط‌های با شرایط اکسیدی است. شورتمن و تیلور (1989) بیان کردند لپیدوکروسایت حضور گسترده‌ای در تجمعات آهن و منگنز دارد. حضور همزمان لپیدوکروسایت و گوتایت در تجمعات نشان‌دهنده ترکیبی از شرایط اکسایش و کاهش در آنها می‌باشد. کورنو و همکاران (2005) حضور گوتایت و فری‌هیدریت را در تجمعات آهن و منگنز گزارش کردند. حضور فری‌هیدریت در تجمعات به عنوان کانی با تبلور کم و شاخصی برای اکسیدهای آهن جوان نشان‌دهنده شرایطی است که مانع از تبلور کانی‌ها می‌شود (لاولی و همکاران، 2004). تن و همکاران (2005) حضور بیرنسایت را در تجمعات آهن و منگنز گزارش دادند.

بالاتر بودن نسبت Fe_e/Fe_t در تجمعات در مقایسه با ماتریکس خاک به دلیل مقادیر بسیار بالاتر آهن غیربلورین در تجمعات است (جدول 3). هوانگ و همکاران (2008) بیان کردند بالاتر بودن این نسبت در تجمعات می‌تواند به دلیل حضور مواد آلی بیشتر و رطوبت بالاتر و زمان کمتر برای تبلور باشد که در نتیجه آن شکل‌های غیربلورین در تجمعات مقادیر بیشتری را نشان می‌دهند. حضور فلزات سنگین در تجمعات (شکل 2، جدول 4) نیز می‌تواند منجر به افزایش شکل‌های غیربلورین شود. تجمعات آهن و منگنز توانایی زیادی برای جذب فلزات سنگین و عناصر کم مصرف دارند (پالمبو و همکاران، 2001 و تن و همکاران، 2006). این امر فرصت خوبی را برای حضور این عناصر در ساختارهای

نشان داد که می‌تواند به دلیل تحرک بیشتر منگنز نسبت به آهن و نیز مقادیر بیشتر آهن در کانی‌های متن خاک باشد. این نتایج بیانگر شرایط متفاوت این میکروزون‌های خاک نسبت به محیط پیرامون و شرایط پیدایشی خاص آنها می‌باشد که می‌تواند زمینه‌ای برای مطالعات گسترده‌تر بر روی نقش تجمعات آهن و منگنز در محیط خاک باشد.

جدول 1- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاکهای مورد مطالعه

Fe _d /clay	Fe _o / Fe _d	Fe _t *%	Fe _o *%	Fe _d *%	Mn _t * (mg/kg)	Mn- DTPA (mg/kg)	Fe- DTPA (mg/kg)	CEC cmol ⁺ /kg	OC %	pH	بافت % رس سیلت شن			عمق cm	افق
نیمرخ شماره 1 Very fine, mixed, active, mesic, Oxiaquic Paleudalfs															
0/02	0/80	3/06	0/8	1	2275	62/40	38/4	20	2/22	7/20	46	40	14	0-15	A
0/02	0/62	3/09	0/63	1/01	1625	21/40	19	18/4	0/80	7/38	50	37/5	12/5	15-50	EB
0/03	0/17	4/50	0/46	2/70	708	22/33	10	30	0/53	7/60	70	22/5	7/5	50-90	B _{tg1}
0/03	0/15	4/53	0/43	2/85	928	28/65	10	35/3	0/44	7/73	75	17/5	7/5	-130 90	B _{tg2}
نیمرخ شماره 2 Very fine, smectitic, mesic, Oxiaquic Paleudalfs															
0/04	0/38	3	0/70	1/85	1718	22	44	24	2/22	7/05	44	40	16	0-20	A ₁
0/02	0/41	3/66	0/58	1/40	825	3/87	10	22/5	1/70	7/35	50	40	10	20-40	A ₂
0/03	0/22	3/52	0/44	2	875	6/40	7/5	20	0/62	7/57	62/5	27/5	10	40-80	EB
0/03	0/20	3/78	0/5	2/50	975	28/44	7	32	0/44	7/21	70	22/5	7/5	-120 80	B _{tg}
نیمرخ شماره 3 Very fine, mixed, active, thermic, Oxiaquic Paleudalfs															
0/03	0/40	2/71	0/56	1/40	2258	95	54	21	2/67	7/18	38	48	14	0-20	A
0/03	0/14	4/29	0/32	2/40	690	20	12	27	0/48	7/25	65	25	10	20-70	B _t
0/03	0/20	4/22	0/50	2/53	1196	50	15	33	0/44	7/70	62/5	30	7/5	-110 70	B _{tg}
نیمرخ شماره 4 Very fine, mixed, active, thermic, Oxiaquic Paleudalfs															
0/02	0/50	2/65	0/68	1/35	1421	28	40/8	20/7	2	6/94	48	42	10	0-20	A
0/04	0/11	4/10	0/32	2/85	873	17/70	12	30/5	0/75	7/67	70	20	10	20-60	B _t
0/03	0/05	3/72	0/14	2/65	775	24	15	31	0/66	7/81	70	16/5	13/5	60-90	B _{tg1}
0/04	0/05	3/86	0/16	3	1087	20	7/4	34	0/22	7/18	70	16/5	13/5	-120 90	B _{tg2}
نیمرخ شماره 5 Very fine, mixed, active, mesic, Oxiaquic Paleudalfs															
0/02	0/66	2/90	0/72	1/10	2386	80/28	57/6	22/5	2/44	7/04	48	42	10	0-20	A
0/03	0/15	4/50	0/42	2/70	562	4/92	8	27	0/66	7/30	70	21	9	20-50	B _{t1}
0/03	0/16	4/19	0/47	2/80	987	14	9/2	25/3	0/48	7/80	72/5	22/5	5	50-75	B _{t2}
0/03	0/13	4/13	0/35	2/60	1325	43/20	15	33	0/17	7/54	72	20	8	-120 75	B _{t3}
نیمرخ شماره 6 Very fine, mixed, active, mesic, Oxiaquic Paleudalfs															
0/03	0/83	2/35	1/04	1/25	2350	72	72	25/5	4	7/11	38	42	20	0-15	A
0/03	0/31	3/51	0/54	1/70	1141	5	17	20/7	0/66	7/57	50	25	15	15-50	EB
0/03	0/22	4/57	0/45	2	1027	10/16	9	28	0/44	7/11	65	27/5	7/5	50-80	B _{tg1}
0/03	0/18	5/07	0/50	2/70	948	25/67	9	34	0/22	7/61	70	20	10	-115 80	B _{tg2}
نیمرخ شماره 7 Very fine, mixed, active, mesic, Oxiaquic Paleudalfs															
0/03	0/69	3/34	1/08	1/55	1962	45/60	50/4	20	4/45	6/92	44	42	14	0-20	A
0/03	0/21	4/49	0/53	2/50	802	8/40	10	28	0/22	7/66	67/5	22/5	10	20-60	B _t
0/04	0/12	4/18	0/42	3/50	937	30	11	35	0/17	7/81	70	17/5	7/5	-110 60	B _{tg}

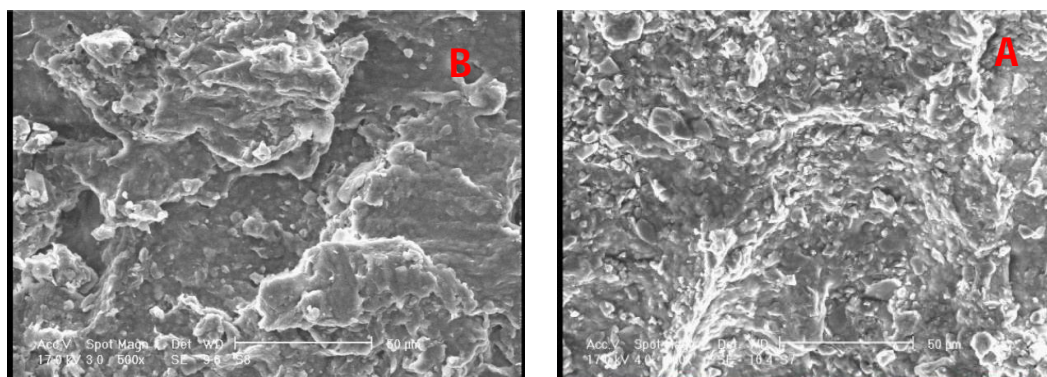
*Fe_o: آهن قابل استخراج با اگزالات آمونیوم، Fe_d: آهن قابل استخراج با سیترات دی‌تیونات، Fe_t: آهن قابل استخراج با اسیدنیتریک، Mn_t: منگنز قابل استخراج با اسید نیتریک

جدول 2- خصوصیات ظاهری تجمعات آهن و منگنز

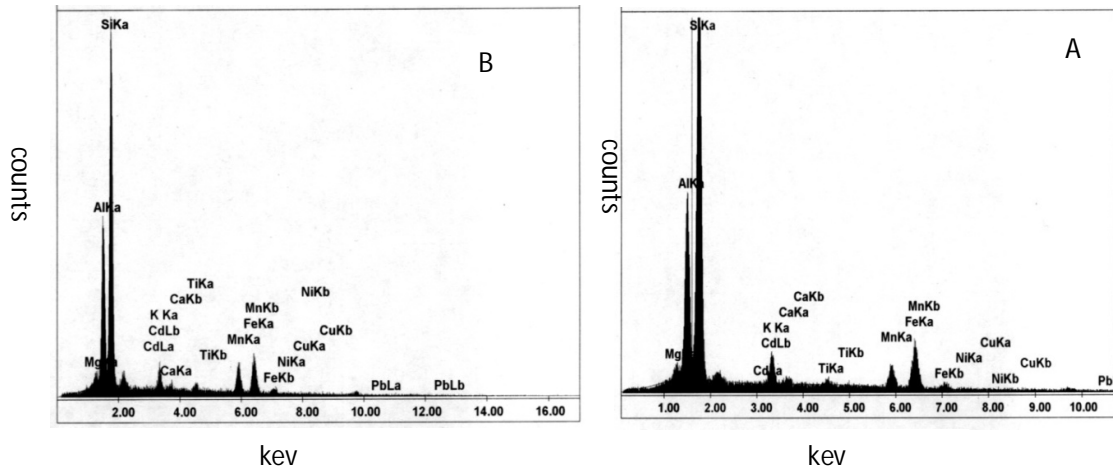
نیمرخ	افق	نوع	فراوانی	اندازه	شکل	مرز	تضاد	رنگ
2	B _{tg}	گرهک و سخت دانه	متوسط	درشت تاخیلی درشت	کروی و نامنظم	واضح	برجسته	5YR2/5/1
3	B _{tg}	گرهک و سخت دانه	زیاد	درشت تاخیلی درشت	کروی و نامنظم	واضح	برجسته	5YR2/5/1
6	B _{tg1}	گرهک و سخت دانه	متوسط	درشت تاخیلی درشت	کروی و نامنظم	واضح	برجسته	2/5YR2/5/0
	B _{tg2}	گرهک و سخت دانه	زیاد	درشت تاخیلی درشت	کروی و نامنظم	واضح	برجسته	2/5YR2/5/0
7	B _{tg}	گرهک و سخت دانه	متوسط	درشت تاخیلی درشت	کروی و نامنظم	واضح	برجسته	5YR2/5/1

جدول 3- مقایسه خصوصیات تجمعات آهن و منگنز و متن خاک

نیمرخ	افق	Fe _t	Mn _t	Fe _o	Fe _d	Fe _o /Fe _d
2	B _{tg}	خاک	0/4	3/5	13	0/27
		تجمعات	4/4	11	29	0/38
3	B _{tg}	خاک	0/3	5/3	29	0/22
		تجمعات	4/5	11	24	0/34
6	B _{tg1}	خاک	0/45	4/3	19	0/22
		تجمعات	4/4	6	22	0/28
7	B _{tg2}	خاک	0/15	2/4	29	0/08
		تجمعات	3/5	7/4	39	0/19
7	B _{tg}	خاک	□□	0/4	31/5	0/12
		تجمعات	47	□	34	0/2



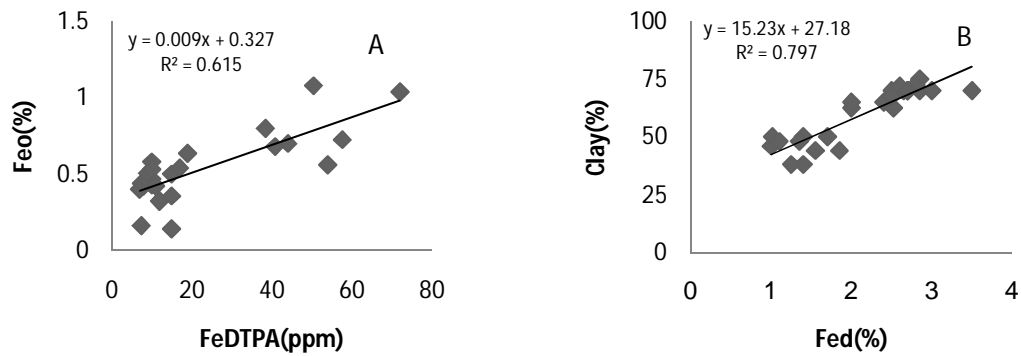
شکل 1- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تجمعات A - نمونه افق B_{tg} نیمرخ 2 B - نمونه افق B_{tg2} نیمرخ 6



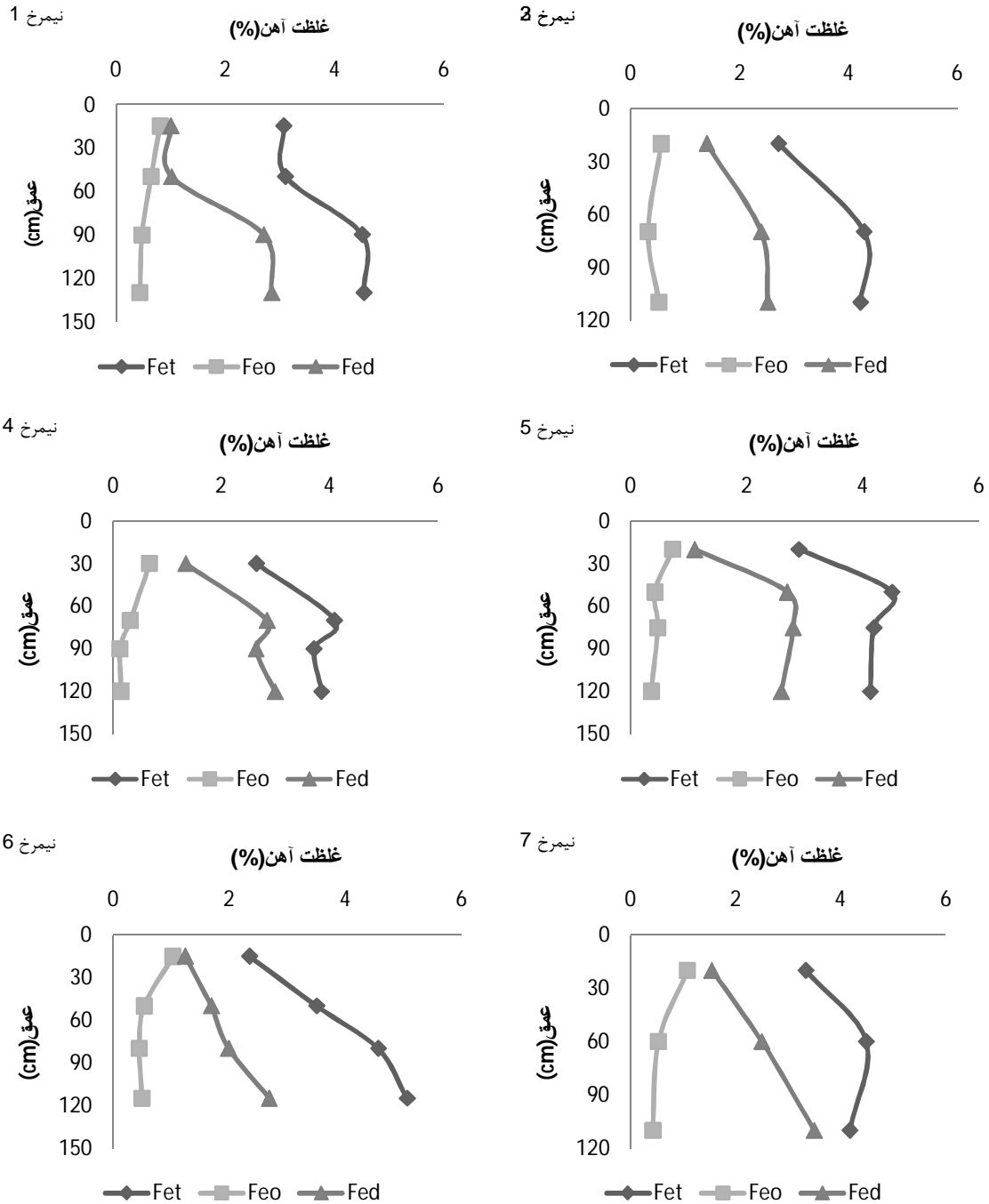
شکل ۲- نمودار تجزیه عنصری تجمعات A- نمونه افق B_{1g} نیمرخ ۲ B- نمونه افق B_{2g} نیمرخ ۶

جدول 4- درصد وزنی و اتمی برخی عناصر (مربوط به شکل 1)

Element	Wt %		At %	
	تصویر A	تصویر B	تصویر A	تصویر B
Al	15.14	15.87	21.25	21.8
Si	37.18	35.76	50.13	47.8
Fe	17.11	16.68	11.6	11.2
Mn	7.31	11.67	5.04	7.98
Pb	6.52	9.4	2.29	1.71
Cu	1.23	1.47	0.79	0.87
Ni	1.26	0.92	0.81	0.59



شکل 3- A- رابطه FeDTPA و Fe_o ، B- رابطه Fe_o و رس



شکل 4- توزیع اکسیدهای آهن آزاد (Fe_d)، آهن کل (Fe_t)، آهن بی شکل (Fe_o) در نیمرخ های خاک

فهرست منابع:

1. اولیایی، ح. ر.، ا. ادحمی، س. جعفری، ر. قاسمی و م. رجایی. 1388. توزیع پذیرفتاری مغناطیسی در ارتباط با ترکیبات آهن در برخی خاک های انتخابی استان فارس. پژوهش های خاک (علوم خاک و آب) جلد 23، شماره 2، 191-204.
2. Carter, M.R., and E.G. Gregorich. 2008. Soil Sampling and Methods of Analysis. 2nd ed. Canadian Society of Soil Science.

3. Cornell, R.M., and U. Shwertmann. 2003. The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrence and uses. 2nd ed. VCH, Weinheim, Germany.
4. Cornu, S., V. Deschattrettes, S. Salvador-Blanes, B. Clozel, M. Hardy, S. Branchut, and L. Le Forestier. 2005. Trace element accumulation in Mn-Fe oxide nodules of a planosolic horizon. *Geoderma*. 125:11-24.
5. FAO. 2006. Guideline For Description. 4th ed. publication management service, Rome, Italy.
6. Fiedler, S., and M. Sommer. 2004. Water and Redox Conditions in Wetland Soils-Their Influence on Pedogenic Oxides and Morphology. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68:335-326.
7. Gasparatos, D., D. Tarenidis, C. Haidouti, and G. Oikonomou. 2005. Microscopic structural Fe-Mn nodule environmental implication. *Environ. chem.* 2:175-178.
8. Geiger, S.C., and R.H. Loeppert. 1986. Correlation of DTPA extractable Fe with indigenous soil properties of selected soils. *J. of plant nutr.* 9:229-240.
9. Huang, L., J. Hong, W. Tan, H. Hu, F. Liu, and M. Wang. 2008. Characteristics of micromorphology and element distribution of iron-manganese cutan in typical soils of central china. *Geoderma*. 146:40-47.
10. Huang, L., F. Liu, W. Tan, H. Hu., and M. Wang. 2009. Geochemical characteristics of selected element in iron-manganese cutan and matrices of alfisol in central china. *J. of Geochemical Expl.* 103:30-36.
11. Johnson M.G., and M.B. McBride. 1989. Mineralogical and chemical characteristics of Adirondack spodosols evidence for para and noncrystalline aluminosilicate minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53:482-490.
12. Jao, A.S.R., F.R. Moorman, and H.O. Maduakor. 1974. Form and pedogenic distribution of extractable Al and Fe in selected soils of Nigeria. *Geoderma*. 11:167-179.
13. Kodama, H., and Schinitzer, M. 1977. Effect of Fulvic acid on the crystallisation of Fe(III) oxides. *Geoderma*. 19:279-291.
14. Lamotte, M., A. Brouard, D. Ohnenatetter, D. Iidofonse, and G. Pedro. 1997. A hard sandy-loam soil from semi arid northern Cameroon. II Geochemistry and mineralogy of bonding agent. *Eur. J. soil. Sci.* 48:227-237
15. Lindsay, W.L. 1979. Manganese. p. 150-161. In W.L. Lindsay (ed.) *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, New York.
16. 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.* 42:421-428.
17. Liu, F., Gilkes, R.J., Hart, R.D., Broard, A., 2002. Differences in potassium forms between cutans and adjacent soil matrix in grey clay soil. *Geoderma*. 106:289-303.
18. Lovley, D.R., Holmes, D.E. and Nevin, K.P. 2004. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Adv. Microb. Physiol.* 49:219-286.
19. McKeague, J.A., and J.H. Day. 1966. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. So. Soil Sci.* 46: 13-22.
20. McKenzie, R.M. 1988. Manganese oxides and hydroxides. p. 439-465. In Dixon J.B and Weed S.B. (ed) *Minerals in soil environments*. Part 9. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* Madison, WI.
21. Mehra, O.P., and M.L. Jackson. 1960. Iron oxides removal from soil and Clay by a dithionate-citrate- system buffered with bicarbonate Clays. *Clay Miner.* 7:13-22.
22. Mirabella, A., and S. Carcinelli. 1993. Iron oxide mineralogy in red and brown soils developed on calcareous rock in central Italy. *Geoderma*. 55: 95-109.
23. Miyata, N, Y. Tani, M. Sakata. and K. Iwahori. 2004. Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal. *Jbb.* 104: 1-4.
24. Moraghan, J.T., and H.J. Mascagni. 1991. Environmental and soil factor affecting micronutrient deficiencies and toxicities. p. 371-425. In J.J. Mortved et al (ed.) *Micronutrients in agriculture*. 2nd ed. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* Madison, WI.

25. Morris, D.R., R.H. Loppert, and T.J. Moor. 1990. Indigenous soil factors influencing iron chlorosis of soybean in calcareous soils. *Soil. Sci. So. Am. J.* 54:1329-1336.
26. Palumbo, B., A. Ballanca, R. Neri, and M.J. Roe. 2001. Trace metal partitioning in Fe-Mn nodules from Silican soil, Italy. *Chem Geology*. 173:257-269.
27. Richards, B.K., T.S. Steenhuisa, J.H. Peverlyb, and M.B. McBride. 1998. Metal mobility at an old, heavily loaded sludge application site. *Environmental Pollution*. 99: 365-377.
28. Schwertmann, U., and R.M. Taylor. 1989. Iron oxides. p.380-427. In Dixon, B.J. and Weed, S.B (ed.). *Mineral in soil environments. Part 8. 2nd ed. No 1. SSSA, Madison, WI.*
29. Sharma, B.D., S.S. Mukhopadhyay, P.S. Sidhu, and J.C. Katyal. 2000. Pedospheric attributes of total and DTPA-extractable Zn, Cu, Mn and Fe in indo-Gangetic plains. *Geoderma*. 96:131-151.
30. Soil Survey Staff. 2010. *Keys to Soil Taxonomy*, United States Department of Agriculture. 11nd ed. Natural Resources Conservation Service.
31. Sparks, D.L. 1996. *Method of soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*. American Society of Agronomy.
32. Tan, W., F. Liu, X. Feng, and Q. Huang, X. Li. 2005. Adsorption and redox reactions of heavy metals on Fe-Mn nodules from Chinese soils. *J of Colloid and Interface Sci.* 284: 600- 605.
33. Tan, W., F. Liu, Y. Li, H. Hu, and Q. Huang. 2006. Elemental Composition and Geochemical Characteristics of Iron-Manganese Nodules in Main Soils of China. *Pedosphere*. 16:72-81.
34. Teemofeeva, Ya.O and Golov, V.I. 2007. Sorption of Heavy metal by iron-manganese nodules in soils of Primorskii Region. *Eur soil science*. 12:1308-1315.
35. Teemofeeva, Ya.O and Golov, V.I. 2010. Accumulation of Microelements in Iron Nodules in Soils: A Review. *Eur soil science* .43:401-407.
36. Tokashiki, Y., J.B. Dixon, and D.C. Golden. 1986. Manganese Oxide Analysis in Soils by Combined X-ray Diffraction and Selective Dissolution Methods. *Soil. Sci. So. Am. J.* 50: 1079-1084.
37. Vempati, R.K., and R.H. Loppert. 1988. chemistry and mineralogy of Fe- containing oxides and layer silicate in relation to plant available Fe. *J of plant nutr.* 11:1557-1574.
38. Vepraskas, M.J. (1996). Redoxomorphic features for identifying aquic condition. *Tech .Bull*, 301 North Carolina agrc res ,serv., Raleigh.
39. Wiederhold, j., N. Teutsch, S. Kraemer, and A. Halliday. 2007. Iron isotope fractionation during pedogenesis in reoxomorphic Soil. *Soil. Sci. So. Am. J.* 71 :1840-1850.