

بررسی تأثیر شرایط اکوئیک بر شکل‌های مختلف آهن و منگنز در خاک‌های اینسپتی سول زیر کشت برنج و کیوی

علیرضا راهب¹، احمد حیدری و محمدجواد محبی صادق

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

دانشیار گروه مهندسی علوم خاک دانشگاه تهران؛ ahaidari@ut.ac.ir

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

دریافت: 91/8/28 و پذیرش: 92/11/21

چکیده

غرقاب درازمدت و ایجاد شرایط احیاء در نهایت به رژیم رطوبتی یا شرایط اکوئیک در خاک منجر می‌شود. این وضعیت، کیفیت خاک، شرایط رشد گیاه و سایر موجودات زنده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. ویژگی‌های مورفولوژیکی و شیمیایی خاک به ویژه نوع و میزان شکل‌های مختلف آهن و منگنز به وضعیت زهکشی خاک بستگی دارد. منطقه مورد مطالعه با وسعتی حدود 10 هکتار در ایستگاه تحقیقات برنج کشور (غرب شهرستان تنکابن، استان مازندران) واقع می‌باشد. اشباع از درون و از سطح خاک به منظور کشت برنج، شرایط ویژه‌ای را برای بروز شکل‌های شیمیایی و مورفولوژیکی مختلف آهن و منگنز موجب شده است. برای انجام این پژوهش شکل‌های مختلف آهن از جمله آهن محلول، بلورین، غیر بلورین و کل و همچنین کانی‌شناسی عوارض اکسید و احیاء در 5 خاکرد مورد بررسی واقع شد. منگنز محلول ارتباط نزدیکی با میزان مواد آلی و pH خاک نشان داد به طوری که مقدار آن در افق‌های سطحی غنی از مواد آلی، بالاتر بوده و با عمق کاهش یافت. همچنین با کاهش pH در اعماق برخی خاکرها افزایش نشان داد. ماده آلی همچنین با ایجاد کمپلکس‌های پایدار با آهن نقش مؤثری بر مقدار شکل‌های اندازه‌گیری شده آهن نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که ماده آلی، شرایط اکوئیک، pH و انقطاع سنگی نقش مهمی در توزیع عمودی شکل‌های مختلف آهن و منگنز به ویژه آهن قابل استخراج با اگزالات آمونیوم (Fe_e) و آهن قابل استخراج با سترات دی تیونات (Fe_d) ایفا می‌کنند. مقایسه نتایج تجزیه عنصری (EDS) تأییدکننده مقادیر قابل توجه آهن در خاک‌های زیر کشت کیوی می‌باشد. کانی‌شناسی عوارض اکسید و احیاء در شرایط شالیزاری و غیرشالیزاری نیز مؤید غالب بودن کانی لپیدو کروسایت بود.

واژه‌های کلیدی: آهن محلول، انقطاع سنگی، خصوصیات فیزیکوشیمیایی، شرایط غرقاب، ماده آلی

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

مقدمه

شرایط اکوتیک به اشباع و احیاء پیوسته یا دوره‌ای خاک اطلاق می‌شود که در طی فصل رشد گیاه، موجب ایجاد محیط بی‌هوازی در قسمت‌های بالایی خاک شده و به همراه فعالیت میکروبی موجب تخلیه اکسیژن از خاک می‌گردد (سویل سروی استف، 2010). شرایط اکوتیک با تأثیر بر فرآیندهای اکسایش-کاهش خاک، شکل‌های شیمیایی ترکیبات آهن و منگنز از جمله اکسیدها و هیدروکسیدهای این عناصر را تحت تأثیر قرار می‌دهد. اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز دامنه‌ای از ترکیبات بی‌شکل تا کاملاً بلورین آهن و منگنز را در بر می‌گیرند (اولیائی و همکاران، 1389). میزان در دسترس بودن آهن و منگنز در خاک و جذب آن توسط ریشه گیاه بستگی زیادی به pH، شرایط اکسید و احیایی خاک و شکل آهن و منگنز محلول دارد، اگرچه شرایط غرقاب شالیزارها سبب احیاء آهن و منگنز و افزایش غلظت آن‌ها در محلول خاک شده و گاهی باعث بروز سمیت آهن و منگنز در برنج می‌گردد (فریدریچ، 2003). سمیت آهن یکی از مشکلات مطرح در شالیزارهای مناطق مختلف دنیا است که عملکرد برنج را از 100-12 درصد کاهش می‌دهد (بکر و اسچ، 2005؛ فریدریچ، 2003). برخلاف آهن که قسمت اعظم شکل محلول آن به صورت کمپلکس پایدار است، منگنز محلول عمدتاً به صورت یونی می‌باشد (پاتریک و ردی، 1978). وپراسکاس (1996) بیان کرد توزیع آهن و منگنز در خاک‌هایی دارای آب زیرزمینی بالا یا در خاک‌هایی که به طور فصلی اشباع می‌شوند متفاوت بوده، به طوری که ترکیبات آنها در خاک-های با آب زیرزمینی بالا در امتداد حاشیه موینگی بوده و در خاک‌هایی با اشباع فصلی در مجاورت حفرات ریز با تهویه ضعیف قرار دارند.

آهن و منگنز در خاک به شکل‌های سخت‌دانه، گرهک و پوشش بر سطوح حفرات و ذرات دیده می‌شود. در حالی که به علت مقادیر ذاتاً پایین منگنز در غالب خاک‌ها، دانش ما از شکل‌های منگنز غالباً به اکسیدهای منگنز موجود در گرهک‌ها و پوشش‌ها واقع بر سطوح حفرات و ذرات خاک‌های هیدرومورفیک، محدود شده است (مک کنزی، 1988). منگنز در مقایسه با آهن برای اکسایش و کاهش، نیاز به شرایط اکوتیک ضعیف‌تری دارد ولی اغلب کمتر از آهن برگشت پذیر است، بنابراین منگنز نسبت به تغییرات اکسایش-کاهش واکنش کندتری از خود نشان می‌دهد (بوهن و همکاران، 1985). افزایش pH سبب افزایش تولید کمپلکس‌های آلی منگنز شده و لذا منگنز قابل جذب را کاهش می‌دهد، به گونه‌ای که خاک-

های با pH بالا همراه با مقدار زیاد ماده آلی بیشتر مستعد کمبود منگنز می‌باشند (بوهن و همکاران، 1985). مطالعه و شناسایی کانی‌های منگنز به علت کوچک بودن اندازه بلور، نامنظم بودن ساختمان، تبلور ضعیف، غلظت کم و شباهت پراش‌نگاشت آن با سایر کانی‌های همراه مشکل است (مک کنزی، 1988؛ توکاشیکی و همکاران، 1986). پراکنش شکل‌های مختلف آهن و منگنز در خاک تا حد زیادی بستگی به نوع مواد مادری، شرایط اقلیمی، فرآیندهای خاکساز، چرخه‌های زیستی، نوسانات فصلی سفره آب زیرزمینی، پتانسیل اکسایش و کاهش، مواد آلی و برهم‌کنش با سایر عناصر غذایی تعیین می‌گردد (مورگان و مسکاگنی، 1991).

ترکیبات آهن بلورین و بی‌شکل با بخش رس خاک ارتباط داشته و نتایج محققان گویای این مطلب است که اکسیدهای آهن آزاد عامل اتصال ذرات ریز به هم هستند (سینگر، 1977). مواد آلی نقش بسیار مهمی را در مدیریت اراضی خیس ایفا کرده و بلوری‌شدن کانی‌های آهن را به تأخیر می‌اندازد (اسچرتمن، 1966). حضور مواد آلی در خاک و برهم‌کنش آنها با ریزجانداران خاک منجر به آزادسازی ترکیبات آهن به شکل محلول می‌گردد، که در شرایط اکوتیک بیشتر به صورت ترکیبات آلی و بلورین تجمع می‌یابد (اسچرتمن و همکاران، 1986). میزان ماده آلی بیشتر، جمعیت میکروبی فعال‌تری را موجب خواهد شد که باعث تبدیل آهن به شکل محلول شده و افزایش فراهمی آن برای گیاه می‌گردد (لوپرت و اینسکیپ، 1996). شارما و همکاران (2004) با مطالعه عناصر کم‌مصرف اینسپتی‌سول‌های پنجاب هند گزارش دادند که مقدار کل عناصر کم‌مصرف مثل آهن و منگنز با افزایش درصد رس، سیلت و CEC افزایش یافت و مقدار قابل استخراج با DTPA آنها نیز با افزایش ماده آلی و CEC افزایش ولی با افزایش pH، درصد شن و آهک کاهش یافت.

اکسیدهای آهن غیربلورین توسط اگزالات آمونیوم اسیدی (Fe_0) و کل ترکیبات آهن پدوژنیک توسط سترات دی تیونات (Fe_d) استخراج می‌شوند. تفاضل آهن قابل استخراج با سترات دی تیونات و آهن قابل استخراج با اگزالات آمونیوم [$(Fe_d) - (Fe_0)$] و همچنین نسبت Fe_0/Fe_d به عنوان یکی از عوامل مهم در بررسی تکامل خاک مورد استفاده قرار می‌گیرد (اولیائی، 1389؛ فیدلر و سومر، 2004؛ جانسون و مک براید، 1989). تبلور خیلی بالای اکسیدهای آهن آزاد در خاک‌ها نتیجه محیط اسیدی متوسط، تر و خشک شدن پی در پی و سن بالا است (سینگر، 1977) به گونه‌ای که هرچه مقدار آهن سترات

استفاده از روش استات آمونیوم در $pH=8/2$ انجام گردید (اسپارکس، 1996).

برای استخراج شکل‌های محلول و قابل‌تبادل آهن و منگنز از DTPA (لیندزی و نورول، 1978)، جهت اندازه‌گیری اکسیدهای آهن آزاد از سیترات دی‌تیونات (اسپارکس، 1996)، برای اندازه‌گیری اکسیدهای آهن بی-شکل از اگزالات آمونیوم در تاریکی (مک کیچ و دی، 1966) و از اسید نیتریک 4 نرمال جهت اندازه‌گیری بخش اعظم آهن و منگنز کل (ریچارد و همکاران، 1998) استفاده گردید. غلظت شکل‌های مختلف آهن و منگنز استخراج شده با دو تکرار به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل شیمادزو (AA-670) اندازه‌گیری شد. برای بررسی ویژگی‌های کانی‌شناسی عوارض اکسید و احیایی نیز از دستگاه پراش پرتو ایکس زمینس مدل D5000 با اشعه CuK_{α} ($\lambda = 1/5409$ آنگستروم) در ولتاژ 30 کیلو ولت و شدت جریان 30 میلی‌آمپر استفاده شد. جهت انجام مطالعات میکروسکوپ الکترونی (Scanning Electron Microscope-SEM) عوارض اکسید و احیاء، پس از برداشتن نمونه‌های دست نخورده، تعدادی از نمونه‌ها با توجه به هدف کار بویژه مشاهده مورفولوژی عوارض اکسید و احیاء و تجزیه عنصری (EDS) نمونه‌ها انتخاب شده و از دستگاه SEM ساخت شرکت فیلیپس (Philips) و مدل XL30 استفاده گردید. رده‌بندی خاک‌ها نیز براساس رده‌بندی آمریکایی (2010) صورت گرفت.

نتایج و بحث

خاک‌های مطالعه شده از یک طرف دارای سطح ایستابی بالا بوده و از طرف دیگر تحت تأثیر اشباع مصنوعی ایجاد شده برای کشت برنج قرار دارند و به همین دلیل ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی ویژه‌ای را نشان دادند. نوسان سطح ایستابی و تناوب اشباع سطحی موجب تواتر اکسایش و احیاء در خاک گردیده و در حد فاصل مرز فوقانی و تحتانی این نوسان‌ها تجمعات اکسید و احیایی آهن مشاهده گردید. جدول 1 برخی از ویژگی‌های مورفولوژیکی نمونه‌های مورد مطالعه را نشان داد. همانگونه که در جدول 1 مشاهده می‌شود، در اغلب خاک‌های شالیزار، متن خاک در همه افق‌های تحت-الارضی دارای حالت احیاء و هیوی 2/5Y و 5Y بودند، هرچند افق‌های سطحی در یک خاک (شماره 4)، الگوی رنگی احیاء را نشان نمی‌دادند. وجود منقوذهای رنگی تجمعات آهن به رنگ‌های نارنجی، قهوه‌ای متمایل به زرد و قرمز در اطراف ریشه‌های برنج، دیواره حفرات بین خاکدانه‌ای با حداکثر تجمع در قسمت میانی خاک‌ها مشاهده می‌شدند. ساختمان خاک‌های شالیزاری به علت

دی‌تیونات بیشتر باشد تکامل و تحول خاک بیشتر خواهد بود (ترابی گلسفیدی و همکاران، 1380؛ رستمی نیا و همکاران، 2011).

مطالعات متعددی که خاص مناطق دارای شرایط اکوتیک از نظر اقلیم، مواد مادری و سایر ویژگی‌ها متفاوت می‌باشد، گزارش شده است. ودره‌لد و همکاران (2007) مقادیر کمتر آهن کل در افق‌های سطحی دو خاک گلی سول (خاک‌های تحت تأثیر شرایط اکسایش و کاهش) را گزارش کردند و دلیل آن را میزان آهن کمتر بقایای آلی در مقایسه با قسمت معدنی خاک دانستند. محبی صادق و همکاران (1391) در مطالعه شکل‌های مختلف آهن و منگنز در خاک‌های تحت تأثیر شرایط اکسایش و کاهش گزارش دادند که میزان مواد آلی و درصد رس مهم‌ترین عوامل مؤثر بر فراوانی و شکل‌های مختلف آهن و منگنز در آلفی‌سول‌های خاک‌های جنگلی هستند. اشباع از درون و غرقاب نمودن خاک سطحی شرایط ویژه‌ای را از نظر تشکیل خاک‌های دارای شرایط اکوتیک فراهم آورده است، که حائز اهمیت می‌باشند. هدف از این مطالعه بررسی تغییرات شکل‌های مختلف آهن و منگنز به عنوان دو عنصر تأثیرگذار در شیمی خاک‌های غرقاب و بررسی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی، کانی‌شناسی و میکروسکوپی مؤثر بر ترکیبات آهن و منگنز در خاک‌های شالیزاری و غیرشالیزاری زیر کشت کیوی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

مطالعه در ایستگاه تحقیقات برنج کشور (تنکابن، مازندران) با وسعتی حدود 10 هکتار و قدمت بیش از 30 سال کشت انجام گردید (شکل 1). این منطقه دارای ارتفاع از سطح دریای آزاد 20- متر، میانگین بارندگی سالانه بیش از 1200 میلی‌متر و میانگین دمای سالانه 15/8 درجه سلسیوس می‌باشد. براین اساس رژیم حرارتی خاک در منطقه مورد مطالعه ترمیک و رژیم رطوبتی یودیک تعیین گردید (نیوهال و بردانیر، 1996). جهت انجام این مطالعه پس از بررسی نقشه‌های زمین‌شناسی و توپوگرافی منطقه، تعداد 5 خاکرخ (3 خاکرخ در اراضی شالیزاری زیر کشت برنج و 2 خاکرخ در اراضی غیرشالیزاری زیرکشت کیوی) انتخاب، حفرو، تشریح و نمونه‌برداری شدند. جهت انجام مطالعات فیزیکوشیمیایی، نمونه‌های مورد نظر پس از هواخشک کردن، از الک 2 میلی‌متری عبور داده شده و آزمایش‌های لازم از جمله بافت به روش هیدرومتر، pH (نسبت 1:5 خاک به آب)، کربن آلی با استفاده از روش تیتراسیون (کارتر و گرگوریچ، 2008) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) با

و عمق در خاک‌های مورد مطالعه، جایجایی آهن محلول مرتباً دست‌خوش تغییر شده و روند خاصی در تغییرات آن با کاهش عمق مشاهده نگردید. اگرچه آهن محلول در اکثر افق‌های سطحی به دلیل ماده آلی و Fe_0 زیادتر بیشتر از افق‌های تحتانی است، زیرا که اکسیدهای آهن بی‌شکل سطوح واکنش‌پذیر بیشتری داشته و از این رو در دسترس‌ترین منبع آهن معدنی در تعادل با آهن محلول هستند. بالاترین مقدار آهن محلول قابل استخراج با DTPA در خاک‌خ 4 (کشت کیوی) به دست آمد. به طور کلی بالابودن میزان آهن محلول در افق‌های سطحی را می‌توان میزان ماده آلی و اکسیدهای آهن بی‌شکل بیشتر در این افق‌ها نسبت داد. حضور مواد آلی در خاک و برهم‌کنش آنها با ریز جانداران خاک منجر به آزادسازی ترکیبات آهن به شکل محلول می‌گردد. اکسیدهای آهن بی‌شکل واکنش‌پذیری سطحی بالایی دارند و از این رو قابل دسترس‌ترین منبع آهن معدنی درون خاک از لحاظ تحرک است (موریس و همکاران، 1990). عدم وجود اشباع سطحی موجب توسعه ریشه‌های کیوی تا رسیدن به سطح ایستابی می‌شود، ولی در مجاورت سطح ایستابی پوسیدگی ریشه‌ها موجب تجمع ماده آلی و در نتیجه افزایش آهن محلول تا حد سمیت شده است که علائم آن به صورت کلروز شدید کیوی مشاهده گردید. در شرایط اکوتیک مطالعه شده علیرغم وجود مواد آلی بالا به علت محدودیت فعالیت ریز جانداران، تجمع ترکیبات آلی و بلورین آهن عمدتاً بیشتر از فرم محلول است.

میزان منگنز محلول، در افق‌های سطحی خاک‌خ‌های 2، 3، 4 و 5 بیشتر از افق‌های تحتانی می‌باشد که اشاره به مقادیر بالای ماده آلی افق‌های سطحی دارد (جدول 1). میک و همکاران (1968) نیز نشان دادند که غرقاب کردن خاک با و بدون افزایش ماده آلی سبب افزایش 10-15 برابری Mn^{2+} محلول، در مجاورت ماده آلی شده است. البته افزایش مقدار منگنز قابل استخراج با DTPA در قسمت‌های تحتانی خاک‌خ‌های شماره 1، 2 و 3 همانند آهن به تأثیر pH و Eh مربوط می‌شود، به طوری که کاهش pH و پتانسیل ردکس سبب افزایش غلظت منگنز محلول در آب می‌گردد، زیرا که فعالیت منگنز در فاز محلول همزمان توسط pH و Eh کنترل می‌شود (لیندزی، 1979؛ مورگان و مسکاگنی، 1991). لیندزی (1972) نیز اظهار نمود که با کاهش یک واحد pH، مقدار منگنز محلول حدود 100 برابر افزایش می‌یابد.

مقدار آهن قابل استخراج با اگزالات آمونیوم در افق‌های سطحی خاک‌خ‌های شالیزاری حاوی مواد آلی بالا، بیشتر از افق‌های تحتانی بوده و با افزایش عمق کاهش می‌یابد (شکل 3)، که از دلایل آن می‌توان به امکان

خیسی یا اصلاً قابل تشخیص نبوده و یا دارای ساختمان ضعیف مکعبی می‌باشد، در حالی که در خاک‌های زیر کشت کیوی ساختمان با درجه وضوح مشخص مشاهده گردید (جدول 1). جدول 2 برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. دامنه تغییرات pH از 6/24 تا 7/54 متغیر است.

دامنه تغییرات کربن آلی در نمونه‌های مورد مطالعه بین حداقل 0/2 تا 6/71 درصد متغیر است و حداکثر مقدار آن در افق سطحی (Ap) خاک‌خ 4 که زیر کشت کیوی است و حداقل آن در افق‌های تحت‌الارضی خاک-های زیر کشت شالیزار مشاهده گردید. ظرفیت تبادل کاتیونی بسته به نوع و میزان رس و مواد آلی از 9/65 تا 36/22 سانتی مول بار بر کیلوگرم متغیر می‌باشد. حداقل مقدار آهن قابل استخراج با DTPA در کاربری شالیزار (9/05 میلی‌گرم بر کیلوگرم) و حداکثر مقدار آن در کاربری باغ کیوی (206/64 میلی‌گرم بر کیلوگرم) مشاهده گردید. دامنه تغییرات منگنز استخراج شده با DTPA نیز از حداقل 4/45 تا 25/3 میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. اکسید آهن عصاره‌گیری شده با سیترات دی‌تیونات (Fe_d) از حداقل 0/5 درصد در افق 2Bg2 خاک‌خ 2 تا حداکثر 5/78 درصد در افق 1Btg1 خاک‌خ 5 متغیر است.

همچنین دامنه تغییرات اکسید آهن عصاره‌گیری شده با اگزالات آمونیوم (Fe_0) شده از حداقل 0/24 درصد در افق 3Btg2 خاک‌خ 3 تا حداکثر 1/35 درصد در افق 1Apg خاک‌خ 3 متغیر است. دامنه تغییرات آهن و منگنز کل استخراج شده با اسید نیتریک نیز به ترتیب از حداقل 3/06 تا 8/19 درصد و 200 تا 910 میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد (جدول 2). نتایج جدول 2 نشان داد که ظرفیت تبادل کاتیونی افق‌های سطحی به دلیل میزان مواد آلی بیشتر و درصد رس بالاتر اغلب بیش از افق‌های زیرین است. بیشترین مقدار CEC در کاربری کیوی (خاک‌خ شماره 4) مشاهده شد که علت آن تجمع مقادیر زیاد مواد آلی در نتیجه عدم زهکش مناسب و درصد نسبتاً بالای رس می‌باشد. pH(1:5) در خاک‌های شالیزاری مورد مطالعه عمدتاً در محدوده خنثی (6/24 تا 7/54) به دست آمده است که کمتر از pH در کاربری‌های مجاور است. pH در خاک‌های دارای شرایط اکوتیک (خاک‌خ‌های شالیزاری و خاک‌خ شماره 4) با افزایش عمق کاهش یافت، در حالی که pH در خاک‌خ 5 به علت وجود شرایط اکسیدی چنین روندی نشان نداد.

طبق گزارش گوتو و پاتریک (1974) با تداوم شرایط احیاء و کاهش pH، هم آهن محلول و هم آهن تبدالی افزایش می‌یابند. با توجه به وضعیت اشباع از سطح

سیلیکات‌های لایه‌ای هستند (ومپاتی و لوپرت، 1988). در خاک‌های مورد مطالعه لپیدوکروسایت و گوتایت به عنوان فاز بلورین پوشش اکسید آهن، روی سطوح ریشه برنج و ماتل‌ها شناسایی گردید که نشان‌دهنده درجه تبلور بیشتر این کانی‌ها در نمونه‌ها می‌باشد، ضمن اینکه مقادیر آهن غیر بلورین نشان می‌دهد که مقادیر قابل توجهی از پوشش اکسید آهن روی سطوح ریشه برنج، احتمالاً به صورت بی‌شکل می‌باشد. فراوانترین کانی منگنزدار نیز بیرنسایت و پیرولوسایت می‌باشد (شکل 2).

لپیدوکروسایت عمدتاً در محیط‌های هیدرومورفیک یافت می‌شود در حالی که گوتایت از مهمترین کانی‌های غالب در محیط‌های با شرایط اکسیدی است (لوپرت و اینسکیپ، 1996). باچا و همکاران (1977) در مطالعه خود روی پوشش‌ای آهن بر روی ریشه برنج بیان نمودند که لپیدوکروسایت تنها ترکیب بلورین پوشش‌ها می‌باشد. ترابی‌گلسفیدی و همکاران (1380) نیز در مطالعه دیفراکتوگرام‌های مربوط به اکسیدهای آهن در ماتل‌ها و ندول‌های اراضی شالیزاری شرق گیلان غالبیت گوتایت و لپیدوکروسایت را گزارش دادند. محبی صادق و همکاران (1391) نیز کانی‌های عمده آهن و منگنز را در شرایط پایدار اکسایش و کاهش در خاک‌های جنگلی به ترتیب لپیدوکروسایت، گوتایت و بیرنسایت گزارش نمودند.

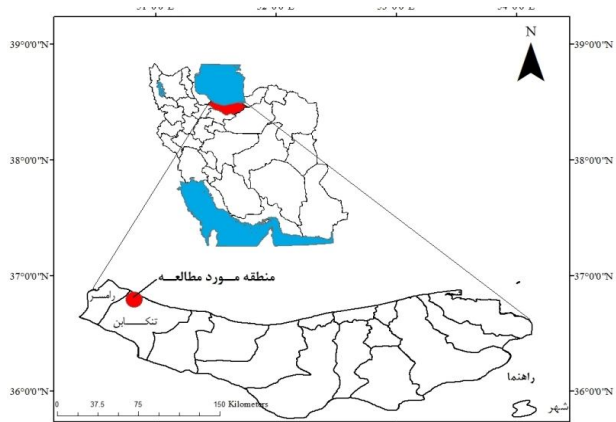
نتایج جدول 2 گویای بیشتر بودن مقادیر شکل‌های مختلف آهن در اراضی غیر شالیزاری زیر کشت کیوی نسبت به اراضی شالیزاری می‌باشد. که از دلایل آن می‌توان شرایط نامناسب خاک‌های شالیزاری تبدیل شده به باغ‌های کیوی از لحاظ زهکشی اشاره نمود که سبب شده است که تجمع ترکیبات آهن در این خاک‌ها به شکل‌های مختلف بیش از حد مجاز بوده و با ایجاد سمیت برای کیوی سبب کلروز آهن گشته و سطح عملکرد محصول را بسیار کاهش دهد (راهب، 1390). مطالعات صحرائی نیز تأییدی بر بیشتر بودن عوارض اکسایش و کاهش در خاک‌های غیر شالیزاری زیر کشت کیوی می‌باشد.

نتایج به دست آمده از مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و جدول تجزیه عنصری (Energy Dispersive Spectrometer-EDS) حاکی از وجود سیلیسیم بالا در تمام نمونه‌ها بود که نشان‌دهنده وجود مقادیر زیاد کانی‌های فیلسیلیکاته به عنوان زمینه تجمع اکسید و احیاء از یک سو و بیانگر غلظت بالای آلومینیوم، سیلیسیم، آهن و منگنز در تجمع‌ها و نیز حضور برخی فلزات سنگین در تجمع‌ها از سوی دیگر می‌باشد.

هوادیدگی بیشتر در سطح، تشدید فرآیندهای اکسیداسیون و احیاء و وجود ماده آلی بالا اشاره نمود که مانع تبلور آهن بی‌شکل می‌شود. از طرف دیگر از آنجایی که آهن قابل استخراج با اگزالات آمونیوم، شامل آهن در پیوند با ماده آلی و آهن غیربلورین می‌باشد، با افزایش عمق و کاهش ماده آلی از مقدار آن کاسته می‌گردد. نتایج فیدلر و سومر (2004) نیز موید نتایج بدست آمده است. راهب و حیدری (1391) در مطالعه خصوصیات الکتروشیمیایی و شیمیایی خاک‌های شالیزاری بیان نمودند که مقدار قابل توجه مواد آلی ورودی و مدفون شدن آنها در اثر عملیات شخم از یک سو و تجزیه کند آنها به علت غیر فعال شدن فعالیت‌های هوازی در شرایط احیاء از عوامل مؤثر در روند تغییرات خصوصیات شیمیایی در خاک‌های شالیزاری و به طور کلی خاک‌های اراضی خیس می‌باشد. اگرچه در خاک‌ها شماره 1 به رغم کاهش ماده آلی در افق‌های تحتانی، افزایش Fe_0 را مشاهده می‌کنیم که علت آن را می‌توان وجود شرایط احیایی تر افق‌های تحتانی دانست که باعث افزایش فرم‌های غیر بلورین شده است.

آهن قابل استخراج با سترات دی‌تیونات شامل آهن در پیوند با ماده آلی، آهن غیر بلورین و آهن بلورین است. مقدار آهن قابل استخراج با سترات دی‌تیونات (آهن بلورین) با افزایش عمق در خاک‌ها 1 و 5 افزایش یافته است (شکل 3، A و E) چرا که با افزایش عمق در این خاک‌ها از مقدار ماده آلی کاسته شده و امکان تبلور بیشتر آهن بی‌شکل فراهم می‌شود. همچنین در مقادیر کم مواد آلی امکان احیاء آهن ساختمانی کانی‌ها و تشکیل آهن آمورف کاهش می‌یابد. اولیایی (1389) نیز بالا بودن مقادیر آهن قابل استخراج با سترات دی‌تیونات را در خاک‌های دارای شرایط اکوتیک گزارش داده است. اما در سایر خاک‌ها با افزایش عمق از مقدار این فرم آهن کاسته شده که در تناقض با نتایج به دست آمده می‌باشد و شاید بهترین دلیل آن وجود انقطاع سنگی و کاهش محسوس درصد رس در خاک‌های مذکور باشد. وجود انقطاع سنگی نشان‌دهنده آبرفتی بودن مواد مادری است و کاهش مقدار آهن بلورین در این افق‌ها بیانگر سن کمتر آن‌هاست. نسبت آهن اگزالات به آهن سترات دی‌تیونات (Fe_0/Fe_d) نیز مبین این تناقضات می‌باشد، به گونه‌ای که در خاک‌های شماره 1 و 5 با افزایش عمق از مقدار آن کاسته می‌گردد (جدول 2). ولی در سایر پروفیل‌های این نسبت با افزایش عمق افزایش می‌یابد که باز هم مؤید تکامل کمتر و شرایط ویژه حاکم بر خاک‌های مورد مطالعه است.

کانی‌های عمده حاوی آهن که به طور طبیعی در همه خاک‌ها یافت می‌شوند، اکسیدهای آهن و



شکل 1- موقعیت منطقه مورد مطالعه بر روی نقشه ایران

جدول 1- برخی از ویژگی‌های مورفولوژیکی خاک‌های مورد مطالعه

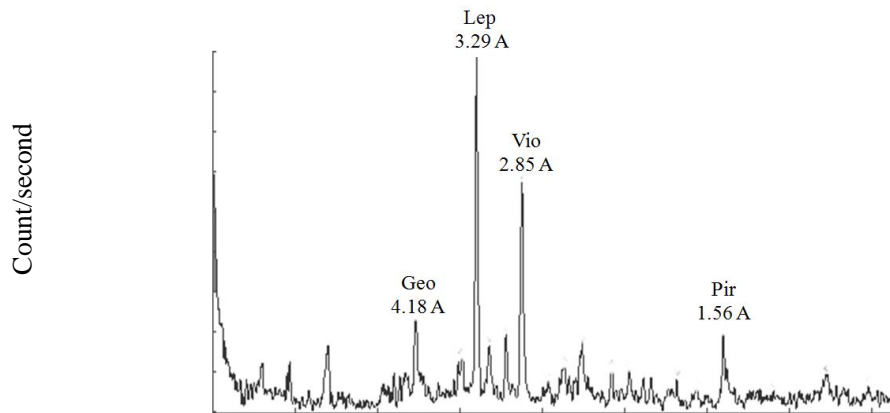
افق	ضخامت	رنگ زمینه	بافت	ساختمان (2)	ریشه (3)	عوارض اکسایش و کاهش
خاک‌های شماره 1- شالیزاری (Fine, smectitic, thermic, Typic Endoaquepts)						
0-12	Ap _g	2/5 Y 3/2	C	Massive	2 F, VF	2, FFa
12-25	B _g	5 Y 4/1	C	Massive	2 F, VF	5-10, MD, 7/5 YR 5/6
25-60	Bt _g 1	5 Y 4/1 (70%) 10 YR 5/6 (30%)	SiC	1fsbk	2F (rotten root)	10-20, MD, 7/5 YR 5/6
60-100	Bt _g 2	5 Y 4/1	SiC	Massive	-	شرایط احیاء (Gleying)
خاک‌های شماره 2- شالیزاری (Fine-loamy, smectitic, thermic, Mollic Endoaquepts)						
0-20	Ap _g	10 YR 3/6	C	Massive	2 VF, F	2, FD
20-40	2B _g 1	5 Y 3/1	SL	Massive	2 F, VF	2-5, MD
40-75	2B _g 2	5 Y 4/1	CL	Sg	-	شرایط احیاء (Gleying)
خاک‌های شماره 3- شالیزاری (Fine, mixed, active, thermic, Mollic Endoaquepts)						
0-14	Ap _g	10 YR 3/1	C	Massive	2 VF, F, M	-
14-35	Bt _g 1	10 YR 4/4 (75%) 10 YR 5/1 (25%)	CL	1 msbk	1 VF, M	-
35-50	Bt _g 2	10 YR 5/4 (60%) 10 YR 5/1 (40%)	CL	1 msbk	1 M, C	-
50-75	2B _g 1	2/5 Y 3/0	-	Sg	ریشه های پوسیده	شرایط احیاء (Gleying)
75-110	3B _g 2	2/5 Y 4/0	-	Massive	-	شرایط احیاء (Gleying)
خاک‌های شماره 4- کبوی (Fine-loamy, mixed, superactive, thermic, Fluvaqueptic Endoaquepts)						
0-12	Ap	10 YR 3/1	C	Massive	1 F, VF	-
12-27	B _g 1	2/5 Y 2/0	CL	2msbk	-	5, M-CD, 10 YR 4/4
27-45	B _g 2	10 YR 3/2	CL	2m sbk	3 C, M	5-10, MD
45-100	2C _g	10 YR 4/1	SL	1m sigr	-	پوسیدگی شدید ریشه
خاک‌های شماره 5- کبوی (Fine-loamy, vermiculitic, thermic, Oxisol Eutrochrepts)						
0-20	Ap _g	7/5 YR 3/3	C	Massive	2 F, VF	-
20-35	B _g	7/5 YR 4/3	C	2m sbk	2 M, 2 C	5-10, MD
35-45	Bt _g 1	7/5 YR 3/5	SiC	2m sbk	2 C, M	10-20, MD, 7/5 YR 5/6
45-70	Bt _g 2	7/5 YR 4/0	CL	Massive	1 C, M	2, MD, 7/5 YR 5/6

(1) - کلاس‌های بافت خاک: C: رسی، SiC: سیلتی رسی، SL: لومی شنی، CL: لومی رسی.

(2) - کلاس‌های ساختمان خاک: درجه وضوح: 1: ضعیف، 2: متوسط - اندازه: f: کوچک، m: متوسط - نوع: abk: بلوکی زاویه‌دار، sbk: بلوکی بدون زاویه، sg: تک دانه.

(3) - کلاس‌های ریشه خاک: فراوانی: 1: کم، 2: متوسط، 3: زیاد - اندازه: VF: خیلی ریز، F: ریز، M: متوسط، C: درشت

(4) - کلاس‌های عوارض اکسایش و کاهش: فراوانی: F کم، C متوسط، M زیاد و درجه وضوح پدیده‌ها: P خیلی مشخص، D مشخص، Fa نامشخص.



شکل 2- پراش نگار عوارض اکسید و احیاء خاکرخ شماره 1 شالیزار (Lep: لیپدوکروسایت، Geo: گوتایت، Vio: ویولارایت، Pir: پیرولوسایت)

جدول 2- برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

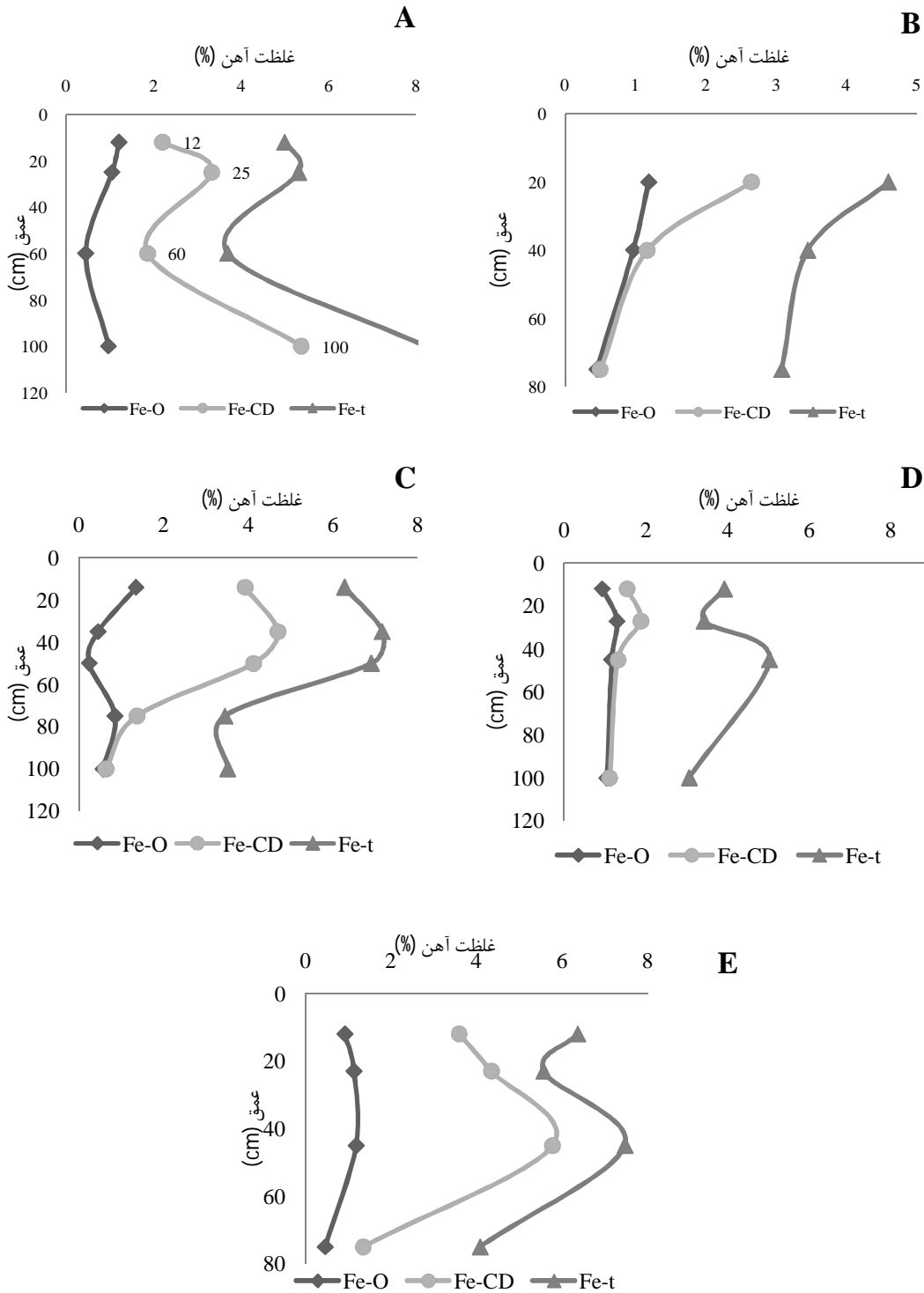
*Fe _t	Fe _o /Fe _d	*Fe _d	*Fe _o	*Mn _t	Mn _{DTPA}	Fe _{DTPA}	CEC	OC	pH	بافت %			عمق cm	افق
										رس	سیلت	شن		
خاکرخ شماره 1- شالیزاری														
5	0/55	2/2	1/21	652	4/45	63/58	21/56	3/75	7/44	49/9	27/4	22/7	0-12	Apg
5/32	0/32	3/33	1/05	612	25/3	103/42	25/15	3/75	7/19	43/6	34	22/4	12-25	Bg
3/69	0/24	1/86	0/45	770	19/22	33/56	21/35	1/97	7/2	45/6	42	12/4	25-60	Btg1
8/19	0/18	5/38	0/97	806	24/08	28/88	18/03	0/6	6/8	43/6	46	10/4	60-100	Btg2
خاکرخ شماره 2- شالیزاری														
4/6	0/45	2/65	1/19	742	24/23	102/29	21/04	0/79	7/38	43/6	27	29/4	0-20	Apg
3/45	0/83	1/17	0/97	204	9/95	70/94	9/65	0/2	6/24	15/6	26	58/4	20-40	2Bg1
3/08	0/9	0/5	0/45	224	13/28	74/2	12/33	0/6	6/88	27/6	46	26/4	40-75	2Bg2
خاکرخ شماره 3- شالیزاری														
6/28	0/34	3/93	1/35	450	17/88	74/51	24/83	2/57	7/54	52/2	30	17/8	0-14	Apg
7/17	0/1	4/7	0/45	814	14/5	15/68	24/05	1/38	7/26	53/6	36	10/4	14-35	Btg1
6/91	0/06	4/13	0/24	910	13/13	9/05	18/81	0/99	7	43/6	40	16/4	35-50	Btg2
3/45	0/62	1/37	0/85	200	9/96	27/12	9/65	0/39	6/7	17/6	26	56/4	50-75	2Bg1
3/52	0/89	0/64	0/57	280	16/38	58/5	12/02	0/99	6/75	27/6	46	26/4	75-110	3Bg2
خاکرخ شماره 4- کیوی														
3/92	0/61	1/54	0/94	362	7/36	108/97	30/36	6/71	7/32	42/2	26	31/8	0-12	Ap
3/43	0/69	1/88	1/3	316	5/49	168/48	32/59	5/33	7/06	35/6	32	32/4	12-27	Bg1
5/03	0/89	1/32	1/17	280	5/06	206/64	36/22	5/92	6/7	29/6	32	38/4	27-45	Bg2
3/06	0/93	1/12	1/05	204	4/63	148/26	17/22	2/76	6/86	19/6	28	52/4	45-100	2Cg
خاکرخ شماره 5- کیوی														
6/37	0/27	3/6	0/93	430	10/33	41/76	34/01	5/33	7/21	62/5	29	8/5	0-20	Apg
5/57	0/26	4/35	1/14	520	8/84	26/82	24/21	0/99	6/75	43/6	32	24/4	20-35	Bg
7/47	0/2	5/78	1/19	604	10/83	16/96	23/25	0/99	7/14	43/6	44	12/4	35-45	Btg1
4/09	0/35	1/36	0/47	316	4/52	22/78	18/19	0/6	7/04	31/6	46	22/4	45-70	Btg2

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

قابل استخراج با اسید نیتریک

میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های مورد مطالعه نیز تأییدی دیگر بر بیشتر بودن مقادیر آهن در اراضی زیر کشت کیوی می‌باشد. به گونه‌ای که مقدار آهن در اراضی شالیزاری (31/2 درصد) و در اراضی زیر کشت کیوی (67/93 درصد) می‌باشد (جدول 3).

از مهمترین مشخصات شرایط احیاء و ویژگی‌های ردوکسی مورفیک، وجود آهن آزاد به مقدار زیاد است که تصاویر به دست آمده از مطالعه میکروسکوپی، تحلیل نمودار EDS و تجزیه عنصری نمونه‌ها موید این نکته است (شکل 4 و جدول 3). به عبارت دیگر مطالعات



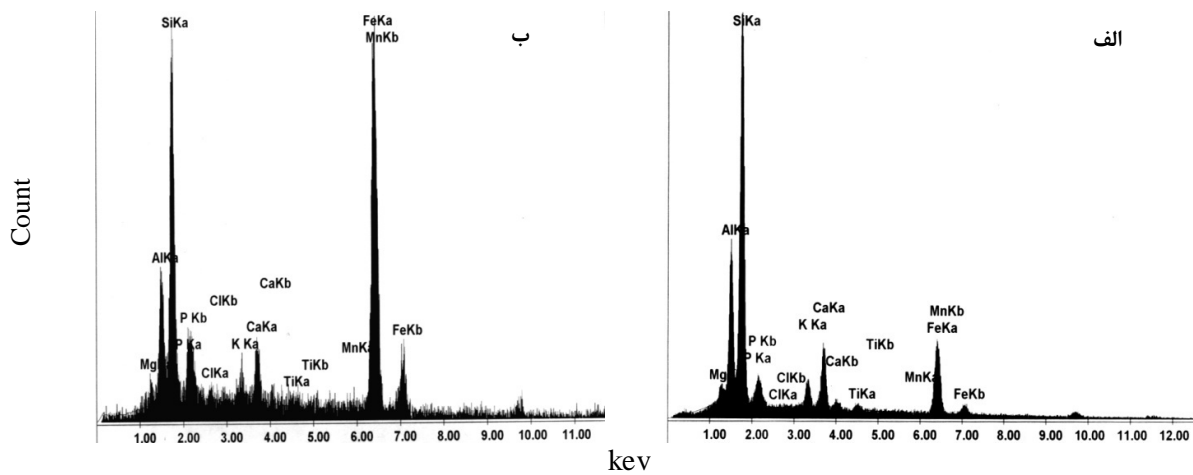
شکل 3- تغییرات شکل‌های مختلف آهن در خاک‌های مورد مطالعه، A: خاک‌خ شماره 1، B: خاک‌خ شماره 2، C: خاک‌خ شماره 3، D: خاک‌خ شماره 4، E: خاک‌خ شماره 5

جدول 3- جدول تجزیه عنصری EDS ، الف: افق دوم خاکرخ 1 زیر کشت برنج،
ب: افق سوم خاکرخ 4 زیر کشت کیوی
الف

عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
2/97	2/06	MgK
17/63	13/59	Al K
44/51	35/71	Si K
1/73	1/53	P K
0/28	0/28	Cl K
3/7	4/13	K K
7/97	9/12	Ca K
1/13	1/55	Ti K
0/52	0/82	MnK
19/55	31/2	Fe K
100	100	Total

ب

درصد اتمی	درصد وزنی	درصد اتمی
2/46	1/36	MgK
10/5	6/46	Al K
24/4	15/62	Si K
1/24	0/88	P K
0/75	0/61	Cl K
1/54	1/37	K K
3/68	3/36	Ca K
1/03	1/12	Ti K
1/03	1/29	MnK
53/37	67/93	Fe K
100	100	Total



شکل 4- نمودار طیف تجزیه عنصری EDS ، الف: افق دوم خاکرخ 1 زیر کشت برنج، ب: افق سوم خاکرخ 4 زیر کشت کیوی

نتیجه‌گیری

اگرالات آمونیوم کاسته شده ولی برخلاف آن آهن بلورین قابل استخراج با سیترات دی‌تیونات بیشتر می‌گردد که به نقش مواد آلی در به تأخیر انداختن تبلور کانی‌های آهن-دار و هوادیدگی بیشتر در افق‌های سطحی اشاره دارد. وجود انقطاع سنگی و شرایط کاهشی خاک‌های مورد مطالعه نیز باعث ایجاد تناقضاتی در نتایج می‌گردد. نسبت Fe_0/Fe_d مؤیدی بر نتایج به دست آمده از شکل‌های مختلف آهن بوده و همبستگی بین مواد آلی با دو شکل یادشده آهن را نشان می‌دهد. غالب بودن لپیدوکروسایت و گوتایت نشان‌دهنده وجود شرایط مناسب برای تجمع و تبلور بیشتر کانی‌های آهن‌دار است. در نتیجه رسوب ترکیبات شکل‌های مختلف آهن روی ریشه گیاه برنج و در ریزوسفر آن که در خاک‌های ماندابی شالیزاری به حد سمیت هم می‌رسد، ممکن است جذب سایر عناصر غذایی از جمله فسفر را تحت تأثیر قرار دهد که مستلزم مدیریت بهینه و اصولی اراضی شالیزاری می‌باشد.

مواد آلی و تناوب شرایط اکسایش و کاهش و توزیع رس در خاک‌های مطالعه شده بر توزیع آهن و منگنز تأثیر داشته است. تفاوت در توزیع آهن و منگنز نیز نشان دهنده تفاوت در رفتار شیمیایی این دو عنصر است که می‌تواند شاخصی برای وضعیت رطوبتی خاک باشد. تغییرات ناشی از نوسانات شرایط اشباع از درون و اشباع از سطح در این خاک‌ها سبب تغییرات مداوم مقادیر آهن و منگنز محلول شده و منجر به روند نامنظم توزیع آن با عمق شده است. بالا بودن ماده آلی در افق‌های سطحی و در عمق نفوذ ریشه در خاک‌های مورد مطالعه سبب افزایش آهن محلول تا حد سمیت شده است که علائم آن به صورت کلروز شدید به ویژه در کاربری زیر کشت کیوی مشاهده گردید. با افزایش عمق مقدار ماده آلی در برخی خاک‌ها به طور منظم و در برخی موارد به صورت غیر منظم کاسته می‌گردد، هماهنگ با آن در اکثر خاک‌ها از مقدار آهن غیربلورین قابل استخراج با

فهرست منابع:

1. اولیایی، ح. ر.، ا. ادحمی، ع. اجرایی، م. نجفی قیریو و م. رجایی. 1389. مطالعه پذیرفتاری مغناطیسی در برخی خاک‌های اکوتیک و غیراکوتیک استان فارس. مجله تحقیقات آب و خاک ایران، شماره 41، 147-159.
2. ترابی گل سفیدی، ح.، م. کریمیان اقبال و م. کلباسی. 1380. بررسی تغییرات پتانسیل اکسایش و کاهش در اراضی شالیکاری، روی لندفرم‌های مختلف شرق گیلان. مجله علوم کشاورزی ایران، جلد 32، شماره 2، 331-343.
3. راهب، ع.ر. 1390. آنالیز تصویر و بررسی خصوصیات میکرومورفولوژیکی و کانی شناسی خاک‌های شالیزار و غیر شالیزار. پایان نامه کارشناسی ارشد، گروه مهندسی علوم خاک دانشگاه تهران، 184ص.
4. راهب، ع.ر. و ا. حیدری. 1391. بررسی شرایط اکسید و احیاء و برخی خصوصیات الکتروشیمیایی، شیمیایی و کانی شناسی در خاک‌های شالیزار و غیرشالیزار. مجله تحقیقات آب و خاک ایران، جلد 43، شماره 1، 47-54.
5. محبی صادق، م.ج.، ا. حیدری، ف. سرمیدیان، غ.ر. ثواقبی و ع.ر. راهب. 1391. شکل‌های مختلف آهن و منگنز و توزیع آنها در تجمعات و نیمرخ برخی آلفی‌سولهای تحت تأثیر شرایط اکسایش و کاهش. مجله پژوهش‌های خاک (علوم خاک و آب) جلد 26، شماره 1، 43-53.
6. Anonymous. 2010. Soil Survey Staff. Keys to Soil Taxonomy, United States Department of Agriculture. 11nd ed. Natural Resources Conservation Service, Washington DC., USA.
7. Bacha, R.E., and L.R. Hossner. 1977. Characteristics of coating-formed on rice roots as affected by iron and manganese addition. Soil Sci. Soc. Am. J. 41: 931-935.
8. Becker, M., and F. Asch. 2005. Iron toxicity in rice condition and management concepts. J. of Plant Nutr Soil Sci. 168: 558-573.
9. Bohn, H.L., B.L. McNeal, and G.A. O'Conner. 1985. Soil Chemistry. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, NY.
10. Carter, M.R., and E.G. Gregorich. 2008. Soil Sampling and Methods of Analysis. 2nd ed. Canadian Society of Soil Science, 1224 p.

11. 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: 326-335.
12. Friedrich, R. 2003. Developing a standardized procedure to screen lowland rice (*Oryza Sativa*) seedlings for tolerance to iron toxicity. Msc. Thesis, Rheinische Willhelms University. Bon. Germany. 53 p.
13. Gotoh, S., and W.H. Patrick. 1974. Transformation of iron in a waterlogged soil as influenced by redox potential and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 38: 66-71.
14. Jahnson, M.G., and M.B. McBride. 1989. Mineralogical and chemical characteristics of Adirondack spodosols evidence for para and noncrystallin aluminosilicate minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 482-490.
15. Loeppert, R.H., and W.P. Inskeep. 1996. Iron. In Sparks, D.L. (ed.), *Method of soil Analysis, Part 3. Chemical Methods*. American Society of Agronomy, Madison, WI. 1390 p.
16. Lindsay, W.L. 1972. Zinc in Soils and Plant Nutrition. *Advances in Agronomy*, 24: 147-186.
17. 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.
18. Lindsay, W.L. 1979. Manganese. p. 150-161. In Lindsay, W.L. (ed.), *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, New York, NY.
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. Soc. Soil Sci.* 46: 13-22.
20. McKenzie, R.M. 1988. Manganese oxides and hydroxides. p. 439-465. In Dixon, J.B. and S.B. Weed, (eds.), *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America Inc., Madison. WI.
21. Meek, B. D., A.J. MacKenzie, and L.B. Grass. 1968. Effects of organic matter, flooding time, and temperature on the dissolution of Iron and Manganese from soil in situ. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 32: 634-638.
22. Moraghan, J.T., and H.J. Mascagni. 1991. Environmental and soil factor affecting micronutrient deficiencies and toxicities. p. 371-425. In Mortvedt, J.J. (ed.), *Micronutrients in Agriculture*. 2nd ed. Soil Science Society of America Inc., Madison. WI.
23. Morris, D.R., R.H. Loppert, and T.J. Moor. 1990. Indigenous soil factors influencing iron chlorosis of soybean in calcarous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54:1329-1336.
24. Newhall, F., and C.R. Berdanier. 1996. Calculation of soil moisture regimes from the climatic record. Natural Resources Conservation Service, Soil Survey Investigation Report No. 46.
25. Patrick, W.H., and C.N. Reddy. 1978. Chemical changes in rice soils. In *Soils and rice*. International Rice Research Institute, Los Banos, Philippines. p. 361-379.
26. Richards, B.K., T.S. Steenhuisa, J.H. Peverlyb, and M.B. McBride. 1998. Metal mobility at an old, heavily loaded sludge application site. *Environ. Poll.* 99: 365-377.
27. Rostaminia, M., S. Mahmoodi, H.T. Gol Sefidi, E. Pazira, and S.B. Kafae. 2011. Study of reduction-oxidation potential and characteristics of a paddy field during rice growing season. *J. Applied Sci.* 11: 1004-1011.
28. Schwertmann, U. 1966. Inhibitory effect of soil organic matter in the crystallisation of amorphous ferric hydroxide. *Nature*, 212: 645-646.
29. Schwertmann, U., H. Kodama, and W.R. Fischer. 1986. Mutual interactions between organics and iron oxides. p. 223-250. In Huang, P.M. and M. Schnitzer, (eds.) *Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*. Soil Science Society of America Inc., Special Publication Vol. 17. Madison. WI.

30. Sharma, B.D., H. Arora, R. Kumar, and V.K. Nayyar. 2004. Relationships between Soil Characteristics and Total and DTPA Extractable Micronutrients in Inceptisols of Punjab. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 35: 799-818.
31. Singer, A. 1977. Extractable sesquioxides in six Mediterranean soils developed on basalt and scoria. *J. Soil Sci.* 28: 125-135.
32. Sparks, D.L. 1996. Method of soil Analysis. Part 3. Chemical Methods. American Society of Agronomy, Madison, WI. p. 1390.
33. 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. Soc. Am. J.* 50: 1079-1084.
34. 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. Plant Nutr.* 11:1557-1574.
35. Vepraskas, M.J. 1996. Redoxomorphic features for identifying aquic condition. *Tech. Bull.* 301. North Carolina.
36. Wiederhold, j., N. Teutsch, S. Kraemer, and A. Halliday. 2007. Iron isotope fractionation during pedogenesis in reoxomorphic Soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 71:1840-1850.