

## بررسی تغییرات شیمیایی و کانی شناسی آهن در خاکهای مختلف در شرایط رطوبت مزرعه ای و اشباع

مرتضی سعادت پور مقدم<sup>۱</sup> - علی عباسپور<sup>۲\*</sup> - شاهین شاهسونی<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۱/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۴/۱۳

### چکیده

پتانسیل رداکس از عوامل موثر بر حلالیت کانیهای آهن در خاکها میباشد، ضمن اینکه افزودن مواد آلی در شرایط غرقاب باعث کاهش پتانسیل رداکس شده و تغییر و تحولات کانیهای آهن را شدیدتر می نماید. این تحقیق به بررسی اثر پتانسیل رداکس بر غلظت آهن محلول خاک و تغییر کانیهای آهن می پردازد. بدین منظور ۴ نمونه خاک کشاورزی (یک خاک اسیدی، یک خاک خنثی و دو خاک آهکی) انتخاب شد. در یک آزمایش انکوباسیون، نمونه های خاک با ۰ (C) و ۲ (O) درصد پودر یونجه تیمار شده و به مدت ۱۲ هفته در دو شرایط ۶۰ درصد رطوبت مزرعه (F) و اشباع (S) نگهداشته شدند. بعد از ۱ و ۱۲ هفته نمونه های فرعی برداشته شده و غلظت آهن محلول اندازه گیری شد. غلظت گونه های آهن II و III در محلول خاک با نرم افزار ویژوال مینتک تعیین شد. تغییرات احتمالی کانیهای آهن خاک توسط پراش اشعه ایکس بررسی شد. نتایج نشان داد که غرقاب کردن (CS) سبب کاهش پتانسیل رداکس خاکها بخصوص در خاک خنثی شد و کاربرد بقایای گیاهی (OS) پتانسیل رداکس را بیشتر کاهش داد. غلظت آهن (محلول در تیمار CS نسبت به تیمار CF در همه خاکها بجز خاک اسیدی افزایش معنی دار (p < 0/05) یافت. این افزایش در همه خاکها بجز خاک خنثی در طول ۱۲ ماه ادامه داشت. افزودن ماده آلی باعث افزایش آهن محلول در خاکهای اسیدی و خنثی و کاهش آن در خاکهای آهکی شد. دیگرامهای حلالیت و نتایج پراش اشعه ایکس احتمال تشکیل کانی پیریت در خاکهای اسیدی و خنثی و تشکیل کانی سیدریت در خاکهای آهکی را تایید نمودند.

واژه های کلیدی: پودر یونجه، پیریت، خاکهای غرقاب، سیدریت، کانیهای آهن

### مقدمه

الوصول و منبع انرژی برای ریزجانداران فراهم باشد عمده فرایندهای مذکور در اولین ماه پس از غرقاب شدن اتفاق می افتد (۱۵ و ۱۶). آهن نقش مهمی در کنترل پتانسیل رداکس خاکها دارد. آهن III قادر است تا به عنوان پذیرنده الکترون عمل نموده، بر pH خاک تأثیر گذاشته و تشکیل سولفیدهای آهن بدهد. در شرایط هوازی خاکها، آهن عمدتاً به صورت هیدروکسیدهای آهن سه ظرفیتی آمورف  $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ ، گئوتیت  $(\text{FeOOH})$  و هماتیت  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  است. با غرقاب شدن خاکها و ایجاد شرایط احیایی اکسیدهای آهن III میتوانند به اکسیدهای با ظرفیت مخلوط نظیر مگنتیت آمورف و کریستالین  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  تغییر شکل یابند. تنها در شرایط احیایی شدید حلالیت آهن میتواند بوسیله سیدریت  $(\text{FeCO}_3)$  کنترل گردد (۶). تشکیل سولفیدهای آهن متفاوتی در شرایط احیایی شدید در خاکها و رسوبات گزارش شده است. از جمله میتوان به پیریت  $(\text{FeS}_2)$ ، گریگیت  $(\text{Fe}_3\text{S}_4)$  و  $(\text{FeS})$  اشاره نمود (۲۰). شرایط احیایی

غرقاب نمودن خاک باعث ایجاد شرایط غیر هوازی در خاک می شود زیرا سرعت انتشار اکسیژن به داخل خاک فوق العاده کاهش می یابد. با کاهش اکسیژن یون نیترات به عنوان گیرنده الکترون عمل میکند. همچنین اکسیدهای منگنز III و IV و آهن III به ترتیب به منگنز و آهن II احیا شده و رنگ خاک تغییر می کند. بسیاری از واکنشهای تخمیر براساس نوع سوبسترای مواد آلی همراه با تغییر و تحولات مذکور صورت می گیرد که باعث تولید دی اکسید کربن، آمونیاک و اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم می گردد. در شرایط احیایی شدید  $\text{SO}_4^{2-}$  به  $\text{S}^{2-}$  احیا میگردد (۱۳). اگر مواد آلی سهل

۱، ۲ و ۳- به ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشیار و استادیار گروه آب و خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی شاهرود

\*- نویسنده مسئول: (Email: abbaspour2008@gmail.com)

پلاتین در داخل سوسپانسیون قرار داده شد. پس از گذشت حدود ۵ دقیقه قرائت صورت گرفت. قرائت دستگاه بر حسب میلی ولت (Eh) از طریق معادله زیر به pe تبدیل گردید(۳).

$$pe = (Eh + x)/59$$

مقدار x بر اساس نوع الکترود مرجع متفاوت است. مقدار آن برای الکترود نقره اشباع برابر ۱۹۷ است. جهت استاندارد کردن دستگاه از سوسپانسیون کوئین هیدرون<sup>۱</sup> استفاده شد. در طول مدت آزمایش انکوباسیون، رطوبت داخل ظروف با توزین مداوم و اضافه نمودن آب مقطر به اندازه کاهش وزن هر ظرف، رطوبت نمونه ها در میزان مورد نظر (۶۰٪ ظرفیت نگهداری آب خاک و اشباع) ثابت نگه داشته شد.

اندازه گیری pH در تیمارهای اشباع به طور مستقیم با قرار دادن الکترودهای پلاتین و نقره اشباع در سوسپانسیون و در تیمارهای ۶۰٪ ظرفیت نگهداری آب خاک در سوسپانسیون ۲/۵:۱ خاک به آب تعیین گردید. همچنین به منظور تعیین غلظت آهن محلول خاک، عصاره گیری با آب عاری از یون<sup>۲</sup> صورت گرفت (۹). غلظت آهن محلول و قابل استخراج توسط EDTA با دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی تعیین گردید. غلظت گونه های مختلف آهن در محلول خاک با اندازه گیری غلظت کاتیونها (سدیم و پتاسیم اندازه گیری شده با دستگاه فلم فتومتر، کلسیم و منیزیم اندازه گیری شده با دستگاه جذب اتمی) و آنیونهای اصلی (کلرید، سولفات، فسفات) به ترتیب اندازه گیری شده به روش نیترات نقره، کدورت سنجی و مولیبدات/اسید اسکوربیک (۳) و نیترات (به روش احیای اسیدی (۱۸)) pH، EC و Eh و با استفاده از نرم افزار Visual MINTEQ.4 تخمین زده شد(۱۰). این مدل رایانه ای که به طور گسترده ای برای محاسبه تعادلات بین بخشهای گازی، جامد، جذب سطحی شده و محلول و در محیطهای آبی رقیق (قدرت یونی کمتر از ۰/۱ مولار) به کار میرود. در تحقیق حاضر امکان تشکیل ترمودینامیکی کانیهای مختلف نظیر نظیر پیریت و سیدریت بوسیله نرم افزار مذکور بررسی شد. پراش اشعه ایکس توسط مدل D8, axS, BRUKER (Discover) به روش نمونه پودری نامنظم و بر روی ذرات کوچکتر از ۰/۰۲ میلیمتر انجام گرفت.

جهت تجزیه و تحلیل آماری داده ها از نرم افزار SPSS و رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده شد. کلیه مقایسات میانگین ها در سطح آماری ۵ درصد با آزمون حداقل اختلاف معنی دار<sup>۳</sup> صورت گرفت.

شدید باعث تشکیل سولفیدهای فلزی نظیر CdS، PbS و ZnS نیز میگردد. به هر حال در شرایط احیایی شدید غلظت آهن محلول به دلیل تشکیل سولفیدهای آهن کاهش می یابد (۲۱ و ۶). در تحقیقی افزودن بقایای برموداگراس به یک خاک آهکی و غرقاب کردن آن به مدت ۷۲ روز غلظت آهن (محلول در شرایط وجود کانیهای فریهدریت و هماتیت افزایش یافت اگر چه در طول زمان از مقدار آن به تدریج کاسته شد(۲۰ و ۱۲)).

این تحقیق سعی دارد تا به بررسی حلالیت آهن و تغییرات مینرالوژیکی آن در طول غرقاب شدن خاکها بپردازد. خاکهای انتخاب شده در این تحقیق دارای pH مختلف بوده و غرقاب کردن این خاکها ممکن است تاثیر متفاوتی بر حلالیت و کانیهای کنترل کننده آهن بگذارد. افزودن بقایای گیاهی با تشدید شرایط احیایی، تغییرات حلالیت آهن خاکها را تسریع خواهد نمود.

## مواد و روش ها

در این تحقیق ۴ نمونه خاک از مناطق مختلف ایران که دارای خصوصیات متفاوت (مخصوصاً از نظر pH) بودند انتخاب شدند. خاک اسیدی از مزرعه توتون استان گیلان، خاک خنثی از مزرعه برنج اطراف مرداب انزلی، خاک آهکی ۱ از مزرعه گندم اطراف شهر چلگرد در استان چهارمحال و بختیاری و خاک آهکی ۲ از مزرعه یونجه واقع در استان زنجان نمونه برداری شد. نمونه های خاک پس از انتقال به آزمایشگاه و خشک شدن در مجاورت هوا، با چکش چوبی کوبیده و از الک ۲ میلی متری استیل عبور داده شد. در نمونه های خاک برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی تعیین شد (جدول ۱). نمونه های ۵۰ گرمی از هر خاک با ۲ تیماردر ۳ تکرار توزین و به داخل ظروف پلاستیکی منتقل گردید. به نیمی از ظرفها ۲ درصد بقایای گیاهی بصورت پودر یونجه اضافه گردید. نمونه ها به ۲ بخش تقسیم شد. بخشی در شرایط ۶۰ درصد ظرفیت نگهداری آب خاک و بخش دیگر در شرایط اشباع نگهداری شد. برای ایجاد شرایط اشباع در تیمارها، نسبت سوسپانسیون طوری انتخاب شد تا یک لایه آب به ضخامت حداقل ۳ سانتیمتر بر روی خاک تیمارها قرار گیرد. بدین منظور از نسبت سوسپانسیون آب به خاک ۱:۲/۵ استفاده گردید. این عمل نفوذ اکسیژن به داخل خاک را به شدت کاهش داد. پس از بستن درب ظروف، در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ هفته نگهداری گردید. به منظور تبادل گاز داخل ظروف با اتمسفر، ۳ عدد سوراخ خیلی ریز در درب ظروف نمونه ها ایجاد گردید. در فواصل زمانی ۱ و ۱۲ هفته پتانسیل احیایی و pH در نمونه ها اندازه گیری گردید. پتانسیل الکترودی نمونه ها با استفاده از زوج الکترود پلاتین و مرجع (نقره اشباع) مستقیماً در داخل ظروف تیمارهای اشباع اندازه گیری گردید. برای قرائت هر نمونه، الکترود مرجع در محلول روئی و الکترود

1- Quinhydrone (C12H10O4)

2- Deionized water

3- Least Significant Difference (LSD)

جدول ۱- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاکها

Table 1- Some chemical and physical properties of the soils

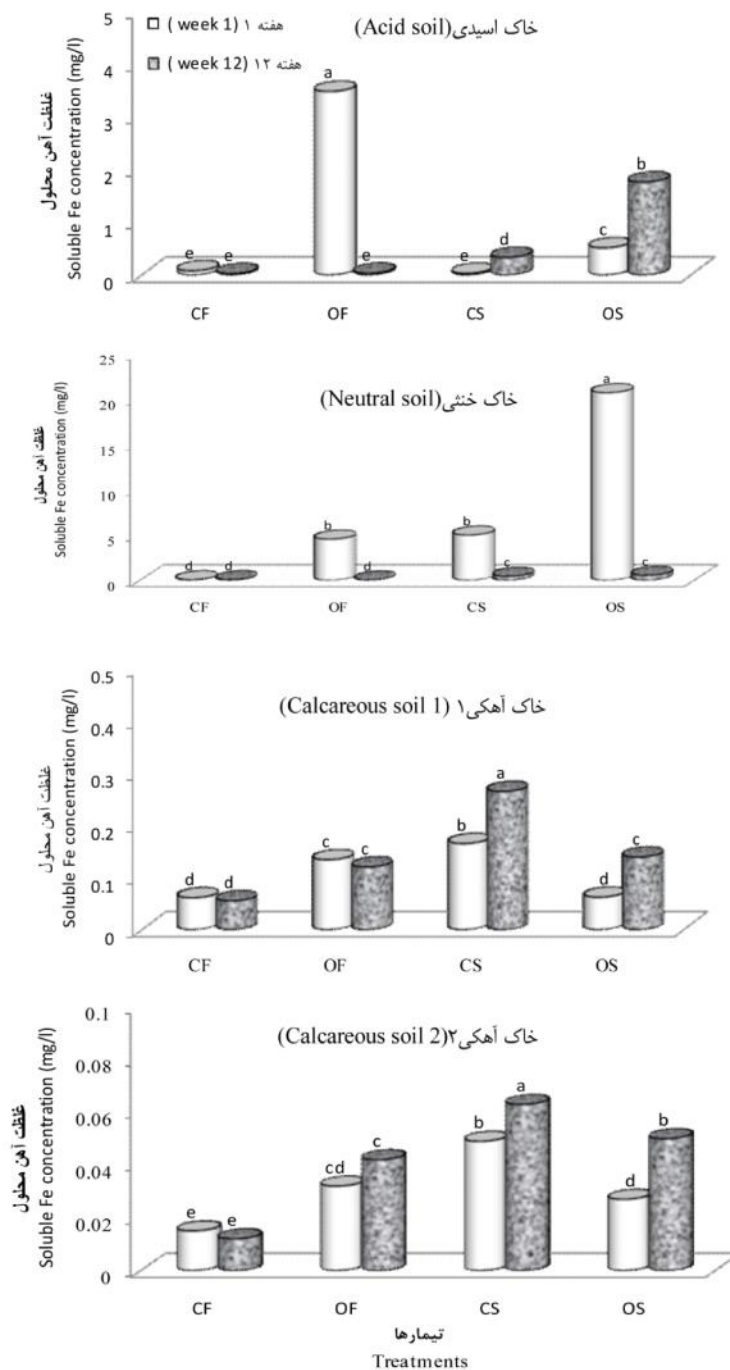
پارامتر Parameter	خاک آهکی ۲ Calcareous soil2	خاک آهکی ۱ Calcareous soil 1	خاک خنثی Neutral soil	خاک اسیدی Acid soil
pH	7.44	7.63	6.86	5.45
هدایت الکتریکی (دسی زیمنس بر متر) Electrical conductivity (dS/m)	1.07	0.68	7.47	0.74
آهک Lime (%)	31	21	0	0
مواد آلی Organic mater (%)	1.17	0.53	5.17	0.53
رس Clay (%)	45.8	50.7	46.2	25.5
سیلت Silt (%)	49.5	48.5	47.0	59.2
آهن قابل استخراج EDTA- extractable Fe, (mg/kg)	45.3	75.6	1544.9	112.4

## نتایج و بحث

## شرایط ۶۰ درصد ظرفیت نگهداری آب خاک

مقدار آهن محلول خاکها در شرایط ۶۰ درصد ظرفیت نگهداری آب خاک ( تیمار CF یا شاهد) از ۰/۰۱۲ میلی گرم در لیتر در خاک آهکی ۲ تا ۰/۰۷۶ میلی گرم در لیتر در خاک اسیدی متغیر است ( شکل ۱). پس از ۱۱ هفته تغییر معنی داری در آهن محلول خاکها مشاهده نشد. افزودن ۲ درصد بقایای گیاهی (تیمار OF) سبب افزایش معنی دار آهن محلول در همه خاکها شد. پس از گذشت ۱۱ هفته مقدار آهن محلول در خاکهای اسیدی و خنثی به شدت کاهش یافت و تقریباً به مقدار اولیه آن نزدیک شد، به طوری که در انتهای زمان نگهداری بین تیمار CF و OF تفاوت معنی داری مشاهده نشد. طبیعی است که تجزیه بقایای گیاهی باعث آزاد شدن آهن موجود در آنها میگردد ضمن اینکه با تجزیه بقایای گیاهی ترکیبات آلی محلول تولید میگردد که با آهن تشکیل کمپلکس داده و بدین ترتیب آهن محلول خاکها افزایش می یابد. به هر حال آهن آزاد شده بتدریج جذب سطحی ذرات خاک شده یا تبدیل به ترکیبات کم محلول آهن میگردد، لذا از آهن محلول خاک کاسته میگردد (۲۳ و ۸). کاهش pH خاک نیز سبب افزایش حلالیت ترکیبات نامحلول آهن میگردد (۲). به هر حال افزودن مواد آلی pH خاکهای اسیدی و خنثی را در انتهای زمان نگهداری به ترتیب ۰/۶۹ و ۰/۰۴ واحد افزایش و خاکهای آهکی ۱ و ۲ را به ترتیب ۰/۴۸ و ۰/۴۹ واحد کاهش داد (شکل ۲). آهن (Fe<sup>3+</sup>) بخشی از آهن ( محلول خاک را شامل میشود که نقش قابل توجهی در تشکیل کمپلکسهای محلول با ترکیبات آلی دارد (۱۷). غلظت آهن III نیز همانند آهن (محلول در خاک اسیدی بیشتر از سایر خاکها بود و مقدار آن در خاکهای خنثی و آهکی به

دلیل بالا بودن pH ناچیز بود (شکل ۲). غلظت آهن III در خاکها تابعی از pH میباشد. با افزایش ۱ واحد در pH خاکها، غلظت آهن III هزار برابر کاهش می یابد (۱۷). غلظت آهن III در تیمار CF در خاکهای اسیدی و آهکی ۲ نسبت به خط آهن آمورف (Amorph-Fe) زیر اشباع و نسبت به خط آهن خاک (Soil-Fe) فوق اشباع و در دو خاک دیگر نسبت به خط آهن آمورف فوق اشباع بود. بایستی یادآور شد که با افزودن ترکیبات محلول آهن به خاکها حلالیت آهن بسیار زیاد میشود اما پس از چندین هفته آهن محلول به ترکیبات با حلالیت کم تبدیل میشود که نسبت به خط آهن آمورف زیر اشباع و نسبت به کانیهای نظیر مگنیت (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) و لپیدوکروسیت (FeOOH) فوق اشباع میباشد، لذا بدین منظور خط آهن خاک را به عنوان کنترل کننده حلالیت آهن خاکها در شرایط هوایی تعریف نموده اند (۱۷). اگر چه گذشت زمان در همه خاکها بجز خاک خنثی غلظت آهن III کاهش یافت اما تغییر زیادی در کانی کنترل کننده آهن ایجاد نشد. غلظت آهن III در خاک خنثی برخلاف دیگر خاکها تا حدودی افزایش یافت. تیمار OF نسبت به تیمار CF غلظت آهن III را در همه خاکها به خصوص خاک اسیدی و خنثی به شدت افزایش داد، ولی غلظت آن در طول زمان کاهش یافت. به هر حال در انتهای زمان نگهداری غلظت آن در این دو خاک نسبت به آهن آمورف و در دو خاک دیگر نسبت به خط آهن خاک فوق اشباع بود. بطور کلی میتوان چنین نتیجه گرفت که افزایش غلظت آهن محلول (شکل ۱) و آهن III (شکل ۲) در اثر افزودن بقایای گیاهی در خاکهای خنثی و آهکی بیشتر به خاطر کاهش pH و در خاک اسیدی احتمالاً به خاطر تشکیل کمپلکسهای آلی محلول با آهن بوده است زیرا pH این خاک بر خلاف سایر خاکها در اثر افزودن بقایای گیاهی افزایش یافت. معمولاً با افزایش pH خاک غلظت ترکیبات آلی محلول



شکل ۱- غلظت آهن محلول خاکها در تیمارهای مختلف C: بدون بقایای گیاهی، O: با بقایای گیاهی، F: شرایط ۶۰ درصد ظرفیت نگهداری آب خاک و S: شرایط اشباع. میانگین ها در ستونهای دارای حروف یکسان، در سطح احتمال ۵ درصد تفاوت معنی داری ندارند

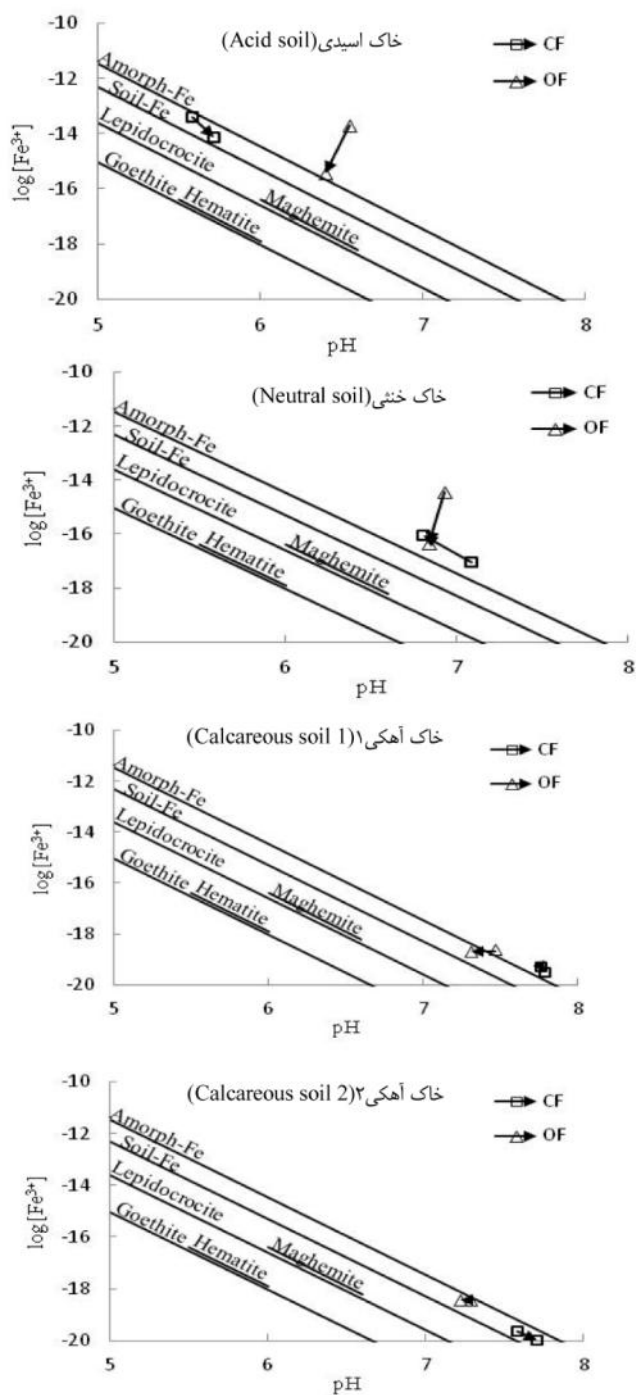
Figure 1- The concentration of soluble Fe of the soils in different treatments, C: without organic material (control), O: with organic material, F: 60% field capacity moisture, S: saturated condition. Numbers followed by the same letter in each column are not significant ( $p < 0.05$ )

## شرایط اشباع

اشباع نمودن خاکها (تیمار CS) در هفته اول زمان نگهداری در همه خاکها بجز خاک اسیدی سبب افزایش معنی دار آهن محلول نسبت به شاهد شد (شکل ۱) و در انتهای زمان نگهداری مقدار آهن محلول در همه خاکها نسبت به شاهد بیشتر بود. مقدار افزایش در خاک اسیدی ۱۳/۲، خاک خنثی ۶/۳، خاکهای آهکی ۱ و ۲ به ترتیب ۴/۸ و ۵/۲ برابر بود. طبق مطالعات لیندسی (۱۷) و بر اساس شکل ۳، کاهش پتانسیل ردکس سبب افزایش فعالیت آهن II میگردد و این افزایش تا زمانی ادامه می یابد که فعالیت آن توسط پیریت یا سیدریت کنترل گردد که در این صورت فعالیت این گونه کاهش خواهد یافت. بعید به نظر میرسد که کنترل کننده آهن II در خاک اسیدی کانی پیریت باشد زیرا پتانسیل ردکس آن خیلی کاهش نیافته است ضمن اینکه پایین بودن pH این خاک، احتمال اینکه کانی سیدریت کنترل کننده فعالیت آهن II باشد ضعیف به نظر میرسد. لذا این عوامل سبب شده تا فعالیت آهن II در خاک اسیدی نسبت به خاکهای دیگر افزایش بیشتری داشته باشد. افزودن بقایای گیاهی در شرایط اشباع (OS) مقدار آهن محلول را در همه خاکها افزایش داد. بیشترین مقدار افزایش در خاک خنثی (۲۰/۷ میلی گرم بر لیتر) مشاهده شد. نکته مهم اینکه مقدار آهن محلول در طول زمان نگهداری در همه خاکها به جز خاک خنثی افزایش یافت. مقدار افزایش در این تیمار در هفته ۱۲ نسبت به هفته ۱ در خاک اسیدی ۳/۴، خاکهای آهکی ۱ و ۲ به ترتیب ۲/۲ و ۱/۸ برابر بود. کاهش آهن محلول در خاک خنثی را میتوان به کاهش شدید پتانسیل ردکس نسبت داد. مقدار پتانسیل ردکس در انتهای زمان نگهداری در خاکها به ترتیب ۶/۹، ۳/۵، ۶/۱ و ۶/۵ بود (شکل ۳). خاک خنثی یک خاک شالیزار بوده و به دلیل داشتن مواد آلی بیشتر نسبت به سایر خاکها (جدول ۱) پتانسیل ردکس آن به شدت کاهش می یابد (۱۳). معمولاً با کاهش پتانسیل ردکس، آهن III به آهن II احیا شده و کانیهای کنترل کننده آهن خاک تغییر می نماید. با کاهش شدید پتانسیل ردکس، کانی کنترل کننده آهن، پیریت (FeS<sub>2</sub>) میباشد که حلالیت آهن را به شدت کاهش میدهد (۱۷ و ۱۲). غلظت آهن II (Fe<sup>2+</sup>) در همه خاکها در هفته اول زمان نگهداری نسبت به خط مگنتیت (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) فوق اشباع بود. پس از ۱۱ هفته پارامتر ردکس (pe+pH) در خاکها به ترتیب ۲، ۳/۶، ۱/۵ و ۱/۷ واحد کاهش یافت. این تغییرات باعث شد که در همه خاکها بجز خاک خنثی غلظت آهن II در تعادل با خط مگنتیت قرار بگیرد. افزودن بقایای گیاهی سبب کاهش شدید تر پتانسیل ردکس و افزایش غلظت آهن II خصوصاً در خاک اسیدی گردید (شکل ۳). در طول زمان نگهداری نیز پتانسیل ردکس خاکها کاهش و غلظت آهن II در همه خاکها به خصوص خاکهای اسیدی و خنثی

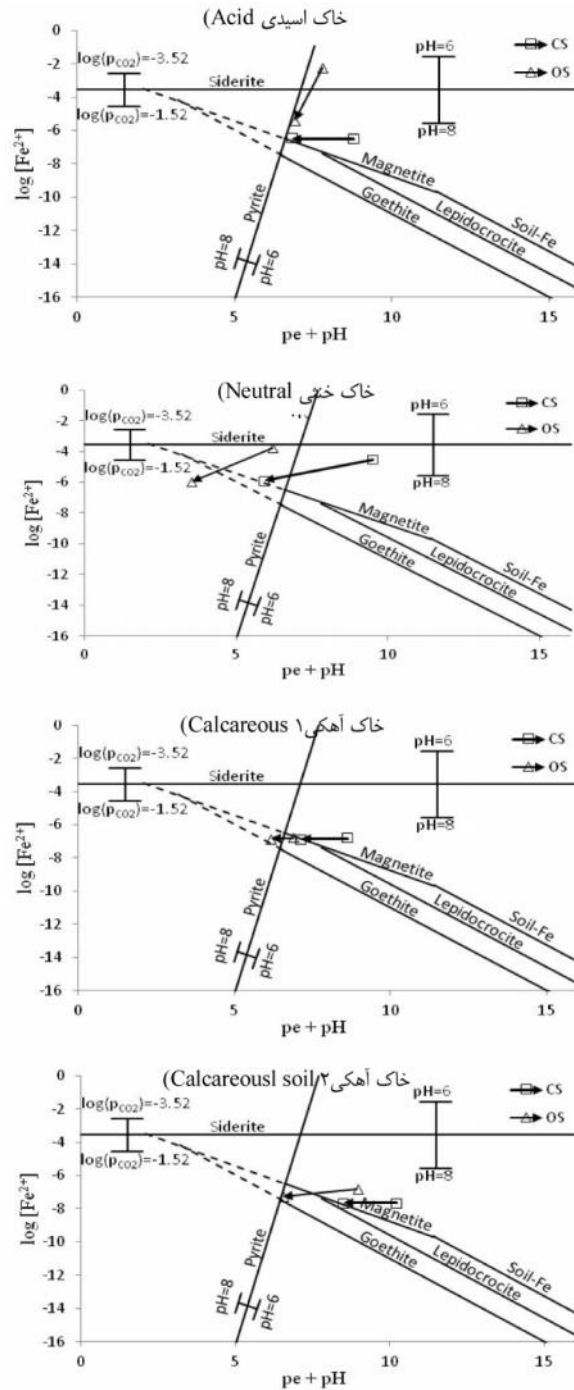
به شدت کاهش یافت که نشاندهنده این واقعیت است که کاهش شدید پتانسیل ردکس سبب کاهش آهن II میگردد (۱۴ و ۱۶). همانطور که قبلاً نیز ذکر شد تغییرات پتانسیل ردکس در خاک خنثی بیشتر بود، لذا غلظت آهن II نسبت به خط پیریت (FeS<sub>2</sub>) فوق اشباع شد، ضمن اینکه غلظت آهن II در طول زمان تنها در این خاک کاهش قابل ملاحظه ای داشت. نتایج مطالعات پراش ایکس (شکل ۴) نیز تشکیل کانی پیریت (پیک ۱/۶۱ آنگستروم در تیمارهای CS و OS خاک خنثی) را تایید کرد (۷). نکته قابل ذکر اینکه احتمال تشکیل کانی پیریت در خاک اسیدی نیز وجود دارد زیرا pH این خاک، اسیدی بوده در نتیجه خط پیریت به سمت چپ جابجا میگردد و به تبع آن غلظت آهن II نسبت به خط پیریت فوق اشباع خواهد شد. پیک ۱/۶۱ آنگستروم در تیمار OS (شکل ۴) در خاک اسیدی وجود کانی پیریت را تایید میکند. نکته قابل ذکر اینکه علاوه بر مواد آلی، آهن II نیز با اکسید شدن به آهن III میتواند سولفات را به سولفید احیا نموده و مقدمات تشکیل کانی پیریت را فراهم نماید (۱۹ و ۲۲). کاهش غلظت آهن II در طول زمان نگهداری در تیمار OS خاکهای اسیدی و خنثی مشهود است (شکل ۳).

با افزایش فشار گاز دی اکسید کربن در شرایط غرقاب، احتمال تشکیل کانی سیدریت (Siderite) وجود خواهد داشت (۱۶). این حالت به خاطر عدم خروج گاز دی اکسید کربن در شرایط غرقاب دور از انتظار نیست و در خاکهای آهکی به خاطر pH بالا خط سیدریت به سمت پایین جابجا میگردد، در نتیجه احتمال تشکیل سیدریت در این خاکها افزایش می یابد. پیک ۲/۷۹ آنگستروم (۷) در تیمار OS خاک آهکی ۱ (شکل ۴) مربوط به کانی سیدریت میباشد. بورتون و همکاران (۴) در مطالعات پراش اشعه ایکس و نیز استفاده از نرم افزار MINTEQA2 وجود کانی سیدریت را در طول ۲۸ روز غرقاب نمودند و در پتانسیل ردکس حدود ۸/۳ مشاهده نمودند. این محققان تشکیل کانپیریت را در طول ۲۸ تا ۹۱ روز از غرقاب نمودن مشاهده نمودند. به نظر میرسد احتمال تشکیل کانی پیریت در خاکهای آهکی نسبت به خاکهای اسیدی کمتر باشد. برطبق دیگرامهای حلالیت (شکل ۳) و مطالعات بورتون و همکاران (۴)، جهت تشکیل پیریت در خاکهای با pH بالا نیاز به شرایط احیایی بسیار شدیدتر میباشد. بنابراین عدم وجود پیک مربوط به کانی پیریت در خاکهای آهکی شاید به خاطر pH بالای این خاکها میباشد لازم به ذکر است که مقدار pH خاک خنثی در تیمار بقایای گیاهی در هفته ۱۲ حدود ۷/۶ بود که احتمال تشکیل کانی پیریت را در این تیمار کاهش می دهد.



شکل ۲- غلظت آهن III در تابعی از pH در شرایط ۶۰ درصد ظرفیت نگهداری آب خاک. ابتدا و انتهای پیکان، به ترتیب هفته ۱ و ۱۲ زمان نگهداری را نشان میدهد. آهن بی شکل، Soil-Fe: آهن خاک، Lepidocrocite: لپیدوکروسیت، Maghemite: مکهمیت، Goethite: گئوتیت، Hematite: هماتیت

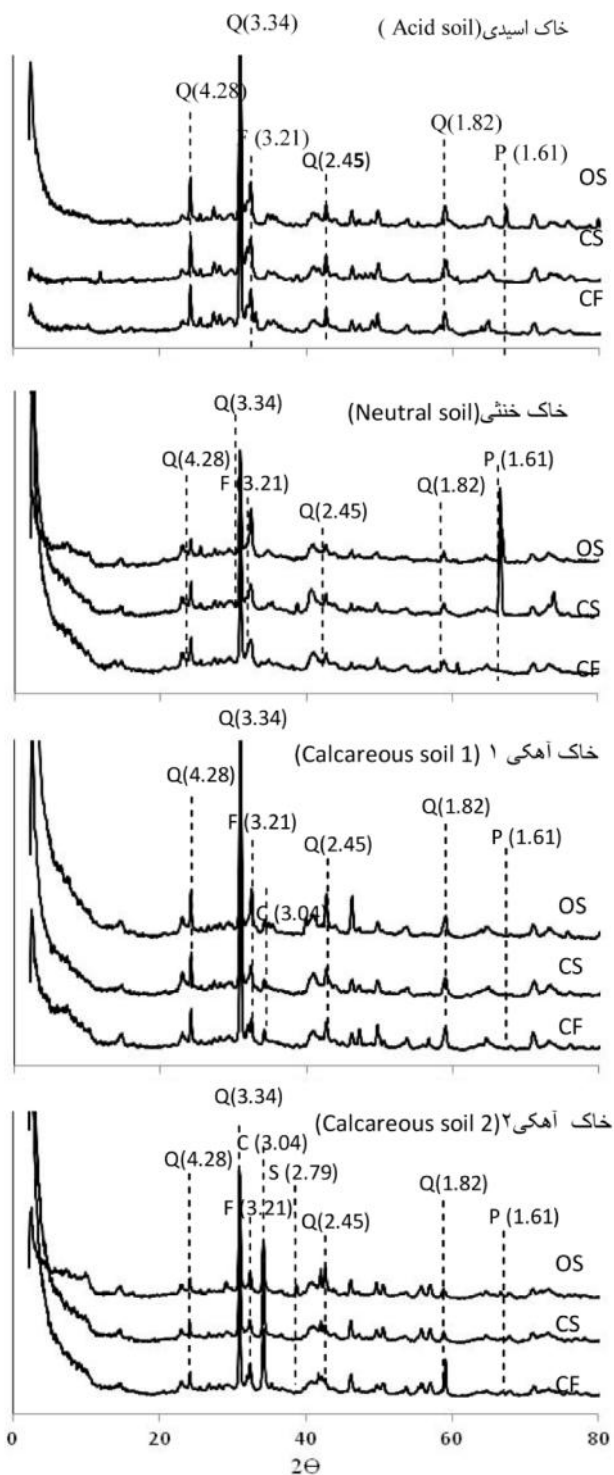
Figure 2-The concentration of Fe III as a function of pH in the 60 % field capacity moisture condition. First and end of arrows indicate 1 and 12 weeks of the incubation time, respectively



شکل ۳- غلظت آهن II در تابعی از پتانسیل ریداکس در شرایط اشباع. ابتدا و انتهای پیکان، به ترتیب هفته ۱ و ۱۲ زمان نگهداری را نشان میدهد.

Siderite: سیدریت، Soil-Fe: آهن خاک، Lepidocrocite: لپدوکروسیت، Maghemite: مگهمیت، Goethite: گنوئیت، pyrite: پیریت

Figure 3- The concentration of Fe II as a function of redox potential ( $pe + pH$ ) in the saturated condition. First and end of arrows indicate 1 and 12 weeks of the incubation time, respectively



شکل ۴- پراش اشعه ایکس در تیمارهای مختلف خاکها. تیمارها در شکل ۱ توصیف شده اند. Q : کوارتز، F: فلدسپار، C: کلسیت، P: پیریت و S : سیدریت

Figure 4- X- ray diffraction in different treatments of the soils. The treatments have been described as in figure 1. Q: quartz, F: feldspar, C: calcite, P: pyrite and S: siderite



## نتیجه گیری کلی

خاکهای اسیدی و خنثی به خاطر pH پایین احتمال تشکیل کانی پیریت بیشتر است ولی در خاکهای آهکی به دلیل وجود کربنات تشکیل سیدریت محتمل تر به نظر میرسد. به هر حال در شرایط غرقاب، افزایش غلظت سولفید و آهن محلول در گیاهان ایجاد سمیت مینماید که تشکیل کانیهای نامحلول سولفید آهن از سمیت آنها می کاهد. غیر متحرک شدن آهن توسط سولفید به حدی است که گاهی اوقات سبب کمبود آهن در برخی گیاهان آبی میگردد.

بطور کلی در شرایط هوازی، معمولاً خط آهن خاک کنترل کننده غلظت یا فعالیت آهن خاکها است. افزودن مواد آلی باعث افزایش حلالیت آهن خاکها شده و لذا کنترل کننده غلظت آهن خط آهن بی شکل شده است. با ایجاد شرایط احیایی، پتانسیل ریداکس کاهش یافته و کنترل کننده حلالیت آهن کانی مگنتیت میگردد. اگر کاهش پتانسیل ریداکس ادامه یابد مگنتیت به پیریت یا سیدریت تبدیل میشود که بستگی به pH خاک و فشار گاز دی اکسید کربن دارد. در

## منابع

- 1- Abbaspour A., Kalbasi M., Hajrasuliha S., and Fotovat A. 2008. Effect of organic matter and salinity on EDTA-extractable and solution species of cadmium and lead in three soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 39: 983 – 1005.
- 2- Abbaspour A., Kalbasi M., and Shariatmadari H. 2004. Effect of steel converter sludge as Iron fertilizer and soil amendment in some calcareous soils. *Journal of Plant Nutrition* 27: 377-394.
- 3- Bigham J.M. 1996. Method of Soil Analysis. Part 3. Chemical methods. American Society of Agronomy, Inc. Madison, Wisconsin, USA. 796p.
- 4- Burton E.D. Bush R.T. Sullivan L.A., and Mitchell D.R.G. 2007. Reductive transformation of iron and sulfur in schwertmannite-rich accumulations associated with acidified coastal lowlands. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 4456-4473.
- 5- Burton E.D. Bush R.T. Sullivan L.A., Johnston S.G. and Hocking R.K. 2008. Mobility of arsenic and selected metals during re-flooding of iron- and organic-rich acid-sulfate soil. *Chemical Geology* 253 : 64-73.
- 6- Davranche M., and Bollinger J.C. 2000. Heavy metals desorption from synthesized and natural iron and manganese oxyhydroxides; Effect of reducing conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 227:531-539.
- 7- Deng Y., White G. N., and Dixon J. B. 2009. Soil Mineralogy Laboratory Manual. 11th edition. Department of Soil and Crop Sciences, Texas A&M University, College Station, Texas. 180p.
- 8- De Volder D.S., Brown S.L., Hesterberg D., and Pandya K. 2003. Metal bioavailability and speciation in a wetland tailing repository amended with biosolids compost, wood ash and sulfate. *Journal of Environmental Quality*. 32:851-864.
- 9- Fotovat A., and Naidu R. 1998. Changes in composition of soil aqueous phase influence chemistry of indigenous heavy metals in alkaline sodic and acidic soils. *Geoderma* 84:213-234.
- 10- Gustafsson, J.P., 2002. VisualMinteq [Online]. Available at <http://www.lwr.kth.se/english/OurSoftware/Visualminteq/#download> (verified 25 Apr. 2003).
- 11- Impellitteri, C.A., Lu, Y., Saxe, J.K., Allen, H.E. and Peijnenburg, W.J.G.M. 2002. Correlation of the partitioning of dissolved organic matter fractions with the desorption of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn from 18 Dutch soils. *Environment International* 22: 401- 410.
- 12- Jo Y. H., Do S.H., and Kong S.H. 2014. Persulfate activation by iron oxide-immobilized MnO<sub>2</sub> composite: Identification of iron oxide and the optimum pH for degradations. *Chemosphere*, 95:550-555.
- 13- Kashem M.A., and Sing B.R. 2001. Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH, and solubility of Cd, Ni, and Zn. *Nutr. Cycling in Agroecosystems* 61:247-255.
- 14- Kögel-Knabner I., Amelung W., Cao Z., Fiedler S., Frenzel P., Jahn R., Kalbitz K., Kölbl A., and Schloter M. 2010. Biogeochemistry of paddy soils. *Geoderma* 157: 1-14.
- 15- La force, M.J., Hansel, C.M., and Fendorf, S. 2002. Seasonal transformations of manganese in a palustrine emergent wetland. *Soil Science Society of America. Journal*. 66:1377-1389.
- 16- Li X., Liu T., Zhang N., Ren G., Li F., and Li Y. 2012. Effect of Cr (VI) on Fe (III) reduction in three paddy soils from the Hani terrace field at high altitude. *Applied Clay Science* 64: 53-60.
- 17- Lindsay W.L. 2001. Chemical equilibria in soils, 2<sup>nd</sup>. John Wiley & Sons, New York. 412p.
- 18- Miranda K.M., Espev M.G., Wink D.A. 2001. A rapid, simple spectrophotometric method for simultaneous detection of nitrate and nitrite. *Nitric Oxide-Biological Chemistry* 5(1):62-71.
- 19- Otero X.L., Ferreira T.O., Huerta-Díaz M.A., Partiti C.S.M., Souza J. V., Vidal-Torrado P., and Macías F. 2009. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos

- (Cananea— SP, Brazil). *Geoderma* 148: 318–335.
- 20- Ritvo G., Shitumbanuma V., and Dixon J.B. 2004. Soil solution sulfide control by two iron-oxide minerals in a submerged microcosm. *Aquaculture* 239: 217–235.
- 21- Thompson A., Rancourt D.G., Chadwick O.A., and Chorover J. 2011. Iron solid-phase differentiation along a redox gradient in basaltic soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75:119-133
- 22- Van der Welle M. E.W., Roelofs J. G.M., and Lamers L. P.M.2008. Multi-level effects of sulphur–iron interactions in freshwater wetlands in The Netherlands. *Science of the Total Environment* 406: 426 – 429.
- 23- You S.J., Yin Y., and Allen H.E. 1999. Partitioning of organic matter in soils: effects of pH and water: soil ratio. *Science of the Total Environment*. 227:155- 160.



## Evaluation of Chemical and Mineralogical Transformation of Iron in Different Soils in Saturated and Field Capacity Conditions

M. Saadatpour Mogaddam<sup>1</sup> - A. Abbaspour<sup>2\*</sup> - Sh. Shavsavani<sup>3</sup>

Received: 28-01-2014

Accepted: 04-07-2015

**Introduction:** Redox potential is one of the most important factors affecting on the solubility of iron minerals in soil. Decreasing redox potential in soil reduces  $Fe^{3+}$  to  $Fe^{2+}$ , thereby affecting on solubility of Fe minerals. Application of organic matter to soil under waterlogging condition, decrease redox potential and as a consequence, accelerate the transformation of Fe minerals. The objectives of this study were: 1- The effect of waterlogging on the soluble total Fe concentration and transformation of Fe minerals in different soil pH values. 2- The indirect effects of organic matter on solubility of Fe minerals by changing the redox potential of the soils.

**Materials and Methods:** A study was conducted to determine the effects of redox potential on solubility of Fe and transformation of Fe minerals during the time. Four agricultural soils were selected from different regions of Iran. The soil samples were treated with 0 (C) and 2% (O) alfalfa powder and then incubated for 12 weeks under 60% Field capacity (F) and waterlogged conditions (S). Subsamples were taken after 1 and 12 weeks of incubation and the redox potential, pH value, electrical conductivity (EC), soluble cations (such as  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  and  $Na^+$ ) and anions (such as  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  and  $NO_3^-$ ) and soluble Fe concentrations in the subsamples were measured. Concentrations of  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  species in soil solution were also predicted using Visual MINTEQ speciation program. Mineralogical transformation of Fe minerals was also determined by X-ray diffraction (XRD) technique.

**Results and Discussion:** The results in 60% Field capacity condition showed that pH value by organic matter (alfalfa powder) application (OF) increased significantly ( $p < 0.05$ ) in acid and neutral soils and decreased in calcareous soils when compared to the control (CF). Organic matter is usually capable of lowering pH of alkaline soils by releasing hydrogen ions associated with organic anions or by nitrification in an open system. On the other hand, it may cause pH to increase in the acid soils either by mineralization of organic acids to carbon dioxide ( $CO_2$ ) and water (thereby removing  $H^+$ ) or by the alkaline nature of the organic residues. This treatment increased soluble total Fe concentration in all soils. It is clear that decomposition of organic matter cause to produce soluble organic compounds and form soluble complexes with Fe, thereby increasing soluble total Fe concentration. Waterlogging (CS) decreased redox potential of the soils gradually with the incubation time, especially in the neutral soil and alfalfa powder application (OS) accelerated this decreasing redox potential. The decrease rates by waterlogging in acid, neutral and two calcareous soils were 2, 3.6, 1.5 and 1.7folds, respectively compared to the control. The soluble total Fe concentration in CS compared to CF treatment increased significantly ( $p < 0.05$ ) in all soils except in acid soil. This increasing was continued with time in all soils except in neutral soil. An important point that OS compared to CS treatment enhanced the soluble total Fe in acid and neutral soils, whereas decreased it in both calcareous soils. However, soluble total Fe increased during the incubation time in all soils except in neutral soil. The increase rates in week 12 relative to week 1 were 3.4, 2.2 and 1.8 folds in acid and two calcareous soils, respectively. The decrease of soluble total Fe in the neutral soil is probably attributed to more severe decrease of redox potential in the soil when compared to the other soils. The solubility diagrams and X-ray diffraction results confirmed the formation of pyrite in the acid and neutral soils and the formation of siderite in one of the calcareous soils.

**Conclusion:** In aerobic condition, organic matter application increased the concentration of soluble total Fe and changed Fe-controlling mineral from soil-Fe to amorphous Fe. Waterlogging decreased redox potential and Fe-controlling mineral changed to pyrite and/or siderite, depending on  $CO_2$  pressure and pH value of the soils. It might be pointed out that severe reduction of the redox potential decreases soluble Fe through the formation of insoluble Fe minerals such as Fe sulfides. It is concluded that waterlogging soils can provide available Fe to the plant, though severe decrease of redox potential, by application of organic mater, may decrease Fe availability.

**Keywords:** Alfalfa Powder, Iron Minerals, Pyrite, Siderite Waterlogged Soils

1, 2 and 3- M. Sc. Student, Associated Professor and Assisstant Professor of Departement of Soil and Water, Faculty of Agiculture, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

(\*Corresponding Author Email: [abbaspour2008@gmail.com](mailto:abbaspour2008@gmail.com))