نشریه مدیریت خاک و تولید پایدار
جلد هشتم، شماره سوم، ۱۳۹۷
http://ejsms.gau.ac.ir

توزیع شکل‌های شیمیایی منگنز و ارتباط آن با قابلیت استفاده گیاهان تحت‌تأثیر لئوناردیت (Leonardite)

بهنام دولتی*
استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه
تاریخ دریافت: ۹۶/۱۰/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۹۷/۲/۱۷

چکیده

سابقه و هدف: تأمین عناصر غذایی کم‌مصرف در بهبود فرایندهای بیولوژیکی گیاهان ضروری است. مقادیر کل عناصر در خاک شاخص مناسبی از قابلیت استفاده برای گیاهان نمی‌باشد زیرا معمولاً بخش عمده آن‌ها به‌صورت شکل‌های غیرقابل‌جذب هستند. مواد هومیکی می‌تواند شکل‌های شیمیایی عناصر در خاک را تغییر دهد. بنابراین این پژوهش با هدف بررسی تأثیر لئوناردیت در تغییر شکل‌های شیمیایی منگنز در خاک‌های زراعی منطقه ارومیه انجام شد.

مواد و روش‌ها: تعداد ۲۰ نمونه خاک زراعی از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متری از مزارع شهرستان ارومیه برداشت شد. برخی از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی به روش‌های استاندارد، منگنز قابل‌استفاده به روش DTPA[1] و کانی‌شناسی رس اندازه‌گیری شدند. طیف FT-IR لئوناردیت جهت تعیین گروه‌های عاملی بررسی شد. بررسی‌های آزمایشگاهی به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد. چهار نمونه خاک متفاوت انتخاب شده و با استفاده از $MnSO_4.H_2O$ با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم منگنز تیمار شد و به‌مدت دو ماه در رطوبت ظرفیت مزرعه‌ای نگهداری شدند. بعد از انکوباسیون سطوح مختلفی از لئوناردیت (۰، ۲ و ٤ درصد) اضافه شد. منگنز قابل‌استفاده و شکل‌های شیمیایی آن پس از گذشت ۲۰، ۹۰ و ۱۲۰ روز با استفاده از روش DTPA و عصاره‌گیری متوالی به روش تیسیر[2] اندازه‌گیری شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که کمیت و کیفیت کانی‌های رس متفاوت بود و کانی غالب خاک‌های مورد مطالعه ایلیت بود. نتایج نشان داد که لئوناردیت دارای گروه‌های عاملی مختلف بوده و تأثیر معنی‌دار در افزایش میزان منگنز قابل‌استفاده گیاه داشت ($P<۰/۰۰۱$). همچنین لئوناردیت باعث افزایش منگنز قابل‌استخراج با DTPA شد. کربنات‌کلسیم معادل خاک باعث کاهش تأثیر لئوناردیت در افزایش منگنز قابل‌استفاده شد. به‌طوری‌که بیش‌ترین افزایش منگنز قابل‌استفاده در خاک اردشاهی با کم‌ترین مقدار کربنات‌کلسیم مشاهده شد. نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثرات اصلی خاک، لئوناردیت و همین‌طور اثرات متقابل آن‌ها در تغییر مقدار شکل‌های شیمیایی منگنز معنی‌دار شدند ($P<۰/۰۰۱$). لئوناردیت باعث افزایش معنی‌دار منگنز تبادلی، کربناتی و پیوندیافته به کربن آلی شد. در حالی‌که مقدار منگنز متصل به بخش اکسیدهای آهن و منگنز کاهش (۱۱-٤/۵ درصد) یافت.

* مسئول مکاتبه: b.dovlati@urmia.ac.ir

1- Diethylene Triamine Penta Acetic Acid
2- Tessier

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که لئوناردیت می‌تواند شکل‌های شیمیایی عناصر را تغییر دهد و شرایط جذب عناصر برای گیاهان را بهبود بخشد. همچنین بین مقدار منگنز قابل استخراج با DTPA و شکل‌های شیمیایی همبستگی مثبت و معنی‌داری مشاهده گردید. زمان تماس در مقدار منگنز قابل‌استفاده معنی‌دار بود و با زیاد شدن زمان انکوباسیون، منگنز بیش‌تری استخراج شد. تأثیر تیمار ٤ درصد لئوناردیت نسبت به ۲ درصد بیش‌تر بود. در نتیجه کاربرد لئوناردیت در افزایش حاصلخیزی و تأمین عناصر غذایی کم‌مصرف مناسب بوده و می‌توان از آن به‌عنوان یک ماده زیست‌تخریب‌پذیر در بهبود عملکرد کمی و کیفی محصولات کشاورزی استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: عصاره‌گیری متوالی، منگنز قابل‌استخراج، مواد هومیکی، DTPA

مقدمه

برخی از عناصر غذایی کم‌مصرف از جمله آهن (Fe)، منگنز (Mn)، روی (Zn) و مس (Cu) در فرایندهای بیولوژیکی گیاهان نقش ضروری داشته و تأمین آن‌ها در افزایش عملکرد و بهبود وضعیت کیفی محصولات کشاورزی بسیار دارای اهمیت می‌باشد (۲۳). ولی حضور آهک در خاک، کاهش مواد آلی، حلالیت کم این عناصر در pHهای بالا، وجود یون‌های کربنات و بی‌کربنات در آب آبیاری و مصرف زیاد فسفر، باعث کمبود عناصر غذایی به‌ویژه Fe، Mn و Zn در خاک شده است. از این‌رو کمیت و کیفیت محصولات کشاورزی کاهش یافته و لطمات اقتصادی زیادی متوجه کشور شده است.

منگنز یکی از عناصر ضروری برای گیاهان بوده و مقدار آن (کل) در خاک بر اساس نوع مواد مادری بین ۲۰۰ الی ٦۰۰ و متوسط آن $٤۲۰ mg\ kg^{-1}$ می‌باشد در حالی‌که حد کفایت قابل استفاده آن به روش DTPA به‌طور متوسط $mg\ kg^{-1}$ ۱۲-۹ خاک می‌باشد (۱). مقادیر کل عناصر در خاک معمولاً شاخص مناسبی از قابلیت استفاده برای گیاهان نمی‌باشد برای این‌که تنها مقدار بسیار کمی از آن‌ها در خاک برای گیاه قابل‌استفاده بوده و اغلب به‌صورت شکل‌های غیرقابل‌جذب حضور دارند (۳۱). پژوهشگران بیان نمودند که منگنز به‌شدت به ماتریس خاک متصل است و به راحتی در زنجیره غذایی ظاهر نمی‌شود و با تشکیل کمپلکس‌های پایدار می‌تواند حلالیت و تحرک عناصر در خاک را کاهش دهد (۱۰). هم‌چنین قابلیت استفاده عناصر ضروری از جمله منگنز برای گیاهان شدیدا تحت‌تأثیر شکل‌های شیمیایی آن می‌باشد (١٤). شکل‌های شیمیایی عناصر در خاک شامل محلول در آب، تبادلی و جذب‌شده در بخش اکسیدها، کربنات‌ها و مواد آلی که ممکن است به‌عنوان پتانسیل قابل‌استفاده برای گیاه باشند (١٤) و به‌شدت به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک بستگی دارند (۳۱) در حالی‌که بخش باقی‌مانده برای گیاهان قابل‌استفاده نمی‌باشد (١٤). بر این اساس روش‌های مختلفی برای تعیین شکل‌های قابل استفاده عناصر برای گیاهان مورد استفاده قرار گرفته است. ولی هدف اصلی روش‌های استخراج شیمیایی، ارزیابی مقدار مواد غذایی برای گیاهان می‌باشد (۳۷). با وجود این‌که استفاده از این روش زمان‌بر است، ولی اطلاعات جامعی در مورد منشاء عناصر کم‌مصرف، دسترسی زیست‌محیطی، تحرک و انتقال آن‌ها در خاک را فراهم می‌کند (۹). برای این منظور جاذب‌های مختلف از جمله مواد هومیکی برای افزایش میزان قابل‌استفاده بودن عناصر کم‌مصرف برای گیاهان به‌کار گرفته شده است (۱۵). برای مثال لینیت[1] به‌عنوان جاذب طبیعی و

1- Lignite

زغال نیمه‌اکسید شده یکی از منابع بسیار مهم هومیک[1] و فولویک اسید[2] می‌باشد که به وفور در طبیعت یافت می‌شود. گونه‌ای از لینیت به‌نام لئوناردیت[3] حاوی مقادیر زیادی از کربن و گروه‌های عاملی (کربوکسیل، هیدروکسیل، فنلی و کربونیل) بوده و در افزایش قابلیت استفاده عناصر غذایی برای گیاهان و جذب فلزات سنگین بسیار مؤثر می‌باشند (۲۲). علاوه بر این با تشکیل کمپلکس‌های پایدار می‌تواند حلالیت و تحرک عناصر در خاک را کاهش دهند (۱۰). از سوی دیگر حرکت، انتقال و جزءبندی عناصر سنگین در خاک به تغییر ویژگی‌های شیمیایی خاک بستگی دارد (۲۷ و ۳۰) بر این اساس قابلیت استفاده عناصر برای گیاهان به‌شدت تحت‌تأثیر شکل‌های شیمیایی آن‌ها خواهد بود.

بیش‌ترین و مهم‌ترین کاربرد لئوناردیت به‌عنوان حاصلخیزکننده در کشاورزی و باغبانی می‌باشد. مصرف مواد هومیکی در خاک باعث بهبود خواص فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و نفوذپذیری خاک شده که در نتیجه موجب افزایش تخلخل تهویه‌ای، ظرفیت نگهداری آب و عناصر غذایی گیاه در خاک می‌شود (۱۳). همچنین به‌دلیل پایین بودن مقادیر قابل‌استفاده عناصر کم‌مصرف در اکثر خاک‌های آذربایجان علی‌رغم وجود مقادیر کافی از این عناصر، مصرف مواد هومیکی می‌تواند اثرات قابل‌توجهی در افزایش شکل قابل‌استفاده آن‌ها داشته باشد. بررسی جابجایی و تغییر شکل‌های شیمیایی عناصر تحت‌تأثیر مواد هومیکی در خاک‌های زراعی برای بهبود حاصلخیزی خاک می‌تواند دارای اهمیت باشد. بنابراین این پژوهش با هدف بررسی و تعیین قابلیت کاربرد لئوناردیت در افزایش شکل قابل‌استفاده و تغییر شکل‌های شیمیایی منگنز در خاک‌های مختلف انجام شد.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه تعداد ۲۰ نمونه خاک زراعی از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متری از مزارع شهرستان ارومیه برداشت شد. نمونه‌ها پس از انتقال به آزمایشگاه هوا خشک شدند. بعد از عبور از الک ۲ میلی‌متری، برخی از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی شامل pH و EC (عصاره گل اشباع)، کربنات‌کلسیم معادل (CCE) (٢٤)، کربن آلی (۳۵)، بافت خاک (٤) فسفر قابل‌استفاده (۲۵) و منگنز قابل‌استفاده به روش DTPA اندازه‌گیری شدند (۲۱). طیف FT-IR لئوناردیت جهت تعیین گروه‌های عاملی بررسی شد. به‌منظور شناسایی کانی‌های رس مراحل حذف کربنات‌های کلسیم، مواد آلی و اکسیدهای آهن و آلومینیم انجام شد. پس از جداسازی رس مراحل اشباع‌سازی رس شامل: اشباع با منیزیم، منیزیم- گلیسرول، پتاسیم و پتاسیم ۵۵۰ درجه انجام شد. پراش‌نگار نمونه‌های رس با استفاده از دستگاه XRD-6000 بین ۳ تا ۳۰ درجه به‌دست آمد (۲۰). چهار نمونه خاک متفاوت به لحاظ اختلاف در ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی برای اعمال تیمارها انتخاب شدند.

آزمایش به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی با دو فاکتور لئوناردیت در سه سطح (۰، ۲ و ٤ درصد وزنی) و ٤ نوع خاک در سه تکرار انجام شد. به‌منظور یکنواختی غلظت منگنز در خاک‌ها و بر اساس مقادیر متوسط کل با استفاده از نمک $MnSO_4.H_2O$ غلظت ۲۰۰ $mg\ kg^{-1}$ منگنز تأمین شد. همچنین به‌منظور ایجاد تعادل، خاک‌ها به‌مدت دو ماه به‌صورت خشک و مرطوب در محیط آزمایشگاه نگهداری و پس از اتمام دوره، سطوح مختلفی از لئوناردیت اضافه گردید. نمونه‌ها در دمای ۱±۲۵ درجه سلسیوس و رطوبت ظرفیت مزرعه‌ای نگهداری و پس از گذشت ۲، ۲۰،٦۰، ۹۰ و ۱۲۰ روز نمونه‌برداری شد و با استفاده از محلول DTPA,0.005 M عصاره‌گیری

1- Humic acid
2- Fulvic acid
3- Leonardite

و تعیین غلظت شدند (۲۱). همچنین شکل‌های شیمیایی شامل: محلول و تبادلی، جذب شده در بخش کربنات‌ها، اکسیدهای آهن و آلومینیم، مواد آلی و مقادیر باقی‌مانده (جدول ۱) توسط دستگاه جذب اتمی Shimadzu 6300 در زمان‌های قید شده اندازه‌گیری شدند (۳۲). تجزیه آماری و مقایسه میانگین آن‌ها با استفاده از نرم‌افزار GenStat, V_{12} انجام شد.

جدول ۱- خلاصه روش عصاره‌گیری دنباله‌ای.

Table 1. Summary of the sequence extraction method.

مرحله (Step)	شکل‌های شیمیایی (Chemical forms)	عصاره‌گیر (Extractor)	درجه حرارت (Temperature-C^0)	اسیدیته (pH)	زمان (Time-hour)
1	تبادلی (Exchangeable)	$MgCl_2$, 1M	25	7	1
2	کربناتی (Carbonate)	NaOAc, 1M	25	5	5
3	متصل به اکسیدآهن- منگنز (Fe-Mn Oxide)	NH_2OH-HCl,0.04M	96	2	6
4	متصل به مواد آلی (Related to Organic matter)	H_2O_2, 30%	85	2	3
5	باقی‌مانده (Residual)	HNO_3-HCl	100	-	2

نتایج و بحث

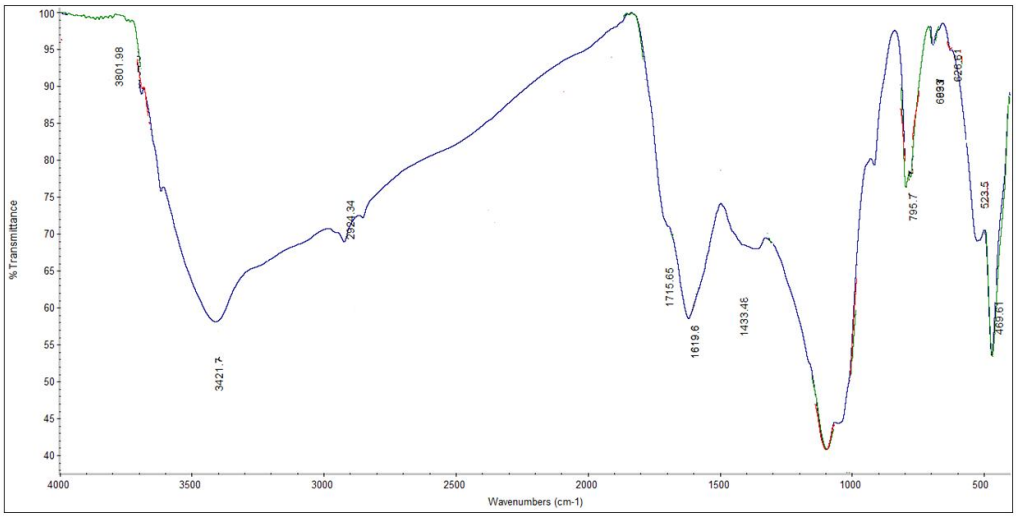
ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌های مورد مطالعه در جدول ۲ نشان داده شده است. اسیدیته خاک‌های مورد مطالعه در محدوده قلیایی و درصد نسبی ذرات عمدتاً با مقدار رس زیاد، سنگین بافت تعیین شدند. مقدار کربنات‌کلسیم معادل خاک‌ها در محدوده‌ی ۱۷/۵-۲۳/۵ درصد مشاهده شد. بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار کربن آلی خاک‌ها به‌ترتیب ۱/۹۰ و ۰/۵٤ درصد و شوری خاک نیز در محدوده کم تا متوسط ارزیابی شدند (۵). مقدار منگنز قابل‌استخراج به روش DTPA که شاخصی از قابلیت دسترسی آن‌ها برای گیاه در خاک‌های آهکی است و در محدوده کم تا خیلی کم ارزیابی شدند (۱). نتایج حاصله نشان داد که منگنز قابل‌استفاده در خاک‌های مورد مطالعه به لحاظ اختلاف در خصوصیات فیزیکوشیمیایی متفاوت بودند (جدول ۲).

جدول ۲- برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌های مورد مطالعه.

Table 2. Some physicochemical properties of studied soil.

پارامترها Parameter	اردشاهی (٤) (Ordshahi)	ترکمان (۳) (Torkman)	دولاما (۲) (Dolama)	بالانج (۱) (Balanj)
رس (Clay٪)	39.6	39.6	47.1	44.6
کربنات‌کلسیم معادل (CCE%)	17.5	18	20	23.5
اسیدیته (pH)	8.01	7.80	7.85	7.65
کربن آلی (OC٪)	1.04	1.84	1.90	0.54
هدایت الکتریکی EC ($dS\ m^{-1}$)	0.80	1.10	0.90	0.50
ظرفیت تبادل کاتیونی CEC ($cmolc\ kg^{-1}$)	24.5	29.5	33.7	30
منگنز قابل‌استفاده Mn_{ava} ($mg\ kg^{-1}$)	4.5	3.2	2.75	3.83

طیف FT-IR لئوناردیت نشان داد که لئوناردیت دارای گروه‌های عاملی فراوان از جمله هیدروکسیل، کربونیل و آمینی می‌باشد (شکل ۱). به‌طوری‌که پیک ناحیه $3410cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های OH و NH و پیک ناحیه $2940\ cm^{-1}$ ناشی از ارتعاشات چرخشی گروه‌های NH می‌باشد. همچنین پیک‌های ثبت شده در ناحیه بین $400\ cm^{-1}$ تا $600\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های C-H حلقه‌های بنزنی لئوناردیت است. پیک ناحیه $1715cm^{-1}$ نیز مربوط به گروه‌های کربونیل (C=O) است. حضور گروه‌های عاملی تشکیل کمپلکس‌های آلی را تسهیل نموده و باعث افزایش منگنز قابل‌استفاده برای گیاه می‌شود.



شکل ۱- طیف FT-IR گرفته شده از لئوناردیت.

Figure 1. FT-IR spectrum taken from leonardite.

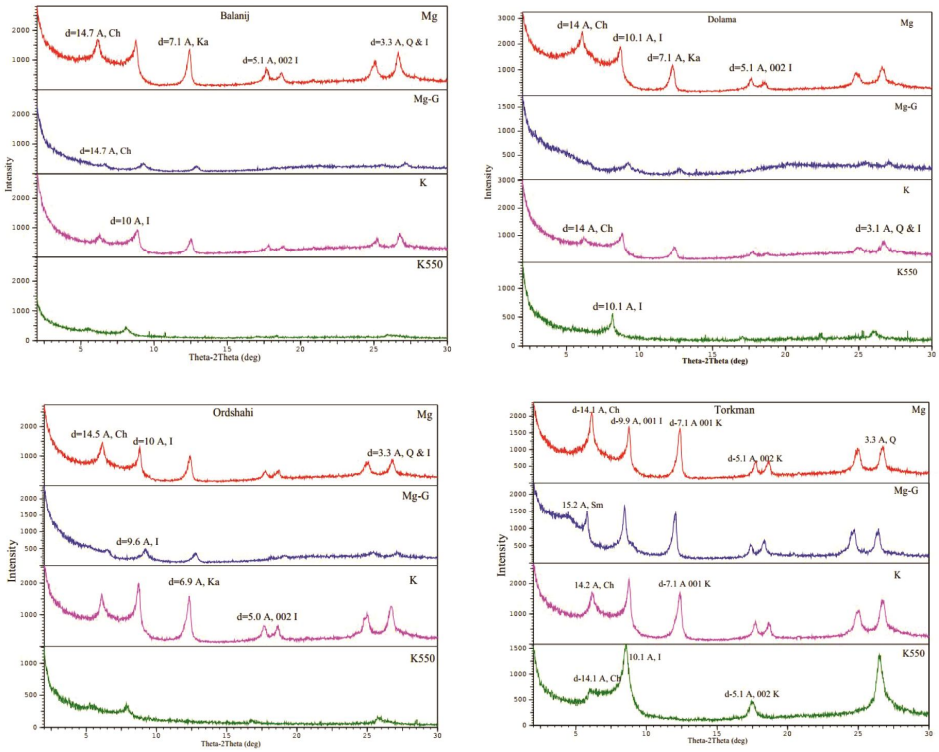
کانی‌شناسی رس: نتایج حاصل از پراش‌نگارها نشان داد که کانی غالب خاک‌های منطقه مورد مطالعه عمدتاً ایلایت می‌باشد و کانی اسمکتیت که از کانی‌های مؤثر در فرایندهای جذب و واجذب عناصر می‌باشد در خاک‌های مورد مطالعه به غیر از خاک ترکمان حداقل مقدار را به خود اختصاص دادند (شکل ۲). مقادیر نیمه‌کمی کانی‌های رس در جدول ۳ نشان داده شده است. خاک بالانج به لحاظ مقدار رس غنی بوده ولی نوع رس آن در افزایش CEC نقش کم‌تری داشت.

جدول ۳- مقادیر نیمه‌کمی کانی‌های غالب در خاک‌های مورد مطالعه.

Table 3. Semi-quantitative of predominant minerals in studied soils.

خاک‌ها (Soils)	کائولینیت (Kaolinite)	ایلیت (Ilitte)	کلریت (Chlorite)	اسمکتیت (Smectite)
	٪			
بالانج (Balanj)	23.1	61.5	9.2	6.2
دولاما (Dolama)	25.3	52.6	16.8	5.3
ترکمان (Torkman)	26.1	34.2	16.6	23.1
اردشاهی (Ordshahi)	32.1	42.8	18.9	6.2

بر اساس پراش نگارها خاک دولاما حداقل مقدار کانی از گروه اسمکتیت (۵/۳ درصد) مشاهده شد. به‌طوری‌که پیک ١٤ انگسترم در تیمار با منیزیم-گلیکول عمدتاً به کائولینیت و ایلایت منتقل شده است و می‌توان گفت که مقدار کلرایت نیز کم می‌باشد. کانی‌های رسی در خاک ترکمان تقریباً توزیع یکنواختی داشت و نسبت به سایر خاک‌ها اسمکتیت زیادی داشت. با توجه به ویژگی اقلیم منطقه مورد مطالعه که دارای اقلیم خشک و نیمه‌خشک می‌باشد، حضور کائولینیت در خاک‌ها را نمی‌توان به فرایندهای پدوژنیک حال حاضر نسبت داد بلکه حضور آن‌ها می‌تواند نتیجه فرایندهای پدوژنتیکی زمان گذشته باشد. پژوهشگران وجود کائولینایت در خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک ایران را مانند بسیاری از خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک جهان ناشی از توارث از مواد مادری می دانند (۱۱). از طرفی شرایط منطقه برای تشکیل پدوژنیک کائولینایت مهیا نیست. چرا که کائولینایت معمولاً تحت شرایط گرم و مرطوب و دامنه هوادیدگی شدید تشکیل می‌شود و امکان تشکیل کانی کائولینایت در اقلیم‌های خشک وجود ندارد (۱۱). بنابراین به‌دلیل عدم وجود شرایط لازم برای تشکیل این کانی در خاک‌های منطقه مورد مطالعه، احتمالاً این کانی از مواد مادری این ناحیه به ارث رسیده است. هم‌چنین به‌نظر می‌رسد که کانی ایلیت و کلریت، میراث خاک‌های به جا مانده از سنگ‌های کم‌تر دگرگونی شده و یا دیاژنتیکی بوده و تشکیل این کانی‌ها در مناطق سردسیری با تخریب فیزیکی رسوبات دریایی مشاهده می‌شود (١٦). تنوع و درصد نسبی کانی‌ها در خاک یکی از عوامل مهم در فرآیندهای جذب می‌باشد به‌طوری‌که پژوهشگران ابراز داشتند حضور کانی‌های مختلف می‌تواند شکل‌های شیمیایی و رفتار جذب و واجذب فلزات سنگین را تحت‌تأثیر قرار دهد (٦).



شکل ۲- پراش نگار پرتو ایکس برای خاک‌های مورد مطالعه.

Figure 2. X-ray diffraction for the studied soils.

منگنز استخراج شده با DTPA: تجزیه واریانس نشان داد که اثر اصلی لئوناردیت، نوع خاک و اثرات متقابل آن‌ها در افزایش منگنز قابل‌استفاده خاک‌های مورد مطالعه معنی‌دار بود (P<۰/۰۰۱) (جدول ٤) به‌طوری‌که با افزایش مقدار لئوناردیت منگنز بیش‌تری استخراج شد. بر این اساس بیش‌ترین مقدار منگنز قابل‌استفاده در تیمار ٤ درصد لئوناردیت اتفاق افتاد. همچنین بین تیمارها (درصد لئوناردیت) اختلاف معنی‌دار وجود داشت. پژوهشگران گزارش کردند که افزایش مواد هومیکی باعث افزایش فراهمی عناصر برای گیاه شده و در نتیجه افزایش جذب و وزن خشک گیاه می‌شود (۱۳). مواد هومیکی ممکن است حاوی مقادیر متفاوتی از هومیک و فولویک اسید باشند که تحت این شرایط میزان استخراج عناصر از خاک متفاوت خواهد شد. بائوچات و همکاران (۲۰۱٦) گزارش کردند که هومیک اسید باعث افزایش فراهمی عناصر شده است در حالی‌که فولویک اسید باعث کاهش آن‌ها شد (۲).

جدول ٤- تجزیه واریانس اثر لئوناردیت بر منگنز قابل‌استفاده (DTPA) در خاک‌های مورد مطالعه.

Table 4. Analysis variance of leonardite on Mn available (DTPA) in studied soils.

منابع (Source)	۱۲۰ روز (120 day)	۹۰ روز (90 day)	۲۰ روز (20 day)	درجه آزادی (df)
لئوناردیت (Leonardite)	28.28***	9.195***	3.93***	2
خاک (Soil)	9.142***	4.006***	5.279***	3
لئوناردیت * خاک (Leonardite*Soil)	0.639***	0.225***	0.294***	6
خطای استاندارد (SE)	0.115	0.152	0.127	12
ضریب تغییرات (C.V(%))	1.7	2.8	2.5	-

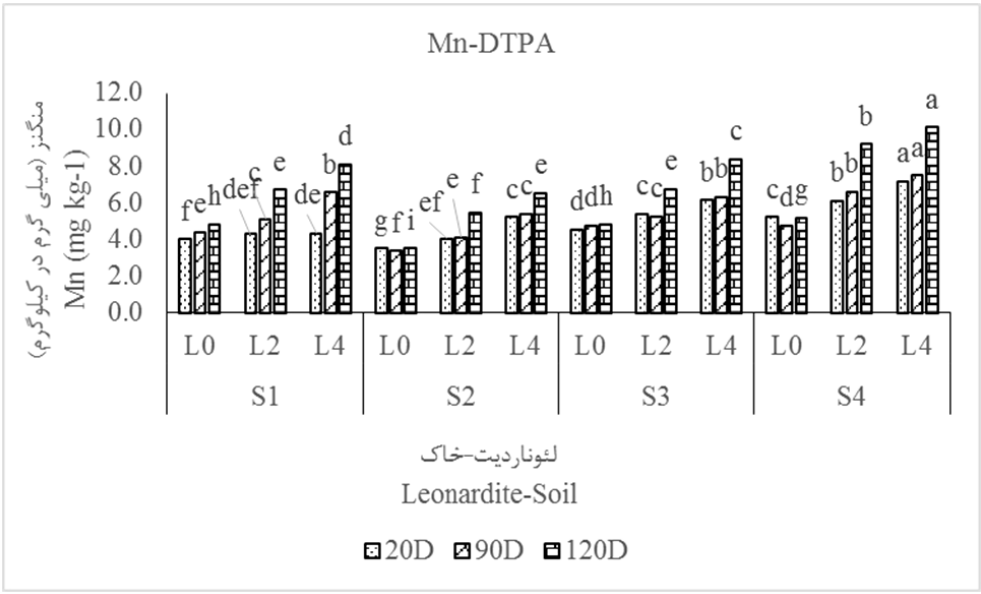
*** معنی‌دار در سطوح احتمال ۰/۱ درصد

*** Significant at 0.1% probability levels

مقدار منگنز قابل استخراج با DTPA در نمونه شاهد در طول دوره انکوباسیون معنی‌دار نبود در حالی‌که در نمونه‌های تیمارشده با لئوناردیت متفاوت بودند و با افزایش زمان تماس با لئوناردیت مقدار منگنز قابل‌استخراج افزایش یافت به‌طوری‌که بیش‌ترین مقدار آن در ۱۲۰ روز تعیین شد. این اختلاف ممکن است ناشی از تغییرات پتانسیل ریداکس و یا واکنش‌پذیری ضعیف منگنز با ترکیبات هومیکی باشد. دولتی (۲۰۱۵) گزارش داد که با گذشت زمان تبدیل عناصر از شکلی به شکل دیگر صورت می‌گیرد (۸). این رخداد ممکن است تحت‌تأثیر تغییر موضعی pH محیط باشد که توسط جاذب اتفاق می‌افتد. طی پژوهش‌های پاول و همکاران (۲۰۱۰) اعلام کردند که لینیت باعث کاهش pH محلول خاک می‌شود. لازم به ذکر است pH لئوناردیت ۳/٦۷ بوده و می‌تواند به‌صورت موضعی و موقت، اسیدیته محل تماس را کاهش دهد (۲٦).

مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که بیش‌ترین مقدار منگنز استخراج‌شده از خاک ٤ (اردشاهی) و کم‌ترین مقدار آن در خاک ۲ (دولاما) در تیمار ٤ درصد مشاهده شد (شکل ۳). خاک ۲ منگنز قابل‌استفاده اولیه کم‌تر، رس، ظرفیت تبادلی کاتیونی و کربنات‌کلسیم معادل بیش‌تری بود که در نتیجه حداقل مقدار منگنز استخراج شد. پژوهشگران با مطالعه

عناصر کم‌مصرف خاک‌های اینسپتی‌سول پنجاب هند گزارش کردند که مقدار عناصر کم‌مصرف (کل) مثل آهن و منگنز با افزایش درصد رس، سیلت و CEC افزایش می‌یابد و با افزایش میزان ماده آلی، مقدار قابل‌استخراج عناصر با محلول DTPA افزایش ولی با افزایش pH، درصد شن و آهک کاهش یافت (۳۰). همچنین زیادی کانی کائولینیتی و افزایش منگنز قابل‌استفاده در خاک ٤ نسبت به سایر خاک‌ها منطقی به‌نظر می‌رسد. کاراک و همکاران (۲۰۰۵) نشان دادند که با افزایش مقدار کائولینیت در بخش رس، کادمیوم کم‌تری جذب و باعث افزایش مقدار آن در بخش محلول خاک شده است و نتایج خود را موافق با نظریات کاباتا (۲۰۰٤) اعلام کرد (١٤ و ١٧).

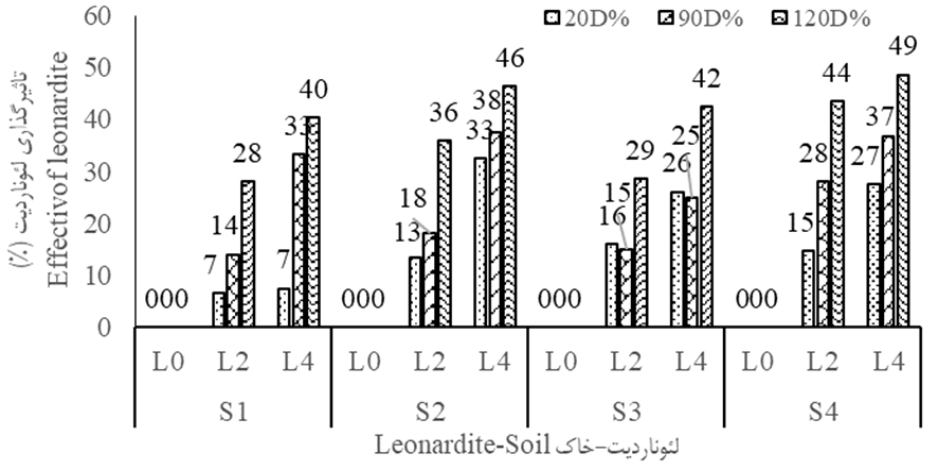


شکل ۳- مقایسه میانگین اثرات متقابل خاک- لئوناردیت در مقدار منگنز قابل استخراج با DTPA.

Figure 3. Comparison of mean soil-Leonardite interaction in Mn content extractable with DTPA.

L_0، L_2 و L_4 به‌ترتیب لئوناردیت ۰، ۲ و ٤ درصد و S_1، S_2، S_3 و S_4 به‌ترتیب خاک‌های ۱، ۲، ۳ و ٤.

معنی‌دارشدن اثرات متقابل فاکتورها (خاک × لئوناردیت)، بیانگر وجود واکنش‌پذیری شدید بین آن‌ها بوده و باعث تغییرات شیمیایی از جمله تغییر pH در محیط خاک شده است. مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که تأثیرپذیری متقابل خاک و لئوناردیت در خاک ۲ و ٤ نسبت به خاک ۱ و ۳ بیش‌تر بود (شکل ٤). این نتیجه بیانگر رفتار متفاوت لئوناردیت با خاک در رهاسازی عناصر می‌باشد. همچنین درصد تأثیرگذاری توام خاک و سطوح مختلف لئوناردیت در ۱۲۰ روز انکوباسیون در استخراج منگنز قابل‌استفاده بیش‌ترین مقدار بود و در ۲۰ روز اول کم‌ترین مقدار مشاهده شد (شکل ٤).



شکل ٤- تأثیرگذاری اثرات متقابل لئوناردیت و خاک در مقدار منگنز قابل‌استخراج با DTPA.

Figure 4. The effect of Leonardite - soil interactions on the amount of Mn extractable to DTPA.

شکل‌های شیمیایی منگنز: مقادیر شکل‌های شیمیایی Mn جذب‌شده در بخش تبادلی، کربنات‌های کلسیم، اکسیدهای فلزی، کربن آلی (و در نهایت بخش باقی‌مانده تحت‌تأثیر لئوناردیت تعیین شد. شکل‌های شیمیایی منگنز طی سه دوره زمانی شامل ۲۰، ۹۰ و ۱۲۰ روز تعیین شدند.

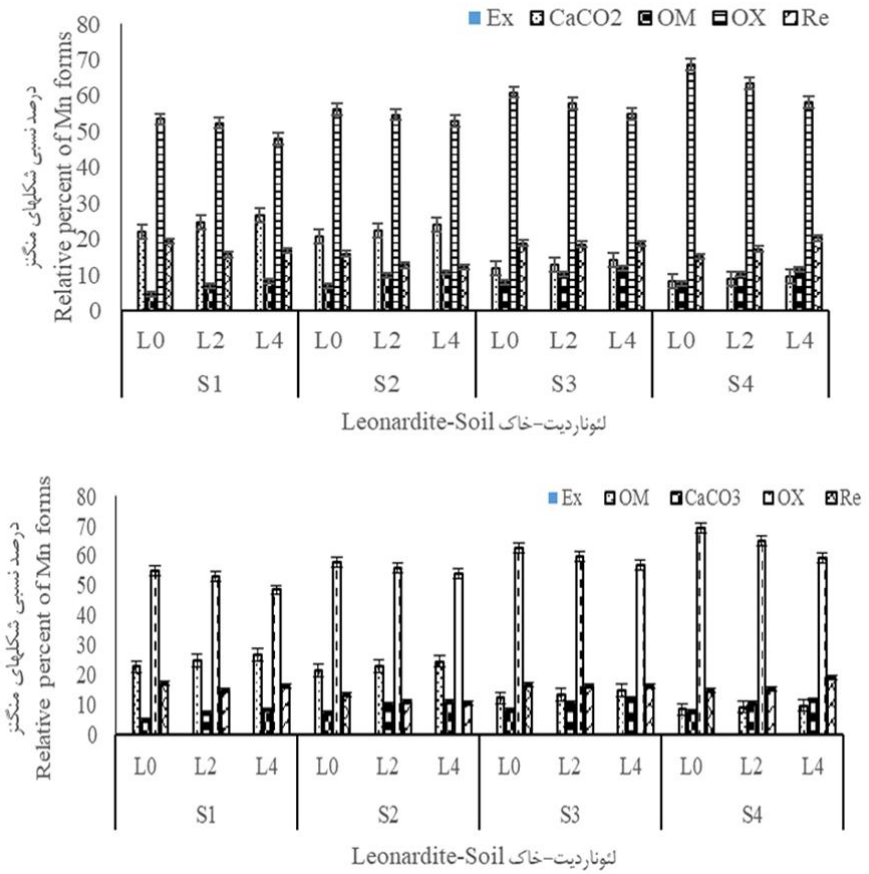
نتایج نشان داد که مقادیر شکل‌های شیمیایی منگنز در خاک‌های مختلف تحت‌تأثیر لئوناردیت و نوع خاک متفاوت بودند. بیش از ۸۵-۷٦ درصد از منگنز (قابل‌استفاده، کربناته، اکسیدی و مواد آلی) در روش عصاره‌گیری متوالی استخراج شد. نتایج نشان داد که بخش عمده‌ای از منگنز در شکل اکسیدی (بیش از ۵۰ درصد) و کم‌ترین مقدار آن در بخش تبادلی (کم‌تر از ۰/۱ درصد) جذب شده است. منگنز جذب‌شده در بخش آلی نیز قابل‌توجه بوده و بین ۹ الی ۲۷ درصد را به خود اختصاص داد. بنابراین می‌توان با افزایش بخش آلی خاک منگنز بیش‌تری در اختیار گیاه قرار داد. مقدار منگنز جذب‌شده در بخش آلی خاک‌ها متفاوت بود و کم‌ترین مقدار آن در خاک ٤ و بیش‌ترین مقدار در خاک‌های ۱ و ۲ مشاهده شد (شکل ۵).

تجزیه واریانس نشان داد که اثرات اصلی خاک، لئوناردیت و همین‌طور اثرات متقابل آن‌ها در تغییر مقدار شکل‌های شیمیایی منگنز معنی دار شدند ($P<۰/۰۰۱$) (جدول ۵). این تغییرات در خاک‌های مختلف بر اساس خواص و ویژگی‌های منحصر به فرد خود تحت‌تأثیر لئوناردیت متفاوت بود. مقایسه میانگین شکل‌های شیمیایی Mn در شکل ٦ نشان داده شده است.

جدول ۵- تجزیه واریانس اثر لئوناردیت و خاک بر شکل‌های شیمیایی منگنز.

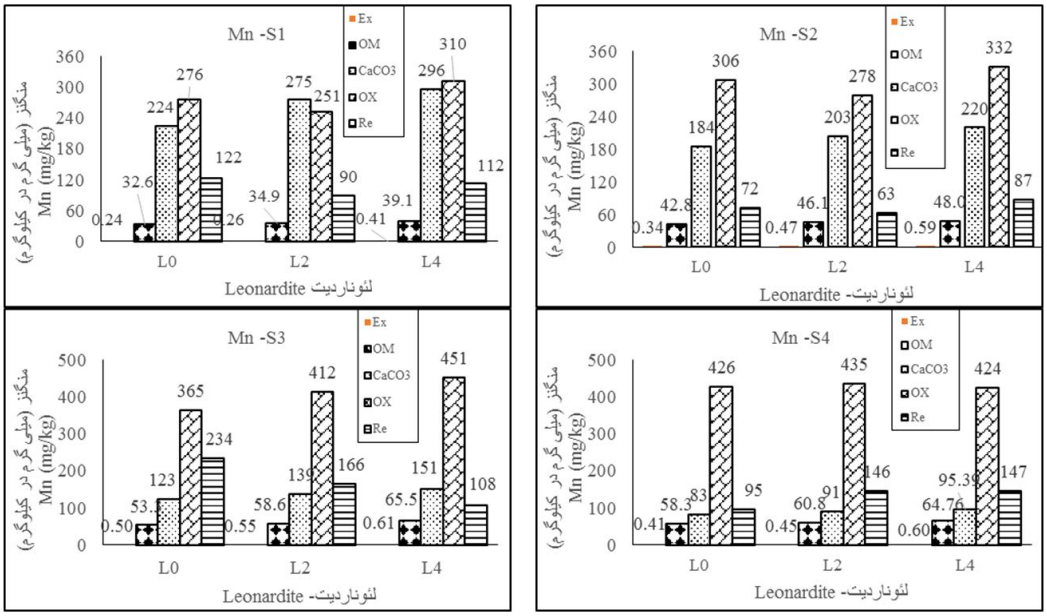
Table 5. Analysis variance of the effects of leonardite and soils on chemical forms of Mn.

منبع (Source)	درجه آزادی (df)	قابل تبادل (Exchangable)	کربنات‌کلسیم ($Mn\text{-}CaCO_3$)	متصل به مواد آلی (attached to OM)	متصل به اکسیدها (attached to oxides)	باقی‌مانده (Residual)
لئوناردیت (Leonaedite)	2	0.06790***	2774.16***	3413.4***	5784.7***	228.4^{ns}
خاک (Soil)	3	0.0691355***	35076.9***	33062.5***	16711.3***	4714.3***
لئوناردیت*خاک (Leonardite* Soil)	6	0.0027114**	342.21***	1204.6***	929.2*	1328.3*
خطای آزمایشی (St. Error)	12	0.023	3.96	12.5	16.8	16.4
ضریب تغییرات (%)(C.V)		5.0	2.3	3.5	4.2	14.8



شکل ۵- درصد نسبی Mn جذب‌شده در بخش‌های مختلف تحت‌تأثیر لئوناردیت در خاک‌های مورد مطالعه.

Table 5. The relative percentage of adsorbed Mn in different section affected of leonardite in studied soils.

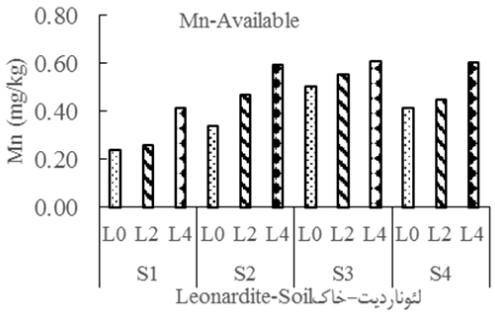


شکل ٦- مقایسه میانگین شکل‌های شیمیایی منگنز تحت‌تأثیر لئوناردیت در خاک‌های مورد مطالعه.

Figure 6. Comparison of the mean chemical forms of Mn affected of Leonardite in studied soils.

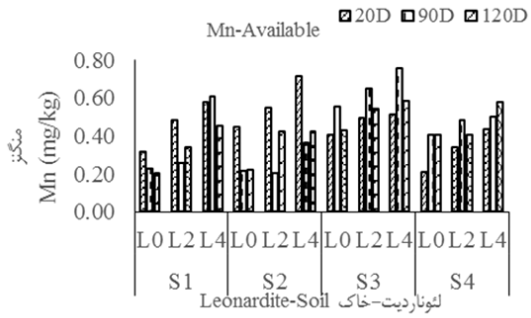
شکل قابل‌استفاده منگنز (تبادلی و محلول): نتایج نشان داد که بخش بسیار کم‌تری از Mn (کم‌تر از ۰/۱ درصد نسبت به کل) مربوط به شکل قابل‌استفاده می‌باشد. اثرات اصلی خاک، لئوناردیت و همین‌طور اثرات متقابل آن‌ها در تغییر منگنز قابل‌استفاده معنی‌دار شدند (P<۰/۰۰۱) و کاربرد لئوناردیت باعث افزایش منگنز قابل‌استفاده در خاک‌ها شد این مقدار در تیمار ٤ درصد لئوناردیت (۰/٤۱ میلی‌گرم در کیلوگرم) تأثیر بیش‌تری نسبت به شاهد (۰/۲۳ میلی‌گرم در کیلوگرم) در مقایسه با ۲ درصد (۰/۲٦ میلی‌گرم در کیلوگرم) لئوناردیت داشت به‌عبارتی دیگر تیمار ۲ و ٤ درصد لئوناردیت به‌ترتیب باعث افزایش ۲۳/۱ و ۳۷/۸ درصد منگنز قابل‌استفاده خاک‌ها نسبت به شاهد شدند (شکل ۷). بیش‌ترین مقدار منگنز قابل‌استفاده در خاک‌های ۳ و ٤ و کم‌ترین مقدار در خاک ۱ به مقدار ۰/۲٤ میلی‌گرم در کیلوگرم تعیین شد.

بوچات و همکاران (۲۰۱٦) افزایش فراهمی عناصر سنگین (Cu, Zn, Ni, Cr, Cd, Pb, As) تحت‌تأثیر کاربرد هومیک اسید را گزارش کردند و برای کروم (Cr) افزایش فراهمی ٦۵/۵ درصدی را اعلام کردند (۲). تغییر شکل‌های شیمیایی منگنز تحت‌تأثیر لئوناردیت در طول دوره ۱۲۰ روز نیز معنی‌دار شد. تغییر مقادیر منگنز قابل‌استفاده در طول دوره انکوباسیون عمدتاً تحت‌تأثیر نوع خاک، لئوناردیت و تغییرات ناشی از فرایندهای اکسایش- کاهش منگنز تحت‌تأثیر تغییرات رطوبت، همزدن خاک‌ها (هوادهی) و اکسایش گروه‌های عاملی لئوناردیت باشند. همچنین تغییرات موضعی pH خاک‌ها تحت‌تأثیر لئوناردیت نیز می‌تواند دلیلی بر این تغییر باشد. لازم به ذکر است تغییر شکل قابل‌استفاده منگنز به لحاظ کمی در خاک‌های مختلف متفاوت بود. مقایسه میانگین منگنز قابل‌استفاده در شکل ۸ در طول دوره انکوباسیون نشان داده شده است.



شکل ۷- مقایسه میانگین مقادیر منگنز قابل‌استفاده تحت‌تأثیر لئوناردیت در خاک‌های مورد مطالعه.

Figure 7. Comparison of mean available Mn affected of leonardite in studied soils.



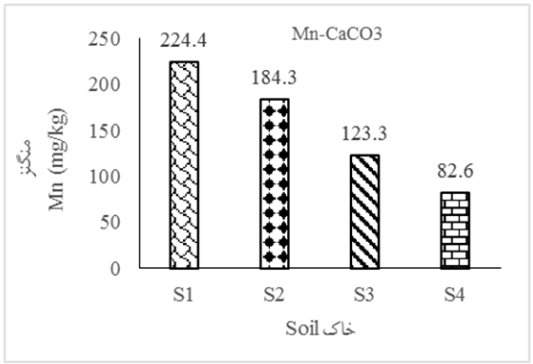
شکل ۸- مقایسه میانگین مقادیر منگنز قابل‌استفاده تحت‌تأثیر لئوناردیت.

Figure 8. Comparison of mean available Mn affected of Leonardite.

اثرات متقابل لئوناردیت و خاک در طول دوره (۱۲۰ روز) هم‌چنان افزایش منگنز قابل‌استفاده را در برداشت به‌عبارت دیگر پتانسیل افزایش منگنز تحت‌تأثیر لئوناردیت در طول دوره حفظ شده بود. بر این اساس لئوناردیت می‌تواند منگنز مورد نیاز گیاه را در طول دوره رشد تأمین کند. تأثیرگذاری لئوناردیت در خاک‌های مورد مطالعه متفاوت بود و بیش‌ترین کارایی در خاک ۱ با ٥۲/٦ درصد و کم‌ترین آن در خاک ٤ با ۳۵ درصد مشاهده شد. تفاوت عملکرد لئوناردیت در افزایش بخش قابل‌استفاده منگنز خاک‌ها می‌تواند به‌دلیل اختلاف در نوع کانی‌های رس، میزان آهک و مواد آلی تشکیل‌دهنده خاک‌ها باشد.

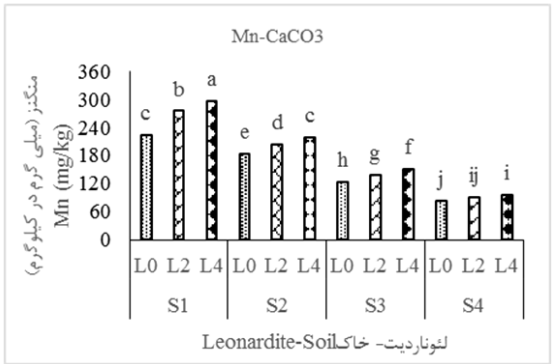
شکل کربناتی منگنز: نتایج نشان داد که بخش قابل‌توجهی از منگنز در بخش کربناتی خاک‌ها جذب شده است. منگنز جذب‌شده در بخش کربناته خاک‌های مختلف به لحاظ تفاوت در مقدار کربنات‌کلسیم خاک، متفاوت بودند. بر این اساس بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار Mn جذب‌شده در بخش کربناتی، به‌ترتیب در خاک شماره ۱ و ٤ نسبت به سایر خاک‌ها مشاهده شد (شکل ۹). خاک شماره ۱ و ٤ به‌ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار کربنات‌کلسیم را دارا هستند. پژوهشگران نشان دادند که پیوند بین فلزات و کربنات‌ها سست بوده و می‌تواند تحت‌تأثیر تغییر شرایط محیطی به سایر شکل‌ها تبدیل شوند (۳٦).

کاربرد لئوناردیت باعث افزایش مقادیر جذب منگنز در بخش کربناتی خاک‌ها شد. تجزیه واریانس نشان داد که اثرات اصلی و متقابل فاکتورها (لئوناردیت و خاک) در جذب Mn معنی‌دار شدند ($P<0/01$). روند افزایش با زیاد شدن کربنات در خاک همسو بود به‌طوری‌که بیش‌ترین تأثیر در خاک شماره یک با ۱۳/۳ درصد و کم‌ترین تأثیر در خاک شماره ٤ با ۱۰/۱ درصد افزایش مشاهده شد. همچنین متوسط عملکرد لئوناردیت در تیمار ۲ درصد (۸/۲ درصد) در مقایسه با ٤ درصد (۱٤/۹ درصد) نسبت به شاهد معنی‌دار بود (شکل ۱۰). سمیعی و بستانی (۲۰۱٦) افزایش Mn در بخش کربنات را تحت‌تأثیر کاربرد فاضلاب شهری گزارش دادند (۲۸). حسینیان رستمی و همکاران (۲۰۱۳) نیز با اضافه کردن کمپوست و کود گاوی که حاوی مواد هومیکی هستند، افزایش سرب در شکل کربناتی را گزارش کردند (۱۲). دولتی (۲۰۱۵) گزارش داد که رفتار لئوناردیت با عناصر در خاک‌های مختلف متفاوت است بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تأثیر لئوناردیت در افزایش میزان قابل‌استفاده بودن عناصر مختلف عملکرد متفاوتی را نشان می‌دهد و نمی‌توان نتایج عملکرد لئوناردیت را به همه عناصر تعمیم داد. می‌توان این امر را به ویژگی‌های اختصاصی و شیمی عناصر ارتباط داد (شکل ۱۰).



شکل ۹- منگنز جذب‌شده به شکل کربناتی برای نمونه شاهد.

Figure 9. Manganese absorbed in carbonate form for blank.

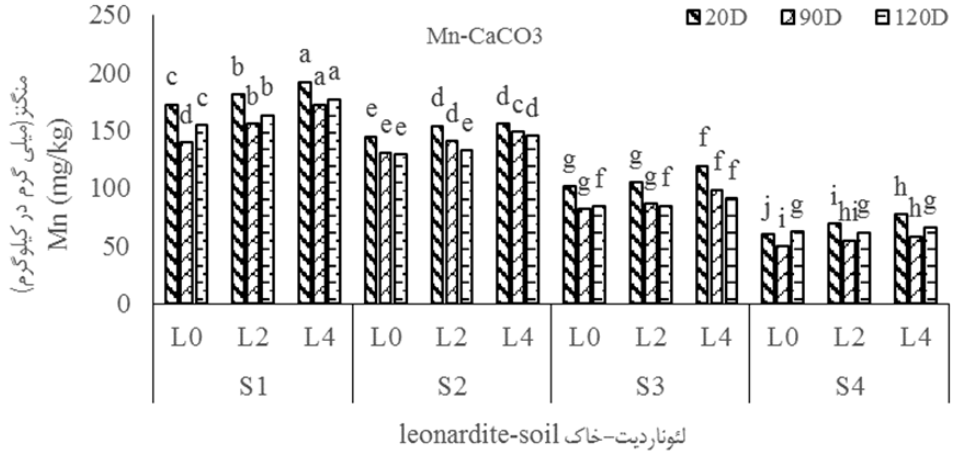


شکل ۱۰- منگنز جذب‌شده به شکل کربناتی تحت‌تأثیر لئوناردیت.

Figure 10. Manganese absorbed in carbonate form affected by leonardite.

تغییرات Mn جذب‌شده در بخش کربناتی خاک در طول دوره انکوباسیون نیز معنی‌دار بود. به‌نظر می‌رسد تغییرات حاصله تابعی از فعل انفعالات شیمیایی بین آهک و لئوناردیت و یا ممکن است تابعی از فعال و یا غیرفعال بودن آهک در این تغییرات باشد. لازم به ذکر است افزایش Mn

جذب‌شده تحت‌تأثیر لئوناردیت در بخش کربناتی خاک در روزهای ابتدایی بیش‌تر بود و با گذشت زمان نسبتاً کاهش جزئی را نشان داد (شکل ۱۱) ولی در طولانی‌مدت همچنان پتانسیل افزایش در طول دوره ۱۲۰ روزه ادامه داشت. افزایش جذب در روزهای نخست را می‌توان به سریع بودن واکنش بین لئوناردیت و کربنات خاک ارتباط داد چرا که این تغییرات با کم شدن مقدار کربنات خاک (خاک شماره ٤) کم‌تر بود. به‌نظر می‌رسد لئوناردیت باعث افزایش فعالیت کربنات خاک شده و متعاقباً افزایش منگنز در این بخش را باعث شده است.

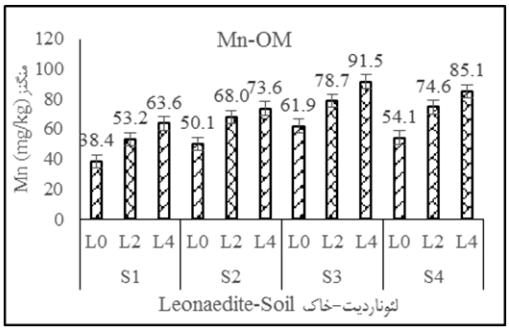


شکل ۱۱- منگنز جذب‌شده در بخش کربناتی تحت‌تأثیر لئوناردیت در طول دوره انکوباسیون.

Figure 11. Manganese absorbed in carbonate forms affected by leonardite on incubation period.

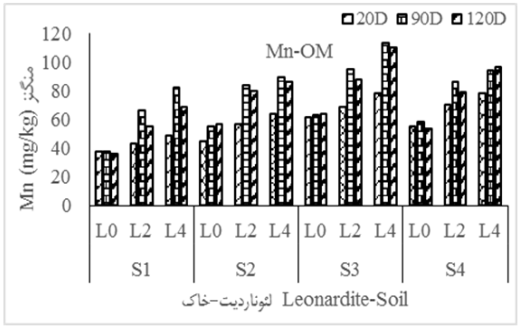
منگنز جذب‌شده در بخش آلی: منگنز جذب‌شده در بخش کربن آلی تحت‌تأثیر لئوناردیت در خاک‌های مورد مطالعه افزایش معنی‌دار و یکنواختی را نشان دادند. مواد هومیکی علاوه بر تشکیل کمپلکس با فلزات، می‌تواند آن‌ها را به‌صورت قابل‌دسترس، نگهداری کنند با این تفاوت که شدت جذب و نگهداری عناصر متفاوت از هم هستند (۳۷). با توجه به این‌که بیش‌ترین مقدار کربن آلی اولیه در خاک دولاما (۱/۹ درصد) و ترکمان (۱/۸٤ درصد) و کم‌ترین مقدار آن در خاک بالانج (۰/٥٤ درصد) مشاهده شد، با افزایش لئوناردیت مقدار منگنز جذب‌شده نیز افزایش معنی‌داری را نشان داد ($P<0/001$). بنابراین بیش‌ترین مقدار منگنز جذب‌شده در بخش آلی خاک مربوط به خاک ۳ و کم‌ترین مقدار در خاک ۱ مشاهده شد (شکل ۱۲). بر اساس نتایج حاصله مقدار منگنز کمپلکس‌شده در بخش آلی رابطه مستقیم با مقدار کربن آلی خاک داشت. همچنین لئوناردیت مورد استفاده با ظرفیت تبادلی ٦۷ میلی‌اکی‌والان بر کیلوگرم حاوی ۳۷ درصد کربن آلی و ۲۸ درصد مجموع هیومیک و فولویک اسید می‌باشد. سمیعی و بستانی (۲۰۱٦) نیز افزایش منگنز در بخش متصل به کربن آلی و تبادلی را تحت‌تأثیر افزایش کمپوست تهیه شده از فاضلاب شهری را گزارش کردند (۲۸). بنابراین لئوناردیت می‌تواند به‌عنوان جاذب و حامل مناسب برای منگنز باشد که به لحاظ تغذیه گیاهان مفید می‌باشد. پژوهشگران نشان دادند که فلزات عمدتاً در بخش فولویک اسید جذب می‌شوند و مکان‌های جذب اختصاصی فلزات در هیومیک اسید محدود می‌باشد (۳).

افزایش جذب منگنز در بخش آلی خاک تحت‌تأثیر لئوناردیت در خاک‌های مختلف تقریباً یکنواخت بود و متوسط آن بین ۲۲ الی ٤۳ درصد نسبت به شاهد مشاهده شد. نتایج نشان داد که تغییرات منگنز در بخش آلی خاک تحت‌تأثیر لئوناردیت در طول دوره انکوباسیون افزایش معنی‌داری را نشان داد این مقدار در روزهای نخست بین ٤/۱ الی ۱٦/٦ درصد بود و با گذشت زمان به ۳۲/٤ الی ٥٤/٦ درصد بر اساس سطح تیماری لئوناردیت افزایش یافت (شکل ۱۳).



شکل ۱۲- منگنز جذب‌شده به شکل آلی تحت‌تأثیر لئوناردیت.

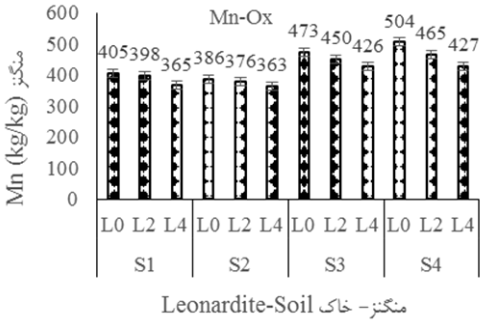
Figure 12. Manganese absorbed in organic carbon forms affected by leonardite.



شکل ۱۳- منگنز جذب شده به شکل آلی تحت‌تأثیر لئوناردیت در طول دوره انکوباسیون.

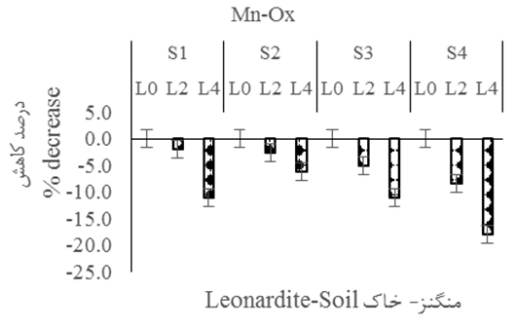
Figure 13. Manganese absorbed in organic forms affected by leonardite on incubation period.

شکل اکسیدی منگنز: منگنز بومی موجود در بخش اکسیدهای Fe-Mn خاک‌های مختلف متفاوت بود (شکل ۱٤). خاک ٤ با بیش‌ترین مقدار ($۵۰٤ mg kg^{-1}$) و خاک ۲ با کم‌ترین مقدار منگنز ($۳۸٦ mg kg^{-1}$) جذب شده در بخش اکسیدهای تیمار شاهد مشاهده شد. نتایج نشان داد که تغییر غلظت منگنز در شکل وابسته به اکسیدهای Fe-Mn تحت‌تأثیر لئوناردیت، خاک و اثرات متقابل آن‌ها معنی‌دار شد (جدول ٥) و کاربرد لئوناردیت باعث کاهش منگنز متصل به بخش اکسیدهای آهن و منگنز شد ($P<۰/۰۱$) و این کاهش در خاک‌های مورد مطالعه متفاوت بود. سمیعی و بستانی (۲۰۱٦) گزارش کردند که در سال دوم با افزایش کمپوست تهیه شده از فاضلاب شهری مقادیر کمّی منگنز در بخش وابسته به اکسیدها کاهش یافت (۲۸). نتایج بیانگر آن است که متوسط سهم تیمار L_2، ٤/٥ و تیمار L_4، ۱۱/٦ درصد در کاهش منگنز نسبت به شاهد مشاهده شد. بنابراین بیش‌ترین کارایی لئوناردیت در خاک ٤ و کم‌ترین آن در خاک ۲ مشاهده شد (شکل ۱٥). تفاوت در کاهش منگنز بخش اکسیدهای Fe-Mn خاک‌های مورد مطالعه را می‌توان به رفتار لئوناردیت و وجود تفاوت در ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نسبت داد. پاول و همکاران (۲۰۱۰) نیز کاهش عناصر جذب‌شده در شکل اکسیدی را با افزایش لینیت بیان داشتند و اعلام کردند که کادمیم با پیوندی ضعیف به شکل تبادلی و اکسیدهای آهن و منگنز متصل شده و تحت‌تأثیر تغییر شرایط مانند کاهش pH و اکسایش- کاهش به‌راحتی آزاد می‌شوند (۲٦).



شکل ١٤- متوسط منگنز جذب‌شده در بخش اکسیدهای Fe-Mn تحت‌تأثیر لئوناردیت.

Figure 14. The average of Mn absorbed in the Fe-Mn oxide fraction affected by leonarditis.

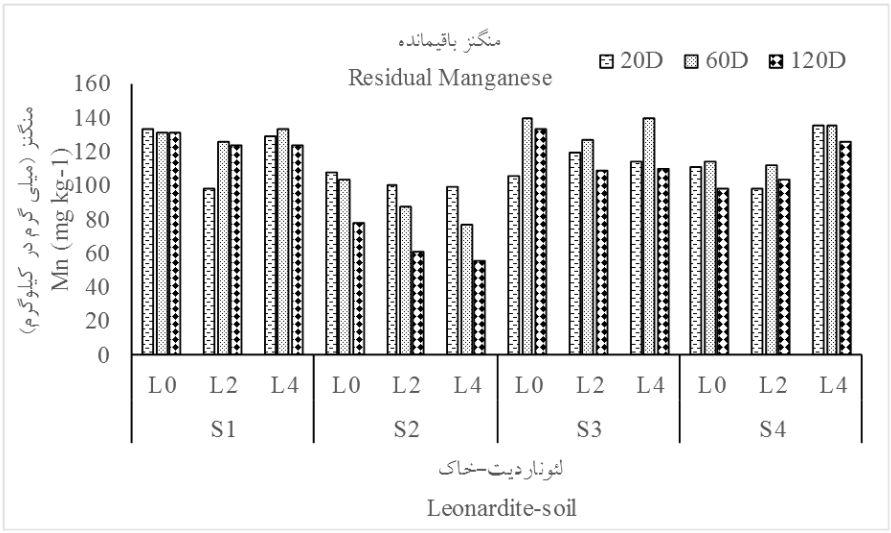


شکل ١٥- متوسط کاهش منگنز جذب‌شده در بخش اکسیدهای Fe-Mn تحت‌تأثیر لئوناردیت.

Figure 15. The average reduction in Mn absorbed in the Fe-Mn oxide fraction on affected by Leonarditis.

تغییرات مقدار منگنز جذب‌شده در بخش اکسیدهای آهن و منگنز در طول دوره انکوباسیون معنی‌دار بود. معمولاً منگنز تحت‌تأثیر تغییرات رطوبتی، درگیر فرایندهای اکسایش و کاهش قرار می‌گیرند بنابراین به احتمال زیاد این تغییرات ناشی از اکسایش و کاهش منگنز طی عمل هوادهی و تغییر رطوبت باشد که در طول دوره انکوباسیون حاصل می‌شد. آن‌چه که مسلم است روند کاهشی منگنز در بخش اکسیدی با گذشت زمان تحت‌تأثیر لئوناردیت تا ۱۲۰ روز حفظ شد.

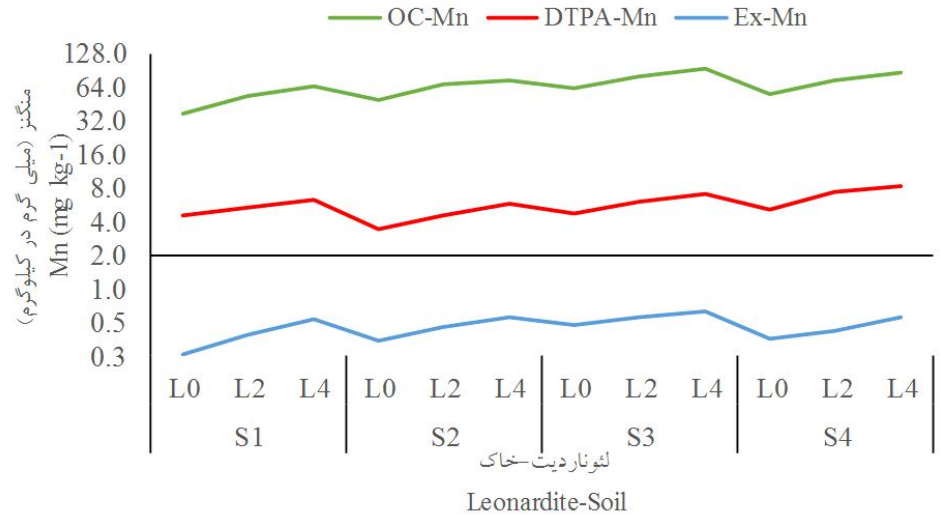
شکل باقی‌مانده منگنز: نتایج نشان داد که مقادیر زیادی از منگنز در قالب شکل‌های قابل تبادل، کربناتی، کربن آلی و اکسیدهای آهن و منگنز استخراج شده است و به لحاظ کمّی بعد از بخش اکسیدی و کربناتی در مرتبه سوم قرار داشت و به‌طور متوسط بین ۱۱ الی ۱۹ درصد را به خود اختصاص داد. کم‌ترین مقدار منگنز باقی‌مانده در خاک ۲ نسبت به سایر خاک‌ها مشاهده شد. تجزیه واریانس نشان داد که تأثیر خاک ($P<۰/۰۰۱$) و اثرات متقابل با لئوناردیت ($P<۰/۰۵$) در مقدار منگنز باقی‌مانده معنی‌دار بود. همچنین تغییر مقدار منگنز بخش باقی‌مانده در طول دوره انکوباسیون نیز معنی‌دار شد (شکل ١٦).



شکل ١٦- تغییرات شکل باقی‌مانده منگنز تحت‌تأثیر لئوناردیت در طول دوره انکوباسیون.

Figure 16. Changes of Mn residual form effected ofleonardite on incubation period.

همبستگی بین منگنز قابل‌استفاده و شکل‌های شیمیایی: بین مقدار Mn قابل‌استخراج با DTPA و شکل قابل‌استفاده (عصاره‌گیری متوالی) همبستگی مثبت و معنی‌داری مشاهده شد ($r=۰/۶۳۱^{**}$). آن‌چه که مسلم است مقدار منگنز استخراج‌شده با DTPA نسبت به شکل قابل‌استفاده بیش‌تر بود. پژوهشگران گزارش کردند که عناصر استخراج‌شده با DTPA شامل شکل‌های محلول در آب، تبادلی، جذب‌شده در بخش آلی و محتملاً بخشی از جذب‌شده در اکسیدها می‌باشد (۸). همچنین همبستگی مثبت و معنی‌داری بین منگنز جذب‌شده در بخش آلی با شکل‌های ذکر شده نیز مشاهده شد (شکل ۱۷). منگنز استخراج‌شده از بخش متصل به کربن آلی بین ۱۲/۳–۴/۹، DTPA بین ۱/۱۵–۰/۵۲ و شکل تبادلی و محلول کم‌تر از ۰/۱ درصد تعیین شدند. نتایج نشان داد که افزایش مقادیر Mn در سه بخش مذکور تحت‌تأثیر لئوناردیت روند مشابهی را به‌دنبال داشت که بیانگر وجود رابطه تنگاتنگ بین شکل‌های شیمیایی عناصر با منگنز استخراج‌شده با DTPA می‌باشد بنابراین به‌نظر می‌رسد در طول دوره رشد گیاه و مصرف منگنز توسط گیاه، همچنان بخش آلی به‌عنوان منبع عمده تأمین‌کننده منگنز گیاه نقش داشته باشد. با این‌حال کاربرد مواد هومیکی از جمله لئوناردیت به‌عنوان حاصلخیزکننده خاک توصیه می‌شود.



شکل ۱۷- رابطه بین منگنز استخراج‌شده با DTPA و شکل‌های شیمیایی آن.

Figure 17. The relationship between the extracted Mn with DTPA and chemical forms.

نتیجه‌گیری کلی

نتایج این پژوهش نشان داد که لئوناردیت می‌تواند شکل‌های شیمیایی عناصر را تغییر دهد و شرایط جذب عناصر برای گیاهان را بهبود بخشد. همچنین بین مقدار منگنز قابل‌استخراج با DTPA و شکل‌های شیمیایی همبستگی مثبت و معنی‌داری مشاهده شد. زمان تماس در تغییر شکل‌های شیمیایی منگنز تحت‌تأثیر لئوناردیت معنی‌دار بود و باعث شده شکل‌های شیمیایی منگنز تغییر یابد. افزایش منگنز در بخش تبادلی، آلی و کربناتی، با کاهش آن از بخش اکسیدهای آهن- منگنز جبران شده است. بنابراین با توجه به نتایج به‌دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که

کاربرد لئوناردیت در افزایش حاصلخیزی و تأمین عناصر غذایی کم‌مصرف مناسب بوده و می‌تواند به‌عنوان حاصلخیزکننده در بهبود عملکرد کمی و کیفی محصولات کشاورزی استفاده شود.

سپاسگزاری

این پژوهش با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه ارومیه و با استفاده از امکانات و تجهیزات گروه علوم و مهندسی خاک دانشکده کشاورزی انجام شده که بدین‌وسیله از مراکز فوق سپاسگزاری می‌نمائیم.

منابع

1. Benton, J., and Jones, J.R. 2012. Plant Nutrition and Soil Fertility Manual. (2th Ed.), By Taylor & Francis Group. LLC, 351p.
2. Boechat, C.L., Pistoia, V.C., Ludtke, A.C., Gianello, C., and Camargo, F.A.D.O. 2016. Solubility of heavy metals/metalloid on multi-metal contaminated soil samples from a Gold ore processing area: Effects of humic substances. Revista Brasileira de Ciencia do solo, 40: 1-10.
3. Boruvka, L., and Drabek, O. 2004. Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils. Plant Soil Environ. 50: 8. 339-345.
4. Bouyoucos, G.J. 1936. Direction for making mechanical analysis of soils by the hydrometer method. J. Soil Sci. 41: 225-228.
5. Carrow R.N., and Duncan R.R. 2011. Basics of salt-affected soils In: Best Management Practices for Saline and Sodic Turfgrass Soils: Assessment and Reclamation. CRC Press. Section 1: 4.
6. Covelo, E.F., Vega, F.A., and Andrade, M.L. 2007. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. J. Hazard. Mater. 140: 308-315.
7. Dean, J.R. 2007. Bioavailability, Bioaccessibility and Mobility of Environmental Contaminants. John Wiley & Sons, V: 32. 287p.
8. Dovlati, B. 2015. Leonardite impact on changes in the chemical forms of Cadmium (Cd) and Lead (Pb) in soils derived from different parent materials. Water and Soil Sci. 25: 165-179. (In Persian)
9. Gleyzes, C., Tellier, S., and Astruc, M. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. TrAC Trends Anal. Chem. 21: 6. 451-467.
10. Hamidpour, M., Afyuni, M., Khadivi, E., Zorpas, A., and Inglezakis, V. 2012. Composted municipal waste effect on chosen properties of calcareous soil. Inter. Agro-physics, 26: 4. 365-374.
11. Hashemi, S.S., Baghernejad, M., and Najafi Ghiri, M. 2013. Clay mineralogy of gypsiferous soils under different soil moisture regimes in Fars province. J. Agri. Sci. Tech. 15: 1053-1068.
12. Hoseinian Rostami, Gh., Gholamalizade Ahangar, A., and Lakzian, A. 2013. Time effect on distribution of different fractions of Lead in polluted soils. J. Water and Soil, 27: 5. 1057-1066. (In Persian)
13. Jackson, J.A., Mehl, J.P., and Neuendorf, K.K.E. 2008. Glossary of Geology. Amer. Geo. Inst. 800p.
14. Kabala, C., and Singh, B.R. 2001. Fractionation and mobility of copper, lead, and Zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. J. Envir. Quality. 30: 2. 485-492.
15. Kabata-Pendias, A. 2004. Soil-plant transfer of trace elements-an environmental issue. Geoderm. 122: 143-149.
16. Kadıoğlu, Y.K., Dilek, Y., and Foland, K.A. 2006. Slab break-off and syncollisional origin of the Late Cretaceous magmatism in the central Anatolian crystalline complex. Turkey, Geological Soc. Am. Spec. Papers. 409: 381-415.
17. Karak, T., Das, D.K., Singh, U.K., and Maiti, D. 2005. Influence of pH on soil charge characteristics and cadmium sorption in some non-contaminated soils of Indian subtropics. Sci. World J. 5: 183-194.

18. Khaled, H., and Fawy, H. A. 2011. Effect of different levels of humic acids on the nutrient content, plant growth, and soil properties under conditions of salinity. Soil Water Res. 6: 1. 21-29. (In Persian)
19. Khattak, R.A., Haroon, K., and Muhammad, D. 2013. Mechanism(s) of humic acid induced beneficial effects in salt-affected soils. Sci. Res. Essays. 8: 932-939.
20. Kunze, G.W., and Dixon, J.B. 1965. Pretreatment for mineralogical analysis, P 331-362. In: A. Klute (ed.) Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods. 2^{n} Ed. Soil Science Society of American book series, No. 5, Madison, WI.
21. Lindsay, W.L., and Norvell, W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. Soil Sci. Soc. Am. J. 42: 421-428.
22. Machovic, V., Mizera, J., Sykorova, I., and Borecka, L. 2000. Ion-exchange properties of Czech oxidized coals. Act. Montana, 10: 117. 15-26.
23. Marschner, H. 2011. Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants. Academic Press London.
24. Nelson, D.W., and Sommers, L. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties, Soil Sci. Soc. Am. J. Pp: 539-579.
25. Olsen, S.R. 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. United States Department of Agriculture, Washington.
26. Pavel, J., Jana, V., Lucie, H., and Vera, P. 2010. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil a sequential extraction study. Science direct, Geoderm. 159: 335-341.
27. Saffari, V., Arzpeyma, G., Rashchi, F. and Mostoufi, N. 2009. A shrinking particle-shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica. Int. J. Miner. Process. 93: 1. 79-83.
28. Samiei, M., and Bostani, A. 2016. Manganese fractionation in soils after application of municipal solid wastes compost in two consecutive years. Appl. Environ. Soil Sci. Pp: 1-8.
29. Shahid, M., Austruy, A., Echevarria, G., Arshad, M., Sanaullah, M., Aslam, M., Nadeem, M., Nasim, W., and Dumat, C. 2014. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metals: a review. Soil Sediment Contam. 23: 4. 389-416.
30. Sharma, B.D., Arora, H., Kumar, R., and Nayyar, V.K. 2004. Relationships between soil characteristics and total and DTPA extractable micronutrients in Inceptisols of Punjab. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 35: 799-818.
31. Sposito, G., Lund, L.J., and Chang, A.C. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. Soil Sci. Soc. Am. J. 46: 2. 260-264.
32. Tessier, A.P.G., Campbell, O., and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the peciation of the particulate trace metals. Anal. Chem. 51: 844-851.
33. Tisdale, S.L.N., and Werner L. 1975. Soil Fertility and Fertilizers. 694p.
34. Tessier, A.P.G., Campbell, O., and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the peciation of the particulate trace metals. Anal. Chem. 51: 844-851.
35. Walkley, A., and Black, I.A. 1934. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method, Soil Sci. 37: 1. 29-38.
36. Yang, J., Ma, Z., Ye, Z., Guo, X., and Qiu, R. 2010. Heavy metal (Pb, Zn) uptake and chemical changes in rhizosphere soils of four wetland plants with different radial oxygen loss. J. Environ. Sci. 22: 5. 696-702.
37. Zalidis, G., and Barbauiarinis Matsi, T. 1999. Forms and distribution of heavy metals in soils of the Axios Delta of Northern Greece. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 30: 817-827.

J. of Soil Management and Sustainable Production, Vol. 8(3), 2018
http://ejsms.gau.ac.ir

Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

Distribution of Manganese Chemical Forms and its Relationship to the Availability of Plants Affected by Leonardite

***B. Dovlati**
Assistant Prof., Dept. of Soil Science, Urmia University
Received: 01.09.2018; Accepted: 05.07.2018

Abstract

Background and Objectives: Supply of micronutrients is necessary for the improvement of plant biological processes. The total amount of elements in soil is not an appropriate indicator for plant availability, because main portion of nutrients are usually as unavailable forms. Humic substances can change the chemical forms of elements in soil. Therefore, this study was done to investigate the influence of humic substance on changes of chemical forms of manganese (Mn) in some cultivated soils of Urmia region.

Materials and Methods: Twenty soil samples were collected of 0-30 cm from the fields of Urmia region. Some physicochemical properties of soils were measured by standard methods. DTPA extractable Mn and clay mineralogy of soils were also determined. FT-IR spectra were analyzed to determine the functional groups of leonardite. Laboratory evaluations were carried out as a factorial in a completely randomized design with three replications. Four different soil samples were selected and were treated by 200 mg kg^{-1} $MnSO_4.H_2O$ and were incubated for two months at field capacity moisture. Different levels of leonardite (0, 2 and 4%) were added after incubation. Laboratory evaluations were carried out as a factorial in a completely randomized design with three replications. The concentration and chemical forms of the Mn were evaluated using DTPA and sequential extraction Tessier method respectively after 20, 60 and 120 days.

Results: The results showed that the quality and quantity of the clay minerals were different and the illite mineral was dominant in the studied soils. Results showed that the leonardite have different functional groups and showed significant effect on increasing plant available Mn ($P<0.001$). Also, leonardite application increased the amount of Mn extractable with DTPA solution. The results showed that more than 76-85% of Mn (exchangeable, carbonate-, Fe-Mn oxides-, organic matter-bonded) was extracted in a sequences extraction method. In addition, a large part of Mn was absorbed in the oxide form (more than 50%) and lowest value in the exchange form (less than 0.1%). Effect of leonardite on increasing Mn availability was decreased as a calcium carbonate increased in soil. As, the highest Mn available (4.5 ppm) obtained in the Ordushahi soil with the least amount of calcium carbonate was observed. Analysis variance showed that the main effects of soil, leonardite and their interactions were significant in changing chemical forms of Mn ($P<0.001$). The exchangeable, carbonate and organic carbon forms of Mn increased significantly (0.01) as leonardite treatment. As well as a significant decrease (4.5-11.6%) in the section related to Fe-Mn oxides were observed.

Conclusion: The results showed that the leonardite can to changes the chemical forms of elements to improve adsorption of nutrient for plants. In addition, a positive significant correlation was observed between the amount of Mn extractable with DTPA solution and chemical forms of Mn. The effect of contact time was significant on Mn availability and extracted of high Mnwith increasing the incubation time. The effect of 4% Leonardite treatment was more than 2%. Accordingly, the use of leonardite is suitable to increase of productivity and supply micronutrients and can be used as biodegradable materials in improving the quality and quantity of agricultural products.

Keywords: DTPA, Extractable Mn, Humic substance, Sequence extraction

* Corresponding Author; Email: b.dovlati@urmia.ac.ir