



دانشگاه گیلان

مجله پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد شانزدهم، شماره سوم، ۱۳۸۸

www.gau.ac.ir/journals

مقایسه توانایی اسید آلی و نمک معدنی در سینتیک رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی در سری‌های غالب خاک‌های زراعی استان گلستان

* مهدی بحرینی طوحان^۱، اسماعیل دردی پور^۲ و فرهاد خرمالی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه خاکشناسی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، استادیار گروه خاکشناسی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ^۲ دانشیار گروه خاکشناسی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان تاریخ دریافت: ۸۷/۹/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۸۷/۴/۸

چکیده

سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی اهمیت زیادی در تأمین پتاسیم مورد نیاز گیاهان، به‌ویژه در خاک‌های غنی از کانی‌های حاوی پتاسیم دارد. با توجه به این‌که تا به حال هیچ‌گونه پژوهشی درباره سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌های استان گلستان صورت نگرفته، بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی جهت مدیریت و استفاده صحیح از منابع خاکی ضروری به‌نظر می‌رسد. به این منظور، مطالعات آزمایشگاهی بر روی روند رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در ۱۲ سری غالب خاک‌های زراعی استان گلستان توسط اسیدهای آلی و کلرید کلسیم بر روی نمونه‌های اشباع شده با کلسیم در مدت زمان‌های ۲ تا ۱۸۴۴ ساعت صورت گرفت. خاک‌های مختلف رفتارهای متفاوتی در عصاره‌گیری پی‌درپی توسط عصاره‌گیرها نشان دادند. اسید آلی به‌طور میانگین میزان پتاسیم بیشتری نسبت به کلرید کلسیم که یک نمک معدنی می‌باشد رهاسازی کرد. میانگین پتاسیم عصاره‌گیری شده توسط اسید اگزالیک ۲/۳۳ برابر میانگین پتاسیم عصاره‌گیری شده توسط کلرید کلسیم بود. رهاسازی پتاسیم در تمام خاک‌ها در مراحل اولیه سریع بود و در مراحل بعدی با سرعت کمتری تا پایان آزمایش ادامه یافت. با توجه به بالا بودن ضرایب تبیین و کم بودن خطای استاندارد

* مسئول مکاتبه: mahdibahreini@yahoo.com

برآورد، سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی توسط اسید آلی با معادلات الویچ و پخشیدگی به خوبی توضیح داده شد و معادله‌های توانی، مرتبه اول و الویچ رهاسازی با کلرید کلسیم را توجیه نمودند. با توجه به این که سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی از معادلات مرتبه اول، الویچ، پخشیدگی و توانی پیروی می‌کند، فرآیند آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی از خاک‌ها می‌تواند متأثر از پدیده پخشیدگی باشد و به عبارت دیگر پخشیدگی پتاسیم به خارج توده کانی یا نواحی هواپدیده، کنترل‌کننده سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی در این خاک‌ها می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: سیتیک رهاسازی، پتاسیم غیرتبادلی، اسید آلی، نمک معدنی، پخشیدگی

مقدمه

بین شکل‌های پتاسیم در خاک رابطه تعادلی وجود دارد و این روابط تعادلی در تغذیه گیاه از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشند. اگر چه پتاسیم به شکل تبادلی و محلول به‌عنوان دو شکل قابل دسترس برای گیاه تلقی می‌شوند، ولی مطالعه‌ها و بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهند که دو شکل پتاسیم تثبیت شده (غیرتبادلی) و ساختمانی نیز می‌توانند در تغذیه گیاه نقش داشته باشند. به این علت آزمایش‌های انجام شده جهت پیش‌بینی پتاسیم قابل دسترس گیاه بهتر است همراه با اندازه‌گیری پتاسیم تبادلی، تثبیت شده و ساختمانی باشد (اسپارکس و هوانگ، ۱۹۸۵؛ اسپارکس، ۱۹۸۷؛ پارکر و همکاران، ۱۹۸۹). نقش پتاسیم غیرتبادلی خاک در تأمین پتاسیم مورد نیاز گیاه به عوامل مختلفی مانند نوع، میزان پتاسیم در کانی و فراوانی و نوع کانی‌های پتاسیم‌دار و اندازه ذرات آن‌ها، مقدار پتاسیم قابل استفاده خاک، غلظت پتاسیم در آب آبیاری، میزان پتاسیم آزاد شده از بقایای گیاهی و غیره بستگی دارد (استفن و اسپارکس، ۱۹۹۷؛ جلالی، ۲۰۰۵؛ جلالی، ۲۰۰۶؛ مورتلند، ۱۹۵۸؛ هوندال و پاسریکا، ۱۹۹۳؛ مهدوی، ۲۰۰۲؛ ضربی و همکاران، ۲۰۰۶). حسین‌پور (۲۰۰۵) و مارتین و اسپارکس (۱۹۸۳) در پژوهش‌های خود گزارش کردند که اگر غلظت پتاسیم در محلول از حدود ۰/۱ مول بر لیتر بیشتر شود از آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی جلوگیری خواهد کرد. برای رفع این مشکل از عصاره‌گیری متوالی^۱ استفاده می‌شود. کانی‌های رسی دارای موقعیت‌های مختلفی برای نگهداری پتاسیم می‌باشند که

1. Successive Extraction

شامل سطح، لبه‌ها و لایه‌های داخلی است و رهاسازی پتاسیم از هر کدام از این موقعیت‌ها با توجه به نوع عصاره‌گیر متفاوت می‌باشد (موستچر، ۱۹۹۵؛ بولت و همکاران، ۱۹۶۳؛ گولدینگ، ۱۹۸۴؛ تالیبودن و همکاران، ۱۹۷۸؛ توفیقی، ۱۹۹۷).

چون وجود کاتیون‌های مختلف در محلول خاک بر قابلیت دسترسی پتاسیم تاثیرگذار است، بررسی روند رهاسازی پتاسیم در حضور کاتیون‌های غالب خاک ضروری به نظر می‌رسد. مکانیزم عمل یون کلسیم، جانشینی می‌باشد، از این رو یون کلسیم به علت اندازه و انرژی آب‌پوشی بالایی که نسبت به یون پتاسیم دارد، به راحتی نمی‌تواند با پتاسیم‌های بین لایه‌ای تبادل شود و در خاک‌های با کانی غالب انبساط ناپذیر مثل ایلیت این موضوع بیشتر نمایان می‌شود (سرینیواسارائو و همکاران، ۱۹۹۵؛ سرینیواسارائو و همکاران، ۱۹۹۹). دیلون و همکاران (۱۹۸۹) با بررسی رهاسازی پتاسیم در سه نوع خاک با کانی‌های غالب ایلیت، بیدلیت و کائولینیت با استفاده از الکترولیت‌های مختلف به این نتیجه رسیدند که بیشترین و کمترین میزان رهاسازی پتاسیم به ترتیب مربوط به کاتیون‌های باریوم و سدیم بود و آمونیوم و کلسیم در بین این دو حالت قرار داشتند. لومپزینیرو و گارسیا (۱۹۹۷) گزارش کردند که میزان رهاسازی پتاسیم به وسیله استات آمونیوم ۱/۷ برابر میزان آن در کلرید کلسیم است و معادله الویچ بهترین معادله بود. سرینیواسارائو و همکاران (۲۰۰۰) در مطالعات خود روی آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی با استفاده از اسید سیتریک و کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار نشان دادند که در خاک‌های ورتی سولز با کانی غالب اسمکتیت، مقدار پتاسیم آزاد شده بیشتر از خاک‌های آلفی سولز با کانی غالب کائولینیت و خاک‌های اینسپتی سولز با کانی غالب ایلیت بوده اگرچه در ابتدا سرعت آزادسازی در آلفی سولز بیشتر بود. سرینیواسارائو و همکاران (۱۹۹۵) با استفاده از کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار، رهاسازی پتاسیم را در خاک‌های با رس‌های منبسط شونده مورد مطالعه قرار دادند و مشاهده نمودند که روند رهاسازی از معادله‌ها مرتبه اول پیروی کرد.

رهاسازی پتاسیم در مناطقی که پاسخ گیاهان به کود پتاسیمی ضعیف است از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد. از میان عوامل مؤثر در رهاسازی پتاسیم، اسیدهای آلی که کمتر مورد توجه قرار گرفته‌اند، از طریق تشکیل کمپلکس‌های آلی-فلزی، هوادیدگی کانی‌ها و سنگ‌ها را آسان می‌سازند. غلظت این اسیدها در محلول خاک بین ۰/۰۵ تا ۵ مول بر متر مکعب می‌باشد (کانونوا و همکاران، ۱۹۶۴). اسیدهای آلی در خاک در نتیجه فرایندهایی نظیر فعالیت‌های ریزوسفری (ترشحات ریشه)،

متابولیسم میکروبی، تجزیه بقایای حیوانی و گیاهی و مواد هومیکی خاک به وجود می‌آیند. از اسیدهای آلی مهم موجود در خاک‌ها می‌توان به اسیدهای سیتریک، اگزالیک، تارتاریک، فورماریک و گلیکولیک اشاره نمود، که به احتمال قوی بر حرکت و وضعیت پتاسیم در خاک‌ها اثرگذار می‌باشند (سانگ و هانگ، ۱۹۸۸؛ سرینیواسارائو و همکاران، ۱۹۹۷). همچنین در مطالعه‌ای که درباره اثر اسیدهای آلی سیتریک و اگزالیک بر رهاسازی پتاسیم از بیوتیت، ارتوکلاز، مسکوویت و میکروکلین انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که میزان رهاسازی پتاسیم به ترتیب زیر کاهش می‌یابد: بیوتیت < میکروکلین < ارتوکلاز < مسکوویت. پلمن و مک‌کول (۱۹۸۶) دریافتند که سرعت رهاسازی عناصری مثل منیزیم، پتاسیم و آلومینیوم توسط موادی با عوامل کمپلس‌کننده با فلزات (اسیدهای آلی) در مقایسه با عوامل فاقد کمپلکس‌کننده بیشتر می‌باشد.

اگر سرعت واکنش به غلظت مواد واکنش‌دهنده بستگی نداشته باشد مرتبه واکنش صفر خواهد بود. در خاک‌هایی که سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی از معادله مرتبه اول و پخشیدگی پیروی می‌کند، آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی از فرآیند پخشیدگی پیروی می‌نماید (مارتین و اسپارکس، ۱۹۸۳؛ فانینگ و همکاران، ۱۹۸۹؛ سرینیواسارائو و همکاران، ۲۰۰۰؛ اسپارکس و کارسکی، ۱۹۸۵؛ جلالی و کلاه‌چی، ۲۰۰۴؛ حسین‌پور و همکاران، ۲۰۰۱). شیب معادله الویچ بیانگر سرعت رهاسازی پتاسیم بین لایه‌ای و عرض از مبدا آن نشان‌دهنده سرعت اولیه و فوری رهاسازی پتاسیم می‌باشد (منگل و همکاران، ۱۹۹۸). معادله توانی نیز یکی از معادلات نشان‌دهنده فرآیندهای کنترل‌شونده با پخشیدگی است (هاولین و همکاران، ۱۹۸۵).

زائرنوملی (۲۰۰۷) طی آزمایش‌های کانی‌شناسی، در رژیم‌های مختلف رطوبتی استان گلستان، گزارش کرد که کانی‌های غالب در این خاک‌ها ایلیت، کلریت، اسمکتیت و کائولینیت می‌باشد. علاوه بر مقدار پتاسیم غیرتبادلی که در بیشتر خاک‌ها فراوان است، عامل مهم و عمده دیگر سرعت رهاسازی و در دسترس گیاه قرار گرفتن این جزء از پتاسیم در طول دوره رشد گیاه می‌باشد. تبدیل پتاسیم از شکلی به شکل دیگر جزئی از دینامیک پتاسیم را در خاک تشکیل می‌دهد و در طول زمان ممکن است پتاسیم‌های ساختمانی و تثبیت شده به شکل محلول یا تبادلی یا برعکس، شکل‌های تبادلی و محلول به شکل تثبیت شده تبدیل شوند. از آنجایی که این تبدیل‌ها بر قابلیت دسترسی پتاسیم

تأثیرگذارند، مطالعه فرآیندهای وابسته به زمان، که تغییرات این شکل‌ها را بررسی می‌کنند ضروری به نظر می‌رسد. به این منظور و جهت مقایسه توانایی اسید آلی و نمک معدنی در رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی، مطالعات آزمایشگاهی در ۱۲ سری غالب خاک‌های زراعی استان گلستان انجام شد.

مواد و روش‌ها

مرحله جداسازی بخش رس به روش کیتریک وهوپ (۱۹۶۳) انجام شد. بر این اساس نمونه‌های خاک بعد از کربنات‌زدایی، اکسایش مواد آلی و حذف اکسید آهن جهت جداسازی بخش رس (کمتر از ۲ میکرومتر) به روش ترسیب در یک سیلندر یک لیتری قرار گرفتند. سپس از هر نمونه رس به‌دست آمده ۴ تیمار شامل منیزیم، منیزیم و گلیسرول، پتاسیم در دمای معمولی و پتاسیم در حرارت ۵۵۰ درجه سلسیوس تهیه شده و با دستگاه پرتو ایکس مدل D8-advance (در زوایای 2θ بین ۲ تا ۳۰ درجه، ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر) پویش گردیدند.

برای مطالعه آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی از عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و اسید اگزالیک با غلظت ۰/۰۱ مولار استفاده شد. برای خارج کردن پتاسیم تبادلی و محلول قبل از شروع آزمایش‌ها، خاک‌ها با کلرید کلسیم یک مولار اشباع و در هوا خشک گردید، در چهار تکرار از خاک‌های اشباع شده با کلرید کلسیم در لوله‌های سانتریفوژ، ۱ گرم توزین و ۱۰ میلی‌لیتر از هر کدام از عصاره‌گیرها اضافه شد، پس از ۳۰ دقیقه به‌هم زدن، نمونه‌ها به انکوباتور با دمای ثابت ۲۷ درجه سلسیوس منتقل شدند. پس از گذشت دو ساعت از افزودن عصاره‌گیر به نمونه خاک، نمونه‌ها از انکوباتور خارج، و با ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفوژ شدند و عصاره رویی برای اندازه‌گیری میزان پتاسیم رها شده جمع‌آوری گردید. سپس بلافاصله ۱۰ میلی‌لیتر دیگر عصاره اضافه، و به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده، و به انکوباتور منتقل شدند. در فاصله‌های زمانی ۲، ۶، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۷۲، ۱۲۰، ۱۶۸، ۳۱۲، ۳۸۴، ۴۵۶ ساعت به ترتیب یاد شده عصاره‌گیری انجام، و با استفاده از دستگاه فیلم فتومتر غلظت پتاسیم در آنها اندازه‌گیری شد. ۵ مدل سینتیکی مرتبه اول، مرتبه صفر، الویچ ساده شده، انتشار هذلولی و تابع نمایی برای برازش داده‌ها، مورد استفاده قرار گرفتند.

شکل کلی این معادله‌ها به صورت زیر می‌باشد:

- (۱) مرتبه اول $\ln (K_0 - K_t) = a - bt$
- (۲) مرتبه صفر $(K_0 - K_t) = a - bt$
- (۳) الویج ساده شده $K_t = a + b \ln t$
- (۴) انتشار هذلولوی $K_t/K_0 = a + b t^{1/2}$
- (۵) تابع نمایی $\ln K_t = a + b \ln t$

که در آن K_t مقدار پتاسیم غیرتبادلی و یا تبادلی آزاد شده در زمان t و K_0 پتاسیم غیرتبادلی و یا تبادلی که در حال تعادل در زمان انتهایی آزمایش (حداکثر پتاسیم آزاد شده) می‌باشند. a و b ثابت‌ها و t زمان است. معادلاتی که سرعت رهاسازی پتاسیم تبادلی را توضیح می‌دهند بر اساس ضرایب تبیین و اشتباه استاندارد برآورد، انتخاب می‌شوند. اشتباه استاندارد برآورد (SE) با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$SE = [\sum (K_t - K^*)^2 / n-2]^{1/2} \quad (6)$$

در این معادله K_t و K^* به ترتیب نشان‌دهنده مقدار پتاسیم تبادلی و یا غیرتبادلی اندازه‌گیری و محاسبه شده به وسیله مدل در زمان t و n تعداد عصاره‌گیری‌ها ($n=12$) می‌باشد.

نتایج و بحث

برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و نتایج آزمایش‌های کانی‌شناسی خاک‌های مورد مطالعه در جدول‌های ۱ و ۲ ارائه شده است. خاک‌های مورد مطالعه دارای مقادیر مختلفی از شن، سیلت و رس می‌باشند. دامنه تغییرات درصد رس خاک‌ها از ۲۴ تا ۴۵ درصد، سیلت خاک‌ها بین ۴۰ تا ۶۵ درصد و شن خاک‌های مورد بررسی بین ۶ تا ۲۸ درصد می‌باشد. حدود تغییرات pH خاک‌ها بین ۶/۹ تا ۷/۴ می‌باشد، خاک‌های مورد مطالعه از لحاظ شوری مشکلی نداشتند و در محدوده مناسبی قرار دارند. دامنه ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌ها از ۲۳/۵ تا ۳۰/۴ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک می‌باشد. بیشترین و کمترین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌ها به ترتیب مربوط به سری گالیکش و صوفیان می‌باشد که می‌توان به نوع رس و میزان ماده آلی آن‌ها نسبت داد. به غیر از سری حاجی‌کلاته که در رده آنتی‌سولز قرار دارد، بقیه سری‌ها در رده اینسپتی‌سولز و مالی‌سولز قرار دارند که تکامل یافته‌ترند.

مهدی بحرینی طوحان و همکاران

جدول ۱- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منتخب خاک‌های مورد مطالعه.

ردیف	نام سری رده بندی	رس (درصد)	سیلت (درصد)	شن (درصد)	pH	هدایت الکتریکی (دسی زیمنس / متر)	ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol(+)/kg soil)	ماده آلی (درصد)	کربنات کلسیم معادل (درصد)
۱	دهنه Typic Calcixerolls	۳۰/۶	۶۳/۳	۶/۱	۷/۲	۱/۱	۲۵/۶	۱	۴
۲	صوفیان Typic Calcixerepts	۲۶/۵	۶۱/۲	۱۲/۲	۶/۹	۱/۱	۲۳/۵	۲/۷	۱/۵
۳	مینودشت Typic Calcixerolls	۴۲/۹	۴۶/۹	۱۰/۲	۷/۲	۱/۱	۲۷/۳	۲/۲	۱
۴	گالیکش Typic Haploxerolls	۴۴/۹	۴۴/۹	۱۰/۲	۷	۱/۱	۳۰/۴	۲/۵	۴
۵	رامیان Typic Haploxerolls	۳۶/۷	۴۴/۹	۱۸/۴	۷/۱	۱/۸	۲۷	۱/۸	۴
۶	دلند Typic Calcixerepts	۴۲/۹	۴۹/۰	۸/۲	۷/۲	۱/۳	۲۵/۳	۱/۳	۴/۵
۷	حاجی کلاته Typic Xerorthents	۲۴/۵	۴۶/۹	۲۸/۶	۷/۴	۳/۷	۲۶/۵	۱/۷	۶/۵
۸	بهلکه Typic Haploxerepts	۲۸/۶	۵۹/۲	۱۲/۲	۷/۴	۱/۲	۲۶/۵	۱/۳	۴
۹	علی آباد Typic Haploxerepts	۴۰/۸	۴۲/۹	۱۶/۳	۷/۲	۱/۷	۲۶	۲/۹	۴/۵
۱۰	کرد کوی Typic Endoaquepts	۳۰/۶	۶۳/۳	۶/۱	۷/۲	۱	۲۶/۷	۳/۷	۸/۵
۱۱	هاشم آباد Typic Endoaquepts	۲۶/۵	۶۵/۳	۸/۲	۷/۴	۱/۷	۲۴/۵	۲/۵	۱
۱۲	رحمت آباد Typic Calcixerolls	۳۰/۶	۴۰/۸	۲۸/۶	۷/۲	۱	۲۷	۱/۲	۲/۹

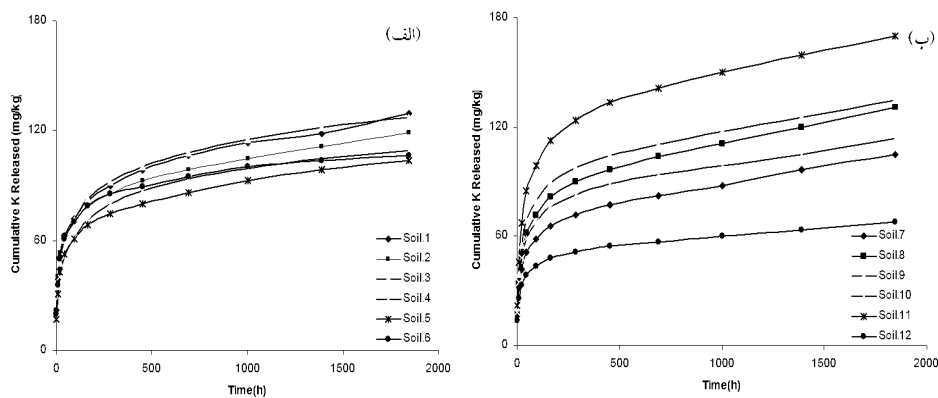
جدول ۲- نتایج آزمایش‌های کانی شناسی.

شماره نمونه	نام سری	کانی شناسی
۱	دهنه	میکا < کلرایت < اسمکتیت < کائولینیت
۲	صوفیان	میکا < کلرایت < اسمکتیت < کائولینیت
۳	مینودشت	میکا < اسمکتیت < کلرایت < کائولینیت
۴	گالیکش	میکا < اسمکتیت < کلرایت < کائولینیت
۵	رامیان	میکا < اسمکتیت < ورمی کولیت < کلرایت < کائولینیت
۶	دلند	اسمکتیت < ورمی کولیت < میکا-ورمی کولیت < میکا < کائولینیت
۷	حاجی کلاته	میکا-اسمکتیت < کلرایت < اسمکتیت < کائولینیت
۸	بهلکه	میکا < کلرایت < اسمکتیت < کائولینیت
۹	علی آباد	میکا < اسمکتیت < ورمی کولیت < کلرایت < کائولینیت
۱۰	کرد کوی	اسمکتیت < کلرایت < میکا < کائولینیت
۱۱	هاشم آباد	اسمکتیت < میکا < کلرایت < کائولینیت
۱۲	رحمت آباد	میکا < میکا-اسمکتیت < اسمکتیت < کلرایت < کائولینیت

روند رهاسازی با نمک معدنی: روند رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی رها شده توسط عصاره‌گیری پی در پی با کلرید کلسیم در پایان مدت آزمایش در شکل ۱ نشان داده شده است. دامنه تغییرات پتاسیم غیرتبادلی عصاره‌گیری شده ۶۷ (سری رحمت‌آباد) تا ۱۷۰ (سری هاشم‌آباد) با میانگین ۱۱۸ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک می‌باشد. رهاسازی بیشتر در سری هاشم‌آباد را می‌توان به درصد بالای سیلت، ماده آلی و حضور غالب کانی انبساط‌پذیر اسمکتیت در این سری که امکان تبادل بیشتر یون کلسیم را با پتاسیم فراهم می‌کند نسبت داد و رهاسازی پایین در سری رحمت‌آباد را می‌توان به دلیل غالب بودن میکای هشت وجهی دو جایی^۱ دانست. مهدوی (۲۰۰۲) نیز در بررسی‌های خود نشان داد که پایین بودن میزان پتاسیم رها شده توسط کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار را می‌توان به نوع کانی غالب آن، که میکای هشت وجهی دو جایی بود نسبت داد، و از طرفی علت بالا بودن میزان پتاسیم رها شده را به علت بالا بودن میزان کانی‌های انبساط‌پذیر در این خاک دانست، که امکان تبادل بیشتر یون کلسیم را با پتاسیم فراهم می‌کند. به دلیل این که مکانیزم عمل یون کلسیم جانشینی می‌باشد، یون کلسیم به علت اندازه و انرژی آب‌پوشی بالایی که نسبت به یون پتاسیم دارد به سختی می‌تواند با پتاسیم‌های بین لایه‌ای تبادل شود، ولی با پتاسیم موجود در روی سطوح و لبه‌ها به راحتی جانشین می‌شود که بیانگر توانایی کم این عصاره‌گیر در آزاد کردن پتاسیم است. با توجه به شکل ۱ و جدول‌های ۳ و ۴ تقریباً در تمام خاک‌ها سرعت رهاسازی تا مرحله ششم عصاره‌گیری بالا می‌باشد و پس از این مرحله رهاسازی با سرعت کمتری ادامه می‌یابد. رهاسازی با سرعت بالا در مراحل اولیه را می‌توان به رهاسازی پتاسیم از مناطق لبه‌ای و گوه‌ای شکل کانی‌ها نسبت داد و در مرحله دوم با پیشرفت رهاسازی و بالا رفتن انرژی جذب پتاسیم در بین لایه‌ها و از طرفی افزایش فاصله پتاسیم از لبه‌های کانی و افزایش فاصله پخشیدگی، سرعت رهاسازی کاهش می‌یابد (بولت و همکاران، ۱۹۶۳؛ سرینیواساراتو و همکاران، ۱۹۹۹). از جمله ویژگی‌های (کانی‌های پتاسیم دار) مؤثر بر روی رهاسازی پتاسیم می‌توان به ساختمان کریستالی، ترکیبات شیمیایی، جهت گروه هیدروکسیل ساختمانی، موقعیت بار لایه‌ای، درجه تخلیه پتاسیم، تغییرات بار لایه‌ای و انرژی اتصال پیوند یونی K-O اشاره نمود. از طرفی شرایط محیطی چون دما، رطوبت و نوع گیاه نیز بر روند رهاسازی پتاسیم تأثیرگذار می‌باشند (سانگ و هانگ، ۱۹۸۸).

1. Dioctahedral

سرینوآسارائو و همکاران (۲۰۰۰) در بررسی‌های خود به این نتیجه رسیدند که هر چه میزان میکا در بخش سیلت و رس خاک بیشتر باشد میزان پتاسیم رها شده بالاتر خواهد بود. آن‌ها علت خروج پتاسیم توسط باریوم را به نفوذ دائمی و تدریجی باریوم به فضای بین لایه‌های و کانی‌های گروه میکا نسبت دادند، زیرا یون باریوم علاوه بر شباهت به کلسیم از لحاظ اندازه نیز در مقایسه با پتاسیم دارای شعاع هیدراته کمتر می‌باشد، بنابراین توانایی جذب با قدرت بیشتری را دارد. یون‌های آمونیوم نیز از لحاظ اندازه با پتاسیم یکسان می‌باشند و توانایی تبدلی خوبی با پتاسیم دارند. بار و اندازه و انرژی هیدراتاسیون پتاسیم و آمونیوم مشابه است اما قدرت پلاریزه آمونیوم بیشتر از پتاسیم می‌باشد، از این رو در تبادل توانایی خروج پتاسیم را دارا می‌باشد. اما در مورد کلسیم و سدیم، قدرت پلاریزه پتاسیم بیشتر می‌باشد. میان کلسیم و سدیم به دلیل دو ظرفیتی بودن کلسیم، پتاسیم بیشتری را نسبت به سدیم خارج می‌سازد (دیلون و همکاران، ۱۹۸۹). در این مطالعه بهترین روند جهت رهاسازی پتاسیم، معادله پخشیدگی پارابولیکی بود. در خاک‌های آهکی کاتیون‌هایی که پتاسیم را از مکان‌های تبدلی جابه‌جا می‌کنند به‌طور عمده کلسیم، منیزیم، آمونیوم و تا حدودی آلومینیوم می‌باشند (منگل و اوهلن‌بکر، ۱۹۹۳). کلسیم به‌خوبی پتاسیم جذب شده بر روی سطوح خارجی رس‌ها را آزاد می‌سازد اما قادر به جایگزینی پتاسیم در لبه کانی‌های رسی نیست ولی یون آمونیوم به‌خوبی می‌تواند پتاسیم موجود در لبه و حتی بخشی از پتاسیم جذب شده در بین لایه‌های کانی‌های رسی را جایگزین نماید (موستسچر، ۱۹۹۵).



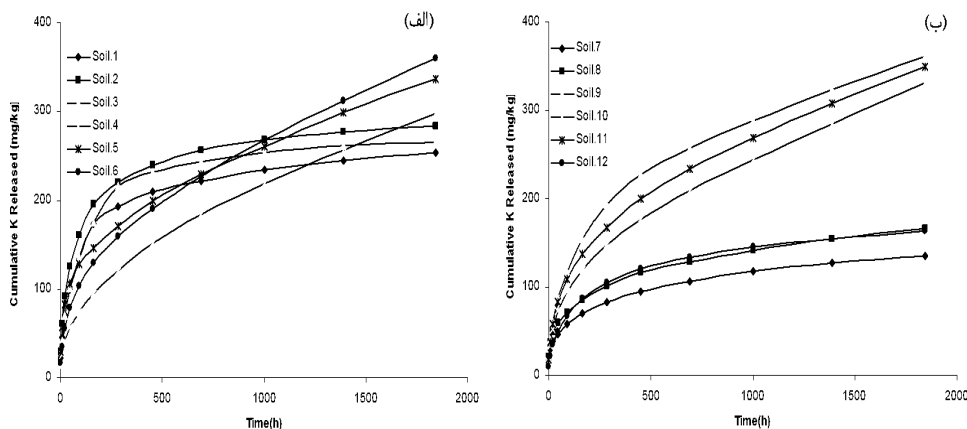
شکل ۱- منحنی رهاسازی تجمعی پتاسیم با عصاره‌گیری متوالی با کلرید کلسیم در خاک‌های مورد مطالعه.

روند رهاسازی با اسید آلی: روند رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی توسط عصاره‌گیری پی‌درپی با اسید اگزالیک در پایان مدت آزمایش در شکل ۲ نشان داده شده است. دامنه تغییرات پتاسیم عصاره‌گیری شده با اسید اگزالیک ۱۳۵ (سری حاجی‌کلاته) تا ۳۶۱ (سری علی‌آباد) با میانگین ۲۷۵ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک می‌باشد. اختلاف در میزان رهاسازی در خاک‌ها را می‌توان به نوع، میزان و اندازه ذرات کانی‌های حاوی پتاسیم موجود در بخش رس، سیلت و شن و همچنین درصد ماده آلی خاک‌ها نسبت داد. رهاسازی بیشتر در سری علی‌آباد را می‌توان به درصد بالای رس، سیلت و احتمالاً حضور کانی غالب میکای هشت وجهی سه جانی^۱ در آن نسبت داد. پژوهش‌های زیادی درباره میزان پتاسیم رها شده بین لایه‌ای، در میکاهای هشت وجهی سه جانی انجام گرفته است. در این پژوهش‌ها مشخص شده که پتاسیم با سرعت بیشتری از کانی‌های میکای هشت وجهی سه جانی در مقایسه با هشت وجهی دو جانی آزاد می‌شود. هشت وجهی‌های سه جانی به‌میزان بیشتری در مقابل انحلال با اسید حساسیت دارند، به‌طوری‌که مورتلند (۱۹۵۸) گزارش کرد که در یک دوره ۱۰ روزه به‌وسیله رزین اسیدی کلیه بیوتیت‌ها تخریب شده که این عامل ضریب سرعت رهاسازی بالاتری را ایجاد می‌کند. کمترین میزان رهاسازی توسط اسید اگزالیک مربوط به سری حاجی‌کلاته بود. با توجه به نتایج کانی‌شناسی، در این سری کانی مخلوط میکا-اسمکتیت وجود دارد که بدون پتاسیم بین لایه‌ای می‌باشد، چرا که یکی از عوامل مهم در افزایش ثابت سرعت رهاسازی مقدار کانی‌های ایلیت هشت وجهی سه جانی در خاک است هر چند مقدار رس نیز در این سری پایین است. سانگ و هانگ (۱۹۸۸) در مطالعه خود درباره سرعت رهاسازی پتاسیم از کانی‌های بیوتیت، مسکویت و فلدسپارهای ارتوکلاز و میکروکلین توسط اسید سیتریک و اگزالیک مقاوم‌ترین کانی در مقابل اسیدها را کانی مسکوویت معرفی نمودند.

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، روند رهاسازی تجمعی پتاسیم در خاک‌ها با زمان در مراحل اولیه بالا (تا ۱۶۴ ساعت) و در مراحل نهایی با سرعت کمتر ادامه می‌یابد، رهاسازی سریع اولیه را می‌توان به آزاد شدن پتاسیم از مناطق لبه‌ای و گوه‌ای شکل کانی‌های پتاسیم‌دار نسبت داد. با پیشروی رهاسازی، لبه‌های کانی از هم جدا شده و پتاسیم‌های بین لایه‌ای موجود در ساختمان کانی رها می‌شوند، به‌علت افزایش فاصله پتاسیم‌های درونی از لبه‌ها و قدرت جذب پتاسیم، رهاسازی با

1. Trioctahedral

سرعت و پخشیدگی کمتری صورت می‌گیرد (بولت و همکاران، ۱۹۶۳؛ گول‌پنگ، ۱۹۸۴). تالیپودن و همکاران (۱۹۷۸) نیز با بررسی رهاسازی تجمعی پتاسیم با جذر زمان، رهاسازی سه مرحله‌ای را گزارش نمودند. آن‌ها مرحله اول رهاسازی را به رهاسازی پتاسیم تبادلی، مرحله دوم را به رهاسازی پتاسیم تثبیت شده و مرحله سوم را به رهاسازی پتاسیم ساختمانی نسبت دادند. به عقیده آن‌ها فرآیند پخشیدگی کنترل‌کننده رهاسازی می‌باشد. توفیقی (۱۹۹۷) نیز در مطالعه‌ای سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌ها توسط تترا فنیل بران سدیم را گزارش نمود که سرعت رهاسازی در ابتدا زیاد و سپس به تدریج کم می‌شود. توانایی اسیدهای آلی در رهاسازی پتاسیم را می‌توان به یون‌های هیدروژن و کمپلکس لیگاندهای آلی تولید شده به دست آمده از تجزیه آن‌ها در محلول خاک نسبت داد. در مورد سازوکار عمل اسیدها دو احتمال تبادل و یا تخریب کانی وجود دارد.



شکل ۲- منحنی رهاسازی تجمعی پتاسیم با عصاره‌گیری متوالی با اسید اگزالیک در خاک‌های مورد مطالعه.

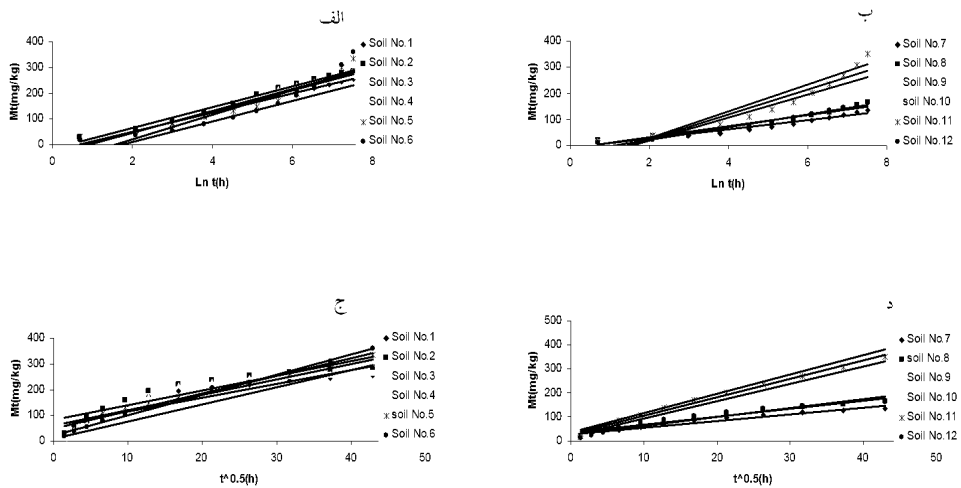
بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی از خاک‌ها با استفاده از معادلات سینتیکی: ۵ معادله سینتیکی شامل معادله مرتبه اول، مرتبه صفر، توانی، الوویچ ساده شده و پخشیدگی پارابولیکی جهت بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم از خاک‌ها مورد برازش قرار گرفتند. گاهی چندین معادله قادر به توصیف داده‌های سینتیکی می‌باشند. در این موارد برای انتخاب بهترین معادله، با مقایسه ضریب تبیین (r^2) و خطای معیار تخمین (SE) محاسبه شده برای هر معادله، معادله‌ای که بیشترین ضریب تبیین و

کمترین خطای معیار تخمین را دارا باشد به عنوان بهترین معادله در توجیه رهاسازی پتاسیم از خاک شناخته می شود.

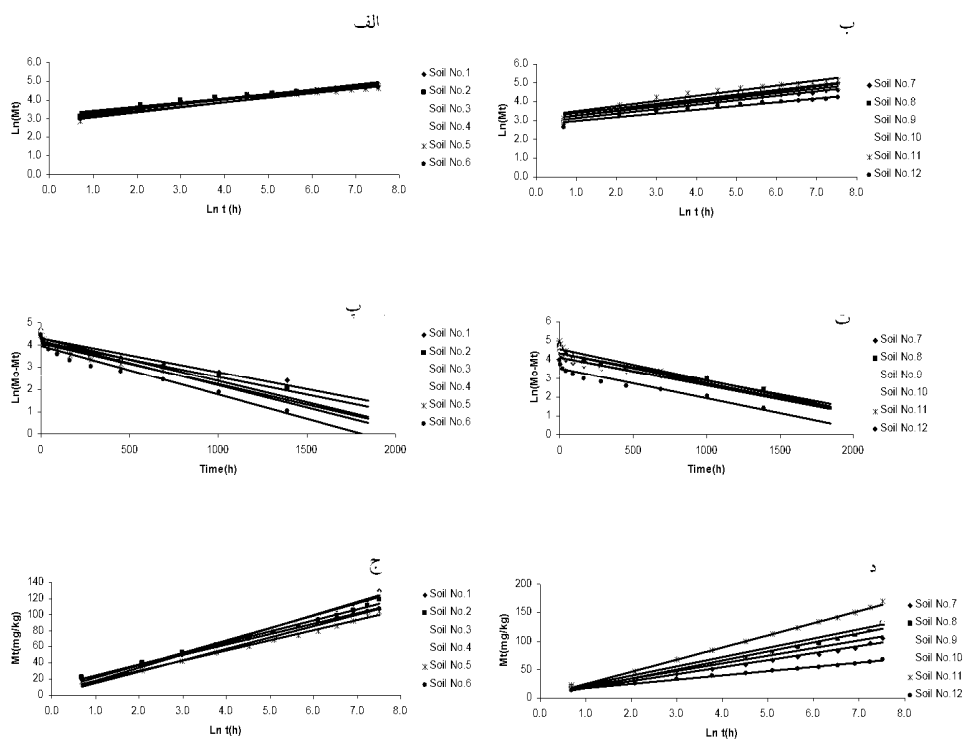
خطای معیار تخمین و ضرایب تبیین مربوط به معادله های مختلف برآزش شده در خاک های مختلف برای هر دو عصاره گیر در جدول ۶ ارائه شده است. نتایج این جدول نشان می دهند که با اسید اگزالیک معادلات پارابولیک و الوویچ و در روش عصاره گیری با کلرید کلسیم معادلات الوویچ، توانی و مرتبه اول دارای ضریب تبیین بیشتر و خطای معیار تخمین کمتری بود و در نتیجه به طور رضایت بخشی روند رهاسازی را توجیه کردند (شکل های ۳ و ۴).

جلالی (۲۰۰۷) بیان کرد که مقدار رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی از خاک اثر معنی داری بر پتاسیم مورد نیاز گیاه دارد. وی رهاسازی پتاسیم را با استفاده از عصاره گیر کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار بر روی ۴۰ خاک سطحی همدان مورد مطالعه قرار داد. ایشان اظهار داشت که مقدار شیب و عرض از مبدا معادله پارابولیک برای کاربرد و فراهمی مقدار پتاسیم کافی برای گیاه مورد استفاده قرار می گیرد. در مطالعه ای هاولین و همکاران (۱۹۸۵) درباره سرعت رهاسازی تجمعی پتاسیم توسط رزین کلسیمی در مدت ۷۰۰۰ ساعت به این نتیجه رسیدند که معادلات الوویچ، توانی و پخشیدگی پارابولیکی به خوبی می توانند رهاسازی پتاسیم را توجیه کنند. نتایج پژوهش های درباره سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در برخی از خاک های استان همدان با استفاده از اسید سیتریک و کلرید کلسیم نشان داد که معادله های توانی، مرتبه اول، پخشیدگی و الوویچ به بهترین نحو رهاسازی پتاسیم را توجیه می نماید (جلالی و کلاه چی، ۲۰۰۴). لوپزپینرو و گارسیناوارو (۱۹۹۷) دریافتند که آزاد شدن پتاسیم تبادلی در محلول ۰/۱ مولار کلرید کلسیم از معادله الوویچ پیروی کرد.

اسپارکس و کارسکی (۱۹۸۵) در بررسی های خود معادله های مرتبه اول و پخشیدگی را به عنوان بهترین معادله معرفی کردند. رحمت... و منگل (۲۰۰۰) بیان کردند که توجیه شدن رهاسازی تجمعی پتاسیم توسط معادله مرتبه اول، بیانگر این است که با گذشت زمان، سرعت رهاسازی کاهش می یابد. مورتلند (۱۹۵۸) با استفاده از روش جریانی مشاهده نمود که رهاسازی پتاسیم از بیوتایت در اثر شستشوی مداوم با محلول کلرید کلسیم تا هنگامی که درصد بالایی از پتاسیم آزاد گردد از معادله مرتبه صفر و از آن پس از معادله مرتبه اول پیروی می کند. در واکنش های مرتبه اول، سرعت واکنش به طور مستقیم با غلظت واکنش دهنده متناسب است.



شکل ۳- برازش معادلات الویج (الف و ب) و پخشیدگی (ج و د) بر پتاسیم رها شده توسط اسید اگزالیک.



شکل ۴- برازش معادلات توانی (الف و ب)، مرتبه اول (ب و ت) و الویج ساده شده (ج و د) بر پتاسیم رها شده توسط کلرید کلسیم.

مقایسه توانایی عصاره‌گیرها در رهاسازی پتاسیم: نتیجه تجزیه واریانس نشان داد که اثر عصاره‌گیر، نوع خاک و اثر متقابل آن‌ها بر میزان پتاسیم رهاسازی شده معنی‌دار بود. معنی‌دار بودن اثر متقابل بیانگر این مطلب است که عصاره‌گیرهای مختلف نسبت به رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی واکنش متفاوتی در خاک‌های مختلف دارند. همان‌طور که اشاره شد خاک‌های مورد مطالعه اشباع از کلسیم بوده بنابراین پتاسیم رهاسازنده توسط عصاره‌گیرها از شکل‌های غیرتبادلی و ساختمانی می‌باشد. نتایج به‌دست آمده نشان دادند که عصاره‌گیرها قدرت متفاوتی در آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی دارند، از آنجایی‌که مکانیزم عمل یون کلسیم جانشینی می‌باشد، یون کلسیم به‌علت اندازه و انرژی هیدراتاسیون بالایی که نسبت به یون پتاسیم دارد به سختی می‌تواند با پتاسیم‌های بین لایه‌ای تبادل شود به‌طوری‌که اسید آلی در پایان آزمایش نسبت به کلرید کلسیم در رهاسازی پتاسیم قوی‌تر نشان دادند. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود کلرید کلسیم برخلاف اسید اگزالیکی در مرحله اول، رهاسازی بیشتری نسبت به مرحله دوم داشت یا به‌عبارت دیگر اختلاف عصاره‌گیرها در مرحله دوم رهاسازی که رهاسازی از پتاسیم بین لایه‌ای می‌باشد بیشتر نمایان شده است، که دلیل توانایی کم کلرید کلسیم در رهاسازی پتاسیم بین لایه‌ای می‌باشد. توانایی اسید آلی در رهاسازی پتاسیم و سایر کاتیون‌های ساختمانی را می‌توان به یون‌های هیدروژن و کمپلکس لیگاندهای آلی اسیدها در محلول ربط داد. پایین بودن میزان پتاسیم عصاره‌گیری شده توسط عصاره‌گیرها در سری رحمت‌آباد را می‌توان علاوه بر درصد رس، که مقدار آن متوسط است به نوع رس آن که ایلیت هشت وجهی دو جانی است نیز نسبت داد، از طرفی تخلیه در اثر کشت مداوم نیز شاید مزید بر علت باشد (مهدوی، ۲۰۰۲). سانگ و هانگ (۱۹۸۸) در مطالعه درباره سرعت رهاسازی پتاسیم از کانی‌های بیوتیت، مسکوویت، فلدسپارهای ارتوکلاز و میکروکلین توسط اسید سیتریک و اگزالیکی، مقاوم‌ترین کانی در مقابل اسیدها را کانی مسکوویت معرفی نمودند و گزارش کردند، مطالعات کانی‌شناسی بر روی کانی‌ها پس از اتمام آزمایش، تغییر قابل توجهی در ساختمان کانی‌ها نشان نداد. خاک‌های مختلف رفتار متفاوتی در مقابل عصاره‌گیرهای متفاوت از خود نشان دادند. گروه‌بندی میزان پتاسیم رها شده از خاک‌های مختلف بر اساس تجزیه کلاستر نشان داد که استفاده از کلرید کلسیم به‌عنوان عصاره‌گیر اختلافات معنی‌دار کمتری (۱۰ سری از خاک‌ها در یک گروه قرار گرفتند) نسبت به اسید اگزالیکی ایجاد کرد، همچنین می‌توان گفت که خصوصیات بیشتری از خاک‌ها در رهاسازی با اسید اگزالیکی دخالت داشتند (میزان رس، نوع و میزان کانی‌ها، درصد ماده آلی) در حالی‌که با کلرید کلسیم رهاسازی بیشتر متاثر از نوع و میزان کانی بود (جدول ۳).

مهدی بحرینی طوحان و همکاران

جدول ۳- گروه‌بندی خاک‌ها بر اساس میزان پتاسیم رها شده توسط عصاره‌گیرها (بر اساس تجزیه کلاستر).

عصاره‌گیر		اسید اگزالیك		كلرید كلسیم	
شماره گروه	شماره خاک‌ها	میانگین پتاسیم آزاد شده	شماره خاک‌ها	میانگین پتاسیم آزاد شده	میانگین پتاسیم آزاد شده
گروه ۱	۷،۸،۱۲	۱۵۵c	۱۲	۶۷c	
گروه ۲	۱،۲،۳،۴	۲۷۵b	۱-۱۰	۱۱۷b	
گروه ۳	۵،۶،۹،۱۰،۱۱	۳۴۸a	۱۱	۱۷۰a	
		۲۷۵A		۱۱۸B	

* حروف کوچک مقایسه میانگین بین هر یک از عصاره‌گیرها در خاک‌های مختلف و حروف بزرگ مقایسه میانگین بین عصاره‌گیرها در هر خاک می‌باشد.

جدول ۴- میزان رهاسازی پتاسیم توسط عصاره‌گیرها در دو مرحله.

شماره خاک	پتاسیم لبه‌ای		پتاسیم بین لایه‌ای	
	كلرید كلسیم ۰/۰۱ مولار	اسید اگزالیك ۰/۰۱ مولار	كلرید كلسیم ۰/۰۱ مولار	اسید اگزالیك ۰/۰۱ مولار
۱	۸۱	۸۱	۴۸	۱۷۳
۲	۷۸	۸۸	۴۰	۱۹۵
۳	۸۳	۹۱	۴۵	۱۷۴
۴	۷۱	۹۴	۳۸	۲۰۴
۵	۶۸	۱۴۷	۳۵	۱۹۰
۶	۷۹	۱۳۰	۲۷	۲۳۰
۷	۶۵	۷۱	۴۰	۶۴
۸	۸۱	۸۵	۴۹	۸۰
۹	۹۰	۱۵۴	۴۵	۲۰۷
۱۰	۷۶	۱۲۰	۳۸	۲۱۱
۱۱	۱۱۲	۱۳۷	۵۸	۲۱۲
۱۲	۴۸	۸۷	۲۰	۷۶

همبستگی میان عصاره‌گیرها و برخی خصوصیات منتخب خاک‌ها: با توجه به نتایج جدول (۵) به دلیل نبود همبستگی بین میزان رس، سیلت و ظرفیت تبادل کاتیونی با پتاسیم رها شده با اسید آلی، نتیجه گرفته می‌شود که علاوه بر مقدار رس و سیلت خاک‌ها احتمالاً نوع کانی‌ها و مرحله هواپدگی کانی‌ها نیز در رهاسازی پتاسیم از خاک‌ها مؤثر می‌باشد. دلیل همبستگی بین میزان سیلت و پتاسیم

عصاره‌گیری شده با استات آمونیوم، کلرید کلسیم و اسید نیتریک را می‌توان این‌گونه بیان کرد که نوع کانی‌های بخش سیلت (فلدسپارها) از اهمیت زیادی برخوردار نیست بلکه اندازه ذرات سیلت مهم می‌باشد. بین پتاسیم عصاره‌گیری شده با اسید آلی و درصد ماده آلی همبستگی معنی‌دار مشاهده شد که اهمیت ماده آلی و اسیدهای آلی موجود در خاک را در رهاسازی پتاسیم و حاصل‌خیزی خاک‌ها بیان می‌کند. توفیقی (۱۹۹۷) در مطالعه خود نشان داد که با توجه به نبود همبستگی بین ظرفیت تبادل کاتیونی و سایر ویژگی‌ها می‌توان به این نتیجه رسید که علاوه بر اندازه ظرفیت تبادل کاتیونی نوع پدیده پخشیدگی از جمله دیفیوژن ذره‌ای و فلیم دیفیوژن نیز بر روی رهاسازی پتاسیم تأثیرگذار می‌باشند. دلیل همبستگی بین اسید نیتریک جوشان، کلرید کلسیم و استات آمونیوم را می‌توان به مکانیسم مشابه آن‌ها در رهاسازی پتاسیم نسبت داد. بدیهی است به دلیل تفاوت درصد رس و سیلت و همچنین تفاوت نوع و مقدار کانی‌های رسی در بخش سیلت و رس، درجه تخلیه خاک‌ها از پتاسیم در خاک‌های مطالعه شده، مقدار پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده از خاک‌ها متفاوت می‌باشد. نتایج تجزیه‌های آماری نشان می‌دهد که پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده پس از پایان آزمایش همبستگی معنی‌داری با درصد سیلت و رس ندارد، این نتیجه می‌تواند نشان‌دهنده تفاوت نوع کانی‌های رسی در خاک‌ها باشد (جلالی، ۲۰۰۵؛ جلالی، ۲۰۰۶؛ ضرابی و همکاران، ۲۰۰۶؛ توفیقی، ۱۹۹۷).

جدول ۵- همبستگی بین ویژگی‌های خاکی و عصاره‌گیرها.

استات آمونیوم	اسید نیتریک جوشان	اسید اگزالیک	کلرید کلسیم
رس (درصد)	-۰/۲۶	-۰/۳	-۰/۱۲
سیلت (درصد)	۰/۶۹*	۰/۵۸*	۰/۶۱*
ظرفیت تبادل کاتیونی (Cmol/kg soil)	-۰/۲۶	-۰/۳۲	-۰/۲۳
ماده آلی (درصد)	۰/۰۷	۰/۰۲	۰/۲۴
استات آمونیوم	۱	۰/۹۲**	۰/۹۲**
اسید نیتریک جوشان	۰/۹۲**	۱	۰/۹۱**
اسید اگزالیک	۰/۲۲	۰/۱۲	۰/۳۱
کلرید کلسیم	۰/۹۲**	۰/۹۱**	۱

* در سطح ۵ درصد معنی‌دار، ** در سطح ۱ درصد معنی‌دار

نتیجه گیری

خاک‌های مختلف رفتارهای متفاوتی در عصاره‌گیری پی‌درپی توسط عصاره‌گیرها نشان دادند. نوع کانی‌های خاک در روند رهاسازی مؤثر بود. اسید آلی نسبت به کلرید کلسیم که یک نمک معدنی می‌باشد، به‌طور میانگین میزان پتاسیم بیشتری رهاسازی کرد. به‌طوری‌که میانگین پتاسیم عصاره‌گیری شده توسط اسید اگزالیک ۲/۳۳ برابر میانگین پتاسیم عصاره‌گیری شده توسط کلرید کلسیم بود. رهاسازی پتاسیم در تمام خاک‌ها در مراحل اولیه سریع بود و در مراحل بعدی با سرعت کمتری تا پایان آزمایش ادامه یافت. سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی توسط اسید آلی با معادلات الوویچ و پخشیدگی به‌خوبی توضیح داده شد و معادلات توانی، مرتبه اول و الوویچ رهاسازی با کلرید کلسیم را توجیه نمودند. با توجه به این‌که سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی از معادلات مرتبه اول، الوویچ، پخشیدگی و توانی پیروی می‌کند، فرآیند آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی از خاک‌ها می‌تواند متأثر از پدیده پخشیدگی باشد و به‌عبارت دیگر پخشیدگی پتاسیم به خارج توده کانی یا نواحی هوادیده، کنترل‌کننده سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی در این خاک‌ها می‌باشد.

جدول ۶- ثابت‌های معادلات در خاک‌های عصاره‌گیری شده با اسید اگزالیک و کلرید کلسیم.

شماره خاک	معادله مرتبه اول				معادله مرتبه صفر				معادله توانی			
	R ²	SE	b	a	R ²	SE	b	a	R ²	SE	b	a
۱												
			اسید اگزالیک									
			کلرید کلسیم									
۲			اسید اگزالیک									
			کلرید کلسیم									
			اسید اگزالیک									
۳			اسید اگزالیک									
			کلرید کلسیم									
			اسید اگزالیک									

ادامه جدول ۶-

شماره خاک	عصاره گیر	معادله مرتبه اول				معادله مرتبه صفر				معادله توانی			
		R ²	SE	b	a	R ²	SE	b	a	R ²	SE	b	a
۴	اسید	۰/۹۹	۱۶۷/۵	-۰/۰۰۱۳	۵/۵۸۰۸	۰/۹۳	۲۰۹/۸	-۰/۱۶۸۶	۲۴۹/۵۲	۰/۹۹	۱۶۷/۸	۰/۴۵۴۹	۲/۲۵۶۶
	آگرایک	۰/۹۶	۷۸/۹	-۰/۰۰۰۲	۴/۱۸۶۴	۰/۷۰	۱۷۱/۸	-۰/۰۵۳۶	۶۲/۸۲۵	۰/۹۷	۷۸/۶	۰/۲۶۶۲	۲/۸۱۳۷
۵	اسید	۰/۹۸	۲۰۸/۳	-۰/۰۰۱۳	۵/۵۶۲۲	۰/۸۷	۲۰۸/۹	-۰/۱۷۱۱	۲۴۶/۰۶	۰/۹۹	۲۰۷/۵	۰/۳۳۱۲	۳/۳۰۹۴
	آگرایک	۰/۹۵	۷۴/۵	-۰/۰۰۱۸	۴/۰۹۵۳	۰/۷۰	۱۶۹/۳	-۰/۰۴۶۹	۵۷/۱۸۴	۰/۹۶	۷۳/۹	۰/۲۴۳۲	۲/۹۰۳۹
۶	اسید	۰/۹۹	۲۰۷/۷	-۰/۰۰۱۳	۵/۷۳۰۸	۰/۹۰	۲۴۴/۵	-۰/۱۹۸۵	۲۹۰/۹۸	۰/۹۹	۲۰۷/۱	۰/۴۳۱۹	۲/۶۳۹
	آگرایک	۰/۹۵	۸۱/۹	-۰/۰۰۲۲	۳/۹۸۸۷	۰/۶۲	۱۹۸/۷	-۰/۰۴۶۴	۵۲/۲۹۵	۰/۹۴	۸۱/۷	۰/۲۲۶۶	۳/۱۰۱۶
۷	اسید	۰/۹۹	۹۱/۲	-۰/۰۰۱۸	۴/۵۷۹۳	۰/۸۳	۷۸/۸	-۰/۰۷۲	۸۹/۹۷۶	۰/۹۹	۹۰/۴	۰/۲۹۲	۲/۷۵۴
	آگرایک	۰/۹۳	۷۳/۵	-۰/۰۰۱۴	۴/۱۱۳۸	۰/۷۰	۶۰/۹	-۰/۰۴۴۵	۵۹/۶۷۹	۰/۹۶	۷۲/۸	۰/۲۳۹۴	۲/۸۹۶۵
۸	اسید	۰/۹۸	۱۱۱/۲	-۰/۰۰۱۷	۴/۷۷۳۱	۰/۸۲	۹۴/۴	-۰/۰۸۶۳	۱۱۰/۷۳	۰/۹۹	۱۱۰/۷	۰/۲۹۱۸	۲/۹۵۴
	آگرایک	۰/۹۳	۹۱/۸	-۰/۰۰۱۵	۴/۳۴۸۸	۰/۷۰	۷۰/۹	-۰/۰۵۸	۷۵/۹۷۷	۰/۹۶	۹۱/۵	۰/۲۵۷۳	۳/۰۰۶۳
۹	اسید	۰/۹۸	۲۲۴/۹	-۰/۰۰۱۵	۵/۶۸۰۷	۰/۸۴	۲۲۶/۸	-۰/۲۰۶۴	۲۷۸/۰۲	۰/۹۹	۲۲۴/۱	۰/۴۲۲۳	۲/۸۰۱۶
	آگرایک	۰/۹۲	۹۷/۵	-۰/۰۰۱۶	۴/۳۱۹۹	۰/۶۶	۱۶۱/۶	-۰/۰۵۸۶	۷۴/۲۲۹	۰/۹۵	۹۷/۱	۰/۲۴۶۱	۳/۱۴۳
۱۰	اسید	۰/۹۹	۱۹۰/۷	-۰/۰۰۱۳	۵/۶۴۱۱	۰/۹۰	۲۲۳	-۰/۱۸۰۳	۲۶۷/۳۷	۰/۹۹	۱۹۰	۰/۴۲۶۴	۲/۵۹۰۱
	آگرایک	۰/۹۱	۸۱/۷	-۰/۰۰۱۵	۴/۱۲۴۶	۰/۶۵	۱۸۱/۹	-۰/۰۴۸۲	۶۱/۶۹	۰/۹۵	۸۱/۴	۰/۲۳۸۶	۳/۰۲۲۴
۱۱	اسید	۰/۹۹	۲۰۸/۹	-۰/۰۰۱۴	۵/۶۷۲۶	۰/۸۸	۲۳۶/۴	-۰/۱۹۴۵	۲۷۴/۷۲	۰/۹۹	۲۰۸/۲	۰/۴۱۸۵	۲/۷۴۳۵
	آگرایک	۰/۹۲	۱۲۴/۴	-۰/۰۰۱۷	۴/۵۷۵۷	۰/۶۶	۱۸۳/۵	-۰/۰۷۷۵	۹۵/۸۷۹	۰/۹۴	۱۲۳/۸	۰/۲۶۸۸	۳/۲۳۹
۱۲	اسید	۰/۹۸	۱۱۱/۹	-۰/۰۰۰۲	۴/۸۱۶۹	۰/۷۸	۱۱۸/۴	-۰/۰۹۷۳	۱۱۵/۳۳	۰/۹۸	۱۱۰/۴	۰/۴۰۱۱	۲/۲۷۳۱
	آگرایک	۰/۹۱	۵۰/۱	-۰/۰۰۱۶	۳/۵۰۷۵	۰/۶۳	۸۰/۱	-۰/۰۲۶۴	۲۳۲/۲۱۹	۰/۹۴	۴۸/۹	۰/۲۰۲۸	۲/۷۶۱۱

مهدی بحرینی طوحان و همکاران

ادامه جدول ۶-

شماره خاک	عصاره گیر	معادله الویج				معادله پخشیدگی			
		R ²	SE	b	a	R ²	SE	b	a
۱	اسید	۰/۹۸	۶۱/۶	۳۷/۳۸	-۲۵/۷۹۷	۰/۸۵	۶۶/۳	۵/۳۸۳۳	۶۲/۴۱۲
	اگزالیک	۰/۹۹	۳۸	۱۵/۴۱۷	۶/۰۵۹	۰/۹۰	۴۱/۶	۲/۲۷۲۶	۴۱/۵۰۴
	کلرید	۰/۹۹	۴۵/۲	۴۰/۶۳۹	-۱۶/۲۶۶	۰/۸۵	۵۶/۶	۵/۸۰۲۲	۸۰/۵۳۱
۲	اسید	۰/۹۹	۸۹	۱۳/۶۰۸	۱۱/۲۲۵	۰/۸۸	۸۹	۱/۹۸۱۵	۴۲/۹۴۷
	اگزالیک	۰/۹۷	۶۲/۷	۴۱/۴۹۵	-۳۶/۹۷۲	۰/۸۴	۷۰/۳	۵/۹۴۰۹	۶۱/۵۷۳
	کلرید	۰/۹۹	۵۲/۶	۱۶/۲۶۸	۱/۵۳۷	۰/۸۹	۵۵/۵	۲/۳۷۶۲	۳۹/۳۳۱
۳	اسید	۰/۸۵	۳۸/۳	۴۰/۱۳۱	-۷۰/۰۶۱	۰/۹۹	۲/۸	۶/۷۱۱۹	۸/۰۰۶۳
	اگزالیک	۰/۹۹	۸۶/۲	۱۴/۱۹۴	۰/۳۷۶۵	۰/۸۹	۹۳/۵	۲/۰۷۰۱	۳۳/۴۰۷
	کلرید	۰/۹۹	۳۰/۱	۴۲/۶۸۷	-۳۹/۸۹۷	۰/۹۸	۱۲/۵	۶/۸۴۱۵	۴۸/۴۵۸
۴	اسید	۰/۹۹	۱۳۲/۱	۱۲/۶۰۹	۵/۲۵۳۳	۰/۸۸	۱۳۵/۳	۱/۸۳۳۷	۳۴/۶۹۳
	اگزالیک	۰/۸۸	۴۰/۹	۴۸/۲۶۵	-۷۶/۶۸۶	۰/۹۹	۱۷/۱	۷/۹۳۲۶	۱۹/۶۹۸
	کلرید	۰/۹۹	۱۲۴/۳	۱۲/۹۰۸	۱۱/۰۹۲	۰/۸۲	۱۳۱/۵	۱/۸۰۱۱	۴۲/۵۸۲
۵	اسید	۰/۹۵	۲۹/۸	۱۷/۷۵۵	-۱۰/۰۲۴	۰/۹۶	۲۹/۱	۲/۷۶۰۷	۲۸/۲۴
	اگزالیک	۰/۹۸	۱۲/۸	۱۲/۱۷۷	۵/۴۸۱۸	۰/۹۰	۱۵/۳	۱/۷۹۷۳	۳۳/۴۴۱
	کلرید	۰/۹۵	۳۶/۱	۲۱/۵۱۷	-۱۱/۶۲	۰/۹۶	۳۵/۱	۳/۳۴۵۲	۳۴/۷۵۸
۶	اسید	۰/۹۸	۱۸/۴	۱۵/۸۳۴	۲/۹۶۱۲	۰/۹۰	۲۲/۳	۲/۳۲۷۵	۳۹/۴۸۳
	اگزالیک	۰/۹۲	۴۷/۳	۵۱/۰۳۸	-۷۳/۹۸۴	۰/۹۸	۳۷/۵	۸/۱۰۹۷	۳۲/۹۰۶
	کلرید	۰/۹۹	۹۳/۶	۱۶/۲۴۳	۶/۹۷۸۱	۰/۸۷	۹۸/۵	۲/۳۴۲۶	۴۵/۲۴۷

ادامه جدول ۶-

معادله پخشیدگی				معادله الویج				عصاره گیر	شماره خاک
R ²	SE	b	a	R ²	SE	b	a		
۰/۹۹	۶/۹	۷/۲۵۱۶	۱۹/۱۳۴	۰/۸۸	۳۷/۳	۴۴/۱۴۹	-۶۹/۱۱۱	اسید اگزالیک	۱۰
۰/۸۷	۱۱۳/۷	۱/۹۳۸۱	۳۹/۳۴۶	۰/۹۹	۱۰۷/۴	۱۳/۴۶۹	۷/۵۳۲۶	کلرید کلسیم	
۰/۹۹	۱۰/۶	۷/۷۱۱۴	۲۶/۶۵۴	۰/۹۰	۳۵/۸	۴۷/۶۶۲	-۷۰/۷۰۶	اسید اگزالیک	۱۱
۰/۸۶	۹۲/۹	۳/۰۷۶۸	۵۴/۲۴۳	۰/۹۹	۸۴/۹	۲۱/۴۱۵	۳/۵۷۸۱	کلرید کلسیم	
۰/۹۳	۱۴/۶	۳/۷۱۱	۲۵/۱۰۲	۰/۹۶	۱۱/۱	۲۴/۴۲۳	-۲۹/۰۷۳	اسید اگزالیک	۱۲
۰/۸۴	۶۳/۱	۱/۰۵۷۲	۲۷/۶۰۸	۰/۹۹	۶۲/۴	۷/۴۴۵	۹/۷۷۲۹	کلرید کلسیم	

منابع

1. Bolt, G.A., Summer, M.E., and Kamphorst, A. 1963. A study of the equilibria between three categories of potassium in an illitic soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 27:294-299.
2. Dhillon, S.K., Sidhu, P.S., and Bansal, R.C. 1989. Release of potassium from same benchmark soils of India. *Indian. J. Soil Sci.* 40:783-797.
3. Fanning, D.S., Keramidase, V.Z., and El-Desoky, M.A. 1989. Mica. P. 551-634. In J.B. Dixon and S.B. Weed (eds) *Mineral in Soil Environment*. SSSA
4. Goulding, K.W.T. 1984. The availability of potassium in soil to crops as measured by its release to a calcium-saturated cation exchange resin. *J. Agric. Sci. Camb.* 103: 265-275
5. Havlin, J.L., Westfall, D.G., and Olsen, S.R. 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 49:371-376.
6. Hosseinpur, A. 2005. Use of kinetic models in non-exchangeable potassium release in selected soils of Hamadan Province. *Agricultuer \$ Natural Resources Sci. and Tech. Iranian J.* 8:3. 85-93. (In Persian)
7. Hosseinpur, A., Kalbasi, M., and Khademi, H. 2001. Kinetics of non-exchangeable potassium release from soil and soil fractions in selected soils of Gilan Province. *Iranian J. Soil and Water Sci.* 14:2. 99-113. (In Persian)
8. Hundal, I.S., and Pasricha, N.S. 1993. Non-exchangeable potassium release kinetics in illitic soil profiles. *Soil Sci.* 156: 34-41.
9. Jalali, M. 2005. Release kinetics of non-exchangeable potassium in calcareous soils. *Commun. Soil Sci. and Plant Anal.* 36: 1903-1917.

10. Jalali, M. 2006. Kinetics of non-exchangeable potassium release and availability in some calcareous soils of western Iran. *Geoderma*, 135: 63-71.
11. Jalali, M. 2007. Spatial variability in potassium release among calcareous soils of western Iran. *Geoderma* 140: 42-51.
12. Jalali, M., and Kolahchi, Z. 2004. Kinetics of non-exchangeable potassium release in selected soils of Hamadan Province. 8th Iran Soil Conference. Gilan University.
13. Kittrick, J.A., and Hope, E.W. 1963. A procedure for the particle size separation of soils for X- ray diffraction analysis. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37: 201-205.
14. Kononova, M.M., Aleksandrova, I.V., and Titova, N.A. 1964. Decomposition of silicates by organic substances in the soil. *Soviet Soil Sci. (English Translation)* 1005-1014.
15. Lopez-Pineiro, A., and Garcia Navarro, A. 1997. Potassium release kinetics and availability in unfertilized Vertisols of southwestern Spain. *J. Soil Sci.* 162:912-918.
16. Mahdavi, Sh. 2002. Kinetics of non-exchangeable potassium release and its correlation with plant uptake in dominant soils series in Hamedan Province. M.Sc. Thesis in Soil Science. Soil Science Department. University of Tehran. 140p. (In Persian)
17. Martin, H.W., and Sparks, D.L. 1983. Kinetics of non-exchangeable potassium release from two coastal plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47: 883-887.
18. Mengel, K., and Uhlenbecker, K. 1993. Determination of available interlayer potassium and its uptake by Reyegrass. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57:761-766.
19. Mengel, K., Rahmtullah., and Dou, H. 1998. Release of potassium from the silt and sand fraction of loess-driven soils. *Soil Sci.* 163: 805-813.
20. Mortland, M. 1958. Kinetics of potassium release from biotite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 22:503-508.
21. Mustscher, H. 1995. Measurement and assessment of soil potassium. *Int. potash Inst. Res. Topic.* 4.
22. Page, A.L.V., and Moller Keeney, R.H. 1992. Method of soil analysis. Part 1 and 2, American Society of Agronomy. Madison WI., USA. 1159p.
23. Parker, D.R., Sparks, D.L., Hendricks, G.Y., and Sadusky, M.C. 1989. Potassium in Atlantic coastal plain soil. I: Soil characterization and distribution of potassium. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 392-396.
24. Pohlman, A.A., and Mccoll, J. 1986. Kinetics of metal dissolution from forest soils by soluble organic Acids. *J. Environ. Qual.* 15:1.
25. Rahmatullah., and Mengel, K. 2000. Potassium release from Mineral structures by H⁺ ion-resin. *Geoderma.* 96: 291- 305.
26. Song, S.K., and Huang, P.M. 1988. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 383-390.
27. Sparks, D.L. 1987. Potassium dynamics in soils. *Adv. Soil Sci.* 6:1-63.

28. Sparks, D.L. 1989. Kinetics of soil chemical processes. Academic Press, San Diego.
29. Sparks, D.L., and Carski, T.H. 1985. Kinetics of potassium exchange in heterogeneous system. Applied Clay Science. 1: 89-101.
30. Sparks, D.L., and Jardin, P.M. 1984. Comparison of kinetics equations to describe potassium calcium exchange in pure and in mixed systems. Soil Sci. 138: 115-122.
31. Srinivasa Rao, C., Datta, S.P., Subba Rao, A., Sing, S.P., and Takkar, P.N. 1997. Kinetics of non-exchangeable potassium release by organic acids from mineralogically different soils. J. Indian Soc. Soil Sci. 45: 728-734.
32. Srinivasarao, C., Rupa, T.R., Subba Rao, A., Ramesh, G., and Bansal, S.K. 2006. Release kinetics of nonexchangeable potassium by different extractants from soils of varying mineralogy and depth. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 37: 473-491.
33. Srinivasarao, C., Subba Rao, A., and Ganeshamurthy, A.N. 1995. Status and desorption kinetics of potassium in some Swell- Shrink soils. J. Indian Soc. Soil Sci. 43: 356-360.
34. Srinivasarao, C., Swarup, A., Subba Rao, A., and Raja Gopal, V. 1999. Kinetics of non-exchangeable potassium release from a Tropaeops as influenced by long-term cropping, fertilization, and manuring. Aust. J. Soil Res. 37: 317- 328.
35. Steffens, D., and Sparks, D.L. 1997. Kinetics of nonexchangeable ammonium release from soils. Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, Pp: 201-276.
36. Talibudeen, O., Beasley, J.D., Lane, P., and Rajendran, N. 1978. Assessment of soil potassium reservoirs available to plant roots. Soil Sci. Soc. Am. J. 29: 207-218.
37. Tofiqi, H. 1997. Potassium kinetics release from rice filed soils of Iran North. Comparison and assessment first order, zero order and parabolic diffusion kinetics model. J. Iran Agric. Sci. 26:4. 27-41. (In Persian)
38. Zaernomeli, S. 2007. Distribution of the different k pools and its relation with soil profil development and clay mineralogy in some selected soils of Golestan province. M.Sc. Thesis in Soil Science. Soil Science Department. Gorgan University of Agricultural & Natural Resources.
39. Zarabi, M., Jalali, M., and Mahdavi-Hajiloyi, Sh. 2006. Kinetics of non-exchangeable potassium release by malic acid in selected soils of Hamadan Province. J. Iran Agric. Sci. 27:6. 951-964. (In Persian)



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Water and Soil Conservation, Vol. 16(3), 2009
www.gau.ac.ir/journals

The comparison of CaCl_2 and organic acid ability in kinetics of non-exchangeable potassium release in dominant soils series in Golestan province

***M. Bahreini Touhan¹, E. Dordipour² and F. Khormali³**

¹M.Sc. student, Dept. of Soil Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ²Assistant Prof. Dept. of Soil Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ³Associate Prof. Dept. of Soil Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

Abstract

The release rate of non-exchangeable K (NEK) plays a significant role in supplying necessary K for plants, particularly in soils containing K bearing minerals. Information about NEK release rate in Golestan soils is limited. Kinetics of non-exchangeable potassium release, therefore is necessary in management and optimum use of soil resources. Laboratory experiment was conducted on NEK release of saturated soil sample by calcium from 2 to 1844 (h) duration in 12 dominant soil series of Golestan province. Different soils indicated various responses in successive extractions. The rate of K released was lower in CaCl_2 than organic acid. The mean of the potassium release by oxalic acid was 2.33 times higher than potassium release by CaCl_2 . K release was faster in earlier periods in all soils followed with a lower release rate. The Elovich and Parabolic diffusion equations described well the NEK release kinetics by organic acid and power, first order and Elovich equations were suitable to describe the NEK release kinetics for CaCl_2 , based on their highest coefficient of determination, and their lowest value of the standard error of the estimate. Therefore, NEK release kinetics of soils were found to be influenced by diffusion, indicating that NEK release rate was controlled by K diffusion out of the mineral interlayer.

Keywords: Kinetics release, Non-exchangeable K, Organic acid, Mineral salt, Diffusion

* Corresponding Author; Email: mahdibahreini@yahoo.com

