

## سینتیک آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در افق‌های سطحی و زیرسطحی سری‌های غالب خاک‌های استان کهگیلویه و بویراحمد

سیروس شاکری<sup>۱\*</sup>، سیدعلی ابطحی<sup>۱</sup>، نجفعلی کریمیان<sup>۱</sup>، مجید باقرنژاد<sup>۱</sup> و حمیدرضا اولیایی<sup>۳</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۰/۲۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۵/۱۹)

### چکیده

این تحقیق به منظور بررسی سینتیک آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در افق‌های سطحی و زیرسطحی سری‌های غالب خاک‌های استان کهگیلویه و بویراحمد، با عصاره‌گیرهای معدنی و آلی انجام شد. عصاره‌گیری متوالی پتاسیم غیرتبادلی با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار و اگزالیک اسید ۰/۰۱ مولار در ۱۷ مرحله و به مدت ۱۹۴۸ ساعت در دو تکرار بر روی ۶۴ نمونه سطحی و عمقی خاک‌های انتخابی انجام شد. سپس برای بررسی سینتیک آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی، داده‌های آزادسازی پتاسیم با معادلات مختلف سینتیکی شامل الوویچ، مرتبه اول، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیک برآزش داده شدند. نتایج نشان داد که میانگین پتاسیم غیرتبادلی (پتاسیم استخراج شده با اسید نیتریک) خاک‌های مطالعه شده ۳۵۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. کلرید کلسیم و اگزالیک اسید تنها بخش کوچکی از پتاسیم غیرتبادلی را آزاد کردند به طوری که اگزالیک اسید حدود ۵۲ درصد و کلرید کلسیم نیز حدود ۵۸ درصد از پتاسیم غیرتبادلی را آزاد کردند. مقدار پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده توسط اگزالیک اسید تقریباً در همه نمونه‌ها کمتر از پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده با کلرید کلسیم بود که دلیل اصلی آن می‌تواند ظرفیت بافری بالای خاک‌های آهکی و خنثی شدن اگزالیک اسید توسط آهک باشد. ضریب سرعت آزادسازی (b) معادله‌های الوویچ و پخشیدگی پارابولیک همبستگی معنی‌داری با پتاسیم غیرتبادلی و تعدادی از خصوصیات فیزیکی شیمیایی خاک نشان دادند. همچنین با توجه به ضرایب تبیین و اشتباه استاندارد برآورد، به ترتیب معادله‌های الوویچ، تابع توانی، مرتبه اول و پخشیدگی پارابولیک به‌عنوان بهترین معادله‌ها برای پیش‌بینی آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی خاک‌های استان پیشنهاد شدند.

واژه‌های کلیدی: سینتیک آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی، کهگیلویه و بویراحمد، اگزالیک اسید، کلرید کلسیم

۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

۲. گروه کشاورزی دانشگاه پیام نور

۳. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه یاسوج

\*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: sirosp55@yahoo.com

## مقدمه

میانگین مقدار پتاسیم در پوسته زمین حدود ۲۳ گرم در کیلوگرم (۲/۳ درصد) است. بیشترین مقدار آن در کانی‌های اولیه و همچنین در کانی‌های رسی وجود دارد (۳۵). این عنصر برای گیاهان ضروری بوده و به چهار شکل در خاک وجود دارد که ترتیب قابلیت استفاده آنها برای گیاه به صورت محلول < تبدلی < غیرتبدلی < ساختمانی می‌باشد (۴۶ و ۴۵). معمولاً تخمین پتاسیم قابل استفاده گیاهان و همچنین توصیه کودی براساس پتاسیم محلول و پتاسیم قابل تبادل بوده و پتاسیم غیرتبدلی مورد بررسی قرار نمی‌گیرد (۴۱ و ۲۳). اما پتاسیم غیرتبدلی خاک تأمین کننده پتاسیم تبدلی و محلول خاک بوده که توسط محققان مختلف و با عصاره گیرهای متفاوتی مانند کلرید کلسیم (۲۳، ۲۴ و ۴۷)، اسیدهای آلی (۶، ۲۶ و ۴۳) و نیتریک اسید (۱۹) استخراج شده است. قابلیت دسترسی پتاسیم و میزان متفاوت آزادسازی پتاسیم در خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک یک مشکل بسیار اساسی به‌شمار می‌رود (۲۷). در خاک‌های آهکی،  $Ca^{2+}$  یک کاتیون بسیار معمول برای جایگزینی پتاسیم بین لایه ای است. وجود  $Ca^{2+}$  در آب آبیاری و همچنین خاک‌های معدنی که قادر به آزادسازی  $Ca^{2+}$  هستند در تعیین مقدار  $K^+$  آبهویی شده در خاک‌های مناطق خشک و نیمه خشک اهمیت زیادی دارد و عصاره‌گیری متوالی  $K^+$  با  $Ca^{2+}$  یکی از روش‌های مناسب ارزیابی سینتیک آزادسازی پتاسیم غیرتبدلی در خاک‌های آهکی است (۲۵). غلظت بحرانی که بیشتر از آن از آزادسازی پتاسیم جلوگیری می‌شود برای بیشتر خاک‌ها حدود ۴ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد، بنابراین غلظت پتاسیم در فاز محلول باید بسیار کم نگه داشته شود تا از آزادسازی پتاسیم جلوگیری نشود (۳۳).

خاک‌ها دارای انواعی از اسیدهای آلی هستند که می‌توانند از طریق تشکیل کمپلکس آلی عناصر سبب هوادیدگی کانی‌ها و سنگ‌ها شوند (۴۸). گیاهانی که در خاک‌های آهکی رشد می‌کنند در مقایسه با گیاهانی که در خاک‌های اسیدی هستند، ظرفیت بیشتری برای ترشح اسیدهای آلی از ریشه‌های خود

دارند (۵۰). به علاوه، اسیدهای آلی در ریزوسفر تعداد زیادی گونه‌های درختی یافت شده که می‌توانند بر هوادیدگی پتاسیم غیرتبدلی خاک مؤثر باشند. (۴۴). اگرالیک اسید یک اسید آلی است که نقش مهمی در بهبود قابلیت دسترسی عناصر غذایی در خاک دارد. این اسید ساده‌ترین دی‌کربوکسیلیک اسید با دو  $pK_a$  شامل ۱/۲۳ و ۴/۱۹ است و در رسوبات، جنگل‌ها و خاک‌های کشاورزی مخصوصاً در ریزوسفر گیاهان وجود دارد (۱۷).

برای توصیف سینتیک آزادسازی پتاسیم غیرتبدلی معادلات مختلفی مانند الوویچ، مرتبه صفر، مرتبه اول، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیک توسط محققان زیادی بررسی شده است (۴، ۲۶، ۳۲، ۳۹ و ۴۲). بحرینی طوحان و همکاران (۲) با مطالعه سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبدلی در دوازده سری غالب خاک‌های زراعی استان گلستان، با استفاده از دو عصاره‌گیر اسید سیتریک و کلرید کلسیم گزارش دادند عصاره‌گیرهای مختلف میزان متفاوتی از پتاسیم غیرتبدلی را از خاک‌ها آزاد می‌کنند. آنها همچنین دریافته‌اند که سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبدلی توسط اسید سیتریک، با معادلات الوویچ و پخشیدگی و کلرید کلسیم با معادلات توانی، مرتبه اول و الوویچ تطابق بهتری دارند. جلالی و خانلری (۲۷)، با بررسی سینتیک آزادسازی پتاسیم در تعدادی از خاک‌های آهکی با کاربری‌های مختلف گزارش کردند که معادلات ایلوویچ، پخشیدگی پارابولیک و تابع توانی در منطقه مورد مطالعه برازش بهتری دارند. حاتمی و همکاران (۳) با بررسی تأثیر اندازه ذرات و نوع عصاره‌گیر بر شکل‌های مختلف پتاسیم برخی از کانی‌های میکایی و فلدسپات پتاسیم نشان دادند که فلدسپات‌ها، به اندازه میکاهای سه جایی (بیوتیت و فلوگوپیت) در تأمین پتاسیم محلول و تبدلی خاک مهم می‌باشند ولی کانی دوجایی موسکویت، اهمیت کمتری حتی نسبت به فلدسپات‌ها دارد. هاولین و همکاران (۲۰) با مطالعه مدل‌های مختلف آماری برای بررسی سینتیک آزادسازی پتاسیم تبدلی در خاک‌های آهکی بیان کردند که معادله‌های ایلوویچ، تابع توانی، و پخشیدگی پارابولیک، آزادسازی تجمعی پتاسیم از

این خاک‌ها را به‌خوبی توصیف می‌کند.

بعضی از محققان ضریب سرعت آزادسازی را شاخص مناسبی برای پتاسیم قابل استفاده گیاه می‌دانند. منگل و همکاران (۳۷)، اعلام کردند که شیب معادله الوویچ (b) بیانگر سرعت رهاسازی پتاسیم بین لایه‌ای و عرض از مبدأ آن (a) نشان‌دهنده سرعت اولیه و فوری رهاسازی پتاسیم می‌باشد. منگل و اولن بکر (۳۶)، گزارش کردند که بین پارامتر b در معادله‌های پخشیدگی پارابولیک، تابع نمایی و الوویچ و پتاسیم خارج شده توسط گیاه ریگراس ارتباط وجود دارد. آنها بیان کردند که پارامتر b می‌تواند شاخص واقعی تری برای پتاسیم قابل استفاده گیاه باشد. لوپز و ناوارو (۳۱)، نتیجه گرفتند که ضریب b در معادله الوویچ همبستگی بالایی با پتاسیم خارج شده توسط گیاهان علوفه‌ای دارد. حسین‌پور، (۴) گزارش داد که ضرایب سرعت در معادلات مرتبه اول، انتشار پارابولیک و تابع توانی با تعدادی از خصوصیات شیمیایی خاک و همچنین درصد اجزای خاک رابطه معنی‌داری دارند. سریوانسارثو و همکاران (۴۷)، گزارش دادند که بیشتر بودن سرعت آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌های با کانی غالب اسمکتایت نشان‌دهنده این است که انبساط طبیعی اسمکتایت، آزادسازی پتاسیم در مکان‌های واقع در لبه کانی‌ها و مناطق گوه‌ای را تسهیل کرده است. درحالی که آنها بالاترین ضریب سرعت آزادسازی معادله پخشیدگی پارابولیک را در خاک‌های با کانی غالب ایلیت گزارش کردند که نشان می‌دهد این کانی پتاسیم را با قدرت زیادی تثبیت کرده و با سرعت کمتری آزاد می‌کند. با توجه به این نتایج آنها اعلام کردند که آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌های با کانی غالب ایلیت از قانون پخشیدگی تبعیت می‌کند. اولیایی و همکاران (۱)، بالاترین ضریب سرعت آزادسازی معادله الوویچ در خاک‌های آهکی استان کهگیلویه و بویراحمد را در آلفی‌سول‌ها و کمترین مقدار را در انتی‌سول‌ها گزارش کردند. آنها همچنین اعلام کردند با توجه به ثابت سرعت در معادله‌های الوویچ و پخشیدگی پارابولیک، خاک آلفی‌سولز به دلیل داشتن ثابت سرعت بالاتر، از لحاظ سرعت

آزادسازی پتاسیم سریع‌تر از بقیه خاک‌ها بوده و خاک انتی‌سولز به دلیل ثابت سرعت کمتر، سرعت آزادسازی پایین‌تری نیز خواهد داشت.

تنوع آب و هوایی و مواد مادری و همچنین اختلاف ارتفاع و پوشش گیاهی در مناطق مختلف استان کهگیلویه و بویراحمد باعث ایجاد خاک‌های مختلف شده است. به جز تحقیقات محدود و منطقه‌ای، تاکنون تحقیق مدون و جامعی از وضعیت پتاسیم این استان انجام نشده است. لذا این تحقیق به منظور بررسی کاربرد معادلات سیتیکی در توصیف و پیش‌بینی آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی و همچنین بررسی همبستگی ضرایب سرعت آزادسازی این معادلات با تعدادی از خصوصیات خاک در افق‌های سطحی و زیرسطحی سری‌های غالب خاک‌های استان با دو عصاره‌گیر معدنی و آلی انجام گرفت.

## مواد و روش‌ها

### موقعیت و وسعت

استان کهگیلویه و بویراحمد با ۱۶۲۶۴ کیلومترمربع وسعت در جنوب غربی ایران، بین ۳۰ درجه و ۹ دقیقه تا ۳۱ درجه و ۳۲ دقیقه عرض شمالی و ۴۹ درجه و ۵۷ دقیقه تا ۵۰ درجه و ۴۲ دقیقه طول شرقی واقع شده است و سرزمینی کوهستانی و نسبتاً مرتفع است که کوه‌های زاگرس با رشته‌های موازی، سراسر شمال و شرق آن را در بر گرفته‌اند. بلندترین نقطه استان، قله دنا با ارتفاع ۴۴۰۹ متر و پست‌ترین ناحیه آن لیستر با ارتفاع ۵۰۰ متر از سطح دریا می‌باشد. با توجه به شرایط جغرافیای استان، در امتداد اصلی کوه‌های زاگرس از شمال شرقی به جنوب غربی، ارتفاع کوه‌ها و مقدار بارندگی و رطوبت هوا به‌طور محسوسی کاهش می‌یابد. این وضعیت طبیعی، مشخصات اقلیمی دوگانه‌ای را پدید آورده و استان را به دو ناحیه سردسیری و گرمسیری تقسیم کرده است.

### روش انجام مطالعه

ابتدا براساس اطلاعات به‌دست آمده از عکس‌های هوایی،

تا از آزادسازی پتاسیم جلوگیری نشود (۳۳). در نتیجه نمونه‌ها به صورت متوالی در زمان‌های ۲، ۴، ۸، ۱۴، ۲۴، ۳۶، ۴۸، ۷۲، ۹۶، ۱۴۴ و ۱۹۲، ۲۶۸، ۴۳۶، ۶۰۴، ۹۴۰، ۱۴۴۴ و ۱۹۴۸ ساعت عصاره‌گیری شدند و محلول زلال رویی برای اندازه‌گیری غلظت پتاسیم نگهداری و با روش شعله‌سنجی با دستگاه شعله‌سنج مدل 405 corning اندازه‌گیری گردید. در پایان، پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده نسبت به زمان با استفاده از نرم‌افزار اکسل با معادلات مختلف سینتیکی برازش داده شد. این معادلات به شرح زیر می‌باشند.

$$\ln(Y^{\circ} - Y) = a - b t \quad [1] \quad \text{مرتبۀ اول}$$

$$Y = a + b \ln t \quad [2] \quad \text{الوویچ}$$

$$Y = a + b t^{1/2} \quad [3] \quad \text{پخشیدگی پارابولیک}$$

$$\ln Y = \ln a + b \ln t \quad [4] \quad \text{تابع توانی}$$

Y: مقدار پتاسیم تجمعی آزاد شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک)، در زمان t (ساعت)،  $Y^{\circ}$  حداکثر پتاسیم تجمعی آزاد شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک) و a و b ثابت‌های معادلات می‌باشند. معادلات براساس ضرایب تبیین ( $R^2$ ) و خطای استاندارد برآورد (SE) مقایسه شدند. خطای استاندارد برآورد با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$SE = \{(q - q^*)^2 / (n - 2)\}^{1/2} \quad [5]$$

در این معادله q و  $q^*$  به ترتیب نشان دهنده مقدار پتاسیم غیرتبادلی اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده و n، تعداد داده‌های ارزیابی شده می‌باشد.

برای آماده‌سازی نمونه‌ها برای تجزیه کانی‌های رسی ابتدا برای از بین رفتن عوامل شیمیایی سیمانی‌کننده و جدا شدن ذرات رس از یکدیگر روش مهرا و جکسون (۳۴)، کیتریک و هوپ (۲۹) و جکسون (۲۱) ملاک عمل قرار گرفت. ابتدا کربنات‌های خاک با استفاده از محلول نرمال استات سدیم (پ-هاش ۵) در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در حمام بخارخارج شدند. برای حذف ماده آلی، آب اکسیژنه ۳۰٪ مورد استفاده قرار گرفت. طی این مرحله دی‌اکسید منگنز نیز حذف می‌شود

نقشه‌های توپوگرافی و نقشه‌های زمین‌شناسی، واحدهای فیزیوگرافی تفکیک و در هر واحد خاکرخ حفر شد. در مجموع ۵۴ خاکرخ شاهد انتخاب و از افق‌های مختلف این خاکرخ‌ها نمونه‌برداری شد. نمونه‌ها پس از خشک شدن در هوای آزاد از الک دو میلی‌متری عبور داده شدند. تعدادی از آزمایش‌های فیزیکی و شیمیایی شامل بافت خاک به‌روش هیدرومتر (۱۱)، آهک به‌روش تیتراسیون برگشتی (۳۰)، ظرفیت تبادل کاتیونی خاک (۱۴)، کربن آلی به‌روش سوزاندن تر با بیکرومات پتاسیم در مجاورت اسید سولفوریک غلیظ و تیتراسیون بی کرومات پتاسیم باقی‌مانده با فرو آمونیوم سولفات (۲۱) و پتاسیم غیرتبادلی (پتاسیم استخراج شده با اسید نیتریک جوشان یک نرمال منهای پتاسیم تبادلی و محلول) (۹) بر روی همه نمونه‌ها (۱۶۴ نمونه) انجام شد. پس از انجام آزمایش‌های فیزیکی شیمیایی بر روی همه نمونه‌ها، براساس خصوصیات خاک‌ها، ۳۲ خاکرخ انتخاب و ۶۴ نمونه شامل افق اول و دوم این خاکرخ‌ها برای انجام آزمایش‌های سینتیک آزادسازی پتاسیم آماده‌سازی شدند. ابتدا پتاسیم تبادلی و محلول نمونه‌ها با اشباع آنها توسط کلریدکلسیم ۱ مولار حذف شدند. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت با کلرید کلسیم ۱ مولار در حالت تعادل قرار گرفتند. سپس کلرید اضافی محلول با شستشو و سانتریفیوژ نمونه‌ها حذف شدند (۳۳). نمونه‌ها در آون در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شده و به دلیل کلوخه شدن، مجدداً کوبیده شد و در مرحله بعد ۲ گرم از خاک اشباع با کلسیم را در لوله سانتریفیوژ ریخته و ۲۰ میلی‌لیتر از محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار به آن اضافه شد. به همین ترتیب در لوله سانتریفیوژ دیگری نیز ۲ گرم خاک و ۲۰ میلی‌لیتر اسید اگزالیک ۰/۰۱ مولار اضافه شد. لازم به ذکر است که هرکدام از این دو عصاره گیر با دو تکرار انجام شد. به دلیل این که غلظت بحرانی که بالاتر از آن از آزادسازی پتاسیم جلوگیری می‌شود برای بیشتر خاک‌ها حدود ۴ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد، بنابراین غلظت پتاسیم در فاز محلول باید بسیار پایین نگه داشته شود

جدول ۱. تعدادی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک‌های مطالعه شده

شاخص	اقل	شماره	موقعیت	طبقه بندی خاک	رس (%)	کربن الی (%)	کربنات کلسیم معادل (%)	ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol(+) kg <sup>-1</sup> )	پتاسیم استخراچ شده با کلرید کلسیم (mg/kg)	پتاسیم استخراچ شده با اگرایلیک اسید (mg/kg)	پتاسیم استخراچ شده با کلرید کلسیم (%)
۱	Ap	۱	۳۰° ۲۱' ۰۸/۳۵" N	Typic Haplustolls	۳۶/۷	۱/۱۶	۴۴/۱	۱۵/۶	۲۸۰	۲۰۱	۲۳۱
	Bw۱	۲	۵۱° ۱۰' ۲۲/۲۵" E		۳۵/۴	۰/۶۷	۶۵/۹	۱۳	۱۴۸	۱۴۵	۱۸۳
۲	Ap	۳	۳۰° ۲۱' ۲۰/۹" N	Calcic Argiustolls	۳۷/۴	۱/۰۸	۴۵/۴	۲۱/۷	۵۱۵	۲۴۶	۲۷۶
	A/B	۴	۵۱° ۱۰' ۳۲/۴" E		۴۵/۴	۱/۰۳	۴۱/۲	۱۸/۴	۳۲۶	۲۱۷	۲۳۲
۳	Ap	۵	۳۰° ۲۲' ۱۰/۹" N	Typic Haplustepts	۲۷/۴	۱/۵۹	۴۰/۲	۱۹/۱	۴۴۶	۲۲۰	۲۴۰
	Bk۱	۶	۵۱° ۰۷' ۵۶/۱" E		۳۷/۷	۱/۰۲	۴۵/۴	۱۹/۸	۳۶۵	۲۰۰	۲۲۴
۵	Ap	۷	۳۰° ۱۷' ۴۶/۴" N	Aridic Calcustepts	۲۷/۴	۰/۹۶	۵۵/۲	۱۱/۱	۲۵۱	۱۳۵	۱۵۳
	Bk۱	۸	۵۱° ۰۵' ۵۱/۷" E		۳۴/۷	۰/۵۱	۵۳/۹	۹/۴	۲۵۲	۱۱۸	۱۴۴
۷	Ap	۹	۳۰° ۱۹' ۰۳/۳" N	Calcic Haplustalfs	۲۷/۴	۱/۲۳	۶۰/۷	۱۳/۶	۲۴۴	۱۴۲	۱۴۷
	Btk۱	۱۰	۵۰° ۵۶' ۰۲/۳" E		۳۶/۷	۰/۷۴	۶۷/۸	۹/۴	۱۶۱	۱۳۱	۱۴۹
۱۱	Ap	۱۱	۳۰° ۱۶' ۱۸/۸" N	Typic Ustifluvents	۲۱/۴	۱/۳۴	۶۵/۲	۱۴	۳۲۶	۱۷۱	۱۹۲
	C۱	۱۲	۵۱° ۰۲' ۴۳/۷" E		۲۹/۴	۰/۹	۶۲	۱۴/۳	۱۷۵	۱۳۶	۱۵۱
۱۲	Ap	۱۳	۳۰° ۲۴' ۱۶/۴" N	Gypsic Haplustepts	۲۳/۴	۰/۵۲	۵۸/۱	۱۱/۱	۳۲۶	۱۴۸	۱۶۰
	By۱	۱۴	۵۰° ۳۵' ۴۰/۸" E		۴۶/۷	۰/۴۵	۵۸/۳	۹/۴	۳۴۹	۱۲۹	۱۳۵
۱۳	Ap	۱۵	۳۰° ۲۴' ۱۴/۸" N	Gypsic Haplustepts	۱۹/۴	۰/۸۸	۶۴/۱	۷/۴	۲۳۷	۱۵۲	۱۵۷
	By	۱۶	۵۰° ۳۶' ۰۶/۷" E		۳۷/۴	۰/۹۰	۵۹/۴	۸/۸	۱۸۸	۱۱۳	۱۲۱
۱۵	Ap	۱۷	۳۰° ۲۵' ۵۰/۱" N	Gypsic Haplustepts	۱۶/۷	۰/۵۲	۵۳/۳	۹/۱	۲۸۰	۱۳۴	۱۴۶
	C۱	۱۸	۵۰° ۳۴' ۳۱/۸" E		۱۹/۴	۰/۴۱	۸۰/۹	۷/۱	۱۶۸	۱۱۷	۱۲۹
۱۷	Ap	۱۹	۳۰° ۰۸' ۲۹/۹" N	Aridic Ustifluvents	۱۱/۴	۰/۸۷	۸۸	۷	۲۶۶	۱۴۸	۱۵۴
	C۱	۲۰	۵۰° ۴۷' ۳۶/۴" E		۱۴/۷	۰/۵۸	۶۳/۸	۶/۴	۲۱۳	۱۵۱	۱۶۹
۲۱	A	۲۱	۳۰° ۳۱' ۴۶/۱" N	Typic Fluviaquent s	۳۵/۴	۱/۴۱	۶۱	۱۱/۸	۲۵۱	۱۵۳	۱۵۷
	Cg	۲۲	۵۰° ۲۶' ۳۹/۲" E		۳۰/۷	۱/۰۵	۶۶/۲	۱۱/۱	۱۸۱	۱۳۲	۱۳۸
۲۳	Ap	۲۳	۳۰° ۴۲' ۱۳/۸" N	Calcic Haplustalfs	۱۹/۴	۰/۷۲	۶۵/۲	۱۰/۵	۲۷۳	۱۲۹	۱۴۴
	Btk۱	۲۴	۵۰° ۳۳' ۰۵/۳" E		۳۷/۴	۰/۶۸	۶۷	۱۲/۴	۱۵۵	۱۲۱	۱۲۶
۲۶	Ap	۲۵	۳۰° ۵۷' ۱۵/۴" N	Calcic Haplustepts	۳۳/۴	۱/۲۵	۵۱/۳	۱۸/۴	۴۰۵	۱۸۹	۲۱۰
	Bk۱	۲۶	۵۰° ۲۵' ۲۷/۴" E		۳۰/۷	۰/۹۲	۵۷/۵	۱۵/۶	۲۶۶	۱۵۲	۱۶۷
۲۹	Ap	۲۷	۳۰° ۴۱' ۱۷/۴" N	Typic Ustifluvents	۳۲/۷	۰/۹۶	۶۲/۳	۱۷	۴۵۵	۱۷۴	۱۶۶
	C۱	۲۸	۵۰° ۴۴' ۴۳/۲" E		۱۳/۴	۰/۴۱	۹۰/۷	۵/۵	۹۸	۱۱۷	۱۱۱

۱۵۱	۱۵۳	۲۳۰	۱۶/۳	۱/۳۴	۷۰/۲	۳۶/۷	Fluentic	۳۰° ۴۶' ۲۹/۵" N	۲۹	Ap	۳۰
۱۶۸	۱۵۸	۱۷۵	۱۱/۸	۰/۶۰	۶۹/۹	۳۶/۷	Haplustepts	۵۰° ۴۳' ۲۴/۳" E	۳۰	Bw۱	
۳۰۵	۲۹۶	۶۹۹	۱۷/۷	۱/۵۰	۴۱/۸	۳۷/۴	Calcic	۳۰° ۴۶' ۳۹/۷" N	۳۱	Ap	۳۳
۲۱۴	۲۰۳	۴۲۱	۱۵	۰/۷	۴۹/۴	۵۲/۷	Haplustalfs	۵۰° ۳۵' ۴۶/۸" E	۳۲	Btk۱	
۲۵۷	۲۳۴	۳۸۱	۱۵	۰/۹	۴۵/۲	۳۱/۴	Typic	۳۰° ۵۵' ۲۲/۵" N	۳۳	Ap	۳۴
۱۳۶	۱۳۹	۱۴۲	۱۱/۱	۰/۷۸	۸۷/۲	۳۴/۷	Ustorthents	۵۰° ۳۲' ۰۹/۹" E	۳۴	C۱	
۲۵۹	۲۴۳	۴۴۶	۲۱/۳	۰/۷۹	۴۴/۷	۴۴/۷	Typic	۳۱° ۱۷' ۴۱/۹" N	۳۵	Ap	۳۵
۱۸۸	۱۶۹	۲۵۱	۱۹/۸	۰/۵۶	۷۷/۸	۴۷/۴	Calcustepts	۵۰° ۲۴' ۳۸/۲" E	۳۶	Bk۱	
۵۱۳	۴۸۸	۶۹۰	۳۹	۵/۲۵	۳۷/۳	۲۷/۴	Typic	۳۱° ۱۱' ۵۵/۸" N	۳۷	Ap	۳۶
۲۱۵	۱۹۸	۳۸۹	۲۲	۱/۴۳	۵۴/۶	۳۰/۷	Haplustolls	۵۰° ۲۸' ۱۷/۶" E	۳۸	Bw	
۲۳۶	۱۹۷	۴۵۵	۲۶/۷	۰/۶۹	۲۴/۹	۴۵/۴	Pachic	۳۰° ۳۴' ۲۱/۱" N	۳۹	Ap	۳۸
۲۱۱	۱۶۵	۳۷۳	۲۹/۲	۰/۸۷	۲۶/۸	۵۳/۴	Argixerolls	۵۱° ۳۱' ۰۴/۸" E	۴۰	Bt۱	
۲۶۵	*	۵۴۱	۳۰/۱	۱/۱۴	۹/۷	۴۵/۴	Chromic	۳۰° ۳۶' ۰۷/۶" N	۴۱	Ap	۳۹
۱۹۳	-	۴۸۹	۲۹/۷	۰/۴	۱۷/۶	۴۹/۴	Calcixererts	۵۱° ۳۰' ۱۲/۳" E	۴۲	Bkss	
۲۱۳	-	۴۰۵	۲۶/۷	۱/۲۶	۲۰	۴۲/۷	Aquic	۳۰° ۳۳' ۵۵/۸" N	۴۳	Ap	۴۰
۲۱۵	-	۵۱۵	۳۱/۸	۰/۴۷	۱۷/۳	۴۹/۴	Haploxerepts	۵۱° ۳۱' ۱۰/۳" E	۴۴	Bg۱	
۲۴۳	۲۱۲	۴۹۷	۳۴/۴	۲/۲۰	۲۸/۱	۳۹/۴	Mollic	۳۰° ۳۲' ۲۱/۲" N	۴۵	Ap	۴۲
۲۱۰	۱۷۳	۴۲۱	۳۲/۶	۰/۷۸	۳۱	۴۸/۷	Haploxeralfs	۵۱° ۳۱' ۲۶/۵" E	۴۶	Bt۱	
۲۳۹	۲۰۹	۳۸۷	۲۶/۷	۱/۹۱	۴۲/۸	۴۵/۴	Mollic	۳۰° ۳۶' ۱۹/۶" N	۴۷	Ap	۴۴
۲۳۴	۲۰۶	۵۳۲	۲۲/۸	۰/۶۱	۴۳/۹	۵۱/۴	Haploxeralfs	۵۱° ۳۴' ۴۹/۶" E	۴۸	Bt۱	
۲۴۶	۲۳۱	۳۰۳	۲۴/۴	۱/۶۴	۵۲	۳۸/۷	Calcic	۳۰° ۳۷' ۳۵/۶" N	۴۹	Ap	۴۵
۲۳۱	۲۰۸	۲۳۰	۲۱/۳	۰/۷۶	۵۵/۲	۵۵/۴	Haploxeralfs	۵۱° ۳۳' ۱۳/۷" E	۵۰	Btk۱	
۲۶۱	۲۲۸	۴۹۲	۲۵/۹	۳/۱۱	۴۸/۱	۳۴/۷	Typic	۳۰° ۵۱' ۲۴/۸" N	۵۱	Ap	۴۶
۲۴۱	۲۲۸	۲۰۹	۲۵/۱	۰/۷۹	۴۵/۴	۳۱/۴	Haploxerolls	۵۱° ۲۷' ۴۰/۱" E	۵۲	C۱	
۱۵۰	۱۳۱	۲۳۶	۹/۹	۰/۶۵	۶۵/۹	۲۳/۴	Typic	۳۰° ۵۱' ۰۲/۱" N	۵۳	Ap	۴۷
۱۳۹	۱۲۹	۱۴۸	۹/۴	۰/۵۱	۶۷/۸	۲۲/۷	Xerorthents	۵۱° ۲۷' ۴۰/۰" E	۵۴	C	
۳۰۷	۲۴۹	۳۸۰	۲۵/۱	۲/۲۷	۳۲/۳	۳۵/۴	Calcic	۳۰° ۴۶' ۴۹/۰" N	۵۵	Ap	۴۹
۲۰۳	۱۸۰	۴۶۳	۱۸/۴	۰/۶۵	۵۹/۶	۴۱/۴	Haploxeralfs	۵۱° ۲۹' ۵۷/۲" E	۵۶	Bt۱	
۲۹۲	۲۴۷	۹۵۶	۳۰/۱	۰/۸۸	۲۰/۲	۴۶/۷	Mollic	۳۰° ۵۵' ۱۳/۸" N	۵۷	Ap	۵۱
۳۴۴	-	۸۹۲	۳۵/۳	۱/۱۶	۸/۱	۵۷/۴	Haploxeralfs	۵۱° ۰۸' ۰۱/۴" E	۵۸	Bt۱	
۲۹۸	۲۶۷	۴۴۶	۲۵/۱	۱/۱۹	۴۷/۸	۲۵/۴	Calcic	۳۰° ۵۱' ۱۸/۴" N	۵۹	Ap	۵۲
۲۵۹	۲۳۱	۳۱۸	۲۴/۴	۰/۱۴	۴۱/۲	۵۰/۷	Haploxeralfs	۵۱° ۱۳' ۲۸/۴" E	۶۰	Btk	
۲۵۲	۲۳۳	۴۸۹	۲۱/۳	۱/۳۷	۲۲/۶	۳۴/۷	Typic	۳۱° ۰۴' ۲۲/۷" N	۶۱	A	۵۳
۱۰۹	۸۹	۸۰	۵/۵	۰/۲۰	۸۲/۸	۱۳/۴	Xerorthents	۵۱° ۱۲' ۲۳/۸" E	۶۲	C۱	

۱۹۳	۱۷۲	۳۸۹	۱۶/۳	۱/۰۳	۴۷/۳	۵۱/۴	Typic Xerorthents	۳۰° ۵۷' ۳۵/۵" N	۶۳	Ap	۵۴
۱۴۵	۱۲۹	۳۴۱	۱۰/۵	۰/۸۵	۵۷	۲۲/۷		۵۱° ۱۵' ۳۴/۱" E	۶۴	C	
۲۰۴	۱۸۲	۳۵۶	۱۸/۱	۱	۵۱/۴	۳۵/۲					میانگین

\*: این نمونه‌ها در چند مرحله از مراحل عصاره‌گیری حتی با ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ هم صاف نشدند و بنابراین داده‌های آنها حذف گردید

است. آلفی‌سول‌ها نیز به‌صورت پراکنده در بخش‌های مرطوب و به‌میزان کمتر در مناطق نیمه‌خشک منطقه دیده می‌شود که منشأ این خاک‌ها در مناطق نیمه‌خشک با آهک بالا می‌تواند آب و هوای پر باران گذشته و یا تبدیل خاک‌های شور و سدیمی و انتقال رس توسط سدیم با دیسپرس کردن خاک باشد (۸). ورتی‌سول‌ها خاک‌هایی با درصد رس‌های انبساط‌پذیر بالا بوده و به مقدار کم در بخش‌های مرطوب دشتروم یا سوج دیده می‌شوند. نتایج آزمایش‌های فیزیکوشیمیایی (جدول ۱) نشان داد که درصد رس بین ۱۱/۴ در انتی‌سول‌ها تا ۵۷/۴ در آلفی‌سول‌ها متغیر بوده و میانگین آن حدود ۳۵/۲ درصد است. کمترین میزان آهک در خاک‌های مناطق مرطوب‌تر و تکامل یافته‌تر که آهک از سولوم خاک شسته شده است بوده و بالاترین مقدار نیز در خاک‌های درشت بافت و با تکامل کم که معمولاً در فیزیوگرافی رسوبات واریزه‌ای هستند وجود دارد و بین ۸/۱ تا ۹۰/۷ متغیر است. میانگین کربن آلی حدود یک درصد است که بین افق‌های مشخصه سطحی، افق‌های مالیک بیشترین مقدار و افق‌های اکریک مناطق خشک‌تر کمترین مقدار کربن آلی را دارند. ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌های منطقه بین ۵/۵ تا ۳۹ سانتی‌مول در کیلوگرم خاک متغیر است. بیشترین مقدار ظرفیت تبادلی خاک‌های منطقه مربوط به نمونه شماره ۳۷ (افق سطحی یک خاک مالی سول) و کمترین مقدار مربوط به نمونه شماره ۶۲ (افق دوم یک خاک انتی‌سول) است. ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌های مطالعه شده ارتباط مثبت و معنی‌داری با مقدار رس و ماده آلی نشان داد (جدول‌های ۴ و ۵).

سپس با استفاده از محلول دی‌تیونات سدیم، اکسیدهای آهن ذرات خاک نیز خارج شد. پس از جداسازی رس، نمونه‌ها با منیزیم و پتاسیم اشباع و این نمونه‌ها به ترتیب با گلیسرول و دمای ۵۵° درجه سلسیوس تیمار شده و جداگانه با پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین برای تشخیص کاتولینیت از کلرایت، از هر منطقه یک یا دو نمونه (جمعاً ۲۰ نمونه) رس، با اسید کلریدریک ۱ مولار نیز اشباع و مطالعه شدند.

## نتایج و بحث

نتایج نشان داد که خاک‌های استان کهگیلویه و بویراحمد در پنج راسته انتی‌سولز، اینسپتی‌سولز، مالی‌سولز، آلفی‌سولز و ورتی‌سولز قرار دارند (جدول ۱). افق‌های مشخصه سطحی شامل مالیک و اکریک و افق‌های زیر سطحی شامل کمبیک، کلسیک، جیسیک و آرچلیک است. انتی‌سول‌ها خاک‌های تکامل نیافته بوده و بیشتر در مناطقی هستند که به دلیل شیب یا رسوب‌گذاری‌های متوالی فرصت تکامل پیدا نکرده‌اند. در منطقه مورد مطالعه، این خاک‌ها معمولاً در رسوبات واریزه‌ای بادبزی شکل (ارتنت‌ها) و یا رسوبات آبرفتی (فلوونت‌ها) وجود دارند. اینسپتی‌سول‌ها نیز در منطقه در کنار انتی‌سول‌ها وجود دارد. این خاک از لحاظ تکامل حد واسطه بوده و با توجه به شرایط آب و هوایی و مواد مادری در طول زمان به سایر خاک‌ها تبدیل می‌شود. مالی‌سول‌ها در بخش‌های کمتری از منطقه وجود دارد، با توجه به شرایط آب و هوایی مناسب، شرایط تشکیل این خاک در پهنه وسیع‌تری وجود دارد ولی با توجه به بهره‌برداری‌های نامناسب و تبدیل جنگل و مرتع به اراضی کشاورزی، از سطح این خاک‌ها کاسته شده

## آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی با اسید نیتریک، کلرید پتاسیم ۰/۰۱ مولار و اگزالیک اسید ۰/۰۱ مولار

میانگین پتاسیم غیرتبادلی (پتاسیم استخراج شده با اسید نیتریک منهای پتاسیم تبادلی و محلول) خاک‌های مطالعه شده ۳۵۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. بیشترین مقدار پتاسیم غیرتبادلی به‌میزان ۹۵۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم در نمونه ۵۷ مشاهده شد که افق B<sub>1</sub> یک خاک آلفی سولز می‌باشد. این خاک ظرفیت تبادل کاتیونی، رس و ماده آلی زیادی دارد و مقدار آهک آن نیز کم است. نمونه شماره ۶۲ که افق C یک انتی سولز با بافت بسیار سبک و ماده آلی کم و آهک زیاد است کمترین مقدار پتاسیم غیرتبادلی را دارد. پتاسیم غیرتبادلی ارتباط مثبت و معنی‌داری به‌ترتیب با ظرفیت تبادل کاتیونی، میزان رس و کربن آلی و ارتباط منفی و معنی‌داری با آهک خاک نشان داد (جدول‌های ۴ و ۵). همبستگی منفی کربنات کلسیم با پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده می‌تواند علاوه بر اثر رقت، به‌دلیل مصرف شدن بخشی از اسید نیتریک در خشتی کردن آهک خاک باشد. میانگین پتاسیم تبادلی خاک‌های مطالعه شده نیز ۱۳۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم و بین ۴۴ تا ۷۰۹ میلی‌گرم در کیلوگرم بود. نتایج کانی‌شناسی (جدول ۲) نشان می‌دهد که کانی‌های غالب خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک، پالیکورسکیت، کلریت و ایلیت و در مناطق مرطوب‌تر اسمکتایت، ایلیت و ورمیکولایت هستند که با نتایج خرمالی و ابطحی (۲۸) و اولیایی و همکاران (۴۰) همخوانی دارد. نتایج به‌دست آمده ارتباط پتاسیم غیرتبادلی با نوع رس‌ها را نشان می‌دهد. با در نظر گرفتن مقدار رس و آهک خاک، در شرایط یکسان، خاک‌های با رس‌های غالب ورمی‌کولایت، ایلیت و اسمکتایت با بار لایه‌ای بالا، مقدار بیشتری پتاسیم غیرتبادلی نسبت به خاک‌های با کانی‌های غالب کلریت، کائولینیت و پالیکورسکیت دارند. با توجه به مقدار نسبتاً ثابت ایلت در خاک‌های مطالعه شده استان، کانی‌های همراه ایلیت نقش مهمی در مقدار پتاسیم غیرتبادلی ایفا می‌کنند. به‌طوری‌که در مناطق خشک‌تر به‌دلیل

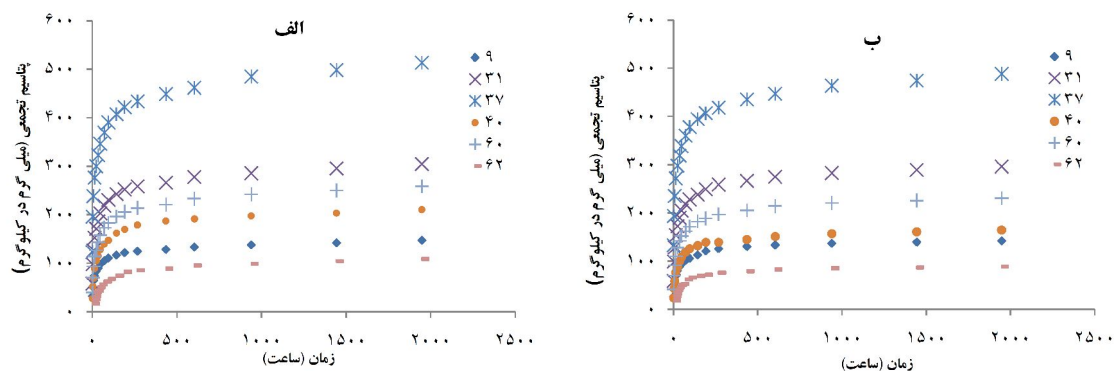
غالب بودن کانی‌های پالیکورسکیت، کلریت و اسمکتایت با بار لایه‌ای کم، مقدار پتاسیم غیرتبادلی کمتر از مناطق مرطوب می‌باشد که کانی‌های همراه ایلیت شامل ورمی‌کولیت، اسمکتایت با بار لایه‌ای بالا و کانی‌های مخلوط ایلیت-اسمکتایت هستند. به‌علاوه نوع کانی میکایی نیز در میزان آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی خاک‌ها تأثیر دارد. کانی‌های میکایی سه جایی می‌توانند نسبت به کانی‌های دو جایی و فلدسپارها، پتاسیم غیرتبادلی بیشتری آزاد کنند (۳). توزیع اندازه ذرات بعضی کانی‌ها مثل میکا در خاک‌ها نیز ممکن است یکی از دلایل تفاوت آزادسازی پتاسیم خاک‌ها باشد (۵). همچنین نتایج نشان داد که مقدار پتاسیم غیرتبادلی افق‌های سطحی بیشتر از افق‌های پایینی بود. به‌دلیل شرایط مناسب تجزیه و تخریب کانی‌های اولیه (شرایط حرارتی و رطوبتی و ماده آلی بیشتر) در سطح خاک نسبت به عمق، مقدار کانی‌های ۲:۱ شامل ایلیت، اسمکتایت و ورمی‌کولیت به‌عنوان منابع پتاسیم غیرتبادلی در افق‌های سطحی بیشتر بوده و باعث آزادسازی بیشتر پتاسیم غیرتبادلی در سطح خاک نسبت به عمق شده است. بویل و همکاران (۱۲)، بیان کردند که آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی از کانی‌ها و در نتیجه افزایش غلظت پتاسیم محلول و تبادلی خاک، با افزایش ماده آلی، بیشتر شده است که نشان دهنده اهمیت ماده آلی در توزیع شکل‌های مختلف پتاسیم در خاک است.

عصاره‌گیری متوالی پتاسیم غیرتبادلی با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار و اگزالیک اسید ۰/۰۱ مولار در ۱۷ مرحله و به‌مدت ۱۹۴۸ ساعت در دو تکرار انجام شد که نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است. همچنین شکل ۱، پتاسیم تجمعی آزاد شده نسبت به زمان را در شش نمونه انتخابی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود میانگین پتاسیم عصاره‌گیری شده با کلرید کلسیم ۲۰۴ و از ۱۰۹ تا ۵۱۳ میلی‌گرم در کیلوگرم متغیر است. همچنین میانگین پتاسیم عصاره‌گیری شده با کلرید کلسیم در افق‌های سطحی ۲۲۵ و افق‌های زیر سطحی ۱۸۲

جدول ۲. فراوانی کانی‌های رسی خاک‌های استان کهگیلویه و بویراحمد

شماره نمونه	اسمکتایت	ایلپت	کلرین	ورمی کولین	کائولینیت	پالیگورسکیت	شماره نمونه	اسمکتایت	ایلپت	کلرین	ورمی کولین	کائولینیت	پالیگورسکیت
۱	+	++	++	-	+	+	۳۳	++++	+	-	+	+	+
۲	+	++	++	+	+	+	۳۴	++++	+	+	+	+	+
۳	++	++	++	-	++	+	۳۵	+++	-	+	++	+	+
۴	++	++	+++	-	+	+	۳۶	++++	+	+	+	+	+
۵	++	+++	+	+	++	+	۳۷	+++	++	++	++	++	-
۶	++	+++	+	+	++	+	۳۸	+++	+	+	+	+	-
۷	+	+++	+	+	+	+	۳۹	++++	+	+	++	+	-
۸	+	+++	+	+	+	+	۴۰	++++	+	+	++	+	-
۹	+	++	++	+	++	+	۴۱	+++	++	+	+	+	-
۱۰	+	++	+	++	+	+	۴۲	+++	++	+	+	+	-
۱۱	+	++	+	+	+	+	۴۳	++++	++	+	-	+	+
۱۲	+	+++	++	-	-	+	۴۴	++++	++	+	-	+	-
۱۳	+	++	+++	+	+	+	۴۵	+++	-	+	-	+	-
۱۴	-	++	++	+	+	+	۴۶	++++	-	+	-	+	-
۱۵	-	+++	++	-	+	+	۴۷	+++	-	+	-	+	-
۱۶	-	++	++	-	+	+	۴۸	+++	-	+	-	+	-
۱۷	-	++	++	+	+	+	۴۹	+++	-	+	-	+	-
۱۸	+	++	++	-	+	+	۵۰	+++	-	+	-	+	-
۱۹	+	+++	++	++	++	+	۵۱	+++	-	+	-	+	+
۲۰	+	++	+++	++	++	+	۵۲	+++	-	+	-	+	+
۲۱	+	++	++	++	++	+	۵۳	+++	+	+	-	+	+
۲۲	+	++	++	++	++	+	۵۴	+++	+	+	-	+	+
۲۳	+	++	+++	+++	++	+	۵۵	+++	+	+	-	+	+
۲۴	+++	++	++++	+	+	+	۵۶	+++	+	-	-	+	+++
۲۵	+++	++	-	++	++++	+	۵۷	+	+	-	-	+	+++
۲۶	+++	+	+++	-	++	+	۵۸	+	+	-	-	+	+++
۲۷	+++	+	++	-	++	+	۵۹	+	+	+	+	+	+++
۲۸	+	++	++	-	+	+	۶۰	++++	++	++	-	+	+
۲۹	+++	+	+++	+	+	+	۶۱	+++	+	+	++	-	+++
۳۰	+++	+	+++	++	++	+	۶۲	+++	+	+	++	-	+++
۳۱	+++	+	+	+	+++	+	۶۳	+++	+	+	+	++	+++
۳۲	+++	+	++	+++	+	+	۶۴	+++	+	+	-	++	+++

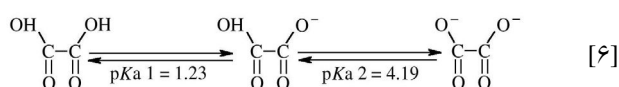
- : جزئی یا وجود ندارد، + : کمتر از ۱۵ درصد، ++ : ۱۵-۳۰ درصد، +++ : ۳۰-۵۰ درصد، ++++ : بیشتر از ۵۰ درصد



شکل ۱. منحنی آزادسازی پتاسیم در الف) با کلرید کلسیم (۰/۰۱ مولار و ب) با اگزالیک اسید (۰/۰۱ مولار در چند نمونه انتخابی

پتاسیم گوه‌ای و بین لایه‌ای است (۶، ۱۰ و ۱۳).

در کلیه نمونه‌ها، کلرید کلسیم و اگزالیک اسید تنها بخش کوچکی از پتاسیم غیرتبادلی را آزاد کردند و هنوز مقدار زیادی از پتاسیم غیرتبادلی آزاد نشده است. به طوری که اگزالیک اسید حدود ۵۲ درصد و کلرید پتاسیم نیز حدود ۵۸ درصد از پتاسیم غیرتبادلی را آزاد کرده اند. همچنین نتایج نشان داد که برخلاف تصور اولیه، مقدار پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده توسط اگزالیک اسید تقریباً در همه نمونه‌ها کمتر از پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده با کلرید کلسیم بود. اگزالیک اسید در pH کمتر از ۳/۵ به صورت مولکول تفکیک نشده است. در pH بین ۳/۵ تا ۴/۵ یکی از هیدروژن‌های گروه هیدروکسیل آزاد شده و در pH بیشتر از ۴/۵ هر دو هیدروژن آزاد می‌شوند. (۳۸ و ۴۹). بنابراین دو بار منفی آزاد وجود دارد که می‌تواند کاتیون‌هایی مانند پتاسیم، کلسیم و سدیم را جذب کند.



مکانیسم آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی توسط اگزالیک اسید در خاک‌های مختلف می‌تواند به دو صورت تبادل و یا تخریب کانی باشد. در منطقه مطالعه شده، کربنات کلسیم خاک مخصوصاً در مناطق خشک‌تر استان زیاد است. از آنجایی که ثابت حلالیت کربنات کلسیم ( $4/5 \times 10^{-9}$ ) بیشتر از ثابت حلالیت اگزالات کلسیم ( $1/7 \times 10^{-9}$ ) است، مقدار زیادی کلسیم و معادل آن هم یون هیدروکسیل در خاک

میلی گرم بر کیلوگرم است. جلالی (۲۴) در خاک‌های استان همدان به طور متوسط حدود ۳۴۰ میلی گرم در کیلوگرم و نجفی قیری و همکاران (۳۹) حدود ۱۵۲ میلی گرم در کیلوگرم پتاسیم غیرتبادلی با استفاده از کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار استخراج کردند. دامنه تغییر میزان پتاسیم آزاد شده با عصاره‌گیری متوالی توسط اگزالیک اسید بین ۸۹ تا ۴۸۸ و میانگین ۱۸۲ میلی گرم بر کیلوگرم بود که در افق‌های سطحی و زیرسطحی به ترتیب ۲۰۴ و ۱۵۸ میلی گرم در کیلوگرم پتاسیم غیرتبادلی استخراج شد. فرشادی راد و همکاران (۶) نیز در خاک‌های سطحی استان گلستان بین ۲۴۲ تا ۴۵۰ میلی گرم در کیلوگرم پتاسیم غیرتبادلی با استفاده از اگزالیک اسید ۰/۰۱ مولار استخراج کردند.

در همه نمونه‌ها و با هر دو عصاره گیر، روند آزادسازی پتاسیم تقریباً مشابه بوده و سرعت آزادسازی در ابتدا زیاد و به مرور زمان کاهش می‌یابد. از آنجایی که پتاسیم غیرتبادلی در لبه‌ها و در بین لایه‌ها قرار دارد، در مراحل اولیه ابتدا پتاسیم های واقع در لبه‌های کانی‌ها که در دسترس‌تر هستند آزاد می‌شوند. با گذشت زمان پتاسیم‌های واقع در بخش‌های گوه‌ای شکل که استخراج آنها سخت‌تر است خارج می‌شوند. یون  $\text{Ca}^{2+}$  به دلیل شعاع آبیوشی بزرگ‌تر نسبت به  $\text{K}^+$  نمی‌تواند به راحتی بین لایه کانی‌ها قرار گرفته و پتاسیم را آزاد کند و با گذشت زمان فاصله پتاسیم از لبه‌ها بیشتر و آزادسازی کندتر می‌شود (۱۸ و ۲۲)، در نتیجه قسمت اول منحنی تجمعی آزادسازی مربوط به پتاسیم لبه‌ای و قسمت دوم مربوط به

سطحی و عمقی خاک‌های منطقه، داده‌های مراحل آزادسازی پتاسیم با معادله‌های الوویچ، مرتبه اول، پخشیدگی پارابولیک و تابع توانی برازش داده شدند که نتایج آنها در جدول ۳ آورده شده است. برای تعیین بهترین معادله، دو پارامتر ضریب تبیین و اشتباه استاندارد مورد استفاده قرار گرفت. هر معادله‌ای که دارای ضریب تبیین بزرگ‌تر و اشتباه استاندارد کمتری باشد به‌عنوان بهترین معادله در نظر گرفته می‌شود. همان‌طوری که مشاهده می‌شود معادله الوویچ دارای بیشترین ضریب تبیین برای هر دو عصاره‌گیر می‌باشد (میانگین  $0/98$  برای کلرید کلسیم و  $0/97$  برای اگزالیک اسید) و به‌عنوان بهترین معادله شناخته می‌شود. معادله تابع توانی برای کلرید کلسیم و اگزالیک اسید به‌ترتیب دارای ضریب تبیین بین  $0/85-0/89$  (میانگین  $0/87$ ) و  $0/81-0/93$  (میانگین  $0/87$ ) و اشتباه استاندارد بین  $0/2-0/16$  (میانگین  $0/16$ ) و  $0/21-0/11$  (میانگین  $0/17$ ) می‌باشد. این معادله با توجه به کوچک بودن اشتباه استاندارد و بزرگ بودن ضریب تبیین بعد از معادله ایلوویچ به‌عنوان بهترین معادله برای خاک‌های منطقه شناخته می‌شود. هالوین و همکاران (۲۰) نشان دادند که در صورت پیروی آزادسازی پتاسیم از معادله توانی، فرآیند انتشار کنترل‌کننده آزادسازی پتاسیم می‌باشد. همچنین نتایج نشان داد که بعد از معادله‌های الوویچ و تابع توانی، معادله مرتبه اول بهترین معادله می‌باشد. در این معادله میانگین ضریب تبیین برای کلرید کلسیم و اگزالیک اسید به‌ترتیب  $0/87$  و  $0/86$  است. میانگین اشتباه استاندارد این معادله نیز برای کلرید کلسیم و اگزالیک اسید به‌ترتیب  $0/34$  و  $0/41$  است. معادله پخشیدگی پارابولیک در مورد هر دو عصاره‌گیر، دارای کمترین ضریب تبیین (میانگین  $0/74$  برای کلرید کلسیم و  $0/68$  برای اگزالیک اسید) و بزرگ‌ترین ضریب اشتباه (میانگین  $26/6$  برای کلرید کلسیم و  $25/3$  برای اگزالیک اسید) می‌باشد. با توجه به این دو ضریب به‌ترتیب معادله‌های الوویچ، تابع توانی، مرتبه اول و پخشیدگی پارابولیک بهترین معادله‌ها برای توصیف آزادسازی پتاسیم

وجود دارد. در نتیجه هیدروژن‌های آزاد شده از اگزالیک اسید که احتمالاً در خاک‌های اسیدی باعث تخریب کانی‌ها می‌شوند به‌جای حمله به کانی‌ها، صرف خنثی‌سازی یون‌های هیدروکسیل خاک می‌شوند. همچنین کلسیم‌های موجود در محلول خاک نیز با یون اگزالات کلسیم رسوب اگزالات کلسیم ایجاد می‌کند و مانع واکنش پتاسیم با اگزالات می‌شود. از آنجایی که خاک‌های آهکی سرشار از یون کلسیم هستند و ظرفیت بفری زیادی دارند مانع از تأثیر این اسید بر کانی‌ها شده و نسبت به خاک‌های اسیدی و خاک‌های با آهک کمتر پتاسیم کمتری آزاد می‌کنند. تو و همکاران (۴۹) و مشتاق (۳۸) ظرفیت بفری زیاد خاک را یکی از عوامل آزادسازی کمتر پتاسیم در خاک‌های با ماده آلی و آهک بیشتر نسبت به بقیه خاک‌ها اعلام کردند. در برخی از تحقیقات در خاک‌های اسیدی اگزالیک اسید در مقایسه با اسید قوی مانند کلریدریک اسید مقدار بیشتری پتاسیم آزاد کرده است (۱۲). جلالی و ضرابی (۲۶) با مقایسه دو عصاره‌گیر کلرید کلسیم و اگزالیک اسید اعلام کردند

که اگزالیک اسید مقدار بیشتری پتاسیم نسبت به کلرید کلسیم آزاد کرده است که علت آن می‌تواند مقدار کم آهک در خاک‌های مورد مطالعه (حدود ۵ تا ۲۰ درصد) باشد. همچنین موسوی و همکاران (۷)، با مقایسه کلرید کلسیم با عصاره‌گیرهای آلی شامل اگزالیک اسید و اسید سیتریک بر روی کانی‌های خالص فلدسپار و مسکویت، نتیجه‌گیری کردند که اسیدهای آلی بین  $2/5$  تا سه برابر نسبت به کلرید کلسیم، پتاسیم را بیشتر آزاد می‌کند که دلیل آن می‌تواند اسفاده از کانی خالص به جای خاک باشد که اگزالیک اسید توانسته است با تخریب کانی و بدون حضور یون‌های مزاحم مثل کلسیم، با تخریب کانی یا جایگزینی، به‌راحتی پتاسیم را آزاد کند.

### معادلات سیتیکی

برای بررسی سرعت آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی نمونه‌های

جدول ۳. میانگین، بیشینه و کمینه ضرایب تبیین، اشتباه استاندارد برآورد و ضرایب معادلات سینتیکی عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار و اگزالیک اسید ۰/۰۱ مولار

عصاره‌گیری شده با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار																
الووچ				مرتبه اول				پخشیدگی پارابولیک				تابع توانی				
a	b	R <sup>۲</sup>	SE	a	b	R <sup>۲</sup>	SE	a	b	R <sup>۲</sup>	SE	a	b	R <sup>۲</sup>	SE	
۳۰/۷	۲۴	۰/۹۸۵	۶/۴	۴/۵	-۰/۰۰۲	۰/۸۷	۰/۳	۹۱/۱	۳/۳	۰/۷۴	۲۶/۶	۳/۸	۰/۲۲	۰/۸۹	۰/۱۶	میانگین
۱۲۵/۵	۵۴	۰/۹۹۹	۱۵/۹	۵/۳	-۰/۰۰۲	۰/۹۴	۰/۴	۲۶۱/۳	۷/۳	۰/۸۲	۶۰/۸	۵/۱	۰/۲۵	۰/۹۶	۰/۲۱	بیشینه
۴/۲	۱۴	۰/۹۶۴	۱/۳	۴/۰	-۰/۰۰۲	۰/۸۱	۰/۲	۳۷/۷	۱/۹	۰/۶۷	۱۲/۶	۲/۹	۰/۱۷	۰/۸۵	۰/۰۱	کمینه

عصاره‌گیری شده با اگزالیک اسید ۰/۰۱ مولار																
الووچ				مرتبه اول				پخشیدگی پارابولیک				تابع توانی				
a	b	R <sup>۲</sup>	SE	a	b	R <sup>۲</sup>	SE	a	b	R <sup>۲</sup>	SE	a	b	R <sup>۲</sup>	SE	
۳۵/۴	۲۱/۰	۰/۹۷۲	۷/۵	۴/۲	-۰/۰۰۲	۰/۸۶	۰/۴	۸۹/۳	۲/۸	۰/۶۹	۲۵/۳	۳/۸	۰/۲	۰/۸۷	۰/۱۷	میانگین
۱۳۳/۷	۴۹/۶	۰/۹۹۰	۱۵/۳	۵/۲	-۰/۰۰۲	۰/۹۱	۰/۵	۲۵۹/۶	۶/۷	۰/۷۴	۵۷/۳	۵/۱	۰/۲۵	۰/۹۳	۰/۲۱	بیشینه
۱۳/۴	۱۰/۶	۰/۹۵۱	۲/۷	۳/۷	-۰/۰۰۳	۰/۸۰	۰/۳	۴۰/۰	۱/۵	۰/۶۱	۱۱/۵	۳/۱	۰/۱۶	۰/۸۲	۰/۱۲	کمینه

اگزالیک اسید) در جدول های ۴ و ۵ ارائه شده است. ضریب سرعت آزادسازی (کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار) در معادله الووچ ارتباط معنی داری با پتاسیم غیرتبادلی (\*\*۰/۷۸۷)، پتاسیم عصاره‌گیری شده با کلرید کلسیم (\*\*۰/۹۹۰)، پتاسیم عصاره‌گیری شده با اگزالیک اسید (\*\*۰/۹۶۱)، رس (\*\*۰/۴۲۹)، ظرفیت تبادل کاتیونی (\*\*۰/۸۳۸)، کربن آلی (\*\*۰/۶۴۶) و آهک (\*\*۰/۷۳۹) نشان داد. ضریب سرعت آزادسازی (اگزالیک اسید ۰/۰۱ مولار) در معادله الووچ نیز ارتباط معنی داری با پتاسیم غیرتبادلی (\*\*۰/۷۷۸)، پتاسیم عصاره‌گیری شده با کلرید کلسیم (\*\*۰/۹۸۲)، پتاسیم عصاره‌گیری شده با اگزالیک اسید (\*\*۰/۹۸۵)، رس (\*\*۰/۳۹۵)، ظرفیت تبادل کاتیونی (\*\*۰/۷۹۵)، کربن آلی (\*\*۰/۶۶۸) و آهک (\*\*۰/۶۶۸) نشان داد.

شیب معادله الووچ (b) بیانگر سرعت رهاسازی پتاسیم بین لایه‌ای و عرض از مبدأ آن (a) نشان دهنده سرعت اولیه و فوری رهاسازی پتاسیم می‌باشد (۳۷). میانگین ضریب سرعت

غیرتبادلی از خاک‌های استان شناخته شدند. سرینواساراتو و همکاران (۴۷) معادلات پارابولیک و مرتبه اول، فرشادی راد و همکاران (۶) الووچ، پخشیدگی و تابع توانی، جلالی (۲۳)، الووچ، تابع توانی و پارابولیک، حسین پور (۴) مرتبه اول، پارابولیک و تابع توانی را به‌عنوان بهترین معادله در خاک‌های مطالعه شده ذکر کرده اند. جلالی و ضرابی (۲۶) برای خاک‌های استان همدان معادله تابع توانی را برای دو عصاره‌گیر کلرید کلسیم و اگزالیک اسید پیشنهاد دادند. موسوی و همکاران (۷)، بهترین معادله برای کلرید کلسیم و عصاره‌گیرهای آلی اگزالیک اسید و سیتریک اسید را معادله تابع توانی ذکر کردند. کوکس و همکاران (۱۵) نیز معادله تابع نمایی را به‌عنوان بهترین معادله در خاک‌های مورد مطالعه ذکر کردند.

**ضریب سرعت آزادسازی معادلات**

همبستگی بین تعدادی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی و شیب خط (b) معادلات سینتیکی آزادسازی پتاسیم (کلرید کلسیم و

جدول ۴. همبستگی بین تعدادی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی و شیب خط  
(b) معادلات سنتیکی آزادسازی پتاسیم (کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار)

پارابولیک b	(مرتبه اول) b	b (الویچ)	آهک	کربن آلی	ظرفیت تبادل کاتیونی	رس	پتاسیم اگزالیک اسید	پتاسیم کلرید	کلسیم	پتاسیم غیرتبادلی	پتاسیم کلرید
										۰/۷۶۱**	پتاسیم کلرید
											کلسیم
										۰/۷۲۷**	پتاسیم اگزالیک اسید
							۰/۲۷۹*	۰/۳۲۵*		۰/۴۴۸**	رس
											ظرفیت تبادل
						۰/۶۳۰**	۰/۷۶۲**	۰/۸۱۴**		۰/۷۳۲**	کاتیونی
					۰/۴۸۳**	۰/۰۱۸	۰/۷۳۸**	۰/۷۱۶**		۰/۴۲۵**	کربن آلی
					-۰/۲۶۳**	-۰/۸۲۴**	-۰/۶۱۴**	-۰/۶۱۱**	-۰/۶۸۵**	-۰/۷۶۱**	آهک
										۰/۷۸۷**	b (الویچ)
										۰/۲۵۹*	b (مرتبه اول)
										۰/۷۸۳**	b (پارابولیک)
										۰/۰۹۹	b (توانی)
-۰/۲۲۱	-۰/۲۵۳	-۰/۲۳۹	۰/۰۵۵	-۰/۵۳۰**	-۰/۱۵۸	-۰/۰۷۸	-۰/۴۲۴**	-۰/۳۵۱**			

\*: معنی‌دار در سطح یک درصد، \*: معنی‌دار در سطح پنج درصد

حدود ۲۱ میلی‌گرم در کیلوگرم بر ساعت می‌باشد. کمترین ضریب سرعت آزادسازی مربوط به نمونه‌های ۶۲، ۱۸ و ۲۸ بوده که به ترتیب افق‌های C، By و C خاک‌های ۵۳، ۱۳ و ۲۹ بوده و بیشترین مقدار آن در افق‌های سطحی خاک‌های ۳۶ (مالی سولز)، ۵۱ (آلفی سولز) و ۵۲ (آلفی سولز) مشاهده شد. همان‌طوری که مشاهده می‌شود کمترین مقدار ضریب آزادسازی معادله الویچ عمدتاً در افق‌های C خاک‌های انتی سولز و بیشترین مقدار آن در خاک‌های آلفی سولز و

آزادسازی برای کلرید کلسیم در معادله الویچ حدود ۲۴ میلی‌گرم در کیلوگرم بر ساعت بوده و کمترین آن در نمونه‌های ۲۸، ۳۴ و ۶۲ است که افق‌های C خاک‌های ۲۹، ۳۴ و ۵۳ می‌باشند. بیشترین ضریب سرعت آزادسازی معادله الویچ در نمونه‌های ۳۷ (افق A خاک‌های ۳۶)، ۵۸ (افق Bt خاک‌های ۵۱) و ۵۵ (افق A خاک‌های ۴۹) مشاهده شد که خاک‌های ۳۶ در رده مالی سولز و خاک‌های ۵۷ و ۴۹ در رده آلفی سولز قرار دارد. میانگین این ضریب برای اگزالیک اسید

جدول ۵. همبستگی بین تعدادی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی و شیب خط  
(b) معادلات سینتیکی آزادسازی پتاسیم (اگزالیک اسید ۰/۰۱ مولار)

پتاسیم غیر تبادلی	پتاسیم کلرید کلسیم	اسید	پتاسیم اگزالیک	رس	کاتیونی	ظرفیت تبادل	کربن آلی	آهک	b (الوویج)	b (مرتبۀ اول)	b (پارابولیک)
پتاسیم کلرید کلسیم	۰/۷۶۱**										
پتاسیم اگزالیک	۰/۷۲۷**	۰/۹۸۵**									
اسید	۰/۴۴۸**	۰/۳۲۵*	۰/۲۷۹*								
رس	۰/۷۳۲**	۰/۸۱۴**	۰/۷۶۲**	۰/۶۳۰**							
ظرفیت تبادل	۰/۴۲۵**	۰/۷۱۶**	۰/۷۳۸**	۰/۰۱۸	۰/۴۸۳**						
کاتیونی	۰/۷۶۱**	۰/۶۸۵**	۰/۶۱۱**	۰/۰۶۱۴**	۰/۰۸۲۴**						
کربن آلی	۰/۷۷۸**	۰/۹۸۲**	۰/۹۸۵**	۰/۳۹۵**	۰/۷۹۵**	۰/۶۶۸**	۰/۲۶۲**				
آهک	۰/۱۸۱	۰/۳۰۴*	۰/۲۵۰	۰/۱۲۶	۰/۳۲۶*	۰/۲۲۱	۰/۳۵۹**	۰/۲۳۶			
b (الوویج)	۰/۷۸۴**	۰/۹۶۳**	۰/۹۷۱**	۰/۳۸۶**	۰/۷۸۳**	۰/۶۴۳**	۰/۶۴۸**	۰/۹۸۹**	۰/۱۹۶		
b (مرتبۀ اول)	۰/۱۳۲	۰/۱۱۸	۰/۱۶۵	۰/۱۴۱	۰/۱۳۷	۰/۴۱۷**	۰/۲۱۴	۰/۰۱۹	۰/۰۲۸	۰/۱۲۸	۰/۰۲۸

\*: معنی دار در سطح یک درصد، \*\*: معنی دار در سطح پنج درصد

آلفی سولز به دلیل داشتن ثابت سرعت بالاتر، از لحاظ سرعت آزادسازی پتاسیم سریع تر از بقیه خاکها بوده و خاک انتی سولز به دلیل ثابت سرعت کمتر، سرعت آزاد سازی پایین تری نیز خواهد داشت. مقدار، نوع و اندازه رسها تأثیر مهمی روی ضریب سرعت آزادسازی دارند. نمونه های دارای بیشترین ضریب آزادسازی، دارای رس و همچنین کانی اسمکتایت بیشتری نسبت به سایر نمونه ها می باشند. اسمکتایت ها رس های ۲:۱ با ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و فاصله بین لایه ای متغیر هستند. جانشینی همشکل باعث ایجاد بار دائمی منفی در این

مالی سولز می باشد که همبستگی مثبت و معنی دار مقدار رس، کربن آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی با ضریب سرعت آزادسازی نیز آن را تأیید می کند. به طوری که نمونه های دارای کمترین مقدار ضریب آزادسازی در رده انتی سولها قرار دارند که دارای بافت سبک، کانی های اولیه فراوان و ماده آلی کم می باشند. اولیایی و همکاران (۱)، بالاترین ضریب سرعت آزادسازی در خاک های مطالعه شده را در آلفی سولها و کمترین مقدار را در انتی سولها گزارش کردند. آنها همچنین اعلام کردند با توجه به ثابت سرعت در معادله های الوویج و پخشیدگی پارابولیک، خاک

رس‌ها شده است که توسط کاتیون‌هایی مانند پتاسیم خنثی می‌شود. به دلیل انبساط‌پذیری و بار لایه‌ای کمتر (به‌خصوص در اسمکتایت‌های با بار لایه‌ای کم)، اسمکتایت‌ها به راحتی پتاسیم بین‌لایه‌ای را آزاد می‌کنند. سریوانسارثو و همکاران (۴۷)، گزارش دادند که بیشتر بودن سرعت آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌های با کانی غالب اسمکتایت نشان دهنده این است که انبساط طبیعی اسمکتایت، آزادسازی پتاسیم در مکان‌های واقع در لبه کانی‌ها و مناطق گوه‌ای را تسهیل کرده است. همچنین همبستگی بالای ماده آلی با ضریب آزادسازی معادله الوویچ می‌تواند به دلیل ایجاد شرایط تجزیه و تخریب کانی‌ها و در نتیجه تبدیل کانی‌هایی مانند ایلیت به اسمکتایت توسط ماده آلی می‌باشد. بویل و همکاران (۱۲)، بیان کردند که آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی از کانی‌ها و در نتیجه افزایش غلظت پتاسیم محلول و تبادلی خاک، با افزایش ماده آلی، بیشتر شده است. کانی کائولینیت به صورت موروثی و به مقدار کم در منطقه مطالعه شده مشاهده شد. این کانی نیز به راحتی می‌تواند از سطوح خارجی خود پتاسیم را آزاد کنند ولی به دلیل اینکه فقط سطح خارجی آن در دسترس بوده و همچنین به دلیل پایین بودن ظرفیت تبادل کاتیونی، مقدار کمی پتاسیم به صورت قابل تبادل دارد که قابل چشم‌پوشی است. کانی‌های ورمی کولیت و ایلیت به دلیل بار لایه‌ای زیاد، قابلیت انبساط کمی داشته و در نتیجه تبادل یون‌ها به راحتی انجام نشده و با وجود مقدار زیاد پتاسیم بین‌لایه‌ای و ساختمانی، سرعت آزادسازی کمتری نسبت به اسمکتایت‌ها دارند (۴۵). سانگ و هانگ (۴۳)، تفاوت در سرعت و مقدار آزادشدن پتاسیم غیرتبادلی در خاک را به عواملی مانند درصد متفاوت کانی‌های پتاسیم‌دار، ریزی و درستی و درجه هوادیدگی کانی‌ها و در کانی‌های میکایی تفاوت در میزان جهت‌یابی هیدروکسیل ساختمانی، درجه چرخش چهار وجهی، مکان بار لایه‌ای، میزان تخلیه پتاسیم، درجه کج‌شدگی چهاروجهی، تفاوت در ترکیب شیمیایی و نقایص ساختمانی نسبت می‌دهند. منگل و اولن بکر (۳۶)، بیان کردند که بین پارامتر  $b$  در معادله‌های پخشیدگی پارابولیک، تابع نمایی و

الوویچ و پتاسیم خارج شده توسط گیاه ریگراس ارتباط وجود دارد. آنها بیان کردند که پارامتر  $b$  می‌تواند شاخص واقعی تری برای پتاسیم قابل استفاده گیاه باشد. لوپز و ناوارو (۳۱)، نتیجه گرفتند که ضریب  $b$  در معادله الوویچ همبستگی بالایی با پتاسیم خارج شده توسط گیاهان علوفه‌ای دارد. ضریب سرعت آزادسازی پتاسیم در معادله پارابولیک برای هر دو عصاره‌گیر کلرید کلسیم و اگزالیک اسید نیز مانند معادله الوویچ با همه خصوصیات بررسی شده همبستگی معنی‌داری نشان داد.

همچنین ضریب سرعت آزادسازی در معادله پارابولیک، با ضریب سرعت آزادسازی معادله الوویچ همبستگی بالایی (\*\*۰/۹۹۹ کلرید پتاسیم و \*\*۰/۹۸۹ اگزالیک اسید) نشان داد. مهم‌ترین دلیل همبستگی بالای ضریب سرعت آزادسازی معادله پارابولیک با خصوصیات خاک می‌تواند علاوه بر مقدار ماده آلی، میزان و اندازه رس، وجود کانی ایلیت در خاک‌ها باشد که پتاسیم را با سرعت کم آزاد می‌کنند. ایلیت در خاک‌های مطالعه شده یک کانی موروثی بوده و به دلیل منابع غنی این کانی در سازندهای اطراف و انتقال آن به خاک‌ها، با وجود تجزیه و تخریب و تبدیل این کانی به کانی‌های دیگر مثل اسمکتایت، مقدار آن در نمونه‌ها زیاد است. در نتیجه در خاک‌های دارای کانی غالب اسمکتایت، مقدار کانی ایلیت نیز زیاد می‌باشد. سریوانسارثو و همکاران (۴۷)، بالاترین ضریب سرعت آزادسازی معادله پخشیدگی پارابولیک را در خاک‌های با کانی غالب ایلیت گزارش کردند که نشان می‌دهد این کانی پتاسیم را با قدرت زیادی تثبیت کرده و با سرعت کمتری آزاد می‌کند. با توجه به این نتایج آنها اعلام کردند که آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌های با کانی غالب ایلیت از قانون پخشیدگی تبعیت می‌کند. این ضریب در معادله تابع توانی برای کلرید کلسیم و اگزالیک اسید با کربن آلی همبستگی معنی‌داری نشان داد (به ترتیب  $^{**} ۰/۵۳-$  و  $^{**} ۰/۴۱۷-$ ). میانگین ضریب سرعت آزادسازی در معادله تابع توانی برای کلرید کلسیم  $۰/۲۲$  و بین  $۰/۱۷-۰/۲۵$  و در اگزالیک اسید حدود  $۰/۲۰$  و بین  $۰/۱۶-۰/۲۵$  می‌باشد که در هر دو عصاره‌گیر کمتر از ۱ می‌باشد. وقتی که

لایه‌ای کم، مقدار پتاسیم غیرتبادلی کمتر از مناطق مرطوب می‌باشد که کانی‌های همراه ایلیت شامل ورمی‌کولیت، اسمکتایت با بار لایه‌ای بالا و کانی‌های مخلوط ایلیت-اسمکتایت هستند. همچنین نتایج نشان داد که برخلاف تصور اولیه، مقدار پتاسیم تبادلی آزاد شده توسط اگزالیک اسید تقریباً در همه نمونه‌ها کمتر از پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده با کلرید کلسیم بود که دلیل اصلی آن می‌تواند ظرفیت بافاری بالای خاک‌های آهکی و خنثی شدن اگزالیک اسید توسط آهک باشد. ضریب سرعت آزادسازی (b) معادله‌های الوویچ و پخشیدگی پارابولیک همبستگی معنی‌داری با پتاسیم غیرتبادلی و تعدادی از خصوصیات فیزیکی شیمیایی خاک نشان دادند. همچنین کمترین مقدار ضریب آزادسازی معادله الوویچ و پخشیدگی پارابولیک در انتی‌سول‌ها و بیشترین آن در آلفی‌سول‌ها مشاهده شد. برای بررسی سرعت آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی نمونه‌های سطحی و عمقی خاک‌های منطقه، داده‌های مراحل آزادسازی پتاسیم با معادله‌های الوویچ، مرتبه اول، پخشیدگی پارابولیک و تابع توانی برازش داده شدند که با توجه به دو ضریب تبیین و اشتباه استاندارد برآورد، به ترتیب معادله‌های الوویچ، تابع توانی، مرتبه اول و پخشیدگی پارابولیک بهترین معادله‌ها برای پیش‌بینی پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده در خاک‌های استان می‌باشد.

### سپاسگزاری

این پژوهش، بخشی از رساله دکتری است که با امکانات بخش علوم خاک دانشگاه شیراز انجام شده و بدین‌وسیله قدردانی و تشکر می‌شود.

ضریب سرعت آزادسازی پتاسیم معادله تابع توانی کمتر از ۱ باشد نشان دهنده این است که سرعت آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی با زمان کاهش می‌یابد (۱۶). ضریب آزادسازی پتاسیم در معادله مرتبه اول ارتباط معنی‌داری با خصوصیات مهم خاک و همچنین پتاسیم غیرتبادلی نشان نداد.

### نتیجه‌گیری کلی

نتایج نشان داد که خاک‌های استان در پنج راسته انتی‌سولز، اینسپتی‌سولز، مالی‌سولز، آلفی‌سولز و ورتی‌سولز قرار دارند. همچنین مانند بسیاری از مناطق کشور، خاک‌های استان مخصوصاً در مناطق با بارندگی کمتر دارای آهک زیادی است، گرچه در مناطق با بارندگی بیشتر استان، خاک‌هایی با آهک کمتر از ۱۰ درصد هم وجود دارد و آهک زیاد بسیاری از خصوصیات خاک‌ها را تحت تأثیر قرار داده است. کمترین مقدار پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌های جوان با بافت سبک و ماده آلی پایین که آهک بالایی هم دارند یافت شد و بیشترین مقدار پتاسیم تبادلی نیز در خاک‌های با تکامل پروفیلی بیشتر که رس بالاتر و آهک کمتری داشت مشاهده شد. پتاسیم غیرتبادلی ارتباط مثبت و معنی‌داری به ترتیب با ظرفیت تبادل کاتیونی، میزان رس و کربن آلی و ارتباط منفی و معنی‌داری با آهک خاک نشان داد. همبستگی منفی کربنات کلسیم با پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده می‌تواند علاوه بر اثر رقت، به دلیل مصرف شدن بخشی از اسید نیتریک در خنثی کردن آهک خاک باشد. با توجه به مقدار نسبتاً ثابت ایلت در خاک‌های مطالعه شده استان، کانی‌های همراه ایلیت نقش مهمی در مقدار پتاسیم غیرتبادلی ایفا می‌کنند. به طوری که در مناطق خشک‌تر به دلیل غالب بودن کانی‌های پالیگورسکیت، کلریت و اسمکتایت با بار

### منابع مورد استفاده

۱. اولیایی، ح. ر.، ص. حیدرماه، ا. ادهمی و م. نجفی قیری. ۱۳۹۳. سینتیک آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در ارتباط با کانی‌شناسی رس برخی از خاک‌های آهکی استان کهگیلویه و بویراحمد. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک ۱۸(۶۸): ۹۹-۱۰۹.

۲. بحرینی طوحان، م.، ا. دردی پور و ع. موحدی نایینی. ۱۳۸۹. سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی با استفاده از اسید سیتریک و کلرید کلسیم رقیق در خاک‌های زراعی سری‌های غالب استان گلستان. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک ۵۳(۱۴): ۱۱۳-۱۲۶.
۳. حاتمی، ح.، ع. کریمی، ا. فتوت و ح. خادمی. ۱۳۹۲. بررسی تأثیر اندازه ذرات و نوع عصاره‌گیر بر شکل‌های مختلف پتاسیم برخی کانی‌های میکایی و فلدسپات پتاسیم. مجله پژوهش‌های حفاظت آب و خاک ۲۰(۱): ۱۱۵-۱۳۲.
۴. حسین پور، ع. ۱۳۸۳. کاربرد معادلات سنتیکی در توصیف سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی در شماری از خاک‌های همدان. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک ۸(۳): ۸۵-۹۳.
۵. حسینی فرد، س. ج.، ح. خادمی و م. کلباسی. ۱۳۸۸. اثر نوع عصاره‌گیر و دفعات عصاره‌گیری بر آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی خاک‌ها. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک ۱۳(۵۰): ۱۱۷-۱۰۵.
۶. فرشادی‌راد، ا.، ف. خرمالی و ا. دردی‌پور. ۱۳۹۲. سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی با استفاده از کلرید کلسیم در خاک‌ها و اجزای آن. مجله مدیریت خاک و تولید پایدار ۳(۱): ۱۲۹-۱۱۳.
۷. موسوی، ع.، ف. خیامیم، ح. خادمی و ح. شریعتمداری. ۱۳۹۳. سیتیک رهاسازی پتاسیم از فلدسپار پتاسیم در مقایسه با موسکویت تحت تأثیر عصاره‌گیرهای مختلف. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک ۱۸(۶۷): ۲۴۰-۲۲۹.
8. Abtahi, A. 1980. Soil genesis as affected by topography and time in highly calcareous parent material under semiarid conditions in Iran. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 329-336.
9. AL-Kanani, T., A. F. Mackenzi and G. J. Ross. 1984. Potassium status of some Quebec soils: K release by nitric acid and sodium tetraphenyl boron as related to particle size and mineralogy. *Can. J. Soil Sci.* 64: 99-106.
10. Benipal, D. S., N. S. Pasricha and R. Singh. 2006. Potassium release to proton saturated resin and its diffusion characteristics in some alluvial soils. *Geoderma* 132: 464-470.
11. Bouyoucos, C. J. 1962. Hydrometer method for making particle-size analysis of soils. *Agron. J.* 57: 464-465.
12. Boyle, J. R., G. K. Voigt and B. L. Sawhney. 1974. Chemical weathering of biotite by organic acids. *Soil Sci.* 117 (1): 42-45.
13. Carey, P. L and A. K. Metherell. 2003. Rates of release of nonexchangeable potassium in New Zealand soils measured by a modified sodium tetraphenyl boron method. *New Zeal. J. Agr. Res.* 46: 185-197.
14. Chapman, H. D. 1965. Cation exchange capacity. PP. 891-901. *In: Black, C.A. (Ed.), Methods of Soil Analysis, part 2. American Society of Agronomy, Madison WI.*
15. Cox, A. E., B. C. Joern and C. B. Roth. 1996. Nonexchangeable ammonium and potassium in soils with a modified sodium tetraphenyl boron method. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60:114-120.
16. Feigenbaum, S., R. Edelstein and I. Shainberg. 1981. Release rate of potassium and structural cations from micas to ion exchangers in dilute solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45: 501-506.
17. Fox, T. R and N. B. Comerford. 1990. Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of the southeastern USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54: 1139-1144.
18. Ghosh, B. N and R. D. Singh. 2001. Potassium release characteristics of some soils of Utter Pradesh hills varying in altitude and their relationship with forms of soil K and clay mineralogy. *Geoderma* 104: 135-144.
19. Gil-Sotres, F and B. Rubio. 1992. Kinetics and structural effects of the extraction of non-exchangeable potassium from the clay fraction of soils of Galicia (N.W.Spain). *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 23: 143-156
20. Havlin, J. L., D. G. Westfall and S. R. Olsen. 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 371-376.
21. Jackson, M. L. 1975. *Soil Chemical Analysis Advanced Course*. Department of Soils, College of Agriculture, University of Wisconsin, Madison, WI.
22. Jalali, M. 2005. Release kinetics of nonexchangeable potassium in calcareous soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 36: 1917-1930.
23. Jalali, M. 2006. Kinetics of non-exchangeable potassium release and availability in some calcareous soils of western Iran. *Geoderma* 135: 63-71.
24. Jalali, M. 2007. Spatial variability in potassium release among calcareous soils of western Iran. *Geoderma* 140: 42-51.

25. Jalali, M and D. L. Rowell. 2003. The role of calcite and gypsum in the leaching of potassium in a sandy soil. *Expl. Agric.* 39: 379-394.
26. Jalali, M and M. Zarabi. 2006. Kinetics of non-exchangeable potassium release and plant response in some calcareous soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 169: 196-204.
27. Jalali, M and Z. Varasteh Khanlari. 2014. Kinetics of Potassium Release from Calcareous Soils Under Different Land Use. *Arid Land Res. Manage.* 28:1-13.
28. Khormali, F and A. Abtahi. 2003. Origin and distribution of clay minerals in calcareous arid and semiarid soils of Fars province, southern Iran. *Clay Miner.* 38: 511-527.
29. Kittrick J. A and E. W. Hope. 1963. A procedure for the particle size separation of soils for X-ray diffraction Analysis. *Soil Sci.* 96: 312-325.
30. Loeppert, R. H and D. L. Suarez. 1996. Carbonate and gypsum. PP. 437-474. *In: Sparks D. L. (Ed.), Methods of soil analysis, SSSA Book Series, Part 3, Madison, WI.*
31. Lopez-Pineiro, A and A. G. Navarro. 1997. Potassium release kinetics and availability in unfertilized Vertisols of southwestern Spain. *Soil Sci.* 162: 912-918.
32. Martin, H. W and D. L. Sparks. 1985. On the behavior of non-exchangeable potassium in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 16: 133-162.
33. Martin, H. W and D. L. Sparks. 1983. Kinetics of non-exchangeable potassium release from two coastal plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 371-376.
34. Mehra, O. P and M. L. Jackson. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionate citrate system with sodium bicarbonate. *Clay Miner.* 7: 317-327.
35. Mengel, K and E. A. Kirkby. 2001. *Principles of Plant Nutrition.* 5<sup>th</sup> ed.: Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands.
36. Mengel, K and K. Uhlenbecker. 1993. Determination of available interlayer potassium and its uptake by Ryegrass. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57: 761-766.
37. Mengel, K., B. Rahmtullah and H. Dou. 1998. Release of potassium from the silt and sand fraction of loess-driven soils. *Soil Sci.* 163: 805-813.
38. Mushtaq, A. W. 2012. Oxalic Acid Effect on Potassium Release from Typical Rice Soils of Kashmir. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 43:1136-1148.
39. Najafi-Ghiri, M., A. Abtahi and F. Jaberian. 2011. Factors affecting potassium release in calcareous soils of southern Iran. *Soil Res.* 49: 529-537.
40. Owliaie, H. R., A. Abtahi and R.J. Heck. 2006. Pedogenesis and clay mineralogical investigation of soils formed on gypsiferous and calcareous materials, on a transect, southwestern Iran. *Geoderma* 134: 62-81.
41. Parker, D. R., D. L. Sparks., G. H. Hendricks and M. C. Sadosky. 1989. Potassium in Atlantic coastal plain soils: II. Soil characterization and distribution of potassium. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 392-396.
42. Sharma R. R and B. N. Swami. 2000. Studies on kinetics of potassium release in surface horizons of three soil series of Rajasthan. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 48: 472-477.
43. Song, S. K and P. M. Huang. 1988. Dynamics of Potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 383-390.
44. Spakhov, Y. M and A. S. Sparkhova. 1970. Composition of free water-soluble organic compounds in the rhizosphere of some tree species. *Sov. Soil Sci.* 2: 703-710.
45. Sparks, D. L. 1987. Potassium dynamics in soils. *Adv. Soil. Sci.* 6: 1- 63
46. Sparks, D. L. 2000. Bioavailability of soil potassium. *In: Sumner, M. E. (Ed.), Handbook of Soil Science,* CRC Press, Boca Raton, FL.
47. Srinivasarao, C., T. R. Rupa, A. Subba Rao, G. Ramesh and S. K. Bansal. 2006. Release kinetics of nonexchangeable potassium by different extractants from soils of varying mineralogy and depth. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 37(3): 473-491.
48. Stevenson, F. J. 1982. *Humus Chemistry.* John Wiley & Sons, Inc. New York.
49. Tu, S. X., Z. F. Guo and J. H. Sun. 2007. Effect of oxalic acid on potassium release from typical Chinese soils and minerals. *Pedosphere.* 17: 457-466.
50. Tyler, G. and L. Strom. 1995. Differing organic- acid exudation pattern explain calcifuge and acidifuge behavior of plants. *Annals of Botany.* 75: 75-78.