

## کاربرد معادلات سینتیکی در توصیف سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در شماری از خاک‌های همدان

علیرضا حسین‌پور<sup>۱</sup>

### چکیده

اطلاعات درباره سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در خاک‌های همدان محدود است. هدف این پژوهش کاربرد معادلات سینتیکی در بررسی سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در تعدادی از خاک‌های استان همدان به وسیله عصاره‌گیری مرحله‌ای با استفاده از اسید سیتریک رقیق در مدت ۲۵۰۰ ساعت و هم بستگی ثابت‌های سرعت آزاد شدن معادلات با خصوصیات خاک بود. نتایج این پژوهش نشان داد که آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در ابتدا سریع و سپس کند بود. پتاسیم غیر تبادلی آزاد شده در دامنه ۰/۸۷-۲/۸۹ سانتی مول در کیلوگرم بود. پتاسیم غیر تبادلی آزاد شده به روش اسید سیتریک پس از ۲۵۰۰ ساعت با گنجایش تبادل کاتیونی، پتاسیم غیر تبادلی و در صد اجزای خاک هم بستگی معنی‌داری داشت. با توجه به بالا بودن ضرایب تشخیص و کم بودن خطای استاندارد برآورد، سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی به وسیله معادلات مرتبه اول، انتشار هذلولوی و تابع نمایی تشریح شد. دامنه تغییرهای ضرایب سرعت در معادله مرتبه اول، انتشار هذلولوی و تابع نمایی به ترتیب  $3 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-4}$ ،  $3 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-3}$  و  $4 \times 10^{-1} - 4 \times 10^{-1}$  بود. نتایج این پژوهش نشان داد که ضرایب سرعت در معادلات مرتبه اول، انتشار هذلولوی و تابع نمایی با تعدادی از خصوصیات شیمیایی خاک و در صد اجزای خاک هم بستگی معنی‌داری داشت. نتایج این تحقیق هم‌چنین نشان داد که اسید سیتریک رقیق می‌تواند در بررسی سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: پتاسیم غیر تبادلی، آزاد شدن، اسید سیتریک، هم بستگی

### مقدمه

سیستم واکنش را توضیح دهد ضروری است. برای به دست آوردن معادله سرعت دانستن غلظت واکنش دهنده‌ها، معادله استوکیومتری و مکانیسم تشکیل محصولات ضروری است. معمولاً معادله سرعت به صورت زیر بیان می‌شود (۲۲ و ۲۴).

$$[۱] \quad -\frac{d[i]}{dt} = K[A]^a \times \{B\}^b$$

که در این معادله:

دو دلیل عمده برای بررسی سرعت واکنش‌های شیمیایی در خاک عبارت‌اند از: الف) پیش بینی این که واکنش‌ها با چه سرعتی به تعادل یا شبه تعادل می‌رسند و ب) پیش بینی مکانیسم واکنش‌ها (۲۴). برای فهم کامل سینتیک واکنش‌های شیمیایی خاک، دانستن معادله سرعت یا قانون سرعت که

۱. استادیار خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

[i]: غلظت واکنشگر، t: زمان، V: پارامتر استوکيومتری، [A] و [B] غلظت واکنش دهنده‌های A و B و a و b مرتبه واکنش برای مواد ترکیب شونده به طور مجزا (مرتبه جزئی واکنش).  
سرعت واکنش‌ها در خاک و در سیستم‌های زنده همیشه به چند متغیر بستگی دارد. اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی یا مزرعه‌ای فقط هنگامی امکان‌پذیر است که تمام متغیرها به جز یکی ثابت نگه داشته شود. به علت این‌که فقط اثرهای یکی یا بعضی از متغیرها قابل اندازه‌گیری هستند سرعت واکنش به طور ناقص توصیف شده و مرتبه واکنش در واقع شبه مرتبه است. واژه شبه متأسفانه معنی کم ارزش یا دروغین را می‌دهد، ولی در این‌جا فقط بدین معنی است که سیستم مربوطه برای اندازه‌گیری کامل بسیار پیچیده است (۲۲ و ۲۴).

معادله‌های بسیاری برای توصیف سرعت واکنش‌ها در کانی‌های رسی و خاک استفاده شده است (۱، ۴، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۱، ۱۳، ۱۸، ۱۹، ۲۰، ۲۱ و ۲۴). بسیاری از این معادلات رابطه‌ای را برای محاسبه ضرایب سرعت پیشنهاد می‌کنند. این ضرایب می‌توانند برای تعیین انرژی فعال‌سازی واکنش‌کننده‌ها استفاده شوند. انرژی فعال‌سازی به نوبه خود اطلاعاتی را در ارتباط با مرحله محدود کننده سرعت آشکار می‌کند (۲۲ و ۲۴). معادلات سینتیکی استفاده شده در توصیف واکنش‌های شیمیایی شامل معادلات مرتبه اول، مرتبه صفر، الوویچ، الوویچ ساده شده، انتشار هذلولوی (Parabolic diffusion) و تابع نمایی می‌باشند.

معادلات مرتبه اول در توصیف سرعت واکنش‌ها در خاک و کانی‌های رسی توسط محققان بسیاری به کار رفته است (۵، ۱۴، ۲۰ و ۲۵). در بررسی‌های مارتین و اسپارکس (۱۴) و سیمارد و همکاران (۲۰) آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی از خاک از معادله سینتیک مرتبه اول پیروی کرد. در بررسی انجام شده به وسیله حسین پور و همکاران (۱) و حسین پور و کلباسی (۱۰) آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی از خاک و اجزای آن از معادله مرتبه اول پیروی کرد. معادله الوویچ در ابتدا برای توصیف سرعت جذب شیمیایی گازها روی سطوح جامد به کار رفت (۱۳). در تعدادی

از تحقیقات معادله الوویچ برای توصیف سرعت واکنش‌های پتاسیم استفاده شده است (۴، ۷، ۱۲، ۱۵، ۱۷ و ۲۰). در بررسی انجام شده به وسیله منگل و اوهلن بکر (۱۵) آزاد شدن پتاسیم بین لایه‌ای با استفاده از تکنیک الکترو اولترافیلتراسیون از معادله الوویچ پیروی کرد. لوپز و ناوارو (۱۲) دریافتند که آزاد شدن پتاسیم تبادلی در محلول ۰/۱ میلی مولار کلرید کلسیم از معادله الوویچ پیروی کرد. هاولین و همکاران (۷) در مطالعه آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی از خاک‌های آهکی در یافتند که در زمان کمتر از ۱۰۰۰ ساعت معادله الوویچ می‌تواند بر داده‌ها برازش شود. هم‌چنین معادله الوویچ چگونگی آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در بررسی انجام شده به وسیله کاکس و جورن (۳) را توصیف کرد. در بررسی رحمت ... و منگل (۱۷) سینتیک آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی به وسیله رزین تبادل کاتیونی با معادله الوویچ توصیف شد. معادله انتشار هذلولوی برای توصیف آزاد شدن شکل‌های ساختمانی و پتاسیم غیر تبادلی در رس‌های خاک به طور رضایت بخشی استفاده شده است (۴، ۷، ۱۴، ۱۵، ۲۰ و ۲۱). یکی از اشکالات استفاده از معادله هذلولوی در سیستم‌های خاک ممکن است تفسیرهای متفاوتی از پارامتر شیب باشد. هم‌چنین تعدادی از محققین معادله تابع نمایی را در توصیف آزاد شدن پتاسیم از خاک به کار برده‌اند (۴، ۷، ۱۰، ۱۵ و ۲۰). در حال حاضر در مورد سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در خاک‌های همدان مطالعات زیادی انجام نشده است. این پژوهش با اهداف زیر انجام شد:

۱. کاربرد معادلات سینتیکی در توصیف آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی به روش اسید سیتریک
۲. بررسی هم بستگی ضرایب سرعت آزاد شدن معادلات سینتیکی با خصوصیات خاک

### مواد و روش‌ها

این پژوهش در ۱۰ نمونه از خاک‌های استان همدان انجام شد. نمونه‌ها از عمق ۳۰ - ۰ سانتی متری برداشت که پس از انتقال به آزمایشگاه در هوای آزاد خشک و برای انجام آزمایش‌های

داشتند انتخاب و ثابت‌های آنها محاسبه شد. اشتباه استاندارد برآورد (SE) با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد.

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

در این معادله  $K_t$  و  $K^*$  به ترتیب نشان دهنده مقدار پتاسیم غیر تبادلی آزاد شده و برآزش شده به وسیله مدل در زمان  $t$  و  $n$  تعداد نقاط آزمایشی است.

در پایان بین پتاسیم غیر تبادلی آزاد شده پس از ۲۵۰۰ ساعت و ثابت‌های سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی با خصوصیات خاک، معادلات رگرسیون ساده برآزش گردید.

### نتایج و بحث

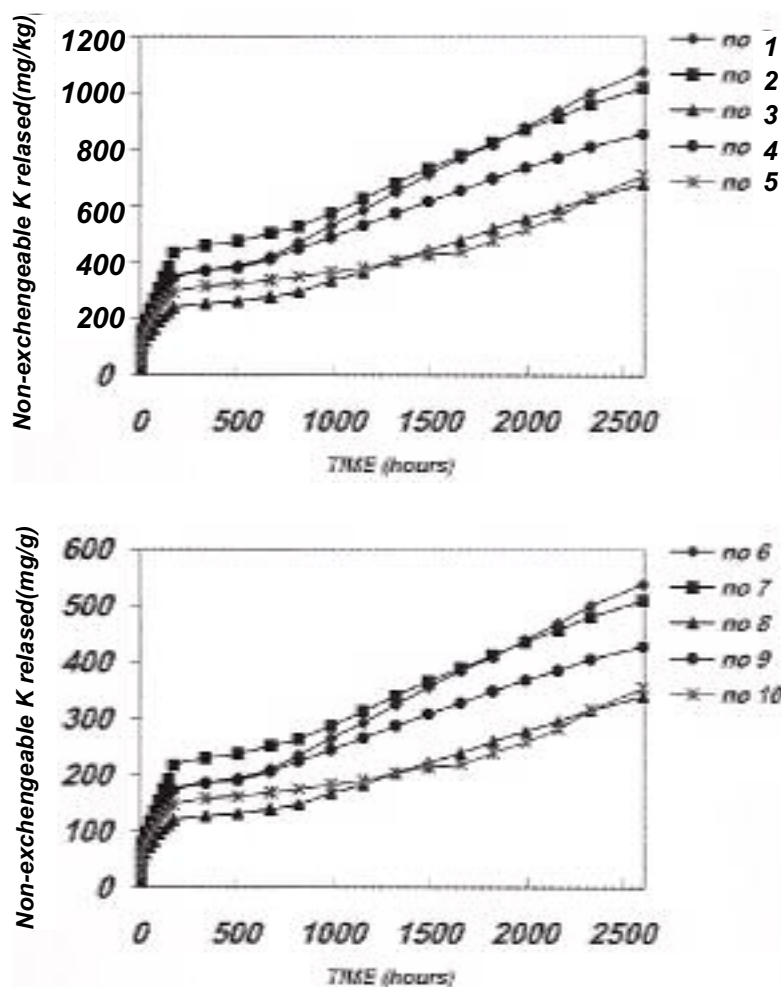
بر اساس نتایج می‌توان گفت خاک‌های بررسی شده دارای دامنه گسترده‌ای از نظر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی می‌باشند (جدول ۱). در مورد در صد اجزای خاک دامنه تغییرات رس، سیلت و شن به ترتیب ۲۴/۹-۴۶/۳، ۵۲/۰-۱۱/۹ و ۷/۰-۶۳/۲ درصد است. بر اساس نتایج شیمیایی ارائه شده می‌توان گفت خاک‌های مورد بررسی آهکی هستند. دامنه تغییرات pH، ۷/۰-۷/۷ و دامنه تغییرات هدایت الکتریکی، ۱/۲ - ۰/۵ دسی زیمنس بر متر می‌باشد. هم‌چنین دامنه تغییرات کربنات کلسیم معادل ۲۶/۲۵-۸/۲۵ و دامنه تغییرات کربن آلی ۱/۱ - ۰/۴۱ درصد و دامنه تغییرات گنجایش تبادل کاتیونی ۱۶/۵-۱۰/۰ سانتی مول بار در کیلوگرم و دامنه تغییرات پتاسیم غیر تبادلی ۴/۸-۲/۳ سانتی مول در کیلوگرم می‌باشد (جدول ۱). پتاسیم غیر تبادلی که در بین لایه‌های کانی‌های رسی فیلسیلیکاتی نگه‌داری می‌شود می‌تواند منبع مهم پتاسیم قابل جذب برای گیاهان باشد. فراهمی پتاسیم غیر تبادلی بستگی به سرعتی دارد که این نوع پتاسیم می‌تواند به شکل‌های قابل جذب تبدیل شود. پتاسیم غیر تبادلی آزاد شده به وسیله عصاره‌گیری متوالی با اسید سیتریک رقیق به عنوان تابعی از زمان عصاره‌گیری در شکل ۱ نشان داده شده است. مقدار آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در این خاک‌ها در مراحل اولیه زیاد بوده و سپس کند شده و با سرعت نسبتاً ثابتی تا ۲۵۰۰ ساعت

فیزیکی و شیمیایی از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. خصوصیات خاک شامل بافت خاک با روش پیپت (۶)، pH در عصاره‌های ۲:۱ محلول به خاک (محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار)، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره ۲:۱ آب مقطر به خاک (۱۹)، ماده آلی با روش اکسایش تر (۱۶)، گنجایش تبادل کاتیونی خاک با روش استات سدیم (۲۶) در pH=۷، پتاسیم تبادلی با روش استات آمونیوم ۱ مولار و پتاسیم محلول در عصاره ۲:۱ آب مقطر به خاک تعیین گردید (۹). هم‌چنین پتاسیم غیر تبادلی با اسید نیتریک مولار جوشان عصاره‌گیری شد (۲).

بررسی سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی به روش عصاره‌گیری متوالی با اسید سیتریک با غلظت ۱۰ میلی مولار انجام شد (۱، ۱۰، ۲۰ و ۲۱). به این منظور ۲/۵ گرم از نمونه‌های اشباع از کلسیم (در دو تکرار) در لوله سانتریفیوژ ریخته و به آن ۲۵ میلی لیتر اسید سیتریک اضافه گردید. نمونه‌ها برای ۱ تا ۲۵۰۰ ساعت در دستگاه آنکوباتور و در دمای ثابت  $25 \pm 0.5^\circ C$  تکان داده شد. لازم به ذکر است که به طور کلی اگر غلظت پتاسیم در محلول از حدود ۰/۱ مول در متر مکعب بیشتر شود از آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی جلوگیری خواهد کرد (۲۳). بنابراین برای جلوگیری از این عمل از عصاره‌گیری متوالی استفاده شد و در فواصل زمانی ۱، ۲، ۴، ۸، ۲۴، ۴۸، ۷۲، ۹۶، ۱۲۰، ۱۴۴، ۱۶۸، ۳۳۶، ۵۰۴، ۶۷۲، ۸۱۷، ۹۸۵، ۱۱۵۳، ۱۳۲۱، ۱۴۸۹، ۱۶۵۷، ۱۸۲۵، ۱۹۹۳، ۲۱۶۱، ۲۳۲۹ و ۲۵۹۶ ساعت، سوسپانسیون با ۳۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ و محلول رویی جمع‌آوری گردید. سپس ۲۵ میلی لیتر اسید سیتریک دیگر اضافه و تکان دادن نمونه‌ها تکرار شد. غلظت پتاسیم نمونه‌های صاف شده به روش طیف سنجی نشر اتمی تعیین گردید. سپس مدل‌های سینتیکی مرتبه صفر، مرتبه اول، معادله پنخس هذلولوی، معادله تابع نمایی و معادله الوویچ را بر مقدار پتاسیم غیر تبادلی آزاد شده برآزش و با توجه به ضریب تعیین و اشتباه استاندارد برآورد، معادله یا معادلاتی که بیشترین ضریب تشخیص و کمترین اشتباه استاندارد برآورد

جدول ۱. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مطالعه شده

| شماره نمونه | محل نمونه برداری | پ-هاش                 | قابلیت هدایت الکتریکی | گنجایش تبادل کاتیونی  | پتانسیم |                    | کربنات | کلسیم معادل رس        | سیلت شن | پتانسیم غیر تبادل آزاد شده |     |     |     |      |     |
|-------------|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------|--------------------|--------|-----------------------|---------|----------------------------|-----|-----|-----|------|-----|
|             |                  |                       |                       |                       | محلول   | تبادلی             |        |                       |         |                            |     |     |     |      |     |
|             |                  | cmol kg <sup>-1</sup> |                       | cmol kg <sup>-1</sup> |         | g kg <sup>-1</sup> |        | cmol kg <sup>-1</sup> |         | دS m <sup>-1</sup>         |     |     |     |      |     |
| ۱           | اعلم زاده کوه    | ۷/۰                   | ۰/۵۰                  | ۱۰/۰                  | ۰/۶۵    | ۵/۰                | ۰/۰۵   | ۰/۶۵                  | ۶/۶     | ۱۷۵/۰                      | ۲۴۹ | ۱۱۹ | ۶۴۲ | ۲/۸۹ | ۲۴۹ |
| ۲           | گل تپه           | ۷/۷                   | ۰/۵۰                  | ۲۰/۰                  | ۱/۶۸    | ۲/۳                | ۰/۰۶   | ۱/۶۸                  | ۷/۰     | ۲۴۷/۵                      | ۳۹۵ | ۳۳۵ | ۲۷۰ | ۰/۸۹ | ۳۹۵ |
| ۳           | دینار آباد       | ۷/۴                   | ۱/۸۰                  | ۱۳/۱                  | ۱/۱۱    | ۳/۴                | ۰/۱۲   | ۱/۱۱                  | ۶/۸     | ۱۳۷/۵                      | ۳۴۷ | ۳۰۳ | ۳۵۰ | ۱/۴۹ | ۳۴۷ |
| ۴           | حسام آباد        | ۷/۵                   | ۱/۶۰                  | ۸/۵                   | ۰/۵۴    | ۲/۸                | ۰/۰۵   | ۰/۵۴                  | ۴/۱     | ۸۲/۵                       | ۲۷۵ | ۲۹۹ | ۴۲۶ | ۱/۵۹ | ۲۷۵ |
| ۵           | حیدره            | ۷/۲                   | ۱/۶۰                  | ۱۰/۰                  | ۰/۹۴    | ۴/۸                | ۰/۲۱   | ۰/۹۴                  | ۱۱/۰    | ۱۰۷/۵                      | ۲۷۴ | ۲۱۹ | ۵۰۷ | ۲/۸۵ | ۲۷۴ |
| ۶           | پلیس راه همدان   | ۷/۵                   | ۱/۰۰                  | ۱۳/۱                  | ۰/۹۴    | ۳/۳                | ۰/۱۵   | ۰/۹۴                  | ۱۱/۰    | ۱۶۲/۵                      | ۳۷۸ | ۴۳۴ | ۱۸۸ | ۱/۳۸ | ۳۷۸ |
| ۷           | اول جاده فامنین  | ۷/۲                   | ۰/۹۰                  | ۱۵/۱                  | ۰/۹۳    | ۲/۶                | ۰/۱۰   | ۰/۹۳                  | ۷/۸     | ۱۵۲/۵                      | ۴۲۷ | ۲۱۲ | ۳۶۱ | ۱/۳۰ | ۴۲۷ |
| ۸           | فامنین           | ۷/۷                   | ۱/۲                   | ۱۶/۵                  | ۱/۵۷    | ۲/۰                | ۰/۰۵   | ۱/۵۷                  | ۶/۶     | ۱۹۷/۵                      | ۴۶۳ | ۴۴۱ | ۹۶  | ۰/۸۷ | ۴۶۳ |
| ۹           | فامنین           | ۷/۵                   | ۰/۸۰                  | ۱۳/۶                  | ۱/۳۳    | ۲/۴                | ۰/۰۸   | ۱/۳۳                  | ۹/۲     | ۱۵۲/۵                      | ۴۲۷ | ۲۰۶ | ۳۶۷ | ۱/۰۹ | ۴۲۷ |
| ۱۰          | کوررجان          | ۷/۰                   | ۰/۹۰                  | ۱۲/۰                  | ۱/۱۳    | ۳/۰                | ۰/۱۴   | ۱/۱۳                  | ۸/۴     | ۲۶۲/۵                      | ۴۱۰ | ۵۲۰ | ۷۰  | ۰/۹۱ | ۴۱۰ |



شکل ۱. پتاسیم غیر تبادلی آزاد شده به عنوان تابعی از زمان در خاک‌های مطالعه شده

کاتیونی خاک‌ها ( $r = 0/67^*$ )، درصد رس ( $r = -0/86^*$ )، در صد سیلت ( $r = -0/66^*$ ) و در صد شن ( $r = 0/83^{**}$ ) دارد.

الگوی مشابه آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در خاک‌ها با استفاده از روش‌های شیمیایی مانند تترافنیل بران سدیم (۴)، رزین تبادل کاتیونی (۴)، و اسیدهای آلی (۱، ۱۷، ۱۹ و ۲۰) دیده شده است. بولت و همکاران (۳) آزاد شدن سریع اولیه پتاسیم را به آزاد شدن پتاسیم لبه‌ای و آزاد شدن کندتر را به آزاد شدن پتاسیم بین لایه‌ای نسبت دادند.

عوامل زیادی بر آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی تأثیر دارند. خصوصیات کانی‌های حاوی پتاسیم که نقش مهمی در آزاد کردن پتاسیم غیر تبادلی دارند شامل: ساختمان بلور و ترکیب

ادامه می‌یابد. مقدار پتاسیم غیر تبادلی آزاد شده در مراحل اولیه عصاره‌گیری در خاک‌ها متفاوت می‌باشد، به طوری که ۱۶۸ ساعت پس از شروع آزمایش بیشترین مقدار پتاسیم غیر تبادلی از خاک شماره ۱۰ و کمترین آن از خاک شماره ۲ آزاد شد. علاوه بر تفاوت پتاسیم غیر تبادلی آزاد شده در مراحل اولیه، مقدار پتاسیم غیر تبادلی آزاد شده در مراحل کند بعدی نیز متفاوت است، به طوری که بیشترین و کمترین مقدار پتاسیم غیر تبادلی پس از ۲۵۰۰ ساعت از خاک شماره ۲ و خاک شماره ۳ آزاد شد (جدول ۱). نتایج تجزیه‌های آماری نشان داد که پتاسیم غیر تبادلی آزاد شده پس از ۲۵۰۰ ساعت هم بستگی معنی‌داری با پتاسیم غیر تبادلی خاک‌ها ( $r = 0/94^{**}$ )، گنجایش تبادل

جدول ۲. معادلات سینتیکی استفاده شده \*

| مدل             | معادله                                   |
|-----------------|--|
| مرتبۀ اول       | $\ln(K_0 - K_t) = \ln K_0 - K_d \cdot t$ |
| مرتبۀ صفر       | $(K_0 - K_t) = K_0 - K_d \cdot t$        |
| الوویچ ساده شده | $K_t = a + b \cdot \ln t$                |
| انتشار هذلولوی  | $K_t / K_0 = a + b \cdot t^{0.5}$        |
| تابع نمایی      | $\ln K_t = a + b \cdot \ln t$            |

\*: در این معادلات  $K_0$  و  $K_t$  به ترتیب پتاسیم غیر تبادلی آزاد شده در زمان  $t$  و پتاسیم غیر تبادلی که در حال تعادل آزاد می‌شود (۲۲).

اشتباه استاندارد برآورد می‌توانند آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی را توضیح دهند. ضرایب این معادلات در جدول ۴ آورده شده است. چون سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی از معادله مرتبۀ اول و انتشار هذلولوی پیروی می‌کند، آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی به روش اسید سیتریک در خاک‌های مطالعه شده احتمالاً یک فرآیند انتشار می‌باشد (۱۴). به عبارت دیگر انتشار پتاسیم به خارج توده کانی یا نواحی هوا دیده کنترل کننده سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در این خاک‌ها می‌باشد. نتایج مشابهی به وسیله پژوهندگان دیگر نیز به دست آمده است (۱، ۹ و ۴).

ضریب سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در معادله مرتبۀ اول  $3 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-4}$  میلی گرم در کیلوگرم بر ساعت و بیشترین ضریب سرعت در خاک شماره ۴ با کمترین CEC و کمترین آن در خاک شماره ۱ با بیشترین در صد شن وجود دارد. دامنه تغییرهای ضریب انتشار پتاسیم غیر تبادلی در معادله انتشار هذلولوی  $10^{-4} \times 10^{-1} - 4 \times 10^{-4}$  بر ساعت به توان نیم می‌باشد. در مورد این معادله نیز شبیه معادله مرتبۀ اول بیشترین ضریب انتشار در خاک شماره ۴ و کمترین آن در خاک شماره ۱ وجود دارد. دامنه تغییرات ضریب سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در معادله تابع نمایی  $4/86 \times 10^{-1} - 2/75 \times 10^{-1}$  میلی گرم در کیلوگرم بر ساعت می‌باشد. ضریب سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در معادله تابع نمایی کمتر از ۱ می‌باشد. این نتیجه نشان می‌دهد که سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی با گذشت زمان کاهش می‌یابد (۵). مقایسه ضرایب سرعت در این سه مدل نشان می‌دهد که در معادله تابع نمایی بین ضرایب سرعت خاک‌های مختلف اختلافی وجود ندارد، به عبارت دیگر این

شیمیایی کانی، جهت گیری هیدروکسیل ساختمانی، منشا بار لایه‌ای، درجه تخلیه کانی از پتاسیم و تغییر بار لایه‌ای در کانی‌هاست (۲۳). به دلیل تفاوت درصد رس و سیلت و هم‌چنین تفاوت نوع و مقدار کانی‌های رسی در بخش سیلت و رس خاک‌های بررسی شده، مقدار پتاسیم غیر تبادلی آزاد شده در خاک‌ها متفاوت می‌باشد. در این رابطه و برای تعیین نوع کانی‌های رسی در خاک‌ها، به تحقیقات بیشتری نیاز است.

#### مدل‌های سینتیکی

پنج مدل سینتیکی برای تشریح سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی استفاده شد (جدول ۲). ضرایب تشخیص و خطای استاندارد برآورد معادلات سینتیکی در توصیف سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در جدول ۳، آورده شده است. معادلاتی که سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی را توضیح می‌دهند بر اساس ضرایب تشخیص و اشتباه استاندارد برآورد، انتخاب می‌شوند. به عبارت دیگر معادلاتی که ضریب تشخیص بالا و اشتباه استاندارد برآورد کم داشته باشند به عنوان معادلاتی که سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی را بهتر توصیف می‌کنند انتخاب می‌شوند.

با توجه به جدول ۳ معادله الوویچ به دلیل پایین بودن ضریب تشخیص و معادله مرتبۀ صفر علی‌رغم بالا بودن ضریب تشخیص به دلیل بالا بودن اشتباه استاندارد برآورد نمی‌توانند آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی از خاک‌های بررسی شده را توصیف کنند، در حالی که معادلات انتشار هذلولوی، تابع نمایی و مرتبۀ اول به دلیل بالا بودن ضرایب تشخیص و کم بودن

جدول ۳. ضرایب تشخیص و اشتباه استاندارد برآورد معادلات سرعت در خاک‌های مطالعه شده

| شماره خاک | معادله مرتبه صفر |      | معادله مرتبه اول |      | معادله الوریج  |      | معادله انتشار هذلولوی |      | معادله تابع نمایی |      |
|-----------|------------------|------|------------------|------|----------------|------|-----------------------|------|-------------------|------|
|           | R <sup>۲</sup>   | SE   | R <sup>۲</sup>   | SE   | R <sup>۲</sup> | SE   | R <sup>۲</sup>        | SE   | R <sup>۲</sup>    | SE   |
| ۱         | ۰/۹۹             | ۲/۱۵ | ۰/۹۹             | ۰/۰۲ | ۰/۷۷           | ۱/۲۶ | ۰/۹۷                  | ۰/۰۳ | ۰/۹۷              | ۰/۱۹ |
| ۲         | ۰/۸۷             | ۱۴/۰ | ۰/۹۰             | ۰/۰۶ | ۰/۵۹           | ۰/۴۵ | ۰/۹۵                  | ۰/۳۸ | ۰/۹۷              | ۰/۷۷ |
| ۳         | ۰/۹۷             | ۱۶/۹ | ۰/۹۸             | ۰/۵۰ | ۰/۶۹           | ۰/۵۶ | ۰/۹۸                  | ۰/۰۲ | ۰/۹۷              | ۰/۱۵ |
| ۴         | ۰/۹۹             | ۱۵/۸ | ۰/۹۹             | ۰/۰۳ | ۰/۷۵           | ۱/۵۵ | ۰/۹۶                  | ۰/۰۴ | ۰/۹۸              | ۰/۱۸ |
| ۵         | ۰/۹۷             | ۲۲/۷ | ۰/۹۸             | ۰/۰۴ | ۷/۰            | ۰/۵۳ | ۰/۹۸                  | ۰/۰۳ | ۰/۹۸              | ۰/۱۳ |
| ۶         | ۰/۹۷             | ۱۶/۱ | ۰/۹۸             | ۰/۰۴ | ۰/۷۰           | ۰/۵۳ | ۰/۹۶                  | ۰/۰۲ | ۰/۹۶              | ۰/۱۵ |
| ۷         | ۰/۹۳             | ۱۶/۵ | ۰/۹۶             | ۰/۵۲ | ۰/۶۴           | ۰/۴۸ | ۰/۹۷                  | ۰/۰۲ | ۰/۹۷              | ۰/۱۲ |
| ۸         | ۰/۹۵             | ۱۲/۹ | ۰/۹۶             | ۰/۰۴ | ۰/۶۷           | ۰/۴۷ | ۰/۹۶                  | ۰/۰۲ | ۰/۹۵              | ۰/۴۱ |
| ۹         | ۰/۹۴             | ۱۵/۱ | ۰/۹۶             | ۰/۰۳ | ۰/۶۷           | ۰/۴۶ | ۰/۹۸                  | ۰/۰۲ | ۰/۹۸              | ۰/۱۸ |
| ۱۰        | ۰/۸۹             | ۱۳/۴ | ۰/۹۰             | ۰/۰۲ | ۱/۶۴           | ۰/۴۰ | ۰/۹۲                  | ۰/۰۲ | ۰/۹۶              | ۰/۱۳ |

جدول ۴. ضرایب سرعت معادلات سینتیکی در خاک‌های مطالعه شده

| شماره خاک | معادله مرتبه اول |                    | معادله انتشار هذلولوی |                    | معادله تابع نمایی |                    |
|-----------|------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|           | a                | $b \times 10^{-4}$ | $a \times 10^{-2}$    | $b \times 10^{-3}$ | a                 | $b \times 10^{-1}$ |
| ۱         | ۷/۵۴             | ۳                  | ۲/۸۶                  | ۱/۷                | ۲/۹۷              | ۴/۸۱               |
| ۲         | ۶/۶۸             | ۱                  | ۶/۹۲                  | ۵/۷                | ۳/۴۸              | ۲/۸۶               |
| ۳         | ۷/۱۲             | ۲                  | ۰/۸۹                  | ۸/۱                | ۲/۹۹              | ۴/۱۳               |
| ۴         | ۶/۹۶             | ۳                  | ۲/۶۳                  | ۱۰/۲               | ۲/۳۳              | ۴/۸۶               |
| ۵         | ۷/۴۳             | ۳                  | ۱/۲۳                  | ۱۰/۶               | ۳/۶۴              | ۴/۰۴               |
| ۶         | ۷/۰۸             | ۲                  | ۲/۶۲                  | ۶/۸                | ۳/۴۴              | ۳/۳۰               |
| ۷         | ۶/۸۰             | ۲                  | ۵/۴۹                  | ۸/۳                | ۳/۵۰              | ۳/۳۲               |
| ۸         | ۶/۵۷             | ۲                  | ۳/۴۱                  | ۷/۰                | ۲/۹۶              | ۳/۳۷               |
| ۹         | ۶/۷۳             | ۲                  | ۴/۴۶                  | ۷/۷                | ۳/۳۲              | ۳/۳۲               |
| ۱۰        | ۶/۹۸             | ۱                  | ۴/۵۴                  | ۴/۱                | ۳/۴۵              | ۲/۷۵               |

معادله نمی‌تواند تفاوت بین خاک‌ها را نشان دهد.

نتایج این پژوهش نشان داد که ضریب سرعت آزاد شدن در معادله مرتبه اول هم بستگی معنی‌داری با گنجایش تبادل کاتیونی ( $r=0/73^*$ )، درصد رس ( $r=-0/74^*$ )، درصد سیلت ( $r=0/63^*$ )، درصد شن ( $r=0/76^*$ ) و درصد کربنات کلسیم داشت. ضریب سرعت آزاد شدن در معادله انتشار هذلولوی هم بستگی معنی‌داری با گنجایش تبادل کاتیونی ( $r=-0/61^*$ )، درصد رس ( $r=-0/76^*$ )، درصد سیلت ( $r=-0/79^*$ )، درصد شن ( $r=0/88^{**}$ ) و درصد کربنات کلسیم معادل ( $r=-0/81^*$ ) داشت. هم‌چنین ضریب سرعت آزاد شدن در معادله تابع نمایی هم بستگی معنی‌داری با درصد رس ( $r=-0/84^{**}$ )، درصد شن ( $r=0/77^*$ ) و درصد کربنات کلسیم معادل ( $r=-0/73^{**}$ ) داشت.

### نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که معادلات سینتیک مرتبه اول، انتشار هذلولوی و تابع نمایی می‌تواند در توصیف آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی به ورش اسید سیتریک رقیق استفاده شود. هم‌چنین ضرایب سرعت برآورد شده به وسیله این معادلات با

تعدادی از ویژگی‌های خاک هم‌بستگی معنی‌داری داشت. در پایان پیشنهاد می‌شود:

۱. به همراه چنین مطالعاتی، بررسی‌های تکمیلی برای تعیین نوع و مقدار کانی‌های رسی انجام شود.
۲. چنین مطالعاتی با محلول‌های دیگر انجام و ضرایب سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در محلول‌های مختلف مقایسه شود.
۳. ضرایب سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی که به روش‌های شیمیایی در آزمایشگاه تعیین می‌شود با سرعت جذب پتاسیم توسط گیاه مقایسه شود.

### سپاسگزاری

این پژوهش بخشی از یک طرح ملی می‌باشد که هزینه اجرای آن به وسیله معاونت محترم پژوهشی وزارت علوم، تحقیقات و فناوری تأمین شده که بدین وسیله تشکر و قدردانی می‌شود. هم‌چنین از سرکار خانم مهندس ندا هاشمیان که در انجام این پژوهش با این جانب همکاری داشته‌اند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.



## منابع مورد استفاده

1. حسین پور، ع.، م. کلباسی و ح. خادمی. ۱۳۷۹. سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی از خاک و اجزای آن در تعدادی از خاک‌های گیلان. مجله علوم خاک و آب ۱۴(۲): ۹۹-۱۱۳.
2. Al-Kanani, T., A. F. Mackenzi and G. J. Ross. 1984. Potassium status of some Quebec soils: K release by nitric acid and sodium tetraphenylboron as related to particle size and mineralogy. *Can. J. Soil Sci.* 64:99-106.
3. Bolt, G. A., M. E. Summer and A. Kamphort. 1963. A study of the equilibria between three categories of potassium in an illitic soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 27:294-299.
4. Cox, A. E. and B. C. Joern. 1997. Release kinetics of nonexchangeable potassium in soils using sodium Tetraphenylboron. *Soil Sci.* 162:588-596.
5. Feigenbaum, S., R. E. Edelman and I. Shainberg. 1981. Release rate of potassium and structural cations from micas to ion exchanger in dilute solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45:501-506.
6. Gee, G. H. and J. W. Bauder. 1986. Particle size analysis. *In: A. Klute (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 1, SSSA. Madison, WI.*
7. Havlin, J. L. and D. G. Westfall and S. R. Olsen. 1985. Mathematical model for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49:371-376.
8. Havlin, J. L. and D. G. Westfall. 1985. Potassium release kinetics and plant response in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49:366-370.
9. Helmke, P. A. and D. L. Sparks. 1996. Lithium, Magnesium, Rubidium and Barium. *In: D. L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 3: chemical methods. SSSA. Madison, WI.*
10. Hosseinpour, A. R. and M. Kalbasi. 2002. Kinetics of nonexchangeable potassium from soils and separates in some central region soils of Iran. 17<sup>th</sup> world congress of soil Sci. 14-21 August, Bangkok, Thailand.
11. Loeppert, H. L. and D. L. Suarez. 1996. Carbonate and Gypsum. *In: D. L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 3: chemical methods. SSSA. Madison, WI.*
12. Lopez, P. and A. G. Navaro. 1997. Potassium release kinetics and availability in unfertilized vertisols of southwestern Spain. *Soil Sci.* 162:912-918.
13. Low, M. J. D. 1960. Kinetics of chemisorption of gasses on solids. *Chem Rev.* 60:265-312.
14. Martin, H. W. and D. L. Sparks. 1983. Kinetics of non-exchangeable potassium release from two Coastal plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47:883-887.
15. Mengel, K. and K. Uhlenbecker. 1993. Determination of available interlayer potassium and its uptake by ryegrass. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57:761-766.
16. Nelson, D. W. and L. E. Sommers. 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. *In: D. L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 3: chemical methods. SSSA. Madison, WI.*
17. Rahmatullah, K. Mengel. 2000. Potassium release from mineral structures by H<sup>+</sup> ion resin. *Geoderma.* 96: 291-305.
18. Rao, Ch. Srinivasa, A. Subba Rao and T. R. Rupa. 2000. Plant mobilization of soil reserve potassium from fifteen smectitic soils in relation to soil test potassium and mineralogy. *Soil Sci.* 165:578-586.
19. Rhodes, J. D. 1996. Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. *In: D. L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 3: chemical methods. SSSA. Madison, WI.*
20. Simard, R. R., C. R. Dekimpe and J. Zizka. 1989. The kinetics of non-exchangeable potassium and magnesium release from Quebec soil. *Can. J. Soil Sci.* 69:663-675.
21. Simard, R. R., C. R. Dekimpe and J. Zizka. 1992. Release of potassium and magnesium from soil fractions and its kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56:1421-1428.
22. Sparks, D. L. 1985. Kinetics of ionic in reaction in clay minerals and soils. *Adv. Agron.* 38: 231-266.
23. Sparks, D. L. 1987. Potassium dynamics in soils. *Adv. Soil Sci.* 6:1-63.
24. Sparks, D. L. 1989. Kinetics of Soil Chemical Process. Academic process, San Diego, CA. USA.
25. Sparks, D. L. and P. M. Jardine. 1984. Comparison of kinetics equation to describe potassium-Calcium exchange in pure and in mixed system. *Soil Sci.* 138: 115-122.
26. Sumner, M. E. and W. P. Miller. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficient. *In: D. L. Sparks (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 3: chemical methods. SSSA. Madison, WI.*