کاربرد معادلات سینتیکی در توصیف و پیش‌بینی آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌های دشت بهمئی، استان کهگیلویه و بویراحمد

سیروس شاکری
استادیار گروه کشاورزی دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

چکیده

هدف از انجام این تحقیق، بررسی کاربرد معادلات سینتیکی در توصیف و پیش بینی آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی و همچنین بررسی تاثیر برخی از خصوصیات خاک بر آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک های آهکی دشت بهمئی استان کهگیلویه و بویراحمد بود. نتایج نشان داد که با توجه به دو ضریب تبیین و اشتباه استاندارد برآورد، به ترتیب معادله های تابع توانی، الوویچ و پخشیدگی پارابولیک بهترین معادله ها برای پیش بینی پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده در خاک های منطقه می‌باشد.همچنین نتایج نشان داد که ضریب سرعت آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی (b) معادله الوویچ ارتباط مثبت و معنی داری با تعدادی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک ها دارد.، به طوریکه نمونه های دارای بیشترین مقدار رس، کربن آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی دارای بیشترین ضریب آزادسازی بودند. همچنین نتایج نشان داد که نمونه هایی که کانی اسمکتایت بیشتری دارند دارای ضریب آزادسازی بیشتری هستند.

واژه های کلیدی: آزادسازی پتاسیم غیر تبادلی، سینتیک، استان کهگیلویه و بویراحمد

مقدمه

خاک های مختلف مقدار متفاوتی پتاسیم غیرتبادلی دارند. همچنین آنها از نظر در اختیار قرار دادن پتاسیمی غیرتبادلی که در اختیار گیاه قرار می دهند نیز متفاوتند. پتاسیم غیرتبادلی در تعدادی از خاک ها منبع تامین پتاسیم محسوب می شود و می تواند بخش قابل توجهی از پتاسیم مورد نیاز گیاه در طول فصل رشد را تامین کند. سوال هایی مانند پتاسیم چگونه در محلول خاک آزاد می شود و چه بخشی از آن برای استفاده گیاه و تولید محصول اهمیت بیشتری دارد بسیار مهم بوده و تحقیقات زیادی در مورد آن انجام شده است. قابلیت استفاده پتاسیم غیرتبادلی به مقدار آن بستگی ندارد بلکه بستگی به سرعت آزادسازی و مقداری از آن که می تواند به شکل‌های تبادلی درآید، دارد (Jalali, 2006).

برای توصیف و پیش بینی مکانیسم آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی و همچنین سرعت آزادسازی آن معادلات مختلفی توسط محققان مورد استفاده قرار گرفته است که از جمله این معادلات، معادله مرتبه اول، پخشیدگی پارابولیک، تابع توانی و الوویچ می باشند.(Ruan et al, 2014 ; Hosseinpur et al., 2014 ;Rajashekhar, 2015). عصاره گیری متوالی توسط عصاره گیر های مختلف مانند کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار(Hosseinpur and Motaghian, 2013 ;Rajashekhar, 2015 ; Ghiri et al, 2011) از روش های مورد استفاده در آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی می باشند.

هدف از انجام این تحقیق، بررسی کاربرد معادلات سینتیکی در توصیف و پیش بینی آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی و همچنین بررسی تاثیر برخی از خصوصیات خاک بر آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک های آهکی دشت بهمئی استان کهگیلویه و بویراحمد بود.

مواد و روش‌ها

موقعیت و ویژگی‌های منطقه

منطقه مورد مطالعه (دشت بهمئی) در جنوب غرب ایران و غرب و شمال غربی استان کهگیلویه و بویراحمد ، در محدوده جغرافیایی"۱۰ '۳۹ °۳۰ تا "۲۳ ' ۱۱ ° ۳۱ عرض شمالی و "۴۴ '۵۱°۴۹ تا "۴۳ '۲۶°۵۰ طول شرقی قرار دارد. متوسط ارتفاع

آن از سطح دریا معادل ۱۴۷۰ متر است. بطور کلی آب و هوای منطقه گرم و نیمه‌خشک می باشد. میانگین بارندگی سالانه، ۴۸۰ میلی‌متر و میانگین درجه حرارت در طول سال ۲۰/۵° C می باشد.

مطالعات آزمایشگاهی

برای انجام این مطالعه، پس از نمونه برداری از خاکرخ های منطقه، تعدادی از آزمایش‌های فیزیکی و شیمیایی شامل بافت خاک، کربنات کلسیم معادل و ظرفیت تبادل کاتیونی، گچ و کربن آلی با روش های متداول بر روی نمونه‌ها انجام شد. همچنین، پتاسیم محلول در عصاره اشباع، به روش شعله سنجی، پتاسیم تبادلی از طریق عصاره گیری با استات آمونیم ۱ مولار در پ. هاش ۷، پتاسیم غیرتبادلی با اسید نیتریک جوشان ۱ مولار و پتاسیم کل با هضم نمونه ها توسط اسید فلوئوریدریک و تیزاب سلطانی انجام شد.

برای انجام سینتیک آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی، ابتدا پتاسیم تبادلی و محلول نمونه ها با اشباع آنها توسط کلریدکلسیم ۱ مولار حذف شدند. برای این کار، نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت با کلرید کلسیم ۱ مولار در حالت تعادل قرار گرفتند. سپس کلرید اضافی محلول با شستشو و سانتریفیوژ نمونه ها حذف شدند. نمونه‌ها در آون در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شده و به دلیل کلوخه شدن، مجددا کوبیده شد و در مرحله بعد ۱ گرم از خاک اشباع با کلسیم را در لوله سانتریفوژ ریخته و ۱۰ میلی‌لیتر از محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار به آن اضافه شد (دو تکرار). نمونه ها به صورت متوالی در زمان های ۱۵ دقیقه‌ای و در ۱۵ مرحله عصاره گیری شدند و محلول زلال رویی برای اندازه‌گیری غلظت پتاسیم نگه‌داری و با روش شعله‌سنجی اندازه‌گیری گردید(Jalali, 2006). در پایان، پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده نسبت به زمان با معادلات مختلف سینتیکی برازش داده شد. این معادلات به شرح زیر می‌باشند.

مرتبه اول	$\ln (Y^o - Y) = a - b\,t$	(۱)
الوویچ	$Y = a + b \ln t$	(۲)
پخشیدگی پارابولیک	$Y = a + b\,t1/2$	(۳)
تابع توانی	$\ln Y = \ln a + b \ln t$	(۴)

Y: مقدار پتاسیم تجمعی آزاد شده (میلی گرم بر کیلوگرم خاک)، در زمان t (ساعت)، Y^o حداکثر پتاسیم تجمعی آزاد شده (میلی گرم بر کیلوگرم خاک) و a و b ثابت‌های معادلات می‌باشند. معادلات بر اساس ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SE) مقایسه شدند. خطای استاندارد برآورد با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

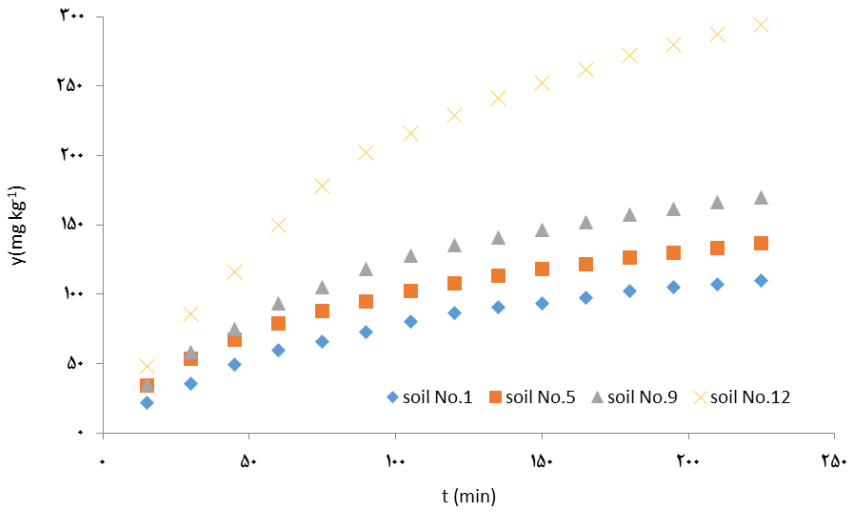
$$SE = \{(q-q^*)2/(n-2)\}^{1/2} \quad (۵)$$

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.

نتایج و بحث

عصاره گیری متوالی پتاسیم غیر تبادلی با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار در ۱۵ مرحله در دو تکرار انجام شد. شکل ۱، پتاسیم تجمعی آزاد شده نسبت به زمان را در نمونه ها نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود میانگین پتاسیم عصاره گیری شده با کلرید کلسیم ۱۷۸ و از ۱۱۰ تا ۲۹۵ میلی گرم در کیلوگرم بود. Jalali, (2007) در خاک های آهکی استان همدان در غرب ایران به طور متوسط حدود ۳۴۰ میلی گرم در کیلوگرم و Ghiri et al,(2011) حدود ۱۵۲میلی گرم درکیلوگرم پتاسیم غیرتبادلی با استفاده از کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار استخراج کردند. آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی لزوما نتیجه حل شدن کانی های حاوی پتاسیم نیست بلکه ممکن است یک واکنش کند تبادلی باشد. وقتی تبادل آهسته بین کانی های رسی مانند میکا

اتفاق می افتد، یون جانشین پتاسیم به شکل بدون آب ابتدا باید وارد لایه های داخلی انبساط نیافته شود و سپس به طور همزمان این لایه های داخلی تحت تاثیر آبپوشی این یون ها منبسط شده و این یون ها اجازه می یابند که تثبیت یا محبوس شوند و پتاسیم آزاد شده به شکل هیدراته به آهستگی به محل های تبادلی در قسمت های خارجی ذرات رس انتشار می یابد (Sparks and Huang, 1985). در همه نمونه ها روند آزادسازی پتاسیم تقریبا مشابه بوده و سرعت آزادسازی در ابتدا زیاد و به مرور زمان کاهش می یابد. از آنجایی که پتاسیم غیر تبادلی در لبه ها و در بین لایه ها قرار دارد، در مراحل اولیه ابتدا پتاسیم های واقع در لبه های کانی ها که در دسترس تر هستند آزاد می شوند. با گذشت زمان پتاسیم های واقع در بخش های گوه ای شکل که استخراج آنها سخت تر است خارج می شوند. یون Ca^{2+} به دلیل شعاع آبپوشی بزرگتر نسبت به K^{+} نمی تواند به راحتی بین لایه کانی ها قرار گرفته و پتاسیم را آزاد کند و با گذشت زمان فاصله پتاسیم از لبه ها بیشتر و آزادسازی کندتر می شود (Jalali, 2006). در نتیجه قسمت اول منحنی تجمعی آزاد سازی مربوط به پتاسیم لبه ای و قسمت دوم مربوط به پتاسیم گوه ای و بین لایه ای است. Hosseinpur et al (2014) ، با بررسی آزادسازی پتاسیم خاک، اعلام کردند که آزادسازی پتاسیم در ابتدا سریع ولی در مرحله بعد کند است و مقدار پتاسیم آزاد شده در بخش اول منحنی شاخص مناسبی برای پتاسیم قابل استفاده گیاه است. همچنین آنها اعلام کردند که آزادسازی پتاسیم از فرایند پخشیدگی تبعیت می کند.



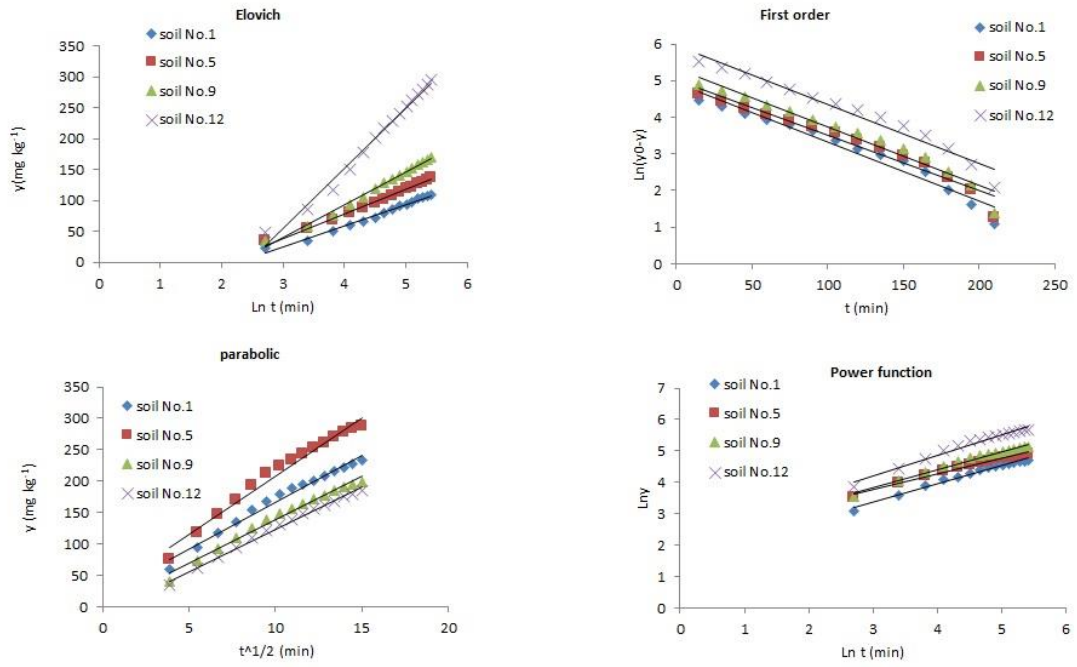
شکل۱- پتاسیم تجمعی آزاد شده نسبت به زمان در چند نمونه انتخابی سطحی با کلرید کلسیم (۱) و اگزالیک اسید(۲)

برای بررسی سرعت آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی خاک های منطقه، داده های مراحل آزادسازی پتاسیم غیر تبادلی با معادله‌های الوویچ، مرتبه اول، پخشیدگی پارابولیک و تابع توانی برازش داده شدند که نتایج آنالیز آماری آنها در جدول ۱ آورده شده است. شکل ۲ نیز مدل های سینتیکی مختلف برای توصیف و پیش بینی آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی با عصاره گیر کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار را نشان می دهد. برای تعیین بهترین معادله، دو پارامتر ضریب تبیین و اشتباه استاندارد مورد استفاده قرار گرفت. همانطوری که مشاهده می شود، معادلات تابع توانی، پخشیدگی پارابولیک و الوویچ برای عصاره گیر کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار دارای ضریب تبیین نزدیک هم بوده ولی کمترین اشتباه استاندارد مربوط به معادله تابع توانی می باشد. معادله تابع توانی برای کلرید کلسیم دارای ضریب تبیین بین ۰/۹۸۷-۰/۹۸۲ (میانگین ۰/۹۸۵) و اشتباه استاندارد بین ۰/۰۸-۰/۰۵ (میانگین ۰/۰۶) می باشد. این معادله با توجه به کوچک بودن اشتباه استاندارد و بزرگ بودن ضریب تبیین به عنوان بهترین معادله برای خاک های منطقه شناخته می شود. Havlin and Westfall, (1985) نشان دادند که در صورت پیروی آزادسازی پتاسیم از معادله توانی، فرآیند انتشار کنترل کننده آزادسازی پتاسیم می باشد. بعد از معادله تابع توانی، معادله های الوویچ و پخشیدگی پارابولیک با توجه به ضریب تبیین (به ترتیب میانگین ۴/۸ و ۵/۶) و اشتباه استاندارد(به ترتیب میانگین ۰/۹۸۹ و

۰/۹۸۶) برای عصاره گیر کلرید کلسیم به عنوان بهترین معادله شناخته شدند. برای خاک های آهکی، شاکری و همکاران، (۱۳۹۴)، به‌ترتیب معادله‌های الوویچ، تابع توانی و مرتبه اول Jalali, (2006) ، معادله های الوویچ، تابع توانی و پارابولیک، Hosseinpur and Motaghian, (2013)، معادله های تابع توانی و پخشیدگی پارابولیک، Jalali, and Khanlari, (2014)، معادله های پخشیدگی پارابولیک، الوویچ و تابع توانی و Jalali and Zarabi, (2006) معادله تابع توانی را برای عصاره گیر کلرید کلسیم و پیشنهاد کرده اند.

جدول ۱- ضریب های تبیین و اشتباه استاندارد برآورد عصاره گیر کلرید کلسیم

شماره	الوویچ		مرتبه اول		پخشیدگی پارابولیک		تابع توانی	
نمونه	r^2	SE	r^2	SE	r^2	SE	r^2	SE
۱	۰/۹۸۷	۳/۲	۰/۹۵۸	۰/۲۱۹	۰/۹۸۹	۳/۰	۰/۹۸۵	۰/۰۶
۵	۰/۹۹۲	۲/۸	۰/۹۵۳	۰/۲۲	۰/۹۸۸	۳/۵	۰/۹۸۷	۰/۰۵
۹	۰/۹۹۰	۴/۳	۰/۹۵۸	۰/۲۲	۰/۹۸۴	۵/۵	۰/۹۸۲	۰/۰۶
۱۲	۰/۹۸۷	۹/۰	۰/۹۶۴	۰/۲۰۳	۰/۹۸۳	۱۰/۵	۰/۹۸۵	۰/۰۸
میانگین	۰/۹۸۹	۴/۸	۰/۹۵۸	۰/۲۱۶	۰/۹۸۶	۵/۶	۰/۹۸۵	۰/۰۶



شکل ۲- ارتباط بین مقادیر مشاهده شده و پیش بینی شده پتاسیم آزاد شده به وسیله عصاره گیری متوالی با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار در نمونه ها (برازش شده با چهار مدل سینتیکی)

ضریب سرعت آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی (b) با عصاره گیرکلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار در معادله الوویچ ارتباط مثبت و معنی داری با رس (۰/۹۶۴*)، ظرفیت تبادل کاتیونی (۰/۹۶۲*)، پتاسیم عصاره گیری شده با کلرید کلسیم (۰/۹۹۷**) و پارامتر b معادله پارابولیک (۱/۰۰**) و ارتباط مثبتی با کربن آلی (۰/۹۰۴)، پتاسیم غیرتبادلی (۰/۸۴۲) و ضریب b معادله تابع توانی (۰/۸۴۲) نشان داد. شیب معادله الوویچ (b) بیانگر سرعت رهاسازی پتاسیم بین لایه ای و عرض از مبدأ آن(a) نشان

دهنده سرعت اولیه و فوری رهاسازی پتاسیم می باشد(Mengel et al, 1998). میانگین ضریب سرعت آزادسازی برای کلرید کلسیم در معادله الوویچ ۵۶ میلی گرم در کیلوگرم بر دقیقه بوده که کمترین و بیشترین مقدار آن به ترتیب در نمونه ۱ (افق A خاکرخ ۱) و نمونه ۱۲ (افق A خاکرخ ۴) مشاهده شد. خاک ۱ که دارای کمترین مقدار ضریب آزادسازی می باشد دارای کمترین مقدار رس، ظرفیت تبادل کاتیونی و کربن آلی بوده در حالیکه خاک ۱۲ دارای بیشترین مقدار رس، کربن آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی می باشد. همبستگی مثبت مقدار رس، کربن آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی با ضریب سرعت آزادسازی معادله الوویچ نیز آن را تایید می کند. Singh et al, (2002)، افزایش آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی را به دلیل حضور ماده آلی دانستند و بیان کردند که ماده آلی در توزیع شکل های مختلف پتاسیم در خاک نقش مهمی دارند. آنها افزایش رشد گیاه با افزودن ماده آلی به خاک را به آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی برای تامین پتاسیم مورد نیاز گیاه نسبت دادند و فرآیند آزادسازی توسط ماده آلی را نیز اسیدی شدن محیط ریشه توسط ماده آلی در نظر گرفتند. مقدار، نوع و اندازه رس ها تاثیر مهمی روی ضریب سرعت آزادسازی دارند. نتایج نشان داد که 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 رس ها شده است که توسط کاتیون هایی مانند پتاسیم خنثی می شود. به دلیل انبساط پذیری و بار لایه ای کمتر، اسمکتایت ها به راحتی پتاسیم بین لایه ای را آزاد می کنند. Srinivasarao et al, (2006)، گزارش دادند که بیشتر بودن سرعت آزادسازی پتاسیم غیر تبادلی در خاک های با کانی غالب اسمکتایت نشان دهنده این است که انبساط طبیعی اسمکتایت، آزادسازی پتاسیم در مکان های واقع در لبه کانی ها و مناطق گوه ای را تسهیل کرده است. همچنین همبستگی مثبت ماده آلی با ضریب آزادسازی معادله الوویچ می تواند به دلیل ایجاد شرایط تجزیه و تخریب کانی ها و در نتیجه تبدیل کانی هایی مانند ایلیت به اسمکتایت توسط ماده آلی می باشد.

منابع

شاکری، س.، ابطحی، س. ع.، کریمیان، ن.، باقرنژاد، م. و اولیایی، ح. ر. ۱۳۹۴. سینتیک آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در افق‌های سطحی و زیرسطحی سری‌های غالب خاک‌های استان کهگیلویه و بویراحمد. مجله علوم آب و خاک، جلد ۱۹، شماره ۷۳ ، صفحه های ۳۰۱ تا ۳۱۹.

Ghiri M. N., Abtahi A. and Jaberian F. 2011. Factors affecting potassium release in calcareous soils of southern Iran. Soil Research, 49(6): 529-537.

Havlin J. L., and Westfall D. G. 1985. Potassium release kinetics and plant response in calcareous soils. Soil Science Society of America Journal, 49(2): 366-370.

Hosseinpur A. R. and Motaghian, H. R. 2013. Application of kinetic models in describing soil potassium release characteristics and their correlations with potassium extracted by chemical methods. Pedosphere, 23(4): 482-492.

Hosseinpur A. R., Raisi T., Kiani S. and Motaghian H. R. 2014. Potassium-release characteristics and their correlation with bean (Phaseolus vulgaris) plant indices in some calcareous soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 45(6): 726-740.

Jalali M. 2006. Kinetics of non-exchangeable potassium release and availability in some calcareous soils of western Iran. Geoderma, 135: 63-71.

Jalali M. 2007. Spatial variability in potassium release among calcareous soils of western Iran. Geoderma, 140(1): 42-51.

Jalali M. and Khanlari Z. V. 2014. Kinetics of potassium release from calcareous soils under different land use. Arid Land Research and Management, 28(1): 1-13.

Jalali M. and Zarabi M. 2006. Kinetics of nonexchangeable-potassium release and plant response in some calcareous soils. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 169(2): 196-204.

Mengel K., Rahmatullah. and Dou H. 1998. Release of potassium from the silt and sand fraction of loss–derived soil. Soil Sci. 163: 805–813.

Rajashekhar Rao B. K. 2015. Kinetics of potassium release in sweet potato cropped soils: a case study in the highlands of Papua New Guinea. Solid Earth, 6(1): 217-225.

Ruan L., Zhang J. and Xin X. 2014. Effect of poor-quality irrigation water on potassium release from soils under long-term fertilization. Acta Agriculturae Scandinavica, Section B-Soil & Plant Science, 64(1): 45-55.

Singh M., Singh V. P. and Reddy D. D. 2002. Potassium balance and release kinetics under continuous rice–wheat cropping system in Vertisol. Field Crops Research, 77(2): 81-91.

Sparks D. L. and Huang P. M. 1985. Physical chemistry of soil potassium. Potassium in agriculture, 16: 238-249.

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. Communications in soil science and plant analysis, 37(3-4): 473-491.

Evaluate of kinetic equations in describing and predicting non-exchangeable potassium release in soils of Bahmaei plain, Kohgiluyeh & Boyer Ahmad Province

S. Shakeri
Department of Agriculture, Payame Noor University, Tehran, Iran.

Abstract

This research was carried out to assess the evaluate of kinetic equations in describing and predicting non-exchangeable potassium release as well as effect of some soil characteristics in calcareous soils of Bahmaei plain in Kohgiluyeh & Boyer Ahmad Province. Extraction of non-exchangeable potassium was performed with 0.01 M calcium chloride. According to the coefficients of determination and standard error of estimation, equations of power function, Elovich and parabolic diffusion, respectively are the best equations to predict the released non-exchangeable potassium in soils of the region. The results also showed that coefficient of rate of non-exchangeable potassium release (b) of Elovich equation has a positive and significant relationship with some of the physical and chemical features of soils, such that the samples containing more clay, organic carbon and cation exchange capacity had the maximum coefficients of release. Further, the results indicated that the samples which have more smectite minerals, have also a larger coefficient of release.

Keywords: non-exchangeable potassium release, kinetics, Kohgiluyeh & Boyer Ahmad Province