اثر مقادیر متفاوت آهک بر تعادل و معادله گاپون پتاسیم-کلسیم در رهاسازی پتاسیم از کانی فلوگوپیت

محمد امیرمحمدی*[۱]، حسین خادمی[۲]
۱ و ۲- به ترتیب دانشجوی دکتری و استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان

چکیده

با تعیین فعالیت پتاسیم و کلسیم فاز محلول می‌توان نسبت پتاسیم به کلسیم تبادلی را با تقریب بالا برآورد کرد که این برآورد کمک شایان توجهی به بررسی وضعیت قابلیت استفاده پتاسیم در خاک و توصیه کودی می‌کند. این مطالعه به منظور بررسی نقش مقادیر مختلف آهک بر نسبت فعالیت و جذب پتاسیم تبادلی انجام شد. رابطه رگرسیونی بین EKR (نسبت پتاسیم تبادلی) و KAR (نسبت فعالیت پتاسیم) در پنج سطح آهک (۰، ۲، ۵، ۱۲و ۲۵٪) تعیین شد. دامنه ضریب گزینش پذیری گاپون (KG) نمونه‌ها بین (۰/۷۹-۰/۸۵) برآورد شد. در کلیه تیمارها ضریب تبیین (R^2) بالای ۰/۹ بود. نتایج این پژوهش نشان داد مقدار پتاسیم آزادشده با افزایش کربنات کلسیم تغییر می‌کند و با افزایش کربنات کلسیم KG افزایش می‌یابد. افزایش KG بدین معناست که گزینش پذیری فاز جامد برای کلسیم در فعالیت‌های یکسان K^+ و Ca^{2+} افزایش می‌یابد. بالا بودن KG خاک در نتیجه زیاد بودن EKR و کم بودن KAR است.

واژه های کلیدی: نسبت فعالیت پتاسیم، آهک، ضریب گزینش پذیری، معادله گاپون

مقدمه

در خاکهای آهکی مناطق خشک و نیمه خشک حضور کاتیون کلسیم به مقدار زیاد در سیستم تعادلی خاک (محلول و تبادلی)، همواره واکنشهای شیمیایی فاز محلول و تبادلی خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهد. پدیده تبادل از جمله این واکنشهای شیمیایی است که تأثیر کاتیون دو ظرفیتی کلسیم در آن بسیار مهم می‌باشد (ملکوتی، م. ۱۳۸۴).

پتاسیم از نظر سازوکار جذب تا حد زیادی نظیر دیگر کاتیون‌ها و از نظر مقدار جذب نیز بیش از دیگر کاتیون‌ها مورد توجه است. تاثیر غلظت پتاسیم موجود در محلول خاک بر عملکرد گیاهان به غلظت (فعالیت) سایر کاتیون‌ها بویژه کلسیم و منیزیم بستگی دارد. در اغلب خاکها نسبت فعالیت پتاسیم در محلول تعادلی شاخصی از شدت پتاسیم در خاک بوده و نماینده پتاسیمی است که به راحتی و به سرعت قابل استفاده گیاه می‌باشد (Beckett, P. 1964). نسبت فعالیت پتاسیم که اولین بار توسط اسکوفیلد ارائه شد، عبارت است از نسبت فعالیت پتاسیم به جذر مجموع کلسیم و منیزیم. این فرضیه اسکوفیلد به نام قانون نسبت معروف است و در تحقیقات حاصلخیزی خاک کاربرد وسیعی پیدا کرده است. کاربرد این قانون در جذب پتاسیم بدین معنی است که بجای غلظت پتاسیم بایستی نسبت فعالیت یون پتاسیم به مجموع کلسیم و منیزیم در نظر گرفته شود. لذا به نظر می‌رسد اسکوفیلد اولین کسی بود که نظریه مقدار (Q) و شدت (I) را برای بررسی وضعیت تغذیه معدنی خاکها ارائه نمود (Schofield, R. 1947). نسبت فعالیت پتاسیم با استفاده از رابطه (۱) بدست می‌آید:

$$AR^K = \frac{a_K}{(a_{Ca} + a_{Mg})^{1/2}} \quad (۱)$$

که در آن AR^K فعالیت پتاسیم و فعالیت یونی در محلول، a_k فعالیت یون پتاسیم، a_{ca} فعالیت یون کلسیم و a_{mg} فعالیت یون منیزیم است. در صورتیکه فعالیت کلسیم و منیزیم خاکهای مختلف مشابه باشد، نسبت فعالیت پتاسیم می‌تواند تخمین خوبی از پتاسیم قابل دسترس در خاک باشد (Schofield, R. and A. W Taylor. 1955).

توزیع پتاسیم بین محل‌های با بار منفی خاک و محلول خاک، تابع نوع و مقدار کاتیون‌های دیگر، غلظت آنیون‌ها و خواص مواد تبادلی خاک می‌باشد. در غالب خاک‌های زراعی، کلسیم یون غالب محلول و کاتیون‌های فاز تبادلی است و به همین دلیل

روابط پتاسیم و کلسیم بیش از سایر کاتیون‌ها مطالعه شده است. برای اولین بار اسکوفیلد در سال ۱۹۷۴ پیشنهاد کرد که نسب فعالیت دو کاتیون مانند پتاسیم و کلسیم می‌تواند با رابطه (۲) بیان شود.

$$K=\frac{K}{\sqrt{Ca}} \quad (۲)$$

بعداً دانشمندان دیگری پیشنهاد کردند که این نسبت می‌تواند برای قابلیت جذب پتاسیم به وسیله گیاه مورد استفاده قرار گیرد. دانشمندانی مانند راموراتی و پالیوال نشان دادند که این نسبت می‌تواند برای تمایل خاک به جذب و نگهداری پتاسیم به‌کار رود (Ramamoorthy, B. and K. Paliwal. 1965). بکت معتقد است که این نسبت با تغییرات پتاسیم تبادلی خاک رابطه دارد. وی تغییرات پتاسیم تبادلی در خاک یعنی، مقدار پتاسیمی که خاک بدست آورده یا از دست داده است، را مقدار یا Q نامگذاری کرد. طبق نظر ایشان تبادل در تعادل $K/(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ از قانون اسکوفیلد[1] تبعیت می‌کند که در آن یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} به عنوان یون ویژه عمل می‌کنند (Schofield, R. 1947). برای ارزیابی وضعیت تبادل $K/(Ca^{2+}+Mg^{2+})$، لازم است پتانسیل شیمیایی این عناصر در خاک تعیین گردد ولی پتانسیل‌ها به طور مستقیم قابل اندازه‌گیری نیستند و حتی به طور دقیق نیز تعریف نشده‌اند (Beckett, P. 1964).

برای بررسی وضعیت تعادل و ارتباط فاز محلول و تبادلی ، از معادلات تبادل استفاده می‌شود، که از جمله آن می‌توان به معادله گاپون اشاره کرد (Al-Kanani, T., A. Hussien and. 1989). معادله گاپون در سال ۱۹۳۳ به وسیله شخصی به همین نام ارائه شد، و رفته رفته جای خود را در میان معادلات باز کرد (Sposito, G. 1977). به رغم ماهیت تقریبی معادله گاپون، این معادله ساده‌ترین معادله تبادلی یک ظرفیتی – دوظرفیتی قابل اعتمادی است که می‌تواند در بیشتر موارد کاربرد داشته باشد. هنگامی که ضریب گزینش پذیری[2] میان کاتیون‌های دو ظرفیتی مختلف نزدیک به واحد باشد، می‌توان مجموع این کاتیون‌ها را در تبادل با کاتیون یک ظرفیتی به کار برد. این شرط برای گزینش پذیری بین کلسیم و منیزیم صادق است. از این رو می‌توان این دو کاتیون را به عنوان یک یون ویژه در نظر گرفت (کریمیان، ن.۱۳۷۱). از سوی دیگر، شباهت رفتار کلسیم و منیزیم در تبادل با پتاسیم دلیل دیگری بر در نظر گرفتن مجموع کلسیم ومنیزیم به عنوان یک یون ویژه است (Beckett, P. 1964). تبادل پتاسیم-کلسیم بر اساس معادله گاپون را می‌توان به صورت معادله ۳ نوشت (Al-Kanani, T., A. 1989).

$$Ca_{1/2}X^0+K^+=KX^0+1/2Ca^{2+} \quad (۳)$$

X^0= سطح تبادل کننده با بار منفی است.

برای ساده‌تر نمودن شکل معادله گاپون دو پارامتر KER[3] و EKR[4] به صورت زیر قابل تعریف است.

$$KAR=(K^+)/(Ca^{2+}) \quad (۴)$$

$$EKR=[ExK]/[ExCa] \quad (۵)$$

که در رابطه فوق: Ex بیانگر فرم تبادلی است، علامت () نشانگر فعالیت کاتیون‌های محلول بر حسب مول بر لیتر و علامت [] نشانگر غلظت کاتیون‌های تبادلی بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم است.

در این حالت ثابت تعادل معادله گاپون را برای معادله (۶) به صورت ساده زیر بیان کرد:

$$K_G=EKR/KAR \quad (۶)$$

رابطه خطی بین KAR و EKR با توجه به K_G به این صورت بیان می‌شود:

$$EKR=K_G*KAR+C \quad (۷)$$

C : مقدار ثابت معادله خطی (عرض از مبداء)

1- Schofielde ratio law
2- Selectivity coefficient
3- Exchangeable potassium ratio
4- Potassium adsorbtion ratio

یکی از تعادلاتی که در سیستم شیمیایی خاک‌های آهکی از اهمیت زیادی برخوردار است، تعادل پتاسیم-کلسیم است که می‌تواند در بسیاری از مسائل شیمی و حاصلخیزی خاک و قابلیت استفاده این عناصر به ویژه پتاسیم مهم باشد. یکی از عمده-ترین مسائل کشاورزی ایران، دفع آثار سوء ناشی از زیادی کلسیم در خاک است. عمده خاک‌های ایران در گروه شدیداً آهکی قرار دارند. شناخت مشکلات خاک‌های آهکی و بکارگیری روش‌های مناسب می‌تواند تا حدی از آثار سوء ناشی از زیادی آهک در خاک کاهش دهد. علیرغم اهمیت این موضوع تحقیقات زیادی در خاکهای آهکی کشور در این زمینه انجام نشده است این مطالعه به منظور بررسی نقش مقادیر مختلف آهک بر نسبت فعالیت و جذب پتاسیم تبادلی انجام شد (بنایی، م. ح.، ع. مومنی و همکاران. ۱۳۸۳).

مواد و روش‌ها

برای تهیه آهک سنگ آهک منطقه نطنز اصفهان که بالای ۹۸/۵ درصد آهک داشت استفاده شد. نمونه‌های سنگ آهک به آزمایشگاه منتقل شده و توسط آسیاب خرد گردید و برای اندازه گیری میزان آهک از الک ۰/۲۵ میلی‌متری عبور داده شدند. برای محاسبه درصد آهک نمونه‌ها از روش خنثی‌سازی استفاده شد (خوشگفتارمنش ا. ح. ۱۳۸۶).

مقدار ۴ گرم از کانی فلوگوپیت به همراه یک گرم شن کوارتزی به دقت توزین شده و به داخل لوله‌های آزمایش منتقل گشت. سپس، مقادیر مختلف آهک (۰، ۲، ۵، ۱۲، ۲۵٪) متناسب با تیمارها به لوله‌های آزمایش اضافه شدند. ۲۰ میلی لیتر استات آمونیوم یک مولار با پهاش ۷ به عنوان عصاره‌گیر به هر یکی از لوله‌های آزمایش اضافه شد. ظروف حاوی مخلوط کانی و آهک در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برای مدت‌های ۱۲ ساعت، ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۶، ۳۲ و ۶۴ شبانه‌روز در انکوباتور نگهداری شدند. همچنین هفته‌ای ۲ بار و هر بار به مدت ۲ ساعت نمونه‌ها توسط یک تکان‌دهنده الکتریکی، تکان داده شده و مجددا در انکوباتور قرار داده شده و پس از اتمام هر دوره زمانی نمونه‌های مربوط به آن تیمار زمانی ابتدا به مدت ۵ دقیقه با دور ۲۵۰۰ سانتریفیوژ شدند سپس برای تهیه عصاره از کاغذ صافی عبور داده شدند. پتاسیم نمونه‌ها با دستگاه شعله سنج قرائت شد.

کلسیم و منیزیم نمونه‌ها با روش عیارسنجی با EDTA تعیین شد. همچنین از رابطه تجربی Jurinak و Griffin قدرت یونی محاسبه گردید.

$$I = 0.013EC \quad (۸)$$

سپس با فرمول توسعه یافته دی‌بای-هاکل ضریب فعالیت نمونه‌ها بدست آمد و با استفاده از معادله ۹ فعالیت نمونه ها بدست آمد.

$$a = C_i\gamma_i \quad (۹)$$

که در آن C_i غلظت عنصر و γ_i ضریب فعالیت عنصر می‌باشد (Lindsay, W. L. 1979)

محاسبه نسبت فعالیت و جذب پتاسیم

از رابطه بین قدرت یونی و هدایت الکتریکی، هدایت الکتریکی همه نمونه‌ها محاسبه گردید. سپس براساس فرمول بسط یافته دی‌بای‌هاکل[5] ، فعالیت پتاسیم، کلسیم و منیزیم برای هر نمونه محاسبه شد. AR^K که نسبت فعالیت پتاسیم به کلسیم و منیزیم[6] است، بدست آمد جدول(۱). با توجه به ضریب گزینش‌پذیری کلسیم ومنیزیم و رفتار مشابه کلسیم با منیزیم در تعادل با پتاسیم، مجموع کلسیم و منیزیم به عنوان یک یون ویژه در نظر گرفته شد (Knibbe, W. and G. Thomas. 1972) و نسبت پتاسیم تبادلی[7] محاسبه شد.

براساس معادله EKR=KG.KAR+C مقدار KG که شیب معادله خط EKR و KAR است، به دست آمد. ضریب X در این معادله (۱۰) که برای نمونه های بدون آهک (شکل ۱) بدست آمد به عنوان KG شناخته می‌شود.

$$Y = 0.73X - 0.024 \quad (۱۰)$$

5- Debye-Hukel
6- Potassium adsorbtion ratio
7- Exchangeable potassium ratio

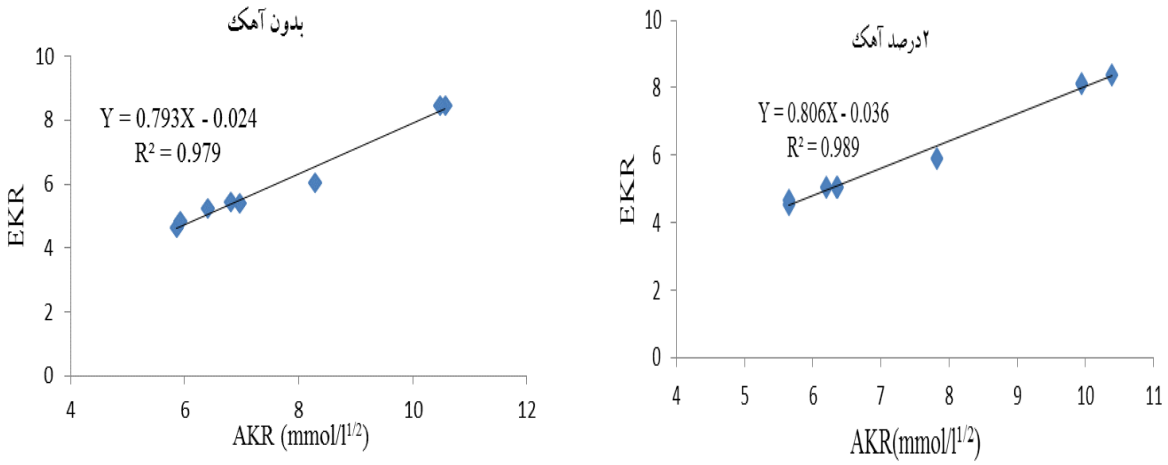
نتایج و بحث

رابطه رگرسیونی بین EKR (نسبت پتاسیم تبادلی) و KAR (نسبت فعالیت) درپنج سطح آهک(۰، ۲، ۵، ۱۲، ۲۵٪) تعیین شد. دامنه ضریب گزینش پذیری گاپون بین نمونه‌ها (۰/۷۹-۰/۸۵) برآورد شد که در شکل‌های (۱) تا (۳) مشاهده می‌شود. در تیمارها ضریب تبیین بالای $R^2 = 0.9$ بود.

مقدار KG همان شیب خط است که در شکل‌های (۱ تا ۳) با تقریب بالا محاسبه شد. ضریب گزینش پذیری گاپون با افزایش آهک، افزایش یافته است. هر چه KG بزرگتر باشد نشان می‌دهد گزینش پذیری برای پتاسیم افزایش یافته است. در جدول ۱ مقادیر AR^K نشان داده شده است. با افزایش کربنات کلسیم در محیط مقدار AR^K کاهش می‌یابد.

جدول ۱ مقادیر AR^K در پنج سطح آهک و هشت زمان متفاوت

مقدار آهک	۱۲ساعت	۲۴ ساعت	۲ روز	۴ روز	۸ روز	۱۶ روز	۳۲ روز	۶۴ روز
بدون آهک	۴/۶۲	۴/۸۳	۵/۴۲	۵/۲۲	۵/۴	۶/۰۵	۸/۴۴	۸/۴۷
۲ درصد آهک	۴/۵۳	۴/۶۶	۵/۰۷	۵/۰۵	۵/۰۶	۵/۹۲	۸/۱۱	۸/۳۹
۵ درصد آهک	۴/۳۸	۴/۶۱	۴/۸۸	۴/۹۸	۴/۸۳	۵/۳۳	۷/۵	۸/۰۲
۱۲ درصد آهک	۴/۲	۴/۴۹	۴/۶۱	۴/۷۹	۴/۷۴	۵/۲۵	۶/۵۴	۷/۶۸
۲۵ درصد آهک	۴/۰۷	۴/۳۲	۴/۳	۴/۴۵	۴/۴۲	۴/۸۵	۶/۳۷	۶/۹۱

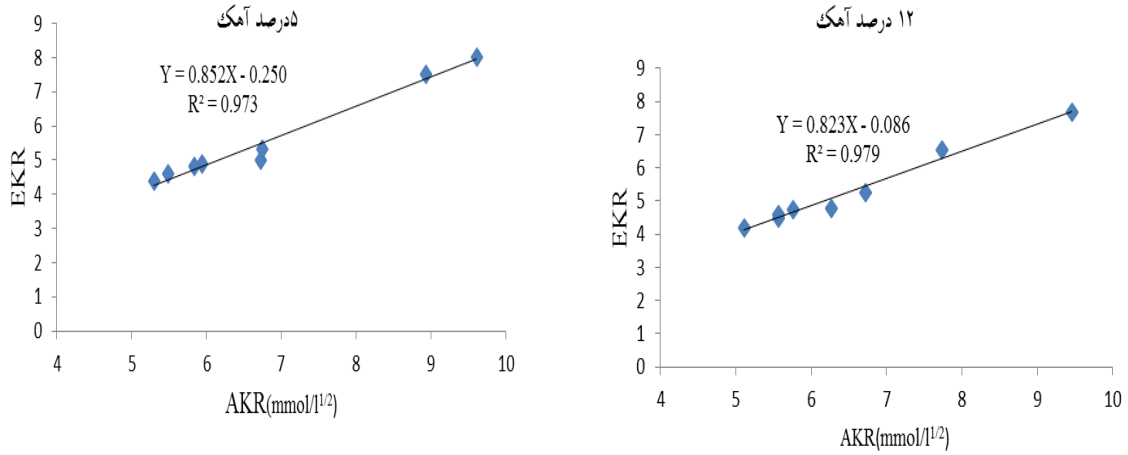


شکل ۱ رابطه بین EKR و AKR درتیمارهای بدون آهک و ۲درصد آهک

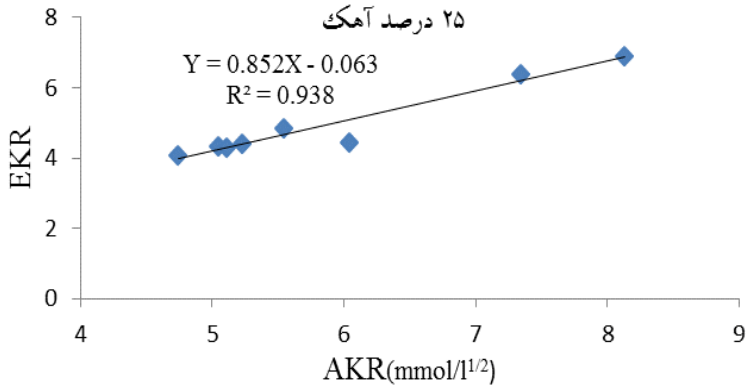
تمایل بیشتر خاک برای جذب پتاسیم نسبت به کلسیم در غلظت‌های کم و متوسط پتاسیم محلول (KAR کم و متوسط) در خاکهای حاوی میکا گزارش شده است. مقدار KG به درصد پتاسیم تبادلی[8] بستگی دارد. به طوری که گزارش شده با افزایش درصد پتاسیم تبادلی، KG کاهش می‌یابد (Knibbe, W. and G. Thomas. 1972). در این پژوهش مقدار پتاسیم آزادشده با افزایش کربنات کلسیم تغییر می‌کند و مشاهده می‌شود که با افزایش کربنات کلسیم KG افزایش می‌یابد. افزایش KG بدین معناست که گزینش پذیری فاز جامد برای کلسیم در فعالیت‌های یکسان K^+ و Ca^{2+} افزایش می‌یابد. بالا بودن KG خاک در نتیجه زیاد بودن EKR و کم‌بودن KAR است که بیانگر تمایل خاک برای جذب پتاسیم به صورت تبادلی است. یعنی پتاسیم در خاکی که KG بیشتری دارد در مقایسه با خاکهای دیگر، به ازای اضافه کردن غلظتهای مشخص پتاسیم، با شیب بیشتری تمایل به جایگزین شدن با کلسیم دارند و لذا با دانستن مقادیر KG و معادله خط که در این تحقیق بدست آمد و با تعیین فعالیت پتاسیم وکلسیم فاز محلول می‌توان نسبت پتاسیم به کلسیم تبادلی تقریبا بالا برآورد کرد که این برآورد کمک شایان توجهی به بررسی وضعیت قابلیت استفاده پتاسیم در خاک، استفاده پتاسیم در خاک، آبشویی پتاسیم و توصیه کودی

8- Exchangeable potassium percent

می‌کند. کاهش KG در تیمار ۱۲ درصد آهک نسبت به تیمار با ۵ درصد آهک می‌تواند ناشی از افزایش پتاسیم تبادلی آزادشده می‌توان آزادسازی پتاسیم از کانی فلوگوپیت در تیمارهای با ۵ و ۱۲ درصد آهک تا زمان ۳۴۸ ساعت تقریبا یکسان بوده است و در ادامه مشاهده می‌شود که تیمار با ۵ درصد آهک پتاسیم بیشتری آزاد نموده و شیب زیاد تغییرات در زمان بعد از ۳۴۸ ساعت باشد.



شکل ۲ رابطه بین EKR و AKR در تیمارهای ۵ و ۱۲ درصد آهک



شکل ۳ رابطه بین EKR و AKR در تیمار ۲۵ درصد آهک

منابع

بنایی، م. ح.، ع. مومنی، م. بای بوردی و م. ملکوتی. ۱۳۸۳ . خاکهای ایران، تحولات نوین در شناسایی، مدیریت و بهره‌برداری. موسسه تحقیقات خاک و آب، تهران.

خوشگفتارمنش ا. ح. ۱۳۸۶. ارزیابی وضعیت تغذیه‌ای گیاه و مدیریت بهینه کودی. انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان.

کریمیان، ن.۱۳۷۱. شیمی خاک. انتشارات مرکز نشر دانشگاهی.

ملکوتی، م.، ع. شهابی و ک. بازرگان. ۱۳۸۴. پتاسیم در کشاورزی ایران. انتشارات سنا.

Beckett, P. 1964. Studies on soil potassium, I. Confirmation of ratio law-measurement of potassium potential. Soil Science Society of America Journal. 15: 151-158.

Schmidt, W. 1999. Mechanisms and regulation of reduction-based iron uptake in plants. New Phytologist. 141: 1-26.

Schofield, R. 1947. A ratio law governing the equilibrium of cations in the soil solution. Proc. 11th Int. Asian Journal of Chemistry. 3: 257-61.

Schofield, R. and A. W. Taylor. 1955. Measurements of the activities of bases in soils. Soil Science. 6: 137-146.

Woodruff, C. 1955. The Energies of replacement of calcium by potassium in soils. Soil Science Society of America Journal. 19: 167-171.
Pujos, A. and P. Morard. 1997. Effects of potassium deficiency on tomato growth and mineral nutrition at the early production stage. Plant Soil. 189: 189-196.
Ramamoorthy, B. and K. Paliwal. 1965. Potassium adsorption ratio of some soils in relation to their potassium availability to paddy. Soil Science. 99: 236-242.
Beckett, P. 1964. Studies on soil potassium, I. Confirmation of ratio law-measurement of potassium potential. Soil Science. 15: 151-158.
Al-Kanani, T., A. Hussien and N. Barthakur. 1989. Potassium exchange equilibria in calcareous soils. Soil Science. 148: 286-292.
Sposito, G. 1977. The Gapon and the Vanselow selectivity coefficients. Science Society of America Journal. 41: 1205-1206.
Lindsay, W. L. 1979. Chemical Equilibria in Soils, John Wiley & Sons Ltd. 350 pages.
Knibbe, W. and G. Thomas. 1972. Potassium-calcium exchange coefficients in clay fractions of some Vertisols. Soil Science Society of America Journal. 36: 568-572.

Effect of different levels of lime on the balance and Gapon's equation of potassium-calcium in the release of potassium from phlogopite

M. A. Mohammadi[1] and H. Khademi[2]
1 and 2- Ph.D. student and Professor of Soil Science, College of Agriculture, Isfahan University of Technology

Abstract

By determining the ratio of potassium to calcium activity in the soluble phase, the ratio of potassium to calcium in the exchange phase can be estimated with a reasonable accuracy. This estimation would considerably help to evaluate the potassium availability in soil and also fertilizer recommendation. This study was conducted to investigate the effect of different levels of lime on the activity and absorption of exchangeable potassium. The regression equation between EKR (exchangeable potassium ratio) and KAR (potassium activity ratio) under five levels of lime (0, 2, 5, 12, 25%) was determined. Gapon's selectivity coefficient ranged from 0.79 to 0.85. The coefficient of determination (R^2) was found to be 0.9. This study showed that the amount of released potassium changed as the rate of lime increased. It also indicated that KG also increased as the level of calcium carbonate increased. This means that the selectivity of the solid phase for calcium increases under the same activities of K^+ and Ca^{2+}. The high value of KG in soil is the result of high EKR (exchangeable potassium ratio) and low KAR (activity ratio).

Keywords: Exchangeable potassium ratio, lime, Selectivity coefficient, Gapon's equation