



سینتیک تثبیت رقابتی آمونیوم و پتاسیم در بخش سیلت برخی از خاک‌های ایران

سارا ملاعلی عباسیان¹، حسن توفیقی²

1- دانشجوی دکتری دانشگاه تهران - دانشکده آب و خاک، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

2- دانشیار دانشگاه تهران - دانشکده آب و خاک

s.abasiyan@gmail.com

چکیده

در این مطالعه سینتیک تثبیت آمونیوم و پتاسیم در بخش سیلت 4 نمونه خاک مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. در ابتدا، بخش سیلت خاک‌ها از طریق رسوبگذاری تفکیک شدند و سپس بوسیله یون‌های منیزیم هموآیونیک گردیدند. مینرالوژی بخش تفکیک شده بوسیله دیفرکشن X-ray تعیین شد. بررسی‌های سینتیکی بر نمونه‌ها در دامنه‌ی 0 تا 21600 دقیقه انجام گردید. در این دامنه زمانی، پتاسیم و آمونیوم محلول و تبادل با بکار بردن کلرید منیزیم 0/5 مولار استخراج شدند. نتایج نشان داد که تعداد زیادی از یون‌های پتاسیم و برخی از یون‌های آمونیوم بوسیله بخش سیلت خاک‌ها بواسطه حضور مینرال‌های ورمی‌کولایت و میکا (ایلات) در نمونه‌ها تثبیت شدند. در این بررسی برای توصیف داده‌های سینتیکی، هفت مدل سینتیکی مورد ارزیابی قرار گرفت. مقایسه ضرایب تعیین (r^2) و خطای معیار تخمین (SE) محاسبه شده برای مدل‌ها نشان داد معادلات مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، دیفیوژن پارابولیک، توان دو و الویچ ساده شده قادر به توصیف مطلوب سینتیک تثبیت شدن آمونیوم و پتاسیم نمونه‌ها نبودند، در صورتیکه معادله شبه مرتبه دوم به‌طور معنی‌داری سینتیک تثبیت آمونیوم و پتاسیم نمونه‌های سیلت را توضیح داد.

کلمات کلیدی: آمونیوم، پتاسیم، تثبیت، سینتیک، مدل‌های سینتیکی

مقدمه

پتاسیم از عناصر ضروری است و معمولاً به مقدار زیاد مورد نیاز گیاهان است. پتاسیم خاک عموماً به 4 فرم پتاسیم محلول خاک، پتاسیم قابل تبادل، پتاسیم غیر قابل تبادل و پتاسیم موجود در مینرال‌های خاک تقسیم می‌شود (Sparks, 1987). آمونیوم فرمی از نیتروژن است که حالت تثبیت شده یا غیر قابل تبدالی آن می‌تواند بعنوان منبع مهم نیتروژن خاک تلقی شود (Steffens and Sparks, 1997). پتاسیم و آمونیوم هر دو قادرند از طریق بخش‌های مختلف خاک تثبیت شوند. به طور کلی دیده شده است که پدیده تثبیت اکثراً در ورمی‌کولایت و میکای آبدار در اندازه رس صورت می‌گیرد (Sparks, 1987; Fanning et al., 1989). سینتیک تثبیت آمونیوم و پتاسیم در خاک و بخش رس خاک‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است (Shen et al., 1997; Wen et al., 2006). با این حال در خاک‌ها کم و بیش این 2 یون حضور دارند مخصوصاً زمانی که پتاسیم و آمونیوم به خاک به عنوان کود افزوده می‌شوند. تمایل و سرعت تثبیت هر یک از این دو یون ممکن است تحت تاثیر سایر یون‌های رقابت کننده قرار بگیرد. بنابراین به منظور رسیدن درک بهتر از پروسه تثبیت، سینتیک تثبیت رقابتی این 2 یون بایستی مطالعه شود. به منظور توصیف سینتیک پدیده‌های شیمیایی خاک، تعدادی مدل ریاضی بکار برده شد. هدف از این تحقیق، مطالعه سینتیک تثبیت رقابتی پتاسیم و آمونیوم بوسیله بخش سیلت برخی از خاک‌های ایران و همچنین ارزیابی مدل‌های سینتیکی مختلف، جهت توصیف نتایج بدست آمده است.



مواد و روشها

4 نمونه خاک بکار برده شده در این مطالعه از افق سطحی 0-30 سانتیمتری برخی از خاک‌های آهکی ایران جمع آوری شد. ابتدا نمونه‌ها هوا خشک و از الک 2 میلی‌متری برای تحقیقات آزمایشگاهی عبور داده شدند. به منظور حذف کربنات، مواد آلی و اکسیدهای آهن آزاد از نمونه‌ها به ترتیب استات سدیم 1 مولار (pH=5)، آب اکسیژنه 30% و محلول سترات سدیم 0/3 مولار به همراه بی‌کربنات سدیم 0/5 مولار استفاده گردید. توزیع اندازه ذرات بوسیله متد پی‌پیت و الک کردن تعیین شد (Soil Survey Staff, 2004). مینرالوژی نمونه‌ها با تیمارهای اشباع با منیزیم، اشباع با منیزیم به همراه گلیسرول، اشباع با پتاسیم هوا خشک شده و اشباع با پتاسیم در دمای 550 درجه سانتیگراد بوسیله دستگاه دیفراکتومتر انجام گردید. قبل از انجام مطالعات سینتیکی به منظور خروج آمونیوم و پتاسیم قابل تبادل، نمونه‌ها با منیزیم هم‌آیونیک شدند. سپس 4 گرم از نمونه‌های سیلت اشباع از منیزیم در 2 تکرار توزین نموده و سپس 20 میلی‌لیتر آب مقطر و 5 میلی‌لیتر محلول $0.25M, NH_4Cl + 0.25M, KCl$ به داخل لوله‌های 100 میلی‌لیتری پلی‌پروپیلین اضافه شد. سوسپانسیون‌ها در دمای 298 درجه کلون و در زمان‌های 0/33، 0/66، 1/66، 4/5، 12، 30، 72، 120، 240 و 360 ساعت انکوباسیون شدند. پتاسیم و آمونیوم قابل تبادل از نمونه‌ها با 3 مرتبه شستشو با کلرید منیزیم 0/5 مولار استخراج گشته و غلظت آمونیوم و پتاسیم به ترتیب بوسیله تقطیر-تیتراسیون و فیلم فتومتر تعیین شدند. با تفاضل مقادیر تبدالی آمونیوم و پتاسیم از مقادیر اولیه آن‌ها، مقدار تثبیت هر یک از یون‌های فوق‌الذکر تخمین زده شد. در این تحقیق، مدل‌های سینتیکی زیر به منظور توصیف سینتیک تثبیت رقابتی آمونیوم و پتاسیم بوسیله بخش سیلت خاک‌ها بکار برده شد (Steffens et al., 1999; Karadag et al., 2007).

$$(Y - Y_t) = a - bt \quad (1) \text{ معادله مرتبه صفر}$$

$$\ln(Y - Y_t) = a - bt \quad (2) \text{ معادله مرتبه اول}$$

$$1/(Y - Y_t) = a + bt \quad (3) \text{ معادله مرتبه دوم}$$

$$t/q_t = 1/kq_e^2 + t/q_e \quad (4) \text{ معادله شبه مرتبه دوم}$$

$$Y_t = a + bt^{1/2} \quad (5) \text{ معادله دیفیوژن پارابولیکی}$$

$$\ln Y_t = \ln a + b \ln t \quad (6) \text{ معادله توان دو}$$

$$Y_t = a + b \ln t \quad (7) \text{ معادله الویج ساده شده}$$

در این معادلات

Y : مقدار آمونیوم یا پتاسیم اضافه شده به نمونه بر حسب (mg/Kg) در زمان $t = 0h$

Y_t : مقدار آمونیوم یا پتاسیم تثبیت شده بر حسب (mg/Kg) در زمان $t(h)$

q_t : مقدار آمونیوم یا پتاسیم غیر قابل تبادل تثبیت شده بر حسب (mg/Kg) در زمان $t(h)$

q_e : مقدار آمونیوم یا پتاسیم غیر قابل تبادل تثبیت شده بر حسب (mg/Kg) در حالت تعادل

a ، b و k ثابت‌های سرعت می‌باشند.



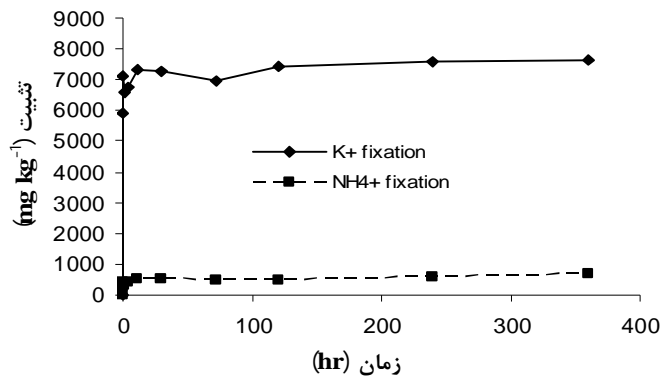
نتایج و بحث

بر اساس نتایج این پژوهش، بخش سیلت خاک‌ها قادرند آمونیوم و پتاسیم تثبیت کنند. علت این رفتار سیلت را می‌توان به حضور میکا (ایلات) و ورمی کولایت در این بخش نسبت داد (جدول 1).

جدول 1- نتایج مینرالوژی نمونه‌های سیلت

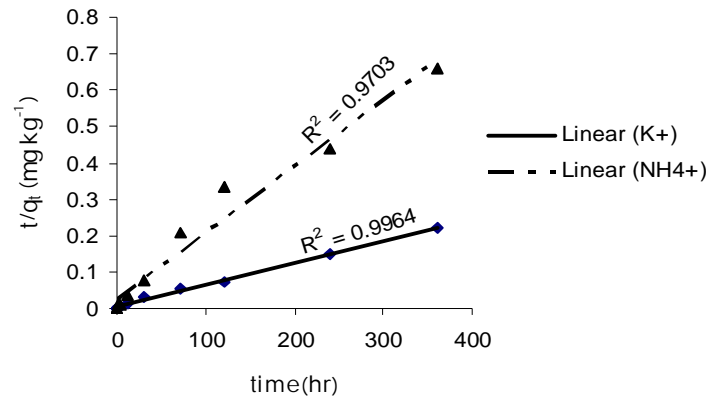
سیلت	مینرالوژی
1	کلرایت، میکا، ورمی کولایت
2	میکا، ورمی کولایت، کلرایت
3	کلرایت، ورمی کولایت، میکا
4	ورمی کولایت، اسمکتایت، میکا، کلرایت

سرعت تثبیت آمونیوم و پتاسیم در ابتدا زیاد، اما سریعاً با افزایش زمان انکوباسیون کاهش یافت. بررسی داده‌ها نشان داد، یون پتاسیم در مقایسه با یون آمونیوم با شدت بیشتری در بخش سیلت تثبیت می‌شود (شکل 1).



شکل 1- سینتیک تثبیت رقابتی پتاسیم و آمونیوم در یکی از نمونه‌های سیلت مورد مطالعه

مقایسه ضرایب تعیین (r^2) و خطای معیار تخمین (SE) برای معادلات مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، دیفیوژن پارابولیکی، توان دو، الویچ ساده شده و شبه مرتبه دوم محاسبه شد. نتایج نشان داد تنها معادله شبه مرتبه دوم به طور معنی‌داری قادر است سینتیک تثبیت آمونیوم و پتاسیم نمونه‌های سیلت را توضیح دهد (شکل 2).



شکل 2- ترسیم داده‌های تثبیت رقابتی پتاسیم و آمونیوم در یکی از نمونه‌های سیلت مورد مطالعه

منابع

- Fanning, D.S., Keramidas, V.Z., El-Desoky, M.A., 1989. Micas In: Dixon, J.B., Weed, S.B. (Eds.), Minerals in soil environments. Soil Science Society of America, Madison, WI., pp. 551-634.
- Karadag, D., Y. Koc, M. Turan, and M. Ozturk. 2007. A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite. Hazardous Materials. J. 144:432-437.
- Shen, S., Doral Kemper, W., 1997. Equilibrium and kinetic study of ammonium adsorption and fixation in sodium-treated vermiculite. Soil Sci. Soc. Am. J. 61:1611-1618.
- Soil Survey Staff 2004. Soil Survey Laboratory Methods Manual-Soil Survey Investigations Report No. 42. Version 4.0. USDA-NRCS, Lincoln, NE.
- Sparks, D.L., 1987. Potassium dynamics in soils. In: Stewart, B.A. (Ed.), Advances in soil science. Springer-Verlag New York.
- Steffens, D., Sparks, D.L., 1997. Kinetics of nonexchangeable ammonium release From soils. Soil Sci. Soc.Am.J.61:455-462.
- Steffens, D., and D.L. Sparks. 1999. Effect of residence time on the kinetics of non-exchangeable ammonium release from illite and vermiculite. Plant Nutr. Soil Sci. j. 162:599-605.
- Wen, D., Ho, Y.S.H., Tang, X., 2006. Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite. Hazardous Materials J. 133: 252-256.