سینتیک رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در برخی خاک‌های آهکی استان کهگیلویه و بویراحمد

صفورا حیدرماه [1]، حمیدرضا اولیایی [2]، ابراهیم ادهمی [2]، مهدی نجفی قیری [3]

1- دانشجوی کارشناسی ارشد علوم خاک، دانشگاه یاسوج

2- استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه یاسوج

3- استادیار خاکشناسی، دانشکده کشاورزی داراب، دانشگاه شیراز

آدرس پست الکترنیکی مکاتبه کننده: s_heydarmah_61@yahoo.com

چکیده

سینتیک رهاسازی پتاسیم توسط عصاره‌گیری متوالی با کلرید کلسیم 0/01 مولار در دوره زمانی 344 ساعته روی 12 نمونه خاک آهکی استان کهگیلویه و بویراحمد مطالعه گردید. نتایج نشان داد مقدار پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده پس از 344 ساعت 49/94 تا 460/90 میلی‌گرم بر کیلوگرم بوده است. داده‌های حاصل از مطالعات سینتیکی با مدل‌های سینتیکی برازش داده شد. نتایج نشان داد که معادلات الوویچ، تابع توان و پارابولیک به دلیل بالا بودن ضریب همبستگی و پایین بودن خطای استاندارد توانستند آزاد شدن پتاسیم از خاک‌های منطقه را به نحو قابل قبولی توضیح دهند. انطباق داده‌های سینتیکی با این معادلات نشان می‌دهد که آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی از خاک‌های منطقه توسط فرآیند پخشیدگی کنترل می‌شود.

کلمات کلیدی: **پتاسیم غیر تبادلی، کلرید کلسیم، معادلات سینتیکی**

مقدمه

پتاسیم عنصری ضروری برای رشد گیاه است و به عنوان یک یون پویا در خاک می‌باشد که اهمیت آن در کشاورزی به خوبی شناخته شده است (نجفی و همکاران، 2010). پتاسیم در خاک به چهار شکل وجود دارد که به ترتیب سهولت جذب برای گیاه شامل پتاسیم محلول، تبادلی، غیر تبادلی و ساختمانی می‌باشد (سیمارد و همکاران، 1992). با وجود اینکه پتاسیم کل در خاک به مراتب بیشتر از نیاز گیاه است ولی بخش اندکی از آن برای گیاه قابل دسترس است (مارتین و اسپارکز، 1985).زمانی که سطح پتاسیم تبادلی و محلول خاک بر اثر جذب گیاهان و یا آبشویی به افق‌های پایین در مناطق مرطوب کاهش یابد، پتاسیم غیر تبادلی به صورت تبادلی آزاد می‌شود (اسپارکز، 1980). آزاد شدن پتاسیم از شکل غیرتبادلی به نوع و مقدار کانی‌های حاوی پتاسیم، اندازه ذرات، درجه هوادیدگی کانی‌ها، سطح پتاسیم محلول خاک و پ‌هاش خاک بستگی دارد (ریچ، 1972).

برای بررسی سینتیک آزادسازی پتاسیم معمولاً از مدل‌های سینتیک مختلفی شامل معادلات الوویچ، پخشیدگی پارابولیک، تابع توانی، مرتبه صفر و مرتبه اول استفاده می‌شود، به طور کلی استفاده از معادله‌های مختلف برای بررسی سینتیک آزادسازی پتاسیم و تعیین بهترین معادله بستگی به ساز و کار اصلی مؤثر در آزادسازی پتاسیم، ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی خاک، نوع روش آزمایشگاهی استفاده شده و تیمار یا عدم تیمار خاک قبل از شروع آزمایش

دارد. حسین‌پور و صفری سنجانی (2007)، هاولین و همکاران (1985) و لوپز- پینرو و گارسیا- ناوارو (1997)، بهترین معادله را برای سینتیک آزادسازی پتاسیم معادله الوویچ و یا استفاده از دو معادله برای بخش اول (شیب بیشتر) و بخش دوم (شیب کمتر) نمودار سینتیک آزادسازی پتاسیم پیشنهاد می‌کنند.

مواد و روش ها

12 نمونه خاک سطحی (عمق 0 تا 30 سانتی متر) به کار برده شده در این مطالعه از مناطق مختلف استان کهگیلویه و بویراحمد جمع آوری شد. این نمونه ها پس از هوا خشک شدن از الک 2 میلیمتری عبور داده شدند و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آنها اندازه‌گیری شد. برای مطالعات سینتیک آزادسازی پتاسیم ابتدا پتاسیم تبادلی و محلول از افق‌های سطحی حذف گردید (مارتین و اسپارکز، 1985). برای این منظور نمونه‌های خاک با محلول 1 نرمال کلرید کلسیم به مدت 24 ساعت در تعادل قرار می‌گیرد تا نمونه‌ها کاملاً اشباع از کلسیم گردند. جهت حذف یون کلرید اضافی، نمونه‌ها با الکل و سپس آب مقطر شسته می‌شوند. سپس نمونه‌ها در آون خشک می‌شوند. در مرحله بعد حدود 3 گرم از خاک اشباع با کلسیم در لوله سانتریفوژ ریخته و 30 میلی لیتر از محلول کلرید کلسیم 0/01 مولار به آن اضافه می‌گردد و به مدت معین تکان داده می‌شود(در فواصل زمانی 2، 4، 7، 11، 16، 32، 56، 80، 104، 152، 248 و 344 ساعت). سپس نمونه سانتریفوژ شده و محلول زلال رویی جهت اندازه‌گیری غلظت پتاسیم نگهداری می‌شود. مجدداً محلول تازه به نمونه اضافه و این مراحل تکرار می‌گردد تا جایی که غلظت پتاسیم در عصاره به مقدار ثابتی برسد. غلظت نمونه‌ها در عصاره با دستگاه شعله‌سنج مدل کورنینگ 405 اندازه‌گیری می‌گردد. پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده نسبت به زمان با معادلات مختلف سینتیکی برازش داده می‌شود. این معادلات به شرح زیر می‌باشند.

[1] الوویچ: $Y = a + b \ln t$

[2] پخشیدگی پارابولیک: $Y = a + b\, t^{1/2}$

[3] تابع توان: $\ln Y = \ln a + b \ln t$

[4] مرتبه صفر: $(Y^o - Y) = a - b\, t$

[5] مرتبه اول: $\ln (Y^o - Y) = a - b\, t$

Y مقدار پتاسیم تجمعی آزاد شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک)، در زمان t (ساعت)، Y^o حداکثر پتاسیم تجمعی آزاد شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک) و a و b ثابت‌های معادلات می‌باشند. یکی از مهم‌ترین بخش‌های این معادله ثابت b بوده که نشان دهنده آهنگ آزادسازی پتاسیم تبادلی می‌باشد. این مدل‌های آماری با آنالیز رگرسیون حداقل مربعات آزموده می‌شود تا بهترین معادله که آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی از خاک را توصیف کند مشخص شود. ضریب تبیین (r^2) با رگرسیون حداقل مربعات مقادیر اندازه‌گیری شده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده به دست می‌آید. در بین مدل‌های مختلف مدلی که بیشترین ضریب همبستگی (r^2) و کمترین خطای استاندارد (SE) را داشته باشد به عنوان مدل برتر انتخاب می‌گردد.

نتایج و بحث

برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه در (جدول 1) ارائه شده است. خاک‌های انتخاب شده دارای دامنه وسیعی از خصوصیات ذکر شده می‌باشند.

جدول 1- دامنه خصوصیات خاک ها

	pH	EC	CEC	رس	شن	سیلت	ماده آلی	آهک	پتاسیم غیرتبادلی	آزادسازی تجمعی پتاسیم
		$ds\ m^{-1}$	$cmol\ kg^{-1}$	درصد	درصد	درصد	درصد	درصد	$mg\ kg^{-1}$	$mg\ kg^{-1}$
کمترین	٦/٩٦	٠/٤١	١٠/٦٩	٢٢/٥٦	١٨/١٦	٢٥/٢٨	٠/٨٢	١٧/٧٥	٥٢/٧٢	٤٩/٩٤
بیشترین	٧/٥٦	١/٣١	٣١/٣٤	٤٢/٥٦	٥٢/١٦	٥١/٢٨	٣/١٣	٦٤/٥	١٣٠٦/١٢	٤٦٠/٩٠
میانگین	٧/٣٦	٠/٦٧	٢١/٥٩	٣٥/٦٠	٢٦/٧٣	٣٧/٦٧	١/٧٨	٣٨/١٦	٤١٧/١٢	١٨٣/٢٦

دامنه تغییرات پتاسیم غیرتبادلی رها شده توسط عصاره‌گیری متوالی با کلرید کلسیم 49/94 تا 460/90 با میانگین 183/26 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود. آزادسازی تجمعی بیشتر پتاسیم مربوط به خاکی است که پتاسیم غیرتبادلی و ظرفیت تبادل کاتیونی آن بیشتر است و نیز میزان آهک آن کم می‌باشد و کمترین آزادسازی در خاکی صورت گرفته است که پتاسیم غیرتبادلی و ظرفیت تبادل کاتیونی آن نسبت به بقیه خاک‌ها کمتر است و درصد آهک زیادتری دارد. مطالعات همبستگی نشان داد که بین آزادسازی تجمعی پتاسیم در دامنه زمانی مورد مطالعه با درصد آهک، ظرفیت تبادل کاتیونی و پتاسیم محلول، تبادلی و غیرتبادلی همبستگی معنی‌داری وجود دارد. در کلیه نمونه‌ها سرعت آزادسازی پتاسیم در مراحل اولیه زیاد و سپس به تدریج کاهش یافت. چنین روندی در مطالعات سینتیک معمولاً متداول است (سادوسکی و همکاران، 1987). آزادسازی سریع اولیه امکان دارد به این دلیل باشد که یون‌های کلسیم می‌توانند با یون‌های پتاسیم واقع بر روی سطوح و لبه کانی‌ها تبادل شوند در حالیکه آزادسازی آهسته بعدی ممکن است به علت اندازه هیدراته بالاتر یون کلسیم ($4/3\ A°$) نسبت به یون پتاسیم ($3/3A°$) باشد که به سختی می‌تواند با پتاسیم‌های بین لایه‌ای جانشین شود. به دلیل این که همه پتاسیم تبادلی در ابتدای آزمایش حذف گردیده قسمت سریع اولیه در این مطالعه نشان دهنده آزادسازی پتاسیم از مکان‌های لبه‌ای می‌باشد (جلالی، 2005). سینتیک رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی به وسیله مدل‌های مرتبه صفر، مرتبه اول، تابع توان، پخشیدگی پارابولیک و تابع توان ارزیابی شد. به دلیل ضریب همبستگی پایین معادلات مرتبه صفر و مرتبه اول قادر به توصیف سینتیک پتاسیم غیر تبادلی نمی باشد ولی مدل های الوویچ (r^2=0/902)، تابع توان (r^2=0/830) و پارابولیک (r^2=0/684) به علت ضرایب همبستگی بالا و خطای استاندارد پایین به خوبی قادر به توصیف داده ها بوده (جدول 2) و نشان می‌دهند که تبادل به وسیله فرآیند پخشیدگی کنترل می‌شود. هاولین و همکاران (1985) مدل‌های مختلف آماری را جهت بررسی سینتیک آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌های آهکی مورد مطالعه قرار دادند و بیان کردند که معادلات الوویچ، تابع توان و پخشیدگی پارابولیک آزادسازی تجمعی پتاسیم از این خاک‌ها را به خوبی توصیف می‌کند.

جدول 2- ضریب همبستگی و خطای استاندارد برآورد مدل‌های مختلف سینتیکی

	الوویچ		تابع توان		پارابولیک		مرتبه صفر		مرتبه اول	
	SE	R2	SE	R2	SE	R2	SE	R2	SE	R2
کمترین	6/95	0/62	0/19	0/60	9/92	0/35	11/48	0/19	0/36	0/18
بیشترین	27/35	0/98	0/28	0/90	69/32	0/80	96/49	0/58	0/56	0/42
میانگین	12/82	0/90	0/23	0/83	28/89	0/68	39/29	0/47	0/46	0/36

ثابت های a و b در مطالعات سینتیکی نشان دهنده عرض از مبدأ و شیب منحنی‌های خطی می‌باشد. ثابت b می‌تواند به عنوان شاخصی از آهنگ آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در نظر گرفته شود (مارتین و اسپارکز، 1983) و دارای همبستگی خوبی با پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده به گیاه در خاک ها می باشد (منگل و اولنبکر، 1993). ثابت a نشان دهنده آهنگ اولیه آزادسازی پتاسیم بوده و می‌تواند به عنوان مقدار پتاسیم اولیه قابل استفاده برای گیاه در نظر گرفته شود (جلالی، 2007). مقدار b در معادلات الوویچ، تابع توان و پخشیدگی پارابولیک که همبستگی بیشتری با سینتیک آزادسازی پتاسیم نشان می‌دهند حائز اهمیت است، این مقادیر در معادلات الوویچ، تابع توان و پخشیدگی پارابولیک به ترتیب 31/31، 0/31 و 8/23 میلی‌گرم بر کیلوگرم در ساعت می‌باشد. به طور کلی مقادیر a و b همبستگی معنی‌داری با مقدار پ‌هاش، ظرفیت تبادل کاتیونی، آهک، پتاسیم محلول، تبادلی، غیر تبادلی و آزادسازی تجمعی پتاسیم نشان دادند ولی با مقدار رس همبستگی صورت نگرفت همان طور که در جدول 3 دیده می‌شود.

جدول3- همبستگی ضرایب معادلات سینتیکی با خصوصیات خاک

		pH	CEC	آهک	پتاسیم محلول	پتاسیم تبادلی	پتاسیم غیرتبادلی	آزادسازی تجمعی پتاسیم
الوویچ	a				0/765**			
	b		0/683*	-0/770**	0/687*	0/945**	0/932**	0/996**
تابع توان	a				0/808**	0/920**	0/784**	0/899**
	b	0/777**	0/699*	-0/821**				
پارابولیک	a		0/866**	0/968**	0/869**			0/958**
	b		0/690*	-0/781**	0/673*	0/941**	0/931**	0/994**

* و **: به ترتیب در سطح 0/05 و 0/01 معنی دار می باشد.

منابع

Havlin JL, Westfall DG and Olsen SR. 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 49:371–376.

Hosseinpur AR and Safari Sinegani AA. 2007. Soil Potassium-Release Characteristics and the Correlation of its Parameters with Garlic Plant Indices. Communications in Soil Science and Plant, Volume 38, Numbers 1-2, pp. 107-118(12).

Jalali M. 2005. Release kinetics of non-exchangeable potassium in calcareous soils. Commun. Soil Sci. and Plant Anal. 36: 1903-1917.

Jalali M. 2007. Spatial variability in potassium release among calcareous soils of western Iran. Geoderma 140: 42–51.

Lopez-Pineiro A and Garcia-Navarro A. 1997. Potassium release kinetics and availability in unfertilized Vertisols of Southwestern Spain. Soil Sci.162:912-918.

Martin HW and Sparks DL. 1983. Kinetics of nonexchangable potassium release from two coastal plain soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 47: 883-887.

Martin WH and Sparks DL. 1985. On the behavior of nonexchangeable potassium in soils. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 16: 133-162.

Mengel K and Uhlenbecker K. 1993. Determination of available interlayer potassium and its uptake by ryegrass. Soil Sci. Soc. Am. J. 57: 561–566.

Najafi M, Abtahi A, Karimian N, Owliaie HR and Khormali F. 2010. Kinetics of non exchangeable potassium release as a function of clay mineralogy and soil taxonomy in calcareous soils of southern Iran. Archives of Agronomy and Soil Science, (In press).

Rich CI. 1972. Potassium in minerals. Proc. Colloq. Int. Potash Inst. 9:15-31.

Sadusky MC, Sparks DL, Noll MR and Hendricks GJ. 1987. Kinetics and mechanisms of potassium release from sandy Middle Atlantic Coastal Plain soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 51:1460-1465.

Simard RR, Dekimpe CR and Zizka J. 1992. Release of potassium and magnesium from soil fraction and its Kinetics. Soil Sci. Sco. Am. J. 56:1421-1428.

Sparks DL. 1980. Chemistry of soil potassium in Atlantic Coastal Plain soils: A review. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 1:435-449.