

## سینتیک آزاد سازی پتاسیم غیر تبادل‌ی در خاکهای آهکی با استفاده از روش اصلاح شده سدیم تترافنیل بوران

علیرضا پاک نژاد، سعید سلیم پور و محمد سبحان اردکانی

به ترتیب محققین بخش تحقیقات خاک و آب مرکز تحقیقات کشاورزی صفی آباد-دزفول، عضو هیئت علمی موسسه تحقیقات خاک و آب

### مقدمه

آزاد سازی پتاسیم غیر تبادل‌ی یک فرآیند کند می باشد. لذا برای بررسی آن عموماً تکنیک های بسته مانند استفاده از رزین های آنیونی و کاتیونی و یا استفاده از محلول های تترافنیل بوران به کار گرفته می شود. هاولین و همکاران در سال ۱۹۸۵ (۱) سینتیک آزادسازی پتاسیم غیر تبادل‌ی در ۱۲ نمونه خاک آهکی را به وسیله رزین تبادل کاتیون اشباع شده از کلسیم بررسی نمودند. اولین تحقیق انجام شده با استفاده از محلول های سدیم تترافنیل بوران توسط اسکات و همکاران در سال ۱۹۶۰ بر روی خاک و کانی های میکا مانند می باشد. آنها برای انهدام آنیون تترافنیل بوران از یون جیوه II استفاده نمودند. اسمیت و اسکات در سال ۱۹۶۶ (۴) روش فوق را برای به دست آوردن ماکزیمم پتاسیم استخراج شده بهینه نمودند. استفاده از یون مس II به جای یون جیوه به دلیل سمیت آن در سال ۱۹۹۴ توسط اسمیت (۵) برای اندازه گیری آمونیم غیر تبادل‌ی پیشنهاد و اجرا گردید. کاکس و همکاران در سال ۱۹۹۶ (۱) علاوه بر بهینه نمودن این روش، استفاده از آن را برای اندازه گیری پتاسیم غیر تبادل‌ی مناسب و صحیح عنوان نمودند.

### مواد و روش ها

تعداد سه نمونه خاک از سری های غالب شمال استان خوزستان نمونه برداری و خصوصیات شیمیائی، فیزیکی و مینوالوژی نمونه ها شامل آزمایش PH خاک در گل اشباع با استفاده از الکتروود شیشه ای، هدایت الکتریکی در عصاره گل اشباع، مواد آلی به وسیله روش اصلاح شده و الکلی - بلاک، مواد خنثی شونده به روش تیتراسیون، بافت خاک به روش هیدرومتری، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش Boer، پتاسیم محلول در عصاره اشباع، پتاسیم قابل استفاده با استات آمونیم، پتاسیم غیر تبادل‌ی به روش Pratt (سال)، پتاسیم کل به روش جکسون با استفاده از اسید هیدروفلوئوریک و اسید پرکلریک انجام گرفت. برای انجام آزمایشات کانی شناسی از امکانات موسسه تحقیقات خاک و آب استفاده گردید. برای بررسی سینتیک آزادسازی پتاسیم غیر تبادل‌ی از روش اصلاح شده سدیم تترافنیل بوران که توسط کاکس و همکاران در سال ۱۹۹۶ (۱) بر روی روش رید و اسکات (۳) استفاده گردید.

زمانهای ۸،۱۶،۳۲،۶۴،۱۲۸،۱۹۲،۲۸۴،۴۰۰،۵۲۴/۰۵/۲۵ ساعت و دمای ۳۰-۸ کلوین با توجه به دمای متوسط منطقه برای بررسی انتخاب گردید در نهایت مقدار نشر نمونه های مجهول و

استاندارد به کمک دستگاه فیلم فتومتر تعیین گردید. برای بررسی سینتیک واکنش از چهار مدل ریاضی استفاده گردید:

$$Kt = a + bt \quad \text{معادله درجه صفر}$$

$$\ln(k_0 - kt) = a + bt \quad \text{معادله درجه اول}$$

$$Kt = a + bt^{1/2} \quad \text{قانون انتشار پارابولیکی}$$

$$Kt = a + b \ln t \quad \text{معادله الویج}$$

پس از رسم نمودارهای مربوطه، برای بررسی آماري معادلات مورد استفاده از ضریب همبستگی R2 و معیار خطای برآورد SE استفاده گردید. به طور کلی معادله ای قادر به تفسیر صحیح فرآیند آزاد سازی پتاسیم غیر تبادل‌ی خواهد بود که دارای بالاترین مقدار R2 و پائین ترین مقدار SE باشد.

### نتایج و بحث

#### ۱- خصوصیات خاکهای مورد بررسی

نتایج آزمایشات شیمیائی و فیزیکی خاکهای مورد بررسی در جدول (۱) نشان می دهد که هر سه خاک متعلق به خاکهای آهکی مناطق گرم و خشک ایران می باشند و در هیچ کدام مشکل شوری و قلیائیت دیده نمی شود و هیچگونه مشکلی از لحاظ مقایسه با هم ندارند. نتایج آزمایشات کانی شناسی و درصد رس نشان می دهد که هر سه خاک ترکیب کانی شناسی تقریباً یکسانی دارند و ایلایت کانی غالب آنها را تشکیل می دهد. همچنین ظرفیت تبادل کاتیونی CEC کاملاً با درصد رس خاک ها مرتبط است و این امر موید عدم اختلاف در نوع کانیهای رسی نمونه ها می باشد. نتایج فرم های مختلف پتاسیم سه نمونه خاک مورد بررسی در جدول ۲ نشان می دهد که پتاسیم محلول و تبادل‌ی فقط جزء کوچکی از پتاسیم کل را تشکیل می دهد (به ترتیب ۰/۰۹/۸۲، ۲/۳ درصد) مقدار پتاسیم غیر تبادل‌ی در نمونه ها به ترتیب ۱۱/۹، ۶۹/۶، ۱۲/۳۷ درصد پتاسیم کل خاک را تشکیل می دهد و بقیه پتاسیم هر نمونه، پتاسیم موجود در ساختمان کانیها می باشد.

#### ۲- سینتیک آزاد سازی پتاسیم غیر تبادل‌ی

برای بررسی سینتیک پتاسیم غیر تبادل‌ی باید نمونه را از پتاسیم محلول و تبادل‌ی تهی ساخت. برای این کار عموماً از یون کلسیم استفاده می شود. انتخاب کلسیم به این دلیل است که فقط کاتیونهای محلول و قابل تبادل را تعویض نماید و به شبکه رس آسیبی رسانده نشود، سدیم کلرید به دلیل کوچک بودن یون سدیم به منظور تامین یون معاوضه شونده استفاده می گردد. سدیم تترافنیل بوران به عنوان رسوب دهنده یونهای پتاسیم به منظور امکان ادامه فرآیند آزادسازی استفاده می گردد. نقش EDTA جلوگیری از تجزیه NATPB می باشد. ثابت شده است در آزمایشاتی که EDTA استفاده نمی شود، سدیم تترافنیل بوران به مواد ناخواسته تجزیه می گردد (۲) برای ختم واکنش، سوسپانسیون وارد محلولی

سینتیکی (فقط نمونه شماره ۲ آورده شده است) بر اساس چهار مدل ریاضی سینتیکی در دمای ۳۰۸ نشان می دهد که مدل سینتیکی الویج با داشتن بالاترین R2 و پائین ترین مقدار SE بهترین مدل برای تفسیر سینتیک آزاد سازی پتاسیم غیر تبادلنی در خاکهای مورد آزمایش می باشد. این نتیجه گیری مشابه نتایج هاو لین و همکاران (۱۹۸۵) می باشند. نتایج مقادیر R2, SE در جدول ۳ نشان می دهد که معادله درجه اول نیز همبستگی نسبتاً خوبی با فرآیند آزادسازی پتاسیم غیر تبادلنی دارد. اما معادلات درجه صفر و معادله انتشار پارابولیکی با داشتن SE بالاتر و R2 کمتر، قادر به ارائه تفسیر مناسبی نمی باشند. البته هر چه میزان درصد رس در نمونه بیشتر می شود همبستگی با معادله درجه اول کمتر می گردد.

از آمونیم کلرید و یون جیوه II (و یا مس II) در حال جوش می شود. آمونیم کلرید با توجه به شعاع یونی تقریباً برابر با پتاسیم به عنوان محلول قفل کننده عمل می نماید (۱) حرارت به کار رفته به منظور حل نمودن رسوب پتاسیم تترافنیل بوران است و نقش یون جیوه شکستن آنیون تترافنیل بوران می باشد. محتبهای غلظت پتاسیم غیر تبادلنی نسبت به زمان نشان می دهند که مقدار پتاسیم آزاد شده در نمونه ها اول، دوم و سوم به ترتیب زیادت می شود (به دلیل اختصار آورده نشده اند). علت این تفاوت با توجه به شباهت نمونه ها از نظر کانی، به تفاوت نسبت کانیها برمی گردد. نتایج نشان می دهند که نمونه های ۳ و ۲ حاوی کانیهای پتاسیم دار بیشتری می باشد. رسم داده های

جدول (۱) نتایج خصوصیات شیمیایی و فیزیکی نمونه ها

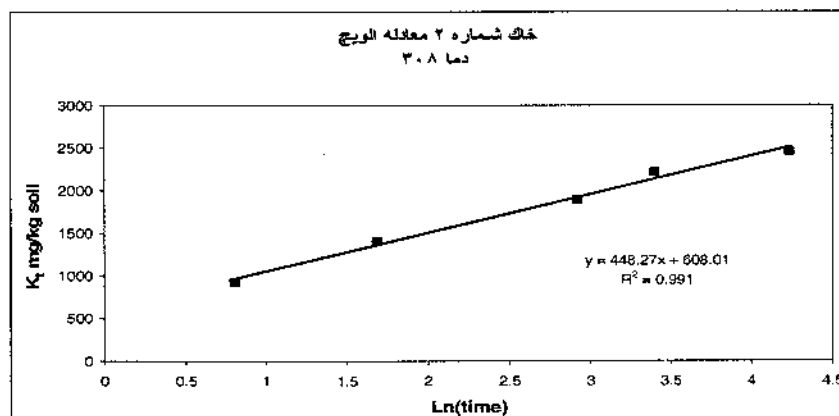
شماره نمونه	O.C %	CEC Meq/100g	TNV %	pH	EC dS/m	SP	نتایج کانی شناسی	درصد رس
۱	-/۰.۴	۴/۶۷	۴۰/۵	۷/۷	۰/۴۷	۳۱/۵	Il, Ver, Ka, Qr	۶
۲	-/۳.۰	۸/۶۵	۴۵/۷	۷/۴	۱/۳۰	۴۲/۲	Il, Ver, Ka, Qr, Mon	۲۰
۳	-/۷.۰	۱۳/۲۵	۴۷/۵	۷/۶	۱/۱۰	۴۲/۲	Il, Ver, Ka, Qr	۳۰

جدول (۲) مقادیر فرمهای مختلف پتاسیم

شماره نمونه	پتاسیم کل %	پتاسیم غیر تبادلنی mg/kg	پتاسیم قابل جذب mg/kg	پتاسیم محلول mg/lit
۱	۱/۰۲	۶۵۰	۸۴	۸/۸
۲	۱/۱۵	۱۰۵۰	۱۰۴	۴/۹
۳	۱/۲۴	۱۴۵۰	۲۸۵	۲۵/۶

جدول (۳) ضرایب همبستگی و خطای معیار تخمین در دمای ۳۰۸ کلون

مدلهای سینتیکی	نمونه شماره ۱		نمونه شماره ۲		نمونه شماره ۳	
	SE	R2	SE	R2	SE	R2
معادله الویج	۰/۹۹۷	۰/۶۳	۰/۹۹۱	۱/۹۴	۰/۹۵۴	۲/۵۸
معادله درجه یک	۰/۹۹۵	۱/۸۴	۰/۹۸۳	۲/۳۰	۰/۷۶۸	۴/۶۴
معادله انتشار پارابولیکی	۰/۹۱۶	۳/۶۴	۰/۹۰۱	۶/۱۰	۰/۷۲۳	۱۰/۳۱
معادله درجه صفر	۰/۸۰۰	۶/۱۵	۰/۷۳۸	۹/۲۶	۰/۵۲۵	۱۳/۱۴



- 3\_Reed, M.G., and A.D. Scott. 1962. Kinetics of Potassium release from biotite and muscovite in sodium tetraphenylborene solutions. Soil sci. Soc. Amer. Proc. 26:437-440.
- 4\_Smith, S.J. and A.D. Scott. 1966. Extractable potassium in Grundite illite: Method of extraction. Soil Sci. 102:115-122.
- 5\_Smith, S.J., J.F. Power, and W.D. Kemper. 1994. Fixed ammonium and nitrogen availability indexes. Soil Sci. 158:132-140.

منابع مورد استفاده

- 1\_Cox, A.E., B.C. Joern, and C.B. Roth. 1996. Nonexchangeable ammonium and potassium determination in soils with a Modified Sodium tetraphenylborene method. Soil Sci. Soc. Am. J. 60:114-120
- 2\_Havlin, J.L., D.G. Westfall, and S.R. Olsen. 1985. Mathematical models for Potassium release kinetics in calcareous Soils. soil Sci. Soc. Am. J. 49:371-376.