

## ارزیابی ویژگی‌های آزاد شدن پتاسیم با استفاده از محلول‌های کلرید کلسیم و اسید سیتریک رقیق در برخی از خاک‌های آهکی

علیرضا حسین پور<sup>\*</sup>، حمیدرضا متقیان و طاهره رئیسی گهروی<sup>۱</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۶/۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۷/۲۹)

### چکیده

اطلاعات درباره سرعت آزاد شدن پتاسیم در خاک‌های استان چهارمحال و بختیاری محدود است. در این تحقیق سرعت آزاد شدن پتاسیم در ۱۵ خاک آهکی مطالعه شد. نمونه‌های خاک به روش عصاره‌گیری متوالی و با استفاده از کلرید کلسیم و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار در دمای  $25 \pm 1$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ تا ۲۰۱۷ ساعت عصاره‌گیری شدند. هم‌چنین پتاسیم خاک‌ها با استفاده از ۶ روش شیمیایی تعیین شد. نتایج نشان دادند که مقدار پتاسیم آزاد شده پس از ۲۰۱۷ ساعت در دامنه ۱۱۱ تا ۴۱۱ میلی‌گرم در کیلوگرم در عصاره‌گیر کلرید کلسیم و در دامنه ۱۷۷ تا ۱۱۹۹ میلی‌گرم در کیلوگرم در عصاره‌گیر اسید سیتریک بود. هم‌چنین مقدار پتاسیم عصاره‌گیری شده با هر عصاره‌گیر شیمیایی در خاک‌ها تفاوت داشت. نتایج مطالعه سینتیکی و عصاره‌گیرها نشان‌دهنده تفاوت خاک‌ها در تأمین پتاسیم است. شیب نمودارهای مقدار تجمعی پتاسیم آزاد شده در زمان ۱۶۸ ساعت متفاوت بود. بنابراین بر مقدار تجمعی پتاسیم آزاد شده در زمان‌های ۲ تا ۱۶۸ ساعت و ۱۶۸ تا ۲۰۱۷ ساعت معادله‌های سینتیکی برازش داده شد. نتایج نشان داد که سینتیک آزاد شدن پتاسیم در هر دو بخش و هر دو عصاره‌گیر با معادله‌های انتشار پارابولیکی، تابع توانی و الوویج ساده توصیف می‌شود. نتایج نشان داد که پتاسیم آزاد شده با عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار با پتاسیم عصاره‌گیری شده با روش‌های شیمیایی هم‌بستگی معنی‌داری دارد. نتایج این پژوهش نشان داد که مطالعات سینتیکی و آزمون خاک می‌توانند در ارزیابی وضعیت حاصلخیزی خاک‌های مطالعه شده استفاده شوند.

واژه‌های کلیدی: آزادسازی پتاسیم، کلرید کلسیم، اسید سیتریک، عصاره‌گیر

۱. گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: hosseinpur-a@agr.sku.ac.ir

## مقدمه

محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار (۱، ۱۸، ۲۰ و ۲۵)، اسیدهای آلی با وزن ملکولی کم (۲ و ۱۹)، رزین‌های تبادل کاتیونی (۶، ۱۲، ۲۸ و ۳۲)، تترافیل‌بران سدیم (۳، ۱۰ و ۱۱)، الکترواولترافیلتراسیون (۲۶ و ۲۷) و اسید نیتریک (۱۵ و ۱۶) مورد مطالعه قرار گرفته است.

معادلات مختلفی در توصیف سرعت آزادشدن پتاسیم استفاده شده است. معادلات مرتبه صفر (۴۱)، مرتبه اول (۱۸، ۲۶ و ۲۸)، معادله انتشار پارابولی (۱۰، ۲۸ و ۳۶)، معادله السویچ (۱۸، ۲۰ و ۲۶) و تابع توانی (۱۹ و ۲۶) از جمله مهم‌ترین معادلات مورد استفاده در توصیف آزادشدن پتاسیم هستند. حسین‌پور و صفری سنجانی (۱۸) سرعت آزادشدن پتاسیم را در ۹ خاک استان همدان با استفاده از عصاره‌گیر کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار در مدت زمان ۲۰۰۰ ساعت بررسی کردند. ایشان گزارش کردند که شیب منحنی مقدار جمع‌ی آزادشدن پتاسیم در طول زمان‌های ۲-۱۶۸ ساعت و ۱۶۸-۲۰۰۰ ساعت متفاوت بود. بنابراین، بر اساس تغییر شیب، بر منحنی مقدار جمع‌ی آزادشدن پتاسیم دو خط برازش دادند. لویز-پینرو و گارسیاناوارو (۲۵) گزارش کردند که آزادشدن پتاسیم تبدلی با استفاده از عصاره‌گیر کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار به وسیله معادله الویچ توصیف شد. جلالی (۱۹) در بررسی سینتیک آزادشدن پتاسیم غیرتبدلی در ۱۰ خاک استان همدان از عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار در مدت زمان ۲ تا ۲۷۵۹ ساعت استفاده کرد. ایشان از ۴ معادله مرتبه اول، تابع توانی، انتشار پارابولی و معادله الویچ استفاده کرد و معادله مرتبه اول و تابع توانی را به‌عنوان بهترین معادلات توصیف‌کننده سرعت آزادشدن پتاسیم گزارش کرد. سرینی‌واساراو و همکاران (۴۳) به بررسی سینتیک آزادشدن پتاسیم غیرتبدلی در ۶ خاک کشور هندوستان با استفاده از عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار، اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار و اسید کلریدریک ۰/۰۱ مولار در مدت زمان ۱ تا ۴۲۷ ساعت پرداختند. ایشان گزارش کردند که عصاره‌گیر اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار توانایی آزادسازی پتاسیم بیشتری نسبت به

ارزیابی توانایی خاک‌ها در آزادکردن پتاسیم برای مدیریت این عنصر غذایی در تولید محصول اهمیت دارد. اگر سرعت آزادشدن پتاسیم مشخص باشد، مدیریت پتاسیم به ویژه در سیستم‌های با واردات کم پتاسیم بهبود می‌یابد. پارامترهای سینتیکی در آزمون خاک پتاسیم به صورت معمول تعیین نمی‌شود و این پارامترها تحت تأثیر نوع خاک، نوع کانی‌های رسی و تاریخچه کوددهی می‌باشند (۵). در آزمون خاک پتاسیم، پارامترهای کمیت و اغلب پتاسیم محلول و تبدلی با عصاره‌گیر استات آمونیوم تعیین می‌شود. به‌علاوه پاسخ گیاه به پتاسیم هم‌بستگی کمی با پتاسیم تعیین شده با این روش دارد. قابلیت استفاده پتاسیم تحت تأثیر بافت و کانی‌شناسی، مقدار آب خاک و مقدار پتاسیم اضافه‌شده به خاک از طریق کودهای شیمیایی یا آلی است (۶). ریشه‌های گیاه، پتاسیم را از محلول خاک جذب و غلظت پتاسیم در محلول کاهش می‌یابد. در نتیجه کاهش غلظت در محلول، پتاسیم از منابع دیگر پتاسیم آزاد می‌شود (۲۱). پتاسیم در خاک به چهار شکل محلول، تبدلی، غیرتبدلی و ساختاری وجود دارد (۷ و ۴۰). وقتی مقدار پتاسیم تبدلی به یک مقدار حداقل که از ویژگی‌های هر خاک است کاهش یابد، پتاسیم از بخش غیرتبدلی و ساختاری آزاد می‌شود (۳۱). سرعت آزادشدن پتاسیم از این ذخایر پارامتر مهمی در تأمین پتاسیم برای گیاه است.

آزادشدن ترشحات آلی به‌وسیله ریشه گیاه بر حلالیت و جذب عنصر غذایی تأثیر دارد. ترشحات ریشه شامل اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم قادر به تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی هستند (۳۵). مقادیر قابل توجهی اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم در ترشحات ریشه گیاهان مشخص شده است که مقدار آن بستگی به گونه گیاه دارد. نتایج تحقیقات نشان می‌دهند که اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم که به‌وسیله ریشه‌های گیاه ترشح می‌شوند می‌توانند در تشکیل کمپلکس‌های محلول و کلات‌ها شرکت کنند (۹ و ۲۹).

سرعت آزادشدن پتاسیم در خاک با روش‌های مختلفی مانند

نقاط انتخاب شده در شکل ۱ نشان داده شده است. نمونه‌ها هوا خشک شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. توزیع اندازه‌ای ذرات باروش هیدرومتر (۱۴)، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره ۱ به ۲ (خاک به آب) (۳۳)، pH در سوسپانسیون ۱ به ۲ (خاک به آب) (۴۵)، کربن آلی به‌روش اکسیداسیون تر (۳۰)، کربنات کلسیم معادل به‌روش تیتراسیون (۲۴) و گنجایش تبادل کاتیونی خاک‌ها با استفاده از استات سدیم ۱ مولار در pH برابر با ۷ (۴۴) اندازه‌گیری شد. پتاسیم خاک‌ها با روش‌های کلرید استرانسیم ۰/۰۰۲ مولار (۳۷)، کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار، کلرید باریم ۰/۱ مولار (۳۷)، بی‌کربنات آمونیوم دی‌تی‌پی‌ای (۳۸)، استات آمونیوم ۱ مولار (۲۳) و اسید نیتریک مولار و جوشان (۴) عصاره‌گیری و پتاسیم عصاره‌ها با دستگاه فلیم فتومتر (مدل کورنینگ ۴۱۰) تعیین شد.

#### سیستیک آزاد شدن پتاسیم

برای مطالعه سرعت آزاد شدن پتاسیم نمونه‌های خاک از روش عصاره‌گیری متوالی استفاده شد. قبل از آغاز عصاره‌گیری، پتاسیم محلول نمونه‌ها با عصاره‌گیری توسط آب مقطر خارج شد. سپس ۲ گرم خاک از نمونه‌ها همراه با ۲۰ میلی‌لیتر از عصاره‌گیر کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار در لوله‌های سانتریفیوژ به‌صورت جداگانه ریخته شد. نمونه‌ها در دستگاه انکوباتور در دمای  $25 \pm 1$  قرار داده شدند. ۳۰ دقیقه قبل از قراردادن نمونه‌ها در انکوباتور و ۳۰ دقیقه قبل از پایان هر دوره نمونه‌ها به‌وسیله دستگاه تکان‌دهنده برقی تکان داده شدند. خاک‌ها در زمان‌های ۱، ۴، ۸، ۲۴، ۴۸، ۷۲، ۹۶، ۱۲۰، ۱۴۴، ۱۶۸، ۳۳۶، ۵۰۴، ۶۷۲، ۸۴۰، ۱۰۰۸، ۱۱۷۶، ۱۳۴۴، ۱۵۱۲، ۱۶۸۰ و ۱۸۴۸ و ۲۰۱۷ ساعت پس از اضافه کردن محلول‌ها عصاره‌گیری شدند. بدین منظور سوسپانسیون با دستگاه سانتریفیوژ با ۳۰۰۰ دور در دقیقه صاف، محلول رویی جدا و مقدار لازم از محلول‌های مذکور مجدداً اضافه و پس از ۳۰ دقیقه تکان دادن توسط دستگاه تکان‌دهنده برقی، نمونه‌ها به انکوباتور منتقل شدند.

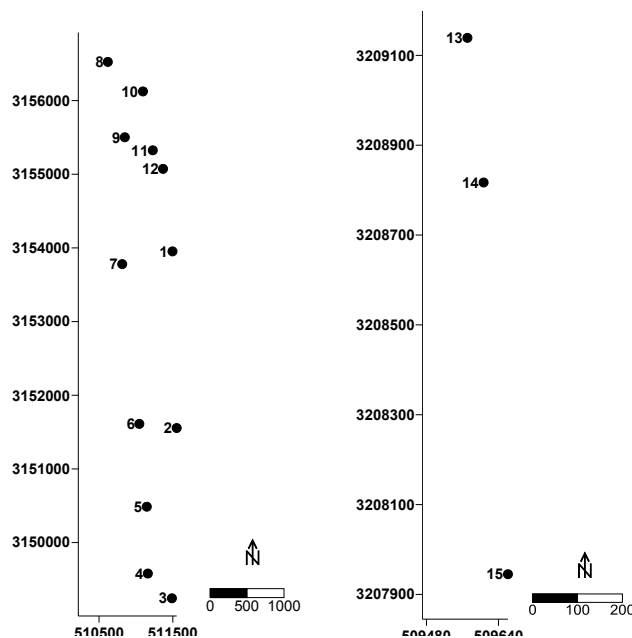
دو عصاره‌گیر دیگر مورد استفاده داشت. حسین‌پور (۲) برای آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی از اسید سیتریک استفاده کرد. او گزارش کرد که با توجه به بالای بودن ضریب تشخیص و کم بودن خطای استاندارد برآورد سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی به‌وسیله معادله‌های مرتبه اول، انتشار پارابولیکی و تابع نمایی توصیف شد. بحرینی و همکاران (۱) در مطالعه آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌های استان گلستان از اسید سیتریک و کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار استفاده و نتایج آنها نشان داد که پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده با روش اسید سیتریک با معادلات الویچ و پخشیدگی پارابولیک و با روش کلرید کلسیم با معادلات تابع توانی، مرتبه اول و الویچ توصیف شد.

خاک‌ها در مناطق نیمه‌خشک ایران حاوی مقادیر زیادی پتاسیم هستند. بنابراین داشتن اطلاعات از پارامترهای سرعت آزاد شدن پتاسیم در خاک‌ها می‌تواند در تقسیم‌بندی خاک‌ها از لحاظ توانایی تأمین پتاسیم برای محصولات و توصیه کودی مفید باشد. اطلاعات در مورد ویژگی‌های آزاد شدن پتاسیم در خاک‌های استان چهارمحال و بختیاری محدود است. بنابراین، این تحقیق، با اهداف تعیین ویژگی‌های آزاد شدن پتاسیم در خاک‌های آهکی استان چهارمحال و بختیاری با استفاده از عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار و ارتباط پتاسیم آزاد شده به‌وسیله کلرید کلسیم و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار با پتاسیم عصاره‌گیری شده با روش‌های شیمیایی انجام شد.

#### مواد و روش‌ها

##### خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها

در این تحقیق ۳۰ نمونه خاک سطحی (۰-۳۰ سانتی‌متر) از خاک‌های دشت خانمیرزای لردگان و بخش دزک استان چهارمحال و بختیاری جمع‌آوری شد. سپس، ۱۵ نمونه خاک بر اساس دارا بودن بیشترین تغییرات در ویژگی‌های مقدار رس، کربنات کلسیم معادل، پتاسیم عصاره‌گیری شده با استات آمونیوم ۱ مولار و پتاسیم غیر تبادلی انتخاب شدند. موقعیت



شکل ۱. موقعیت نقاط نمونه برداری شده.

## نتایج و بحث

### خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها

برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که خصوصیات خاک‌ها از دامنه تغییرات وسیعی برخوردار هستند. رس دارای دامنه ۲۱ تا ۵۶٪ با متوسط ۳۶/۷٪ و سیلت دارای دامنه ۲۰ تا ۵۲٪ با متوسط ۳۷/۹٪ است. خاک‌های مورد مطالعه دارای pH قلیایی و هدایت الکتریکی و مقدار کربن آلی پایین هستند. pH دارای دامنه ۷/۷ تا ۸/۱ و هدایت الکتریکی ۰/۱۱ تا ۰/۱۹ دسی زیمنس بر متر است. دامنه تغییرات کربن آلی و کربنات کلسیم معادل خاک‌ها به ترتیب ۰/۴۵ تا ۱/۵۳ و ۶ تا ۴۰٪ بود. دامنه تغییرات گنجایش تبادل کاتیونی خاک‌ها ۱۵/۵ تا ۲۴/۳ سانتی مول بار در کیلوگرم خاک بود.

پتاسیم عصاره‌گیری شده با تعدادی از روش‌های شیمیایی که برای تعیین پتاسیم قابل استفاده به کار می‌رود در جدول ۳ نشان داده شده است. بر اساس نتایج پتاسیم عصاره‌گیری شده با روش‌های مختلف تغییرات زیادی داشت که نشان‌دهنده

پتاسیم موجود در محلول عصاره‌گیری شده با استفاده از دستگاه فلیم‌فتومتر (مدل کورنینگ ۴۱۰) اندازه‌گیری شد. پس از جمع‌آوری داده‌ها، معادلات سرعت مرتبه صفر، مرتبه اول، تابع نمایی، انتشار پارابولیکی و الوویچ ساده (جدول ۱) بر داده‌های تجمعی آزاد شدن پتاسیم برآزش و بر اساس ضریب تشخیص و خطای استاندارد برآورد بهترین مدل‌ها برای توصیف آزاد شدن پتاسیم انتخاب و ضرائب این معادلات تعیین شدند. خطای استاندارد (SE) از رابطه زیر تعیین شد:

$$SE = \sqrt{\frac{\sum(K-K^*)^2}{(n-2)}} \quad [1]$$

در این معادله K و K\* به ترتیب مقادیر اندازه‌گیری شده و برآورد شده پتاسیم در زمان t و n تعداد مشاهدات هستند.

مقایسه بین میانگین مقدار پتاسیم عصاره‌گیری شده به وسیله کلرید کلسیم و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار با استفاده از آزمون t-test بررسی شد. هم‌چنین هم‌بستگی پتاسیم آزاد شده به وسیله کلرید کلسیم و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار با روش‌های شیمیایی با استفاده از رگرسیون ساده بررسی شد.

جدول ۱. معادلات سینتیکی استفاده شده

منبع	مدل*	معادله
مارتین و اسپارکس (۲۸)	$(K_0 - K_t) = a - K_0.t$	واکنش مرتبه اول
مارتین و اسپارکس (۲۸)	$\ln(K_0 - K_t) = a - K_1.t$	واکنش مرتبه دوم
هاولین و همکاران (۱۷)	$K_t = a + Rt^{0.5}$	انتشار پارابولیکی
هاولین و همکاران (۱۷)	$\ln K_t = \ln a + b \ln t$	تابع توانی
هاولین و همکاران (۱۷)	$K_t = a + 1/\beta \ln t$	الویچ ساده

\*  $K_0$ : مقدار پتاسیم آزاد شده ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) بعد از ۲۰۱۷ ساعت،  $K_t$ : مقدار پتاسیم آزاد شده ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) در زمان  $t$  و  $a, R, K_1, b$  و  $\beta$  ضرایب سرعت معادله‌ها هستند.

جدول ۲. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

شماره خاک	رس	سیلت	شن	کربنات کلسیم معادل (%)	کربن آلی	pH	هدایت الکتریکی ( $\text{dS m}^{-1}$ )	گنجایش تبادل کاتیونی ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )
۲	۳۳	۳۶	۳۱	۳۴	۰/۵۹	۷/۹	۰/۱۷	۱۵/۹
۳	۴۷	۳۰	۲۳	۲۳	۰/۸۰	۷/۷	۰/۱۹	۱۵/۵
۴	۴۱	۴۲	۱۷	۱۷	۰/۸۰	۸/۱	۰/۱۱	۱۵/۸
۵	۳۹	۴۶	۱۵	۲۶	۱/۳۰	۸/۰	۰/۱۷	۱۹/۳
۶	۲۱	۲۰	۵۹	۱۰	۰/۴۵	۸/۰	۰/۱۶	۱۶/۶
۷	۴۵	۲۴	۳۱	۳۱	۱/۵۳	۷/۹	۰/۱۹	۲۴/۳
۸	۳۵	۳۴	۳۱	۲۵	۰/۶۴	۷/۹	۰/۱۲	۱۸/۰
۹	۳۵	۵۲	۱۳	۱۷	۰/۶۵	۷/۹	۰/۱۱	۱۹/۲
۱۰	۳۱	۳۲	۳۷	۱۸	۰/۷۴	۷/۹	۰/۱۴	۲۰/۱
۱۱	۳۳	۴۶	۲۱	۶	۰/۶۷	۷/۹	۰/۱۷	۱۹/۳
۱۲	۵۳	۳۲	۱۵	۴۰	۰/۶۶	۸/۱	۰/۱۶	۱۶/۷
۱۳	۳۵	۴۶	۱۹	۳۵	۰/۸۵	۷/۹	۰/۱۶	۱۷/۸
۱۴	۳۳	۴۸	۱۹	۳۵	۰/۵۵	۷/۹	۰/۱۳	۲۴/۳
۱۵	۳۵	۴۸	۱۷	۲۷	۱/۰۳	۷/۹	۰/۱۳	۲۱/۸

### سینتیک آزاد شدن پتاسیم

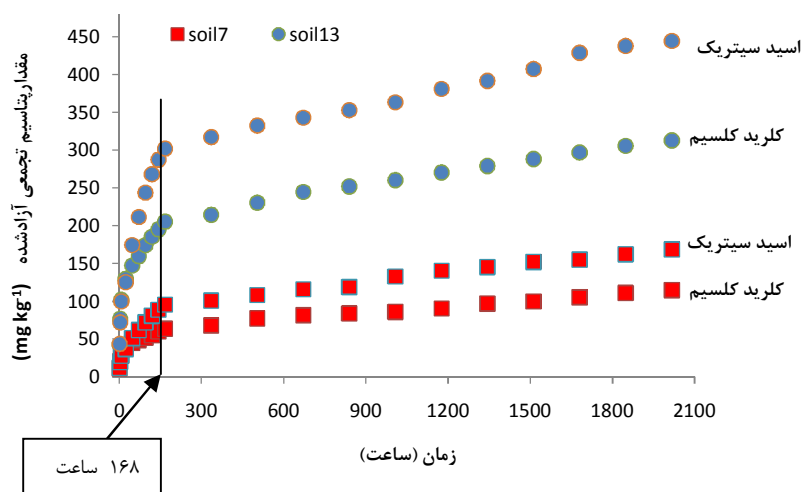
نمودار مقدار تجمعی پتاسیم آزاد شده در مقابل زمان به عنوان نمونه برای خاک‌های شماره ۷ و ۱۳ در محلول‌های کلرید کلسیم و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار در شکل ۲ نشان داده شده است. مقدار پتاسیم تجمعی آزاد شده در هر دو عصاره‌گیر دارای

مکانیسم متفاوت عصاره‌گیرها در استخراج پتاسیم است. بر اساس میانگین مقدار پتاسیم بیشترین مقدار پتاسیم با روش اسید نیتریک مولار و جوشان (۱۵۴۳ میلی‌گرم در کیلوگرم) و کمترین پتاسیم با روش کلرید استرانسیم ۰/۰۰۲ مولار (۳۵ میلی‌گرم در کیلوگرم) مولار استخراج شد.

جدول ۳. پتاسیم استخراج شده (میلی گرم در کیلوگرم) با تعدادی از روش های شیمیایی

شماره خاک	SrCl <sub>2</sub> - K <sup>1</sup>	CaCl <sub>2</sub> - K <sup>2</sup>	BaCl <sub>2</sub> - K <sup>3</sup>	AB-DTPA- K <sup>4</sup>	NH <sub>4</sub> OAc- K <sup>5</sup>	HNO <sub>3</sub> - K <sup>6</sup>
۱	۳۶	۴۹	۲۷۴	۱۱۳	۲۳۱	۱۱۵۰
۲	۳۴	۴۷	۲۷۷	۱۲۲	۲۵۳	۲۱۰۰
۳	۶۶	۹۲	۳۳۶	۱۲۱	۲۴۴	۱۶۰۰
۴	۱۴	۱۴	۳۲۸	۸۲	۱۵۷	۱۱۰۰
۵	۲۰	۲۶	۲۶۵	۱۰۴	۲۲۳	۲۳۰۰
۶	۵۸	۶۷	۳۶۷	۹۴	۱۷۵	۶۵۰
۷	۱۴	۲۰	۲۵۱	۶۷	۱۳۶	۸۵۰
۸	۳۶	۵۹	۲۸۱	۱۲۹	۲۵۷	۲۲۰۰
۹	۲۲	۳۴	۲۷۶	۱۱۹	۲۶۸	۱۳۵۰
۱۰	۷۸	۸۶	۳۷۵	۱۶۵	۳۱۲	۲۵۵۰
۱۱	۳۴	۴۶	۳۵۹	۱۲۷	۲۷۴	۱۴۵۰
۱۲	۲۰	۲۵	۲۵۸	۶۹	۱۴۰	۷۴۰
۱۳	۴۶	۵۵	۲۸۳	۱۳۳	۳۰۳	۲۴۵۰
۱۴	۱۶	۱۹	۲۵۱	۹۱	۱۸۴	۱۰۵۰
۱۵	۳۲	۴۱	۲۷۴	۱۲۱	۲۷۸	۱۳۰۰
میانگین	۳۵	۴۵	۲۹۷	۱۱۱	۲۲۹	۱۵۴۳

(۱) پتاسیم عصاره گیری شده با روش کلرید استرانسیم ۰/۰۰۲ مولار، (۲) پتاسیم عصاره گیری شده با روش کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار، (۳) پتاسیم عصاره گیری شده با روش کلرید باریم ۰/۱ مولار، (۴) پتاسیم عصاره گیری شده با روش بی کربنات آمونیوم دی تی پی ای، (۵) پتاسیم عصاره گیری شده با روش استات آمونیوم ۱ مولار و (۶) پتاسیم عصاره گیری شده با روش اسید نیتریک مولار و جوشان



شکل ۲. مقدار پتاسیم آزاد شده توسط دو عصاره گیر در خاک های شماره ۷ و ۱۳

به آزاد شدن یون هیدروژن و توانایی کمپلکس کردن لیگاندهای سیترات ارتباط دادند. علاوه بر این، جلالی (۱۹) گزارش کرد که عصاره‌گیر اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار دارای pH برابر با ۲/۸ باعث افزایش حلالیت کلسیم می‌گردد. افزایش حلالیت کلسیم منجر به افزایش مقدار یون کلسیم و افزایش جایگزینی با پتاسیم می‌شود.

همان‌طور که شکل ۲ نشان می‌دهد شیب خط مقدار جمع‌ی پتاسیم آزاد شده در رابطه با زمان در زمان ۱۶۸ ساعت در هر دو عصاره‌گیر متفاوت است. بنابراین، نمودارها به دو خط شامل بخش اول (۲ تا ۱۶۸ ساعت) و بخش دوم (۱۶۸ تا ۲۰۱۷ ساعت) تقسیم و در هر بخش یک مدل سینتیکی برازش داده شد. تفاوت در مقدار شیب می‌تواند به دلیل تفاوت در مکانیسم‌های کنترل‌کننده سرعت واکنش باشد. در زمان ۲ تا ۱۶۸ ساعت بیشتر مقدار پتاسیم آزاد شده از لبه‌های هوادیده است که مکانیسم متفاوتی از آزاد شدن پتاسیم از مکان‌های بین لایه‌ای کانی‌ها دارد (۱۸). بولت و همکاران (۸) گزارش کردند که آزاد شدن سریع پتاسیم از لبه‌ها و بدنال آن آزاد شدن کندتر پتاسیم از مکان‌های بین لایه‌ای کانی‌ها اتفاق می‌افتد. همان‌طور که جدول ۴ نشان می‌دهد دامنه تغییرات پتاسیم عصاره‌گیری شده با کلرید کلسیم و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار در پایان بخش اول (پس از ۱۶۸ ساعت) به ترتیب ۵۵ تا ۲۲۹ و ۹۵ تا ۳۶۷ میلی‌گرم در کیلوگرم است. هم‌چنین دامنه تغییرات پتاسیم عصاره‌گیری شده با کلرید کلسیم و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار در پایان بخش دوم (۱۶۸ تا ۲۰۱۷ ساعت) به ترتیب ۵۱ تا ۱۱۹ و ۷۹ تا ۵۹۹ میلی‌گرم در کیلوگرم است.

نتایج برازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های آزاد شدن پتاسیم در بخش اول (۲ تا ۱۶۸ ساعت) و بخش دوم (۱۶۸ تا ۲۰۱۷ ساعت) در عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار در جدول ۵ آورده شده است. مقایسه ضریب تشخیص ( $R^2$ ) و خطای استاندارد برآورد (SE) نشان داد که معادله‌های انتشار پارابولی، تابع توانی و الوویچ ساده دارای بیشترین  $R^2$  و کمترین خطای استاندارد تخمین هستند و توانایی

دامنه تغییرات وسیعی است (جدول ۴). مقدار پتاسیم آزاد شده در پایان ۲۰۱۷ ساعت در دامنه ۱۱۱ (خاک شماره ۱۲) تا ۴۱۱ (خاک شماره ۱۰) میلی‌گرم در کیلوگرم در عصاره‌گیر کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار و در دامنه ۱۷۷ (خاک شماره ۷) تا ۱۱۹۹ (خاک شماره ۱۱) میلی‌گرم در کیلوگرم در عصاره‌گیر اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار است. تفاوت در مقدار پتاسیم آزاد شده خاک‌ها در یک عصاره‌گیر می‌تواند به دلیل تفاوت در مقدار رس، سیلت و نوع کانی‌های رسی باشد.

محققین زیادی از عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار (۱۸، ۲۰ و ۲۵) و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار (۱۹ و ۴۳) برای مطالعه سرعت آزاد شدن پتاسیم استفاده کرده‌اند.

الگوی آزاد شدن پتاسیم در هر دو عصاره‌گیر مشابه است، اما عصاره‌گیر اسید سیتریک مقدار پتاسیم بیشتری نسبت به عصاره‌گیر کلرید کلسیم آزاد کرده است. همان‌طور که جدول ۴ نشان می‌دهد در همه خاک‌های مورد مطالعه مقدار پتاسیم آزاد شده به وسیله عصاره‌گیر اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار به صورت معنی‌داری (سطح اطمینان ۰/۵) بیشتر از مقدار پتاسیم آزاد شده به وسیله عصاره‌گیر کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار است. مقدار بیشتر پتاسیم آزاد شده به وسیله اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار به دلیل حضور یون  $H^+$  حاصل از تجزیه این اسید و هم‌چنین قابلیت کمپلکس‌کنندگی لیگاندهای سیترات است. اسیدهای آلی با وزن ملکولی کم با گروه‌های عامل  $COOH$  و  $OH$  توانایی تشکیل کمپلکس فلز- ماده آلی در محلول با یون‌های فلزی موجود در ساختار کانی‌ها دارد (۲۳ و ۳۹) بنابراین باعث افزایش تجزیه کانی‌ها می‌شوند، درحالی‌که یون‌های پتاسیم سطوح کانی‌ها به وسیله کاتیون  $Ca^{2+}$  تبادل می‌شوند. به دلیل اندازه بزرگتر کاتیون هیدراته کلسیم ( $4/3 \text{ \AA}$ ) نسبت به کاتیون هیدراته پتاسیم ( $3/3 \text{ \AA}$ ) به راحتی امکان جایگزینی پتاسیم بین لایه‌ای را ندارد (۳۴). سرنی‌واساراوا و همکاران (۴۲) گزارش کردند که مقدار پتاسیم آزاد شده به وسیله اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار بیشتر از مقدار پتاسیم آزاد شده به وسیله کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار است. ایشان علت تفاوت مقدار پتاسیم آزاد شده را

جدول ۴. مقدار تجمعی پتاسیم آزادشده (میلی گرم در کیلوگرم) با استفاده از عصاره گیرهای کلرید کلسیم و اسید سیتریک \*

شماره خاک	کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار			اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار		
	۱۶۸-۲ ساعت	۲۰۱۷-۱۶۸ ساعت	۲۰۱۷-۲ ساعت	۱۶۸-۲ ساعت	۲۰۱۷-۱۶۸ ساعت	۲۰۱۷-۲ ساعت
۱	۱۵۲	۹۰	۲۴۲	۱۱۳	۲۰۶	۳۱۹
۲	۱۶۷	۹۳	۲۶۰	۱۱۹	۱۸۸	۳۰۷
۳	۲۲۸	۱۱۹	۳۴۷	۱۳۴	۲۳۵	۳۶۹
۴	۵۵	۶۸	۱۲۳	۱۱۰	۱۱۶	۲۲۶
۵	۱۸۳	۸۱	۲۰۲	۱۱۱	۱۴۷	۲۵۸
۶	۱۹۱	۹۳	۲۸۴	۳۷۵	۲۵۶	۶۳۱
۷	۶۴	۵۱	۱۱۵	۸۲	۹۵	۱۷۷
۸	۱۷۳	۷۶	۲۴۹	۱۲۱	۲۰۷	۳۲۸
۹	۱۳۷	۷۸	۲۱۵	۲۶۰	۲۰۸	۴۶۸
۱۰	۲۲۹	۱۱۲	۴۱۱	۲۶۸	۳۶۷	۶۳۵
۱۱	۱۲۱	۹۳	۲۷۶	۸۷۸	۳۲۱	۱۱۹۹
۱۲	۶۷	۴۴	۱۱۱	۷۹	۱۴۷	۲۲۶
۱۳	۲۰۵	۱۰۸	۳۱۳	۱۹۰	۳۰۲	۴۹۲
۱۴	۷۸	۶۹	۱۴۷	۸۴	۱۰۵	۱۸۹
۱۵	۱۷۲	۹۲	۲۶۴	۱۱۶	۱۹۳	۳۰۹
میانگین*	۱۵۲	۸۵	۲۳۷a	۱۸۴	۲۰۶	۳۹۰b

\*: میانگین‌ها دارای حروف متفاوت، تفاوت معنی‌داری در سطح ۵ درصد دارند.

بیان مکانیسم و سرعت آزادشدن واکنش را دارند.

ضرایب سرعت معادلات سینتیکی مورد استفاده در توصیف پتاسیم آزادشده در دو عصاره‌گیر کلرید کلسیم و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار به ترتیب در جدول‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که قبلاً بیان شد، در زمان ۲ تا ۱۶۸ ساعت (بخش اول) آزادشدن پتاسیم به وسیله عصاره‌گیر کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار با استفاده از معادله الویچ ساده توصیف می‌شود. ضریب  $\beta$  در این معادله نشان‌دهنده ضریب سرعت آزادشدن پتاسیم است. این ضریب دارای دامنه ۰/۰۲۳ (خاک شماره ۱۰) تا  $0.099 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (خاک شماره ۴) است. تفاوت بین مقادیر  $\beta$  نشان‌دهنده تفاوت توانایی خاک‌ها در تأمین پتاسیم است. ضریب  $b$  در معادله تابع توانی نیز نشان‌دهنده ضریب سرعت آزادشدن پتاسیم است. این ضریب در زمان ۲ تا ۱۶۸

ساعت و در محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار در دامنه ۰/۲۴ (خاک شماره ۳) تا  $0.44 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (خاک شماره ۴) است. همان‌طور که جدول ۶ نشان می‌دهد ضریب  $b$  در معادله تابع توانی در همه خاک‌ها کمتر از یک است و نشان‌دهنده این است که سرعت آزادشدن پتاسیم با زمان کاهش می‌یابد. ضریب  $R$  در معادله انتشار پارابولیکی ضریب سرعت آزادشدن پتاسیم است و این ضریب در زمان ۲ تا ۱۶۸ ساعت و در محلول کلرید کلسیم دارای دامنه  $0.3/81 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$  (خاک شماره ۴) تا  $15/54 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$  (خاک شماره ۱۰) می‌باشد. در زمان ۱۶۸ تا ۲۰۱۷ ساعت (بخش دوم) آزادشدن پتاسیم به وسیله عصاره‌گیر کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار با استفاده از معادله انتشار پارابولیکی توصیف شد. ضریب  $R$  در این معادله ضریب سرعت آزادشدن پتاسیم است. این ضریب دارای دامنه  $1/57$  (خاک شماره ۱۲) تا



جدول ۵. ضریب تشخیص ( $R^2$ ) و خطای استاندارد تخمین ( $SE$ ) معادلات مختلف مورد استفاده در توصیف پتاسیم آزاد شده در محلول کلرید کلسیم و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار در خاک‌های مورد مطالعه \*

میانگین	بخش ۲		بخش ۱		مدل
	SE	$R^2$	SE	$R^2$	
میانگین دامنه	دامنه	میانگین	دامنه	میانگین	دامنه
			کلرید کلسیم		
۲/۱۱	۰/۴۲-۵/۹۴	۰/۹۴	۱۳/۰۵	۲/۱۶-۴۲/۹	۰/۸۷
		۰/۹۰-۰/۹۶			۰/۷۹-۰/۹۲
۱۵/۵۸	۸/۱۳-۲۱/۵	۰/۹۰	۱۰/۱۵	۵/۱۹-۲۰/۳	۰/۹۳
		۰/۸۵-۰/۹۴			۰/۹۰-۰/۹۶
۱/۶۷	۰/۸۹-۴/۹۶	۰/۹۹	۶/۰۵	۱/۴۴-۱۴/۷	۰/۹۵
		۰/۹۷-۰/۹۹			۰/۹۱-۰/۹۹
۳/۲۶	۱/۹۶-۴/۵۰	۰/۹۶	۴/۰۶	۱/۴۶-۹/۷۱	۰/۹۷
		۰/۹۳-۰/۹۸			۰/۹۴-۰/۹۹
۲/۷۵	۱/۲۳-۵/۳۴	۰/۹۸	۴/۶۹	۱/۲۹-۱۰/۷	۰/۹۵
		۰/۹۶-۰/۹۹			۰/۹۲-۰/۹۹
			اسید سیتریک		
۸/۷۳	۱/۱۴-۲۳/۹	۰/۹۸	۱۲/۷۲	۴/۰۲-۳۷/۸	۰/۹۳
		۰/۹۳-۰/۹۹			۰/۸۸-۰/۹۸
۲۱/۰۷	۴/۸۳-۸۴/۳	۰/۸۱	۸/۹۵	۳/۸۴-۱۸/۸	۰/۹۷
		۰/۷۸-۰/۹۶			۰/۹۴-۰/۹۹
۹/۵۸	۰/۷۶-۳۷/۴	۰/۹۷	۵/۳۷	۱/۳۱-۹/۸۹	۰/۹۸
		۰/۷۶-۰/۹۹			۰/۹۶-۰/۹۹
۱۴/۳۸	۲/۰۵-۵۷/۰	۰/۹۴	۱۰/۱۴	۵/۲۳-۲۹/۳	۰/۹۵
		۰/۷۸-۰/۹۹			۰/۹۰-۰/۹۹
۱۰/۵۲	۱/۷۰-۳۵/۸	۰/۹۵	۵/۱۱	۱/۶۵-۱۰/۳	۰/۹۷
		۰/۷۸-۰/۹۹			۰/۹۵-۰/۹۹

\*  $SE$ : برحسب  $mg\ kg^{-1}$  و کلیه ضرایب تشخیص ( $R^2$ ) در سطح اطمینان ۵ درصد معنی‌دار هستند.

بخش ۱ مقدار پتاسیم آزاد شده در ۲ تا ۱۶۸ ساعت و بخش ۲ مقدار پتاسیم آزاد شده در ۱۶۸ تا ۲۰۱۷ ساعت است.

جدول ۶. ضرایب سرعت معادلات سینتیکی مورد استفاده در توصیف پتانسیم آزادشده در محلول کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار در خاک‌های مورد مطالعه

شماره خاک	انتشار پارابولیکی				الرویح ساده				تایع توانی
	بخش ۱		بخش ۲		بخش ۱		بخش ۲		
	a	R	a	R	a	β	a	β	B
	mg kg <sup>-1</sup>	h <sup>-1/2</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	h <sup>-1/2</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	h <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	h <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
۱	۳۸/۳۶	۸/۹۳	۱۰۲/۰۰	۲/۹۳	۱۸/۴۱	۰/۰۴۱	-۹۳/۴۹	۰/۰۲۳	۳۳/۱۵
۲	۴۶/۰۱	۹/۶۷	۱۱۵/۵۰	۳/۰۲	۲۴/۰۰	۰/۰۳۸	-۸۵/۶۰	۰/۰۲۳	۳۹/۷۷
۳	۷۹/۰۹	۱۱/۹۹	۱۶۴/۰۰	۳/۹۶	۵۱/۰۵	۰/۰۳۰	-۱۰۴/۴۰	۰/۰۱۷	۶۸/۱۷
۴	۴/۳۷	۳/۸۱	۱۳/۹۴	۲/۳۰	-۳/۳۱	۰/۰۹۹	-۱۴۰/۱۰	۰/۰۳۰	۵/۸۴
۵	۱۱/۵۶	۸/۶۷	۷۶/۹۴	۲/۷۴	-۵/۷۷	۰/۰۴۳	-۱۰۷/۹۰	۰/۰۲۵	۱۵/۱۳
۶	۵۴/۹۴	۱۰/۷۰	۱۳۹/۰۰	۳/۱۷	۳۱/۱۵	۰/۰۳۴	-۷۵/۳۴	۰/۰۲۳	۴۸/۵۲
۷	۱۴/۲۵	۳/۹۱	۳۸/۵۷	۱/۶۰	۴/۹۹	۰/۰۹۳	-۶۹/۲۳	۰/۰۴۳	۱۱/۹۲
۸	۵۶/۴۶	۹/۴۱	۱۳۲/۳۰	۲/۵۵	۳۳/۶۴	۰/۰۳۸	-۴۰/۵۷	۰/۰۲۷	۴۶/۹۰
۹	۲۸/۷۴	۸/۴۵	۹۵/۳۶	۲/۶۰	۹/۴۰	۰/۰۴۳	-۸۰/۸۹	۰/۰۲۶	۲۴/۳۹
۱۰	۱۰۹/۵۰	۱۵/۵۴	۲۲۲/۱۰	۳/۶۹	۷۰/۸۵	۰/۰۲۳	-۸/۶۸	۰/۰۱۸	۹۰/۷۴
۱۱	۳۹/۶۴	۱۱/۳۸	۱۲۹/۶۰	۳/۱۵	۱۴/۳۹	۰/۰۳۲	-۸۱/۵۶	۰/۰۲۲	۳۵/۴۱
۱۲	۱۰/۸۶	۴/۴۰	۳۹/۸۴	۱/۵۷	۷/۰۵	۰/۰۸۵	-۶۵/۳۷	۰/۰۴۴	۱۱/۵۳
۱۳	۵۳/۲۵	۱۲/۲۶	۱۴۸/۷۰	۳/۶۰	۲۴/۵۸	۰/۰۲۹	-۹۵/۹۲	۰/۰۱۹	۴۴/۸۸
۱۴	۱۳/۶۶	۵/۰۷	۴۱/۰۹	۲/۲۸	۲/۳۳	۰/۰۷۲	-۱۱۳/۳۰	۰/۰۳۰	۱۲/۲۹
۱۵	۴۱/۱۱	۱۰/۳۶	۱۲۱/۰۰	۳/۱۴	۱۸/۳۰	۰/۰۳۵	-۹۲/۲۹	۰/۰۲۱	۳۶/۴۲

بخش ۱ مقدار پتاسیم آزاد شده در ۲ تا ۱۶۸ ساعت و بخش ۲ مقدار پتاسیم آزاد شده در ۱۶۸ تا ۲۰۱۷ ساعت است.  
جدول ۷. ضرایب سرعت معادلات سینتیکی مورد استفاده در توصیف پتاسیم آزاد شده در محلول اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار در خاک‌های مورد مطالعه

شماره خاک	انتشار پارابولیکی						الرویح ساده						تابع توانی	
	بخش ۱		بخش ۲		بخش ۱		بخش ۲		بخش ۱		بخش ۲		بخش ۲	
	a	R	a	R	a	β	a	β	a	β	a	a	b	b
۱	۱۲/۹۳	۱۵۷/۴۰	۳/۰۳	۱۵/۶۳	۱۵/۶۳	۰/۰۲۸	-۴۶/۹۶	۰/۰۲۲	۳۴/۸۴	۰/۳۳	۷۶/۱۷	۵۲/۹۸	۰/۲۲	۰/۱۸
۲	۱۱/۹۷	۱۲۸/۸۰	۳/۶۲	۱۱/۵۳	۱۱/۵۳	۰/۰۳۱	-۱۱۸/۰۰	۰/۰۱۸	۳۱/۹۹	۰/۳۳	۵۲/۹۸	۰/۲۲	۰/۲۲	
۳	۱۳/۰۵	۱۷۶/۰۰	۴/۰۵	۳۳/۵۰	۳۳/۵۰	۰/۰۲۸	-۹۹/۰۷	۰/۰۱۶	۳۵/۲۱	۰/۲۸	۷۸/۷۳	۰/۲۰	۰/۲۰	
۴	۹/۱۲	۶۸/۱۶	۲/۸۱	-۱۷/۳۸	-۱۷/۳۸	۰/۰۴۲	-۱۲۵/۰۰	۰/۰۲۴	۲۳/۷۵	۰/۵۳	۲۴/۳۹	۰/۲۷	۰/۲۷	
۵	۱۰/۲۰	۸۹/۶۵	۳/۳۳	-۵/۶۳	-۵/۶۳	۰/۰۳۷	-۱۳۴/۰۰	۰/۰۲۱	۲۶/۸۱	۰/۴۰	۳۴/۷۱	۰/۲۵	۰/۲۵	
۶	۱۵/۶۳	-۱۳۳/۱۰	۲/۰۳۰	۱۵/۷۹	۱۵/۷۹	۰/۰۲۴	-۱۴۸/۰۰	۰/۰۰۳	۴۰/۷۶	۰/۳۱	۷/۶۱	۰/۶۱	۰/۶۱	
۷	۶/۹۴	۵۰/۸۸	۲/۵۶	-۷/۹۰	-۷/۹۰	۰/۰۵۵	-۱۲۲/۷۰	۰/۰۲۶	۱۷/۹۴	۰/۴۳	۱۷/۹۶	۰/۲۹	۰/۲۹	
۸	۱۳/۷۱	۱۵۶/۹۰	۳/۲۵	۱۰/۸۸	۱۰/۸۸	۰/۰۲۷	-۶۵/۰۳	۰/۰۲۱	۳۶/۱۱	۰/۳۴	۷۲/۳۹	۰/۱۹	۰/۱۹	
۹	۱۴/۷۶	-۹۳/۵۹	۱۴/۰۶	۱۴/۰۶	۱۴/۰۶	۰/۰۲۶	-۹۹/۵/۳۰	۰/۰۰۵	۳۷/۶۰	۰/۴۳	۷/۵۶	۰/۵۵	۰/۵۵	
۱۰	۲۱/۸۴	۷۱/۳۳	۱۳/۹۵	۳۵/۱۰	۳۵/۱۰	۰/۰۱۷	-۸۲/۵/۲۰	۰/۰۰۵	۵۷/۶۱	۰/۳۰	۳۸/۶۷	۰/۳۷	۰/۳۷	
۱۱	۲۲/۴۴	-۲۴۴/۵۰	۲۹/۶۲	-۲۲/۶۱	-۲۲/۶۱	۰/۰۱۷	-۲۲۰/۲/۱۰	۰/۰۰۲	۵۷/۴۳	۰/۴۲	۸/۰۰	۰/۶۴	۰/۶۴	
۱۲	۹/۷۵	۱۰۹/۰۰	۲/۲۱	۵/۷۸	۵/۷۸	۰/۰۳۸	-۴۱/۹۰	۰/۰۳۰	۲۵/۹۲	۰/۳۴	۵۰/۷۰	۰/۱۸	۰/۱۸	
۱۳	۲۱/۸۷	۲۱۷/۹۰	۴/۹۱	۱۶/۶۲	۱۶/۶۲	۰/۰۱۷	-۱۰۵/۳۰	۰/۰۱۴	۵۷/۰۹	۰/۴۱	۱۰۳/۴۱	۰/۱۹	۰/۱۹	
۱۴	۷/۴۲	۵۸/۳۶	۲/۶۱	-۶/۴۷	-۶/۴۷	۰/۰۵۱	-۱۱۷/۶۰	۰/۰۲۶	۱۹/۴۰	۰/۴۳	۲۱/۳۳	۰/۲۷	۰/۲۷	
۱۵	۱۲/۳۹	۱۲۸/۰۰	۲/۶۵	۹/۰۰	۹/۰۰	۰/۰۳۰	-۱۱۷/۱۰	۰/۰۱۹	۵۳/۸۹	۰/۳۵	۵۳/۸۹	۰/۲۲	۰/۲۲	

(خاک شماره ۱۲) تا  $29/62 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$  (خاک شماره ۱۱) است. ضریب  $b$  در معادله تابع توانی نیز نشان‌دهنده شیب و شاخص سرعت آزادشدن پتاسیم است. این ضریب در زمان ۱۶۸ تا ۲۰۱۷ ساعت و در محلول کلرید کلسیم دارای دامنه  $0/18$  (خاک‌های شماره ۱ و ۱۲) تا  $0/64 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (خاک شماره ۱۱) است. ضریب  $\beta$  در معادله الویچ ساده ضریب سرعت آزادشدن پتاسیم است و دارای دامنه  $0/02$  (خاک شماره ۱۱) تا  $0/03 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (خاک شماره ۱۲) می‌باشد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد ضرایب سرعت آزادشدن پتاسیم در محلول اسید سیتریک  $0/01$  مولار بیشتر از سرعت آزادشدن پتاسیم در محلول کلرید کلسیم  $0/01$  مولار است. برآش معادله انتشار پارابولیکی نشان‌دهنده این است که انتشار فرآیند کنترل کننده آزادشدن پتاسیم در خاک‌های مورد مطالعه است (۲۸). همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند خاک‌های شماره ۱۰ و ۱۱ دارای بیشترین سرعت آزادسازی پتاسیم در بین خاک‌های مورد مطالعه هستند که می‌تواند به دلیل تفاوت در نوع و مقدار انواع رس در این خاک‌ها با خاک‌های دیگر باشد. توانایی معادله‌های مختلف مورد استفاده در این تحقیق در توصیف سرعت آزادشدن پتاسیم توسط محققین زیادی گزارش شده است. توانایی معادله الویچ ساده در توصیف آزاد شدن پتاسیم توسط حسین‌پور (۲)، جلالی (۲۰)، لو و همکاران (۲۶) و حسین‌پور و صفری سنجانی (۱۸)، توانایی توصیف پتاسیم آزاد شده توسط معادله تابع توانی به وسیله کاکس و جورن (۱۰)، جلالی (۱۹) و لو و همکاران (۲۶) و توانایی توصیف پتاسیم آزاد شده توسط معادله انتشار پارابولیکی توسط حسین‌پور (۲)، مارتین و اسپارکس (۲۸)، هالوین و وست‌فال (۱۶)، هالوین و همکاران (۱۷)، سیمارد و همکاران (۳۷)، دیلون و دیلون (۱۳)، سرنی و اساراوا و همکاران (۴۳) و لو و همکاران (۲۶) گزارش شده است.

هم‌بستگی پتاسیم استخراج شده با روش‌های شیمیایی و پتاسیم آزاد شده با استفاده از عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و

$3/96 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$  (خاک شماره ۱۰) است. ضریب  $b$  در معادله تابع توانی نیز نشان‌دهنده شیب و شاخص سرعت آزادشدن پتاسیم است. این ضریب در زمان ۱۶۸ تا ۲۰۱۷ ساعت و در محلول کلرید کلسیم  $0/01$  مولار در دامنه  $0/15$  (خاک شماره ۱۰) تا  $0/40 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (خاک شماره ۴) است. ضریب  $b$  در معادله تابع توانی در همه خاک‌ها کمتر از یک است و نشان‌دهنده این است که سرعت آزادشدن پتاسیم با زمان کاهش می‌یابد. ضریب  $\beta$  در معادله الویچ ساده ضریب سرعت آزادشدن پتاسیم است و دارای دامنه  $0/017$  (خاک شماره ۳) تا  $0/44 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (خاک شماره ۱۲) می‌باشد.

در زمان ۲ تا ۱۶۸ ساعت (بخش اول) آزادشدن پتاسیم در محلول اسید سیتریک  $0/01$  مولار با استفاده از معادله تابع توانی توصیف می‌شود. ضریب  $b$  در معادله تابع توانی نشان‌دهنده ضریب سرعت آزادشدن پتاسیم است. این ضریب در زمان ۲ تا ۱۶۸ ساعت و در محلول اسید سیتریک دارای دامنه  $0/28$  (خاک شماره ۳) تا  $0/53 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (خاک شماره ۴) است. همان‌طور که جدول ۷ نشان می‌دهد ضریب  $b$  در معادله تابع توانی در همه خاک‌ها کمتر از یک است و نشان‌دهنده این است که سرعت آزادشدن پتاسیم با زمان کاهش می‌یابد. ضریب  $R$  در معادله انتشار پارابولیکی ضریب سرعت آزاد شدن پتاسیم است و این ضریب در زمان ۲ تا ۱۶۸ ساعت و در محلول اسید سیتریک دارای دامنه  $6/94$  (خاک شماره ۷) تا  $\text{mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$  (خاک شماره ۱۱) می‌باشد. ضریب  $\beta$  در معادله الویچ نشان‌دهنده ضریب سرعت آزادشدن پتاسیم است. این ضریب در زمان ۲ تا ۱۶۸ ساعت و در محلول اسید سیتریک دارای دامنه  $0/017$  (خاک شماره ۷، ۱۱ و ۱۳) تا  $0/55 \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (خاک شماره ۷) است. تفاوت بین مقادیر  $\beta$  نشان‌دهنده تفاوت در توانایی تأمین پتاسیم در خاک‌هاست. در زمان ۱۶۸ تا ۲۰۱۷ ساعت (بخش ۲) آزادشدن پتاسیم در محلول اسید سیتریک  $0/01$  مولار با استفاده از معادله انتشار پارابولیکی توصیف می‌شود. ضریب  $R$  در این معادله نشان‌دهنده شیب خط و ضریب پخشیدگی پتاسیم است. این ضریب دارای دامنه  $2/21$

جدول ۸ همبستگی پتاسیم استخراج شده با روش‌های مختلف و پتاسیم آزاد شده با عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار

عصاره‌گیر	زمان (ساعت)	<sup>۱</sup> SrCl <sub>2</sub> -K	<sup>۲</sup> CaCl <sub>2</sub> -K	<sup>۳</sup> BaCl <sub>2</sub> -K	<sup>۴</sup> AB-DTPA-K	<sup>۵</sup> NH <sub>4</sub> OAc-K	<sup>۶</sup> HNO <sub>3</sub> -K
کلرید کلسیم	۲-۱۶۸	۰/۸۶**	۰/۸۶**	۰/۵۵*	۰/۶۸**	۰/۶۰*	۰/۷۱**
	۱۶۸-۲۰۱۷	۰/۸۵**	۰/۸۲**	۰/۷۲**	۰/۷۳**	۰/۶۸**	۰/۶۵**
	۲-۲۰۱۷	۰/۹۱**	۰/۸۷**	۰/۷۸**	۰/۸۰**	۰/۷۴**	۰/۶۳**
اسید سیتریک	۲-۱۶۸	۰/۸۶**	۰/۸۱**	۰/۸۲**	۰/۷۸**	۰/۷۴**	۰/۵۷*
	۱۶۸-۲۰۱۷	۰/۷۵**	۰/۷۲**	۰/۸۳**	۰/۷۱**	۰/۶۹**	۰/۵۲*
	۲-۲۰۱۷	۰/۸۱**	۰/۷۶**	۰/۸۲**	۰/۷۶**	۰/۷۲**	۰/۵۲*

۱) پتاسیم عصاره‌گیری شده با روش کلرید استرانسیم ۰/۰۰۲ مولار، ۲) پتاسیم عصاره‌گیری شده با روش کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار، ۳) پتاسیم عصاره‌گیری شده با روش کلرید باریم ۰/۱ مولار، ۴) پتاسیم عصاره‌گیری شده با روش بیکرنات آمونیوم دی‌تی‌پی‌ای، ۵) پتاسیم عصاره‌گیری شده با روش استات آمونیوم ۱ مولار و ۶) پتاسیم عصاره‌گیری شده با روش اسید نیتریک مولار و جوشان  
 \*\*: معنی‌دار در سطح اطمینان ۱٪، \*: معنی‌دار در سطح اطمینان ۵٪

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه به بررسی سرعت آزاد شدن پتاسیم به وسیله عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار در برخی خاک‌های استان چهارمحال و بختیاری پرداخته شد. نتایج نشان داد که به دلیل تفاوت در خصوصیات آزادسازی پتاسیم توسط خاک‌ها، مقدار پتاسیم آزاد شده پس از ۲ تا ۱۶۸ ساعت و ۱۶۸ تا ۲۰۱۷ ساعت در خاک‌ها متفاوت است. بنابراین بر مقادیر پتاسیم آزاد شده برای هر خاک ۲ معادله (خط ۱ زمان ۲ تا ۱۶۸ ساعت و خط ۲ زمان ۱۶۸ تا ۲۰۱۷ ساعت) برازش داده شد. سرعت آزاد شدن پتاسیم در خط ۱ سریع و سپس تا رسیدن به تعادل ادامه پیدا می‌کند. در هر دو خط و دو عصاره‌گیر معادله‌های انتشار پارابولیکی، تابع توانی و الوویچ ساده دارای بیشترین ضریب تشخیص و حداقل خطای استاندارد تخمین بودند. اطلاعات به دست آمده از مدل‌های ریاضی در توصیف مکانیسم آزاد شدن پتاسیم در برآورد ظرفیت تأمین پتاسیم در خاک‌ها می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. هم‌چنین نتایج نشان داد که همبستگی بین پتاسیم آزاد شده با استفاده از

اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار در زمان‌های ۲ تا ۱۶۸ ساعت، ۱۶۸ تا ۲۰۱۷ ساعت و ۲ تا ۲۰۱۷ ساعت در جدول ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که این جدول نشان می‌دهد همبستگی قوی (به غیر از عصاره‌گیر اسید نیتریک مولار و جوشان) بین پتاسیم استخراج شده با روش‌های شیمیایی و پتاسیم آزاد شده با استفاده از عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار در زمان‌های مختلف عصاره‌گیری وجود دارد. همبستگی بین پتاسیم استخراج شده به وسیله عصاره‌گیر اسید نیتریک مولار و جوشان با مقادیر آزاد شده پتاسیم توسط هر دو عصاره‌گیر همبستگی کمتری نسبت به سایر عصاره‌گیرها دارد. این همبستگی پایین‌تر می‌تواند به دلیل عدم توانایی دو عصاره‌گیر در آزادسازی زیاد پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌های مورد مطالعه باشد. با توجه به همبستگی پتاسیم آزاد شده در مطالعات سینتیکی با پتاسیم عصاره‌گیری شده با روش‌های شیمیایی می‌توان نتیجه گرفت که هر دو روش می‌توانند قدرت فراهم کردن پتاسیم خاک‌ها را بیان کنند. اما برای تعیین شاخص قابلیت استفاده پتاسیم لازم است با کاشت گیاه، مناسب بودن روش‌های سینتیکی و شیمیایی را در ارزیابی پتاسیم قابل استفاده بررسی شود.

عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار با روش‌های سینتیکی و روش‌های شیمیایی در ارزیابی پتاسیم پتاسیم عصاره‌گیری‌شده با سایر روش‌های شیمیایی قابل استفاده گیاه بررسی شود. معنی‌دار است. در پایان پیشنهاد می‌شود مناسب بودن

### منابع مورد استفاده

۱. بحرینی طوحان، م.، ا. دودی‌پور و ع. موحدی نایینی. ۱۳۸۹. سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی با استفاده از اسید نیتریک و کلرید کلسیم رقیق در خاک‌های زراعی سری‌های غالب استان گلستان. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی ۵۳ (۴): ۱۱۳-۱۲۵.
۲. حسین‌پور، ع.ر. ۱۳۸۳. کاربرد معادلات سینتیکی در توصیف سرعت آزادشدن پتاسیم غیرتبادلی در شماری از خاک‌های همدان. علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی ۳(۸): ۸۵-۹۳.
۳. شهبازی، ک. و ک. بازرگان. ۱۳۸۹. سینتیک آزادشدن پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌ها با استفاده از روش تترافنیل‌بران سدیم. مجله تحقیقات خاک و آب ایران (۴۱): ۱-۱۰.
4. Al-Kanani T., A.F. Mackenzi and G.J. Ross. 1984. Potassium status of some Quebec Soils: K release by nitric acid and sodium tetraphenylboron as related to particle size and mineralogy. *Can. J. Soil Sci.* 64: 99-106.
5. Askegaard, M., J. Eriksen and A.E. Johnston. 2004. Sustainable management of potassium. PP. 85-102. *In: Schjning, P., S. Elmholt and B.T. Christensen. (Eds). Managing Soil Quality - Challenges in Modern Agriculture.* CAB International, Wallingford.
6. Askegaard, M., H.C.B. Hansen and J.K. Schjoerring. 2005. Acation exchange resin method for measuring long-term potassium release rate from soil. *Plant Soil* 271:63-74.
7. Barber, S.A. 1994. *Soil Nutrient Bioavailability.* John Wiley & Sons, Inc., New York, 414 pp.
8. Bolt, G.A., M.E. Sumner and A. Kamphort. 1963. A study of the equilibria between three categories of potassium in illitic soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 27: 294-299.
9. Chubin, R. G. and J.J. Street. 1981. Adsorption of Cadmium on soil constituents in the presence of complexing ligands. *J. Environ. Qual.* 10:225-228.
10. Cox, A.E. and B.C. Joern. 1997. Release kinetics of nonexchangeable potassium using sodium tetraphenyl boron. *Soil Sci.* 162: 588-598.
11. Cox, A.E., B.C. Joern, S.M. Brouder and D. Gao. 1999. Plant available potassium assessment with a modified sodium tetraphyboron method. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63: 902-911.
12. Dhillon, S.K. and K.S. Dhillon. 1990. Kinetics of release of nonexchangeable potassium by cation-saturated resins from red (Alfisol), black (Vertisols) and alluvial (Inceptisols) soils of India. *Geoderma* 47: 283-300.
13. Dhillon, S.K. and K.S. Dhillon. 1992. Kinetics of release of potassium by sodium tetraphenylboron from some top soil samples of red (Alfisol), black (Vertisol) and alluvial (Inceptisols and Entisols) soils of India. *Fertilizer Research.* 32: 135-138.
14. Gee, G.W. and J.W. Bauder. 1986. Particle size analysis. PP. 404-407. *In: Klute, A. (Ed.). Methods of Soil Analysis. Part 1. 2<sup>nd</sup> ed., Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.*
15. Gil-Sotres, F. and B. Rubio. 1992. Kinetics and structural effects of the extraction of nonexchangeable potassium from the clay fractions of soils of Galicia (N.W. Spain). *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 23: 143--156.
16. Havlin, J.L. and D.G. Westfall. 1985. Potassium release kinetics and plant response in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 366--370.
17. Havlin, J.L. and 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.
18. Hosseinpour, A.R. and A.A. Safari Sinigani. 2007. Soil potassium-release characteristics and the correlation of its parameters with garlic plant indices. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 38: 107--118.
19. Jalali, M. 2005. Release kinetics of nonexchangeable potassium in calcareous soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 36: 1903-1917.
20. Jalali, M. 2006. Kinetics of non-exchangeable potassium release and availability in some calcareous soils of western Iran. *Geoderma* 135: 63-71.

21. Jungk A and N. Claassen. 1997. Ion diffusion in the soil-root system. *Adv. Agron.* 61: 53-110.
22. Knudsen, D., G.A. Peterson and P.F. Pratt. 1982. Lithium, sodium and potassium. PP.225-245. *In: Page A.L. (Ed.) Methods of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties; Soil Science Society of America Journal, Madison, Wis.*
23. Kononova, M.M., I.V. Aleksandrova and N.A. Titova. 1964. Decomposition of silicates by organic substances in the soil. *Soviet Soil Sci.* 9: 1005-1014 (English Translation).
24. Loeppert, R.H. and D.L. Suarez. 1996. Carbonate and gypsum. PP.437-474. *In: Sparks, D.L. (Ed.) Methods of Soil Analysis. Soil Science Society of America Journal, Madison.*
25. Lopez-Pineiro, A. and A. Garcia Navarro. 1997. Potassium release kinetics and availability in unfertilized vertisols of southwestern Spain. *Soil Sci.* 162: 912--918.
26. Lu, X.N., J.M. Xu, W.Z. Ma and Y.F. Lu. 2007. Comparison of seven kinetic equations for K release and application of kinetic parameters. *Pedosphere* 17(1): 124--129.
27. Lu, X.N., M.H. Zhang, and J.M. Xu. 2002. Potassium release rates from Ustisols and their application. *Plant Soil.* 246: 23-29.
28. Martin, H.W. and D.L. Sparks, 1983. Kinetics of nonexchangeable potassium release from two coastal plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 883--887.
29. Mench, M. and E. Martin. 1991. Mobilization of Cadmium and other metals from two soils by root exudates of *Zea mays* L., *Nicotianatabacum* L. and *Nicotianarustica* L. *Plant Soil.* 132:187-196.
30. Nelson, D.W. and L.E. Sommers. 1996. Carbon, organic carbon, and organic matter. PP. 961-1010. *In: Sparks, D.L. (Ed.) Methods of Soil Analysis. Soil Science Society of America Journal, Madison,*
31. Ogaard, A.F., T. Krogstad and T. Lunnan. 2002. Ability of some Norwegian soils to supply grass with potassium: soil analyses as predictors of K supply from soil. *Soil Use Manage.* 18: 412-420.
32. Rahmatullah, and K. Mengel. 2000. Potassium release from mineral structures by H<sup>+</sup> ion resin. *Geoderma* 96: 291-305.
33. Rhoades, J.D. 1996. Salinity: electrical conductivity and total dissolved solids. PP.417-435. *In: Sparks, D.L. (Ed.) Methods of Soil Analysis. Soil Science Society of America Journal, Madison.*
34. Rich, C.I. 1968. Mineralogy of soil potassium. PP.79-96. *In: Kilmer, V.J. Younts, S.E. and Brady, N.C., (Eds); The Role of Potassium in Agriculture, American Society of Agronomy: Madison, Wisconsin, 79-96.*
35. Robert, M. and J. Berthelin. 1994. Role of biological and biochemical factors in soil mineral weathering. PP.435-495. *In: P. M. Huang and M. Schnitzer (Ed.). Interaction of soil minerals with natural organic and microbes. SSSA Special Pub. 17, SSSA. Madison, WI.*
36. Sharma, R.R. and B.N. Swami. 2000. Studies on kinetics of potassium release in surface horizons of three soil series of Rajasthan. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 48: 472-477.
37. Simard, R.R., T.S. Tran and J. Zizka. 1991. Evaluation of the electroultrafiltration technique (EUF) as a measure for the k supplying power of quebec soils. *Plant Soil* 132: 91-101.
38. Soltanpour, P.N. and A.P. Schwab. 1977. A new soil test for simultaneous extraction of macro- and micro-nutrients in alkaline soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 8(3): 195-207.
39. Song, S.K. and P.M. Huang. 1988. Dynamics of potassium release from potassium bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 383--390.
40. Sparks, D.L. and P.M. Huang. 1985. Physical chemistry of soil potassium. PP.201-276. *In: Munson, R.D. (Ed.) Potassium in Agriculture. Soil Science Society of America Journal, Madison, WI.*
41. Srinivasarao, Ch., D.K. Pal and P.N. Takkar. 1998. Mathematical models to study the kinetics of potassium release from swell-shrink soils of central India in relation to their mineralogy. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 161: 67-71.
42. Srinivasarao, CH., A. Swarup, A. Subba Rao and V. Rajagopal. 1999. Kinetics of nonexchangeable potassium release from a Tropaquept as influenced by long-term cropping, fertilisation and manuring. *Aust. J. Soil Res.* 37: 317-328.
43. Srinivasarao, CH., T.R. Rupa, A. Subba Rao, G. Ramesh and S.K. Bansal. 2006. Release kinetics of nonexchangeable potassium by different extractants from soils of varying mineralogy and depth. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 37: 473-491.
44. Sumner, M.E. and P.M. Miller. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficient. PP.1201-1230. *In: Sparks, D.L. (Ed.) Methods of Soil Analysis. Soil Science Society of America Journal, Madison.*
45. Thomas, G.W. 1996. Soil pH and soil acidity. PP. 475-490. *In: Sparks, D.L. (Ed.) Methods of Soil Analysis. Soil Science Society of America Journal, Madison.*

## Evaluation of Potassium Release Characteristics Using Dilute Calcium Chloride and Citric Acid Solutions in Some Calcareous Soils

A. R. Hosseinpur\*, H. R. Motaghian and T. Reisi Gahroi<sup>1</sup>

(Received : Aug. 22-2011 ; Accepted : Oct. 20-2012)

### Abstract

Information about potassium (K) release characteristics in the Chaharmahal-va-bakhtiari soils is limited. In this study, K release kinetics of fifteen calcareous soils was investigated. Soil samples were extracted using successive extractions with 0.01 M CaCl<sub>2</sub> and citric acid solutions for 2-2017 h at 25±1 °C. Moreover, soil K was determined using 6 chemical extraction methods. The results showed that released K ranged from 111 to 411 mg kg<sup>-1</sup> in calcium chloride solution and from 177 to 1199 mg kg<sup>-1</sup> in citric acid solution for 2017 h. Amounts of extracted K using any extraction methods were different. Result of kinetics study and chemical methods indicates that K supplying power of the soils is different. A plot of cumulative amounts of released K shows a discontinuity in slope at 168 h. Thus, two equations were applied to the total reaction time (2 to 168 and 168 to 2017 h). Moreover, results showed that release kinetics of K conformed fairly well to parabolic diffusion, simplified Elovich and power function models in two segments in 0.01 M CaCl<sub>2</sub> and citric acid. In addition, results showed that correlation between released K by using 0.01 M calcium chloride and citric acid and extracted K using chemical methods was significant. The results of this research showed that kinetic studies and soil testing could be used for evaluating K fertility status of studied soils.

**Keywords:** Release of Potassium, Calcium chloride, Citric acid, Extractant.

---

1. Dept. of Soil Sci., College of Agric., Shahrekord Univ., Shahrekord, Iran

\*: Corresponding Author, Email: hosseinpur-a@agr.sku.ac.ir