

مقایسه اثر آنیون‌های کلرید و ارتوفسفات بر سرعت (سینتیک) رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در تعدادی از خاک‌های آهکی

مرضیه براتی زانیانی¹، علیرضا حسین‌پور و محمد حسن صالحی

دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه شهرکرد؛ marziehbarati99@yahoo.com

استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد؛ hossienpur-a@agr.sku.ac.ir

استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد؛ mehsalehi@yahoo.com

ص 305 - 319

دریافت: 1401/11/27 و پذیرش: 1401/6/6

چکیده

خاک‌های مناطق خشک غنی از کانی‌های حاوی میکا هستند. این خاک‌ها دارای مقدار قابل توجهی پتاسیم بین لایه‌ای برای جذب گیاه می‌باشند. قابلیت دسترسی پتاسیم غیرتبادلی نه تنها به مقدار پتاسیم بین لایه‌ای، بلکه به سرعت رهاسازی پتاسیم از فاز معدنی خاک بستگی دارد. هدف از این پژوهش مقایسه اثر آنیون‌های ارتوفسفات و کلرید بر سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در 10 خاک آهکی بود. سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار در مدت زمان 2017-1 ساعت مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی شامل یک مرحله سریع اولیه (تا 168 ساعت) و یک مرحله آهسته‌تر در هر دو عصاره‌گیر بود. میانگین مقدار تجمعی پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده در عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار پس از 168 ساعت به ترتیب 220/33 و 137/51 میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. میانگین مقدار تجمعی پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده در عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار پس از 2017 ساعت به ترتیب 391/33 و 252/31 میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. نتایج نشان داد که سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در عصاره‌گیر کلرید کلسیم بیشتر از مونوکلسیم فسفات بود. سرعت آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی با معادله‌های مرتبه صفر، الویج ساده شده، تابع توانی و انتشار پارابولیکی در عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار در هر دو بخش توصیف شد. نتایج این تحقیق نشان داد که، آنیون‌های همراه کاتیون می‌توانند بر سرعت آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌ها موثر باشند.

واژه‌های کلیدی: آزاد شدن، معادله مرتبه صفر، مدل الویج ساده شده، تابع توانی، مدل انتشار پارابولیکی

¹ نویسنده مسئول، آدرس: شهرکرد، دانشگاه شهرکرد، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و مهندسی خاک

مقدمه

پتاسیم به عنوان هفتمین عنصر فراوان در پوسته زمین، یکی از عناصر ضروری جهت رشد گیاهان است. این عنصر به چهار شکل محلول، تبادلی، غیرتبادلی و ساختمانی در خاک وجود دارد. پتاسیم محلول، پتاسیم موجود در محلول خاک است که با پتاسیم تبادلی خاک در حال تعادل می‌باشد. پتاسیم تبادلی پتاسیمی است که توسط بارهای منفی کلوئیدهای آلی و معدنی نگهداری و به راحتی با کاتیون‌های دیگر تبادل می‌شود (مارتین و اسپارکز، 1985). بخش نسبتاً کوچکی از پتاسیم کل خاک تبادلی بوده و در خاک‌ها از کمتر از 100 تا بیش از 2000 میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند (نادسن و همکاران، 1982). پتاسیم غیرتبادلی پتاسیمی است که به آسانی قابل تبادل نبوده و در زمان‌های کوتاه توسط محلول‌های نمکی آزاد نمی‌شود، ولی بخشی از آن با اسیدنتریک مولار جوشان قابل استخراج است (آلکانانی و همکاران، 1984).

بسته به نوع خاک 1 تا 10 درصد کل پتاسیم به شکل پتاسیم غیرتبادلی می‌باشد. پتاسیم ساختمانی به شکلی از پتاسیم اطلاق می‌شود که جزئی از شبکه کریستالی کانی‌ها می‌باشد. تعداد زیادی از کانی‌های حاوی پتاسیم شامل فلدسپارها و اغلب سیلیکات‌ها ممکن است حاوی چنین شکلی از پتاسیم باشند (ماسچر، 1995).

معمولاً توصیه کودی و همچنین پتاسیم قابل استفاده گیاه بر اساس پتاسیم محلول و پتاسیم تبادلی خاک است و نقش پتاسیم غیرتبادلی خاک به عنوان تأمین‌کننده پتاسیم گیاه در نظر گرفته نمی‌شود (جلالی، 2006 و جلالی، 2007). نقش پتاسیم غیرتبادلی خاک در تأمین پتاسیم مورد نیاز گیاه به عوامل مختلفی مانند نوع کانی، میزان پتاسیم در کانی، فراوانی کانی‌های پتاسیم‌دار و اندازه ذرات آنها، مقدار پتاسیم قابل استفاده خاک، مقدار پتاسیم آزاد شده از بقایای گیاهی و غلظت پتاسیم در آب آبیاری بستگی دارد (جلالی، 2005؛ گاش و سینگ، 2001). آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی به طور قطع نتیجه حل شدن کانی‌های پتاسیم‌دار نیست، بلکه ممکن است یک واکنش

تبادلی باشد. این تبادل آهسته است و با روش‌های معمول تعیین پتاسیم تبادلی اندازه‌گیری نمی‌شود. وقتی تبادل آهسته در بین لایه‌های کانی‌های حاوی پتاسیم مثل میکا وجود دارد، یون جانشین پتاسیم ابتدا وارد لایه‌های داخلی انبساط نیافته می‌شود، به‌طور همزمان یا بعد از آن، لایه‌های داخلی تحت تأثیر هیدراتاسیون این یون‌ها منبسط خواهند شد و این یون‌ها اجازه می‌یابند که محبوس یا تثبیت شده و پتاسیم آزاد شده به آهستگی به محل‌های تبادلی در قسمت‌های خارجی ذرات رس انتشار می‌یابد (سانگ و هانگ، 1988). بنابراین مطالعه سرعت رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی در این مناطق، منجر به درک صحیح وضعیت پتاسیم در خاک می‌شود که سرعت این تبدیل از جنبه حاصل‌خیزی خاک و تغذیه گیاه و همچنین سرنوشت کود پتاسیم اهمیت دارد (سادوسکای و همکاران، 1987).

استفاده از کودهای بدون پتاسیم ممکن است بر شیمی پتاسیم در خاک تأثیر گذارد. توزیع پتاسیم در خاک نزدیک به محل قرارگیری کود، به‌طور قابل توجهی با افزودن کودهای حاوی فسفر تحت تأثیر قرار می‌گیرد که به علت واکنش این کودها با آهن و آلومینیوم در خاک است (لو و همکاران، 2006). ماهیت واکنش کودهای فسفاتی در خاک ممکن است با فاصله از کود، به دلیل تغییر غلظت فسفات و pH متفاوت باشد. غلظت بالای فسفات و pH پایین می‌تواند باعث تغییرات قابل توجهی در خاک و همچنین آزادسازی پتاسیم از مواد معدنی حاوی پتاسیم در خاک شود (ژو و هانگ، 2007).

سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی توسط محققان با عصاره‌گیرهای مختلف مطالعه شده است. از جمله این عصاره‌گیرها؛ کلرید کلسیم 0/01 مولار (جلالی، 2006؛ لوپز و ناوارو، 1997)، اسیدهای آلی (جلالی، 2005)، رزین‌های تبادل کاتیونی (مارتین و اسپارکز، 1983)، تترا فنیل‌بران‌سدیم (مولوی و همکاران، 2020)، الکترواولترافیلتراسیون (لو و همکاران، 2002) و اسید

جلالی و خانلری (2014) گزارش کردند سرعت رهاسازی پتاسیم در خاک‌های آهکی تحت کاربری‌های مختلف توسط معادله انتشار پارابولیکی توصیف شد.

با توجه به اینکه تا کنون مطالعه‌ای درباره تأثیر آنیون همراه کاتیون بر سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌ها انجام نشده است، این مطالعه با هدف مقایسه آنیون‌های کلرید و ارتوفسفات بر سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی و همچنین بررسی کاربرد معادلات سینتیکی در توصیف و پیش‌بینی آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در تعدادی از خاک‌های آهکی انجام شد.

مواد و روش‌ها

به منظور بررسی اثر آنیون‌های کلرید و ارتوفسفات بر سرعت آزادشدن پتاسیم غیرتبادلی در خاک، 30 نمونه خاک کشاورزی از دشت شهرکرد از عمق 30 سانتی‌متری تهیه شد. در این نمونه‌های اولیه درصد رس، پتاسیم تبادلی، پتاسیم غیرتبادلی و کربنات کلسیم معادل به شرح ذیل تعیین و بر اساس تنوع این ویژگی‌ها 10 نمونه خاک جهت انجام پژوهش انتخاب گردید. در این مطالعه ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها شامل توزیع اندازه ذرات با روش هیدرومتر (جی و بادر، 1986)، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره 2 به 1 آب به خاک (رودز، 1996)، pH در سوسپانسیون 2 به 1 آب به خاک (توماس، 1982)، کربن آلی به روش اکسیداسیون تر (نلسون و سامرز، 1996)، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون برگشتی با اسید (لاپرت و همکاران، 1996) و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک به روش استات سدیم یک نرمال (سامر و میلر، 1996)، اندازه‌گیری شد. همچنین پتاسیم تبادلی خاک‌ها به روش استات آمونیوم یک نرمال (نادسن و همکاران، 1982) و پتاسیم غیرتبادلی خاک‌ها به روش اسید نیتریک مولار و جوشان (آلکانانی و همکاران، 1984) عصاره‌گیری و پتاسیم عصاره‌گیری شده با دستگاه فلیم‌فتومتر (مدل کورنینگ 410) اندازه‌گیری شد.

قبل از شروع آزمایش‌های سینتیکی برای خارج کردن پتاسیم تبادلی و محلول، خاک‌ها با کلرید کلسیم 1 مولار

نیتریک مولار و جوشان (گیل و رابو، 1992) می‌باشد. در مطالعه‌ای عبدی و همکاران (1399) سرعت آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی را با استفاده از عصاره‌گیری متوالی با کلرید کلسیم 0/01 مولار در خاک‌های تحت کشت پسته در رفسنجان بررسی کردند و بیان نمودند که پتاسیم غیرتبادلی می‌تواند نقش بسزایی در تغذیه گیاه داشته باشد. سادوسکای و همکاران (1987) آزادشدن پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌ها را با رزین‌های تبادل کاتیونی اشباع از هیدروژن مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که بعد از یک دوره 30 روزه مقادیر 0/172 تا 0/251 سانتی‌مول بر کیلوگرم پتاسیم از این خاک‌ها آزاد شد. مولوی و همکاران (2020) رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی را با عصاره‌گیر تترافنیل بوران سدیم در خاک‌های آهکی مطالعه کردند و اقلیم، مقدار و نوع کانی‌های رسی را عوامل موثر بر آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در این خاک‌ها دانستند. زارعیان و همکاران (2018) سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌ها را با عصاره‌گیری متوالی با کلرید کلسیم و اگزالیک اسید 0/01 مولار در خاک‌های آهکی بررسی کردند و بیان نمودند که کلرید کلسیم و اگزالیک اسید 0/01 مولار به ترتیب 60 و 55 درصد از پتاسیم غیرتبادلی را از خاک‌ها آزاد می‌کنند.

معادله‌های مختلفی برای توصیف سرعت رهاسازی پتاسیم در کانی‌های رسی و خاک استفاده شده است. این معادله‌ها شامل معادله مرتبه صفر، مرتبه اول، تابع توانی، الوویچ و انتشار پارابولیکی است (اسپارکز، 1984). نتایج آزادی و همکاران (1395) نشان داد که سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی با معادله‌های مرتبه اول، الوویچ و تابع توانی قابل توصیف می‌باشد. بدروسیان و سینگ (2006) سرعت آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی از خاک‌های ورتی‌سول در شمال نیوساوت‌ولز را بررسی کردند و بیان نمودند که معادله تابع توانی و الوویچ می‌تواند سرعت رهاسازی پتاسیم در این خاک‌ها را توصیف کند. نتایج زو و همکاران (2007) نشان داد، معادله مرتبه صفر می‌تواند سرعت رهاسازی پتاسیم در خاک‌ها را توصیف کند.

استفاده از دستگاه فلیم‌فتمتر (مدل کورنینگ 410) اندازه‌گیری شد. سپس 20 میلی‌لیتر از محلول کلریدکلسیم 0/01 مولار یا 20 میلی‌لیتر مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار به نمونه‌ها اضافه شد و پس از 30 دقیقه تکان‌دادن توسط دستگاه تکان‌دهنده برقی، نمونه‌ها به انکوباتور منتقل گردید (حسین‌پور و همکاران، 1392). این کار به طور مداوم ادامه داده شد تا زمانی که مقدار پتاسیم رها شده ثابت گردید.

بعد از جمع‌آوری داده‌ها، معادله‌های مرتبه صفر، مرتبه یک، الوویچ ساده، تابع توانی و انتشار پارابولیک (جدول 1) بر داده‌ها برازش داده شدند (هاولین و همکاران، 1985؛ مارتین و اسپارکز، 1983). بر اساس بیشترین ضریب تشخیص و کمترین خطای استاندارد بهترین مدل جهت توصیف سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی انتخاب گردید. خطای استاندارد با استفاده از رابطه زیر تعیین شد:

$$SE = \left[\frac{\sum (kt - k^*)^2}{n-2} \right]^{0.5}$$

در این معادله K_t و K^* به ترتیب نشان‌دهنده مقدار پتاسیم غیرتبادلی اندازه‌گیری و محاسبه‌شده به وسیله مدل در زمان t و تعداد اندازه‌گیری‌ها می‌باشد (مارتین و اسپارکز، 1983).

در این مطالعه مقایسه میانگین مقدار پتاسیم عصاره‌گیری شده با کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار توسط آزمون t-test انجام شد.

اشباع شدند، برای انجام این کار نمونه‌های خاک با کلریدکلسیم 1 مولار (با نسبت 5 به 1) به مدت 30 دقیقه با دستگاه تکان‌دهنده برقی تکان داده شدند، سپس نمونه‌ها سانتریفیوژ شده و محلول زلال رویی دور ریخته شد. این عمل سه بار تکرار گردید. کلرید اضافی باقی‌مانده ابتدا با آب مقطر و سپس با الکل تا کاهش قابلیت هدایت الکتریکی به 40 میکروزیمنس بر سانتی‌متر شست‌وشو شد (بادراو و همکاران، 1992).

برای مطالعه سرعت آزادشدن پتاسیم غیرتبادلی از محلول کلریدکلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار استفاده شد. بدین منظور به 2 گرم از نمونه خاک‌های اشباع شده با کلسیم 20 میلی‌لیتر محلول کلریدکلسیم 0/01 مولار یا 20 میلی‌لیتر مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار اضافه و نمونه‌ها به وسیله تکان‌دهنده برقی به مدت 30 دقیقه تکان داده شدند. نمونه‌ها در دستگاه انکوباتور در دمای 25 ± 1 درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و قبل از پایان هر دوره، نمونه‌ها به مدت 30 دقیقه به وسیله دستگاه تکان‌دهنده برقی تکان داده شدند. نمونه‌ها در زمان‌های 1، 4، 8، 24، 48، 72، 96، 120، 144، 168، 336، 504، 672، 840، 1008، 1176، 1344، 1512، 1680، 1848 و 2017 ساعت پس از اضافه‌کردن هر یک از محلول‌ها عصاره‌گیری شدند. سپس سوسپانسیون با دستگاه سانتریفیوژ با 3000 دور در دقیقه صاف، محلول رویی جدا و پتاسیم موجود در محلول عصاره‌گیری‌شده با

جدول 1- معادله‌های سینتیکی استفاده شده

منبع	شکل معادلات*	نام معادلات
مارتین و اسپارکز (1983)	$(K_0 - K_t) = a_0 - R_0 t$	واکنش مرتبه صفر
مارتین و اسپارکز (1983)	$\ln (K_0 - K_t) = a_1 - R_1 t$	واکنش مرتبه اول
هاولین و همکاران (1983)	$\ln K_t = \ln a_c + b \ln t$	تابع توانی
هاولین و همکاران (1985)	$K_t = a + R t^{0.5}$	انتشار پارابولیک
هاولین و همکاران (1985)	$K_t = a + 1/\beta \ln t$	الوویچ ساده

* K_t : مقدار پتاسیم تجمعی آزاد شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در زمان t ، K_0 : حداکثر پتاسیم تجمعی آزاد شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) بعد از 2017 ساعت، t : زمان (ساعت) و R_0 ، R_1 ، b ، R و β ضرایب معادله‌ها هستند.

نتایج و بحث

مقدار مربوط به خاک 10 (شیخ‌شبان) بود. این نتایج نشان داد که وضعیت حاصلخیزی پتاسیم در خاک‌های مورد مطالعه متفاوت است. همچنین بالا بودن مقدار پتاسیم تبدلی و غیرتبدلی در خاک‌ها می‌تواند باعث عدم نیاز به کاربرد کودهای پتاسیمی شود (نادسن و همکاران، 1982). پتاسیم غیرتبدلی آزاد شده توسط عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار به عنوان نمونه در خاک 10 (شیخ‌شبان) در شکل 1 نشان داده شده است. همان‌طور که شکل نشان می‌دهد، شیب مقدار پتاسیم تجمع‌ی آزادشده در هر دو عصاره‌گیر در زمان 168 ساعت متفاوت است. بنابراین نمودارها به دو قسمت شامل بخش اول از 1 تا 168 ساعت و بخش دوم از 168 تا 2017 ساعت تقسیم شد. سرعت آزادسازی پتاسیم تا 168 ساعت پس از شروع عصاره‌گیری در همه خاک‌ها بیشتر بوده و بعد از آن تا انتهای 2017 ساعت، رهاسازی پتاسیم با سرعت کمتری ادامه یافته است. تقسیم شد.

برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه در جدول (2) نشان داده شده است. همه خاک‌ها دارای پ-هاش قلیایی بوده و دامنه تغییرات آن 7/79 تا 7/97 بود. قابلیت هدایت الکتریکی خاک‌ها در دامنه 0/33 تا 0/38 دسی‌زیمنس بر متر می‌باشند. دامنه تغییرات ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌ها 14/35 تا 25 سانتی‌مول‌بار بر کیلوگرم متغیر است. دامنه تغییرات درصد رس و سیلت به ترتیب 21/84 تا 51/84 و 15/12 تا 37/12 است. مقدار کربنات کلسیم معادل خاک و ماده آلی خاک به ترتیب 9/5 تا 36/5 و 0/45 تا 1/05 درصد بود. مقدار پتاسیم تبدلی و غیر تبدلی خاک‌ها به ترتیب 85 تا 483 و 945 تا 1527 میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر بود که کمترین مقدار مربوط به خاک 7 (دستگرد) و بیشترین

جدول 2- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

خاک	pH	EC	پتاسیم تبدلی	پتاسیم غیر تبدلی	گنجایش تبادل کاتیونی	رس	سیلت	شن	کربنات کلسیم معادل	ماده آلی
		(dS m ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(Cmol _c kg ⁻¹)			(%)		
1 طافانک	7/79	0/37	318	1364	17/97	29/84	15/12	55/04	9/50	1/05
2 تومانک	7/91	0/33	250	1072	22/54	45/84	29/12	25/04	20/25	0/45
3 مهدیه	7/91	0/37	210	1160	20/22	47/84	27/12	25/04	29/50	0/94
4 سامان	7/91	0/38	327	1243	19/57	49/84	25/12	25/04	34/25	0/54
5 کاکولک	7/82	0/33	275	1471	20/50	43/84	27/12	29/04	16/25	0/60
6 هفشجان	7/89	0/35	156	1040	17/60	41/84	23/12	35/04	36/50	0/69
7 دستگرد	7/97	0/36	85	945	14/35	21/84	17/12	61/04	36/0	0/59
8 فرخشهر	7/89	0/37	281	1230	16/65	25/84	25/12	49/04	35/50	0/91
9 هرچگان	7/89	0/35	229	1246	23/07	51/84	19/12	29/04	17/50	0/97
10 شیخ‌شبان	7/86	0/36	483	1527	25/0	39/84	37/12	23/04	12/50	0/76

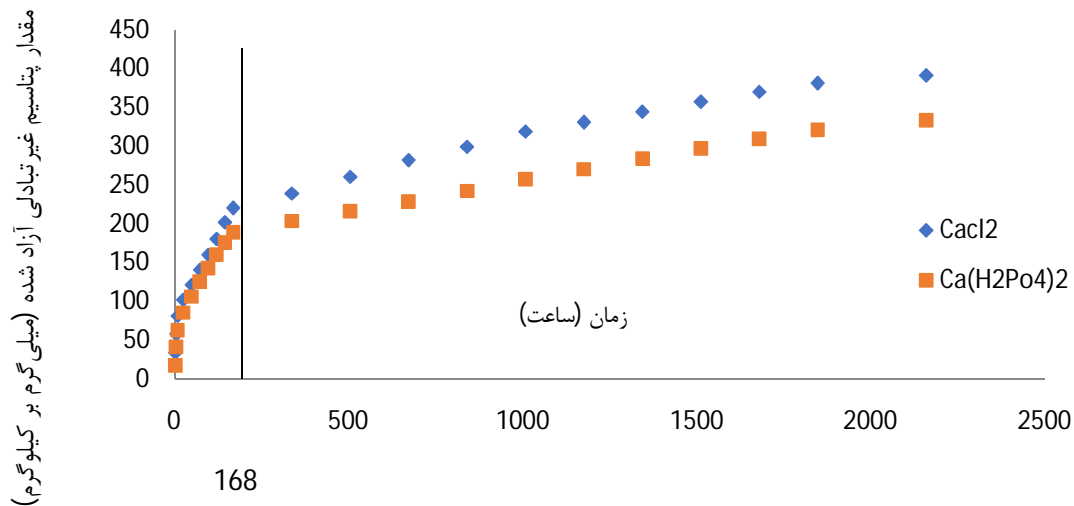
ادامه یافته است. این نتایج توسط سایر محققان گزارش شده است (عبدی و همکاران، 1399؛ آزادی و همکاران، 1395؛ حسین‌پور و متقیان، 2013). سرعت بالای

سرعت آزادسازی پتاسیم تا 168 ساعت پس از شروع عصاره‌گیری در همه خاک‌ها بیشتر بوده و بعد از آن تا انتهای 2017 ساعت، رهاسازی پتاسیم با سرعت کمتری

252/31 میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. بیشترین مقدار تجمعی پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده در عصاره‌گیر کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار در خاک شماره 10 (شیخ‌شبان) بود که در بخش اول به ترتیب 220/33 و 189/0 میلی‌گرم بر کیلوگرم و در بخش دوم به ترتیب 391/33 و 333/33 میلی‌گرم بر کیلوگرم اندازه‌گیری شد و کمترین مقدار تجمعی پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده در خاک شماره 7 (دستگرد) است، که در بخش اول به ترتیب 96/50 و 66/50 و در بخش دوم به ترتیب 172/67 و 140/83 میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. تفاوت در مقدار پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده در خاک‌ها ناشی از خصوصیات متفاوت خاک‌هاست. این خصوصیات شامل تفاوت در مقدار رس، مقدار سیلت و نوع کانی‌های پتاسیم‌دار در خاک است (سانگ و هانگ، 1988).

رهاسازی پتاسیم در بخش اول (1-168 ساعت) را می‌توان به علت آزاد شدن پتاسیم از مناطق لبه‌ای و گوه‌ای شکل کانی‌ها دانست. در ادامه (168-2017 ساعت) با افزایش فاصله پتاسیم از لبه کانی‌ها و افزایش فاصله پخشیدگی، پتاسیم‌های بین لایه‌ای در ساختمان کانی آزاد می‌شوند که رهاسازی با سرعت کمتری صورت می‌گیرد (اسپارکز، 1984 و نجفی و همکاران، 2011).

جدول 3 مقدار تجمعی پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده با استفاده از عصاره‌گیر کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار را پس از 168 و 2017 ساعت، نشان داده است. مقدار تجمعی پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده با استفاده از عصاره‌گیر کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار در بخش اول (1-168 ساعت) به ترتیب با میانگین 168/18 و 137/51 میلی‌گرم بر کیلوگرم و در بخش دوم (168-2017 ساعت) به ترتیب با میانگین 303/33 و



شکل 1- مقدار پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده توسط عصاره‌گیر کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار در خاک 10

جدول 3- مقدار تجمعی پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده با استفاده از عصاره‌گیر کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار

خاک	کلرید کلسیم 0/01 مولار		مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار	
	1-168 ساعت	168-2017 ساعت	1-168 ساعت	168-2017 ساعت
1	204/0	361/83	172/83	298/83
2	136/0	243/0	108/83	197/0
3	152/17	283/67	129/17	234/0
4	218/67	379/83	162/50	307/0
5	192/50	384/83	155/17	283/0
6	131/83	250/0	102/50	203/50
7	96/50	172/67	66/50	140/83
8	183/17	336/83	165/83	296/33
9	146/67	264/67	122/83	228/67
10	220/33	391/33	189/0	333/33
میانگین	168/18	303/33	137/51	252/31

ارتوفسفات‌ها را ارائه دادند. مطالعات آنها نشان داد که ارتوفسفات‌ها در محلول خاک می‌توانند باعث رهاسازی پتاسیم از کانی‌های میکا و فلدسپارها شوند. آنها بیان نمودند که میزان رهاسازی پتاسیم در خاک در محلول مونوآمونیم فسفات در $pH=4$ نسبت به محلول کلریدآمونیم در همین پ-هاش بیشتر است و علت را غلظت بالای فسفات و pH پایین در خاک دانستند.

در مطالعه‌ای دیگر، ژو و هانگ (2007) رهاسازی پتاسیم از کانی ایلیت را تحت تأثیر آنیون ارتوفسفات بررسی کردند. نتایج نشان داد رهاسازی پتاسیم در خاک در محلول مونوکلسیم فسفات در $pH=2/5$ نسبت به کلرید کلسیم در همین پ-هاش و محلول مونوآمونیم فسفات در $pH=4$ نسبت به محلول کلریدآمونیم در همین پ-هاش بیشتر است. همچنین نتایج نشان داد، رهاسازی پتاسیم در محلول دی‌آمونیم فسفات در 8 $pH=$ نسبت به محلول کلرید آمونیم در همان پ-هاش در مدت زمان 1-72 ساعت کمتر بود. سرعت آزاد شدن پتاسیم در خاک‌ها ناشی از آنیون ارتوفسفات به میزان هوادیدگی خاک بستگی دارد. هر چه سرعت هوادیدگی خاک‌ها بیشتر باشد، رهاسازی پتاسیم در خاک‌ها کمتر است. در خاک‌هایی که شدیداً هوادیده هستند، اکسیدهای آهن و آلومینیوم آمورف بالاتر از خاک‌های دیگر است.

الگوی آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی در هر دو عصاره‌گیر مشابه بود اما عصاره‌گیر کلرید کلسیم مقدار پتاسیم بیشتری نسبت به عصاره‌گیر مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار آزاد کرده است. در خاک‌های آهکی در عصاره‌گیر مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار، یون‌های ارتوفسفات با بار منفی در محلول خاک از طریق تبادل لیگاندی به سطوح خاک جذب می‌شوند. تبادل لیگاندی باعث آزاد شدن یون‌های هیدروکسیل در محلول خاک و افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی می‌شود (اسچینلر و اسپوزیتو، 1991). بنابراین پتاسیم بیشتری می‌تواند روی سطوح جذب شود و مقدار کمتری در خاک آزاد می‌شود. وانگ و همکاران (2011) کاهش رهاسازی پتاسیم در اثر کاربرد آنیون ارتوفسفات در خاک‌های آهکی را تحت تأثیر کاهش غلظت کلسیم در محلول خاک به دلیل رسوب فسفات و ایجاد رسوب دی‌کلسیم فسفات دی‌هیدرات و تبدیل آن به ترکیبات کم محلول‌تر مانند هیدروکسی آپاتیت در خاک دانستند. همچنین، رهاسازی پتاسیم در خاک‌های آهکی به علت ظرفیت بافری بالایی که دارند باعث خنثی سازی اسیدیته انحلال مونوکلسیم فسفات و مونوآمونیم فسفات شده و پتاسیم کمتری در این خاک‌ها آزاد می‌شود (راول، 2014). ژو و هانگ (1995) اولین گزارش آزادسازی پتاسیم از خاک تحت تأثیر

آنیون ارتوفسفات می‌تواند به‌راحتی با این اکسیدها تشکیل کمپلکس دهد و بار منفی سطحی افزایش یابد. بنابراین پتاسیم بیشتری می‌تواند روی سطوح معدنی جذب شود و مقدار کمتری در خاک آزاد می‌شود. مطالعات انجام شده توسط رحمت‌الله و علی (1998) نشان داد که میزان پتاسیم آزاد شده از رس‌های خاک در محلول بی‌کربنات آمونیوم < کلرید آمونیوم > دی‌آمنیوم فسفات بود.

همچنین مطالعاتی مربوط به سرعت رهاسازی پتاسیم، با استفاده از محلول کلرید کلسیم در خاک‌ها انجام شده است؛ جلالی (2007) سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌های آهکی استان همدان را با عصاره‌گیر کلرید کلسیم 0/01 مولار بررسی کرد و نتایج نشان داد مقدار تجمعی پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده در این خاک‌ها 340 میلی‌گرم بر کیلوگرم است. حسین‌پور و متقیان (2013) سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی را با کلرید کلسیم 0/01 در خاک‌های آهکی بررسی کردند و مقدار تجمعی پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده در این خاک‌ها را 221 میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش دادند.

معادله‌های سینتیکی (جدول 1) بر داده‌های آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌های مختلف در عصاره‌گیر کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار در بخش اول (1-168 ساعت) و بخش دوم (168-2017 ساعت) برازش داده شد. معادله‌ای که دارای بیشترین ضریب تشخیص (R^2) و کمترین خطای استاندارد (SE) باشد، می‌تواند سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌ها را توصیف کند (مارتین و اسپارکز، 1983). بر این اساس معادله مرتبه صفر، تابع توانی، انتشار پارابولیکی و الویج ساده شده می‌تواند در هر دو بخش و در عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار، سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌ها را توصیف نماید (جدول 4). دبانکور و همکاران (2019) معادله‌های مرتبه اول، انتشار پارابولیکی، تابع توانی و الویج را بر داده‌های

حاصل از سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌ها برازش دادند و بیان کردند که معادله الویج می‌تواند رهاسازی پتاسیم در این خاک‌ها را توصیف نماید. نتایج بابااحمدی و همکاران (1398) نشان داد که معادله‌های مرتبه اول، تابع توانی و انتشار پارابولیک توانست سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌ها را توصیف کند. ژو و همکاران (2007) بیان کردند که معادله مرتبه صفر می‌تواند رهاسازی پتاسیم در خاک‌ها را توصیف کند. در تحقیقی بر روی سینتیک رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی با استفاده از اسیدسیتریک مشاهده شد که معادله مرتبه صفر رهاسازی پتاسیم را توجیه می‌کند (اسپارکز، 1984).

مقادیر شیب و عرض از مبدأ معادلات سینتیکی توصیف کننده آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار در بخش اول و بخش دوم در خاک‌های مورد مطالعه به ترتیب در جدول‌های 5 و 6 نشان داده شده است. عرض از مبدأ معادلات (a_0, a, a_e) نشان‌دهنده سرعت اولیه آزادسازی پتاسیم می‌باشد که به عنوان پتاسیم اولیه قابل استفاده گیاه در نظر گرفته می‌شود. شیب معادلات ($R_0, 1/\beta, b, R$) می‌تواند بیانگر سرعت آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌ها باشد. تفاوت بین مقادیر شیب در معادلات نشان‌دهنده تفاوت قدرت خاک‌ها در تأمین پتاسیم مورد نیاز گیاه است. همان‌طور که نتایج جدول‌های 5 و 6 نشان می‌دهد، ضرایب سرعت آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در بخش اول و بخش دوم در عصاره‌گیر کلرید کلسیم نسبت به عصاره‌گیر مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار بیشتر است. ضریب R_0 در معادله مرتبه صفر در بخش اول در عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات به ترتیب در دامنه 0/449-1/01 و 0/919-0/309 و در بخش دوم به ترتیب در دامنه 0/085-0/037 و 0/075-0/040 میلی‌گرم بر کیلوگرم بر ساعت می‌باشد.

جدول 4- ضرایب تشخیص (R^2) و خطای استاندارد (SE) (میلی گرم بر کیلوگرم) در معادله‌های سینتیکی مورد استفاده در عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار در خاک‌های مورد مطالعه

بخش دوم				بخش اول				معادله
R^2		SE		R^2		SE		
میانگین	دامنه	میانگین	دامنه	میانگین	دامنه	میانگین	دامنه	
کلرید کلسیم								
0/968	0/955-0/977	6/81	3/86-8/87	0/944	0/935-0/952	10/78	6/11-15/31	مرتبه صفر
0/815	0/788-0/871	0/595	0/457-0/669	0/875	0/870-0/879	0/036	0/034-0/038	مرتبه اول
0/985	0/978-0/993	4/58	2/71-6/25	0/897	0/884-0/911	15/14	9/52-20/23	الوویج ساده شده
0/995	0/994-0/998	2/25	1/34-3/22	0/976	0/971-0/980	7/13	4/30-9/51	تابع توانی
0/993	0/985-0/997	2/75	1/66-4/59	0/983	0/979-0/994	5/73	2/88-7/85	انتشار پارابولیکی
مونو کلسیم فسفات								
0/993	0/990-0/995	2/82	1/94-3/79	0/930	0/90-0/950	10/94	5/48-15/64	مرتبه صفر
0/758	0/721-0/786	0/664	0/597-0/746	0/870	0/855-0/883	0/040	0/032-0/054	مرتبه اول
0/934	0/909-0/952	8/68	7/13-11/44	0/920	0/895-0/949	14/19	5/14-15/79	الوویج ساده شده
0/971	0/964-0/981	5/70	4/47-6/58	0/985	0/971-0/991	4/03	1/87-5/23	تابع توانی
0/983	0/971-0/991	4/17	3/14-5/70	0/974	0/920-0/990	4/72	2/14-6/32	انتشار پارابولیکی

جدول 5- ضرایب معادلات سینتیکی توصیف کننده آزادسازی پتاسیم غیر تبادلی در بخش اول (168 - 1 ساعت) در عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار در خاک‌های مورد مطالعه

انتشار پارابولی		تابع توانی			الویج ساده شده		مرتب‌به صفر		خاک
R	a	$a_e * b$	b	a_e	$1/\beta$	a	R_0	a_0	
$(\text{mg kg}^{-1}) \text{h}^{-1/2}$	(mg kg^{-1})		$(\text{mg kg}^{-1}) \text{h}^{-1}$	(mg kg^{-1})	$(\text{mg kg}^{-1}) \text{h}^{-1}$	(mg kg^{-1})	$(\text{mg kg}^{-1}) \text{h}^{-1}$	(mg kg^{-1})	
کلرید کلسیم									
12/35	36/84	11/34	0/345	32/88	31/30	16/02	0/899	300/24	1
8/79	15/04	6/86	0/380	18/05	20/96	6/45	0/613	206/77	2
9/56	22/63	8/45	0/342	24/73	23/01	12/60	0/663	237/71	3
14/60	24/23	11/34	0/378	30/01	35/10	9/04	1/01	319/86	4
12/43	21/69	9/77	0/376	25/99	29/72	9/25	0/865	297/08	5
8/47	16/90	6/98	0/362	19/30	20/25	8/40	0/589	212/58	6
6/45	8/99	4/69	0/399	11/77	15/38	2/72	0/449	148/09	7
11/83	25/41	10/09	0/351	28/75	28/53	12/74	0/817	282/40	8
9/57	18/40	7/81	0/365	21/40	22/95	8/63	0/664	222/95	9
14/24	27/37	11/59	0/366	31/67	34/04	13/13	0/990	329/45	10
مونوکلسیم فسفات									
11/65	20/67	9/38	0/366	25/63	23/38	7/20	0/797	249/06	1
7/68	6/57	4/93	0/432	11/43	18/36	-1/04	0/532	171/66	2
9/09	8/17	5/89	0/431	13/68	21/69	-0/805	0/631	203/75	3
11/07	14/54	9/71	0/267	36/40	26/69	2/75	0/765	265/27	4
10/87	11/14	7/36	0/416	17/70	26/16	-0/291	0/750	245/13	5
5/13	27/09	4/95	0/408	12/14	17/25	0/044	0/491	178/01	6
4/51	7/19	3/50	0/376	9/31	10/97	2/06	0/309	122/38	7
11/42	19/54	10/49	0/261	40/20	28/04	5/61	0/776	247/88	8
6/26	31/94	5/88	0/416	14/14	21/08	-1/10	0/598	198/61	9
13/39	14/11	9/23	0/410	22/52	32/45	-0/728	0/919	285/95	10

جدول 6- ضرایب معادلات سینتیکی توصیف کننده آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در بخش دوم (2017 – 168 ساعت) در عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار در خاک‌های مورد مطالعه

انتشار پارابولیکی		تابع توانی			الویج ساده شده		مرتبه صفر		خاک
R	a	$a_e * b$	b	a_e	$1/\beta$	a	R_0	a_0	
$(\text{mg kg}^{-1}) \text{h}^{-1/2}$	(mg kg^{-1})		$(\text{mg kg}^{-1}) \text{h}^{-1}$	(mg kg^{-1})	$(\text{mg kg}^{-1}) \text{h}^{-1}$	(mg kg^{-1})	$(\text{mg kg}^{-1}) \text{h}^{-1}$	(mg kg^{-1})	
کلرید کلسیم									
4/85	138/23	12/06	0/274	44/04	77/63	-239/61	0/077	153/99	1
3/36	86/86	8/14	0/275	29/62	53/01	-165/60	0/052	102/34	2
10/40	98/80	9/62	0/271	35/50	62/96	-201/28	0/061	120/95	3
5/08	147/34	13/92	0/248	56/15	77/43	-220/65	0/076	153/96	4
5/07	119/58	11/32	0/283	40/02	77/52	-249/27	0/076	150/57	5
3/88	73/43	7/19	0/309	23/27	59/05	-206/93	0/058	116/65	6
2/37	40/64	5/67	0/280	20/25	37/94	-120/26	0/037	74/04	7
4/91	113/60	10/77	0/285	37/82	75/08	-243/57	0/074	147/04	8
3/78	113/60	8/55	0/280	30/55	57/50	-182/16	0/057	115/47	9
5/65	136/01	12/81	0/280	45/77	86/15	-273/59	0/085	167/89	10
مونو کلسیم فسفات									
4/27	100/36	9/47	0/284	33/36	64/34	-203/66	0/065	133/24	1
2/98	57/24	5/56	0/309	18/0	44/70	-153/44	0/046	94/45	2
3/60	65/01	6/39	0/317	20/18	53/84	-188/67	0/055	114/44	3
4/83	79/02	7/90	0/328	24/09	72/20	-261/07	0/074	154/85	4
4/06	92/12	8/08	0/309	26/17	64/94	-223/94	0/066	134/27	5
3/49	38/53	4/25	0/372	11/43	52/14	-206/81	0/054	112/14	6
2/64	15/63	2/22	0/427	5/20	39/30	-169/11	0/040	85/39	7
4/26	97/24	9/20	0/287	32/07	64/10	-205/68	0/065	134/13	8
3/62	57/45	5/77	0/332	17/39	54/05	-196/90	0/056	116/46	9
4/90	104/96	10/05	0/296	33/98	73/72	-243/11	0/075	153/64	10

جدول 7- ضرایب همبستگی مقدار پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده در عصاره‌گیر کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک

ماده آلی	کربنات کلسیم معادل	سیلت	رس	CEC	پتاسیم غیرتبادلی	پتاسیم تبادلی	EC	pH	
کلرید کلسیم									
0/19	-0/43*	0/38*	0/17	0/36*	0/85**	0/89**	0/29	-0/57**	پتاسیم آزاد شده در بخش اول
0/23	-0/42*	0/40*	0/17	0/35	0/86**	0/88**	0/28	-0/59**	پتاسیم آزاد شده در بخش دوم
مونوکلسیم فسفات									
0/34	-0/49**	0/40*	0/10	0/38*	0/88**	0/90**	0/27	-0/61**	پتاسیم آزاد شده در بخش اول
0/30	-0/41*	0/41*	0/12	0/36*	0/86**	0/89**	0/30	-0/58**	پتاسیم آزاد شده در بخش دوم

* : معنی دار در سطح احتمال 5 درصد و ** : معنی دار در سطح احتمال 1 درصد.

در بخش دوم به ترتیب در دامنه 2/37-10/40 و 4/90 - 2/64 میلی گرم بر کیلوگرم بر جذر ساعت متفاوت است. برازش معادله انتشار پارابولیکی نشان داد که رهاشدن پتاسیم تحت تأثیر فرایند انتشار است. انتشار پتاسیم به نواحی هوادیده یا به نواحی خارج توده کانی، می‌تواند کنترل کننده سرعت رهاسازی پتاسیم در خاک‌ها باشد (نجفی و همکاران، 2011). همبستگی پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده در بخش اول و بخش دوم در عصاره‌گیر کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک در جدول 7 نشان داده شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد در عصاره‌گیر کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار مقدار جمعی پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده در بخش اول و بخش دوم در هر دو عصاره‌گیر با پ‌هاس و کربنات کلسیم معادل همبستگی منفی و معنی‌دار و با غلظت پتاسیم تبادلی، غلظت پتاسیم غیرتبادلی، ظرفیت تبادل کاتیونی و سیلت همبستگی مثبت و معنی‌داری دارد (جدول 7).

نتیجه‌گیری کلی

خاک‌های مختلف رفتارهای متفاوتی در عصاره‌گیری متوالی با کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار نشان دادند. نتایج نشان داد که به دلیل تفاوت در خصوصیات خاک‌ها و با توجه به نوع عصاره‌گیر، مقدار پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده پس از 168 و 2017 ساعت در خاک‌ها متفاوت است. در هر دو عصاره‌گیر در

ضریب $1/\beta$ در معادله الویچ در بخش اول در عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات به ترتیب در دامنه 15/38-35/10 و 10/97 - 32/45 و در بخش دوم به ترتیب در دامنه 37/94-86/15 و 73/72 - 39/30 میلی گرم بر کیلوگرم بر ساعت متفاوت است. ضریب b در معادله تابع توانی در بخش اول به ترتیب در دامنه 0/342 - 0/399 و 0/261 - 0/432 و در بخش دوم به ترتیب در دامنه 0/248 - 0/309 و 0/284 - 0/427 میلی گرم بر کیلوگرم بر ساعت در عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار می‌باشد. ضریب b در معادله تابع توانی در همه خاک‌ها در هر دو عصاره‌گیر کمتر از یک است و نشان می‌دهد سرعت آزاد شدن پتاسیم با زمان کاهش می‌یابد. همچنین در معادله تابع توانی پارامتر a/b که حاصلضرب دو ثابت این معادله می‌باشد، به‌عنوان سرعت ویژه در زمان واحد در نظر گرفته می‌شود و می‌تواند شاخصی از سرعت در این معادله باشد (سرانو و همکاران، 2005). مقادیر این پارامتر در بخش اول در عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار به ترتیب در دامنه 11/59 - 4/69 و 3/50 - 10/49 و در بخش دوم به ترتیب در دامنه 5/67 - 13/92 و 2/22 - 10/05 متفاوت است. ضریب R در معادله انتشار پارابولیکی در بخش اول در عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار به ترتیب در دامنه 6/45-14/60 و 4/51 - 13/39 و

اساس بیشترین ضریب تشخیص و کمترین خطای استاندارد معادله‌های مرتبه صفر، الویچ ساده شده، تابع توانی و انتشار پارابولیکی سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در هر دو بخش و در هر دو عصاره‌گیر در خاک‌ها را توصیف نمودند، که نشان داد رهاسازی پتاسیم تحت تأثیر انتشار است.

همه خاک‌ها روند رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی مشابه بود. سرعت رهاسازی پتاسیم در ابتدا زیاد و سپس با سرعت کمتری تا پایان آزمایش ادامه داشت. میانگین سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در عصاره‌گیر کلرید کلسیم و مونوکلسیم فسفات 0/01 مولار بعد از 168 ساعت به ترتیب 168/18 و 137/51، بعد از 2017 ساعت به ترتیب 303/33 و 252/31 میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. بر

فهرست منابع:

1. آزادی، ا.، باقرنژاد، م.، کریمیان، ن.، ابطحی، س.ع. 1395. عصاره‌گیری پی در پی پتاسیم غیرتبادلی و رابطه آن با ویژگی‌های خاک، کانی‌شناسی و طبقه‌بندی خاک در برخی خاک‌های آهکی استان فارس. موسسه تحقیقات خاک و آب 30 (2): 187-199.
2. بابااحمدی، م.، اولیایی، ح.ر.، ادهمی، ا.، محنت‌کش، ع.م.، نجفی‌قیری، م. 1398. سینتیک آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در ارتباط با تکامل خاک و کانی‌شناسی رس در راسته‌های غالب خاک استان چهارمحال و بختیاری. شانزدهمین کنگره علوم خاک ایران. 5 تا 7 شهریور 1398. زنجان.
3. حسین‌پور، ع.ر.، متقیان، ح.، رئیسی، ط. 1392. ارزیابی ویژگی‌های آزاد شدن پتاسیم با استفاده از محلول‌های کلریدکلسیم و اسیدسیتریک رقیق در برخی از خاک‌های آهکی. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی جلد 17 (شماره 64). صفحات 221 تا 236.
4. عبدی ص. تاج آبادی‌پور ا. و شیرانی ح. 1399. سینتیک آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در برخی خاک‌های تحت کشت پسته شهرستان رفسنجان. مجله علوم و فناوری پسته. 5 (9): 106-121.
5. Al-kanani, T., Mackenzie, A.F., and Ross, G.L. 1984. Potassium status of some Quebec Soils: K release by nitric and sodium tetrakis-phenyl boran as related to particle size and mineralogy. Canadian Journal of Soil Science. 64:99-106.
6. Badraoui, M., Bloom, P. R., and Delmaki, A. 1992. Mobilization of non-exchangeable K by ryegrass in five Moroccan soils with and without mica. Plant and Soil. 140: 1. 55-63.
7. Bedrossian, S. T., and Singh, B. 2006. Kinetics of potassium release from vertosols from northern NSW. Faculty of Agriculture, food and Natural Resources, The University of Sydney, NSW.
8. Du, Z.Y., Zhou, J.M., Wang, H.Y., Du, C.W. and Chen, X.Q. 2006. Potassium movement and transformation in an acid soil as affected by phosphorus. Soil Science Society of America Journal. 70: 6. 2057-2064.
9. Debankur, S., Brar, B.S., and Dheri, G.S. 2019. Organic and inorganic integrated fertilization improves non-exchangeable potassium release and potassium availability in Soil. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 50: 1. 1-10.
10. Gee, G.W. and Bauder, J.W. 1986. Particle-size analysis. In: Klute A. (ed.) Methods of Soil Analysis: Part I-Physical and mineralogy methods. Agron. Monogr. 9. 2nd ed. ASA and SSSA, Madison, Wisconsin. pp. 383-412.
11. Gil-Sotres, F., and Rubo, B. 1992. Kinetics and structural effects of the extraction of nonexchangeable potassium from the clay fraction of soil of Galicia (N. W. Spain). Communications in Soil Science and Plant Analysis. 23: 143-156.

12. Ghosh, B.N., and Singh, R.D. 2001. Potassium release characteristics of some soils of Uttra Pradesh hills varying in altitude and their relationships with forms of soil K and clay mineralogy. *Geoderma*. 104: 135-144.
13. Havlin, J.L., Westfall, D.G., and Olsen, S.R. 1985. Mathermathical model for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal*. 49: 371-376.
14. Hosseinpour, A.R., and Motaghian, H. 2013. Application of Kinetic Models in Describing Soil Potassium Release Characteristics and Their Correlations with Potassium Extracted by Chemical Methods. *Pedosphere* 23: 4. 482-492.
15. Jalali, M. 2005. Release kinetics of nonexchangeable potassium in calcareous soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 36: 1903-1917.
16. Jalali, M. 2006. Kinetics of non-exchangeable potassium release and availability in some calcareous soils of western Iran. *Geoderma*. 135: 63-71.
17. Jalali, M. 2007. Spatial variability in potassium release among calcareous soils of western Iran. *Geoderma*. 140: 42-51.
18. Jalali, M. and Varasteh Khanlari, Z. 2014. Kinetics of Potassium Release from Calcareous Soils Under Different Land Use. *Arid Land Res. Manage*. 28:1-13.
19. Knudsen, D., Peterson, G.A., and Pratt, P.F. 1982. Lithium, Sodium and Potassium. In: Page, A.L. Miller R.H. and Keeney D.R. (eds.) *Methods of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties*. (2nd ed.). American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin. pp. 225-246.
20. Lopez, P., and Navarro, A.G. 1997. Potassium release kinetics and availability in unfertilized Vertisols of Southwestern Spain. *Soil Science*. 162:912-918.
21. Loeppert, R.H., and Suarez, D.L. 1996. Carbonate and gypsum. In: Sparks D.L. (ed.) *Chemical Methods of Soil Analysis* Soil Science Society of America Madison. pp. 437-447.
22. Lu, X.N., Zhang, M.H., and Xu, J.M. 2002. Potassium release rates from ultisols and their application. *Plant and Soil*. 246: 23-29.
23. Martin, H.W., and Sparks, D.L. 1983. Kinetics of non-exchangeable potassium release from two coastal plain soils. *Soil Science Society of America Journal*. 47: 883-887.
24. Martin, W.H., and Sparks, D.L. 1985. The behavior of non-exchangeable K in soils. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*. 16: 133-162.
25. Mustscher, H. 1995. Measurement and assessment of soil potassium. *International potash institute Research Topics Number 4*.
26. Molavi, R., Baghernejad M., Ghasemi-Fasaei R. and Zarei M. 2020. Release characteristics of potassium from native reserves of some calcareous soils of Iran and their relationship with yield and potassium uptake by ryegrass. *Soil Research*, 58: 8. 770-778.
27. Najafi, M., Abtahi, A., Karimian, A., Owliaie, H.R., and Khormali, F. 2011. 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*. 57: 4. 343-363.
28. Nelson, D.W., and Sommers, L.E. 1996. Carbon, organic carbon, and organic matter. In: Sparks D.L. (ed) *Methods of Soil Analysis*. SSSA, Madison. pp. 961-1010.
29. Rhoades, J.D. 1996. Salinity: electrical conductivity and total dissolved solids. In: Sparks D.L. (ed) *Methods of Soil Analysis*. SSSA, Madison. pp. 417-435.
30. Rahmatullah, M. S. Z. and Ali, A. 1998. Potassium release from soil clays by diammonium phosphate, ammonium bicarbonate and ammonium chloride. *J. Agron. Crop Sci*. 180: 33-37.
31. Rowell, D L. 2014. *Soil science: methods & applications*, Routledge

32. Song, S., and Huang, P. 1988. Dynamics of Potassium Release from Potassium-bearing Minerals as Influenced by Oxalic and Citric Acids, *Soil Science Society of America Journal*. 52: 383-390.
33. Sparks, D.L., and Jardin, P.M. 1984. Comparison of kinetics equations to describe potassium calcium exchange in pure and in mixed systems. *Soil Science*. 138: 115-122.
34. Sadusky, M. C., Sparks, D. L., Noll, M. R. and Hendricks, G. J. (1987). Kinetics and mechanism of potassium release from sandy middle Atlantic coastal plain soils. *Soil Science Society of America Journal*, 51, 1460-1465.
35. Sumner, M.E., and Miller, W.P . 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficients. In D. L. Sparks et al. (ed.) *Methods of Soil Analysis Part III*, Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin. P. 1201-1229.
36. Serrano S., Garrido F., Campbell C.G. and Garcia-Gonzalez M.T. 2005. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of central Spain. *Geoderma*, 124:91-104.
37. Schindler, P.W. and Sposito G. 1991. Surface Complexation at (Hydr)Oxide Surfaces. *Interactions at the Soil Colloid -Soil Solution Interface*. 115-145.
38. Thomas, G.W. 1982. Exchangeable cations. In: A.L. Page et al. (eds.) *Methods of Soil Analysis: chemical and microbiological properties*. Agron. Monogr. 9. Part 2. 2nd ed. ASA and SSSA, Madison, Wisconsin. pp.159-166.
39. Wang, L, Ruiz-Agudo, E n, Putnis, C V, Menneken, M and Putnis, A. 2011. Kinetics of calcium phosphate nucleation and growth on calcite: implications for predicting the fate of dissolved phosphate species in alkaline soils. *Environmental science & Technology*. 46 (2): 834--842.
40. Zareian, Gh.R., Hadi Farpoor, M., Hejazi-Mehrizi, M., and Jafari, A. 2018. Kinetics of Non-exchangeable Potassium Release in Selected Soil Orders of Southern Iran. *Soil and Water Research*. 13(4):200-207.
41. Zhou, J.M., Huang, P.M., 1995. Kinetics of monoammonium phosphate induce potassium release from selected soils. *Canadian journal Soil Science*. 75: 197–203.
42. Zhou, J.M., Huang, P.M., 2007. Kinetics of potassium release from illite as influenced by different phosphates. *Geoderma*. 138: 221–228.

Comparison of the Effect of Chloride and Orthophosphate Anions on the Kinetics of Non-Exchangeable Potassium Release in Some Calcareous Soils

M. Barati Zanyani¹, A .R. Hosseinpur, and M. H. Salehi

MSc Student, Shahrekord University; E-mail: marziehbarati99@yahoo.com

Professor, Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Shahrekord University; E-mail: hossienpur-a@agr.sku.ac.ir

Professor, Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Shahrekord University; E-mail: mehsalehi@yahoo.com

Received: February, 2022, and Accepted: August, 2022

Abstract

Arid region soils are generally considered rich in micaceous K minerals. These soils have a significant amount of interlayer K for plant uptake. Availability of nonexchangeable K (NEK) is not only dependent on the quantity of interlayer K, but also on the release rate from the mineral phase in the soil. The aim of this study was to compare the effect of H_2PO_4^- and Cl^- anions on the NEK release kinetics in 10 calcareous soils. The NEK release kinetics was studied by using 0.01 M CaCl_2 and 0.01 M $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ extractors in a periods of 1-2017 h. The results showed that the NEK release included an initial fast reaction (up to 168 h) and a slow reaction in the two extractants. The mean cumulative NEK released after 168 h in 0.01 M CaCl_2 and 0.01 M $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ was 220.3 and 137.5 mg.kg^{-1} , respectively. The mean cumulative NEK released after 2017 h in 0.01 M CaCl_2 and 0.01 M $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ was 391.3 and 252.3 mg.kg^{-1} , respectively. Higher NEK release rate in CaCl_2 than $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ was described by the zero order, simplified Elovich, power function and parabolic diffusion models in CaCl_2 and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ solutions and in both segments. The results of this research showed that anions associated with cation can affect the kinetics of NEK release.

Keywords: Zero order model, Simplified Elovich Model, Power function, Parabolic diffusion model

¹ Corresponding author: Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Shahrekord University.