

سینتیک آزاد شدن پتاسیم از خاکهای شالیزاری شمال ایران

۱- مقایسه و ارزیابی معادلات سینتیکی مرتبه اول، مرتبه صفر و دیفیوژن پارابولیکی

حسن توفیقی

استادیار گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه تهران - کرج

تاریخ وصول پانزدهم اسفند ماه ۱۳۷۳

چکیده

در این بررسی سینتیک آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی از سه خاک شالیزاری با استفاده از محلول تترافنیل بران سدیم مطالعه گردید. برای اینکار از سه منطقه استان مازندران سه نمونه مرکب از عمق ۰-۲۰ cm خاک برداشت و خصوصیات فیزیکوشیمیائی و مینرالوژیکی آنها تعیین گردید. بررسیهای سینتیکی روی نمونه‌های اشباع از کلسیم در دامنه زمانی از ۰/۲۵ تا ۹۶ ساعت (و در یک نمونه تا ۴۵۶ ساعت) انجام گردید. همچنین اثر تکان دادن نمونه‌ها روی سرعت آزاد شدن پتاسیم و نیز میزان بازیافت پتاسیم در روش تترافنیل بران سدیم مورد مطالعه قرار گرفت. این بررسی نشان داد بازیافت پتاسیم در این روش تقریباً صددرصد و تکرار پذیری آن نیز بالا می‌باشد. سرعت آزاد شدن پتاسیم از خاکها علیرغم تشابه مینرالوژی (غالب) متفاوت بود. بعلاوه در تمام خاکها سرعت آزاد شدن در ابتدا زیاد و سپس تدریجاً کاهش یافت. مقدار پتاسیم آزاد شده با سرعت زیاد در مراحل ابتدائی در صدکمی از پتاسیم غیر تبادلی کل را تشکیل می‌داد ولی این "فرم" از پتاسیم، علیرغم مقدار کم، نقش مهمی در دینامیک پتاسیم و حاصلخیزی خاکها بازی می‌کند. این بررسی نشان داد که تکان دادن نمونه‌ها روی سرعت آزاد شدن پتاسیم تأثیری ندارد. بعلاوه هیچیک از دو معادله سرعت مرتبه اول و مرتبه صفر قادر به توصیف سینتیک آزاد شدن پتاسیم از خاکها نبودند ولی معادله دیفیوژن پارابولیکی بنحو نسبتاً قابل قبولی خصوصاً در خاک شماره ۲ بر داده‌ها تطبیق نمود. اما هر سه معادله در دامنه زمانی کم (تا حدود ۱/۵ ساعت) بنحو قابل قبولی بر داده‌ها تطبیق نمودند. بر اساس تطبیق معادله دیفیوژن پارابولیکی بر داده‌ها چنین استنباط گردید که فرآیند آزاد شدن پتاسیم از این خاکها علی‌الاصول توسط دیفیوژن یونها کنترل می‌گردد. با توجه به تطبیق خوب هر سه مدل بر داده‌ها در دامنه زمانی کم، انتخاب بهترین مدل برای این دامنه زمانی با مقایسه ضرائب همبستگی و خطای معیار تخمین صورت گرفت. در نتیجه برای خاکهای شماره ۱ و ۳ معادله دیفیوژن پارابولیکی و برای خاک شماره ۲ معادله مرتبه اول بعنوان بهترین مدل تشخیص داده شد.

مقدمه

روشهای کلاسیک شیمی خاک بر اصول تعادل تأکید دارد (۲۷). فرض تعادل در باره واکنشهای خاک امکان استفاده وسیع از ترمودینامیک را در مطالعات شیمی خاک فراهم می‌آورد. از طریق ترمودینامیک شیمیائی می‌توان هم امکان وقوع واکنشهای شیمیائی خاک را پیش بینی نمود و هم اطلاعات ارزشمند دیگری از قبیل ثابت تعادل این گونه واکنشها را به دست آورد. بدیهی است در بسیاری از

واکنشهای خاک سرعت برقراری تعادل بقدری زیاد است که می‌توان آنها را عملاً در حالت تعادل دانست، اما در مقابل واکنشهای زیادی نیز یافت می‌گردند که برگشت پذیر نیستند. در این دسته از واکنشها، مطالعه سرعت واکنش و عوامل مؤثر بر آن اطلاعات مفیدی را در اختیار ما می‌گذارد.

به هر پروسه وابسته به زمان، پروسه یا پدیده سینتیکی می‌گویند (۳۴). بعقیده اسکوپ (۲۷) حداقل سه دلیل برای مطالعه

پرونده‌های وابسته به زمان در خاک وجود دارد. اولاً بسیاری از واکنشهای خاک کند سرعت بوده اما نه در حد غیر قابل اندازه گیری. اینگونه واکنشها از لحاظ تغذیه گیاهی تشکیل رسوبات و نیز تغییر و تبدیل رسهای خاک اهمیت زیادی دارند. ثانیاً وجود وضعیت عدم تعادل در خاک به سبب تبادل و جابجائی فیزیکی گاز یا محلول خاک و ثالثاً دستیابی به اطلاعاتی در مورد مکانسیم واکنشها.

پتاسیم در خاک به فرمهای محلول، تبدلی، غیر تبدلی (ثبیت شده) و مینرالی یا ساختاری وجود دارد. در خاکهای کشاورزی این فرمها تقریباً هیچگاه در حالت تعادل با یکدیگر نیستند (۳۲). تبدیل پتاسیم از فرمی به فرم دیگر جزئی از دینامیک پتاسیم در خاک را تشکیل می‌دهد و سرعت این تبدیل از جنبه حاصلخیزی و تغذیه گیاهی (۲۶) و نیز سرنوشت کود پتاسیم داده شده به خاک و توصیه کودی (۳۲) حائز اهمیت می‌باشد.

فرآیند آزاد شدن پتاسیم از مینرالها و خاک توسط محققین متعددی مورد مطالعه قرار گرفته است. مورتلند (۱۵) نشان داد که سرعت آزاد شدن پتاسیم از بیوتایت در اثر شستشوی مداوم با محلول کلرورسدیم تا هنگامیکه درصد زیادی از پتاسیم آزاد گردد از معادله مرتبه صفر و از آن به بعد از معادله مرتبه اول تبعیت می‌نماید. مورتلند و الیس (۱۶) با مطالعه آزاد شدن پتاسیم تثبیت شده از ورمیکولایت نتیجه گرفتند که فیلم دیفیوژن^۱ همزمان یونهای سدیم و پتاسیم مرحله محدود کننده سرعت آزاد شدن پتاسیم از مینرال می‌باشد. ریدواسکات (۱۹) با مطالعه سینتیک آزاد شدن پتاسیم از بیوتایت و مسکوویت در محلول کلرورسدیم و تترافنیل بران سدیم نتیجه گرفتند که مرحله محدود کننده سرعت آزاد شدن پتاسیم، پخش یا دیفیوژن* همزمان یونهای سدیم و پتاسیم در داخل ذرات میکا می‌باشد. هالوین و همکاران (۱۱) در شش خاک با مینرالوژی غالب مونت موریلونایت - میکا، آزاد شدن پتاسیم را با استفاده از رزین اشباع از کلسیم مطالعه و نتیجه گرفتند که سه معادله الوویچ^۲، تابع توانی^۳ و دیفیوژن پارابولیکی^۴ بر نتایج تطبیق ولی معادله سرعت مرتبه اول بنحو قابل قبولی تطبیق نمود. ثابتهای سرعت سه معادله تطبیق نموده همبستگی بالائی با مقدار میکای خاکها و نیز با مقدار

پتاسیم جذب شده و محصول نسبی یونجه نشان دادند. مارتین و اسپارکز (۱۴) با بررسی سینتیک آزاد شدن پتاسیم غیر تبدلی از دو خاک گزارش نمودند که معادلات مرتبه اول و دیفیوژن پارابولیکی بنحو قابل قبولی بر داده‌ها تطبیق نمودند. هوانگ (۱۲) آزاد شدن پتاسیم از میکا و اورتوکلیز^۵ در محلول اسید قوی را بررسی و گزارش نمود که این فرآیند از معادله مرتبه اول پیروی می‌کند. او همچنین نشان داد که ثابت ظاهری سرعت در معادله رابطه معکوس با انرژی فعال سازی آرنیوسی^۶ دارد. اسپارکز و جرداین (۳۱) سینتیک جذب پتاسیم توسط کائولینایت، مونت موریلونایت و ورمیکولایت را مطالعه و گزارش نمودند که معادله مرتبه اول به خوبی فرآیند جذب پتاسیم توسط این رسها را توصیف می‌نماید. فیگن باثوم و همکاران (۶) گزارش نمودند که بین درصد پتاسیم آزاد شده از سه نوع میکا (بیوتایت، فلوگوپایت و مسکوویت) و جذر زمان آزاد شدن رابطه‌ای خطی وجود دارد. این رابطه در مورد ایلات هم گزارش شده است (۷). از آنجائیکه برای آزاد شدن پتاسیم غیر تبدلی لازمست اکتیویتی پتاسیم در فاز محلول بسیار کم باشد (۱۴، ۲۱، ۲۵ و ۳۲). در بررسی سینتیک آزاد شدن پتاسیم از کانیها یا خاک روشهای مختلفی برای پائین نگه داشتن غلظت پتاسیم مورد استفاده قرار گرفته است. شستشوی مداوم خاک یا کانی با محلولهای الکترولیت. استفاده از رزینهای تبادل کاتیونی و نیز رسوب دهنده‌های پتاسیم از آن جمله‌اند (۲۵ و ۳۶). از این میان تترافنیل بران سدیم بعنوان یکی از رسوب دهنده‌های بسیار مناسب در اینگونه مطالعات مورد استفاده قرار گرفته است (۲۳ و ۲۴).

مطالعات سینتیکی در خاکها به سبب حضور انواع کانیها در خاک و ترکیبات پیچیده آنها با یکدیگر به مراتب دشوارتر از اینگونه مطالعات در سیستم های حاوی یک کانی مشخص می‌باشد. لذا اینگونه مطالعات بالنسبه کمتر در خاکها صورت گرفته است (۳۲). در ایران نیز کار منتشر شده‌ای در این زمینه وجود ندارد.

هدف از بررسی حاضر مطالعه سینتیکی آزاد شدن پتاسیم از خاکهای شالیزاری شمال کشور و مقایسه مدلهای عمده سینتیکی با یکدیگر می‌باشد. امید است این بررسی که در زمره اولین مطالعات

1-Film diffusion

2-Elovich equation

3-Power function

4-Parabolic diffusion

5-Orthoclase

6-Arrhenius activation energy

* - در متون علمی فارسی معادل های گوناگونی نظیر پخش، انتشار، پراکش و نفوذ برای کلمه diffusion بکار رفته است. بنظر نگارنده دو کلمه پخش و پراکش مناسبتر است.

۲- غلظت Na (یا تترافیل بران سدیم) آنقدر زیاد باشد که از ابتدا تا انتهای واکنش عملاً تغییری ننماید در این صورت غلظت سدیم (یا تترافیل بران سدیم) را می توان به صورت یک کمیت ثابت در نظر گرفت.

۳- غلظت K خیلی کم باشد و فاصله واکنش آزاد شدن پتاسیم تا نقطه تعادل نسبتاً زیاد باشد.

با اعمال دو شرط اول و دوم معادله چهار بصورت زیر در می آید:

$$d[A]/dt = -k_f[A] + k_2[B]^n[K]^m \quad \text{و} \quad k_f = k_1[Na]^b$$

با توجه به فرض سوم، سرعت واکنش برگشت بسیار کم بوده و لذا از تأثیر آن بر سرعت کلی واکنش می توان صرف نظر نمود. در نتیجه:

$$d[A]/dt = -k_f[A] \quad [5]$$

با مرتب نمودن معادله پنج وانتگرال گیری بشرط آنکه در $A=A_0, t=0$ باشد رابطه زیر حاصل می گردد:

$$\ln([A] / [A_0]) = -k_f t \quad \text{یا} \quad [A] = [A_0] \exp(-k_f t) \quad [6]$$

در این روابط A_0 غلظت یا مقدار اولیه K در خاک و مقدار K موجود در خاک در زمان t می باشد. رابطه شش نشان دهنده آنست که مقدار یا غلظت پتاسیم موجود در خاک با زمان بطور نمایی کاهش می یابد. به عبارت دیگر مقدار یا غلظت پتاسیم آزاد شده با زمان بصورت نمایی افزایش می یابد. اگر مقدار پتاسیم آزاد شده در زمان t را به K_t و مقدار پتاسیم موجود در محلول را در زمان شروع واکنش به K_0 نشان دهیم می توان نوشت:

$$[K_t] = [K_0] \exp(+K_f t) \quad \text{یا} \quad \ln[K_t] = \ln[K_0] + k_f t \quad [7]$$

۲- معادله سرعت مرتبه صفر^۳

اگر سرعت واکنش وابسته به غلظت مواد واکنش دهنده نباشد، مرتبه واکنش صفر خواهد بود (۱). برای واکنش یک این به معنای آنست که در معادله چهار مقادیر m, n, b, a برابر صفر باشد در این صورت:

$$d[A]/dt = -k_1 + k_2 = -k_0 \quad [8]$$

در اینجا k_0 ثابت سرعت واکنش می باشد. با مرتب نمودن معادله هشت وانتگرال گیری به شرط آنکه در $A=A_0, t=0$ باشد، رابطه زیر بدست می آید:

$$[A] - [A_0] = -k_0 t$$

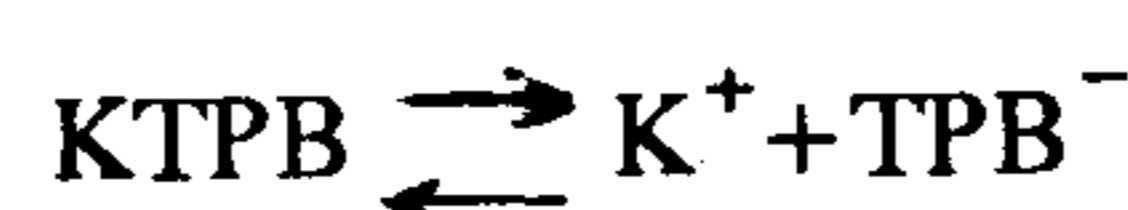
نظر به اینکه $[A] = [A_0] - [K_t] + [K_0]$ می باشد با جایگذاری این رابطه در معادله فوق رابطه زیر به دست می آید:

سینتیک در خاکهای کشور می باشد، موجب معرفی اینگونه روشهای مطالعاتی در خاک و نیز عمیق تر شدن دانش ما در مورد دینامیک پتاسیم در خاکهای شالیزاری گردد.

مدلهای سینتیک:

۱- معادله سرعت مرتبه اول^۱

واکنش پتاسیم و تترافیل بران سدیم (NaTPB) در خاک را می توان بصورت زیر نوشت:



در این واکنشها Soil-K و Soil-Na پتاسیم و سدیم موجود در فاز جامد خاک، KTPB رسوب تترافیل بران پتاسیم و K^+ پتاسیم محلول در تعادل با KTPB و TPB^- یون تترافیل بران می باشد. از آنجا که عمل آزاد شدن پتاسیم نوعی تبادل یونی است (۱۶) واکنش های فوق را می توان به صورت زیر خلاصه نمود:



اگر برای سهولت Soil-K و Soil-Na را به A و B نشان دهیم، واکنش فوق به صورت زیر در می آید:



اگر فرض کنیم سرعت واکنش های رفت و برگشت صرفاً وابسته به غلظت مواد واکنش دهنده و حاصل واکنش در واکنش یک باشد، معادلات سرعت واکنشهای رفت و برگشت به ترتیب بصورت زیر خواهد بود:

$$d[A]/dt = -k_1 [A]^a [Na]^b \quad [2]$$

$$d[A]/dt = k_2 [B]^n [K]^m \quad [3]$$

در این معادلات k_1 و k_2 به ترتیب ثابت های سرعت واکنش های رفت و برگشت و a و b مراتب واکنش رفت نسبت به A و Na و n و m مراتب واکنش برگشت نسبت به B و K می باشد. حال با توجه به این اصل که سرعت خالص واکنش^۲ برابر است با تفاوت مجموع سرعتهای واکنش های رفت و مجموع سرعتهای واکنشهای برگشت (۲۷)، لذا برای واکنش، یک می توان نوشت:

$$d[A]/dt = -k_1 [A]^a [Na]^b + k_2 [B]^n [K]^m \quad [4]$$

حال سه فرض زیر را می نمایم:

۱- مرتبه واکنش رفت نسبت به A یک باشد یعنی $a=1$

نموده و از الک دو میلی متری عبور می‌دهیم.

سینتیک آزاد شدن پتاسیم از خاک با استفاده از محلول تترافنیل بران سدیم و کلرور سدیم بر اساس روش اسکات و همکاران (۲۲، ۲۳، ۲۴ و ۲۵) و ریدواسکات (۱۸) با تغییراتی به شرح زیر انجام گرفت. به ۰/۵ گرم از خاک (دو تکرار) مقدار ۲۰ cc از محلول ۰/۲ مولار تترافنیل بران سدیم و یک مولار کلرور سدیم اضافه و مخلوط را بهم زده و برای زمانهای تعیین شده در حرارت ثابت ۲۵±۰/۲ درجه سانتی گراد قرار می‌دهیم. بلافاصله بعد از زمان مورد نظر مخلوط را وارد ۲۰۰ سانتی متر مکعب محلول یک نرمال کلرور آمونیم و ۰/۰۴ مولار کلرور جیوه که در نقطه جوش می‌باشد نموده و به مدت ۲۰ دقیقه می‌جوشانیم. پس از انقضای این مدت اجازه داده مخلوط سرد شده و سپس آن را فیلتر نموده و محلول زیر فیلتر را در فلاسک حجمی ۲۵۰ cc جمع نموده و ظرف و خاک روی فیلتر را با محلول کلرور جیوه به دقت بدون فلاسک شسته و آن را به حجم می‌رسانیم. غلظت پتاسیم درون فلاسک را با فلیم فتومتر می‌خوانیم. زمانهای در نظر گرفته شده عبارت بودند از ۲۵/۰، ۵۰/۰، ۷۵/۰، ۱۰۰/۰، ۱۲۰/۰، ۱۴۰/۰، ۱۶۰/۰ و ۱۸۰/۰ ساعت. در آزمایش دیگر خاک و محلول حاوی تترافنیل بران سدیم و کلرور سدیم را در زمانهای فوق الذکر در تکان دهنده تکان می‌دهیم (در درجه حرارت ثابت ۲۵±۰/۲ سانتیگراد)

به منظور بررسی میزان بازیافت پتاسیم در این روش، یکبار ۱۹ میلی گرم کلرور پتاسیم (دو تکرار) و بار دیگر سه میلی گرم (دو تکرار) را به دقت درون بشر ۵۰ cc وزن نموده و به آن ۲۰ cc از محلول ۰/۲ مولار تترافنیل بران سدیم و یک مولار کلرور سدیم اضافه نموده و به مدت نیم ساعت گاهگاهی بهم می‌زنیم. سپس به روش فوق پتاسیم را آزاد نموده و غلظت آنرا اندازه می‌گیریم.

نتایج و بحث

۱- خصوصیات خاکها

بعضی از خصوصیات خاکهای مورد استفاده در این بررسی در جدول شماره ۱ ارائه گردیده است. این جدول نشان می‌دهد که پتاسیم به مقدار قابل ملاحظه‌ای در هر سه جزء شن، سیلت و رس خاک وجود دارد، هر چند جزء سیلت از دو جزء دیگر غنی تر است. البته اهمیت نسبی این سه جزء در تأمین پتاسیم

$$[K_t] = [K_0] + k_0 t \quad [9]$$

۳- معادله دیفیوژن پارابولیکی

فرم مناسب این معادله برای بررسی حاضر بصورت زیر است (۱۱، ۱۷ و ۱۸):

$$[K_t] = [K_0] + k_d t^{0.5} \quad [10]$$

در این رابطه k_d ثابت سرعت یا ضریب کلی دیفیوژن (۳۲) بوده و K_t و K_0 قبلاً تعریف شده است.

مواد و روشها

خاکهای مورد استفاده در این بررسی از عمق ۰-۲۵ سانتیمتری شالیزارهای شمال (مازندران) نمونه برداری گردید. نمونه‌ها پس از انتقال به آزمایشگاه ابتداء هوا خشک گردیده و سپس از الک ۲ میلی متری عبور داده شدند.

عصاره اشباع و در صد رطوبت اشباع خاکها به روش رودس (۲۰) و ظرفیت تبادل کاتیونی خاکها به روش استات سدیم با $pH=8/2$ تعیین گردید. مقدار پتاسیم تبدالی به روش نادن و همکاران (۱۳) و مقدار کل پتاسیم خاک به روش جکسون یا روش هضم با اسید هیدروفلوریک به شیوه ای که توسط نادن و همکاران (۱۳) ارائه گردید تعیین شد. برای این کار ابتدا مواد آلی خاکها اکسیده گردیده و سپس از اسید هیدروفلوریک برای هضم استفاده شد. از همین متد نیز برای تعیین مقدار پتاسیم در اجزای شن، سیلت و رس استفاده شد. غلظت پتاسیم محلول با استفاده از فلیم فتومتر اندازه گیری شد.

برای جدا کردن اجزای شن، سیلت و رس خاک ابتدا به روش گی و بادر (۸) کربناتها و املاح محلول، مواد آلی و اکسیدهای آهن خاک حذف گردید و سپس این اجزاء جدا گردید.

برای تهیه نمونه‌های خاک اشباع از کلسیم ۱۰ گرم از خاک را درون یوله سانتریفیوژ ریخته و به آن ۱۰۰ cc از محلول یک مولار کلرور کلسیم اضافه نموده و سپس به مدت یک ساعت تکان داده و محتویات را سانتریفیوژ نموده و محلول روئی را دور می‌ریزیم. اینکار را چهار بار دیگر تکرار می‌کنیم. سپس برای خارج نمودن زیادی کلرور کلسیم، ابتدا دوبار با آب مقطر و سپس با الکل ۹۰ درصد و ۹۵ درصد آنقدر شستشو می‌دهیم تا EC محلول روئی کمتر از ۴۰ میکروموز بر سانتی متر گردد. سپس نمونه‌ها را هوا خشک

جدول ۱ (الف) - برخی از مشخصات خاکهای مورد استفاده در این بررسی.

مینرالوزی غالب جزء سیلت	مینرالوزی غالب جزء رس	CEC Cmolckg ⁻¹	SP (درصد)	EC _e dsm ⁻¹	pH عصاره اشباع	شماره خاک
M,F,Ch,Q	M(I),Mt,Ch,K,Q	۲۱/۶۲	۶۷	۱/۴۶	۷/۳۴	۱
M,F,Ch,Q	M(I),Mt,Ch,K,Q	۱۶/۰۳	۵۳/۳	۱/۲۱	۷/۵۱	۲
M,F,Ch,Q	M(I),Mt,Ch,K,Q	۱۲/۵۳	۵۱/۹۲	۲/۲۳	۷/۳۱	۳

M(I):Mica(IIIite) Mt:Montmorillonite Ch:Chlorite K:Kaolinite F:Feldspars Q:Quartz

جدول ۱ (ب) - مقادیر فرمهای مختلف پتاسیم در خاکها و اجزای آنها.

شماره خاک	پتاسیم محلول mgkg ⁻¹	پتاسیم تبادلی Cmolckg ⁻¹	پتاسیم تبادلی (درصد)	پتاسیم کل خاک gkg ⁻¹ soil	پتاسیم جزء شن gkg ⁻¹ sand	پتاسیم جزء سیلت gkg ⁻¹ silt	پتاسیم جزء رس gkg ⁻¹ clay
۱	۸/۱	۰/۲۵	۱/۱۶	۱۲/۲	۷/۹۵	۱۶/۲۰	۷/۳۵
۲	۶/۹	۰/۱۸	۱/۱۲	۱۴	۹	۱۵/۴۵	۷/۹۵
۳	۵/۵	۰/۱۸	۱/۴۳	۱۷/۶	۱۴/۴	۱۷/۵۵	۱۰/۳۵

مورد نیاز گیاه به عوامل متعددی از جمله سرعت آزاد شدن پتاسیم از مینرالهای آنها دارد. گرچه بیشتر گزارشها مؤید نقش مهم تر جزء رس خاک در تأمین پتاسیم مورد نیاز گیاه می باشد، ولی در بعضی از خاکها سایر اجزای خاک نیز نقش قابل ملاحظه‌ای در تأمین پتاسیم گیاه دارند (۲۱).

مقایسه مقادیر پتاسیم تبادلی و کل خاکها نشان می دهد که تنها بین ۰/۴ تا ۰/۸ درصد پتاسیم کل خاکها به صورت تبادلی و بقیه به فرمهای غیر تبادلی و مینرالی می باشد.

جدول فوق گویای آن است که مینرالوزی سه خاک مورد مطالعه چه در جزء رس و چه در جزء سیلت خاک با هم مشابه اند. گرچه این سه خاک از لحاظ مینرالوزی به هم شبیه اند ولی درصد هر یک از مینرالها در هر خاک چه در جزء رس و چه در جزء سیلت ممکن است متفاوت باشد. بعلاوه مینرالهای میکا و فلدسپار پتاسیم دار در هر خاک چه از لحاظ اندازه و چه از لحاظ درجه تخریب یافتگی ممکن است با هم متفاوت باشند. تمامی این عوامل روی سرعت آزاد

شدن پتاسیم از خاکها تأثیر می گذارد.

۲ - بازیافت پتاسیم در روش ترافیل بران سدیم.

نتایج آزمایش بازیافت پتاسیم در روش مورد استفاده در جدول شماره ۲ ارائه گردیده است.

همانطوریکه نتایج نشان می دهد، بازیافت پتاسیم چه هنگامیکه پتاسیم اضافه شده کم و چه زیاد بوده کامل است. جزئی افزایش درصد بازیافت احتمالاً مربوط به ناخالصی پتاسیم در مواد شیمیائی مورد استفاده می باشد. قابل ذکر است که حد اکثر مقدار پتاسیم آزاد شده در آزمایشات سینتیک برابری ۳/۶۳ میلی گرم

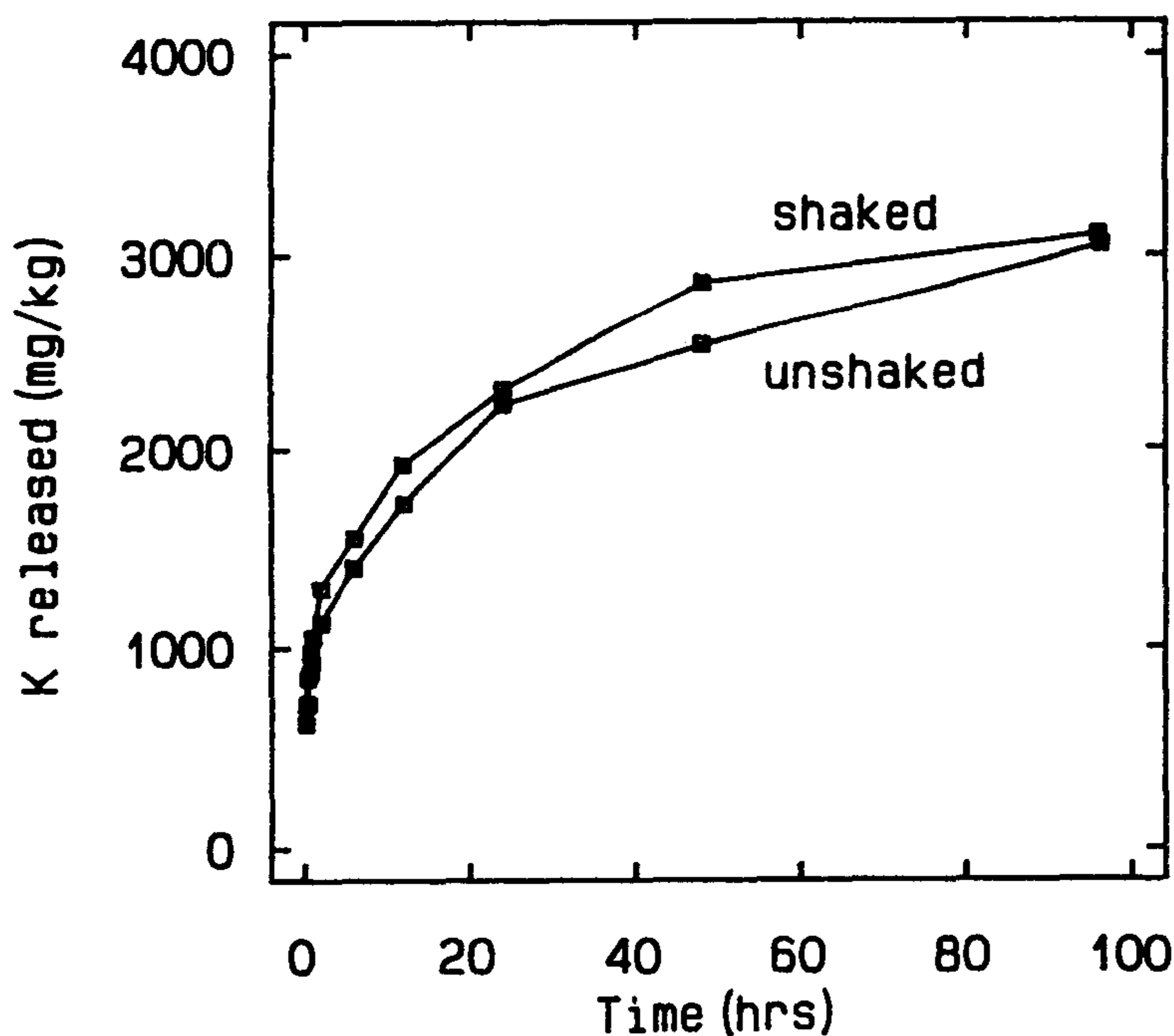
جدول ۲ - درصد بازیافت پتاسیم در روش ترافیل بران سدیم

بازیافت پتاسیم (درصد)	کلور پتاسیم اضافه شده (میلی گرم)
۱۰۱/۱۴	۳
۱۰۰/۳۷	۱۹

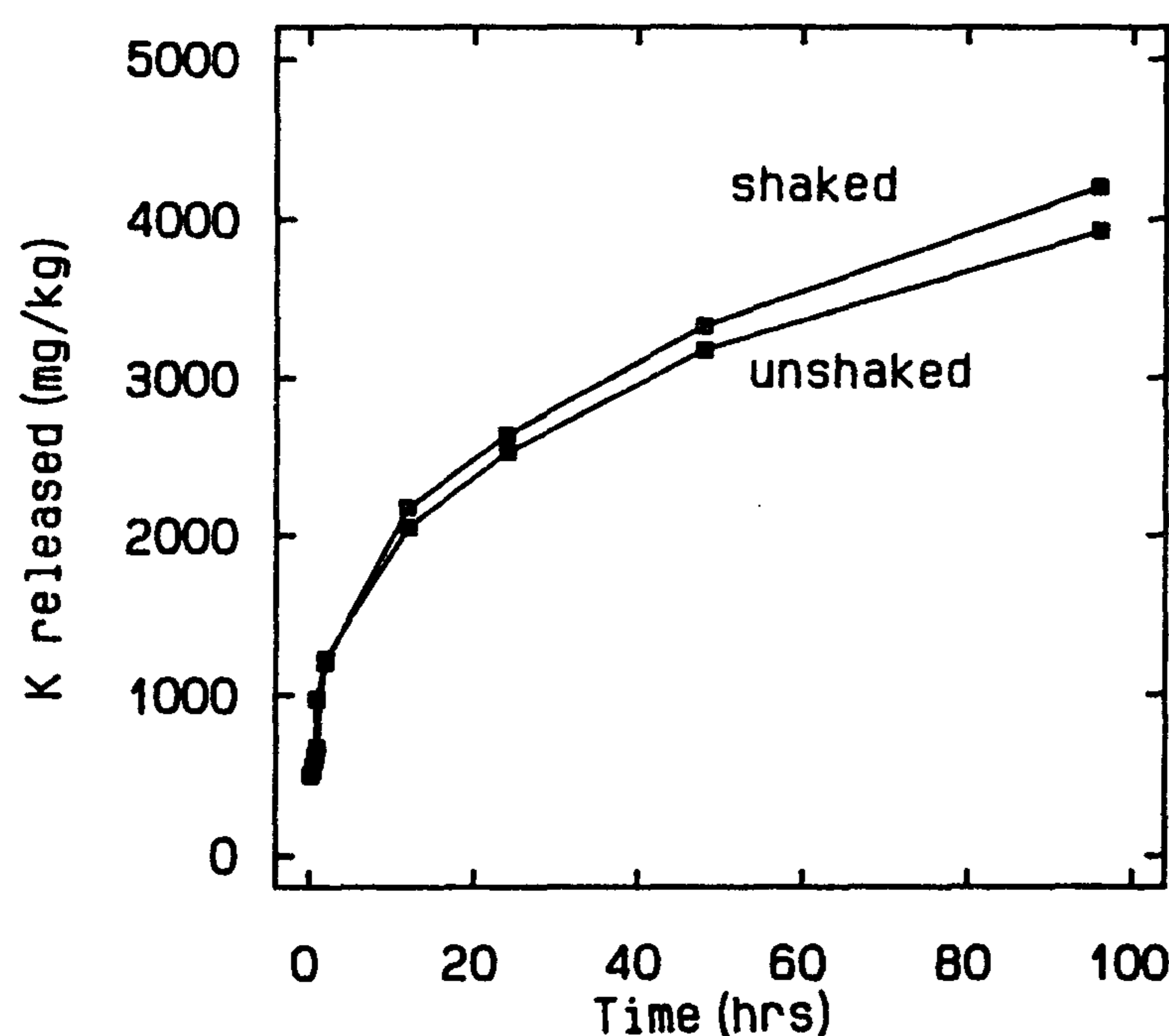
۴۱/۳۳ درصد پتاسیم موجود در خاک بالغ گردید. بدیهی است این تفاوت در مقدار آزاد شده صرفاً به خصوصیات متفاوت خاکها بستگی دارد. این خصوصیات شامل درصد متفاوت مینرالهای پتاسیم دار، ریزی و درشتی این مینرالها، درجه هواپدگی مینرالها، و در مینرالهای میکا تفاوت در میزان جهت یابی هیدرکسیل ساختمانی^۱، مکان بار لایه‌ای، درجه تخلیه از پتاسیم، درجه چرخش تراهدرالی^۲ درجه کج شدگی تراهدرالی^۳، تفاوت در ترکیب شیمیائی و نقائص ساختمانی^۴ می‌باشد. (۲۹ و ۳۲). این تفاوتها موجب تفاوت در سرعت آزاد شدن پتاسیم از خاکها می‌گردند.

۴- اثر تکان دادن

شکل های ۲ و ۳ اثر تکان دادن را روی سینتیک آزاد شدن



شکل ۲ - اثر تکان دادن روی آزاد شدن پتاسیم از خاک ۱



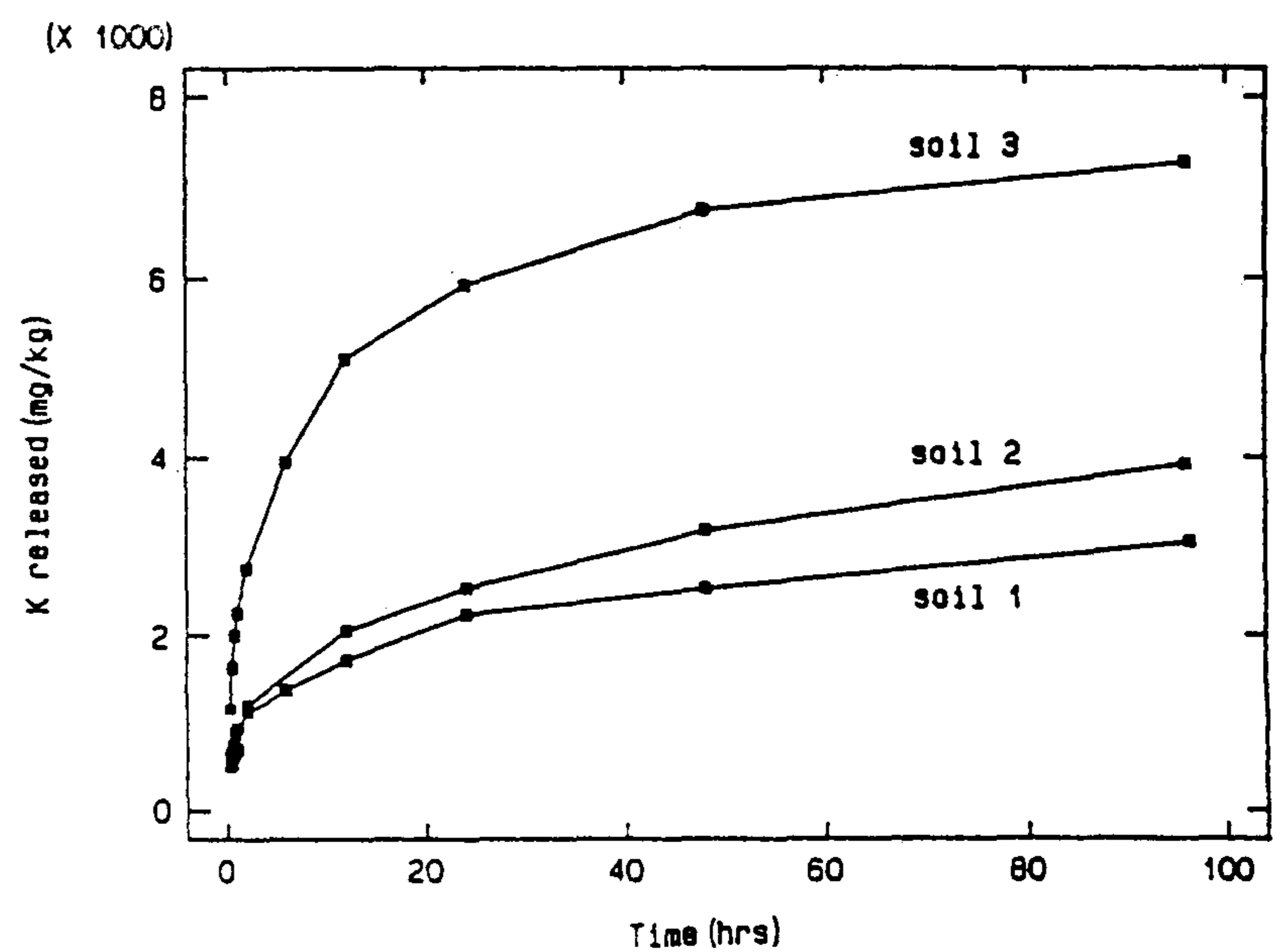
شکل ۳ - اثر تکان دادن روی آزاد شدن پتاسیم از خاک ۲

پتاسیم (معادل ۷ میلی‌گرم کلرور پتاسیم) می‌باشد که به مراتب کمتر از ۱۹ میلی‌گرم کلرور پتاسیم مصرفی در این آزمایش است. نکته دیگر اینکه علیرغم مراحل متعدد، اگر این روش به دقت بکار گرفته شود از تکرار پذیری بالائی برخوردار است.

۳- سینتیک آزاد شدن پتاسیم از خاکها

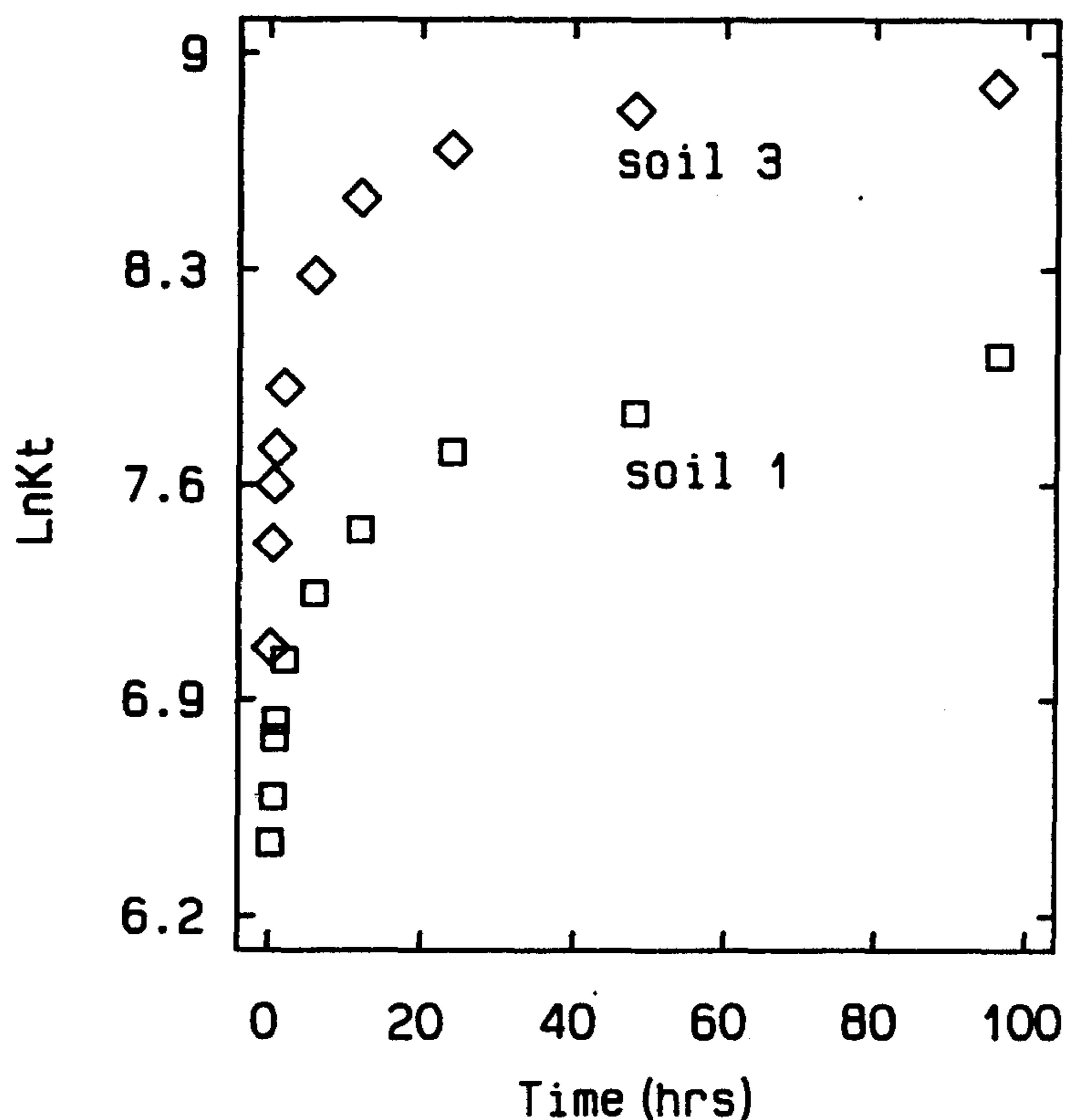
نتایج آزاد شدن پتاسیم از سه خاک در شکل ۱ نشان داده

شده است.



شکل ۱ - آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی از خاکها با زمان (بدون تکان دادن).

همانطوری که اشاره شد، خاکهای مورد استفاده اشباع از کلسیم بوده و لذا پتاسیم آزاد شده در این بررسی از فرمهای غیر تبادلی و مینرالی می‌باشد. در هر سه خاک در مراحل اولیه، سرعت آزاد شدن پتاسیم زیاد و سپس تدریجاً کاهش می‌یابد. مشابه این روند در مینرالهای پتاسیم دار و خاکها توسط محققین متعددی گزارش شده است (۶، ۷، ۱۱، ۲۱ و ۳۵). شکلها نشان می‌دهد که آزاد شدن پتاسیم تا انتهای آزمایش (پس از ۹۶ ساعت) کماکان ادامه دارد. این امر در مورد خاک شماره ۱ که آزمایش تا ۱۹ روز ادامه یافت نیز صادق است. علت آن است که حلالیت تترافنیل بران پتاسیم بسیار کم بوده و در صورتیکه نسبت مولی یون تترافنیل بران به پتاسیم موجود در خاک بالا باشد، فرآیند آزاد شدن پتاسیم تا آزاد نمودن تقریباً تمام پتاسیم خاک ادامه خواهد یافت. در عمل این نسبت در این آزمایش بسیار بالا (از ۱۷/۵ تا ۲۶ برابر) بود تا آزاد شدن پتاسیم از خاک عملاً غیر وابسته به غلظت تترافنیل بران سدیم باشد. مقدار پتاسیم آزاد شده از خاکهای ۱، ۲ و ۳ به ترتیب به ۲۵/۴، ۳۰ و



شکل ۴ - ترسیم داده ها بر اساس معادله مرتبه اول (بدون تکان دادن)

نزدیک شدن به نقطه تعادل می‌دانند (۹ و ۲۷) این موضوع گرچه صحیح است ولی بدلائل مذکور در فوق در مورد این بررسی صادق نیست. تغییر درجه حرارت سیستم در طول آزمایش نیز ممکن است علت دیگر باشد (۳۴). ولی در این بررسی دما با دقت زیاد ثابت نگه داشته شد.

احتمالاً علت یا علل انحراف از سینتیک مرتبه اول در زمانهای طولانی تر در این بررسی یا متفاوت بودن مکانیسم واکنش در زمانهای کم و زیاد است (۳۴) یا وجود واکنش های جانبی (۲۸) یا هر دو عامل.

بررسی شکل ۴ نشان می‌دهد که در دامنه زمانی کم یک خط مستقیم بر داده‌ها تطبیق می‌نماید. اشکال ۵، ۶ و ۷ نشان‌دهنده این موضوع اند. ضرائب همبستگی در جدول شماره ۳ ارائه گردیده است. ضرائب همبستگی بالا مؤید آنند که در این دامنه زمانی معادله ۷ به خوبی بر داده‌ها تطبیق می‌نماید. این تطبیق شرط لازم برای نتیجه‌گیری در مورد اینکه واکنش آزاد شدن پتاسیم از خاک در این دامنه زمانی واکنش مرتبه اول می‌باشد را تحقق می‌بخشد ولی این شرط به تنهایی کافی نیست (۲۱ و ۳۴).

برای نتیجه‌گیری قطعی در این مورد بایستی معادله هفت تنها رابطه قابل تطبیق بر نتایج باشد (۲۷) بنابراین شواهد دیگری نیز لازم است.

در جدول ۳ ثابتهای سرعت و نیمه عمر واکنش ارائه گردیده

پتاسیم از خاکهای ۱ و ۲ نشان می‌دهد.

همانطوری که این گرافها نشان می‌دهد اثر تکان دادن روی

سرعت آزاد شدن قابل ملاحظه نیست.

۵- معادله مرتبه اول

برای به دست آوردن معادله ۷ فرض گردید که غلظت

تترافنیل بران سدیم بقدری زیاد باشد که از ابتدا تا انتهای آزمایش

عملاً تغییری ننماید. در این بررسی نسبت مولی یون تترافنیل بران به

پتاسیم موجود در ظرف آزمایش از ۱۷/۵ تا ۲۶ برابر (بسته به

درصد پتاسیم خاک) متغیر بود. این بدان معنی است که حتی در

صورت آزاد شدن کل پتاسیم موجود در ۰/۵ گرم خاک، تنها جزء

بسیار اندکی از تترافنیل بران سدیم مصرف می‌گردید و غلظت آن

عملاً تغییری نمی‌نمود. لذا فرض فوق در مورد این آزمایش را

می‌توان قابل قبول دانست. از طرف دیگر از آنجائیکه رسوب

تترافنیل بران پتاسیم دارای حلالیت بسیار کمی می‌باشد (۲۵) و

غلظت یون تترافنیل بران نیز زیاد می‌باشد، لذا اکتیویتی پتاسیم در

تعادل با رسوب نیز بسیار کم خواهد بود. این موضوع به اضافه فاصله

واکنش از نقطه تعادل حتی پس از ۹۶ ساعت از شروع آزمایش،

منطقی بودن فرض سوم برای به دست آوردن معادله ۷ را نشان

می‌دهد.

معادله ۷ فرم خطی معادله سرعت مرتبه اول می‌باشد. رسم

داده‌های سینتیکی مربوط به خاکهای ۱ و ۳ بر اساس معادله ۷ در

شکل ۴ نشان داده شده است. این نمودار برای خاک شماره ۲ نیز

مشابه دو خاک دیگر است.

همانطوری که این شکل نشان می‌دهد به جای یک خط

مستقیم یک منحنی برداده‌ها تطبیق می‌کند، لذا در این خاکها معادله

سرعت مرتبه اول بنحو قابل قبولی قادر به توصیف سینتیک آزاد

شدن پتاسیم در سراسر دامنه زمانی مورد مطالعه نمی‌باشد. این نتایج با

نتایج هالوین و همکاران (۱۱) روی شش خاک با مینرالوژی غالب

مونت موریلونایت - میکا مطابقت دارد. در مقابل مارتین و اسپارکر

(۱۴) گزارش نموده‌اند که آزاد شدن پتاسیم غیر تبدلی از دو خاک

از معادله مرتبه اول پیروی می‌کند. مورتلند نشان داد که آزاد شدن

پتاسیم از بیوتایت صرفاً پس از آنکه قسمت عمده‌ای از پتاسیم موجود

در مینرال آزاد شد از معادله مرتبه اول پیروی می‌کند (۱۵).

محققین یکی از علل انحراف داده‌ها از سینتیک مرتبه اول را

جدول ۳ - ضرائب همبستگی، ثابتهای سرعت و نیمه عمر واکنش مربوط به معادله مرتبه اول در زمانهای کم

نیمه عمر واکنش, hr,		ثابت سرعت, hr ⁻¹ ,		ضریب همبستگی (r)		شماره خاک
S	US	S	US	S	US	
۱/۳۵	۱/۲۷	۰/۵۱۴	۰/۵۴۳	۰/۹۸۵*	۰/۹۸۲*	۱
۱/۳۶	۱/۳۹	۰/۵۱۱	۰/۴۹۷	۰/۹۹۷**	۰/۹۹۶**	۲
-	۰/۸۱	-	۰/۸۵۷	-	۰/۹۷۴*	۳

* - در سطح ۵ درصد معنی دارند.
** - در سطح ۱ درصد معنی دارند.

US - بدون تکان، اادن نمونه
S - با تکان دادن نمونه

اسپارگزوهوانک (۳۲) پیشنهاد نمودند که سرعت جذب یا جدایش پتاسیم با ثابتهای سرعت زیر متناسب باشد: $R \propto k_1 + k_2 + k_3$ در این رابطه k_1 ثابت سرعت مربوط به فیلم دیفیوژن^۱، k_2 ثابت سرعت مربوط به دیفیوژن داخل ذره‌ای^۷ یا مستقل از آن ثابت سرعت مربوط به دیفیوژن سطحی^۸ و k_3 ثابت سرعت شیمیائی و R سرعت واکنش جذب یا جدایش می‌باشد. البته بسته به نوع سیستم مورد مطالعه ممکن است یک یا تعدادی از این ثابتهای سرعت قابل صرف نظر کردن بوده و یا وجود نداشته باشد. از این ثابتهای سرعت آنکه کوچکتر است پارامتر محدود کننده سرعت بوده و بیشترین اثر را در مقدار ثابت سرعت اندازه گیری شده خواهد داشت (۳۲، ۳۳).

تکان دادن نمونه‌های خاک اگر تأثیری در ثابت سرعت داشته باشد، علی‌الاصول می‌باید روی k_1 تأثیر گذارد. برای اینکار می‌باید غشاء آب ساکن اطراف ذرات خاک در اثر تکان دادن در هم ریخته شود. ولی عملاً بخشی از این لایه کمتر از تکان دادن متأثر می‌گردد مگر اینکه شدت تکان دادن خیلی زیاد باشد. نکته دیگر اینکه اگر k_1 کوچکترین ثابت سرعت نباشد، که معقول است چنین نباشد، تکان دادن حتی اگر روی k_1 تأثیر گذارد، روی ثابت سرعت اندازه گیری شده تأثیری نخواهد داشت.

۶- معادله مرتبه صفر

رسم داده‌های سینتیکی مربوط به سه خاک بر اساس معادله ۹ در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطوری که این شکل نشان می‌دهد، از تطبیق این فرم خطی بر داده‌ها، یک خط مستقیم حاصل نمی‌گردد. لذا در این خاکها سینتیک آزاد شدن پتاسیم در سراسر دامنه

است. متذکر می‌گردد ثابت سرعت معادله ۷ ثابت سرعت ظاهری^۱ است، زیرا علاوه بر درجه حرارت به غلظت یکی از مواد واکنش کننده (در اینجا تترافیل بران سدیم) نیز وابسته است. این بدین معنی است که واکنش مربوطه نیز واکنش مرتبه اول شبه حقیقی^۲ می‌باشد. جدول ۳ نشان می‌دهد که ثابتهای سرعت در دو خاک ۱ و ۲ تقریباً یکسان و کمتر از خاک شماره ۳ بوده و نیمه عمر واکنش آزاد شدن پتاسیم در این دو خاک بیشتر از خاک شماره ۳ می‌باشد. نیمه عمر واکنش عبارتست از زمان لازم برای به نصف تقلیل یافتن مقدار اولیه پتاسیم. این ثابت (و نیز ثابت سرعت) نشان دهنده سرعت یک واکنش می‌باشند.

بنابر این، در دامنه زمانی کم سرعت آزاد شدن پتاسیم از خاک شماره ۳ بیشتر از خاکهای ۱ و ۲ می‌باشد. به عبارت دیگر انرژی فعال سازی^۳ لازم برای آزاد نمودن یک مول از پتاسیم غیر تبدالی از این خاک کمتر از دو خاک ۱ و ۲ می‌باشد. این عامل به همراه مقدار این "فرم" از پتاسیم غیر تبدالی نقش تعیین کننده‌ای در قدرت پتاسیم دهی خاک^۴ دارند.

جدول ۳ نشان می‌دهد که تکان دادن نمونه‌ها روی ثابت سرعت واکنش تأثیری نداشته است. البته در صورتیکه معادله سرعت، معادله سرعت مکانیسمی^۵ باشد، ثابت سرعت نمی‌باید با تکان دادن تغییر نماید. ولی عدم تغییر ثابت سرعت در اثر تکان دادن الزاماً دلیل بر مکانیسمی بودن معادله سرعت در این خاکها نیست.

در حقیقت ثابت سرعت اندازه گیری شده به این روش شامل تعدادی ثابتهای سرعت دیفیوژنی و شیمیائی است (۱۰)

- 1- apparent rate constant 2-Pseudo first order reaction 3-Activation energy 4-Potassium supplying Power of soil
5- Mechanistic rate law 6- film diffusion 7-Interparticle diffusion 8-Surface diffusion

می‌گردد. مشابه این نتیجه‌گیری توسط پژوهشگران دیگر نیز بعمل آمده است (۱۱، ۳۰).

در این بررسی با توجه به تطبیق نسبتاً خوب معادله ۱۰ بر داده‌ها خصوصاً در خاکهای ۱ و ۲، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند آزاد شدن پتاسیم از این خاکها علی‌الاصول توسط دیفیوژن یا پخش یونها کنترل می‌گردد. اینکه کدامیک از دو فرآیند فیلم دیفیوژن یا دیفیوژن داخل ذره‌ای یونها کنترل کننده سرعت آزاد شدن پتاسیم می‌باشند مورد بررسی و بحث پژوهشگران قرار گرفته است. مورتلند و الیس (۱۶) پیشنهاد نمودند فیلم دیفیوژن یونها مرحله محدود کننده سرعت آزاد شدن پتاسیم تثبیت شده از ورمیکولایت بوده حال آنکه ریدواسکات (۱۹) نشان دادند که سرعت دیفیوژن یونها در داخل ذرات میکا محدود کننده سرعت آزاد شدن پتاسیم می‌باشد. با توجه به اینکه در ۳ خاک مورد بررسی میکا (ایلیت) وجود دارد و سرعت آزاد شدن پتاسیم از فلدسپارهای پتاسیم دار بسیار کمتر از میکامی‌باشد (۴) و از طرف دیگر تکان دادن نمونه‌های خاک روی سرعت آزاد شدن تأثیری نداشته است، می‌توان نتیجه گرفت که در این خاکها احتمالاً دیفیوژن داخل ذره‌ای یونها مرحله محدود کننده سرعت آزاد شدن پتاسیم از این خاکهاست.

دقت در گرافهای ۱۱ تا ۱۳ نشان می‌دهد که یک منحنی بهتر از یک خط مستقیم بر داده‌ها برازش می‌یابد. این امر به معنای آن است که یا اصولاً معادله ۱۰ بهترین معادله برای توصیف داده‌ها نیست و یا اینکه ضریب کلی دیفیوژن در معادله ۱۰ با ادامه تخلیه مینرالهای خاک از پتاسیم تدریجاً کاهش می‌یابد یا به عبارت دیگر اصولاً این معادله ساده‌تر از آنست که وضعیت پیچیده آزاد شدن پتاسیم از خاک را بطور کامل توصیف نماید گرچه در دامنه محدودی که این ضریب کم و بیش ثابت است قادر به توصیف داده‌ها می‌باشد. اگر این فرض اخیر را ملاک قرار دهیم، می‌توان علت تغییر ضریب کلی دیفیوژن (k_d) در معادله ۱۰ را احتمالاً به سبب افزایش قدرت یا انرژی متوسط پیوند K-O در مینرالهای پتاسیم دار خاک در اثر تخلیه از پتاسیم دانست.

۸ - انتخاب بهترین مدل در دامنه زمانی کم

گاهی چندین معادله بطور کم و بیش قابل قبولی قادر به توصیف داده‌های سینتیکی می‌باشند. در این موارد برای انتخاب بهترین مدل، با مقایسه ضریب همبستگی (r) و خطای معیار تخمین

زمانی مورد مطالعه از معادله مرتبه صفر پیروی نمی‌کند. بعضی از محققین نتایج مشابهی را گزارش نموده‌اند (۱۱ و ۱۴). در مقابل سدوسکی و همکاران (۲۱) گزارش نمودند که آزاد شدن پتاسیم از یک خاک شنی هم از معادله مرتبه صفر و هم از معادله مرتبه اول پیروی می‌کند در صورتیکه آزاد شدن پتاسیم از جزء شن این خاکها صرفاً از معادله مرتبه صفر پیروی می‌نمود. برنز و باربر (۲) نشان دادند که آزاد شدن پتاسیم یک خاک سیلتی لوم تا مدت زمان قابل ملاحظه‌ای از شروع واکنش از معادله مرتبه اول و در مرحله بعد از معادله مرتبه صفر پیروی نمود. مورتلند (۱۵) گزارش نمود که آزاد شدن پتاسیم از بیوتایت در مراحل اولیه از معادله مرتبه صفر پیروی نمود.

بررسی داده‌های مربوط به زمانهای اولیه بر اساس این معادله نشان می‌دهد که آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در مراحل اولیه از این معادله پیروی می‌کند. شکل‌های ۸، ۹ و ۱۰ نشان دهنده این موضوع می‌باشد. ضرائب همبستگی و ثابت سرعت معادله یا شیب خط رگرسیون در این دامنه زمانی در جدول ۴ داده شده است. مطابقت معادله مرتبه صفر بر داده‌ها به معنای آن است که سرعت آزاد شدن پتاسیم به مقدار یا غلظت پتاسیم در فاز جامد بستگی نداشته و عامل دیگری محدود کننده سرعت در این دامنه زمانی است.

۷- معادله دیفیوژن پارابولیکی

شکل‌های ۱۱، ۱۲ و ۱۳ رسم داده‌ها بر اساس معادله ۱۰ را نشان می‌دهد. همانطوری که این گرافها نشان می‌دهد این معادله در مقایسه با معادلات مرتبه اول و صفر بهتر بر داده‌ها تطبیق می‌کند. ضرائب همبستگی و ثابت سرعت مربوط در جدول ۵ ارائه شده است.

توصیف سینتیک آزاد شدن پتاسیم از خاکها توسط این معادله بوسیله پژوهشگران مختلفی گزارش شده است (۱۱، ۱۴، ۳۰) همچنین گزارش شده است که آزاد شدن پتاسیم از ایلیت (۷) و نیز سه نوع میکا یعنی فلوگاپایت، بیوتایت و مسکوویت از معادله دیفیوژن پارابولیکی پیروی می‌کند (۶).

از آنجائیکه این معادله بر این اساس استوار است که مرحله محدود کننده سرعت فرآیند، دیفیوژن یون یا ملکول می‌باشد (۵)، مارتین و اسپارکز (۱۴) از تطبیق این معادله بر داده‌های سینتیکی نتیجه گرفتند که فرآیند آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی توسط دیفیوژن کنترل

جدول ۴ - ضرائب همبستگی و ثابت سرعت مربوط به معادله مرتبه صفر در دامنه زمانی کم

شماره خاک	ضرب همبستگی (r)		ثابت سرعت mgKg ⁻¹ hr	
	S	US	S	US
۱	۰/۹۸۵*	۰/۹۹۲**	۴۲۰	۴۵۰
۲	۰/۹۹۳**	۰/۹۹۹**	۳۹۶/۷	۴۱۷/۳
۳	۰/۹۹۹**	-	۱۳۳۰	-

US - بدون تکان دادن نمونه
S - با تکان دادن نمونه
* - در سطح ۵ درصد معنی دارند.
** - در سطح ۱ درصد معنی دارند.

جدول ۵ - ضرائب همبستگی و ثابت سرعت مربوط به معادله دیفیوژن پارابولیکی

شماره خاک	ضرب همبستگی (r)		ثابت سرعت mgKg ⁻¹ hr ^{-0.5}	
	S	US	S	US
۱	۰/۹۸۴*	۰/۹۷۵**	۲۶۲	۲۶۶
۲	۰/۹۸۷*	۰/۹۸۸*	۳۸۵	۴۰۵
۳	۰/۹۴۷	-	۶۷۹	-

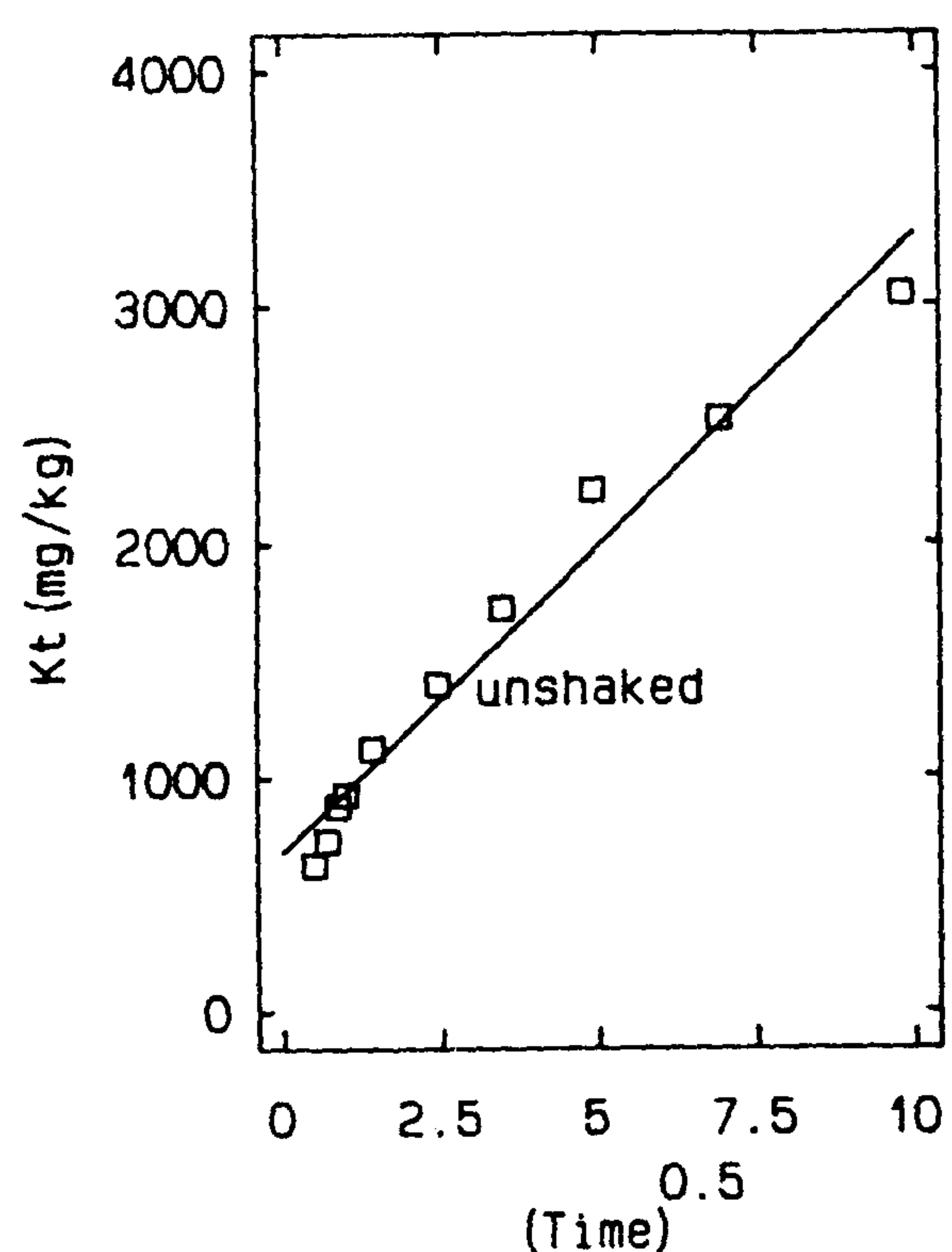
US - بدون تکان دادن نمونه
S - با تکان دادن نمونه
* - در سطح ۵ درصد معنی دارند.

جدول ۶ - ضرائب همبستگی و خطای معیار تخمین مربوط به سه مدل سینتیکی

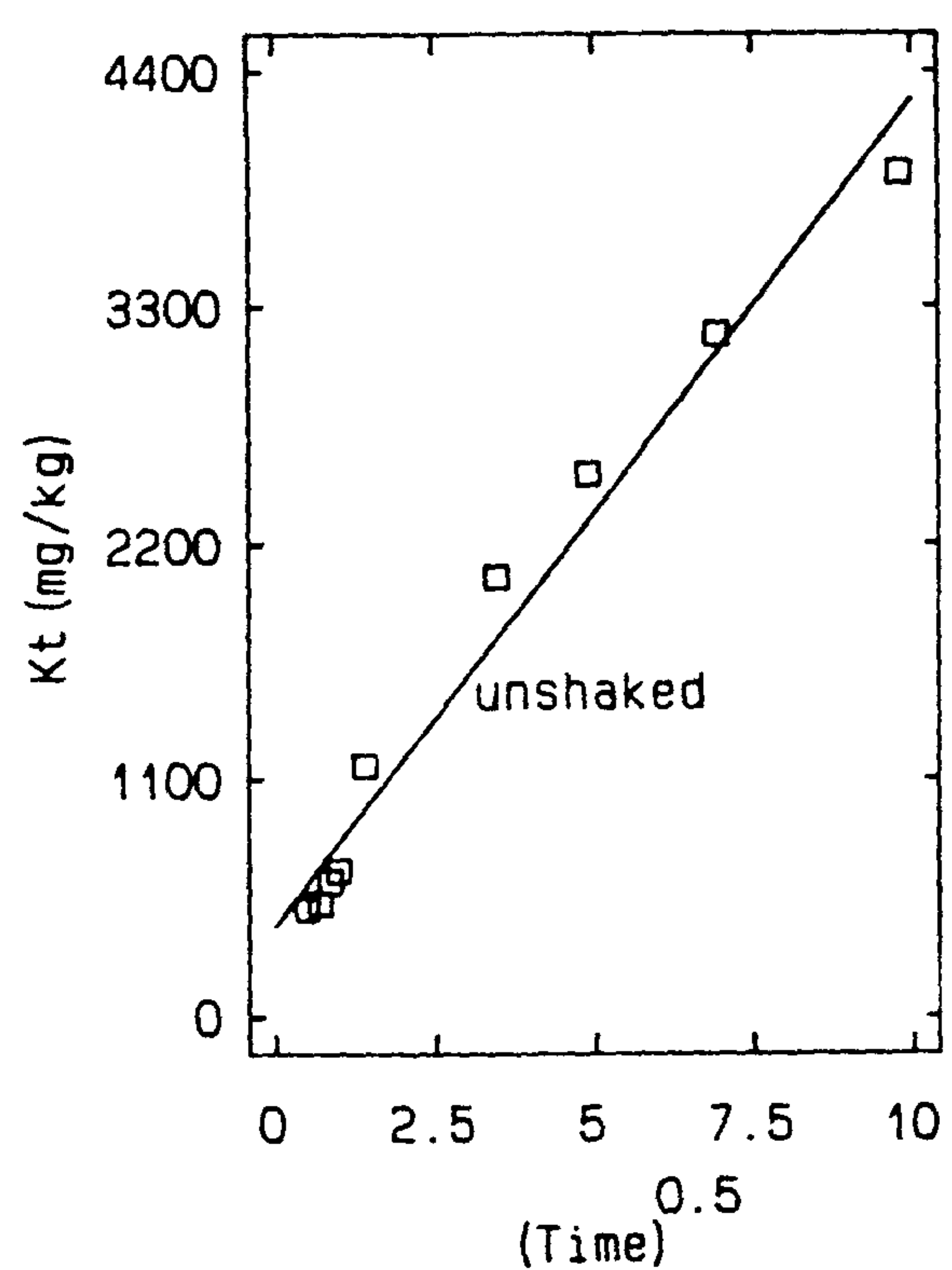
نوع معادله	خاک شماره ۱		خاک شماره ۲		خاک شماره ۳	
	US		S		US	
	SE	r	SE	r	SE	r
مرتبه اول	۳۶/۳	۰/۹۸۲	۲۱/۵۳	۰/۹۹۶	۲۴	۰/۹۹۷
مرتبه صفر	۲۸/۸	۰/۹۸۵	۴۰/۱۸	۰/۹۹۳	۷۹/۶	۰/۹۹۹
دیفیوژن پارابولیکی	۲۵	۰/۹۸۹	۸۴/۹	۰/۹۷۲	۲۴/۱۴	۰/۹۹۹

US - بدون تکان دادن نمونه
S - با تکان دادن نمونه

همبستگی بیشتر و خطای معیار تخمین کمتری است و لذا بهتر بر داده‌های این خاک تطبیق می‌نماید.



شکل ۱۱- ترسیم داده‌ها بر اساس معادله دیفیوژن پارابولیکی - خاک شماره ۱



شکل ۱۲- ترسیم داده‌ها بر اساس معادله دیفیوژن پارابولیکی - خاک شماره ۲

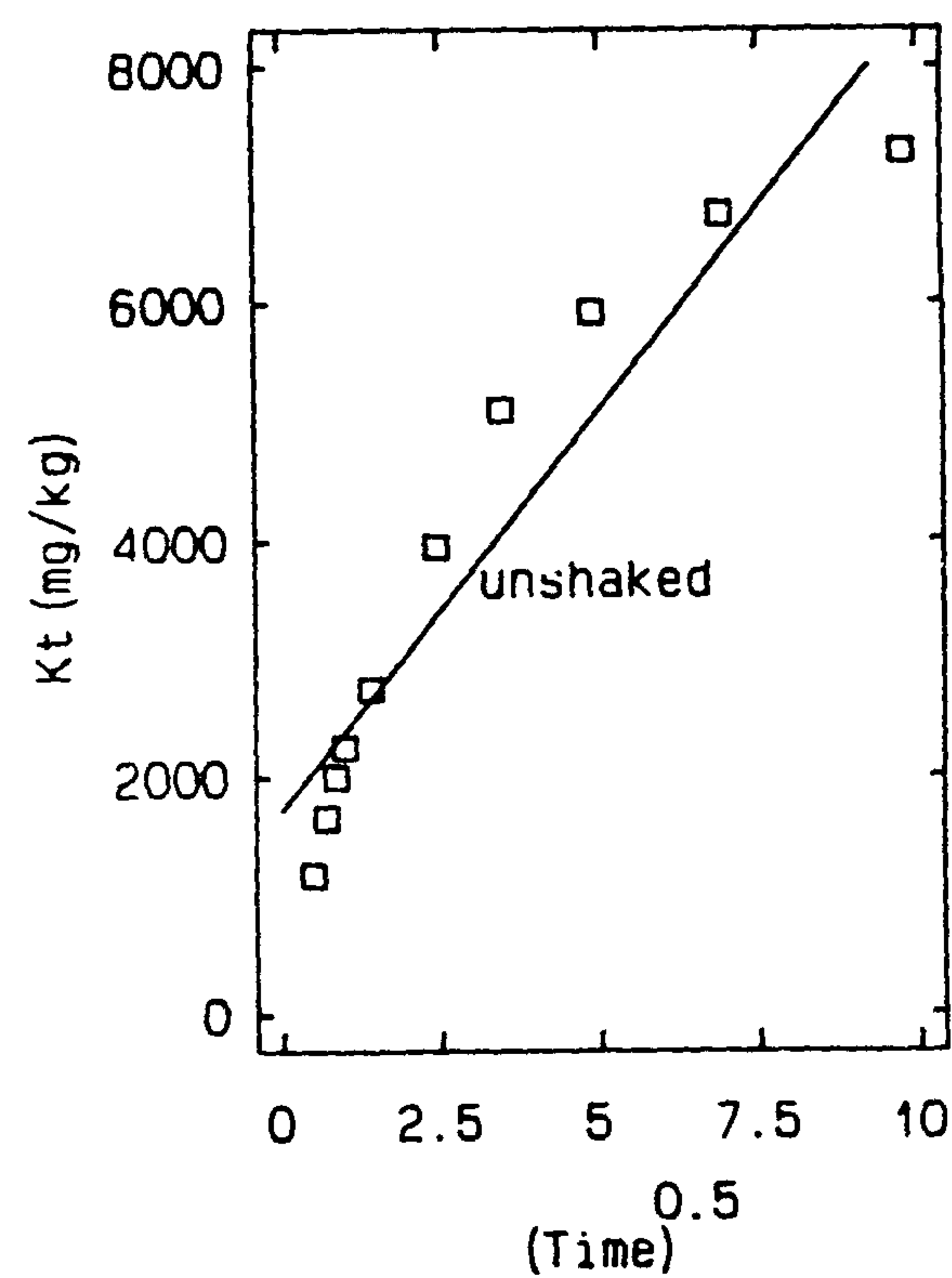
محاسبه شده برای هر معادله، معادله‌ای که دارای ضریب همبستگی بیشتر (قدرمطلق) و خطای معیار تخمین کمتری باشد انتخاب می‌گردد (۳، ۱۱ و ۱۴). خطای معیار تخمین که بهترین معیار ارزیابی توافق مقادیر محاسبه شده (از مدل) و مشاهده شده می‌باشد (۳) بصورت زیر تعریف شده است:

$$SE = [\sum (K_{tm} - K_{tc})^2 / (n-2)]^{0.5}$$

در این رابطه K_{tm} و K_{tc} بترتیب مقادیر K اندازه‌گیری شده و محاسبه شده در زمان t و n تعداد اندازه‌گیری است.

ضرائب همبستگی و خطای معیار تخمین^۱ (SE) برای هر سه مدل و سه خاک در جدول ۶ اراده شده است.

در خاکهای شماره ۱ و ۳ گرچه هر سه مدل دارای ضریب همبستگی بالا و تقریباً مشابه می‌باشند ولی معادله دیفیوژن پارابولیکی دارای خطای معیار تخمین کمتری بوده و در نتیجه بهتر بر داده‌ها تطبیق می‌نماید. در خاک شماره ۲ معادله مرتبه اول دارای ضریب



شکل ۱۳- ترسیم داده‌ها بر اساس معادله دیفیوژن پارابولیکی - خاک شماره ۳

REFERENCES

- 1- *Alberty, R. A., & R. J. Silbey. 1992. Physical chemistry. John Wiley & Sons Inc. P.624.*
- 2- *Burns, A. F., & S.A. Barber. 1961. Effect of temperature and moisture on exchangeable potassium. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 25:349-352.*
- 3- *Chien, S. H., W.R. Clayton, & G. H. Mc Clellan .1980. Kinetics of dissolution of phosphate rocks in Soils. Soil Sci Soc. Am. J. 44:260-264.*
- 4- *Douglas, L. A. 1977. Vermiculites. P. 259-292. In: J. B. Dixon and S. B. Weed (ed) Minerals in soil environments. Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, USA.*
- 5- *Elkhatib, E. A., & J. L. Hern. 1988. Kinetics of phosphorus desorption from appalachian Soils. Soil Sci. 145: 222-228.*
- 6- *Feigenbaum, S., R. Edelstein, & I. Shainberg. 1981. Release rate of potassium and structural cations from mica to ion exchangers in dilute solutions. Soil Sci. Soc. Am. J. 45: 501-504.*
- 7- *Feigenbaum, S., & I. Shainberg. 1975. Dissolution of illite - a possible mechanism of potassium release. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 39: 985-990.*
- 8- *Gee, G.W., & J.W. Bauder. 1986. particle - size analysis. p. 383- 411. In: Methods of soil analysis. part. 1. Am. Soc. Agron., Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wis., USA.*
- 9- *Jardine, P.M., & D.L. Sparks. 1984a. Potassium - calcium exchange in a multireactive soil system. I. Kinetics. Soil Sci. Soc. Am. J. 48: 39 - 45*
- 10- *Jardine, P.M., & D.L. Sparks. 1984b. Potassium - calcium exchange in a multireactive soil system. II. Thermodynamic. Soils Sci. Soc. Am. J. 47: 45 - 50.*
- 11- *Halvin, J. L., D. G. Westfall, & S.R. Olsen. 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous Soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 49: 371 - 376.*
- 12- *Huang, P.M., L.S. Crosson, & D.A. Rennie. 1986. Chemical dynamics of potassium. minerals common in soils. Int. Congr. soil Sci. Trans. 9th (Adelaide, Aust.) II: 705- 712.*
- 13- *Kundsen, D., G.A. Peterson, P.F. Pratt. 1982. Lithium, sodium, and Potassium. P. 225- 246. In: A.L. Page (ed). Methods of soil analysis part2. Am. Soc. Agron, Soil Sci. Soc. Am. Madison, Wis., USA.*
- 14- *Martin, H. W., & D.L. Sparks. 1983. Kinetics of nonexchangeable potassium release from two coastal plain soils. soil sci. Soc. Am. J. 47: 883 - 887.*
- 15- *Mortland, M.M. 1985. kinetics of potassium release from biotite. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 22: 503 - 508.*
- 16- *Mortland, M.M., & B. Ellis. 1959. Release of fixed potassium as a diffusion controlled process. soil sci soc. Am. proc. 23: 363-364.*
- 17- *Onken, A. B., & R. L. Matheson. 1982. Dissolution rate of EDTA extractable phosphate from Soil.Soil. Sci. Soc. Am. J. 46: 276-279.*
- 18- *Reed, M. G., & A. D. Scott. 1961. Flame photometric methods of determining the potassium in potassium tetraphenylborate. Anal chem. 33: 773-775.*
- 19- *Reed, M. G., & A. D. Scott. 1962. Kinetics of potassium release from biotite and muscovite in sodium tetraphenylboron solutions. Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 26: 437-440.*
- 20- *Rhoades, J. D. 1982. Soluble salts. P. 167-179. In: A. L. Page (ed.) Methods of soil analysis part2. Am. Soc. Agron, Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wis., USA.*
- 21- *Sadusky, M. C., D. L. Sparks, M. R. Noll., & G. J. Hendricks. 1987. Kinetics and mechanisms of potassium release from sandy middle atlatic coastal plain soils. Soil. Sci. Soc. Am. J. 51: 1460-1465.*
- 22- *Scott, A.D., & M. G. Reed 1960 Dtermination of the precipitated potassium in sodium tetraphenylboron - micaceous mineral system. soil. sci. soc. Am. Proc. 24: 326 - 327.*
- 23- *Scott, A.D., & M.G. Reed. 1962. Chemical extraction of potassium from soils and micaceous minerals with solutions containing sodium tetraphenylboron. II. Biotite. Soil.Sci. Soc. Am. proc. 26: 41 - 45.*
- 24- *Scott, A.D., & M.G. Reed 1962, Chemical extraction of potassium from soils and micaceous minerals with solutions containing sodium tetraphenyl boron: III. Illite. Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 26: 45 - 48.*
- 25- *Scott, A.D., R.R. Hunziker, & J.J. Hanway. 1960. Chemical extraction of potassium from soils and micaceous minerals with*

- solutions containing sodium terphenylboron . I. preliminary experments. Soil.Sci . Soc. Am . Proc . 24 : 191 - 194.*
- 26- Sharpley, A.N. 1987. *The kinetics of soil potassium desorption. Soil. Sci. Soc.Am.J.51:912-917.*
- 27- Skopp , H. 1986 . *Analysis of time - dependent chemical processes in soils . J. Environ . Qual . 15(3): 205 - 213.*
- 28- Smith, S. J., J. Clark , & A. D. Scott. 1968 . *Exchangeability of potassium in soils . Int . Congr. Soil.Sci. Trans . 9th (Adelaide,Aust.) II: 661 - 669.*
- 29- Song , S. K., & 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 - 389 .*
- 30- Sparks , D. L . L.W. Zelazny , & D.C. Martens . 1980 . *Kinetics of potassium desorption in soil using miscible displacement. Soil Sci. Soc. Am. J. 44: 1205 -1208 .*
- 31- Sparks, D . L., & P.M . Jardine.1984. *Comparison of Kinetic equations to describe K-Ca exchange in pure and in mixed systems.Soil Sci. 138:115-122.*
- 32- Sparks , D. L ., & P.M. Huang . 1985 . *Physical chemistry of soil potassium In : R. Munson (ed.) Potassium in Agriculture . ASA - CSSA - SSSA . Madison, Wis., USA.*
- 33- Sparks , D . L. 1986 . *Kinetics of reactios in pure and mixed system . In : D.L. Sparks (ed) Soil physical chemistry. CRC press, Inc. Boca Raton , Florida, USA.*
- 34- Sparks , D . L. 1989 . *Kinetics of scil chemical processes . Academic press, San Diego, Ca., USA.*
- 35- Talibudeen, O. J. D. Beasley , P. Lane , and N. Rajendran. 1978 . *Assessment of soil potassium reserves available to plant roots. J. Soil Sci. 29: 207 - 218 .*
- 36 - White , J. L. 1951. *Transformation of illite into montmorillonite. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 15: 129 - 133.*

**Kinetics of Potassium Release From Paddy Soils of North of Iran.
1-Comparison and Evaluation of First-order,Zero-order and Parabolic
Diffusion Rate Equations.**

H. TOWFIGHI

**Assistant Professor, soil Science Department,College of
Agriculture,University of Tehran,Karaj,Iran .**

Received for publication. 6. March. 1995

SUMMARY

The kinetics of nonexchangeable -K release using NaTPB solution were studied on three paddy soils. Composite soil samples from 0-20 cm depth of three locations in Mazandaran province were taken, and their physico-chemical and mineralogical properties determined. Ca-saturated soil samples were equilibrated with NaTPB solution for 0.25-96 hr ,but , in one sample the time was extended up to 456 hr. The effect of shaking on the rate of K release and the recovery of K in NaTPB extraction method were also investigated.The K recovery in this method was almost 100% and its reproducibility was high. The rate of K release from soils were different, though their (dominant) clay mineralogy was the same. The rate of release in all samples increased rapidly initially but tended to level off with time. The quantity of K released initially with a high rate constituted a small fraction of total nonexchangeable-K, however, this "form" of K, despite its low quantity, plays an important role in K dynamics and fertility of soils. The effect of shaking on K-release rate was insignificant. The first-order and zero-order equations did not describe the K-release kinetics in soils, whereas, the parabolic diffusion equation described it more or less adequately, especially in soil No.2. However, all three equations described the data satisfactorily at initial period (up to 1.5 hr.) in all soils. Due to the conformity of kinetic data to the parabolic diffusion equation, it was concluded that the process of K release from these soils is essentially diffusion-controlled. Comparison of correlation coefficients (r) and standard errors of the estimate (SE) indicated that the best model for describing the data in soils No. 1 and 3 was parabolic diffusion equation , and in soil No. 2 was first-order rate equation.