

سینتیک آزاد شدن آهن به وسیله DTPA در برخی از خاکهای آهنکی ایران

عادل ریحانی تبار¹

تاریخ دریافت: 88/3/31 تاریخ پذیرش: 89/3/25

1- استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

* مسئول مکاتبه E-mail: areyhani@tabrizu.ac.ir

چکیده

آهن یکی از عناصر کم مصرف برای گیاهان بوده و کمبود آن در خاکهای آهنکی ایران رایج است. در این تحقیق سینتیک آزادسازی آهن با عصاره گیر دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید (DTPA) در 12 خاک آهنکی استریل به مدت 11520 دقیقه بررسی گردید. معادلات مرتبه صفر، اول، دوم و مرتبه سوم نتوانستند آزاد شدن آهن را توصیف کنند. سه معادله الویچ ساده شده، پخشیدگی پارابولیک و دوثابت برآزش خوبی داشتند ولی معادله دوثابت $(q = at^b)$ به عنوان معادله برتر شناخته شد و ثابت a این معادله فقط با ظرفیت تبادل کاتیونی همبستگی مثبت $(r = 0/608^*)$ نشان داد. کمترین مقدار آهن آزاد شده در طول 11520 دقیقه 30/2 و بیشترین آن 200/4 با میانگین 63/8 میلی گرم آهن بر کیلو گرم بود. مقدار آهنی که در زمانهای اولیه (ab) و سرعتی که آهن از خاک عصاره گیری می شود (مرتبط با ثابت b) با هیچ یک از صفات اندازه گیری شده در خاکهای مورد مطالعه همبستگی نداشت. در نهایت چنین نتیجه گیری شد که آزمون رایج خاک برای اندازه گیری آهن قابل استفاده خاک که شامل عصاره گیری آهن در یک محدوده زمانی کوتاه (2 ساعت) می باشد، ممکن است مقدار آهنی را که می تواند از خاک به محلول آزاد شود کمتر از مقدار واقعی تخمین بزند.

واژه های کلیدی: آهن، خاکهای آهنکی، مدل های سینتیک، DTPA

Kinetics of DTPA Extraction of Iron from Some Calcareous Soils of IranA Reyhanitabar¹

Received: 21 June 2009 Accepted: 15 June 2010

¹Assist. Prof., Dept. of Soil Science, Univ. of Tabriz, IranCorresponding author: E-mail: areyhani@tabrizu.ac.ir**Abstract**

Iron is a micronutrient for plants and its deficiency is a common in calcareous soils of Iran. The kinetics of iron extraction by diethylenetriaminepentacetic acid (DTPA) from 12 sterile calcareous soils was investigated during a 11520 minute period. The zero, first, second and third order equations could not adequately describe iron extraction kinetics. Three equations of simplified Elovich, parabolic and two-constant rate well fitted to the experimental data but the best model for describing extraction data for all soils was the two-constant rate equation ($q = at^b$) and a constant of this equation showed positive correlation just with cation exchange capacity (CEC). The minimum and maximum amount of extracted iron during 11520 minutes was 30.2 and 200.4 mg Fe. kg⁻¹ (with a mean of 63.8 mg Fe.kg⁻¹), respectively. The amount of extractable iron for initial extraction times (ab constant) and the rate at which iron is extracted from the soil (related to the b constant) is quite variable and is not systematically related to any of the measured soil properties. Consequently a soil test for available iron that involved extraction for a single quite short time period may underestimate the amount of iron that is eventually release to soil solution and plants.

Keywords: Calcareous soils, Iran, Iron, DTPA, Kinetics models**مقدمه**

تقریباً 10^{-17} مولار است و این مقدار نیاز گیاهان و حتی بیشتر ریز جانداران را تأمین نمی‌کند (پال 2006). زیرا حداقل غلظتی از آهن که گیاه می‌تواند آن را جذب کند 10^{-6} مولار است و این امر در $pH=3$ یا کمتر میسر است. ولی در این pH گیاهان می‌میرند. بنابراین باید سازوکارهای دیگری علاوه بر کاهش pH وجود داشته باشد که می‌توان به ترشح ترکیبات احیاء کننده و کیلیت کننده اشاره کرد (ولفگانگ 1999).

آهن یکی از عناصر ضروری برای همه موجودات زنده است. اگرچه از لحاظ فراوانی چهارمین عنصر پوسته زمین است و ممکن است خاکهای آهنی در ایران نیز آهن کل قابل توجهی داشته باشند، اما غلظت یونی آهن سه و دو ظرفیتی بسیار اندک است (خلدبرین و اسلام زاده 1384). در شرایط تهویه مناسب (اکسیدی) آهن اغلب به شکل هیدروکسیدهای فریک نامحلول است. غلظت Fe^{2+} در محلول خاک در $pH=7$

و در ظروف پلی اتیلینی جهت ادامه تحقیق نگهداری شدند. نمونه های خاک در اتوکلاو به مدت یک ساعت در دمای 121 سانتیگراد و فشار یک بار استریل شدند. در اثر این عمل فعالیت میکروبی از بین می رود.

تعیین بافت خاک به روش هیدرومتر (گی 2002)، pH خاک با بکارگیری نسبت 1 به 5 خاک به محلول با استفاده از کلرید کلسیم 0/01 مولار با استفاده از الکتروود شیشه‌ای، کربن آلی به روش واکلی-بلک (آلیسون 1965)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش استات سدیم (چاپمن 1965)، کربنات کلسیم معادل به روش خنثی سازی با اسید کلریدریک (آلیسون و مودی 1965) و کربنات کلسیم فعال با استفاده از اگزالات آمونیوم (دل کامپیلو و همکاران 1992) تعیین شدند. شناسایی کانیهای کل و بخش رس خاک با روشهای پودر تصادفی و اسلاید شیشه‌ای و با تکنیک پراش اشعه X بوسیله دستگاه Philips- PW 180/40 انجام گرفت. سطح ویژه خاکها (SSA) با استفاده از روش جذب گاز N_2 با دستگاه Micrometrics Gemini 2375 اندازه گیری شدند (برومر و همکاران 1938).

برای آزمایش آزاد شدن آهن، معادل 50 گرم خاک خشک از خاک هوا خشک در دو تکرار در ظروف پلی اتیلنی ریخته شد و 100 میلی لیتر محلول 0/005 مولار DTPA حاوی 0/1 مولار تری اتانول آمین و 0/01 مولار کلرید کلسیم در pH = 7/3 اضافه شد (لیندزی و نورویل 1978). جهت جلوگیری از فعالیت احتمالی میکروبی 10 قطره تولوئن افزوده شده و در اتاقک حاوی شیکر در دمای $25^\circ C \pm 1$ تکان داده شده و در زمانهای 0/25، 0/5، 1، 2، 4، 8، 12، 24، 36، 48، 60، 72، 96، 120، 144، 168 و 192 ساعت، 5 میلی لیتر به عنوان نمونه فرعی از محلول سوسپانسیون با سرنگ پلاستیکی جمع آوری و سریعاً با استفاده از فیلتر با منافذی به قطر 0/45 mm صاف شد. غلظت آهن با استفاده از دستگاه ICPMS اندازه گیری شد.

کمبود آهن بویژه در خاکهای آهکی مناطق خشک و نیمه خشک با pH قلیایی بسیار رایج است (هاولین و همکاران 2007). زردی ناشی از کمبود آهن در مناطق وسیعی از ایران شایع است (ملکوتی و تهرانی 1384). به ازای هر واحد افزایش در pH خاک، غلظت Fe^{+2} 100 برابر و Fe^{+3} 1000 برابر می‌یابد.

برای جذب توسط گیاهان، آهن بایستی از فاز جامد جدا شده و به محلول خاک آزاد شود و سرعت آزاد شدن آهن عامل مهمی در تأمین آهن مورد نیاز گیاهان است. در جهت تقلید رفتار ریشه‌ها عصاره گیرهای متعددی جهت بر آورد آهن قابل جذب معرفی شده اند. تاکنون عصاره گیر DTPA برای این منظور، عصاره‌گیر موفقی معرفی شده است (لیندزی و نورویل 1978). روش رایج آزمون خاک برای آهن تنها یک اندازه‌گیری استاتیک و غیرپویا از آهن قابل جذب انجام داده و نمی تواند در دراز مدت رفتار فاز جامد خاک را پیش بینی کند. در سطح دنیا تحقیقات قابل توجهی در ارتباط با سینتیک جذب و آزاد شدن عناصری مثل فسفر، پتاسیم و حتی روی صورت گرفته است (اسپارکز 1985، هاولین و همکاران 1985، کوومیکلسن 1980). اما در ارتباط با سینتیک آزاد شدن آهن تحقیقات چاپ شده بسیار محدود است. یکی از دلایل این امر آن است که واجذب آهن در شرایط هوازی و بی هوازی با یکدیگر متفاوت است.

هدف از این مطالعه بررسی سینتیک آهن قابل عصاره‌گیری بامحلول DTPA در 12 خاک آهکی از نواحی مرکزی ایران در شرایط استریل و پیدا کردن بهترین معادله توصیف کننده داده‌ها می‌باشد.

مواد و روش‌ها

نمونه‌های مرکب خاک سطحی (0-30 cm) از دشت قزوین، استان‌های تهران، البرز و قم از سری‌های عمده خاک بر طبق نقشه‌های خاک تهیه شده توسط موسسه خاک وآب، به صورت تصادفی جمع آوری پس از هوا خشک کردن از الک 2 میلی متری گذرانده

سینتیک آزاد شدن آهن

در خاک های مورد مطالعه، دو نوع الگوی آزاد شدن آهن توسط محلول عصاره گیر مشاهده شد. در برخی از خاکها در ابتدا سرعت آزاد شدن آهن خیلی زیاد بوده و با یک واکنش آهسته بعدی دنبال شد (خاک شماره 12 به عنوان نماینده این گروه در شکل 1 آورده شده است). در این خاکها در زمانهای اولیه (تقریباً 3000 دقیقه یا 50 ساعت) شرایط شبه تعادل حاکم می-گردد (شکل 1). در الگوی دوم آزاد شدن آهن، اگرچه سرعت آزاد شدن در مراحل اولیه از گروه دوم پایین بوده ولی این فرآیند با سرعت تقریباً ثابتی ادامه یافته و تا انتهای آزمایش شرایط تعادل حاکم نگردید (خاک شماره 2 به عنوان نماینده این گروه در شکل 1 آمده است). کمترین مقدار آهن آزاد شده در طول مدت زمان واکنش (192 ساعت) با مقدار 30/2 از خاک شماره 4 (سری کرد امیر) و بیشترین آن 200/4 از خاک شماره 12 (سری ورسک) و میانگین آهن آزاد شده به درون محلول عصاره گیر 63/8 میلی گرم آهن بر کیلو گرم بود.

معادلات سینتیکی مرتبه صفر، اول، دوم و مرتبه سوم نتوانستند توصیف خوبی از داده های سینتیکی داشته باشند و داده های حاصله بطور ضعیف بر این معادلات برازش یافتند (جدول 3).

متوسط ضرایب تبیین (R^2) از معادله مرتبه صفر تا مرتبه سوم کاهش یافت. تاکنون برازش موفقی از معادلات مرتبه ای به داده های سینتیکی عناصر کم مصرفی همچون روی، مس و آهن گزارش نشده است و بنابراین راجع به این معادلات بیشتر از این بحث نخواهد شد.

معادلات سینتیکی متداول مورد استفاده عبارت بودند از: معادلات مرتبه صفر، مرتبه اول، دوم و مرتبه سوم (گریفین و جوریناک 1973، انکین و متیسین 1982، دنگ و همکاران 1994)، معادله پخشیدگی پارابولیک، معادله دو ثابته یا نمایی و معادله الویچ (کاتروزاگل 2002، هاولین 1985، چاین و کلی تن 1980) (جدول 1). از ضریب تبیین (R^2) بالا به همراه خطای معیار (SE) پایین برای انتخاب معادله برتر استفاده شد (هاولین و همکاران 1985). نتایج آماری با استفاده از نرم افزار SPSS بدست آمده و نمودارها در نرم افزار Excel رسم شدند (استیل و توری 1960).

نتایج و بحث

ویژگی خاکهای مورد مطالعه

ویژگی خاکهای مورد مطالعه در جدول 2 ارائه شده است. مقدار رس از 106 تا 410 گرم بر کیلوگرم خاک، pH از 7/2 تا 7/8 و کربن آلی از 6/3 تا 22/7 گرم بر کیلوگرم خاک متغیر است. سطح ویژه خاکهای مورد مطالعه از 8/5 تا 39 متر مربع بر گرم خاک تغییر می کند. کربنات کلسیم معادل از 46 تا 228 و کربنات کلسیم معادل فعال از 16/08 تا 99/8 گرم بر کیلوگرم خاک متغیر می باشند. تغییر مقدار آهن قابل دسترس خاکها از 8/8 تا 86 میلی گرم بر کیلوگرم خاک است و خاکها از این نظر از دامنه بزرگی از آهن برخوردار هستند. آنالیز پراش اشعه X نشان داد که کوارتز در خاکها فراوان بوده و بعد از آن پیک مربوط به کلسایت غالب بوده و کلسایت، کربنات غالب است. در بخش رس ایلیت، کلرایت و اسمکتایتها غالب بوده و کانی شناسی خاکها مخلوط می باشد (نمودارها و داده ها نشان داده نشده است).

جدول 1- مدل‌های سیتتیکی مورد استفاده در تحقیق

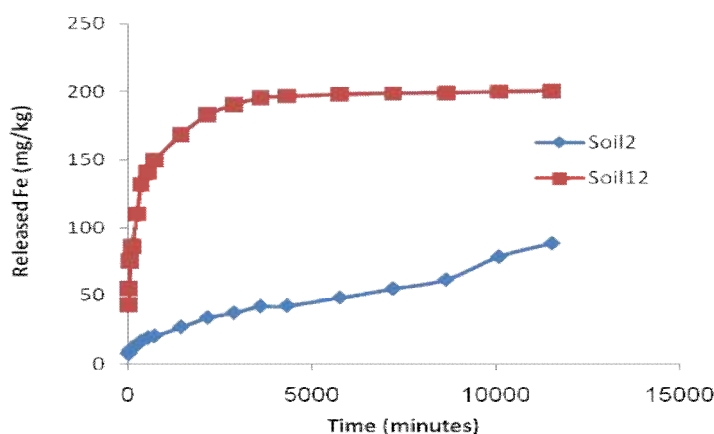
مدل	معادله	پارامترها
مرتبه صفر	$q_t^* = q_0 - k_0 t$	k_0 : ثابت سرعت مرتبه صفر ($\text{mg Fe kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
مرتبه اول	$\text{Ln } q_t = \text{Ln } q_0 - k_1 t$	k_1 : ثابت سرعت مرتبه اول (min^{-1})
مرتبه دوم	$1/q_t = 1/q_0 - k_2 t$ $1/q_t^2 = 1/q_0^2 - k_3 t$	k_2 : ثابت سرعت مرتبه دوم [mg Fe kg^{-1}] k_3 : ثابت سرعت مرتبه سوم [$(\text{mg Fe kg}^{-1})^{-2} \text{ min}^{-2}$]
پخشیدگی پارابولیک	$q_t = q_0 + k_p t^{0.5}$	k_p : ثابت سرعت پخشیدگی [$(\text{mg Fe kg}^{-1})^{-0.5}$]
دو ثابت	$q_t = a t^b$	a : ثابت سرعت واجذب اولیه آهن ($\text{mg Fe kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) و b : ثابت سرعت واجذب آهن ($(\text{mg Fe kg}^{-1})^{-1}$)
الوویج ساده شده	$q_t = 1/\beta_s \text{Ln} (\alpha_s \beta_s) + 1/\beta_s \text{Ln } t$	α_s : ثابت سرعت واجذب اولیه آهن [$(\text{mg Fe kg}^{-1} \text{ min}^{-1})$] و β_s : ثابت سرعت واجذب آهن [$(\text{mg Fe kg}^{-1})^{-1}$]

* q_t و q_0 به ترتیب مقدار آهن آزاد شده در زمان صفر و در زمان t می باشد.

جدول 2- برخی از ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی خاکهای مورد مطالعه

شماره خاک	سری خاک	pH*	ACCE	Clay	CCE	CEC	OC	SSA	DTPA-extractable Fe
			(g kg ⁻¹)			(cmol _c kg ⁻¹)	(g kg ⁻¹)	(m ² g ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)
1	کوشک	7/63	38/2	325/0	80/0	16/4	8/3	26/0	20
2	سعید آباد	7/70	19/2	106/0	46/0	12/4	9/3	10/0	11/8
3	احمد آباد	7/72	27/2	226/0	72/0	19/2	8/3	20/0	13/2
4	کرد امیر	7/80	62/6	308/0	136/0	16/3	11/2	18/6	10/4
5	کرج	7/50	44/5	253/0	62/0	17/7	19/9	18/2	20/2
6	دماوند (1)	7/20	16/08	215/0	88/0	15/3	22/3	8/5	8/8
7	بومهن	7/56	33/50	134/0	125/0	30/0	13/3	20/3	15/4
8	فیروز کوه	7/77	99/80	307/0	228/0	20/2	15/5	39	12/4
9	ورد آورد	7/40	40/80	203/0	82/0	19/8	24/7	18/0	17/2
10	دماوند (2)	7/60	40/80	410/0	94/0	19/2	9/2	36/6	15/4
11	رود هن	7/51	58/50	134/0	194/0	32/0	6/3	11/8	25
12	ورسک	7/36	23/50	363	90	19/6	7/3	18/6	86

* pH اندازه گیری شده با نسبت 1 به 5 با محلول کلرید کلسیم یک صدم مولار .

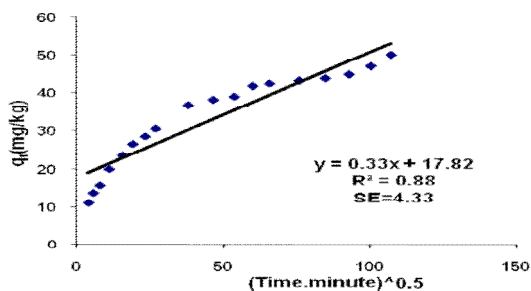


شکل 1- سینتیک آهن آزاد شده با محلول DTPA در دو خاک آهکی مورد مطالعه

(1986). بنابراین احتمال دارد سه سازوکار، و شاید هم یک سازوکار با سه ثابت سرعت در آزاد شدن آهن به درون محلول عصاره گیر دخیل باشد (اسپارکز 1986). به نظر می رسد که آزاد شدن آهن در ابتدا از خاکدانه های درشت یا سطح خاکدانه های درشت آغاز شده و سپس پخشیدگی از درون خاکدانه های درشت یا خاکدانه های ریز ادامه یافته و در مرحله سوم آهن عصاره گیری شده احتمالاً از انحلال اکسیدهای آهن حاصل می شود. ضرایب تبیین (R^2) و خطای معیار (SE) معادله الویچ ساده شده تقریباً شبیه معادله پارابولیک می باشد (جدول 3). اما R^2 بالاتر و SE پایین تر متعلق به معادله تجربی نمایی یا دو ثابت می باشد و این معادله بهترین معادله توصیف کننده آزاد شدن آهن در شرایط این آزمایش می باشد (شکل 4 و 3 و جدول 3). مقادیر پارامترهای مربوط به معادلات پخشیدگی پارابولیک، الویچ ساده شده و دو ثابت در جدول 4 ارائه شده است. مقدار ثابت a معادله دو ثابت در بین خاک های مورد مطالعه از تغییرات قابل توجهی برخوردار بوده، در حالیکه دامنه تغییرات در پارامتر b معادله مذکور، نسبتاً کم می باشد. یافته مشابهی را دنگ و همکاران (1994)، کو و میکسن (1980) برای عنصر روی و قاسمی فسائی و همکاران (2006) برای مس

معادله پخشیدگی پارابولیک آزاد شدن آهن را به درون محلول عصاره گیر در خاکهای مورد مطالعه، بهتر از معادلات مرتبه ای توصیف کرد (جدول 3). دلال و همکاران (1985)، دنگ و همکاران (1994) و قاسمی فسائی و همکاران (2006) ناپیوستگی یا شکست در شیب شکل خطی معادله پخشیدگی پارابولیک به هنگام توصیف سینتیک آزاد شدن عناصر روی و مس را گزارش کرده اند. چون پارامترهای مربوط به شیب های این معادله ممکن است به عنوان ثابت های پخشیدگی توصیف شوند (اسپارکز 1986) بنابراین آنان چنین نتیجه گیری کردند که حداقل دو سازوکار پخشیدگی ذره ای در واجذب عناصر روی و مس دخیل هستند. به این ترتیب که ابتدا این عناصر از خاکدانه های درشت یا سطوح خارجی خاکدانه های ریز آزاد شده و سپس از داخل خاکدانه های ریز و یا انحلال اکسیدهای آهن و آلومینیوم که در خاکدانه سازی مورد نیاز می باشند آزاد می گردند. در مطالعه حاضر در بیشتر خاکهای مورد مطالعه در شکل خطی مدل پارابولیک سه شیب مجزا قابل تشخیص است. شیب اول زیاد بوده و شیب بعدی آهسته شده و دوباره شیب نهایی افزایش پیدا می کند (شکل 2). چون غشای پخشیدگی¹ با تکان دادن دائمی نمونه ها در طول آزمایش به حداقل می رسد (اسپارکز

¹ Diffusion film



شکل 2- برازش معادله پخشیدگی پارابولیک به داده های آهن آزاد شده از خاک شماره 1

جدول 3 - میانگین و دامنه ضرایب تبیین و انحراف معیار حاصل از برازش مدل های سیتتیک داده های آزاد شدن آهن از 12 خاک مورد آزمایش

SE		R ²		مدل سیتتیک
دامنه	میانگین	دامنه	میانگین	
0/96-38/5	7/7	0/54-0/97	0/78	مرتبۀ صفر
0/23-0/39	0/30	0/42-0/81	0/64	مرتبۀ اول
0/004-0/046	0/019	0/30-0/62	0/46	مرتبۀ دوم
0/00012-0/013	0/0032	0/20-0/45	0/32	مرتبۀ سوم
0/82-12/02	4/33	0/77-0/99	0/92	الوویچ ساده شده
1/35-27/58	5/02	0/93-0/98	0/91	پخشیدگی پارابولیک
0/04-0/14	0/074	0/96-0/99	0/98	دو ثابت

گرفته شود $\left(\frac{dq}{dt} = abt^{b-1}\right)$. وقتی که t به سمت واحد میل کند، حاصل مشتق برابر حاصلضرب ab خواهد بود. یعنی ab نشان دهنده میزان واجذب عنصر در لحظات اولیه می باشد. مقادیر ab در جدول 4 ارائه شده است. کمترین مقدار آن 0/531 و بیشترین آن 6/6 با میانگین 1/64 میلی گرم آهن بر کیلوگرم بر دقیقه می باشد. از نظر این صفت هم خاکها به شدت متغیر هستند.

گزارش کرده اند. مقدار متوسط پارامتر a در مطالعه حاضر 7/39 و برای پارامتر b برابر با 0/243 می باشد (جدول 4). مقدار b پارامتر معادله دو ثابت بدست آمده در مطالعه حاضر بسیار نزدیک به مقدار b گزارش شده برای عناصر روی و مس بوده که توسط محققان ذکر شده در بالا بدست آمده اند اما مقدار پارامتر a به کلی متفاوت بوده و مقدار آن بیشتر از مقادیر متناظر برای عناصر روی و مس می باشد. دلایل (1985) نشان داد که اگر از معادله دو ثابت $(q = at^b)$ نسبت به زمان مشتق

جدول 4- مقادیر ثابت‌های سرعت برای مدل‌های سینتیکی برتر در توصیف آزاد شدن آهن در خاک‌های مورد مطالعه

پخشیدگی پارابولیک		الویچ ساده شده			دو ثابت			شماره خاک
k_p	q_0	$a_s b_s t^*$	b_s	a_s	ab	b	a	
0/33	17/83	4/592	0/172	1/780	1/49	0/215	6/93	1
0/68	2/65	0/456	0/098	0/310	0/80	0/363	2/20	2
0/41	8/79	1/101	0/153	0/478	0/96	0/284	3/38	3
0/20	8/97	3/40	0/292	0/776	0/82	0/218	3/76	4
0/29	18/55	6/263	0/187	2/233	1/49	0/204	7/26	5
0/46	2/35	0/464	0/141	0/219	0/53	0/374	1/46	6
0/45	11/34	1/573	0/143	0/734	1/30	0/244	5/33	7
0/26	10/45	3/040	0/23	0/874	1/01	0/219	4/61	8
0/23	16/77	11/041	0/239	3/085	1/35	0/182	7/41	9
0/23	15/46	8/835	0/241	2/44	1/28	0/185	6/89	10
0/47	21/73	4/340	0/129	2/238	2/02	0/203	9/94	11
1/38	86/98	5/017	0/039	8/468	6/62	0/224	29/55	12
0/20	2/35	0/456	0/039	0/219	0/53	0/182	1/4	کمترین
1/38	86/98	11/041	0/24	8/47	6/62	0/374	29/5	بیشترین
0/45	18/49	3/34	0/17	1/97	1/64	0/243	7/4	میانگین

* حاصلضرب فوق برای 15 دقیقه محاسبه شده است.

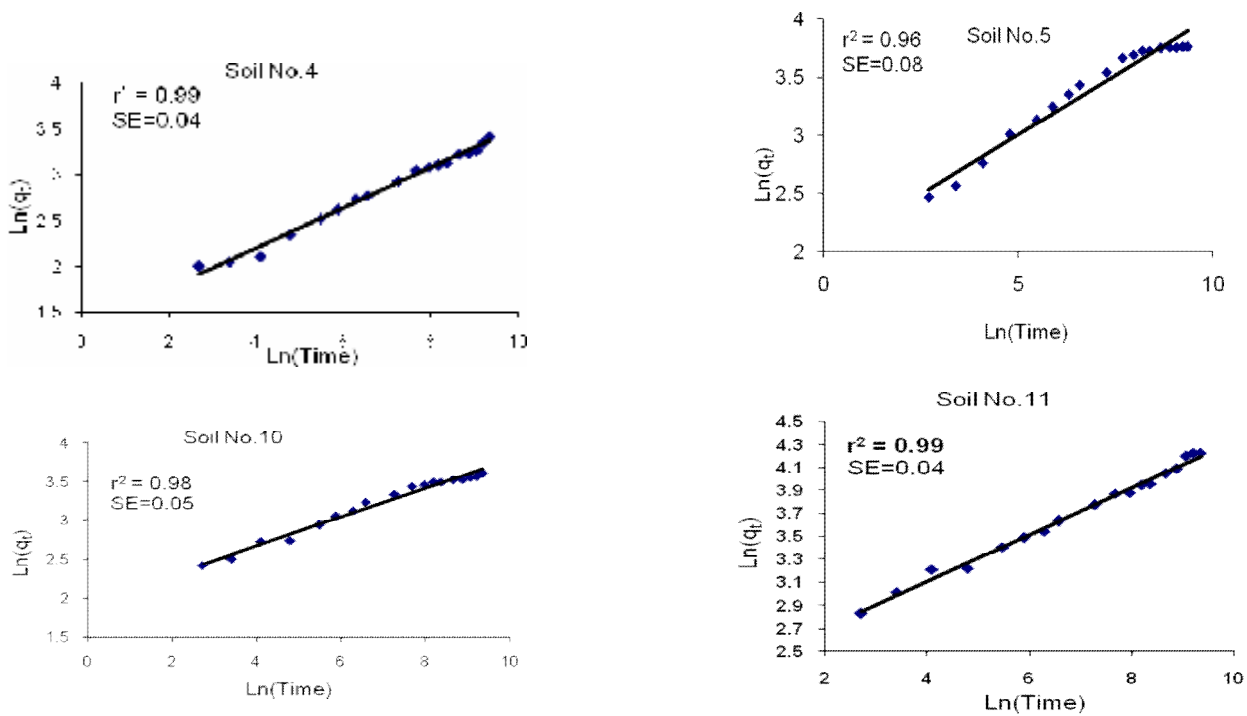
جدول 5- ضرایب همبستگی (r) بین ثابت‌های مدل‌های سینتیکی برتر

ab	b (دو ثابت)	a	ثابت‌های سرعت				ثابت‌های سرعت
			K _p (پخشیدگی پارابولیک)	q ₀	β _s (الویچ ساده شده)	α _s	
						1	a _s
					1	-0/418	b _s
				1	-0/526	0/98**	q ₀
			1	0/82**	-0/86**	0/78*	K _p
		1	0/80**	0/99**	0/08	0/98**	a
	1	0/25	0/25	-0/32	-0/45	-0/42	b
1	-0/26	0/99**	0/86**	0/99**	-0/6*	0/97**	ab

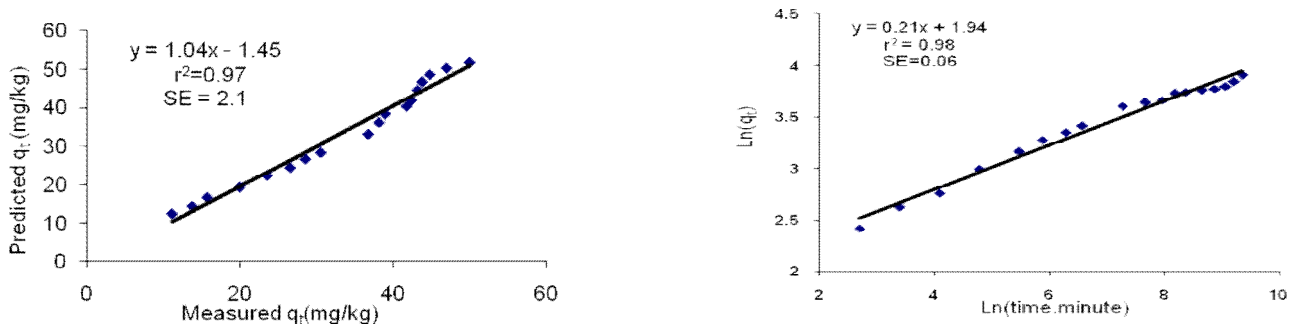
* و ** معنی‌دار به ترتیب در سطوح 0/05 و 0/01 و بقیه ضرایب همبستگی، غیر معنی‌دار هستند.

مقدار رس، کربنات کلسیم معادل فعال، ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه خاکها احتمالاً از صفات موثر بر مقدار این ضرایب و سینتیک آزاد شدن آهن می‌باشد. همبستگی بین خود پارامترهای مذکور در جدول 6 آمده است. همبستگی مثبت بین q₀ (پارامتر معادله پخشیدگی که میزان پخشیدگی را در لحظات اولیه نشان می‌دهد) با ab، موافق نظر دلال (1985) می‌باشد. پارامتر k_p معادله پخشیدگی پارابولیک که دارای پایه نظری است با ثابت‌های سرعت معادله الویچ ساده شده همبستگی معنی‌دار قوی نشان داد (جدول 6). این امر تاییدکننده نظر پلی زوپولوس و همکاران (1986) می‌باشد که معتقد بودند معادله الویچ در مورد واکنش‌هایی که از نظر سینتیکی توسط پخشیدگی کنترل می‌شوند بکار می‌رود. همبستگی بین k_p و a احتمالاً نشان دهنده نتیجه مشابه برای معادله دو ثابت است.

ثابت سرعت α_s در معادله الویچ ساده شده بسیار بیشتر از ثابت β_s همان معادله در خاک های مورد مطالعه تغییر می‌کند (جدول 4). افزایش در مقدار α_s و کاهش در مقدار β_s نشان دهنده افزایش سرعت واجذب یک عنصر می‌باشد (شاین و کلی تون 1980). معادله الویچ ساده شده با این فرض که حاصل ضرب β_s.t. α_s باید بزرگتر از واحد باشد از معادله الویچ اشتقاق یافته است که در آن t نشان دهنده زمان است (اسپارکز 1986). مقادیر حاصلضرب فوق برای 15 دقیقه محاسبه شد که تنها در دو خاک مورد مطالعه کمتر از واحد بود (جدول 4) اما این حاصلضرب برای 30 دقیقه، در تمام خاکها بزرگتر از 1 بوده و لذا معادله مذکور قابل استفاده است. در جدول 5، ضرایب همبستگی بین ثابت های سه معادله برتر با برخی خصوصیات خاک های مورد مطالعه ارائه شده است.



شکل 3- برازش معادله دو ثابت به داده‌های آهن آزاد شده از خاک مورد مطالعه



شکل 4- آزمون معادله دو ثابت و رابطه مقادیر اندازه گیری و پیش بینی شده آهن آزاد شده توسط معادله مذکور

برای خاک شماره 1

جدول 6- ضرایب همبستگی خطی بین ثابت‌های سه مدل سینتیکی برتر در توصیف آزاد شدن آهن با برخی از ویژگی‌های خاکهای مورد مطالعه.

دو ثابت			الویج ساده شده		پخشیدگی پارابولیک		خواص خاک
ab	b	a	β_s	α_s	Kp	q _o	
-0/354	-0/371	-0/417	0/422	-0/361	-0/166	-0/357	pH
0/413	-0/765*	0/443	0/71*	0/384	-0/466	0/346	Clay
0/130	-0/297	-0/097	0/128	0/608*	-0/417	0/153	CEC
-0/155	-0/660*	-0/154	0/702*	0/135	-0/536	-0/188	ACCE
0/10	-0/590*	0/045	0/487	0/10	-0/552	-0/38	SSAsoil
-0/303	-0/370	-0/188	0/346	-0/311	0/07	-0/337	OC

* و ** به ترتیب معنی‌دار در سطح 0/05 و 0/01 و بقیه ضرایب همبستگی، غیر معنی‌دار هستند.

نتیجه گیری کلی

لحظات اولیه آزاد می‌شود (پارامتر ab) و سرعتی که آهن از خاک جدا می‌شود (ثابت b) کاملاً متغیر بوده و به طور سیستماتیک و نظام مند به هیچ یک از صفات خاک اندازه گیری شده مربوط نمی‌شوند. عدم همبستگی اکثر پارامترهای معادلات برتر با ویژگی‌های اندازه گیری شده خاکها نشان می‌دهد که در مطالعات آینده باید صفات دیگری همچون مقدار و ماهیت اکسیدهای آهن مورد توجه قرار گیرند. همچنین عدم همبستگی بین پارامترهای مذکور با مقدار کربن آلی علاوه بر دامنه کوچک تغییرات این صفت احتمالاً به ماهیت متفاوت مواد آلی در خاک‌های مورد مطالعه مربوط می‌شود که بایستی در مطالعات آینده مورد توجه قرار گیرد.

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که در خاک‌های آهکی مناطق مرکزی ایران در شرایط استریل مقدار آهن قابل عصاره گیری با DTPA به شدت بین خاک‌های مورد مطالعه متغیر است. هرچند که نسبت محلول عصاره گیر به خاک در این گونه آزمایش‌ها بیشتر از شرایط واقعی خاک با حضور گیاه می‌باشد اما باز هم مقدار آهن آزاد شده بسیار بیشتر از آن چیزی است که در آزمون رایج خاک بدست می‌آید. بنابراین ممکن است آزمون رایج مقدار واقعی آهن قابل استفاده خاک را کمتر از مقدار واقعی برآورد کند. معادله تجربی دو ثابت یا نمایی معادله برتر توصیف کننده آزاد شدن آهن در خاکهای مورد مطالعه می‌باشد ولی مقدار آهنی که در

منابع مورد استفاده

خلدبرین ب و اسلام زاده ط، 1384. تغذیه معدنی گیاهان عالی (ترجمه). جلد اول. انتشارات دانشگاه شیراز. 495 صفحه.

ملکوتی مج و طهرانی مم، 1384. نقش ریز مغذیها در افزایش عملکرد و بهبود کیفیت محصولات کشاورزی (تألیف) چاپ سوم. انتشارات دانشگاه تربیت مدرس. 398 صفحه.

Allison LE, 1965. Organic Carbon. Pp. 1367-1378. In: Black CA (ed), Methods of Soil Analysis. Part 2. ASA, SSSA, Madison, WI.

Allison LE and. Moodie CD, 1965. Carbonate. Pp. 1379-1396. In: Black CA (ed), Methods of Soil Analysis. Part 2. ASA, SSSA, Madison, WI.

Bruemmer GW Gerth J and Tiller KG, 1988. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of Ni, Zn and Cd by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. J. Soil Sci. 39: 37- 52.

Chapman HD, 1965. Cation exchange capacity. Pp. 891-901. In: Black CA (ed), Methods of Soil Analysis. Part 2. ASA, SSSA, Madison, WI.

Chien SH and Clyton WR, 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. Soil Sci. Soc. Am. J, 44: 265-268.

Dalal RC, 1985. Comparative prediction of yield response and phosphate uptake from soil using cation- anion exchange resins. Soil Science, 139: 227-231.

Dang YP, Dalal DG, Edwards DG, and Tiller KG. 1994. Kinetics of zinc desorption from vertisols. Soil Sci. Soc. Am. J, 58: 1392-1399.

DelCampillo MC, Torrent J and Looppert RH, 1992. The reactivity of carbonates in selected soils of southern Spain. Geoderma, 52: 149-160.

Ghasemi- Fasaie R, Maftoun M, Ronaghi A, Karimian N, Yasrebi J, Assad MY and Ippolito JA. 2006. Kinetics of copper desorption from highly calcareous soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 37: 797-809.

Havlin JL, Beaton JD, Tisdale SL and Nelson WL. 1999. Soil Fertility and Fertilizers, 6th Ed. Soil Science Society of America, Madison, Wisc.

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

Gee GW. 2002. Particle size analysis. In: Jacobe HD and Clarke GT (ed), Methods of Soil Analysis. Part 4. Physical Methods. SSSA. Madison, WI. 201-214

Kuo S and Mikkelsen DS, 1980. Kinetics of zinc desorption from soils. Plant & Soil 568 355-364.

Lindsay WL and Norvell WA. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. Soil Sci. Soc. Am. J, 42: 421-428.

Onken AB, and Matheson RL. 1982. Dissolution rate of EDTA-extractable phosphate from soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 48: 276-279.

Paul I, 2006. A commercially available iron chelating agent, desferal, promotes Fe- and Al-mobilization in soil. Soil Biology Biochemistry, 38: 1491-1493

- Page AL, Miller RH, and Keeney DR (eds). 1982. Methods of soil Analysis, part 2, 2nd ed. American Society of Agronomy: Madison, Wisconsin.
- Polyzopoulos NA, Keramidas VZ, and Pavlatou A. 1986. On the limitation of the simplified Elovich equation in describing the kinetics of phosphate sorption and release from soils. *Journal of Soil Science*, 37: 81-87.
- Siva Subramanian S and Talibudeen O. 1972. Potassium-aluminum exchange in acid soils. 1. Kinetics. *J. Soil Sci.* 23: 163-176.
- Singh RR, Prasad B, and Choudhary SN. 1994. Desorption of copper in calcareous soils. *Journal of Indian Society of Soil Science*, 42: 555-558.
- Sparks DL. 1986. Kinetics of reactions in pure and mixed systems .pp. 83- 145. *In.* Sparks DL (ed.) *Soil physical chemistry*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Sparks DL, Zelazny LW, and Martens DC. 1980. Kinetics of potassium exchange in a Paleudult from the coastal plain of Virginia. *Soil Sci. Soc. Am. J*, 44: 37-40.
- SPSS Inc. 1998. SPSS for Windowa, Release 9.0 SPSS, Inc.
- Steel RGD and Torrie JH, 1960. Principle and procedures of statistics. Mac Grow-Hill Book Company, New York.
- Volfgang S, 1999. Mechanisms and regulation of reduction-based iron uptake in plants. *New phytologist*, 141:1-26.