

مقایسه معادلات سینتیکی برای توصیف آزاد شدن آهن از برخی خاکهای آهکی

مجتبی بارانی مطلق^{۱*} و حسن توفیقی^۲^۱ استادیار دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان (دانشجوی سابق دکتری پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران) و ^۲ دانشیار پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

چکیده

رهاسازی آهن از فازهای مختلف به درون محلول خاک یک فرآیند دینامیکی تنظیم‌کننده تأمین مداوم و پیوسته آهن برای گیاهان در حال رشد می‌باشد. به منظور تعیین الگوی آزاد شدن آهن، سینتیک آزاد شدن آهن از ۶ نمونه خاک برداشت‌شده از استان‌های خوزستان و گلستان با استفاده از محلول دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید (DTPA) مطالعه گردید. تمامی خاکهای مورد بررسی آهکی بوده و مقدار کربنات کلسیم معادل آنها بین ۲/۲۶ تا ۴۹/۵۴ درصد متغیر بود. آزمایش‌های سینتیکی در شرایط رطوبتی واقع در دامنه تغییرات رطوبت مزرعه یعنی ۳۵٪ رطوبت اشباع انجام شد. الگوی آزاد شدن آهن از خاکها بدین شکل بود که یک واکنش سریع ابتدایی بوسیله یک واکنش کندتر ادامه یافت. در همه خاکها، آزاد شدن کند حتی پس از گذشت ۹۶۰ ساعت هنوز ادامه داشته و تعادل در هیچیک از خاکها حاصل نشد. معادلات سینتیکی مختلف (مرتبۀ صفر، مرتبۀ اول، مرتبۀ دوم، دیفیوژن پارابولیک، الویج ساده‌شده، تابع توانی، دیفیوژن پوسته‌ای جلورونده غشایی و دیفیوژن ذره‌ای جلورونده غشایی) برای توصیف سرعت رهاسازی آهن از خاک بوسیله محلول DTPA استفاده شدند. مقایسه ضرایب تعیین (t^2) و خطاهای معیار تخمین (SE) نشان داد که معادله‌های تابع توانی، دیفیوژن پارابولیک، مرتبۀ اول و دیفیوژن ذره‌ای جلورونده غشایی به نحو قابل‌قبولی رهاسازی آهن را توصیف کردند در حالی که معادله‌های مرتبۀ صفر، مرتبۀ دوم، الویج ساده‌شده و دیفیوژن پوسته‌ای جلورونده غشایی قادر به توصیف سینتیک آزاد شدن آهن از خاکها نبودند. با این وجود، معادله مرتبۀ اول قادر به توصیف قابل‌قبول رهاسازی آهن در زمانهای کوتاه نبود. انطباق معادله دیفیوژن ذره‌ای جلورونده غشایی به داده‌های سینتیکی می‌تواند بیانگر این باشد که سرعت رهاسازی عمدتاً بوسیله دیفیوژن آهن و یا مولکولهای DTPA در بین ذرات خاک یا خاکدانه‌ها و نه دیفیوژن از میان لایه نازک آب احاطه‌کننده ذرات خاک، کنترل می‌شود.

واژه‌های کلیدی: سینتیک، آزاد شدن آهن، محلول DTPA، معادلات سینتیکی

مقدمه

نمی‌باشد، عمدتاً به این دلیل که سیستم خاک / گیاه / میکروارگانیسم به ندرت در حال تعادل است. عوامل مینرالوژیکی، شیمیایی و گیاهی که سرعت رهاسازی آهن از اجزای خاک حاوی آهن را تحت تأثیر قرار می‌دهند به اندازه روابط تعادلی در دسترس گیاهان به آهن با اهمیت هستند (Vempati and Loepfert, 1988).

ریشه‌های گیاه اساساً آهن مورد نیاز خود را از محلول خاک به دست می‌آورند. از این رو، سرعت آزاد شدن آهن از فازهای جامد خاک - حاوی آهن به صورت‌های جذب سطحی - شده یا در شکل‌های معدنی - به درون محلول خاک پارامتر مهمی در تغذیه آهن گیاهان است. فرآیندهای جذب و رهاسازی آهن در سیستم خاک-محلول-ریشه بر پایه شیب غلظت ناشی از جذب آهن محلول توسط ریشه‌های گیاه می‌باشد (Yang and Skogley, 1992). از آنجائیکه گیاه آهن را از فازهای لبایل آهن (labile Fe phases) و از طریق محلول خاک جذب می‌کند، عصاره‌گیری آهن بوسیله DTPA، جذب آهن از خاک بوسیله ریشه‌های گیاه را شبیه‌سازی می‌کند (Geiger and

فرآیندهای شیمیایی خاک از هر دو دیدگاه تعادلی و سینتیکی می‌توانند مورد مطالعه قرار گیرند. روش‌های ترمودینامیکی تنها می‌توانند حالت نهایی یک سیستم را از وضع غیرتعادلی اولیه پیش بینی نمایند، در حالی که مطالعات سینتیکی جزئیات تغییراتی را که در اجزای واکنش صورت می‌گیرند در اختیار گذاشته و اطلاعات ارزشمندی در ارتباط با طبیعت واکنش‌ها در یک زمان معین ارائه می‌نمایند (Dang et al., 1994; Zasoski and Burau, 1978). لیندزی و شواب (۱۹۸۲) و لیندزی (۱۹۸۴) روابط تعادلی که قابلیت دسترسی آهن در خاکهای آهکی را تحت تأثیر قرار می‌دهند بررسی نمودند. این روابط تعادلی گویای آنند که هر گیاهی در یک خاک آهکی دارای پتانسیل ابتلا به کمبود آهن است، اما اغلب پیش بینی ظهور کلروز آهن در خاکهای آهکی صرفاً از طریق روابط تعادلی مقدور

* پست الکترونیک مکاتبه‌کننده: mbarani2002@yahoo.com

رهایسازی عناصر ذکرشده از خاکها و اجزای خاک، مطالعات نسبتاً کمی راجع به سینتیک رهایسازی عناصر میکرو انجام گرفته است. سینتیک رهایسازی روی بوسیله DTPA بوسیله معادله سرعت دو ثابت (Kuo and Mikkelsen, 1980; Shahbazi, 1998) و معادله های دیفیوژن پارابولیکی، سرعت دو ثابت و الویج ساده شده (Dang et al., 1994) توصیف شده است. جوپونی و یونگ (۱۹۸۷) سرعت آزاد شدن مس از خاکها و کانیهای رسی را با استفاده از معادله سرعت دو ثابت توضیح دادند. رهایسازی بور بوسیله گریفین و بورو (۱۹۷۴) و شرما و همکاران (۱۹۸۹) با استفاده از سینتیک مرتبه اول و فرحبخش و توفیقی (۲۰۰۵) با استفاده از معادله های الویج ساده شده و تابع توانی توصیف شده است. یو و کلاروپ (۱۹۹۴) سینتیک استخراج آهن از یک رسوب آلوده شده را با استفاده از EDTA بررسی کرده و نشان دادند که استخراج آهن می تواند بوسیله معادله های سینتیکی دیفیوژن و دو ثابت توصیف گردد. به استثنای مطالعه اخیر، اطلاعات اندکی در ارتباط با سینتیک آزاد شدن آهن بویژه از خاکها در دسترس است. علاوه بر این، یکی از نقاط ضعف در بیشتر این پژوهش ها این است که شرایط آزمایشی (خصوصاً شرایط رطوبتی) از شرایط واقعی مزرعه فاصله زیادی دارد. از این رو، اهداف این پژوهش عبارتند از مطالعه سینتیک آزاد شدن آهن از خاکهای مختلف در شرایط رطوبتی واقع در دامنه تغییرات رطوبت مزرعه یعنی ۳۵٪ رطوبت اشباع و نیز مقایسه معادلات سینتیکی مختلف برای توصیف رهایسازی آهن از این خاکها.

مواد و روش ها

تعداد ۶ نمونه مرکب از عمق ۳۰-۰ سانتیمتری خاکهای استانهای خوزستان و گلستان، که در دو ناحیه اقلیمی متفاوت کشور واقع شده اند، جمع آوری گردید. نمونه های هواخشک شده به آرامی با چکش چوبی کوبیده شده و از الک ۲ میلی-متری عبور داده شدند. احتیاط های لازم برای جلوگیری از آلودگی نمونه ها در طی نمونه برداری، خشک کردن، کوبیدن و ذخیره به عمل آمد. ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاکها از جمله pH عصاره اشباع، قابلیت هدایت الکتریکی عصاره اشباع (EC_e)، درصد رطوبت اشباع (SP)، کربنات کلسیم معادل، درصد ماده آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و آهن قابل استخراج با DTPA از روش های استاندارد تعیین شدند (Klute, 1986; Lindsay and Norvell, 1978; Page et al., 1982).

مطالعه سینتیکی آزاد شدن آهن با استفاده از محلول DTPA به شرح زیر انجام گرفت. ده گرم از خاک هواخشک کوچکتر از ۲ میلی متر در دو تکرار وزن شده و در بشرهای

(Loeppert, 1986; DTPA) با یونهای آهن آزاد موجود در محلول ترکیب و کمپلکس های محلول را تشکیل داده و بدین وسیله فعالیت یونهای آزاد در محلول را کاهش می دهد. برای جبران این کاهش، آهن از فاز جامد کنترل کننده حلالیت آهن به درون محلول خاک آزاد می شود (Lindsay and Norvell, 1978).

معادلات سینتیکی مختلفی از جمله مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، الویج، تابع توانی (سرعت دو ثابت) و دیفیوژن پارابولیکی برای توصیف سینتیک فرآیندهای شیمیایی خاک از جمله سینتیک رهایسازی استفاده شده اند (Sparks, 1989). مرتلند (۱۹۵۸) از معادله مرتبه صفر برای توصیف سرعت اولیه رهایسازی پتاسیم از بیواتیت استفاده کرد، در حالی که برنز و باربر (۱۹۶۱) آن را برای توصیف قسمت های دیگری از رهایسازی پتاسیم از خاکهای لوم سیلتی استفاده کردند. مان و همکاران (۱۹۷۶)، اسپارکز و جرداین (۱۹۸۱) و مارتین و اسپارکز (۱۹۸۳) رهایسازی پتاسیم از خاکها و کارسکی و اسپارکز (۱۹۸۷) رهایسازی آمونیوم از خاکها را با استفاده از سینتیک مرتبه اول توضیح دادند. رهایسازی فسفر نیز بوسیله لی و همکاران (۱۹۷۲) و گریفین و جوری نک (۱۹۷۴) با استفاده از سینتیک مرتبه اول توصیف شده است. هاولین و همکاران (۱۹۸۵) سینتیک رهایسازی پتاسیم از خاکهای آهکی را بررسی کرده و نشان دادند که به استثنای معادله مرتبه اول، دیگر معادلات سینتیکی شامل الویج، تابع توانی و دیفیوژن پارابولیکی به نحو قابل قبولی رهایسازی پتاسیم را توصیف کردند. توضیح پدیده های کنترل شده توسط دیفیوژن در خاک و اجزای خاک استفاده شده است (Evans and Jurinak, 1976; Feigenbaum et al., 1981; Havlin et al., 1985; Jardine and Towfighi, 1995; Sparks, 1984; Sparks et al., 1980). معادله نمایی الویج برای توصیف رهایسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاکهای آهکی بوسیله هاولین و همکاران (۱۹۸۵) بکار رفته است. چین و کلیتون (۱۹۸۰) از معادله الویج ساده شده برای توضیح رهایسازی فسفر در خاکها استفاده کردند. این معادله همچنین بوسیله چین و همکاران (۱۹۸۰) برای توصیف انحلال سنگهای فسفات در خاکها و اونکن و ماتسن (۱۹۸۲) برای توضیح رهایسازی فسفر قابل استخراج با EDTA از خاکها استفاده شده است. معادله تابع توانی بطور مؤثر و کارآمدی برای توصیف رهایسازی پتاسیم در خاکها (Havlin and Westfall, 1985; Havlin et al., 1985) و رهایسازی فسفر خاک (Evans and Jurinak, 1976; Kuo and Lotse, 1974) استفاده شده است.

در مقایسه با پژوهش های منتشر شده متعدد در ارتباط با

آزادشده در زمان t ، t زمان برحسب ساعت، a و b ثابت های معادله ها هستند. در معادله های دیفیوژن پوسته ای و ذره ای جلورونده غشایی، F_r برخه یا کسر آزاد شده $(C_0, q/q_0)$ غلظت در توده محلول، C_s غلظت مکانها در فاز جامد، r_p شعاع ذره (ثابت)، d ضخامت پوسته (ثابت)، D_f ضریب دیفیوژن پوسته ای و D_p ضریب دیفیوژن مؤثر در ذره، هستند.

ارزیابی معادله های فوق برای انتخاب بهترین معادله توصیف کننده آزادشدن آهن با مقایسه ضرایب تعیین (r^2) و خطاهای معیار تخمین (standard error of the estimate, SE) محاسبه شده برای هر معادله صورت گرفت. خطای معیار تخمین به صورت زیر محاسبه گردید:

$$SE = [\sum (F_{et} - Fet^*)^2 / (n - 2)]^{1/2}$$

که در آن F_{e1} و F_{e1}^* به ترتیب مقادیر اندازه گیری شده در آزمایشگاه و محاسبه شده با هر کدام از معادله ها در زمان t و n تعداد اندازه گیری است (Chien et al., 1980; Sparks and Jardine, 1984).

نتایج و بحث

سینتیک رهاسازی آهن

جدول ۱ برخی ویژگی های فیزیکی - شیمیایی خاکهای مورد بررسی در این مطالعه را نشان می دهد. همچنانکه جدول نشان می دهد خاکهای انتخاب شده آهنکی و دارای دامنه وسیعی از نظر ویژگی های اندازه گیری شده بویژه آهن قابل استخراج با DTPA می باشند.

سینتیک آزادشدن آهن بوسیله محلول DTPA در خاکهای مورد مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوی آزاد شدن آهن از خاکها بدین صورت بود که یک واکنش سریع ابتدایی بوسیله یک واکنش کندتر ادامه می یافت. در همه خاکها آزاد شدن کند حتی پس از گذشت ۹۶۰ ساعت هنوز ادامه داشته و تعادل در هیچیک از خاکها حاصل نشد. این رهاسازی دوفازی (Biphasic release) پیش از این برای آمونیوم (Steffens and Feigenbaum et al., 1981; Jardine and Sparks, 1997) و مس (Lehmann and Harter, 1984) نیز مشاهده شده بود. مقدار آهن آزاد شده از خاکهای مورد مطالعه با یکدیگر متفاوت بوده و از ۲۰/۷۸ (خاک شماره ۱) تا ۱۰۷/۴۸ (خاک شماره ۲۴) میلی گرم بر کیلوگرم متغیر بود. مقدار آهن آزاد شده در طی زمانهای ابتدایی ($h24 \approx$)، ۲۹/۴ تا ۴۳/۸ درصد مقدار کل آهن آزادشده در زمان ۹۶۰ ساعت را شامل می شد. مقدار آهن استخراج شده با روش DTPA (Lindsay

پلاستیکی اسیدشویی شده قرار داده شد. آنگاه حجم کافی از محلول استخراج کننده (۰/۱ مولار DTPA، ۰/۲ مولار تری اتانول آمین و ۰/۰۵ مولار کلرید کلسیم بافر شده در $pH = 7/3$) به خاک اضافه شد تا رطوبت آن به ۳۵٪ رطوبت اشباع برسد. بلافاصله، نمونه های خاک برای ایجاد مخلوط همگن با همزن شیشه ای به هم زده شدند. سپس بشرها پوشانیده شده و تحت شرایط هوایی در دمای $25 \pm 1^\circ C$ در سرتاسر مدت واکنش در انکوبیتور نگهداری شدند. بدلیل طولانی بودن مدت آزمایش، مخلوط های خاک-DTPA یکبار در هفته توزین شده و رطوبت آن در ۳۵٪ رطوبت اشباع تنظیم گردید.

در پایان هر یک از زمان های آزمایش، ۲۰ میلی لیتر آب مقطر به هر بشر حاوی مخلوط خاک - DTPA اضافه شده و برای ۲ دقیقه به خوبی به هم زده شد. سوسپانسیون حاصل به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول زلال رویی فوراً از طریق کاغذ صافی شماره ۴۲ واتمن صاف گردید. زمان های تماس بین خاک و محلول استخراج کننده (یعنی از زمان افزودن محلول DTPA به خاک تا هنگام جداکردن محلول زلال رویی) عبارت بودند از ۰/۲۵، ۰/۳۳، ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۶، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۹۶۰ و ۱۹۲۰ ساعت. غلظت آهن در عصاره های صاف شده بوسیله دستگاه جذب اتمی تعیین گردید.

معادله های سینتیکی مختلفی از جمله مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، دیفیوژن پارابولیکی، الوویج ساده شده، تابع توانی (سرعت دو ثابت)، دیفیوژن پوسته ای جلورونده غشایی (Shell progressive film diffusion) و دیفیوژن ذره ای جلورونده غشایی (shell progressive particle diffusion) برای توصیف سینتیک آزادشدن آهن از خاکها استفاده شدند که فرم خطی این معادله ها به صورت زیر می باشد (Allen et al., 1995; Hodges and Johnson, 1987; Sparks, 1989; Steffens and Sparks, 1997).

$$(q_0 - q) = a - bt \quad \text{مرتبه صفر}$$

$$\ln(q_0 - q) = a - bt \quad \text{مرتبه اول}$$

$$1/(q_0 - q) = a + bt \quad \text{مرتبه دوم}$$

$$q = a + b\sqrt{t} \quad \text{دیفیوژن پارابولیکی}$$

$$\ln q = \ln a + b \ln t \quad \text{تابع توانی (سرعت دو ثابت)}$$

$$q = a + b \ln t \quad \text{الووویج ساده شده}$$

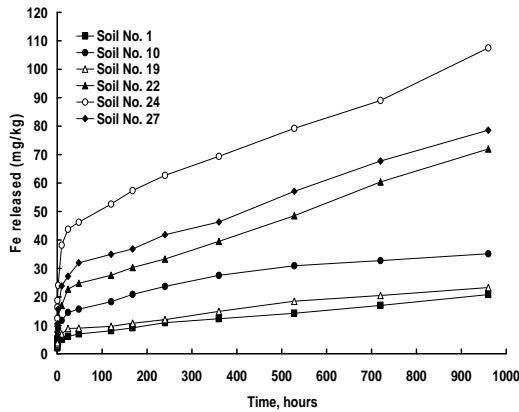
دیفیوژن پوسته ای جلورونده غشایی

$$(F_r C_s r_p d / 3 D_f C_0) = t$$

دیفیوژن ذره ای جلورونده غشایی

$$[3 - 3(1 - F_r)^{2/3} - 2F_r] [(C_s r_p^2) / (6 D_p C_0)] = t$$

که q_0 بیانگر مقدار آهن آزادشده در ۹۶۰ ساعت، q آهن



شکل ۱- آزاد شدن تجمعی آهن از خاکها با زمان

جدول ۱- برخی از ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی خاکهای مورد استفاده در این بررسی

شماره خاک	آهن قابل استخراج با DTPA	pH _e	EC _e	رطوبت اشباع	کربنات کلسیم معادل	ماده آلی	ظرفیت تبادل کاتیونی
	mg kg ⁻¹		dS m ⁻¹	%	%		Cmol _c kg ⁻¹
۱	۴/۸	۷/۲۷	۰/۹۷	۳۵/۵۰	۴۹/۵۴	۰/۸۲	۶/۷۱
۱۰	۱۰/۴	۷/۴۱	۰/۶۱	۴۶/۵۱	۴۴/۷۱	۱/۸۳	۱۶/۲۰
۱۹	۶/۶	۷/۶۹	۰/۵۶	۴۱/۰۰	۳۹/۸۹	۰/۹۳	۱۴/۲۴
۲۲	۱۳	۷/۷۶	۰/۴۵	۴۷/۱۹	۲/۲۶	۲/۲۷	۲۲/۲۷
۲۴	۴۲/۲	۷/۷۴	۱/۱۹	۶۸/۳۲	۱۹/۳۳	۲/۸۳	۲۵/۴۰
۲۷	۲۲/۸	۷/۶۶	۱/۰۷	۵۵/۸۸	۲۴/۹۶	۲/۸۷	۲۱/۸۶

توصیف آزاد شدن آهن در خاکهای مورد مطالعه است (شکل ۲b). اما، برازش عموماً مناسب معادله تابع توانی ممکن است ناشی از تبدیل لگاریتمی باشد که حساسیت داده ها را به حداقل می‌رساند (Pavlatou and Polyzopoulos, 1988). از سوی دیگر، این حقیقت که معادله تابع توانی قادر به توصیف مطلوب سینتیک رهاسازی آهن از خاکهاست خیلی تعجب آور نیست، چراکه معادله تابع توانی (سرعت دوتابته) با دو ضریب تجربی کاملاً انعطاف پذیر می‌باشد (Yu and Klarup, 1994).

ترسیم خطی آزاد شدن آهن در مقابل $t^{1/2}$ (شکل ۲c) نشان می‌دهد معادله دیفیوژن پارابولیکی قادر به توصیف فرآیند آزاد شدن آهن به همان خوبی معادله تابع توانی است (جدول ۲). تطبیق معادله دیفیوژن پارابولیکی بر داده ها ممکن است حاکی از آن باشد که فرآیند رهاسازی آهن توسط دیفیوژن کنترل می‌گردد (Allen et al., 1995; Havlin et al., 1985)، بدین مفهوم که مرحله تعیین کننده سرعت ممکن است حرکت یونهای آهن و یا مولکولهای DTPA از میان لایه دیفیوژن باشد. لایه دیفیوژن احتمالاً پوسته آب راکد احاطه کننده سطوح ذرات خاک یا درون ذره یا حفره است (Allen et al., 1995; Hodges and Johnson, 1987). مکانیسم دیفیوژن پوسته‌ای معمولاً بوسیله معادله دیفیوژن پارابولیکی به خوبی توصیف نمی‌شود (Sparks et al., 1980)، این مدل به بهترین نحو انتقال درون ذره‌ای را

(and Norvell, 1978) که شاخصی از آهن قابل دسترس خاک است- ۵۷/۲ تا ۸۹/۵ درصد این بخش را دربرمی‌گیرد.

شناسایی ترکیبات آهنی که در استخراج آهن بوسیله DTPA دخیل هستند بسیار دشوار است. گیگر و لوپرت (۱۹۸۶) نشان دادند که مقدار آهن قابل استخراج با DTPA همبستگی بالایی با مقدار آهن قابل استخراج با آمونیوم اگزالات در خاکهای آهکی تگزاس داشت. از آنجائیکه آهن قابل استخراج با آمونیوم اگزالات به عنوان معیاری برای برآورد اکسید آهن آمورف استفاده می‌شود (Vempati and Loeppert, 1988)، از این رو اکسید آهن آمورف احتمالاً منبع عمده آهن لبایل استخراج شده بوسیله DTPA از خاکها می‌باشد.

مقایسه معادلات سینتیکی

در تمامی خاکها، معادله‌های مرتبه صفر و مرتبه دوم به دلیل مقادیر r^2 پایین و SE بالا قادر به توصیف آزاد شدن آهن بوسیله DTPA نبودند (جدول ۲).

مقادیر نسبتاً بالای r^2 همراه با مقادیر نسبتاً پایین SE حاکی از آن بود که آزاد شدن آهن از خاکهای ۱، ۱۰ و ۱۹ به نحو رضایت‌بخشی بوسیله معادله مرتبه اول توصیف می‌گردد (جدول ۲). ولی، حتی در این خاکها، همچنانکه در شکل ۲ (a) نشان داده شده است، در زمانهای کوتاه برازش این معادله بر داده‌ها چندان مناسب نیست. این امر ممکن است حاکی از این باشد که سرعت آزاد شدن آهن از این خاکها در زمانهای کوتاه از مکانیسم متفاوتی پیروی می‌کند و یا اینکه ثابت سرعت ظاهری معادله با گذشت زمان تغییر می‌کند. از توصیف آزاد شدن آهن خاک بوسیله معادله سینتیکی مرتبه اول می‌توان اینگونه استنباط کرد که یک مدل "تک مکانی + انحلال کند کانیهای حاوی آهن" یا یک مدل "دومکانی" احتمالاً یک توصیف مبتنی بر مکانیسم معتبر برای رهاسازی آهن از خاکها خواهد بود (Jopony and Young, 1987).

مقادیر بالای r^2 و پایین SE (جدول ۲) نشان می‌دهد که معادله تابع توانی یکی از بهترین معادله های سینتیکی برای

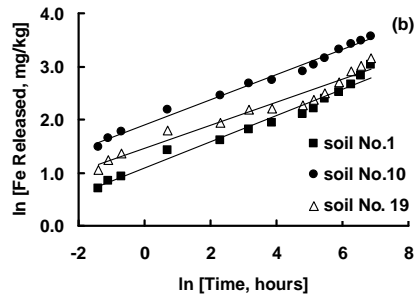
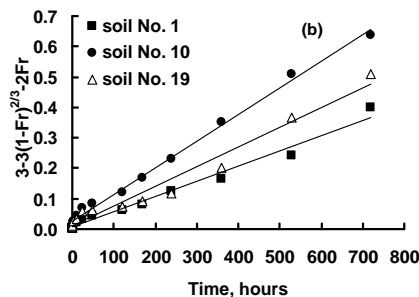
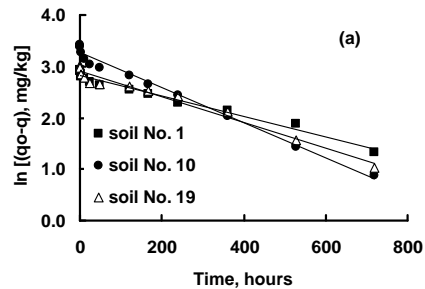
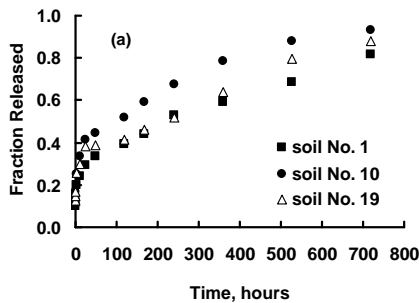
شیمیایی در مواردیکه این واکنش‌ها بوسیله دیفیوژن پوسته‌ای یا ذره‌ای محدود می‌شوند، بدست آمده‌اند. اگر سرعت واکنش بوسیله دیفیوژن پوسته‌ای و یا ذره‌ای کنترل شود، به ترتیب ترسیم F_t در مقابل t و یا $[3-3(1-F_t)^{2/3}-2F_t]$ در مقابل t باید خطی باشند (Hodges and Johnson, 1987).

توصیف می‌کند (Sparks and Jardine, 1984). معادله‌های دیفیوژن پوسته‌ای جلورونده غشایی و دیفیوژن ذره‌ای جلورونده غشایی نیز مورد ارزیابی قرار گرفتند. این معادله‌ها برای توصیف سرعت انتقال جرم بین فازی (interphase mass transfer rate) در حضور واکنش‌های

جدول ۲- ضرایب تعیین (r^2) و خطای معیار تخمین (SE) معادلات سینتیکی مختلف برای آزاد شدن آهن از خاکها

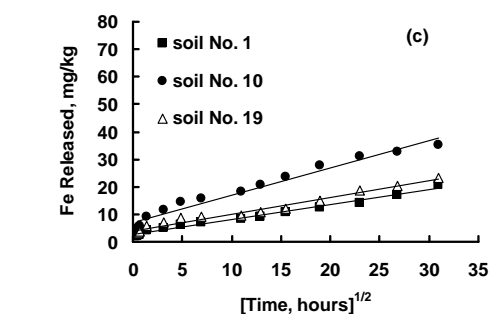
خاکهای گلستان						خاکهای خوزستان						
شماره ۲۷		شماره ۲۴		شماره ۲۲		شماره ۱۹		شماره ۱۰		شماره ۱		معادله های سینتیکی
SE	r^2	SE	r^2	SE	r^2	SE	r^2	SE	r^2	**SE	* r^2	
۷/۲۳	۰/۸۶	۱۲/۹۱	۰/۷۵	۵/۶۹	۰/۸۹	۱/۸۳	۰/۹۰	۴/۱۷	۰/۸۳	۱/۶۱	۰/۹۰	مرتب‌ه صفر
۵/۹۱	۰/۹۵	۱۱/۲۳	۰/۹۰	۴/۹۳	۰/۹۵	۱/۵۳	۰/۹۷	۲/۵۱	۰/۹۹	۱/۱۴	۰/۹۷	مرتب‌ه اول
۹/۳۲	۰/۸۶	۹/۵۸	۰/۹۴	۸/۴۱	۰/۸۵	۴/۰۷	۰/۸۹	۱۳/۲۷	۰/۹۲	۱/۴۹	۰/۹۳	مرتب‌ه دوم
۸/۹۵	۰/۸۴	۹/۷۴	۰/۸۹	۹/۵۴	۰/۸۰	۲/۹۲	۰/۸۱	۳/۳۲	۰/۹۱	۲/۶۳	۰/۸۱	الوویج ساده شده
۵/۲۳	۰/۹۸	۶/۷۲	۰/۹۷	۵/۷۷	۰/۹۷	۱/۹۸	۰/۹۶	۱/۲۱	۰/۹۹	۱/۵۹	۰/۹۸	تابع توانی
۳/۸۸	۰/۹۷	۷/۹۴	۰/۹۳	۳/۶۹	۰/۹۷	۱/۱۲	۰/۹۷	۱/۹۶	۰/۹۷	۰/۷۵	۰/۹۸	دیفیوژن پارابولیکی
۷/۲۳	۰/۸۶	۱۲/۹۱	۰/۷۴	۵/۷۰	۰/۸۹	۱/۸۳	۰/۹۰	۴/۱۸	۰/۸۳	۱/۶۱	۰/۸۹	دیفیوژن پوسته‌ای جلورونده غشایی
۴/۹۷	۰/۹۶	۱۰/۹۱	۰/۹۵	۵/۰۱	۰/۹۴	۱/۵۷	۰/۹۷	۲/۲۵	۰/۹۹	۰/۸۶	۰/۹۸	دیفیوژن ذره‌ای جلورونده غشایی

*همگی r^2 ها در سطح یک درصد معنی دار هستند ** خطاهای معیار تخمین بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشند.



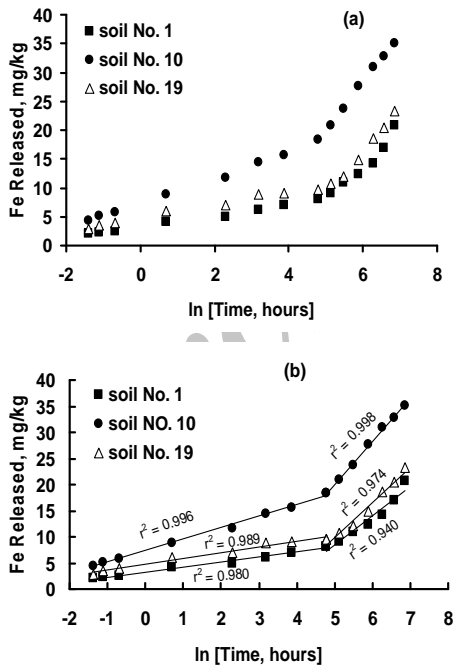
شکل ۳- ترسیم داده‌های آزاد شدن آهن از برخی از خاکها بوسیله DTPA براساس معادله‌های a- دیفیوژن پوسته‌ای جلورونده غشایی و b- دیفیوژن ذره‌ای جلورونده غشایی

ترسیم داده‌ها براساس معادله دیفیوژن پوسته‌ای جلورونده غشایی انحراف قابل ملاحظه‌ای از حالت خطی نشان داد (شکل ۳a). منحنی بدست آمده از این معادله ممکن است بیانگر این مطلب باشد که دیفیوژن پوسته‌ای به تنهایی سرعت واکنش را کنترل نمی‌کند (Hodges and Johnson, 1987). ولی، داده‌های سینتیکی به نحو مطلوبی به معادله دیفیوژن ذره‌ای جلورونده غشایی تطبیق یافت (جدول ۲ و شکل ۳b). این نتیجه ممکن



شکل ۲- ترسیم داده‌های آزاد شدن آهن از برخی از خاکها بوسیله DTPA براساس معادله‌های a- مرتبه اول، b- تابع توانی و c- دیفیوژن پارابولیکی

نشان داد که آزاد شدن آهن بوسیله DTPA می‌تواند به نحو قابل‌قبولی بوسیله معادله‌های تابع توانی، دیفیوژن پارابولیکی، مرتبه اول و دیفیوژن ذره‌ای جلورونده غشایی توصیف شود (جدول ۲). با این وجود، معادله مرتبه اول قادر به توصیف قابل-قبول رهاسازی آهن در زمانهای کوتاه نبود که ممکن است حاکی از وجود یک مکانیسم متفاوت رهاسازی در زمانهای ابتدایی یا تغییر ثابت سرعت ظاهری واکنش با گذشت زمان باشد. تطبیق داده‌های سینتیکی به معادله دیفیوژن پارابولیکی نشان می‌دهد که دیفیوژن احتمالاً مرحله تعیین‌کننده سرعت در رهاسازی آهن از خاکهای مورد مطالعه است. همچنین توصیف رضایت بخش داده‌ها بوسیله معادله دیفیوژن ذره‌ای جلورونده غشایی (جدول ۲ و شکل ۳b) می‌تواند بیانگر این باشد که دیفیوژن آهن از حفرات ریز پر شده از مایع (دیفیوژن درون ذره‌ای) ممکن است فرآیند عمده کنترل‌کننده سرعت باشد. ترسیم داده‌ها بر اساس معادله الویج ساده‌شده شکستگی در شیب را نشان می‌دهد که می‌تواند بیانگر وجود مکانیسم‌های مختلف کنترل‌کننده فرآیندهای سرعت باشد.



شکل ۴- ترسیم داده‌های آزاد شدن آهن از برخی از خاکها بوسیله DTPA براساس a- معادله الویج ساده‌شده و b- معادله الویج ساده‌شده با دو شیب مجزا

سپاسگزاری

بدینوسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه تهران که هزینه اجرای این طرح را فراهم نمودند سپاسگزاری می‌گردد.

است حاکی از این باشد که سرعت رهاسازی عمدتاً بوسیله دیفیوژن آهن و یا مولکولهای DTPA در بین ذرات یا خاکدانه‌ها و نه دیفیوژن از میان لایه نازک آب احاطه‌کننده ذرات خاک، کنترل می‌شود.

معادله الویج ساده‌شده به نحو رضایت بخشی سینتیکی جذب و رهاسازی فسفات در خاکها (Chien and Clayton, 1980) و نیز سینتیکی رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاکها (Martin and Sparks, 1983) را توضیح داده است. ولی، داده های رهاسازی آهن در این بررسی بوسیله این معادله توصیف نگردیدند (شکل ۴a و جدول ۲). با این وجود، هر منحنی در شکل ۴a می‌تواند به دو قسمت خطی تفکیک گردد (شکل ۴b). لایه (۱۹۶۰) با توصیف جذب شیمیایی گازها بر روی سطوح جامد پیشنهاد کرد که شکستگی حاصل در نمودارهای q در مقابل Int می‌تواند نشانگر وجود مکانیسم‌های متفاوت کنترل‌کننده فرآیندهای سرعت باشد. برخی از محققان شکستگی یا پاره خط‌های چندگانه در نمودار q در مقابل Int معادله الویج را بیانگر تغییر از یک نوع مکان پیوندی به نوع دیگر دانسته‌اند (Atkinson et al., 1970; Chien and Clayton, 1980). چنین شکستگی‌هایی نمی‌تواند مصنوع تیمارهای سینتیکی باشد (Low, 1960)، بلکه نمودارهای غیرخطی الویج می‌تواند نشانگر واکنشگری متفاوت مکانهای رهاسازی یونها بر روی یک سطح نامنظم باشد (Atkinson et al., 1970). به نظر هینگستون (۱۹۸۰) معادله الویج می‌تواند پدیده واجدیی در خاک‌ها یعنی جائیکه دامنه وسیعی از انرژی فعالسازی وجود دارد (زیرا مخلوط سطوح جذبی بسیار پیچیده است) را توصیف نماید. اما، احتیاط در استنباط چنین نتیجه‌گیری‌های مبتنی بر مکانیسم از شکل یک معادله تجربی ضروری می‌باشد (Sparks, 1989).

جدول ۲ نشان می‌دهد که همه معادله‌های سینتیکی استفاده شده، آزاد شدن آهن از خاکهای استان خوزستان (به عنوان منطقه‌ای خشک) را بهتر از خاکهای استان گلستان (به عنوان منطقه‌ای نیمه مرطوب) توصیف کرده‌اند.

نتیجه‌گیری

در تمامی خاکهای مورد مطالعه، الگوی آزاد شدن آهن از خاکها بدین شکل بود که یک واکنش سریع ابتدایی بوسیله یک واکنش کندتر ادامه یافت. آزاد شدن کند تدریجاً کاهش یافت ولی حتی پس از گذشت ۹۶۰ ساعت به صفر نرسید. مقایسه ضرایب تعیین (t^2) و خطاهای معیار تخمین (SE) معادله‌های مختلف

REFERENCES

- Allen E. R., D. W. Ming, L. R. Hossner and D. L. Henninger. 1995. Modeling transport kinetics in clinoptilolite-phosphate Rock systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59: 248-255.
- Atkinson, R. J., F. J. Hingston, A. M. Posner, and J. P. Quirk. 1970. Elovich equation for the kinetics of isotopic exchange reactions at solid-liquid interfaces. *Nature, London.* 226: 148-149.
- Burns, A. F. and S. A. Barber. 1961. Effect of temperature and moisture on exchangeable potassium. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 25: 349-352.
- Carski, T. H. and D. L. Sparks. 1987. Differentiation of soil nitrogen fractions using a kinetic approach. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 314-317.
- Chien, S. H. and W. R. Clayton. 1980. Application of Elovich equation to kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 265-268.
- Chien, S. H., W. R. Clayton and G. H. Mc Clellan. 1980. Kinetics of dissolution of phosphate rock in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 260-264.
- Dang, Y. P., R. C. Dalal, D. G. Edwards and K. G. Tiller. 1994. Kinetics of zinc desorption from vertisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58: 1392-1399.
- Evans, R. L. and J. J. Jurinak. 1976. Kinetics of phosphate release from a desert soil. *Soil Sci.* 121: 205-211.
- Farahbakhsh, M. and H. Tofghi. Kinetics of boron release in some soils of Iran. 2005. *Iranian, J. Agric. Sci.* 36 (3): 679-688. (In Farsi)
- Feigenbaum, S., R. Edelstein and I. Shainberg. 1981. Release rate of potassium and structural cations from micas to ion exchanges in dilute solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45: 501-506.
- Geiger, S. C. and R. H. Loeppert. 1986. Correlation of DTPA extractable Fe with indigenous soil properties of selected calcareous soils. *J. Plant Nutr.* 9: 229-240.
- Griffin, R. A. and J. J. Jurinak. 1974. Kinetics of the phosphate interaction with calcite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38: 75-79.
- Griffin, R. A., and R. G. Burau. 1974. Kinetics and equilibrium studies of boron desorption from soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38: 892-897.
- Havlin, J. L. and D. G. Westfall. 1985. Potassium release kinetics and plant response in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 366-370.
- Havlin, J. L., D. G. Westfall and S. R. Olsen. 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 371-376.
- Hingston, F. J. 1981. A review of anion adsorption. In adsorption of inorganic at solid-liquid surfaces. M. A. Anderson and A. J. Rubin, (eds.). Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, pp. 51-84.
- Hodges, S. C., and G. Johnson. 1987. Kinetics of sulfate adsorption and desorption by Cecil soil using miscible displacement. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 323-331.
- Jardine, P.M., and D. L. Sparks. 1984. Potassium-calcium exchange in a multireactive soil system. I: Kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 39-45.
- Jopony, M. and S. D. Young. 1987. A constant potential titration method for studying the kinetics of copper desorption from soil and clay minerals. *J. Soil Sci.* 38: 219-228.
- Klute, A. 1986. *Methods of soil analysis*. Part 1. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA. Madison, WI.
- Kuo, S. and Mikkelsen. 1980. Kinetics of zinc desorption from soils. *Plant and Soil.* 56: 355-364.
- Kuo, S., and E. G. Lotse. 1974. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by lake sediments. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38: 50-54.
- Lehmann, R. G., and R. D. Harter. 1984. Assessment of copper-soil bond strength by desorption kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 769-772.
- Li, W. C., D. E. Armstrong, J. D. H. Williams, R. F. Harris and J. K. Syers. 1972. Rate and extent of inorganic phosphate exchange in Lake Sediments. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36: 279-285.
- Lindsay, W. L. 1984. Soil and plant relationships associated with iron deficiency with emphasis on nutrient interaction. *J. Plant Nutr.* 7: 489-500.
- Lindsay, W. L. and A. P. Schwab. 1982. The chemistry of Fe in soils and its availability to plant. *J. Plant Nutr.* 5: 821-840.
- Lindsay, W. L. and W. A. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 421-428.
- Low, M. J. D. 1960. Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chem. Rev.* 60: 267-312.
- Martin, H. W. and D. L. Sparks. 1983. Kinetics of nonexchangeable potassium release from two coastal plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 883-887.
- Mortland, M.M. 1958. Kinetics of potassium release from biotite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 22: 503-508.
- Munn, D. A., L. P. Wilding and E. O. Mc Clean. 1976. Potassium release from sand, silt and clay soil separates. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40: 364-366.
- Onken, A. B. and R. L. Matheson. 1982. Dissolution rate of EDTA-extractable phosphate from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 276-279.
- Page, A. L., R. H. Miller, and D. R. Keeney. 1982. *Methods of soil analysis*. Part 2. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA. Madison, WI.
- Pavlatou, A., and N. A. Polyzopoulos. 1988. The role of diffusion in the kinetics of phosphate desorption. The relevance of the Elovich equation. *J. Soil. Sci.* 39: 425-436.
- Shahbazi, K. 1998. Kinetics of zinc release from paddy soils of north of Iran. MSc. Thesis. Department of Soil Science. University of Tehran. (In Farsi).
- Sharma, H. S., N. S. Pasricha, and M. S. Bajwa. 1989. Comparison of mathematical models to describe boron desorption from salt affected soils. *Soil. Sci.* 147: 79-84.

- Sparks, D. L. 1989. *Kinetics of soil chemical processes*. Academic Press. San Diego. California. USA.
- Sparks, D. L. and P. M. Jardine. 1981. Thermodynamics of potassium exchange in soil using a kinetic approach. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45: 1094-1099.
- Sparks, D. L. and P. M. Jardine. 1984. Comparison of kinetic equations to describe potassium-calcium exchange in pure and in mixed systems. *Soil Sci.* 138: 115-122.
- Sparks, D. L., L. W. Zelazny and D. C. Martens. 1980. Kinetics of potassium desorption in soil using miscible displacement. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 1205-1028.
- Steffens, D. and D. L. Sparks. 1997. Kinetics of nonexchangeable ammonium release from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61: 455-462.
- Towfighi, H. 1995. 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. *Iranian, J. Agric. Sci.* 26 (4): 27-41. (In Farsi).
- Vempati, R. K. and R. H. Loeppert. 1988. Chemistry and mineralogy of Fe-containing oxides and layer silicates in relation to plant available Fe. *J. Plant Nutr.* 11: 1557-1574.
- Yang, Jae E. and E. O. Skogley. 1992. Diffusion kinetics of micronutrient accumulation by mixed-bed ion-exchange resin. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 408-414.
- Yu, J., and D. Klarup. 1994. Extraction kinetics of copper, zinc, iron, and manganese from contaminated sediment using disodium ethylenediaminetetraacetate. *Water, Air and Soil Pollution.* 75: 205-225.
- Zasoski, R. J., and R. G. Burau. 1978. A technique for studying the kinetics of adsorption in suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 372-374.

Archive of SID