

سینتیک رهاسازی فسفر و همبستگی پارامترهای آن با برخی ویژگی‌های خاک و رشد ذرت در چند خاک آهکی استان آذربایجان شرقی

محمد رضا مقصودی^۱، عادل ریحانی تبار^۲ و نصرت اله نجفی^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۱/۰۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۰/۲۸)

چکیده

در این تحقیق، سینتیک رهاسازی فسفر توسط بی‌کربنات سدیم در ۱۲ خاک آهکی از استان آذربایجان شرقی با استفاده از نمونه خاک‌های سطحی (۰-۳۰ cm) اندازه‌گیری شد. محلول بی‌کربنات سدیم نیم مولار با pH ۸/۵ به خاک‌ها افزوده شد و به مدت ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸ و ۱۶ ساعت تکان داده شد. سپس عصاره‌گیری و غلظت فسفر آزاد شده تعیین گردید. برای تعیین شاخص‌های رشد گیاه ذرت آزمایشی به صورت فاکتوریل در قالب طرح بلوک‌های کامل تصادفی و در سه تکرار و به مدت ۲ ماه انجام شد. نتایج نشان داد که کمترین و بیشترین مقدار فسفر استخراج شده در خاک‌های مورد مطالعه طی ۱۶ ساعت به ترتیب ۵/۵ و ۳۸/۱ با میانگین ۱۵/۶ میلی‌گرم فسفر بر کیلوگرم خاک بود. مقایسه ضرایب تبیین (R^2) و خطای معیار (SE) هفت معادله مختلف نشان داد که سه معادله الوویچ ساده شده، دو ثابت و پخشیدگی پارابولیک داده‌های آزاد شدن فسفر از خاک‌ها را بهتر بیان کردند. پارامتر a معادله دو پارامتری ($q=at^b$) با وزن خشک بخش هوایی ذرت و مقدار فسفر بخش هوایی همبستگی مثبت و معنی‌دار نشان داد (t به ترتیب $0/75^{**}$ و $0/61^*$) اما پارامتر b با هیچکدام از پارامترهای گیاهی همبستگی نداشت. همچنین حاصل ضرب ab که نشان دهنده مقدار فسفر آزاد شده در لحظات اولیه است با وزن خشک بخش هوایی همبستگی مثبت نشان داد ($R=0/76^{**}$). ثابت سرعت پخشیدگی (k_p) معادله پخشیدگی پارابولیک با وزن خشک بخش هوایی همبستگی معنی‌داری ($P<0/01$) داشت. در نتیجه، آزمون خاک برای فسفر قابل دسترس (Olsen-P) که با عصاره‌گیری فسفر پس از مدت زمانی کوتاه انجام می‌گیرد، ممکن است منجر به کم‌برآوردی فسفری گردد که نهایتاً به محلول خاک و برای گیاه آزاد می‌شود.

واژه‌های کلیدی: بی‌کربنات سدیم، خاک‌های آهکی، ذرت، فسفر، مدل‌های سینتیکی

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

۲- دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز، (مکاتبه کننده):

۳- دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

*پست الکترونیکی: areyhani@tabrizu.ac.ir

مقدمه

روش‌های شیمی فیزیکی بررسی رفتار شیمیایی فسفر در خاک شامل روش‌های تعادلی و سینتیک می‌باشد. بسیاری از روش‌های متداول در شیمی خاک بر اصول تعادل تأکید دارند و با این فرض درباره واکنش‌های خاک اطلاعات ارزشمندی را می‌توان به دست آورد. با این وجود تعداد زیادی از واکنش‌های خاک به‌کندی برگشت‌پذیر بوده و لذا در این دسته از واکنش‌ها مطالعات سرعت واکنش و عوامل مؤثر بر آن اطلاعات مفیدی را به دست می‌دهند (Sparks, 1986). فسفر در خاک واکنش‌های گوناگونی مانند جذب سطحی^۱، رسوب^۲، تثبیت^۳ و آزاد شدن^۴ دارد. از جمله عوامل مؤثر بر واکنش‌های فسفر در خاک زمان بوده و برای درک اثرهای متقابل فسفر با ذرات خاک و پیش‌بینی سرنوشت آن، اطلاعاتی درباره سرعت واکنش اهمیت دارد (Kuo & Lotse, 1972; Barrow, 1979). سرعت فراهم شدن فسفر برای گیاه از نظر تغذیه فسفر اهمیت دارد. بررسی سرعت واکنش‌ها و انجام مطالعات سینتیک در خاک به سبب حضور انواع کانی‌ها و ترکیب پیچیده آن‌ها به مراتب دشوارتر از سیستم‌های حاوی یک کانی مشخص می‌باشد. لذا، این‌گونه مطالعات در خاک‌ها کمتر انجام شده‌اند (Sparks, 1986). درک سینتیک آزاد شدن فسفر از خاک‌ها می‌تواند در کاهش ورود فسفر به رواناب‌ها نیز اهمیت داشته باشد (Sharpley *et al.*, 1981). غلظت پایین فسفر خاک به‌علت واکنش‌های قوی فسفات با تعدادی از فازهای جامد آلی و غیرآلی و کند بودن سرعت بسیاری از واکنش‌های آزادسازی فسفر است. از این‌رو، بررسی واکنش‌های جذب و آزاد شدن فسفر در خاک طی زمان برای تعیین تغییرات فسفر قابل جذب گیاه در خاک دارای اهمیت است (Elkhatib & Hern, 1988). در بررسی آزاد شدن فسفر عصاره‌گیری‌های گوناگونی مورد استفاده قرار گرفته است که عصاره‌گیری با بی‌کربنات در سال ۱۹۵۴ پایه‌گذاری شد (Olsen *et al.*, 1954). معادلات متعددی برای توصیف سرعت آزاد شدن عناصر در کانی‌های رسی و خاک استفاده شده است (Havlin & Jardine & Sparks, 1984).

(Westfall, 1985). این معادلات شامل معادله مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، الوویچ ساده، انتشار پارابولیک و تابع نمایی می‌باشند. بیابانکی و حسین‌پور (Biyabanaki & Hosseinpoor, 2007) گزارش کردند که آزاد شدن فسفر با بی‌کربنات سدیم ۰/۵ مولار از فاز جامد خاک توسط معادلات پخشیدگی پارابولیکی، مرتبه اول و تابع نمایی به‌خوبی قابل توصیف است و نتیجه گرفتند که آزاد شدن فسفر یک فرآیند پخشیدگی می‌باشد. همچنین آنان گزارش کردند که برخی ثابت‌های معادلات با ویژگی‌های خاک مانند درصد کربنات کلسیم معادل، شن و سیلت همبستگی معنی‌داری نشان دادند. این محققان اظهار داشتند که ثابت‌های معادلات پخشیدگی پارابولیک و تابع نمایی همبستگی معنی‌داری با شاخص‌های گیاه ذرت داشت. گارسیا و گیل سوترز (Garcia & Gil-Sotres, 1997) به مطالعه سینتیک آزاد شدن فسفر توسط آب مقطر از خاک‌های شمال‌شرق اسپانیا اقدام نموده و همبستگی بین پارامترهای مدل‌های سینتیک و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها را گزارش کردند. شریعت‌مداری و همکاران (Shariatmadari *et al.*, 2006) در خاک‌های آهکی ناحیه مرکزی ایران گزارش کردند که داده‌های سینتیک حاصل از استخراج فسفر با کلرید-کلسیم ۰/۰۱ مولار توسط معادله الوویچ ساده شده به بهترین نحو قابل توضیح بود و معادلات پخشیدگی پارابولیک و مرتبه اول نیز توانستند به‌خوبی داده‌های سینتیک فسفر را توضیح دهند. همچنین در این بررسی اهمیت سرعت آزاد شدن فسفر از خاک در تغذیه گیاه به‌وسیله همبستگی خوب ثابت‌های این معادلات با وزن خشک گندم، مقدار و غلظت فسفر در قسمت هوایی گندم در مراحل اولیه و پایانی رشد تأیید شد. جلالی و همکاران (Jalali *et al.*, 2011) از استان همدان معادله پخشیدگی پارابولیک را برای تخمین سرعت آزاد شدن فسفر در خاک‌هایی با کاربری‌های مختلف مناسب دانستند. ذرت نیز پر محصول‌ترین غله بوده و از لحاظ مقدار کل تولید بعد از گندم و برنج سومین محصول غله‌ای جهان محسوب می‌شود. ذرت افزون بر تولید دانه، یک محصول علوفه‌ای هم به حساب می‌آید (Rashed Mohassel *et al.*, 1997).

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری از خاک‌های استان آذربایجان شرقی بر اساس

۱ - Surface adsorption

۲- Precipitation

۳- Fixation

۴- Release

به مدت ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸ و ۱۶ ساعت به طور پیوسته که شرط ضروری مطالعات سینتیکی است، در دمای اتاق (۲۵±۲ درجه سلسیوس) تکان داده شد. بعد از اتمام زمان‌های مورد نظر، سوسپانسیون با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۰ صاف شد. مدت زمان صاف کردن نیز به مدت زمان تکان دادن افزوده شد. اندازه‌گیری غلظت فسفر در عصاره‌ها به روش رنگ‌سنجی مولیبدات آبی (Watanabe & Olsen, 1965) و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر انجام شد. معادلات و مدل‌های سینتیکی که در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفتند شامل معادله مرتبه صفر، اول، دوم و سوم (Griffin & Jurinak, 1973)، پخشیدگی پارابولیک، دو ثابت و الویچ ساده شده (Chien & Clayton, 1985) بود. برای ارزیابی نحوه برآزش معادلات از رگرسیون کمترین مربعات^۵ استفاده شد. در این مطالعه ضریب تغییرات در مورد ویژگی‌های خاک‌های مورد استفاده و گیاه ذرت کاشته شده (جدول‌های ۱ و ۲) از تقسیم انحراف معیار بر میانگین ضرب در ۱۰۰ محاسبه شد که نشان دهنده میزان پراکنش داده‌ها پیرامون میانگین می‌باشد. رسم نمودارها با نرم‌افزار Excel و تعیین ضرایب همبستگی و توصیف آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS انجام شد. برآزش معادلات سینتیکی به داده‌های حاصله با نرم‌افزار Data fit انجام شد.

نتایج و بحث

در جدول ۱ توصیف آماری برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه ارائه شده است. کربنات کلسیم معادل در خاک‌های مورد مطالعه بین ۳۲/۵-۷ درصد با میانگین ۱۹/۷ درصد و ضریب تغییرات ۴۶/۹ درصد بود. دامنه pH در نسبت ۱:۱ آب مقطر به خاک در خاک‌های مورد مطالعه بین ۷/۸-۸/۵ بوده و میانگین آن ۸/۱ بود. دامنه EC خاک‌های مورد مطالعه بین ۴/۱-۰/۱۵ دسی‌زیمنس بر متر با میانگین ۰/۸ دسی‌زیمنس بر متر و ضریب تغییرات ۱۴۳/۸ درصد بود. لذا، خاک‌های مورد مطالعه مشکل شوری نداشتند. کربن آلی در خاک‌های مورد مطالعه بین ۱/۶-۰/۲ درصد و میانگین آن ۰/۹۷ درصد و ضریب تغییرات ۴۹/۶ درصد بود. شن در خاک‌های مورد مطالعه بین ۶۷/۱-۱۵/۶ درصد بوده و

ویژگی‌های پایه از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متر انجام و در نهایت با توجه به دامنه ویژگی‌های یاد شده از بین ۳۵ نمونه مرکب خاک، ۱۲ نمونه برای این مطالعه انتخاب شدند. نمونه‌های خاک پس از هواخشک شدن، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شده و ویژگی‌هایی همچون بافت خاک به روش هیدرومتری ۴ زمانه (Gee & Bauder, 2002)، pH در ۰/۰۱ مولار بانسبت ۱:۲ خاک به محلول و در ۱:۱ آب به خاک (Richards, 1954)، کربن آلی خاک به روش اکسایش تر (Nelson & Sommers, 1996)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید و تیتر کردن با سود (Allison & Moodie, 1965)، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در نسبت ۱:۲ خاک به آب (Rhoades, 1996) و کربنات کلسیم معادل فعال (ACCE) توسط روش اگزالات آمونیم (Drouineau, 1942) تعیین شد. رطوبت ظرفیت مزرعه نیز با استفاده از دستگاه صفحات فشاری در مکش ۳۳ کیلوپاسکال تعیین شد. برای تعیین شاخص‌های رشد گیاه از جمله میزان فسفر جذب شده در گلخانه آزمایشی به صورت فاکتوریل در قالب طرح بلوک‌های کامل تصادفی و در سه تکرار در خاک‌های مورد مطالعه انجام شد. پنج بوته گیاه ذرت رقم سینگل کراس ۷۰۴ در گلدان‌هایی که حاوی ۲/۵ کیلوگرم خاک بودند، کاشته شدند و پس از دو هفته به سه بوته تنک شدند. در طول ۲ ماه رشد رطوبت خاک در ۸۰ تا ۱۰۰ درصد ظرفیت مزرعه و به روش وزنی نگهداری شد. به غیر از فسفر بقیه عناصر غذایی بر طبق آزمون خاک و توصیه‌های رایج کودی مصرف شد. برای این منظور به هر کیلوگرم خاک گلدان‌ها مقدار ۱۲۰ میلی‌گرم اوره، ۱۰ میلی‌گرم روی از منبع سولفات روی (ZnSO₄.2H₂O) و ۵ میلی‌گرم آهن بصورت کی‌لیت آهن (سکوسترین آهن) افزوده شد. به دلیل اینکه خاک‌ها کمبود پتاسیم نداشتند، پتاسیم مصرف نشد. هضم نمونه‌های گیاهی با روش اکسایش تر (Waling et al., 1989) و اندازه‌گیری غلظت فسفر در آن‌ها با روش زرد (Olsen & Sommers, 1982) انجام شد.

برای بررسی سینتیک آزاد شدن فسفر توسط بی‌کربنات سدیم در خاک‌های مورد مطالعه، ۲/۵ گرم از هر خاک در دو تکرار توزین و ۵۰ میلی‌لیتر محلول عصاره‌گیر اولسن (محلول بی‌کربنات سدیم ۰/۵ مولار، pH ۸/۵، نسبت خاک به عصاره‌گیر ۱:۲۰) به آن افزوده شده و

^۵- Least-squares regression

میانگین آن ۳۶/۵ درصد و ضریب تغییرات ۴۸/۷ درصد
 بود. رس در خاک‌های مورد مطالعه بین ۱۶/۸-۵۷/۳
 درصد بوده و میانگین آن ۳۳/۸ درصد و ضریب تغییرات
 ۴۱/۵ درصد بود. کربنات کلسیم معادل فعال بین ۱۰/۳-

۱/۵ درصد و میانگین آن ۵/۲ درصد و ضریب تغییرات
 ۵۴/۵ درصد بود. بافت خاک‌های مورد مطالعه از لوم شنی
 تا رسی تغییر می‌کرد.

جدول ۱- ویژگی‌های ۱۲ خاک آهکی مورد استفاده در این تحقیق
 Table 1- Characteristics of 12 calcareous soils used in this study

ضریب تغییرات (%) Coefficient of variation (%)	انحراف معیار std. deviation	میانگین mean	حداکثر maximum	حداقل minimum	ویژگی Property
17.7	1.2	7.1	9.0	5.2	درصد وزنی رطوبت خاک در FC Weight of soil moisture at FC
48.7	17.8	36.5	67.1	15.6	شن % sand %
23.1	7.0	30.4	40.5	15.6	سیلت % silt %
41.5	13.7	33.8	57.3	16.8	رس % clay %
2.3	0.18	8.1	8.5	7.8	pH*
3.4	0.3	7.7	8.2	7.4	pH**
46.9	9.3	19.7	32.5	7	CCE %
54.5	2.8	5.2	10.3	1.5	ACCE %
49.6	0.5	0.97	1.6	0.2	O.C %
143.8	1.2	0.8	4.1	0.15	EC (ds/m)

*در نسبت ۱:۱ آب مقطر به خاک؛ ** در نسبت ۱:۲ کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار به خاک

*Distilled water to soil in a 1:1 ratio; ** CaCl₂ to soil in a 2:1 ratio

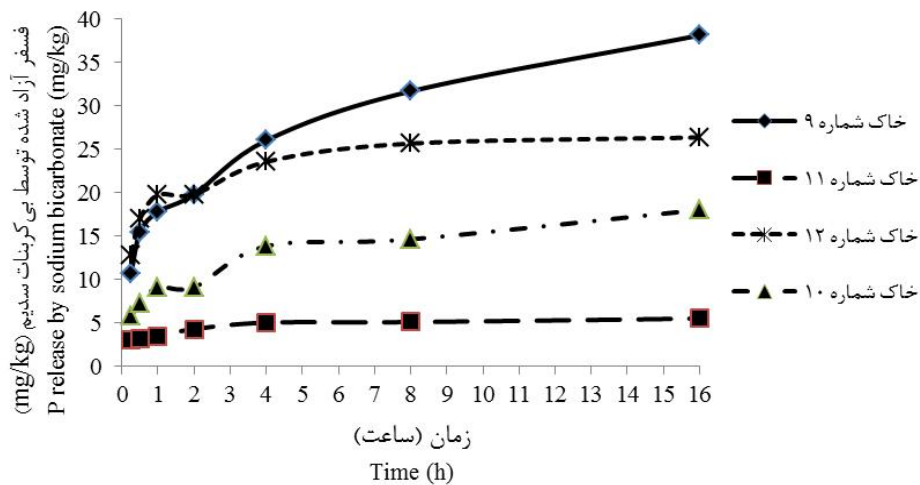
آزمایش نمونه‌های خاک تکان داده می‌شدند باید فیلم
 پخشیدگی در این آزمایش کمترین باشد (Sparks *et al.*,
 1980). شاید دلیل دو شیب متفاوت در شکل ۱ مربوط به
 دو مکانیسم پخش ذره‌ای باشد (Sparks, 1986).
 احتمالاً فسفر در ابتدا از سطح خارجی خاکدانه‌های ریز با
 مکانیسم واجذب در طول ۴ ساعت آزاد شده و بعد از ۴
 ساعت انحلال کانی‌های فسفاتی و آزاد شدن فسفر از
 درون خاکدانه‌ها به وقوع پیوسته است. بنابراین سینتیک
 مورد مطالعه در این تحقیق شامل سسینتیک واجذب و
 انحلال بوده و به دلیل غلظت بالای بی‌کربنات احتمال
 جذب دوباره فسفر آزاد شده توسط خاک حداقل است
 (Havlin *et al.*, 1985). در خاک‌های مورد مطالعه حداقل
 مقدار فسفر آزاد شده در ۱۶ ساعت ۵/۵ میلی‌گرم فسفر بر
 کیلوگرم در خاک شماره ۱۱ و حداکثر آن ۳۸/۱ میلی-
 گرم فسفر بر کیلوگرم در خاک شماره ۹ با میانگین ۱۵/۷
 میلی‌گرم فسفر بر کیلوگرم خاک بود.

جدول ۲ توصیف آماری شاخص‌های رشد گیاه ذرت
 کاشته شده در این تحقیق را نشان می‌دهد. وزن خشک
 بخش هوایی بین ۳/۸ تا ۱۰/۱ و میانگین آن ۶/۲ گرم بر
 گلدان بود. غلظت فسفر بخش هوایی بین ۳/۰ تا ۵/۱ با
 میانگین ۴/۱ میلی‌گرم بر گرم بود. مقدار جذب فسفر
 توسط بخش هوایی بین ۱۶/۱-۳۳/۱ با میانگین ۲۴/۳
 میلی‌گرم بر گلدان بود. مقدار فسفر ریشه بین ۰/۸-۰/۲ با
 میانگین ۰/۵ میلی‌گرم بر گلدان بود. در خاک‌های مورد
 مطالعه دو نوع الگوی آزاد شدن فسفر توسط محلول
 بی‌کربنات سدیم (۰/۵ مولار با pH ۸/۵ و نسبت خاک به
 عصاره‌گیر ۱:۲۰) مشاهده شد.

در اکثر خاک‌ها سرعت آزاد شدن فسفر بعد از زمان
 کوتاهی (تقریباً ۴ ساعت) به حالت شبه تعادل رسید
 (خاک شماره ۱۱ و ۱۲ در شکل ۱). تعادل از کاهش
 اختلاف دو غلظت نهایی به کمتر از ۱۰ درصد تشخیص
 داده شد. تنها در دو خاک ۹ و ۱۰ شرایط تعادل تقریباً تا
 انتهای آزمایش حاکم نگردید (شکل ۱). چون در طول

جدول ۲- پارامترهای رشدی گیاه ذرت در سطح صفر فسفر مصرفی در این تحقیق
Table 2- Corn plant growth parameters in zero level of P in this study

ضریب تغییرات (%) Coefficient of variation (%)	انحراف معیار std. deviation	میانگین mean	حداکثر minimum	حداقل minimum	ویژگی Property
40.4	0.4	1.1	1.8	0.5	وزن خشک ریشه (g/pot) Root Dry weight (g/pot)
34.2	2.1	6.2	10.1	3.8	وزن خشک هوایی (g/pot) Shoot Dry weight (g/pot)
25.2	0.1	0.5	0.6	0.2	غلظت فسفر ریشه (mg/g) Root P concentration (mg/g)
16.9	0.7	4.1	5.1	3.0	غلظت فسفر بخش هوایی (mg/g) Shoot P concentration (mg/g)
40.4	0.2	0.5	0.8	0.2	مقدار فسفر ریشه (mg/pot) Root P content (mg/g)
24.3	5.9	24.3	33.1	16.1	مقدار فسفر بخش هوایی (mg/pot) Shoot P content (mg/pot)
34.2	21.2	61.9	100.0	37.7	* درصد رشد نسبی Relative growth (%)



شکل ۱- آزاد شدن فسفر توسط محلول 0.5 M NaHCO_3 در ۱۶ ساعت از برخی خاک‌های آهکی
Figure 1-. P desorption by 0.5 M NaHCO_3 solution at 16 hours for some calcareous soils.

بهترین برازش را با داده‌های سینتیکی داشت. با این حال معادلات الوویچ و پخشیدگی پارابولیک نیز دارای ضریب تبیین بالایی بودند ولی معادلات مرتبه صفر، اول، دوم و سوم دارای ضریب تبیین پایین بودند. با توجه به جدول ۴ میانگین خطای معیار (SE) معادلات دو ثابت، الوویچ و پخشیدگی پارابولیک تقریباً برابر است اما میانگین خطای معیار (SE) معادله مرتبه صفر بیش از سه معادله مذکور می‌باشد (جدول ۴ و شکل ۲). رابطه بین مقادیر فسفر آزاد

هفت معادله برای برازش به داده‌های سینتیکی استفاده شد. این معادلات شامل معادلات مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، مرتبه سوم، دو ثابت یا نمایی، پخشیدگی پارابولیک و الوویچ ساده شده بودند که در جدول ۳ ارائه شده‌اند. توصیف آماری ضرایب تبیین (R^2) و خطای معیار (SE) حاصل از برازش مدل‌های سینتیکی به داده‌های آزاد شدن فسفر در ۱۲ خاک مورد مطالعه در جدول ۴ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، معادله دو ثابت

توسط بی‌کربنات سدیم از ۱۲ خاک مورد مطالعه در جدول ۵ ارائه شده است. حداقل ثابت "a" ۳/۵ و حداکثر آن ۱۸/۵ با میانگین ۹/۰ بود. حداقل مقدار b ۰/۱ و حداکثر آن ۰/۳ با میانگین ۰/۲ بود. علت اختلاف قابل توجه ثابت a شاید به دلیل اختلاف نسبتاً زیاد در ویژگی‌های خاک‌های مورد مطالعه باشد. دلال (Dalal, 1985) نشان داد که اگر از معادله دو ثابتته ($q_t = a t^b$) نسبت به زمان مشتق گرفته شود ($dq/dt = ab t^{b-1}$) وقتی t به سمت واحد میل می‌کند، حاصل مشتق برابر حاصل ضرب "ab" خواهد بود. یعنی ab نشان دهنده میزان واجذب عنصر در لحظات اولیه می‌باشد. مقادیر ab در جدول ۵ ارائه شده است. حداقل مقدار آن ۰/۵۵ و حداکثر آن ۴/۸۸ میلی‌گرم فسفر بر کیلوگرم خاک در ساعت است. معادله الوویج ساده شده با این فرض که حاصل ضرب $\alpha_s \beta_s t$ باید بزرگتر از واحد باشد از معادله الوویج اشتقاق یافته است که در آن t نشان دهنده زمان است (Sparks, 1986). مقادیر حاصل ضرب فوق برای ۰/۲۵ ساعت محاسبه شد که در تمام خاک‌ها بیشتر از واحد بود (جدول ۵).

شده و پیش‌بینی شده توسط معادلات الوویج و پخشیدگی پارابولیک در شکل ۳ آمده است که نشان می‌دهد معادلات دو ثابتته، پخشیدگی پارابولیک و الوویج ساده شده به ترتیب دارای بیشترین صحت در پیش‌بینی فسفر آزاد شده هستند. بیابانکی و حسین‌پور (Biyabanaki & Hosseinpoor, 2007) گزارش کردند که آزاد شدن فسفر با بی‌کربنات سدیم ۰/۵ مولار و pH=۸/۵ از فاز جامد خاک توسط معادلات پخشیدگی پارابولیکی، مرتبه اول و دو ثابتته به خوبی قابل توصیف بود. شریعت‌مداری و همکاران (Shariatmadari et al., 2006) نیز از استان اصفهان گزارش کردند که داده‌های سینتیکی حاصل از استخراج فسفر با کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار توسط معادله الوویج ساده شده به بهترین نحو قابل توضیح است و معادلات پخشیدگی پارابولیک و مرتبه اول نیز می‌توانند به خوبی داده‌های سینتیکی فسفر را توضیح دهند. جلالی و همکاران (Jalali et al., 2011) معادله پخشیدگی پارابولیک را برای تخمین سرعت آزاد شدن فسفر در خاک‌هایی با کاربری‌های مختلف در استان همدان مناسب دانستند. مقادیر ثابت‌های مدل‌های سینتیکی برتر حاصل از برازش مدل‌های سینتیکی به داده‌های آزاد شدن فسفر

جدول ۳- مدل‌های سینتیکی مورد استفاده در این تحقیق

Table 3- Kinetic models used in this study

پارامترها Parameters	معادله Equation	مدل model
k_0 : ثابت سرعت مرتبه صفر ($\text{mg P kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) k_0 : Zero-order rate constant ($\text{mg P kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	$q_t^* = q_0 + k_0 t$	مرتبه صفر Zero order
k_1 : ثابت سرعت مرتبه اول (h^{-1}) k_1 : first-order rate constant (h^{-1})	$\text{Ln } q_t = \text{Ln } q_0 + k_1 t$	مرتبه اول First-order
k_2 : ثابت سرعت مرتبه دوم ($[\text{mg P kg}^{-1}]^{-1}$) k_2 : second-order rate constant $[(\text{mg P kg}^{-1})^{-1}]$	$1/q_t = 1/q_0 - k_2 t$	مرتبه دوم Second-order
k_3 : ثابت سرعت مرتبه سوم ($[\text{mg P kg}^{-1}]^{-2} \text{ h}^{-2}$) k_3 : Third-order rate constant $[(\text{mg P kg}^{-1})^{-2} \text{ h}^{-2}]$	$1/q_{t2} = 1/q_{02} - k_3 t$	مرتبه سوم Third order
k_p : ثابت سرعت پخشیدگی $[(\text{mg P kg}^{-1})^{-0.5}]$ k_p : diffusion rate constant $[(\text{mg P kg}^{-1})^{-0.5}]$	$q_t = q_0 + k_p t^{0.5}$	پخشیدگی پارابولیک Parabolic diffusion
a: ثابت سرعت واجذب اولیه فسفر ($\text{mg P kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) b: ثابت سرعت واجذب $[(\text{mg P kg}^{-1})^{-1}]$	$q_t = a t^b$	دو ثابتته یا نمایی exponential
b: desorption rate constant $[(\text{mg P kg}^{-1})^{-1}]$ α_s : ثابت سرعت واجذب اولیه فسفر ($\text{mg P kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) α_s : Initial desorption rate constant P ($\text{mg P kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	$q_t = 1/\beta_s \text{Ln}(\alpha_s \beta_s) + 1/\beta_s \text{Ln } t$	الوویج ساده شده Simplified Elovich
β_s : ثابت سرعت واجذب $[(\text{mg P kg}^{-1})^{-1}]$ β_s : desorption rate constant $[(\text{mg P kg}^{-1})^{-1}]$		

* q_0 و q_t به ترتیب مقدار فسفر آزاد شده در زمان صفر و در زمان t می‌باشد* q_0 and q_t is the amount of P released at time zero and time t respectively

جدول ۴- مدل‌های سینتیکی مورد استفاده در این تحقیق (SE) و خطای معیار (r^2)Table 4- Range and means of coefficient of determination (r^2) and standard error of estimate (SE) for the kinetic models used in this study

الوویچ ساده شده Simplified Elovich		دو ثابت exponential		پخشیدگی پارابولیک Parabolic diffusion		مرتبه سوم Third order		مرتبه دوم Second-order		مرتبه اول First-order		مرتبه صفر Zero order		صفات آماری Statistical characteristics
r^2	SE	r^2	SE	r^2	SE	r^2	SE	r^2	SE	r^2	SE	r^2	SE	
0.87	0.36	0.91	0.35	0.81	0.34	0.37	0.51	0.45	0.42	0.55	0.33	0.64	0.31	حداقل minimum
0.99	3.48	0.98	3.53	0.97	3.51	0.65	9.01	0.79	6.43	0.89	3.88	0.96	14.66	حداکثر maximum
0.95	1.22	0.96	1.22	0.91	1.2	0.47	4.66	0.6	1.86	0.71	1.26	0.8	2.22	میانگین mean
0.03	-	0.02	-	0.05	-	0.09	-	0.08	-	0.08	-	0.09	-	انحراف معیار std. deviation
3.46	-	2.41	-	5.12	-	18.87	-	13.43	-	10.78	-	10.83	-	ضریب تغییرات (%) Coefficient of variation (%)

جدول ۵- مقادیر پارامترهای مدل‌های برتر در ۱۲ خاک مورد استفاده

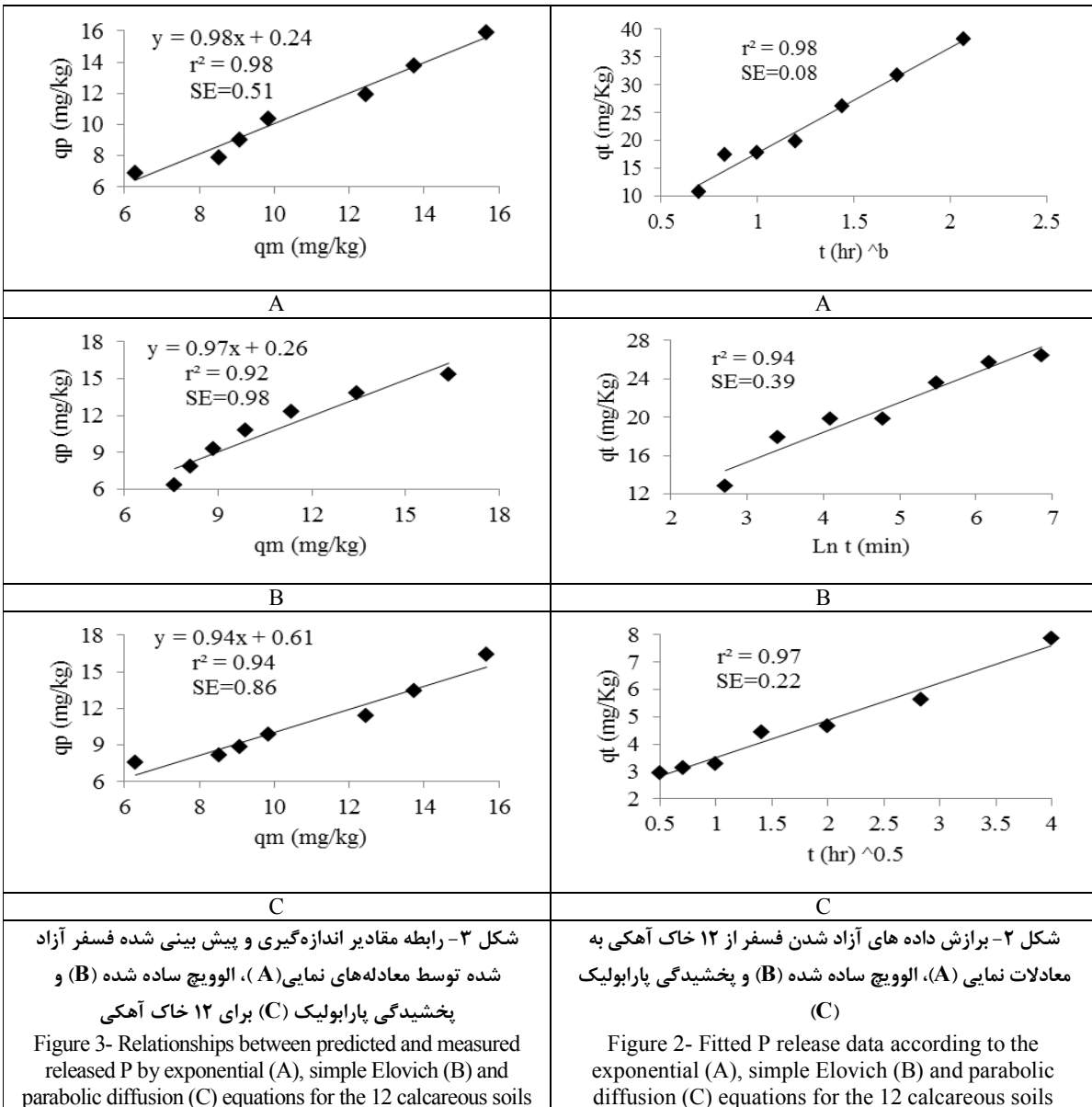
Table 5- Values of the best fitted models parameters for the 12 examined soils.

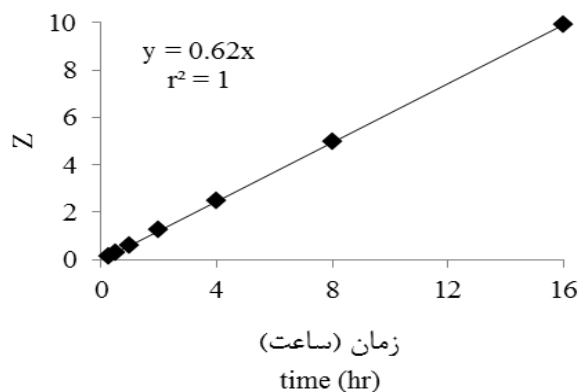
الوویچ ساده شده Simplified Elovich			دو ثابت exponential			پخشیدگی پارابولیک Parabolic diffusion		صفات آماری Statistical characteristics
α_s	$\beta_s t^*$	α_s	ab	b	a	k_p	q_0	
5.34	0.16	35.76	0.55	0.14	3.56	0.71	2.13	حداقل minimum
122.24	1.59	128.78	4.88	0.27	18.5	7.33	14.76	حداکثر maximum
43.92	0.62	320	1.68	0.2	9.03	2.51	6.33	میانگین mean
45.85	0.36	387.22	1.12	0.05	4.88	1.69	3.6	انحراف معیار std. deviation
104.4	58.53	120.85	62.28	24.19	54.1	67.19	56.88	ضریب تغییرات (%) Coefficient of variation (%)

* برای ۰/۲۵ ساعت محاسبه شده است.

همبستگی بین ثابت‌های k_p و a و ab احتمالاً نشان دهنده نتیجه مشابه برای معادله دو ثابت یا نمایی است (Reyhanitbar, 2011). در این مطالعه فقط ضریب a تابع نمایی و q معادله پخشیدگی پارابولیک با درصد ماده آلی به ترتیب دارای ضریب همبستگی خطی 0.16 و 0.61 بودند که در سطح احتمال 0.05 معنی‌دار بود ولی بیابانکی و حسین‌پور (Biyabanaki & Hosseinpour, 2007) نشان دادند که ضرایب معادلات مرتبه اول، پخشیدگی پارابولیکی، تابع دو ثابت با ویژگی‌های خاک مانند مقدار فسفر قابل جذب، درصد کربنات کلسیم، شن و سیلت همبستگی معنی‌داری دارند. شریعت‌مداری و همکاران

(Shariatmadari et al., 2006) گزارش کردند که پارامترهای سینتیکی رابطه مثبت و قابل توجهی با مقادیر رس، کربنات کلسیم معادل فعال (ACCE) و آلومینیوم قابل استخراج خاک با سیترات بی‌کربنات دی‌تیونیت (CBD) داشت. برخلاف تحقیق حاضر، شریعت‌مداری و همکاران (Shariatmadari et al., 2006) رابطه معنی‌داری بین این پارامترها و درصد ماده آلی نیافتند. با استفاده از معادلات برتر می‌توان برای خاک‌های مورد مطالعه و همچنین خاک‌هایی که ویژگی‌های عمومی آن‌ها در محدوده خاک‌های مورد مطالعه می‌باشد، فسفر آزاد شده را در طول ۱۶ ساعت پیش‌بینی کرد (جدول ۷).





شکل ۴- ترسیم آزاد شدن فسفر بصورت پارامتر $Z (dq/dt)^{-1}$ در مقابل زمان (t)
Figure 4- P release data as $Z (dq/dt)^{-1}$ fitted against time (t)

۱۱، ۱۲، ۱۳، و ۱۴) و بعضی رابطه منفی دارند (شکل‌های ۷ و ۱۰).

بر طبق نظر آهارونی و اونگاریش (Aharoni & Ungrish, 1976) وقتی داده‌های واجذب به صورت $Z = (dq/dt)^{-1}$ در مقابل t (زمان) رسم شود، در مورد معادله الوویچ (1) یک خط راست حاصل می‌شود. شکل ۴ نیز همین موضوع را نشان می‌دهد. در مطالعه حاضر معادله الوویچ برای ۱۲ خاک مورد مطالعه به صورت $qt = ۸/۵۳ + ۱/۶۱ \ln t$ و مشتق این معادله به صورت $qt = ۱/۶۱ t-1$ خواهد بود. ضرایب همبستگی (r) بین ثابت‌های مدل‌های سینتیکی برتر که شامل معادلات ساده شده الوویچ، دو ثابت و پخشیدگی پارابولیک هستند در جدول ۶ ارائه شده‌اند. با توجه به این جدول پارامتر k_p (ثابت معادله پخشیدگی پارابولیک) که دارای پایه نظری است با ثابت β_s معادله الوویچ ساده شده همبستگی معنی‌دار قوی نشان داد. این امر تأیید کننده نظر پلی‌زوپولوس و همکاران (Polyzopoulos *et al.*, 1986) می‌باشد که معتقد بودند معادله الوویچ در مورد واکنش‌هایی که از نظر سینتیکی توسط پخشیدگی کنترل می‌شوند به کار رود. همچنین این نتیجه مطابق با نتایج ریحانی‌تبار (Reyhani-tbar, 2011) در رابطه با سینتیک آزاد شدن آهن است.

با توجه به جدول ۸ مشاهده می‌شود که اکثر ضرایب معادلات سینتیکی همبستگی معنی‌داری با شاخص‌های گیاهی دارند و فقط ضرایب b معادله دو ثابت و α_s معادله الوویچ ساده شده با شاخص‌های گیاهی همبستگی معنی‌دار نداشتند. بیشترین این همبستگی‌ها بین ضرایب k_p (ثابت میزان پخشیدگی) معادله پخشیدگی پارابولیک و ab معادله دو ثابت با وزن خشک بخش هوایی ذرت بود. شاید بتوان گفت که عامل اصلی فراهمی فسفر برای گیاه ذرت در خاک‌های مورد مطالعه پخشیدگی بوده و میزان آزاد شدن فسفر در لحظات اولیه (پارامتر ab) در تأمین فسفر مورد نیاز گیاهان و وزن خشک بخش هوایی ذرت اثر گذار است. بیابانکی و حسین‌پور (Biyabanaki & Hosseinpoor, 2007) نیز نتیجه گرفتند که آزاد شدن فسفر احتمالاً یک فرآیند پخشیدگی می‌باشد. با کمی دقت به رابطه ثابت‌های معادلات سینتیکی برتر و شاخص‌های رشد گیاه همان‌طور که در شکل‌های ۵ تا ۱۴ مشاهده می‌شود، همبستگی‌های معنی‌داری به دست آمد به طوری که بیشترین آن‌ها مربوط به همبستگی k_p معادله پخشیدگی پارابولیک و غلظت فسفر ریشه بود ($R=۰/۹۷$ و $p<۰/۰۰۱$) که از یک معادله درجه دوم پیروی می‌کرد. همان‌طور که در شکل‌ها مشاهده می‌شود بعضی ثابت‌ها با شاخص‌های رشد ذرت رابطه درجه دوم (شکل‌های ۵، ۸،

جدول ۶- ضرایب همبستگی خطی بین ثابت‌های مدل‌های سینتیک برتر در این تحقیق

Table 6- Correlation coefficients (r) for linear relationships between the best kinetics models constants in this study

k_p	q_0	ab	b	a	β_s	ثابت‌های معادلات equations constants
0.05 ^{ns}	0.80**	0.14 ^{ns}	-0.73**	0.62*	-0.18 ^{ns}	α_s
-0.71**	-0.63*	-0.74**	-0.29 ^{ns}	-0.72**	1	β_s
0.80**	0.96**	0.85**	-0.13 ^{ns}	1		a
0.42 ^{ns}	-0.37 ^{ns}	0.35 ^{ns}	1			b
0.99**	0.66*	1				ab
0.59*	1					q_0
1						k_p

α_s و β_s ثابت‌های معادله ساده شده الوویچ، a و b ثابت‌های معادله دو ثابت و k_p و q_0 ثابت‌های معادله پخشیدگی پارابولیک هستند. ns غیرمعنی‌دار، * معنی‌دار در سطح احتمال ۰/۰۵ و ** معنی‌دار در سطح احتمال ۰/۰۱

α_s and β_s simplified Elovich equation constants, a and b are constants exponential equation and k_p and q_0 are parabolic diffusion equation constants. Ns, * and ** are non-significant and significant at 0.05 and 0.01 levels of probability respectively.

جدول ۷- مدل‌های برتر بر اساس معادلات سینتیک مورد استفاده برای خاک‌های مورد مطالعه

Table 7- The best models based on used kinetics equations for the studied soils.

معادله equation	ضریب تبیین (r^2) Determination coefficient (r^2)	مدل model	شماره معادله Number equation
$q_t = 9.03 t^{0.2}$	0.98**	دو ثابت exponential	1
$q_t = 8.53 + 1.61 \ln t$	0.92**	الوویچ ساده شده Simplified Elovich	2
$q_t = 6.33 + 2.51 t^{0.5}$	0.94**	پخشیدگی پارابولیک Parabolic diffusion	3

** معنی‌دار در سطح احتمال ۰/۰۱ * معنی‌دار در سطح احتمال ۰/۰۵

جدول ۸- ضرایب همبستگی خطی بین ثابت‌های مدل‌های سینتیک برتر در این تحقیق با پارامترهای رشد ذرت

Table 8- Correlation coefficients (r) for linear relationships between the best kinetics models constants in this study with corn growth parameters.

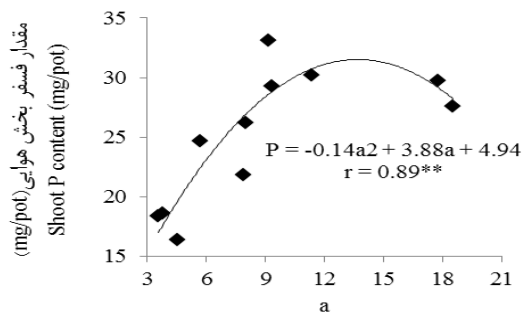
مقدار فسفر بخش هوایی (mg/pot)	مقدار فسفر ریشه (mg/pot)	غلظت فسفر بخش هوایی (mg/g)	غلظت فسفر ریشه (mg/g)	وزن خشک بخش هوایی (g/pot)	ضرایب ثابت Constant coefficients
Shoot P content (mg/pot)	Root P content (mg/g)	Shoot P concentration (mg/g)	Root P concentration (mg/g)	Shoot Dry weight (g/pot)	
0.61*	0.12 ^{ns}	-0.45 ^{ns}	-0.41 ^{ns}	0.72**	A
-0.08 ^{ns}	0.01 ^{ns}	-0.18 ^{ns}	-0.13 ^{ns}	0.15 ^{ns}	B
0.55 ^{ns}	-0.01 ^{ns}	-0.54 ^{ns}	-0.53 ^{ns}	0.76**	ab
0.57 ^{ns}	0.18 ^{ns}	-0.34 ^{ns}	-0.28 ^{ns}	0.61*	q_0
0.51 ^{ns}	-0.04 ^{ns}	-0.54 ^{ns}	-0.54 ^{ns}	0.74**	k_p
0.36 ^{ns}	0.2 ^{ns}	-0.1 ^{ns}	0.1 ^{ns}	0.26 ^{ns}	α_s
-0.58*	-0.36 ^{ns}	0.08 ^{ns}	0.1 ^{ns}	-0.54 ^{ns}	β_s

α_s و β_s ثابت‌های معادله ساده شده الوویچ، a و b ثابت‌های معادله دو ثابت و k_p و q_0 ثابت‌های معادله پخشیدگی پارابولیک هستند. ns غیرمعنی‌دار، * معنی‌دار در سطح احتمال ۰/۰۵ و ** معنی‌دار در سطح احتمال ۰/۰۱

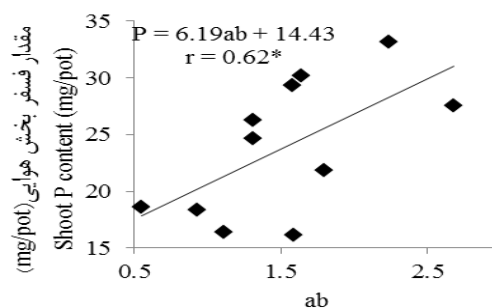
α_s and β_s simplified Elovich equation constants, a and b are constants exponential equation and k_p and q_0 are parabolic diffusion equation constants. ns * and ** are non-significant and significant at 0.05 and 0.01 levels of probability respectively

آزمون خاک فسفر (روش اولسن) که در یک زمان کوتاه فسفر را عصاره‌گیری می‌کند، ممکن است فسفر قابل جذب گیاه ذرت در خاک را کمتر از مقدار واقعی برآورد کند. به دلیل عدم وجود نتایج مشابه در خاک‌های ایران امکان مقایسه مقدر نیست، اما در مورد عنصر کم مصرف روی (Zn) در خاک‌های شالیزاری شمال کشور، شهبازی (Shahbazi, 1997) گزارش کرد که همبستگی روی قابل استخراج با DTPA و وزن خشک بخش هوایی برنج با کاهش زمان افزایش یافته و در زمان‌های بسیار کم (۵ دقیقه) این همبستگی به بیشترین مقدار می‌رسد. لذا، نتایج مطالعه حاضر بر خلاف گزارش شهبازی در مورد روی بوده که با توجه به شیمی متفاوت ترکیبات فسفر و روی در خاک و همین‌طور تفاوت خاک‌های مورد مطالعه این نتیجه قابل توجیه است. بنابراین شاید بهتر باشد در روش اولسن به جای نیم ساعت تکان دادن از ۴ ساعت تکان دادن برای برآورد فسفر قابل جذب گیاه ذرت استفاده شود.

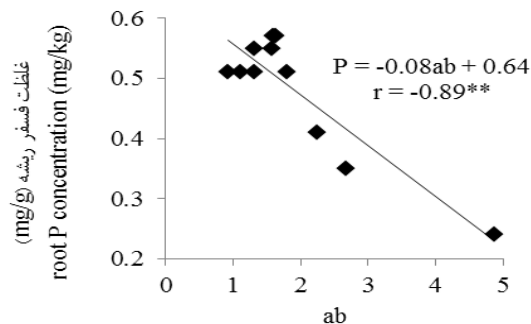
با توجه به جدول ۹ ملاحظه می‌شود که ضریب b معادله دو ثابت با هیچ یک از مقادیر فسفر در زمان‌های مختلف همبستگی معنی‌دار نداشت و در مورد ثابت‌های k ، ab و β_s با افزایش زمان تکان دادن این همبستگی افزایش یافت. این موضوع نشان می‌دهد این ثابت‌ها با فسفر قابل استخراج در زمان‌های طولانی رابطه نزدیک‌تری دارند. همبستگی بین فسفر استخراج شده و ثابت‌های q ، a و α_s با کاهش مدت تکان دادن افزایش یافت که بیان‌گر رابطه نزدیک این ضرایب با فسفر استخراج شده در لحظات اولیه است. هاولین و وستفال (Havlin and Westfall, 1985) گزارش کردند که همبستگی بالایی ($R^2=0.99$) بین ثابت a معادله دو ثابت و پتاسیم قابل استخراج با استات آمونیم در لحظات اولیه وجود دارد. شکل ۱۵ نشان می‌دهد که روند همبستگی خطی فسفر استخراج شده توسط بی‌کربنات سدیم با وزن خشک بخش هوایی گیاه ذرت بر اثر افزایش زمان تکان دادن، تا ۴ ساعت افزایشی بود، اما بعد از آن تقریباً ثابت ماند. نتایج پژوهش حاضر نشان داد



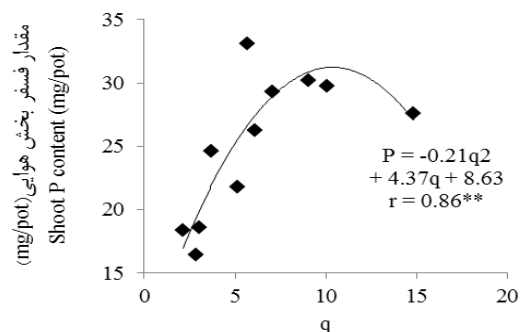
شکل ۵- رابطه بین ثابت a مدل نمایی و مقدار فسفر بخش هوایی ذرت
Figure 5- Relationships between the “a” constant of the exponential model and the corn shoot P content



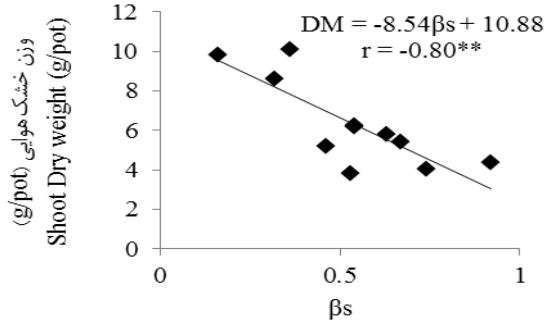
شکل ۶- رابطه بین ثابت ab مدل نمایی و مقدار فسفر بخش هوایی ذرت
Figure 6- Relationships between the “ab” constant of the exponential model and the corn shoot P content



شکل ۷- رابطه بین ثابت ab مدل نمایی و غلظت فسفر بخش هوایی ذرت
Figure 7- Relationships between the “ab” constant of the exponential model and the corn root P concentration

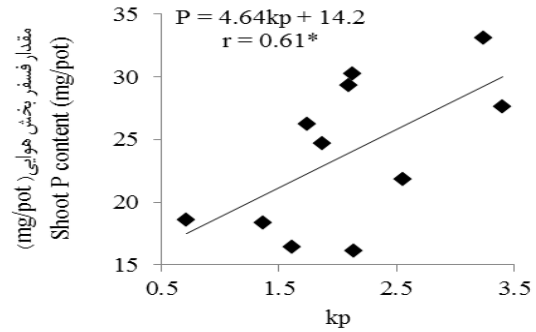


شکل ۸- رابطه بین ثابت q مدل پارابولیک و مقدار فسفر بخش هوایی ذرت
Figure 8- Relationships between the “q” constant of the parabolic model and the corn shoot P content



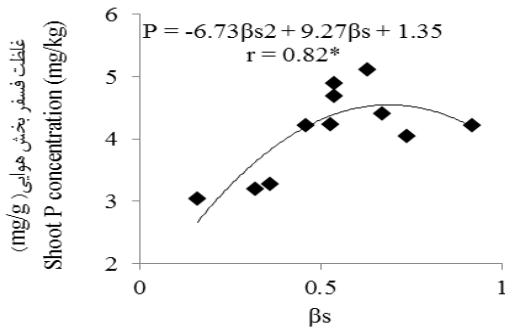
شکل ۹- رابطه بین ثابت k_p مدل پارابولیک و مقدار فسفر بخش هوایی ذرت

Figure 9- Relationships between the “ k_p ” constant of the parabolic model and the corn shoot P content



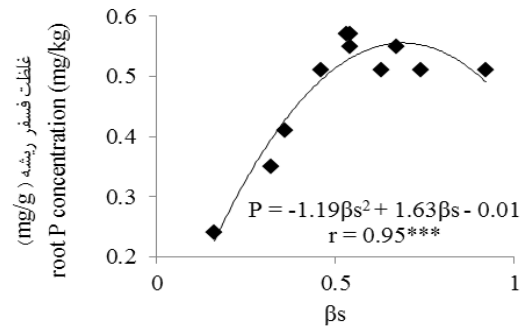
شکل ۱۰- رابطه بین ثابت β_s مدل الویج ساده شده و وزن خشک بخش هوایی ذرت

Figure 10- Relationships between the “ β_s ” constant of the simple Elovich model and the corn shoot dry weight



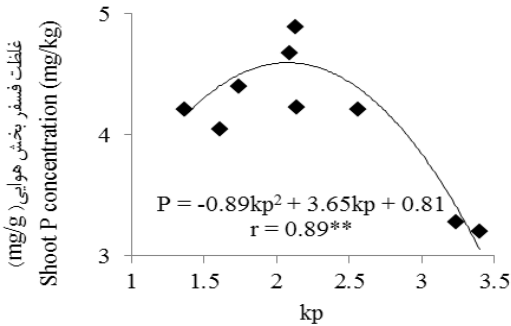
شکل ۱۱- رابطه بین ثابت β_s مدل الویج ساده شده و غلظت فسفر بخش هوایی ذرت

Figure 11- Relationships between the “ β_s ” constant of the simple Elovich model and the shoot P concentration



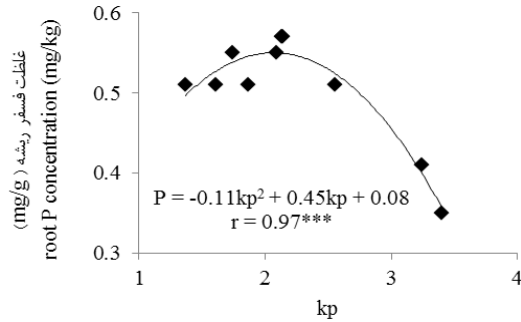
شکل ۱۲- رابطه بین ثابت β_s مدل الویج ساده شده و غلظت فسفر ریشه ذرت

Figure 12- Relationships between the “ β_s ” constant of the simple Elovich model and the root P concentration.



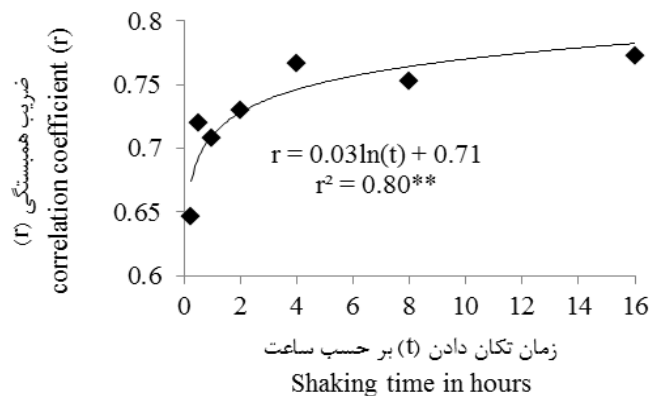
شکل ۱۳- رابطه بین ثابت k_p مدل پارابولیک و غلظت فسفر بخش هوایی ذرت

Figure 13- Relationships between the “ k_p ” constant of the parabolic model and the corn shoot P concentration



شکل ۱۴- رابطه بین ثابت k_p مدل پارابولیک و غلظت فسفر ریشه ذرت

Figure 14- Relationships between the “ k_p ” constant of the parabolic model and the corn root P concentration



شکل ۱۵- ضرایب همبستگی خطی بین فسفر آزاد شده توسط محلول بی کربنات سدیم با وزن خشک بخش هوایی ذرت در مقابل زمان تکان دادن

Fig. 15- Linear correlation coefficients (r) between desorbed P by NaHCO₃ solution with corn shoot dry weight against shaking periods in this study

جدول ۹- همبستگی ثابت‌های معادلات برتر و فسفر استخراج شده توسط بی کربنات سدیم در زمان‌های مختلف

Table 9- Correlation coefficients (r) for linear relationships between the best kinetics models constants with desorbed P by NaHCO₃ at different extraction times in this study

پخشیدگی پارابولیک Parabolic diffusion		دو ثابت exponential		الووچ Simplified Elovich		مدت تکان دادن (ساعت) Shaking time (hours)	
q	k	a	b	ab	α_s	β_s	
0.99**	0.68*	0.98**	-0.34 ^{ns}	0.74**	0.74**	-0.67*	0.25
0.95**	0.81**	1**	-0.16 ^{ns}	0.86**	0.61*	-0.73*	0.5
0.97**	0.77**	1**	-0.18 ^{ns}	0.83**	0.64*	-0.72*	1
0.94**	0.82**	1**	-0.12 ^{ns}	0.88**	0.58 ^{ns}	-0.73*	2
0.91**	0.86**	0.99**	-0.07 ^{ns}	0.91**	0.51 ^{ns}	-0.76**	4
0.87**	0.91**	0.97**	0.02 ^{ns}	0.95**	0.43 ^{ns}	-0.75**	8
0.79**	0.96**	0.93**	0.15 ^{ns}	0.98**	0.31 ^{ns}	-0.76**	16

ns غیر معنی‌دار، * معنی‌دار در سطح احتمال ۰/۰۵ و ** معنی‌دار در سطح احتمال ۰/۰۱

ns * and ** are non-significant and significant at 0.05 and 0.01 levels of probability respectively

فقط ضریب **a** تابع نمایی و **q** معادله پخشیدگی پارابولیک با درصد ماده آلی خاک دارای ضریب همبستگی خطی معنی‌دار بودند. اکثر ضرایب معادلات سینتیکی همبستگی معنی‌داری با شاخص‌های گیاهی داشتند.

سپاس‌گزاری

این مقاله مستخرج از پایان‌نامه نویسنده اول بوده که بدین‌وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه تبریز به‌دلیل تأمین هزینه‌های لازم تشکر می‌گردد.

نتیجه‌گیری کلی

در شرایط این آزمایش در اکثر خاک‌ها سرعت آزاد شدن فسفر بعد از زمان کوتاهی (تقریباً ۴ ساعت) به حالت شبه تعادل رسید. سینتیک مورد مطالعه در این تحقیق شامل سینتیک واجذب و انحلال بود و به دلیل غلظت بالای بی کربنات احتمال جذب دوباره فسفر آزاد شده توسط خاک حداقل بود. معادله دو ثابت به‌ترین برازش را با داده‌های سینتیکی داشت. معادلات دو ثابت، پخشیدگی پارابولیک و الووچ ساده شده به‌ترتیب دارای بیشترین صحت در پیش‌بینی فسفر آزاد شده بودند. در این مطالعه

References

- Aharoni C and Ungrish M. 1976. Kinetics of activated chemisorption. I. The non Elovichian part of the isotherm. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 72: 400-408.
- Allison LE and Moodie CD. 1965. Carbonates. In: Black CA (eds). *Method of Soil Analysis. Part 3. Agronomy Monogr. No. 9. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America Journal*, Madison, WI, pp: 1379-1396
- Amer F, Bouldin DR, Black CA and Duke FR. 1955. Characterization of soil phosphorus by anion-exchange resin adsorption and P32-equilibration. *Plant and Soil*, 4: 391-408.
- Barrow NJ. 1979. The effect of temperature on the reactions between inorganic phosphate and soil. *Soil Science*, 30: 271-279.
- Biyabanak F and Hosseinpoor A. 2007. Phosphorus release kinetics and the correlation between kinetics models constants and soil properties and plant indices in some soils of Hamadan. *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources*, 42: 491-503 (in Persian).
- Chien SH and Clayton WR. 1980. Application of the Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soil. *Soil Science Society of America Journal*, 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 RC, Edwards DG and Tiller KG. 1994. Kinetics of zinc desorption from vertisols. *Soil Science Society of America Journal*, 58: 1392-1399.
- Drouinean G. 1942. Dosage rapide du calcaire actif du sol: nouvelles donnees sur la separation et la nature des fractions calcaires. *Annals of Agronomy*, 12: 441-450.
- Elkhatib EA and Hern JL. 1988. Kinetics of phosphorus desorption from appalachian soils. *Soil Science*, 145: 222-22.
- Freese D, Lookman R, Merckx R and VanRiemsdijk WH. 1995. New method for assessment of long-term phosphate desorption from soil. *Soil Science Society of America Journal*, 59: 1295-1300.
- Garcia RI and Gil-Sotres F. 1997. Prediction of parameters describing phosphorus-desorption kinetics in soils of Galicia. *Journal of Environmental Quality*, 26: 1363-1369.
- Gee GW and Bauder JW. 2002. Particle size analysis. In: Jacob HD and Clarke Topp G (eds). *Methods of soil analysis. Part 4. Physical Methods. Soil Science Society of America Journal*, Madison, WI, pp: 201-214.
- Griffin RA and Jurinak JJ. 1973. Test of new models for the kinetics of adsorption-desorption process. *Soil Science Society of America Journal*, 37: 869-872.
- Havlin JL and Westfall DG. 1985. Potassium release kinetics and plant response in calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal*, 49: 366-370.
- Havlin JL, Westfall DG and Olsen SR. 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal*, 49: 371-376.
- Jalali M, Ahmadi N and Zinli M. 2011. Kinetics of phosphorus release from calcareous soils under different land use in Iran. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 174: 38-46.
- Jardine PM and Sparks DL. 1984. Potassium-calcium exchange in a multireactive soil system. I: Kinetics. *Soil Science Society of America Journal*, 47: 39-45.
- Kuo S and Lotse EG. 1972. Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-caolinite. *Soil Science Society of America Journal*, 36: 725-729.
- Nelson DW and Sommers LE. 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: Sparks DL (eds). *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods. Soil Science Society of America*, Madison, WI, pp: 961-1010.
- Olsen SR, Cole CV, Watanabe FS and Dean LA. 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. USDA, Cire. 939, US. Government Printing Office, Washington DC.
- Olsen SR and Sommers LE. 1982. Phosphorus. In: Page AL (eds). *Methods of Soil Analysis, Part 2. Agronomy No. 9. American Society of Agronomy*, Madison, WI, pp: 403-430.
- 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. *Soil Science*, 37: 81-87.

- Rashed Mohassel MH, Hosseini M, Abdi M and Molafylaby A. 1997. Cereal crops. Translation and Editing. Mashhad University of Jihad Publications, 406 p. (in Persian).
- Reyhanitbar A. 2011. Kinetics of DTPA extraction from some calcareous soils of Iran. *Journal of Soil and Water Science*, 1: 17-85 (in Persian).
- Rhoades JD. 1996. Salinity. Electrical conductivity and total dissolved solids. *In: Sparks D (ed). Methods of Soil Analysis, Part3. Chemical Methods. Soil Science Society of America, Madison WI, pp: 417-435.*
- Richards LA. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkaline soils. USDA Handbook. No. 60, US. Government Printing Office, Washington, DC, 84 p.
- Shahbazi K. 1997. The release kinetics of paddy soils in northern Iran. MSc Thesis, Department of Soil Science Faculty of Agriculture, Tehran University (in Persian).
- Sharpley AN, Ahuja LR and Menzel RG. 1981. The release of soil phosphorus to runoff in relation to the kinetics of desorption. *Journal of Environmental Quality*, 10: 386-391.
- Shariatmadari H, Shirvani M and Jafari A. 2006. Phosphorus release kinetics and availability in calcareous soils of selected arid and semiarid toposequences. *Geoderma*, 132: 261-272.
- Sparks DL. 1986. Kinetics of reactions in pure and mixed systems. *In: Sparks DL (eds). Soil Physical Chemistry. CRC Press, Boca Raton, FL, pp: 83- 145.*
- Sparks DL, Zelazny LW and Martens DC. 1980. Kinetics of potassium exchange in a paleudult from the coastal plain of Virginia. *Soil Science Society of America Journal*, 44: 37-40.
- Waling I, VanVark W, Houba VJG and Vanderlee JJ. 1989. Soil and plant analysis, a series of syllabi. Part 7. Plant Analysis Procedures. Wageningen Agriculture University, Netherland.
- Watanabe FS and Olsen SR. 1965. Test of an ascorbic acid method for determining phosphorus in water and NaHCO_3 extracts from soil. *Soil Science Society of America Proceedings*, 29: 677-678.

Kinetics of phosphorus release and correlation of its parameters with soil properties and corn growth in some calcareous soils of East Azerbaijan province

Mohammad Reza Maqhsoodi*¹, Adel Reyhanitabar² and Nosratollah Najafi³

(Received: January 2014 Accepted January: 2015)

ABSTRACT

In this research, kinetics of phosphorus (P) extraction by sodium bicarbonate from the ≤ 2 mm fraction of 12 calcareous soils of East Azerbaijan province was investigated using surface (0-30 cm) soil samples. Soils were equilibrated with 0.5 M, NaHCO₃ solution for 0.25 to 16 h. To determine the corn plant growth parameters a factorial experiment in a randomized complete block design with three replications was conducted for a period of 2 months. According to the results, the minimum and maximum amount of extracted P during 16 hours was 5.54 and 38.15 with a mean of 15.68 mg P.kg⁻¹, respectively. Comparisons of coefficients of determination (r^2) and standard errors (SE) for seven different models indicated that the best models for describing the P release data in all soils were two-constant rate, parabolic-diffusion and simple Elovich equations, respectively. The zero, first, second and third order equations could not describe P release properly and r^2 decreased from zero to third order. Soil organic matter was the most pertinent soil characteristics that predicted the rate constants of the two constant and parabolic kinetics models. The parameter (a) of two-parameter rate equation, was positively correlated with shoot dry weight of corn and shoot P content ($r=0.75^{**}$ and $r=0.61^{**}$, respectively). There was no significant relationship between rate parameter b and measured corn plant parameters either singly or in combination. Although, the amount of the extractable P for initial extraction time (a.b constant) was significant and positively correlated with shoot dry weight ($r=0.76^{**}$). The diffusion rate (k_p) of parabolic-diffusion equation showed significant relationships ($p<0.01$) with dry matter of corn shoot. Consequently, a soil test for available P (Olsen-P) that involved extraction for a quite short time period might underestimate the amount of P that is eventually released to soil solution and plants.

Keywords: Calcareous soils, Corn, Kinetic models, Phosphorus, Sodium bicarbonate

1- MSc. Graduate, Department of Soil Science, University of Tabriz.

2- 3 Associate Prof., Department of Soil Science, University of Tabriz .

* Corresponding Author: areyhani@tabrizu.ac.ir