

بررسی سینتیک آزاد شدن بور در برخی از خاکهای ایران

محسن فرحبخش^۱ و حسن توفیقی^۲

۱، ۲، دانشجوی دوره دکتری و دانشیار دانشکده کشاورزی، دانشگاه تهران

تاریخ پذیرش مقاله ۸۳/۴/۱۷

خلاصه

سینتیک آزاد شدن بور در شش نمونه خاک زراعی استانهای تهران، قزوین و مرکزی با استفاده از مانیتول ۰/۱ مولار بررسی گردید. در همه نمونه‌ها سرعت آزاد شدن بور در ابتدا زیاد و به تدریج کاهش یافته و در زمانهای بیش از ۲۴ ساعت، مقدار آزاد شدن بسیار کم بود. پنج مدل ریاضی (الوویچ، تابع توانی، دیفیوژن پارابولیک، مرتبه اول و مرتبه صفر) به منظور توصیف سینتیک آزاد شدن بور مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. مقایسه مدلها با استفاده از ضریب تشخیص (r^2) و خطای معیار تخمین (SE) نشان داد که معادله الوویچ دارای بیشترین میانگین r^2 و کمترین میانگین SE می‌باشد. معادله تابع توانی در مرتبه بعدی قرار داشته و این معادله نیز بطور مناسبی قادر به توصیف آزاد شدن بور از خاکها می‌باشد. علاوه بر این تجزیه و تحلیل داده‌ها بر اساس فرض وجود سه منبع متفاوت (از لحاظ انرژی) و مستقل آزاد کننده بور در خاک نشان داد که یک معادله شبه مرتبه اول قادر به توصیف آزاد شدن بور از دو منبع اول و دوم بوده و در حدود ۶۷ تا ۹۴ درصد از بور موجود در دو منبع اول و دوم مربوط به منبع نخست، یعنی منبعی که بور را به سرعت آزاد می‌کند بوده و باقیمانده مربوط به منبع دوم می‌باشد. مقدار بور آزاد شده از منبع سوم که بور را خیلی کند آزاد می‌کند، در همه خاکها بسیار اندک می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: بور در خاک، سینتیک آزاد شدن بور، معادله الوویچ، تابع توانی، دیفیوژن پارابولیک

مقدمه

بور عنصری کم مقدار^۱ و یکی از عناصر ضروری کم مصرف^۲ با سمیت بالقوه جهت رشد گیاه به شمار می‌آید (۶). حداقل باستانه کمبود و سمیت بور در خاک برای گیاه نسبت به تمام عناصر غذایی ضروری دیگر کمتر می‌باشد (۴) و ممکن است حتی طی یک فصل رشد، سطوح کمبود و سمیت بور در محلول خاک به وجود آید (۱۸). لذا آگاهی از عوامل موثر بر غلظت بور در محلول خاک و چگونگی جذب و آزاد شدن و توزیع بور بین فازهای جامد و محلول خاک ضروری به نظر می‌رسد (۴، ۹). مطالعات گوناگون نشان داده است که بور در اجزاء مختلف خاک

یا مکانهای متفاوتی که دارای انرژی نگهداری خاص خود می‌باشند، نگهداری می‌گردد (۷). بور به صورت اختصاصی جذب کانیهای مختلف شامل سیلیکاتهای لایه ای، هیدروکسی آهن، آلومینیم، منیزیم و نیز مواد آلی می‌شود (۱۲، ۲۴). فلیت (۱۹۶۵) و هینگستون (۱۹۶۴) نشان دادند که در دامنه pH معمول در خاکها، بر اساس وزنی، ایلیت بور بیشتری نسبت به کائولینایت و مونت موریلونایت جذب کرده و کائولینایت حداقل جذب را داشته است. مکانیسمی دو مرحله ای در نگهداری بور توسط ایلیت پیشنهاد شده است که شامل جذب شیمیایی سریع اولیه در لبه های شکسته^۳ کانی سپس پخش کندتر بور به درون

3 . Frayed edge

e-mail: mofarabhaksh@yahoo.com

1 . Trace element

2 . Micronutrient

مکاتبه کننده: محسن فرحبخش

شارما و همکاران (۱۹۷۹) در مقایسه چهار معادله سینتیکی به منظور توصیف آزاد شدن بور در چهار نمونه خاک با سمیت بور، معادله تابع توانی^۴ را در توصیف داده ها بهتر تشخیص دادند. مطالعات سینتیکی اندک انجام شده در جهان در زمینه بور، تماماً در خاکهای با سمیت یا مقدار زیاد بور در خاک صورت گرفته، اما در خاکهای معمولی یا زراعی که مقدار بور آنها پائین بوده و سطوح عمده خاکهای جهان را شامل می گردند، تاکنون کاری گزارش نشده است. در ایران نیز تاکنون در زمینه مطالعات سینتیکی بور کاری گزارش نگردیده است.

مواد و روشها

نمونه های خاک سطحی (۰-۲۵ m) بصورت مرکب از شش منطقه از استانهای تهران، قزوین و مرکزی که نماینده خاکهای عمده زراعی استانها هستند انتخاب و پس از هوا خشک کردن و کوبیدن، از الک ۲ میلیمتری عبور داده شدند. نمونه ها به گونه ای برگزیده شدند که از نظر مقدار بور و خصوصیات فیزیکوشیمیایی مؤثر در قابلیت دسترسی بور در خاک تفاوت داشته باشند. تهیه گل اشباع و تعیین pH آن، اندازه گیری درصد رطوبت اشباع، تهیه عصاره اشباع و تعیین هدایت الکتریکی آن به روش رودز (۱۹۸۲) انجام گرفت. درصد کربنات کلسیم به روش کلسیمتر فشاری (۱۵)، درصد کربن آلی به روش واکلی و بلک (۱۶) و درصد رس به روش هیدرومتری (۲) اندازه گیری گردید. بور قابل استفاده یا بور آب داغ به روش کرن (۱۲) و با تغییراتی جزئی استخراج گردید. اندازه گیری غلظت بور در عصاره بوسیله آزومتین- اچ و در طول موج ۴۳۰nm توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر مطابق روش گوپتا (۱۹۷۹) با تغییرات مختصری از جمله طولانی تر کردن فاصله زمان رنگی کردن تا قرائت، جهت ثبات بیشتر رنگ صورت گرفت.

مطالعه سینتیک آزاد شدن بور به وسیله مانیتول ۰/۱ مولار و به شرح زیر انجام گردید: ۱۰ گرم خاک هوا خشک (دو تکرار) را در لوله سانتریفیوژ پلی پروپیلنی ریخته و به آن ۰/۲ گرم تیمول بعنوان جلوگیری کننده غیر اختصاصی فعالیت

ساختمان تتراهدرالی کریستال می باشد (۷). ایلات مفادیری آلومینیم تتراهدرالی دارا است که سبب به هم خوردگی شبکه^۱ گردیده و لذا امکان جایگزینی را فراهم می کند (۱۴). سیمز و بینگهام (۱۹۶۷) دریافتند که نگهداری بور در کائولینایت و مونت موریلونایت حاوی پوشش هیدروکسی آهن و آلومینیم، بیشتر از رسهای بدون پوشش می باشد و چنین نتیجه گرفتند که نقش این ترکیبات در جذب بور به حساب کانیهای مزبور گذاشته می شود. رودز و همکاران (۱۹۷۰b) جذب بور بر خوشه های هیدروکسی منیزیم^۲ را در خاکهای مناطق خشک با اهمیت دانستند. در مطالعه ای دیگر بر اهمیت نقش کلسایت در جذب بور در خاکهای آهکی تأکید شده است (۵). مطالعات سینتیکی آزاد شدن بور در خاک اطلاعات مفیدی در رابطه با طبیعت نگهداری بور توسط خاک به دست می دهد اما این مطالعات در مقایسه با مطالعات سینتیکی در خصوص عناصر دیگر نظیر فسفرو پتاسیم بسیار اندک می باشد (۱۰). گریفین و بورو (۱۹۷۴) در بررسی دو خاک با سمیت زیاد بور، وجود سه نوع مکان جذبی برای بور را پیشنهاد دادند: ۱- مکان با تمایل نگهداری کم و ظرفیت بالا که بور را با سرعت زیاد آزاد می کند. ۲- مکان با تمایل نگهداری زیادتر و ظرفیت کمتر که بور را با سرعت کمتر آزاد می کند. ۳- مکانی که بور را بسیار آهسته آزاد می کند. آزاد شدن بور از دو مکان نخست از دو واکنش شبه مرتبه اول^۳ تبعیت کرده و به آزاد شدن بور از هیدروکسی آهن و آلومینیم در بخش رس نسبت داده شد و آزاد شدن بور از مکان سوم را حاصل پخش بور از شبکه رس به فاز محلول دانستند. ماتسی و کرمایداس (۲۰۰۱) در مطالعه اثرات نوعی خاکستر بر خصوصیات جذب و آزاد شدن بور خاک، مشاهده نمودند که مکان جذبی با تمایل کم و ظرفیت بالا در تمام شرایط انجام آزمایش نقش داشته و ۶۰٪ کل بور قابل آزاد شدن به این مکان مربوط می باشد. آنها اختلاف در بازیابی بور اضافه شده به خاک در خاکهای مختلف را به کانی شناسی بخش رس نسبت داده و بازیابی کمتر را ناشی از غالب بودن ایلات در خاک دانستند.

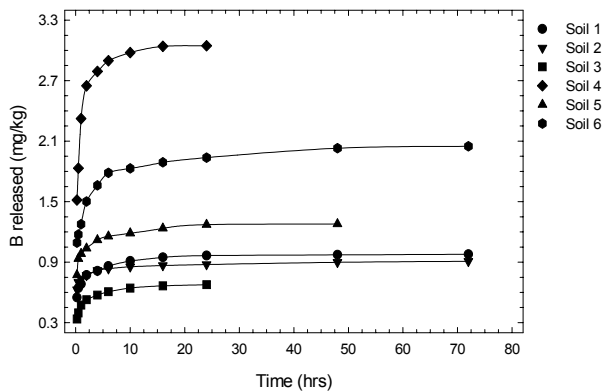
- 1 . Lattice distortion
- 2 . magnesium hydroxyl cluster
- 3 . Psedo first order

رس، درصد کربنات کلسیم معادل و کربن آلی می باشد.

ساکاریدها و از جمله مانیتول با اسیدبوریک و یون بورات تشکیل کیفیت محلول با ثابت تشکیل بزرگ می دهند که سبب پائین نگه داشتن اکتیویته این دو گونه در محلول می شود (۲۵). لذا اضافه کردن مانیتول به خاک باعث شیب پتانسیل شیمیایی شدیدی بین بور جذب شده در خاک و بور محلول طی زمان عصاره گیری می گردد. مقادیر ثابت تشکیل برای کیفیت های ۱:۲ و ۱:۱ (بور : مانیتول) به ترتیب 10^4 و $10^4/8$ گزارش شده است (۱۲). در آزمایشی که برای تعیین بازیافت مقدار بور کیفیت شده به وسیله مانیتول ۰/۱ مولار انجام شد، درصد بازیافت بور برای مقادیر ۲ میلی گرم در لیتر بور ۹۸/۹ و ۰/۱۰۴ درصد برآورد گردید. در این بررسی، مقدار مانیتول ۰/۱ مولار اضافه شده به نمونه های خاک بسیار بیشتر از مقدار لازم جهت تشکیل کیفیت با بور موجود در خاک بوده است.

:

سینتیک آزاد شدن بور از خاکها که به صورت منحنی تجمعی می باشد در شکل ۱ نمایش داده شده است.



شکل ۱- آزاد شدن بور از خاکها با زمان

در همه نمونه ها سرعت آزاد شدن بور در ابتدا زیاد و به تدریج کاهش می یابد. این کاهش در مراحل انتهایی به صورت شیب بسیار کم منحنی خود را نشان داده است که بیانگر مقدار بسیار کم بور آزاد شده در زمانهای بیش از ۲۴ ساعت می باشد. چنین روندی توسط محققین دیگر نیز گزارش شده است (۲۲، ۷).

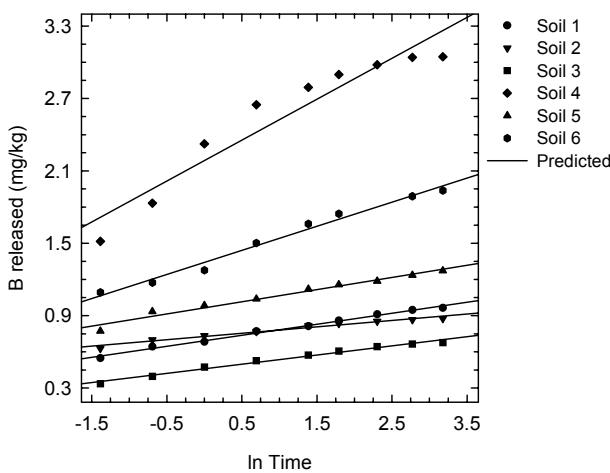
میکروبیولوژیکی خاک اضافه شد. شروع واکنش از زمان اضافه کردن ۲۰ میلی لیتر مانیتول ۰/۱ مولار به نمونه خاک در نظر گرفته شد. نمونه در تکان دهنده رفت و برگشتی و در دمای ثابت 25 ± 0.5 درجه سانتی گراد تکان داده و پس از گذشت زمان مورد نظر در سانتریفیوژ یخچال دار در ۸۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۶ دقیقه سانتریفیوژ شد. زمان واکنش آزاد شدن بور (۷۲-۲۵/۰ ساعت) با جدا کردن محلول رویی از نمونه خاک و صاف کردن در کاغذ صافی پایان می یابد. وزن آن خشک نمونه ها را با گذاشتن مقداری از نمونه خاک در آن در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد بدست آورده و قرائتها را بر اساس این وزن تصحیح گردید. اندازه گیری غلظت بور در عصاره ها از طریق رنگ سنجی بوسیله آزومتین-اچ انجام گرفت. جهت رفع خطای رنگ زرد زمینه عصاره ها که با رنگ زرد ایجاد شده توسط آزومتین-اچ ایجاد تداخل می کند، نخست از زغال استفاده گردید اما مشاهده شد که زغال با جذب مقداری از بور محلول سبب کمتر برآورد کردن غلظت بور در عصاره می شود. لذا از روش بینگهام (۱۹۸۲) با تغییراتی به شرح زیر استفاده گردید: ۱۰ میلی لیتر از عصاره صاف شده را در کروزه چینی ریخته و ۱ میلی لیتر سوسپانسیون هیدروکسید کلسیم فوق اشباع به آن اضافه و تا تبخیر کامل در حمام شن گذاشته شد. کروزه را روی شعله چراغ بونزن تا سوختن کامل ماده آلی حرارت داده و پس از سرد شدن کروزه تا دمای اتاق، ۱۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۰/۱ مولار اضافه و با همزن شیشه ای سرلاستیکی، رسوبات را تراشیده و محلول حاصل را در کاغذ صافی صاف کرده و سپس محلول بی رنگ حاصل جهت رنگ سنجی با آزومتین-اچ مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج و بحث

برخی از خصوصیات خاکهای مورد بررسی در جدول شماره ۱ ارائه شده است. داده ها بیانگر تنوع خاکها از لحاظ خصوصیات عمومی و مؤثر در قابلیت دسترسی بور در خاک از قبیل مقدار

مدل برتر مدلی است که ضریب تشخیص بیشتر و خطای معیار تخمین کمتری داشته باشد. شکل خطی مدلهای یاد شده و نتایج تجزیه آماری (t^2 و SE) در جدول ۲ ارائه شده است. در این مدلها C مقدار بور آزاد شده در زمان t بر حسب میلی گرم در کیلوگرم خاک، t زمان بر حسب ساعت، a و b به ترتیب عرض از مبدا و شیب می باشند. میانگین ضریب تشخیص و خطای معیار تخمین برای مدلهای فوق الذکر در جدول ۳ نشان داده شده است.

با توجه به جدول ۳ معادله الویج بهترین توصیف سینتیک آزاد شدن بور تا زمان ۲۴ ساعت در خاکهای مورد آزمایش را به دست داده است (شکل ۲).



شکل ۲- ترسیم داده ها بر اساس معادله الویج (زمان بر حسب ساعت است)

مقدار بور آزاد شده در شش خاک مورد بررسی در دامنه ۰/۴۶-۳/۰۴۸ میلی گرم در کیلوگرم خاک بوده است. افزایش مقدار بور آزاد شده در زمانهای طولانی تر از ۲۴ ساعت، ناچیز و در برخی از نمونه ها مقدار آن کمتر از حد تشخیص روش آزمونین- اچ بوده است. این مسئله یا بیانگر تخلیه نسبتا کامل مکانهای نگهدارنده بور یا انحلال کامل کانیهای بور توسط مانیتول قبل از این زمان است و یا وجود مکانهایی را نشان می دهد که بور را با انرژی زیاد نگه داشته و یا مبین وجود کانیهای حاوی بور با حلالیت بسیار کم نظیر تورمالین می باشد. تفاوت در مقدار بور آزاد شده به خصوصیات متفاوت خاکها باز می گردد که خصوصیات نظیر نوع و مقدار کانیهای رس، مقدار اکسیدهای آهن و آلومینیم، مقادیر ماده آلی و کربنات کلسیم و pH خاک را شامل میشود. در این بررسی معادلات الویج^۱، تابع توانی، دیفیوژن پارابولیک^۲، مرتبه صفر^۳ و مرتبه اول^۴ به منظور توصیف سینتیک آزاد شدن بور توسط مانیتول ۰/۱ مولار در شش نمونه خاک به کار گرفته شد. ارزیابی مدلها یا میزان تطابق مدل بر داده های آزمایشات، به وسیله ضریب تشخیص (t^2) و خطای معیار تخمین^۵ (SE) صورت می گیرد (۱۰).

- 1 . Elovich equation
- 2 . Parabolic diffusion
- 3 . Zero – order rate equation
- 4 . First – order rate equation
- 5 . Standard error of the estimate

جدول ۱- برخی از خصوصیات خاکهای مورد استفاده

بور آب داغ mgkg ⁻¹	کربن آلی	CaCO ₃ معادل gkg ⁻¹	رس	SP %	EC _e dSm ⁻¹	pH گلاشباع	
۰/۵۳۳	۶/۷	۱۷۳/۷	۱۶۲/۲	۳۶/۶۴	۱/۱۰	۷/۶۰	۱
۰/۶۱۸	۲/۱	۱۵۹/۱	۱۷۲/۳	۳۱/۵۵	۰/۷۹	۷/۴۹	۲
۰/۳۹۳	۸/۹	۹۳/۳	۱۴۲/۷	۳۲/۵۲	۱/۲۵	۷/۴۳	۳
۱/۳۲۸	۲۵/۸	۲۱۱/۰	۳۱۲/۶	۵۶/۳۸	۱/۴۳	۷/۶۶	۴
۰/۶۵۰	۹/۲	۲۰۲/۶	۲۸۹/۳	۴۲/۱۰	۱/۲۱	۷/۶۲	۵
۱/۲۸۵	۷/۱	۸۶/۳	۱۵۰/۴	۳۲/۲۷	۱/۶۱	۷/۵۸	۶

جدول ۲- ضریب تشخیص (r^2) و خطای معیار تخمین (SE) پنج مدل سینتیک بکاررفته برای توصیف آزادسازی بور در شش نمونه خاک

مدل سینتیک	شماره خاک											
	۱		۲		۳		۴		۵		۶	
	r^2	SE	r^2	SE	r^2	SE	r^2	SE	r^2	SE	r^2	SE
$C = a + blnt$ (الوویج)	۹۹/۲۵	۰/۰۱۳	۹۷/۰۱	۰/۰۱۶	۹۸/۴۸	۰/۰۱۶	۹۳/۷۵	۰/۱۵۲	۹۹/۶۰	۰/۰۰۸	۹۷/۶۹	۰/۰۵۶
$lnC = lna + blnt$ (تابع توانی)	۹۷/۷۹	۰/۰۳۱	۹۵/۳۸	۰/۰۲۶	۹۵/۶۳	۰/۰۵۴	۸۹/۸۸	۰/۰۸۷	۹۹/۴۹	۰/۰۰۸	۹۶/۳۸	۰/۰۴۶
$C = a + bt^{1/2}$ (دیفیوژن پارابولیکی)	۸۷/۷۵	۰/۰۵۴	۸۰/۰۶	۰/۰۴۰	۸۳/۳۵	۰/۰۵۳	۷۵/۲۴	۰/۳۰۳	۸۳/۸۱	۰/۰۶۹	۸۳/۲۲	۰/۱۴۹
$lnC = lna - bt$ (مرتبه اول)	۶۳/۶۷	۰/۱۲۴	۵۶/۷۹	۰/۰۷۹	۵۶/۶۰	۰/۱۷۲	۷۵/۶۸	۰/۰۵۹	۵۹/۸۸	۰/۱۰۸	۵۹/۴۵	۰/۱۵۴
$C = a - bt$ (مرتبه صفر)	۷۰/۰۳	۰/۰۸۵	۶۰/۴۰	۰/۰۵۷	۶۴/۱۱	۰/۰۷۷	۵۵/۷۴	۰/۴۰۱	۶۶/۴۳	۰/۱۰۰	۶۵/۰۴	۰/۲۱۶

مقدار مصرف شده در این آزمایشات حداکثر ۰/۰۳ درصد مانتول اضافه شده بود. لذا غلظت مانتول در سراسر واکنش تقریباً ثابت ماند. تغییر k ممکن است حاصل تغییر انرژی فعال سازی آزاد شدن بور باشد (در این آزمایشات دما ثابت نگه داشته شد). تغییر انرژی فعال سازی ممکن است نتیجه تغییر انرژی مکانهای نگهداری بور بعد از تخلیه مکانهای با انرژی کمتر یا تغییر انرژی حلالیت کانیه‌های بور پس از انحلال کانیه‌های محلول‌تر و یا هر دو باشد. با این نگاه برخی از محققین انحراف داده‌ها از سینتیک مرتبه اول را به وجود مکانهای جذبی متفاوت یا منابع متفاوت بور (از لحاظ انرژی) در خاک نسبت داده‌اند. گریفین و بورو (۱۹۷۴) فرض نمودند بور همزمان از سه مکان متفاوت و مستقل از یکدیگر که سرعت آزاد شدن بور از آنها به ترتیب زیاد (مکان اول)، متوسط (مکان دوم) و کم (مکان سوم) است آزاد گردد و با تطبیق معادله فوق برداده‌های اصلاح شده، مقدار بور موجود در مکانهای اول و دوم را برآورد نمودند. با استفاده از روش گریفین و بورو داده‌های این بررسی به شرح زیر تجزیه و تحلیل گردید. شکل ۷ رابطه بور آزاد شده با زمان را در خاک شماره ۱ نشان می‌دهد.

جدول ۳- میانگین ضریب تشخیص (r^2) و خطای معیار تخمین (SE) برای پنج مدل سینتیک

مدل سینتیک		میانگین r^2		میانگین SE	
الوویج	تابع توانی	دیفیوژن پارابولیکی	مرتبه صفر مرتبه اول		
۶۳/۶۲	۶۲/۰۱	۸۲/۲۳	۹۵/۷۶	۰/۴۳۵	
۰/۱۵۶	۰/۱۱۶	۰/۱۱۱	۰/۰۴۲		

مقدار پارامترهای a و b یا به عبارتی عرض از مبدا و شیب برای فرم خطی مدل‌های سینتیک استفاده شده در جدول ۴ ارائه شده است. داده‌های آزاد شدن بور با معادله تابع توانی نیز مطابقت خوبی دارد (شکل ۳). این معادله توسط شارما و همکاران (۱۹۸۹) بهترین معادله سینتیک بیان کننده آزاد شدن بور در خاکهایی با سمیت زیاد بور تشخیص داده شد. معادلات دیفیوژن پارابولیکی، مرتبه اول و مرتبه صفر با توجه به r^2 و SE در مراتب بعد قرار می‌گیرند. شکل‌های ۳ تا ۶ به ترتیب ترسیم داده‌ها بر اساس چهار معادله تابع توانی، دیفیوژن پارابولیکی، مرتبه اول و مرتبه صفر در شش نمونه خاک را نشان می‌دهد. در این بررسی یک معادله شبه مرتبه اول به فرم زیر بر داده‌ها تطبیق داده شد:

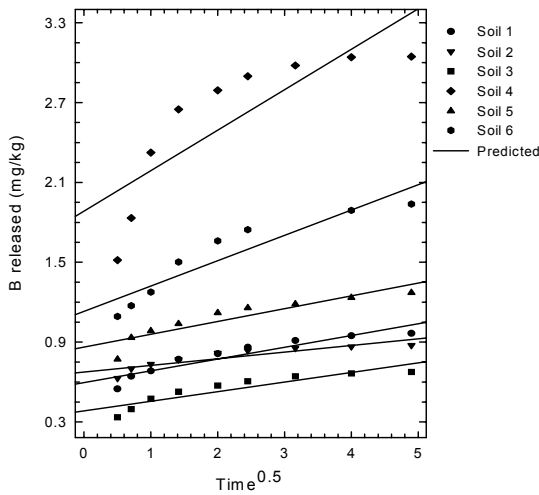
$$\log[B_0 - C] = \log[B_0] - kt \quad (1)$$

در این معادله B_0 مقدار بور موجود در فاز جامد خاک در زمان $t = 0$ ، C مقدار بور آزاد شده در زمان t و k پارامتری است که مربوط به سرعت آزاد شدن بور از خاک و وابسته به انرژی فعال سازی آزاد شدن بور از خاک و نیز غلظت مانتول در محلول می‌باشد. در معادله ۱ در صورت ثابت بودن k ، بین t و $\log[B_0 - C]$ رابطه‌ای خطی برقرار خواهد بود. شکل ۵ نشان می‌دهد که داده‌ها در زمان طولانی‌تر از سینتیک مرتبه اول پیروی نمی‌کنند.

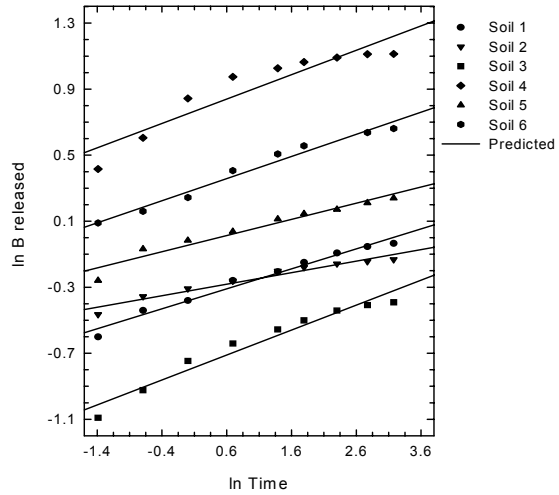
انحراف داده‌ها از سینتیک مرتبه اول در زمان طولانی‌تر ممکن است مربوط به تغییر k باشد. یکی از دلایل محتمل تغییر k می‌تواند به تغییر غلظت مانتول در اثر پیشرفت واکنش مربوط باشد. اما در این بررسی غلظت مانتول بسیار بیشتر از مقدار لازم برای ترکیب با بور خاک در نظر گرفته شد و

جدول ۴- مقادیر عرض از مبدا (a) و شیب (b) پنج مدل سینتیکی بکار رفته برای توصیف آزادسازی بور در شش نمونه خاک

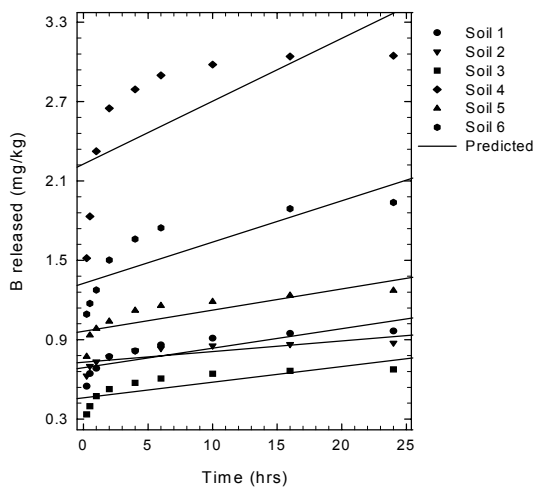
مدل سینتیکی	شماره خاک											
	۱		۲		۳		۴		۵		۶	
	a	b	A	b	a	b	a	b	a	b	a	b
$C = a + blnt$ (الویچ)	۰/۶۹۱	۰/۰۹۱	۰/۷۲۷	۰/۰۵۳	۰/۴۵۹	۰/۰۷۶	۲/۱۸۴	۰/۳۷۲	۰/۹۸۹	۰/۰۸۹	۱/۳۴۵	۰/۱۹۳
$lnC = lna + blnt$ (تابع توانی)	۰/۶۸۲	۰/۱۲۱	۰/۷۲۳	۰/۰۷۰	۰/۴۴۸	۰/۱۵۱	۲/۱۱۸	۰/۱۶۴	۰/۹۸۸	۰/۰۸۱	۱/۳۲۴	۰/۱۲۸
$C = a + bt^{1/2}$ (دیفیوژن پارابولیکی)	۰/۵۹۵	۰/۰۸۸	۰/۶۷۵	۰/۰۵۰	۰/۳۸۳	۰/۰۷۲	۱/۷۵۱	۰/۳۹۵	۰/۸۶۲	۰/۰۹۶	۱/۱۸۶	۰/۱۵۸
$lnC = lna - bt$ (مرتبه اول)	۰/۶۸۳	-۰/۰۱۹	۰/۷۲۷	-۰/۰۱۰	۰/۴۵۳	-۰/۰۲۲	۱/۰۱۳	-۰/۰۱۱	۰/۹۵۹	-۰/۰۱۵	۱/۳۵۵	-۰/۰۱۴
$C = a - bt$ (مرتبه صفر)	۰/۶۸۹	-۰/۰۱۵	۰/۷۲۹	-۰/۰۰۸	۰/۴۶۱	-۰/۰۱۲	۲/۱۲۶	-۰/۰۷۶	۰/۹۶۴	-۰/۰۱۶	۱/۳۷۳	-۰/۰۲۲



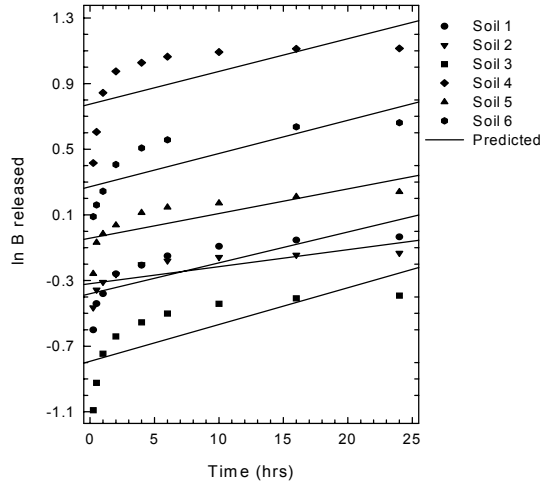
شکل ۲- ترسیم داده ها بر اساس معادله دیفیوژن پارابولیکی (زمان بر حسب ساعت است)



شکل ۳- ترسیم داده ها بر اساس معادله تابع توانی (زمان بر حسب ساعت است)

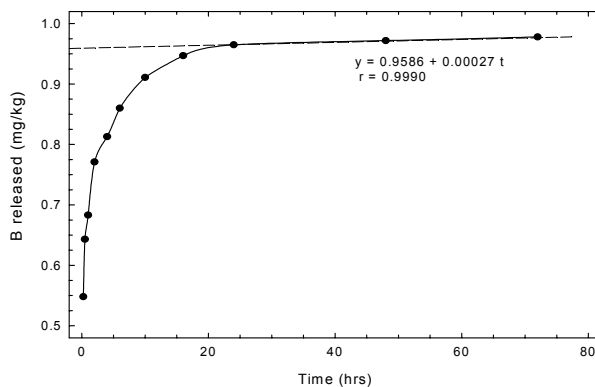


شکل ۴- ترسیم داده ها بر اساس معادله مرتبه صفر

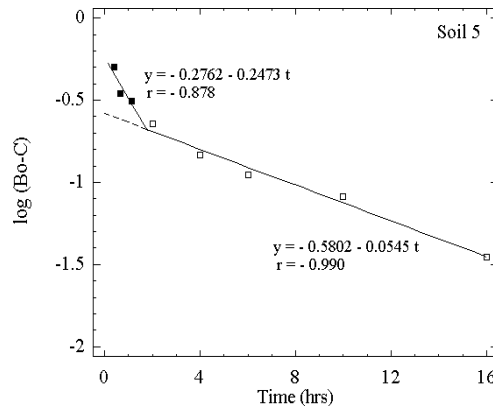
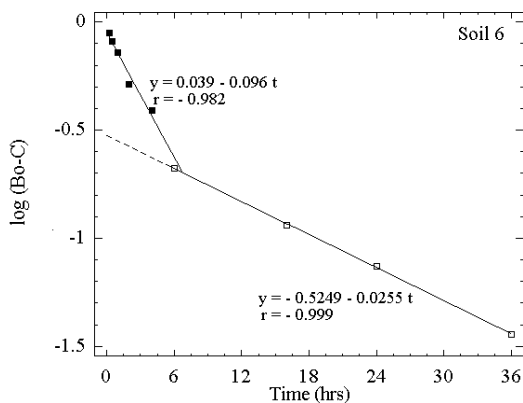
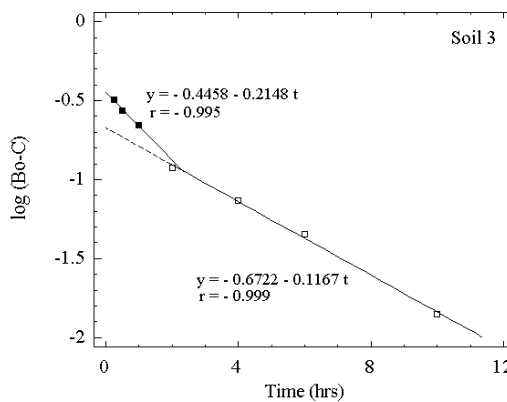
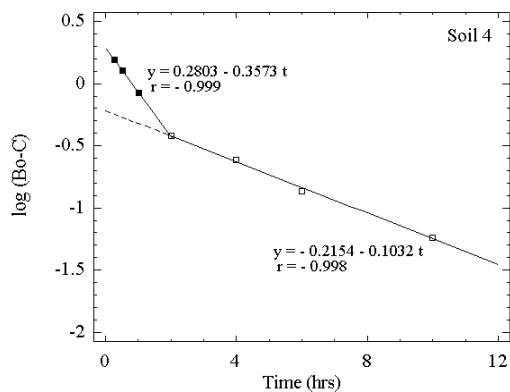
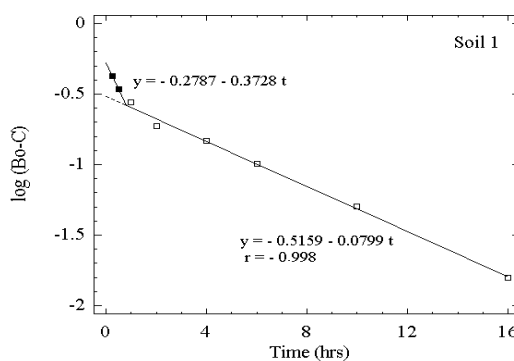
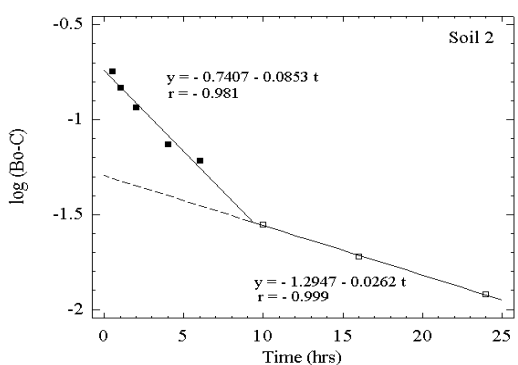


شکل ۵- ترسیم داده ها بر اساس معادله مرتبه اول

با برازش یک خط مستقیم بر داده های بیش از ۲۴ ساعت، عرض از مبدا خط را بدست آورده که برابر با مجموع بور موجود در مکانهای اول و دوم می باشد. با استفاده از معادله این خط، سهم مکان سوم در آزادسازی بور در زمانهای مختلف تعیین و از مقدار بور آزاد شده در زمان مربوطه کسر می گردد. این کار برای بور آزاد شده توسط مکان دوم نیز با برازش معادله فوق بر داده های اصلاح شده انجام و داده های مربوط به زمانهای کم اصلاح می گردد. حاصل این تجزیه و تحلیل برای شش نمونه خاک در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۷- نمایش روند آزاد شدن بور طی زمان در خاک شماره ۱



شکل ۸- تفکیک داده های سینتیکی آزاد شدن بور به دو واکنش مرتبه اول مستقل

بور، دلیل افزایش مجدد غلظت بور پس از توقف آبشویی را به آزاد شدن بور از مکانهایی با انرژی جذب زیاد که بور را به سهولت آزاد نمی کنند و حل شدن کند منابع بور با حلالیت بسیار کم، نسبت دادند (۱۷، ۲۰، ۲۱).

جدول ۵- مقادیر نسبی بور مربوط به دو مکان نگهداری بور در

شش نمونه خاک				
مکان نگهداری ۲		مکان نگهداری ۱		خاک
%	mgkg ⁻¹	%	mgkg ⁻¹	
۳۱/۸۰	۰/۳۰۵	۶۸/۲۰	۰/۶۵	۱
۵/۸۱	۰/۰۵۱	۹۴/۱۹	۰/۸۲۷	۲
۳۳/۱۲	۰/۲۱۳	۶۶/۸۷	۰/۴۳۰	۳
۲۰/۹۰	۰/۶۰۹	۷۹/۹۰	۲/۴۲۲	۴
۲۰/۷۷	۰/۲۶۳	۷۹/۲۲	۱/۰۰۳	۵
۱۵/۰۱	۰/۲۹۹	۸۴/۹۹	۱/۶۹۳	۶

جدول ۵ مقادیر محاسبه شده بور نگهداری شده (مطلق و درصد) در مکان ۱ (خط با شیب زیادتر) و مکان ۲ (خط با شیب کمتر) را نشان می دهد. ملاحظه می شود که ۶۷ تا ۹۴ درصد از کل بور آزاد شده مربوط به مکان اول یعنی بخشی از بور که به سرعت آزاد می شود و ۵ تا ۳۳ درصد باقیمانده، از مکان دوم می باشد.

سیمز و بینگهام (۱۹۶۷) نشان دادند که نگهداری بور توسط رسهای با پوشش هیدروکسی آهن و آلومینیم بطور معنی داری بیشتر از رسهای بدون پوشش بوده است. گریفین و بورو (۱۹۷۴) این ترکیبات هیدروکسی را مکانهایی دانسته اند که بور را به سهولت آزاد می کنند (مکانهای ۱ و ۲) و مقدار نسبتا کم بور و کندی آزاد شدن مربوط به مکان سوم را ناشی از پخش بور از داخل شبکه کانیهای رسی به محلول دانستند. در مطالعات تنی چند از محققین در زمینه آبشویی بور از خاکهایی با سمیت

REFERENCES

- Bingham, F.T. 1982. Boron. p. 431-448. In A. L. Page (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 2*. 2nd ed. *Chemical and Microbiological Properties*. Agronomy monograph no.9. SSSA and ASA, Madison, WI.
- Bouyoucos, C.J. 1962. Hydrometer method improved for making particle-size analysis of soil. *Agron. J.* 54:464-465
- Fleet, M.E.L. 1965. Preliminary investigation into the sorption of boron by clay minerals. *Clay Miner.* 6:3-16.
- Goldberg, S. 1997. Reactions of boron with soils. *Plant and Soil.* 193:35-48.
- Goldberg, S., & H.S. Forster. 1991. Boron sorption on calcareous soils and reference calcites. *Soil Sci.* 152:304-310.
- Goldberg, S., S.M. Lesch, & D.L. Suarez. 2000. Predicting boron adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 64:1356-1363.
- Griffin, R.A., & R.G. Burau. 1974. Kinetic and equilibrium studies of boron desorption from soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38: 892-897.
- Gupta, U.C. 1979. Some factors affecting the determination of hot water-soluble boron from podzol soils using azomethine-H. *Can. J. Soil Sci.* 59: 241-247.
- Gupta, U.C., Y.W. Jame, C.A. Campbell, A.J. Leyshon, & W. Nicholaichuk. 1985. Boron toxicity and deficiency: A Review. *Can. J. Soil Sci.* 65: 381-409.
- Havlin, J.L., D.G. Westfall, & S.R. Olsen. 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 49:371-376.
- Hingston, F.J. 1964. Reactions between boron and clays. *Aust. J. Soil Res.* 2: 83-95.
- Keren, R. 1996. Boron. p. 603-626. In D. L. Sparks *et al.* (ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*. SSSA Book Series no. 5. SSSA and ASA, Madison, WI.
- Keren, R., P.R. Grossl, & D.L. Sparks. 1994. Equilibrium and kinetics of borate adsorption-desorption on pyrophyllite in aqueous suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 58:1116-1122 .
- Matsi, T. & V.Z. Keramidas. 2001. Alkaline fly ash effects on boron sorption and desorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 65:1101-1108.

15. Nelson, R.E. 1982. Carbonate and Gypsum. p.181-196. In A.L. Page (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 2*. 2nd ed. *Chemical and Microbiological Properties*. Agronomy monograph no.9. SSSA and ASA, Madison, WI.
16. Nelson, D.W. & L.E. Sommers. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. p. 539-580. In A. L. Page (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 2*. 2nd ed. *Chemical and Microbiological Properties*. Agronomy monograph no.9. SSSA and ASA, Madison, WI.
17. Peryea F.J., F.T. Bingham & J.D. Rhoades. 1985. Mechanisms for boron regeneration. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 49: 840-843.
18. Reisenauer, H.M., L.M. Walsh, & R.G. Hoefl. 1973. Testing soils for sulphur, boron, molybdenum and chloride. p.173-200. In: Walsh, L.M. and J.D. Beaton. (ed.) *Soil Testing and Plant Analysis*. SSSA. Madison, WI.
19. Rhoades, J.D. 1982. Soluble salts. p. 167-179. In: A.L. Page (ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. Agronomy monograph no. 9. 2nd ed. SSSA and ASA, Madison, WI.
20. Rhoades, J.D., R.D. Ingvalson, & J.D. Hatcher. 1970a. Laboratory determination of leachable soil boron. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34: 871-875.
21. Rhoades, J. D., R.D. Ingvalson, & J.T. Hatcher. 1970b. Adsorption of boron by ferromagnesium minerals and magnesium hydroxide. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34: 938-44.
22. Sharma, H.C., N.S. Pasricha, & M. S. Bajwa. 1989. Comparison of mathematical models to describe boron desorption from salt-affected soils. *Soil Sci.* 147 :79-84.
23. Sims, J.R., & F.T. Bingham. 1967. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil materials: I. Layer silicates. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 31:728-732.
24. Toner, C.V., & D.L. Sparks. 1995. Chemical relaxation and double layer model analysis of boron adsorption on alumina. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 59:395-404.
25. Vaughn, B. & J. Howe. 1994. Evaluation of boron chelates in extracting soil boron. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 25:1071-1084.

Kinetics of Boron Release in Some Soils of Iran

M. FARAHBAKHS¹ AND H. TOFIGHI²

1, 2, Ph. D. Scholar, and Associate Professor, University College of Agriculture
& Natural Resources, University of Tehrah- Karaj

Accepted. July. 7, 2004

SUMMARY

Boron release kinetics was studied in six agricultural soils of three provinces in Iran by using 0.1M mannitol solution. In all samples, the rate of initial boron release was rapid followed by a slower reaction rate and at longer durations, however after 24 hours, the rate of release was very slow. Five mathematical models (Elovich, power function, parabolic diffusion, first and zero order) were used to describe and evaluate boron release kinetics. Comparison of the models, by means of the coefficient of determination (r^2) as well as the standard error of estimate (SE) of equations, indicated that the Elovich equation bore the highest mean r^2 along with the lowest mean SE. The power function model was the next best model, which also described boron release kinetics properly. Assuming three independent sources of boron release in soils, the analysis of the data indicated that a pseudo-first order equation could adequately describe the boron release from sources 1 and 2. It was estimated that about 67 to 94% of the desorbable boron from these two sources could be ascribed to source 1, which is the most rapidly desorbable fraction, the rest released being from source 2. Boron released from source 3 with a very slow rate of release was very low in amount in all soils studied.

Key words: Soil boron, Kinetics of boron release, Elovich equation, Power function, Parabolic diffusion, First order, Zero order.