Research Article

Agricultural Engineering., 48(2) (2025) 163- 180 ISSN (E): 2588-526X

DOI: 10.22055/agen.2025.48876.1764 ISSN (P): 2588-5944

Identification of the factors affecting iron release kinetics in some calcareous soils of orange (Citrus sinensis L.) orchards at darab region, Southern Iran

H.R. Boostani [1*], M. Najafi-Ghiri [1] and A. Mirsoleimani [2]

1. Associate Professor, Department of Soil and Water Engineering, College of Agriculture and Natural Resources of Darab, Shiraz University, Darab, Iran
2. Assistant Professor, Department of Plant Production, College of Agriculture and Natural Resources of Darab, Shiraz University, Darab, Iran

Received: 26 January 2025 Accepted: 11 March 2025 *Corresponding Author: hr.boostani@shirazu.ac.ir

Abstract

Introduction: Darab region is one of the most important citrus production hubs, especially oranges, in Fars province. Frequent reports of iron deficiency chlorosis in citrus grown in calcareous soils of Iran, which reduces fruit production and quality, have been reported. Therefore, a better understanding of the mechanisms and kinetics of iron release from soil can provide useful information about its bioavailability and the factors affecting it, and help us to take necessary measures to optimize soil conditions to prevent iron deficiency in plants and increase its availability in the soil. The aim of the study was to investigate the kinetics of iron release in some calcareous soils of orange (Citrus sinensis L.) orchards in Darab region, southern Iran, using six mathematical kinetic models and to find the effective soil characteristics in the release of iron from the solid phase to the soil solution, which reduces fruit production and quality.

Materials and Methods: 21 Washington Novel orange orchards (Citrus sinensis L. Osbeck) grafted onto orange (Citrus aurantium) rootstock were selected from different locations in Darab region in southeastern Fars Province through field observations and aerial photo analysis. Soil sampling was carried out from the selected tree bases and their shaded areas in four different directions (from 0 to 30 cm depth) in the vicinity of the drippers. Thus, a total of 10 soil samples were selected with different physical and chemical properties. The kinetics of iron release study was carried out using DTPA solution at pH 7.3 as the extractant, which was as follows: 10 g of each of the three soil sample replicates were placed in a 50 ml centrifuge tube and extracted with 20 ml of DTPA solution on a shaker (120 rpm) for 0.083, 0.25, 0.5, 1, 2, 6, 12, 24 and 48 hours at 25 ± 2°C. After shaking, the samples were immediately centrifuged for 10 minutes at 4000 rpm and the supernatant was passed through Whatman filter paper No. 42. The iron concentration in the resulting solution was measured by atomic absorption spectrometry (PG 990, PG Instruments Ltd. UK). The cumulative concentration of released iron (q) was evaluated as a function of time (t) using six different kinetic models. Relatively high values of the coefficient of determination (R^2) and low values of the standard error of estimate (SEE) were used as criteria for selecting the best models. Data analysis was performed using SPSS 17.0 software.

Results and Discussion: The pattern of iron release in all soil samples was similar and consisted of a short-term rapid phase (fast phase) and a long-term slow phase (slow phase), so that about

© 2025 The Author(s). Published by Shahid Chamran University of Ahvaz. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

44% (on average) of the total iron released during 48 hours was desorbed in the first two hours. Therefore, this result can confirm the two-stage iron release process from the soil samples. The highest iron release content within 48 hours was observed in soil "A" (17.3 mg kg^{-1}), which could be due to the fact that among the studied soils, the highest organic matter content (7%), cation exchange capacity (2.15 meq 100 g^{-1} soil) and total iron (7560 mg kg^{-1}) were found in soil A. The power function, parabolic diffusion, and simple Elovich kinetic models had the highest R^2 values and the lowest SEE values among the kinetic models, respectively. In the power function kinetic model, the value of the constant "a" ranged from 0.829 to 1.260 with a mean of 1.02, while these values for the constant "b" ranged from 0.23 to 0.30 with a mean of 0.25. The K_P constant in the parabolic diffusion kinetic model represents the rate coefficient of iron diffusion (mg Fe $kg^{-1}h^{-0.5}$) from the solid phase to the soil solution. Among the studied soils, the highest and lowest K_P values were for soil A (0.399) and soil B (0.198), respectively.

Conclusion: The soil properties such as organic matter, cation exchange capacity, pH, salinity, percentage of sand, silt and clay (soil texture) were effective on the rate of iron release from calcareous soils, while the total soil iron and equivalent calcium carbonate had no effect on iron release. Soil organic matter and percentage of sand had a positive and significant correlation with the rate of iron release in the soil from the solid phase to the soil solution, while there was a significant negative correlation between the rate of iron release and soil salinity, pH, percentage of silt and clay. Finally, it is suggested that management methods, including creating lighter soil texture by adding sand and reducing salinity (leaching) of calcareous soils under orange cultivation in the Darab region, can significantly contribute to the release of native soil iron from the solid phase to the soil solution, and consequently improve iron nutrition.

Keywords: Power function model, Order equations, Soil salinity, Organic matter

مهندسی زراعی (مجله علمی کشاورزی) جلد ۴۸. شماره ۲، ۱۴۰۴

مقاله پژوهشی

شناسایی عوامل مؤثر بر سینتیک آزادسازی آهن در برخی از خاک‌های آهکی باغات پرتقال (*Citrus sinensis* L.) در منطقه داراب، جنوب ایران

حمیدرضا بوستانی[1*]، مهدی نجفی قیری[1] و عباس میرسلیمانی[2]

۱- دانشیار گروه مهندسی خاک و آب، دانشکده کشاوزی و منابع طبیعی داراب، دانشگاه شیراز، داراب، ایران

۲- استادیار گروه تولیدات گیاهی، دانشکده کشاوزی و منابع طبیعی داراب، دانشگاه شیراز، داراب، ایران

تاریخچه مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۰۷

پذیرش نهایی: ۱۴۰۳/۱۲/۲۱

کلمات کلیدی:

مدل تابع‌توان،

معادلات مرتبه‌ای،

شوری خاک،

ماده‌آلی

* عهده دار مکاتبات

Email: hr.boostani@shirazu.ac.ir

چکیده

یکی از مشکلات اساسی مرکبات رشدیافته در خاک‌های آهکی کمبود آهن است، بنابراین آگاهی از فرایند آزادسازی آهن از فاز جامد به محلول خاک، می‌تواند در مدیریت این خاک‌ها در استفاده بهتر از آهن بومی خاک مؤثر باشد. هدف از مطالعه حاضر شناسایی عوامل مؤثر بر سینتیک آزادسازی آهن در تعدادی از خاک‌های آهکی باغات‌پرتقال در منطقه داراب، جنوب ایران بود. ۱۰ خاک از باغات‌پرتقال در منطقه داراب، استان‌فارس که دارای ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی مختلف بودند، انتخاب و محتوای آهن آن‌ها توسط عصاره‌گیر DTPA در دوره زمانی ۵ دقیقه تا ٤٨ ساعت استخراج شد. داده‌های آزادسازی آهن به شش مدل سینتیکی مختلف برازش داده‌شد و مدل‌های سینتیکی برتر با استفاده از بیش‌ترین ضریب‌تبیین و کم‌ترین خطای استاندارد برآورد انتخاب شدند. الگوی آزادسازی آهن در خاک‌ها نشان داد که در زمان‌های ابتدایی، آزادسازی آهن سریع بود ولی در ادامه با سرعت کندتری ادامه پیدا کرد، ولی هیچ‌گاه تا ٤٨ ساعت به‌تعادل نرسید. در بین مدل‌های سینتیکی، معادلات مرتبه‌ای برازش خوبی را بر داده‌های آزادسازی آهن نداشتند ولی مدل‌های الوویچ ساده، تابع‌توان و پخشیدگی‌سهموی به خوبی داده‌های آزادسازی آهن را توصیف‌کردند و بهترین مدل تابع‌توان بود. ماده‌آلی و درصد شن همبستگی مثبت و معنی‌داری با سرعت آزادسازی آهن خاک از فاز جامد به محلول داشتند، درحالی‌که بین سرعت آزادسازی آهن با شوری‌خاک، pH، درصد سیلت و رس همبستگی منفی‌معنی‌داری وجود داشت. به‌نظر می‌رسد افزودن شن جهت سبک‌تر کردن بافت خاک، افزودن ماده آلی و کاهش شوری (آبشویی) خاک‌های آهکی تحت کشت پرتقال می‌تواند به آزاد شدن آهن بومی‌خاک از فاز جامد به محلول‌خاک و در نتیجه بهبود تغذیه آهن کمک شایانی کند.

مقدمه

آهن (Fe) به‌عنوان یک عنصر غذایی ضروری کم‌مصرف برای رشد طبیعی گیاهان، حیوانات و انسان است. همچنین نقش بسزایی در مسیرهای مختلف فیزیولوژیکی و بیوشیمیایی در گیاهان دارد. این عنصر به عنوان جزئی از ساختمان آنزیم‌های حیاتی گیاه مانند سیتوکروم‌های زنجیره انتقال الکترون عمل می‌کند و بنابراین برای طیف وسیعی از عملکردهای بیولوژیکی گیاهان مورد نیاز است. آهن همچنین در سنتز کلروفیل در گیاهان نقش دارد و برای حفظ ساختار و عملکرد کلروپلاست ضروری است (۳۳). آهن در پوسته زمین فراوان است. بااین‌حال، بخش زیادی از آهن در خاک‌های آهکی به شکل‌هایی که برای گیاهان چندان در دسترس و قابل استفاده نیست، مانند هیدروکسید آهن نامحلول ($Fe(OH)_3$)، وجود دارد. خاک‌های آهکی از نظر اقتصادی اهمیت زیادی دارند، زیرا تقریباً ۲۵ تا ۳۰ درصد از مساحت خاک‌های کشاورزی جهان را تشکیل می‌دهند. خاک‌های آهکی مناطق خشک و نیمه خشک با pH بالا، محتوای کربنات‌کلسیم زیاد و مواد آلی کم مشخص می‌شوند. این شرایط سبب کاهش زیست‌فراهمی آهن در خاک، رسوب آهن در آپوپلاست و در نتیجه کلروز آهن می‌شود (۲۳).

فراهمی زیستی عناصر در خاک توسط سه فرآیند اصلی کنترل می‌شود: الف) خارج شدن عناصر از محلول خاک با جذب سطحی روی ذرات خاک، ب) رهاسازی عناصر جذب سطحی شده از ذرات خاک به محلول خاک (واجذب) و ج) رسوب-انحلال عنصر به عنوان یک فاز مستقل در زمینه[1] خاک (۳۵). جذب آهن توسط گیاهان منجر به مصرف این فلز از محلول خاک شده و در نتیجه آزاد شدن آهن از فاز جامد به مایع خاک را به همراه دارد. بنابراین، مقدار آهن در محلول خاک در هر زمان، تا حد زیادی به سرعت رهاسازی آن از ذرات خاک به محلول خاک بستگی دارد (۳۴). محلول دی اتیلن تری‌امین پنتا استیک اسید (DTPA) معمولاً برای تعیین زیست‌فراهمی عناصر غذایی کم مصرف آهن، منگنز، مس و روی در خاک‌های آهکی استفاده می شود، اما این روش فقط در دسترس بودن این عناصر را برای گیاهان تعیین می‌کند، در حالی که مقدار آزاد شده ممکن است با زمان و در مراحل مختلف رشد گیاه تغییر کند (۷). بنابراین بررسی تغییرات آهن قابل استخراج با محلول DTPA در طول زمان می‌تواند برای ارزیابی زیست‌فراهمی آهن به ویژه برای گیاهان رشدیافته در خاک‌های آهکی که دارای مقدار قابل توجهی آهن کل هستند، اما غلظت آهن در محلول خاک ناچیز است، مفید باشد (۴). مطالعه سینتیک آزادسازی آهن در خاک ممکن است اطلاعات مهمی در مورد ماهیت واکنش و همچنین سرعت عرضه آهن به گیاه از طریق محلول خاک ارائه دهد. مدل‌های سینتیکی مختلف شامل مدل‌های مرتبه‌ای (مرتبه صفر، اول، دوم و سوم)، الوویچ، تابع توان و پخشیدگی سهموی برای توصیف رهاسازی عناصر غذایی از فاز جامد به محلول خاک توسط پژوهشگران مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۶، ۸، ۳۸). به‌طورمثال، بوستانی و همکاران[2] (۲۰۱۹) سینتیک آزادسازی روی را در چند خاک آهکی در جنوب شرقی استان فارس مورد مطالعه قرار دادند و گزارش کردند که مدل‌های سینتیکی الوویچ ساده و سرعت دوثابتی (تابع‌توان) به‌خوبی رهاسازی روی را از خاک توصیف کردند. همچنین آن‌ها نتیجه گرفتند که مواد آلی خاک، ظرفیت‌تبادل‌کاتیونی و pH مهمترین عوامل کنترل‌کننده آزادساری روی از خاک هستند (۷). در مطالعه‌ای دیگرصفرزاده و همکاران[3] (۲۰۱۸)گزارش کردند که مدل‌های سینتیکی الوویچ ساده، تابع‌توان و پخشیدگی‌سهموی به خوبی آزادساری آهن را از خاک‌های آهکی تیمار شده با مواد آلی (کود گاوی، کود دامی و ورمی‌کمپوست هر کدام در سطح دو درصد وزنی) توصیف کردند (۳۴). از طرفی، سینتیک آزادسازی کبالت در ۱۰ خاک آهکی با ویژگی‌های متفاوت توسط عصاره گیر EDTA بررسی و گزارش شد که بهترین مدل سینتیکی در توصیف آزادسازی کبالت مدل تابع توان بود و pH، درصد رس و شن خاک به‌عنوان مهم‌ترین عوامل کنترل‌کننده آزادسازی کبالت از خاک معرفی شدند (۱۷).

1- Matrix

2- Boostani *et al.*

3- Safarzadeh *et al.*

منطقه داراب یکی از مهمترین قطب‌های تولید مرکبات بخصوص پرتقال در استان فارس است. با توجه به گزارش مکرر کلروز ناشی از کمبود آهن در مرکبات رشدیافته در خاک‌های آهکی ایران (۲۴)، که سبب کاهش تولید و کیفیت میوه می‌شود، درک بهتر مکانیسم‌ها و سینتیک آزادسازی آهن از خاک می‌تواند اطلاعات ارزشمندی درباره فراهمی زیستی آن و عوامل مؤثر بر آن ارائه دهد و این امکان را فراهم می‌کند تا اقدامات مناسبی در جهت بهبود شرایط خاک به‌منظور جلوگیری از کمبود آهن در گیاه و افزایش فراهمی آن در خاک انجام شود. فرض بر این است که ویژگی‌هایی از خاک مانند محتوای ماده آلی، کربنات کلسیم معادل، میزان رس و آهن کل می‌توانند بر سینتیک آزادسازی آهن از خاک‌های آهکی باغات پرتقال مؤثر باشند. همچنین انتظار می‌رود که محتوای کربنات کلسیم اثر منفی بر میزان آزادسازی آهن از خاک داشته باشد.

باتوجه به اینکه در منطقه داراب تاکنون مطالعه‌ای در زمینه آزادسازی آهن از خاک تحت کشت مرکبات صورت نگرفته است، هدف از پژوهش حاضر بررسی سینتیک رهاسازی آهن در برخی از خاک‌های آهکی باغ‌های پرتقال (*Citrus sinensis* L.) در منطقه داراب، جنوب ایران، با استفاده از شش مدل سینتیکی ریاضی و یافتن ویژگی‌های تأثیرگذار خاک در آزادسازی آهن از فاز جامد به محلول خاک بود.

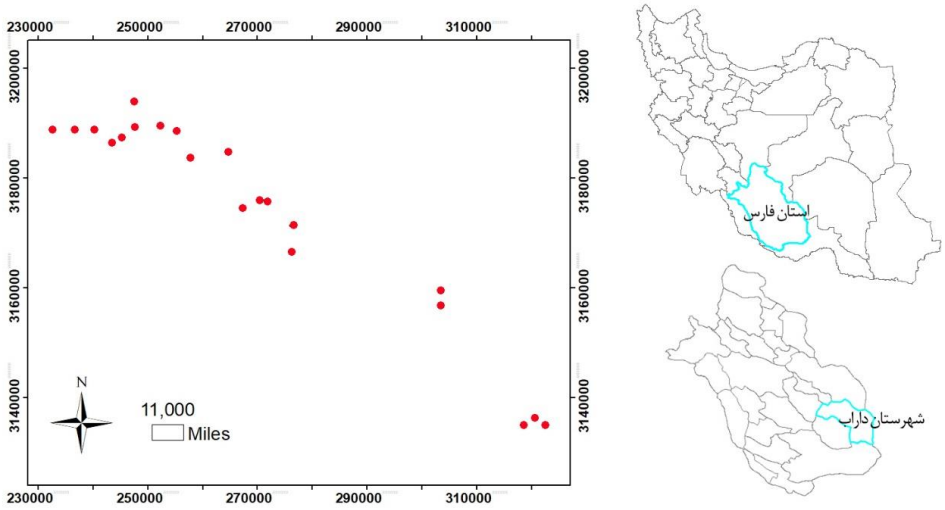
مواد و روش‌ها

منطقه‌ی مورد مطالعه

در این تحقیق، ۲۱ باغ پرتقال واشنگتن ناول (*Citrus sinensis* L. Osbeck) که بر روی پایه نارنج (*Citrus aurantium*) پیوند شده‌اند، از طریق مشاهدات میدانی و تحلیل عکس‌های هوایی، از نقاط مختلف شهرستان داراب در جنوب شرقی استان فارس انتخاب شدند. این باغ‌ها با پراکندگی و یکنواختی مناسب در منطقه شناسایی گردیدند (شکل ۱). در انتخاب درختان، تلاش شد که آن‌ها در بازه سنی ۱۲ تا ۱۸ سال قرار داشته و تحت سیستم مدیریت زراعی مشابهی رشد کرده باشند. تمام باغ‌ها از سیستم آبیاری قطره‌ای بهره می‌برند و الگوی کاشت درختان بیش‌تر به‌صورت مربعی با فواصل ۵×۵ متر بود. هر یک از باغ‌ها به سه بخش مساوی تقسیم شد و از هر بخش، یک درخت سالم که فاقد علائم بیماری، آفات و کمبود شدید یا سمیت عناصر غذایی باشد، به‌عنوان نمونه انتخاب گردید. در مجموع ۶۳ درخت برای بررسی و نمونه‌برداری خاک و برگ انتخاب شدند. ارتفاع منطقه از سطح دریا بین ۹۰۰ تا ۱۵۰۰ متر متغیر و میانگین بارندگی و دمای سالانه به‌ترتیب ۲۵۰ میلی‌متر و ۲۳ درجه سلسیوس بود. طبق نقشه رژیم‌های رطوبتی و حرارتی خاک‌های ایران (۱)، رژیم رطوبتی و حرارتی خاک‌های منطقه به‌ترتیب از نوع یوستیک و هایپرترمیک می‌باشد.

نمونه‌برداری و تعیین ویژگی‌های خاک

نمونه‌برداری خاک از زیر درختان انتخابی و نواحی سایه‌انداز آنها در چهار جهت مختلف (از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متر) در مجاورت قطره‌چکان‌ها (به سمت طوقه) با استفاده از مته نمونه برداری انجام شد. به این ترتیب، در مجموع ۶۳ نمونه خاک به‌طور مرکب از سطح خاک جمع‌آوری گردید. پس از هواخشک کردن نمونه‌ها و عبور آنها از الک ۲ میلی‌متر، برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌ها اندازه‌گیری شد. این ویژگی‌ها شامل بافت خاک با روش هیدرومتر (۱۳)، ماده آلی با روش اکسیداسیون به‌وسیله کرومیک‌اسید و تیتر کردن با فروآمونیوم سولفات ۰/۵ مولار (۲۵)، کربنات کلسیم معادل با روش خنثی‌سازی با کلریدریک اسید (۲۲)، pH در خمیر اشباع (۳۷)، هدایت الکتریکی در عصاره خمیر اشباع (۳۲)، ظرفیت تبادل کاتیونی با روش جانشینی کاتیون‌ها توسط استات سدیم (۹) و آهن قابل استفاده با عصاره‌گیری DTPA (۲۱) بود. محدوده، میانگین و انحراف معیار برخی از ویژگی‌های خاک برای ۶۳ نمونه در جدول ۱ آورده شده است. از میان آن‌ها، ۱۰ نمونه که دارای دامنه وسیع‌تری از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بودند، برای آزمایش سینتیک آزادسازی آهن انتخاب شده و به آزمایشگاه منتقل گردیدند.



شکل (۱) موقعیت منطقه مورد مطالعه و نقاط نمونه‌برداری در استان فارس، شهرستان داراب.
Figure (1) Location of the study area and sampling points in Fars Province, Darab region.

جدول (۱) دامنه، میانگین و انحراف معیار برخی از خواص ۶۳ نمونه خاک
Table (1) Range, mean and standard deviation of some properties of 63 soil samples

ویژگی‌های خاک Soil properties	پ‌هاش pH	قابلیت‌هدایت‌الکتریکی EC_e	ماده آلی OM	کربنات کلسیم CCE	شن Sand	سیلت Silt	رس Clay	آهن قابل دسترس Fe-DTPA
		$dS\ m^{-1}$			%			$mg\ kg^{-1}$
کم‌ترین The lowest	7.04	0.50	1.10	18	31	10	3	0.50
بیش‌ترین The greatest	7.95	5.00	12.0	86	85	54	37	2.00
میانگین Average	7.58	1.10	5.70	53	56	31	12	0.70
انحراف معیار Standard deviation	0.24	0.70	2.30	14	15	11	6.10	0.20

آزمایش سینتیک آزادسازی آهن

مطالعه سینتیک آزادسازی آهن با استفاده از محلول DTPA (۲۱) در pH ۷/۳، به عنوان عصاره‌گیر انجام شد، که به شرح زیر بود: ۱۰ گرم از هر ۳ تکرار نمونه خاک، در یک لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری قرار داده و با ۲۰ میلی‌لیتر محلول DTPA بر روی یک تکان دهنده (120rpm) در مدت زمان‌های ۰/۰۸۳، ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲، ۶، ۱۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت در دمای ۲ ± ۲۵ سلسیوس عصاره‌گیری شدند. پس از تکان‌دادن، نمونه‌ها بلافاصله به مدت ۱۰ دقیقه در دور ۴۰۰۰ سانتریفیوژ شدند و محلول شفاف رویی از کاغذ فیلتر Whatman شماره ۴۲ عبور داده شد. غلظت آهن در محلول حاصل توسط دستگاه جذب اتمی (PG 990, PG Instruments Ltd. UK) اندازه‌گیری شد. غلظت تجمعی آهن آزاد شده (q) به عنوان تابعی از زمان (t) با استفاده از شش مدل سینتیکی مختلف ارزیابی شد (جدول ۳). مقادیر بالای ضریب تبیین (R^2) و مقادیر پایین خطای استاندارد

برآورد (SEE) به‌عنوان معیاری برای انتخاب بهترین مدل‌ها استفاده شد. مقادیر SEE به صورت زیر محاسبه شد:

$$SEE= [\sum (Fe - Fe^{*})^{2}/n-2]^{0.5}$$

که در آن Fe و Fe^{*} به‌ترتیب نشان دهنده آهن اندازه‌گیری‌شده و پیش‌بینی‌شده آزاد شده و n تعداد مشاهدات است. پارامترهای مختلف آزادسازی آهن از معادلات برازش شده به‌دست آمد.

آنالیز آماری

تحلیل داده‌های مربوط به آزادسازی آهن از خاک با استفاده از مدل‌های سینتیکی و محاسبه ضریب همبستگی (r) بین ثابت‌های مستخرج از مدل‌های سینتیکی و ویژگی‌های مختلف خاک با بهره‌گیری از نرم‌افزار SPSS 17.0 انجام گردید. علاوه بر این، نمودارهای مربوطه با استفاده از نرم‌افزار Excel 2019ترسیم شدند.

نتایج و بحث

ویژگی‌های خاک

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌های منتخب در جدول ۳ ارائه شده است. pH گل اشباع بین ۷/۱۴ تا ۷/۷۸ و مقدار قابلیت‌هدایت‌الکتریکی عصاره اشباع در بازه ۰/۲۴ تا ۵/۰۴ دسی‌زیمنس بر متر قرار داشت. ظرفیت تبادل کاتیونی نیز از ۴/۵ تا ۱۵/۲ میلی‌اکی‌والان بر صد گرم خاک و درصد ماده آلی خاک بین ۱/۹ تا ۷ درصد متغیر بود، در حالی که درصد کربنات کلسیم معادل در محدوده ۲۱/۳ تا ۸۶/۳ درصد قرار داشت. دلیل بالا بودن محتوای ماده آلی، افزودن سالیانه کود دامی پوسیده به خاک سایه‌انداز درختان پرتقال توسط باغداران است. علاوه بر این، سالیانه پس از افزودن کود دامی، خاک بین درختان نیز به سایه انداز درخت اضافه شده و پس از چند سال تکرار این کار، سایه انداز درخت به صورت پشته هایی با ارتفاع حدود ۳۰ سانتیمتر نسبت به خاک بین درختان در می آید و این سبب می شود خاکی با ماده آلی زیاد و زهکشی و تهویه مناسب به عمق ۳۰ سانتیمتر در سایه انداز ایجاد شود. محتوای رس از ۵ تا ۲۱ درصد، سیلت از ۱۰ تا ۵۲ درصد و شن از ۳۱ تا ۸۵ درصد در نمونه‌ها متفاوت بود. میزان آهن قابل استخراج با DTPA و میزان آهن کل نیز به‌ترتیب در محدوده ۱ تا ۱/۶۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم و ۲۶۰۰ تا ۷۵۶۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم قرار داشتند.

الگوی آزادسازی آهن

مقدار تجمعی آهن واجذب شده توسط محلول DTPA در خاک‌های مختلف به عنوان تابعی از زمان در شکل ۲ نشان‌داده شده است. الگوی رهاسازی آهن در تمام نمونه‌های خاک مشابه بود و شامل یک مرحله کوتاه مدت سریع (فاز سریع) و یک مرحله بلند مدت کند (فاز آهسته) بود، به‌طوری‌که حدود ۴۴ درصد (به‌طور متوسط) از کل آهن آزاد شده در طی ۴۸ ساعت، در همان دو ساعت ابتدایی آزاد شد. بنابراین، این نتیجه می‌تواند فرآیند آزادسازی دو مرحله‌ای آهن از نمونه‌های خاک را تأیید کند. این روند ممکن است توضیح دهد که چرا آزمون خاک توسط محلول DTPA می‌تواند به‌طور مؤثری زیست‌فراهمی آهن را در خاک‌های آهکی تخمین بزند. لیندسی و نورول (۱۹۷۸) همچنین در آزمون خاک با استفاده از عصاره‌گیر DTPA برای تخمین زیست‌فراهمی عناصر کم‌مصرف یک دوره ۲ ساعته تکان‌دادن را پیشنهاد کردند. نتایج این پژوهش با یافته‌های بوستانی و همکاران (۲۰۱۹) برای آزادسازی روی (۷) و صفرزاده و همکاران (۲۰۱۸) برای آزادسازی آهن (۳۴) از خاک های آهکی مطابقت دارد، به‌طوری‌که گزارش کردند که الگوی رهاسازی این دو عنصر از خاک‌های آهکی با یک واکنش سریع اولیه در دو ساعت اول و به دنبال آن واکنش کندتر مشخص شد. به‌نظر می‌رسد که آزادسازی آهن توسط دو مکانیسم مختلف کنترل می‌شود. رهاسازی سریع اولیه آهن از خاک نشان‌دهنده رهاسازی آن از بخش‌های قابل استخراج یا مکان‌های جذبی است که انرژی اتصال کمی دارند، در حالی که فاز دوم کندتر می‌تواند مربوط به شکلی از آهن با سینتیک استخراج کندتر باشد (۳۶). ریحانی‌تبار و همکاران[1] (۲۰۱۰) جذب روی برخی از خاک‌های آهکی را بررسی کرد و به این

1- Reyhanitabar *et al.*

نتیجه رسید که بهترین مدلی که می‌تواند جذب روی را در این خاک‌ها توضیح دهد، مدل لانگمویر دو سطحی است، بنابراین، رهاسازی روی می‌تواند از دو مکان با سطوح انرژی متفاوت صورت گیرد (۳۰). بارانی‌مطلق و توفیقی (۲۰۱۰) به این نتیجه رسیدند که رهاسازی آهن از برخی خاک‌های آهکی ایران در زمان‌های ابتدایی (۲ ساعت اول) و بعد از آن احتمالا توسط دو مکانیسم متفاوت کنترل می شود (۲).

مقدار آهن آزاد شده از نمونه‌های خاک در نتیجه ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی مختلف خاک‌های مورد مطالعه متفاوت بود (شکل ۲). بیشترین میزان آزادسازی آهن در طی ۴۸ ساعت در خاک «A» (۳/۱۷ میلی گرم در کیلوگرم) مشاهده شد که می‌تواند به این دلیل باشد که در بین خاک‌های مورد مطالعه بیش‌ترین محتوای ماده‌آلی (۷درصد)، ظرفیت‌تبادل‌کاتیونی (۱۵/۲ میلی‌اکی‌والان بر صدگرم خاک) و آهن کل (۷۵۶۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) مربوط به خاک A است (جدول ۳). همچنین این خاک کم‌ترین محتوای کربنات‌کلسیم‌معادل (۲۱/۳ درصد) را داشت. این درحالی‌است که کم‌ترین میزان آزادسازی آهن در این بازه مربوط به خاک B (۲/۰۵ میلی‌گرم در کیلوگرم) بود. خاک B در بین همه خاک‌های مورد بررسی، دارای بیش‌ترین میزان قابلیت هدایت الکتریکی (۵/۰۴ دسی‌زیمنس بر متر) بود. همچنین این خاک دارای محتوای قابل توجهی از کربنات‌کلسیم‌معادل (۶۰/۶ درصد) بود که می‌تواند بر آزادسازی آهن در خاک تأثیر منفی داشته باشد. آزادسازی فلزات در خاک از خاکی به خاک دیگر متفاوت است و می‌تواند تحت تأثیر ویژگی‌های خاک، مانند پ‌هاش، ماده آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی و محتوای رس قرار گیرد (۷).

جدول (۲) مدل های سینتیکی به کار گرفته شده در این آزمایش

Table (2)Kinetic models used in the experiment

مدل های سینتیکی Kinetics models	معادله Equation
مرتبه اول First order	$Ln\ q_t = Ln\ q_0 - k_1 t$
مرتبه دوم Second order	$1/q_t = 1/q_0 - k_2 t$
مرتبه سوم Third order	$1/\ q_t^2 = 1/q_0^2 - k_3 t$
انتشار سهموی Parabolic diffusion	$q_t = q_0 + k_p t^{0.5}$
تابع توان Power function	$q_t = at^b$
الوویچ ساده Simple elovich	$q_t = a_e + 1/\beta\ Ln\ t$

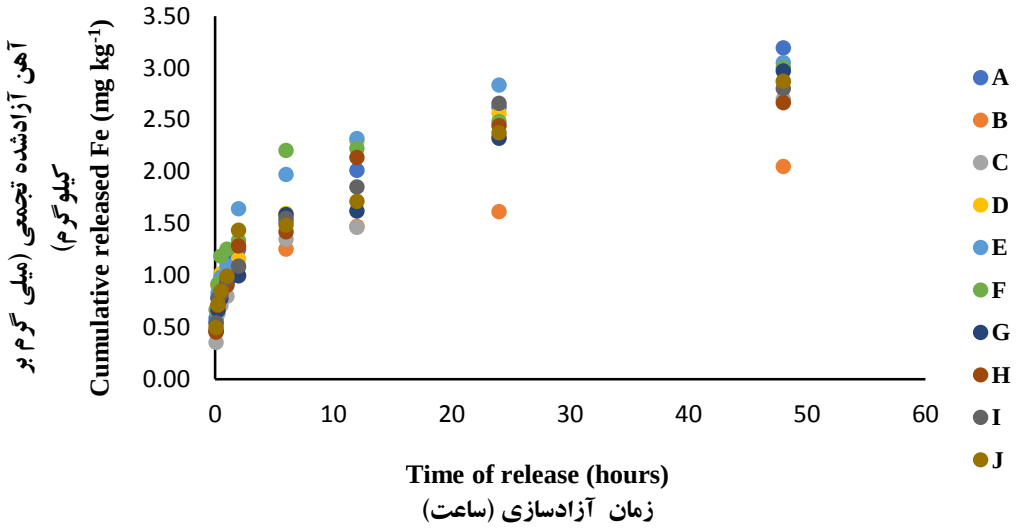
q_t^* مقدار آهن آزاد شده از خاک توسط دی‌تی‌پی‌ا ($mg\ Fe\ kg^{-1}$) بعد از زمان t (h). q_0 مقدار آهن آزاد شده از خاک توسط دی‌تی‌پی‌ا ($mg\ Fe\ kg^{-1}$) در t=0 .. k_1, ثابت معادله مرتبه یک (h^{-1}). k_2, ثابت معادله مرتبه دو ($mg\ Fe\ kg^{-1}\ h^{-1}$) k_3, ثابت معادله مرتبه سه ($mg\ Fe\ kg^{-1}\ h^{-2}$)، k_p, ثابت سرعت پخشیدگی آهن ($mg\ Fe\ kg^{-1}\ h^{-0.5}$) ، a ثابت سرعت آزادسازی اولیه آهن ($mg\ Fe\ kg^{-1}\ h^{-b}$)، b, ضریب سرعت آزادسازی. $1/\beta$, ثابت سرعت آزادسازی آهن ($mg\ kg^{-1}\ h^{-1}$) a_e, میزان آزادسازی اولیه آهن ($mg\ Fe\ kg^{-1}$)

q_t, the amount of released Fe by DTPA after t time; q_0, the amount of released Fe at t=0; k_1, first-order rate constant (h^{-1}); k_2, second-order rate constant [$(mg\ Fe\ kg^{-1})^{-1}$]; k_3, third-order rate constant [$(mg\ Fe\ kg^{-1})^{-2}$]; K_p, diffusion rate constant ($mg\ Fe\ kg^{-1}h^{-0.5}$); a, initial Fe desorption rate constant ($mg\ Fe\ kg^{-1}\ h^{-1})^b$; b, desorption rate coefficient [$(mg\ Fe\ kg^{-1})^{-1}$]; $1/\beta$, Iron release rate coefficient ($mg\ Fe\ kg^{-1}\ h^{-1}$); a_e, initial Fe release constant ($mg\ Fe\ kg^{-1}$)

جدول (۳) برخی ویژگی‌های خاک‌های منتخب مورد مطالعه

Table (3)Some selected characteristics of the studied soils

آهن قابل دسترس Fe-DTPA	آهن کل Total Fe	رس Clay	سیلت Silt	شن Sand	ظرفیت تبادل کاتیونی CEC	کربنات کلسیم معادل CCE	ماده آلی OM	قابلیت‌هدایت‌الکتریکی EC_e	پ‌هاش pH	
mg kg^{-1}		%			$cmol_+$ kg^{-1}	%		dS m^{-1}		
1.25	7560	7	20	73	15.2	21.3	7.0	1.89	7.40	A
1.00	6360	17	52	31	9.70	60.6	4.4	5.04	7.17	B
1.08	6820	7	20	73	6.10	41.9	2.7	1.13	7.76	C
1.16	5080	13	34	53	4.50	51.3	1.9	0.55	7.85	D
1.64	2600	13	40	47	10.8	51.9	4.8	0.76	7.76	E
1.34	5960	13	44	43	14.1	56.9	6.0	0.97	7.19	F
1.00	5400	7	14	79	8.70	86.3	3.9	0.24	7.65	G
1.29	3970	21	26	53	10.5	45.0	4.8	1.55	7.14	H
1.09	6200	5	10	85	8.30	45.8	3.7	0.84	7.47	I
1.44	5300	9	28	63	11.0	58.8	5.8	1.13	7.51	J



شکل (۲) مقدار تجمعی آهن آزادشده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) توسط محلول DTPA در خاک‌های مختلف به عنوان تابعی از زمان

Figure (2) Cumulative amount of iron released (mg kg^{-1}) by DTPA solution in different soils as a function of time

برازش داده‌های آزادسازی آهن به مدل‌های سینتیکی

شش مدل سینتیکی شامل مرتبه اول، مرتبه دوم، مرتبه سوم، انتشار سهموی، تابع توان و الویچ ساده برای توصیف رهاسازی آهن از خاک توسط محلول DTPA در بازه زمانی ۵ دقیقه تا ۴۸ ساعت استفاده شد. طبق جدول ۲ مدل‌های مرتبه اول، مرتبه دوم، مرتبه سوم، انتشار سهموی و الویچ ساده به‌صورت خطی به داده‌های آزادسازی برازش یافتند ولی مدل

تابع توان به‌صورت نمایی برازش یافت. برای ارزیابی این مدل‌ها از ضریب تعیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SEE) استفاده شد. میانگین و دامنه R^2 و SEE برای مدل های سینتیکی مورد استفاده در تحقیق حاضر در جدول ۴ نشان داده شده است. معادلات با بیش‌ترین مقدار R^2 و کم‌ترین مقدار SEE به‌عنوان بهترین مدل برای توصیف سینتیک آزادسازی آهن انتخاب شدند (۵). در مدل‌های سینتیکی مرتبه‌ای، با افزایش مرتبه واکنش از یک به سه، مقدار R^2 کاهش و مقدار SEE افزایش یافت (جدول ۴). با توجه به مقادیر R^2 و SEE مدل‌های سینتیکی برازش‌یافته، معادلات مرتبه‌ای نماینده مناسبی برای توصیف سینتیک آزادسازی آهن از خاک‌های مورد مطالعه نبود. بنابراین مدل‌های سینتیکی مرتبه‌بیشتر مورد بحث قرار نمی‌گیرند. این نتایج مشابه نتایج بوستانی و همکاران (۲۰۱۹) ، صفرزاده و همکاران (۲۰۱۸)، کریم و همکاران[1] (۲۰۲۰) و ریحانی‌تبار (۲۰۱۴) بود که به‌ترتیب گزارش کردند که مدل‌های سینتیکی مرتبه‌ای نمی‌توانند به اندازه کافی آزادسازی روی (۷)، آهن (۳۴)، مس (۱۹) و منگنز (۲۹) را از خاک‌های آهکی توصیف کنند. از طرفی بهرا و همکاران[2] (۲۰۲۲) گزارش کردند که مدل سینتیکی مرتبه‌صفر با داشتن بیش‌ترین ضریب‌تبیین (۰/۹۹-۰/۸۶) به خوبی آزادسازی آهن را از یک خاک غنی‌شده با سطوح مختلف سولفات آهن توصیف کرد (۳). به‌ترتیب مدل‌های سینتیکی تابع‌توان، پخشیدگی‌سهموی و الوویچ ساده، بالاترین مقادیر R^2 و کمترین مقادیر SEE را در بین مدل‌های سینتیکی داشتند (جدول ۴). بنابراین بهترین مدل سینتیکی در توصیف آزادسازی آهن از خاک‌های آهکی باغات پرتقال، جنوب ایران، مدل تابع‌توان بود. برای نمونه برازش مدل تابع‌توان به داده‌های آزادسازی تجمعی آهن توسط محلول DTPA در مدت زمان ۴۸ ساعت مربوط به خاک A در شکل ۳ نشان داده شده است. زاهدی‌فر و همکاران[3] (۲۰۱۰) نیز به این نتیجه رسیدند که به‌ترتیب معادلات تابع‌توان، انتشار سهموی و الویچ‌ساده بهترین مدل برای توصیف آزادسازی روی از خاکهای آهکی جنوب ایران بودند (۳۹). از سوی دیگر، ریحانی‌تبار و گیلکس[4] (۲۰۱۰) نشان دادند که معادله الویچ‌ساده به اندازه کافی سینتیک استخراج روی را از برخی خاک‌های آهکی ایران توصیف نمی‌کند (۳۱). آن‌ها نشان دادند که بهترین مدل برای توصیف داده‌های حاصل از استخراج روی برای همه خاک‌ها مدل تابع‌توان بود. لازم به ذکر است که معادله الویچ به داده‌های دقیق در زمان‌های واکنش کوتاه نیاز دارد و بهتر است این معادله برای دوره کوتاه فرآیند آزادسازی به کار رود (۳۵). عملکرد خوب مدل تابع توان ممکن است ناشی از تبدیل لگاریتمی باشد که حساسیت داده‌های آزمایشگاهی را به حداقل می‌رساند (۲۷). هاولین و همکاران[5] (۱۹۸۵) نشان دادند که مدل سینتیکی تابع توان بیانگر کنترل فرایند آزادسازی فلزات خاک از طریق فرایند پخشیدگی است (۱۴). همچنین کبیری[6] و همکاران (۱۴۰۳) با مطالعه سرعت آزادسازی سرب از یک خاک آهکی طبیعی آلوده به سرب تیمار شده با مواد آلی مختلف، بیان‌کردند که مدل سینتیکی تابع‌توان به‌طور مطلوبی بر داده‌های آزادسازی سرب برازش‌یافت و گزارش‌کردند که احتمالا مکانیسم غالب کنترل‌کننده آزادسازی سرب از خاک فرایند پخشیدگی است (۱۸).

1- Karim *et al.*
2- Behra *et al.*
3- Zahedifar *et al.*
4- Reyhanitabar and Gilkes
5- Havlin *et al.*
6- Kabiri *et al.*

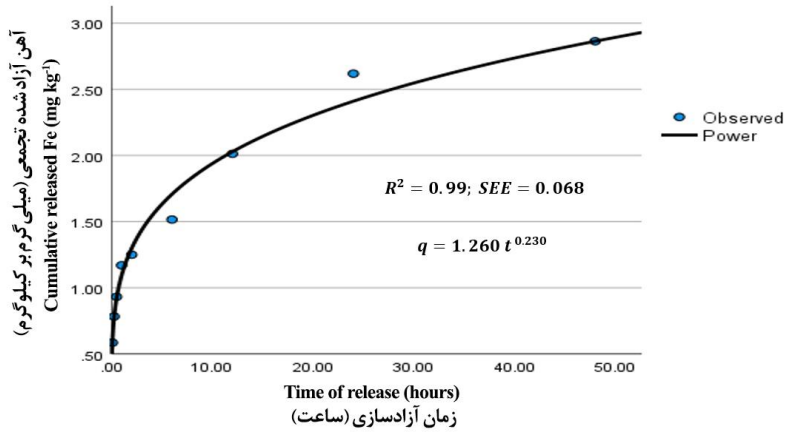
جدول (٤) دامنه و میانگین ضرایب تبیین (R^2) و خطای برآورد استاندارد (SEE) مدل‌های سینتیکی در نمونه‌های خاک

Table (4) Range and mean of coefficients of determination (R^2) and standard error of estimate (SEE) of kinetic models in soil samples

R^2		SE		
میانگین Average	دامنه Range	میانگین Average	دامنه Range	مدل‌های سینتیکی Kinetics models
				مرتبه اول
0.62	0.58-0.73	0.38	0.28-0.42	First order ($Ln\ q_t = Ln\ q_0 - k_1t$)
				مرتبه دوم
0.47	0.37-0.53	0.48	0.30-0.63	Second order ($1/q_t = 1/q_0 - k_2t$)
				مرتبه سوم
0.25	0.20-0.34	1.10	0.61-2.33	Third order ($1/q_t^2 = 1/q_0^2 - k_3t$)
				پخشیدگی پارابولیک
0.94	0.77-0.99	0.18	0.10-0.29	Parabolic diffusion ($q_t = q_0 + k_pt^{0.5}$)
				تابع توان
0.96	0.79-0.99	0.11	0.06-0.23	Power function ($q_t = at^b$)
				الوویچ ساده
0.91	0.79-0.97	0.25	0.14-0.34	Simple elovich ($q_t = a_e + 1/\beta\ Ln\ t$)

q_t^* مقدار آهن آزاد شده از خاک توسط دی‌تی‌پی‌ا ($mg\ Fe\ kg^{-1}$) بعد از زمان t (h). q_0 مقدار آهن آزاد شده از خاک توسط دی‌تی‌پی‌ا ($mg\ Fe\ kg^{-1}$) در t=0 .. k_1, ثابت معادله مرتبه یک (h^{-1}). k_2, ثابت معادله مرتبه دو ($mg\ Fe\ kg^{-1}\ h^{-1}$) k_3, ثابت معادله مرتبه سه ($mg\ Fe\ kg^{-1}\ h^{-2}$)، k_p, ثابت سرعت پخشیدگی آهن ($mg\ Fe\ kg^{-1}\ h^{-0.5}$) ، a ثابت سرعت آزادسازی اولیه آهن ($mg\ Fe\ kg^{-1}\ h^{-b}$)، b, ضریب سرعت آزادسازی. $1/\beta$, ثابت سرعت آزادسازی آهن ($mg\ kg^{-1}\ h^{-1}$) a_e, میزان آزادسازی اولیه آهن ($mg\ Fe\ kg^{-1}$)

q_t, the amount of released Fe by DTPA after t time; q_0, the amount of released Fe at t=0; k_1, first-order rate constant (h^{-1}); k_2, second-order rate constant [$(mg\ Fe\ kg^{-1})^{-1}$]; k_3, third-order rate constant [$(mg\ Fe\ kg^{-1})^{-2}$]; K_p, diffusion rate constant ($mg\ Fe\ kg^{-1}h^{-0.5}$); *a*, initial Fe desorption rate constant ($mg\ Fe\ kg^{-1}\ h^{-1})^b$; *b*, desorption rate coefficient [$(mg\ Fe\ kg^{-1})^{-1}$]; $1/\beta$, Iron release rate coefficient ($mg\ Fe\ kg^{-1}\ h^{-1}$); a_e, initial Fe release constant ($mg\ Fe\ kg^{-1}$)



شکل (۳) برازش مدل تابع توان به داده های آزادسازی تجمعی آهن توسط محلول DTPA (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در مدت زمان ٤٨ ساعت مربوط به خاک A

Figure (3) Fitting the power function kinetics model to the cumulative Fe release ($mg\ kg^{-1}$) data by DTPA solution over a 48-hour period for soil A

تأثیر خواص خاک بر سینتیک آزادسازی آهن

مدل‌های تابع‌توان، پخشیدگی سهموی و الوویچ ساده به‌طور مناسبی رهاسازی آهن از خاک‌های مورد مطالعه را توصیف کردند. به همین دلیل، از طریق استخراج ثابت‌های این مدل‌ها، تأثیر خواص خاک بر سینتیک آزادسازی آهن مورد بررسی قرار گرفت. معادله تابع‌توان به‌صورت: $q_t = at^b$ یا $\ln qt = \ln a + b \ln t$، که در آن q_t مقدار فلز آزادشده در زمان t، a ثابت سرعت آزادسازی اولیه فلز و ($mg\ Fe\ kg^{-1}h^{-1}$)، و b ضریب سرعت آزادسازی آهن $[(mg\ Fe\ kg^{-1})]^{-1}$ است (۱۵). مقادیر پارامترهای استخراج شده برای مدل تابع‌توان در جدول ۵ گزارش شده است. مقادیر پارامترهای a و b به‌طور گسترده‌ای برای خاک های مورد مطالعه متفاوت بود، به‌طوری‌که مقدار ثابت a در محدوده ۰/۸۲۹ تا ۱/۲۶۰ با میانگین ۱/۰۲ قرار داشت، درحالی‌که این مقادیر برای ثابت b در محدوده ۰/۲۳ تا ۰/۳۰ با میانگین ۰/۲۵ متغیر بود. ریحانی‌تبار (۲۰۱۴) به بررسی سینتیک رهاسازی آهن از برخی خاک‌های آهکی (۱۲ نمونه خاک) پرداختند و گزارش کردند که مقادیر ثابت a در خاک‌های مورد مطالعه آن‌ها از ۲/۲۰ تا ۲۹/۵۵ با میانگین ۷/۳۹ و مقادیر ثابت b از ۰/۱۸ تا ۰/۳۷ با میانگین ۰/۲۴ متغیر بود (۲۸). میانگین مقدار ثابت a برای خاک‌های آهکی مورد مطالعه ما بسیار کم‌تر از میانگین ثابت a برای برخی از خاک‌های آهکی ایران گزارش شده توسط ریحانی‌تبار (۲۰۱۴) بود، اما میانگین مقدار ثابت b در هر دو مطالعه تقریباً مشابه بود. تفاوت آشکار در مقدار میانگین ثابت a در دو مطالعه را می‌توان احتمالاً به تفاوت در برخی ویژگی‌های خاک به ویژه محتوای ماده آلی، کربنات کلسیم معادل و میزان رس در خاک‌های مربوط به دو پژوهش نسبت داد. افزایش مقدار ثابت a و یا کاهش مقدار ثابت b در مدل تابع‌توان احتمالاً نشان دهنده افزایش سرعت آزادسازی فلز از خاک است (۱۲). خاک A دارای حداکثر مقدار ثابت a و حداقل مقدار ثابت b بود (جدول ۵)، از طرفی دیگر، خاک B دارای کم‌ترین میزان پارامتر a و بیش‌ترین مقدار پارامتر b بود (جدول ۵). بنابراین، با توجه به پارامترهای معادله تابع‌توان، در بین خاک‌های مورد مطالعه، سرعت رهاسازی آهن از خاک A حداکثر و از خاک B حداقل بود.

همبستگی معنی‌داری بین مقادیر ثابت معادله تابع‌توان و برخی از خواص خاک‌های مورد مطالعه به دست آمد (جدول ۶). از بین ویژگی‌های خاک، ماده آلی، ظرفیت تبادل‌کاتیونی و سیلت با ثابت a همبستگی مثبت و معنی‌دار نشان دادند (جدول ۶). همچنین ثابت سرعت معادله تابع‌توان (b) با pH خاک و درصد شن همبستگی مثبت و معنی‌داری داشت درحالی‌که همبستگی آن با ماده آلی، شوری، ظرفیت تبادل کاتیونی و سیلت منفی بود (جدول ۶). این بدان معناست که خاک‌های آهکی با محتوای ماده آلی و ظرفیت تبادل‌کاتیونی بالا ممکن است آهن کافی را به محلول خاک آزاد کنند. همچنین pH اثر منفی بر میزان آزادسازی آهن از خاک‌های آهکی مورد مطالعه داشت. ریحانی‌تبار (۲۰۱۴) نیز همبستگی مثبت معنی‌داری را بین ظرفیت تبادل کاتیونی و ثابت a مدل سینتیکی تابع‌توان در آزادسازی آهن از خاک‌های آهکی گزارش کردند که با نتایج تحقیق حاضر مطابقت دارد (۲۸). دالال[1] (۱۹۸۵) نشان داد که برای مدل تابع‌توان، q را می توان نسبت به t مشتق گرفت، که در نتیجه $dq/dt = ab\ t^{b-1}$، و زمانی که $t = 1s$، معادله قبلی را می توان به صورت $dq/dt = ab$ نوشت. او گزارش داد که ثابت ab ممکن است به عنوان سرعت آزادسازی اولیه (در زمان‌های بسیار کوتاه) عناصر غذایی خاک در نظر گرفته شود (۱۱). مقادیر ab برای خاک های مورد مطالعه در جدول ۵ محاسبه و گزارش شد. در بین خاک های مورد مطالعه، خاک B کم‌ترین مقدار ثابت ab را داشت (۰/۲۵) (جدول ۵). ثابت ab تنها با مقدار شوری خاک (EC) همبستگی منفی معنی‌داری را نشان داد (جدول ۶)، بنابراین، EC تنها مشخصه خاکی بود که بر سرعت آزادسازی اولیه آهن خاک در خاک‌های مورد مطالعه تأثیر داشت. این نتیجه مجدداً تأیید می‌کند که چرا خاک B دارای حداقل مقدار ثابت ab در بین خاک‌های مورد مطالعه بود.

1- Dalal

جدول (۵) مقادیر پارامترهای استخراج شده از مدل‌های سینتیکی برتر

Table (5) Values of parameters derived from superior kinetic models

الوویچ ساده Simple elovich ($q_t = a_e + 1/\beta \ln t$)		تابع توان Power function ($q_t = at^b$)		پخشیدگی سهموی Parabolic diffusion ($q_t = q_0 + k_p t^{0.5}$)		نوع خاک
$1/\beta$	a_e	ab	b	a	k_p	
0.423	1.397	0.29	0.23	1.260	0.399	A
0.208	1.011	0.25	0.30	0.829	0.198	B
0.347	0.981	0.28	0.24	0.938	0.342	C
0.410	1.214	0.29	0.28	1.044	0.337	D
0.360	1.360	0.31	0.27	1.172	0.341	E
0.361	1.370	0.29	0.23	1.094	0.334	F
0.364	1.067	0.26	0.28	0.922	0.363	G
0.362	1.126	0.27	0.28	0.969	0.340	H
0.388	1.165	0.27	0.27	1.020	0.387	I
0.349	1.148	0.26	0.26	1.007	0.338	J

q_t^*مقدار آهن آزاد شده از خاک توسط دی‌تی‌پی‌ا ($mg\ Fe\ kg^{-1}$) بعد از زمان t (h). q_0 مقدار آهن آزاد شده از خاک توسط دی‌تی‌پی‌ا ($mg\ Fe\ kg^{-1}$) در t=0، k_p, ثابت سرعت پخشیدگی آهن ($mg\ Fe\ kg^{-1}\ h^{-0.5}$)، a ثابت سرعت آزادسازی اولیه آهن ($mg\ Fe\ kg^{-1}\ h^{-b}$)، b, ضریب سرعت آزادسازی. $1/\beta$, ثابت سرعت آزادسازی آهن ($mg\ kg^{-1}$ h^{-1}) a_e, میزان آزادسازی اولیه آهن ($mg\ Fe\ kg^{-1}$)

q_t, the amount of released Fe by DTPA after t time; q_0, the amount of released Fe at t=0; K_p, diffusion rate constant (mg Fe $kg^{-1}h^{-0.5}$); *a*, initial Fe desorption rate constant (mg Fe kg^{-1} $h^{-1})^b$; *b*, desorption rate coefficient [(mg Fe $kg^{-1})^{-1}$]; *1/β*, Iron release rate coefficient (mg Fe kg^{-1} h^{-1}); a_e, initial Fe release constant (mg Fe kg^{-1})

مدل ساده الویچ در شکل خطی به شرح زیر بود: $q_t = a_e + 1/\beta \ln t$. در این معادله q_t غلظت فلز در خاک ($mg\ Fe\ kg^{-1}$) در هر زمان معین است، t زمان بر حسب ساعت (h) و a_e میزان آزادسازی اولیه ($mg\ Fe\ kg^{-1}$) و $1/\beta$ ($mg\ Fe\ kg^{-1}h^{-1}$) ثابت سرعت آزادسازی آهن هستند (۷). این ثابت‌ها برای خاک‌های مورد مطالعه در جدول ۵ آورده شده است. مقدار پارامترهای معادله الوویچ ساده برای خاک‌های مورد مطالعه متفاوت بود. ثابت a_e از ۰/۹۸۱ تا ۱/۳۹۷ با میانگین ۱/۱۸۳ و ثابت $1/\beta$ از ۰/۲۰۸ تا ۰/۴۲۳ با میانگین ۰/۳۵۷ متغیر بود (جدول ۵). با توجه به مقادیر ثابت‌های a_e و $1/\beta$ برای مدل الویچ ساده، به ترتیب بیش‌ترین مقدار آهن آزاد شده اولیه (۱/۳۹۷) و بیش‌ترین سرعت آزادسازی آهن (۰/۴۲۳) در خاک A مشاهده شد (جدول ۵). مقادیر ثابت‌های a_e و $1/\beta$ به‌طور معنی‌داری با برخی از خواص خاک مانند شوری، ماده آلی و ظرفیت‌تبادل‌کاتیونی خاک همبستگی داشت (جدول ۶). همبستگی بین شوری خاک با ثابت $1/\beta$ منفی بود درحالی‌که همبستگی مثبت بین ظرفیت‌تبادل‌کاتیونی و ماده آلی با ثابت a_e وجود داشت (جدول ۶). این نتیجه نشان داد که سرعت آزادسازی آهن اولیه با افزایش شوری خاک کاهش می‌یابد در حالی که مقدار آهن آزاد شده اولیه با افزایش ظرفیت‌تبادل‌کاتیونی و ماده آلی در خاک‌های آهکی مورد مطالعه افزایش می‌یابد. بنابراین خاک A که

دارای بیش‌ترین ظرفیت‌تبادل‌کاتیونی و ماده آلی در بین خاک‌های مورد مطالعه است (جدول ۳)، دارای بیشترین مقدار آهن آزاد شده اولیه (a_e) (جدول ۵) و از طرفی خاک B که دارای بیش‌ترین شوری است (جدول ۳)، کم‌ترین سرعت آزادسازی آهن ($1/\beta$) را به محلول خاک داراست (جدول ۵).

ثابت K_Pدر مدل سینتیکی پخشیدگی سهموی نشان دهنده ضریب سرعت پخشیدگی آهن ($mg\ Fe\ kg^{-1}h^{-0.5}$) از فاز جامد به محلول خاک است. در بین خاک‌های مورد مطالعه، به ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار ضریب K_P مربوط به خاک A (۰/۳۹۹) و خاک B (۰/۱۹۸) بود (جدول ۵). این ضریب همبستگی منفی معنی‌داری با مقدار شوری، درصد سیلت و رس خاک داشت، درحالی که با درصد شن همبستگی مثبت معنی‌داری را نشان داد (جدول ۶). بنابراین، اگر خاک دارای محتوای شن بیش‌تر (بافت سبک‌تر) و همچنین میزان املاح محلول (قابلیت‌هدایت‌الکتریکی) کم‌تر باشد، آزادسازی آهن و پخشیدگی آن از فاز جامد به محلول خاک به‌مراتب بیش‌تر خواهد بود. به طور کلی از نتایج ضریب همبستگی بین پارامترهای مدل‌های سینتیکی برتر و ویژگی‌های خاک می‌توان استنباط نمود که ویژگی‌هایی از خاک نظیر pH، قابلیت هدایت الکتریکی، ماده آلی و بافت خاک (درصد شن، سیلت و رس) بر آزادسازی آهن بومی خاک موثر بودند، به‌طوری‌که بین آزادسازی آهن با ویژگی‌هایی نظیر پ‌هاش، شوری، درصد سیلت و رس رابطه منفی وجود داشت، درحالی‌که بین خصوصیاتی مانند درصد شن و ماده آلی با سرعت آزادسازی آهن رابطه مستقیمی وجود داشت. همچنین ویژگی‌هایی از خاک مانند کربنات‌کلسیم‌معادل و آهن‌کل خاک بر آزاد سازی آهن در این شرایط تاثیری نداشتند. سطح شوری خاک تا حدودی قدرت‌یونی را تعیین می‌کند، که ممکن است از طریق تنظیم گردش کربن آلی خاک و ظرفیت تبادل کاتیون‌ها سبب تبدیل اکسیدهای آهن در خاک‌های شور شود(۲۰). نتایج پژوهان نیا و همکاران (۱۳۹۵) نشان داد که افزایش شوری به دلیل افزایش غلظت الکترولیت و یون‌های سولفات و کلر سبب تشکیل آهن بی‌شکل (لیپدوکروسیت) به صورت رسوب در خاک می‌شود (۲۶). همچنین، داهیا و سینگ[1] (۱۹۷۹) نیز گزارش کردند که افزایش سطح شوری در خاک سبب کاهش شکل قابل استفاده آهن در خاک (Fe^{+2}) و تبدیل آن به هیدروکسید واکسید آهن در خاک شد (۱۰). از سویی دیگر، شوری خاک می‌تواند فعالیت ریزموجوداتی را که در کاهش آهن از Fe^{+3} به فرم قابل دسترس زیستی Fe^{+2} نقش دارند، محدود کند. این میکروب‌ها برای حفظ چرخه آهن در خاک بسیار مهم هستند و کاهش یا مهار آن‌ها به دلیل شوری می‌تواند فراهمی زیستی آهن را محدود کند (۱۶). افزایش pH خاک نیز می‌تواند سبب کاهش فراهمی آهن در محلول خاک از طریق تشکیل هیدروکسیدهای آهن شود (۳۵). از طرفی، مواد آلی در خاک از طریق تشکیل کمپلکس‌های با ورن مولکولی پایین، می‌توانند به تحرک و پویایی آهن در خاک کمک کند (۳۵). شاید بتوان مقدار آزادسازی بیشتر آهن در خاک‌هایی با درصد شن بیشتر و رس کمتر را این طور توجیه‌کرد که خاک‌هایی یا درصد رس کم‌تر، شدت و میزان جذب سطحی آهن بر روی سطوح رس به میزان قابل توجهی می‌تواند کاهش یابد. در نهایت، از نظر مدیریتی، آبشویی خاک‌هایی که دارای قابلیت هدایت الکتریکی یالا هستند و افزودن شن به خاک‌هایی که بافت سنگینی دارند، همراه با کاربرد ماده آلی به میزان کافی (ترجیا استفاده از مواد آلی پوسیده با نسبت کربن به نیتروژن پایین و شوری کم) می تواند شرایط تغذیه آهن برای پرتقال کشت‌شده در خاک‌های آهکی را بهبود بخشد.

1- Dahia and Singh

جدول (٦) ضریب همبستگی پیرسون (r) بین پارامترهای استخراج شده از مدل‌های سینتیکی برتر و برخی ویژگی‌های خاک

Table (6) Pearson correlation coefficient (r) between parameters derived from superior kinetic models and some soil properties

$1/\beta$	a_e	ab	b	a	k_p	
-0.30^{ns}	-0.24^{ns}	-0.32^{ns}	$+0.65^{**}$	-0.17^{ns}	$+0.19^{ns}$	پ‌هاش pH
-0.89^{ns}	-0.30^{ns}	-0.80^{**}	-0.80^{**}	-0.21^{ns}	-0.92^{**}	شوری EC
$+0.13^{ns}$	$+0.45^{**}$	$+0.06^{ns}$	-0.42^{**}	$+0.51^{**}$	-0.21^{ns}	ماده‌آلی OM
$+0.17^{ns}$	$+0.17^{ns}$	$+0.15^{ns}$	$+0.05^{ns}$	$+0.16^{ns}$	$+0.11^{ns}$	کربنات‌کلسیم CCE
$+0.21^{ns}$	$+0.50^{**}$	$+0.10^{ns}$	-0.44^{**}	$+0.59^{**}$	$+0.20^{ns}$	ظرفیت‌تبادل‌کاتیونی CEC
$+0.30^{ns}$	$+0.30^{ns}$	$+0.29^{ns}$	-0.30^{ns}	-0.25^{ns}	$+0.14^{ns}$	آهن‌کل Total Fe
$+0.41^{**}$	$+0.25^{ns}$	$+0.19^{ns}$	$+0.59^{**}$	$+0.30^{ns}$	$+0.53^{**}$	شن Sand
-0.41^{**}	$+0.29^{ns}$	$+0.19^{ns}$	-0.64^{**}	$+0.40^{*}$	-0.54^{**}	سیلت Silt
$+0.29^{ns}$	$+0.05^{ns}$	$+0.13^{ns}$	-0.30^{ns}	$+0.15^{ns}$	-0.42^{**}	رس Clay

نتیجه‌گیری

آزادسازی آهن از خاک‌های آهکی تحت کشت پرتقال به ویژگی‌های مختلف خاک بستگی داشت. مدل سینتیکی تابع‌توان بهترین توصیف را برای فرآیند آزادسازی آهن ارائه داد که به‌نظر می‌رسد مکانیسم غالب در کنترل آزادسازی آهن فرایند پخشیدگی باشد. ویژگی‌هایی مانند ماده‌آلی، ظرفیت‌تبادل‌کاتیونی، pH، قابلیت‌هدایت‌الکتریکی، و بافت خاک (درصد شن، سیلت و رس) بیشترین تاثیر را بر سرعت آزادسازی آهن داشتند، درحالی‌که میزان کل آهن خاک و کربنات‌کلسیم مؤثر نبودند. ماده آلی و درصد شن به‌طور مثبت و معنی‌داری با سرعت آزادسازی آهن همبستگی داشتند، درحالی‌که قابلیت‌هدایت‌الکتریکی ،pH و درصد سیلت و رس با سرعت آزادسازی آهن همبستگی منفی داشتند. بر اساس این نتایج، پیشنهاد می‌شود که برای بهبود تغذیه آهن در خاک‌های آهکی تحت کشت پرتقال در منطقه داراب و استفاده هرچه بهتر از آهن بومی خاک، استفاده از روش‌های مدیریتی مانند افزودن مواد آلی، کاهش‌شوری (آبشویی) و سبک‌تر کردن بافت خاک از طریق افزودن شن مفید خواهد بود.

References

1. Banaei, M. 1998. Soil moisture and temperature regimes map of Iran. Soil and Water Research Institute. In: Ministry of Agriculture Tehran. (In Persian).

2. Barani Motlagh, M., and Towfighi, H. 2010. Comparison of Kinetic Equations to Describe Release of Iron from Some Calcareous Soils. Iranian Journal of Soil and Water Research, 40: 43-50. https://doi.org/20.1001.1.2008479.1388.40.1.6.8 (In persian with English abstract)

3. Behera, P. R., Thiyagarajan, C., P, M., Uthandi, S., and P, I. V. 2022. Release kinetics of Iron (Fe) from soil and growing media mixtures: an incubation study. Communications in Soil Science and Plant Analysis, *53*(11): 1334-1354. https://doi.org/10.1080/00103624.2022.2046031.

4. Bolan, N., Srivastava, P., Rao, C. S., Satyanaraya, P., Anderson, G. C., Bolan, S., Nortjé, G. P., Kronenberg, R., Bardhan, S., and Abbott, L. K. 2023. Distribution, characteristics and management of calcareous soils. Advances in agronomy, 182: 81-130 . https://doi.org/10.1016/bs.agron.2023.06.002.

5. Boostani, H., Hardie, A., Najafi-Ghiri, M., and Khalili, D. 2018. Investigation of cadmium immobilization in a contaminated calcareous soil as influenced by biochars and natural zeolite application. International Journal of Environmental Science and Technology, 15(11): 2433-2446 . https://doi.org/10.1007/s13762-017-1544-3.

6. Boostani, H. R., Hardie, A. G., Najafi-Ghiri, M., Bijanzadeh, E., Khalili, D., and Farrokhnejad, E. 2024. Investigating the synergistic potential Si and biochar to immobilize soil Ni in a contaminated calcareous soil after Zea mays L. cultivation. Soil, 4:1-21. https://doi.org/10.5194/soil-10-487-2024.

7. Boostani, H. R., Najafi-Ghiri, M., Amin, H., and Mirsoleimani, A. 2019. Zinc desorption kinetics from some calcareous soils of orange (Citrus sinensis L.) orchards, southern Iran. Soil science and Plant Nutrition, 65(1): 20-27 .https://doi.org/10.1080/00380768.2018.1554951

8. Bowichean, R., Bell, R. W., Cheng, M., Thanachit, S., and Anusontpornperm, S. 2024. Release Kinetics of Boron in Acidic Soils as Affected by Calcium Form Different Sources. Applied and Environmental Soil Science, 30: 6418954 .https://doi.org/10.1155/aess/6418954

9. Chapman, H. 1965. Cation Exchange Capacity. In *Methods of Soil Analysis*, edited by A. L. Page et al., pp. 1201-1229. American Society of Agronomy.

10. Dahiya, S. S., and Singh, M. 1979. Effect of salinity, alkalinity and iron sources on availability of iron. Plant and Soil, 51: 13-18.

11. Dalal, R. 1985. Comparative prediction of yield response and phosphorus uptake from soil using anion- and cation-anion-exchange resins. Soil Science, 139(3): 227-231 .

12. Dang, Y., Dalal, R., Edwards, D., and Tiller, K. 1994. Kinetics of zinc desorption from Vertisols. Soil Science Society of America Journal, 58(5): 1392-139. https://doi.org/10.2136/sssaj1994.03615995005800050016x.

13. Gee, G., and Bauder, J .1986 .Hydrometer method. *Methods of Soil Analysis: Part*, *1*, 404-408 .

14. Havlin, J. L., Westfall, D. G., and Olsen, S. R. 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. Soil Science Society of America Journal, 49(2), 371-376. https://doi.org/10.1080/15324982.2013.799615.

15. Hejazi, M. 2018. The effects of oxalic acid on zinc release kinetic from some saline soils of pistachio growing area (Kerman province). Agricultural Engineering, 41(1): 45-56. https://doi.org/10.22055/agen.2018.16979.1258 (In persian with English abstract).

16. Islam, R., Barman, D., Dash, G., Kabir, M., and Sabur, M. 2022. Iron cycling in coastal agricultural soil: effects of salinity and redox conditions. International Conference on Environmental Protection for Sustainable Development (ICEPSD-2022)

17. Jalali, M., Majeri, M., and Najafi, S. 2019. Kinetic release and fractionation of cobalt in some calcareous soils. Journal of Geochemical Exploration, 204: 131-141. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.02.006

18. Kabiri, P., Hosseinpur, A.R., Motaghian, H.R., and Iranipour, R. 2024. Modeling the kinetic equations in describing the release rate of lead in a naturally contaminated calcareous soil treated with different, Iranian Journal of Soil and Water Research, 55 (5), 815-832 10.22059/ijswr.2024.370481.669639 (In Persian with English abstract).

19. Karim, K., Sheikh-Abdullah, S., and Ali, S. 2020. Kinetics of copper release in some calcareous soils from Sulaimani governorate, Iraqi Kurdistan Region. Tikrit Journal for Agricultural Sciences, 20(1): 1-9 . https://doi.org/10.25130/tjas.20.1.1.

20. Liu, X., Sun, D., Qin, J., Zhang, J., Yang, Y., Yang, J., and Yu, J. 2022. Spatial distribution of soil iron across different plant communities along a hydrological gradient in the Yellow River Estuary wetland. Frontiers in Ecology and Evolution, 10, 979194. https://doi.org/10.3389/fevo.2022.979194.

21. Lindsay, W. L., and Norvell, W. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. Soil Science Society of America Journal, 42(3): 421-428. https://doi.org/10.2136/sssaj1978.03615995004200030009x

22. Loeppert, R. H., and Suarez, D. L. 1996. Carbonate and gypsum. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods*, *5*, 437-474 .

23. López-Pérez, M. C., Espinoza-Acosta, J. L., and Pérez-Labrada, F. 2024. Iron nutrition management in calcisol soils as a tool to mitigate chlorosis and promote crop quality–An overview. Journal of Applied Biology and Biotechnology, 12(1): 17-29 . https://doi.org/10.7324/JABB.2024.157536.

24. Mousavi, S. M., Srivastava, A., and Raiesi, T. 2024. Citrus nutrition in Iran: lessons from calcareous soils. Journal of Plant Nutrition, 47(19): 3367-3392 .https://doi.org/10.1080/01904167.2024.2379571.

25. Nelson, D. W., and Sommers, L. E. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods*, *5*, 961-1010 . https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c34

26. Pajohannia, M., Chorom, M., and Jafari, S. 2016. The Effect of Water Table Fluctuation and its Salinity on Fe Crystal and Noncrystal in some Khuzestan Soils. Water and Soil, 30(5): 1531-1542. https://doi.org/10.22067/jsw.v0i0.35151 (In Persian with English abstract).

27. Pavlatou, A., and Polyzopoulos, N. A. 1988. The role of diffusion in the kinetics of phosphate desorption: the relevance of the Elovich equation. Journal of Soil Science, 39(3), 425-436. https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1988.tb01228.x.

28. Reyhanitabar, A. 2014a. Kinetics of DTPA Extraction of Iron from Some Calcareous Soils of Iran. Water and Soil Science, 21(1): 71-83 (In persian with English abstract).

29. Reyhanitabar, A. 2014b. Kinetics of Manganese Release From Some Calcareous Soils of Iran. Water and Soil Science, 20(2):131-142 (In persian with English abstract).

30. Reyhanitabar, A., Ardalani, M., Gilkes, R., and Savaghebi, G. 2010. Zinc sorption characteristics of some selected calcareous soils of Iran. Journal of Agricultural Science and Technology, 12: 99-110.

31. Reyhanitabar, A., and Gilkes, R. 2010. Kinetics of DTPA extraction of zinc from calcareous soils. Geoderma, 154(3-4): 289-293 . https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.016.

32. Rhoades, J . 1996. Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods*, *5*, 417-435 .https://doi.org/ 10.2136/msa2015.0039

33. Rout, G. R., and Sahoo, S. 2015. Role of iron in plant growth and metabolism. Reviews in Agricultural Science, 3: 1-24 . https://doi.org/10.7831/ras.3.1.

34. Safarzadeh, S., Kasmaei, S. L., and Ahmad, A. Z. 2018. Effect of organic substances on iron-release kinetics in a calcareous soil after basil harvesting. Journal of the Serbian Chemical Society, 83(7-8): 941-952 .https://doi.org/10.2298/JSC171115019S.

35. Sparks, D. L., Singh, B., and Siebecker, M. G. 2022. *Environmental soil chemistry*. Academic press, 3rd edition, Elsevier, 464 pp.

36. Taghdis, S., Hejazi Mehrizi, M., and Jalali, V. 2016. Effect of oxalic and citric acids on zinc release kinetic in two calcareous soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 47(22): 2479-2489 . https://doi.org/10.1080/00103624.2016.1254789

37. Thomas, G. W. 1996. Soil pH and soil acidity. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods*, *5*, 475-490 . https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c16.

38. Umoh, F., Uduak, I., and Ekanem, C. 2024. Potassium Release Kinetics as Influenced by Time and Parent Materials in Parts of Akwa Ibom State, Nigeria. Direct Research Journal of Agriculture and Food Science, 10(10): 233-240 .https://doi.org/10.26765/DRJAFS.

39. Zahedifar, M., Karimian, N., and Yasrebi, J. 2010. Zinc desorption of calcareous soils as influenced by applied zinc and phosphorus and described by eight kinetic models. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 41(7): 897-907 .http://dx.doi.org/10.1080/00103621003592408.