



بررسی رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی از برخی کانی‌های پتاسیم‌دار توسط عصاره‌گیرهای مختلف

ساناز اشرفی سعیدلو^{۱*} - میر حسن رسولی صدقیانی^۲ - عباس صمدی^۳ - محسن برین^۴ - ابراهیم سپهر^۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۷/۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۹/۱۳

چکیده

به منظور مقایسه سینتیک رهاسازی پتاسیم از کانی‌های پتاسیم‌دار و نیز انتخاب بهترین معادله سینتیکی توصیف کننده روند رهاسازی پتاسیم توسط عصاره‌گیرهای آلی و معدنی، آزمایشی در قالب طرح کاملا تصادفی با آرایش فاکتوریل در ۳ تکرار اجرا گردید. فاکتورهای آزمایش شامل ۳ نوع عصاره‌گیر (اسید اگزالیک ۰/۰۱ مولار، کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار، شاهد (آب مقطر))، ۳ کانی پتاسیم‌دار (فلدسپار، ایلیت و فلوگوپیت) و ۱۰ زمان (۱، ۲، ۴، ۸، ۱۲، ۱۶، ۲۴، ۳۲، ۴۸ و ۶۴ ساعت) بودند. مقدار پتاسیم آزاد شده با استفاده از دستگاه فلیم‌فتمتر طی زمان‌های مختلف در شرایط آزمایشگاهی اندازه‌گیری شد و داده‌ها به معادلات سینتیکی مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، تابع توانی، پخشیدگی پارابولیک و الوویج برازش داده شد. نتایج نشان دهنده اثر معنی‌دار نوع عصاره‌گیر بر سینتیک رهاسازی پتاسیم بود، بطوریکه میزان پتاسیم آزاد شده در نمونه‌های عصاره‌گیری شده با اسید اگزالیک در مقایسه با نمونه‌های عصاره‌گیری شده با کلرید کلسیم و شاهد (آب مقطر) به ترتیب ۱/۴۸ و ۲/۳۵ برابر بیشتر بود. کانی‌های مختلف نیز مقادیر متفاوتی از پتاسیم را آزاد نمودند. رهاسازی پتاسیم از فلوگوپیت نسبت به فلدسپار و ایلیت به ترتیب ۱/۹۹ و ۲/۹۵ برابر بیشتر بود. بیشترین غلظت پتاسیم نیز (۴۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در تیمار عصاره‌گیری شده با اسید اگزالیک و در حضور کانی فلوگوپیت مشاهده گردید. بطوری که مقدار پتاسیم در این تیمار ۳/۱۵ برابر نسبت به شاهد افزایش یافت. برازش معادلات سینتیکی نشان داد که معادلات تابع توانی و پخشیدگی پارابولیک با بیشترین ضریب تبیین (R^2) و کمترین خطای استاندارد (SE)، بهترین مدل برای برازش داده‌ها بودند این در حالیست که مدل مرتبه دوم قادر به توجیه رهاسازی پتاسیم نبود. چنین استنباط می‌گردد که سینتیک رهاسازی پتاسیم توسط عوامل مختلفی از جمله نوع کانی و نوع عصاره‌گیر تحت تأثیر قرار می‌گیرد و عصاره‌گیر آلی توانایی بالاتری در استخراج پتاسیم غیر تبادلی از ساختار کانی‌ها دارد. همچنین تطبیق نتایج این تحقیق با معادلات مرتبه اول، پخشیدگی پارابولیک و تابع توانی حاکی از آن است که رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی از کانی‌ها می‌تواند متأثر از فرآیند پخشیدگی باشد و بعبارت دیگر پخشیدگی پتاسیم به خارج از توده کانی، کنترل کننده سرعت آزاد شدن پتاسیم می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: اسید اگزالیک، رهاسازی پتاسیم، فلوگوپیت، معادلات سینتیکی، کلرید کلسیم

مقدمه

فعالیت پتاسیم در فاز محلول بسیار کم باشد (۲۲ و ۳۷). پتاسیم ساختمانی نیز که در ساختمان کانی‌های اولیه دارای پتاسیم نگره‌داری می‌شود، به آرامی در خاک هوازده شده و پتاسیم تبادلی و غیر تبادلی را تجدید می‌نماید (۳۳). بین اشکال مختلف پتاسیم رابطه تعادلی وجود دارد که این روابط تعادلی از نظر تغذیه گیاه دارای اهمیت بالایی هستند (۳۷، ۳۹ و ۴۰).

مهم‌ترین منابع پتاسیم در خاک‌ها آلومینوسیلیکات‌هایی مانند فلدسپارهای پتاسیم، میکاها و محصولات هواپدگی آن‌ها از جمله ورمی‌کولایت می‌باشند که حدود ۹۸ درصد از پتاسیم خاک را تشکیل می‌دهند (۲ و ۱۵). در تقسیم‌بندی کلی کانی‌های سیلیکاته، فلدسپارها در گروه تکتوسیلیکات‌ها قرار می‌گیرند. پتاسیم در فلدسپارها توسط پیوند کووالانسی درون چارچوب بلورها قرار گرفته است و رهاسازی پتاسیم تحت تأثیر هواپدگی صورت می‌گیرد (۲۹). در میکاها نیز که

پتاسیم یکی از عناصر غذایی ضروری و پرمصرف برای گیاهان محسوب می‌شود و در خاک معمولاً به اشکال محلول، تبادلی، غیر تبادلی و ساختمانی یافت می‌گردد (۱۵ و ۲۴). میزان پتاسیم محلول بسیار پایین است و حدود ۵ درصد از کل نیاز گیاه را در طی فصل رشد تأمین می‌نماید (۵ و ۲۴). پتاسیم غیر تبادلی از مکان‌های گوه‌ای و بین لایه‌ای میکاها که یون پتاسیم را تثبیت می‌کنند، آزاد می‌شود (۲۴). البته برای رها شدن پتاسیم از فرم غیر تبادلی لازم است

۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ - به ترتیب دانشجوی دکتری علوم خاک، استادان، استادیار و دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

(* - نویسنده مسئول: Email: sanazashrafi92@yahoo.com

اسیدهای آلی و سطح کانی، درجه تفکیک اسیدهای آلی، موقعیت و نوع گروه‌های عاملی و تمایل اسیدهای آلی در تشکیل کمپلکس با فلزات، بر سرعت انحلال کانی‌های خاک و به تبع آن رهاسازی پتاسیم تأثیر می‌گذارند (۳۲).

سانگ و هوانگ (۱۹۸۸) با مطالعه اثر اسیدهای آلی سیتریک و اگزالیک بر رهاسازی پتاسیم از کانی‌های مختلف به این نتیجه رسیدند که میزان رهاسازی پتاسیم به ترتیب زیر کاهش می‌یابد: بیوتیت < میکروکلین \approx ارتوکلاز < مسکوویت (۳۵). پوهلمن و مک‌کول (۱۹۸۶) نیز دریافتند که سرعت رهاسازی عناصری نظیر منیزیم، پتاسیم و آلومینیوم توسط موادی با عوامل کمپلکس‌کننده (اسیدهای آلی) در مقایسه با مواد فاقد عوامل کمپلکس‌کننده بیشتر است. همچنین آن‌ها گزارش نمودند که توانایی متفاوت اسیدهای آلی در رهاسازی پتاسیم به میزان پخشیدگی اسیدهای آلی در خاک، توانایی پخشیدگی کمپلکس فلز-اسید، زمان تماس اسید با سطح کانی، غلظت اسید در خاک و واکنش خاک بستگی دارد (۳۰). تو و همکاران (۲۰۰۷) تأثیر اسید اگزالیک را بر رهاسازی پتاسیم در چهار کانی پتاسیم‌دار بیوتیت، فلوگوپیت، مسکوویت و میکروکلین بررسی کردند و نتیجه گرفتند که پتاسیم رها شده از کانی‌ها به ترتیب بیوتیت < فلوگوپیت < مسکوویت < میکروکلین است (۳۴ و ۴۱). نوروزی و همکاران (۲۰۱۲) نیز در بررسی رهاسازی پتاسیم از دو کانی فلوگوپیت و مسکوویت به وسیله اسیدهای آلی سیتریک، اگزالیک و مالیک به روش عصاره‌گیری معمولی نشان دادند که سرعت رهاسازی پتاسیم توسط اسید سیتریک بیشتر از سایر اسیدها از جمله اسید اگزالیک است (۲۸). بحرینی طوحانی و همکاران (۲۰۱۰) با مطالعه سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی در دوازده سری غالب خاک‌های زراعی استان گلستان، با استفاده از دو عصاره‌گیر اسید سیتریک و کلرید کلسیم گزارش دادند که عصاره‌گیرهای مختلف میزان متفاوتی از پتاسیم غیرتبادلی را از خاک‌ها آزاد می‌کنند و در حضور اسید سیتریک مقدار پتاسیم رها شده بیشتر می‌باشد (۴). در بررسی توانایی اسید آلی و نمک معدنی در سینتیک رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی، بحرینی طوحانی و همکاران (۲۰۰۹) مشاهده نمودند که اسید آلی نسبت به کلرید کلسیم که یک نمک معدنی است، بطور میانگین میزان پتاسیم بیشتری را رهاسازی نمود. بطوریکه میانگین پتاسیم عصاره‌گیری شده توسط اسید اگزالیک ۲/۳۳ برابر میانگین پتاسیم عصاره‌گیری شده با کلرید کلسیم بود (۳).

تبدیل پتاسیم از شکلی به شکل دیگر جزئی از دینامیک پتاسیم در خاک بوده و در طول زمان ممکن است پتاسیم‌های ساختمانی و تثبیت شده به شکل محلول یا تبادلی و یا بالعکس و شکل‌های تبادلی و محلول به شکل تثبیت شده تبدیل شوند. از آنجایی که این تبدیل‌ها بر قابلیت دسترسی پتاسیم برای گیاه تأثیرگذارند، مطالعه فرآیندهای

نوعی از فیلولوسیلیکات‌های ۲:۱ می‌باشند، پتاسیم به وسیله نیروهای الکترواستاتیک نگهداری می‌شود (۲۹). هوادیدگی میکاها عمدتاً به وسیله غلظت یون هیدرونیوم در محیط خاک کنترل می‌گردد و ویژگی‌های ساختمانی کانی‌های میکایی مانند چرخش چهاروجهی، جهت‌گیری یون هیدروکسیل و اندازه ذرات در رهاسازی پتاسیم نقش مهمی ایفا می‌نمایند (۶). کانی‌های رسی موقعیت‌های مختلفی برای نگهداری پتاسیم دارند که شامل سطوح، لبه‌ها و لایه‌های داخلی می‌باشند. انرژی نگهداشت پتاسیم در هر یک از این موقعیت‌ها متفاوت است به‌طوری‌که پتاسیم موجود در سطوح با عمل تبادل، به راحتی خارج می‌شود در حالی که پتاسیم موجود در لبه‌ها و لایه‌های داخلی کانی‌ها به انرژی بیشتری جهت استخراج نیاز دارند، بنابراین می‌توان گفت که پتاسیم موجود در لایه‌های داخلی با قدرت بیشتری نسبت به سایر موقعیت‌ها نگهداری می‌گردد (۴ و ۷).

به منظور بررسی سرعت و روند رهاسازی پتاسیم از خاک‌ها، اجزای خاک و کانی‌های رسی، تاکنون عصاره‌گیرهای مختلفی از جمله اسید هیدروکلریک (۳۶)، اسیدهای آلی (۳ و ۲۵)، رزین‌های تبادلی (۹ و ۱۳)، تترا فینیل بران سدیم (۷ و ۸) و نمک‌های معدنی (۱۷ و ۲۵) توسط محققان مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. در این بین اسیدهای آلی کمتر مورد توجه قرار گرفته‌اند که از طریق تشکیل کمپلکس‌های آلی-فلزی، هوادیدگی کانی‌ها را تسهیل می‌نمایند. در بین اسیدهای آلی اسید اگزالیک، سیتریک و مالیک رایج‌تر می‌باشند و به مقدار بیشتری در محلول خاک وجود دارند و بر حرکت و وضعیت پتاسیم در خاک‌ها تأثیر می‌گذارند (۳۵). اسیدهای آلی با وزن مولکولی پایین به عنوان لیگاند عمل کرده و غلظت کل کاتیون‌های حل شده مانند آلومینیوم و آهن را در محلول خاک از طریق کمپلکس نمودن کاتیون‌های فلزی افزایش می‌دهند (۱۰، ۱۲ و ۱۶).

استفاده از اسیدهای آلی جهت عصاره‌گیری پتاسیم غیرتبادلی عمل ریشه را در جذب پتاسیم در حین کشت شبیه‌سازی می‌کند. مکانیزم اثر اسیدهای آلی به تفکیک یون هیدرونیوم و همچنین تشکیل کمپلکس لیگاند آلی در محلول اسید نسبت داده می‌شود (۲۱). به این صورت که مولکول‌های سبک وزن اسیدهای آلی که دارای گروه‌های عامل COOH و OH می‌باشند، از طریق تشکیل کمپلکس با بعضی از یون‌های فلزی موجود در ساختار کانی‌ها تجزیه آن‌ها را تشدید می‌نمایند. ضمناً ضعیف شدن پیوند فلز-اکسیژن به ویژه در ساختمان اکتاهیدرال به علت پروتونه شدن گروه‌های OH و تشکیل کمپلکس درونی لیگاند‌های آلی با این فلزات باعث افزایش حلالیت کانی می‌گردد. سرعت رهاسازی پتاسیم تحت تأثیر نوع و مقدار اسید می‌باشد (۲۰). عوامل متعددی نظیر سرعت پخشیدگی اسیدهای آلی از محلول به محل واکنش در سطح کانی و سرعت پخشیدگی محصولات از محل انجام واکنش به توده محلول، زمان تماس بین

پودر شده و از الک ۲۳۰ مش (قطر کمتر از ۶۰ میکرون) عبور داده شدند. سپس جهت حذف پتاسیم تبادل، با محلول ۱ مولار کلرید کلسیم، با نسبت ۲ به ۱ (محلول به کانی)، اشباع‌سازی انجام شد (۲۵) و در ادامه به منظور اطمینان از خروج پتاسیم قابل استفاده، نمونه‌ها با اسید کلریدریک ۰/۰۱ مولار شستشو یافتند (۴۲) و در نهایت در دمای °C ۱۰۵ به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند. ۱۰۰ میلی‌گرم از کانی‌های شستشو یافته به دقت توزین شده و به لوله‌های سانتی‌فیوژ منتقل گردیدند. سپس ۲۰ میلی‌لیتر از هر کدام از عصاره‌گیرها (اسید اگزالیک ۰/۰۱ مولار و کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار) به لوله‌ها اضافه شد. پس از ۱۵ دقیقه تکان دادن، لوله‌های حاوی مخلوط کانی و عصاره‌گیر در دمای °C ۲۵ برای مدت‌های ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۷۲۰، ۹۶۰، ۱۴۴۰، ۱۹۲۰، ۲۸۸۰ و ۳۸۴۰ دقیقه در انکوباتور نگهداری شدند. پس از اتمام هر دوره زمانی، نمونه‌ها در ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه، سانتی‌فیوژ شده و با استفاده از کاغذ صافی واتمن (شماره ۴۱) صاف گردیدند (۲۵). میزان pH و غلظت پتاسیم در نمونه‌ها به ترتیب با استفاده از دستگاه‌های pH متر و فلیم فتومتر مدل Corning 410 اندازه‌گیری شدند.

وابسته به زمان، که تغییرات این اشکال را بررسی می‌کنند ضروری به نظر می‌رسد. بنابراین اهداف این مطالعه شامل بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی، مقایسه توانایی عصاره‌گیرهای آلی و معدنی در رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی و توصیف سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی با معادلات سینتیکی مختلف بود.

مواد و روش‌ها

آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در ۳ تکرار اجرا گردید. فاکتورهای آزمایش شامل ۳ نوع عصاره‌گیر (اسید اگزالیک ۰/۰۱ مولار، کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار و شاهد (آب مقطر))، ۳ کانی پتاسیم‌دار (فلدسپار، ایلیت و فلوگوپیت) و ۱۰ زمان (۱، ۲، ۴، ۸، ۱۲، ۱۶، ۲۴، ۳۲، ۴۸ و ۶۴ ساعت) بودند.

آماده‌سازی کانی‌های میکایی و سینتیک رهاسازی پتاسیم

کانی‌های مورد مطالعه شامل فلدسپار، فلوگوپیت و ایلیت بودند که ترکیب عنصری آن‌ها با استفاده از دستگاه طیف سنجی فلورسنس پرتوایکس (X-ray fluorescence or XRF) مدل S4 Pioneer شناسایی شدند (جدول ۱). کانی‌های مورد استفاده به وسیله آسیاب

جدول ۱- درصد اکسیدی عناصر اصلی تشکیل دهنده کانی‌های مورد مطالعه به روش XRF

Table 1- The oxidic amount of main elements constituent studied minerals with XRF method

نوع کانی Mineral type	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	LOI*	Total
	(%)											
فلدسپار Feldspar	64.5	17.44	0.01	0.25	2.76	13.67	0.11	0.01	-	0.01	0.42	99.28
فلوگوپیت Phlogopite	42.20	14.36	23.81	4.96	0.23	9.66	2.03	0.11	0.03	0.17	1.82	99.47
ایلیت Illite	47.32	34.24	0.08	1.82	0.62	10.74	0.09	0.11	0.03	0.06	4.44	99.26

*: کاهش وزن در دمای بالا (Loss on ignition)

$$SE = \sqrt{\frac{\sum(Q_1 - Q_2)^2}{n-2}}$$

تجزیه و تحلیل داده‌ها

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها شامل تجزیه واریانس و مقایسه میانگین با استفاده از آزمون LSD در سطح احتمال پنج درصد توسط نرم افزار MSTAT-C، برازش مدل‌ها و رسم شکل‌ها توسط ۲۰۰۷ Excel انجام گرفت.

بررسی‌های سینتیکی

در این مطالعه از معادلات سینتیکی مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، تابع توانی، پخشیدگی پارابولیک و الویج ساده شده در برازش داده‌های رهاسازی پتاسیم از کانی‌های پتاسیم‌دار استفاده شد (جدول ۲) (۱). معادلاتی که ضریب تبیین (R^2) بزرگتر و خطای استاندارد برآورد (SE) کمتری داشتند به عنوان معادلاتی که سرعت رهاسازی پتاسیم را بهتر توصیف می‌کنند، انتخاب گردیدند.

خطای استاندارد برآورد بصورت زیر تعریف می‌شود که در آن، Q_1 و Q_2 به ترتیب مقدار پتاسیم غیرتبادلی اندازه‌گیری شده و محاسبه شده به وسیله مدل در زمان t و n تعداد اندازه‌گیری می‌باشند.

جدول ۲- معادلات سینتیکی استفاده شده
Table 2- Kinetic equations that were used

شماره Number	مدل Model	معادله Equation	واحد ضریب a Unit of a	واحد ضریب b Unit of b
1	مرتبۀ صفر Zero order	$(q_t - q_0) = q_0 - bt$	$q_0 = a = \text{mg kg}^{-1}$	$\text{mg kg}^{-1} \text{min}^{-1}$
2	مرتبۀ اول First order	$\text{Ln}(q_0 - q_t) = \text{Ln}q_0 - bt$	$\text{mg kg}^{-1} \text{min}^{-1}$	$(\text{mg kg}^{-1})^{-1}$
3	مرتبۀ دوم Second order	$1/q_t = a - bt$	mg kg^{-1}	$\text{mg kg}^{-1} \text{min}^{-1}$
4	تابع توانی Power function	$\text{Ln } q_t = \text{Ln } a + b \cdot \text{Ln } t$	mg kg^{-1}	$\text{mg kg}^{-1} \text{min}^{-1}$
5	الووویچ ساده شده Simple Elovich	$q_t = a + b \cdot \text{Ln } t$	mg kg^{-1}	$\text{mg kg}^{-1} \text{min}^{-1}$
6	پخشیدگی پارابولیک Parabolic diffusion	$q_t = a + b \cdot t^{0.5}$	mg kg^{-1}	$\text{mg kg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$

q_t : مقدار پتاسیم آزاد شده در زمان t ; q_0 : پتاسیم در زمان تعادل در انتهای آزمایش (حداکثر پتاسیم رها شده)، a و b ضرایب ثابت و t زمان بر حسب ساعت می‌باشد
 q_t : Amount of released potassium in time t , q_0 : potassium in balance time at the end of experiment (maximum released potassium), a and b are constant coefficients, t is time (hr)

نتایج و بحث

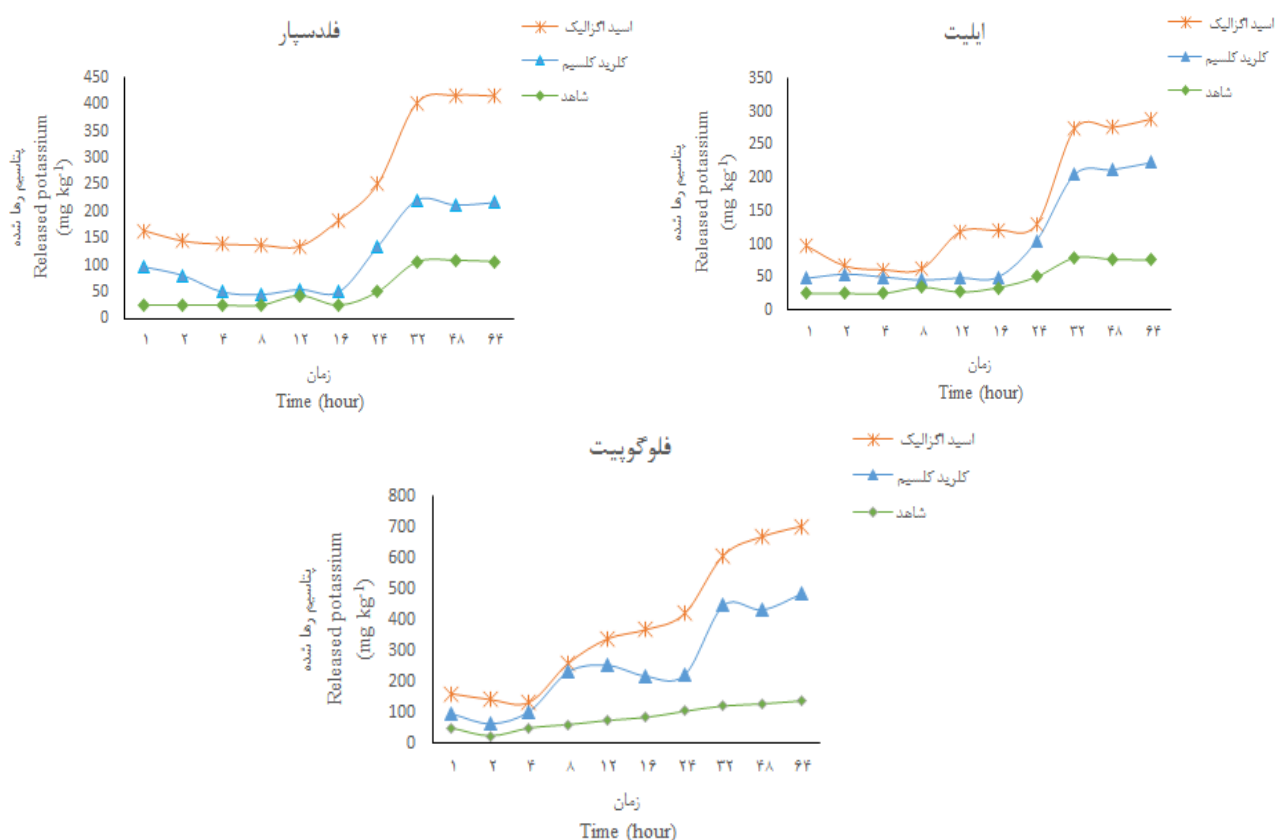
روند رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی

روند رهاسازی پتاسیم از کانی‌های فلدسپار، ایلیت و فلوگوپیت به وسیله عصاره‌گیرهای اسید اگزالیک و کلرید کلسیم در شکل ۱ ارائه گردیده است. الگوی رهاسازی پتاسیم در هر دو عصاره‌گیر مشابه است، اما اسید اگزالیک در مقایسه با کلرید کلسیم مقدار پتاسیم بیشتری را آزاد نموده است. بالا بودن مقدار پتاسیم در شرایط استفاده از اسید اگزالیک ۰/۰۱ مولار ناشی از حضور یون H^+ حاصل از تجزیه این اسید و هم-چنین قابلیت کمپلکس‌کنندگی لیگاندهای اگزالات است. اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم که دارای گروه‌های عاملی COOH و OH هستند به واسطه‌ی توانایی تشکیل کمپلکس فلز- لیگاند آلی با برخی از یون‌های فلزی موجود در ساختمان کانی، تجزیه کانی را تشدید می‌نمایند (۲۱ و ۳۵). به عبارت دیگر اسیدهای آلی و آنیون‌های آن‌ها با تغییر دادن سرعت حلالیت کانی‌ها از طریق کاهش pH محلول یا تشکیل کمپلکس با کاتیون‌ها در سطح کانی و با تأثیر بر حالت اشباع محلول و حلالیت یون-های ساختاری کانی مانند Al^{3+} بر حلالیت کانی‌ها اثر می‌گذارند. این در حالیست که مکانیزم عمل یون کلسیم جانشینی است، عبارت دیگر یون-های پتاسیم تبادلی موجود روی لبه‌ها و سطوح کانی‌ها به وسیله Ca^{2+} تبادل می‌شوند. اما اندازه بزرگتر کاتیون هیدراته کلسیم ($4/3 \text{ \AA}$) (۳۱) و نیز انرژی هیدراسیون بالایی که کلسیم نسبت به پتاسیم دارد باعث می-گردد که این کاتیون به سختی بتواند با پتاسیم‌های بین لایه‌ای تبادل شود لذا این عامل منجر به کاهش توانایی این عصاره‌گیر در آزاد نمودن پتاسیم می‌گردد. البته جانشینی کلسیم با پتاسیم موجود در سطح و لبه‌ها

به راحتی صورت می‌گیرد (۳ و ۳۱). بحرینی طوحانی و همکاران (۲۰۰۹) نشان دادند که میانگین پتاسیم عصاره‌گیری شده با اسید اگزالیک ۲/۳۳ برابر میانگین پتاسیم عصاره‌گیری شده توسط کلرید کلسیم است (۳). هو و همکاران (۱۹۸۶) نیز گزارش نمودند که اسید اگزالیک بیشترین توانایی را در کلات کردن برخی یون‌های فلزی از جمله Zn^{2+} ، Mn^{2+} ، K^+ و Cu^{2+} دارد (۱۶). موسوی و همکاران (۲۰۱۴) با مقایسه توانایی کلرید کلسیم و عصاره‌گیرهای آلی شامل اسید اگزالیک و اسید سیتریک در رهاسازی پتاسیم از کانی‌های فلدسپار و موسکویت، نتیجه‌گیری نمودند که توانایی اسیدهای آلی در رهاسازی پتاسیم ۲/۵ تا ۳ برابر بیشتر از کلرید کلسیم است (۲۵).

نتایج تجزیه واریانس نشان‌دهنده تأثیر معنی‌دار نوع عصاره‌گیر، نوع کانی و اثرات متقابل آن‌ها در مقدار رهاسازی پتاسیم بود ($P \leq 0/001$). بنابراین عصاره‌گیرهای مختلف اثرات متفاوتی در رهاسازی پتاسیم از کانی-های مختلف دارند. تأثیر زمان نیز بر مقدار پتاسیم آزاد شده معنی‌دار بود ($P \leq 0/001$) (جدول ۳).

مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که بیشترین رهاسازی پتاسیم و کمترین میزان pH مربوط به تیمار عصاره‌گیری شده با اسید اگزالیک و کانی فلوگوپیت بود. بطوریکه مقدار پتاسیم آزاد شده در این تیمار نسبت به تیمارهای عصاره‌گیری شده با اسید اگزالیک در حضور ۲/۱۳ و ۳/۳۱ برابر بیشتر و مقدار pH در تیمار عصاره‌گیری شده با اسید اگزالیک و کانی فلوگوپیت در مقایسه با شرایط حضور کانی‌های فلدسپار و ایلیت به ترتیب ۴ و ۷/۳ درصد کمتر بود (شکل ۲ و ۳). از نظر مقدار پتاسیم آزاد شده و pH، کانی‌های ایلیت و فلدسپار در شرایط عصاره‌گیری با کلرید کلسیم و نیز در شرایط استفاده از آب مقطر (شاهد) اختلاف آماری معنی‌داری نشان ندادند (شکل ۲).



شکل ۱- روند رهاسازی پتاسیم از فلدسپار، ایلیت و فلوگوپیت
Figure 1- release of potassium from feldspar, illite and phlogopite

جدول ۳- تجزیه واریانس غلظت پتاسیم و pH.

Table 3- Analysis variance of potassium concentration and pH

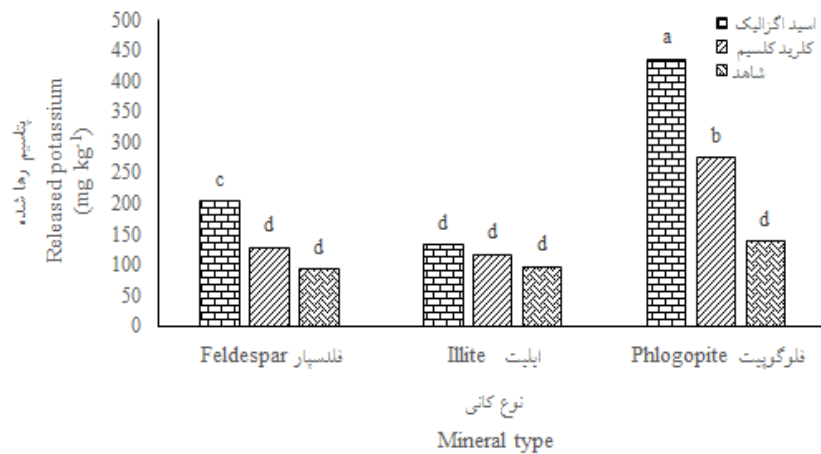
منابع تغییرات Source of variances	درجه آزادی Degree of freedom	میانگین مربعات Mean of squares	
		K	Ph
نوع عصاره گیر Extractant typ)	2	12.47***	631***
نوع کانی Mineral type	2	18.57***	3.65***
نوع عصاره گیر × نوع کانی Extractant type* Mineral type	4	3.52***	0.448***
زمان Time	9	9.34***	1.07***
نوع عصاره گیر × زمان Extractant type* Time	18	0.426***	0.509***
نوع کانی × زمان Mineral type* Time	18	0.903***	0.067 ^{ns}
نوع عصاره گیر × نوع کانی × زمان Extractant type* Mineral type* Time	36	0.409***	0.086***
اشتباه آزمایشی Experimental error	180	0.026	0.048
ضریب تغییرات (%) Coefficient of variation		17.97	4.14

*** نشان دهنده وجود اختلاف معنی دار در سطح احتمال ۰/۱٪ و ns نشان دهنده عدم وجود اختلاف معنی دار می باشد

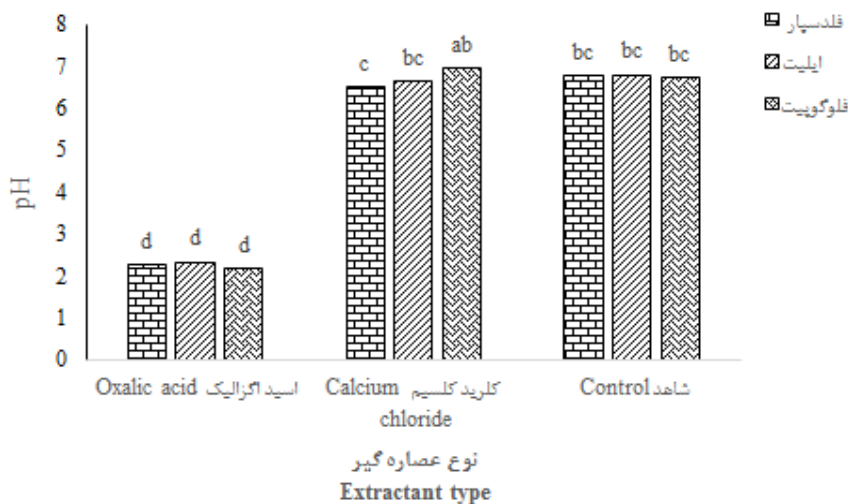
*** Show significant difference at 0.1% and ns show non-significant difference

حمله یون‌های هیدرونیوم و واکنش‌های کمپلکس‌کنندگی با لیگاندهای اگزالات، بسیار گسترده‌تر از حلالیت Al^{+3} موجود در ساختمان ایلیت است (۲۷). عبارت دیگر پایداری Al^{+3} در محلول اسیدهای آلی بیشتر بوده و این امر منجر به رهاسازی پتاسیم بیشتری از ساختمان فلوگوپیت می‌شود. هم‌چنین گروه‌های هیدروکسیل موجود در لایه اکتاهدرال میکاهای دی اکتاهدرال به سمت فضای خالی موجود در این لایه می‌روند، بنابراین پتاسیم با قدرت زیادی نگه‌داری می‌شود. اما در میکاهای تری اکتا به دلیل فاصله کمتری که بین گروه‌های هیدروکسیل لایه اکتاهدرال وجود دارد، پتاسیم بین لایه‌ها دارای پایداری کمی بوده و لذا آزادسازی پتاسیم افزایش می‌یابد (۳۷).

عوامل مختلفی در رهاسازی پتاسیم نقش دارند که خواص کانی‌های پتاسیم‌دار شامل ساختمان بلور، ترکیب شیمیایی کانی، جهت‌گیری گروه هیدروکسیل ساختمانی، موقعیت و محل بار لایه‌ای، درجه تخلیه پتاسیم و جانشینی بار لایه‌ای در کانی‌ها از آن جمله‌اند (۳۵). در کنار ترکیب شیمیایی، پیوندهای اتمی نیز نقش مهمی در رهاسازی پتاسیم ایفا می‌نمایند (۳۸). بطور کلی انتظار می‌رود کانی‌های تری اکتاهدرال (فلوگوپیت) نسبت به کانی‌های دی اکتاهدرال سریع‌تر هوادیده شده و پتاسیم بین لایه‌ای خود را در محلول آزاد نمایند. کاتیون‌های ورقه اکتاهدرال در بیوتیت و فلوگوپیت غالباً Fe^{+2} و Mg^{+2} و در ایلیت و موسکویت Al^{+3} می‌باشند. حلالیت Fe^{+2} و Mg^{+2} ساختمانی در فلوگوپیت از طریق



شکل ۲- میانگین غلظت پتاسیم رها شده از کانی‌ها در حضور عصاره‌گیرهای مختلف
Figure 2- Mean of released potassium from minerals in different extractant presence



شکل ۳- pH در حضور عصاره‌گیرهای مختلف
Figure 3- pH in the presence of different extractant

جدول ۴- اثرات نوع عصاره‌گیر، نوع کانی و زمان بر میزان رهاسازی پتاسیم

Table 4- Effects of extractant type, mineral type and time on potassium release amount

میانگین پتاسیم آزاد شده

نوع عصاره‌گیر Extractant Type	زمان انکوباسیون Incubation time (hour)	Mean of released potassium (mg kg ⁻¹)		
		نوع کانی Mineral Type		
		فلدسپار Feldspar	ایلیت Illite	فلوگوپیت Phlogopite
اسید اگزالیک (OA)	1	164.5 ^{n-t}	96.92 ^{x-z, a-c}	161.53 ^{n-t}
	2	145.3 ^{o-t}	66.92 ^{a-f}	142.56 ^{p-t}
	4	139.4 ^{p-t}	61.31 ^{b-g}	134.02 ^{t-x}
	8	137.5 ^{r-v}	62.65 ^{b-g}	259.70 ^{i-m}
	12	135.4 ^{s-w}	118.50 ^{v-z, a}	338.58 ^{g-i}
	16	184.2 ^{n-t}	121.31 ^{v-z, a}	368.97 ^{gh}
	24	251.6 ^{i-o}	129.96 ^{u-y}	421.20 ^{de}
	32	402.77 ^{fg}	273.88 ^{i-l}	609.53 ^b
	48	415.5 ^{ef}	276.43 ^{h-k}	669.9 ^b
	64	415.8 ^{de}	288.18 ^{h-j}	703.74 ^a
کلرید کلسیم (CaCl ₂)	1	96.92 ^{x-z, a-c}	48.46 ^{e-h}	96.92 ^{x-z, a-c}
	2	80.76 ^{yz, a-e}	54.61 ^{e-g}	64.61 ^{a-f}
	4	50.31 ^{e-h}	50.31 ^{e-h}	104.48 ^{x-z, a-c}
	8	45.23 ^{f-h}	45.82 ^{f-h}	231.7 ^{j-o}
	12	54.78 ^{e-g}	48.94 ^{e-h}	253.93 ^{j-n}
	16	50.31 ^{e-h}	50.31 ^{e-h}	218.29 ^{m-s}
	24	134.81 ^{t-x}	104.81 ^{w-z, ab}	222.22 ^{k-q}
	32	221.14 ^{l-s}	205.55 ^{n-s}	447.21 ^d
	48	221.41 ^{k-r}	212.41 ^{n-s}	432.83 ^{de}
	64	216.93 ^{m-s}	223.13 ^{j-p}	483.59 ^c
(Cont.) شاهد	1	25.51 ^h	25.51 ^h	51.02 ^{c-h}
	2	25.97 ^h	25.51 ^h	25.51 ^h
	4	25.51 ^h	25.51 ^h	51.02 ^{c-h}
	8	25.51 ^h	34.82 ^{gh}	61.65 ^{b-g}
	12	43.55 ^{f-h}	27.57 ^h	75.36 ^{e, a-f}
	16	25.51 ^h	34.01 ^{gh}	85.03 ^{yz, a-d}
	24	50.55 ^{d-h}	50.55 ^{d-h}	104.81 ^{w-z, ab}
	32	106.24 ^{w-z, ab}	79.44 ^{yz, a-f}	122.21 ^{v-z}
	48	109.41 ^{v-z, a b}	76.77 ^{z, a-f}	128.78 ^{u-y}
	64	106.81 ^{w-z, ab}	75.97 ^{z, a-f}	138.30 ^{q-u}

* میانگین‌های با حروف مشابه بر اساس آزمون LSD اختلاف معنی‌داری (P<0.05) ندارند

به دلیل اتمام حروف، پس از حرف z از حروف کوچک همراه با علامت پریم (') استفاده شد

* Means with similar letters are not significant at 5% probability level, using LSD Test
After z, lowercase letters with prime symbol (') were used

می‌شود (۵ و ۱۴). تو و همکاران (۲۰۰۷) مشاهده نمودند که بین چهار کانی بیوتیت، موسکویت، فلوگوپیت و میکروکلین بیشترین پتاسیم آزاد شده تحت تأثیر اسید اگزالیک از دو کانی بیوتیت و فلوگوپیت بوده است (۴۱). حاتمی و همکاران (۲۰۱۳) نیز روند میکای دوجایی > فلدسپار پتاسیم > میکای سه جایی (بیوتیت و فلوگوپیت) را برای رهاسازی پتاسیم پیشنهاد نمودند (۱۴). مقایسه میانگین اثرات نوع عصاره‌گیر، نوع کانی و زمان حاکی از آن است که توانایی اسید اگزالیک در رهاسازی پتاسیم بیشتر است. بطوریکه مقدار پتاسیم آزاد شده توسط اسید اگزالیک در مقایسه با

پایین بودن میزان رهاسازی پتاسیم در فلدسپار را می‌توان اینگونه توجیه نمود که با افزایش درجه پلیمریزاسیون سیلیکات‌ها، پایداری کانی افزایش می‌یابد. فلدسپارهای پتاسیم، از جمله سیلیکات‌های سه بعدی با ساختار بسیار متراکم بوده و دارای پیوند کووالانسی می‌باشند به همین دلیل حلالیت کمی دارند. برداشته شدن یون‌های فلزی موجود در ساختمان این کانی‌ها منجر به تضعیف ساختاری و در نتیجه انحلال آن‌ها می‌گردد. اما با توجه به اینکه دسترسی به یون‌های فلزی به احاطه شدن آن‌ها توسط مولکول‌های آب در چارچوب آلومینوسیلیکات‌ها وابسته است، انحلال فلدسپارها محدود به سطح

۲۵). بطور کلی رها سازی سریع اولیه را می توان به آزاد شدن پتاسیم از مناطق لبه ای و گوه ای شکل کانی های پتاسیم دار نسبت داد. با پیشروی رها سازی، لبه های کانی از هم جدا شده و پتاسیم های موجود در ساختمان کانی رها می شوند، بنابراین به دلیل افزایش فاصله پتاسیم های درونی از لبه ها و نیز افزایش قدرت جذب پتاسیم، رها سازی با سرعت و پخشیدگی کم تری صورت می گیرد (۱۳).

کلرید کلسیم و شاهد به ترتیب ۱/۶۱ و ۴/۱ برابر بیشتر بود. میزان رها سازی پتاسیم تحت تأثیر عصاره گیرهای مختلف در آغاز دوره انکوباسیون بیشتر بود اما با گذشت زمان از مقدار رها سازی کاسته شد و پس از ۱۲ ساعت مجدداً روند افزایشی نشان داد و در نهایت با سرعت ثابتی ادامه یافت (جدول ۴). روند رها سازی سریع اولیه و سپس یکنواخت شدن آن در مطالعات زیادی مشاهده شده است (۱۱) و

جدول ۵- ضرایب تبیین (R²) و خطای استاندارد برآورد (SE) معادلات سینتیکی انتخابی

Table 5- Coefficients of determination (R²) and standard error of estimate (SE) for selected kinetic equations

کانی Mineral	عصاره گیر Extractant	مرتبه اول First order		تابع توانی Power function		الوویچ ساده شده Simple Elovich		پخشیدگی پارابولیکی Parabolic diffusion		مرتبه صفر Zero order		مرتبه دوم Second order	
		R ²	SE	R ²	SE	R ²	SE	R ²	SE	R ²	SE	R ²	SE
فلدسپار Feldspar	اسید اگزالیک (OA)	0.96	1.69	0.97	0.125	0.81	1.44	0.96	0.619	0.98	9.69	0.49	0.8
	کلرید کلسیم (CaCl ₂)	0.95	1.49	0.97	0.136	0.80	0.941	0.96	0.422	0.98	6.19	0.5	1.29
	شاهد (Cont.)	0.96	0.143	0.99	0.117	0.81	0.738	0.84	1.59	0.97	0.78	0.37	25.5
ایلیت Illite	اسید اگزالیک (OA)	0.96	7.80	0.98	0.098	0.84	0.884	0.98	0.296	0.98	6.22	0.45	1.27
	کلرید کلسیم (CaCl ₂)	0.93	1.49	0.97	0.181	0.76	0.993	0.94	0.491	0.98	5.88	0.4	2.52
	شاهد (Cont.)	0.94	0.206	0.98	0.127	0.75	0.835	0.96	1.22	0.99	4.99	0.39	17.2
فلوگوپیت Phlogopite	اسید اگزالیک (OA)	0.95	2.07	0.99	0.136	0.82	3.29	0.97	1.31	0.97	11.32	0.39	0.82
	کلرید کلسیم (CaCl ₂)	0.96	1.64	0.98	0.164	0.87	1.68	0.99	0.445	0.97	13.63	0.28	1.77
	شاهد (Cont.)	0.97	0.404	0.99	0.097	0.82	1.05	0.97	1.51	0.98	3.58	0.44	2.67
میانگین Mean		0.953	1.88	0.98	0.131	0.808	1.31	0.952	0.87	0.977	7.36	0.41	5.98
دامنه تغییرات Range of variances	حداکثر (Max.)	0.97	7.80	0.99	0.181	0.87	3.29	0.99	1.59	0.99	13.63	0.5	25.5
	حداقل (Min.)	0.93	0.143	0.97	0.097	0.75	0.738	0.84	0.296	0.97	3.58	0.28	0.8

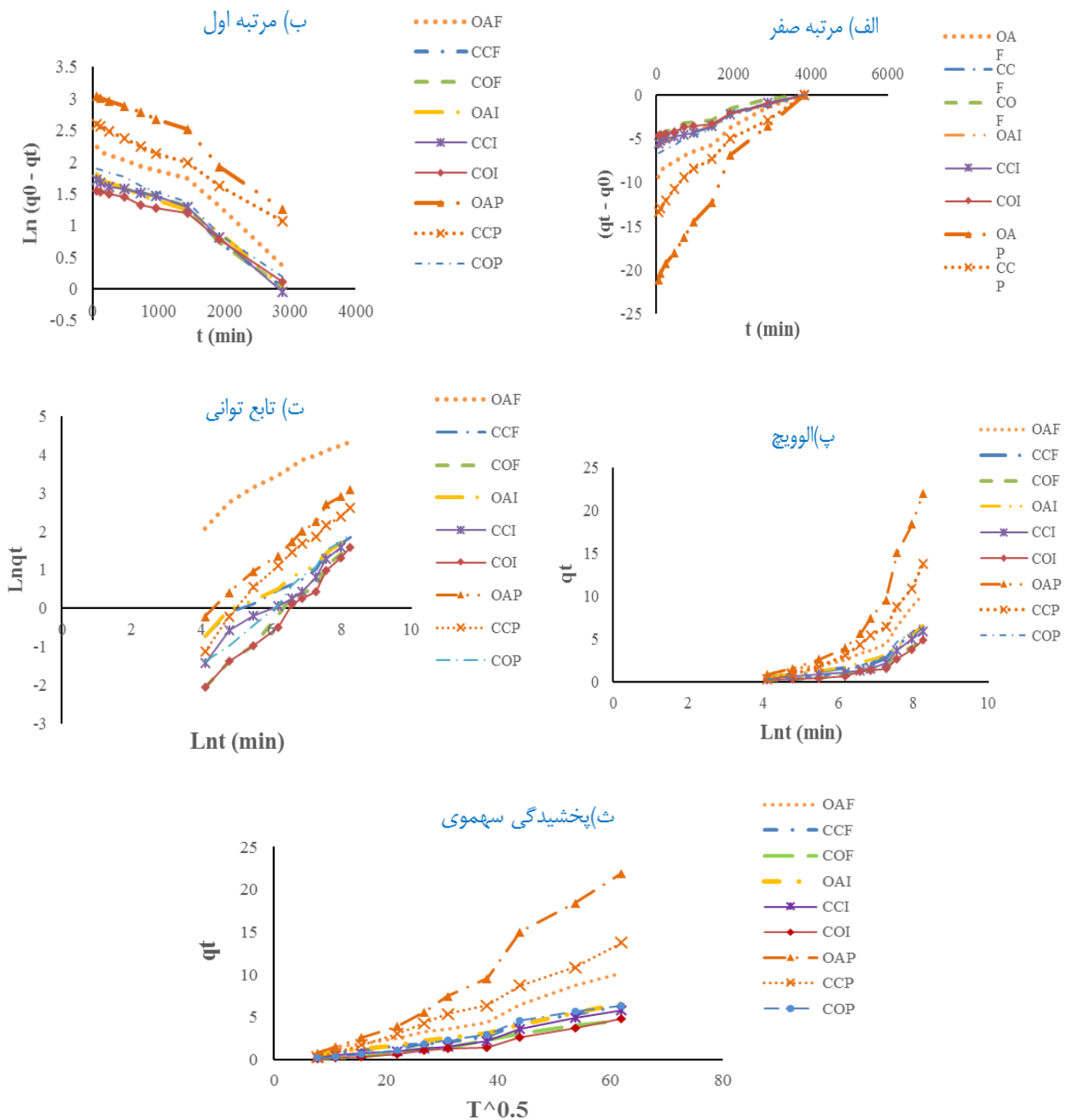
فرآیند رها سازی بر فرآیند تثبیت مجدد پتاسیم آزاد شده غالب شده و در نتیجه روند افزایشی در رها سازی پتاسیم مشاهده می شود (۲۷).

کاربرد معادلات

معادلات سینتیکی شامل معادله مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، پخشیدگی پارابولیک، الوویچ و تابع توانی برای بررسی سرعت رها سازی پتاسیم از کانی های مورد مطالعه، مورد برآزش قرار گرفتند. در مواردی که چند معادله قادر به توصیف داده های سینتیکی باشند برای انتخاب بهترین معادله از ضرایب تبیین و خطای استاندارد برآورد استفاده می شود. بر این اساس معادله ای که بیشترین ضریب تبیین و کمترین خطای استاندارد برآورد را دارد، به عنوان بهترین معادله در

در حالیکه انتظار می رود با گذشت زمان و افزایش دوره انکوباسیون، میزان پتاسیم رها شده به تدریج افزایش یابد تا یکنواختی حاصل شود، مشاهده می شود که مقدار رها سازی پتاسیم توسط اسید اگزالیک و کلرید کلسیم در ۲ ساعت و در حضور کانی های فلدسپار و ایلیت نسبت به ۸ ساعت بیشتر است (جدول ۴). وجود این تناقض را می توان به جذب و یا تثبیت دوباره پتاسیم رها شده از کانی ها در زمان های کوتاه مدت نسبت داد (۲۸). بطوری که پتاسیم رها شده در زمان ۲ ساعت، در طی ۸ ساعت، دوباره جذب کانی شده و سپس تا زمان ۱۲ ساعت مجدداً فرصت می یابد تا از بین لایه ها و لبه های کانی به محلول آزاد شود و به این ترتیب روند افزایشی خود را ادامه دهد تا به حالت یکنواخت برسد. عبارت دیگر در زمان ۱۲ ساعت

توجیه رهاسازی پتاسیم شناخته می‌شود (۱۱ و ۲۵).



شکل ۴- رابطه بین مقدار پتاسیم غیرتبادلی اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده توسط مدل‌های سینتیکی انتخاب شده

حروف OA, CC و CO به ترتیب نشان‌دهنده عصاره‌گیری با اسید اگزالیک، کلرید کلسیم و شاهد

حروف F, I و P نشان‌دهنده حضور فلدسپار، ایلیت و فلوگوپیت می‌باشند

Figure 4- Relationship of measured and predicted released potassium amount by selected kinetic models
 OA, CC and CO show extracting with oxalic acid, calcium chloride and control (H₂O), respectively
 F, I and P show feldspar, illite and phlogopite presence

جدول ۶- پارامترهای معادلات سینتیکی انتخابی
Table 6- Parameters of selected kinetic equations

کانی Mineral	عصاره‌گیر Extractant	مرتبۀ اول First order		تابع توانی Power function		الووچ ساده شده Simple Elovich		پخشیدگی پارابولیکی Parabolic diffusion		مرتبۀ صفر Zero order	
		a	b	a	b	a	b	a	B	a	b
فلدسپار Feldspar	اسید اگزالیک (OA)	-	2.346	0.5736	-	2.063	-9.087	0.17	-0.9531	0.0025	-
	کلرید کلسیم (CaCl ₂)	-	1.832	0.5907	-	1.3136	-5.85	0.1084	-0.6834	0.0016	-
	شاهد (Cont.)	-	1.554	0.875	-	1.049	-5.037	0.0864	-0.902	0.0012	-4.40
ایلیت Illite	اسید اگزالیک (OA)	-0.005	1.836	0.5903	-	1.3496	-5.992	0.1099	-0.5674	0.0016	-
	کلرید کلسیم (CaCl ₂)	-	1.811	0.7167	-	1.2295	-	0.1032	-1.0024	0.0015	-
	شاهد (Cont.)	-	1.635	0.862	-	1.0128	-4.928	0.0853	-0.998	0.0013	-
فلوگوپیت Phlogopite	اسید اگزالیک (OA)	-	3.271	0.7955	-	4.9	-	0.4021	-3.8433	0.0058	-
	کلرید کلسیم (CaCl ₂)	-	2.714	0.8662	-	3.0383	-	0.2446	-2.0785	0.0035	-
	شاهد (Cont.)	-	1.988	0.831	-	1.5481	-	0.1273	-1.2974	0.0018	-
میانگین Mean	-	2.109	0.744	-	1.944	-9.055	0.150	-1.3695	0.0023	-	-8.31
دامنه تغییرات Range of variances	حداکثر (Max.)	-0.005	3.714	0.875	-	4.9	-4.928	0.4021	-0.5674	0.0058	-4.40
	حداقل (Min.)	-	1.554	0.5736	-	1.0128	-	0.0853	-3.8433	0.0012	-

توصیف رهاسازی پتاسیم از خاک‌های آهکی استان فارس پیشنهاد نمودند. سرینیواساراتو و همکاران (۲۰۰۶) معادلات پارابولیک و مرتبۀ اول، فرشیدی راد و همکاران (۲۰۱۳) الووچ، پخشیدگی و تابع توانی، جلیلی (۲۰۰۶) الووچ، تابع توانی و پارابولیک، حسینی‌پور (۲۰۰۴) مرتبۀ اول، پارابولیک و تابع توانی را به عنوان بهترین معادله در خاک‌های مورد مطالعه معرفی نمودند (۱، ۱۱، ۱۵، ۱۸ و ۳۶). موسوی و همکاران (۲۰۱۳) نیز معادله تابع توانی را به عنوان بهترین معادله در توصیف رهاسازی پتاسیم تحت تأثیر عصاره‌گیرهای کلرید کلسیم، اسید اگزالیک و سیتریک اسید معرفی نمودند (۲۵).

جدول ۶ پارامترهای معادلات سینتیکی را نشان می‌دهد. مقادیر b که شاخصی از آهنگ رهاسازی پتاسیم می‌باشد در معادلاتی که مطابقت بیشتری با سینتیک رهاسازی پتاسیم نشان می‌دهند، حائز اهمیت است. این پارامتر در معادلات تابع توانی و پخشیدگی پارابولیکی به ترتیب در محدوده $-۵/۶۲$ تا $-۲/۵۲$ و $-۳/۸۴$ تا $-۰/۵۶$

ضرایب تبیین و خطای استاندارد برآورد معادلات سینتیکی مختلف در توصیف رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در جدول ۵ ارائه شده است. بر اساس معیارهای ذکر شده، معادلات تابع توانی، پخشیدگی پارابولیک، الووچ، مرتبۀ صفر و مرتبۀ اول رهاسازی پتاسیم را توصیف می‌کنند ولی از میان آن‌ها، معادلات تابع توانی و پخشیدگی پارابولیک به دلیل داشتن بالاترین R^2 و پایین‌ترین SE بهترین معادلات برای توصیف رهاسازی پتاسیم می‌باشند (شکل ۴). با توجه به اینکه معادله مرتبۀ دوم در این مطالعه قادر به توصیف رهاسازی پتاسیم نبود لذا در ادامه مورد بحث قرار نگرفته است. از آنجایی که سرعت آزاد شدن پتاسیم از معادلات پخشیدگی پارابولیک و تابع توانی پیروی می‌کند لذا رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی از کانی‌های مورد مطالعه یک فرآیند کنترل شده پخشیدگی است (۱۹). نتایج مشابهی در مطالعات مختلف گزارش شده است. عبدی و همکاران (۲۰۱۵) نیز معادلات الووچ، تابع توانی، پخشیدگی و مرتبۀ اول را به عنوان معادلات مناسب در

میکاهای تری اکتاهدرال نظیر فلوگوپیت در ورقه اکتاهدرال خود غالباً Fe^{+2} و Mg^{+2} دارند که سریعتر از میکاهای دی اکتاهدرال که حاوی Fe^{+3} و Al^{+3} می‌باشند، تحت تأثیر اسید آلی پتاسیم خود را آزاد می‌کنند. در این مطالعه، مقدار پتاسیم آزاد شده از فلوگوپیت در شرایط استفاده از اسید اگزالییک در مقایسه با فلدسپار و ایلیت به ترتیب $2/13$ و $3/31$ برابر بیشتر بود. در بین عصاره‌گیرها نیز اسید اگزالییک نسبت به کلرید کلسیم که یک نمک معدنی است، بطور میانگین میزان پتاسیم بیشتری را رهاسازی نمود. بطوریکه میانگین پتاسیم آزاد شده با اسید اگزالییک $1/48$ برابر پتاسیم عصاره‌گیری شده توسط کلرید کلسیم بود. برازش ۶ مدل سینتیکی مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، تابع توانی، پخشیدگی پارابولیکی و الوویج نشان داد که معادله مرتبه دوم قادر به توصیف رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی از کانی‌ها نیست ولی ۵ معادله دیگر برای توصیف رهاسازی پتاسیم مناسب می‌باشند و در این بین معادلات تابع توانی و پخشیدگی پارابولیک به دلیل دارا بودن بیشترین ضریب تبیین و کمترین خطای استاندارد برآورد بعنوان بهترین مدل انتخاب شدند. تطبیق نتایج این تحقیق با معادلات مرتبه اول، پخشیدگی پارابولیک و تابع توانی حاکی از آن است که رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی از کانی‌ها می‌تواند متأثر از فرآیند پخشیدگی باشد و بعبارت دیگر پخشیدگی پتاسیم به خارج از توده کانی کنترل‌کننده سرعت آزاد شدن پتاسیم می‌باشد.

میلی‌گرم بر لیتر بر ساعت می‌باشد. تفاوت در مقدار b نشان می‌دهد که توانایی عصاره‌گیرها و کانی‌ها در رهاسازی پتاسیم متفاوت است. پارامتر a (عرض از مبدأ معادله) بیان‌کننده آهنگ رهاسازی پتاسیم در ۲ ساعت اول رهاسازی و یا بعبارت دیگر نشان دهنده مقدار اولیه پتاسیم آزاد شده است. در معادلات پخشیدگی پارابولیک و تابع توانی این پارامتر به ترتیب در محدوده $0/085-0/402$ و $0/085-0/185$ و $0/573-0/857$ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. در دو معادله مذکور، پارامتر b در تمام نمونه‌ها کمتر از ۱ است و این امر حاکی از آن است که سرعت رهاسازی پتاسیم با زمان کاهش می‌یابد. این نتیجه در پژوهش‌های دیگری نیز گزارش شده است (۸، ۱۴ و ۲۶).

شیب معادله الوویج (b) نشان دهنده‌ی سرعت رهاسازی پتاسیم بین لایه‌ای و عرض از مبدأ (a) آن بیانگر سرعت اولیه رهاسازی پتاسیم است (۲۳). بر این اساس در این مطالعه، صرف نظر از نوع کانی برای اسید اگزالییک و صرف نظر از نوع عصاره‌گیر، برای کانی فلوگوپیت عرض از مبدأ بیشترین مقدار است. به این معنی که تأثیر اسید اگزالییک بر سرعت اولیه رهاسازی و سرعت رهاسازی بین لایه‌ای در کانی فلوگوپیت مؤثرتر از کلرید کلسیم می‌باشد.

نتیجه‌گیری

عوامل مختلفی بر روند رهاسازی پتاسیم تأثیر می‌گذارند. در بین عوامل گوناگون شاید بتوان نوع کانی را مهم‌ترین عامل تلقی نمود.

منابع

- 1- Abdi S., Ghasemi-Fasaei R., Karimian N., and Feizian M. 2015. Availability and release kinetics of nonexchangeable potassium in some calcareous soils of Fars province, *Journal of Water and Soil*, 28: 766-777. (In Persian)
- 2- Al-Zubaidi A., Yanni S., and Bashour I. 2008. Potassium status in some Lebanese soils, *Lebanese Science journal*, 9:81-97.
- 3- Bahreini Touhan M., Dordipour E., and Khormali F. 2009. The comparison of $CaCl_2$ and organic acid ability in kinetics of non-exchangeable potassium release in dominant soils series in Golestan province, *Journal of Water and Soil Conservation*, 16 (3):59-81. (In Persian)
- 4- Bahreini Touhan M., Dordipour E., and Movahedi Naeini A.R. 2010. Kinetic of non-exchangeable potassium release using citric acid and $CaCl_2$ in dominant Farmlands soil series in Golestan province, *Journal of Sciences and Technology of Agriculture and Natural Resources*, 14 (53): 113- 126. (In Persian)
- 5- Barman A. K., Varadachari C., and Ghosh K. 1991. Weathering of silicate minerals by organic acids. I. Nature of cation solubilization, *Geoderma*, 53: 45-63.
- 6- Bolt M., Sumner E., and Kamphorst A. 1963. A study of the equilibria between three categories of potassium in an illitic soil, *Soil Science Society of America Proceedings Journal*, 27:294-299.
- 7- Cox A.E., Joern B.C., Brouder S.M., and Gao D. 1999. Plant- available potassium assessment with a modified sodium tetra phenyl boron method, *Soil Science Society of America Proceedings Journal*, 63: 902-911.
- 8- Darunsontaya T., Suddhiprakarn A., Kheoruenromne I., and Gilkes R.J. 2010. The kinetics of potassium release to sodium tetraphenylboron solution from the clay fraction of highly weathered soils, *Applied Clay Science Journal*, 50:376-385.
- 9- Dhillon S.K., and Dhillon K.S. 1990. Kinetics of release of non-exchangeable potassium by cation-saturated resins from Red (Alfisols), Black (Vertisols) and Alluvial (Inceptisols) soils of India, *Geoderma*, 47: 3-4. 283-300.
- 10- Drever J.I., and Stillings L.L. 1997. The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects Journal*, 120: 167-181.
- 11- Farshadirad A., Dordipour E., and Khormali, F. 2013. Kinetic of non-exchangeable potassium release with $CaCl_2$

- from soils and its components, *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, 3 (1): 113-129. (In Persian)
- 12- Fox T.R., McFee W.W., and Kelly J. M. 1995. The influence of low molecular weight organic acids on properties and processes in forest soils. P. 43-62. In *Carbon forms and functions in forest soils*. Soil Science Society of America Incorporated, Madison, WI.
 - 13- Goulding K.W.T. 1984. The availability of potassium in soils to crops as measured by its release to calcium saturated cation exchange resin, *Agricultural Science Journal*, 103: 265-275.
 - 14- Hatami H., Karimi A., Fotovat A., and Khademi H. 2013. Release of soluble, exchangeable and non-exchangeable forms of potassium in selected silicate k-bearing minerals as influenced by oxalic acid, *Journal of Sciences and Technology of Agriculture and Natural Resources*, 18 (69): 23-34. (In Persian)
 - 15- Hosseinpour A.R. 2004. Application of kinetic models in describing non-exchangeable potassium release in some soils of Hamadan, *Journal of Sciences and Technology of Agriculture and Natural Resources*, 8 (3): 85-94. (In Persian)
 - 16- Hue N.V., Craddock G.R., and Adams F. 1986. Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils, *Soil Science Society of America Journal*, 50: 28-34.
 - 17- Jalali M. 2005. Release kinetics of non-exchangeable potassium in calcareous soils, *Communications in Soil Science and Plant Analysis Journal*, 36: 1903-1917.
 - 18- Jalali M. 2006. Kinetics of non-exchangeable potassium release and availability in some calcareous soils of western Iran, *Geoderma*, 135: 63-71.
 - 19- Jardin P.M., and Sparks D.L. 1984. Potassium-calcium exchange in a multireactive soil system: 1. Kinetics, *Soil Science Society American Journal*, 47:39-45.
 - 20- Jones D.L. 1998. Organic acids in the rhizosphere-a critical review, *Plant and Soil Journal*, 205: 25-44.
 - 21- Kononova M.M., Aleksandrova I.V. and Titova N.A. 1964. Decomposition of silicates by organic substances in the soil, *Soviet Soil Science Journal*, 63: 1005-1014.
 - 22- Martin H.W., and Sparks D.L. 1983. Kinetics of non-exchangeable potassium release from two coastal plain soils, *Soil Science Society of America Journal*, 47: 883-887.
 - 23- Mengel K., and Dou H. 1998. Release of potassium from the silt and sand fraction of loess-derived soils, *Soil Science Journal*, 163: 805-813.
 - 24- Mengel K., and Kirkby E.A. 2001. *Principles of Plant Nutrition*. 5th ed., Illustrated. Springer Pub. USA.
 - 25- Mousavi A., Khiamim F., Khademi H., and Shariatmadari H. 2014. The kinetics of potassium release from K-feldspar, compared with muscovite under the influence of different extractants, *Journal of Sciences and Technology of Agriculture and Natural Resources*, 67: 229-240. (In Persian)
 - 26- Nilawonk W., Attanandana T., Phonphoem A., Yost R., and Shuai X. 2008. Potassium release in representative maize-producing soils of Thailand, *Soil Science Society of America Journal*, 72:791-797.
 - 27- Norouzi S., and Khademi H. 2008. Potassium release from muscovite and phlogopite as influenced by selected organic acids, *Journal of Water and Soil*, 23 (1): 263-273. (In Persian)
 - 28- Norouzi S., Khademi H., and Shirvani M. 2012. The kinetics of K release from muscovite and phlogopite with organic acids, *Journal of Soil and Water Research*, 42: 163-173. (In Persian)
 - 29- Ogaard A.F., and Krogstad T. 2005. Release of interlayer potassium in Norwegian grassland soils, *Plant Nutrition and Soil Science Journal*, 168:80-88.
 - 30- Pohlman A.A., and McColl J. 1986. Kinetics of metal dissolution from forest soils by soluble organic Acids, *Environmental Quality Journal*, 15 (1): 86-92.
 - 31- Rich C.I. 1968. Mineralogy of soil potassium. P. 79-96. In *the Role of Potassium in Agriculture*. American Society of Agronomy: Madison, Wisconsin.
 - 32- Russel E.W. 1961. *Soil Conditions and Plant Growth*. Longman, London.
 - 33- Sharpley A.N. 1990. Reaction of fertilizer potassium in soils of different mineralogy, *Soil Science Journal*, 149:44-51.
 - 34- Shu-Xin T.U., Zhi-Fen G.U.O., and Jin- He S.U.N. 2007. Effect of Oxalic Acid on potassium release from typical Chinese soils and minerals, *Pedosphere Journal*, 17 (4): 457-466.
 - 35- Song S. K., and Huang P. M. 1988. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids, *Soil Science Society of America Journal*, 52: 383-390.
 - 36- Srinivasarao C., Rupa T. R., Subba Rao A., Ramesh G., and Bansal S. K. 2006. Release kinetics of nonexchangeable potassium by different extractants from soils of varying mineralogy and depth, *Communications in Soil Science and Plant Analysis Journal*, 37 (3): 473-491.
 - 37- Sparks D. L., and Huang P. M. 1985. Physical chemistry of soil potassium. P. 201-276. In *physical chemistry of soil potassium*. Potassium in agriculture.
 - 38- Sparks D. L., and Carski T. H. 1985. Kinetics of potassium exchange in heterogeneous system, *Applied Clay Science Journal*, 1: 89-101.
 - 39- Sparks D. L. 1987. Potassium dynamics in soils, *Advances in Soil Science*, 6:1-63.
 - 40- Sparks D. L. 1989. *Kinetics of Soil Chemical Processes*. Academic Press, San Diego, CA.

- 41- Tu S. X., Guo Z. F., and Sun J. H. 2007. Effect of oxalic acid on potassium release from typical Chinese soils and minerals, *Pedosphere Journal*, 17: 457-466.
- 42- Keshavarz-Zarjani J., Aliasgarzadeh N., Oustan S.H., and Emadi M. 2014. Release of potassium and iron from biotite and phosphorous from tricalcium phosphate by seven strains of bacteria in vitro, *Journal of Soil and Water Science*, 27: 556-563.



Evaluation of Non-Exchangeable Potassium Release from K-Bearing Minerals by Different Extractants

S. Ashrafi-Saeidlou^{1*} - MH. Rasouli-Sadaghiani² - A. Samadi³ - M. Barin⁴ - E. Sepehr⁵

Received: 02-10-2017

Accepted: 04-12-2017

Introduction: Potassium is one of essential nutrients for plants and its importance in agriculture is well known. Non-exchangeable potassium that is mainly placed with in layers of K-bearing minerals, such as K-feldspar and mica, is considered as an important source of potassium for plant growth in most soils. Regarding that low molecular weight acids (LMW) play an important role in improving the bioavailability of soil nutrients such as non-exchangeable K (NEK), and the release rate of NEK plays a significant role in supplying necessary K for plants, the purpose of this study was comparison of potassium release kinetic from K-bearing including feldspar, illite as well as phlogopite minerals and choose the best kinetic equation describing potassium release process, influenced by organic as well as mineral extractants.

Material and Methods: The experiment carried out in a completely randomized design with three replications. Experiment factors were including extractant type (0.01 mol l⁻¹ oxalic acid, 0.01 mol l⁻¹ calcium chloride, control (deionized water)), potassium mineral type (feldspar, illite and phlogopite) and incubation time (1, 2, 4, 8, 12, 16, 24, 32, 48, and 64 hours). Elemental composition of minerals identified by Fluorescence spectroscopy device (S4 Pioneer). Used minerals in the experiment including feldspar, phlogopite and illite were ground and filtered through a 230 mesh sieve. In order to remove exchangeable K, samples were saturated by calcium chloride solution (with a ratio of 2:1), after washing with HCl, samples were dried at 105 °C for 48 hours. 100 mg of washed minerals, was weighed carefully and transferred to centrifuge tubes. Then 20 ml of each of extractants (oxalic acid and calcium chloride 0.01M) was added to the tubes. After 15 minutes shaking, tubes containing a mixture of minerals-extractants was carried out in a controlled incubation chamber for periods of 1, 2, 4, 8, 12, 16, 24, 32, 48 and 64 hours at 25 °C. After each period, samples were centrifuged at 3000 rpm for 10 minutes and filtered using Whatman paper (No. 41). pH and potassium concentration of samples were measured by pH meter and flame photometer, respectively. Data related to potassium release was fitted by zero order, first order, second order, power function, parabolic diffusion and ellovich equations.

Results and Discussion: Results showed that the effect of extractant type was significant on kinetic of potassium release, so that potassium release amount in samples extracted with oxalic acid was 1.48 and 2.35 times higher than samples extracted with calcium chloride and control (deionized water), respectively. Also, different minerals released various amounts of potassium. K release from phlogopite was 1.99 and 2.95 times higher than feldspar and illite, respectively. The maximum potassium concentration (440 mg kg⁻¹) was seen in phlogopite which was extracted with oxalic acid. So that, amount of potassium in this treatment was 3.15 times higher than control one. Furthermore, the effect of extraction time on K release was significant. So that, at the beginning of incubation period the release of potassium by different extractants was more, but its amount decreased over time and finally continued with a constant speed. Kinetic equation fitting showed that zero order, first order, power function, parabolic diffusion and ellovich equations are able to describe potassium release but second order model cannot justify it. Among these five equation, the power function and parabolic diffusion equations with the maximum coefficient of determination (R²) and the least standard error of estimate (SE), could reasonably describe the K release kinetics, so they are introduced as the best models for data fitting. The slope (b) and interception (a) of ellovich equation indicate interlayer and initial K release, respectively. Oxalic acid and phlogopite had the most amount of interception, it means that the impact of oxalic acid on initial and interlayer release rate of K in phlogopite, is more effective than calcium chloride.

Conclusions: It is concluded that different factors like mineral and extractant type influence kinetic of potassium release and organic extractant have more ability in extracting non-exchangeable potassium from minerals structure. Also, the adjustment of the results of this study with first order, parabolic diffusion and power

1, 2, 3, 4 and 5- Ph.D. Student of Soil Science, Professors, Assistance Professor and Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran, Respectively

(* - Corresponding Author Email: sanazashrafi92@yahoo.com)

function equations suggest that nonexchangeable potassium release from minerals can be affected by diffusion process from the surface of the study minerals, indicating that NEK release rate is controlled by K diffusion out of the mineral interlayer.

Keywords: Kinetic equations, Mineral salt, Organic acid, Phlogopite, Potassium release