

تأثیر کلرید باریم بر آزادسازی پتاسیم در تعدادی از کانی‌های سیلیکاته پتاسیم‌دار و بررسی سینتیک آزادسازی پتاسیم در این کانی‌ها

حدیث حاتمی^۱ - علیرضا کریمی^{۲*} - امیر فتوت^۳ - حسین خادمی^۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۹/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۶/۲۴

چکیده

مهم‌ترین منبع پتاسیم در خاک‌ها آلومینوسیلیکات‌هایی مانند فلدسپارهای پتاسیم و میکاها می‌باشند. این پژوهش به‌منظور بررسی روند آزادسازی پتاسیم به‌روش عصاره‌گیری متوالی با کلرید باریم ۰/۰۵ مولار از کانی‌های میکایی (بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت) و فلدسپار پتاسیم (از دو معدن در زنجان و یزد) و بررسی تأثیر اندازه ذرات کانی‌ها بر آزادسازی پتاسیم از کانی‌ها و همچنین کاربرد معادلات سینتیکی در توصیف آزادسازی پتاسیم انجام شد. برای این منظور، عصاره‌گیری متوالی با کلرید باریم از کانی‌های مورد مطالعه در دو اندازه ذرات ۵۰-۱۰۰ و کوچک‌تر از ۵۰ میکرون در مدت زمان‌های ۲ تا ۶۰۰ ساعت انجام شد و غلظت پتاسیم آزاد شده با استفاده از دستگاه فلیم‌فوتومتر اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که پس از ۱۳ بار عصاره‌گیری متوالی، کانی‌های بیوتیت و موسکویت به‌ترتیب بیشترین و کمترین آزادسازی پتاسیم را در هر دو اندازه ذرات داشتند. همچنین، کوچک شدن اندازه ذرات منجر به افزایش آزادسازی پتاسیم از تمام کانی‌ها شد. آزادسازی پتاسیم در تمام کانی‌ها در مراحل اولیه سریع بود و در مراحل بعدی با سرعت کمتری تا پایان آزمایش ادامه یافت. با توجه به بالا بودن ضرایب تبیین (R^2) و پایین بودن خطای استاندارد برآورد (SE)، سرعت آزاد شدن پتاسیم با معادلات تابع نمایی و پخشیدگی پارابولیک به‌خوبی توصیف شدند. بنابراین، به‌نظر می‌رسد سرعت آزاد شدن پتاسیم به‌وسیله پخشیدگی از سطح کانی‌ها کنترل می‌شود.

واژه‌های کلیدی: عصاره‌گیری متوالی، فلدسپار، کلرید باریم، معادلات سینتیکی، میکا

مقدمه

نوعی از فیلسیلیکات‌های ۲:۱ می‌باشند، پتاسیم به‌وسیله نیروهای الکتروستاتیک نگهداری می‌شود (۲۶). هوادیدگی میکاها عمدتاً به‌وسیله غلظت یون H_3O^+ ، در محیط خاک کنترل می‌شود، و ویژگی‌های ساختمانی کانی‌های میکایی مانند چرخش چهاروجهی، جهت‌گیری یون هیدروکسیل و اندازه ذرات در رهاسازی پتاسیم نقش مهمی ایفا می‌نمایند (۹).

برای آگاهی از وضعیت پتاسیم در خاک از عصاره‌گیرهای گوناگونی استفاده می‌شود. از جمله می‌توان به اسیدنیتریک یک مولار (۲۷)، اسیدکلریدریک ۰/۰۱ مولار (۲۲)، اسیدسیتریک ۰/۵ مولار (۳۱) و نمک‌هایی مانند سدیم تترافنیل بران (۲۷)، کلریدکلسیم ۰/۲ مولار (۷) و ۰/۰۱ مولار و کلرید باریم ۰/۰۵ مولار (۲۷) اشاره نمود. پژوهش‌های انجام شده در مورد آزاد شدن پتاسیم بین‌لایه‌ای در کانی‌های خالص نشان داده است که پتاسیم بین‌لایه‌ای در میکاهای تری‌اکتهدرال آسان‌تر از میکاهای دی‌اکتهدرال آزاد می‌شود (۳۷). مقدار آزادسازی پتاسیم از بیوتیت به‌ترتیب ۱۳ تا ۱۶ و ۷۵ تا ۱۰۵ برابر فلوگوپیت و موسکویت گزارش شده است (۳۲).

هوادیدگی کانی‌ها، منشا اولیه بیشتر عناصر غذایی ضروری برای موجودات است. یکی از این عناصر، پتاسیم است که به‌طور متوسط ۲/۸۵ درصد از پوسته زمین را تشکیل می‌دهد (۳۰). مهم‌ترین منابع پتاسیم در خاک‌ها آلومینوسیلیکات‌هایی مانند فلدسپارهای پتاسیم، میکاها و محصولات هوادیدگی آن‌ها از جمله ورمیکولیت می‌باشند (۸) که حدود ۹۸ درصد از پتاسیم خاک را تشکیل می‌دهند (۶). کانی‌های گروه فلدسپار، در تقسیم‌بندی کلی کانی‌های سیلیکاته در گروه تکتوسیلیکات‌ها قرار می‌گیرند. پتاسیم در فلدسپارهای پتاسیم به‌وسیله پیوند کووالانسی درون چارچوب بلورها متصل شده است و رهاسازی پتاسیم تحت تأثیر هوادیدگی صورت می‌گیرد. در میکاها که

۱، ۲ و ۳- دانش آموخته کارشناسی ارشد، استادیار و دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

*- نویسنده مسئول: (Email: Karimi-a@um.ac.ir)

۴- استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

آزادسازی پتاسیم می‌باشند. همان‌طور که اشاره شد مهم‌ترین منبع پتاسیم موجود در خاک‌ها، کانی‌های سیلیکاته پتاسیم‌دار می‌باشند. بنابراین، این پژوهش با اهداف ۱- بررسی تأثیر عصاره‌گیری متوالی با کلرید باریم بر آزادسازی پتاسیم از کانی‌های میکایی بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت و فلدسپار پتاسیم، ۲- تأثیر اندازه ذرات کانی‌ها در آزادسازی پتاسیم از کانی‌ها و ۳- کاربرد معادلات سینتیکی در توصیف آزادسازی پتاسیم از کانی‌ها انجام شد.

مواد و روش‌ها

کانی‌های مورد مطالعه

در این پژوهش، سه نوع کانی میکایی بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت و دو کانی فلدسپار پتاسیم استفاده گردید. فلدسپارهای پتاسیم شامل سه پلی‌مورف ارتوکلاز، میکروکلین و سانیدین است؛ به دلیل مشکل شناسایی آن‌ها از یکدیگر، معمولاً به صورت ساده فلدسپار نامیده می‌شوند. با این حال با توجه به مقدار کم سدیم نسبت به پتاسیم، احتمالاً فلدسپارهای مورد استفاده از نوع میکروکلین هستند (۱). کانی‌های بیوتیت و موسکویت از معادنی در همدان، فلوگوپیت از معدنی در ارومیه و فلدسپارهای پتاسیم از معادنی در یزد و زنجان تهیه شدند. کانی‌ها پس از آسیاب شدن، به وسیله الک در دو اندازه ۱۰۰-۵۰ و کوچک‌تر از ۵۰ میکرون تفکیک شدند. جهت تعیین ترکیب عنصری کانی‌ها، از روش طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) استفاده شد.

نتایج تجزیه عنصری (XRF) کانی‌های مورد آزمایش بر حسب درصد اکسید عناصر در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. مقدار اکسید پتاسیم کل کانی‌های بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت، فلدسپار زنجان و فلدسپار یزد به ترتیب ۹/۴۱، ۱۰/۷۹، ۱۱/۸۰، ۱۳/۹۸ و ۱۳/۷۵ درصد می‌باشد (جدول ۱). کانی موسکویت به‌عنوان یک میکای دی‌اکتاهدرال فاقد آهن و منیزیم در لایه هشت‌وجهی خود می‌باشد اما میکاهای تری‌اکتاهدرال بیوتیت و فلوگوپیت دارای مقدار قابل توجهی MgO و Fe_2O_3 هستند؛ این روند در جدول ۱ به خوبی قابل مشاهده است. در مقابل، درصد SiO_2 و Al_2O_3 در کانی موسکویت، بیش از بیوتیت و فلوگوپیت است که این مسئله وجود آلومینوم در لایه هشت‌وجهی میکاهای دی‌اکتاهدرال را تایید می‌نماید. کانی‌های فلدسپار پتاسیم به‌عنوان تکتوسیلیکات دارای میزان SiO_2 بیشتری در مقایسه با کانی‌های میکایی می‌باشند. مقدار قابل توجه K_2O نشان می‌دهد که پتاسیم کاتیون اصلی خنثی‌کننده بار الکتریکی در فلدسپارها می‌باشد.

پال و همکاران (۲۲)، از روش عصاره‌گیری متوالی توسط محلول کلرید باریم ۰/۱ نرمال برای استخراج پتاسیم از ذرات بیوتیت و موسکویت در اندازه‌های مختلف استفاده نمودند. نتایج آنان نشان داد که آزادسازی پتاسیم از بیوتیت خیلی بیشتر از موسکویت بود و میزان پتاسیم آزاد شده برای کانی‌های بیوتیت و موسکویت در اندازه ۱۰۰-۵۰ میکرون، به ترتیب ۲۲۹۵ و ۰/۳ میلی‌گرم در صد گرم کانی اندازه‌گیری شد. تحقیقات اندکی وجود دارد که نشان می‌دهد، میکاهای دی‌اکتاهدرال در مقایسه با میکاهای تری‌اکتاهدرال دارای آزادسازی پتاسیم بیشتری هستند. حسینی‌فرد و همکاران (۳) خروج پتاسیم غیرتبادلی از کانی‌های میکایی بیوتیت، فلوگوپیت و موسکویت را تحت تأثیر عصاره‌گیرهای استات آمونیوم یک مولار، اسید نیتریک ۰/۱ مولار و کلرید باریم ۰/۰۵ مولار مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که عصاره‌گیر کلرید باریم ۰/۰۵ مولار می‌تواند پس از ۳۰ بار عصاره‌گیری متوالی، ۱/۹۹ و ۲/۲۹ گرم (معادل ۳/۶ و ۲/۷۶ درصد پتاسیم کل) بر کیلوگرم پتاسیم به ترتیب از بیوتیت و موسکویت استخراج نماید.

در سیستم‌های پیچیده‌ای همچون خاک که غلظت واکنش‌دهنده و در نتیجه سرعت واکنش تحت تأثیر عوامل مختلفی است، محاسبه سرعت واکنش به راحتی امکان‌پذیر نیست. در چنین سیستم‌هایی که فرآیندهای انتقال، سرعت واکنش را تحت تأثیر قرار می‌دهند، سرعت ظاهری تعیین می‌شود (۱۰ و ۳۶). بر این اساس، سینتیک‌های شیمیایی و فرآیندهای کنترل‌کننده انتقال، تواما اندازه‌گیری می‌شوند. مدل‌های سینتیکی متعددی که برای فرآیندهای شیمیایی خاک استفاده شده است شامل مدل‌های درجه‌دار، ایلووویچ، تابع نمایی و پخشیدگی پارابولیک می‌باشند. اسپارکز و جاردين (۳۴)، سینتیک جذب پتاسیم بر روی کانی‌های کائولینیت، مونت‌موریلونیت و ورمیکولیت را بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که معادله مرتبه اول به خوبی جذب پتاسیم روی این کانی‌ها را توصیف می‌کند. در مطالعه‌ای دیگر، سینتیک آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌های ورتی‌سول تحت کشت برنج و گندم مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که از میان معادلات سینتیکی مختلف، آزادسازی پتاسیم با معادله انتشار پارابولیک به‌طور قابل قبولی برازش داده می‌شود (۳۲). جلالی (۲۰) در بررسی رهاسازی پتاسیم با استفاده از محلول کلرید کلسیم در خاک‌های آهکی غرب ایران نتیجه‌گیری کرد که سینتیک آزادسازی پتاسیم از این خاک‌ها دو مرحله‌ای بوده و به‌طور قابل قبولی توسط مدل‌های ایلووویچ، تابع نمایی و پخشیدگی پارابولیک توصیف می‌شود. درانسانتایا و همکاران (۱۵) سینتیک آزادسازی پتاسیم را با استفاده از سدیم تترافنیل بران (۰/۳ مولار) در بخش رس خاک‌های به‌شدت هوادیده (اکسی سولز و اولتی سولز)، مورد بررسی قرار دادند و بیان کردند که در تمام نمونه‌های خاک، معادلات پخشیدگی پارابولیک، تابع نمایی و ایلووویچ به خوبی بیانگر سینتیک

جدول ۱- درصد اکسید عناصر حاصل از تجزیه XRF کانی‌های مورد استفاده

کانی	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	LOI**
بیوتیت	۴۱/۷۳	۱۴/۹۱	۱۲/۹۶	۱۱/۴۲	۹/۴۱ (۷/۸۴)*	۰/۴۲	۰/۳۱	۷/۰۲	۰/۰۳	۱/۴۶
فلوگوپیت	۴۰/۶۹	۱۴/۶۶	۲۳/۸۴	۵/۵۴	۱۰/۷۹ (۸/۹۹)	۰/۹۷	۰/۱۷	۰/۰۵	۰/۱۳	۲/۷۰
موسکویت	۴۵/۶۷	۳۲/۵۶	۰/۱۱	۲/۵۴	۱۱/۸۰ (۹/۸۳)	۰/۱۲	۰/۶۳	۰/۰۶	۰/۰۷	۴/۸۱
فلدسپار زنجان	۶۵/۳۴	۱۷/۱۴	۰/۰۱	۰/۴۴	۱۳/۹۸ (۱۱/۴۵)	۰/۰۷	۲/۲۹	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۲۷
فلدسپار یزد	۶۳/۹۱	۱۷/۵۸	۰/۰۱	۰/۲۲	۱۳/۷۵ (۱۱/۶۵)	۰/۱۵	۲/۹۸	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۵۰

* - اعداد داخل پرانتز درصد پتاسیم را نشان می‌دهد.

** - کاهش وزن در دمای بالا (Loss on Ignition)

آزمایش‌های آزادسازی پتاسیم

روش انجام آزمایش به این صورت بود که ابتدا ۱ گرم از هر یک از اندازه‌های کانی‌های مورد مطالعه به دقت توزین شده و به یک ظرف پلی‌اتیلن ۵۰ میلی‌لیتری منتقل گردید و ۱۰ میلی‌لیتر کلرید باریم ۰/۰۵ مولار به هر یک از آن‌ها اضافه شد. سپس، نمونه‌ها توسط یک تکان‌دهنده الکتریکی رفت و برگشتی با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه، به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده شدند. نمونه‌ها پس از تکان داده شدن، در دمای ۲۵ درجه سلسیوس درون انکوباتور نگهداری شدند. پس از گذشت ۲ ساعت، نمونه‌ها از انکوباتور خارج شده و با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفوژ و محلول زلال رویی برای اندازه‌گیری پتاسیم آزاد شده جمع‌آوری گردید. سپس بلافاصله ۱۰ میلی‌لیتر دیگر از کلرید باریم ۰/۰۵ مولار به هر یک از نمونه‌ها اضافه شده و مجدداً به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده شدند و به انکوباتور انتقال یافتند. به‌طور کلی در فواصل زمانی پلکانی ۰، ۲، ۴، ۶، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۷۲، ۱۲۰، ۱۶۸، ۳۱۲، ۳۸۴، ۴۵۶، ۵۲۸ و ۶۰۰ ساعت عصاره‌گیری به‌ترتیبی که توضیح داده شد انجام گرفت. با توجه به پلکانی بودن زمان‌ها، زمان کل آزمایش (زمان تجمعی) ۲۷۳۲ ساعت می‌باشد. غلظت پتاسیم در محلول‌های رویی به‌وسیله دستگاه فلیم‌فوتومتر مدل JENWAY PFP 7 اندازه‌گیری شد (۲ و ۲۷).

تجزیه و تحلیل داده‌ها

پتاسیم آزاد شده نسبت به زمان با معادلات سینتیکی، مرتبه اول (۲۳)، تابع نمایی (۱۸)، پخشیدگی پارابولیک و ایلوویج (۳۳ و ۳۵) برازش داده شد و با توجه به ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SE)، معادلاتی که بیشترین ضریب تبیین و کمترین خطای استاندارد برآورد را داشتند انتخاب شدند. شکل کلی این معادلات به‌صورت زیر است:

$$\ln(q_0 - q_t) = a - bt$$

مرتبه اول

$$\ln q_t = \ln a + blnt$$

تابع نمایی

$$q_t/q_0 = a + bt^{1/2}$$

پخشیدگی پارابولیک

$$q_t = a + blnt$$

ایلوویج

که در آن q_t مقدار پتاسیم تجمعی آزاد شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم کانی)، در زمان t (ساعت)، q_0 حداکثر پتاسیم تجمعی آزاد شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم کانی) و a و b ثابت‌های معادله‌ها می‌باشند.

خطای استاندارد برآورد نیز با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$SE = [\sum (q_t - q)^2 / n - 2]^{1/2}$$

که در این معادله q_t و q^* به‌ترتیب نشان‌دهنده مقدار پتاسیم آزاد شده و برازش شده به‌وسیله مدل در زمان t و n تعداد عصاره‌گیری‌ها می‌باشند. ($n = 13$)

همچنین، پتاسیم عصاره‌گیری شده توسط عصاره‌گیرهای آب‌مقطر، استات آمونیوم یک مولار (۲۱) و اسید نیتریک جوشان یک مولار (۱۹) نیز اندازه‌گیری گردید. از آنجایی که پتاسیم‌های عصاره‌گیری شده توسط این عصاره‌گیرها را در محیط خاک، به‌ترتیب پتاسیم محلول، تبادل و غیرتبادلی می‌نامند بنابراین، در مورد کانی‌های مطالعه شده در این پژوهش نیز از این اسامی استفاده شده است.

نتایج و بحث

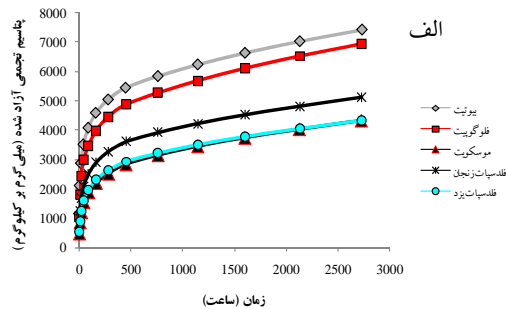
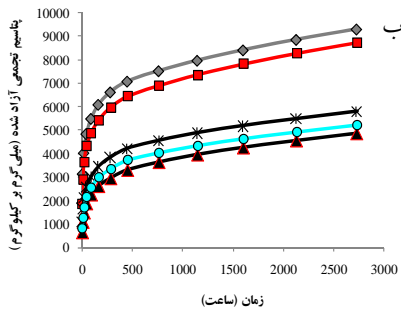
آزادسازی پتاسیم در کانی‌ها

مقادیر تجمعی پتاسیم آزاد شده از کانی‌های بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت، فلدسپار زنجان و فلدسپار یزد، تحت تاثیر عصاره‌گیری متوالی با کلرید باریم ۰/۰۵ مولار در شکل ۱ نشان داده شده است. در اندازه ۵۰-۱۰۰ میکرون، مقدار تجمعی پتاسیم خارج شده در کانی‌های بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت، فلدسپار زنجان و فلدسپار یزد به‌ترتیب ۷۴۲۷، ۶۹۴۹، ۴۳۳۴، ۵۱۰۵ و ۴۳۳۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم، و در اندازه کوچک‌تر از ۵۰ میکرون به‌ترتیب ۸۷۱۱، ۹۲۹۲، ۴۸۴۹، ۵۷۸۴ و ۵۲۲۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. بنابراین، در هر دو اندازه ذرات، کانی بیوتیت دارای بیشترین میزان آزادسازی پتاسیم بوده است اما کمترین میزان آزادسازی پتاسیم در اندازه ۵۰-۱۰۰ میکرون در کانی‌های موسکویت و فلدسپار یزد و در اندازه کوچک‌تر از

و موجب آزادسازی پتاسیم می‌گردد (۲۸). از آنجایی که کانی‌های بیوتیت و فلوگوپیت دارای پتاسیم محلول و تبدیلی بیشتری در مقایسه با سایر کانی‌های مورد مطالعه در این پژوهش می‌باشند (جدول ۲)؛ بنابراین، این کانی‌ها از همان مراحل اولیه عصاره‌گیری دارای آزادسازی پتاسیم بیشتری می‌باشند (شکل ۱). با ادامه عصاره‌گیری به دلیل آزادسازی بیشتر پتاسیم غیرتبدالی در کانی‌های بیوتیت و فلوگوپیت (جدول ۲)، مشاهده می‌شود که کانی‌های بیوتیت و فلوگوپیت همانند مراحل اولیه عصاره‌گیری، دارای بیشترین آزادسازی پتاسیم می‌باشند (شکل ۱).

پال و همکاران (۲۷) پس از ۳۵ بار عصاره‌گیری متوالی با کلرید باریم ۰/۰۵ مولار از کانی‌های بیوتیت و موسکویت، نشان دادند که آزادسازی پتاسیم از بیوتیت خیلی بیشتر از موسکویت می‌باشد به طوری که مقادیر تجمعی آزادسازی پتاسیم برای اندازه کمتر از ۱۰۰ میکرون کانی بیوتیت، حدود ۱۰ تا ۲۰ گرم بر کیلوگرم بوده در حالی که برای موسکویت ۳ تا ۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم بوده است. همچنین اسپارکز (۳۳) نشان داد که آزادسازی پتاسیم از بیوتیت آسان‌تر از فلوگوپیت و موسکویت می‌باشد.

۵۰ میکرون در کانی موسکویت مشاهده شد. به‌طور کلی، می‌توان روند آزادسازی پتاسیم تحت تاثیر کلرید باریم را از کانی‌ها به‌صورت، میکای دی‌اکتاهدرال (موسکویت) > فلدسپارهای پتاسیم (زنجان و یزد) > میکاهای تری‌اکتاهدرال (بیوتیت و فلوگوپیت) بیان کرد. در جدول ۲، اثر نوع عصاره‌گیر و اندازه کانی بر درصد (از کل) پتاسیم استخراج شده از کانی‌های مورد مطالعه نشان داده شده است. با کوچک شدن اندازه ذرات، میزان پتاسیم آزاد شده توسط کلرید باریم در تمام کانی‌ها افزایش یافته است به‌عنوان مثال، در کانی‌های بیوتیت و موسکویت، میزان پتاسیم آزاد شده در اندازه کوچک‌تر از ۵۰ میکرون به ترتیب به ۱۱/۸۵ و ۴/۹۳ درصد (۹۲۹۲ و ۴۸۴۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) از پتاسیم کل می‌رسد که در مقایسه با اندازه ۵۰-۱۰۰ میکرون به ترتیب ۱/۲۵ و ۱/۱۲ برابر افزایش داشته است (جدول ۲). یون باریم با واکنش‌های تبدیلی عمل آزادسازی پتاسیم را انجام می‌دهد. در مراحل اولیه عصاره‌گیری یون باریم بیشتر با پتاسیم محلول و پتاسیم تبدالی موجود در سطوح تبدالی کانی‌ها مبادله می‌شوند. پس از آن که باریم، پتاسیم موجود در سطوح تبدالی را اشغال نمود، آن‌گاه یون باریم به تبادل با یون پتاسیم موجود در لبه کانی‌ها و با باز شدن تدریجی لبه‌ها، به تبادل پتاسیم فضای بین‌لايه‌ای پرداخته



شکل ۱- مقادیر تجمعی پتاسیم آزاد شده توسط کلرید باریم ۰/۰۵ مولار در اندازه‌های (الف) ۵۰-۱۰۰ و (ب) کوچک‌تر از ۵۰ میکرون کانی‌ها

جدول ۲- اثر نوع عصاره‌گیر و اندازه کانی (میکرون) بر درصد (از کل) پتاسیم استخراج شده از پنج کانی مورد مطالعه

کانی	عصاره‌گیر		آب مقطر		استات آمونیوم ۱ مولار (pH=7)		اسید نیتریک جوشان ۱ مولار		کلرید باریم ۰/۰۵ مولار	
	<۵۰	۵۰-۱۰۰	<۵۰	۵۰-۱۰۰	<۵۰	۵۰-۱۰۰	<۵۰	۵۰-۱۰۰	<۵۰	۵۰-۱۰۰
بیوتیت	۰/۵۰	۰/۲۶	۱/۸۱	۱/۰۳	۲۲/۱۲	۲۰/۱۵	۱۱/۸۵	۹/۴۷	۰/۸۰	۰/۴۴
فلوگوپیت	۰/۸۰	۰/۵۰	۰/۹۱	۰/۴۴	۱۴/۲۳	۱۲/۱۱	۹/۶۹	۷/۷۳	۰/۲۴	۰/۳۸
موسکویت	۰/۲۴	۰/۱۶	۰/۳۸	۰/۲۰	۱/۳۳	۰/۸۵	۴/۹۳	۴/۴۱	۰/۳۵	۰/۲۲
فلدسپار زنجان	۰/۳۵	۰/۳۱	۱/۰۹	۰/۶۸	۲/۵۷	۱/۰۴	۴/۹۶	۴/۳۸	۰/۲۲	۰/۶۳
فلدسپار یزد	۰/۲۲	۰/۱۶	۰/۶۳	۰/۲۲	۱/۴۱	۰/۶۳	۴/۵۶	۳/۷۹	۰/۲۲	۰/۲۲

متوالی با کلرید باریم ۰/۰۵ مولار، کانی موسکویت دارای مقدار رها سازی بیشتری باشد. بنابراین، با توجه به مطالب بیان شده می توان گفت که اگر حسینی فرد و همکاران (۳)، نمونه های خود را با این ماده اشباع نمی کردند شاید نتایج آن ها مشابه نتایج پژوهش حاضر بود.

سینتیک آزاد سازی پتاسیم در کانی ها

با توجه به شکل ۱، سرعت آزاد شدن پتاسیم در تمامی کانی ها در مراحل اولیه، زیاد است و سپس به تدریج با زمان کاهش می یابد و در نهایت با سرعت نسبتاً ثابتی تا پایان زمان آزمایش ادامه می یابد. آزاد سازی سریع در مراحل اولیه را می توان به رها سازی پتاسیم موجود در مکان های سطحی و مرحله کندتر را به پتاسیم های موجود در مناطق لبه ای و بین لایه ای نسبت داد (۲۴). مشابه این روند در کانی های پتاسیم دار و خاک ها توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است (۵، ۱۲ و ۱۷).

ضریب همستگی (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SE) مدل های سینتیکی استفاده شده برای توصیف سینتیک آزاد سازی پتاسیم برای اندازه های کوچک تر از ۵۰ و ۱۰۰-۵ میکرون کانی های مورد مطالعه، به ترتیب در جدول های ۳ و ۴ نشان داده شده است. معادلاتی که سرعت آزاد شدن پتاسیم را توضیح می دهند بر اساس ضرایب تبیین و خطای استاندارد برآورد، انتخاب می شوند. به بیان دیگر، معادلاتی که ضریب تبیین زیادتر و خطای استاندارد برآورد کمتری داشته باشند به عنوان معادلاتی که سرعت آزاد شدن پتاسیم را بهتر توصیف می کنند، انتخاب می شوند. همان گونه که در جدول های ۳ و ۴ مشاهده می شود، تفاوت چندانی میان ضرایب R^2 و SE دو اندازه ذرات کانی ها وجود ندارد و حتی در برخی از موارد کاملاً مشابه یکدیگر می باشند.

با توجه به جدول ۳ و ۴، معادلات ایلوویج و مرتبه اول علی رغم بالا بودن ضرایب تبیین، به دلیل بالا بودن خطای استاندارد برآورد نمی توانند آزاد شدن پتاسیم را از تمام کانی های مورد مطالعه توصیف کنند.

شدت آزاد سازی پتاسیم از بیوتیت ۷۵ تا ۱۰۵ برابر موسکویت ارزیابی شده است. نتایج این پژوهشگران با نتایج پژوهش حاضر همخوانی دارند و تفاوت های مطلق را می توان به عواملی مانند تعداد دفعات عصاره گیری، اندازه ذرات و همچنین تفاوت در ترکیب کانی ها (متفاوت بودن معدنی که کانی ها از آن ها تهیه شده اند) ارتباط داد.

حسینی فرد و همکاران (۳) خروج پتاسیم غیرتبادلی از کانی های میکایی بیوتیت، فلوگوپیت و موسکویت را تحت تاثیر کلرید باریم ۰/۰۵ مولار مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن ها نشان داد که آزاد شدن پتاسیم از کانی موسکویت نه تنها کمتر از بقیه کانی ها نبود بلکه در کلیه مراحل عصاره گیری، آزاد سازی پتاسیم از کانی موسکویت بیشتر از کانی های بیوتیت و فلوگوپیت بوده است. این نتیجه با نتایج پال و همکاران (۲۷) و نتایج حاصل از این پژوهش مغایرت دارد. حسینی فرد و همکاران (۳) علت این مشاهده را نوع کانی موسکویت دانسته اند؛ به بیان دیگر، اگر کانی موسکویت از معدنی دیگر تهیه می شد شاید نتایج دیگری به دست می آمد. اما این احتمال وجود دارد که علت مغایرت نتایج پژوهش حاضر و پال و همکاران (۲۷) با نتایج حسینی فرد و همکاران (۳)، به پیش تیمار انجام شده در پژوهش حسینی فرد و همکاران (۳)، که قبل از عصاره گیری انجام شده است، ارتباط داشته باشد. به این صورت که آن ها به منظور به حداقل رساندن پتاسیم تبدلی، کانی های مورد مطالعه را توسط نسبت ۱:۱۰ (محلول به کانی) کلرید کلسیم ۱ مولار اشباع نموده اند. این عمل ۳ مرتبه و هر بار به مدت ۳۰ دقیقه تکرار شده است. با توجه به این که میزان و سرعت خروج پتاسیم از میکاهای سه جایی بیشتر از میکاهای دو جایی می باشد (۱۱)، می توان گفت اشباع کردن کانی ها با محلول کلرید کلسیم ۱ مولار موجب شده است که علاوه بر پتاسیم های موجود در بخش های محلول و تبدلی، بخشی از پتاسیم غیرتبادلی نیز آزاد شود و از آن جایی که میکاهای سه جایی سریع تر از میکاهای دو جایی پتاسیم خود را آزاد می نمایند بنابراین، قبل از شروع آزمایشات کانی های بیوتیت و فلوگوپیت در مقایسه با کانی موسکویت، مقدار زیادی از پتاسیم خود را از دست داده اند؛ به عبارت دیگر، کانی های فلوگوپیت و بیوتیت، تا حد امکان پتاسیم سهل الوصول خود را از دست داده اند و همین امر موجب شده است که پس از ۳۰ بار عصاره گیری

جدول ۳- ضریب تبیین (R^2) و خطای معیار برآورد (SE) مدل های استفاده شده برای اندازه کوچک تر از ۵۰ میکرون کانی های مورد مطالعه

کانی	مرتبه اول		تابع نمایی		ایلوویج		پارابولیک	
	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2
بیوتیت	۲/۲۰۶	۰/۹۴۱	۰/۹۳۴	۰/۹۶۲	۲۵۲/۶۰۰	۰/۹۸۸	۰/۷۳	۰/۹۱۹
فلوگوپیت	۲/۱۷۳	۰/۹۴۸	۰/۶۷۳	۰/۹۸۰	۳۱۹/۲۵۹	۰/۹۷۹	۰/۰۶۱۵	۰/۹۴۴
موسکویت	۲/۱۶۸	۰/۹۵۷	۰/۷۵۱	۰/۹۸۵	۲۷۱/۱۸۴	۰/۹۶۳	۰/۰۵۱۲	۰/۹۶۹
فلدسپار زنجان	۲/۲۱۱	۰/۹۵۶	۰/۵۷۴	۰/۹۸۸	۲۴۶/۴۲۴	۰/۹۷۵	۰/۰۵۹۱	۰/۹۵۶
فلدسپار یزد	۲/۲۰۵	۰/۹۵۶	۰/۰۶۸۸	۰/۹۸۶	۲۴۸/۸۲۱	۰/۹۷۲	۰/۰۵۸۳	۰/۹۶۰

جدول ۴- ضریب تبیین (R^2) و خطای معیار برآورد (SE) مدل‌های استفاده شده برای اندازه ۱۰۰-۵۰ میکرون کانی‌های مورد مطالعه

کانی	مرتبه اول		تابع نمایی		ایلوویج		پارابولیک	
	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2
بیوتیت	۲/۱۸۹	۰/۹۴۳	۰/۱۱۶	۰/۹۵۷	۲۴۵/۱۱۵	۰/۹۸۵	۰/۰۷۳	۰/۹۳۰
فلوگوپیت	۲/۱۵۳	۰/۹۴۸	۰/۰۹۰۳	۰/۹۷۶	۳۲۲/۹۱۷	۰/۹۷۲	۰/۰۶۰۲	۰/۹۵۵
موسکویت	۲/۱۳۸	۰/۹۵۶	۰/۰۸۶۳	۰/۹۸۴	۲۷۴/۷۱۹	۰/۹۵۵	۰/۰۴۸۴	۰/۹۷۴
فلدسپارزنجان	۲/۱۷۹	۰/۹۵۵	۰/۰۶۲۸	۰/۹۸۸	۲۵۴/۶۷۸	۰/۹۶۹	۰/۱۴۳	۰/۹۶۲
فلدسپاریزد	۲/۱۶۲	۰/۹۵۵	۰/۰۸۳۴	۰/۹۸۴	۲۵۰/۱۵۷	۰/۹۶۲	۰/۰۵۳۲	۰/۹۶۸

از مبدأ (a) معادلات تابع نمایی و پخشیدگی پارابولیک، برای اندازه‌های کوچک‌تر از ۵۰ و ۱۰۰-۵۰ میکرون کانی‌های مورد مطالعه، به ترتیب در جدول‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. مقادیر b که شاخصی از آهنگ آزادسازی پتاسیم می‌باشد در معادلاتی که مطابقت بیشتری با سینتیک آزادسازی پتاسیم نشان می‌دهند حائز اهمیت است. این پارامتر برای اندازه کوچک‌تر از ۵۰ میکرون در معادله‌های پخشیدگی پارابولیک و تابع نمایی به ترتیب ۰/۰۳۳-۰/۰۲۸ و ۰/۳۲۳-۰/۲۴۴ و در اندازه ۱۰۰-۵۰ میکرون به ترتیب ۰/۰۳۰-۰/۳۵۲ و ۰/۲۸۴-۰/۳۵۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم بر ساعت می‌باشد. مقدار پارامتر a (عرض از مبدأ معادله) بیان‌کننده آهنگ آزادسازی پتاسیم در ۲ ساعت اول آزادسازی و یا به عبارت دیگر مقدار اولیه پتاسیم آزاد شده می‌باشد. در معادلات پخشیدگی پارابولیک و تابع نمایی این پارامتر به ترتیب ۰/۳۲۷-۰/۱۹۱، ۰/۵۸۹-۶/۴۱۶ (برای ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرون) و ۰/۲۷۲-۰/۱۵۷، ۰/۱۲۲-۶/۱۱۹ (برای ذرات ۱۰۰-۵۰ میکرون) میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. در مدل تابع نمایی، پارامتر b در تمام نمونه‌ها کمتر از ۱ است که نشان می‌دهد سرعت آزادسازی پتاسیم با زمان کاهش می‌یابد. این نتیجه در پژوهش‌های دیگر نیز گزارش شده است (۱۵، ۱۶ و ۲۵).

همان‌گونه که اشاره شد کانی بیوتیت در میان تمام کانی‌های مطالعه شده در این پژوهش دارای بیشترین آزادسازی پتاسیم تحت تأثیر کلرید باریم بود؛ از طرف دیگر، بر اساس جدول‌های ۵ و ۶ این کانی دارای بیشترین ثابت سرعت آزادسازی (b) در مدل پخشیدگی پارابولیک می‌باشد.

در صورتی که معادلات تابع نمایی و انتشار پارابولیک به دلیل بالا بودن ضرایب تبیین و پایین بودن خطای استاندارد برآورد، می‌توانند آزاد شدن پتاسیم را در تمام کانی‌های مورد مطالعه توصیف نمایند. از آنجایی که سرعت آزاد شدن پتاسیم از معادلات انتشار پارابولیک و تابع نمایی پیروی می‌کند بنابراین، به نظر می‌رسد که آزاد شدن پتاسیم از کانی‌های مورد مطالعه احتمالاً یک فرآیند انتشار است (۱۸). به بیانی دیگر، انتشار پتاسیم به خارج توده کانی یا نواحی هوادیده کنترل‌کننده سرعت آزادسازی پتاسیم در این کانی‌ها می‌باشد. نتایج مشابه توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است (۱۳).

سینق و همکاران (۳۲) نیز سینتیک رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی را در خاک‌های ورتی‌سولز تحت کشت برنج و گندم در هندوستان مورد مطالعه قرار داده و بیان کردند از بین معادلات انتخاب شده (مرتبه اول، ایلوویج، مرتبه صفر و پارابولیک)، بیشترین ضریب هم‌بستگی و کمترین خطای استاندارد در معادله پارابولیک مشاهده شد. در مطالعه‌های دیگر آزادسازی پتاسیم از کانی‌های بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت و میکروکلین تحت تأثیر اسید اگزالیک مورد بررسی قرار گرفت؛ نتایج این پژوهش نشان داد که بهترین معادله سینتیکی برازش داده شده برای آزادسازی پتاسیم، معادله پخشیدگی پارابولیک می‌باشد (۳۷). ضرابی و همکاران (۴) نتیجه گرفتند که با توجه به تطبیق نسبتاً خوب معادله پخشیدگی پارابولیک و تابع نمایی بر داده‌های رهاسازی پتاسیم از خاک‌ها این امکان وجود دارد که فرآیند آزاد شدن پتاسیم از خاک‌ها توسط پخشیدگی کنترل گردد. ثابت سرعت آزادسازی پتاسیم یا همان مقادیر شیب (b) و عرض

جدول ۵- ضرایب سرعت معادلات سینتیکی برای اندازه کوچک‌تر از ۵۰ میکرون کانی‌های مورد مطالعه

کانی	پارابولیک		تابع نمایی	
	a (mg kg^{-1})	b ($\text{mg kg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	a (mg kg^{-1})	b ($\text{mg kg}^{-1} \text{h}^{-1}$)
بیوتیت	۰/۳۲۷	۰/۰۳۳	۷/۵۸۹	۰/۳۲۳
فلوگوپیت	۰/۳۰۷	۰/۰۳۲	۷/۵۱۱	۰/۳۰۶
موسکویت	۰/۱۹۱	۰/۰۲۸	۶/۴۱۶	۰/۲۴۲
فلدسپار زنجان	۰/۲۵۹	۰/۰۳۰	۶/۹۱۷	۰/۲۷۲
فلدسپار یزد	۰/۲۱۸	۰/۰۲۸	۶/۶۱۰	۰/۲۴۴

جدول ۶- ضرایب سرعت معادلات سینتیکی برای اندازه ۱۰۰-۵۰ میکرون کانی‌های مورد مطالعه

کانی	پارابولیک		تابع نمایی	
	a (mg kg ⁻¹)	b (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)	a (mg kg ⁻¹)	b (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)
بیوتیت	۰/۲۷۲	۰/۰۳۴	۷/۱۲۲	۰/۳۵۲
فلوگوپیت	۰/۲۳۱	۰/۰۳۲	۶/۹۴۱	۰/۳۰۴
موسکویت	۰/۱۵۷	۰/۰۳۰	۶/۱۱۹	۰/۲۸۴
فلدسپار زنجان	۰/۲۱۸	۰/۰۳۱	۶/۶۰۶	۰/۳۰۱
فلدسپار یزد	۰/۱۷۰	۰/۰۳۰	۶/۱۷۱	۰/۲۹۸

کوچک شدن اندازه ذرات به دلیل افزایش سطح تماس منجر به افزایش آزادسازی پتاسیم در تمام کانی‌های مورد مطالعه شد. کانی‌های تری‌اکتاهدرال در مقایسه با سایر کانی‌های پتاسیم‌دار نقش مهم‌تری در تامین پتاسیم موجود در خاک و همچنین پتاسیم مورد نیاز گیاه دارند. آزادسازی پتاسیم از کانی‌های مورد مطالعه توسط مدل‌های تابع نمایی و پخشیدگی پارابولیک به خوبی توصیف شد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند آزاد شدن پتاسیم توسط فرآیند پخشیدگی کنترل می‌گردد. به طوری که سرعت آزادسازی پتاسیم در مراحل اولیه سریع است و پس از آن به تدریج کاهش می‌یابد.

سیاسگزاری

بدینوسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه فردوسی مشهد، برای تامین بخشی از هزینه‌های انجام این پژوهش و شرکت‌های آوین سنگ، گیلان میکا، راهیان خضر آسیا و آقای دهقان که در تامین کانی‌های مورد استفاده کمال همکاری را داشتند؛ صمیمانه تشکر و قدردانی می‌گردد.

بنابراین، می‌توان گفت که رابطه‌ای مستقیم بین ثابت سرعت آزادسازی (b) و مقدار پتاسیم رها شده از کانی‌ها وجود دارد. این نکته می‌تواند دلیل دیگری برای موفقیت مدل پخشیدگی پارابولیک در توصیف آزادسازی پتاسیم از کانی‌های مورد مطالعه باشد. علاوه بر این، در مدل تابع نمایی پارامتر ab که حاصل ضرب دو ثابت این مدل می‌باشد، به عنوان سرعت ویژه در زمان واحد^۱ در نظر گرفته می‌شود و می‌تواند شاخصی از سرعت در این معادله باشد (۱۴ و ۲۹). مقادیر این پارامتر در جدول‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. بر اساس جدول‌های ۵ و ۶، بیشترین و کمترین ضریب ab به ترتیب در کانی‌های بیوتیت و موسکویت که دارای بیشترین و کمترین آزادسازی پتاسیم می‌باشند، وجود دارد. بنابراین، می‌توان گفت که مدل تابع نمایی نیز در توصیف آزادسازی پتاسیم از کانی‌های مورد مطالعه در این پژوهش موفق بوده است.

نتیجه‌گیری

کانی‌های مورد مطالعه در این پژوهش (بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت، فلدسپار زنجان و یزد) تحت تاثیر کلرید باریم مقادیر متفاوتی از پتاسیم خود را آزاد نمودند. به طور کلی کانی‌های بیوتیت و موسکویت به ترتیب بیشترین و کمترین آزادسازی پتاسیم را داشتند و

منابع

- ۱- اتردی س. ۱۳۷۵. کانی‌شناسی سیلیکات‌ها. انتشارات دانشگاه پیام نور. تهران.
- ۲- بحرینی طوحان م.، دردی پور الف. و موحدی نایینی ع. ۱۳۸۹. سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی با استفاده از اسید سیتریک و کلرید کلسیم رقیق در خاک‌های زراعی سری‌های غالب استان گلستان. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، ۵۳: ۱۲۶-۱۱۳.
- ۳- حسینی فرد ج.، خادمی ح. و کلباسی م. ۱۳۸۸. اثر نوع عصاره‌گیر و دفعات عصاره‌گیری بر آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی از میکاها. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، ۵۰: ۱۱۷-۱۰۵.
- ۴- ضرابی م.، جلالی م. و مهدوی حاجیلویی ش. ۱۳۸۵. بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی و قابلیت جذب آن با استفاده از اسید مالیک در بعضی از خاک‌های استان همدان. مجله علوم کشاورزی ایران، ۶: ۹۶۴-۹۵۱.
- ۵- نوروزی س. و خادمی ح. ۱۳۸۸. آزادسازی پتاسیم از موسکویت و فلوگوپیت توسط چند اسید آلی. مجله آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی).

- 6- Andrist-Rangel Y., Hillier S., Öborn I., Lilly A., Towers W., Edwards A. and Paterson E. 2010. Assessing potassium reserves in northern temperate grassland soils: A perspective based on quantitative mineralogical analysis and aqua-regia extractable potassium. *Geoderma*, 158:303-314.
- 7- Badraoui M., Bloom P.R. and Delmaki A. 1992. Mobilization of nonexchangeable K by ryegrass in five Moroccan soils with and without mica. *Plant and Soil*, 140:55-63.
- 8- Bertsch P.M. and Thomas G.W. 1985. Potassium status of temperate region soils. p. 131-162. In R.D Munson. (ed.) *Potassium in Agriculture*. Am. Soc. Agron., Crop Sci. Soc. Am. and Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, USA.
- 9- 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 Journal Proceedings*, 27:294-299.
- 10- Bunnett J.F. 1986. Kinetics in solution. p. 171-250. In C.F. Bernasconi (ed.) *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*. John Wiley and Sons. New York.
- 11- Burns A.F. and Withe J.L. 1963. The effect of potassium removal in the b-dimension of muscovite and dioctahedral soil micas. *Proceeding of International Clay Conference*, 9-16 August, Stockholms MacMillan, New York.
- 12- Carey P.L. and Metherell A.K. 2003. Rates of release of non-exchangeable potassium in New Zealand soils measured by a modified sodium tetraphenyl-boron method. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 46:185-197.
- 13- Cox A.E. and Joern B.C. 1997. Release kinetics of nonexchangeable potassium in soils using sodium tetraphenylboron. *Soil Science*, 162:588-596.
- 14- Dang Y.P., Dalal R.C., Edwards D.G. and Tiller K.G. 1994. Kinetics of zinc desorption from vertisols. *Soil Science Society of America Journal*, 58:1392-1399.
- 15- 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*, 50:376-385.
- 16- Feigenbaum S., Edelstein R. and Shainberg I. 1981. Release rate of potassium and structural cations from micas to ion exchangers in dilute solution. *Soil Science Society of America Journal*, 45:501-506.
- 17- Ghosh B.N. and Singh R.D. 2001. Potassium release characteristics of some soils of Uttar Pradesh hills varying in altitude and their relationship with forms of soil K and clay mineralogy. *Geoderma*, 104:135-144.
- 18- Havlin J.L., Westfall D.G. and Olsen S.R. 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soil. *Soil Science Society of America Journal*, 49:371-376.
- 19- Helmke P.A. and Sparks D.L. 1996. Lithium, sodium and potassium. p. 551-574. In A.L. Page et al. (ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 2*. 2nd ed. Agron Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- 20- Jalali M. 2006. Kinetics of non-exchangeable potassium release and availability in some calcareous soils of western Iran. *Geoderma*, 135:63-71.
- 21- Knudsen D., Peterson G.A. and Pratt P.F. 1982. Lithium, sodium and potassium. p. 225-246. In A.L. Page et al. (ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 2*. 2nd ed. Agron Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- 22- Majumdar K., Sanyal S.K. and Datta S. 2002. Potassium release and fixation behavior of mineralogically different soils of India. 17th WCSS, 14-21 August, Thailand.
- 23- Martin H.W. and Sparks D.L. 1983. Kinetics of nonexchangeable potassium release from two coastal plain soils. *Soil Science Society of America Journal*, 47:881-883.
- 24- Mehta S.C., Meel P.K., Grewal K.S. and Mahendra S. 1995. Release of non-exchangeable potassium in entisols. *Journal of Indian Society Soil Science*, 43:351-356.
- 25- 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.
- 26- Ogaard A.F. and Krogstad T. 2005. Release of interlayer potassium in Norwegian grassland soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 168:80-88.
- 27- Pal D.K., Srivastava P., Durge S.L. and Bhattacharyya T. 2001. Role of weathering of fine-grained micas in potassium management of Indian soils. *Applied Clay Science*, 20:39-52.
- 28- Scherer H.W. 1993. Dynamics and availability of the nonexchangeable $\text{NH}_4^+\text{-N}$; A review. *European Journal of Agronomy*, 2:149-160.
- 29- Serrano S., Garrido F., Campbell C.G. and Garcia-Gonzalez M.T. 2005. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of central Spain. *Geoderma*, 124:91-104.
- 30- Sheldrick W.F. 1985. World potassium reserves. p. 3-29. In R.D Munson. (ed.) *Potassium in Agriculture*, Am. Soc. Agron., Crop Sci. Am. and Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, USA.
- 31- Simard R.R., Dekimpe C.R., and Zizka J. 1989. The kinetics of nonexchangeable potassium and magnesium release from Quebec soil. *Canadian Journal of Soil Science*, 69:663-675.
- 32- Singh M., Singh V.P., Damodar Reddy D. 2002. Potassium balance and release kinetics under continuous rice-wheat cropping system in Vertisol. *Field Crops Research*, 77:81-91.

- 33- Sparks D.L. 1980. Chemistry of soil potassium in Atlantic coastal plain soils. A review. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 11:435-449.
- 34- Sparks D.L. and Jardine P.M. 1984. Comparison of kinetic equations to describe K-Ca exchange in pure and in mixed systems. *Soil Science*, 138:115-122.
- 35- Sparks D. L. 1985. Kinetics of ionic reactions in clay minerals and soils. *Advances in Agronomy*, 38:231-265.
- 36- Sparks D.L. 1989. *Kinetics of soil Chemical Process*. Academic Press. San Diego, CA, USA.
- 37- 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*, 17:1-10.



Effect of BaCl₂ on the Release and Kinetics of Potassium in the Selected Silicate K-bearing Minerals

H. Hatami¹ - A. Karimi^{2*} - A. Fotovat³ - H. Khademi⁴

Received: 16-12-2012

Accepted: 15-09-2013

Abstract

Aluminosilicates such as K-feldspar and micaceous minerals are the main source of potassium in soils. The objectives of this study were to investigate the release of K from micaceous minerals (biotite, phlogopite, muscovite) and K-feldspars (Zanjan and Yazd) using sequential extraction by 0.05 M BaCl₂ and determine the effect of mineral grain size and application of kinetic models to describe K release. For this purpose, sequential extraction with BaCl₂ was conducted on two sizes of 50-100 and less than 50 micron for the periods of 2-600 hours. The amount of K released into the solution was measured by flame photometer. The results indicated that after 13 times of extraction, in the both sizes, biotite and muscovite had the highest and lowest values of K release, respectively. Meanwhile, the released K increased by decreasing the mineral size. The kinetics of K release from minerals consisted of two phases, the first phase was relatively rapid and then continued with a slow rate to end of the experiment. Regarding the high determination coefficient (R²) and low standard error of the estimate (SE), parabolic diffusion and exponential function equations could reasonably describe the K release kinetics. Therefore, it may be concluded that the release of K is controlled by diffusion process from the surface of the study minerals.

Keywords: Barium chloride, Feldspar, Kinetics equations, Mica, Sequential extraction

1, 2, 3- Former M.Sc. Student, Assistant Professor and Associate Professor of Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Respectively

(* - Corresponding Author Email: Karimi-a@um.ac.ir)

4- Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture, Isfahan University of Technology