

## سرعت رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی با استفاده از اسید سیتریک و کلرید کلسیم رقیق در خاک‌های زراعی سری‌های غالب استان گلستان

مهدی بحرینی طوحان\*، اسماعیل دردی پور و سید علیرضا موحدی ناینی<sup>۱</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۱۱/۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۳/۲۲)

### چکیده

مطالعه سرعت رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی، در جهت مدیریت و استفاده صحیح از منابع خاکی و هم‌چنین در فراهمی و قدرت تأمین پتاسیم به ویژه در خاک‌های حاوی کانی‌های پتاسیم، از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار است. اطلاعات درباره سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در خاک‌های استان گلستان محدود است. هدف این تحقیق مطالعه سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در دوازده سری غالب خاک‌های زراعی استان گلستان، با استفاده از دو عصاره‌گیر اسید سیتریک و کلرید کلسیم با غلظت ۱/۰٪ مولار در مدت زمان‌های ۲ تا ۱۸۴۴ ساعت بود. خاک‌های مختلف رهاسازی متفاوتی به عصاره‌گیری پی در پی توسط عصاره‌گیرها از خود نشان دادند. میزان پتاسیم رها شده در خاک‌های مختلف توسط کلرید کلسیم کمتر از اسید سیتریک بود. رهاسازی پتاسیم در تمام خاک‌ها در مراحل اولیه سریع بود و در مراحل بعدی با سرعت کمتری تا پایان آزمایش ادامه یافت. با توجه به بالا بودن ضرایب تشخیص و کم بودن خطای استاندارد برآورد، سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی توسط اسید سیتریک، با معادلات الوویج و پخشیدگی و کلرید کلسیم با معادلات توانی، مرتبه اول و الوویج به خوبی توصیف شدند. بنابراین سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی به وسیله پخشیدگی از سطح هوادیده کانی‌های خاک کنترل می‌شود.

واژه‌های کلیدی: سرعت رهاسازی، پتاسیم غیر تبادلی، پخشیدگی، اسید سیتریک، کلرید کلسیم

۱. به ترتیب دانشجوی سابق کارشناسی ارشد، استادیار و دانشیار خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: [mahdibahreini@yahoo.com](mailto:mahdibahreini@yahoo.com)

## مقدمه

اسیدهای آلی موجود، اسید سیتریک و اگزالیک از لحاظ کمی بیشترین مقدار را در محلول خاک تشکیل می‌دهند، که به احتمال قوی بر حرکت و وضعیت پتاسیم در خاک‌ها اثر گذار هستند (۱۵، ۱۶، ۳۳ و ۴۸).

سانگ و هانگ (۴۸) 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 < میکرو کلین  $\approx$  ارتوکلاز < مسکوویت (۴۶).

پلمن و مک کول (۴۳) در یافتند که سرعت رهاسازی عناصری مثل منیزیم، پتاسیم و آلومینیوم توسط موادی با عوامل کمپلکس کننده (اسیدهای آلی) در مقایسه با عوامل فاقد عوامل کمپلکس کننده بیشتر است. هم‌چنین آنها گزارش کردند که توانایی متفاوت اسیدهای آلی در رهاسازی پتاسیم به میزان پخشیدگی اسیدهای آلی در خاک، توانایی پخشیدگی کمپلکس فلز با اسید آلی، زمان تماس اسید با سطح کانی، غلظت اسید در خاک و واکنش خاک بستگی دارد. حسین پور و کلباسی (۴) با بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی با اسید سیتریک نیم میلی مولار در اجزای سیلت، رس و کل خاک در یک دوره انکوباسیون ۲۵۰۰ ساعته به این نتیجه رسیدند که میزان رهاسازی متغیر بوده و معادلات پخشیدگی پارابولیکی، مرتبه اول و توانی به بهترین نحو رهاسازی پتاسیم را از خاک‌ها توجیه می‌نمایند.

چون وجود کاتیون‌های مختلف در محلول خاک بر قابلیت دسترسی پتاسیم تأثیر گذار است، بررسی روند رهاسازی پتاسیم در حضور کاتیون‌های معمول خاک ضروری به نظر می‌رسد. مکانیزم عمل یون کلسیم، جانشینی می‌باشد، لذا یون کلسیم به علت اندازه و انرژی هیدراتاسیون بالایی که نسبت به یون پتاسیم دارد، به راحتی نمی‌تواند با پتاسیم‌های بین لایه‌ای تبادل شود و در خاک‌های با کانی غالب انبساط ناپذیر مثل ایلیت این موضوع بیشتر نمایان می‌شود (۴۳ و ۵۷). دیلون و همکاران (۱۷) با بررسی رهاسازی پتاسیم در سه نوع خاک با کانی‌های غالب ایلیت، بیدلایت و کائولینیت با استفاده از الکترولیت‌های مختلف

نقش پتاسیم به عنوان عنصر ضروری در محصولات کشاورزی به خوبی شناخته شده است. پتاسیم در خاک معمولاً به اشکال ساختاری، تثبیت شده، تبادلی و محلول یافت می‌شود و بین این اشکال رابطه تعادلی وجود دارد و این روابط تعادلی در تغذیه گیاه از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشند (۹، ۴۹، ۵۰ و ۵۱). نقش پتاسیم غیر تبادلی خاک در تأمین پتاسیم مورد نیاز گیاه به عوامل مختلفی مانند نوع کانی، میزان پتاسیم در کانی و فراوانی کانی‌های پتاسیم دار و اندازه ذرات آنها، مقدار پتاسیم قابل استفاده خاک، غلظت پتاسیم در آب آبیاری، میزان پتاسیم آزاد شده از بقایای گیاهی و غیره بستگی دارد (۱۱، ۱۲، ۲۵ و ۵۹).

اگر غلظت پتاسیم در محلول از حدود ۱/۰ مول بر لیتر بیشتر شود از آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی جلوگیری خواهد کرد. بنابراین برای رفع این مشکل باید از عصاره گیری متوالی استفاده نمود (۲۳ و ۳۲). کانی‌های رسی دارای موقعیت‌های مختلفی برای نگه‌داری پتاسیم می‌باشند که شامل سطح، لبه‌ها و لایه‌های داخلی می‌باشند که قدرت رهاسازی پتاسیم از هر کدام از این موقعیت‌ها با توجه به نوع عصاره‌گیر متفاوت است. پتاسیم موجود در روی سطوح با عمل تبادل به راحتی خارج می‌شود، در حالی که پتاسیم موجود روی لبه‌ها و لایه‌های داخلی کانی‌ها به انرژی بیشتری جهت خارج شدن نیاز دارند، پس می‌توان گفت که پتاسیم موجود در لایه‌های داخلی قوی‌تر از بقیه موقعیت‌ها نگه‌داری می‌شود (۷، ۱۴ و ۳۵).

از میان فاکتورهای مؤثر در رهاسازی پتاسیم، اسیدهای آلی از طریق تشکیل کمپلکس‌های آلی - فلزی، هوادیدگی کانی‌ها و سنگ‌ها را آسان می‌سازند. غلظت این اسیدها در محلول خاک بین ۰/۵ تا ۵ مول بر متر مکعب است (۷). توانایی خارج کردن پتاسیم و سایر کاتیون‌های ساختمانی توسط اسیدها را می‌توان به یون  $H^+$  و لیگاندهای آلی حاصل از تفکیک اسیدها نسبت داد (۳۰). اسیدهای آلی در خاک در نتیجه فرآیندهایی مانند فعالیت‌های ریزوسفری، متابولیسم میکروبی، تجزیه بقایای حیوانی و گیاهی و مواد هومیکی خاک به وجود می‌آیند. از میان

به این نتیجه رسیدند که بیشترین و کمترین میزان رهاسازی پتاسیم به ترتیب مربوط به کاتیون‌های باریوم و سدیم بود و آمونیوم و کلسیم حالت بینابینی داشتند. سرنیواسارائو و همکاران (۵۵) در مطالعات خود روی آزادسازی پتاسیم غیر تبادلی با استفاده از اسید سیتریک و کلرید کلسیم ۱-۰/ مولار نشان دادند که در خاک‌های ورتی‌سول با کانی غالب اسمکتیت، مقدار پتاسیم آزاد شده بیشتر از خاک‌های آلفی سول با کانی غالب کائولینیت و خاک‌های اینسپتی سول با کانی غالب ایلیت بود اگرچه در ابتدا سرعت آزاد سازی در آلفی سول‌ها بیشتر بود.

از آنجا که در مطالعات رهاسازی پتاسیم توسط عصاره‌گیرهای مختلف، معادله پخشیدگی یکی از بهترین معادلات توصیف کننده فرآیند رهاسازی است. این احتمال وجود دارد که فرآیند آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی از خاک‌ها توسط پدیده پخشیدگی کنترل شود (۳۲ و ۵۵). مهدوی (۱۰) نیز در بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی توسط اسید سیتریک ۰۱/۰ مولار در برخی خاک‌های استان همدان به این نتیجه رسید که معادلات پخشیدگی و مرتبه اول به بهترین شکل فرآیند رهاسازی پتاسیم را توجیه می‌کنند و فرآیند رهاسازی به وسیله اسید سیتریک متأثر از پدیده پخشیدگی و میزان و نوع ذخایر پتاسیم غیر تبادلی است. شیب معادله الویچ بیانگر سرعت رهاسازی پتاسیم بین لایه‌ای و عرض از مبدأ آن نشان دهنده سرعت اولیه و فوری رهاسازی پتاسیم می‌باشد (۳۷). اگر سرعت واکنش به غلظت مواد واکنش دهنده بستگی نداشته باشد مرتبه واکنش صفر خواهد بود (۱۸). معادله توانی نیز یکی از معادلات نشان‌دهنده کنترل فرآیندها با پخشیدگی است (۲۲). سرنیواسارائو و همکاران (۵۸) با استفاده از محلول کلرید کلسیم یک صدم مولار، رهاسازی پتاسیم را در خاک‌های با رس‌های منبسط شونده مورد مطالعه قرار دادند و مشاهده نمودند که روند رهاسازی از معادلات مرتبه اول تبعیت کرد. آنها هم چنین نتیجه‌گیری کردند که به دلیل شباهت کانی شناسی، ثابت رهاسازی در تمامی خاک‌های مورد مطالعه تفاوت

زیادی با یکدیگر نداشتند. زائر نومی (۶) طی آزمایش کانی شناسی، در رژیم‌های مختلف رطوبتی استان گلستان، گزارش کرد که کانی‌های غالب در این خاک‌ها ایلیت، کلریت، اسمکتیت و کائولینیت می‌باشد. میزان پتاسیم غیر تبادلی عصاره‌گیری شده به وسیله اسید نیتریک جوشان موجود در خاک‌ها از ۸۴/۱ میلی‌گرم در کیلوگرم در خاک Typic Hapludalfs با کانی غالب ایلیت و ورمی‌کولیت، تا ۱۰۹/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم در خاک Lithic Xerorthents متغیر بود.

سرنیواسارائو و همکاران (۵۵) گزارش کردند که اگر میکا در بخش سیلت و رس خاک زیاد باشد، میزان پتاسیم رها شده نیز بیشتر خواهد بود. نتایج تحقیقات مشابه نشان داد که علاوه بر کانی‌های موجود در بخش رس، میکا و فلدسپارهای موجود در بخش شن و سیلت نیز نقش مهمی در رهاسازی پتاسیم دارند (۱۸، ۱۹، ۲۰، ۴۵ و ۴۷). علاوه بر مقدار پتاسیم غیر تبادلی سرعت رهاسازی آن نیز در میزان دسترس قرار گرفتن این جزء از پتاسیم در طول دوره رشد گیاه حائز اهمیت است. تبدیل پتاسیم از شکلی به شکل دیگر جزئی از دینامیک پتاسیم در خاک بوده و در طول زمان ممکن است پتاسیم‌های ساختاری و تثبیت شده به شکل محلول یا تبادلی و یا بالعکس، شکل‌های تبادلی و محلول به شکل تثبیت شده تبدیل شوند. از آنجایی که این تبدیلات بر قابلیت دسترسی پتاسیم برای گیاه تأثیر گذارند، مطالعه فرایندهای وابسته به زمان، که تغییرات این اشکال را بررسی می‌کنند ضروری به نظر می‌رسد. بنابراین اهداف این تحقیق عبارت بودند از بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی، مقایسه توانایی عصاره‌گیرهای متفاوت در رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی و توصیف سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی با معادلات سینتیکی مختلف.

### مواد و روش‌ها

در راستای اهداف این تحقیق ۱۲ سری خاک سطحی (۳۰-۰ سانتی‌متر) از بین ۱۸ سری خاک غالب اولیه مناطق زراعی استان

انجام گرفت و غلظت پتاسیم در آنها با استفاده از فلوئور متر اندازه گیری شد. پنج مدل سینتیکی مرتبه اول، مرتبه صفر، الویج ساده شده، انتشار هذلولی و تابع نمایی برای برآزش داده‌ها، استفاده شده است. شکل کلی این معادلات به صورت زیر است:

$$\ln(K_0 - K_t) = a - bt \quad [1] \text{ مرتبه اول}$$

$$(K_0 - K_t) = a - bt \quad [2] \text{ مرتبه صفر}$$

$$K_t = a + b \ln t \quad [3] \text{ الویج ساده شده}$$

$$K_t/K_0 = a + b t^{1/2} \quad [4] \text{ انتشار هذلولی}$$

$$\ln K_t = a + b \ln t \quad [5] \text{ تابع توانی}$$

که در آن  $K_t$  مقدار پتاسیم غیر تبادلی و یا تبادلی آزاد شده در زمان  $t$  و  $K_0$  پتاسیم غیر تبادلی و یا تبادلی که در حال تعادل در زمان انتهایی آزمایش (حداکثر پتاسیم آزاد شده) هستند.  $A$  و  $b$  ضرایب ثابت و  $t$  زمان (ساعت) است. معادلاتی که سرعت رهاسازی پتاسیم تبادلی را بهتر توضیح می دهند بر اساس ضرایب تشخیص و اشتباه استاندارد برآورد، انتخاب شدند. اشتباه استاندارد برآورد (SE) با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$SE = [ \sum (K_t - K^*)^2 / n - 2 ]^{1/2} \quad [6]$$

در این معادله  $K^t$  و  $K^*$  به ترتیب نشان دهنده مقدار غیر تبادلی اندازه گیری شده و محاسبه شده به وسیله مدل در زمان  $t$  و  $n$  تعداد عصاره گیری‌ها ( $n=12$ ) است.

### نتایج و بحث

برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و نتایج آزمایش کانی شناسی خاک‌های مورد مطالعه در جداول (۱ و ۲) ارائه شده است. خاک‌های مورد مطالعه دارای مقادیر مختلفی از شن، سیلت و رس بودند. دامنه تغییرات درصد رس خاک‌ها از ۲۴ تا ۴۵ درصد، سیلت خاک‌ها بین ۴۰ تا ۶۵ درصد و شن خاک‌های مورد بررسی بین ۶ تا ۲۸ درصد بود. حدود تغییرات پ- هاش خاک‌ها بین ۶/۹ تا ۷/۴ بود، خاک‌های مورد مطالعه از لحاظ

گلستان انتخاب شد. نمونه‌ها پس از هوا خشک شدن از الک دو میلی متری عبور داده شدند و برای انجام آزمایش‌ها به آزمایشگاه منتقل شدند. بافت خاک به روش هیدرومتری، پ-هاش و هدایت الکتریکی در عصاره ۱:۲، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش استات سدیم با پ-هاش (۸/۲)، مقدار پتاسیم تبادلی به روش استات آمونیوم یک نرمال، درصد رطوبت اشباع و کربنات کلسیم به روش راول (۱۹۹۶)، اندازه گیری شدند. درصد ماده آلی خاک نیز به روش اصلاح شده والکی و بلاک تعیین گردید (راول ۱۹۹۶).

مرحله خالص سازی بخش رس خاک‌ها به روش کیتیک و هوپ (۲۸) انجام گرفت. سپس بر روی هر یک از نمونه‌های رس به دست آمده چهار تیمار شامل منیزیم، منیزیم و گلیسرول، پتاسیم در دمای معمولی و پتاسیم در حرارت ۵۵° درجه سانتی گراد اعمال گردیده و با دستگاه اشعه ایکس Brucker مدل D8-ADVANCE از 20° تا 30° اسکن گردیدند.

در این تحقیق برای بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی از دو عصاره گیر کلرید کلسیم و اسید سیتریک با غلظت ۰.۱ مولار استفاده شد (۵، ۲۵ و ۵۵). برای خروج پتاسیم تبادلی و محلول قبل از شروع آزمایشات، خاک‌ها به وسیله کلرید کلسیم یک مولار با یون  $Ca^{2+}$  اشباع و هوا خشک شدند. یک گرم از خاک‌های اشباع شده با کلسیم را در چهار تکرار درون لوله سانتریفوژ ریخته و به هر یک ده میلی لیتر از عصاره-گیرها اضافه گردید و پس از ۳۰ دقیقه مخلوط نمودن، نمونه‌ها به انکوباتور با دمای ثابت ۲۷ درجه سانتی گراد منتقل شدند. پس از گذشت دو ساعت از افزودن عصاره گیرها، نمونه‌ها از انکوباتور خارج شده و در ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفوژ شده و عصاره رویی برای اندازه گیری میزان پتاسیم رها شده جمع آوری گردید. سپس بلافاصله ۱۰ میلی لیتر دیگر از عصاره گیرها اضافه شد و مجدداً به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده شدند و سپس به انکوباتور انتقال داده شدند. به طور کلی در فواصل زمانی ۲، ۶، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۷۲، ۱۲۰، ۱۶۸، ۳۱۲، ۳۸۴، ۴۵۶ ساعت عصاره گیری به ترتیبی که ذکر شد،

شوری مشکلی نداشتند و هدایت الکتریکی آنها در محدوده مناسبی قرار داشت. ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌ها بین ۲۳/۵ تا ۳۰/۴ سانتی‌مول در کیلوگرم خاک بود. کمترین و بیشترین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌ها به ترتیب مربوط به سه سری صوفیان و گالیکش بود که می‌توان به نوع و میزان رس و میزان ماده آلی آنها نسبت داد. به غیر از سری حاجی کلاته که در راسته انتی‌سول قرار داشت و درصد پایین رس آن به همین دلیل است، بقیه سری‌ها در راسته اینسپتی سول و مالی سول قرار داشتند که تکامل یافته‌ترند.

### روند رهاسازی با کلرید کلسیم

مقدار کل پتاسیم غیر تبادلی رها شده توسط عصاره‌گیری متوالی با کلرید کلسیم در پایان مدت آزمایش در شکل ۱ نشان داده شده است. دامنه تغییرات پتاسیم غیر تبادلی قابل عصاره‌گیری ۶۷ (سری رحمت آباد) تا ۱۷۰ (سری هاشم آباد) با میانگین ۱۱۸ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود. رهاسازی بیشتر در سری هاشم آباد را می‌توان به درصد بالای سیلت، ماده آلی و حضور غالب کانی انبساط پذیر اسمکتیت در این سری که امکان تبادل بیشتر یون کلسیم را با پتاسیم فراهم می‌کند نسبت داد و رهاسازی پایین در سری رحمت آباد را می‌توان به دلیل غالب بودن ایلیت دی اکتا هدرال دانست. مهدوی (۱۰) نیز در مطالعات خود، پایین بودن میزان پتاسیم رها شده توسط کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار را به نوع کانی غالب آن، که ایلیت دی اکتا هدرال بود نسبت داد، و از طرفی بالا بودن میزان پتاسیم رها شده را به علت بالا بودن میزان کانی‌های انبساط پذیر در خاک دانست، که امکان تبادل بیشتر یون کلسیم را با پتاسیم فراهم می‌کند. به دلیل اینکه مکانیزم عمل یون کلسیم جانشینی می‌باشد، یون کلسیم به علت اندازه و انرژی هیدراتاسیون بالایی که نسبت به یون پتاسیم دارد به سختی می‌تواند با پتاسیم‌های بین لایه‌ای تبادل شود، ولی با پتاسیم موجود در روی سطوح و لبه‌ها به راحتی جانشین می‌شود که بیانگر توانایی کم این عصاره‌گیر در آزاد کردن پتاسیم است. اسمکتیت‌ها به علت

مقدار نسبتاً کم بار لایه‌ای دارای خاصیت انبساط پذیری نسبتاً بالایی می‌باشد و معمولاً توانایی تثبیت پتاسیم را ندارد (۴۹). با توجه به شکل ۱ و جدول ۳ تقریباً در تمام خاک‌ها سرعت رهاسازی تا ۱۶۴ ساعت پس از شروع آزمایش فزاینده بود و پس از این مرحله رهاسازی با سرعت کمتری ادامه یافت. رهاسازی با سرعت بالا در مراحل اولیه را می‌توان به رهاسازی پتاسیم از مناطق لبه‌ای و گوه‌ای شکل کانی‌ها نسبت داد و در مرحله دوم با پیشرفت رهاسازی و بالا رفتن انرژی جذب پتاسیم در بین لایه‌ها و از طرفی افزایش فاصله پتاسیم از لبه‌های کانی و افزایش فاصله پخشیدگی، سرعت رهاسازی کاهش می‌یابد (۱۳ و ۵۷). از جمله ویژگی‌های (کانی‌های پتاسیم دار) مؤثر بر روی رهاسازی پتاسیم می‌توان به ساختمان کریستالی، ترکیبات شیمیایی، جهت گروه هیدروکسیل ساختمانی، موقعیت بار لایه‌ای، درجه تخلیه پتاسیم، تغییرات بار لایه‌ای و انرژی اتصال پیوند یونی K-O اشاره نمود. از طرفی شرایط محیطی چون دما، رطوبت و نوع گیاه نیز بر روند رهاسازی پتاسیم تأثیرگذار می‌باشند (۴۸).

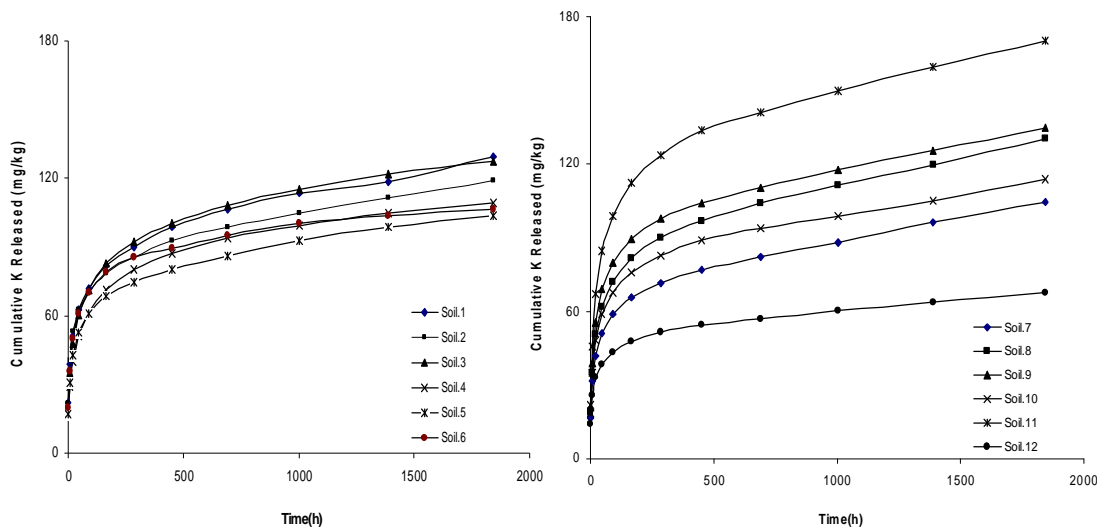
سربینواساراتو و همکاران (۵۵) در مطالعات خود به این نتیجه رسیدند که هر چه میزان میکا در بخش سیلت و رس خاک بیشتر باشد میزان پتاسیم رها شده بالاتر خواهد بود. یون‌های آمونیوم از لحاظ اندازه با پتاسیم یکسان هستند و توانایی تبادلی خوبی با پتاسیم دارند. بار و اندازه و انرژی هیدراتاسیون پتاسیم و آمونیوم مشابه بوده اما قدرت پلاریزه آمونیوم بیشتر از پتاسیم است، لذا در تبادل توانایی خروج پتاسیم را داراست. اما در مورد کلسیم و سدیم، قدرت پلاریزه پتاسیم بیشتر می‌باشد. میان کلسیم و سدیم به دلیل دو ظرفیتی بودن کلسیم، پتاسیم بیشتری را نسبت به سدیم خارج می‌سازد (۱۷). در این مطالعه بهترین روند جهت رهاسازی پتاسیم، معادله پخشیدگی پارابولیکی بود. در خاک‌های آهکی کاتیون‌هایی که پتاسیم را از مکان‌های تبادلی جابه‌جا می‌کنند عمدتاً کلسیم، منیزیم، آمونیوم و تا حدودی

جدول ۱. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منتخب خاک‌های مورد مطالعه

شماره نمونه	نام سری	رس (%)	سیلت (%)	شن (%)	pH	EC (dS/m)	CEC (Cmol/kg soil)	ماده آلی (%)	آهک (%)
۱	دهنه (Typic Calcixerolls)	۳۰/۶	۶۳/۳	۶/۱	۷/۲	۱/۱	۲۵/۶	۱/۰	۴/۰
۲	صوفیان (Typic Calcixerepts)	۲۶/۵	۶۱/۲	۱۲/۲	۶/۹	۱/۱	۲۳/۵	۲/۷	۱/۵
۳	مینودشت (Typic Calcixerolls)	۴۲/۹	۴۶/۹	۱۰/۲	۷/۲	۱/۱	۲۷/۳	۲/۲	۰/۱
۴	گالیکش (Typic Haploxerolls)	۴۴/۹	۴۴/۹	۱۰/۲	۷/۰	۱/۱	۳۰/۴	۲/۵	۴/۰
۵	رامیان (Typic Haploxerolls)	۳۶/۷	۴۴/۹	۱۸/۴	۷/۱	۰/۸	۲۷/۰	۱/۸	۴/۰
۶	دلند (Typic Clacixerepts)	۴۲/۹	۴۹/۰	۸/۲	۷/۲	۱/۳	۲۵/۳	۰/۳	۴/۵
۷	حاجی کلاته (Typic Xerorthents)	۲۴/۵	۴۶/۹	۲۸/۶	۷/۴	۳/۷	۲۶/۵	۱/۷	۶/۵
۸	بهلکه (Typic Haploxerepts)	۲۸/۶	۵۹/۲	۱۲/۲	۷/۴	۱/۲	۲۶/۵	۰/۳	۴/۰
۹	علی آباد (Typic Haploxerepts)	۴۰/۸	۴۲/۹	۱۶/۳	۷/۲	۰/۷	۲۶/۰	۲/۹	۴/۵
۱۰	کرد کوی (Typic Endoaquepts)	۳۰/۶	۶۳/۳	۶/۱	۷/۲	۱/۰	۲۶/۷	۳/۷	۸/۵
۱۱	هاشم آباد (Typic Endoaquepts)	۲۶/۵	۶۵/۳	۸/۲	۷/۴	۱/۷	۲۴/۵	۲/۵	۱/۰
۱۲	رحمت آباد (Typic Calcixerolls)	۳۰/۶	۴۰/۸	۲۸/۶	۷/۲	۱/۰	۲۷/۰	۱/۲	۲/۹

جدول ۲. نتایج آزمایش کانی‌شناسی برای سری‌های خاک مورد مطالعه

شماره نمونه	نام سری	کانی‌های غالب در بخش رس
۱	دهنه (Typic Calcixerolls)	میکا < کلرایت < اسمکتیت < کائولینیت
۲	صوفیان (Typic Calcixerepts)	میکا < کلرایت < اسمکتیت < کائولینیت
۳	مینودشت (Typic Calcixerolls)	میکا < اسمکتیت < کلرایت < کائولینیت
۴	گالیکش (Typic Haploxerolls)	میکا < اسمکتیت < کلرایت < کائولینیت
۵	رامیان (Typic Haploxerolls)	میکا < اسمکتیت < ورمیکولیت < کلرایت < کائولینیت
۶	دلند (Typic Clacixerepts)	اسمکتیت < ورمیکولیت < میکا-ورمی کولیت < میکا < کائولینیت
۷	حاجی کلاته (Typic Xerorthents)	میکا < اسمکتیت < کلرایت < اسمکتیت < کائولینیت
۸	بهلکه (Typic Haploxerepts)	میکا < کلرایت < اسمکتیت < کائولینیت
۹	علی آباد (Typic Haploxerepts)	میکا < اسمکتیت < ورمی کولیت < کلرایت < کائولینیت
۱۰	کرد کوی (Typic Endoaquepts)	اسمکتیت < کلرایت < میکا < کائولینیت
۱۱	هاشم آباد (Typic Endoaquepts)	اسمکتیت < میکا < کلرایت < کائولینیت
۱۲	رحمت آباد (Typic Calcixerolls)	میکا < میکا-اسمکتیت < اسمکتیت < کلرایت < کائولینیت



شکل ۱. منحنی رهاسازی تجمعی پتاسیم حاصل از عصاره گیری متوالی با کلرید کلسیم در خاک‌های مورد مطالعه

جدول ۳. میزان رهاسازی پتاسیم توسط عصاره گیرها در دو مرحله

شماره خاک	پتاسیم لبه‌ای		پتاسیم بین‌لایه‌ای	
	کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار	اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار	کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار	اسید سیتریک ۰/۰۱ مولار
۱	۸۱	۹۶	۴۸	۱۱۵
۲	۷۸	۱۰۲	۴۰	۱۴۴
۳	۸۳	۱۰۶	۴۵	۱۱۹
۴	۷۱	۷۵	۳۸	۱۳۵
۵	۶۸	۷۱	۳۵	۱۵۴
۶	۷۹	۱۰۴	۲۷	۱۳۵
۷	۶۵	۴۸	۴۰	۵۵
۸	۸۱	۵۳	۴۹	۸۵
۹	۹۰	۱۳۷	۴۵	۱۷۹
۱۰	۷۶	۱۳۲	۳۸	۱۷۲
۱۱	۱۱۲	۸۴	۵۸	۱۱۶
۱۲	۴۸	۳۹	۲۰	۴۱

### روند رهاسازی با اسید سیتریک

مقدار کل پتاسیم غیر تبدالی رها شده توسط عصاره گیری متوالی با اسید سیتریک در پایان مدت آزمایش در شکل ۲ نشان داده شده است. دامنه تغییرات پتاسیم قابل عصاره گیری ۸۰ (سری رحمت‌آباد) تا ۳۱۷ (سری علی‌آباد) با میانگین ۲۰۸ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود. اختلاف در میزان رهاسازی در خاک‌ها را

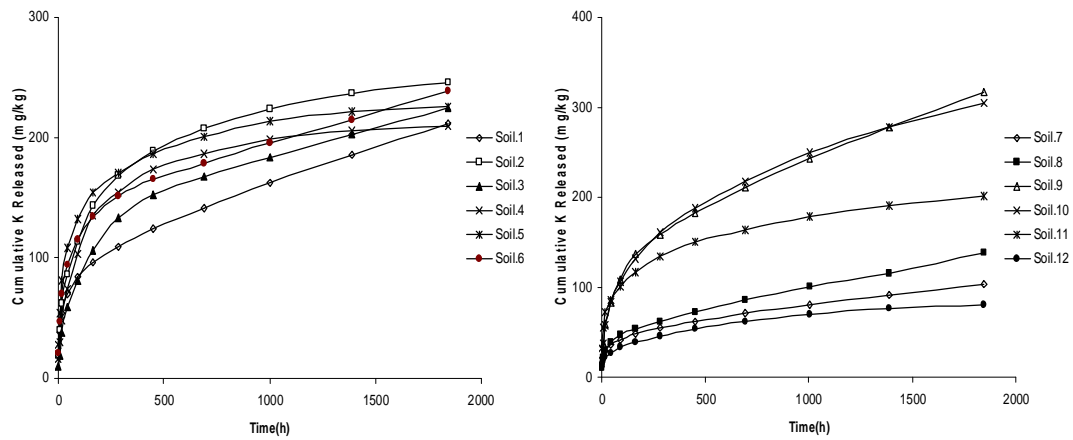
آلومینیوم هستند (۳۶). کلسیم به خوبی پتاسیم جذب شده روی سطوح خارجی رس‌ها را آزاد می‌سازد اما قادر به جایگزینی پتاسیم در لبه کانی‌های رسی نیست ولی یون آمونیوم به خوبی می‌تواند پتاسیم موجود در لبه و حتی بخشی از پتاسیم جذب شده در بین لایه‌های کانی‌های رسی را جایگزین نماید (۳۹).

### کاربرد معادلات سینتیکی

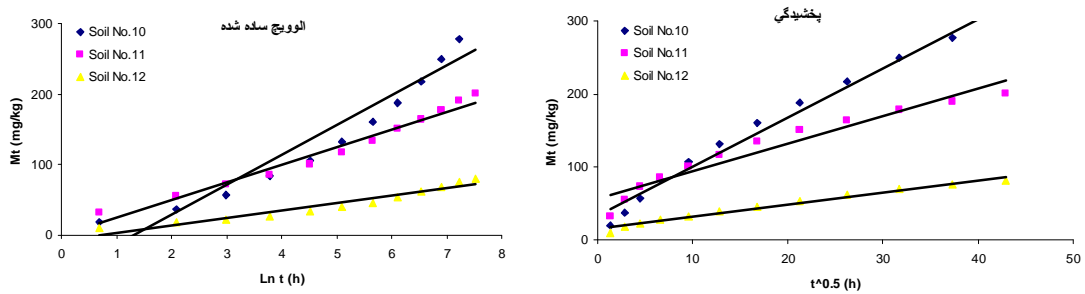
پنج معادله سینتیکی شامل معادله مرتبه اول، مرتبه صفر، توانی، الویچ ساده شده و پخشیدگی پارابولیکی جهت بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم از خاک‌ها برآزش شدند. گاهی چندین معادله به طور کم و بیش یکسان قادر به توصیف داده‌های سینتیکی می‌باشند. در این موارد برای انتخاب بهترین معادله، با مقایسه ضریب تبیین ( $R^2$ ) و خطای معیار تخمین ( $SE$ ) محاسبه شده برای هر معادله، معادله‌ای که بیشترین ضریب تبیین و کمترین خطای معیار تخمین را داشت به عنوان بهترین معادله در توجیه رهاسازی پتاسیم از خاک شناخته شد. نتایج نشان داد که در حضور اسید سیتریک معادلات پارابولیک و الویچ و در روش عصاره‌گیری با کلرید کلسیم معادلات الویچ، توانی و مرتبه اول دارای ضریب تبیین بیشتر و خطای معیار تخمین کمتری بوده و در نتیجه به طور رضایت بخشی روند رهاسازی پتاسیم غیر تبدلی را توجیه کردند (شکل‌های ۳ و ۴). جلالی (۲۷) رهاسازی پتاسیم را با استفاده از عصاره گیر کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار در ۴۰ خاک سطحی همدان مورد مطالعه قرارداد و اظهار داشت که مقدار شیب و عرض از مبدا معادله پارابولیک می‌تواند برای تخمین میزان کاربرد و فراهمی مقدار پتاسیم مورد نیاز برای گیاه مورد استفاده قرار گیرد. اسپارکس و کارسکی (۵۲) در مطالعات خود معادلات مرتبه اول و پخشیدگی را به عنوان بهترین معادله معرفی کردند. نتایج مطالعات روی سرعت رهاسازی پتاسیم غیر تبدلی در برخی از خاک‌های استان همدان با استفاده از اسید سیتریک و کلرید کلسیم نشان داد که معادلات توانی، مرتبه اول، پخشیدگی و الویچ به بهترین نحو رهاسازی پتاسیم را توجیه می‌نمایند (۲ و ۸). رحمت الله و منگل (۴۴) بیان کردند که توجیه شدن رهاسازی تجمعی پتاسیم به غیر از معادله مرتبه صفر، بیانگر این است که با گذشت زمان، سرعت رهاسازی کاهش می‌یابد. مورتلند (۳۸) با استفاده از روش جریانی مشاهده نمود که رهاسازی پتاسیم از بیوتیت در اثر شستشوی مداوم با محلول کلرید کلسیم تا هنگامی که درصد بالایی از پتاسیم آزاد گردد از معادله مرتبه صفر و از آن پس از

می‌توان به نوع و میزان کانی‌های موجود در بخش رس، سیلت و شن خاک‌ها نسبت داد، به نحوی که رهاسازی بیشتر در سری علی‌آباد را می‌توان به درصد بالای رس، سیلت و حضور کانی غالب میکای تری اکتا هدرال در آن نسبت داد. تحقیقات زیادی روی میزان پتاسیم رها شده بین لایه‌ای، در میکاهای تری اکتا هدرال انجام گرفته است. در این تحقیقات مشخص گردیده است که پتاسیم با سرعت بیشتری از کانی‌های تری اکتا هدرال در مقایسه با دی اکتا هدرال آزاد می‌شود. تری اکتا هدرال‌ها به میزان بیشتری در مقابل انحلال با اسید حساسیت دارند، به نحوی که مورتلند (۳۸) گزارش کرد که در یک دوره ۱۰ روزه به وسیله رزین اسیدی کلیه بیوتیت‌ها تخریب شده که این عامل ضریب سرعت رهاسازی بالاتری را ایجاد می‌کند. میزان رهاسازی کم در سری رحمت آباد نیز به دلیل حضور کانی ایلیت دی اکتا هدرال می‌باشد. در اینجا نیز رهاسازی زیاد اولیه را می‌توان به آزاد شدن پتاسیم از مناطق لبه‌ای و گوه‌ای شکل کانی‌های پتاسیم‌دار نسبت داد. با پیشروی رهاسازی، لبه‌های کانی از هم جدا شده و پتاسیم‌های بین لایه‌ای موجود در ساختمان کانی رها می‌شوند، به علت افزایش فاصله پتاسیم‌های درونی از لبه‌ها و قدرت جذب پتاسیم، رهاسازی با سرعت و پخشیدگی کمتری صورت می‌گیرد (۱۳، ۲۱ و ۵۷). توانایی اسیدهای آلی در رهاسازی پتاسیم و سایر کاتیون‌های ساختمانی را می‌توان به یون‌های هیدروژن و کمپلکس لیگاندهای آلی اسیدها در محلول خاک نسبت داد (۴۸). لیگاندهای آلی و هیدروژن‌های تولید شده توسط اسید سیتریک باعث رهاسازی بیشتر پتاسیم بین لایه‌ای نسبت به کلرید کلسیم می‌شوند (۵۷). سرینواسارائو و همکاران (۵۴) در مطالعه خود که روی سینتیکی آزادسازی پتاسیم غیر تبدلی به وسیله اسیدهای آلی از خاک‌های با مینرالوژی متفاوت در هند بود، نشان دادند که میزان آزادسازی پتاسیم غیر تبدلی و مکانیزم آزادسازی آن به وسیله شرایط، میزان، نوع کانی‌های رسی و درصد اسیدآلی خاک کنترل می‌شود.

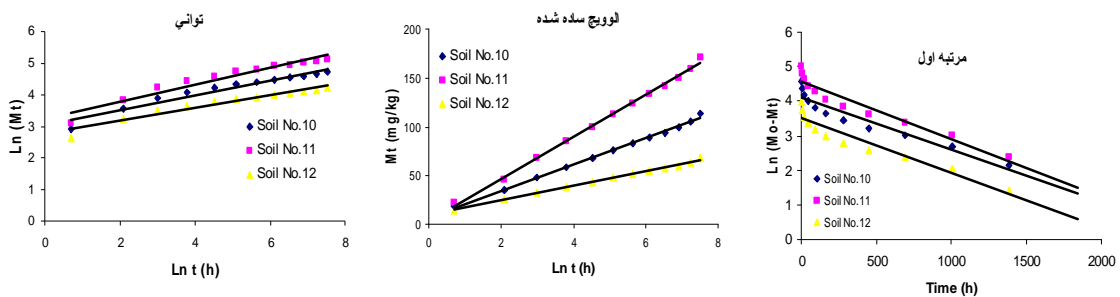




شکل ۲. منحنی رهاسازی تجمعی پتاسیم حاصل از عصاره گیری متوالی با اسیدسیتریک در خاک‌های مورد مطالعه



شکل ۳. برازش معادلات سینتیکی بر پتاسیم رهاسازده توسط اسید سیتریک در خاک‌های منتخب هر گروه



شکل ۴. برازش معادلات سینتیکی بر پتاسیم رهاسازده توسط کلرید کلسیم در خاک‌های منتخب هر گروه

معادله مرتبه اول پیروی می‌کند. در واکنش‌های مرتبه اول، سرعت واکنش به طور مستقیم با غلظت واکنش‌دهنده متناسب است.

#### مقایسه توانایی عصاره‌گیرها در رهاسازی پتاسیم

نتیجه تجزیه واریانس نشان داد که اثر عصاره‌گیر، خاک و اثر متقابل آنها بر میزان پتاسیم رهاسازی شده معنی‌دار بود. معنی‌دار بودن اثر متقابل بیانگر این مطلب است که عصاره‌گیرهای مختلف واکنش متفاوتی در خاک‌های مختلف نسبت به رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی دارند. همان‌طور که اشاره شد خاک‌های مورد مطالعه اشباع از کلسیم بوده لذا پتاسیم رهاسازده توسط عصاره‌گیرها از فرم‌های غیر تبادلی و مینرالی می‌باشد. نتایج به دست آمده نشان داد که عصاره‌گیرها قدرت متفاوتی در آزاد سازی پتاسیم غیر تبادلی داشتند، از آنجایی که مکانیزم عمل یون کلسیم جانشینی می‌باشد، یون کلسیم به علت اندازه و انرژی هیدراتاسیون بالایی که نسبت به یون پتاسیم دارد به سختی می‌تواند با پتاسیم‌های بین لایه‌ای تبادل شود به طوری که اسید سیتریک در پایان آزمایش نسبت به کلرید کلسیم در رهاسازی پتاسیم مؤثرتر بود. همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود کلرید کلسیم بر خلاف اسید سیتریک در مرحله اول، رهاسازی بیشتری نسبت به مرحله دوم داشت به عبارت دیگر اختلاف عصاره‌گیرها در مرحله دوم رهاسازی که رهاسازی از پتاسیم بین لایه‌ای می‌باشد بیشتر نمایان شده است، که دال بر توانایی کم کلرید کلسیم در رهاسازی پتاسیم بین لایه‌ای است. توانایی اسیدهای آلی در رهاسازی پتاسیم و سایر کاتیون‌های ساختمانی را می‌توان به یون‌های هیدروژن و کمپلکس لیگاندهای آلی اسیدها در محلول ربط داد. رهاسازی پتاسیم علاوه بر نوع کانی، تحت تأثیر نوع اسید آلی نیز می‌باشد. سانگ و هانگ (۴۸) نیز در مطالعات خود دلیل تفاوت در توانایی اسید سیتریک و اگزالیک ۰/۱ مولار در رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی در چهار جز بیوتیت، مسکوویت، میکروکلین و ارتوکلاز در مدت ۳۰ روز را به مقادیر مختلف لیگاندهای آلی و یون هیدروژن تولید شده توسط اسیدها و همچنین به قدرت تشکیل

کمپلکس توسط لیگاندها ربط دادند. پایین بودن میزان پتاسیم عصاره‌گیری شده توسط عصاره‌گیرها در سری رحمت آباد را می‌توان علاوه بر درصد رس، که مقدار آن متوسط است به نوع رس آن که ایلیت دی اکتاهدرال است نیز نسبت داد، از طرفی تخلیه در اثر کشت مداوم نیز شاید مزید بر علت باشد (۱۰). سانگ و هانگ (۴۸) در مطالعه خود روی سرعت رهاسازی پتاسیم از کانی‌های بیوتیت، مسکوویت، فلدسپارهای ارتوکلاز و میکروکلین توسط اسید سیتریک و اگزالیک مقاوم‌ترین کانی در مقابل اسیدها را کانی مسکوویت معرفی نمودند و گزارش نمودند، مطالعات کانی‌شناسی روی کانی‌ها پس از اتمام آزمایش، تغییر قابل توجهی در ساختمان کانی‌ها نشان نداد. خاک‌های مختلف رفتار متفاوتی در مقابل عصاره‌گیرهای متفاوت از خود نشان دادند. گروه‌بندی میزان پتاسیم رهاسازده از خاک‌های مختلف نشان داد که استفاده از کلرید کلسیم به عنوان عصاره‌گیر اختلافات معنی‌دار کمتری بین خاک‌ها (ده سری از خاک‌ها در یک گروه قرار گرفتند) نسبت به اسید سیتریک ایجاد کرد، هم‌چنین می‌توان گفت که خصوصیات بیشتری از خاک‌ها در رهاسازی با اسید سیتریک دخالت داشتند (میزان رس، نوع و میزان کانی‌ها، درصد ماده آلی) در حالی که با کلرید کلسیم رهاسازی بیشتر متاثر از نوع و میزان کانی بود (جدول ۴ و اشکال ۱ و ۲).

#### هم‌بستگی میان عصاره‌گیرها و برخی خصوصیات منتخب خاک‌ها

با توجه به نتایج جدول ۵ به دلیل عدم وجود هم‌بستگی بین میزان رس، سیلت و ظرفیت تبادل کاتیونی با پتاسیم رهاسازی شده با اسید سیتریک، می‌توان اظهار داشت که علاوه بر مقدار رس و سیلت خاک‌ها احتمالاً نوع کانی‌ها و درجه هودایدگی آنها نیز در رهاسازی پتاسیم از خاک‌ها مؤثر است. دلیل هم‌بستگی بین میزان سیلت و پتاسیم عصاره‌گیری شده با استات آمونیوم، کلرید کلسیم و اسید نیتریک را می‌توان این گونه بیان کرد که نوع کانی‌های بخش سیلت (فلدسپارها) از اهمیت

جدول ۴. مقایسات گروهی میزان پتاسیم رهاسده توسط عصاره‌گیرها

کلرید کلسیم		اسید سیتریک		عصاره‌گیر
میانگین پتاسیم آزاد شده	شماره خاک‌ها	میانگین پتاسیم آزاد شده	شماره خاک‌ها	شماره گروه
۶۷ <sup>c</sup>	۱۲	۱۵۷ <sup>c</sup>	۷۸، ۱۲	گروه ۱
۱۱۷ <sup>b</sup>	۱-۱۰	۲۲۳ <sup>b</sup>	۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۱۱	گروه ۲
۱۷۰ <sup>a</sup>	۱۱	۳۱۰ <sup>a</sup>	۹، ۱۰	گروه ۳
۱۱۸B		۲۰۸A		

\*حروف کوچک مقایسه میانگین بین هر یک از عصاره‌گیرها در خاک‌های مختلف و حروف بزرگ مقایسه میانگین بین عصاره‌گیرها در هر خاک می‌باشد.

جدول ۵. هم‌بستگی بین ویژگی‌های خاکی و عصاره‌گیرها

کلرید کلسیم	اسید سیتریک	اسید نیتریک جوشان	استات آمونیوم	ویژگی‌های خاک
-۰/۱۲	۰/۳۷	-۰/۳	-۰/۲۶	رس (%)
۰/۶۱*	۰/۲۲	۰/۵۸*	۰/۶۹*	سیلت (%)
-۰/۶۱*	-۰/۶۰*	-۰/۴۱	-۰/۵۸	شن (%)
-۰/۲۳	۰/۱۳	-۰/۳۲	-۰/۲۶	ظرفیت تبادل کاتیونی (Cmol/kg soil)
۰/۲۴	۰/۵۸*	۰/۰۲	۰/۰۷	ماده آلی (%)
۰/۹۲**	۰/۱۹	۰/**	۱	استات آمونیوم
۰/۹۱**	۰/۱۰	۱	۰/۹۲**	اسید نیتریک جوشان
۰/۴۵	۱	۰/۱۱	۰/۱۹	اسید سیتریک
۱	۰/۴۵	۰/۹۱**	۰/۹۲**	کلرید کلسیم

\*: در سطح پنج درصد معنی‌دار

\*\* : در سطح یک درصد معنی‌دار

آمونیم را می‌توان به مکانیسم مشابه آنها در رهاسازی پتاسیم نسبت داد. بدیهی است به دلیل تفاوت درصد رس و سیلت و هم‌چنین تفاوت نوع و مقدار کانی‌های رسی در بخش سیلت و رس، درجه تخلیه خاک‌ها از پتاسیم در خاک‌های مطالعه شده، مقدار پتاسیم غیر تبادلی آزاد شده از خاک‌ها متفاوت می‌باشد. نتایج تجزیه‌های آماری نشان داد که پتاسیم غیر تبادلی آزاد شده در پایان آزمایش هم بستگی معنی‌داری با درصد سیلت و رس نداشت، این نتیجه می‌تواند نشان دهنده تفاوت نوع کانی‌های رسی در خاک‌ها باشد (۱، ۷، ۲۵ و ۲۶).

زیادی بر خوردار نیست بلکه اندازه ذرات سیلت مهم است. بین پتاسیم عصاره‌گیری شده با اسید سیتریک و درصد ماده آلی هم‌بستگی معنی‌دار مشاهده می‌شود که اهمیت ماده آلی و اسیدهای آلی موجود در خاک را در رهاسازی پتاسیم و حاصلخیزی خاک‌ها بیان می‌کند. توفیقی (۱) در مطالعه خود نشان داد که با توجه به عدم وجود هم‌بستگی بین ظرفیت تبادل کاتیونی و سایر ویژگی‌ها می‌توان به این نتیجه رسید که علاوه بر اندازه ظرفیت تبادل کاتیونی نوع پدیده پخشیدگی اعم از دیفیوژن ذره‌ای و فلیم دیفیوژن نیز روی رهاسازی پتاسیم تأثیر گذار می‌باشند. دلیل هم‌بستگی بین کلرید کلسیم و استات

## نتیجه گیری

داده شد و معادلات توانی، مرتبه اول و الویچ رهاسازی با کلرید کلسیم را توجیه نمودند. چون سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبدالی از معادلات مرتبه اول، الویچ، پخشیدگی و توانی پیروی می کند، فرآیند آزاد شدن پتاسیم غیر تبدالی از خاک‌ها می تواند متأثر از پدیده پخشیدگی باشد، به عبارت دیگر پخشیدگی پتاسیم به خارج توده کانی یا نواحی هوادیده، کنترل کننده سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبدالی در این خاک‌ها می باشد.

خاک‌های مختلف رهاسازی متفاوتی در عصاره‌گیری پی در پی توسط عصاره‌گیرها از خود نشان دادند. میزان پتاسیم رها شده در خاک‌های مختلف توسط کلرید کلسیم کمتر از اسید سیتریک بود. رهاسازی پتاسیم در تمام خاک‌ها در مراحل اولیه سریع بود و در مراحل بعدی با سرعت کمتری تا پایان آزمایش ادامه یافت. با توجه به بالا بودن ضرایب تشخیص و کم بودن خطای استاندارد برآورد، سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبدالی توسط اسید سیتریک، با معادلات الویچ و پخشیدگی به خوبی توضیح

## منابع مورد استفاده

۱. توفیقی، ح. ۱۳۷۴. سینتیک آزاد شدن پتاسیم از خاک‌های شالیزاری شمال ایران: ۱- مقایسه و ارزیابی معادلات سنتیکی مرتبه اول، مرتبه صفر و دیفیوژن پارابولیکی. مجله علوم کشاورزی ایران ۲۶(۴): ۲۷-۴۱.
۲. جلالی، م. و ز. کلاه چی، ۱۳۸۲. سینتیک رهاسازی پتاسیم غیر تبدالی در برخی از خاک‌های همدان. هشتمین کنگره علوم خاک ایران، ۱۲-۹ شهریور، رشت.
۳. حسین پور، ع. ۱۳۸۳. کاربرد معادلات سینتیکی در توصیف سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبدالی در شماری از خاک‌های همدان. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی ۸(۳): ۸۵-۹۳.
۴. حسین پور، ع. و م. کلباسی. ۱۳۸۰. سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبدالی از خاک و اجزای آن در تعدادی از خاک‌های مناطق مرکزی ایران. مجموعه مقالات کوتاه هفتمین کنگره علوم خاک ایران، دانشگاه شهر کرد.
۵. حسین پور، ع. و م. کلباسی و ح. خادمی. ۱۳۷۹. سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبدالی از خاک و اجزای آن در تعدادی از خاک‌های گیلان. مجله علوم خاک و آب ۱۴(۲): ۹۹-۱۱۳.
۶. زائرنوملی، ص. ۱۳۸۶. بررسی شکل‌های مختلف پتاسیم و ارتباط آن با تکامل پروفیلی خاک و کانی‌های رسی در برخی از خاک‌های انتخابی استان گلستان. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده کشاورزی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران.
۷. ضرابی، م.، م. جلالی و ش. مهدوی حاجیلویی. ۱۳۸۵. بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیر تبدالی و قابلیت جذب آن با استفاده از اسید مالیک در بعضی از خاک‌های استان همدان. مجله علوم کشاورزی ایران ۳۷(۶): ۹۵۱-۹۶۴.
۸. ضرابی، م. ۱۳۸۱. بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیر تبدالی و قابلیت جذب آن با استفاده از اسید اگزالیک، اسید مالیک و کلرید کلسیم در بعضی خاک‌های همدان. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده کشاورزی، دانشگاه همدان.
۹. ملکوئی، م. ج. و م. همایی. ۱۳۸۴. حاصلخیزی خاک‌های مناطق خشک و نیمه خشک «مشکلات و راه حل‌ها». انتشارات دانشگاه تربیت مدرس، تهران.
۱۰. مهدوی، ش. ۱۳۸۰. مطالعه سینتیک رهاسازی پتاسیم غیر تبدالی و هم‌بستگی آن با جذب گیاه در سری‌های غالب خاک‌های استان همدان. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تهران.

11. Bertsch, P. M. and G. W. Thomas. 1985. Potassium status of temperate region soils. *In*: R. E. Munson (Ed.), Potassium in Agriculture. Am. Soc. of Agron. Madison. Wisconsin.
12. Bohn, H. L., B. I. McNeal and A. O. Connor. 1985. Soil Chemistry. John Wiley and Sons, New York.
13. Bolt, G. A., S. M. E. ummer and A. Kamphorst. 1963. A study of the equilibria between three categories of potassium in an illitic soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 27: 294-299.
14. Cox, A. E., B. C. Joern, S. M. Brouder and D. Gao. 1999. Plant- available potassium assessment with a modified sodium tetrphenylboron method. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63: 902-911.
15. Datta, S. C. and T. G. Sastry. 1993. Potassium release in relation to mineralogy of silts and clays. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 41: 452-458.
16. Dhillon, S. K. and K. S. Dhillon. 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: 283-300.
17. Dhillon, S. K., P. S. Sidhu and R. C. Bansal. 1989. Release of potassium from same benchmark soils of India. *Indian J. Soil Sci.* 40: 783-797.
18. Fanning, D. S., V. Z. Keramidase and M. A. El-Desoky. 1989. Mica. PP. 551-634. *In*: J. B. Dixon and S. B. Weed (Eds.), Mineral in Soil Environment. SSSA.
19. Feigenbaum, S., R. Edelstein and I. Shainberg. 1981. Release rate of potassium and structural cations from micas to ion exchangers in dilute solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45: 501-506.
20. Ghosh, B. N. and S. R. D. ingh. 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.
21. Goulding, K. W. T. 1984. The availability of potassium in soil to crops as measured by its release to a calcium-saturated cation exchange resin. *J. Agric. Sci. Camb.* 103: 265-275
22. Havlin, J. L., D. G. Westfall and S. R. Olsen. 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 49: 371-376.
23. Hosseinpour, A. R. and M. Kalbasi. 2002. Kinetics of non-exchangeable potassium from soil and separates in some central region soils of Iran. 17th world congress of Soil Sci. 14-21 August, Bangkok, Thailand.
24. Hundal, I. S. and N. S. Pasricha. 1993. Non-exchangeable potassium release kinetics in illitic soil profiles. *Soil Sci.* 156: 34-41.
25. Jalali, M. 2005. Release kinetics of non-exchangeable potassium in calcareous soils. *Commun. Soil Sci. and Plant Anal.* 36: 1903-1917.
26. Jalali, M. 2006. Kinetics of non-exchangeable potassium release and availability in some calcareous soils of western Iran. *Geoderma* 135: 63-71.
27. Jalali, M. 2007. Spatial variability in potassium release among calcareous soils of western Iran. *Geoderma* 140: 42-51.
28. Kittrick, J. A. and E. W. Hope. 1963. A procedure for the particle size separation of soils for X- ray diffraction analysis. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37: 201-205.
29. Knudsen, D., G. A. Peterson and P. F. Partt. 1982. Lithium, sodium and potassium. PP. 403-429. *In*: A. L. Page et al. (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 2, 2<sup>nd</sup> ed., Agronomy. No. 9.
30. Kononova, M. M., I. V. Aleksandrova and N. A. Titova. 1964. Decomposition of silicates by organic substances in the soil. *Soviet Soil Sci. (English Translation)*. 1005-1014.
31. Lopez-Pineiro, A. and A. Garcia Navarro. 1997. Potassium release kinetics and availability in unfertilized Vertisols of southwestern Spain. *J. Soil Sci.* 162:912-918.
32. Martin, H. W. and D. L. Sparks. 1983. Kinetics of non-exchangeable potassium release from two coastal plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 883-887.
33. Mehta, S. C., P. K. Meel, K. S. Grewal and M. Singh. 1995. Release of non-exchangeable potassium in Entisols. *J. Indian Soil Sci.* 43: 351- 356.
34. Mengel, K. 1985. Dynamics and availability of major nutrients in soils. *Adv. Soil Sci.* 2: 65-131.
35. Mengel, K. and Rahmatullah. 1994. Exploiaion of potassium by various crop species from primary minerals in soil ric in mica. *Biol. Fertil. Soils* 17:75-79.
36. Mengel, K. and K. Uhlenbecker. 1993. Determination of available interlayer potassium and its uptake by Reyegrass. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57:761-766.
37. Mengel, K., Rahmtullah and H. Dou. 1998. Release of potassium from the silt and sand fraction of loess-driven soils. *Soil Sci.* 163: 805-813.
38. Mortland, M. 1958. Kinetics of potassium release from biotite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 22:503-508.
39. Mustscher, H. 1995. Measurement and assessment of soil potassium. *Intl. Potash Inst. Res. Topic.* 4.
40. Nellso, D. W. and L. E. Sommers. 1982. Total carbon and gypsum. PP. 181-197. *In*: A. L. Page *et al.* (Eds.), Methods of soil Analysis. Part 2, 2<sup>nd</sup> ed., Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
41. Page, A. L. V. and M. R. H. Keeney. 1992. Method of soil analysis. Part 1 and 2, American Society of Agronomy.

- Madison WI, USA. 1159 p.
42. Parker, D. R., D. L. Sparks, G. Y. Hendricks and M. C. Sadasky. 1989. Potassium in Atlantic coastal plain soil. I: Soil characterization and distribution of potassium. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 392-396.
  43. Pohlman, A. A. and J. McColl. 1986. Kinetics of metal dissolution from forest soils by soluble organic Acids. *J. Environ. Qual.* 15(1): 86-92.
  44. Rahmatullah and K. Mengel. 2000. Potassium release from Mineral structures by H<sup>+</sup> ion – resin. *Geoderma* 96: 291-305.
  45. Sadasky, M. C., D. L., Sparks, M. R. Noll and G. J. Hendricks. 1987. Kinetics and mechanisms of potassium release from sandy Middle Atlantic Coastal Plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51:1460-1465.
  46. Shu-Xin, TU., GUO. Zhi-Fen and SUN. Jin- He. 2007. Effect of Oxalic Acid on potassium release from typical Chinese soils and minerals. *Pedosphere* 17(4): 457-466.
  47. Simard, R. S., C. R. Dekimpe and J. Zizka. 1992. Release of potassium and magnesium from soil fractions and its kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 1421-1428.
  48. Song, S. K. and P. M. Huang. 1988. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 383-390.
  49. Sparks, D. L. 1987. Potassium dynamics in soils. *Adv. Soil Sci.* 6:1-63.
  50. Sparks, D. L. 1989. *Kinetics of Soil Chemical Processes*. Academic Press, Sandiego. CA.
  51. Sparks, D. L. and T. H. Carski. 1985. Kinetics of potassium exchange in heterogeneous system. *Appl. Clay Sci.* 1: 89-101.
  52. Sparks, D. L. and P. M. Huang. 1985. Physical chemistry of soil potassium. *In: R. Munson (Ed.), Potassium in Agriculture*. ASA-CSSA-SSSA. Madison, WI, USA
  53. Sparks, D. L. and P. M. Jardin. 1984. Comparison of kinetics equations to describe potassium calcium exchange in pure and in mixed systems. *Soil Sci.* 138: 115-122.
  54. Srinivasarao, C., S. P. Datta, A. Subba Rao, S. P. Sing and P. N. Takkar. 1997. Kinetics of non-exchangeable potassium release by organic acids from mineralogically different soils. *J. Ind. Soc. Soil Sci.* 45: 728-734.
  55. Srinivasarao, C., A. Subba Rao and T. R. Rupa. 2000. Plant mobilization of soil reserve potassium from fifteen smectitic soils in relation to soil test potassium and mineralogy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 165(7): 578-586.
  56. Srinivasarao, C., T. R. Rupa, A. Subba Rao, G. Ramesh and S. K. Bansal. 2006. Release kinetics of nonexchangeable potassium by different extractants from soils of varying mineralogy and depth. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 37: 473-491.
  57. Srinivasarao, C., A. Swarup, A. Subba Rao and V. Raja Gopal. 1999. Kinetics of non-exchangeable potassium release from a Tropaepts as influenced by long-term cropping, fertilization, and manuring. *Aust. J. Soil Res.* 37: 317- 328.
  58. Srinivasarao, C., A. Subba Rao and A. N. Ganeshamurthy. 1995. Status and desorption kinetics of potassium in some Swell- Shrink soils. *J. Ind. Soc. Soil Sci.* 43: 356-360.
  59. Steffens, D. and D. L. Sparks. 1997. Kinetics of nonexchangeable ammonium release from soils. *Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI*
  60. Talibudeen, O., J. D. Beasley, P. Lane and N. Rajendran. 1978. Assessment of soil potassium reservers available to plant roots. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 29: 207-218.