

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

مهدی بحرینی طوحان<sup>\*</sup> ، اسماعیل دردی پور و سید علیرضا موحدی نایینی<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 فوق العاده‌ای 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 ۰/۱٪ 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 الیویج و پخشیدگی و کلرید کلسیم با معادلات توانی، مرتبه اول و الیویج 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 پتانسیم در خاک‌ها اثر گذار هستند (۱۵، ۱۶، ۳۳ و ۴۸).

سانگ و هانگ (۴۸) با مطالعه اثر اسیدهای آلی سیتریک و اگزالیک بر رهاسازی پتانسیم از کانی‌های مختلف به این نتیجه رسیدند که میزان رهاسازی پتانسیم به ترتیب زیر کاهش می‌یابد: بیوتیت > میکرو کلین ≈ ارتوکلاز > مسکوویت (۴۶).

پلمن و مک کول (۴۳) در یافتند که سرعت رهاسازی عناصری مثل منیزیم، پتانسیم و آلمینیوم 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 پتانسیم 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 پتانسیم 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 پتانسیم را از خاک‌ها توجیه می‌نمایند.

چون وجود کاتیون‌های مختلف در محلول خاک بر قابلیت دسترسی پتانسیم تأثیر گذار است، بررسی روند رهاسازی پتانسیم 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 پتانسیم دارد، به راحتی نمی‌تواند با پتانسیم‌های بین لایه‌ای تبادل شود و در خاک‌های با کانی غالب انسپاک ناپذیر مثل ایلیت این موضوع بیشتر نمایان می‌شود (۴۳ و ۵۷). دیلون و همکاران (۱۷) با بررسی رهاسازی پتانسیم در سه نوع خاک با کانی‌های غالب ایلیت، بیدلات و کائولینیت با استفاده از الکتروولیت‌های مختلف

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

اگر غلظت پتانسیم در محلول از حدود ۱/۰ مول بر لیتر بیشتر شود از آزاد شدن پتانسیم غیر تبادلی جلوگیری خواهد کرد. بنابراین برای رفع این مشکل باید از عصاره گیری منوالی استفاده نمود (۳۲ و ۳۳). کانی‌های رسی دارای موقعیت‌های مختلفی برای نگهداری پتانسیم می‌باشند که شامل سطح، لبه‌ها و لایه‌های داخلی می‌باشند که قدرت رهاسازی پتانسیم از هر کدام از این موقعیت‌ها با توجه به نوع عصاره‌گیر متفاوت است. پتانسیم موجود در روی سطوح با عمل تبادل به راحتی خارج می‌شود، در حالی که پتانسیم موجود روی لبه‌ها و لایه‌های داخلی کانی‌ها به انرژی بیشتری جهت خارج شدن نیاز دارند، پس می‌توان گفت که پتانسیم موجود در لایه‌های داخلی قوی‌تر از بقیه موقعیت‌ها نگهداری می‌شود (۱۴ و ۳۵).

از میان فاکتورهای مؤثر در رهاسازی پتانسیم، اسیدهای آلی از طریق تشکیل کمپلکس‌های آلی - فلزی، هوادیدگی کانی‌ها و سنگ‌ها را آسان می‌سازند. غلظت این اسیدها در محلول خاک بین ۰/۰۵ تا ۵ مول بر متر مکعب است (۷). توانایی خارج کردن پتانسیم و سایر کاتیون‌های ساختمانی توسط اسیدها می‌توان به یون  $H^+$  و لیگاندهای آلی حاصل از تفكیک اسیدها نسبت داد (۳۰). اسیدهای آلی در خاک در نتیجه فرآیندهای مانند فعالیت‌های ریزوسفری، متabolیسم میکروبی، تجزیه بقایای حیوانی و گیاهی و مواد هومیکی خاک به وجود می‌آیند. از میان

زیادی با یکدیگر نداشتند.

زائر نوملی (۶) طی آزمایش کانی شناسی، در رژیم های مختلف رطوبتی استان گلستان، گزارش کرد که کانی های غالب در این خاک ها ایلیت، کلریت، اسمکتیت و کائولینیت می باشد. میزان پتاسیم غیر تبادلی عصاره گیری شده به وسیله اسید نیتریک جوشان موجود در خاک ها از  $84.7/1$  میلی گرم در کیلو گرم در خاک Typic Hapludalfs با کانی غالب ایلیت و ورمی کولیت، تا  $10.9/2$  میلی گرم در کیلو گرم در خاک Xerorthents متغیر بود.

سرینیو اساراثو 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 کانی های موجود در بخش رس، میکا و فلدسپار های 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 جزیی از دینامیک پتاسیم در خاک بوده و در طول زمان ممکن است پتاسیم های ساختاری و ثابت شده به شکل محلول یا تبادلی و یا بالعکس، شکل های تبادلی و محلول به شکل ثابت 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 می کنند ضروری به نظر می رسد. بنابراین اهداف این تحقیق عبارت بودند از بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی، مقایسه توانایی عصاره گیرهای متفاوت در رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی و توصیف سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی با معادلات سیتیکی مختلف.

## مواد و روش ها

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

به این نتیجه رسیدند که بیشترین و کمترین میزان رهاسازی پتاسیم به ترتیب مربوط به کاتیون های باریوم و سدیم بود و آمونیوم و کلسیم حالت بینایی داشتند. سرینیو اساراثو و همکاران (۵۵) در مطالعات خود روی آزادسازی پتاسیم غیر تبادلی با استفاده از اسید سیتریک و کلرید کلسیم  $1/0$  مولار نشان دادند که در خاک های ورتی سول با کانی غالب اسمکتیت، مقدار پتاسیم آزاد شده بیشتر از خاک های آلفی سول با کانی غالب کائولینیت و خاک های اینسپی سول با کانی غالب ایلیت بود اگرچه در ابتدا سرعت آزاد سازی در آلفی سول ها بیشتر بود.

از آنجا که در مطالعات رهاسازی پتاسیم توسط عصاره گیرهای مختلف، معادله پخشیدگی یکی از بهترین معادلات توصیف کننده فرآیند رهاسازی است. این احتمال وجود دارد که فرآیند آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی از خاک ها توسط پدیده پخشیدگی کنترل شود (۳۲ و ۵۵). مهدوی (۱۰) نیز در بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی توسط اسید سیتریک  $1/0$  مولار در برخی خاک های استان همدان به این نتیجه رسید که معادلات پخشیدگی و مرتبه اول به بهترین شکل فرآیند رهاسازی پتاسیم را توجیه می کنند و فرآیند رهاسازی به وسیله اسید سیتریک متأثر از پدیده پخشیدگی و میزان و نوع ذخایر پتاسیم غیر تبادلی است. شبیع معادله الوریچ بیانگر سرعت رهاسازی پتاسیم بین لایه ای و عرض از مبدأ آن نشان دهنده سرعت اولیه و فرری رهاسازی پتاسیم می باشد (۳۷). اگر سرعت واکنش به غلظت مواد واکنش دهنده بستگی نداشته باشد مرتبه واکنش صفر خواهد بود (۱۸). معادله توانی نیز یکی از معادلات نشان دهنده کنترل فرآیندها با پخشیدگی است (۲۲).

سرینیو اساراثو و همکاران (۵۸) با استفاده از محلول کلرید کلسیم یک صدم مولار، رهاسازی پتاسیم را در خاک های با رس های منبسط شونده مورد مطالعه قرار دادند و مشاهده نمودند که روند رهاسازی از معادلات مرتبه اول تبعیت کرد. آنها هم چنین نتیجه گیری کردند که به دلیل شباهت کانی شناسی، ثابت رهاسازی در تمامی خاک های مورد مطالعه تفاوت

انجام گرفت و غلظت پتاسیم در آنها با استفاده از فلیم فتوомتر اندازه‌گیری شد. پنج مدل سیستیکی مرتبه اول، مرتبه صفر، الویچ ساده شده، انتشارهذلولی و تابع نمایی برای برآش داده‌ها، استفاده شده است. شکل کلی این معادلات به صورت زیر است:

$$\ln(K_0 - K_t) = a - bt$$

$$(K_0 - K_t) = a - bt$$

$$K_t = a + b \ln t$$

$$K_t/K_0 = a + b t^{1/2}$$

$$\ln K_t = a + b \ln t$$

$$[1] \text{ مرتبه اول}$$

$$[2] \text{ مرتبه صفر}$$

$$[3] \text{ الویچ ساده شده}$$

$$[4] \text{ انتشار هذلولی}$$

$$[5] \text{ تابع توانی}$$

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 می‌دهند 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  $K^*$  به ترتیب نشان‌دهنده مقدار غیر تبادلی اندازه‌گیری شده و محاسبه شده به وسیله مدل در زمان  $t$  و  $n$  تعداد عصاره‌گیری‌ها ( $n=12$ ) است.

## نتایج و بحث

برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و نتایج آزمایش کانی شناسی خاک‌های مورد مطالعه در جداول (۱ و ۲) رایه 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 خاک‌ها از ۶ تا ۲۸٪ درصد بود. حدود تغییرات پ-هاش خاک‌ها بین ۷/۴ تا ۶/۹ بود، خاک‌های مورد مطالعه از لحظه

گلستان انتخاب شد. نمونه‌ها پس از هوا خشک شدن از الک دو میلی‌متری 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، طرفیت 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)، اندازه‌گیری شدند. درصد ماده آلی خاک نیز به روش اصلاح شده والکی و بلاک تعیین گردید (راول ۱۹۹۶).

مرحله خالص‌سازی بخش رس خاک‌ها به روش کیتریک 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 Brucker سانتی‌گراد اعمال گردیده و با دستگاه اشعه ایکس مدل D8-ADVANCE از ۲۰° تا ۳۰° اسکن گردیدند.

در این تحقیق برای بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی از دو عصاره گیر کلرید کلسیم و اسید سیتریک با غلظت 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  $\text{Ca}^{2+}$  اشباع و هوا خشک شدند. یک گرم از خاک‌های اشباع شده با کلسیم را در چهار تکرار درون لوله سانتریفیوژ ریخته و به هر یک ده میلی‌لیتر از عصاره-گیرها اضافه گردید و پس از ۳۰ دقیقه مخلوط نمودن، نمونه‌ها به انکوباتور با دمای ثابت ۲۷ درجه سانتی‌گراد منتقل شدند. پس از گذشت دو ساعت از افزودن عصاره‌گیرها، نمونه‌ها از انکوباتور خارج شده و در ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شده و عصاره رویی برای اندازه‌گیری میزان پتاسیم رها شده جمع آوری گردید. سپس بلا فاصله ۱۰ میلی‌لیتر دیگر از عصاره‌گیرها 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 عصاره‌گیری به ترتیبی که ذکر شد،

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 فراینده 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 وبالا 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 کربستالی، ترکیبات شیمیایی، جهت گروه هیدروکسیل ساختمانی، موقعیت بار لایه‌ای، درجه تخلیه پتاسیم، تغییرات بار لایه‌ای و انرژی اتصال پیوند یونی K-O نمود. از طرفی شرایط محیطی چون دما، رطوبت و نوع گیاه نیز بر روند رهاسازی پتاسیم تأثیرگذار می‌باشند (۴۸).

سرینیواسارائو 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 رهاشده 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 پارabolیکی بود. در خاک‌های آهکی کاتیون‌هایی که پتاسیم را از مکان‌های تبادلی جابه‌جا می‌کنند عمدهاً کلسیم، منیزیم، آمونیوم و تا حدودی

شوری مشکلی نداشتند و هدایت الکتریکی آنها در محدوده مناسبی قرار داشت. ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌ها بین ۲۳/۵ تا ۴/۳۰ سانتی‌مول در کیلوگرم خاک بود. کمترین و بیشترین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌ها به ترتیب مربوط به به 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 اینسپیتی سول و مالی سول قرار داشتند که تکامل یافته‌ترند.

### روند رهاسازی با کلرید کلسیم

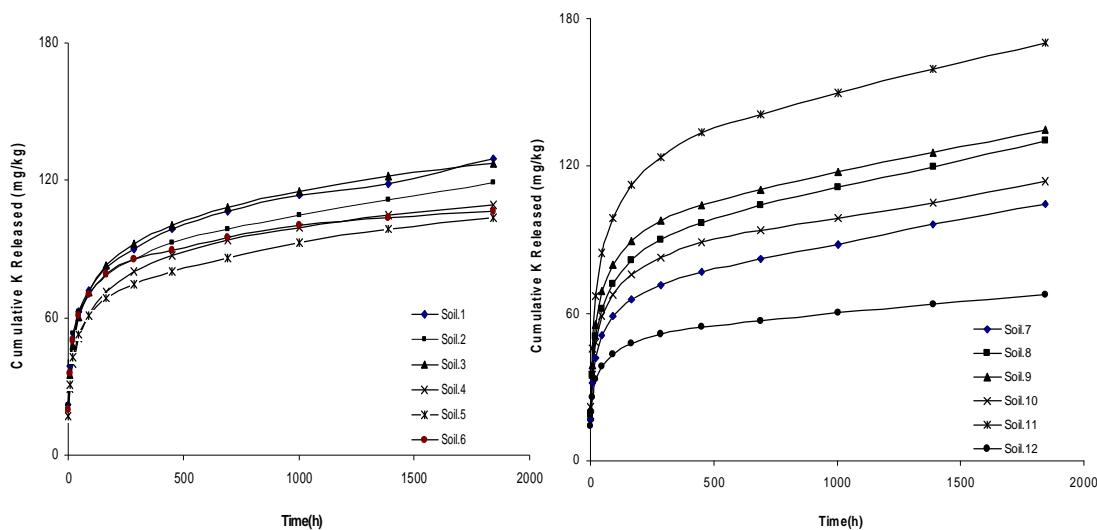
مقدار کل پتاسیم غیر تبادلی را شده توسط عصاره‌گیری متواتی با کلرید کلسیم در پایان مدت آزمایش در شکل ۱ نشان داده شده است، دامنه تغییرات پتاسیم غیر تبادلی قبل عصاره‌گیری ۶۷ (سری رحمت آباد) تا ۱۷۰ (سری هاشم آباد) با میانگین ۱۱۸ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود. رهاسازی بیشتر در سری هاشم آباد را می‌توان به درصد 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 را 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

## 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	(Typic Calcixerolls) دهنه	۳۰/۶	۶۳/۳	۶/۱	۷/۲	۱/۱	۲۵/۶	۱/۰	۴/۰
۲	(Typic Calcixerpts) صوفیان	۲۶/۵	۶۱/۲	۱۲/۲	۶/۹	۱/۱	۲۳/۵	۲/۷	۱/۵
۳	(Typic Calcixerolls) مینودشت	۴۲/۹	۴۶/۹	۱۰/۲	۷/۲	۱/۱	۲۷/۳	۲/۲	۰/۱
۴	(Typic Haploxerolls) گالیکش	۴۴/۹	۴۴/۹	۱۰/۲	۷/۰	۱/۱	۳۰/۴	۲/۵	۴/۰
۵	(Typic Haploxerolls) رامیان	۳۶/۷	۴۴/۹	۱۸/۴	۷/۱	۰/۸	۲۷/۰	۱/۸	۴/۰
۶	(Typic Clacixerpts) دلند	۴۲/۹	۴۹/۰	۸/۲	۷/۲	۱/۳	۲۵/۳	۰/۳	۴/۵
۷	(Typic Xerorthents) حاجی کلاته	۲۴/۵	۴۶/۹	۲۸/۶	۷/۴	۳/۷	۲۶/۵	۱/۷	۶/۵
۸	(Typic Haploxerepts) بهله	۲۸/۶	۵۹/۲	۱۲/۲	۷/۴	۱/۲	۲۶/۵	۰/۳	۴/۰
۹	(Typic Haploxerepts) علی آباد	۴۰/۸	۴۲/۹	۱۶/۳	۷/۲	۰/۷	۲۶/۰	۲/۹	۴/۵
۱۰	(Typic Endoaquepts) کردکوی	۳۰/۶	۶۳/۳	۶/۱	۷/۲	۱/۰	۲۶/۷	۳/۷	۸/۵
۱۱	(Typic Endoaquepts) هاشم آباد	۲۶/۵	۶۵/۳	۸/۲	۷/۴	۱/۷	۲۴/۵	۲/۵	۱/۰
۱۲	(Typic Calcixerolls) رحمت آباد	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	رسنی در بخش رس	کانی‌های غالب در بخش رس
۱	(Typic Calcixerolls) دهنه		میکا < کلرایت < اسمکتیت < کائولینیت
۲	(Typic Calcixerpts) صوفیان		میکا < کلرایت < اسمکتیت < کائولینیت
۳	(Typic Calcixerolls) مینودشت		میکا < اسمکتیت < کلرایت < کائولینیت
۴	(Typic Haploxerolls) گالیکش		میکا < اسمکتیت < کلرایت < کائولینیت
۵	(Typic Haploxerolls) رامیان		میکا < اسمکتیت < ورمیکولیت < کلرایت < کائولینیت
۶	(Typic Clacixerpts) دلند		اسمکتیت < ورمیکولیت < میکا - ورمی کولیت < میکا < کائولینیت
۷	(Typic Xerorthents) حاجی کلاته		میکا - اسمکتیت < کلرایت < اسمکتیت < کائولینیت
۸	(Typic Haploxerepts) بهله		میکا < کلرایت < اسمکتیت < کائولینیت
۹	(Typic Haploxerepts) علی آباد		میکا < اسمکتیت < ورمی کولیت < کلرایت < کائولینیت
۱۰	(Typic Endoaquepts) کردکوی		اسمکتیت < کلرایت < میکا < کائولینیت
۱۱	(Typic Endoaquepts) هاشم آباد		میکا < میکا - اسمکتیت < اسمکتیت < کلرایت < کائولینیت
۱۲	(Typic Calcixerolls) رحمت آباد		میکا < میکا - اسمکتیت < اسمکتیت < کلرایت < کائولینیت



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

جدول ۳. میزان رهاسازی پتاسیم توسط عصاره‌گیرها در دو مرحله

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

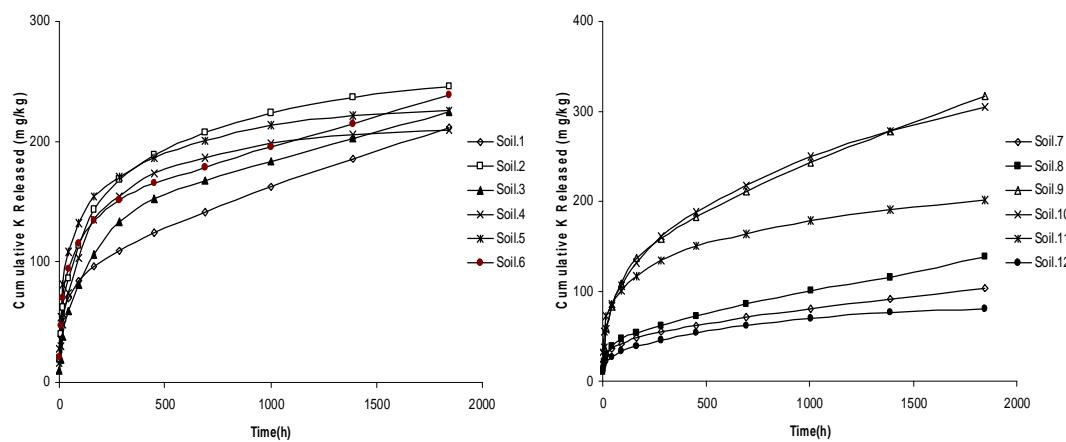
روند رهاسازی با اسید سیتریک مقدار کل پتاسیم غیر تبادلی رها شده توسط عصاره‌گیری متوالی با اسید سیتریک در پایان مدت آزمایش در شکل ۲ نشان داده شده است. دامنه تغییرات پتاسیم قابل عصاره‌گیری ۸۰٪ (سری رحمت‌آباد) تا ۳۱۷٪ (سری علی‌آباد) با میانگین ۲۰۸ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود. اختلاف در میزان رهاسازی در خاک‌ها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

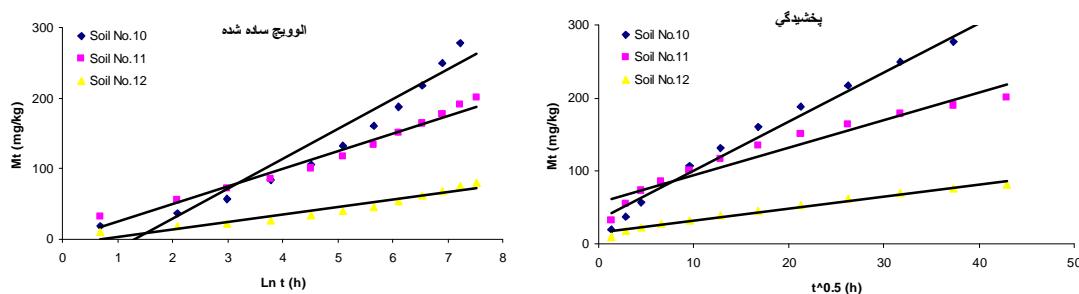
### کاربرد معادلات سینتیکی

پنج معادله سینتیکی شامل معادله مرتبه اول، مرتبه صفر، توانی، الوجیج ساده شده و پخشیدگی پارابولیکی جهت بررسی سرعت رهاسازی پتانسیم از خاک‌ها برآش شدن. 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 پتانسیم از خاک شناخته شد. نتایج نشان داد که در حضور اسید سینتیک معادلات پارابولیک و الوجیج و در روش عصاره‌گیری با کلرید کلسیم معادلات الوجیج، توانی و مرتبه اول دارای ضریب تبیین بیشتر و خطای معیار تخمین کمتری بوده و در نتیجه به طور رضایت‌بخشی روند رهاسازی پتانسیم غیر تبادلی را توجیه کردند (شکل‌های ۳ و ۴). جاللی (۲۷) رهاسازی پتانسیم را با استفاده از عصاره گیر کلرید کلسیم ۰/۵۰ مولار در ۴۰ خاک سطحی همدان مورد مطالعه قرارداد و اظهار داشت که مقدار شیب و عرض از مبدأ معادله پارابولیک می‌تواند برای تخمین میزان کاربرد و فراهمی مقدار پتانسیم 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 پتانسیم غیر تبادلی در برخی از خاک‌های استان همدان با استفاده از اسید سینتیک و کلرید کلسیم نشان داد که معادلات توانی، مرتبه اول، پخشیدگی و الوجیج به بهترین نحو رهاسازی پتانسیم را توجیه می‌نمایند (۲ و ۸). رحمت الله و منگل (۴۴) بیان کردند که توجیه شدن رهاسازی تجمعی پتانسیم 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 پتانسیم از بیوتیت در اثر شستشوی مدام با محلول کلرید کلسیم تا هنگامی که درصد بالایی از پتانسیم آزاد گردد از معادله مرتبه صفر و از آن پس از

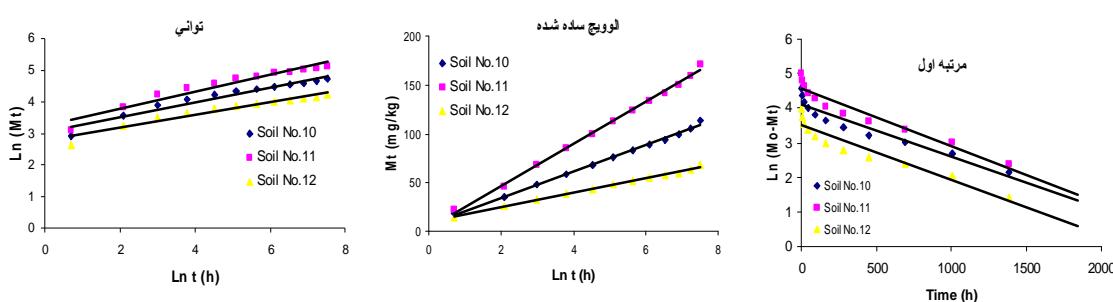
می‌توان به نوع و میزان کانی‌های موجود در بخش رس، سیلت و شن خاک‌ها نسبت داد، به نحوی که رهاسازی بیشتر در سری علی‌آباد را می‌توان به درصد بالای رس، سیلت و حضور کانی غالب میکای تری اکتا هدرال در آن نسبت داد. تحقیقات زیادی روی میزان پتانسیم رها شده بین لایه‌ای، در میکاهای تری اکتا هدرال انجام گرفته است. در این تحقیقات مشخص گردیده است که پتانسیم 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 پتانسیم از مناطق لبه‌ای و گوهای شکل کانی‌های پتانسیم‌دار نسبت داد. با پیشروی رهاسازی، لبه‌های ساختمان کانی رها می‌شوند، به علت افزایش فاصله پتانسیم‌های درونی از لبه‌ها و قدرت جذب پتانسیم، رهاسازی با سرعت و پخشیدگی کمتری صورت می‌گیرد (۱۳، ۲۱ و ۵۷). توانایی اسیدهای آلی در رهاسازی پتانسیم و سایر کاتیون‌های ساختمانی را می‌توان به یون‌های هیدروژن و کمپلکس لیگاندهای آلی و اسیدها در محلول خاک نسبت داد (۴۸). لیگاندهای آلی و هیدروژن‌های تولید شده توسط اسید سینتیک باعث رهاسازی بیشتر پتانسیم بین لایه‌ای نسبت به کلرید کلسیم می‌شوند (۵۷). سرینیو اسارائو و همکاران (۵۴) در مطالعه خود که روی سینتیک آزادسازی پتانسیم غیر تبادلی به وسیله اسیدهای آلی از خاک‌های با میزان‌الوزی متفاوت در هند بود، نشان دادند که میزان آزادسازی پتانسیم غیر تبادلی و مکانیزم آزادسازی آن به وسیله شرایط، میزان، نوع کانی‌های رسی و درصد اسیدآلی خاک کنترل می‌شود.



شکل ۲. منحنی رهاسازی تجمعی پتابسیم حاصل از عصاره‌گیری متواالی با اسید سیتریک در خاک‌های مورد مطالعه



شکل ۳. برازش معادلات سینتیکی بر پتابسیم رهاشده توسط اسید سیتریک در خاک‌های منتخب هر گروه



شکل ۴. برازش معادلات سینتیکی بر پتابسیم رهاشده توسط کلرید کلسیم در خاک‌های منتخب هر گروه

کمپلکس توسط لیگاندها ربط دادند. پایین بودن میزان پتاسیم عصاره گیری شده توسط عصاره گیرها در سری رحمت آباد را می‌توان علاوه بر درصد رس، که مقدار آن متوسط است به نوع رس آن که ایلیت دی اکتاکلرال 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 مقابله 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 رهاشده از خاک‌های مختلف نشان داد که استفاده از کلرید کلسیم به عنوان عصاره‌گیر اختلافات معنی‌دار کمتری بین خاک‌ها (د) 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 او).

### 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 هوادیدگی آنها نیز در رهاسازی پتاسیم از خاک‌ها مؤثر است. دلیل هم‌بستگی بین میزان سیلت و پتاسیم عصاره‌گیری شده با استرات آمونیوم، کلرید کلسیم و اسید نیتریک را می‌توان این گونه بیان کرد که نوع کانی‌های بخش سیلت (فلدسپارها) از اهمیت

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 مقابل آنها بر میزان پتاسیم رهاسازی شده معنی‌دار بود. معنی‌دار بودن اثر مقابل 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 رهاشده توسط عصاره‌گیرها از فرم‌های غیر تبادلی و میزآلی 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 بیشتر 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 ۰/۰۱٪ 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

جدول ۴. مقایسه گروهی میزان پتاسیم رهاشده توسط عصاره‌گیرها

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

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

\*: در سطح پنج درصد معنی دار

\*\*: در سطح یک درصد معنی دار

آمونیوم 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 و 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 هم بستگی 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 هم بستگی بین کلرید کلسیم و استات

## نتیجه‌گیری

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

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 برآورده، سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی توسط اسید سیتریک، با معادلات الگوییج 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 تبادلی در برخی از خاک‌های همدان. هشتمین کنگره علوم خاک ایران، ۹-۱۲ شهریور، رشت.
۳. حسین پور، ع. ۱۳۸۳. کاربرد معادلات سینتیکی در توصیف سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی 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 تبادلی 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 تبادلی از خاک و اجزای آن در تعدادی از خاک‌های گیلان. مجله علوم خاک و آب ۱۴(۲): ۱۱۳-۹۹.
۶. زائرنومی، 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. ضرایبی، م.، م. جلالی و ش. مهدوی حاجیلویی. ۱۳۸۵. بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی و قابلیت جذب آن با استفاده از اسید مالیک در بعضی از خاک‌های استان همدان. مجله علوم کشاورزی ایران ۳۷(۶): ۹۵۱-۹۶۴.
۸. ضرایبی، م. ۱۳۸۱. بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی 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. ملکوتی، م. ج. و م. همانی. 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 تبادلی 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 tetraphenylboron 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. Measurment 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. Sadusky. 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. Sadusky, 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 Tropaeupts 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 reserves available to plant roots. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 29: 207-218.