

مطالعه سینتیک آزادسازی پتاسیم از چند کانی میکایی با استفاده از عصاره‌گیرهای استات آمونیوم و تترافنیل

بوران سدیم

حدیث حاتمی^۱، علیرضا کریمی^{۲*}، امیر فتوت^۳، امیر لکزیان^۴

۱. دانشجوی دکتری، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲. دانشیار، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۳. استاد، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۴. استاد، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۰/۲۸ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۱۰/۵)

چکیده

این پژوهش با هدف مقایسه قابلیت دو عصاره‌گیر استات آمونیوم (NH_4OAc) و تترافنیل بوران سدیم (NaBPh_4) در رهاسازی پتاسیم از کانی‌های میکایی بیوتیت، فلوگوپیت و موسکویت انجام شد. در این راستا، رهاسازی پتاسیم از کانی‌های مذکور در بازه زمانی ۵ تا ۱۱۵۲۰ دقیقه توسط هر دو عصاره‌گیر انجام شد و سینتیک رهاسازی پتاسیم توسط رگرسیون غیرخطی معادلات شبه درجه دوم، تابع توانی، ایلوویج و پخشیدگی پارابولیک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن بود که عصاره‌گیر NaBPh_4 توانایی بیشتری در خروج پتاسیم از هر سه کانی میکایی دارا است. تترافنیل بوران سدیم به ترتیب ۵۶/۱۵، ۶۰/۱۴ و ۱۰/۷۸ درصد از پتاسیم کل کانی‌های فلوگوپیت، بیوتیت و موسکویت را آزاد کرد در حالی که این مقادیر برای عصاره‌گیر NH_4OAc به ترتیب ۰/۸۱، ۰/۸۴ و ۰/۶۲ درصد بود. روند رهاسازی پتاسیم از کانی‌ها دارای دو فاز رهاسازی سریع در مراحل اولیه و رهاسازی با سرعت کمتر تا انتهای آزمایش بود. سرعت آزاد شدن پتاسیم در کانی‌های بیوتیت و فلوگوپیت توسط معادله تابع توانی به خوبی توصیف گردید ($R^2=0/98-0/99$ و $R^2=0/98$ و $R^2=0/98$ و $SE=1/20$). علاوه بر معادله تابع توانی، معادله ایلوویج نیز دارای برازش خوبی برای کانی فلوگوپیت بود ($R^2=0/98$ و $SE=2/23$). همچنین نتایج نشان داد که معادله پخشیدگی پارابولیک دارای بهترین برازش برای کانی موسکویت بود ($R^2=0/87$ و $SE=1/26$). بنابراین، می‌توان گفت که سرعت آزاد شدن پتاسیم به وسیله پخشیدگی از سطح کانی‌ها کنترل می‌شود.

واژه‌های کلیدی: بیوتیت، پتاسیم قابل دسترس، فلوگوپیت، معادلات سینتیکی، موسکویت

مقدمه

پتاسیم یکی از عناصر اصلی مورد نیاز گیاه است. در اکثر خاک‌ها مقدار کل پتاسیم معمولاً زیاد است اما فقط بخش کوچکی از آن سریعاً در دسترس گیاه قرار می‌گیرد. در بسیاری از خاک‌ها منبع پتاسیم غیرتبادلی و ساختمانی ۹۰ تا ۹۹ درصد کل پتاسیم خاک را تشکیل می‌دهد که شامل پتاسیم موجود در ساختمان فلدسپارها و پتاسیم تثبیت شده در بین کانی‌های میکایی مثل ایلیت است. با توجه به رابطه بین پتاسیم قابل دسترس گیاه و کانی‌شناسی کانی‌های میکایی ۲:۱، این دسته از کانی‌ها در تأمین پتاسیم مورد نیاز گیاه دارای اهمیت ویژه‌ای دارند (Martin and Sparks, 1985). اصطلاح پتاسیم قابل دسترس^۱ گیاه در خاک یک اصطلاح نسبتاً رایج است. بر اساس

تعریف McLean and Watson (1985)، پتاسیم قابل دسترس گیاه عبارت است از پتاسیم محلول و پتاسیم جذب شده در مکان‌های تبادلی خاک و نیز مقداری از پتاسیم غیرتبادلی که در طول فصل رشد به صورت محلول یا تبادلی درآمد و قابل استفاده گیاه می‌گردد. روش عصاره‌گیری مورد استفاده برای تخمین پتاسیم قابل دسترس گیاه، بایستی توانایی استخراج پتاسیم از منابع سهل‌الوصول (محلول و تبادلی) و همچنین از منبع غیرتبادلی را دارا باشد (Cox and Joem, 1997). روش بسیار متداولی که برای ارزیابی وضعیت پتاسیم قابل استفاده گیاه در خاک استفاده می‌شود، روش استات آمونیوم مولار خنثی (NH_4OAc 1M, pH=7) است که طبق تحقیقات انجام شده، این روش چندان قادر به آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی نیست و عمدتاً تخمینی از شکل‌های محلول و تبادلی پتاسیم خاک می‌باشد (Eckert and Portela, 1993; Cassman et al, 1990; Watson, 1996; Cox et al., 1999). اگر چه پتاسیم تبادلی

* نویسنده مسئول: Karimi-a@um.ac.ir

1. Available potassium

که در یک قدرت عصاره‌گیری مناسب، در زمان‌های ۶۰ تا ۱۲۰ دقیقه روش سدیم تترافنیل بوران، خیلی بهتر از روش NH_4OAc می‌باشد (Wang et al. 2010).

سینتیک رهاسازی پتاسیم موجود در خاک، توسط بسیاری از محققین و با استفاده از عصاره‌گیرهای مختلف گزارش شده است (Singh et al., Dhillon and Dhillon, 1990؛ 2002؛ Jalali, 2006؛ Carey and Metherell, 2003). معادلات سینتیکی با مشخص کردن مکانیسم‌ها و سرعت آزاد شدن، در تخمین دقیق‌تر پتاسیم قابل دسترس گیاه مفید خواهند بود. مطالعه Darunsonataya et al. (2010) سینتیک رهاسازی پتاسیم از بخش رس خاک‌های اکسی‌سولز و آلتی‌سولز در ارتباط با کانی‌شناسی خاک با استفاده از NaBPh_4 در مدت زمان صفر تا ۱۶۸ ساعت مورد بررسی قرار گرفت، نتایج نشان داد که پتاسیم آزاد شده از رس‌های شامل ایلیت، بیش‌تر از رس‌های شامل کائولینیت و ورمیکولیت فاقد ایلیت قابل تشخیص بود. بنابراین، مقدار و نسبت رهاسازی پتاسیم به مقدار زیادی وابسته به کانی‌شناسی رس می‌باشد. همچنین، سینتیک تمام خاک‌ها با معادلات پخشیدگی پارابولیک ($r=0.91-0.99$)، تابع توانی ($r=0.87-0.99$) و ایلوویج ($r=0.86-0.99$) برازش قابل قبولی نشان دادند. Shahbazi and Bazargan (2010) نیز سینتیک آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی به‌وسیله محلول NaBPh_4 در ۱۲ خاک انتخابی از مناطق مختلف زیر کشت گندم مورد مطالعه قرار دادند. نتایج این محققین نشان داد که تقریباً ۸۰ درصد آزاد شدن پتاسیم در همان ۴۸ ساعت اول واکنش اتفاق افتاد. همچنین، معادلات تابع توانی، پخشیدگی پارابولیکی و الوویج ساده شده به‌خوبی آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی را توصیف نمودند.

با توجه به این‌که مهم‌ترین منبع پتاسیم موجود در خاک‌ها، کانی‌های سیلیکاته پتاسیم‌دار، به‌ویژه میکاها می‌باشند (Bertsch and Thomas, 1985)، این پژوهش با اهداف ۱- مقایسه توانایی دو عصاره‌گیر NH_4OAc و NaBPh_4 در رهاسازی پتاسیم از کانی‌های میکایی بیوتیت، موسکویت و فلوگوپیت، ۲- مقایسه تفاوت کانی‌ها در آزادسازی پتاسیم تحت تأثیر این دو عصاره‌گیر و ۳- بررسی معادلات سینتیکی مختلف حاصل از عصاره‌گیری که قادر به آزاد نمودن پتاسیم بیشتری خواهد بود؛ انجام گردید.

مواد و روش‌ها

کانی‌های مورد استفاده در این پژوهش، سه نوع کانی میکایی بیوتیت، فلوگوپیت و موسکویت بودند. کانی‌های بیوتیت و

معمولاً به‌طور مستقیم با اشکال غیرتبادلی در ارتباط است، اما تعیین مقدار پتاسیم موجود در شکل تبادلی، همیشه تخمینی واقعی از پتاسیم قابل دسترس گیاه فراهم نخواهد کرد (Cox et al., 1996). این نقصان آزمایش خاک با محلول استات آمونیوم مولار، به‌طور مشخص در خاک‌های ایلیتی و ورمیکولیتی نشان داده شده است (Eckert and Watson, 1996). در مطالعه Tofighi (1999)، چهار عصاره‌گیر استات آمونیوم مولار، نیترات منیزیم ۰/۵ مولار، اسید سولفوریک سرد و اسید نیتریک جوشان جهت بررسی وضعیت پتاسیم در تعدادی از خاک‌های شالیزاری شمال کشور مورد مطالعه قرار گرفت. مقایسه این عصاره‌گیرها بر اساس ضرایب همبستگی و سهولت و سرعت عصاره‌گیری نشان داد که عصاره‌گیر NH_4OAc یک مولار، کمترین توانایی را برای برآورد پتاسیم قابل استفاده خاک‌ها دارد.

تخمین‌های واقعی‌تر پتاسیم قابل دسترس گیاه، می‌تواند با روش‌هایی که به منابع غیرتبادلی دسترس داشته باشند، توسعه یابند. یکی از این روش‌ها استفاده از عصاره‌گیر تترافنیل بوران سدیم (NaBPh_4) است که اولین بار توسط Smith and Scott (1996)، برای رهاسازی پتاسیم بین لایه‌ای در خاک‌های میکایی توسعه پیدا کرد. در این عصاره‌گیر، آنیون BPh_4^- با K^+ محلول ترکیب شده و به‌صورت تترافنیل بوران پتاسیم (KBPh_4) رسوب می‌کند. بنابراین، تترافنیل بوران سدیم با تخلیه پتاسیم محلول و تشکیل رسوب KBPh_4 سبب رهاسازی پتاسیم تبادلی و غیرتبادلی می‌گردد و از این نظر می‌تواند عمل ریشه گیاه را تقلید نماید (Cox et al., 1999). در مطالعه Dhillon and Dhillon (1992) با استفاده از عصاره‌گیر NaBPh_4 ، رهاسازی پتاسیم، در ۷ نمونه خاک سطحی از خاک‌های اینسپتی‌سولز و انتی‌سولز (با کانی غالب ایلایت)، ورتی‌سولز (با کانی غالب اسمکتایت) و آلفی‌سولز (با کانی غالب کائولینایت) در مدت زمان ۳۰ دقیقه تا ۷۲۰ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ترتیب و مقدار پتاسیم آزاد شده از این خاک‌ها دارای توالی کائولینیت ($0.67-1.54 \text{ Cmol.Kg}^{-1}$) > اسمکتیت ($1.92-2.31 \text{ Cmol.Kg}^{-1}$) > ایلیت ($3.33-7.44 \text{ Cmol.Kg}^{-1}$) بود. در مطالعه دیگری به‌منظور دستیابی به یک روش مناسب برای ارزیابی فراهمی پتاسیم در خاک‌های مختلف زیر کشت چچم ((ryegrass (*Lolium perenne* L.))، عوامل مؤثر در قدرت عصاره‌گیری پتاسیم به روش NaBPh_4 مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این تحقیق نشان داد که غلظت NaCl بیش‌ترین تأثیر را در کارایی عصاره‌گیر NaBPh_4 دارد و با افزایش غلظت NaCl ، میزان پتاسیم آزاد شده افزایش می‌یابد. همچنین، نشان دادند

قرائت شد. عصاره‌گیری توسط NH_4OAc برای هر یک از زمان‌های مذکور به این صورت انجام شد که پس از توزین ۱ گرم از هر کانی، به آن‌ها ۱۰ میلی‌لیتر NH_4OAc مولار با pH ۷ (نسبت ۱:۱۰ کانی به عصاره‌گیر) اضافه شد. پس از تکان دادن در زمان‌های مذکور، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه و با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند سپس محلول زلال رویی جهت اندازه‌گیری غلظت پتاسیم توسط دستگاه فلیم‌فوتومتر جمع‌آوری گردید. کلیه آزمایشات مطرح شده در سه تکرار انجام شد. لازم به ذکر است که در طی زمان‌های مورد مطالعه، نمونه‌ها در شرایط دمایی ثابت (25 ± 1) نگهداری شدند.

در این مطالعه به منظور برازش داده‌های رهاسازی پتاسیم از معادلات سینتیکی شبه درجه دوم^۴، تابع توانی^۵، ایلوویج^۶ و پخشیدگی پارابولیک^۷ به صورت رگرسیون غیرخطی استفاده شد. مشخصات این معادلات در جدول (۱) نشان داده شده است. در این معادلات، q_t مقدار پتاسیم تجمعی آزاد شده (میلی‌گرم بر گرم کانی)، در زمان t (ساعت) و a و b ثابت‌های معادله‌ها می‌باشند.

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

$$SE = [\sum(q_t - q^*)^2 / (n-2)]^{1/2} \quad (\text{رابطه ۱})$$

در معادله (۱)، q_t و q^* به ترتیب نشان‌دهنده مقدار پتاسیم آزاد شده و برازش شده به وسیله مدل در زمان t و n تعداد عصاره‌گیری‌ها ($n=10$) می‌باشند. در نهایت انتخاب معادلات سینتیکی مناسب بر اساس ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SE) انجام می‌گردد.

نتایج و بحث

شناسایی کانی‌های مورد استفاده

نتایج تجزیه XRF کانی‌های بیوتیت، فلوگوپیت و موسکویت مورد استفاده نشان داد که مقدار کل پتاسیم این کانی‌ها به ترتیب ۷/۸۴، ۸/۹۹ و ۹/۸۳ درصد است (جدول ۲). کانی موسکویت یک میکای دی‌اکتاهدرال است و فاقد Mg و Fe زیادی در لایه اکتاهدرال خود می‌باشد. در کانی‌های بیوتیت و فلوگوپیت به ترتیب به‌عنوان میکاهای تری‌اکتاهدرال آهن‌دار و منیزیم‌دار، مقدار قابل توجهی آهن و منیزیم نسبت به موسکویت وجود دارد. از سوی دیگر، مقدار Al در کانی

موسکویت از معادنی در همدان، فلوگوپیت از معادنی در ارومیه تهیه شدند. پس از آسیاب کردن کانی‌ها، کانی‌های عبور کرده از الک ۲۷۰ مش (با قطری کمتر از ۵۰ میکرون) برای انجام آزمایش انتخاب شدند. به‌منظور شناسایی و اطلاع از درصد عناصر موجود در این کانی‌ها (به‌ویژه پتاسیم)، به ترتیب از تکنیک‌های پراش پرتو ایکس^۲ و طیف‌سنجی فلورسنس پرتو ایکس^۳ استفاده شد.

پس از آماده شدن کانی‌ها، رهاسازی پتاسیم در این کانی‌ها توسط دو عصاره‌گیر استات آمونیوم مولار و خنثی (pH=7) و تترافنیل بوران سدیم (Cox et al., 1999) انجام شد. مراحل عصاره‌گیری با عصاره‌گیر NaBPh_4 به این صورت بود که ۳۰۰ میلی‌گرم از هر یک از کانی‌ها به دقت توزین شد و سپس به آن‌ها ۳ میلی‌لیتر محلول حاوی عصاره‌گیر ($0.1 \text{ M EDTA} + 0.2 \text{ M NaBPh}_4 + 1/7 \text{ M NaCl}$) اضافه شد. لازم به ذکر است که حضور نمک NaCl منجر به افزایش تبادل سدیم و پتاسیم و در نتیجه افزایش رهاسازی پتاسیم می‌گردد. همچنین، وجود EDTA امکان مطالعه رهاسازی پتاسیم در زمان‌های طولانی‌مدت رو فراهم می‌سازد زیرا در صورت عدم استفاده از EDTA مقدار پتاسیم آزاد شده به سرعت به حداکثر مقدار خود رسیده و امکان انجام مطالعه در زمان‌های طولانی میسر نخواهد بود (Scoot and Reed, 1962). عصاره‌گیری در زمان‌های ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۲۴۰، ۷۲۰، ۱۴۴۰، ۲۸۸۰، ۵۷۶۰ و ۱۱۵۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت و سپس ۲۵ میلی‌لیتر محلول شامل کلرور آمونیوم ۰/۵ مولار و کلرید مس ۰/۱۱ مولار جهت توقف عصاره‌گیری پتاسیم، به نمونه اضافه شده و در نهایت نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد هضم شدند تا رسوبات تشکیل شده کاملاً محلول شده و کاتیون پتاسیم به دلیل تخریب آنیون BPh_4^- و واکنش با کاتیون مس، قابل بازیابی گردد. پس از هضم، ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به نمونه‌ها اضافه و کاملاً مخلوط شد تا نمونه‌ها رقیق گردند. سپس نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در حالت سکون قرار داده شدند تا ذرات جامد آن (کانی‌ها) ته‌نشین شود. در ادامه ۲۰ میلی‌لیتر از محلول رویی به لوله‌های ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد و پس از اضافه کردن سه قطره اسید کلریدریک ۶ مولار (به دلیل ممانعت از رسوب مس و شکسته شدن محصول NaBPh_4)، در دور ۹۰۰ و به مدت ۵ دقیقه، سانتریفیوژ شد. در پایان میزان پتاسیم نمونه‌ها توسط دستگاه فلیم‌فوتومتر مدل JENWAY PFP 7

4. Pseudo second order
5. Power function
6. Elovich
7. Parabolic diffusion

2. X-ray diffraction (XRD)
3. X-ray fluorescence (XRF)

روش‌های معمول جهت تشخیص کانی‌های میکایی دی‌اکتاهدرال و تری‌اکتاهدرال می‌باشد. به این صورت که اگر پیک ۰/۵ نانومتر به‌طور واضح در میکا تشکیل گردد، آن میکا دی‌اکتاهدرال می‌باشد و چنانچه این پیک وجود نداشته باشد یا به‌صورت خیلی ضعیف تشکیل گردد حاکی از تری‌اکتاهدرال بودن آن میکا دارد (Fanning, 1989 *et al.*). بنابراین، نتایج XRD و XRF گواه بر خلوص نسبتاً بالای هر سه کانی مورد مطالعه در این پژوهش می‌باشد.

موسکویت بالاتر از بیوتیت و فلوگوپیت است که تاییدکننده وجود آلومینیوم در لایه اکتاهدرال میکاهای دی‌اکتاهدرال می‌باشد (Norouzi and Khademi, 2009). نتایج شناسایی این کانی‌ها توسط پراش پرتو ایکس (XRD) در شکل (۱) نشان داده شده است. پیک‌های ۱ و ۰/۳۳ نانومتر در پراش‌نگار هر سه کانی وجود داشت که این موضوع دلیل روشنی بر میکایی بودن کانی‌های مورد مطالعه بود. اما پیک ۰/۵ نانومتر در کانی‌های بیوتیت و فلوگوپیت دیده نشد درحالی‌که در کانی موسکویت مشاهده گردید. وجود یا عدم وجود پیک ۰/۵ نانومتر، یکی از

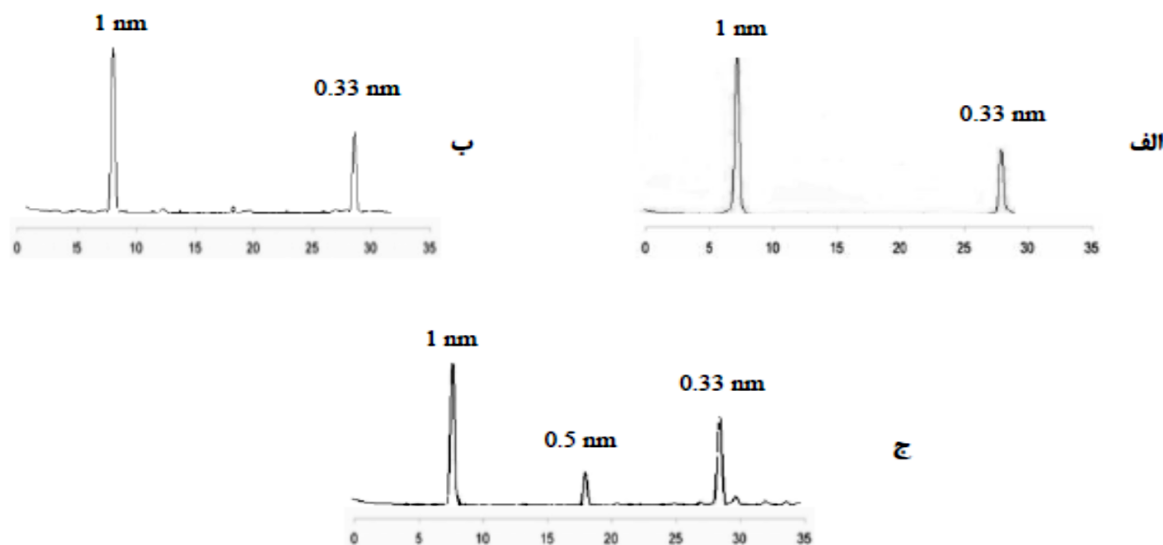
جدول ۱. مشخصات معادلات سینتیکی به‌کار برده شده در پژوهش

| نام معادلات | شکل غیر خطی معادلات | واحد ضرایب |
|-------------------|--|--|
| شبه درجه دوم | $q_t = \frac{q_e \times t}{\left(\frac{1}{K \times q_e}\right) + t}$ | $k = h^{-1}$ $q_e = mg.g^{-1}$ |
| تابع توانی | $q_t = a \times t^b$ | $b = mg.g^{-1}$ $a = g.mg^{-1}.h^{-1}$ |
| ایلوویج | $q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln \alpha \beta + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t$ | $\beta = g.mg^{-1}$ $\alpha = g.mg^{-1}.h^{-1}$ |
| پخشیدگی پارابولیک | $q_t = K \times t^{0.5} + C$ | $c = mg.g^{-1}$ $k = g.mg^{-1}.h^{-1}$ |

جدول ۲- 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 |

* اعداد داخل پرانتز درصد پتاسیم را نشان می‌دهد.
** کاهش وزن در دمای بالا (Loss on Ignition)



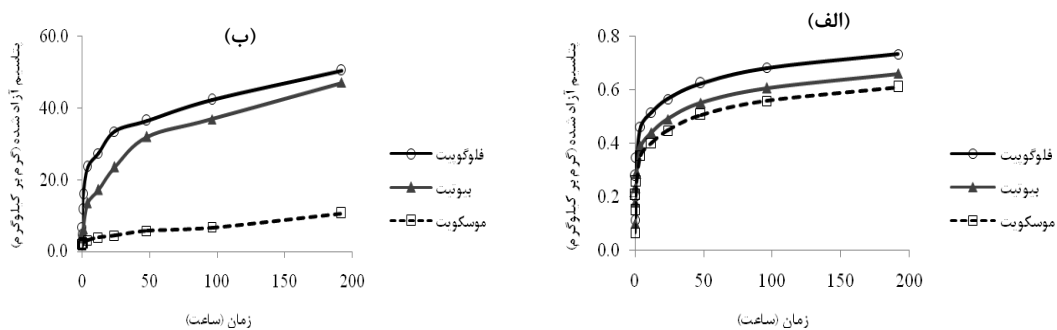
شکل ۱. پراش‌نگار پرتو ایکس کانی‌های خالص بیوتیت (الف)، فلوگوپیت (ب) و موسکویت (ج)

تخمینی از فرم‌های محلول و تبادلی باشد.

پیش از این در تحقیقی (Reed and Scott, 1962)، مقدار پتاسیم عصاره‌گیری شده توسط NaBPh_4 در کانی‌های بیوتیت و موسکویت به ترتیب ۸۶/۸ و ۹۶ درصد از پتاسیم کل گزارش شده بود که بیش‌تر از مقادیر محاسبه شده در پژوهش حاضر است. با توجه به این‌که در آن تحقیق، اندازه ذرات مورد مطالعه کوچک‌تر از ۱۰ میکرون و مدت زمان آزمایش نیز ۱۶ هفته بوده است بنابراین، می‌توان تفاوت مقادیر مطلق این پژوهش را با پژوهش حاضر به دو عامل اندازه ذرات و زمان نسبت داد. کانی موسکویت با وجود این‌که بیش‌ترین میزان پتاسیم کل را دارا بود (جدول ۲) اما در هر دو عصاره‌گیر، کم‌ترین رهاسازی پتاسیم را نشان داد. در توجیه این نتیجه می‌توان دو دلیل را بیان نمود. نخست این‌که جهت‌گیری گروه هیدروکسیل در کانی موسکویت نسبت به ورقه‌های سیلیکات مایل است و فاصله بین پروتون و پتاسیم نیز طولانی‌تر است بنابراین، پتاسیم کمتر دفع می‌شود. درحالی‌که در بیوتیت و فلوگوپیت جهت‌گیری گروه هیدروکسیل نسبت به ورقه‌های سیلیکات نرمال بوده و پروتون نزدیک پتاسیم بین‌لایه‌ای قرار دارد و به همین دلیل پتاسیم بیشتر دفع می‌گردد. دلیل دوم این‌که، کاتیون‌های غالب در ورقه اکتاهدرال کانی‌های بیوتیت و فلوگوپیت، Fe(II) و Mg و در کانی موسکویت Al می‌باشند. حلالیت Fe(II) و Mg ساختمانی در بیوتیت و فلوگوپیت، بیشتر از حلالیت Al موجود در ساختمان موسکویت است (Song and Huang, 1988). لذا یون پتاسیم در موسکویت پایدارتر از بیوتیت و فلوگوپیت می‌باشد. پیش از این نیز محققین دیگری نشان داده‌اند که میزان پتاسیم رها شده در کانی‌های میکایی تری‌اکتاهدرال بیش از کانی‌های میکایی دی‌اکتاهدرال است (Sparks, 1980؛ Pal et al., 2001؛ Norouzi and Khademi, 2009).

الف- رهاسازی پتاسیم در کانی‌های میکایی

مقدار تجمعی پتاسیم رها شده در کانی‌های فلوگوپیت، بیوتیت و موسکویت تحت تأثیر دو عصاره‌گیر NH_4OAc و NaBPh_4 ، در شکل (۲) نشان داده شده است. مقدار پتاسیم رها شده توسط عصاره‌گیر NH_4OAc در کانی‌های فلوگوپیت، بیوتیت و موسکویت به ترتیب برابر با ۰/۷۳، ۰/۶۶ و ۰/۶۱ گرم بر کیلوگرم و توسط عصاره‌گیر NaBPh_4 به ترتیب برابر با ۵۰/۴۸، ۴۷/۱۵ و ۱۰/۶۰ گرم بر کیلوگرم محاسبه گردید. بنابراین در هر دو عصاره‌گیر، کانی‌های فلوگوپیت و موسکویت به ترتیب دارای بیش‌ترین و کم‌ترین پتاسیم آزاد شده در طی زمان مورد مطالعه بوده‌اند. علاوه بر این، میزان پتاسیم رها شده تحت تأثیر NaBPh_4 در کانی‌های مذکور به ترتیب ۶۹، ۷۱ و ۱۷ برابر بیشتر از پتاسیم رها شده تحت تأثیر NH_4OAc می‌باشد و یا به عبارت دیگر، عصاره‌گیر NaBPh_4 توانسته است پتاسیم بیشتری از هر سه کانی میکایی مورد مطالعه آزاد نماید. بر اساس نتایج طیف‌سنجی فلورسنس پرتو ایکس، میزان پتاسیم کل در کانی‌های فلوگوپیت، بیوتیت و موسکویت به ترتیب ۸/۹۹، ۷/۸۴ و ۹/۸۳ درصد تعیین گردیده است (جدول ۲)، بنابراین عصاره‌گیر NaBPh_4 به ترتیب ۵۶/۱۵، ۶۰/۱۴ و ۱۰/۷۸ درصد از پتاسیم کل کانی‌های میکایی و عصاره‌گیر NH_4OAc به ترتیب ۰/۸۱، ۰/۸۴ و ۰/۶۲ درصد را در طی زمان مورد مطالعه آزاد نموده است. با توجه به این‌که پتاسیم محلول ۱-۲ درصد (Sparks, 1987) و پتاسیم تبادلی ۱ درصد از پتاسیم کل (Barber, 1995) را شامل می‌شود، بنابراین عصاره‌گیر NaBPh_4 علاوه بر پتاسیم محلول و تبادلی، احتمالاً توانسته است پتاسیم غیرتبادلی را نیز خارج نماید. در مورد عصاره‌گیر NH_4OAc ، درصد رهاسازی پتاسیم کمتر از ۱ درصد بوده است که می‌تواند گواه بر این موضوع باشد که این عصاره‌گیر قدرت چندانی در استخراج فرم غیرتبادلی پتاسیم دارا نیست و فقط می‌تواند



شکل ۲. مقادیر تجمعی پتاسیم رها شده در کانی‌های میکایی مورد مطالعه در دو عصاره‌گیر NH_4OAc (الف) و NaBPh_4 (ب)

همان‌طور که گفته شد میزان پتاسیم عصاره‌گیری شده توسط NH_4OAc بیشتر با فرم‌های محلول و تبادل‌ی پتاسیم هم‌خوانی دارد و از طرف دیگر، پتاسیم قابل دسترس شامل بخشی از پتاسیم غیرتبادل‌ی نیز می‌شود (McLean and Watson, 1985) لذا به نظر می‌رسد عصاره‌گیر NH_4OAc نمی‌تواند برآورد خوبی از پتاسیم قابل دسترس داشته باشد. این مسئله در بررسی‌های دیگر محققین نیز اشاره شده است، از جمله Mengel and Uhlenbecker (1993) نشان دادند که قابلیت استفاده پتاسیم در خاک‌های دارای مقادیر متوسط تا زیاد ایلیت مشکل است و عصاره‌گیری با استات آمونیوم شاخص قابل اعتمادی برای ارزیابی پتاسیم قابل دسترس گیاه در این خاک‌ها نمی‌باشد. همچنین در تحقیقی دیگر با هدف تعیین عصاره‌گیر مناسب برای تعیین پتاسیم قابل دسترس گیاه، نشان داده شد که عصاره‌گیرهای استات آمونیوم، دی تی پی ای و اسید نیتریک مولار جوشان نمی‌توانند به‌عنوان عصاره‌گیر جهت تعیین پتاسیم قابل دسترس استفاده شوند (Hosseinpur, 2004). همچنین Hosseinpur and Motaghian (2013) رهاسازی پتاسیم از خاک‌های آهکی مرکز ایران را توسط عصاره‌گیرهای شیمیایی مختلف مورد بررسی قرار دارند. نتایج این محققین نشان داد که عصاره‌گیر استات آمونیوم قادر است در مقایسه با عصاره‌گیرهای بی‌کربنات آمونیوم-DTPA، کلرید کلسیم و کلرید استرانسیوم به ترتیب ۲/۰۵، ۵/۳۶ و ۶/۸۹ برابر پتاسیم بیشتری را آزاد نماید اما میزان پتاسیم آزاد شده توسط عصاره‌گیر استات آمونیوم ۶/۸۹ برابر کمتر از عصاره‌گیر اسید نیتریک جوشان بود که می‌تواند گواه این موضوع باشد که استات آمونیوم توانایی چندانی در آزادسازی پتاسیم غیرتبادل‌ی ندارد. دیگر محققین نیز نتایج مشابهی در این‌باره گزارش کرده‌اند (Cox et al., 1999؛ Eckert and Watson, 1996؛ Tofighi, 1999؛ Wang et al., 2010). این در حالی است که تحقیقات انجام شده، حاکی از نقش مؤثر NaBPh_4 در تخمین پتاسیم قابل دسترس گیاه است. Wang et al (2010) گزارش کردند در صورتی که قدرت عصاره‌گیری پتاسیم در روش NaBPh_4 پایین باشد (یعنی غلظت کلرید سدیم پایین باشد (کمتر از ۱ مولار)، این عصاره‌گیر تنها قادر به خروج فرم‌های محلول و تبادل‌ی پتاسیم می‌باشد اما با افزایش غلظت کلرید سدیم (تا ۲ مولار) و در نتیجه افزایش قدرت عصاره‌گیری، پتاسیم غیرتبادل‌ی نیز خارج خواهد شد. با توجه به این‌که در روش به‌کار برده شده جهت عصاره‌گیری با NaBPh_4 غلظت کلرید سدیم ۱/۷ مولار می‌باشد (Cox et al., 1999) لذا می‌توان گفت که در پژوهش حاضر عصاره‌گیر NaBPh_4 ، پتاسیم غیرتبادل‌ی را نیز آزاد نموده است. در

مطالعه‌ای دیگر به‌منظور مقایسه پتاسیم استخراج شده از فلوگوپیت حرارت دیده توسط دو عصاره‌گیر NH_4OAc و NaBPh_4 با مقادیر جذب توسط گیاه یونجه، پتاسیم قابل عصاره‌گیری کانی حرارت دیده در دماهای مختلف، با دو روش استات آمونیوم و سدیم تترافنیل بوران در سه زمان (۱، ۵ و ۱۵ دقیقه) تعیین گردید. این مقادیر با مقادیر جذب پتاسیم توسط یونجه مقایسه شد و مشخص گردید که جذب بیش‌ترین هم‌بستگی را با روش NaBPh_4 در زمان ۱ دقیقه داراست (Hadineja, et al, 2013).

ب- سینتیک رهاسازی پتاسیم تحت تأثیر عصاره‌گیر NaBPh_4 در کانی‌های میکایی

با توجه به این‌که از بین دو عصاره‌گیر مورد مطالعه در این پژوهش، عصاره‌گیر NaBPh_4 قادر به رهاسازی پتاسیم بیش‌تری از کانی‌های میکایی بود، سینتیک رهاسازی پتاسیم در این عصاره‌گیر مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس شکل ۲-ب، رهاسازی پتاسیم در مراحل اولیه سریع‌تر و سپس با گذشت زمان به تدریج کاهش می‌یابد و با سرعت نسبتاً ثابتی تا پایان ادامه می‌یابد. تا زمان ۴۸ ساعت، رهاسازی پتاسیم روند افزایشی داشته و سپس تا زمان ۱۹۲ ساعت با سرعت کمی ادامه پیدا می‌یابد، به‌طوری‌که در کانی‌های فلوگوپیت، بیوتیت و موسکوویت به ترتیب ۷۲/۳۰، ۶۷/۸۷ و ۵۳/۷۷ درصد از کل رهاسازی تا بازه زمانی ۴۸ ساعت صورت گرفته است که این مقادیر در کلیه کانی‌ها بیش از نیمی از مجموع رهاسازی بوده است. رهاسازی زیاد اولیه را می‌توان به آزاد شدن پتاسیم از مناطق لبه‌ای و گوه‌ای شکل کانی‌های پتاسیم‌دار نسبت داد. با پیش‌روی رهاسازی، لبه‌های کانی‌های میکایی از هم جدا شده و پتاسیم‌های بین لایه‌ای موجود در ساختمان کانی‌ها رها می‌شوند. به‌علت افزایش فاصله پتاسیم‌های درونی از لبه‌ها و قدرت جذب پتاسیم، رهاسازی با سرعت و پخشیدگی کمتری صورت می‌گیرد (گولدینگ، ۱۹۸۴). نتایجی مشابه با روند مذکور در دیگر مطالعات مربوط به رهاسازی پتاسیم نیز گزارش شده است (Carey and Metherell, 1995؛ Mehta et al., 2003؛ Carey and Metherell, 2003). به‌منظور بررسی رهاسازی پتاسیم، ۲۴ نمونه خاک در بازه زمانی ۶۷۲-۱ ساعت تحت تأثیر NaBPh_4 قرار داده شدند. نتایج این مطالعه نشان داد که حدود ۸۰ درصد از رهاسازی پتاسیم مربوط به ۴۸ ساعت آغازین مطالعه می‌باشد و از زمان ۱۶۲ ساعت به بعد، این روند به‌صورت معنی‌داری کاهش می‌یابد. به‌عبارت دیگر، رهاسازی پتاسیم به صورت دو فاز سریع و آهسته صورت می‌گیرد. این محققین پیشنهاد دادند که دو فازی بودن

افزایش درصد رس، همبستگی با معادله مرتبه اول کاهش می‌یابد.

ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SE) مدل‌های سینتیکی استفاده شده برای توصیف سینتیک آزادسازی پتاسیم در جدول (۳) نشان داده شده است. معادلاتی که سرعت آزاد شدن پتاسیم را توضیح می‌دهند بر اساس ضرایب تبیین و خطای استاندارد برآورد انتخاب می‌شوند. به بیان دیگر، معادلاتی که ضریب تبیین بالا و خطای استاندارد برآورد کم داشته باشند به عنوان معادلات مناسب در توصیف سینتیک آزاد شدن پتاسیم انتخاب می‌گردند. بر این اساس در پژوهش حاضر، معادله تابع توانی بهترین برازش را برای کانی-های بیوتیت و فلوگوپیت نشان داد. همچنین سینتیک رهاسازی پتاسیم در کانی فلوگوپیت علاوه بر معادله تابع توانی، توسط معادله ایلووویچ نیز به خوبی برازش داده شد. اما سینتیک رهاسازی پتاسیم در کانی موسکویت توسط معادله پخشیدگی پارابولیک توصیف گردید.

ضرایب این معادلات در جدول (۴) نشان داده شده است. از آنجایی که سرعت آزاد شدن پتاسیم توسط عصاره‌گیر NaBPh_4 از معادله‌های تابع توانی، الوویچ و پخشیدگی پارابولیک پیروی می‌کند، احتمالاً آزاد شدن پتاسیم یک فرآیند پخشیدگی (انتشار) می‌باشد. به این معنا که انتشار پتاسیم به خارج توده کانی یا نواحی هوا دیده، کنترل‌کننده سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی در این کانی‌ها می‌باشد (Martin and Sparks, 1983).

رهاسازی می‌تواند دلیلی بر درگیر بودن بیش از یک مکانیسم در فرآیند رهاسازی باشد. داده‌های این مطالعه توسط مدل‌های سینتیکی ایلووویچ، پخشیدگی پارابولیک، تابع توانی و ایلووویچ ساده شده به خوبی برازش داده شدند. Shahbazi and Bazargan (2010) نیز در مطالعه رهاسازی پتاسیم تحت تاثیر NaBPh_4 در ۱۲ نمونه خاک به نتایج مشابهی دست یافتند. این محققان نشان دادند که ۸۰ درصد رهاسازی در ۴۸ ساعت اول واکنش اتفاق افتاد و در بیش تر خاک‌ها بعد از ۹۶ ساعت واکنش رهاسازی تقریباً کامل شد. همچنین، معادلات سینتیکی تابع توانی، پخشیدگی پارابولیک و ایلووویچ ساده شده به خوبی آزاد شدن پتاسیم را توصیف نمودند. در تحقیقی، Darunsontaya et al. (2010) با هدف بررسی سینتیک رهاسازی پتاسیم از بخش‌های مختلف خاک مشخص شد که مقدار و نسبت رهاسازی پتاسیم وابستگی زیادی به کانی‌شناسی رس دارد. به این صورت که رس‌های حاوی ایلیت بیش تر از دیگر رس‌ها (کائولینیت و ورمیکولیت) قادر به رهاسازی پتاسیم می‌باشند. همچنین، سینتیک رهاسازی پتاسیم در تمام خاک‌ها با معادلات پخشیدگی پارابولیک، تابع توانی و ایلووویچ برازش قابل قبولی نشان دادند. سینتیک رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌های آهکی شمال استان خوزستان با استفاده از عصاره‌گیر NaBPh_4 توسط Paknejad et al. (2005) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که میزان رهاسازی با توجه به نوع کانی‌های موجود در نمونه‌های خاک متفاوت بود و با افزایش کانی‌های پتاسیم‌دار، میزان رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی افزایش می‌یابد. علاوه بر این، معادلات ایلووویچ و مرتبه اول همبستگی نسبتاً خوبی با فرآیند رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در این خاک‌ها داشته‌اند. البته با

جدول ۳. ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SE) معادلات سینتیکی به کار برده شده در کانی‌های میکابی مورد مطالعه

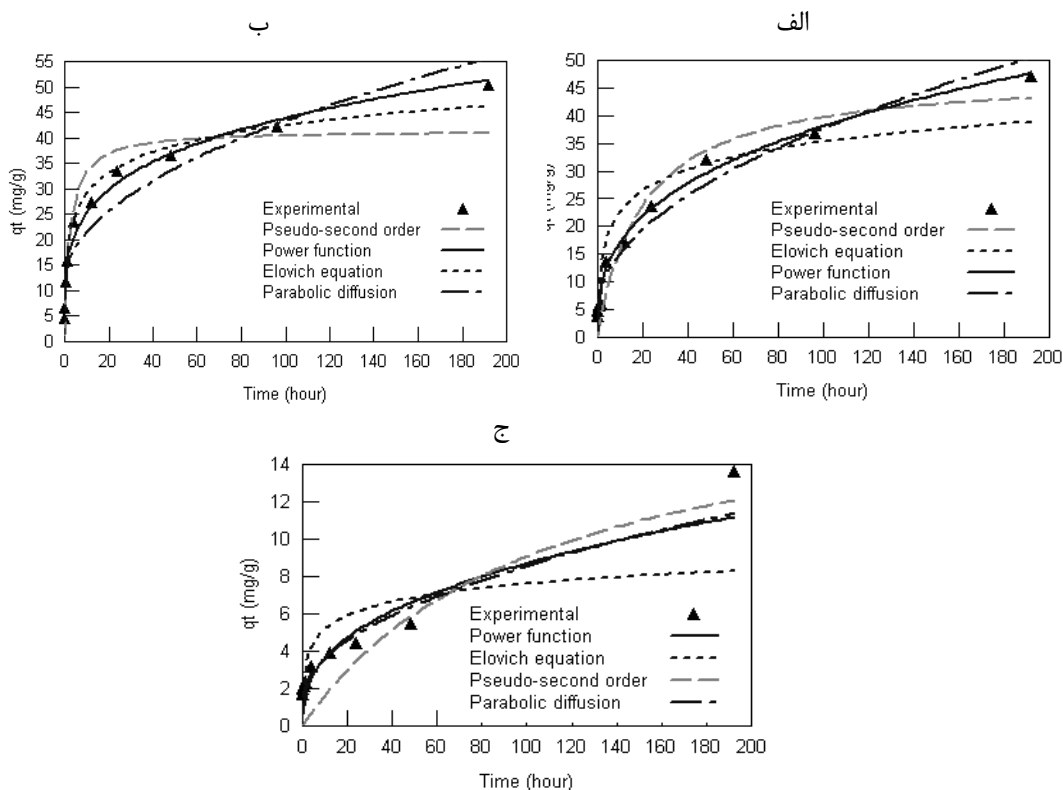
| کانی | شبه درجه دوم | | تابع توانی | | ایلووویچ | | پخشیدگی پارابولیک | |
|----------|--------------|-------|------------|-------|----------|-------|-------------------|-------|
| | SE | R^2 | SE | R^2 | SE | R^2 | SE | R^2 |
| بیوتیت | ۴/۰۲ | ۰/۹۴ | ۱/۲۰ | ۰/۹۹ | ۵/۲۲ | ۰/۹۰ | ۲/۶۳ | ۰/۹۷ |
| فلوگوپیت | ۵/۳۶ | ۰/۸۹ | ۲/۴۳ | ۰/۹۸ | ۲/۲۳ | ۰/۹۸ | ۵/۴۹ | ۰/۸۹ |
| موسکویت | ۲/۱۹ | ۰/۶۶ | ۱/۵۵ | ۰/۸۳ | ۲/۲۹ | ۰/۶۳ | ۱/۲۶ | ۰/۸۷ |

جدول ۴. ضرایب معادلات سینتیکی در کانی‌های میکابی مورد مطالعه

| کانی | شبه درجه دوم | | تابع توانی | | ایلووویچ | | پخشیدگی پارابولیک | |
|----------|--------------|-----------------------|------------|------|----------|---------|-------------------|------|
| | q_e | k | a | b | α | β | c | k |
| بیوتیت | ۴۷/۶۵ | 0.10×10^{-2} | ۷/۸۶ | ۰/۳۴ | ۳۶/۲۸ | ۰/۱۸ | ۳/۲۹ | ۴/۷۸ |
| فلوگوپیت | ۴۱/۴۰ | 0.99×10^{-2} | ۱۴/۶۱ | ۰/۲۴ | ۹۱/۹۶ | ۰/۱۷ | ۱۱/۴۲ | ۳/۱۹ |
| موسکویت | ۱۸/۷۲ | 0.05×10^{-2} | ۱/۵۰ | ۰/۳۸ | ۱۵/۱۲ | ۰/۹۶ | ۱/۳۴ | ۰/۷۲ |

در کانی بیوتیت (شکل ۳-الف) معادله تابع توانی، در کانی فلوگوپیت (شکل ۳-ب) معادلات تابع توانی و ایلوویج و در کانی موسکویت (شکل ۳-ج) معادله پخشیدگی پارابولیک دارای برازش نزدیکتر و بهتری با داده‌های اصلی می‌باشد.

برازش داده‌های رهاسازی پتاسیم در کانی میکایی بیوتیت، فلوگوپیت و موسکویت با مدل‌های سینتیکی شبه درجه دوم، تابع توانی، ایلوویج و پخشیدگی پارابولیک در شکل (۳) نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل نیز مشخص است



شکل ۳. برازش داده‌های رهاسازی پتاسیم در کانی‌های بیوتیت (الف)، فلوگوپیت (ب) و موسکویت (ج) با مدل‌های سینتیکی

اطلاعات حاصل از مطالعات جذب پتاسیم توسط گیاه لازم می‌باشد، لذا پیشنهاد می‌گردد که برای مطالعات دقیق‌تر کشت گیاه نیز لحاظ گردد. سینتیک آزادسازی پتاسیم در کانی‌های مورد مطالعه توسط مدل‌های تابع نمایی، ایلوویج و پخشیدگی پارابولیک به خوبی توصیف شد. بنابراین، می‌توان گفت احتمالاً فرآیند رهاسازی پتاسیم در این کانی‌ها توسط فرآیند پخشیدگی کنترل می‌گردد.

سپاسگزاری

بدین وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه فردوسی مشهد، به دلیل تأمین هزینه‌های انجام این پژوهش در قالب طرح مصوب با کد ۲/۲۸۸۹۵، مورخ ۱۳۹۲/۱۰/۳۰، تشکر و قدردانی می‌گردد.

نتیجه‌گیری

در تمام کانی‌های میکایی مورد مطالعه (بیوتیت، فلوگوپیت و موسکویت) میزان رهاسازی پتاسیم توسط عصاره‌گیر تترا فنیل بوران سدیم بیش‌تر از پتاسیم رها شده بر مبنای روش مرسوم عصاره‌گیری پتاسیم یعنی روش استات آمونیوم مولار و خنثی (pH= 7) بود. همچنین از میان کانی‌های مورد مطالعه، فلوگوپیت و موسکویت به ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین رهاسازی را در هر دو عصاره‌گیر نشان دادند. با توجه به نتایج این پژوهش می‌توان گفت که NaBPh_4 علاوه بر فرم‌های محلول و تبادل، قادر به رهاسازی پتاسیم غیرتبادل نیز بوده است که با توجه به تعریف McLean and Watson (1985)، می‌توان گفت این عصاره‌گیر هم‌خوانی بیشتری با پتاسیم در دسترس دارد. اما به‌منظور بررسی رابطه بین قدرت فراهمی پتاسیم و نیاز گیاه،

REFERENCES

Barber, S.A. (1995). *Soil Nutrient Bioavailability: A Mechanistic Approach*. (2th ed.). New York: Wiley.
Bertsch, P.M. and Thomas, G.W. (1985). Potassium

status of temperate region soils. In R.D Munson. (Ed.) *Potassium in Agriculture*. (pp. 131-162) Am. Soc. Agron., Crop Sci. Soc. Am. and Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, USA.

- 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.
- Cassman, K.G., Bryant, D.C. and Roberts, B.A. (1990). Comparison of soil test methods for predicting cotton response to soil and fertilizer potassium on potassium fixing soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 21, 1727-1743.
- Cox, A. E., Joern, B. C. and Roth, C. B. (1996). Nonexchangeable ammonium and potassium in soils with a modified sodium tetraphenylboron method. *Soil Science Society of America Journal*, 60, 114-120.
- Cox, A.E. and Joern, B.C. (1997). Release kinetics of nonexchangeable potassium by sodium tetraphenylboron in midwestern soils. *Soil Science*, 162, 588-598.
- Cox, A. E., Joern, B. C., Brouder, S. M. and Gao, D. (1999). Plant-available potassium assessment with a modified sodium tetraphenylboron method. *Soil Science Society of America Journal*, 63, 902-911.
- 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.
- Dhillon, S.K. and Dhillon, K.S. (1990). Kinetics of release of non-exchangeable potassium by cation-saturated resins from red (Alfisols), black (Vertisols) and Alluvial (Inceptisols) soils of India. *Geoderma*, 47, 283-300.
- Dhillon, S.K. and Dhillon, K.S. (1992). Kinetics of release of potassium by sodium tetraphenylboron from some top soil samples of Red (Alfisols), Black (Vertisols) and Alluvial (Inceptisols and Entisols) soils of India. *Nutrition Cycling in Agroecosystems*, 32, 135-138.
- Eckert, D.J. and Watson, M. E. (1996). Integrating the Mehlich extractant into existing soil test interpretation schemes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 27, 1237-1249.
- Fanning, D.S., Keramidis, V.Z. and El-desoky, M.A. (1989). Micas. In J.B.Dixon, and S.B.Weed, (Eds.), Mineral in soil environments. (pp. 551-634) Soil Science Society of America Madison, Wisconsin, USA.
- Hosseinpur, A.R. (2004). Evaluation of the capability of extractants in determining garlic available K for Certain Soils in Hamadan. *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources, Water and Soil Science*, 8, 45-56. In Farsi.
- Hosseinpur, A.R. and Motaghian, H.R. (2013). Application of kinetic models in describing Soil potassium release characteristics and their correlations with potassium extracted by chemical method. *Pedosphere*, 23, 482-492.
- Jalali, M. (2006). Kinetics of non-exchangeable potassium release and availability in some calcareous soils of western Iran. *Geoderma*, 135, 63-71.
- 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.
- Martin, H.W. and Sparks, D. L. (1985). On the behavior of nonexchangeable potassium in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1, 133-162.
- McLean, E.O. and Watson, M.E. (1985). Soil measurements of plant-available potassium. In: R.D. Munson. (Ed.), Potassium in agriculture. (pp. 277-308). ASA, CSSA, and SSSA, Madison.
- 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.
- Mengel, K., and Uhlenbecker, K. (1993). Determination of available interlayer potassium and its uptake by ryegrass. *Soil Science Society of America Journal*, 57, 561-566.
- Norouzi, S. and Khademi, H. (2009). Potassium release from muscovite and phlogopite as influenced by selected organic acids. *Journal of Water and Soil*, 23(1), 263-273. In Farsi.
- 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.
- Paknejad, A., Salimpour, S. and Sobhan Ardakani, M. (2005). Kinetic release of nonexchangeable potassium in calcareous soils using revised NaBPh₄ method. In: Proceedings of 9th Soil Science Congress of Iran, 6-8 Aug., Tehran, pp. 452- 454.
- Portela, E. A. C. (1993). Potassium supplying capacity of northeastern Portuguese soils. *Plant Soil*, 154:13-20.
- Reed, M. G. and Scott, A. D. (1962). Kinetics of Potassium release from biotite and muscovite in sodiumtetraphenylboron solution. *Soil Science Society of America. Proceedings*, 25, 437-444.
- Scott, A.D. and Reed, M.G. 1962. Chemical extraction of potassium from soils and micaceous minerals with solution containing sodium tetraphenylboron. II. Biotite. *Soil Science Society of America Proceedings*, 26: 41-45.
- Shahbazi, K. and Bazargan, K. (2010). Kinetics of nonexchangeable potassium release from soils by sodium tetra phenyl boron method. *Journal of Soil and Water Research*, 41, 1-10. In Farsi.
- Singh, M., Singh, V.P. and Damodar Reddy, D. (2002). Potassium balance and release kinetics under continuous rice-wheat cropping system in Vertisol. *Field Crops Research*, 77, 81-91.
- Song, S.K. and Huang, P.M. (1988). Dynamic of potassium release from potassium bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. *Soil Science Society of America Journal*, 52, 383-390.

- 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.
- Sparks, D.L. (1987). Potassium dynamics in soils. *Advanced in Soil Science*, 6, 1-63.
- Tofighi, H. (1999). Comparison of four chemical extractants for estimation of available potassium

- in paddy soil of north of Iran. *Iranian Journal of Agriculture Science*, 30(2), 631-648. In Farsi.
- Wang, H.Y., Sun, H.X., Zhou, J.M., Cheng, W., Du, C.W. and Chen, X.Q. (2010). Evaluating plant-available potassium in different soils using a modified sodium tetraphenylboron method. *Soil Science*, 175, 544-551.