

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

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۹/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۶/۲۴

چکیده

مهم‌ترین منبع پتاسیم در خاک‌ها آلومینوسیلیکات‌های مانند فلدسپارهای پتاسیم و میکاها می‌باشند. این پژوهش به‌منظور بررسی روند آزادسازی پتاسیم به‌روش عصاره‌گیری متوالی با کلرید باریم (۰/۵ مولار) از کانی‌های میکایی (بیوتیت، فلوگوپیت، موسکوویت) و فلدسپار پتاسیم (از دو معدن در زنجان و بیزد) و بررسی تأثیر اندازه ذرات کانی‌ها و همچنین کاربرد معادلات سینتیکی در توصیف آزادسازی پتاسیم انجام شد. برای این‌منظور، عصاره‌گیری متوالی با کلرید باریم از کانی‌های مورد مطالعه در دو اندازه ذرات ۱۰۰-۵۰ و کوچک‌تر از ۵۰ میکرون در مدت زمان‌های ۲ تا ۲۰۰ ساعت انجام شد و غلظت پتاسیم آزاد شده با استفاده از دستگاه فلیم‌فتومر اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که پس از ۱۳ بار عصاره‌گیری متوالی، کانی‌های بیوتیت و موسکوویت به‌ترتیب بیشترین و کمترین آزادسازی پتاسیم از تمام کانی‌ها داشتند. همچنین، کوچک شدن اندازه ذرات منجر به افزایش آزادسازی پتاسیم از تمام کانی‌ها در مراحل اولیه سریع بود و در مراحل بعدی با سرعت کمتری تا پایان آزمایش ادامه یافت. با توجه به بالا بودن ضرایب تبیین (R^2) و پایین بودن خطای استاندارد برآورد (SE)، سرعت آزاد شدن پتاسیم با معادلات تابع نمایی و پخشیدگی پارabolیک به‌خوبی توصیف شدند. بنابراین، به‌نظر می‌رسد سرعت آزاد شدن پتاسیم به‌وسیله پخشیدگی از سطح کانی‌ها کنترل می‌شود.

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

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

برای آگاهی از وضعیت پتاسیم در خاک از عصاره‌گیرهای گوناگونی استفاده می‌شود. از جمله می‌توان به اسیدینیتریک یک مولار (۲۷)، اسیدکلریدریک ۰/۱ مولار (۲۲)، اسیدسیتریک ۰/۵ مولار (۳۱) و نمک‌هایی مانند سدیم تترافیل بران (۳۷)، کلریدکلسیم ۰/۲ مولار (۷) و ۰/۱ مولار و کلرید باریم ۰/۰۵ مولار (۲۷) اشاره نمود. پژوهش‌های انجام شده در مورد آزاد شدن پتاسیم بین لایه‌ای در کانی‌های خالص نشان داده است که پتاسیم بین لایه‌ای در میکاها ترکیت‌های آسان‌تر از میکاها دی‌اکتاھدرال آزاد می‌شود (۳۷). مقدار آزادسازی پتاسیم از بیوتیت به‌ترتیب ۱۳ تا ۱۶ و ۷۵ تا ۱۰۵ برابر فلوگوپیت و موسکوویت گزارش شده است (۳۲).

مقدمه

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

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

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

*(**)- نویسنده مسئول:

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

آزادسازی پتاسیم می‌باشد. همان طور که اشاره شد مهم‌ترین منبع پتاسیم موجود در خاک‌ها، کانی‌های سیلیکات‌های پتاسیم‌دار می‌باشند. بنابراین، این پژوهش با اهداف ۱- بررسی تاثیر عصاره‌گیری متولی با کلرید باریم بر آزادسازی پتاسیم از کانی‌های میکایی بیوتیت، فلوگوپیت، موسکوویت و فلدسپار پتاسیم، ۲- تاثیر اندازه ذرات کانی‌ها در آزادسازی پتاسیم از کانی‌ها و ۳- کاربرد معادلات سیستیکی در توصیف آزادسازی پتاسیم از کانی‌ها انجام شد.

مواد و روش‌ها

کانی‌های مورد مطالعه

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

نتایج تجزیه عنصری (XRF) کانی‌های مورد آزمایش بر حسب درصد اکسید عناظر در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. مقدار اکسید پتاسیم کل کانی‌های بیوتیت، فلوگوپیت، موسکوویت، فلدسپار زنجان و فلدسپار بیزد به ترتیب ۱۰/۴۱، ۹/۶۹، ۱۱/۸۰ و ۱۳/۷۵ درصد می‌باشد (۱). کانی موسکوویت به عنوان یک میکایی دی‌اکتاهرال فاقد آهن و منیزیم در لایه هشت‌وجهی خود می‌باشد اما میکاهای تری‌اکتاهرال بیوتیت و فلوگوپیت دارای مقدار قابل توجهی MgO و Fe_2O_3 هستند؛ این روند در جدول ۱ به خوبی قابل مشاهده است. در مقابل، درصد SiO_2 و Al_2O_3 در کانی موسکوویت، بیش از بیوتیت و فلوگوپیت است که این مستله وجود آلمونیوم در لایه هشت‌وجهی میکاهای دی‌اکتاهرال را تایید می‌نماید. کانی‌های فلدسپار پتاسیم به عنوان تکتوسیلیکات دارای میزان SiO_2 بیشتری در مقایسه با کانی‌های میکایی می‌باشند. مقدار قابل توجه K_2O نشان می‌دهد که پتاسیم کاتیون اصلی خنثی‌کننده بار الکتریکی در فلدسپارها می‌باشد.

پال و همکاران (۲۷)، از روش عصاره‌گیری متولی توسط محلول کلرید باریم ۱/۰ نرمال برای استخراج پتاسیم از ذرات بیوتیت و موسکوویت در اندازه‌های مختلف استفاده نمودند. نتایج آنان نشان داد که آزادسازی پتاسیم از بیوتیت خیلی بیشتر از موسکوویت بود و میزان پتاسیم آزاد شده برای کانی‌های بیوتیت و موسکوویت در اندازه ۱۰۰-۵۰ میکرون، به ترتیب ۲۲۹۵ و ۰/۳ میلی‌گرم در صد گرم کانی اندازه‌گیری شد. تحقیقات اندکی وجود دارد که نشان می‌دهد، میکاهای دی‌اکتاهرال در مقایسه با میکاهای تری‌اکتاهرال دارای آزادسازی پتاسیم بیشتری هستند. حسینی‌فرد و همکاران (۳) خروج پتاسیم غیرتبدیلی از کانی‌های میکایی بیوتیت، فلوگوپیت و موسکوویت را تحت تاثیر عصاره‌گیرهای استات آمونیوم یک مولار، اسید نیتریک ۰/۱ مولار و کلرید باریم ۰/۰۵ مولار مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که عصاره‌گیر کلرید باریم ۰/۰۵ مولار می‌تواند پس از ۳۰ بار عصاره‌گیری متولی، ۱/۹۹ و ۲/۲۹ گرم (معادل ۳/۶ درصد پتاسیم کل) بر کیلو‌گرم پتاسیم به ترتیب از بیوتیت و موسکوویت استخراج نماید.

در سیستم‌های پیچیده‌ای همچون خاک که غلظت واکنش دهنده و در نتیجه سرعت واکنش تحت تاثیر عوامل مختلفی است، محاسبه سرعت واکنش به راحتی امکان‌پذیر نیست. در چنین سیستم‌هایی که فرآیندهای انتقال، سرعت واکنش را تحت تاثیر قرار می‌دهند، سرعت ظاهری تعیین می‌شود (۱۰ و ۳۶). بر این اساس، سیستم‌های شیمیایی و فرآیندهای کنترل‌کننده انتقال، تواناً اندازه‌گیری می‌شوند. مدل‌های سیستمیک متعددی که برای فرآیندهای شیمیایی خاک استفاده شده اند شامل مدل‌های درجه‌دار، ایلوویج، تابع نمایی و پخشیدگی پارابولیک می‌باشند. اسپارکر و جارادین (۳۴)، سیستمیک جذب پتاسیم بر روی کانی‌های کائولینیت، مونت‌موریلینیت و ورمیکولیت را بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که معادله مرتبه اول به خوبی جذب پتاسیم روی این کانی‌ها را توصیف می‌کند. در مطالعه‌ای دیگر، سیستمیک آزادسازی پتاسیم غیرتبدیلی در خاک‌های ورته‌سول تحث کشت برنج و گندم مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که از میان معادلات سیستمیکی مختلف، آزادسازی پتاسیم با معادله انتشار پارابولیک به طور قابل قبولی برآش داده می‌شود (۳۲). جالای (۲۰) در بررسی رهاسازی پتاسیم با استفاده از محلول کلرید کلسیم در خاک‌های آهکی غرب ایران نتیجه‌گیری کرد که سیستمیک آزادسازی پتاسیم از این خاک‌ها دو مرحله‌ای بوده و به طور قابل قبولی توسط مدل‌های ایلوویج، تابع نمایی و پخشیدگی پارابولیک توصیف می‌شود. درانساناتیا و همکاران (۱۵) سیستمیک آزادسازی پتاسیم را با استفاده از سدیم تترافنیل برا (۰/۳ مولار) در بخش رس خاک‌های بهشت‌هاده هوا دیده (اکسی‌سولز و اولتی‌سولز)، مورد بررسی قرار دادند و بیان کردند که در تمام نمونه‌های خاک، معادلات پخشیدگی پارابولیک، تابع نمایی و ایلوویج به خوبی بیانگر سیستمیک

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

کانی	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	LOI**
بیوتیت	۴۱/۷۳	۱۴/۹۱	۱۲/۹۶	۱۱/۴۲	۹/۴۱ (۷/۸۴)*	۰/۴۲	۰/۳۱	۷/۰۲	۰/۰۳	۱/۴۶
فلوگوپیت	۴۰/۶۹	۱۴/۶۶	۲۳/۸۴	۵/۵۴	۱۰/۷۹ (۸/۹۹)	۰/۹۷	۰/۱۷	۰/۰۵	۰/۱۳	۲/۷۰
موسکویت	۴۵/۶۷	۳۲/۵۶	۰/۱۱	۲/۵۴	۱۱/۸۰ (۹/۸۳)	۰/۱۲	۰/۶۳	۰/۰۶	۰/۰۷	۴/۸۱
فلدسبار زنجان	۶۵/۲۴	۱۷/۱۴	۰/۰۱	۰/۴۴	۱۳/۹۸ (۱۱/۴۵)	۰/۰۷	۲/۷۹	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۷۷
فلدسبار بزد	۶۳/۹۱	۱۷/۵۸	۰/۰۱	۰/۲۲	۱۳/۷۵ (۱۱/۶۵)	۰/۱۵	۲/۹۸	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۵۰

*- اعداد داخل پرانتز درصد پتاسیم را نشان می‌دهد.

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

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

ایلوویچ

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

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

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

که در این معادله، q_t و q^* به ترتیب نشان‌دهنده مقدار پتاسیم آزاد شده و پرازش شده به وسیله مدل در زمان t و n تعداد عصاره‌گیری‌ها ($n = 13$) می‌باشد.

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

نتایج و بحث

آزادسازی پتاسیم در کانی‌ها

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

آزمایش‌های آزادسازی پتاسیم

روش انجام آزمایش به این صورت بود که ابتدا ۱ گرم از هر یک از اندازه‌های کانی‌های مورد مطالعه به دقت توزین شده و به یک ظرف پلی‌اتیلن ۵۰ میلی‌لیتری منتقل گردید و ۱۰ میلی‌لیتر کلرید باریم $۰/۰۵$ مولار به هر یک از آن‌ها اضافه شد. سپس، نمونه‌ها توسط یک تکان‌دهنده الکتریکی رفت و برگشتی با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه، به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده شدند. نمونه‌ها پس از تکان داده شدن، در دمای ۲۵ درجه سلسیوس درون انکوباتور نگهداری شدند. پس از گذشت ۲ ساعت، نمونه‌ها از انکوباتور خارج شده و با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ و محلول زلال رویی برای اندازه‌گیری پتاسیم آزاد شده جمع‌آوری گردید. سپس بالافاصله ۱۰ میلی‌لیتر دیگر از کلرید باریم $۰/۰۵$ مولار به هر یک از نمونه‌ها اضافه شده و مجدداً به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده شدند و به انکوباتور انتقال یافتند. به طور کلی در فواصل زمانی پلکانی $۲، ۱۲، ۴۸، ۷۲، ۱۶۸، ۳۱۲، ۴۵۶، ۳۸۴$ و ۶۰۰ ساعت عصاره‌گیری به ترتیبی که توضیح داده شد انجام گرفت. با توجه به پلکانی بودن زمان‌ها، زمان کل آزمایش (زمان تجمعی) ۲۷۳۲ ساعت می‌باشد. غلظت پتاسیم در محلول‌های رویی به وسیله دستگاه فلیم‌فوتومتر مدل 7 JENWAY PFP آندازه‌گیری شد (۲ و ۲۷).

تجزیه و تحلیل داده‌ها

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

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

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

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

مرتبه اول

تابع نمایی

پخشیدگی پارابولیک

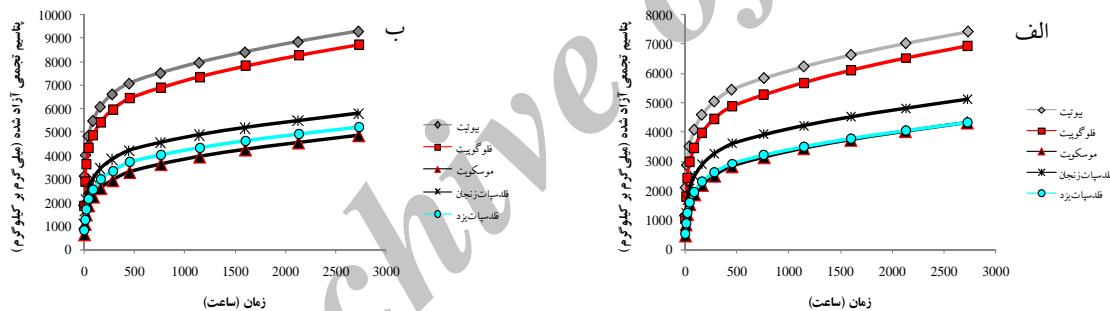
و موجب آزادسازی پتاسیم می‌گردد (۲۸). از آن جایی که کانی‌های بیوتیت و فلوگوپیت دارای پتاسیم محلول و تبادلی بیشتری در مقایسه با سایر کانی‌های مورد مطالعه در این پژوهش می‌باشند (جدول ۲): بنابراین، این کانی‌ها از همان مراحل اولیه عصاره‌گیری دارای آزادسازی پتاسیم بیشتری می‌باشند (شکل ۱). با ادامه عصاره‌گیری بهدلیل آزادسازی بیشتر پتاسیم غیرتبادلی در کانی‌های بیوتیت و فلوگوپیت (جدول ۲)، مشاهده می‌شود که کانی‌های بیوتیت و فلوگوپیت همانند مراحل اولیه عصاره‌گیری، دارای بیشترین آزادسازی پتاسیم می‌باشند (شکل ۱).

پال و همکاران (۲۷) پس از ۳۵ بار عصاره‌گیری متواالی با کلرید باریم 0.05 مولار از کانی‌های بیوتیت و موسکوپیت، نشان دادند که آزادسازی پتاسیم از بیوتیت خیلی بیشتر از موسکوپیت می‌باشد بهطوری که مقادیر تجمعی آزادسازی پتاسیم برای اندازه کمتر از 100 میکرون برابر 0.05 مولار است. در مراحل اولیه عصاره‌گیری یون باریم بیشتر با پتاسیم محلول و پتاسیم تبادلی موجود در سطوح تبادلی کانی‌ها مبادله می‌شوند. پس از آن که باریم، پتاسیم موجود در سطوح تبادلی را اشغال نمود، آن گاه یون باریم به تبادل با یون پتاسیم موجود در لبه کانی‌ها و باز شدن تدریجی لبه‌ها، به تبادل پتاسیم فضای بین لایه‌ای پرداخته

۵۰ میکرون در کانی موسکوپیت مشاهده شد. بهطور کلی، می‌توان روند آزادسازی پتاسیم تحت تاثیر کلرید باریم را از کانی‌ها به صورت، میکای دی‌اکتاهرال (موسکوپیت) > فلدسپارهای پتاسیم (زنجان و بیزد) > میکاهای تری‌اکتاهرال (بیوتیت و فلوگوپیت) بیان کرد.

در جدول ۲، اثر نوع عصاره‌گیر و اندازه کانی بر درصد (از کل) پتاسیم استخراج شده از کانی‌های مورد مطالعه نشان داده شده است. با کوچک شدن اندازه ذرات، میزان پتاسیم آزاد شده توسط کلرید باریم در تمام کانی‌ها افزایش یافته است به عنوان مثال، در کانی‌های بیوتیت و موسکوپیت، میزان پتاسیم آزاد شده در اندازه کوچکتر از 50 میکرون به ترتیب به $11/85$ و $4/93$ درصد (9292 و 4849 میلی‌گرم بر کیلوگرم) از پتاسیم کل می‌رسد که در مقایسه با اندازه $50-100\text{ میکرون}$ به ترتیب $1/25$ و $1/12$ برابر افزایش داشته است (جدول ۲).

یون باریم با واکنش‌های تبادلی عمل آزادسازی پتاسیم را انجام می‌دهد. در مراحل اولیه عصاره‌گیری یون باریم بیشتر با پتاسیم محلول و پتاسیم تبادلی موجود در سطوح تبادلی کانی‌ها مبادله می‌شوند. پس از آن که باریم، پتاسیم موجود در سطوح تبادلی را اشغال نمود، آن گاه یون باریم به تبادل با یون پتاسیم موجود در لبه کانی‌ها و باز شدن تدریجی لبه‌ها، به تبادل پتاسیم فضای بین لایه‌ای پرداخته



شکل ۱- مقادیر تجمعی آزاد شده توسط کلرید باریم 0.05 مولار در اندازه‌های (الف) $0.05-100\text{ میکرون}$ و (ب) کوچکتر از 50 میکرون کانی‌ها

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

		کانی		اندازه کانی		آب مقطور		عصاره‌گیر		استات آمونیوم ۱ مولار ($\text{pH}=7$)		اسید نیتریک جوشان ۱ مولار		کلرید باریم 0.05 مولار	
۵۰-۱۰۰	<۵۰	۵۰-۱۰۰	<۵۰	۵۰-۱۰۰	<۵۰	۵۰-۱۰۰	<۵۰	۵۰-۱۰۰	<۵۰	۵۰-۱۰۰	<۵۰	۵۰-۱۰۰	<۵۰	۵۰-۱۰۰	<۵۰
۹/۴۷	۱۱/۸۵	۲۰/۱۵	۲۲/۱۲	۱/۰۳	۱/۸۱	۰/۲۶	۰/۵۰	بیوتیت							
۷/۷۳	۹/۶۹	۱۲/۱۱	۱۴/۲۳	۰/۴۴	۰/۹۱	۰/۵۰	۰/۸۰	فلوگوپیت							
۴/۴۱	۴/۹۳	۰/۸۵	۱/۳۳	۰/۲۰	۰/۳۸	۰/۱۶	۰/۲۴	موسکوپیت							
۴/۳۸	۴/۹۶	۱/۰۴	۲/۵۷	۰/۶۸	۱/۰۹	۰/۳۱	۰/۳۵	فلدسپار زنجان							
۳/۷۹	۴/۵۶	۰/۶۳	۱/۴۱	۰/۲۲	۰/۶۳	۰/۱۶	۰/۳۲	فلدسپار بیزد							

متوالی با کلرید باریم 0.05 مولار ، کانی موسکوویت دارای مقدار رهاسازی بیشتری باشد. بنابراین، با توجه به مطالب بیان شده می‌توان گفت که اگر حسینی‌فرد و همکاران (۳)، نمونه‌های خود را با این ماده اشیاع نمی‌کردند شاید نتایج آن‌ها مشابه نتایج پژوهش حاضر بود.

سینتیک آزادسازی پتانسیم در کانی‌ها

با توجه به شکل ۱، سرعت آزاد شدن پتانسیم در تمامی کانی‌ها در مراحل اولیه، زیاد است و سپس به تدریج با زمان کاهش می‌یابد و در نهایت با سرعت نسبتاً ثابتی تا پایان زمان آزمایش ادامه می‌یابد. آزادسازی سریع در مراحل اولیه را می‌توان به رهاسازی پتانسیم موجود در مکان‌های سطحی و مرحله کنترل را به پتانسیم‌های موجود در مناطق لبه‌ای و بین‌لایه‌ای نسبت داد (۲۶). مشابه این روند در کانی‌های پتانسیم‌دار و خاک‌ها توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است (۵، ۱۲ و ۱۷).

ضریب همبستگی (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SE) مدل‌های سینتیکی استفاده شده برای توصیف سینتیک آزادسازی پتانسیم برای اندازه‌های کوچک‌تر از $50\text{ و }100\text{ میکرون}$ کانی‌های مورد مطالعه، به ترتیب در جدول‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. معادلاتی که سرعت آزاد شدن پتانسیم را توضیح می‌دهند بر اساس ضرایب تبیین و خطای استاندارد برآورده، انتخاب می‌شوند. به بیان دیگر، معادلاتی که ضریب تبیین زیادتر و خطای استاندارد برآورده کمتری داشته باشند به عنوان معادلاتی که سرعت آزاد شدن پتانسیم را بهتر توصیف می‌کنند، انتخاب می‌شوند. همان‌گونه که در جدول‌های ۳ و ۴ مشاهده می‌شود، تفاوت چندانی میان ضرایب R^2 و SE دو اندازه ذرات کانی‌ها وجود ندارد و حتی در برخی از موارد کاملاً مشابه یکدیگر می‌باشند.

با توجه به جدول ۳ و ۴، معادلات ایلوویچ و مرتبه اول علی‌رغم بالا بودن ضرایب تبیین، بدلیل بالا بودن خطای استاندارد برآورده نمی‌توانند آزاد شدن پتانسیم را از تمام کانی‌های مورد مطالعه توصیف کنند.

شدت آزادسازی پتانسیم از بیوتیت ۷۵ تا 105 مولار موسکوویت ارزیابی شده است. نتایج این پژوهش‌گران با نتایج پژوهش حاضر همخوانی دارند و تفاوت‌های مطلق را می‌توان به عواملی مانند تعداد دفعات عصاره‌گیری، اندازه ذرات و همچنین تفاوت در ترکیب کانی‌ها (متفاوت بودن معادنی که کانی‌ها از آن‌ها تهیه شده‌اند) ارتباط داد.

حسینی‌فرد و همکاران (۳) خروج پتانسیم غیرتابدی از کانی‌های میکایی بیوتیت، فلوگوویت و موسکوویت را تحت تاثیر کلرید باریم 0.05 مولار مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که آزاد شدن پتانسیم از کانی موسکوویت نه تنها کمتر از بقیه کانی‌ها نبود بلکه در کلیه مراحل عصاره‌گیری، آزادسازی پتانسیم از کانی موسکوویت بیشتر از کانی‌های بیوتیت و فلوگوویت بوده است. این نتیجه با نتایج پال و همکاران (۲۷) و نتایج حاصل از این پژوهش مغایرت دارد. حسینی‌فرد و همکاران (۳) علت این مشاهده را نوع کانی موسکوویت دانسته‌اند؛ به بیان دیگر، اگر کانی موسکوویت از معادنی دیگر تهیه می‌شد شاید نتایج دیگری به دست می‌آمد. اما این امتنال وجود دارد که علت مغایرت نتایج پژوهش حاضر و پال و همکاران (۲۷) با نتایج حسینی‌فرد و همکاران (۳)، به پیش‌تیمار انجام شده در پژوهش پتانسیم تبدیلی، کانی‌های مورد مطالعه را توسط نسبت $10:1$ (محلول به کانی) کلرید کلسیم 1 مولار اشباع نموده‌اند. این عمل 3 مرتبه و هر بار به مدت 30 دقیقه تکرار شده است. با توجه به این که میزان و سرعت خروج پتانسیم از میکاهای سه‌جایی بیشتر از میکاهای دوجایی می‌باشد (۱۱)، می‌توان گفت اشباع نموده‌اند. این عمل 3 مرتبه و پتانسیم 1 مولار موجب شده است که علاوه بر پتانسیم‌های موجود در بخش‌های محلول و تبدیلی، بخشی از پتانسیم غیرتابدی نیز آزاد شود و از آن‌جایی که میکاهای سه‌جایی سریع‌تر از میکاهای دوجایی پتانسیم خود را آزاد می‌نمایند بنابراین، قبل از شروع آزمایشات کانی‌های بیوتیت و فلوگوویت در مقایسه با کانی موسکوویت، مقدار زیادی از پتانسیم خود را از دست داده‌اند؛ به عبارت دیگر، کانی‌های فلوگوویت و بیوتیت، تا حد امکان پتانسیم سهل‌الوصول خود را از دست داده‌اند و همین امر موجب شده است که پس از 30 بار عصاره‌گیری

جدول ۳- ضریب تبیین (R^2) و خطای معیار برآورد (SE) مدل‌های استفاده شده برای اندازه کوچک‌تر از 50 میکرون کانی‌های مورد مطالعه

کانی	مرتبه اول		تابع نمایی		پارabolik		ایلوویچ		SE		R^2	
	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2
بیوتیت	۲/۲۰۶	۰/۹۴۱	۰/۰۹۳۴	۰/۹۶۲	۰/۵۲	۰/۰۷۳	۰/۵۲	۰/۹۸۸	۰/۹۱۹	۰/۰۷۳	۰/۹۱۹	۰/۰۷۳
فلوگوویت	۲/۱۷۳	۰/۹۴۸	۰/۰۶۷۳	۰/۹۸۰	۰/۰۶۱۵	۰/۹۴۴	۰/۳۱۹	۰/۲۵۹	۰/۹۷۹	۰/۰۵۱۲	۰/۹۶۹	۰/۰۵۱۲
موسکوویت	۲/۱۶۸	۰/۹۵۷	۰/۰۷۵۱	۰/۹۸۵	۰/۰۵۷۴	۰/۹۷۵	۰/۲۷۱	۰/۱۸۴	۰/۹۶۳	۰/۰۵۹۱	۰/۹۵۶	۰/۰۵۹۱
فلدسیارزنجان	۲/۲۱۱	۰/۹۵۶	۰/۰۵۷۴	۰/۹۸۸	۰/۰۶۸۸	۰/۹۸۶	۰/۲۴۸	۰/۸۲۱	۰/۹۷۲	۰/۰۵۸۳	۰/۹۶۰	۰/۰۵۸۳
فلدسیاریزند	۲/۲۰۵	۰/۹۵۶	۰/۰۶۸۸	۰/۹۸۶								

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

کانی	مرتبه اول	تابع نمایی				ایلوویج				پارابولیک	
		SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2
بیوتیت	۲/۱۸۹	.۰/۹۴۳	-	.۰/۹۵۷	-	.۰/۱۱۶	.۰/۹۸۵	.۲۴۵/۱۱۵	.۰/۹۳۰	.۰/۰۳۳	-
فلوگوپیت	۲/۱۵۳	.۰/۹۴۸	-	.۰/۹۷۶	-	.۰/۰۹۰۳	.۰/۹۷۲	.۳۲۲/۹۱۷	.۰/۹۵۵	.۰/۰۶۰۲	-
موسکوویت	۲/۱۲۸	.۰/۹۵۶	-	.۰/۰۸۴	-	.۰/۰۸۶۳	.۰/۹۵۵	.۲۷۴/۷۱۹	.۰/۰۴۸۴	.۰/۰۴۸۴	-
فلدسبار زنجان	۲/۱۷۹	.۰/۹۵۵	-	.۰/۰۸۸	-	.۰/۰۶۲۸	.۰/۹۶۹	.۲۵۴/۶۷۸	.۰/۰۶۲	.۰/۱۴۳	-
فلدسبار بیزد	۲/۱۶۲	.۰/۹۵۵	-	.۰/۰۹۸۴	-	.۰/۰۸۳۴	.۰/۹۶۲	.۲۵۰/۱۵۷	.۰/۰۵۳۲	.۰/۰۵۳۲	-

از مبدأ (a) معادلات تابع نمایی و پخشیدگی پارابولیک، برای اندازه‌های کوچک‌تر از ۵۰ و ۱۰۰ میکرون کانی‌های مورد مطالعه، بهتریب در جدول‌های ۵ و ۶ نشان داده است. مقادیر a که شاخصی از آنگ آزادسازی پتاسیم می‌باشد در معادلات از مطابقت بیشتری با سینتیک آزادسازی پتاسیم نشان می‌دهند حائز اهمیت است. این پارامتر برای اندازه کوچک‌تر از ۵۰ میکرون در معادله‌های پخشیدگی پارابولیک و تابع نمایی بهتریب ۰/۰۲۸-۰/۰۳۳ و ۰/۰۲۴-۰/۰۳۲۳ و در اندازه ۵۰-۱۰۰ میکرون بهتریب ۰/۰۳۴-۰/۰۳۵۲ و ۰/۰۳۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بر ساعت می‌باشد. مقدار پارامتر a (عرض از مبدأ معادله) بیان کننده آنگ آزادسازی پتاسیم در ۲ ساعت اول آزادسازی و یا به عبارت دیگر مقدار اولیه پتاسیم آزاد شده می‌باشد. در معادلات پخشیدگی پارابولیک و تابع نمایی این پارامتر بهتریب ۰/۰۳۷-۰/۰۱۱-۰/۰۵۸۹، ۰/۰۴۱۶-۰/۰۷۵-۰/۰۵۸۹ (برای ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرون) و ۰/۰۲۷۲-۰/۰۱۵۷-۰/۰۷۱۲۲ (برای ذرات ۱۰۰-۵۰ میکرون) میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. در مدل تابع نمایی، پارامتر b در تمام نمونه‌ها کمتر از ۱ است که نشان می‌دهد سرعت آزادسازی پتاسیم با زمان کاهش می‌یابد. این نتیجه در پژوهش‌های دیگر نیز گزارش شده است (۱۶ و ۲۵).

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

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

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

ثابت سرعت آزادسازی پتاسیم یا همان مقادیر شبیه (b) و عرض

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

کانی	پارابولیک				تابع نمایی				ab	
	b ($\text{mg kg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	a (mg kg^{-1})	b ($\text{mg kg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	a (mg kg^{-1})	کانی	b ($\text{mg kg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	a (mg kg^{-1})	b ($\text{mg kg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	a (mg kg^{-1})	کانی
بیوتیت	.۰/۰۳۳	.۰/۰۳۷	.۰/۰۳۳	.۰/۰۳۷	بیوتیت	.۰/۰۳۳	.۰/۰۳۷	.۰/۰۳۳	.۰/۰۳۳	بیوتیت
فلوگوپیت	.۰/۰۳۰۷	.۰/۰۳۰۷	.۰/۰۳۲	.۰/۰۳۲	فلوگوپیت	.۰/۰۳۰۷	.۰/۰۳۰۷	.۰/۰۳۲	.۰/۰۳۲	فلوگوپیت
موسکوویت	.۰/۰۹۱	.۰/۰۹۱	.۰/۰۲۸	.۰/۰۲۸	موسکوویت	.۰/۰۹۱	.۰/۰۹۱	.۰/۰۲۸	.۰/۰۲۸	موسکوویت
فلدسبار زنجان	.۰/۰۲۵۹	.۰/۰۲۵۹	.۰/۰۳۰	.۰/۰۳۰	فلدسبار زنجان	.۰/۰۲۵۹	.۰/۰۲۵۹	.۰/۰۳۰	.۰/۰۳۰	فلدسبار زنجان
فلدسبار بیزد	.۰/۰۲۱۸	.۰/۰۲۱۸	.۰/۰۲۸	.۰/۰۲۸	فلدسبار بیزد	.۰/۰۲۱۸	.۰/۰۲۱۸	.۰/۰۲۸	.۰/۰۲۸	فلدسبار بیزد

جدول ۶- خصایب سرعت معادلات سیستیکی برای اندازه ۱۰۰-۵۰ میکرون کانی‌های مورد مطالعه

کانی	پارabolیک	تابع نمایی		ab	b (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)	a (mg kg ⁻¹)
		b (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)	a (mg kg ⁻¹)			
بیوتیت		.۰/۰۳۴	.۷/۱۲۲	۲/۵۰۷	.۰/۲۵۲	
فلوگوپیت		.۰/۰۳۲	.۶/۹۴۱	۲/۱۱۰	.۰/۳۰۴	
موسکویت		.۰/۰۳۰	.۶/۱۱۹	۱/۷۳۸	.۰/۲۸۴	
فلدسپار زنجان		.۰/۰۳۱	.۶/۶۰۶	۱/۹۸۸	.۰/۳۰۱	
فلدسپار بزد		.۰/۰۳۰	.۶/۱۷۱	۱/۸۳۹	.۰/۳۹۸	

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

سپاسگزاری

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

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

نتیجه‌گیری

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

منابع

- ۱- اتردی س. ۱۳۷۵. کانی‌شناسی سیلیکات‌ها. انتشارات دانشگاه پیام نور. تهران.
- ۲- بحرینی طوحان م. دردی‌پور الف. و موحدی نایینی ع. ۱۳۸۹. سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتیابدی با استفاده از اسید سیتریک و کلرید کلسیم رقیق در خاک‌های زراعی سری‌های غالب استان گلستان. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، ۵۳: ۱۲۶-۱۱۳.
- ۳- حسینی فرد ج، خادمی ح. و کلباسی م. ۱۳۸۸. اثر نوع عصاره‌گیر و دفعات عصاره‌گیری بر آزادسازی پتاسیم غیرتیابدی از میکاها. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، ۵۰: ۱۱۷-۱۰۵.
- ۴- ضربی م، جلالی م. و مهدوی حاجیلوی ش. ۱۳۸۵. بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتیابدی و قابلیت جذب آن با استفاده از اسید مالیک در بعضی از خاک‌های استان همدان. مجله علوم کشاورزی ایران، ۶۴: ۹۶۴-۹۵۱.
- ۵- نوروزی س. و خادمی ح. ۱۳۸۸. آزادسازی پتاسیم از موسکویت و فلوگوپیت توسط چند اسید آلی. مجله آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی).

- 6- Andrist-Rangel Y., Hillier S., Öborn I., Lilly A., Towers W., Edwards A. and Paterson E. 2010. Assessing potassium reserves in northern temperate grassland soils: A perspective based on quantitative mineralogical analysis and aqua-regia extractable potassium. *Geoderma*, 158:303-314.
- 7- Badraoui M., Bloom P.R. and Delmaki A. 1992. Mobilization of nonexchangeable K by ryegrass in five Moroccan soils with and without mica. *Plant and Soil*, 140:55-63.
- 8- Bertsch P.M. and Thomas G.W. 1985. Potassium status of temperate region soils. p. 131-162. In R.D Munson. (ed.) *Potassium in Agriculture*. Am. Soc. Agron., Crop Sci. Soc. Am. and Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, USA.
- 9- Bolt M., Sumner E. and Kamphorst A. 1963. A study of the equilibria between three categories of potassium in an illitic soil. *Soil Science Society of America Journal Proceedings*, 27:294-299.
- 10- Bennett J.F. 1986. Kinetics in solution. p. 171-250. In C.F. Bernasconi (ed.) *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*. John Wiley and Sons. New York.
- 11- Burns A.F. and Withe J.L. 1963. The effect of potassium removal in the b-dimension of muscovite and dioctahedral soil micas. *Proceeding of Internationa Clay Conference*, 9-16 Agust, Stockholms MacMillan, New York.
- 12- Carey P.L. and Metherell A.K. 2003. Rates of release of non-exchangeable potassium in New Zealand soils measured by a modified sodium tetraphenyl-boron method. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 46:185-197.
- 13- Cox A.E. and Joern B.C. 1997. Release kinetics of nonexchangeable potassium in soils using sodium tetraphenylboron. *Soil Science*, 162:588-596.
- 14- Dang Y.P., Dalal R.C., Edwards D.G. and Tiller K.G. 1994. Kinetics of zinc desorption from vertisols. *Soil Science Society of America Journal*, 58:1392-1399.
- 15- Darunsontaya T., Sudhiprakarn A., Kheoruenromne I. and Gilkes R.J. 2010. The kinetics of potassium release to sodium tetraphenylboron solution from the clay fraction of highly weathered soils. *Applied Clay Science*, 50:376-385.
- 16- Feigenbaum S., Edelstein R. and Shainberg I. 1981. Release rate of potassium and structural cations from micas to ion exchangers in dilute solution. *Soil Science Society of America Journal*, 45:501-506.
- 17- Ghosh B.N. and Singh R.D. 2001. Potassium release characteristics of some soils of Utter Pradesh hills varying in altitude and their relationship with forms of soil K and clay mineralogy. *Geoderma*, 104:135-144.
- 18- Havlin J.L., Westfall D.G. and Olsen S.R. 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soil. *Soil Science Society of America Journal*, 49:371-376.
- 19- Helmke P.A. and Sparks D.L. 1996. Lithium, sodium and potassium. p. 551-574. In A.L. Page et al. (ed.) *Methods of Soil Analysis*. Part 2. 2nd ed. Agron Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- 20- Jalali M. 2006. Kinetics of non-exchangeable potassium release and availability in some calcareous soils of western Iran. *Geoderma*, 135:63-71.
- 21- Knudsen D., Peterson G.A. and Pratt P.F. 1982. Lithium, sodium and potassium. p. 225–246. In A.L. Page et al. (ed.) *Methods of Soil Analysis*. Part 2. 2nd ed. Agron Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- 22- Majumdar K., Sanyal S.K. and Datta S. 2002. Potassium release and fixation behavior of mineralogically different soils of India. 17th WCSS, 14-21 August, Thailand.
- 23- Martin H.W. and Sparks D.L. 1983. Kinetics of nonexchangeable potassium release from two coastal plain soils. *Soil Science Society of America Journal*, 47:881-883.
- 24- Mehta S.C., Meel P.K., Grewal K.S. and Mahendra S. 1995. Release of non-exchangeable potassium in entisols. *Journal of Indian Society Soil Science*, 43:351-356.
- 25- Nilawonk W., Attanandana T., Phonphoem A., Yost R., and Shuai X. 2008. Potassium release in representative maize-producing soils of Thailand. *Soil Science Society of America Journal*, 72:791-797.
- 26- Ogaard A.F. and Krogstad T. 2005. Release of interlayer potassium in Norwegian grassland soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 168:80-88.
- 27- Pal D.K., Srivastava P., Durge S.L. and Bhattacharyya T. 2001. Role of weathering of fine-grained micas in potassium management of Indian soils. *Applied Clay Science*, 20:39-52.
- 28- Scherer H.W. 1993. Dynamics and availability of the nonexchangeable NH₄⁺-N; A review. *European Journal of Agronomy*, 2:149-160.
- 29- Serrano S., Garrido F., Campbell C.G. and Garcia-Gonzalez M.T. 2005. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of central Spain. *Geoderma*, 124:91-104.
- 30- Sheldrick W.F. 1985. World potassium reserves. p. 3-29. In R.D Munson. (ed.) *Potassium in Agriculture*. Am. Soc. Agron.,Crop Sci. Am. and Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, USA.
- 31- Simard R.R., Dekimpe C.R., and Zizka J. 1989. The kinetics of nonexchangeable potassium and magnesium release from Quebec soil. *Canadian Journal of Soil Science*, 69:663-675.
- 32- Singh M., Singh V.P., Damodar Reddy D. 2002. Potassium balance and release kinetics under continuous rice-wheat cropping system in Vertisol. *Field Crops Research*, 77:81-91.

- 33- Sparks D.L. 1980. Chemistry of soil potassium in Atlantic coastal plain soils. A review. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 11:435-449.
- 34- Sparks D.L. and Jardine P.M. 1984. Comparison of kinetic equations to describe K-Ca exchange in pure and in mixed systems. *Soil Science*, 138:115-122.
- 35- Sparks D. L. 1985. Kinetics of ionic reactions in clay minerals and soils. *Advances in Agronomy*, 38:231-265.
- 36- Sparks D.L. 1989. Kinetics of soil Chemical Process. Academic Press. San Diego, CA, USA.
- 37- Tu S.X., Guo Z.F. and Sun J.H. 2007. Effect of oxalic acid on potassium release from typical Chinese soils and minerals. *Pedosphere*, 17:1-10.

Archive of SID



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

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

Received:16-12-2012

Accepted:15-09-2013

Abstract

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

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

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

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

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