

رهاسازی شکل‌های محلول، تبادلی و غیرتبادلی پتاسیم در برخی از کانی‌های سیلیکاته پتاسیم‌دار تحت تأثیر اسید اگزالیک

حدیث حاتمی، علیرضا کریمی^{۱*}، امیر فتوت^۱ و حسین خادمی^۲

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۲/۲۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۶/۲۱)

چکیده

اسیدهای آلی در افزایش زیست‌فراهمی عناصر غذایی خاک نقش مهمی دارند. این مطالعه به منظور تعیین تأثیر غلظت‌های مختلف اسید اگزالیک در آزادسازی شکل‌های محلول، تبادلی و غیرتبادلی پتاسیم در برخی از کانی‌های میکایی و فلدسپات پتاسیم و بررسی روند آزادسازی پتاسیم در طول زمان، انجام شد. آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل شامل پنج نوع کانی (بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت، فلدسپات‌زنجان و فلدسپات‌یزد)، چهار غلظت اسید اگزالیک (صفر، ۱، ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌مولار)، چهار زمان (۵ ساعت، ۲۰، ۶۰ و ۹۰ روز) و در دو تکرار انجام شد. کانی‌های مورد مطالعه (کوچک‌تر از ۵۰ میکرون) تحت تأثیر اسید اگزالیک با غلظت‌های مختلف در دوره‌های زمانی گفته شده قرار گرفتند. مقدار پتاسیم محلول، تبادلی و غیرتبادلی آزاد شده در این کانی‌ها، با استفاده از دستگاه فلیم فتومتر اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که از بین غلظت‌های مختلف اسید اگزالیک، بیشترین غلظت اسید (۱۰۰ میلی‌مولار) توانسته است بیشترین مقدار پتاسیم محلول، تبادلی و غیرتبادلی را در تمام کانی‌ها آزاد نماید. بیشترین میزان پتاسیم محلول به مقدار ۰/۸۶ گرم بر کیلوگرم از کانی فلوگوپیت و بیشترین پتاسیم تبادلی و غیرتبادلی به ترتیب، به میزان ۱/۵۶ و ۲۹/۶۴ گرم بر کیلوگرم از کانی بیوتیت آزاد شد. کانی موسکویت با مقادیر ۰/۱۹، ۰/۳۴ و ۱/۴۱ گرم بر کیلوگرم به ترتیب کمترین آزادسازی پتاسیم محلول، تبادلی و غیرتبادلی را در بین کانی‌های مورد مطالعه داشت. به‌طور کلی روند رهاسازی پتاسیم از کانی‌ها دارای دو فاز مشخص رهاسازی سریع در مراحل اولیه و رهاسازی با سرعتی کمتر تا انتهای آزمایش می‌باشد. پیشنهاد می‌شود که در پژوهش‌های بعدی، بازه زمانی طولانی‌تری برای رهاسازی پتاسیم در نظر گرفته شود.

واژه‌های کلیدی: اسید اگزالیک، رهاسازی پتاسیم، کانی‌های پتاسیم‌دار، شکل‌های پتاسیم

۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد
۲. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان
*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: Karimi-a@um.ac.ir

مقدمه

چهار شکل مختلف پتاسیم در خاک به ترتیب قابلیت استفاده بودن برای گیاهان و میکروبها شامل پتاسیم محلول، تبادل، غیرتبادلی (ثبیت شده) و ساختمانی می باشند (۱۲ و ۱۸). تعادل موجود بین شکل های مختلف پتاسیم در خاک، منجر به تداوم تأمین پتاسیم می گردد. طبق پژوهش های انجام شده، حدود ۹۸ درصد از پتاسیم خاک در فلدسپات های پتاسیم و سیلیکات های لایه ای قرار دارد که این موضوع نشان دهنده اهمیت این کانی ها در تأمین پتاسیم مورد نیاز گیاه می باشد (۵). کانی های گروه فلدسپات، در تقسیم بندی کلی کانی های سیلیکاته در گروه سیلیکات های سه بعدی (Tectosilicate) قرار می گیرند. پتاسیم در فلدسپات های پتاسیم به وسیله پیوند کووالانسی درون چارچوب بلورها متصل شده است و رهاسازی پتاسیم تحت تأثیر هوادهی صورت می گیرد. در میکاها که نوعی از سیلیکات های لایه ای (Phyllosilicate) ۲:۱ می باشند، پتاسیم به وسیله نیروهای الکتروستاتیک نگهداری می شود. رهاسازی پتاسیم از میکاها می تواند به وسیله دو فرآیند انحلال ساختار بلور و یا تبادل پتاسیم بین لایه ای با کاتیون آب پوشیده انجام شود (۱۴).

اسیدهای کربوکسیلیک با وزن مولکولی کم به صورت های آلیفاتیک مونو، دی و تری کربوکسیلیک و اسیدهای بنزوئیک جانشین شده در محلول خاک یافت می شوند که شامل کربن های اشباع نشده و گروه های هیدروکسی می باشند (۱۹). اسیدهای کربوکسیلیک بسته به تعداد گروه های کربوکسیلیک، می توانند بارهای منفی متفاوتی را حمل کنند و در نتیجه می توانند با کاتیون های فلزی موجود در محلول خاک، کمپلکس شوند (۱۱). به علاوه، دو فرآیند دیگر شامل لیگاندی و واکنش های پروتونه شدن نیز در رهاسازی کاتیون های فلزی توسط اسیدهای کربوکسیلیک نقش دارند (۱۶). غلظت اسیدهای کربوکسیلیک در محلول خاک بین ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۰۱ مول بر لیتر گزارش شده است. از جمله اسیدهای آلی آلیفاتیک خاک می توان به اسید اگزالیک، اسید سیتریک، اسید مالیک،

اسید فوماریک، اسید تارتاریک و اسید سوکسینیک اشاره کرد (۱۹). از بین این اسیدها، سه اسید اول به مقدار بیشتری در محلول خاک وجود دارند و بر حرکت و وضعیت پتاسیم در خاک اثر می گذارند (۱۷). منشأ اسیدهای آلی در خاک، تجزیه مواد آلی موجود در خاک (مانند بقایای گیاهان، قارچ ها و باکتری ها)، ترشحات ریشه و شست و شوی برگ ها می باشند (۲۲).

تو و همکاران (۲۰) در آزمایشی با هدف تعیین اثر اسید اگزالیک بر آزادسازی پتاسیم از سه رده خاک مالی سول، اولتی سول و انتی سول در چین و چهار کانی پتاسیم دار بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت و میکروکلاین نتیجه گرفتند که پتاسیم استخراج شده از خاک با استفاده از اسید اگزالیک ۰/۲ مولار، مشابه استفاده از اسید نیتریک جوشان ۱ مولار می باشد و ترتیب آزاد شدن پتاسیم از کانی ها به صورت بیوتیت < فلوگوپیت < موسکویت < میکروکلاین و برای خاک ها به صورت مالی سول < انتی سول < اولتی سول است. ونگ و همکاران (۲۱) در یک مطالعه گلدانی اثر کانی های پتاسیم دار گنیس و فلدسپات را بر رشد سه گیاه ذرت، چچم و کلزا مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که گیاهان با ترشح اسیدهای آلی از ریشه خود و خروج پتاسیم از کانی ها، در مقایسه با نمونه شاهد دارای وزن خشک و غلظت پتاسیم بیشتری در ریشه می باشند. هم چنین این پژوهشگران رهاسازی پتاسیم را تحت تأثیر اسید مالیک و اسید تارتاریک، در اندازه های مختلف گنیس بررسی کردند و نشان دادند که با افزایش غلظت اسید و کوچک تر شدن ذرات، میزان پتاسیم آزاد شده بیشتر می گردد. در یک مطالعه گلدانی دیگر، از پسماندهای معادن که حاوی کانی های پتاسیم دار بیوتیت، فلدسپات پتاسیم و نفلیت (نوعی شبه فلدسپات) بودند به عنوان کود پتاسیم در گیاه ذرت استفاده شد. نتایج نشان داد که فلدسپات پتاسیم در طی زمان آزمایش برای گیاه غیرقابل دسترس بوده در حالی که مقدار قابل توجهی از پتاسیم بیوتیت و نفلیت جذب شده است (۶).

سانگ و هوانگ (۱۷) اثر اسیدهای آلی اگزالیک و سیتریک

نشده است. بنابراین تحقیق حاضر با اهداف: ۱- بررسی تأثیر غلظت اسید اگزالیکی بر آزاد سازی شکل های محلول، تبادلی و غیر تبادلی پتاسیم در کانی های میکایی بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت و فلدسپات پتاسیم، ۲- مقایسه آزاد سازی پتاسیم در کانی های مورد مطالعه و ۳- بررسی روند زمان در آزاد سازی پتاسیم انجام شد.

مواد و روش ها

آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل و در دو تکرار انجام شد. تیمارهای آزمایش شامل پنج نوع کانی سیلیکاته پتاسیم دار (بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت و فلدسپات یزد و زنجان)، چهار سطح اسید اگزالیکی (شاهد، ۱، ۱۰ و ۱۰۰ میلی مولار) و چهار زمان (۵ ساعت، ۲۰، ۶۰ و ۹۰ روز) بودند. تجزیه و تحلیل های آماری توسط نرم افزار MSTAT-C و با استفاده از آزمون چنددامنه ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد انجام شدند.

در این پژوهش، سه نوع کانی میکایی بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت و دو کانی فلدسپات پتاسیم استفاده گردید. کانی های بیوتیت و موسکویت از معادنی در همدان، فلوگوپیت از معدنی در ارومیه و فلدسپات های پتاسیم از معادنی در یزد و زنجان تهیه شدند. کانی ها آسیاب شده و کانی های عبور کرده از الک ۲۷۰ مش (با قطری کمتر از ۵۰ میکرون) برای انجام آزمایش انتخاب شدند. ترکیب عنصری کانی ها، به روش طیف سنجی فلورسنس پرتو ایکس (XRF) تعیین شد.

پس از تهیه محلول ۱۰۰ میلی مولار اسید اگزالیکی، غلظت های ۱۰ و ۱ میلی مولار از غلظت ۱۰۰ میلی مولار اسید تهیه شدند. برای به حجم رساندن تمام محلول ها از نیترات سدیم ۰/۰۱ مولار استفاده گردید. نیترات سدیم، قدرت یونی را در تمام محلول ها یکسان نگه می دارد (۴). چند قطره کلروفورم برای جلوگیری از فعالیت های میکروبی قبل از به حجم رساندن محلول ها اضافه گردید. هم چنین برای خنثی کردن اثر pH در آزاد سازی پتاسیم، قبل از به حجم رساندن محلول ها، pH همه

با غلظت ۰/۰۱ مولار را بر آزاد سازی پتاسیم از کانی های بیوتیت، موسکویت، میکروکلاین و ارتوکلاز برای مدت ۱ ساعت تا ۳۰ روز مورد بررسی قرار دادند و نتیجه گرفتند که توالی آزاد سازی پتاسیم از این کانی ها به صورت بیوتیت < میکروکلاین = ارتوکلاز < موسکویت می باشد و اسید اگزالیکی، پتاسیم بیشتری نسبت به اسید سیتریک آزاد کرده است. نوروزی و خادمی (۴) آزاد سازی پتاسیم غیر تبادلی در کانی های فلوگوپیت و موسکویت را توسط سه اسید آلی اگزالیکی، مالیک و سیتریک در یک دوره زمانی ۵ ساعت تا ۱۲۰ روز بررسی کردند. نتایج نشان داد که سرعت رها سازی پتاسیم بسته به نوع اسید های آلی و ترکیب شیمیایی و ساختمان تبلور کانی های میکایی متفاوت است. اسید سیتریک با غلظت ۴۰۰۰ میکرومولار در بین سایر اسیدها پتاسیم بیشتری از کانی ها آزاد نمود و کانی فلوگوپیت در تمام تیمارها، پتاسیم بیشتری نسبت به کانی موسکویت آزاد نمود. اسماعیل پور فرد و گیوی (۱) آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی از کانی های میکایی موجود در ذرات مختلف خاک را تحت تأثیر اسید های آلی اگزالیکی، مالیک و سیتریک در یک دوره ۲۰۰۰ ساعته مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنها نشان داد که مقدار پتاسیم غیر تبادلی تجمعی آزاد شده از ذرات در اندازه سیلت نسبت به سایر ذرات بیشتر بود و اسید اگزالیکی نسبت به اسید های دیگر بیشترین میزان پتاسیم غیر تبادلی را آزاد نمود. با توجه به مطالب گفته شده، اسید اگزالیکی در مقایسه با سایر اسید های آلی، در رها سازی پتاسیم موفق تر بوده است. هم چنین ونگ و همکاران (۲۲) نشان دادند که توالی ثابت سرعت آنیون های اگزالات، مالات و سوکسنتات به صورت $K_{\text{oxalate}} > K_{\text{malonate}} > K_{\text{succinate}}$ می باشد که نشان دهنده اهمیت اسید اگزالیکی در هوادیدگی کانی ها و آزاد سازی عناصر غذایی (مانند پتاسیم) است.

اسید های آلی (به ویژه اسید اگزالیکی)، نقش بسیار مهمی در رها سازی پتاسیم غیر تبادلی دارند و این شکل از پتاسیم با سایر شکل های پتاسیم در حال تعادل می باشد؛ ولی تاکنون پژوهشی درباره اثر اسید های آلی بر شکل های محلول و تبادلی انجام

سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد و محلول زلال رویی جمع‌آوری گردید و غلظت پتاسیم در محلول رویی اندازه‌گیری شد (۱۰).

به‌منظور اندازه‌گیری پتاسیم غیرتبادلی، ابتدا ۵۰۰ میلی‌گرم از هر یک از اندازه‌های کانی‌ها، توزین شد و داخل ارلن‌های ۵۰ میلی‌لیتری منتقل گردید و ۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک یک مولار به ظرف‌ها اضافه شد. نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه پس از به‌جوش آمدن، در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس حرارت داده شدند. پس از این مرحله، نمونه‌های سرد شده، صاف گردیدند و غلظت پتاسیم در محلول‌های صاف‌شده اندازه‌گیری شد (پس از ریختن نمونه‌ها روی کاغذ صافی، محتویات هر ارلن چند بار توسط اسید نیتریک ۰/۱ مولار شسته شده و بر روی کاغذ صافی منتقل شد). پتاسیم غیرتبادلی، با کم کردن مقدار پتاسیم عصاره‌گیری شده با اسید نیتریک مولار جوشان، از مجموع مقدار پتاسیم محلول و تبادلی محاسبه گردید (۹).

نتایج و بحث

الف. تأثیر نوع کانی و غلظت اسید اگزالیک در رهاسازی پتاسیم
نتایج تجزیه عنصری (XRF) کانی‌های مورد آزمایش در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. مقدار پتاسیم کل کانی‌های بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت، فلدسپات زنجان و فلدسپات یزد به ترتیب ۹/۴۱، ۱۰/۷۹، ۱۱/۸۰، ۱۳/۹۸ و ۱۳/۷۵ درصد می‌باشد (جدول ۱). کانی موسکویت یک میکای دوجایی است و فاقد آهن و منیزیم در لایه هشت وجهی خود می‌باشد. میکاهای سه‌جایی بیوتیت و فلوگوپیت دارای مقدار قابل توجهی MgO و Fe_2O_3 هستند. مقدار SiO_2 و Al_2O_3 در کانی موسکویت، بیش از بیوتیت و فلوگوپیت است که این مسئله وجود آلومنیوم در لایه هشت وجهی میکاهای دوجایی را تأیید می‌نماید. کانی‌های فلدسپات پتاسیم به‌عنوان تکنوسیلیکات 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 فلدسپات‌ها می‌باشد.

آنها با استفاده از سود ۲ نرمال در عدد ۵ تنظیم شد. محلولی از نیترات سدیم ۰/۰۱ مولار نیز تهیه شد که به‌عنوان تیمار شاهد در آزمایش مورد استفاده قرار گرفت.

برای انجام آزمایش، ابتدا ۲ گرم از هر نمونه کانی به دقت توزین شد و به داخل یک ظرف پلی‌اتیلن منتقل گردید و ۴ میلی‌لیتر از هر یک از محلول‌های تهیه شده، به هر ظرف اضافه شد. این نمونه‌ها در دمای ۲۵ درجه سلسیوس برای مدت‌های زمانی ۵ ساعت و ۲۰، ۶۰ و ۹۰ روز در انکوباتور نگهداری شدند. نمونه‌ها هفته‌ای ۳ بار و هر بار به مدت یک ساعت توسط یک تکان‌دهنده الکتریکی، تکان داده شده و مجدداً به انکوباتور منتقل می‌شدند. پس از پایان هر دوره زمانی، نمونه‌های مربوط به آن زمان به مدت ۸ ساعت در آون (دمای ۴۰ درجه سلسیوس) قرار داده می‌شدند. پس از خشک شدن نمونه‌ها، شکل‌های محلول، تبادلی و غیرتبادلی پتاسیم به ترتیب توسط آب مقطر، استات آمونیوم یک مولار در $pH=7$ (۱۰) و اسید نیتریک یک مولار جوشان (۹) عصاره‌گیری شدند و با استفاده از دستگاه فلیم‌فتومتر مدل جنوی (JENWAY PFP 7) اندازه‌گیری گردیدند.

برای اندازه‌گیری پتاسیم محلول در آب، ابتدا ۵۰۰ میلی‌گرم از نمونه‌ها به دقت توزین شد و داخل یک ظرف پلی‌اتیلن ۵۰ میلی‌لیتری منتقل گردید و ۵ میلی‌لیتر آب مقطر به هر ظرف اضافه شد. سپس، نمونه‌ها توسط یک تکان‌دهنده الکتریکی رفت و برگشتی با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه، به مدت یک ساعت تکان داده شدند. پس از پایان این زمان، نمونه‌ها با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شدند و محلول زلال رویی جمع‌آوری گردید (۱۰). غلظت پتاسیم در محلول رویی به وسیله دستگاه فلیم‌فتومتر اندازه‌گیری شد.

برای اندازه‌گیری پتاسیم تبادلی به کانی توزین‌شده در مرحله قبل که شکل محلول آن خارج شده بود، ۵ میلی‌لیتر استات آمونیوم یک مولار ($pH=7$) اضافه شده و مانند مرحله قبل، به مدت یک ساعت تکان داده شد. سپس، به مدت ۵ دقیقه و با

جدول ۱. درصد اکسید عناصر اصلی تشکیل دهنده کانی های مورد مطالعه به روش XRF

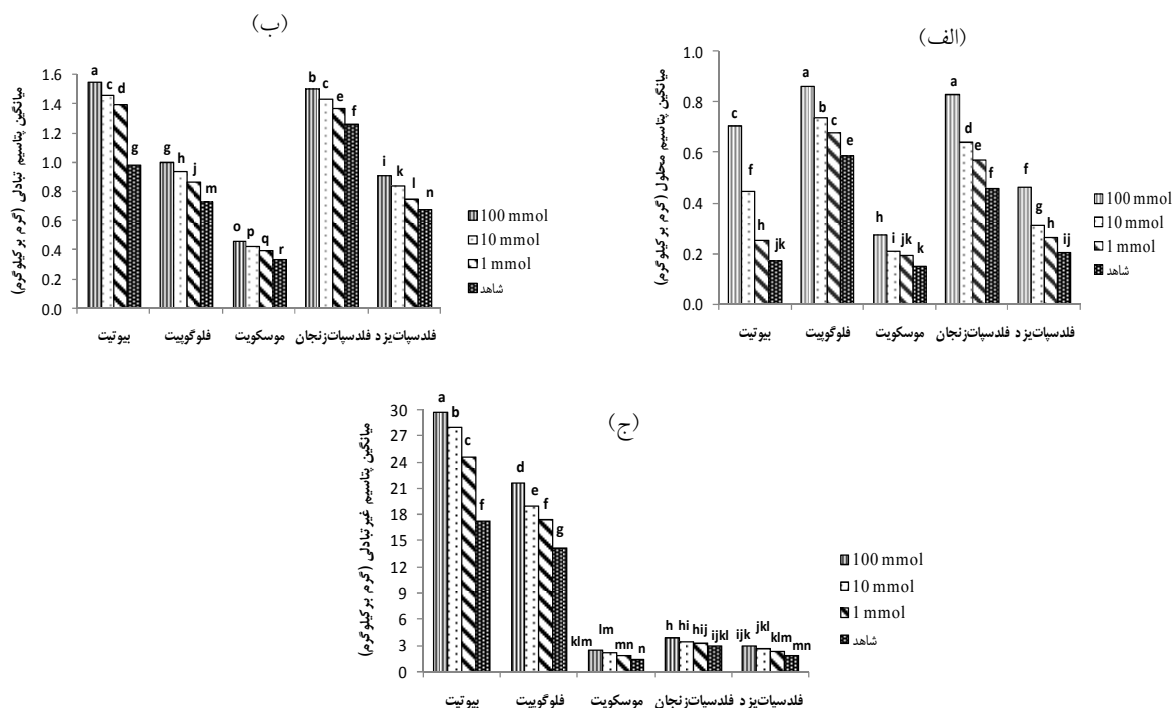
LOI*	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	کانی
۱/۵	۰/۰۳	۷/۰۲	۰/۳	۰/۴	۹/۴	۱۱/۴	۱۲/۹	۱۴/۹	۴۱/۷	بیوتیت
۲/۷	۰/۱	۰/۰۵	۰/۲	۰/۹	۱۰/۸	۵/۵	۲۳/۸	۱۴/۷	۴۰/۷	فلوگوپیت
۴/۸	۰/۱	۰/۰۶	۰/۶	۰/۱	۱۱/۸	۲/۵	۰/۱	۳۲/۶	۴۵/۷	موسکویت
۰/۳	۰/۰۱	۰/۰۱	۲/۳	۰/۱	۱۳/۹	۰/۴	۰/۰۱	۱۷/۱	۶۵/۲	فلدسپات زنجان
۰/۵	۰/۰۱	۰/۰۲	۲/۹	۰/۱	۱۳/۷	۰/۲	۰/۰۱	۱۷/۶	۶۳/۹	فلدسپات یزد

* کاهش وزن در دمای بالا (Loss on Ignition)

میلی مولار و نمونه شاهد در کانی فلوگوپیت، به ترتیب، مشابه غلظت های ۱۰۰ میلی مولار کانی بیوتیت و ۱ میلی مولار کانی فلدسپات زنجان بود که این مطلب می تواند نشان دهنده بالا بودن پتاسیم محلول در کانی فلوگوپیت باشد. با توجه به شکل ۱-ب، در هر یک از کانی های مورد مطالعه، بین نمونه شاهد و غلظت های اسید اگزالیك، تفاوت معنی داری مشاهده شد؛ اما بین نمونه شاهد کانی بیوتیت و غلظت ۱۰۰ میلی مولار در کانی فلوگوپیت و هم چنین بین غلظت های ۱۰ میلی مولار در کانی های بیوتیت و فلدسپات زنجان، تفاوت معنی داری از نظر آماری وجود نداشت.

شکل ۱-ج رھاسازی پتاسیم غیر تبادلی را در کانی های مورد مطالعه نشان می دهد. همانند پتاسیم تبادلی، پتاسیم غیر تبادلی نیز در هر یک از کانی های مورد مطالعه، بین نمونه شاهد و غلظت های اسید اگزالیك، تفاوت معنی داری وجود دارد. بین نمونه شاهد کانی بیوتیت و غلظت ۱ میلی مولار کانی فلوگوپیت، اختلاف معنی داری مشاهده نشد. هم چنین، در هر کدام از کانی های موسکویت، فلدسپات زنجان و فلدسپات یزد، بین غلظت های ۱۰۰، ۱۰ و ۱ میلی مولار آنها اختلاف معنی داری مشاهده نگردید. به طور کلی، از نظر مقدار رھاسازی پتاسیم، تحت تأثیر غلظت های مختلف اسید اگزالیك می توان روند میکای دوجایی (موسکویت) > فلدسپات های پتاسیم (زنجان و یزد) > میکاهای سه جایی (بیوتیت، فلوگوپیت) را پیشنهاد کرد. لازم به ذکر است که روند گفته شده، مربوط به مقدار پتاسیم آزاد شده می باشد و ارتباطی با تأثیر اسید اگزالیك بر

مقدار پتاسیم محلول، تبادلی و غیر تبادلی آزاد شده تحت تأثیر اسید اگزالیك با غلظت های مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است. از بین غلظت های مختلف اسید اگزالیك، بیشترین غلظت اسید (۱۰۰ میلی مولار) توانسته است بیشترین مقدار پتاسیم محلول، تبادلی و غیر تبادلی را در تمام کانی ها آزاد نماید. بیشترین میزان پتاسیم محلول به مقدار ۰/۸۶ گرم بر کیلوگرم در غلظت ۱۰۰ میلی مولار اسید در کانی فلوگوپیت و کمترین میزان آن به مقدار ۰/۱۹ گرم بر کیلوگرم در غلظت ۱ میلی مولار اسید در کانی موسکویت مشاهده شد. هم چنین بیشترین پتاسیم تبادلی و غیر تبادلی نیز به میزان ۱/۵۶ و ۲۹/۶۴ گرم بر کیلوگرم در تیمار ۱۰۰ میلی مولار اسید و در کانی بیوتیت وجود داشت و کمترین پتاسیم تبادلی و غیر تبادلی به مقدار ۰/۳۴ و ۱/۴۱ گرم بر کیلوگرم در تیمار ۱ میلی مولار اسید در کانی موسکویت مشاهده گردید. بنابراین، در تمام شکل های پتاسیم و در همه غلظت ها، کانی موسکویت، کمترین میزان پتاسیم را آزاد کرده است؛ به گونه ای که در غلظت ۱ میلی مولار، میزان پتاسیم محلول کانی موسکویت با نمونه شاهد، دارای تفاوت معنی دار نمی باشد و این در حالی است که کانی های فلدسپات در این غلظت با نمونه شاهد خود، تفاوت معنی داری نشان داده اند (شکل ۱-الف). نکته مهم دیگری که در شکل ۱-الف وجود دارد، این است که بین غلظت های ۱۰۰ میلی مولار در کانی های فلوگوپیت و فلدسپات زنجان، تفاوت معنی داری مشاهده نشد. هم چنین میزان آزادسازی پتاسیم محلول در غلظت های ۱



شکل ۱. میانگین پتاسیم محلول (الف)، تبادلی (ب) و غیر تبادلی (ج) آزاد شده تحت تأثیر اسید اگزالیکی با غلظت‌های مختلف در کانی‌های بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت، فلدسپات زنگان و فلدسپات یزد (میانگین‌های دارای حرف مشترک در سطح ۵٪ دارای اختلاف معنی‌دار نمی‌باشند)

در مورد شکل غیر تبادلی، این تأثیر در کانی موسکویت، مشابه با کانی بیوتیت بوده است. هم‌چنین در شکل‌های محلول و تبادلی نیز نسبت آزادسازی پتاسیم در کانی موسکویت قابل توجه می‌باشد. بنابراین می‌توان گفت که اسید اگزالیکی در آزادسازی پتاسیم از موسکویت اثرگذار بوده است اما میزان رهاسازی آن کم می‌باشد. نکته دیگر این‌که اسید اگزالیکی بر آزادسازی پتاسیم از کانی فلدسپات زنگان، کمترین تأثیر را داشته است. به‌طور کلی براساس شکل ۱ می‌توان گفت که اسید اگزالیکی منجر به افزایش رهاسازی پتاسیم در تمام کانی‌های مورد مطالعه و در نتیجه، افزایش غلظت پتاسیم آزاد شده، شده است و از نظر غلظت پتاسیم آزاد شده، دارای روند میکای دوجایی (موسکویت) > فلدسپات‌های پتاسیم (زنگان و یزد) > میکاهای سه‌جایی (بیوتیت، فلوگوپیت)، می‌باشند اما از نظر تأثیری که تیمارهای اسید اگزالیکی در مقایسه با نمونه شاهد، در

رهاسازی پتاسیم (در مقایسه با نمونه شاهد) ندارد؛ به‌عبارت دیگر همان‌گونه که در نمودارهای شکل ۱ مشاهده می‌گردد، میزان پتاسیم نمونه شاهد در میکاهای سه‌جایی قابل توجه است و حتی از میزان پتاسیم رها شده توسط تیمارهای اسید اگزالیکی، در کانی‌های موسکویت و فلدسپات بیشتر است. بنابراین، کانی‌های سه‌جایی بدون تأثیر اسید اگزالیکی نیز دارای مقدار رهاسازی قابل توجهی می‌باشند و زمانی که تحت تأثیر اسید اگزالیکی قرار می‌گیرند نسبت به سایر کانی‌ها، پتاسیم بیشتری آزاد می‌نمایند.

نسبت پتاسیم آزاد شده توسط اسید اگزالیکی ۱۰۰ میلی‌مولار در مقایسه با نمونه شاهد، برای کانی‌های مورد مطالعه در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که در این جدول مشاهده می‌گردد، اسید اگزالیکی، بیشترین تأثیر را در رهاسازی شکل‌های محلول و تبادلی پتاسیم، بر کانی بیوتیت داشته است؛ اما

جدول ۲. نسبت پتاسیم آزاد شده توسط اسید اگزالیک ۱۰۰ میلی مولار در مقایسه با نمونه شاهد، در کانی های بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت،

فلدسپات زنجان و فلدسپات یزد

کانی شکل	بیوتیت	فلوگوپیت	موسکویت	فلدسپات زنجان	فلدسپات یزد
محلول	۴/۱	۱/۵	۱/۸	۱/۱	۲/۳
تبادلی	۱/۵	۱/۴	۱/۵	۱/۲	۱/۳
غیر تبادلی	۱/۷	۱/۵	۱/۷	۱/۳	۱/۶

موسکویت، Al می باشند. حلالیت Fe(II) و Mg ساختمانی در فلوگوپیت و بیوتیت از طریق حمله یون های هیدرونیوم و واکنش های کمپلکس کنندگی با لیگاندها، بسیار بیشتر از حلالیت Al موجود در ساختمان موسکویت است. این واکنش ها منجر به آزاد سازی پتاسیم غیر تبادلی بیشتری از ساختمان فلوگوپیت و بیوتیت در مقایسه با موسکویت می گردد (۴).

کم بودن میزان آزاد سازی پتاسیم در کانی های فلدسپات را می توان این گونه توجیه کرد که با افزایش درجه پلیمریزه شدن سیلیکات ها، پایداری کانی افزایش می یابد. فلدسپات های پتاسیم از جمله سیلیکات های سه بعدی، دارای ساختار بسیار متراکم و پیوندهای کووالانس می باشند. بنابراین، میزان حلالیت آنها کم است. برداشته شدن یون های فلزی که در ساختمان این کانی ها وجود دارد، منجر به تضعیف ساختار کانی ها و در نتیجه انحلال آنها می گردد؛ اما از آنجا که دسترسی به این یون ها به احاطه شدن آنها توسط مولکول های آب در چارچوب آلومینوسیلیکات ها وابسته است، انحلال آنها محدود به سطح می شود (۷). به همین دلیل، میزان پتاسیم غیر تبادلی آزاد شده در فلدسپات ها در مقایسه با سایر کانی های مورد مطالعه کمتر است. در مورد زیاد بودن شکل های محلول و تبادلی فلدسپات ها می توان گفت که این افزایش تا حدی به دلیل آزاد سازی پتاسیم غیر تبادلی تحت تأثیر اسید اگزالیک بوده است (جدول ۲)، اما این کانی ها خود دارای شکل های محلول و تبادلی بالایی می باشند. بالا بودن پتاسیم محلول و تبادلی در نمونه شاهد کانی های فلدسپات، می تواند تا حدودی تأیید کننده

رها سازی پتاسیم داشته اند (جدول ۲)، این روند به صورت فلدسپات های پتاسیم (زنجان و یزد) > میکای دو جایی (موسکویت) > میکاهای سه جایی (بیوتیت، فلوگوپیت)، است. به عبارت دیگر تأثیری که اسید اگزالیک، بر رها سازی پتاسیم از کانی موسکویت در مقایسه با نمونه شاهد دارد؛ تقریباً به اندازه میکاهای سه جایی می باشد ولی مقدار پتاسیم آزاد شده از کانی موسکویت کمتر از میکاهای سه جایی می باشد.

طبق نظریه پولمن و مک کول (۱۵) توانایی اسید های آلی در آزاد سازی پتاسیم از خاک و کانی ها به سرعت پخشیدگی اسید آلی در خاک، توانایی پخشیدگی کمپلکس اسید آلی و عنصر مورد نظر، زمان تماس اسید آلی روی سطح کانی، یونیزه شدن اسید آلی، گروه های عاملی اسید آلی و موقعیت آنها و تمایل شیمیایی بین اسید آلی و عنصر موجود در کانی بستگی دارد. همچنین ساختمان بلور، ترکیب شیمیایی کانی، جهت گیری گروه هیدروکسیل ساختمانی، موقعیت و محل بار لایه ای، درجه تخلیه پتاسیم و بار لایه ای حاصل از جانشینی هم شکل در کانی های میکایی نیز نقش مهمی در آزاد سازی پتاسیم از کانی ها دارند (۱۷). گروه های هیدروکسیل موجود در لایه اکتاهدرا ل میکاهای دو جایی به سمت فضای خالی موجود در این لایه می روند؛ بنابراین پتاسیم با قدرت زیادی نگهداری می شود. اما در میکاهای سه جایی به دلیل فاصله کمتری که بین گروه های هیدروکسیل لایه اکتاهدرا ل وجود دارد، پتاسیم بین لایه ها دارای پایداری کمی می باشد و سبب آزاد سازی پتاسیم بیشتری می شود (۱۸). علاوه بر این، کاتیون های غالب در لایه اکتاهدرا ل کانی های بیوتیت و فلوگوپیت، Fe(II) و Mg و در کانی

این موضوع باشد (شکل ۱). با توجه به جدول ۱، کانی‌های فلدسپات‌زنجان و یزد، بیش‌ترین درصد K_2O را در بین کانی‌های مورد مطالعه دارا می‌باشند. بنابراین، ممکن است که بالا بودن شکل‌های پتاسیم محلول و تبدلی به‌دلیل پتاسیم کل بالایی باشد که این کانی‌ها دارند.

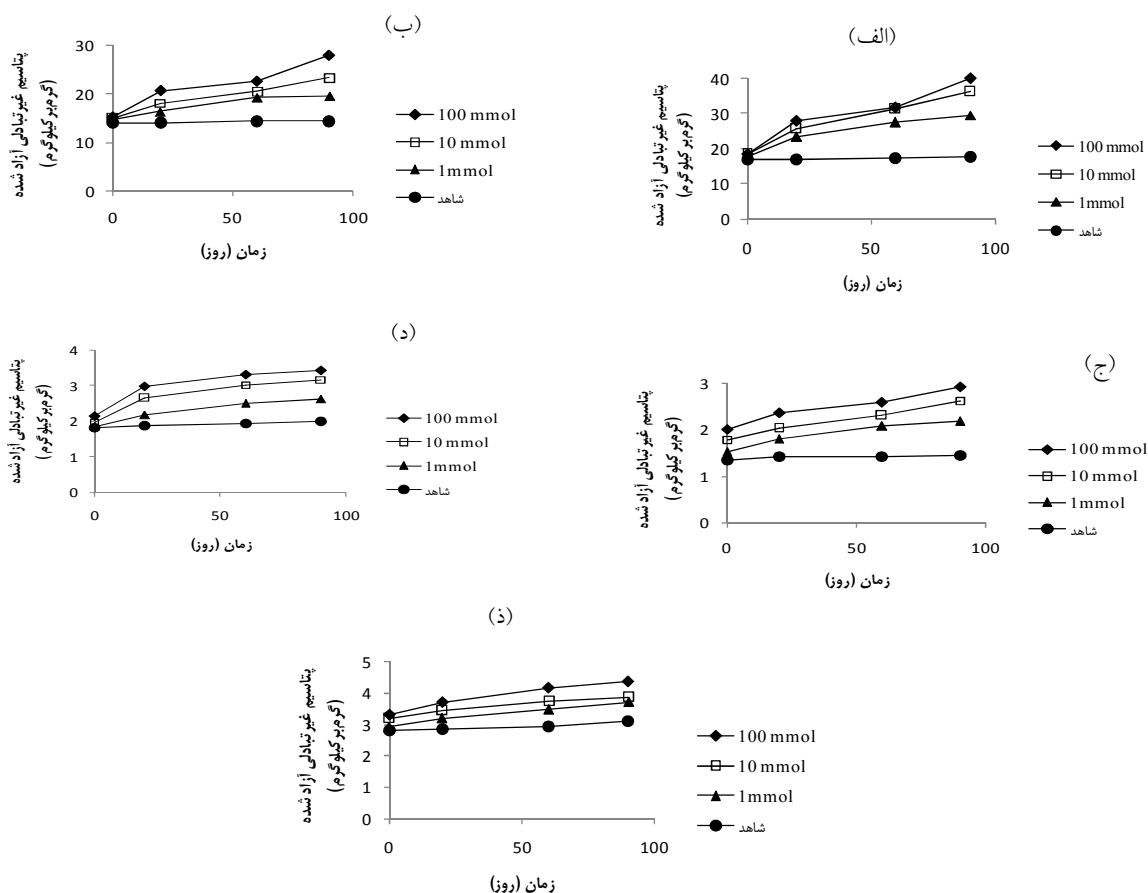
ب. روند رهاسازی پتاسیم با زمان از کانی‌های مورد مطالعه در تیمارهای مختلف

با توجه به این‌که روند زمان در شکل‌های محلول، تبدلی و غیرتبدلی پتاسیم، در کانی‌های مورد مطالعه، تقریباً مشابه یکدیگر بود، تنها نمودارهای مربوط به پتاسیم غیرتبدلی نشان داده شده‌اند.

روند رهاسازی پتاسیم غیرتبدلی برای کانی‌های بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت، فلدسپات‌یزد و فلدسپات‌زنجان به‌عنوان تابعی از زمان، تحت تأثیر اسید اگزالیک با غلظت‌های مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. مطالعات نشان می‌دهند که رهاسازی پتاسیم در دو مرحله انجام می‌شود. مرحله اول، مربوط به رهاسازی پتاسیم از مناطق گوه‌ای و لبه‌های کانی می‌باشد. با پیش‌روی رهاسازی، لبه‌های کانی‌های میکایی از هم جدا می‌شوند و پتاسیم‌های بین لایه‌ای موجود در ساختمان این کانی‌ها رها می‌شوند. به‌علت وجود فاصله بیشتر پتاسیم‌های درونی از لبه‌ها و قدرت جذب پتاسیم، رهاسازی در مرحله دوم با سرعت و پخشیدگی کمتری صورت می‌گیرد (۸ و ۱۳). اگر آزادسازی پتاسیم غیرتبدلی خیلی زیاد و شدید باشد؛ احتمال تخریب کانی‌های پتاسیمی وجود دارد. روند گفته شده برای آزادسازی پتاسیم، تقریباً در تمام کانی‌های مورد مطالعه صادق است. همان‌گونه که در شکل ۲ (الف و ب) مشاهده می‌شود، نمودارها در زمان ۲۰ روز در مقایسه با سایر زمان‌ها دارای شیب تندتری می‌باشند که نشان‌دهنده بالا بودن سرعت رهاسازی تا این زمان است؛ اما پس از آن، سرعت رهاسازی کاهش می‌یابد و در غلظت ۱ میلی‌مولار تقریباً تا پایان زمان آزمایش ثابت باقی می‌ماند. در مقابل، شیب نمودارهای ۱۰

میلی‌مولار و به‌ویژه ۱۰۰ میلی‌مولار، بین زمان‌های ۶۰ تا ۹۰ روز مجدداً افزایش می‌یابد؛ علت احتمالی آن می‌تواند زیاد بودن غلظت‌های به‌کار رفته در این پژوهش باشد که قادر است میزان پتاسیم غیرتبدلی بیشتری را در مقایسه با غلظت‌های کمتر، از بین لایه‌های کانی آزاد نماید. در صورت طولانی‌تر بودن بازه زمانی آزمایش، نمودارهای مربوط به این غلظت‌ها نیز به تعادل می‌رسیدند. میکای موسکویت (شکل ۲-ج) نیز دارای روندی مشابه با کانی‌های بیوتیت و فلوگوپیت می‌باشد اما از آن‌جایی که این کانی در مقایسه با کانی‌های بیوتیت و فلوگوپیت، دارای رهاسازی پتاسیم غیرتبدلی کمتری است، افزایش شیب مربوط به غلظت ۱۰۰ میلی‌مولار، در بازه زمانی ۶۰ تا ۹۰ روز، در این کانی کمتر می‌باشد.

کانی‌های فلدسپات‌یزد و فلدسپات‌زنجان نیز تقریباً رفتاری مشابه با کانی‌های میکایی نشان می‌دهند (شکل ۲-د و ذ). با توجه به این‌که فلدسپات‌های پتاسیم، فاقد حالت لایه‌ای و هم‌چنین دارای استحکام ساختاری می‌باشند؛ پس از رهاسازی پتاسیم‌های موجود در لبه و سطح کانی، میزان رهاسازی این کانی‌ها در بازه زمانی آزمایش تقریباً به تعادل می‌رسد. هم‌چنین، از آن‌جا که ابتدا پتاسیم‌های موجود در لبه کانی آزاد می‌شوند؛ بنابراین در کانی‌های فلدسپات انتظار می‌رود که بیشترین شیب منحنی در زمان‌های آغازین آزمایش مشاهده گردد. این روند در کانی فلدسپات‌یزد به خوبی مشاهده می‌شود؛ اما در کانی فلدسپات‌زنجان، شیب منحنی در بازه زمانی ۲۰ روز در مقایسه با سایر زمان‌های آزمایش، شدیدتر نمی‌باشد. وجود این تفاوت را می‌توان به دوباره جذب شدن یا دوباره تثبیت شدن بخشی از پتاسیم آزاد شده از کانی در زمان‌های کوتاه مدت نسبت داد. به‌طوری که پتاسیم رها شده در زمان ۵ ساعت، در طی ۲۰ روز دوباره جذب کانی می‌شود و سپس تا زمان ۶۰ روز مجدداً فرصت کافی می‌یابد تا از سطح و لبه‌های کانی به محلول آزاد شود و به این ترتیب، روند افزایشی خود را ادامه دهد تا به حالت یکنواخت برسد. علاوه بر این، با توجه به جدول ۲ مشاهده می‌گردد که اسید اگزالیک کمترین تأثیر را در رهاسازی



شکل ۲. روند آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی از کانی‌های بیوتیت (الف)، فلوگوپیت (ب)، موسکویت (ج)، فلدسپات یزد (د) و فلدسپات زنجان (ه) با زمان، تحت تأثیر اسید اگزالیک با غلظت‌های مختلف

اسید اگزالیک و اسید سیتریک بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد که اسید اگزالیک در مقایسه با سایر اسیدها، پتاسیم غیرتبادلی بیشتری آزاد کرده است و هم‌چنین رهاسازی پتاسیم در دو مرحله انجام شده است. در مرحله اول به دلیل خروج پتاسیم‌های موجود در لبه‌های کانی‌های خاک، سرعت آزادسازی بالا می‌باشد؛ اما در ادامه، رهاسازی با سرعت کمتری انجام می‌شود. بحرینی طوحان و همکاران (۲) سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی را در ۱۲ سری غالب خاک‌های زراعی استان گلستان توسط اسیدهای آلی و کلرید کلسیم بررسی کردند و نتیجه گرفتند که اسید آلی به‌طور میانگین میزان پتاسیم بیشتری نسبت به کلرید کلسیم رها کرده است. آنها هم‌چنین نشان دادند

پتاسیم غیرتبادلی در کانی فلدسپات زنجان داشته است. بنابراین، پایین بودن آزادسازی پتاسیم تحت تأثیر اسید اگزالیک در فلدسپات زنجان در مقایسه با سایر کانی‌ها، می‌تواند دلیل دیگری برای این موضوع باشد.

روند رهاسازی سریع‌تر پتاسیم با زمان در مراحل اولیه و سپس یکنواخت شدن آن در بسیاری از مطالعات رهاسازی، از جمله در مطالعات تو و همکاران (۲۰) دیده می‌شود. در این مطالعه، کانی‌های بیوتیت و فلوگوپیت ابتدا روند افزایشی شدید و سپس روند یکنواختی را داشتند. مهتا و همکاران (۱۳) نیز رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی را در چهار نوع خاک با مواد مادری و بافت متفاوت توسط غلظت‌های مختلفی از اسید نیتریک،

که رهاسازی پتاسیم در تمام خاک‌ها در مراحل اولیه سریع است و در مراحل بعدی با سرعت کمتری تا پایان آزمایش ادامه می‌یابد. ضرابی و همکاران (۳) نیز گزارش دادند که رهاسازی پتاسیم در مراحل اولیه در تمام خاک‌ها سریع است و در مراحل بعدی با سرعت کمتری تا انتهای آزمایش ادامه دارد و نتیجه گرفتند که عواملی مانند اندازه ذرات کانی‌های حاوی پتاسیم و شرایط محیطی خاک بر روی رهاسازی پتاسیم تأثیر می‌گذارند.

نتیجه‌گیری

کانی‌های مورد استفاده در این پژوهش، تحت تأثیر اسید اگزالیک، پتاسیم بین لایه‌ای خود را آزاد نمودند. در بین عوامل گوناگون، شاید بتوان نوع کانی را مهم‌ترین عامل در آزادسازی پتاسیم تلقی کرد. میکاهای سه‌جایی (بیوتیت و فلوگوپیت) به‌علت وجود Fe^{+2} و Mg^{+2} در ساختمان اکتاهدرال خود، غالباً سریع‌تر از میکاهای دوجایی (موسکویت) که حاوی Al^{+3} یا Fe^{+3} در لایه اکتاهدرال خود می‌باشند، تحت تأثیر اسید اگزالیک، پتاسیم خود را آزاد نمودند. فلدسپات‌های پتاسیم (زنجان و یزد) برخلاف بالا بودن پتاسیم کل آنها، به‌دلیل ساختار متراکم و مستحکم و همچنین نداشتن حالت لایه‌ای،

قادر به رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی قابل توجهی نبودند. تمام کانی‌های مورد مطالعه، تحت تأثیر تیمارهای اسید اگزالیک توانستند میزان پتاسیم محلول، تبادلی و غیرتبادلی بیشتری در مقایسه با نمونه‌های شاهد خود آزاد کنند. هم‌چنین از بین غلظت‌های به‌کار رفته برای اسید اگزالیک، غلظت ۱۰۰ میلی‌مولار، بیشترین تأثیر را در رهاسازی شکل‌های پتاسیم داشت. روند رهاسازی پتاسیم از کانی‌ها نشان داد که در مراحل اولیه سرعت رهاسازی بیشتر است، این یافته مؤید آن است که ابتدا پتاسیم از مناطق گوه‌ای شکل و لبه‌ای کانی‌ها آزاد می‌شود و پس از گذشت زمان، لبه‌های کانی‌ها از هم جدا شده و به‌تدریج پتاسیم ساختمانی از کانی‌ها رها می‌شود و در مرحله دوم، به‌علت افزایش فاصله پتاسیم درونی از لبه‌ها و قدرت جذب پتاسیم، رهاسازی با سرعت کمتری صورت می‌گیرد. به‌علت زیاد بودن غلظت‌های مورد استفاده، رهاسازی پتاسیم در اکثر کانی‌ها، در بازه زمانی آزمایش به تعادل کامل نرسید، بنابراین پیشنهاد می‌شود در مطالعات آینده، بازه زمانی طولانی‌تری در نظر گرفته شود. هم‌چنین، با توجه به تأثیر اندازه ذرات، پیشنهاد می‌شود که ذرات در حد سیلت ریز و رس نیز استفاده شود.

منابع مورد استفاده

- اسماعیل پورفرد، ن. و ج. گیوی. ۱۳۸۶. آزادشدن پتاسیم غیرتبادلی از کانی‌های میکای ذرات خاک تحت تأثیر اسیدهای آلی. مجموعه مقالات پانزدهمین همایش انجمن بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، ۲۴ و ۲۵ بهمن ماه، دانشگاه فردوسی مشهد.
- بحرینی طوحان، م.، الف. دردی‌پور و ع. موحدی‌نایینی. ۱۳۸۹. سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی با استفاده از اسید سیتریک و کلرید کلسیم رقیق در خاک‌های زراعی سری‌های غالب استان گلستان. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک ۵۳ (۱۴): ۱۲۶-۱۱۳.
- ضرابی، م.، م. جلالی و ش. مهدوی حاجیلویی. ۱۳۸۵. بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی و قابلیت جذب آن با استفاده از اسید مالیک در بعضی از خاک‌های استان همدان. مجله علوم کشاورزی ایران ۳۷ (۶): ۹۶۴-۹۵۱.
- نوروزی، س. و ح. خادمی. ۱۳۸۸. آزادسازی پتاسیم از موسکویت و فلوگوپیت توسط چند اسید آلی. مجله آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی) ۲۳ (۱): ۲۷۳-۲۶۳.
- Andrist-Rangel, Y., S. Hillier, I. Öborn, A. Lilly, W. Towers, A. Edwards and E. Paterson. 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.

6. Bakken, A. K., H. Gautneb and K. Myhr. 1997. Plant available potassium in rocks and mine tailings with biotite, nepheline and K-feldspar as K-bearing minerals. *Acta Agric. Scand., Sect. B, Soil and Plant Sci.* 47: 129-134.
7. Barman, A. K., C. Varadachari and K. Ghosh. 1991. Weathering of silicate minerals by organic acids. I. Nature of cation solubilisation. *Geoderma* 53: 45-63.
8. Goulding, K. W. T. 1984. The availability of potassium in soils to crops as measured by its release to a calcium-saturated cation exchange resin. *J. Agric. Sci. Camb.* 103: 265-275.
9. Helmke, P. A. and D. L. Sparks. 1996. Lithium, sodium and potassium. PP. 551-574. *In: D. L. Sparks, A.L. Page, P. A. Helmke, R. H. Loeppert, P. N. Sultanpour, M. A. Tabatabai, C. T. Jhonston, and M. E. Sumner (Eds.), Methods of Soil Analysis, part 2, Chemical and Microbiological Properties., Soil Sci. Soc. Am., WI. USA.*
10. Knudsen, D., G. A. Peterson and P. F. Pratt. 1982. Lithium, sodium and potassium. PP. 225-246. *In: A. L. Page, R. H. Miller and D. R. Keeney (Eds.), Methods of Soil Analysis, 2nd ed., Part 2, Chemical and Microbiological Properties, Am. Soc. Agron., Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI.*
11. Lian, B., B. Wang, M. Pan, C. Liu and H. Henry Teng. 2008. Microbial release of potassium from K-bearing minerals by thermophilic fungus *Aspergillus fumigatus*. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 72 :87-98.
12. Martin, W. H. and D. L. Sparks. 1985. On the behavior of nonexchangeable potassium in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 16: 133-162.
13. Mehta, S. C., P. K. Meel, K. S. Grewal and S. Mahendra. 1995. Release of non-exchangeable potassium in entisols. *J. Ind. Soc. Soil Sci.* 43: 351-356.
14. Ogaard, A. F. and T. Krogstad. 2005. Release of interlayer potassium in Norwegian grassland soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 168: 80-88.
15. Pohlman, A. and J. McColl. 1986. Kinetics of metal dissolution from forest soils soluble organic acids. *J. Environ. Qual.* 15: 86-92.
16. Simard, R. R., C. R. De Kimpe. and J. Zizka. 1992. Release of potassium and magnesium from soil fractions and its kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56:1421-1428.
17. 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.
18. Sparks, D. L. and P. M. Huang. 1985. Physical chemistry of soil potassium. PP. 201-276. *In: R.D. Munson. (Ed.), Potassium in Agriculture. ASA, CSSA, SSSA. Madison. WI.*
19. Strobel, W. 2001. Influence of vegetation on low molecular-weight carboxylic acids in soil solution, A review. *Geoderma.* 99: 169-198.
20. Tu, S. X., Z. F. Guo and J. H. Sun. 2007. Effect of oxalic acid on potassium release from typical Chinese soils and minerals. *Pedosphere.* 17: 1-10.
21. Wang, J. G., F. S. Zhang, X. L. Zhang and Y. P. Cao. 2000. Release of potassium from K-bearing minerals: Effect of plant roots under P deficiency. *Nutr. Cycl. Agroecosys.* 56: 45-52.
22. Wang, X., L. Qingman, H. Huafeng, T. Zhang and Y. Zhou. 2005. Dissolution of kaolinite induced by citric, oxalic, and malic acids. *J. Colloid Interf. Sci.* 290: 481-488.