

## رهاسازی شکل‌های محلول، تبادلی و غیرتبادلی پتابسیم در برخی از کانی‌های سیلیکاته پتابسیم‌دار تحت تأثیر اسید اگزالیک

حديث حاتمی<sup>۱</sup>، علیرضا کریمی<sup>\*۲</sup>، امیرفتون<sup>۱</sup> و حسین خادمی<sup>۱</sup>

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

### چکیده

اسیدهای آلی در افزایش زیست فراهمی عناصر غذایی خاک نقش مهمی دارند. این مطالعه به منظور تعیین تأثیر غلظت‌های مختلف اسید اگزالیک در آزادسازی شکل‌های محلول، تبادلی و غیرتبادلی پتابسیم در برخی از کانی‌های میکائی و فلدسپات پتابسیم و بررسی روند آزادسازی پتابسیم 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، ۲۰ و ۱۰۰ میلی‌مولا) 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 پتابسیم محلول، تبادلی و غیرتبادلی آزاد شده در این کانی‌ها، با استفاده از دستگاه فلیم فتومنتر اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که از بین غلظت‌های مختلف اسید اگزالیک، بیشترین غلظت اسید (۱۰۰ میلی‌مولا) توانسته است بیشترین مقدار پتابسیم محلول، تبادلی و غیرتبادلی را در تمام کانی‌ها آزاد نماید. بیشترین میزان پتابسیم محلول به مقدار ۰/۸۶ گرم بر کیلوگرم از کانی فلوگوپیت و بیشترین پتابسیم تبادلی و غیرتبادلی به ترتیب، به میزان ۰/۵۶ و ۰/۶۴ گرم بر کیلوگرم از کانی بیوتیت آزاد شد. کانی موسکویت با مقادیر ۰/۱۹، ۰/۷۴ و ۰/۴۱ گرم بر کیلوگرم به ترتیب کمترین آزادسازی پتابسیم محلول، تبادلی و غیرتبادلی را در بین کانی‌های مورد مطالعه داشت. به طور کلی روند رهاسازی پتابسیم 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 پتابسیم در نظر گرفته شود.

واژه‌های کلیدی: اسید اگزالیک، رهاسازی پتابسیم، کانی‌های پتابسیم‌دار، شکل‌های پتابسیم

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**

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 می‌گذارند (۱۷). منشأ اسیدهای آلی در خاک، تجزیه مواد آلی موجود در خاک (مانند بقایای گیاهان، قارچ‌ها و باکتری‌ها)، ترشحات ریشه و شستشوی برگ‌ها می‌باشند (۲۲).

تو و همکاران (۲۰) در آزمایشی با هدف تعیین اثر اسید اگزالیک بر آزادسازی پتاسیم از سه رده خاک مالی‌سول، اولتی‌سول و انتی‌سول در چین و چهار کانی پتاسیم‌دار بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت و میکروکلاین نتیجه گرفتند که پتاسیم استخراج شده از خاک با استفاده از اسید اگزالیک  $0/2$  مولار، مشابه استفاده از اسید نیتریک جوشان ۱ مولار می‌باشد و ترتیب آزاد شدن پتاسیم از کانی‌ها به صورت بیوتیت  $>$  فلوگوپیت  $>$  موسکویت  $>$  میکروکلاین و برای خاک‌ها به صورت مالی‌سول  $>$  انتی‌سول  $>$  اولتی‌سول است. ونگ و همکاران (۲۱) در یک مطالعه گلدانی اثر کانی‌های پتاسیم‌دار 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 کانی‌ها، در مقایسه با نمونه شاهد دارای وزن خشک و غلاظت پتاسیم بیشتری در ریشه می‌باشند. هم‌چنین این پژوهشگران رهاسازی پتاسیم را تحت تأثیر اسید مالیک و اسید تارتاریک، در اندازه‌های مختلف گنیس بررسی کردند و نشان دادند که با افزایش غلاظت اسید و کوچک‌تر شدن ذرات، میزان پتاسیم آزاد شده بیشتر می‌گردد. در یک مطالعه گلدانی دیگر، از پسمندی‌های معادن که حاوی کانی‌های پتاسیم‌دار بیوتیت، فلدسپات‌پتاسیم و نفلیت (نوعی شبه‌feldspat) بودند به عنوان کود پتاسیم در گیاه ذرت استفاده شد. نتایج نشان داد که فلدسپات‌پتاسیم 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

چهار شکل مختلف پتاسیم در خاک به ترتیب قابلیت استفاده بودن برای گیاهان و میکروب‌ها شامل پتاسیم محلول، تبادلی، غیرتبادلی (ثبت شده) و ساختمانی می‌باشند (۱۲ و ۱۸). تعادل موجود بین شکل‌های مختلف پتاسیم در خاک، منجر به تداوم تأمین پتاسیم می‌گردد. طبق پژوهش‌های انجام شده، حدود ۹۸ درصد از پتاسیم خاک در فلدسپات‌های پتاسیم و سیلیکات‌های لایه‌ای قرار دارد که این موضوع نشان‌دهنده اهمیت این کانی‌ها در تأمین پتاسیم مورد نیاز گیاه می‌باشد (۵). کانی‌های گروه فلدسپات، در تقسیم‌بندی کلی کانی‌های سیلیکات‌های در گروه سیلیکات‌های سه‌بعدی (Tectosilicate) قرار می‌گیرند. پتاسیم در فلدسپات‌های پتاسیم به وسیله پیوند کواوالانسی درون چارچوب بلورها متصل شده است و رهاسازی پتاسیم تحت تأثیر هوادیدگی صورت می‌گیرد. در میکاها که نوعی از سیلیکات‌های لایه‌ای (Phyllosilicate) ۲:۱ می‌باشند، پتاسیم به وسیله نیروهای الکتروستاتیک نگهداری می‌شود. رهاسازی پتاسیم از میکاها می‌تواند به وسیله دو فرآیند انحلال ساختار بلور و یا تبادل پتاسیم بین لایه‌ای با کاتیون آب‌پوشیده انجام شود (۱۴).

اسیدهای کربوکسیلیک با وزن مولکولی کم به صورت‌های آلیفاتیک مونو، دی و تری کربوکسیلیک و اسیدهای بنزوئیک جانشین شده در محلول خاک یافت می‌شوند که شامل کربن‌های اشباع نشده و گروه‌های هیدروکسی می‌باشند (۱۹). اسیدهای کربوکسیلیک بسته به تعداد گروه‌های کربوکسیلیک، می‌توانند بارهای منفی متفاوتی را حمل کنند و در نتیجه می‌توانند با کاتیون‌های فلزی موجود در محلول خاک، کمپلکس شوند (۱۱). به علاوه، دو فرآیند دیگر شامل تبادل لیگاندی و واکنش‌های پروتونه شدن نیز در رهاسازی کاتیون‌های فلزی توسط اسیدهای کربوکسیلیک نقش دارند (۱۶). غلاظت اسیدهای کربوکسیلیک در محلول خاک بین  $۰/۰۰۱$  تا  $۰/۰۰۱$  مول بر لیتر گزارش شده است. از جمله اسیدهای آلی آلیفاتیک خاک می‌توان به اسید اگزالیک، اسید سیتریک، اسید مالیک،

نشده است. بنابراین تحقیق حاضر با اهداف: ۱- بررسی تأثیر غلظت اسیداگزالیک بر آزادسازی شکل‌های محلول، تبادلی و غیرتبادلی پتاسیم در کانی‌های میکایی بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت و فلدسپات پتاسیم، ۲- مقایسه آزادسازی پتاسیم در کانی‌های موردنظر و ۳- بررسی روند زمان در آزادسازی پتاسیم انجام شد.

## مواد و روش‌ها

آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل و در دو تکرار انجام شد. تیمارهای آزمایش شامل پنج نوع کانی سیلیکاته پتاسیم‌دار (بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت و فلدسپات یزد و زنجان)، چهار سطح اسید اگزالیک (شاهد، ۱، ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌مولا) و چهار زمان (۵ ساعت، ۲۰، ۶۰ و ۹۰ روز) بودند. تجزیه و تحلیل‌های آماری توسط نرم‌افزار MSTAT-C و با استفاده از آزمون چنددامنه‌ای 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. کانی‌های بیوتیت و موسکویت از معادنی در همدان، فلوگوپیت از معادنی در ارومیه و فلدسپات‌های پتاسیم از معادنی در یزد و زنجان تهیه شدند. کانی‌ها آسیاب شده و کانی‌های عبور کرده از الک ۲۷۰ مش (با قطری کمتر از ۵۰ میکرون) برای انجام آزمایش انتخاب شدند. ترکیب عنصری کانی‌ها، به روش طیف‌سنگی فلورسنس پرتو ایکس (XRF) تعیین شد.

پس از تهیه محلول ۱۰۰ میلی‌مولا اسید اگزالیک، غلظت‌های ۱۰ و ۱ میلی‌مولا از غلظت ۱۰۰ میلی‌مولا اسید تهیه شدند. برای به حجم رساندن تمام محلول‌ها از نیترات سدیم ۰/۰۱ مولا استفاده گردید. نیترات سدیم، قدرت یونی را در تمام محلول‌ها یکسان نگه می‌دارد (۴). چند قطره کلروفورم برای جلوگیری از فعالیت‌های میکروبی قبل از به حجم رساندن محلول‌ها اضافه گردید. همچنین برای خنثی کردن اثر pH در آزادسازی پتاسیم، قبل از به حجم رساندن محلول‌ها، pH همه

با غلظت ۰/۰۱ مولا را بر آزادسازی پتاسیم از کانی‌های بیوتیت، موسکویت، میکروکلاین و ارتوکلاز برای مدت ۱ ساعت تا ۳۵ روز مورد بررسی قرار دادند و نتیجه گرفتند که توالی آزادسازی پتاسیم از این کانی‌ها به صورت بیوتیت > میکروکلاین = ارتوکلاز > موسکویت می‌باشد و اسید اگزالیک، پتاسیم بیشتری نسبت به اسید سیتریک آزاد کرده است. نوروزی و خادمی (۴) آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی در کانی‌های فلوگوپیت و موسکویت را توسط سه اسیدآلی اگزالیک، مالیک و سیتریک در یک دوره زمانی ۵ ساعت تا ۱۲۰ روز بررسی کردند. نتایج نشان داد که سرعت راهاسازی پتاسیم بسته به نوع اسیدهای آلی و ترکیب شیمیایی و ساختمان تبلور کانی‌های میکایی متفاوت است. اسید سیتریک با غلظت ۴۰۰۰ میکرومولا در بین سایر اسیدها پتاسیم بیشتری از کانی‌ها آزاد نمود و کانی فلوگوپیت در تمام تیمارها، پتاسیم بیشتری نسبت به کانی موسکویت آزاد نمود. اسماعیل‌پورفرد و گیوی (۱) آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی از کانی‌های میکایی موجود در ذرات مختلف خاک را تحت تأثیر اسیدهای آلی اگزالیک، مالیک و سیتریک در یک دوره ۲۰۰۰ ساعته مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنها نشان داد که مقدار پتاسیم غیرتبادلی تجمعی آزاد شده از ذرات در اندازه سیلت نسبت به سایر ذرات بیشتر بود و اسید اگزالیک نسبت به اسیدهای دیگر بیشترین میزان پتاسیم غیرتبادلی را آزاد نمود. با توجه به مطالب گفته شده، اسید اگزالیک در مقایسه با سایر اسیدهای آلی، در راهاسازی پتاسیم موفق‌تر بوده است. همچنین ونگ و همکاران (۲۲) نشان دادند که توالی ثابت سرعت آنیون‌های اگزالات، مالات و سوکسنتات به صورت  $K_{oxalate} > K_{succinate} > K_{malonate}$  می‌باشد که نشان‌دهنده اهمیت اسید اگزالیک در هوادیدگی کانی‌ها و آزادسازی عناصر غذایی (مانند پتاسیم) است.

اسیدهای آلی (بهویژه اسید اگزالیک)، نقش بسیار مهمی در راهاسازی پتاسیم غیرتبادلی دارند و این شکل از پتاسیم با سایر شکل‌های پتاسیم در حال تعادل می‌باشد؛ ولی تاکنون پژوهشی درباره اثر اسیدهای آلی بر شکل‌های 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).

به منظور اندازه‌گیری پتاسیم غیرتبدالی، ابتدا ۵۰۰ میلی‌گرم از هر یک از اندازه‌های کانی‌ها، توزین شد و داخل ارلن‌های ۵۰ میلی‌لیتری متقل 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 صاف شده اندازه‌گیری شد (پس از ریختن نمونه‌ها روی کاغذ صافی، محتويات هر ارلن چند بار توسط اسید نیتریک ۱/۰ مولار شسته شده و بر روی کاغذ صافی متقل شد). پتاسیم غیرتبدالی، با کم کردن مقدار پتاسیم عصاره‌گیری شده با اسید نیتریک مولار جوشان، از مجموع مقدار پتاسیم محلول و تبدالی 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، موسکوویت، فلدسپات زنجان و فلدسپات یزد به ترتیب ۹/۴۱، ۹/۷۹، ۱۰/۸۰، ۱۱/۸۰، ۱۳/۹۸ و ۱۳/۷۵ درصد می‌باشد (جدول ۱). کانی موسکوویت یک میکائی 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 موسکوویت، بیش از بیوتیت و فلوگوپیت است که این مسئله وجود آلومینیوم در لایه هشت وجهی میکاهای دوجایی را تایید می‌نماید. کانی‌های فلدسپات پتاسیم به عنوان تکتوسیلیکات دارای میزان  $SiO_2$  بیشتری در مقایسه با کانی‌های میکائی 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 ۱٪ مولار نیز تهیه شد که به عنوان 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 متقل 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 متقل 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، تبدالی و غیرتبدالی پتاسیم به ترتیب توسط آب‌مقطار، استات آمونیوم یک مولار در  $pH=7$  (۱۰) و اسید نیتریک یک مولار جوشان (۹) عصاره‌گیری شدند و با استفاده از دستگاه فلیم‌فتوتمتر 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 متقل گردید و ۵ میلی‌لیتر آب‌مقطار به هر ظرف اضافه شد. سپس، نمونه‌ها توسط یک تکان‌دهنده الکتریکی رفت و برگشته 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 فلیم‌فتوتمتر اندازه‌گیری شد.

برای اندازه‌گیری پتاسیم تبدالی به کانی توزین شده 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 کانی‌های مورد مطالعه به روش XRF

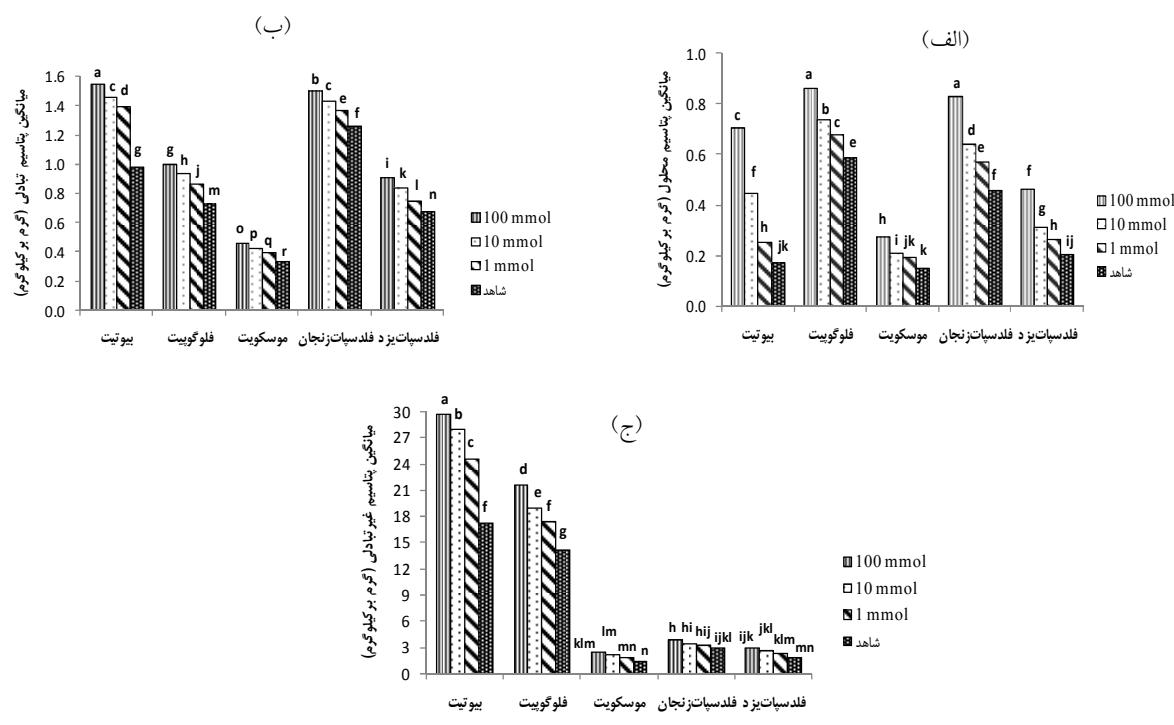
کانی	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	LOI*
بیوتیت	۴۱/۷	۱۴/۹	۱۲/۹	۱۱/۴	۹/۴	۰/۴	۰/۳	۷/۰۲	۰/۰۳	۱/۵
فلوگوپیت	۴۰/۷	۱۴/۷	۲۳/۸	۵/۵	۱۰/۸	۰/۹	۰/۲	۰/۰۵	۰/۱	۲/۷
موسکویت	۴۵/۷	۳۲/۶	۰/۱	۲/۵	۱۱/۸	۰/۱	۰/۶	۰/۰۶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

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

میلی‌مولار و نمونه شاهد در کانی فلوگوپیت، به ترتیب، مشابه غلظت‌های ۱۰۰ میلی‌مولار کانی بیوتیت و ۱ میلی‌مولار کانی فلدسبات زنجان بود که این مطلب می‌تواند نشان‌دهنده بالا بودن پتاسیم محلول در کانی فلوگوپیت باشد. با توجه به شکل ۱-ب، در هر یک از کانی‌های مورد مطالعه، بین نمونه شاهد و غلظت‌های اسید اگزالیک، تفاوت معنی‌داری مشاهده شد؛ اما بین نمونه شاهد کانی بیوتیت و غلظت ۱۰۰ میلی‌مولار در کانی فلوگوپیت و همچنین بین غلظت‌های ۱۰ میلی‌مولار در کانی‌های بیوتیت و فلدسبات زنجان، تفاوت معنی‌داری از نظر آماری وجود نداشت.

شکل ۱-ج رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی را در کانی‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. همانند پتاسیم تبادلی، پتاسیم غیرتبادلی نیز در هر یک از کانی‌های مورد مطالعه، بین نمونه شاهد و غلظت‌های اسید اگزالیک، تفاوت معنی‌داری وجود دارد. بین نمونه شاهد کانی بیوتیت و غلظت ۱ میلی‌مولار کانی فلوگوپیت، اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد. همچنین، در هر کدام از کانی‌های موسکویت، فلدسبات زنجان و فلدسبات یزد، بین غلظت‌های ۱۰۰ و ۱۰ میلی‌مولار آنها اختلاف معنی‌داری مشاهده نگردید. به طور کلی، از نظر مقدار رهاسازی پتاسیم، تحت تأثیر غلظت‌های مختلف اسید اگزالیک می‌توان روند میکای دوجایی (موسکویت) > فلدسبات‌های پتاسیم (زنجان و یزد) > میکاهای سه‌جایی (بیوتیت، فلوگوپیت) را پیشنهاد کرد. لازم به ذکر است که روند گفته شده، مربوط به مقدار پتاسیم آزاد شده می‌باشد و ارتباطی با تأثیر اسید اگزالیک بر

مقدار پتاسیم محلول، تبادلی و غیرتبادلی آزاد شده تحت تأثیر اسید اگزالیک با غلظت‌های مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است. 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 در غلظت ۱۰۰ میلی‌مولار اسید در کانی فلوگوپیت و کمترین میزان آن به مقدار ۰/۱۹ گرم بر کیلوگرم در غلظت ۱ میلی‌مولار اسید در کانی موسکویت مشاهده شد. همچنین بیشترین پتاسیم تبادلی و غیرتبادلی نیز به میزان ۱/۵۶ و ۲۹/۶۴ گرم بر کیلوگرم در تیمار ۱۰۰ میلی‌مولار اسید و در کانی بیوتیت وجود داشت و کمترین پتاسیم تبادلی و غیرتبادلی به مقدار ۰/۳۴ و ۱/۴۱ گرم بر کیلوگرم در تیمار ۱ میلی‌مولار اسید در کانی موسکویت مشاهده گردید. بنابراین، در تمام شکل‌های پتاسیم و در همه غلظت‌ها، کانی موسکویت، کمترین میزان پتاسیم را آزاد کرده است؛ به گونه‌ای که در غلظت ۱ میلی‌مولار، میزان پتاسیم محلول کانی موسکویت با نمونه شاهد، دارای تفاوت معنی‌دار نمی‌باشد و این در حالی است که کانی‌های فلدسبات در این غلظت با نمونه شاهد خود، تفاوت معنی‌داری نشان داده (شکل ۱-الف). نکته مهم دیگری که در شکل ۱-الف وجود دارد، این است که بین غلظت‌های ۱۰۰ میلی‌مولار در کانی‌های فلوگوپیت و فلدسبات زنجان، تفاوت معنی‌داری مشاهده نشد. همچنین میزان آزادسازی پتاسیم محلول در غلظت‌های ۱



شکل ۱. میانگین پتانسیم محلول (الف)، تبادلی (ب) و غیرتبادلی (ج) آزاد شده تحت تأثیر اسید اگزالیک با غلظت‌های مختلف در کانی‌های بیوتیت، فلوگوپیت، موسکوپیت، فلدرسپات زنجان و فلدرسپات یزد (میانگین‌های دارای حرف مشترک در سطح ۵٪ دارای اختلاف معنی‌دار نمی‌باشند)

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

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

نسبت پتانسیم آزاد شده توسط اسید اگزالیک 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 اگزالیک، بیشترین تأثیر را در رهاسازی شکل‌های محلول و تبادلی پتانسیم، بر کانی بیوتیت داشته است؛ اما

جدول ۲. نسبت پتاسیم آزاد شده توسط اسید اگزالیک ۱۰۰ میلی‌مولار در مقایسه با نمونه شاهد، در کانی‌های بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت، فلدسپات زنجان و فلدسپات یزد

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

موسکویت، Al می‌باشد. حلالیت (Fe(II) و Mg ساختمانی در فلوگوپیت و بیوتیت از طریق حمله یون‌های هیدرونیوم و واکنش‌های کمپلکس‌کنندگی با لیگاند اگزالات، بسیار بیشتر از حللالیت Al موجود در ساختمان موسکویت است. این واکنش‌ها منجر به آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی بیشتری از ساختمان فلوگوپیت و بیوتیت در مقایسه با موسکویت می‌گردد (۴).

کمبودن میزان آزادسازی پتاسیم در کانی‌های فلدسپات را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که با افزایش درجه پلیمریزه شدن سیلیکات‌ها، پایداری کانی افزایش می‌یابد. فلدسپات‌های پتاسیم از جمله سیلیکات‌های سه‌بعدی، دارای ساختار بسیار متراکم و پیوندهای کووالانس می‌باشند. بنابراین، میزان حللالیت آنها کم است. برداشته شدن یون‌های فلزی که در ساختمان این کانی‌ها وجود دارد، منجر به تضعیف ساختار کانی‌ها و در نتیجه انحلال آنها می‌گردد؛ اما از آنجا که دسترسی به این یون‌ها به احاطه شدن آنها توسط مولکول‌های آب در چارچوب آلومینوسیلیکات‌ها وابسته است، انحلال آنها محدود به سطح می‌شود (۷). بهمین دلیل، میزان پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده در فلدسپات‌ها در مقایسه با سایر کانی‌های مورد مطالعه کمتر است. در مورد زیاد بودن شکل‌های محلول و تبادلی فلدسپات‌ها می‌توان گفت که این افزایش تا حدی به دلیل آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی تحت تأثیر اسید اگزالیک بوده است (جدول ۲)، اما این کانی‌ها خود دارای شکل‌های محلول و تبادلی بالایی می‌باشند. بالا بودن پتاسیم محلول و تبادلی در نمونه شاهد کانی‌های فلدسپات، می‌تواند تا حدودی تایید کننده

رهاسازی پتاسیم داشته‌اند (جدول ۲)، این روند به صورت فلدسپات‌های پتاسیم (زنجان و یزد) > میکای دوجایی (موسکویت) > میکاهای سه‌جایی (بیوتیت، فلوگوپیت)، است. به عبارت دیگر تأثیری که اسید اگزالیک، بر رهاسازی پتاسیم از کانی موسکویت در مقایسه با نمونه شاهد دارد؛ تقریباً به اندازه میکاهای سه‌جایی می‌باشد ولی مقدار پتاسیم آزاد شده از کانی موسکویت کمتر از میکاهای سه‌جایی می‌باشد.

طبق نظریه پولمن و مک‌کول (۱۵) توانایی اسیدهای آلی در آزادسازی پتاسیم از خاک و کانی‌ها 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، گروه‌های 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، جهت‌گیری گروه هیدروکسیل ساختمانی، موقعیت و محل بار لایه‌ای، درجه تحلیله پتاسیم و بار لایه‌ای حاصل از جانشینی هم‌شکل در کانی‌های میکایی نیز نقش مهمی در آزادسازی پتاسیم از کانی‌ها دارند (۱۷). گروه‌های هیدروکسیل موجود در لایه اکتاهدرال میکاهای دوجایی به سمت فضای خالی موجود در این لایه می‌روند؛ بنابراین پتاسیم با قدرت زیادی نگهداری می‌شود. اما در میکاهای سه‌جایی به دلیل فاصله کمتری که بین گروه‌های هیدروکسیل لایه اکتاهدرال وجود دارد، پتاسیم بین لایه‌ها دارای پایداری کمی می‌باشد و سبب آزادسازی پتاسیم بیشتری می‌شود (۱۸). علاوه بر این، کاتیون‌های غالب در لایه اکتاهدرال کانی‌های بیوتیت و فلوگوپیت، Fe(II) و Mg و در کانی

میلی مولار و بهویژه ۱۰۰ میلی مولار، بین زمان‌های ۶۰ تا ۹۰ روز مجدد افزایش می‌یابد؛ علت احتمالی آن می‌تواند زیاد بودن غلظت‌های بهکار رفته در این پژوهش باشد که قادر است میزان پتابسیم غیرتبدالی 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 پتابسیم غیرتبدالی کمتری است، افزایش شبیه مربوط به غلظت ۱۰۰ میلی مولار، در بازه زمانی ۶۰ تا ۹۰ روز، در این کانی کمتر می‌باشد.

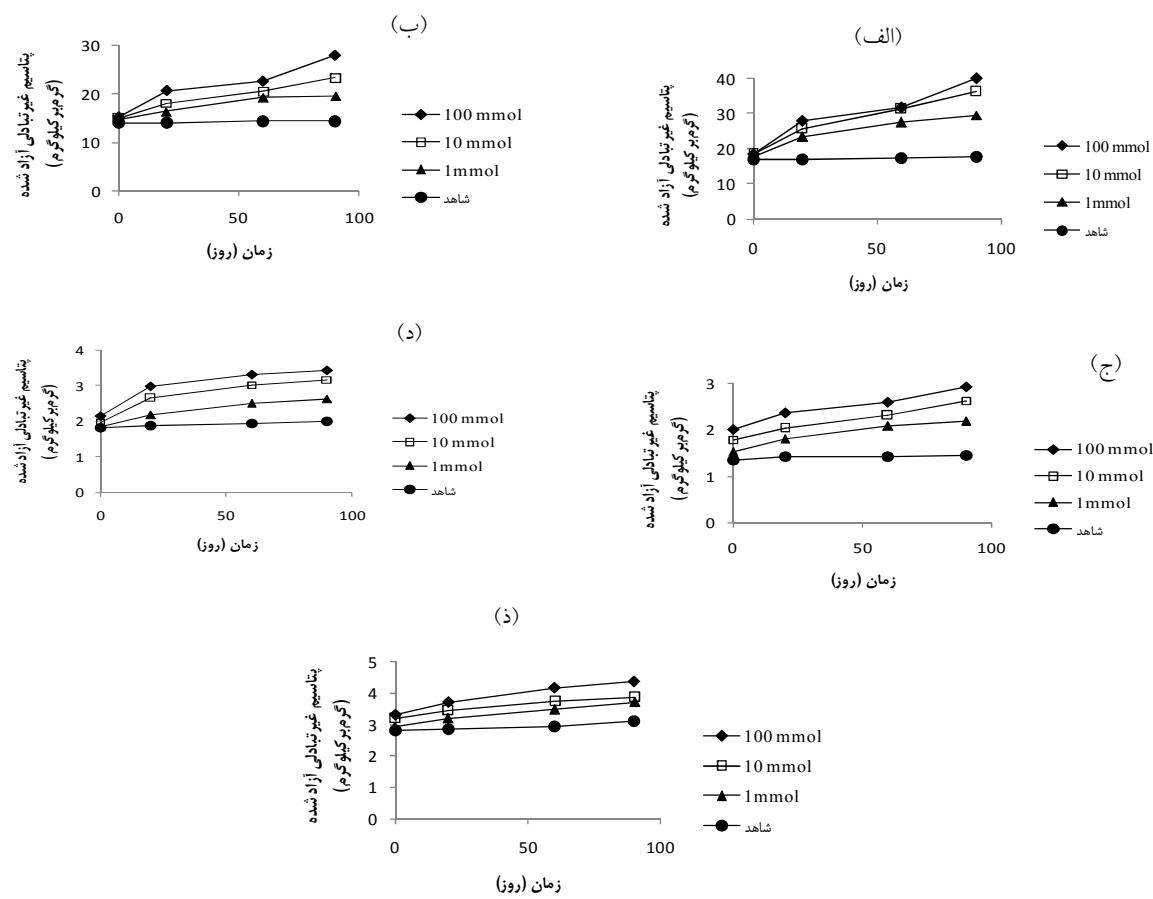
کانی‌های فلدسپات یزد و فلدسپات زنجان نیز تقریباً رفتاری مشابه با کانی‌های میکایی نشان می‌دهند (شکل ۲-د و ذ). با توجه به این که فلدسپات‌های پتابسیم، قادر حالت لایه‌ای و هم‌چنین دارای استحکام ساختاری می‌باشند؛ پس از رهاسازی پتابسیم‌های موجود در لبه و سطح کانی، میزان رهاسازی این کانی‌ها در بازه زمانی آزمایش تقریباً به تعادل می‌رسد. هم‌چنین، از آن‌جا که ابتدا پتابسیم‌های موجود در لبه کانی آزاد می‌شوند؛ بنابراین در کانی‌های آغازین آزمایش مشاهده گردد. این روند در منحنی در زمان‌های آغازین آزمایش مشاهده شده است. کانی فلدسپات یزد به خوبی مشاهده می‌شود؛ اما در کانی فلدسپات زنجان، شبیه 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 ثبت شدن بخشی از پتابسیم آزاد شده از کانی در زمان‌های کوتاه مدت نسبت داد. به طوری که پتابسیم رها شده در زمان ۵ ساعت، در طی ۲۰ روز دوباره جذب کانی می‌شود و سپس تا زمان ۶۰ روز مجددًا فرست 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

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 پتابسیم محلول و تبدالی بهدلیل پتابسیم کل بالایی باشد که این کانی‌ها دارند.

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

با توجه به این که روند زمان در شکل‌های محلول، تبدالی و غیرتبدالی پتابسیم، در کانی‌های مورد مطالعه، تقریباً مشابه یکدیگر بود، تنها نمودارهای مربوط به پتابسیم غیرتبدالی نشان داده شده‌اند.

روند رهاسازی پتابسیم غیرتبدالی برای کانی‌های بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت، فلدسپات یزد و فلدسپات‌زنجان به عنوان تابعی از زمان، تحت تأثیر اسید اگزالیک با غلظت‌های مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. مطالعات نشان می‌دهند که رهاسازی پتابسیم در دو مرحله انجام می‌شود. مرحله اول، مربوط به رهاسازی پتابسیم از مناطق گوهای و لبه‌های کانی می‌باشد. با پیش‌روی رهاسازی، لبه‌های کانی‌های میکایی از هم جدا می‌شوند و پتابسیم‌های بین لایه‌ای موجود در ساختمان این کانی‌ها رها می‌شوند. به علت وجود فاصله بیشتر پتابسیم‌های درونی از لبه‌ها و قدرت جذب پتابسیم، رهاسازی در مرحله دوم با سرعت و پخشیدگی کمتری صورت می‌گیرد (۸ و ۱۳). اگر آزادسازی پتابسیم غیرتبدالی خیلی زیاد و شدید باشد؛ احتمال تخریب کانی‌های پتابسیمی وجود دارد. روند گفته شده برای آزادسازی پتابسیم، 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 شبیه تندتری می‌باشند که نشان‌دهنده بالا بودن سرعت رهاسازی تا این زمان است؛ اما پس از آن، سرعت رهاسازی کاهش می‌یابد و در غلظت ۱ میلی مولار تقریباً تا پایان زمان آزمایش ثابت باقی می‌ماند. در مقابل، شبیه نمودارهای ۱۰



شکل ۲. روند آزاد شدن پتانسیم غیرتبادلی از کانی‌های بیوتیت (الف)، فلوگوپیت (ب)، موسکویت (ج)، فلدسپات بزد (د) و فلدسپات زنجان (ذ) 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، پتانسیم غیرتبادلی بیشتری آزاد کرده است و هم‌چنین رهاسازی پتانسیم در دو مرحله انجام شده است. در مرحله اول به دلیل خروج پتانسیم‌های 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 پتانسیم غیرتبادلی را در ۱۲ سری غالب خاک‌های زراعی استان گلستان توسط اسیدهای آلی و کلرید کلسیم بررسی کردند و نتیجه گرفتند که اسید آلی به طور میانگین میزان پتانسیم بیشتری نسبت به کلرید کلسیم رها کرده است. آنها هم‌چنین نشان دادند

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

روند رهاسازی سریع تر پتانسیم 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 پتانسیم غیرتبادلی را در چهار نوع خاک با مواد مادری و بافت متفاوت توسط غلظت‌های مختلفی از اسید نیتریک،

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

که رهاسازی پتانسیم در تمام خاک‌ها در مراحل اولیه سریع است و در مراحل بعدی با سرعت کمتری تا پایان آزمایش ادامه می‌یابد. ضرایب و همکاران (۳) نیز گزارش دادند که رهاسازی پتانسیم 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 پتانسیم و شرایط محیطی خاک ببر روی رهاسازی پتانسیم تأثیر می‌گذارند.

### نتیجه‌گیری

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

### منابع مورد استفاده

۱. اسماعیل پورفرد، ن. و ج. گیوی. ۱۳۸۶. آزادشدن پتانسیم غیرتبادلی از کانی‌های میکای ذرات خاک تحت تأثیر اسیدهای آلی. مجموعه مقالات پانزدهمین همایش انجمن بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۲۴ و ۲۵ بهمن ماه، دانشگاه فردوسی مشهد.
۲. بحرینی طوحان، م. الف. دردی پور وع. موحدی نایینی. ۱۳۸۹. سرعت رهاسازی پتانسیم 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): ۱۲۶-۱۱۳.
۳. ضرایب، م.، م. جلالی و ش. مهدوی حاجیلوی. ۱۳۸۵. بررسی سرعت رهاسازی پتانسیم غیرتبادلی و قابلیت جذب آن با استفاده از اسید مالیک در بعضی از خاک‌های استان همدان. مجله علوم کشاورزی ایران (۶): ۹۶۴-۹۵۱.
۴. نوروزی، س. و ح. خادمی. ۱۳۸۸. آزادسازی پتانسیم از موسکویت و فلوگوپیت توسط چند اسید آلی. مجله آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی) (۲۳): ۲۷۳-۲۶۳.
5. 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 calciumsaturated 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. Loepert, 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*, 2<sup>nd</sup> 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 fumigates. *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.