مجله تحقيقات آب و خاک ايران (۴۲) ۲، ۱۳۹۰ (۱۷۳-۱۶۳)

سينتيک رهاسازي پتاسيم از موسکويت و فلوگوپيت با اسيدهاي آلي

سميرا نوروزي[۱]، حسين خادمي[۲]* و مهران شيرواني[۳]
[۱] دانش آموخته کارشناسي ارشد،[۲] استاد و [۳]استاديار، گروه خاکشناسي دانشکده کشاورزي دانشگاه صنعتي اصفهان
تاريخ دريافت: ۱۳۸۸/۱۰/۱- تاريخ تصويب: ۱۳۹۰/۴/۱۵)

چکيده

سرعت رهاسازي پتاسيم از کاني‌هاي ميکايي اهميت به‌سزايي در تأمين پتاسيم گياهان دارد. اين مطالعه به‌منظور انتخاب بهترين معادله سينتيکي توصيف‌کننده روند رهاسازي پتاسيم از کاني‌هاي ميکايي تحت تأثير اسيدهاي آلي انجام شد. موسکويت و فلوگوپيت تحت تأثير اسيدهاي آلي سيتريک، مالیک و اگزاليک با غلظت‌هاي صفر، ۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ ميکرومولار در شش دوره زماني قرار گرفته و مقدار پتاسيم رهاشده از اين کاني‌ها با فليم‌فتومتر اندازه گيري شد. معادلات سينتيکي شبه مرتبه دوم، ايلوويچ، تابع تواني و پخشيدگي پارابوليکي براي برازش داده‌ها استفاده شدند. نتايج نشان داد که سرعت رهاسازي پتاسيم به نوع اسيدهاي آلي و کاني‌هاي ميکايي بستگي دارد. معادله پخشيدگي پارابوليکي بهترين برازش را به داده‌هاي رهاسازي پتاسيم از کاني‌هاي موسکويت و فلوگوپيت تيمارشده با اسيد آلي اگزاليک يافت. در مقابل، معادلات ايلوويچ و تابع تواني قادر به توصيف رهاسازي پتاسيم از کاني فلوگوپيت تيمارشده با اسيدهاي آلي سيتريک و مالیک بودند.

واژه‌هاي کليدي: معادلات سينتيکي، کاني‌هاي ميکايي، اسيد اگزاليک، اسيد مالیک، اسيد سيتريک

مقدمه

در اواسط قرن هفدهم ميلادي پتاسيم به‌عنوان عنصر ضروري در رشد گياهان شناخته شد (Russel, 1961). چهار شکل مختلف پتاسيم در خاک به ترتيب سهل‌الوصول‌بودن براي گياهان و ميکروب‌ها عبارتند از: پتاسيم محلول، تبادلي، غيرتبادلي (تثبيت‌شده) و ساختماني (Martin and Sparks, 1985; Sparks and Huang, 1985). وجود تعادل بين اين چهار منبع باعث مي‌شود که کاهش غلظت پتاسيم محلول در اثر جذب گياه، به‌وسيله شکل‌هاي ديگر پتاسيم جبران شود (Jalali, 2006). نقش پتاسيم غيرتبادلي در تغذيه گياه کاملاً به اثبات رسيده بطوريکه، حتي برخي آن را منبع عمده تأمين پتاسيم براي گياه دانسته‌اند (Sparks, 1986). مقدار پتاسيم غيرتبادلي در خاک‌ها به‌طور قابل‌توجهي به مقدار و نوع کاني‌هاي موجود در خاک بستگي دارد. پتاسيم غيرتبادلي در مناطق گوه‌اي‌شکل لبه‌ها و نيز در حفره‌هاي شش وجهي واقع بين ورقه‌هاي تتراهدرال لايه‌هاي مجاور ايليت، ورميکوليت و ساير کاني‌هاي حد واسط نگهداري مي‌شود. مهم‌ترين کاني‌هاي پتاسيم‌دار در خاکها، ميکاها، فلدسپارها و ورميکوليت‌ها مي‌باشند (Malakouti and Riazi Hamedani, 1991). منشأ ميکا در بيشتر خاک‌ها اساساً از مواد مادري است که با گذشت زمان به کاني‌هاي ديگر هوادیده مي‌شوند. خاک‌هاي نواحي خشک و نيمه‌خشک به‌علت وجود کاني‌هاي بيوتيت و موسکويت عمدتاً حاوي مقادير زيادي پتاسيم غيرتبادلي و ساختماني هستند. ساختمان ميکاي حاوي پتاسيم شامل لايه‌هاي ۲:۱ با بار لايه‌اي زياد است که توسط يون‌هاي پتاسيم در کنار يکديگر نگه داشته شده‌اند (Sparks and Huang, 1985). رهاشدن پتاسيم غيرتبادلي زماني اتفاق مي‌افتد که مقدار پتاسيم تبادلي و محلول از طريق جذب گياهي، آبشويي و يا افزايش فعاليت ميکروبي کاهش يابد (Sparks, 1987). سرعت رهاشدن پتاسيم غيرتبادلي به مقدار ميکاي موجود، سطح تماس کاني با محلول خاک و فاصله‌اي که پتاسيم بايد در فضاي بين‌لايه‌اي طي کند تا به لبه خارجي ذره برسد بستگي دارد (Medvedeva, 1983). رهاشدن پتاسيم از ميکا تا رسيدن به غلظت بحراني پتاسيم در محلول ادامه مي‌يابد که اين غلظت بحراني براي ميکاي تري‌اکتاهدرال بيشتر از ميکاي دي‌اکتاهدرال است (Malakouti et al., 2005).

تبادل پتاسيم در کاني‌ها و خاک‌ها مي‌تواند از دو جنبه ترموديناميکي و سينتيکي مورد توجه قرار گيرد. اگرچه مطالعات تعادلي، اطلاعات باارزشي در مورد فهم رفتار پيچيده پتاسيم در سيستم‌هاي غيرهمگن به ما مي‌دهد، اما در مورد سرعت و مکانيزم فرآيند تبادل پتاسيم اطلاعاتي در اختيار نمي‌گذارد. به‌علاوه بررسي‌هاي ترموديناميکي پيرامون پتاسيم خاک، اغلب براي شرايط مزرعه قابل استفاده نمي‌باشد. اگر چه حالت‌هاي

* پست الکترونيک نويسنده مسئول: hkhademi@cc.iut.ac.ir

شبه‌تعادلي در تبادل پتاسيم مي‌تواند در آزمايشگاه حاصل شود، ولي اين شرايط به‌ندرت در خاک مزرعه حاصل مي‌شوند (Sparks, 1999). بنابراين دو دليل مهم براي بررسي سرعت فرآيندهاي شيميايي خاک ذکر مي‌شود که عبارتنداز: ۱) تعيين اينکه چگونه واکنش‌ها به حالت تعادل مي‌رسند. ۲) بدست آوردن اطلاعات در مورد مکانيزم واکنش (Sparks, 1989).

تا کنون عصاره‌گيرهاي مختلفي از جمله اسيدهاي معدني، اسيدهاي آلي، رزين تبادل کاتيوني، جريان الکتريسيته، تترافنيل‌بران‌سديم و نمک‌هاي معدني جهت بررسي سرعت و روند رهاسازي پتاسيم از خاک‌ها، اجزاي خاک و کاني‌هاي رسي توسط محققان مختلف مورد استفاده قرار گرفته است (Dhillon and Dhillon, 1990; Cox et al., 1999; Jalali, 2005). از اين ميان، اسيدهاي آلي که کمتر مورد توجه قرار گرفته‌اند، از طريق تشکيل کمپلکس‌هاي آلي-فلزي، هواديدگي کاني‌ها را آسان مي‌سازند. اسيدهاي کربوکسيليک با وزن مولکولي کم، به صورت‌هاي منو، دي و تري کربوکسيليک در محلول خاک يافت مي‌شوند (Strobel, 2001) و حداکثر وزن مولکولي آنها ۳۰۰ مي‌باشد. غلظت اين اسيدها در محلول خاک‌هاي مختلف بين ۵۰ تا ۵۰۰۰ ميکرومولار گزارش شده است (Fox, 1995). از بين اين اسيدهاي آلي، اگزاليک، سيتريک و مالیک معمول‌تر بوده و به مقدار زيادتري نسبت به ساير اسيدها در محلول خاک وجود دارند و بر حرکت و وضعيت پتاسيم در خاک‌ها اثر مي‌گذارند (Song and Huang, 1988). اصلي‌ترين منبع اين اسيدها در محلول خاک متابوليت‌هايي است که از تجزيه مواد آلي در لايه سطحي خاک به‌وجود مي‌آيند، همچنين اين اسيدها حاصل ترشحات ريشه گياهان و ميکروارگانيزم‌ها مي‌باشند (Strobel, 2001). اسيدهاي آلي با وزن مولکولي کم به‌عنوان ليگاند عمل کرده و غلظت کل کاتيون‌هاي حل‌شده مانند آلومينيوم و آهن را در محلول خاک از طريق کمپلکس‌کردن کاتيون‌هاي فلزي افزايش مي‌دهند (Hue et al.,1986; Fox, 1995; Drever and Stilling, 1997).

در آزمايشي با هدف تعيين اثر اسيد اگزاليک بر عصاره‌گيري و رهاسازي پتاسيم از خاک‌ها و کاني‌ها از سه خاک با فراواني زياد در چين (مالي‌سولز، انتي‌سولز و اولتي‌سولز) و چهارکاني حاوي پتاسيم استفاده شد. نتايج نشان داد که پتاسيم استخراج‌شده از خاک با استفاده از اسيد اگزاليک ۰/۲ مولار شبيه به استفاده از اسيد نيتريک جوشان ۱ مولار بوده و بهترين معادله سينتيکي برازش‌شده براي رهاسازي پتاسيم پخشيدگي پارابوليکي ($y = a + b\sqrt{t}$) بود که در آن a و b ثابت معادله و t .زمان صرف‌شده مي‌باشد. ترتيب سرعت رهاشدن پتاسيم از کاني‌ها به‌صورت: بيوتيت > فلوگوپيت >> موسکويت > ميکروکلين و براي خاک‌ها به‌صورت مالي سولز > انتي سولز > اولتي سولز بود (Tu et al., 2007). در آزمايشي اثر اسيدهاي آلي اگزاليک و سيتريک با غلظت ۰/۰۱ مولار بر رهاسازي پتاسيم از کاني‌هاي بيوتيت، موسکويت، ميکروکلين و ارتوکلاز با اندازه‌هاي ۵۰-۲۰ ميکرون براي مدت ۱ ساعت تا ۳۰ روز مورد بررسي قرار گرفت و نتايج نشان دادند که سرعت رهاسازي پتاسيم بسته به نوع اسيدهاي آلي، ترکيب شيميايي و ساختمان کاني‌هاي حاوي پتاسيم مختلف است (Song and Huang, 1988).

استفاده از اسيدهاي آلي جهت عصاره‌گيري پتاسيم غيرتبادلي عمل ريشه را در جذب پتاسيم در حين کشت شبيه-سازي مي‌کند. مکانيزم اثر اسيدهاي آلي به تفکيک يون هيدرونيوم و همچنين تشکيل کمپلکس ليگاند آلي در محلول اسيد نسبت داده مي‌شود. بدين نحو که مولکول‌هاي سبک وزن اسيدهاي آلي که داراي گروه‌هاي عامل COOH و OH مي‌باشند، تمايل به تشکيل کمپلکس با بعضي از يون‌هاي فلزي در ساختار کاني دارند و تجزيه کاني‌ها را تشديد مي‌کنند. ضمناً ضعيف-شدن پيوند فلز- اکسيژن به‌ويژه در ساختمان اکتاهدرال‌ها به-علت پروتونه‌شدن گروههاي OH و تشکيل کمپلکس دروني ليگاندهاي آلي با اين فلزات باعث افزايش حلاليت کاني مي‌گردد. سرعت رهاسازي پتاسيم متأثر از نوع اسيد و مقدار آن مي‌باشد (Jones, 1998). چندين عامل بر سرعت انحلال کاني‌هاي خاک و به تبع آن رهاسازي پتاسيم اثرگذار مي‌باشند که عبارتند از: سرعت پخشيدگي اسيدهاي آلي از محلول به محل واکنش در سطح کاني و سرعت پخشيدگي محصولات از محل انجام واکنش به تودة محلول، زمان تماس بين اسيدهاي آلي و سطح کاني، درجه تفکيک اسيدهاي آلي، موقعيت و نوع گروه‌هاي عامل و تمايل اسيدهاي آلي در تشکيل کمپلکس با فلزات (Russel, 1961).

در تحقيقي سينتيک رهاسازي پتاسيم در خاک‌هايي با کاني‌هاي غالب متفاوت و در حضور اسيدهاي آلي مختلف مورد مطالعه قرار داده شد. محققان مشاهده نمودند که رهاسازي تجمعي پتاسيم به‌وسيله اين اسيدها همبستگي خوبي با مقدار پتاسيم غيرتبادلي دارد. همچنين از بين معادلات سينتيکي مختلف معادله پخشيدگي پارابوليکي به‌خوبي رهاسازي پتاسيم را توجيه نمود، هر چند که معادله مرتبه اول نيز در توجيه رهاسازي موفق بود (Srinivasarao et al., 1997). در تحقيقي بر روي سينتيک رهاسازي پتاسيم غيرتبادلي با استفاده از اسيد سيتريک مشاهده شد که معادله مرتبه صفر رهاسازي پتاسيم را توجيه مي‌کند (Sadusky et al., 1987). Hosseinpour (1999) با انتخاب نمونه‌هاي خاک سطحي از استان‌هاي اصفهان و

چهارمحال بختياري طي ۲۵۰۰ ساعت انكوباسيون، روند رهاسازي پتاسيم غيرتبادلي را توسط اسيد سيتريک ۰/۵ ميلي-مولار در سه جزء سيلت، رس و كل خاک مورد مطالعه قرار داد. وي دريافت كه با توجه به طيف گسترده‌اي از خصوصيات فيزيكي و شيميايي خاک‌هاي مورد مطالعه، ميزان رهاسازي متغير است. همچنين معادلات پخشيدگي پارابوليكي، مرتبه اول و تواني با توجه به ضريب تبيين بزرگتر و خطاي استاندارد تخمين كمتر، توانستند به‌نحو بهتري رهاسازي پتاسيم را توجيه نمايند.

بيشتر مطالعات در مورد اثر اسيدهاي آلي روي حلاليت، غلظت‌هاي بسيار بالايي از اسيدها و تركيبات آلي را نسبت به غلظت معمول آنها در محلول خاک و آب‌هاي طبيعي به‌كار برده‌اند و در برخي مطالعات pH كنترل نشده است كه اين مسائل مشكلاتي براي جداكردن اثر pH از اثر كمپلكس‌هاي ليگاندهاي آلي سطح به‌وجود مي‌آورد (Zhang and Bloom, 1999). مقدار قابل‌ملاحظه‌اي كاني‌هاي پتاسيم‌دار در اكثر خاک‌هاي ايران به‌خصوص در مناطق خشک و نيمه‌خشک وجود دارد (Hosseinpour, 1999)، ولي تحقيقات جامعي پيرامون تأثير اسيدهاي آلي مترشحه از ريشه گياه و ميكروارگانيسم‌ها در رهاسازي پتاسيم و هواديدگي كاني‌هاي ميكايي صورت نگرفته است. نتايج اين تحقيقات مي‌تواند به مديريت بهتر پتاسيم و استفاده از كودهاي پتاسيمي در طول دوره رشد گياهان كمک شاياني نمايد. لذا تحقيق حاضر با هدف بررسي و مقايسه انواع مدل‌هاي سينتيكي در رهاسازي پتاسيم از كاني‌هاي موسكويت و فلوگوپيت تحت تأثير اسيدهاي آلي صورت گرفت.

مواد و روش‌ها

اين آزمايش به‌صورت فاكتوريل در قالب طرح كاملاً تصادفي در سه تكرار انجام شد. فاكتورهاي آزمايش عبارت از دو نوع ميكا (موسكويت و فلوگوپيت)، سه نوع اسيد آلي شامل اگزاليک، سيتريک و ماليک، غلظت در چهار سطح شاهد، ۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ ميكرومولار و زمان در شش سطح ۵ ساعت، ۲، ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ روز بودند. مجموع تعداد نمونه‌ها در اين آزمايش ۴۳۲ عدد بود.

تهيه و آماده سازي كاني‌هاي مورد نياز

كاني‌هاي موسكويت و فلوگوپيت از منابع داخلي و از معادني در همدان تهيه شدند. براي تعيين درجه خلوص كاني‌ها از مطالعات پراش پرتو ايكس و فلورسانس پرتو ايكس استفاده شد. در اين بررسي نمونه كاني‌ها كه به‌صورت پولک‌هايي به قطر ۵ تا ۱۰ ميلي‌متر بودند، سه تا چهار بار آسياب شده و از الک ۲۳۰ مش عبور داده شدند و كاني‌هاي عبور كرده از الک (با قطري كمتر از ۶۰ ميكرون) براي انجام آزمايش انتخاب شدند. براي حذف پتاسيم محلول و تبادلي موجود در كاني‌ها، سطوح تبادلي آنها با استفاده از محلول ۱ نرمال $CaCl_2$ به نسبت ۱۰ به ۱ (محلول به كاني) با كلسيم اشباع شد. سپس نمونه‌ها به‌مدت ۴۸ ساعت در آون با دماي ۱۰۵ درجه سانتي‌گراد خشک شدند.

تهيه محلول اسيدهاي آلي

پس از تهيه محلول مادري ۰/۱ مولار از اسيدهاي سيتريک، ماليک و اگزاليک، غلظت‌هاي ۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ ميكرومولار از هر سه اسيد تهيه شد و براي به‌حجم‌رساندن آنها از نيترات سديم ۰/۰۱ مولار استفاده گرديد. استفاده از نيترات سديم اين امكان را مي‌دهد كه قدرت يوني در تمام محلول‌ها يكسان نگه داشته شود. چند قطره كلروفورم جهت جلوگيري از فعاليت‌هاي ميكروبي قبل از به‌حجم‌رساندن محلول‌ها به آنها اضافه شد. همچنين محلولي از نيترات سديم ۰/۰۱ مولار نيز تهيه شد كه به‌عنوان تيمار شاهد در آزمايش استفاده گرديد. براي خنثي-كردن اثر pH در رهاسازي عناصر، pH همه آنها با استفاده از NaOH ۲ نرمال در ۵ تنظيم گرديد.

روش انجام آزمايش

ابتدا نمونه‌هاي ۴۰۰ ميلي‌گرمي از هر كاني به‌دقت توزين شده و به داخل ظروف پلي‌اتيلني ۸۰ ميلي‌ليتري منتقل و ۴۰ ميلي-ليتر از هر يک از محلول‌هاي اسيدهاي آلي، به ظروف مربوطه اضافه شد. سپس ظروف حاوي مخلوط كاني و محلول اسيد آلي در دماي ۲۵ درجه سانتي‌گراد براي مدت‌هاي ۵ ساعت، ۲، ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ روز در انكوباتور نگهداري شدند. همچنين هفته‌اي ۲ بار و هر بار به‌مدت ۲ ساعت نمونه‌ها توسط يک تكان‌دهنده الكتريكي، تكان داده شده و مجدداً در انكوباتور قرار داده شدند. پس از اتمام هر دوره زماني نمونه‌ها با استفاده از كاغذ صافي عصاره‌گيري شدند. سپس عصاره‌ها به بالون‌هاي ۵۰ ميلي ليتري منتقل و با اسيد نيتريک ۵% به‌حجم رسانده شدند. پتاسيم موجود در عصاره‌ها با استفاده از دستگاه فليم‌فتومتر مدل ۴۱۰ Corning اندازه‌گيري شد.

بررسي‌هاي سينتيكي

در اين مطالعه از معادلات سينتيكي شبه مرتبه دوم، تابع تواني، پخشيدگي پارابوليكي و ايلوويچ در برازش داده‌هاي رهاسازي پتاسيم از كاني‌هاي ميكايي استفاده شد. مشخصات اين معادلات در جدول (۱) نشان داده شده است.

جدول ۱- معادلات سینتیکي مورد استفاده در برازش داده‌هاي رهاسازي پتاسیم **(Chien and Clayton, 1980)**

	معادله	ثابت‌هاي سرعت رهاسازي
شبه مرتبه دوم	$Qt=k_2Q_e^2t/1+k_2Q_et$	k_2 = ثابت سرعت مرتبه دوم $[(\text{mmol K kg}^{-1})]^{-1}$
ایلوویچ	$Qt = 1/ß(\ln\alpha ß) + 1/ß\ln t$	1/ß= ثابت رهاسازي پتاسیم ($\text{mmol K kg}^{-1}\text{ day}^{-1}$)
تابع تواني	$Qt = at^b$	ab= سرعت رهاسازي پتاسیم در زمان واحد ($\text{mmol K kg}^{-1}\text{ day}^{-1}$)
پخشیدگي پارابولیك	$Qt = C + Rt^{0.5}$	R = ثابت سرعت پخشیدگي ($\text{mmol K kg}^{-1}\text{ day}^{-0.5}$)

Qt مقدار پتاسیم رهاشده در زمان t (mmol/kg) و Qe مقدار پتاسیم رهاشده در زمان تعادل(mmol/kg) مي‌باشد.

براي برازش داده‌هاي رهاسازي پتاسیم از كاني‌هاي میكايي با فرم غیرخطي معادلات از نرم افزار Curve Expert استفاده شد و معادلات شبه مرتبه دوم، ایلوویچ، تابع تواني و پخشیدگي پارابولیكي براي آن تعریف شدند. معادلاتي كه ضریب تبیین (r^2) بزرگتر و خطاي استاندارد برآورد (SE) كمتري داشتند، به‌عنوان معادلاتي كه سرعت رهاشدن پتاسیم را بهتر توصیف مي‌كنند، انتخاب شدند. خطاي استاندارد برآورد به‌صورت زیر تعریف شده است.

$$SE=\sqrt{\frac{\sum(Q_1-Q_2)^2}{n-2}} \qquad (۱)$$

در معادله (۱) Q_1 و Q_2 به‌ترتیب مقدار پتاسیم رهاشده اندازه‌گیري‌شده و محاسبه‌شده در زمان‌هاي مختلف و n تعداد اندازه‌گیري مي‌باشد. به این ترتیب ضرایب معادلات و مقادیر SE و r^2 با استفاده از نرم افزارهاي Curve Expert 1.3 و SPSS9 به دست آمد. پارامترهاي آزمایش به‌وسیله نرم افزارهاي SAS8 و MSTAT-C مورد تجزیه آماري قرار گرفتند و نمودارها و اشكال نیز، به‌وسیله نرم‌افزار Excel (2003) رسم گردیدند.

نتایج و بحث

تجزیه عنصري كاني‌هاي میكايي

نتایج تجزیه عنصري كاني‌هاي میكايي با تكنیک XRF در جدول (۲) بر حسب درصد مقادیر اكسیدي عناصر نشان داده شده است. كاني موسكویت یک میكاي دي‌اكتاهدرال بوده و فاقد منیزیم و آهن قابل توجهي در ورقه اكتاهدرال خود مي‌باشد. بعلاوه، كاني فلوگوپیت به‌عنوان یک میكاي تري‌اكتاهدرال منیزیم‌دار، مقدار قابل‌توجهي منیزیم نسبت به موسكویت دارد. مقدار آلومینیوم در كاني موسكویت زیادتر از فلوگوپیت است كه این مسئله وجود آلومینیوم در ورقه اكتاهدرال این میكاي دي‌اكتاهدرال را تأیید مي‌نماید.

جدول ۲- تجزیه عنصري كاني‌هاي میكايي مورد استفاده در آزمایش بر اساس تجزیه **XRF** بر حسب درصد

نوع كاني	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	Fe_2O_3	MnO	P_2O_5	TiO_2	LOI*	Total
موسكویت	۰/۶۴	۰/۰۸	۳۳/۹۲	۴۸/۳۴	۹/۹۸	۰/۱۷	۱/۷۷	۰/۰۶	۰/۰۳	۰/۰۶	۴/۵	۹۹/۵۴
فلوگوپیت	۰/۴۵	۲۲/۵۴	۱۴/۶	۴۲/۲۴	۹/۲۹	۴/۱۲	۴/۲۱	۰/۱۱	۰/۰۳۷	۰/۵۶	۰/۹	۹۹/۶۳

* كاهش وزن در دماي ۹۰۰ °C (Loss on ignition)

سینتیك رهاسازي پتاسیم از كاني‌هاي میكايي

فرآیند رهاسازي، یك واكنش ساده تبادلي نیست، بلكه عوامل و واكنش‌هاي متعددي در آن دخالت دارند. به‌دلیل پیچیدگي این فرآیند در محدوده خطاهاي آزمایشگاهي، معادلات مختلفي ممكن است تعریف مناسبي از رهاسازي یك عنصر ارائه نمایند. دلیل این امر احتمالاً توانایي این معادلات در تعریف تعدادي از عوامل مؤثر یا تغییرات موجود در واكنش‌هاي رهاسازي مي‌باشد (El Dessougi, 2001). علیرغم كاربرد گسترده و موفقیت‌آمیز یك یا چندین معادله سینتیكي در مطالعات مختلف، هیچ رابطه پایدار و ثابتي بین معادله‌اي كه بهترین برازش را دارد با خصوصیات فیزیكوشیمیایي و مینرالوژي خاک وجود ندارد. به‌طور كلي اعتقاد بر این است كه هیچ معادله خاصي وجود ندارد كه سینتیك رهاسازي تمام خاك‌ها را به‌خوبي تشریح كند (Applet et al., 1975).

در مطالعه حاضر از معادلات سینتیكي شبه مرتبه دوم، تابع تواني، پخشیدگي پارابولیكي و ایلوویچ در برازش داده‌هاي رهاسازي پتاسیم از كاني‌هاي میكايي استفاده شده است. ضرایب تبیین (r^2) و خطاي استاندارد برآورد (SE) معادلات سینتیكي در توصیف سرعت رهاشدن پتاسیم در جدول (۳) براي كاني‌هاي موسكویت و فلوگوپیت نشان داده شده است و پارامترهاي این معادلات در جدول (۴) ارائه گردیده است.

در تمام نمونه‌ها، رهاسازي پتاسیم در مراحل اولیه سریع‌تر و سپس با گذشت زمان به‌تدریج كاهش مي‌یابد تا اینكه تعادل ظاهري حاصل شود و سپس رهاسازي با سرعت ثابتي ادامه مي‌یابد. در حالي كه انتظار مي‌رود با گذشت زمان و افزایش دوره انكوباسیون، میزان پتاسیم رهاشده از كاني‌ها به‌تدریج افزایش یابد تا یكنواختي حاصل گردد، اما در مورد كاني موسكویت در تیمار با اسیدهاي آلي اگزالیک، سیتریک و مالیک و در مورد كاني فلوگوپیت تیمارشده با اسید آلي اگزالیک در غلظت ۴۰۰۰ میكرومولار مشاهده مي‌شود كه میزان رهاسازي پتاسیم در زمان ۵ ساعت بیشتر از ۲ روز است. وجود این تناقض را مي‌توان به دوباره جذب‌شدن یا دوباره تثبیت‌شدن

پتاسيم رهاشده از كاني در زمان‌هاي كوتاه‌مدت نسبت داد. به‌طوري‌كه پتاسيم رهاشده در زمان ۵ ساعت، در طي ۲ روز، دوباره جذب كاني شده و سپس تا زمان ۱۰ روز مجدداً فرصت كافي مي‌يابد تا به محلول رها شود و روند افزايشي خود را ادامه داده تا به حالت يكنواخت برسد. به‌اين ترتيب به‌طور كلي تا زمان ۱۰ روز رهاسازي پتاسيم روند افزايشي داشته و سپس تا زمان ۱۲۰ روز با سرعت كمي ادامه مي‌يابد. رهاسازي زياد اوليه را مي‌توان به رهاشدن پتاسيم از مناطق لبه‌اي و گوه اي‌شكل كاني‌هاي پتاسيم‌دار نسبت داد. با پيش‌روي رهاسازي، لبه‌هاي كاني‌هاي ميكايي از هم جدا شده و پتاسيم‌هاي بين‌لايه‌اي موجود در ساختمان كاني‌ها رها مي‌شوند. به‌علت افزايش فاصله پتاسيم‌هاي دروني از لبه‌ها و قدرت جذب پتاسيم، رهاسازي با سرعت و پخشيدگي كمتري صورت مي‌گيرد (Goulding, 1984).

مدل شبه مرتبه دوم در اكثر كاني‌ها نتوانسته است رهاسازي پتاسيم را توصيف نمايد. بنابراين چون اين مدل توانايي توصيف فرآيند رهاسازي پتاسيم را ندارد، پارامترهاي اين مدل ارائه نشده‌اند. در مورد كاني فلوگوپيت تيمارشده با اسيدهاي آلي سيتريك و ماليك با غلظت ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ ميكرومولار، برازش اين مدل در سطح ۵% معني‌دار شده است، اما از آنجايي‌كه ضريب تبيين اين مدل در مقايسه با ساير مدل‌ها بسيار كم است، مدل مناسبي به‌حساب نمي‌آيد.

جدول ۳- ضرايب تبيين (r^2) و خطاي استاندارد برآورد (SE) معادلات سينتيكي در برازش داده‌هاي رهاسازي پتاسيم از كاني‌هاي موسكويت و فلوگوپيت

كاني	نوع اسيد	غلظت محلول (µM)	شبه مرتبه دوم		ايلوويچ		تابع توانی		پخشيدگي پارابوليكي	
			r^2	SE	r^2	SE	r^2	SE	r^2	SE
موسكويت	اگزاليك	۰	۰/۳۲^{ns}	۸/۷۲	۰/۷۸*	۵/۰۳	۰/۸۱**	۴/۵۲	۰/۹۲**	۲/۹۴
		۵۰۰	۰/۴۰^{ns}	۹/۲۸	۰/۸۴**	۴/۷۴	۰/۸۷**	۴/۱۳	۰/۹۲**	۳/۴۸
		۲۰۰۰	۰/۳۱^{ns}	۹/۳۶	۰/۸۰**	۴/۹۹	۰/۸۱**	۴/۴۲	۰/۹۲**	۳/۲۸
		۴۰۰۰	۰/۳۱^{ns}	۱۰/۳۸	۰/۷۶*	۶/۰۶	۰/۸۰**	۵/۴۲	۰/۹۲**	۳/۴۶
	سيتريك	۰	۰/۳۷^{ns}	۸/۱۰	۰/۷۸*	۴/۷۴	۰/۸۱**	۴/۳۱	۰/۹۲**	۲/۸۸
		۵۰۰	۰/۱۸^{ns}	۱۲/۹۸	۰/۶۱*	۸/۹۳	۰/۶۲*	۸/۲۵	۰/۸۴**	۵/۵۹
		۲۰۰۰	۰/۰۴^{ns}	۱۱/۰۷	۰/۴۲^{ns}	۸/۶۴	۰/۴۱^{ns}	۸/۳۵	۰/۷۳*	۵/۸۷
		۴۰۰۰	۰/۰۱^{ns}	۱۳/۳۱	۰/۳۱^{ns}	۱۱/۱۰	۰/۳۰^{ns}	۱۰/۸۲	۰/۶۵*	۷/۹۴
	ماليک	۰	۰/۳۶^{ns}	۸/۰۶	۰/۷۸*	۴/۷۴	۰/۸۲**	۴/۳۲	۰/۹۲**	۲/۹۳
		۵۰۰	۰/۱۶^{ns}	۱۴/۹۴	۰/۵۸*	۱۰/۵۶	۰/۶۰*	۹/۶۸	۰/۸۳**	۶/۶۲
		۲۰۰۰	۰/۰۱^{ns}	۱۴/۷۱	۰/۴۸^{ns}	۱۱/۰۲	۰/۵۰^{ns}	۱۰/۳۶	۰/۷۸*	۷/۲۱
		۴۰۰۰	۶/۷*۱۰$^{-6ns}$	۱۳/۸۴	۰/۲۲ ^{ns}	۱۲/۱۸	۰/۲۰ ^{ns}	۱۱/۹۴	۰/۵۵*	۹/۲۷
فلوگوپيت	اگزاليك	۰	۰/۱۱^{ns}	۱۸/۱۵	۰/۵۳ ^{ns}	۱۳/۲۵	۰/۵۳*	۱۱/۹۴	۰/۸۷**	۶/۹۸
		۵۰۰	۰/۱ ^{ns}	۲۳/۷۲	۰/۴۸ ^{ns}	۱۸/۱۲	۰/۴۶ ^{ns}	۱۶/۴۸	۰/۷۸*	۱۱/۸۴
		۲۰۰۰	۰/۳ ^{ns}	۲۰/۸۰	۰/۷۶*	۱۱/۹۴	۰/۸۰**	۹/۶۲	۰/۹۵**	۵/۲۲
		۴۰۰۰	۰/۲۶ ^{ns}	۲۰/۳۱	۰/۷۴*	۱۲/۰۸	۰/۷۶*	۱۰/۲۷	۰/۹۲**	۶/۵۵
	سيتريك	۰	۰/۱۱ ^{ns}	۱۸/۱۱	۰/۵۲ ^{ns}	۱۳/۲۳	۰/۵۳*	۱۱/۹۵	۰/۸۷**	۶/۹۹
		۵۰۰	۰/۴۵ ^{ns}	۱۸/۵۷	۰/۸۷**	۸/۹۲	۰/۸۷**	۷/۶۹	۰/۸۷**	۸/۸۶
		۲۰۰۰	۰/۵۴*	۱۵/۸۸	۰/۹۲**	۶/۴۲	۰/۹۲**	۵/۸۰	۰/۸۳**	۹/۵۰
		۴۰۰۰	۰/۶۳*	۱۵/۴۸	۰/۹۵**	۵/۸۴	۰/۹۵**	۵/۸۶	۰/۸۰**	۱۱/۴۶
	ماليک	۰	۰/۱۱ ^{ns}	۱۸/۱۲	۰/۵۲ ^{ns}	۱۳/۲۶	۰/۵۳*	۱۱/۹۷	۰/۸۷**	۷/۰۱
		۵۰۰	۰/۴۴ ^{ns}	۱۷/۷۱	۰/۸۴**	۹/۳۷	۰/۸۲**	۸/۶۶	۰/۸۰**	۱۰/۵۲
		۲۰۰۰	۰/۶۰*	۱۵/۹۰	۰/۹۵**	۵/۵۸	۰/۹۷**	۴/۶۸	۰/۸۸**	۸/۷۰
		۴۰۰۰	۰/۶۰*	۱۵/۵۱	۰/۹۵**	۵/۷۰	۰/۹۷**	۵/۰۸	۰/۸۷**	۹/۱۶

** و * به ترتيب معني‌دار در سطوح ۰/۰۱ و ۰/۰۵ و ns عدم وجود اختلاف معني‌دار را نشان مي‌دهد.

معادله ايلوويچ، در برخي نمونه‌ها توانسته است داده‌هاي رهاسازي پتاسيم را به‌طور معني‌داري توصيف نمايد. ثابت $1/\beta$ در اين معادله، شيب را نشان مي‌دهد كه مي‌تواند به‌عنوان شاخصي براي برآورد سرعت رهاسازي پتاسيم از كاني‌ها استفاده شود و بين ۲/۵ تا ۴/۷ در كاني موسكويت و ۵/۲ تا ۹/۳ در كاني فلوگوپيت متغير است. تفاوت بين مقادير $1/\beta$ نشان مي‌دهد كه توانايي اسيدهاي آلي در رهاسازي پتاسيم از كاني‌ها متفاوت است و سرعت رهاسازي پتاسيم از فلوگوپيت بيشتر از موسكويت

مي‌باشد. رابطه مستقيمي بين مقدار پتاسيم رهاشده از كاني و ضريب β/۱ برقرار است، به‌طوري‌كه كاني فلوگوپيت كه مقدار بيشتري پتاسيم را رها نموده، ضريب β/۱ (سرعت رهاسازي) بالاتري را نيز دارد. توصيف موفق معادله ايلوويچ براي رهاسازي پتاسيم غيرتبادلي از خاك‌ها توسط محققان ديگري نيز گزارش شده است (Mengel and Uhlenbecker, 1993).

در مطالعه‌اي سرعت رهاسازي تجمعي پتاسيم توسط رزين كلسيمي در مدت ۷۰۰۰ ساعت بررسي و مشخص شد كه معادلات ايلوويچ، تواني و پخشيدگي پارابوليكي به‌خوبي مي‌توانند رهاسازي پتاسيم را توجيه نمايند. مدل تابع تواني نيز توانست در برخي نمونه‌ها به‌طور معني‌داري رهاسازي پتاسيم را تشريح كند. پارامتر b در تمام نمونه‌ها كمتر از ۱ بود كه نشان داد سرعت رهاسازي پتاسيم غيرتبادلي با زمان كاهش مي‌يابد (Havlin et al., 1985).

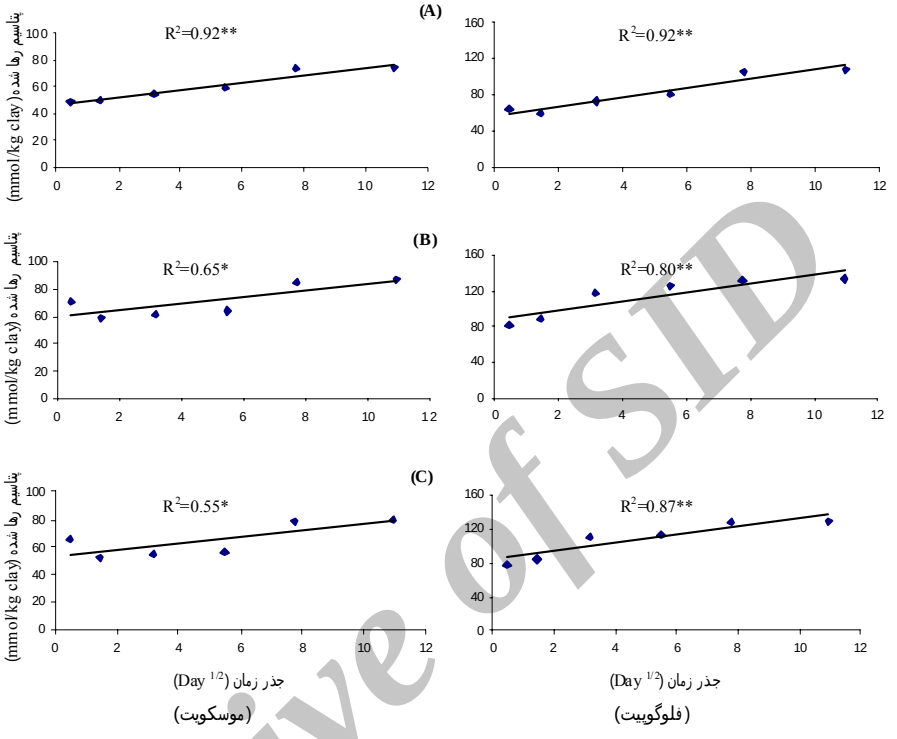
جدول ۴- پارامترهاي معادلات سينتيكي رهاسازي پتاسيم از كاني‌هاي موسكويت و فلوگوپيت

كاني	نوع اسيد	غلظت محلول (µM)	ايلوويچ β/۱	تابع تواني ab	پخشيدگي پارابوليكي R
موسكويت	اگزاليك	۰	۳/۵	۳	۲/۳
		۵۰۰	۴/۱	۳/۵	۲/۴
		۲۰۰۰	۳/۸	۳/۳	۲/۶
		۴۰۰۰	۴/۲	۳/۵	۲/۷
	سيتريك	۰	۲/۸	۲/۹	۲/۲
		۵۰۰	۲/۸	۲/۴	۲/۴
		۲۰۰۰	۳/۴	۲/۳	۲/۲
		۴۰۰۰	۴/۲	۳/۴	۲/۹
	مالیک	۰	۲/۵	۲/۹	۲/۲
		۵۰۰	۴	۲/۱	۲/۳
		۲۰۰۰	۳/۴	۳/۲	۳
		۴۰۰۰	۴/۷	۳/۷	۳/۳
فلوگوپيت	اگزاليك	۰	۵/۳	۴	۴
		۵۰۰	۶/۵	۴/۳	۵
		۲۰۰۰	۸/۲	۵/۹	۵/۱
		۴۰۰۰	۷/۷	۶/۱	۵/۳
	سيتريك	۰	۵/۲	۴	۴
		۵۰۰	۸/۸	۷/۲	۴/۸
		۲۰۰۰	۸/۵	۷/۲	۵/۱
		۴۰۰۰	۹/۳	۷/۳	۵/۲
	مالیک	۰	۵/۲	۴	۴
		۵۰۰	۸/۲	۶/۹	۴/۷
		۲۰۰۰	۹/۳	۷/۸	۵/۱
		۴۰۰۰	۹	۷/۵	۵/۳

توصيف موفق رهاسازي پتاسيم با معادله تابع تواني توسط Cox et al. (1999) گزارش شده است. پارامتر ab كه به‌عنوان شاخص سرعت در اين معادله مي‌باشد، در كاني موسكويت در دامنه ۲/۱ تا ۳/۷ و در كاني فلوگوپيت در محدوده ۴ تا ۷/۸ متغير است. در اين مدل نيز ديده مي‌شود كه كاني فلوگوپيت كه در طول دوره آزمايش پتاسيم بيشتري را نسبت به موسكويت رها نموده، پارامتر ab (سرعت رهاسازي) بالاتري را دارد. Jalali (2006) نشان داد كه بهترين برازش درسينتيك رهاسازي پتاسيم غيرتبادلي توسط مدل‌هاي ايلوويچ، تواني و پارابوليكي صورت مي‌گيرد. برازش داده‌هاي رهاسازي پتاسيم با مدل پخشيدگي پارابوليكي نشان مي‌دهد كه رهاشدن پتاسيم غيرتبادلي از كاني‌ها يك فرآيند كنترل‌شونده با پخشيدگي است. نمودار برازش داده‌هاي رهاسازي پتاسيم برخي نمونه‌ها با فرم خطي اين معادله در شكل (۱) نشان داده شده است. شاخص سرعت رهاسازي پتاسيم در اين مدل (R) بين ۲/۲ تا ۳/۳ در كاني موسكويت و ۴ تا ۵/۳ در كاني فلوگوپيت تغيير مي‌كند. برازش موفق مدل پخشيدگي پارابوليكي در رهاسازي پتاسيم غيرتبادلي خاك‌ها قبلاً توسط برخي محققان نيز گزارش شده بود (Dhillon and Dhillon, 1992).

مدل پخشيدگي پارابوليكي مي‌تواند پخشيدگي كند پتاسيم را از موقعيت‌هاي بين‌لايه‌اي ميكا به‌خوبي نشان دهد (Havlin et al., 1985). Sparks and Carski (1985) گزارش نمودند كه معادلات مرتبه اول و پخشيدگي پارابوليكي به‌خوبي مي‌توانند رهاسازي پتاسيم را در سيستم‌هاي ناهمگن توصيف كنند. در مطالعه Tu et al. (2007) نيز بهترين معادله سينتيكي برازش داده‌شده براي رهاسازي پتاسيم، معادله پخشيدگي پارابوليكي معرفي شد. Zarrabi et al. (2006) نتيجه گرفتند كه با توجه به تطبيق نسبتاً خوب معادله پخشيدگي پارابوليكي و تواني بر داده‌هاي رهاسازي پتاسيم از خاك‌ها اين امكان وجود دارد كه فرآيند رهاشدن پتاسيم از خاك‌ها توسط پخشيدگي كنترل گردد. اگر چه تمام اين مدل‌ها سينتيك رهاسازي پتاسيم غيرتبادلي را توصيف مي‌كنند، مقايسه مقادير r و SE آنها نشان مي‌دهد كه معادله پخشيدگي پارابوليكي بهتر مي‌تواند رهاسازي پتاسيم را در كاني موسكويت توصيف نمايد و در مورد كاني فلوگوپيت در نمونه‌هاي تيمارشده با اسيد اگزاليك، معادله پخشيدگي پارابوليكي و در نمونه‌هاي تيمارشده با اسيد سيتريك و ماليك، معادلات ايلوويچ و تابع تواني بهترين برازش را داشته‌اند. Jalali and Kolahchi (2004) در مطالعه خود روي سرعت رهاسازي پتاسيم غيرتبادلي در برخي از خاك‌هاي همدان به اين نتيجه رسيدند كه معادلات تواني، مرتبه اول و پخشيدگي پارابوليكي و ايلوويچ به‌طور رضايت‌بخشي رهاسازي را توصيف مي‌كنند، درحاليكه Mahdavi Hajilouyi (2001)

معادلات مرتبه اول، پخشيدگي پارابوليكي و تواني را به‌عنوان بهترين معادلات در توصيف رهاسازي پتاسيم گزارش نمود. Hosseinpour (1999) نشان داد كه معادلات پخشيدگي پارابوليكي، مرتبه اول و تواني به بهترين نحو رهاسازي پتاسيم را از خاك‌ها توجيه مي‌نمايند و فرآيند پخشيدگي كنترل‌كننده تبادل است. وي همچنين تفاوت در ثابت‌هاي سرعت رهاسازي خاك را به اختلاف در توزيع ذرات در بخش‌هاي سيلت و رس و نوع و مقدار كاني‌هاي رسي نسبت داد.



شكل ۱- برازش داده‌هاي رهاسازي پتاسيم با فرم خطي معادله پخشيدگي پارابوليكي در كاني‌هاي تيمارشده با اسيد اگزاليک (A)، اسيد سيتريک (B) و اسيد مالیک (C) ۴۰۰۰ ميكرومولار

رابطه نزديكي بين ثابت‌هاي سرعت β/۱ (معادله ايلوويچ)، R (معادله پخشيدگي پارابوليكي) و ab (معادله تابع تواني) وجود دارد (جدول ۵). همان طور كه قبلاً ذكر شد رابطه‌اي مثبت بين β/۱، R و ab با مقدار پتاسيم رهاشده از كاني‌ها وجود دارد. به‌طوري‌كه در كاني فلوگوپيت كه پتاسيم بيشتري را نسبت به موسكويت رها كرده، اين ضرايب نيز بيشتر بودند. اما در مورد تأثير اسيدها و غلظت آنها مشاهده مي‌شود كه اسيدهاي آلي كه منجر به رهاسازي پتاسيم بيشتري از كاني شده‌اند، الزاماً مقادير β/۱، R و ab بالاتري را ندارند. در اين مورد بايد گفت كه پارامترهاي مدل الزاماً ربطي به مقدار پتاسيم رهاشده ندارند، چون اين معادلات سرعت لحظه‌اي را در مراحل متفاوت آزمايش تخمين مي‌زنند و معياري از سرعت متوسط رهاسازي پتاسيم در دوره آزمايش نيستند و به‌منظور بررسي بهتر سرعت پتاسيم رهاشده از كاني‌ها بايد سرعت متوسط رهاسازي پتاسيم درنظر گرفته شود.

Song and Huang (1988) با مطالعه سرعت رهاسازي پتاسيم از كاني‌هاي بيوتيت، موسكويت، ميكروكلين و ارتوكلاز، ثابت رهاسازي پتاسيم را براساس معادله مرتبه اول با عصاره‌گيري توسط اسيد سيتريك در اين كاني‌ها به‌ترتيب $^{-5}$ ۳×۱۰، $^{-7}$ ۴/۸×۱۰، $^{-5}$ ۲/۱×۱۰ و $^{-7}$ ۱/۸×۱۰ و در عصاره‌گيري با اسيداگزاليك، به‌ترتيب $^{-5}$ ۸/۷×۱۰، $^{-7}$ ۷/۱×۱۰، $^{-6}$ ۵×۱۰ و $^{-6}$ ۴/۸×۱۰ ميلي‌گرم در كيلوگرم خاک در ساعت گزارش نمودند. در اين تحقيق نيز سرعت رهاسازي بيشتر پتاسيم از يک كاني ميكاي تري‌اكتاهدرال (فلوگوپيت) نسبت به يک كاني دي‌اكتاهدرال (موسكويت) مشخص است.

جدول ۵- همبستگي بين پارامترهاي سرعت معادلات سينتيكي مختلف

نوع كاني	موسكويت			فلوگوپيت		
پارامترهاي سرعت	β/۱	R	ab	β/۱	R	ab
β/۱	-	۰/۷۸**	۰/۹۹**	-	۰/۸۸**	۰/۹۷**
R		-	۰/۷۱*		-	۰/۷۸**

** و * به‌ترتيب معني‌دار در سطوح ۰/۰۱ و ۰/۰۵ .

روند رهاسازي پتاسيم در موسكويت و فلوگوپيت تحت تأثير اسيدهاي مختلف

جدول (۶) تجزيه واريانس پتاسيم رهاشده از كاني‌ها در اثر اسيدهاي آلي را نشان مي‌دهد. تأثير چهار فاكتور آزمايش، (نوع كاني، نوع اسيد، غلظت اسيد و زمان) بر مقادير پتاسيم رهاشده در سطح ۹۹ درصد معني‌دار است. همچنين اثر متقابل چهار فاكتور يادشده در صفت مورد بررسي معني‌دار ($p< 0.01$) مي‌باشد (جدول ۶).

جدول ۶- تجزيه واريانس مقادير پتاسيم رهاشده از كاني‌هاي ميكايي در اثر اسيدهاي آلي

منابع تغييرات	درجه آزادي	ميانگين مربعات	منابع تغييرات	درجه آزادي	ميانگين مربعات
نوع كاني	۱	۷۷۳۸۸/۸۶**	نوع اسيد* زمان	۱۰	۳۵/۳۶*
نوع اسيد	۲	۷۳۵۰/۸۳**	غلظت اسيد* زمان	۱۵	۱۴۰/۶۵**
غلظت اسيد	۳	۱۳۵۵۶/۱۲**	نوع كاني* نوع اسيد* زمان	۱۰	۲۷۱/۹۵**
زمان	۵	۱۶۴۵۴/۹۳**	نوع كاني* نوع اسيد* غلظت اسيد	۶	۳۷۰/۳۴**
نوع كاني* نوع اسيد	۲	۳۰۰۸/۴۲**	نوع اسيد* غلظت اسيد* زمان	۳۰	۱۹/۱۷ns
نوع كاني* غلظت اسيد	۳	۴۰۷۳/۴۴**	نوع كاني* غلظت اسيد* زمان	۱۵	۲۱۴/۱۴**
نوع كاني* زمان	۵	۱۶۸۳/۳**	نوع كاني* نوع اسيد* غلظت اسيد* زمان	۳۰	۴۵/۶**
نوع اسيد* غلظت اسيد	۶	۸۳۶/۹۳**	خطا	۲۸۸	۱۶/۲۶

** و* به‌ترتيب معني‌دار در سطوح ۰/۰۱ و ۰/۰۵ و ns عدم وجود اختلاف معني‌دار را نشان مي‌دهد.

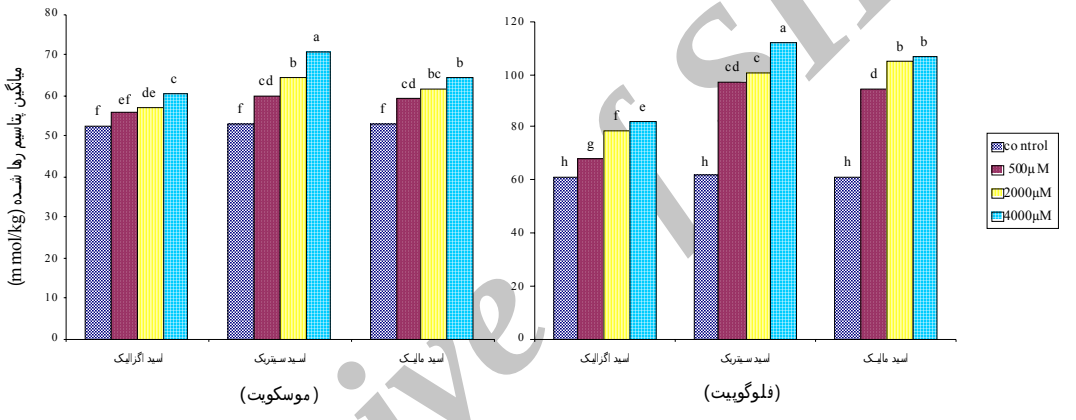
شكل (۲) ميانگين پتاسيم رهاشده تحت تأثير اسيدهاي آلي با غلظت‌هاي مختلف از كاني‌هاي موسكويت و فلوگوپيت را نشان مي‌دهد. از ميان اسيدهاي آلي، اسيد سيتريك با غلظت ۴۰۰۰ ميكرومولار توانسته است بيشترين مقدار پتاسيم را از موسكويت رها نمايد و پس از آن به‌ترتيب اسيد ماليك ۴۰۰۰ ميكرومولار، اسيد سيتريك و ماليك ۲۰۰۰ ميكرومولار و سپس اسيد اگزاليك ۴۰۰۰ ميكرومولار قادر به رهاسازي مقدار بيشتري پتاسيم از اين كاني بوده‌اند (شكل۲). در مورد ميزان پتاسيم رهاشده با غلظت‌هاي ۲۰۰۰ و ۵۰۰ ميكرومولار، بين اسيدهاي ماليك و سيتريك اختلاف معني‌داري ديده نمي‌شود، در حالي كه بين اين دو اسيد و اسيد اگزاليك اختلاف معني‌دار است و در همه غلظت‌ها اسيد اگزاليك كمترين ميزان پتاسيم را از موسكويت رها نموده است. ميزان پتاسيم رهاشده از موسكويت توسط اسيد سيتريك ۴۰۰۰ ميكرومولار، حدود ۱/۲ برابر پتاسيم رهاشده توسط اسيد اگزاليك ۴۰۰۰ ميكرومولار و ۱/۱ برابر پتاسيم رهاشده توسط اسيد ماليك با همين غلظت مي‌باشد. در حالي كه اين ميزان پتاسيم رهاشده، ۱/۴۳ برابر پتاسيم رهاشده از نمونه شاهد است. همچنين با استفاده از اسيدهاي آلي، ميزان پتاسيم رهاشده از كاني در مقايسه با نمونه شاهد به‌طور معني‌داري افزايش يافته است و افزايش در غلظت اسيدهاي آلي نيز منجر به بروز روند افزايشي معني‌داري در ميزان پتاسيم رهاشده از كاني شده‌است (شكل ۲).

در مورد كاني فلوگوپيت (شكل ۲)، در بين همه اسيدهاي آلي و غلظت‌هاي مختلف آنها، اسيد سيتريك با بيشترين غلظت (۴۰۰۰ ميكرومولار)، توانسته است بيشترين مقدار پتاسيم را از كاني رها نمايد و پس از آن دو غلظت ۴۰۰۰ و ۲۰۰۰ ميكرومولار اسيد ماليك بيشترين پتاسيم را از اين كاني رها نموده‌اند. مقدار پتاسيم رهاشده از كاني فلوگوپيت، تحت تأثير اسيد سيتريك ۴۰۰۰ ميكرومولار، ۱/۸ برابر نمونه شاهد و ۱/۴ برابر اسيد اگزاليك و ۱/۱ برابر اسيد ماليك با غلظت ۴۰۰۰ ميكرومولار مي‌باشد (شكل ۲).

روند رهاسازي پتاسيم تحت تأثير اسيدهاي آلي مختلف در كاني‌ها به‌صورت: اسيد اگزاليك < اسيد ماليك < اسيد سيتريك بوده است. مشاهده مي‌شود كه افزايش دو برابري غلظت اسيدهاي آلي (۲۰۰۰ به ۴۰۰۰) و حتي افزايش ۴ برابري غلظت (۵۰۰ به ۲۰۰۰) الزاماً باعث افزايش ۲ يا ۴ برابري در رهاسازي پتاسيم از كاني‌ها نشده است و در برخي موارد حتي اختلاف معني‌دار در ميزان رهاسازي با تغيير غلظت اسيد مشاهده نمي‌گردد (شكل ۲). اما بطور كلي تأثير غلظت را مي‌توان به‌صورت ۵۰۰ ميكرومولار < ۲۰۰۰ ميكرومولار < ۴۰۰۰ ميكرومولار نشان داد. در نهايت مي‌توان نتيجه‌گيري كرد كه اسيد سيتريك در بين اسيدهاي آلي بررسي‌شده توانايي بيشتري براي رهانمودن پتاسيم از كاني‌ها دارد و با افزايش غلظت اسيد نيز روند افزايشي مشاهده مي‌شود.

Tu et al. (2007) با بررسي تأثير اسيد اگزاليك با غلظت‌هاي مختلف در رهاسازي پتاسيم از كاني‌ها نتيجه گرفتند كه با افزايش غلظت اسيد، مقدار پتاسيم رهاشده از كاني‌ها نيز افزايش مي‌يابد. آنها اثر غلظت‌هاي ۰، ۵، ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰ ميلي‌مولار اسيد اگزاليك در رهاسازي پتاسيم از كاني‌هاي بيوتيت، فلوگوپيت، موسكويت و ميكروكلين را مطالعه كردند. Song and Huang (1988) با استفاده از اسيدهاي آلي سيتريك و اگزاليك با غلظت ۰/۰۱ مولار، پتاسيم كاني‌هاي بيوتيت،

موسكويت، ميكروكلين و ارتوكلاز را رها نموده و نتيجه گرفتند كه اسيد اگزاليك توانسته بيشترين مقدار پتاسيم را در هر چهار نوع كاني رها نمايد. هماوري قوي اسيدهاي آلي با وزن مولكولي كم، حلاليت كاني و واكنش‌هاي هوادیدگي را از طريق جداسازي كمپلكس سطحي به محلول خاک تشديد مي‌كنند (Zutic and Stumm, 1984; Furrer and Stumm, 1986). به‌نظر مي‌رسد كه اسيدهاي آلي قادرند منجر به افزايش ۲ تا ۴ برابري در سرعت حلاليت كاني‌ها در مقايسه با آب باران شوند. اگر چه اين مسأله به‌مقدار زيادي وابسته به نوع كاني، pH و مقدار Al موجود در كاني و نوع اسيد آلي مي‌باشد (Jones, 1998). اسيدهاي آلي در رهاكردن پتاسيم از كاني‌ها بسيار مؤثر عمل مي‌كنند. بيشترين تأثير اسيدهاي آلي در رهاسازي پتاسيم و ساير كاتيون‌هاي ساختماني، به يون‌هاي H^+ جداشده و تشكيل كمپلكس ليگاندهاي آلي در محلول اسيدهاي آلي نسبت داده مي‌شود. اسيدهاي آلي با وزن مولكولي كم، با گروه‌هاي OH و COOH در محلول، تمايل به تشكيل كمپلكس‌هاي فلز- ليگاند آلي با برخي يون‌هاي فلزي موجود در ساختمان كاني دارند، بنابراين تجزيه كاني را تشديد مي‌نمايند (Huang and Kiang, 1972). شكسته‌شدن باندهاي فلز- اكسيژن همراه با پروتونه‌شدن گروه هاي OH سطحي و به‌وجودآمدن كمپلكس‌هاي درون كره‌اي با ليگاندهاي آلي، به‌مقدار زيادي فرآيند حلاليت كاني را تشديد مي‌نمايند. بنابراين رهاشدن پتاسيم تحت تأثير نوع اسيدهاي آلي نيز قرار مي‌گيرد (Stumm et al., 1985).



شكل۲- ميانگين پتاسيم رهاشده تحت تأثير اسيدهاي آلي با غلظت‌هاي مختلف از كاني‌هاي موسكويت و فلوگوپيت.
(ميانگين‌هاي داراي حرف مشترک در سطح ۵% از نظر آماري داراي اختلاف معني‌دار نمي‌باشند.)

تفاوت بين توانايي اين اسيدها در رهاسازي پتاسيم از كاني در اثر وجود برخي اختلافات در مقادير ليگاندهاي آلي و يون‌هاي H^+ توليدشده توسط اسيدهاي آلي و توانايي ليگاندها در تشكيل كمپلكس مي‌باشد. طبق نظريه Pohlman and McColl (1986) توانايي اسيدهاي آلي در رهاسازي پتاسيم از خاك و كاني‌ها به عوامل زير بستگي دارد: سرعت پخشيدگي اسيد آلي در خاك، توانايي پخشيدگي كمپلكس اسيد آلي- عنصر مورد نظر، زمان تماس اسيد آلي روي سطح كاني، يونيزه- شدن اسيد آلي، گروه‌هاي عاملي اسيد آلي و موقعيت آنها و تمايل شيميايي (Chemical affinity) بين اسيد آلي و عنصر موجود در كاني.

حلاليت آلومينوسيليكات‌ها فرآيندي است كه با واكنش‌هاي سطح كاني كنترل مي‌شود و سرعت حلاليت يک كاني به شيمي محلول يا سيال مربوطه مانند غلظت پروتون و اسيدهاي آلي بستگي دارد. اسيدهاي آلي و آنيون‌هاي آنها ممكن است با تغييردادن سرعت حلاليت كاني از طريق كاهش pH محلول (اين مكانيزم درpH هاي كمتر از ۵ اهميت دارد) يا تشكيل كمپلكس‌هايي با كاتيون‌ها در سطح كاني، با تأثير بر حالت اشباع محلول و با تأثير بر حلاليت يون‌هاي ساختاري كاني مانند Al^{3+} بر حلاليت كاني‌ها اثر گذارند (Blum and Lasaga, 1991. Manley and Evans (1968) نتيجه گرفتند كه افزايش حلاليت كاني به‌وسيله سالسيليک اسيد به قدرت اسيد و اثر pH بستگي دارد و كمتر تحت تأثير خاصيت كمپلكس‌كنندگي مي‌باشد. اين تناقض اينگونه قابل تفسير است كه ممكن است در آزمايش آنها تأثير pH به‌صورت بافر نبوده، بنابراين اثر pH از اثر ليگاندهاي آلي نمي‌تواند جدا باشد.

مكانيسم رهاسازي پتاسيم از طريق اسيدهاي آلي در اين تحقيق مطالعه نشده است، اما ممكن است كه اثر بيشتر اسيد سيتريک نسبت به دو اسيد ديگر در رهاسازي پتاسيم مربوط به تعداد گروه‌هاي بيشتر عامل اسيدي COOH– در اين اسيد باشد. اسيد سيتريک يک اسيد سه عاملي و اسيدهاي اگزاليک و ماليک دو عاملي مي‌باشند. بنابراين سيترات پيوندهاي

مستحکم‌تري با فلزات ايجاد مي‌نمايد. ممکن است که اسيد سيتريک در غلظت برابر نقش بيشتري در هواديدگي کاني‌هاي ميکايي از طريق تشکيل کمپلکس با Al^{3+}، Fe^{2+} و Fe^{3+} داشته و انحلال بيشتر کاني را در پي داشته باشد و به‌اين طريق موجب رهاسازي پتاسيم بيشتري شده باشد. اسيدهاي اگزاليک و ماليک، اسيدهاي آلي دو عاملي هستند، اما تأثير اسيد ماليک در رهاسازي پتاسيم بيشتر بوده است. ممکن است دليل تأثير بيشتر اسيد ماليک در رهاسازي پتاسيم نسبت به اسيد اگزاليک، نقش رسوب اگزالات کلسيم در سيستم باشد. چون اگزالات تمايل زيادي براي رسوب يا تشکيل کمپلکس با کلسيم دارد و باعث مي‌شود غلظت مؤثر اگزالات براي هواديدگي شيميايي ميکاها و رهاسازي پتاسيم کمتر باشد. با توجه به اينکه کلسيم در ساختار کاني‌ها نبوده و سطح کاني‌ها با کلسيم اشباع شده بودند، حضور کلسيم در سيستم ممکن است اگزالات را رسوب داده باشد.

نتيجه‌گيري کلي

نتايج نشان دادند که سرعت رهاسازي پتاسيم بسته به نوع اسيدهاي آلي و کاني‌هاي ميکايي (دي يا تري‌اکتاهدرال بودن ميکا) متفاوت است.کاني‌هاي ميکايي موسکويت و فلوگوپيت تحت تأثير اسيدهاي آلي اگزاليک، سيتريک و ماليک پتاسيم بين‌لايه‌اي خود را رها نموده و در اين ميان اثر اسيد سيتريک در رهاسازي پتاسيم از کاني‌ها بيش از ساير اسيدهاي آلي بود. مقايسه معادلات سينتيکي رهاسازي پتاسيم از کاني‌ها نشان داد که معادله پخشيدگي پارابوليکي بهترين برازش را به داده‌هاي رهاسازي پتاسيم از کاني‌هاي موسکويت و فلوگوپيت تيمارشده با اسيد آلي اگزاليک يافت. معادلات ايلوويچ و تابع تواني نيز قادر به توصيف رهاسازي پتاسيم از کاني فلوگوپيت تيمارشده با اسيدهاي آلي سيتريک و ماليک بودند. اين امکان وجود دارد که رهاسازي پتاسيم از کاني‌ها توسط فرآيند پخشيدگي کنترل گردد و رابطه مثبت و معني‌داري بين پارامترهاي مدل‌هاي سينتيکي با مقدار پتاسيم رهاشده از کاني‌ها مشاهده شد.

سپاسگزاري

بودجه مورد نياز و وسايل و امکانات لازم جهت انجام اين پژوهش توسط دانشگاه صنعتي اصفهان تأمين گرديده است که بدينوسيله قدرداني مي‌شود.

REFERENCES

Applet, H., Coleman, N. T. and Pratt, P. F. (1975). Interactions between organic compounds, minerals and ions in volcanic-ash-derived soils. I: Adsorption of benzoate, salysilate and phthalate ions. *Soil Science Society of America Proccedings*, 39, 623-627.

Blum, A. E. and Lasaga, A. C. (1991). The role of surface speciation in the dissolution of albite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2193-2201.

Chien, S. H. and Clayton, W. R. (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 265-268.

Cox, A. E., Joren, B. C., Brouder, S. M. and Gao, D. (1999). Plant available potassium assessment with modified sodium tetraphenylboron method. *Soil Science Society of America Journal*, 63, 902-911.

Dhillon, S. K. and K. S. Dhillon. (1990) Kinetics of release of non-exchangeable potassium by cation-saturated resins from Red (Alfisols), Black (Vertisols) and Alluvial (Inceptisols) soils of India. *Geoderma*, 47 (3-4), 283-300.

Dhillon, S. K. and K.S. Dhillon. (1992). Kinetics of release of potassium by sodium tetraphenylboron from some top soil samples of Red (Alfisols), Black (Vertisol) and Alluvial (Inceptisols and Entisols) soils of India. *Journal of Fertility Research*, 32, 135-138.

Drever, J. I. and Stillings, L. L. (1997). The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 120, 167-181.

El Dessougi, H. I. (2001). *Potassium efficiency of crop species as related to K dynamics in the rhizosphere simulated by mathematical modelling* . Ph. D. dissertation, Cuvillier Verlag, Gottingen, Germany.

Fox, T. R. (1995). The influence of low molecular weight organic acids on properties and processes in forest soils. In W. W. McFee and J. M. Kelly (Eds.), *Carbon forms and functions in forest soils.* (pp. 43-62). Soil Science Society of America. Madison. WI.

Furrer, G. and Stumm, W. (1986). The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of d-Al_2O_3 and BeO. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1847-1860.

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. *Journal of Agriculture Science*, 103, 265-275.

Havlin, J. L., Westfall, D. G. and olsen, S. R. (1985). Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal*, 49, 371-376.

Hosseinpour, A. (1999). *A study of potassium fixation capacity, K quantity-intensity ratio and non-exchangeable K release rate in some soils of Iran.* Ph. D. dissertation, College of Agriculture, Isfahan University of Technology. (In Farsi)

Huang, W. H. and Kiang, W. C. (1972). Laboratory

dissolution of plagioclase feldspars in water and organic acid at room temperature. *American Mineralogist*, 57, 1849-1859.

Hue, N. V., Craddock, G. R. and Adams, F. (1986). Effect of organic acids on aluminium toxicity in subsoils. *Soil Science Society of America Journal*, 50, 28-34.

Jalali, M. (2005). Release kinetics of nonexchangeable potassium in calcareous soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 36, 1903-1917.

Jalali, M. (2006). Kinetics of nonexchangeable potassium release and availability in some calcareous soils of western Iran. *Geoderma*, 135, 63-71.

Jalali, M. and Kolahchi, Z. (2004). Kinetics of nonexchangeable potassium release in selected soils from Hamadan. In: Proceedings of *8th Iranian Soil Science Congress*, Gilan University, Gilan, Rasht, pp. 587-589. (In Farsi)

Jones, D. L. (1998). Organic acids in the rhizosphere - a critical review. *Plant and Soil*, 205, 25-44.

Mahdavi Hajilouyi, Sh. (2001) *A study of nonexchangeable potassium release kinetics and its correlation with plant uptake in common soil series in Hamadan Province*. M.Sc. Thesis, Tehran University. (In Farsi)

Malakouti, M. and Riazi Hamedani, S. (1991). *Fertilizers and soil fertility.* Nashre Daneshgahi Press. (In Farsi)

Malakouti, M., Shahabi, A. and Bazargan, K. (2005). *Potassium in Iranian agriculture*. Sana Press. (In Farsi)

Manley, E. P. and Evans, L. J. (1986). Dissolution of feldspars by low molecular weight aliphatic and aromatic acids. *Journal of Soil Science*, 141, 106-112.

Martin, W. H. and Sparks, D. L. (1985). On the behavior of nonexchangeable potassium in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 16, 133-162.

Medvedeva, O. P. (1983). Nonexchangeable, fixed, fertilizer potassium as an indicator of potassium availability to plants. *Agrokhimiya*, 11, 25-31.

Mengel, K. and Uhlenbecker, K. (1993). Determination of available interlayer potassium and its uptake by ryegrass. *Soil Science Society of America Journal*, 57, 761-766.

Pohlman, A. and McColl, J. (1986). Kinetics of metal dissolution from forest soils soluble organic acids. *Journal of Environmental Quality*, 15, 86-92.

Russel, E. W. (1961). *Soil conditions and plant growth.* Longman. London.

Sadusky, M. C., Sparks, D. L., Noll, M. R. and Hendricks, G. J. (1987). Kinetics and mechanism of potassium release from sandy middle Atlantic coastal plain soils. *Soil Science Society of America Journal*, 51, 1460-1465.

Song, S. K. and Huang, P. M. (1988). Dynamics of potassium release from potassium bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. *Soil Science Society of America Journal*, 52, 383-390.

Sparks, D. L. (1986). Potassium release from sandy soils. In: Proceedings of *the 13th International Potash Institute Congress on Nutrient Balances and the Need for Potassium* , Reims, France, pp. 93-105.

Sparks, D. L. (1987). Potassium dynamics in soils. *Advances in Soil Science*, 6, 1-63.

Sparks, D. L. (1989). *Kinetics of soil chemical processes*. Academic Press. San Diego, CA, USA.

Sparks, D. L. (1999). Kinetics of soil phenomena: Future directions. In P. M. Huang, D. L. Sparks and S. A. Boyed (Eds.), *Future Prospects of Soil Chemistry*. (pp. 81-102). Soil Science Society of America, Madison, WI.

Sparks, D. L. and Carski, T. H. (1985). Kinetics of potassium exchange in heterogeneous systems. *Applied Clay Science*, 1, 89-101.

Sparks, D. L. and Huang, P. M. (1985). Physical chemistry of soil potassium. In R.D. Munson. (Ed.), *Potassium in Agriculture*. (pp. 201-276). Soil Science Society of America, Madison, WI.

Srinivasarao, C. H., Datta, S. P., Subbarao, A., Singh, S. P. and Takkar, P. N. (1997). Kinetics of nonexchangeable potassium release by organic acids from mineralogically different soils. *Journal of the Indian Society of Soil Science*, 45, 728-734.

Strobel, W. (2001). Influence of vegetation on low molecular-weight carboxylic acids in soil solution, A review. *Geoderma*, 99, 169-198.

Stumm, W., Furrer, G., Wieland, E. and Zinder, B. (1985). The effects of complex-forming ligands on the dissolution of oxides and aluminosillicates. In J. I. Drever (Ed.), *The Chemistry of Weathering*. (pp. 55-74). Reidel Publishing Co., Boston.

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.

Zarrabi, M., Jalali, M. and Mahdavi Hajilouyi, Sh. (2006). Kinetics of nonexchangeable potassium release and its absorption capacity by malic acid in some soils of Hamadan province. *Journal of Iranian Agricultural Science*, 37 (6), 951-964. (In Farsi)

Zhang, H. and Bloom, P. R. (1999). Dissolution kinetics of hornblende in organic acid solution. *Soil Science Society of America Journal*, 63, 815-822.

Zutic, V. and Stumm, W. (1984). Effect of organic acids and fluoride on the dissolution kinetics of hydrous alumina, a model study using the rotating disc electrode. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 1493-1503.