

## تأثیر تناوب‌های خشک و مرطوب بر رهاسازی برخی عناصر از کانی بنتونیت در حضور اسیدهای آلی

زینب جناغ، سعید حجتی\*، احمد لندی

گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

(دریافت مقاله: ۹۴/۴/۲، نسخه نهایی: ۹۴/۶/۲۵)

**چکیده:** بررسی تأثیر چرخه‌های خشک و مرطوب خاک بر چرخه عناصر غذایی، از جنبه‌های مختلف حاصل‌خیزی خاک و تغذیه گیاه و مسائل زیست محیطی حائز اهمیت است. این پژوهش با هدف بررسی اثر دو نوع اسیدآلی سیتریک و اگزالیک با غلظت ثابت ۱۰ میلی‌مولار و تناوب‌های مختلف (۰، ۱، ۳، ۶ و ۹ مرتبه) خشک و مرطوب شدن بر آزادسازی عناصر سیلیسیم، منیزیم و آهن از کانی بنتونیت (اندازه ذرات بین ۵۳ تا ۲۵ میکرون) در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل و در سه تکرار انجام شد. مقدار رهاسازی عناصر سیلیسیم به روش رنگ‌سنجی و در رابطه با عناصر آهن و منیزیم با استفاده از دستگاه جذب اتمی GBC مدل Savant AA اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد مقدار رهاسازی عناصر به نوع عنصر مورد بررسی، نوع اسیدهای آلی و تعداد دوره‌های خشک و مرطوب بستگی دارد. از میان اسیدهای آلی مورد بررسی رهاسازی منیزیم در نمونه‌های تیمار شده با اسید سیتریک بیش از نمونه‌های تیمار شده با اسید اگزالیک است. حال آنکه، رهاسازی سیلیسیم و آهن در نمونه‌های تیمار شده با اسید اگزالیک بیش از اسید سیتریک است. همچنین نتایج نشان دادند که با افزایش تناوب‌های خشک و مرطوب شدن، رهاسازی عناصر از کانی بنتونیت افزایش می‌یابد و در این ارتباط کاربرد تکرار تناوب‌های خشک و مرطوب در حضور اسیدهای آلی منجر به رهاسازی معنی‌دار عناصر از کانی بنتونیت شد. با توجه به نتایج به‌دست آمده، اسیدهای آلی اگزالیک و سیتریک را به ترتیب می‌توان برای عصاره‌گیری آهن و منیزیم از ساختار کانی بنتونیت پیشنهاد کرد.

**واژه‌های کلیدی:** اسمکتیت؛ اگزالیک؛ سیتریک؛ هوادیدگی شیمیایی.

### مقدمه

اعضای دیگر خانواده اسمکتیت‌ها ۱۴ آنگستروم است؛ ولی به علت توانایی این کانی‌ها در جذب مولکول‌های دو قطبی مانند آب، این فاصله می‌تواند از ۱۴/۲ تا ۱۶/۹ آنگستروم افزایش یابد. لازم به توضیح است که بنتونیت‌های سدیم دار می‌توانند چندین برابر حجم معمولی خود آب جذب کنند و منبسط شوند [۱].

به‌طور کلی عوامل مختلفی بر هوادیدگی شیمیایی کانی‌های سیلیکاتی تأثیرگذار است که از آن جمله می‌توان به فرآیندهای اکسایش و احیا، غلظت و نوع اسیدهای آلی اشاره کرد.

بنتونیت یک فیلوسیلیکات آلومینیوم‌دار از خانواده اسمکتیت‌ها است. از خواص مهم کانی‌های خانواده اسمکتیت می‌توان به جان‌شینی یونی، خاصیت شکل‌پذیری و انبساط و انقباض یونی آن‌ها اشاره کرد. بنتونیت از نظر ساختاری دارای یک لایه‌ی هشت وجهی است که بین دو لایه‌ی چهار وجهی (سیلیسیم) که با سه اتم اکسیژن با چهاروجهی‌های مجاور خود پیوند می‌یابند، محصور شده است. صفحات هشت‌وجهی در کانی بنتونیت از کاتیون‌های دو و سه ظرفیتی مانند آهن، آلومینیوم و منیزیم تشکیل شده‌اند. فاصله‌ی بین لایه‌ای در این کانی و

این حال اگرچه تا کنون در رابطه با تاثیر اسیدهای آلی بر هوادیدگی کانی‌های سیلیکاتی بررسی‌هایی صورت گرفته است لیکن تاکنون اثر تناوب‌های خشک و مرطوب (اکسایش و احیاء) به تنهایی و در حضور اسیدهای آلی، بر میزان رهاسازی عناصر و پایداری کانی‌های سیلیکاتی به ویژه کانی‌های گروه اسمکتیت بررسی خاصی صورت نگرفته است. لذا این بررسی با هدف آگاهی از تاثیر تنها و همزمان تناوب‌های مختلف خشک و مرطوب و اسیدهای آلی بر رهاسازی برخی عناصر ساختاری مانند سیلیسیم، منیزیم و آهن از کانی بنتونیت انجام شد.

#### مواد و روش کار

در این پژوهش به منظور بررسی تاثیر تناوب‌های خشک و مرطوب بر پایداری کانی بنتونیت و بررسی میزان رهاسازی عناصر در شرایط حضور و عدم حضور اسیدهای آلی سیتریک و اگزالیک، آزمایشی در قالب طرح پایه‌ی کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل در سه تکرار انجام شد. فاکتورهای آزمایشی شامل دو نوع اسید آلی سیتریک و اگزالیک و تناوب‌های مختلف خشک و مرطوب شدن (۰، ۳، ۶ و ۹ مرتبه) است.

#### تهیه و آماده سازی کانی‌های مورد بررسی

پیش از استفاده، کانی بنتونیت، نخست با استفاده از آسیا خرد شده و سپس با الک‌های ۲۷۰ و ۵۰۰ مش در اندازه‌های ۲۵ تا ۵۳ میکرون جدا شدند. لازم به توضیح است که ذرات ریز (کوچکتر از ۲۵ میکرون) تولید شده از مرحله‌ی قبل (آسیا کردن نمونه‌ها) با استفاده از دستگاه فراصوتی از ذرات دیگر جدا کرده و نمونه‌های تهیه شده از این مرحله در بررسی‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفتند. هم‌چنین، به منظور جداسازی کاتیون‌های تبدالی و حذف آلودگی‌های لبه‌های کانی، سطوح تبدالی کانی‌ها با یون کلسیم اشباع شدند. برای این کار از محلول کلرید کلسیم ۰/۵ نرمال استفاده شد. در پایان برای جدا کردن کلر اضافی از نمونه‌ها، به آن‌ها آب مقطر اضافه و هر بار به مدت ۱۰ دقیقه با شدت ۳۰۰۰ دور در دقیقه برون‌گریز شدند. این فرآیند تا خارج ساختن کامل کلر و ثابت شدن رسانش الکتریکی در محلول صاف روئی ادامه یافت [۱۲].

تجزیه عنصری کانی‌های مورد استفاده در این بررسی (جدول ۱) به روش XRF و با استفاده از دستگاه Bruker مدل Pioneer S4 (آزمایشگاه مرکزی دانشگاه پلی تکنیک کارتاخنا) انجام شد. هم‌چنین به منظور شناسایی و تعیین درصد خلوص کانی‌های مورد بررسی، نمونه‌های پودری این کانی به وسیله‌ی

این تغییرات به‌طور مستقیم و غیر مستقیم بر بسیاری از ویژگی‌های خاک، اعم از هوادیدگی کانی‌ها، حلالیت و قابلیت دسترسی عناصر تاثیر می‌گذارد [۳،۲]. در کانی‌های سیلیکاتی عناصر آهن و منگنز به دلیل ظرفیت‌های متغیری که دارند بیشتر تحت تاثیر این فرایندها قرار می‌گیرند. بررسی‌ها نشان داده‌اند که در نتیجه احیای آهن سه ظرفیتی در لایه‌ی هشت-وجهی کانی‌های سیلیکاتی و تبدیل آن به آهن دو ظرفیتی بار سطحی در این کانی‌ها منفی‌تر شده و بسیاری از ویژگی‌های ماکروسکوپی کانی‌ها از جمله توانایی آن‌ها در جذب آب، انقباض و انبساط و نیز هوادیدگی کانی‌ها، دستخوش تغییر می‌شود. به عبارت دیگر، در اثر تناوب اکسایش و احیا در شبکه‌ی سیلیکات‌ها، بارها دستخوش تغییرات شده و شرایط برای هوادیدگی آن‌ها فراهم می‌شود [۴].

از دیگر عوامل موثر بر هوادیدگی شیمیایی کانی‌های سیلیکاتی می‌توان به نقش ریشه‌های گیاهان از طریق تحریک فعالیت میکروبی و ترشح اسیدهای آلی اشاره کرد. در واقع گازکربنیک تولید شده در نتیجه‌ی تنفس میکروارگانیسم‌های خاکری و اسیدهای آلی تولید شده به‌وسیله‌ی ریشه‌های گیاهان می‌تواند تجزیه و انحلال کانی‌ها را تسریع کنند. اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم شامل حداقل یک گروه کربوکسیل (-R COOH) هستند و به دلیل نقش اصلی که در سوخت و ساز سلولی دارند در تمام موجودات زنده یافت می‌شوند [۵]. بررسی‌ها نشان داده است که این ترکیبات می‌توانند از طریق تبادل لیگاندی و تجزیه‌ی کانی‌هایی که حاوی آهن هستند حلالیت آهن معدنی خاک را افزایش داده [۶، ۷] و زمینه ساز هوادیدگی آن‌ها شوند. به عقیده‌ی لو و همکاران [۸]، اسیدهای آلی می‌توانند باعث افزایش حلالیت فسفر از اکسیدها و هیدروکسیدهای آن‌ها در خاک‌های اسیدی شوند. بنابر گزارش ژانگ و بلوم [۹] با افزایش غلظت اسیدهای آلی مقدار رهاسازی عناصر سیلیسیم، منیزیم، آلومینیوم و آهن از ساختار کانی هورنبلاند افزایش می‌یابد. امبیکادوی و لالیتامبریکا [۱۰] نیز با بررسی توانایی چندین اسیدآلی (سیتریک، استیک، فرمیک و اسکوربیک) به این نتیجه رسیدند که اسیدهای آلی با برقراری همبافت با یون‌های آهن باعث افزایش حلالیت آن می‌شوند. در گزارشی دیگر هاردیل و هوستومسکی [۱۱] مشاهده کردند که هوادیدگی کانی کائولینیت در اثر اسیدهای آلی به ترکیب و خواص فیزیکی و ساختار کانی وابسته بوده و سرعت انحلال کائولینیت با نوع و غلظت لیگاند‌های آنیونی کنترل می‌شود. با

ظروف حاوی تعلیقی‌های تهیه شده به مدت ۱۶۸ ساعت بایک لرزاننده و با شدت ۲۵۰ دور در دقیقه تکان داده شدند. پس از اینکه نمونه‌ها از لرزاننده خارج شدند با شدت ۶۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۴۵ دقیقه در یک مرکز گریزان قرار داده شدند تا فاز جامد و آبگون به طور کامل از هم جدا شوند. آنگاه، در محلول صاف رویی غلظت سیلیسیم به روش رنگ سنجی و از روی شدت رنگ آبی تولید شده در نمونه‌ها [۱۶]، و غلظت عناصر منیزیم و آهن با استفاده از دستگاه جذب اتمی GBC مدل Savant AA Analytic Jena Vario 6 اندازه‌گیری شد.

#### تحلیل‌های آماری

تحلیل داده‌های آزمایشی با استفاده از نرم افزار SAS و MSTAT-C و مقایسه‌های میانگین با آزمون LSD در سطح ۵ درصد انجام شد. نمودارها نیز با نرم افزار ORIGIN شماره‌ی ۷ ترسیم شدند.

#### بحث و برداشت

##### تعیین ویژگی‌های کانی بنتونیت

با توجه به اینکه بنتونیت از کانی‌های خانواده اسمکتیت است، به منظور تعیین خلوص بنتونیت مورد بررسی و تشخیص کانی-های همراه با آن از روش پراش پرتو ایکس استفاده شد. شکل ۱ (الف) پراش نگاشت پرتو ایکس نمونه بنتونیت مورد بررسی را نشان می‌دهد. بر این اساس، در نمونه‌ی مورد بررسی کانی مونتموریلونیت به عنوان فاز اصلی (۱،۲۴، ۰،۴۵، ۰،۲۵، ۰،۲ تا ۰،۲۳، ۰،۱۵ نانومتر) و کانی‌های کوارتز (۰،۴۱ تا ۰،۴۳، ۰،۱۸، ۰،۳۸ نانومتر) و کلسیت (۰،۳۱، ۰،۳۴ نانومتر) به عنوان فاز فرعی (ناخالصی) مشاهده شدند [۱۷]. خلیلی و همکاران [۱۸] نیز در بررسی جذب اورانیوم و توریم به‌وسیله‌ی بنتونیت اردن مونتموریلونیت را به عنوان فاز اصلی و کانی‌های کوارتز و کلسیت را به‌عنوان فاز فرعی در کانی گزارش کردند.

لازم به یادآوری است که تشخیص مونتموریلونیت در نمونه‌ی مورد بررسی به روش تیمارهای اضافی شامل اشباع نمونه منیزیم با اتیلن گلیکول و گرما دادن نمونه پتاسیم اشباع شده تا دمای ۵۳۰ درجه سانتیگراد انجام گرفت. بر این اساس، در نمونه اشباع شده با منیزیم (نمودار دمای نرمال N) یک قله-ی شاخص در ناحیه ۱/۴ نانومتر دیده می‌شود که پس از تیمار با اتیلن گلیکول (نمودار دمای نرمال G) باعث انبساط کانی و تغییر محل قله به سمت زاویه‌های کمتر و تبدیل قله از ۱/۴ نانومتر به ۱/۷ نانومتر شده است.

پراش‌سنج پرتو ایکس Bruker مدل D8 در گستره‌ی زوایای پراش (۲θ) ۴ تا ۶۰ درجه و سرعت اسکن ۰/۵ درجه در هر دقیقه در شرایط عملیاتی ۴۰ کیلو ولت و ۳۰ میلی آمپر با لامپ پرتو ایکس نیکل با فلز هدف مس مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین، برخی خصوصیات کانی‌های مورد بررسی شامل سطح ویژه با استفاده از روش N<sub>2</sub>-BET و با استفاده از دستگاه Belsob Mini II [۱۳] و ظرفیت تبادل کاتیونی به روش استات آمونیوم در pH = ۷ [۱۴] اندازه‌گیری شد (جدول ۲).

##### تهیه‌ی محلول‌های آزمایشی

از میان اسیدهای آلی گزارش شده در خاک دو اسید آلی سیتریک و اگزالیک به مقدار زیادتری نسبت به اسیدهای دیگر در خاک وجود دارند [۱۵] و از این رو در این بررسی از این اسیدها استفاده شد. اسیدهای آلی مورد استفاده در این پژوهش شامل اسید سیتریک و اسید اگزالیک به صورت خالص از شرکت مرک تهیه شدند. برای تهیه‌ی محلول‌های آزمایشی، نخست محلول مادری اسید سیتریک و اسید اگزالیک با غلظت ۱ مولار تهیه و سپس با استفاده از آن، غلظت مورد نظر (۱۰ میلی‌مولار) از اسیدهای آلی ساخته شد. برای به حجم رساندن نمونه‌های تیمار شده با اسید سیتریک و اسید اگزالیک، از بافر ۰/۱ مولار اسید استیک-استات لیتیم با pH معادل ۴ استفاده شد. استفاده از این بافر باعث می‌شود که قدرت یونی در محلول‌ها یکسان نگه داشته شود و pH نمونه‌ها در طول اجرای آزمایش تغییری نکند [۸]. همچنین لازم به توضیح است که به منظور جلوگیری از فعالیت میکروبی و تجزیه‌ی اسیدهای آلی ۳ قطره کلروفرم به محلول‌های آزمایشی اضافه شد.

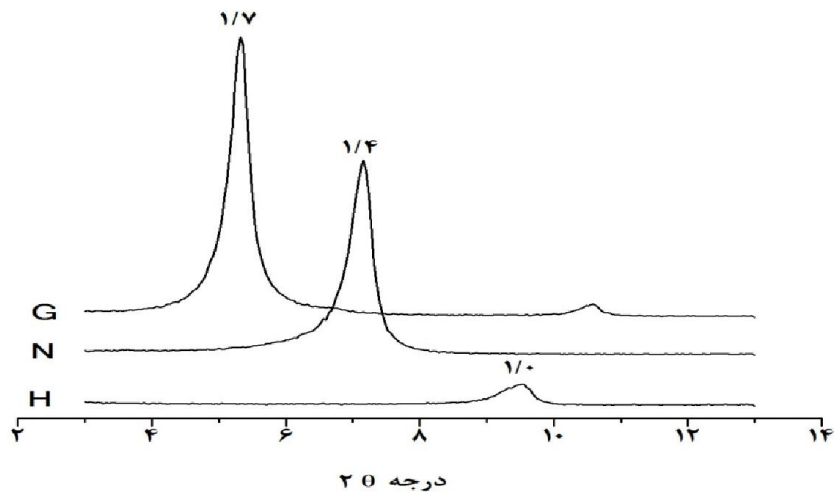
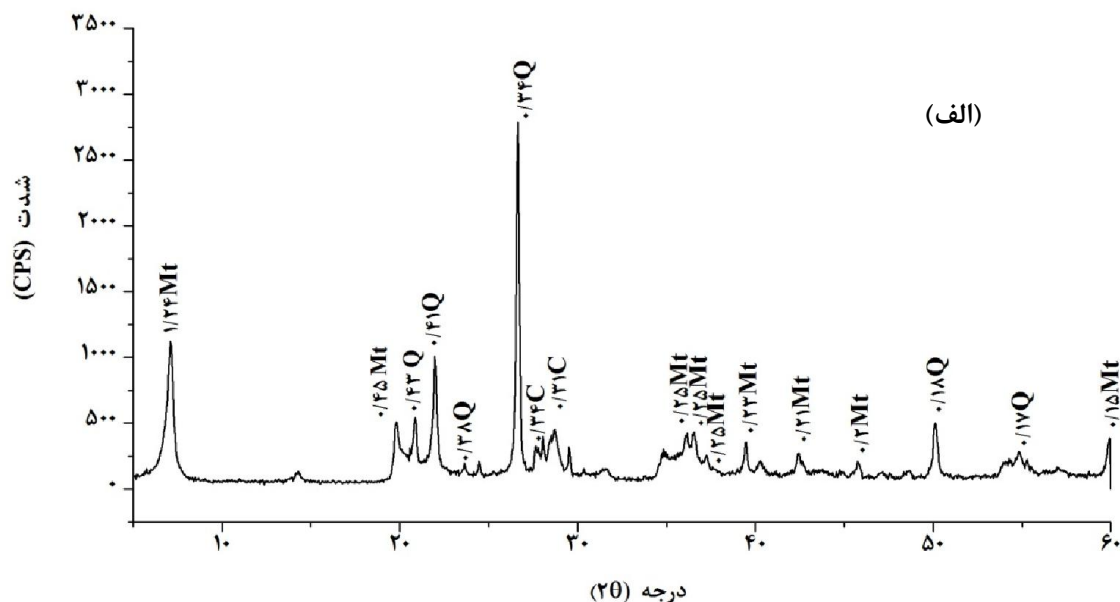
##### تیمارهای آزمایشی

برای ایجاد شرایط مرطوب با رعایت نسبت ۱:۱۰ کانی و آب دی یونیزه، ۵ گرم کانی و ۵۰ میلی لیتر آب دی یونیزه در ظروف پلاستیکی مخلوط شدند تا رطوبت نمونه یکنواخت شود. سپس ماده‌ی تعلیقی حاصل به مدت یک شبانه روز در داخل انکوباتور در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد نگهداری و سپس در دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در آن خشک شود. با توجه به تیمارهای مورد بررسی تناوب‌های تر و خشک شدن ۱، ۳، ۶ و ۹ مرتبه تکرار شد. در نهایت کانی‌های تیمار شده بنابر شرایط یاد شده به همراه ۵۰ میلی لیتر از هرکدام از محلول‌های اسیدی با غلظت ۰/۱ مولار در تماس با یکدیگر قرار گرفتند.

جدول ۱ نتایج تجزیه عنصری بنتونیت مورد بررسی بر حسب درصد به روش فلئورسانتی پرتو ایکس.

کل	LOI*	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
۹۹٫۵۴	۴٫۶۴	۰٫۰۰۵	۰٫۰۰۹	۰٫۰۱۴	۰٫۳۰۳	۱٫۸۳	۰٫۱۲	۲٫۰۱	۱٫۱۸	۲٫۲۷	۱۳٫۰۱	۷۴٫۱۵

\* کاهش وزن در اثر احتراق (Loss on Ignition).



شکل ۱ پراش نگاشت پرتو ایکس وابسته به کانی بنتونیت مورد استفاده در بررسی (الف) نمونه‌ی پودری، (ب) نمونه‌ی تیمار شده با اتیلن گلیکول + منیزیم اشباع و گرمادهی (C): کلسیت، Mt: مونتموریلونیت، Q: کوارتز؛ G: اشباع با منیزیم + اتیلن گلیکول، N: اشباع با منیزیم، H: اشباع با پتاسیم + گرمادهی با دمای ۵۳۰ درجه سانتیگراد، اعداد قله‌ها بر حسب نانومتر هستند.

عنوان یکی از فازهای اصلی در ذخایر بنتونیت منطقه مهرآباد (شرق اصفهان) گزارش کرده‌اند.

یکی از وجوه تمایز بنتونیت از کانی‌های دیگر خانواده‌ی اسمکتیت‌ها وجود مقادیر چشمگیری یون‌های سدیم و کلسیم

گرمادان کانی تا دمای ۵۳۰ درجه سانتیگراد (نمودار H) باعث تخریب کانی و از بین رفتن قله‌ی ۱۴ آنگستروم شده است که موارد فوق ویژگی‌های کانی‌های گروه اسمکتیت است [۱۹]. مهوری و همکاران [۲۰] نیز کانی مونتموریلونیت را به-

همکاران [۱۲] نیز افزایش رهاسازی منیزیم را از ساختار کانی سیپولیت در شرایط استفاده از اسیدهای آلی سیتریک و اگزالیک نسبت به آب مقطر گزارش کرده‌اند. به اعتقاد جونز [۲۳]، تمایل به تشکیل همبافت بعضی از یون‌های فلزی در ساختار کانی‌ها، هوادیدگی کانی‌ها را تشدید می‌کند. او ضعیف شدن پیوند فلز-اکسیژن به ویژه در ساختار لایه‌های هشت-وجهی به علت پروتونی شدن گروه‌های هیدروکسیل و ایجاد همبافت درون کره‌ای اسیدهای آلی با این فلزات را از دیگر عوامل موثر در افزایش ناپایداری کانی‌های سیلیکاتی گزارش کرد.

به علاوه، چنانکه در شکل ۱ مشاهده می‌شود توانایی اسیدهای آلی در رهاسازی عناصر نیز متفاوت بوده و اسید اگزالیک سیلیسیم و آهن بیشتری را نسبت به اسید سیتریک آزاد کرده است؛ حال آنکه میزان رهاسازی منیزیم در نمونه‌های تیمار شده با اسید سیتریک بیش از اسید اگزالیک است. تفاوت بین توانایی این اسیدها در رهاسازی عناصر از ساختار کانی را می‌توان با توجه به میزان یون‌های هیدرونیوم تولیدشده به-وسیله اسیدهای آلی و توانایی آن‌ها در تشکیل همبافت با فلزات ساختاری توجیه کرد. بررسی‌ها نشان داده‌اند که اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم که دارای گروه‌های عامل کربوکسیل و هیدروکسیل بیشتری هستند تمایل بیشتری به تشکیل همبافت با بعضی از یون‌های فلزی موجود در ساختار کانی‌ها را دارند و تجزیه‌ی آن‌ها را تشدید می‌کنند [۲۳]. بر این پایه، اثر بیشتر اسید سیتریک نسبت به اسید اگزالیک در رهاسازی منیزیم و آلومینیوم را می‌توان به تعداد بیشتر گروه‌های عامل COOH در این اسید وابسته دانست. لذا، به نظر می‌رسد که اسید سیتریک با ۶ گروه عامل کربوکسیل در مقایسه با اسید اگزالیک با تعداد ۲ گروه عامل [۲۴]، توانایی بیشتری در آزاد سازی منیزیم و آلومینیوم از ساختار کانی بنتونیت دارد. نتایج مشابهی توسط محمد جعفری و همکاران [۱۲] گزارش شده است.

در این کانی به‌عنوان کاتیون تبادلی است [۲۱]. نتایج تجزیه‌ی عنصری نمونه‌ی بنتونیت مورد بررسی نیز حضور مقادیر چشمگیری یون‌های سدیم و کلسیم را در این نمونه نشان می‌دهد (جدول ۱). به اعتقاد گریم و گوون [۲۱] همراهی یون‌های سدیم و کلسیم در ساختار کانی بنتونیت مختص انواع با درجه تورم نسبتاً بالاست.

جدول ۳ نتایج تجزیه واریانس اثر تیمارهای مختلف شامل تعداد تناوب‌های خشک و مرطوب شدن و نوع اسیدهای آلی را بر رهاسازی عناصر منیزیم، سیلیسیم و آهن از کانی بنتونیت نشان می‌دهد. بر این اساس، چنانکه مشاهده می‌شود همه‌ی پارامترهای مورد بررسی شامل نوع اسید آلی، تعداد تناوب‌های خشک و مرطوب شدن و اثر متقابل آن‌ها بر میزان رهاسازی عناصر از کانی‌های مورد بررسی تأثیرگذار هستند.

#### تاثیر اسیدهای آلی بر رهاسازی عناصر

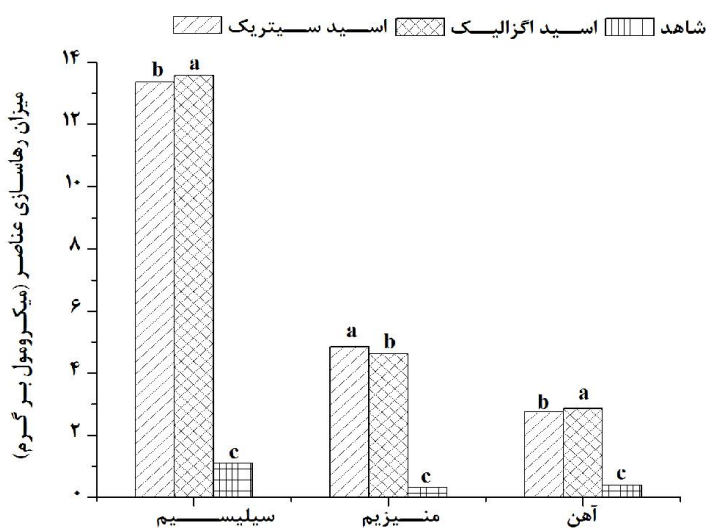
شکل ۲ تاثیر نوع اسیدهای آلی را بر رهاسازی عناصر مورد بررسی نمایش می‌دهد. بر این اساس، استفاده از هر دو اسید آلی موجب افزایش رهاسازی عناصر نسبت به تیمار شاهد (آب مقطر) شده است. در حضور اسیدهای آلی، اسیدهای آلی محلول جذب سطوح کانی‌ها شده و با کاتیون‌های موجود در سطح کانی تشکیل پیوند می‌دهند. درواقع اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم، با گروه‌های OH و COOH در محلول، تمایل به تشکیل همبافت‌های فلز-اسید آلی با برخی یون‌های فلزی موجود در ساختار کانی داشته و در نتیجه تجزیه‌ی کانی را تشدید می‌کنند. همچنین شکسته شدن نوارهای فلز-اکسیژن همراه با پروتونی شدن گروه‌های OH سطحی و به‌وجود آمدن همبافت‌های درون کره‌ای با اسیدهای آلی، نیز به مقدار زیادی فرآیند حلالیت کانی را تشدید می‌کنند. پلمن و مک کول [۲۲] نیز دریافته‌اند که سرعت رهاسازی عناصری مثل منیزیم، پتاسیم و آلومینیوم به‌وسیله اسیدهای آلی (عوامل همبافت کننده) در مقایسه با عدم حضور آن بیشتر است. محمد جعفری و

جدول ۲ نتایج سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بنتونیت مورد بررسی

ظرفیت تبادل کاتیونی (سانی مول در هر کیلوگرم)	سطح ویژه (متر مربع در هر گرم)
۴۲	۴۲۸٫۵

جدول ۳ تجزیه‌ی پردازش تاثیر دوره‌های خشک و مرطوب شدن بر میزان رهاسازی آلومینیوم، سیلیسیم، منیزیم و آهن در حضور دو اسید سیتریک و اگزالیک.

میانگین مربعات			درجه‌ی آزادی	منابع تغییرات
آهن	منیزیم	سیلیسیم		
**۲۹,۱۲۲۰	**۹۷,۳۶۵	**۷۶۳,۰۲۸	۲	نوع اسید
**۰,۲۹۱۰	**۰,۵۹۷	**۰,۵۹۷	۴	تناوب خشک و مرطوب شدن
**۰,۰۳۳۱	**۰,۱۸۰	**۰,۲۰۷	۸	نوع اسید % تناوب
۰,۰۰۰۷	۰,۰۰۱	۰,۰۰۱	۳۰	خطا



شکل ۲ تاثیر نوع اسیدهای آلی بر رهاسازی عناصر از کانی بنتونیت (در رابطه با هر عنصر میانگین‌های با حروف متفاوت در سطح ۵ درصد آزمون LSD تفاوت معنی‌دار دارند).

شد. البته لازم به یادآوری است که بررسی‌ها حاکی از آن است که خود یون‌های آهن و منیزیم نیز توانایی تشکیل همبافت با اسیدهای آلی مورد بررسی را داشته و در نتیجه می‌توانند به افزایش هوابدگی کانی کمک کنند.

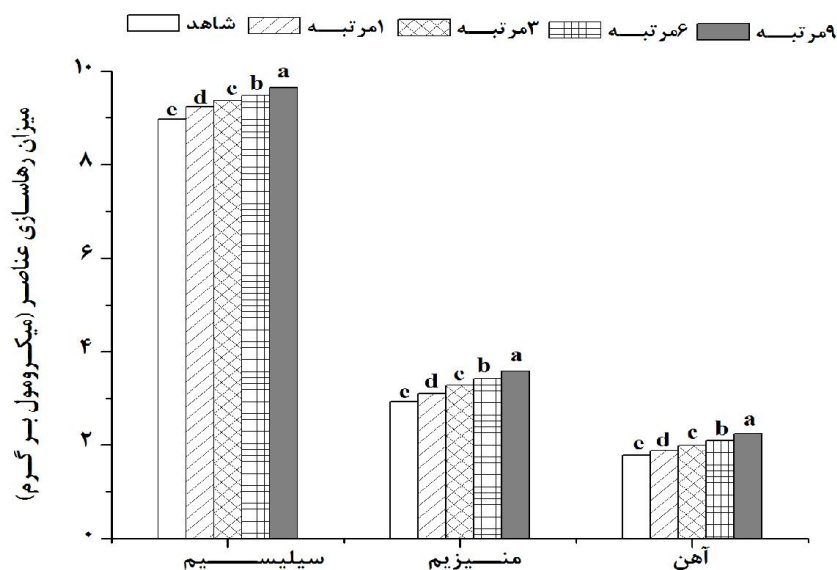
#### تاثیر تناوب‌های خشک و مرطوب شدن بر رهاسازی عناصر از کانی بنتونیت

شکل ۳ تاثیر تناوب‌های خشک و مرطوب شدن را بر رهاسازی عناصر سیلیسیم، منیزیم و آهن از کانی بنتونیت نشان می‌دهد. چنانکه مشاهده می‌شود هر سه عنصر مورد بررسی با افزایش تناوب‌های خشک و مرطوب شدن، میزان رهاسازی عناصر نسبت به نمونه‌ی شاهد افزایش می‌یابد. نکته جالب اینکه افزایش رهاسازی عناصر با افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی در نمونه‌ی بنتونیت مورد بررسی همراه است (جدول ۴). در این رابطه قابل توضیح است که در نتیجه رخداد تناوب‌های خشک و مرطوب شدن، و در نتیجه ایجاد شرایط اکسایش و احیاء در

مقایسه‌ی ثابت تفکیک دو اسید آلی اگزالیک و سیتریک ( $pK_{a1} = ۳,۱۳$  و  $pK_{a1} = ۱,۲۵$ )،  $pK_{a2} = ۴,۷۶$  و  $pK_{a2} = ۶,۴۰$ ) نشان می‌دهد که در مقایسه دو اسید آلی سیتریک و اگزالیک، اسید اگزالیک دارای قدرت اسیدی بیشتری است. بنابراین می‌توان گفت که رهاسازی عناصر سیلیسیم و آهن از ساختار کانی بنتونیت بیشتر تابع قدرت اسیدی است تا خاصیت همبافت کنندگی اسیدهای آلی. استام و همکاران [۲۵] نیز افزایش انحلال اکسیدهای آلومینیوم را در نتیجه‌ی کاربرد اگزالات به تشکیل همبافت‌های سطحی با آلومینیوم و تضعیف پیوند آلومینیوم با اکسیژن و در نتیجه افزایش رهاسازی آلومینیوم به درون محلول نسبت دادند. استام و همکاران [۲۵] معتقدند که حذف آلومینیوم از ساختار کانی موجب بر هم خوردن تعادل بار الکتریکی در کانی شده و در نتیجه پیوند بین اتم‌های دیگر موجود در ساختار کانی (منیزیم و آهن) تضعیف و باعث رهاسازی آن‌ها به فاز محلول خواهد

از طرف دیگر، اسکات و اسمیت [۲۸] یکی از سازوکارهای آزادسازی پتاسیم از کانی بیوتیت را در اثر خشک شدن به این صورت توصیف کردند که در اثر خشک شدن ذرات درشت بیوتیت، بعضی از لایه‌ها از هم جدا شده و لایه‌های دیگر به هم فشرده می‌شوند. فضای بین لایه‌های باز شده در اثر این فرآیند که می‌تواند تا هسته داخلی کانی ادامه داشته باشد، باعث رهاسازی پتاسیم لایه‌ای به هنگام خشک شدن خاک شود. جکسون و لو [۲۹] نیز سازوکار آزادسازی پتاسیم در اثر خشک شدن را به این صورت توضیح دادند که یون هیدرونیوم هنگام خشک شدن دی‌هیدریت شده و پروتون حاصل به دلیل اندازه-ی بسیار کوچک (در حدود  $10^{-8}$  برابر یک ملکول آب) می‌تواند به‌آسانی بین لایه‌های میکا نفوذ کرده و پتاسیم را آزاد کند. از سوی دیگر خشک شدن ممکن است با تغییر درجه‌ی چرخش چهاروجهی و افزایش طول پیوندهای ساختمانی باعث تخریب برخی از این پیوندها شده و رهاسازی عناصر را از ساختار کانی-های سیلیکاتی افزایش دهد [۳۰].

شکل ۴ تاثیر تناوب‌های خشک و مرطوب شدن را در حضور اسیدهای آلی نشان می‌دهد. چنانکه مشاهده می‌شود میزان رهاسازی عناصر سیلیسیم، منیزیم و آهن در شرایط کاربرد اسیدهای آلی پس از اعمال دوره‌های خشک و مرطوب شدن نسبت به کاربرد تنهای اسیدهای آلی، دارای تفاوت معنی داری است. هم‌چنین با افزایش تعداد تناوب‌های خشک و مرطوب شدن میزان رهاسازی عناصر به‌طور معنی داری افزایش می‌یابد.



شکل ۳ تاثیر دوره‌های خشک و مرطوب بر میانگین عناصر آزاد شده از کانی‌های مورد بررسی (در رابطه با هر عنصر، میانگین‌های با حروف مختلف در سطح ۵ درصد آزمون LSD تفاوت معنی دار دارند).

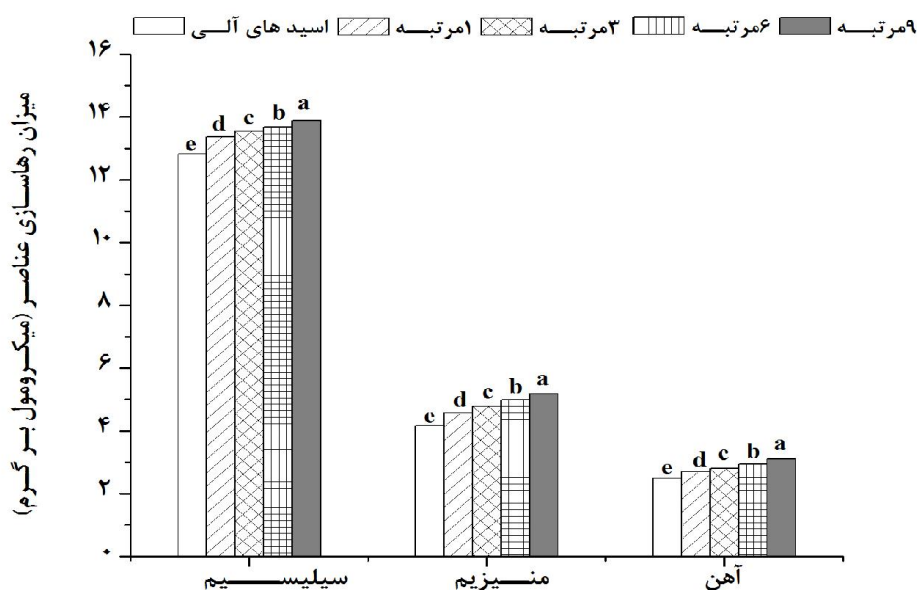
محیط برخی عناصر ساختاری کانی‌های سیلیکاتی مانند آهن و منگنز که ظرفیت متغیر دارند، دستخوش تغییر شده و با تغییر ظرفیت این عناصر تعادل بار الکتریکی در ساختار کانی‌های سیلیکاتی بر هم خورده و ناپایداری آن‌ها تسریع می‌شود [۴]. به عقیده‌ی هرینگ و استام [۲۶]، واکنش‌های اکسایش که در بلورهای حاوی آهن و منگنز صورت می‌گیرد، و از طریق اکسید شدن این عناصر موجب تغییر در بار محلی و در نتیجه مختل شدن ساختار کانی می‌شود.

استاکی و همکاران [۲۷] نیز در بررسی‌های اکسایش و احیا بر بار سطحی و انحلال پنج نمونه اسمکتیت دوهشت‌وجهی با ترکیب شیمیایی مختلف نشان دادند که در شرایط احیایی به واسطه‌ی تبدیل  $Fe^{2+}$  به  $Fe^{3+}$  در لایه هشت‌وجهی مقداری بار منفی در ساختار کانی ایجاد شده و در نتیجه موجب ناپایداری موضعی در مکان‌های کریستالی آهن شده و انحلال سیلیسیم و آهن را از ساختار کانی تسریع کند. خروج کاتیون‌های مختلف از ساختار کانی‌های سیلیکاتی باعث منفی شدن بار الکتریکی و در نتیجه افزایش میزان ظرفیت تبادل کاتیونی در آن‌ها شود (جدول ۴).

بر این اساس، از آنجا که بنتونیت مورد بررسی در این پژوهش حاوی مقداری آهن و منگنز در ساختار خود است (جدول ۱)، امکان سازوکار فوق برای توجیه نتایج محتمل به-نظر می‌رسد.

جدول ۴ ظرفیت تبدیلی کاتیونی بنتونیت پس از اعمال تناوب‌های خشک، و مرطوب شدن در حضور اسیدهای آلی.

ظرفیت تبادل کاتیونی (سانتی مول بار در هر کیلوگرم)	تناوب‌های خشک و مرطوب
۳۵٫۹	شاهد
۳۶٫۲	۱ مرتبه
۳۶٫۹	۳ مرتبه
۳۷٫۵	۶ مرتبه
۳۸٫۲	۹ مرتبه



شکل ۴ مقایسه‌ی رهاسازی عناصر در حضور اسیدهای آلی پس از اعمال تناوب‌های خشک و مرطوب شدن (در رابطه با هر عنصر، میانگین‌های با حروف متفاوت در سطح ۵ درصد آزمون LSD تفاوت معنی‌دار دارند).

آلی نسبت داد. این پیوند منجر به تشکیل همبافت با کاتیون-های موجود در ساختار کانی شده و در نتیجه برهم خوردن تعادل بار الکتریکی در سطح کانی و سست شدن پیوند عناصر دیگر و رهاسازی آن‌ها و هوادیدگی کانی می‌شود. در بررسی نوع اسیدهای آلی نیز مشاهده شد که اسید اگزالیک منجر به رهاسازی مقدار بیشتری آهن نسبت به منیزیم از کانی بنتونیت شده است که این تفاوت را می‌توان ناشی از قدرت اسیدی بیشتر اسید اگزالیک دانست، و در مقابل اسید سیتریک توانسته است با توجه به خاصیت همبافت کنندگی، مقدار منیزیم بیشتری را نسبت به آهن از کانی بنتونیت آزاد کند. با توجه به نتایج به‌دست آمده و با در نظر گرفتن نوع اسید می‌توان اسید اگزالیک و اسید سیتریک را به ترتیب به عنوان عصاره‌گیری

به عقیده‌ی هارلی و گیلکز [۳۱] در بررسی عوامل موثر بر رهاسازی عناصر مغذی مورد نیاز گیاهان از کانی‌های سیلیکاتی صرف نظر از سازوکار انحلال، بیشتر واکنش‌های وابسته به pH، اکسایش و کاهش (در بلورهای حاوی آهن و منگنز)، ترکیب محلول خاک و دمای محیط است. به عقیده‌ی نوهان [۳۲] اکسایش آهن در الیون باعث افزایش هوادیدگی آن می‌شود.

#### برداشت

این بررسی نشان داد، که هر دو اسید آلی به‌طور معنی‌داری قادر به رهاسازی هر سه عنصر سیلیسیم، منیزیم و آهن از کانی بنتونیت نسبت به عدم حضور اسیدهای آلی در شرایط آزمایشگاهی هستند. این را می‌توان به جذب کاتیون‌های موجود در سطوح کانی‌های سیلیکاتی به‌وسیله‌ی لیگاندهای



acids," Development in Plant and Soil Sciences, 92(2001) 554-555.

[9] Zhang H., Bloom P.R., "Dissolution kinetics of hornblende in organic acid solutions", Soil Science Society of America Journal, 63(1999) 815-822.

[10] Ambikadevi V. R., Lalithambika M., "Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite", Applied Clay Science, 16(2000) 133-145.

[11] Hradil D., Hostomský J., "Effect of composition and physical properties of natural kaolinitic clays on their strong acid weathering rates", Catena, 49(2002) 171-181.

[۱۲] محمد جعفری ف.، لندی الف.، حجتی س.، عامری خواه ه.، "زادسازی منیزیم از کانی سپیولیت تحت تاثیر دو اسید آلی"، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۲۳ (۱۳۹۴) ص ۳۲۱-۳۳۰.

[13] Carter D. L., Mortland M.M., Kemper W.D., "Specific surface". P (1996) 413-423. In: Klute, A. (ed.), Methods of Soil Analysis Part 1: Physical and Mineralogical Methods. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI, USA.

[14] Summer M.E., Miller W.P., "Cation exchange capacity and exchange coefficients". P (1996) 1201-1231. In: Bartels, J. M., and Bigham, J.M. (Eds.), Methods of Soil Analysis Part 3: Chemical Methods. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI, USA.

[15] Strobel B.W., "Influence of vegetation on lowmolecular- weight organic carboxylic acids in soils solution a review", Geodema, 99 (2001) 169-198.

[16] Hallmark C.T., Wilding L.P., Smeck N. E., "Silicon". P (1982) 263-273. In: Page, A.L. Miller, R.H., Keeny, D.R. (eds.), Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI, USA.

[17] Mekhemera W. K., Hefneb J. A., Alandisa N. M., Aldayel O.A., Al-Raddadi S., "Thermodynamics and kinetics of Co (II) adsorption onto natural and treated bentonite", Jordan Journal of Chemistry, 3(2008) 409-423.

مناسب در رهاسازی آهن و منیزیم از ساختار کانی بنتونیت معرفی کرد. در کل فرآیند، هوادیدگی کانی بنتونیت در حضور اسیدهای آلی را می‌توان در قالب جایگزینی کاتیون‌های قابل تبادل با  $H_3O^+$ ، خروج Fe و Mg از پهنه‌ی هشت‌وجهی، خروج Si و Al از پهنه‌ی چاروجهی پیشنهاد کرد. از طرف دیگر نتایج نشان دادند که تیمارهای وابسته به تناوب‌های خشک، و مرطوب شدن برای همه‌ی عناصر، دارای تاثیر معنی دار افزایشی نسبت به نمونه‌ی شاهد بوده است و با افزایش تناوب‌های خشک و مرطوب میزان رهاسازی عناصر از کانی بنتونیت افزایش می‌یابد. همچنین اثر همزمان تناوب‌های خشک و مرطوب در حضور اسیدهای آلی نیز دارای اثر معنی دار افزایشی بر رهاسازی عناصر به‌وسیله‌ی هر دو اسید سیتریک و اگزالیک بوده است.

#### مراجع

[1] Karnland O., "Chemical and mineralogical characterization of the bentonite buffer for the acceptance control procedure in a KBS-3 repository", Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm (Sweden) (2010).

[2] Torabi H., "Genesis, classification and land suitability evaluation of wetland soils for irrigated rice in Eastern Guilan Province", Ph.D. Thesis, College of Agriculture, Isfahan University of Technology (2001) (In Farsi).

[3] Ponnampereuma F. N., "The Chemistry of Submerged Soil", Adv. Agron. 24 (1972) 29-96.

[۴] محمودی ش.، حکیمیان م.، (مترجم). "مبانی خاکشناسی"، چاپ نهم، انتشارات دانشگاه تهران، (۱۳۸۹).

[5] Marschner H., "Mineral nutrition of higher plants", Academic Press, London, (1995).

[6] Banik S., Dey B. K., "Alluvial soil microorganisms capable of utilizing in soluble aluminum phosphate as a sole source of phosphorus," Zentralblatt für Mikrobiologie, 138 (1983) 437-442.

[7] Neumann G., Massonneau A., Martinoia A., Romheld V., "Physiological adaptations to phosphorus deficiency during proteoid root development in white lupine" Planta, 208 (1999) 373-82.

[8] Lu W., Zhang F., Cao Y., "Mobilization of soil phosphorus by low-molecular-weight organic

- [26] Hering J.G., Stumm W., "Oxidative and reductive dissolution of minerals", P (1990) 427-465. In: Hochella, M.F., White, A.F. (eds.). Mineral Water Interface Geochemistry, Rev Min. Mineralogical Society of America, Washington, USA.
- [27] Stucki J. W., Golden D. C., Roth C. B., "Effects of reduction and reoxidation of structural iron on the surface charge and dissolution of dioctahedral smectites", Clays and Clay Minerals, 32 (1984) 350-356.
- [28] Scott A. D., Smith S. J., "Mechanism for soil potassium release by drying", Soil Science Society of America Journal, 32(1968) 443-444.
- [29] Jackson M. L., Luo J., "Potassium-release mechanism on drying soils: Non-exchangeable to exchangeable potassium by protonation of micas", Soil Science, 141(1986) 225-229.
- [30] Sparks D. L., Huang P. M., "Physical chemistry of soil potassium". P (1985) 201-276. In R. D., Munson (ed.) potassium in agriculture. ASA, CSSA and SSSA, Madison, WI.
- [31] Harley A. D., Gilkes R. J., "Factors influencing the release of plant nutrient elements from silicate rock powders: a geochemical overview", Nutrient Cycling in Agroecosystems, 56 (2000) 11-36.
- [32] Nahon D.B., "Introduction to the petrology of soils and chemical weathering", John Wiley & Sons, (1991) New York.
- [18] Khalili F. I., Salameh N. A. H., Shaybe M. M., "Sorptions of Uranium (VI) and Thorium (IV) by Jordanian Bentonite", Journal of Chemistry, (2013).
- [۱۹] ابراهیمی نصرآبادی خ.، لالوند ا.، "تاثیر مراحل آماده سازی نمونه های بنتونیت شرق ایران در شناخت دقیق آنها"، دوازدهمین همایش بلور شناسی و کانی شناسی ایران، دانشگاه شهید چمران اهواز (۱۳۸۴).
- [۲۰] مهوری ر.، نقره‌ئیان م.، مکی‌زاده م.ع.، پورنقشبند غ.ر.، "بررسی کانی شناسی و ژئوشیمیایی کانسار بنتونیت مهرآباد (شرق اصفهان)" مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، ۱۹ (۱۳۹۰) ص ۳-۱۴.
- [21] Grim R.E., Guven N., "Bentonites, Geology, Mineralogy, Properties and Uses", Developments in Sedimentology, 24, Elsevier, Amsterdam, 1978, 256 p.
- [22] Pohlman A. A., Mc Coll J. G., "Kinetics of metal dissolution from forest soils by soluble organic acids", Journal of Environmental Quality, 15(1986) 86-92.
- [23] Jones D. L., Brassington D. S., "Sorptions of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere", European Journal of Soil Science, 49 (1998) 447-455.
- [24] Albert A., Serjeant E. P. "The determination of ionization constants", (Vol. 2). New York: (1984) Chapman and Hall.
- [25] Stumm W., Furrer G., Kunz B., "The role of surface coordination in precipitation and dissolution of mineral surfaces", Croatica Chemica Acta, 56(1983) 593-611.