

بررسی سینتیک آزاد شدن منگنز در برخی از خاکهای ایران ۱- ارائه روشی برای مطالعه سینتیک آزاد شدن در شرایط اکسیدی

عبدالمیر بستانی^۱ و حسن توفیقی^۲

^۱ استادیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شاهد، ^۳ دانشیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی کرج، دانشگاه تهران

مقدمه

عقیده رایج بر این است که غلظت فلزات در محلول خاک و قابلیت استفاده و سمیت آنها برای موجودات زنده به احتمال زیاد از طریق واکنشهای جذب و رهاسازی در سطوح کلوئیدهای خاک کنترل می‌گردد (۵). پدیده‌های جذب و رهاسازی عناصر در خاک را می‌توان از دو طریق ترمودینامیکی و سینتیکی بررسی نمود. نگاهی به مطالعات سینتیکی انجام شده نشان می‌دهد که غالب مطالعات انجام شده بیشتر بر روی عناصری همچون فسفر و پتاسیم صورت یافته و مطالعه در مورد عناصر کم مصرف محدود می‌باشد (۱). این درحالی است که تقریباً مطالعه‌ای درباره سینتیک واکنشهای منگنز، آن هم در خاک وجود ندارد (۶). بنظر می‌رسد یکی از دلایل اصلی عدم مطالعه سینتیک واکنشهای منگنز در خاک، متفاوت بودن شیمی منگنز با بسیاری از دیگر عناصر است. در روشهای متعارف مطالعات سینتیکی، آزمایشات در سوسپانسیونهایی با نسبتهای مختلف از عصاره‌گیر و خاک صورت می‌پذیرد. بکارگیری این روشها برای عناصری که تحت تأثیر پتانسیل ریداکس نمی‌باشند، امکان‌پذیر است ولی برای عنصری مانند منگنز که غلظت آن در فاز محلول کاملاً به پتانسیل ریداکس وابسته است از جنبه گیاه محوری از ارزش چندانی برخوردار نبوده و بیانگر وضعیت واقعی منگنز نخواهد بود. از این رو این تحقیق به منظور بررسی و ارائه روشی برای مطالعه سینتیک آزاد شدن منگنز تحت شرایط اکسیدی (شرایط ۳۵٪ رطوبت اشباع) به انجام رسید.

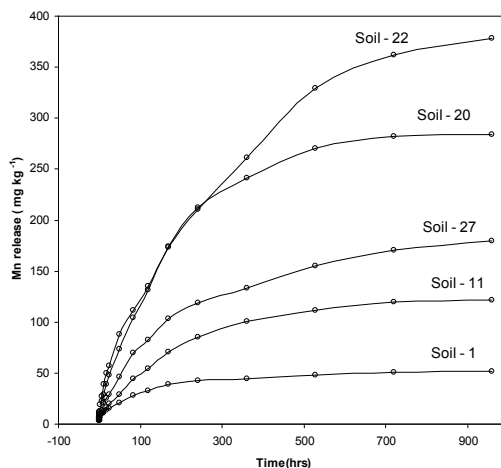
مواد و روشها

در این بررسی سینتیک آزاد شدن منگنز در ۲۲ نمونه مرکب خاک سطحی با استفاده از DTPA تحت شرایط ۳۵٪ رطوبت اشباع (شرایط اکسیدی) و در دامنه زمانی ۰/۲۵ تا ۹۶۰ ساعت مطالعه گردید. سینتیک آزاد شدن منگنز از خاکها با استفاده از عصاره‌گیر DTPA بصورت زیر انجام گرفت. ده گرم خاک هواخشک (در دو تکرار) درون بشرهای اسیدشویی شده ریخته شده و حجمی معادل ۳۵٪ رطوبت اشباع از محلول ۰/۱ مولار DTPA، ۰/۲ مولار تری اتانول آمین و ۰/۰۵ مولار کلرید کلسیم بافر شده در $\text{pH} = 7/3$ به آنها اضافه گردید. نمونه‌ها با یک همزن شیشه‌ای جهت حصول یک مخلوط همگن به خوبی هم زده شدند. سپس درب بشرها با پارافیلیم بسته شد و نمونه‌ها برای زمانهای تعیین شده در دمای ثابت 25 ± 1 درجه سانتی‌گراد در اینکوبیتور قرار گرفتند. جهت ایجاد و حفظ شرایط هوایی تعدادی سوراخ در پارافیلیم ایجاد گردید. در طول دوره اینکوبیشن نمونه‌ها یک بار در هفته توزین و کاهش احتمالی رطوبت آنها با آب مقطر مرتفع شد. در پایان دوره اینکوبیشن ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به نمونه اضافه و سوسپانسیون حاصل به مدت دو دقیقه بخوبی هم‌زده شد. سپس سوسپانسیون به مدت پنج دقیقه در دور ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ گردید. در نهایت محلول رویی صاف و غلظت منگنز آن توسط دستگاه جذب اتمی قرائت گردید. زمانهای واکنش آزاد شدن منگنز، ۰/۲۵، ۰/۳۳، ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۲، ۱۶۸، ۲۴۰، ۳۶۰، ۵۲۸، ۷۲۰ و ۹۶۰ ساعت بودند.

نتایج و بحث

سینتیک آزاد شدن تجمعی منگنز در تعدادی از خاکها در شکل ۱ نشان داده شده است. سایر خاکها دارای روند مشابهی بودند. این شکل نشان می‌دهد که سرعت آزاد شدن منگنز در ابتدا نسبتاً سریع می‌باشد (۲۵ تا ۵۵ درصد کل منگنز قابل استخراج در ده ساعت اول آزاد شد). پس از آن سرعت آزاد شدن منگنز کاهش یافته و در غالب خاکها پس از ۷۲۰ ساعت به حدود صفر رسید. چنین حالت دو فازی برای آزاد شدن منگنز (۴) و یونهاهای دیگر از قبیل پتاسیم (۲)، آمونیوم (۳) و روی (۱) توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است.

شش مدل ریاضی (الوویچ ساده شده، تابع توانی، دیفیوژن پارابولیکی، مرتبه صفر، مرتبه اول و مرتبه دوم) به منظور توصیف سینتیک آزاد شدن منگنز مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند. مقایسه مدلها نشان داد که معادله تابع توانی با دارا بودن بالاترین r^2 و پایین‌ترین SEE، بهترین معادله جهت توصیف سینتیک آزاد شدن منگنز می‌باشد. معادلات دیفیوژن پارابولیکی، مرتبه اول و مرتبه دوم نیز در مرتبه‌های بعدی قرار گرفتند. درضمن هیچ یک از دو معادله مرتبه صفر و الوویچ ساده شده بصورت قابل قبولی قادر به توصیف سینتیک آزاد شدن منگنز از خاکها نبودند.



شکل ۱- سینتیک آزاد شدن منگنز در تعدادی از خاکها در شرایط ۳۵٪ رطوبت اشباع.

منابع:

- Dang, Y.P., R.C. Dalal, D.G. Edwards, and K.G. Tiller. 1994. Kinetics of Zinc Desorption from Vertisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58:1392-1399.
- Havlin, J.L., D.G. Westfall, and S.R. Olsen. 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 371-376.
- Kithome, M., J.W. pauk, L.M. Lavkulich, and A.A. Bomke. 1998. Kinetics of Ammonium Adsorption and Desorption by the natural Zeolite Clinoptilolite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62:622-629.
- Krishnamurti, G.S.R., and P.M. Huang. 1988. Kinetics of manganese released from selected manganese oxide minerals as influenced by potassium chloride. *Soil Sci.* 146:326-334.
- McLaren, RG, CA. Backes, AW. Rate, and RS. Swift. 1998. Cadmium and cobalt release kinetics from soil clays: effect of sorption period. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62: 332-337.
- Sparks, D.L. 1989. Kinetics of soil chemical processes. Academic Press, San Diego, CA.