

رفتار رهاسازی آهن از برخی خاکهای ایران در شرایط اکسیک

مجتبی بارانی مطلق و حسن توفیقی

استادیار گروه خاکشناسی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان و دانشیار گروه خاکشناسی دانشگاه تهران

مقدمه

فرآیندهای شیمیایی خاک از هر دو دیدگاه تعادلی و سینتیکی می‌توانند مورد مطالعه قرار گیرند. لیندزی و شواب (۱۹۸۲) و لیندزی (۱۹۸۴) روابط تعادلی که قابلیت دسترسی آهن در خاکهای آهنی را تحت تأثیر قرار می‌دهند بررسی نمودند. این روابط تعادلی گویای آنند که هر گیاهی در یک خاک آهنی دارای پتانسیل ابتلا به کمبود آهن است، اما اغلب پیش بینی ظهور کلروز آهن در خاکهای آهنی صرفاً از طریق روابط تعادلی مقدور نمی‌باشد، عمدتاً به این دلیل که سیستم خاک/گیاه/میکروارگانیسم به ندرت در حال تعادل است. عوامل مینرالوژیکی، شیمیایی و گیاهی که سرعت رهاسازی آهن از اجزای خاک حاوی آهن را تحت تأثیر قرار می‌دهند به اندازه روابط تعادلی در دسترسی گیاهان به آهن با اهمیت هستند (۱۰).

ریشه‌های گیاه اساساً آهن مورد نیاز خود را از محلول خاک به دست می‌آورند. از این رو، سرعت آزاد شدن آهن از فازهای جامد خاک - حاوی آهن به صورت‌های جذب سطحی شده یا در شکل‌های معدنی - به درون محلول خاک پارامتر مهمی در تغذیه آهن گیاهان است. فرآیندهای جذب و رهاسازی آهن در سیستم خاک-محلول-ریشه بر پایه شیب غلظت ناشی از جذب آهن محلول توسط ریشه‌های گیاه می‌باشد (۹؛ ۱۱). از آنجائیکه گیاه آهن را از فازهای لبایل آهن و از طریق محلول خاک جذب می‌کند، عصاره‌گیری آهن بوسیله DTPA، جذب آهن از خاک بوسیله ریشه‌های گیاه را شبیه‌سازی می‌کند (۳). DTPA با یونهای آهن آزاد موجود در محلول ترکیب و کمپلکس‌های محلول را تشکیل داده و بدین وسیله فعالیت یونهای آزاد در محلول را کاهش می‌دهد. برای جبران این کاهش، آهن از فاز جامد کنترل‌کننده حلالیت آهن به درون محلول خاک آزاد می‌شود (۷).

به استثنای مطالعه یو و کلاروپ (۱۹۹۴)، اطلاعات اندکی در ارتباط با سینتیک آزاد شدن آهن بویژه از خاکها در دسترس است. علاوه بر این، یکی از نقاط ضعف در بیشتر این پژوهش‌ها این است که شرایط آزمایشی (خصوصاً شرایط رطوبتی) از شرایط واقعی مزرعه فاصله زیادی دارد. از این رو، این پژوهش به منظور مطالعه سینتیک آزاد شدن آهن از برخی از خاکهای ایران در شرایط رطوبتی واقع در دامنه تغییرات رطوبت مزرعه یعنی ۳۵٪ رطوبت اشباع انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

تعداد ۶ نمونه مرکب از عمق ۳۰-۰ سانتیمتری خاکهای استانهای خوزستان و گلستان جمع آوری گردید. نمونه های هواخشک شده به آرامی با چکش چوبی کوبیده شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاکها از جمله pH، عصاره اشباع، قابلیت هدایت الکتریکی عصاره اشباع (EC_e)، درصد رطوبت اشباع (SP)، کربنات کلسیم معادل، درصد ماده آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و آهن قابل استخراج با DTPA با استفاده از روش های استاندارد تعیین شدند.

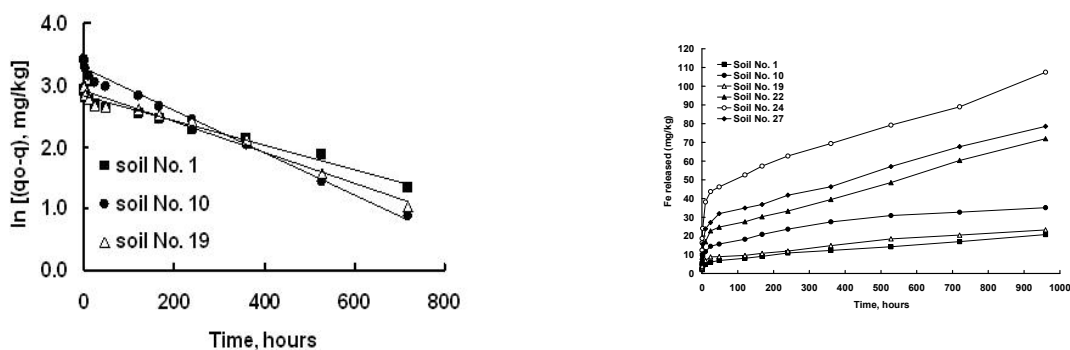
مطالعه سینتیکی آزاد شدن آهن با استفاده از محلول DTPA به شرح زیر انجام گرفت. ده گرم از خاک هواخشک کوچکتر از ۲ میلی‌متر در دو تکرار وزن شده و در بشرهای پلاستیکی اسیدشویی شده قرار داده شد. آنگاه حجم کافی از محلول استخراج‌کننده (۰/۱ مولار DTPA، ۰/۲ مولار تری اتانول آمین و ۰/۰۵ مولار کلرید کلسیم بافر شده در pH= ۷/۳) به خاک اضافه شد تا رطوبت آن به ۳۵٪ رطوبت اشباع برسد. بلافاصله، نمونه‌های خاک برای ایجاد مخلوط همگن با همزن شیشه‌ای به هم زده شدند. سپس بشرها پوشانیده شده و تحت شرایط هوای در دمای

$10 \pm 25^\circ\text{C}$ در سرتاسر مدت واکنش در انکوبیتور نگهداری شدند. بدلیل طولانی بودن مدت آزمایش، مخلوط‌های خاک-DTPA یکبار در هفته توزین شده و رطوبت آن در ۳۵٪ رطوبت اشباع تنظیم گردید. در پایان هر یک از زمان‌های آزمایش، ۲۰ میلی لیتر آب مقطر به هر بشر حاوی مخلوط خاک - DTPA اضافه شده و برای ۲ دقیقه به خوبی به هم زده شد. سوسپانسیون حاصل به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول زلال رویی فوراً از طریق کاغذ صافی شماره ۴۲ واتمن صاف گردید. زمان‌های تماس بین خاک و محلول استخراج‌کننده (یعنی از زمان افزودن محلول DTPA به خاک تا هنگام جداکردن محلول زلال رویی) عبارت بودند از ۰/۲۵، ۰/۳۳، ۰/۵، ۲، ۱۰، ۲۴، ۴۸، ۱۲۰، ۱۶۸، ۲۴۰، ۳۶۰، ۵۲۸، ۷۲۰ و ۹۶۰ ساعت. غلظت آهن در عصاره های صاف شده بوسیله دستگاه جذب اتمی تعیین گردید.

نتایج و بحث

نتایج اندازه‌گیری‌های ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی خاکهای مورد بررسی در این مطالعه نشان داد (جدول ارائه نشده است) که خاکهای انتخاب شده آهکی (دامنه آهک از ۲/۲۶ تا ۴۹/۵۴ درصد) و دارای دامنه وسیعی از نظر ویژگی‌های اندازه‌گیری شده بویژه آهن قابل استخراج با DTPA (۴/۸ تا ۴۲/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) می‌باشند. مقدار آهن آزاد شده از خاکهای مورد مطالعه با یکدیگر متفاوت بوده و از ۲۰/۷۸ (خاک شماره ۱) تا ۱۰۷/۴۸ (خاک شماره ۲۴) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر بود. مقدار آهن آزاد شده در طی زمانهای ابتدایی (۲۴ h) تا ۲۹/۴ تا ۴۳/۸ درصد مقدار کل آهن آزاد شده در زمان ۹۶۰ ساعت را شامل می‌شد. مقدار آهن استخراج شده با روش DTPA (۷) - که شاخصی از آهن قابل دسترس خاک است - ۵۷/۲ تا ۸۹/۵ درصد این بخش را دربرمی‌گیرد. مقدار آهن آزاد شده در طی زمانهای ابتدایی (۳۰min) به‌طور میانگین ۳۸/۷۳ درصد مقدار آهن آزاد شده از مرحله سریع را شامل می‌شود. این مقدار در مقایسه با مقادیر مشابه آزاد شده از سایر عناصر ذکر شده در منابع (۲، ۱۲) بسیار کمتر و بیانگر کند بودن سرعت اولیه رهاسازی آهن می‌باشد.

سینتیک آزاد شدن آهن بوسیله محلول DTPA در خاکهای مورد مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوی آزاد شدن آهن از خاکها بدین صورت بود که یک واکنش سریع ابتدایی بوسیله یک واکنش کندتر ادامه می‌یافت. در همه خاکها آزاد شدن کند حتی پس از گذشت ۹۶۰ ساعت هنوز ادامه داشته و تعادل در هیچیک از خاکها حاصل نشد. فرآیند دو مرحله‌ای رهاسازی (سریع و کند متعاقب آن) به وجود مکان‌های با انرژی متفاوت نسبت داده شده است (۶). واکنش سریع اولیه رهاسازی آهن به واکنش DTPA با مکان‌های سطحی با انرژی کم و کاهش تدریجی سرعت واکنش به مصرف مکان‌های سطحی فعال نسبت داده شده است (۸). این مسئله می‌تواند شواهدی بر وجود حداقل دو مکان متفاوت آزادکننده آهن در این خاکها باشد. از این رو یک معادله مرتبه اول بر داده‌های آزاد شدن آهن برازش داده شد. مقادیر نسبتاً بالای r^2 (۰/۹۰ برای خاک ۲۴ و ۰/۹۹ برای خاک ۱۰) همراه با مقادیر نسبتاً پایین SE (۱/۱۴ برای خاک ۱ و ۱۱/۲۳ برای خاک ۲۴) نشان داد که آزاد شدن آهن از خاکها به نحو رضایت‌بخشی بوسیله معادله مرتبه اول توصیف می‌گردد. ولی، همچنانکه در شکل ۲ نشان داده شده است، در زمانهای کوتاه برازش این معادله بر داده‌ها چندان مناسب نیست. این امر ممکن است حاکی از این باشد که سرعت آزاد شدن آهن از این خاکها در زمانهای کوتاه از مکانیسم متفاوتی پیروی می‌کند و یا اینکه ثابت ظاهری سرعت معادله با گذشت زمان تغییر می‌کند. از توصیف آزاد شدن آهن خاک بوسیله معادله سینتیکی مرتبه اول می‌توان اینگونه استنباط کرد که یک مدل "تک مکانی + انحلال کند کانیهای حاوی آهن" یا یک مدل "دومکانی" احتمالاً یک توصیف مبتنی بر مکانیسم معتبر برای رهاسازی آهن از خاکها خواهد بود.



شکل ۱- آزاد شدن تجمعی آهن از خاکها با زمان

شکل ۲- ترسیم داده‌های آزاد شدن آهن از برخی از خاکها بوسیله DTPA براساس معادله مرتبه اول

با این حال برخی از محققان فرض وجود مکانهای نگهداری مستقل را مورد تردید قرار داده و تغییر تدریجی در شیب از یک زمان دیگر را بیانگر تغییر پیوسته و مداوم در ثابت ظاهری سرعت به دلایل دیگر دانسته‌اند که مانع از برازش کامل یک معادله مرتبه اول ساده به داده‌ها می‌شود (۱، ۵). هر چند برخی نیز معتقدند که به دلیل اینکه فلزات سنگین نظیر آهن بر روی انواعی از اجزای خاک مانند کانیهای رسی، اکسیدها و هیدروکسیدهای با حلالیت‌های گوناگون، مواد آلی و غیره نگهداری می‌شوند که میل ترکیبی، قدرت پیوند و انرژی فعال‌سازی رهاسازی آنها متفاوت بوده و لذا انواع مختلفی از واکنش‌ها از جمله واجذبی، تبادل یونی، تشکیل کمپلکس، انحلال و دیفیوژن از محل‌های داخلی ساختمان کریستال طی فرآیند استخراج روی می‌دهند، توصیف آزاد شدن این فلزات با یک مدل مرتبه اول ساده امکان‌پذیر نیست (۴).

مراجع مورد استفاده

- Allen E. R., D. W. Ming, L. R. Hossner and D. L. Henninger. 1995. Modeling transport kinetics in clinoptilolite-phosphate Rock systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59: 248-255.
- Bermond, A. and J. P. Ghestem. 2001. Kinetics study of trace metal EDTA-desorption from contaminated soils. In: H. M. Selim and D. L. Sparks (eds.). *Heavy metal release in soils*. CRC Press Inc. Boca Raton. Florida. USA.
- Geiger, S. C. and R. H. Loeppert. 1986. Correlation of DTPA extractable Fe with indigenous soil properties of selected calcareous soils. *J. Plant Nutr.* 9: 229-240.
- Hargitai Toth, A. 2005. The kinetics of Cd, Pb and Cr extraction from artificially polluted soils. *Microchemical Journal.* 79: 55-60.
- Kithome, M, J. W. Paul, 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.
- Lehmann, R. G., and R. D. Harter. 1984. Assessment of copper-soil bond strength by desorption kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 769-772.
- Lindsay, W. L. and W. A. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 421-428.
- Loeppert, R. H. and W. P. Inskeep. 1996. Iron. In: D. L. Sparks et al. (eds.). *Methods of soil analysis. Parte 3. Chemical methods*. SSSA. ASA. Madison. Wisconsin. USA.
- Schwertmann, U. 1991. Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant and Soil.* 130: 1-25.
- Vempati, R. K. and R. H. Loeppert. 1988. Chemistry and mineralogy of Fe-containing oxides and layer silicates in relation to plant available Fe. *J. Plant Nutr.* 11: 1557-1574.
- Yang, Jae E. and E. O. Skogley. 1992. Diffusion kinetics of micronutrient accumulation by mixed-bed ion-exchange resin. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 408-414.
- Yu, J., and D. Klarup. 1994. Extraction kinetics of copper, zinc, iron, and manganese from contaminated sediment using disodium ethylenediaminetetraacetate. *Water, Air and Soil Pollution.* 75: 205-225.