



سینتیک رهاسازی پتاسیم از موسکویت و فلدسپار پتاسیم تحت تأثیر اسید اگزالیک به روش عصاره‌گیری متوالی

فاطمه خیامیم*، عقیفه موسوی، حسین شریعتمداری و حسین خادمی

به ترتیب دانشجویان دکتری، کارشناسی ارشد و اساتید گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی

اصفهان.

*نویسنده مسئول: f.khayamim@yahoo.com

چکیده

تا کنون مطالعاتی در رابطه با مقایسه رهاسازی پتاسیم از دو کانی مقاوم به هوادیدگی موسکویت و فلدسپار در کشورمان انجام نشده است، بنابراین این پژوهش با هدف مقایسه سینتیک رهاسازی پتاسیم از موسکویت و فلدسپار تحت تأثیر اسید اگزالیک و به روش عصاره‌گیری متوالی انجام شد. اگر چه درصد K_2O فلدسپار به طور قابل توجهی بیشتر از موسکویت بود اما مقدار رهاسازی پتاسیم از موسکویت به طور معنی‌داری بیشتر از فلدسپار بود. هر چهار مدل سینتیکی مورد استفاده به خوبی رهاسازی پتاسیم از کانی‌های مورد آزمایش را توصیف نمودند، اما معادلات ایلوویج، توانی و پخشیدگی پارابولیکی در مقایسه با معادله مرتبه اول رهاسازی پتاسیم از فلدسپار را بهتر توجیه نمودند.

کلمات کلیدی: سینتیک رهاسازی، اسید اگزالیک، موسکویت، فلدسپار، عصاره‌گیری متوالی

مقدمه

رهاسازی پتاسیم از کانی‌های پتاسیم‌دار در تأمین نیاز تغذیه‌ای گیاهان از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، چرا که بخش اعظم پتاسیم خاک درون میکاها، فلدسپارها و محصولات حاصل از هوادیدگی آن‌ها قرار دارد (سانگ و هوآنگ، 1988). میزان پتاسیم رها شده از کانی‌های پتاسیم‌دار به نوع، مقدار و اندازه ذرات کانی بستگی دارد (استفن و اسپارکس، 1997). اسیدهای آلی در خاک در اثر فرآیندهایی چون فعالیت‌های ریزوسفری، سوخت و ساز میکروبی، تجزیه بقایای گیاهی و حیوانی و مواد هومیکی خاک به وجود می‌آیند (سانگ و هوآنگ، 1988). اسیدهای با وزن مولکولی کم مثل اسید اگزالیک، سیتریک، تارتاریک، فوماریک و گلیکولیک در محلول خاک یافت می‌شوند. غلظت این اسیدها در محلول خاک بین 0/05 تا 5 مول در متر مکعب می‌باشد. توانایی خارج کردن پتاسیم و سایر کاتیون‌های ساختمانی توسط اسیدهای آلی را می‌توان به یون هیدروژن و لیگاندهای آلی حاصل از تجزیه این اسیدها نسبت داد (کانونوا و همکاران، 1964). نوع کانی پتاسیم‌دار نیز در میزان رهاسازی پتاسیم اهمیت ویژه‌ای دارد. پتاسیم در میکاها به وسیله نیروهای الکتروستاتیک نگهداری می‌شود. رهاسازی پتاسیم از میکاها می‌تواند توسط دو فرآیند شامل انحلال ساختار بلور و یا تبادل پتاسیم بین لایه‌ای با کاتیون آبپوشیده انجام شود. این در حالیست که در فلدسپارهای پتاسیم‌دار، پتاسیم به وسیله پیوند کووالانسی درون چارچوب کریستال قرار گرفته و رهاسازی آن از کانی تحت تأثیر هوادیدگی صورت می‌گیرد (اوگارد و روکستاد، 2005). رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی و ساختمانی زمانی افزایش می‌یابد که غلظت پتاسیم محلول یا تبادلی در خاک در اثر جذب گیاه یا آبیروی کاهش یابد. اگر غلظت پتاسیم در محلول از حدود 0/1 مول بر لیتر بیشتر شود، از آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی جلوگیری خواهد کرد، برای رفع این مشکل از عصاره‌گیری متوالی استفاده می‌شود (مارتین و اسپارکس، 1983). نوروزی و خادمی (1387) آزادسازی پتاسیم از دو کانی فلوگوپیت و



موسکویت را به وسیله اسیدهای آلی سیتریک، اگزالیک و مالیک در 4 غلظت به روش عصاره‌گیری معمولی مورد بررسی قرار داده و نشان دادند که سرعت رهاسازی پتاسیم توسط اسید سیتریک با غلظت 4000 میکرومولار بیشتر از سایر اسیدها بوده است. تا کنون مطالعه‌ای در رابطه با سینتیک رهاسازی پتاسیم از فلدسپار پتاسیم تهیه شده از منابع داخلی در مقایسه با کانی دی‌اکتاهدرال موسکویت انجام نشده است. لذا این مطالعه به روش عصاره‌گیری متوالی با هدف مقایسه توانایی رهاسازی پتاسیم توسط فلدسپار تهیه شده از معدنی در استان یزد با کانی موسکویت تحت تأثیر اسید اگزالیک انجام شد.

مواد و روشها

برای انجام آزمایش کانی فلدسپار پتاسیم از معدنی در استان یزد تهیه شد و برای حصول اطمینان از خلوص کانی تهیه شده از روش فلورسانس پرتو ایکس (XRF) استفاده شد (جدول 1). کانی دی‌اکتاهدرال موسکویت نیز از معدنی در استان همدان تهیه شد که در مطالعات گذشته خلوص آن مورد اطمینان قرار گرفته بود. پس از عبور کانی‌ها از الک 230 مش برای حذف پتاسیم تبادلی موجود در کانی‌ها، سطوح تبادلی آن‌ها با استفاده از محلول 1 نرمال کلرید کلسیم با نسبت 2 به 1 (محلول به کانی) با کلسیم اشباع شده و سپس نمونه‌ها به مدت 48 ساعت در آون با دمای 105 درجه سانتی‌گراد خشک شدند. برای مقایسه توانایی رهاسازی پتاسیم از موسکویت و فلدسپار پتاسیم از اسید اگزالیک با غلظت 0/01 مولار در این تحقیق استفاده شد. آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام شد. دو نوع کانی پتاسیم‌دار و 6 زمان متفاوت فاکتورهای آزمایش بودند. 200 میلی‌گرم از هر یک از کانی‌ها با دقت توزین و به داخل ظروف پلی‌اتیلنی مخصوص منتقل گردید و 20 میلی‌لیتر اسید اگزالیک 0/01 مولار به آن اضافه گردید و پس از مخلوط نمودن، نمونه‌ها به انکوباتور با دمای 25 درجه سانتی‌گراد منتقل شدند. پس از گذشت یک ساعت از افزودن عصاره‌گیر نمونه‌ها در 3000 دور در دقیقه به مدت 10 دقیقه سانتریفیوژ شدند و عصاره رویی جمع‌آوری گردید، سپس بلافاصله 20 میلی‌لیتر دیگر از عصاره‌گیرها اضافه شد و پس از مخلوط شدن به انکوباتور انتقال داده شد و به ترتیبی که ذکر شد در فواصل زمانی 1، 2، 4، 8، 24 و 48 ساعت عصاره‌گیری انجام شده و غلظت پتاسیم در نمونه با استفاده از دستگاه فلیم فتومتر مدل Corning 410 قرائت شد. چهار مدل سینتیکی مرتبه اول $(\ln(M_0 - M_t) = a - bt)$ ، ایلوویچ ساده $(M_t = a + b \ln t)$ ، پخشیدگی پارابولیکی $(M_t/M_0 = a + b t^{1/2})$ و معادله توانی $(\ln M_t = a + b \ln t)$ برای برازش داده‌ها استفاده شد. در این روابط M_t مقدار پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده در زمان t و M_0 پتاسیم غیرتبادلی در زمان تعادل در انتهای آزمایش (حداکثر پتاسیم رها شده) هستند. a و b ضرایب ثابت و t زمان برحسب ساعت می‌باشد. معادلات سینتیکی که سرعت رهاسازی پتاسیم را بهتر توضیح می‌دهند بر اساس ضرایب تبیین و برآورد خطای استاندارد انتخاب شدند. آنالیز داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SAS 9.1 و رسم نمودارها و آنالیزهای سینتیکی با استفاده از نرم‌افزار Excel 2003 انجام شد.

جدول 1- تجزیه عنصری کانی‌های مورد استفاده در آزمایش با استفاده از فلورسانس پرتو ایکس

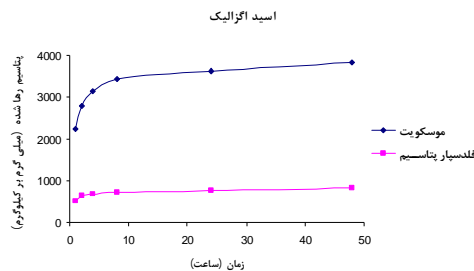
Total	LOI*	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	کانی
%												
99/58	0/50	0/462	0/004	0/015	2/98	0/15	13/75	0/22	0/01	17/58	63/91	فلدسپار پتاسیم یزد
99/55	4/5	0/03	0/06	0/06	0/64	0/17	9/98	1/77	0/08	33/92	48/34	موسکویت همدان

LOI*: کاهش وزن در دمای بالا



نتایج و بحث

جدول 1 تجزیه عنصری کانی‌های مورد استفاده در آزمایش را نشان می‌دهد. کانی موسکویت به عنوان یک کانی میکایی در مقایسه با فلدسپار پتاسیم مقدار پتاسیم کمتری دارد. درصد K_2O موسکویت و فلدسپار به ترتیب 9/98 و 13/75 درصد می‌باشد. علاوه فلدسپار در مقایسه با موسکویت SiO_2 و Na_2O بیشتری دارد. روند رهاسازی تجمعی پتاسیم به وسیله اسید اگزالیک از دو کانی موسکویت و فلدسپار پتاسیم در شکل 1 نشان داده شده است. مقدار پتاسیم رهاسازده بوسیله موسکویت به طور معنی‌داری از فلدسپار بیشتر است. در هر دو کانی رهاسازی پتاسیم در مراحل اولیه سریع و با گذشت زمان رهاسازی پتاسیم کاهش می‌یابد. رهاسازی پتاسیم از موسکویت به عنوان یک میکای دی‌اکتاهدرال اگرچه در مقایسه با میکاهای تری‌اکتاهدرال کمتر بوده و به طور کلی به عنوان یک کانی نسبتاً مقاوم به هوادیدگی شناخته می‌شود اما به علت اینکه پتاسیم در میکاها توسط نیروهای الکتروستاتیک نگه‌داری می‌شود، آنیون اگزالات حاصل از اسید اگزالیک قادر به حل کردن آلومینیوم ورقه‌اکتاهدرال بوده و توانسته است پتاسیم بین لایه‌ای را آزاد نماید. این در حالیست که پتاسیم در فلدسپارها به وسیله پیوند کوالانسی نگه‌داری شده و رهاسازی از آن به عوامل مختلفی مانند خصوصیات ساختمانی، ترکیب شیمیایی، اندازه ذرات، فعالیت یون‌های هیدرونیوم و خروج فرآورده‌های هوادیدگی بستگی دارد. در طی هوادیدگی فلدسپار جایگزینی پتاسیم با یون هیدرونیوم ساختمان فلدسپار را تضعیف کرده و در نتیجه انبساط لایه‌های فلدسپار رخ می‌دهد. یون‌های هیدرونیوم جذب سطحی شده می‌توانند باعث شکستن پیوندهای Al-O شود و عدد هم‌آرایی آلومینیوم را از 4 به 6 رسانده و در نتیجه از ساختمان فلدسپار بیرون رانده می‌شود (ملکوتی و همکاران، 1384). در مطالعه تو و همکاران (2007) اگر چه مقدار پتاسیم رهاسازده از فلدسپار کمتر از موسکویت بود اما هر دو کانی موسکویت و میکروکلین پس از گذشت 48 ساعت از عصاره گیری روند یکنواخت اولیه را نشان دادند.



شکل 1- روند رهاسازی تجمعی پتاسیم در طی عصاره گیری متوالی
توسط اسید اگزالیک در کانی‌های موسکویت و فلدسپار پتاسیم

جدول 2 خطای معیار تخمین، ضریب تبیین معادله‌های مختلف برازش داده شده را برای کانی‌های مختلف نشان می‌دهد. انتخاب بهترین معادله بر اساس ضریب تبیین (R^2) و خطای معیار تخمین (SEE) صورت می‌گیرد بدین نحو که معادله‌ای که بیشترین ضریب تبیین و کمترین خطای معیار تخمین را دارد به عنوان بهترین معادله در توجیه رهاسازی پتاسیم شناخته می‌شود. اگر چه هر چهار مدل سینتیکی قادر به توصیف رهاسازی پتاسیم بودند اما معادلات ایلوویج، توانی و پخشیدگی پارابولیکی در مقایسه با معادله مرتبه اول رهاسازی پتاسیم از فلدسپار را بهتر توجیه نمودند (شکل 2). هاولین و همکاران (1984) گزارش کردند که معادلات ایلوویج، توانی و پخشیدگی پارابولیکی به طور رضایت‌بخشی رهاسازی تجمعی پتاسیم را توصیف می‌کنند در حالیکه معادله مرتبه اول قادر به توصیف رهاسازی پتاسیم نیست.

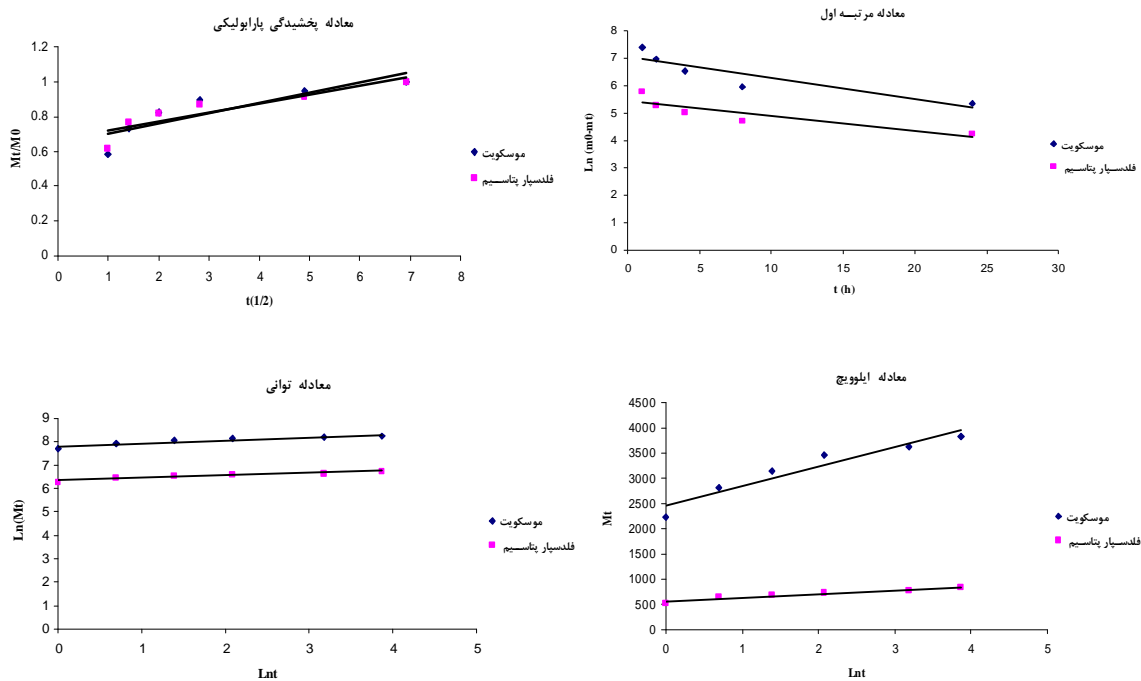


بنابراین در مجموع با توجه به نتایج مطالعات سینتیکی می‌توان گفت که رهاسازی پتاسیم از موسکویت و فلدسپار نیز متأثر از پدیده پخشیدگی می‌باشد.

جدول 2- خطای معیار تخمین و ضریب تبیین معادلات مورد استفاده در رهاسازی پتاسیم از دو کانی پتاسیم‌دار

نوع کانی	معادله مرتبه اول		معادله پخشیدگی		معادله الویج		معادله توانی	
	R ²	SEE	R ²	SEE	R ²	SEE	R ²	SEE
موسکویت	0/82*	2/00	0/75*	0/08	0/92**	183/69	0/87**	0/07
فلدسپار پتاسیم	0/78*	1/41	0/80*	0/06	0/93**	32/54	0/89**	0/06

** و * به ترتیب معنی‌داری در سطوح احتمال آماری 0/01 و 0/05 را نشان می‌دهند.



شکل 2- برازش معادلات مرتبه اول، پخشیدگی پارابولیکی، ایلویج و توانی در پتاسیم رهاسازنده از دو نوع کانی پتاسیم‌دار توسط اسید اگزالیک

منابع

- ملکوتی م ج، شهابی ع ا و بازرگان ک، 1384. پتاسیم در کشاورزی ایران. انتشارات سنا.
- نوروزی س و خادمی ح، 1388. آزاد سازی پتاسیم از موسکویت و فلوگوپیت توسط چند اسید آلی. مجله آب و خاک، شماره 23. صفحه‌های 263 تا 273.
- Havlin JL, Westfall DG and Olsen SR, 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Sci Soc Am J* 49:371-376.
- Kononova MM, Aleksandrova IV and Titova NA, 1964. Decomposition of silicates by organic substances in the soil. *Soviet Soil Sci (Engl transl.)*, PP. 1005-1014.
- Martin HW and Sparks DL, 1983. Kinetics of non-exchangeable potassium release from two coastal plain soils. *Soil Sci Soc Am J* 47: 883-887.



دوازدهمین کنگره علوم خاک ایران

تبریز، 12 الی 14 شهریور 1390

(شیمی و آلودگی خاک و سلامت محیط زیست)

- Øgaard AF and Krogstad T, 2005. Release of interlayer potassium in Norwegian grassland soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci* 168: 80-88.
- Song SK and Huang PM, 1988. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. *Soil Sci. Soc. Am. J* 52: 383-390.
- Steffens D and Sparks DL, 1997. Kinetics of non-exchangeable ammonium release from soils. *Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI*.
- Tu SX, Guo ZF and Sun JH, 2007. Effect of oxalic acid on potassium release from typical Chinese soils and minerals. *Pedosphere* 17: 457-466.