پانزدهمین کنگره علوم خاک ایران
۶ تا ۸ شهریور ۱۳۹۶ محور مقاله: شیمی و حاصلخیزی خاک و تغذیه گیاه

تاثیر اسیدسیتریک بر آزادسازی پتاسیم از کانی‌های سیلیکاته پتاسیم‌دار

فائزه طالبی[۱]، علیرضا کریمی[۱]، غلامحسین حق‌نیا[۱]، و اکرم حلاج‌نیا[۱]
۱- به‌ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشیار، استاد و استادیار گروه علوم خاک دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

به طورعمده پتاسیم از هوادیدگی آلومینیوسیلیکات‌هایی مانند فلدسپات‌های پتاسیم و میکاها در خاک تامین می‌شود. این مطالعه به‌منظور بررسی میزان پتاسیم آزاد شده تحت تاثیر اسید سیتریک انجام شد. آزمایش در قالب طرح کاملا تصادفی و با آرایش فاکتوریل شامل سه نوع کانی (بیوتیت، مسکوویت و میکروکلین)، سه pH (۵، ۷ و ۹)، سه غلظت اسید اسیتریک (۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ مولار) و شش زمان (۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۶۰ ساعت) با دو تکرار انجام شد. مقدار آزادسازی پتاسیم از کانی‌های میکروکلین و موسکوویت با زمان افزایش داشت و بیشترین مقدار آن ۵۱۸/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. بیشترین مقدار آزاد شده پتاسیم از بیوتیت ۷۶۷/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم در غلظت ۰/۰۱ مولار در زمان ۵ ساعت بود که با گذشت زمان کمتر می‌شد. بیشترین تاثیر PH بر آزادسازی پتاسیم درغلظت‌های ۰/۰۱ و ۰/۱ مولار اسید در pH=۵ مشاهد شد.

واژه‌های کلیدی: پتاسیم، کانی‌های سیلیکاته پتاسیم دار، اسید سیتریک

مقدمه

میکاها به‌عنوان سیلیکات‌های لایه‌ای معمول در خاک‌ها و رسوبات، از ذخایر تغذیه‌ای مهم پتاسیم و منیزیم به حساب می آیند و از طریق هوادیدگی این عناصر را به محلول خاک آزاد می‌کنند (باتی و همکاران، ۲۰۱۱). پتاسیم بین لایه‌ای در میکا-های هشت‌وجهی سه‌جایی آسان‌تر از میکاهای هشت وجهی دوجایی آزاد می‌شود (شازین و همکاران، ۲۰۰۷) و از فلدسپارهای پتاسیم در مقایسه با میکاها دارای میزان آزادسازی پتاسیم کم‌تری می‌باشند (اسپارکز و هوآنگ، ۱۹۸۵؛ هاف و همکاران، ۲۰۰۹) . در محیط خاک اسیدهای مختلفی از جمله اسیدسیتریک و اسیداگزالیک آزاد می‌شوند که در اثر واکنش با کانی‌های خاک نقش مهمی در فرآیند انحلال و هوادیدگی آنها و آزادسازی عناصر دارند (وانگ و همکاران، ۲۰۰۵).

تو و همکاران (۲۰۰۷) برای تعیین اثر اسیداگزالیک بر آزادسازی پتاسیم از سه راسته خاک مالی‌سولز، اولتی‌سولز و انتی‌سولز در چین و چهار کانی پتاسیم‌دار بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت و میکروکلین نتیجه گرفتند که پتاسیم استخراج شده از خاک با استفاده اسیداگزالیک ۰/۲ مولار مشابه استفاده از اسیدنیتریک جوشان یک مولار بود. مقدار آزادشدن پتاسیم از کانی‌ها به صورت بیوتیت > فلوگوپیت > موسکویت > میکروکلین و برای خاک‌ها به صورت مالی‌سولز > انتی‌سولز > اولتی‌سولز بود. ونگ و همکاران (۲۰۰۰) در یک مطالعه گلدانی اثر کانی‌های پتاسیم‌دار گنیس و فلدسپار را بر رشد سه گیاه ذرت، چچم و کلزا مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که گیاهان با خروج اسیدهای آلی از ریشه خود و خروج پتاسیم از کانی‌ها در مقایسه با نمونه شاهد دارای وزن خشک و غلظت پتاسیم بیشتری در ریشه می‌باشند. همچنین، این محققان آزادسازی پتاسیم را تحت تاثیر اسید مالیک و اسیدتارتاریک، در اندازه‌های مختلف گنیس بررسی کردند و نشان دادند با افزایش غلظت اسید و کوچک‌تر شدن ذرات، میزان پتاسیم آزاد شده بیشتر می‌گردد. غلظت اسیدهای آلی در خاک، pH خاک و نوع کانی‌های پتاسیم دار از عوامل مهم بر آزادسازی پتاسیم در خاک می‌باشد.

تاثیر اسیدهای آلی تولید شده در خاک بر آزاد شدن عناصر از کانی‌ها به غلظت اسید، به زمان تماس اسید با کانی و pH محیط بستگی دارد. هدف از این مطالعه، بررسی اثر غلظت‌های مختلف اسیدسیتریک در pH های مختلف بر آزادساری پتاسیم از کانی‌های بیوتیت، موسکویت و میکروکلین بود.

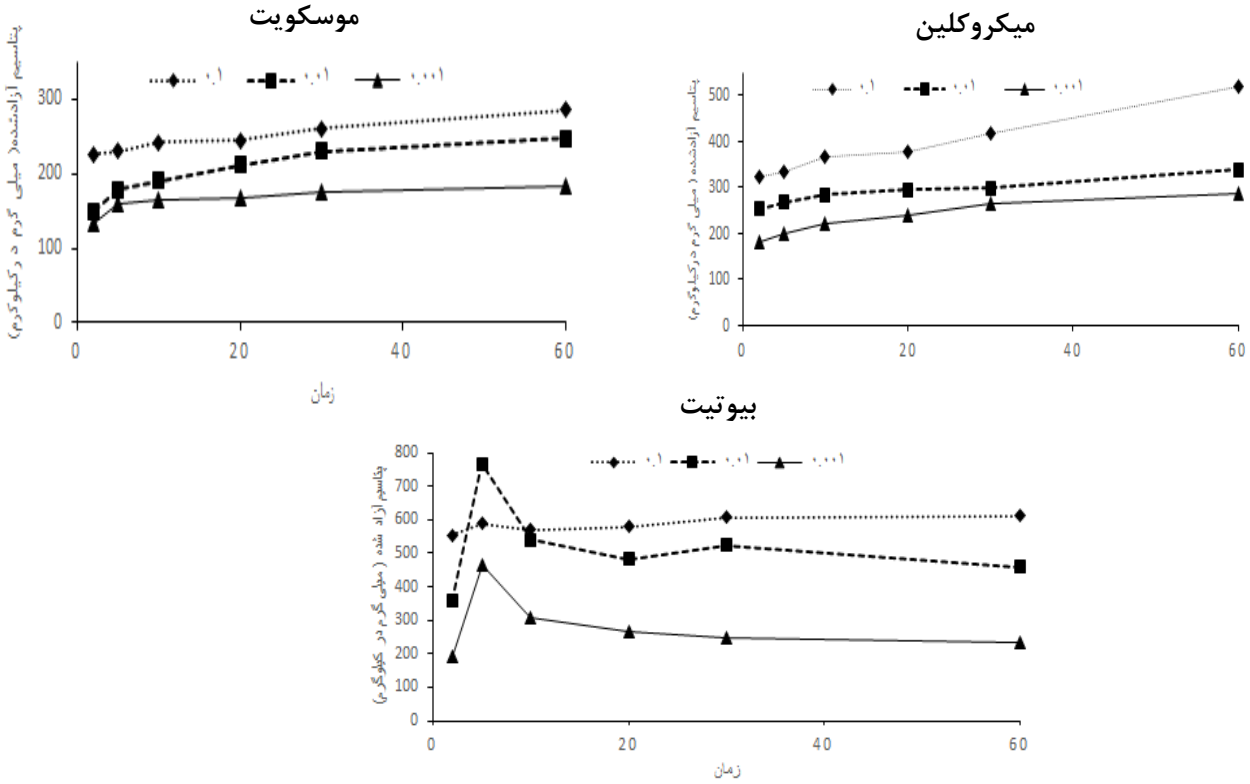
مواد و روش‌ها

آزمایش با سه کانی بیوتیت املش، موسکویت همدان و میکروکلین (فلدسپار یزد) در قالب طرح کاملا تصادفی با دو تکرار انجام شد. تیمارهای آزمایش عبارتند از سه غلظت ۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ مولار اسید سیتریک و سه سطح pH ۵، ۷، ۹ و

شش زمان ۲، ۵، ۱۰، ۲۰ ، ۳۰ و ۶۰ ساعت بودند. مجموعا تعداد نمونه‌ها در این آزمایش ۳۲۴عدد بود. کانی‌هایی با اندازه ۵۰ تا۱۰۰ میکرون انتخاب شد. ۰/۵ گرم از هر کانی به دقت توزین و به ظروف پلی اتیلنی ۸۰ میلی لیتری منتقل و ۲۵ میلی لیتر از هریک از غلظت‌های اسیدسیتریک در سه pH مختلف ۵، ۷ و ۹ به ظروف مربوطه افزوده شد. ظروف حاوی مخلوط کانی و محلول در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در زمان‌های تعیین شده در انکوباتور نگهداری شدند. پس از اتمام هر دوره زمانی نمونه‌ها با استفاده از کاغذ صافی عصاره‌گیری و با اسیدنیتریک ۵٪ به حجم رسانده شد، محلول‌های به حجم رسانده شده به ظروف پلی اتیلنی منتقل و پتاسیم موجود در عصاره‌ها با استفاده از دستگاه فلیم فتومتر مدل JENWAY PEP7 قرائت شدند.

نتایج و بحث

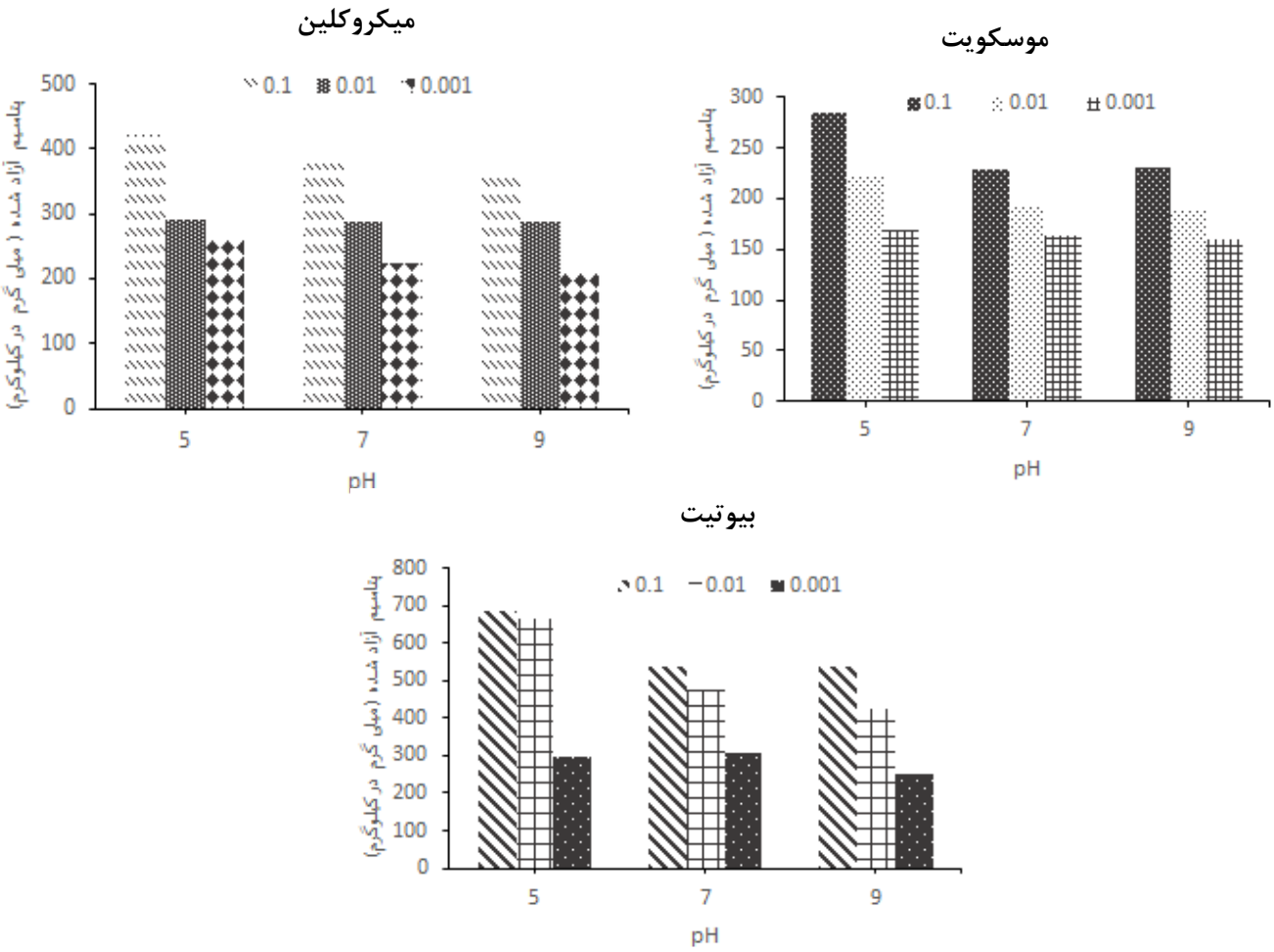
مقدار پتاسیم آزاد شده از موسکوویت و میکروکلین در زمان اول عصاره‌گیری (۲ ساعت) در غلظت‌های ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ تا زمان دوم (۵ ساعت) با شیب بیشتر نسبت به زمان‌های بعدی مشخص بودند. با گذشت زمان مقدار پتاسیم آزاده شده با شیب کمی افزایش داشت (شکل ۱). بیشترین مقدار پتاسیم آزاد شده از موسکویت و میکروکلین، به ترتیب ۲۸۵/۸ و ۵۱۸/۴میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. آزاد سازی سریع در مراحل اولیه را می‌توان به رهاسازی پتاسیم موجود در مکان‌های سطحی و مرحله کندتر را به پتاسیم‌های موجود در مناطق لبه‌ای و بین لایه‌ای نسبت داد (اگارد و کروگستاد، ۲۰۰۵). مشابه این روند در کانی‌های پتاسیم‌دار و خاک توسط محققان دیگر نیز گزارش شده‌است (نوروزی و خادمی، ۱۳۸۸؛ امبیکادوی و لالیتامبریکا، ۲۰۰۰ ؛ جلالی، ۲۰۰۵). با پیش‌روی رهاسازی، لبه‌های کانی‌های میکایی از هم جدا شده و پتاسیم‌های بین‌لایه‌ای موجود در ساختمان کانی‌ها رها می‌شوند. به علت افزایش فاصله پتاسیم‌های درونی از لبه‌ها و قدرت جذب پتاسیم، رهاسازی با سرعت و پخشیدگی کم‌تری صورت می‌گیرد (گلدینگ، ۱۹۸۴). روند آزاد سازی پتاسیم ا این درغلظت ۰/۱ مولار کاملا متفاوت است. به‌طوری که مقدار پتاسیم آزاد شده از موسکویت و میکروکلین به‌ترتیب به ۲۲۶/۲و ۳۲۱/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم رسید.



شکل ۱- آزادسازی پتاسیم در زمان‌های مختلف از کانی‌های مورد مطالعه

مقدار و روند آزادسازی پتاسیم از بیوتیت با دو کاتی دیگر کاملا متفاوت است (شکل ۱). مقدار آزادسازی در زمان اول و دوم عصاره‌گیری با شیب نسبتا زیاد است و بیشترین مقدار آزادسازی پتاسیم در همه غلظت‌های اسید در زمان دوم (۵ ساعت) بود که بیشترین مقدار آزاد سازی پتاسیم در این زمان ۷۶۷/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. نکته جالب وجه این که پس از زمان دوم مقدار پتاسیم آزاد شده به شدت کاهش پیدا می‌کند و با شیب بسیار کمی مقدار پتاسیم آزاد شده با زمان کم می‌شود و به ۲۳۳/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم در غلظت ۰/۰۰۱ و ۴۵۸/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم در غلظت ۰/۰۱ می‌رسد. دلیل احتمالی، این روند متفاوت آزادسازی پتاسیم از بیوتیت تغییرات کانی شناسی و تشکیل کانی‌های اسمکتیت یا ورمیکولیت و جذب دوباره پتاسیم است.

در شکل ۲ روند کلی افزایش آزادسازی پتاسیم را با با کاهش pH را شاهد هستیم. در موسکویت تاثیر PH در غلظت‌های کم تاثیر آنچنانی ندارد ولی در pH=۵ با افزایش غلظت اسید استیک تاثیر قابل توجهی بر افزایش پتاسیم آزاد شده دارد. در این pH مقدار پتاسم آزاد شده در غلظت ۰/۰۰۱ اسید از ۱۶۸/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم به /۹۲۸۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش پیدا کرده است.



شکل ۲- میزان آزادسازی پتاسیم از کانی‌های مورد مطالعه در pH های مختلف

تاثیر pH بر آزادسازی پتاسیم از میکروکلین مشابه موسکویت است. با این تفاوت که در غلظت ۰/۱ اسید استیک، مقدار آزاد شده پتاسیم تفاوت مشخصی با دو غلظت دیگر دارد. تاثیر pH بر آزادسازی پتاسیم از بیوتیت نیز روند افزایشی با کاهش pH دارد (شکل ۱) ولی نکته قابل توجه این است که غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۰۱ تفاوت زیادی با هم ندارند. بیشترین

تاثیر اسیدهای آلی در آزادسازی پتاسیم و سایر کاتیون‌های ساختمانی، به یون‌های H^+ جدا شده و تشکیل کمپلکس لیگاندهای آلی در محلول اسیدهای آلی نسبت داده می‌شود. توانایی اسیدهای آلی در آزاد نمودن پتاسیم بین‌لایه‌ای کانی‌ها در غلظت‌های پایین، بسیار متفاوت ازغلظت‌های بالاست. میکاهای تری‌اکتاهدرال به علت وجود عناصری چون Fe^{2+} و Mg^{2+} در ساختمان اکتاهدرال خود سریع‌تر از میکاهای دی‌اکتاهدرال که حاوی Al^{3+} یا Fe^{3+} در لایه اکتاهدرال خود می‌باشند، تحت تاثیر اسیدهای آلی، پتاسیم خود را آزاد می‌کنند.

منابع

نوروزی، س. و خادمی، ح. ۱۳۸۸. آزاد سازی پتاسیم از موسکویت و فلوگوپیت توسط چند اسید آلی. نشریه آب و خاک، جلد ۲۳، شماره ه ۱، صفحه‌های ۲۶۳ تا ۲۷۳.

Ambikadevi, V. R., and Lalithambika, M. (2000). Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite. Applied Clay Science, 16(3), 133-145

Bhatti, T. M., Bigham, J. M., Vuorinen, A., and Tuovinen, O. H. (2011). Weathering of phlogopite in simulated bioleaching solutions. International Journal of Mineral Processing, 98(1), 30-34.

Falk Øgaard, A., and Krogstad, T. (2005). Release of interlayer potassium in Norwegian grassland soils. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 168(1), 80-88.

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 Agricultural Science, 103(02), 265-275.

Hopf, J., Langenhorst, F., Pollok, K., Merten, D., and Kothe, E. (2009). Influence of microorganisms on biotite dissolution: an experimental approach. Chemie der Erde-Geochemistry, 69, 45-56.

Jalali, M. (2005). Release kinetics of nonexchangeable potassium in calcareous soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, *36*(13-14), 1903-1917.

Shu-Xin, T. U., Zhi-Fen, G. U. O., and Jin-He, S. U. N. (2007). Effect of oxalic acid on potassium release from typical Chinese soils and minerals. Pedosphere, 17(4): 457-466.

Sparks, D. L., and Huang, P. M. (1985). Physical chemistry of soil potassium. Potassium in agriculture, (potassiuminagri), 201-276.

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.

Wang, J. G., Zhang, F. S., Zhang, X. L., and Cao, Y. P. (2000). Release of potassium from K-bearing minerals: effect of plant roots under P deficiency. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 56(1): 45-52.

Wang, X., Li, Q., Hu, H., Zhang, T., and Zhou, Y. (2005). Dissolution of kaolinite induced by citric, oxalic, and malic acids. Journal of Colloid and Interface Science, 290(2): 481-488.

Effect of Citric acid on potassium release from K-bearing silicate minerals

F. Talebt[1], A. Karimi[1], Gh.H. Haghnia[1], and A. Halajnia[1]

1- MSc student, Associate Professor, Professor and Assistant Professor of Soil Science Department, Ferdowsi University of Mashhad, respectively

Abstract

Soil potassium commonly is supplied from weathering of alomino-silicate minerals of feldspars and mica minerals. The objective of this study was to determine the effect of citric acid on potassium release from K-bearing silicate minerals. A complete randomized experiment with factorial arrangement including three minerals (Biotite, muscovite and microcline), three pH (5, 7 and 9), three citric acid concentrations (0.1, 0.01 and 0.001 m) and six times (2, 5, 10, 20, 30 and 60 hours) was designed. The amount of released potassium from microcline and muscovite increased by time and the maximum was 518.3 mg kg^{-1}. The highest amount of potassium released from biotite was observed in 0.01 M of acid at 5 hour which decreed by time. The highest effect of pH was occurred in pH=5 and 0.1 and 0.01 m of acid.

Keywords: Potassium, K-bearing silicate minerals, Citric acid