

سینتیک رهاسازی پتاسیم از دو کانی میکای تری اکتاهدرال توسط اسیدهای آلی

سمیرا نوروزی*، حسین خادمی، حسین شریعتمداری و مهران شیروانی

به ترتیب دانشجوی سابق کارشناسی ارشد، استاد، دانشیار و استادیار گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان

مقدمه

پتاسیم یکی از ترکیبات اصلی پوسته زمین است که وظایف فیزیولوژیکی و بیوشیمیایی بسیار مهمی در گیاه به عهده دارد [۱]. در خاکهایی که حاوی مقدار کمی پتاسیم تبادلی اما دارای مقدار زیادی کانیهای میکایی هستند، تجدید پتاسیم تبادلی یا محلول تا حد زیادی وابسته به آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی است. اسیدهای کربوکسیلیک با وزن مولکولی کم به صورتهای منو، دی و تری کربوکسیلیک در محلول خاک یافت می‌شوند. از بین اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم اسیدهای اگزالیک، سیتریک و مالیک به مقدار زیادتری نسبت به سایر اسیدها در محلول خاک وجود دارند [۴]. این اسیدهای آلی حلالیت کانی‌ها را افزایش داده و باعث تشدید فرآیند هوادیدگی از طریق جداسازی فلزات از سطح کمپلکس به محلول خاک می‌شوند [۳]. تحقیق حاضر با اهداف بررسی تأثیر اسیدهای آلی روی سرعت آزادسازی پتاسیم از کانیهای میکایی و امکان استفاده از معادلات سینتیکی در تفسیر سرعت آزادسازی پتاسیم از کانیهای بیوتیت و فلوگوپیت صورت گرفت.

مواد و روشها

این تحقیق در قالب طرح کاملاً تصادفی و آزمایش فاکتوریل انجام شد. در این آزمایش از میکاهای بیوتیت و فلوگوپیت و اسیدهای آلی اگزالیک، سیتریک و مالیک در چهار غلظت ۰، ۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ میکرومولار و دوره‌های زمانی ۵ ساعت، ۲، ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ روز استفاده شد. کانیها تا اندازه سیلت ریز تا رس درشت آسیاب شدند و سطوح تبادلی آنها با Ca اشباع شد. محلولهای مورد نظر از اسیدها با غلظتهای مشخص تهیه شدند. به منظور ایجاد شرایط مشابه قدرت یونی در کلیه محلولها از نیترات سدیم ۰/۰۱ نرمال و برای جلوگیری از فعالیت‌های میکروبی از کلروفورم استفاده شد. بعلاوه، واکنش کلیه محلولها در شروع آزمایشات در pH=۵ تنظیم گردید. سپس ۴۰۰ میلی‌گرم از هر یک از کانیها با ۴۰ میلی‌لیتر از محلول مورد نظر مخلوط شده و نمونه‌ها برای دوره‌های زمانی معین در دمای ۲۵°C نگهداری شدند و پس از اتمام دوره، عصاره‌گیری شده، سپس عصاره‌ها با اسید نیتریک ۵٪ به حجم رسانده شدند و مقدار پتاسیم موجود در آنها با دستگاه فلیم فتومتر اندازه‌گیری شد. برای برازش داده‌های رهاسازی پتاسیم از کانی‌ها از معادلات سینتیکی شبه درجه دوم ($Q_t = k_2 Q_e^2 t / 1 + k_2 Q_e t$)، ایلوویج ($Q_t = 1/B(\ln aB) + 1/B \ln t$)، تابع توانی ($\ln Q_t = \ln a + b \ln t$) و پخشیدگی پارابولیک ($Q_t = Q_e + R t^{0.5}$) استفاده شد، که در آنها Q_t مقدار پتاسیم رها شده در زمان t (mmole/kg)، Q_e مقدار پتاسیم رها شده در زمان تعادل (mmole/kg) و $1/B$ و ab ($\text{mmole K kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$) ضرایب سرعت رهاسازی و R ($\text{mmole K kg}^{-1} \text{ day}^{-1/2}$) ثابت سرعت پخشیدگی می‌باشند. معادلاتی که ضریب همبستگی بالا و خطای استاندارد برآورد کمتری داشتند، به عنوان معادلاتی که سرعت آزاد شدن پتاسیم را بهتر توصیف می‌کنند، انتخاب شدند. خطای استاندارد و ضریب همبستگی معادلات با استفاده از نرم افزارهای SPSS9 و Curve Expert 1.3 به دست آمد.

نتایج و بحث

مدل شبه درجه دوم در هیچ کدام از کانی‌ها نتوانست رهاسازی پتاسیم را به خوبی توصیف نماید. معادله ایلوویج، در برخی نمونه‌ها توانسته است داده‌های رهاسازی پتاسیم را به طور معنی داری توصیف نماید (جدول ۱). تفاوت بین

مقادیر $1/\beta$ که شاخصی برای برآورد سرعت آزاد سازی پتاسیم از کانی‌ها است، نشان می‌دهد که توانایی اسیدهای آلی در آزاد سازی پتاسیم از کانی‌ها و همچنین سرعت رهاسازی پتاسیم کانی‌ها مختلف می‌باشد. مدل تابع توانی نیز توانسته است در برخی نمونه‌ها به طور معنی‌داری رهاسازی پتاسیم را تشریح کند. برازش داده‌های رهاسازی پتاسیم با مدل پخشیدگی پارابولیک، تابع توانی و ایلوویج نشان می‌دهد که آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی از کانی‌ها یک فرآیند کنترل شونده با پخشیدگی است. مقایسه مقادیر r و SE معادلات نشان می‌دهد که معادله پخشیدگی پارابولیک بهتر می‌تواند رهاسازی پتاسیم را در کانی بیوتیت توصیف نماید و در مورد کانی فلوگوپیت در نمونه‌های تیمار شده با اسیدگزالیک، معادله پخشیدگی پارابولیک و در نمونه‌های تیمار شده با اسید سیتریک و مالیک، معادلات ایلوویج و تابع توانی بهترین برازش را داشته‌اند. در مطالعه تو و همکاران (۲۰۰۷) نیز بهترین معادله سینتیکی برازش داده شده برای آزاد سازی پتاسیم، معادله پخشیدگی پارابولیک معرفی شد [۵]. ضرابی و همکاران [۲]، نتیجه گرفتند که با توجه به تطبیق نسبتاً خوب معادله پخشیدگی پارابولیک و توانی بر داده‌های رهاسازی پتاسیم از خاک‌ها این امکان وجود دارد که فرآیند آزاد شدن پتاسیم از خاک‌ها توسط پخشیدگی کنترل گردد. در مورد رابطه بین ضرایب سرعت رهاسازی با مقدار پتاسیم رها شده و تأثیر غلظت اسیدها باید گفت که پارامترهای مدل الزاماً ربطی به مقدار پتاسیم رها شده ندارند، چون این معادلات سرعت لحظه‌ای را در ابتدای مراحل آزمایش و وقتی t به سمت صفر میل می‌کند، تخمین می‌زنند و معیاری از سرعت در دوره آزمایش نیستند و به منظور بررسی بهتر سرعت پتاسیم رها شده از کانی‌ها باید سرعت متوسط رهاسازی پتاسیم در نظر گرفته شود.

جدول ۱- ضرایب همبستگی (r)، خطای استاندارد برآورد (SE) و ضرایب سرعت رهاسازی معادلات سینتیکی در برازش

داده‌های رهاسازی پتاسیم از کانیهای میکایی

| نمونه | شبه درجه دوم | | ایلوویج | | | تابع توانی | | | پخشیدگی پارابولیک | |
|--------------------|--------------------|-------|-----------|-------|-------|------------|-------|-------|-------------------|------|
| | SE | r | $1/\beta$ | SE | r | ab | SE | r | SE | R |
| B OX ₀ | ۰/۵۶ ^{ns} | ۰/۱۸۷ | ۲/۴۷ | ۳/۶۷ | ۰/۱۸۹ | ۱/۸۹ | ۳/۰۵ | ۰/۱۸۹ | ۲/۱۶ | ۱/۶۱ |
| B OX ₃ | ۰/۵۴ ^{ns} | ۰/۱۸۷ | ۲/۴۴ | ۳/۵۹ | ۰/۱۸۸ | ۲/۰۲ | ۳/۲۲ | ۰/۱۹۴ | ۲/۵۲ | ۱/۵۵ |
| B C ₀ | ۰/۵۶ ^{ns} | ۰/۱۸۷ | ۲/۴۶ | ۳/۶۷ | ۰/۱۸۹ | ۱/۷۳ | ۳/۰۷ | ۰/۱۹۵ | ۲/۲۰ | ۱/۶۰ |
| B C ₃ | ۰/۳۶ ^{ns} | ۰/۱۷۸ | ۱/۷۱ | ۳/۶۵ | ۰/۱۷۵ | ۱/۵۶ | ۳/۵۲ | ۰/۱۸۵ | ۳/۰۹ | ۱/۱۰ |
| B M ₀ | ۰/۵۶ ^{ns} | ۰/۱۸۷ | ۲/۴۵ | ۳/۶۵ | ۰/۱۸۹ | ۱/۷۳ | ۳/۰۴ | ۰/۱۹۶ | ۲/۱۷ | ۱/۶۰ |
| B M ₃ | ۰/۲۲ ^{ns} | ۰/۱۶۹ | ۱/۳۱ | ۳/۶۱ | ۰/۱۶۸ | ۱/۱۸ | ۳/۵۰ | ۰/۱۸۶ | ۲/۵۵ | ۰/۹۶ |
| Ph OX ₀ | ۰/۳۳ ^{ns} | ۰/۱۸۱ | ۱۳/۲۵ | ۱۳/۲۵ | ۰/۱۷۳ | ۱۱/۹۴ | ۱۱/۹۴ | ۰/۱۹۲ | ۶/۹۸ | ۴/۰۱ |
| Ph OX ₃ | ۰/۵۱ ^{ns} | ۰/۱۸۶ | ۱۲/۰۸ | ۱۲/۰۸ | ۰/۱۸۷ | ۱۰/۲۷ | ۱۰/۲۷ | ۰/۱۹۶ | ۶/۵۵ | ۵/۱۰ |
| Ph C ₀ | ۰/۳۳ ^{ns} | ۰/۱۸۱ | ۱۳/۲۳ | ۱۳/۲۳ | ۰/۱۷۳ | ۱۱/۹۵ | ۱۱/۹۵ | ۰/۱۹۳ | ۶/۹۹ | ۴ |
| Ph C ₃ | ۰/۷۹* | ۰/۱۹۷ | ۵/۸۴ | ۵/۸۴ | ۰/۱۹۷ | ۷/۲ | ۵/۸۶ | ۰/۱۸۹ | ۱۱/۴۶ | ۵/۰۷ |
| Ph M ₀ | ۰/۳۳ ^{ns} | ۰/۱۸۱ | ۱۳/۲۶ | ۱۳/۲۶ | ۰/۱۷۳ | ۱۱/۹۷ | ۱۱/۹۷ | ۰/۱۹۳ | ۷/۰۱ | ۴ |
| Ph M ₃ | ۰/۷۷* | ۰/۱۹۷ | ۵/۷۰ | ۵/۷۰ | ۰/۱۹۸ | ۵/۰۸ | ۵/۰۸ | ۰/۱۹۳ | ۹/۱۶ | ۵/۰۳ |

B و Ph به ترتیب کانی‌های بیوتیت و فلوگوپیت، Ox، C و M به ترتیب اسیدهای آلی اگزالیک، سیتریک و مالیک و 0 و 3 غلظت‌های ۰ و ۴۰۰۰ میکرومولار محلولها و * و ** به ترتیب معنی دار در سطوح ۰/۰۱ و ۰/۰۵.

منابع

- [۱] ملکوتی، م. و س. ریاضی همدانی. ۱۳۷۰. کودها و حاصلخیزی خاک (ترجمه). انتشارات مرکز نشر دانشگاهی. ۸۰۰ صفحه.
- [۲] ضرابی، م.، جلالی و ش. مهدوی حاجیلویی. ۱۳۸۵. بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی و قابلیت جذب آن با استفاده از اسید مالیک در بعضی از خاک‌های استان همدان. مجله علوم کشاورزی ایران. جلد ۳۷، شماره ۶: ۹۶۴-۹۵۱.
- [۳] Song, S. K. and P. M. Huang. 1988. Dynamics of potassium release from potassium bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. Soil Sci. Soc. Am. J. 52: 383-390.

-
- [۴] Strobel, W. 2001. Influence of vegetation on low molecular-weight carboxylic acids in soil solution, A review. *Geoderma* 99: 169-198.
- [۵] Tu, S. X., Z. F. Guo, J. H. Sun. 2007. Effect of oxalic acid on potassium release from typical Chinese soils and minerals. *Pedosphere* 17: 1-10.