

نقش فرآیند دیفیوژن در سینتیک آزاد شدن آهن از برخی خاکهای ایران

مجتبی بارانی مطلق و حسن توفیقی

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

مقدمه

با وجود پیشرفت‌های عمده‌ای که در درک بهتر سینتیک فرآیندهای شیمیایی خاک صورت گرفته، ابهامات زیادی باقی مانده است که تا حدی ناشی از طبیعت پیچیده و ناهمگن مواد طبیعی مانند خاک می‌باشد (۶). نادیده گرفتن فرآیندهای انتقال (شامل انتقال توده‌ای یا انتقال در فاز محلول، فیلم دیفیوژن و دیفیوژن ذره‌ای) در خاک فوق‌العاده مشکل است، زیرا خاک مخلوطی است از اجزای مختلف معدنی و آلی که اغلب در ارتباطی تنگاتنگ با یکدیگر هستند، بعلاوه خاک دارای انواع مکانهایی است که واکنشگری آنها نسبت به مواد قابل جذب سطحی معدنی و آلی متفاوت می‌باشد. افزون بر این، در خاک مجموعه‌ای از ذرات و منافذ با اندازه‌های متفاوت وجود دارد که بر ناهمگنی آن می‌افزاید (۱). آهارونی و اسپارکز (۱۹۹۱) فرآیندهای انتقال را به شکل زیر تقسیم بندی کرده‌اند. ۱- انتقال در فاز محلول ۲- انتقال از میان لایه نازک مایع در سطح مشترک جامد - مایع (فیلم دیفیوژن) ۳- انتقال در حفرات بزرگ پر شده از مایع ($>2nm$). دیفیوژن ذره‌ای که شامل ۴- دیفیوژن سطحی یا دیفیوژن ماده جذب شده در امتداد سطوح دیواره حفره و ۵- دیفیوژن حفره‌ای یا دیفیوژن ماده جذب شده محبوس در حفرات زیر $2nm$ می‌باشد. ۶- دیفیوژن در توده جامد. به دیفیوژن سطحی و حفره‌ای، دیفیوژن بین ذره‌ای و به دیفیوژن در توده جامد، دیفیوژن درون ذره‌ای نیز اطلاق می‌شود (۱، ۷). بطور معمول فیلم دیفیوژن و دیفیوژن ذره‌ای به تنهایی یا با هم، محدودکننده سرعت می‌باشند (۱).

مدل دیفیوژن پارابولیکی می‌تواند برای توضیح پدیده‌های تحت کنترل دیفیوژن^۶ استفاده شود (۳، ۶). اگر داده‌ها از مدل دیفیوژن پارابولیکی پیروی نماید، ترسیم مقدار عنصر آزاد شده به‌عنوان تابعی از جذر زمان بایستی یک خط مستقیم را بدست دهد (۳). در مقایسه با پژوهش‌های منتشر شده متعدد در ارتباط با رهاسازی عناصر پتاسیم و فسفر از خاکها و اجزای خاک، اطلاعات اندکی در ارتباط با نقش فرآیند دیفیوژن در 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 نقش فرآیند دیفیوژن در سینتیک آزاد شدن آهن از برخی 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 میلی متری 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 میلی متر در دو تکرار وزن شده و در بشرهای پلاستیکی اسیدشویی شده قرار داده شد. آنگاه حجم کافی از محلول استخراج کننده (۰/۱ مولار DTPA، ۰/۲ مولار تری اتانول آمین و ۰/۰۵ مولار کلرید کلسیم بافر شده در ۷/۳

6. Diffusion-controlled phenomena

(pH=) 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 هوازای در دمای $25 \pm 1^\circ\text{C}$ در سرتاسر مدت واکنش در آنکوبیتور 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، ۱/۰، ۲/۴، ۴/۸، ۱۲/۰، ۱۶/۸، ۲۴/۰، ۳۶/۰، ۵۲/۸، ۷۲/۰ و ۹۶/۰ ساعت. غلظت آهن در عصاره های صاف شده بوسیله دستگاه جذب اتمی تعیین گردید.

به منظور بررسی نقش فرآیند دیفیوژن در سینتیک آزاد شدن آهن از خاکها، معادله دیفیوژن پارابولیکی بر داده های آزاد شدن آهن برآزش داده شد. معادله‌های فیلم دیفیوژن و دیفیوژن ذره‌ای (۵) نیز مورد ارزیابی قرار گرفتند. این معادله‌ها برای توصیف سرعت انتقال جرم بین فازها در حضور واکنش‌های شیمیایی در مواردیکه این واکنش‌ها بوسیله فیلم دیفیوژن یا ذره‌ای محدود می‌شوند، بدست آمده‌اند.

$$q = a + bt^{1/2} \quad \text{دیفیوژن پارابولیکی}$$

$$(F_r C_s r_p d / 3 D_f C_o) = t \quad \text{فیلم دیفیوژن}$$

$$[3 - 3(1-F_r)^{2/3} - 2F_r] [(C_s r_p^2) / (6 D_p C_o)] = t \quad \text{دیفیوژن ذره ای}$$

که q آهن آزاد شده در زمان t ، زمان برحسب ساعت، a و b ثابت های معادله دیفیوژن هستند. در معادله‌های فیلم دیفیوژن و دیفیوژن ذره‌ای، F_r برخه یا کسر آزاد شده (q/q_0) ، q_0 بیانگر مقدار آهن آزاد شده در ۹۶۰ ساعت، C_o غلظت در توده محلول، C_s غلظت مکانها در فاز جامد، r_p شعاع ذره (ثابت)، d ضخامت پوسته (ثابت)، D_f ضریب دیفیوژن پوسته‌ای و D_p ضریب دیفیوژن مؤثر در ذره، هستند. اگر سرعت واکنش بوسیله فیلم دیفیوژن و یا ذره‌ای کنترل شود، به ترتیب ترسیم F_r در مقابل t و یا $[3 - 3(1-F_r)^{2/3} - 2F_r]$ در مقابل t باید خطی باشند(۵).

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 میلی گرم بر کیلوگرم) می‌باشند. جدول ۱- ضرایب تعیین (r^2) و خطای معیار تخمین (SE) معادلات سینتیکی برای آزاد شدن آهن از خاکها

		خاکهای خوزستان						خاکهای گلستان			
		شماره ۱		شماره ۲		شماره ۳		شماره ۴		شماره ۵	
		SE	r^2	SE	r^2	SE	r^2	SE	r^2	SE	r^2
معادله های سینتیکی	**S E	۰/۸۶	۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۹۷
دیفیوژن پارابولیکی	* r^2	۰/۸۶	۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۹۷
فیلم دیفیوژن		۱/۵۰	۰/۸۹	۳/۹۲	۰/۸۳	۴/۷۳	۰/۸۲	۲/۴۰	۰/۸۰	۱۰/۷۳	۰/۸۰
دیفیوژن ذره‌ای		۱/۰۳	۰/۹۸	۲/۳۳	۰/۹۹	۳/۰۰	۰/۹۹	۱/۹۰	۰/۹۷	۸/۳۴	۰/۹۸

* همگی r^2 ها در سطح یک درصد معنی دار هستند ** خطاهای معیار تخمین بر حسب میلی گرم بر کیلوگرم می باشند.

ترسیم خطی آزادشدن آهن در مقابل $t^{1/2}$ نشان داد که معادله دیفیوژن پارابولیکی قادر به توصیف مطلوب و رضایت‌بخش فرآیند آزادشدن آهن می‌باشد (جدول ۱). تطبیق معادله دیفیوژن پارابولیکی بر داده‌ها ممکن است حاکی از آن باشد که فرآیند رهاسازی آهن توسط دیفیوژن کنترل می‌گردد (۳، ۴)، بدین مفهوم که مرحله تعیین‌کننده سرعت ممکن است حرکت یونهای آهن و یا مولکولهای DTPA از میان لایه دیفیوژن باشد. لایه دیفیوژن احتمالاً پوسته آب را کد احاطه‌کننده سطوح ذرات خاک یا درون ذره یا حفره است (۳، ۵). مکانیسم فیلم دیفیوژن معمولاً بوسیله معادله دیفیوژن پارابولیکی به خوبی توصیف نمی‌شود (۹)، این مدل به بهترین نحو انتقال درون ذره‌ای را توصیف می‌کند (۸). ترسیم داده‌ها براساس معادله دیفیوژن انحراف قابل ملاحظه‌ای از حالت خطی نشان داد. این مسئله ممکن است بیانگر این مطلب باشد که فیلم دیفیوژن به تنهایی سرعت واکنش را کنترل نمی‌کند (۵). ولی، داده‌های سینتیکی به نحو مطلوبی به معادله دیفیوژن ذره‌ای تطبیق یافت (جدول ۱). این نتیجه ممکن است حاکی از این باشد که سرعت رهاسازی عمدتاً بوسیله دیفیوژن آهن و یا مولکولهای DTPA در بین ذرات یا خاکدانه‌ها و نه دیفیوژن از میان لایه نازک آب احاطه‌کننده ذرات خاک، کنترل می‌شود.

مراجع مورد استفاده

- ۱- اوستان، ش. ۱۳۸۳. شیمی خاک با نگرش زیست محیطی. (ترجمه). انتشارات دانشگاه تبریز.
- 2- Aharoni, C., and D. L. Sparks. 1991. Kinetics of soil chemical reactions- A theoretical treatment. P. 1-18. In D.L. Sparks and D.L. Suarez (Ed.). Rates of soil chemical processes. SSSA Spec. Publ. 27. SSSA. Madison, WI.
 - 3- 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.
 - 4- 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.
 - 5- Hodges, S. C., and G. Johnson. 1987. Kinetics of sulfate adsorption and desorption by Cecil soil using miscible displacement. Soil Sci. Soc. Am. J. 51: 323-331.
 - 6- Sparks, D. L. 1989. Kinetics of soil chemical processes. Academic Press. San Diego. California. USA.
 - 7- Sparks, D. L. 2000. Kinetics and mechanisms of soil chemical reactions. In: M. E. Sumner(ed.). Handbook of soil science. CRC Press Inc. Boca Raton. Florida. USA
 - 8- Sparks, D. L. and P. M. Jardine. 1984. Comparison of kinetic equations to describe potassium-calcium exchange in pure and in mixed systems. Soil Sci. 138: 115-122.
 - 9- Sparks, D. L., L. W. Zelazny and D. C. Martens. 1980. Kinetics of potassium desorption in soil using miscible displacement. Soil Sci. Soc. Am. J. 44: 1205-1028.