

سینتیک رهاسازی پتاسیم از فلدسپار پتاسیم در مقایسه با موسکویت تحت تأثیر عصاره‌گیرهای مختلف

عفیفه موسوی، فاطمه خیامیم، حسین خادمی*، حسین شریعتمداری^۱

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۶/۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۹/۸)

چکیده

تا کنون مطالعه‌ای در رابطه با مقایسه رهاسازی پتاسیم از کانی‌های مقاوم پتاسیم دار در ایران صورت نگرفته است. این پژوهش با هدف مقایسه سینتیک رهاسازی پتاسیم از فلدسپار و موسکویت، تحت تأثیر عصاره‌گیرهای آلی و معدنی به روش عصاره‌گیری متوالی انجام شد. مطالعه به صورت آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام شد. فاکتورهای آزمایش شامل نوع کانی (موسکویت و فلدسپارهای یزد و وارد آمریکا)، نوع عصاره‌گیر (کلرید کلسیم، اسیدهای اگزالیک و سیتریک) با غلظت ۰/۱ مولار و ۶ زمان عصاره‌گیری ۱، ۲، ۴، ۸، ۲۴ و ۴۸ ساعت بودند. نتایج نشان داد رهاسازی پتاسیم از موسکویت ۶-۸ برابر فلدسپارهاست. تأثیر نوع عصاره‌گیر بر سینتیک رهاسازی پتاسیم معنی‌دار بود، به گونه‌ای که عصاره‌گیرهای آلی ۳-۲/۵ برابر بیشتر از کلرید کلسیم پتاسیم آزاد کردند. برآزش مدل‌های سینتیکی نشان داد که معادلات توانی، پارابولیکی و مرتبه اول قادر به توصیف رهاسازی پتاسیم هستند ولی معادله ایلوویچ نمی‌تواند رهاسازی پتاسیم را به خوبی توجیه کند. در بین سه معادله فوق‌الذکر معادله توانی بهترین معادله برای برآزش داده‌ها تشخیص داده شد. هم‌چنین بر اساس تطبیق مدل‌های فوق‌الذکر چنین استنباط می‌شود که آزاد شدن پتاسیم از کانی‌های مذکور توسط فرآیند پخشیدگی یون‌ها کنترل می‌شود.

واژه‌های کلیدی: سینتیک رهاسازی، فلدسپار پتاسیم، موسکویت، اسید اگزالیک، عصاره‌گیری متوالی

۱. گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان
*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: hkhademi@cc.iut.ac.ir

مقدمه

بیشترین مقدار پتاسیم خاک به شکل ساختمانی بوده که در کانی‌های اولیه پتاسیم‌دار نظیر میکاها، فلدسپارها و سیلیکات‌های رسی شبه‌میکایی وجود دارند. این کانی‌ها منشأ اصلی تأمین پتاسیم و ذخیره این عنصر در خاک‌ها محسوب می‌شوند (۳۱). اگرچه پتاسیم به شکل تبدلی و محلول به عنوان دو شکل قابل دسترس برای گیاه تلقی می‌شوند، ولی مطالعات انجام‌شده نشان می‌دهند که دو شکل پتاسیم غیر-تبدلی و ساختمانی نیز می‌توانند در تغذیه گیاه نقش داشته باشند (۲۷ و ۲۸). مقدار پتاسیم غیر-تبدلی در خاک‌ها به مقدار و نوع کانی‌های رسی موجود در خاک بستگی دارد (۲۴).

فلدسپارها عموماً در بخش سیلت و شن خاک‌های جوان تا خاک‌هایی با تکامل متوسط وجود دارند (۲۸). این درحالیست که فلدسپارهای قلیایی در خاک‌هایی با هوادیدگی متوسط حتی در بخش رس نیز وجود دارند (۲۷). نتایج تحقیقات نشان داده است که علاوه بر کانی‌های موجود در بخش رس، میکا و فلدسپارهای موجود در بخش شن و سیلت نیز، نقش مهمی در رهاسازی پتاسیم دارند (۱۳).

فلدسپارها، ساختمان بلوری سه‌بعدی دارند که از اتصال چهاروجهی‌های SiO_4 و Al_2O_3 به وسیله مشارکت اکسیژن موجود در گوشه لایه‌ها به وجود می‌آیند. در ساختمان فلدسپارها یک اتم سیلیس به وسیله آلومینیم جایگزین شده و بار حاصله توسط کلسیم، پتاسیم و یا سدیم خنثی می‌شود (۷). برای فلدسپارهای پتاسیم چهار گونه اصلی تعریف می‌شود که شامل سانیدین، ارتوکلاز، میکروکلین و آدولاریا می‌باشند. این چهار گونه فلدسپار پتاسیم‌دار به همراه سایر فلدسپارهای قلیایی ۳۱ درصد پوسته زمین را تشکیل می‌دهند (۷).

ولاست (۳۴) از اولین محققینی است که هوادیدگی فلدسپار را مطالعه کرد. وی دریافت که سرعت اضافه شدن اسید سیلیسیک به محلول، با گذشت زمان کاهش می‌یابد. این محقق این کاهش سرعت را به تشکیل لایه محافظ بر سطح فلدسپار نسبت داد. پس از ولاست محققین دیگر نظریه وی را بسط داده

و پیشنهاد کردند که آزاد شدن اسید سیلیسیک و کاتیون‌ها از فلدسپارهای پتاسیم می‌تواند با معادله انتشار پارابولیک توصیف شود (۲۸). در مطالعه انجام شده به وسیله هلدن و برنر (۱۵) کانی سانیدین را خرد و در شرایطی مشابه شرایطی که ولاست به کار برده بود در معرض آب‌سویی قرار دادند. در این مطالعه آزاد شدن اسید سیلیسیک با معادله پارابولیک تطبیق نمود ولی سطح فلدسپار آن‌طور که انتظار می‌رفت تغییر نکرد. مدل ولاست پیش‌بینی می‌کرد که ضخامت سطح تغییر یافته کانی چند صدم انگستر است در حالی که برنر (۸) دریافت که ضخامت لایه سطحی تشکیل شده ۵ تا ۱۵ انگستر است. برنر دریافت که اگر فلدسپار پتاسیم در ابتدا، با اسید فلوریدریک تیمار شود معادله انتشار پارابولیک بر داده‌ها تطبیق نمی‌کند. وی دریافت که پس از تیمار مواد با اسید فلوریدریک فقط سینتیک خطی، آزاد شدن اسید سیلیسیک را توصیف می‌کند. باسنبرگ و کلمنسی (۹) سینتیک رهاسازی پتاسیم از فلدسپار را در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱ اتمسفر دی‌اکسیدکربن در فلدسپارهای با اندازه کوچکتر از ۳۷ میکرومتر مورد بررسی قرار دادند و چهار مرحله مختلف شامل، مرحله تبادل یونی، مرحله غیرپارابولیکی، پخشیدگی پارابولیکی و مرحله پایداری را در رهاسازی پتاسیم از فلدسپار تفکیک نمودند.

آزادسازی پتاسیم از فلدسپارها به تراوش اسیدها به ویژه اسیدهای سیتریک و اگزالیک از ریشه‌ها نسبت داده شده است (۱۲). هوآنگ (۱۶) اظهار داشت، عموماً آزادسازی پتاسیم از فلدسپارها کندتر از میکاهاست و در مقادیر بالاتری نسبت به میکاها در بیشتر خاک‌ها حضور دارند. سانگ و هوآنگ (۲۶) آزادسازی پتاسیم از کانی‌های حاوی پتاسیم را به وسیله اسیدهای آلی سیتریک و اگزالیک رقیق مطالعه کردند. در این مطالعه ثابت سرعت آزاد شدن پتاسیم از بیوتیت به وسیله اسید سیتریک و اسید اگزالیک به ترتیب ۶۳ و ۱۲۳ برابر موسکویت و ۱۴ و ۱۸ برابر فلدسپار پتاسیم بود. ولی سرعت آزادسازی پتاسیم از فلدسپار پتاسیم ۴ و ۷ برابر موسکویت بود. در این مطالعه ترتیب آزاد شدن پتاسیم به وسیله اسیدهای آلی به ترتیب

میکروکلین است. سانگ و هوآنگ (۲۶) اثر اسیدهای آلی را بر آزادسازی پتاسیم از کانی‌های بیوتیت، موسکویت، میکروکلین و ارتوکلاز با اسیدهای آلی اگزالیک و سیتریک با غلظت ۰/۰۱ مولار مورد بررسی قرار دادند و نتیجه گرفتند که سرعت رهاسازی پتاسیم از این کانی‌ها به ترتیب، بیوتیت < میکروکلین = ارتوکلاز < موسکویت بود. هم‌چنین اسید آلی اگزالیک، پتاسیم بیشتری نسبت به اسید سیتریک آزاد کرده بود. این درحالی است که نوری و خادمی (۶) آزادسازی پتاسیم از دو کانی فلوگوپیت و موسکویت را به وسیله اسیدهای آلی سیتریک، اگزالیک و مالیک، به روش عصاره‌گیری معمولی مورد بررسی قرار داده و نشان دادند که سرعت رهاسازی پتاسیم توسط اسید سیتریک، بیشتر از سایر اسیدها و از جمله اسید اگزالیک بوده است.

وجود کاتیون‌ها در محلول خاک بر میزان در دسترس بودن پتاسیم برای گیاه تأثیرگذار است و لذا بررسی روند رهاسازی پتاسیم در حضور کاتیون‌های معمول خاک مثل کلسیم، ضروری به نظر می‌رسد. سرینیواسارائو و همکاران (۲۹) در مطالعات خود درباره آزادسازی پتاسیم غیر تبادلی با استفاده از اسید سیتریک و کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار نشان دادند که در خاک‌های ورتی‌سول با کانی غالب اسمکتیت، مقدار پتاسیم آزاد شده بیشتر از خاک‌های آلفی‌سول با کانی غالب کائولینیت و خاک‌های اینسپتی‌سول، با کانی غالب ایلیت بود، اگرچه در ابتدا سرعت آزادسازی در آلفی‌سول‌ها بیشتر بود.

تاکنون مطالعه‌ای در زمینه حضور فلدسپار در خاک‌های نقاط مختلف کشور صورت نگرفته است ولی منابع طبیعی فلدسپار در ایران بسیار فراوان است و تاکنون بیش از ۱۰۰ کانسار فلدسپار در ایران شناخته شده است (۳) و می‌توان احتمال داد که با اکتشاف بیشتر، بتوان حجم‌های بزرگی از این ذخیره را یافت. بنابراین با توجه به اینکه کشورمان از ذخایر بالای فلدسپار برخوردار است و تاکنون مطالعه‌ای در رابطه با سینتیک رهاسازی پتاسیم از فلدسپار پتاسیم‌دار، از منابع داخلی و یا خارجی در کشورمان انجام نشده است، این مطالعه با

بیوتیت < ارتوکلاز = میکروکلین < موسکویت بود، درحالی‌که در پروسه تبادل با روش تترافیل بران سدیم، ترتیب آزاد شدن پتاسیم بصورت بیوتیت < موسکویت < ارتوکلاز = میکروکلین بود.

رهاسازی پتاسیم از میکاها می‌تواند توسط دو فرآیند، انحلال ساختار بلور و یا تبادل پتاسیم بین لایه‌ای با کاتیون آپوشیده انجام شود، چراکه پتاسیم در میکاها به وسیله نیروهای الکترواستاتیک نگه‌داری می‌شود، در صورتی‌که در فلدسپارهای پتاسیم‌دار، پتاسیم به وسیله پیوند کووالانسی درون کریستال قرار گرفته و رهاسازی آن از کانی تحت تأثیر حوادثی صورت می‌گیرد (۲۴).

برای رهاسدن پتاسیم از فرم غیرتبادلی، لازم است فعالیت پتاسیم در فاز محلول بسیار کم شود (۲۲، ۲۵ و ۲۸). در بررسی سینتیک آزادسازی پتاسیم از روش‌های مختلفی برای پایین نگه‌داشتن غلظت پتاسیم، استفاده شده است. شستشوی پی‌درپی کانی یا خاک با محلول‌های الکترولیت و استفاده از رزین‌های تبادل کاتیونی از آن جمله‌اند (۲۵). در این مطالعه برای رفع این مشکل از عصاره‌گیری متوالی استفاده شد (۲۲).

کانی‌های رسی دارای موقعیت‌های مختلفی برای نگه‌داری پتاسیم می‌باشند که شامل سطح، لبه‌ها و لایه‌های داخلی است و رهاسازی پتاسیم از هر کدام از این موقعیت‌ها با توجه به نوع عصاره‌گیر متفاوت می‌باشد (۳۰). از میان فاکتورهای مؤثر در رهاسازی پتاسیم، اسیدهای آلی از طریق تشکیل کمپلکس‌های آلی-فلزی، هوادیدگی کانی‌ها و سنگ‌ها را آسان می‌سازند (۲). توانایی خارج کردن پتاسیم و سایر کاتیون‌های ساختمانی توسط اسیدها را می‌توان به یون‌های هیدروژن و کمپلکس لیگاندهای آلی تولیدشده در نتیجه تجزیه آن‌ها در محلول خاک، نسبت داد (۱۹).

تو و همکاران (۳۲) اثر اسید اگزالیک را بر آزادسازی پتاسیم در چهار کانی پتاسیم‌دار بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت و میکروکلین بررسی کردند و نتیجه گرفتند که پتاسیم آزاد شده از کانی‌ها به ترتیب، بیوتیت < فلوگوپیت < موسکویت <

اهداف زیر انجام شد:

- ۱- مقایسه سرعت رهاسازی پتاسیم در دو کانی مقاوم به هوادیدگی فلدسپار و موسکویت و مقایسه فلدسپارهای تهیه شده از منابع داخلی و خارجی
- ۲- بررسی توانایی عصاره‌گیرهای آلی با یکدیگر و عصاره‌گیر معدنی
- ۳- توصیف سرعت آزادشدن پتاسیم غیر تبادلی با معادلات سینتیکی

مواد و روش‌ها

این پژوهش به صورت آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام شد. فاکتورهای آزمایش شامل سه نوع کانی (فلدسپار شرکت وارد آمریکا، فلدسپار یزد و موسکویت همدان)، سه نوع عصاره‌گیر شامل اسیدهای آلی (اکزالیک، سیتریک) و عصاره‌گیر معدنی کلریدکلسیم در غلظت ۰/۰۱ مولار و ۶ زمان عصاره‌گیری شامل ۱، ۲، ۴، ۸، ۲۴ و ۴۸ ساعت بود.

کانی فلدسپار داخلی از معدنی در استان یزد و کانی فلدسپار خارجی از شرکت وارد آمریکا و کانی موسکویت از معدنی در استان همدان خریداری شدند. جهت آنالیز عنصری کانی‌های تهیه شده از روش فلورسانس پرتو ایکس (XRF) استفاده شد (جدول ۱). کانی‌های تهیه شده، پس از آسیاب و عبور از الک ۲۳۰ مش، (قطر کمتر از ۶۰ میکرون)، جهت حذف پتاسیم تبادلی موجود در کانی‌ها، با محلول ۱ نرمال کلریدکلسیم، به نسبت ۲ به ۱ (محلول به کانی)، با کلسیم، اشباع شد و بعد از آن، در آون، در دمای ۱۰۵ °C به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند. ۲۰۰ میلی‌گرم از کانی‌های اشباع شده با کلسیم به دقت وزن گردیده و به لوله‌های سانتریفیوژ، منتقل شد. ۲۰ میلی‌لیتر از هر یک از عصاره‌گیرها به کانی‌ها اضافه و پس از ۱۵ دقیقه مخلوط نمودن، نمونه‌ها به انکوباتور با دمای ثابت ۲۵ °C منتقل شدند. پس از گذشت ۱ ساعت از افزودن عصاره‌گیرها نمونه‌ها از انکوباتور خارج و در ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت

۱۰ دقیقه، سانتریفیوژ شدند و عصاره رویی برای اندازه‌گیری میزان پتاسیم رهاسازده، جمع‌آوری گردید. سپس بلافاصله ۲۰ میلی‌لیتر از عصاره‌گیرها به نمونه‌ها اضافه شد و مجدداً سوسپانسیون به مدت ۱۵ دقیقه تکان داده و به انکوباتور انتقال داده شد. به همین ترتیب در زمان‌های ۱، ۲، ۴، ۸، ۲۴ و ۴۸ ساعت، عصاره‌گیری انجام شده و غلظت پتاسیم در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه فلیم‌فتومتر مدل ۴۱۰ Corning قرائت شد. چهار مدل سینتیکی زیر برای برازش داده‌ها استفاده شد.

$$\ln(M_0 - M_t) = a - bt \quad \text{مرتبه اول}$$

$$M_t = a + b \ln t \quad \text{ایلوویچ ساده}$$

$$(M_t/M_0) = a + b t^{1/2} \quad \text{پخشیدگی پارابولیکی}$$

$$\ln M_t = a + b \ln t \quad \text{معادله توانی}$$

در این روابط M_t مقدار پتاسیم غیرتبادلی آزادشده 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. برازش معادلات سینتیکی در توصیف رهاسازی پتاسیم، بر اساس ضرایب تبیین و برآورد خطای استاندارد مورد مقایسه قرار گرفت. آنالیز داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SAS ۹/۱ و رسم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Excel ۲۰۰۷ انجام شد.

نتایج و بحث

جدول ۱، تجزیه عنصری کانی‌های مورد استفاده در آزمایش را نشان می‌دهد. طبق این جدول، فلدسپار یزد دارای بیشترین مقدار پتاسیم می‌باشد و بعد از آن فلدسپار شرکت وارد آمریکا و موسکویت همدان قرار دارند. کمتر بودن Al_2O_3 در فلدسپار پتاسیم یزد و وارد آمریکا در مقایسه با موسکویت و بیشتر بودن مقادیر SiO_2 در فلدسپارها که ساختمان تکتوسیلیکات دارند نسبت به فیلسیلیکات موسکویت، تأیید می‌کند که کانی‌های تهیه شده، فلدسپار هستند. همچنین بیشتر بودن K_2O نسبت به Na_2O بیانگر پتاسیم‌دار بودن فلدسپارهاست.

جدول ۱. 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
%												
۹۹/۵۸	۰/۵۰	۰/۴۶۲	۰/۰۰۴	۰/۰۱۵	۲/۹۸	۰/۱۵	۱۳/۷۵	۰/۲۲	۰/۰۱	۱۷/۵۸	۶۳/۹۱	فلدسپار پتاسیم یزد
۹۹/۶۱	۱/۱۳	۰/۴۵۷	۰/۰۰۶	۰/۰۱۳	۱/۲۱	۰/۴۵	۱۳/۷۱	۰/۴۶	۰/۰۱	۱۷/۹۳	۶۴/۲۴	فلدسپار پتاسیم وارد آمریکا
۹۹/۵۵	۴/۵	۰/۰۳	۰/۰۶	۰/۰۶	۰/۶۴	۰/۱۷	۹/۹۸	۱/۷۷	۰/۰۸	۳۳/۹۲	۴۸/۳۴	موسکویت همدان

*LOI: کاهش وزن در دمای بالا

این در حالی است که در فلدسپار یزد و وارد آمریکا، به ترتیب پس از زمان سوم و دوم عصاره‌گیری رهاسازی پتاسیم کاهش یافته، که بیانگر میزان محدود رهاسازی پتاسیم در این کانی‌ها می‌باشد. چنین روندی در مورد سایر عصاره‌گیرها نیز مشاهده می‌شود (شکل ۱).

اختلاف هر سه کانی در میزان رهاسازی پتاسیم از نظر آماری معنی‌دار بود (جدول ۲). با توجه به مشابه بودن درصد K₂O در دو نوع فلدسپار، به نظر می‌رسد اختلاف آنها در رهاسازی پتاسیم به سیستم تبلور آنها مرتبط باشد. در مطالعات انجام‌شده توسط شرکت وارد آمریکا نشان داده شده که این نوع فلدسپار، میکروکلین است و با توجه به آزادسازی بیشتر پتاسیم از ارتوکلاز نسبت به میکروکلین به نظر می‌رسد فلدسپار یزد دارای ساختمان ارتوکلاز باشد چرا که نسبت به میکروکلین شرکت وارد پتاسیم بیشتری آزاد کرده است. در کنار ترکیب شیمیایی، پیوندهای اتمی و ساختمان بلور، نقش مهمی در آزادسازی پتاسیم از کانی‌ها ایفا می‌کنند (۲۷).

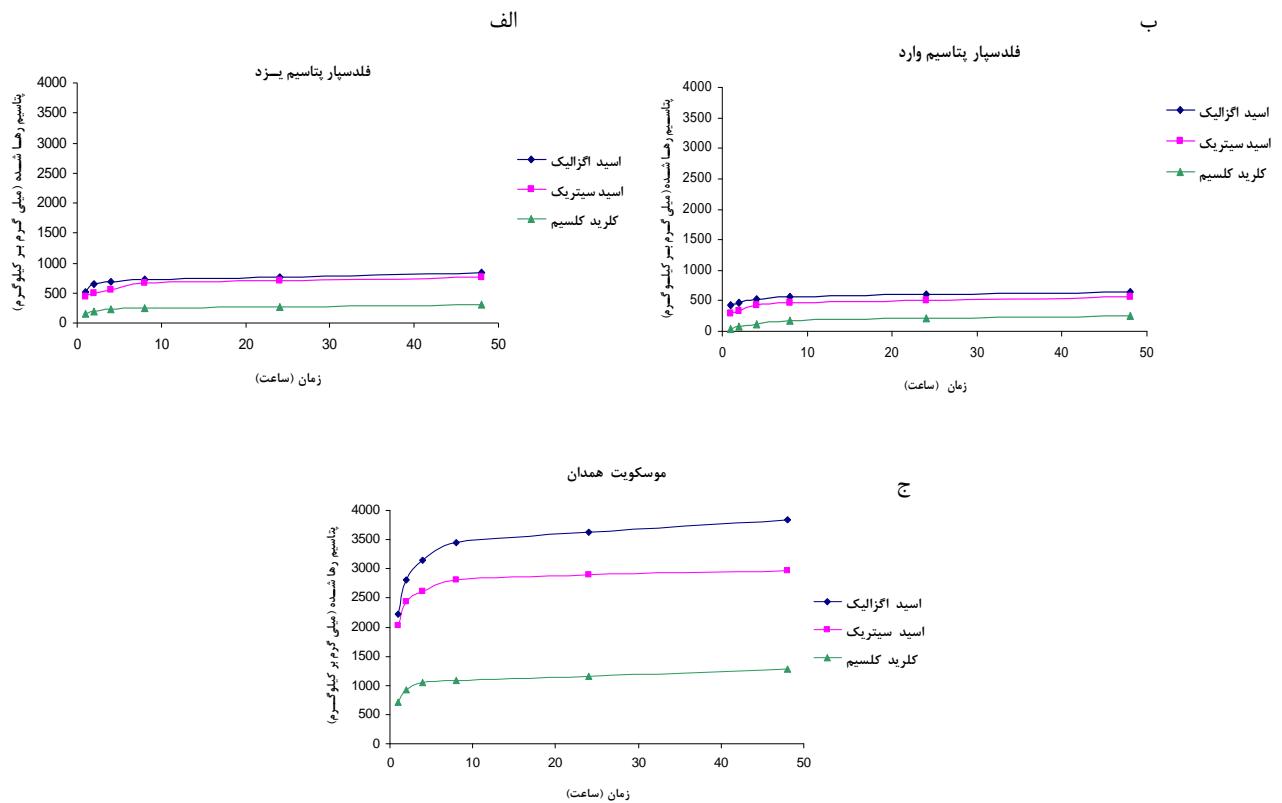
به علاوه، آزادسازی پتاسیم در کانی دی‌اکتاهدرال موسکویت به طور معنی‌داری بیشتر از فلدسپار است. رهاسازی پتاسیم از موسکویت به عنوان یک میکای دی‌اکتاهدرال اگرچه در مقایسه با میکاهای تری‌اکتاهدرال کمتر بوده و به طور کلی به عنوان یک کانی نسبتاً مقاوم به هوادیدگی شناخته می‌شود اما به علت این‌که پتاسیم در میکاها توسط نیروهای الکترواستاتیک نگه‌داری می‌شود، آنیون حاصل از اسید

بررسی روند رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی در کانی‌های مورد

مطالعه

شکل ۱ روند رهاسازی تجمعی پتاسیم به وسیله عصاره‌گیرهای مختلف را از کانی موسکویت و دو نوع کانی فلدسپار داخلی و خارجی نشان می‌دهد. در هر سه کانی (موسکویت و دو نوع فلدسپار) و تحت تأثیر عصاره‌گیرهای مختلف رهاسازی پتاسیم در مراحل اولیه سریع‌تر است و با گذشت زمان، کاهش می‌یابد، تا تعادل ظاهری ایجاد شود و بعد از آن رهاسازی با سرعت ثابتی ادامه می‌یابد. این روند در بسیاری از مطالعات مشاهده شده است (۲، ۲۶ و ۳۲). رهاسازی با سرعت بالا در مراحل اولیه را می‌توان به رهاسازی پتاسیم از مناطق لبه‌ای و گوه‌ای شکل کانی‌ها نسبت داد و در مرحله دوم، با پیشرفت رهاسازی و بالا رفتن انرژی جذب پتاسیم در بین لایه‌ها و از طرفی افزایش فاصله پتاسیم از لبه‌های کانی و افزایش فاصله پخشیدگی، سرعت رهاسازی کاهش می‌یابد (۲۹). تالیپودن و همکاران (۳۰) با بررسی رهاسازی تجمعی پتاسیم با جذر زمان، رهاسازی سه مرحله‌ای را گزارش نمودند. آن‌ها مرحله اول رهاسازی را به رهاسازی پتاسیم تبادلی، مرحله دوم را به رهاسازی پتاسیم تثبیت‌شده و مرحله سوم را به رهاسازی پتاسیم ساختمانی نسبت دادند.

در کانی موسکویت رهاسازی پتاسیم تا مرحله چهارم عصاره‌گیری با اسید اگزالیک به عنوان قوی‌ترین عصاره‌گیر، روند افزایشی داشته و پس از آن، با سرعت کمی ادامه می‌یابد.



شکل ۱. روند رهاسازی تجمعی پتاسیم توسط عصاره‌گیرهای مختلف از فلدسپار پتاسیم یزد (الف)، فلدسپار پتاسیم وارد آمریکا (ب) و موسکویت همدان (ج)

جدول ۲. تجزیه واریانس پتاسیم رهاسازنده از کانی‌های مورد استفاده

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات پتاسیم رها شده
نوع کانی	۲	۲۲۶۱۷۵۶/۸۱**
نوع عصاره گیر	۲	۵۲۷۴۲۶/۹۴**
زمان	۵	۲۰۰۵۵۹۵/۵۰**
نوع کانی × نوع عصاره گیر	۴	۱۸۵۱۵۲/۶۱**
نوع کانی × زمان	۱۰	۷۴۲۳۶۸/۴۰**
نوع عصاره گیر × زمان	۱۰	۲۰۶۰۶۴/۲۸**
نوع کانی × نوع عصاره گیر × زمان	۲۰	۵۷۲۶۸/۷۴**
خطا	۱۰۸	۱۵۷۴/۲۸

** : معنی‌دار در سطح احتمال آماری ۱ درصد

درصد پتاسیم رها شده از کانی‌های پتاسیم‌دار تحت تأثیر عصاره‌گیرهای مختلف در جدول ۳ نشان داده شده است. پس از ۴۸ ساعت عصاره‌گیری رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی تحت تأثیر اسید اگزالیک، به عنوان قوی‌ترین عصاره‌گیر، در کانی موسکویت ۸/۲ برابر فلدسپار شرکت وارد آمریکا و ۶/۳ برابر فلدسپار یزد بوده است. فلدسپار یزد نیز، ۱/۳ برابر بیشتر از فلدسپار شرکت وارد آمریکا، رهاسازی داشته است.

بررسی روند رهاسازی پتاسیم با عصاره‌گیر معدنی کلرید کلسیم

نتایج جدول ۲، نشان می‌دهد اثر عصاره‌گیر و نوع کانی و اثر متقابل بین آنها، در میزان رهاسازی پتاسیم معنی‌دار بوده و این بیانگر این است که عصاره‌گیرهای مختلف اثرات متفاوتی را در کانی‌های مختلف دارند. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، صرف‌نظر از نوع کانی، قدرت کلرید کلسیم در رهاسازی پتاسیم به عنوان یک عصاره‌گیر معدنی نسبت به عصاره‌گیرهای آلی، کمترین مقدار می‌باشد، که این اختلاف در همه کانی‌ها، از لحاظ آماری معنی‌دار است. نتایج جدول ۳، برای کانی موسکویت، که رهاسازی بالاتری دارد، نشان می‌دهد که رهاسازی، تحت تأثیر اسید اگزالیک، ۲/۹۸ برابر کلرید کلسیم می‌باشد. هم‌چنین، اسید سیتریک ۲/۵ برابر بیشتر از کلرید کلسیم پتاسیم آزاد می‌کند سربینواسارائو و همکاران (۲۹) مشاهده کردند که لیگاندهای آلی و هیدروژن‌های تولیدشده توسط اسید سیتریک باعث رهاسازی بیشتر پتاسیم بین لایه‌ای نسبت به کلرید کلسیم می‌شوند. توانایی کلرید کلسیم در آزادسازی پتاسیم کم است، چراکه یون کلسیم از طریق جانشینی، تبادل را با یون‌های دیگر انجام می‌دهد و اندازه و انرژی هیدراتاسیون بالای این یون، نسبت به یون پتاسیم باعث شده است که به سختی با پتاسیم‌های بین لایه‌ای مبادله شود، ولی با پتاسیم موجود روی لبه‌ها و سطوح کانی به راحتی جانشین می‌شود، که نشان‌دهنده توانایی کم آن در آزاد کردن پتاسیم است (۴).

آلی قادر به حل کردن آلومینیوم ورقه اکتاهدرال بوده و توانسته است پتاسیم بین لایه‌ای را آزاد نماید. این در حالی است 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 هواپدیدگی بستگی دارد. در طی هواپدیدگی فلدسپار جایگزینی پتاسیم با یون هیدرونیوم ساختمان فلدسپار را تضعیف کرده و در نتیجه انبساط فلدسپار رخ می‌دهد. یون‌های هیدرونیوم جذب سطحی شده، می‌توانند باعث شکستن پیوندهای Al-O شود و عدد هم‌آرایی آلومینیوم را از ۴ به ۶ رسانده و در نتیجه از ساختمان فلدسپار بیرون رانده می‌شود (۵). در مطالعات اسپارکس و هوانگ (۲۸) نشان داده شد که رهاسازی پتاسیم موجود در فلدسپارها، فقط به وسیله تخریب ساختمان بلور میسر است. تو و همکاران (۳۲) در مطالعه خود نشان دادند که میکروکلین مورد استفاده، رهاسازی پتاسیم کمتری در مقایسه با موسکویت نشان داده و از ابتدای آزمایش روند یکنواختی را در میزان رهاسازی داشته است. هوانگ (۱۶) حل شدن شیمیایی فلدسپارها به وسیله اسید نیتریک یک مولار را بررسی کرد. در این مطالعه سرعت آزاد شدن پتاسیم از موسکویت، فلوگوپیت و بیوتیت به ترتیب ۲، ۱۲-۹ و ۱۹۰-۱۱۸ برابر سرعت آزاد شدن پتاسیم از میکروکلین بود. در مقابل، سانگ و هوانگ (۲۶) در مطالعات خود به این نتیجه رسیدند که میزان رهاسازی پتاسیم در میکروکلین و ارتوکلاز بیشتر از موسکویت بود.

ویلسون (۳۳) نشان داد که سرعت انحلال فلدسپارها به شدت کند است و با کاهش پهاش محیط به کمتر از ۶ سرعت انحلال آن‌ها افزایش می‌یابد. فاکتورهای دیگری مانند سطح ویژه خارجی و واکنش‌های تبادل-جذب، نقش مهمی را در انحلال این کانی ایفا می‌کنند. محققین بر این باورند که ۱۰۰۰۰۰ سال زمان نیاز است که فرآیند کامل هواپدیدگی فلدسپارها در شرایط طبیعی به وقوع بپیوندد.

جدول ۳. درصد پتاسیم رهاشده از سه کانی پتاسیم دار تحت تأثیر عصاره گیرهای مختلف پس از ۴۸ ساعت

نوع کانی	اسید اگزالیک	اسید سیتریک	کلرید کلسیم
فلدسپار پتاسیم یزد	۰/۷۳	۰/۶۶	۰/۲۶
فلدسپار پتاسیم وارد	۰/۵۶	۰/۴۹	۰/۲۲
موسکویت همدان	۴/۶۳	۳/۵۸	۱/۵۵

بررسی روند رهاسازی پتاسیم با عصاره گیرهای آلی

رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی، تحت تأثیر نوع اسید آلی نیز می‌باشد. از میان عصاره گیرهای آلی، در هر سه کانی بیشترین مقدار رهاسازی توسط اسید اگزالیک مشاهده شد. نتایج جدول ۳، برای کانی موسکویت، که رهاسازی بالاتری دارد، نشان می‌دهد که رهاسازی، تحت تأثیر اسید اگزالیک، ۱/۳ برابر اسید سیتریک و ۲/۹۸ برابر کلرید کلسیم می‌باشد. هم‌چنین، اسید سیتریک نیز ۲/۵ برابر بیشتر از کلرید کلسیم پتاسیم آزاد می‌کند. هیو و همکاران (۱۷) نیز نشان دادند که اسید اگزالیک بیشترین توانایی را در کلات کردن یون‌های فلزی دارد.

در این مطالعه، اختلاف بین اسیدهای آلی در کانی‌های فلدسپار پتاسیم یزد و وارد آمریکا معنی دار نبوده، در حالی که در موسکویت، معنی دار می‌باشد. تفاوت بین توانایی اسیدهای آلی در آزادسازی پتاسیم از کانی‌ها به علت اختلاف آن‌ها در تولید لیگاندهای آلی و یون H^+ تولید شده و توانایی لیگاندها در تشکیل کمپلکس می‌باشد. سانگ و هوآنگ (۲۶) نیز در مطالعات خود علت تفاوت در توانایی اسید سیتریک و اگزالیک ۰/۰۱ مولار در رهاسازی پتاسیم را به تفاوت آن‌ها در تولید لیگاندهای آلی و پروتون تولید شده مرتبط دانستند.

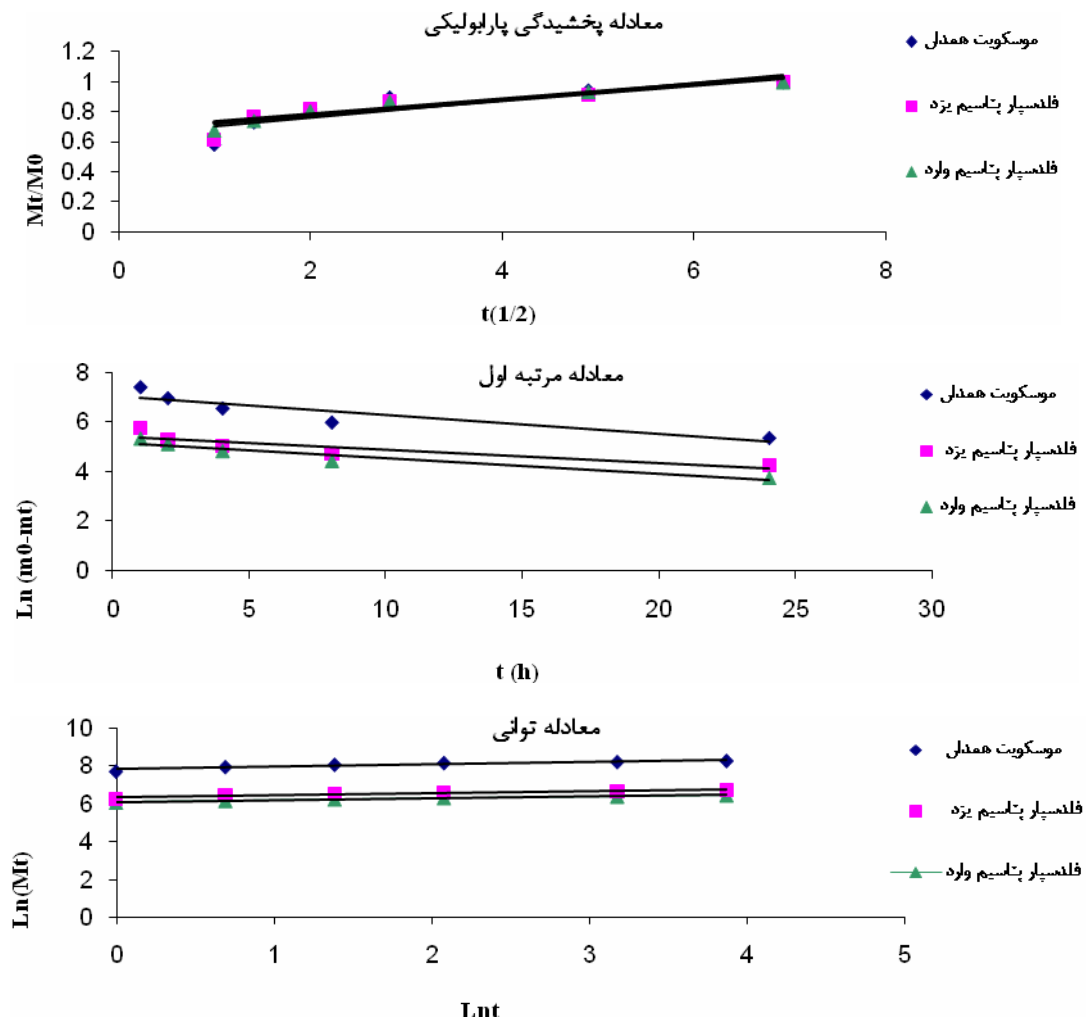
در مطالعه‌ای نشان داده شد که خصوصیات آزاد شدن پتاسیم از فلدسپارها، در حضور لیگاندهای آلی کمپلکس کننده کاملاً متفاوت است. احتمالاً لیگاندهای مذکور از طریق برهمکنش خاصی که با ترکیبات آلومینیوم دارند از ایجاد ترکیبات حفاظت کننده کانی در مقابل هوادیدگی جلوگیری نموده و یا حداقل، تشکیل آن را به تعویق می‌اندازد و از این‌رو اجازه پیشرفت هوادیدگی را می‌دهند (۱۶).

کاربرد معادلات

جهت بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی از کانی‌های مورد مطالعه، ۴ مدل سینتیکی شامل معادله مرتبه اول، پخشیدگی پارابولی، ایلوویچ و توانی مورد برآزش قرار گرفتند. از آن‌جا که گاهی چند معادله قادر به توصیف داده‌های سینتیکی می‌باشند انتخاب بهترین معادله بر اساس بالاترین ضریب تبیین صورت می‌گیرد. این عامل شرط لازم برای انتخاب بهترین مدل می‌باشد ولی شرط کافی نیست. بلکه معادله‌ای که بیشترین ضریب تبیین و کمترین خطای معیار تخمین را دارد، به عنوان بهترین معادله در توجیه رهاسازی پتاسیم شناخته می‌شود. خطای معیار تخمین بهترین معیار ارزیابی مقادیر محاسبه شده و مشاهده شده می‌باشد (۱۰).

جدول ۴ ضرایب تبیین و خطای معیار تخمین چهار معادله سینتیکی را برای هر یک از کانی‌ها و عصاره گیرها نشان می‌دهد. بر اساس معیارهای ذکر شده، معادله ایلوویچ در هر سه نوع کانی و سه نوع عصاره گیر، علی‌رغم بالا بودن ضریب تبیین، به دلیل بالا بودن خطای معیار تخمین، نمی‌تواند آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی را توجیه کند، در حالی که سه معادله توانی، پخشیدگی پارابولی و مرتبه اول رهاسازی پتاسیم را توصیف می‌کنند، که در این بین، معادله توانی به دلیل داشتن بالاترین ضریب تبیین و پایین‌ترین خطای معیار تخمین بهترین معادله برای رهاسازی پتاسیم می‌باشد (شکل ۲).

بعضی از محققین نتایج مشابهی را گزارش کردند. در بررسی‌های انجام شده توسط حسین‌پور (۱) رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی در خاک‌های همدان از معادلات توانی، پخشیدگی پارابولی و مرتبه اول پیروی کرد ولی معادله ایلوویچ نتوانست



شکل ۲. برازش معادلات پخشیدگی پارابولیکی، مرتبه اول و توانی بر پتاسیم رهاشده از سه نوع کانی پتاسیم‌دار توسط اسید اگزالیک

ایلوویج اولین بار برای توصیف سرعت جذب شیمیایی گازها روی سطوح جامد به کار رفت (۲۱).

با توجه به این که سرعت آزاد شدن پتاسیم از معادلات توانی، پخشیدگی پارابولیکی و مرتبه اول پیروی می‌کند، آزاد شدن پتاسیم تحت تأثیر فرآیند پخشیدگی می‌باشد. هاولین و همکاران (۱۴) نشان دادند که معادله توانی نشان‌دهنده کنترل فرآیند پخشیدگی است. هم‌چنین در تحقیقات دیگری، نشان داده شده در خاک‌هایی که سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبدالی از معادلات مرتبه اول و پخشیدگی پارابولیکی تبعیت کند، آزاد شدن پتاسیم از فرآیند پخشیدگی پیروی می‌کند (۱۸، ۲۲ و ۲۹).

این پدیده را توصیف کند. هم‌چنین گزارش شده است که آزادسازی پتاسیم از میکاهایی مانند موسکویت، فلوگوپیت و بیوتیت از معادله پخشیدگی پارابولیکی پیروی می‌کند (۱۳). مهدوی (۴) در تحقیقات خود معادلات پخشیدگی و مرتبه اول را به عنوان بهترین مدل معرفی کردند. تعدادی از محققین نیز در مطالعات خود مشاهده نمودند که روند رهاسازی از معادلات مرتبه اول (۲۲) و معادلات توانی و پخشیدگی (۱۴ و ۲۰) تبعیت کرد. در مقابل مطالعاتی نیز نشان می‌دهد که معادله ایلوویج، می‌تواند رهاسازی پتاسیم را توجیه کند (۱۱ و ۲۰). معادله

فلدسپار ایرانی در پژوهش‌های آتی پیشنهاد می‌شود. هم‌چنین صرف‌نظر از نوع کانی، میزان رهاسازی تحت تأثیر نوع عصاره‌گیر نیز می‌باشد، به این ترتیب که عصاره‌گیرهای آلی نسبت به عصاره‌گیرهای معدنی قدرت بیشتری در رهاسازی پتاسیم از کانی‌ها دارند و این مقدار ۳-۲/۵ برابر می‌باشد که از لحاظ آماری معنی‌دار است. هم‌چنین تفاوت میزان رهاسازی پتاسیم، بین اسیدهای آلی در موسکویت، معنی‌دار، ولی در فلدسپارهای پتاسیم، معنی‌دار نبوده است.

بررسی سرعت آزاد سازی نشان داد که در مراحل اولیه، این فرآیند، با سرعت بیشتری انجام شده و به تدریج در انتهای آزمایش کاهش می‌یابد. برازش ۴ مدل سینتیکی شامل معادله مرتبه اول، پخشیدگی پارابولیکی، ایلوویچ و توانی نشان داد که رهاسازی پتاسیم از معادله ایلوویچ پیروی نمی‌کند ولی سه معادله دیگر برای توصیف آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی مناسب می‌باشند که در این بین معادله توانی به عنوان بهترین مدل ارزیابی شد. تطبیق نتایج این تحقیق با معادلات مرتبه اول، پخشیدگی پارابولیکی و توانی نشان می‌دهد که فرآیند پخشیدگی کنترل‌کننده رهاسازی پتاسیم از کانی‌هاست.

شیب معادله ایلوویچ بیانگر سرعت رهاسازی پتاسیم بین لایه‌ای می‌باشد و عرض از مبدأ آن سرعت اولیه رهاسازی پتاسیم را نشان می‌دهد (۲۳) که در این مطالعه، صرف‌نظر از نوع کانی برای اسید اگزالیک و صرف‌نظر از نوع عصاره‌گیر، برای کانی موسکویت، بیشترین مقدار است. به این معنی که تأثیر اسید اگزالیک بر روی سرعت اولیه رهاسازی و سرعت رهاسازی بین لایه‌ای، مؤثرتر از سایر عصاره‌گیرها در کانی موسکویت می‌باشد. سرعت رهاسازی پتاسیم نقش تعیین‌کننده‌ای در قدرت تأمین پتاسیم خاک دارد. شیب و عرض از مبدأ معادله پخشیدگی پارابولیکی برای تخمین فراهم کردن مقدار پتاسیم مورد نیاز گیاه به کار می‌رود (۱۸).

نتیجه‌گیری

رهاسازی پتاسیم در طی عصاره‌گیری‌های متوالی، تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار دارد، از جمله این عوامل نوع کانی‌ها می‌باشد که در روند رهاسازی مؤثر است. در این بررسی میزان رهاسازی در کانی دی‌اکتاهدرال موسکویت ۸-۶ برابر فلدسپار پتاسیم بود. هم‌چنین رهاسازی پتاسیم از نمونه فلدسپار ایرانی (یزد) بیشتر از نمونه وارد بود. لازم به ذکر است که تهیه مقطع

منابع مورد استفاده

۱. حسین‌پور، ع. ۱۳۸۳. کاربرد معادلات سینتیکی در توصیف سرعت آزاد شدن پتاسیم غیرتبادلی در شماری از خاک‌های همدان. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی ۸ (۳): ۸۵-۹۳.
۲. ضرابی، و. م. جلالی و ش. مهدوی حاجیلوئی. ۱۳۸۵. بررسی سرعت رهاسازی پتاسیم غیر تبادلی و قابلیت جذب آن با استفاده از اسید مالیک در بعضی از خاک‌های استان همدان. مجله علوم و فنون کشاورزی ۳۷ (۶): ۹۵۱-۹۶۴.
۳. قربانی، م. ۱۳۸۱. دیاچه‌ای بر زمین‌شناسی اقتصادی ایران. پایگاه ملی داده‌های علوم زمین کشور، ۸۵۴ صفحه.
۴. مهدوی، ش. ۱۳۸۰. مطالعه سینتیک رهاسازی پتاسیم غیرتبادلی و همبستگی آن با جذب گیاه در سری‌های غالب خاک‌های استان همدان. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تهران.
۵. ملکوتی، م. ج. ع. ا. شهابی و ک. بازرگان. ۱۳۸۴. پتاسیم در کشاورزی ایران. انتشارات سنا، تهران.
۶. نوروزی، س. و ح. خادمی. ۱۳۸۸. آزادسازی پتاسیم از موسکویت و فلوگوپیت توسط چند اسید آلی. مجله آب و خاک ۲۳(۱): ۲۶۳-۲۷۳.

7. Barth, T. W. F. 1969. Feldspars. Wiley-Interscience, New York.

8. Berner, R. A. 1983. Kinetics of weathering and diagenesis. PP. 111-134. *In*: Lasaga, A. C. and R. J. K. Patrick (Eds.). Kinetics of Geochemical Processes, Vol. 8. Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America. Washington, DC.
9. Busenberg, E. and C. V. Clemency. 1975. The dissolution kinetics of feldspar at 25°C and 1 atm CO₂ partial pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40: 41-49.
10. Chien, S. H., W. R. Clayton and G. H. McClellan. 1980. Kinetics of dissolution of phosphate rocks in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 44: 260-264.
11. Cox, A. E. and B. C. Joern. 1997. Release kinetics of non-exchangeable potassium in soils using sodium tetraphenylboron. *Soil Sci.* 162: 588-596.
12. Fageria, N. K. and L. Stone. 2006. Physical, chemical and biological changes in the rhizosphere and nutrient availability. *J. Plant Nutr.* 29: 1327-1356.
13. Feigenbaum, S., R. Edelstein and I. Shainberg. 1981. Release rate of potassium and structural cations from mica to ion exchangers in dilute solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 45: 501-506.
14. Havlin, J. L., D. G. Westfall and S. R. Olsen. 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 49: 371-376.
15. Holdern, G. R. and R. A. Berner. 1979. Mechanism of feldspar weathering. I. Experimental studies. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 43: 1161-1171.
16. Huang, P. M. 2005. Chemistry of soil potassium. PP. 227-292. *In*: Tabatabaiei, M. A. and D. L. Sparks (Eds.). Chemical Processes in Soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Madison, WI.*
17. Hue, N. V., G. R. Craddock and F. Adams. 1986. Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 50: 28-34.
18. Jalali, M. 2007. Spatial variability in potassium release among calcareous soils of western Iran. *Geoderma* 140: 42-51.
19. Kononova, M. M., I. V. Aleksandrova and N. A. Titova. 1964. Decomposition of silicates by organic substances in the soil. *Soviet Soil Sci. (Engl transl.)* 10: 1005-1014.
20. Lopez-Pineiro, A. and A. Garcia Navarro. 1997. Potassium release kinetics and availability in unfertilized Vertisols of southwestern Spain. *J. Soil Sci.* 162: 912-918.
21. Low, M. J. D. 1960. Kinetics of chemisorptions of gasses on solids. *Chem. Rev.* 60: 265-312.
22. Martin, H. W. and D. L. Sparks. 1983. Kinetics of non-exchangeable potassium release from two coastal plain soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 47: 883-887.
23. Mengel, K., Rahmatullah, and H. Dou. 1998. Release of potassium from the silt and sand fraction of loess-derived soils. *Soil Sci.* 163: 805-813.
24. Øgaard, A. F. and T. Krogstad. 2005. Release of interlayer potassium in Norwegian grassland soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 168: 80-88.
25. Scott, A. D., R. R. Hunziker and J. J. Hanway. 1960. Chemical extraction of potassium from soils and micaceous minerals with solutions containing sodium tetraphenylboron. I. Preliminary experiments. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 51: 912-917.
26. 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. Amer. J.* 52: 383-390.
27. Sparks, D. L. 1987. Potassium dynamics in soils. *Adv. Soil Sci.* 6: 1-63.
28. Sparks, D. L. and P. M. Huang. 1985. Physical chemistry of soil potassium. PP. 201-276. *In*: R. D. Munson (Ed.), Potassium in Agriculture. ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI.
29. Srinivasarao, C., A. Swarup, A. S. Rao and V. R. Gopal. 1999. Kinetics of non-exchangeable potassium release from a Tropaeopt as influenced by long-term cropping, fertilization, and manuring. *Aust. J. Soil Res.* 37: 317-328.
30. Talibudeen, O., J. D. Beasley, P. Lane and N. Rajendran. 1978. Assessment of soil potassium reserves available to plant roots. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 29: 207-218.
31. Tisdale, S. L., W. L. Nelson, J. D. Beaton and J. L. Havlin. 2003. *Soil Fertility and Fertilizers*. 5th ed., PHI, India.
32. Tu, S. X., Z. F. Guo and J. H. Sun. 2007. Effect of oxalic acid on potassium release from typical Chinese soils and minerals. *Pedosphere* 17: 457-466.
33. Wilson, M. J. 2004. Weathering of the primary rock-forming minerals: processes, products and rates. *Clay Miner.* 39: 233-266.
34. Wollast, R. 1967. Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solution at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 31: 635-648.