

آزاد سازی پتاسیم از موسکویت و فلوگوپیت توسط چند اسید آلی

سمیرا نوروزی^۱ - حسین خادمی^{۲*}

تاریخ دریافت: ۸۷/۹/۴

تاریخ پذیرش: ۸۷/۱۲/۱۹

چکیده

اسیدهای آلی در افزایش زیست فراهمی عناصر غذایی خاک نقش مهمی دارند. پتاسیم غیر تبادلی خاک‌ها که عمدتاً در بین لایه‌های میکاها محبوس گردیده است، منبع مهمی برای پتاسیم مورد نیاز گیاهان در بسیاری از خاک‌ها محسوب می‌شود. این مطالعه به منظور تعیین تأثیر برخی اسیدهای آلی در رهاسازی پتاسیم از کانی‌های میکایی و مطالعه تغییرات کانی شناسی کانی‌ها تحت تأثیر اسیدهای آلی انجام شد. آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل در بر گیرنده دو نوع کانی رسی (موسکویت و فلوگوپیت)، سه نوع اسید آلی (اگزالیک، سیتریک و مالیک) با چهار غلظت (صفر، ۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ میکرومولار) در شش زمان مختلف (۵ ساعت، ۲، ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ روز) با سه تکرار انجام شد. کانی‌های میکایی (کوچک‌تر از ۶۰ میکرومتر) تحت تأثیر اسیدهای آلی با غلظت‌های مختلف در دوره‌های زمانی معین قرار گرفتند. سپس مقدار پتاسیم رها شده از این کانی‌ها به محلول، با دستگاه فلیم فتومتر اندازه گیری شد. نتایج نشان دادند که سرعت رهاسازی پتاسیم بسته به نوع اسیدهای آلی و ترکیب شیمیایی و ساختمان تبلور کانی‌های میکایی متفاوت است. اسید سیتریک با غلظت ۴۰۰۰ میکرومولار در بین سایر اسیدها پتاسیم بیشتری از کانی‌ها آزاد نمود و مقدار پتاسیم رها شده از کانی‌ها با افزایش غلظت اسیدها، افزایش یافت. کانی فلوگوپیت در تمام تیمارها، پتاسیم بیشتری نسبت به کانی موسکویت آزاد نمود. روند رها سازی پتاسیم غیر تبادلی از کانی‌ها دارای دو فاز مشخص رهاسازی سریع در مراحل اولیه و رهاسازی با سرعت ثابت تا انتهای آزمایش بود. به نظر می‌رسد اسیدهای آلی از طریق کئوردیناسیون گروه‌های کربوکسیلیک و هیدروکسیل با کاتیون‌های فلزی جذب کانی‌ها شده و کئوردیناسیون قوی اسیدهای آلی، آزادسازی پتاسیم به محلول را افزایش می‌دهد. کانی‌های میکایی تحت تأثیر اسیدهای آلی تا غلظت ۴۰۰۰ میکرومولار و تا ۴ ماه تغییر کانی شناسی قابل تشخیص با دستگاه پراش پرتو ایکس نداشتند.

واژه‌های کلیدی: آزاد سازی پتاسیم، اسیدهای آلی، موسکویت، فلوگوپیت، تغییرات کانی شناسی

مقدمه

به کاتیون موجود در لایه اکتاهدرال به میکای دی اکتاهدرال (موسکویت و گلیکونیت) و میکای تری اکتاهدرال (بیوتیت و فلوگوپیت) تقسیم بندی می‌شوند (۱۸). منشا میکا در بیشتر خاک‌ها اساساً از مواد مادری است که با گذشت زمان به کانی‌های دیگر هوا- دیده می‌شوند (۱۷). خاک‌های نواحی خشک و نیمه‌خشک عمدتاً حاوی مقادیر زیادی پتاسیم غیرتبادلی به علت وجود کانی‌های بیوتیت و موسکویت در آنها هستند. پتاسیم حبس شده بین لایه‌های داخلی کانی‌های رسی در اکثر خاک‌ها منبع مهم پتاسیم برای رشد گیاهان می‌باشد (۱). تاکنون عصاره گیرهای مختلفی جهت بررسی سرعت و روند رهاسازی پتاسیم از خاک‌ها و کانی‌های رسی مورد استفاده قرار گرفته است. از بین فاکتورهای موثر در رهاسازی پتاسیم، نقش اسیدهای آلی کمتر مورد توجه قرار گرفته است.

اسیدهای کربوکسیلیک با وزن مولکولی کم به صورت‌های آلیفاتیک منو، دی و تری کربوکسیلیک و اسیدهای بنزوئیک جانشین

چهار شکل مختلف پتاسیم در خاک به ترتیب سهل الوصول بودن برای گیاهان و میکروب‌ها شامل پتاسیم محلول، تبادلی، غیر تبادلی (ثبیت شده) و ساختمانی می‌باشد (۱۱ و ۱۸). تعادل موجود بین شکل‌های مختلف پتاسیم در خاک، باعث تداوم تامین پتاسیم می‌گردد. نقش پتاسیم غیرتبادلی در تغذیه گیاه کاملاً به اثبات رسیده است، حتی برخی آن را منبع عمده تامین پتاسیم برای گیاه دانسته‌اند (۱۸). پتاسیم در سنگ‌های آذرین، رسوبی و دگرگونی وجود دارد و حدود ۲/۶ درصد از پوسته زمین را تشکیل می‌دهد (۱۴). کانی‌های مهم حاوی پتاسیم در خاک‌ها عبارتند از: میکاها، فلدسپارهای پتاسیم دار و ورمیکولیت‌ها. میکاها کانی‌های سیلیکاته ۲:۱ هستند که بسته

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- استاد گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان

(Email: hkhademi@cc.iut.ac.ir)

* - نویسنده مسئول:

Si که از هوادیدگی کانی‌ها حاصل می‌شوند، افزایش می‌یابند (۲۴). سانگ و هوانگ اثر اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم را روی آزاد سازی پتاسیم از کانی‌های بیوتیت، موسکویت، میکروکلین و ارتوکلاز با اسیدهای آلی اگزالیک و سیتریک با غلظت ۰/۱ مولار و آب برای مدت ۱ ساعت تا ۳۰ روز مورد بررسی قرار دادند و نتیجه گرفتند که سرعت آزادسازی پتاسیم با طبیعت اسیدهای آلی و ترکیب شیمیایی، پیوند اتمی و ساختمان کانی و توالی تشکیل کانی‌های حاوی پتاسیم مختلف است. توالی آزادسازی پتاسیم از این کانی‌ها به صورت بیوتیت < میکروکلین = ارتوکلاز < موسکویت بود. همچنین اسید آلی اگزالیک، پتاسیم بیشتری نسبت به اسیدسیتریک آزاد کرده بود (۱۶). چندین فاکتور مهم در درجه یا سرعت انحلال کانی‌های خاک و به تبع آن، رهاسازی پتاسیم مهم می‌باشند که عبارتند از: سرعت پخشیدگی اسیدهای آلی از محلول به محل واکنش و سرعت انتشار محصولات از محل انجام واکنش به توده محلول، زمان تماس بین اسیدهای آلی و سطح کانی، درجه تفکیک اسیدهای آلی، موقعیت و نوع گروه‌های عامل و مقدار تمایل جذب شیمیایی عوامل کلات کننده برای فلزات (۱۳). حال با توجه به این که مقدار قابل ملاحظه‌ای کانی‌های پتاسیم‌دار در اکثر خاک‌های ایران به خصوص در مناطق خشک و نیمه‌خشک وجود دارد (۱ و ۲)، تحقیقات جامعی پیرامون تاثیر اسیدهای آلی مترشحه از ریشه و همچنین توسط میکروارگانیزم‌ها در آزادسازی پتاسیم و هوا دیدگی کانی‌های میکایی صورت نگرفته است. تحقیقات مرتبط با بحث‌های فوق به مدیریت بهتر پتاسیم و استفاده از کودهای پتاسیمی در طول دوره رشد گیاهان کمک شایانی خواهد کرد. لذا تحقیق حاضر با اهداف: ۱- بررسی تاثیر نوع و غلظت اسیدهای آلی بر سرعت آزادسازی پتاسیم از کانی‌های میکایی ۲- مقایسه سرعت آزادسازی پتاسیم در کانی‌های موسکویت و فلوگوپیت ۳- مطالعه چگونگی تغییر شکل کانی‌های میکایی تحت تاثیر اسیدهای آلی، انجام شد.

مواد و روش‌ها

آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل در سه تکرار انجام شد. تیمارهای آزمایش عبارت از دو نوع میکا (موسکویت و فلوگوپیت)، سه نوع محلول حاوی اسیدهای آلی اگزالیک، سیتریک و مالیک و چهار سطح غلظت، شامل محلول‌های شاهد، ۵۰، ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ میکرومولار و شش زمان متفاوت شامل ۵ ساعت، ۲، ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ شبانه روز بودند. مجموعاً تعداد نمونه‌ها در این آزمایش ۴۳۲ عدد بود.

تهیه و آماده سازی کانی‌های مورد نیاز

کانی‌های موسکویت و فلوگوپیت از منابع داخلی و از معادنی در

شده در محلول خاک یافت می‌شوند، که شامل کربن‌های اشباع نشده و گروه‌های هیدروکسی می‌باشند (۲۰) و ماکزیمم وزن مولکولی آنها ۳۰۰ می‌باشد (۵). اسیدهای کربوکسیلیک بسته به خصوصیات انحلال و تعداد گروه‌های کربوکسیلیک، می‌توانند بارهای منفی متفاوتی را حمل کنند، بنابراین اجازه تشکیل کمپلکس با کاتیون‌های فلزی موجود در محلول و جابه‌جا کردن آنیون‌ها از خاک را دارند (۹). از جمله اسیدهای آلی آلیفاتیک موجود در خاک اسید اگزالیک، اسید سیتریک، اسیدفوماریک، اسیدتارتاریک، اسید مالیک و اسید سوکسینیک می‌باشند (۲۰). از بین این اسیدها، اسیدهای اگزالیک، سیتریک و مالیک معمول‌تر می‌باشند و به مقدار زیادتری نسبت به سایر اسیدها در محلول خاک وجود دارند و روی حرکت و وضعیت پتاسیم در خاک‌ها اثر می‌گذارند (۱۶).

اسیدهای کربوکسیلیک با وزن مولکولی کم در محلول خاک از چندین منبع زیستی سرچشمه می‌گیرند که اصلی‌ترین منبع آنها متابولیت‌هایی است که از تجزیه مواد آلی در لایه سطحی خاک به وجود می‌آیند (۱۰). همچنین این اسیدها حاصل ترشحات ریشه گیاهان و قارچ‌ها می‌باشند (۲۰). اسیدهای آلی می‌توانند از طریق هم‌آوری گروه‌های کربوکسیلیک و هیدروکسی با کاتیون‌های فلزی در سطح کانی، به سطح کانی‌های خاک جذب شوند (۲۱). هم‌آوری قوی اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم، حلالیت کانی و واکنش‌های هوادیدگی را از طریق ایجاد کمپلکس سطحی تشدید می‌کنند (۶). تو و همکاران، در آزمایشی با هدف تعیین اثر اسید اگزالیک روی آزادسازی پتاسیم از خاک‌ها و کانی‌ها از سه خاک متداول در چین شامل مالی سولز^۱، اولتی سولز^۲ و انتی سولز^۳ و چهار کانی پتاسیم دار بیوتیت، فلوگوپیت، موسکویت و میکروکلین نتیجه گرفتند که پتاسیم استخراج شده از خاک با استفاده از اسید اگزالیک ۰/۲ مولار مشابه استفاده از اسیدنیتریک جوشان ۱ مولار بوده و ترتیب آزاد شدن پتاسیم از کانی‌ها به صورت: بیوتیت < فلوگوپیت < موسکویت < میکروکلین و برای خاک‌ها به صورت مالی سولز < انتی سولز < اولتی سولز است (۲۳). بویل و همکاران در آزمایش خود، نمونه‌های بیوتیت را با ۲۰ میلی لیتر از اسیدهای آلی اگزالیک، سیتریک، مالیک، مالونیک، پروپانوئیک و لاکتیک مخلوط کرده و بعد از به هم زدن آنها به مدت ۲، ۴، ۸، ۲۴ و ۴۸ ساعت، آن را سانتریفیوژ کرده و عصاره به دست آمده را مورد تجزیه قرار دادند و متوجه شدند که مقدار عناصر K، Mg، Fe و Al با افزایش زمان واکنش، افزایش می‌یابد (۴). ژانگ و بلوم کانی هورنبلاند با اندازه‌های ۰/۲۵ تا ۰/۵ میلی متر را تحت تاثیر اسیدهای آلی اگزالیک، سیتریک و پلی گالاکتورونیک قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت اسیدها میزان Al، Fe، Mg و

1 - Mollisols
2 - Ultisols
3 - Entisols

استفاده از دستگاه فلیم فتومتر مدل ۴۱۰ Corning قرائت شدند. علاوه بر آن پس از اتمام عصاره‌گیری، نمونه‌های روی کاغذ صافی خشک گردیده و جهت بررسی‌های پراش پرتو ایکس نگهداری شدند.

مطالعات پراش پرتو ایکس (XRD)

برای مطالعات کانی شناسی، نمونه‌هایی انتخاب شدند که بیشترین پتاسیم را در طول آزمایش آزاد کردند. به این منظور نمونه‌هایی از کانی‌های موسکویت و فلوگوپیت که به مدت ۱۲۰ شبانه روز با محلول‌های حاوی اسید سیتریک، اگزالیک و مالیک ۴۰۰۰ میکرومولار در تماس بودند، جهت تجزیه XRD استفاده شدند. جهت آماده سازی نمونه‌ها برای آزمایشات پراش پرتو ایکس، نمونه‌های اشباع با منیزیم، نمونه‌های اشباع با اتیلن گلیکول، نمونه‌های اشباع با پتاسیم و نمونه‌های تیمار حرارتی اسلایدهای اشباع شده با پتاسیم تهیه شدند.

دستگاه پرتو ایکس مورد استفاده از نوع شیمادزو مدل XD-610 دارای لامپ مس ($\lambda = 1/54 \text{ \AA}$) بوده و نمونه‌ها حداکثر تا $2\theta = 30^\circ$ درجه در مجاورت پرتو ایکس با جریان ۴۰ میلی‌آمپر و ولتاژ ۴۰ کیلو-وات قرار گرفتند. سرعت گونیامتر ۲ درجه در دقیقه انتخاب شد.

نتایج و بحث

نتایج تجزیه‌های XRD و XRF کانی‌های میکایی قبل از آزمایش

نتایج تجزیه عنصری کانی‌های میکایی (XRF) در جدول ۱ بر حسب درصد مقادیر اکسیدی عناصر نشان داده شده است. مقدار اکسیدی عناصر بر حسب درصد بیان می‌کنند که مقدار عنصر پتاسیم در این دوکانی نسبتاً بالا است. کانی موسکویت یک میکای دی اکتاهدرال است و فاقد Mg و Fe زیادی در لایه اکتاهدرال خود می‌باشد. در کانی فلوگوپیت به عنوان یک میکای تری اکتاهدرال منیزیم‌دار، مقدار قابل توجهی منیزیم نسبت به موسکویت وجود دارد. از طرفی مقدار Al در کانی موسکویت بالاتر از فلوگوپیت است که این مسئله وجود آلومینیوم در لایه اکتاهدرال میکاهای دی اکتاهدرال را تایید می‌نماید. بررسی انجام شده توسط پراش پرتو ایکس نیز خلوص نسبتاً بالای هر دو کانی را تایید کردند که در بخش‌های بعدی تشریح می‌شود.

همدان خریداری شدند. برای تعیین درجه خلوص کانی‌ها از مطالعات پراش پرتو ایکس و فلورسانس پرتو ایکس استفاده شد. در این بررسی نمونه کانی‌ها که به صورت پولک‌هایی به قطر ۵ تا ۱۰ میلی‌متر بودند، سه تا چهار بار آسیاب شده و از الک ۲۳۰ مش عبور داده شدند و کانی‌های عبور کرده از الک (با قطری کمتر از ۶۰ میکرون) برای انجام آزمایش انتخاب شدند. برای حذف پتاسیم تبادلی موجود در کانی‌ها، سطوح تبادلی آنها با استفاده از محلول ۱ نرمال CaCl_2 به نسبت ۱۰ به ۱ (محلول به کانی) با کلسیم اشباع شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شدند.

تهیه محلول اسیدهای آلی

پس از تهیه محلول مادری ۰/۱ مولار از اسیدهای سیتریک، مالیک و اگزالیک، غلظت‌های ۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ میکرومولار از هر سه اسید تهیه شد و برای به حجم رساندن آنها از نیترات سدیم ۰/۱ مولار استفاده گردید. استفاده از نیترات سدیم این امکان را می‌دهد که قدرت یونی در تمام محلول‌ها یکسان نگه داشته شود. چند قطره کلروفورم جهت جلوگیری از فعالیت‌های میکروبی قبل از به حجم رساندن محلول‌ها به آنها اضافه شد. همچنین محلولی از نیترات سدیم ۰/۱ مولار نیز تهیه شد که به عنوان تیمار شاهد در آزمایش استفاده گردید. برای خنثی کردن اثر pH در آزاد سازی عناصر، pH همه آنها با استفاده از NaOH ۲ نرمال در ۵ تنظیم گردید.

روش انجام آزمایش

ابتدا ۴۰۰ میلی‌گرم از هر نمونه کانی به دقت توزین شده و به داخل یک ظرف پلی اتیلنی ۸۰ میلی‌لیتری منتقل گردید و ۴۰ میلی‌لیتر از هر یک از محلول‌های ساخته شده، به هر ظرف اضافه شد. سپس ظروف حاوی مخلوط کانی و محلول در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برای مدت‌های ۵، ۲، ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ شبانه روز در انکوباتور نگهداری شدند. همچنین هفته‌ای ۲ بار و هر بار به مدت ۲ ساعت نمونه‌ها توسط یک تکان دهنده الکتریکی، تکان داده شده و مجدداً در انکوباتور قرار داده می‌شدند. پس از اتمام هر دوره زمانی نمونه‌های مربوط به آن زمان با استفاده از کاغذ صافی عصاره‌گیری شدند. سپس عصاره‌ها به بالون‌های ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شده و با اسید نیتریک ۵٪ به حجم رسانده شدند. محلول‌های به حجم رسانده شده به ظروف پلی اتیلنی منتقل شده و پتاسیم موجود در عصاره‌ها با

جدول ۱- تجزیه عنصری کانی‌های میکایی مورد استفاده در آزمایش بر اساس تجزیه XRF بر حسب درصد

Total	LOI*	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	نوع کانی
۹۹/۵۴	۴/۵	۰/۰۶	۰/۰۳	۰/۰۶	۱/۷۷	۰/۱۷	۹/۹۸	۴۸/۳۴	۳۳/۹۲	۰/۰۸	۰/۶۴	موسکویت
۹۹/۶۳	۰/۹	۰/۵۶	۰/۰۳۷	۰/۱۱	۴/۲۱	۴/۱۲	۹/۲۹	۴۲/۲۴	۱۴/۶	۲۲/۵۴	۰/۴۵	فلوگوپیت

* کاهش وزن در دمای بالا (Loss on ignition)

روند آزاد سازی پتاسیم در موسکویت و فلوگوپیت تحت تأثیر اسیدهای مختلف

مقدار پتاسیم رها شده از کانی‌های میکایی، تحت تأثیر اسیدهای آلی مختلف در غلظت‌های متفاوت در شکل ۱ آمده است. در بین غلظت‌های مختلف اسید اگزالیک، بالاترین غلظت این اسید (۴۰۰۰ میکرومولار) توانسته است بیشترین مقدار پتاسیم را از کانی موسکویت آزاد کند (شکل ۱)، به طوری که اختلاف معنی داری با نمونه شاهد نشان می‌دهد. بالاترین مقدار پتاسیم آزاد شده در بین غلظت‌های مختلف اسید سیتریک، مربوط به غلظت ۴۰۰۰ میکرومولار این اسید است. بین غلظت‌های ۵۰۰ و ۲۰۰۰ میکرومولار این اسید اختلاف معنی دار وجود دارد و با افزایش غلظت اسیدهای آلی، مقدار پتاسیم رها شده از کانی موسکویت نیز افزایش یافته است. در مورد اسید مالیک، بیشترین مقدار پتاسیم رها شده مربوط به بالاترین غلظت این اسید است. همه اسیدها در مقایسه با نمونه شاهد مقدار پتاسیم بیشتری را از کانی آزاد نموده‌اند. از میان همه اسیدهای آلی، اسید سیتریک با غلظت ۴۰۰۰ میکرومولار توانسته است بیشترین مقدار پتاسیم را از موسکویت آزاد نماید و پس از آن به ترتیب اسید مالیک ۴۰۰۰ میکرومولار، اسید سیتریک و مالیک ۲۰۰۰ میکرومولار و سپس اسید اگزالیک ۴۰۰۰ میکرومولار قادر به آزاد سازی مقدار بیشتری پتاسیم از این کانی بوده‌اند. در همه غلظت‌ها، اسید اگزالیک کمترین میزان پتاسیم را از موسکویت آزاد نموده است. میزان پتاسیم رها شده از موسکویت توسط اسید سیتریک ۴۰۰۰ میکرومولار، حدود ۱/۱۷ برابر پتاسیم رها شده توسط اسید اگزالیک ۴۰۰۰ میکرومولار و ۱/۱ برابر پتاسیم رها شده توسط اسید مالیک با همین غلظت می‌باشد. در حالی که این میزان پتاسیم رها شده، ۱/۴۳ برابر پتاسیم رها شده از نمونه شاهد است. در مورد کانی موسکویت با استفاده از اسیدهای آلی، میزان پتاسیم رها شده از کانی در مقایسه با نمونه شاهد افزایش یافته است، همچنین افزایش در غلظت اسیدهای آلی نیز منجر به بروز روند افزایشی در میزان پتاسیم رها شده از کانی می‌شود.

کانی فلوگوپیت در بین غلظت‌های مختلف اسید اگزالیک، بیشترین پتاسیم خود را در حالتی آزاد نموده که از بالاترین غلظت اسید اگزالیک (۴۰۰۰ میکرومولار) استفاده شده است (شکل ۱). پتاسیم رها شده تحت تأثیر اسید اگزالیک در همه غلظت‌ها با نمونه شاهد اختلاف معنی دار نشان می‌دهد.

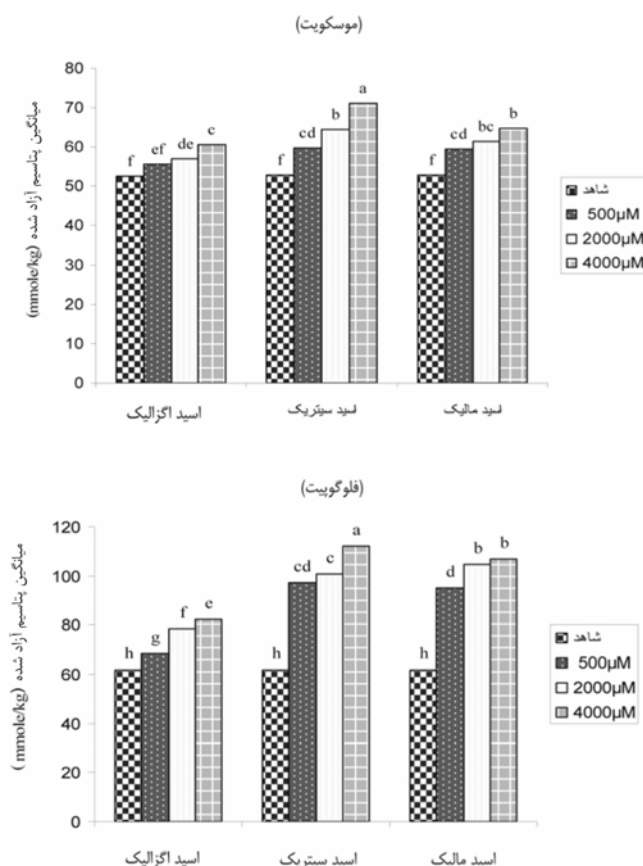
در مورد اسید سیتریک نیز بیشترین مقدار پتاسیم رها شده مربوط به بالاترین غلظت این اسید آلی می‌باشد. در بین غلظت‌های مختلف اسید مالیک، بیشترین غلظت پتاسیم رها شده از فلوگوپیت مربوط به نمونه‌هایی است که از این اسید آلی با غلظت‌های ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ میکرومولار استفاده شده است. به طور کلی در بین همه اسیدهای آلی و غلظت‌های مختلف آنها، اسید سیتریک با بالاترین غلظت، توانسته است بیشترین مقدار پتاسیم

را از کانی فلوگوپیت آزاد نماید و پس از آن دو غلظت ۴۰۰۰ و ۲۰۰۰ میکرومولار اسید مالیک، بیشترین پتاسیم را از این کانی آزاد نموده‌اند. بالاترین غلظت اسید اگزالیک، در مورد این کانی نتوانسته است مقدار پتاسیم بیشتری را در بین نمونه‌های ۴۰۰۰ میکرومولار اسیدهای آلی آزاد نماید، بطوری که پس از دو غلظت بالای اسید مالیک، غلظت ۲۰۰۰ میکرومولار اسید سیتریک و سپس دو غلظت ۵۰۰ میکرومولار اسیدهای آلی مالیک و سیتریک پتاسیم بیشتری را آزاد نموده‌اند و پس از آنها اسید اگزالیک ۴۰۰۰ میکرومولار توانسته است پتاسیم را از این کانی آزاد نماید.

مقدار پتاسیم رها شده از کانی فلوگوپیت، تحت تأثیر اسید سیتریک ۴۰۰۰ میکرومولار، ۱/۸۲ برابر نمونه شاهد و ۱/۳۶ برابر اسید اگزالیک و ۱/۰۵ برابر اسید مالیک با غلظت ۴۰۰۰ میکرومولار می‌باشد. روند آزاد سازی پتاسیم تحت تأثیر اسیدهای آلی مختلف در کانی‌های موسکویت و فلوگوپیت به صورت: اسید اگزالیک > اسید مالیک > اسید سیتریک بوده است. همچنین تأثیر غلظت را نیز می‌توان به صورت ۵۰۰ میکرومولار > ۲۰۰۰ میکرومولار > ۴۰۰۰ میکرومولار نشان داد. به صورت کلی می‌توان این طور نتیجه‌گیری کرد که اسید سیتریک در بین اسیدهای آلی بررسی شده، توانایی بیشتری برای آزاد نمودن پتاسیم از کانی‌ها دارد و با افزایش غلظت اسید نیز روند افزایشی مشاهده می‌شود. تو و همکاران، با بررسی تأثیر اسید اگزالیک با غلظت‌های مختلف در رهاسازی پتاسیم از کانی‌ها نتیجه گرفتند که با افزایش غلظت اسید، مقدار پتاسیم رها شده از کانی‌ها نیز افزایش می‌یابد (۲۳). سانگ و هوانگ با استفاده از اسیدهای آلی سیتریک و اگزالیک با غلظت ۰/۰۱ مولار، پتاسیم کانی‌های بیوتیت، موسکویت، میکروکلین و ارتوکلاز را آزاد نموده و نتیجه گرفتند که اسید اگزالیک توانسته بیشترین مقدار پتاسیم را در هر چهار نوع کانی آزاد نماید (۱۶). اسیدهای آلی در آزاد کردن پتاسیم از کانی‌ها بسیار مؤثر عمل می‌کنند. بیشترین تأثیر اسیدهای آلی در آزاد سازی پتاسیم و سایر کاتیون‌های ساختمانی، به یون‌های H^+ جدا شده و تشکیل کمپلکس لیگاند‌های آلی در محلول اسیدهای آلی نسبت داده می‌شود.

میانگین‌های دارای حرف مشترک در سطح ۵٪ از نظر آماری دارای اختلاف معنی دار نمی‌باشند.

اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم، با گروه‌های OH و COOH در محلول، تمایل به تشکیل کمپلکس‌های فلز-لیگاند آلی با برخی یون‌های فلزی موجود در ساختمان کانی دارند، بنابراین تجزیه کانی را تشدید می‌نمایند (۱۶). شکسته شدن باندهای فلز-اکسیژن همراه با پروتونه شدن گروه‌های OH سطحی و به وجود آمدن کمپلکس‌های درون کره‌ای با لیگاند‌های آلی، به مقدار زیادی فرآیند حلالیت کانی را تشدید می‌نمایند (۲۱). بنابراین آزاد شدن پتاسیم تحت تأثیر نوع اسیدهای آلی نیز قرار می‌گیرد.



شکل ۱- میانگین پتاسیم آزاد شده تحت تأثیر اسیدهای آلی با غلظت‌های مختلف در کانی‌های موسکویت و فلوگوپیت

تفاوت بین توانایی این اسیدها در آزاد سازی پتاسیم از کانی در اثر وجود برخی اختلافات در مقادیر لیگاندهای آلی و یون‌های H^+ تولید شده توسط اسیدهای آلی و توانایی لیگاندها در تشکیل کمپلکس می‌باشد.

طبق نظریه پولمن و مک‌کول توانایی اسیدهای آلی در آزاد سازی پتاسیم از خاک و کانی‌ها به عوامل زیر بستگی دارد: سرعت پخشیدگی اسید آلی در خاک، توانایی پخشیدگی کمپلکس اسید آلی- عنصر مورد نظر، زمان تماس اسید آلی روی سطح کانی، یونیزه شدن اسید آلی، گروه‌های عاملی اسید آلی و موقعیت آنها و تمایل شیمیایی بین اسید آلی و عنصر موجود در کانی (۱۲). هر چه یون‌های H^+ و لیگاندهای آلی جدا شده در محلول بیشتر باشند مقدار بیشتری از کانی مورد حمله هیدرونیوم و کمپلکس‌های لیگاندهای آلی قرار می‌گیرند (۱۶). هیو و همکاران، نیز نشان دادند که اسید اگزالیک بیشترین توانایی را در کلات کردن برخی یون‌های فلزی از جمله K^+ ، Mn^{2+} ، Zn^{2+} ، Cu^{2+} دارد (۸). ثابت پایداری کلات برای کمپلکس اگزالات- K برابر کمپلکس سیترات- K و $2/25$ برابر کمپلکس مالات- K گزارش شده است (۹). در مطالعه حاضر، اسید اگزالیک در بین اسیدهای آلی، پتاسیم کمتری را از کانی‌ها آزاد نمود، که علت این

تفاوت را می‌توان به چند عامل نسبت داد. اول اینکه در مطالعات گذشته از غلظت‌های بسیار بالایی از اسیدهای آلی برای آزاد نمودن پتاسیم از کانی‌ها استفاده شده، که در برخی از آنها غلظت اسیدها تا ۱۰۰۰ برابر غلظت‌های مورد استفاده در این آزمایش بودند (۱۶). از طرفی pH محلول‌های حاوی اسیدهای آلی نیز در آزاد سازی پتاسیم کانی‌ها تأثیر گذار است. در مطالعه حاضر سعی شد تا pH همه محلول‌ها قبل از آزمایش در ۵ تنظیم گردد، در حالیکه در مطالعات گذشته این کار صورت نگرفته است. همچنین تفاوت در مشخصات کانی‌ها نیز امری تأثیر گذار به حساب می‌آید.

تأثیر نوع کانی میکایی در میزان پتاسیم آزاد شده توسط محلول‌های اسیدهای آلی

در میان غلظت‌های متفاوت اسید اگزالیک، غلظت ۴۰۰۰ میکرومولار توانسته است بیشترین مقدار پتاسیم را از کانی‌های موسکویت و فلوگوپیت آزاد نماید و پس از آن به ترتیب غلظت‌های ۲۰۰۰ و ۵۰۰ میکرومولار، مقدار پتاسیم بیشتری را نسبت به نمونه شاهد، از کانی‌ها رها نموده‌اند (شکل ۲). مقدار پتاسیم رها شده از کانی

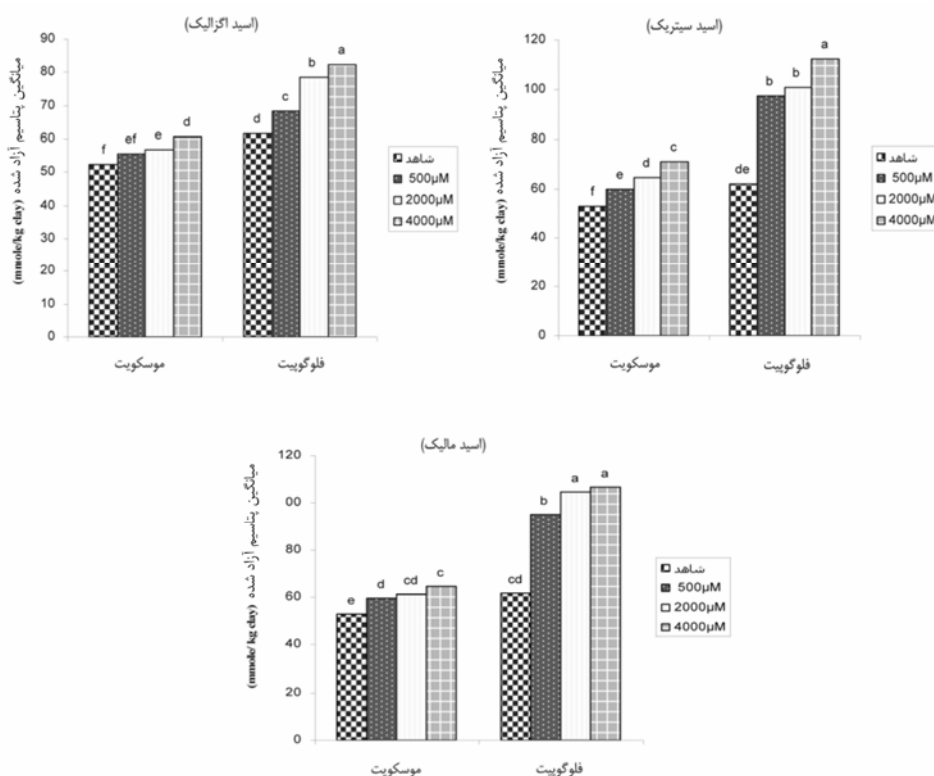
تفاوت بین توانایی این اسیدها در آزاد سازی پتاسیم از کانی در اثر وجود برخی اختلافات در مقادیر لیگاندهای آلی و یون‌های H^+ تولید شده توسط اسیدهای آلی و توانایی لیگاندها در تشکیل کمپلکس می‌باشد.

طبق نظریه پولمن و مک‌کول توانایی اسیدهای آلی در آزاد سازی پتاسیم از خاک و کانی‌ها به عوامل زیر بستگی دارد: سرعت پخشیدگی اسید آلی در خاک، توانایی پخشیدگی کمپلکس اسید آلی- عنصر مورد نظر، زمان تماس اسید آلی روی سطح کانی، یونیزه شدن اسید آلی، گروه‌های عاملی اسید آلی و موقعیت آنها و تمایل شیمیایی بین اسید آلی و عنصر موجود در کانی (۱۲). هر چه یون‌های H^+ و لیگاندهای آلی جدا شده در محلول بیشتر باشند مقدار بیشتری از کانی مورد حمله هیدرونیوم و کمپلکس‌های لیگاندهای آلی قرار می‌گیرند (۱۶). هیو و همکاران، نیز نشان دادند که اسید اگزالیک بیشترین توانایی را در کلات کردن برخی یون‌های فلزی از جمله K^+ ، Mn^{2+} ، Zn^{2+} ، Cu^{2+} دارد (۸). ثابت پایداری کلات برای کمپلکس اگزالات- K برابر کمپلکس سیترات- K و $2/25$ برابر کمپلکس مالات- K گزارش شده است (۹). در مطالعه حاضر، اسید اگزالیک در بین اسیدهای آلی، پتاسیم کمتری را از کانی‌ها آزاد نمود، که علت این

بار لایه‌ای در کانی‌های میکایی است (۱۶). در کنار ترکیب شیمیایی، پیوندهای اتمی و ساختمان بلور، نقش مهمی در آزاد سازی پتاسیم از کانی‌ها بازی می‌کنند (۱۹). در بین کانی‌های میکایی فلوگوپیت و موسکویت انتظار می‌رود که کانی‌های میکایی تری اکتاهدرا (فلوگوپیت) نسبت به کانی‌های دی اکتاهدرا (موسکویت) سریع‌تر هوا دیده شده و پتاسیم بین لایه‌ای خود را در محلول آزاد نمایند. کاتیون‌های اکتاهدرا غالباً Fe(II) و Mg در بیوتیت و فلوگوپیت و Al در موسکویت می‌باشند. حالیت Fe(II) و Mg ساختمانی در فلوگوپیت از طریق حمله یون‌های هیدرونیوم و واکنش‌های کمپلکس‌کنندگی با لیگاندهای اگزالات یا سترات، بسیار گسترده‌تر از حالیت Al موجود در ساختمان موسکویت است. این واکنش‌ها منجر به آزاد سازی پتاسیم از ساختمان فلوگوپیت می‌شوند. در کانی موسکویت، کاتیون اکتاهدرا Al می‌باشد که در محلول اسیدهای آلی بسیار پایدارتر از Fe و Mg موجود در فلوگوپیت است.

فلوگوپیت تحت تأثیر اسید اگزالیک اگزالیک ۴۰۰۰ میکرومولار ۱/۳۶ برابر پتاسیم رها شده از کانی موسکویت می‌باشد. اسید سیتریک با غلظت ۴۰۰۰ میکرومولار توانسته است بیشترین مقدار پتاسیم را از کانی فلوگوپیت آزاد نماید. مقدار پتاسیم رها شده از فلوگوپیت در این حالت، برابر پتاسیم رها شده از موسکویت می‌باشد. در بین نمونه‌های تیمار شده با اسید مالیک (شکل ۲)، بیشترین مقدار پتاسیم رها شده مربوط به کانی فلوگوپیت با غلظت‌های ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ میکرومولار می‌باشد. مقدار پتاسیم رها شده از کانی فلوگوپیت، با غلظت ۴۰۰۰ میکرومولار اسید مالیک ۱/۶۵ برابر کانی موسکویت است.

سرعت آزاد سازی پتاسیم به طبیعت اسیدهای آلی و ترکیب شیمیایی آنها، پیوندهای اتمی، ساختمان بلور و توالی تشکیل کانی-های حاوی پتاسیم وابسته است. مشخصات کانی‌های حاوی پتاسیم که در آزاد سازی پتاسیم نقش مهمی را بازی می‌کند، شامل ساختمان بلور، ترکیب شیمیایی کانی، جهت گیری گروه هیدروکسیل (OH) ساختمانی، موقعیت و محل بار لایه‌ای، درجه تخلیه پتاسیم و جانشینی



(شکل ۲) - میانگین پتاسیم آزاد شده در کانی‌های مختلف تحت تأثیر غلظت‌های مختلف اسیدهای آلی اگزالیک، سیتریک و مالیک. میانگین‌های دارای حرف مشترک در سطح ۵٪ از نظر آماری دارای اختلاف معنی دار نمی‌باشند.

زمان تحت تأثیر اسیدسیتریک با غلظت‌های مختلف در شکل ۳ آمده است. در تمام این نمونه‌ها، رهاسازی پتاسیم در مراحل اولیه سریع‌تر و سپس با گذشت زمان به تدریج کاهش می‌یابد تا اینکه تعادل ظاهری حاصل شود و سپس رهاسازی با سرعت ثابتی ادامه می‌یابد. تا زمان

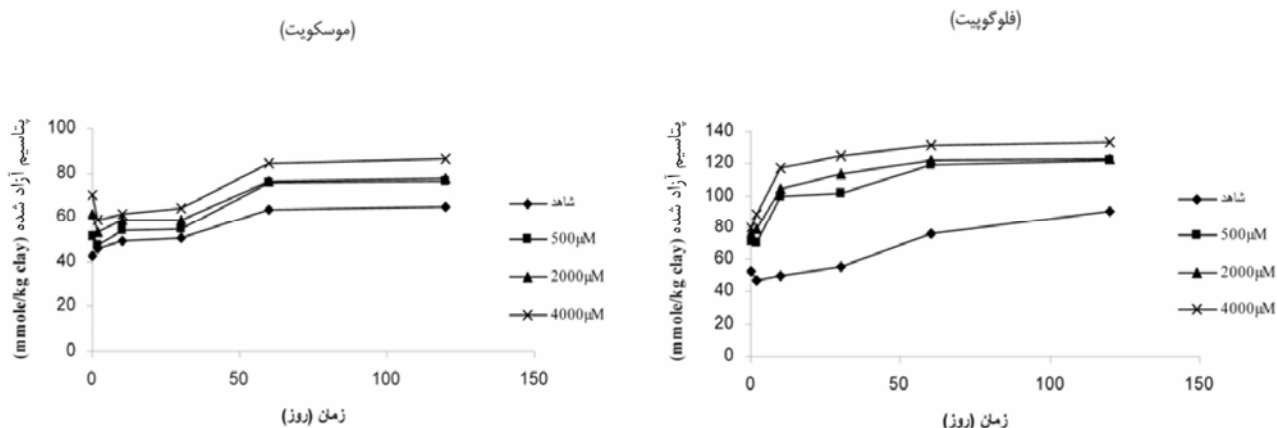
روند رهاسازی پتاسیم با زمان از کانی‌های میکایی در تیمارهای مختلف روند رهاسازی پتاسیم برای کانی‌های میکایی به عنوان تابعی از

رهایسازی با سرعت و پخشیدگی کمتری صورت می‌گیرد (۷). اگر آزادسازی پتاسیم غیرتبادلی خیلی زیاد و شدید باشد، احتمال تخریب کانی‌های پتاسیمی وجود دارد. نتایج نشان دادند که در زمان ۵ ساعت در کانی موسکویت در حالتی که از اسیدهای آلی اگزالیک، سیتریک و مالیک برای عصاره‌گیری استفاده شده است، در تمام غلظت‌ها، میزان پتاسیم رها شده، بیشتر از زمان ۲ روز می‌باشد و پس از آن میزان پتاسیم رها شده با افزایش زمان زیاد می‌شود، تا جایی که روند رهایسازی یکنواخت می‌گردد. مشابه این روند در مورد کانی فلوگوپیت، در حالتی که از اسید اگزالیک استفاده شده است، در تمام غلظت‌ها و در حالتی که از اسیدهای مالیک و سیتریک برای عصاره‌گیری استفاده شده است، در غلظت ۵۰۰ میکرومولار دیده می‌شود. در حالی که انتظار می‌رفت با گذشت زمان و افزایش دوره انکوباسیون، میزان پتاسیم رها شده از کانی‌ها به تدریج افزایش یابد تا یکنواختی حاصل گردد. وجود این تناقض را می‌توان به دوباره جذب شدن یا دوباره تثبیت شدن پتاسیم رها شده از کانی در زمان‌های کوتاه مدت نسبت داد. به طوری که پتاسیم رها شده در زمان ۵ ساعت، در طی ۲ روز، دوباره جذب کانی شده و سپس تا زمان ۱۰ روز مجدداً فرصت کافی می‌یابد تا از بین لایه‌ها و لبه‌های کانی به محلول آزاد شود و به این ترتیب روند افزایشی خود را ادامه داده تا به حالت یکنواخت برسد. در مورد کانی فلوگوپیت از آنجایی که توانایی رهایسازی پتاسیم در این کانی از سایر کانی‌ها بیشتر می‌باشد، در زمانی که از اسیدهای سیتریک و مالیک با غلظت‌های ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ میکرومولار (که بالاترین قدرت آزاد سازی پتاسیم از کانی‌ها را دارند) استفاده می‌شود، در زمان ۴۸ ساعت مقدار پتاسیم رها شده از زمان ۵ ساعت بیشتر است و در این مورد فرآیند رهایسازی بر فرآیند تثبیت مجدد پتاسیم آزاد شده غالب می‌شود و در نتیجه روند افزایشی در رهایسازی پتاسیم در این کانی و در این تیمارها، از ابتدا وجود دارد.

۱۰ روز، آزاد سازی پتاسیم روند افزایشی داشته و سپس تا زمان ۱۲۰ روز با سرعت کمی ادامه می‌یابد.

روند رهایسازی سریع‌تر پتاسیم با زمان در مراحل اولیه و سپس یکنواخت شدن آن در بسیاری از مطالعات رهایسازی، از جمله در مطالعات تو و همکاران دیده می‌شود. در این مطالعه دو کانی میکروکلین و موسکویت، پس از گذشت ۵۰ ساعت از عصاره‌گیری همچنان روند یکنواخت اولیه را نشان دادند، اما کانی‌های بیوتیت و فلوگوپیت ابتدا روند افزایشی شدید و سپس روند یکنواختی را داشتند (۲۳). حسین‌پور مقدار پتاسیم غیرتبادلی آزاد شده به وسیله عصاره‌گیری متوالی با اسید سیتریک را به عنوان تابعی از زمان از رس‌های خالص مطالعه نمود و مشاهده کرد که سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در کلیه رس‌ها در مراحل اولیه زیاد، سپس کند شده و با سرعت نسبتاً ثابتی ادامه می‌یابد (۱). سانگ و هوانگ نیز سه مرحله آزاد سازی پتاسیم از کانی‌های پتاسیم دار را در طول دوره واکنش آنها با اسیدهای آلی تعریف نمودند که دو مرحله اول، نسبتاً سریع بودند و آن را به حلالیت سریع پتاسیم از ذرات ریز نسبت دادند و مرحله سوم که با سرعت یکنواختی نسبت به دو مرحله قبل اتفاق افتاده بود (۱۶). ضربایی و همکاران نیز در آزمایش خود مشاهده کردند که رهایسازی در مراحل اولیه در تمام خاک‌ها سریع است و در مراحل بعدی با سرعت کمتری تا انتهای آزمایش ادامه دارد و نتیجه گرفتند که فاکتورهایی مثل اندازه ذرات کانی‌های حاوی پتاسیم و شرایط محیطی خاک بر روی رهایسازی پتاسیم تأثیر می‌گذارد (۳).

به طور کلی رهایسازی زیاد اولیه را می‌توان به آزاد شدن پتاسیم از مناطق لبه‌ای و گوه‌ای شکل کانی‌های پتاسیم دار نسبت داد. با پیش روی رهایسازی، لبه‌های کانی‌های میکایی از هم جدا شده و پتاسیم‌های بین لایه‌ای موجود در ساختمان کانی‌ها رها می‌شوند. به علت افزایش فاصله پتاسیم‌های درونی از لبه‌ها و قدرت جذب پتاسیم،



شکل ۳- روند آزاد شدن پتاسیم از کانی‌های میکایی با زمان، تحت تأثیر اسید سیتریک با غلظت‌های مختلف

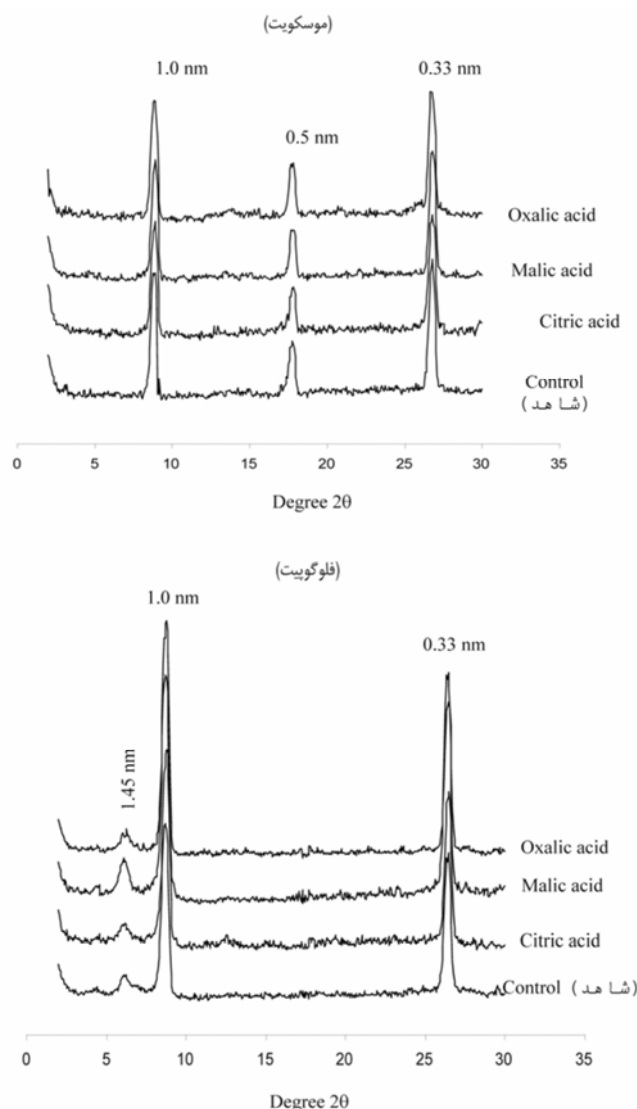
می‌شوند و در مورد این کانی اسیدهای آلی با غلظت‌های مورد استفاده در دوره ۱۲۰ روزه قادر به ایجاد تغییرات کانی شناسی قابل تشخیص با XRD نبوده‌اند. در کانی فلوگوپیت نیز اختلافی در نوع و شدت پیک‌های ۰/۳۳ و ۱ نانومتر موجود در نمونه شاهد و پس از اعمال تیمارها دیده نمی‌شود. این به آن معنی است که اگرچه کانی فلوگوپیت تحت تأثیر اسیدها توانسته پتاسیم زیادی را به محلول آزاد کند، اما این مقدار پتاسیم رها شده از کانی برای تغییر دادن نوع کانی و تبدیل نمودن آن به کانی جدید کافی نبوده است. حضور پیک ۱/۴۵ نانومتر در این نمونه مربوط به کمی ناخالصی موجود در نمونه بوده و تغییری را نشان نمی‌دهد.

مطالعه پراش پرتو ایکس به منظور بررسی تغییر شکل

کانی‌های میکایی تحت تأثیر اسیدهای آلی مختلف

به منظور بررسی تغییرات کانی شناسی در کانی‌های میکایی پس از تیمار شدن با اسیدهای آلی سیتریک، اگزالیک و مالیک با غلظت‌های ۴۰۰۰ میکرومولار و پس از گذشت زمان ۱۲۰ روز، از مطالعه پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. دیفرکتوگرام‌های مربوط به تیمار اشباع با منیزیم برای کانی‌ها نشان داده شده است.

در مورد کانی موسکویت دیفرکتوگرام تیمار اشباع با منیزیم برای نمونه شاهد و پس از تیمار شدن با اسیدهای آلی در شکل ۴، نشان داده شده است. پیک‌های ۰/۳۳، ۰/۵۰ و ۱ نانومتر موجود در نمونه شاهد با همان شدت در نمونه‌های تیمار شده با اسیدهای آلی نیز دیده



(شکل ۴) - دیفرکتوگرام‌های پرتو ایکس تیمارهای اشباع از منیزیم برای کانی‌های میکایی موسکویت و فلوگوپیت، در نمونه شاهد و پس از تیمار شدن با اسیدهای آلی

زیادی حلالیت کانی را شدت می‌بخشند. توانایی اسیدهای آلی در آزاد نمودن پتاسیم کانی‌های میکایی به نوع، غلظت و حجم آنها بستگی دارد و رفتار اسیدهای آلی در آزاد سازی پتاسیم بین لایه‌های کانی‌ها در غلظت‌های پایین، بسیار متفاوت از غلظت‌های بالا است. کانی‌های میکایی بسته به نوع، مشخصات و اندازه خود، تحت تأثیر اسیدهای آلی قرار گرفته و پتاسیم بین لایه‌های خود را آزاد می‌کنند. به عبارت دیگر، در بین عوامل متعدد شاید بتوان نوع کانی میکایی را مهمترین عامل در سرعت آزاد سازی پتاسیم بین لایه‌های تلقی کرد. میکاهای تری اکتاهدال به علت وجود عناصری چون Fe^{2+} و Mg^{2+} در ساختمان اکتاهدال خود، غالباً سریعتر از میکاهای دی اکتاهدال که حاوی Al^{3+} یا Fe^{3+} در لایه اکتاهدال خود می‌باشند، تحت تأثیر اسیدهای آلی، پتاسیم خود را آزاد می‌کنند. پس از گذشت دوره ۱۲۰ روزه انکوباسیون، در نمونه‌هایی که از محلول حاوی اسید سیتریک ۴۰۰۰ میکرومولار برای آزاد سازی پتاسیم از کانی‌ها استفاده شده بود، کانی فلوگوپیت ۴/۸٪ و موسکویت ۴/۰۶٪ از پتاسیم اولیه موجود در ساختمان خود را آزاد نمودند.

از آنجاییکه غلظت و حجم اسیدهای آلی برای تغییر دادن نوع کانی‌های میکایی کافی نبود، تغییرات مینرالوژیکی قابل تشخیص با XRD در کانی‌ها مشاهده نشد. روند رهاسازی پتاسیم از کانی‌ها نشان داد که در مراحل اولیه که روند سرعت بیشتری داشته، پتاسیم از مناطق لبه‌ای و گوه‌ای شکل کانی‌ها آزاد شده و پس از گذشت زمان و به تعادل رسیدن شدت رهاسازی، لبه‌های کانی‌ها از هم جدا شده و به تدریج پتاسیم ساختمانی از کانی‌ها رها می‌شود و به علت افزایش فاصله پتاسیم درونی از لبه‌ها و قدرت جذب پتاسیم، رهاسازی با سرعت و پخشیدگی کمتری صورت می‌گیرد.

سپاسگزاری

بودجه مورد نیاز و وسایل و امکانات لازم جهت انجام این پژوهش توسط دانشگاه صنعتی اصفهان تأمین گردیده است که بدینوسیله قدردانی می‌شود.

هوادیدگی کانی‌های حاوی پتاسیم معمولاً سبب تبدیل کانی‌ها می‌شود و آنها را در نهایت به ورمیکولیت و اسمکتیت تبدیل می‌نماید. کاهش غلظت پتاسیم محلول سبب آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی موجود در بین لایه‌های کانی‌های رسی شده و ممکن است تبدیل کانی‌های میکایی به کانی‌های دیگر صورت گیرد (۲۲). در مطالعه سیمارد و همکاران، تیمار با اسید سیتریک رقیق به مدت ۲۵۰۰ ساعت در بخش رس دو خاک سبب حل فیلوسیلیکات‌های تری اکتاهدال و در بخش رس خاک‌های منطقه دیگر، سبب تبدیل میکای دی اکتاهدال به ورمیکولیت شد (۱۵). حسین پور برای بررسی تغییر کانی‌های بخش رس در خاک‌های استان اصفهان و چهارمحل بختیاری از مطالعه XRD استفاده نمود و نتایج نشان دادند که در بخش رس خاک‌ها تغییری ایجاد نشده و از آن جایی که مقدار پتاسیم غیر تبادلی آزاد شده در خاک، درصد کمی از کل پتاسیم غیر تبادلی بوده، عدم تغییر در XRD کانی‌های رسی قابل توجه بوده است (۱). بدون تغییر ماندن کانی‌ها پس از اعمال تیمار با اسیدهای آلی در مطالعه حاضر را می‌توان این گونه توجیه نمود که مقدار و غلظت اسیدهای آلی برای تغییر دادن شکل کانی‌های میکایی کافی نمی‌باشد و اگر چه پتاسیم غیر تبادلی و ساختمانی از کانی‌های میکایی آزاد شده، ولی این مقدار پتاسیم رها شده از لبه‌های کانی بوده و از بین لایه‌ها خارج نشده است. به همین دلیل تغییرات مینرالوژیکی قابل تشخیص با XRD در ساختمان کانی ایجاد نشده است.

نتیجه گیری

تمام اسیدهای آلی در دوره‌های زمانی ۵ ساعت تا ۱۲۰ روز توانستند پتاسیم بین لایه‌های بیشتری نسبت به شاهد از کانی‌ها آزاد نمایند. اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم، با گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل خود، تمایل به تشکیل کمپلکس‌های فلز- لیگاند آلی با برخی یون‌های فلزی موجود در ساختمان کانی‌ها دارند و تجزیه کانی را تشدید می‌نمایند. به نظر می‌رسد شکسته شدن باندهای فلز- اکسیژن به همراه پروتونه شدن گروه‌های هیدروکسیل سطحی و به وجود آمدن کمپلکس‌های درون کره‌ای با لیگاندهای آلی، به مقدار

منابع

- ۱- حسین پور، ع. ۱۳۷۸. مطالعه تثبیت پتاسیم، کمیت به شدت و سرعت آزاد شدن پتاسیم غیر تبادلی در تعدادی از خاک‌های ایران. پایان نامه دکتری خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان. ۲۲۳ صفحه.
- ۲- حسینی فرد، ج. ۱۳۷۶. شناسایی کلیه کانی‌ها و تحلیل کمی کانی‌های رسی با استفاده از XRD و روش نسبت شیب‌ها در برخی از خاک‌های مناطق پسته کاری رفسنجان. پایان نامه کارشناسی ارشد خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان. ۲۸۰ صفحه.
- ۳- ضرابی، م.، جلالی، م. و مهدوی حاجیلویی، ش. 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: ۹۵۱-۹۶۴.

- 4- Boyle, J. R., Voigt, G. K. and Sawhney, B. L. 1974. Chemical weathering of biotite by organic acids. *Soil Sci.* 117 (1): 42-45.
- 5- Fox, T. R. 1995. The influence of low molecular weight organic acids on properties and processes in forest soils. P: 43-62. In: McFee, W. W. and Kelly, J. M. (Eds.), *Carbon Forms and Functions in Forest Soils*. ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI.
- 6- Furrer, G. and Stumm, W. 1986. The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of γ -Al₂O₃ and BeO. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 50: 1847-1860.
- 7- 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. *J. Agric. Sci. Camb.* 103: 265-275.
- 8- Hue, N. V., Craddock G. R. and Adams. F. 1986. Effect of organic acids on aluminium toxicity in subsoils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 28-34.
- 9- Jones, D. L. 1998. Organic acids in the rhizosphere - a critical review. *Plant Soil* 205: 25-44.
- 10- Jones, D. L., Dennis, P. G. Owen A. G. and van Hees. P. A. W. 2003. Organic acid behavior in soils- misconceptions and knowledge gaps. *Plant Soil* 248: 31-41.
- 11- Martin, W. H. and Sparks. D. L. 1985. On the behavior of nonexchangeable potassium in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 16: 133-162.
- 12- Pohlman, A. and McColl. J. 1986. Kinetics of metal dissolution from forest soils soluble organic acids. *J. Environ. Qual.* 15: 86-92.
- 13- Russel, E. W. 1961. *Soil Conditions and Plant Growth*. Longman. London. 1014 pages.
- 14- Sheldrick, W. F. 1985. World potassium reserves. P: 3-29. In. R.D. Munson. (Ed.), *Potassium in Agriculture*. ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI.
- 15- Simard, R. S., Dekimpe C. R. and Zizka. J. 1992. Release of potassium and magnesium from soil fractions and its kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 1421-1428.
- 16- Song, S. K. and Huang. P. M. 1988. Dynamics of potassium release from potassium bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 383-390.
- 17- Sparks, D. L. 1987. Potassium dynamics in soils. *Adv. Soil Sci.* 6: 1-63.
- 18- Sparks, D. L. and Huang. P. M. 1985. Physical chemistry of soil potassium. P: 201-276. In. R.D. Munson. (Ed.), *Potassium in Agriculture*. ASA, CSSA, SSSA. Madison. WI.
- 19- Sparks, D. L. and Carski. T. H. 1985. Kinetics of potassium exchange in heterogeneous systems. *Applied Clay Sci.* 1: 89-101.
- 20- Strobel, W. 2001. Influence of vegetation on low molecular-weight carboxylic acids in soil solution, A review. *Geoderma* 99: 169-198.
- 21- Stumm, W., Furrer, G., Wieland, E. and Zinder, B. 1985. The effects of complex-forming ligands on the dissolution of oxides and aluminosilicates. P: 55-74. In. J. I. Drever (Ed.), *The Chemistry of Weathering*. D. Reidel Publishing Co., Boston.
- 22- Tributh, H., Boguslawski, E. V. Lieres, A. V. Steffens D. and Mengel. K. 1987. Effect of potassium removal by crops on transformation of illitic clay mineral. *J. Soil Sci.* 143: 404-409.
- 23- Tu, S. X., Guo, Z. F. Sun. J. H. 2007. Effect of oxalic acid on potassium release from typical Chinese soils and minerals. *Pedosphere* 17: 1-10.
- 24- Zhang, H. and Bloom, P. R. 1999. Dissolution kinetics of hornblende in organic acid solution. *Soil Sci. Am. J.* 63: 815-822.

Potassium release from muscovite and phlogopite as influenced by selected organic acids

S. Norouzi - H. Khademi^{*1}

Abstract

Low molecular weight carboxylic acids (LMW) play an important role in improving the bioavailability of soil nutrients. Nonexchangeable soil K, trapped between the interlayers of clay minerals, is an important source of K for plants in many soils. The objectives of this study were to determine the effect of selected LMW organic acids on the release of K from micaceous minerals and to investigate the resulting mineralogical changes. A laboratory dissolution study was carried out using a completely randomized design with three replicates. Muscovite and phlogopite (< 60 μm size) were reacted with 0, 500, 2000 and 4000 μM solutions of oxalic, citric and malic acids for a period of 5 hours to 120 days. The amount of K released to the solution was determined with flame photometer. The rate of K release varied with the type of organic acids and also the kind of mica. Citric acid solution with a concentration of 4000 μM was able to release more K from minerals. The higher the concentration of organic acid, the higher the amount of K released. The amount of K released from minerals was in the order of phlogopite>muscovite. The kinetics of non-exchangeable K release from minerals consisted of two phases, the first phase was relatively rapid and then it had a constant rate until the end of experiment. Strongly coordinating LMW carboxylic acids enhance the mineral dissolution and weathering reactions through the detachment of surface complexes into solution. There was not any XRD detectable changes in minerals reacted with organic acids up to 4 months.

Keywords: Potassium release, Organic acids, Muscovite, Phlogopite, Mineralogical changes

1 - Graduate student and professor, respectively. Department of Soil Science, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan. (* - Corresponding author Email: hkhademi@cc.iut.ac.ir)