



دانشگاه گواران و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد بیست و دوم، شماره چهارم، ۱۳۹۴

<http://jwsc.gau.ac.ir>

## تأثیر اسیدهای آلی بر رهاسازی برخی عناصر از دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت در شرایط شور

زینب جناغ<sup>۱</sup>، \* سعید حجتی<sup>۲</sup> و احمد لندی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد گروه خاکشناسی، دانشگاه شهید چمران اهواز، آستادیار گروه خاکشناسی، دانشگاه شهید چمران اهواز،

آستاد گروه خاکشناسی، دانشگاه شهید چمران اهواز

تاریخ دریافت: ۹۳/۸/۷؛ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۵

### چکیده

**سابقه و هدف:** کانی‌های رسی تأثیر قابل توجهی بر خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک‌ها دارند. هوادیدگی کانی‌های رسی در خاک تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند شرایط اکسیداسیون و احیا، فرآیندهای آبیگری، هیدرولیز، انحلال، کلات شدن (پیوند یون‌های فلزی با گروه‌های آلی) و آزادسازی اکسیدهای آلومینیوم از ساختار کانی‌های رسی از طریق تبادل یونی است. اطلاعات کمی در رابطه با تأثیر اسیدهای آلی در شرایط شور بر هوادیدگی و آزادسازی عناصر از کانی‌های سیلیکاته و به‌ویژه کانی‌های فیبری وجود دارد. این مطالعه با هدف بررسی آزمایشگاهی اثر پارامترهای مورد مطالعه بر هوادیدگی و آزادسازی عناصر سیلیسیم، منیزیم و آلومینیوم از دو کانی پالیگورسکیت و سپیولیت انجام شد.

**مواد و روش‌ها:** به‌منظور نیل به اهداف فوق مطالعه‌ای آزمایشگاهی در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل در سه تکرار طراحی شد. تیمارهای آزمایشی شامل دو نوع کانی رسی سپیولیت و پالیگورسکیت (در اندازه ۲۵ تا ۵۳ میکرون)، دو نوع اسید آلی سیتریک و اگزالیک (با غلظت ثابت ۱۰ میلی‌مولار) و یک تیمار شاهد، و شوری‌های مختلف (۰، ۶، ۱۲ و ۲۴ دسی‌زیمنس بر متر) بود. کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت مورد استفاده به‌ترتیب از معدنی در شهرستان فریمان (شمال‌شرقی ایران) و شرکت تولسای اسپانیا تهیه گردید. سپس ترکیب عنصری و کانی‌شناختی این کانی‌ها به‌ترتیب با استفاده از دستگاه‌های XRF و XRD مدل‌های Pioneer S4 و D8 ساخت شرکت بروکر تعیین گردید. مقدار رهاسازی عناصر نیز با استفاده از دستگاه جذب اتمی GBC اندازه‌گیری گردید.

**یافته‌ها:** مطالعه ترکیب عنصری هر دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت نشان داد که کانی سپیولیت حاوی مقادیر بیشتری اکسید منیزیوم نسبت به کانی پالیگورسکیت می‌باشد که با نتایج سایر مطالعات نیز همخوانی دارد. همچنین، حضور مقداری اکسید کلسیم در ترکیب عنصری هر دو کانی نشان‌دهنده وجود مقدار کمی کانی‌های کربناتی به‌صورت همراه با این کانی‌ها است که این نتایج با یافته‌های حاصل از مطالعه پراش نگاشت‌های پرتو ایکس نیز هماهنگ است. به‌علاوه نتایج نشان داد که میزان رهاسازی عناصر به نوع عنصر مورد مطالعه، نوع اسیدهای آلی، مقدار شوری و نوع کانی بستگی دارد. از میان اسیدهای آلی مورد مطالعه، میزان رهاسازی عناصر آلومینیوم و منیزیم در

\* مسئول مکاتبه: [s.hojati@scu.ac.ir](mailto:s.hojati@scu.ac.ir)

نمونه‌های تیمار شده با اسید سیتریک بیش از نمونه‌های تیمار شده با اسید اگزالیک می‌باشد. حال آن‌که، رهاسازی سیلیسیم در نمونه‌های تیمار شده با اسید اگزالیک بیش از اسید سیتریک است. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش شوری رهاسازی عناصر از هر دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت افزایش می‌یابد، ولی در حضور اسیدهای آلی میزان رهاسازی عناصر از هر دو کانی پالیگورسکیت و سپیولیت نسبت به تیمارهای غیرشور کاهش معنی‌داری می‌یابد. به‌علاوه، نتایج نشان داد که نسبت مجموع آلومینیوم و منیزیم رهاسازی شده به سیلیسیم رهاسازی شده از کانی سپیولیت بیش از پالیگورسکیت است.

**نتیجه‌گیری:** نتایج این مطالعه بر پایداری بیش‌تر پالیگورسکیت نسبت به سپیولیت دلالت دارد و نشان می‌دهد که کانی سپیولیت تحت شرایط مطالعه بیش‌تر از کانی پالیگورسکیت هوادیده می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** هوادیدگی، سیتریک، اگزالیک، آلومینیوم، منیزیم، سیلیسیم

#### مقدمه

هوادیدگی و تغییر و تبدیل کانی‌های رسی در مناطق خشک و نیمه‌خشک نسبت به مناطق مرطوب محدود می‌باشد؛ به‌گونه‌ای که پراکنش برخی از کانی‌ها مانند کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت تنها محدود به نواحی خشک و نیمه‌خشک است. هندرسون و رابرتسون (1985) اولین افرادی بودند که حضور کانی پالیگورسکیت را در خاک‌ها و رسوبات ایران گزارش نمودند (9). زمانی که توزیع زمانی و جغرافیایی کانی‌های پالیگورسکیت و سپیولیت مورد توجه قرار می‌گیرد، مشخص می‌شود که فراوانی کانی‌های مذکور در رسوبات جوان‌تر از کرتاسه فوقانی افزایش می‌یابد (10, 19, 20). با این حال اگرچه حضور این کانی‌ها و به‌ویژه کانی پالیگورسکیت در خاک‌ها و رسوبات مناطق مختلف کشور گزارش شده است (10)؛ ولی تنها گزارش موجود از پراکنش ذخایر این کانی‌ها مطالعه حجتی و خادمی (2013) است که وجود ذخایر سپیولیت را برای اولین بار در شمال‌شرقی ایران اثبات نمودند (11).

ساختمان بلوری این دو کانی متفاوت از سیلیکات‌های ورقه‌ای ۱:۱ و ۲:۱ است. واحدهای

$(\text{SiO}_4)^{4-}$  در گروه‌های چهارتایی (پالیگورسکیت) یا شش‌تایی (سپیولیت)، ورقه‌های هشت‌وجهی امتداد نیافته را تشکیل می‌دهند. این زنجیره‌ها به‌صورت طولی گسترش می‌یابند تا شکل بلورهای فیبری ظاهر گردد. کاتیون‌های اصلی موجود در ساختمان این کانی‌ها عمدتاً شامل  $\text{Al}$ ،  $\text{Mg}$ ،  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  می‌باشند و طوری مرتب شده‌اند که مکان‌های اشغال‌نشده و خالی در مرکز زنجیره قرار می‌گیرند. بار منفی کل در شبکه بلوری، حاصل جایگزینی  $\text{Al}$  بجای  $\text{Si}$  در چهاروجهی‌ها و یا کاتیون‌های دو ظرفیتی ( $\text{R}^{2+}$ ) به‌جای کاتیون‌های سه ظرفیتی ( $\text{R}^{3+}$ ) در لایه‌های هشت‌وجهی می‌باشد. این بار منفی عموماً ضعیف است و به‌وسیله کاتیون‌های تبادل‌ی متصل به مولکول‌های آب که در فضاهای کانال‌ها مستقر هستند، متعادل می‌شود (31). البته تفاوت‌هایی نیز بین این کانی‌ها مشاهده می‌شود. به‌عنوان نمونه ابعاد کانال‌های موجود در ساختار کانی سپیولیت در مقایسه با کانی پالیگورسکیت بزرگ‌تر بوده و معادل  $1/0.6 \times 0.37$  نانومتر گزارش شده است. همچنین ترکیب شیمیایی این کانی‌ها نیز با یکدیگر تفاوت‌هایی را نشان می‌دهد. میزان آلومینیوم کانی پالیگورسکیت در مقایسه با سپیولیت بیش‌تر است، ولی میزان منیزیم

در سپیولیت از پالیگورسکیت بیش تر می باشد. به هر حال، از آن جایی که هر دو این کانی ها غنی از منیزیم و نسبتاً ناپایدار می باشند، می توانند شیمی عنصر منیزیم را تحت تأثیر قرار دهند و حتی بر روی ترکیب محلول خاک و کاتیون های تبادل پذیر تأثیر گذار باشند (24).

تاکنون عصاره گیرهای مختلفی شامل اسیدهای معدنی و آلی جهت بررسی سرعت و روند رهاسازی عناصر از خاک ها، اجزای خاک و کانی های رسی توسط پژوهشگران مختلف مورد استفاده قرار گرفته است (16, 6). هیو و همکاران (1986) نشان دادند که اسیدهای سیتریک، تارتاریک و اگزالیک توانایی زیادی در استخراج آلومینیوم خاک دارند و در مقایسه با سایر اسیدهای آلی، اسید اگزالیک بیش ترین توانایی را در کلات کردن برخی یون های فلزی از جمله پتاسیم، منگنز، روی و مس نشان می دهد. بر این اساس، ثابت پایداری کلات برای اگزالات- پتاسیم  $1/61$  برابر کمپلکس سترات- پتاسیم و  $2/25$  برابر کمپلکس ملات- پتاسیم گزارش گردید (13). پلمن و مک کول (1986) دریافتند که سرعت رهاسازی عناصری مثل منیزیم، پتاسیم و آلومینیوم توسط اسیدهای آلی (عوامل کمپلکس کننده) در مقایسه با عدم حضور این عوامل کمپلکس کننده بیش تر است (27). ژانگ و بلوم (1999) نیز گزارش نمودند که با افزایش غلظت اسیدهای آلی مقدار رهاسازی عناصر سیلیسیم، منیزیم، آلومینیوم و آهن از ساختار کانی هورنبلاند افزایش می یابد (38). کنگ و همکاران (2014) هم در مطالعه ای تأثیر اسیدهای سیتریک و اگزالیک با غلظت های  $0-0/5$  مول بر لیتر را بر پایداری سه کانی رسی کائولینیت، مونتموریلونیت و ایلیت در دمای  $25$  درجه سانتی گراد در سه زمان  $3$ ،  $7$  و  $15$  روز مطالعه و بیان داشتند که در هر سه کانی رسی مورد مطالعه میزان سیلیسیم رهاسازی شده تحت تأثیر اسید اگزالیک بیش ترین مقدار بوده است (21).

مطالعات نشان داده است که ترشح اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم توسط گیاهان و میکروارگانیسم های موجود در خاک می تواند ساختار شبکه بیوتیت را از بین برده و موجب رهاسازی عناصر پتاسیم و سیلیسیم گردد (3). از این میان، اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم، به صورت های منو، دی و تری کربوکسیلیک در محلول خاک یافت می شوند (33) و در اثر تشکیل کمپلکس با عناصر موجود در کانی های خاک نقش مهمی در فرآیند انحلال و هوادیدگی کانی ها دارند (33, 37). غلظت این اسیدها در محلول خاک های مختلف متغیر گزارش شده است. به عنوان مثال، فوکس (1995) غلظت این اسیدها را در محلول خاک های مناطق جنگلی در محدوده بین  $50$  تا  $5000$  میکرومولار گزارش نمود (8). حال آن که، راسموسن و همکاران (1998) گزارش کردند که اسیدهای آلی با منشأ گیاهی را می توان در مقادیر قابل توجهی ( $1/100-0/1$  میلی مولار) از محلول خاک جدا نمود (29). از این بین، اسیدهای آلی اگزالیک، سیتریک و مالیک به مقدار زیادتری نسبت به سایر اسیدها در محلول خاک وجود دارند و به عنوان لیگاند غلظت کل کاتیون های حل شده مانند آلومینیوم و آهن را از طریق کمپلکس کردن کاتیون های فلزی در محلول خاک افزایش می دهند (7, 8, 13, 32). اصلی ترین منبع این اسیدها در محلول خاک متابولیت هایی است که توسط میکروارگانیسم های خاک طی فرآیند تجزیه مواد آلی در لایه سطحی خاک به وجود می آیند و یا در نتیجه فعالیت های ریشه گیاهان به محلول خاک ترشح می شوند (33).

نیمان و سینگر (2003) در مطالعه ای سینتیک تجزیه چند نمونه کانی پالیگورسکیت با ویژگی های متفاوت را در محلول های نمکی رقیق بررسی نموده و گزارش کردند که نرخ هوادیدگی ذرات رس در میان

محصولات زراعی صورت گرفته است؛ ولی تاکنون پژوهش‌های اندکی پیرامون اثر شوری بر هواپدگی و رهاسازی عناصر از کانی‌های سیلیکاته در کشور انجام شده است. به‌علاوه، پژوهش‌های مرتبط با بحث‌های فوق می‌تواند به مدیریت و شناخت بهتر فرآیندهای ریزوسفر در تأمین عناصر مورد نیاز مورد نیاز گیاهان به‌ویژه منیزیم کمک شایان توجهی نماید. بنابراین پژوهش حاضر با هدف بررسی میزان رهاسازی عناصر سیلیسیم، آلومینیوم و منیزیم تحت تأثیر عواملی مانند شوری، نوع کانی، نوع اسید آلی مورد استفاده و مقایسه رهاسازی این عناصر از کانی‌های سیپولیت و پالیگورسکیت در شرایط اعمال هم‌زمان شوری و اسیدهای آلی صورت گرفت.

#### مواد و روش‌ها

به‌منظور نیل به اهداف مطالعه آزمایش به‌صورت فاکتوریل در سه تکرار و در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. فاکتورهای آزمایش عبارتند از دو کانی سیپولیت و پالیگورسکیت، دو اسید آلی سیتریک و اگزالیک با غظت ۰/۰۱ مولار و سطوح مختلف شوری ۰، ۶، ۱۲ و ۲۴ دسی‌زیمنس بر متر.

**تهیه و آماده‌سازی کانی‌های مورد مطالعه:** کانی‌های سیپولیت و پالیگورسکیت مورد استفاده در این مطالعه به‌ترتیب از معادنی در شهرستان فریمان و شرکت تولسای اسپانیا تهیه گردید. نمونه‌های تهیه شده با استفاده از آسیاب خرد شدند و سپس با کمک الک‌های ۲۷۰ و ۵۰۰ مش (به‌ترتیب ۰/۰۵۳ و ۰/۰۲۵ میلی‌متر) در اندازه ۲۵ تا ۵۳ میکرون در آمدند. لازم به توضیح است که ذرات ریز (کوچک‌تر از ۲۵ میکرون) تولید شده از مرحله قبل (آسیاب کردن نمونه‌ها) با استفاده از دستگاه اولتراسونیک از سایر ذرات جدا شده و نمونه‌های تهیه شده از این مرحله در مطالعات بعدی مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین

انواع پالیگورسکیت استفاده شده با توجه به نوع و ترکیب شیمیایی ذرات متغیر بود. به‌گونه‌ای که با افزایش مقدار منیزیوم موجود در ترکیب این کانی‌ها میزان آزادسازی منیزیوم به درون محلول خاک افزایش یافت (24). کافهد و دوه‌رم‌ن (2011) در بررسی پایداری بتونیت در محلول‌های نمکی هیدروکسید کلسیم بیان داشتند که غلظت عناصر ساختاری حل شده با گذشت زمان افزایش یافته و میزان انحلال به ترکیب شیمیایی کانی وابسته است (18). همچنین نتایج تیر و همکاران (2007) که به بررسی انحلال سرپاتین طبیعی در محلول‌های اسیدی، باز و نمک آمونیوم پرداخته نشان می‌دهد که همه اسیدهای مورد مطالعه به‌طور معنی‌داری قادر به رهاسازی سیلیسیم، آهن و منیزیم از ساختار کانی سرپاتین هستند. همچنین نتایج این مطالعه نشان داد که میزان رهاسازی عناصر از نمونه‌های تیمار شده با نمک آمونیوم کم‌تر از میزان رهاسازی در شرایط اسیدی است (36). محمدجعفری (2012) نیز تأثیر دو نوع اسید آلی اگزالیک و سیتریک را بر میزان آزادسازی منیزیم از کانی سیپولیت بررسی و نشان داد که میزان منیزیم آزاد شده از نمونه‌های تیمار شده با اسید سیتریک نسبت به نمونه‌هایی که با اسید اگزالیک تیمار شده‌اند بیش‌تر است (23).

در حدود ۸۵ درصد از کل مساحت ایران دارای اقلیم خشک و نیمه‌خشک است. خاک‌های شور حدود ۱۶ تا ۲۳ میلیون هکتار (۹/۷ تا ۱۳/۹۵ درصد) از خاک‌های کشور را دربر گرفته است (30). براساس اطلاعات نقشه خاک‌های کشور (۱:۱۰۰۰۰۰۰) مساحت خاک‌های با شوری کم و متوسط ۲۵/۵ میلیون هکتار (۱۵/۵ درصد) و خاک‌های با شوری زیاد ۸/۵ میلیون هکتار (۵/۲ درصد) تخمین زده شده است. با وجود این‌که مطالعات زیادی در رابطه با تأثیر شوری بر خصوصیات خاک و به‌ویژه عملکرد

به منظور جداسازی کاتیون‌های تبادل‌ی و آلودگی‌های لبه‌های کانی‌ها، سطوح تبادل‌ی کانی‌ها با کلسیم اشباع شد (26). برای این کار از محلول کلرید کلسیم ۰/۵ نرمال استفاده گردید. در پایان برای جدا کردن کلر اضافی از نمونه‌ها به آن‌ها آب مقطر اضافه و هر بار به مدت ۱۰ دقیقه با شدت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند. این فرآیند تا خارج ساختن کامل کلر و ثابت شدن هدایت الکتریکی در محلول صاف روئی ادامه یافت.

تجزیه عنصری کانی‌های مورد استفاده در این مطالعه (جدول ۱) به روش XRF و با استفاده از دستگاه Bruker مدل Pioneer S<sub>4</sub> (آزمایشگاه مرکزی دانشگاه پلی‌تکنیک کارتاخنا) انجام شد. همچنین به منظور شناسایی و تعیین درصد خلوص کانی‌های مورد مطالعه، نمونه‌های پودری کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت توسط دستگاه پراش سنج پرتو ایکس Bruker مدل D<sub>8</sub> در محدوده زوایای پراش (2θ) ۴ تا ۶۰ درجه و سرعت اسکن ۰/۵ درجه در هر دقیقه در شرایط عملیاتی ولتاژ ۴۰ کیلوولت و آمپراژ ۳۰ میلی‌آمپر توسط لامپ پرتوی ایکس نیکل با فلز هدف مس مورد بررسی قرار گرفتند. به علاوه، برخی خصوصیات کانی‌های مورد مطالعه شامل سطح ویژه با استفاده از روش N<sub>2</sub>-BET و با کمک دستگاه Belsorb Mini II (5) و ظرفیت تبادل کاتیونی با استفاده از روش استات آمونیوم در pH=7 (35) اندازه‌گیری شد.

**تهیه محلول‌های آزمایشی:** اسیدهای آلی مورد استفاده در این پژوهش شامل اسید سیتریک و اسید اگزالیک به صورت خالص از شرکت مرک تهیه شدند. جهت تهیه محلول‌های آزمایشی ابتدا محلول مادری اسید سیتریک و اسید اگزالیک با غلظت ۱ مولار تهیه و سپس با استفاده از محلول مادری تهیه شده غلظت مورد نظر (۱۰ میلی‌مولار) از اسیدهای

آلی ساخته شد. لازم به توضیح است که انتخاب غلظت ۱۰ میلی‌مولار جهت انجام مطالعه حاضر با توجه به محدوده طبیعی غلظت اسیدهای آلی در محلول خاک (۰/۱ تا ۱۰۰ میلی‌مولار) انجام شد (29). جهت به حجم رساندن نمونه‌های تیمار شده با اسید سیتریک و اسید اگزالیک از بافر ۰/۰۱ مولار اسید استیک- استات لیتیم با pH معادل ۴ استفاده گردید. استفاده از بافر فوق باعث می‌شود که قدرت یونی در محلول‌ها یکسان نگه داشته شود و pH نمونه‌ها در طول مدت اجرای آزمایش تغییری نکند (38). همچنین لازم به توضیح است که به منظور جلوگیری از فعالیت میکروبی و تجزیه اسیدهای آلی ۳ قطره کلروفرم به محلول‌های آزمایشی اضافه گردید (26, 38).

برای رسیدن به شوری‌های مورد نظر مخلوطی از نمک‌های غالب خاک‌های مناطق شور شامل سدیم کلرید، کلسیم کلرید و منیزیم کلرید به ترتیب با نسبت‌های ۳، ۲ و ۱ با استفاده از رابطه زیر محاسبه و مورد استفاده قرار گرفت (15). به این صورت که برای شوری ۶، ۱۲ و ۲۴ به ترتیب ۶۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ میلی‌اکی‌والان یا ۳/۸۷۸، ۷/۷۵۶ و ۱۵/۳۹ گرم از مخلوط این نمک‌ها را با ۱ لیتر آب مقطر حل نموده سپس جهت اطمینان شوری محلول به دست آمده اندازه‌گیری شد.

**اعمال تیمارهای آزمایشی:** اعمال تیمارهای آزمایشی به این صورت انجام شد که نمونه‌های ۵ گرمی از هر کانی به دقت توزین و به ظروف پلی‌اتیلینی ۸۰ میلی‌لیتری منتقل گردید. سپس ۵۰ میلی‌لیتر محلول اسید سیتریک یا اسید اگزالیک و هر یک از محلول‌های شور، به ظروف مربوطه اضافه شد. در مرحله بعد ظروف حاوی مخلوط کانی و محلول‌های آزمایشی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶۸ ساعت توسط دستگاه شیکر و با شدت ۲۵۰ دور در

نشان می‌دهد. بر این اساس همان‌گونه که مشاهده می‌شود مقدار اکسید منیزیم برای دو کانی پالیگورسکیت و سپیولیت به ترتیب ۷/۱۸ و ۲۶/۸۴ درصد و مقدار اکسید آلومینیوم برای دو کانی به ترتیب ۴/۶۸ و ۰/۲۳ درصد می‌باشد، که نشان‌دهنده فزونی منیزیم در کانی سپیولیت نسبت به پالیگورسکیت و مقدار بیش‌تر آلومینیوم در کانی پالیگورسکیت نسبت به سپیولیت است (جدول ۱). حضور مقدار کمی CaO در تجزیه عنصری هر دو کانی را می‌توان به وجود ناخالصی حاصل از حضور کربنات‌ها نسبت داد. همچنین همان‌گونه که مشاهده می‌شود کانی سپیولیت مورد استفاده در این مطالعه نسبت به پالیگورسکیت از سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بیش‌تری برخوردار است که با نتایج گزارش شده در منابع (31) همخوانی دارد.

کانی‌های مورد مطالعه: شکل ۱ نتایج حاصل از مطالعه پراش نگاشت‌های پرتو ایکس کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت را نشان می‌دهد.

دقیقه تکان داده شدند. پس از این‌که نمونه‌ها از شیکر خارج شدند با شدت ۶۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۴۵ دقیقه در سانتریفیوژ قرار داده شدند تا فاز جامد و مایع از هم تفکیک گردند. آن‌گاه، در محلول صاف رویی غلظت سیلیسیم، منیزیم و آلومینیوم با استفاده از دستگاه جذب اتمی GBC مدل AA- Savant Analytic Jena Vario 6 اندازه‌گیری شد. لازم به توضیح است که برای اندازه‌گیری فعالیت آلومینیوم از گاز استیلن و برنر نیتروس اکسید استفاده شد. تحلیل‌های آماری: تجزیه و تحلیل داده‌های آزمایشی با استفاده از نرم‌افزار SAS و MSTAT-C و مقایسات میانگین با آزمون LSD در سطح ۵ درصد انجام شد. نمودارها نیز به وسیله نرم‌افزار ORIGIN نسخه شماره ۷ ترسیم شدند.

### نتایج و بحث

ویژگی‌های کانی‌های مورد مطالعه: جدول‌های ۱ و ۲ به ترتیب نتایج تجزیه عنصری (XRF)، سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی کانی‌های مورد مطالعه را

جدول ۱- نتایج تجزیه عنصری کانی‌های مورد مطالعه به روش فلورسانس اشعه ایکس.

Table 1. Results of elemental analysis of the minerals studied using x-ray fluorescence.

پالیگورسکیت Palygorskite	سپیولیت Sepiolite	کانی Mineral
درصد (%)		ترکیب عنصری Elemental composition
57.68	56.3	SiO <sub>2</sub>
4.68	0.23	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2.81	0.01	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1.57	0.21	CaO
0.01	0.01	Na <sub>2</sub> O
0.23	0.01	K <sub>2</sub> O
7.18	26.84	MgO
0.258	0.001	TiO <sub>2</sub>
0.005	0.001	MnO
0.641	0.001	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0.005	0.003	SO <sub>3</sub>
24.63	16.01	LOI*
99.69	99.62	کل

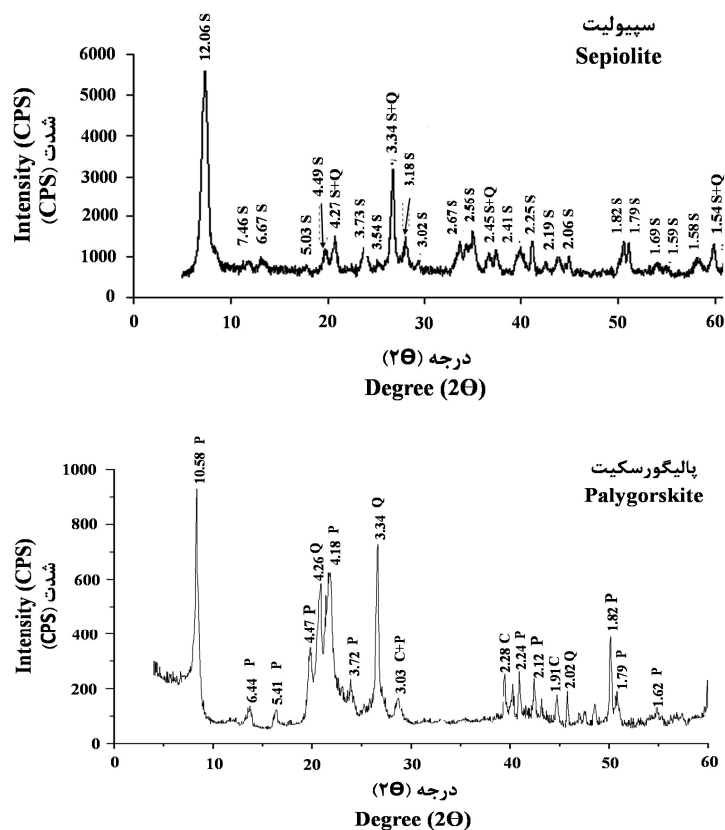
\* کاهش وزن در دمای بالا (Loss on Ignition)

جدول ۲- نتایج سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت.

نوع کانی	سطح ویژه (مترمربع در هر گرم)	ظرفیت تبادل کاتیونی (سانتی‌مول در هر کیلوگرم)
Cation Exchange Capacity (cmol kg <sup>-1</sup> )	Specific Surface Area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	
سپیولیت Sepiolite	242.1	18.8
پالیگورسکیت Palygorskite	198.8	11.5

اشاره نمود. به‌علاوه، پراش نگاشت‌های پرتو ایکس در کانی پالیگورسکیت حضور کلسیت را به‌عنوان ناخالصی در نمونه‌های این کانی نشان می‌دهند که با نتایج حاصل از تجزیه عنصری نمونه پالیگورسکیت همخوانی دارد (جدول ۱).

همان‌گونه که پراش نگاشت‌های اشعه ایکس نشان می‌دهند هر دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت از خلوص نسبتاً بالایی برخوردار می‌باشند. ولی در هر دو کانی مورد مطالعه ناخالصی‌هایی نیز به چشم می‌خورد که از آن جمله می‌توان به ناخالصی حاصل از حضور کوارتز در هر دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت



شکل ۱- پراش نگاشت پرتو ایکس مربوط به نمونه پودری کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت مورد استفاده در مطالعه (S: سپیولیت، P: پالیگورسکیت، Q: کوارتز، C: کلسیت).

Figure 1. X-ray diffraction patterns of sepiolite and palygorskite powder samples used in the study (S: sepiolite, P: palygorskite, Q: quartz and C: calcite).

ایشان توسط ترکیبات دارای گروه‌های عاملی بتا هیدروکسی و ارتو هیدروکسی در مقایسه با اسیدهای آلی فاقد گروه‌های عاملی مذکور بیش‌تر می‌باشد (27). همچنین کاما و گانور (2006) و راموس و همکاران (2014) به ترتیب در مطالعاتی با عنوان تأثیر اسید اگزالیک بر انحلال و هوادیدگی کانی کائولینیت و مونتموریلونیت افزایش ۳۰ و ۵۰ برابری رهاسازی عناصر از کانی‌های کائولینیت و مونتموریلونیت را در حضور اسید اگزالیک نسبت به عدم حضور اسید اگزالیک گزارش نمودند (4, 28).

جدول ۳ نتایج تجزیه واریانس اثر تیمارهای مختلف را بر رهاسازی عناصر آلومینیوم، منیزیم و سیلیسیم از دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت نشان می‌دهد. بر این اساس، به نظر می‌رسد که همه پارامترهای مورد مطالعه شامل نوع اسید آلی، نوع کانی و شوری و اثر متقابل آن‌ها بر میزان رهاسازی عناصر از کانی‌های مورد مطالعه تأثیرگذار می‌باشند. پلمن و مک‌کول (1986) نیز در مطالعه‌ای با عنوان تأثیر اسیدهای آلی محلول بر میزان رهاسازی عناصر منیزیم، پتاسیم و آلومینیوم از خاک‌های جنگلی دریافتند که سرعت رهاسازی عناصر مورد مطالعه

جدول ۳- تجزیه واریانس تأثیر سطوح مختلف شوری بر میزان رهاسازی آلومینیوم، سیلیسیم و منیزیم در حضور دو اسید سیتریک و اگزالیک.

**Table 3. Analysis of variance for the effects of salinity on release of Si, Al, and Mg in presence of organic acids.**

میانگین مربعات			درجه آزادی Degree of Freedom	منابع تغییرات
منیزیم Mg	آلومینیوم Al	سیلیسیم Si		
206.62**	73.750**	77.710**	1	کانی (Mineral)
5.612**	1.692**	26.532**	3	شوری (Salinity)
7.56**	3.478**	11.152**	2	اسید (Acid)
1.305**	0.226**	0.514**	3	کانی × شوری (Mineral × Salinity)
0.21**	0.344**	0.047**	2	کانی × اسید (Mineral × Acid)
54.373**	16.905**	157.961**	6	شوری × اسید (Salinity × Acid)
6.267**	1.869**	2.992**	6	کانی × شوری × اسید (Mineral × Salinity × Acid)
0.007	0.002	0.015	48	خطا (Error)

\*\* نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح ۱٪ می‌باشد.

\*\* Significant at (P<0.01).



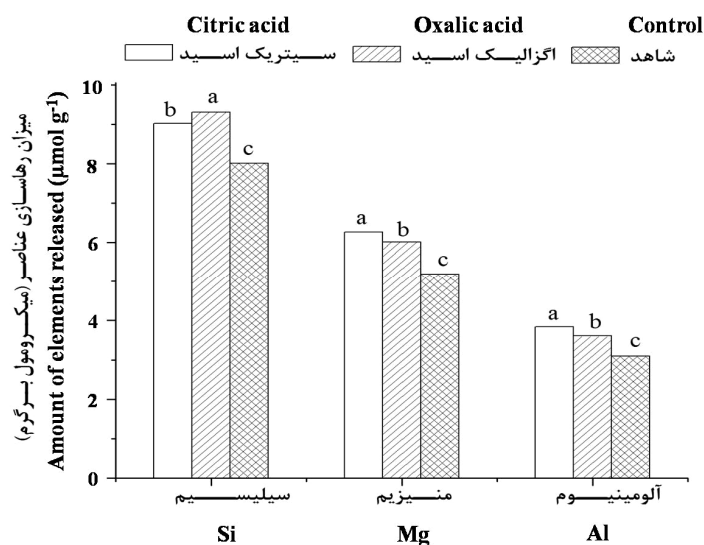
یافت. استام و همکاران (1983) افزایش انحلال اکسیدهای آلومینیوم را در نتیجه کاربرد اگزالات به تشکیل کمپلکس‌های سطحی با آلومینیوم و تضعیف پیوند آلومینیوم با اکسیژن و در نتیجه افزایش رهاسازی آلومینیوم به درون محلول نسبت دادند (34). حذف آلومینیوم از ساختار کانی موجب بر هم خوردن تعادل بار الکتریکی در کانی می‌شود و در نتیجه پیوند بین سایر اتم‌های موجود در ساختار کانی مانند منیزیم و آهن تضعیف و باعث رهاسازی آن‌ها به فاز محلول خواهد شد. البته لازم به ذکر است که برخی مطالعات بیانگر آن است که خود یون‌های آهن و منیزیم نیز توانایی تشکیل کمپلکس با لیگاندهای آلی مورد مطالعه را داشته و در نتیجه به افزایش هوادیدگی کانی کمک می‌نمایند (38).

در بررسی تأثیر نوع اسید، اسید سیتریک نسبت به اسید اگزالیک به میزان بیش‌تری باعث رهاسازی هر دو عنصر گردیده است. اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم که دارای گروه‌های عامل کربوکسیل و هیدروکسیل بیش‌تری می‌باشند تمایل بیش‌تری به تشکیل کمپلکس با بعضی از یون‌های فلزی موجود در ساختار کانی‌ها را دارند و تجزیه آن‌ها را تشدید می‌کنند (17). بر این اساس، به نظر می‌رسد اسید سیتریک با ۶ گروه عامل کربوکسیل در مقایسه با اسید اگزالیک با تعداد ۲ گروه عامل (1)، توانایی بیش‌تری در آزادسازی منیزیم از ساختار کانی‌های سیپولیت و پالیگورسکیت دارا باشد. به علاوه، مقایسه ثابت تفکیک دو اسید آلی اگزالیک ( $pK_{a1}=1/25$ ) و  $pK_{a2}=3/81$  و سیتریک ( $pK_{a1}=3/13$ ،  $pK_{a2}=4/76$  و  $pK_{a3}=6/40$ ) نشان می‌دهد اسید اگزالیک دارای قدرت اسیدی بیش‌تری است. بنابراین، اگر میزان آزادسازی عناصر سیلیسیم، منیزیم

تأثیر اسیدهای آلی بر رهاسازی عناصر: شکل ۲ روند تأثیر اسیدهای آلی سیتریک و اگزالیک را بر رهاسازی عناصر مورد مطالعه نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود حضور اسیدهای آلی (عوامل کمپلکس‌کننده) به‌طور معنی‌داری رهاسازی عناصر را نسبت به تیمار شاهد افزایش می‌دهد. نتایج مطالعه حاضر نشان می‌دهد که هر دو لیگاندهای آلی مورد استفاده باعث افزایش انحلال عناصر سیلیسیم، منیزیم و آلومینیوم شده‌اند. مکانیسم اثر اسیدهای آلی به تفکیک یون هیدرونیوم و همچنین تشکیل کمپلکس لیگاند آلی در محلول اسید نسبت داده می‌شود. به این نحو که مولکول‌های سبک وزن اسیدهای آلی که دارای گروه‌های عاملی COOH و OH می‌باشند، تمایل به تشکیل کمپلکس با بعضی از یون‌های فلزی در ساختار کانی دارند و هوادیدگی کانی‌ها را تشدید می‌کنند. ضمناً تضعیف شدن پیوند فلز-اکسیژن به‌ویژه در ساختمان لایه‌های اکتاهدرال به‌علت پروتونه شدن گروه‌های OH و ایجاد کمپلکس درونی لیگاندهای آلی با این فلزات باعث افزایش حلالیت کانی‌ها می‌گردد (17, 28, 37). مطالعات بیانگر آن است که انحلال بسیاری از کانی‌های اکسیدی و سیلیکات‌ها به دلیل وقوع واکنش‌هایی است که در سطح کانی به وقوع می‌پیوندد. به‌طور کلی در فرآیند هوادیدگی کانی‌های سیلیکاتی لیگاندهای آلی محلول جذب سطوح کانی‌ها می‌شوند و با کاتیون‌های موجود در سطح کانی تشکیل پیوند می‌دهند. در این ارتباط لازم به توضیح است که میزان جذب لیگاندهای آلی در سطوح کانی‌های سیلیکاته به غلظت آن‌ها در فاز محلول بستگی دارد و هرچه این غلظت بیش‌تر باشد میزان انحلال و هوادیدگی کانی نیز افزایش خواهد

آلومینیوم در سطح کانی تشدید می‌کند (7). پلمن و مک‌کول (1986) دریافتند که سرعت رهاسازی عناصری مثل منیزیم، پتاسیم و آلومینیوم توسط اسیدهای آلی (عوامل کمپلکس‌کننده) در مقایسه با عدم حضور این عوامل کمپلکس‌کننده بیشتر است. همچنین آن‌ها گزارش کردند که توانایی متفاوت اسیدهای آلی در رهاسازی پتاسیم به‌میزان حضور اسیدهای آلی، زمان تماس اسید با سطح کانی، غلظت اسید در خاک و واکنش خاک بستگی دارد (27). راموس و همکاران (2014) نیز رهاسازی سیلیسیم را از کانی مونتموریلونیت در حضور اسید اگزالیک ۵۰ برابر بیشتر از شرایط بدون حضور مونتموریلونیت گزارش نموده و دو مکانیسم تشکیل کمپلکس بین یون‌های اگزالات جذب سطحی شده با سایت‌های حاوی آلومینیوم در لبه‌های کانی مونتموریلونیت و کاهش فعالیت آلومینیوم محلول به‌دلیل تشکیل کمپلکس‌های اگزالات آلومینیوم را برای هوادیدگی این کانی پیشنهاد نمودند (28). لی و همکاران (2014) نیز در بررسی اثر سیتریک اسید بر انحلال و تغییر شکل بیوتیت بیان داشتند پروتون نقش مهمی در روند انحلال بیوتیت ایفا می‌کند. همچنین گروه‌های کربوکسیل اسید سیتریک نیز به‌دلیل تشکیل کمپلکس با عناصر موجود در کانی بیوتیت موجب آزاد شدن پتاسیم، سیلیسیم و آلومینیوم از ساختار کانی شده است (22).

و آلومینیوم از کانی‌های مورد مطالعه وابسته به قدرت اسیدی آن‌ها باشد انتظار می‌رود که میزان آزادسازی این عناصر در نمونه‌های تیمار شده با اسید اگزالیک بیش‌تر از اسید سیتریک باشد. حال آن‌که، نتایج این مطالعه بیانگر بیش‌تر بودن میزان آزادسازی منیزیم و آلومینیوم در تیمارهای اسید سیتریک و بیش‌تر بودن میزان سیلیسیم توسط اسید اگزالیک است (شکل ۲). کونگ و همکاران (2014) نیز افزایش رهاسازی سیلیسیم را از کانی‌های ایلیت، مونتموریلونیت و کائولینیت تحت‌تأثیر اسید اگزالیک نسبت به اسید سیتریک گزارش نمودند (21). بر این اساس، به‌نظر می‌رسد فرآیند آزادسازی منیزیم و آلومینیوم از هر دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت بیش‌تر تحت‌تأثیر خاصیت کمپلکس‌کنندگی اسیدهای آلی مورد مطالعه است تا قدرت اسیدی آن‌ها. هوانگ و کلر (1970) نیز افزایش هوادیدگی کانی‌های سیلیکاتی را به تشکیل کمپلکس بین آلومینیوم و آهن با عوامل کلات‌کننده مانند سالیسیلات و تارتارات نسبت دادند (12). درور و استیلینگ (1997) در مطالعه‌ای تأثیر اسیدهای آلی سالیسیلیک، سیتریک و اگزالیک را بر سرعت حلالیت کانی‌های سیلیکاته بررسی نموده و گزارش کردند که لیگاندهای کلات‌کننده کوچک مانند سترات‌ها و اگزالات‌ها، حلالیت کانی‌های سیلیکاتی مانند فلدسپارها را از طریق تشکیل کمپلکس با



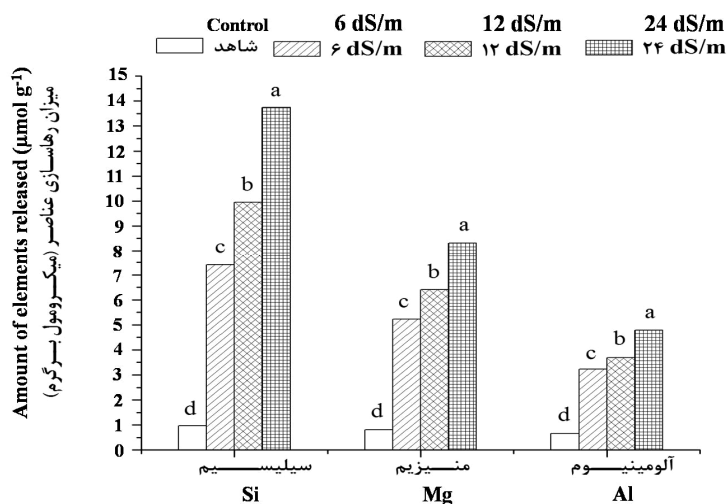
شکل ۲- میانگین منیزیم و آلومینیوم آزاد شده تحت تأثیر اسیدهای آلی (در رابطه با هر عنصر میانگین‌هایی که حداقل در یک حرف مشترک هستند در سطح آماری ۵ درصد آزمون LSD تفاوت معنی‌داری بایکدیگر ندارند).

Figure 2. Effects of organic acids on mean of Si, Al and Mg released (means tapped with the same letter are not significantly ( $P < 0.05$ ) different).

کاتیون‌های محلول و برهم خوردن تعادل بار الکتریکی در سطح کانی و تضعیف قدرت پیوندی بین یون‌های آزاد شده و اتم‌های اکسیژن ساختاری و در نتیجه هوادیدگی کانی‌ها ارتباط داد. آیزن‌هاور و داو (2000) نیز افزایش حلالیت سیلیس بی‌شکل را با افزایش شوری و قدرت یونی محلول (0/05 مولال کلرور سدیم) تا ۲۱ برابر نسبت به آب دو بار تقطیر گزارش نمودند (14). زایست و شیندلر (1996) نیز افزایش سرعت انحلال کانی مونتموریلونیت را در محلول ۱ مولار کلرور پتاسیم نسبت به محلول 0/03 مولار کلرور پتاسیم گزارش نمودند (39). نیمان و سینگر (2000) نیز افزایش رهاسازی عناصر سیلیسیم و منیزیم را از بخش رس خاک‌های حاوی کانی پالیگورسکیت با افزایش زمان و در حضور محلول‌های نمکی رقیق گزارش نموده و تفاوت در میزان رهاسازی این عناصر را به تفاوت نمونه‌ها در مقدار سطح ویژه و ترکیب شیمیایی نمونه‌ها مربوط دانستند (25).

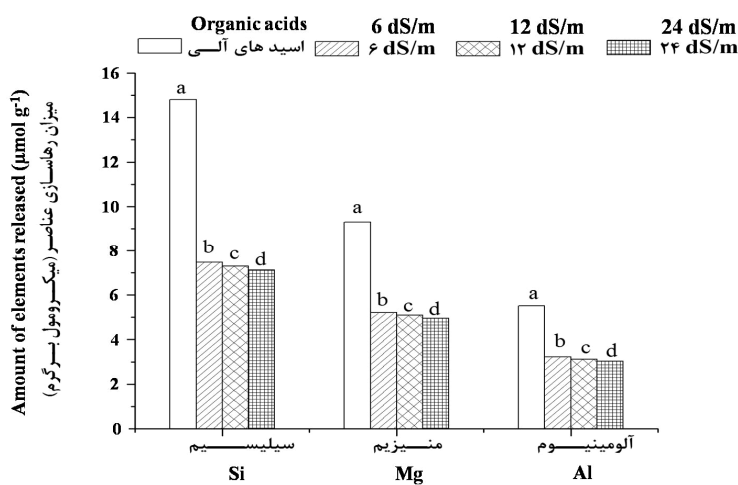
همچنین نوروژی و خادمی (2009) در بررسی آزادسازی پتاسیم از مسکوویت و فلوگوپیت توسط چند اسید آلی به این نتیجه رسیدند که اسید سیتریک در بین اسیدهای آلی بررسی شده (شامل سیتریک، اگزالیک و مالیک)، توانایی بیش‌تری برای آزاد نمودن پتاسیم از کانی‌ها دارد (26).

**تأثیر شوری بر رهاسازی عناصر از کانی‌های مورد مطالعه:** شکل‌های ۳ و ۴ و جدول ۴ تأثیر شوری را به تنهایی و در حضور اسیدهای آلی بر میانگین رهاسازی عناصر از کانی‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در رابطه با هر سه عنصر مورد مطالعه با افزایش شوری میزان رهاسازی عناصر افزایش می‌یابد. بی‌بی و همکاران (2010) نیز افزایش سرعت انحلال کانی کائولینیت را با افزایش قدرت یونی محلول گزارش نمودند (2). افزایش حلالیت کانی‌های مورد مطالعه در پژوهش حاضر را با افزایش شوری را می‌توان به تمایل سطوح کانی‌های سیپولیت و پالیگورسکیت در جذب



شکل ۳- تأثیر شوری تنها بر میانگین سیلیسیم، منیزیم و آلومینیوم آزاد شده از کانی‌های مورد مطالعه (در رابطه با هر عنصر میانگین‌هایی که حداقل در یک حرف مشترک هستند در سطح آماری ۵ درصد آزمون LSD تفاوت معنی‌داری بایکدیگر ندارند).

Figure 3. Solely effects of salinity on mean of Si, Al and Mg released from the minerals studied (means tapped with the same letter are not significantly ( $P < 0.05$ ) different).



شکل ۴- مقایسه میانگین سیلیسیم، منیزیم و آلومینیوم آزاد شده از کانی‌های سیپولیت و پالیگورسکیت در نتیجه کاربرد اسیدهای آلی در شرایط شور (در رابطه با هر عنصر میانگین‌هایی که حداقل در یک حرف مشترک هستند در سطح آماری ۵ درصد آزمون LSD تفاوت معنی‌داری بایکدیگر ندارند).

Figure 4. Mean comparison among Si, Al and Mg released from sepiolite and palygorskite treated with organic acids in saline media (means tapped with the same letter are not significantly ( $P < 0.05$ ) different).

جدول ۴- روند آزادسازی عناصر مورد مطالعه تحت تأثیر اسیدهای آلی و سطوح مختلف شوری از دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت.

**Table 4. Release of elements from sepiolite and palygorskite under the influence of salinity and organic acids.**

سپیولیت (Sepiolite)	پالیگورسکیت (Palygorskite)	نوع اسیدهای آلی (Type of organic acids)	سطوح شوری (dS/m) Salinity level (dS/m)	عنصر Element
16.51 <sup>a</sup>	12.85 <sup>d</sup>	سیتریک (Citric)	صفر 0	سیلیسیم Si
16.71 <sup>a</sup>	13.16 <sup>c</sup>	اکزالیک (Oxalic)		
1 <sup>r</sup>	0.943 <sup>r</sup>	شاهد (Control)		
8.187 <sup>ij</sup>	6.45 <sup>op</sup>	سیتریک (Citric)	۶ 6	
8.45 <sup>h</sup>	6.79 <sup>m</sup>	اکزالیک (Oxalic)		
8.237 <sup>i</sup>	6.583 <sup>no</sup>	شاهد (Control)		
7.963 <sup>kl</sup>	6.34 <sup>p</sup>	سیتریک (Citric)	۱۲ 12	
8.223 <sup>i</sup>	6.663 <sup>mm</sup>	اکزالیک (Oxalic)		
11.23 <sup>f</sup>	8.66 <sup>g</sup>	شاهد (Control)		
7.8 <sup>l</sup>	6.133 <sup>q</sup>	سیتریک (Citric)	۲۴ 24	
8.01 <sup>jk</sup>	6.51 <sup>nop</sup>	اکزالیک (Oxalic)		
15.59 <sup>b</sup>	11.89 <sup>e</sup>	شاهد (Control)		
12.26 <sup>a</sup>	6.633 <sup>ef</sup>	سیتریک (Citric)	صفر 0	منیزیم Mg
12.02 <sup>b</sup>	6.31 <sup>hi</sup>	اکزالیک (Oxalic)		
0.998 <sup>p</sup>	0.6267 <sup>q</sup>	شاهد (Control)		
6.75 <sup>c</sup>	3.923 <sup>l</sup>	سیتریک (Citric)	۶ 6	
6.447 <sup>gh</sup>	3.73 <sup>mn</sup>	اکزالیک (Oxalic)		
6.583 <sup>fg</sup>	3.887 <sup>l</sup>	شاهد (Control)		
6.607 <sup>f</sup>	3.793 <sup>lm</sup>	سیتریک (Citric)	۱۲ 12	
6.343 <sup>hi</sup>	3.613 <sup>n</sup>	اکزالیک (Oxalic)		
8.636 <sup>d</sup>	4.453 <sup>k</sup>	شاهد (Control)		
6.447 <sup>gh</sup>	3.69 <sup>mn</sup>	سیتریک (Citric)	۲۴ 24	
6.23 <sup>i</sup>	3.44 <sup>o</sup>	اکزالیک (Oxalic)		
11.17 <sup>c</sup>	5.453 <sup>j</sup>	شاهد (Control)		

ادامه جدول ۴ -

Continue Table 4.

سپولیت (Sepiolite)	پالیگورسکیت (Palygorskite)	نوع اسیدهای آلی (Type of organic acids)	سطوح شوری (dS/m) Salinity level (dS/m)	عنصر Element
3.983 <sup>h</sup>	7.35 <sup>a</sup>	سیتریک (Citric)		
3.813 <sup>i</sup>	6.903 <sup>b</sup>	اگزالیک (Oxalic)	صفر 0	
0.563 <sup>f</sup>	0.7633 <sup>q</sup>	شاهد (Control)		
2.357 <sup>m</sup>	4.303 <sup>e</sup>	سیتریک (Citric)		
2.237 <sup>no</sup>	4.003 <sup>gh</sup>	اگزالیک (Oxalic)	۶ 6	
2.393 <sup>m</sup>	4.07 <sup>e</sup>	شاهد (Control)		آلومینیوم Al
2.28 <sup>n</sup>	4.173 <sup>f</sup>	سیتریک (Citric)		
2.153 <sup>p</sup>	3.87 <sup>i</sup>	اگزالیک (Oxalic)	۱۲ 12	
2.687 <sup>l</sup>	4.677 <sup>d</sup>	شاهد (Control)		
2.197 <sup>op</sup>	4.04 <sup>gh</sup>	سیتریک (Citric)		
2.177 <sup>op</sup>	3.71 <sup>j</sup>	اگزالیک (Oxalic)	۲۴ 24	
3.16 <sup>k</sup>	6.427 <sup>c</sup>	شاهد (Control)		

در رابطه با هر عنصر میانگین‌هایی که حداقل در یک حرف مشترک هستند در سطح آماری ۵ درصد آزمون LSD تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند. حروف معنی‌داری برای هر عنصر جداگانه در نظر گرفته شده است.

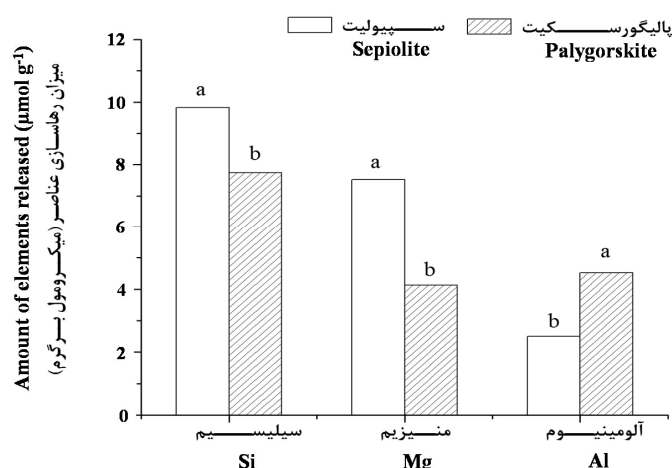
Means followed by the same letter in case of each element are not significantly different ( $P < 0.05$ ).

کدامیک از کانی‌های سپولیت یا پالیگورسکیت در مطالعه حاضر بیش‌تر هوادیده شده‌اند نیازمند بررسی نسبت عنصری بین عناصر رهاسازی شده از دو کانی سپولیت (تری‌اکتاهدرال) و پالیگورسکیت (دی‌اکتاهدرال) می‌باشد. به این منظور در این مطالعه از نسبت مقدار سیلیسیم به مجموع منیزیم و آلومینیوم رهاسازی شده از ساختار دو کانی مورد مطالعه استفاده شد (جدول ۵). بر این اساس نسبت مذکور در کانی سپولیت بیش از پالیگورسکیت است و همان‌طور که از پیش انتظار می‌رفت کانی سپولیت از پایداری کم‌تری نسبت به پالیگورسکیت برخوردار است.

مقایسه رهاسازی عناصر از کانی‌های مورد مطالعه: شکل ۵ تأثیر کانی‌های سپولیت و پالیگورسکیت را بر روند رهاسازی عناصر نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود میزان منیزیم و سیلیسیم رهاسازی شده از کانی سپولیت بیش‌تر از پالیگورسکیت بوده؛ حال آن‌که میزان آلومینیوم رهاسازی شده در کانی پالیگورسکیت بیش‌تر از سپولیت است (شکل ۵). افزایش رهاسازی آلومینیوم و منیزیم به ترتیب در کانی‌های پالیگورسکیت و سپولیت را می‌توان به زیادتر بودن میزان اولیه این عناصر در کانی‌های مورد مطالعه نسبت داد (جدول ۱). ولی اثبات این‌که

پالیگورسکیت (جدول ۲) تمایل بیشتری به جذب لیگاندهای آلی و کاتیون‌های محلول داشته و در نتیجه سریع‌تر و بیش‌تر دستخوش تغییرات محیط آزمایشی قرار گرفته است. البته باید توجه داشت که حضور مقداری ناخالصی کلسیت به‌صورت همراه در کانی پالیگورسکیت می‌تواند تا حدودی در ایجاد اختلاف بین میزان رهاسازی عناصر از این دو کانی مؤثر باشد، زیرا در حضور کلسیت به‌دلیل واکنش بخشی از اسیدهای آلی با کانی کلسیت از میزان تأثیر این اسیدها بر خود کانی پالیگورسکیت کاسته شده و مقدار رهاسازی عناصر را تحت تأثیر خود قرار دهد.

به‌علاوه، مقایسه مجموع عناصر آزاد شده از دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت (جدول ۵) نیز نشان می‌دهد که رهاسازی عناصر از کانی سپیولیت بیش از پالیگورسکیت است و این خود دلیل دیگری بر پایداری کم‌تر سپیولیت نسبت به پالیگورسکیت محسوب می‌شود. تفاوت در میزان رهاسازی عناصر و هوادیدگی بیش‌تر سپیولیت نسبت به پالیگورسکیت را می‌توان با توجه به برخی از خصوصیات این دو کانی یعنی سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی آن‌ها توجیه نمود. به‌گونه‌ای که کانی سپیولیت به‌علت دارا بودن سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بیش‌تر نسبت به



شکل ۵- تأثیر کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت بر میانگین سیلیسیم، منیزیم و آلومینیوم آزاد شده (در رابطه با هر عنصر میانگین‌هایی که حداقل در یک حرف مشترک هستند در سطح آماری ۵ درصد آزمون LSD تفاوت معنی‌داری بایکدیگر ندارند).

Figure 5. Effects of sepiolite and palygorskite on mean of Si, Mg and Al released (means tapped with the same letter are not significantly ( $P < 0.05$ ) different).

جدول ۵- مقایسه نسبت مجموع آلومینیوم و منیزیم به سیلیسیم آزاد شده از دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت.

Table 5. Comparison between Si/ (Al+Mg) released from sepiolite and palygorskite minerals.

Si (Al + Mg)	مجموع Sum	سیلیسیم	آلومینیوم	منیزیم	نوع کانی Mineral type
		Si (میکرومول بر گرم) (µmol L <sup>-1</sup> )	Al	Mg	
0.90	16.37	7.74	4.5	4.13	پالیگورسکیت Palygorskite
0.98	19.84	9.82	2.5	7.52	سپیولیت Sepiolite

### نتیجه‌گیری کلی

هر دو اسید آلی نسبت به نمونه شاهد منجر به رهاسازی مقادیر بیش‌تری منیزیم، آلومینیوم و سیلیسیم از کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت گردیدند. اسیدهای آلی با داشتن وزن مولکولی کم و گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل، کمپلکس‌های فلز- لیگاند آلی با یون‌های فلزی موجود در ساختمان کانی‌ها ایجاد کرده و باعث تخریب و تجزیه ساختار کانی می‌شوند. از طرفی در تمام تیمارها اسید سیتریک نسبت به اسید اگزالییک به مقدار بیش‌تری باعث رهاسازی عناصر منیزیم و آلومینیوم از ساختار کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت است. حال آن‌که استفاده از اسید اگزالییک در مقایسه با اسید سیتریک منجر به رهاسازی مقادیر بیش‌تری سیلیسیم گردید و به‌نظر می‌رسد استفاده از اسید اگزالییک برای عصاره‌گیری سیلیسیم ساختمانی کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت باعث رهاسازی مقادیر بیش‌تری از این عنصر شود. در مورد تیمارهای مربوط به شوری نیز با توجه به نتایج می‌توان اظهار داشت که شوری باعث آزادسازی مقدار بیش‌تری از عناصر نسبت به نمونه شاهد (آب مقطر) گردیده است و با افزایش سطوح

شوری آزادسازی عناصر افزایش می‌یابد. اما در تیمار هم‌زمان شوری و اسیدهای آلی، کاتیون‌های فلزی موجود در محلول‌های نمکی با گروه‌های عامل موجود در ساختار اسیدهای آلی ایجاد کمپلکس نموده و اثر تخریبی اسیدهای آلی را کاهش داده و در نتیجه منجر به کاهش رهاسازی عناصر می‌شود. به‌علاوه، به‌نظر می‌رسد کانی‌های فیبری مورد مطالعه تحت‌تأثیر تیمارهای آزمایشی شامل شوری، اسیدهای آلی و اثر هم‌زمان این دو عامل قرار گرفته و منیزیم، آلومینیوم و سیلیسیم موجود در ساختار خود را آزاد نموده‌اند. در این رابطه سپیولیت سریع‌تر از پالیگورسکیت تحت‌تأثیر تیمارهای آزمایشی منجر به رهاسازی عناصر گردیده است. در کل با توجه به نتایج این مطالعه به‌نظر می‌رسد که احتمالاً در خاک‌های مناطق خشک به‌ویژه خاک‌های شور رهاسازی عناصر مورد مطالعه از کانی سپیولیت سریع‌تر از پالیگورسکیت انجام می‌شود و میزان هوادیدگی این کانی‌ها بسته به مقدار شوری، حضور یا عدم حضور اسیدهای آلی در محیط و نوع اسیدهای آلی متغیر است.

### منابع

1. Albert, A., and Serjean, E.P. 1984. The Determination of ionization constants. Third Edition, Chapman and Hall, London.
2. Bibi, I., Singh, B., and Silvester, E. 2010. Dissolution of phyllosilicates under saline acidic conditions. 19<sup>th</sup> World Congress of Soil Science, Brisbane, Australia, August 1-6.
3. Buss, H.L., Lüttge, A., and Brantley, S.L. 2007. Etch pit formation on iron silicate surfaces during siderophore-promoted dissolution. *Chemical Geology*. 240: 3. 326-342.
4. Cama, J., and Ganor, J. 2006. The effects of organic acids on the dissolution of silicate minerals: A case study of oxalate catalysis of kaolinite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 70: 9. 2191-2209.
5. Carter, D.L., Mortland, M.M., and Kemper, W.D. 1996. Specific surface, P 413-423. In: Klute, A. (ed.), *Methods of Soil Analysis Part 1: Physical and Mineralogical Methods*. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI, USA.
6. Dhillon, S.K., and Dhillon, K.S. 1990. Kinetics of release of non-exchangeable potassium by cation saturated resins from Red (Alfisols), Black (Vertisols) and Alluvial (Inceptisols) soils of India. *Geoderma*. 47: 3-4. 283-300.



7. Drever, J.I., and Stillings, L.L. 1997. The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 120: 167-181.
8. 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 J.M. Kelly (Eds.), *Carbon forms and functions in forest soils*. Soil Science Society of America, Madison, WI, USA.
9. Henderson, S.G., and Robertson, R.H.S. 1958. *A Mineralogical Reconnaissance in Western Iran*. Resource Use Ltd. Glasgow UK.
10. Hojati, S., and Khademi, H. 2011. Genesis and distribution of palygorskite in Iranian soils and sediments, P 201-218. In: Galan E. and A. Singer, (Eds.), *Developments in Clay Science*, Volume 3, Amsterdam, the Netherlands.
11. Hojati, S., and Khademi, H. 2013. Physicochemical and mineralogical characteristics of sepiolite deposits of northeastern Iran. *Geosciences*. 23: 90. 165-174.
12. Huang, W.H., and Keller, W.D. 1970. Dissolution of rock-forming silicate minerals in organic acids: Simulated first stage weathering of fresh mineral. *American mineralogists*. 55: 2076-2094.
13. Hue, N.V., Craddock, G.R., and Adams, F. 1986. Effect of organic acids on aluminium toxicity in subsoils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 50: 28-34.
14. Icenhower, J.P., and Dove, P.M. 2000. The dissolution kinetics of amorphous silica into sodium chloride solutions: Effects of temperature and ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 64: 2. 4193-4203.
15. Jafari, S. 2012. Isolation and identification of bacteria resistant to salinity and their effects on plant growth of barley in soils. M.Sc. Thesis, Shahid Chamran University of Ahwaz. (In Persian)
16. Jalali, M. 2005. Release kinetics of nonexchangeable potassium in calcareous soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 36: 1903-1917.
17. Jones, D.L. 1998. Organic acids in the rhizosphere-a critical review. *Plant and Soil*. 205: 25-44.
18. Kaufhold, S., and Dohrmann, R. 2009. Stability of bentonites in salt solutions: sodium chloride. *Applied Clay Science*, 45: 3. 171-177.
19. Khademi, H., and Mermut, A.R. 1998. Source of palygorskite in gypsiferous Aridisols and associated sediments from central Iran. *Clay Minerals*. 33: 561-578.
20. Khormali, F., Abtahi, A., and Owliaei, H.R. 2005. Late Mesozoic-Cenozoic clay mineral successions of southern Iran and their palaeoclimatic implications. *Clay Minerals*. 40: 191-203.
21. Kong, M., Huang, L., Li, L., Zhang, Z., Zheng, S., and Wang, M.K. 2014. Effects of oxalic and citric acids on three clay minerals after incubation. *Applied Clay Science*. 99: 207-214.
22. Li, J., Zhang, W., Li, S., Li, X., and Lu, J. 2014. Effects of citrate on the dissolution and transformation of biotite, analyzed by chemical and atomic force microscopy. *Applied Geochemistry*. 51: 101-108.
23. Mohammadjafari, F. 2012. Kinetics of Mg release from sepiolite under the influence of citric and oxalic organic acids. M.Sc. Thesis in Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahwaz.
24. Neaman, A., and singer, A. 2003. The effects of palygorskite on chemical and physicochemical properties of soils: a review. *Geoderma*. 123: 297-303.
25. Neaman, A., and Singer, A. 2000. Kinetics of palygorskite hydrolysis in dilute salt solutions. *Clay Minerals*. 35: 433-441.
26. Norouzi, S., and Khademi, H. 2009. Potassium release from muscovite and phlogopite as influenced by selected organic acids. *Iran. J. Water Soil*. 23: 263-273.
27. Pohlman, A., and McColl, J. 1986. Kinetics of metal dissolution from forest soils by soluble organic acids. *J. Environ. Qual.* 15: 86-92.
28. Ramos, M.E., Garcia-Palma, S., Rozalen, M., Johnston, C.T., and Huertas, F.J. 2014. Kinetics of Montmorillonite dissolution: An experimental study of the effect of oxalate. *Chemical Geology*. 363: 283-292.

29. Rasmussen, K.R., Borggard, O.K., Hansen, H.C.B., and Olsson, M. 1998. Effect of natural organic soil solutes on weathering rates of soil minerals. *Europ. J. Soil Sci.* 49: 397-406.
30. Siadat, H., Bybordi, M., and Malakouti, M.J. 1997. Salt affected soils of Iran: A country report. Proceedings of the International Symposium on Sustainable Management of Salt Affected Soils in the Arid Ecosystem. Cairo, Egypt. University of Ain Shams.
31. Singer, A. 1989. Palygorskite and sepiolite group minerals, P 829-872. In: Dixon, J.B., and S.B Weed (Eds.), *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, USA.
32. 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. Amer. J.* 52: 383-390.
33. Strobel, W. 2001. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution-a review. *Geoderma*. 99: 169-198.
34. Stumm, W., Furrer, G., and Kunz, B. 1983. The role of surface coordination in precipitation and dissolution of mineral surfaces. *Croatica Chemica Acta*. 56: 593-611.
35. Summer, M.E., and Miller, W.P. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficients, P 1201-1231. In: Bartels, J.M., and J.M. Bigham (Eds.), *Methods of Soil Analysis Part 3: Chemical Methods*. Soil Science Society of America and America Society of Agronomy, Madison, WI, USA.
36. Teir, S., Revitzer, H., Eloneva, S., Fogelholm, C.J., and Zevenhoven, R. 2007. Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. *Inter. J. Miner. Proc.* 83: 1. 36-46.
37. Wang, X., Li, Q., Hu, H., Zhang, T., and Zhou, Y. 2005. Dissolution of kaolinite induced by citric, oxalic, and malic acids. *J. Coll. Int. Sci.* 290: 2. 481-488.
38. Zhang, H., and Bloom, P.R. 1999. Dissolution kinetics of hornblende in organic acid solution. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 63: 815-822.
39. Zysset, M., and Schindler, P.W. 1996. The proton promoted dissolution kinetics K-montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60: 921-931.



Gorgan University of Agricultural  
Sciences and Natural Resources

*J. of Water and Soil Conservation, Vol. 22(4), 2015*  
<http://jwsc.gau.ac.ir>

## **Effects of organic acids on release of some elements from sepiolite and palygorskite minerals in saline conditions**

**Z. Jenagh<sup>1</sup>, \*S. Hojati<sup>2</sup> and A. Landi<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>M.Sc. Student, Dept. of Soil Science, Shahid Chamran University of Ahvaz,

<sup>2</sup>Assistant Prof., Dept. of Soil Science, Shahid Chamran University of Ahvaz,

<sup>3</sup>Professor, Dept. of Soil Science, Shahid Chamran University of Ahvaz

Received: 10/29/2014; Accepted: 01/25/2015

### **Abstract**

**Background and Objectives:** Clay minerals have significant impacts on all physical, chemical and biological properties of soils. Weathering of clay minerals in soil could be affected by several factors such as redox status, dehydration, hydrolysis, dissolution, chelation (bond a metal ion with an organic capsule) and release of aluminum hydroxide into juicy clays structure through exchange position. Limited information is available about the influence of organic acids on dissolution of fibrous clay minerals especially in saline conditions. This study was carried out to identify the influence of studied parameters on release of magnesium, silicon and aluminum from sepiolite and palygorskite minerals.

**Materials and Methods:** A laboratory experiment was set up with a completely randomized design and factorial arrangement in three replications. Treatments included two types of mineral (sepiolite and palygorskite in size of 25-53  $\mu\text{m}$ ), two organic acids (0.01 M citric and oxalic) and a control and four salinity levels (0, 6, 12 and 24 dS/m). The sepiolite and palygorskite minerals were taken from a mine in Fariman city (northeastern Iran) and Tolsa Co. (Spain), respectively. Then their elemental composition and X-ray diffraction patterns were measured using Bruker Pioneer S4 and Bruker D8 machines, respectively. The concentrations of released elements were also measured by GBC atomic absorption spectrometer.

**Results:** The results obtained from determination of elemental composition of sepiolite and palygorskite minerals showed that sepiolite has higher concentration of MgO than palygorskite which is compatible with those reported in literature. The presence of minor concentration of CaO in elemental composition of the both minerals suggests that both minerals have minor amounts of carbonates as the accompanying phase. This was further supported by the results of XRD analysis of the samples. The results also illustrated that the amount of released elements is highly affected by the type of organic acids, salinity and type of mineral. Among the organic acids, the amount of Mg and Al released from sepiolite and palygorskite in citric acid treated samples were greater than those from oxalic acid samples. However, oxalic acid was found to be more effective for extraction of Si from the minerals. With increasing salinity, the release of all elements was increased, however; in presence of organic acids the amount of released elements was reduced comparing with non-saline conditions. Moreover, the results illustrated that the ratio of released Si/ (Al+Mg) in sepiolite samples was higher than palygorskite.

**Conclusion:** The results of this study suggest that sepiolite is less stable than palygorskite and is much more weathered under the conditions studied.

**Keywords:** Weathering, Citric, Oxalic, Aluminum, Magnesium, Silica

---

\* Corresponding Author; Email: [s.hojati@scu.ac.ir](mailto:s.hojati@scu.ac.ir)

