

هم‌دماهای جذب سطحی و رهاسازی بور روی کلسایت: اثر قدرت یونی و pH محلول

عزیز مجیدی^۱، رسول راهنمایی^{۲*}، محمدجعفر ملکوتی^۳

۱. دانشجوی سابق دکتری دانشکده کشاورزی دانشگاه تربیت مدرس

۲. استادیار دانشکده کشاورزی دانشگاه تربیت مدرس

۳. استاد دانشکده کشاورزی دانشگاه تربیت مدرس

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۷/۲۴ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۲/۲۷)

چکیده

به منظور تبیین نقش کلسایت در رفتار شیمیایی بور در خاک‌های آهکی، جذب سطحی و رهاسازی بور روی کلسایت در چهار نسبت فاز جامد به محلول، در سه سطح قدرت یونی و در محدوده pH ۷٫۵ تا ۱۱٫۵ بررسی شد. داده‌های آزمایشی نشان داد جذب سطحی بور با افزایش نسبت فاز جامد به محلول و با افزایش غلظت تعادلی بور افزایش می‌یابد. همچنین افزایش قدرت یونی موجب افزایش جذب سطحی بور شد که احتمالاً ناشی از مکانیزم جذب سطحی درون‌کره‌ای بور و کاهش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی است. جذب سطحی بور با افزایش pH افزایش یافت و در pH ۹٫۲ به حداکثر رسید. افزایش مجدد pH موجب کاهش جذب سطحی شد. چهار مرحله متوالی عصاره‌گیری با محلول زمینۀ نیترات کلسیم موجب رهاسازی حدود ۲۰ تا ۴۰ درصد از بور جذب سطحی شده شد. به طور کلی، نتایج نشان داد اگرچه کلسایت کانی غالب خاک‌های آهکی است، نقش ضعیفی در کنترل غلظت بور در فاز محلول دارد.

کلیدواژگان: خاک آهکی، رفتار شیمیایی، لایه دوگانه، محلول خاک

مقدمه

بور (B) یکی از عناصر مهم در تغذیه گیاهان است. کمبود یا زیادی بور در بسیاری از خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک ایران و سایر کشورها گزارش شده است (Rashid, 2006; Majidi and Malakouti, 2007). توزیع دینامیک بور بین فازهای جامد و محلول خاک کمبود یا سمیت آن را برای گیاهان کنترل می‌کند. بور محلول خاک ممکن است از طریق آب‌شویی از محیط ریشه گیاه خارج شود. اما واکنش‌های تعادلی بین فاز تبادل و محلول خاک دوباره آن را ابقا می‌کند. با توجه به اینکه مقدار بور جذب سطحی شده در خاک معمولاً خیلی بیشتر از مقدار آن در فاز محلول است، بور جذب سطحی شده به صورت یک بافر غلظت آن را در فاز محلول کنترل می‌کند. در مقابل، کانی‌های حاوی بور یا مانند تورمالین بسیار غیر محلول یا مانند کانی‌های هیدراته بسیار محلول‌اند. بنابراین نقش مهمی در کنترل غلظت بور در محلول خاک ندارند (Goldberg, 1993).

خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک دارای مقادیر زیادی کربنات کلسیم هستند. کانی کلسایت شکل پایدار

کربنات کلسیم در خاک‌های آهکی است (Donner and Grossl, 2002). این کانی به صورت پوشش روی سایر ذرات خاک یا به صورت لایه‌های سیمانی یا به صورت ذرات مستقل در اندازه ذرات سیلت و رس در خاک وجود دارد. حضور کربنات کلسیم در خاک تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر رفتار شیمیایی سایر عناصر دارد (Donner and Grossl, 2002). کلسایت نقش مهمی در جذب سطحی اکسی‌آنیون‌ها و عناصر سنگین دارد و موجب کاهش فعالیت آن‌ها می‌شود (Donner and Grossl, 2002; Alexandratos et al., 2007; Opiso et al., 2009). علاوه بر واکنش‌های جذب سطحی و رهاسازی، کربنات‌های کلسیم از طریق واکنش‌های انحلال و رسوب نیز نقش بسیار مهمی بر رفتار شیمیایی سایر عناصر، به‌ویژه فلزات واسطه، دارند.

توانایی کانی‌های کربناتی در جذب سطحی یون‌ها ناشی از گروه‌های عاملی $\equiv\text{CaOH}$ و $\equiv\text{CO}_3\text{H}$ روی سطح خارجی آن‌هاست. بار این گروه‌های سطحی متغیر و وابسته به pH و قدرت یونی فاز محلول است. برخلاف اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزات و مواد آلی، که پروتون نقش اصلی را در مقدار و نوع بار سطحی آن‌ها دارد، در مورد کانی‌های کربناته، نظیر کلسایت، یون‌های سازنده فاز جامد آن، یعنی یون‌های کلسیم و کربنات، نقش اصلی را در تشکیل بارهای سطحی

* نویسنده مسئول: rasoul.rahnemaie@modares.ac.ir

حاوی بور، مدیریت آب‌های آبیاری محتوی مقادیر زیاد این عنصر و اصلاح خاک‌ها کمک می‌کند.

مواد و روش‌ها

از کانی کلسایت ساخت شرکت BDH انگلستان با سطح ویژه 1 ± 0.8 متر مربع بر گرم (Shirvani *et al.*, 2006) در آزمایش‌های جذب سطحی استفاده شد. ساختار کریستالی و درجه خلوص این کانی با پراش پرتو X تأیید شد. پیک‌های پراش پرتو X (2θ) در طول موج 1.54 نانومتر شامل 23.28 ، 29.58 ، 36.02 و 39.28 بودند. بر مبنای رابطه Bragg، مقادیر 2θ با طول 3.86 d، 3.03 ، 2.29 و 3.81 آنگستروم مطابقت دارد.

هم‌دماهای جذب سطحی بور روی کلسایت تابعی از غلظت تعادلی بور در pH و قدرت یونی ثابت اندازه‌گیری شد. بدین منظور به 2.5 ، 5 ، 7 و 9 گرم کلسایت، 25 میلی‌لیتر محلول 0 تا 5.54 میلی‌مولار اسید بوریک (H_3BO_3) در محلول زمینۀ 10 میلی‌مولار نیترات کلسیم اضافه شد. سوسپانسیون‌ها به مدت 20 ساعت (زمان تعادل) (Goli *et al.*, 2011) در درجه حرارت ثابت $25^\circ C$ در شیکر انکوباتور رفت‌وبرگشتی با 180 دور در دقیقه به هم زده شدند. پس از سانتریفوژ کردن (5000 دور در دقیقه به مدت 15 دقیقه، $25^\circ C$)، 10 میلی‌لیتر از محلول صاف رویی برداشت و با کاغذ واتمن 42 صاف شد. غلظت بور در محلول صاف‌شده با استفاده از روش رنگ‌سنجی آزومتین H اندازه‌گیری شد (Bingham, 1982). pH تعادلی در باقی‌مانده سوسپانسیون اندازه‌گیری شد.

به منظور بررسی اثر قدرت یونی محلول بر فرآیند جذب سطحی بور، هم‌دماهای آن در سه سطح 0.1 ، 0.05 و 0.01 میلی‌مولار نیترات سدیم در دامنه غلظت صفر تا 5.54 میلی‌مولار بور بررسی شد. در این آزمایش نیز محلول زمینۀ 0.1 میلی‌مولار نیترات کلسیم به سوسپانسیون‌ها اضافه شد تا از انحلال کانی کلسایت جلوگیری شود. علاوه بر این، هم‌دماهای جذب سطحی بور تابعی از pH تعادلی^۱ نیز اندازه‌گیری شد. در این آزمایش، به 5 گرم کلسایت 25 میلی‌لیتر محلول 0.46 میلی‌مولار بور در 10 میلی‌مولار نیترات کلسیم اضافه شد. pH سوسپانسیون‌ها با استفاده از اسید نیتریک یا هیدروکسید سدیم 10 میلی‌مولار در محدوده 7.5 تا 11.5 تنظیم شد. سایر مراحل آزمایش مشابه آنچه گذشت انجام شد.

برعهده دارند (Eriksson *et al.*, 2007). به عبارت دیگر، اثر pH محلول بر پتانسیل سطح به طور غیر مستقیم با فعالیت گونه H^+ در فاز مایع و به طور مستقیم با توازن کلسیم-کربنات در شرایط تعادلی مربوط است. این ویژگی منشأ بسیاری از ابهام‌ها در تفسیر نتایج بار سطحی کلسایت است. سطح کلسایت در محیط‌های آبی عاری از CO_2 دارای بار منفی و در محیط‌های آبی محتوی مقادیر مناسبی از CO_2 دارای بار مثبت است. تغییرات فشار جزئی CO_2 هوا با تأثیر بر غلظت CO_2 محلول موجب تغییر در تعادل حلالیت کلسایت می‌شود. اثر pH در این رابطه پیچیده‌تر است. در سطح کانی کلسایت واکنش‌های حلالیت و رسوب به طور مداوم در حال انجام است و یون‌های پروتون و هیدروکسید نقشی دوگانه در رابطه با پتانسیل سطح ایفا می‌کنند. یون‌های پروتون و هیدروکسید اساساً بار سطح را با تغییر ظرفیت حلالیت کلسایت تحت تأثیر قرار می‌دهند و توزیع گونه‌ها را در کل سیستم تعیین می‌کنند. (Eriksson *et al.*, 2008). اندازه‌گیری پتانسیل زتا تابعی از pH نشان داده است که بار سطحی کلسایت در محدوده pH 7.5 تا 11 مثبت است و یون‌های Ca^{2+} یا گونه‌های هیدروکسیدی آن در سطح کانی کلسایت غالباند (Eriksson *et al.*, 2007).

جذب سطحی بور روی کلسایت از طریق مکانیسم تبادل لیگاندی با یون کربنات صورت می‌گیرد (Goldberg, 1997). بنابراین کلسایت به صورت یک مخزن مهم بور در خاک‌های آهکی عمل می‌کند (Goldberg and Forster, 1991; Goldberg, 1997). بررسی‌ها نشان داده است حذف کربنات کلسیم از خاک (18%) منجر به کاهش 35 درصدی جذب سطحی بور می‌شود (Majidi *et al.*, 2010; Hassani *et al.*, 2011). در مطالعه‌ای دیگر نشان داده شده حذف کربنات کلسیم از خاک‌های دارای 13 تا 15 درصد کربنات کلسیم منجر به کاهش جذب سطحی بور در خاک به ترتیب به میزان 15 و 35 درصد می‌شود (Goldberg and Forster, 1991). نتایج تحقیقات مذکور بیانگر نقش مهم کربنات‌های کلسیم در جذب سطحی بور در خاک‌های آهکی است.

بر این اساس، به منظور بررسی کمی واکنش جذب سطحی بور روی کلسایت، هم‌دماهای جذب سطحی آن در نسبت‌های مختلف فاز جامد به محلول و در دامنه‌ای از غلظت تعادلی بور، قدرت یونی، و pH اندازه‌گیری شد. همچنین هم‌دماهای رهاسازی آن در چند غلظت اولیه بور و در دو غلظت کلسایت بررسی شد. نتایج این تحقیق به درک دقیق‌تر رفتار شیمیایی بور در خاک‌های آهکی، مدیریت مصرف کودهای

یافته‌ها و بحث

جذب سطحی بور روی کلسایت

نتایج اندازه‌گیری هم‌دماهای جذب سطحی بور در نسبت‌های مختلف فاز جامد به محلول در شکل ۱ الف می‌آید. داده‌های آزمایشی روندی نسبتاً یکنواخت را در جذب سطحی بور روی کلسایت نشان می‌دهد که با افزایش غلظت تعادلی از میزان آن تدریجاً کاسته می‌شود. به عبارت دیگر، در غلظت‌های کم تمایل نسبی بالاتری برای جذب سطحی آن وجود دارد. بنابراین با افزایش تدریجی غلظت تعادلی بور میزان جذب سطحی آن به حداکثر مقدار نزدیک می‌شود. همچنین نتایج نشان می‌دهد مقدار بور جذب سطحی شده تابعی از نسبت فاز جامد به محلول است و با افزایش این نسبت میزان جذب سطحی بور نیز افزایش می‌یابد (شکل ۱).

برای توصیف داده‌های جذب سطحی از معادله‌های فروندلیچ و لانگمویر استفاده شد. این دو معادله پارامترهای کمتری نسبت به سایر معادله‌های تجربی دارند. محاسبات نشان داد رابطه لانگمویر از نظر آماری بهتر یا مشابه رابطه فروندلیچ داده‌های آزمایشی را توصیف می‌کند. بنابراین، رابطه لانگمویر به علت داشتن پایه ترمودینامیکی برای توصیف داده‌های آزمایشی انتخاب شد. مقادیر پارامترهای به‌دست‌آمده از برازش مدل لانگمویر بر داده‌های جذب سطحی به تفکیک نسبت‌های فاز جامد به محلول در جدول ۱ می‌آید.

جدول ۱. ضرایب حاصل از برازش مدل لانگمویر بر داده‌های جذب سطحی بور روی کلسایت تابعی از غلظت تعادلی ارائه شده در شکل ۱ الف

غلظت کلسایت (g/L)	۱۰۰	۲۰۰	۲۸۰	۳۶۰
لانگمویر یک‌سطحی				
Γ_{max} (mmol/kg)	۲,۱۹	۱,۶۳	۲,۳۷	۲,۴۹
K (L/mmol)	۰,۱۲	۰,۲۳	۰,۱۶	۰,۱۸
r^2	۰,۹۸	۰,۹۶	۰,۹۷	۰,۹۷
لانگمویر دوسطحی - سطح اول				
Γ_{max}	۵,۹۷	۵,۲	۴,۱۸	۲,۲
K	۰,۰۵	۰,۰۸	۰,۱۱	۰,۲۴۳
r^2	۰,۶۱	۰,۹۸	۰,۸۳	۰,۹۹
لانگمویر دوسطحی - سطح دوم				
Γ_{max}	۱۱,۵	۶,۶۱	۱۰,۴۶	۱۱,۱۹
K	۰,۰۱	۰,۰۲۵	۰,۰۲	۰,۰۳
r^2	۰,۹۶	۰,۹۰	۰,۸۶	۰,۹۷

هم‌دماهای رهاسازی بور در مقادیر ۲/۵ و ۵ گرم کلسایت اندازه‌گیری شد. بدین منظور، ۱۰ میلی‌لیتر محلول برداشت‌شده از هر یک از سوسپانسیون‌های دارای غلظت اولیه ۰,۹۲، ۱,۸۵، ۳,۶۹ و ۵,۵۴ میلی‌مولار بور با ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۱۰ میلی‌مولار نیترات کلسیم جایگزین شد. این سوسپانسیون‌ها دوباره به مدت ۲۰ ساعت به‌هم زده شدند. پس از سانتریفوژ کردن ۱۰ میلی‌لیتر از محلول صاف رویی برداشت و این فرآیند چهار مرتبه تکرار شد.

غلظت بور جذب سطحی شده از اختلاف غلظت تعادلی و غلظت اولیه آن محاسبه شد. غلظت بور رهاسازی شده نیز از اختلاف غلظت تعادلی بور در هر مرحله نسبت به غلظت تعادلی بور در مرحله قبل از آن محاسبه شد. به منظور توصیف داده‌های جذب سطحی و رهاسازی به ترتیب از رابطه لانگمویر یک‌سطحی (رابطه ۱)، رابطه لانگمویر دوسطحی (رابطه ۲)، و رابطه خطی (رابطه ۳) استفاده شد.

$$\Gamma_i = \Gamma_{\max,i} \frac{K_{L,i} c_i}{1 + K_{L,i} c_i} \quad (\text{رابطه ۱})$$

$$\Gamma_i = \Gamma_{\max1,i} \frac{K_{L1,i} c_i}{1 + K_{L1,i} c_i} + \Gamma_{\max2,i} \frac{K_{L2,i} c_i}{1 + K_{L2,i} c_i} \quad (\text{رابطه ۲})$$

$$\Gamma_i = K_{d,i} c_i \quad (\text{رابطه ۳})$$

مقدار پس‌ماند هم‌دمای جذب سطحی نسبت به هم‌دمای رهاسازی با استفاده از شاخص رهاسازی (ω) با رابطه ۴ محاسبه شد (Ma et al., 1993).

$$\omega = \frac{\max(\Gamma_d - \Gamma_i)}{\Gamma_i} \times 100 \quad (\text{رابطه ۴})$$

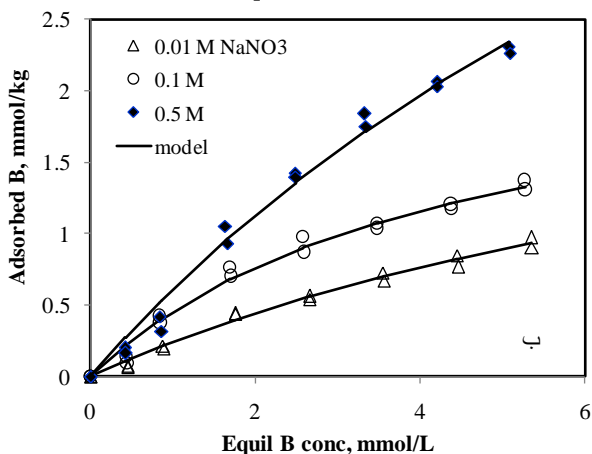
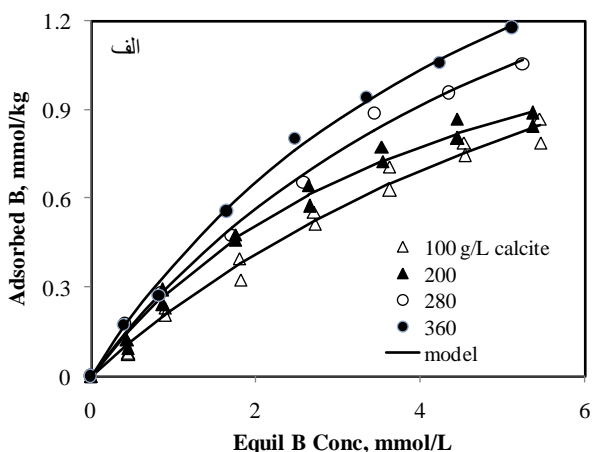
ضریب توزیع بور وابسته به غلظت تعادلی i برای داده‌های رهاسازی با رابطه ۵ محاسبه شد (Oscarson and Hume, 1998).

$$k_d = \frac{\Gamma_d}{c_i} \times 100 \quad (\text{رابطه ۵})$$

Γ_i و $\Gamma_{\max,i}$ به ترتیب مقدار جذب سطحی و حداکثر مقدار جذب سطحی یون یا مولکول i (mmol/kg)، C_i غلظت تعادلی i (mmol/L)، $K_{L,i}$ و $K_{d,i}$ معرف میل ترکیبی i برای گروه‌های عاملی سطح جاذب، Γ_d مقدار رهاسازی شده یون یا مولکول i (mmol/kg)، $\max(\Gamma_d - \Gamma_i)$ حداکثر اختلاف بین بخش‌های جذب سطحی و رهاسازی یون یا مولکول i ، و k_d ضریب توزیع بور است.

جدول ۲. ضرایب برازش مدل لانگمویر بر داده‌های جذب سطحی بور روی کلسایت تابعی از قدرت یونی ارائه شده در شکل ۱ ب

نیترات سدیم (مولار)	Γ_{max}	K	خطای استاندارد	r^2
۰٫۰۱	۲٫۷۲	۰٫۱۰	۰٫۰۳	۰٫۹۸
۰٫۱۰	۳٫۶۳	۰٫۱۲	۰٫۱۲	۰٫۹۴
۰٫۵۰	۷٫۷۱	۰٫۰۹	۰٫۰۹	۰٫۹۷



شکل ۱. هم‌دماهای جذب سطحی بور روی کلسایت الف) در چهار نسبت فاز جامد به محلول در محلول زمینه $0.01\text{ M Ca(NO}_3)_2$ و ب) در سه سطح قدرت یونی محلول NaNO_3 . هر دو شکل نقاط داده‌های آزمایشی و خطوط پیش‌بینی داده‌ها به وسیله مدل لانگمویر را نشان می‌دهند.

در pHهای کمتر از نقطه صفر بار الکتریکی (PZC) افزایش نمک بار مثبت را در سطح کانی‌ها افزایش می‌دهد. ولی در pHهای بالاتر از PZC موجب افزایش بار منفی می‌شود (Rahnamaie et al., 2006). از آنجا که نقطه صفر بار الکتریکی کلسایت در pH حدود ۱۰ است (Kosmulski, 2009)، می‌توان نتیجه گرفت که بخشی از اثر قدرت یونی روی افزایش جذب سطحی بور ناشی از افزایش بار مثبت سطح کانی است. علاوه بر این، افزایش قدرت یونی باعث کاهش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی سطح کانی می‌شود. کاهش ضخامت لایه دوگانه موجب نزدیک‌تر شدن مولکول بور یا آنیون بورات به سطح

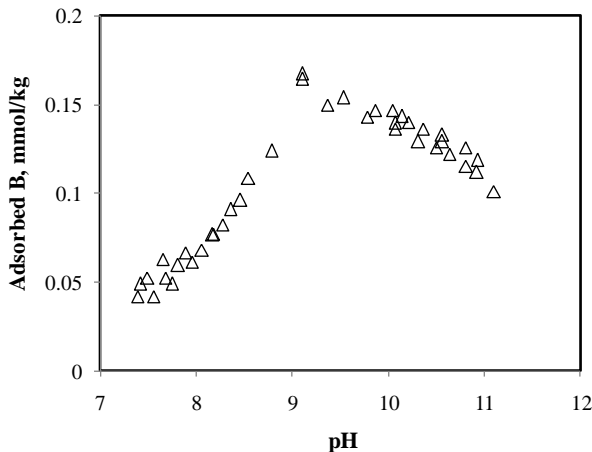
به دلیل تنوع در نوع گروه‌های عاملی روی سطح کانی (نظیر گروه‌های عاملی CO_3H و CaOH) کلسایت این احتمال وجود دارد که بور با انرژی متفاوتی جذب سطحی آن‌ها شود. به منظور بررسی اثر ناهمگونی سطح^۱، رابطه دوسطحی لانگمویر نیز روی داده‌های آزمایشی شکل ۱ الف برازش داده شد (Sposito, 1982). ضرایب محاسبه شده این مدل در جدول ۱ می‌آید. در این مدل فرض می‌شود که بور روی دو نوع سطح، که دارای نوع متفاوتی از گروه‌های عاملی هستند، جذب سطحی می‌شود. سطح اول دارای گروه عاملی با انرژی زیاد ولی دانسیته کم و سطح دوم دارای گروه عاملی با انرژی کمتر ولی دارای دانسیته بیشتر است. برازش مدل دوسطحی لانگمویر روی داده‌های آزمایشی نشان داد میانگین قدرت پیوندی (K) روی سطح اول در حدود شش مرتبه بیشتر از سطح دوم است. با توجه به همبستگی بالا بین ضرایب مدل (K و Γ_{max}) مقایسه دقیق‌تر را می‌توان با حاصل ضرب ضرایب انجام داد (Majidi et al., 2010). این محاسبه نیز نشان داد $K \times \Gamma_{max}$ سطح اول در حدود ۲٫۱ مرتبه بزرگ‌تر از سطح دوم است. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که بور احتمالاً روی دو مکان با انرژی متفاوت جذب سطحی می‌شود یا اینکه این تفاوت ناشی از تفاوت در مکانیزم جذب سطحی بور است. به عبارت دیگر، بخشی از بور ممکن است به صورت مولکولی B(OH)_3 و بخشی دیگر به صورت یونی B(OH)_4^- جذب سطحی شود. بررسی مکانیزم جذب سطحی بور به روش‌های اسپکتروسکوپی نیز مؤید تفاوت در گونه‌های جذب سطحی بور است (Su and Suarez, 1995, Xu and Peak, 2007).

اثر قدرت یونی بر جذب سطحی بور روی کلسایت

اثر قدرت یونی بر جذب سطحی بور روی کلسایت در سه سطح 0.01 ، 0.1 و 0.5 مولار نیترات سدیم اندازه‌گیری شد که نتایج آن در شکل ۱ ب می‌آید. ضرایب حاصل برازش مدل لانگمویر روی این داده‌ها در جدول ۲ می‌آید. داده‌های آزمایشی و پیش‌بینی مدل اثر قابل ملاحظه قدرت یونی محلول روی جذب سطحی بور را بیان می‌کنند. داده‌های آزمایشی نشان می‌دهد اثر نمک در غلظت‌های تعادلی پایین کم است. ولی با افزایش غلظت بور در محلول تعادلی به تدریج افزایش می‌یابد.

1. Surface Heterogeneity

مکانیزم جذب سطحی بور مشابه جذب سطحی H_4SiO_4 است (Hiemstra *et al.*, 2007). اما با مکانیسم جذب سطحی سایر آنیون‌ها مانند فسفات (Rahnemaie *et al.*, 2007) و آرسنات (Manning and Goldberg, 1996) متفاوت است.



شکل ۲. هم‌دماهای جذب سطحی بور روی کلسایت تابعی از pH محلول در غلظت $0.01 M Ca(NO_3)_2$

هم‌دماهای رهاسازی بور روی کلسایت

هم‌دماهای رهاسازی بور در دو سطح ۱۰۰ و ۲۰۰ گرم در لیتر کلسایت بررسی شد که نتایج آن در شکل ۳ می‌آید. داده‌ها نشان می‌دهد بخش عمده‌ای از بور جذب سطحی شده آزاد نشده است. در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر (معادل ۰/۹۳ میلی‌مولار) بور، میزان رهاسازی تجمعی در حدود ۲۱ تا ۳۹ درصد بود که بخش عمده آن در مراحل اول و دوم صورت گرفت. هرچند درصد رهاسازی بور در مراحل ۳ و ۴ کاهش یافت، در هر چهار مرحله از روندی تدریجی تبعیت کرد (داده‌های درصد رهاسازی سطحی نشان داده نشده‌اند).

هم‌دماهای رهاسازی نشان می‌دهد بعضی واکنش‌های دخیل در فرآیند جذب سطحی ممکن است برگشت‌ناپذیر یا خیلی کند باشد (Elrashidi and O'Connor, 1982). جذب سطحی درون‌کره‌ای ناشی از تبادل بورات با کربنات یا رسوب بور با کلسیم در سطح یا داخل شبکه کلسایت ممکن است از علل پدیده پسماند باشند.

میزان اختلاف بین هم‌دماهای جذب سطحی و رهاسازی بور را می‌توان به وسیله شاخص‌های مختلف، از جمله شاخص θ ، توصیف کرد (جدول ۳). مقادیر θ بالاتر از صفر بیانگر وجود پدیده پسماند است. صرف‌نظر از غلظت تعادلی بور، مقدار θ در حضور ۲۰۰ گرم در لیتر کلسایت بیشتر از مقدار آن در حضور ۱۰۰ گرم در لیتر به‌دست آمد. اما در هر دو حالت با افزایش

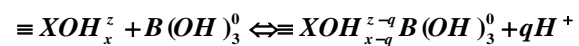
کلسایت و در نتیجه افزایش جذب سطحی آن می‌شود (Keren and Sparks, 1994). اثر مثبت قدرت یونی بر جذب سطحی بور نشان می‌دهد مکانیزم غالب جذب سطحی بور تشکیل کمپلکس‌های سطحی درون‌کره‌ای است (Goli *et al.*, 2011).

اثر pH بر جذب سطحی بور روی کلسایت

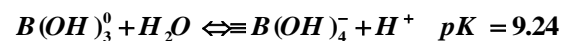
هم‌دماهای جذب سطحی بور روی کلسایت تابعی از pH تعادلی در غلظت اولیه ۰/۴۶ میلی‌مولار بور در شکل ۲ می‌آید. داده‌های آزمایشی نشان می‌دهد در pH نزدیک به ۷ میزان جذب سطحی بور حداقل است. سپس، با افزایش pH، میزان جذب سطحی بور تا pH حدود ۹/۲ افزایش می‌یابد. پس از آن از جذب سطحی بور به تدریج کاسته می‌شود.

محاسبه توزیع گونه‌های محلول بور در سیستمی مشابه با این آزمایش نشان داد در pH ۷ تقریباً ۹۹ درصد بور در محلول به شکل H_3BO_3 است. از نظر الکترواستاتیکی، سطح باردار کانی تمایل چندانی برای جذب سطحی مولکول غیر باردار H_3BO_3 ندارد. در pH بیشتر از ۷، H_3BO_3 به تدریج تفکیک و یون بورات تشکیل می‌شود؛ طوری که در pH‌های ۸ و ۸/۵ و ۹ به ترتیب فقط ۹۱ و ۸۳ و ۶۰ درصد بور به صورت H_3BO_3 است. بنابراین، با افزایش pH، جذب سطحی بور به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. در pH‌های بالاتر، این فرآیند در تقابل با پروتون‌زدایی از گروه‌های عاملی سطح کانی قرار می‌گیرد که پتانسیل بار سطحی برای جذب سطحی بور را کاهش می‌دهد. اثر متقابل این دو مکانیزم که موجب افزایش و سپس کاهش جذب سطحی بور روی کلسایت می‌شود در رابطه‌های ۶ و ۷ و ۸ ارائه شده است، مشابه با واکنش آن روی هیدروکسیدهای فلزات (Goli *et al.*, 2011). در این واکنش‌ها XOH نمادی از گروه‌های عاملی سطح کانی کلسایت است.

(رابطه ۶)



(رابطه ۷)



(رابطه ۸)



داده‌های آزمایشی شکل ۲ نشان می‌دهد pH حداکثر جذب سطحی بور ۹/۲ است. Goldberg and Forster (1991) نیز جذب سطحی بور روی کلسایت را بررسی کردند و دریافتند که حداکثر جذب سطحی بور در pH ۹/۶ صورت می‌گیرد. داده‌های آزمایشی شکل ۲ و ومعادله‌های یادشده نشان می‌دهد

مورد بررسی است (Oscarson and Hume, 1998). مقایسه مقادیر میانگین ضرایب توزیع بور \bar{K}_d در جدول ۴ می‌آید که در سیستم مورد مطالعه تمایل بور برای جذب سطحی روی کلسایت در غلظت‌های اولیه بیشتر است. بیشتر بودن \bar{K}_d به مفهوم تمایل بیشتر بور برای جذب سطحی روی کلسایت، وقتی تعادل از مسیر رهاسازی سطحی برقرار می‌شود، شناساگر پسماند تعریف شده است (Essington, 2004).

جدول ۴. میانگین ضرایب توزیع بور \bar{K}_d مربوط به داده‌های رهاسازی سطحی

غلظت اولیه بور (mM)	ضریب توزیع (L/kg)	
	۲٫۵	۵
۰٫۹۲	۱٫۰۳	۰٫۹۳
۱٫۸۵	۰٫۹۲	۰٫۸۰
۳٫۶۹	۰٫۶۴	۰٫۶۳
۵٫۵۴	۰٫۵۰	۰٫۳۵

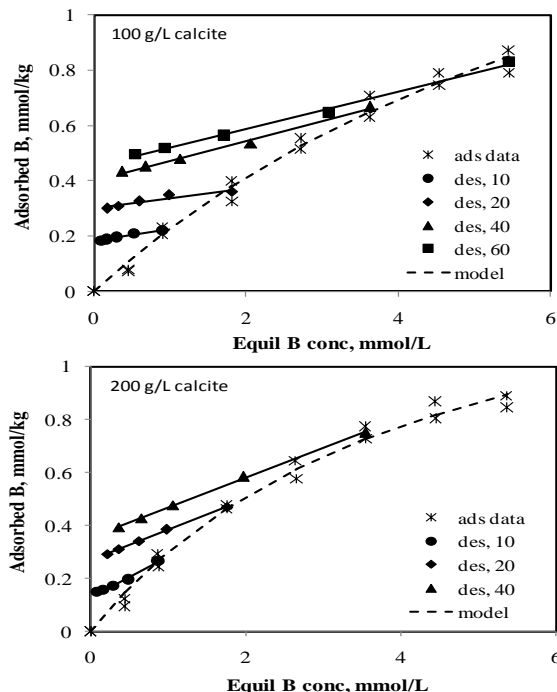
نتیجه‌گیری

هم‌دماهای جذب سطحی بور روی کلسایت نشان داد جذب سطحی بور با افزایش غلظت تعادلی آن به تدریج افزایش می‌یابد و در غلظت حدود ۲ میلی‌مول بر کیلوگرم به ماکزیمم مقدار می‌رسد که بسیار کمتر از ماکزیمم جذب سطحی مشاهده شده روی اکسیدها و کانی‌های رس آلومینوسیلیکاتی است. به عبارت دیگر، نقش کلسایت در کنترل اکتیویته بور در فاز محلول بسیار ضعیف است که احتمالاً ناشی از سطح ویژه کوچک آن در مقایسه با سایر کانی‌هاست. داده‌های آزمایشی همچنین نشان داد ماکزیمم جذب سطحی بور در pH حدود ۹٫۲ است که تقریباً مشابه سایر ذرات کلونیدی است. علاوه بر این، بررسی اثر قدرت یونی نشان داد افزایش غلظت املاح موجب افزایش شدید جذب سطحی بور می‌شود. دو نکته اخیر نشان می‌دهد در پروژه‌های اصلاح خاک، اصلاح pH و آب‌شویی موجب کاهش ظرفیت جذب سطحی خاک می‌شود. بنابراین فرآیند اصلاحی را تشدید می‌کند. هم‌دماهای رهاسازی نیز نشان داد اگرچه بین جذب سطحی و رهاسازی بور روی کلسایت پسماند قابل توجهی مشاهده می‌شود، بور جذب سطحی شده در مقایسه با سایر یون‌ها به‌سهولت از سطح کلسایت آزاد می‌شود.

REFERENCES

Alexandratos, V. G., Elzinga, E. J., and Reeder, R. J. (2007). Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption

and incorporation mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(17), 4172-4187.



شکل ۲. هم‌دماهای رهاسازی بور در دو غلظت ۱۰۰ و ۲۰۰ گرم در لیتر کلسایت در محلول زمینه ۰.۰۱ M Ca(NO₃)₂ در مقایسه با هم‌دماهای جذب سطحی

جدول ۳. مقادیر شاخص پسماند θ بور در دو نسبت فاز جامد به محلول

غلظت اولیه بور (mmol)	غلظت کلسایت (g/L)	
	۱۰۰	۲۰۰
۰٫۹۲	۱۶٫۲۵	۳۰٫۵۸
۱٫۸۵	۱۹٫۴۵	۳۰٫۳۹
۳٫۶۹	۲۴٫۵۳	۳۹٫۱۷
۵٫۵۴	۲۹٫۵۶	۵۱٫۴۳

یکی دیگر از شاخص‌های مهم در بررسی پدیده پسماند ضریب توزیع (K_d) است. K_d شاخصی از میل ترکیبی کانی برای پیوند با یون یا مولکول مورد بررسی است. محاسبات نشان داد در غلظت‌های مختلف کلسایت مقدار K_d داده‌های جذب سطحی با افزایش غلظت تعادلی بور کاهش می‌یابد. کاهش مقدار K_d به میزان اشباع فاز جذب سطحی نسبت داده می‌شود و توصیف‌کننده رفتار غیر خطی جذب سطحی در محدوده غلظت

- Bingham, F. T. (1982). Boron. In: Page, A. L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis*. ASA, SSSA, Inc, Madison, WI, pp. 431-447.
- Donner, H. E. and Grossl, P. R. (2002). Carbonates and evaporates. J. B. Dixon (Ed.). *Soil mineralogy with enviromental applications* Madison, Wisconsin, USA, Soil Science Society of America, Inc.
- Elrashidi, M. A. and O'Connor, G. A. (1982). Boron sorption and desorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 46(1), 27-31.
- Eriksson, R., Merta, J., and Rosenholm, J. B. (2007). The calcite/water interface 1. Surface charge in indifferent electrolyte media and influence of low molecular-weight polyelectrolyte. *Journal of Colloid and Interface Science*, 313, 184-193.
- Eriksson, R., Merta, J., and Rosenholm, J. B. (2008). The calcite/water interface 2. Effect of added lattice ions on the charge properties and adsorption of sodium polyacrylate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326, 396-402.
- Essington, M. E. (2004). *Soil and water chemistry*. Boca Raton, Florida, CRC Press.
- Goldberg, S. (1993). Chemistry and mineralogy of boron in soils. U. C. Gupta (Ed.). *Boron and its role in crop production*. (344) Boca Raton, USA, CRC Press.
- Goldberg, S. (1997). Reactions of boron with soils. *Plant And Soil*, 193(1-2), 35-48.
- Goldberg, S. and Forster, H. S. (1991). Boron sorption on calcareous soils and reference calcites. *Soil Science*, 152(4), 304-310.
- Goli, E., Rahnemaie, R., Hiemstra, T., and Malakouti, M. J. (2011). The interaction of boron with goethite: Experiments and cd-music modeling. *Chemosphere*, 82(10), 1475-1481.
- Hassani, A., Rahnemaie, R., and Malakouti, M. J. (2011). Effect of calcium carbonate and ionic strength on boron adsorption in calcareous soils. *Iranian Journal of Soil Research*, 24(2), 117-126, (In Farsi).
- Hiemstra, T., Barnett, M. O., and van Riemsdijk, W. H. (2007). Interaction of silicic acid with goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, 8-17.
- Keren, R. and Sparks, D. L. (1994). Effects of ph and ionic strength on boron adsorption by pyrophyllite. *Soil Science Society of America Journal*, 58, 1095-1100.
- Kosmulski, M. (2009). Ph-dependentsurface charging and points of zero charge. 5. Update and new approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337, 439-448.
- Ma, L., Southwick, L. M., Willis, G. H., and Selim, H. M. (1993). Hysteresis characteristics of atrazine adsorption-desorption by a Sharkey soil. *Weed Science*, 41, 627-633.
- Majidi, A. and Malakouti, M. J. (2007). Study of boron toxicity in fruits gardens near uremia lake. Tehran, Iran, Department of Soil Science, Tarbiat Modares University , (In Farsi).
- Majidi, A., Rahnemaie, R., Hassani, A., and Malakouti, M. J. (2010). Adsorption and desorption processes of boron in calcareous soils. *Chemosphere*, 80(7), 733-739.
- Manning, B. A. and Goldberg, S. (1996). Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. *Clays and Clay Minerals*, 44, 609-623.
- Opiso, E., Sato, T., and Yoneda, T. (2009). Adsorption and co-precipitation behavior of arsenate, chromate, selenate and boric acid with synthetic allophane-like materials. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 79-86.
- Oscarson, D. W. and Hume, H. B. (1998). Effect of the solid/liquid ratio on the sorption of sr^{2+} and cs^{2+} on bentonite. E. A. Jenne (Ed.). *Adsorption of metals by geomedia: Variables, mechanisms and model applications* San Diego, USA, Academic Press.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., and van Riemsdijk, W. H. (2006). A new surface structural approach to ion adsorption: Tracing the location of electrolyte ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293(2), 312-321.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., and van Riemsdijk, W. H. (2007). Geometry, charge distribution, and surface speciation of phosphate on goethite. *Langmuir*, 23, 3680-3689.
- Rashid, A. (2006). *Boron deficiency in soils and crops of pakistan, diagnosis and managment*. Islamabad, Pakistan, Pakistan Agricultural Research Council.
- Shirvani, M., Kalbasi, M., Shariatmadari, H., Nourbakhsh, F., and Najafi, B. (2006). Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: Isotherm hysteresis. *Chemosphere*, 65, 2178-2184.
- Sposito, G. (1982). On the use of the Langmuir equation in interpretation of "adsorption" phenomena: 2. The "two-surface" langmuir equation. *Soil Science Society of America Journal*, 46, 1147-1152.
- Su, C. and Suarez, D. L. (1995). Coordination of adsorbed boron: A FTIR spectroscopic study. *Environmental Science and Technology*, 29, 302-311.
- Xu, D. N. and Peak, D. (2007). Adsorption of boric acid on pure and humic acid coated am-Al(OH)(3): A boron K-edge XANES study. *Environmental Science & Technology*, 41(3), 903-908.