



هم دماهای جذب و واجذب بور در کلسایت

عزیز مجیدی، رسول راهنمایی و محمد جعفر ملکوتی

1- استادیار پژوهش مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی آذربایجان غربی

2- استادیار گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه تربیت مدرس

3- استاد گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه تربیت مدرس.

پست الکترونیکی: Az.majidi89@gmail.com

چکیده

هدف از تحقیق حاضر، بررسی جذب و واجذب بور در کلسایت بود. در این تحقیق هم دماهای جذب و واجذب بور، اثرات نسبت فاز جامد به محلول، تغییر قدرت یونی و pH محلول بر فرآیند جذب بور مورد بررسی قرار گرفت. مقدار جذب بور با افزایش نسبت فاز جامد به محلول افزایش یافت. افزایش قدرت یونی محلول باعث افزایش مقدار بور جذب شده گردید. جذب بور با افزایش pH در محدوده 7/5 تا 9 افزایش یافت و مقدار آن در pH 9/2 به حداکثر رسیده و سپس کاهش یافت. 20/80 و 39/04 درصد کل بور جذب شده طی چهار مرحله بترتیب در نسبت های 0/1 و 0/2 فاز جامد به محلول واجذب گردیدند.

کلمات کلیدی: بور، جذب، کلسایت، واجذب.

مقدمه

بور (B) یکی از عناصر مهم در تغذیه گیاهان بوده و کمبود یا زیادی آن در بسیاری از خاک های خشک و نیمه خشک گزارش شده است (Rashid, 2006). توزیع دینامیک بور بین فازهای جامد و محلول در خاک، کمبود یا سمیت آن را برای گیاهان تعیین می کند. با توجه به این که 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 خاک کنترل می کند (Goldberg, 1993). کلسایت شکل پایدار کربنات کلسیم در خاک های مناطق خشک و نیمه خشک بوده و یکی از مهمترین کانی های جذب کننده عناصر در این خاک ها محسوب می گردند (Donner and Grossl, 2002). اهمیت آن علاوه بر میل ترکیبی نسبتاً زیاد با عناصر، به دلیل حلالیت و رسوب گذاری نسبتاً سریع و وابستگی حلالیت آن به فشار جزئی CO₂ اتمسفری و pH محلول می باشد. pH بیشتر خاک های آهکی نسبتاً قلیائی بوده و به وسیله برهم کنش بین کلسایت، کلسیم محلول و فشار جزئی گاز دی اکسید کربن تنظیم می شود (Lindsay, 1979). کلسایت به صورت یک مخزن مهم برای جذب بور در خاک های آهکی عمل می کند (Goldberg, 1997). Majidi و همکاران (2010) دریافتند که حذف کربنات کلسیم از خاک (کربنات کلسیم معادل 18 درصد)، منجر به کاهش جذب بور به میزان 35 درصد گردید (Majidi et al., 2010). کاهش جذب بور ناشی از حذف کربنات های کلسیم، توسط Goldberg و Forster (1991) نیز گزارش شده است. آنان دریافتند که حذف کربنات های کلسیم از خاک هائی با 13 تا 15 درصد کربنات کلسیم، منجر به کاهش جذب بور در خاک به ترتیب به میزان 15 و 35 درصد گردید (Goldberg and Forster, 1991). در واقع یافته های مذکور بیانگر نقش مهم کربنات های کلسیم در جذب بور در خاک های آهکی است. Goldberg (1997) اظهار داشت که ابقای بور توسط کلسایت از طریق مکانیسم جذب بوده که می تواند به صورت تبادل لیگاندی با یون کربنات در سطح کلسایت صورت گیرد. بنابراین، انتظار می رود که کانی کلسایت نقش مهمی را در فرآیند جذب و واجذب بور در خاک های آهکی بر عهده داشته باشد. تحت چنین شرایطی کمی کردن جزئیات واکنش های جذب و واجذب بور توسط کانی



مذکور و بررسی اثرات نسبت های فاز جامد به محلول، قدرت یونی محلول و pH، برای درک عمیق تر رفتار شیمیایی بور در خاک های آهکی بسیار حائز اهمیت است. چنین شناختی می تواند برای برآورد مقادیر مصرف متعادل کودهای حاوی بور، مدیریت آبهای آبیاری محتوی مقادیر سمی این عنصر و اصلاح خاک های مواجهه با مسمومیت بور مفید باشد.

مواد و روشها

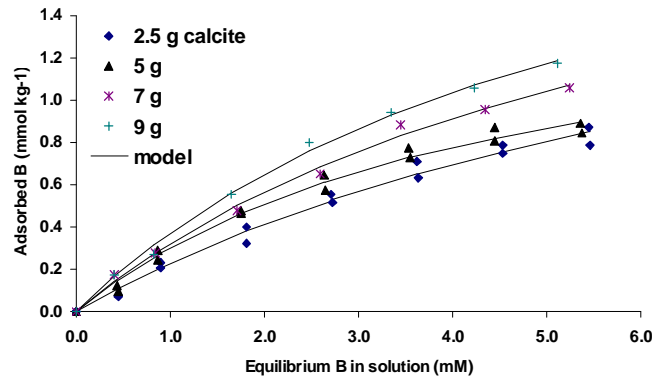
از کانی کلسایت ساخت شرکت BDH با سطح ویژه $0/8 \pm 1$ متر مربع بر گرم در آزمایش های جذب و واجذب سطحی استفاده گردید. کلیه آزمایش های مربوط به هم دماهای جذب سطحی و واجذب بور در کلسایت به روش پیمانه ای در دو تکرار به انجام رسید. این آزمایش ها تابعی از غلظت تعادلی بور در pH و قدرت یونی ثابت اندازه گیری شدند. بدین منظور به $2/5$ ، 5 ، 7 و 9 گرم کلسایت 25 میلی لیتر محلول درجه بندی شده صفر تا $5/54$ میلی مولار بور در 10 میلی مولار نیترات کلسیم اضافه گردیدند. سوسپانسون ها به مدت 20 ساعت (زمان تعادل) در درجه حرارت ثابت 25°C در شیکر انکوباتور رفت و برگشتی با 180 دور در دقیقه به هم زده شدند. پس از سانتریفوژ کردن (5000 دور به مدت 15 دقیقه، 25°C) 10 میلی لیتر از محلول روئی برداشت گردید و با کاغذ واتمن 42 صاف شد. غلظت بور در محلول صاف شده با استفاده از روش رنگ سنجی آزومتین H اندازه گیری گردید. pH تعادلی در باقیمانده سوسپانسیون اندازه گیری شد. به منظور بررسی اثرات قدرت یونی محلول بر فرآیند جذب سطحی و واجذب بور، هم دماهای آن در سه سطح $0/01$ ، $0/05$ و $0/5$ مولار نیترات سدیم در محلول زمین 10 میلی مولار نیترات کلسیم و در دامنه غلظت صفر تا $5/54$ میلی مولار بور مشابه روش بالا اندازه گیری گردید. علاوه بر این، همدمای جذب سطحی بور توسط کلسایت به عنوان تابعی از pH (*Sorption envelope*) تعادلی نیز اندازه گیری گردید. در این آزمایش، به 5 گرم کلسایت، 25 میلی لیتر محلول $0/46$ میلی مولار بور در 10 میلی مولار نیترات کلسیم اضافه شد. pH سوسپانسیون ها با استفاده از اسید نیتریک یا هیدروکسید سدیم 10 میلی مولار در محدوده $7/5$ تا $11/5$ تنظیم شد. سایر مراحل آزمایش مشابه روش مندرج در مورد هم دماهای جذب بور به انجام رسید. بررسی های مربوط به هم دماهای واجذب در آزمایش های مربوط به مقادیر کلسایت $2/5$ و 5 گرم کلسایت تداوم یافت. برای انجام آزمایش های مذکور، 10 میلی لیتر محلول برداشت شده از هر یک از سوسپانسون های دارای غلظت اولیه $0/92$ ، $1/85$ ، $3/69$ و $5/54$ میلی مولار بور با 10 میلی لیتر از محلول 10 میلی مولار نیترات کلسیم عاری از بور جایگزین گردید. سپس مجدداً به مدت 20 ساعت در دمای 25 درجه سانتی گراد در شیکر انکوباتور به هم زده شدند. پس از سانتریفوژ کردن (5000 دور به مدت 15 دقیقه، 25°C) 10 میلی لیتر از محلول روئی برداشت گردید و با استفاده از کاغذ واتمن 42 صاف شد. این فرآیند (اضافه کردن نیترات کلسیم، به هم زدن، سانتریفوژ کردن و عصاره گیری) چهار مرتبه تکرار گردید. غلظت بور جذب سطحی شده از اختلاف غلظت تعادلی بور و غلظت اولیه آن محاسبه گردید. غلظت بور واجذب شده نیز از اختلاف غلظت تعادلی بور در هر مرحله نسبت به غلظت تعادلی بور در مرحله قبل از آن تقسیم بر $1/67$ (نسبت رقت) محاسبه شد. در این تحقیق، به منظور برآزش رفتار جذب و واجذب بور در کانی کلسایت معادله یک سطحی لانگمویر مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج و بحث

جذب بور در کلسایت: نتایج مربوط به هم دماهای جذب بور در نسبت های متفاوت فاز جامد به محلول در شکل یک آورده شده است. در این نمودار، مقدار بور جذب شده به عنوان تابعی از غلظت تعادلی بور نشان داده شده



است. در مراحل اولیه مقدار جذب بور توسط سطح کلسایت زیاد بوده و با افزایش غلظت بور در محلول، مقدار افزایش آن کاهش یافت.



شکل 1- هم دماهای جذب بور و برازش معادله لانگمویر به عنوان تابعی از نسبت فاز جامد به محلول در کلسایت

نتایج نشان داد که مقدار بور جذب شده توسط کانی، تابعی از نسبت فاز جامد به محلول بوده و با افزایش این نسبت میزان جذب بور افزایش نشان داد (شکل 1). به عبارت دیگر غلظت بور در محلول تعادلی، با افزایش سطح ویژه کلسایت کاهش یافت. این امر بیانگر آن است که جذب بور با فرآیند های سطح شامل جذب سطحی یا رسوب در سطح مرتبط می باشد. Hobbs و Reardon (1999) معتقدند که این مکانیزم ها نمی تواند با اندازه گیری تغییر در ترکیب محلول شناسائی شوند، با این وجود جذب بور توسط کلسایت را به دو جزء واکنش های سریع و کند جزء بندی کردند و پدیده جذب سریع را به عنوان پدیده جذب سطحی و جذب کند را به عنوان رسوب در سطح تفسیر نمودند (Hobbs and Reardon, 1999).

تاثیر قدرت یونی محلول بر فرآیند جذب بور در کلسایت: داده های آزمایشی و پیش بینی مدل لانگمویر، تاثیر قابل ملاحظه غلظت های نمک را بر روی جذب بور مشخص نمود. در آزمایش مذکور، اثرات نمک در غلظت های پائین تعادلی کم بود، ولی با افزایش غلظت بور در محلول تعادلی به تدریج افزایش قابل توجهی یافت. اثر مثبت غلظت نمک بر جذب سطحی بور می تواند به دلیل غربال بهتر بار های سطحی وابسته به pH در کانی باشد (Rahnemaie *et al.*, 2006b). علاوه بر موارد مذکور، باید در نظر داشت که افزایش غلظت نمک محلول باعث کاهش ضخامت لایه پخشیده در اطراف کانی نیز می گردد. کاهش در ضخامت لایه پخشیده نیروی دافعه الکترواستاتیکی را کاهش داده و امکان نزدیک شدن آنیون های بور به سطح کلسایت افزایش می یابد و در واقع امکان جذب بیشتر آنها توسط سطح کانی افزایش می یابد (Keren and Sparks, 1994).

تاثیر pH محلول بر فرآیند جذب بور در کلسایت: در pH های پائین و نزدیک به هفت میزان جذب سطحی بور خیلی اندک بود. با افزایش pH، میزان جذب بور نیز افزایش یافته و این روند افزایش تا pH حدود 9/2 ادامه یافت و پس از آن جذب بور با یک کاهش تدریجی همراه بود. Foster و Goldberg (1991) جذب بور توسط کلسایت را در محلولی با مقادیر pH در محدوده 6 تا 11 مورد بررسی قرار داده و دریافتند که حداکثر جذب بور معادل 7 میلی گرم در کیلو گرم کلسایت، در pH معادل 9/6 صورت گرفت.

واجذب بور در کلسایت: واجذب تجمعی بور از نمونه های کلسایت در محدوده 20/80 تا 39/04 درصد برای 10 میلی گرم در لیتر بور اولیه محلول در طی چهار مرحله واجذب متفاوت بودند. بخش عمده بور واجذب شده در دو



نسبت فاز جامد به محلول در مراحل اول و دوم صورت گرفت. هرچند که درصد بور واجذب در مراحل سه و چهار کاهش یافت، ولی در تمامی حالات فوق کاهش واجذب با پیشرفت مراحل واجذب نسبتاً از یک روند تدریجی تبعیت نمود(داده ها نشان داده نشده اند). نتایج آزمایش نشان داد که بخش عمده ای از بور جذب شده واجذب نگردیده بلکه بخش عمده آن توسط کانی کلسایت به صورت برگشت ناپذیری جذب گردیده اند. همچنین با افزایش نسبت فاز جامد به محلول، مقادیر بور واجذب شده افزایش نشان داد بطور کلی مقدار بور ابقاء شده توسط کلسایت در تمامی غلظت های اولیه بور در این آزمایش بر مبنای هم دماهای جذب در مقایسه با هم دماهای واجذب کمتر بود. این امر نشان دهنده این واقعیت است که بعضی از واکنش های دخیل در فرآیند های جذب ممکن است برگشت ناپذیر و یا با برگشت پذیری خیلی کند باشند (Elrashidi and OConnor, 1982). به نظر می رسد جذب سطحی درون کره ای به صورت تبادل لیگاندی بورات با کربنات ویا فرآیند های هسته زائی و رسوب شیمیائی بور با عنصر کلسیم در سطح یا داخل شبکه کلسایت با افزایش غلظت بور در محلول افزایش یافته و ممکن است از علل عمده پدیده پسماند مشاهده شده باشند.

منابع

- Donner, H.E., and P.R. Grossl. 2002. Carbonates and evaporates. . p. 199-226. In: Dixon, J. B. (ed.) Soil Mineralogy with Enviromental Applications, 1st ed. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Elrashidi, M.A., and G.A. OConnor. 1982. Boron sorption and desorption in soils. Soil Science Society of America Journal 46:27-31.
- Goldberg, S. 1993. Chemistry and mineralogy of boron in soils. In Boron and Its Role in Crop Production. Ed. U C Gupta. pp 344.CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
- Goldberg, S. 1997. Reactions of boron with soils. Plant And Soil 193:35-48.
- Goldberg, S., and H.S. Forster. 1991. Boron Sorption on Calcareous Soils and Reference Calcites. Soil Science 152:304-310.
- Hobbs, M.Y., and E.J. Reardon. 1999. Effect of pH on boron coprecipitation by calcite: further evidence for nonequilibrium partitioning of trace elements. Geochimica et Cosmochimica Acta 63:1013-1021.
- Keren, R., and D.L. Sparks. 1994. Effects of pH and ionic strength on Boron adsorption by Pyrophyllite. Soil Science Society of America Journal 58:1095-1100.
- Lindsay, W.L. 1979. Chemical Equilibria in Soils. John Wiley and Sons, Inc. USA.
- Majidi, A., R. Rahnemaie, A. Hassani, and M.J. Malakouti. 2010. Adsorption and Desorption Processes of Boron in Calcareous Soils. Chemosphere (Article in press).
- Rahnemaie, R., T. Hiemstra, and W.H. van Riemsdijk. 2006b. Inner- and outer-sphere complexation of ions at the goethite-solution interface. Journal of Colloid and Interface Science 297:379-388.
- Rashid, A. 2006. Boron deficiency in soils and crops of Pakistan, diagnosis and managment. Pakistan Agricultural Research Council. Islamabad, Pakistan.
- Sposito, G. 1982. On the use of the Langmuir equation in interpretation of "adsorption" phenomena: 2. The " two-surface" Langmuir equation. Soil Sci. Soc. Am. J. 46:1147-1152.