



مدل سازی برهمکنش جذب سطحی بور روی گئوتایت

اسماعیل گلی کلانپا¹، رسول راهنمایی² و محمد جعفر ملکوتی²

1- استادیار گروه علوم خاک دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل (goli@modares.ac.ir or egolik59@gmail.com)

2- استادیار و استاد گروه خاکشناسی دانشگاه تربیت مدرس (نویسنده مسئول،

rasoul.rahnemaie@modares.ac.ir)

چکیده

زیست‌فرآهمی و پویایی بور در خاک تابعی از واکنش آن با اجزاء خاک نظیر گئوتایت است. در این پژوهش، جذب سطحی بور روی گئوتایت تابعی از pH، قدرت یونی و غلظت بور مطالعه و با استفاده از مدل تشکیل کمپلکس چند مکانی (CD-MUSIC) مدل سازی شد. نتایج نشان داد که جذب سطحی بور روی گئوتایت با افزایش pH افزایش و در pH حدود 8-9 به ماکزیمم مقدار می‌رسد و سپس با افزایش pH با شیب تندی کاهش می‌یابد. مدل سازی داده‌ها نشان داد که مدل CD-MUSIC قادر است جذب سطحی بور روی گئوتایت را با موفقیت توصیف کند. بر اساس محاسبات مدل، بور عمدتاً با تشکیل کمپلکس تری‌گوناال بایدندیت جذب سطحی می‌شود که این نتیجه در انطباق با مشاهدات اسپکتروسکوپی است.

کلمات کلیدی: بور - گئوتایت - جذب سطحی - خاک - مدل CD-MUSIC

1- مقدمه:

بور یکی از عناصر غذایی ضروری برای رشد گیاهان و حیوانات است. این عنصر، در خاک، رسوبات و سایر اکوسیستم‌های طبیعی نسبتاً پویا است. پویایی نسبتاً زیاد بور منجر به بروز سمیت و کمبود آن برای گیاه (بسته به نوع آن) می‌شود (Adriano, 1986). واکنش‌های جذب سطحی-رها سازی یکی از مهمترین فرآیندهای کنترل کننده پویایی، زیست‌فرآهمی و توزیع بور در خاک هستند. مطالعات مختلفی در زمینه جذب سطحی بور بر روی خاک و اجزاء آن مانند کانی‌های رسی و اکسیدهای آمورف و کریستالی آهن و آلومینیوم صورت گرفته است (Elrashidi and O'Connor 2007; Xu and Peak 2007; Yermiyahu, Keren et al. 1995; Lemarchand, Schott et al. 2007; 1982). مطالعات اولیه نشان داده است که اکسیدهای فلزی از جمله گئوتایت ($\alpha\text{-FeOOH}$) (فرم پایدار و متداول اکسید آهن در خاک با میل ترکیبی زیادی برای جذب سطحی اکسی‌آنیون‌ها) بدلیل سطح ویژه بالا نقش مهم‌تری در رفتار جذب سطحی بور بازی می‌کنند (Bingham, Page et al. 1971; Elrashidi and O'Connor 1982).

در گذشته، جذب سطحی بور روی گئوتایت با استفاده از مدل‌های تجربی (لانگمویر یا فروندلیچ) (Meyer and Goldberg 1999) و مدل‌های کمپلکس سطحی نظیر CC (Goldberg 1999) و TL (Goldberg 2005) مطالعه شده است. علی‌رغم سادگی معادلات تجربی، پارامترهای مشتق شده از آنها فقط در شرایط انجام آزمایش معتبر هستند. برای رفع این محدودیت، مدل‌های پایه شیمیایی توسعه یافته و برای توصیف جذب سطحی یون‌ها روی سطح فاز جامد استفاده شده‌اند. در این مدل‌ها فرض می‌شود که یون‌های جذب سطحی شده با محل‌های باردار سطح تشکیل کمپلکس می‌دهند. در این مدل‌ها، ساختار سطح کانی و کمپلکس‌های جذب سطحی شده در نظر گرفته می‌شود که یون‌ها به صورت بار نقطه‌ای در نظر گرفته شده و اثر ناهمگنی سطح نیز در نظر گرفته نشده است. به منظور رفع این مشکلات، اثر ناهمگنی سطح و توزیع فضایی بار به ترتیب بوسیله مدل‌های کمپلکسیشن



سطحی چند مکانی (MUSIC) (Hiemstra, Van Riemsdijk et al. 1989) و توزیع بار (CD) (Hiemstra and Van Riemsdijk 1996) در تجزیه و تحلیل داده‌ها در نظر گرفته شده است. یکی دیگر از مزیت‌های مدل‌های شیمیایی از جمله مدل CD-MUSIC (ترکیب مدل CD و MUSCI) امکان استفاده از گونه‌های سطحی تایید شده توسط اسپکتروسکوپی در مدل‌سازی است. بنابراین لازم است که از مدل‌هایی با مبنای تئوری قوی‌تر و کاربرپذیری بیشتر نظیر CD-MUSIC به منظور توصیف داده‌های جذب سطحی بور روی گئوتایت استفاده شود. بنابراین، در این تحقیق جذب سطحی بور روی گئوتایت تابعی از pH، قدرت یونی و غلظت اولیه بور در سیستم تک یونی مطالعه و داده‌های جذب سطحی بور با استفاده از مدل مکانیستیکی CD-MUSIC به منظور کمی کردن داده‌های آزمایشگاهی، تفسیر میکروسکوپی داده‌های جذب سطحی بور و بررسی قابل تعمیم بودن آن‌ها مدل‌سازی شد.

2- مواد و روشها

2-1- **تهیه محلولها:** از مواد شیمیایی مرک (p.a.) در انجام آزمایش‌ها استفاده شد. برای جلوگیری از آلودگی محلول‌ها به کربنات، همه محلول‌های شیمیایی در اتمسفر گاز N_2 تهیه و برای جلوگیری از آلودگی به سیلیسیم و بور در ظروف پلی‌اتیلنی یا پلی پروپیلنی برای مدت زمان کوتاهی نگهداری شدند. بر همین اساس، همه آزمایش‌ها در لوله‌های پلی‌اتیلنی و در اتمسفر گاز نیتروژن انجام شدند. برای تهیه محلول‌ها از آب مقطر دوبار تقطیر ($EC \sim 1.5 \mu s/m$) و عاری از CO_2 استفاده شد. محلولهای سود در داخل دسیکاتور دارای ستون جذب کننده CO_2 نگهداری شدند.

2-2- **ساخت گئوتایت:** سوسپانسیون گئوتایت بر اساس روش Atkinson و همکاران (1967) ساخته شد (Atkinson, Posner et al. 1967). بدین منظور، محلول 0/5 مولار نیترات آهن ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) به آرامی با سدیم هیدروکسید 2/5 مولار تا $pH=12$ در ظرف پلی‌اتیلنی تیتیر شد. سوسپانسیون حدود 110 ساعت در آون در دمای $60^\circ C$ نگهداری و پس از سرد شدن به غشاء دیالیز (Spectra Pore 7) منتقل و تا کاهش هدایت الکتریکی (EC) آن به هدایت الکتریکی آب مقطر دیالیز گردید. گئوتایت دیالیز شده در یخچال نگهداری شد. به منظور حذف بی‌کربناتهای محلول و جذب سطحی شده، به نمونه‌ای از سوسپانسیون گئوتایت عاری از نمک به تدریج اسید نیتریک 1 مولار تا رسیدن به $pH \sim 5$ اضافه و به مدت 24 ساعت گاز N_2 به آن تزریق گردید. از این گئوتایت عاری از نمک و CO_2 در انجام آزمایش‌ها استفاده شد. سطح ویژه کانی با استفاده از روش BET، 98 متر مربع در گرم به دست آمد.

2-3- **ایزوترم‌های جذب سطحی بور:** جذب سطحی بور روی گئوتایت تابعی از pH تعادلی در چهار سطح بور (0/8، 0/4، 0/1 و 0/02 میلی‌مولار)، چهار سطح قدرت یونی (0/5، 0/1، 0/05 و 0/01 مولار نیترات سدیم) و سه غلظت 5، 6 و 10 گرم در لیتر کانی اندازه‌گیری شد (تحت شرایط گاز N_2) (حجم نهائی سوسپانسیون 20 میلی‌لیتر بود). تیوب‌ها به مدت 24 ساعت بهم‌زده شدند. بعد از سانتریفیوژ کردن، از محلول صاف رویی سوسپانسیون نمونه‌برداری و غلظت بور در محلول رویی سوسپانسیون با استفاده از روش آزومتین-H اندازه‌گیری شد (Bingham 1982). سپس سوسپانسیون مجدداً بهم‌زده شد و pH آن اندازه‌گیری گردید. مقدار یون جذب سطحی شده از تفاوت غلظت‌های اولیه و نهایی یون مورد نظر محاسبه گردید. غلظت تک تک اجزاء موجود در سیستم برای هر داده بطور جداگانه محاسبه و در مدل‌سازی داده‌های جذب سطحی مورد استفاده گرفت. pH سوسپانسیون با افزودن مقادیر مشخصی از محلول 0/10 مولار NaOH یا 0/05 مولار HNO_3 تنظیم گردید.

3- نتایج و بحث:

3-1- **رفتار باری گئوتایت:** رفتار باری گئوتایت تابعی از pH در قدرتهای یونی 0/02، 0/10 و 0/50 مولار $NaNO_3$ با استفاده از تیتراسیون اسید-باز اندازه‌گیری شد. نقطه صفر بار الکتریکی (PZC) کانی از تلاقی داده‌های تیتراسیون

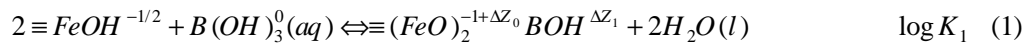


9/10 بدست آمد. داده‌های آزمایشی نشان می‌دهد که خالص بار کانی، در pH های کمتر از PZC مثبت است. با برازش مدل بر روی داده‌های آزمایشی ثابت تشکیل این واکنش‌ها و ظرفیت (Capacitance) صفحه داخلی (C_1) و بیرونی اشترن (C_2) محاسبه گردید ($C_1=C_2=0.92 \text{ F/m}^2$). دانسیته گروه‌های عاملی $\text{FeOH}^{-1/2}$ و $\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2}$ به ترتیب 3/45 و 2/70 سایت بر نانومتر مربع در نظر گرفته شد (Hiemstra, Venema et al. 1996). بر اساس مدل الکترواستاتیک اشترن توسعه یافته (ES) بار یونهای پروتون و الکتروولیت به ترتیب در سطح کانی (0-plane) و در صفحه الکترواستاتیک داخل لایه اشترن (1-plane) قرار می‌گیرد. ثابت تعادل ($\log K$) واکنش H^+ ، Na^+ و NO_3^- با گروه‌های عاملی سطحی به ترتیب برابر با 9/10، 0/61- و 8/66 تعیین گردید (برای اطلاعات بیشتر در زمینه نحوه تعیین پارامترها می‌توان به مقاله (Rahnemaie, Hiemstra et al. 2007) مراجعه کرد. از این پارامترها به عنوان ورودی ثابت در مدل‌سازی جذب سطحی بور استفاده خواهد شد.

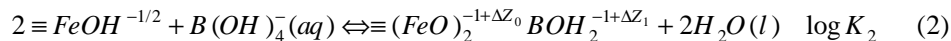
3-2- مدل‌سازی جذب سطحی بور روی گئوتایت تابعی از pH:

داده‌های جذب سطحی بور و غلظت تعادلی متناظر آنها تابعی از pH، قدرت یونی و غلظت اولیه بور در شکل 1 نشان داده شده است. جذب سطحی بور با افزایش pH زیاد شده و در pH حدود 8/50 به بیشترین مقدار رسیده است و سپس با افزایش pH کاهش یافته است (شکل 1).

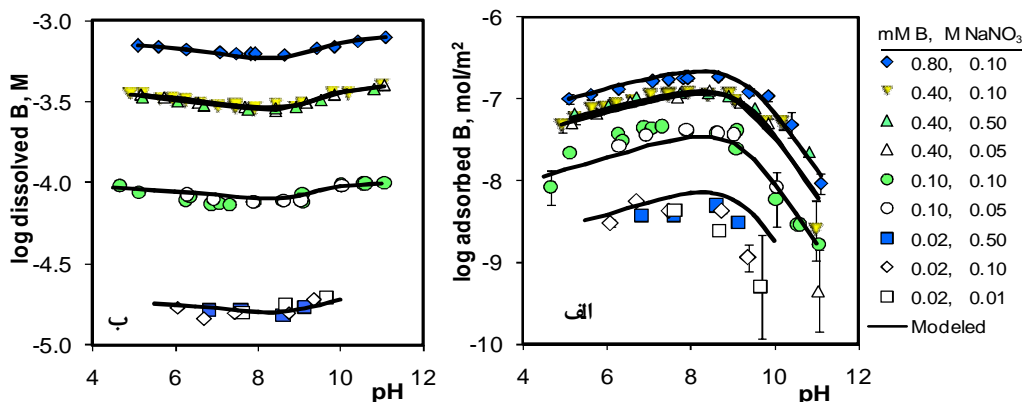
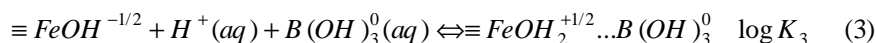
بر اساس مشاهدات اسپکتروسکوپی مدل‌سازی داده‌های جذب سطحی بور انجام شد. بر این اساس، سه نوع کمپلکس بور با سطح گئوتایت در نظر گرفته شد: کمپلکس درون کره‌ای تری‌گوناتل بایندنتیت (واکنش 1)، کمپلکس درون کره‌ای تتراهدرال بایندنتیت (واکنش 2)، و کمپلکس برون کره‌ای تری‌گوناتل (واکنش 3). واکنش مولکول خنثی بوریک اسید با گروه‌های سینگلی سطح را می‌توان به صورت زیر فرمول بندی کرد (واکنش 1):



که در آن، Δz_0 و Δz_1 به ترتیب تغییرات بار ناشی از جذب مولکول $\text{B}(\text{OH})_3^0$ در سطح کانی (0-plane) و صفحه داخلی لایه اشترن (1-plane) را نشان می‌دهد. در این واکنش $\Delta z_1 = -\Delta z_0$ و K_1 ثابت تعادل واکنش می‌باشد. توزیع گونه‌های بور در فاز محلول تابع pH است و افزایش pH منجر به تشکیل گونه آنیونی بورات می‌شود. واکنش این گونه با گروه‌های عامل سطحی را می‌توان بصورت زیر نوشت:



که در این رابطه $\Delta z_0 + \Delta z_1 = -1$ می‌باشد. علاوه بر کمپلکس درون کره‌ای، بور می‌تواند از طریق تشکیل کمپلکس برون کره‌ای (واکنش 3) نیز با سطح کانی واکنش دهد.



شکل 1 الف) لگاریتم جذب سطحی بور تابعی از pH روی گئوتایت در محلول NaNO₃. ب) لگاریتم غلظت تعادلی متناظر برای سیستم‌های مطالعه شده. خطوط با استفاده از ترکیب مدل CD-MUSIC با ES محاسبه شده‌اند. از پارامترهای ارائه شده در جداول 2 در محاسبات استفاده شده است.

بر اساس واکنش‌های 1 تا 3، به منظور مدل‌سازی لازم است پارامترهای مدل CD-MUSIC یعنی توزیع بار (ΔZ) و ثابت تعادل ($\log K$) واکنش‌ها محاسبه شوند. مقادیر توزیع بار از محاسبات شیمی کوانتوم محاسبه و فقط ثابت تشکیل واکنش‌ها برازش داده شدند (جدول 2). از نرم افزار ECOSAT در ترکیب با FIT بدین منظور استفاده شد. همانطوری که در شکل 1 نشان داده شده است، مدل CD-MUSIC به خوبی داده‌های جذب سطحی بور را در شرایط مختلف محیطی (قدرت یونی، pH، غلظت اولیه بور و غلظت گئوتایت) پیش‌بینی می‌کند.

جدول 2- مقادیر توزیع بار و ثابت تعادل کمپلکس‌های سطحی بور بدست آمده از مدل‌سازی داده‌های جذب سطحی بور با استفاده از مدل CD-MUSIC. ($R^2=0/91$ و $rmse=0/21$).

$\log K$	Δz_2	Δz_1	Δz_0	گونه سطحی
2/63±0/10	0	-0/18±0/01	+0/18±0/01	$\equiv(FeO)_2BOH$
6/35±0/40	0	-0/75±0/02	-0/25±0/02	$\equiv(FeO)_2B(OH)_2$
10/32±0/21	0	0	1/00	$FeOH_2^{+1/2} \dots B(OH)_3$

References:

- Atkinson, R., A. Posner, et al. (1967). Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.* **71**(3): 550-558.
- Bingham, F. T. (1982). Boron. *Methods of soil analysis*. A. L. Page, Madison, WI, ASA, SSSA Inc. **2**: 431-447.
- Bingham, F. T., A. L. Page, et al. (1971). Boron adsorption characteristics of selected amorphous soils from Mexico and Hawaii. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **33**: 546-550.
- Elrashidi, M. and G. O'Connor (1982). Boron sorption and desorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **46**: 27-31.
- Elrashidi, M. A. and G. A. O'Connor (1982). Boron sorption and desorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **46**: 27-31.
- Goldberg, S. (1999). Reanalysis of boron adsorption on soils and soil minerals using the constant capacitance model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **63**(4): 823.
- Goldberg, S. (2005). Inconsistency in the triple layer model description of ionic strength dependent boron adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **285**(2): 509-17.



- Hiemstra, T. and W. H. Van Riemsdijk (1996). A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution (CD) model. *J. Colloid Interface Sci.* **179**(2): 488-508.
- Hiemstra, T., W. H. Van Riemsdijk, et al. (1989). Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr) oxides: A new approach: I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants. *J. Colloid Interface Sci.* **133**(1): 91-104.
- Hiemstra, T., P. Venema, et al. (1996). Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: The bond valence principle. *J. Colloid Interface Sci.* **184**(2): 680-692.
- Lemarchand, E., J. Schott, et al. (2005). Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**: 3519-3335.
- Lemarchand, E., J. Schott, et al. (2007). How surface complexes impact boron isotope fractionation: Evidence from Fe and Mn oxides sorption experiments. *Earth Planet. Sci. Lett.* **260**(1-2): 277-296.
- Meyer, M. L. and P. R. Bloom (1997). Boric and silicic acid adsorption and desorption by a humic acid. *J. Environ. Qual.* **26**(1): 63.
- Rahnemaie, R., T. Hiemstra, et al. (2007). Carbonate adsorption on goethite in competition with phosphate. *J. Colloid Interface Sci.* **315**(2): 415-25.
- Xu, D. and D. Peak (1997). Adsorption of boric acid on pure and humic acid coated am-Al (OH) 3: A boron K-edge XANES study. *Environ. Sci. Technol.* **41**(3): 903.
- Yermiyahu, U., R. Keren, et al. (1995). Boron sorption by soil in the presence of composted organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **59**(2): 405.