

جذب سطحی بور به وسیله کانی بیوتیت: اثر pH، قدرت یونی و ماهیت محلول زمینه

فریده زارع پور^۱ و *محسن حمیدپور^۲

^۱ دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشگاه ولی عصر رفسنجان، آدانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه ولی عصر رفسنجان

تاریخ دریافت: ۹۳/۹/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۹۴/۲/۲۰

چکیده

سابقه و هدف: بور یکی از عناصر ضروری برای رشد گیاه می باشد. غلظت بور در آب آبیاری و در خاک نقش مهمی بر خصوصیات کمی و کیفی گیاه دارد. دامنه بین کمبود و سمیت این عنصر در گیاهان نسبت به عناصر غذایی دیگر، بسیار نزدیک به هم است. اگر غلظت بور در گیاه کمی بیش تر از حد مورد نیاز گیاه باشد، علائم سمیت آن در گیاه ظاهر می شود. مطالعه عوامل مؤثر بر جذب سطحی بور توسط کانی های متداول در خاک های مناطق خشک و نیمه خشک می تواند در اصلاح و مدیریت خاک های مبتلا به سمیت بور دارای اهمیت باشد. هدف از این پژوهش بررسی عوامل مؤثر بر رفتار جذبی بور توسط کانی بیوتیت بود.

مواد و روش ها: جذب سطحی بور توسط کانی بیوتیت در محدوده $pH=6/5-9$ ، در دو سطح غلظت ۵ و ۱۵ میلی گرم بر لیتر بور بررسی شد. به منظور بررسی اثر نوع کاتیون و قدرت یونی محلول زمینه بر جذب سطحی بور از الکترولیت های $Mg(NO_3)_2$ ، $Ca(NO_3)_2$ و $NaNO_3$ در سه غلظت (۰/۰۳، ۰/۰۹ و ۰/۱۸ مولار) استفاده شد. همدماهای جذب سطحی در دامنه غلظت ۱ تا ۱۵ میلی گرم بر لیتر بور و با استفاده از آزمایش های تعادلی ۲۴ ساعته رسم شدند. به منظور تفسیر نتایج جذب سطحی بور توسط کانی، طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR)، قبل و بعد از جذب سطحی بور توسط کانی و گونه بندی بور در محلول های تعادلی به وسیله برنامه Visual MINTEQ انجام گردید.

یافته ها: نتایج این پژوهش نشان داد اثر pH بر میزان بور جذب سطحی شده به غلظت اولیه بور بستگی داشت. مقدار جذب سطحی بور با افزایش pH افزایش یافت. میزان جذب سطحی بور به وسیله این کانی با افزایش قدرت یونی افزایش یافت. با افزایش قدرت یونی محلول از ۰/۰۳ مولار به ۰/۱۸ مولار، مقدار بور جذب سطحی شده از ۱/۲۸ میلی مول بر کیلوگرم به ۲/۶۴ میلی مول بر کیلوگرم افزایش یافت. در تمامی سطوح غلظت کاتیون، مقدار بور جذب سطحی شده در حضور کلسیم و منیزیم بیش تر از سدیم بود. این موضوع ممکن است به دلیل تشکیل کمپلکس های بور با کلسیم و منیزیم ($CaH_2BO_3^+$ و $MgH_2BO_3^+$) و جذب سطحی آنها توسط کانی باشد. نتایج همدماهای جذب سطحی نشان داد که مدل های فروندلیچ و لانگمویر جذب سطحی بور را به خوبی توصیف کردند، حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) به وسیله مدل لانگمویر برای کانی بیوتیت ۲۷/۲ میلی مول بر کیلوگرم تعیین شد.

* مسئول مکاتبه: m.hamidpour@vru.ac.ir

نتیجه گیری: نتایج این پژوهش نشان داد که به طور متوسط کم‌تر از شش درصد از غلظت اولیه بور توسط کانی بیوتیت جذب سطحی شد، بنابراین به نظر می‌رسد این کانی ظرفیت جذبی مناسبی برای بور ندارد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، کانی‌های میکایی، هم‌دهماهای جذب سطحی، گونه‌بندی یونی

مقدمه

خاک به‌عنوان مهم‌ترین منبع عناصر غذایی محسوب می‌شود، اما یکی از عناصری که منبع اصلی آن آب آبیاری است عنصر بور می‌باشد. بور یکی از عناصر ضروری کم‌مصرف برای رشد گیاه، حیوانات و انسان محسوب می‌شود (۲۵). دامنه بین کمبود و سمیت این عنصر در گیاهان نسبت به عناصر غذایی دیگر، بسیار نزدیک به هم است. این عنصر به‌صورت مولکولی (H_3BO_3) جذب گیاه می‌شود. کمبود بور در مناطق با بارندگی زیاد (مناطق مرطوب)، شایع است. در صورتی که سمیت بور در مناطق خشک و نیمه‌خشک به دلیل سطوح بالای بور در خاک و آب آبیاری شایع می‌باشد (۱ و ۱۸). به‌عنوان مثال گزارش شده است که غلظت بور در آب آبیاری، خاک و برگ پسته در مناطق مختلف رفسنجان بیش از سایر مناطق پسته‌کاری ایران می‌باشد (۱۴). میانگین غلظت بور در آب آبیاری و برگ درختان پسته در مناطق مختلف پسته‌کاری رفسنجان، به ترتیب ۴/۱ میلی‌گرم در لیتر و ۵۵۷ میکروگرم بر گرم ماده خشک گزارش شده است (۱۴). غلظت بور در گیاه تحت‌تأثیر غلظت آن در محلول خاک و میزان جذب سطحی شده آن قرار دارد و مجموع این دو جزء را می‌توان به‌عنوان بور قابل استفاده گیاه در خاک معرفی کرد. واکنش‌های جذب سطحی، کنترل‌کننده غلظت بور در محلول خاک می‌باشند (۷ و ۸). عواملی که بر واکنش جذب سطحی بور توسط خاک مؤثر هستند، شامل pH، غلظت اولیه بور در محلول خاک (۱۰)، قدرت یونی

(۱۳)، نوع کانی (۱۱) و ماده آلی (۲۸) می‌باشند. به‌عنوان مثال، جذب سطحی بیش‌تر بور، در حضور کاتیون‌های دو ظرفیتی در مقایسه با سدیم، در $pH > ۸/۵$ برای سه نمونه خاک توسط گلدبرگ و سوارز (۲۰۱۱) گزارش شده است (۱۰). این پژوهشگران تفاوت جذب سطحی بور در سیستم کلسیم در مقایسه با سیستم سدیم، در pH بالا را به دلیل جذب سطحی بور روی کلسیت تازه رسوب کرده مرتبط دانسته‌اند (۱۰).

کانی‌های رسی سیلیکاتی مهم‌ترین کانی‌های خاک‌ها و یک منبع مهم از سطوح جذب سطحی‌کننده بور در خاک‌ها هستند (۸). کانی‌های میکایی، از مهم‌ترین کانی‌های رس در خاک‌های ایران گزارش شده‌اند (۲۳). کانی‌های میکایی، کانی‌های سیلیکاتی ۲:۱ هستند که بسته به کاتیون موجود در لایه اکتاهدرال به دی-اکتاهدرال میکا یا میکاهای دوجایی (مسکوویت و گلوکونیت) و تری-اکتاهدرال میکا یا میکاهای سه‌جایی (بیوتیت و فلوگوپیت) تقسیم‌بندی می‌شوند (۴). کانی بیوتیت، به‌عنوان یکی از مهم‌ترین کانی‌های بخش رس در خاک‌های مناطق مختلف ایران گزارش شده است (۲۳) که می‌تواند نقش مهمی بر فراهمی عناصر غذایی در خاک داشته باشد. اصلاح خاک‌های مبتلا به سمیت بور آسان نیست. با این حال مطالعه عوامل مؤثر بر جذب سطحی بور روی کانی‌های متداول در خاک‌های مناطق خشک می‌تواند در اصلاح و مدیریت خاک‌های مبتلا به سمیت بور دارای اهمیت باشد. با وجود این‌که پژوهش‌های

متعددی در مورد جذب سطحی بور روی کانی‌های اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز انجام پذیرفته، اطلاعات چندانی درباره اثر کانی‌های میکایی بر جذب سطحی بور وجود ندارد (۲۹). بنابراین هدف از این پژوهش بررسی برخی عوامل مؤثر (pH، قدرت یونی محلول و نوع کاتیون) بر جذب سطحی بور توسط کانی بیوتیت می‌باشد.

مواد و روش‌ها

نمونه کانی بیوتیت مورد استفاده در این پژوهش از معادن املش واقع در استان گیلان تهیه گردید. ویژگی‌های این کانی در مقاله حسینی‌فرد و همکاران (۲۰۱۰) آورده شده است (۱۵). نمونه کانی به‌وسیله آسیاب سنگ‌شکن پودر و از الک با مش ۲۷۰ عبور داده شد. قبل از انجام آزمایش‌های جذب سطحی، ظرفیت تبادل کاتیونی آن اندازه‌گیری شد. ظرفیت تبادل کاتیونی بیوتیت ۲۶/۴ سانتی‌مول بار بر کیلوگرم به‌دست آمد. سپس کانی کانی بیوتیت به‌وسیله محلول یک مولار کلرور سدیم، اشباع شد. بدین منظور، ۱۰۰ گرم کانی با ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول یک مولار کلرور سدیم را به‌مدت ۲۴ ساعت به‌وسیله شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه هم زده شد و به‌وسیله سانتریفیوژ (به‌مدت ۱۰ دقیقه و با سرعت ۲۶۰۰ دور در دقیقه) فاز جامد جدا گردید. این مرحله سه بار تکرار شد و بعد از هر مرحله با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر شست‌وشو انجام گرفت و در نهایت کانی در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در طی یک شب خشک شد (۱۲).

آزمایش‌های جذب سطحی: تمامی آزمایش‌های جذب سطحی در الکترولیت زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۳ مولار در دمای آزمایشگاه (۱±۲۵ درجه سلسیوس) با سه تکرار و به روش پیمان‌ای انجام شد.

به‌منظور تعیین هم‌دماهای جذب سطحی بور، ۰/۱ گرم از کانی به ظروف پلی‌اتیلنی ۱۵ میلی‌لیتری حاوی ۱۰ میلی‌لیتر بور با ۶ سطح غلظت، ۱ تا ۱۵ میلی‌گرم در لیتر بور اضافه شد. pH سوسپانسیون‌ها به‌وسیله مقادیر ناچیزی از محلول ۰/۰۳ مولار اسید نیتریک یا ۰/۰۳ مولار هیدروکسید سدیم بر اساس منحنی‌های تیتراسیون پیش آزمایش‌ها، تنظیم شد. به‌طوری‌که pH نهایی همه نمونه‌ها ۸/۲±۰/۱ بود. آزمایش‌های جذب سطحی وابسته به pH بور، با دو غلظت بور (۵ و ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر) انجام گردید. این آزمایش در سه سطح pH (۶/۸، ۷/۵ و ۸/۸) انجام شد. به‌دلیل تشکیل کمپلکس‌های محلول بور با برخی از کاتیون‌ها و در نتیجه اثر این کمپلکس‌ها بر جذب سطحی بور توسط کانی، نقش قدرت یونی و نوع کاتیون بر جذب سطحی بور توسط جذب‌کننده بررسی شد. بدین‌منظور، مقادیر معینی از محلول اسید بوریک از محلول ذخیره‌ای (غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) به‌وسیله پیپتور برداشته شد و به ظروف پلی‌اتیلنی حاوی ۰/۱ گرم کانی و ۱۰ میلی‌لیتر از هر کدام از الکترولیت‌های زمینه $Mg(NO_3)_2$ ، $Ca(NO_3)_2$ و $NaNO_3$ اضافه، تا غلظت پنج میلی‌گرم بر لیتر بور حاصل شد. آزمایش اثر نوع کاتیون، در سه سطح قدرت یونی (۰/۰۳، ۰/۰۹ و ۰/۱۸ مولار) انجام شد. در تمامی آزمایش‌ها، سوسپانسیون‌ها به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه روی شیکر تکان داده شده و پس از سانتریفیوژ، ۵ میلی‌لیتر از عصاره تعادلی در یخچال نگهداری شد. برای اندازه‌گیری غلظت بور از روش رنگ‌سنجی آزومتین-H در طول موج ۴۲۰ نانومتر به‌وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر UV-1100 استفاده شد (۲۴ و ۲۶).

مقدار بور جذب سطحی شده توسط کانی بیوتیت در هر نمونه با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد.

به منظور تأثیر pH، نوع کاتیون و قدرت یونی محلول بر مقدار جذب سطحی بور، آنالیز آماری به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد.

نتایج و بحث

جذب سطحی وابسته به pH بور: اثر pH بر کارایی جذب سطحی بور به وسیله کانی بیوتیت در دو سطح غلظت ۵ و ۱۵ میلی گرم بر لیتر بور در شکل ۱ نشان داده شده است. مشاهده می شود که با افزایش pH مقدار بور جذب سطحی شده در هر دو سطح غلظت ۵ و ۱۵ میلی گرم بر لیتر بور، برای این کانی افزایش یافت. حداکثر جذب سطحی بور روی کانی های رسی در $pH=8-10$ رخ می دهد (۹). مقدار جذب سطحی بور به غلظت اولیه بور و pH محلول بستگی دارد (۱۰). در سطح غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر بور، با تغییر pH از ۶/۸ تا ۸/۸ برای کانی بیوتیت، مقدار بور جذب سطحی شده از ۱/۵۴ به ۳/۰۰ میلی مول بر کیلوگرم و در سطح غلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر بور نیز با تغییر pH از ۶/۸ تا ۸/۸ مقدار بور جذب سطحی شده از ۲/۲۶ به ۹ میلی مول بر کیلوگرم افزایش یافت. نتایج تجزیه واریانس اثر pH در کانی بیوتیت نشان داد که بین سه سطح pH و دو سطح غلظت بور (غلظت ۵ و ۱۵ میلی گرم بر لیتر) اختلاف معنی داری وجود دارد (در سطح احتمال ۹۹ درصد). نتایج نشان داد که در $pH=8/8$ بین دو سطح غلظتی ۵ و ۱۵ میلی گرم بر لیتر در جذب سطحی بور اختلاف معنی داری وجود دارد اما در pH های ۶/۸ و ۷/۵ بین دو سطح غلظتی تفاوت معنی داری دیده نشد. این موضوع تأییدکننده این است که مقدار جذب سطحی بور به غلظت اولیه بور و pH محلول بستگی دارد.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad (1)$$

که در آن، q_e میزان بور جذب سطحی شده توسط کانی (میلی مول بر کیلوگرم)، C_i و C_e غلظت های اولیه و تعادلی بور (میلی مول بر لیتر)، V حجم سوسپانسیون (لیتر) و M جرم کانی (کیلوگرم) در نمونه های مورد مطالعه می باشد.

از آنجایی که روش رگرسیون غیرخطی راه بهتری برای به دست آوردن پارامترهای مدل های جذب سطحی است (۲۰)، بنابراین برازش هم دماهای جذب سطحی بر داده های آزمایشی به وسیله نرم افزار DataFit به صورت رگرسیون غیرخطی انجام گردید. در این پژوهش از مدل های فروندلیچ و لانگمویر استفاده شد. شکل کلی معادله فروندلیچ عبارت است از (۵):

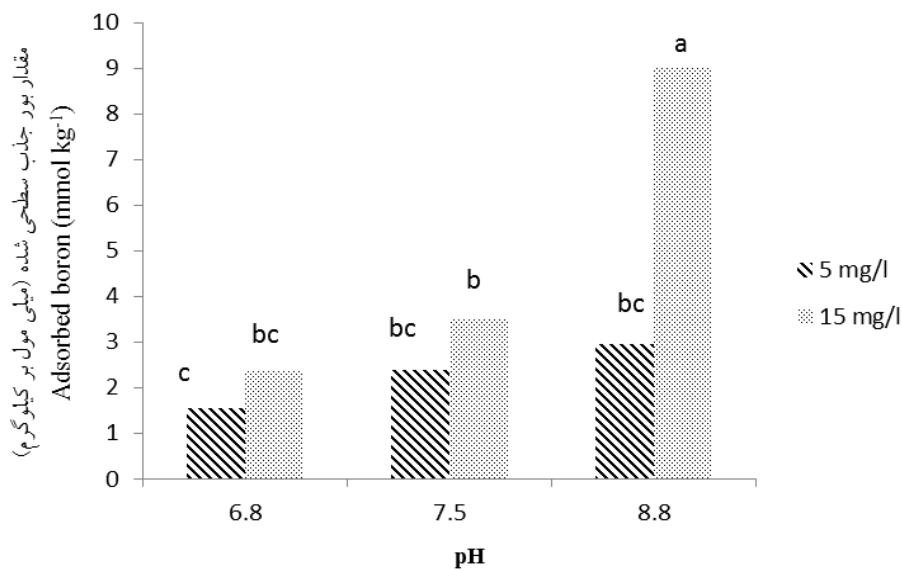
$$q_e = K_f C_e^N \quad (2)$$

شکل کاربردی معادله لانگمویر به صورت زیر است (۲۱):

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

که در آن، q_{max} حداکثر مقدار جذب (میلی مول بر کیلوگرم)، q_e مقدار عنصر جذب سطحی شده (میلی مول بر کیلوگرم) و C_e غلظت عنصر در حال تعادل (میلی مول بر لیتر) می باشند. ضرایب N و K_f ضرایب مدل فروندلیچ می باشند. ثابت K_L (لیتر بر مول)، بیانگر تمایل به تشکیل کمپلکس سطحی بوده (قدرت پیوند) به طوری که هرچه K_L بزرگ تر باشد این تمایل بیش تر است (۲۷).

طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، قبل و بعد از جذب سطحی بور به وسیله دستگاه طیف سنجی (NICOLET is10) و گونه بندی بور در محلول های تعادلی به وسیله برنامه Visual MINTEQ نسخه ۳/۱ انجام گردید.



شکل ۱- اثر pH بر مقدار جذب سطحی بور به وسیله کانی بیوتیت (غلظت ۵ و ۱۵ میلی گرم بر لیتر بور).

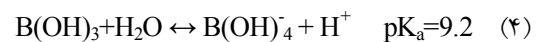
Figure 1. Effect of pH on boron adsorption by biotite mineral (initial boron concentrations of 5 and 15 mg l⁻¹).

$B(OH)_4^-$ جایگزین می‌شوند و چون این جایگزینی در داخل کریستال بوده و باعث منفی‌تر شدن سطح کانی می‌شود به آن نفوذ آنیونی یا تبادل لیگاندی گویند. به‌علت جذب لیگاندی، آنیون‌های اسیدی ضعیف، بیش‌ترین جذب‌شان را در pH حدوداً مساوی با pKa همان آنیون نشان می‌دهند. زیرا در $pKa=pH$ هم مقدار آنیون (اسید ضعیف تفکیک شده) آماده برای تبادل لیگاندی و هم اسید تفکیک‌نشده که برای خنثی کردن هیدروکسیل آزاد شده ضروری است، حداکثر می‌باشد (۱۶).

اثر قدرت یونی و نوع کاتیون بر جذب سطحی بور:

اثر قدرت یونی بر جذب سطحی بور به‌وسیله کانی بیوتیت در شکل ۲ نشان داده شده است. اثر قدرت یونی بر جذب سطحی بور، در الکترولیت‌های زمینه نترات کلسیم، نترات سدیم و نترات منیزیم در سه سطح قدرت یونی ۰/۰۳، ۰/۰۹ و ۰/۱۸ مولار بررسی شد. با افزایش قدرت یونی محلول میزان جذب سطحی بور افزایش یافته است. نتایج مقایسه میانگین

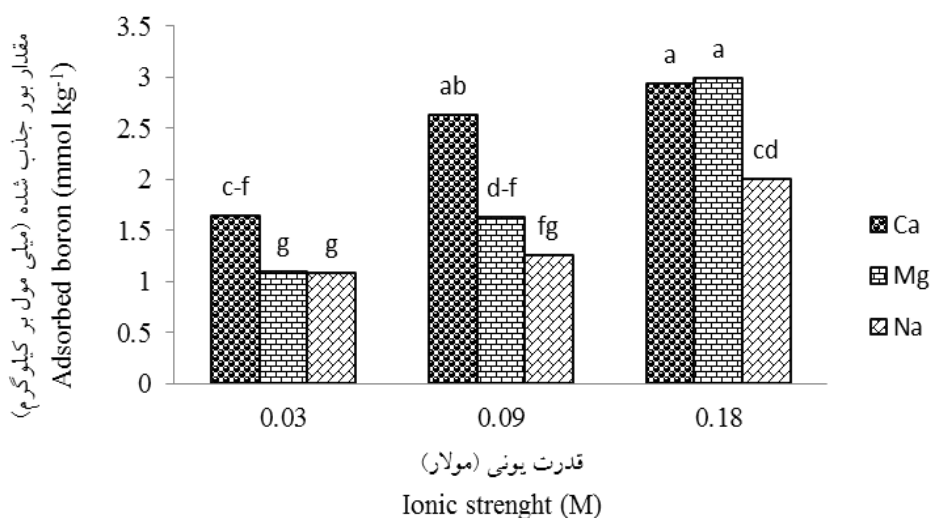
pH یکی از فاکتورهای مهم تأثیرگذار بر قابلیت دسترسی بور در خاک‌ها است، زیرا این ویژگی بر گونه‌بندی بور تأثیر دارد و سمیت و تحرک بور بستگی به شکل‌های آن دارد (۲۷). میزان بور محلول در خاک‌ها به‌طور قابل‌توجهی با pH محلول خاک همبستگی دارد (۳). به‌منظور تفسیر اثر pH بر رفتار جذبی بور به‌وسیله کانی بیوتیت اطلاعاتی از گونه‌بندی بور در محلول لازم است. مطابق با واکنش زیر، در pH کم‌تر از ۹ گونه غالب بور در محلول، گونه مولکولی $B(OH)_3$ می‌باشد که با افزایش pH گونه باردار منفی $B(OH)_4^-$ غالب می‌شود.



دلیل افزایش جذب سطحی بور با افزایش pH، افزایش غلظت گونه $B(OH)_4^-$ می‌باشد که به‌وسیله مکانیسم تبادل لیگاندی (نفوذ آنیونی) جذب رس می‌شود. بر اساس این تئوری اکسیژن‌های موجود در سطح و لبه‌های رس‌های سیلیکاتی توسط آنیون

کانی مرتبط است. با افزایش قدرت یونی محلول، ضخامت لایه دوگانه پخشیده کاهش می‌یابد، بنابراین یون‌های بورات به مکان‌های جذب سطحی واقع شده در لبه‌های رس نزدیک‌تر می‌شوند و می‌توانند به‌صورت لیگاندی جذب اختصاصی شوند. نتایج پژوهش کرن و اسپارکس (۱۹۹۴) نیز تأییدکننده نتایج این بخش از مطالعه حاضر است (۱۹).

(شکل ۲) نشان داد که بیش‌ترین میزان جذب سطحی بور توسط کانی بیوتیت (۲/۹۴ میلی‌مول بر کیلوگرم) در قدرت یونی ۰/۱۸ مولار الکترولیت زمینه و کم‌ترین میزان جذب سطحی (۱/۱ میلی‌مول بر کیلوگرم) در قدرت یونی ۰/۰۳ مولار الکترولیت زمینه می‌باشد. دلیل افزایش جذب سطحی بور با افزایش قدرت یونی، با مکانیسم جذب سطحی بور توسط



شکل ۲- اثر قدرت یونی محلول و نوع کاتیون بر جذب بور به‌وسیله کانی بیوتیت.

Figure 2. Effect of solution ionic strength and kinds of cation on boron adsorption on biotite mineral.

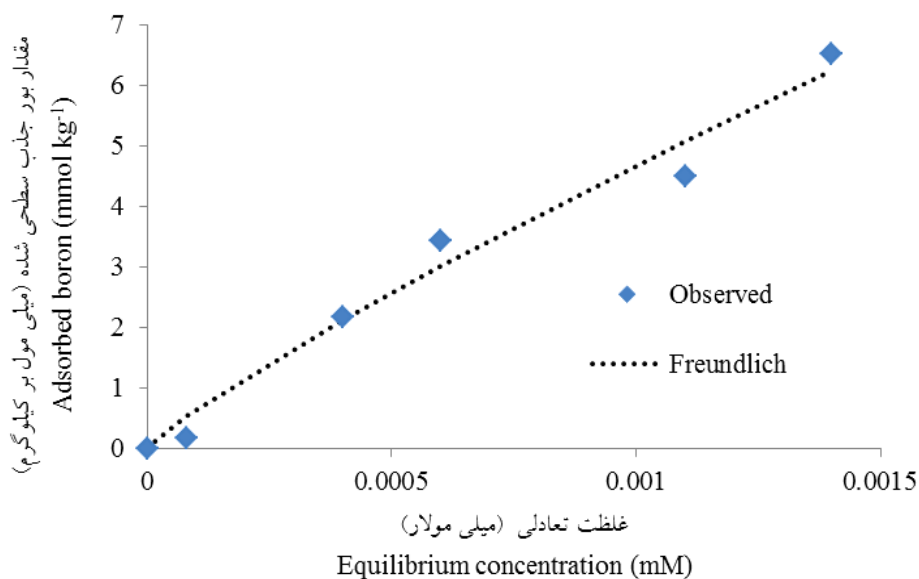
نتایج گونه‌بندی یونی به‌وسیله برنامه Visual MINTEQ در قدرت یونی ۰/۰۳ و ۰/۱۸ مولار الکترولیت زمینه نشان داد که در قدرت یونی ۰/۰۳ مولار الکترولیت زمینه میزان کمپلکس محلول کلسیم با بور ($\text{CaH}_2\text{BO}_3^+$) بیش‌تر از میزان کمپلکس منیزیم با بور ($\text{MgH}_2\text{BO}_3^+$) و کمپلکس سدیم با این عنصر ($\text{NaH}_2\text{BO}_3^0$) می‌باشد. در نتیجه جذب سطحی بور روی سطوح کانی در حضور یون کلسیم نسبت به منیزیم و سدیم بیش‌تر بود. ولی در قدرت یونی ۰/۱۸ مولار الکترولیت زمینه میزان کمپلکس محلول منیزیم با بور ($\text{MgH}_2\text{BO}_3^+$)، بیش‌تر از میزان کمپلکس

اثر نوع کاتیون بر جذب سطحی بور بستگی به قدرت یونی محلول داشت (شکل ۴). در قدرت یونی ۰/۰۳ مولار الکترولیت زمینه، جذب سطحی بور در حضور کاتیون سدیم و منیزیم کم‌تر از جذب سطحی آن در حضور کاتیون کلسیم (۲/۴۱ میلی‌مول بر کیلوگرم) بود. ولی در قدرت یونی ۰/۱۸ مولار الکترولیت زمینه اختلاف معنی‌داری بین جذب سطحی بور در حضور کلسیم و منیزیم مشاهده نگردید و مقدار جذب سطحی بور توسط کانی در حضور کاتیون کلسیم و منیزیم نسبت به سدیم به‌طور معنی‌داری بیش‌تر بود.

گیلز و همکاران (۱۹۷۴) می‌باشد (۶). با توجه به این که ضریب N مدل فروندلیچ برای کانی بیوتیت کوچک‌تر از یک می‌باشد، هم‌دمای جذب سطحی بور توسط این کانی در کلاس L از نظر نوع شکل قرار گرفت. به عبارت دیگر، با افزایش پوشش سطح بر روی کانی، انرژی جذب سطحی به صورت نمایی کاهش می‌یابد (۲۲). هم‌دمای کلاس L معمول‌ترین نوع هم‌دما در شیمی خاک است. چنین رفتار جذبی را می‌توان نشان‌دهنده تمایل زیاد کانی بیوتیت به بور در غلظت‌های کم و کاهش این تمایل با افزایش غلظت دانست (۱۲). ضریب K_f که معیاری از قدرت جذب سطحی است، برای کانی بیوتیت $1820/90$ لیتر بر میلی‌مول بود. حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) برای کانی بیوتیت به وسیله مدل لانگمویر $27/21$ میلی‌مول بر کیلوگرم و ثابت تمایل جذب (K_L) برای این کانی $210/29$ لیتر بر گرم تعیین گردید. زارع پور رفسنجانی و همکاران (۲۰۱۵) حداکثر ظرفیت جذب (q_{max})، ضریب N مدل فروندلیچ و ضریب K_f که معیاری از قدرت جذب سطحی است، برای جذب سطحی بور توسط کانی مسکوویت را به ترتیب $13/98$ میلی‌مول بر کیلوگرم و $684/3$ لیتر بر گرم و $780/26$ لیتر بر میلی‌مول گزارش کرد (۲۹). بزرگ‌تر بودن این ضریب برای کانی بیوتیت نشان‌دهنده این است که این کانی در مقایسه با کانی مسکوویت با شدت بیشتری بور را جذب سطحی می‌نماید (۴). جذب‌کننده مناسب برای عناصر، جذب‌کننده‌ای است که حداکثر ظرفیت جذب آن (q_{max}) زیاد و شیب اولیه (K_L) هم‌دما نیز زیاد باشد. به طور متوسط کم‌تر از ۶ درصد از غلظت اولیه بور توسط کانی بیوتیت جذب سطحی شده است، بنابراین این کانی ظرفیت جذبی مناسبی برای بور ندارد.

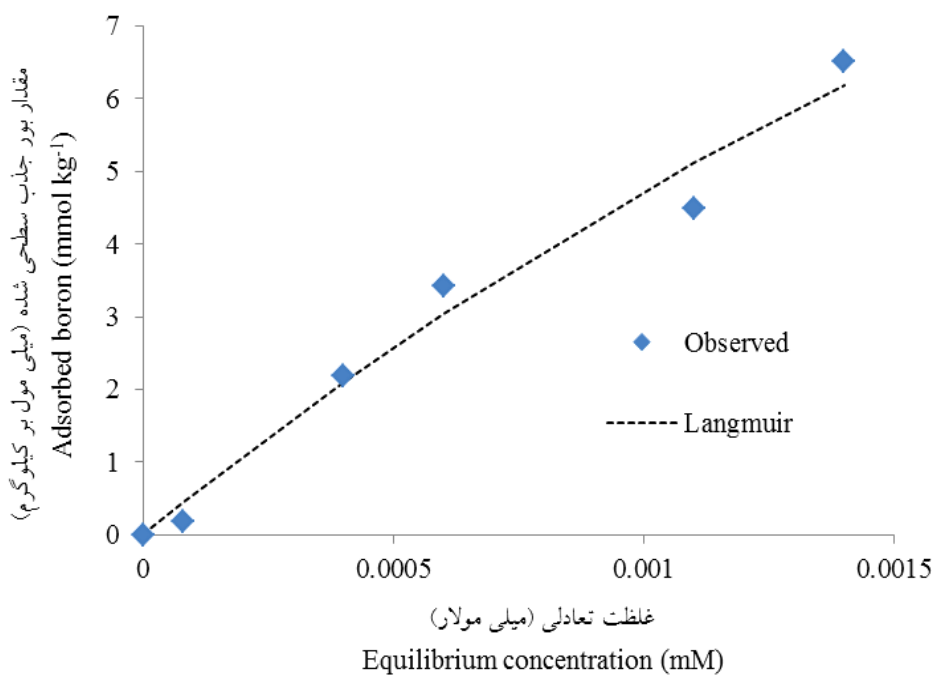
کلسیم با بور ($CaH_2BO_3^+$) و کمپلکس سدیم با این عنصر (NaH_2BO_3) می‌باشد. در نتیجه جذب سطحی بور روی سطوح کانی در حضور یون منیزیم نسبت به سدیم افزایش یافت. به طور کلی، ماهیت الکتروولیت می‌تواند بر جذب سطحی بور روی سطح کانی‌ها تأثیر بگذارد. بیش‌ترین مقدار جذب سطحی بور توسط خاک در حضور کاتیون‌های دوظرفیتی نسبت به کاتیون یک ظرفیتی، در pH بالاتر از $8/5$ گزارش شد. همچنین در بررسی میزان جذب سطحی بور توسط خاک در منطقه رومانا از ایالت کالیفرنیا در قدرت‌های یونی یکسان ($0/01$ مولار $CaCl_2$ ، $MgCl_2$ و $NaCl$) مشاهده شده است که میزان جذب سطحی بور تا pH حدود $8/5$ در حضور کلسیم بیش‌تر بود و در pH بیش‌تر از $8/5$ میزان جذب سطحی بور در حضور منیزیم نسبت به سایر کاتیون‌ها افزایش یافت که به علت هم‌رسوبی با کانی‌های سیلیکاتی منیزیم‌دار در pH بالا گزارش شده است (۱۰).

هم‌دمای جذب سطحی بور: شکل‌های ۳ و ۴، هم‌دمای جذب سطحی بور و برازش مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر بر داده‌های جذبی بور در کانی بیوتیت را نشان می‌دهند. ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خط‌های برآورد حاصل از برازش این مدل‌ها بر داده‌های جذب سطحی بور در کانی بیوتیت در جدول ۲ نشان داده شده است. بر اساس معیارهای SEE و R^2 ، مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر برازش خوبی بر داده‌های جذبی بور توسط کانی بیوتیت داشتند. بر طبق جدول ۲ مقدار n برای کانی بیوتیت $0/86$ به دست آمد. انحراف ضریب N مدل فروندلیچ از واحد، نشان‌دهنده جذب سطحی غیرخطی بر روی سطوح غیرهمگن می‌باشد (۲). ضریب N مدل فروندلیچ مربوط به شکل هم‌دما مطابق با تقسیم‌بندی



شکل ۳- هم‌دمای جذب سطحی بور و برازش مدل فروندلیچ بر داده‌های جذبی کانی بیوتیت.

Figure 3. Freundlich isotherm for adsorption of boron on biotite.



شکل ۴- هم‌دمای جذب سطحی بور و برازش مدل لانگمویر بر داده‌های جذبی کانی بیوتیت.

Figure 4. Langmuir isotherm for adsorption of boron on biotite.

جدول ۱- مقادیر ضرایب هم‌دماها برای جذب سطحی بور توسط کانی بیوتیت.

Table 1. The adsorption isotherms parameters values for boron adsorption on biotite mineral.

مقدار (Quantity)	ضرایب مدل (Parameters of model)	مدل (Model)
		فروندلیچ (Freundlich)
1820	$K_f(L\text{ mmol}^{-1})$	
0.86	N	
0.97	R^2	
.42	SEE	
		لانگمویر (Langmuir)
27.2	$q_{max}(mmol\text{ Kg}^{-1})$	
210	$K_L(L\text{ g}^{-1})$	
0.97	R^2	
0.42	SEE	

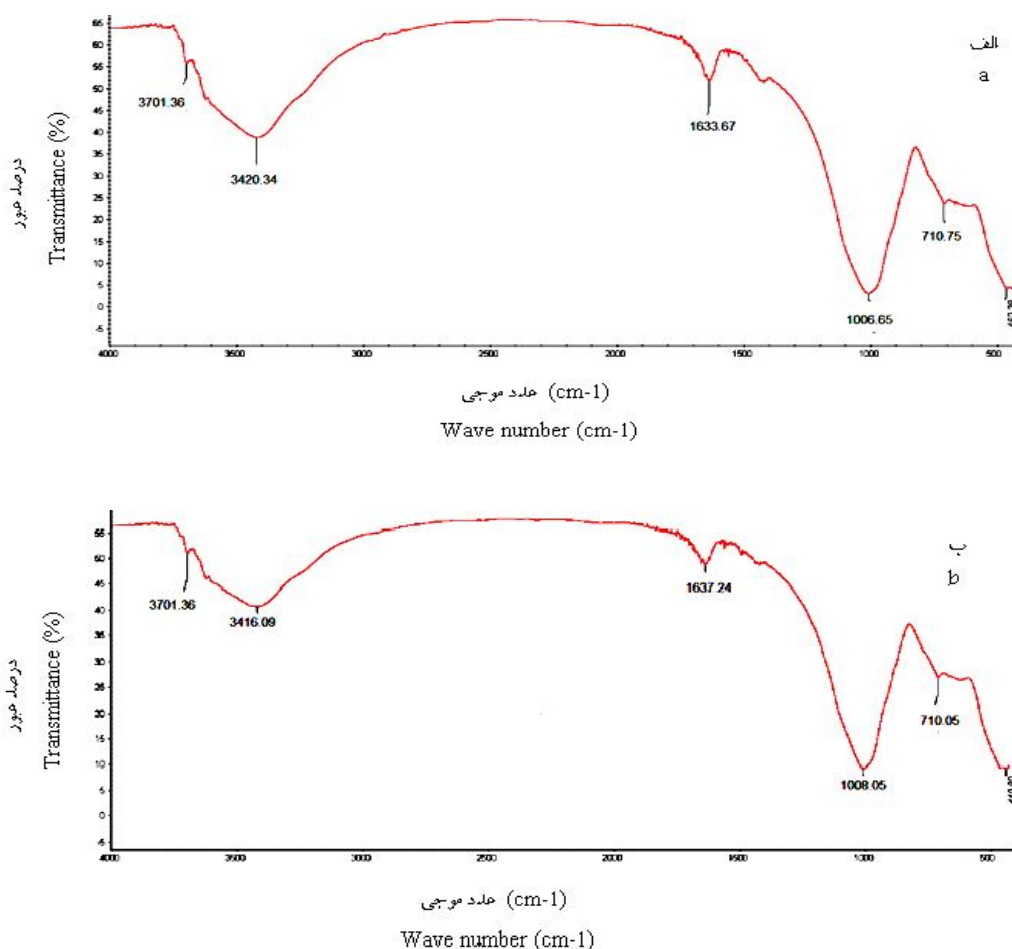
ارتعاشات مولکول‌های آب که در ناحیه 1633cm^{-1} ظاهر می‌شود، ۲- پیک تیز ظاهر شده در محدوده 1006cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی Si-OH می‌باشد، ۳- باندهای مربوط به ارتعاشات کششی واحدهای ساختاری (Si-O-Si) در محدوده 710cm^{-1} ظاهر می‌شوند. باند ظاهر شده در محدوده 462cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی گروه‌های Si-O-Al می‌باشد (۱۷).

با مقایسه طیف مادون‌قرمز بیوتیت قبل و بعد از جذب سطحی بور (شکل ۴- الف و ب) مشاهده می‌گردد تغییر زیادی در طیف مادون‌قرمز بیوتیت بعد از جذب سطحی بور رخ نداده است، که این موضوع تأییدکننده آن است که این کانی ظرفیت جذبی مناسبی برای بور ندارد. با این حال، باند مربوط به ارتعاشات کششی OH های ساختاری از 3420cm^{-1} قبل از جذب بور به 3416cm^{-1} بعد از جذب سطحی بور تغییر موقعیت داده است و شدت باند 3420cm^{-1}

طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) بیوتیت: هم‌دماهای جذب سطحی، صرفاً توضیح‌دهنده داده‌های میکروسکوپی می‌باشد و مکانیسم واکنش را باید از طریق بررسی‌های مولکولی، مثلاً روش‌های طیف‌بینی به دست آورد. بنابراین انطباق داده‌های آزمایشگاهی جذب سطحی با یک هم‌دما معین نشانه آن نیست که هم‌دما مورد نظر تنها توضیح برای این داده‌ها بوده و جذب سطحی نیز تنها مکانیسم آن‌هاست (۲۷). بنابراین در این بخش به تفسیر نتایج با توجه به نتایج طیف‌سنجی مادون‌قرمز نمونه‌های کانی قبل و بعد از جذب بور پرداخته می‌شود. طیف مادون‌قرمز (FTIR) بیوتیت در شکل ۵- الف نشان داده شده است. به‌طورکلی در طیف مادون‌قرمز این کانی باندهای زیر وجود دارد: ۱- دو نوع باند مربوط به آب و OH های ساختاری عبارتند از الف) پیک پهن مربوط به OH های ساختاری که در ناحیه 3420cm^{-1} ظاهر شده است. ب) باند مربوط به

کاهش یافت که نشان‌دهنده کاهش پیوند هیدروژنی می‌باشد. این موضوع بیانگر این است که بور به صورت تبادل لیگاندی جایگزین هیدروکسیل سطحی شده است. باند مربوط به ارتعاشات مولکول‌های آب که در ناحیه 1633cm^{-1} ظاهر شده است بعد از جذب سطحی بور به 1637cm^{-1} تغییر موقعیت داده است و شدت این باند کاهش یافت که نشان‌دهنده کاهش تغییر شکل مولکول‌های آب می‌باشد.

کاهش یافت که نشان‌دهنده کاهش پیوند هیدروژنی می‌باشد. این موضوع بیانگر این است که بور به صورت تبادل لیگاندی جایگزین هیدروکسیل سطحی شده است. باند مربوط به ارتعاشات مولکول‌های آب که در ناحیه 1633cm^{-1} ظاهر شده است بعد از جذب سطحی بور به 1637cm^{-1} تغییر موقعیت داده است و شدت این باند کاهش یافت که نشان‌دهنده کاهش تغییر شکل مولکول‌های آب می‌باشد.



شکل ۵- الگوی طیف مادون‌قرمز نمونه بیوتیت الف) قبل از جذب سطحی بور و ب) بعد از جذب سطحی بور.

Figure 5. FTIR spectra of biotite a) before boron adsorption and b) after boron adsorption.

جذب بور را به‌خوبی توصیف کردند. به‌طور متوسط کم‌تر از ۶ درصد از غلظت اولیه بور توسط کانی بیوتیت جذب سطحی شده است، بنابراین این کانی ظرفیت جذبی مناسبی برای بور ندارد.

نتیجه‌گیری کلی

جذب سطحی بور توسط کانی بیوتیت در حضور کاتیون‌های کلسیم و منیزیم نسبت به کاتیون سدیم به‌طور معنی‌داری بیشتر بود. نتایج هم‌دم‌های جذب سطحی نشان داد که مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر،

منابع

1. Brown, P.H., and Hu, H. 1998. Boron mobility and consequent management in different crops. *Better Crops*. 82: 28-31.
2. Demircivi, P., and Nasun-Saygili, G. 2010. Removal of boron from wastewaters using HDTMA- modified zeolites. *Desalination and Water Treatment*. 23: 110-117.
3. Elrashidi, M.A., and O'Connor, G.A. 1982. Boron sorption and desorption soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 46: 27-31.
4. Essington, M.E. 2004. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 552p.
5. Freundlich, H.M.F. 1906. Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*. 57: 385-470.
6. Giles, C.H., Silva, A.P., and Easton, I.A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *J. Coll. Inter. Sci.* 47: 766-778.
7. Goldberg, S., and Glaubig, R.A. 1988. Boron and silicon adsorption on an aluminum oxide. *Soil Science*. 152: 304-310.
8. Goldberg, S. 1997. Reaction of boron with soils. *Plant and Soil*. 193: 35-48.
9. Goldberg, S. 2005. Inconsistency in the triple layer model description of ionic strength dependent boron adsorption. *J. Coll. Inter. Sci.* 285: 509-517.
10. Goldberg, S., and Suarez, D.L. 2011. Influence of soil solution cation composition on boron adsorption by soils. *Soil Science*. 75: 80-83.
11. Goli, E., Rahnemaie, R., Hiemstra, T., and Malakouti, M.J. 2011. The interaction of boron with goethite: Experiments and CD-MUSIC modeling. *Chemosphere*. 82: 1475-1481.
12. Hamidpour, M., Afyuni, M., Kalbasi, H., and Shariatmadari, H. 2010. Kinetic and isothermal studies of cadmium sorption onto bentonite and zeolite. *International-Agrophysics*. 24: 253-259.
13. Hassani, A., Rahnemaie, R., and Malakouti, M.J. 2011. Effect of calcium carbonate and ionic strength on boron adsorption in calcareous soils. *Iran. J. Soil Res.* 24: 117-126.
14. Hosseini-fard, S.J., Sedaghat, N., Mohammadi Mohammad Abadi, A., and Heidarinejad, A. 2008. Survey on Boron position on water, soil and pistachio in pistachio growing area in Iran. *Pajouhesh and Sazandegi*. 81: 9-19.
15. Hosseini-fard, S.J., Khademi, H., and Kalbasi, M. 2010. Nonexchangeable K release from three micaceous minerals using sequential extraction and different extracting solutions. *J. Sci. Technol. Agric. Natur. Resour. Water and Soil Science*. 13: 105-118.
16. Inam, D. 2005. *Organocly preparation for anionic contaminant removal from water*. M.Sc. Thesis. Natural and applied Sciences. Middel East Technical University.
17. Karahan, S., Yurdakoc, M., Seki, Y., and Yurdakoc, K. 2007. Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *J. Coll. Inter. Sci.* 293: 36-42.
18. Keren, R., and Bingham, F.T. 1985. Boron in water, soils and plants. *Advanced Soil Science*. 1: 229-276.
19. Keren, R., and Sparks, D.L. 1994. Effect of pH and ionic strength on boron adsorption pyrophyllite. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 58: 1095-1095.
20. Kumar, K.V., and Sivanesan, S. 2006. Pseudo second order kinetic models for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear regression analysis. *Process Biochemistry*. 41: 1198-1202.
21. Langmuir, I. 1918. Adsorption of gas on plane surfaces of glass mica and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.* 40: 1361-1403.
22. Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., and Krimissa, M. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases Modeling and measurement. *Applied Geochemistry*. 22: 249-275.
23. Mahjoory, R.A. 1975. Clay mineralogy, physical and chemical properties of some soils in arid regions of Iran. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 39: 1157-1164.

24. Reisenauer, H.M., Walsh, L.M., and Hoelt, R.G. 1973. Testing soils for sulphur, boron, molybdenum, and chlorine. In Soil Testing and Plant Analysis. Soil Science Society of America. Inc., Madison, Wisconsin, Pp: 173-200.
25. Sahin, S. 2002. A mathematical relationship for the explanation of ion exchange for boron adsorption. Desalination. 143: 35-43.
26. Seyhan, S., Seki, Y., Yurdakoc, M., and Merdivan, M. 2007. Application of iron-rich natural clays in C amlica, Turkey for boron sorption from water and its determination by fluorimetric-azomethine-H method. J. Hazardous Mater. 146: 180-185.
27. Sparks, D.L. 2003. Environmental soil chemistry. Academic Press San Diego, California. 367p.
28. Xu, D., 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 and Technology. 41: 903-908.
29. Zarepour Rafsanjani, F., Hamidpour, M., Shirani, H., Heshmati, M., and Hosseinifard, S.J. 2015. Boron adsorption on muscovite mineral as a function of pH, ionic strength of solution and kinds of cation. J. Water Soil. 29: 188-197.



Boron adsorption on biotite: effects of pH, ionic strength and nature of background solution

F. Zarepour¹ and *M. Hamidpour²

¹M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science, Vali-e-Asr University of Rafsanjan,

²Associate Prof., Dept. of Soil Science, Vali-e-Asr University of Rafsanjan

Received: 12/11/2014; Accepted: 05/10/2015

Abstract

Background and Objectives: Boron is one of the essential micronutrients required for plant growth. The concentration of boron in irrigation water or in soil plays an important role in both quality and quantity characteristics of plants. The optimal concentration range for boron is narrower than for other plant essential nutrients. If boron concentration becomes slightly higher than the necessary levels for growth, its toxicity symptoms appear on plant leaves. Knowledge about factors affecting boron adsorption by minerals commonly found in soils of arid and semiarid areas may help us in management and reclamation of boron polluted soils. The main objective of this study was to investigate the adsorption characteristics of biotite for boron in batch experiments.

Materials and Methods: The adsorption of boron on the adsorbent was studied as a function of pH in the range of 6.5-9.0 with two boron concentrations of 5 mg L⁻¹ and 15 mg L⁻¹. To study the effect of cations and ionic strength on boron adsorption, Mg (NO₃)₂, Ca (NO₃)₂ and NaNO₃ background electrolytes at three concentration levels (0.03, 0.09 and 0.18 M) were used. Adsorption isotherms were derived by adsorption of boron from solutions containing different concentrations in the range of 1-15 mgL⁻¹ using a 24h batch equilibration. In order to interpret the adsorption behavior of boron, FTIR spectra of the adsorbent was recorded using FTIR spectrophotometer before and after adsorption experiments and species activities of boron were estimated using the Visual MINTEQ speciation program.

Results: The results showed that the amount of boron adsorption increased with increasing equilibrium pH and ionic strength of solution. Boron adsorption increased from 1.28 mmol kg⁻¹ to 2.64 mmol kg⁻¹ as the ionic strength of solution increased from 0.03 M to 0.18 M. Greater adsorption was observed in the presence of Ca²⁺ and Mg²⁺ ions as compared with Na⁺ ions at the same concentrations. It thus seems that the much greater loss of B from solution observed in the Ca system was caused by Ca-borate ion pair (CaH₂BO₃⁺ and MgH₂BO₃⁺) adsorption. Adsorption isotherms of boron were well described by the Freundlich and Langmuir isotherms. Maximum boron adsorption capacity (q_{max}) of biotite was obtained to be 27.2 mmol kg⁻¹.

Conclusion: In general, the experimental data showed that less than 6% of initial boron concentration was adsorbed by biotite. Thus, it seems that this mineral does not have a reasonable adsorption capacity for B.

Keywords: Adsorption, Micaceous minerals, Isotherms, Ion speciation

* Corresponding Authors; Email: m.hamidpour@vru.ac.ir

