

جذب سطحی بور توسط کانی مسکوویت به عنوان تابعی از pH، قدرت یونی محلول و نوع کاتیون

فریده زارع پور رفسنجانی^۱ - محسن حمیدپور^{۲*} - حسین شیرانی^۳ - محمد حشمتی^۴ - سید جواد حسینی فرد^۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۰/۰۹

چکیده

جذب سطحی بور روی کانی مسکوویت به عنوان تابعی از pH محلول، قدرت یونی الکترولیت زمینه، نوع کاتیون و غلظت اولیه بور مورد بررسی قرار گرفت. اثر pH بر میزان بور جذب سطحی شده به غلظت اولیه بور بستگی داشت. مقدار جذب سطحی بور با افزایش pH تعادلی افزایش یافت. با افزایش قدرت یونی محلول جذب سطحی بور روی کانی مسکوویت افزایش یافت. این موضوع نشان دهنده این است که، تشکیل کمپلکس‌های سطحی درون کره‌ای، احتمالاً مکانیسم اصلی جذب سطحی بور روی کانی مسکوویت باشد. در قدرت یونی یکسان، جذب سطحی بیش‌تر بور در حضور Mg_2+ در مقایسه با Ca_2+ مشاهده شد. نتایج هم‌دماهای جذب نشان داد که مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و سیپس، جذب بور را به خوبی توصیف کردند، ولی مدل جذبی سیپس اثر متقابل بین بور و کانی مسکوویت را بهتر از مدل لانگمویر توصیف کرد. حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) به وسیله مدل لانگمویر برای کانی مسکوویت $13/98$ میلی‌مول بر کیلوگرم تعیین شد. نتایج این تحقیق نشان داد که به طور متوسط کم‌تر از ۵ درصد از غلظت اولیه بور توسط کانی مسکوویت جذب سطحی شد، بنابراین این کانی ظرفیت جذبی مناسبی برای بور ندارد.

واژه‌های کلیدی: بور، جذب سطحی، مسکوویت

مقدمه

و ۵۵۷ میکروگرم بر گرم ماده خشک گزارش شده است. غلظت بور در آب آبیاری، خاک و برگ پسته در مناطق مختلف رفسنجان بیش از سایر مناطق استان کرمان می‌باشد (۱). فرآیند جذب سطحی از مهم‌ترین واکنش‌های شیمیایی عناصر در محیط خاک بوده، به طوری که امروزه مطالعه برهم‌کنش عناصر و اجزاء مختلف خاک‌ها مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است.

غلظت بور در گیاه تحت تأثیر غلظت آن در محلول خاک و میزان جذب سطحی شده‌ی آن قرار دارد. بور محلول در آب به آسانی قابل جذب توسط گیاهان است در حالی که بور جذب سطحی شده منبع نسبتاً دراز مدت بور در خاک است. بنابراین بور جذب سطحی شده در خاک را می‌توان به عنوان عاملی که حد سمیت و حد کمبود بور در خاک را کنترل می‌کند نام نهاد (۱۵). بور جذب سطحی شده برای گیاه قابل دسترس نمی‌باشد. بنابراین سمیتی برای گیاهان ایجاد نمی‌کند (۱۶).

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 حائز اهمیت باشد.

بور یکی از عناصر ضروری کم‌مصرف برای رشد گیاهان است (۲۳). دامنه‌ی بین کمبود و سمیت این عنصر نسبت به عناصر غذایی دیگر، بسیار نزدیک به هم است. به طوری که در مقادیر کمتر از یک میلی‌گرم در کیلوگرم خاک (اندازه‌گیری شده به روش عصاره‌گیری با آب داغ) غلظت بور در مقادیر بیشتر از دو میلی‌گرم در کیلوگرم، علائم سمیت بور در گیاهان دیده می‌شود (۳). این عنصر به صورت مولکولی (H_3BO_3) جذب گیاه می‌شود. کمبود بور در مناطقی که بارندگی زیاد می‌باشد، بحرانی است. در صورتی که سمیت بور در مناطق خشک و نیمه خشک شایع می‌باشد (۱۵). سمیت بور در آب آبیاری و خاک در برخی از مناطق کشور شایع می‌باشد به عنوان مثال، میانگین غلظت بور در آب آبیاری و برگ درختان پسته در مناطق مختلف پسته کاری رفسنجان، به ترتیب $4/1$ میلی‌گرم در لیتر

۱، ۲، ۳ و ۴- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشیاران و استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه ولی عصر رفسنجان

*- نویسنده مسئول (Email: mohsen_hamidpour@yahoo.com)

۵- استادیار پژوهش مؤسسه تحقیقات پسته کشور

با وجود این که تحقیقات متعددی در مورد جذب بور روی کانی‌های اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز انجام پذیرفته، اطلاعات چندانی درباره‌ی اثر کانی‌های میکایی بر جذب سطحی بور وجود ندارد. کانی‌های میکایی، کانی‌های سیلیکاته ۲:۱ هستند که بسته به کاتیون موجود در لایه اکتاهدرال به دی-اکتاهدرال میکا یا میکاهای دوجایی (مسکوویت و گلیکونیت) و تری-اکتاهدرال میکا یا میکاهای سه‌جایی (بیوتیت و فلوگوپیت) تقسیم‌بندی می‌شوند. کانی‌های میکایی، از مهم‌ترین کانی‌های رسی در خاک‌های ایران گزارش شده‌اند (۲۲) که می‌توانند نقش مهمی بر فراهمی عناصر در خاک داشته باشند. بنابراین هدف از این پژوهش بررسی برخی عوامل مؤثر بر جذب سطحی بور توسط کانی مسکوویت می‌باشد.

تئوری مدل‌های استفاده شده

هم‌دماهای جذب

هم‌دماهای جذب، معادلات ریاضی هستند که اساساً رابطه‌ی بین یک یون در فاز جامد و غلظت آن در محلول تعادلی را در دما، pH و قدرت یونی ثابت نشان می‌دهند (۲۱). معروفترین معادله‌های هم‌دماهای جذب، فروندلیچ و لانگمویر می‌باشند. در این پژوهش علاوه بر معادله‌های فوق از معادله سیپس نیز استفاده شد.

معادله فروندلیچ

معادله فروندلیچ یک مدل جذب سطحی تجربی می‌باشد. شکل کلی معادله فروندلیچ (۷) عبارت است از:

$$q_e = K_f C_e^n \quad (1)$$

که در آن، q_e مقدار عنصر جذب سطحی شده (میلی مول بر کیلوگرم)، C_e غلظت عنصر در حال تعادل (میلی مول بر لیتر) و K_f و n ضرایب مدل می‌باشند.

معادله لانگمویر

شکل کاربردی معادله‌ی لانگمویر به صورت زیر است (۲۶):

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

که در آن q_{\max} حداکثر مقدار جذب (میلی مول بر کیلوگرم)، q_e مقدار عنصر جذب شده (میلی مول بر کیلوگرم) و C_e غلظت عنصر در حال تعادل (میلی مول بر لیتر) می‌باشند. ثابت K_L (لیتر بر مول)، بیان‌گر تمایل به تشکیل کمپلکس سطحی بوده (قدرت پیوند) به طوری که هر چه K_L بزرگتر باشد این تمایل بیشتر است (۱۹).

معادله سیپس

این مدل سه پارامتری، ترکیبی از مدل‌های هم‌دماهای نوع فروندلیچ و لانگمویر می‌باشد، و به صورت زیر بیان می‌شود (۲۵):

با وجود این که تحقیقات متعددی در مورد جذب بور روی کانی‌های اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز انجام پذیرفته، اطلاعات چندانی درباره‌ی اثر کانی‌های میکایی بر جذب سطحی بور وجود ندارد. کانی‌های میکایی، کانی‌های سیلیکاته ۲:۱ هستند که بسته به کاتیون موجود در لایه اکتاهدرال به دی-اکتاهدرال میکا یا میکاهای دوجایی (مسکوویت و گلیکونیت) و تری-اکتاهدرال میکا یا میکاهای سه‌جایی (بیوتیت و فلوگوپیت) تقسیم‌بندی می‌شوند. کانی‌های میکایی، از مهم‌ترین کانی‌های رسی در خاک‌های ایران گزارش شده‌اند (۲۲) که می‌توانند نقش مهمی بر فراهمی عناصر در خاک داشته باشند. بنابراین هدف از این پژوهش بررسی برخی عوامل مؤثر بر جذب سطحی بور توسط کانی مسکوویت می‌باشد.

مواد و روش‌ها

نمونه‌ی کانی مسکوویت مورد استفاده در این پژوهش از معادن همدان تهیه گردید. نمونه‌ی کانی به وسیله‌ی آسیاب سنگ‌شکن پودر و از الک با مش ۲۷۰ عبور داده شد. قبل از انجام آزمایش، برخی از خصوصیات شیمیایی کانی مانند سطح ویژه، ظرفیت تبادل کاتیونی و مقدار عناصر اندازه‌گیری شد. این تحقیق در قالب چهار آزمایش جداگانه شامل، هم‌دماهای جذب، اثر pH، اثر قدرت یونی و نوع کاتیون بر جذب سطحی بور انجام گرفت.

آزمایش‌های جذب

تمامی آزمایش‌های جذب سطحی در الکترولیت زمینه‌ی نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار در دمای آزمایشگاه (25 ± 1) درجه سلسیوس) با سه تکرار و به روش پیمانه‌ای انجام شد. به منظور تعیین هم‌دماهای جذب 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 به وسیله‌ی مقادیر ناچیزی از محلول ۰/۰۳ مولار اسید نیتریک بر اساس منحنی‌های تیتراسیون پیش آزمایش‌ها، تنظیم شد. به طوری که pH نهایی همه نمونه‌ها $8/2 \pm 0/1$ بود. آزمایش‌های جذب وابسته به pH بور، با دو غلظت بور (۵ و ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر) انجام گردید. این آزمایش در سه سطح pH (۶/۸ و ۷/۵ و ۸/۸) انجام شد. به دلیل تشکیل کمپلکس‌های محلول بور با برخی از کاتیون‌ها و در نتیجه اثر این کمپلکس‌ها بر جذب بور توسط کانی، نقش قدرت یونی و نوع کاتیون بر جذب بور توسط جذب کننده بررسی شد. بدین منظور، مقادیر معینی از محلول اسید بوریک از محلول ذخیره‌ای (غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) به وسیله‌ی پپیتور برداشته شد و به ظروف پلی‌اتیلنی حاوی ۰/۱ گرم کانی و ۱۰ میلی‌لیتر از هر کدام از الکترولیت‌های زمینه $Mg(NO_3)_2$

نتایج و بحث

ویژگی‌های کانی مورد بررسی

نتایج تجزیه عنصری (XRF) کانی مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده است. نتایج تجزیه‌ی XRF کانی مسکوویت نشان داد که مقدار پتاسیم کل این کانی ۸/۳ درصد است (۲). ظرفیت تبادل کاتیونی مسکوویت ۵/۲۳ سانتی‌مول بار بر کیلوگرم و سطح ویژه‌ی آن ۱۳۵ متر مربع بر گرم به دست آمد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مسکوویت در شکل ۱ آمده است. نتایج شناسایی این کانی توسط XRD نشان داد که پیک‌های ۱/۰، ۰/۵ و ۰/۳۳ نانومتر در پراش نگار کانی وجود دارد به طوری که پیک ۰/۵ نانومتر در این کانی نسبت به سایر کانی‌های میکایی، قوی‌تر است (۲).

جذب وابسته به pH بور

pH یکی از فاکتورهای مهم تأثیرگذار بر قابلیت دسترسی بور در خاک‌ها است و میزان بور محلول در خاک‌ها به‌طور قابل توجهی با pH محلول خاک همبستگی دارد (۶). اثر pH بر کارایی جذب سطحی بور توسط کانی مسکوویت در دو سطح غلظت ۵ و ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر بور در شکل ۲ نشان داده شده است.

$$q_e = \frac{q_{max} a_s C_e^{1/n}}{1 + a_s C_e^{1/n}} \quad (3)$$

که در آن q_{max} مقدار ماده جذب سطحی شده (میلی‌مول بر کیلوگرم)، q_e مقدار عنصر جذب شده (میلی‌مول بر کیلوگرم)، a_s ثابت سیپس وابسته به انرژی جذب سطحی و C_e غلظت عنصر در حال تعادل (میلی‌مول بر لیتر) می‌باشند.

محاسبات

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

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad (4)$$

که در این رابطه q_e میزان بور جذب شده توسط کانی (میلی‌مول بر کیلوگرم)، C_e و C_i غلظت‌های اولیه و تعادلی بور (میلی‌مول بر لیتر)، V حجم سوسپانسیون (لیتر) و M جرم کانی (کیلوگرم) در نمونه‌های مورد مطالعه می‌باشد. از آن جایی که روش رگرسیون غیر خطی راه بهتری برای به دست آوردن پارامترهای مدل‌های جذب سطحی است (۱۸)، بنابراین برازش هم‌دماهای جذب بر داده‌های آزمایشی به وسیله‌ی نرم‌افزار DataFit به صورت رگرسیون غیر خطی انجام گردید.

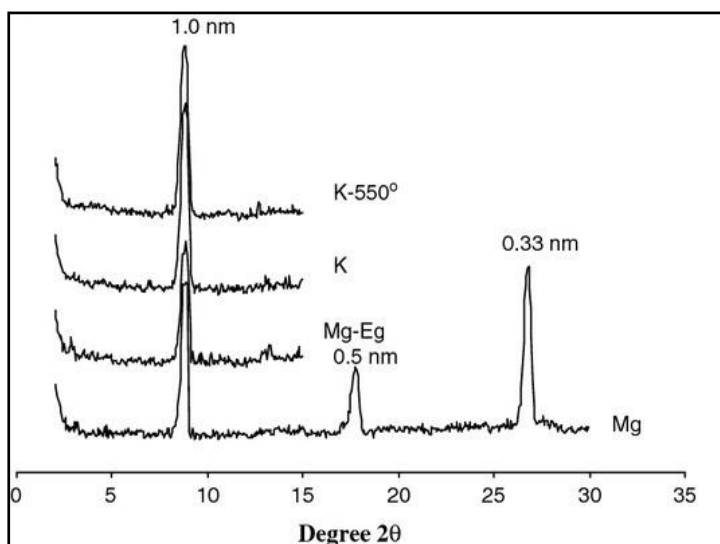
جدول ۱- ترکیب شیمیایی کانی مسکوویت مورد استفاده (۲)

Table 1- Chemical composition of muscovite mineral (2)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	LOI*
48.34	33.92	0.06	0.06	0.64	0.17	9.98	1.76	0.08	4.5

*کاهش وزن در دمای بالا

Loss on Ignition*



شکل ۱- پراش نگار پرتو ایکس کانی مسکوویت (۲)

Figure 1- The XRD pattern of muscovite (2)

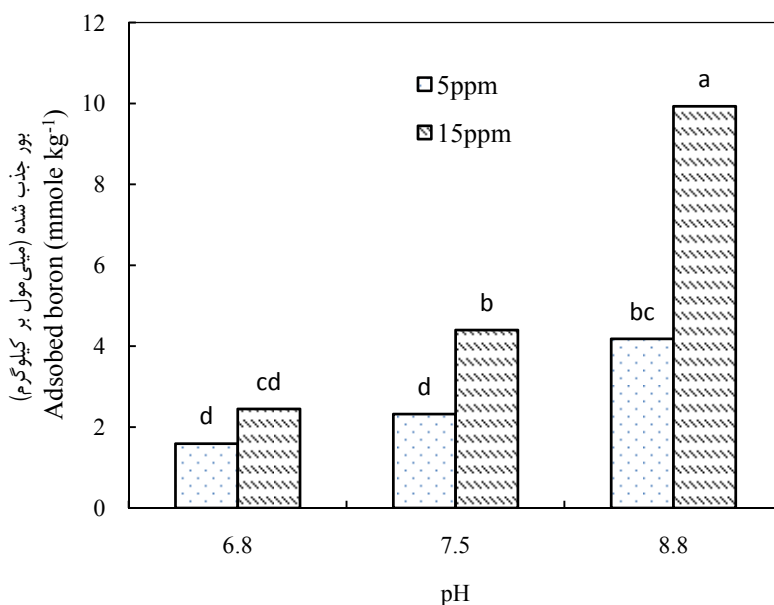
نشان داده شده است. با افزایش قدرت یونی الکترولیت زمینه میزان بور جذب سطحی شده افزایش یافته است. با افزایش قدرت یونی محلول، ضخامت لایه دوگانه پخشیده کاهش می‌یابد، بنابراین یونهای بورات به مکانهای جذب سطحی واقع شده در لبه‌های رس نزدیک‌تر می‌شوند و می‌توانند به‌صورت لیگاندی جذب اختصاصی شوند. نتایج پژوهش کرن و اسپارکس (۱۷) نیز تأیید کننده نتایج این بخش از مطالعه حاضر است. برخی محققین افزایش جذب سطحی بور با افزایش غلظت الکترولیت یا قدرت یونی محلول را به مکانیسم کمپلکس سطحی درون کره‌ای به عنوان مکانیسم غالب و اصلی جذب، مربوط دانسته‌اند (۲۶).

اثر نوع کاتیون بر جذب بور در شکل ۴ نشان داده شده است. بیشترین میزان جذب بور در حضور کاتیون منیزیم (۲/۱۷ میلی‌مول بر کیلوگرم) و کم‌ترین میزان جذب بور در حضور کاتیون سدیم (۰/۴ میلی‌مول بر کیلوگرم) مشاهده شد. مقدار جذب بور توسط کانی در حضور کاتیون منیزیم نسبت به سدیم به‌طور معنی‌داری بیشتر بود. نتایج گونه‌بندی شبیه‌سازی شده به‌وسیله‌ی برنامه Visual MINTEQ نشان داده شده است (شکل ۵). مشاهده می‌شود که میزان کمپلکس محلول منیزیم با بور ($MgH_2BO_3^+$)، بیشتر از میزان کمپلکس کلسیم با بور ($CaH_2BO_3^+$) و کمپلکس سدیم با این عنصر ($NaH_2BO_3^0$)، می‌باشد. در نتیجه جذب بور روی سطوح کانی در حضور یون منیزیم نسبت به کلسیم و سدیم بیش‌تر بود.

با افزایش pH مقدار بور جذب شده در هر دو سطح غلظت ۵ و ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر بور، افزایش یافته است. اینگونه رفتار جذب سطحی بور قبلاً بر روی خاک (۴)، گنوتایت (۹، ۱۱، ۲۰)، اکسیدهای آلومینیوم (۲۸)، و کانی‌های رسی (۹) گزارش شده است. در سطح غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر بور، با تغییر pH از ۶/۸ به ۸/۸، مقدار بور جذب سطحی شده از ۱/۵۹ به ۴/۱۸ میلی‌مول بر کیلوگرم افزایش یافت. در سطح غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر بور نیز با تغییر pH از ۶/۸ به ۸/۸، مقدار بور جذب سطحی شده از ۲/۴۵ به ۹/۹۳ میلی‌مول بر کیلوگرم افزایش یافت. همانطور که شکل ۱ نشان می‌دهد مقدار جذب بور به غلظت اولیه‌ی بور و pH محلول بستگی دارد. به‌منظور تفسیر اثر pH بر رفتار جذبی بور به‌وسیله‌ی کانی مسکوویت اطلاعاتی از گونه‌بندی بور در محلول لازم است. 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 (۹). دلیل افزایش جذب بور با افزایش pH، افزایش غلظت گونه $B(OH)_4^-$ می‌باشد که به‌وسیله‌ی مکانیسم تبادل لیگاندی (نفوذ آنیونی) جذب رس می‌شود. به علت جذب لیگاندی، آنیون‌های اسیدی ضعیف، بیش‌ترین جذب‌شان را در pH حدوداً مساوی با pK_a همان آنیون نشان می‌دهند (۱۳).

اثر قدرت یونی و نوع کاتیون بر جذب بور

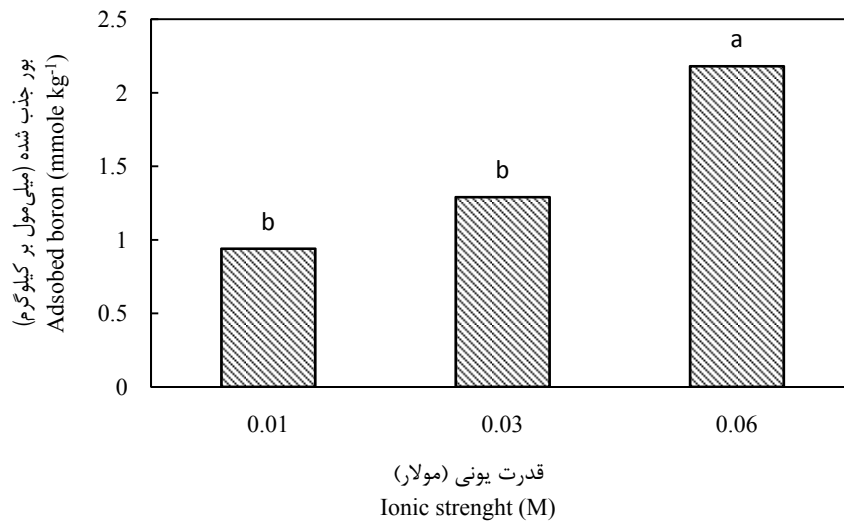
اثر قدرت یونی بر جذب بور به‌وسیله‌ی کانی مسکوویت در شکل ۳



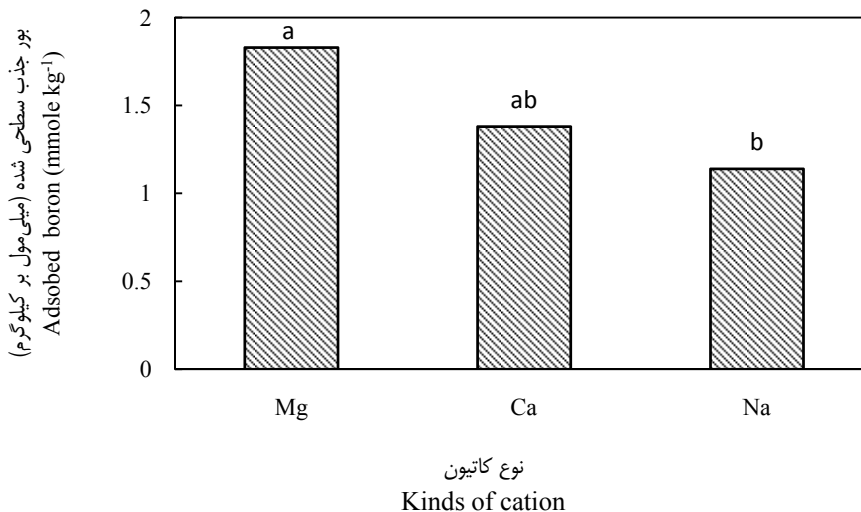
شکل ۲- اثر pH بر جذب سطحی بور به‌وسیله‌ی کانی مسکوویت (در دو سطح غلظت ۵ و ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر بور)
 Figure 2- Effect of pH on boron adsorption by muscovite mineral (initial boron concentrations of 5 and 15 mg l⁻¹)

(۰/۰۱ مولار CaCl_2 ، MgCl_2 و NaCl) مشاهده شده است که میزان جذب بور تا pH حدود ۸/۵ در حضور کلسیم بیش تر بود و در pH بیش تر از ۸/۵ میزان جذب بور در حضور منیزیم نسبت به سایر کاتیون ها افزایش یافت که به علت هم رسوبی با کانی های سیلیکاته منیزیم دار در pH بالا گزارش شده است (۱۰).

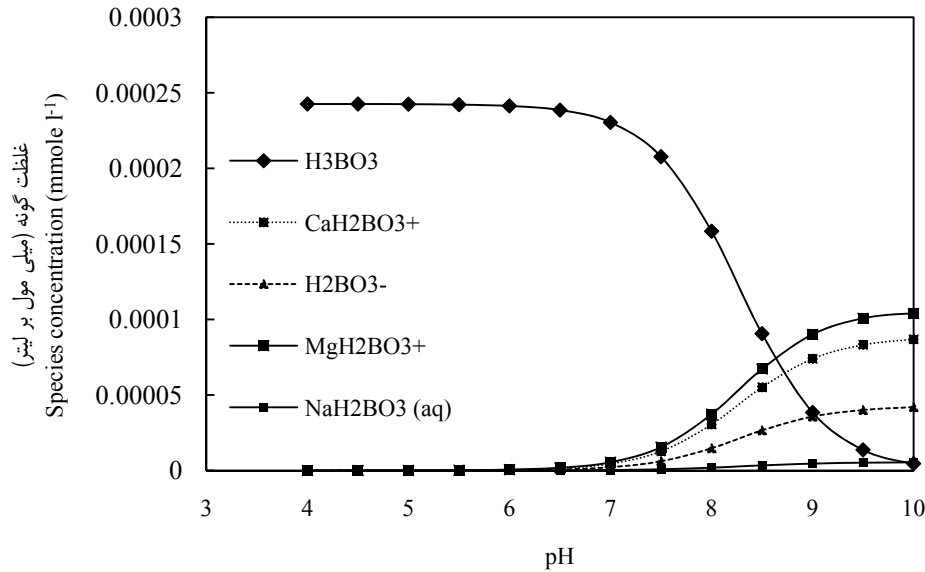
به طور کلی، ماهیت الکترولیت می تواند بر جذب سطحی بور روی سطح کانی ها تأثیر بگذارد. بیش ترین مقدار جذب بور توسط خاک در حضور کاتیون های دو ظرفیتی نسبت به کاتیون یک ظرفیتی، در pH بالاتر از ۸/۵ گزارش شد. همچنین در بررسی میزان جذب بور توسط خاک در منطقه رومانا از ایالت کالیفرنیا در قدرت های یونی یکسان



شکل ۳- اثر قدرت یونی بر میزان جذب بور به وسیله ی کانی مسکوویت
Figure 3- Effect of ionic strength on boron adsorption on muscovite mineral



شکل ۴- اثر نوع کاتیون بر جذب بور به وسیله ی کانی مسکوویت
Figure 4- Effect of kinds of cation on boron adsorption on muscovite



شکل ۵- گونه‌بندی بور در شرایط انجام آزمایش به‌وسیله برنامه Visual MINTEQ (غلظت بور ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت سدیم، کلسیم و منیزیم ۰/۰۶ مول بر لیتر)

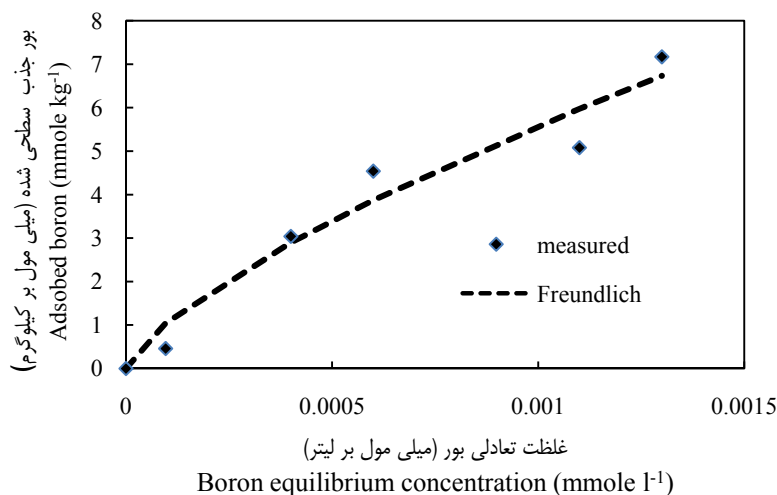
Figure 5- Boron speciation by Visual MINTEQ (Boron concentration: 15 mg l⁻¹, Na, Ca and Mg concentration: 0.06 mole l⁻¹)

ظرفیت جذب (q_{max}) بور توسط کانی، تعیین شده به‌وسیله مدل لانگمویر برای مسکوویت ۱۳/۹۸ میلی‌مول بر کیلوگرم بود و ثابت تمایل جذب (K_L) نیز برای این کانی ۶۸۴/۳۰ تعیین شد. جذب کننده مناسب، جذب کننده‌ای است که حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) آن زیاد و شیب اولیه (K_L) هم‌دما نیز، زیاد باشد. حداکثر ظرفیت جذب بور توسط کانی (q_{max})، پیش‌بینی شده به‌وسیله مدل لانگمویر بیش‌تر از حداکثر مقدار بور جذب سطحی شده در حالت تعادل بود که نشان‌دهنده این است بور به‌صورت تک لایه روی سطوح کانی جذب نمی‌شود.

مدل سیپس که ترکیبی از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ است، برای پیش‌بینی جذب سطحی عناصر در سیستم‌های ناهمگن ارائه شده است، در غلظت‌های کم جذب شونده به مدل فروندلیچ تبدیل می‌شود و در غلظت‌های زیاد جذب شونده به مدل لانگمویر تبدیل می‌شود و حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) را پیش‌بینی می‌کند. ضریب a_s که مربوط به انرژی جذب می‌باشد برای این کانی ۴۶۲/۰۹ تعیین شد و حداکثر ظرفیت جذب بور توسط کانی (q_{max})، تعیین شده به‌وسیله مدل سیپس برای مسکوویت ۱۵/۴۰ میلی‌مول بر کیلوگرم تعیین شد. به طور متوسط کمتر از ۵ درصد از غلظت اولیه بور توسط کانی مسکوویت جذب سطحی شده است، بنابراین این کانی ظرفیت جذبی مناسبی برای بور ندارد.

هم‌دماهای جذب سطحی بور بر روی کانی

شکل ۶، هم‌دمای جذب بور و برازش مدل فروندلیچ بر داده‌های جذبی کانی مسکوویت را نشان می‌دهد. ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خط‌های استاندارد برآورد حاصل از برازش مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و سیپس بر داده‌های جذب بور در کانی مسکوویت در جدول ۲ ارائه گردیده است. بر اساس معیارهای انتخاب هم‌دمای مناسب (R^2 و SEE) هر سه مدل جذب بور به‌وسیله مسکوویت را به‌خوبی توصیف کردند، ولی مدل جذبی سیپس اثر متقابل بین بور و کانی را بهتر از مدل لانگمویر توصیف کرد. ضریب n مدل فروندلیچ که به‌عنوان معیاری از شدت جذب است برای مسکوویت ۰/۷۱ تعیین شد، انحراف n از واحد، نشان‌دهنده‌ی جذب غیرخطی بر روی سطوح غیرهمگن می‌باشد (۵). ضریب n مدل فروندلیچ مربوط به شکل هم‌دما مطابق با تقسیم بندی گیلز و همکاران (۸) می‌باشد. با توجه به این‌که ضریب n مدل n تر از یک می‌باشد، هم‌دمای جذب بور در مسکوویت در کلاس L از نظر نوع شکل قرار گرفت (۲۶). هم‌دماهای کلاس L معمول‌ترین نوع هم‌دما در شیمی خاک است. چنین رفتار جذبی را می‌توان نشان‌دهنده تمایل زیاد کانی مسکوویت به بور در غلظت‌های کم و کاهش این تمایل با افزایش غلظت دانست (۱۲). ثابت K_f فروندلیچ همبستگی بالایی با پتانسیل یا کمیت جذب دارد که میزان آن برای این آزمایش ۷۸۰/۲۶ (لیتر بر کیلوگرم) بود. حداکثر



شکل ۶- هم‌دمای جذب بور و برازش مدل فروندلیچ بر داده‌های جذبی کانی مسکوویت
Figure 6- Freundlich isotherm for adsorption of boron on muscovite

جدول ۲- مقادیر ثابت‌های هم‌دماها برای جذب سطحی بور توسط کانی مسکوویت

Table 2- The adsorption isotherms constants values for boron adsorption on muscovite mineral

مدل (Model)	پارامترهای مدل (Parameters of Model)	مقدار (Quantity)
فروندلیچ (Freundlich)	K_f	780.26
	n	0.71
	R^2	0.95
	SEE	0.67
لانگمویر (Langmuir)	$q_{max}(mmolekg^{-1})$	13.98
	$K_L(Lg^{-1})$	684.30
	R^2	0.95
	SEE	0.62
سیپس (Sips)	$q_{max}(mmolekg^{-1})$	15.4
	a_s	462.09
	n	1.03
	R^2	0.95
	SEE	0.73

معنی‌داری بیش‌تر بود. نتایج هم‌دماهای جذب نشان داد که مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و سیپس، جذب بور را به‌خوبی توصیف کردند، ولی مدل جذبی سیپس اثر متقابل بین بور و کانی را بهتر از مدل لانگمویر توصیف کرد.

نتیجه‌گیری کلی

جذب سطحی بور توسط مسکوویت با افزایش pH و افزایش قدرت یونی محلول افزایش یافت. مقدار جذب بور توسط کانی در حضور کاتیون منیزیم نسبت به کلسیم و به ویژه سدیم به‌طور

- 1- Hosseinfard S.J., Sedaghat N., Mohammadi Mohammad Abadi A., Heidarinejad A. 2009. Survey on boron position on water, soil and pistachio in pistachio growing area in Iran.Pajohesh and Sazandegi, 81:9-19. (in Persian with English abstract).
- 2- Hosseinfard S.J., Khademi H., Kalbasi M. 2010. Nonexchangeable K Release from Three Micaceous Minerals Using Sequential Extraction and Different Extracting Solutions. Journal of Science and Technology of Agricultural and Natural Resources, Water and Soil Sciences, 13: 105-118. (in Persian with English abstract).
- 3- Pais I., and Jones J.B. 1997. The Handbook of Trace Elements. Boca Raton, Fla: St. Lucie Press, Chicago.
- 4- Chen W.T., Ho S.B., and Lee D.Y. 2009. Effect of pH on boron adsorption-desorption hysteresis of soils. Soil Science, 174:330-338.
- 5- Demircivi P., and Nasun-Saygili G. 2010. Removal of boron from wastewaters using HDTMA- modified zeolites. Desalination and Water Treatment, 23:110-117.
- 6- Elrashidi M.A., and O'Connor G.A. 1982. Boron sorption and desorption soils. Soil Science Society of America Journal, 46:27-31.
- 7- Freundlich H.M.F. 1906. Over the adsorption in solution, Journal of Physical Chemistry, 57:385-470.
- 8- 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. Journal of Colloid and Interface Sciences, 47:766-778.
- 9- Goldberg S. 2005. Inconsistency in the triple layer model description of ionic strength dependent boron adsorption. Journal of Colloid Interface Science, 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., Hiemstar T., Van Riemsdijk W.H., Rahnemaie R.M., 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- Inam D. 2005. Organocly preparation for anionic contaminant removal from water. MSC. Thesis. Natural and applied Sciences. Middle East Technical University.
- 14- Karahan S., Yurdakoc M., Seki Y., and Yurdakoc K. 2007. Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. Journal of Colloid and Interface Science, 293:36-42.
- 15- Keren R., and Bingham F.T. 1985. Boron in water, soils and plants. Advanced Soil Science, 1:229-276.
- 16- Keren R., Bingham F.T., and Rhoades J.D. 1985. Plant uptake of boron as affected by boron distribution between liquid and solid phases in soil. Soil Science Society of America Journal, 49:279-302.
- 17- Keren, R., and Sparks D.L. 1994. Effect of pH and ionic strength on boron adsorption pyrophyllite. Soil Science Society of America Journal, 58:1095-1095
- 18- 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.
- 19- Langmuir I. 1918. Adsorption of gas on plane surfaces of glass mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, 40:1361-1403.
- 20- Lemarchand E., Schott J., and Gaillardet J. 2007. How surface complexes impact boron isotope fractionation: Evidence from Fe and Mn oxides sorption experiments. Earth and Planetary Science Letters, 260:277-296.
- 21- Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Sznknect S., Barthes V., and Krimissa M. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases Modeling and measurement. Applied Geochemistry, 22:249-275.
- 22- Mahjoory R.A. 1975. Clay mineralogy, physical and chemical properties of some soils in arid regions of Iran. Soil Science Society of America, Proc. Vol. 39:1157-1164.
- 23- Sahin S. 2002. A mathematical relationship for the explanation of ion exchange for boron adsorption. Desalination, 143:35-43.
- 24- 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. Journal of Hazardous Materials, 146:180-185.
- 25- Sips R. 1948. On the structure of a catalyst surface. Journal of the Chemical Physics, 16:490-495.
- 26- Sparks D. I. 2003. Environmental Soil Chemistry. Academic Press San Diego, California.
- 27- 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.

Boron Adsorption on Muscovite Mineral as a Function of pH, Ionic strength of Solution and Kinds of Cation

F. Zareapour Rafsanjani¹- M. Hamidpour^{2*}- H. Shirani³- M. Heshmati⁴-S. J. Hosseini⁵

Received: 27-02-2014

Accepted: 30-12-2014

Introduction: Boron is one of the eight essential micronutrients required for plant growth and development. The optimal concentration range (between deficiency and phytotoxicity) for boron is narrower than for other plant essential nutrients. Generally, irrigating water containing concentrations of B greater than 1 mg L^{-1} would be detrimental for most plants. Although, there are a large number of different studies on the removal of B ions from aqueous solutions using different adsorbents, every special adsorbent material requires individual research. Information about the chemical behavior of muscovite for boron is very limited. Therefore, the objective of this study was to investigate boron adsorption on muscovite as a function of solution pH, ionic strength of the background electrolyte, kinds of cation, and initial boron concentration.

Materials and Methods: The muscovite sample was obtained from a mine near Hamadan city in western Iran. It was powdered in a mortar and sieved before sorption experiment. Boron adsorption experiments were performed in batch systems using 15 mL polyethylene (PE) bottles in 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ electrolyte solution at a adsorbent concentrations of 10 g L^{-1} , and at room temperature ($23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). All samples were prepared in duplicate. Blank samples (without adsorbent) were prepared for all experiments. For pH dependent B adsorption, aliquots of B stock solution (1000 mg L^{-1}) were added to obtain initial B concentrations of 5 and 15 mg L^{-1} . The pH of the solutions were adjusted to values of 6.8, 7.7 and 8.8 by adding negligible predetermined volumes of 0.03M NaOH or 0.03M HNO_3 solution. To study the effects of kinds of cation on boron adsorption, samples of adsorbent (0.1 g) were mixed with 10 mL background electrolyte solutions (0.01M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and NaNO_3) in 15 mL centrifuge tubes. Then, predetermined amount of B were added to the centrifuge tubes to obtain final concentrations of 5 mg L^{-1} B. For determination of boron adsorption isotherm, after 10 ml 0.01 M of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ was transferred into 15 ml centrifuge tubes, 0.1 g sample of muscovite was added to obtain adsorbent concentration of 10 g L^{-1} . Then a predetermined amount of boron from the stock solution was added to give final concentration range between 1 and $15 \text{ mg B per liter}$. Initial pH of the solution was adjusted to 8.2 ± 0.1 by predetermined amount of 0.03 M NaOH solution. Suspensions were then shaken for 24h. At the end of equilibrium time, final pH was measured in the suspensions and the tubes were then centrifuged for 10 min at 5000 g. Half of the supernatant volume (5 mL) was pipetted out from each tube and then B in the supernatants were measured using the colorimetric Azomethin-H method. The amount of B adsorbed on the adsorbent was calculated as the difference between the B concentration in the blanks and the concentration in the solution after equilibration. Chemical species in the solutions were also predicted using Visual MINTEQ, a chemical speciation program developed to simulate equilibrium processes in aqueous systems.

Results and Discussion: The effect of pH on the amount of B retained depended on the initial B concentration. The amount of boron adsorption increased with increasing equilibrium pH. Boron adsorption on muscovite increased with increasing ionic strength. Greater adsorption was observed in the presence of Mg^{2+} as compared with Ca^{2+} at the same ionic strength. Calculations using Vminteq showed that the concentration of Mg-borate ion pairs ($\text{MgH}_2\text{BO}_3^+$) were higher than the concentration of Ca and Na-borate ion pairs ($\text{CaH}_2\text{BO}_3^+$ and $\text{NaH}_2\text{BO}_3^\circ$). It thus seems that the much greater loss of B from solution observed in the Mg system was caused by Mg-borate ion pair adsorption. Sorption isotherm of B were well described by the Freundlich, Langmuir and Sips models but the Sips sorption model describes the interaction between B and the mineral better than the Langmuir model. On the basis of n value of Freundlich model, adsorption isotherm of boron on muscovite was classified as L-type ($n \leq 1$). This kind of adsorption behavior could be explained by the high affinity of the adsorbent for the adsorptive at low concentrations, which then decreases as concentration increases. Maximum sorption capacity (q_{max}) was obtained to be $13.98 \text{ mmol kg}^{-1}$ for muscovite.

1 - MSc. Student, Associate Professors and Assistant Professor of Soil Science Department, Vali-e Asr University of Rafsanjan, Rafsanjan, Iran, Respectively

(*- Corresponding Author Email: mohsen_hamidpour@yahoo.com)

5-Assistant Professor, Nutrition and Irrigation Department, Pistachio Research Institute of Iran, Rafsanjan, Iran

Conclusion: The experimental data showed that less than 5% of initial boron concentration was adsorbed by muscovite, thus this mineral has not a reasonable adsorption capacity for B.

Keywords: Boron, Adsorption, Muscovite, Speciation.