

آنالیز کمی جذب سطحی فسفات بر روی هیدروکسید آهن گئوتایت (α -FeOOH): اثر pH و سطح ویژه

محمد حسین داودی^۱ - رسول راهنمائی^{۲*} - محمد جعفر ملکوتی^۳

تاریخ دریافت: ۸۹/۳/۲۴

تاریخ پذیرش: ۹۰/۴/۱۳

چکیده

(هیدرو) اکسیدهای آهن از جمله گئوتایت نقش بسیار مهمی در فرآیندهای جذب سطحی فسفات در خاک دارند. سطح ویژه، بلوری شدن و مورفولوژی از مهم‌ترین شاخص‌های مؤثر بر ظرفیت جذب سطحی (هیدرو) اکسیدهای آهن می‌باشند. با توجه به اهمیت فرآیند جذب سطحی در کنترل غلظت تعادلی فسفات در خاک و سایر سیستم‌های طبیعی، در این تحقیق فرآیند جذب سطحی فسفات روی سه نمونه هیدروکسید آهن گئوتایت با سطح ویژه متفاوت در دامنه‌ای از pH و غلظت اولیه فسفات بررسی گردید. رفتار باری گئوتایت، از آنالیز داده‌های تیتراسیون اسید و باز در قدرت‌های یونی مختلف تعیین شد. داده‌های آزمایشی نقطه صفر بار الکتریکی کانی را در pH ۹/۱ نشان داد. ایزوترم‌های جذب سطحی فسفات نشان داد که جذب سطحی فسفات شدیداً متأثر از pH محیط است. حداکثر جذب سطحی فسفات در pH اسیدی مشاهده گردید. با افزایش pH از جذب سطحی فسفات تدریجاً کاسته شد. داده‌های آزمایشی بوسیله مدل مکانیستیکی CD-MUSIC آنالیز گردیدند. این داده‌ها با در نظر گرفتن دو کمپلکس درون‌کره‌ای سطحی $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2\text{OH} \equiv \text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2$ به درستی توصیف گردیدند. محاسبه ضرایب توزیع بار (CD) نشان داد که در اثر جذب سطحی گونه $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2\text{OH} \equiv \text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2$ واحد بار و گونه $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2 \equiv \text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2$ واحد بار به سطح کانی منتقل می‌شود. محاسبه جزء مولی گونه‌های جذب سطحی شده فسفات نشان داد که کمپلکس $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2\text{OH} \equiv \text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2$ گونه اصلی فسفات جذب سطحی شده در pH متوسط و بازی است. علاوه بر این، داده‌های آزمایشی و پیش بینی مدل نشان داد که سطح ویژه اثر قابل توجهی بر جذب سطحی فسفات دارد، اما تغییر در سطح ویژه اثری بر روی چگالی گروه‌های عاملی نداشت. بنابراین تمام داده‌های آزمایشی با ضرایب جذب سطحی یکسان به درستی پیش بینی گردیدند.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، فسفات، گئوتایت، مدل CD-MUSIC، رفتار باری

مقدمه

رسوب می‌دهد. انحلال کانی‌های فسفر به شدت تحت تأثیر pH قرار دارد. در فرآیند جذب سطحی فسفات، مقدار، نوع و ترکیب اجزاء آلی و غیرآلی خاک‌ها، نقش مهمی را ایفا می‌نمایند. جذب سطحی فسفات با افزایش مقدار رس‌ها، اکسیدها و کربنات‌ها در خاک افزایش می‌یابد و تحت تأثیر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این کانی‌ها قرار می‌گیرد. ظرفیت جذب سطحی فسفات توسط اکسیدهای آهن ۱۰ تا ۱۰۰ برابر بیشتر از رس‌های خاک است (۱۴). بنابراین جذب سطحی آن در خاک‌ها و رسوبات اغلب با مقدار اکسیدهای آهن رابطه مستقیم دارد (۴، ۷، ۱۹، ۳۱، ۳۸، ۴۴ و ۴۸).

مقدار کل (هیدرو) اکسیدهای فلزات در خاک ۱ تا ۶ درصد و در بعضی از موارد به خصوص در خاک‌های مناطق حاره به بیش از ۲۰ درصد می‌رسد (۴۰). هیدروکسید آهن گئوتایت (α -FeOOH)،

شیمی فسفر در خاک هم در شرایط هوازی و هم در شرایط بی‌هوازی بسیار پیچیده است. انحلال - رسوب، جذب سطحی - رهاسازی و معدنی شدن - ساکن شدن از جمله واکنش‌های دینامیکی هستند که وضعیت فسفر را در خاک کنترل می‌کنند. واکنش‌های انحلال - رسوب برای فسفر نسبت به دیگر اکسی‌آنیون‌ها بسیار مهم‌تر است. فسفات با یونهای آهن و آلومینیوم در pH اسیدی و با یونهای کلسیم و منیزیم در pH های متوسط و قلیایی واکنش و

۳ و ۲ - به ترتیب دانشجوی سابق دکتری، استادیار و استاد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس (تهران)
* - نویسنده مسئول: (Email: rasoul.rahnamaie@modares.ac.ir)

گئوتایت با درجه بلوری شدن مختلف ممکن است، نسبت گوشه (وجه ۰۱۰) به سطح (وجه ۱۱۰) متفاوتی داشته باشند. این تفاوت موجب تغییر در چگالی سطحی گروه‌های عاملی شده و جذب سطحی یون‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. فیلیوباس و همکاران (۴۷) اثر سطح ویژه را بر جذب سطحی کرومات، کربنات و سرب (II) بر روی کانی گئوتایت بررسی کردند. آنها استدلال کرده‌اند که با کاهش سطح ویژه از ۹۴ به ۵۰ مترمربع بر گرم چگالی گروه‌های عاملی در واحد سطح افزایش و بنابراین جذب سطحی یون‌ها نیز افزایش می‌یابد.

سطح ویژه، بلوری شدن و مورفولوژی اکسیدهای آهن مهم‌ترین شاخص‌های مؤثر بر ظرفیت جذب فسفر می‌باشند. اغلب رابطه خطی بین سطح ویژه و میزان جذب سطحی فسفات دیده می‌شود. آیسورث و همکاران (۱) نشان دادند که جایگزینی آلومینیوم در ساختمان گئوتایت موجب کاهش اندازه بلور و در نتیجه موجب افزایش سطح ویژه و افزایش ظرفیت جذب سطحی فسفات می‌شود. کولومبو (۱۱) و انیارد (۱۱ و ۱۳) میزان جذب سطحی فسفات روی هماتایت را در دامنه‌ای بین ۰/۳۱ تا ۲/۲۷ میکرومول بر متر مربع تعیین نمودند که مقدار آن به اندازه بلور و مورفولوژی آن بستگی دارد. به طور مثال افزایش وجه ۰۰۱ که موجب کاهش مکان‌های تبادل می‌شود، کاهش جذب سطحی فسفات را موجب می‌شود. تورنت و همکاران (۴۵) نیز میزان جذب سطحی فسفات بر روی هماتایت ۰/۸ تا ۴/۱ میکرومول بر متر مربع به دست آورد که این دامنه تحت تاثیر مورفولوژی کانی می‌باشد. ظرفیت جذب سطحی فسفات روی هماتایت نسبت به گئوتایت بیشتر است که به فقدان زمان کافی برای بلوری شدن کامل کانی در طی زمان ساخت نسبت داده شده است. ظرفیت جذب سطحی گئوتایت بلوری شده نسبت به نوع با درجه بلوری شدن کمتر، پایین‌تر می‌باشد (۴۱). با توجه به نتایج متفاوتی که درباره تغییر در چگالی گروه‌های عاملی با تغییر در میزان سطح ویژه کانی گئوتایت ارائه شده است، در این تحقیق با اندازه‌گیری جذب سطحی فسفات بر روی گئوتایت‌های دارای سطح ویژه متفاوت، امکان تغییر در چگالی گروه‌های عاملی بررسی می‌گردد.

در تعدادی از بررسی‌های انجام شده بر روی فرآیند جذب سطحی فسفات، از مدل‌های تجربی شامل لانگمویر و فروندلیچ و در تعدادی دیگر از مدل‌ها مکانیستیکی برای تجزیه و تحلیل داده‌ها استفاده شده است. استفاده از مدل‌های مکانیستیکی، تجزیه همزمان کلیه داده‌های آزمایشی را میسر می‌سازد و چون ضرایب جذب، ترمودینامیکی و غیر وابسته به شرایط آزمایشی هستند امکان برون‌یابی برای شرایط دیگر و به خصوص برای شرایط پیچیده‌ای که انجام آزمایش و به دست آوردن داده‌های معتبر سخت است را امکان پذیر می‌سازد.

شناخت دقیق‌تر فرآیند جذب سطحی فسفات می‌تواند راهگشای بعضی از مسائل و مشکلات خاک‌های زراعی و مدیریت مشکلات زیست محیطی نظیر غنی شدن آب‌های سطحی باشد. اگرچه مقدار

فراوان‌ترین (هیدرو) اکسید آهن در خاک است، از نظر ترمودینامیکی یکی از پایدارترین کانی‌ها در طبیعت است، و تقریباً در همه خاک‌ها و اقلیم‌ها وجود دارد. رنگ قهوه‌ای مایل به زرد خاک‌ها نیز متأثر از این کانی است. سطح ویژه بالا، فراوانی در محیط‌های طبیعی نظیر خاک، پایداری در شرایط مختلف آزمایشی و ساده و مشخص بودن سطح این کانی نسبت به دیگر اجزای خاک، موجب شده است که در بیشتر مطالعات بنیادی مربوط به جذب سطحی یون‌ها و آنالیزهای کمی به عنوان نماینده خاک و به خصوص بخش اکسیدهای خاک استفاده شود (۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۹).

میزان جذب سطحی آنیون‌ها بر روی اکسیدها به میل ترکیبی آنها، غلظت آنیون، سطح جذب کننده، قدرت یونی و pH بستگی دارد (۱۰). هماتایت، گئوتایت و فری‌هایدرایت تمایل زیادی برای جذب سطحی فسفات دارند (۲۹). این اکسیدها توانایی جذب سطحی فسفات در خاک‌های آهکی را نیز دارند (۴۶). ظرفیت جذب سطحی فسفات بوسیله اکسیدهای مختلف آهن متفاوت بوده و با متوسط ۲/۵ میکرومول بر متر مربع و در دامنه ۱/۵ تا ۳/۵ میکرومول بر متر مربع می‌باشد (۵، ۱۳، ۳۸، ۴۴ و ۴۵). لبه فیلوسیلیکات‌ها نیز توانایی جذب سطحی فسفات را دارند. ظرفیت جذب سطحی فیلوسیلیکات‌ها با جایگزینی آهن و آلومینیوم در ساختار آنها افزایش می‌یابد.

pH جذب سطحی فسفات را تحت تاثیر قرار می‌دهد. در خاک‌های اسیدی فسفات معمولاً بوسیله (هیدرو) اکسیدهای آهن و آلومینیوم و در خاک‌های قلیائی بوسیله کربنات‌های کلسیم و منیزیم جذب سطحی می‌شود. برخلاف هیدرواکسیدها، ظرفیت جذب سطحی کربنات کلسیم بسیار پایین است، و معمولاً ناخالصی فری‌هایدرایت مسئول بخشی از ظرفیت جذب سطحی این کانی‌ها است (۲۹). جذب سطحی فسفات و سایر آنیون‌ها با افزایش pH کاهش می‌یابد (۱۶، ۱۷ و ۲۲).

علاوه بر pH، قدرت یونی نیز جذب سطحی فسفات بر روی اکسیدها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. افزایش قدرت یونی موجب کاهش جذب سطحی فسفات در pH های کمتر از نقطه IEP (Iso Electric Point) و افزایش جذب سطحی فسفات در pH های بالاتر از نقطه IEP می‌شود (۲، ۹، ۱۷ و ۳۷). جذب سطحی همزمان کاتیون‌هایی نظیر کلسیم، به دلیل کاهش دافعه الکترواستاتیک سطح کانی موجب افزایش جذب سطحی فسفات می‌شود (۳۹).

شکستگی پیوندها در سطح کانی موجب تشکیل سه نوع گروه عامل سطحی $FeOH$ ، Fe_2OH و Fe_3O می‌گردد. از این سه گروه، گروه‌های $FeOH$ و Fe_3O که در وجه ۱۱۰ کانی غالب هستند، نقش مهمی در رفتار باری کانی دارند (۲۲). ساختمان سطح در دو وجه ۱۱۰ و ۰۰۱ کاملاً متفاوت است. در این دو وجه فقط گروه‌های $FeOH$ و Fe_2OH وجود دارند. کانی‌های مختلف

ترکیبی گروه‌های عاملی در هر سطح کانی، ممکن است با سطح‌های دیگر متفاوت باشد. در مدل‌های تک مکانی (Single Site models) میانگین ثابت تعادل به عنوان درجه واکنش پذیری گروه‌های عاملی در نظر گرفته می‌شود. در مدل کمپلکسیشن چند مکانی (MUSIC) با تعریف مجموعه‌ای از واکنش‌های شیمیایی، ناهمگنی سطح و گروه‌های عاملی تا حد امکان در نظر گرفته می‌شود (۲۵).

در اغلب مدل‌های الکترواستاتیک و مکانیستیک، یون‌ها به صورت ذرات بدون بعد در نظر گرفته می‌شوند و بنابراین بار آنها به صورت نقطه‌ای در مدل تعریف می‌گردد. در حالی که، تمام یون‌ها دارای شعاع کریستالوگرافی و هیدراته معینی هستند و در نتیجه در فرآیند جذب سطحی، بار آنها در فضای کوچکی متناسب با اندازه آنها در نزدیک سطح کانی توزیع می‌شود. در فرآیند جذب اختصاصی، یون‌ها در داخل لایه اشترون و در نزدیک‌ترین فاصله ممکن نسبت به سطح کانی قرار می‌گیرند. در طی این فرآیند، اکسی آنیون‌ها یک یا دو لیگاند خود را با گروه‌های عاملی سطح به اشتراک می‌گذارند. لیگاندهای دیگر این یون‌ها در سمت مقابل در داخل محلول قرار می‌گیرد. یون‌های فلزی نیز از طریق تشکیل پیوند با گروه‌های سطحی بخشی از بار خود را به اشتراک می‌گذارند، در حالیکه باقیمانده بار آنها در داخل محلول قرار می‌گیرد. چندین عامل درجه توزیع بار یون در لایه اشترون را تحت تاثیر قرار می‌دهد. اولین عامل، تعداد لیگانندی است که با سطح به اشتراک گذاشته می‌شود که هرچه تعداد آن بیشتر باشد بخش بیشتری از بار یون مرکزی به سطح کانی منتقل می‌شود (۲۳). قدرت پیوند عامل مهم دیگر است. قدرت پیوند ناشی از طول پیوند بین یون مرکزی کمپلکس و لیگاند سطح کانی است. میزان تغییر در طول پیوند را می‌توان با محاسبات شیمی کوانتم (DFT, Density Functional Theory) بدست آورد (۳۷). عامل احتمالی دیگر، تغییر در توزیع بار به علت انتقال الکترون است. به عنوان مثال، نشان داده شده است که بخشی از آهن (II) جذب سطحی شده روی اکسید آهن یک الکترون از دست می‌دهد. این الکترون جذب آهن (III) موجود در ساختار کانی می‌شود. بنابراین توزیع بار یون جذب سطحی شده تابعی از انتقال الکترون در سطح و بار یون جذب سطحی شده (۲۴) خواهد بود. مدل توزیع بار (CD) چگونگی توزیع فضایی بار یون جذب سطحی شده را در نظر می‌گیرد (۲۲).

ساختار شیمیایی سطح گئوتایت

ساختار کریستالی گئوتایت از واحدهای هشت وجهی تشکیل شده است که در مرکز آن یون آهن (III) و در گوشه‌های آن یون O_2^- یا OH^- قرار گرفته است. به دلیل عدم تقارن هشت وجهی‌ها در کانی گئوتایت، طول پیوند بین کاتیون مرکزی Fe^{+3} و لیگاندهای آن (OH^- یا O_2^-) اندکی متفاوت است. بر اساس محاسبات انجام شده طول پیوند $Fe-O$ ، ۱۹۶ پیکومتر و طول پیوند $Fe-OH$ ، ۲۱۰ پیکومتر است (۲۰). محاسبه ظرفیت پیوندها با احتساب طول

اکسیدها و هیدروکسیدها در خاک نسبتاً کم است ولی به دلیل سطح ویژه زیاد و چگالی بالای گروه‌های عاملی اثر آنها در جذب سطحی فسفات زیاد است، بنابراین شناخت بر هم کنش‌های فسفات با این کانی‌ها می‌تواند در مدیریت قابلیت استفاده فسفات مؤثر باشد. بر این اساس هدف از این تحقیق بررسی فرآیند جذب سطحی فسفات بر روی سه نمونه کانی گئوتایت دارای سطح ویژه متفاوت در دامنه‌ای از pH و در غلظت‌های مختلف فسفات در مقیاس میکروسکوپی بود. داده‌های آزمایشی با استفاده از مدل‌های مکانیستیک CD^1 ، $MUSIC^2$ و مدل الکترواستاتیک ES^3 تجزیه و تحلیل شدند.

ساختار مدل‌های جذب سطحی

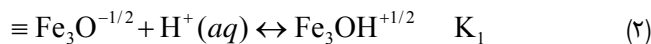
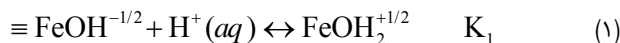
از آنجا که برهمکنش‌های احتمالی بین یون‌ها و بین یون‌ها و جامدهای معدنی و آلی در سیستم‌های طبیعی زیاد است، از مدل‌ها به عنوان ابزاری برای کمی سازی و پیش‌بینی رفتار یون‌ها در محلول و بر هم کنش‌های آنها با سایر ذرات استفاده می‌شود. بدین منظور، در دهه‌های گذشته مدل‌های مختلفی برای تجزیه و تحلیل این واکنش‌های شیمیایی ارائه شده است. برای توصیف داده‌های جذب سطحی یون‌ها نیز مدل‌های مختلفی ارائه شده است که می‌توان آنها را در سه گروه مدل‌های تجربی، مدل‌های الکترواستاتیک و مدل‌های شیمیایی قرار داد.

در مدل‌های مکانیستیک یا Surface Complexation، تلاش شده است که اثر کلیه عوامل مؤثر در فرآیند جذب سطحی یون‌ها نظیر توزیع گونه‌ها در فاز محلول، اثر شرایط محیطی، خصوصیات سطح کانی و اثر الکترواستاتیک به طور هم‌زمان دیده شود. مدل ظرفیت ثابت (Constant Capacitance, CC) (۲۶)، مدل پایه اشترون (Basic Stern, BS) (۶)، مدل سه لایه (Triple Layer, TL) (۱۲)، مدل کمپلکسیشن چند مکانی (Multi Site Charge Complexation, MUSIC) (۲۱) و مدل توزیع بار (Distribution, CD) (۲۲) از جمله مهم‌ترین مدل‌های مکانیستیک هستند. با توجه به ویژگی‌های مثبت و تئوری قوی‌تر حاکم بر مدل‌های MUSIC و CD در این تحقیق از ترکیب این دو مدل در تجزیه و تحلیل داده‌های جذب سطحی فسفات بر روی کانی گئوتایت استفاده می‌شود.

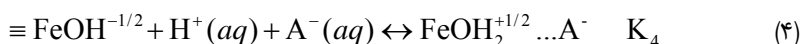
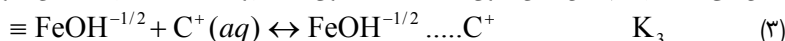
در سیستم‌های طبیعی نظیر خاک انواع متعددی از کانی‌های معدنی و مواد آلی وجود دارد که ترکیب و مقدار آنها نیز از خاکی به خاک دیگر متفاوت است. هر کانی معینی نیز با توجه به ساختمان کریستالی آن دارای سطح‌های مختلفی است. نوع، چگالی و میل

- 1 - Charge Distribution
- 2 - Multi Site Complexation
- 3 - Extended Stern

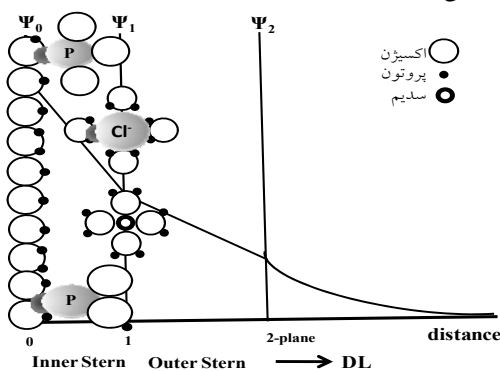
محاسبه بار گروه‌های سطحی استفاده کرد. چنین محاسبه‌ای اثری بر روی رفتار باری کانی ندارد اما تعداد واکنش‌های شیمیایی را کاهش می‌دهد (۲۲). بر این اساس، رفتار باری کانی که مبین واکنش گروه-های فعال سطح کانی با پروتون است را می‌توان طبق واکنش‌های ۱ و ۲ نشان داد.



گروه $\equiv \text{FeOH}$ در واکنش‌های ۳ و ۴ ارائه شده است. واکنش این یون‌ها با گروه $\equiv \text{Fe}_3\text{O}$ نیز به همین صورت است.



کمپلکس درون کره‌ای، یک یا تعدادی از لیگاند‌های یون جذب سطحی شده با یون فلزی سطح کانی به اشتراک گذاشته می‌شوند. به منظور تعریف محل استقرار یون‌های جذب سطحی شده، مدل الکترواستاتیک ممکن است دارای دو (نظیر مدل BS)، سه (نظیر مدل TL و مدل TP) و یا چهار صفحه الکترواستاتیک باشد. در این تحقیق از مدل الکترواستاتیک اشترن توسعه یافته (Extended Stern, ES) استفاده می‌شود (۳۷). این مدل دارای سه صفحه الکترواستاتیک 0-plane (سطح کانی، محل قرار گرفتن یون‌های H^+ و OH^-)، 1-plane (تقریباً در میانه لایه اشترن، محل قرار گرفتن یون‌های الکترولیت) و 2(d)-plane (انتهای لایه پخشیده) است. یون‌هایی که به طور اختصاصی جذب سطحی می‌شوند، در حداصل صفحات 0-plane و 1-plane قرار می‌گیرند. این مدل به صورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- نمای شماتیک ساختمان لایه دو گانه بر اساس مدل اشترن توسعه یافته (Extended Stern, ES). بر اساس این مدل بار یون‌های H^+ و OH^- روی سطح کانی (0-plane) و بار یون‌های الکترولیت در صفحه داخلی لایه اشترن (1-plane) قرار می‌گیرد. یون‌هایی که به صورت اختصاصی جذب سطحی می‌شوند، در لایه داخلی اشترن (حداصل 0-plane و 1-plane) قرار می‌گیرند.

آنها بر اساس قانون براون (A) نشان می‌دهد که بار یون‌ها در داخل توده کانی به طور کامل خنثی می‌شود.

محاسبه بار گروه‌های سطحی با قانون براون موجب تشکیل گروه‌های متعددی در وجه‌های مختلف کانی می‌گردد که تفاوت آنها در مقدار بار خنثی نشده و عدد هم‌آرایی می‌باشد. به منظور سادگی و کاهش تعداد واکنش‌های شیمیایی، می‌توان از قانون پائولینگ برای

یون‌های الکترولیت نیز با گروه‌های عامل سطحی با تشکیل کمپلکس برون کره‌ای واکنش می‌دهند. بر هم کنش این یون‌ها با

در این واکنش‌ها C نشان گر کاتیون و A نشان گر آنیون و علامت \equiv نشان دهنده تعلق به سطح کانی است. محاسبات کریستالوگرافی چگالی گروه $\equiv \text{FeOH}$ و $\equiv \text{Fe}_3\text{O}$ را به ترتیب ۳/۴۵ و ۲/۷ سایت در نانومتر مربع نشان داده است (۲۲).

ساختمان لایه دو گانه

همان طور که در واکنش‌های ۱ و ۲ نشان داده شد، خالص بار اکسیژن‌های سطح کانی بوسیله یون‌های آهن (III) کریستال و همچنین پروتون‌های جذب سطحی شده تعیین می‌شود. بنابراین، بسته به فعالیت یون پروتون در فاز محلول (pH)، گروه‌های عاملی سطح کانی دارای بار مثبت یا منفی خواهند شد. بخشی از این بار سطحی (σ_0) بوسیله یون‌های الکترولیت حاضر در لایه دوگانه الکترولیتی (EDL) خنثی می‌شود. در این لایه، غلظت یون‌های با بار مخالف به سمت سطح کانی افزایش می‌یابد. روند غلظت یون‌های هم بار بر عکس است. یون‌های الکترولیت موجود در EDL دارای شعاع هیدراته نسبتاً بزرگی هستند، و بنابراین بسته به این شعاع در فاصله معینی از سطح قرار می‌گیرند. چگالی بار یون‌های الکترولیت و میزان فاصله آنها از بارهای سطح کانی، از عوامل اصلی مؤثر بر برهم کنش بین آنها می‌باشد. تمرکز یون‌های الکترولیت در حداقل فاصله نسبت به سطح کانی منجر به تشکیل لایه اشترن می‌گردد. حداصل محل قرار گیری یون‌های الکترولیت و بارهای سطحی، لایه بدون باری را در سطح کانی تشکیل می‌دهد که در آن پتانسیل الکترولیتی به صورت خطی کاهش می‌یابد. این تصویر از لایه دوگانه الکترولیتی، مدل الکترواستاتیک اشترن نامیده می‌شود. یون‌های الکترولیت لایه اشترن از طریق تشکیل زوج یونی کمپلکس برون کره‌ای (۲۲) با بارهای سطحی واکنش می‌دهند. به دلیل تبادل لیگاند، کمپلکس‌های درون کره‌ای نسبت به برون-کره‌ای در فاصله نزدیک‌تری نسبت به سطح کانی قرار می‌گیرند. در

توزیع بار در کمپلکس‌های سطحی

همان طور که اشاره شد، در مدل CD، بار یون‌هایی که به صورت اختصاصی جذب سطحی می‌شوند در حدفاصل سطح کانی (0-plane) و 1-plane توزیع می‌شود. تغییر در میزان بار Δz ناشی از جذب سطحی یون‌ها موجب تغییر در توزیع بار لایه دوگانه و در نتیجه تغییر در پتانسیل الکتریکی می‌گردد. میزان تغییر در بار در صفحه 0-plane و صفحه 1-plane به ترتیب بوسیله معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه می‌گردد.

$$\Delta z_0 = \Delta n_H z_H + f z_{Me} \quad (1)$$

$$\Delta z_1 = (1 - f) z_{Me} + \sum m_j z_j \quad (2)$$

که در این معادله، Δn_H تغییر در تعداد پروتون‌های اکسیژن سطح کانی، z_H بار پروتون (+1)، f نسبت توزیع بار، z_{Me} ظرفیت یون مرکزی کمپلکس سطحی، m_j تعداد لیگاندهای که در صفحه 1-plane قرار می‌گیرند و z_j بار لیگاندها (z_j برابر ۱، ۰، -۱ و -۲ به ترتیب برای لیگاندهای OH_2^+ ، OH^- و O_2^-) (۲۳) نماینده بار لیگاندها است.

مکانیسم جذب سطحی فسفات

مکانیسم جذب سطحی فسفات روی اکسیدها به صورت تبادل لیگاندی است که در طی آن فسفات یک یا دو لیگاند خود را با سطح کانی به اشتراک می‌گذارد (۱۱، ۱۸، ۳۲، ۳۳، ۳۸ و ۴۴). کمپلکس‌های درون‌کره‌ای فسفات بسیار پایدار هستند و در نتیجه تبادل آنها به سختی صورت می‌گیرد. پیوند قوی این کمپلکس‌ها با سطح موجب تشکیل ذخیره غنی از فسفر در خاک و رسوبات می‌شود (۱۸، ۳۲ و ۳۸).

روش‌های مختلف اسپکتروسکوپی برای تعیین نوع کمپلکس جذب سطحی شده روی اکسیدهای مختلف استفاده شده است. پارفیت و همکاران (۳۲) برای اولین بار از روش اسپکتروسکوپی IR (Infrared) برای تعیین مکانیسم جذب سطحی فسفات بر روی اکسیدهای آهن استفاده کردند. آنها نشان دادند که فسفات از طریق تشکیل کمپلکس دو دندانه‌ای^۱ جذب سطحی می‌شود. تئودور - تئودور و اندرسون (۴۳) نیز برای اولین بار از تکنیک در جای (in situ) CIR-FTIR^۲ برای بررسی مکانیسم جذب سطحی فسفات بر روی گئوتایت استفاده کردند. آنها نشان دادند که فسفر از طریق تشکیل کمپلکس پروتونه دودندانه‌ای، بدون پروتون دو دندانه‌ای و

بدون پروتون تک دندانه‌ای^۳ جذب سطحی می‌شود. توزیع این کمپلکس‌ها تابع pH و غلظت فسفات می‌باشد. پرسون و همکاران (۳۴) نیز با استفاده از روش اسپکتروسکوپی FTIR امکان تشکیل کمپلکس‌های دو پروتونه، تک پروتونه و بدون پروتون تک دندانه‌ای را به ترتیب در pH های اسیدی، خنثی و بازی نشان دادند. آرای و اسپارک (۲) با روش اسپکتروسکوپی ATR-FTIR^۴ تشکیل کمپلکس دو دندانه‌ای را در pH بزرگ‌تر از ۷/۵ و تشکیل کمپلکس پروتونه را در pH ۴ تا ۶ بر روی فری‌هایدرایت نشان دادند. بر اساس مطالعات اسپکتروسکوپی بر روی گئوتایت، لیپیدوکروسایت و هماتایت، کمپلکس دو دندانه‌ای فسفات گونه اصلی واکنش فسفر با سطح این کانی‌ها است و به میزان کمتر کمپلکس تک دندانه‌ای نیز تشکیل می‌شود.

علاوه بر روش‌های اسپکتروسکوپی، اخیراً از محاسبات شیمی کوانتوم نیز برای بررسی گونه‌های سطحی یون‌های مختلف استفاده شده است. کون و کویکی (۲۷) با استفاده از این روش، مکانیسم جذب سطحی فسفات بر روی کانی گئوتایت را بررسی و نتیجه گرفتند که کمپلکس دو دندانه‌ای گونه اصلی واکنش فسفر با سطح این کانی در pH متوسط است. در pH های اسیدی گونه پروتونه و در pH های بالا گونه بدون پروتون تک دندانه‌ای تشکیل می‌شود (۲۷).

مواد و روش‌ها

تهیه محلول‌ها

به منظور جلوگیری از آلودگی سوسپانسیون‌ها به سیلیسیم، تمام آزمایش‌ها در ظرف‌های پلی اتیلنی انجام شدند. کلیه محلول‌های شیمیائی نیز در این ظرف‌ها نگهداری شدند. به منظور جلوگیری از آلودگی با بی‌کربنات، تمام محلول‌ها در اتمسفر N_2 تهیه شدند. به منظور جلوگیری از آلودگی محلول‌های اسیدی با ترکیبات آلی، این محلول‌ها در ظرف‌های شیشه‌ای ذخیره شدند. برای تهیه تمام محلول‌ها از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد. برای خارج کردن CO_2 از آب مقطر، قبل از مصرف جوشانده، و سپس تحت گاز N_2 سرد گردید.

ساخت کانی گئوتایت

گئوتایت با استفاده از روش آتکینسون و همکاران (۳) ساخته شد. بدین منظور، محلول ۰/۵ مولار نیترات آهن با سود ۲/۵ مولار تا رسیدن به pH = ۱۲ تیتر شد. سوسپانسیون حاصل، حدود ۱۱۰ ساعت

3- Monodentate

4- Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared

1- Bidentate

2- Cylindrical Internal Reflectance - Fourier Transform Infrared

شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت گاز N₂ به آن تزریق گردید. تمام مراحل آماده سازی و مخلوط کردن محلول‌ها در اتمسفر گاز N₂ انجام گرفت. برای تهیه محلول فسفات از نمک Na₂HPO₄ استفاده شد. دامنه غلظت اولیه فسفات از ۰/۴ تا ۱ میلی‌مولار انتخاب شد. آزمایش‌های جذب سطحی فسفات در قدرت یونی ۰/۱ مولار نمک NaCl انجام شد. pH سوسپانسیون با استفاده از محلول 0.05 M HCl یا 0.05 M NaOH در دامنه ۴ تا ۱۰ تنظیم گردید. برای انجام آزمایش حجم‌های محاسبه شده آب مقطر دوبار تقطیر، اسید، باز، نمک، فسفر و کانی به ترتیب به طرف‌ها منتقل شد. غلظت گئوتایت برای نمونه G98 ۱/۹۵ و برای نمونه‌های G70 و G60، ۲/۸۹ گرم در لیتر در نظر گرفته شد. سوسپانسیون‌ها به مدت ۲۰ ساعت با شیکر دورانی بهم زده شدند و سپس در ۶۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ گردیدند. پس از تهیه نمونه‌ای از محلول صاف رویی، pH تعادلی در باقیمانده سوسپانسیون قرائت گردید. غلظت فسفات با استفاده از روش مولیبدات آبی اندازه گیری گردید.

نتایج و بحث

رفتار باری گئوتایت

رفتار باری گئوتایت، تابعی از pH و قدرت یونی در شکل ۲ نشان داده شده است. داده‌های آزمایشی نشان می‌دهد که در pH های کمتر از نقطه صفر بار الکتریکی (PZC = ۹/۱) خالص بار کانی مثبت و در pH های بیشتر از ۹/۱ خالص بار کانی منفی است و با افزایش فاصله از نقطه صفر بار الکتریکی بار سطحی کانی افزایش می‌یابد. جذب و رها سازی یون پروتون از گروه‌های عاملی سطح کانی موجب بارهای الکتریکی است که مقدار آن تابعی از فعالیت یون پروتون در فاز محلول است. علاوه بر این، داده‌ها نشان می‌دهد که با افزایش قدرت یونی ناشی از افزایش الکترولیت NaNO₃، میزان بار سطحی کانی افزایش یافته است. افزایش غلظت الکترولیت موجب افزایش برهم‌کنش بین یون‌های الکترولیت و گروه‌های عاملی سطح کانی شده و در نتیجه موجب افزایش در میزان بار سطحی کانی می‌شود (۳۶ و ۴۲).

داده های تیتراسیون اسید و باز گئوتایت با استفاده از مدل CD-MUSIC و مدل الکترواستاتیک ES توصیف شدند. در این مدل برهم‌کنش‌های یون‌های H⁺، Na⁺ و NO₃⁻ با گروه‌های عاملی $\equiv \text{Fe}_3\text{O}^{-1/2}$ و $\equiv \text{FeOH}^{-1/2}$ بوسیله واکنش‌های ۵ تا ۱۰ تعریف گردید. ثابت تشکیل واکنش‌های ۵ و ۸ برابر با مقدار عددی نقطه صفر بار الکتریکی یعنی $\log K = 9/1$ قرار داده شد (۳۵). اما ثابت تشکیل سایر واکنش‌ها با برآزش مدل بر روی داده‌های آزمایشی محاسبه گردید.

در آون در دمای ۶۰°C قرار گرفت. بعد از خروج از آون و سرد شدن، مقداری آب مقطر با $EC = 1.5 \mu\text{S}/\text{m}$ به سوسپانسیون اضافه و بعد از رسوب کامل کانی محلول صاف رویی جدا شد. این عمل چندین بار تکرار گردید. سپس سوسپانسیون به غشاء دیالیز (Spectra pore 7) انتقال یافت و تا رسیدن EC محلول تعادلی به EC آب مقطر فرآیند دیالیز ادامه یافت. کانی دیالیز شده به ظرف پلی اتیلنی انتقال داده شد.

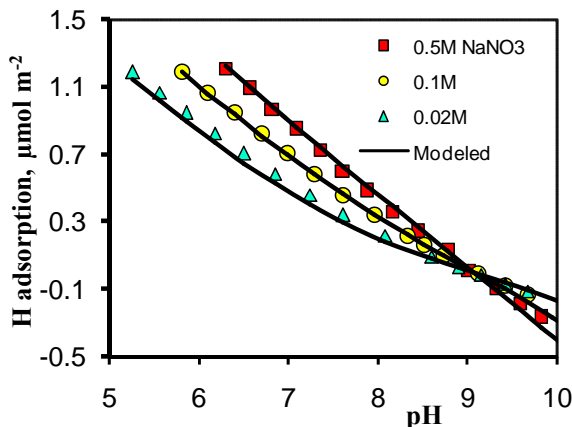
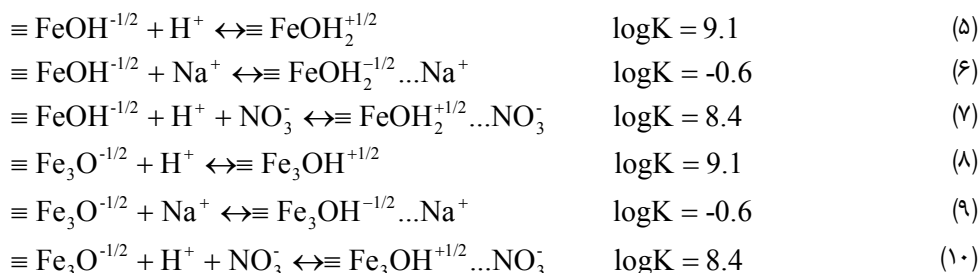
سطح ویژه کانی با استفاده از روش BET اندازه گیری گردید. بدین منظور ۳۰ میلی لیتر از سوسپانسیون کانی با $\text{pH} = 5$ در ظرف مخصوص فریزدرایر ریخته شد و با چرخاندن ظرف در نیتروژن مایع به صورت لایه نازکی روی دیواره ظرف قرار گرفت. نمونه فریز شده به سرعت به دستگاه فریزدرایر منتقل شد. سپس نمونه فریزدرایر شده به مدت ۸ ساعت در فشار 10^{-5} mmHg و در دمای ۱۵۰°C قرار گرفت. هم‌دمای جذب نیتروژن بر روی این نمونه‌ها اندازه‌گیری و بوسیله معادله BET تفسیر گردید. سطح ویژه سه نمونه کانی با استفاده از روش BET به ترتیب ۹۸، ۷۰ و ۶۰ متر مربع در گرم به دست آمد، که به این کانی‌ها علائم G60 و G70، G98 و G60 داده شد.

تیتراسیون کانی گئوتایت برای تعیین رفتار باری کانی

به منظور حذف بی‌کربنات‌های محلول و جذب سطحی شده، به نمونه‌ای از سوسپانسیون کانی به تدریج اسید نیتریک یک دهم مولار تا رسیدن به $\text{pH} = 5$ اضافه شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت گاز N₂ به آن تزریق گردید. از سوسپانسیون فوق نمونه‌ای با غلظت اولیه ۱۳ گرم در لیتر تهیه شد. سوسپانسیون کانی از pH ۴ تا ۱۰ با استفاده از تیتراژول ۰/۱ مولار NaOH یا HNO₃ در سه غلظت اولیه ۰/۰۲، ۰/۱ و ۰/۵ مولار NaNO₃ تیتراژ گردید. از الکتروود مرجع Ag/AgCl دوجداره و الکتروود شیشه‌ای برای اندازه‌گیری پتانسیل الکتریکی استفاده گردید. محفظه داخلی الکتروود مرجع از محلول سه مولار و محفظه بیرونی آن از محلول فن لار (۰/۱۲۵ مولار NaNO₃ و ۰/۸۷۵ مولار KNO₃) پر گردید. تیتراسیون با استفاده از دستگاه تیتراژور تمام اتوماتیک انجام گردید. درجه حرارت سوسپانسیون (در داخل ترموسل دو جداره کوارتزی) در طول دوره تیتراسیون با استفاده از سیرکولاتور اتوماتیک در ۲۵ درجه سانتیگراد تنظیم گردید.

هم‌دمای جذب سطحی فسفات

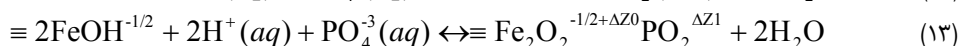
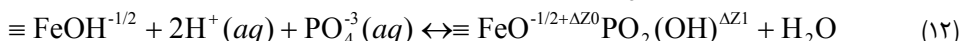
تمام آزمایش‌های جذب سطحی فسفات در ظرف‌های پلی اتیلنی ۲۳ میلی لیتری انجام شد. حجم نهائی سوسپانسیون در ۲۰ میلی لیتر تنظیم گردید. زمان تعادل نیز ۲۰ ساعت در نظر گرفته شد. به منظور خارج کردن بی‌کربنات ناشی از انحلال CO₂ از سوسپانسیون کانی، ابتدا pH سوسپانسیون با استفاده از اسید کلریدریک به حدود ۵ رسانده

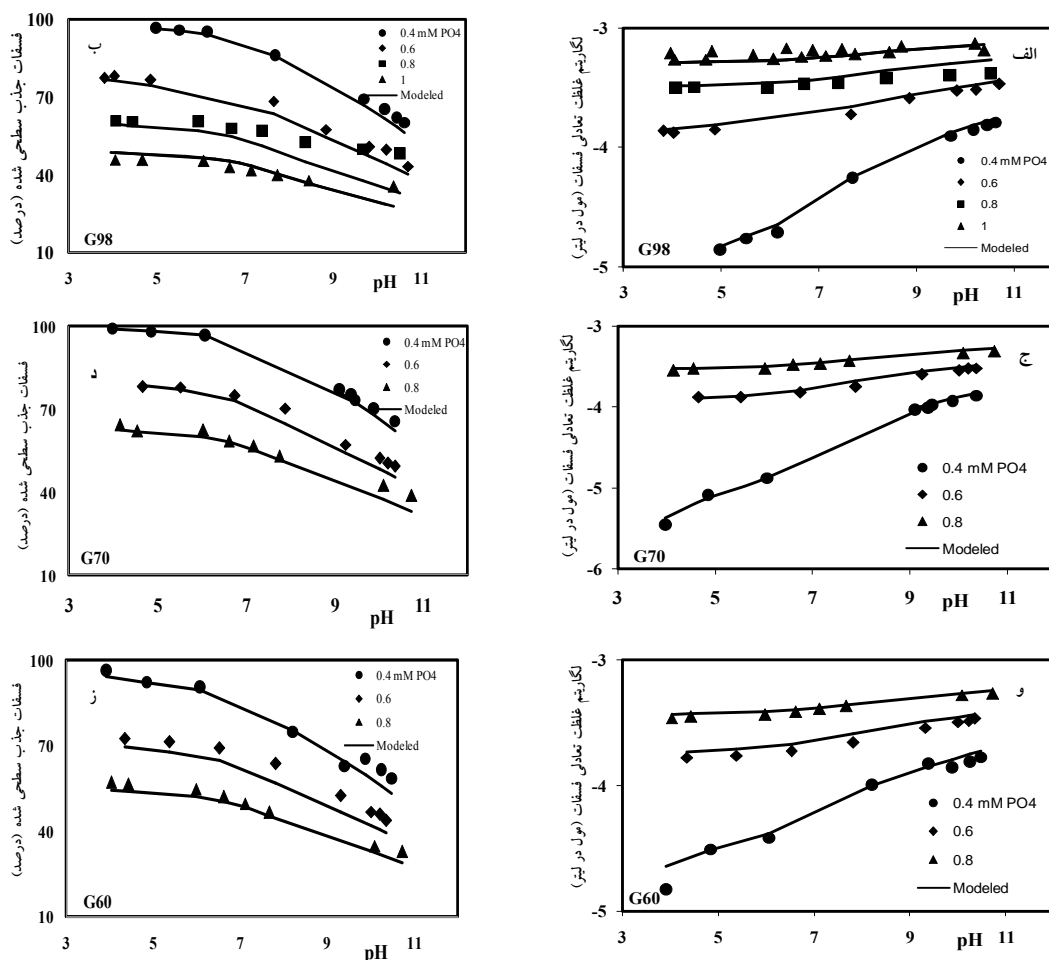


شکل ۲- تیتراسیون اسید و باز گنوتایت در غلظت های مختلف الکترولیت NaNO_3 . نقاط داده‌های آزمایشی و خطوط پیش بینی داده‌ها بوسیله مدل CD-MUSIC را نشان می‌دهد

نسبت سطح جذب به غلظت اولیه جذب شونده قرار دارد. داده‌های جذب سطحی فسفات با استفاده از مدل CD-MUSIC توصیف گردیدند. واکنش فسفات با گروه‌های فعال سطح کانی بر اساس داده‌های اسپکتروسکوپی تعریف گردید. همان طور که قبلاً اشاره شد، بر اساس نتایج اسپکتروسکوپی (۴۳) و همین طور شیمی کوانتوم (۲۷)، فسفات با گروه $\equiv \text{FeOH}^{-1/2}$ تشکیل کمپلکس‌های تک دندان‌ای و دو دندان‌ای می‌دهد. گروه تک دندان‌ای در pHهای اسیدی با پروتون واکنش می‌دهد و تبدیل به تک دندان‌ای پروتونه می‌شود. بر این اساس، واکنش‌های ۱۱، ۱۲ و ۱۳ تعریف گردید و ضرایب آنها بر روی داده‌های آزمایشگاهی برازش داده شد.

هم‌دماهای جذب سطحی فسفات بر روی کانی گنوتایت
جذب سطحی فسفات در محدوده غلظت ۰/۴ تا ۱ میلی‌مول در لیتر فسفات در دامنه pH ۴ تا ۱۰ اندازه گیری گردید که نتایج آن در شکل ۳ ارائه شده است. داده‌ها نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه فسفات، میزان جذب سطحی آن افزایش می‌یابد، اما میزان جذب سطحی آن با pH رابطه عکس دارد. با کاهش غلظت اولیه فسفر، وابستگی جذب سطحی فسفات به pH افزایش می‌یابد. یون فسفات تمایل زیادی برای واکنش با سطح کانی گنوتایت دارد به طوری که در غلظت اولیه ۰/۴ میلی مولار و در pH=۴ برای کانی G98 حدود ۹۶ درصد و در pH=۱۰ حدود ۶۵ درصد از فسفات اولیه، جذب سطحی کانی شده است. همان طور که داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد میزان جذب سطحی فسفات همانند سایر یون‌ها تابعی از





شکل ۳- الف، ج و و- رابطه غلظت تعادلی فسفات در برابر pH تعادلی در غلظت ۱/۰ مولار NaCl به ترتیب برای کانی‌های G98 با غلظت ۱/۹۵ گرم در لیتر کانی و G70 و G60 با غلظت ۲/۸۹ گرم در لیتر. ب، د و ز- داده‌های متناظر شکل‌های الف، ج و و برحسب درصد فسفات جذب سطحی شده. در این شکل‌ها نقاط داده‌های آزمایشی و خطوط پیش‌بینی داده‌ها بوسیله مدل CD-MUSIC بر اساس ضرایب ارائه شده در جدول ۱ را نشان می‌دهد.

اسپکتروسکوپی گونه $\text{FeOPO}_3 \equiv$ در pH‌های نسبتاً بالا تشکیل می‌شود. برازش مدل نشان داد که در محدوده pH و غلظت‌های فسفر استفاده شده در این تحقیق، گونه $\text{FeOPO}_3 \equiv$ تشکیل نمی‌شود. توصیف داده‌های جذب سطحی در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود مدل CD با استفاده از دو گونه سطحی $\text{FeOPO}_2\text{OH} \equiv$ و $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2 \equiv$ قادر است داده‌های آزمایشی را به دقت پیش‌بینی کند. ضرایب جذب سطحی شده ($\log K$) برای این دو واکنش در جدول ۱ ارائه شده است. ضریب ΔZ_0 نشان می‌دهد که در اثر جذب سطحی یون فسفات به صورت $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2 \equiv$ ، ۰/۴۶ بار مثبت (۰/۲۳) به ازاء هر گروه ($\text{FeOH} \equiv$) به سطح کانی (0-plane) اضافه شده است.

ΔZ_0 و ΔZ_1 : به ترتیب میزان تغییر در بار الکتریکی در صفحه‌های الکترواستاتیک 0-plane و 1-plane را نشان می‌دهد. برای آنالیز داده‌ها ابتدا جزءهای (Components) مختلف موجود در سیستم‌های آزمایشی و غلظت آنها و گونه‌های (Species) مختلف ناشی از برهم‌کنش آنها در نرم‌افزار ECOSAT تعریف گردید. گونه‌های اصلی فاز محلول و ثابت‌های تعادل آنها در جدول ۲ ارائه شده است. واکنش‌های جذب سطحی فسفات نیز طبق واکنش‌های ۱۱، ۱۲ و ۱۳ در نرم‌افزار تعریف گردید. برازش مدل بر روی داده‌های آزمایشگاهی نشان داد که کمپلکس تک‌دندانه‌ای پروتونه (واکنش ۱۲) و کمپلکس دو دندانه‌ای فسفات (واکنش ۱۳) مهم‌ترین کمپلکس‌های فسفات (۳۷) می‌باشند. بر اساس داده‌های

جدول ۱- ثابت‌های تشکیل کمپلکس‌های سطحی فسفر روی گئوتایت و میزان تغییر در بار صفحه‌های الکترواستاتیک ناشی از جذب سطحی فسفات که از برازش مدل CD-MUSIC بر روی داده‌های آزمایشی (شکل ۳) بدست آمده‌اند.

گونه سطحی	ΔZ_0	ΔZ_1	ΔZ_2	$\log K$
$\equiv \text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2$	۰/۴۶	-۱/۴۶	۰	۲۹/۷۲
$\equiv \text{FeOPO}_2\text{OH}$	۰/۲۸	-۱/۲۸	۰	۲۷/۶۳

جدول ۲- ثابتهای تشکیل گونه‌ها در فاز محلول

گونه	واکنش تعادلی	$\log K$
HPO_4^{2-}	$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-}$	*۱۲/۳۵
H_2PO_4^-	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	*۱۹/۵۵
H_3PO_4	$\text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$	*۲۱/۷۰
NaHPO_4^-	$\text{PO}_4^{3-} + \text{Na}^+ + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NaHPO}_4^-$	**۱۳/۴۰
NaPO_4^{2-}	$\text{PO}_4^{3-} + \text{Na}^+ \leftrightarrow \text{NaPO}_4^{2-}$	**۲/۰۵
NaCl	$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{NaCl}$	-۰/۷۸ ***
H_2O	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	*۱۴

(۴۲) - ***، (۳۷) - **، (۲۸) - *

که در شکل ۳ نشان داده است، تغییر در سطح ویژه کانی گئوتایت اثری در پیش بینی جذب سطحی فسفات نداشته است. به عبارت دیگر، کلیه داده‌های آزمایشی با یک سری از واکنش‌های فسفات (واکنش‌های ۱۲ و ۱۳) و با چگالی یکسان گروه‌های عاملی به درستی و با دقت زیاد پیش بینی شده‌اند. بر اساس نتایج داده‌های آزمایشگاهی و پیش بینی مدل می‌توان نتیجه گرفت که تغییر در سطح ویژه کانی در محدوده تقریبی ۶۰ تا ۱۰۰ متر مربع بر گرم اثر قابل ملاحظه‌ای بر چگالی گروه‌های عاملی سطح کانی نداشته است و یا اینکه تحلیل فیلیلوباس و همکاران (۴۷) درباره اثر سطح ویژه بر روی چگالی گروه‌های عاملی از دقت کافی برخوردار نیست.

توزیع گونه‌های فسفات در فاز محلول و رابطه آن با گونه‌های جذب سطحی شده

با توجه به غلظت و نوع یون‌های موجود در فاز محلول و همچنین pH و قدرت یونی آن، افزایش فسفات به فاز محلول منجر به تشکیل گونه‌های مختلفی از فسفات می‌گردد. غلظت و نوع گونه‌های محلول هر یون اثر مهمی بر میزان و نوع گونه‌های جذب سطحی شده آن دارد. به منظور بررسی نقش این فرآیند در جذب سطحی فسفات، توزیع گونه‌های آن در فاز محلول بر اساس واکنش‌های ارائه شده در جدول ۲ محاسبه گردید که نتایج آن در شکل ۴ الف نشان داده شده است.

بر اساس این محاسبات گونه H_2PO_4^- از pH ۲ تا ۷ و گونه‌های HPO_4^{2-} و NaHPO_4^- در محدوده pH ۷ تا ۱۱ گونه‌های اصلی فسفات در فاز محلول هستند. توزیع گونه‌های فسفات جذب سطحی شده نیز بر اساس ضرایب ارائه شده در جدول ۱ محاسبه گردید که نتایج آن در شکل ۴ ب اوج آمده است. شکل ۴ ب و ج نشان می‌دهد که گونه پروتونه $\equiv \text{FeOPO}_2\text{OH}$ گونه اصلی فسفات جذب سطحی شده در pH اسیدی است. با افزایش pH از نقش این گونه در مقدار کل جذب سطحی فسفات تدریجاً کاسته می‌شود. در مقابل گونه $\equiv \text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2$ که در pH‌های اسیدی نقش کمتری در میزان کل جذب سطحی فسفات دارد با افزایش pH تدریجاً سهم بیشتری از جذب سطحی فسفات را به خود اختصاص می‌دهد. همچنین محاسبات نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه فسفر (۰/۴ تا ۱ میلی مولار)، شیب منحنی‌های مربوط به این دو گونه تدریجاً افزایش می‌یابد، به عبارت دیگر با افزایش غلظت اولیه فسفر، تابعیت آن به pH تعادلی (pH-dependency) افزایش می‌یابد. علت این پدیده جذب سطحی هم‌زمان پروتون با فسفات است که به طور کمی در واکنش‌های ۱۲ و ۱۳ نشان داده شد. این واکنش‌ها نشان می‌دهند که چنانچه غلظت اولیه فسفات افزایش یابد مقدار بیشتری پروتون همراه با جذب سطحی فسفات جذب سطحی کانی می‌شود. علاوه بر این محاسبات نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه

ضرب ΔZ_1 نیز نشان می‌دهد که در طی این فرآیند -۱/۴۶ بار به صفحه الکترواستاتیک 1-plane اضافه شده است. در مورد گونه $\equiv \text{FeOPO}_2\text{OH}$ ، ضرایب نشان می‌دهد که +۰/۲۸ بار به سطح کانی (0-plane) و -۱/۲۸ بار به صفحه الکترواستاتیک 1-plane اضافه شده است. به عبارت دیگر، با جذب سطحی یون فسفات بار مثبت سطح (σ_0) و بار منفی در داخل لایه اشترن (σ_1) بیشتر می‌شوند و در نتیجه شیب اختلاف پتانسیل الکتریکی در لایه اشترن بیشتر می‌شود.

به منظور تبیین اثر سطح ویژه بر جذب سطحی فسفات، هم‌دمای‌های جذب سطحی فسفات بر روی سه کانی با سطح ویژه ۷۰، ۹۸ و ۶۰ متر مربع بر گرم اندازه‌گیری گردید که در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل دیده می‌شود مدل CD با استفاده از پارامترهای ارائه شده توسط راهنمایی و همکاران (۳۷) قادر است داده‌های آزمایشی را به دقت پیش بینی کند (جدول ۱). همان طور که قبلاً اشاره شد چگالی گروه‌های سطحی در وجه‌های مختلف گئوتایت متفاوت است. وجه‌هایی که دارای گروه FeOH هستند، نقش اصلی را در جذب سطحی فسفات به عهده دارند. فیلیلوباس و همکاران (۴۷) استدلال کرده‌اند که گئوتایت با سطح ویژه پایین‌تر (۵۰ مترمربع بر گرم) دارای چگالی گروه‌های سطحی بالاتر و گئوتایت با سطح ویژه بالاتر دارای چگالی گروه‌های سطحی کم‌تر می‌باشد. اما همان طور

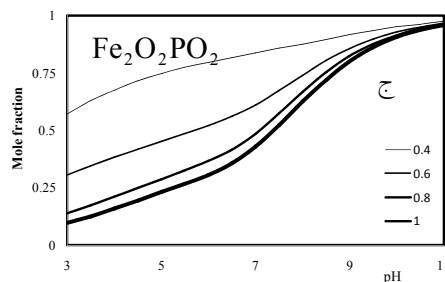
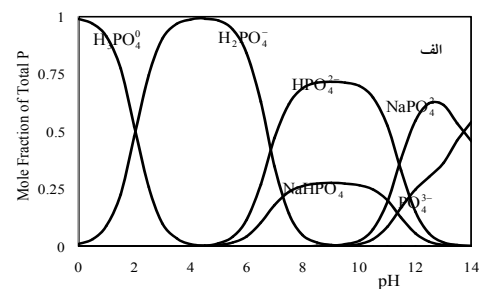
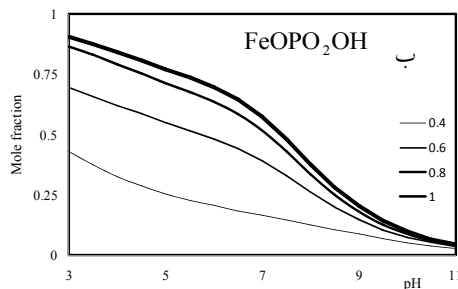
نشان داد. داده‌های آزمایشی نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه فسفات، میزان جذب سطحی آن افزایش می‌یابد، اما میزان جذب سطحی آن با pH رابطه عکس دارد. با کاهش غلظت اولیه فسفات، وابستگی جذب سطحی فسفات به pH افزایش می‌یابد. میزان جذب سطحی فسفات همانند سایر یون‌ها تابعی از نسبت سطح جذب به غلظت اولیه جذب شونده قرار دارد. مدل CD-MUSIC با استفاده از دو گونه سطحی $\text{FeOPO}_2\text{OH} \equiv$ و $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2 \equiv$ قادر است داده‌های آزمایشی را به دقت پیش بینی کند. توزیع گونه‌های فسفات جذب سطحی شده محاسبه گردید. گونه پروتونه $\text{FeOPO}_2\text{OH} \equiv$ گونه اصلی فسفات جذب سطحی شده در pH اسیدی است.

در مقابل گونه $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2 \equiv$ که در pH‌های اسیدی نقش کمتری در میزان کل جذب سطحی فسفات دارد با افزایش pH تدریجاً سهم بیشتری از جذب سطحی فسفات را به خود اختصاص می‌دهد. همچنین تغییر در سطح ویژه کانی در محدوده تقریبی ۶۰ تا ۱۰۰ متر مربع بر گرم اثر قابل ملاحظه‌ای بر چگالی گروه‌های عاملی سطح کانی نداشته است. بنابراین تغییر در سطح ویژه کانی گنوتایت اثری در پیش بینی جذب سطحی فسفات نداشته است.

فسفات، سهم گونه $\text{FeOPO}_2\text{OH} \equiv$ در میزان کل فسفات جذب سطحی شده افزایش و در مورد گونه $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2 \equiv$ کاهش می‌یابد. یعنی نسبت این دو گونه سطحی به غلظت فسفر در فاز محلول بستگی دارد. این پدیده را نیز می‌توان با توجه به تغییرات بار الکتریکی در نزدیکی سطح کانی به واسطه جذب سطحی فسفات توضیح داد. همان طور که قبلاً اشاره شد، به ازاء جذب هر یون فسفات به صورت $\text{FeOPO}_2\text{OH} \equiv$ $-1/28$ واحد بار به داخل لایه اشترن (1-plane) اضافه می‌شود. در حالی که اگر فسفات به صورت $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2 \equiv$ جذب سطحی شود به ازاء هر یون فسفات، $-1/46$ واحد بار اضافه می‌گردد. بنابراین از نظر الکترواستاتیکی در pH‌های اسیدی جذب گونه $\text{FeOPO}_2\text{OH} \equiv$ به دلیل افزایش بار منفی کمتر ترجیح داده می‌شود. از طرف دیگر، تعداد کل مکان‌های باردار سطح کانی در شرایط محیطی یکسان (pH و I) ثابت است، بنابراین در صورت افزایش غلظت اولیه فسفر، از آنجا که گونه $\text{FeOPO}_2\text{OH} \equiv$ نصف به گونه $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2 \equiv$ تعداد کمتری از مکان‌های جذبی را اشغال می‌کند، در شرایط محدود بودن تعداد مکان‌های جذبی، جذب سطحی گونه $\text{FeOPO}_2\text{OH} \equiv$ ترجیح داده می‌شود.

نتیجه گیری

رفتار باری گنوتایت، تابعی از pH و قدرت یونی تعیین شد. داده‌های آزمایشی نقطه صفر بار الکتریکی (pzc) کانی را در $\text{pH} = 9/1$



شکل ۴- الف- توزیع گونه‌های محلول فسفات در غلظت ۱/۱ مولار NaCl مشابه با آزمایش‌های جذب سطحی، ب- توزیع گونه $\text{FeOPO}_2\text{OH} \equiv$ جذب سطحی شده بر اساس ضرایب ارائه شده در جدول ۱ و در غلظت ۱/۱ مولار NaCl و ج- توزیع گونه $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{PO}_2 \equiv$ جذب سطحی شده بر اساس ضرایب ارائه شده در جدول ۱ و در غلظت ۱/۱ مولار NaCl

منابع

- 1- Antelo J., Fiol S., Pérez C., Marió S., Arce F., Gondar D., and López R. 2010. Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model. *Journal of Colloid and Interface Science*. 347(1): 112-119.
- 2- Arai Y., and Sparks D.L. 2001. ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*. 241(2): 317-326.
- 3- Atkinson R.J., Posner A.M., and Quirk J.P. 1966. Adsorption of Potential-Determining Ions at the Ferric Oxide-Aqueous Electrolyte Interface. *The Journal of Physical Chemistry*. 550-558.
- 4- Blanchar R.W., and Frazier M.D. 1991. Soil model of iron phosphate solubility. *Plant Soil Science*. 45: 99-105.
- 5- Borgnino L., Giacomelli C.E., Avena M.J., and De Pauli C.P. 2010. Phosphate adsorbed on Fe(III) modified montmorillonite: Surface complexation studied by ATR-FTIR spectroscopy. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*. 353(2-3): 238-244.
- 6- Bowden J.W., Posner A.M., and Quirk J.P. 1977. Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical charge development and titration curves. *Australian Journal of Soil Research* 15: 121-136.
- 7- Brady N.C., and Weil R.R. 1999. *The Nature and Properties of Soils*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- 8- Brown I.D., and Altermatt D. 1985. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of inorganic crystal-structure database. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*. 41: 244.
- 9- Celi L., Barberis E., and Marsan F.A. 2000. Sorption of phosphate on goethite at high concentrations. *Soil Science*. 165: 657-664.
- 10- Chitrakar R., Tezuka S., Sonoda A., Sakane K., Ooi K., and Hirotsu T. 2006. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 298(2): 602-608.
- 11- Colombo C., Barron V., and Torrent J. 1994. Phosphate adsorption and desorption in relation to morphology and crystal properties of synthetic hematites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58: 1261-1269.
- 12- Davis J.A., and Leckie J.O. 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double properties in simple electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 63: 480.
- 13- Enyard A. 1994. Relationship of well- and poorly crystallized iron oxides with phosphate and water retention by soils, a review. *Mineral Petrology Acta*. 36: 343-350.
- 14- Fox R.L. 1980. Soil with variable charge: agronomic and fertility aspects. p. 195-224. In B.K.G. Theng (ed.) *Soils with variable charge*. New Zealand Society of Soil Science, Lower Hutt, NZ.
- 15- Furrer G., and Stumm W. 1986. The coordination chemistry of weathering: I. dissolution kinetics of δ -Al₂O₃ and BeO. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 50: 1847-1860.
- 16- Gao Y., and Mucci A. 2001. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 65(14): 2361-2378.
- 17- Geelhoed J.S., Hiemstra T., and VanRiemsdijk W.H. 1997. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: single anion and competitive adsorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61: 2389-2396.
- 18- Goldberg S., and Sposito G. 1985. On the mechanism of specific phosphate adsorption by hydroxylated mineral surfaces: A review. *Communication Soil Science and Plant Analysis*. 16: 801-821.
- 19- Golterman H.L. 1995. The role of the iron-hydroxide-phosphate-sulfide system in the phosphate exchange between sediments and overlying water. *Hydrobiologia*. 297: 43-54.
- 20- Hazemann J.L., Berar J.F., and Manceau A. 1991. Rietveld studies of the aluminium-iron substitution in synthetic goethite. *Material Science Forum*. 79: 821.
- 21- Hiemstra T., De Wit J.C.M., and Van Riemsdijk W.H. 1989. Multisite proton adsorption modeling at the solid /solution interface of (hydr)oxides: A new approach II. Application to various oimportant (hydr)oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*. 133: 105.
- 22- Hiemstra T., and Van Riemsdijk W.H. 1996. A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model. *Journal of Colloid and Interface Science*. 179(2): 488-508.
- 23- Hiemstra T., and Van Riemsdijk W.H. 2006. Biogeochemical speciation of Fe in ocean water. *Marine Chemistry*. 102: 181-197.
- 24- Hiemstra T., and Van Riemsdijk W.H. 2007. Adsorption and surface oxidation of Fe(II) on metal (hydr)oxides.

- Geochimica et Cosmochimica Acta. 71: 5913-5933.
- 25- Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., and Bolt G.H. 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. *Journal of Colloid and Interface Science*. 133: 105-117.
 - 26- Hohl H., and Stumm W. 1976. Interaction of Pb-2+ with Hydrrous Gamma-Al-2O-3. *Journal of Colloid and Interface Science*. 55(2): 281-288.
 - 27- Kwon K.D., and Kubicki J.D. 2004. Molecular Orbital Theory Study on Surface Complex Structures of Phosphates to Iron Hydroxides: Calculation of Vibrational Frequencies and Adsorption Energies. 9249-9254. *Langmuir*. 20(21): 9249-9254.
 - 28- Lindsay W.L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, Inc.
 - 29- McLaughlin J.R., Ryden J.C., and Syers J.K. 1981. Sorption of inorganic phosphate by iron- and aluminum-containing components. *Journal of Soil Science*. 32: 365-377.
 - 30- Miller W.P., Zelazny L.W., and Martens D.C. 1986. Dissolution of synthetic crystalline and noncrystalline iron oxides by organic acids. *Geoderma*. 37: 1-13.
 - 31- Olila O.G., and Reddy K.R. 1995. Influence of pH on Phosphorus Retention in Oxidized Lake Sediments. *Soil Science Society of American Journal*. 59: 946-959.
 - 32- Parfitt R.L., Atkinson R.J., and Smart R.St.C. 1975. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Science Society of American Journal*. 39: 837-841.
 - 33- Parfitt R.L., and Russell J.D. 1977. Adsorption on hydrous oxides. IV. Mechanisms of adsorption of various ions on goethite. *Journal of Soil Science*. 28: 297-305.
 - 34- Persson P., Nilsson N., and Sjoberg S. 1996. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide-aqueous interface. *Journal of Colloid and Interface Science*. 177: 263-275.
 - 35- Rahnemaie R., Hiemstra T., and Van Riemsdijk W.H. 2006. Inner- and outer-sphere complexation of ions at the goethite-solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*. 297(2): 379-388.
 - 36- 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.
 - 37- Rahnemaie R., Hiemstra T., and Van Riemsdijk W.H. 2007. Geometry, charge distribution and surface speciation of phosphate on goethite. *Langmuir*. 23: 3680.
 - 38- Reddy K.R., Kadlec R.H., Flaig E., and Gale P.M. 1999. Phosphorus retention in streams and wetlands-a review *Crit. Rev. Environmental Science and Technology*. 29: 86-146.
 - 39- Rietra R.P.J.J., Hiemstra T., and Van Riemsdijk W.H. 2001. Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite. *Environmental Science and Technology*. 35: 3369-3374.
 - 40- Schwertmann U., and Taylor R.M. 1989. Iron oxides In J. B. Dixon and S. B. Weed (eds.) *Minerals in soil environments*. SSSA Book Ser. 1. SSSA, Madison, W.
 - 41- Strauss R., Bruemmer G.W., and Barrow N.J. 1997. Effects of crystallinity of goethite II: Rates of sorption and desorption of phosphate. *European Journal of Soil Science*. 48: 101-114.
 - 42- Sverjensky D.A. 2005. Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 (M+L-) electrolytes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 69(2): 225-257.
 - 43- Tejedor-Tejedor M.I., and Anderson M.A. 1990. The Protonation of Phosphate on the Surface of Goethite as Studied by CIR-FTIR and Electrophoretic Mobility. *Langmuir*. 6(3): 602-611.
 - 44- Torrent J. 1997. Interactions between phosphate and iron oxide. *Advance GeoEcology*. 30: 321-344.
 - 45- Torrent J., Schwertmann U., and Barron V. 1994. Phosphate sorption by natural hematites. *European Journal of Soil Science*. 45: 45-51.
 - 46- Van Riemsdijk W.H., and Lyklema J. 1980. The reaction of phosphate with aluminum hydroxide in relation with phosphate binding in soils. *Colloids Surfaces*. 1: 33-44.
 - 47- Villalobos M., Cheney M.A., and Alcaraz-Cienfuegos J. 2009. Goethite surface reactivity: II. A microscopic site-density model that describes its surface area-normalized variability. *Journal of Colloid and Interface Science*. 336: 412-422.
 - 48- Williams J.D.H., Syers J.K., Shukla S.S., and Harris R.F. 1971. Levels of inorganic and total phosphorus in lake sediments as related to other sediment parameters. *Environmental Science and Technology*. 5: 1113-1120.
 - 49- Zinder B., and Furrer A.W.S.G. 1986. The coordination chemistry of weathering:II. dissolution of Fe(III) oxides.

Geochimica et Cosmochimica Acta. 50: 1861-1869.



A Quantitative Analysis of Phosphate Adsorption on Iron Hydroxide Goethite (α -FeOOH): pH and Surface Area Effects

M.H. Davoodi¹- R. Rahnemaie^{2*} - M.J. Malakouti³

Received:14-6-2010

Accepted:4-7-2011

Abstract

Phosphate is an essential element for plants, animals, and human. Mobility and availability of phosphate in the natural systems is controlled by the adsorption-desorption and dissolution-precipitation reactions. Iron (hydr)oxides including goethite play an important role in phosphate adsorption reactions in soil. Surface area, crystallinity, and morphology of iron (hydr)oxides are the most important characteristics influencing phosphorus adsorption capacity. With respect to the importance of adsorption process in controlling equilibrium concentration of phosphate in soil and other natural systems, in this research phosphate adsorption reactions on goethite was investigated on three samples of goethite differed in surface area over a wide range of pH and initial phosphate concentration. The goethite charging behavior was calculated from acid-base titration in different levels of ionic strength. The experimental data were analyzed with the CD-MUSIC surface complexation model. Titration data revealed $pH_{pzc} = 9.1$. Experimental data revealed that phosphate adsorption is strongly pH-dependent. Maximum phosphate adsorption was measured at low pH. It was gradually decreased with increasing pH. Adsorption data were successfully described using two inner-sphere surface complexes, i.e. $\equiv FeOPO_2OH$ and $\equiv Fe_2O_2PO_2$. The calculated CD values indicated that 0.28 and 0.46 vu charge is transferred to the goethite surface due to the adsorption of $\equiv FeOPO_2OH$ and $\equiv Fe_2O_2PO_2$, respectively. Mole fraction calculation showed that $\equiv FeOPO_2OH$ and $\equiv Fe_2O_2PO_2$ are the dominant surface species at low and high pH, respectively. Furthermore, experimental data and model calculations revealed that surface area influence phosphate adsorption considerably; however the change in the surface area has no measurable effect on the goethite site density. Therefore, the entire experimental data were successfully predicted by using one set of adsorption parameters.

Keywords: Adsorption, Phosphate, Goethite, CD-MUSIC model, Charging behavior

1,2,3- Former PhD Student, Assistant Professor and Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University (Tehran), Respectively
(* - Corresponding Author Email: rasoul.rahnemaie@modares.ac.ir)