

اثر کربنات کلسیم و قدرت یونی بر جذب سطحی بور در خاک‌های آهکی

اکبر حسنی، رسول راهنمایی^{۱*} و محمد جعفر ملکوتی

دانشجوی کارشناسی ارشد خاکشناسی دانشگاه تربیت مدرس؛ akbarhasani62@gmail.com

استادیار گروه خاکشناسی دانشگاه تربیت مدرس؛ rasoul.rahnemaie@modares.ac.ir

استاد گروه خاکشناسی دانشگاه تربیت مدرس؛ mjmalakouti@modares.ac.ir

چکیده

بور (B) یکی از عناصر ضروری برای رشد گیاهان است. بور موجود در محلول خاک و بور جذب سطحی شده منابع کوتاه و دراز مدت تأمین بور برای گیاهان هستند. بور جذب سطحی شده در خاک عاملی است که غلظت تعادلی و در نتیجه سمیت و یا کمبود بور در خاک را کنترل می‌کند. با توجه به اهمیت فرآیندهای جذب سطحی و رهاسازی در رفتار بور در خاک، همدماهای جذب سطحی آن در پنج نمونه خاک با مقادیر متفاوت کربنات کلسیم معادل (۰ تا ۸۵ درصد) اندازه‌گیری گردید. داده‌های آزمایشی با معادله‌های خطی و غیر خطی لانگمویر، فروندلیچ، توت و لانگمویر-فروندلیچ توصیف گردید. تفسیر نتایج نشان داد که معادله لانگمویر بهترین معادله برای توصیف داده‌ها است. داده‌های آزمایشی و پیش‌بینی معادله لانگمویر نشان داد که جذب سطحی بور در خاک در مقایسه با سایر اکسی‌آنیونها به طور نسبی ضعیف است. حداکثر جذب سطحی (Γ_{max}) بور در نمونه‌های خاک ۱ تا ۳ میکرومول بر گرم خاک محاسبه گردید. بررسی رابطه بین حداکثر جذب سطحی بور با خصوصیات خاک نشان داد که میزان جذب تابع ساده‌ای از خصوصیات خاک نیست، بلکه میزان آن برابندی از اثر خصوصیات مختلف خاک نظیر pH، بافت، میزان کربنات‌ها و اکسیدها است. در بین خصوصیات خاک، میزان آهک فعال رابطه مستقیمی با میزان جذب بور نشان داد. حذف کربنات کلسیم از یکی از نمونه‌های خاک (با ۱۸ درصد کربنات کلسیم معادل و pH ۷/۴) و اندازه‌گیری مجدد همدمای جذب سطحی بور در آن نشان داد که با حذف آهک خاک، حداکثر جذب سطحی بور ۳۵ درصد کاهش می‌یابد. همچنین بررسی اثر سه سطح قدرت یونی ۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۵ مولار کلرید سدیم بر جذب سطحی بور در یکی از نمونه‌های خاک نشان داد که حداکثر جذب سطحی بور با افزایش قدرت یونی از ۰/۰۱ به ۰/۱ و ۰/۵ مولار به ترتیب حدود ۲۴٪ و ۷۱٪ افزایش می‌یابد. اثر قدرت یونی بر فرآیند جذب سطحی بور احتمالاً ناشی از افزایش بارهای سطحی وابسته به pH کانی‌ها و کاهش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: بور (B)، جذب سطحی، کربنات کلسیم فعال، همدما، ایزوترم جذب سطحی

مقدمه

غلظت آن در محلول خاک و میزان جذب سطحی شده آن قرار دارد و مجموع این دو جزء را می‌توان به عنوان بور قابل استفاده گیاه در خاک معرفی کرد (جین و همکاران ۱۹۷۸). بور محلول در آب به آسانی قابل جذب توسط گیاهان است در حالی که بور جذب سطحی شده منبع نسبتاً درازمدت بور در خاک است. بنابراین بور جذب سطحی شده در خاک را می‌توان به عنوان عاملی که حد

بور یکی از عناصر ضروری برای رشد گیاهان است که دامنه حد ضرورت و حد سمیت آن برای گیاهان بسیار محدود می‌باشد به طوری که در مقادیر کمتر از یک میلی‌گرم در کیلوگرم خاک (اندازه‌گیری شده به روش آب داغ) علائم کمبود بور و در مقادیر بالای دو میلی‌گرم در کیلوگرم علائم سمیت بور در گیاهان دیده می‌شود (ملکوتی و کشاورز، ۱۳۸۴). غلظت بور در گیاه تحت تأثیر

۱- نویسنده مسئول، آدرس: تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده کشاورزی، گروه خاکشناسی

* دریافت: ۸۷/۳/۱۳ و پذیرش: ۸۹/۳/۱۷

آهکی و همچنین اثر قدرت یونی بر جذب سطحی آن، مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روشها

به منظور کاهش اثر رقابتی یون فسفات، پنج نمونه خاک از خاک‌های غیرکشاورزی با مقادیر متفاوت کربنات کلسیم معادل به روش نمونه‌برداری مرکب از عمق ۰ تا ۳۰ سانتی‌متری تهیه شد. نمونه خاک شماره یک از خاکی جنگلی واقع در منطقه خیرودکنار مازندران، نمونه‌های خاک دو، سه، و چهار از منطقه شمس‌آباد قم، و نمونه خاک پنج از خاکی مرتعی واقع در منطقه نوزیان لرستان جمع آوری شد. پس از انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه، نمونه‌های هواخشک نرم شده و از الک دو میلی‌متری رد شدند. بافت خاک با روش هیدرومتری و درصد کربن آلی با روش والکل و بلاک اندازه‌گیری گردیدند. درصد کربنات کلسیم معادل با روش خنثی سازی در اسید و تیتراسیون اسید اضافی با محلول هیدروکسید سدیم اندازه‌گیری شد (علی‌احیایی و بهبهانی زاده ۱۳۷۲، پیچ و همکاران ۱۹۸۲). درصد کربنات کلسیم معادل فعال در نمونه‌ها به روش اگزالات آمونیم تعیین گردید (لئوپرت و سوارز ۱۹۹۶). (هیدرو) اکسیدهای آهن و آلومینیوم موجود در نمونه‌های خاک با دو روش اگزالات آمونیم اسیدی (اسکورت ۱۹۷۳) و سترات-دی تیونات-بی کربنات (کافین ۱۹۶۳) استخراج و غلظت آهن و آلومینیوم در عصاره‌ها به روش جذب اتمی تعیین گردید.

همدمای جذب سطحی بور در نسبت خاک به محلول ۱ به ۳ تعیین گردید. در این آزمایش ابتدا مقدار ۸/۱۲ گرم خاک در لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. به هر یک از تیوبهای آزمایشی حجم معینی از محلول ۲۰ یا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر بور و حجم معینی از محلول ۰/۱ مولار کلرید کلسیم اضافه گردید و با آب مقطر حجم نهایی محلول‌ها به ۲۵ میلی‌لیتر رسانده شد. به این ترتیب نمونه‌های خاک در تعادل با محلولهایی حاوی ۰، ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۶، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۰ و ۶۰ میلی‌گرم در لیتر اسید بوریک و غلظت ۰/۱ مولار الکترولیت قرار گرفتند. تیوبها به مدت ۲۴ ساعت بر روی دستگاه تکان دهنده قرار گرفتند. پس از پایان زمان تعادل، نمونه‌ها سانتریفیوژ شدند و از محلول صاف رویی نمونه ای برای اندازه‌گیری غلظت تعادلی بور تهیه شد. pH نمونه‌ها در باقیمانده سوسپانسیون، پس از مخلوط کردن مجدد، اندازه‌گیری گردید. مقدار بور جذب سطحی شده، از تفاوت غلظت اولیه و غلظت تعادلی محاسبه گردید. همچنین به روش ذکر شده همدمای جذب سطحی بور در یکی از نمونه‌های خاک در سه قدرت یونی ۰/۱ و ۰/۱ و

سمیت و حد کمبود بور در خاک را کنترل می‌کند نام نهاد (کرن و بینگهام ۱۹۸۵).

رفتار جذب سطحی بور در طی ده‌های اخیر به طور گسترده‌ای مطالعه شده است و مهمترین عوامل موثر بر جذب سطحی بور، pH محیط (گلدبرگ و همکاران ۲۰۰۱)، غلظت بور محلول (آرورا و همکاران ۲۰۰۶)، بافت خاک (الرشیدی و اوکانر ۱۹۸۲)، رطوبت (کرن و گاست ۱۹۸۱) و دمای خاک (گلدبرگ و همکاران ۱۹۹۳)، قدرت یونی (کرن و اسپارکز ۱۹۹۴)، مقدار اکسیدها (سیمز و بینگهام ۱۹۹۵؛ سو و سائورز ۱۹۶۸)، کربناتها (الرشیدی و اوکانر ۱۹۸۲؛ ایچیکونی و کیکوچی ۱۹۷۲؛ گلدبرگ و فورستر ۱۹۹۱)، کانیه‌های رسی (کرن و تالپاز ۱۹۸۴؛ گلدبرگ و گلابیک ۱۹۸۶) و مواد آلی (زو و پیک ۲۰۰۷) شناخته شده است.

اطلاعات زیادی در باره نقش (هیدرو) اکسیدهای آهن و آلومینیوم و کانی‌های رسی در جذب سطحی بور در خاک وجود دارد (سیمز و بینگهام ۱۹۶۷؛ سیمز و بینگهام ۱۹۶۸؛ کرن و اوکانر ۱۹۸۲؛ سو و سواز ۱۹۹۵) اما نقش کربناتهای کلسیم و منیزیم هنوز به طور دقیق شناخته نشده است. ابتدا تصور بر این بود که اثر کربنات کلسیم بر جذب سطحی بور در خاک ناچیز (الرشیدی و اوکانر ۱۹۸۲) و یا منفی (هینگستون ۱۹۶۴) است. اما در مطالعات بعدی مشخص شد که کربنات‌های کلسیم از طریق افزایش pH بر جذب سطحی بور تأثیر غیر مستقیم مهمی دارند و همچنین کربنات کلسیم به عنوان یک سطح جذب کننده بور مطرح گردید (گلدبرگ و فورستر ۱۹۹۱). ایچیکونی و کیکوچی (۱۹۷۲) گزارش کردند تثبیت بور بیشتر از طریق جذب سطحی روی ذرات خاک صورت می‌گیرد. گلدبرگ و فورستر (۱۹۹۱) نیز نشان دادند که با حذف آهک در نمونه خاکهای آهکی مقدار جذب سطحی بور به طور معنی‌داری کاهش می‌یابد. همچنین آرورا و همکاران (۲۰۰۶) گزارش دادند که داده‌های حاصل از جذب سطحی بور به خوبی از طریق معادله فروندلیچ برازش شده و مقدار K همبستگی مثبت با مقدار کربنات کلسیم دارد.

علیرغم تحقیقات مختلف در رابطه با جذب سطحی بور، رفتار آن در خاکهای آهکی و همچنین اثر عواملی چون قدرت یونی و کاتیونهای همراه کمتر مورد بررسی قرار گرفته است لذا با توجه به اهمیت بور در رشد گیاهان و نقش بسیار مهم روابط تعادلی بین فاز جامد و فاز محلول خاک در کنترل غلظت تعادلی بور در خاک در این پژوهش همدمای جذب سطحی بور در تعدادی خاک

آهک فعال تابعی از سطح ذرات آهکی است، به نظر می‌رسد مقدار آهک فعال تابعی از دانه‌بندی ذرات خاک و به ویژه ذرات آهکی و میزان و نوع پوشش آن بر روی سایر ذرات می‌باشد. اندازه‌گیری میزان (هیدرو) کسیدهای آهن و آلومینیوم بی‌شکل و بلورین نشان داد که مقدار آنها در نمونه‌های خاک، به استثنای نمونه یک که درصد (هیدرو) اکسیدهای آهن و آلومینیوم در آن بیش از ۳/۵ درصد است، به طور نسبی پایین است. مقدار pH نشان داد که نمونه‌های خاک در حال تعادل نسبی با کربنات‌های کلسیم و منیزیم قرار دارند. مقدار pH خاک‌ها با محل تهیه آنها، منطقه مرطوب و جنگلی برای خاک یک و خشک و نیمه‌خشک برای سایر نمونه‌ها، مطابقت دارد.

۲- توزیع گونه‌های محلول بور

با توجه به اثر شرایط محیطی نظیر pH و قدرت یونی بر روی نوع و مقدار یون‌ها، احتمال حضور گونه‌های متفاوتی از بور در محلول خاک وجود دارد. به منظور بررسی توزیع گونه‌های محلول بور در شرایطی نظیر شرایط خاکهای مورد بررسی، توزیع گونه‌های بور در محلولی نظیر محلول خاک با نرم افزار visual Minterq بررسی گردید.

در این محلول، با قدرت یونی ۰/۰۶ مولار، یون‌های کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم، کلراید و نیترات با غلظتهای مشابه خاک و اسید بوریک با غلظت ۰/۰۰۱ مول در لیتر معرفی گردیدند. سپس توزیع گونه‌ها با تغییر pH از ۳ تا ۱۱ محاسبه گردید. محاسبه جزء مولی گونه‌های بور محلول (شکل ۱) نشان داد که در pHهای اسیدی و خنثی گونه $H_3BO_3^0$ ، گونه غالب بور در فاز محلول است. با کاهش اکتیویته پروتون، از pH حدود ۷، گونه $H_3BO_3^0$ به تدریج دی‌پروتونه شده و گونه $H_2BO_3^-$ و کمپلکس‌های آن با کاتیون‌های موجود در فاز محلول تشکیل می‌گردند.

کمپلکس‌های بورات کلسیم و بورات منیزیم در pHهای بالاتر از ۹ حدود ۲۰ درصد از کل بور موجود در محلول را تشکیل می‌دهند. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود در pHهای معمول در خاک و سایر محیط‌های طبیعی این کمپلکس‌ها اهمیت چندانی ندارند. مقدار یون بورات با افزایش pH تدریجاً افزایش می‌یابد و در pH بیشتر از ۹/۱ بیش از $H_3BO_3^0$ می‌گردد. شکل ۱ همچنین نشان می‌دهد که کاتیون‌هایی نظیر کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم مزاحمتی در اندازه‌گیری بور ایجاد نمی‌کنند. علاوه بر این نمک‌های این کاتیون‌ها را می‌توان به عنوان الکترولیت زمینه در آزمایش‌های جذب سطحی بور مورد

۰/۵ مولار اندازه‌گیری شد. در این آزمایش از نمک کلرید سدیم بجای کلرید کلسیم استفاده گردید تا از رسوب احتمالی کلسیم به صورت کربنات کلسیم جلوگیری شود. علاوه بر این، به منظور اندازه‌گیری اثر میزان کربنات کلسیم بر جذب سطحی بور، کربنات‌های موجود در یکی از نمونه‌های خاک به روش کونز و دیکسون (۱۹۸۶) حذف شد. به منظور حذف آهک، نمونه خاک سه بار با استات سدیم ۰/۵ مولار که pH آن با استیک اسید به ۵ رسانده شده بود، شستشو شد. در هر بار شستشو، ۱۰ میلی لیتر از محلول استات سدیم به ازای هر گرم خاک مصرف گردید. نمونه خاک سپس دو بار با آب مقطر دیونیزه شستشو شد. باقیمانده خاک، هواخشک گردید و از الک ۲ میلی متری عبور داده شد. میزان جذب سطحی بور بر روی باقیمانده نمونه خاک تعیین گردید. غلظت بور در کلیه محلولها با روش آزومتین-H اندازه‌گیری گردید (پیچ و همکاران ۱۹۸۲).

داده‌های جذب سطحی با استفاده از معادله‌های غیر خطی لانگمویر، فروندلیچ، توت و لانگمویر-فروندلیچ، و همچنین دو شکل خطی معادله لانگمویر (Reciprocal و Eadie Hoftsee) و شکل لگاریتمی معادله فروندلیچ توصیف گردیدند. پارامترهای معادله‌ها به روش رگرسیون خطی و یا رگرسیون غیرخطی (NLLS) محاسبه گردید.

نتایج و بحث

۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک

درصد توزیع اندازه ذرات (بافت)، درصد کربنات کلسیم معادل (آهک)، درصد کربنات کلسیم معادل فعال (آهک فعال)، درصد کربن آلی، و درصد (هیدرو) کسیدهای آهن و آلومینیوم در نمونه‌های خاک در جدول ۱ ذکر شده است. درصد کربنات کلسیم در نمونه‌های خاک از صفر در نمونه یک تا ۸۵ در نمونه ۵ تغییر می‌کند. درصد کربنات کلسیم در خاک یک صفر درصد اندازه‌گیری گردید در حالی که روش اگزالات آمونیوم نشان داد این خاک دارای ۴/۴ درصد آهک فعال است. با توجه به واکنش اگزالات با کلسیم و منیزیم محلول و تبادل به نظر می‌رسد این مقدار ناشی از خطای روش است. بنابراین میزان آهک فعال در خاک یک صفر درصد در نظر گرفته شد و این ضریب تصحیح تقریبی برای سایر خاک‌ها نیز اعمال گردید. مقایسه درصد آهک با درصد اندازه‌گیری شده آهک فعال نشان داد که رابطه مستقیمی بین این دو وجود ندارد. به عنوان مثال، اختلاف کربنات کلسیم در دو نمونه ۳ و ۵ برابر با ۶۷ درصد است در حالی که مقدار آهک فعال در آنها یکسان است. با توجه به اینکه درصد

استفاده قرار داد بدون اینکه در فرایند جذب سطحی با بور رقابت کنند.

۳- همدمای جذب سطحی بور

نتایج حاصل از جذب سطحی بور در نمونه‌های خاک ۱ تا ۵ در محدوده غلظت تعادلی ۰ تا ۱۰ میلی مول بر در لیتر در شکل ۲ ارائه شده است. داده‌های آزمایشی نشان می‌دهد که اگر چه ماکزیمم جذب سطحی بور در نمونه‌های خاک متفاوت است ولی رفتار کلی آنها در این دامنه غلظتی تقریباً مشابه است (رفتار لانگمویری). در این شکل دیده می‌شود که با افزایش غلظت تعادلی بور، مقدار جذب سطحی ابتدا با شیب زیاد افزایش می‌یابد و سپس به مقدار نسبتاً ثابتی میل می‌کند. در غلظت‌های پایین روند جذب سطحی و مقدار آن در نمونه‌های خاک تقریباً مشابه است ولی با افزایش غلظت تعادلی تفاوت بیشتری در میزان جذب بور در نمونه‌های خاک دیده می‌شود که می‌توان آن را به تفاوت در حداکثر میزان جذب سطحی در نمونه‌ها نسبت داد. در بین نمونه‌ها، بیشترین مقدار جذب متعلق به نمونه ۴ و کمترین مقدار آن متعلق به نمونه ۲ است. نمونه ۲ یک خاک شنی با درصد رس و آهک فعال نسبتاً پایین است در حالی که نمونه ۴ لومی با رس نسبتاً بالا و حداکثر آهک فعال است. بنابراین تفاوت در میزان سطح فعال شیمیایی در این دو نمونه خاک را می‌توان دلیلی بر تفاوت در میزان جذب سطحی بور در آنها دانست. علاوه بر این، نمونه ۴ در بین نمونه‌ها بیشترین مقدار pH را دارد. با توجه به این که، جذب سطحی بور با افزایش pH افزایش می‌یابد (گلدبرگ و همکاران ۲۰۰۵)، بالا بودن pH نیز می‌تواند دلیلی دیگر بر جذب سطحی بالای بور در این نمونه خاک باشد.

همان طور که قبلاً ذکر شد برای توصیف داده های جذب سطحی از معادله های مختلفی استفاده گردید (جدول ۲). مقدار محاسبه شده پارامترهای این معادله‌ها و ضریب تبیین آنها (R^2) در جدول ۳ ذکر شده است. نتیجه محاسبات نشان می‌دهد که از بین روابط خطی، رابطه خطی فروندلیچ پیش‌بینی بهتری نسبت به سایر معادله‌ها ارائه می‌دهد، اگرچه سایر روابط نیز جذب سطحی بور را نسبتاً خوب پیش‌بینی می‌کنند.

همان طور که در جدول ۳ ملاحظه می‌شود مقدار R^2 در معادله‌های غیر خطی بالا و نزدیک به هم است. این معادله‌ها نیز پیش‌بینی خوبی از داده‌ها ارائه داده‌اند. معادله توث در حقیقت یک معادله مشتق شده از لانگمویر است که دارای سه پارامتر است. وقتی پارامتر ناهمگنی (m) برابر با یک شود، این معادله به معادله لانگمویر تبدیل می‌شود که این نکته در خاک ۱ دیده شد.

معادله لانگمویر- فروندلیچ نیز از ترکیب دو معادله لانگمویر و فروندلیچ مشتق شده است. در این معادله نیز وقتی پارامتر ناهمگنی برابر با یک شود به معادله لانگمویر ساده می‌شود که در خاک ۱ مشاهده گردید.

به طور کلی با افزایش تعداد پارامترها در یک معادله، توانایی آن برای پیش‌بینی داده های آزمایشی بهتر می‌شود و تطبیق داده‌های محاسباتی با داده‌های تجربی آسان‌تر می‌گردد. اما افزایش تعداد پارامترها بر پیچیدگی معادله‌ها می‌افزاید، لذا بهتر است از معادله‌هایی استفاده شود که تعداد پارامترهای آن کمتر است. معادله‌های توث و لانگمویر- فروندلیچ هر کدام دارای سه پارامتر و معادله‌های لانگمویر و فروندلیچ هر کدام دارای دو پارامتر هستند. بین دو معادله لانگمویر و فروندلیچ نیز معادله لانگمویر به دلیل داشتن پایه ترمودینامیکی بر معادله فروندلیچ مزیت دارد. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که از بین معادله‌های موجود، با توجه به مقادیر محاسبه شده ضریب تبیین و تعداد پارامترها معادله لانگمویر بر سایر معادله‌ها برتری دارد.

بررسی همبستگی بین پارامترهای معادله لانگمویر و خصوصیات خاکها رابطه معنی دار ساده ای را نشان نداد که از یک طرف مبین پیچیدگی اثر خصوصیات خاک در فرایندهای جذب سطحی بور و از طرف ناشی از همبستگی بسیار بالای ($r > 0.8$) بین ضرایب معادله‌ها می‌باشد.

۴- اثر آهک

جذب سطحی بور بر روی سطح کانی‌های خاک از جمله سطح کربنات‌های کلسیم و منیزیم صورت می‌گیرد (گلدبرگ و فورستر ۱۹۹۱). برای تعیین اهمیت نسبی کربنات‌ها، کربنات‌های موجود در خاک سه به روش کونز و دیکسون (۱۹۸۶) حذف گردید. سپس آزمایش جذب سطحی بور روی این نمونه خاک مجدداً انجام شد. داده‌های حاصل از اندازه‌گیری جذب سطحی بور در این نمونه خاک، قبل و بعد از حذف آهک، در شکل ۳ ارائه شده است. برای توصیف داده‌ها از معادله لانگمویر استفاده شد. مقدار پارامترهای این معادله در جدول ۴ ارائه شده است.

در شکل ۳ مشاهده می‌شود که با حذف کربنات‌ها، میزان جذب سطحی بور کاهش یافته است. مقایسه حداکثر جذب سطحی، قبل و بعد از حذف آهک، نشان می‌دهد که در حدود ۳۵ درصد از ماکزیمم جذب سطحی بور در خاک کاسته شده است. نتیجه مشابهی توسط گلدبرگ و فورستر (۱۹۹۱) گزارش شده است. آنان

بر این اساس اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و آلومینیم و کربنات‌های کلسیم و منیزیم کانی‌های اصلی جذب سطحی اکسی‌آنیون‌ها از جمله یون بورات در خاک می‌باشند.

در جذب سطحی یون‌ها علاوه بر نوع و مقدار بار کانی‌ها خصوصیات شیمیایی یون‌ها نیز اهمیت بسیاری دارد. بور در pH معمول در خاک‌ها اغلب به شکل مولکولی $H_3BO_3^0$ حضور دارد (شکل ۱) و لذا نقش قدرت یونی در افزایش میزان جذب بور را صرفاً نمی‌توان به افزایش بار سطحی کانی‌ها ارتباط داد. افزایش قدرت یونی علاوه بر افزایش بارهای وابسته به pH کانیها موجب کاهش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی سطح کانی‌ها می‌گردد. کاهش ضخامت لایه دوگانه سطح کانیهای رس آلومینوسیلیکاته موجب کاهش دافعه بارهای همنام و در نتیجه موجب نزدیکتر شدن یونهای بورات به لبه کانیهای رس می‌گردد (کرن و اسپارکز ۱۹۹۴). این پدیده نیز ممکن است در جذب سطحی بور نقش مهمی ایفا کند. مطالعات اسپکتروسکوپی جذب سطحی یون‌ها بر روی کانی‌ها نشان داده است که توزیع یون‌های جذب سطحی شده با توزیع یون‌ها در فاز محلول لزوماً یکسان نیست. بنابراین اگرچه در محدوده pH خاک مورد مطالعه (pH برابر با ۷/۴) بور محلول عمدتاً به شکل مولکولی است، اما ممکن است بخشی از بور در نزدیکی سطح به یون بورات تبدیل شده و از طریق واکنش تبادل لیگاندی جذب گردد (پیک و همکاران ۲۰۰۳). چنانچه فرض شود این پدیده بر جذب سطحی بور تأثیر می‌گذارد، می‌توان بخشی از اثر قدرت یونی بر افزایش جذب سطحی بور را وابسته به آن دانست. با توجه به تنوع زیاد در کانی‌های خاک و تفاوت در خصوصیات شیمیایی آنها، تفسیر اثر قدرت یونی بر جذب سطحی بور چندان ساده نیست ولی می‌توان گفت برابندی از اثر عوامل فوق است.

نشان دادند که با حذف آهک از خاک‌های آهکی مقدار جذب سطحی کاهش می‌یابد.

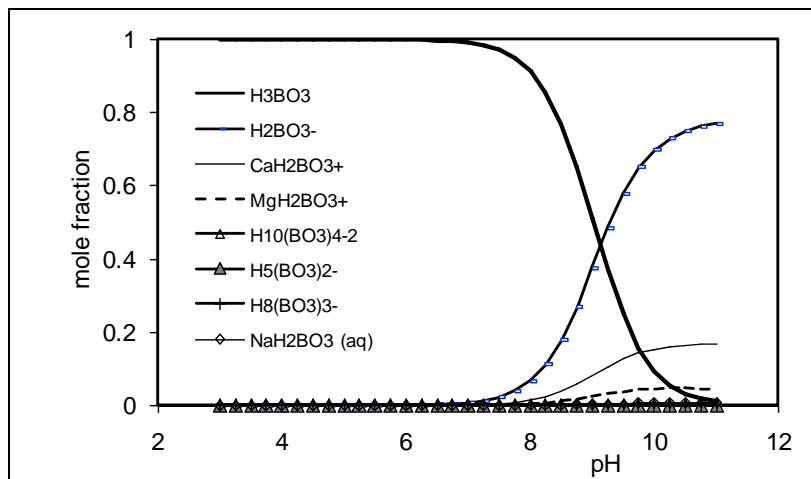
۵- اثر قدرت یونی

جذب سطحی بور در سه قدرت یونی ۰/۱، ۰/۱ و ۰/۵ مولار NaCl در خاک سه اندازه‌گیری گردید. نتایج حاصل از این آزمایش در شکل ۴ نشان داده شده است. این داده‌ها نیز با معادله لانگمویر توصیف گردیدند. مقدار پارامترهای معادله لانگمویر در جدول ۵ آمده است. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، اثر قدرت یونی در غلظت‌های تعادلی پایین کم است، ولی با افزایش غلظت تعادلی اثر قدرت یونی بر جذب سطحی بور افزایش می‌یابد. با افزایش قدرت یونی از ۰/۱ به ۰/۱ و سپس به ۰/۵، میزان حداکثر جذب سطحی از ۱/۷ میکرومول در گرم خاک به ۲/۱ و ۲/۹ افزایش یافته است. این میزان به ترتیب معادل ۲۴ و ۷۱ درصد افزایش در حداکثر جذب سطحی بور می‌باشد. اثر قدرت یونی بر مقدار عددی ضریب K متفاوت از اثر آن بر روی Γ_{max} است. با افزایش قدرت یونی مقدار ضریب K کاهش یافته است. افزایش قدرت یونی بر مقدار بار دائمی (ناشی از جایگزینی همشکل) کانی‌ها اثر ندارد، اما موجب افزایش بار وابسته به pH کانی‌ها ناشی از جذب و رهاسازی پروتون می‌گردد. این نوع بار، عمدتاً بر روی لبه کانی‌های رس، لبه‌ها و سطح اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزات، کربنات‌های کلسیم و منیزیم و مواد آلی قرار دارد (بوهن و همکاران ۱۹۸۵). مقدار PZC کانی‌های رس اغلب پایین است

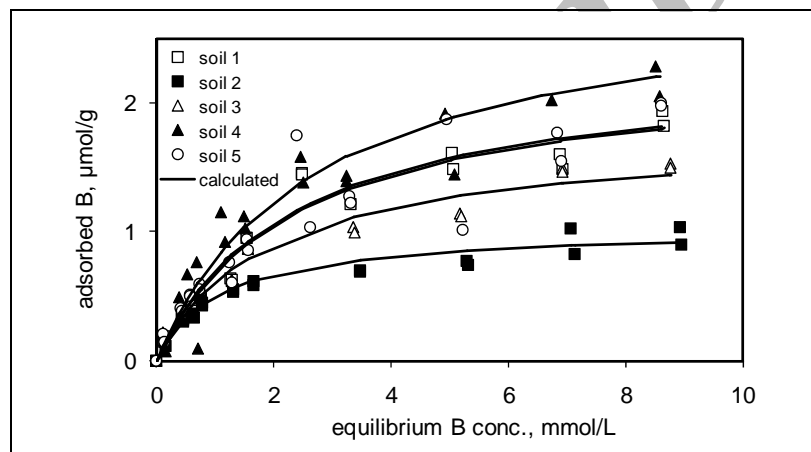
(کوسمولسکی ۲۰۰۱) و بنابراین در pH معمول در خاک، خالص بار این کانی‌ها منفی است. PZC کربنات‌ها نیز در حدود ۷-۹ است (کوسمولسکی ۲۰۰۱) و لذا بسته به نوع کانی و درجه خلوص آن، ممکن است دارای مقداری بار مثبت در pH معمول در خاک باشند. در مقابل، PZC اغلب اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و آلومینیم بالا و حدود ۹-۱۰ است (گلدبرگ و همکاران ۱۹۹۳). بنابراین خالص بار این کانی‌ها در pH معمول در خاک‌ها مثبت است.

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک، آهن و آلومینیم بلورین از تفاضل دو روش سیترات- دی تیونات- بی کربنات و اگزالات آمونیم اسیدی بدست آمده است. کلیه مقادیر به استثنای pH بر حسب درصد است

نمونه	CCE	ACCE	رس	سیلت	کربن آلی	pH	آهن و آلومینیم بی شکل	آهن و آلومینیم بلورین
۱	صفر	صفر	۴۱/۷	۵۳/۰	۱/۳۹	۴/۸	۰/۵۷	۲/۹۲
۲	۱۲	۲/۸	۱۴/۳	۱۹/۴	۰/۲۳	۷/۷	۰/۰۷	۰/۷۹
۳	۱۸	۹/۲	۲۸/۵	۴۵/۰	۰/۲۳	۷/۴	۰/۰۹	۰/۹۰
۴	۳۰	۲۸/۴	۳۸/۸	۴۵/۹	۰/۷۲	۸/۱	۰/۱۴	۱/۰۲
۵	۸۵	۹/۲	۲۴/۵	۴۲/۸	۰/۲۰	۷/۶	۰/۰۴	۰/۰۷



شکل ۱- جزء مولی گونه‌های محلول بور در محلولی شامل یون‌های کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم، کلراید و نیترات که توسط نرم افزار visual Minteq محاسبه شده است



شکل ۲- داده‌های آزمایشی همدماهای جذب سطحی بور در نمونه‌ها خاک شماره یک تا پنج و پیش بینی داده‌ها (خط ممتد) توسط معادله لانگمویر با استفاده از ضرایب جدول ۳

جدول ۲- معادله‌های استفاده شده برای توصیف داده‌های جذب سطحی که در دو گروه خطی و غیر خطی نشان داده شده‌اند. c غلظت تعادلی، Γ مقدار یون جذب سطحی شده، Γ_{max} مقدار حداکثر جذب سطحی و K و m پارامترهای ثابت معادله‌ها است. معادله‌های Lang-lin1 و Lang-lin2 به ترتیب شکل خطی Eadie-hofstee و reciprocal معادله لانگمویر هستند

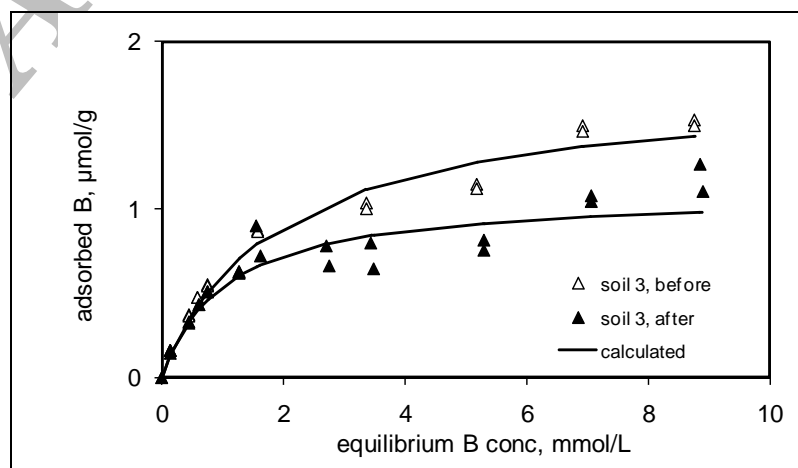
نام معادله	رابطه ریاضی	نوع معادله
Freu-lin	$\log \Gamma = \log K + m \log c$	خطی
Lang-lin1	$c / \Gamma = 1 / K\Gamma_{max} + (1 / \Gamma_{max})c$	خطی
Lang-lin2	$\Gamma = \Gamma_{max} - (1 / K)(\Gamma / c)$	خطی
Lang	$\Gamma = \Gamma_{max} Kc / (1 + Kc)$	غیر خطی
Freu	$\Gamma = Kc^m$	غیر خطی
Toth	$\Gamma = Kc\Gamma_{max} [1 + (Kc)^m]^{1/m}$	غیر خطی
Lang-Freu	$\Gamma = (Kc)^m \Gamma_{max} / [1 + (Kc)^m]$	غیر خطی

جدول ۳- پارامترهای محاسبه شده معادله‌های خطی و غیر خطی که برای توصیف داده‌های جذب سطحی بور از آنها استفاده شد حداکثر جذب سطحی بور حسب $\mu\text{mol/g}$ است

نمونه	پارامتر	Lang-lin1	Lang-lin2	Freu-lin	Freu	Lang	Toth	Lang-Freu
۱	Γ_{max}	۰/۰۰۱۷	۰/۰۰۲۲	-	-	۰/۰۰۲۳	۰/۰۰۲۳	۰/۰۰۲۳
	K	۰/۸۳	۰/۴۹	۰/۰۰۰۶۲	۰/۰۰۰۶۸	۰/۴۲	۰/۴۲	۰/۴۲
	m	-	-	۰/۵۶	۰/۴۸	-	۱/۰۰	۱/۰۰
	R^2	۰/۶۰	۰/۹۳	۰/۹۶	۰/۹۳	۰/۹۶	۰/۹۶	۰/۹۶
۲	Γ_{max}	۰/۰۰۱۰	۰/۰۰۱۰	-	-	۰/۰۰۱۰	۰/۰۰۱۱	۰/۰۰۱۱
	K	۱/۰۹	۰/۹۱	۰/۰۰۰۴۲	۰/۰۰۰۴۷	۰/۹۲	۱/۰۴	۰/۸۵
	m	-	-	۰/۴۴	۰/۳۵	-	۰/۸۵	۰/۹۳
	R^2	۰/۸۷	۰/۹۷	۰/۹۲	۰/۸۹	۰/۹۲	۰/۹۲	۰/۹۲
۳	Γ_{max}	۰/۰۰۱۵	۰/۰۰۱۷	-	-	۰/۰۰۱۷	۰/۰۰۶۶	۰/۰۰۳۴
	K	۰/۷۵	۰/۶۲	۰/۰۰۰۵۵	۰/۰۰۰۵۹	۰/۵۳	۰/۹۷	۰/۰۸
	m	-	-	۰/۵۱	۰/۴۴	-	۰/۲۹	۰/۶۱
	R^2	۰/۸۸	۰/۹۶	۰/۹۶	۰/۹۸	۰/۹۷	۰/۹۸	۰/۹۸
۴	Γ_{max}	۰/۰۰۱۷	۰/۰۰۳۴	-	-	۰/۰۰۲۹	۰/۰۰۳۵	۰/۰۰۳۲
	K	۱/۱۴	۰/۲۲	۰/۰۰۰۶۳	۰/۰۰۰۸۰	۰/۳۷	۰/۳۸	۰/۳۰
	m	-	-	۰/۶۷	۰/۵۱	-	۰/۷۷	۰/۹۱
	R^2	۰/۲۶	۰/۲۷	۰/۷۵	۰/۹۰	۰/۹۱	۰/۹۱	۰/۹۱
۵	Γ_{max}	۰/۰۰۱۸	۰/۰۰۲۲	-	-	۰/۰۰۲۳	۰/۰۰۴۲	۰/۰۰۳۱
	K	۰/۸۳	۰/۵۱	۰/۰۰۰۶۵	۰/۰۰۰۷۰	۰/۴۳	۰/۵۰	۰/۲۰
	m	-	-	۰/۵۵	۰/۴۸	-	۰/۴۹	۰/۷۶
	R^2	۰/۵۷	۰/۸۵	۰/۹۳	۰/۸۸	۰/۸۸	۰/۸۹	۰/۸۹

جدول ۴- نتایج حاصل از برازش معادله جذب سطحی لانگمویر بر داده‌های جذب سطحی بور در خاک ۳ قبل (تیمار نشده) و پس از حذف آهک (تیمار شده) حداکثر جذب سطحی (Γ_m) بور حسب $\mu\text{mol/g}$ است

تیمار شده	Γ_m	تیمار نشده	Γ_m
K	۰/۹۵	K	۰/۵۳
R^2	۰/۸۸	R^2	۰/۹۷

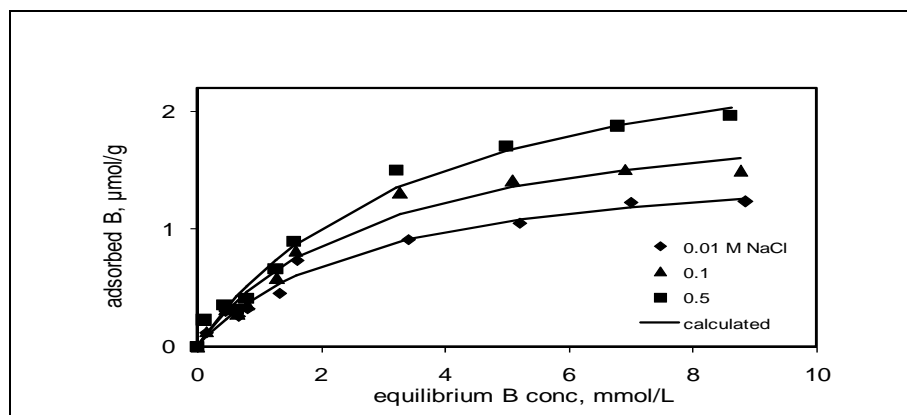


شکل ۳- همدمای جذب سطحی بور در نمونه خاک ۳ قبل و بعد از حذف آهک

جدول ۵- نتایج حاصل از برازش معادله لانگمویر بر داده های جذب سطحی بور در سه

سطح قدرت یونی حداکثر جذب سطحی (Γ_m) بور حسب $\mu\text{mol/g}$ است

قدرت یونی (M)	۰/۵	۰/۱	۰/۰۱
K	۰/۲۷	۰/۳۴	۰/۳۹
Γ_m	۰/۰۰۲۹	۰/۰۰۲۱	۰/۰۰۱۷
R ²	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۸



شکل ۴- همدماهای جذب سطحی بور در سه سطح قدرت یونی نقاط داده های آزمایشی و خطوط پیش بینی داده‌ها توسط معادله لانگمویر را نشان می دهند

فهرست منابع:

۱. ملکوتی، م. ج. و پ. کشاورز. (۱۳۸۴). نگرشی بر حاصلخیزی خاکهای ایران " شناسایی و بهره‌برداری " چاپ اول، ۵۰۳ صفحه. وزارت جهاد کشاورزی، موسسه تحقیقات خاک و آب. تهران، ایران
۲. علی احمادی، م. و ع. ا. بهبهانی زاده. ۱۳۷۲. شرح روش‌های تجزیه شیمیایی خاک. نشریه ۸۹۳. موسسه تحقیقات خاک و آب. تهران.
3. Arora, H., S. S. Bhardwaj and B. D. Sharma. 2006. Bor on adsorption on benchmark soils of Punjab. *Asian Journal of Chemistry* 18(2): 1313-1320.
4. Bohn, H. L., B. L. McNeal, and G. A. O'Coner. 1985. *Soil Chemistry*. New York : Wiley.
5. Coffin, D. E. 1963. A method for the determination of free iron in soils and clays. *Canadian Journal of Soil Science* 42: 7-17.
6. Elrashidi, M. A., and G. A. O. Connor. 1982. Boron sorption and desorption in soils. *Soil Science Society of American Journal* 46: 27-31.
7. Goldberg, S., and H. S. Forster. 1991. Boron sorption on calcareous soils and reference calcites. *Soil Science* 152(4): 304-310.
8. Goldberg, S., H. S. Forster and E. L. Heick. 1993. Boron adsorption mechanisms on oxides, clay-minerals, and soils inferred from ionic-strength effects. *Soil Science Society of American Journal* 57(3): 704-708.
9. Goldberg, S., H. S. Forster and E. L. Heick. 1993. Temperature effects on boron adsorption by reference minerals and oils. *Soil Science* 156(5): 316-321.

10. Goldberg, S. and R. A. Glaubig. 1986. Boron adsorption and silicon release by clay minerals kaolinite, montmorillonite, and illite. *Soil Science Society of American Journal* 50: 1442-1448.
11. Goldberg, S., S. M. Lesch and D. L. Suarez. 2001. Predicting boron adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model. *Soil Science Society of America Journal* 64(6): 1356-1363.
12. Goldberg, S., S. M. Lesch, D. L. Suarez, and N. T. Basta. 2005. Predicting arsenate adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model. *Soil Science Society of America Journal* 69(5): 1389-1398.
13. Hingston, F. J. 1964. Reactions between boron and clays. *Australian Journal of Soil Research* 2: 83-95.
14. Ichikuni, M., and K. Kikuchi. 1972. Retention of B by travertines. *Chem. Geol.* 9(13-21)
15. Jin, J.Y., D. C. Martens, and L. W. Zelazny. 1987. Distribution and plant availability of soil boron fractions. *Soil Science Society of American Journal* 51: 1228-1231.
16. Keren, R., and F. T. Bingham. 1985. Boron in soils, water and plants. *Advance Soil Science* 1(229-276)
17. Keren, R., and R. G. Gast. 1981. Effects of wetting and drying, and of exchangeable cation, on boron adsorption and release by montmorillonite. *Soil Science Society of American Journal* 45(478-482)
18. Keren, R., and R. G. O'Conner. 1982. Effect of exchangeable ions and ionic strength on boron adsorption by montmorillonite and illite. *Clays and Clay Minerals* 30: 341-346.
19. Keren, R., and D. L. Sparks. 1994. Effect of pH and ionic strength on Boron adsorption by pyrophyllite. *Soil Science Society of American Journal* 58: 1095-1100.
20. Keren, R., and H. Talpaz. 1984. Boron adsorption by montmorillonite as affected by particle size. *Soil Science Society of America Journal* 48(3): 555-559.
21. Kinniburgh, D. G. 1986. General purpose adsorption isotherms. *Environment Science Technology* 20: 895-904.
22. Kosmulski, M. 2001. Chemical properties of material surfaces. Marcel Dekker, Inc., New York.
23. Kunze, G. W., and B. J. Dixon. 1986. pretreatment for mineralogical analysis. In *Methods of Soil Analysis*, part 1. 2d ed. A. Klute (ed.). *Agronomy* 9: 91-100.
24. Loeppert, R. H. and D. L. Suarez. 1996. *Methods of Soil Analysis*. part 3. Chemical Methods. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy Madison, WI.
25. Page, A. L., R. H. Miller, and D. R. Keeney. 1982. *Methods of Soil Analysis*, part 2, chemical and microbiological properties. American Society of Agronomy, Inc. Soil Science of America, Madison, WI.
26. Peak, D., G. W. Luther, and D. L. Sparks. 2003. ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 67(14): 2551-2560.
27. Schwertm, U. 1973. Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Canadian Journal of Soil Science* 53(2): 244-246.

28. Sims, J. R., and F. T. Bingham. 1967. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides, and soil materials: I. Layer silicates. *Soil Science Society of American Journal* 31: 728-732.
29. Sims, J. R., and F. T. Bingham. 1968. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides, and soil materials : II. sesquioxides. *Soil Science Society of American Journal* 32: 364-369.
30. Su, C. M., and D. L. Suarez. 1995. Coordination of adsorbed boron - a Ftir spectroscopic study. *Environmental Science & Technology* 29(2): 302-311.
31. Xu, D. N., and D. Peak. 2007. Adsorption of boric acid on pure and humic acid coated am-Al(OH)(3) : A boron K-edge XANES study. *Environmental Science & Technology* 41(3): 903-908.

Archive of SID