دانشکده :کشاورزی

رساله دکتری رشته: خاکشناسی گرایش: شیمی و حاصلخیزی خاک

عنوان رساله:

جذب سطحی رقابتی بورات با فسفات، کربنات و سیلیکات بر روی گئوتایت

نام دانشجو:

اسماعیل گلی کلانپا

استاد راهنما(اصلی):

دکتر محمد جعفر ملکوتی

استاد راهنما(دوم):

دکتر رسول راهنمایی

شهریور ماه 1389

بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده کشاورزی.....

باسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

بدینوسیله گواهی می شود:

آقای **اسماعیل گلی کلانها** در تاریخ **۱۳۸۹/۶/۲۲** ازرساله دکتری **۱۸** واحدی خود با عنوان: **جذب سطحی رقابتی بورات با فسفات، کربنات و سیلیکات بر روی گئوتایت** دفاع کرده است. اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا بررسی کرده و پذیرش آنرا برای دریافت درجه دکتری تخصصی (Ph.D) تائید می نمایند.

اعضای هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما (اصلی)	دکتر محمد جعفر ملکوتی	استاد	
۲- استاد راهنما (دوم)	دکتر رسول راهنمایی	استادیار	
۳- استاد مشاور (اول)	ــــــــــ		
۴- استاد مشاور (دوم)			
۵- استاد ناظر (داخلی)	دکتر حسینعلی بهرامی	دانشیار	
۶- استاد ناظر (داخلی)	دکتر مهدی همایی	استاد	
۷- استاد ناظر (خارجی)	دکتر حسن نوفیلی	دانشیار	
۸- استاد ناظر (خارجی)	دکتر غلامرضا نواقبی	دانشیار	
۹- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	دکتر حسینعلی بهرامی	دانشیار	

آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده 1- حق نشر و تکثیر پایان نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده 2- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده 3- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین نامه های مصوب انجام شود.

ماده 4- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده 5- این آیین‌نامه در 5 ماده و یک تبصره در تاریخ87/4/1 در شورای پژوهشی و در تاریخ 87/4/23 در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ 87/7/15 شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب اسماعیل گلی کلانپا دانشجوی رشته.خاکشناسی ورودی سال تحصیلی 85-84 مقطع دکتری دانشکده کشاورزی متعهد می شوم کلِیه نکات مندرج در آئین نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته های علمی مستخرج از پایان نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین نامه فوق الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضا:.....

تاریخ: .....

آیین نامه چاپ پایان‌نامه (رساله)های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه،دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

ماده 1: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده 2: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل رساله دکتری نگارنده در رشته خاکشناسی است که در سال 1389 در دانشکده کشاورزی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر محمد جعفر ملکوتی و دکتر رسول راهنمایی از آن دفاع شده است.»

ماده 3: به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت‌چاپ) را به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر درمعرض فروش قرار دهد.

ماده 4: در صورت عدم رعایت ماده 3، 50% بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت‌مدرس، تأدیه کند.

ماده 5: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده 4 را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده 6: اینجانب اسماعیل گلی کلانپا دانشجوی رشته خاکشناسی مقطع دکتری تعهد فوق وضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی:
اسماعیل گلی کلانپا

تاریخ و امضا:

دانشکده :کشاورزی

رساله دکتری رشته: خاکشناسی گرایش: شیمی و حاصلخیزی خاک

عنوان رساله:

جذب سطحی رقابتی بورات با فسفات، کربنات و سیلیکات بر روی گئوتایت

نام دانشجو:

اسماعیل گلی کلانپا

استاد راهنما(اصلی):

دکتر محمد جعفر ملکوتی

استاد راهنما(دوم):

دکتر رسول راهنمایی

شهریور ماه 1389

اگر قابل باشد:

هدیه رحمت

به روان پاک شهدای راه ایمان که یادشان موجب بیداری از غفلت است.

علی‌الخصوص روح بلند مرتبه:

فیزیکدان چریک عارف شهید دکتر مصطفی چمران

و

برادران شهید علی، حمید و مهندس مهدی باکری **تبلور غیرت آذربایجان**

تقدیر و تشکر

اینک که با عنایت رب حکیم و علیم توفیق یافتم تا یکی از مهمترین مرحله حیات علمی‌ام را به پایان برسانم، سجده شکر بر آستان حضرتش می‌سایم و درود و صلوات می‌فرستم بر حضرت محمد (ص) رسول رحمت، اخلاق و بیداری و خاندان طاهرینش (ع).

این رساله مهمترین اثر علمی اینجانب در طول دوران تحصیلاتم می‌باشد. آنچه در این رساله ارائه شده است حاصل هدایت‌ها، راهنمایی‌ها و همکاری‌های مجموعه افرادی است که بر اساس آموزه‌های اخلاقی بر خود لازم می‌دانم مراتب امتنان و قدرانی خود را نسبت به آنها بیان کنم.

- از استاد ارجمند جناب آقای دکتر محمد جعفر ملکوتی مدیر محترم گروه و استاد محترم رساله که همواره از راهنمایی‌ها و نصایح پدرانه و دلسوزانه‌شان بهره‌مند بوده‌ام، سپاسگزاری می‌کنم. از خداوند متعال برای ایشان، موفقیت و سعادت دنیا و آخرت را خواستارم.
- صمیمانه‌ترین و خالصانه‌ترین سپاس خود را نثار می‌کنم به استاد گرانقدر جناب آقای دکتر رسول راهنمایی که صبورانه و عالمانه هدایت رساله را بر عهده داشته‌اند. همو که در این راه مرا همراهی کردند و هم، راهم شدند. از خدای علیم برای ایشان بهروزی و عاقبت بخیری مسئلت دارم.
- بخشی از رساله در گروه کیفیت خاک دانشگاه واگنینگن هلند انجام گرفته است که از همکاری صمیمانه و مهمان‌نوازی گرم استاد راهنمای خارجی رساله جناب آقای دکتر Hiemstra، پدر مدل CD-MUSIC، صمیمانه قدردانی می‌کنم. همچنین، از جناب پروفسور Riemsdijk مدیر محترم گروه کیفیت خاک دانشگاه واگنینگن و سایر افراد آن گروه از جمله مسئولین آزمایشگاه سرکار خانم Vinke و آقای Peter ممنون و متشکر هستم.
- برای اینجانب مایه خوشوقتی و خرسندی است که رساله‌ام توسط اساتید محترم جناب آقای دکتر توفیقی، آقای دکتر ثواقبی، آقای دکتر بهرامی و آقای دکتر همایی مورد نظارت و داوری قرار گرفت. از کلیه این عزیزان به‌خاطر تقبل این زحمت قدردانی و از خدای حکیم برای آنان و خانواده محترمشان آرزوی سلامتی و کامیابی دارم.
- از کلیه معلمان و اساتید گرامیم که هر کدام سهم مهمی در ارتقا حیات علمی و معنویم داشته‌اند به ویژه جناب آقای دکتر کریمیان اقبال، آقای دکتر عباس صمدی و آقای دکتر محمد حسن روزی‌طلب صمیمانه قدردانی می‌کنم.
- از زحمات کارشناس محترم آزمایشگاه سرکار خانم مهندس طبیب‌زاده که صمیمانه همکاری کردند قدردانی می‌نمایم.
- از دوستان و همکلاسی‌های عزیزم آقایان دکتر داودی، دکتر محمودی، دکتر نیکبخت، دکتر ذکی، دکتر صباغ‌نیا و مهندس ناصری که شیرینی حضورشان خاطره دوره دکتری را دوچندان کرد و همچنین سرکار خانم فاطمی تشکر و قدردانی می‌نمایم. برای این عزیزان سعادت دنیوی و اخروی، عاقبت بخیری و صحت و سلامتی از خداوند منان مسئلت دارم.
- صمیمانه‌ترین تقدیر و تشکر را به خانواده عزیزم، پدر بزرگ رئوف و کوشا که مشوق همیشگیم بوده و هستند، پدر فداکار و مادر مهربان، عموی عزیز، خواهر مهربان و برادران بزرگوارم نثار می‌کنم که دست‌ها و دلهایشان پشتوانه زندگی و دعای خیرشان بدرقه تلاشهایم بوده است.

چکیده:

بور (B) یکی از عناصر غذایی کم‌مصرف برای رشد و توسعه گیاهان است. قابلیت دسترسی و پویایی بور در خاک تابعی از واکنش آن با اجزاء خاک نظیر گئوتایت و هیومیک اسید است. در سیستم‌های طبیعی، جذب سطحی بور روی کانی‌ها در حضور و در رقابت با سایر یون‌ها نظیر فسفات، سیلیکات و کربنات اتفاق می‌افتد. علی‌رغم اهمیت زیاد این برهم‌کنش‌ها روی غلظت تعادلی این عناصر و در نتیجه بر روی تغذیه گیاهان، اطلاعات اندکی در مورد آنها وجود دارد. بر این اساس، در این پژوهش جذب سطحی بور روی گئوتایت و هیومیک اسید در سیستم‌های تک یونی تابعی از pH، قدرت یونی و غلظت تعادلی بور بررسی گردید. علاوه بر این، جذب سطحی بور روی گئوتایت در سیستم‌های دو یونی، یعنی در رقابت با فسفات، کربنات و سیلیکات مطالعه شد. چالش دیگر در این پژوهش مدل‌سازی داده‌های جذب سطحی بور روی گئوتایت با استفاده از مدل تشکیل کمپلکس چند مکانی (CD-MUSIC) و روی هیومیک اسید با استفاده از مدل NICA-Donnan بود. در اندازه‌گیری جذب سطحی بور روی هیومیک اسید از ممبران تبادل کاتیونی به منظور جداسازی فاز جامد از فاز مایع استفاده شد. قبل از استفاده از ممبران، دیفیوژن گونه بوریک اسید از آن تابعی از pH، غلظت اولیه بور و در حضور کاتیون‌های K^{+}، Na^{+}، Ca^{2+}، Mg^{+2}، Al^{3+} و H^{+} در سیستم‌های خالص اندازه‌گیری و مدل‌سازی شد. داده‌های آزمایشی نشان داد که جذب سطحی بور روی گئوتایت و هیومیک اسید با افزایش pH تدریجا افزایش می‌یابد و در pH حدود 9-8 به ماکزیمم مقدار می‌رسد و سپس با افزایش pH با شیب تندی کاهش می‌یابد. مدل‌سازی داده‌های جذب سطحی نشان داد که مدل CD-MUSIC در ترکیب با مدل الکترواستاتیک ES قادر است داده‌های جذب سطحی بور روی گئوتایت را با موفقیت توصیف کند. ضرایب توزیع بار (CD) گونه‌های بور جذب سطحی‌شده از محاسبات شیمی کوانتوم (DFT) بدست آمد. بر اساس محاسبات مدل CD-MUSIC، بور عمدتا با تشکیل کمپلکس تری‌گونال درون‌کره‌ای بایدندیت جذب سطحی می‌شود. علاوه بر این، در pHهای کمتر از 8 کمپلکس تری‌گونال برون‌کره‌ای و در pHهای بالاتر از 8 کمپلکس تتراهدرال بور نیز حضور دارند. توزیع گونه‌های سطحی محاسبه شده با مدل در انطباق با مشاهدات مستقیم اسپکتروسکوپی است. اندازه‌گیری جذب سطحی بور در سیستم‌های رقابتی

نشان داد که حضور کربنات، سیلیکات و فسفات باعث کاهش جذب سطحی بور روی گئوتایت می‌شود. در مقابل، حضور بور اثر قابل توجهی بر جذب سطحی آنها نداشت. کاهش جذب سطحی بور در حضور فسفات و سیلیکات بیشتر از کربنات بود. اعتبار سنجی پارامترهای مدل نشان داد که پارامترهای مدل بدست آمده از سیستم‌های تک یونی قادر است داده‌های جذب سطحی بور در حضور کربنات، سیلیکات و فسفات را به دقت پیش‌بینی کند. چنین توانایی اطلاعات کاربردی مفیدی به منظور مدیریت پویایی و زیست‌فراهمی بور در خاک‌ها و رسوبات ارائه می‌کند و از دیدگاه کشاورزی و تولید محصول اهمیت فراوانی دارد. آزمایش‌های مربوط به دیفیوژن بور از ممبران تبادل کاتیونی نشان داد که دیفیوژن گونه بوریک اسید از ممبران تبادل کاتیونی مستقل از غلظت اولیه آن و منطبق با قانون فیک است. همچنین داده‌ها نشان داد که دیفیوژن گونه بوریک اسید از ممبران تبادل کاتیونی با افزایش pH کاهش می‌یابد که به تغییر در توزیع گونه‌های بور در فاز محلول (از بوریک اسید به بورات) نسبت داده شد. همچنین، آزمایش‌های دیفیوژن بور در حضور الکترولیت‌های مختلف نشان دادند که نوع کاتیون اثر قابل توجهی بر دیفیوژن بور دارد. بطوریکه در حضور کاتیون‌های یک ظرفیتی دیفیوژن بور بیشتر از دو ظرفیتی و آن هم بیشتر از سه ظرفیتی است. تفاوت در دیفیوژن بور در حضور کاتیون‌های مختلف را می‌توان به تفاوت در ویسکوزیته هر کدام از این محلول‌ها در ممبران نسبت داد. بطوریکه با افزایش ویسکوزیته دیفیوژن بور بشدت کاهش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهد که ممبران تبادل کاتیونی می‌تواند در اندازه‌گیری برهم‌کنش عناصر با مواد آلی مورد استفاده قرار گیرد. تجزیه و تحلیل داده‌های جذب سطحی بور روی هیومیک اسید نشان داد که مدل NICA-Donnan قادر است به دقت داده‌های آزمایشی تابعی از pH، قدرت یونی و غلظت اولیه بور را پیش‌بینی کند. مدل‌سازی داده‌های جذب سطحی بور نشان می‌دهد که کمپلکس تتراهدرال، گونه غالب بور جذب سطحی شده است که این موضوع با مشاهدات اسپکتروسکوپی NMR مطابقت دارد.

کلید واژه: بور– جذب سطحی- فسفات- سیلیکات – کربنات- گئوتایت- هیومیک اسید- مواد آلی- مدل CD-MUSIC- مدل NICA-Donnan.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل 1 مقدمه و اهداف 2

1-1 مقدمه 2

2-1 ضرورت انجام تحقیق 7

3-1 اهداف 9

فصل 2 مروری بر مطالعات انجام شده 11

2-1 شیمی بور در فاز محلول 11

2-2 منابع بور در محیط‌زیست 13

2-3 بور در خاک 13

2-4 عوامل محیطی موثر بر زیست‌فراهمی بور 14

2-4-1 pH محلول 14

2-4-2 بافت خاک 15

2-4-3 قدرت یونی 15

2-4-4 مواد آلی 17

2-4-5 حضور همزمان یون‌های رقابت کننده 18

2-5 برهمکنش بور با اجزاء خاک 19

2-5-1 اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی 20

2-5-2 مواد آلی (هیومیک اسید) 21

2-5-3 کانی‌های رس 22

2-5-4 کلسایت 23

2-6 ساختار شیمیایی سطح گئوتایت 24

2-7 مکانیسم جذب سطحی بور 25

2-7-1 مکانیسم جذب سطحی بور روی گئوتایت 25

2-7-2 مکانیسم جذب سطحی بور روی هیومیک اسید 27

2-8 مدل‌های مورد استفاده در توصیف داده‌های جذب سطحی بور روی گئوتایت 28

2-8-1 مدل‌های تجربی 28

2-8-2 مدل‌های الکترواستاتیک 28

2-8-3 مدل‌های مکانیستیک 29

2-8-3-1 مدل ظرفیت ثابت (Constant capacitance, CC)..... 30
2-8-3-2 مدل لایه سه‌گانه (Triple Layer, TL) 30
2-8-3-3 مدل تشکیل کمپلکس چند مکانی (Multi SIte Complexation, MUSIC) 31
2-8-3-4 مدل توزیع بار (Charge Distribution, CD)..... 31
2-8-3-5 مدل CD-MUSIC 32
2-9 نقد و بررسی سیر مدل‌های مورد استفاده در تفسیر جذب سطحی بور روی گئوتایت..... 33
2-10 مدل‌های مورد استفاده در توصیف جذب سطحی بور روی هیومیک اسید..... 35
2-10-1 مدل NICA..... 36
2-10-2 مدل Donnan 38
2-10-3 مدل NICA-Donnan..... 40
فصل 3 مواد و روشها 42
بخش الف) برهم‌کنش بور با گئوتایت 42
3-1 تهیه محلولها..... 42
3-2 ساخت و تعیین خصوصیات گئوتایت..... 43
3-3 تعیین رفتار باری گئوتایت 44
3-4 ایزوترم‌های جذب سطحی در سیستم‌های غیررقابتی (تک یونی) 45
3-4-1 جذب سطحی بور 46
بخش ب) برهم‌کنش بور با فسفات، کربنات و سیلیکات..... 46
3-4-2 جذب سطحی فسفات، سیلیکات و کربنات 46
3-5 ایزوترم‌های جذب سطحی در سیستم‌های رقابتی (دو یونی) 47
3-6 بررسی اثر احتمالی تداخل یونها در اندازه‌گیری به روش اسپکتروسکوپی..... 48
3-7 تجزیه و تحلیل داده‌ها 48
بخش ب) دیفیوژن بور از ممبران تبادل کاتیونی..... 49
3-8 تهیه محلول‌ها 49
3-9 آنالیز شیمیایی 49
3-10 خصوصیات ممبران، تکنیک DMT و آزمایش‌های دیفیوژن..... 50
3-10-1 تکنیک دونان ممبران (DMT)..... 50
3-10-2 آماده سازی ممبران و سل‌های DMT..... 51
3-10-3 خصوصیات ممبران و پارامترهای مربوط به سل‌های DMT 51

3-10-4 آزمایش‌های دیفیوژن بور 52
3-11 تجزیه و تحلیل داده‌ها (مدل‌سازی) 53
بخش ج) برهم‌کنش بور با هیومیک اسید 54
3-12 استخراج، خالص سازی و تعیین خصوصیات هیومیک اسید..... 54
3-13 ایزوترم‌های جذب سطحی بور روی هیومیک اسید در محلول 0/01 مولار NaCl (DMT) 55
3-14 جذب سطحی بور روی هیومیک اسید تابعی از pH در محلول 0/01 مولار $CaCl_2$ 57
فصل 4 نتایج و بحث 59
بخش الف) برهم‌کنش‌های جذب سطحی بور با گئوتایت 59
4-1 رفتار باری گئوتایت 59
4-2 جذب سطحی بور روی گئوتایت تابعی از pH 61
4-3 ایزوترم‌های جذب سطحی بور 65
4-4 اثر قدرت یونی بر جذب سطحی بور..... 67
4-5 مدل‌سازی جذب سطحی بور..... 67
4-6 مدل CD-MUSIC..... 70
4-7 محاسبات شیمی کوانتوم (MO/ DFT) 73
4-8 شبیه‌سازی توزیع گونه‌های بور جذب سطحی شده..... 75
4-9 ارزیابی توان مدل در پیش‌بینی داده‌های چاپ شده در مقالات..... 77
بخش ب) جذب سطحی رقابتی بور با فسفات، کربنات و سیلیکات 78
4-10 جذب سطحی فسفات تابعی از pH 78
4-10-1 مدل‌سازی جذب سطحی فسفر 79
4-11 جذب سطحی سیلیکات تابعی از pH..... 80
4-12 مدل‌سازی جذب سطحی سیلیکات تابعی از pH 82
4-13 جذب سطحی رقابتی فسفات با کربنات 84
4-13-1 مدل‌سازی جذب سطحی کربنات در حضور فسفات..... 85
4-14 جذب سطحی رقابتی بور با کربنات..... 86
4-14-1 ارزیابی توانایی پارمترهای مدل در توصیف جذب سطحی رقابتی بور با کربنات 88
4-15 جذب سطحی رقابتی بور با سیلیکات 88
4-15-1 ارزیابی توانایی پارمترهای مدل در توصیف جذب سطحی رقابتی بور با سیلیسیم..... 89
4-16 جذب سطحی رقابتی بور با فسفات 90

4-16-1 ارزیابی توانایی پارمترهای مدل در توصیف جذب سطحی رقابتی بور با فسفات 90
بخش ج) دیفیوژن بوریک اسید از ممبران تبادل کاتیونی 91
4-17 دیفیوژن بوریک اسید در سیستم‌های اشباع از سدیم 91
4-18 اثر قدرت یونی بر دیفیوژن بوریک اسید 92
4-19 اثر pH بر دیفیوژن بوریک اسید 93
4-20 اثر نوع الکترولیت بر دیفیوژن بوریک اسید 94
4-21 مدل‌سازی 95
4-21-1 تئوری 95
4-21-1-1 مدل الکترواستاتیکی دونان برای تجمع یون در ممبران 95
4-21-1-2 محدود کردن دیفیوژن توسط ممبران 97
4-21-1-3 رابطه ضریب دیفیوژن و ویسکوزیته 98
4-21-2 ضریب دیفیوژن بور در محلول 100
4-21-3 محاسبه ضریب دیفیوژن موثر بوریک اسید در ممبران 101
4-21-4 ویسکوزیته محلول‌های نمکی 102
4-21-5 ضریب دیفیوژن بوریک اسید در ممبران 104
4-21-6 ویسکوزیته یونهای محلول در ممبران 105
بخش د) برهم‌کنش‌های جذب سطحی بور روی هیومیک اسید 106
4-22 جذب سطحی بور روی هیومیک اسید تابعی از pH 106
4-23 ایزوترم‌های جذب سطحی بور روی هیومیک اسید در سیستم Na^+ 108
4-24 مدل‌سازی جذب سطحی بور روی هیومیک اسید 109
4-24-1 مدل NICA-Donnan 109
4-24-2 تعیین خصوصیات هیومیک اسید 111
4-24-3 واکنش بور با هیومیک اسید 113
4-24-4 کاربردهای زیست محیطی 117
فصل 5 نتیجه‌گیری نهایی 120
منابع 124

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل 2-1 توزیع گونه‌های بور در فاز محلول: الف) 0/01 مولار بور و 0/10 مولار نیترات سدیم و ب) 0/1 مولار بور و 0/1 مولار نیترات سدیم، از ثابت‌های تشکیل جدول2-1 در محاسبات استفاده شده است. 12

شکل 2-2 نمایش شماتیک کمپلکس گونه بوریک اسید و بورات با سطح گئوتایت بر اساس تحلیل داده‌های اسپکتروسکوپی (Lemarchand et al., 2007; Peak et al., 2003). 27

شکل 2-3 مکانیسم پیشنهادی برای جذب سطحی بور روی هیومیک اسید (Lemarchand et al., 2005).....27

شکل 4-1 رفتار باری گئوتایت تابعی از pH در غلظت‌های مختلف $NaNO_3$، نقاط دادههای آزمایشی و خطوط پیش بینی دادهها بوسیله مدل CD-MUSIC را نشان میدهد. از پارامترهای جدول 4-1 به منظور پیش‌بینی داده‌ها استفاده شد. 60

شکل 4-2 الف) لگاریتم جذب سطحی بور تابعی از pH روی گئوتایت در محلول $NaNO_3$ ، غلظت‌های اولیه بور 0/80، 0/40 و 0/02 میلی‌مولار برای 10 گرم در لیتر کانی و 0/10 میلی‌مولار برای 6 گرم در لیتر کانی بود، ب) لگاریتم غلظت تعادلی متناظر برای سیستم‌های مطالعه شده، خطوط با استفاده از ترکیب مدل CD-MUSIC با ES محاسبه شده‌اند، از پارامترهای ارائه شده در جداول 4-1 و 4-2 در محاسبات استفاده شده است. 65

شکل 4-3 ایزوترم جذب سطحی بور روی گئوتایت (10 گرم در لیتر) در محلول 0/10 مولار $NaNO_3$ در سه pH مختلف، الف) مقیاس خطی و ب) مقیاس لگاریتمی، خطوط با استفاده از ترکیب مدل CD-MUSIC با ES محاسبه شده‌اند، از پارامترهای ارائه شده در جداول 4-1 و 4-2 در محاسبات استفاده شد. 67

شکل 4-4 ژئومتری محاسبه شده با MO/DFT برای گونه‌های بوریک اسید ($nH_2O=5$) و بورات هیدراته ($nH_2O=6$) که به دوتا آهن اکتاهدرال پیوند داده شده‌اند. 74

شکل 4-5 الف) توزیع گونه های جذب سطحی شده بور محاسبه شده با مدل و ب) جزء مولی آنها در سیستم 10گرم بر لیتر گئوتایت با غلظت اولیه 0/80 میلی‌مولار بور در محلول 0/10 مولار $NaNO_3$ تابعی از pH، خطوط با استفاده از پارامترهای ارائه شده در جداول 4-1 و 4-2 ب محاسبه شده‌اند. 76

شکل 4-6 مقیاس لگاریتمی جذب سطحی بور تابعی از pH روی گئوتایت (25 گرم بر لیتر) در غلظت های مختلف NaCl، غلظت اولیه بور 0/463 میلی‌مولار بود، خطوط با استفاده از ترکیب مدل CD-MUSIC با ES و پارامترهای ارائه شده در جداول 4-1، 4-2ب محاسبه شده‌اند، داده‌ها الف) از Goldberg (2005) و ب) Goldberg (1999)، ..77

شکل 4-7 الف) جذب سطحی فسفات (غلظت اولیه 0/80 میلی‌مولار) تابعی از pH روی گئوتایت (3، 4 و 5 گرم بر لیتر) در محلول 0/10 مولار $NaNO_3$، ب) لگاریتم غلظت تعادلی متناظر برای سیستم های مطالعه شده، خطوط با استفاده از ترکیب مدل CD-MUSIC با ES محاسبه شده اند، از پارامترهای ارائه شده در جدول 4-1 و جدول 4-5 در محاسبات استفاده شده است. 79

شکل4-8 الف) لگاریتم جذب سطحی سیلیسیم تابعی از pH روی گئوتایت در محلول NaNO3، غلظت های اولیه سیلیس 0/175و 0/10 میلی مولار به ترتیب برای 0/95 و 2/0 گرم بر لیتر کانی بود، ب) لگاریتم غلظت تعادلی

متناظر برای سیستم‌های مطالعه شده. خطوط با استفاده از ترکیب مدل CD-MUSIC و ES محاسبه شده‌اند. از پارامترهای ارائه شده در جدول 4-1 و جدول 4- 6 در محاسبات استفاده شد. 82

شکل 4-9 جذب سطحی فسفات تابعی از pH روی گئوتایت در حضور کربنات در قدرت یونی 0/10 مولار $NaNO_3$ و غلظت اولیه فسفر 0/40 میلی‌مولار. خطوط با استفاده از ترکیب مدل CD-MUSIC با ES محاسبه شده‌اند. از پارامترهای ارائه شده در جدول 4-1، جدول 4-5 و جدول 4-7 در محاسبات استفاده شد 86

شکل 4-10 الف) جذب سطحی بور و ب) غلظت تعادلی متناظر آن تابعی از pH در غلظت های مختلف کربنات روی گئوتایت (10 گرم بر لیتر) در غلظت اولیه بور 0/80 میلی‌مولار و غلظت 0/1 مولار سدیم نیترات. خطوط با استفاده از ترکیب مدل CD-MUSIC با ES محاسبه شده‌اند. از پارامترهای ارائه شده در جدول 4-1، جدول 4-2ب و جدول 4-7 در محاسبات استفاده شد. 87

شکل 4-11 الف) جذب سطحی بور تابعی از pH در غلظت 0/4 میلی‌مولار سیلیسیم روی گئوتایت (10 و 5 گرم در لیتر) در غلظت اولیه بور 0/80 میلی‌مولار و قدرت یونی 0/1 مولار سدیم نیترات. ب) جذب سطحی سیلیسیم در حضور بور برای سیستم‌های متناظر. خطوط با استفاده از ترکیب مدل CD-MUSIC با ES محاسبه شده‌اند. از پارامترهای ارائه شده در جدول 4-1، جدول 4-2ب و جدول 4- 6 در محاسبات استفاده شده است. 89

شکل 4-12 الف) جذب سطحی بور تابعی از pH در غلظت 0/8 و 1/6میلی‌مولار فسفر روی گئوتایت (10 و 5 گرم در لیتر) در غلظت اولیه 0/80 میلی‌مولار بور و غلظت 0/1 مولار سدیم نیترات. ب) جذب سطحی فسفر در حضور بور برای سیستم‌های متناظر. خطوط با استفاده از ترکیب مدل CD-MUSIC با ES محاسبه شده اند. از پارامترهای ارائه شده در جدول 4-1، جدول 4-2ب و جدول 4-5 در محاسبات استفاده شده است. 91

شکل 4-13 الف) غلظت وابسته به زمان بوریک اسید در فاز گیرنده سل‌های DMT در محلول 0/01 مولار سدیم کلراید برای سه غلظت اولیه بور در محلول دهنده (حجم دهنده یک لیتر و حجم گیرنده کمتر از 25 میلی‌لیتر). ب) زمانیکه داده‌ها به غلظت اولیه نسبت داده شوند. (خط ضخیم و نازک به ترتیب بیانگر محاسبات در شرایط حجم متغیر و ثابت ($V_{acceptor}$ = 25 mL) محلول گیرنده می‌باشد). داده‌ها نقاط آزمایشی و خطوط محاسبات مدل را نشان می‌دهد (جدول 4-8 و جدول 4-9). 92

شکل 4-14 الف) دیفیوژن گونه بوریک اسید تابعی از pH در محلول 0/01 مولار سدیم کلرید و ب) رابطه نرخ دیفیوژن بوریک اسید با pH. نقاط داده‌های آزمایشی و خطوط محاسبات مدل با استفاده از مقادیر ارائه شده در جدول 4-8، جدول 4-9 و جدول 2-1 را نشان می‌دهند. 93

شکل 4-15 اثر نوع الکترولیت بر دیفیوژن بوریک اسید. نقاط داده‌های آزمایشی و خطوط پیش‌بینی مدل با استفاده از مقادیر ارائه شده در جدول 4-8، جدول 4-9 و جدول 2-1 را نشان می‌دهند.....94

شکل 4- 16 ویسکوزیته نسبی تابعی از غلظت برای محلول‌های الکترولیت (M^xCl_x) که بیانگر ماهیت سازنده یا تخریب کننده ساختمان آب یونها و افزایش نمایی آن با غلظت با استفاده از رابطه جونز-دول را نشان می‌دهد...103

شکل 4-17 الف) ضریب دیفیوژن آب (مربع) در محلول‌های الکترولیت نامحدود کلریدهای H^+, K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+} (McCall and Douglass, 1965b) تابعی از عکس ویسکوزیته (سیالیت) در غلظت‌های ارائه شده در جدول 4-8. ضرایب دیفیوژن آزمایشگاهی برای بور (لوزی) و نیترات (مثلث) برای ممبران‌های اشباع با یون‌های فوق.

همه داده‌ها در ^{o}C 20 اندازه‌گیری شده اند. خط عمودی ویسکوزیته آب خالص را نشان می‌دهد و خطوط دیگر را در ضرایب دیفیوژن آنها در محلول بی‌نهایت رقیق نشان می‌دهد. ب) ضریب دیفیوژن آزمایشگاهی تابعی از ضریب دیفیوژن ذاتی متناظر ($D_{o,i}$) تصحیح شده برای اعمال تفاوت ویسکوزیته (معادله 4-36). علایم تیره به دیفیوژن ذاتی در محلول‌های بینهایت رقیق اشاره دارد. 104

شکل 4-18 الف) جذب سطحی بور تابعی از pH روی هیومیک اسید (10 گرم در لیتر) در محلول 0/01 مولار $CaCl_2$. غلظت های اولیه بور 0/50، 0/10، 0/05 و 0/01 میلی‌مولار بود. ب) لگاریتم غلظت تعادلی متناظر برای سیستم‌های مطالعه شده. نقاط داده‌های آزمایشی و خطوط محاسبات مدل NICA-Donnan را نشان می‌دهد. از پارامترهای ارائه شده در جدول 4-11 در محاسبات استفاده شده است. 107

شکل 4-19 ایزوترم جذب سطحی بور روی هیومیک اسید در محلول 0/01 مولار NaCl در چهار pH مختلف. الف) مقیاس خطی، و ب) مقیاس لگاریتمی. نقاط داده‌های آزمایشی و خطوط پیش‌بینی مدل NICA-Donnan را نشان می‌دهد. از پارامترهای ارائه شده در جدول 4-11 در محاسبات استفاده شد. دامنه خطا با فرض 5% خطا در اندازه گیری بور محلول رسم شده است. 109

شکل 4-20 رفتار باری هیومیک اسید تابعی از pH در غلظت 0/1 مولار سدیم کلرید در غیاب کلسیم و 0/01 و 0/001 مولار کلسیم کلرید. نقاط داده‌های آزمایشی و خطوط پیش‌بینی داده‌ها بوسیله مدل NICA-Donnan را نشان می‌دهد. از پارامترهای جدول 4-11 به منظور پیش‌بینی داده‌ها استفاده شد. نقاط دایره‌ای بار هیومیک اسید استفاده شده توسط Meyer و Bloom (1997) را نشان می‌دهد. بار که 30 % کمتر از بار هیومیک اسید استفاده شده در این تحقیق است. 113

شکل 4-21 جزء مولی کمپلکس بور با الف) گروه‌های $RCOO^{-}$ و ب) RCO^{-} هیومیک اسید در محلول 0/01 مولار سدیم کلرید و کلسیم کلرید در غلظت تعادلی یک میلی‌گرم در لیتر بور (0/093 میلی‌مولار)، خطوط محاسبات مدل را نشان می‌دهد. 116

شکل 4-22 الف) ایزوترم جذب سطحی بور در 0/01 مولار کلرید کلسیم و ب) جذب سطحی بور (B-ini = 0.185 mM) تابعی از pH روی هیومیک اسید (4 گرم در لیتر) در 0/6 مولار سزیم کلرید. داده‌ها از Meyer و Bloom (1997). خطوط پیش‌بینی مدل NICA-Donnan را نشان می‌دهد. از پارامترهای ارائه شده در جدول 4-11 در محاسبات استفاده شده است. خطای آزمایش 2% در نظر گرفته شده است. 117

شکل 4-23 الف) جذب سطحی وابسته به pH بور روی هیومیک اسید برای محلول الکترولیت آب دریا (0.5 M NaCl + 0.01 M $CaCl_2$ + 0.05 M $MgCl_2$)، محلول خاک (0/01 مولار کلرید کلسیم)، 0/01 و 0/50مولار سدیم کلراید در غلظت تعادلی 0/40 میلی‌مولار بور. ب) جذب سطحی بور در مور جنگلی آهکی با ماده آلی زیاد (88%) در غلظت تعادلی 1 میلی‌گرم در لیتر (0/093 میلی‌مولار) بور. خط پیش‌بینی جذب سطحی بور روی هیومیک اسید در محلول 0/001 مولار کلرید کلسیم بوسیله مدل NICA-Donnan را نشان می‌دهد. از پارامترهای جدول 4-11 در محاسبات استفاده شده است. 118

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول2-1 ثابت تشکیل گونه‌های محلول بور و واکنش‌های مربوطه (I=0) که در مدل‌سازی استفاده شده‌اند.....12

جدول 3-1 خصوصیات ممبران و پارامترهای مربوط به DMT. 52

جدول 3-02 جزییات انجام آزمایش دیفیوژن بور. 53

جدول 4-1 تغییر در میزان بار سطح ($z_0\Delta$)، صفحه داخلی ($z_1\Delta$) و صفحه بیرونی اشترن($z_2\Delta$) ناشی از جذب پروتون و یونهای الکترولیت. 61

جدول 4-2 مقادیر توزیع بار و ثابت تعادل کمپلکس های سطحی بور بدست آمده از مدل‌سازی دادههای جذب سطحی بور با استفاده از مدل CD-MUSIC. 72

جدول 4- 3 ثابت تعادل گونه‌های جذب سطحی بور بدست آمده از مقیاس‌های مختلف (116 داده آزمایشگاهی). 73

جدول 4- 4 ژئومتری محاسبه شده برای گونه های تتراهدرال و تری‌گونال هیدراته بور (شکل 4-4). فاصله (پیکومتر) و دامنه تغییرات آن میانگین بدست آمده از مدل‌های مختلف است. 75

جدول 4-5 واکنش‌های فسفات با گروه $\equiv FeOH^{-1/2}$ و پارامترهای آن (Rahnemaie et al., 2007b). 80

جدول 4- 6 واکنش سیلیسیم با گروه $\equiv FeOH^{-1/2}$ و پارامترهای آن (Hiemstra et al., 2007). 84

جدول 4-7 واکنش کربنات با گروههای $=FeOH^{-1/2}$ و $=Fe_3O^{-1/2}$.....86

جدول 4-8 ضرایب دیفیوژن در 25^oC و $20\ ^oC$ در محلولهای بی‌نهایت رقیق ($D\ in\ 10^{-9}\ m^2\ s^{-1}$) (Marcus, 1997)، غلظت کاتیون در ممبران و ویسکوزیته ($\eta\ in\ 10^{-3}\ N\ m^{-2}\ s^{-1}$) محلول‌های مختلف الکترولیت (M^xCl_x) و غلظت متناظر کاتیون در ممبران در دمای 20 درجه سانتی‌گراد. علاوه بر این، میزان حجمی آب ممبران ($\theta\ (m^3/m^3)$) و ضخامت آن ($d\ (m)$) در این جدول ذکر شده است. 95

جدول 4-9 ضرایب دیفیوژن موثر (D^*) در ممبران اشباع با یونهای مختلف در DMT. 102

جدول 4-10 برخی از خصوصیات هیومیک اسید فریز درای شده 112

جدول 4-11 پارامترهای مدل NICA، n و logK برای هیومیک اسید. دانسیته گروه‌های عاملی S_1=+4/53±0/08 و S_2 +2/45±0/22 مول بر کیلوگرم و پارامتر توزیع میل ترکیبی $p_1 \equiv 0/62$ و $p_2 \equiv 0/41$. پارامترهای نشان داده شده با ≡ از Milne و همکاران (2003) استفاده شده است. برای هیومیک اسید Meyer و Bloom (1997) 3/2+ =S_1 و1/70 =S_2 مول بر کیلوگرم. 113

فصل اول

مقدمه و اهداف

فصل 1 مقدمه و اهداف

1-1 مقدمه

بور[1] یکی از عناصر غذایی ضروری برای رشد گیاهان و حیوانات است. این عنصر، در خاک، رسوبات و سایر اکوسیستم‌های طبیعی نسبتا پویا است. پویایی ز یاد بور را می توان با غا ظت بالای آن (0/4 میلی‌مولار) در آب اقیانوس‌ها نشان داد (Chester, 2003). در محلول خاک، غلظت‌های نسبی بالا (0/1 میلی‌مولار) و پایین (0/02 میلی‌مولار) بور قابل استخراج به روش آب داغ به ترتیب منجر به بروز سمیت و کمبود آن برای گیاه (بسته به نوع آن) می‌شود (Adriano, 1986). کمبود بور منجر به توقف سریع رشد گیاه می‌شود (Hu and Brown, 1997). در مقابل، سمیت بور ناهنجاری عمده تغذیه‌ای است که می‌تواند رشد گیاه را در خاک‌های با بور زیاد محدود کند. سمیت بور در خاک‌های مناطق خشک مانند اردکان، جهرم، جیرفت و حاشیه دریاچه ارومیه گزارش شده است (کشاورز و ملکوتی، 1382؛ مجیدی و ملکوتی، 1386). علایم کمبود بور نیز در باغ‌ها و زمین‌های زراعی حتی در خاک‌های آهکی مشاهده شده است. در استان همدان، غلظت بور محلول در63 درصد خاک‌های زیر کشت یونجه کمتر از حد بحرانی گزارش شده است (خاوازی، 1383).

انحلال-رسوب و جذب سطحی-رهاسازی فرآیندهای اصلی کنترل کننده پویایی، زیست‌فرآهمی و توزیع یون‌ها در طبیعت هستند. گیاهان بور مورد نیاز خود را از محلول خاک جذب می‌کنند که با

1- در سیستم‌های طبیعی نظیر خاک و آب، بسته به شرایط محیطی، عناصر به فرم‌ها یا گونه‌های شیمیایی مختلف یافت می‌شوند. بور و سیلیسیم نیز بسته به pH محیط غالبا به ترتیب بصورت گونه‌های بوریک اسید و بورات و گونه‌های سیلیسیک اسید و سیلیکات در طبیعت یافت می‌شوند. در این رساله، در مواردی که هدف اشاره به یک گونه معین از این عناصر بوده است از واژه "گونه" قبل از نام آنها استفاده شده است. در سایر موارد صرف‌نظر از نوع نامی که بکار رفته است (مثلا بور یا بوریک اسید) غلظت کل عنصر مورد نظر بوده است و نوع بیان نام عنصر بیشتر برای هماهنگی با سایر عناصر در جمله است.