Adsorption of molybdate and borate by desert soils

Abdel salam Mohamed Abd Elsalam Elwa

تطرقت هذه الدراسة لمعرفة كفاءة إدمصاص البورون والموليبدنيوم فى صور الموليبدات والبورات على معادن الطين النقية وطين الأرض والأراضى وتأثرها بتركيزهما ورقم الحموضة لبيئة الإدمصاص ؛ وقدر الإدمصاص شبه الحرارى لكلا الانيونين بالإضافة إلى تقييم الموليبدنيوم والبورون السابق إدمصاصهما على المواد المستخدمة.ولتحقيق هذا الهدف تم إختيار 6 قطاعات تربة تمثل الأراضى الرسوبية النهرية والبحيرية والجيرية (قطاعين لكل منهما) وتم توصيف قطاعات التربة من خلال تقدير صفاتها الطبيعية والكيميائية (قوام التربة ، الملوحة ، رقم الحموضة ، التركيب الكاتيونى والأنيونى لمستخلص عجينة التربة المشبعة والسعة التبادلية الكاتيونية والأنيونية ، كربونات الكالسيوم ، محتوى المادة العضوية والمواد الأمورفية غير العضوية "السليكا الحرة ، الألومينا والحديد") هذا فضلا عن المحتوى الكلى والمستخلص كيميائيا لكل من الموليبدنيوم والبورون. وبالإضافة إلى ذلك تم فصل الطين من الأراضى تحت الدراسة والتعرف على التركيب المعدنى للطين والمعادن المصاحبة باستخدام الأشعة السينية.واستنادا على ما سبق من خصائص التربة والتركيب المعدنى للطين تم اختيار 3 أنواع من الأراضى والطين المفصول منها بالإضافة إلى 3 معادن طين نقية لإجراء تجارب إدمصاص وانطلاق عنصرى البورون والموليبدنيوم. وقد أوضحت الدراسة مايلى:1- الصفات الهامة للأراضى المدروسة:أ) يختلف قوام التربة من طمى رملى إلى طين .ب) يتراوح محتوى المادة العضوية بالتربة بين 0.11 % إلى 4.1% بغض النظر عن نوع التربة.ج) يختلف محتوى كربونات الكالسيوم اختلافا واسعا بين 2.35% إلى 41.81% حيث يكون المحتوى منخفض فى الأراضى الرسوبية النهرية والبحيرية بينما يكون مرتفع جدا فى الأراضى الجيرية (28.23% - 41.18%).د) تفاعل التربة قلوى خفيف إلى شديد القلوية. حيث يتراوح رقم pH من 7.65 إلى 9.80.هـ) الأراضى غير مالحة إلى شديدة الملوحة كما يتضح من قيم EC والتى تتراوح بين 1.21 إلى 86.80 من dSm-1 .و) يتبع الاتجاه التربة لمستخلص الكاتيونى التركيب يتبع (ز+K < ++Mg < ++Ca<+Na، التركيب الأنيونى لمستخلص التربة الاتجاه -- Cl- < --SO4 < -HCO3< -CO3ح) السليكا الأمورفية هى الأكثر سيادة يليها الحديد الأمورفى بينما تشكل الألومينا أقل المكونات الأمورفية غير العضوية.ط) يسود التركيب المعدنى لعينات الطين المختارة لتجربة الإدمصاص والانطلاق معدن طين المونتموريللونيت يلية الكاؤلينيت والإلييت فى اتجاه تنازلى فى الأراضى الرسوبية والبحرية بينما يسود الباليجورسكيت يلية الكاؤلينيت والإلييت المونتموريللونيت فى إتجاه تنزلى فى عينة الأراضى الجيرية .2- المحتوى الكلى للبورن فى الأراضى المدروسة:أ- البورون الكلى:يتراوح محتوى البورون الكلى بين 11.75 إلى36.67 و13.11 إلى33.67 فى الأرض الرسوبية النهرية والجيرية على التوالى بينما يرتفع المحتوى من 22.48 إلى 103.95 فى الأراضى البحيرية. وبتقييم النتائج إحصائياً أوضح معامل الارتباط أن محتوى البورون الكلى يرتبط ارتباطا معنوياً موجباً مع ملوحة التربة ورقم الحموضة pH ومحتوى الصوديوم والبوتاسيوم والبيكربونات والكربونات والكلوريد والكبريتات الذائبة.ب- البورون المستخلص:يتراوح محتوى البورون المستخلص بين 0.023 إلى 0.116 و 0.135 إلى 0.250 و0.490 إلى 0.960 فى الأراضى الرسوبية النهرية والبحيرية والجيرية على التوالى وقد أوضح التحليل الإحصائى أن البورون المستخلص كيميائيا يرتبط ارتباطاً معنوياً موجباً مع رقم الحموضة pH وملوحة التربة وكل الأنيونات الذائبة والصوديوم والبوتاسيوم.3- المحتوى الكلى للموليبدنيوم فى الأراضى المدروسة:أ- المحتوى الكلى للموليبدنيوم:يتراوح المحتوى الكلى للمولبيدنيوم من 0.18 إلى 0.58 و 0.15 إلى 0.62 و 0.18 إلى 0.58 فى الأراضى الرسوبية النهرية

والبحيرية والجيرية على التوالى. ويبين التقييم الإحصائى أن الموليبدنيوم الكلى لا يرتبط ارتباطاً معنوياً مع أى من مكونات التربة منفردة.ب- الموليبدنيوم المستخلص:محتوى الموليبدنيوم المستخلص من أراضى الدراسة لا يزيد عامة عن 0.02 جزء فى المليون فى كل الأراضى المدروسة بصرف النظر عن موقعها أو نوعها ولا يرتبط المحتوى المستخلص إرتباطاً معنويًا بأى من صفات التربة منفردة.4- إدمصاص البورون على الطين والتربة:أ- تأثير تركيز البورون:أوضحت النتائج تأثير زيادة تركيز البورون فى المجال من 10 – 40 جزء فى المليون على إدمصاص البورون بواسطة معادن الطين النقية وطين التربة والأراضى حيث أوضحت ما يلى:1- بالنسبة لمعادن الطين النقية: أدى زيادة تركيز البورون إلى زيادة إدمصاصه على كل معادن الطين النقية وقد كانت الكمية المدمصة على معدن الباليجورسكيت تحت أى تركيز أعلى منها فى الكاؤلينيت والبنتونيت وقد كان معدل الزيادة 3 إلى 4 مرات تقريباً بزيادة تركيز البورون أربع مرات. وبمناقشة النتائج تبين أن البورون المدمص أساساً فى صورة كيماوية ويكون الإدمصاص على السطوح موجبة الشحنة. ولذلك فإن الباليجورسكيت أظهر إدمصاصا أعلى من كل من الكاؤلينيت والبنتونيت وكمية البورون المدمصة على الكاؤلينيت والباليجورسكيت تختلف بزيادة درجة التركيز وبدرجة واضحة فى التركيزات المنخفضة ولكن تختلف مع البنتونيت حيث الزيادة واضحة مع زيادة تركيز البورون؛ ويرجع التغير فى إدمصاص البورون على معادن الطين النقية إلى زيادة الشحنة الموجبة والتى تسمح بإدمصاص البورون وبالرغم من ذلك فإن اختلاف تركيز البورون قد يؤثر على شحنة سطوح معادن الطين ويكون مسئولا عن التغير فى الإدمصاص حيث أن إدمصاص البورون أساسا بالجذب الالكتروستاتيكى.2- بالنسبة لطين التربة : يزداد إدمصاص البورون زيادة مضطردة مع زيادة تركيزه إلا أن معدل الزيادة يختلف تبعاً لنوع طين الأرض. فالتركيز الأولى من البورون فى المحلول قد أدى ارتفاع نسبى فى الإدمصاص والعكس بالعكس.وقد نوقشت النتائج فى ضوء المعادن المكونة لطين التربة بالإضافة إلى وجود معدن الإلييت والذى يتميز بقدرة كبيرة على الإدمصاص وكذا المواد الأمورفية غير العضوية التى تساهم فى الإدمصاص.3- بالنسب للأراضى: أوضحت النتائج أن زيادة تركيز البورون فى الأراضى الرسوبية النهرية يعكس المساهمة الفعالة لكل من المونتموريللونيت والكاؤلينيت فى طين التربة. وقد كان إدمصاص البورون فى الأراضى البحيرية مشابهاً تماماً لمعدن البنتونيت بغض النظر عن معدل إدمصاصه . أما فى الأراضى الجيرية فقد كان إدمصاص البورون يمثل تكامل واضح بين الباليجورسكيت والكاؤلينيت والمونتموريللونيت وباختصار فإن البورون المدمص على أنواع التربة يزداد بزيادة تركيزه وكان أعلى إدمصاص فى الأراضى البحيرية يليها الجيرية بينما كان إدمصاص البورون على الأراضى الرسوبية النهرية هو الأقل. ويرجع الاختلاف فى إدمصاص البورون تحت زيادة التركيز إلى وجود المواد الأمورفية غير العضوية والمادة العضوية والأيونات الذائبة ووجود معدن الكالسيت بالإضافة إلى مكونات التربة الأخرى.4- وبتطبيق معادلة الإدمصاص شبه الحرارى على معادن الطين وطين التربة والتربة تبين أنها تتبع معادلة لانجمير وكان أقصى إدمصاص للبورون على معدن البنتونيت يليه الباليجورسكيت والكاؤلينيت وكانت أعلى طاقة إرتباط لمعدن الباليجورسكيت تعكس أعلى طاقة إدمصاص.وبالنسبة لطين التربة : كان طين الأراضى البحيرية ذو أعلى إدمصاص يليه طين الأراضى الرسوبية والجيرية والعكس بالعكس فى طاقة الارتباط .وبالنسبة للأراضى : كان الأعلى إدمصاص فى الأراضى الرسوبية يليه البحيرية بينما كان أقل إدمصاص على الأراضى الجيرية. وبالرغم من ذلك فإن طاقة إرتباط البورون كانت فى أعلاها بالنسبة للأراض البحيرية ثم الرسوبية.وبتطبيق معادلة فرويندلش تبين أن إدمصاص البورون يتبع هذه المعادلة فمن الواضح أن قيم تركيز الإدمصاص كانت أكثر من واحد مما يدل على إدمصاص موجب فى كل الحالات ماعدا البنتونيت وطين الأراضى الرسوبية حيث تصل قيمة n إلى حوالى واحد وبالإستعانة بالثابت K كدليل على سعة الإدمصاص يمكن ترتيب المواد المدروسة فى النظم التالية:• معادن الطين النقية: الباليجورسكيت الكاؤلينيت > البنتونيت. ومن الواضح أيضاً عدم وجود اختلاف فى السعة الإدمصاصية لكل من الكاؤلينيت و البنتونيت فى مجال التركيز المستخدم بينما أظهرت تغير ملحوظ مع الباليجورسكيت.وتبين النتائج أن ميكانيكية إدمصاص الموليبدنيوم على معادن الطين النقية يسودها نوع الإرتباط الذى يعتبر تفاعل كيماوى بين الموليبدات ومعادن الطين عنه أنه جذب إليكتروستاتيكى وقد نوقشت ميكانيكية الإدمصاص فى ضوء تركيب معادن الطين (Si:Al) ؛ (2Si:Al) والتركيب السلسلى للباليجورسكيت أخذا المواقع النشطة ومساحة السطح فى الإعتبار. وبالنظر إلى طين التربة فإن زيادة تركيز الموليبدنيوم أدى إلى زيادة إدمصاصه ، ويمكن ترتيب المعادن المدروسة تبعاً لأقصى إدمصاص فى الاتجاه: الطين الجيرى > الطين البحيرى > الطين الرسوبى. وبمقارنة إدمصاص البورون مع الموليبدنيوم نجد أن إدمصاص البورون ذو قيمة أكبر للطين الجيرى بينما كان أقل فى الطين البحيرى والرسوبى وفى

الحقيقة فإن طين التربة يعكس التركيب المنرالوجى كمخلوط فى قابليته لإدمصاص الموليبدنيوم. وبالنظر إلى إدمصاص الموليبدنيوم على الأرض ككل فقد كان أقصى إدمصاص للأراضى البحيرية ثم الجيرية بينما أظهرت الأراضى الرسوبية أقل إدمصاص. ومن الواضح أن إدمصاص الموليبدنيوم على الأراضى يعكس التركيب المنرالوجى لها أساساً مع بعض التعديلات نتيجة لدور المواد الأمورفية غير العضوية ومكونات التربة التى تساهم فى الإدمصاص الأنيونى بالجذب الإلكتروستاتيكى والإدمصاصى النوعى الذى يتضمن الإدمصاص الكيماوى والطبيعى.- الإدمصاص شبه الحرارى للموليبدنيوم :بتطبيق معادلة لانجمير على مواد الإدمصاص كلها تبين أن إدمصاص الموليبدنيوم يتبع معادلة لانجمير وهذا يعنى أن أعلى طاقة ارتباط للموليبدنيوم كان للباليجورسكيت يليه البنتونيت والكاؤلينيت وبالرغم من ذلك فإن قيمة طاقة الارتباط تتأثر بارتفاع pH إلى 8.5 . وقد انعكست الزيادة الكبيرة فى إدمصاص الموليبدنيوم على البنتونيت بدرجة واضحة على طين التربة وخصوصا عند 8.5 pH بينما فى حالة الطين الجيرى فإن طاقة الارتباط عند 7 pH كانت 7 أضعاف تلك فى الطين الرسوبى والبحيرى.ومن الواضح أن معقد التربة قد أثر بدرجة واضحة على تغير إدمصاص الموليبدنيوم والذى كان من المتوقع أن يتبع التركيب المنرالوجى إذ أنه فى حالة الأراضى الرسوبية والبحيرية كانت طاقة الارتباط فى أعلاها مقارنة بالأراضى الجيرية عند 7 pH وأصبح أكثر وضوحا فى طاقة الارتباط عند8.5 pH . وباختصار فإن أعلى إدمصاص وطاقة إرتباط للموليبدنيوم كانت إلى حد كبير متوافقة مع طين الأراضى وسيادة بعض معادن الطين مع بعض التعديلات لوجود المواد الأمورفية وكربونات الكالسيوم ..... الخ.كما يتفق الإدمصاص شبه الحرارى للموليبدنيوم مع معادلة فروندلش وبالرجوع إلى معامل التوزيع وسعة الإدمصاص يتبين أنه عند 7 pH يتبع إدمصاص الموليبدنيوم فى المواد المدروسة الإتجاهات الآتية :بالنسبة لمعادن الطين النقية : الباليجوسكيت > الكاؤلينيت > البنتونيتبالنسبة لطين الأرض : الطين الجيرى > الطين البحيرى > الطين الرسوبىبالنسبة للتربة: الأراضى الجيرية > الأراضى الرسوبية > الأراضى البحيريةب- تأثير pH على إدمصاص الموليبدنيوم:بالنسبة لمعادن الطين النقية يزداد الموليبدنيوم المدمص على الكاؤلينيت بزيادة رقم pH من 7 إلى 8 بغض النظر عن التركيز ولكن زيادة رقم pH بعد ذلك قد أدت إلى زيادة طفيفة فى الإدمصاص وتختلف هذه الصورة عما يحدث فى البنتونيت إذ أن الموليبدنيوم المدمص يزداد زيادة بسيطة مع زيادة رقم pH من 7 إلى 8 ثم ينخفض بشدة عند 8.5 pH ويتأثر بدرجة واضحة بتركيز الموليبدنيوم. أما عن الباليجورسكيت فبزيادة رقم pH يحدث نقص تقريبى للإدمصاص ثم يزداد زيادة واضحة بعد ذلك وبالنسبة لطين التربة فإن زيادة رقم pH من 7 إلى 8 أدت إلى نقص الموليبدنيوم المدمص على كل من الأراضى الرسوبية والبحيرية بينما يزداد بدرجة واضحة مع زيادة رقم pH إلى 8.5 ويحدث إنخفاض واضح فى الموليبدنيوم المدمص على الطين الجيرى بزيادة رقم pH من 7 إلى 8 يتبع ذلك زيادة واضحة فى الإدمصاص بزيادة رقم pH وتوضح هذه النتائج التشابه الكبير بين طين الأراضى الجيرية ومعدن الباليجورسكيت من جهة بينما يتكامل تأثير الكاؤلينيت والبنتونيت فى طين الأراضى الرسوبية والبحيرية.أما عن الأراضى فإن كفاءة إدمصاص الموليبدنيوم تعطى صورة واضحة عن التركيب المنرالوجى ونسبة الطين وتركيز المواد المشاركة فى الإدمصاص.ج- إنطلاق الموليبدنيوم:أظهرت النتائج أن كفاءة إنطلاق الموليبدنيوم من كل المواد المدمصة تكون منخفضة وتزداد بزيادة تركيز الموليبدنيوم المدمص. كما يتضح أن الموليبدنيوم المنطلق يكون مرتفع نسبياً عند النركيزات المنخفضة من الموليبدنيوم المدمص. وبالنسبة لمعادن الطين النقية فإن أعلى إنطلاق للموليبدنيوم كان من البنتونيت يليه الكاؤلينت أو الباليجورسكيت حسب الكمية المدمصة.أما عن طين الأراضى فإنه فى حالة الإدمصاص المنخفض يكون انطلاق الموليبدنيوم من الطين الرسوبى والبحيرى متشابهاً تقريباً وتتغير هذه الصورة بزيادة الكمية المدمصة.وبالنسبة للأراضى فإن انطلاق الموليبدنيوم يكون فى صورة معقدة معتمداً على الكمية المدمصة ، فعند التركيزات المنخفضة من الموليبدنيوم المدمص يصل معدل الانطلاق إلى قمته فى الأراضى الرسوبية. بينما انخفاض الكمية المدمصة يؤدى إلى عظم الانطلاق من الأراضى البحيرية وفى كلا الحالتين يقع انطلاق الموليبدنيوم من الأراضى الجيرية بين هذين النطاقين .وبمناقشة انطلاق الموليبدنيوم فى ضوء الميكانيكيات المحتملة التى تتحكم فى الأدمصاص الموجب للموليبدات والأدمصاص الطبيعى والكيميائى تبين أنها تتم وبصفة خاصة حسب التركيب المنرالوجى لمواد الأدمصاص. وفضلا عن ذلك فإن دور الموليبدنيوم المنطلق فى تيسير العنصر للنباتات النامية قد تم تناوله. وبحساب المعامل النسبى (R) يتبين حدوث ظاهرة التباطؤ(hysteresis) نظرا لأن قيم (R) أقل من واحد.