



## جذب سطحی رقابتی سرب، مس، کادمیم، و روی در چند خاک آهکی استان فارس

فاطمه جواهری<sup>1</sup>، مجید باقرنژاد<sup>2</sup>، نجفعلی کریمیان<sup>3</sup>، حمیدرضا جابری پوده<sup>4</sup>

1، 2، 3، 4- بترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشیار، استاد و دانشجوی کارشناسی ارشد بخش علوم خاک،

دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز.

[f.j.active@gmail.com](mailto:f.j.active@gmail.com)

### چکیده

جذب رقابتی سرب (Pb)، مس (Cu)، کادمیم (Cd)، و روی (Zn) در شش نمونه خاک آهکی استان فارس بررسی شد. معادله لانگمویر برای توصیف جذب سطحی این عناصر بهتر از فروندلیچ و تمایل خاک برای جذب سطحی این عناصر به صورت  $Pb > Cu > Zn > Cd$  بود. با افزایش غلظت این عناصر در محلول تعادل این رقابت شدیدتر و مقدار جذب Pb و Cu بیشتر شد ولی جذب Zn و Cd کاهش یافت. جذب سطحی رقابتی در این خاکها، به شدت تحت تاثیر مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی بوده و به نسبت کمتری به میزان رس و میزان اسمیکتیت بستگی داشت.

کلمات کلیدی: جذب سطحی رقابتی، عناصر سنگین فلزی، هم‌دماهای جذب سطحی

### مقدمه

خاکها مستعد آلودگی با عناصر سنگین فلزی از طریق فعالیت‌های انسانی نظیر کشاورزی، حمل و نقل، کاربرد لجن فاضلاب زباله های شهری و صنعتی هستند. این فرآیندها منجر به آلودگی یا انباشتگی زیاد این عناصر در خاک می-شود بویژه در جایی که چندین عنصر همزمان قابل دسترسی برای گیاه باشند (الووی، 1995b). در مواردی که خاکها با چندین عنصر فلزی سنگین آلوده شده‌اند، اطلاع از تمایل نسبی خاک برای جذب هر یک از آن عناصر اهمیت زیادی پیدا می‌کند. این ویژگی را جذب رقابتی می‌نامند. مطالعات جذب رقابتی بین مس (Cu)، کادمیم (Cd)، روی (Zn)، منگنز (Mn) و نیکل (Ni) در نمونه‌های سطحی از 10 خاک آهکی ایران نشان داد که تمام خاکها ظرفیت جذب بالا یا تمایل جذب بیشتری برای Cu نسبت به دیگر عناصر نشان دادند، در حالی که Mn و Cd دارای کمترین مقدار در این رقابت بودند. هم‌دماهای جذب فروندلیچ خطی و لانگمویر خطی در این مطالعه بکاربرده و نشان داده شد که داده-های جذب با معادله لانگمویر بهتر شرح داده شدند. تمایل به جذب بدست آمده عبارت بودند از:  $Cu > Zn > Cd > Ni > Mn$  و  $Cu > Ni > Zn > Cd > Mn$ ،  $Ni > Mn$  (جلالی و محرمی، 2007).

اوسمان (2008) با مطالعه جذب رقابتی و توالی یا ترتیب انتخابی عناصر Cu، Zn، Pb، Cd، Ni در شش خاک با ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی و کانی‌شناسی متفاوت در مصر نشان داد که هم‌دماهای جذب سطحی لانگمویر بهتر از سایر هم‌دماها بوده، بیشترین جذب مربوط به عنصر Pb، کمترین مربوط به Ni و Cd و توالی جذب در این خاکها بصورت  $Pb > Cu > Zn > Ni > Cd$  بود. ضریب همبستگی بین جذب و ویژگی‌های خاک نشان داد که همبستگی بالایی بین CEC، رس یا نوع کانی‌ها و بویژه درصد اسمیکتیت وجود دارد.

ضریب توزیع (K<sub>d</sub>) نشان دهنده ظرفیت خاک برای مقاومت در برابر تغییرات غلظت محلول خاک ناشی از ورود یا خروج عناصر از خاک است. ضریب توزیع می‌تواند هم به جذب گیاه و هم به آلودگی خاک مربوط شود بنابراین می‌توان آنرا برای مقایسه ظرفیت جذب سطحی هر نوع یون در خاکها یا مواد مختلف بکار برد (الووی، 1995a).



### مواد و روشها

شش نمونه خاک از باجگاه، سپیدان، فیروزآباد، بنرود زنگنه، آباءه، و سروستان (همگی واقع شده در استان فارس) تهیه شد. پس از انتقال به آزمایشگاه هوا خشک شده و از الک دو میلیمتری عبور داده شدند. برخی از ویژگی‌های خاک‌ها شامل درصد رس، سیلت و شن به روش هیدرومتری، pH خمیر اشباع بوسیله دستگاه pH متر، کلسیم منیزیم محلول در عصاره اشباع به روش تیتراسیون با EDTA بر حسب  $(\text{meq L}^{-1})$ ، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش استات سدیم در  $\text{pH}=7$ ، درصد کربن آلی به روش والکلی بلک، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون برگشتی با اسید کلریدریک 0/5 نرمال، گچ استخراج شده در عصاره 1:50 آب:خاک به روش نلسون، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره اشباع خاک به وسیله دستگاه هدایت سنج، و میزان اسمیکتیت خاک‌ها به روش پراش پرتو ایکس تعیین گردید. یک گرم از هر نمونه (در سه تکرار) در لوله‌های سانتریفیوژ ریخته، و سپس 20 میلی‌لیتر محلول حاوی روی، سرب، کادمیم، و مس تهیه شده از نمک‌های نیتراته این عناصر با غلظت‌های 0، 10، 20، 30، 40، 50، 100 و 200 میلی‌گرم در لیتر به آنها افزوده شد. جهت ثابت نگهداشتن تقریبی قدرت یونی، محلول‌های این عناصر در سدیم نیترات 0/01 مولار تهیه شد. دو قطره تولوئن نیز جهت جلوگیری از فعالیت‌های زیستی به هر لوله افزوده شد. نمونه‌ها به مدت 6 ساعت در دستگاه تکان دهنده مکانیکی با دور متوسط تکان داده شده، و سپس 15 دقیقه با دور 2500 دور در دقیقه سانتریفیوژ گردیدند. محلول زلال رویی از کاغذ صافی عبور داده شده و غلظت عناصر در محلول صاف شده به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل Shimadzu AA-670G اندازه‌گیری شد. تفاوت بین غلظت عنصر در محلول اولیه و نهایی به عنوان مقدار جذب سطحی شده در نظر گرفته شد. داده‌های حاصل با استفاده از شکل خطی همدمای جذب سطحی لانگمویر و فروندلیچ برازش داده شده و ضرایب مربوطه محاسبه گردیدند.

شکل خطی این معادله‌ها در زیر شرح داده شده است:

1. معادله خطی فروندلیچ

$$\text{Log } X = \text{Log } K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } C$$

که در آن  $X$  مقدار عنصر جذب سطحی شده به ازای واحد وزن ماده جذب کننده  $(\text{mg kg}^{-1})$ ،  $n$  و  $K_f$  ثابت‌های معادله  $(n > 1)$ ، و  $C$  غلظت عناصر در محلول نهایی (تعادل)،  $(\text{mg L}^{-1})$  می باشد.

2. معادله خطی لانگمویر

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{Qb} + \frac{C}{b}$$

که در آن  $Q$  ثابت معادله وابسته به انرژی جذب،  $b$  حداکثر مقدار جذب عنصر  $(\text{mg kg}^{-1})$  و  $X$  و  $C$  در بالا شرح داده شده‌اند.

به منظور ارزیابی معادله‌های همدمای جذب سطحی مقادیر ضریب تبیین  $(R^2)$  و خطای استاندارد (SE) محاسبه و معادله‌های همدمای جذب سطحی که دارای بیشترین مقدار ضریب تبیین و کمترین خطای استاندارد بود به عنوان معادله‌های برتر جهت توصیف جذب سطحی انتخاب شدند.

اندازه‌گیری ضریب توزیع یا ظرفیت بافری خاک‌ها:

3. ضریب توزیع

$$K_d = \frac{C_{ads}}{C_{aq}}$$



$C_{ads}$  مقدار عنصر جذب سطحی شده به ازای واحد وزن ماده جذب کننده ( $mg\ kg^{-1}$ )،  $C_{aq}$  غلظت عناصر در محلول نهائی (تعادل) ( $mg\ L^{-1}$ ) و  $K_d$  ضریب توزیع ( $L\ Kg^{-1}$ ) می باشد. (الووی، 1995a).

4. ضریب توزیع کل

$$K_{d\Sigma sp} = \left( \frac{\sum C_{Mj,ads}}{\sum C_{Mj,aq}} \right)$$

$C_{Mj,ads}$  مجموع مقدار عنصر جذب سطحی شده به ازای واحد وزن ماده جذب کننده ( $mg\ kg^{-1}$ )،  $C_{Mj,aq}$  غلظت عناصر در محلول نهائی (تعادل) ( $mg\ L^{-1}$ )،  $K_{d\Sigma sp}$  ضریب توزیع ( $L\ Kg^{-1}$ ) می باشد (اوسمان، 2008، کسو 2009).

### نتایج و بحث

خاک‌های مورد مطالعه دارای دامنهای از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و کانی‌شناسی بودند. نتایج نشان دادند این خاک‌ها دارای خصوصیات متنوعی می‌باشند. دامنه تغییرات ظرفیت تبادل کاتیونی بین 7 تا 24  $(cmol_{(+)}\ Kg^{-1})$  می‌باشد. با توجه به میزان جذب سطحی شده عناصر  $Pb, Cu, Zn$  و  $Cd$  و غلظت این عناصر در محلول تعادل، تمام خاک‌های مورد مطالعه کم و بیش از یک الگوی جذب پیروی کرده‌اند، که برای  $Cd$  و  $Zn$  شبیه یکدیگر است. با افزایش مقدار عناصر در غلظت تعادل مقدار جذب کاهش پیدا کرده، و رفتار جذب  $Cu$  و  $Pb$  شبیه یکدیگر بوده و با افزایش مقدار عناصر در غلظت تعادل مقدار جذب افزایش پیدا کرده است و رفتاری متفاوت از  $Cd$  و  $Zn$  دارند که این رفتار در غلظت‌های بالاتر کاملاً مشهود است. پس ظرفیت جذب سطحی  $Cd$  و  $Zn$  با افزایش غلظت تعادل کاهش می‌یابد. بنابراین در غلظت‌های بالای عناصر سنگین فلزی، تاثیر رقابت شدیدتر است (اوسمان، 2008، گومز و همکاران 2001). در تمام خاک‌ها معادله لانگمویر دارای ضرایب همبستگی یا تبیین بالاتری نسبت به معادله فروندلیچ می‌باشد، در نتیجه این معادله بهتر از معادله فروندلیچ جذب سطحی رقابتی یا انتخابی این عناصر را توصیف می‌کند.  $K_{d\Sigma sp}$  اندازه‌گیری شده برای تمام خاک‌های مورد مطالعه، ترتیب توالی عناصر به صورت  $Pb > Cu > Zn > Cd$  بوده و  $K_{d\Sigma sp}$  برای عناصر  $Pb$  و  $Cu$ ، توالی ترتیب خاک‌ها  $Soil\ 5 > Soil\ 6 > Soil\ 3 > Soil\ 4 > Soil\ 1 > Soil\ 2 > Soil\ 2$  و برای عناصر  $Zn$  و  $Cd$  توالی ترتیب خاک‌ها به ترتیب،  $Soil\ 6 > Soil\ 5 > Soil\ 3 > Soil\ 4 > Soil\ 1 > Soil\ 2 > Soil\ 2$  و  $Soil\ 1 > Soil\ 2 > Soil\ 4 > Soil\ 3 > Soil\ 5 > Soil\ 6$  بوده است. ضرایب همبستگی شاخص‌های کمیت جذب و ویژگی‌های خاک‌های مورد مطالعه، نشان داد که ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) مهمترین شاخص یا ویژگی موثر بر روی شاخص‌های کمیتی جذب برای عناصر  $Pb, Cu, Zn$  و  $Cd$  بوده است. همبستگی عناصر سنگین فلزی با ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، به دلیل اینکه این عناصر کاتیون هستند، توجیه پذیر است (سرانو و همکاران 2005، جلالی و محرمی 2007، اوسمان 2008، کسو 2009). CEC مستقیماً مربوط به ظرفیت خاک برای جذب سطحی عناصر سنگین می‌شود. در مقادیر CEC بالاتر، محل‌های تبادل بیشتری بر روی کانی‌های خاک برای نگهداری یا جذب این عناصر سنگین وجود دارد (اوسمان، 2008). درصد رس و درصد اسمیکتایت همبستگی مثبت کمتری و درصد شن همبستگی منفی با شاخص‌های کمیتی جذب نشان دادند. با توجه به نتایج به دست آمده از این آزمایش بر روی خاک‌های مورد مطالعه، همچنین با ارزیابی میزان قابلیت جذب سطحی عناصر فلزی توسط خاک‌های مورد مطالعه، عناصر  $Pb$  و  $Cu$  بیشتر جذب شده و عناصر  $Zn$  و  $Cd$  کمتر جذب شده‌اند با این توالی  $Pb > Cu > Zn > Cd$ ، بنابراین عناصر  $Zn$  و  $Cd$  بیشتر در خطر آبهوشی قرار گرفته و ممکن است وارد آب‌های زیرزمینی نیز شوند،  $Pb$  و  $Cu$  بیشتر در محیط رشد گیاه قرار می‌گیرند و ممکن است در گیاه سمیت ایجاد کنند. با افزایش غلظت‌های به کار برده شده، میزان جذب سطحی  $Pb$  و  $Cu$  افزایش و میزان جذب سطحی  $Zn$  و  $Cd$  کاهش یافته است.



دوازدهمین کنگره علوم خاک ایران

تبریز، 12 الی 14 شهریور 1390

(شیمی و آلودگی خاک و سلامت محیط زیست)

#### منابع

- Alloway BJ, 1995a. Soil processes and the behavior of metals. In: Alloway BJ, (Ed.), Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional, London. 11-37.
- Alloway BJ, 1995b. The origins of heavy metals in soils: In: Alloway BJ, (Ed.), Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional, London. 38-57.
- Gomes PC, Fontes MPF, Dasilva AG, Mendonca ES and Netto RA, 2001. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. Soil Sci. Am. J. Vol. 65: 1115-1121.
- Jalali M and Moharrami S, 2007. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of western Iran. Geoderma 140: 156-163.
- Xu SGLuQF, 2009. Competitive adsorption of Cd, Cu, Pb and Zn by different soils of Eastern China. Environ. Geol. 57: 685-693.
- Serrano S, Carrido F, Campbell CG and Garsia-Gonzalez MT, 2005. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of central Spain. Geoderma 124: 91-104.
- Usman ARA, 2008. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. Geoderma 144: 334-343.