هم‌دماهای جذب مس بوسیله کانیهای سپیولیت و پالیگورسکیت

پریسا خسروی کوچکسرایی، مهران شیروانی، حسین شریعتمداری
به ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد، استادیار و استاد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
parisakhosravi_65@yahoo.com

چکیده
جذب فلزات سنگین به وسیله ذرات خاک از مهمترین فرایندهای تاثیرگذار بر فراهمی، سمیت و تحرک این عناصر در خاک به شمار می روند. با توجه به حضور اجزای کانی و آلی در خاک ها، بررسی واکنش‌های فلزات سنگین با کانی‌های خالص در سیستم‌های مدل می‌تواند به درک بهتر رفتار این فلزات در خاک کمک نماید. در این مطالعه برهمکنش عنصر مس به عنوان یکی از فلزات سنگین، با کانی‌های ویژه مناطق خشک و نیمه خشک شامل سپیولیت و پالیگورسکیت مورد مطالعه قرار گرفت. خصوصیات جذبی کانی‌های پالیگورسکیت و سپیولیت برای عنصر مس بر اساس هم‌دماهای جذب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد ارزیابی شد. مدل‌های لانگمویر و فروندلیخ هم‌دماهای جذب مس بوسیله کانیها را به خوبی توصیف نمودند. با این حال مدل لانگمویر در سیستم‌های سپیولیت و مدل فروندلیخ در سیستم پالیگورسکیت برازش بهتری داشتند.

کلمات کلیدی: پالیگورسکیت، جذب، سپیولیت، مس

مقدمه

فلزات سنگین از جمله مهم‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی به شمار می‌روند که از طرق مختلف منابع خاک و آب را آلوده می‌نمایند ولی برخی فلزات سنگین مانند مس در مقادیر کم برای رشد و حیات گیاهان و جانوران ضروری هستند. مس در خاک همراه با مواد آلی، اکسیدهای آهن و منگنز، رسهای سیلیکاتی و سایر مواد معدنی وجود دارد. غلظت‌های زیاد مس در افق سطحی خاک‌ها ناشی از تخلیه پسماندهای حاصل از ذوب فلز، کاربرد کودها، فاضلاب‌ها، قارچ‌کشها و کودهای حاصل از مرغداری می‌باشد. این عنصر در طبیعت هم به صورت خالص و هم به صورت سنگهای معدنی اکسید، کربناتها و سولفور دیده می‌شود. غلظت مس در خاک به عواملی چون مصرف کودها بستگی دارد اما به طور معمول بین 2-250 mg/kg با حدود بحرانی 60-125 mg/kg می باشد و در خاکهای آلوده غلظت آن تا 2800 mg/kg گزارش شده است. قابلیت جذب و اثرات سمی فلزات سنگین برای گیاهان و ریزجانداران، تحرک آنها به سوی آبهای زیرزمینی و همچنین اثرات بازدارندگی این فلزات بر فرایندهای بیوشیمیایی خاک بستگی به واکنش-هایی دارد که یون‌های فلزی با ذرات خاک انجام می‌دهند. با توجه به ماهیت ناهمگن و تنوع کانیهای خاک، با مطالعه برهمکنش عناصر با هریک از اجزای تشکیل‌دهنده خاک می‌توان نقش فازهای جامد را در سرنوشت فلزات سنگین به طور جداگانه بررسی نمود. هرچند مطالعات زیادی در مورد جذب و واجذب فلزات سنگین بوسیله انواع کانی‌های لایه-ای، اکسیدها، هیدروکسیدهای آلومینیوم و منگنز و مواد آلی خاک انجام پذیرفته چنین اطلاعاتی در مورد کانی‌های پالیگورسکیت و سپیولیت به ندرت در منابع دیده می شود. پالیگورسکیت و سپیولیت از جمله کانی‌های منحصر به فرد

مناطق خشک و نیمه‌خشک جهان به شمار می روند. در این تحقیق فرآیندهای جذب مس بر روی کانیهای سپیولیت و پالیگورسکیت مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روشها

جذب کننده‌ها:

کانی‌های پالیگورسکیت و سپیولیت به عنوان فاز جذب کننده در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند. پالیگورسکیت فلوریدا (PF1-1) از مخزن کانی‌های رسی در دانشگاه پوردو و سپیولیت ویکالوارو از شرکت TOLSA در اسپانیا تهیه گردیدند. نمونه‌های رس در ابتدا خالص سازی (کیتریک و هوپ،1963) و با افزودن محلول 0/5 مولار $CaCl_2$ به وسیله یون کلسیم اشباع گردیدند. سپس به منظور خارج نمودن املاح اضافی نمونه‌های رس چندین بار با آب مقطر و اتانول شستشو شده تا قابلیت هدایت الکتریکی در محلول خروجی به کمتر از $30\ \mu S\ m^{-1}$ برسد. پس از آن نمونه‌ها در آون با دمای 50°C به مدت 24 ساعت خشک گردیدند و از الک 270 مش عبور داده شدند.

روش‌ها:

مطالعات تعادلی:

به منظور تعیین هم‌دماهای جذب مس 30 ml محلول 0/01 مولار $CaCl_2$، با غلظت‌های مختلف مس (7 سطح برای پالیگورسکیت و 6 سطح برای سپیولیت در 3 تکرار) به 0/3 گرم نمونه‌های رس افزوده گردید به طوریکه غلظت اولیه این فلزها در نمونه‌های سپیولیت از 160 mg/l - 15 و در نمونه های پالیگورسکیت از 80 mg/l – 2/5 متغیر بود. برای هر سطح مس به کار رفته یک نمونه شاهد (بدون حضور کانی) نیز در نظر گرفته شد. تعلیق نمونه‌ها به مدت 24 ساعت در دمای 25 درجه سانتی گراد تکان داده شد. بعد از اتمام این زمان pH تعلیق‌ها اندازه‌گیری و محلول تعادلی آنها به وسیله سانتریفیوژ با سرعت 2000 rpm به مدت 10 دقیقه از بخش جامد جدا گردید. سپس غلظت مس در کلیه این محلول‌ها به وسیله دستگاه جذب اتمی (AAS) اندازه گیری شد.

هم‌دماهای جذب:

جهت توصیف جذب تعادلی مس بوسیله رسهای پالیگورسکیت و سپیولیت از معادلات لانگمویر و فروندلیخ استفاده شده است. شکل کاربردی معادله لانگمویر به صورت زیر است:

$$q_i = \frac{q_{max} K_L C_i}{1 + K_L C_i} \quad [1]$$

که در آن q_i مقدار مس جذب شده و C_i غلظت تعادلی مس در محلول می باشند. ثابت های q_{max} و K_L نیز به ترتیب بیانگر حداکثر مقدار مس جذب شده و تمایل به تشکیل کمپلکس سطحی هستند.

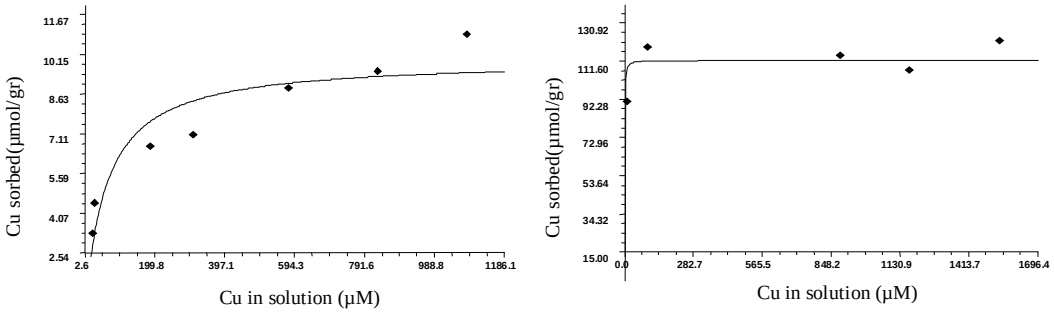
شکل کلی معادله تجربی فروندلیخ عبارت است از:

$$q_i = K_F C_i^N \quad [2]$$

که در آن K_F و N مقادیر مثبت بوده و $0<N<1$ می باشد. معادله فروندلیخ دارای پایه نظری نبوده و ثابت های آن معمولا دارای مفهوم فیزیکی نیستند. با این حال، ثابت K_F را می توان یک شاخص کمیت یا ظرفیت جذب دانست ثابت N نیز معیاری از انحنای معادله برازش یافته بوده و در برخی منابع به عنوان شاخص شدت جذب شناخته می شود (ژان و همکاران 2004).

نتایج و بحث

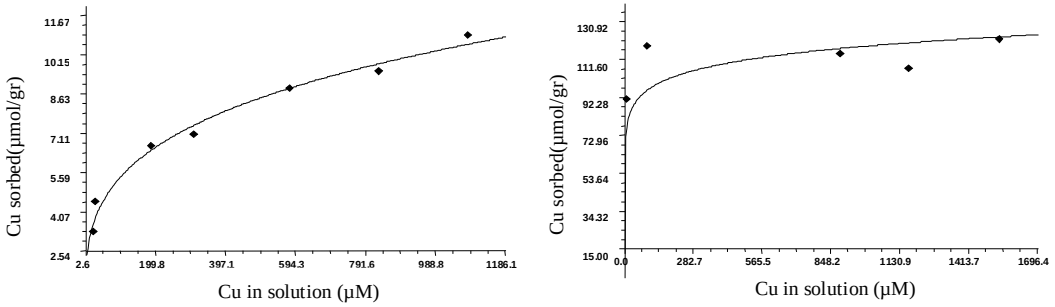
در شکل1و2 هم‌دماهای جذب مس بوسیله پالیگورسکیت و سپیولیت همراه با مدل‌های برازش یافته بر آنها ارائه گردیده‌است. هم‌دمای جذب مس بوسیله سپیولیت از نوع H بوده که نشانگر تمایل بسیار زیاد جذب می باشد و در مورد پالیگورسکیت از نوع L است که به تمایل نسبتا زیاد بین جذب شونده و فاز جامد اشاره دارد و نشانه ای از جذب شیمیایی می‌باشد. ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای استاندارد برآورد حاصل از برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیخ بر داده‌های جذب مس در جدول 1 ارائه گردیده است. مدل‌های لانگمویر و فروندلیخ هم‌دماهای جذب مس بوسیله کانی-ها را به خوبی توصیف نمودند، با این حال مدل لانگمویر در توصیف جذب مس بوسیله سپیولیت از مدل فروندلیخ موفق‌تر بوده. حداکثر مس جذب شده (q_{max}) بوسیله کانی‌های پالیگورسکیت و سپیولیت به ترتیب 9/952 و 111/977 $\mu mol\ g^{-1}$ و ثابت تمایل جذب مس (K_L) نیز برای این دو رس به ترتیب 0/017 و 3/054 $L\ g^{-1}$ تعیین گردید. مدل لانگمویر جذب Pb، Zn، Cd و Cu بوسیله خاک‌های متفاوت و همچنین جذب فلزات سنگین بوسیله کانیهای مختلف را به خوبی توصیف نموده است (آلتین و همکاران 1998).



ب الف

شکل1- هم‌دماهای جذب مس بوسیله کانیهای الف) سپیولیت، ب) پالیگورسکیت به همراه مدل‌های لانگمویر برازش یافته بر آنها

مدل فروندلیخ نیز به خوبی بر داده های جذب مس بوسیله کانیهای پالیگورسکیت و سپیولیت برازش یافت که این مدل در توصیف داده‌های جذب پالیگورسکیت موفق‌تر بوده. ثابت K_F که معیاری از ظرفیت جذب است برای کانی‌های پالیگورسکیت و سپیولیت به ترتیب 1/488 و 64/18 بوده که با روند مشاهده شده در مورد q_{max} کانی‌های مورد مطالعه به دست آمده از معادله لانگمویر همخوانی دارد. توان فروندلیخ که به عنوان شاخص شدت جذب معرفی گردیده نیز برای کانی های پالیگورسکیت و سپیولیت به ترتیب0/280 و 0/089 تعیین گردید. جذب Cd، Pb و Cu بوسیله خاک و Cd و Pb بوسیله کائولینیت و مونتموریلونیت نیز به خوبی از مدل فروندلیخ تبعیت نموده است(چانگ یانگ 2002).



ب الف

شکل2- هم دماهای جذب مس بوسیله کانیهای الف) سپیولیت، ب) پالیگورسکیت به همراه مدل‌های فروندلیخ برازش یافته بر آنها

جدول 1-ضرائب تبیین، خطاهای استاندارد و پارامترهای مدلهای لانگمویر و فروندلیخ برازش شده بر داده‌های جذب مس

مدل	کانی	پارامترها			
		K_L (L µmol $^{-1}$)	q_{max} (µmol g $^{-1}$)	r	SEE
لانگمویر	سپیولیت	۳/۰۵۴	۱۱۱/۹۷۷	۰/۹۴۹***	۱۲/۱۱۵
	پالیگورسکیت	۰/۰۱۷	۹/۹۵۲	۰/۹۳۰**	۱/۰۹٤
		K_F	N	r	SEE
فروندلیخ	سپیولیت	۶۴/۱۸	۰/۰۸۹	۰/۸۷۰**	۱۸/۸۳
	پالیگورسکیت	۱/٤۸۸	۰/۲۸۰	۰/۹۹۰***	۰/٤۱۰

و*: به ترتیب معنی دار در سطوح احتمال آماری 0/01 و 0/001.

منابع

شیروانی م، 1385، بر همکنش کادمیوم با کانیهای پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت، پایان نامه دکتری خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان.

Altin, O., H. O. Ozbelge, and T. Dogu. 1998. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions. J. Coloid interf. Sci. 198: 130-140.

Chang, T. W., M. K. Wang and C. Lin. 2002. Adsorption of copper in the different sorbent /water ratios of soil systems. Water Air Soil Pollut. 138:199-209.

Kittrick, J. A. and E. W. Hope. 1963. A procedure for the particle size separation of soils for X-ray diffraction analysis. Soil Sci. 96: 312-325.

Jian, C. K., D. C. Singhal, and M. K, Sharma. 2004. Adsorption of zinc on bed sediment of River Hindon: adsorption models and kinetics. J. Hazard. Mater. B114: 231-239.