



## تاثیر لئوناردیت (Leonardite) بر سینتیک واجذب کادمیم (Cd) در خاکهای حاصله از مواد مادری متفاوت

بهنام دولتی<sup>1</sup> و Sonay Sözü doğru Ok<sup>2</sup>

1 دانشجوی دکتری تخصصی دانشکده کشاورزی دانشگاه آنکارا- ترکیه

2 عضو هیئت علمی دانشکده کشاورزی دانشگاه آنکارا- ترکیه

[bdovlati@yahoo.com](mailto:bdovlati@yahoo.com)

### چکیده

لئوناردیت (*Leonardite*) منشأ هومیک و فولویک اسید بوده که حاوی گروههای عاملی کمپلکس کننده می باشد. این مواد در تشکیل کمپلکس عناصر سنگین نقش بسزایی داشته و به طور گسترده توسط محققان مورد استفاده قرار می گیرد. این تحقیق به منظور بررسی تاثیر لئوناردیت در سینتیک واجذب کادمیم در خاکهایی با منشأ مواد مادری متفاوت انجام شد. آزمایشهای روتین، کانی شناسی (XRD)، ترکیبات رس (XRF) و سینتیک واجذب کادمیم با استفاده از سطوح مختلف لئوناردیت انجام شد. معادلات سینتیکی تابع نمایی، مرتبه اول و پخشیدگی پارابولیک با ضریب تبیین بالا ( $R^2$ ) و کمترین خطای استاندارد (SE) انتخاب گردید. آزمون مقایسه میانگین در مورد مقادیر تجمعی واجذب کادمیم بین سطوح مختلف لئوناردیت (2 و 5 درصد) نسبت به کنترل در همه خاکها تفاوت معنی داری را نشان داد ( $p < 0/001$ ).

کلمات کلیدی: سینتیک واجذب کادمیم، کانی شناسی رس، لئوناردیت

### مقدمه

شدت آلودگی محیط زیست توسط عناصر سنگین رابطه مستقیم با گونه، قابلیت دسترسی و حرکت عناصر سنگین در محلول خاک دارد. به طور معمول تمامی این فرایندها توسط واکنشهای جذب سطحی، تبادل کاتیونی و جذب اختصاصی سطوح مربوط به کلوئیدهای معدنی (رسها)، مواد آلی و رسوب کانیهای ثانویه خاک کنترل می شود (McBride, M.B, et al. 1997). در این میان نقش pH محلول خاک از اهمیت ویژه ای برخوردار است. معمولاً در خاکهای اسیدی واکنشهای تبادل کاتیونی و در خاکهای خنثی و قلیایی، فرآیندهای جذب اختصاصی و رسوب عناصر از اهمیت ویژه ای برخوردار هستند. مطالعات سینتیکی به لحاظ برآورد سرعت انتقال، جذب و واجذب عناصر در واحد زمان حائز اهمیت بوده و در کنترل حرکتی عناصر کاربرد فراوانی دارد. لینیت (*Lignite*) به عنوان زغال نیمه اکسید شده و یکی از منابع بسیار مهم هومیک و فولویک اسید می باشد که به وفور در طبیعت یافت می شود. گونه ای از لینیت هوادیده شده به نام لئوناردیت (*Leonardite*) حاوی مقادیر زیادی از گروههای عاملی تبادلی (کاربوکسیل، فنلی، کاربونیل و هیدروکسیل) بوده که در جذب عناصر سنگین در محیط های آبی بسیار موثر می باشد (2000 Machovic, V). هدف از این تحقیق بررسی تاثیر لئوناردیت در سینتیک رهاسازی کادمیم در خاکهایی با منشأ متفاوت از مواد مادری خاک بود.

### مواد و روشها

منطقه مورد مطالعه در 140 کیلومتری شهر آنکارا دارای آب و هوای خشک و نیمه خشک واقع شده است و به لحاظ ساختار زمین شناسی حاوی خاکهای متشکل از مواد مادری متفاوت می باشد. خاکهای تشکیل شده بر روی سه نوع



مواد مادری متفاوت یعنی سینیت (*Syenite*)، شیسیت (*Schist*) و گابرو (*Gabbro*) انتخاب گردید و از عمق 0-30 سانتی متری جهت مطالعه نمونه برداری شد. آزمایشهای روتین با استفاده از روشهای استاندارد انجام شد. کانی شناسی رس با استفاده از دستگاه XRD-6000 با منشا کاتدی مس و شناسایی ترکیبات شیمیایی کل با استفاده از دستگاه XRF انجام شد (Kunze, 1965, Mehra and Jackson, 1960). جهت آلوده کردن خاکها از محلول نمکی  $Cd(SO_4)_2$  با غلظت 100 میلی گرم در لیتر استفاده شد. به منظور ایجاد تعادل، خاکها به مدت شش هفته به صورت خشک و مرطوب در محیط آزمایشگاه نگهداری شد. پس از اتمام این دوره، سطوح متفاوتی از لئوناردیت یعنی 0، 2 و 5 درصد اضافه گردید. لئوناردیت استفاده شده در این تحقیق حاوی 40 درصد کربن آلی، 80 درصد مجموع هومیک و فولویک اسید بوده و دارای pH معادل 3/5 می باشد. نمونه ها در دمای  $25 \pm 1$  درجه سانتیگراد و رطوبت ظرفیت مزرعه ای نگهداری و در فاصله زمانی 2، 24، 48 ساعت، 7، 15، 30، 45، 60 و 90 روز نمونه برداری شد (در دو تکرار). با استفاده از محلول 0/05 مولار  $CaCl_2$  با نسبت 1:10 مخلوط گردیده و پس از دو ساعت شیکر، عصاره گیری شدند. غلظت کادمیم توسط دستگاه *VARIAN 720-ES ICP Optical Emission Spectrometer* آنالیز گردید. مقادیر واجذب با معادلات سینتیکی مرتبه اول، الویچ، پخشیدگی پارابولیک و تابع نمایی برازش داده شد. بهترین معادله برازش داده شده جهت برآورد کمی واجذب کادمیم بر اساس ضریب تبیین ( $R^2$ ) و خطای استاندارد (SE) انتخاب گردید.

## نتایج و بحث

نتایج حاصله نشان داد خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاکهای مورد مطالعه از اسیدی ضعیف تا قلیایی ضعیف متغیر بوده و حاوی مقادیر متفاوتی از آهک، کربن آلی و رس می باشند (جدول 1). با توجه به نتایج نیمه کمی حاصل از پراش نگارها اختلاف فاحشی در گونه های حاکم رس مشاهده شد بطوریکه در خاک شماره 1 سمکتیت 55/3، ایلیت 24/6 و کائولینیت 20/2 درصد، در خاک شماره 2 سمکتیت 48/4، ورمیکولیت 41/3، ایلیت 3/2 و کائولینیت 7/1 درصد و نهایت در خاک شماره 3 گروه سمکتیت با بیشترین مقدار یعنی 86 درصد، ایلیت 1/5 و کائولینیت 12/5 درصد غالب بودند. از مهمترین فاکتورهای کنترل کننده فرآیندهای جذب و واجذب عناصر سنگین میزان pH، مقدار و نوع رس خاک می باشد. از این رو وجود تغییرات وسیع در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاکهای مورد نظر جهت مطالعات سینتیک جذب و واجذب حائز اهمیت می باشد.

جدول 1- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاکهای مورد مطالعه

خاکها	pH M 0/01CaCl <sub>2</sub>	EC ds/m	رس			بافت	CEC cmol/kg
			CCE	OC	%		
1	6/37	0/24	2/0	1/7	20	S.C.L-S.L	18
2	7/35	0/21	10/7	0/6	22	S.C.L	24
3	7/25	0/34	4/9	1/2	40	C	35

از بین معادلات سینتیکی ارزیابی شده معادلات تابع نمایی، مرتبه اول و پخشیدگی پارابولیک با ضریب تبیین بالایی فیت شدند (جدول 2). بدلیل کمتر بودن مقادیر رس، pH و درصد آهک خاک شماره 1 نسبت به سایر خاکها، مقدار واجذب کادمیم بیشتر بود. در هر سه نوع خاک کاربرد لئوناردیت باعث افزایش سرعت اولیه واجذب کادمیم (a) شده



است و با پیشرفت زمان، نرخ افزایشی سرعت واجذب کادمیم کاهش یافته است. نتایج نشان داد با کاربرد لئوناردیت pH عصاره خاک شماره 1 کاهش قابل توجهی یافته است در صورتیکه برای خاکهای 2 و 3 چنین اتفاقی رخ نداده و بر عکس آنها باعث افزایش جزئی و یا عدم تغییر pH خاک شده است. به نظر می رسد این امر ناشی از زیادی اکسیدهای آهن (7/6%) و گروه کائولینیت در خاک 1، کاهش مقادیر اکسیدهای آهن (5.5%) و زیادی رس از نوع ورمیکولیت (41/3%) و سمکتیت (48/4%) در خاک 2 و وجود حداقل اکسیدهای آهن (3/2%) و زیادی بیش از حد رس از نوع سمکتیت (86%) در خاک شماره 3 می باشد. معمولاً در خاکهای اسیدی بدلیل زیادی غلظت یون هیدرونیوم  $(H_3O)^+$  سطوح کانی ها با زیادی بار مثبت مواجه بوده و تحت این شرایط جذب فلزات کاهش یافته و غلظت فلز در محلول خاک افزایش می یابد بر عکس در خاکهای قلیایی، زیادی یونهای هیدوکسید  $(OH)^-$  باعث افزایش بار منفی ذرات رس شده و متعاقباً مقادیر جذبی فلزات را کاهش می دهد (Mathialagan, T. and Viraraghavan, T. 2002). افزایش لئوناردیت باعث افزایش ضریب پخشیدگی واجذب کادمیم در ساعات اولیه واکنش شد. این امر در خاک شماره 1 در طول مدت واکنش به طور یکنواخت ادامه داشت در صورتیکه در خاک شماره 2 پس از گذشت 30 روز و در خاک شماره 3 پس از گذشت 45 روز ضریب پخشیدگی واجذب تیمار 5 درصد نسبت به تیمار 2 درصد کمتر بود (جدول 2). آزمون مقایسه میانگین در مورد مقادیر تجمعی واجذبی کادمیم بین سطوح مختلف لئوناردیت (2 و 5 درصد) نسبت به کنترل در همه خاکها تفاوت معنی داری ( $p < 0/001$ ) را نشان دادند در حالیکه تفاوت بین تیمارهای 2 و 5 درصد برای خاکهای 2 و 3 فقط در سطح  $p < 0/05$  معنی دار بود. به نظر می رسد با افزایش سطح لئوناردیت و گذشت زمان پدیده تثبیت کادمیم مطرح بوده و این فرایند در خاکهای مختلف نتایج متفاوتی را در پی خواهد داشت. محققان نشان دادند ضریب پخشیدگی کادمیم تابعی از pH و نسبت Cd/HA می باشد و با افزایش pH خاک ضریب پخشیدگی کادمیم بدلیل تبدیل به کمپلکس هومات کادمیم کاهش می یابد، همچنین با افزایش غلظت هومیک اسید از 5 میلی گرم تا 20 میلی گرم در لیتر نیز سبب کاهش ضریب پخشیدگی کادمیم در خاک شد (Parthasarathi, C, 2010). از این رو کاربرد لئوناردیت در خاکهای کشاورزی بعنوان حاصلخیز کننده و یا در اصلاح خاکهای آلوده بعنوان یک ماده کمپلکس کننده موثر بوده و برای خاکهایی با مواد مادری مختلف عملکرد متفاوتی را نشان داد.

جدول 2 - تغییرات ضرایب معادلات سینتیکی

تیمار	تابع نمایی			مرتبه اول			پخشیدگی پارابولیک		
	b	a	R <sup>2</sup>	b	a	R <sup>2</sup>	K <sub>D</sub>	a	R <sup>2</sup>
خاک 1									
L <sub>0</sub> %	0/304	396	0/994	-0/00134	8/03	0/973	345	3701	0/971
L <sub>2</sub> %	0/301	506	0/994	-0/00135	8/25	0/973	404	4414	0/968
L <sub>5</sub> %	0/300	567	0/994	-0/00132	8/36	0/973	433	4739	0/969
خاک 2									
L <sub>0</sub> %	0/30	136	0/994	-0/00142	6/86	0/972	24/0	251	0/968
L <sub>2</sub> %	0/28	196	0/994	-0/00143	7/03	0/970	28/8	355	0/962
L <sub>5</sub> %	0/26	205	0/992	-0/00146	6/91	0/967	26/1	374	0/949
خاک 3									
L <sub>0</sub> %	0/30	90	0/995	-0/00138	6/53	0/973	17/2	166	0/973
L <sub>2</sub> %	0/28	148	0/993	-0/00143	6/76	0/969	22/0	273	0/959
L <sub>5</sub> %	0/26	173	0/992	-0/00149	6/68	0/967	20/8	315	0/945

: L<sub>0</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>5</sub> درصد لئوناردیت پنج، دو و صفر درصد لئوناردیت؛ a: mg Cd kg<sup>-1</sup>، b: (mg Cd kg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>)، K<sub>D</sub>: (mg Pb kg<sup>-1</sup>h<sup>-0.5</sup>)



## منابع

- Chakraborty P, 2010. Study of cadmium–humic interactions and determination of stability constants of cadmium–humate complexes from their diffusion coefficients obtained by scanned stripping voltammetry and dynamic light scattering techniques. *Analytica Chimica Acta*, 659:137–143.
- Kunze GW and Dixon JB, 1965. Pretreatment for mineralogical analysis, In A. Klute (ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. 2nd ed., SSSA book series, No. 5, Madison, WI. pp. 331-362.
- Machovic V, Mizera J, Sykorova I and Borecka L, 2000. Ion-exchange properties of Czech oxidized coals, *Acta Mont. IRSM AS CR Ser. B10*, 117: 15–26.
- Mathialagan T and Viraraghavan T, 2002. Adsorption of Cadmium from aqueous solutions by perlite. *Journal Hazardous Mater*, 94: 291–303.
- McBride MB, Sauve S and Hendershot W, 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd, and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Sci.* 48: 346-337.
- Mehra OP and Jackson ML, 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite–citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7: 317–327