

مشخصات جذب سطحی کادمیم در تعدادی از خاک‌های آهکی ایران

شیرین شرفبافی و کریم شهبازی¹

دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج؛ sharafbafi@gmail.com

استادیار پژوهش موسسه تحقیقات خاک و آب؛ shahbazikarim@yahoo.com

دریافت: 91/8/21 و پذیرش: 92/7/22

چکیده

زیست فراهمی و سرنوشت نهایی فلزات سنگین در محیط زیست بوسیله جذب شیمیایی کنترل می‌گردد. در این پژوهش، خصوصیات جذب کادمیم در 19 خاک آهکی ایران در دامنه‌ای از غلظت کادمیم (0/024 – 12/8mM Cd) و دمای 25 درجه سانتیگراد مطالعه گردید. همدماهای جذب بخوبی توسط معادلات فروندلیچ و لانگمویر توضیح داده شدند ($R^2=0/95-1/00$ و $R^2=0/94-0/99$ به ترتیب برای معادله‌های لانگمویر و فروندلیچ). پارامتر حداکثر جذب کادمیم (q_m) محدوده‌ی بین 2460 تا 10226 میلی‌گرم بر کیلوگرم داشت. خاک‌های با رس بالا بر اساس پارامتر حداکثر جذب لانگمویر بیشترین ظرفیت جذب را داشتند. نتایج نشان داد که رس، شن، کربن آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی مهم‌ترین خصوصیت‌های خاک هستند که جذب کادمیم در خاک‌های آهکی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. پارامتر حداکثر جذب لانگمویر و ضریب فروندلیچ همبستگی معنی‌داری با ظرفیت تبادل کاتیونی، رس، سیلت، کربن آلی و شن داشتند. همچنین نتایج این مطالعه نشان داد که مقدار کربنات کلسیم معادل (CCE) با هیچ‌کدام از پارامترهای معادلات همدمای جذب همبستگی معنی‌داری ندارد.

واژه‌های کلیدی: همدمای جذب سطحی، معادله‌های لانگمویر و فروندلیچ

مقدمه

غلظت فلزات سنگین در محلول خاک می‌باشند (اینثورس و همکاران، 1994؛ مک‌لارن و همکاران، 1998؛ برومر و همکاران، 1988؛ نایدو و همکاران، 1998). به همین دلیل این فرآیندها اهمیت خیلی زیادی در قوانین زیست محیطی و کنترل آلودگی دارند (هل‌وگ، 1977؛ ونگ و همکاران، 2004؛ ایس و همکاران، 2006؛ ویرگ و کیس، 2009). عوامل زیادی از قبیل pH (بولتون و ایوانز، 1996؛ اپل و ما، 2002)، ماده آلی (یوان و لاکولچ، 1997؛ مورال و همکاران، 2002)، مقدار و نوع رس (بولتون و ایوانز، 1996؛ مفتون و همکاران، 2004)،

فلزات سنگین هم از طریق فعالیت‌های طبیعی و هم از طریق فعالیت‌های انسانی وارد خاک می‌شوند. بعلاوه فلزات وارد شده از طریق منابع انسانی از نظر زیست محیطی غیر پایدار بوده و به این ترتیب نسبت به منابع طبیعی آنها محلول‌تر و دارای زیست فراهمی بیشتر می‌باشند (نایدو و همکاران، 1997). انتقال فلزات در داخل خاک و یا حتی به آبهای زیر زمینی بطور عمده وابسته به غلظت فلزات در فاز محلول می‌باشد (برومر و همکاران، 1986). همچنین واکنش‌های جذب و رهاسازی در سطوح خاک، دو فرآیند اصلی کنترل کننده

¹ نویسنده مسئول، آدرس: کرج، میدان استاندارد، بعد از رزکان نو، بلوار امام خمینی، موسسه تحقیقات خاک و آب کدپستی، 31785-377

زمانی که طبیعت جذب کادمیم و تأثیر خصوصیات خاک روی فرآیند جذب بهتر فهمیده شود، آلودگی آب-های زیرزمینی به کادمیم و قابلیت استفاده کادمیم برای گیاهان ممکن است با دقت بیشتری ارزیابی گردد. مطالعات زیادی برای ارزیابی جذب کادمیم در خاک‌های اسیدی و کانی‌های خالص انجام گرفته است ولی تعداد آزمایش‌ها در خاک‌های آهکی کم می‌باشد. این عامل باعث شده است که دانش ما در باره آلودگی فلزات سنگین در خاک‌های اسیدی اختلاف زیادی با خاک‌های آهکی داشته باشد. به همین منظور این آزمایش برای ارزیابی جذب کادمیم و تأثیر خصوصیات خاک بر آن در خاک‌هایی که محدوده وسیعی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، بخصوص آهک را داشتند اجرا گردید.

مواد و روش‌ها

نوزده نمونه خاک سطحی که محل و خصوصیات آنها بطور گسترده‌ای متفاوت بود برای این مطالعه انتخاب گردید. خاک‌ها هوا خشک گردیده، کوبیده شده و از الک دو میلی‌متری عبور داده شدند. ویژگی‌های خاک شامل بافت خاک با روش هیدرومتری (بایوکاس، 1962)، درصد کربن آلی به روش والکی بلک اصلاح شده (نلسون و سومر، 1982)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش استات سدیم $pH = 8/2$ (چپمن، 1965)، کربنات کلسیم معادل به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک (آلیسون و مودی، 1962)، قابلیت هدایت الکتریکی (رودز، 1996)، pH گل اشباع (آزمایشگاه شوری آمریکا، 1954) اندازه‌گیری شد.

آزمایش جذب

برای بررسی همدماهای جذب کادمیم، 2/5 گرم از هر خاک (در دو تکرار) در لوله‌های سانتریفیوژ 50 میلی لیتری ریخته و پس از اضافه کردن 25 میلی لیتر محلول نیترات کادمیم (0/024، 0/048، 0/01، 0/2، 0/4، 0/8، 1/6، 3/2، 6/4، و 12/8 میلی مولار کادمیم در نیترات کلسیم 0/01 مولار) در دمای 25 درجه سانتیگراد در انکوباتور به مدت 24 ساعت تکان داده شد. پس از رسیدن به تعادل لوله‌ها از انکوباتور خارج گردیده و پس از سانتریفیوژ کردن، غلظت کادمیم در محلول زلال روئی با استفاده از دستگاه جذب اتمی (Perkin- Elmer, AA 1100B) قرائت گردید. مقدار کادمیم جذب شده در نمونه‌ها از طریق تفاوت کادمیم در محلول‌های اولیه و نهایی اندازه‌گیری، و داده‌های حاصل به معادلات خطی لانگمویر، فروندلیچ، ون‌های و تمکین برازش داده شده و مورد مقایسه قرار گرفت.

همدمای جذب فروندلیچ هم قابل استفاده برای جذب یک تک لایه و هم برای جذب چند لایه بوده و بر

ظرفیت تبادل کاتیونی (ادهیکاری و سینگ، 2003؛ مفتون و همکاران، 2004؛ شاهین، 2009؛ صفرزاده و همکاران، 2009)، مقدار کادمیم کل خاک (کاباتا پندیاس و پندیاس، 1992) و پتانسیل کاهش اکسیدهای آهن و منگنز (آلامینو و همکاران، 2009)، جذب و رها سازی کادمیم را تحت تأثیر قرار می‌دهند. علاوه بر عوامل مختلف خاکی، شکل فلز اضافه شده به خاک و حلال همراه با فلز نیز فرایندهای جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. نتیجه این اثرات ممکن است باعث افزایش یا کاهش حرکت فلزات در آب خاک گردد (مکلین و بلدسو، 1992). ماده آلی خاک بسته به خصوصیات دیگر خاک یا شرایط آزمایش از قبیل pH ، ظرفیت تبادل کاتیونی، و یون‌های رقابت کننده می‌تواند باعث افزایش یا کاهش جذب گردد (گریس و وندریل، 1984؛ هارتر و نایدو، 1995؛ رامکنز و دولفینگ، 1998). ظرفیت خاک‌ها برای نگهداری و آزاد کردن فلزات عامل بسیار مهمی برای پیش بینی تأثیرات زیست محیطی استفاده از باقیمانده‌ها از قبیل لجن فاضلاب حاوی فلزات سنگین می‌باشد (سیلوریا و همکاران، 2003). تحقیقات نشان داده است که حذف ماده آلی خاک جذب مس و روی دو ظرفیتی بوسیله خاک‌های اسیدی را کاهش می‌دهد (سیلوریا و همکاران، 2002؛ آگنین و آلوچو، 2004).

اصطلاح جذب برای توضیح حذف فلزات از محلول بوسیله فاز جامد استفاده می‌گردد (هودا و آلوی، 1994؛ چن و همکاران، 1997) و شامل هر مکانیسم نگهداری می‌باشد که زیست فراهمی و حرکت را کنترل می‌کند.

جذب فلزات سنگین روی ترکیبات خاک می‌تواند بوسیله یک مدل جذب خطی (مکلارن و همکاران، 1990)، لانگمویر، یا فروندلیچ (اسپوزیتو، 1989) توضیح داده شود. معادله فروندلیچ اغلب برای مدل کردن فلزات روی فاز جامد با سطح غیر همگن مفید می‌باشد و غالباً بهتر از معادله لانگمویر بر همدماهای جذب کاتیونها یا آنیونها بوسیله خاک برازش می‌یابد (اسپوزیتو، 1980؛ آریاس و همکاران، 2005). اگرچه در مورد مؤثر بودن مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ برای تفسیر جذب کاتیون-های فلزی در خاک اختلاف وجود دارد (اسپارکس، 1995)، تعدادی از پارامترهای این مدل‌ها، از قبیل مقدار حداکثر جذب و ضریب توزیع بطور گسترده‌ای برای توصیف ظرفیت جذب کادمیم خاک‌ها مورد پذیرش قرار گرفته است (بستا و طباطبائی، 1992؛ گومز و همکاران، 2001؛ هلم و همکاران، 2003؛ عثمان، 2008).

در این خاک‌ها دامنه‌ای بین 12 تا 535 گرم بر کیلوگرم، 80 تا 520 گرم بر کیلوگرم و 2/5 تا 38/2 سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک داشتند. انتظار می‌رود خاکهایی با این محدوده وسیع از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، ویژگی‌های جذبی متفاوتی برای کادمیم از خود نشان دهند.

همدمای جذب

همدمای جذب کادمیم برای 19 خاک مورد مطالعه در شکل 1 نشان داده شده است. این شکل بطور وضوح نشان دهنده غیر خطی بودن همدمای جذب و تمایل زیاد در غلظت‌های پائین کادمیم می‌باشد. همچنین همان‌طور که مشاهده می‌شود خاک‌ها از نظر جذب کادمیم کاملاً متفاوت می‌باشند. همه خاک‌ها ظرفیت بالایی برای جذب کادمیم از خود نشان دادند و با افزایش مقدار کادمیم اضافه شده به خاک مقدار جذب کادمیم در تمام خاک‌ها افزایش یافت ولی درصد کادمیم جذب شده کاهش نشان داد.

جذب یون‌های کادمیم بوسیله خاک‌ها با استفاده از همدمای فروندلیچ، لانگمویر، ون‌های و تمکین مدل شدند و کیفیت برآزش آنها با استفاده از ضریب تبیین مقایسه گردید (جدول 2).

این فرض استوار است که جذب شونده روی سطح غیر همگن یک جذب کننده جذب می‌گردد (یانگ، 1998). فرم خطی معادله فروندلیچ بصورت زیر بیان می‌گردد.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

که در اینجا q_e مقدار کادمیم جذب شده (mg kg^{-1})، K_F و n ضرایب ثابت فروندلیچ بوده و به ترتیب در ارتباط با ظرفیت جذب و شدت جذب می‌باشند. و C_e غلظت تعادلی می‌باشد (mg L^{-1}) (تن و ژیانو، 2009).

در همدمای جذب لانگمویر فرض بر این است که تنها یک لایه جذب شونده روی سطحی یکنواخت با تعداد محدودی مکان‌های جذبی تشکیل گردد. هنگامی که یک مکان جذبی پر شد، جذب بیشتری در آن مکان نمی‌تواند صورت گیرد. به این صورت، سطح سرانجام به نقطه اشباع می‌رسد که حداکثر جذب آن سطح خواهد بود. فرم خطی مدل همدمای جذب لانگمویر بصورت زیر می‌باشد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

که در اینجا K_L ثابت لانگمویر بوده و مرتبط با انرژی جذب می‌باشد و q_m ظرفیت حداکثر جذب می‌باشد (چینگومب و همکاران، 2006؛ تن و ژیانو، 2009؛ بارکت و همکاران، 2009).

مدل همدمای تمکین با این فرض است که انرژی جذب بصورت خطی با پوشش سطح بدلیل برهم‌کنش-های جذب کننده- جذب شونده کاهش می‌یابد. فرم خطی مدل همدمای تمکین بصورت معادله زیر است:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$$

در این معادله b ثابت تمکین مرتبط با گرمای جذب (J mol^{-1}) و K_T ثابت همدمای تمکین (L kg^{-1})، R ثابت جهانی گازها، T درجه حرارت محلول (K) می‌باشد (الی و همکاران، 2007).

معادله ون‌های به صورت:

$$q = m + n\sqrt{C}$$

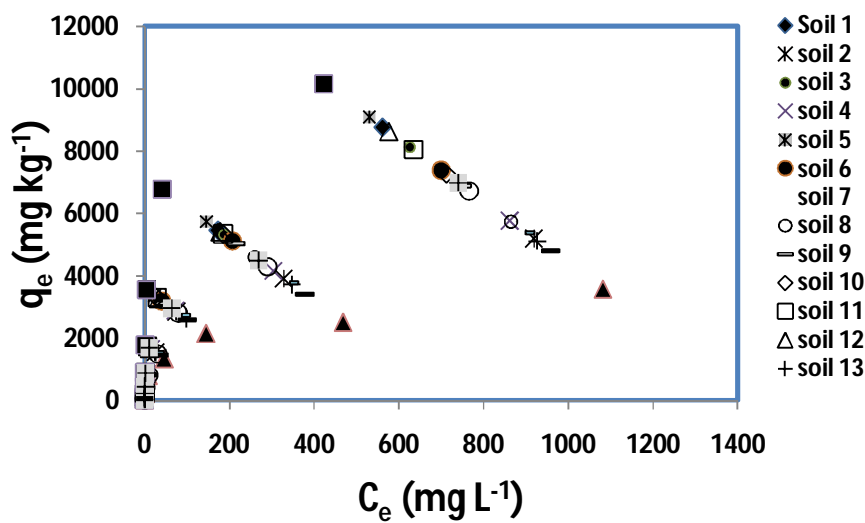
می‌باشد که در آن m و n ثابت‌های معادله ون‌های می‌باشند.

نتایج و بحث

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی 19 خاک مورد مطالعه در جدول 1 آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود خاک‌های انتخاب شده دارای دامنه وسیعی از خصوصیات مورد نظر می‌باشند بطوری‌که کربنات کلسیم، رس و ظرفیت تبادل کاتیونی به ترتیب

جدول 1- برخی از خصوصیات خاک‌ها

شماره خاک	محل نمونه برداری	رده	pH	EC dSm ⁻¹	CEC cmol _c kg ⁻¹	Clay	OC g kg ⁻¹	CCE
1	آ- غربی	Inceptisols	7/34	2/09	38/2	520	14/6	22/1
2	خراسان	Entisols	7/66	0/81	6/6	100	0/6	90/7
3	گلستان	Mollisols	7/92	0/80	12/5	380	14	93/1
4	قزوین	Inceptisols	7/78	1/59	17/2	320	5/3	210/7
5	اردبیل	Aridisols	7/45	0/66	30/3	420	4/2	46/6
6	آ- غربی	Inceptisols	7/45	2/29	21/6	240	15/4	63/7
7	سمنان	Aridisols	8/30	0/80	2/5	80	1/0	155/0
8	خوزستان	Inceptisols	7/79	1/76	4/2	140	1/0	477/5
9	خوزستان	Inceptisols	7/49	1/34	8/0	200	7/8	400/0
10	خوزستان	Inceptisols	7/82	0/90	15/2	280	7/4	535/0
11	خوزستان	Inceptisols	7/69	2/10	21/6	380	5/1	320/0
12	خوزستان	Inceptisols	7/38	1/01	20/8	240	6/4	350/0
13	خوزستان	Inceptisols	7/34	2/30	12/2	160	5/7	400/0
14	آ- شرقی	Inceptisols	7/63	1/02	6/4	140	2/7	191/1
15	اردبیل	Inceptisols	7/00	0/91	27/5	360	9/4	12/3
16	خراسان	Entisols	7/76	1/07	16/2	480	16/8	507/2
17	البرز	Inceptisols	7/29	1/11	16/4	290	5	90/7
18	گلستان	Mollisols	7/71	0/91	11/0	160	10/5	12/3
19	قزوین	Inceptisols	7/69	2/11	19/6	360	9/2	171/5



شکل 1- همدماهای جذب کادمیم در 19 خاک مورد مطالعه

هاندال و همکاران (2005) با مطالعه پنج خاک قلیایی شمال غربی هند نشان دادند که دما، انرژی پیوندی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. همچنین آنها گزارش کردند که با افزایش کربنات کلسیم معادل و ماده آلی خاک، حداکثر جذب افزایش می‌یابد. جلالی و محرمی (2007) حداکثر مقدار جذب کادمیم در یک سیستم چند جزئی Cu، Cd، Ni و Zn را کمتر از 1000 میلی‌گرم بر کیلوگرم برای 10 خاک آهکی مورد مطالعه گزارش کردند.

همدماهای جذب برای کادمیم در تمام خاک‌ها بخوبی بوسیله معادله فروندلیچ توضیح داده شد (ضریب تبیین 0/94 تا 0/99 با میانگین 0/98) (جدول 2). محققان زیادی نشان داده‌اند که معادله فروندلیچ می‌تواند جذب کادمیم توسط خاک را توصیف کند (هودا و آلوی، 1994؛ حنفی و سجویلا، 1998؛ جلالی و محرمی، 2007؛ ونگ و همکاران، 2007؛ شاهین، 2009؛ لیائو و سلیم، 2009؛ بوپاری و همکاران، 2010). ثابت همدمای فروندلیچ (K_F) و n از روی عرض از مبدا و شیب منحنی $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ (شکل 3) تعیین گردید. پارامتر بدون بعد n ممکن است نشانگر توزیع انرژی مکان‌های جذبی غیرهمگن برای نگهداری حل شونده بوسیله سطوح جذب کننده در نظر گرفته شود (شیندورف و همکاران، 1981) و هر چه به سمت عدد یک میل کند همگنی در سایت‌های جذبی بیشتر می‌شود (اسینگتن، 2003). در اینجا، جذب ترجیحاً در مکان‌های با تمایل بالای جذب اتفاق می‌افتد و با افزایش غلظت سایت‌های با پتانسیل جذب پائین اشغال می‌گردند.

مقدار n برای این خاک‌ها محدوده‌ی بین 1/81 تا 3/3 با میانگین 2/34 داشت (جدول 2). همان‌طور که مشاهده می‌شود به استثنای خاک شماره 7 ($n=3/3$) و خاک شماره 15 ($n=1/81$)، مقدار n برای بقیه خاک‌ها در محدوده‌ی 2/06-2/64 قرار داشت و این نشان دهنده مشابهت کلی شکل همدماهای جذب کادمیم در این خاک‌ها می‌باشد (شکل 1) و بعلاوه نشان می‌دهد که شکل این همدماها منحنی نوع L (L-type curve) می‌باشد که بوسیله اسپوزیتو (1984) توضیح داده شده است. K_F مقدار کادمیم جذب شده در غلظت تعادلی یک میلی‌گرم کادمیم در لیتر می‌باشد. در واقع ثابت K فروندلیچ جزء بندی یک فلز را بین فاز جامد و محلول را توضیح می‌دهد و دلالت بر ظرفیت جذب فلز دارد (گری و همکاران، 1998). ضریب فروندلیچ (K_F) برای جذب کادمیم دامنه-ای بین 209/4 تا 1241/7 بر کیلوگرم داشت (جدول 2). خاک شماره 16 براساس K_F تخمین زده شده دارای بالاترین ضریب در مقایسه با خاک‌های دیگر بود. لیائو

شیب و عرض از مبدا نمودار C_e/q_e در مقابل C_e برای محاسبه K_L و q_m استفاده گردید (شکل 2). ضرایب تبیین برازش معادله لانگمویر به داده جذب نشان داد که رفتار جذبی کادمیم توسط خاک‌های آهکی بخوبی می‌تواند توسط این معادله توضیح داده شود (0/98 میانگین، $R^2 = 0/95-1/00$) (جدول 2). محققان زیادی برازش فرم خطی معادله لانگمویر را بر داده‌های جذب کادمیم گزارش کرده‌اند (کاوالارو و مکبراید، 1978؛ بستا و طباطبائی، 1992؛ سینگ و نایار، 1993؛ بولتون و ایوانز، 1996؛ حنفی و سجویلا، 1998؛ سرانوآ و همکاران، 2005). سینگ و همکاران (2001) نشان دادند که معادله لانگمویر بخوبی می‌تواند داده جذب کادمیم در یک سیستم منفرد را توضیح دهد. ون زهیری و عبدالرحیم (2007) گزارش کردند که جذب کادمیم در خاک‌های اسیدی مختلف مالزی می‌تواند بوسیله معادله لانگمویر مدل گردد. کاوالارو و مکبراید (1978) نشان دادند داده‌های جذب کادمیم در خاک‌های اسیدی نیویورک بخوبی می‌تواند بر معادله لانگمویر برازش گردد. صفرزاده و همکاران (2009) با مطالعه جذب کادمیم در خاک‌های اسیدی و آهکی نشان دادند که معادله لانگمویر برازش خوبی به داده‌های جذب چه در خاک‌های اسیدی و چه در خاک‌های آهکی دارد. مفتون و همکاران (2004) گزارش کردند که معادله لانگمویر برازش خوبی بر داده جذب کادمیم در خاک‌های با آهک بالا دارد. ظرفیت جذب کادمیم در خاک‌های مورد مطالعه دامنه‌ای بین 2460 تا 10226 با میانگین 6633 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک داشت (جدول 2) که نشان دهنده تغییرات زیاد در رفتار جذبی کادمیم این خاک‌ها می‌باشد. براساس تخمین پارامتر حداکثر جذب، خاک شماره 7 دارای حداقل ظرفیت جذب و خاک شماره 16 حداکثر ظرفیت جذب را داشتند. چنین چیزی می‌تواند قابل انتظار باشد بدلیل اینکه خاک شماره 7 در بین خاک‌های مورد مطالعه دارای کمترین مقدار رس (8 درصد) و ظرفیت تبادل کاتیون (2/5 سانتی‌مول بار بر کیلوگرم) بوده و بافت آن S-L می‌باشد در حالی که خاک 16 با داشتن 48 درصد رس و بافت Si-C یکی از خاک‌های با بافت سنگین می‌باشد.

ضریب انرژی پیوندی (K_L) در خاک‌ها مختلف متفاوت بود (0/015 تا 0/227 با میانگین 0/047). البته به استثنای خاک شماره 16 که دارای بیشترین ضریب انرژی پیوندی بود، در بقیه خاک‌ها این ضریب دامنه‌ای بین 0/015 تا 0/064 داشت. نتایج بدست آمده برای K_L و q_m در این تحقیق با نتایج جان (1971)، صفرزاده و همکاران (2009) و هاندال و همکاران (2005) مطابقت داشت.

کادمیم در خاک کربناتی هوازی، اکتاوایت (CdCO_3) ممکن است کنترل کننده کادمیم در فاز محلول باشد. ویجیل و همکاران (1997) مشاهده کردند که کلسیت و دولومیت در جزء رس و سیلت عامل پیوند قوی با کادمیم باشند. ولی هلم و همکاران (1996) نشان دادند که CaCO_3 نقشی در کنترل حلالیت کادمیم در خاک‌های آهکی هوازی ندارد. آنها عقیده داشتند که کربن آلی حل شده بعنوان یک بازدارنده رسوب عمل کرده و باعث می‌گردد تا رسوب CdCO_3 ظاهر نگردد.

وسلیم (2009) و گومز و همکاران (2001) گزارش کردند که بین K_F و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک رابطه معنی‌داری وجود دارد و با افزایش آن مقدار ضریب جذب فروندلیچ افزایش می‌یابد. پاپینی و همکاران (2004) گزارش کردند که جذب کادمیم بطور عمده بدلیل واکنش تبادل کاتیونی روی یک خاک قرمز ایتالیایی بود.

علاوه بر دو معادله فروندلیچ و لانگمویر دو مدل ون‌های و تمکین نیز به داده های جذب کادمیم برازش گردیدند. همدمای ون‌های برازش نسبتاً خوبی به داده‌های جذب کادمیم بوسیله خاک داشت ($0/95$ میانگین، $0/99$ - $R^2 = 0/86$) ولی معادله همدمای جذب تمکین که نشان دهنده جذب شیمیایی جذب شونده بر روی جذب کننده می‌باشد (بیسواز و همکاران، 2007) به خوبی سه معادله دیگر بر داده‌های جذب کادمیم برازش نگردید ($0/85$ میانگین، $0/91$ - $R^2=0/78$) که نشان می‌دهد، فرایند جذب شیمیایی تنها عامل جذب کادمیم بر روی ذرات خاک نیست.

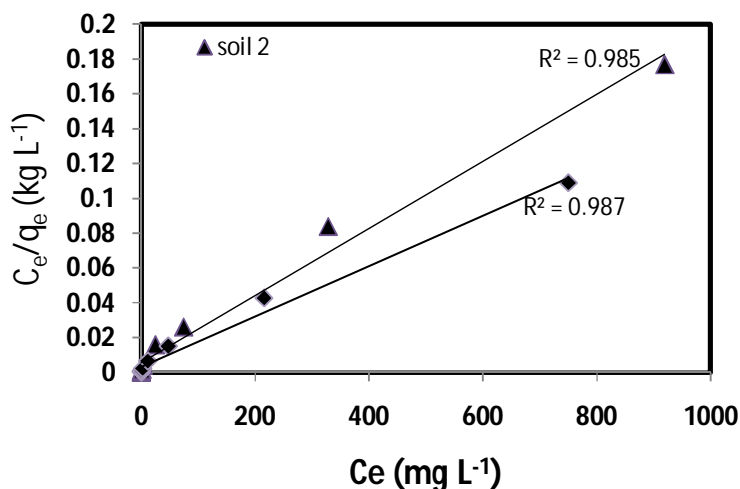
ارتباط پارمترهای همدماهای جذب با خصوصیات خاک

به منظور مشخص کردن ارتباط خصوصیات خاک با ثابت‌های معادلات همدمای جذب کادمیم از همبستگی‌های ساده استفاده گردید. جدول 3 ضرایب همبستگی خطی بین پارمترهای معادله‌های لانگمویر و فروندلیچ با خصوصیات خاک را نشان می‌دهد.

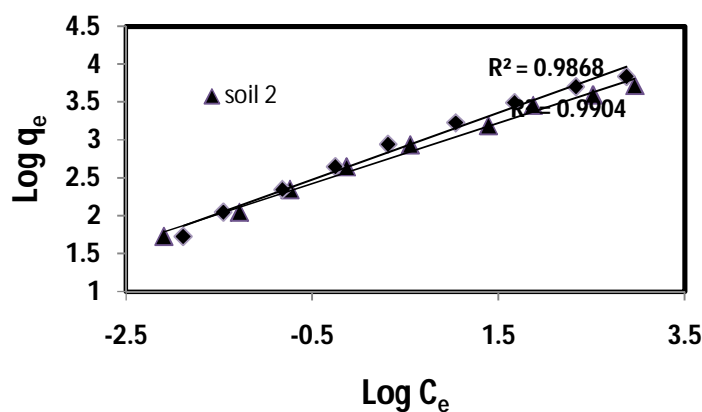
حداکثر جذب که با q_m نشان داده شده است عمدتاً تحت تأثیر مقدار رس، شن و کربن آلی خاک بوده که ضریب همبستگی خطی بالا بین این متغیرها ($p < 0/01$ ، $r = 0/81$ ؛ $p < 0/01$ ، $r = 0/86$ ؛ $p < 0/01$ ، $r = 0/74$) نشان دهنده آن است (شکل 4). این یافته‌ها با نتایج جان (1971) که گزارش کرد که بین پارمترهای معادله لانگمویر و رس، شن، سیلت، و کربن آلی خاک همبستگی معنی‌داری وجود ندارد، مطابقت ندارد. ماده آلی تأثیر مهمی روی جذب فلزات سنگین دارد. مکیبراید و همکاران (2000) گزارش کردند که خاک‌هایی که دارای مواد آلی و آهک بالا می‌باشند با نیروی زیادی فلزات سنگین را نگه می‌دارند. ضریب جذب فروندلیچ که بوسیله پارامتر K_F نشان داده شده است بطور عمده بوسیله رس، کربن آلی، سیلت و شن تحت تأثیر قرار می‌گیرد. مقدار کربنات کلسیم معادل هیچ رابطه معنی‌داری در سطح پنج درصد با هیچ‌کدام از پارمترهای جذب نداشت. این نتیجه با نتایج جلالی و محرمی (2007) که بین حداکثر جذب کادمیم و کربنات کلسیم خاک در سطح پنج درصد رابطه معنی‌داری گزارش کردند، مغایر است. هیرچ و بنین (1990) گزارش کردند که در غلظت‌های بالای

جدول 2 - پارامترهای مدل لانگمویر، فروندلیچ و ون های و ضرایب تبیین برای جذب کادمیم روی خاک‌های مورد مطالعه

معادله تمکین			معادله ون های			معادله فروندلیچ			معادله لانگمویر		شماره خاک	
R ²	K _T (Lmol ⁻¹)	b (Jmol ⁻¹)	R ²	m (mgkg ⁻¹)	n (L kg ⁻¹) ^{0.5}	R ²	K _F (L kg ⁻¹)	n	R ²	K _L (L mg ⁻¹)	q _m (mg kg ⁻¹)	
0/80	8/81	3/33	0/98	309/5	372/1	0/99	506/4	2/06	0/97	0/036	8796/8	1
0/85	14/43	5/80	0/94	423/0	174/2	0/99	424/5	2/50	0/99	0/035	5182/2	2
0/79	20/97	4/04	0/97	426/9	327/0	0/99	614/2	2/34	0/98	0/044	8112/7	3
0/86	15/75	5/26	0/96	441/6	196/8	0/98	476/8	2/47	0/98	0/038	5715/5	4
0/78	35/90	3/79	0/97	466/9	395/9	0/99	783/8	2/39	0/97	0/055	9068/4	5
0/86	9/04	3/73	0/96	554/7	278/5	0/99	622/7	2/47	0/98	0/039	7429/3	6
0/88	28/75	13/21	0/94	313/4	67/5	0/96	318/6	3/30	0/96	0/022	2460/8	7
0/88	10/16	4/65	0/89	559/8	201/4	0/98	438/3	2/26	0/99	0/052	5766/1	8
0/85	12/30	4/21	0/95	464/3	258/9	0/99	500/4	2/26	0/99	0/043	6926/7	9
0/87	18/41	4/01	0/92	602/1	278/3	0/98	614/5	2/29	0/99	0/064	7283/7	10
0/85	13/77	3/65	0/96	490/4	321/0	0/98	587/3	2/20	0/98	0/050	8018/5	11
0/79	10/03	3/49	0/98	316/9	361/8	0/99	513/5	2/11	0/97	0/036	8654/8	12
0/87	9/13	5/60	0/96	371/9	168/2	0/98	377/7	2/41	0/98	0/030	5073/7	13
0/88	8/67	8/11	0/95	329/8	104/9	0/98	298/6	2/65	0/97	0/025	3474/9	14
0/81	1/66	3/61	0/99	81/5	246/5	0/99	209/4	1/81	0/95	0/015	6885/9	15
0/91	49/19	2/81	0/86	994/5	492/2	0/94	1241/7	2/18	1/00	0/227	10226/8	16
0/86	6/76	5/19	0/96	352/0	179/2	0/98	348/8	2/29	0/97	0/028	5331/3	17
0/87	3/57	5/33	0/96	306/7	156/0	0/98	261/5	2/17	0/98	0/024	4779/3	18
0/85	9/57	4/22	0/98	367/3	251/9	0/98	460/2	2/25	0/96	0/033	6856/4	19



شکل 2- برازش فرم خطی معادله لانگمویر بر داده جذب کادمیم در خاک‌های 2 و 9



شکل 3- برازش فرم خطی معادله فروندلیچ بر داده جذب کادمیم در خاک‌های 2 و 9

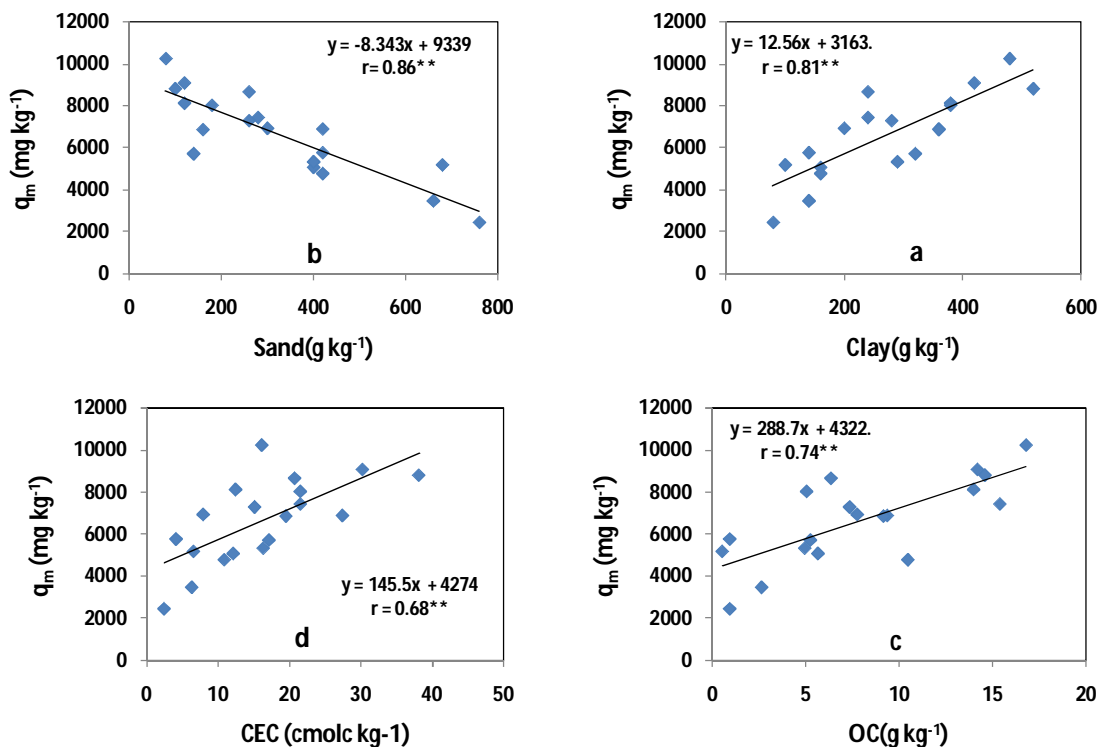
و گانری همبستگی معنی‌داری با مقدار رس و CEC در خاک‌های آهکی دارند در حالیکه در خاک‌های اسیدی ضرایب معادلات برازش شده با pH همبستگی داشتند. مفتون و همکاران (2004) گزارش کردند همبستگی معنی‌داری بین K_F و CCE، CEC و رس وجود دارد. حنفی و سجویلا (1998) و بوچر و همکاران (1998) مشاهده کردند که همبستگی مثبت و معنی‌داری بین ثابت جذب فروندلیچ (K_F) و ظرفیت تبادل کاتیونی وجود دارد. یوان و لاکولچ (1997) گزارش کردند که هم pH و هم مقدار ماده آلی خاک ثابت فروندلیچ (K_F) را تحت تأثیر قرار می‌دهند. نتایج این تحقیق نشان دارد که ضریب ثابت n معادله فرولیچ همبستگی مثبت معنی‌داری

همبستگی معنی‌داری نیز در سطح یک درصد بین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک و پارامتر حداکثر جذب وجود داشت ($r = 0/68$, $p < 0/01$). جذب کاتیون‌ها معمولاً در ارتباط با ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌ها می‌باشد. جان (1971) گزارش کرد که شیب و عرض از مبدا معادله لانگمویر و همچنین حداکثر جذب، همبستگی معنی‌داری با روی و آلومینیم استخراج شده بوسیله یک صدم مولار کلسیم کلراید دارند. اسفندی و همکاران (2010) با مطالعه همدمای جذب کادمیم در خاک‌های شمال ایران که میانگین pH در آنها اسیدی بود گزارش کردند که CEC و pH مهمترین فاکتورهای مؤثر بر روی پارامترهای لانگمویر و فروندلیچ می‌باشند. صفرزاده و همکاران (2009) گزارش کردند ضرایب معادله فروندلیچ، لانگمویر

در سطح یک درصد با pH خاک و همبستگی منفی با رس و ظرفیت تبادل کاتیونی در سطح پنج درصد دارد.

جدول 3- ضرایب همبستگی خطی بین پارامترهای معادلات لانگمویر و فروندلیچ و برخی خصوصیات خاک

CEC	Sand	Silt	Clay	OC	CCE	pH	EC	
0/03	-0/41	0/24	0/43	0/44	0/51	0/17	0/09	K_L
0/68**	-0/86**	0/60**	0/81**	0/74**	0/17	-0/28	0/10	q_m
0/24	-0/63**	0/46*	0/57**	0/60**	0/40	0/20	0/02	K_F
-0/57*	0/57*	-0/38	-0/55*	-0/43	-0/04	0/71**	0/15	n



شکل 4- رابطه بین پارامتر حداکثر جذب (q_m) و مقدار رس (a)، شن (b)، کربن آلی (c) و ظرفیت تبادل کاتیونی (d) خاک

نتیجه‌گیری

در ارزیابی آلودگی آبهای زیرزمینی به کادمیم و جذب کادمیم توسط گیاه مفید باشند. این نتایج نشان داد که مقدار رس و شن خاک از فاکتورهای بسیار مهمی هستند که جذب کادمیم در خاک‌های آهکی را تحت تأثیر قرار می‌دهند ولی مقدار جذب کادمیم با مقدار کربنات کلسیم معادل اندازه‌گیری شده همبستگی معنی‌داری نداشت. ظرفیت تبادل کاتیونی همبستگی معنی‌داری با پارامتر حداکثر جذب داشت. نتایج این تحقیق اهمیت توجه به بافت خاک در تعیین سرنوشت فلزات سنگین در خاک-های آهکی را نشان داد.

همدماهای اندازه‌گیری شده با روش تعادلی بچ (Batch) برای جذب کادمیم در تمام خاک‌های مورد مطالعه رفتار کاملاً غیر خطی را نشان دادند. معادلات لانگمویر و فروندلیچ بخوبی توانستند همدماهای جذب کادمیم در خاک‌های آهکی مورد مطالعه را توضیح دهند. برآزش خوب معادله لانگمویر اجازه داد تا ماکزیمم جذب و ثابت مرتبط با انرژی پیوند خاک‌ها برای کادمیم محاسبه گردد. از آنجائی که جذب کادمیم می‌تواند غلظت کادمیم در محلول خاک را محدود کند، این پارامترها ممکن است

فهرست منابع:

1. Adhikari, T., and M.V. Singh. 2003. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. *Geoderma* 114: 81-92.
2. Agbenin, J.O., L.A. Olojo. 2004. Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. *Geoderma* 119:85-95.
3. Ainsworth, C.C., J.L. Pilon, P.L. Gassman, and W.G. Vandersluys. 1994. Cobalt, cadmium, and lead sorption to hydrous iron oxide: residence time effect. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58:1615-1623.
4. Alamino, R., H. Polivanov, and E.V. Barroso. 2009. Comparative effect of the sorption of cadmium in organic and kaolinitic soils. Culshaw, m. G., H. J. Reeves, I. Jefferson, and T. W. Spink,(eds), *Engineering geology for tomorrow's cities*, Geological Society, London, *Engineering geology apecial publication*, 22[on CD-ROM insert, paper 347].
5. Allison, L.E. and C.D. Moodi. 1962. Carbonates. PP 1379-1396. In: C. A. Black et al. (ed), *Methods of Soil Analysis. Part 2*, Am. Soc. Agron., Madison,WI.
6. Appel, C., and L. Ma. 2002. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. *J. Environ. Qual.* 31: 581-589.
7. Arias, M., C. Perez-Novio, F. Osori, E. Lopez, B. Soto. 2005. Sorption and desorption of copper and zinc in the surface layer on acid soils. *J. Colloid Interface Sci.* 28: 21-29.
8. Barkat, M., D. Nibou, S. Chearouche, and A. Mellah. 2009. Kinetics and thermodynamics studies of chromium(VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions. *Chem. Eng. Process.* 48: 38-47.
9. Basta, N.T., and M.A. Tabatabai. 1992. Effect of cropping systems on adsorption of metal by soils 1. Single metal adsorption. *Soil Sci.* 153: 108-114.
10. Basta, N.T., and M.A.Tabatabai. 1992a. Effect of cropping systems on sorption of metals by soils: III. Competitive sorption. *Soil Sci.* 153: 331-337.
11. Biswas, K., S.K. Saha, and U.C. Ghosh. 2007. Adsorption of fluoride from aqueous solution by a synthetic iron(III)-aluminum(III) mixed oxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46: 5346-5356.
12. Bolton, K.A., and L.J. Evans. 1996. Cadmium adsorption capacity of elected Ontario soils. *Can. J. Soil Sci.* 76: 183-189.
13. Boparai, H.K., M.A. Joseph, and D. O'Carroll. 2010. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *J. Hazard. Mater.*186: 458-465.
14. Bouyoucos, G.J. 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. *Agron. J.* 54: 464-465.
15. Bru'mmer, G.W., J. Gerth , and U. Herms. 1986. Heavy metal species, mobility, and availability in soils. *Zeitschrift fu'r Pflanzenerna'hrung und Bodenkunde.* 149:382-398.
16. Bru'mmer, G.W., J. GerthJ, and K.G. Tiller. 1988. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I.Adsorption and diffusion of metals. *J. Soil Sci.* 39:37-5.

17. Buchter, B., B. Davidoff, M.C. Amacher, C. Hitz, I.K. Eskander, and H.M. Selim. 1998. Correlation of Freundlich Kd and N retention parameters with soils and elements. *Soil Sci.* 148: 370–379.
18. Cavallaro, N., and M.B. McBride. 1978. Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 550-556.
19. Chapman, H.D. 1965. Cation exchange capacity. P.891-902. In C. A. Black et al. (ed). *Methods of soil analysis, part 2*, ASA, Madison, WI.
20. Chen, X., J.V. Wrigth, J.L. Conca, and L.M. Peurrung. 1997. Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite. *Environ. Sci. Technol.* 31:624–631.
21. Chingombe, P., B. Saha, and R.J. Wakeman. 2006. Sorption of atrazine on conventional and surfacemodified activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.* 302 : 408–416.
22. Elebi, O.C., C. Uzum, T. Shahwan, and H.N. Erten. 2007. A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba²⁺ ions on nanoparticles of zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.* 148 : 761–767.
23. Ellis, S.R., M.E. Hodson, and P. Wege. 2006. The influence of different artificial soil types on the acute toxicity of carbendazim to the earthworm *Eisenia fetida* in laboratory toxicity tests. 8th International Symposium on Earthworm Ecology (ISEE8), Cracow, POLAND.
24. Esfandbod, M., A. Forghani, E. Adhami, and M. Rashti .2010. Cadmium adsorption behavior of some soils from northern of Iran. 19th World Congress of Soil Science, Brisbane, Australia.
25. Essington, M.E. 2003. *Soil and water chemistry: An integrative approach*. CRC Press, Boca Raton, FL.
26. Gerritse, R.G., and W. Vandriiel. 1984. The relationship between adsorption of trace metals, organic matter, and pH in temperate soils. *J. Environ. Qual.* 13:197–204.
27. Gomes, P.C., M.P.F. Fontes, A.G. Da Silva, E.S.Mendonça, and R.A. Netto. 2001. Selectivity sequence and competitive sorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65:1115–1112.
28. Gray, C.W., R.G. McLaren, A.H.C. Roberts, and L.M. Condorn. 1998. Sorption and desorption of cadmium from some New Zealand soils: Effect of pH and contact time. *Aust. J. Soil Res.* 36: 199-216.
29. Hanafi, M.M., and J. Sjaola. 1998. Cadmium and zinc in acid tropical soils. 1. Soil physicochemical properties effect on their adsorption. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 29: 1919–1931.
30. Harter, R.D., and R. Naidu. 1995. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. *Adv. Agron.* 55:219–263.
31. Helweg, A., 1977. Degradation and adsorption of carbendazim and 2-aminobenzimidazole in soil. *Pesticide Science* 8:71–78.
32. Hirsch, D., and A. Banin. 1990. Cadmium speciation in soil solution. *J. Environ. Qual.* 19:366–372.
33. Holm, P.E., B.B.H. Andersen, and T.H. Christensen. 1996. Cadmium solubility in aerobic soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60: 775–780.

34. Holm, P.E., H. Rootzn, O.K. Borggaard, J.P. Moberg, and T.H. Christensen. 2003. Correlation of cadmium distribution coefficients to soil characteristics. *J. Environ. Qual.* 32:138–145.
35. Hondal H.S., R. Kumar, K. Singh, and D. Singh. 2005. Cadmium sorption by some alkaline soils of North-West India. *American Institute of chemical Engineers, Annual meeting.* 2881.
36. Hooda, P.S., and B.J. Alloway. 1994. Sorption of Cd and Pb by selected temperate and semi-arid soils: effects of sludge application and ageing of sludge soils. *Water Air Soil Pollut.* 74: 235–250.
37. Jalali, M., S. Moharrami. 2007. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of western Iran. *Geoderma.* 140 :156–163
38. John, M.K., 1971. Cadmium adsorption maxima of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Can. J. Soil Sci.* 52:343-350.
39. Kabata-Pendias, A. and H. Pendias. 1992. Trace elements in soils and plants. 3rd ed. CRC. Press: Boca Raton, London, New York, Washington, D. C.
40. Liao, L., and H.M. Selim. 2009. Competitive Sorption of Nickel and Cadmium in Different Soils. *Soil Sci.* 174:549-555.
41. Maftoun, M., F. Rassooli, Z. Ali Nejad, and N. Karimian. 2004. Cadmium sorption behavior in some highly calcareous soils of Iran. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 35:1271-1282.
42. McBride. M.B., C.E. Martinez, E. Topp, and L. Evanis. 2000. Trace metal solubility and speciation in a calcareous soil 18 years no-till sludge application. *Soil Sci.* 165: 646-656.
43. McLaren, R.G., C.A. Backes, A.W. Rate, R.S. Swift. 1998. Cadmium and cobalt desorption kinetics from soil clays: Effect of sorption period. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62:332–337.
44. McLaren, R.G., D.S. Hogg, and R.S. Swift. 1990. Some factors affecting the availability of native and applied soil copper in New Zealand soils. *For. Ecol. Manage.* 37: 131–142.
45. McLean, J.E., and B.E. Bledsoe. 1992. Behaviour of metals in soils. EPA/540/S-92/018. 25p.
46. Moral, R., J. Moreno-Caselles, M. Perez-Murcia, and A. Perez-Espinosa. 2002. Improving the micronutrient availability in calcareous soils by sewage sludge amendment. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 33: 3015-3022.
47. Naidu, R., R.S. Kookana, M.E. Sumner, R.D. Harter, K.G. Tiller. 1997. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review. *J. Environ. Qual.* 26: 602–617.
48. Naidu, R., M.E. Sumner, and R.D. Harter. 1998. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. *Environ. Geochem. Health.* 20:5–9.
49. Nelson, D.W., and L.E. Sommer. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. p.539-579. In A.L. Page (ed.) *Methods of Soil Analysis*. 2nd Ed. ASA Monogr. 9(2). Amer. Soc. Agron. Madison, WI.
50. Papini, M.P., T. Saurini, and A. Bianchi. 2004. Modeling the competitive adsorption of Pb, Cu, Cd and Ni onto a natural heterogeneous sorbent material (Italian BRed Soil). *Ind. Eng. Chem. Res.* 43:5032-5041.
51. Rhoades, J.D. 1996. Salinity: electrical conductivity and total dissolved solids. In: D. L. Sparks, (ed.), *Methods of Soil Analysis*. Part 3, chemical methods. SSSA, Madison, WI.

52. Romkens, P., J. Dolfing. 1998. Effect of Ca on the solubility and molecular size distribution of DOC and Cu binding in soil solution samples. *Environ. Sci. Technol.* 32:363–369
53. Safarzadeh, S., A. Roghani, and N. Karimian. 2009. Comparison of Cadmium Adsorption Behavior in Selected Calcareous and Acid Soils. *Iran Agricultural Research*, Vol. 29:63-75.
54. Serranoa, S., F. Garrido, C.G. Campbell, M.T. Garcı -Gonzalez. 2005. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain. *Geoderma* 124 : 91–104.
55. Shaheen, S. M., 2009. Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. *Geoderma* 153 : 61–68.
56. Sheindorf, C., M. Rebhun, and M. Sheintuch. 1981. A Freundlich-type multicomponent isotherm. *J. Colloid Interface Sci.* 79:136-142.
57. Silveira, M.L.A., L.R.F. Alleoni, and L.R.G. Guilherme. 2003. Review: Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola*, 60: 793-806.
58. Silveira, M.L.A., L.R.F. Alleoni, O.A. Camargo, and J.C. Casagrande. 2002. Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 33:3581–3592
59. Singh, S.P., L.Q. Ma, and W.G. Harris. 2001. Heavy metal interactions with phosphatic clay: Sorption and desorption behavior. *J. Environ. Qual.* 30: 1961–1968.
60. Singh, S.P., V.K. Nayyar. 1993. Adsorption of cadmium on alkaline and calcareous soils. *Indian J. Soil Sci. Soc.* 41: 270–273.
61. Sparks, D.L., 1995. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, New York.
62. Sposito, G. 1980. Derivation of the Freundlich equation for ion exchange in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 652–654.
63. Sposito, G. 1984. *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, NY.
64. Sposito, G. 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.
65. Tan, G.Q., D. Xiao. 2009. Adsorption of cadmium ion from aqueous solution by ground wheat stems. *J. Hazard. Mater.* 164: 1359–1363.
66. U.S. Salinity Laboratory Staff. 1954. *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. U.S. Dep. Of Agriculture Handbook no. 60, U.S. Government Printing Office, Washington, DC.
67. Usman, A.R.A. 2008. The relative sorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. *Geoderma* 144: 334–343.
68. Vigil, D.L.V., M.D. Flor, and V.Cala. 1997. Influence of carbonate on cadmium distribution in soils under semiarid environment. *Agrochimica.* 41:270–278.
69. Virag, D., and A. Kiss. 2009. Comparative study of accessibility of distinctive pesticides. *Journal of Environmental Science and Health. Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 44: 69–75.
70. Wan Zuhairi, W.Y., and S. Abdul Rahim. 2007. Sorption parameters of Pb and Cu on natural clay soils from Selangor, Malaysia. *Sains Malaysiana* 36(2): 149-157.
71. Wang, Y.J., D.M. Zhou, X.S. Luo, R.J. Sun, and H.M. Chen. 2004. Cadmium adsorption in montmorillonite as affected by glyphosate. *J. Environ. Sci. China* 16: 881–884.

72. Wong, J.W.C., K.L. Li, L.X. Zhou, and A. Selvam. 2007. The sorption of Cd and Zn by different soils in the presence of dissolved organic matter from sludge. *Geoderma* 137: 310–317.
73. Yang, C.H. 1998. Statistical mechanical study on the Freundlich isotherm equation. *J. Colloid Interface Sci.* 208 : 379–387.
74. Yuan, G., and L. M. Lavkulich. 1997. Sorption behavior of copper, zinc, and cadmium in response to simulated changes in soil properties. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 28: 571-587.