



جزءبندی سینتیک آزادسازی فلزات سنگین از رسوبات رسی با استفاده از ستون آب شویی

حامد ارفع نیا^{۱*} و فرخ اسدزاده^۲

^۱ دانشجوی دکتری شیمی و حاصلخیزی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه
^۲ استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه

تاریخ پذیرش: ۹۴/۸/۳

تاریخ دریافت: ۹۴/۱/۲۲

Kinetics Fractionation of Heavy Metals Release From Clayey Sediments Using Leaching Column

Hamed Arfania^{1*} & Farrokh Asadzadeh²

¹PhD. Student of Soil Chemistry and Fertility, Department of Soil
Science, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia

²Assistant Professor, Department of Soil Science, Faculty of
Agriculture, Urmia University, Urmia

Abstract

The kinetics of release of heavy metal ions zinc, lead, nickel, copper and cadmium from the depth of 0 to 10 cm of downstream river sediment located in Hamedan Province, polluted with nitrate salt of these metals, were studied using the leaching column method. The rate of desorption of heavy metals from polluted sediments was initially rapid and, then, gradually declined over time; the behavior of Pb was different and it was released in a gradual and continuous manner. In general, the release of heavy metals from clayey sediments polluted by an inorganic source conformed to a two-site model of first order kinetics; however, the release of Zn, Cd and Pb from sediment (1) and Pb from sediment (2) could also be adequately accounted for by a single-site model. The average coefficients of determination and RMSE for metals in the first order kinetics were 0.905 and 0.054 for a single-site model and for a two-site model were 0.986 and 0.046, respectively. Considering the total heavy metal content of sediments, the cumulative quantity of leached metals was low, indicating a high retention capacity of the sediments for heavy metals. This statement can be elucidated by the low values of the apparent coefficient of desorption in the first order kinetics model.

Keywords: Kinetics of Release, Heavy Metals, Sorption, Clayey Sediment.

چکیده

سینتیک آزادسازی فلزات سنگین (روی، سرب، نیکل، مس و کادمیوم) از دو نمونه رسوب رسی گرفته شده از عمق ۰ تا ۱۰ سانتی متری پایین دست رودخانه قره چای در استان همدان که با نمک نیترات این فلزات آلوده شده بودند، با روش ستون آب شویی بررسی شد. سرعت آزادسازی فلزات سنگین از نمونه های آلوده در ابتدا سریع بود اما با گذشت زمان کند شد. سرب رفتار متفاوتی نسبت به سایر فلزات از خود نشان داد و آهسته ولی پیوسته از ستون آب شویی خارج شد. به طور کلی، مدل مرتبه اول دو مکانی قابلیت مطلوبی در توصیف فرآیند آزادسازی فلزات سنگین از نمونه های رسوب آلوده شده، از خود نشان داد. هر چند برای برخی از فلزات مانند سرب، روی و کادمیوم در رسوب (۱) و سرب در رسوب (۲) مدل مرتبه اول تک مکانی نیز توانایی بالایی در پیش بینی داده های مشاهده ای داشت. میانگین مقادیر ضریب تبیین و RMSE برای مدل مرتبه اول در حالت دو مکانی به ترتیب برابر با ۰/۹۸۶ و ۰/۰۴۶ است. این مقادیر برای مدل در حالت تک مکانی به ترتیب ۰/۹۰۵ و ۰/۰۵۴ است. مقادیر کل آب شویی یافته فلزات سنگین در مقایسه با کل محتوای فلزات سنگین رسوبات ناچیز بود که نمایانگر توانایی بالای رسوبات رسی در جذب و نگهداشت فلزات سنگین است که این امر با مقادیر کم ضریب سرعت دفع ظاهری در مدل مرتبه اول قابل تبیین است.

کلمات کلیدی: سینتیک آزادسازی، فلزات سنگین، جذب، رسوبات رسی.

* Corresponding Author. E-mail Address: h_arfania82@yahoo.com

۱- مقدمه

رسوبات رودخانه‌ای معمولاً به عنوان یک مخزن برای فلزات سنگین به حساب می‌آیند ولی این رسوبات می‌توانند تحت شرایط خاصی منبع آزادسازی فلزات سنگین نیز محسوب شوند. به طوری که فلزات سنگین موجود در این رسوبات توانایی ورود به جریان‌های طبیعی را داشته و از طریق تجمع در گیاهان و یا آب آشامیدنی، زنجیره غذایی را آلوده می‌سازند. واکنش‌پذیری فلزات سنگین در رسوبات در ارتباط مستقیم با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی رسوبات بوده و چگونگی پیوند آنها با رسوبات، از مولفه‌های اصلی زیست‌فراهمی و تحرک فلزات به حساب می‌آید [۱ و ۲].

در اکوسیستم‌های آبی سرعت واکنش‌های جذب و دفع در سطوح کلونیدهای رسوبات، پتانسیل آلاینده‌گی فلزات سنگین و نیز مقدار غلظت آنها در محلول‌های آب روئین و منفذی را کنترل می‌کند [۳]. توجه به پژوهش‌های منتشر شده درباره آلودگی فلزات سنگین در محیط‌زیست نشان می‌دهد که در اغلب این پژوهش‌ها، محیط‌های رسوبی و خاک به عنوان مخزن فلزات سنگین در نظر گرفته شده‌اند و از این رو تاکید بیشتر بر پژوهش درباره جذب فلزات توسط خاک و رسوبات بوده است. در حالی که برخی پژوهش‌های جدید نشان‌دهنده قابلیت آزاد شدن فلزات سنگین از رسوبات و در نتیجه عملکرد این رسوبات به عنوان منبع است؛ که این امر لزوم توجه به پژوهش درباره آزادسازی فلزات سنگین از نمونه‌های رسوب آلوده را تأیید می‌کند [۴، ۵، ۶ و ۷]. سرعت آزادسازی فلزات سنگین از رسوبات تحت تأثیر ویژگی‌هایی نظیر توزیع اندازه ذرات رسوب، pH محیط، ظرفیت تبادل رسوب، ماهیت و منبع فلز دارد. آزادسازی فلزات از رسوبات یک فرآیند کند بوده و با توجه به زمان کوتاه جریان‌های رودخانه‌ای در اغلب مناطق خشک و نیمه‌خشک، ممکن است تعادل کامل بین فاز محلول و ذرات رسوب برقرار نشود [۱، ۲ و ۸].

پژوهشگران رهیافت‌های متنوعی را برای کمی‌سازی سرعت آزاد شدن فلزات سنگین از رسوبات آلوده به کار برده‌اند. در این زمینه به طور معمول می‌توان به روش‌های شست‌و شوی متوالی در لوله‌های آزمایشگاهی^۱ [۹ و ۱۰] و استفاده از ستون‌های آب شویی^۲ جریان پیوسته [۷ و ۱۱] اشاره کرد. نکته مهم و قابل توجه در این دو روش، اختلاف در میزان نسبت نمونه رسوب و یا خاک به آب و یا محلول آب‌شویی است. بهترین انتخاب برای تعیین نسبت جامد (خاک یا رسوب) به مایع، انتخابی است که نمایانگر شرایط

طبیعی باشد. در روش شست‌وشوی متوالی در لوله‌های آزمایشگاهی مقدار رسوب در مقایسه با آب خیلی کم است. در حالی که در شرایط طبیعی نسبت جامد به مایع بالا است. بنابراین در سال‌های اخیر استفاده از ستون‌های آب شویی به دلیل توانایی بهتر آنها در شبیه‌سازی شرایط طبیعی از نظر نسبت فاز جامد به مایع، گسترش قابل توجهی یافته است [۱۲]. قدم بعدی در کمی‌سازی آزاد شدن فلزات سنگین از محیط‌های آبی، کاربرد مدل‌های سینتیک آزادسازی مناسب، برای توصیف داده‌های مشاهده‌ای است. کاربرد این مدل‌ها و تعیین پارامترهای آنها با استفاده از داده‌های آزمایشی می‌تواند در پیش‌بینی سرعت آزادسازی فلزات سنگین از رسوبات سودمند باشد. بررسی منابع نشان می‌دهد که تاکنون مدل‌های متنوعی نظیر مدل‌های مرتبه صفر، مرتبه اول، دیفیوژن پارابولیکی و الویچ برای کمی‌سازی دفع فلزات از نمونه‌های خاک و رسوب به کار رفته‌اند [۱۳]. از بین این مدل‌ها، مدل‌های آزادسازی مرتبه اول چندمکانی به دلیل در نظر گرفتن مکان‌های آزادسازی با سرعت متفاوت دارای اهمیت بسزایی بوده [۷ و ۱۱] و بررسی منابع نشان می‌دهد که با وجود توانایی مطلوب این مدل‌ها در جزءبندی فرآیند آزادسازی فلزات سنگین از نمونه‌های خاک آلوده، به کاربرد آن در توصیف فرآیند آزادسازی فلزات سنگین از نمونه‌های رسوب رودخانه‌ای کمتر توجه شده است. از جمله مدل‌های مرتبه اول به کار رفته برای توصیف فرآیند آزادسازی فلزات سنگین در خاک‌های آلوده می‌توان به مدل معرفی‌شده توسط کاندپال و همکاران (۲۰۰۵) اشاره کرد که سینتیک آزاد شدن فلزات را به شکل توابع نمایی توصیف می‌نماید. با توجه به اینکه قابلیت این مدل در رسوبات آلوده تاکنون بررسی نشده، در پژوهش حاضر تلاش شده تا قابلیت مدل مرتبه اول معرفی‌شده توسط کاندپال و همکاران (۲۰۰۵) در دو حالت تک و دو مکانی برای توصیف سینتیک آزادسازی روی، سرب، نیکل، مس و کادمیوم از دو نمونه رسوب رسی آلوده‌شده تحت شرایط ستون آب‌شویی بررسی شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- آماده‌سازی نمونه‌ها

در این تحقیق برای بررسی سینتیک آزادسازی فلزات سنگین از ۲ نمونه رسوب که از عمق ۰ تا ۱۰ سانتی‌متری بستر رودخانه تهیه شده بودند، استفاده شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های رسوب پس از خشک شدن در

۳-۲- کمی‌سازی سینتیک آزادسازی فلزات سنگین

به منظور بررسی سینتیک دفع فلزات سنگین از نمونه‌های رسوب تحت آب‌شویی از مدل مرتبه اول پیشنهاد شده توسط کاندپال و همکاران (۲۰۰۵) استفاده شد. این محققین عنوان کرده‌اند که دفع فلزات سنگین، M ، از سطح جذب کننده (رس، مواد آلی) که دارای n مکان مجزا و غیروابسته ($S_1 \dots S_n$) برای جذب فلزات هستند، را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:



که در این معادله $M-S_1$ تا $M-S_n$ نشان‌دهنده فلز پیوند یافته با مکان‌های جذب S_1 تا S_n است. کاندپال و همکاران (۲۰۰۵) بیان کرده‌اند که مدل مرتبه اول دفع همزمان از مکان‌های جذبی برای چنین سیستمی را می‌توان از نظر ریاضی به شکل زیر توصیف کرد:

$$C_t = \sum_{i=1}^n C_i \exp(-k_i t) \quad (2)$$

در این معادله C_t برابر با مقدار باقی‌مانده فلز در نمونه خاک یا رسوب در زمان t است. C_i و k_i نیز به ترتیب مقدار اولیه و ضریب شدت دفع ظاهری فلز سنگین از مکان i ام هستند. بیکس و همکاران (۱۹۹۵) بیان کرده‌اند که فرض اساسی در ساختار معادله فوق این است که تمام یون‌های فلزی سرانجام در ($t=\infty$) از مکان‌های جذبی آزاد می‌شوند به عبارت دیگر $C_1 + C_2 + \dots + C_n = C_0$ است. که در این معادله نیز C_0 برابر با مقدار کل اولیه فلز سنگین در نمونه بوده و C_1 تا C_n نیز به ترتیب برابر با مقدار اولیه فلز سنگین در مکان جذبی شماره ۱ تا n است. معادله مذکور را می‌توان با بهینه‌سازی مقادیر C_i و k_i بر داده‌های آزمایشی برازش داد. در این تحقیق معادله فوق در دو حالت تک‌مکانی و دو مکانی بر داده‌های حاصل از آب‌شویی رسوبات آلوده با فلزات سنگین برازش داده شده است. بایستی خاطر نشان کرد که در حالت تک‌مکانی مقادیر C و k از برازش مدل به دست آمده‌اند، اما در حالت دو مکانی بر اساس فرضیات کاندپال و همکاران (۲۰۰۵) مقادیر C_1 ، C_2 و k_1 و k_2 از طریق بهینه‌سازی و برازش مدل به دست آمده و مقدار C_2 نیز در هنگام برازش برابر با $C_0 - C_1$ در نظر گرفته شده است.

هوا و عبور از الک ۲ میلی‌متری تعیین شد. بافت نمونه‌ها به روش هیدرومتری [۱۴]، pH و قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره ۱:۵ آب به رسوب [۱۵]، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون برگشتی با NaOH [۱۶]، ماده آلی به روش والکی- بلک [۱۷] و ظرفیت تبادل کاتیونی به روش باور اندازه‌گیری شد [۱۷]. نمونه‌های رسوب با فلزات سنگین روی و سرب به میزان ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم، نیکل و مس به میزان ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم و کادمیوم به میزان ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آلوده شدند. به ترتیب از نمک‌های $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، $Pb(NO_3)_2$ ، $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ برای اضافه کردن روی، سرب، نیکل، مس و کادمیوم به رسوبات استفاده شد. نمونه‌های رسوب آلوده شده به مدت یک هفته در شرایط اشباع و در دمای آزمایشگاه نگهداری شدند.

۲-۲- آزمایش‌های آب‌شویی

سرعت آزادسازی فلزات سنگین در نمونه‌های رسوب آلوده شده در شرایط اشباع و در ستون‌های آب‌شویی بررسی شد. برای این کار از ستون‌های آب‌شویی با جنس پیرکس که قطر داخلی آنها ۴/۸ سانتی‌متر بوده و تا ارتفاع ۱۰ سانتی‌متری با نمونه‌های رسوب پر شده بودند، استفاده شد. برای آب‌شویی نمونه‌ها بار آبی برابر با ۵ سانتی‌متر به صورت مستمر در طول آزمایش بر روی ستون‌ها برقرار شد و برای دستیابی به توزیع یکنواخت آب روی نمونه‌ها، از کاغذ صافی واتمن ۴۲ استفاده شد. ستون‌های آلوده شده به میزان ۲۰ حجم آب منفذی آب‌شویی شدند. لازم به ذکر است که حجم آب منفذی هر ستون با در دست بودن چگالی حقیقی و ظاهری آن محاسبه شد. نمونه‌برداری از زه‌آب خروجی نمونه‌ها در هر حجم آب منفذی به صورت مستقل با ثبت زمان انجام شد. اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین در زه‌آب خروجی نمونه‌ها نیز با استفاده از دستگاه طیف‌بینی جذب اتمی مدل واریان انجام شد. شایان ذکر است که در طول آزمایش‌ها مشاهدات نشان داد که شدت جریان خروجی از ستون آب‌شویی برای هر نمونه در طول زمان تقریباً ثابت بوده و مدت زمان خروج هر یک واحد آب منفذی از نمونه‌های رسوب کم‌وبیش برابر بود. به این ترتیب، با در دست بودن مقدار فلز خارج شده از نمونه در هر زمان، مقدار باقی‌مانده فلز سنگین در نمونه رسوب از تفاضل مقدار اولیه و مقدار خارج شده فلز سنگین در آن زمان به دست آمد.

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های رسوب

| نمونه رسوب | CEC cmolckg ⁻¹ | EC dSm ⁻¹ | pH | OM | شن | سیلت gkg ⁻¹ | رس CaCO ₃ |
|------------|------------------------------|-------------------------|------|-------|-----|---------------------------|-------------------------|
| ۱ | ۳۱/۰۰ | ۰/۱۹ | ۷/۸۲ | ۳۲/۲۰ | ۱۵۴ | ۴۴۲ | ۴۱۳ |
| ۲ | ۲۵/۲۰ | ۱/۷۷ | ۷/۵۹ | ۲۲/۵۰ | ۱۷۶ | ۴۶۳ | ۳۷۴ |

نمونه شور محسوب می‌شود. مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی در نمونه ۱ در مقایسه با نمونه ۲ بیشتر است که دلیل این امر می‌تواند بالا بودن میزان رس و ماده آلی در نمونه ۱ نسبت به نمونه ۲ باشد.

۳-۲- آزادسازی فلزات سنگین از ستون آب‌شویی

به‌طور کلی دفع فلزات سنگین از رسوبات غنی شده با نمک معدنی فلزات، در ساعت‌های ابتدایی سریع بوده و با گذشت زمان از سرعت آزادسازی کاسته شده است (شکل ۱). این روند برای سرب طی دوره آب‌شویی ثابت ماند که شاید مربوط به عدم رسیدن به حالت تعادل طی فرآیند آلوده سازی باشد [۱]. با توجه به اینکه این دو نمونه رسوب به دلیل داشتن رس زیاد، ماده آلی و کرنات کلسیم، ظرفیت بافرینگ بالایی دارند اضافه کردن آب مقطر مقدار ناچیزی از فلزات سنگین را آزاد کرده است [۱۸]. ترتیب میزان کل آزادسازی فلزات سنگین در رسوب (۱) به صورت سرب (۲/۰۱) < نیکل (۰/۹۴) < مس (۰/۵۳) < روی (۰/۲۴) = کادمیوم (۰/۲۴) میلی‌گرم بر کیلوگرم و در رسوب (۲) به صورت سرب (۷/۵۵) < مس (۳/۴۱) < کادمیوم (۰/۸۲) < نیکل (۰/۴۶) < کادمیوم (۰/۲۳) میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.

فلزات کادمیوم و روی در محیط‌های آبی فلزات متحرک به حساب می‌آیند [۳] ولی در این آزمایش به نظر می‌رسد که به دلیل وجود مقدار زیاد رس در نمونه‌ها، آزادسازی این عناصر بسیار کم بوده است. در حالی که سرب و مس در مقایسه با کادمیوم و روی به‌نسبت آزادسازی بیشتری داشته‌اند. دلیل این پدیده می‌تواند توانایی این دو فلز در تشکیل کمپلکس‌های پایدار با مواد آلی محلول باشد [۳].

۳-۳- کاربرد مدل سینتیک آزادسازی

برازش معادله سینتیک مرتبه اول در دو حالت تک و دو مکانی بر داده‌های مشاهده‌ای انجام شد. پارامترهای حاصل از برازش معادله مذکور به همراه معیارهای ارزیابی خطای مدل، در جدول (۲) ارائه شده است. چگونگی برازش مدل در دو حالت تک و دو مکانی بر داده‌های مشاهده‌ای نیز در شکل‌های (۲) و (۳) به ترتیب برای نمونه‌های رسوب (۱) و (۲) نشان داده شده است.

برازش مدل مرتبه اول تک و دو مکانی بر داده‌های مشاهده‌ای با استفاده از روش رگرسیون غیرخطی و از طریق بهینه‌سازی مجموع مربعات خطا با استفاده از نرم‌افزار Matlab7.11 انجام شد. به منظور مقایسه کارایی مدل‌ها در پیش‌بینی سرعت آزادسازی فلزات سنگین از نمونه‌های رسوب از دو شاخص ضریب تبیین (R²) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) که با استفاده از معادلات زیر به دست می‌آیند، استفاده شد.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (O_i - O_{mean})(P_i - P_{mean})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (O_i - O_{mean})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^N (P_i - P_{mean})^2}} \quad (3)$$

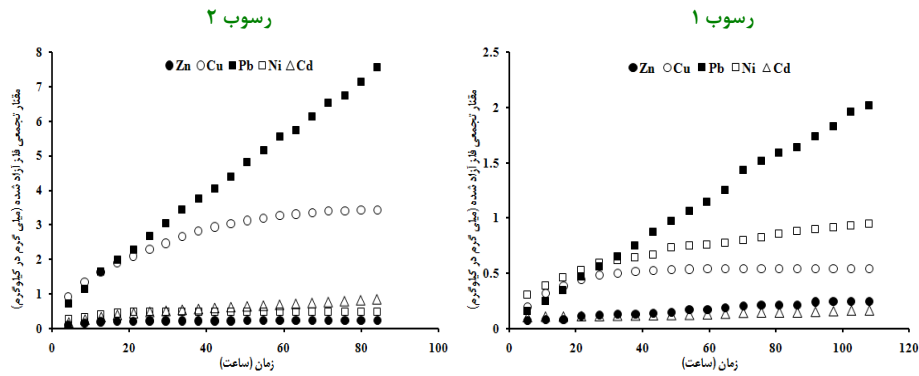
$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2} \quad (4)$$

در این معادلات N برابر با تعداد زمان‌های اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین؛ O_i و P_i به ترتیب مقادیر مشاهده شده و پیش‌بینی‌شده‌ی باقیمانده فلزات سنگین در نمونه‌های رسوب و O_{mean} و P_{mean} نیز به ترتیب میانگین مقادیر اندازه‌گیری‌شده و پیش‌بینی‌شده‌ی مدل هستند. کوچک بودن مقادیر RMSE و بزرگ بودن مقادیر R² نشان‌دهنده‌ی کارایی بهتر مدل در پیش‌بینی مقادیر باقی مانده فلزات سنگین در نمونه‌های رسوب است. نمودارها با نرم‌افزار Excel 2007 رسم شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی شیمیایی و فیزیکی نمونه‌های رسوب

برخی از ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی رسوبات بررسی شده در جدول (۱) ارائه شده است. رسوبات (۱) و (۲) دارای بافت سنگین بوده و مقدار رس در آنها به ترتیب برابر با ۴۱۳ و ۳۷۴ g kg⁻¹ است. محتوای ماده آلی در رسوبات (۱) و (۲) به ترتیب ۳۲/۲ و ۲۲/۵ g kg⁻¹ بوده و ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها نیز به ترتیب ۳۱ و ۲۵/۲ cmolckg⁻¹ است. از نظر شوری نمونه (۱) غیرشور است در حالی که نمونه (۲) دارای قابلیت هدایت الکتریکی ۱/۷۷ dSm⁻¹ بوده و با در نظر گرفتن این نکته که نسبت ۱ به ۵ (رسوب به آب) برای تعیین قابلیت هدایت الکتریکی استفاده شده است، یک



شکل ۱- مقدار تجمعی فلزات سنگین آزادشده در طول زمان آبشویی در دو نمونه رسوب

البته قابل ذکر است که قابلیت مدل دومکانی در رابطه با توصیف رفتار آزاد سازی برخی از فلزات نظیر مس و نیکل در مقایسه با مدل تک‌مکانی به‌ویژه در رسوب (۱) بسیار بیشتر است. این امر به وضوح در شکل (۱) قابل مشاهده است. الگوی دفع عناصر مورد نظر طوری است که فرآیند واکنش به صورت دفع سریع در اوایل آزمایش و به دنبال آن واکنش دفع کند با شیب ملایم در ادامه است. بررسی شکل (۳) و همچنین نتایج جدول (۲) نشان می‌دهد که مدل دومکانی در رسوب شماره (۲) قابلیت مطلوبی برای توصیف رفتار آزادسازی تمامی فلزات از خود نشان داده است به طوری که متوسط ضریب تبیین این مدل برای تمامی فلزات در این نمونه ۰/۹۸۶ است در حالی که این مقدار برای مدل تک‌مکانی ۰/۸۷۷ است. هر چند که در این رسوب به دلیل آزاد شدن مداوم سرب در طی آب‌شویی توانایی مدل دو و تک‌مکانی در توصیف رفتار این فلز تقریباً مشابه است.

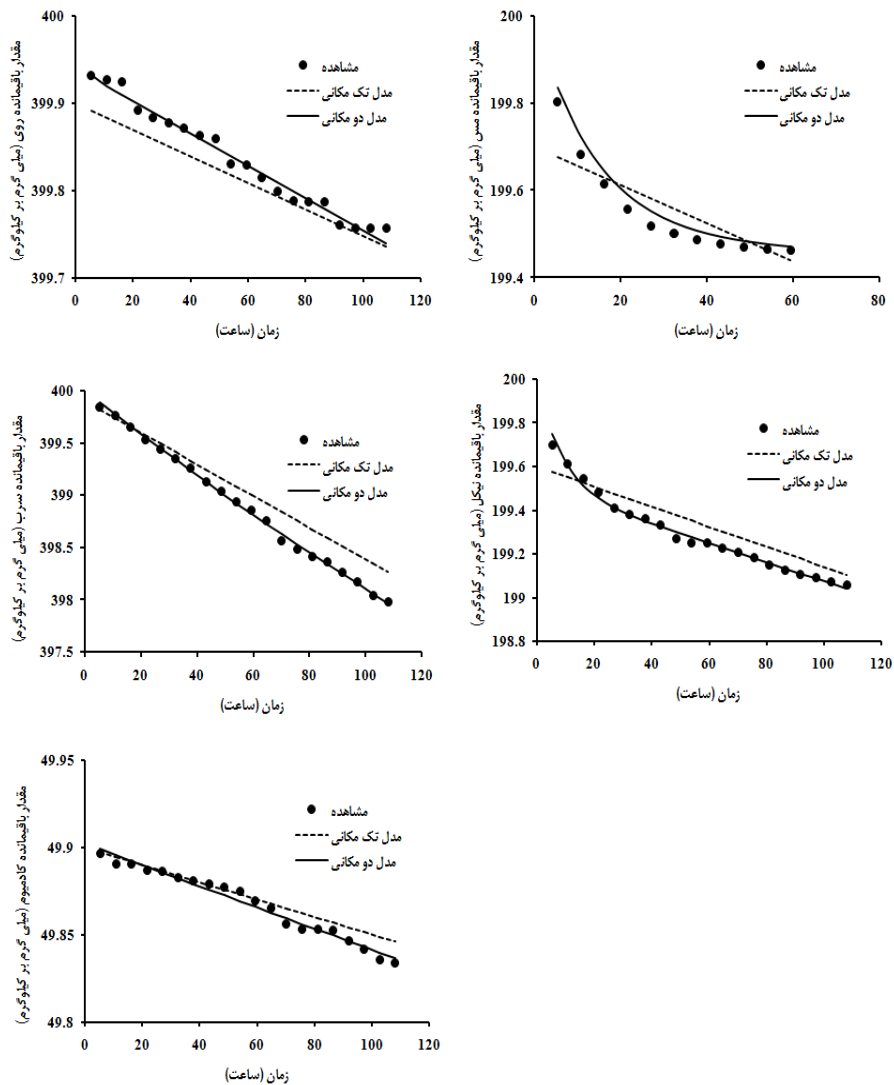
بر اساس نتایج جدول (۱) میانگین مقادیر ضریب تبیین و RMSE برای مدل مرتبه اول در حالت دومکانی به ترتیب برابر با ۰/۹۸۶ و ۰/۰۴۶ است. این مقادیر برای مدل در حالت تک‌مکانی به ترتیب ۰/۹۰۵ و ۰/۰۵۴ است. از این رو می‌توان گفت که در مجموع مدل دومکانی نسبت به مدل تک‌مکانی قابلیت بیشتری در شبیه‌سازی رفتار آزاد سازی فلزات سنگین در شرایط ستون آب‌شویی دارد. در شکل (۴) نیز توانایی مدل مذکور در دو حالت تک و دومکانی برای شبیه‌سازی مقدار فلز آزادشده از دو نمونه رسوب در تمامی زمان‌های اندازه‌گیری شده و برای همه فلزات به صورت یکجا نمایش داده شده است. همان‌طور که در این شکل نیز مشاهده می‌شود، مدل دومکانی به شکل قابل‌قبولی رفتار مربوط به سینتیک آزادسازی تمامی فلزات را شبیه‌سازی کرده است.

جدول ۲- پارامترهای حاصل از برازش معادله سینتیکی مرتبه اول بر داده‌های مشاهده‌ای آزادسازی فلزات سنگین

| معادله مرتبه اول یک‌مکانی | | | معادله مرتبه اول دومکانی | | | | نوع فلز | نمونه رسوب |
|---------------------------|----------------|-------|--------------------------|----------------|-------------------|-------------------|---------|------------|
| RMSE | R ² | logk | RMSE | R ² | logk ₂ | logk ₁ | | |
| ۰/۰۰۸ | ۰/۹۸۱ | -۵/۴۲ | ۰/۰۰۸ | ۰/۹۸۱ | -۵/۳۳ | -۰/۲۶۱ | Zn | رسوب ۱ |
| ۰/۰۵۴ | ۰/۷۷۷ | -۴/۶۵ | ۰/۰۰۳ | ۰/۹۹۹ | -۵/۷۷ | -۱/۱۱۵ | Cu | |
| ۰/۰۲۸ | ۰/۹۹۷ | -۴/۴۲ | ۰/۰۱۴ | ۰/۹۹۷ | -۴/۶۱ | -۲/۳۶ | Pb | |
| ۰/۰۱۹ | ۰/۹۳۸ | -۴/۶۳ | ۰/۰۴۶ | ۰/۹۹۰ | -۴/۶۶ | -۰/۹۳ | Ni | |
| ۰/۰۰۳ | ۰/۹۷۶ | -۵/۰۰ | ۰/۰۰۳ | ۰/۹۷۶ | -۴/۹ | -۰/۰۰۱ | Cd | |
| ۰/۰۲۴ | ۰/۶۱۷ | -۵/۲۶ | ۰/۰۰۴ | ۰/۹۸۸ | -۸/۰۵ | -۰/۸۳۹ | Zn | رسوب ۲ |
| ۰/۲۷۴ | ۰/۸۷۸ | -۳/۸۳ | ۰/۰۸۸ | ۰/۹۸۸ | -۴/۲۵ | -۱/۱۷ | Cu | |
| ۰/۰۷۰ | ۰/۹۹۸ | -۳/۶۷ | ۰/۲۷۴ | ۰/۹۸۴ | -۳/۶۳ | -۲/۵۴ | Pb | |
| ۰/۰۲۲ | ۰/۹۳۶ | -۴/۳۱ | ۰/۰۲۰ | ۰/۹۶۱ | -۴/۴۲ | -۰/۴۱۳ | Ni | |
| ۰/۰۳۸ | ۰/۹۶۰ | -۳/۸۲ | ۰/۰۰۵ | ۰/۹۹۹ | -۳/۹۳ | -۰/۹۷۱ | Cd | |

اقلیم کشور ما باشد. تثبیت فلزات سنگین توسط رسوبات و خاک خشک شدن توسط ما و همکاران (۱۹۹۷) و تانگ و همکاران (۲۰۰۶) نیز مشاهده شده است. ذکر این نکته ضروری است که ثابت‌های سرعت محاسبه شده از داده‌های دفع وابسته به روش مورد استفاده برای به‌دست آوردن داده‌ها دفع است [۲۱] و مقادیر بهینه‌سازی شده k باید به‌عنوان ثابت‌های سرعت‌های ظاهری برای شرایط آزمایش در نظر گرفته شود [۲۲].

یکی از نکات مهم در رابطه با جدول (۲)، کم بودن مقادیر ضرایب آزادسازی فلزات سنگین در هر دو حالت تک و دو مکانی است که این نشان‌دهنده آزادسازی ناچیز فلزات در مقایسه با مقدار کل جذب شده آنهاست. به نظر می‌رسد طی فرآیند خشک شدن نمونه‌ها پس از آلوده کردن، بخش زیادی از فلزات سنگین توسط نمونه‌های رسوب رسی تثبیت شده است. قابل توجه است که فرآیند خشک شدن در رسوبات آلوده می‌تواند شبیه‌سازی تقریبی از شرایط رودخانه‌های فصلی در مناطق خشک و نیمه‌خشک نظیر



شکل ۲- برازش معادله سینتیک مرتبه اول در دو حالت تک و دو مکانی بر داده‌های مشاهده‌ای رسوب (۱)

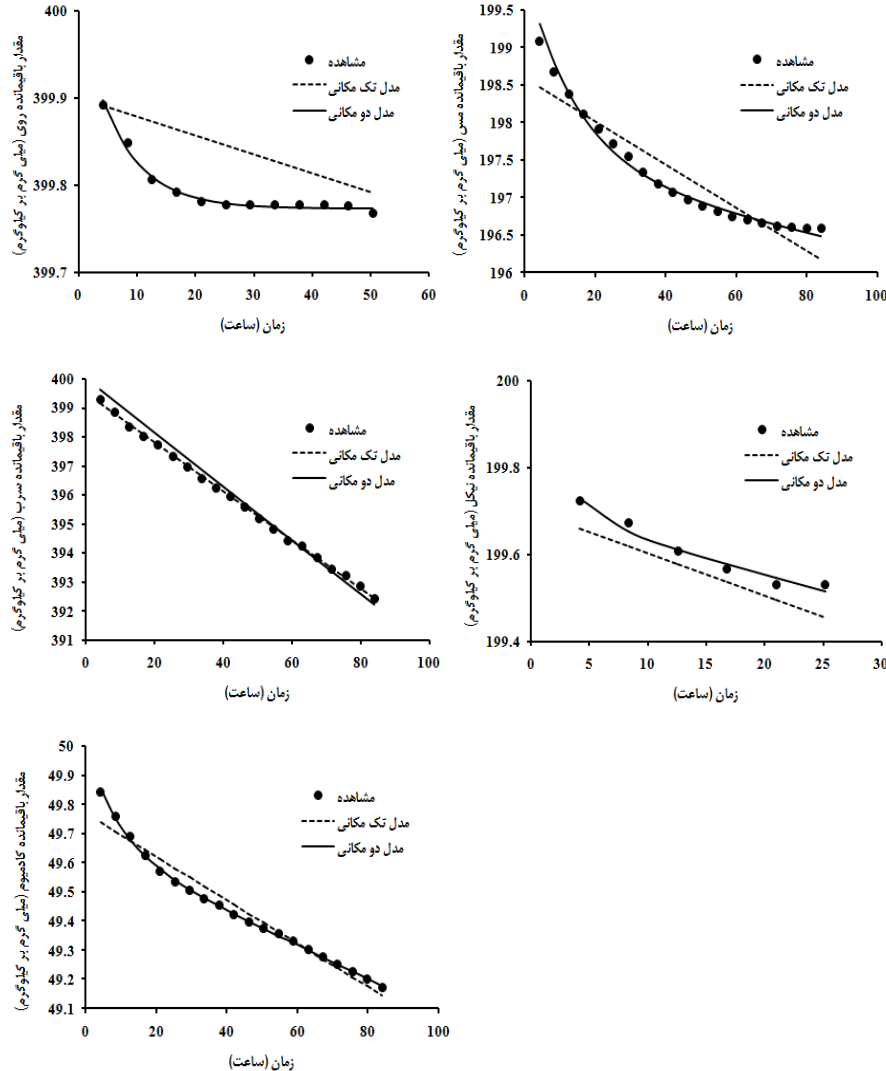
شکل‌های ۲ و ۳ نیز به روشنی قابل مشاهده است. مقدار عددی ضریب k_1 نسبت به ضریب k_2 در تمامی فلزات و در هر دو نمونه رسوب بیشتر است که نشان‌دهنده وجود یک فاز آزادسازی سریع در نمونه‌ها است که در ادامه آن

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود ضرایب آزادسازی k_1 و k_2 در مدل دو مکانی دارای تفاوت قابل توجهی با هم هستند که نشان‌دهنده وجود دو فاز آزادسازی متفاوت در نمونه‌های رسوب است [۷ و ۱۱]. این پدیده در

بخش جذب‌کننده با انرژی کمتر (بخش قابل تبادل) است. واکنش دفع کندتر مربوط به آزادسازی فلزات سنگین از بخش جذب‌کننده است که انرژی آن از تبدلی که در یک تعادل پویا با فاز تبدلی وجود دارد، بیشتر است [۵].

آزادسازی از یک فاز دیگر به شکل کندتری (k_2 کمتر) انجام می‌شود.

واکنش تند دفع ابتدایی فلزات سنگین از رسوبات نمایانگر آزادسازی آنها از بخش محلول در آب و همچنین از



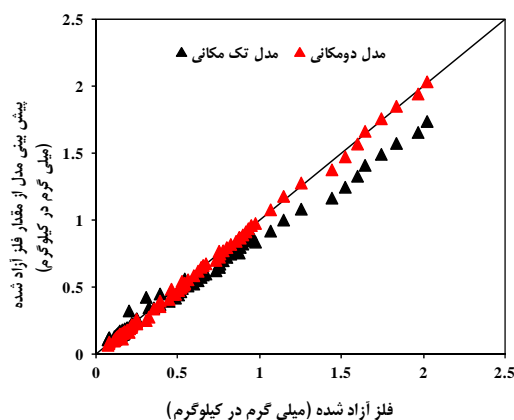
شکل ۳- برازش معادله سینتیک مرتبه اول در دو حالت تک و دو مکانی بر روی داده‌های مشاهده‌ای رسوب (۲)

فلزات سنگین را آزاد کرده است. این نمونه از مکانی که ورود فاضلاب شهری به آنجا زیاد بود گرفته شده است، از این رو به نظر می‌رسد ترکیبات آلی محلول و کلوئیدی سطوح جذب‌کننده این نمونه را بسته و به‌طور غیرمستقیم موجب دفع فلزات سنگین شده‌اند [۲۳].
 الگوی دفع فلزات روی، کادمیوم و سرب در رسوب (۱) و سرب در رسوب (۲) طوری بوده است که با توجه به ضرایب تبیین و RMSE، و همچنین شکل‌های (۲) و (۳)،

کاندپال و همکاران (۲۰۰۵) در پژوهشی درباره دفع فلزات سنگین در ستون آب‌شویی گزارش کردند که مس به‌صورت یک فاز سریع و به دنبال آن یک فاز کند از ستون آب‌شویی دفع می‌شود که نشان‌دهنده نگهداری مس توسط دو مکان با قدرت پیوند متفاوت در رسوبات است. گزارش‌های پژوهشگران مذکور با مشاهدات این پژوهش به‌ویژه در مورد مس همسو است. در مجموع نمونه رسوب (۲) نسبت به رسوب (۱) مقدار بیشتری از

حتی مدل تک‌مکانی نیز توانایی توصیف رفتار آزادسازی آنها را داشته است. کاندپال و همکاران (۲۰۰۵) نتایج مشابهی را برای نیکل و کادمیوم در ستون آب‌شویی مشاهده کردند.

در مجموع حالت دومکانی نسبت به حالت تک‌مکانی توانایی بیشتری در شبیه‌سازی فرآیند آزادسازی فلزات سنگین در نمونه‌ها دارد. این پدیده به صورت یک فرآیند دفع سریع در ابتدای آزمایش که با یک فرآیند تدریجی در ادامه همراه است، مشاهده شد. هرچند برای برخی از فلزات مانند سرب مدل تک‌مکانی نیز با دقت قابل قبولی توانسته است فرآیند آزادسازی را توصیف کند. برتری نسبی مدل در حالت دومکانی مویید این نکته است که آزادسازی فلزات سنگین از رسوبات از بخش‌های با قدرت پیوندی متفاوت صورت می‌گیرد و در نتیجه کاربرد مدل مرتبه اول دومکانی در محیط‌های آبی می‌تواند پیش‌بینی‌های دقیق‌تری از فرآیند آزادسازی فلزات سنگین در این محیط‌ها ارائه کند.



شکل ۴- مقایسه برآورد مدل مرتبه اول تک و دومکانی با مقادیر اندازه‌گیری فلز آزاد شده در دو نمونه رسوب

پی‌نوشت‌ها

¹ Sequential leaching

² Leaching column

منابع

- [1] Payán MC, Galan B, Coz A, Vandecasteele C, Viguri R. Evaluation through column leaching tests of metal release from contaminated estuarine sediment subject to CO₂ leakages from carbon capture and storage sites. *Environmental Pollution*; **2012**; **171**:174-184.
- [2] Cappuyns V, Swennen R. The use of leaching tests to study the potential mobilization of heavy metals from soil and sediments: a comparison. *Water Air Soil Pollution*; **2008**; **191**:95-111.
- [3] Simpson S L, Vardanegam C R, Jarolimek C, Jolley D F, Angel B A, Mosley L M. Metal speciation and potential bioavailability changes during discharge and neutralization of acidic drainage water. *Chemosphere*; **2014**; **103**: 172-180.
- [4] McLaren R G, Backes C A, Rate A W, Swift R S. Cadmium and cobalt desorption kinetics from soil clays: effect of sorption period. *Soil Science Society of America Journal*; **1998**; **62**: 332-337.
- [5] Krishnamurti GSR, Huang P M, Kozek LM. Sorption and desorption kinetics of cadmium from soils: influence of phosphate. *Soil Science*; **1999**; **164**:888-898.
- [6] Glover L J, Mathew H, Eick J, Brady P V. Desorption kinetics of cadmium²⁺ and lead²⁺ from goethite: influence of time and organic acids. *Soil Science Society of America Journal*; **2002**; **66**: 797-804.

مقادیر ضریب تبیین برای اکثر فلزات سنگین در حالت تک‌مکانی و دومکانی در سطوح ۱ و ۵ درصد معنی‌دار بود. به‌طور کلی ضرایب سرعت دفع ظاهری میان فلزات سنگین متفاوت بود و بالاترین مقدار مربوط به کادمیوم در حالت دومکانی در رسوب (۱) بود. کریش-نامورتی و همکاران (۱۹۹۹) خاطرنشان کردند که مشارکت مکان‌های مختلف در دفع کادمیوم از خاک‌ها وجود دارد. با در نظر گرفتن مقادیر مطلق دفع فلزات سنگین، دفع سرب در هر دو نمونه رسوب بیشتر بود. با توجه به رسی بودن نمونه‌های رسوب و قدرت بافرینگ بالا، می‌تواند با مکانسیم‌های مختلف فلزات سنگین را تثبیت کرده و سبب آزادسازی تدریجی و متوالی آنها از مکان‌های جذبی با انرژی‌های پیوند متفاوت شوند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش قابلیت مدل سینتیک آزادسازی مرتبه اول در دو حالت تک و دومکانی برای توصیف سرعت آزادسازی فلزات سنگین از دو نمونه رسوب طی فرآیند آب‌شویی پیوسته بررسی شد. نتایج نشان داد که با وجود آلوده کردن رسوبات با فلزات سنگین، مقدار آزاد شده آنها در مقایسه با مقدار کل فلزات سنگین ناچیز است. دلیل این پدیده تثبیت فلزات سنگین توسط مکان‌های جذبی مختلف طی فرآیند مرطوب و خشک شدن نمونه‌ها است. نتایج مربوط به برازش مدل سینتیک آزادسازی حاکی از این است

- [19] Tang XY, Zhu C, Duan J, Tang L. The effect of ageing on the bioaccessibility and fractionation of cadmium in some typical soils of China. *Environmental International*; **2006**; **32**:682-689.
- [20] Ma LQ, Roa GN. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *Soil Science Society of America Journal*; **1997**; **42**:259-264.
- [21] Sparks DL, Zelany L W, Martens D C. Kinetics of potassium desorption in soil using miscible displacement. *Soil Science Society of America Journal*; **1980**; **44**:1205-1208.
- [22] Skopp J. Analysis of time-dependent processes in soils. *Environmental Quality*; **1986**; **15**: 205-213.
- [23] Sipos P, Németh T, Kis V K, Mohai I. Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. *Chemosphere*; **2008**; **73**:461-469.
- [7] Kandpal G, Srivastava PC, Ram B. Kinetics of desorption of heavy metals from polluted soils: influence of soil type and metal source. *Water Air Soil Pollution*; **2005**; **161**: 353-363.
- [8] Shaheen SM, Tsadilas CD, Rinklebe J. A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. *Advanced Colloid Interface Science*; **2013**; **201-202**:43-56.
- [9] Fanguero D, Bermond A, Santos E, Carapuça H, Duarte A. Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. *Talanta*; **2005**; **66**: 844-857.
- [10] Santos S, Costa C A E, Duarte A C, Scherer H W, Schneider R J, Esteves V I, et al. Influence of different organic amendments on the potential availability of metals from soil: A study on metal fractionation and extraction kinetics by EDTA. *Chemosphere*; **2010**; **78**: 389-396.
- [11] Backes CA, McLaren RG, Rate AW, Swift RS. Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. *Soil Science Society of America Journal*; **1995**; **59**: 778-785.
- [12] Limousin G, Gaudet J P, Charlet L, Szenknect S, Krimissa M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*; **2007**; **22**: 249-275.
- [13] Selim, HM. Modeling the transport and retention of inorganics in soils. *Advanced Agronomy*; **1999**; **47**: 331-384.
- [14] Bauyco G J. Hydrometer methods improved for making particle size of soils. *Agronomy Journal*; **1962**; **56**:464-465.
- [15] Thomas, G W. Soil pH and soil acidity. In: methods of soil analysis. Klute, A. (Ed). Part 3. Chemical methods., Madison, Wisconsin, USA.; **1996**. pp. 475-490.
- [16] Sims, JT. Lime requirement methods of soil analysis, Parts: Chemical methods. Madison, Wisconsin, USA.; **1996**. pp.491.
- [17] Rowell D L. Soil science: Methods and application. Longman Group, Harlow.; **1994**. pp: 345.
- [18] Cappuyns V, Swennen R. Kinetics of element release during combination oxidation and pH_{stat} leaching of anoxic river sediments. *Applied Geochemistry*; **2005**; **20**:1169-1179.



