



دانشگاه گیلان

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک
جلد بیست و سوم، شماره سوم، ۱۳۹۵
<http://jwsc.gau.ac.ir>

مقایسه قابلیت نانورس‌ها و رس‌های استخراج‌شده از خاک‌های مختلف در تثبیت برخی عناصر سنگین

*محمدعلی منجم^۱، احمد حیدری^۲ و غلام باقری مرندی^۳

^۱دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران،

^۲دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران،

^۳استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

تاریخ دریافت: ۹۴/۵/۶؛ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۲۲

چکیده

سابقه و هدف: نانورس‌ها و رس‌ها مهم‌ترین اجزای سازنده زیست‌بوم‌های خاکی هستند که خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک به نوع و مقدار آن‌ها وابسته می‌باشد. از این‌رو نقش مهمی را در کیفیت خاک ایفا می‌کنند. بسیاری از رس‌های موجود در خاک حداقل در یک بعد خود دارای ابعاد نانو می‌باشند. این مسئله موجب ایجاد قابلیت‌هایی در خاک می‌شود که از جمله آن‌ها می‌توان به امکان تثبیت و نگهداری عناصر سنگین در آن‌ها اشاره نمود. در بخش رس خاک‌های حاصل از خاکستر آتشفشانی از قبیل اندیسول‌ها، ساختارهای متفاوتی از نانوذرات مانند آلومینوسیلیکات‌های دارای ساختار نانوگوییچه (آلوفان) و نانولوله (ایمگولایت) وجود دارد. این ذرات نقش مهمی در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های آتشفشانی، ذخیره مواد آلی، تثبیت فسفر، نگهداشت فلزات سنگین، نگهداری آب و فرایندهای بیوژئوشیمیایی ایفا می‌کنند. ره‌اشدن فلزات سنگین درون آب و خاک در نتیجه فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی تهدید جدی برای محیط زیست می‌باشد. در این مطالعه جذب سرب و کادمیوم به‌منظور مقایسه قابلیت نگهداری این عناصر در رس و نانورس مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: ۱۲ نمونه از ۵ پروفیل واقع در ۳ منطقه با کانی‌شناسی رس مختلف مورد مطالعه قرار گرفتند. پس از حذف مواد آلی، املاح محلول، آهک و اکسیدهای آهن از خاک، رس خالص پس از اعمال تیمارهای لازم توسط دستگاه پراش پرتو ایکس مورد مطالعه قرار گرفته و پراش نگاشت‌های به‌دست آمده تفسیر شد. بخش رس و نانورس با روش‌های استاندارد خالص‌سازی و مقادیر نگهداشت عناصر کادمیوم و سرب در غلظت‌های صفر، ۱/۶، ۸/۳، ۱۶/۶ و ۳۳/۳ میلی‌گرم بر لیتر و pH ثابت اندازه‌گیری شد. این پژوهش به بررسی نقش نانورس‌ها و رس‌ها بر جذب عناصر سنگین در pH ثابت می‌پردازد. برای رسیدن به این هدف میزان جذب سرب و کادمیوم توسط رس و نانورس طبیعی موجود در خاک پس از حذف عوامل سیمان‌کننده و جداسازی هر بخش با روش‌های استاندارد در pH برابر ۶ مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها: خاک‌های مورد مطالعه در دو رده اربیدی‌سول و اندی‌سول طبقه‌بندی شدند. کانی‌شناسی خاک‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد ترکیبی از کانی‌های اسمکتیتی، کلریتی، ایلاتیتی و هیدروکسی بین‌لایه‌ای بخش عمده کانی‌های رسی این خاک‌ها را تشکیل می‌دهد. نتایج به‌دست آمده نشان داد که میزان نگهداشت عناصر سنگین مورد مطالعه بسته به نوع

* مسئول مکاتبه: mmonajjem@alumni.ut.ac.ir

عنصر در خاک‌های مختلف متفاوت می‌باشد. در همه نمونه‌های اندیک و غیراندیک، با افزایش غلظت عناصر سنگین در محلول، مقدار نگهداشت افزایش یافت، ولی روند افزایش نگهداشت در نانورس شیب تندتری نسبت به رس نشان داد. نتیجه‌گیری: میزان جذب کادمیوم در رس‌ها و نانورس‌های مورد بررسی پس از رسیدن به غلظت ۸/۳ میلی‌گرم بر لیتر، ثابت شد ولی میزان جذب سرب در غلظت‌های مورد مطالعه کماکان روند افزایشی نشان دادند. در بیش‌تر نمونه‌های مربوط به خاک‌های غیراندیک میزان جذب به‌صورت (سرب < کادمیوم) و در خاک‌های اندیک نیز میزان جذب عمدتاً به‌صورت (سرب < کادمیوم) مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: آلفان، خصوصیات اندیک، کانی‌شناسی رس، تثبیت سرب، تثبیت کادمیوم

مقدمه

روش‌های متفاوتی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی پیشنهاد شده است که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان جذب سطحی، تبادل یونی، فتوکاتالیزها، رسوب شیمیایی و اسمز معکوس را نام برد (۲۶). در میان روش‌های ذکر شده فرایند جذب سطحی در سطوح جاذب نظیر رس‌ها، زئولیت، جاذب‌های زیستی، مواد زائد کشاورزی، کامپوزیت‌های آلی و معدنی و آلومینا به‌عنوان روش مناسب با هزینه پایین و کارایی بالا برای جذب فلزات معرفی شده است (۲۶). بسیاری از رس‌های موجود در خاک حداقل در یک بعد خود دارای ابعاد نانو می‌باشند. این مسأله موجب ایجاد قابلیت‌هایی در خاک می‌شود که از جمله آن‌ها می‌توان به امکان تثبیت و نگهداری عناصر سنگین در آن‌ها اشاره نمود. در بخش رس خاک‌های حاصل از خاکستر آتشفشانی از قبیل اندی‌سول‌ها، ساختارهای متفاوتی از نانوذرات مانند آلومینوسیلیکات‌های دارای ساختار نانوکویچه (آلفان) و نانولوله (ایموجلایت) وجود دارد (۸). آلفان آلومینوسیلیکاتی با فرمول شیمیایی $(1-2 \text{ SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5-6\text{H}_2\text{O})$ می‌باشد که دارای ساختار کروی توخالی ۳/۵ تا ۵ نانومتری و منافذی به اندازه ۰/۳ تا ۰/۵ نانومتر در سطح خود می‌باشند (۱۸). مطالعات نشان می‌دهد که سطوح آلفان به‌دلیل قابلیت تبادل یونی، توانایی بالایی در جذب آلاینده‌های یونی یا قطبی دارند (۲۱).

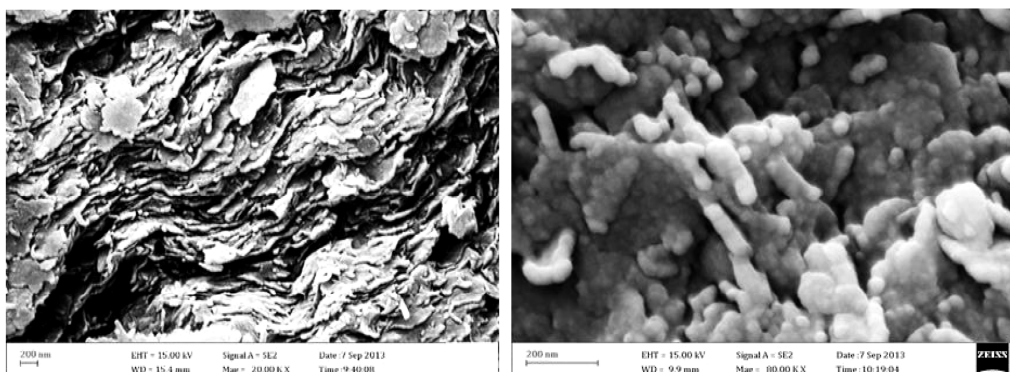
ایموجلایت، نانولوله آلومینوسیلیکات تک‌دیواره $\text{Al}_2\text{SiO}_5\text{H}_4$ با قطر ۳-۲ نانومتر و طول چند هزار میکرونی می‌باشد (۱، ۱۵). این ذرات نقش مهمی در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های آتشفشانی، ذخیره مواد آلی (۶)، تثبیت فسفر (۳۶) نگهداشت فلزات سنگین (۲۸) نگهداشت آب (۲۳) و فرایندهای بیورژوشیمیایی (۳۷) ایفا می‌کنند.

نگهداری و جذب فلزات سنگین در خاک تابع عوامل متفاوتی است که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: در درجه اول نیروی الکتروستاتیک مرتبط با بار منفی موجود در سطح ذرات خاک که باعث جذب فلزات سنگین می‌شود. دوم، فلزات سنگین با تشکیل پیوندهای شیمیایی با گروه‌های موجود در سطح ذرات رس، جذب رس‌ها شده و در نهایت فلزات سنگین با گروه‌های فعال از قبیل گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل اسید هیومیک خاک واکنش داده و از این طریق جذب می‌شوند. خاک اراضی تخریب‌یافته می‌باشند. در سال‌های اخیر از نانورس به‌عنوان جاذب در جداسازی فلزات مضر مانند اکسید دو ظرفیتی اورانیوم (۳۴)، یون کادمیوم و عنصر سرب از آب دریا، مس دوظرفیتی (۲۲)، سرب دوظرفیتی (۳۱، ۲۲)، عناصر آهن و منگنز (۳۳)، عنصر کروم (۲۲) و نیکل (۲۲، ۳۱) استفاده شده است. آلفان‌ها قادرند کاتیون‌های فلزی از قبیل

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری و منطقه مورد مطالعه: در این پژوهش تعداد ۳۷ نمونه مورد بررسی قرار گرفته و از میان آن‌ها ۱۲ نمونه خاک مربوط به ۵ پروفیل از ۳ منطقه متفاوت از نظر اقلیم و مواد مادری (اشتهداد، هشتگرد و ارنکه واقع در استان البرز) بر اساس تغییرات در خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و مینرالوژیکی که منجر به تمایز رده‌بندی نهایی خاک‌ها می‌باشند، انتخاب شدند. اندازه‌گیری pH در عصاره اشباع خاک و اندازه‌گیری بافت به روش هیدرومتری و با استفاده از دیسپرس اولتراسونیک، کربن آلی با روش والکلی و بلک (۴۹) انجام شد. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) با روش استات آمونیوم ۱ نرمال ($v=pH$) تعیین شد (۴۲). پس از حذف مواد آلی، املاح محلول، آهک و اکسیدهای آهن از خاک، رس خالص پس از اعمال تیمارهای لازم (اشباع رس توسط منیزیم، پتاسیم، گلیسرول و پتاسیم با حرارت ۵۵۰ درجه) توسط دستگاه پراش پرتو ایکس زمینس مدل D5000 مورد مطالعه قرار گرفته و پراش نگاشت‌های به‌دست آمده تفسیر شد (۴۲). جداسازی نانورس بر اساس روش اصلاح شده توسط لی و هو (۲۰۰۳) انجام شد (۲۹) به این ترتیب که ۵ گرم رس خالص درون ۱۰۰ ml محلول کلرید سدیم به مدت ۳ دقیقه با توان 4280 Jg^{-1} تحت امواج التراسوند قرار گرفت. سوسپانسیون حاصله ۱۲ مرحله به مدت ۳۵ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد تحت سانتریفیوژ قرار گرفت. محلول رویی در مرحله اول جهت حذف مواد معدنی محلول بیرون ریخته شد و در ۱۱ مرحله بعد محلول رویی که حاوی ذرات نانو با اندازه کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر بود جمع‌آوری شد. سوسپانسیون به‌منظور رسیدن EC به $0/5-0/8$ میکروزیمنس بر سانتی‌متر شسته شده و در نهایت نمونه‌ها به‌صورت پودری به‌دست آمد. نانوذرات رس به‌دست آمده توسط دستگاه SEM Σ IGMA ساخت شرکت ZEISS آلمان مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۱).

کادمیوم و مس را از طریق الکتروستاتیک و به‌وسیله کوردیناسیون خارجی با گروه‌های هیدروکسیل جذب نمایند (۹، ۱۰). توانایی تثبیت عناصر سنگین در آلفان‌ها به عواملی از جمله مقدار Al_2O_3 و احتمالاً میزان گروه‌های آلومینول موجود در آن‌ها وابسته است و این توانایی تحت‌تأثیر سطح ویژه این ذرات نمی‌باشد. خاک‌های آتشفشانی توانایی زیاد تا خیلی زیاد برای جذب عناصر سنگین در pHهای متفاوت دارند، در واقع این خاک‌ها مقادیر زیادی از سرب و کروم را در pHهای متفاوت جذب کردند (۴۴). پژوهشگران نشان دادند که جذب نیکل و کادمیوم شدیداً به pH وابسته است (۴۴). مقدار آلفان موجود در نمونه‌ها هیچ تأثیر محسوسی در جذب یا واجذب عناصر سنگین ندارد، اما با افزایش مقدار آلفان در نمونه‌ها، جذب سرب به‌صورت ضعیف کاهش یافته و جذب کادمیوم و نیکل در pHهای ۴ تا ۷ به‌شدت کاهش می‌یابد (۴۴). به‌نظر می‌رسد که در pH برابر ۴ کادمیوم جذب‌نشده با افزایش مقدار آلفان افزایش می‌یابد. در خاک‌های حاصل از خاکستر آتشفشانی مقادیر زیادی مواد آلی وجود دارد و بخش عمده جذب فلزات سنگین در این خاک‌ها به آن نسبت داده شده است. علاوه بر مواد آلی، عناصر فلزی زیادی می‌توانند با تشکیل کمپلکس‌هایی با گروه‌های آلومینول و سیلانول سطحی اکسیدهای آلومینیوم و سیلیسیم جذب این ذرات شوند. واکنش‌های مشابهی برای آلفان و ایموگولایت پیش‌بینی شده است اما مطالعات اندکی به این موضوع اشاره داشته‌اند (۹). هدف این پژوهش بررسی نقش نانورس‌ها و رس‌ها بر جذب عناصر سنگین در pH ثابت می‌باشد. برای رسیدن به این هدف میزان جذب سرب و کادمیوم توسط رس و نانورس طبیعی موجود در خاک پس از حذف عوامل سیمان‌کننده و جداسازی هر بخش با روش‌های استاندارد در pH برابر ۶ مورد مطالعه قرار گرفته است.



شکل ۱- نانوگراف‌های تهیه شده از نانوذرات آلوپانی پروفیل ۹ (راست) و ورقه‌های اسمکتایت پروفیل ۵ (چپ) توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی.

Figure 1. Nanographs prepared from allophane nanoparticles pedon no.9 (right) and Smectite particles pedon no. 5 (left) by SEM.

خصوصیات خاک: جدول ۱ برخی خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و کانی‌شناسی نمونه‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. خاک‌های مورد مطالعه در دو رده اریدی‌سول و اندی‌سول طبقه‌بندی شدند (۳۲). به این ترتیب که خاک پروفیل‌های چهار و پنج جزء رده اریدی‌سول و خاک پروفیل‌های هشت، نه و ده جزء رده اندی‌سول قرار گرفتند. همان‌طور که در جدول ۱ دیده می‌شود خاک‌های مورد مطالعه pH بازی و نزدیک به خنثی دارند. بیش‌ترین مقدار pH در افق سطحی پروفیل ۹ و کم‌ترین مقدار نیز در دو پروفیل ۹ و ۵ تعیین گردید. مقدار رس دارای دامنه حداقل ۱۴/۱۶ درصد در پروفیل ۹ تا حداکثر ۴۲/۱۶ درصد در پروفیل ۵ می‌باشد. مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی در نمونه‌های مورد مطالعه در دامنه بین ۷/۷۵ تا ۲۵/۵ دیده می‌شود که در افق دوم پروفیل ۵ (۷۵-۵۵ cm) به دلیل دارا بودن مقادیر زیاد رس با غالبیت رس اسمکتایت در افق زیرسطحی بیش‌تر از سایر خاک‌ها به دست آمده است. اما ظرفیت تبادل کاتیونی در پروفیل‌های دارای خصوصیات اندیک (شماره‌های ۸، ۹ و ۱۰) دارای دامنه بالاتری است. زیرا در این خاک‌ها تجمع مواد آلی و مقادیر بیش‌تر کانی‌های آمورف سبب افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی نسبت به

به‌منظور به‌دست آوردن قابلیت جذب عناصر کادمیوم و سرب در نمونه‌های رس و نانورس، مقایسه میانگین داده‌ها در قالب طرح آماری بلوک‌های تصادفی برای ۱۲ نمونه رس و ۱۲ نمونه نانورس (دو جزء اندازه‌ای متفاوت حاصل از یک نوع خاک) در سه تکرار برای هر غلظت و در pH برابر ۶ انجام شد. از آنجایی‌که با افزایش pH (>6) هیدرولیز فلزات و رسوب آن‌ها به‌صورت اشکال اکسیدی آغاز می‌شود و نیز به‌منظور نشان دادن تأثیر دیگر پارامترها (نوع و غلظت فلز، نوع جذب) در فرایند جذب pH برابر ۶ به‌عنوان pH بهینه برای این مطالعه انتخاب شد (۱۱). به این ترتیب که محلول‌های شاهد، ۱/۶، ۸/۳، ۱۶/۶ و ۳۳/۳ mg/L از عناصر سرب (نیترات سرب) و کادمیوم (کلرید کادمیوم) از تیتروسول ۱۰۰۰ ppm تهیه سپس به مقادیر توزین شده رس و نانورس (۰/۱ گرم) افزوده شد. سوسپانسیون حاصل به‌مدت ۲۴ ساعت تکان داده شدند تا تعادل لازم ایجاد شود. میزان جذب از روی غلظت باقی‌مانده عناصر در محلول به‌دست آمد (۲۰). در کل تعداد ۷۲۰ (۲۴ نمونه ۵× سطح غلظت ۳× تکرار ۲× عنصر) نمونه توسط دستگاه جذب اتمی (Shimadzu. AA-670) ژاپن) آنالیز و نتایج و نمودارهای لازم توسط نرم‌افزار اکسل ۲۰۱۰ و Mstat-C تحلیل و ارائه شد.

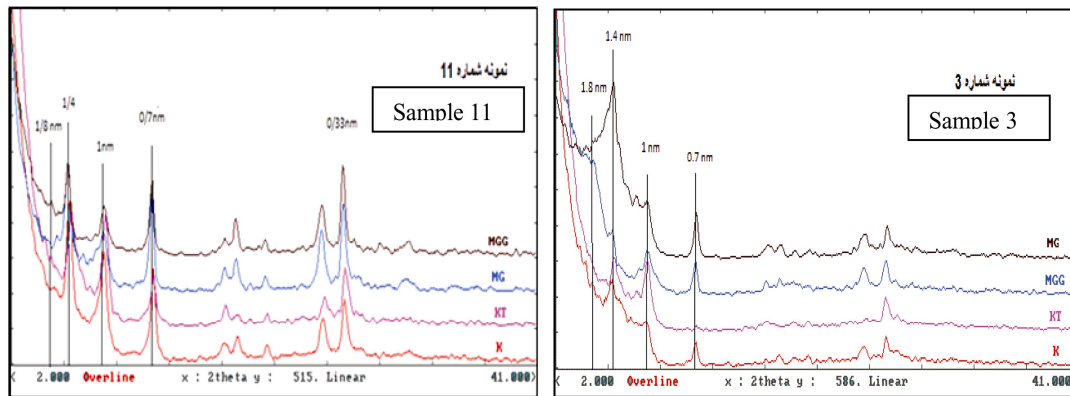
۱ نانومتری جابجا شده است، نشان از وجود کانی اسمکتایت در این نمونه است (شکل ۲).

در شکل ۱ در تیمار منیزیم بخش رس نمونه خاک شماره ۳، پیک‌های ۱/۸، ۱/۴۵، ۱، ۰/۷، ۰/۵، ۰/۳۵۴ و ۰/۳۳۳ نانومتر مشاهده می‌شوند. وجود پیک‌های ۱/۴۵ در تیمار منیزیم که در تیمار منیزیم-گلیسرول به سمت پیک ۱/۸ نانومتری جابجا شده است بیانگر وجود کانی‌های اسمکتایتی در نمونه مذکور می‌باشد. با توجه به وجود پیک ۱/۴ نانومتری و عدم تغییر این پیک‌ها در سایر تیمارها به غیر از تیمار پتاسیم همراه با حرارت وجود کانی‌های هیدروکسی اینترلایر یا کلرایت نیز در این نمونه محتمل به نظر می‌رسد. پیک ۱ نانومتری نشان‌دهنده وجود کانی میکای آبدار یا ایلات می‌باشد که پیک‌های ۰/۵ و ۰/۳۳۳ نانومتری پیک‌های رده دوم و سوم این کانی محسوب می‌شوند. همچنین می‌توان گفت که وجود پیک ۰/۷ نیز احتمالاً می‌تواند پیک رده اول کائولینایت و رده دوم پیک ۱/۴ نانومتری باشد. حذف این پیک در تیمار پتاسیم حرارت نشان‌دهنده وجود کائولینایت در خاک است (۱۴). بسته به نوع مواد مادری، سن، اقلیم و مرحله تکاملی خاک‌های تشکیل شده بر روی مواد آتشفشانی، کانی‌های آمورف، هالوسیت، کائولینایت، سیلیکات‌های ۲:۱، هیدروکسی اینترلایرها، کلریت، ایلات و گیسایت در اندی‌سول‌ها دیده می‌شوند (۱۳). در مطالعه‌ای که توسط وان‌رانست و همکاران (۲۰۰۸) روی مواد آتشفشانی در اندونزی و به‌منظور تعیین فراوانی، منشأ و پایداری سیلیکات‌های موجود در این خاک‌ها انجام شد، کانی‌های سیلیکاتی اسمکتایت، هیدروکسی اینترلایر، کلریت، ایلات، میکا و کریستوبالایت فراوان‌ترین کانی‌ها در بخش رس بودند (۴۷).

سایر خاک‌ها شده است. مقادیر ظرفیت تبادل کاتیونی در نمونه‌های دارای خصوصیات اندیک همبستگی مثبت با درصد رس ($R^2=0/41$) نشان می‌دهد. نسبت ظرفیت تبادل کاتیونی به درصد رس در خاک‌های مورد مطالعه در دامنه بین ۰/۲۸ در افق Bk₁ پروفیل چهار و ۱/۶۵ در افق سطحی پروفیل ۹ متغیر می‌باشد. نسبت‌های به‌دست آمده در این خاک‌ها و به‌خصوص در خاک‌های اندی‌سول (پروفیل ۹) به‌نظر بسیار بالا می‌باشد اما آنالیزهای فیزیکی و شیمیایی و کانی‌شناسی، درستی نتایج به‌دست آمده را تأیید می‌کند. به این صورت که در این خاک‌ها علاوه بر وجود کانی‌های اسمکتایتی و ورمی‌کولایتی در بخش رس، وجود مواد آلی، وجود خصوصیات اندیک و کانی‌های هیدروکسی اینترلایر اسمکتایت (HIS) سبب افزایش مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی شده است و از طرف دیگر عدم دیسپرس کامل خاک‌های حاصل از خاکستر آتشفشانی باعث کاهش مقدار رس به‌دست آمده شده و در نتیجه این نسبت برای این خاک‌ها بسیار بالا می‌باشد (۳۲).

نتایج و بحث

کانی‌شناسی رس: در تیمار منیزیم نمونه شماره ۱۱، پیک‌های ۱/۴، ۱/۰۱، ۰/۷، ۰/۴۲۵، ۰/۳۵۳ و ۰/۳۳۳ نانومتری وجود دارند، که پیک ۱/۴ نانومتری احتمالاً مربوط به رده‌های متفاوت کانی‌های (اسمکتایت، ورمی‌کولیت و کلریت) می‌باشد. پیک ۱ نانومتری نیز احتمالاً به‌طور عمده مربوط به کانی‌های ایلات و میکا می‌باشد که پیک‌های ۰/۵ و ۰/۳۳۳ نانومتر پیک‌های رده دوم و سوم این گروه محسوب می‌شوند. با توجه به این‌که در تیمار منیزیم-گلیسرول پیک ۱/۸ نانومتر ظاهر گردیده است که نشان از وجود مقادیری کانی‌های گروه اسمکتایت می‌باشد. با توجه به این‌که در تیمارهای پتاسیم (K) و پتاسیم همراه با حرارت حرارت (K550) پیک ۱/۴ نانومتری به‌سمت پیک



شکل ۲- پراش نگاشت ذرات رس نمونه‌های شماره ۳ (پروفیل ۵، منطقه هشگرد) و ۱۱ (پروفیل ۱۰، منطقه جاده چالوس) توسط دستگاه XRD تحت تأثیر ۴ تیمار پتاسیم K، پتاسیم همراه با حرارت KT (۵۵۰ درجه)، منیزیم MG و منیزیم گلیسرول (MGG).

Figure 2. X-Ray diffractograms of clay minerals in sample no. 3 right and sample no. 11 left.

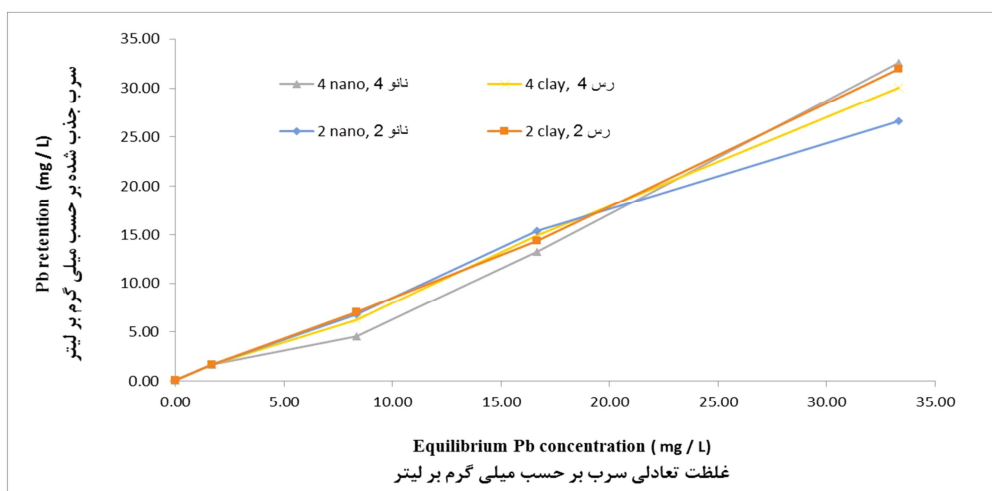
سنگین از محلول‌های آبی به‌طور قابل توجهی به نوع و غلظت فلز و نیز نوع جاذب به‌کار رفته بستگی دارد (۲۴). نمونه شماره ۳، دارای کانی‌شناسی اسمکتیتی با سطح ویژه (۸۰/۴۲ مترمربع بر گرم) و ظرفیت تبادل کاتیونی ($24/5 \text{ cmol}^+ \text{kg}^{-1}$) بالا می‌باشد که این سطح ویژه بالا سبب افزایش مکان‌های جذبی فعال در این رس شده و میزان جذب را افزایش می‌دهد. هم‌چنین افزایش غلظت محلول نقش قابل توجهی در افزایش ظرفیت جاذب برای جذب سرب دارد به‌نحوی که افزایش غلظت محلول سبب ایجاد گرا دیان غلظت شده و در نهایت ظرفیت و مقدار جذب را افزایش می‌دهد (۱۰). باتاچاریا و گوپتا (۲۰۰۶) بیان کردند که به‌نظر می‌رسد جذب زیاد سرب بر روی اسمکتایت مربوط به بار سطحی این کانی باشد با این حال افزایش سطح خارجی و نیز سطح درونی رس باعث افزایش جذب سرب بر روی آن می‌شود (۲۵). رس‌ها دارای خصوصیات جذبی بسیار ارزشمندی می‌باشند که این خصوصیات عمدتاً ناشی از سطح ویژه بالا و تمایل این ذرات به جذب آب در فضاهای بین‌لایه‌ای‌شان می‌باشد (۲۹). ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و حضور اسید و باز ضعیف سبب بهبود خصوصیات جذب در رس‌ها می‌شود (۴۳). داوودا و آکپومیه

تفاوت نمونه‌های رس و نانورس و خاک‌های مورد مطالعه از نظر جذب فلزات سنگین: با توجه به این‌که تغییرات ایجاد شده توسط اثرات متقابل غلظت‌های متفاوت این عناصر در خاک‌ها از نوع تغییر در مقدار بوده و نه در ترتیب، بنابراین چگونگی تغییرات میانگین‌های مربوطه به هر یک از اثرات اصلی نیز علاوه بر اثرات متقابل در اشکال مربوطه نشان داده شده است. جهت تشخیص وجود یا عدم وجود اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌های مورد مطالعه آزمون دانکن در سطح احتمال پنج درصد (۵٪) مورد استفاده قرار گرفت. مقایسه میانگین مقدار جذب سرب در نمونه‌های مورد مطالعه در جدول ۲ ارائه شده است. در اغلب نمونه‌های مورد مطالعه بین نمونه‌های رس و نانورس به لحاظ آماری تفاوت معنی‌داری در جذب سرب وجود نداشته است. رس و نانورس در نمونه‌های ۳، ۵، ۷، ۸، ۹ و ۱۱ نسبت به یکدیگر تفاوت معنی‌داری در جذب سرب نشان دادند (جدول ۲). همان‌طور که در جدول‌های ۱ و ۲ دیده می‌شود میانگین جذب سرب در نمونه‌های دارای کانی‌شناسی اسمکتیتی، سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا (خاک شماره ۳) بیش‌تر از سایر خاک‌ها می‌باشد. میزان جذب و حذف آلاینده‌های فلزات

می‌باشد (شکل ۳)، رس و نانورس مورد نظر توانایی مشابهی برای جذب سرب دارند. هر چند با افزایش غلظت، میزان جذب سرب در نانورس‌ها افزایش بیشتری را نشان می‌دهد اما میانگین جذب سرب در رس و نانورس نمونه شماره ۴ به لحاظ آماری تفاوت معنی‌داری را نشان نمی‌دهد (جدول ۲).

شکل ۳ جذب سرب در نانورس و رس به دست آمده از خاک ۲ را مقایسه می‌کند. همان‌طور که دیده می‌شود، اختلاف زیادی (۱۰ میلی‌گرم بر لیتر) بین مقدار سرب جذب‌شده در رس و نانورس در غلظت ۳۳/۳ پی‌پی‌ام دیده می‌شود. اما در غلظت پایین‌تر تفاوت معنی‌داری بین این دو در جذب مس وجود ندارد. همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، روند افزایشی و سپس کاهش جذب در غلظت بیش از ۱۷ میلی‌گرم بر لیتر را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که سطح جاذب دارای تعداد ثابتی از مکان‌های جذبی فعال است که برای جذب بیشتر یون‌های فلزی در غلظت پایین در دسترس می‌باشد اما با افزایش غلظت محلول، تعداد سایت‌های اشباع کاهش یافته و روند جذب عناصر بر روی سطح جاذب کند می‌شود (۴۵، ۵۰).

(۲۰۱۴)، باراکا و همکاران (۲۰۱۱)، باتاچاریا و گوپتا (۲۰۰۶) نشان دادند که با کاهش اندازه ذرات و نیز افزایش مقدار رس (جاذب) و در نتیجه آن افزایش سطح در دسترس برای انجام واکنش جذب، میزان جذب افزایش می‌یابد (۵، ۱۲، ۲۵). اسمکتایت دارای سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بالایی می‌باشد که این دو خصوصیت سبب شده این رس نسبت به دیگر رس‌های موجود توانایی بالاتری در جذب سرب نشان دهد. جذب سرب بر روی اسمکتایت به دلیل بار سطحی، سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بالاتر، بیش از جذب این عنصر بر روی کانی‌های گروه کائولینیت می‌باشد (۲۵). در شکل ۳ میزان جذب سرب در رس و نانورس نمونه شماره ۴ با هم مقایسه شده است. همان‌طور که دیده می‌شود میزان جذب سرب با افزایش غلظت در محلول اولیه اضافه شده به خاک در هر دو نمونه رس و نانورس افزایش یافته است. نتایج نشان داد که تفاوت محسوسی بین مقادیر جذب شده در رس و نانورس وجود ندارد. با توجه به کانی‌شناسی اسمکتایت با CEC بالا و عدم تفاوت قابل‌توجه میان رس و نانورس از نظر سطح ویژه (رس مونتموریلونایت از نظر اندازه خود در ابعاد نانو



شکل ۳- مقایسه غلظت تعادلی سرب در نانورس و رس خاک‌های اریدی سول (نمونه خاک شماره ۲ و ۴).

Figure 3. Comparison of the uptake of Pb in aridisols (clay and nanoclay, samples No 2 and 4).

هاندرشوت و همکاران (۱۹۸۶) نشان داد که دو پارامتر ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و سطح مخصوص (SSA) نقش قابل توجهی در قابلیت نگهداری آلاینده‌های فلزی توسط خاک دارند (۱۹). کانی‌های اسمکتیتی که در یک بعد در اندازه نانو می‌باشند به دلیل ویژگی‌های سطحی و بار در جذب عنصر فلزی با قدرت بیش‌تری عمل کرده و توانایی جذب بالاتری از نانورس برای نگهداری این عنصر دارد. آزمایش‌های زیادی رفتار نانورس و رس را در جذب بعضی ترکیبات سمی بررسی کرده‌اند که نشان می‌دهد بتونیت یک جاذب خوب برای فلزات سنگین، به‌ویژه برای سرب، مس، کادمیوم و روی می‌باشد (۴۷، ۴۸). هم‌زمان با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین، pH سیستم کاهش می‌یابد. به عبارتی حضور فلزات سنگین به دو دلیل pH سیستم را کاهش می‌دهد. (۱) آزادسازی یون H^+ به دلیل جذب یون‌های فلزی، (۲) هنگامی که عنصری فلزی در آب حل می‌شود، یون هیدراته تولید و ناشی از پدیده هیدرولیز فلزات، محلول اسیدی شده و pH سیستم آب- خاک کاهش می‌یابد (۵۱).

به عبارت دیگر در غلظت‌های پایین، سایت‌های جذبی کافی برای یونها وجود دارد و با افزایش غلظت تعداد بیش‌تری از این سایت‌ها به وسیله عناصر پر شده و ظرفیت جذب به دلیل کاهش تعداد سایت‌های جذب فعال کاهش می‌یابد (۴۰). نکته قابل توجه در این خاک جذب بیش‌تر سرب در رس می‌باشد که عمدتاً از کانی‌های ایلیت، کلرایت و کائولینایت با CEC کم و سطح ویژه پایین می‌باشند. ترکیب شیمیایی ارایه شده توسط قورب‌العبد و همکاران (۲۰۱۰) برای ایلیت (۶۲/۲) درصد SiO_2 و ۴۶/۷ درصد Al_2O_3 و برای کائولینایت (۳۷/۳۳) درصد SiO_2 و ۱۴/۳۴ درصد Al_2O_3 ، نشان می‌دهد که این رس‌ها حاوی مقادیر زیادی گروه سیلیکا و آلومینا می‌باشند و این گروه‌ها مسئول جذب یون‌های فلزات سنگین در سطح این رس‌ها می‌باشند (۱۷). اسریواستاوا و همکاران (۲۰۰۵) نشان دادند که در سیستم جذب تک‌عنصری، روند جذب سرب و مس در کائولینایت به صورت سرب < مس می‌باشد در حالی که در سیستم جذب هم‌زمان، میزان جذب به صورت مس < سرب است (۳۵). مطالعات

جدول ۲- مقایسه میانگین اثر غلظت تعادلی سرب و کادمیوم در نمونه‌های رس و نانورس (آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد).

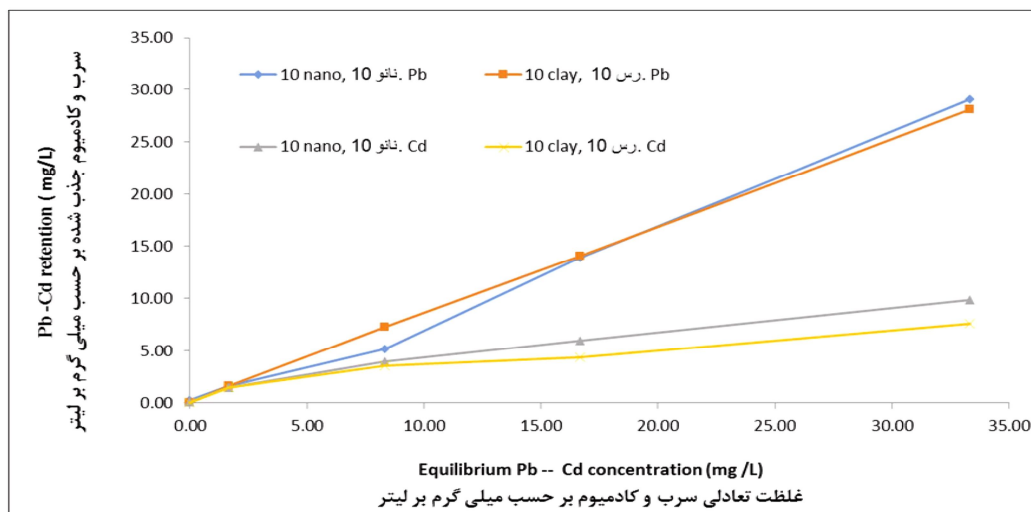
Table 2. Comparison of the uptake of Pb and Cd in samples with Duncan test at 5%.

خاک Soil	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1												
نمونه Sample	12 - c	12 - n	11 - c	11 - n	10 - c	10 - n	9 - c	9 - n	8 - c	8 - n	7 - c	7 - n	6 - c	6 - n	5 - c	5 - n	4 - c	4 - n	3 - c	3 - n	2 - c	2 - n	1 - c	1 - n
میانگین جذب سرب Pb retention	10.36 ^{abc}	10.33 ^{abc}	10.66 ^{abc}	7.04 ^d	10.22 ^{abc}	10 ^{abc}	11.02 ^{ab}	9.68 ^{bc}	10.66 ^{abc}	8.02 ^d	10.67 ^{abc}	9.51 ^c	10.28 ^{abc}	10.42 ^{abc}	10.36 ^{abc}	9.70 ^{bc}	10.59 ^{abc}	10.41 ^{abc}	10.67 ^{abc}	11.21 ^a	11.02 ^{ab}	10.12 ^{abc}	10.8 ^{abc}	10.07 ^{abc}
میانگین جذب کادمیوم Cd retention	2.86 ⁱ	5.81 ^e	4.34 ^h	1.55 ^j	4.33 ^h	4.29 ^h	7.09 ^d	1.65 ^j	8.8 ^b	4.68 ^{gh}	5.29 ^{elg}	4.48 ^{gh}	4.26 ^h	6.86 ^d	5.56 ^e	7.64 ^{cd}	8.23 ^{ef}	5.39 ^{ef}	5.86 ^e	7.04 ^{cd}	9.63 ^a	8.61 ^b	4.12 ^h	5.72 ^e

پس از آن در نمونه‌های رس هر دو نوع خاک میزان جذب این عنصر به مقدار ثابتی رسیده و در نهایت افزایش غلظت تأثیر محسوسی در میزان جذب این عنصر در نمونه‌های رس نداشته است. اما در نمونه‌های نانورس روند مشابه دیگر عناصر است. دلیل این امر مربوط به ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه بالا در ذرات نانورس از نوع آلوپانی است. با توجه به این‌که نانوذرات دارای سطح ویژه بالاتری می‌باشند تعداد مکان‌های جذبی بیشتری را در واحد جرم در اختیار یون‌ها قرار می‌دهند که در رس این قابلیت کم‌تر می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود در غلظت‌های پایین تفاوت چندانی بین میزان جذب عناصر توسط رس و نانورس مشاهده نمی‌شود. اما مقایسه جذب عناصر مورد مطالعه نشان می‌دهد که سرب در رقابت با کادمیوم در این نمونه‌ها قابلیت جذب بیشتری دارند و احتمالاً غلظت‌های بالاتری از این عناصر هم توسط نمونه‌های مورد مطالعه تثبیت خواهند شد. علی‌رغم فراهمی کادمیوم در محلول بیش‌ترین میزان جذب مربوط به عناصر سرب می‌باشد که در نمونه‌های رس، به‌ترتیب در نمونه خاک ۲، خاک شماره ۹ و خاک شماره ۹ به‌دست آمد. بیش‌ترین مقدار جذب کادمیوم نیز توسط رس در نمونه خاک شماره ۲ به‌دست آمد. حداکثر مقدار عناصر سنگین در نانورس‌های حاصل از خاک‌های مورد مطالعه به‌ترتیب در نمونه‌های خاک‌های ۲ و ۳ به‌ترتیب برای کادمیوم و سرب به‌دست آمد. با توجه به شکل‌های ۴ و ۵، نتایج نشان می‌دهد که در اکثر نمونه‌های موجود در آزمایش میزان سرب جذب‌شده در تمام غلظت‌ها بیش از کادمیوم است. این نتایج را می‌توان با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی فلزات سنگین از جمله شعاع یونی، ثابت هیدرولیز، وزن اتمی توضیح و به عوامل زیر نسبت داد.

شوگلا و همکاران (۲۰۰۲) در مورد تأثیر مقدار جاذب در میزان جذب عناصر سنگین (pH، غلظت محلول و نوع فلز ثابت) گزارش دادند که میزان جذب در سطح جاذب به دو دلیل کاهش می‌یابد. (۱) افزایش مقدار جاذب به‌طور مؤثری تعداد مکان‌های جذبی اشباع‌نشده را کاهش داده و به تبع آن تعداد سایت‌های جذبی در واحد جرم کاهش می‌یابد که نتیجه آن جذب کم‌تر در مقادیر زیاد جاذب است. (۲) مقادیر زیاد جاذب با ایجاد تجمعات ذرات، منجر به کاهش سطح ویژه کل و افزایش طول مسیر انتشار شده که هر دو سبب کاهش مقدار جذب عنصر در واحد جرم می‌شود (۴۱). خصوصیات جذب و نگهداری آلاینده فلزی کادمیوم توسط رس و نانورس‌های مورد مطالعه در جدول ۲ ارایه شده است. همان‌طور که دیده می‌شود جذب کادمیوم نسبت به سرب به مقدار بسیار کم‌تری در رس و نانورس مورد مطالعه صورت گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که بر خلاف مقادیر جذب عنصر سرب توسط رس و نانورس که تنها در چند نمونه اندک تفاوت این مقادیر معنی‌دار شد، در مورد عنصر کادمیوم نتایج بیانگر اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌های رس و نانورس می‌باشد. بهترین عملکرد در جذب کادمیوم در خاک شماره ۲ و در نمونه رس این خاک دیده می‌شود. به‌طورکلی جذب کادمیوم در اغلب نمونه‌های دارای خصوصیات اندیک (خاک‌های شماره ۱۲-۵) و نیز در نمونه‌های فاقد خصوصیات اندیک (خاک‌های شماره ۴-۱) در رس‌ها بیش‌تر به‌دست آمد.

در خاک‌های دارای خصوصیات اندیک مشابه با خاک‌های غیراندیک، با افزایش غلظت محلول اولیه اضافه شده به نمونه‌ها مقدار جذب افزایش یافت. البته باید توجه کرد که میزان جذب کادمیوم در هر دو خاک مورد بررسی با افزایش میزان غلظت افزایش و



شکل ۴- مقایسه غلظت تعادلی سرب و کادمیوم در نانورس و رس خاک‌های اندی‌سول (نمونه شماره ۱۰).

Figure 4. Comparison equilibrium concentration of Pb and Cd in andisols (clay and nanoclay, sample No 10).

ذرات با اندازه مختلف خاک را نام برد. میزان جذب با کوچک شدن اندازه ذرات به دلیل افزایش سطح ویژه، افزایش می‌یابد (رس < سیلت < شن ریز < شن درشت) و همچنین با کوچک شدن اندازه ذرات، مقدار کربن جذب شده در سطح افزایش می‌یابد (۲۷). حلالیت و زیست‌فراهمی فلزات سنگین عمدتاً به وسیله خصوصیات جذب در خاک‌ها کنترل می‌شود (۲۴) از این عوامل می‌توان pH، پتانسیل اکسید و احیا، کانی‌های رسی، مواد آلی خاک، اکسیدهای آهن و منگنز و در نهایت کربنات کلسیم را نام برد. نقش اجزای تشکیل‌دهنده خاک در تثبیت فلزات سنگین، زمانی قابل بحث و بررسی می‌باشد که pH در خاک ثابت بوده و تغییر نکند. در نمونه‌های مورد مطالعه و به منظور دستیابی به اثرات و نقش اجزای تشکیل‌دهنده خاک و به ویژه رس‌ها و نانورس‌ها، آزمایش‌ها در دما و pH ثابت انجام شد. با توجه به این که همه عوامل مؤثر در جذب و از آن جمله مواد آلی، کربنات کلسیم، اکسیدهای آهن و منگنز از نمونه‌های مورد نظر حذف و نمونه‌های طبیعی و خالص رس و نانورس به دست آمده است، می‌توان انتظار داشت تفاوت میزان جذب عناصر در نمونه‌ها، در درجه اول

۱- ثابت هیدرولیز (pK1) بالای آن که سبب می‌شود این عنصر به آسانی هیدرولیز شود (۷/۸) Pb و (۱۰/۱) Cd. ۲- وزن اتمی بالاتر (۲۰۷/۲) Pb و (۱۱۲/۴۱) Cd. ۳- شعاع اتمی بزرگ‌تر و به تبع آن شعاع هیدراته کوچک‌تر (۱/۲۱) Pb و (۰/۹۷) Cd. ثابت softness بزرگ‌تر (۳/۵۸) Pb و (۳/۰۴) Cd) سرب سبب شده این عنصر بهترین گزینه برای شرکت در تشکیل کمپلکس‌های inner-sphere سطحی و واکنش‌های الکتروستاتیک باشد. مطالعات بسیاری جذب فلزات سنگین (Pb, Cu, Zn, Cd, Ni) در خاک و رس‌های خالص شده را مورد بررسی قرار داده و جذب سرب در سطح خاک و رس را بیش از دیگر عناصر گزارش داده‌اند (۱۰، ۳۰، ۴۸، ۲، ۴۶، ۳۹).

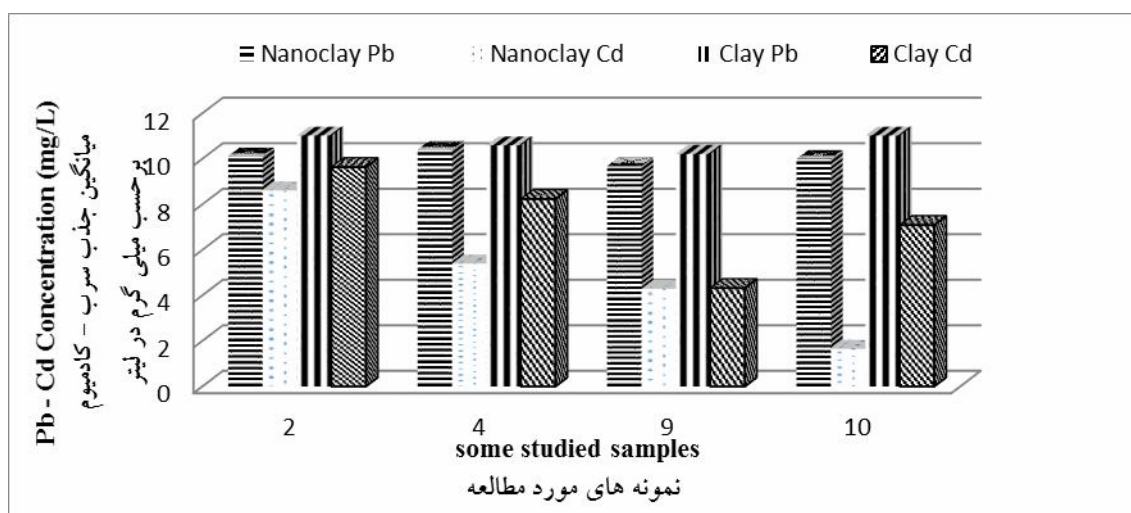
با توجه به این که نمونه‌های مورد مطالعه خالص بوده و هیچ‌گونه تفاوتی در میزان ماده آلی، pH و مواد مادری آن‌ها وجود ندارد، به نظر می‌رسد تفاوت مقدار جذب در نمونه رس و نانورس از طریق اندازه ذرات که باعث تغییرات فیزیکی و شیمیایی متفاوت در این ذرات می‌شود قابل توضیح و تشریح باشد. از جمله عوامل مؤثر در دسترس بودن عناصر در خاک می‌توان به فرایندهای جذب و نیز ارتباط یون‌های فلزی با

مکاتل و همکاران (۲۰۱۲) گزارش دادند که روند جذب عناصر سنگین در زئولیت به صورت $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cd}$ می‌باشد (۳۰). کارنیب و همکاران (۲۰۱۴) با بررسی جذب عناصر سنگین در کربن فعال روند جذب را به صورت $\text{Ni} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr}$ گزارش دادند (۲۲). بابل و کورنیواوان (۲۰۰۳) با بررسی جذب عناصر سنگین بر روی Zeolite, clinoptilolite روند جذب را به صورت $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ni}$ گزارش دادند (۳). عثمان (۲۰۰۸) روند جذب در خاک را به صورت $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$ گزارش دادند (۴۶). جذب به وسیله اکسید آلومینیوم آبدار را به صورت $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$ جذب به وسیله اکسید آهن آبدار را به صورت $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ گزارش دادند (۲۷). جذب توسط گوتایت را به صورت $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cd}$ (۲۷)، بنجامین و لکیه (۱۹۸۱) جذب توسط اکسید آهن بی‌شکل را به صورت $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ (۷)، پژوهشگران روند جذب توسط مواد آلی را به صورت $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$ نشان دادند (۲۷). شیت و همکاران (۲۰۱۴) روند جذب توسط نانوذرات اکسید گرافیت را به صورت $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cr}$ گزارش دادند (۴۰). نتایج به دست آمده نشان می‌دهد (شکل ۵) میزان جذب سرب بیش از کادمیوم بوده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در بیش‌تر نمونه‌های موجود در خاک‌های غیراندیک و اندیک میزان سرب $<$ کادمیوم است که این نتایج با نتایج به دست آمده توسط بنجامین و لکیه (۱۹۸۱)، مبشرپور و همکاران (۲۰۱۲)، مکاتل و همکاران (۲۰۱۲)، مطابقت دارد (۷، ۳۰، ۳۱). داودا و آکپومیه (۲۰۱۴)، کریشنا و همکاران (۲۰۰۶) گزارش دادند که با افزایش غلظت محلول اولیه میزان بازده جذب (نگهداشت) برای مس

به نوع رس و نانورس، سپس به نوع و غلظت یون مورد نظر وابسته باشد. مطابق مطالعات پژوهشگران (۲۰۰۷)؛ اندازه و بار یون‌ها و همچنین خصوصیات هیدرولیزی فلزات سنگین انتخاب شده به عنوان عوامل مؤثر در جذب آن‌ها در سطح خاک شناخته شده‌اند (۲۷). ظرفیت جذب عناصر سنگین از فلزی به فلز دیگر و از خاکی به خاک دیگر متفاوت می‌باشد. هنگامی که فلزات در غلظت‌های پایین به نمونه‌ها اضافه می‌شود، جذب بیش‌تر روی سایت‌های اختصاصی صورت می‌گیرد در حالی که در غلظت‌های بالاتر، خاک بخشی از توانایی خود در جذب عناصر سنگین را از دست می‌دهد، بنابراین احتمال جذب اختصاصی یک فلز خاص کاهش می‌یابد. با توجه به ثابت بودن واکنش خاک (pH:۶) می‌توان گفت جذب مس و سرب در ذرات نانورس حاصل از خاک‌های اندیک بدون تأثیرپذیری زیاد از فرایند تبادل کاتیونی و عمدتاً تحت تأثیر تشکیل کوردیناسیون خارجی با گروه‌های AIOH سطحی صورت گرفته است. در مقایسه کادمیوم توسط آلفان با قدرت زیادی نگهداری نمی‌شود، زیرا کادمیوم عمدتاً توسط مکانیسم تبادل کاتیونی جذب می‌شود (۵۲). در شرایط آزمایشی مشابه آلفان و کمپلکس‌های حاصل از آن مقادیر کم‌تری از کادمیوم را در مقایسه با سرب جذب می‌کنند. جذب کاتیون‌ها بسته به میزان و نوع رس متفاوت خواهد بود. جذب سرب و مس بر روی ایلات، بیدلایت و مونت‌موریلونایت بیش‌تر از کادمیوم است. نتایج به دست آمده از این پژوهش با نتایج به دست آمده توسط یوان و همکاران (۲۰۰۲) همخوانی دارد (۵۲). مبشرپور و همکاران (۲۰۱۲) گزارش دادند که جذب عناصر سرب، کادمیوم و نیکل بر روی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت با افزایش غلظت محلول اولیه افزایش یافته و روند جذب به صورت $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Ni}$ می‌باشد (۳۱).

رسوب و جذب الکتروستاتیکی کاتیون‌های فلزی توسط سایت‌های دارای بار منفی در سطح جاذب ذکر کرد. بار منفی توسط کاتیون‌های قابل جایگزینی (سدیم، پتاسیم یا کلسیم) خنثی شده و این کاتیون‌ها قابل جایگزینی توسط کاتیون‌های موجود در محلول، از جمله سرب، کادمیوم، مس و روی می‌باشند (۱۶، ۳۸).

و سرب افزایش یافته (۱۲) در صورتی که برای سایر عناصر مورد مطالعه (نیکل، کروم، روی، کادمیوم) افزایش غلظت محلول اولیه سبب کاهش بازده جذب در ژئولیت شد. این پژوهشگران برای سرب بازده ۹۹ تا ۱۰۰ درصد و بازده نگهداشت در کادمیوم را کم‌تر از دو عنصر دیگر به دست آوردند که با نتایج به دست آمده از مطالعات ما مطابقت دارد. عوامل نگهداشت عناصر سنگین را می‌توان تبادل یونی،



شکل ۵- مقایسه میانگین غلظت تعادلی عناصر سرب و کادمیوم در برخی نمونه‌های مورد مطالعه.

Nanoclay Pb, Nanoclay Cd: جذب سرب و کادمیوم در نانورس. Clay Pb, Clay Cd: جذب سرب و کادمیوم در رس.

Figure 5. Comparison equilibrium concentration of Pb and Cd in some studied samples.

خاک‌ها را تشکیل می‌دهد. نانوذرات حاصل از این خاک‌ها به وسیله روش اصلاح شده لی و هو (۲۰۰۳) استخراج شد (۲۹). در این پژوهش کاربرد نانوذرات رس به منظور حذف آلودگی فلزات سنگین از آب مورد مطالعه و میزان جذب این فلزات توسط ذرات رس و نانورس مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفتند. میزان جذب عناصر سنگین با افزایش غلظت در برخی نمونه‌های نانورس بیش از نمونه‌های رس به دست آمد. در اغلب نمونه‌های موجود تفاوت معنی‌داری بین رس و نانورس در جذب سرب به دست نیامده و در تعداد محدودی برتری معنی‌دار رس نسبت به نانورس

نتیجه‌گیری

از مهم‌ترین خصوصیات شیمیایی که خاک‌های غیراندیک و اندیک را از هم تفکیک نمود CEC بالا و نسبت CEC/Clay است که در نمونه‌های اندیک بسیار بزرگ و غیرعادی می‌باشد و نیز عدم دیسپرس کامل این خاک‌ها به روش معمولی (در مقایسه با دیسپرس التراسونیک) نشان از وجود خصوصیات اندیک در برخی از خاک‌های مورد مطالعه دارد. کانی‌شناسی خاک‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد ترکیبی از کانی‌های اسمکتیتی، کلرایتی، ایلاتیتی و هیدروکسی بین‌لایه‌ای بخش عمده کانی‌های رسی این

مشاهده شد. مقدار آلوفان موجود در نمونه‌ها هیچ نشان داد که در بیش‌تر نمونه‌های مربوط به خاک‌های تأثیر محسوسی در جذب عناصر سنگین ندارد، اما با افزایش مقدار آلوفان در نمونه‌ها جذب سرب به‌صورت ضعیف کاهش یافت. نتایج به‌دست آمده موارد میزان جذب سرب < کادمیوم می‌باشد.

منابع

1. Abidin, Z., Matsue, N., and Henmi, T. 2007. Differential formation of allophane and imogolite: Experimental and molecular orbital study. *J. Comp.-Aided Mater. Des.* 14: 5-18.
2. Alumaa, P., Kirso, U., Petersell, V., and Steinnes, E. 2002. Sorption of toxic heavy metals to soils. *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 204: 275-276.
3. Babel, S., and Kurniawan, T.A. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mater.* 97: 219-243.
4. Barakat, M.A. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Review article. *Arab. J. Chem.* 4: 361-377.
5. Barka, N., Qourzal, S., Assabbane, A., Nounah, A., and Ait-Ichou, Y. 2011. Removal of reactive yellow 84 from aqueous solutions by adsorption onto hydroxyapatite. *J. Saudi Chem. Soc.* 15: 263-7.
6. Basile-Doelsch, I., Amundson, R., Stone, W., Masiello, C., Bottero, J.Y., Colin, F., Masin, F., Borschneck, D., and Meunier, J.D. 2005. Mineral control of soil organic carbon dynamic in an allophanic soil (La Réunion). *Europ. J. Soil Sci.* 56: 6. 689-703.
7. Benjamin, M.M., and Leckie, J.O. 1981. Conceptual model for metal-ligand-surface interactions during adsorption. *Environmental Science and Technology.* 15: 1050-1057.
8. Calabi-Floody, M., Bendall, J.S., Jara, A.A., Welland, M.E., Theng, B.K.G., Rumpel, C., and Mora, M.L. 2011. Nanoclays from an Andisol: extraction, properties and carbon stabilization. *Geoderma.* 161: 159-167.
9. Clark, C.J., and McBride, M.B. 1984. Chemisorption of Cu(II) and Co(II) on allophane and imogolite. *Clays and Clay Miner.* 32: 300-310.
10. Clark, C.J., and McBride, M.B. 1985. Adsorption of Cu(II) by allophane as affected by phosphate. *Soil Sci.* 139: 412-421.
11. Covelo, E.F., Andrade, M.L., and Vega, F.A. 2004. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by different soils. *J. Food Agric. Environ.* 2: 244-250.
12. Dawodu, F.A., and Akpomie, K.G. 2014. Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution onto a Nigerian kaolinite clay. *J. Mater Res. Technol.* 3: 2. 129-141.
13. Delvaux, B.E., Dufey, L.V., and Herbillon, A.J. 1989. Potassium exchange behavior in a weathering sequence of volcanic ash soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 1679-1684.
14. Dixon, J.B., Weed, S.B., and Kittrick, J.A. 1986. *Minerals in Soil Environment.* 2nd Ed. SSSA. Book Series No. 1.
15. Farmer, V.C., Fraser, A.R., and Tait, J.M. 1977. Synthesis of imogolite: a tubular aluminium silicate polymer. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 6: 462-463.
16. Genc-Fuhrman, H., Mikkelsen, P.S., and Ledin, A. 2007. Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents. *Water Research.* 41: 591-602.
17. Ghorbel-Abid, I., Galai, K., and Trabelsi-Ayadi, M. 2010. Retention of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solution by illitic clay as a low-cost adsorbent. *Desalination.* 256: 190-195.
18. Hall, P.L., Churkman, G.J., and Theng, B.K.G. 1985. Size distribution of allophane unit particles in aqueous suspensions. *Clays and Clay Miner.* 33: 345-349.
19. Handershot, W.H., and Duquette, M. 1986. A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 605-608.

20. Illera, V., Garrido, F., Serrano, S., and Gonzalez, G.M.T. 2004. Immobilization of the heavy metals Cd, Cu and Pb in an acid soil amended with gypsum- and lime- rich industrial byproducts. *onlinelibrary.wiley.com*. 55: 1.
21. Jara, A.A., Violante, A., Pigna, M., and Mora, M.L. 2006. Mutual interactions of sulfate, oxalate, citrate, and phosphate on synthetic and natural allophanes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70: 337-346.
22. Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., and Olama, Z. 2014. Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite. *Energy Procedia*. 50: 113-120.
23. Khan, H., Matsue, N., and Henmi, T. 2006. Adsorption of water on nano-ball allophane. *Clay Science*. 12: 2. 261-266.
24. Krishna Reddy, R., Xie, T., and Dastgheibi, S. 2014. Removal of heavy metals from urban storm water runoff using different filter materials. *J. Environ. Chem. Engin.* 2: 282-292.
25. Krishna Bhattacharyya, G., and Gupta, S.S. 2006. Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 277: 191-200.
26. Kushwaha, A.K., Gupta, N., and Chattopadhyaya, M.C. 2012. Adsorption behavior of lead onto a new class of functionalized silica gel. *Arab. J. Chem.* DOI.
27. Lair, G.J., Gerzabek, M.H., and Haberhauer, G. 2007. Retention of copper, cadmium and zinc in soil and its textural fractions influenced by long-term field management. *Europ. J. Soil Sci.* 58: 1145-1154.
28. Levard, C., Doelsch, E., Rose, J., Masion, A., Basile-Doelsch, I., Proux, O., Hazemann, J.L., Borschneck, D., and Bottero, J.Y. 2009. Role of natural nanoparticles on the speciation of Ni in andosols of la Reunion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 73: 16. 4750-4760.
29. Li, Z., and Hu, N. 2003. Direct electrochemistry of heme proteins in their layer-by-layer films with clay nanoparticles. *J. Elec. Chem.* 558: 155-165.
30. Mekatel, H., Amokrane, S., Benturki, A., and Nibou, D. 2012. Treatment of Polluted Aqueous Solutions by Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cr⁺⁶, Cd⁺² and Co⁺² Ions by Ion Exchange Process Using Faujasite Zeolite. *Procedia Engineering*. 33: 52-57.
31. Mobasherpour, I., Salahi, E., and Pazouki, M. 2012. Comparative of the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arab. J. Chem.* 5: 439-446.
32. Monajjem, M.A., Heidari, A., and Bagheri Marandi, G. 2013. An investigation the role of nanoclays on some soil physico-chemical properties. M.Sc. Thesis, Soil Science, University of Tehran. (In Persian)
33. Naseem, R., and Tahir, S.S. 2000. Thermodynamic studies of Mn(II) and Fe(II) adsorption on to bentonite. *J. Chem. Therm.* 32: 651-658.
34. Olguin, M.T., Rios, M.S., Acosta, D., Bosch, P., and Bulbulian, S. 1997. UO₂ sorption on bentonite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 218: 65-69.
35. Srivastava, P., Singh, B., and Angove, M. 2005. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. *J. Coll. Int. Sci.* 290: 28-38.
36. Parfitt, R.L. 1989. Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite. *J. Soil Sci.* 40: 2. 359-369.
37. Parfitt, R.L. 2009. Allophane and imogolite: role in soil biogeochemical processes. *Clay Minerals*. 44: 1. 135-155.
38. Rios, C.A., Williams, C.D., and Roberts, C.L. 2008. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *J. Hazard. Mater.* 156: 23-35.
39. Saha, U.K., Taniguuchi, S., and Sakurai, K. 2002. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyl aluminum- and hydroxyl aluminosilicate - montmorillonite complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66: 117-128.

40. Sheet, I., Kabbani, A., and Holail, H. 2014. Removal of Heavy Metals Using Nanostructured Graphite Oxide, Silica Nanoparticles and Silica/Graphite Oxide Composite. *Energy Procedia*. 50: 130-138.
41. Shukla, A., Zhang, Y.H., Dubey, P., Margrave, J.L., and Shukla, S.S. 2002. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Hazard Mater.* 95: 1-2. 137-52.
42. Soil survey staff. 2014. Soil survey field and laboratory methods manual. Soil survey investigations report. No. 51. Version 20. Department of agriculture, natural resources conservation service.
43. Tanabe, K. 1981. *Solid Acid and Base Catalysis*, Springer-Verlag, New York.
44. Tanneberg, H., and Jahn, R. 2002. Heavy metal sorption by andic and non-andic horizons from volcanic parent materials. *Soils of Volcanic Regions in Europe*. Springer. Pp: 423-435.
45. Tsia, W.T., and Chen, H.R. 2010. Removal of malachite green from aqueous solution using low-cost chlorella based biomass. *J. Hazard Mater.* 175: 1-3. 844-849.
46. Usman, A.R.A. 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.
47. Van Ranst, E., Utami, S.R., Verdoodt, A., and Qafoku, N.P. 2008. Mineralogy of a perudic Andosol in central Java, Indonesia. *Geoderma*. 144: 379-386.
48. Vega, F.A., Covelo, E.F., and Andrade, M.L. 2006. Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics. *J. Coll. Int. Sci.* 298: 582-592.
49. Walkley, A., and Black, C.A. 1934. An examination of the Dettjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37: 29-38.
50. Weng, C.H., Lin, Y.T., and Tzeng, T.W. 2009. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *J. Hazard. Mater.* 170: 417-424.
51. Yong, R.N., and Phadangchewit, Y. 1993. pH Influence on selectivity and Retention of heavy Metals in some soils. *Can. Geotech. J.* 30: 821-833.
52. Yuan, G., Percival, H.J., Theng, B.K.G., and Parfitt, R.L. 2002. Sorption of Copper and Cadmium by Allophane-Humic Complexes. *Developments in Soil Science*, 28: 37-47.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Water and Soil Conservation, Vol. 23(3), 2016
<http://jwsc.gau.ac.ir>

Comparison the Ability of Nano-Clays and Clays separated from Different Soils in Retention of Some Heavy Metals

***M.A. Monajjem¹, A. Heidari² and Gh. Bagheri Marandi³**

¹M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Sciences and Engineering, University of Tehran,

²Associate Prof., Dept. of Soil Sciences and Engineering, University of Tehran,

³Assistant Prof., Dept. of Soil Sciences and Engineering, University of Tehran

Received: 07/28/2015; Accepted: 01/12/2016

Abstract

Background and Objectives: Nano-clays and clays are the most important components constructing soil ecosystems. Which the soil physical and chemical properties depend on their types and amounts. Therefore, they have a key role in soil quality. Most clays particles have nano size at least in one dimension. This characteristic of clay enriches some soil capabilities such as the heavy metals retention processes in soil. Clays separated from volcanic ash like Andisol, in clay size particles there are different structures of nano particles such as aluminosilicates with nanoball and nanotube constriction. These particles play an important role in the physical and chemical properties of volcanic soils, stored organic matter, phosphorus stabilization, heavy metals retention, water and biogeochemical processes. Release of heavy metal onto the water and soil as a result of agricultural and industrial activities may pose a serious threat to the environment. In this study, the adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} has been studied in order to compare the ability of Nano-Clays and Clays separated from Different Soils in Retention of Some Heavy Metals.

Materials and Methods: Twelve samples taken from 5 pedons with different clay mineralogy in three regions around the city of Karaj were measured. After the removing organic material, the soluble salts, carbonates and iron oxides from the soils, pure clays were treated by x-ray diffractive device and diffractions were interpreted. Clays and nano-clays were purified and measured retention of cadmium and lead in solutions with different concentrations, 0, 1.6, 8.3, 16.6 and 33.3 ppm, at constant pH. The aim of this research is to evaluation of the effect of soil components particularly clay and nano Clay on the absorption of heavy metal at constant pH. Therefore, we studied absorption amount of lead and cadmium by the clay and natural nanoclay soils after removing cement and separating using standard methods, at pH 6.

Results: The soils were classified in two groups of Aridisol and Andisol. The current study showed that the bulk of soil mineralogy consist of combination of illitic, chloritic, smectite and hydroxy inter layer minerals. Also the results showed that the heavy metals retention of soils depend on the different types of element. In all Andic and non-Andic samples, the retention capability showed significant enrichment with increasing heavy metals concentrations. But the trends of retention in nano-clays showed a steeper slope in comparison with clays.

Conclusion: Cadmium absorption of the samples (nano-clays and clays) stopped at 8.3 mg/lit, but lead absorption. But lead absorption at studied concentration was increased by increasing trend. The results indicated that in the most samples derived from non-Andic soils their absorption trend was as ($Pb > Cd$) and in the Andic soils it was ($Pb > Cd$).

Keywords: Allophane, Andic properties, Cd retention, Clay mineralogy, Pb retention

* Corresponding Author; Email: mmonajjem@alumni.ut.ac.ir

