

آزادسازی فلزات سنگین از اجزای مختلف رسوبات غنی شده در ستون آبشویی

حامد ارفع نیا^{۱*}، فرخ اسدزاده^۲

۱. کارشناس ارشد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا

۲. استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۵ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۹/۲۹)

چکیده

سنجش فراهمی و تحرک فلزات سنگین به منظور فهم رفتار این فلزات در رسوبات و جلوگیری از پتانسیل خطرات زیست محیطی آن‌ها ضروری است. آزمایش ستون آبشویی روی چهار نمونه رسوب با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوت غنی شده با نمک فلزات روی، کادمیوم، نیکل، مس و سرب برای تعیین میزان تحرک و چگونگی توزیع فلزات انجام شد. نتایج عصاره‌گیری متوالی رسوبات غنی شده نشان داد که جزء عمده روی، نیکل و مس در جزء باقی مانده و اجزای عمده کادمیوم، جزء تبادلی و معدنی است. درباره سرب در رسوبات غنی شده جزء باقی مانده و معدنی بیشترین سهم را داشت. در رسوب ۱ آب مقطر توانسته کادمیوم، روی و نیکل بیشتری را نسبت به مس و سرب متحرک سازد. در رسوبات رسی ۳ و ۴ آب مقطر سرب و مس بیشتری نسبت به کادمیوم، روی و نیکل متحرک ساخت. مس و سرب کمتر تحت تأثیر نوسانات pH آب منفذی قرار گرفتند. آزادسازی مس و سرب در رسوب ۴ از جزء آلی معنادار بود. بر اساس درصد نسبی در جزء تبادلی در رسوب ۱ غنی شده ترتیب تحرک فلزات قبل و بعد از آبشویی به صورت زیر بود که $Cd > Ni = Zn > Pb > Cu$ ، که نشان دهنده امکان تحرک کادمیوم در pH های اسیدی است. در بین ویژگی‌های رسوبات pH در آب منفذی، به طور مستقیم و غیرمستقیم بر کلیه فرایندهای شیمیایی و به دنبال آن بر رفتار فلزات سنگین در رسوبات تأثیرگذار است. روش غنی سازی و آبشویی روشی مناسب برای ارزیابی خطرات زیست محیطی فلزات سنگین است.

کلیدواژه‌گان: رسوب، فلزات سنگین، غنی سازی، آزادسازی.

۱. مقدمه

(Tessier et al., 1979; Sposito et al., 1983) آبشویی (Schreibber et al., 2005) و غنی‌سازی (Simpson et al., 2004; King et al., 2006;) و Gupta (Hutchins et al., 2007) اشاره کرد. همکارانش (1996) بیان کردند که روش‌های آبشویی و عصاره‌گیری می‌تواند به‌منظور ارزیابی بخشی از فلزات سنگین که متحرک است و در نتیجه پتانسیل آلاینده‌گی دارد، مفید باشد. بعضی از رسوبات ظرفیت کمی نسبت به جذب و نگهداشت فلزات سنگین دارند در نتیجه غلظت فلزات در آب منفذی آن‌ها زیاد است. البته باید خاطر نشان کرد که نوع فلز نیز از عوامل اصلی تأثیرگذار بر فعالیت آن در آب منفذی رسوبات است. برای نمونه پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد که مس به دلیل قابلیت اتصال قوی‌تر با اجزای رسوبات فعالیت کمتری نسبت به روی در آب منفذی دارد (Phyllips et al., 2004). Fengxiang & Banin (1997) با مطالعه تغییر شکل‌های فلزات سنگین اضافه‌شده به‌صورت نمک‌های محلول در خاک‌های اشباع‌شده بیان کردند که توزیع فلزات سنگین بستگی به نوع فلز، ویژگی‌های خاک و سطح فلزات اضافه‌شده به خاک‌ها دارد به‌طوری‌که در سطوح بالای فلزات سنگین، فلزات از اجزای تبادلی و کربناتی به اجزای آلی و اکسیدهای قابل احیا تبدیل می‌شوند.

بررسی منابع نشان می‌دهد که به‌رغم اهمیت و نقش رسوبات در نگهداشت فلزات سنگین و چگونگی آزادسازی آنها در محیط‌های آبی، مطالعات بسیار اندکی در زمینه نقش اجزای مختلف رسوبات در کنترل آزادسازی این منابع آلاینده صورت گرفته است. از این‌رو با توجه به اهمیت جزءبندی فلزات سنگین در محیط‌های رسوبی، پژوهش حاضر با هدف بررسی چگونگی توزیع فلزات سنگین Zn، Cd، Ni، Cu و Pb در شکل‌های مختلف در نمونه‌های رسوبات رودخانه‌ای صورت گرفته و طی آن نمونه‌های غنی‌شده رسوب توسط فلزات سنگین تحت شرایط آبشویی در ستون‌های آبشویی قرار گرفته و تغییرات شکل‌های مختلف آنها مطالعه شده است.

ارزیابی تحرک، سمیت و زیست‌فراهمی فلزات سنگین گامی اساسی در شناسایی خطر آلودگی محیط‌های آبی به فلزات پیوندیافته با رسوبات به‌شمار می‌رود (Chapman et al., 1998). سمیت و زیست‌فراهمی فلزات به‌شدت وابسته به توزیع آن‌ها در اجزای گوناگون آب و رسوبات است. ارزیابی تأثیرات نامطلوب فلزات در محیط‌های پویایی همچون رودخانه‌ها، به دلیل تغییر مداوم عوامل کنترل‌کننده جزءبندی فلزات شامل سرعت جریان، قدرت یونی، میزان اکسیژن محلول در آب و pH مشکلات فراوانی دارد. پویایی این عوامل از طریق برهم‌کنش‌های فلز- ذرات رسوب، شامل: جذب- دفع و رسوب- انحلال می‌توانند بر تحرک (Turner et al., 2004) و سمیت (Riba et al., 2004) فلزات در رسوبات مؤثر باشند.

بررسی شیمی رسوبات می‌تواند کمک شایانی در تفسیر صحیح داده‌های آزمون سمیت رسوبات، کند (Simpson & Batley, 2003). در این زمینه معیارهای متفاوتی برای انتخاب آزمون سمیت رسوبات به فلزات سنگین وجود دارد که از آن جمله می‌توان به زیست‌فراهمی این فلزات برای موجودات، فاکتور غیرزیستی (شوری و اندازه ذرات) و اهمیت اکولوژیکی آنها اشاره کرد. رسوبات طبیعی رودخانه‌ها به‌طور طبیعی می‌توانند به پساب‌های غیرآلی و یا ترکیبی از پساب‌های آلی و غیرآلی آلوده باشند. با وجود این، استفاده از روش‌های آزمایشگاهی و غنی‌سازی مصنوعی رسوبات با فلزات سنگین و مطالعه رفتار آزادسازی آن‌ها از روش‌های رایج به‌منظور تعیین پتانسیل آلاینده‌گی این فلزات محسوب می‌شود (ASTM 1994; USEPA 2001; Batley et al., 2002). بررسی منابع نشان می‌دهد که ارزیابی تحرک و زیست‌فراهمی فلزات در اجزای مختلف به روش‌های گوناگونی قابل بررسی است که از جمله می‌توان به روش‌های عصاره‌گیری ساده (Lindsay & Norvell, 1987; Tack & Verloo, 1996)، عصاره‌گیری متوالی (Stover et al., 1976)

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی

نمونه‌های رسوب

در این پژوهش از ۴ نمونه رسوب رودخانه‌ای استفاده شده است. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های رسوب پس از خشک شدن در دمای آزمایشگاه و عبور از الک با قطر ۲ میلی‌متر تعیین شد. بافت نمونه‌های رسوب به روش هیدرومتری (Bauyco, 1962)، pH و قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره ۱:۵ آب به رسوب (Thomas, 1996)، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون برگشتی با NaOH (Sims, 1996)، ماده آلی به روش والکی-بلک (Rowell, 1994) و ظرفیت تبادل کاتیونی از طریق عصاره‌گیری با استات آمونیوم اندازه‌گیری شد (Rowell, 1994).

۲.۲. غنی‌سازی رسوبات با فلزات سنگین

نمونه‌های رسوب با فلزات سنگین به میزان ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم روی و سرب به ترتیب از نمک‌های $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و $Pb(NO_3)_2$ ، ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم نیکل و مس به ترتیب از نمک‌های $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیوم از نمک $Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ غنی شدند. رسوبات غنی شده به همراه نمونه‌های شاهد (بدون آلودگی به فلزات سنگین) به مدت یک هفته در رطوبت ظرفیت زراعی در دمای آزمایشگاه نگهداری شد.

۳.۲. ستون‌های آبشویی

آبشویی رسوبات غنی شده با عناصر سنگین به کمک ستون‌های آبشویی در شرایط اشباع انجام شد. جنس ستون‌های آبشویی پیرکس و قطر داخلی آن‌ها ۴/۸ سانتی‌متر است. این ستون‌ها با نمونه‌های رسوب تا ارتفاع ۱۰ سانتی‌متری پر و آبشویی آنها با استفاده از بار آبی ثابت ۵ سانتی‌متری صورت گرفت. برای توزیع یکنواخت آب روی ستون‌ها، کاغذ صافی واتمن ۴۲ در بالای ستون قرار گرفت. ستون‌های غنی شده

به میزان ۲۰ حجم آب منفذی و ستون‌های شاهد به میزان ۱۰ حجم آب منفذی هر یک در دو تکرار آبشویی شدند. میزان آب منفذی هر ستون با در دست بودن چگالی حقیقی و ظاهری آن محاسبه شد. پس از اتمام آبشویی، نمونه‌های رسوب از ستون‌ها تخلیه و در معرض هوا خشک شد.

۴.۲. ستون‌های آبشویی

جزءبندی فلزات سنگین در نمونه‌های رسوب در سه حالت شاهد (قبل از غنی شدن)، غنی شده و پس از اتمام آبشویی انجام شد. برای این کار از روش پیشنهاد شده توسط Sposito و همکارانش (1983) استفاده شد. در این روش با کاربرد متوالی عصاره‌گیرهای مختلف، مقدار کل فلز سنگین به چهار جزء تبادل، آلی، معدنی و باقی مانده تقسیم می‌شود. جزئیات مربوط به این روش در جدول ۱ ارائه شده است. مطابق این روش مقدار نمونه رسوب استفاده شده برابر با ۲ گرم و حجم عصاره‌گیر در هر مرحله ۲۵ میلی‌لیتر است. در هر مرحله، جداسازی عصاره از نمونه به منظور قرائت غلظت فلز سنگین، با کمک دستگاه سانترفیوژ با سرعت ۳ هزار دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه انجام شد.

۳. نتایج

۱.۳. ویژگی شیمیایی و فیزیکی نمونه‌های

رسوب

برخی از ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی رسوبات مطالعه شده در جدول ۲ آورده شده است. رسوبات ۱ و ۲ بافت سبک با سهم قابل ملاحظه شن و سیلت دارند و رسوبات ۳ و ۴ بافت سنگین و رسی دارند. بررسی اجمالی اطلاعات ارائه شده در جدول ۲ نشان می‌دهد که از نظر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بین نمونه‌های رسوب اختلاف قابل توجهی وجود دارد. مقدار رس در نمونه‌ها ۴۱۰- $g\ kg^{-1}$ بود که نشان از تغییرات بسیار زیاد بین نمونه‌ها دارد. تغییرات ماده آلی (OM) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به ترتیب بین ۱/۷۲ تا

کربنات کلسیم معادل مشاهده نشد ولی در رسوبات ۳ و ۴ به ترتیب مقدار کربنات کلسیم معادل (CaCO₃) ۴۸/۱۰ و ۱۱۰/۵۰ g kg⁻¹ بود. در رسوبات ۱ و ۲ میانگین هدایت الکتریکی (EC) و pH رسوبات به ترتیب ۷/۴۸ (۶/۶-۷/۹۱) و ۰/۵۲۵ dS.m⁻¹ (۰/۴۶-۱/۷۷) بودند. در رسوبات ۱ و ۲

جدول ۱. مراحل عصاره‌گیری متوالی فلزات در نمونه‌های رسوب

مرحله	جزء فلز سنگین	عصاره‌گیر	غلظت عصاره‌گیر (مولار)	مدت زمان تکان دادن* (ساعت)
۱	تبادلی	KNO ₃	۰/۵	۱۶
۲	آلی	NaOH	۰/۵	۱۶
۳	معدنی	EDTA	۰/۰۵	۶
۴	باقی مانده	HNO ₃	۴	-**

* تکان دادن با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه و در دمای آزمایشگاه انجام شده است.
** نمونه‌ها به مدت ۱۶ ساعت در حمام آب داغ قرار داده شدند.

جدول ۲. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های رسوب

نمونه رسوب	CEC cmol.kg ⁻¹	EC dSm ⁻¹	pH	OM	شن gkg ⁻¹	سیلت gkg ⁻¹	رس gkg ⁻¹	CaCO ₃
۱	۱۱/۲۰	۰/۰۴	۶/۶۰	۲/۹۷	۵۹۰	۳۴۰	۷۰	۰/۰۰
۲	۱۰/۳۰	۰/۰۸	۷/۹۱	۱/۷۲	۷۱۰	۲۴۰	۵۰	۰/۰۰
۳	۳۱/۰۰	۰/۱۹	۷/۸۲	۳۲/۲۰	۱۵۰	۴۴۰	۴۱۰	۴۸/۱۰
۴	۲۵/۲۰	۱/۷۷	۷/۵۹	۲۲/۵۰	۱۷۰	۴۶۰	۳۷۰	۱۱۰/۵۰

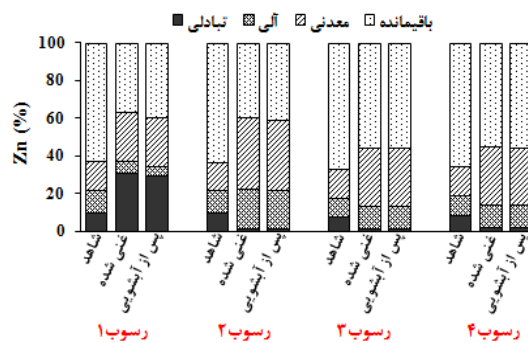
۲.۳. روی

نتایج جزءبندی روی در رسوبات غنی شده و بعد از آبشویی در شکل ۱-الف ملاحظه می‌شود. چگونگی توزیع فلزات سنگین در اجزای مختلف رسوبات، قبل از آبشویی در رسوبات متفاوت است. در رسوب ۱ ترتیب تثبیت روی در نمونه غنی شده به صورت: باقی مانده (۳۶/۶۱ درصد) < تبادلی (۳۰/۸۰ درصد) < معدنی (۲۶/۱۲ درصد) < آلی (۱/۶۶ درصد) است. این روند به یکباره در رسوب ۲ که از نظر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی به غیر از pH مشابه به رسوب ۱ است تغییر یافته و سهم جزء تبادلی به شدت افت و ترتیب به صورت: باقی مانده (۳۹/۶۹ درصد) < معدنی (۳۷/۵۶ درصد) < آلی (۲۱/۰۹ درصد) < تبادلی (۱/۶۶ درصد) تغییر کرده است. نکته دیگر اینکه ترتیب و سهم جزءهای مختلف در تثبیت روی در رسوب شنی ۲ تقریباً مشابه رسوبات رسی نظیر رسوب ۳ و ۴ است، به طوری که سهم اجزای روی در رسوب ۳ نیز به ترتیب زیر بوده

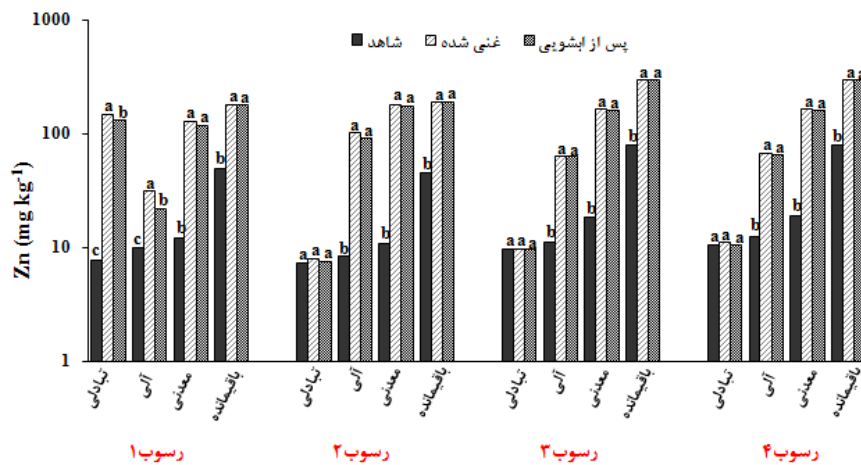
باقی مانده (۵۵/۴۸ درصد) < معدنی (۳۰/۷۳ درصد) < آلی (۱۱/۹۶ درصد) < تبادلی (۱/۸۳ درصد) و در رسوب (۴) به صورت: باقی مانده (۵۵/۱۸ درصد) < معدنی (۳۰/۴۱ درصد) < آلی (۱۲/۳۶ درصد) < تبادلی (۲/۰۶ درصد) است.

نتایج مربوط به تغییرات هر یک از اجزای فلزات سنگین در سه حالت شاهد (قبل از غنی شدن)، غنی شده و پس از اتمام آبشویی به همراه مقایسه آماری آنها که با استفاده از آزمون دانکن (سطح احتمال ۵ درصد) صورت گرفته است در شکل ۱ ب ارائه شده است در این شکل حروف متفاوت در اجزای مختلف هر رسوب، نشان دهنده اختلاف معنادار آن جزء در هر یک از سه حالت بالاست. همان گونه که در این شکل قابل مشاهده است؛ پس از اتمام آبشویی، آزادسازی معناداری از جزءهای تبادلی و آلی روی در رسوب ۱ مشاهده شد. میل ترکیبی متفاوت رسوبات نسبت به فلزات سنگین نشان دهنده متفاوت بودن مکان‌های اتصال فلزات است.

الف



ب

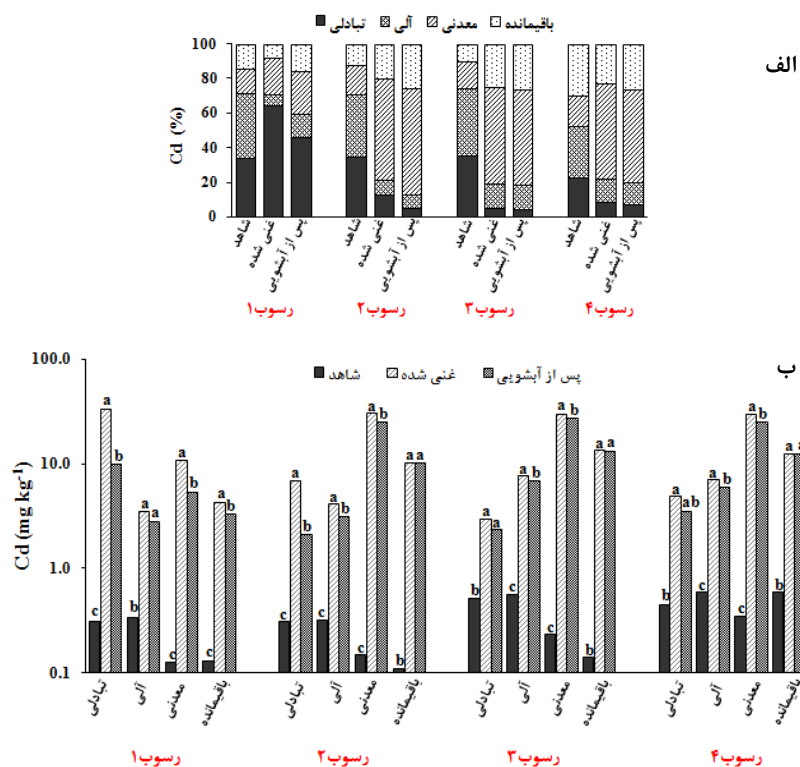


شکل ۱. درصد توزیع روی در اجزای مختلف رسوبات شاهد، غنی شده و پس از آبشویی (الف) و چگونگی آزادسازی روی از اجزای مختلف رسوبات (ب)

۳.۳. کادمیوم

نتایج جزءبندی کادمیوم قبل و بعد از آبشویی در تیمار غنی شده و شاهد در شکل ۲-الف ملاحظه می شود. در رسوب ۱ ترتیب تثبیت کادمیوم در نمونه غنی شده به صورت: تبادل (۶۴/۵۲ درصد) < معدنی (۲۰/۵۶ درصد) < باقی مانده (۸/۲۴ درصد) < آلی (۶/۶۸ درصد) است. در رسوب ۲ با وجود تشابه ویژگی های فیزیکی و شیمیایی آن (غیر از pH) با رسوب ۱ ترتیب تثبیت کادمیوم در نمونه غنی شده به صورت: معدنی (۵۸/۶۸ درصد) < باقی مانده (۲۰/۰۳ درصد) < تبادل (۱۳/۲۰ درصد) < آلی (۸/۰۹ درصد) است. روند مشابه رسوب ۲ برای رسوبات ۳ و ۴ نیز مشاهده شد. نکته قابل اشاره نبود تفاوت در روند توزیع کادمیوم اضافه شده در بخش مختلف رسوبات در

نمونه های رسی ۳ و ۴ و شنی ۲ است که این موضوع نشان دهنده سهم ناچیز خصوصیات فیزیکی در تثبیت کادمیوم در این سه نمونه رسوب است. آزادسازی کادمیوم از تمام اجزای رسوب ۱ غیر از بخش آلی معنادار بود. معنادار بودن آزادسازی کادمیوم از بخش باقی مانده نشان از تمایل کم این فلز به پیوند با بخش های با انرژی پیوند قوی است. در رسوب ۲ آزادسازی کادمیوم از جزء های تبادل، آلی و معدنی معنادار بود. در رسوب ۳ آزادسازی از جزء های آلی و معدنی معنادار بود و از جزء تبادل معنادار نبود (شکل ۲ ب). در رسوب ۴ آزادسازی از جزء های تبادل، آلی و معدنی معنادار بود. کادمیوم در مقایسه با روی تحرک بسیار زیادی در نمونه های رسوب در ستون آبشویی داشت.

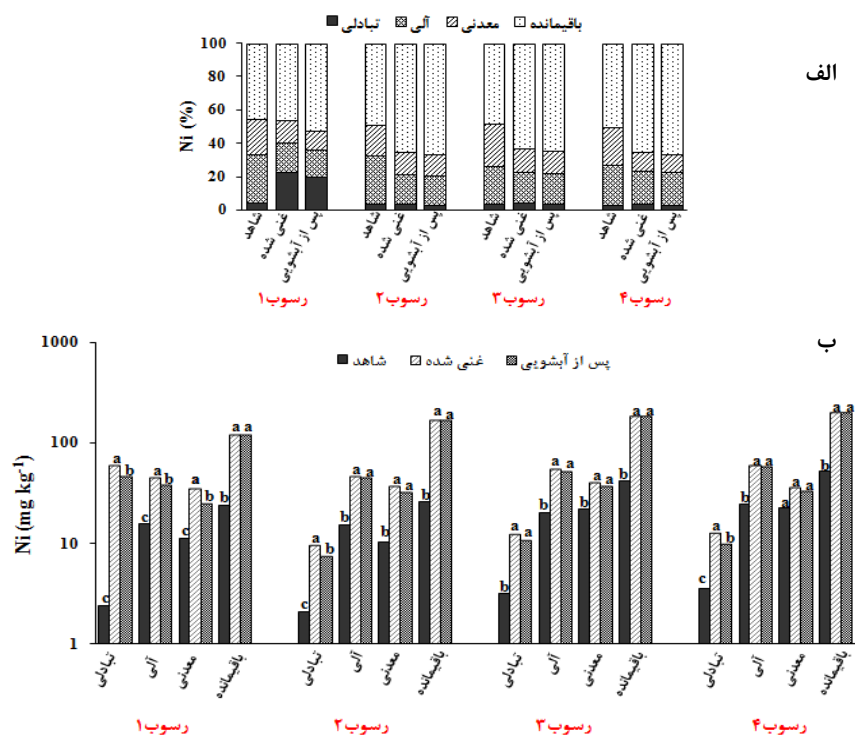


شکل ۲. درصد توزیع کادمیوم در اجزای مختلف رسوبات شاهد، غنی شده و پس از آبلشویی (الف) و چگونگی آزادسازی کادمیوم از اجزای مختلف رسوبات (ب)

بازی بودن واکنش رسوبات در ترتیب توزیع نیکل دارد. در رسوب ۳ ترتیب تثبیت نیکل در نمونه غنی شده به صورت: باقی مانده (۶۲/۷۸ درصد) < آلی (۱۹/۰۱ درصد) < معدنی (۱۳/۹۷ درصد) < تبادلنی (۴/۲۵ درصد) است. در رسوب ۴ ترتیب تثبیت نیکل در نمونه غنی شده به صورت: باقی مانده (۶۴/۸۳ درصد) < آلی (۱۹/۳۴ درصد) < معدنی (۱۱/۶۴ درصد) < تبادلنی (۴/۱۹ درصد) است که نشان از قدرت پیوند قوی نیکل با جزءهای با انرژی پیوند زیاد است. آزادسازی نیکل از اجزای تبادلنی و آلی از رسوب ۱ و تبادلنی از رسوب ۲ معنادار بود (شکل ۳ ب). روند آزادسازی و تثبیت نیکل تقریباً مشابه روی بود. ولی نسبت به کادمیوم تحرک کمتری در ستون آبلشویی داشت.

۴.۳. نیکل

نتایج توزیع نیکل در اجزای مختلف رسوبات قبل و بعد آبلشویی و همچنین نمونه شاهد در شکل ۳-الف مشاهده می شود. در رسوب ۱ ترتیب تثبیت نیکل در نمونه غنی شده به صورت: باقی مانده (۴۶/۰۵ درصد) < تبادلنی (۲۳/۰۷ درصد) < آلی (۱۷/۳۲ درصد) < معدنی (۱۳/۵۵ درصد) است. در رسوب ۲ همانند روی و کادمیوم ترتیب تثبیت نیکل در نمونه غنی شده به یکباره با افزایش pH تغییر می کند و به ترتیب: باقی مانده (۶۴/۷۷ درصد) < آلی (۲۳/۰۷ درصد) < معدنی (۱۷/۳۲ درصد) < تبادلنی (۱۳/۵۵ درصد) توزیع می شود. چرخش آشکار در ترتیب توزیع نیکل در اجزای مختلف با افزایش pH و توزیع شدن نیکل در اجزا با انرژی پیوند قوی تر نشان از اهمیت اسیدی یا



شکل ۳. درصد توزیع نیکل در اجزای مختلف رسوبات شاهد، غنی شده و پس از آبشویی (الف) و چگونگی آزادسازی نیکل از اجزای مختلف رسوبات (ب)

درصد) است. رسوب ۴ ترتیب تثبیت مس در نمونه غنی شده به صورت: باقی مانده (۵۹/۴۷ درصد) < آلی (۳۱/۲۵ درصد) < معدنی (۷/۱۹ درصد) < تبادل‌پذیر (۲/۰۸ درصد) است. آزادسازی مس فقط از بخش تبادل‌پذیر و آلی از رسوب ۴ معنادار بود (شکل ۴ ب). Temminghoff و همکارانش (۱۹۹۷) گزارش کردند که مس به صورت کمپلکس آلی در pH های زیاد شسته می شود.

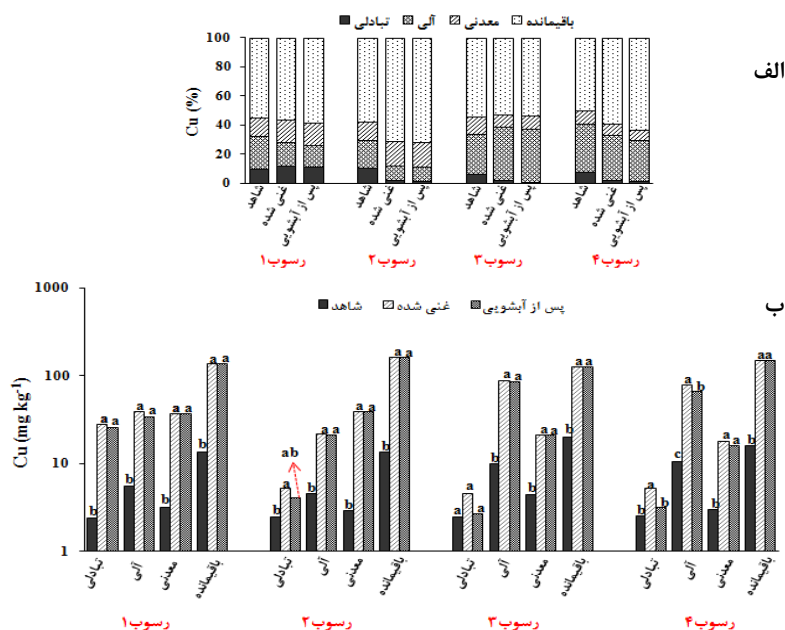
۶.۳. سرب

در رسوب ۱ ترتیب تثبیت سرب در نمونه غنی شده به صورت: معدنی (۴۲/۲۸ درصد) < باقی مانده (۳۶/۷۸ درصد) < تبادل‌پذیر (۱۱/۰۲ درصد) < آلی (۹/۹۲ درصد) است. در رسوب ۲ ترتیب تثبیت سرب در نمونه غنی شده به صورت: معدنی (۴۶/۷۲ درصد) < باقی مانده (۳۶/۷۳ درصد) < آلی (۹/۷۲ درصد) < تبادل‌پذیر (۶/۸۳ درصد) است در رسوب ۳ ترتیب تثبیت سرب در نمونه غنی شده به صورت:

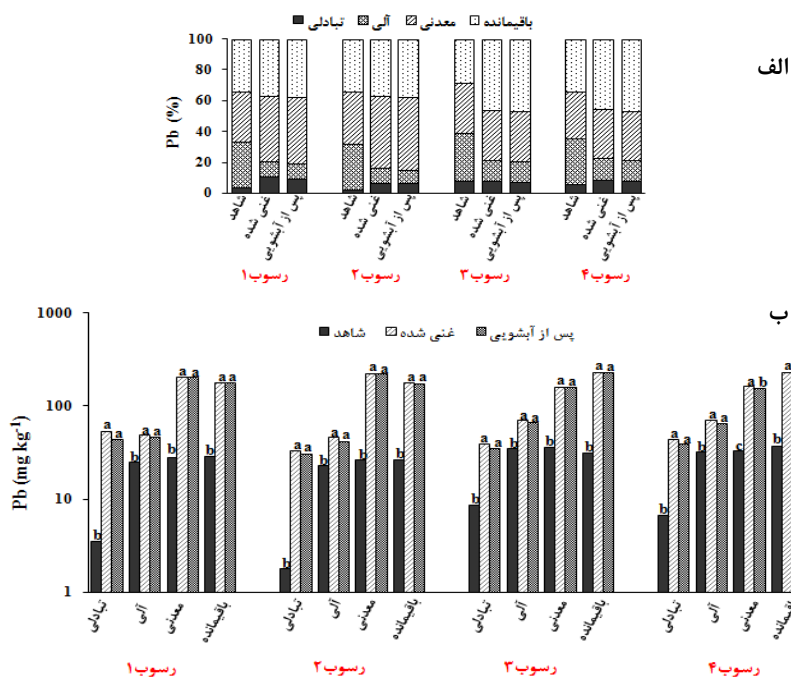
۵.۳. مس

نتایج جزءبندی مس قبل و بعد از آبشویی در رسوبات غنی شده و شاهد در شکل ۴-الف ملاحظه می شود. در رسوب ۱ ترتیب تثبیت مس در نمونه غنی شده به صورت: باقی مانده (۵۶/۶۲ درصد) < آلی (۱۶/۱۶ درصد) < معدنی (۱۷/۳۲ درصد) < تبادل‌پذیر (۱۱/۷۹ درصد) است. برخلاف روی، کادمیوم و نیکل مس کمتر تحت تأثیر واکنش اسیدی رسوب ۱ قرار گرفته بود که این می تواند مربوط به کمترین بودن pH بیشترین جذب مس نسبت به فلزاتی همچون روی و کادمیوم باشد که در pH واکنش هیدرولیز مس بهتر رخ می دهد (McKenzie, 1980). در رسوب ۲ ترتیب تثبیت مس در نمونه غنی شده به صورت: باقی مانده (۷۰/۹۴ درصد) < معدنی (۱۷/۲۹ درصد) < آلی (۹/۵۱ درصد) < تبادل‌پذیر (۲/۲۹ درصد) است. در رسوب ۳ ترتیب تثبیت مس در نمونه غنی شده به صورت: باقی مانده (۵۲/۷۳ درصد) < آلی (۳۶/۵۵ درصد) < معدنی (۸/۸۳ درصد) < تبادل‌پذیر (۱/۸۹ درصد)

باقی مانده (۴۶/۱۶ درصد) < معدنی (۳۲/۰۶ درصد) < آلی (۱۳/۸۲ درصد) < تبادل‌پذیر (۸/۷۴ درصد) است. آزادسازی سرب فقط از بخش آلی در رسوب ۴ معنادار بود و در نمونه‌های رسوب دیگر آزادسازی معناداری مشاهده نشد.



شکل ۴. درصد توزیع مس در اجزای مختلف رسوبات شاهد، غنی شده و پس از آبشویی (الف) و چگونگی آزادسازی مس از اجزای مختلف رسوبات (ب)



شکل ۵. درصد توزیع سرب در اجزای مختلف رسوبات شاهد، غنی شده و پس از آبشویی (الف) و چگونگی آزادسازی سرب از اجزای مختلف رسوبات (ب)

۴. بحث و نتیجه گیری

کم بودن pH موجب کاهش جذب روی در سطوح کلوئیدی و افزایش انحلال کانی‌های کنترل کننده روی محلول در رسوب ۱ شده است. زیاد بودن سهم جزء تبادل در این نمونه نسبت به جزء معدنی و آلی بیشتر به اسیدی بودن واکنش اولیه این رسوب برمی گردد. با وجود زیاد بودن سهم روی در جزء تبادل در رسوب ۱ باز هم بخش باقی مانده سهم قابل ملاحظه‌ای در غیرمتحرک سازی روی دارد. واکنش بازی رسوب ۲ و کاهش حلالیت کانی‌های کنترل کننده روی از یک طرف و افزایش جذب روی با افزایش pH از طرف دیگر، موجب کاهش سهم بخش تبادل شده است. وجود کربنات کلسیم در مقایسه با دو نمونه رسوب شنی از طرفی و داشتن بیشترین میزان مواد آلی و رس زیاد از طرف دیگر موجب افزایش قدرت بافرینگ این نمونه و توزیع روی در اجزای غیرمتحرک شده است. رسوب‌های ۳ و ۴ به دلیل اینکه رس و ماده آلی زیاد دارند، سطح ویژه زیادی دارند و در نتیجه مکان‌های اتصال بیشتری نسبت به رسوبات دیگر دارند و به همین دلیل ظرفیت نگهداری زیادی را برای روی از خود نشان دادند. جالب توجه اینجاست که اختلاف معناداری بین مقدار روی در رسوب غنی شده و بعد از آبشویی در بخش تبادل در سه رسوب ۲، ۳، و ۴ با نمونه شاهد نیز مشاهده نشد که نشان دهنده اهمیت pH در تثبیت روی در نمونه‌های رسوب غنی شده و شاید مربوط به مداخله بیشتر واکنش رسوب در نمونه‌های رسوب با واکنش بازی باشد. در رسوبات یک محدوده pH کنترل کننده حلالیت فلزات سنگین وجود دارد که وقتی pH در محدوده $Zn > Pb > Cu > Ni > Cd$ کاهش می‌یابد (Valerie et al., 2004).

درباره کادمیوم کم بودن pH، کمبود مکان‌های جذب اختصاصی، میل ترکیبی کم کادمیوم به علت ثابت هیدرولیز بالا و تشکیل کمپلکس‌های معدنی پایدار در محلول را می‌توان از دلایل عمده

زیست‌فراهمی زیاد کادمیوم در رسوب ۱ عنوان کرد. سهم زیاد بخش معدنی یا کربناتی در تثبیت کادمیوم رسوبات در واقع به دلیل نزدیکی شعاع یونی کلسیم و کادمیوم (کلسیم ۰/۹۹ آنگسترم و کادمیوم ۰/۹۷ آنگسترم) که برای تشکیل رسوب هم‌زمان کادمیوم با کربنات‌ها و آمیخته شدن در شبکه بلوری کلسیت که یک ترکیبی با فرمول $Cd_aCa_{1-a}CO_3$ مناسب است (Ianni et al., 2000; Korfali et al., 2004). اولین ثابت هیدرولیز کادمیوم (۱/۱۰) و درجه نرمی کادمیوم (۲/۳۴) است (Baes & Mesmer., 1976). از روی این دو معیار می‌توان میل ترکیبی فلزات گوناگون را محاسبه کرد و بر اساس اعداد گزارش شده کادمیوم ثابت هیدرولیز اولیه زیاد و درجه نرمی کمی نسبت به فلزات دیگر دارد.

درباره نیکل pH کم سهم جزء محلول و تبدالی را افزایش می‌دهد. ثابت هیدرولیز زیاد نیکل نیز از جذب شدن مناسب این عنصر جلوگیری می‌کند و از طرف دیگر pH کم موجب کاهش بارهای منفی وابسته به pH می‌شود و در نتیجه ظرفیت تبادل کاتیونی کانی‌ها که نقش زیادی در جذب نیکل دارند را کاهش می‌دهد. (Fengxiang & Banin, 1997) بیان کردند که توزیع مجدد فلزات اضافه شده به جزء بندی فلزات سنگین خاک کنترل (شاهد)، میزان فلزات اضافه شده، نوع فلز، خصوصیات خاک و زمان بستگی دارد. در غلظت‌های کم فلزات سنگین مشابه خاک شاهد توزیع مجدد می‌شوند و در غلظت‌های زیاد برگشت به حالت تعادل مشکل است. معنادار نبودن آزادسازی نیکل از رسوبات رسی نشان دهنده قدرت بافرینگ زیاد نمونه‌های رسی است که نوسانات زیاد pH را در آب منفذی تعدیل و شرایط را برای جذب این عنصر فراهم می‌کند. شوری نسبتاً زیاد نمونه ۴ می‌تواند سبب هم‌آوری ذرات کلوئیدی به خصوص ماده آلی شود و آبشویی نیکل در جزء آلی را کاهش دهد.

مس در مقایسه با فلزاتی همچون روی، کادمیوم و نیکل که در رسوب ۱ به شدت تحت تأثیر pH بودند کمتر اثرپذیر بود. He و همکارانش

منتوریلونایت و ورمی کولایت است و این بخش در نمونه‌های غنی‌شده مسئول ۴۳ درصد تا ۶۲ درصد از غیرمتحرک‌سازی سرب بود.

کادمیوم با وجود مقدار کم غنی‌سازی متحرک‌ترین فلز در بین فلزات مطالعه‌شده بود. به طوری که در ستون‌های شنی و رسی بیشترین آزادسازی را از اجزای مختلف از خود نشان داد. آزادسازی معنادار دو فلز مس و سرب که میل ترکیبی زیادی را به اجزای جذب‌کننده دارند از رسوبات ۴ و عدم تأثیرپذیری این دو عنصر از نوسانات pH نشان‌دهنده این موضوع است که فلزات همیشه در ستون‌های آبشویی با قدرت بافرینگ زیاد غیرمتحرک نمی‌شوند. اتصال منافذ در ستون‌های رسی به مراتب بیشتر از ستون‌های شنی است. رفتار روی، نیکل و کادمیوم مشابه یکدیگر بود و این فلزات به شدت تحت تأثیر pH رسوبات است. آزادسازی فلزات سنگین از اجزای مختلف در برخی مواقع از اجزا با انرژی پیوند زیاد معنادار و در اجزای سهل‌الوصل مانند تبادل غیرمعنادار بود. پس در نتیجه روش عصاره‌گیری متوالی در رسوبات غنی‌شده و بعد از آبشویی می‌تواند روشی مناسب برای تعیین میزان تحرک فلزات سنگین به‌شمار رود. میزان تأثیرپذیری رسوبات به غنی‌سازی فلزات سنگین به ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی رسوب و نوع فلز بستگی دارد. بنابراین، مشاهده می‌شود که در رسوب ۱ شرایط ویژگی شیمیایی مانند pH و فلزی با زیست‌فراهمی زیاد مانند کادمیوم با یک هم‌افزایی سبب تحرک زیاد کادمیوم شده است که این اثر درباره نیکل و روی به مراتب کمتر و درباره سرب و مس بی‌اثر بود.

(2006) گزارش کردند که بیشترین آبشویی مس در خاک‌های شنی از جزءهای تبدالی و مواد آلی صورت گرفته است که به ترتیب ۹۱ درصد و ۴ درصد از کل مس آزادشده را شامل می‌شد. نتایج مطالعات مختلف نیز نشان می‌دهد که مس بیشتر در جزء آلی و باقی‌مانده توزیع شده (Harrison *et al.*, 1981) و در خاک‌های غنی‌شده با فلزات سنگین نیز بخش زیادی از مس در همین اجزا قرار می‌گیرد (Jalali & Khanlari, 2008). ماده آلی به منزله یک کمپلکس‌کننده قوی فلزات سنگین به حساب می‌آید و در مطالعه حاضر رسوبات رسی ۳ و ۴ درصد بیشتری از مواد آلی دارند. معنادار بودن آزادسازی مس از جزء ماده آلی در رسوب ۴ نشان از اهمیت این جزء در آزادسازی مس است.

نرمی زیاد و ثابت هیدرولیز کم سرب (Baes & Mesmer, 1976) میل ترکیبی سرب برای اجزای مختلف رسوبات در میان فلزات سنگین را بسیار افزایش می‌دهد. در این زمینه بررسی هم‌دمای جذب رقابتی فلزات سنگین در خاک‌ها نشان می‌دهد که میل ترکیبی فلزات به ترتیب سرب < مس < نیکل < کادمیوم ~ روی است (Basta & Tabatabai, 1999). همان‌طور که ملاحظه می‌شود توزیع مجدد سرب در اجزای مختلف برای رسوبات شنی و سیلتی نسبت به رسوبات رسی متفاوت است. در خاک‌های با pH زیاد فرم غالب فلزات در محلول به صورت هیدرولیزشده است (Gomes *et al.*, 2001). پژوهش‌ها نشان می‌دهد که جزء اکسیدهای آهن نقش بسیار مهمی در جذب فلزات سنگین به خصوص سرب اضافه‌شده دارد (Sipos *et al.*, 2008) و جذب سرب به صورت تبدالی در نمونه‌هایی با درصد رس زیاد و رس‌های غالب

REFERENCES

- Baes, C.F., Mesmer, R.E., 1976. The hydrolysis of cations. Wiley, New York. 489 p.
- Basta, N.T., Tabatabai, M.A., 1992. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: III. Competitive adsorption. Soil Science. 153, 331-337.
- Bately, G.E., Burton, G.A., Chapman, P.M., Forbes, V.E., 2002. Uncertainties in sediment quality weight-of-evidence (WHO) assessments. Human and Ecological Risk Assessment. 8, 1517-1547.
- Bauycos, G. J., 1962. Hydrometer methods

- improved for making particle size of soils. *Agronomy Journal*. 56, 464-465.
5. Chapman, P.M., Wang, F., Janssen, C., Persson, G., Allen, H.E., 1998. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments binding and release bioavailability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 55, 2221-2243.
 6. Fengxiang, H., Banin, A., 1997. Long-term transformation and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils incubated: I under saturated conditions. *Water Air Soil Pollution*. 95, 399-423.
 7. Gomes, P.C., Fontes, M.P., Da Silva, A.G., Mendoca, E.S., Netto, A.R., 2001. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Science Society of America Journal*. 65, 1115-1121.
 8. Gupta, S.K., Vollmer, M.K., Krebs, R., 1996. The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *Science of the Total Environment*. 178, 11-20.
 9. He, Z.L., Zhang, M., Yang, X.E., Stoffella, P.J., 2006. Release behavior of copper and zinc from sandy soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70, 1699-1707.
 10. Hutchins, C.M., Teasdale, P.R., Lee, J., Simpson, S.L., 2007. The effect of manipulating sediment pH on the porewater chemistry of copper- and zinc-spiked sediments. *Chemosphere*. 69, 1089-1099.
 11. Ianni, C., Magi, E., Rivaro, P., Ruggieri, N., 2000. Trace metals in Adriatic coastal sediments: Distribution and speciation pattern. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 78, 73-92.
 12. King, C.K., Gale, S.A., Hyne, R.V., Stauber, J.L., Simpson, S.L., Hickey, C.W., 2006. Sensitivities of Australian and New Zealand amphipods to copper and zinc in waters and metal spiked sediments. *Chemosphere*. 63, 1466-1476.
 13. Korfali, S.L., Davies, B.E., 2004. Speciation of metals in sediment and water in a river underlain by limestone: Role of carbonate species for purification capacity of rivers. *Advances in Environmental Research*. 8, 599-612.
 14. LeClaire, J.P., Chang, A.C., Levesque, C.S., Sposito, G., 1984. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: IV. Correlation between zinc uptake and extracted soil zinc fractions. *Soil Science Society of America Journal*. 48, 509-513.
 15. Lindsay, W.L., Norvell, W.A., 1987. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*. 42, 421-428.
 16. McKenzie, R.M., 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research*, 18: 61-73.
 17. Phillips, I.R., Lamb, D.T., Hawker, D.W., Burton, E.D., 2004. Effects of pH and salinity on copper, lead, and zinc sorption rates in sediments from Moreton Bay, Australia. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 73, 1041-1048.
 18. Rowell, D.L., 1994. *Soil science: Methods and application*, Longman Group, Harlow. 345p.
 19. Schreiber, M., Otta, M., Fedotov, S.P., Wennrich, R., 2005. Dynamic studies on the mobility of trace elements in soil and sediment samples influenced by dumping of residues of the Mulde River region in 2002. *Chemosphere*. 61, 107-115.
 20. Simpson, S.L., Batley, G.E., 2003. Disturbances to metal partitioning during toxicity testing Fe(II)-rich estuarine porewaters and whole-sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 20, 2657-2661.
 21. Simpson, S.L., Angel, B.M., Jolley, D.F., 2004. Metal equilibration in laboratory-contaminated (spiked) sediments used for development of whole-sediment toxicity tests. *Chemosphere*. 54, 597-609.
 22. Sims, J.T., 1996. *Lime requirement methods of soil analysis. Parts: Chemical methods*. Madison, Wisconsin, USA. 491p.
 23. Sipos, P., Nemeth, T., Kis, V.K., Mohai, I., 2008. Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. *Chemosphere*. 73, 461-469.
 24. Sposito, G., Lund, J., Chang, A.C., 1983. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*. 46, 260-264.
 25. Stover, R.C., Sommers, L.E., Silveira, D.J.,

1976. Evaluation of metals in waste-water sludge. *Journal of Water Pollution Control Federation*. 48, 2165-2175.
26. Tack, F.M., Verloo, M.G., 1996. Impact of single reagent extraction of metals in a contaminated dredged sediment. *Science of the Total Environment*. 32, 29-36.
27. Tessier, A., Cambell, C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. 51, 844-885.
28. Temminghoff, E.J.M., VanderZee, S., deHann, F.A.M., 1997. Copper mobility in copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology*. 31, 1109-1115.
29. Thomas, G.W., 1996. Soil pH and soil acidity. In: Klute, A. (Ed), *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*. Madison, Wisconsin, USA. pp. 475-490.
30. Turner, A., Millward, G.E., Roux, S.M., 2004. Significance of oxides and particulate organic matter in controlling trace metal partitioning in a contaminated estuary. *Marine Chemistry*. 88, 179-192.
31. Valerie C., Rudy, S., Jiska, V., 2004. Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilization of trace metals from land-disposed dredged sediments. *Science of the Total Environment*. 333, 233-247.