



گروه خاکشناسی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد خاکشناسی

عنوان:

بررسی جذب و واجذب روی (Zn) به دو روش Batch و Flow Through در یک خاک شنی

اساتید راهنما

دکتر محمدرضا نیشابوری

دکتر شاهین اوستان

اساتید مشاور

دکتر فریبرز عباسی

دکتر عادل ریحانی تبار

پژوهشگر

حیب رمضانزاده

تقدیمی ناپیزی به

پدر و مادر فدارکاره

و برادران عزیزه

فهرست مطالب

۱	مقدمه
	فصل اول : بررسی منابع
۳	روی در خاک
۳	عوامل موثر بر تحرک روی
۵	جذب
۵	جذب سطحی
۶	تبادل یونی
۷	رسوب
۷	مدلهای جذب
۷	مدل ضریب توزیع ثابت
۸	مدل ضریب توزیع مشروط
۸	مدل ضریب توزیع پارامتری
۱۰	روشهای اندازه گیری K_d
۱۰	مقدمه
۱۰	روش Batch
۱۱	روش Batch درجا
۱۱	روش ستونی
۱۳	روش مدلسازی مزرعه
۱۳	روش K_{oc}
۱۳	عوامل موثر بر جذب در روش Batch
۱۳	نسبت خاک به محلول
۱۶	غلظت
۱۷	pH
۱۹	مزیتها و محدودیتهای روش batch و ستونی
۱۹	مزیت و محدودیتهای روش Batch
۲۱	مزیت و محدودیتهای روش ستونی
۲۲	مقایسه روشهای Batch و ستونی
۲۶	سینتیک جذب و واجذب
۲۶	مدل الویج ساده شده
۲۷	مدل پخشیدگی پارابولیک
۲۷	مدل دو ثابت یا تابع توانی
۲۷	مدل پخشیدگی لایه نازک

۲۸	مدل پخشیدگی در سطح
۲۹	مدل پخشیدگی ناهمگن
۳۰	مدلهای مرتبه صفر، یک، دو و سه
۳۱	مدلهای همدماهای جذب
۳۲	معادلات همدماهای جذبی در روش Batch
۳۳	مدل فروندلیچ
۳۳	مدل لانگ-مویر
۳۴	مدل لانگ مویر دو سطحی
۳۵	مدل تمکین
۳۶	مدل BET
۳۶	معادلات نظری جذب در روش ستونی
۳۶	تئوری انتقال در ستون
۴۰	مدل متحرک و غیر متحرک
۴۳	برآورد و تخمین پارامترهای معادلات CDE و MIM
۴۴	فصل دوم: مواد و روشها
۴۴	مقدمه
۴۴	خصوصیات فیزیکی و شیمیائی
۴۴	pH گل اشباع
۴۴	EC عصاره گل اشباع
۴۵	کربن آلی
۴۵	کربنات کلسیم معادل
۴۵	ظرفیت تبادل کاتیونی
۴۶	روی قابل استخراج با DTPA
۴۶	روی کل
۴۷	تعیین بافت خاک به روش هیدرومتر
	جذب و واجذب روی به روش Batch
۴۷	جذب روی به روش Batch
۴۷	تعیین زمان برقراری حالت تعادل جذب روی
۴۸	همدمای جذب روی به روش Batch
۴۸	واجذب روی
۴۸	تعیین زمان برقراری تعادل واجذب روی
۴۹	مقدار واجذب روی به روش Batch
۴۹	تعیین مقدار تری اتانول آمین لازم برای بافر کردن pH

۵۰	جذب و واجذب روی به روش ستونی
۵۰	تهیه ستونها
۵۱	پر کردن و اشباع کردن ستونها
۵۱	شست و شوی ستونها
۵۱	اندازه‌گیری هدایت هیدرولیکی اشباع
۵۲	جذب روی به روش ستونی
۵۲	پالسهای غلظت و تنظیم شدت جریان
۵۲	واجذب روی به روش ستونی
۵۲	زمان اعمال پالسهای غلظت
۵۳	منحنی رخنه
۵۳	نرم‌افزار HYDRUS-1D
۵۳	شرایط اولیه و مرزی
۵۴	پارامترهای نرم افزار HYDRUS-1D
۵۴	مدل هیدرولیکی خاک
۵۵	پارامترهای جریان آب
۵۵	مدل انتقال املاح
۵۵	پارامترهای انتقال جذب شونده
۵۷	بحث و نتایج
۱۳۵	فهرست منابع

فهرست نمودارها

- ۵ تغییرات زمانی روی محلول در نسبت‌های مختلف خاک به محلول در غلظت‌های اولیه ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی
- ۶ تغییرات زمانی جذب روی در نسبت‌های مختلف خاک به محلول برای غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر روی
- ۷ تغییرات زمانی جذب روی در نسبت‌های مختلف خاک به محلول برای غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر روی
- ۹ تغییرات $\ln R$ در مقابل $\ln 1/\beta$
- ۱۰ برازش مدل الوویج ساده شده به داده‌های سینتیکی در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر روی برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
- ۱۱ برازش مدل الوویج ساده شده به داده‌های سینتیکی در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
- ۱۳ تغییرات a در مقابل $\ln R$ در غلظت‌های ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی
- ۱۴ برازش مدل دو ثابت به داده‌های سینتیکی در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر روی برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
- ۱۵ برازش مدل دو ثابت به داده‌های سینتیکی در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
- ۱۸ برازش مدل پخشیدگی پارابولیک به داده‌های سینتیکی در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر روی برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
- ۱۹ برازش مدل پخشیدگی پارابولیک به داده‌های سینتیکی در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
- ۲۰ تغییرات $\ln R_{PD}$ در مقابل $\ln R$ و R برای غلظت‌های ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی
- ۲۱ تغییرات $\ln C$ در مقابل $\ln R$ برای غلظت‌های ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر روی
- ۲۳ برازش مدل پخشیدگی لایه نازک به داده‌های سینتیکی در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر روی برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
- ۲۴ برازش مدل پخشیدگی لایه نازک به داده‌های سینتیکی در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
- ۲۶ برازش مدل پخشیدگی در سطح به داده‌های سینتیکی در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر روی برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
- ۲۷ برازش مدل پخشیدگی لایه نازک به داده‌های سینتیکی در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر روی برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
- ۲۷ تغییرات C در مقابل R_{HD}
- ۲۹ برازش مدل پخشیدگی ناهمگن به داده‌های سینتیکی در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر روی برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
- ۳۰ برازش مدل پخشیدگی ناهمگن به داده‌های سینتیکی در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
- ۳۸ تغییرات مقدار جذب در مقابل غلظت تعادلی برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
- ۴۰ تغییرات $\ln K_d$ در مقابل $\ln R$

- ۴۱ تغییرات $\ln b$ در مقابل $\ln R$
- ۴۲ برآزش مدل همدمای جذبی لانگ مویر به داده‌های اندازه‌گیری شده در نسبت‌های خاک به محلول ۱:۲۰ و ۱:۱۰ و ۱:۵ و ۱:۲/۵
- ۴۳ برآزش مدل همدمای جذبی لانگ مویر دو مکانی به داده‌های اندازه‌گیری شده در نسبت‌های خاک به محلول ۱:۲/۵ و ۱:۵ و ۱:۱۰
- ۴۶ برآزش مدل همدمای جذبی لانگ مویر دو مکانی به داده‌های اندازه‌گیری شده در نسبت‌های خاک به محلول ۱:۲۰ و ۱:۵۰
- ۴۷ تغییرات شیب در مقابل R برای مکان اول جذبی در مدل لانگ‌مویر دو مکانی
- ۴۸ تغییرات شیب و عرض از مبدا در مقابل R برای مکان دوم جذبی در مدل لانگ‌مویر دو مکانی
- ۴۸ برآزش مدل همدمای جذبی تمکین به داده‌های اندازه‌گیری شده در نسبت‌های خاک به محلول ۱:۲/۵ و ۱:۵ و ۱:۱۰ و ۱:۲۰ و ۱:۵۰
- ۵۳ سینتیک واجذب روی برای نسبت‌های ۱:۲/۵ ، ۱:۵ ، ۱:۱۰ ، ۱:۲۰ و ۱:۵۰ خاک به محلول بعد از برقراری تعادل جذب در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی
- ۵۴ مقایسه مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده جذب روی در ستون‌های خاک در شدت جریان‌های متفاوت با غلظت ورودی ۱۰ میلی‌گرم در لیتر روی
- ۶۱ مقایسه مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده جذب روی در ستون‌های خاک در شدت جریان‌های متفاوت با غلظت ورودی ۵۰ میلی‌گرم در لیتر روی
- ۶۲ مقایسه مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده جذب روی در ستون‌های خاک در شدت جریان‌های متفاوت با غلظت ورودی ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی
- ۶۳ مقایسه مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده جذب و واجذب روی در ستون‌های خاک در شدت جریان‌های متفاوت با غلظت ورودی ۱۰ میلی‌گرم در لیتر روی
- ۶۴ مقایسه مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده جذب و واجذب روی در ستون‌های خاک در شدت جریان‌های متفاوت با غلظت ورودی ۱۰ میلی‌گرم در لیتر روی
- ۶۵ مقایسه مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده جذب و واجذب روی در ستون‌های خاک در شدت جریان‌های متفاوت با غلظت ورودی ۱۰ میلی‌گرم در لیتر روی
- ۶۷ تغییرات $\ln \beta$ در مقابل $\ln K_d$
- ۷۲ شماتیک لوله سانتیفریوژ پیشنهادی برای نسبت‌های زیاد خاک به محلول

فهرست جداول

۱	خصوصیات شیمیائی و فیزیکی خاک مورد بررسی
۱	مقادیر pH نسبت‌های مختلف خاک به محلول در جذب ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر محلول روی بعد از ۷ روز
۲	مقادیر pH در درصد‌های مختلف TEA برای غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در نسبت ۱:۵۰
۳	تغییرات درصد جذب در درصد‌های مختلف TEA
۱۲	ضرایب مدل الوویج ساده شده در نسبت‌های مختلف برای غلظت‌های اولیه ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی
۱۶	مقادیر همبستگی و ضرایب مدل سینتیکی دو‌تابته برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول در غلظت‌های اولیه ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی
۱۹	ضرایب همبستگی و پارامترهای مدل پخشیدگی پارابولیک برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول در غلظت‌های اولیه ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی
۲۲	مقادیر همبستگی و ضرایب مدل پخشیدگی لایه نازک برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول در غلظت‌های اولیه ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی
۲۵	مقادیر همبستگی و ضرایب مدل پخشیدگی در سطح برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول در غلظت‌های اولیه ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی
۲۸	مقادیر همبستگی و ضرایب مدل پخشیدگی ناهمگن برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول در غلظت‌های اولیه ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی
۳۱	مقادیر همبستگی و ضرایب مدل‌های مرتبه صفر و یک برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول در غلظت‌های اولیه ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی
۳۲	مقادیر همبستگی و ضرایب مدل‌های مرتبه دو و سه برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول در غلظت‌های اولیه ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی
۳۹	مقادیر همبستگی و انحراف معیار مدل فروندلیچ برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
۳۹	ضرایب مدل همدمای فروندلیچ برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
۴۱	مقادیر همبستگی و انحراف معیار مدل همدمای لانگ‌مویر تک مکانی برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
۴۴	ضرایب مدل همدمای لانگ‌مویر تک مکانی برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
۴۴	ضرایب مدل لانگ‌مویر تک مکانی برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
۴۵	مقادیر همبستگی و انحراف معیار مدل همدمای لانگ‌مویر دو مکانی برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
۴۵	مقادیر همبستگی و انحراف معیار تصحیح شده مدل همدمای لانگ‌مویر دو مکانی برای مکان دو در نسبت‌های مختلف خاک به محلول
۵۰	ضرایب مدل لانگ‌مویر دو مکانی برای مکان‌های اول و دوم برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
۵۱	ضرایب خطی مدل لانگ‌مویر دو مکانی برای مکان‌های اول و دوم برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
۵۲	مقادیر همبستگی و انحراف معیار مدل همدمای تمکین در نسبت‌های مختلف خاک به محلول
۵۲	ضرایب مدل تمکین در نسبت‌های مختلف خاک به محلول
۵۶	مقادیر جذب و واجذب در غلظت‌های اولیه ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول
۵۹	مقادیر همبستگی و ضرایب پیش‌بینی شده برای جذب توسط مدل HYDRUS تک بعدی برای غلظت‌های ورودی ۱۰، ۵۰ و

۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در شدت جریانهای 0.5Ks ، 1Ks ، 1.5Ks

۶۰ مقادیر همبستگی و ضرایب پیش‌بینی شده برای جذب و واجذب توسط مدل HYDRUS تک بعدی برای غلظتهای ورودی

۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در شدت جریانهای 0.5Ks ، 1Ks ، 1.5Ks

۶۹

پیشنهادات نسبت خاک به محلول برای برآورد K_d و β

نام خانوادگی: رمضانزاده		نام: حبیب	
عنوان پایان نامه: بررسی جذب و واجذب Zn به دو روش batch وستونی در یک خاک شنی			
اساتید راهنما: دکتر شاهین اوستان		دکتر محمدرضا نیشابوری	
اساتید مشاور: دکتر عادل ریحانی تبار		دکتر فربرز عباسی	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد		رشته: خاکشناسی	
گرایش: کارشناسی ارشد		گرایش: شیمی و حاصلخیزی خاک	
دانشگاه: تبریز	دانشکده: کشاورزی	تاریخ فارغ التحصیلی: مهر ۱۳۸۷	تعداد صفحه: ۱۴۱
کلیدواژه‌ها: آلودگی خاک، فلزات سنگین، ضریب توزیع، نسبت خاک به محلول، فاکتور تاخیر، جذب و واجذب، batch، ستونی			
چکیده:			
<p>غلظت بالای فلزات سنگین در خاک و مسائل و مشکلات ناشی از آلودگی خاک توجه زیادی را به خود جلب کرده است. فاضلاب‌های مورد استفاده در زمینهای کشاورزی اغلب حاوی مواد سمی به خصوص فلزات سنگین هستند که در حین آبیاری به تدریج وارد خاک می‌شوند. بی‌آمدهای انباشتگی فلزات سنگین در محیط زیست نگران کننده است و این به دلیل واکنش پذیری، سمیت و تحرک آنها می‌باشد. مهمترین پارامتر بررسی جذب و واجذب فلزات سنگین مانند Zn ضریب توزیع (K_d) است. ضریب توزیع به نسبت ماده جذب شده در فاز جامد به مقدار ماده جذب شونده باقیمانده در فاز مایع در حالت تعادل گفته می‌شود. شبیه‌سازی آزمایشگاهی واکنش‌های فلزات سنگین در محیط زیست، نیاز به بررسی دقیق عوامل موثر بر این واکنش‌ها دارد. دو روش رایج در اندازه‌گیری ضریب توزیع روش‌های batch و ستونی هستند. روش batch روشی سریع و ارزان بوده و شرایط قابل کنترل است ولی روش ستونی هزینه‌بر و وقت‌گیر می‌باشد. با اینحال روش ستونی به دلیل امکان شبیه‌سازی شرایط طبیعی کاربردی‌تر است. هدف از این تحقیق تعیین ضریب توزیع Zn در یک خاک شنی به دو روش batch و ستونی است. در روش batch از پنج نسبت خاک به محلول ۱:۲/۵، ۱:۵، ۱:۱۰، ۱:۲۰ و ۱:۵۰ استفاده شد. برای مشخص شدن زمان تعادل جذب و واجذب Zn در روش batch، سینتیک جذب در دو غلظت ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر Zn^{2+} بررسی گردید. همدمای جذب Zn نیز در دامنه ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر Zn^{2+} انجام شد. واجذب روی در روش batch در تمامی نسبتهای خاک به محلول در سه غلظت ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر Zn^{2+} صورت گرفت. آزمایشات ستونی با محلولهای Zn حاوی ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر Zn^{2+} در شدت جریان‌های متفاوت (0.5Ks، 1Ks و 1.5Ks) به اجرا درآمد. واجذب روی با استفاده از محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار پس از مدت زمانهای مشخص انجام گرفت و منحنی رخنه با استفاده از نرم‌افزار HYDRUS-1D رسم شد. معادلات پخشیدگی ناهمگن، دوتابته و الوویج ساده شده بهترین معادلات سینتیکی برازش یافته به داده‌های جذب بودند. نوع همدمای جذب از نسبت ۱:۲/۵ تا ۱:۵۰ از نوع I به نوع II تغییر یافت. معادلات فروندلیچ و تمکین بهترین معادلات برازش یافته به داده‌های جذب بودند. بین مقادیر حداکثر جذب و نسبت خاک به محلول یک رابطه لگاریتمی معنی‌دار وجود داشت. همچنین با کاهش نسبت خاک به محلول انرژی جذب کاهش یافت. با کاهش نسبت خاک به محلول هیسترسیس بین همدمای جذب و نگهداشت افزایش نشان داد. در روش batch، K_d با نسبت خاک به محلول رابطه معنی‌داری داشت. در روش ستونی با تغییر شدت جریان از 0.5Ks به 1.5Ks تغییرات K_d و β نامنظم بود. ولی با افزایش غلظت مقدار K_d کاهش و β افزایش یافت. نتایج آزمایش نشان داد که برای محاسبه K_d و β روش ستونی از روش batch بایستی نسبت خاک به محلول در این روش بیشتر از ۱:۲/۵ (۱:۱) باشد.</p>			

مقدمه:

امروزه مسائل و مشکلات ناشی از آلودگی خاک توجه زیادی را به خود جلب کرده است. همچنین به واسطه حضور سطوح بالای فلزات سنگین، برخی مناطق به عنوان مناطق خطرناک و آلوده شناسایی شده‌اند. استفاده بیش از حد از سموم گیاهی، دفن زباله‌های صنعتی و شهری و فاضلاب روان شده در سطح اراضی زراعی و مرتعی نگرانی‌هایی را در مورد آلودگی محیط زیست بوجود آورده است.

در اغلب زمین‌های زراعی اطراف کلانشهرها، استفاده از فاضلاب (تصفیه شده یا خام) برای آبیاری محصولات کشاورزی امری متداول است. آبیاری با چنین آب‌های آلوده‌ای به مرور زمان سبب آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی می‌شود. فاضلاب‌ها حاوی مواد شیمیایی سمی به خصوص فلزات سنگین مثل Ni، Cr، Pb، Cu، Cd، Mn و Zn هستند که در حین آبیاری به تدریج وارد خاک شده و سپس از طریق محصولات کشاورزی به حیوان و نهایتاً انسان انتقال می‌یابند.

اغلب فلزات سنگین (همچون Zn) برای سلامت جانوران و گیاهان ضروری هستند. ولی گاهی غلظت‌های زیست محیطی این فلزات به دلیل تعدد منابع آلودگی، بیش از حد مجاز شده و منجر به بروز سمیت در محیط زیست می‌شوند. منابع آلودگی عمدتاً شامل پساب‌های صنعتی کارخانجات و معادن می‌باشند. در بسیاری موارد، آلودگی جریان آب‌های سطحی و زیرزمینی توسط فلزات سنگین، می‌تواند بر سلامت انسان‌ها تأثیر بگذارد (سانتور و همکاران، ۲۰۰۲؛ سانفلیپو و همکاران، ۲۰۰۱؛ منبع داده‌های آلودگی، ۲۰۰۵).

پی‌آمدهای انباشتگی فلزات سنگین در محیط زیست نگران‌کننده است و این به دلیل واکنش-پذیری، سمیت و تحرک آنها می‌باشد. هر چند فلزات سنگین در خاک در واکنش‌های پیچیده شرکت می‌کنند ولی این واکنش‌ها تحت حاکمیت خصوصیات و شرایط خاک می‌باشند. درک مفهوم و شناسایی چنین واکنش‌های پیچیده‌ای لازمه و پیش شرط تلاش برای پیش بینی رفتار و تحرک فلزات سنگین در سیستم خاک است.

تحقیقات برای شناخت انواع واکنش‌های این فلزات در خاک و عوامل موثر بر آنها، با رغبت و اشتیاق ادامه دارد. مطالعات فورستر و ویت‌من (۱۹۸۱) و آدریانو (۱۹۸۶) نشان می‌دهد که منابع فلزات

سنگین در محیط زیست متنوع بوده و عوامل مؤثر بر توزیع، فعالیت، جذب و واجذب، انتقال و سمیت آنها نیز متعدد است.

شبیه‌سازی آزمایشگاهی واکنش‌های فلزات سنگین در محیط زیست، نیاز به بررسی دقیق‌تر عوامل مؤثر بر این واکنش‌ها دارد. این واکنش‌ها در شرایط طبیعی، تابع عواملی هستند که عموماً غیر قابل کنترل بوده و برای بررسی آنها، به ناچار از روش‌های آزمایشگاهی سریع و ارزان استفاده می‌شود. به منظور بهینه کردن داده‌های آزمایشگاهی و نزدیک‌تر کردن پارامترهای محاسباتی به شرایط طبیعی باید با تغییر در عوامل مؤثر بر واکنش‌ها گامی در جهت ایجاد الگوی منطقی برای تفسیر نتایج برداشت.

در این تحقیق سعی شده است تا با ایجاد تغییر در عوامل مؤثر بر جذب و واجذب Zn در شرایط آزمایشگاهی و نیز شرایط نزدیک به شرایط طبیعی، ارتباط ایندو امکان‌سنجی شود. روش Batch به عنوان متداولترین روش بررسی جذب و واجذب در آزمایشگاه انتخاب گردید. همچنین از روش ستونی به عنوان روشی که مطابقت قابل قبولی با شرایط جذب و واجذب در طبیعت دارد استفاده شد.

روی در خاک

Zn متعلق به گروه IIB جدول تناوبی می‌باشد که جرم اتمی آن ۶۵/۳۷ بوده و دارای شش ایزوتوپ رادیو اکتیو با نیمه عمر ۵۵ دقیقه تا ۲۴۵ روز است. حالت اکسیدی Zn منحصراً II می‌باشد. میزان Zn کل در خاک‌ها به ماهیت مواد مادری، مواد آلی، بافت خاک و pH بستگی دارد. خاک نرمال به طور معمول ۱۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم Zn کل دارد ولی دامنه نسبتاً وسیعی از ۱ تا ۹۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم را شامل می‌شود (آدریانو، ۱۹۸۶). Zn به همراه مس بعد از کروم بیشترین غلظت را در فاضلاب‌های شهری داراست. همچنین حداکثر مجاز Zn اضافه شده به خاک ($2-20 \text{ kg ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$) بسیار بیشتر از سایر فلزات سنگین است (دوودی و وولک، ۱۹۸۳). با این حال، مطالعات نشان داده است که Zn در بین فلزات سنگینی که از طرق مختلف به خاک اضافه می‌شوند، بیشترین احتمال را برای انتقال به آب‌های زیرزمینی داراست (آلووی ۱۹۹۰). بنابراین مطالعه جذب و نگهداری این فلز سنگین در خاک از اهمیت خاصی برخوردار است.

عوامل موثر بر تحرک روی

Zn در خاک‌ها با اشکال متنوعی از قبیل محلول در آب، کمپلکس شده با لیگاندهای آلی، قابل تبادل، رسوب یافته و به عنوان جزئی از ساختار کانی‌های رس یافت می‌شود. Zn در محیط خاک، با مواد هوموسی کمپلکس می‌شود، کمپلکس‌های کم پایدار به دلیل پیوند با هیدروکسیل فنلی و کربوکسیل اسیدی ضعیف به وجود می‌آیند. کمپلکس‌های با پایداری زیاد نیز به خاطر پیوند با گروه‌های کربوکسیل اسیدی قوی تشکیل می‌شوند. میزان کمپلکس شدن Zn با افزایش درجه هوموسی شدن مواد آلی افزایش می‌یابد. رفتار Zn در خاک‌ها تحت تأثیر pH قرار دارد. تحقیقات مختلفی نشان داده است که Zn فقط در محیط‌های اسیدی، دارای تحرک بالایی می‌باشد (هارتر و نایدو، ۲۰۰۱؛ مسکویتا و ویرا، ۲۰۰۱).

شرایط کاهش‌ی نیز بر تحرک Zn تأثیر دارد. در چنین شرایطی، Zn می‌تواند به واسطه ترکیب با کربنات‌ها، هیدروکسیدها، سولفیدها و لیگاندهای آلی حاصل از تجزیه بقایای مواد آلی غیر متحرک گردد.

مدلسازی انتقال آلاینده‌ها

غلظت آلاینده‌ها در آب‌های زیرزمینی وابسته به مقدار، غلظت و ماهیت فلزات سنگین در منبع آلودگی و نیز سرعت آزادسازی آنها می‌باشد. بعلاوه تعدادی از فرآیندهای شیمیایی مانند فرآیندهای جذب و فرآیندهای پخشیدگی نیز در انتقال آلاینده‌ها دخیل هستند. اخیراً، توجه محققان به فرآیندهای شیمیایی دیگری مانند انتقال کلوئیدی تسریع شده و دفع آنیونی جلب شده است. کمی کردن دو فرآیند یاد شده دشوار بوده و لذا در اغلب آزمایشات اندازه‌گیری نمی‌شوند. برای پیش‌بینی دقیق، انتقال آلاینده‌ها در خاک لازم است تا فرآیندهای مهم شیمیایی که در انتقال آلاینده‌ها دخیل می‌باشند، شناسایی و اندازه‌گیری شده و به شکل ریاضی و قابل اتکا درآیند. به نظر می‌رسد که جذب و واجذب و همچنین انحلال و رسوب مهمترین واکنش‌های آلاینده‌ها در خاک باشند. انحلال و رسوب بیشتر در منابع آلودگی متمرکز^۱ مانند محل‌های تخلیه فاضلاب و پساب‌ها که در آنها شرایط غیرتعادلی شیمیایی حاکم است، اهمیت می‌یابند. جذب و واجذب به عنوان واکنش‌های کلیدی، در کنترل مهاجرت و انتقال آلاینده‌ها که شرایط تعادلی شیمیایی وجود

¹ Point source

دارد، اهمیت می‌یابند. ساده‌ترین و کاربردی‌ترین روش تخمین جذب بر پایه ضریب توزیع^۲ K_d ، استوار است. K_d نسبت مقدار ماده جذب شده به غلظت ماده در محلول بوده و به عبارت دیگر بیانگر توزیع آلاینده در بین دو فاز جامد و مایع است. تعیین این پارامتر تجربی کوششی است در جهت برآورد جذب شیمیائی و فیزیکی که تحت تاثیر عوامل متعددی می‌باشند. مقادیر K_d نه تنها دارای دامنه وسیعی در بین انواع آلاینده‌ها است، بلکه تابعی از شیمی فاز جامد و مایع نیز می‌باشد (دلگارد و بارنی، ۱۹۸۳؛ کاپلان و سرنه، ۱۹۹۵؛ کاپلان و همکاران، ۱۹۹۵).

² Partition coefficient

(۱) جذب^۳:

هنگامی که یک فلز سنگین در تعامل با فاز جامد قرار می‌گیرد، مشخص نیست که آیا در سطح فاز جامد جذب می‌شود یا جذب به درون ساختار انجام شده^۴، یا به صورت ساختار مولکولی سه بعدی رسوب کرده و یا جذب مواد آلی می‌شود (اسپوزیتو، ۱۹۸۹). انحلال و رسوب و همچنین جذب و واجذب مهمترین فرآیندها در توزیع آلوده‌کننده‌ها در بین دو فاز جامد و مایع هستند. عموماً از واژه جذب برای مشخص کردن توزیع فلزات سنگین بین فاز مایع و فاز جامد، صرف نظر از مکانیسم‌های اتفاق افتاده، استفاده می‌شود. جذب شامل تمامی فرآیندهای یاد شده است که معمولاً توسط پارامتر ضریب توزیع، K_d ، کمی می‌شود. از انواع واکنشهای جذب می‌توان به جذب سطحی، تبادل یونی و رسوب اشاره کرد.

(۱-۲) جذب سطحی^۵:

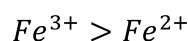
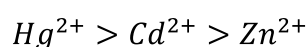
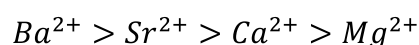
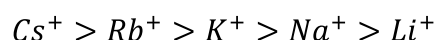
جذب سطحی به عنوان تجمع خالص ماده در مرز بین فاز جامد و فاز مایع در نظر گرفته می‌شود. این واژه از رسوب متفاوت بوده و شامل رشد ساختار مولکولی سه بعدی نمی‌باشد. ماده جذب شونده به شکل دوبعدی در سطح ماده جذب کننده (فاز جامد) قرار می‌گیرد.

جذب سطحی در سطوح ذرات رس با سه مکانیسم مختلف انجام می‌شود. مکانیسم اول، شامل کمپلکس درون کره‌ای^۶ است که مستقیماً در تماس با سطح ماده جذب کننده بوده و درون لایه اشرن قرار دارد. تمایل نسبی فلزات سنگین به جذب با تمایل آنها به تشکیل کمپلکس‌های درون کره‌ای افزایش می‌یابد. تمایل یک فلز به تشکیل کمپلکس درون کره‌ای نیز با افزایش بار و کاهش اندازه کاتیون فلز افزایش می‌یابد (اسپوزیتو، ۱۹۸۴).

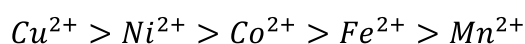
مکانیسم دوم کمپلکس برون کره‌ای^۷ است که در آن حداقل یک مولکول آب در بین فلز سنگین و سطح جذب کننده قرار می‌گیرد. اگر یک یون آبپوشی شده (یونی که توسط مولکول‌های آب احاطه شده است) با گروه‌های عاملی باردار در سطح ماده جذب کننده تشکیل کمپلکس ندهد، ولی در عوض بار موجود در سطح را به صورت غیرموضعی خنثی کند، این یون در لایه پخشیده قرار می‌گیرد. یون‌های

³ Sorption⁴ Absorption⁵ Adsorption⁶ Inner sphere surface complex⁷ Outer sphere surface complex

موجود در لایه پخشیده و کمپلکس برون کره‌ای منحصراً تشکیل پیوند یونی می‌دهند، در حالیکه یونهای کمپلکس درون کره‌ای هم پیوند یونی و هم پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند. تمایل نسبی یک جذب کننده برای کاتیونهای فلزی آزاد با افزایش تمایل این کاتیونها به تشکیل کمپلکسهای سطحی درون کره‌ای افزایش می‌یابد. بر این مبنا و بر پایه مطالعات آزمایشگاهی تمایل جذب سطحی فلزات از توالی زیر پیروی می‌کند: (اسپوزیتو، ۱۹۸۹)

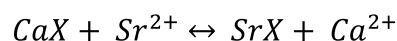


در مورد کاتیونهای فلزی واسطه پتانسیل یونی (نسبت بار یون به اندازه یون) تنها ملاک تمایل به جذب سطحی نبوده بلکه آرایش الکترونی یون نیز حائز اهمیت است. برای مثال می‌توان به توالی زیر اشاره کرد:



۲-۲) تبادل یونی^۸:

تبادل یونی به جابجایی یکی از گونه‌های یونی در سطح ماده جذب کننده بوسیله گونه‌های یونی موجود در فاز مایعی که در تماس با فاز جامد است، گفته می‌شود. تعدادی از مدل‌های تبادل یونی توسط اسپوزیتو (۱۹۸۴) و استام و مورگان (۱۹۸۱) توضیح داده شده‌اند. برای مثال در مورد آلایند Sr (به شکل ^{90}Sr) داریم:



با توجه به اینکه $\{Ca^{2+}\}$ و $\{CaX\}$ ثابت هستند، ضریب توزیع Sr به شکل زیر بیان می‌شود:

$$K_d = \frac{\{SrX\}}{\{Sr^{2+}\}}$$

۳-۲) رسوب^۹:

^۸ Ion exchange

^۹ Precipitation

واکنش رسوب گونه‌های محلول حالت خاصی از واکنش کمپلکس شدن است که در آن کمپلکس تشکیل شده توسط دو یا چند گونه محلول، یک جامد است. رسوب در بررسی رفتار فلزات سنگین در سیستم‌های خاک و آب بسیار حائز اهمیت است. هم‌رسوبی^{۱۰}، رسوب همزمان یک فلز با فلز دیگر است که شامل مکانیسم‌های متعددی می‌باشد که عبارتند از: انضمام^{۱۱}، جذب به درون و محلول جامد^{۱۲} (اسپوزیتو، ۱۹۸۴).

۲) مدل‌های جذب :

مدل‌های جذب برای پیش‌بینی رفتار آلاینده‌ها (مانند فلزات سنگین) در محیط‌های ساده و یا پیچیده مانند خاک کاربرد وسیعی دارند. مدل‌های سینتیکی جذبی برای بررسی تغییر در غلظت آلاینده با زمان به کار می‌روند. مدل‌های همدمای جذبی نیز برای پیش‌بینی تغییرات مقدار آلاینده موجود در فاز جامد از روی تغییرات غلظت آلاینده در فاز محلول استفاده می‌شوند.

۳-۱) مدل ضریب توزیع ثابت^{۱۳} K_d :

ضریب توزیع ثابت با نسبت مقدار ماده (فلز سنگین) جذب شده در واحد جرم فاز جامد بر مقدار ماده جذب شونده باقیمانده در فاز مایع در حالت تعادل بیان می‌شود:

[۱]

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

که در آن q_e مقدار ماده جذب شده در واحد جرم فاز جامد و C_e مقدار ماده جذب شونده باقیمانده در فاز محلول است. پارامتر K_d برای یک جذب کننده معین و شرایط برگشت‌پذیر (تعادلی) و مستقل از غلظت ماده جذب شونده در فاز مایع بدست می‌آید. محدودیت مهم K_d ثابت آن است که نسبت به تغییر شرایط حساس نیست. برای مثال چنانچه pH و قدرت یونی تغییر کند K_d متفاوتی باید در مدل گنجانده شود.

۳-۲) مدل ضریب توزیع مشروط^{۱۴}:

¹⁰ Co-precipitation

¹¹ Inclusion

¹² Solid solution

¹³ Constant partition coefficient

¹⁴ Conditional partition coefficient

K_d مشروط اغلب برای شرایطی که نیاز به تعادل کامل نیست و چندین گونه مختلف وجود دارد

به کار می‌رود:

$$\text{Conditional } K_d = \quad [۲]$$

$$\frac{\sum_{n=1}^{\infty} q_i}{\sum_{n=1}^{\infty} C_i}$$

که در آن، C_i غلظت گونه‌های محلول و q_i مقدار گونه‌های جذب شده می‌باشند.

۳-۳ ضریب توزیع پارامتری^{۱۵}:

محدودیت عمده استفاده از K_d آن است که این ضریب توزیع ماده جذب شونده بین فاز جامد و مایع را برای مجموعه‌ای از شرایط معین نشان می‌دهد. از آنجائی که چنین همگنی در طبیعت وجود ندارد، مفید بودن این پارامتر تا حد زیادی مورد تردید قرار می‌گیرد. برای مثال، دلگارد و بارنی (۱۹۸۳) گزارش کردند که با تغییر شیمی فاز مایع، K_d عنصر Am در دامنه ۰/۲ تا ۵۳ ml g^{-1} تغییر کرد. همچنین تفاوت اندک در مقادیر Am باعث شد که مقدار عددی K_d بین ۰/۴ تا $۲۸/۶ \text{ ml g}^{-1}$ تغییر کند. بکارگیری فاز مایع یکسان برای بررسی جذب Am در خاکهای متفاوت نیز تغییر مقدار ۱۲۵ تا ۴۳۵۰۰ ml g^{-1} را برای پارامتر K_d نشان داده است (شپارد و همکاران، ۱۹۸۳).

K_d در این مدل تابعی از روابط تجربی بین پارامترهای مستقل فاز مایع و فاز جامد می‌باشد. K_d تابع تعداد زیادی از متغیرهاست. این متغیرها در مدل K_d پارامتری بطور همزمان در یک آزمایش گنجانده می‌شوند. به منظور بهبود مدلها سعی شده است تا با استفاده از گوناگونی متغیرهای مستقل، تغییرات متغیرهای وابسته بدست آید. روشهای آماری نیز برای پیش‌بینی تغییرات K_d با تغییر شرایط به کار برده شده‌اند که عمدتاً شامل رگرسیون خطی و غیرخطی، رگرسیون گام به گام^{۱۶}، شبکه سازگار یادگیرنده^{۱۷} می‌باشد. برای مثال مطالعات دلگارد و بارنی (۱۹۸۳) که با استفاده از انواع نمکهای سدیم، کیفیت کننده-های آلی و اسیدها انجام شد منجر به ارائه K_d پارامتری زیر برای Am گردید:

$$\text{Log } K_d(\text{Americium}) = 2.0 + 0.1 [\text{NaOH}] - 26.8 [\text{HEDTA}] + 153.4 [\text{HEDTA}]^2$$

¹⁵ Parametric partition coefficient

¹⁶ Stepwise regression

¹⁷ Adaptive-learning networks

بنابراین نتایج نشان داد که الکترولیتهای متعدد تاثیر معنی داری بر مقدار عددی ضریب توزیع Am نداشتند، لذا در عبارت فوق گنجانده نشده‌اند. برای بدست آوردن K_d پارامتریک نیاز به نرم افزارهای کامپیوتری می باشد، زیرا متغیرهای مستقل متعددی برای محاسبه K_d وجود دارند.

روشهای اندازه گیری K_d :

(۱) مقدمه:

پنج روش برای اندازه گیری K_d وجود دارد: (۱) روش batch آزمایشگاهی، (۲) روش batch درجا^{۱۸}، (۳) روش ستونی، (۴) روش مدلسازی مزرعه و (۵) روش K_{OC} . کلیه روشهای ذکر شده تمایل یک فلز سنگین به جذب در فاز جامد را تخمین می زنند، هرچند که روش انجام و فرضیات هر روش کاملاً متفاوت است. بنابراین، مقادیر K_d یک سیستم معین که با استفاده از روشهای مختلف بدست آمده‌اند دارای دامنه‌ای از تغییرات می باشند (EPA, ۱۹۹۱).

(۱-۲) روش batch:

روش batch رایج ترین روش برای اندازه گیری K_d در آزمایشگاه می باشد (روی و همکاران، ۱۹۹۱). مقدار مشخصی خاک با خصوصیات معین به درون یک لوله سانتریفیوژ اضافه می شود. سپس حجم معینی از محلول ماده جذب شونده با غلظت مشخص به درون لوله اضافه می گردد. سوسپانسیون درون لوله سانتریفیوژ تا زمان رسیدن به تعادل واکنش جذب تکان داده می شود. پس از سپری شدن این مدت سوسپانسیون سانتریفیوژ شده و غلظت ماده جذب شونده باقیمانده در محلول اندازه گیری می شود. سپس مقدار جذب محاسبه می گردد. برای مطالعات همدمای ترسیم مقدار ماده جذب شده در زمان تعادل در مقابل غلظت ماده جذب شونده استفاده می شود. در همدمای جذب فقط اثر غلظت آلاینده بر جذب بررسی می شود و سایر عوامل (مانند دما و pH) ثابت نگهداشته می شوند.

روش batch روش متداولی در آزمایشگاه محسوب می شود، زیرا تجهیزات، هزینه و زمان کمتری در این روش صرف می شود. با اینکه روش batch کاربرد گسترده‌ای دارد، ولی پراکندگی داده‌های اندازه گیری شده برای K_d استفاده کاربردی از آن را محدود کرده است. بررسیهای سرنه و رلیا (۱۹۸۱) در ۹

¹⁸ In-situ batch method

آزمایشگاه مختلف نشان داد که تفاوت در K_d های اندازه‌گیری شده به دلیل (۱) روش اضافه کردن فلز سنگین به محلول، (۲) نسبت خاک به محلول، (۳) غلظت اولیه فلز سنگین در محلول، (۴) توزیع اندازه ذرات، (۵) روش جداسازی فاز جامد و محلول از یکدیگر (۶) ژئومتری ظرف حاوی نمونه و (۷) دما می‌باشد.

(۲-۲) روش batch درجا:

این روش تا اندازه‌ای شبیه روش batch آزمایشگاهی می‌باشد، با این تفاوت که یک نمونه دست نخورده حاوی ذرات جامد خاک و محلول خاک مستقیماً از مزرعه برداشته می‌شود. با استفاده از سانتریفیوژ کردن و صاف کردن محلول خاک از ذرات جامد خاک جدا شده و غلظت آلاینده در آن اندازه‌گیری می‌شود. سپس مقدار آلاینده جذب شده توسط ذرات جامد خاک نیز اندازه‌گیری می‌شود (EPA، ۱۹۹۱).

(۳-۲) روش ستونی^{۱۹}:

روش آزمایشگاهی ستونی یا Flow through، دومین روش متداول برای سنجش K_d می‌باشد. در این روش ابتدا خاک پر شده (با چگالی ظاهری معین) در داخل یک ستون با محلول زمینه شستشو شده و سپس محلول حاوی ماده جذب شونده از آن عبور داده می‌شود. در زمانهای مختلف غلظت ماده مورد نظر در محلول خروجی اندازه‌گیری و به عنوان تابعی از زمان (یا حجم منفذی) به عنوان منحنی رخنه^{۲۰} رسم می‌شود. سرعت عبور ماده جذب شونده از تقسیم طول ستون بر میانگین زمان اقامت^{۲۱} ماده بدست می‌آید. میانگین زمان اقامت نیز برای حالت آبشویی پیوسته (و نه پالسی) از رابطه زیر محاسبه می‌گردد (رلیا، ۱۹۸۲):

$$\bar{t} = \int_{t_{min}}^{t_{max}} [1 - \frac{C}{C^0}] dt \quad [3]$$

که در آن \bar{t} میانگین زمان اقامت ماده در ستون، C غلظت اندازه‌گیری شده ماده در محلول خروجی، C^0 غلظت ماده در محلول ورودی، t_{min} زمان اولین اندازه‌گیری و t_{max} زمان آخرین اندازه‌گیری است.

فاکتور تأخیر (R_f) نسبت سرعت حرکت آب در منافذ (V_p) به سرعت حرکت ماده مورد نظر (V_c)

(است:

¹⁹ Column or flow through

²⁰ Break through curve

²¹ Mean residence time