

بررسی تأثیر مواد هومیکی در شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک منطقه دفن زباله ارومیه

بهنام دولتی^{۱*}، محمد مهدی شیخ‌الاسلامی^۲، حسین پیرخراطی^۳ و خلیل فرهادی^۴

۱. استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه
۲. دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم زمین شناسی-زیست محیطی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه
۳. دانشیار گروه علوم زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه
۴. استاد گروه علوم شیمی تجزیه، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۶/۲۱؛ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۰۲/۱۰)

چکیده

تحرك پذیری فلزات سنگین نقش مؤثری در آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی دارد. هدف از این تحقیق بررسی تأثیر لئوناردیت (Leonardite) بر توزیع شکل‌هایی ژئوشیمیایی کادمیم (Cd) در خاک متراکم شده منطقه دفن زباله ارومیه بود. بدین منظور، نمونه خاک از محل دفن زباله‌ها برداشت شد و ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی و کانی شناسی رس تعیین شد. مقادیر 0 ، $2/5$ ، 5 و $7/5$ و 10 درصد از لئوناردیت به خاک اضافه شد و سپس خاک‌های تیمار شده داخل ستون‌ها متراکم شدند. محلول کادمیم (100 میلی گرم در لیتر) به ستون‌ها اضافه گردید و نمونه برداری از خاک ستون‌ها بعد از گذشت 72 روز از سه عمق (سطحی، وسط و تحتانی) جهت تعیین شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک انجام شد. خاک مورد مطالعه با $43/9\%$ رس و کانی‌های غالب ایلیت (49%)، اسمکتیت (21%) و کائولینیت ($20/5\%$) کلریت ($9/5\%$) بود. تراکم، نفوذ محلول و غلظت Cd در لایه های میانی و تحتانی را کاهش داد ولی لئوناردیت غلظت Cd محلول رویی را نسبت به شاهد 10 برابر افزایش داد. همچنین تیمار لئوناردیت شکل‌های ژئوشیمیایی Cd (اکسیدهای آهن-منگنز، تبادل و کربناته) لایه سطحی را کاهش داد ($P < 0.001$) ولی باعث افزایش 54 درصدی کادمیم پیوند شده به کربن آلی شد. نتیجه می‌شود که کاربرد لئوناردیت در کنترل عناصر سنگین در خاک متراکم شده توصیه نمی‌شود.

کلید واژگان: فرم‌های شیمیایی کادمیم، لندفیل، کانی‌های رسی، تراکم

۱. مقدمه

نگهداری فلزات سنگین بوده و به‌طور گسترده توسط محققان در سازه‌های لندفیل مورد استفاده قرار گرفته است (Bierck *et al.*, 1994). محققان توانستند با استفاده از مخلوط جاذب‌ها شامل سیمان پرتلند، سنگ آهک، خاکستر پوسته برنج، کربن فعال، و زئولیت عناصر سنگین (Cd, Ni, Mn, Fe) موجود در لندفیل را به‌ترتیب با راندمان ۸۰، ۷۳، ۷۹ و ۷۷ درصد حذف کنند (Mojiri *et al.*, 2016).

معمولاً مطالعات اخیر بر روی حذف عناصر سنگین از محیط‌های آبی متمرکز شده است. این عمل به روش‌های مختلفی از جمله بیولوژیکی، تبادل یونی، استخراج با حلال، رسوب شیمیایی، اسمز معکوس و یا حذف فلزات جذب شده از شیرابه محل دفن زباله شهری و فاضلاب‌ها با استفاده از جاذب مناسب به روش بیولوژیکی صورت می‌گیرد (Gao, *et al.*, 2010). از آنجایی که اطلاعات به‌دست آمده از ضرایب معادلات توزیعی برای ارزیابی رفتار بلندمدت جذب آلاینده‌ها در لاینرهای رسی لندفیل کافی نبود، لذا بررسی شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین که مکان‌های پیوند حقیقی آلاینده‌های جذب شده را توضیح می‌دهند، لازم و ضروری است. از این رو استخراج متوالی علاوه بر تعیین غلظت فلزات جذب شده در فازهای مختلف خاک، قابلیت استفاده نسبت به گیاه و حرکت آن‌ها در پروفیل خاک را به روشنی بیان می‌کند (Li & Shumam, 1996; Chlopecka & Adriano, 1996). هم‌چنین شکل‌های شیمیایی فلزات با نوع و مقدار کانی‌های رس خاک رابطه تنگاتنگ داشته و فرآیندهای جذب و واجذب عناصر را تحت تأثیر قرار می‌دهند (Dovlati McLean & Bledsoe, 1992). بر این اساس (۲۰۱۵) نشان داد که تغییر شکل‌های شیمیایی عناصر سنگین تحت تأثیر مواد هومیکه به نوع مواد مادری خاک بستگی داشته و رفتار لئوناردیت نسبت به تغییر شکل عناصر متفاوت بود. Salim و همکاران (1996) نیز خصوصیات جذبی کادمیم، نیکل و سرب را در رسوبات آهکی رسی برای ساخت لاینرهای تحتانی دفن زباله در

غلبه بر حجم بالای شیرابه یکی از مشکلات زیست‌محیطی است که هم‌زمان و پس از دفن زباله در نتیجه رطوبت اولیه زباله و همچنین نفوذ بارندگی در محل دفن به‌وجود می‌آید. یافته‌ها نشان می‌دهد که محل دفن شیرابه‌ها محتوی آلاینده‌های مختلف از جمله فلزات سنگین است. کادمیم یکی از خطرناکترین فلزات سمی در شیرابه زباله‌های شهری به‌عنوان آلاینده محیط زیست به‌وفور یافت می‌شود. این عناصر توسط آب‌های اسیدی حاصل از نزولات جوی حل شده و با نفوذ به سفره‌های آب زیرزمینی سبب آلودگی آن‌ها می‌شوند (Liang *et al.*, 2007). لذا آب‌های آلوده به فلزات سنگین پتانسیل ایجاد خطر برای زیست محیط و سلامت انسان هستند.

در ایران به علت ظرفیت پایین استفاده از روش‌های بازیافت، تنها روش دفع مواد زائد، دفن این مواد در داخل خاک است. در حالت طبیعی اجزای خاک جاذب آلاینده‌ها بوده و کانی‌های رسی نقش مهمی به‌عنوان اجزای سازنده لندفیل‌های مهندسی - بهداشتی ایفا می‌کنند. لذا سیستم‌های چندلایه‌ای پی لندفیل به‌عنوان یک سد ژئوشیمیایی - هیدرولیکی مانع از نفوذ آلاینده‌های خطرناک (فلزات سنگین) حاصل از زباله‌های خانگی و صنعتی به آب‌های زیرزمینی می‌شوند. از این رو یکی از روش‌های جلوگیری از نشت و آلودگی فلزات سنگین توسط شیرابه زباله در لندفیل‌ها، پوشاندن کف آن با خاک متراکم و کاربرد جاذب‌ها به‌منظور افزایش توان جذبی آلاینده‌ها است. از سوی دیگر قدرت تثبیت جاذب‌ها اهمیت زیادی در امکان تحرک مجدد عناصر در خاک داشته و به شدت تحت تأثیر پارامترهای غلظت آلاینده‌ها، قابلیت حل‌شدگی، pH، Eh، کانه آرای، سطوح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک می‌باشند (Czurda & Wagner, 1991). با این حال، کانی‌های رس و مواد هومیکه از جاذب‌های مناسب برای جذب و

شیمیایی شامل pH و EC (عصاره گل اشباع)، کربنات کلسیم معادل (Nelson & Sommer, 1982) (CCE)، کربن آلی (Walkley & Black, 1934)، بافت خاک (Bouyoucos 1962) اندازه‌گیری شدند. به منظور شناسایی کانی‌های رس مراحل حذف کربنات‌های کلسیم، مواد آلی و اکسیدهای آهن و آلومینیم انجام شد. جداسازی رس به روش سیفون تا ارتفاع ۱۰ سانتیمتری استوانه و شفاف شدن سوسپانسیون صورت گرفت، سپس مراحل اشباع سازی رس شامل: اشباع با منیزیم، منیزیم - گلیسرول، پتاسیم و پتاسیم ۵۵۰ درجه انجام شد. پراش‌نگار نمونه‌های رس با استفاده از دستگاه XRD-6000 با منشا کاتدی مس و ولتاژ ۴۰ کیلووات با زاویه 2 θ بین ۳ تا ۳۰ درجه به‌دست آمد (Mehra & Jackson, 1960; Kunze & Dixon, 1965). مقادیر نیمه کمی رس‌ها با استفاده از روش سطح زیر منحنی مربوط به تیمار اشباع با منیزیم-گلیسرول تعیین شد. به منظور بررسی اثر تراکم و مواد هومیکی در تغییر شکل‌های شیمیایی کادمیم تیمار ۰، ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد از لئوناردیت با خاک مورد نظر تهیه و در ستون‌های انتشار تحت فشار قرار داده شدند. ستون‌ها با ۳۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر کادمیم و به ارتفاع ۴/۵ سانتی متر در روی ستون‌های انتشار قرار داده شدند. نمونه‌برداری از خاک ستون‌ها پس از گذشت ۷۲ روز از سه عمق بالا، وسط و تحتانی برداشت شد (شکل ۱) و شکل‌های شیمیایی کادمیم بر اساس روش Tessier و همکاران (1979) با استفاده از دستگاه جذب اتمی Shimadzu 6300 تعیین غلظت شدند (جدول ۱). آزمایش به‌صورت فاکتوریل (سطوح ۰، ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد از لئوناردیت) در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد. داده‌ها با استفاده از نرم افزار SPSS تجزیه آماری شدند.

جنوب شرقی میشیگان با استفاده از هم‌دماهای جذب و استخراج متوالی مورد بررسی قرار دادند. داده‌های استخراج متوالی نشان داد که نیکل و سرب اساساً به شکل کربناته محبوس بودند در حالی که کادمیم عمدتاً به شکل تبادل‌ی بوده و شدت آلاینده‌گی نسبت به سایر فلزات بیشتر بود (بیش از ۱۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم). همچنین محققان نشان دادند که دفع فلزات سنگین از لاینرهای رسی که در نتیجه فرآیندهای اسیدی شدن رخ می‌دهند، عموماً در حضور مواد هومیکی خنثی می‌شوند. همچنین نشان دادند که با افزایش مواد هومیکی جذب سطحی خاک‌های مورد مطالعه نسبت به سیستم‌های اسیدی و خنثی افزایش یافته است (Silviera & Sommers, 1977). از این رو کاربرد جاذب‌های طبیعی در کنترل و مقابله با آلودگی محیط زیست ضروری بوده و بررسی تأثیر مواد هومیکی همانند لینیت و لئوناردیت در توزیع شکل‌های شیمیایی عناصر سنگین حائز اهمیت است. لینیت به عنوان زغال نیمه اکسید شده یکی از منابع بسیار مهم هومیک (HA) و فولویک اسید (FA) است که به وفور در طبیعت یافت می‌شود. گونه‌ای از لینیت هوا دیده شده به نام لئوناردیت حاوی مقادیر زیادی از کربن و گروه‌های عاملی تبادل‌ی (کربوکسیل، فنلی، کربونیل و هیدروکسیل) بوده و در جذب فلزات سنگین در محیط‌های آبی بسیار مؤثر هستند (Machovic, 2000). همچنین زیست تخریب‌پذیر بودن و سازگاری آن با محیط زیست می‌تواند فاکتور مهم در انتخاب ماده پالایش‌کننده عناصر سنگین باشد. لذا هدف از این تحقیق بررسی توزیع و تغییر شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک منطقه دفن زباله تحت تأثیر لئوناردیت بود.

۲. مواد و روش‌ها

نمونه خاک مورد نظر از محل دفن زباله‌های شهرستان ارومیه برداشت شد. ویژگی‌های فیزیکی و



شکل ۱. مراحل برداشت نمونه از ستون‌های انتشار

جدول ۱. خلاصه روش عصاره‌گیری دنباله‌ای

مرحله	شکل شیمیایی	عصاره گیر	درجه حرارت (°C)	pH	زمان (ساعت)
۱	تبادلی	MgCl ₂ , 1M	۲۵	۷	۱
۲	کربناتی	NaOAc, 1M	۲۵	۵	۵
۳	متصل به اکسید آهن-منگنز	NH ₂ OH-HCl, 0.04M	۹۶	۲	۶
۴	متصل به مواد آلی	H ₂ O ₂ , 30%	۸۵	۲	۳
۵	باقی مانده	HNO ₃ -HCl	۱۲۰	-	۲

۳. نتایج

هدایت الکتریکی (EC)، کربن آلی، کربنات کلسیم معادل (آهک) و pH خاک در جدول ۲ نشان داده شده است.

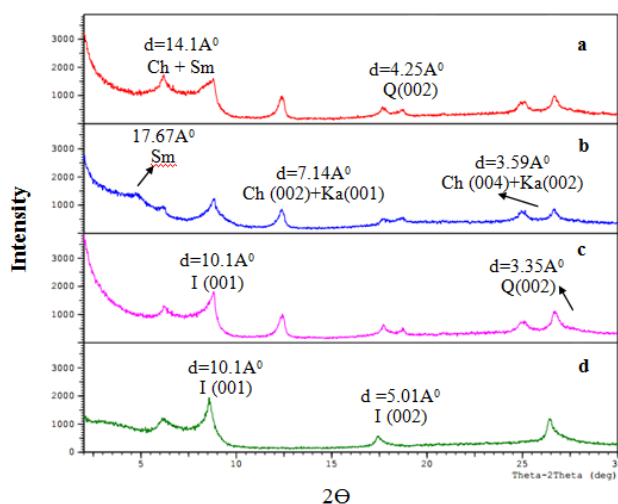
برخی از ویژگی‌های فیزیکو شیمیایی خاک مورد مطالعه شامل ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، بافت،

جدول ۲. برخی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک منطقه مورد مطالعه

کلاس بافت خاک	CEC	EC	pH	آهک	کربن آلی	رس	سیلت	شن
	cmol _c kg ⁻¹	dSm ⁻¹	0.01M CaCl ₂	%	%	%	%	%
رسی سیلتی	۲۹	۵/۶	۷/۱۷	۱۶/۷	۰/۲۶	۴۳/۹	۵۵	۱/۱۲

تعیین شد. کانی‌های رسی بر اساس پراش نگار پرتو ایکس، به صورت نیمه کمی بررسی شد. نتایج نشان داد بیشترین سهم از کانی‌های رسی موجود در خاک مورد مطالعه مربوط به کانی‌های ایلیت (۴۹٪)، اسمکتیت (۲۱٪) و کائولینیت (۲۰/۵٪) است. کانی کلریت با ۹/۵ درصد کمترین مقدار را به خود اختصاص داد (شکل ۲).

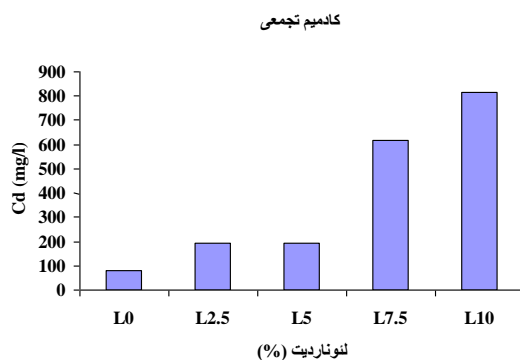
خاک مورد مطالعه حاوی حداقل شن و به مقدار زیادی از رس و سیلت بود. کلاس بافت خاک مورد مطالعه از نوع رسی-سیلتی با ظرفیت تبادل کاتیونی قابل توجه تعیین شد. بررسی‌ها نشان داد که مقدار کمی ظرفیت تبادل کاتیونی رابطه مستقیم با مقدار و نوع رس دارد. همچنین مقدار کربنات کلسیم خاک منطقه قابل توجه بوده (۱۶/۷٪) و pH آن تقریباً خنثی و معادل ۷/۱۷



شکل ۲. پراش‌نگار پرتو ایکس در خاک مورد مطالعه
 a: اشباع با منیزیم در C^{25} ، b: اشباع با منیزیم+گلیسرول در C^{25} ، c: اشباع با پتاسیم در C^{25} ،
 d: اشباع با پتاسیم در C^{550} ، Ch: کلریت، Ka: کائولینیت، I: ایلیت، Sm: اسمکتیت، Ve: ورمیکولیت

جذب سطحی Cd در بخش سطحی ستون تیمار شده کاهش یافت و غلظت Cd در محلول رویی نسبت به شاهد بیشتر شد. همچنین به دلیل فشردگی و کاهش تخلخل خاک، نفوذ محلول به لایه‌های زیرین کاهش یافت. بر این اساس ارتفاع و حجم محلول رویی در ستون‌های انتشار بعد از ۷۲ روز در نمونه‌های شاهد و تیمار شده به ترتیب از ۴/۵ به ۳/۵ سانتی‌متر و حجم آن از ۳۵۰ به ۲۸۳ میلی‌لیتر کاهش یافت. این در حالی است که عمق نفوذ محلول با افزایش مقدار لئوناردیت بیشتر شده و در تیمار ۱۰ درصد به حداکثر (۸ سانتی‌متر) رسید.

غلظت Cd محلول رویی ستون‌ها بصورت روزانه اندازه‌گیری و به طور تجمعی در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که ماکزیمم غلظت Cd محلول رویی در تیمار ۱۰ درصد لئوناردیت و کمترین آن در تیمار شاهد مشاهده شد. برداشت و اضافه کردن ۴ میلی‌لیتر محلول در روز باعث افزایش تجمعی غلظت Cd در نمونه‌های تیمار شده گردید. جذب سطحی سریع Cd و به دنبال آن کاهش غلظت در تیمار بدون لئوناردیت (شاهد) عامل کمتر بودن آن در محلول رویی شد. از سوی دیگر به دلیل اسیدیته کم لئوناردیت ($pH=3.5$)،



شکل ۳. غلظت کادمیم در محلول رویی ستون انتشار

نتایج نشان داد که مقدار کادمیم جذب شده در لایه اول نسبت به لایه‌های وسط و تحتانی ستون انتشار بیشتر بود. تجزیه واریانس نشان داد که مقادیر شکل‌های تبدیلی، کربناته، فاز اکسیدی و کربن آلی در لایه اول خاک مورد مطالعه تحت تأثیر لئوناردیت نسبت به شاهد تغییر معنی‌داری داشت و مقدار کادمیم جذب شده در فاز

کربناته بیشتر از سایر فازها بود (جدول ۳). همچنین به دلیل کاهش نفوذ و انتشار محلول کادمیم در لایه‌های وسط و تحتانی ستون خاک نسبت به لایه اول غلظت آن کاهش یافت. با این وجود بین برخی اشکال کادمیم تفاوت معنی‌دار مشاهده شد.

جدول ۳. تجزیه واریانس تأثیر لئوناردیت در شکل‌های شیمیایی Cd

میانگین مربعات (MS)					درجه آزادی	منابع تغییر	عمق نمونه برداری (cm)
فاز باقیمانده	فاز کربن آلی	فاز اکسیدی	فاز کربناته	فاز تبدیلی			
۶/۷۰***	۱۶/۱۴***	۹۰/۸۷*	۴۸۴۸/۸***	۳۳۷۲/۹**	۴	لئوناردیت	لایه اول (۰-۲)
۰/۴۶۳	۰/۵۵۶	۱/۱۸	۲/۰۵	۱۸/۷۵	۵	خطای استاندارد*	
۸/۵	۴/۷	۲/۳	۰/۷	۸/۵		CV%	
۰/۰۱۴ ^{ns}	۰/۰۴۶۷***	۰/۰۳۳۱*	۰/۰۲۱***	۰/۰۲۵*	۴	لئوناردیت	لایه وسط (۶-۸)
۰/۰۴۱	۰/۱۰۵	۰/۰۷۸	۰/۰۱۱	۰/۰۲۴	۵	خطای استاندارد*	
۲/۲	۷/۱	۶/۲	۱/۶	۳/۷		CV%	
۰/۰۰۱۶۵ ^{ns}	۰/۰۰۹۲*	۰/۰۶۸***	۰/۰۳۸۳***	۰/۰۰۷۷*	۴	لئوناردیت	لایه تحتانی (۱۲-۱۴)
۰/۰۵۸	۰/۰۵۷	۰/۰۳۸	۰/۰۳۴	۰/۰۲۴	۵	خطای استاندارد*	
۳/۲	۴/۱	۳/۱	۴/۷	۴/۰		CV%	

* Standard errors of differences of means

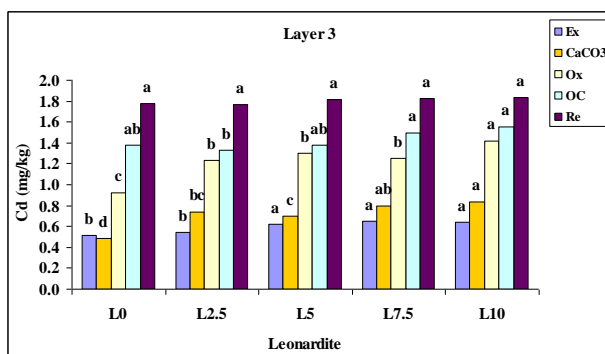
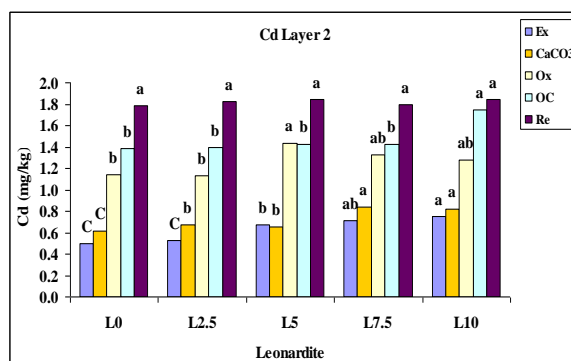
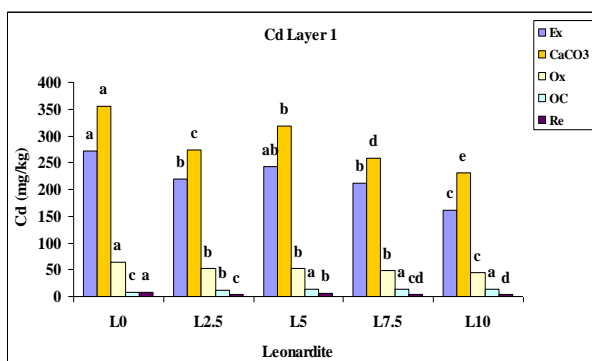
ns, * و ** به ترتیب غیرمعنی‌دار و معنی‌دار در سطح احتمال ۵ و ۱ درصد

۳ مقدار Cd جذب شده در طول ۷۲ روز تماس برای تیمار شاهد حداکثر و مقدار استخراج شده حداقل بود. در حالی که بیشترین مقدار کادمیم استخراج شده و کمترین مقدار جذب در تیمار ۱۰ درصد مشاهده شد. بر این اساس مقدار Cd تبدیلی تیمار ۱۰ درصد نسبت به سایر تیمارها کمتر بود. از آنجایی که محلول حاوی کادمیم در لایه‌های وسط و انتهایی ستون نفوذ کمتری داشت، غلظت کل آن حداکثر به ۶-۵ میلی گرم در کیلوگرم کاهش یافت. با این وجود جذب در فاز تبدیلی معنی‌دار بوده و با افزایش لئوناردیت غلظت کادمیم تبدیلی بیشتر شد. این در حالی است که کادمیم جذب شده در بخش تبدیلی لایه دوم و سوم نسبت به سایر شکل‌های آن کمتر بود. همچنین این نتایج تحت شرایط خاص (تراکم)

کادمیم جذب شده در فاز تبدیلی بعد از فاز کربناته بیشترین مقدار را به خود اختصاص داد. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار لئوناردیت غلظت Cd تبدیلی لایه اول که در تماس مستقیم با محلول کادمیم بود کاهش یافت. همچنین تفاوت معنی‌دار بین تیمارها در سطح احتمال ۵ درصد نیز مشاهده شد. به طوری که غلظت کادمیم در بخش تبدیلی نمونه شاهد ۲۷۴/۳ و تیمار ۱۰ درصد لئوناردیت ۱۶۰/۳ میلی گرم در کیلوگرم به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار را نشان دادند. لازم به ذکر است کاهش شکل تبدیلی در تیمار ۱۰ درصد ناشی از انتقال Cd به محلول رویی قبل از تعیین شکل‌های شیمیایی خاک است. لذا با افزایش مقدار لئوناردیت Cd تبدیلی در خاک باقیمانده کاهش یافت. با توجه به شکل

کربناته، اکسیدی و کرین آلی) در شکل ۴ نشان داده شده است.

صورت گرفته و ممکن است جذب کادمیم در بخش‌های مختلف تحت شرایط عادی نتایج متفاوتی را نشان دهد. مقایسه میانگین داده‌ها برای شکل‌های شیمیایی (تبادلی،



شکل ۴. مقایسه میانگین شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک لندفیل ارومیه
*حروف متفاوت برای هر ویژگی نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار میانگین‌ها در سطح احتمال ۵ درصد هستند

میلی گرم در کیلوگرم) در لایه اول مربوط به تیمار شاهد و کمترین آن (۳/۲۳۰ میلی گرم در کیلوگرم) مربوط به تیمار ۱۰٪ بود.

کادمیم جذب شده در بخش اکسیدهای آهن و منگنز بسیار کمتر از دو فاز کربناته و تبادلی بودند. تجزیه واریانس نشان داد که تغییرات در فاز اکسیدی به لحاظ آماری معنی‌دار بود ($P < 0.05$). همچنین تیمار شاهد در لایه سطحی ستون خاک، بیشترین مقدار (۶/۶۳ میلی گرم در کیلوگرم) و تیمار ۱۰ درصد (۶/۴۵ میلی گرم در کیلوگرم) کمترین مقدار جذب کادمیم را در بخش اکسیدی به خود اختصاص دادند. به عبارتی میزان جذب کادمیم با افزایش لئوناردیت روند کاهشی را نشان داد.

نتایج نشان داد که شکل‌های غالب جذب Cd در لایه سطحی، بخش تبادلی و کربناته بودند. البته مقدار Cd جذب شده در بخش کربنات بیش از سایر بخش‌ها بود. خاک مورد مطالعه با ۱۶/۷ درصد آهک برای جذب عناصر سنگین قابل توجه است. روند تغییر شکل Cd در لایه‌های وسط و تحتانی نسبت به لایه سطحی متفاوت بود. ممکن است این روند ناشی از تماس مستقیم محلول با بخش سطحی ستون خاک باشد این در حالی است که نفوذ مؤثر کمتر از ۵ سانتی متر بود. مقایسه میانگین نشان داد که افزایش لئوناردیت باعث کاهش معنی‌دار کادمیم کربناته در لایه اول و افزایش جزئی در لایه وسط و تحتانی می‌شود (شکل ۴). بیشترین مقدار جذب (۵/۳۵۴)

۴. بحث و نتیجه گیری

خصوصیات مهندسی خاک‌ها با توجه به عمل درزگیری و مقاومت برشی آن‌ها، کاملاً وابسته به ترکیب (توزیع دانه‌بندی و کانی‌های سازنده) و کیفیت ساختاری (چگالی، نسبت تراکم و درصد رطوبت) آن‌ها است. همچنین خاک‌هایی که دارای مقادیر بیشتری از رس هستند به دلیل جذب آب و ایجاد حائل در اطراف ذرات، مقاومت بیشتری در مقابل نیروهای وارده از خود نشان داده و در ساخت لاینرهای مهندسی - بهداشتی عملکرد بهتری را نشان می‌دهند (Gartung & Ramke, 2009). کربنات کلسیم از جمله فاکتورهای مهم در جذب فلزات سنگین بوده و رابطه مستقیم با جذب این عناصر دارند. لذا بیشتر بودن میزان آهک در خاک منطقه می‌تواند دلیل افزایش جذب Cd شود. همچنین از دیگر فاکتورهای مهم در فرایند جذب عناصر، pH خاک است و انتظار می‌رود با افزایش pH، مقدار جذب افزایش و واجذب عناصر کاهش یابد (Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Alvarez et al, 2006).

جذب عناصر توسط کانی‌های رس به صورت انتخابی رخ می‌دهد به طوری که Puls و Bohn (۱۹۸۸) نشان دادند که جذب Cd بر روی رس‌های حاوی کانی مونتوریلونیت و کائولینیت نسبت به سایر کانی‌ها بیشتر است. لازم به ذکر است با وجود زیادی جذب کادمیم توسط آن‌ها مقدار واجذب Cd از کائولینیت نسبت به مونت موریلونیت نیز بیشتر است (Itami & Yanai, 2006). مطالعات Srivastava و همکاران (۲۰۰۷) نشان داد که پتانسیل جذب و واجذب عناصر در کانی‌های مختلف متفاوت بوده و مقدار واجذب عناصر در کانی‌هایی مثل کائولینیت، هالوسیت و آلفان‌ها نسبت به سایر کانی‌ها بیشتر است. بر این اساس انتظار می‌رود واجذب کادمیم در خاک مورد مطالعه به دلیل بیشتر بودن کانی ایلیت و کائولینیت افزایش یابد. لذا تعیین نوع کانی‌های رسی و ویژگی‌های آن در انتخاب محل دفن زباله اهمیت به‌سزایی دارد.

لازم به ذکر است تیمار ۵ درصد به دلیل بهینه بودن شرایط جذب همانند سایر فازها روند آنومالی داشت (شکل ۴).

در بین تمامی بخش‌های شیمیایی، فاز آلی کمترین مقادیر جذب کادمیم را نشان داد. لئوناردیت به عنوان منشأ مواد هومیک و کربن است. لذا با افزایش لئوناردیت جذب کادمیم به صورت معنی‌دار ($P < 0.05$) افزایش یافت (جدول ۳). مقایسه میانگین داده‌های فاز آلی نشان داد که خاک بدون لئوناردیت لایه سطحی با ۷/۴۰ میلی‌گرم در کیلوگرم کمترین و تیمار ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد با ۱۳/۸ میلی‌گرم در کیلوگرم بیشترین مقدار جذب را دارا هستند. کمتر بودن این مقدار می‌تواند به دلیل پایین بودن مقدار کل مواد آلی (۲۶ درصد) در خاک باشد. همچنین مقدار جذب در بخش آلی لایه‌های وسط و تحتانی تحت تأثیر لئوناردیت افزایش معنی‌داری را نشان داد (جدول ۳). گفتنی است که تراکم ایجاد شده در ستون خاک، سطح جذبی کادمیم را کاهش داده است ولی به دلیل تماس مستقیم محلول با لایه سطحی در طول دوره آزمایش و انتشار ضعیف آن به لایه‌های زیرین نتایج متفاوتی را به دنبال داشت همچنان که مقادیر جذب شده در بخش آلی در لایه‌های مختلف متفاوت بود.

تجزیه واریانس نشان داد که کادمیم جذب شده در بخش باقیمانده لایه اول معنی‌دار بوده ولی در لایه‌های وسط و تحتانی معنی‌دار نشد. البته بخش عمده کادمیم در لایه‌های وسط و تحتانی در فاز باقیمانده پیوند شده بودند. مقایسه میانگین داده‌های لایه سطحی نشان داد که فاز باقیمانده در بین تمامی بخش‌های شیمیایی کمترین مقدار جذب کادمیم را به خود اختصاص داد و این نتیجه حاکی از آن است که بخش عمده‌ای از Cd توسط فازهای مطرح شده استخراج شده است. بیشترین مقدار کادمیم باقیمانده در خاک بدون لئوناردیت و کمترین آن در لئوناردیت ۱۰ درصد مشاهده شد.

Cd گزادش دادند و بیان کردند که با افزایش آن در خاک جذب Cd بیشتر می‌شود (Czurda & Wagner, 1991). محققان نشان دادند که کربنات کلسیم اصلی‌ترین فاز جذبی در pH‌های بالاتر از ۶ در رسوبات و خاک‌های آلوده به Cd است (Boruvka & Drabek, 2004). همچنین گزارش کردند که جذب کادمیم بیشتر به صورت غیراختصاصی است و پیوندها کاملاً وابسته به محیط هستند زیرا یون‌های باند شده در رقابت با کاتیون‌های موجود در طبیعت که در غلظت بالا یافت می‌شوند (Na^+ و Ca^{+2}) کاملاً رفتاری متفاوت نسبت به یون‌هایی که به طور اختصاصی با مواد هومیک باند شده‌اند را نشان می‌دهند (Gondar *et al.*, 2006; Weng *et al.*, 2001).

Sposito و همکاران (۱۹۸۲) گزارش کردند که افزایش لجن فاضلاب باعث افزایش غلظت Zn, Pb, Cd در بخش کربناتی می‌شود. در حالی که Dovlati (۲۰۱۵) نشان داد برهم‌کنش خاک و لئوناردیت باعث کاهش غلظت Cd در بخش کربناته خاک‌های حاصل از سینیت و کلسیت شده ولی در خاک حاصل از گابرو و شیسیت تأثیر معنی‌داری نداشت. محققان نشان دادند که پیوند بین فلزات و کربنات‌ها سست بوده و می‌تواند تحت تأثیر تغییر شرایط محیطی به سایر شکل‌ها تبدیل شوند (Yang *et al.*, 2010). البته کمیت تغییر و تبدیل شکل‌ها به مقدار کربنات موجود هم بستگی دارد.

توزیع کادمیم در فازهای مختلف را می‌توان به غلظت کادمیم محیط ارتباط داد. به‌طوری‌که با کاهش غلظت کادمیم جذب در بخش اکسیدهای آهن و منگنز بیشتر شده است (کادمیم در بخش اکسیدی لایه دوم و سوم بیشتر از لایه اول است). محققان گزارش کردند که گونه‌های باند شده فلزات (Co, Pb, Cd, Fe) در بخش اکسیدهای آهن و منگنز درصد کمی از غلظت کل فلزات (کمتر از ۱ درصد) را شامل می‌شوند (Li & Shumam, 1996). همچنین Tessier و همکاران (۱۹۷۹) نشان داد که در مرحله استخراج، هیدروکسیدهای آهن بی‌شکل را صرفاً می‌توان با محلول هیدروکسیل آمین هیدروکلرید moldm-304/0

تراکم نیز یکی از فاکتورهای محدود کننده در نفوذپذیری شیرابه در خاک است. Roehl & Czurda (1998) نشان دادند که انتقال Cd در ستون انتشار متراکم شده پس از گذشت ۵۸۰ روز حداکثر تا لایه‌های کمی پایین‌تر از ۵ سانتی‌متری اتفاق افتاد. بنابراین تراکم از یک طرف باعث کاهش نفوذ و از سوی دیگر لئوناردیت باعث افزایش نفوذ تا عمق ۱۰ سانتی‌متری شده است.

تغییرات حاصله در بخش تبادل را می‌توان به کاهش نسبی درصد کانی‌های رسی، تغییر موضعی pH، فعال شدن بخشی از گروه‌های عاملی و افزایش تحرک پذیری کادمیم و ورود به بخش محلول رویی تحت تأثیر لئوناردیت نسبت داد. معمولاً با کم شدن غلظت عنصر، شدت جذب نیز افزایش می‌یابد و این امر می‌تواند دلیل محکمی بر کاهش Cd در فاز تبدالی باشد. به عبارتی لئوناردیت تحرک‌پذیری Cd را افزایش داده و باعث کاهش در بخش تبدالی و افزایش آن در بخش محلول شده است. Dovlati (۲۰۱۵) نشان داد که کادمیم تبدالی خاک‌های آلوده با منشأ گابرو، شیسیت و کربنات تحت تأثیر مواد هومیکی کاهش یافته است.

در این میان pH محلول خاک یکی از فاکتورهای مهم در فرایند جذب و واجذب عناصر سنگین در خاک است. لئوناردیت مورد استفاده در این مطالعه pH اسیدی داشته و با اضافه کردن آن به خاک pH محلول را به‌طور موضعی و موقت تحت تأثیر قرار داد. همچنین ممکن است به دلیل تغییر شرایط محیطی از قبیل pH و Eh در مقادیر مختلفی از لئوناردیت، گروه‌های عاملی خاصی از آن برای جذب با کادمیم فعال شده باشند که تحت این شرایط مقادیر جذب و واجذب عناصر تحت تأثیر قرار می‌گیرد. با این وصف بیشترین جذب در تیمار ۵ درصد از لئوناردیت را می‌توان به بهینه بودن شرایط جذبی کادمیم ارتباط داد.

زیادی کادمیم در بخش کربناته را می‌توان به مشابه بودن شعاع آن با یون Ca ارتباط داد به‌طوری‌که محققان کربنات کلسیم را یکی از کانی‌های اصلی جذب کننده

لئوناردیت مربوط به بخش فولویک اسید باشد. نتیجه این که لئوناردیت به عنوان منبع کربن تحت شرایط تراکم نیز کمپلکس تشکیل داده و فلز را به صورت شکل قابل استفاده تغییر می دهد.

در مرحله نهایی عصاره گیری، خاک باقیمانده عمدتاً حاوی کانی های اولیه و ثانویه بوده و ممکن است فلزات کمیاب و ضروری را در ساختار بلوری خود نگه داشته باشند. رهاسازی این بخش از عناصر در مدت زمان طولانی تحت شرایط طبیعی به ندرت صورت می گیرد (Tessier, et al, 1979). محتملاً در محیط های متراکم لایرهای لندفیل و غلظت های کم کادمیم، مکان های جذب اختصاصی نسبت به جایگاه های غیراختصاصی اهمیت بیشتری داشته و کادمیم به طور سریع و با قدرت بیشتری در این مکان ها جذب می شوند. Shaheen و همکاران (۲۰۱۳) در مطالعات خود نشان دادند که در غلظت های کم کادمیم، بخش باقیمانده شکل غالب جذب شده در خاک است. کادمیم باند شده در بخش باقیمانده خاک های آلوده در مطالعات Li و همکاران (۲۰۰۱) هم نسبتاً کم بود (بین ۱ تا ۳۵ درصد). ولی غلظت سایر فلزات مورد مطالعه همانند منگنز، کبالت روی و سرب (بیش از ۵۰ درصد) بیشتر بود (Boruvka & Drabek, 2004).

به طور کلی خاک مورد مطالعه به عنوان خاک سنگین بافت با کانی های غالب ایلیت، اسمکتیت، کائولینیت، کلریت و همچنین با مقدار آهک مناسب دارای پتانسیل تثبیت کادمیم بود. ایجاد تراکم به تنهایی می تواند مانع از نفوذ شیرابه به لایه های زیرین شود و تنها حسن کاربرد لئوناردیت در این پروژه استخراج کادمیم از محیط خاک بوده و می تواند به عنوان تیمار در افزایش انحلال کادمیم و خروج آن از محیط خاک مصرف شود. مقادیر کادمیم استخراج شده به سمت محلول از شکل های مختلف جذب شده تحت تأثیر لئوناردیت قابل ملاحظه بود. لذا بر اساس نتایج حاصله به منظور کنترل سمیت عناصر سنگین در لایرهای لندفیل، کاربرد لئوناردیت برای خاک مورد مطالعه مناسب نبوده و بهتر است از

از بین برد و اکسیدهای آهن بلوری تحت این شرایط تخریب نمی شوند. لذا می توان چنین استنباط کرد که کادمیم اندازه گیری شده در بخش اکسیدهای Mn و Fe کادمیمی بود که با هیدروکسیدهای آهن بی شکل باند شده است.

مقادیر کادمیم جذب شده در فاز اکسیدی به مقدار و نوع کانی های رسی هم بستگی دارد. لذا با افزایش لئوناردیت و کاهش درصد نسبی ذرات خاک در تیمارهای مختلف مقدار جذب کادمیم کاهش یافت. برهم کنش فلزات با اکسیدهای آهن و منگنز عمدتاً بر تحرک پذیری و زیست فراهمی آن ها در خاک تأثیر می گذارد. به طوری که در شرایط کمبود اکسیژن، اکسیدهای آهن و منگنز از نظر ترمودینامیکی ناپایدار بوده و منجر به آزاد کردن فلزات جذب شده در محلول خاک می شوند. لذا ممکن است در شرایط احیا، فلزات جذب شده در فاز اکسیدی به عنوان منبع قابل دسترس زیستی فلزات در Eh های پایین باشد (Pampura, 1998). البته این شرایط برای فلزاتی صادق است که بیش از یک حالت اکسیداسیون در محیط خاک داشته باشند (Czurda & Wagner, 1991). از آنجایی که Cd فاقد فرم های اکسیداسیون است و انتظار می رود جذب آن به طور قابل توجه تحت تأثیر مقدار اکسیدهای خاک نباشد.

فاز آلی یکی از بخش های شیمیایی است و محققان نتایج کاملاً متفاوتی را در رابطه با جذب عناصر گزارش کرده اند و ممکن است این نتایج به ماهیت پیچیده و غیر قابل پیش بینی مواد آلی مرتبط باشد. مطالعات انجام شده بر توزیع شکل فلزات در فازهای مختلف خاک های آلوده نشان داد که نسبت مولی بین فلز و کربن در بخش تبدلی و آلی برای برخی از عناصر به صورت $Zn > Pb > Cd$ بوده و مقدار جذب شده در بخش فولویک اسید نسبت به هومیک اسید بیشتر بود (Boruvka & Drabek, 2004). در مطالعه حاضر تفکیک هومیک و فولویک اسید صورت نگرفته است ولی مقدار کل آن ها در لئوناردیت مورد استفاده ۲۷ درصد بود. لذا ممکن است جذب کادمیم در

از جمله تراکم پذیری، هم‌دماهای جذبی و تفکیک شکل‌های شیمیایی جذب شده (Fractionation) به صورت منطقه‌ای برای هر نوع خاک و عنصر انجام گیرد.

جاذب‌های دیگر استفاده شود. البته کاربرد آن در پالایش سبز (phytoremediation) مفید بوده و می‌توان از آن به‌عنوان تحریک کننده عناصر استفاده کرد. لذا قبل از احداث لندفیل، خاک منطقه به لحاظ فیزیکی و شیمیایی

References

- Alvarez, J.M., Lopez-Valdivia, L.M., Novillo, J., Obrador, A., Rico, M.I., 2006. Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. *Geoderma* 132, 450–463.
- Bierck, B.R., Chang, W.C., 1994. Innovative solutions for contaminated waste site management. In Proc., Water Environ. Fed. Specialty Conference, Alexandria, Va, pp, 461-472.
- Boruvka, L., Drabek, O., 2004. Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils. *Plant soil environment* 50 (8) 339–345.
- Bouyoucos, G.J., 1936. Direction for making mechanical analysis of soils by the hydrometer method. *Journal of Soil Science*, 41, 225-228.
- Chlopecka, A., Adriano, D.C., 1996. Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: Bioavailability and chemical form of Zinc. *Environmental Science & Technology* 30, 3294-3303.
- Czurda, K.A., Wagner, J.F., 1991. Cation transport and retardation processes in view of the toxic waste deposition problem in clay rocks and clay liner encapsulation. *Engineering Geology* 30, 103–113 .
- Dovlati, B., 2015. Leonardite impact on changes in the chemical forms of Cadmium (Cd) and Lead (Pb) in soils derived from different parent materials. *Water and Soil Science* 25, 165-179. (In Persian)
- Gartung, E., Ramke, H.G., 2009. Toolkit landfill technology- Principles of bottom barrier systems, German Geotechnical Society, Nurnberg, Germany.
- Gao, Y.J., Zhao, L.H., Zhang, J. and Zhang, Y., 2010. Heavy metal removal from synthetic landfill leachate using oyster shells adsorbent. In E-Product E-Service and E-Entertainment (ICEEE), International Conference on (pp: 1-4). IEEE.
- Gondar, D., López, R., Fiol, S., Antelo, J.M., Arce, F., 2006. Cadmium, lead, and copper binding to humic acid and fulvic acid extracted from an ombrotrophic peat bog. *Geoderma* 135,196–203.
- Isavand, F., Pirkharrati, H., Badv, K., Farhadi, Kh., 2012. The Study of molecular diffusion and behavior surface adsorption of Cadmium in landfill soil on Urmia zone. MSc thesis. Urmia University, 88p .
- Itami, K., Yanai, J., 2006. Sorption and desorption properties of cadmium and copper on soil clays in relation to charge characteristics. *Soil Science and Plant Nutrition* 52(1), 5-12.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, 2001. Trace Element in Soils and Plants, 2nd edn. CRC, press, USA, 413 p.
- Kunze, G.W., Dixon, J.B., 1965. Pretreatment for mineralogical analysis. In: Klute A, (Eds.) *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. 2nd Eds. Soil Science Society of American Book Series, No. 5, Madison, WI, pp. 331-362.
- Liang, B., Bai, G.I., Wang, Y., 2007. Environmental effect and risk forecast of surface mining on groundwater. *Journal of China University of Mining & Technology*, 36(3), 315–319. (In Chinese)
- Li, Z., Shumam, L.M, 1996. Heavy metal movement in metal contaminated soil profiles. *Soil Science*, 161, 656-666 .

- Machovic, V., Mizera, J., Sykorova, I., Borecka, L., 2000. Ion-exchange properties of Czech oxidized coals, *Acta Mont*, 10 (117), 15–26.
- Mojiri, A., Aziz, H.A., Zaman, N.Q., Aziz, S.Q. and Zahed, M.A., 2016. Metals removal from municipal landfill leachate and wastewater using adsorbents combined with biological method. *Desalination and Water Treatment*, 57(6), pp, 2819-2833.
- McLean, J.E., Bledsoe, B.E., 1992. Behavior of Metals in Soils, *Ground Water Issue*, 29, 851-856.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite–citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7, 317–327.
- Nelson, D.W., and Sommers, L., 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*, pp. 539-579.
- Pampura, T., 1998. Application of sorption isotherm-sequential extraction analysis to the investigation of heavy metals binding by soil Fe-Mn oxides. In *Gold Schmidt Conference Toulouse, Pushchino, Moscow region, Russia*.
- Srivastava, P., Gräfe, M., Singh, B. and Balasubramanian, M., 2007. Cadmium and lead desorption from kaolinite. *Developments in Earth and Environmental Sciences*, 7, 205-233.
- Puls, R.W., Bohn, H.L., 1988. Sorption of cadmium, nickel, and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions. *Journal of soil Science*. 52, 1289-1292.
- Roehl, K.E., Czurda, K.A., 1997. Diffusion and solid speciation of Cd and Pb in clay liners. *Applied Clay Science*, 12, 387-402 .
- Salim, I.A., Miller, C.J., Howard, J.L., 1996. Sorption isotherm-sequential extraction analysis of heavy metal retention in landfill liners. *Soil Science Society of America Journal*, 60, 107–114.
- Shaheen, S.M., Rinklebe, J., Tsadilas, C., 2013. Fractionation of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in floodplain soils from Egypt, Germany and Greece. *E3S Web of Conferences*, published by EDP Sciences.
- Silviera, D.J., Sommers, L.E., 1977. Extractability of copper, Zinc, Cadmium, and Lead in soils incubated with sewage sludge. *Journal of Environmental Quality*, 6(1), 47-52.
- Sposito, G., Lung, L.J., Chang, A.C., 1982. 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.
- Tessier, A., Campbell, C., Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of the particulate traces metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844–851.
- Walkley A. and Black I.A. 1934. Method of total organic carbon determination in soil samples. *Soil Science*, 37: 29-38.
- Walkley, A., and Black, I.A., 1934. An Examination of the Degtjareff Method for Determining Soil Organic Matter, and a Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. *Soil Science*, 37(1), pp. 29-38.
- Weng, L., Temminghoff, E.J., Van Riemsdijk, W.H., 2001. Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil. *Environment Science Technology*, 35, 4436–4443 .
- Yang, J., Ma, Z., Ye, Z., Guo, X., Qiu, R., 2010. Heavy metal (Pb, Zn) uptake and chemical changes in rhizosphere soils of four wetland plants with different radial oxygen loss. *Journal of Environmental Science*, 22(5), 696-702.