



دانشگاه گوارش و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد بیست و چهارم، شماره دوم، ۱۳۹۶

http://jwsc.gau.ac.ir

ارزیابی و مقایسه فرآیند واجذب فلزات سنگین از ستون خاک طبیعی در اثر نفوذ فاضلاب خام و امکان تراوش به آب‌های زیرزمینی

* علی سلامت‌منش^۱ و سیداحمد میرباقری^۲

^۱ دانشجوی دکتری گروه مهندسی محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران،

^۲ استاد گروه مهندسی محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۶/۱۴؛ تاریخ پذیرش: ۹۶/۵/۲۵

چکیده

سابقه و هدف: مطالعه فرآیندهای جذب و واجذب فلزات سنگین در خاک به منظور ارزیابی چگونگی انتقال و یا تجمع فلزات و تعیین سرنوشت آن‌ها در لایه‌های خاک مسأله مهمی است که توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب نموده است. توانایی انتقال فلزات تجمع‌یافته در لایه‌های خاک در اثر نفوذ جریان‌های سطحی، بارش و حتی نفوذ فاضلاب‌های شهری و صنعتی در خاک از یک‌سو و واجذب فلزات از خاک به صورت محلول و انتقال آن‌ها و در نهایت تراوش در آب‌های زیرزمینی و آلوده نمودن آن‌ها از سویی دیگر باعث شده تا اهمیت این مطالعات بیش‌تر گردد. جریان فاضلاب خام در لایه‌های خاک نیز به واسطه فرآیند جذب و واجذب، باعث انتقال فلزات در ستون خاک می‌شود. هدف از این پژوهش که به صورت عملیاتی میدانی اجرا شد، بررسی و ارزیابی فرآیند واجذب فلزات نیکل، روی و سرب موجود در خاک شهرک صنعتی سمنان است که در اثر نفوذ فاضلاب خام از خاک واجذب می‌شوند.

مواد و روش‌ها: با نفوذ دادن فاضلاب خام این شهرک، تغییرات غلظت فلزات در لایه‌های خاک اندازه‌گیری شده و مورد بررسی و ارزیابی آماری قرار گرفت بنابراین برای نفوذ دادن فاضلاب در خاک یک چاهک نفوذ حفاری شد. نمونه‌برداری از خاک از عمق‌های ۲۰ تا ۳۰۰ سانتی‌متری زیر چاهک نفوذ انجام گردید. قبل از این‌که نفوذ انجام شود از لایه‌های زیرین چاهک نفوذ نمونه‌هایی تهیه و غلظت آن‌ها به عنوان غلظت اولیه تعیین شد و پس از نفوذ نیز از همان عمق‌ها مقادیر غلظت فلزات سنگین به عنوان غلظت ثانویه منظور شد. همچنین ارزیابی آماری برای مقایسه میانگین‌ها در نمونه‌های زوجی به منظور تعیین اثر فرآیند واجذب این فلزات در کل ستون خاک انجام گردید و از نرم‌افزار SPSS18 برای آنالیز داده‌ها استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که برای هر سه فلز مورد مطالعه، جابجایی مرکز توده جرمی ماکزیمم به لایه‌های پایین‌تر اتفاق افتاده است. از ارزیابی آماری مشخص شد که در ستون خاک مورد بررسی، فرآیند واجذب فلز نیکل از خاک به محلول فاضلاب مؤثر بود در حالی‌که فلزات روی و سرب چندان تحت تأثیر فرآیند واجذب قرار نگرفته‌اند. نسبت انتقال فلزات نیکل، روی و سرب به ترتیب ۱۳۶، ۲۱ و ۱۰ به دست آمد. غلظت فلزات نیکل، روی و سرب در محلول فاضلاب در انتهای ستون خاک به ترتیب ۴/۰۷، ۱/۹۵ و ۱/۲۵ ppm محاسبه شد.

* مسئول مکاتبه: salamatmanesh_ali@yahoo.com

نتیجه‌گیری: نفوذ جریان فاضلاب باعث انتقال همه فلزات به لایه‌های پائین‌تر در ستون خاک می‌شود. فلز نیکل سریع‌تر از دو فلز دیگر به آب‌های زیرزمینی تراوش می‌کند. رتبه‌بندی فلزات تحت‌تأثیر فرآیند واجذب و بر اساس تحرک‌پذیری و همچنین برای میزان تراوش به آب‌های زیرزمینی به‌صورت (Ni>Zn>Pb) به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، واجذب، فاضلاب خام، ستون‌خاک، انتقال

مقدمه

از مهم‌ترین مشکلات زیست‌محیطی آلوده شدن خاک‌ها و آب‌های زیرزمینی توسط فلزات سنگین و فاضلاب‌هایی می‌باشد که به داخل خاک نفوذ می‌نمایند. به این منظور شناخت فرآیندهای جذب و واجذب و انتقال آلاینده‌ها به‌ویژه فلزات سنگین در لایه‌های خاک از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد.

مطالعه فرآیندهای جذب و واجذب فلزات سنگین به‌منظور فهم بهتر سرنوشت نهایی این فلزات در خصوص زیست‌فراهمی^۱ و ایجاد سمیت در محیط زیست و حلالیت فلزات سنگین در خاک‌ها مسأله بسیار مهمی است (۲۸). واجذب فلزات سنگین از خاک ناشی از فرایندهای آبخوبی مانند: نفوذ آب‌های سطحی و باران و فاضلاب‌ها در خاک یکی از مهم‌ترین عواملی است که در حرکت و انتقال این فلزات از لایه‌های بالایی خاک به لایه‌های زیرین آن مؤثر می‌باشد. در واقع فرآیند واجذب باعث شده تا فلزاتی که پیش از این جذب لایه‌های خاک شده بتوانند مجدداً وارد محلول‌های آبی شده و به‌همراه جریان‌های آبی به لایه‌های زیرین و در نهایت آب‌های زیرزمینی پیشروی نمایند.

مطالعات زیادی در زمینه حرکت فلزات سنگین و عدم حرکت آن‌ها در خاک توسط پژوهشگران انجام شده است. نتایج مطالعات و پژوهش‌های پژوهشگران بسیار متفاوت بوده در حالی که برخی از مطالعات آزمایشگاهی عدم حرکت فلزات سنگین و یا حرکت

ناچیز آن‌ها را نشان می‌دهد، اغلب مطالعات میدانی انتقال فلزات سنگین را به‌طور معنی‌داری تا سطح آب‌های زیرزمینی ثابت می‌کند (۷)، همچنین حرکت برخی از فلزات سنگین در خاک‌ها و به‌ویژه در خاک‌هایی که در زیر محل تخلیه حجم زیادی از فاضلاب قرار دارند مشاهده شده است (۳۰). در این مطالعات مهم‌ترین عوامل و فاکتورهای مؤثر در جذب و واجذب فلزات سنگین در خاک به‌شرح زیر گزارش شده است: pH خاک (۲۳، ۲۶ و ۵۰)، قدرت یونی (۵۲)، زمان تماس (۲۲ و ۳۹)، رقابت فلزی (۱۴، ۱۹، ۳۶ و ۴۵)، شوری خاک‌ها (۱)، اسیدهای آلی با وزن ملکولی کم (۴۸، ۴۹ و ۵۱) و یون‌های غیرآلی (۵۰). اما مطالعات گذشته بیشتر بر روی فرآیند جذب فلزات در خاک تمرکز داشته‌اند و بر روی فرآیند واجذب آن‌ها از خاک اطلاعات کم‌تری وجود دارد (۲۵). با این حال گلوور و همکاران (۲۰۰۲) در مورد واجذب فلزات سنگین از خاک‌ها مطالعاتی داشته‌اند و عوامل مؤثر بر واجذب را بررسی نموده‌اند (۲۲).

بسیاری از مطالعات بر روی آلودگی خاک‌ها و تعیین عوامل مؤثر بر آن‌ها توسط آزمایش‌های راکتورهای ناپیوسته^۲ با نسبت‌های مختلفی از مایع به جامد انجام می‌گیرد این در حالی است که آزمایش‌هایی که بر روی ستون‌هایی از خاک^۳ انجام می‌شود، به‌دلیل نداشتن مشکل نسبت مایع به جامد و البته به‌دلیل عبور جریان پیوسته از فضا‌های خالی موجود در

2- Batch experiments

3- Column experiments

1- Bioavailability

فاضلاب در خاک انجام یافته و به‌عنوان پایلوت میدانی مورد استفاده قرار گرفت. مطابق شکل ۱ چاهک نفوذ با عمق فاضلاب ۱۰ سانتی‌متر و سطح نفوذ ۰/۵ مترمربع حفر شد تا نفوذ فاضلاب از طریق آن در خاک صورت پذیرد. برای نمونه‌برداری از ستون خاک زیر چاهک نفوذ، در کنار آن چاه دستی حفاری گردید و نمونه‌برداری از طریق دیواره مشترک و توسط لوله‌های نمونه‌برداری در امتداد قطر چاهک نفوذ انجام شد. یک اشل عمق دقیق نمونه‌برداری را در چاه دستی تعیین می‌نمود. به‌منظور یکنواخت‌سازی ترکیب فاضلاب نفوذی به داخل خاک از یک مخزن نگهداری فاضلاب استفاده شد. فاضلاب خام ورودی پس از یکنواخت‌سازی در مخزن به‌تدریج و با دبی تنظیمی معین (۸۸ لیتر بر ساعت) به داخل چاهک نفوذ تخلیه شده و نمونه‌برداری از فاضلاب خام نیز از همین مخزن صورت گرفت.

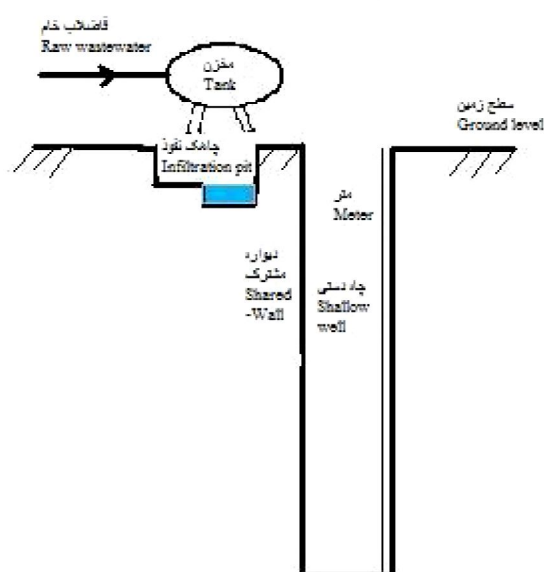
قبل از شروع عملیات نفوذ، نمونه‌هایی از ۱۱ عمق ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۷۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ سانتی‌متری از ستون خاک زیر چاهک نفوذ تهیه و مورد آزمایش قرارگرفت و نتایج به‌عنوان غلظت‌های اولیه (مقادیر شاهد) محسوب گردید. انتخاب عمق‌ها به‌گونه‌ای بود که از همه لایه‌ها با بافت‌های مختلف در ستون خاک نمونه‌برداری شده باشد. نفوذ توسط جریان فاضلاب کنترل‌شده با پتانسیل هیدرولیکی ثابت در داخل چاهک انجام گرفت و پس از نفوذ ۳/۷ مترمکعب (در مدت ۴۲ ساعت)، دوباره نمونه‌هایی دیگر دقیقاً از همان ۱۱ عمق اشاره شده گرفته و نتایج به‌عنوان غلظت ثانویه منظور گردید.

ستون‌های خاک، تصویر واقعی‌تری از شبیه‌سازی محیط مورد مطالعه می‌باشد و بنابراین به‌منظور مطالعه انتقال آلاینده‌ها در خاک، آزمایش‌های ستونی مناسب‌تر هستند (۴۷).

همان‌طور که اشاره شد بیش‌تر مطالعات گذشته عوامل مؤثر بر فرآیند واجذب فلزات را در مقیاس آزمایشگاهی تعیین نموده‌اند، ولی در این پژوهش هدف بررسی و ارزیابی واجذب فلزات از یک ستون خاک طبیعی و به‌صورت کاربردی بوده که کم‌تر مورد بررسی قرار گرفته است. بنابراین در محل شهرک صنعتی سمنان که دارای پتانسیل آلودگی زیادی در منطقه است، با طرح پایلوت میدانی، چگونگی واجذب فلزات از ستون خاک طبیعی مورد بررسی قرار گرفت. در این پایلوت از نفوذ فاضلاب خام شهرک به‌منظور واجذب فلزات با وجود همه عوامل و فاکتورهای مؤثر اشاره شده استفاده شد. فلزات سنگین مورد بررسی نیکل، روی و سرب هستند که با بررسی‌های انجام شده در منطقه، دارای بیش‌ترین پتانسیل آلودگی می‌باشند. در این مطالعه نرخ واجذب فلزات از این ستون خاک محاسبه و ارزیابی آماری بر روی داده‌های به‌دست آمده انجام گرفت، همچنین رتبه‌بندی فلزات مورد بررسی در میزان واجذب از خاک و تراوش به آب‌های زیرزمینی ارائه گردید.

مواد و روش‌ها

ایجاد پایلوت، عملیات نفوذ و نمونه‌برداری: به‌منظور مطالعه نحوه واجذب فلزات سنگین، در محل تصفیه‌خانه فاضلاب شهرک صنعتی سمنان که در ۵۳ درجه و ۲۹ دقیقه طول شرقی و ۳۵ درجه و ۳۶ دقیقه عرض شمالی واقع شده است عملیات نفوذ



شکل ۱- شماتیک پایلوت تحقیقاتی.

Figure 1. Schematic of research pilot.

خاک خشک و تخلخل که از طریق روابط وزنی و حجمی موجود در مکانیک خاک تعیین شدند (۱۵). در آزمایش‌های شیمیایی نمونه‌های خاک جهت تعیین غلظت کل فلزات سنگین، مطابق استاندارد ایزو ۱۱۴۶۶ (۲۴) ابتدا نمونه‌های خاک در هوا خشک شده و پس از کوبیدن ۳ گرم خاک خشک را توزین و با ۲۱ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۱۲ مولار مخلوط و سپس ۷ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۱۵/۸ مولار به آن اضافه و پس از ۱۶ ساعت نگهداری در محیط به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد به‌طور ملایم حرارت داده شد پس از خنک شدن با اسید نیتریک ۰/۵ مولار به حجم رسانده و سپس توسط دستگاه GTA Atomic Absorption Spectrometer مدل SpectraA-10 ساخت Varian اندازه‌گیری شد و تعیین غلظت فلزات سنگین در سه تکرار برای هر نمونه خاک انجام گردید. همچنین pH نمونه‌های خاک در عصاره اشباع با استفاده از pH متر مدل 827 (Metrohm) و هدایت الکتریکی با Conductivity Meter (HACH) اندازه‌گیری شد.

آزمایش‌ها

آزمایش‌های فاضلاب: برای تعیین کیفیت فاضلاب نفوذی، پنج نمونه در طول مدت نفوذ از مخزن ذخیره گرفته و آزمایش شد. برای تعیین pH فاضلاب از pH متر مدل 827 (Metrohm) و هدایت الکتریکی از conductivity meter مدل multiparameter ساخت (HACH) و کدورت با دستگاه Turbidity meter مدل AL450T-IR اندازه‌گیری شد. غلظت فلزات سنگین نیکل، روی و سرب توسط Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy (GFAAS) مدل SpectraA-10 ساخت Varian اندازه‌گیری شد. آزمایش‌های خاک: آزمایش‌هایی که بر روی نمونه‌های خاک انجام شد در دو بخش آزمایش‌های مکانیک خاک و آزمایش‌های شیمیایی خاک بود. به‌منظور تعیین وضعیت فیزیکی لایه‌های خاک آزمایش‌های مکانیک خاک که بر روی نمونه‌ها انجام شد عبارتند از: دانه‌بندی خاک به روش الک و در خاک‌های ریزدانه به روش هیدرومتری (۳) تعیین رطوبت وزنی خاک (۲)، جرم مخصوص حقیقی (۴) جرم مخصوص

$$S_d M = CeVe - CoVo \quad (3)$$

که در آن، C_0 غلظت اولیه فلز در فاضلاب خام قبل از ورود به چاهک نفوذ (mg/lit) و M جرم توده خاک موجود در کل ستون خاک (kg) و V_0 حجم کل فاضلاب خام نفوذیافته و V_e حجم فاضلاب خروجی از ستون خاک (lit) می‌باشد که با توجه به حجم تخلخل^۲ ستون خاک و V_0 تعیین می‌شود.

ارزیابی آماری از تأثیر جریان فاضلاب بر واجذب فلزات سنگین از خاک: عبور جریان فاضلاب از ستون خاک هم باعث جذب فلزات در خاک شده و هم می‌تواند منجر به واجذب فلزات سنگین موجود در خاک گردد، ولی توانایی واجذب آن‌ها با یکدیگر متفاوت است. یکی از روش‌های ارزیابی توانایی دفع، استفاده از آزمون‌های آماری است. بررسی تغییر غلظت فلزات از اولیه به ثانویه بیانگر نحوه مؤثر بودن فرآیند واجذب فلزات از خاک خواهد بود. زمانی فرآیند واجذب فلزات مؤثر است که تغییرات معنی‌داری در غلظت فلزات ستون خاک پیش و پس از نفوذ فاضلاب اتفاق بیفتند. به‌منظور ارزیابی بهتر فرآیند واجذب فلزات در کل ستون خاک مورد بررسی، از آزمون آماری (t) برای نمونه‌های جفتی^۳ که برای مقایسه بین میانگین‌ها است استفاده می‌شود. این آزمون که با تعداد ۱۱ نمونه جفتی خاک صورت گرفت، مقادیر غلظت‌های اولیه با مقادیر غلظت‌های ثانویه به‌صورت جفتی (پیش و پس از نفوذ) با یکدیگر در نظر گرفته شده و مورد آزمون آماری (t) قرار می‌گیرند فرض صفر یکسان بودن میانگین غلظت در کل ستون خاک برای پیش و پس از نفوذ فاضلاب می‌باشد. این محاسبات توسط نرم‌افزار SPSS18 انجام گرفته است.

میانگین غلظت فلزات سنگین و میزان واجذب آن‌ها از ستون خاک: به‌منظور ارزیابی دقیق‌تری از چگونگی عملکرد لایه‌های خاک در اثر نفوذ جریان فاضلاب، باید میانگین غلظت فلزات سنگین در طول ستون خاک تعیین گردد. بنابراین با توجه به جرم مخصوص خاک خشک و حجم هر لایه، جرم خاک خشک (ماده جاذب) در هر لایه تعیین و از رابطه ۱ می‌توان میانگین غلظت فلزات S_m را در هر دو حالت پیش و پس از نفوذ در کل ستون خاک محاسبه نمود. در این رابطه M_i جرم خاک خشک هر لایه بر حسب (kg) و S_i غلظت فلز در همان لایه بر حسب mg/kg می‌باشد.

$$S_m = \frac{\sum (M_i \cdot S_i)}{\sum M_i} \quad (1)$$

میانگین غلظت فلزات پس از نفوذ، تغییر یافته به‌طوری‌که مقداری از فلزی که قبلاً در خاک جذب شده بود، پس از نفوذ به‌صورت محلول درآمده و به جریان فاضلاب واجذب می‌شود. میزان غلظت واجذب شده از رابطه ۲ محاسبه می‌شود (۴۳).

$$S_d = S_a - S_r \quad (2)$$

که در آن، S_d میانگین غلظت واجذب شده فلزات از ستون خاک و S_a میانگین غلظت فلزات موجود در ستون خاک قبل از نفوذ و S_r میانگین غلظت باقی‌مانده فلزات در ستون خاک پس از عبور جریان می‌باشد.

همچنین با فرض این‌که جریان فاضلاب نفوذی در ستون خاک یک جریان یک‌بعدی است و فرآیند نفوذ نیز مداوم بوده به‌طوری‌که لایه‌های خاک زیر چاهک نفوذ در حالت کاملاً اشباع قرار می‌گیرند، می‌توان از طریق معادله موازنه جرم^۱ در ستون خاک رابطه ۳ را به‌دست آورد. مقدار غلظت فلزات واجذب شده در محلول فاضلاب را پس از عبور از کل ستون خاک (C_e) محاسبه و تعیین نمود.

2- Pour Volume
3- Paired Samples

1- Mass Balance

نتایج

کیفیت فاضلاب نفوذی: به‌منظور تعیین کیفیت فاضلاب نفوذی در خاک و با توجه به این‌که کیفیت فاضلاب خام در زمان‌های مختلف تغییراتی دارد نمونه‌برداری از مخزن ذخیره فاضلاب خام در طی مدت نفوذ در خاک انجام و آزمایش گردید پارامترهای آماری نتایج آزمایش‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

بررسی لایه‌های ستون خاک: نتایج حاصل از آزمایش‌های مکانیک خاک بر روی یازده نمونه در زیر سطح نفوذ فاضلاب در جدول ۲ مشاهده می‌شود. همان‌طور که از جدول نتایج مشخص است به‌جز ۳ نمونه که دارای بافت‌های شن لومی و لوم شنی می‌باشند بقیه دارای بافت شنی هستند. تخلخل خاک در هر عمق تعیین شده است که با توجه به فاصله بین آن‌ها تخلخل در کل ستون خاک (۳۰۰ سانتی‌متری) معادل ۳۳/۱ درصد می‌باشد و همچنین جرم کل خاک خشک موجود در ستون خاک براساس میانگین وزنی ۲۷۰۲/۲۵ کیلوگرم محاسبه شده است.

درصد انتقال^۱ و نسبت واجذب^۲ فلزات: درصد انتقال بیانگر نسبت میانگین غلظت خروجی فلز از ستون خاک به میانگین غلظت ورودی آن به ستون خاک است (۳۳ و ۳۷) و از رابطه ۴ به‌دست می‌آید.

$$T = \frac{C_e}{C_o} \quad (4)$$

نسبت واجذب فلزات D_r از کل ستون خاک توسط رابطه ۵ بیان می‌شود:

$$D_r = \frac{S_d}{S_a} \quad (5)$$

که در آن، S_d غلظت فلز واجذب شده از ستون خاک و S_a غلظت کل فلز جذب شده (غلظت اولیه) در ستون خاک است (۲۵ و ۲۹). نسبت واجذب شاخصی است که تأثیر فرآیند واجذب فلزات از ستون خاک را پس از عبور جریان نشان می‌دهد.

جدول ۱- پارامترهای آماری برخی ویژگی‌های فاضلاب نفوذی در ستون خاک.

Table 1. Statistical parameters of selected characteristics for wastewater infiltrated in soil column.

	نیکل Ni (mg/lit)	روی Zn (mg/lit)	سرب Pb (mg/lit)	اسیدیته pH	هدایت الکتریکی EC (dS/m)	کل مواد معلق TSS (mg/lit)
میانگین Mean	0.030	0.091	0.120	6.78	5.056	612.4
انحراف معیار Standard Deviation	0.004	0.034	0.016	0.22	0.8051	390.1
دامنه تغییرات Range	0.009	0.076	0.033	0.51	1.930	917
مینیمم Minimum	0.025	0.065	0.104	6.49	3.900	256
ماکزیمم Maximum	0.034	0.141	0.137	7.00	5.830	1173
واریانس Variance	0.000016	0.001126	0.000249	0.048	0.64823	152143.3
چولگی Skewness	-0.608	1.020	0.023	-0.445	-0.819	0.859

1- Transport percentage

2- Desorption Ratio

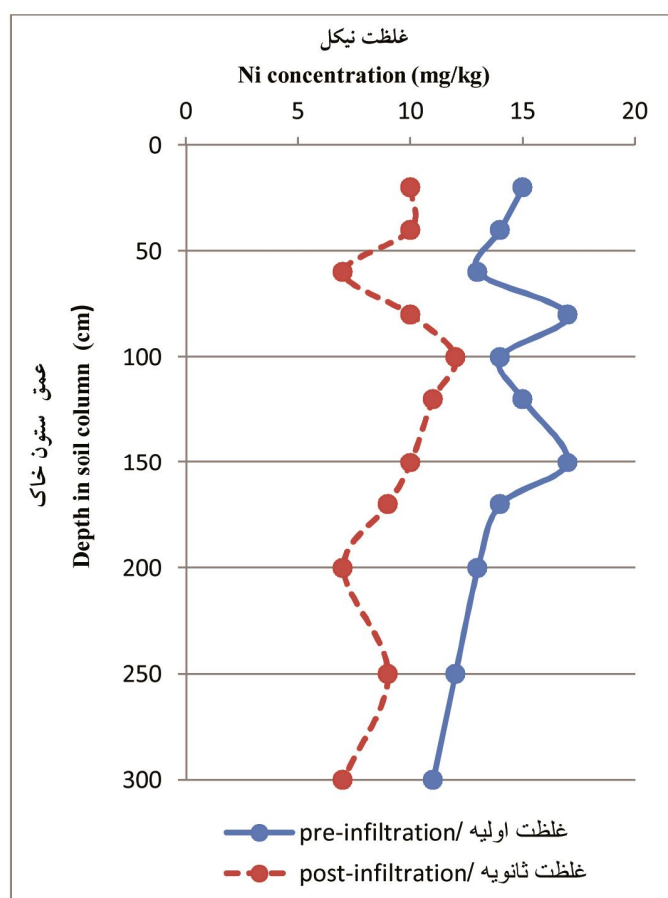
جدول ۲- مشخصه‌های مکانیکی نمونه‌های ستون خاک.

Table 2. The mechanical properties of samples from soil column.

شماره نمونه Sample number	عمق نمونه‌برداری Sampling depth (cm)	بافت خاک Soil texture	جرم مخصوص ظاهری خشک Dry Bulk density (kg/lit)	جرم مخصوص حقیقی Particle density (kg/lit)	تخلخل Porosity %
1	20	شن Sand	1.91	2.68	28.7
2	40	شن Sand	1.88	2.68	29.9
3	60	شن Sand	1.94	2.69	27.9
4	80	شن Sand	1.82	2.68	32.1
5	100	شن لومی Loamy sand	1.74	2.71	35.8
6	120	لوم شنی Sandy loam	1.68	2.72	38.2
7	150	شن Sand	1.85	2.68	31.0
8	170	شن Sand	1.72	2.70	36.3
9	200	شن Sand	1.87	2.68	30.2
10	250	لوم شنی Sandy loam	1.65	2.72	39.3
11	300	شن Sand	1.88	2.67	29.6

مجدداً از همان اعماق نمونه‌برداری شده و نتایج آزمایش‌ها تحت عنوان غلظت ثانویه فلزات در شکل‌های ۲ تا ۴ مشاهده می‌شود.

غلظت فلزات سنگین در عمق‌های ستون خاک: قبل از نفوذ فاضلاب، غلظت اولیه (مقادیر شاهد) فلزات نیکل، روی و سرب در اعماق مختلف خاک تعیین گردید و پس از نفوذ فاضلاب (با کیفیت جدول ۱)،



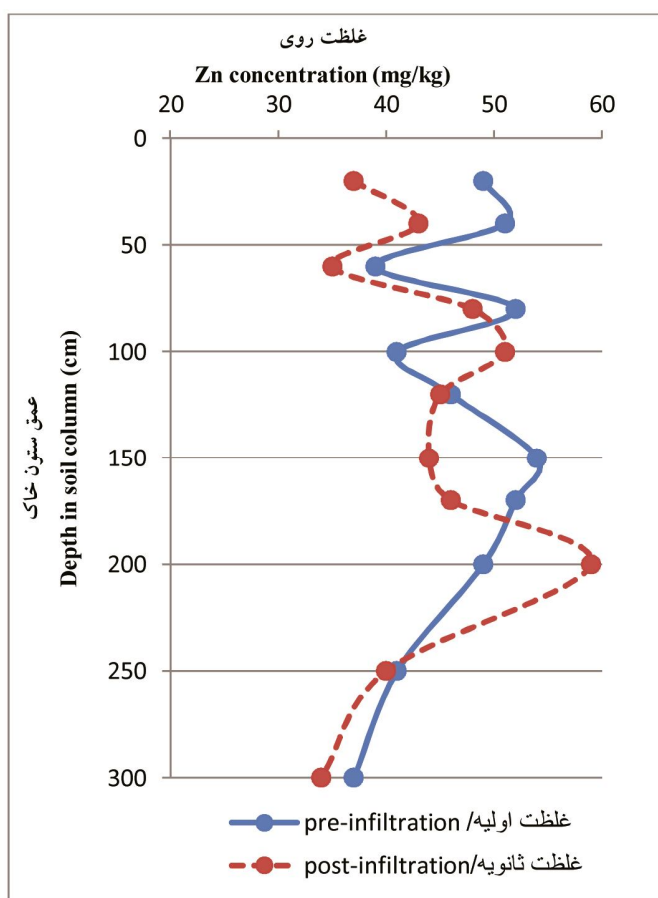
شکل ۲- غلظت اولیه و ثانویه فلز نیکل (mg/kg) در عمق ستون خاک (cm).

Figure 2. Ni concentration (Pre and post-infiltration) (mg/kg) versus depth in soil column (cm).

پروفیل خاک که غلظت ماده ماکزیمم است) (۴۴) برای فلز نیکل که در عمق ۸۰ سانتی‌متری قرار داشت پس از نفوذ، ضمن کاهش در غلظت آن به عمق ۱۰۰ سانتی‌متری رسیده که بیانگر قابلیت انتقال نیکل در ستون خاک تحت تأثیر جریان فاضلاب می‌باشد.

نیکل: همان‌طور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود غلظت اولیه نیکل در ستون خاک بین ۱۱ الی ۱۷ mg/kg متغیر است و ماکزیمم آن در اعماق ۸۰ و ۱۵۰ سانتی‌متری از سطح نفوذ می‌باشد. در صورتی‌که پس از نفوذ غلظت نیکل در ستون خاک بین ۷ الی ۱۲ mg/kg قرار گرفت و در تمامی عمق‌ها این کاهش غلظت کاملاً مشاهده می‌شود. همچنین مرکز ماکزیمم توده جرمی^۱ (عمقی از

1- The center of mass

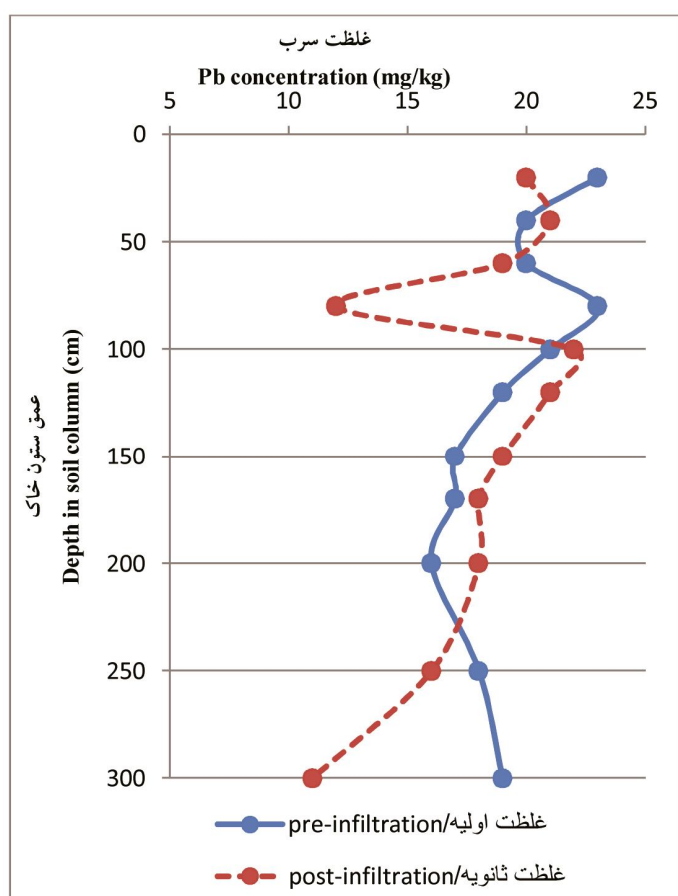


شکل ۳- غلظت اولیه و ثانویه فلز روی (mg/kg) در عمق ستون خاک (cm).

Figure 3. Zn concentration (Pre and post-infiltration) (mg/kg) versus depth in soil column (cm).

فوقانی ستون خاک تا عمق ۸۰ سانتی‌متری کاهش غلظت مشاهده می‌شود ولی در اعماق بیش‌تر حتی افزایش غلظت اتفاق افتاده است. البته مرکز ماکزیمم توده جرمی از اعماق ۸۰ و ۱۵۰ سانتی‌متری به‌ترتیب به ۱۰۰ و ۲۰۰ سانتی‌متری افزایش یافته که این مطلب قابلیت انتقال فلز روی در این ستون خاک را نشان می‌دهد.

روی: از شکل ۳ مشاهده می‌شود که غلظت اولیه روی در ستون خاک بین ۳۶ الی ۵۴ mg/kg متغیر است و مقادیر ماکزیمم در اعماق ۸۰ و ۱۵۰ سانتی‌متری از سطح نفوذ می‌باشد ولی پس از نفوذ غلظت‌ها تغییر یافته و در دامنه بین ۳۴ تا ۵۹ قرار گرفته است. این مسأله و بررسی شکل نشان‌دهنده این نکته است که فرآیند واجذب فلز روی در این ستون خاک به‌طور کامل مؤثر نبوده و فقط در عمق‌های

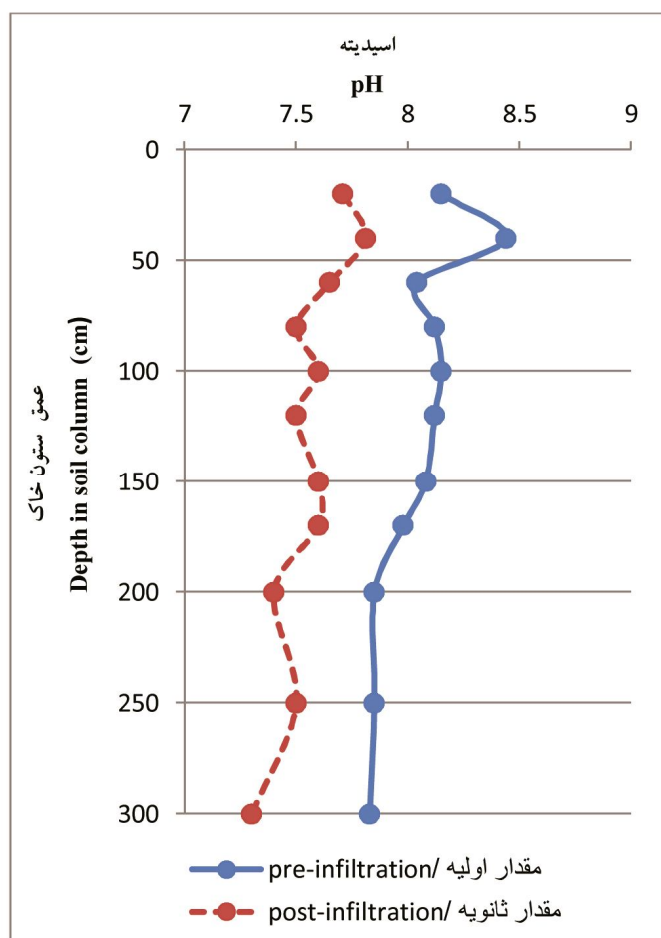


شکل ۴- غلظت اولیه و ثانویه فلز سرب (mg/kg) در عمق ستون خاک (cm).

Figure 4. Pb concentration (Pre and post-infiltration) (mg/kg) versus depth in soil column (cm).

این ستون خاک مؤثر نبوده ولی می‌توان جابجایی مرکز ماکزیمم توده جرمی سرب را که قبل از نفوذ در اعماق ۲۰ و ۸۰ سانتی‌متری بود به ترتیب به اعماق ۴۰ و ۱۰۰ سانتی‌متری ملاحظه نمود که گویای قابلیت انتقال کم این فلز می‌باشد به طوری که در عمق‌های پایین‌تر باعث افزایش غلظت نیز گشته است.

سرب: همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود دامنه تغییرات غلظت اولیه سرب در ستون خاک بین ۱۶ الی ۲۳ mg/kg است در صورتی که در غلظت ثانویه بین ۱۱ الی ۲۲ mg/kg می‌باشد. که نشانگر تغییرات غیرمحسوسی در غلظت سرب پس از نفوذ است. از بررسی شکل نتیجه می‌شود که غلظت سرب در برخی عمق‌ها کاهش و در برخی دیگر افزایش یافته است. بنابراین فرآیند واجذب سرب از



شکل ۵- مقدار اولیه و ثانویه اسیدیته در عمق ستون خاک (cm).

Figure 5. pH values (Pre and post-infiltration) versus depth in soil column (cm).

ذرات خاک باعث جذب فلزات سنگین شده و غلظت آن‌ها را در خاک افزایش می‌دهند و در شرایطی که pH خاک کاهش یافته و به سمت اسیدی شدن پیش برود امکان واجذب فلزات جذب شده فراهم شده و غلظت آن‌ها را در خاک کاهش می‌دهد همچنین فلزات واجذب شده به همراه جریان آبشویی شده و باعث تراوش به آب‌های زیرزمینی می‌گردند. مقادیر مجاز فلزات سنگین در انواع خاک‌ها متفاوت است به طوری که برای خاک‌های کشاورزی در امریکا حداکثر مجاز فلز نیکل ۳۲، روی ۲۲۰ و سرب ۶۰ mg/kg می‌باشد (۲۷) مقادیر اندازه‌گیری شده در حال حاضر برای غلظت‌های اولیه و ثانویه در لایه‌های خاک کمتر از حداکثر مجاز مذکور می‌باشند و با توجه

pH خاک: pH خاک اثر قابل ملاحظه‌ای بر فرآیند واجذب فلزات از خاک دارد. بنابراین بررسی pH خاک پیش و پس از نفوذ انجام گرفت طبق شکل ۵ پیش از نفوذ، میانگین pH ستون خاک ۸/۰۲ و پس از نفوذ به ۷/۵۴ کاهش یافت مهم‌ترین دلیل کاهش pH خاک عبور جریان فاضلاب با میانگین اسیدیته ۶/۷۸ است (جدول ۱) این کاهش pH که تقریباً در تمامی لایه‌ها مشهود بود در افزایش میزان واجذب فلزات از خاک مؤثر است (۲۵).

بحث

فرآیند جذب و واجذب فلزات سنگین از لایه‌های خاک به طور متناوب اتفاق می‌افتد به طوری که ابتدا

از اعداد به‌دست آمده نتیجه شد که فرض صفر در مورد فلز نیکل رد شده است در صورتی‌که برای فلزات روی و سرب این‌طور نیست. نتیجه این‌که تغییرات در غلظت فلز نیکل در ستون خاک پیش و پس از نفوذ فاضلاب معنی‌دار است یعنی در اثر نفوذ جریان غلظت نیکل در ستون خاک به‌صورت قابل‌توجهی کاهش یافته است و واجذب نیکل از خاک اتفاق افتاده است ولی در مورد فلز روی و سرب مقدار معنی‌داری به‌دست آمده نشان از تغییرات قابل‌توجهی پیش و پس از نفوذ فاضلاب نمی‌باشد، به‌عبارت دیگر، اگر غلظت این فلزات در یک نقطه‌ای هم کاهش یافته در نقطه‌ای دیگر افزایش نشان می‌دهد و نفوذ جریان فاضلاب نتوانسته باعث واجذب فلزات روی و سرب از کل ستون خاک مورد بررسی به حجم فاضلاب گردد این مسأله فقط نشان‌دهنده جابجایی فلزات از عمقی به عمق دیگر در طول این ستون خاک می‌باشد.

بررسی امکان تراوش به آب‌های زیرزمینی: خطر آلودگی آب‌های زیرزمینی در اثر شسته شدن فلزات سنگین از خاک‌های آلوده و تراوش به آب‌های زیرزمینی یک مسأله مهم زیست‌محیطی است (۴۰) به‌طوری‌که حتی امروزه مطالعاتی در مورد روش‌های کاهش شستشوی فلزات از خاک و تثبیت آن‌ها در خاک‌ها به‌منظور کاهش زیست‌فراهمی و تراوش به آب‌های زیرزمینی انجام شده است (۲۰، ۳۲ و ۳۴).

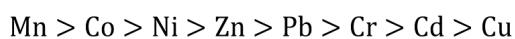
غلظت فلزات در محلول فاضلاب در انتهای ستون خاک، توانایی شسته شدن^۱ فلزات از ستون خاک و امکان تراوش به آب‌های زیرزمینی را نشان می‌دهد. بر اساس معادله موازنه جرم و طبق رابطه ۳ مقادیر (C_e) غلظت نهایی فلزات در محلول فاضلابی که به انتهای ستون خاک رسیده محاسبه و در جدول ۳ مشاهده می‌شود. غلظت بیش‌تر فلز نیکل در محلول فاضلاب نسبت به دو فلز روی و سرب، بیانگر شستشوی بیش‌تر آن از ستون خاک است. از مقادیر

به هدف پژوهش که مطالعه نحوه واجذب فلزات از ستون خاک طبیعی است بنابراین می‌توان انتظار داشت که کاهش pH خاک پس از نفوذ فاضلاب منجر به واجذب فلزات از ستون خاک گردد (۲۵ و ۵۰).

بررسی تغییرات غلظت فلزات سنگین در ستون خاک: از مشاهده شکل‌های ۲ تا ۴ و نتایج حاصل از آن می‌توان دریافت که غلظت نیکل در تمامی اعماق ستون خاک کاهش داشته در حالی‌که فلز روی فقط در عمق‌های بالایی ستون خاک کاهش غلظت داشته است و فلز سرب در عمق‌های پایین‌تر دوباره جذب شده است این موضوع بیانگر آن است که نیکل در اثر نفوذ فاضلاب خام به مراتب سریع‌تر از روی و سرب انتقال یافته و به عمق‌های پایین‌تر می‌رسد و امکان تراوش به آب‌های زیرزمینی و آلودگی آن توسط نیکل بیش‌تر است. فلز روی به اعماق پایین‌تر انتقال یافته ولی برای شسته شدن از کل ستون خاک مورد بررسی و تراوش به آب‌های زیرزمینی باید حجم بیش‌تری از جریان فاضلاب نفوذ یابد زیرا سیواپولاییه و همکاران (۲۰۱۰) که بر روی توانایی شسته شدن فلزات مطالعه کردند، نتیجه گرفتند با افزایش نسبت مایع به جامد در خاک‌ها توانایی شسته شدن فلزات افزایش می‌یابد (۴۱). سرب در خاک‌های ریزدانه بسیار جذب می‌شود و امکان تراوش آن به آب‌های زیرزمینی کم بوده به‌طوری‌که حلالیت آن کاهش یافته و موقعیت مناسبی برای آبشویی و انتقال به آب‌های زیرزمینی ندارد (۶).

بررسی آماری فرآیند واجذب: آزمون آماری (t) با توجه به داده‌های غلظت‌های اولیه با داده‌های ثانویه در کل ستون خاک (۱۱ داده جفتی) برای هر سه فلز انجام گردید. مقادیر معنی‌داری^۱ که در سطح تشخیص $P < 0/05$ آزمون شده است برای فلزات نیکل، روی و سرب به‌ترتیب ۰/۰۰۰۰۰۰۸، ۰/۱۲ و ۰/۱۴ به‌دست آمد.

محلول فاضلاب، بدیهی است که درصد انتقال محاسبه شده بزرگ‌تر از صد می‌باشد بنابراین درصد انتقال به صورت نسبت انتقال بیان می‌شود. بر این اساس فلزات به ترتیب زیر رتبه‌بندی می‌شوند: $(Ni > Zn > Pb)$. انتقال فلزات در ستون خاک ارتباط منطقی با تحرک‌پذیری و مهاجرت فلزات در لایه‌های خاک دارد. بررسی‌های بیش‌تر نشان می‌دهد که نتایج به‌دست آمده با مطالعات گذشته نیز همخوانی دارد مهتا و همکاران (۲۰۱۱) با مطالعه بر روی خاک‌های اراضی شهری در هند فاکتور تحرک‌پذیری^۲ (ضریبی است بی‌بعد که جهت سنجش پتانسیل حرکت فلزات در خاک به‌کار رفته و عدد بزرگ‌تر نشانه تحرک‌پذیری بیش‌تر بوده و امکان زیست‌فراهمی آن نسبت به فلزات دیگر بیش‌تر است) را برای فلزات مختلف در خاک‌های متفاوت محاسبه و ارائه دادند که در آن فاکتور تحرک‌پذیری به‌ترتیب



گزارش شد که تحرک‌پذیری نیکل بیش‌تر از روی و سرب بود (۳۱). در گزارش مطالعات چالرمیاننت و همکاران (۲۰۰۹) که برای تثبیت فلزات در خاک‌ها صورت گرفت مشخص شد که سرب در آن خاک‌ها نسبتاً زیاد تثبیت می‌شود ولی فلزات نیکل و روی بسیار تحرک‌پذیر بودند (۹). همچنین ژو و همکاران (۲۰۱۱) نیز طی مطالعات خود تحرک‌پذیری فلزات را در خاک‌های با مخلوط‌های لجن بررسی کرده و تحرک‌پذیری فلزات را به‌شکل $(Ni > Zn > Pb)$ رتبه‌بندی نمودند (۵۴). سیدنکو و همکاران (۲۰۰۱) توانایی مهاجرت نسبی فلزات را که از خواص تحرک‌پذیری و قابلیت حل شدن آن‌ها نتیجه گرفتند به‌صورت $Cd > Zn > Cu > Pb > Fe$ رتبه‌بندی کردند که توانایی مهاجرت روی بیش‌تر از سرب است (۳۸). در بررسی دیگری که دمتوس و همکاران (۲۰۰۱) بر روی تحرک‌پذیری فلزات سنگین در

محاسبه شده نتیجه می‌شود که بیش‌ترین میزان تراوش به آب‌های زیرزمینی به‌ترتیب مربوط به فلزات نیکل، روی و سرب است $(Ni > Zn > Pb)$. در مطالعه‌ای سینگ و همکاران (۲۰۰۰) توانایی شستشوی واقعی فلزات از خاک را به‌صورت درصدی از پتانسیل شسته شدن آن‌ها بیان نموده و در بررسی خود فلزات سنگین را از نظر توانایی شسته‌شدن به‌ترتیب $As > Cu > Cr > Ni > Zn > Cd > Co > Pb$ رتبه‌بندی نمودند (۴۰)، همچنین کمپس آریستین و همکاران (۲۰۰۸) توانایی شسته‌شدن فلزات سنگین را با ارائه غلظت نسبی آن‌ها گزارش کردند که در آن شسته‌شدن نسبی نیکل بیش‌تر از فلز روی بیان شده است (۸). در پژوهش چاتورودی و همکاران (۲۰۰۶) که با بررسی نرخ توانایی شسته‌شدن^۱ فلزات سنگین در pH های مختلف انجام شد، در بین فلزات سرعت شستشوی سرب کم‌ترین و فلز روی بیش‌تر از آن گزارش شد (۱۰). همچنین آن‌ها به‌منظور ارزیابی نرخ توانایی شستشوی فلزات، آزمایش‌های ستونی بر روی خاک‌ها انجام دادند که در نتیجه نرخ شستشوی فلز روی بیش‌تر از سرب به‌دست آمد (۱۱). همان‌طور که ملاحظه می‌شود، نتایج حاصل از این پژوهش با نتایج مطالعات گذشته که مورد بررسی قرار گرفت همخوانی دارد.

بررسی تحرک‌پذیری، درصد انتقال و نسبت واجذب فلزات: میانگین غلظت هر سه فلز در کل ستون خاک برای هر دو حالت پیش و پس از نفوذ فاضلاب (غلظت اولیه و ثانویه) محاسبه و نتایج در جدول ۳ مشاهده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که میانگین غلظت هر سه فلز پس از نفوذ، کاهش یافته و مقداری از فلز به‌صورت محلول به جریان فاضلاب واجذب شده است. مقدار غلظت واجذب شده از ستون خاک همان اختلاف بین دو غلظت اولیه و ثانویه می‌باشد.

درصد انتقال فلزات محاسبه و در جدول ۳ مشاهده می‌شود با توجه به واجذب شدن فلزات به

2- Mobility factor

1- Leachability rate

خاک‌هایی است که در ستون خاک طبیعی مورد مطالعه، وجود داشت همان‌طور که از جدول ۲ مشاهده می‌شود بافت خاک، شنی و لوم شنی می‌باشد که بافت نسبتاً درشت‌دانه‌ای است در صورتی‌که فلز سرب در خاک‌های ریزدانه مانند رس و ترکیبات رسی تمایل بسیار زیادی به جذب در این خاک‌ها دارد تعدادی از پژوهشگران در مطالعات خود نشان دادند که فلز سرب در خاک‌های رسی و مینرال‌های رس دارای بیش‌ترین جذب در بین بقیه فلزات سنگین است (۱۸، ۳۵، ۴۲ و ۴۶). مطالعاتی نیز در مورد جذب فلزات چه به‌صورت محلول تک‌فلزی و چه به‌صورت محلول‌های چندتایی از فلزات انجام شد که طی آن‌ها سرب دارای بیش‌ترین مقدار جذب بود و جذب فلز روی خیلی کم‌تر از سرب به‌دست آمد (۵ و ۵۳). همچنین دانگ و همکاران (۲۰۰۹) در پژوهش‌های خود نشان دادند که سرب بیش‌ترین جذب را در بین فلزات مورد مطالعه داشته و البته از طریق آزمایش تراوش مشخص کردند که کم‌ترین تحرک‌پذیری را نیز سرب دارد (۱۷). بدیهی است که افزایش جذب سرب در ستون خاک باعث کاهش میزان واجذب آن از کل ستون خاک می‌گردد.

خاک‌های برزیل انجام دادند، با محاسبه فاکتور تاخیر^۱ فلزات مختلف در خاک‌ها و ارتباط آن با تحرک‌پذیری فلزات، آن‌ها را رتبه‌بندی نموده به‌طوری‌که روی فاکتور تاخیر کوچک‌تری از سرب داشته است و فاکتور تاخیر کوچک‌تر منجر به تحرک‌پذیری بیش‌تر می‌شود (۱۶). همچنین چاپتتارات و همکاران (۲۰۱۱) با محاسبه فاکتور تاخیر فلزات، بیش‌ترین فاکتور تاخیر مربوط به سرب بود که از فلزات روی و نیکل نیز بیش‌تر به‌دست آمد و البته آن‌ها با انجام آزمایش‌های ستونی در سیستم‌های چندفلزی رتبه‌های فلزات را از نظر فاکتور تاخیر به‌صورت $(Pb > Zn \sim Ni)$ و همچنین از نظر تحرک‌پذیری آن‌ها را به‌صورت $(Ni \sim Zn > Pb)$ تعیین نموده‌اند (۱۲) و (۱۳)، این در حالی است که جوزپ و همکاران (۲۰۱۴) در انجام آزمون‌های چندگانه نشان دادند که تحرک‌پذیری ویژه فلز سرب از فلزات دیگر مورد بررسی بیش‌تر می‌باشد (۲۱).

همچنین نسبت واجذب فلزات نیز محاسبه و در جدول ۳ مشاهده می‌شود. این نسبت نشان می‌دهد که نیکل بیش‌ترین واجذب را داشته و فلزات سرب و روی با مقادیر نزدیک به هم در رتبه‌های بعدی قرار می‌گیرند. در این پژوهش مهم‌ترین دلیل بیش‌تر شدن نسبت واجذب سرب به روی، مربوط به بافت

جدول ۳- خلاصه نتایج به‌دست آمده فلزات در کل ستون خاک.

Table 3. A summary of obtained results for metals in total soil column.

فلزات metals	غلظت متوسط در ستون خاک			غلظت خروجی از ستون خاک		نسبت انتقال	نسبت واجذب
	Average concentration in soil column			Effluent concentration from soil column		Transport ratio	Desorption ratio
	اولیه Pre-infiltration (S _a)	ثانویه Post-infiltration (S _f)	واجذب شده Desorbed (S _d)	(C _e)	(mmol/lit)	T	(D _r)
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/lit)			%
Ni	13.86	9.08	4.78	4.07	69.3	136	34.5
Zn	46.27	44.09	2.18	1.95	29.8	21	4.71
Pb	19.06	17.75	1.31	1.25	6.0	10	6.89

1- Retardation factor

نتیجه‌گیری

از جمع‌بندی مطالب مطرح شده در بحث و با بررسی و ارزیابی نتایج به‌دست آمده بر روی ستون خاک طبیعی (با توجه به وجود همه عوامل و فاکتورهای مؤثر) به‌طور خلاصه می‌توان به نتایج زیر دست یافت.

۱- با بررسی بر روی منحنی‌های غلظت اولیه و ثانویه فلزات در ستون خاک نتیجه می‌شود که مرکز ماکزیمم توده جرمی این فلزات از اعماق بالاتر به اعماق پائین‌تر جابجا شده است که بیانگر قابلیت انتقال این فلزات در اثر عبور جریان فاضلاب از ستون خاک می‌باشد البته نیکل به مراتب سریع‌تر از روی و سرب انتقال‌یافته و امکان آلودگی آب‌های زیرزمینی توسط نیکل سریع‌تر از دو فلز دیگر است.

۲- از نظر توانایی شسته‌شدن فلزات از ستون خاک و امکان تراوش به آب‌های زیرزمینی، فلزات مورد مطالعه به‌صورت (Ni>Zn>Pb) رتبه‌بندی شده‌اند.

۳- از نظر تحرک‌پذیری و با توجه به درصد انتقال محاسبه شده نیز، رتبه‌های فلزات مورد بررسی به‌صورت (Ni>Zn>Pb) به‌دست آمد.

سپاسگزاری

این پژوهش در قالب طرح تحقیقاتی بوده که توسط شرکت آب منطقه‌ای سمنان حمایت مالی شده است و بدین‌وسیله از همه مسئولین و همکاران آن شرکت سپاسگزاری می‌نمائیم.

منابع

1. Acosta, J.A., Jansen, B., Kalbitz, K., Faz, A., and Martinez-Martinez, S. 2011. Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Chemosphere*. 85: 1318-1324.
2. ASTM (American Society for Testing and Materials). 1998. D2216 Standard Test Methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass, Designation No. D2216, West Conshohocken, PA.
3. ASTM (American Society for Testing and Materials), Reapproved. 1998. D422-63 Standard Test Methods for Particle Size Analysis of Soils, West Conshohocken, PA.
4. ASTM (American Society for Testing and Materials). 2004. D854-02 Standard Test Methods for Specific Gravity of Soil Solids by Water Pycnometer, West Conshohocken, PA, Pp: 96-102.
5. Brigatti, M.F., Lugli, C., and Poppi, L. 2000. Kinetics of heavy-metal removal and recovery in sepiolite. *Applied Clay Science*. 16: 45-57.
6. Bybordi, M. 2006. Soil Physics. University of Tehran Press, 8th Edition, 671p. (In Persian)
7. Camobreco, V.J., Richards, B.K., Steenhuis, T.S., Peverly, J.H., and McBide M.B. 1996. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil Columns. *Environmental Pollution*. 16: 11. 740-750.
8. Camps Arbertain, M., Madinabeitia, Z., Anza Hortala, M., Macias-Garcia, F., Virgel, S., and Macias, F. 2008. Extractability and leachability of heavy metals in Technosols prepared from mixtures of unconsolidated wastes. *Waste Management*. 28: 12. 2653-2666.
9. Chalermyanont, T., Arrykul, S., and Charoenthaisong, N. 2009. Potential use of lateritic and marine clay soils as landfill liners to retain heavy metals. *Waste Management*. 29: 1. 117-127.
10. Chaturvedi, P.K., Seth, C.S., and Misra, V. 2006. Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite). *Chemosphere*. 64: 7. 1109-1114.
11. Chaturvedi, P.K., Seth, C.S., and Misra, V. 2007. Selectivity sequences and sorption capacities of phosphatic clay and humus rich soil towards the heavy metals present in zinc mine tailing. *J. Hazard. Mater.* 147: 3. 698-705.

12. Chotpantarat, S., Ong, S.K., Sutthirat, C., and Osathaphan, K. 2011a. Effect of pH on transport of Pb^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} through lateritic soil: Column experiments and transport modeling. *J. Environ. Sci.* 23: 4. 640-648.
13. Chotpantarat, S., Ong, S.K., Sutthirat, C., and Osathaphan, K. 2011b. Competitive sorption and transport of Pb^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} in lateritic soil columns. *J. Hazard. Mater.* 190: 1-3. 391-396.
14. Covelo, E.F., Vega, F.A., and Andrade, M.L. 2007. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in acid soils. I: Selectivity sequences. *J. Hazard. Mater.* 147: 3. 852-861.
15. Das, B.M. 2008. Introduction to Geotechnical Engineering. THOMSON, Chris Carson, Pp: 5-13.
16. De Matos, A.T., Fontes, M.P.F., Da Costa, L.M., and Martinez, M.A. 2000. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environmental pollution.* 111: 3. 429-435.
17. Dong, D., Zhao, X., Hua, X., Liu, J., and Gao, M. 2009. Investigation of the potential mobility of Pb, Cd and Cr (VI) from moderately contaminated farmland soil to groundwater in Northeast, China. *J. Hazard. Mater.* 162: 2. 1261-1268.
18. Elbana, T.A., Ramadan, M.A., Gaber, H.M., Bahnassy, M.H., Kishk, F.M., and Selim, H.M. 2013. Heavy metals accumulation and spatial distribution in long term wastewater irrigated soils. *J. Environ. Chem. Engin.* 1: 4. 925-933.
19. Fontes, M.P.F., and Gomes, P.C. 2003. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. *Applied Geochemistry.* 18: 6. 795-804.
20. Garrido-Rodriguez, B., Cutillas-Barreiro, L., Fernández-Calviño, D., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M.J., Álvarez-Rodríguez, E., and Núñez-Delgado, A. 2014. Competitive adsorption and transport of Cd, Cu, Ni and Zn in a mine soil amended with mussel shell. *Chemosphere.* 107: 379-385.
21. Giuseppe, D.D., Antisari, L.V., Ferronato, C., and Bianchini, G. 2014. New insights on mobility and bioavailability of heavy metals in soils of the Padanian alluvial plan (Ferrara Province, northern Italy). *Chemie der Erde – Geochemistry.* 74: 4. 615-623.
22. Glover, L.J., Eick, M.J., and Brady, P.V. 2002. Desorption kinetics of cadmium (2+) and lead(2+) from goethite: influence of time and organic acids. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 66: 3. 797-804.
23. Gurel, A. 2006. Adsorption characteristics of heavy metals in soil zones developed on spilite. *Environmental Geology.* 51: 3. 333-340.
24. ISO 11466. 1995. Extraction of trace elements soluble in aqua regia. British standards institution.
25. Jiang, H., Li, T., Han, X., Yang, X., and He, Z. 2012. Effects of pH and low molecular weight organic acids on competitive adsorption and desorption of cadmium and lead in paddy soils. *Environmental monitoring and assessment.* 184: 10. 6325-6335.
26. Jing, Y.D., He, Z.L., and Yang, X.E. 2007. Effects of pH, organic acids and competitive cations on mercury desorption in soils. *Chemosphere.* 69: 10. 1662-1669.
27. Kabata-Pendias, A., and Pendias, H. 2001. Trace elements in soils and plants. Third Edition. Boca Raton London, New York Washington, D.C. 400p.
28. Krishnamurti, G.S.R., Huang, P.M., and Kozak, L.M. 1999. Desorption kinetics of cadmium from soils using M ammonium nitrate and M ammonium chloride. *Communications in Soil Science and Plant Analysis.* 30: 19-20. 2785-2800.
29. Li, T., Jiang, H., Yang, X., and He, Z. 2013. Competitive sorption and desorption of cadmium and lead in paddy soils of eastern China. *Environment Earth Science.* 68: 6. 1599-1607.
30. Lund, L.J., Page, A.L., and Nelson, C.O. 1976. Movement of heavy metals below sewage disposal ponds. *J. Environ. Qual.* 5: 3. 330-334.
31. Mahanta, M.J., and Bhattacharyya, K.G. 2011. Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India. *Environmental monitoring and assessment.* 173: 1. 221-240.

32. Mahdavi, S., Afkhami, A., and Jalali, M. 2015. Reducing leachability and bioavailability of soil heavy metals using modified and bare Al₂O₃ and ZnO nanoparticles. *Environmental Earth Sciences*. 73: 8. 4347-4371.
33. Marofi, S., Parsafar, N., Rahimi, Gh., and Dashti, D. 2012. Effect of wastewater on transport of heavy metals to depth of soil under Potato cultivation. *J. Water Soil Sci*. 16: 61. 71-80. (In Persian)
34. Rodríguez-Jordá, M.P., Garrido, F., and García-González, M.T. 2010. Potential use of gypsum and lime rich industrial by-products for induced reduction of Pb, Zn and Ni leachability in an acid soil. *J. Hazard. Mater*. 175: 1-3. 762-769.
35. Rybicka, E.H., Calmano, W., and Breeger, A. 1995. Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study. *Applied Clay Science*. 9: 5. 369-381.
36. Serrano, S., Garrido, F., Campbell, C.G., and Garcia-Gonzalez, M.T. 2005. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain. *Geoderma*. 124: 1-2. 91-104.
37. Shakarami, M., Marofi, S., and Rahimi, GH. 2017. Effect of wastewater on transfer heavy metals and chemical compounds in soil column under basil. *J. Water Soil Cons*. 23: 5. 1-23. (In Persian)
38. Sidenko, N.V., Giere, R., Bortnikova, S.B., Cottard, F., and Palchik, N.A. 2001. Mobility of heavy metals in self-burning waste heaps of the zinc smelting plant in Belovo (Kemerovo Region, Russia). *J. Geochem. Exp*. 74: 109-125.
39. Singh, D., McLaren, R.G., and Cameron, K.C. 2006. Zinc sorption-desorption by soil: Effect of concentration and length of contact period. *Geoderma*. 137: 117-125.
40. Singh, S.P., Ma, L.Q., Tack, F.M.G., and Verloo, M.G. 2000. Trace metal leachability of land-disposed dredged sediments. *J. Environ. Qual*. 29: 4. 1124-1132.
41. Sivapullaiah, P.V., and Baig, M.A.A. 2010. Leachability of trace elements from two stabilized low lime indian fly ashes. *Environment Earth Science*. 61: 8. 1735-1744.
42. Smith, E.H., Lu, W., Vengris, T., and Binkiene, R. 1996. Sorption of heavy metals by Lithuanian glauconite. *Water Research*. 30: 12. 2883-2892.
43. Tran, Y.T., Barry, D.A., and Bajracharya, K. 2002. Cadmium desorption in sand. *Environment International*. 28: 6. 493-502.
44. Toiber-yasur, I., Rosner, M., Hadas, A., Russo, D., and Yaron, B. 1999. Leaching of terbuthylazine and bromacil through field soils. *Water, Air and Soil Pollution*. 113: 1. 319-335.
45. 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: 2. 582-592.
46. Wang, S., Nan, Z., Cao, X., Liao, Q., Liu, J., Wu, W., Zhou, T., Zhao, C., and Jin, W. 2011. Sorption and desorption behavior of lead on a Chinese Kaolin. *Environment Earth Science*. 63: 1. 145-149.
47. Wang, T.H., Li, M.H., and Teng, S.P. 2009. Bridging the gap between batch and column experiments: a case study of Cs adsorption on granite. *J. Hazard. Mater*. 161: 1. 409-415.
48. Wang, Y.J., Chen, J.H., Cui, Y.X., Wang, S.Q., and Zhou, D.M. 2009. Effects of low-molecular-weight organic acids on Cu (II) adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles. *J. Hazard. Mater*. 162: 2-3. 1135-1140.
49. Wu, L.H., Luo, Y.M., Christie, P., and Wong, M.H. 2003. Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil. *Chemosphere*. 50: 6. 819-822.
50. Yang, J.Y., Yang, X.E., He, Z.L., Li, T.Q., Shentu, J.L., and Stoffella, P.J. 2006. Effects of pH, organic acids and inorganic ions on lead desorption from soils. *Environmental Pollution*. 143: 1. 9-15.
51. Yuan, S.H., Xi, Z.M., Jiang, Y., Wan, J.Z., Wu, C., Zheng, Z.H., and Lu, X.H. 2007. Desorption of copper and cadmium from soils enhanced by organic acids. *Chemosphere*. 68: 7. 1289-1297.

52. Yu, S., He, Z.L., Huang, C.Y., Chen, G.C., and Calvert, D.V. 2002. Adsorption-desorption behavior of copper at contaminated levels in red soils from China. *J. Environ. Qual.* 31: 4. 1129-1136.
53. Zhang, M. 2011. Adsorption study of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost. *Chem. Engin. J.* 172: 1. 361-368.
54. Zhu, R., Wu, M., and Yang, J. 2011. Mobilities and leachabilities of heavy metals in sludge with humus soil. *J. Environ. Sci.* 23: 2. 247-254.

Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Water and Soil Conservation, Vol. 24(2), 2017
<http://jwsc.gau.ac.ir>

Assessment and comparison of desorption process for heavy metals from natural soil column due to raw wastewater infiltration and its possible percolation into groundwater

***A. Salamatmanesh¹ and S.A. Mirbagheri²**

¹Ph.D. Student, Dept. of Environmental Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran, ²Professor, Dept. of Environmental Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: 09/04/2016; Accepted: 08/16/2017

Abstract

Background and Objectives: The study of adsorption/desorption process for heavy metals in soil and the evaluation of how these are transferred or accumulated or what happens to them in layers of soil is an important issue, that has attracted the attention of many researchers. Ability of accumulated metal transfer in layers of soil, because of surface water infiltration, precipitation and even infiltration of municipal and industrial wastewater in soil on one hand and desorption of metals from soil as solution and their transfer and percolation into groundwater, which causes groundwater pollution, on the other hand are among other reasons which add to the importance of these types of research. Flow of raw wastewater in layers of soil due to adsorption/desorption process leads to transport of metals in soil column. This research was carried out as field operations, the aim of which was to assess desorption process for metals Ni, Zn and Pb that exist in soil in Semnan industrial region due to raw wastewater infiltration that are released from soil.

Materials and Methods: After the region raw wastewater infiltration, changes of concentration of metals in soil layers were measured and a statistical assessment was carried out with data, then for infiltration of wastewater to be applied in soil a pit was excavated. Soil sampling from the lower layers of the infiltration pit was done and Samples depth was from 20 to 300 cm in different layers. Before infiltration of wastewater, samples from the lower depths of the infiltration pit was obtained and used for determining the initial concentration in the soil layers (pre-infiltration) and after infiltration of wastewater, amount of heavy metals concentrations in the same depths are considered as post-infiltration data. A statistical assessment was carried out for evaluating the effect of desorption process (a paired-samples T-test is used for comparison of means) for each metal in the total soil column. This assessment was conducted by using statistical package SPSS18.

Results: The results indicate that, displacement in the center of mass happens from the top to the lower layers for the three metals. The statistical assessment indicated in this soil column, desorption process of Ni from soil to wastewater solution was effective, but for metals Zn and Pb was not. Transport ratio was calculated and for Ni, Zn and Pb were 136, 21 and 10, respectively. Dissolved concentration was calculated for Ni, Zn and Pb at the end of soil column were 4.07, 1.95 and 1.25 (ppm), respectively.

Conclusion: Wastewater infiltration leads to transfer of all of metals towards more depths in soil column. Ni percolates into the groundwater much faster than other metals. The order obtained from metals affected by desorption process and amount of percolation into ground water was Ni>Zn>Pb.

Keywords: Heavy metals, Desorption, Raw wastewater, Soil column, Transfer

* Corresponding Author; Email: salamatmanesh_ali@yahoo.com

