

## جذب و واجذب فلورید و پسماند هم‌دما در یک خاک آهکی اصفهان

الهام چاوشی<sup>۱\*</sup>، مجید افیونی<sup>۲</sup> و محمدعلی حاج عباسی<sup>۲</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۵/۰۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۲/۲۴)

### چکیده

مطالعه جذب و واجذب فلورید در توصیف حرکت آن در خاک ضروری است. این پژوهش در خاک مزرعه تحقیقاتی دانشگاه صنعتی اصفهان (دو عمق صفر تا ۳۰ و ۳۰ تا ۶۰ سانتی‌متری) انجام شد. برای تعیین میزان جذب فلوراید از غلظت‌های صفر، ۲/۵، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم فلورید بر لیتر (با استفاده از نمک فلورید سدیم) استفاده شد. برای اندازه‌گیری مقدار واجذب فلوراید نیز از محلول کلرید سدیم ۰/۰۳ مولار استفاده شد. براساس معیارهای  $R^2$  و SEE، مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ جذب فلورید را در خاک به‌خوبی توصیف کردند. ضریب  $n$  مدل فروندلیچ برای دو عمق به ترتیب ۰/۵۷ و ۰/۵۵ و ثابت  $K_F$  به ترتیب  $(\text{mg}^{(1-n)} \text{L}^n \text{g}^{-1})$  ۰/۲۶ و ۰/۲۵ به دست آمد. بیشینه ظرفیت جذب خاک ( $q_{\max}$ ) برای فلورید براساس مدل لانگمویر  $\text{mg g}^{-1}$  ۰/۴ و ۰/۳۵ به ترتیب در عمق اول و دوم تعیین شد. مدل فروندلیچ، واجذب فلورید از خاک را نیز به‌خوبی توصیف نمود. مقادیر ثابت  $K_F$  و  $n$  هم‌دماهای واجذب برای هر دو عمق خاک بیشتر از مقادیر متناظر هم‌دماهای جذب بودند. همچنین  $K_{\text{sorb}}$  کوچک‌تر از  $K_{\text{desorb}}$  بود که نشانه پسماند مثبت بود. میانگین فلورید واجذب شده از خاک بعد از دو مرحله واجذب در غلظت‌های مختلف حدود ۲۸ درصد بود. با توجه به نتایج به دست آمده جذب فلورید توسط خاک مورد مطالعه برگشت پذیر بود.

واژه‌های کلیدی: فلورید، جذب، واجذب، پسماند، لانگمویر، فروندلیچ

۱. گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اصفهان (خوراسگان)

۲. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

\*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: chavoshie@yahoo.com

## مقدمه

فلورید یک عنصر کم مصرف ضروری در رژیم غذایی انسان است و در مقایسه با سایر عناصر شیمیایی، دامنه باریکی بین جذب مرتبط با اثرات مفید و اثرات مضر آن وجود دارد (۲۱). اگر چه اثرات مفید فلورید بر سلامت انسان در مجامع علمی پذیرفته شده است. اما جذب بیش از حد این عنصر باعث فلوروسیس دندان و استخوان می شود. اثرات مضر جذب بیش از حد فلورید، میلیون ها نفر از مردم در نقاط مختلف دنیا را تحت تأثیر قرار داده است (۱۴، ۲۱). ایران نیز یکی از این کشورها است. بیماری فلوروسیس در برخی از شهرها و روستاهای ایران نظیر برازجان، خورموج، ماکو، لار و موله در استان های بوشهر، آذربایجان غربی، فارس و اصفهان گزارش شده است. براساس گزارش های منتشر شده، انتقال فلوراید به آب های زیرزمینی و غلظت زیاد آن در آب عامل اصلی شیوع فلوروسیس در این مناطق است (۳).

منبع مهم ورود فلورید به خاک و انتقال آن به آب های زیرزمینی، هوادیدگی کانی های مختلف نظیر فلوریت، بیوتیت، توپاز و سنگ های حاوی آنها نظیر گرانیت، بازالت و شیل است (۹). فعالیت های انسانی نظیر کارخانه ذوب آلومینیوم، تولید فولاد، شیشه و تولید کود منابع دیگر ورود فلورید به محیط زیست می باشند (۲).

عامل مهم دیگر در انتقال فلورید به آب های زیرزمینی، فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی نظیر فرآیند جذب سطحی است که در خاک اتفاق می افتد (۹). فرآیند جذب سطحی از مکانیسم های مهم در کنترل انتقال آلاینده ها به سمت آب های زیرزمینی می باشد که به وسیله هم دماهای جذب توصیف می شود (۱۸). هم دماهای جذب رابطه بین یک یون در فاز جامد و غلظت آن در محلول تعادلی را در دمای ثابت نشان می دهند و به عنوان ابزارهایی برای توصیف و پیش بینی مقدار جذب و پویایی عناصر در خاک به کار می روند (۲۰).

با این حال یکی از عوامل خطا در پیش بینی سرنوشت آلاینده ها به وسیله مدل های آلودگی خاک و آب، در نظر نگرفتن

فرآیند واجذب عناصر جذب شده از فاز جامد به فاز محلول می باشد (۲۳). به منظور ارزیابی خطرپذیری و پیش بینی بهتر پویایی آلاینده ها ضروری است پدیده پسماند (hysteresis) و مکانیسم های درگیر در جذب و واجذب آلاینده ها مورد بررسی قرار گیرد. پدیده پسماند یکی از مهم ترین عوامل مؤثر بر کارایی یک جذب کننده در کاهش قابلیت فراهمی زیستی، تحرک و سرنوشت آلاینده های جذب شده بر روی کانی های خاک و جذب کننده های مورد استفاده در تثبیت آلاینده های آب و فاضلاب می باشد (۲۷). این پدیده عبارت است از عدم برگشت پذیری و یا آزادسازی کند بخشی از عنصر جذب شده بر روی فاز جامد (جذب کننده) به فاز محلول. معمولاً برای تشخیص این پدیده در فرآیند جذب یک عنصر بر روی یک جذب کننده از هم دماهای جذب و واجذب استفاده می شود. در صورتی که هم دماهای واجذب بر هم دمای جذب منطبق شوند جذب برگشت پذیر و در صورت انحراف هم دماهای جذب از هم دماهای واجذب، پسماند جذبی رخ داده است (۲۹).

به طور کلی عوامل مختلفی در جذب فلوراید بر روی کانی ها مؤثر است. برخی از این عوامل عبارتند از:

۱. سرعت انجام واکنش: انجام آزمایش در شرایط ایستا یا تکان دادن تأثیر زیادی بر میزان جذب فلوراید بر سطوح ذرات دارد. به عنوان مثال مطالعه فن و همکاران (۱۲) نشان داد که در شرایط شیکر کردن، فلوراید سریعاً روی سطوح کوارتز، کلسیت و فلورسپار جذب شده و در عرض ۲ دقیقه به تعادل رسیده است. در این مدت زمان بسیار کم، فلورسپار حدود ۲۵ درصد، کلسیت حدود ۱۲ درصد و کوارتز حدود ۶ درصد از فلوراید موجود در محلول را جذب نمودند. در شرایط ایستا، در ۱۰ دقیقه اول آزمایش تنها حدود ۳ تا ۶ درصد از فلوراید روی هر سه کانی جذب شد و بعد از آن در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه، میزان جذب تنها حدود ۲ درصد افزایش یافت. نتایج این تحقیق نشان داد که شیکر کردن روی مرحله اول جذب فلوراید مؤثر است (۱۲).

در ایران پژوهشی در مورد جذب یا واجذب فلورید در خاک انجام نشده است. براساس گزارش یونسف، ایران یکی از ۲۷ کشوری است که غلظت زیاد فلورید در آب شرب، باعث بروز بیماری فلوروسیس می‌شود (۳۱). پژوهش‌های انجام شده در برخی نواحی ایران نیز وجود غلظت‌های زیاد فلورید در آب‌های زیرزمینی را تأیید می‌کند. بنابراین مطالعه در زمینه حرکت فلورید و عوامل مؤثر بر انتقال آن به آب‌های زیرزمینی ضروری می‌باشد. در همین راستا پژوهشی با هدف بررسی جذب و واجذب فلورید در خاک آهکی اصفهان انجام شد.

### مواد و روش‌ها

این پژوهش در خاک مزرعه تحقیقاتی دانشگاه صنعتی اصفهان واقع در لورک نجف آباد انجام شد. این منطقه در ۴۰ کیلومتری جنوب غربی اصفهان در عرض جغرافیایی ۳۲ درجه و ۳۲ دقیقه شمالی و طول جغرافیایی ۵۱ درجه و ۲۳ دقیقه شرقی واقع شده است. رده‌بندی خاک منطقه تیپیک هاپل آرچید، فاین لومی، میکسد، ترمیک (Typic Haplargid, Fine Loamy, Mixed, Thermic) و در سری خاک خمینی شهر قرار می‌گیرد. نمونه‌برداری از لایه‌های ۰ تا ۳۰ و ۳۰ تا ۶۰ سانتی‌متری و در چهار تکرار با استفاده از اگر دستی انجام شد. بافت خاک به روش هیدرومتر (۶)، ماده آلی به روش اکسیداسیون تر (۳۲)، pH (۳۰) و EC (۲۶) در عصاره با نسبت ۱:۵ اندازه‌گیری شد. جذب و واجذب فلورید به روش زیر اندازه‌گیری شد:

سه گرم خاک عبور کرده از الک ۱۰ مش را با ۳۰ میلی لیتر محلول کلرید سدیم ۰/۰۳ مولار با غلظت‌های صفر، ۲/۵، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم فلورید بر لیتر (با استفاده از نمک فلورید سدیم) در لوله‌های سانتریفوژ پلی اتیلنی مخلوط کرده و نمونه‌ها به مدت ۲۳ ساعت همزده شد. از نمک کلرید سدیم به جای نمک کلرید کلسیم برای ثابت نگهداشتن قدرت یونی استفاده شد زیرا کلرید کلسیم ممکن است باعث رسوب فلورید به صورت  $\text{CaF}_2$  شود. سپس سوسپانسیون‌ها صاف شده و غلظت فلورید در محلول صاف شده، اندازه‌گیری شد. مقدار

۲. اثر غلظت: با افزایش غلظت فلوراید در محلول، میزان جذب آن افزایش می‌یابد (۱۲).

۳. نوع رس: مطالعه جذب فلوراید بر روی کانی‌های کائولینایت و مونت‌موریلونایت نشان داد که میزان جذب در کائولینایت ۲/۴ تا ۲/۸ برابر بیشتر از مونت‌موریلونایت می‌باشد. وجود بارهای دائمی منفی بیشتر در مونت‌موریلونایت، دلیل جذب کمتر فلوراید در این کانی نسبت به کائولینایت می‌باشد (۵).

۴. pH: به طور کلی جذب آنیون‌ها با تغییر pH تغییر می‌کند. در مورد فلوراید نیز میزان جذب با افزایش pH، افزایش یافته و در نزدیکی  $\text{pK}_a$  آن (حدود ۴) به حداکثر می‌رسد و بعد از آن با افزایش pH جذب کاهش می‌یابد (۱). براساس مطالعه ارنسن و کروگستد (۲)، کمترین حلالیت فلوراید در pH بین ۴/۸ تا ۵/۵ وجود دارد و گونه‌های فلوراید موجود در محلول بسته به pH تغییر می‌کنند. الرشیدی و لیندزی (۱۰) کمپلکس‌های  $\text{AL-F}_x$  را مهم‌ترین گونه‌های محلول فلوراید در خاک‌های اسیدی با pH کمتر از ۶ و free F را گونه غالب فلوراید در pH های بالای ۶ معرفی کردند.

پیک و ولک (۲۵) جذب و واجذب فلورید را در تعدادی خاک با pH های اسیدی و بازی مورد آزمایش قرار دادند. نتایج این پژوهشگران نشان داد که جذب فلورید در تمام خاک‌ها سریع بوده و حدود ۶۰ درصد از جذب در ۶ ساعت اول و ۹۰ درصد از جذب در ۲۴ ساعت اول اتفاق می‌افتد. آنان بر این عقیده‌اند که فلورید ابتدا در معرض یک واکنش تبادل سریع قرار گرفته و در ادامه در معرض واکنش‌های کندتر نظیر رسوب  $\text{CaF}_2$  یا فلورآپاتیت قرار می‌گیرد. در این مطالعه واجذب فلورید نیز با گذشت زمان کاهش می‌یابد که احتمالاً دلیل آن افزایش پیوند فلوراید با خاک با افزایش زمان و در نتیجه کاهش واجذب می‌باشد. با بررسی هم‌دماهای جذب فلوراید مشخص شد که جذب فلوراید در غلظت‌های پائین از معادله لانگمویر تبعیت می‌کند اما در غلظت‌های بالا شیب خط تغییر می‌کند. این تغییر در شیب خط به رسوب  $\text{CaF}_2$  یا فلورآپاتیت در غلظت‌های بالا نسبت داده می‌شود (۱۶، ۲۴ و ۲۵).

می‌باشند.

با محاسبه مقادیر فلورید باقی مانده در فاز جامد و قرار دادن آنها در برابر غلظت‌های تعادلی مربوطه، هم‌دماهای واجدبی در دو مرحله رسم شده و مدل فروندلیچ بر داده‌های واجدبی برازش داده شد:

$$q = K_{Fdesorb} C_e^{n_{desorb}} \quad [3]$$

که در آن  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) مقدار فلورید موجود در فاز جامد،  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) غلظت فلورید در محلول تعادلی و  $K_{desorb}$  و  $n_{desorb}$  ضرایب مدل فروندلیچ برازش یافته بر داده‌های واجدبی می‌باشند.

شاخص‌های مختلفی برای پدیده پسماند ارائه شده است که بیشتر آنها براساس ضرایب مدل فروندلیچ می‌باشند. در این تحقیق از شاخص پسماند ظاهری ارائه شده توسط اکائر و همکاران (۲۳) و باریوسو و همکاران (۴) استفاده شد. این شاخص برای هر جفت شاخه هم‌دمای جذب- واجدبی براساس رابطه زیر تعیین می‌گردد.

$$AHI = \frac{n_{desorb}}{n_{sorb}} \quad [4]$$

که در آن AHI، شاخص پسماند ظاهری و  $n_{desorb}$  و  $n_{sorb}$  به ترتیب نمایه‌های مدل فروندلیچ برازش داده شده بر داده‌های جذب و واجدبی می‌باشند. این شاخص معیاری از شدت واجدبی است. اگر پسماند جذبی وجود نداشته باشد  $n_{desorb} = n_{sorb}$  و  $K_{sorb} = K_{desorb}$  و در صورت پسماند مثبت  $n_{desorb} / n_{sorb} < 1$  و  $K_{sorb} < K_{desorb}$  می‌باشد و اگر  $n_{desorb} / n_{sorb} > 1$  و  $K_{sorb} > K_{desorb}$  باشد پسماند از نوع منفی خواهد بود (۴).

## نتایج و بحث

برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه گردیده است. در این خاک، بافت، درصد کربن آلی، pH و EC با عمق تغییر معنی‌داری نداشته‌اند ولی ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) با افزایش عمق کاهش معنی‌داری (سطح ۵ درصد) را نشان داده است.

جذب از تفاوت بین غلظت‌های اولیه و غلظت‌های تعادلی محاسبه شد. در ادامه آزمایش جذب برای اندازه‌گیری مقدار واجدبی در همان خاک، ۲۵ میلی لیتر از محلول کلرید سدیم ۰/۰۳ مولار جایگزین ۲۵ میلی لیتر از عصاره استخراج شده، گردید. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد. سپس سوسپانسیون‌ها صاف شد و غلظت فلوراید در محلول صاف شده قرائت گردید. آزمایشات واجدبی در دو مرحله انجام شد. (۲).

غلظت فلورید در عصاره‌ها با استفاده از روش پتانسیومتری و استفاده از یک الکتروود فلورید (مدل متر اهم، سوئیس) و یک الکتروود مرجع تعیین شد. پیش از اندازه‌گیری غلظت فلورید، عصاره جمع‌آوری شده با نسبت ۱:۱ با بافر تیزاب (Total ionic strength adjusting buffer) مخلوط شد. این بافر برای جداسازی کمپلکس‌های فلورید، ثابت کردن pH و حفظ قدرت یونی ثابت اضافه می‌شود. این بافر دارای ۵۷ میلی‌لیتر اسید استیک، ۵۸ گرم نمک کلرید سدیم و ۴ گرم (cyclohexylene) با استفاده از هیدروکسید سدیم ۶ نرمال روی ۵/۲ تنظیم شد (۲۲). نتایج حاصل از آزمایشات با استفاده از نرم‌افزار Curve expert 1.3 در معادلات هم‌دماهای جذب لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت.

شکل کاربردی معادله لانگمویر به صورت زیر است (۱۹):

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [1]$$

که در آن  $q_{max}$  بیشینه جذب (mg g<sup>-1</sup>) و  $q_e$  مقدار جذب شده در تعادل با غلظت  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) می‌باشند (mg g<sup>-1</sup>). ثابت  $K_L$  بیانگر تمایل به تشکیل کمپلکس سطحی بوده (قدرت پیوند) به طوری که هر چه  $K_L$  بزرگتر باشد این تمایل بیشتر است.

شکل کلی معادله تجربی فروندلیچ عبارت است از (۱۵):

$$q = K_f C_e^n \quad [2]$$

که در آن  $q_e$  مقدار عنصر جذب شده (mg g<sup>-1</sup>)،  $C_e$  غلظت عنصر در حال تعادل (mg L<sup>-1</sup>) و  $K_f$  و  $n$  ضرایب مدل

جدول ۱. برخی از ویژگی‌های خاک مطالعاتی واقع در مزرعه لورک

CEC ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )	EC(۱:۵) ( $\text{dSm}^{-1}$ )	pH (۱:۵)	درصد کربن آلی	درصد رس	درصد سیلت	بافت خاک	عمق خاک (سانتی‌متر)
۱۶/۶	۰/۲۱	۸/۲	۰/۴	۳۶/۷	۴۸/۳	SiCL	۰-۳۰
۱۵/۸	۰/۱۶	۸/۳	۰/۳۵	۳۹	۴۳	SiCL	۳۰-۶۰

SiCL: Silty Clay Loam

جدول ۲. ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای استاندارد برآورد حاصل از برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ

بر داده‌های جذب فلورید در خاک

مدل	عمق (سانتی‌متر)	عمق (سانتی‌متر)
	۰-۳۰	۳۰-۶۰
لانگمویر		
$q_{\max} (\text{mg g}^{-1})$	۰/۴	۰/۳۵
$K_L (\text{L mg}^{-1})$	۰/۰۳۶	۰/۰۳۷
$R^2$	۰/۹۷	۰/۹۸
SEE	۰/۰۱۹	۰/۰۱۹
فروندلیچ		
$K_F (\text{mg}^{(1-n)} \text{L}^n \text{g}^{-1})$	۰/۰۲۶	۰/۰۲۵
$n$	۰/۵۷	۰/۵۵
$R^2$	۰/۹۷	۰/۹۷
SEE	۰/۰۳	۰/۰۲۸

### هم‌دماهای جذب فلورید

ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای استاندارد برآورد حاصل از برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های جذب فلورید در جدول ۲ ارائه گردیده است. براساس معیارهای انتخاب هم‌دماهای مناسب یعنی  $R^2$  و SEE، هر دو مدل جذب فلورید را در خاک به‌خوبی توصیف کردند. البته باید توجه داشت که برازش مناسب معادله لانگمویر بر داده‌های جذب عناصر بر روی ذرات خاک لزوماً به مفهوم درست بودن این فرضیات نبوده و تأییدی بر سازوکار برون جذبی تک لایه‌ای نمی‌باشد. این معادله در برخی آزمایش‌ها که در آنها فرآیند جذب با سازوکار رسوب سطحی همراه بوده است نیز به‌خوبی بر داده‌ها برازش یافته است (۲۸). به‌عبارت دیگر، این معادله در بسیاری

از مطالعات جذب یون‌ها بر روی اجزاء خاک همانند یک معادله تجربی عمل خواهد کرد. در مطالعه گاپتا و همکاران (۱۶) و چهاربا و همکاران (۸) هم‌دماهای جذب لانگمویر جذب فلورید را به‌خوبی توصیف کرد. در مطالعه پیک و ولک (۲۵) و امتی و جونز (۲۴) نیز جذب فلورید به‌وسیله هم‌دمای جذب فروندلیچ به‌خوبی توصیف شد. ثابت  $n$  در معادله فروندلیچ معیاری از انحنای معادله برازش یافته بوده و به‌عنوان شاخص شدت جذب شناخته می‌شود. به عقیده اسینگتون  $n$  می‌تواند میزان ناهمگنی سطح جذب کننده را نشان دهد به‌طوری که هرچه  $n$  به سمت صفر میل نماید ناهمگنی و تنوع مکان‌های جذب افزایش یافته و با نزدیک شدن  $n$  به سمت یک سطح جذب کننده همگن‌تر خواهد شد (۱۱). ضریب  $n$  مدل

جدول ۳. ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای استاندارد برآورد حاصل از برازش مدل فروندلیچ بر داده‌های واجذب فلورید در خاک

مدل فروندلیچ	لایه (سانتی متر) ۰-۳۰	لایه (سانتی متر) ۳۰-۶۰
واجذب اول		
$K_{desorb}$	۰/۰۳	۰/۰۳
$n_{desorb}$	۰/۵۴	۰/۵۱
$R^2$	۰/۹	۰/۹
SEE	۰/۰۲۷	۰/۰۲۷
واجذب دوم		
$K_{desorb}$	۰/۰۶	۰/۰۶
$n_{desorb}$	۰/۵۶	۰/۵۴
$R^2$	۰/۸۸	۰/۹
SEE	۰/۰۳۱	۰/۰۳۱

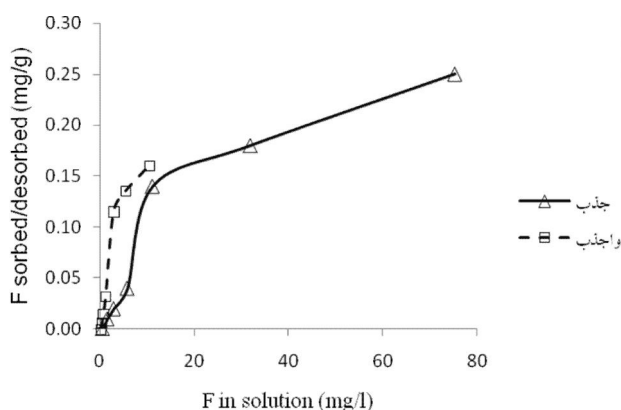
نمود (شکل ۱). ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای استاندارد برآورد حاصل از برازش مدل فروندلیچ بر داده‌های واجذب در جدول ۳ ارائه شد. همان‌گونه که در جدول مشاهده می‌شود، مقادیر ثابت  $K_F$  و  $n$  هم‌دماهای واجذب برای هر دو عمق خاک بیشتر از مقادیر متناظر هم‌دماهای جذب می‌باشد. همچنین  $K_{sorb}$   $\ll$   $K_{desorb}$  می‌باشد که نشانه پسماند مثبت است. فولر و همکاران (۱۳) با مطالعه جذب فلورید در خاک‌های اسیدی و آهکی دریافتند که جذب فلورید در خاک‌های اسیدی برگشت‌پذیر است اما در خاک‌های آهکی پدیده پسماند وجود دارد که علت این پدیده به رسوب  $CaF_2$  نسبت داده می‌شود.

میانگین فلورید واجذب شده از خاک بعد از دو مرحله آزادسازی حدود ۲۸ درصد در غلظت‌های مختلف می‌باشد (جدول ۴). به نظر می‌رسد که جذب فلورید روی خاک برگشت‌پذیر است. هینگستون و همکاران (۱۷) معتقدند که برگشت‌پذیری جذب فلورید روی گنوتیت و گیسایت و واجذب سریع فلورید به دلیل تشکیل پیوند یک دندانه‌ای فلورید با جاذب است. اما پیک و ولک (۲۵) این فرضیه را به دلیل عدم برگشت‌پذیری جذب فلورید در خاک‌های دارای مقادیر زیاد

فروندلیچ برای دو عمق به ترتیب ۰/۵۷ و ۰/۵۵ بود. انحراف  $n$  از واحد ( $n - 1$ ) نشان‌دهنده جذب غیرخطی بر روی سطوح غیرهمگن می‌باشد و با افزایش پوشش سطح بر روی کانی‌های مذکور انرژی جذب به صورت توانی کاهش می‌یابد (۱۱). ثابت  $K_F$  مدل فروندلیچ که معیاری از ظرفیت جذب است (۲۰)، برای دو عمق مورد مطالعه به ترتیب  $(mg^{(1-n)} L^n g^{-1})$  ۰/۰۲۶ و ۰/۰۲۵ به دست آمد. کوچک بودن این مقادیر نشان‌دهنده این است که جذب فلورید در این خاک‌ها کم است. ثابت  $K_L$  در معادله لانگمویر نیز بیانگر تمایل به تشکیل کمپلکس سطحی بوده (قدرت پیوند) به طوری که هر چه  $K_L$  بزرگ‌تر باشد این تمایل بیشتر است. همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود،  $K_L$  در این آزمایش بسیار کوچک است. بیشینه ظرفیت جذب خاک  $q_{max}$  تعیین شده به وسیله مدل لانگمویر برای فلورید برای دو عمق صفر تا ۳۰ و ۳۰ تا ۶۰ سانتی متری به ترتیب  $mg g^{-1}$  ۰/۴ و ۰/۳۵ می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود جذب با افزایش عمق، کاهش یافته است.

#### هم‌دماهای واجذب فلورید

مدل فروندلیچ، واجذب فلورید در خاک را به خوبی توصیف



شکل ۱. هم‌دماهای جذب و واجذب فلورید

جدول ۴. درصد فلورید واجذب شده از خاک بعد از دو مرحله واجذب

غلظت اولیه mg FL <sup>-1</sup>	مقدار فلورید جذب شده mg g <sup>-1</sup>	مقدار دفع فلورید در مرحله دوم mg g <sup>-1</sup>	درصد فلورید واجذب شده %
۰	۰	۰	۰
۲/۵	۰/۰۱	۳/۸×۱۰ <sup>-۳</sup>	۳۸
۵	۰/۰۲	۶/۴×۱۰ <sup>-۳</sup>	۳۲
۱۰	۰/۰۴	۱/۱×۱۰ <sup>-۲</sup>	۲۸
۲۵	۰/۱۴	۲/۲×۱۰ <sup>-۲</sup>	۱۶
۵۰	۰/۱۸	۳/۷×۱۰ <sup>-۲</sup>	۲۱
۱۰۰	۰/۲۵	۸/۲×۱۰ <sup>-۲</sup>	۳۳

جدول ۵. شاخص پسماند جذب- واجذب (AHI) فلورید در خاک

شاخص پسماند	لایه (سانتی‌متر) ۰-۳۰	لایه (سانتی‌متر) ۳۰-۶۰
واجذب اول	۰/۹۵	۰/۹۳
واجذب دوم	۰/۹۸	۰/۹۸

به‌وسیله شاخص پسماند یا هیسترسیس ظاهری (apparent hysteresis index) استاندارد گردیده که مقادیر آنها در جدول ۵ نشان داده شده است. بزرگ‌تر بودن مقدار این شاخص نشان‌دهنده آزادسازی سریع‌تر و راحت‌تر عنصر جذب‌شده بر

آلومینیوم بی‌شکل، رد می‌کند. آنان بر این عقیده‌اند که جذب فلورید در خاک‌ها پیچیده‌تر از یک واکنش تبدیلی لیگاند ساده تک دندان‌ای می‌باشد. اختلاف بین جذب و واجذب متناظر هم‌دمای فروندلیچ

بیشینه ظرفیت جذب خاک ( $q_{max}$ ) تعیین شده به وسیله مدل لانگمویر برای فلورید به ترتیب  $(mg\ g^{-1})$  ۰/۴ و ۰/۳۵ برای لایه‌های ۰-۳۰ و ۳۰-۶۰ سانتی‌متری خاک به دست آمد. همچنین هم‌دماهای واجذب فلورید از خاک بر هم‌دماهای جذب آن منطبق نشده که نشان دهنده برگشت‌ناپذیر بودن جذب یا پدیده پسماند بود. مقدار هیسترسیس از پارامترهای جذب و واجذب فروندلیچ ( $K_F$  و  $n$ ) و با استفاده از شاخص هیسترسیس ظاهری ارزیابی شد. بزرگ بودن مقدار این شاخص نشان دهنده آزادسازی سریع فلورید از خاک بود.

روی کانی می‌باشد (۴ و ۷). همان‌گونه که در جدول مشاهده می‌گردد مقادیر این شاخص برای فلورید بزرگ بوده که نشان‌دهنده آزادسازی فلورید از مکان‌های جذب خاک و تأیید کننده فرضیه هینگستون و همکاران (۱۷) می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که جذب و واجذب فلورید از خاک به خوبی توسط مدل فروندلیچ توصیف می‌گردد. مدل لانگمویر نیز جذب فلورید در خاک را به خوبی توصیف کرد. میزان جذب فلورید در خاک آهکی مورد بررسی کم بوده و

### منابع مورد استفاده

۱. اوستان، ش (مترجم). ۱۳۸۳. شیمی خاک با نگرش زیست محیطی. چاپ اول، انتشارات دانشگاه تبریز (مؤلف: دونالد ال. اسپارکس)
2. Arnesen, A. K. M. and T. Krogstad. 1998. Sorption and desorption of fluoride in soil polluted from the aluminium smelter at ardal in western Norway. *Water Air Soil Pollut.* 103: 357-373.
3. Asghari Moghadam, A. and E. Fijani. 2008. Distribution of fluoride in groundwater of Maku area, northwest of Iran. *Environ Geol.* 56: 281-287.
4. Barriuso, E., D. A. Laird, W. C. Koskinen and R. H. Dowdy. 1994. Atrazine desorption from smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58: 1632-1638.
5. Bar-Yosef, B., I. Afik and R. Rosenberg. 1988. Fluoride sorption by montmorillonite and kaolinite. *Soil Sci.* 145(3): 194-200.
6. Bouyoucos, C. J. 1962. Hydrometer method improved for making particle-size analysis of soils. *Agron. J.* 4: 464-465.
7. Chernet, T., Y. Travi and E. Valles. 2001. Mechanism of degradation of the quality of natural water in the lakes region of the Ethiopian Rift Valley. *Water Res.* 35: 2819-2832.
8. Chhabra, R., A. Singh and I. P. Arbol. 1980. Fluorine in sodic soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44:33-36.
9. Edmunds, M. and P. Smedley. 2005. Fluoride in Natural Waters. PP. D-301-D-329. In: Selinus, B. J., J. A. Alloway, R. B. Centeno, R. Finkelman, U. Fuge, U. Lindh, P. Smedley (Eds.), *Essentials of Med Geology, Impact of Natural Environment on Public Health*, Elsevier Academic Press, Lodon, UK.
10. Elrashidi, M. A. and W. L. Lindsay. 1986. Chemical equilibria of fluorine in soils: A theoretical development. *Soil Sci.* 141(4): 274-280.
11. Essington, M. E. 2004. *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. CRC Press. Boca Raton. 1-145. Florida. USA.
12. Fan, X., D. J. Parker and M. D. Smith. 2003. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water res.* 37: 4929-4937.
13. Fluhler, H., J. Polomski and P. Blaser. 1982. Retention and movement of fluoride in soils. *J. Environ. Qual.* 11: 461-468.
14. Fomon, S. J., S. J. Ekstrand and E. E. Ziegler. 2000. Fluoride intake and prevalence of dental fluorosis: trends in fluoride intake with special attention to infants. *J. Public Health Dent.* 60:131-139.
15. Freundlich, H. M. F. 1966. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57:43-49.
16. Gupta, R. K., R. Chhabra and I. P. Arbol. 1982. Fluorine adsorption behavior in alkali soils: relative roles of pH and sodicity. *Soil Sci.* 133: 364- 368.
17. Hingston, F. J., A. M. Posner and J. P. Quirk. 1974. Anion adsorption by goethite and gibbsite: 2. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces. *Soil Sci.* 25:16-26.
18. Kau, P. M. H., D. W. Smith and P. J. Binning. 1998. Experimental sorption investigations of fluoride by kaolinite and bentonite. *Geoderma* 84:89-108.



19. Langmuir, I. 1918. Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40: 1361-1403.
20. Limousin, G., J. P. Gaudet, L. Charlet., S. Szenknect, V. Barthès and M. Krimissa. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl Geochem.* 22: 249-275.
21. Malinowska, E., I. Inkielewicz., W. Czarnowski. 2008. Assessment of fluoride concentration and daily intake by human from tea and herbal infusions. *Food Chem Toxicol.* 46: 1055-1061.
22. McQuaker, N. R. and M. Gurney. 1977. Determination of total fluoride in soil and vegetation using an alkali fusion selective ion electrode technique. *Anal Chem.* 49:53-56.
23. O'Connor, G. A., P. J. Wierenga., H. H. Cheng and K. G. Doxtader. 1980. Movement of 2, 4, 5-T through large soil columns. *Soil Sci.* 130: 157-162.
24. Omuetti, J. A. I. and R. L. Jones. 1977. Fluoride adsorption by Illinois soils. *Soil Sci.* 28: 564-572.
25. Peek, D. C. and V. V. Volk. 1985. Fluoride sorption and desorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 583- 586.
26. Rhoades, J. D. 1996. Salinity: electrical conductivity and total dissolved solid. PP: 417-436. *In: Sparks, D. L., A. L. Page, P. A. Helmke. R. H. Loeppert, P. N. Soltanpour, M. A. Tabatabai, C. T. Johnston, M. E. Sumner. (Eds.), Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods. American Society of Agronomy, Madison, WI.*
27. Sander, M., Y. F. Lu and J. J. Pignatello. 2005. A thermodynamically based method to quantify true sorption hysteresis. *J. Environ. Qual.* 34: 1063-1072.
28. Sparks, D. L. 2003. *Environmental Soil Chemistry.* Academic Press. San Diego. California. USA.
29. Strawn, D. G., A. M. Scheidegger and D. L. Sparks. 1998. Kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption at the aluminum oxide-water interface. *Environ. Sci. Technol.* 32: 2596-2601.
30. Thomas, G. W. 1996. Soil pH and soil acidity. PP: 475-490. *In: Sparks, D. L., A. L. Page, P. A. Helmke. R. H. Loeppert, P. N. Soltanpour, M. A. Tabatabai, C. T. Johnston, M. E. Sumner (Eds.), Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods. American Society of Agronomy, Madison, WI.* 31. UNISEF Publication on Water, Environment, Sanitation and Hygiene. Fluoride in water: An overview, issue 13, December 1999.
32. Walkey, A. and I. A. Black. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37: 29-38.