

## مقارنة امتزاز معدن الطين العراقي مع معدني الاوتبلكايت والزيولايت لبعض العناصر الثقيلة

محمد مالك ياسين\*<sup>(1)</sup> وسلوى جمعة فاخر<sup>(1)</sup> وعلا صبيح قاسم<sup>(1)</sup>

(1). قسم علوم التربة والموارد المائية، كلية الزراعة، جامعة البصرة، البصرة، العراق.  
\*للمراسلة: د. محمد مالك ياسين. البريد الإلكتروني mohammedmalik875@gmail.com.

تاريخ القبول: 2020/08/02

تاريخ الاستلام: 2020/07/05

### الملخص

تعد العناصر الثقيلة من الملوثات الخطيرة على البيئة وغالباً ما تأتي من مصادر مختلفة لتطرح في النظام البيئي. إن عملية الامتزاز من التقنيات الحديثة المستخدمة في معالجة المياه المطروحة أو الملوثة بهذه العناصر. في هذه الدراسة تم اختيار معادن مثل الاوتبلكايت و الزيولايت مع معدن الطين العراقي لاختباره في إزالة العناصر الملوثة، نفذت الدراسة في مختبرات قسم علوم التربة والموارد المائية بكلية الزراعة، جامعة البصرة، العراق للعام 2019/2018. اختبرت معادن الاوتبلكايت والزيولايت والطين العراقي في امتزاز عناصر الزنك والكاميوم والنيكل والمنغنيز عند قيم pH مختلفة 3، 4، 5، 6، 7، 8، و 9 للمحاليل المائية الملوثة بالعناصر المدروسة. وأظهرت النتائج زيادة في امتزاز الأيونات على أسطح معادن الطين مع زيادة قيم الأس الهيدروجيني (pH). كذلك اختبرت المعادن على امتزاز العناصر باختلاف الأوزان للمعدن 0.025، 0.05، 0.1، 0.2، 0.4، 0.8 و 1.6 غ عند قطر 75 مايكرومتر و pH=6 وكان أقصى امتزاز حدث مع زيادة وزن المادة المازة. وحقق معدن الطين العراقي أعلى نسبة مئوية للإزالة بلغت 59.02% و 83.11، 90.21، 91.81 لأيونات العناصر الزنك والكاميوم والنيكل والمنغنيز على التوالي قياساً بمعدني الاوتبلكايت والزيولايت. أيضاً اختبرت المعادن الثلاثة باختلاف أقطار الدقائق 50، 75، 100، 150، 200، 250، و 300 مايكرومتر، وكان هنالك انخفاض في الكمية الممتزة مع زيادة أقطار الدقائق وانخفاض في النسبة المئوية للإزالة. اتخذت معادن الطين المستخدمة الترتيب التالي:

الطين العراقي < الاوتبلكايت < الزيولايت في زيادة إزالة العناصر.

الكلمات المفتاحية: معادن الطين، العناصر الثقيلة، الامتزاز، المحاليل المائية.

### المقدمة:

العناصر الثقيلة من الملوثات الخطيرة لتأثيراتها السامة على البيئة. مما لاشك فيه أن دخول العناصر الثقيلة إلى البيئة المائية يسبب حالة من عدم التوازن للنظام البيئي وتسمم النباتات المائية والأسماك والكائنات الحية الأخرى في تلك البيئة، وتعتبر هذه العناصر ذات سمية عالية بالنسبة للإنسان عند دخولها إلى السلسلة الغذائية (Romero et al., 2005 ; Korboule, 2007)، ومن أبرز مشكلات

البيئة وأكثرها تعقيداً وأصعبها حلاً هي مشكلة تلوثها بالعناصر الثقيلة، وينتج هذا التلوث من مصادر مختلفة منها المياه الجوفية، وكذلك مادة الأصل الغنية بالعناصر الثقيلة، أو بسبب الأنشطة البشرية الناجمة عن التخلص من النفايات الصناعية السائلة ومياه الصرف الصحي المنزلية، وعمليات التعدين المختلفة. العناصر الثقيلة ملوثات قادرة على إحداث مشاكل بيئية وصحية في التربة والمياه والغلاف الجوي والأحياء المجهرية المختلفة (Adelekan and Abegunde, 2011; Navarro *et al.*, 2008). إن الخطر من وجود العناصر الثقيلة في المياه كون هذه العناصر غير قابلة للتحلل، فهي على عكس الملوثات العضوية التي تتحلل في المحيط، تتميز هذه الملوثات بالتراكم وعدم التحلل في البيئة بالرغم من أن بعضها عند وجودها بتركيز قليلة لا يمكن الاستغناء عنها في النظام الغذائي البشري لكن ضمن الحدود المسموح بها (Uddin, 2017)، باعتبار أنها تتراكم أحياناً وتميل إلى أن تكون خطيرة جداً، لأن لديها نصف عمر طويل (Aderinola *et al.*, 2009)، إن لم تكن هناك حلول وعلاجات مناسبة وملائمة للتخلص من نفايات التعدين والمناجم والمعامل ومياه الصرف الصحي فإن ذلك يؤدي إلى تلوث التربة والمياه مما يؤثر أيضاً على الزراعة والنظام البيئي. أصبحت المعادن الثقيلة من أخطر المشاكل البيئية في الوقت الحاضر لذلك كانت لها الأولوية في الإزالة من البيئة، لذلك يجب إزالتها من مياه الصرف الصحي لحماية البيئة وهناك عدة طرق للإزالة مثل الترسيب الكيميائي (Fu and Jung, 2011)، الترشيح الغشائي، التلبد/التخثر وغيرها. إن عيوب هذه الطرق تكون مصدر للتلوث بمواد ثانوية للبيئة ناتجة من عمليات التنقية وتكون باهضة الثمن وقد تحتاج لأكثر من مرحلة للتخلص من الملوثات. في الآونة الأخيرة اكتسبت عملية الامتزاز باستخدام المعادن الطينية الكثير من الاهتمام لما لها من المميزات في عمليات الإزالة لامتلاكها خصائص امتصاص عالية، وفرة في الطبيعة وعدم السمية والاستقرار الكيميائي حيث يجعل من المعادن الطينية مواد ماصة للملوثات المختلفة (Maleki and Karimi-Jashni, 2017).

يتألف التركيب البلوري للمعدن الاتبلكايت من سليكات المغنسيوم والألمنيوم المتميعة الموجودة في الطبيعة، وهو طين ليفي يحوي على سلاسل من الطبقات 1:2 طبقتين tetrahedrons وطبقة trioctahedral (Chen *et al.*, 2018). أثبتت الدراسات إمكانية استعمال الأتوبلكايت في إزالة العناصر (النيكل والرصاص والنحاس) من المياه الملوثة وبالتالي إمكانية استعماله تجارياً في الأسواق (Potgieter *et al.*, 2006). الزيولايت وهو أحد معادن الألمنيوسليكاتية التي تتكون من ارتباط رباعيات الوجوه (SiO<sub>4</sub>) و (AlO<sub>4</sub>) لتشكيل بنية فراغية تمتاز باحتوائها على شحنة سالبة □(AlO<sub>4</sub>) والتي تعوض من قبل أيونات العناصر القلوية (عادة مثل الصوديوم، البوتاسيوم، الكالسيوم والمغنسيوم) القابلة للاستبدال. توجد هذه الكاتيونات في مواقع محددة في داخل القنوات المكونة في المعدن وهي قابلة للاستبدال مع كاتيونات أخرى في المحلول، ويعتمد سلوك التبادل الأيوني للمعدن على عدة عوامل: نوع الزيولايت، تركيز المحلول، حجم دقائق الامتزاز، وزن مادة الامتزاز، والأس الهيدروجيني للوسط، وتأثير الشوارد المناسبة وغيرها (Malamis and Katsou, 2013). في ظل الظروف الحالية فإن معظم بلدان العالم تعاني من نقص في المياه وتردي نوعيتها و الحاجة إلى استخدام مياه بديلة في سبيل تحقيق الحاجة للمياه الجيدة النوعية في الاستخدامات الزراعية وكذلك الاستفادة من مياه الصرف الصحي للمعامل والمصانع، لذا جاءت هذه الدراسة لاختبار بعض معادن الطين المتوفرة والرخيصة الثمن في امتزاز بعض العناصر الملوثة ومقارنتها مع المعادن النقية.

مواد البحث وطرائقه:

نفذت التجارب المختبرية في مختبرات قسم علوم التربة والموارد المائية، جامعة البصرة للعام 2018/2019.

**معادن الطين:**

**الطين العراقي:** جمعت عينات تربة من مزارع تابعة لمعمل قصب السكر في محافظة ميسان وجففت هوائياً وطحنت ثم مررت من منخل سعة فتحاته 2 ملم لغرض إجراء التحليل الميكانيكي لمفصولات التربة للحصول على الطين النقي. حيث أخذ نموذج تربة 10 غ وغسل عدة مرات بالماء المقطر للتخلص من الأملاح الذائبة في التربة، ثم أضيفت خلات الصوديوم بتركيز 1 مولاري ووضعت العينات في الحمام المائي لمدة نصف ساعة مع الرج بين فترة وأخرى مع ملاحظة خروج فقاعات دلالة على استمرار التفاعل، للتخلص من كربونات الكالسيوم ثم تغسل التربة بالماء المقطر للتخلص من خلات الصوديوم المتبقي. تم وضع محلول بيروكسيد الهيدروجين بتركيز 40% إلى النموذج وترك النموذج للأكسدة لمدة 24 ساعة ثم توضع على حمام مائي مع مراقبة عدم الوصول إلى مرحلة الغليان ثم ترفعت من الحمام المائي وغسلت من البيروكسيد الهيدروجين المتبقي. تم إضافة المادة المفرقة الكالكون ( Sodium hexameta phosphate) بتركيز 10% لغرض تفريق الدقائق ويفصل الرمل من العينة باستخدام منخل سعة فتحاته 50 مايكرومتر وينقل الطين مع الغرين إلى أسطوانة حجمية مدرجة سعة 1000 مل وأكمل الحجم بالماء المقطر ورج المعلق بشدة وفصلت دقائق الطين كما موصوف في (Black 1965) ثم جمعت نماذج الطين وجففت ثم غسلت من المادة المفرقة ويحفظ لحين إجراء التجارب. الزيولايت: تم إحضار المعدن من الشركة العامة للتجهيزات الزراعية التابعة إلى وزارة الزراعة وعلى شكل دقائق معبأة بأكياس بلاستيكية زنة 50 كغ للكيس الواحد وغسل المعدن بالماء المقطر لعدة مرات ثم يوضع في الفرن على حرارة 105 لمدة 24 ساعة وحفظ لحين الاستخدام. الاتبلايت: تم إحضار المعدن من دائرة المسح الجيولوجي والتحري المعدني/بغداد ثم طحن المعدن لغرض الاستعمال بالتجارب حسب حجم المنخل.

أخذت نماذج من هذه المعادن وقدر لها تركيز أكاسيد السليكا وبعض العناصر المعدنية و القاعدية لمعادن باستخدام جهاز X-Ray fluorescence نوع X-RF-1800 Sequential Shimaduzu، وكذلك تم تقدير المساحة السطحية والتدرج الحجمي لدقائق المعادن باستخدام جهاز Mastersizer Particle Size Analyzer (PSA) نوع MS2000 في المختبرات المركزية لدائرة المسح الجيولوجي/وزارة الصناعة (جدول 1). حلت عينات المعادن المدروسة باستخدام جهاز انعكاس الأشعة السينية X-Ray diffraction نوع XRD-700 Maximax Shimadzu للتعرف على التركيب المعدني من خلال الانعكاسات التي تشكلها الأشعة السينية الساقطة على أسطح المادة المعاملة. شخصت المجاميع الفعالة للأطيان باستخدام جهاز Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) نوع IR Anffinity-1, Shimadzu مركز أبحاث البوليمر - جامعة البصرة وان المدى الطيفي المختار قد تراوح من 400 إلى 4000 سم<sup>-1</sup> وحسب ما ورد في (Pavia et al., 2008).

**تحضير محاليل الأملاح للعناصر الثقيلة:**

تم تحضير محاليل الأملاح القياسية بأخذ أوزان من أملاح العناصر الثقيلة التالية ( NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O-ZnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O- ) (MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O- CdCl<sub>2</sub>.2.5H<sub>2</sub>O) وبتركيز اولي يساوي 1000 مايكروغرام مل<sup>-1</sup> من خلال إذابتها بالماء المقطر وحفظت لحين البدء بالتجارب المختبرية.

**التجارب المختبرية:**

تأثير الأس الهيدروجيني لمحاليل أملاح العناصر الثقيلة على امتزاز المعادن الطينية:

أخذ وزن 0.2 غ من المعادن الطينية (الطين العراقي، الاتبلكايت، الزيولايت) المنحول من منخل سعة فتحاته 75 مايكرومتر وضعت في حاويات بلاستيكية سعة 100 مل، حضرت المحاليل المطلوبة من المحلول القياسي الاولي بأخذ حجم معين منه ويكمل إلى الحجم المطلوب بعد تعديل قيمة الأس الهيدروجيني بواسطة جهاز pH – Meter نوع Lovibond pH إلى القيم التالية (9-8-7-6-5-4-3) باستعمال حامض الهيدروكلوريك المخفف بتركيز 0.1 M وقاعدة مخففة من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1M وذلك بوضع قطرات لحين الوصول إلى الدرجة المطلوبة، وضع 40 مل من المحاليل في العلب الحاوية على المعادن الطينية ورجت العينات في الرجاج الميكانيكي بسرعة 2000 دورة بالدقيقة ولمدة 2 ساعة ورشحت من خلال ورق ترشيح، كان عدد الوحدات التجريبية 168 وحدة من (3 × 7 × 4) لتمثل (المعادن الطينية × درجات مختلفة من الأس الهيدروجيني × العناصر الثقيلة × مكرر)، قدر تركيز العناصر الثقيلة باستخدام جهاز الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectrophotometer نوع Biotesh Engineering Modil Phoenix 968 Management Co.,LTD-UK، ثم طبقت المعادلة التالية لحساب الكمية الممتزة من العناصر حسب (Unlu and Ersoz, 2006)

$$X = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m}$$

حيث أن:-

X: الكمية الممتزة مايكروغرام غ<sup>1</sup> C<sub>0</sub>: التركيز الابتدائي مايكروغرام مل<sup>-1</sup>، C<sub>e</sub>: التركيز النهائي مايكروغرام مل<sup>-1</sup>، V : الحجم مل، m : وزن المعدن غ.

تأثير اختلاف الأوزان المستخدمة من المعادن الطينية على الكمية الممتزة من العناصر الثقيلة:

أخذت الأوزان التالية من المعادن الطينية (1.6-0.8-0.4-0.2-0.1-0.05-0.025) غ التي تم تمريرها من منخل قطر فتحاته 75 مايكرومتر ووضعت في علب بلاستيكية سعة 100 مل، حضرت من محاليل الأملاح بتركيز 100 مايكروغرام مل<sup>-1</sup> وتم تعديل الأس الهيدروجيني للمحلول إلى 6 الذي تم اختياره من التجربة الأولى باستخدام الحامض المخفف او القاعدة المخففة، وضع 40 مل من المحاليل في العلب الحاوية على المعادن الطينية ، تم تكرار الخطوات السابقة في التجربة الأولى في الرج والتقدير.

دراسة تأثير تغير حجم دقائق المعادن الطينية على الكمية الممتزة من العناصر الثقيلة:

مررت المعادن الطينية من سلسلة مناخل (300-250-200-150-100-75-50) مايكرومتر، وزن 0.4 غ من المعادن الطينية ووضعت في علب بلاستيكية سعة 100 مل، حضرت محاليل بتركيز 120 مايكروغرام مل<sup>-1</sup> و pH = 6، وضعت 40 مل من المحاليل في العلب الحاوية على المعادن الطينية، تم تكرار الخطوات السابقة في التجربة الأولى في الرج والتقدير.

الجدول 1. التركيب الكيميائي وأحجام الدقائق للمعادن المدروسة

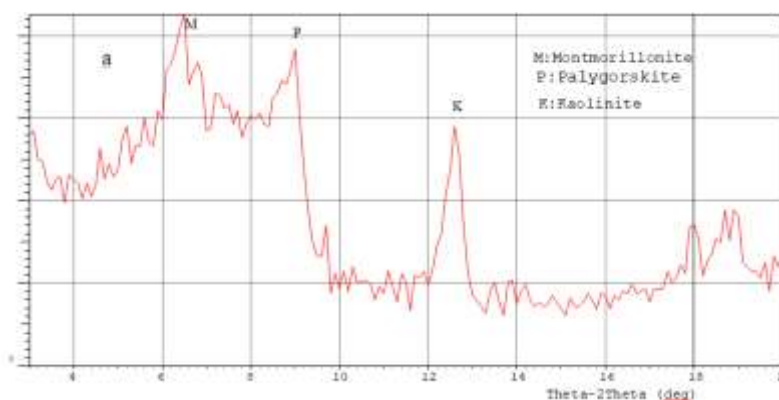
| المعادن   |            |               | المكونات % |
|-----------|------------|---------------|------------|
| الزيولايت | الاتبلكايت | الطين العراقي |            |

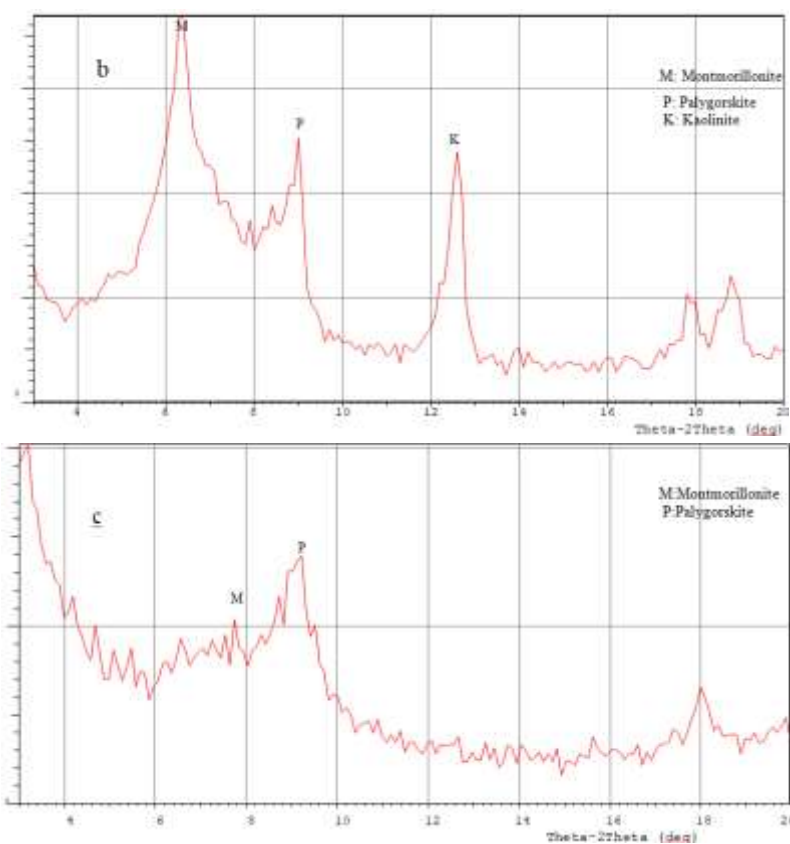
|                                 |       |       |                                |
|---------------------------------|-------|-------|--------------------------------|
| 38.61                           | 34.09 | 36.41 | SiO <sub>2</sub>               |
| 11.98                           | 8.07  | 9.79  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 13.76                           | 4.19  | 7.56  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 11.47                           | 20.92 | 7.73  | CaO                            |
| 3.25                            | 2.99  | 4.74  | MgO                            |
| 2.42                            | 2.29  | 5.53  | Na <sub>2</sub> O              |
| 1.25                            | 0.30  | 1.51  | K <sub>2</sub> O               |
| 3.64                            | 0.14  | 0.66  | FeO                            |
| 0.18                            | 6.47  | 0.38  | SO <sub>3</sub>                |
| 0.32                            | 0.52  | 7.62  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  |
| 13.07                           | 19.42 | 18.07 | المفقودة بالحرق                |
| النسبة المئوية لأحجام الدقائق % |       |       | أقطار الدقائق (مايكرومتر)      |
| 0                               | 0     | 13.68 | 0.01-0.1                       |
| 0.96                            | 0     | 21.89 | 0.1-1.0                        |
| 8.5                             | 22.17 | 22.74 | 1.0-10.0                       |
| 39.4                            | 54.29 | 31.38 | 10-100                         |
| 51.14                           | 23.51 | 10.31 | 100-1000                       |

النتائج والمناقشة:

التحليل المعدني:

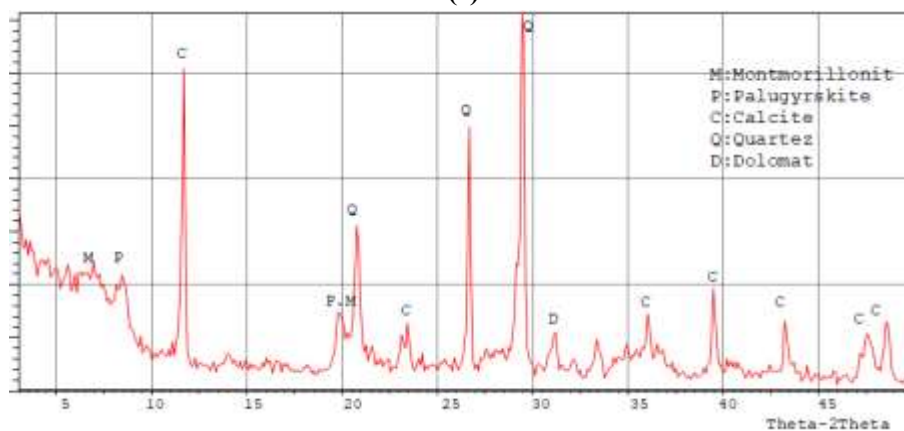
أظهرت نتائج التحليل المعدني للطين العراقي باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) إلى وجود معادن المونتمورنايت والبالكيورسكايت والكاؤولينات (الشكل 1 c.b.a) في حين أظهرت التحليل المعدني الاتبلكايت (البالجورسكايت) إلى وجود عدد من المعادن بالإضافة إلى معدن الاتبلكايت مثل المونتمورنايت والكلسايت والكوارتز مما يدل على أن المعدن المستخدم في الدراسة معدن غير نقي (الشكل 2). أما معدن الزيولايت فيظم بصورة رئيسية معدن الزيولايت من نوع Phillipsite بالإضافة إلى معدن الكلسايت (الشكل 3).



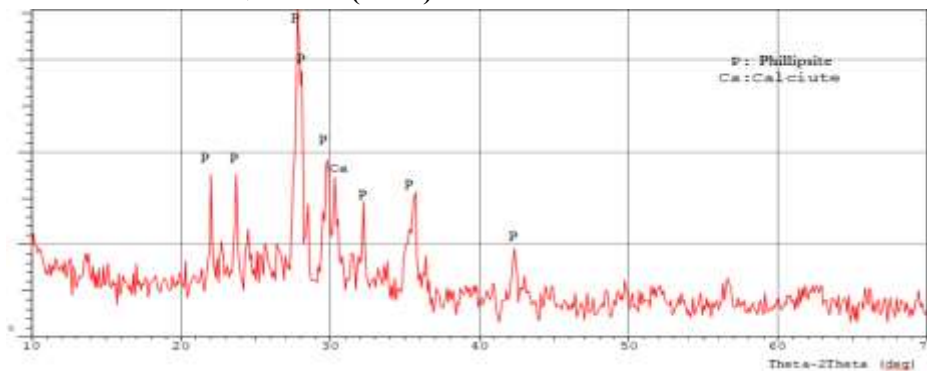


الشكل 1. انعكاسات الأشعة السينية (XRD) للطين العراقي بعد التشبيح بالمغنسيوم (a) والتشبيح باللاتين كلايكل (b) والتسخين على 550 م°

(c)



الشكل 2. انعكاس الأشعة السينية (XRD) لمعدن الاتيلكايت

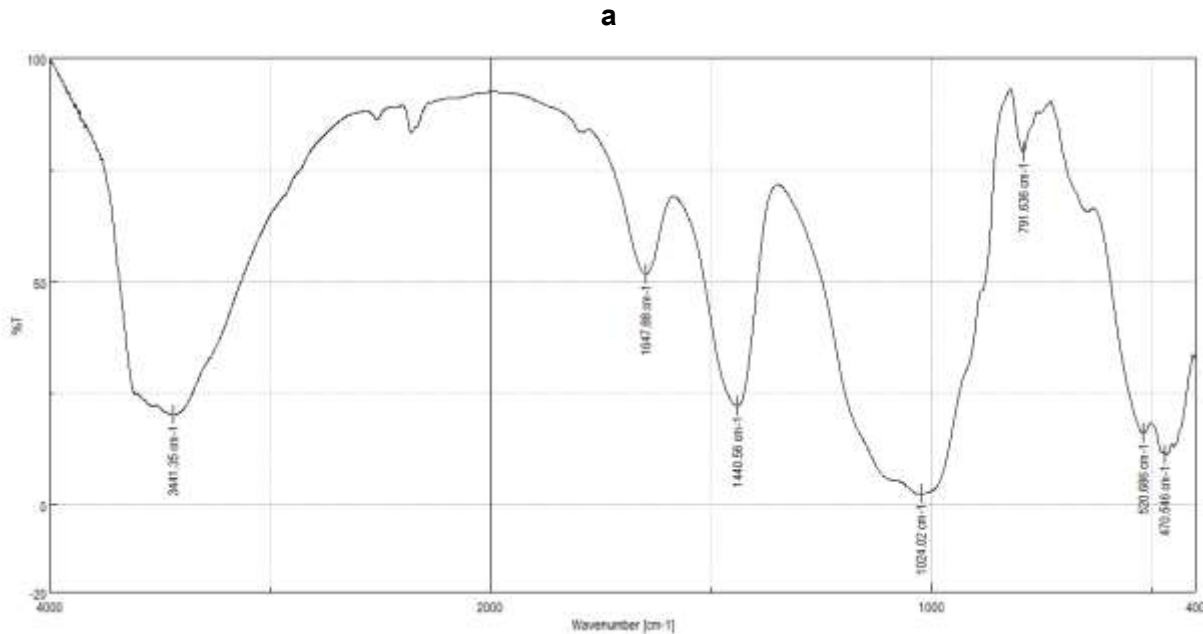


## الشكل 3. انعكاس الأشعة السينية (XRD) لمعدن الزيولايت

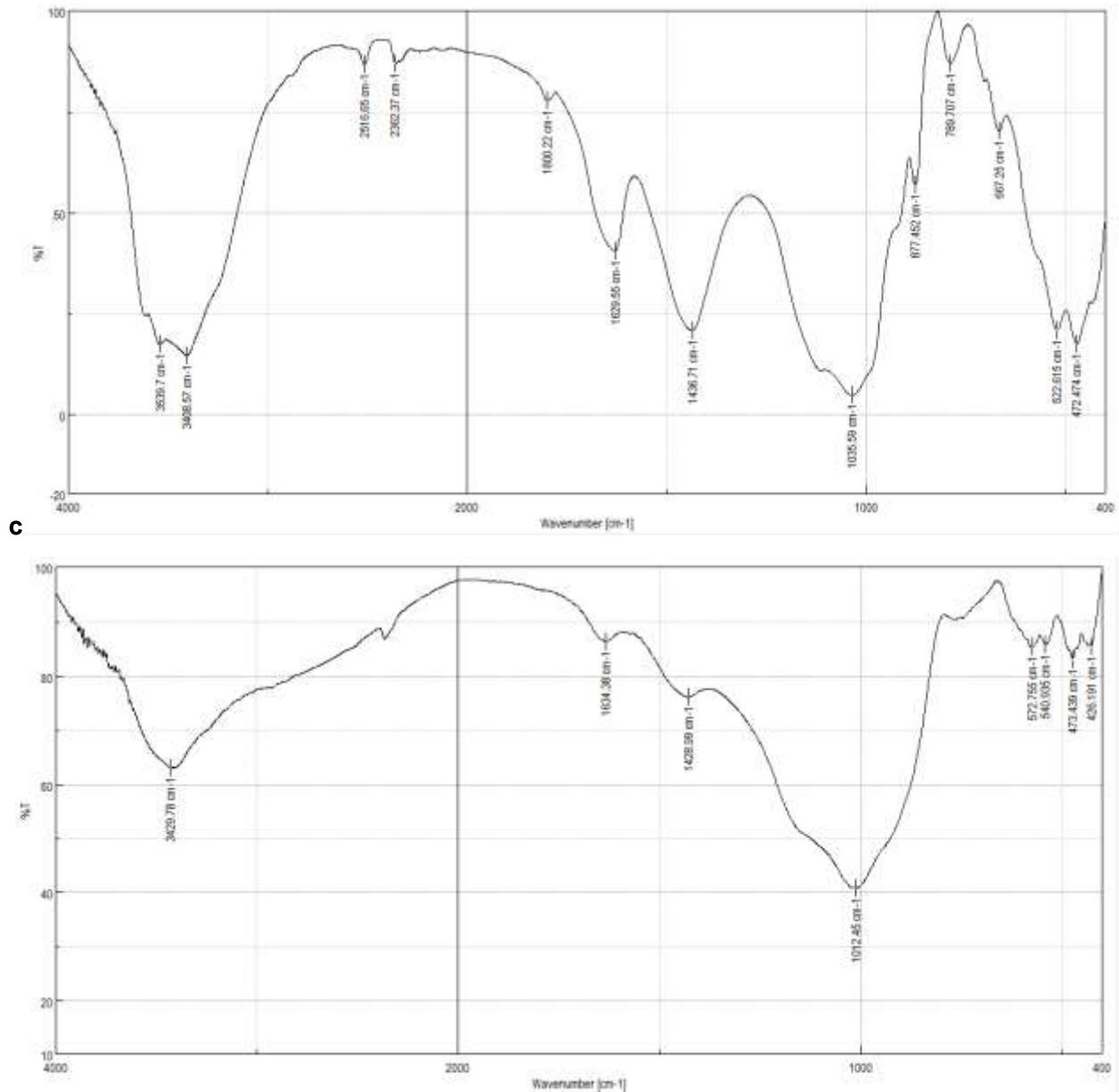
## المجاميع الفعالة:

فقد أظهرت نتائج الشكل (4a,b,c) وجود الحزم (bands) 470, 472, 473 سم<sup>-1</sup> التي تدل على تردد (vibration) Si-O- (vibratiom) (Chen *et al.*, 2018) Si ، أما طيف الحزم 520, 522, 540 سم<sup>-1</sup> فهي تعكس الاصرة Si-O-Al (الألمنيوم المرتبط في octahedrons (Holtzer *et al.*, 2011) في حين القمة (peak) عند التردد 667سم<sup>-1</sup> فهي تشير إلى وجود الاصرة Al-O- (والتي تمثل الفلدسبار) (Atkovska,2016) كذلك تعود تردد الحزم 877,789,791cm<sup>-1</sup> إلى المجموعة OH (Oikonomopoulos *et al.*, 2016) وتشير الحزم 1012,1024,1035 سم<sup>-1</sup> وجود الاصرة Si-O (Madejova, 2003) أو amorphous SiO<sub>2</sub> أو Si-O-Si في polysiloxane أو Siloxane (Totlani *et al.*, 2012).

أظهرت القيم العائدة للتردد 1428,1436، 1440 سم<sup>-1</sup> إلى وجود مجموعة (C=O) التي تمثل معادن الكلسايت (Ozdes *et al.*, 2011) أو نتيجة التواء (binding) وتشوهات اصرة H-OH الجزئيات الماء الممتزة بين الطبقات (Larbi *et al.*, 2015) أما الاصرة العائدة للتردد 1629.1634,1647 سم<sup>-1</sup> تدل على وجود الماء الممتز (adsorbed water) (Atkovska *et al.*, 2016) ان حزم الامتصاص الملاحظة عند الترددات 3408,3429,3441,3539 سم<sup>-1</sup> تعود إلى الاصرة O-H ضمن مجموعة السيلانو Silanol (Si-OH) وكذلك تردد H-OH للماء الممتز على سطح السيليكا (Ozdes *et al.*, 2011)



b



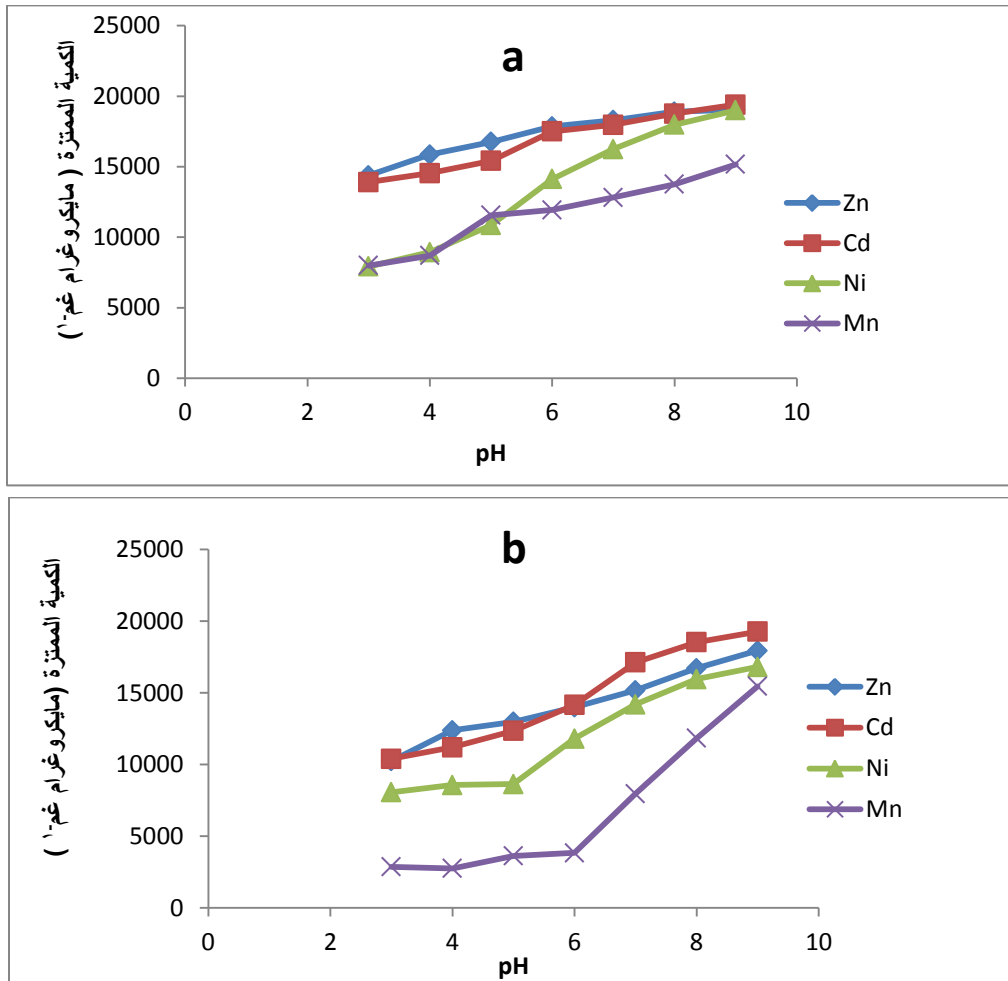
الشكل 4. طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لمعدن الطين العراقي (a) والابتلاكيت (b) والزيولايت (c)

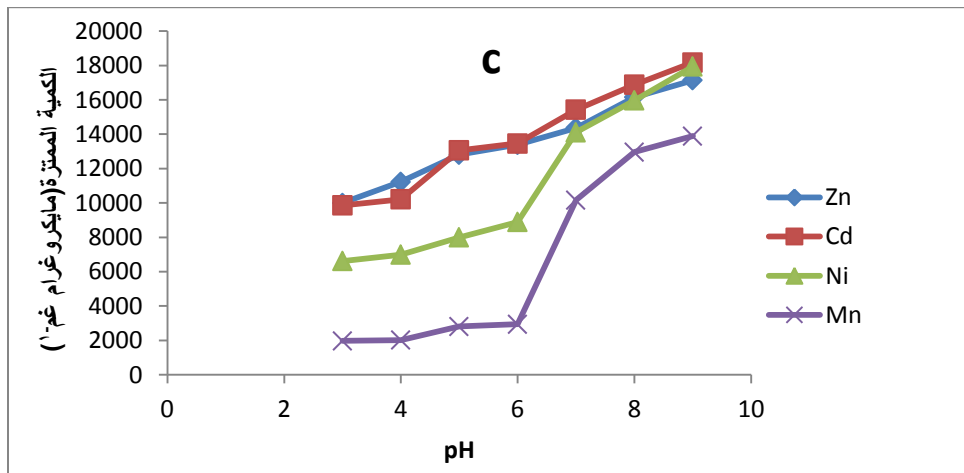
#### تأثير pH المحلول على امتزاز العناصر الثقيلة المدروسة:

يعد الأس الهيدروجيني للمحلول pH مفردة مهمة في عملية الامتزاز إذ أن حالة الذائبية لهذه العناصر في المحلول وبالتالي تفاعلات تكوين المعقدات والترسيب أو التداخلات الالكتروستاتيكية في عمليات الامتصاص الفيزيائي على سطوح الامتزاز تتحكم بها قيم pH. بصورة عامة يظهر زيادة في امتزاز العناصر المدروسة مع ارتفاع pH المحلول لجميع العناصر المدروسة (الشكل 5a,b,c) ويلاحظ عند قيم pH المنخفضة هناك انخفاض في امتزاز أيونات العناصر قياسياً لقيم pH المرتفعة وذلك لحصول حالة من التنافس بين البروتونات الموجودة في المحلول المنخفض pH أو أيونات  $H_3O^+$  مع كاتيونات العناصر المدروسة على مواقع الامتزاز لسطوح المعادن و بالتالي فإن فرصة امتزاز الكتيونات على المواقع النشطة تقل أي بمعنى أن أيونات  $H_3O^+$  تغطي أسطح المادة المازة (sorbent) (Tahervand and Jalali, 2017)، ويعتقد أن ارتفاع نسبة الامتزاز عند قيم pH أكثر من (7) ليست بسبب ارتباط



أيونات العناصر المدروسة مع المواقع على أسطح المعادن بقدر ما هو تكون معقدات Complexation وترسيب Precipitation لهذه الأيونات في المحلول (Bhattacharyya and Gupta, 2008) مما يخفض تركيزها في المحلول وعدم ارتباطها على مواقع الارتباط ، إذ أن هذه العناصر تميل إلى ترسيب وتكوين المعقدات عند الـ pH المرتفعة، فقد أشار Wang *et al.*, (2007) إلى إن النيكل من المحتمل يترسب عند  $pH < 7$  في حين ذكر Sathyanarayana and Sessaiah, (2011) أن أقصى امتزاز للمنغنيز عند  $pH = 5$  والنيكل عند  $pH = 6$  وكذلك ذكر Jain *et al.*, (2004) أن الزنك تتخفض ذائبته عند الـ  $pH$  المرتفع ( $pH < 6$ )





الشكل 5. الكمية الممتزة للعناصر الثقيلة على أسطح معادن الطين العراقي (a) والابتلاكايت (b) والزيولايت (c) باختلاف pH المحلول

#### تأثير حجم دقائق المعدن الطيني على إزالة العناصر الثقيلة:

أشارت نتائج الجدول (2) إلى انخفاض النسبة المئوية للإزالة العناصر الثقيلة المدروسة بزيادة حجم دقائق المعدن الطيني، إذ تراوحت النسبة المئوية بين 49.23 - 69.84 و 44.97 - 70.95 و 37.52 - 59.84 و 29.73 - 55.01 % للعناصر الزنك والكاديوم والنيكل والمنغنيز للمعدن الطين العراقي على التوالي و 44.41 - 72.00 و 42.47 - 63.48 و 38.23 - 52.52 و 25.53 - 46.78 % لمعدن الالبلكايت على التوالي و 29.72 - 63.14 و 32.67 - 49.23 و 25.59 - 46.44 و 21.73 - 39.37 % لمعدن الزيولايت على التوالي، حيث يلاحظ ان أعلى نسبة مئوية للإزالة في جميع المعادن كانت عند حجم الدقائق ذات الاقطار اقل من 50 مايكرومتر بينما على العكس من ذلك كانت اقل نسب مئوية للإزالة عند الاقطار 300 مايكرومتر هنا يعود إلى زيادة المساحة السطحية للدقائق الصغيرة وبالتالي زيادة تواجد مواقع الامتزاز الفعالة وتوفر فرصة اكبر للتماس و الارتباط بأيونات العناصر الثقيلة ، وتأتي هذه النتائج بنفس الاتجاه مع Jain *et al.*, (2004) وتظهر النتائج أيضا ان معادن الطين المستخدمة قد اتخذت التسلسل التالي في زيادة أزاله العناصر الثقيلة: المعدن الطين العراقي < معدن الالبلكايت < معدن الزيولايت و يرجح ذلك إلى ارتفاع المساحة السطحية النوعية المعدن الطين العراقي (الجدول 1) قياساً بالمعادن الأخرى المستخدمة. ويلاحظ ان صغر اقطار الدقائق بحدود 6 مرات من 300 إلى 50 مايكرومتر لم يزيد من الكمية الممتزة من العنصر سوى بمقدار قليل نوعا ما حيث كانت الزيادة في الكمية الممتزة 1.59 و 1.57 و 1.54 و 1.84 مرة للعناصر الزنك و الكاديوم و النيكل و المنغنيز على المعدن الطين العراقي على التوالي و كذلك 1.62 و 1.49 و 1.37 و 1.83 مرة لمعدن الالبلكايت على التوالي و 2.09 و 1.5 و 1.87 و 1.81 مرة لمعدن الزيولايت على التوالي. إذ على الرغم من أن حجم الدقائق لها تأثير على السعة الامتزازية إلا أنه غالباً هذه الاختلاف في الحجم قد تكون غير حرجة (غير مؤثرة بدرجة عالية) أو ذات تأثير صغير على السعة الامتزازية (Malamis and Katsou , 2013) .

الجدول 2. النسبة المئوية للإزالة العناصر الثقيلة المدروسة من خلال المعادن الطينية المستخدمة باختلاف أحجام الدقائق

| النسبة المئوية المنوية للإزالة |       |       |       | قطر الدقائق<br>مايكرومتر | المعدن        |
|--------------------------------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------|
| Mn                             | Ni    | Cd    | Zn    |                          |               |
| 55.01                          | 59.84 | 70.95 | 69.84 | 50                       | الطين العراقي |
| 54.13                          | 53.31 | 63.18 | 65.85 | 75                       |               |
| 50.05                          | 49.98 | 61.52 | 63.20 | 100                      |               |
| 47.65                          | 45.95 | 59.03 | 59.28 | 150                      |               |
| 44.38                          | 43.21 | 53.96 | 55.10 | 200                      |               |
| 33.79                          | 41.54 | 50.28 | 50.85 | 250                      |               |
| 29.73                          | 37.52 | 44.97 | 49.23 | 300                      |               |
| 46.78                          | 52.52 | 63.48 | 72.00 | 50                       | الابتلاكايت   |
| 44.95                          | 50.30 | 55.72 | 59.82 | 75                       |               |
| 39.13                          | 49.89 | 53.23 | 57.08 | 100                      |               |
| 33.41                          | 46.36 | 49.64 | 54.92 | 150                      |               |
| 32.58                          | 42.65 | 46.31 | 49.46 | 200                      |               |
| 26.23                          | 42.31 | 42.70 | 45.19 | 250                      |               |
| 25.53                          | 38.23 | 42.47 | 44.41 | 300                      |               |
| 39.37                          | 46.44 | 49.23 | 63.14 | 50                       | الزيولايت     |
| 36.62                          | 56.00 | 45.25 | 50.50 | 75                       |               |
| 33.88                          | 45.20 | 42.85 | 49.68 | 100                      |               |
| 31.41                          | 35.97 | 39.97 | 46.58 | 150                      |               |
| 24.88                          | 33.13 | 37.30 | 34.28 | 200                      |               |
| 24.73                          | 30.12 | 33.82 | 32.54 | 250                      |               |
| 21.73                          | 25.59 | 32.67 | 29.72 | 300                      |               |

#### تأثير وزن المعادن المدروسة على امتزاز العناصر الثقيلة:

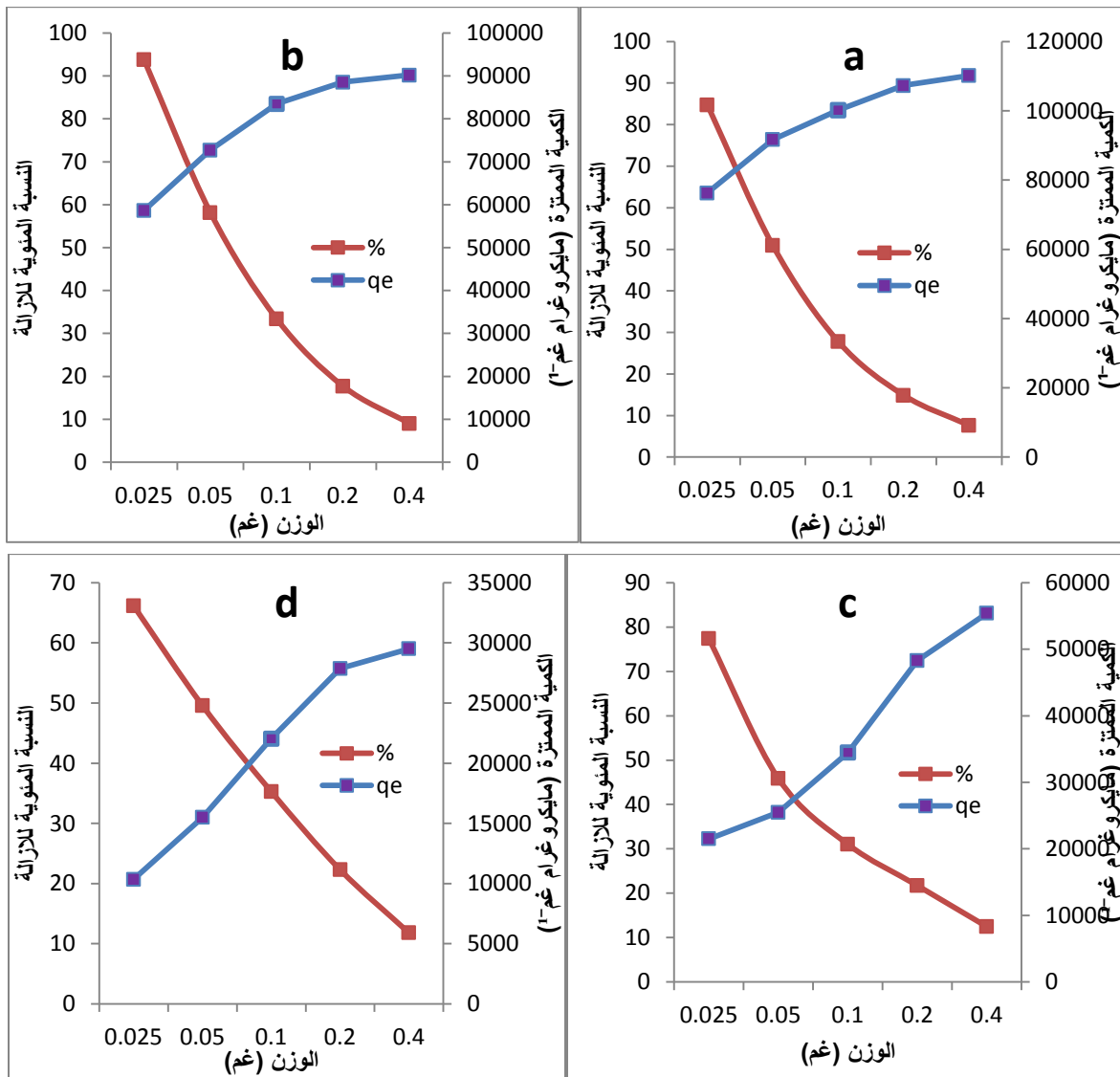
يعد مستوى (dosage) الإضافة من المعدن الطيني من المقاييس المهمة في عملية الامتزاز لأنه يعبر عن السعة الامتزازية للمادة المازة عند التركيز الابتدائي من العنصر في الظروف التجريبية. أظهرت النتائج (الأشكال، 6 و 7 و 8) أن هناك زيادة في النسبة المئوية لإزالة العناصر (الزنك، الكاديوم، النيكل، والمنغنيز) مع زيادة مستويات الإضافة من المعادن (الطين العراقي، الابتلاكايت، الزيولايت)، إذ حققت المعادن المذكورة أعلى نسب إزالة (91.81، 90.21، 83.11، 59.02%) لمعدن الطين العراقي و(85.55، 77.87، 52.25، 22.31%) لمعدن الابتلاكايت و(83.66، 79.01، 49.53، 33.24%) لمعدن الزيولايت للعناصر الزنك والكاديوم والنيكل والمنغنيز على التوالي ويعود ذلك إلى الزيادة في المساحة السطحية الجاهزة للامتزاز والذي يوفر المزيد من المواقع الرابطة (النشطة) على المادة المازة (adsorbent) ومما يسهل في اختراق العنصر لمواقع الامتزاز (Sari *et al.*, 2007 and Esposito *et al.*, 2001) وهكذا تزداد الكمية المزالة من العنصر، ومع ذلك نلاحظ انخفاض في الكمية الممتزة من العناصر المدروسة لكل وحدة كتلة.

وهذا يعطي تصور أن الكمية المزالة (الممتزة) من العناصر لا تتناسب مع المستوى المضاف من المادة المازة (المعدن الطين العراقي) حيث أن تضاعف الإضافة من المستوى للمعدن الطيني لا يرافقه زيادة مضاعفة في مواقع الامتزاز الرابطة في المستويات العالية للمعدن، فأن تراكيز العنصر الجاهزة تكون غير كافية للتغطية الكاملة من قبل مواقع التبادل على المادة المازة و غالباً ما ينتج امتصاص قليل للعنصر (Tangaromsuk *et al.*, 2002) بالإضافة إلى ذلك فأن التداخل بين مواقع الارتباط بسبب زيادة مستويات المادة المازة (المعدن الطيني) يمكن ان تنتج عنه انخفاض في الامتصاص النوعي (Gadd *et al.*, 1988). وأشار كل من Sen

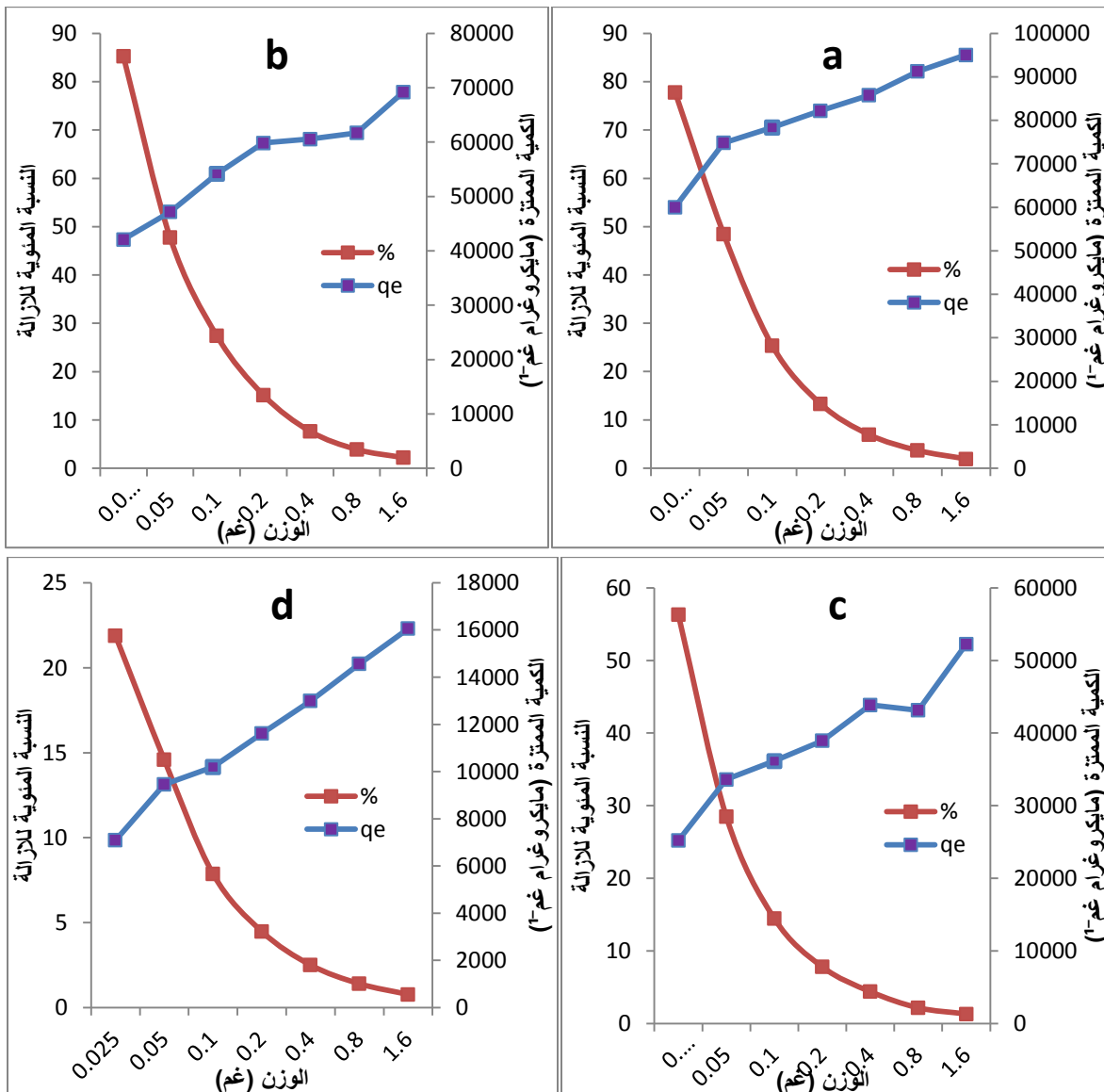
(2007); Hammami *et al.*, (2011); and Gomez, إلى أن التفاعل بين دقائق المعدن يصبح أكثر أهمية عندما تكون كتلة المادة المازة في الطور السائل عالية والتي ربما تسبب تغليف فيزيائي *physical blockage* لبعض مواقع الامتزاز، وهذه التفاعلات تحدث تداخلات الكروستاتيكية إلى حد أن الشحنات السطحية الكهربائية للدقائق المتقاربة تخفض التجاذب بين العناصر في المحلول والسطوح للحبيبات المنفردة، بينما عند التراكيز المنخفضة من المعدن فإن أيونات العنصر في المحلول ليس فقط تمتاز على السطح للمادة المازة ولكن أيضاً تدخل إلى داخل أجزاء الدقائق. ويعتقد أن هنالك سببين في انخفاض السعة الامتزازية: أولاً يرتبط بعدم تشبع مواقع الامتزاز، ثانياً يرتبط بتجمع (Aggregate) الحبيبات مما ينتج عنه انخفاض في المساحة السطحية الكلية وزيادة في طول ممر الانتشار (Malamis and Katsou, 2013). تظهر الأشكال (6 و 7 و 8) أن المعدن الطيني قد حقق أعلى نسب الإزالة من العناصر المدروسة جميعها قياساً بالمعادن الأخرى المدروسة ومن الجدير بالذكر أنه عند الأوزان 1.6 و 0.8 غ من المعدن لم نستطع الحصول على محلول رائق خالي من بقايا أو دقائق (غرويات) المعدن الطيني بعد الفصل بين الراسب والراشح من خلال جهاز الطرد المركزي وبذلك تعذر علينا حساب الكمية الممتازة للعناصر المدروسة في الوزنين 1.6 و 0.8 غ من معاملة الطين. يمكن كتابة التسلسل التالي للمعادن المدروسة من حيث قدرتها على إزالة العناصر الثقيلة من المحاليل المائية قيد الدراسة المعدن الطين العراقي < الأتلكايت < الزيولايت وكذلك فإن التسلسل التالي يعبر عن تسلسل العناصر الثقيلة المدروسة في زيادة الكمية المزالة منها في المحاليل المائية الملوثة بها الزنك < الكاديوم < النيكل < المنغنيز.

#### الاستنتاجات:

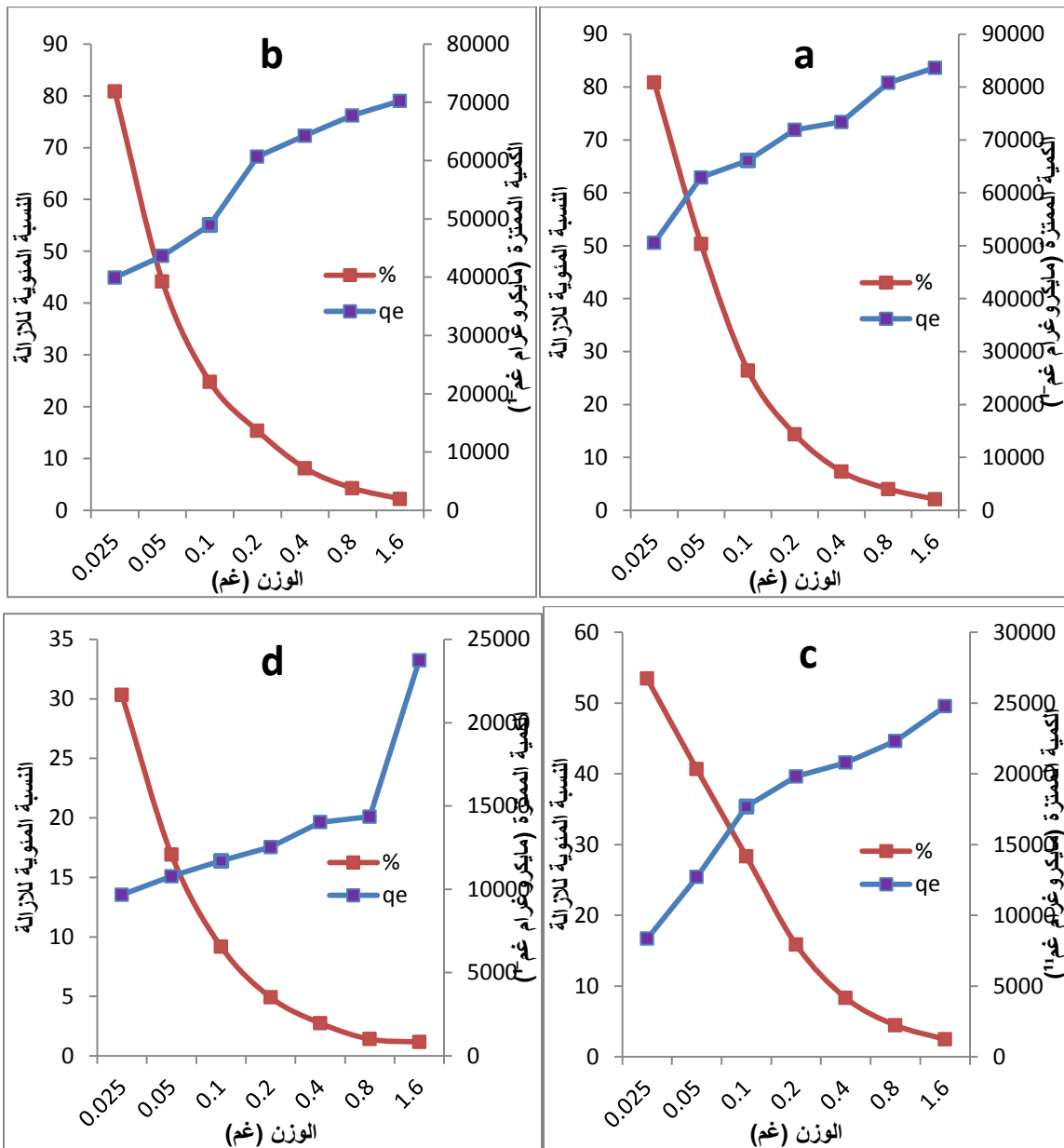
من المناسب دراسة الأس الهيدروجيني (pH) للمحلول المائي الحاوي على العناصر الثقيلة في امتزاز هذه العناصر على أسطح معادن الطين لدورة في التأثير على عملية الامتزاز. حيث أدى ارتفاع قيمة pH المحلول لانخفاض القدرة الامتزازية. كذلك تأثير عملية الامتزاز باختلاف كمية المادة المازة، حيث مع زيادة وزن المادة المازة ازدادت الكمية الممتازة من العناصر المدروسة من قبل المعدن، في حين تبين أن زيادة أقطار دقائق المعدن من شأنها خفض النسبة المئوية للإزالة وبصورة عامة أظهرت النتائج أن المعادن الطينية المدروسة اتخذت الترتيب التالي في زيادة قدرتها على خفض التلوث للعناصر الثقيلة من محاليلها المائية: معدن الطين العراقي < معدن الأوتلكايت < معدن الزيولايت.



الشكل 6. العلاقة بين الكمية الممتزة والنسبة المئوية للإزالة مع الوزن لأيونات a: الزنك وb: الكاديوم وc: النيكل وd: المنغنيز على المعدن الطين العراقي



الشكل 7. العلاقة بين الكمية الممتزة والنسبة المئوية للإزالة مع الوزن لأيونات الزنك a والكاديوم d والنيكل c والمنغنيز d



الشكل 8. العلاقة بين الكمية الممتزة والنسبة المئوية للإزالة مع الوزن لأيونات a: الزنك و b: الكاديوم و c: النيكل و d: المنغنيز على الزيولايت

المراجع:

- Adelekan, B.A.; and K.D. Abegunde (2011). Heavy metals contamination of soil and groundwater at automobile mechanic villages in Ibadan, Nigeria. *International Journal of The Physical Sciences*. 6(5) : 1045-1058.
- Aderinola, O.J; E.O. Clarke; and O.M. Olarinmoye (2009). Heavy metals in surface water, sediments, fish and Perwinklesof Lagos Lagoon. *J. Agric. Environ. Sci.*, 5 (5): 609-617.
- Atkovska, K.; B. Bliznakovska; G. Ruseska; S. Bogoevski; B. Boskovski; and A. Grozdanov (2016). Adsorption of Fe(II) and Zn(II) ions from landfillleachate by natural bentonite. *J. Chem. Tech. Metall.*, 51(2):215-222.

- Behnamfard, A.; and M. M. Salarirad (2009). Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 170(1):127-133.
- Black, C.A. (1965). *Methods of soil analysis. Part: Physical properties*. Am. Soc. Agron. Inc. Madison, Wisconsin .U.S.A.
- Chen, S.; M. Zhou; H. Wang; T. Wang; X. Wang ; H. Hou; and B. Song (2018). Adsorption of reactive brilliantred X-3B in aqueous solutions on clay Biochar composites from Bagasse and natural attapulgite. *Water*. 10(6):703-719.
- Esposito, A. ; F. Pagnanelli; A. Lodi; C. Solisio; and F. Vegliò (2001). Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: An equilibrium study at different pH and biomass concentrations. *Hydrometallurgy*. 60 :129–141.
- Fu, F.; and Q. wang (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. 92 : 407-418.
- Gadd, G.M.; C. White; and L.D. Rome (1988). Heavy metal and radionuclide uptake by fungi and yeasts. In: Norri,P.R.; and D.P. Kellym (Eds.), *Biohydrometallurgy*, A. Rowe, Chippenham, Wilts, UK.
- Hammani, A. ; F. González; A. Ballester; M.L. Blázquez; and J.A. Munoz (2007). Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics. *J. Environ. Manag.*, 84: 419–426.
- Holtzer, M.; A. Bobrowski; and B. Garbowska (2011). Montmorillonite: A comparison of methods for its determination in foundry bentonite. *Metalurgija*. 50(2):119-122.
- Jain, C.K.; D.C. Singhal; and M.K. Sharma (2004). Adsorption of zinc on bed sediment of river Hindon: Adsorption models and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. B114:231-239.
- Korboule, S.G. (2007). Environmental risk of applying sewage sludge compost to vineyard :Carbon, heavy metals, nitrogen and phosphorus accumulation . *J. Environ. Quality*. 31:15-1527.
- Larbi, F.; A. Hamou; A. Bendraoua; and N. Ramdani (2015). Characterization of two natural clays and their application as adsorbents for treatment process of dye effluents .*Inter. J. Environ. Monitor. Anal.*, 3(5-1):10-15.
- Madejova, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies .*Vibrational Spectroscopy*. 31(1):1-10.
- Malamis, S.; and E. Katsou (2013). A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*. 252–253 : 428–461
- Maleki, S.; and A. Karimi-Jashni (2017). Effect of ball milling process on the structure of local clay and its adsorption performance for Ni(II) removal. *Applied Clay Science*. 137:213-224.
- Navarro, A.E.; N.A. Cuizano; R.F. Portales; and Llanos, B.P. (2008). Adsorptive removal of 2-nitrophenol and 2-chlorophenol by cross-linked algae from aqueous solutions. *Separation. Sci., Technolog*. 43(11-12):3183-3183.
- Oikonomopoulos, I.K.; N. Togiannidis; T. Perraki; and M. Gurk (2016). Mineralogical characterization of the intrasem layers of lofoi lignite deposits of folrina basin (western Macedonia, northwest Greece). *Energy Source, part A*. 38(11):1562-1568.
- Ozdes, D.; C. Duran; and H.B. Senturk (2011). Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *J. Environmental Management* .92:3082-3090.



- Ozeds, D.; C. Duran; and H.B. Senturk (2011). Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illicit clay. J .Environmental Management. 92:3082-3090.
- Pavia, D.L.; G.M. Lampman; G.S. Kriz; and J.A. Vyvyan (2008). Introduction to spectroscopy, California, 4<sup>th</sup> edition, Publisher: Brooks/Cole, Cen-gage Learning, CA, USA.
- Potgieter, J.H; S. Potgieter-Vermaak; and P.D. Kalibantonga (2006). Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. Minerals Engineering.19 : 463–470.
- Romero, M.; M.M. Jordan ; M.B.A. Candel; and J.M. Rincon (2005). Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies. Applied Clay Science. 30(3-4):219-224.
- Sari, A.; M. Tuzen; D. Citak; and M. Soylak (2007). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. Journal of Hazardous Materials. 149: 283–291.
- Sathyanarayana, B.; and K. Sheshaiah (2011). Kinetics and equilibrium studies on the sorption of Manganese(II) and Nickel(II) onto Kaolinite and Bentonite. E-Journal of Chemistry. 8(1): 373-385
- Sen, K.T.; and D. Gomez (2011). Adsorption of zinc (Zn<sup>2+</sup>) from aqueous solution on natural bentonite. Desalination. 267: 286–294.
- Tahervand, S.; and M. Jalali (2017). Sorption and desorption of potentially toxic metals (Cd, Cu, Ni and Zn) by soil amended with bentonite , calcite and zeolite as a function of pH. Journal of Geochemical Exploration. 181:148-150.
- Tangaromsuk, J.; P. Pokethitiyook ; M. Kruatrachue; and E.S. Upatham (2002). Cadmium biosorption by *Sphingomonas paucimobilis* biomass. Bioresour. Technol., 85 : 103–105.
- Totlani, K.; R. Mehta; and S.A. Mandavgane (2012). Comparative study of adsorption of Ni(II) on RHA and carbon embedded silica obtained from RHA. Chemical Engineering Journal.181: 376-386.
- Uddin, M.K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. Chemical Engineering Journal. 308: 438–462
- Wang, X.; J. Huang; H. Hu; J. Wang; and Y. Qin (2007). Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Na-mordenite. Journal of Hazardous Materials. 142: 468-476.

## Comparison of Iraqi Clay Mineral Adsorption with the Attapulgite and Zeolite Minerals for Some Heavy Metals

Mohammed M. Yassen<sup>\*(1)</sup> Salwa J. Fakhir<sup>(1)</sup> Ola S. Qasim<sup>(1)</sup>

(1). Department of Soil and Water Resources, Agriculture College, University of Basrah, Basrah, Iraq.

(\*Corresponding author: Dr. Mohammed M. Yassen. E-Mail: [mohammedmalik875@gmail.com](mailto:mohammedmalik875@gmail.com)).

Received: 05/07/2020

Accepted: 02/08/2020

### Abstract

Heavy minerals are hazard pollution on environment. It comes from different sources to be thrown in the environmental system. The adsorption process is a new technology for treatment heavy metals in waste water. In this study the minerals as Attapulgite and Zeolite and Iraqi clay mineral compared in their removal of pollution metals from aqueous system. Attapulgite, Zeolite and Iraqi clay were tested in adsorption of Zinc, Cadmium, Nickel and Manganese elements of different pH values viz. 3,4,5,6,7,8 and 9 of aqueous solutions. The results showed the increase in mineral adsorption with pH increase. Also the minerals were tested in elements adsorption at different weights: 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 and 1.6 gm at pH=6 and diameter 75 $\mu$ m. The results of this experiment showed that maximum adsorption happened with mineral weight increases. Iraqi clay mineral was carrying out maximum removing percentage which reached 9.81, 90.21, 83.11 and 59.02% for heavy metals, Zinc, Cadmium, Nickel and Manganese respectively, comparison to Attapulgite and Zeolite. Also the three clay minerals were tested for elements adsorption at different particles diameters viz. 50, 75, 100, 150, 200, 250 and 300  $\mu$ m. The results showed that the adsorption quantity decreased as the diameter increased, and for that the removal percentage increased also with particles diameter decreases. The clay minerals took the following order: Iraqi clay mineral > Attapulgite mineral < Zeolite mineral for the heavy metals percentage increases.

**Keywords:** Clay minerals, Heavy metals, Adsorption, Aqueous solutions.