

## بررسی جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک استخراج شده از خاک و کود هیومیکی بخش نخست: اثر pH بر جذب کادمیوم

حسن توفیقی<sup>۱</sup>، سارا ملاعلی عباسیان<sup>۲\*</sup>

۱. دانشیار پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

۲. دانشجوی دکتری پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۶/۲۳ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۱/۲۶)

### چکیده

در این مطالعه جذب کادمیوم توسط دو نوع اسید هیومیک مختلف (اسید هیومیک استخراج شده از افق سطحی خاک جنگل سوزنی برگ کلاردشت و اسید هیومیک استخراج شده از یک کود هیومیکی تجارتي) بررسی شد. هم‌دماهای جذب کادمیوم در سه pH مختلف (۵، ۷، ۸/۶) تعیین شد. نیترات کلسیم به عنوان الکترولیت زمینه و کنترل کننده قدرت یونی به کار رفت. نتایج نشان داد از لحاظ ویژگی‌های شیمیایی بین دو نوع اسید هیومیک تفاوت بارزی وجود دارد. اسیدیته کل اسید هیومیک استخراج شده از خاک بیشتر از اسید هیومیک کودی بود. ولی میزان گروه‌های کربوکسیلیک اسید هیومیک خاکی کمتر از کودی و در مقابل میزان گروه‌های فنلی در اسید هیومیک خاکی بیشتر بود. در همه مقادیر pH مطالعه شده تمایل اسید هیومیک خاکی برای جذب کادمیوم بیشتر از اسید هیومیک کودی بود که احتمالاً به دلیل اسیدیته کل بیشتر اسید هیومیک خاکی نسبت به کودی یا نسبت بالاتر گروه‌های عامل فنلی در اسید هیومیک خاکی است. یافته‌های این تحقیق نشان داد کلسیم به عنوان یک فلز قلیایی خاکی با کادمیوم برای جذب در مکان‌های جذبی اسید هیومیک، به ویژه در pH‌های بالا (مانند pH=۸/۶)، رقابت مؤثر ندارد؛ ولی در pH‌های پایین (مانند pH=۵) رقابت نسبتاً بیشتر است. از داده‌ها چنین استنباط شد که این دو کاتیون به خصوص در pH‌های بالا برای مکان‌های یکسان رقابت نمی‌کنند. در قدرت یونی ثابت میزان جذب کادمیوم با افزایش pH افزایش یافت؛ اما اثر pH در جذب کادمیوم در اسید هیومیک با منشأ خاکی بیشتر بود. احتمالاً دلیل آن را بالابودن گروه‌های عاملی فنلی و اسیدیته کل در این نوع اسید هیومیک است. نتایج نشان داد حتی در غلظت‌های بالای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی در محلول خاک آلاینده‌های فلزات سنگین، مانند کادمیوم، قویاً توسط اسید هیومیک موجود در خاک جذب می‌شوند. در نتیجه از حرکت رو به پایین آن‌ها به سوی آب‌های زیرزمینی به طور مؤثر ممانعت به عمل می‌آید.

کلیدواژگان: قدرت یونی، گروه‌های عاملی، هم‌دما

### مقدمه

خصوصیات الکترونیکی فلزات سنگین است. اسیدهای هیومیک ماکرومولکول‌های هتروژنی‌اند که از تجزیه شیمیایی و فیزیکی و بیولوژیکی مواد آلی به وجود می‌آیند (Stevenson, 1992). وزن مولکولی آن‌ها از چند هزار تا بالای یک میلیون دالتون متغیر است (Swift, 1989). اسید هیومیک، به عنوان ماده‌ای آلی، عمدتاً نامحلول در pH‌های غالب خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک، می‌تواند بر تحرک یون‌های فلزی خاک اثر بگذارد. ولی میزان برهم‌کنش آن به ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی اسید هیومیک و محیط شیمیایی حاکم بر خاک بستگی دارد. اسیدهای هیومیک، با منشأهای مختلف، از لحاظ ترکیب عنصری و مقدار و نوع گروه‌های عاملی و درجه هیومیکی شدن متفاوت‌اند (Datta et al, 2001). به گزارش Rashid (1985) گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در اسید هیومیک مطالعه شده

فلزات سنگین از آلاینده‌های مهم‌اند که امروزه به طرق مختلف به خاک افزوده می‌شوند. ویژگی مهم فلزات سنگین در مقایسه با سایر آلاینده‌ها پایدار بودن آن‌ها و در نتیجه تجمع تدریجی آن‌ها در خاک است. مواد آلی خاک با تشکیل پیوند با فلزات سنگین زیست‌فراهمی، سمیت، تحرک، و توزیع آن‌ها را در سیستم خاک و آب افزایش می‌دهند (Tan, 2003; Tipping, 2004). مواد آلی خاک ترکیب نامتجانسی از انواع ترکیبات آلی با ساختار مولکولی متفاوت است. بنابراین برهم‌کنش اجزای مواد آلی با فلزات سنگین تابعی از ساختار مولکولی آن‌ها و

\* نویسنده مسئول: s.abasiyan@gmail.com

یک چهارم وزن مولکولی اسید هیومیک را به خود اختصاص می‌دهند و فراوانی گروه‌های کربوکسیل با فرآیند هیومیک‌شدن افزایش می‌یابد. هر چه فراوانی گروه‌های کربوکسیل در مواد هیومیکی بیشتر باشد واکنش‌پذیری آن‌ها با فلزات بیشتر خواهد بود (Spark *et al*, 1997; Barančíková *et al*, 1997b).

گروه‌های کربوکسیل عموماً در دامنه pH های ۲٫۵ تا ۷ پروتون خود را از دست می‌دهند و گروه کربوکسیلات (-COO) به وجود می‌آورند (Buffle, 1988; Spark *et al*, 1997). گروه‌های هیدروکسیل فنولی در مراحل اولیه تجزیه مواد هیومیکی به وفور یافت می‌شوند (Yong and Mourato, 1988). این گروه‌ها از لیگنین موجود در گیاهان چوبی مشتق می‌شوند (Rashid, 1985). گروه‌های هیدروکسیل فنولی معمولاً پروتون خود را در دامنه pH های ۸ تا ۱۳٫۵ از دست می‌دهند (Perdue, 1985). مجموع گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل فنولی اسیدیته کل به شمار می‌روند (Schnitzer, 1982).

کادمیوم یکی از انواع فلزات سنگین است که هر ساله مقادیر نسبتاً زیادی از آن به خاک افزوده می‌شود. گزارش شده، به طور متوسط، به ازای مصرف هر گرم کود سوپرفسفات ۴۸ میکروگرم کادمیوم به خاک اضافه می‌شود (Rothbaum *et al*, 1986). در محدوده pH اغلب خاک‌ها کادمیوم به صورت کاتیونی دوظرفیتی ظاهر می‌شود. از این رو، ذرات رس و مواد آلی به شدت می‌توانند آن را جذب کنند. بار منفی حاصل از گروه‌های عاملی مواد هیومیکی در جذب و نگهداری یون‌های فلزی، از جمله کادمیوم، در خاک نقش بسیار مهمی دارند (با تشکیل کمپلکس کره بیرونی). علاوه بر بار منفی ناشی از تفکیک پروتون، که تابعی از pH محیط است، مواد هیومیکی با تشکیل کیلیت سبب نگهداری یون کادمیوم در خاک می‌شوند (با تشکیل کمپلکس کره درونی). علاوه بر دو مکانیسم یادشده، تعاملات فیزیکی، از قبیل به دام افتادن ذرات معدنی لابه‌لای ماکرومولکول‌های اسید هیومیک و رسوب فلزات روی این مولکول‌ها، نیز به وقوع می‌پیوندد (Senesi *et al*, 1989). عواملی نظیر منشأ و روش استخراج اسید هیومیک، pH، دما، غلظت، و ترکیب الکترولیت زمینه بر میزان جذب سطحی فلزات سنگین، از جمله کادمیوم، تأثیر می‌گذارد (Tipping, 2004). در بررسی جذب یون‌های فلزی متعدد توسط اسید هیومیک اثر سه عامل pH و غلظت فلز و غلظت اسید هیومیک مطالعه شد و نتایج نشان داد جذب یون‌های فلزی توسط اسید هیومیک بیشتر تحت تأثیر pH محلول است (Kerndorff and Schnizer, 1980). مطالعات برخی از پژوهشگران مؤید این نکته است که

میان عوامل متعدد تأثیرگذار در برهم‌کنش بین اسید هیومیک و کادمیوم pH و قدرت یونی اهمیت بیشتری دارند (Liu and Gonzalez, 2000; Abate and Masini, 2005).

جذب کادمیوم توسط جاذب‌های مختلف از جمله خاک (Calace *et al*, 2009)، کربن فعال (Kadirvelu *et al*, 2001)، گل قرمز (Lopez *et al*, 1998)، اکسید و هیدروکسیدهای آهن (Davis and Bhatnagar, 1995; Cowan *et al*, 1991; Johnson, 1990)، و مواد آلی (Murphy and Zachara, 1995) مطالعه شده است. محققان با استفاده از روش استخراج پی‌درپی دریافتند مهم‌ترین عامل در جذب سطحی کادمیوم و مس توسط خاک و رسوبات فاز آلی است؛ در حالی که در خصوص جذب سرب توسط خاک اکسیدهای فلزی نقش تعیین‌کننده دارند (Lion *et al*, 1982). مواد هیومیکی باعث می‌شود اکسیدهای آهن کادمیوم و نیکل بیشتری جذب کنند (Laxen, 1985). جذب کادمیوم توسط هماتیت در حضور اسید هیومیک بیشتر است. همچنین مشاهده شده جذب کادمیوم توسط هماتیت با افزایش غلظت اسید هیومیک افزایش می‌یابد (Davis and Bhatnagar, 1995). پژوهشگران جذب سطحی کادمیوم توسط رس کائولینایت را در حضور و عدم حضور اسید هیومیک مقایسه کردند و نشان دادند پایداری کمپلکس کادمیوم-رس در حضور اسید هیومیک بیشتر از پایداری آن در شرایط عدم حضور اسید هیومیک است. به نظر آنان کائولینایت در مجاورت اسید هیومیک بیشتر همچون عامل کیلیت‌کننده کادمیوم عمل می‌کند (Hizal and Apak, 2006). محققان جذب کادمیوم توسط خاک فقیر از مواد آلی را در حضور اسید هیومیک و در نبود آن بررسی کردند و نشان دادند افزودن اسید هیومیک به خاک مطالعه‌شده به افزایش جذب کادمیوم منجر می‌شود (Calace *et al*, 2009). جذب کادمیوم توسط کائولینایت در مجاورت اسید هیومیک با افزایش غلظت اسید هیومیک و pH محلول افزایش می‌یابد (Taylor and Theng, 1995).

به‌رغم پژوهش‌های مختلف، و البته محدود، در زمینه جذب سطحی کادمیوم توسط جاذب‌های مختلف، بررسی جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک با منشأ خاکی به‌خصوص در دامنه pH های متداول در خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک بسیار کم انجام شده است. در ایران نیز در این زمینه کاری گزارش نشده است. این پژوهش با هدف بررسی جذب کادمیوم توسط دو نوع اسید هیومیک استخراج‌شده از خاک و کود هیومیکی و مقایسه این دو با هم و نیز اثر pH بر جذب کادمیوم انجام شد.

## مواد و روش‌ها

## استخراج، جداسازی، و خالص‌سازی اسید هیومیک

استخراج، جداسازی، و خالص‌سازی اسید هیومیک از خاک به روش پیشنهادی انجمن بین‌المللی مواد هیومیکی انجام گرفت (Swift, 1996). برای این منظور خاک برداشت‌شده از عمق ۰ تا ۳۰ سانتی‌متری جنگل‌های سوزنی‌برگ منطقه کلاردشت، پس از هواخشک‌شدن و کوبیدن، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. مقداری از خاک به لوله‌های سانتریفیوژ منتقل و به آن محلول ۱ مولار HCl اضافه شد تا نسبت محلول به خاک برابر ۱۰ به ۱ شود. سوسپانسیون به مدت یک ساعت تکان داده شد و سپس در دور کم سانتریفیوژ شد. محلول رویی حاوی اسید فولویک در ظرفی نگهداری شد. به خاک باقی‌مانده در لوله سانتریفیوژ محلول ۱ مولار NaOH اضافه شد تا pH سوسپانسیون به ۷ افزایش یابد. سپس از محلول ۰/۱ مولار NaOH تحت آتمسفر N<sub>2</sub> آن‌قدر اضافه شد تا نسبت محلول به خاک ۱۰ به ۱ شود. سپس اجازه داده شد سوسپانسیون به مدت ۴ ساعت به حال خود بماند و در این مدت پیوسته تکان داده شد. سوسپانسیون به مدت یک شب به حال خود رها و سپس سانتریفیوژ شد. محلول رویی جدا و در ظرفی نگهداری شد. به ظرف محلول ۶ مولار HCl (همراه هم‌زدن) به اندازه‌ای اضافه شد که pH سوسپانسیون به ۱ کاهش یابد. سوسپانسیون به مدت ۱۶ ساعت به حال خود رها و سپس به لوله‌های سانتریفیوژ منتقل و سانتریفیوژ شد. محلول روئی (اسید فولویک) به ظرف اولیه انتقال یافت. به رسوب زیرین (اسید هیومیک) تحت آتمسفر N<sub>2</sub> حجم کمی از محلول ۰/۱ مولار KOH اضافه شد و سپس به آن از KOH جامد اضافه شد تا غلظت K در محلول به حدود ۰/۳ مولار برسد. پس از کمی تکان‌دادن، محتویات در ۱۷۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد تا جامدات معلق رسوب کند. محلول رویی جدا و به آن اسید کلریدریک ۶ مولار اضافه شد تا pH آن به ۱ کاهش یابد. سوسپانسیون به مدت ۱۶ ساعت به حال خود رها و سپس سانتریفیوژ شد و محلول رویی، در صورتی که رنگی بود، به ظرف اولیه حاوی اسید فولویک انتقال یافت. این کار آن‌قدر ادامه پیدا کرد تا محلول رویی بی‌رنگ شد. برای کاهش درصد خاکستر اسید هیومیک، به رسوب حدود ۴۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱M HCl + ۰/۳M HF<sup>+</sup> اضافه و به مدت ۸ ساعت تکان داده شد. سوسپانسیون سانتریفیوژ و محلول رویی دور ریخته شد. این کار ۴ بار دیگر تکرار شد. در پایان این مدت درصد خاکستر در اسید هیومیک به روش سوزاندن در کوره (در دمای ۵۵۰ °C) اندازه‌گیری شد. درصد خاکستر در نمونه کمتر از ۰/۳ بود. اسید هیومیک خالص‌شده در محلول HCl در pH=۱

نگهداری شد. استخراج، جداسازی، و خالص‌سازی اسید هیومیک از یک کود هیومیکی نیز به روش فوق انجام گرفت.

## تعیین مقدار گروه‌های عاملی

به منظور تعیین مقادیر گروه‌های عاملی، ابتدا اسید هیومیک با اسید کلریدریک ۰/۵ مولار شست‌وشو شد و از رزین تبادل کاتیونی (Ion exchanger I, strong-acid cation exchanger) از کمپانی مرک) عبور داده شد تا از اشباع همه سایت‌های تبادل اسید هیومیک از یون هیدروژن اطمینان حاصل گردد. محلول خروجی از رزین در آن در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. برای تعیین اسیدیته کل، یعنی مجموع گروه‌های کربوکسیلی و هیدروکسیل فنولی، ۸۰ میلی‌گرم اسید هیومیک پودری توزین و ۲۰ میلی‌لیتر هیدروکسید باریم ۰/۱ مولار به آن اضافه شد. هوای داخل ظرف حاوی سوسپانسیون به وسیله گاز نیتروژن خارج و ظرف از گاز نیتروژن پر شد. برای تهیه نمونه شاهد نیز همه مراحل فوق، به استثنای افزودن اسید هیومیک، انجام گرفت. نمونه‌ها با دستگاه تکان‌دهنده به مدت ۲۴ ساعت تکان داده شد. سپس محلول‌ها از کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد. مواد باقی‌مانده بر کاغذ صافی با آب مقطر عاری از دی‌اکسید کربن شست‌وشو داده شد. در نهایت، محلول زیر کاغذ صافی به وسیله اسید کلریدریک استاندارد ۰/۵ مولار تا رسیدن pH به ۸/۴ تیترا شد و مقدار اسیدیته کل با رابطه ۱ محاسبه شد:

(رابطه ۱)

$$\text{Total acidity (mmolc/g)} = (\text{Vblank} - \text{Vsample}) \times \text{Macid} / \text{Wsample(g)}$$

به منظور تعیین گروه‌های کربوکسیلی ۸۰ میلی‌گرم اسید هیومیک پودری اشباع از هیدروژن توزین، ۱۰ میلی‌لیتر استات کلسیم ۰/۵ مولار و ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر عاری از دی‌اکسید کربن به آن اضافه شد. بقیه مراحل مانند روش تعیین اسیدیته کل بود با این تفاوت که در مرحله نهایی محلول زیر کاغذ صافی به وسیله سود استاندارد ۰/۱ مولار تا رسیدن pH به ۹/۸ تیترا شد و مقدار گروه‌های کربوکسیلی مطابق رابطه ۲ محاسبه شد:

(رابطه ۲)

$$\text{COOH acidity (mmolc/g)} = (\text{Vsample} - \text{Vblank}) \times \text{Mbase} / \text{Wsample(g)}$$

Vsample، Vblank، Macid، Mbase و Wsample به ترتیب معادل حجم اسید یا باز مصرفی برای شاهد، حجم اسید یا باز مصرفی برای اسید هیومیک، مولاریته اسید کلریدریک استاندارد، مولاریته سود استاندارد، و وزن خشک اسید هیومیک‌اند.

مقدار گروه‌های هیدروکسیل فنولی از تفاوت مقدار

جداسازی فاز محلول، نمونه‌ها به مدت ۲۵ دقیقه با سرعت ۱۷۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند. محلول رویی به‌دقت جدا شد. غلظت کادمیوم در محلول رویی به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و بر اساس آن و در نظر گرفتن غلظت اولیه مقدار کادمیوم جذب سطحی شده توسط اسید هیومیک محاسبه شد.

### یافته‌ها و بحث

#### ویژگی‌های اسیدهای هیومیک استفاده‌شده

پژوهشگران از انواع اسید هیومیک آلدريج، تجارتي، یا اسیدهای هیومیک استخراج‌شده از خاک‌های دارای ماده آلی زیاد (خاک‌های ارگانیک) استفاده کرده‌اند (Davis and Bhatnagar, 1995; Liu and Gonzalez, 2000; Kaschl et al, 2002). این بررسی، اسید هیومیک استفاده‌شده از خاک‌های جنگلی منطقه کلاردشت، که زیر پوشش درختان سوزنی‌برگ قرار دارد، استخراج شد. اسید هیومیک موجود در این خاک‌ها در فرآیندی کاملاً طبیعی و تدریجی- و نه مثلاً در اثر افزودن مواد آلی به خاک- به‌وجود می‌آید و از همه ویژگی‌های یک اسید هیومیک طبیعی برخوردار است. مشخصات خاک استفاده‌شده در جدول ۱ می‌آید.

جدول ۱. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک استفاده‌شده

Texture	Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)	O.C (%)	CCE* (g kg <sup>-1</sup> )	رطوبت اشباع (%)	EC (dSm <sup>-1</sup> )	pH
لومرسی	۳۲	۴۰	۲۸	۶٫۸۱	۱۳۷٫۱۱	۱۰۰٫۲۸	۲٫۴۶	۷٫۷۶

\* کربنات کلسیم معادل

روش پیشنهادشده از سوی انجمن بین‌المللی مواد هیومیکی استفاده شد. این روش برای بسیاری از خاک‌ها مناسب و راندمان استخراج آن بالاست (Swift, 1996). استخراج اسید هیومیک در آتمسفر نیتروژن مانع اکسید شدن اسید هیومیک و پیدایش محصولات مصنوعی در فرآیند استخراج می‌شود. در این بررسی همچنین از یک اسید هیومیک تجارتي کودی استفاده شد که پس از استخراج اسید هیومیک و خالص‌سازی آن به‌کار رفت. در جدول ۲ برخی ویژگی‌های شیمیایی این دو نوع اسید هیومیک می‌آید.

جدول ۲. مقادیر گروه‌های عاملی اسید هیومیک خاکی و کودی

نوع اسید هیومیک	اسیدیته کل (mmolc g <sup>-1</sup> )	گروه‌های کربوکسیلی (mmolc g <sup>-1</sup> )	گروه‌های فنولی (mmolc g <sup>-1</sup> )
خاکی	۸٫۶۲	۳٫۶۷	۴٫۹۵
کودی	۷٫۶۲	۴٫۴۶	۳٫۱۶

گروه‌های کربوکسیلی و اسیدیته کل نیز محاسبه شد (Swift, 1996).

#### تعیین ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک

بافت خاک به روش هیدرومتری (Bouyoucos, 1962)، کربن آلی خاک به روش والکی و بلک (Nelson and sommers, 1996)، مقدار کربنات کلسیم معادل به روش کلسیمتر فشاری (Nelson, 1982)، و درصد رطوبت اشباع و EC و pH در عصاره اشباع (Rhoades, 1982) اندازه‌گیری شد.

#### هم‌دماهای جذب

جذب سطحی کادمیوم توسط اسید هیومیک در غلظت ثابت ۰٫۴ گرم بر لیتر اسید هیومیک در سه غلظت نیترات کلسیم (۰٫۰۰۲، ۰٫۰۰۴، ۰٫۰۰۸ مولار)، به عنوان الکترولیت زمینه، و سه pH (۵، ۷، ۸٫۶) در دامنه‌ای از غلظت کادمیوم (۱۸۰ - ۰ میکرومولار) تعیین شد. به منظور تهیه غلظت‌های مختلف کادمیوم، نیترات کادمیوم به کار رفت. بر اساس آزمایش مقدماتی، زمان تعادل ۱۰ ساعت انتخاب شد. آزمایش‌ها در دمای ثابت ۱ ± ۲۰ درجه سلسیوس در انکوباتور انجام شد. پس از آماده‌سازی هر نمونه، pH آن با استفاده از هیدروکسید کلسیم یا اسید نیتریک تنظیم گردید. pH نمونه‌ها در میانه زمان تعادل دوباره کنترل و تنظیم شد. بعد از اتمام زمان تعادل و به منظور

اسید هیومیک به‌دشواری و با کندی از این خاک استخراج شد. زیرا اسید هیومیک موجود در خاک در مراحل پس از تشکیل با انواع کاتیون‌ها و سطوح جامد خاک پیوندهای متعددی تشکیل داده و تا حد زیادی نامحلول گردیده بود.

درباره استخراج اسید هیومیک از خاک با استفاده از مواد شیمیایی اما و اگرهایی وجود دارد. دیدگاه گروهی این است که اسید هیومیک در فرآیند استخراج تغییر می‌کند و این تغییر آن را از اسید هیومیک موجود در خاک متفاوت می‌کند (Swift, 1996). اما در حال حاضر جز استفاده از مواد شیمیایی راه دیگری برای استخراج مواد هیومیکی وجود ندارد. با وجود این، به نظر بیشتر پژوهشگران، اسید هیومیک استخراج‌شده با مواد شیمیایی نه‌چندان قوی واجد بسیاری از ویژگی‌های اسید هیومیک موجود در خاک است.

در این بررسی برای استخراج اسید هیومیک از خاک از

شده از آن بالاست.

### بررسی امکان رسوب کادمیوم در فاز محلول

برای بررسی احتمال رسوب کادمیوم در شرایط مطالعه شده از نرم افزار Visual Minteq استفاده شد. بدین منظور قدرت های یونی ۰/۰۰۶، ۰/۰۱۲، و ۰/۰۲۵ مولار تهیه شده از نترات کلسیم و دامنه غلظت مورد استفاده کادمیوم در آزمایش های هم دما به کار رفت. سپس شاخص اشباع برای داده ها محاسبه شد. جدول ۳ شاخص اشباع برای هیدروکسید کادمیوم در  $\text{pH}=8.6$  و قدرت های یونی متفاوت را نشان می دهد. بر مبنای جدول ۳ شاخص اشباع در دو قدرت یونی منفی است و گویای آن است که در شرایط آزمایش حتی در بالاترین  $\text{pH}$  هیدروکسید کادمیوم در فاز محلول رسوب نمی کند. با وجود این، با توجه به محیط شیمیایی متفاوت در فصل مشترک دو فاز جامد و محلول، امکان تشکیل رسوب در سطح اسید هیومیک صرفاً به استناد این نتایج منتفی نیست. بنابراین به استناد این گونه مطالعات نمی توان دو فرآیند «جذب در سطح» و «رسوب در سطح» را از هم تفکیک کرد.

همچنین توزیع گونه های محلول کادمیوم و کلسیم در  $\text{pH}=8.6$  در دو قدرت یونی ۰/۰۰۶ و ۰/۰۲۵ مولار با استفاده از نرم افزار یاد شده محاسبه شد (جدول ۴).

جدول ۲ نشان می دهد تفاوت بارزی بین این دو نوع اسید هیومیک وجود دارد. اسیدیته کل اسید هیومیک استخراج شده از خاک بیشتر از اسید هیومیک کودی است؛ ولی میزان گروه های کربوکسیلی اسید هیومیک خاکی (۴۲/۵ درصد اسیدیته کل) کمتر از اسید هیومیک کودی (۵۸/۴ درصد اسیدیته کل) است. در مقابل، میزان گروه های فنلی در اسید هیومیک خاکی (۵۷/۴ درصد اسیدیته کل) بیشتر از اسید هیومیک کودی (۴۱/۵ درصد اسیدیته کل) است. این تفاوت ها باعث تفاوت واکنش این دو نوع اسید هیومیک می شود (Stevenson, 1992). گروه های کربوکسیلیک اسیدی تر از گروه های فنلی است ( $\text{pK}_{\text{car}} < \text{pK}_{\text{phen}}$ ). گروه های فنلی در مراحل اولیه تجزیه مواد هیومیکی به وفور یافت می شود (Yong and Mourato, 1988) و از لیگنین موجود در گیاهان چوبی مشتق می شود (Rashid, 1985). با توجه به اینکه خاک استفاده شده برای استخراج اسید هیومیک در این بررسی زیر پوشش درختان سوزنی برگ قرار داشت و ورود مداوم مواد آلی به آن (ریزش برگ ها) سال ها به طول انجامیده و با توجه به پایین بودن دمای خاک در بخشی از سال می توان تصور کرد لافل بخش قابل توجهی از مواد آلی این خاک در مراحل اولیه یا میانی فرآیند هیومیکی شدن قرار دارد و نسبت گروه های فنلی به گروه های کربوکسیلیک در اسید هیومیک استخراج

جدول ۳. شاخص اشباع  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  در  $\text{pH}=8.6$

قدرت یونی ۰/۰۲۵ مولار		قدرت یونی ۰/۰۰۶ مولار	
Sat.Index	Log IAP	Sat.Index**	Log IAP*
-۰/۴۶۹	۱۳/۱۷۵	-۰/۳۵۲	۱۳/۲۹۲

\* Ion Activity Product      \*\* Saturation Index = Log IAP - Log Ksp

جدول ۴. توزیع گونه های محلول کادمیوم و کلسیم در  $\text{pH}=8.6$

قدرت یونی ۰/۰۲۵ مولار				قدرت یونی ۰/۰۰۶ مولار			
$\text{Ca}^{2+}$		$\text{Cd}^{2+}$		$\text{Ca}^{2+}$		$\text{Cd}^{2+}$	
اسم گونه	غلظت کل (%)	اسم گونه	غلظت کل (%)	اسم گونه	غلظت کل (%)	اسم گونه	غلظت کل (%)
$\text{Ca}^{2+}$	۹۷/۲۶۶	$\text{Cd}^{2+}$	۹۵/۳۲۳	$\text{Ca}^{2+}$	۹۹/۰۲۸	$\text{Cd}^{2+}$	۹۶/۶۱۴
$\text{CaNO}_3^+$	۲/۷۲۹	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$	۰/۰۱۶	$\text{CaNO}_3^+$	۰/۹۶۵	$\text{CdOH}^+$	۲/۳۸۱
		$\text{CdOH}^+$	۱/۹۳۸			$\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq})$	۰/۰۵۵
		$\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq})$	۰/۰۴۲			$\text{CdNO}_3^+$	۰/۹۴۲
		$\text{CdNO}_3^+$	۲/۶۷۵				

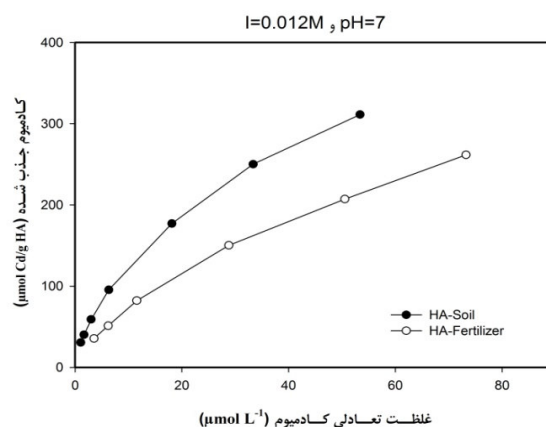
یونی از ۰/۰۰۶ به ۰/۰۲۵ مولار غلظت گونه آزاد  $\text{Cd}^{2+}$  فقط ۱/۳ درصد کاهش می یابد. این موضوع درباره کلسیم نیز صادق است.

بر مبنای جدول ۴ کادمیوم در قدرت یونی کم و زیاد عمدتاً به صورت گونه آزاد  $\text{Cd}^{2+}$  وجود دارد و با افزایش قدرت

بنابراین در شرایط آزمایش عمدتاً گونه‌های آزاد کادمیوم و کلسیم رقابت می‌کنند.

### جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک

شکل ۱ هم‌دمای جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک استخراج‌شده از خاک و اسید هیومیک کودی را در قدرت یونی ۰/۰۱۲ مولار و pH=۷ نشان می‌دهد. هر دو نوع هم‌دما از نوع L است. زیرا شیب اولیه با افزایش غلظت کادمیوم در محلول افزایش نمی‌یابد. این ویژگی نتیجه تمایل نسبی زیاد اسید هیومیک در جذب کادمیوم در غلظت‌های کم همراه کاهش سطح جذب‌کننده با افزایش پوشش سطح است (Sposito, 1984).



شکل ۱. هم‌دمای جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک استخراج‌شده از خاک و کود در شرایط مشخص‌شده

شکل ۱ نشان می‌دهد تمایل اسید هیومیک استخراج‌شده از خاک برای جذب کادمیوم بیشتر از اسید هیومیک کودی است. دلیل آن اسیدیته کلی بیشتر اسید هیومیک خاکی نسبت به اسید هیومیک کودی، یا به عبارت دیگر نسبت بالاتر گروه‌های عاملی فنلی در این نوع اسید هیومیک است (جدول ۲).

جدول ۵. درصد کادمیوم جذب‌شده توسط اسید هیومیک استخراج‌شده از خاک در نسبت‌های متفاوت کلسیم به کادمیوم

درصد کادمیوم جذب‌شده	$[Ca^{2+}]_i/[Cd^{2+}]_{Li}$		
	pH=۸٫۶	pH=۷	pH=۵
۲۲۴٫۸۲	۹۹	۹۶	۸۱
۴۴۹٫۶۴	۹۶	۹۵	۷۳
۹۳۳	۹۵	۸۵	۶۹

$[Ca^{2+}]_i$  و  $[Cd^{2+}]_{Li}$  به ترتیب غلظت اولیه کلسیم و کمترین غلظت اولیه کادمیوم در محلول (mmol/L) در قدرت یونی معین

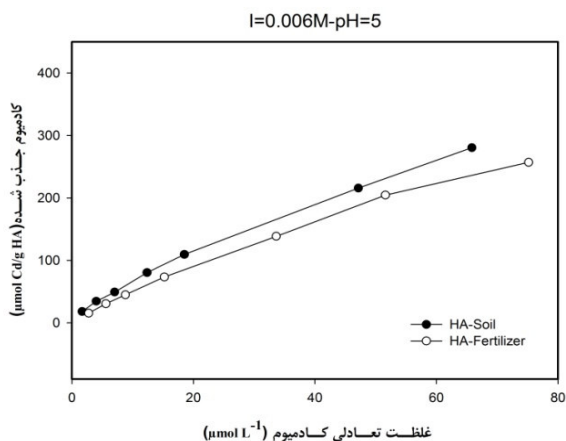
جدول ۵ تمایل شدید اسید هیومیک به جذب کادمیوم را نسبت به کلسیم نشان می‌دهد. برای توصیف جذب فلزات توسط مواد هیومیکی تیپینگ و هرلی (Tipping and Hurley, 1992)

مدلی را ارائه کردند که در آن امکان تشکیل کمپلکس‌های سطحی تک‌دندانه‌ای و دودندانه‌ای بین مواد هیومیکی و فلزات و نیز جذب الکتروستاتیکی کاتیون‌ها توسط مواد هیومیکی در نظر گرفته شده بود. با کاربرد این مدل، تیپینگ (Tipping, 2004) نشان داد جذب فلزات کم‌مقدار (Cd و ...) توسط اسید فولویک تقریباً انحصاراً در مکان‌های دودندانه‌ای و جذب فلزات قلیایی خاکی (Ca) در مکان‌های تک‌دندانه‌ای و نیز در مکان‌های لایه دوگانه الکتریکی صورت می‌گیرد. این به معنی آن است که فلزات کم‌مقدار از قبیل کادمیوم رفتار پیوندی متفاوتی با فلزات قلیایی خاکی دارند و این دو گروه عمدتاً برای مکان‌های یکسان رقابت نمی‌کنند. داده‌های جدول ۵ یافته‌های فوق را تأیید می‌کند. زیرا مثلاً در pH=۸٫۶ افزایش چهاربرابری در نسبت کلسیم به کادمیوم فقط باعث ۴ درصد کاهش در جذب کادمیوم شده است. اگر این دو یون برای مکان‌های یکسان رقابت می‌کردند، باید با افزایش نسبت کلسیم به کادمیوم درصد جذب کادمیوم نیز کاهش می‌یافت. علاوه بر این، تیپینگ با استفاده از مدل دیگر خود (مدل V) نشان داد رقابت کلسیم با کادمیوم در pHهای پایین‌تر (۵ تا ۶)، یعنی جایی که مکان‌های مربوط به گروه‌های کربوکسیلیک غالب‌اند، بیشتر است. در pHهای بالاتر، یعنی جایی که مکان‌های گروه‌های فنولی مهم است، این رقابت کمتر است. زیرا پیوند کلسیم با این مکان‌ها ضعیف‌تر است. نتایج به‌دست‌آمده در این بررسی یافته‌های فوق را تأیید می‌کند. زیرا با افزایش نسبت کلسیم به کادمیوم از ۲۲۴ به ۹۳۳، در pH=۵، جذب کادمیوم از ۸۱ درصد به ۶۹ درصد کاهش می‌یابد؛ حال آنکه در pH=۸٫۶، که مکان‌های پیوندی گروه‌های فنلی زیاد می‌شود، جذب کادمیوم از ۹۹ به ۹۵، یعنی فقط ۴ درصد، کاهش می‌یابد. نتایج جدول ۵ نشان می‌دهد اسید هیومیک موجود در خاک می‌تواند کادمیوم و سایر فلزات سنگین را حتی در غلظت‌های نسبتاً زیاد فلزات قلیایی خاکی در محلول خاک جذب و حرکت آن‌ها را متوقف و از ورود این آلاینده‌ها به آب‌های زیرزمینی جلوگیری کند.

### اثر pH بر جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک

شکل ۲ جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک استخراج‌شده از خاک را در pHها و قدرت‌های یونی متفاوت نشان می‌دهد. با افزایش pH و کاهش فعالیت یون هیدروژن در محلول قدرت رقابت پروتون با کادمیوم برای تشکیل پیوند با گروه‌های عاملی سطحی کاهش و جذب کادمیوم افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، با افزایش pH گروه‌های عاملی سطحی پروتون از دست می‌دهند و جذب کادمیوم افزایش می‌یابد. با افزایش pH در قدرت یونی

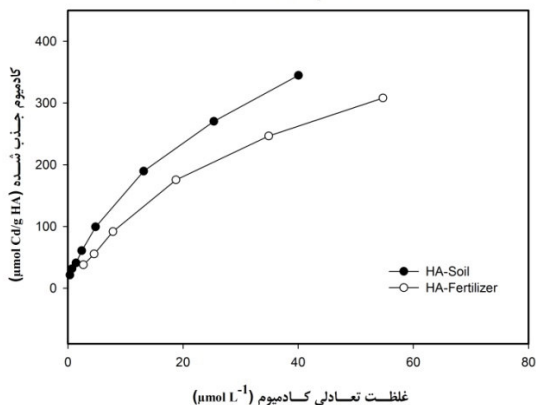
شکل‌های ۳ و ۴ و ۵ مقایسه اثر pH را بر جذب کادمیوم توسط دو نوع اسید هیومیک خاکی و کودی در قدرت یونی ۰/۰۰۶ مولار نشان می‌دهد. برای سایر قدرت‌های یونی نتایج مشابه است. شکل‌ها جذب بیشتر کادمیوم توسط اسید هیومیک خاکی را در pHهای مختلف نشان می‌دهند. همان طور که اشاره شد، جذب بیشتر کادمیوم توسط اسید هیومیک خاکی به دلیل اسیدیته کل بیشتر یا گروه‌های عاملی فنلی بیشتر در این نوع اسید هیومیک است.



شکل ۳. مقایسه جذب سطحی دو نوع اسید هیومیک

در pH = ۵

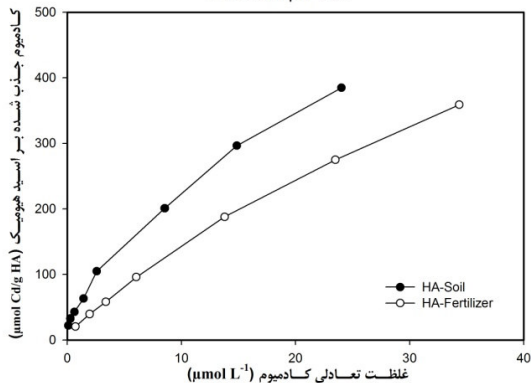
I=0.006M-pH=7



شکل ۴. مقایسه جذب سطحی دو نوع اسید هیومیک

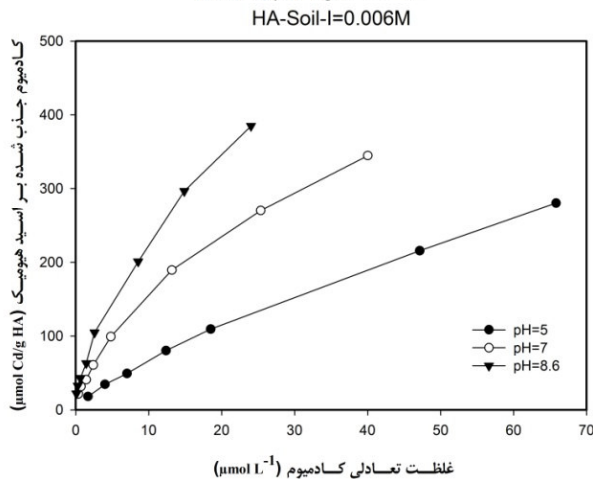
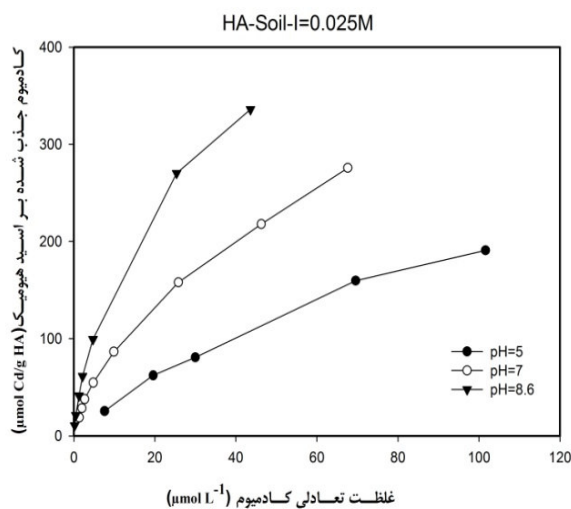
در pH = ۷

I=0.006M-pH=8.6



شکل ۵. مقایسه جذب سطحی دو نوع اسید هیومیک در pH = ۸٫۶

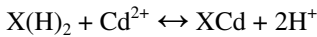
ثابت اندازه نسبی مولکول‌های اسید هیومیک بالا می‌رود (Murphy and Zachara, 1995). بزرگ‌تر شدن اندازه مولکول‌های اسید هیومیک به سبب افزایش دافعه الکتروستاتیکی بین گروه‌های عاملی یونیزه‌شده (گروه‌های کربوکسیلی و هیدروکسیلی) است که باعث انبساط ساختار و افزایش اندازه ظاهری مولکول می‌شود. به این ترتیب، مولکول از ساختمان کویل‌مانندی که در pH پایین دارد دور می‌شود و تعامل داخلی گروه‌های عاملی آن کاهش می‌یابد و مکان‌های دارای بار منفی بیشتری فراهم می‌آید. به عبارت دیگر، در pH پایین اسید هیومیک فلوکوله و با افزایش pH پراکنده می‌شود (Flaig, 1971). حاصل این تغییرات می‌تواند به جذب بیشتر کادمیوم توسط اسید هیومیک منجر شود. با افزایش pH در قدرت یونی ثابت، احتمال تشکیل رسوب  $Cd(OH)_2$  در فصل مشترک دو فاز جامد و مایع افزایش می‌یابد. در این صورت جذب کادمیوم افزایش می‌یابد. اثر pH به سبب یک یا هر سه مکانیسم فوق می‌تواند باعث افزایش جذب کادمیوم شود.



شکل ۲. جذب سطحی کادمیوم توسط اسید هیومیک خاکی در pHها و قدرت یونی متفاوت

شکل ۷ تغییرات مقدار کادمیوم جذب شده (q) در واحد غلظت تعادلی معین (c) را نسبت به pH نشان می‌دهد. بر مبنای شکل ۷ با افزایش pH مقدار q/c افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت تعادلی (c) میزان q/c کاهش می‌یابد. برای توضیح این مشاهدات، فرض می‌کنیم کادمیوم به صورت رابطه ۳ و ۴ جذب اسید هیومیک می‌شود.

(رابطه ۳)



$$K = \frac{[XCd][H^+]^2}{[X(H)_2][Cd]} \quad (\text{رابطه ۴})$$

X(H)<sub>2</sub> نشان‌دهنده دو (مول) گروه عاملی پروتونه عمدتاً کربوکسیلیک یا فنلیک قادر به تشکیل کمپلکس سطحی با کادمیوم است.

با جابه‌جایی لازم در رابطه ۴، رابطه ۵ به دست می‌آید.

$$\frac{[X(H)_2]K}{[H^+]^2} = \frac{[X]}{[Cd]} \quad (\text{رابطه ۵})$$

با لگاریتم‌گیری از دو طرف رابطه ۵ رابطه ۶ به دست می‌آید.

$$\log \frac{[XCd]}{[Cd^{2+}]} = \log K + \log [X(H)_2] + 2 \quad (\text{رابطه ۶})$$

را می‌توان معادل  $\frac{q}{c}$  در نظر گرفت.

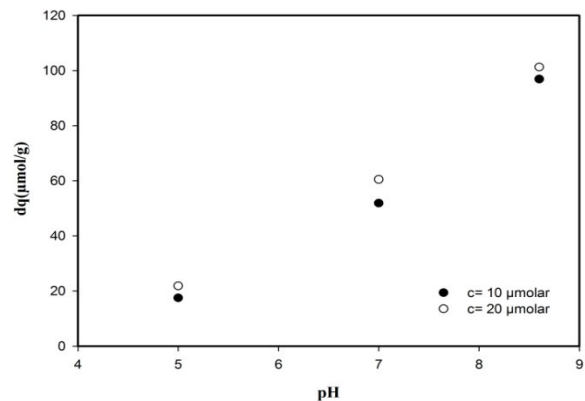
log K می‌تواند ثابت باشد یا افزایش یابد؛ ولی log[X(H)<sub>2</sub>] ممکن است ثابت باشد یا کاهش یابد. در این صورت سه حالت متصور است: ۱. اگر انرژی جذب کادمیوم با افزایش pH ثابت بماند، می‌توان انتظار داشت در قدرت یونی ثابت K یا ثابت تعادل واکنش ۱ کمابیش ثابت بماند (K ثابت تعادل مشروط است). در صورتی که log[X(H)<sub>2</sub>] تقریباً ثابت بماند، به عبارت دیگر تعداد گروه‌های عاملی پروتونه در واحد سطح اسید هیومیک با افزایش pH چندان تغییر نکند، با افزایش pH، log(q/c) به طور خطی افزایش خواهد یافت (شکل ۷-A). ۲. اگر log[X(H)<sub>2</sub>] با افزایش pH کاهش یابد، که انتظار می‌رود چنین باشد، با افزایش pH ممکن است log(q/c) به طور کاهنده افزایش یابد. شکل ۷-B بیانگر چنین وضعی است. ۳. شکل ۷-B می‌تواند با فرض افزایش log K در صورتی که کاهش log[X(H)<sub>2</sub>] بیشتر از افزایش log K باشد، که فرضی معقول است، نیز حاصل شود.

با توجه به اینکه به داده‌های فوق یک منحنی اندکی بهتر از یک خط برازش می‌یابد، نتایج مؤید حالت‌های ۲ یا ۳ است.

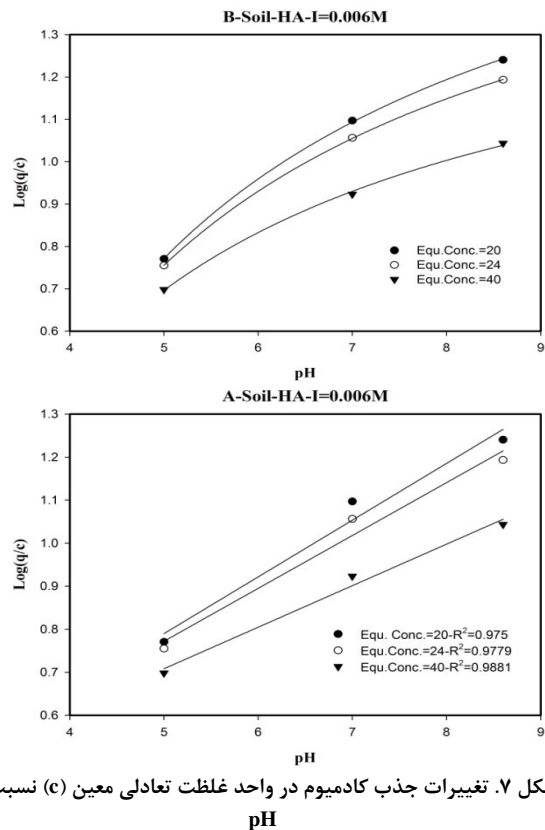
#### نتیجه‌گیری

یافته‌های این تحقیق نشان داد تمایل اسید هیومیک خاکی برای جذب کادمیوم بیشتر از اسید هیومیک کودی است که احتمالاً

شکل‌های ۳ و ۴ و ۵ نشان می‌دهند اثر افزایش pH بر جذب کادمیوم در اسید هیومیک خاکی بیشتر از اسید هیومیک کودی است. این موضوع در شکل ۶ واضح‌تر است. شکل ۶ نشان می‌دهد اختلاف جذب کادمیوم توسط دو نوع اسید هیومیک در غلظت تعادلی معین با افزایش pH زیاد می‌شود. علت این موضوع بیشتر بودن درصد گروه‌های فنلی در اسید هیومیک خاکی است. میزان گروه‌های فنلی در اسید هیومیک خاکی و کودی به ترتیب ۵۷/۴۴ و ۴۱/۵۳ درصد است. بنابراین، با افزایش pH و تفکیک گروه‌های فنلی، ظرفیت بیشتری در اسید هیومیک خاکی نسبت به اسید هیومیک کودی برای جذب کادمیوم فراهم می‌شود.



شکل ۶. تفاوت جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک خاکی و کودی در دو غلظت تعادلی (c) در pHهای مختلف



شکل ۷. تغییرات جذب کادمیوم در واحد غلظت تعادلی معین (c) نسبت به pH



بیشتر از اسید هیومیک کودی است. اختلاف جذب کادمیوم توسط دو نوع اسید هیومیک در غلظت تعادلی معین با افزایش pH زیاد می‌شود. علت این مسئله بیشتر بودن درصد گروه‌های فنلی در اسید هیومیک خاکی است.

به دلیل اسیدیته کلی بیشتر اسید هیومیک خاکی نسبت به کودی یا به عبارت دیگر نسبت بالاتر گروه‌های عامل فنلی در اسید هیومیک خاکی است. تفاوت در مقدار و نوع گروه‌های عاملی باعث تفاوت واکنش این دو نوع اسید هیومیک می‌شود. اثر افزایش pH بر جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک خاکی

## REFERENCES

- Abate, G. and Masini, J. C. (2005). Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto vermiculite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 262, 33-39.
- Barančíková, G., Senesi, N., and Brunetti, G. (1997b). Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different slovak soil types *Geoderma*, 78, 251-266.
- Bouyoucos, C. J. (1962). Hydrometer method improved for making particle-size analysis of soil. *Agron. J.* 54, 464-465.
- Buffle J. (1988). Complexation reactions in aquatic system - an analytical approach. Chichester: Ellis-Horwood.
- Calace N., Deriu D., Petronio, B. M., and Pietroletti, P. M. (2009). Adsorption isotherms and breakthrough curves to study how humic acids influence heavy metal-soil interactions. *Water Air Soil Pollut*, 204, 373-383.
- Cowan, C. E., Zachara, J. M., and Resch, C. T. (1991). Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline earth elements. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 437-446.
- Datta, A., Sanyal, S. K., and Saha, S. (2001). A study on natural and synthetic humic acids and their complexing ability towards cadmium. *Plant and Soil*, 235, 115-125.
- Davis, A. P. and Bhatnagar, V. (1995). Adsorption of cadmium and humic acid onto hematite. *Chemosphere*, 30(2), 243-256.
- Flaig, W. (1971). Some physical and chemical properties of humic substances as a basis for their characterization. *Advances in Organic Geochemistry*. Pergamon Press, Oxford, 49-67.
- Hizal, J. and Apak, R. (2006). Modeling of cadmium(II) adsorption on kaolinite-based clays in the absence and presence of humic acid. *Applied Clay Science*, 32, 232-244.
- Johnson, B. B. (1990). Effect of pH, temperature, and concentration of the adsorption of cadmium on goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 112-118.
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., and Namasivayam, C. (2001). Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresource Technology*, 76, 63-65.
- Kaschl, A., Römheld, V., and Chen, Y. (2002). Cadmium binding by fractions of dissolved organic matter and humic substances from municipal solid waste compost. *Environ. Qual.* 31, 1885-1892.
- Kerndorff, H. and Schnizer, M. (1980). Sorption of metals on humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1701-1708.
- Laxen, D. P. H. (1985). Trace metal adsorption, coprecipitation on hydrous ferric oxide under realistic conditions: The role of humic substances. *Water Res.*, 19, 1229-1236.
- Lion, L. W., Altmann, R. S., and Leckie, J. O. (1982). Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: Evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 660-666.
- Liu, A. and Gonzalez, R. D. (2000). Modeling adsorption of copper(II), cadmium(II) and lead(II) on purified humic acid. *Langmuir*, 16, 3902-3909.
- Lopez, E., Soto, B., Arias, M., Nunez, A., Rubinos, D., and Barral, M. T. (1998). Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. 32, 1314-1322.
- Murphy, E. M. and Zachara, J. M. (1995). The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. *Geoderma*, 67, 103-124.
- Nelson, D. W. and Sommers L. E. (1996). Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Soil Science Society of America and American Society of Agronomy*, 677 S. Segoe Rd., Madison, WI 53711, USA. Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods-SSSA Book Series no. 5, 961-1010.
- Nelson, R. E. (1982). Carbonate and gypsum. In A. L. Page (ed.) Methods of soil analysis. Part 2. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Perdue E. M. (1985). Acidic functional groups of humic substances. In humic substances in soil, sediment, and water: Geochemistry, isolation, and characterization (eds. G. R. Aiken *et al.*), 493-526.
- Rashid, M. A. (1985). Geochemistry of marine humic compounds.
- Rhoades, J. D. (1982). Soluble salts. In: A.L. Page (ed.) Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Agronomy monograph no. 9. 2nd ed. SSSA and ASA, Madison, WI, 167-179.
- Rothbaum, R. P., Goguel, R. L., Johnston, A. E., and Mattingly, G. E. G. (1986). Cadmium accumulation in soils from long-continued

- applications of superphosphate. *Journal of Soil Science*, 37, 99-107.
- Schnitzer, M. (1982). Organic matter characterization, in methods of soil analysis, part 2, chemical and microbiological properties, american society of agronomy. *Soil Science Society of America*, 581-594.
- Senesi, N., Sposito, G., Holtzclaw, K. M., and Bradford, G. R. (1989). Chemical properties of metal: Humic acid fractions of a sewage sludge: Amended aridisol. *Journal of Environmental Quality*, 18, 186-194.
- Spark, K. M., Wells, J. D., and Johnson, B. B. (1997). The interaction of a humic acid with heavy metals. *Australian Journal of Soil Research*, 35, 80-101.
- Sposito, G. (1984). Surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York.
- Stevenson, F. J. (1992). Humus chemistry. Genesis, composition and reactions, 2nd, wiley, new york.
- Swift, R. S. (1989). Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances: some basic considerations. In: Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R.L., Swift, R.S. (Eds.), Humic Substances: II. John Wiley and Sons, New York, 449- 465.
- Swift, R. S. (1996). Organic matter characterization. In: Sparks, D. L., *et al*, (Eds.), Methods of Soil Analysis: Part 3. Chemical Methods, SSSA Book Series 5. Soil Science Society of America, Madison, WI, 1018- 1020.
- Tan, K. H. (2003). Humic matter in soil and the environment principles and controversies, Marcel Dekker, New York, NY, USA.
- Taylor, M. D. and Theng, B. K. G. (1995). Sorption of cadmium by complexes of kaolinite with humic acid. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 26, 765-776.
- Tipping, E. and Hurley, M. A. (1992). A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(10), 3627-3641.
- Tipping, E. (2004). Cation binding by humic substances, Cambridge University Press, Cambridge.
- Yong, R. N. and Mourato, D. (1988). Extraction and characterization of organics from two champlain sea subsurface soils. *Canadian Geotechnical Journal*, 25, 599-607.