

## أثر نسجة التربة في سعتها لامتزاز وتحرر الرصاص والزنك والكاديوم المضاف في تربة كلسية

حمدي شهاب العبيدي

Alkater99@yahoo.com

مديرية تربية دبالى – معهد إعداد المعلمات، بعقوبة، العراق.

## المستخلص

أخذت عينة التربة من الطبقة السطحية (0-20 سم) لمنطقة بنجوين/محافظة السليمانية والمصنفة ضمن تحت المجموعة Typic Argixerolls وتم قياس بعض صفاتها الكيميائية والفيزيائية وكذلك تم دراسة التركيب المعدني لمفصول الطين والتركيب المعدني لمعادن الكربونات. خلطت التربة الأصلية مع كميات متباينة من الرمل النقي للحصول على نسب متباينة من مفصول الرمل والغرين والطين في عينات التربة المحضرة وعلى التوالي من 10.5 – 82.1 و 7.2 – 36.0 و 53.5 – 10.7%. درست سعة الامتزاز الايسوثيرمي ( $X_m$ ) وطاقة الربط ( $k$ ) لايونات  $Pb^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  لعينة التربة الأصلية والعينات المحضرة باعتماد معادلة لانكماير. لتقييم قدرة الترب على تحرير العناصر الممتزة عوملت العينات المحضرة من كل من  $Pb^{2+}$  أو  $Zn^{2+}$  أو  $Cd^{2+}$  وبتركيز 250 مايكروغرام غم<sup>-1</sup> وحضنت لمدة اسبوعين استخلص بعدها الجاهز من هذه العناصر ثلاث مرات متتابعة لتقييم قدرة هذه العينات على إطلاق هذه العناصر.

أظهرت النتائج أن قيم  $X_m$  تتناقص مع زيادة نسبة الرمل المضاف في حالة كل من الرصاص والزنك والكاديوم وكانت على التوالي 130.5 – 36.9 و 126.9 – 10.8 و 159.3 – 28.8 مايكروغرام غم<sup>-1</sup> وتناقصت قيم  $k$  بالشكل الآتي: 0.10 – 0.60 و 0.04 – 0.80 و 1.05 – 0.11 مايكروغرام مل<sup>-1</sup>، ويعود ذلك لانخفاض فعالية الرمل بالمقارنة مع معادن الطين السلكتانية ومعادن الكربونات والمادة العضوية. ويستدل من قيم التحرر لايونات هذه العناصر أن معظم الرصاص والزنك والكاديوم المضاف بتركيز 250 مايكروغرام مل<sup>-1</sup> قد تعرض لتفاعلات الامتزاز والترسيب خلال مدة الحضان التي استمرت مدة اسبوعين وقد كانت الكمية الكلية المحتجزة تشكل نسبة 99.6 – 97.8 و 97.9 – 96.3 و 96.6 – 89.9 لكل من الرصاص والزنك والكاديوم على التوالي، وقد تناقصت المستويات المحتجزة مع زيادة كمية الرمل في عينة التربة المعاملة بهذه العناصر. يستدل من هذه النتائج أن هذه العناصر تحتجز بشدة رغم الزيادة الواضحة في الكميات المتحررة منها مع زيادة نسبة الرمل وذلك بسبب تعرض ايونات هذه العناصر للتثبيت في ظروف الأس الهيدروجيني القاعدي للترب الكلسية.

الكلمات المفتاحية: النسجة، الامتزاز، الرصاص، كلسية.

## المقدمة

تعد مخاطر التلوث البيئي احد أهم اهتمامات العالم بالوقت الحاضر ينجم عنه مشاكل صحية للإنسان (Vaněk وآخرون، 2005). وجود العناصر الثقيلة في المخلفات المضافة للتربة للأغراض الزراعية أو للطرر فضلاً عن ما يضاف من عناصر ثقيلة مع الأسمدة والمبيدات و ما يتساقط من الجو بشكل مباشر أو مع الأمطار بسبب تلوث الجو بالغازات المنطلقة من محطات توليد الطاقة والمعامل وعوادم السيارات تشكل جميعها مصادر لتلوث التربة بالعناصر الثقيلة ومنها عناصر الرصاص والزنك والكاديوم (Wuana و Okieimen، 2011؛ Mahmoud وآخرون، 2006؛ Vaněk وآخرون، 2005 و de Matos و Pinsky، 2001). تتأثر قدرة الترب على امتزاز هذه العناصر بعوامل عدة من بينها نسجة التربة (Wang و Minkina، 2013 و Mandzhieva وآخرون، 2014) والتركيب الأيوني لمطول الاتزان (Wang

و Harrel، 2005)، فضلاً عن الأس الهيدروجيني (Bennour، 2012) والتركيبة المعدني للتربة ومحتواها من المادة العضوية (Wahba و Zaghoul، 2007؛ Ahmad و آخرون، 2012 و Shariff و Esmail، 2012). تعد دراسة قدرة الترب على امتزاز وتحرر العناصر الثقيلة مهمة جداً لكونها تعطي فكرة عن سلوك هذه العناصر في التربة من ناحية جاهزيتها للنباتات وكذلك سرعة تحركها في مقد التربة الى المياه الأرضية وكلا المعياريين (الجاهزية وسرعة الحركة في مقد التربة) مهمان في تقييم خطورة هذه العناصر (Vaněk وآخرون، 2005). وقد أكد Vaněk وآخرون، (2005) إن المخاطر الصحية الناجمة عن هذه الملوثات لا تتحدد بتركيزها الكلي ولكن بسهولة حركتها في التربة. تهدف الدراسة الحالية إلى معرفة تأثير التباين في نسجة التربة في سعتها لامتزاز وتحرر كل من الرصاص والزنك والكاديوم المضاف لتربة كلسية.

### المواد وطرائق البحث

جمعت عينة التربة من الطبقة السطحية (0-20 سم) لأحد الحقول في لمنطقة بنجوين/ محافظة السليمانية والمصنفة ضمن تحت المجموعة Typic Argixerolls باعتماد دليل مسح التربة الأمريكي Soil Survey Division Staff (1993)، وكان اختيارها هو بسبب قلة ملوحتها ومحتواها العالي من الطين (الجدول 1). تم قياس بعض الصفات الكيميائية والفيزيائية لهذه التربة باعتماد الطرائق القياسية المعروفة، فقد قدرت الايونات الذائبة لكل من  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  و  $Na^{+}$  و  $K^{+}$  و  $HCO_3^{-}$  و  $Cl^{-}$  و  $SO_4^{2-}$  و  $CO_3^{2-}$  و  $Pb^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  وكذلك كل من الأس الهيدروجيني (pH) والايصالية الكهربائية لمستخلص التربة (EC) في مستخلص 1:1 تربة : ماء مقطر. تم قياس كل من الكالسيوم والمغنسيوم والرصاص والزنك والكاديوم بجهاز الامتصاص الذري، والصوديوم والبوتاسيوم بجهاز مطياف اللهب، وأيونى الكربونات والبيكاربونات بطريقة المعايرة مع حامض الكبريتيك المخفف (0.01N) وعلى التوالي بإستعمال دليل الفينولفثالين والمثيل البرتقالي، إما الكلوريد فقد قدر بطريقة المعايرة مع نترات الفضة (0.01N) بإستعمال دليل كرومات البوتاسيوم، وقدرت المادة العضوية بطريقة Walkley-Black، واستخلصت الأيونات الموجبة المتبادلة باستخدام خلاص الأمونيوم (1N) وأجريت جميع القياسات كما وردت في ICARDA (2001)، أما الكبريتات فقد قيست بطريقة العكاره على طول موجي 490 نانومتراً (Fresenius وآخرون، 1988) والسعة التبادلية الكاتيونية (CEC) تم تقديرها وفقاً لطريقة Papanicolaou (1976) المستخدمة في الترب الكلسية والجيسية، وتم قياس محتوى التربة من معادن الكربونات بطريقة كالسيومتر (Pansu و Gautheyrou، 2006). أستخلص كل من  $Zn^{2+}$  و  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  الجاهز والكلي باعتماد طريقة Lindsay و Norvell (1978) و Buckley و Cranston (1971) على التوالي. تمت دراسة التكوين المعدني لمفصول الطين باعتماد الأسلوب المتبع في هذا الخصوص من تنقية هذا المفصول وتخليصه من الأكاسيد الحرة والمادة العضوية ثم تشبييع جزء من العينة بكلوريد البوتاسيوم (1N) والجزء الآخر بكلوريد المغنسيوم (1N) وتعريضها للمعاملات الحرارية بحسب ما هو وارد في Pansu و Gautheyrou (2006)، وتم دراسة التركيب المعدني لمعادن الكربونات في التربة بطريقة Petersen وآخرون (1966). وأجري التحليل الميكانيكي لعينة التربة بطريقة الماصة الدولية الموصوفة من قبل Kilmer و Alexander الواردة في ICARDA (2001). جميع التحاليل الكيميائية تمثل متوسط القيم لثلاثة مكررات.

## الجدول 1. بعض الصفات الكيميائية لتربة الدراسة

| الايونات الذائبة للعناصر الكبرى في مستخلص التربة 1:1 |                               |                 |                               |                |                 |                  |                  | EC<br>ديسيمنز م <sup>-1</sup> | pH   |
|--|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|
| مليماكافى لتر <sup>-1</sup>                          |                               |                 |                               |                |                 |                  |                  |                               |      |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                        | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Cl <sup>-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> |                               |      |
| لا يوجد  | 0.21                          | 0.25            | 0.59                          | 0.01           | 0.09            | 0.23             | 0.97             | 0.17                          | 7.85 |

| صنف<br>النسجة | مفصولات التربة (غم<br>كغم <sup>-1</sup> تربة) |        |       | معدن<br>الكاربونات        | المادة<br>العضوية | CEC<br>سنتي مول<br>شحنة كغم <sup>-1</sup> | الايونات المتبادلة (سنتي مول<br>كغم <sup>-1</sup> ) |                 |                  |                  |
|---------------|---|--------|-------|---------------------------|-------------------|---|---|-----------------|------------------|------------------|
|               | الطين   | الغرين | الرمل | غم كغم <sup>-1</sup> تربة |                   |   | K <sup>+</sup>                                      | Na <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> |
| طينية         | 535   | 360    | 105   | 3.7                       | 2.3               | 19.1                                      | 1.2   | 0.9             | 3.3              | 5.9              |

| التركيز الكلي للعنصر<br>(مايكروغرام غم <sup>-1</sup> ) |                  |                  | تركيز العناصر الثقيلة الجاهزة<br>(مايكروغرام غم <sup>-1</sup> ) |                  |                  | تركيز الايونات الذائبة (مايكروغرام<br>مل <sup>-1</sup> ) للعناصر الصغرى الثقيلة |                  |                  |
|--|------------------|------------------|---|------------------|------------------|---|------------------|------------------|
| Cd <sup>2+</sup>                                       | Zn <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | Cd <sup>2+</sup>  | Zn <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | Cd <sup>2+</sup>  | Zn <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> |
| 0.21   | 37.23            | 3.71             | 0.005   | 0.31             | 0.02             | لا يوجد   | 0.006            | 0.001            |

| معدن الكاربونات<br>المشخصة بطريقة باترسن |          | معدن الطين المشخصة بجهاز قياس حيود الأشعة السينية |          |            |                 |                  |
|--|----------|---|----------|------------|-----------------|------------------|
| الدولوميت                                | الكالسيت | المايكا   | الكلوريت | الكاولينيت | المونتموريلونيت | اسم المعدن       |
| %13                                      | %87      | %20-5   | %20-5    | %20-5      | %90-50          | النسبة التقريبية |

للحصول على نسب متباينة في توزيع حجوم مفصولات التربة مع المحافظة على التركيب المعدني نفسه تم خلط التربة الأصلية مع نسب متباينة من الرمل النقي (SiO<sub>2</sub>) تم التنقية بغسله بحامض HCl (1N) أضيف بشكل دفعات (ثلاث دفعات متتالية) غسل بعدها بالماء المقطر لحين التخلص الكامل من الحامض بمتابعة وجود ايون الكلوريد في محلول الاستخلاص بإضافة نترات الفضة (0.01N) وباستعمال دليل كرومات البوتاسيوم. النسب المضافة من الرمل والتغير المتوقع في التوزيع الحجمي لمفصولات التربة يلاحظ في الجدول 2.

## الجدول 2. التوزيع الحجمي لمفصولات التربة الأصلية والعينات المحضرة منها بإضافة الرمل النقي

| رمز المعاملة | وزن الرمل المضاف / وزن التربة | توزيع أحجام دقائق التربة (غم/100غم تربة) |        |       |
|--------------|-------------------------------|--|--------|-------|
|              |                               | الرمل                                    | الغرين | الطين |
| A (المقارنة) | 0.0 غم رمل / 100 غم تربة      | 10.50                                    | 36.00  | 53.50 |
| B            | 10 غم رمل / 90 غم تربة        | 19.45                                    | 32.40  | 48.15 |
| C            | 20 غم رمل / 80 غم تربة        | 28.40                                    | 28.80  | 42.80 |
| D            | 30 غم رمل / 70 غم تربة        | 37.35                                    | 25.20  | 37.45 |
| E            | 40 غم رمل / 60 غم تربة        | 46.30                                    | 21.60  | 32.10 |
| F            | 50 غم رمل / 50 غم تربة        | 55.25                                    | 18.00  | 26.75 |
| G            | 60 غم رمل / 40 غم تربة        | 64.20                                    | 14.40  | 21.40 |
| H            | 70 غم رمل / 30 غم تربة        | 73.15                                    | 10.80  | 16.05 |
| I            | 80 غم رمل / 20 غم تربة        | 82.10                                    | 7.20   | 10.70 |

درست سعة عينة التربة الأصلية والعينات المحضرة (الجدول 2) لامتزاز كل من الرصاص والكاديوم والزنك وقد اعتمدت طريقة Mandzhieva وآخرون (2014) في إعداد المعاملات هذه. استخدمت محاليل قياسية نقية (Analar grade reagents) بتركيز 1000 مايكروغرام مل<sup>-1</sup> من الرصاص والكاديوم والزنك ومنها حضرت التراكيز الآتية: 10 و 20 و 30 و 40 و 50 مايكروغرام مل<sup>-1</sup> في محلول 0.01 عياري نترات البوتاسيوم KNO<sub>3</sub> كل على حدة وكما هو مقترح من قبل (Gharaie 2009). أضيف 20 مل من كل تركيز الى 2.00 غم تربة رجت بعدها لمدة ساعة واحدة ثم تركت مده 24 ساعة ضمن درجة حرارة المختبر (20 ± 4 م°). لقد كان اختيار التراكيز المشار إليها في هذه الدراسة من اجل التأكيد على تفاعلات الامتزاز وليس تفاعلات الترسيب التي تكون هي السائدة في التراكيز العالية في ظروف الترب الكلسية (Al-Kaysi و Al-Mamooree، 2015). تم فصل الراشح بوساطة جهاز الطرد المركزي ثم رشح من خلال ورق ترشيح (واتمان رقم 42) تم بعدها تقدير تركيز هذه الايونات بجهاز الامتصاص الذري، وتم حساب الكمية الممتازة (مايكروغرام غم<sup>-1</sup>) بتطبيق المعادلة الآتية:

$$Q = \frac{(C_o - C_e)V}{M}$$

وتشير Q الى كمية الايون الممتاز (مايكروغرام غم<sup>-1</sup>)، و C<sub>o</sub> الى التركيز الأولي للايون المضاف في المحلول (مايكروغرام مل<sup>-1</sup>) و C<sub>e</sub> هو تركيز الايون في محلول الاتزان (مايكروغرام مل<sup>-1</sup>) و V هو حجم المحلول المضاف (مليلترًا) و M يمثل وزن التربة الجافة (غرام). تم اعتماد معادلة لانكماير التي منها تم حساب ثوابت الحد الأقصى للامتزاز (X<sub>m</sub>) من انحدار الخط المستقيم ( $X_m = \frac{1}{slope}$ ) أما طاقة الربط (k) فقد تم حسابها من العلاقة الآتية:

$$\frac{1}{kX_m} = \text{قيمة قاطع الخط المستقيم}$$

لتقييم قدرة الترب على إطلاق العناصر الممتازة وضع 10.00 غم تربة في أنابيب من البولي اثيلين وأضيف إليها 10 مل محلول يحتوي على Pb<sup>2+</sup> أو Zn<sup>2+</sup> أو Cd<sup>2+</sup> كل على حدة وبتركيز 250 مايكروغرام مل<sup>-1</sup>، وحضنت عينات التربة المعاملة في درجة حرارة 25 (± 2 م°) لمدة أسبوعين، واستخلص بعدها المستوى الجاهز من هذه العناصر بحسب طريقة Lindsay و Norvell (1978) وقد تم تكرار عملية الاستخلاص ثلاث مرات متتابعة لتقييم قدرة هذه العينات على تحرير هذه العناصر وقدر تركيز Pb<sup>2+</sup> و Zn<sup>2+</sup> و Cd<sup>2+</sup> في كل مرحلة استخلاص بجهاز الامتصاص الذري.

### النتائج والمناقشة

يتضح من الجدول 1 قلة ملوحة عينة التربة ومحتواها المنخفض في معادن الكربونات وارتفاع محتواها بنسب من المادة العضوية، الموقع الذي جمع منه عينة التربة يقع في شمال العراق، إذ يبلغ مستوى الامطار المتساقطة بحدود 1100 ملم سنوياً، ممّا ينعكس بشكل واضح على تدني محتوى الترب من الأملاح مع تعرض نسبة كبيرة من معادن الكربونات للغسل في الطبقة السطحية للطبقات التحتية (Al-Kaysi، 1983)، وقد أكد خلال دراسته لفعالية معادن الكربونات ومساحتها السطحية والصفات البلورية لهذه المعادن باستخدام تقانة النظائر المشعة والمجهر الالكتروني الماسح المزود بمنظومة أشعة سينية (SEM-EDXRA) إنَّ معادن الكربونات على الرغم من قلتها في الطبقة السطحية في المناطق التي تتصف بتساقط عالٍ من الامطار فإنَّها تتصف بفعالية عالية، بسبب كبر مساحتها السطحية. المحتوى العالي من الطين في هذه التربة (535 غم كغم<sup>-1</sup> تربة) مع سيادة معدن المونتموريلونيت في هذا المفصول (الجدول 1) يجعل

من هذه التربة ذات قدرة عالية على امتزاز العناصر الثقيلة في وسط التوازن (الجدول 3) وهذا يتفق مع ما أشار إليه كل من Mandzhieva (2014) و Wahba و Zaghoul (2007). لقد وجد Wahba و Zaghoul (2007) أن السعة الامتزازية لايونات Cu(II) و Cd(II) و Pb(II) تتأثر بالتركيب المعدني للتربة وكانت بالترتيب الآتي: الكالسيوم والمونتموريلونيت والكاؤولينيت. في دراسة مماثلة لعينات ترب عراقية وجد Al-Kaysi (1999) أن سعة معادن الكربونات على امتزاز الزنك كانت تفوق سعة المعادن السلكاتية.

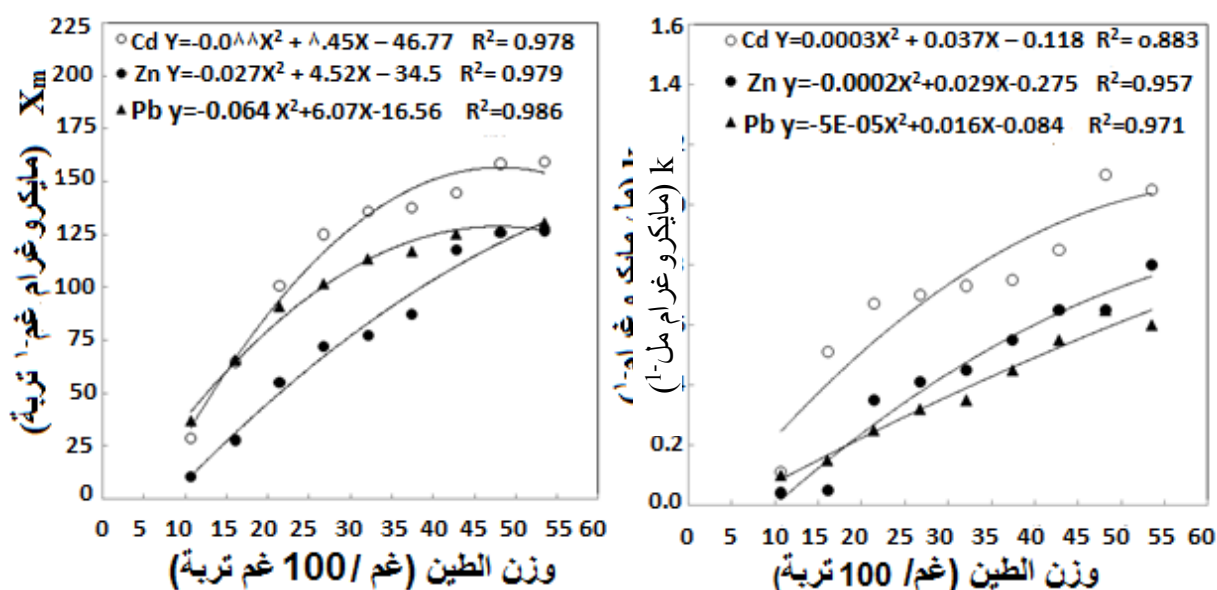
إضافة الرمل بالمستويات المشار إليها في الجدول 2 بالتأكيد سيكون لها تأثير كبير في فعالية التربة وسعتها الامتزازية لايونات العناصر الثقيلة من Pb و Zn و Cd وهذا يتضح من قيم الامتزاز الأعظم وطاقة الربط لايونات هذه العناصر (الجدول 3). لقد أشار Mandzhieva وآخرون (2014) أن دقائق الرمل تتربك أساسا من الكوارتز Quartz مع كميات قليلة من الامفيبولات amphiboles والفلدسبار، تعمل هذه عمل التخفيف لتركيز العناصر التي تتواجد في المفصول الأقل من 10 مايكرون قطر الذي يكون لها الدور الأساسي في تفاعلات امتزاز وتحرر العناصر. انعكاس هذا التخفيف يتضح في الشكل 1 الذي يؤكد العلاقة السلبية بين نسبة الرمل في عينات التربة وقيم  $X_m$  و k. زيادة كمية الرمل تعمل على تقليل من كمية المعادن السلكاتية (Mahmoud وآخرون، 2006؛ de Matos وآخرون، 2001) ومعادن الكربونات (Ahmad وآخرون، 2012؛ Al-Kaysi، 1999) والمادة العضوية و CEC التربة (Minkina و Pinsky، 2013؛ de Matos وآخرون، 2001) والمساحة السطحية للتربة (de Matos وآخرون، 2001؛ Al-Kaysi، 1999) وأكد هؤلاء الباحثين على الدور الكبير لكل منها في سعة عينات التربة على امتزاز ايونات العناصر الثقيلة في وسط التوازن.

الجدول 3. قيم الامتزاز الأعظم ( $X_m$ ) وطاقة الربط (k) لكل من Pb و Zn و Cd المحسوبة من العلاقة الخطية لمعادلة لانكماير

| المعاملة | $X_m$ (مايكروغرام غم <sup>-1</sup> ) |       |          | k (مايكروغرام مل <sup>-1</sup> ) |       |          |
|----------|--------------------------------------|-------|----------|----------------------------------|-------|----------|
|          | الرصاص                               | الزنك | الكاديوم | الرصاص                           | الزنك | الكاديوم |
| A        | 130.5                                | 126.9 | 159.3    | 0.60                             | 0.80  | 1.05     |
| B        | 126.9                                | 126.0 | 158.4    | 0.65                             | 0.65  | 1.10     |
| C        | 125.1                                | 117.9 | 144.9    | 0.55                             | 0.65  | 0.85     |
| D        | 117.0                                | 87.3  | 137.7    | 0.45                             | 0.55  | 0.75     |
| E        | 113.4                                | 77.4  | 135.9    | 0.35                             | 0.45  | 0.73     |
| F        | 101.7                                | 72.0  | 125.1    | 0.32                             | 0.41  | 0.70     |
| G        | 90.9                                 | 54.9  | 100.8    | 0.25                             | 0.35  | 0.67     |
| H        | 65.7                                 | 27.9  | 64.8     | 0.15                             | 0.05  | 0.51     |
| I        | 36.9                                 | 10.8  | 28.8     | 0.10                             | 0.04  | 0.11     |

يشير الجدول 3 إلى أن قيم  $X_m$  لعناصر Pb و Zn و Cd قد تراوحت على التوالي من 36.9 – 130.5 ومن 10.8 – 126.9 ومن 28.8 – 159.3 مايكروغرام غم<sup>-1</sup> التي يستدل منها أن السعة الامتزازية لهذه العناصر تترتب بالشكل الآتي: الكاديوم < الرصاص < الزنك. ما تم الحصول عليه يتوافق مع نتائج Ladonin و Plyaskina (2004) اللذين درسا امتزاز العناصر الثقيلة من قبل معادن الحديد ومعادن الطين ووجدا أنها تترتب بالشكل الآتي:  $Zn^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+} < Cd^{2+}$  إما Mandzhieva وآخرون (2014) فقد وجدوا أن قيم  $X_m$  و k المحسوبة من تطبيق معادلة لانكماير لدراسة سعة امتزاز الايونات الثقيلة كانت بالترتيب الآتي:  $Zn^{2+} < Pb^{2+} < Cu^{2+}$ . وتتفق هذه النتائج لحد ما مع نتائج Wahba

وZaghloul (2007) اللذين وجدا أن سعة امتزاز كل من معادن الكالسيوم والمونتموريلونيت والكاولينيت كانت بالشكل الآتي:  $Zn < Cd < Pb$  في المرحلة الأولى من التفاعل في حين في المرحلة الثانية والثالثة لوحظ امتزاز كميات أكبر من Cd بالمقارنة مع Pb وكانت الأقل في حالة Zn. تؤدي معادن الطين دوراً مهماً في تجمع وامتزاز وتحرر وكذلك تبادل الايونات المعدنية (Zaghloul و Wahba، 2007) وان السعة العالية للامتزاز الايونات المعدنية عند المحتوى العالي من معادن الطين ناتج عن تناسقها مع حافات المجاميع الهيدروكسيلية للشحنات المعتمدة على الـ pH للأسطح الداخلية وكذلك بالتبادل مع الأسطح الخارجية لمواقع الشحنات السالبة الدائمة permanent negative surface sites (Kraepiel و آخرون، 1999)، وكذلك فإن وجود المادة العضوية مع الطين التي تنسم باحتوائها على مجاميع الكربوكسيل والفينول أو الأمين التي تسهم في احتجاز الايونات الثقيلة من خلال تكوين المعقدات (Resat و Jülide، 2006). من جانب آخر لكون معادن الكربونات تعدّ الأكثر فعالية في امتزاز ايونات العناصر الثقيلة عند تواجدها بتركيزات منخفضة وترسيبها عند التراكيز العالية (Al-Kaysi، 1999، Papadopoulos و Rowell، 2006، Ahmad و آخرون، 2012) هي الأخرى تفسر التندني الكبير في كل من قيم  $X_m$  و  $k$  مع زيادة كمية الرمل في عينة التربة (الشكل 1). لقد أشار Papadopoulos و Rowell (2006) أن ترسب  $CdCO_3$  على الكالسيوم هو السائد عند الإضافات العالية من Cd في حين انه بالإضافات المنخفضة تتكون طبقة سطحية من  $CdCO_3$  على  $CaCO_3$ .



الشكل 1. أثر وزن الطين في عينة التربة في قيم الامتزاز الأعظم ( $X_m$ ) وطاقة الربط ( $k$ ) لكل من Cd و Zn و Pb

يتضح من الشكل 1 تأثير حجم دقائق التربة في قدرتها على امتزاز الرصاص والزنك والكاديوم. كل من قدرة التربة على امتزاز هذه الايونات وطاقة مسكها قد قلت مع انخفاض كمية الدقائق الناعمة في وسط التفاعل وهذا يتوافق تماما مع ما توصل إليه Mandzhieva وآخرون (2014)، إذ لاحظوا النتائج نفسها بما يخص سلوك كل من الرصاص والزنك والنحاس المضافة لترب متباينة النسجة. لقد أشار Mandzhieva وآخرون (2014) الى أن دقائق الرمل كونها غير فعالة فإن زيادة وجودها يعمل على التخفيف من فعالية مفضول التربة الذي تقل أقطاره عن 10 ميكرونًا وبذلك يقلل من فعالية التربة في امتزاز وتثبيت العناصر الثقيلة. في دراسة أخرى أكد Perelomov (2003) أن إضافة الرمل بنسبة 50% للتربة الملوثة قد أدى الى فروقات معنوية في تركيب التربة الكيميائي وقد زاد من جاهزية الزنك المتيسر حيويًا،

وأشار الى حصول زيادة في الزنك المتبادل مع انخفاض في المستوى المتبقي في التربة وقد أعزى السبب لضعف قدرة دقائق  $SiO_2$  على احتجاز الزنك. ما أشير إليه من دراسات تفسر الانخفاض المعنوي في قيم k و Xm مع نقص مستوى الطين في عينات الترب وهذا يؤكد ما أشار إليه Perelomov (2003) و Mandzhieva و آخرون (2014) أن الرمل يتركب من معادن غير فعالة مما يضعف من سعة التربة في امتزاز ايونات العناصر الثقيلة في التربة وزيادة جاهزيتها.

يشير الجدول 4 لكمية الرصاص والزنك والكاديوم المستخلصة بطريقة الـ DTPA المعتمدة أساسا في تقييم المستوى الجاهز من العناصر الثقيلة للنباتات (Lindsay و Norvell، 1978). يستدل من النتائج أن معظم الرصاص والزنك والكاديوم المضاف بتركيز 250 مايكروغرام مل<sup>-1</sup> قد تعرض لتفاعلات الامتزاز والترسيب خلال مدة التحضين التي استمرت لمدة اسبوعين وقد كانت الكمية الكلية المثبتة تشكل نسبة 96.32 – 99.91 و 96.32 – 97.89 و 97.81 – 99.56 لكل من الرصاص والزنك والكاديوم. وقد تناقصت المستويات المثبتة مع زيادة كمية الرمل في عينة التربة المعاملة بهذه العناصر. يستدل من هذه القيم ورغم زيادة كمية العناصر المتحررة بزيادة نسبة الرمل في عينات التربة المعاملة بهذه العناصر أن في معظمها تتحول الى صور غير جاهزة من خلال تفاعلات الامتزاز والترسيب في وسط التوازن خلال مدة التحضين التي استمرت لمدة اسبوعين. وجود معدن المونتوريلونيت بشكل سائد ضمن مفصول الطين الذي يشكل 53.5% من وزن التربة الأصلي (الجدول 1) الذي يتصف بسعة عالية على امتزاز ايونات العناصر الثقيلة (Wahba و Zaghoul، 2007) هذا فضلا عن فعالية معادن الكربونات في مثل هذه الترب بسبب مساحتها السطحية العالية (Al-Kaysi، 1983) وكذلك بسبب ارتفاع الأس الهيدروجيني (الجدول 1) جميعها قد أسهمت وبشكل فعال في خفض جاهزية العناصر الثقيلة من خلال امتزازها وترسيبها بشكل صور غير جاهزة في وسط التوازن (Matos وآخرون، 2001)، كل هذه قد أسهمت مجتمعة رغم تناقص نسبة المعادن السلكاتية ومعادن الكربونات مع زيادة وزن الرمل في عينات التربة في حفظ مستوى الجاهز من هذه العناصر والمستخلص بمادة الـ DTPA.

الجدول 4. كمية العناصر المستخلصة بطريقة الـ DTPA في مراحل الاستخلاص المتتالية الثلاث ومجموعها الكلي

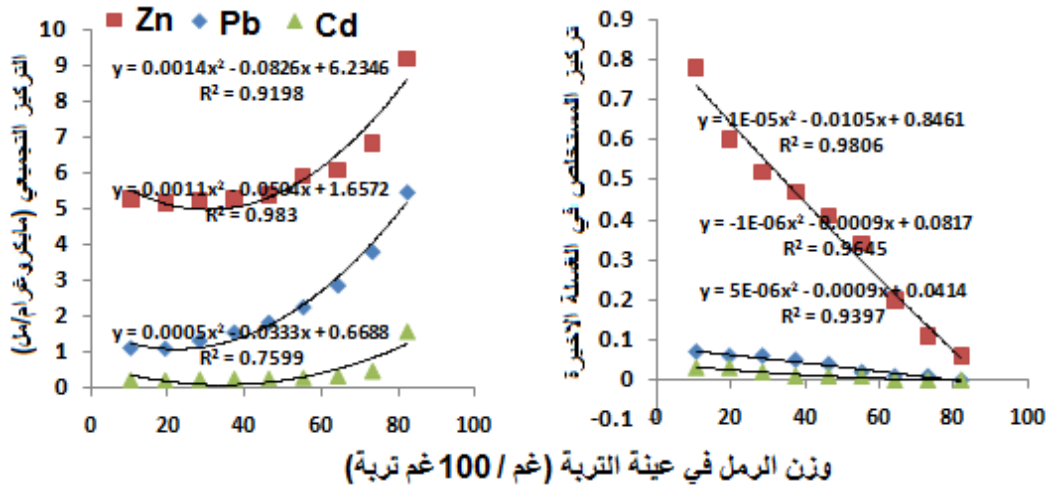
| كمية الأيون المستخلص باستخدام الـ DTPA (مايكروغرام غم <sup>-1</sup> ) |      |      |       |         |      |        |      |         |      |      |      | المعاملة |
|---|------|------|-------|---------|------|--------|------|---------|------|------|------|----------|
| الكاديوم  |      |      | الزنك |         |      | الرصاص |      |         |      |      |      |          |
| المجموع   | 3غ   | 2غ   | 1*غ   | المجموع | 3غ   | 2غ     | 1غ   | المجموع | 3غ   | 2غ   | 1*غ  |          |
| 0.23  | 0.03 | 0.09 | 0.11  | 5.27    | 0.78 | 1.09   | 3.40 | 1.11    | 0.07 | 0.14 | 0.90 | A        |
| 0.22  | 0.03 | 0.09 | 0.10  | 5.17    | 0.60 | 1.04   | 3.53 | 1.09    | 0.06 | 0.12 | 0.91 | B        |
| 0.24  | 0.02 | 0.08 | 0.14  | 5.22    | 0.52 | 0.91   | 3.79 | 1.31    | 0.06 | 0.12 | 1.13 | C        |
| 0.26  | 0.01 | 0.06 | 0.19  | 5.27    | 0.47 | 0.89   | 3.91 | 1.54    | 0.05 | 0.11 | 1.38 | D        |
| 0.27  | 0.01 | 0.05 | 0.21  | 5.40    | 0.41 | 0.78   | 4.21 | 1.82    | 0.04 | 0.10 | 1.68 | E        |
| 0.29  | 0.01 | 0.04 | 0.24  | 5.91    | 0.34 | 0.70   | 4.87 | 2.25    | 0.02 | 0.07 | 2.16 | F        |
| 0.34  | nil  | 0.04 | 0.30  | 6.08    | 0.20 | 0.65   | 5.23 | 2.86    | 0.01 | 0.05 | 2.80 | G        |
| 0.48  | nil  | 0.01 | 0.47  | 6.84    | 0.11 | 0.42   | 6.31 | 3.80    | 0.01 | 0.05 | 3.74 | H        |
| 1.58  | nil  | 0.01 | 1.57  | 9.19    | 0.06 | 0.21   | 8.92 | 5.47    | nil  | 0.01 | 5.46 | I        |

غ\* 1 و 2 و 3 تمثل ترتيب عملية الاستخلاص المتعاقب بمادة الـ DTPA.

ما تم الحصول عليه من نتائج يتوافق مع ما وجده Wahba و Zaghoul (2007)، إذ لاحظ أنه عند إضافة الزنك بتركيز 2000 ملغم لتر<sup>-1</sup> وتركه للتفاعل مدة 240 دقيقة حوالي 98% من الزنك قد امتز في

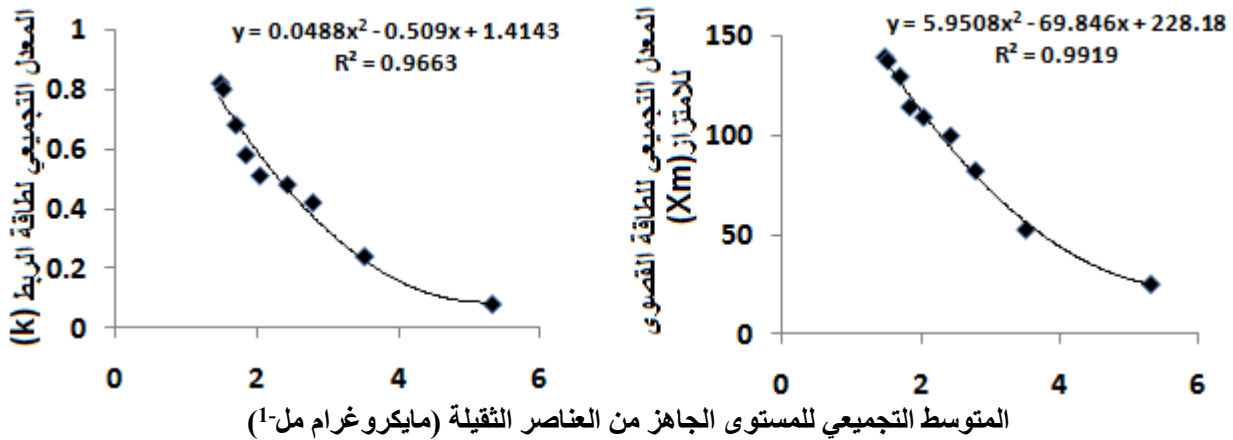
حالة المونتموريلونيت وقد انخفضت هذه القيمة الى 80.5% في حالة الكاولينيت، إما في حالة الكالسيت فقد كانت أيضا 98% من الكمية الكلية من Zn المضاف. لوحظ السياق نفسه في حالة الرصاص والكاديوم. أظهر الاستخلاص المتعاقب بثلاث غسلات بوضوح أنّ الكميات المستخلصة كانت بشكل متناقص فقد كانت الأعلى في الغسلة الأولى (غ1) والأقل في الغسلة الأخيرة (الغسلة الثالثة). كون العناصر تكون ممسوكة بطاقة ربط مختلفة منها ما يكون ذائب في محلول الإتزان والأخر بشكل متبادل أو ممتز بشكل نوعي ضمن الشكل البلوري وقسم ينفذ ضمن العيوب البلورية للمعادن (Sposito، 2008) مما يجعل من صعوبة الاستخلاص بشكل تصاعدي مع تكرار عملية الغسل من الأسهل استخلاصا وهو الذائب الى الأصعب للأيونات الممتزة بشكل نوعي. بشكل عام يتضح أن إحداث تغيير في التركيب المعدني يغير في نمط الكميات المتحررة في الغسلات المتتالية فقد زادت نسبة الرمل من الكم المستخلص في الغسلة الأولى في حين يلاحظ أنه يتناقص في الغسلات اللاحقة (الثانية والثالثة) وهذا يعلل تباين طاقة مسك الأيونات التي تقل مع زيادة نسبة الرمل بالوقت الذي يقل فيه الكم الممسوك (سعة الامتزاز) وكما هو ملاحظ في الجدول 3. قيمة  $X_m$  تتحدد بعدد المواقع الفعالة التي ترتبط بها العناصر الممتزة وهي تتأثر بالصفات البلورية للمعادن في حين  $k$  تتحدد بالطاقة التي تمسك بها هذه العناصر (Al-Kaysi، 1983). من الناحية الفعلية لا توجد علاقة بين كل من طاقة الربط ( $k$ ) والطاقة القصوى للامتزاز ( $X_m$ ) ولكن في حالة قيم  $k$  و  $X_m$  التي تم الحصول عليها (الجدول 3) لوحظ أن مع زيادة إضافة الرمل حصل انخفاض في قيم  $k$  و  $X_m$  وهذا بسبب كون الرمل مادة شبة خاملة بسبب قلة مساحتها السطحية ولا يوجد تفاعل بين اسطح الرمل والمادة الممتزة ولذا فإن كلاً من الكمية الممتزة وطاقة ربطها يقل بزيادة نسبة الرمل في عينة التربة هذه العلاقة قد وضحت من خلال العلاقة بين  $k$  و  $X_m$  كمعدل للعناصر الثلاثة التي شملتها الدراسة ( $Pb^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$ ) وعلاقتها بمعدل ما يستخلص من هذه العناصر مجتمعة في الغسلة الأولى (الشكل 2). يستدل من العلاقة الواردة في هذا الشكل بأنّ طاقة الربط هي التي تحدد من المستوى الجاهز من العناصر للنباتات، والكمية الجاهزة تزداد مع زيادة الانخفاض في قيمة  $k$  ولذلك فإن الكمية الكلية المتحررة في مجموع الغسلات الثلاث تزداد مع زيادة نسبة الرمل في عينة التربة في حين العكس للكمية المستخلصة في الغسلة الأولى (غ3) حيث يقل التركيز المستخلص مع زيادة نسبة الرمل (الشكل 2) هذا السلوك له علاقة بقيم  $X_m$  و  $k$  الواردة في الجدول 3 إذ قلة  $k$  مع زيادة نسبة الرمل تعمل على تحرر كميات أكبر في الغسلة الأولى في حين يكون العكس لحد ما في الغسلة الثالثة لكون العامل المحدد هنا سعة الامتزاز حيث يمكن لنماذج التربة بقيم أكبر من  $X_m$  أن تمد بتراكيز أعلى من العناصر الجاهزة في الغسلة الثالثة. علاقة قيم  $X_m$  و  $k$  كمعدل لجميع العناصر مع الكميات الكلية المتحرر وكمعدل أيضاً لجميع العناصر التي تم تناولها في هذه الدراسة (الرصاص و الزنك و الكاديوم) يلاحظ في الشكل 3 والتي تؤكد ما أشير إليه أن الكمية المتحررة سوف تزداد مع قلة قيم  $k$  و قيم  $X_m$ . في الحقيقة هذه العلاقة سوف لا تعكس حقيقة ما يحصل لو كان الاستخلاص ليس متعاقباً بل يكون على فترات زمنية ولمدة طويلة عندها من المتوقع أن تكون العينات التي تنتصف بسعة اعلى سوف تعطي كمّاً تجميعياً أكبر من العناصر المستخلصة والقابلة للتحرر عند قيم  $k$  منخفضة (Sposito، 2008).





الشكل 2. كمية العنصر المستخلصة الكلية وفي الغسلة الأخيرة وعلاقتها بوزن الرمل في عينة التربة

ما تم الحصول عليه له أهمية تطبيقية مهمة تؤكد أن جاهزية العناصر الثقيلة تكون منخفضة في ظروف الترب العراقية بسبب تعرض هذه العناصر لتفاعلات الامتزاز والتثبيت من قبل المعادن السليكاتية ومعادن الكربونات ومما يساعد في ذلك ظروف الـ pH المرتفعة مما يجعل إضافة الحمأة ممكنة من دون التخوف من انتقال الملوثات الى المحاصيل الزراعية في حالة كون الإضافات مدروسة وضمن مستويات مقبولة وهذا ما أكده Bresam وآخرون (2007) مع ضرورة الأخذ بنظر الاعتبار نسجة التربة في حالة كونها رملية فقد تتطلب تقنين الإضافات من مادة الحمأة لمستوياتها الدنيا.



الشكل 3. علاقة كل من طاقة الربط والطاقة القصوى للامتزاز للمستوى التجميعي الجاهز من Zn و Pb و Cd

#### المصادر

- Ahmad, K., I. A. Bhatti, M. Muneer, M. Iqbal and Z. Iqbal. 2012. Removal of heavy metals (Zn, Cr, Pb, Cd, Cu and Fe) in aqueous media by calcium carbonate as an adsorbent. *Inter. J. of Chem. and Bio. Sci.*, 2: 48 – 53.
- Al-Kaysi, S. C. 1983. Physical and chemical characterization of carbonate minerals in Iraqi soils. Ph. D. Thesis, Dept. of Soil Sci. Newcastle Upon Tyne, U.K.

- Al-Kaysi, S. C. 1999. Physical and chemical properties of carbonate minerals of some Iraqi soils and their effect on zinc fixation. 2. Zinc fixation. *Iraqi J. of Agric. Sci.* 30 (2): 53-72.
- Al-Kaysi, S. C. and A. D. Al-Mamooree. 2015. Evaluation of theoretical basis used to create 8 residual sodium carbonate (RSC) equation and the possibility of Mg-carbonate minerals 9 precipitation in soil. *J. of Agric. and Veter. Sci.*, 8(4): 66-71.
- Bennour, H. A. M. 2012. Influence of pH and ionic strength on the adsorption of copper and zinc in bentonite clay. *Chem. Sci. Trans.*, 1(2): 371-381.
- Bresam, T.H., S.C. Al-Kaysi, and M. Abdal-Kathim. 2007. The effect of sewage sludge 14 levels and irrigation water quality on soil pollution with heavy metals. *Iraqi J. of Soil Sci.*, 157(1): 75-84.
- Buckley, D. E. and R. E. Cranston. 1971. Atomic absorption analyses of 18 elements from a single decomposition of aluminosilicate. *Chem. Geo.*, 7: 273-284.
- De Matos, A. T., M. P. F. Fontes, B. L. M. da Costa and B. M. A. Martinez. 2001. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environ. Pol.*, 111: 429-435.
- Fresenius, W., K. E. Quentin and W. Schneider. (Eds.). 1988. *Water Analysis*. Springer Verlag, Berlin, pp 804.
- Gharaie, H. A. 2009. Lead adsorption characteristics of selected calcareous soils of Iran and their relationship with soil properties. *American-Eurasian J. Agric. and Environ. Sci.*, 6(6): 637-641.
- ICARDA. 2001. *Soil and Plant Analysis Laboratory Manual*. Published by the International Center for Agricultural Research in the Dry Areas, pp 172.
- Jülide, H. and A. Resat. 2006. Modeling of cadmium (II) adsorption on kaolinite-based clays in the absence and presence of humic acid. *Applied Clay Science*. 32(3-4): 232.
- Kraepiel, M. L., K. Keller and M. M. Morel. 1999. A model for metal adsorption on montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.*, 210: 43-54.
- Ladonin, D. V., O. V. Plyaskina. 2004. Mechanisms of Cu (II), Zn (II), and Pb (II) sorption by soddy-podzolic soil. *Eurasian Soil Sci.* 37(5): 460-468.
- Lindsay, W. L. and W. A. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42: 421 - 428.
- Mahmoud, A. Essa and Mohamed El-Ameen A. Farragallah. 2006. Clay minerals and their interactions with heavy metals and microbes of soils irrigated by

- various water resources at Assiut, Egypt. *Ass. Univ. Bull. Environ. Res.* 9(2): 73-90.
- Mandzhieva, S., T. Minkina, D. Pinskiy, T. Bauer and S. Sushkova. 2014. The role of soil's particle-size fractions in the adsorption of heavy metals. *Eurasian J. of Soil Sci.*, 3: 197 – 205.
- Pansu, M. and J. Gautheyrou. 2006. Handbook of Soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp: 993.
- Papadopoulos, P. and D. Rowell. 2006. The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. *European J. Soil Sci.*, 39: 23-36.
- Papanicolaou, E. P. 1976. Determination of cation exchange capacity of calcareous soils and their percent base saturation. *Soil Sci.*, 121: 65-71.
- Perelomov, L.V., D.L. Pinskiy. 2003. Mn, Pb, and Zn compounds in Gray Forest Soils of the Central Russian Upland. *Eurasian Soil Sci.*, 36(6): 610–618.
- Petersen, G. W., G. Chesters and G. B. Lee. 1966. Quantitative determination of calcite and dolomite in soil. *J. Soil Sci.*, 17: 328-338.
- Pinsky, D. L. and T. M. Minkina. 2013. Regularities of Cu, Pb and Zn adsorption by chernozems of the South of Russia. *Eurasian J. of Soil Sci.*, 2: 59 – 68.
- Shariff, R. M. and L. S. Esmail. 2012. Adsorption –Desorption for some heavy metals in the presence of surfactant on six agricultural soils. *Ijrras*, 12(2): 536-552.
- Soil Survey Division Staff. 1993. Soil Survey Manual, USDA handbook No.18. US Government Printing Office, Washington, DC.20402.
- Sposito, G. 2008. The Chemistry of Soils. 2<sup>nd</sup> edition, Oxford University Press, pp: 329.
- Vaněk, A., L. Borůvka, O. Drábek, M. Mihaljevič and M. Komárek. 2005. Mobility of lead, zinc and cadmium in alluvial soils heavily polluted by smelting industry. *Plant Soil Environ.*, 51(7): 316–321.
- Wahba, M. M. and A. M. Zaghoul. 2007. Adsorption characteristics of some heavy metals by some soil minerals. *J. of App. Sci. Res.*, 3(6): 421-426.
- Wang, J. J. and D. L. Harrel. 2005. Effect of ammonium, potassium and sodium cations and phosphate, nitrate, and chloride anions on Zn sorption and lability in selected acid and calcareous soils. *Soil. Sci. Soc. Amer. J.*, 69: 1036-1046.
- Wuana, R. A. and F. E. Okieimen. 2011. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for

remediation. *International Scholarly Research Network (ISRN) Ecology*  
*Volume 2011*, Article ID 402647, 20 pages. doi:10.5402/2011/402647

## THE IMPACT OF SOIL TEXTURE ON ITS CAPACITY TO ADSORB- DESORB Pb, Zn and Cd ADDED TO CALCAREOUS SOIL

Hamdiay Sh. Al- Obaidi

alkater99@yahoo.com

Diyala Education Directorate, Teachers Training Institute, Baquba, Iraq.

### ABSTRACT

One sample was collected from surface layer (0-20 cm) of a soil which classified under sub-group as Typic Argixerolls, from Penjwin region of Sulaymaniyah province. Some chemical, physical and mineralogical characteristics was investigated then mixed with a different amount of pure sand to get different proportions of sand, silt and clay. The adsorption capacity of  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  by these samples has been studied to calculate both  $k$  and  $X_m$  parameters of Langmuir equation. To assess the soil's ability to release  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ , soil samples treated with  $250 \mu g g^{-1}$  were incubated for two weeks, then the available fraction of these elements were extracted in three successive extractions. The concentration of  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  by each step of extraction was measured by atomic absorption.

Data indicate that the  $X_m$  values for  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  were decreased with increasing sand ratios in soil samples. Obtained values of  $X_m$  for lead, zinc and cadmium, respectively ranged from 36.9 - 130.5, 10.8 - 126.9 and 28.8 - 159.3  $\mu g g^{-1}$  while the  $k$  values were decreased from: 0.10 - 0.60, 0.04 - 0.80 and 1.05 - 0.11  $\mu g ml^{-1}$ . The decline in  $X_m$  and  $k$  values were ascribed to the low activity of sand fraction compared with activity of silicate and carbonate minerals as well as the organic fraction. Desorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  added in a level of  $250 \mu g g^{-1}$  data indicated that most of the lead, zinc and cadmium added was subjected to adsorption and precipitation during the two weeks of incubation. Ratio of sorped amount of  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  was 97.81- 99.56, 96.32 - 97.89 and 96.32 - 99.91% of added concentration, indicating that the fixed amount decreased with increasing in sand fraction in soil samples. We can concluded from these values that these elements strongly sorped regardless the increase in available amount with increase in sand fraction. High fixation of these heavy metals ascribe to their interaction with silicate and carbonate minerals as well as the organic material.

**Key word:** Texture, Adsorb, Pb, Calcareous.