

جذب و واجذب سرب در برخی از خاک‌های آهکی استان آذربایجان غربی

بهاره رجیبی^۱ - حبیب خداوردی لو^{۲*} - عباس صمدی^۳ - میرحسن رسولی صدقیانی^۴

تاریخ دریافت: ۸۹/۷/۷

تاریخ پذیرش: ۹۰/۵/۱

چکیده

فراهمی فلزات سنگین به توزیع این فلزات بین فاز محلول و جامد خاک بستگی دارد و توسط هم‌دماهای جذب بیان می‌شود. در این پژوهش ۲۰ نمونه خاک سطحی (۰-۳۰ سانتی‌متر) متعلق به پنج زیرگروه از خاک‌های زراعی استان آذربایجان غربی انتخاب شد. هم‌دمای جذب سرب در خاک‌ها با به تعادل رساندن خاک با محلول‌هایی با غلظت‌های صفر، ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰، ۱۱۰۰ و ۱۳۰۰ میلی‌گرم سرب در لیتر از منبع نمک نیترات سرب و در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات سدیم به دست آمد. کانی ایلات، رس غالب زیرگروه‌های تیپیک اندواکوپتس (TE)، تیپیک هاپلوزرپتس (TH) و تیپیک کلسی زرپتس (TC) و کانی اسمکتایت، رس غالب در زیرگروه‌های ورتیک اندواکوپتس (VE) و ورتیک کلسی زرپتس (VC) بود. در خاک‌های مختلف کربنات کلسیم معادل فعال (ACCE) از ۴/۳ تا ۷/۸ درصد؛ کربنات کلسیم معادل (CCE) از ۶/۲ تا ۱۶ درصد و رس از ۳۱ تا ۴۵ درصد متغیر بودند. معادلات لانگمویر، فروندلیچ و خطی به داده‌های جذب سرب برازش یافتند. مدل فروندلیچ ($0/70 < R^2 < 0/98$) و مدل خطی ($0/51 < R^2 < 0/94$) برازش مناسبی با داده‌ها داشتند. مدل لانگمویر ($0/71 < R^2 < 0/99$) تنها به برخی از خاک‌های مورد مطالعه، که عمدتاً CCE کمی داشتند، برازش یافت. همبستگی مثبت معنی‌داری بین CCE با حداکثر جذب سرب (b) ($r = 0/84; P \leq 0/01$) و همچنین با پارامتر a فروندلیچ ($r = 0/78; P \leq 0/01$) مشاهده شد. همبستگی مثبت معنی‌داری بین ضریب توزیع (K_{SD}) با ACCE ($r = 0/55; P \leq 0/01$) به دست آمد. مطالعات رگرسیون چند متغیره گام به گام نشان داد که ۶۲ درصد تغییرات در پارامتر a فروندلیچ و ظرفیت جذب سرب در خاک‌های آهکی، ناشی از CCE ($r = 0/62; P \leq 0/01$) بود. با این حال، pH نسبتاً بالای خاک‌های مورد مطالعه (۷/۰ تا ۸/۰) و حضور مقادیر نسبتاً بالای کربنات آزاد و فعال در این خاک‌ها به همراه ظرفیت جذب بالای آنها، امکان تشکیل فاز جامد رسوب به شکل کربنات سرب را تبیین می‌نماید. پیوندهای قوی و برگشت‌ناپذیر سرب در خاک‌های مورد مطالعه مشاهده شد. می‌توان نتیجه‌گیری کرد که رس و CCE مهمترین ویژگی‌های خاک در کنترل جذب سرب در خاک‌های مورد مطالعه هستند.

واژه‌های کلیدی: جذب و واجذب، رس، زیست‌فراهمی، سرب، کربنات کلسیم

مقدمه

موجودات زنده به یک نگرانی جدی تبدیل شده است. لپندزی (۱۶)، مقدار معمول سرب در خاک را ۲-۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بیان کرد. مقدار مجاز سرب در خاک‌های کشاورزی تحت تیمار فاضلاب ۵۰-۳۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است که این مقدار در خاک‌های آهکی به دلیل کاهش حلالیت سرب، با افزایش pH، افزایش می‌یابد (۲۴). هم‌دماهای جذب، کاربردی گسترده در تعیین جذب و نگهداشت مواد شیمیایی در خاک و ارزیابی و مدیریت مناطق آلوده دارند. همچنین پارامترهای مدل‌های هم‌دماهای جذب و واجذب به عنوان یک ورودی در برنامه‌های گونه‌بندی شیمیایی عناصر و مدل‌های انتقال فلزات به کار می‌روند (۱۱). زیست‌فراهمی^۵ سرب در خاک به

آلودگی خاک به فلزات سنگین، خطراتی جدی برای اکوسیستم‌های طبیعی و سلامت انسان و دیگر موجودات می‌آفریند (۲۵). سرب یکی از آلودگی‌های گسترده خاک در اکثر مناطق است که از راه‌هایی گوناگون، از جمله نهشته‌های اتمسفری، دود اتومبیل‌ها، کاربرد پسماندهای صنعتی و لجن فاضلاب به خاک راه می‌یابد (۳۱). بنابراین، افزایش غلظت سرب در خاک و در نتیجه تهدید زیست‌بوم و

۴، ۳، ۲، ۱ - به ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد، استادیار، دانشیار و استادیار گروه مهندسی علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

(* - نویسنده مسئول: Email: h.khodaverdilo@urmia.ac.ir)

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری و تعیین ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و

کانی‌شناسی خاک‌ها

در این پژوهش، ۲۰ نمونه خاک سطحی (۳۰-۰ سانتی‌متر) متعلق به پنج زیر گروه ورتیک کلسی زریپتس (VC)، تیپیک اندواکوپتس (TE)، تیپیک هاپلوزریپتس (TH)، تیپیک کلسی زریپتس (TC) و ورتیک اندواکوپتس (VE) از خاک‌های زراعی استان آذربایجان غربی انتخاب شدند. خاک‌ها بعد از هوا خشک شدن، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها از جمله بافت به‌روش هیدرومتر (۹)، pH گل اشباع به روش پتانسیل سنجی، کربن آلی با روش والکی و بلک اصلاح‌شده (۲۴)، کربنات کلسیم معادل به‌روش خنثی‌سازی با اسید کلریدیک (۱)، کربنات کلسیم معادل فعال به‌روش اگزالات آمونیوم (۶) و CEC خاک به‌روش استات سدیم در pH=۷ (۲۶) اندازه‌گیری شد. کانی‌شناسی کیفی و نیمه‌کمی رس‌ها به‌روش بیسکی (۴) و با پراش پرتو ایکس انجام شد.

آزمایش‌های جذب و واجذب

برای مطالعه جذب سرب، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۱ مولار نیترات سدیم حاوی غلظت‌های صفر، ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰، ۱۱۰۰ و ۱۳۰۰ میلی‌گرم سرب در لیتر به‌صورت نیترات سرب به ۲/۵ گرم خاک خشک در لوله‌های سانتریفوژ ۵۰ میلی‌لیتری افزوده شد. محلول ۰/۰۱ مولار نیترات سدیم برای تنظیم قدرت یونی محلول زمینه استفاده شد. غلظت‌های اولیه نسبتاً بالایی از سرب در این مطالعه به‌کار رفت، زیرا همانند مطالعه‌ای که توسط شاهین (۲۹) انجام شد، پس از آزمایشی مقدماتی دریافتیم که گستره غلظت‌های اولیه بالایی برای خاک‌های قلیایی مورد مطالعه - که ظرفیت بالایی برای جذب سرب دارند- ضروری است. پس از ۲۴ ساعت تکان دادن در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در شیکر انکوباتوردار، نمونه‌ها سانتریفوژ و مایع رویی از کاغذ صافی گذرانده شد. این فرآیند برای هر خاک و در هر غلظت در سه تکرار انجام گرفت. پس از به‌هم زدن نمونه‌ها غلظت سرب در عصاره‌ها توسط دستگاه جذب اتمی (Shimadzu 6300-AA) اندازه‌گیری شد. مقدار سرب جذب شده توسط خاک از تفاوت غلظت سرب در محلول اولیه و محلول تعادلی محاسبه گردید.

برای مطالعه واجذبی سرب جذب شده توسط خاک، به هر کدام از نمونه خاک‌های باقی‌مانده از آزمایش جذب، در یک مرحله ۲۵ میلی‌لیتر از محلول زمینه‌ی نیترات سدیم ۰/۰۱ مولار (بدون سرب) افزوده شد. نمونه‌ها همانند مرحله جذب پس از ۲۴ ساعت تکان دادن در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سانتریفوژ، عصاره‌گیری و تجزیه شدند. مقدار سرب نگه‌داشته شده توسط خاک پس از آزمایش واجذب (مقدار

توزیع آن در بین فاز محلول و جامد خاک بستگی دارد و با هم‌دمای جذب/واجذبی بیان می‌گردد (۲۳). فراهمی و توزیع فلزات سنگین در خاک به نوع فلز، نوع خاک، اسیدیته، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، فروانی نسبی و نوع کانی‌های رسی، فروانی مواد آلی، اکسیدهای آهن و منگنز و آلومینیوم، پتانسیل اکسایش-کاهش، و تراوشات ریشه‌ای در ریزوسفر، بستگی دارد (۲).

جذب سرب در خاک به سه شکل است: ۱) جذب ویژه توسط فازهای جامد که شامل جذب شیمیایی و تشکیل کمپلکس‌های درون‌کره‌ای و کمتر برگشت‌پذیر، ۲) جذب غیرویژه، شامل جذب الکترواستاتیک (تبادل یونی) و برگشت‌پذیر و تشکیل کمپلکس‌های نسبتاً پایدار برون‌کره‌ای با اجزای خاک و ۳) تشکیل فازهای رسوبی بسیار پایدار (۱۹). هم‌دمای واجذب، نشان دهنده برگشت‌پذیری یا برگشت‌ناپذیری پیوندهای تشکیل شده بین سرب و اجزای خاک و لذا زیست‌فراهمی آن است (۵).

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک، تاثیر زیادی بر جذب یک ماده شیمیایی توسط خاک دارند (۳۲). شکل غالب جذب سرب بر روی اکسیدهای آهن و منگنز و کانی‌ها، تشکیل کمپلکس‌های درون‌کره‌ای است، در کانی‌های رسی، جذب سرب فقط کمپلکس برون‌کره‌ای نبوده و ترکیبی از برون‌کره‌ای و درون‌کره‌ای است و به pH و قدرت یونی محلول بستگی دارد (۲۲). ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و کانی‌شناسی خاک از جمله فروانی رس، اسیدیته، پتانسیل اکسایش-کاهش، فروانی نسبی کربنات کلسیم و فروانی اکسیدهای آهن و منگنز، عواملی مهم در تعیین جذب و واجذب یک فلز در خاک هستند (۲۰ و ۲).

کانی‌های کربناتی، از اجزای مهم خاک‌های آهکی هستند و توان بالایی در جذب سطحی فلزات سنگین از جمله سرب و تعیین تحرک و زیست‌فراهمی آن دارند (۷ و ۱۸). در pH ۸-۷/۵ و دلیل مقدار زیاد جذب سرب در خاک‌های آهکی می‌تواند تشکیل فاز رسوب کربنات-سرب باشد (۷، ۲۷ و ۳۰).

در مقایسه با خاک‌های غیرآهکی، مطالعاتی اندک در مورد جذب سرب در خاک‌های آهکی انجام شده است (۷). بنابراین، اطلاعاتی اندک از ویژگی‌های جذب و واجذب سرب در خاک‌هایی با مقادیر متفاوت کربنات کلسیم، ارتباط تحرک و فراهمی سرب با ویژگی‌های این خاک‌ها و تفاوت رفتار سرب در زیرگروه‌های مختلف خاک وجود دارد. اهداف این پژوهش عبارت بودند از: ۱) مطالعه رفتار جذب، واجذبی و پس‌ماند سرب در برخی از خاک‌های آهکی استان آذربایجان غربی، ۲) کمی کردن رفتار جذب و واجذبی سرب در این خاک‌ها، ۳) ارزیابی همبستگی پارامترهای جذب، واجذبی و پس‌ماند سرب با ویژگی‌های خاک و ۴) ایجاد مدل‌هایی رگرسیونی برای برآورد این پارامترها با استفاده از ویژگی‌های خاک.

فلز مورد نظر نداشته و لذا پارامتر β_1 قابل کاربرد نیست، استفاده شود. در این روش، ضریب پسماند (α_i) از میانگین نسبت مقدار فلز واجذب شده (q_{des}) بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم به مقدار سرب جذب شده (q_s) بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم در غلظت‌های اعمال شده محاسبه شد:

$$\alpha_i = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{des}}{q_s} \right)}{n} \quad (5)$$

که در اینجا، $i = 1, \dots, n$ تعداد غلظت‌های اعمال شده در این مطالعه است. در رابطه فوق، اگر خاک فلز جذب شده را به‌طور برگشت‌ناپذیری در خود نگه دارد، مقادیر واجذب شده فلز (q_{des}) بسیار کمتر از مقادیر جذب شده (q_s) بوده و لذا مقدار α_i به صفر نزدیک‌تر و رفتار خاک پسماندی‌تر خواهد بود. به بیان دیگر، چنین خاکی توان بالایی در نامتحرک‌سازی سرب جذب شده دارد. برعکس، مقدار α_i هر چه به یک نزدیک‌تر باشد بیانگر توان کمتر خاک در نامتحرک‌سازی سرب و رفتار غیرپسماندی‌تر خاک است. برای ارزیابی کارایی مدل‌ها از ضریب تبیین (R^2) و جذر میانگین مربعات خطا ($RMSE$) استفاده شد، به گونه‌ای که مدلی با R^2 بیشتر و $RMSE$ کمتر به‌عنوان مدل برتر در نظر گرفته شد. در این مطالعه $RMSE$ با معادله زیر محاسبه گردید:

$$RMSE = \left(\frac{SSE}{m-p} \right)^{0.5} \quad (6)$$

در اینجا، SSE مجموع مربعات خطا، m تعداد مشاهدات و p تعداد پارامترهای موجود در مدل مورد ارزیابی است.

همبستگی رفتار جذب و واجذب سرب با ویژگی‌های خاک و

ایجاد معادلات رگرسیونی

همبستگی پارامترهای جذب و واجذب سرب با ویژگی‌های خاک با نرم‌افزار Statview انجام شد. به علت اهمیت کربنات کلسیم در جذب سرب در خاک‌های آهکی مورد مطالعه، خاک‌ها به دو گروه (هر گروه حاوی ۱۰ نمونه خاک) با درصد پایین کربنات کلسیم معادل (۱۱-۱۲ درصد) و با درصد بالای کربنات کلسیم معادل (۳۰-۱۲ درصد) تقسیم شدند. مقادیر میانگین پارامترهای معادلات هم‌دمای جذب برای این دو گروه از خاک‌ها در هر زیرگروه محاسبه و مقایسه گردید. برای این مقایسات از آزمون مقایسه میانگین جفتی (t -test) استفاده شد. ایجاد معادلات رگرسیونی با نرم‌افزار Statview و به‌روش رگرسیون گام به گام^۶ و با گزینش پیش‌رونده^۷ انجام شد.

باقی‌مانده)، از تفاوت بین مقدار فلز جذب شده در مرحله جذب و مقدار فلز واجذب شده به‌دست آمد.

برآزش داده‌های جذب و واجذب سرب به مدل‌های تجربی

مدل‌های تجربی هم‌دمای لانگمویر^۱، فروندلیچ^۲ و خطی به داده‌ها برآزش داده شدند. شکل عمومی این مدل‌ها به ترتیب به گونه زیر است (۲۹):

$$q = \frac{(K_L b C_e)}{(1 + K_L C_e)} \quad (1)$$

$$q = a C_e^{(1/n)} \quad (2)$$

$$q = K_{SD} C_e \quad (3)$$

در این روابط C_e ، غلظت تعادلی سرب بر حسب میلی‌گرم بر لیتر؛ q ، مقدار سرب جذب شده (برای هم‌دمای جذب) و یا مقدار فلز باقی‌مانده در فاز جامد پس از مرحله واجذب (برای هم‌دمای واجذب) در واحد جرم خاک بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم؛ b ، حداکثر جذب سرب توسط خاک بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم و K_L بر حسب لیتر بر میلی‌گرم (نشان‌دهنده انرژی جذب)، ثابتی وابسته به انرژی جذب؛ $1/n$ (-) (نشان‌دهنده شدت جذب) و a بر حسب $L^{1/n} mg^{(1-1/n)}$ kg^{-1} (نشان‌دهنده ظرفیت جذب)^۳ ثابت‌های تجربی مدل فروندلیچ وابسته به فرایند جذب و K_{SD} بر حسب لیتر بر کیلوگرم، ضریب توزیع مدل خطی می‌باشند. مقدار پسماند^۴ به دو روش به‌دست آمد. در روش نخست، ضریب پسماند (β_1) از نسبت مقدار پارامتر a مدل فروندلیچ در مرحله جذب (a_s) به مقدار آن در مرحله واجذب (a_{res}) به‌دست آمد (۱۵). همان‌گونه که در بالا توضیح داده شد، هم‌دمای واجذب و بنابراین پارامتر a در مرحله واجذب بر اساس مقدار سرب باقی‌مانده در فاز جامد پس از مرحله واجذب محاسبه گردید:

$$\beta_1 = \frac{a_s}{a_{res}} \quad (4)$$

در رابطه فوق، اگر خاک فلز جذب شده را به‌طور برگشت‌ناپذیری در خود نگه دارد، پارامترهای هم‌دمای جذب و واجذب مقادیری مشابه هم داشته و لذا مقدار β_1 به یک نزدیک‌تر و رفتار خاک پسماندی‌تر خواهد بود.

همچنین در این مطالعه روشی دیگر برای محاسبه شدت پسماند پیشنهاد گردید که می‌تواند در مواردی که مدلی بر داده‌ها برآزش نیافته و یا مدل فروندلیچ برآزش مناسبی با داده‌های جذب و واجذب

- 1- Langmuir
- 2- Freundlich
- 3- Sorption Intensity
- 4- Sorption Capacity
- 5- Hysteresis

- 6- Stepwise regression
- 7- Forward selection

نتایج و بحث

جدول ۱ میانگین و انحراف معیار ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی (۱-الف)، ترکیب نیمه کمی کانی‌های رسی (۱-ب) و مقادیر برآزش یافته پارامترهای مدل‌های تجربی هم‌دمای جذب (۱-ج) و واجذب (۱-د) سرب را در زیرگروه‌های خاک‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. میانگین مقادیر کربنات کلسیم معادل و فعال در زیرگروه‌ها به ترتیب از ۶/۲ تا ۱۶ و از ۴/۳ تا ۷/۸ درصد، و کربن آلی از ۱/۰۹ تا ۱/۶۱ درصد و مقدار رس از ۳۱ تا ۴۵ درصد متغیر بودند. میانگین مقادیر CEC و pH خاک‌ها در زیرگروه‌های مختلف تغییراتی اندک داشتند (جدول ۱-الف). نسبت به سایر زیرگروه‌ها، کمترین مقدار کربنات کلسیم معادل در زیرگروه VE و TH، کربنات کلسیم فعال در زیرگروه TH، کربن آلی در زیرگروه VE و رس در زیرگروه TC و TE بود.

کانی غالب در خاک‌های زیرگروه‌های VE و VC، اسمکتایت و در سایر زیرگروه‌ها ایلایت بود (جدول ۱-ب). پارامتر K_{SD} و a در زیرگروه VE بیشترین مقدار را داشت (جدول ۱-ج) که می‌توان آن را به درصد بالای رس در خاک‌های این زیرگروه نسبت داد. افزایش مقدار K_{SD} بیانگر نگهداشت بیشتر فلز در فاز جامد و احتمالاً جذب اختصاصی آن است که منجر به کاهش زیست‌فراهمی فلز می‌گردد. مقادیر پایین K_{SD} بیانگر غلظت بیشتر فلز در محلول خاک و زیست‌فراهمی بیشتر آن است (۲). کمترین و بیشترین مقدار $1/n$ به ترتیب در زیرگروه‌های VC و VE بود (جدول ۱-ج). پارامتر $1/n$ نشان‌دهنده شدت جذب است و با افزایش شدت جذب یا $1/n$ ، میل پیوندی خاک با فلز کاهش می‌یابد (۳۵). در زیرگروه VC احتمالاً به دلیل مقادیر نسبتاً بالای کربنات کلسیم معادل و رس، شدت جذب یا $1/n$ کاهش و لذا میل پیوندی خاک با سرب افزایش یافته است. پارامتر $1/n$ از سویی نیز بیانگر ظرفیت بافری^۲ خاک است (۱۵) و می‌توان مقدار بالای ظرفیت بافری یا $1/n$ را در زیرگروه VE به مقدار زیاد رس و همچنین داشتن کانی اسمکتایت که بارهای منفی دائمی، سطح ویژه و CEC بالایی دارند، نسبت داد.

بیشترین مقدار K_1 در زیرگروه TE بود که می‌توان آن را به کربنات کلسیم بالا و لذا انرژی بالای جذب سرب توسط خاک‌های این زیرگروه نسبت داد (جدول ۱-ج). بیشترین مقدار a_i و β_i در زیرگروه TC و کمترین مقدار آنها در زیرگروه VE مشاهده شد.

کم بودن مقدار a_i را می‌توان بیانگر قوی بودن پیوندهای سرب جذب شده و در نتیجه واجذب شدن کمتر سرب به فاز محلول و افزایش رفتار پسماندی دانست (رجوع شود به توضیحات معادله ۵) و لذا احتمالاً در زیرگروه VE به علت بالا بودن رس و جذب اختصاصی، a_i کاهش و شدت پسماند افزایش یافته است. در تمامی خاک‌ها،

مقدار β_i نزدیک به واحد و مقدار a_i نزدیک به صفر بود (جدول ۱-د) که بیانگر رفتار شدید پسماندی و جذب برگشت‌ناپذیر و بسیار پایدار سرب در خاک‌های مورد مطالعه است (۱۵).

هم‌دمای نمونه جذب سرب در زیرگروه‌های مختلف خاک‌های مورد مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است. در همه زیرگروه‌ها، به جز زیرگروه VE، هم‌دمای جذب سرب از دو بخش تشکیل شده است. بخش نخست هم‌دمای جذب که شیبی تندتر دارد، بیانگر جذب اختصاصی سرب در غلظت‌های تعادلی پایین و بخش دوم هم‌دمای جذب که شیبی ملایم‌تر دارد نشان دهنده جذب سطحی (تبادل یونی) در غلظت‌های تعادلی بالای سرب در خاک‌هاست. در زیرگروه VE، تنها بخش جذب اختصاصی سرب وجود دارد، یعنی خاک هنوز توانایی جذب سرب را در مکان‌های اختصاصی جذب دارد. توانایی بالای خاک‌های این زیرگروه در جذب اختصاصی سرب، توسط مقادیر اندک واجذب سرب که قبلاً بحث شد (جدول ۱-د) نیز تایید می‌گردد.

ترتیب زیر در مقدار سرب جذب شده در زیرگروه‌های مختلف خاک‌های مورد مطالعه مشاهده شد: $TC < TH < VC < TE < VE$. زیرگروه VE بیشترین جذب سرب را نشان داد که می‌توان آن را به مقدار زیاد رس و نوع رس نسبت داد. خاک‌های زیرگروه TC با اینکه دارای بیشترین مقدار کربنات کلسیم معادل بودند، کمترین جذب را داشتند. لذا با این که می‌توان یکی از دلایل احتمالی این امر را به مقدار پایین CEC و کربن آلی و مقدار و نوع رس در این زیرگروه (جدول ۱-الف و ب) - که موجب کاهش جذب تبدیلی سرب می‌شوند - نسبت داد، توجیه آن نیاز به اطلاعاتی بیشتر از جمله فراوانی اکسیدهای آهن و آلومینیوم در خاک‌ها دارد. مطالعاتی چند نشان داده‌اند که سطوح اکسیدهای فلزی، مهم‌ترین سطوح خاک در کنترل تحرک فلزات در خاک هستند (۲۰).

پارامترهای جذب و واجذب سرب

مدل فروندلیچ $RMSE = ۱۸۵۹/۶ \pm ۳۹۴/۹$ و $R^2 < ۰/۷۰$
 مدل خطی $RMSE = ۱۶۳۴/۹ \pm ۳۲۹/۴$ و $R^2 < ۰/۵۱$
 برازش مناسبی با داده‌ها داشتند و مدل لانگمویر $RMSE = ۱۰۱۶/۰$ و $R^2 < ۰/۷۱$ به استثنای زیرگروه VE در بقیه زیرگروه‌ها برازش یافت.

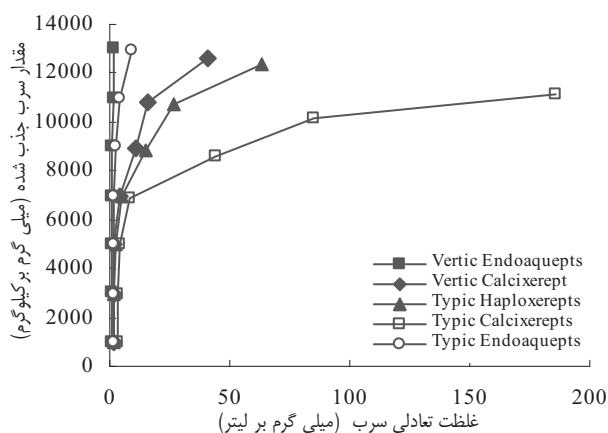
آزمون مقایسه میانگین جفتی (t-test) نشان داد که خاک‌هایی حاوی کربنات کلسیم با درصد بالا، باعث افزایش معنی‌دار به ترتیب ۶۵ و ۹۱ درصد در میزان a در زیرگروه VE و TE و ۷۵ درصد کاهش در مقدار پارامتر b در زیرگروه TH شده است ($P \leq ۰/۰۰۱$) (جدول ۲).

- 1- Binding affinity
- 2- Buffering capacity

جدول ۱- مقادیر میانگین انحراف معیار ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌ها (الف)، کانی‌شناسی خاک‌ها (ب) و مقادیر برازش یافته پارامترهای مدل‌های هم‌دمای لانگمویر (K_l و b)، فروندلیچ (n و a) و خطی (K_{SD}) بر داده‌های جذب (ج) و واجذب (د) سرب در خاک‌های مورد مطالعه

Typic Endoaquepts	Typic Calcixerepts	Typic Haploxerepts	Vertic Calcixerepts	Vertic Endoaquepts	
					الف) ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک
۲۷	۲۸	۳۱	۳۰	۲۹	CEC ($\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$)
۱/۶	۱/۴	۱/۳	۱/۳	۱/۰۹	OC (%)
۱۵	۱۶	۶/۹	۱۳	۶/۲	CCE (%)
۳۳	۳۱	۴۰	۳۹	۴۵	Clay (%)
۷/۵	۷/۶	۷/۴	۷/۵	۷/۳	pH ($0.01M \text{CaCl}_2$)
۷/۰۵	۷/۸	۳/۴	۵/۹	۶/۵	ACCE (%)
					ب) کانی‌شناسی خاک
۴۰	۷۰	۶۹	۲۵	۳۰	ایلات (%)
۳۵	۱۹	۱۵	۳۱	۲۹	کلرایت + کائولینایت (%)
۲۵	۱۱	۱۶	۴۴	۴۱	اسمکتایت (%)
					ج) پارامترهای مدل‌های هم‌دمای جذب
۱۴۹۵	۱۸۲۴	۳۴۰۷	۴۵۴۷	۵۱۴۹	a ($\text{L}^{1/n} \text{mg}^{(1-1/n)} \text{kg}^{-1}$)
-/۸۱	۱/۵	۱/۷	۳/۷	-/۶۷	n (-)
۱۶۶۶۶	۱۶۲۵۰	۱۷۸۵۷	۱۴۲۸۵	-	b (mg kg^{-1})
-/۳۰	-/۰۹۳	-/۲۵	-/۱۷	-/۰۵۸	K_l (L mg^{-1})
۱۸۵۷	۱۵۱۳	۱۸۷۶	۱۰۹۰	۴۹۳۲	K_{SD} (L kg^{-1})
					د) پارامترهای مدل‌های هم‌دمای واجذب
۱۶۱۰	۱۸۰۴	۳۶۲۹	۴۵۴۹	۷۱۸۸	a ($\text{L}^{1/n} \text{mg}^{(1-1/n)} \text{kg}^{-1}$)
-/۸۴	۱/۶	۱/۹	۳/۷	۱/۰۳۲	n (-)
۱۶۶۶۶	۱۵۵۵۵	۱۵۵۹۵	۱۳۶۹۰	-	b (mg kg^{-1})
-/۳۰	-/۱۱	-/۳۱	-/۲۲	-/۰۴۶	K_l (L mg^{-1})
۲۶۵۵	۲۰۶۳	۲۰۶۷	۴۴۴	۶۷۱۷	K_{SD} (L kg^{-1})
-/۰۰۸۱	-/۰۰۹۲	-/۰۰۶۲	-/۰۰۴۱	-/۰۰۲۸	α_i (-)
-/۸۹	۱/۵۸	-/۸۸	۱	-/۶۹	β_i (-)

CEC، ظرفیت تبادل کاتیونی؛ OC، کربن آلی؛ CCE، کربنات کلسیم معادل؛ ACCE، کربنات کلسیم فعال؛ b ، حداکثر جذب؛ K_l ، انرژی پیوند؛ n ، ثابت‌های معادله فروندلیچ؛ K_{SD} ، ضریب توزیع خطی؛ β_i و α_i ، ضرایب پسماند که به ترتیب با معادلات ۴ و ۵ محاسبه شده‌اند.



شکل ۱- هم‌دمای نمونه جذب سرب در زیرگروه‌های مختلف خاک‌های مورد مطالعه

شد (جدول ۳). همبستگی مثبت و معنی‌داری بین پارامتر b با کربنات کلسیم معادل و فعال مشاهده شد (جدول ۳). نتایج مشابهی توسط پژوهشگران دیگر گزارش شده است (۷ و ۱۸). کربنات‌های خاک، مکان‌هایی اختصاصی برای جذب و نگهداشت سرب دارند و در خاک‌های مناطق خشک، کانی‌های کربناتی می‌توانند با تشکیل کمپلکس‌های درون‌کره‌ای و جذب فلزات آن‌ها را نامتحرک کنند (۲۷). همبستگی مثبت و معنی‌داری بین K_{SD} با درصد رس، کربنات کلسیم فعال و CEC مشاهده شد (جدول ۳). هارتر و نایدو (۱۲) گزارش کردند که همبستگی معنی‌دار جذب فلزات با CEC قابل انتظار است، زیرا فلزات کاتیونی به شکل کمپلکس تبادل در خاک جذب می‌شوند. سرانو و همکاران (۲۸) بیان کردند که خاک‌هایی با درصد بالای رس و pH قلیایی، ظرفیت بالایی برای جذب سرب دارند. با افزایش pH، حلالیت فلزات کاتیونی در خاک کاهش می‌یابد (۱۳). با افزایش pH، بارهای وابسته به pH نیز افزایش می‌یابد، از این رو جذب فلز توسط کانی‌های رسی ۱:۱ که از عوامل وابسته به pH خاک هستند افزایش می‌یابد (۳۳). همبستگی منفی و معنی‌دار بین α با کربنات کلسیم معادل، کربن آلی و رس مشاهده شد (جدول ۳).

معادلات رگرسیونی در جدول ۴ فهرست شده‌اند. مطالعات رگرسیونی گام به گام نشان داد که ۶۲ درصد تغییرات در پارامتر a و ظرفیت جذب سرب، توسط میزان کربنات کلسیم معادل ($P \leq 0/001$; $r = 0/62$) تبیین می‌شود (جدول ۴). در خاک‌های آهکی حضور کربنات کلسیم به علت سطح فعال و مقدار زیاد بارهای منفی سطح کربنات‌ها، ظرفیت جذب را به مقدار زیادی افزایش می‌دهد. نتایج مشابهی توسط پژوهشگران دیگر گزارش شده است (۷ و ۱۸).

مقدار پارامتر b در زیرگروه TH به علت کم بودن کربنات کلسیم، خاک‌ها توانسته‌اند به حداکثر جذب برسند. به عبارت دیگر مکان‌های فعال و اختصاصی برای جذب سرب اندک بوده و سریعاً اشغال شده است.

در جدول ۳ ضرایب همبستگی ساده (r) بین ویژگی‌های مختلف فیزیکوشیمیایی خاک‌ها (الف) و بین ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌ها با پارامترهای مدل‌های هم‌دمای جذب و واجذب لانگمویر، فروندلیچ و خطی (ب) نشان داده شده است. پارامتر a همبستگی مثبت و معنی‌داری با کربنات کلسیم معادل ($r = 0/78$; $P \leq 0/001$) و فعال ($r = 0/74$; $P \leq 0/001$) pH و ($r = 0/65$; $P \leq 0/01$) همبستگی منفی و معنی‌داری با کربن آلی ($r = -0/68$; $P \leq 0/01$) داشت (جدول ۳). برهم‌کنش کانی‌های رسی و مواد آلی می‌تواند جذب فلزات در اجزای خاک را به شدت تحت تاثیر قرار دهد. این برهم‌کنش‌ها از طریق مکان‌های تبادل و گروه‌های عامل هیدروکسیل و کربوکسیل موجود در این اجزا صورت می‌گیرد (۲۰).

پژوهشگران در مطالعه خاک‌های آهکی بیان کردند خاکی با کربنات کلسیم زیاد دارای مقدار a بیشتری است در نتیجه ظرفیت جذب در این خاک‌ها نسبت به خاک غیرآهکی، بسیار بیشتر است که می‌تواند به علت تشکیل رسوب کربنات سرب باشد (۷). pH نقشی مهم در جذب فلزات سنگین بازی می‌کند، به طوری که مستقیماً حلالیت هیدروکسیدهای فلزی، کربنات‌ها و فسفات‌های فلز را کنترل می‌کند (۳). با افزایش pH، نگهداری فلزات کاتیونی بر روی سطوح فعال خاک از طریق جذب، کمپلکس درون‌کره‌ای و رسوب افزایش می‌یابد (۱۸). یوان و لاکولینج (۳۴) گزارش کردند pH و میزان ماده آلی خاک بر a فروندلیچ اثر می‌گذارد. همبستگی منفی و معنی‌داری بین ضریب n با کربنات کلسیم معادل و فعال و درصد رس مشاهده

جدول ۲- مقادیر میانگین پارامترهای مدل‌های هم‌دمای جذب سرب (معادلات ۱ تا ۳) و درصد تغییرات مقادیر پارامترها پس از گروه‌بندی خاک‌ها بر اساس درصد کربنات کلسیم معادل (CCE) (خاک‌هایی با CCE بالا (۱۲ تا ۳۰٪) و خاک‌هایی با CCE پایین (۰/۱۲ تا ۱۱٪) در زیرگروه‌های مختلف خاک‌های مورد مطالعه

K_{SD} ($L\ kg^{-1}$)	K_l $mg(L^{-1})$	b ($mg\ kg^{-1}$)	n (-)	a ($L^{1/n}mg^{(1-1/n)}\ kg^{-1}$)	
Vertic Endoaquepts					
۴۲۴۰	-	-	۰/۳۵	۲۶۴۷	CCE بالا
۵۶۲۳	-	-	۰/۹۷	۷۶۸۹	CCE پایین
۲۴	-	-	۶۳**	۶۵***	درصد تغییرات
Vertic Calcixerepts					
۱۰۰۵	۰/۱۷	۱۴۲۸۴	۳/۲	۴۳۱۳	CCE بالا
۱۱۳۲	۰/۱۷	۱۴۲۸۵	۳/۹	۴۶۶۴	CCE پایین
۱۱	۰/۰۰	۰/۰۰۷۱	۱۷	۹۹	درصد تغییرات
Typic Haploxerepts					
۲۳۹۸	۰/۴	۲۵۰۰۰	۱/۱	۳۲۹۰	CCE بالا
۱۳۵۳	۰/۱۷	۱۴۲۸۵	۲/۳	۳۵۲۵	CCE پایین
-۷۷	-۱۳۵	-۷۵	۵۲	۶/۶	درصد تغییرات
Typic Calcixerepts					
۱۹۷۶	-	-	۰/۴۴	۶۷۵	CCE بالا
۹۴۳	۰/۱۰۲	۱۷۴۹۹	۲/۷۵	۳۳۸۳	CCE پایین
-۱۰۹	-	-	۸۳	۸۰	درصد تغییرات
Typic Endoaquepts					
۱۸۰۱	-	-	۰/۴۱	۴۱۸	CCE بالا
۲۰۲۵	۰/۲۹	۱۶۶۶۵	۱/۹	۴۷۲۷	CCE پایین
۱۱	-	-	۷۸**	۹۱**	درصد تغییرات

*, **, *** به ترتیب معنی‌دار در سطح احتمال $P \leq 0.05$; $P \leq 0.01$ و $P \leq 0.001$.

جدول ۳- ضرایب همبستگی ساده (r) بین ویژگی‌های مختلف فیزیکوشیمیایی خاک‌ها (الف) و بین ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌ها با پارامترهای مدل‌های هم‌دمای جذب و واجذب لانگمویر (K_l و b)، فروندلیج (n و a) و خطی (K_{SD}) و پارامترهای واجذب (ب) (الف)

CCE (%)	Clay (%)	CEC ($cmol_c\ kg^{-1}$)	ACCE (%)	pH ($0.01\ M\ CaCl_2$)	
-۰/۸۲***	۰/۵۶*	۰/۵۸*	۰/۷۷***	-۰/۵۴*	(%) OC
	۰/۶۰*	۰/۵۸*	۰/۸۰***	۰/۸۰***	(%) CCE
		۰/۸۱***	۰/۶۰**	-۰/۳۹	(%) Clay
			۰/۶۳**	۰/۵۷*	($cmol_c\ kg^{-1}$) CEC
				۰/۶۱**	(%) ACCE

(ب)

a ($L^{1/n} mg^{(1-1/n)} kg^{-1}$)		n (-)		K_f ($L mg^{-1}$)		b ($kg mg^{-1}$)		K_{SD} ($L kg^{-1}$)		α_i (-)		β_i (-)	
جذب	واجذب	جذب	واجذب	جذب	واجذب	جذب	واجذب	جذب	واجذب	جذب	واجذب	جذب	واجذب
۰/۶۸ ^{***}	۰/۷۰ ^{***}	۰/۶۰ [*]	۰/۶۶ ^{***}	۰/۴۴	۰/۶۲	۰/۶۰	۰/۷۸	۰/۵۲ [*]	۰/۴۱	۰/۶۳ ^{***}	۰/۴۳		(%) OC
۰/۷۸ ^{***}	۰/۷۸ ^{***}	۰/۷۰ ^{***}	۰/۷۹ ^{***}	۰/۵۵	۰/۷۴	۰/۸۴ ^{***}	۰/۹۰ [*]	۰/۵۷ [*]	۰/۷۸ ^{***}	۰/۵۳ ^{***}	۰/۴۸		(%) CCE
۰/۴۶	۰/۳۶	۰/۶۴ ^{***}	۰/۷۵ ^{***}	۰/۸۱ [*]	۰/۸۸ [*]	۰/۳۹	۰/۹۴ ^{***}	۰/۶۳ ^{***}	۰/۶۶ ^{***}	۰/۶۵ ^{***}	۰/۴۱		(%) Clay
۰/۳۷	۰/۳۰	۰/۵۶ [*]	۰/۶۳ ^{***}	۰/۶۷	۰/۸۵ [*]	۰/۷۴	۰/۹۲ ^{***}	۰/۶۸ ^{***}	۰/۶۴ ^{***}	۰/۶۳ ^{***}	۰/۵۲ [*]		($cmol_c kg^{-1}$) CEC
۰/۷۴ ^{***}	۰/۷۳ ^{***}	۰/۷۸ ^{***}	۰/۸۰ ^{***}	۰/۶۹	۰/۷۸	۰/۹۰ ^{***}	۰/۸۹ ^{***}	۰/۵۵ [*]	۰/۷۰ ^{***}	۰/۴۳	۰/۶۲ ^{***}		(%) ACCE
۰/۶۵ ^{***}	۰/۷۶ ^{***}	۰/۶۴ ^{***}	۰/۷۴ ^{***}	۰/۲۸	۰/۴۵	۰/۵۶	۰/۸۳ [*]	۰/۶۶ ^{***}	۰/۶۰ [*]	۰/۴۸	۰/۳۱		($0.1 M CaCl_2$) pH

*** و **: به ترتیب معنی دار در سطح احتمال ۰.۰۵؛ $P \leq 0.01$ و $P \leq 0.05$.

Ar

SID

جدول ۴- معادلات رگرسیونی ایجاد شده با روش گام به گام برای برآورد پارامترهای مدل‌های هم‌دمای جذب (معادلات ۱ تا ۳) و پارامترهای پسماند (معادلات ۴ و ۵) با ویژگی‌های خاک

معادلات رگرسیونی ایجاد شده	R ²
$a (L^{1/n} mg^{(1-1/n)} kg^{-1}) = 50.57 - 227 CCE (\%)$	۰/۶۲***
$n (-) = 4/6 - 0/51 ACCE (\%)$	۰/۶۱***
$n (-) = 4/8 - 0/43 ACCE (\%) - 0/49 OC (\%)$	۰/۶۳***
$b (mg kg^{-1}) = 4782 + 2972 ACCE (\%)$	۰/۸۱**
$K_I (L mg^{-1}) = -0/029 + 0/008 Clay (\%)$	۰/۶۶*
$K_{SD} (L kg^{-1}) = 528 + 165 ACCE (\%)$	۰/۵۳**
$K_{SD} (L kg^{-1}) = -5748 + 118 ACCE (\%) + 866 pH$	۰/۶۰**
$K_{SD} (L kg^{-1}) = -8087 + 115 ACCE (\%) + 1238 pH - 280 OC (\%)$	۰/۶۸**
$\beta_i (-) = -0/018 + 0/21 ACCE (\%)$	۰/۳۹**
$\beta_i (-) = -0/46 + 0/19 ACCE (\%) + 0/14 Clay (\%)$	۰/۴۲*
$\beta_i (-) = -0/1 + 0/18 ACCE (\%) + 0/17 Clay (\%) + 1/01 pH$	۰/۴۶*
$\alpha_i (-) = 0/013 \quad 1/7 \times 10^{-4} Clay (\%)$	۰/۴۲**
$\alpha_i (-) = 0/019 \quad 1/5 \times 10^{-4} Clay (\%) \quad 2/4 \times 10^{-4} CEC (cmol_c kg^{-1})$	۰/۵۷**
$\alpha_i (-) = 0/020 \quad 1/4 \times 10^{-4} Clay (\%) \quad 1/9 \times 10^{-4} CEC (cmol_c kg^{-1}) - 3/6 \times 10^{-4} CCE (\%)$	۰/۶۰**

*, **, *** به ترتیب معنی‌دار در سطح احتمال $P \leq 0/05$; $P \leq 0/01$ و $P \leq 0/001$.

پسماند سرب

با توجه به آهکی بودن خاک‌های مورد مطالعه، مقدار واجذب سرب بسیار اندک بود به گونه‌ای که مقادیر β_i نزدیک به واحد و مقادیر α_i نزدیک به صفر بود (جدول ۱-۵) که بیانگر رفتار شدید پسماندی و جذب برگشت‌ناپذیر و بسیار پایدار سرب در خاک‌های مورد مطالعه است (۱۵). مقدار اندک واجذب سرب را می‌توان به درصد بالای کربنات کلسیم معادل (۳۰-۱۲ درصد) و رس (۴۵-۳۱ درصد) نسبت داد (جدول ۱-الف). همانگونه که در معادلات رگرسیونی (جدول ۴) نیز مشاهده می‌شود، پارامترهای α_i و β_i هر دو تحت تاثیر رس و کربنات کلسیم معادل (و بویژه جزء فعال آن) هستند. با افزایش رس، ظرفیت تبادل کاتیونی و کربنات کلسیم معادل، مقدار α_i کاهش یافته (به صفر نزدیک شده) و مقدار β_i افزایش یافته (جدول ۴) و به دیگر بیان شدت پسماند افزایش می‌یابد (رجوع شود به توضیحات معادله ۴ و ۵). در غلظت‌های پایین (۱۰۰-۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، مقدار سرب واجذب شده کمتر از ۱۰ درصد سرب جذب شده بود که می‌توان آن را به تشکیل احتمالی کمپلکس‌های درون‌کره‌ای یا جذب در مکان‌های اختصاصی نسبت داد (۲۰). در غلظت‌های بالاتر (۱۳۰۰-۱۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، احتمالاً سرب در مکان‌های غیراختصاصی یا مکان‌های تبادل‌پذیر جذب می‌شود (۲۳) و لذا مقدار سرب واجذب شده افزایش یافت و به حدود

۶۱ درصد تغییرات در پارامتر n و شدت جذب سرب؛ ۵۳ درصد تغییرات در K_{SD} و توزیع سرب در فازهای خاک؛ ۸۱ درصد تغییرات در حداکثر جذب سرب (b) و ۳۹ درصد تاثیر در β_i در خاک‌های آهکی توسط کربنات کلسیم فعال تبیین گردید (جدول ۴). ۸۱ درصد تغییرات در K_I و انرژی پیوند سرب در خاک‌های آهکی، توسط درصد رس خاک تبیین گردید (جدول ۴).
 K_I مدل لانگمویر به انرژی پیوند سرب جذب شده بر سطوح خاک، ارتباط دارد. انرژی پیوند سرب جذب شده بر سطوح خاک، احتمالاً در خاک آهکی نسبت به خاک غیرآهکی بیشتر است. زیرا در خاک غیرآهکی، سرب پیوند ضعیف‌تری با سطح خاک دارد و برای گیاهان زیست‌فراهم‌تر است. به بیان دیگر در خاک‌های آهکی، چون مکان‌های تبادل‌پذیر سرب بر روی کربنات کلسیم با بار منفی زیاد، فعال‌تر هستند، بنابراین انرژی پیوند بیشتری نیز دارند. همچنین به‌علت زیاد بودن مکان‌های تبادل‌پذیر در کربنات، فقط درصد اندکی از کل مکان‌های جذبی توسط سرب اشغال شده است (۷). مطالعات رگرسیونی چندمتغیره گام به گام نشان داد که رس بیشترین تاثیر را بر α_i داشت (جدول ۴). واجذب سرب در غلظت‌های پایین کم بود، که می‌تواند به‌علت جذب ویژه سرب توسط کانی‌های رسی، بویژه کاتولینایت باشد. همچنین شعاع یونی زیاد و شعاع هیدراته کم سرب نیز در جذب برگشت‌ناپذیر آن موثر است (۲۳).

۵۰ درصد سرب جذب شده رسید.

خاک‌های مورد مطالعه رفتارهای متفاوت جذب سرب مشاهده شد. در خاک‌های مورد مطالعه، میزان کربنات کلسیم نقش بسیار مهمی در جذب سرب داشت که می‌تواند به علت سطح فعال کربنات‌ها و همچنین مقدار زیاد آن باشد. واجذب اندک سرب جذب شده توسط خاک‌ها نشان داد که سرب پیوندهای قوی و برگشت‌ناپذیری در خاک تشکیل داده و به رفتار پسماندی این خاک‌ها دلالت داشت. ویژگی-هایی مانند کربنات کلسیم فعال، درصد رس، CEC و کربن آلی، نقش مؤثری در مقدار جذب سرب داشتند.

نتیجه‌گیری

داده‌های جذب و واجذب می‌توانند جهت برآورد اثرات محیطی فلزات از منابع انسان‌پدید مانند استفاده مستمر کشاورزان از کودهای حاوی فلزات در زمین‌های کشاورزی بکار روند. پارامترهای جذب و واجذب سرب همبستگی معنی‌داری با ویژگی‌های خاک‌ها بویژه کربنات کلسیم فعال نشان داد. برای پارامترهای مدل فروندلیچ مدل-های رگرسیونی معنی‌داری به‌دست آمد. برای زیرگروه‌های مختلف

منابع

- Allison L. E., and Modie C. D. 1962. Carbonates. part 2. Am. Soc. Agron. J. Madison. WI. 1379 pp.
- Anderson P. R., and Christensen T. H. 1988. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. Soil Sci. 39: 15- 22.
- Appel C., and Ma L. 2002. Concentration pH and surface charge effect on cadmium and lead sorption in three tropical soils. J. Environ. Qual. 31: 581-589.
- Biscaye P. E. 1965. Mineralogy and sedimentation of recent deep sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. Geology. Soc. Am. Bulletin. 76: 803-832.
- Busineli M., Casciari F., Busineli D. and Gigliotti G. 2003. Mechanism of Pb sorption and desorption at some clays and geothite water interface. Agron. J. 23: 219-225.
- Drouineau G. 1942. Dosage rapide du calcaire active du sol; nouvelles donnees sur la separation et la nature des fractions calcaires. Ann. Agron. 12: 441-450.
- Elkhatib E. A., Elshabingand G. M. and Balba A. M. 1991. Lead sorption in calcareous soils. Environ. Pollut. 69: 269-276.
- Elrashidi M. A., and O'Connor G. A. 1982. Influence of solution composition on sorption of Zn by soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. J. 46: 1153-1158.
- Gee G. H., and Bauder J. W. 1986. Particle size analysis. In: A. Klute, ed, Methods of soil Analysis. Part 2: Physical properties. SSSA. Madison. WI.
- Griffin R. A., and Shimp N. F. 1976. Effect of pH on exchange adsorption or precipitation of lead from landfill leachates by clay minerals. Environ. Sci. Technol. 10: 1256-1261.
- Harter R. D. 1991. Micro nutrients in soils. Micro nutrients in agriculture. Soil Sci. Wisconsin: P: 59-87.
- Harter R. D., and Naidu R. 2001. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace metal sorption by soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. J. 65: 597-612.
- Kabata-Pendias A., and Pendias H. 1992. Trace elements in soils and plants. 2nd ed. CRC Press. Boca Raton. FL.
- Kunze G. W. 1965. Pretreatment for mineralogical analysis. In C. A. Black (ed.) method of soil Analysis. Am. Soc. Agron. Madison. Wis. Agron. J. 9: 210-221.
- Lair G. J., Gerzabek, M. H., Haberhaner, G., Jakusch, M., and Kirchmann, H. 2006. Response of the sorption behavior of Cu, Zn and Cd to different soil management. J. Plant Nutr. Soil Sci. 169: 60- 68.
- Lindsay W. L. 1979. Chemical equilibria in soils. John Wiley and Sons. New York.
- Martinez-Villegas N., Flores-Veles L. and Dominguez O. 2004. Sorption of lead in soil as a function of pH, as study case in Mexico. Chemosphere. 57: 1537-1542.
- McBride M.B. 1980. Chemisorption of Cd on calcite surfaces soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. J. 44: 26-28.
- McBride M.M. 1994. Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press. New York.
- McLean J.E., and Bledsoe B.E. 1992. Behavior of Metals in Soils. Ground Water Issue. U.S. EPA. EPA/540/S-92/018.
- Miner G.S., Gutierrez R., and King L.D. 1997. Soil factors affecting plant concentration of Cu, Zn and Cd on sludge amended soils. J. Environ. Qual. 26: 989-994.
- Miretzky P., Munoz C., and Carrillo-Chavez A. 2007. A sandy loam soil as natural control for Pb contamination. Environ. Chem. Lett. 5: 131-136.
- Moreno A.M., Quintana J.R., Perez L., and Parra J.G. 2005. Factors influencing lead sorption-desorption at variable added metal concentrations in Rhodoxeralfs. Chemosphere. 64: 758-763.
- Nelson R.E., and Sommers L.E. 1982. Total carbon. Organic carbon and organic matter. In A. L. Page et al. (ed) Methods of soil analysis. Part2. 2nd. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI. P: 539-579.

- 25- Renella G., Adamo P., Bianco M.R., Landi L., Violante P., and Nannipieri P. 2004. Availability and speciation of cadmium added to a calcareous soil under various managements. *Eur. J. Soil Sci.* 55: 123-133.
- 26- Rhoades J.D. 1982. Cation exchange capacity. In: A.L. Page, R.H. Miller, and D.R. Keeney (eds.) *Methods of soil analysis. Part 2.* Agron. Monogr. 9, Am. Soc. Agron., Madison, WI. p. 149-157.
- 27- Santillan-Medrano J., and Jurinak J.J. 1975. The chemistry of lead and cadmium in soil: solid phase formation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39: 851-856.
- 28- Serano S., Martinez C.E., McBride M., and Hendershot W. 2000. Sorption of free lead by pedogenic oxides ferri hydrate and leaf compost. *Soil Sci. Soc. Am. Proc. J.* 64: 595-599.
- 29- Shaheen S.M. 2009. Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. *Geoderma.* 153: 61-68.
- 30- Soldatini G.F., Riffaldi R. and Minzi R.L. 1976. Adsorption of Pb by soil. *Water Air. Soil Pollut.* 22: 110-180.
- 31- Tiller K.G. 1989. Heavy metals in soils and their environmental significance. *Adv. Soil Sci.* 9: 113-142.
- 32- Wan Zuhairi W.Y. 2000. An investigation of natural attenuation characteristic of natural clay soils from south Wales and their potential use as engineered clay liner. Thesis Doctor of Philosophy. Cardiff University.
- 33- Wu Z., Gu Z., Wang X., Evans L., and Guo H. 2003. Effects of organic acids on adsorption of lead on to montmorillonite, geotite and humic acid. *Environ. Pollut.* 121: 469-475.
- 34- Yuan G., and Lavkulich L.M. 1997. Sorption behavior of Cu, Zn and Cd in response to simulated changes in soil properties. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 28: 571-587.
- 35- Zi-gang L., Chuan-zhou B., and Xiao-lei J. 2007. Characteristic of Cd sorption in the copper tailings wasteland soil by amended dissolved organic matter from fresh manure and manure compost. *Afr. J. Biotechnol.* 6 (3): 227-234.

Archive of SID

Sorption and Desorption of Lead in some Calcareous Soils of Western Azerbaijan Province

B. Rajabi¹ - H. Khodaverdiloo^{2*} - A. Samadi³ - M.H. Rasouli Sadaghiani⁴

Received: 29-9-2010

Accepted: 23-7-2011

Abstract

The availability of heavy metals in the soil is related to their partitioning between solution and solid phases and expressed by sorption isotherm. Twenty surface soil samples (0-30 cm) belonging to five soil subgroups were taken from agricultural regions of Western Azerbaijan province. The sorption isotherms of Pb were determined by equilibrating the soil with solutions containing 0, 100, 300, 500, 700, 900, 1100 and 1300 mg Pb L⁻¹ from Pb-nitrate source in 0.01 M NaNO₃ as background electrolyte. Illite was the dominant clay mineral in Typic Calcixerepts (TC), Typic Haploxerepts (TH) and Typic Endoaquepts (TE) whereas in Vertic Calcixerepts (VC) and Vertic Endoaquepts (VE) the clay mineralogy was dominated by smectite. Active and equivalent calcium carbonate and clay contents ranged from 4.3 to 7.8%, 6.2 to 16% and 31 to 45%, respectively. The linear, Langmuir and Freundlich isotherm equations were fitted to the experimental data of Pb sorption and desorption. Both the Freundlich ($0.98 < R^2 < 0.70$) and linear ($0.94 < R^2 < 0.51$) approaches described the Pb sorption and desorption data well, and the Langmuir model ($0.99 < R^2 < 0.71$) was well fitted to some of the soils, mostly, those soils with low CCE content. A significant positive correlation was found between CCE and the Langmuir adsorption maxima (b) ($r = 0.84, P \leq 0.01$) and also the Freundlich constant a ($r = 0.78, P \leq 0.001$). The soil partition coefficient (K_{SD}) showed a positive correlation ($r = 0.55, P \leq 0.05$) with ACCE. Stepwise regression showed that 62% of variation in lead sorption was accounted for CCE content. However, the relatively high pH (7.0 to 8.0) of the experimental soils and a presence of relatively high values of free and active carbonate in the soils along with the large sorption capacity of these soils suggest the possibility of solid phase precipitation as PbCO₃. A strong and irreversible binding of Pb in the soils were recorded. Results showed that the CCE and clay contents were of more importance in controlling the sorption of Pb in the studied soils.

Keywords: Sorption, Clay, Bioavailability, Lead, Calcium carbonate, Desorption

1,2,3,4- MSc Student, Assistant Professor, Associate Professor and Assistant Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Urmia University, Respectively

(*-Corresponding Author Email: h.khodaverdiloo@urmia.ac.ir)