



جذب و نگهداشت منگنز، آهن، روی و مس در چند خاک غیراسیدی و اسیدی

بهناز دره‌قایدی^۱، * میرحسن رسولی‌صدقیانی^۲ و حبیب خداوردیلو^۲

^۱دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی علوم خاک، دانشگاه ارومیه،

^۲عضو هیأت علمی گروه مهندسی علوم خاک، دانشگاه ارومیه

تاریخ دریافت: ۹۰/۵/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۹۱/۲/۴

چکیده

واکنش فلزات سنگین با خاک در تعیین سرنوشت آن‌ها در محیط دارای اهمیت می‌باشد. برای بررسی مقادیر جذب و واجذبی عناصر غذایی کم‌مصرف شامل منگنز، آهن، روی و مس چهار خاک غیراسیدی و چهار خاک اسیدی به ترتیب از استان‌های آذربایجان غربی و گیلان نمونه برداری شدند. هم‌دماهای جذب عناصر تعیین و پارامترهای جذب عناصر یاد شده به دو مدل فروندلیچ و لانگمویر برازش داده شدند. نتایج نشان داد که معادله فروندلیچ ($R^2 > 0/88$) در مقایسه با معادله لانگمویر ($R^2 = 0/28 - 0/90$) به خوبی برای توصیف خصوصیات جذب در خاک اسیدی و غیراسیدی برای عناصر کم‌مصرف به داده‌های جذب برازش یافت. مقادیر پارامترهای معادله‌های جذب برای همه عناصر در خاک‌های غیراسیدی نسبت به خاک‌های اسیدی بیش‌تر بود، که بیانگر ظرفیت جذب بالای عناصر در خاک‌های غیراسیدی می‌باشد. رفتار جذب فلزات مورد مطالعه در خاک‌ها متفاوت بود، در خاک‌های غیراسیدی و اسیدی بیش‌ترین ظرفیت جذب مربوط به آهن و کم‌ترین ظرفیت جذب در خاک‌های اسیدی برای روی و در خاک‌های غیراسیدی برای منگنز مشاهده شد. متوسط درصد نامتحرک‌سازی فلزات مورد مطالعه در خاک‌های اسیدی در مورد عناصر منگنز، آهن، روی و مس به ترتیب ۱۱/۶، ۱۱/۷ و ۶/۶ درصد نسبت به خاک‌های غیراسیدی کم‌تر بود. درصد نامتحرک‌سازی هر کدام از فلزات در خاک‌های مختلف متفاوت بود، برای آهن و منگنز کم‌ترین درصد نامتحرک‌سازی در خاک ۵ ($pH=7/4$) و بیش‌ترین درصد نامتحرک‌سازی آهن و منگنز به ترتیب در خاک‌های ۳ ($pH=7/9$) و ۴ ($pH=7/5$) مشاهده شد. در مورد مس و روی کم‌ترین درصد نامتحرک‌سازی در خاک ۸ ($pH=6/5$) و بیش‌ترین

* مسئول مکاتبه: m.rsadaghiani@urmia.ac.ir

درصد نامتحرک سازی به ترتیب در خاک های ۴ ($pH=7/5$) و ۱ ($pH=7/8$) مشاهده شد. چنین استنباط می شود که ظرفیت بالای جذب عناصر در خاک های مطالعه شده به ویژه در خاک های آهکی از نقطه نظر اکولوژیکی می تواند در کاهش سمیت آن ها مؤثر باشد.

واژه های کلیدی: آهن، جذب، روی، مس، منگنز، نامتحرک سازی

مقدمه

عناصر غذایی کم مصرف به طور عمده در گروه فلزات سنگین قرار دارند. برخی از این عناصر از جمله آهن، روی، مس و منگنز برای رشد و نمو گیاهان ضروری می باشند، ولی گیاهان در مقادیر کمتری به آن ها نیاز دارند. در منحنی های پاسخ گیاه به غلظت عناصر در خاک، مرز کمبود و سمیت این عناصر بسیار نزدیک بوده و باید در افزودن کودهای شامل این عناصر جانب احتیاط رعایت شود. غلظت عناصر یاد شده در فاز محلول و جامد خاک تحت تأثیر عوامل مختلفی است. جذب و واجدگی فلزات سنگین در خاک هایی با ویژگی های مختلف با شدتی متفاوت انجام می گیرد و می تواند به عنوان شاخصی برای ارزیابی کمبود و سمیت آن ها به کار رود (ملکوتی و همایی، ۲۰۰۴). فراهمی فلزات در خاک وابسته به نحوه تقسیم بندی فلز بین فاز جامد و محلول خاک دارد و این تقسیم بندی به خصوصیات خاک از جمله pH ، کانی های رس، مواد آلی، بافت خاک و اکسیدهای آهن و منگنز بستگی دارد (ریورتز و همکاران، ۱۹۹۸a؛ ریورتز و همکاران، ۱۹۹۸b). تقسیم بندی فلزات در خاک بین فاز جامد و محلول به وسیله ایزوترم های جذب کمی می گردند. بیش تر فرآیندهای شیمیایی بر رفتار و فراهمی فلز در خاک و جذب آن از محلول خاک به فاز جامد مؤثر می باشند. جذب فلزات به وسیله فاز جامد خاک و مکانیسم های مختلفی که شامل جذب سطحی (تبادل یون و جذب ویژه) در سطوح کانی های فعال، توزیع در ساختمان کانی ها و رسوب به صورت کربنات و هیدروکسید می باشد کنترل می شوند (رد و کلین، ۱۹۹۴). فلزات سنگین از طریق دو مکانیسم جذب می شوند: (۱) جذب اختصاصی، که شامل واکنش های برگشت پذیر کمپلکس های درون کره ای است و (۲) جذب غیر اختصاصی که شامل کمپلکس های برون کره ای به نسبت ضعیف و غیرانتخابی است (اسپوسیتو، ۱۹۸۴). زیست فراهمی یون های فلزات سنگین در خاک توسط پدیده جذب کنترل می گردد که در سطح مشترک محلول خاک و کلوئیدهای خاک رخ می دهد (اسویفت و مک لارن، ۱۹۹۱).

فهم طبیعت و چگونگی پدیده جذب و واجذب، به‌عنوان نیاز اولیه تفسیر و پیش‌گویی رفتار شیمیایی فلزات در خاک‌ها در شرایط مختلف مطرح است. ایزوترم‌های جذب به‌طور وسیع برای ارزیابی طبیعت پدیده نگهداری عناصر در خاک به‌کار می‌روند. این ایزوترم‌ها نمایش تجربی از نگهداری و رهاسازی یون‌ها را فراهم نموده و برای تعیین ظرفیت جذب استفاده می‌شوند (هارتر، ۱۹۹۱). مطالعات زیادی در مورد ایزوترم‌های جذب عناصر کم‌مصرف توسط خاک انجام گرفته است (مک‌کنیز، ۱۹۶۷؛ الرشیدی و اکتر، ۱۹۸۲a؛ مک‌لارن و همکاران، ۱۹۸۳؛ مک‌لارن و همکاران، ۱۹۸۶). جذب سطحی^۱ به‌عنوان تجمع یون‌ها در فصل مشترک بین یک فاز جامد و یک فاز مایع تعریف می‌شود. جذب سطحی متفاوت از رسوب^۲ است، زیرا در جذب سطحی فلز، فاز سه‌بعدی جدیدی تشکیل نمی‌گردد، بلکه به سطوح ذرات موجود خاک می‌پیوندد. ماتریکس خاک معمولاً دارای مواد آلی، کانی‌های رسی، اکسید و هیدروکسیدهای آهن و منگنز، کربنات‌ها و آلومینوسیلیکات‌های بی‌شکل^۳ است. دیاتا و کوسیاکوفسکی (۱۹۹۸) با مطالعه جذب سطحی روی در خاک‌های اسیدی و غیراسیدی نشان دادند که بافت‌های لوم (غیراسیدی)، لوم سیلتی (اسیدی) دارای مقادیر بالایی از حداکثر جذب، ثابت انرژی پیوند و ظرفیت بافری بودند که از نقطه‌نظر اکولوژیکی به‌منظور کاهش اثرات سمیت روی دارای اهمیت می‌باشند. همچنین سینگ و همکاران (۲۰۰۶) با بررسی جذب و نگهداشت روی در خاک در نیوزلند بیان نمود که جذب روی در خاک وابسته به خصوصیات خاک می‌باشد. جلالی و محرمی (۲۰۰۷) با بررسی جذب سطحی عناصر میکرو در خاک‌های غرب ایران نشان دادند که بیش‌تر ایزوترم‌های جذبی این عناصر به‌خوبی با معادله لانگمویر توصیف می‌گردد و خاک‌های مورد مطالعه ظرفیت بالایی برای جذب مس در مقایسه با سایر عناصر نشان دادند. نتایج این محققان نشان داد مس، روی و نیکل با شدت بالا و منگنز و کادمیم با نیروی کم‌تری به سطوح خاک جذب گردیدند. مطالعاتی در مورد ویژگی‌های جذبی کانی‌های رسی، به‌ویژه مونت‌موریلونایت و کائولینایت و اکسیدهای آهن و منگنز انجام شده است. جن (۱۹۶۸) نتیجه‌گیری کرد که سطوح اکسیدهای آهن و منگنز، در جذب و کنترل تحرک فلزات در خاک‌ها نقش مهمی دارند. در خاک‌های مناطق خشک، کانی‌های کربناتی ممکن است به‌دلیل داشتن سطوح جذب موجب نامتحرک شدن فلزات گردند. کوولو و همکاران

-
- 1- Adsorption
 - 2- Precipitation
 - 3- Amorphous

(۲۰۰۷) بیان کردند که ظرفیت جذب عناصر سنگین (روی، مس، کادمیم، نیکل و سرب) در خاک‌های اسیدی همبستگی مثبتی با مواد آلی هوموسی شده و مقادیر کاتولینیت و اکسیدهای آهن نشان داد. هدف از این مطالعه بررسی جذب و نامتحرک‌سازی عناصر آهن، منگنز، روی و مس در چند خاک غیراسیدی و اسیدی و مقایسه ظرفیت جذب فلزات مختلف در این خاک‌ها می‌باشد.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه تعداد ۸ نمونه خاک سطحی (۳۰-۰ سانتی‌متری) از خاک‌های استان آذربایجان غربی و گیلان تهیه شد. نمونه‌ها پس از خشک شدن در هوا از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌ها مانند بافت خاک به روش هیدرومتری، pH در عصاره گل اشباع (پیچ و همکاران، ۱۹۸۲) و کربن آلی به روش واکلی-بلک، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش تیتراسیون، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش استات سدیم نرمال و مقدار زیست فراهم عناصر کم‌مصرف با روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شدند (پیچ و همکاران، ۱۹۸۲؛ اسپارکس، ۱۹۹۶). جدول ۱ برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های اسیدی و غیراسیدی را نشان می‌دهد. پس از به‌دست آوردن زمان لازم برای تعادل در خاک‌ها و تنظیم pH نمونه‌های سوسپانسیون خاک جذب و واجذبی فلزات اندازه‌گیری شدند (آماچر و همکاران، ۱۹۸۶). غلظت عناصر با توجه به حدود غلظت مجاز آن‌ها در خاک و حد بحرانی گیاه انتخاب گردید، به گونه‌ای که دامنه‌ای از غلظت صفر تا چندین برابر غلظت مجاز را بپوشاند.

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های غیراسیدی و اسیدی.

Fe	Mn	بافت	OM	Clay	CCE	pH	CEC (cmolc/kg)	شماره خاک
			(درصد)					
۷/۴۳	۴/۷۰	CL	۱/۴۲	۳۳	۲۶/۲	۷/۸	۲۸	۱
۳/۴۰	۶/۶۰	SL	۰/۹۷	۱۸	۶/۹	۷/۴	۲۳	۲ خاک‌های
۵/۵۵	۷/۹۹	C	۲/۹۴	۵۵	۱۶/۵	۷/۹	۳۴	۳ غیراسیدی
۵/۷۰	۷/۳۰	SCL	۱/۸۵	۲۳	۸/۶	۷/۵	۲۷	۴
۷۰/۸۲	۱۵/۴۷	LS	۲/۷۳	۷/۵۰	۴/۱	۶/۴	۲۰/۷۷	۵
۱۵۵/۹۴	۱۲/۸۷	L	۲/۶۱	۳۲/۵۰	۲/۵	۶/۱	۲۶/۹۲	۶ خاک‌های
۴۴/۸۲	۱۲/۴۸	SL	۱/۳۶	۲۰	۴/۷	۶/۱	۱۶/۱۲	۷ اسیدی
۱۶۷/۲۹	۹/۷۲	SCL	۲/۵۰	۳۷/۵	۲/۵	۶/۵	۲۵/۴۲	۸

C: رس، L: لوم، CCE: کربنات کلسیم معادل، CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی و OM: مواد آلی.

برای تهیه هم‌دماهای جذب و واجذبی عناصر، یک‌سری محلول عناصر به‌گونه‌ای تهیه شدند که افزودن ۲۵ میلی‌لیتر از آن‌ها به ۲/۵ گرم خاک، غلظت‌های مورد نظر از هر یک از عناصر را فراهم نمود. این غلظت‌ها برای آهن صفر، ۱۰، ۱۰۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰۰، ۵۰۰۰۰، ۱۰۰۰۰۰ و ۳۷۵۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک، برای روی صفر، ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰، ۲۵۰۰ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک، در مورد منگنز صفر، ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک و برای مس صفر، ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰، ۲۵۰۰ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بودند. به این منظور محلول‌هایی با غلظت‌های مورد نظر از روی، مس، آهن و منگنز به شکل نمک سولفات در محلول زمینه کلریدکلسیم (CaCl_2) ۰/۰۱ مولار تهیه شدند. سپس ۲/۵ گرم خاک خشک وزن شده و در لوله‌های سانتریفوژ درب‌دار پلی‌اتیلنی ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. به هر کدام از نمونه‌ها ۲۵ میلی‌لیتر از محلول‌هایی با غلظت یاد شده از عناصر افزوده شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در تکان‌دهنده به هم زده شدند. تکان دادن سوسپانسیون خاک-محلول به مدت ۲۴ ساعت برای رسیدن به تعادل کافی در نظر گرفته می‌شود (اندرسون و کریستنسن، ۱۹۸۸؛ کولو و همکاران، ۲۰۰۷؛ مورنو و همکاران؛ ۲۰۰۵). سپس لوله‌ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شده و مایع رویی با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف گردید. پس از به هم زدن نمونه‌ها غلظت عناصر با دستگاه جذب اتمی (Shimadzu 6300 AA) اندازه‌گیری شدند. خاک باقی‌مانده در لوله‌ها برای آزمایش واجذبی نگهداری شد. برای اندازه‌گیری هم‌دمای واجذبی عناصر جذب شده توسط خاک، به هر کدام از نمونه خاک‌های باقی‌مانده از آزمایش جذب، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول زمینه کلریدکلسیم ۰/۰۱ مولار (بدون عناصر) افزوده شد. غلظت عناصر واجذب شده در نمونه‌ها پس از تکان دادن و سانتریفوژ شدن به روش یاد شده برای آزمایش جذب با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

از شکل خطی معادله‌های فروندلیچ و لنگمویر برای کمی کردن جذب و واجذب فلزات در خاک استفاده شد (فاست و آلی، ۱۹۸۷). بیان ریاضی این معادله‌ها به ترتیب عبارتند از:

$$\text{Log} \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \text{Log} c + \text{Log} a \quad (1)$$

که در آن، $\frac{x}{m}$: مقدار ماده جذب‌شونده در واحد وزن جذب‌کننده (میکروگرم در گرم خاک)؛ c: غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده (میکروگرم در لیتر)؛ a و n: دو ثابت تجربی می‌باشند که مقادیر آن به ویژگی‌های خاک بستگی دارد.

$$\frac{c}{x} = \frac{1}{k_1} + \frac{c}{b} \quad (2)$$

که در آن، k_1 : ثابت مربوط به انرژی پیوند یا قدرت جذب؛ b : حداکثر مقدار ماده جذب شده (میلی گرم در کیلوگرم خاک) می‌باشند.

مقایسه پارامترهای معادله‌های ایزوترم‌های جذب برای هر خاک از طریق آزمون t جفتی با استفاده از نرم‌افزار StatView انجام شد. مقادیر درصد نامتحرک‌سازی فلز با معادله زیر (هولفورد، ۱۹۸۲) محاسبه شد:

$$\frac{\text{مقدار واجذب} - \text{غلظت فلز جذب شده}}{\text{غلظت فلز جذب شده}} \times 100 \quad (3)$$

نتایج و بحث

پارامترهای معادلات جذب فلزات و منحنی‌های جذب: مقادیر پارامتر a ، ضریب تجربی معادله فروندلیچ، پارامتر مناسبی برای مقایسه تمایل جذب عناصر در خاک‌ها است (الرشیدی و اکتر، ۱۹۸۲b). این پارامتر در مورد همه عناصر مورد مطالعه در خاک‌های غیراسیدی نسبت به خاک‌های اسیدی بیش‌تر بود. مقادیر این پارامتر در خاک‌های غیراسیدی برای منگنز، آهن، روی و مس به‌طور متوسط به‌ترتیب ۲۰۳/۱۲، ۴۳۸/۲، ۴۹۶/۵ و ۳۵۲۱/۴ و در خاک‌های اسیدی به‌ترتیب ۱۸/۱، ۹۱/۹، ۱۰۷/۹ و ۴۵۶ به‌دست آمد (جدول ۲). مقادیر بالاتر a بیانگر ظرفیت بیش‌تر برای جذب فلز می‌باشد (عثمان و همکاران، ۲۰۰۲)، بنابراین براساس این نتایج می‌توان گفت ظرفیت جذب فلزات سنگین مورد مطالعه در خاک‌های غیراسیدی نسبت به خاک‌های اسیدی بیش‌تر بود، عناصر کم‌مصرف در pH های اسیدی بیش‌تر به‌صورت محلول وجود دارند و کم‌تر در خاک جذب می‌شوند آهن و منگنز در pH های اسیدی به شکل احیا و متحرک دیده می‌شوند، در حالی‌که در pH های قلیایی به شکل اکسید و پایدار یافت می‌شوند. مس در خاک‌های اسیدی با مواد آلی بالا و پیوند با این مواد، کم‌تر در خاک جذب می‌شود. روی نیز به‌علت رقابت کاتیونی در pH های اسیدی به‌صورت محلول است و کم‌تر جذب می‌شود (ملکوتی و همایی، ۲۰۰۴). بروان و همکاران (۱۹۹۷) نیز گزارش کردند که تحرک بیش‌تر فلزات سنگین با افزایش pH خاک کاهش می‌یابد. کم‌ترین مقدار ظرفیت جذب در بین خاک‌های غیراسیدی برای همه عناصر مربوط به خاک ۲ بود که احتمالاً به‌دلیل مقادیر رس و CEC کم‌تر نسبت به سایر خاک‌های غیراسیدی بود، اندرسون و همکاران (۲۰۰۲) بیان کردند که خاک‌های غیراسیدی به‌علت مقادیر بالاتر

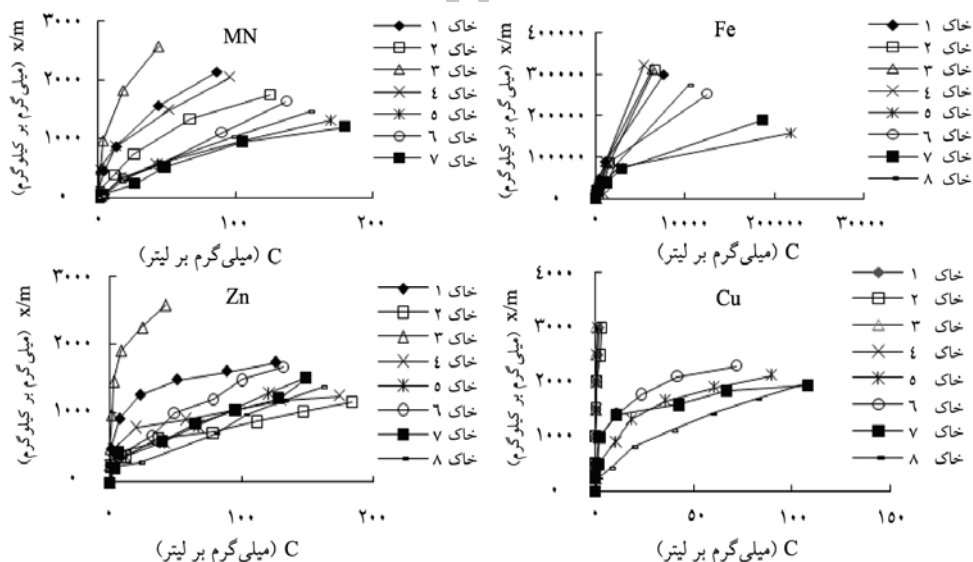
CEC و pH ظرفیت بیش‌تری برای جذب فلزات دارند. همچنین سینگ و همکاران (۲۰۰۶) با بررسی جذب روی در خاک‌های مختلف بیان نمودند که در خاک‌های با رس و CEC بیش‌تر جذب روی بیش‌تر است. بیش‌ترین مقدار پارامتر a در مورد همه عناصر در خاک ۳ مشاهده شد که احتمالاً بالا بودن رس، CEC و اکسیدهای آهن و منگنز در آن خاک در این پدیده بی‌تأثیر نبود. کم‌ترین ظرفیت جذب آهن و منگنز در خاک ۵ مشاهده شد که این خاک دارای حداقل درصد رس در بین خاک‌های مطالعه شده بود. کوولو و همکاران (۲۰۰۷) نیز در پژوهش مشابهی گزارش کردند که بیش‌ترین جذب فلزات سنگین در خاک‌هایی با مقادیر بالای رس، مواد آلی و اکسیدهای آهن و منگنز بود.

ایزوترم جذب فروندلیچ یک توصیف تجربی بوده و انتظار نمی‌رود که در تمام شرایط ضرایب آن با خصوصیات خاک ارتباط داشته باشند. مقادیر پارامتر n ، ضریب تجربی معادله فروندلیچ برای همه عناصر به‌جز مس در خاک‌های غیراسیدی بیش‌تر از خاک‌های اسیدی بود. با این‌حال مقدار n برای مس در خاک‌های اسیدی بالاتر بود که ممکن است به‌علت وجود مواد آلی بالا در خاک‌های اسیدی و تشکیل کمپلکس مس- مواد آلی باشد. مقادیر این پارامتر در خاک‌های غیراسیدی برای منگنز، آهن، روی و مس به‌طور متوسط به‌ترتیب ۲/۵، ۱/۳، ۱/۹ و ۳/۹ و در خاک‌های اسیدی به‌ترتیب ۱/۲، ۱/۲، ۲/۹ و ۱/۹۷ به‌دست آمد (جدول ۲). گزارش‌ها نشان داده که مواد آلی ممکن است مس را نسبت به سایر فلزات بیش‌تر جذب کنند (استوبل، ۲۰۰۱). با توجه به نتایج به‌دست آمده مقادیر پارامترهای معادله‌ها برای همه عناصر در خاک‌های غیراسیدی نسبت به خاک‌های اسیدی بیش‌تر بوده که بیانگر ظرفیت بالای خاک‌های غیراسیدی در جذب عناصر می‌باشد. عناصر کم‌مصرف در pH های پایین به‌صورت محلول وجود دارد و کم‌تر در خاک جذب می‌شوند (ملکوتی و همایی، ۲۰۰۴).

نتایج نشان داد در خاک‌های اسیدی و غیراسیدی معادله فروندلیچ بهتر ($P < 0.01$) از معادله لنگمویر خصوصیات جذب عناصر سنگین مورد مطالعه را توصیف نمود (جدول ۲). مارتینز و همکاران (۲۰۰۴) مشاهده کردند که در خاک‌های با pH بالای ۵، معادله فروندلیچ توصیف مناسبی از پدیده جذب عنصر سنگین سرب داشته است. مفتون و همکاران (۲۰۰۰) با بررسی جذب روی در خاک‌های استان فارس بیان نمودند که شکل خطی معادله فروندلیچ برای توصیف جذب در این خاک‌ها مناسب‌تر بوده است.

منحنی‌های جذب در خاک‌های اسیدی و غیراسیدی در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود جذب عناصر با افزایش غلظت عناصر افزایش یافته است. شیب منحنی‌ها در خاک‌های غیراسیدی نسبت به خاک‌های اسیدی بیش‌تر بود که بیانگر ظرفیت بافری بالاتر خاک‌های

غیراسیدی برای عناصر مورد مطالعه بود. به هر حال در خاک‌های غیراسیدی به دلیل مقادیر بالای رس، CCE و CEC (جدول ۱) مکان‌های جذب بیشتری برای عناصر وجود داشته است. اختلاف در جذب فلزات در خاک‌های اسیدی و غیراسیدی نشان می‌دهد که خصوصیات خاک اثر مهمی بر جذب داشت، از جمله اکسیدهای آهن و منگنز آبدار موجود در رس‌ها غلظت فلزات را در محلول خاک از طریق رسوب، جذب سطحی و تبادل کاتیونی کاهش می‌دهد (مورنو و همکاران، ۲۰۰۵). اسپنگ و همکاران (۲۰۰۶) نتایج مشابهی در مورد روی گزارش کردند و بیان نمودند که اختلاف در جذب ناشی از اختلاف CEC بین خاک‌هاست که به مقدار رس و کربن آلی و اکسیدهای آهن و منگنز مربوط می‌شود. کین و همکاران (۲۰۰۴) در نتایج مشابهی گزارش کردند که جذب Cu، Cd و Pb در خاک‌های غیراسیدی نسبت به خاک‌های اسیدی بالاتر بود. همچنین اندرسون (۲۰۰۲) بیان کرد که خاک‌های غیراسیدی به علت مقادیر بالاتر مواد آلی و CEC و pH ظرفیت بیشتری برای جذب فلزات دارند. در خاک ۳ منحنی جذب منگنز و روی و در هر ۴ خاک غیراسیدی در مورد مس و آهن منحنی جذب عمودی بوده است (شکل ۱). بیان شده است که جذب اختصاصی وابسته به سطوح کلئیدی خاک از جمله مواد آلی، اکسیدهای آهن و منگنز می‌باشند (مکلارن و کرافورد، ۱۹۷۳).



شکل ۱- منحنی‌های جذب فلزات در خاک‌های اسیدی و غیراسیدی

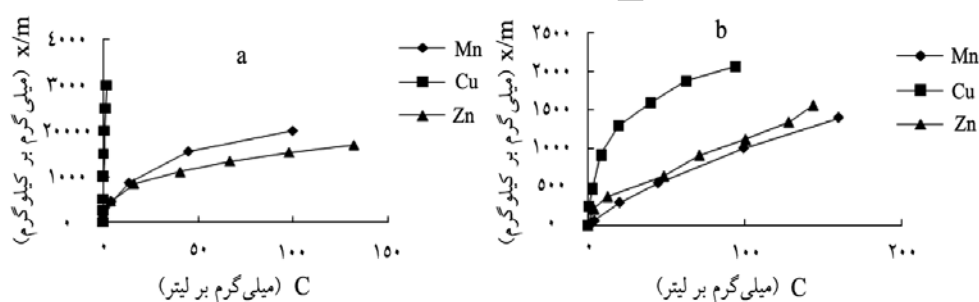
C: غلظت تعادلی فلز و x/m: مقدار جذب شده فلز.

جدول ۲- مقادیر پارامترهای جذب عناصر مربوط به معادله فرودنیج در خاک‌های مورد مطالعه.

شماره خاک	مس			آهن			منگنز			
	R ^۲	n	a	R ^۲	n	a	R ^۲	n	a	
۱	۰/۹۸ ^{۰۰۰}	۳/۲۱	۴۳۷/۶	۰/۸۸ ^{۰۰۰}	۱/۸۹	۲۲۷۵/۱	۰/۹۰ ^{۰۰۰}	۱/۳۱	۵۸۰/۸	۱۶۶۷
۲	۰/۹۶ ^{۰۰۰}	۳/۳۸	۲۱۷/۷	۰/۹۲ ^{۰۰۰}	۱/۶۱	۱۷۸۷/۴	۰/۹۶ ^{۰۰۰}	۱/۱۴	۱۴۶/۷	۸۸۳
۳	۰/۹۷ ^{۰۰۰}	۲/۷۱	۷۶۰/۳	۰/۹۵ ^{۰۰۰}	۱/۳۱	۷۴۹۸/۹	۰/۹۷ ^{۰۰۰}	۳/۵	۷۹۰/۶	۲۹۴/۶
۴	۰/۹۵ ^{۰۰۰}	۶/۳۷	۵۸۰/۷	۰/۹۷ ^{۰۰۰}	۲/۱۴	۲۵۲۹/۳	۰/۹۸ ^{۰۰۰}	۱/۱۱	۳۳۴/۹	۲۶۲/۹
۵	۰/۹۸ ^{۰۰۰}	۱/۹۱	۹۸/۴	۰/۹۹ ^{۰۰۰}	۲/۶۴	۴۶۳/۵	۰/۹۳ ^{۰۰۰}	۱/۱۱	۳۹/۳	۱۶۳
۶	۰/۹۹ ^{۰۰۰}	۱/۷۸	۱۰۷/۹	۰/۹۹ ^{۰۰۰}	۳/۰۶	۶۲۷/۱	۰/۹۵ ^{۰۰۰}	۱/۲۵	۱۷۶/۲	۱۷/۶
۷	۰/۹۴ ^{۰۰۰}	۲/۲۷	۱۴۲/۶	۰/۹۲ ^{۰۰۰}	۳/۴۳	۵۵۴/۶	۰/۹۵ ^{۰۰۰}	۱/۰۹	۵۴/۳	۲۲/۱
۸	۰/۹۰ ^{۰۰}	۱/۹۲	۸۲/۸	۰/۹۹ ^{۰۰۰}	۱/۹۸	۱۷۷/۸	۰/۹۸ ^{۰۰۰}	۱/۱۴	۹۷/۷	۱۶/۳

* معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد، ** معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد، *** غیرمعنی‌دار و a و n ضرایب تجربی معادله فرودنیج (معادله ۱).

همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود ظرفیت جذب در هر خاک به نوع فلز بستگی دارد. معمولاً جذب فلزات سنگین توسط کانی‌های رسی شامل جذب ویژه و جذب تبادلی می‌باشد که جذب ویژه در نتیجه بار سطحی و جذب تبادلی به وسیله بار بین لایه‌ای ایجاد می‌شوند (هی، ۲۰۰۱). به علاوه غلظت مواد آلی در خاک ممکن است بر روی جذب فلز مؤثر باشد (آریاس و همکاران، ۲۰۰۲). عناصر مورد مطالعه از نظر شعاع یونی متفاوت از یکدیگر بودند و ترتیب افزایش شعاع یونی به صورت $Mn > Fe > Cu > Zn$ بود. فلز با شعاع یونی کوچک‌تر با سهولت بیشتری در فضای بین لایه‌ای جذب می‌شود (یان و همکاران، ۲۰۰۷). همچنین گزارش شده است که مواد آلی ممکن است مس را نسبت به سایر فلزات با تمایل بیشتری جذب کنند (استوبل، ۲۰۰۱). بنابراین جذب مس نسبت به سایر فلزات بیشتر بود، ترتیب جذب فلزات به صورت $Cu > Zn > Fe > Mn$ به دست آمد. یان و همکاران (۲۰۰۷) بیان نمودند در خاک‌های یکسان جذب مس از کادمیم با شعاع یونی بزرگ‌تر کم‌تر بود.



شکل ۲- منحنی‌های جذب فلزات در خاک‌های غیراسیدی و اسیدی
C: میانگین غلظت تعادلی فلز، X/M: میانگین مقدار جذب شده فلز، a: خاک غیراسیدی و b: خاک اسیدی.

نامتحرک‌سازی فلزات در خاک‌های اسیدی و غیراسیدی: نامتحرک‌سازی عناصر مورد مطالعه در جدول ۳ نشان داده شده است. متوسط درصد نامتحرک‌سازی فلزات مورد مطالعه در خاک‌های اسیدی نسبت به خاک‌های غیراسیدی کم‌تر بود. درصد نامتحرک‌سازی فلزات یکسان در خاک‌های مختلف متفاوت بود که از نظر آماری بین درصد نامتحرک‌سازی منگنز و آهن با pH رابطه معنی‌داری وجود داشت ($P < 0.01$). درصد نامتحرک‌سازی روی با $CEC (P < 0.05)$ و $CCE (P < 0.01)$ رابطه معنی‌داری را نشان داد. بین درصد نامتحرک‌سازی مس با ویژگی‌های خاک ارتباط معنی‌داری مشاهده

بهناز دره‌قایدی و همکاران

نگردید. شان و همکاران (۲۰۰۲) در بررسی نامتحرک‌سازی عناصر کمیاب بیان نمودند که اختلاف در درصد نامتحرک‌سازی یک فلز در خاک‌های مختلف ناشی از CEC می‌باشد.

جدول ۳- میانگین نامتحرک‌سازی عناصر (درصد) در خاک‌های غیراسیدی و اسیدی.

شماره خاک	منگنز	آهن	مس	روی
۱	۹۲/۸۶	۹۷/۲۷	۹۹/۹۶	۹۲/۷۸
۲	۸۸/۸۶	۹۵/۸۴	۹۹/۹۴	۷۲
۳	۹۶/۰۴۳	۹۹/۷۵	۹۹/۹۷	۹۰/۲۰
۴	۹۷/۲۹	۹۷/۰۱	۹۹/۹۵	۷۷/۹۰
۵	۷۷/۶۱	۸۳/۳۴	۹۳/۸۲	۷۲/۱۸
۶	۷۸/۶۰	۸۷/۹۲	۹۸/۰۳	۷۸/۵۳
۷	۸۶/۴۲	۹۳/۳۷	۹۶/۵۱	۷۴/۲۴
۸	۷۹/۶۹	۸۸/۸۱	۸۵/۲۶	۶۹/۰۶

همچنین نتایج نشان داد که در هر خاک درصد نامتحرک‌سازی فلزات مختلف متفاوت بود. بیش‌ترین نامتحرک‌سازی مربوط به مس و کم‌ترین مربوط به روی بود. این اختلاف ممکن است به علت تفاوت در شعاع یونی فلزات (یان و همکاران، ۲۰۰۷) ایجاد شده باشد. فلز با شعاع یونی کوچک‌تر با آسانی بیش‌تری در فضای بین لایه‌ای جذب می‌شود و کم‌تر وارد فاز محلول خاک می‌شود (یان و همکاران، ۲۰۰۷). همچنین گزارش شده است که مواد آلی ممکن است مس را نسبت به سایر فلزات با تمایل بیش‌تری جذب کنند (استوبل، ۲۰۰۱). بر خلاف آنچه انتظار می‌رفت نامتحرک‌سازی روی نسبت به سایر عناصر کم‌تر بود که می‌تواند به علت رقابت کاتیون‌ها باشد (ملکوتی و همایی، ۲۰۰۴).

نتیجه‌گیری کلی

نتایج نشان داد که برای توصیف خصوصیات جذب در خاک اسیدی و غیراسیدی برای عناصر آهن، روی، مس و منگنز معادله فروندلیچ مناسب‌تر از معادله لنگمویر بود. ظرفیت جذب و درصد نامتحرک‌سازی این عناصر در خاک‌های غیراسیدی نسبت به خاک‌های اسیدی بالاتر بود. به‌طورکلی خاک‌های مورد مطالعه ظرفیت جذب بالایی برای آهن نشان دادند، ولی کم‌ترین ظرفیت جذب در

خاک‌های اسیدی برای روی و در خاک‌های غیراسیدی برای منگنز مشاهده شد. همچنین با افزایش غلظت عنصر افزوده شده، مقدار جذب فلز در خاک افزایش یافت که می‌تواند متأثر از خصوصیات خاک مانند ظرفیت تبادل کاتیونی، مقدار رس و مواد آلی بر جذب عنصر در خاک باشد. در مجموع ظرفیت بالای جذب عناصر در خاک‌های مطالعه شده به‌ویژه در خاک‌های آهکی از نقطه‌نظر اکولوژیکی می‌تواند در کاهش سمیت آن‌ها مؤثر باشد.

منابع

1. Amacher, M.C., Kotubi-Amacher, J., Selim, H.M., and Iskandar, I.K. 1986. Retention and release of metals by soils. Evaluation of several models. *Geoderma*. 38: 131-154.
2. Anderson, M.K., Refsgaard, A., Raulund-Rasmussen, K., Strobel, B.W., and Hensen, H.C.B. 2002. Content, distribution, and solubility of cadmium in arable and forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66: 1829-1835.
3. Anderson, R., and Christensen, T.H. 1988. Distribution Coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in Soils, *J. Soil Sci.* 39: 15-22.
4. Arias, M., Barral, M.T., and Mejuto, J.C. 2002. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. *Chemosphere*, 48: 1081-1088.
5. Brown, S., Chaney, R., and Angle, J.S. 1997. Surface Liming and Metal Movement in Soil Amended with Lime-Stabilized Biosolids. *J. Environ. Qual.* 26: 724-732.
6. Covelo, E.F., Vega, F.A., and Andrade, M.L. 2007. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils II. Soil ranking and influence of soil characteristics. *Hazardous Materials*, 147: 862-870.
7. Diatta, J., and Kociałkowski, W. 1998. Adsorption of Zinc in Some Selected Soils. *Polish J. Environ. Studies.* 7: 195-200.
8. Elrashidi, M.A., and O'Connor, G.A. 1982a. Boron sorption and desorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 27-31.
9. Elrashidi, M.A., and O'Connor, G.A. 1982b. Influence of solution composition on sorption of Zn by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 1153-1158.
10. Faust, S.D., and Aly, O.M. 1987. Adsorption processes for water treatment, Butterworth, Boston.
11. Harter, R.D. 1991. Micronutrient sorption-desorption reactions in soils. P 59-87, In: Mortvedt, J.J., Cox, F.R. Shuman, L.M., Welch, R.M. (Eds.), *Micronutrients in Agriculture*. Soil Science Society of America, Madisons, Wisconsin.
12. He, H.P. 2001. *Studies on the Interaction of Clayed Mineral and Metallic Ions*. Petrolic Industrial Press, Beijing.

13. Holford, I.C.R. 1982. The comparative significance and utility of the Freundlich and Langmuir parameters for characterizing sorption and plant availability of phosphate in soils. *Aust. J. Soil Res.* 20: 233-242.
14. Jalali, M., and Moharrami, S. 2007. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of western Iran. *Geoderma*, 140: 156-163. (In Persian)
15. Jenne, E.A. 1968. Control of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water-the dominant role of hydrous manganese and iron oxides. *Adv. in Chem.* 7: 337-387.
16. Mafton, M., Haghnia, H., and Karimian, N.A. 2000. Zn adsorption characteristics of some soils of Fars province under rice cultivation. *Agric. Sci. and Natur. Resour.* 4: 2. 71-83.
17. Malakouti, M.J., and Homaei, M. 2004. Soil fertility of arid and semiarid regions (Difficulties and Solutions). Tarbiat Modares University Press, Tehran, Iran, 482p. (In Persian)
18. Martinez-Villegas, N., Flores-Velez, L.M., and Dominguez, O. 2004. Sorption of lead in soil as a function of pH: a study case in Mexico. *Chemosphere*, 57: 1537-1542.
19. McKenzie, R.M. 1967. The sorption of cobalt by manganese minerals in soils. *Aust. J. Soil Res.* 5: 235-246.
20. McLaren, R.G., and Crawford, D.V. 1973. Studies on soil copper II. The specific adsorption of copper by soils. *J. Soil Sci.* 24: 443-452.
21. McLaren, R.G., Lawson, D.M., and Swift, R.S. 1986. Sorption and desorption of cobalt by soils and soil components. *J. Soil Sci.* 37: 413-426.
22. McLaren, R.G., Williams, J.G., and Swift, R.S. 1983. Some observations on the desorption and redistribution behaviour of copper with soil components. *J. Soil Sci.* 34: 325-331.
23. Moreno, A.M., Quintana, J.R., Perez, L., and Parra, L.G. 2005. Factors influencing lead sorption-desorption at variable added metal concentrations in Rhodoxeralfs. *Chemosphere*, 64: 758-763.
24. Page, A.L., and Moller Keeny, R.H. 1982. Method of soil analysis. Part 1 and 2, American Society of Agronomy. Madison WI, USA.
25. Page, A.L., Miller, R.H., and Keeney, D.R. 1982. Methods of soil analysis, Part 2: (Eds.), Chemical and Microbiological Properties. American Society of Agronomy, Madison, WI, 1187p.
26. Qin, F., Shan, X.Q., and Wei, B. 2004. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils. *Chemosphere*, 57: 253-263.
27. Reed, B.E., and Cline, S.R. 1994. Retention and release of lead by a very fine sandy loam. I. Isotherm modeling. *Environ. Sci. Technol.* 29: 1529-1551.

28. Rieuwerts, J., Thornton, I., Farago, M., and Ashmore, M. 1998a. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chem. Speciat. Bioavail.* 10: 61-75.
29. Shan, X.Q., Lian, J., and Wen, B. 2002. Effect of organic acids on adsorption and desorption of rare earth elements. *Chemosphere*, 47: 701-710.
30. Singh, D., McLaren, R.G., Keith, C., and Cameron, K.C. 2006. Zinc sorption-desorption by soils: Effect of concentration and length of contact period. *Aust. J. Geoderma*. 137: 117-125.
31. Sparks, D.L. 1996. *Methods of soil analysis, Part 3-Chemical methods*. Soil Science Society of America Book Ser. 5, Madison, Wisconsin, USA. 1390p.
32. Sposito, G. 1984. *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University, Press, New York.
33. Stobel, B.W. 2001. Influence of vegetation on low-molecular weight carboxylic acids in soil solution-a review. *Geoderma*. 99: 169-198.
34. Swift, R.S., and McLaren, R.G. 1991. Micronutrient sorption by soils and soil colloids. P 257-292, In: Bolt, G.H. De Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., and McBride, M.B. (Eds.), *Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
35. Usman, A.R.A., Kuzyakov, Y., and Stahr, K. 2002. Sorption, Desorption, and Immobilization of Heavy Metals by Artificial Soil. *Chemosphere*, 47: 565-572.
36. Yuan, S., Xi, Z., Jiang, Y., Wan, J., Wu, C., and Zheng, Z., and Lu, Z. 2007. Desorption of copper and cadmium from soils enhanced by organic acids. *Chemosphere*, 68: 1289-1297.



Sorption and retention of Mn, Fe, Zn, and Cu in some non-acidic and acidic soil

B. Dareghayedi¹, *M.H. Rasouli-Sadaghiani² and H. Khodaverdiloo²

¹M.Sc. Student, Dept. of Soil Science, Urmia University,

²Faculty Member, Dept. of Soil Science, Urmia University

Received: 2011/08/01; Accepted: 2012/04/23

Abstract

Sorption and desorption of heavy metals by soil solid phase are of crucial role on their behaviour. To assess sorption and desorption of Zn, Cu, Fe, and Mn, four non-acidic and four acidic soil samples were collected from Guilan and West Azerbaijan provinces, respectively. A linear regression procedure was utilized for fitting the linearized forms of the Langmuir and Freundlich isotherm equations to the sorption data. Results showed that for all the studied metals either in non-acidic or acidic soils, the Freundlich equation ($R^2 > 0.88$) described the sorption data better than the Langmuir equation ($R^2 = 0.28-0.90$). The amount of sorption parameters for all studied soils was higher in non-acidic soils in comparison with acidic ones. Sorption behaviour of metals differently varied among soils. The highest value for the adsorption maxima was achieved for Fe in both soil types. However, the lowest adsorption maxima were observed for Zn and Mn in acidic and non-acidic soils, respectively. Mean immobilization percent of metals in acidic soils for Mn, Fe, Zn and Cu were 13.2, 11.6, 11.7 and 6.6 percent respectively, and lower than that of non-acidic soils. The lowest and highest immobilization percent for Fe and Mn was observed in soil (5) and soils (3, 4), respectively. Soil (8) showed low Cu and Zn immobilization potential, however soil (4) and soil (1) highly immobilized Cu and Zn, respectively. It is concluded that from an ecological point of view higher sorption potential of studied soils in particular non-acidic soils can be considered in decreasing heavy metals toxicity risks processes.

Keywords: Fe, Sorption, Zn, Cu, Mn, Immobilization

* Corresponding Authors; Email: m.rsadaghiani@urmia.ac.ir