

لهم اخْذْنَا مَحْسُوراً



دانشکده کشاورزی

پایان نامه جهت اخذ کارشناسی ارشد مهندسی علوم خاک

اثر کشت مستمر بر جذب و واجذب سرب در بروختی از خاک های آهکی

در استان آذربایجان غربی

نگارنده:

بهاره رجبی

اساتید راهنمای: دکتر حبیب خداوردی‌لو - دکتر عباس صمدی

استاد مشاور: دکتر میرحسن رسولی صدقیانی

۱۳۸۹/۹/ ۸

جهات مدنی
تسبیه مارک

شهریور ۱۳۸۹

پایان نامه خانم بهاره رجبی به شماره ۱۵۴-۲۰/۶/۸۹ مورد پذیرش هیات محترم
داوران با رتبه ^۱ و نمره - ۱۹/۱ قرار گرفت.

- ۱- استاد راهنمای اول و رئیس هیئت داوران: دکتر حبیب خداوریده^۱ لو ^۲
- ۲- استاد راهنمای دوم: دکتر عباس محمدی ^۳
- ۳- استاد مشاور: دکتر میرحسن رسولی ^۴ صدقیانی
- ۴- داور خارجی: دکتر سالار رضاپور
- ۵- داور داخلی: دکتر ابراهیم سپهر
- ۶- نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر محسن اسماعیلی

حق طبع و نشر این رساله متعلق به دانشگاه ارومیه است.

تَعْدِيمٌ

پر و مادر بزرگوارم

که وجود من درگردد وجود ما غلط آنهاست و

برای این دو عزیز همراهان، ماورائی و قابل سایش

هر خط خدارا پاس می کویم.

تّقدیم:

خانم هندس و مریم نازنین و دوست داشتنی

برادر و خواهرهای هر چهارم و

هدی، میثم، علیرضا، پریام و پریسای خوبم

که تنها نگاهشان، آرامش نخش و نوید نخش بود.

و تقدیم به عزیزی که باید بود ولی نیست.....

تعداد و مشکل از

استاد راهنمای بزرگوار و هم‌بانم دکتر خداوردی لوکه استاد علم و اخلاق بنده بودند خطه‌ای مراتبها
گذشت و هماره ماسنگیانی همراهیم کردند.

استاد راهنمای دوم دکتر صمدی، ایشان نمونه علی تعدد و تخصص بوده و تجربیات ارزشمند ایشان
همیشه برای من را مکثابود و دکتر رسولی صدقیانی که حضور سبز و نگاه پر مهر ایشان باعث دلکرمی
بنده بود.

دادران خوبم: دکتر پسر که کشاده رویی ایشان روحیه مناعت بود و دکتر رضا پور که باحده صدر پایان نامه را ویرایش نمودند.
مشکل ویژه از آتفای مهندس برین که دکارهای آزمایشگاهی بیار و لوزانه دهده مرال مرا می‌کردند.
وست و همراه عزیزم خانم حسینی که هچون خواهی فدا کار محبت بیاری را شدم کرد.
در پایان از آتفایان دکتر سکوتی، دکترا سمیلی، دکتر برفوسی، دکتر منافی، مهندس دولتی، پور فرهادی، جباسی،
احمدی نژاد، مهندس کوشش جدادی و همین خانمهای خاصی، محمودی، عبدالحسی، ساریخانی، البرزی، حاجیزاده، امامعلی پور
و بهده وستان عزیزی که نامی از آنها برده نشد، کمال مشکل و قدردانی را دارم.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

I	چکیده
---------	-------

فصل اول: مقدمه و اهداف

۱	۱-۱- مقدمه
۳	۱-۲- اهداف

فصل دوم: کلیات و بررسی منابع

۴	۲-۱- آلدگی خاک
۴	۲-۲- فلزات سنگین در خاک
۵	۲-۳- سرب در خاک
۸	۲-۳-۱- جذب سرب توسط گیاه
۸	۲-۴- جذب و واجذب فلز در خاک
۹	۲-۴-۱- انتقال فلزات فاز محلول خاک به فاز جامد خاک توسط فرایند جذب
۹	۲-۴-۲- مکانیسم‌های جذب فلز در خاک
۹	۲-۴-۲-۱- جذب اختصاصی فلز در خاک
۹	۲-۴-۲-۲- جذب غیراختصاصی فلز در خاک
۱۰	۲-۴-۳- اثر ویژگی‌های خاک بر جذب فلزات
۱۱	۲-۴-۳-۱- اثر کانی‌های رسی در جذب فلزات خاک
۱۱	۲-۴-۳-۲- سیلیکات‌های ورقه‌ای
۱۳	۲-۴-۳-۱-۲- جذب همزمان فلزات بر روی سیلیکات‌های ورقه‌ای

۱۴ کانی هایی با بار به وابسته pH	۲-۴-۳-۱-۳
۱۶ جذب همزمان فلزات در کانی هایی با بار به وابسته pH	۲-۴-۳-۱-۴
۱۷ اثر مواد آلی در جذب فلزات خاک	۲-۴-۳-۲-۲
۱۹ اثر pH در جذب فلزات خاک	۲-۴-۳-۲-۳
۲۰ اثر کربنات کلسیم در جذب فلزات خاک	۲-۴-۳-۴-۴
۲۱ اثر زمان در جذب فلزات خاک	۲-۴-۳-۵-۳
۲۲ اثر دما در جذب فلزات خاک	۲-۴-۶-۳-۴
۲۳ واجذب فلزات در خاک	۲-۴-۴-۴-۴
۲۳ واجذب سرب در خاک	۲-۴-۴-۱-۴
۲۴ هیدمایی جذب فلزات خاک	۲-۵-۵

فصل سوم: مواد و روش‌ها

۲۶ خاک‌های منطقه مورد مطالعه	۳-۱-۱
۲۷ تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها	۳-۲-۲
۲۷ تعیین بافت خاک	۳-۲-۳-۱
۲۸ تعیین پ هاش خاک	۳-۲-۲-۲
۲۸ تعیین کربن آلی خاک	۳-۲-۳-۳
۲۸ تعیین کربنات کلسیم معادل	۳-۲-۴-۴
۲۹ تعیین کربنات کلسیم فعال	۳-۲-۵-۲
۲۹ تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی	۳-۲-۶-۲
۳۰ کانی شناسی خاک‌ها	۳-۳-۲

۳۰ ۴-۳- تعیین همدمای سرب خاک
۳۰ ۴-۲- آماده‌سازی محلول اصلی
۳۱ ۴-۲- آماده‌سازی محلول زمینه
۳۱ ۴-۲- آماده‌سازی محلول استاندارد
۳۱ ۴-۳- آماده‌سازی نمونه‌ها
۳۳ ۴-۳- برآش داده‌های جذب و واجذب سرب به مدل‌های تجربی همدمای جذب
۳۵ ۴-۶- همبستگی رفتار جذب و واجذب سرب با ویژگی‌های خاک و ایجاد معادلات رگرسیونی

فصل چهارم: نتایج و بحث

۴۷ ۴-۱- ویژگی‌های عمومی خاک
۴۹ ۴-۲- اثر کشت مستمر بر جذب و واجذب سرب در خاک‌های زراعی و غیر زراعی همچو رار
۴۱ ۴-۳- کانی شناسی خاک‌ها
۴۲ ۴-۴- مقادیر تغییرات ویژگی‌های فیزیکوشیمیابی خاک‌ها و پارامترهای مدل‌های همدماهای سرب
۴۵ ۴-۵- همدماهای جذب سرب
۵۱ ۴-۶- پارامترهای همدماهای جذب و واجذب سرب در خاک
۵۱ ۴-۶-۱- مقادیر پارامترهای همدماهای جذب و واجذب سرب در کلیه خاک‌های مورد مطالعه
۵۵ ۴-۶-۲- آزمون مقایسه میانگین جفتی در خاک‌های مورد مطالعه
۵۵ ۴-۶-۳- ضرایب همبستگی ساده (۲) در خاک‌های مورد مطالعه
۵۸ ۴-۶-۴- معادلات رگرسیونی چند متغیره گام به گام
۶۱ ۴-۶-۵- ارزیابی بهبود کارایی مدل‌های رگرسیونی
۶۱ ۴-۷- پسماند سرب در خاک

۸-۸- نتیجه‌گیری

۹- پیشنهادات.

فصل پنجم: منابع

۱-۱- منابع مورد استفاده

۱-۵

چکیده انگلیسی

فهرست جداول

عنوان

صفحه

جدول ۱-۳- مشخصات ردهبندی خاک‌های نمونهبرداری شده از استان آذربایجان غربی ۲۶	جداول	۱-۴- ردهبندی و برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های زراعی ۳۸	جداول
جدول ۲-۴- ردهبندی و برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های غیرزراعی همچوar ۴۰	جداول	جدول ۳-۴- مقادیر میانگین و انحراف معیار ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌ها (الف، ب، ج و د) در خاک‌های مطالعه..... ۴۳	جداول
جدول ۴-۴- نمایه شدت جذب جهت مقایسه ظرفیت جذب سرب در خاک‌های مورد مطالعه..... ۴۹	جداول	جدول ۵-۴- مقادیر پارامترهای جذب سرب و ضریب تبیین برای مدل‌های همدمای فروندلیچ، لانگمویر و خطی در خاک‌های مورد مطالعه..... ۵۲	جداول
جدول ۶-۴- مقادیر پارامترهای واجذب سرب و ضریب تبیین برای مدل‌های همدمای فروندلیچ، لانگمویر، خطی و ضریب پسماند در خاک‌های مورد مطالعه..... ۵۳	جداول	جدول ۷-۴- مقادیر میانگین پارامترهای مدل‌های همدمای فروندلیچ، لانگمویر و خطی برای جذب سرب و درصد تغییرات مقادیر پارامترها در گروهبندی خاک‌ها بر اساس درصد نسبی کربنات کلسیم معادل..... ۵۴	جداول
جدول ۸-۴- ضرایب همبستگی ساده بین ویژگی‌های مختلف فیزیکوشیمیایی خاک‌ها (الف) و بین ویژگی‌های مختلف فیزیکوشیمیایی خاک‌ها با پارامترهای مدل‌های جذب و واجذب فروندلیچ، لانگمویر و خطی(ب) ۵۶	جداول	جدول ۹-۴- معادلات رگرسیونی چند متغیره ایجاد شده با روش گام به گام برای برآورد پارامترهای مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و خطی با ویژگی‌های خاک ۵۹	جداول
جدول ۱۰-۴- معادلات رگرسیونی چند متغیره ایجاد شده با روش گام به گام برای برآورد پارامترهای مدل‌های مختلف همدمای جذب سرب در خاک‌های مورد مطالعه با و بدون وارد کردن کربنات کلسیم به عنوان ورودی مدل رگرسیونی..... ۶۰	جداول		

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۴۱	شکل ۱-۴- پراش نگارهای پرتو ایکس خاک‌های مورد مطالعه
۴۶	شکل ۲-۴- همدمای نمونه جذب سرب خاک‌های مورد مطالعه
۴۸	شکل ۳-۴- همدمای جذب سرب در خاک‌های مختلف مورد مطالعه

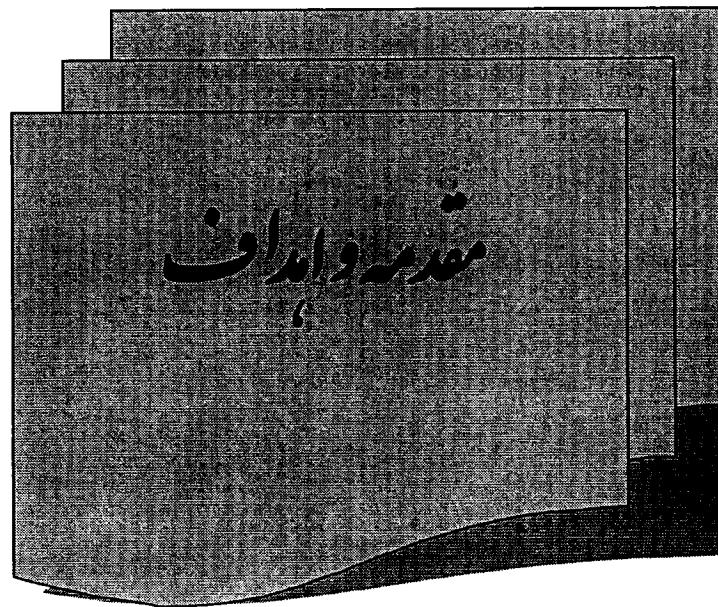
اثر کشت مستمر بر جذب و واجذب سرب (Pb) در برخی از خاکهای آهکی در استان آذربایجان

غربی

چکیده

فراهمی فلزات سنگین به توزیع فلز بین فاز محلول و جامد خاک بستگی دارد و توسط همدمهای جذب بیان می‌شود. در این پژوهش ۲۰ نمونه خاک سطحی (۰-۳۰ سانتی متر) متعلق به پسنج زیرگروه (VC) *Vertic Calcixerepts*، *Vertic Typic Calcixerepts (TC)*، *Typic Haploxerepts (TH)*، *Typic Endoaquepts (TE)* و *Endoaquepts (VE)* 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، بدست آمد. کانی ایلایت، رس غالب زیرگروه‌های TE، TH و TC و اسمنتات کانی غالب رس در زیرگروه‌های VC و VE بود. در خاکهای مختلف کربنات کلسیم فعال (ACCE) از ۴/۳ تا ۷/۸ درصد؛ کربنات کلسیم معادل (CCE) از ۷/۲ تا ۱۶ درصد و رس از ۳۱ تا ۴۵ درصد متغیر بودند. معادلات لانگمویر، فروندلیچ و خطی به داده‌های جذب سرب برآش یافته‌اند. مدل فروندلیچ ($R^2 = 0/98$) و مدل خطی ($R^2 = 0/94$) برآش مناسبی با داده‌ها داشتند، مدل لانگمویر ($R^2 = 0/99$) تنها به برخی از خاکهای مورد مطالعه، که عمدها CCE کمی داشتند، برآش یافت. همبستگی مثبت معنی‌داری بین CCE با حداکثر جذب سرب (b) ($P \leq 0/01$) و همچنین با پارامتر a فروندلیچ ($P \leq 0/001$) مشاهده شد. همبستگی مثبت معنی‌داری بین سرب جذب شده در غلظت تعادلی ۰/۶ میلی‌گرم بر لیتر ($Pb_{0.6}$) با CCE ($P \leq 0/001$) و رس ($P \leq 0/01$) و بین ضریب توزیع (K_{SD}) با ACCE ($P \leq 0/05$) بدست آمد. مطالعات رگرسیونی 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 ($P \leq 0/001$) 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. نتایج نشان داد که کشت مستمر تاثیر معنی‌داری بر رفتار جذب و واجدب سرب در خاک‌های مورد مطالعه نداشت. احتمالاً این امر ناشی از این واقعیت است که رفتار جذب و واجدب به شدت توسط کربنات کلسیم معادل، فعال و رس کنترل می‌شدند که تاثیر چندانی از کشت مستمر نپذیرفته‌اند. بطور کلی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که رس و CCE مهمترین ویژگی‌های خاک در کنترل جذب سرب در خاک‌های مورد مطالعه هستند. واژگان کلیدی: جذب، رس، زیست‌فراهمی، سرب، کربنات‌کلسیم، واجدب.



۱- مقدمه و اهداف

۱-۱- مقدمه

آلودگی خاک به فلزات سنگین، خطراتی جدی برای اکوسیستم‌های طبیعی و سلامت انسان و دیگر موجودات می‌آفریند (Renella و همکاران، ۲۰۰۴). سرب یکی از آلودگی‌های پروسعت 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 (Tiller، ۱۹۸۹). بنابراین، افزایش غلظت سرب در خاک و در نتیجه تهدید زیست‌بوم موجودات زنده به یک نگرانی جدی تبدیل شده است. Lindsay (۱۹۷۹)، مقدار معمول سرب کل در خاک را ۵۰-۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بیان کرد. مقدار مجاز سرب کل در خاک‌های کشاورزی تحت تیمار فاضلاب ۳۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است که این مقدار در خاک‌های آهکی به دلیل کاهش حلالت سرب، با افزایش pH افزایش می‌یابد (Renella و همکاران، ۲۰۰۴).

هم‌دهاهای جذب، کاربردی گسترده در تعیین جذب و نگهداشت مواد شیمیایی در خاک و ارزیابی و مدیریت مناطق آلوده دارند. همچنین پارامترهای مدل‌های هم‌دهاهای جذب و واجذبی به عنوان یک ورودی در برنامه‌های گونه‌بندی شیمیایی عناصر و مدل‌های انتقال املاح به کار می‌روند (Harter، ۱۹۹۱). زیست‌فراهمی^۱ سرب در خاک به توزیع آن در بین فاز محلول و جامد خاک بستگی دارد و با هم‌دهاهای جذب/واجذبی بیان می‌گردد (Moreno و همکاران، ۲۰۰۵). فراهمی و توزیع فلزات سنگین در خاک به نوع فلز، نوع خاک، اسیدیته، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، فراوانی نسبی و نوع کانی‌های رسی، فراوانی مواد آلی، اکسیدهای آهن و منگنز و آلومینیوم، پتانسیل اکسایش-کاهش، و تراوشات ریشه‌ای در ریزوسfer، بستگی دارد (Anderson و Christensen، ۱۹۸۸).

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 غیروویژه یا جذب فیزیکی، شامل جذب الکترواستاتیک (تبادل یونی) و برگشت‌پذیر و تشکیل کمپلکس‌های نسبتاً پایدار برونقره‌ای با اجزای خاک و ۳)

^۱. Bioavailability

فصل اول: مقدمه و اهداف

تشکیل فازهای رسوبی بسیار پایدار (McBride، ۱۹۹۴). هم‌دهای واجذب، نشان دهنده برگشت‌پذیری یا برگشت‌ناپذیری پیوندهای تشکیل شده بین سرب و اجزای خاک و لذا زیست‌فراهمی آن است (Businelli و Hemkaran، ۲۰۰۳).

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک، تاثیر زیادی بر جذب یک ماده شیمیایی توسط خاک دارند (WanZuhairi، ۲۰۰۰). شکل غالب جذب سرب بر روی اکسیدهای آهن و منگنز و کانی‌ها، تشکیل کمپلکس‌های درون‌کره‌ای است. در کانی‌های رسی، جذب سرب فقط کمپلکس بروون‌کره‌ای نبوده و ترکیبی از بروون‌کره‌ای و درون‌کره‌ای است و به pH و قدرت یونی محلول بستگی دارد (Miretzky و Hemkaran، ۲۰۰۷). ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و کانی‌شناسی خاک از جمله فراوانی رس، اسیدیته پتانسیل اکسایش-کاهش، فراوانی نسبی کربنات‌کلسیم و فراوانی اکسیدهای آهن و منگنز، عواملی مهم در تعیین جذب و واجذب یک فلز در خاک هستند (Anderson و McLean، ۱۹۹۲؛ Christensen و Bledsoe، ۱۹۸۸؛ Elkhatis و Hemkaran، ۱۹۸۰؛ McBride، ۱۹۹۱؛ و WanZuhairi، ۲۰۰۰).

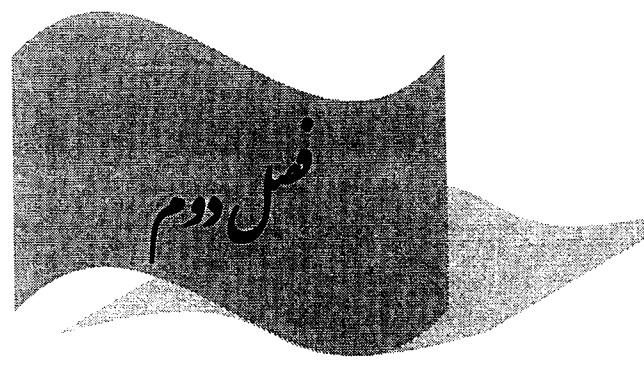
کانی‌های کربناتی، از اجزای مهم خاک‌های آهکی هستند و توان بالایی در جذب سطحی فلزات سنگین از جمله سرب و تعیین حرک و زیست‌فراهمی آن دارند (Elkhatis و Hemkaran، ۱۹۸۰؛ McBride، ۱۹۹۱؛ Elkhatis و Hemkaran، ۱۹۹۱؛ Bledsoe و Christensen، ۱۹۸۸؛ و WanZuhairi، ۲۰۰۰). در pH ۵-۷/۵ و در خاک‌های آهکی تشکیل فاز رسوب کربنات‌سرب می‌تواند به دلیل مقدار زیاد جذب سرب توسط خاک باشد (Elkhatis و Hemkaran، ۱۹۹۱؛ Jurinak و Santillan-Medrano، ۱۹۷۵؛ Soldatini و Elkhatis، ۱۹۷۶؛ و Hemkaran، ۱۹۷۶).

در مقایسه با خاک‌های غیرآهکی، مطالعاتی اندک در مورد جذب سرب در خاک‌های آهکی انجام شده است (Elkhatis و Hemkaran، ۱۹۹۱). بنابراین، اطلاعاتی اندک از ویژگی‌های جذب و واجذب سرب در خاک‌هایی با مقادیر متفاوت کربنات‌کلسیم، ارتباط حرک و فراهمی سرب با ویژگی‌های این خاک‌ها و تفاوت رفتار سرب در زیرگروه‌های مختلف خاک وجود دارد.

۱-۲-۱- اهداف

فصل اول: مقدمه و اهداف

اهداف این پژوهش عبارت بودند از: ۱) مطالعه رفتار جذب، واجذبی و پس‌ماند سرب در برخی از خاک‌های آهکی استان آذربایجان غربی، ۲) بررسی اثر کشت مستمر بر رفتار جذب و واجذبی سرب در خاک‌های مورد مطالعه ۳) کمی کردن رفتار جذب و واجذبی سرب در این خاک‌ها، ۴) ارزیابی همبستگی پارامترهای جذب، واجذبی و پس‌ماند سرب با ویژگی‌های خاک و ۵) ایجاد مدل‌هایی رگرسیونی برای برآورد این پارامترها با استفاده از ویژگی‌های خاک.



فصل دوم: کلیات و بررسی منابع

۲- کلیات و بررسی منابع

۱- آلدگی خاک

آلودگی فلزات سنگین بر اثر عوامل طبیعی یا انسانی صورت می‌گیرد. از عوامل طبیعی می‌توان به بارندگی‌ها، آتششان‌ها، گرد و غبار و سنگ‌های اولیه اشاره کرد. انسان با کاربرد کودهای آلی و معدنی، استفاده از علف‌کش‌ها، استخراج فلز معدن، ذوب فلزات، مصرف زغال‌سنگ و دیگر سوخت‌های فسیلی موجب افزایش آلودگی در محیط‌زیست می‌شود، بطوريکه میزان مصرف انرژی، شاخصی از مقدار آلودگی فلزات سنگین در نقاط مختلف جهان است. افزایش فراهمی فلزات در خاک و هوا از این طریق، بیشتر از راه‌های دیگر افزایش آلودگی، جهت جذب گیاهان است (Kabata-Pendias, ۲۰۰۰) و به این ترتیب فلزات سمی به زنجیره غذایی راه می‌یابند و منجر به تجمع بیولوژیکی و مسمومیت گیاهان می‌شوند. یکی از راه‌های مهم افزایش آلودگی خاک، فلزات سنگین است.

۲- فلزات سنگین در خاک

فلزات سنگین به گروهی از عناصر گفته می‌شود که عموماً چگالی آنها بیشتر از ۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب باشد. با این تعریف، ۵۳ عنصر از ۹۰ عنصر شناخته شده فلز سنگین هستند. فلزات سنگین هم شامل عناصر ضروری (مانند مس، منگنز، سلنیم، روی، کبات) و هم غیرضروری (مانند سرب، کادمیم، جیوه) هستند. عناصر ضروری در غلظت‌های پایین برای گیاهان و حیوانات مورد نیاز بوده و بطور کلی عناصر ریزمغذی^۱ نامیده می‌شوند. ولی در غلظت‌های بالاتر، این عناصر نیز می‌توانند برای گیاهان، حیوانات و انسان سمی باشند (Bolan and Duraisamy, ۲۰۰۳). فلزات سنگین با بارهای مثبت یا منفی و شرایط اکسیداسیون و احیای متفاوتی در محلول خاک حضور دارند. فلزات سنگین غالباً به شکل کاتیونی هستند مانند مس (Cu)، سرب (Pb)، کادمیم (Cd)، جیوه (Hg)، کروم (Cr(III)), نیکل (Ni)، روی (Zn) و کبات (Co)، با این حال، برخی از این فلزات به شکل آئیونی هستند

^۱. Micronutrients