

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده کشاورزی

گروه علوم خاک

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
رشته علوم خاک - گرایش شیمی و حاصلخیزی خاک

### عنوان

تأثیر فسفات بر جذب و واجذب سرب در برخی از خاکهای شمال و شمالغرب ایران

### استاد راهنما

دکتر شاهین اوستان

### استادان مشاور

دکتر نصرت اله نجفی      دکتر عادل ریحانی تبار

### پژوهشگر

لیلا محمدزاده قاضی جهانی

تقدیم به:

روح پاک پدرم،

و به مادر مهربانم

درباری بیکران فداکاری و عشق که وجودم برایش همه رنج بود و  
وجودش برایم همه مهر

و به برادر عزیزم

که همواره تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات بود و  
وجودش مایه دلگرمی من

بسمه تعالی

سپاس و ستایش خدای را که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حکمت او در دل شب تار، درفشان. آفریدگاری که خویشتن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا جرعه‌ای از دریای بیکران علم را تجربه کنم. از خانواده عزیزم که همواره با صبر و حوصله و مهربانی خویش آرامش روحی و آسایش فکری فراهم نمودند تا با حمایت‌های همه جانبه در محیطی مطلوب مرتبه دیگری از مراتب تحصیلی‌ام را به اتمام برسانم سپاسگزاری می‌نمایم. به مصداق " من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق" بسی شایسته است از استاد فرهیخته و ارجمندم جناب آقای دکتر اوستان که همواره راهنمائیهای ارزنده ایشان روشنی‌بخش راهم بوده و بضاعت علمی خویش را مدیون ایشان می‌باشم تقدیر و تشکر نمایم. از استادان مشاور، جناب آقای دکتر نجفی و جناب آقای دکتر ریحانی تبار به پاس محبت‌های بی‌دریغشان نیز کمال تشکر را دارم. از اساتید محترم گروه خاکشناسی که از محضر ایشان کسب علم و ادب نمودم سپاسگزاری می‌نمایم. از جناب آقای دکتر علی اصغرزاد که زحمت داوری این پایان‌نامه را متقبل نمودند تقدیر و تشکر می‌نمایم. از کارشناسان گروه، آقایان مهندس عمارت پرداز، مهندس صادق‌زاده و مهندس لطف‌الهی که در پیشبرد این تحقیق از هیچ کمکی دریغ ننمودند صمیمانه تشکر می‌نمایم. همچنین از خانم مهندس سعادت که همواره همچون خواهری مهربان متحمل زحماتم بودند کمال تشکر را دارم. در نهایت از دوستان عزیز و همکلاسی‌های گرامی تقدیر و تشکر می‌نمایم.

لیلا محمدزاده قاضی جهانی

شهریور ۱۳۹۰

نام خانوادگی : محمدزاده قاضی جهانی	نام: لیلا
عنوان پایان نامه: تأثیر فسفات بر جذب و واجذب سرب در برخی از خاکهای شمال و شمالغرب ایران	
استاد راهنما: دکتر شاهین اوستان	
استادان مشاور: دکتر نصرت‌اله نجفی - دکتر عادل ریحانی تبار	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: علوم خاک
گرایش: شیمی و حاصلخیزی خاک	گرایش: شیمی و حاصلخیزی خاک
دانشگاه: تبریز	دانشکده: کشاورزی
تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۹۰/۶/۲۰	تعداد صفحه: ۱۴۹
کلیدواژه ها: فسفر، سرب، جذب، واجذب، همدم	
<p style="text-align: center;"><b>چکیده</b></p> <p>برهمکنش‌های فلزات سنگین با خاک‌ها مبحثی کلیدی در تعیین زیست‌فراهمی، تحرک و سرنوشت نهایی این فلزات در محیط زیست می‌باشد. لذا ضروری است راهکارهایی برای کاهش قابلیت دسترسی این فلزات در خاک ارائه شود. از آنجایی که می‌توان از مواد فسفاتی برای غیرمتحرک کردن فلزات سنگین مختلف استفاده کرد، لذا تلاش‌های زیادی برای ارزیابی کارایی این مواد در اصلاح درجای خاک‌های آلوده انجام گرفته است. هدف از این تحقیق بررسی تأثیر مونو کلسیم فسفات بر جذب و واجذب سرب در تعدادی خاک بود. برای این منظور تعداد ۹ نمونه خاک که در برگیرنده دامنه وسیعی از ویژگیهای خاک به ویژه pH بودند از مناطق شمال و شمالغرب ایران جمع‌آوری شد. به نمونه خاک‌ها مقادیر صفر، ۵۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم فسفر از منبع مونوکلسیم فسفات اضافه گردیده و یکبار به مدت یک روز در دمای <math>25 \pm 0.3</math> درجه سلسیوس و بار دیگر به مدت ۳۰ روز در دمای <math>35 \pm 0.3</math> درجه سلسیوس در انکوباتور نگهداری شدند. سپس آزمایشات جذب سرب در دامنه غلظت ۱ تا ۵ میلی‌مولار سرب از منبع نترات سرب در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نترات پتاسیم انجام یافت. نتایج نشان داد که همدمای جذب سرب خاک‌های مورد مطالعه، جز در یک خاک آهکی با pH بالا که از نوع H بود، از نوع L بوده و معادله‌های فروندلیچ و لانگمویر برازش خوبی را به داده‌های جذبی سرب نشان دادند. تیمارهای فسفر باعث افزایش جذب سرب در خاک‌های مورد مطالعه گردیدند. این تیمارها ثابت k معادله فروندلیچ را به طور معنی‌دار و قابل ملاحظه افزایش دادند. با اینحال، تأثیر تیمارهای فسفر بر ثابت b معادله لانگمویر معنی‌دار ولی ناچیز بود. همچنین بین ثابت K معادله فروندلیچ و pH اولیه خاکها در کلیه تیمارهای فسفر یک همبستگی مثبت معنی‌دار به دست آمد. با توجه به نتایج به دست آمده تعداد سه نمونه خاک اسیدی، خشتی و آهکی</p>	

تیمار شده با فسفر برای انجام آزمایشات واجذب سرب و تأثیر عوامل نسبت خاک به محلول، مدت زمان تکان دادن، منبع فسفر و pH بر جذب سرب انتخاب شدند. نتایج نشان داد هیستریسیس قابل ملاحظه‌ای در همدماهای جذب-واجذب سرب دیده می‌شود و شاخص هیستریسیس در خاکها از روند زیر تبعیت می‌کند: خاک اسیدی > خاک خنثی > خاک آهکی. همچنین کاهش نسبت خاک به محلول جذب سرب را در خاکها افزایش داد. بعلاوه، افزایش مدت زمان تماس فسفر با خاک تأثیر مدت زمان تکان دادن بر همدماهای جذب سرب را کاهش داد. با توجه به نتایج، تأثیر منبع فسفر بر همدماهای جذب سرب در خاک بسته به مدت زمان تماس فسفر با خاک متفاوت بود. همچنین بررسی تأثیر pH بر همدماهای جذب سرب بدون استفاده از بافر یا تنظیم pH حین تکان دادن امکان‌پذیر نبود. طی آزمایش دیگری به سه خاک آلوده به سرب که از اطراف کارخانه سرب و روی زنجان جمع‌آوری گردیده بودند سه نسبت مولی مختلف P/Pb فسفر از منبع مونوکلسیم فسفات یعنی صفر، ۰/۶، ۳ و ۶ (با و بدون اسید فسفریک) اضافه گردید و سپس به مدت ۳۰ روز انکوبه شدند. بعد از آن، سرب خاکها با محلول نترات پتاسیم ۰/۰۱ مولار واجذب گردید. نتایج نشان داد افزودن فسفر یا تأثیری بر پارامترهای واجذب سرب نداشته و یا این تأثیر از روند خاصی تبعیت نمی‌کرد. بعلاوه سرب محلول و سرب قابل استخراج با DTPA خاکهای آلوده تیمار شده با فسفر نیز اندازه‌گیری گردید. نتایج نشان داد افزودن فسفر به خاکهای آلوده به سرب بر فراهمی سرب برای آبشویی (سرب محلول) تأثیر نداشته و حتی فراهمی سرب برای گیاه (سرب قابل استخراج با DTPA) را جز در یک خاک در نسبت مولی P/Pb برابر ۶، افزایش داد.

صفحه	عنوان
۱	مقدمه .....
<b>فصل اول: بررسی منابع</b>	
۳	۱-۱- آلودگی خاک .....
۳	۲-۱- آلودگی فلزات سنگین .....
۴	۳-۱- فلزات سنگین .....
۵	۴-۱- سرب .....
۶	۱-۴-۱- خصوصیات فیزیکوشیمیایی سرب .....
۶	۲-۴-۱- سرب در طبیعت .....
۷	۳-۴-۱- رفتار شیمیایی سرب در خاک .....
۸	۵-۱- همدماهای جذب- واجذب .....
۹	۱-۵-۱- جذب فلزات سنگین .....
۱۰	۲-۵-۱- همدماهای جذب- واجذب سرب .....
۱۱	۶-۱- روش‌های رفع آلودگی .....
۱۱	۱-۶-۱- روش‌های غیر درجا .....
۱۱	۲-۶-۱- روش‌های درجا .....
۱۲	۷-۱- رفع آلودگی سرب .....
۱۳	۸-۱- رفع آلودگی سرب با استفاده از فسفات‌ها .....
۱۵	۱-۸-۱- منابع مختلف فسفر برای غیرمتحرک‌سازی سرب در خاکها .....
۱۵	۱-۱-۸-۱- آپاتایت .....
۱۶	۲-۱-۸-۱- فسفات‌های محلول .....
۱۷	۳-۱-۸-۱- سنگ فسفات .....
۲۰	۴-۱-۸-۱- سایر مواد فسفاتی .....
۲۰	۱-۴-۱-۸-۱- جامدات زیستی .....
۲۰	۲-۴-۱-۸-۱- پودر استخوان .....

۲۰	..... خاکستر ۱-۸-۱-۴-۳
۲۱	..... پودر استخوان ماهی ۱-۸-۱-۴-۴
۲۱	..... رس فسفاتی ۱-۸-۱-۴-۵
۲۱	..... نانوذرات فسفات آهن ۱-۸-۱-۴-۶

### فصل دوم: مواد و روشها

۲۲	..... ۱-۲-۱ انتخاب نمونه‌های خاک
۲۲	..... ۲-۲-۱ اندازه‌گیری‌های مقدماتی
۲۲	..... ۱-۲-۲ pH خاک
۲۲	..... ۲-۲-۲ EC خاک
۲۲	..... ۳-۲-۲ رطوبت FC خاک
۲۳	..... ۴-۲-۲ بافت خاک
۲۵	..... ۵-۲-۲ کربن آلی
۲۶	..... ۶-۲-۲ کربنات کلسیم معادل (CCE)
۲۶	..... ۷-۲-۲ ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)
۲۷	..... ۳-۲-۳ آزمایشات جذب-واجذب
۲۷	..... ۱-۳-۲ اضافه کردن فسفر به خاکها
۲۸	..... ۴-۲-۴ آزمایشات جذب سرب به روش پیمانه‌ای
۲۸	..... ۱-۴-۲ تعیین زمان تعادل جذب سرب
۲۸	..... ۲-۴-۲ همدمای جذب سرب
۲۹	..... ۵-۲-۵ آزمایشات واجذب سرب به روش پیمانه‌ای
۲۹	..... ۱-۵-۲ تعیین زمان تعادل واجذب سرب
۳۰	..... ۲-۵-۲ همدمای واجذب سرب
۳۰	..... ۶-۲-۶ بررسی تاثیر نسبت خاک به محلول بر جذب سرب
۳۱	..... ۷-۲-۷ بررسی تاثیر زمان تکان دادن بر جذب سرب
۳۱	..... ۸-۲-۸ بررسی تاثیر منبع فسفر بر جذب سرب



۳۱	۹-۲- بررسی تاثیر pH بر جذب سرب
۳۲	۱۰-۲- واجذب سرب در سه خاک آلوده با نسبت‌های مولی مختلف P/Pb
۳۲	۱-۱۰-۲- جزء بندی
۳۳	۲-۱۰-۲- اضافه کردن نسبت‌های مولی مختلف P/Pb به خاک آلوده
۳۳	۳-۱۰-۲- واجذب سرب در سه خاک آلوده
۳۳	۴-۱۰-۲- اندازه‌گیری سرب محلول
۳۴	۵-۱۰-۲- اندازه گیری سرب قابل استخراج با DTPA
۳۴	۱-۵-۱۰-۲- روش تهیه محلول DTPA
۳۴	۲-۵-۱۰-۲- اندازه گیری سرب قابل استخراج با DTPA
۳۴	۶-۱۰-۲- اندازه‌گیری سرب کل

### فصل سوم: نتایج و بحث

۳۵	۱-۳- ویژگیهای عمومی خاکها
۳۵	۲-۳- زمان تعادل جذب سرب
۳۷	۳-۳- همدمای جذب سرب
۷۲	۴-۳- زمان تعادل واجذب سرب
۷۳	۵-۳- همدمای واجذب سرب
۸۲	۶-۳- بررسی تاثیر نسبت خاک به محلول بر جذب سرب
۹۱	۷-۳- بررسی تاثیر زمان بر جذب سرب
۱۰۰	۸-۳- بررسی تاثیر منبع فسفر بر جذب سرب
۱۰۸	۹-۳- بررسی تاثیر pH بر جذب سرب
۱۱۷	۱۰-۳- ویژگیهای عمومی سه خاک آلوده به سرب
۱۱۷	۱-۱۰-۳- جزء بندی
۱۱۹	۱۱-۳- واجذب سرب در سه خاک آلوده با نسبت‌های مختلف P/Pb
۱۳۱	۱۲-۳- سرب محلول و قابل استخراج با DTPA

۱۳۶	نتیجه گیری کلی
۱۳۷	پیشنهادات
۱۳۸	فهرست منابع

مقدمه

## مقدمه

پس از آب و هوا، خاک سومین جزء عمده محیط زیست انسانی تلقی می‌شود. خاک علاوه بر اینکه پایگاه موجودات خشکزی، به ویژه جوامع انسانی است، محیط منحصر به فردی برای زندگی انواع حیات مخصوصاً گیاهان به شمار می‌آید (بای بوردی، ۱۳۷۹).

فلزات سنگین آلاینده‌های مهم محیط زیست به شمار می‌روند که اکثراً بر اثر تخلیه فاضلاب‌های صنعتی، مصرف لجن فاضلاب و کمپوست به عنوان کود و دورریزی مواد زائد وارد خاک شده و تجمع می‌یابند. آلودگی خاک به فلزات سنگین باعث بروز تغییرات شدید در اکوسیستم خاک می‌شود. بعلاوه، به دلیل انباشت فلزات سنگین در پیکره گیاهان و نهایتاً در بدن حیوانات و انسان مطالعات گسترده‌ای با صرف وقت و هزینه زیاد در این زمینه صورت می‌گیرد. فلزات سنگین درگیر واکنش‌های مختلفی در خاک می‌شوند. این فلزات می‌توانند به طور اختصاصی و غیراختصاصی جذب اجزای معدنی و آلی خاک شوند. چنانچه غلظت فلز سنگین وارد شده به خاک زیاد باشد واکنش‌های رسوب و هم‌رسوبی نیز رخ می‌دهد.

سرب یک فلز سنگین سمی برای گیاه و جانوران است. استفاده و دورریزی گسترده باعث آلودگی بسیاری از خاکها به این فلز شده است (تورجومن و همکاران ۱۹۸۷). لذا کاهش تحرک و زیست‌فراهمی سرب بدون خارج کردن آن از خاکهای آلوده یکی از راههای کاهش اثرات زیانبار این فلز بر محیط زیست است (ما و همکاران ۱۹۹۷). اولین بار نریاگو در سال ۱۹۷۴ استفاده از فسفات را برای کاهش حلالیت سرب پیشنهاد کرد. کانیهای اصلی سرب در خاکهای آلوده شامل سروسایت ( $PbCO_3$ )، هیدروسروسایت ( $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ )، آنگلسایت ( $PbSO_4$ )، لیتارج ( $PbO$ ) و بالاخره گالن ( $PbS$ ) در خاکهای شدیداً کاهش یافته می‌باشند (چرایسوچو و همکاران ۲۰۰۷). با مصرف مواد حاوی فسفات تبدیل آنگلسایت ( $PbSO_4$ ) و لیتارج ( $PbO$ ) به هیدروکسی پایرومورفایت ( $Pb_5(PO_4)_3OH$ ) مشاهده شده است (لاپرچ و همکاران ۱۹۹۶، زانگ و همکاران ۱۹۹۸ و زانگ و ریان ۱۹۹۹). بعلاوه تولید کلروپایرومورفایت ( $Pb_5(PO_4)_3Cl$ ) نیز با مصرف مواد فسفاتی در خاکهای آلوده به سرب گزارش گردیده است (ملامد و همکاران ۲۰۰۳). مکانیسم‌های تشکیل رسوب پایرومورفایت نامعلوم است. این مکانیسم‌ها شامل تبادل سرب با کلسیم در سطح ترکیبات نامحلول فسفاتی، کمپلکس شدن سرب در سطح این ترکیبات و یا هم‌رسوبی فسفاتهای سرب با فسفاتهای کلسیم می‌باشد (ملامد و همکاران ۲۰۰۳). به طور کلی چهار عامل pH، تأمین فسفات و سرب و زمان در تشکیل رسوب پایرومورفایت دخیل هستند (ملامد و همکاران ۲۰۰۰).

از سال ۱۹۵۰، کاربرد عناصر غذایی مورد نیاز گیاهان شامل کودهای فسفاتی به طور قابل توجهی افزایش یافته است (تیزدل و همکاران ۱۹۸۵). هر سال بیش از ۳۰ میلیون تن کود فسفاتی در جهان مصرف می-شود (لامبرت و همکاران ۲۰۰۷). با اینحال اکثراً تأثیر افزودن فسفات به خاک آلوده به سرب مورد مطالعه قرار گرفته و مطالعه‌ای در زمینه اثر فسفات بر جذب و واجذب سرب انجام نشده است. در بسیاری از کارهای انجام شده برای اصلاح خاکهای آلوده به سرب با مصرف مواد فسفاتی صرفاً کارآیی مواد فسفاتی مختلف در کاهش تحرک این فلز مورد مقایسه قرار گرفته و به شیمی آن کمتر توجه شده است. هدف از این تحقیق بررسی تأثیر فسفات بر جذب و واجذب سرب با در نظر گرفتن شرایط مختلفی از قبیل مقدار و مدت زمان تماس فسفات و سایر عوامل موثر بر جذب سرب بوده و در نهایت می‌توان ارتباط مشخصی بین حضور فسفات و جذب و واجذب سرب را پیدا کرده و از این ارتباط برای کاهش تحرک و دسترسی سرب در خاک و در نهایت اصلاح خاکهای آلوده به سرب استفاده کرد.

# فصل اول

## بررسی منابع

### ۱-۱- آلودگی خاک<sup>۱</sup>

خاک یکی از منابع مهم و ارزشمند طبیعت و اساس هستی، تولید و ذخیره مواد خام می‌باشد. پس از هوا و آب، خاک به طور کلی سومین جزء اصلی محیط زیست به شمار می‌آید (کریمیان ۱۳۷۱). ورود مواد، ارگانیک‌های زیستی یا انرژی به درون خاک سبب تغییر کیفیت آن می‌شود (ال بایا و همکاران ۲۰۰۹). آلودگی به هر گونه تغییر نامطلوب در خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی هوا، آب و خاک اطلاق می‌شود که می‌تواند بر حیات موجودات زنده تاثیر گذاشته و آن را به مخاطره اندازد. همچنین آلودگی به صورت توزیع نامناسب ماده یا انرژی در بین و یا در داخل سه جزء اصلی تشکیل دهنده محیط یعنی هوا، آب و خاک تعریف شده است. به طور کلی حضور نامناسب ماده یا انرژی می‌تواند از نظر زمان، مکان، مقدار یا شکل باشد که آلاینده<sup>۲</sup> نامیده می‌شود. آلاینده‌ها غالباً در اثر فعالیت‌های بشری وارد محیط می‌شوند و حضور آنها به کیفیت محیط زیست و سلامتی انسانها ضرر می‌رساند. (میسرا و همکاران ۲۰۰۹). آلودگی محیطی به عنوان پیامدی از فرآیند صنعتی شدن یکی از مشکلات عمده عصر حاضر است که باید کنترل شود (ال بایا و همکاران ۲۰۰۹).

### ۱-۲- آلودگی فلزات سنگین

در سالهای اخیر، افزایش انباشت فلزات سنگین<sup>۳</sup> در سطح زمین (از منابع کودها، آفت‌کش‌ها، لجن فاضلابها و پساب‌های صنعتی (اسپارکس ۲۰۰۲) نگرانیهای زیادی را درباره اثرات آنها بر محیط زیست و خصوصاً سلامتی انسانها بوجود آورده است (کین و همکاران ۲۰۰۴). غلظت فلزات سنگین در خاکهای زراعی کشورهای توسعه‌یافته و مناطق پرجمعیت به دلیل آلودگی هوا، مصرف لجن فاضلاب و سایر فعالیت‌های بشری افزایش یافته است (لاپرچ و همکاران ۱۹۹۶). به دلیل افزایش آگاهی از اثرات بالقوه مضر سطوح بالای فلزات سنگین در خاک، در حال حاضر این نوع آلودگی مورد توجه قرار گرفته است (فارادای و همکاران ۱۹۹۶).

مواد زاید صنعتی دارای فلزات سنگینی هستند که پتانسیل سمیت آنها در جدول ۱-۱ آمده است (میسرا و همکاران ۲۰۰۹).

جدول ۱-۱ پتانسیل سمیت فلزات سنگین (میسرا و همکاران ۲۰۰۹)

فلز سنگین	پتانسیل سمیت
کروم	کم
نیکل	زیاد
روی	متوسط
کادمیوم	متوسط به بالا
جیوه	کم تا زیاد
سرب	زیاد

به طوری که ملاحظه می‌شود کروم حداقل و سرب حداکثر پتانسیل سمیت را داراست.

### ۳-۱- فلزات سنگین

تعاریف متعددی برای فلزات سنگین ارائه شده است که برخی بر اساس چگالی و برخی دیگر بر اساس ویژگیهای شیمیایی یا سمیت آنها می‌باشد (دافوس ۲۰۰۲).

عنوان فلز سنگین برای تعدادی از فلزها (و یونهای آنها) به کار می‌رود که اغلب دارای چگالی زیادند و عمدتاً به گروه عناصر واسطه جدول تناوبی تعلق دارند (کریمیان ۱۳۷۱). بر اساس چگالی، فلز سنگین به عنصری اطلاق می‌شود که چگالی آن بیش از  $5 \text{ g cm}^{-3}$  باشد (جاروپ ۲۰۰۳).

فلزات سنگین در تمامی خاکهای غیر آلوده در اثر هوادیدگی مواد مادری حضور دارند. غلظت این فلزات بر حسب میکروگرم بر گرم ماده خشک در لیتوسفر، خاک و گیاه در جدول ۱-۲ نشان داده شده است (میسرا و همکاران ۲۰۰۹):



جدول ۱-۲ غلظت فلزات سنگین بر حسب میکروگرم بر گرم ماده خشک در لیتوسفر، خاک و گیاه (میسرا و همکاران ۲۰۰۹)

گیاه	خاک	لیتوسفر	فلزات
۰/۲ - ۰/۸	۰/۰۱ - ۰/۷	۰/۲	کادمیوم
۰/۰۵ - ۰/۵	۱ - ۴۰	۴۰	کبالت
۰/۲-۱	۵ - ۳۰۰۰	۲۰۰	کروم
۴ - ۱۵	۲ - ۱۰۰	۷۰	مس
۱۴۰	۷۰۰۰ - ۵۵۰۰۰۰	۵۰۰۰	آهن
۰/۰۱۵	۰/۰۱ - ۰/۳	۰/۵	جیوه
۱۵ - ۱۰۰	۱۰۰ - ۴۰۰۰	۱۰۰۰	منگنز
۱ - ۱۰	۰/۲ - ۵	۲/۳	مولیبدن
۱	۱۰ - ۱۰۰۰	۱۰۰	نیکل
۰/۱ - ۱۰	۲ - ۲۰۰	۱۶	سرب
۸ - ۱۰۰	۱۰ - ۳۰۰	۸۰	روی

#### ۱-۴- سرب

به علت فراوانی سرب و سهولت استخراج و کار با آن، انعطاف‌پذیری و چکش‌خواری بالای آن، این فلز از هزاران سال پیش مورد استفاده بشر می‌باشد. دانه های سربی که قدمت آنها به ۶۴۰۰ قبل از میلاد برمی‌گردد در منطقه‌ای در ترکیه امروزی کشف شده است (هسکل ۱۹۸۳).

سرب فلز سنگینی است که به طور گسترده در اکثر صنایع مهم از قبیل باتری‌سازی، چاپ، رنگ، سوخت، فتوگرافی و صنایع نظامی مورد استفاده قرار می‌گیرد (مارتینز و همکاران ۲۰۰۶) لذا می‌تواند به عنوان یک آلاینده پایدار محیطی در نظر گرفته شود (فارادای و همکاران ۱۹۹۶)

انسان می‌تواند از طریق استنشاق گرد و غبار دارای سرب و یا تماس با خاک آلوده به سرب در معرض آلودگی این فلز سنگین قرار گیرد (لاپرچ و همکاران ۱۹۹۶) بطوریکه از طریق تنفس روزانه ۱۰ تا ۱۰۰ میکروگرم و از راه تغذیه در حدود ۳۰۰ میکروگرم سرب جذب بدن می‌شود (بای بوردی، ۱۳۷۹). سرب موجود در گرد و غبار در غلظت‌های ۵۰۰ تا  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  می‌تواند بر سلامتی کودکان تاثیر بگذارد (زیتاراس ۱۹۹۲).

حضور سرب در آب آشامیدنی در غلظت‌های بالاتر از حد مجاز  $5 \text{ mg L}^{-1}$  ممکن است موجب اثرات مضر از جمله کم‌خونی، انسفالوپاتی، هپاتیت و ناراحتی‌های کلیوی شود (چیوآ و همکاران ۱۹۹۹). تماس طولانی‌مدت با سطوح بالای سرب منجر به آسیب شدید به مغز و کلیه‌ها و سیستم عصبی در بزرگسالان و کودکان می‌شود (زانگ و هو ۲۰۰۸). در سال ۱۹۹۵ سازمان بهداشت جهانی<sup>۱</sup>، تنها پوست و ماهیچه‌ها را به عنوان دو عضوی که در تماس با سرب آسیب نمی‌بینند معرفی کرد. با این وجود، مکانیسم‌های بیولوژیکی اثرات مضر سرب هنوز به خوبی شناخته نشده‌اند. سرب پس از جذب، به اندامهای هدف از جمله مغز، کلیه‌ها، کبد و یا استخوانها انتقال می‌یابد و اثرات مضرى برجا می‌گذارد (لیپمن ۱۹۹۰).

#### ۱-۴-۱ - خصوصیات فیزیکوشیمیایی سرب

سرب یکی از عناصر گروه چهار جدول تناوبی با علامت اختصاری Pb (برگرفته از نام لاتین Plumbum) و عدد اتمی ۸۲ می‌باشد. جرم اتمی این فلز  $207.2 \text{ g mol}^{-1}$  بوده و با داشتن چگالی  $11.35 \text{ g cm}^{-3}$  به عنوان یکی از فلزات سنگین به شمار می‌رود (آلووی ۱۹۹۵).

سرب فلزی نرم و به رنگ سفید مایل به آبی است که در سیستم مکعبی متبلور می‌شود اما در معرض هوا به رنگ خاکستری تیره تبدیل می‌شود. این فلز، انعطاف‌پذیر و شدیداً چکش‌خوار بوده و از هدایت الکتریکی پایینی برخوردار است. سرب دارای دمای ذوب  $327.46$  درجه سلسیوس و دمای جوش  $1749$  درجه سلسیوس می‌باشد. سرب طبیعی ترکیبی از چهار ایزوتوپ پایدار  $^{204}\text{Pb}$  (۱/۴۸٪)،  $^{208}\text{Pb}$  (۵۲/۳٪)،  $^{207}\text{Pb}$  (۲۲/۶٪) و  $^{206}\text{Pb}$  (۲۳/۶٪) می‌باشد (برادل و همکاران ۲۰۰۵).

#### ۱-۴-۲ - سرب در طبیعت

سرب سی و ششمین عنصر فراوان پوسته زمین می‌باشد (براون و همکاران ۱۹۹۹ و نریاگو ۱۹۷۸) و به طور طبیعی در تمامی خاکها حضور دارد (دترویل ۱۹۶۴). مقدار آن حدود ۲ تا ۲۰۰ میکروگرم بر گرم خاک با میانگین ۱۶ میکروگرم بر گرم می‌باشد (اسواین ۱۹۵۵). نیمه عمر سرب در خاک ۷۴۰ تا ۵۹۰۰ سال تخمین زده شده است (آلووی و همکاران ۱۹۹۷).

وقتی سرب وارد محیط می‌شود عمدتاً به شکل  $\text{Pb}^{+2}$  حضور دارد (دیویس ۱۹۹۵ و مک براید ۱۹۹۴) اگر چه حالت اکسیداسیون  $+۴$  نیز شناخته شده است (ویلگاس و همکاران ۲۰۰۴). حضور سرب در خاکها عمدتاً در رابطه با ترکیبات مواد مادری است. شکل غالب سرب در حالت طبیعی گالن<sup>۲</sup> (PbS) می‌باشد (ویلگاس و همکاران ۲۰۰۴) که حدود ۸۷ درصد وزنی سرب دارد (هتیاراچی و همکاران ۲۰۰۴).

سایر کانیهای سرب در خاکهای آلوده شامل سروسایت<sup>۱</sup> ( $PbCO_3$ )، هیدروسروسایت<sup>۲</sup> ( $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ )، آنگلسایت<sup>۳</sup> ( $PbSO_4$ ) و لیتارج<sup>۴</sup> ( $PbO$ ) می باشد (چرایسوچو و همکاران ۲۰۰۷). در یک محیط اکسیدی، گالن می تواند به سایر شکل های معمول سرب از جمله آنگلسایت، سروسایت و پایرومورفایت<sup>۵</sup> تغییر یابد (هتیاراچی و همکاران ۲۰۰۴). با مصرف مواد حاوی فسفات تبدیل آنگلسایت و لیتارج به هیدروکسی پایرومورفایت<sup>۶</sup> ( $Pb_5(PO_4)_3OH$ ) مشاهده شده است (لاپرچ و همکاران ۱۹۹۶).

### ۱-۴-۳- رفتار شیمیایی سرب در خاک

علاوه بر حضور طبیعی سرب در خاک که ناشی از مواد مادری است، سرب می تواند از طریق فعالیت های بشری (ویلگاس و همکاران ۲۰۰۴)، فعالیت های صنعتی، کارخانجات و دفع مواد زاید (آدریانو ۲۰۰۱) نیز وارد خاک شود.

توجه به حضور سرب در خاک و ترکیبات آن در محیط و پتانسیل سمیت آن برای اکوسیستم ها و جوامع بشری بدون توجه به گونه های شیمیایی و شکل های معدنی آن امکان پذیر نمی باشد. آگاهی از گونه های سرب نه تنها برای پیش بینی تحرک و زیست فراهمی<sup>۷</sup> آن ضروری است بلکه در ارزیابی خطرات آن برای موجودات زنده نیز ضروری می باشد. زیرا شکل های نامحلول آن نمی تواند به آسانی توسط موجودات زنده جذب شود. در اکثر موارد، سرب در خاک نسبتاً نامحلول بوده و تحرک کمی دارد. لذا خاکهای آلوده به سرب می توانند مقادیر زیادی سرب را برای صدها و هزاران سال نگهداری کنند (میرتزکی و همکاران ۲۰۰۸). حضور سرب در خاکها تحت تاثیر سه فرآیند اصلی می باشد:

- ۱) رسوب به عنوان فاز معدنی نسبتاً محلول
- ۲) جذب توسط بخش رس، اکسیدهای آهن و منگنز و کربناتها
- ۳) تشکیل کمپلکس های نسبتاً پایدار با مواد آلی خاک (دیویس ۱۹۹۵)

---

1- Cerussite  
 2- Hydrocerussite  
 3- Anglesite  
 4- Litharge  
 5-Pyromorphite  
 6- Hydroxypyromorphite  
 7- Bioavailability

بسیاری از محققان عقیده دارند که تحرک و زیست فراهمی سرب در خاک ممکن است به شکل‌های مختلف سرب و حلالیت آنها (ساترهاولس و همکاران ۱۹۹۱، رابی و همکاران ۱۹۹۲، دیویس و همکاران ۱۹۹۳، رابی و همکاران ۱۹۹۶ و رابی و همکاران ۱۹۹۹)، سطح ویژه خاک (رابی و همکاران ۱۹۹۹، چانی و همکاران ۱۹۸۹ و کاستیل و همکاران ۱۹۹۷) و ظرفیت تبادل کاتیونی (ویلگاس و همکاران ۲۰۰۴) بستگی داشته باشد. زیمداهل و همکاران (۱۹۷۷) نیز فاکتورهای pH، بافت خاک، نوع کانی رس و مقدار آن، درصد مواد آلی، غلظت و نوع کاتیونها و آنیونهای خاک و درجه زهکشی خاک را فاکتورهای مهمی در تعیین تحرک سرب در خاکها بیان کردند. در محیط خاک، تحرک و سرنوشت فلزات توسط توزیع آنها بین فاز جامد و فاز محلول خاک تنظیم می‌شود (ایوانس ۱۹۸۹). در واقع مهمترین فرآیندهای شیمیایی که رفتار و زیست فراهمی فلزات سنگین را در خاکها تحت تاثیر قرار می‌دهند آنهایی هستند که با جذب این فلزات از فاز مایع به فاز جامد در ارتباط می‌باشند (آلوی ۱۹۹۰).

#### ۱-۵- همدماهای جذب - واجذب

اصطلاح جذب<sup>۲</sup> به خارج شدن ماده از فاز مایع به فاز جامد اطلاق می‌شود (چن و همکاران ۱۹۹۷ و هودا و همکاران ۱۹۹۴) که می‌تواند با هر نوع مکانیسمی باشد (سرانو و همکاران ۲۰۰۵). از آن جمله می‌توان به جذب اختصاصی<sup>۳</sup> و غیراختصاصی<sup>۴</sup> فلزات بر روی اجزای معدنی و آلی خاک، رسوب<sup>۵</sup>، هم‌رسوبی<sup>۶</sup> و جذب به درون<sup>۷</sup> اشاره کرد. خاکها ظرفیت بالایی برای غیرمتحرک‌سازی<sup>۸</sup> فلزات از طریق جذب گونه‌های فلزی از فاز محلول به فاز جامد دارند (هودا و همکاران ۱۹۹۴ و چن و همکاران ۱۹۹۷). ظرفیت جذب ممکن است به صورت مقدار کل ماده جذب شونده در هر واحد جرم خاک که تمامی مکانهای جذبی را اشغال می‌کند تعریف شود (کاباتا پندیاس ۲۰۰۱).

همدماهای جذب به طور گسترده‌ای برای تعیین نگهداری مواد شیمیایی در خاکها به کار می‌روند (هینز ۲۰۰۱). شکل همدمها امکان مقایسه مقادیر نسبی ماده جذب شونده که خاکها در شرایط معین می‌توانند نگهداری کنند را فراهم می‌کند. بعلاوه حداکثر جذب یک ماده جذب شونده نیز تعیین می‌شود (هارتر ۱۹۹۱).

- 
- 1- Isotherm
  - 2- Sorption
  - 3- Specific adsorption
  - 4- Non specific adsorption
  - 5- Precipitation
  - 6- Coprecipitation
  - 7- Absorption
  - 8- Immobilization