J. Soil Sci. and Agric.Engineering,Mansoura Univ.,Vol.1(6): 555 - 566, 2010

STUDY THE EFFECT OF ZEOLITE ON CADMIUM ADSORBTION, LEAD, ZINC AND COPPER IN SOME SYRIAN SOILS

Shamsham, S. and Reem Nassra
Soils Science Dept., Faculty of Agriculture, Al-Baath University, Syria.

دراسة تأثير الزيوليت على ادمصاص الكادميوم والرصاص والزنك والنحاس في بعض أنواع الترب السورية

سمير شمشم و ريم نصرا
قسم التربة واستصلاح الأراضي، كلية الزراعة، جامعة البعث، سورية.

الملخص

أجريت الدراسة لمعرفة قدرة بعض المعادن الثقيلة على الادمصاص على مواقع الادمصاص في الترب المعاملة بالزيوليت وذلك بتطبيق هذه المعادن على نوعين من الترب السورية، تم جمعها من (ظهر القصير – تل شهوة) المختلفة بخواصها الكيميائية والمعدنية بتطبيق خمسة تراكيز مختلفة (12.5- 25 – 50 - 100 - 200) ملغ / لتر من المحاليل المتوازنة التي تحتوي العناصر الثقيلة التالية (Cu, Pb, Cd, Zn). يهَدُفَ البحث إلى تحديد قدرة بعض المعادن الثقيلة على المنافسة على الادمصاص على مواقع الادمصاص عند مستويات إضافة مختلفة منها في بعض أنواع الترب المدروسة ، وهدف أيضاً إلى دراسة تأثير الزيوليت على ادمصاص المعادن المضافة. وقد بينت نتائج الدراسة أن الرصاص والنحاس يمتلكان أكبر قدرة على المنافسة على مواقع الادمصاص بكل الترب بينما الزنك والكادميوم كانا أقل قدرة على المنافسة على مواقع الادمصاص، وبالاعتماد على قيم معامل التوزيع (Kd) و كان ترتيب الادمصاص على النحو التالي: Pb > Cu > Zn >Cd. كما تبين أن إضافة الزيوليت إلى الترب يؤدي إلى زيادة ادمصاص هذه الترب للمعادن الثقيلة وتبين أيضاً عدم وجود فروق معنوية بين Z_1 و Z_2.

الكلمات المفتاحية :ادمصاص، معامل التوزيع، سلاسل الادمصاص الانتقائي، الزوليت.

المقدمة والدراسة المرجعية

توجد المعادن الثقيلة في التربةِ إما ذائبة في محلول التربة، أو قابلة للتبادل (في المكوّناتِ العضويةِ و اللاعضويةِ)، أو كمكوّنات هيكلية في البناء البلوري لمعادن التربةِ، أو كمركبات عديمة الذوبان بمكوّناتِ التربةِ الأخرى حيث يكون الشكلين الأولينَ متيسرين للامتصاص من قبل النباتاتِ، بينما يتاح الشكلان الآخران في المدى الطويل (Aydinalp and Marinova,2003). يعد الادمصاص (والذي يعرف بأنه تراكم المادة على السطح الفاصل بين سطح الطور الصلب وبين المحلول المائي)، من أكثر العمليات الكيميائية التي تضبط سلوك وإتاحة المعادن الثقيلة في التربة (Alloway, 1990; Sparks,1995)، وهذه التفاعلات ليست مهمة فقط لضبط نشاط المعادن الثقيلة في محلول التربة، بل أيضاً لمنع تسرب هذه المعادن إلى المياه الجوفية (McBride *et al*., 1997; Salam& Helmke, 1998.). تتشكل معقدات المعادن الثقيلة على سطح الطور الصلب عن طريق التفاعل بين مجموعة الهدروكسيل التي تظهر من حافة طبقة السيليكا وسطح أوكسيد المعدن، أو التفاعل بين أسطح تجاويف معادن الطين ومجموعة الكربوكسيل، أو من مجموعة الأمين وهيدروكسيل الفينول الذي يوجد على سطح الترب العضوية (Sposito, 1983). وكنتيجة للادمصاص ينخفض تركيز المعادن من محلول التربة بوساطة غرويات التربة.

هناك العديد من الآليات والتفاعلات التي تشترك في ادمصاص المعادن تتضمن التبادل الأيوني، والادمصاص النوعي وغير النوعي،كما يؤثر في الادمصاص نوعين من القوى، الفيزيائية (فاندرفالس والتبادل الأيوني الكهربائي الساكن)، وقوى كيميائية (معقدات داخلية).(Sparks, 1995). ويعتمد نوع التفاعل السائد على كمية وخصائص مواقع الطور الصلب وتركيز المعدن وكل الروابط القادرة على تشكيل معقدات عضوية ومعدنية وعلى pH التربة وعلى الناقلية الكهربائية وعلى جهد الأكسدة والاختزال . ,Kiekens) (1983).

***الادمصاص غير النوعي:** ويعرف بالتبادل الكاتيوني، حيث تخضع المعادن لقوى كهربائية سالبة **تشكل** في النهاية معقدات خارجية. تكون الايونات في محلول التربة (كالمعادن الثقيلة)، في حالة توازن مع الايونات المعاكسة لها بالشحنة والتي تعمل على معادلة غرويات التربة، وتبعاً لمبدأ التوازن الكهربائي يجب أن يُتبع الادمصاص غير النوعي بعملية عكس الادمصاص(Desadsorption) من قبل المعادن المعاكسة لها بالشحنة (Harmsen & Vlek, 1985; Ji & Li, 1997). يعتمد الادمصاص غير النوعي على تكافؤ العنصر ودرجة اماهته. تشترك كل من الغرويات العضوية وغيرالعضوية في الادمصاص الكهربائي، **ويعتمد** الادمصاص غير النوعي بشحنة المعدن الثقيل ولكن ليس بالضرورة بشحنة سطح الترب.

تزداد قوة جذب غرويات التربة للكاتيون بزيادة تكافئه، وفي حال تساوي التكافؤ فيحدد قوة الجذب للأيونات **على اساس** نصف قطرها المائي (Ji & Li, 1997). لاحظ الباحثون بأن تسلسل المعادن التي تملك نفس التكافؤ لا يتبع بالضبط الكهربائية السالبة، ويمكن أن يؤثر بالادمصاص غير النوعي كل من شحنة السطح و pHالتربة وتركيز الأيون والأنيونات المرافقة.(Silveira *et al*., 2003) .

*** الادمصاص النوعي :**

تتضمن قوى نوعية حيث تدمص الايونات على سطح الغرويات لتشكل في النهاية جزيئات مستقرة بطاقة عالية (معقدات داخلية)(Sparks,1995)، حيث يتشارك المعدن مع الأوكسجين أو مجموعات الهدروكسيل الموجودة على سطح الأكاسيد وطبقات السيليكا، لكنها أبطأ من الادمصاص غير النوعي (معقدات خارجية)، وضعيفة التأثر بالقوى الأيونية للمحلول (sparks ,1995).وتكون غالباً غير عكسية بسبب انتشار المعادن المدمصة داخل الجزيئات أحياناً، مما يعيق عملية عكس الادمصاص (Barroww,1985) .

أن معظم الكاتيونات التي تدمص بشكل نوعي تكون من المعادن الثقيلة، و ذلك بسبب امتلاكها كمية كبيرة من الشحنات الكهربائية في النواة الذرية وبسبب حجمها الأيوني الصغير وقطبيتها العالية (Yu *et al*,1997)، وبالتالي تكون قدرتها على التحور أعلى من المعادن القلوية والقلوية الترابية. إضافة إلى أن المعادن الثقيلة توجد ككاتيونات مميهة (MOH^{+}) مما يساهم في نقصان الشحنة الكهربائية والطاقة للأيون فيسهل من اقترابه من سطح الأكسيد وحدوث عملية الادمصاص (Yu *et al*,1997).

تختلف قدرة المعادن الثقيلة على الادمصاص باختلاف عوامل عديدة منها(نصف القطر الأيوني، الوزن الذري، الكهرسلبية، ثابت التميوء) كما في الجدول (1).

الجدول (1): يبين تسلسل المعادن الثقيلة حسب نصف القطر الأيوني والوزن الذري والكهرسلبية و ثابت التميؤ

Metal property	Metal affinity sequence
Ionic radii	Pb (1.21) > Cd (0.97) > Zn (0.74) > Cu (0.70) Å
Atomic weight	Pb (207.2) > Cd (112.41) > Zn(65.38) > Cu (63.54)
Electonegativity	Cu (1.9) > Pb (1.8) > Cd (1.7) > Zn (1.6)
Hydrolysis constant	Pb (7.8) ≥ Cu (8.0) > Zn (9.0) > Cd (10.1)

Whitten and Gailey (1981)

هذا وقد تزايد في الآونة الأخيرة استخدام مجموعة من المعادن التي دخلت في العمليات الزراعية المختلفة وتدعى بمجموعة الزيوليت (مجموعة سيليكات الألمنيوم المائية للمعادن الأرضية والقلوية)، وان صفات هذه المجموعة (التبادل الأيوني الانتقائي - مسك وتحرير الماء - الخواص الادمصاصية)، جعلتها تساهم وبشكل كبير في الزراعة (حماية وصيانة التربة الخصبة)، والتكنولوجيا الزراعية. (Mumpton and Fishman, 1977). إن التركيب البنائب للزيوليت معقد جداً إذ تشغل رباعيات الوجوه من (AlO4), (SiO4) بالتناوب رؤوس المجسم، وإذا تم وصل الحلقات السداسية من رباعيات الوجوه بواسطة مواشير سداسية الوجوه تشكلت بنية الزيوليت الذي يحوي على فراغ قطره 12.5 انغستروم. يحتوي الزيوليت على شبكة من المسامات توفر مساحة سطحية كبيرة لالتقاط وتحرير العناصر الغذائية.(Hondo and Koizumi, 1976). إن خصائص التبادل الأيوني للزيوليت لا تسمح له أن يستخدم فقط كحامل للعناصر المغذية في المخصبات وإنما يمكن أن يستخدم للتقليل من انتقال المعادن الثقيلة من التربة إلى النبات ومنع دخولها في السلسلة الغذائية مثل النحاس، الكادميوم، الرصاص، الزنك. (Fugii and Shigeharu, 1974) .

يمتلك الزيوليت سعة تبادلية كاتيونية عالية (CEC)، فقد تم استخدامه في الزراعة على نطاق واسع في اليابان كأحد محسنات الترب الرملية (Hsu *et al*., 1967). تستند قدرة الزيوليت على تخفيض المعادنِ الثقيلة إما على التبادل الأيوني بين المعادن الثقيلةِ والأيونات الموجبة، مثل الصوديوم والبوتاسيوم (Mondales *et al*,1995 ؛ Castaldi *et al*,2005)، أو على الترسيب على سطوح الزيوليت الخارجية بتشكيل هيدروكسيدات المعدن (Oste *et al*., 2002; Terzano *et al*., 2007). و الزيوليت مهم جدا لان من خصائصه في عملية التبادل الايوني انه لا يستخدم فقط كعامل للعناصر الغذائية وانما يمكن أن يقلل من انتقال العناصر الثقيلة من التربة للنبات وبذلك لاتدخل هذه العناصر في السلسلة الغذائية و بذلك لاتسبب اي ضرر أو أذى أو مرض للانسان أو الحيوان.

تتأثر عملية التبادل الأيوني في الزيوليت بعِدّة عوامل منها تركيز وطبيعة الأنيونات والكاتيونات وقيمة الـ pH والتركيب البلّوري للزيوليتِ (Sprynskyy *et al.*, 2006).

وتشير بعض الدراسات على الادمصاص المعادن الثقيلة المتعدد على الزيوليت الطبيعي (Panayotova and Velikov,2003; Mier *et al.*, 2001; Lee and Moon, 2001; Inglezakis *et al*., 2003). أن الزيوليت المحسن قد زود النباتات البقولية بخصائص وقائية في تربة ملوثة بالمعادن الثقيلة (Antipchuk *et al*., 2000)،وقد وجد (Zamzow *et al*., 1990) أن سلسلة الادمصاص الانتقائي للزيوليت هي :

$Pb^{+2}>Cd^{+2} > Cs^{+} > Cu^{+2} > Co^{+2} > Cr^{+3} > Zn^{+2} > Ni^{+2} > Hg^{+2}$

در(Nglezakis *et al.*, 2003) التبادل الأيوني للرصاص والنحاس والحديد والكروم على الكلينوبتيوليت الطبيعي وأظهر أن هناك تفضيل للرصاص وعدم تفضيل للنحاس. وفي السنوات الماضيةِ استكشفَ الزيوليت الطبيعي كمدمص فعّال لإزالةِ أنواع مختلفة من المعادن الثقيلة (Dal Bosco *et al*, 2005; Cincotti *et al*., 2006; Mier *et al.*, 2001)

لاحظ بعض الباحثين بأن الادمصاص الانتقائي للمعادنِ الثقيلةِ لبعض أنواع الزيوليتِ مثل(clinoptilolite وchabazite)، بالاعتماد على النصف القطر الأيوني كانت على الترتيب التالي: (Ouki and Kavannagh,1999; $Pb^{+2} >Ni^{+2} >Cu^{+2}> Cd^{+2} >Zn^{+2} >Cr^{+3} >Co^{+2}$ (Weller and Dann,1998; Choi *et al*,2001

كما بين (Langella *et al*., 2000) بأنّ إنتقائيةَ clinoptilolite كَانتْ على الشكل التالي : $NH^{+4}> Pb^{+2} >Na^{+} >Cd^{+2} >Cu^{+2} =Zn^{+2}$.

وفي دراسة أخرى تبين أن سلسلة الادمصاص الانتقائي على clinoptilolit كانت:. $Pb^{+2}> Cd^{+2}> Zn^{+2}$ (Minceva *et al* ., 2007).

وتبين دراسة أخرى (Yuan *et al*,1999) على نوعين من الزيوليت الطبيعي(mordenite و clinoptilolite)، أن سلاسل الادمصاص كانت على الشكل التالي:

Pb > Cu > Cd > Zn لـ mordenite و Pb > Cu > Zn > Cd لـ clinoptilolite

مبررات البحث و الهدف منه

إن الأبحاث المتعلقة بموضوع ادمصاص المعادن الثقيلة في الترب السورية هي قليلة جداً، كما أن دراسة الادمصاص على عدة أنواع من الترب السورية يعطي فكرة عن سلوك بعض المعادن الثقيلة في تلك الترب ويمكن الاستفادة منه في التطبيقات العملية و يهدف البحث إلى تحديد قدرة بعض المعادن الثقيلة(Pb, Zn, Cd ,Cu)على المنافسة على مواقع الادمصاص عند مستويات إضافة منها وعند مستويي إضافة من الزيوليت، في بعض أنواع الترب المدروسة.

مواد وطرائق البحث

الموقع و جمع العينات: تم جمع نوعين من الترب المختلفة في خواصها الفيزيائية والكيميائية ويبين الجدول(2) توصيف عينات الترب المدروسة:

جدول (2): توصيف عينات الترب المدروسة

مكان و جمع العينات	المحافظة	النبات المزروع
تل شهوة	القنيطرة	زيتون
ظهرالقصير	حمص	تفاح

بعد جمع عينات التربة، تم نقلها إلى المخبر وتجفيفها هوائياً وتنقيتها من الحصى والجذور العالقة، وبعد جفاف العينة هوائيا ثم غربلت في منخل 2مم ثم تم حفظها في عبوات بلاستيكية مناسبة ثبت عليها من الخارج بطاقة تتضمن المعلومات الضرورية عن العينة .

معاملة التربة: تم تقسيم التربة المدروسة إلى ثلاثة أقسام : قسم كونترول: لم يتم إضافة الزيوليت له (كونترول) وقسم أضيف له الزيوليت بنسبة 2.5 % (Z1) وقسم أضيف له الزيوليت بنسبة 5 % (Z2) ووضعت المعاملات في أصص لمدة شهرين حيث تمت إضافة الماء إلى التربة المضاف لها الزيوليت كل 2-3 أيام.

تم جمع الزيوليت المستخدم من منطقة جبل السيس في محافظة دمشق والجدول (3) يوضح أهم تحليلاته.

جدول (3): يبين أهم خصائص الزيوليت المستخدم

نوع التحليل	المستخلص	التركيز	الواحدة
pH	**1:5**	8.1	-
EC	**1:5**	1600	µS/cm
K المتبادل	**1:5**	4250	mg/kg
Na المتبادل	**1:5**	20000	mg/kg
CEC	-	215	meq/100g

يلاحظ من الجدول (3) أن الزيوليت خفيف القاعدية ومرتفع **قليلا في** الملوحة، كما أنه كان غنياً جداً بكل من الصوديوم والبوتاسيوم القابلين للتبادل، كما أنه يتمتع بسعة تبادلية عالية.

تحضير المحاليل: تم تحضير خمسة تراكيز(12.5- 25 -50-100-200)mg/l من المحاليل المتوازنة حيث احتوى كل تركيز على مزيج من المعادن الثقيلة التالية (Pb, Zn ,Cd ,Cu).

تحضير المستخلصات: تم إضافة التراكيز السابقة إلى التربة من خلال تحضير مستخلص 1:25 من المعادن الثقيلة وللمستويات المدروسة، حيث رجت العينات لمدة 12 ساعة، ثم تثفيلها بسرعة 2500 دورة/ دقيقة لمدة عشر دقائق، وتم جمع الجزء الطافي من المحلول وتم قياس تركيز المعادن الثقيلة فيه باستخدام جهاز الامتصاص الذري ASS.

التحاليل المخبرية:

تم إجراء بعض التحاليل الكيميائية والفيزيائية على عينات الترب المدروسة:

- قياس **الناقلية** الكهربائية(EC): تم تقديرها في مستخلص مائي للتربة (5:1)، بواسطة جهاز الموصلية الكهربائية Conductivity- meter (Richards,1954).
- تقديرpH التربة: تم قياسه في معلّق تربة: ماء 2.5:1 باستخدام جهاز قياس الـ pH (pH meter) (McKeague,1978 ; McLean,1982)
- تقدير الكربونات الكلية: أجري القياس بطريقة الكالسيمتر (عودة وشمشم، 2007).
- تقدير المادة العضوية: بطريقة الأكسدة الرطبة باستخدام محلول بيكرومات البوتاسيوم في وسط شديد الحموضة (Walkly and Black, 1934).
- تقدير الفوسفور القابل للإفادة بطريقة أولسن (Olsen *et al*, 1954).
- تقدير /أكسيد الحديد والألمنيوم بطريقة الترسيب.
- تقدير الكلس الفعال بطريقة دورينوغاليه (Drouineau,1942).
- تقدير البوتاسيوم المتبادل: بطريقة التحليل باللهب (Richards,1954).
- تقدير الكالسيوم والمغنزيوم المتبادلين: عن طريق المعايرة بالـ EDTA (Richards, 1954).
- تقدير سعة التبادل الكاتيوني (CEC): تم قياسها بطريقة كلورالكالسيوم (عودة وشمشم، 2007).
- التحليل الميكانيكي وتحديد قوام التربة وفق طريقة الهيدرومتر (Bouyoucos,1962; Day,1965 FAO,1974) .
- تقدير المعادن الثقيلة باستخدام جهاز الامتصاص الذري نوع shimadzo AA6800 صنع شركة شيمادزو اليابانية وثم قياس المعادن (Cd, Pb, Zn, Cu) عند أطوال الأمواج (213,86 -217 – 228,8 -324,75) نانومتر على الترتيب.

التحليل الاحصائي: تم إجراء التحليل الإحصائي للمعاملات بطريقة التجارب العاملية ضمن تصميم القطاعات العشوائية الكاملة وتم حساب أقل فرق معنوي عند مستوى معنوية 1 % باستخدام برنامج Genstat.

المعاملات والمكررات :تم استخدام نوعين من الترب وأربعة معادن ثقيلة وخمسة تراكيز للمعادن الثقيلة ومستويين من الزيوليت، ضمن ثلاثة مكررات.

فيكون عدد الوحدات التجريبية = 2* 4 * 5*2* **3 = 240 وحدة تجريبية**

النتائج و المناقشة

1 - بعض الخصائص الأساسية للترب المدروسة:

يبين الجدول(4) بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للترب المدروسة:

الجدول(4) بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية الأساسية للترب المدروسة.

موقع جمع عينات التربة	pH	EC µs/cm	$CaCO_3$ %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	Active lime %	التركيب الميكانيكي			القوام
							رمل %	سلت %	طين %	
ضهر القصير	5.9	162.4	0.13	1.99	15.36	آثار	47.90	35.00	17.10	طميي
تل شهوة	7.4	127.8	0.02	3.59	13.8	آثار	14.15	31.25	54.60	طيني

تبين نتائج الجدول (4) أن pH الترب المدروسة تراوح بين (7.4-5.9) وكانت عينة (ظهر القصير) حامضية متوسطة بينما كانت عينة (تل شهوة) معتدلة تقريباً. أما فيما يتعلق بنتائج الموصلية الكهربائية، فتبين نتائج الجدول (4) أنها تراوحت بين (127.8- 162.4) **ميكروموز/** سم، وبالتالي فإن العينات المدروسة غير متملحة. تبين النتائج أيضاً أن الترب المدروسة جميعها كان محتواها من كربونات الكالسيوم معدوم أو منخفض جداً، كما تظهر النتائج وجود آثار فقط من الكلس الفعال .

تدل نتائج الجدول (4) أيضاً أن العينات كانت ذات قوام تباين من الطيني (تل شهوة) إلى الطميي (ظهر القصير). أما فيما يتعلق بمحتوى الترب من أوكسيد الألمنيوم فقد تراوح بين (1.99-3.59) %، و تعد هذه القيم منخفضة نسبياً مقارنة مع نتائج أكاسيد الحديد التي تراوحت من 13.8 الى15.36%.

2- بعض الخصائص الخصوبية للترب المدروسة:

يبين الجدول(5) بعض الخصائص الخصوبية للترب المدروسة.

الجدول(5) بعض الخصائص الخصوبية للترب المدروسة

مكان جمع عينات التربة	نوع التحليل				
	K (available) (ppm)	P (available) (ppm)	*TOM (%)	Ca^{++} (meq/100 g soil)	Mg^{++} (meq/100 g soil)
ضهر القصير	535.89	1.3	3.4	4.88	0.21
تل شهوة	363.65	1	2	5.71	2.81

TOM*: المادة العضوية الكلية

نلاحظ من خلال الجدول (5) أن محتوى الترب المدروسة من البوتاسيوم كان جيداً بينما كانت ذات محتوى منخفض من الفوسفور. وبشكل عام كانت العينات المدروسة ذات محتوى متوسط من المادة العضوية. كما يلاحظ من الجدول (5) أن تركيز الكالسيوم تراوح بين(4.88-5.7) 100/meq غ تربة ويعتبر هذا التركيز منخفضاً بشكل عام، ويرجع سبب انخفاض تركيز الكالسيوم إلى pH الترب المنخفض نسبياً وعدم احتوائها على كربونات الكالسيوم والكلس الفعال أو وجودهما بنسب ضئيلة جداً. أما فيما يتعلق بعنصر المغنزيوم فقد كان منخفضاً في تربة ظهر القصير، بينما كان مرتفعاً نسبياً في تربتي تل شهوة، ويمكن أن يكون للصخرة الأم تأثيراً على الارتفاع النسبي لتركيز العنصر.

3- تأثير الزيوليت على كل من pH وCEC الترب المدروسة:

يبين الجدول(6) تأثير الزيوليت على pH وCEC الترب المدروسة.

جدول(6) تأثير الزيوليت على pH و CEC الترب المدروسة

المنطقة	الإضافة	pH	CEC (meq/100gr)
تل شهوة	كونترول	7.40	30
	Z1	8.25	21

	Z2	8.81	21
ضهر القصير	**كونترول**	5.90	28.75
	Z1	8.49	28.8.
	Z2	8.92	28.74

يلاحظ من الجدول (6) ارتفاع pH الترب جميعها عند إضافة الزيوليت، سواء عند المستوى الأول 2.5 % أو المستوى الثاني 5%، وكانت هذه الزيادة كبيرة جداً في تربة ضهر القصير حيث ارتفعت فيها درجة الـ pH حوالي 3 درجات عند المستوى 5 % لإضافة الزيوليت. وارتفع أيضاً pH تربة تل شهوة ولكن بمقدار أقل (1-1.3) درجة مما يدل على زيادة الفعل التنظيمي لتربة تل شهوة مقارنة مع تربة ظهر القصير.

كما أدت إضافة الزيوليت إلى ارتفاع بسيط جداً في سعة التبادل الكاتيوني في تربة تل شهوة أما تربة ضهر القصير لم يلاحظ تغيراً في قيمة **CEC** نتيجة لإضافة الزيوليت. ويمكن أن يعزى ذلك إلى انخفاض كمية الزيوليت المضافة للمعاملات.

3- تقدير المعادن الثقيلة المدمصة في التربة:

تأثير الزيوليت على الرصاص المدمص :

يبين الجدول (7) محتوى الترب المدروسة من الرصاص المدمص.

جدول (7) محتوى الترب المدروسة من الرصاص المدمص

موقع جمع عينات التربة	التركيز المضاف من المعدن ppm	الكمية العظمى المكافئة لادمصاص 100% من المعدن mg/g	الرصاص المدمص mg / g			LSD 1%
			كونترول	Z1	Z2	
تل شهوة	12.5	0.3125	0.30937	0.30804	0.30952	0.000180
	25	0.625	0.6241	0.6240	0.6243	0.000280
	50	1.25	1.2487	1.2450	1.2427	0.006000
	100	2.5	2.4921	2.4954	2.4954	0.003300
	200	5	4.8930	4.9720	4.9310	0.084000
ضهر القصير	12.5	0.3125	0.3119	0.3121	0.3120	0.000250
	25	0.625	0.6227	0.6230	0.6214	0.001400
	50	1.25	1.2424	1.2474	1.2325	0.009900
	100	2.5	2.4616	2.4877	2.4545	0.037100
	200	5	4.0993	4.6854*	4.8599*	0.097640

*** : يعني وجود فروق معنوية بين التربة الكونترول والتربة المضاف لها زيوليت .**

يبين الجدول (7) عدم وجود فروق معنوية إلا في تربة ضهر القصير(Z2 , Z1) عند إضافة 200 ppm من المعادن الثقيلة وذلك عند مقارنته مع الكونترول، ويفسر ذلك بسبب قدرة الكونترول على ادمصاص تقريباً كل الرصاص المضاف لها بتركيز (12.5 -25 – 50 – 100) ppm بسبب قدرة الرصاص العالية على الادمصاص الانتقائي وذلك يعود إلى أن الرصاص يملك أكبر قطر أيوني وأكبر وزن ذري وأعلى قيمة لثابت التميوء، وذلك بمقارنته مع العناصر المنافسة الأخرى، وهذا يتوافق مع (Whitten and Gailey. 1981).

كما لم يلاحظ وجود فروق معنوية بين Z1 وZ2 بالنسبة للرصاص المدمص.

تأثير الزيوليت على النحاس المدمص:

يبين الجدول(8) محتوى الترب المدروسة من النحاس المدمص.

جدول(8) محتوى الترب المدروسة من النحاس المدمص

موقع جمع عينات التربة	التركيز المضاف من المعدن ppm	الكمية العظمى المكافئة لادمصاص 100% من المعدن mg/g	النحاس المدمص mg / g			LSD 1%
			كونترول	Z1	Z2	
تل شهوة	12.5	0.3125	0.3071	0.3112	0.3105	0.0053
	25	0.625	0.6244	0.6249	0.6249	0.0013
	50	1.25	1.2494	1.249928*	1.249912*	0.000186

0.003166	2.49942*	2.4973*	2.4834	2.5	100	
0.252700	4.749*	4.561*	4.1020	5	200	
0.0012	0.3123	0.3124	0.3124	0.3125	12.5	
0.0037	0.6248	0.6248	0.6246	0.625	25	
0.005225	1.24974*	1.24845*	1.2372	1.25	50	ضهر القصير
0.023900	2.3344*	2.4301*	2.3495	2.5	100	
0.069260	4.5509*	4.3611*	4.1153	5	200	

نلاحظ من الجدول (8) عدم وجود فروق معنوية بين الكونترول و(Z2, Z1) بالنسبة للنحاس المدمص وذلك عند إضافته بتركيز(12.5 -25) ppm في كل من تربة تل شهوة وضهرالقصير بسبب قدرة الترب المدروسة (كونترول) على ادمصاص الكمية العظمى من هذه التراكيز المنخفضة (Miller, 1983)، بينما ظهرت الفروق المعنوية بين الكونترول و(Z1, Z2) عند إضافة النحاس بتركيز (50 – 100 -200) ppm وهذا يعود للسعة الادمصاصية العالية للزيوليت (Hsu *et al*., 1967)، كما لم يلحظ وجود فروق معنوية بين Z1 و Z2 بالنسبة للنحاس المدمص .

تأثير الزيوليت على الكادميوم المدمص :

يبين الجدول (9) محتوى الترب المدروسة من الكادميوم المدمص.

جدول (9) محتوى الترب المدروسة من الكادميوم المدمص

LSD 1%	الكادميوم المدمص mg / g			الكمية العظمى المكافئة لادمصاص100% من المعدنmg/g	التركيز المضاف من المعدن ppm	موقع جمع عينات التربة
	Z2	Z1	كونترول			
0.000901	0.3124	0.3118	0.3117	0.3125	12.5	
0.002165	0.625*	0.62465*	0.6195	0.625	25	
0.011047	1.2464*	1.24189*	1.2061	1.25	50	تل شهوة
0.227400	2.377*	2.379 *	2.1360	2.5	100	
0.236600	4.74 * b	4.282*	3.8910	5	200	
0.0042	0.3119	0.3110	0.3097	0.3125	12.5	
0.007742	0.6211*	0.62108*	0.5916	0.625	25	
0.027900	1.1669*	1.1395*	1.0579	1.25	50	ضهر القصير
0.056590	1.9293*	1.9278*	1.8697	2.5	100	
0.039220	3.8075*	3.7916*	3.7367	5	200	

b: يعني وجود فروق معنوية بين z2 , z1

من خلال الجدول (9) يتبين بأن الكادميوم المدمص قد سلك سلوك النحاس ولكن الفروق المعنوية ظهرت بين الكونترول و(Z2 , Z1) عند إضافته بتركيز (25 -50 100 -200) ppm، كما يلاحظ وجود فروق معنوية بين Z1 و Z2 في تربة تل شهوة عند إضافة الكادميوم بتركيز 200 ppm .

تأثير الزيوليت على الزنك المدمص :

يبين الجدول (10) محتوى الترب المدروسة من الزنك المدمص:

جدول (10) محتوى الترب المدروسة من الزنك المدمص

LSD 1%	الزنك المدمص mg / g			الكمية العظمى المكافئة لادمصاص 100% لمعدنmg/g	التركيز المضاف من المعدن ppm	موقع جمع عينات التربة
	Z2	Z1	كونترول			
0.003267	0.3108	0.3076	0.3089	0.3125	12.5	
0.016250	0.6185*	0.6189*	0.5833	0.625	25	
0.008928	1.22402*	1.22106*	1.1497	1.25	50	
0.113500	2.179 *	2.016*	1.7400	2.5	100	
0.094610	3.8037	3.7858	3.6501	5	200	تل شهوة
0.003343	0.3119	0.3110	0.3097	0.3125	12.5	
0.015680	0.6021*	0.6071*	0.5670	0.625	25	
0.062510	1.1694*	1.1572*	0.9348	1.25	50	
0.300100	2.497*	2.435*	1.5430	2.5	100	
0.025270	3.8388* b	3.7451*	3.6384	5	200	ضهر القصير

لقد سلك الزنك سلوك الكادميوم خلال عملية ادمصاصه في تربة الكونترول والترب المعاملة بالزيوليت وذلك يتوافق مع (Yuan *et al*,1999 ; Minceva *et al* , 2007) حيث وجد الباحثون أن الكادميوم والزنك يسلكان السلوك نفسه في سلاسل الادمصاص الانتقائي ، كما يلاحظ وجود فروق معنوية بين Z1 و Z2 في تربة ضهر القصيرعند إضافة الكادميوم بتركيز 200 ppm .

4- حساب معامل التوزيع :

تحسب قيم معامل التوزيع من المعادلة التالية : $kd = \frac{C}{S}$ حيث

C: تركيز المعادن الثقيلة المدمصة (mg /g)

S: التركيز المتبقي من هذه العناصرفي المحلول (mg/L)

(**Anderson and Christensen,1988)**

حيث من خلال قيم معامل التوزيع نستطيع أن نستنتج قدرة الترب المدروسة على الادمصاص الانتقائي للمعادن الثقيلة، حيث كلما ارتفعت قيمة هذا المعامل كلما كانت قدرة التربة أكبر على ادمصاص هذا المعدن .

يبين الجدول (11) قيم معامل التوزيع في الترب المدروسة :

الجدول (11) قيم معامل التوزيع في الترب المدروسة:

موقع جمع عينات التربة	التركيز المضاف ppm	Kd للرصاص L/g	Kd للنحاس L/g	Kd للكادميوم L/g	Kd للزنك L/g	سلاسل الادمصاص الانتقائي
تل شهوة	**12.5**	2.956	2.364	9.526	1.769	Cd > Pb > Cu > Zn
	25	10.714	10.532	2.573	0.349	Pb >Cu >Cd > Zn
	50	6.225	54.800	0.688	0.287	Cu > Pb >Cd > Zn
	100	10.444	3.520	0.147	0.057	Pb >Cu >Cd > Zn
	200	1.144	0.114	0.090	0.068	Pb >Cu >Cd > Zn
ضهر القصير	**12.5**	14.363	9.388	2.088	1.323	Pb >Cu >Cd > Zn
	25	1.928	1.846	0.443	0.245	Pb >Cu >Cd > Zn
	50	3.546	2.731	0.138	0.074	Pb >Cu >Cd > Zn
	100	1.128	0.390	0.078	0.040	Pb >Cu >Cd > Zn
	200	0.155	0.117	0.074	0.067	Pb >Cu >Cd > Zn

حيث نلاحظ أن جميع الترب قادرة على ادمصاص الرصاص بنسبة أكبر من بقية المعادن الثقيلة الأخرى، بينما اختلفت قدرة الترب على ادمصاص النحاس والكادميوم وكان الزنك أقل المعادن قدرة في المنافسة على الادمصاص من بقية المعادن الثقيلة.

كما نلاحظ من الجدول السابق بأن المنافسة لم تظهر بشكل واضح بين المعادن المدمصة عند التركيز المنخفض (25 - 12.5) ppm في الترب المدروسة، لكنها ظهرت بشكل واضح عند التراكيز الأعلى المضافة، وكانت جميع الترب المدروسة أكثر قدرة على ادمصاص الرصاص وخاصة عند التراكيز العالية (50- 100 -200) ppm ، لذلك فقد احتل تقريباً الرصاص بداية السلسلة الادمصاصية فيها ، وذلك يعود إلى أن الرصاص يملك أكبر قطر أيوني وأكبر وزن ذري وأعلى قيمة لثابت التميوء، وذلك بمقارنته مع المعادن المنافسة الأخرى، و هذا يتوافق مع(Whitten and Gailey. 1981). وكانت سلسلة الادمصاص السائدة هي **Pb > Cu > Cd > Zn**، وهذا يتفق مع (Veeresh *et al* , 2004).

الاستنتاجات

تؤكد النتائج المستحصل عليها من تحليل عينات التربة المدروسة التي أضيف لها المعادن الثقيلة التالية Pb , Zn, Cd, Cu وعند المستويات (12.5- 25- 50- 100- 200) ppm مايلي:

1- تبين وجود منافسة على مواقع الادمصاص للمعادن المدروسة بالرغم من إضافتها بالتركيز ذاته، وكانت هذه المنافسة أشد وضوحاً عند التركيز(100-200) ppm.

2- تفوق الرصاص بالمنافسة على مواقع الادمصاص على كل المعادن المدروسة وعند جميع التراكيز المستخدمة .

3- سلكت الترب جميعها سلوكاً متماثلاً من حيث ادمصاصها للمعادن الثقيلة عند التراكيز المنخفضة (12.5 ppm) ولجميع الترب المدروسة أيضاً .

4- كلما زاد تركيز المعادن الثقيلة المضافة زادت نسبة ادمصاصها.
5- يؤدي الزيوليت إلى زيادة ادمصاص المعادن الثقيلة المضافة.
6- لا يوجد فروق واضحة في الكمية المدمصة من المعادن الثقيلة وذلك عند مستويي الإضافة من الزيوليت (2.5 – 5)%

المراجع

عودة ، محمود و شمشم ، سمير (2007): خصوبة التربة وتغذية النبات، الجزء العملي، مديرية الكتب والمطبوعات- جامعة البعث، 290 صفحة.

Alloway. B.J. 1990 .Heavy Metals In Soils . New York. 339p.

Amacher, M.C. Determination of ionic activities in soil solutions and suspensions – principal limitations. Soil Science Society of America.

Anderson, P.R., and T.H. Christensen. 1988. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. J. Soil Sci., 39:15–22.

Antipchuk, A. F., Rangelova, V. N., Tantsiurenko, E.V,and Krasnobrizhaia, E. N., 2000."Effect of heavy metals and reclaimers on formation and functioning of legume Rhizobium symbiosis". Mikrobiol Z., 62(6):44-50.

Aydinalp. C,and S. Marinova (2003). Distribution and Forms of Heavy Metals in Some Agricultural Soils.

Barrow, N.J. 1985. Reactions of anions and cations with variable-charge soils. Advances in Agronomy, 38:183-229,.

Bouyoucos ,G.J .1962.Hydrometer method improved for making particle – size analysis of soil .Agron. J., 53:464 – 465.

Castaldi .P, L. Santona, C. Cozza, V. Giuliano, C. Abbruzzese, V. Nastro, and P. Melis, (2005). Thermal and spectroscopic studies of zeolites exchanged with metal cations, J. Mol. Struct., 734: 99–105.

Choi. C.L, M. Park, D.H. Lee, J.E. Kim, B.Y. Park, and J. Choi, (2001). Salt-thermal zeolization of fly ash, Environ. Sci. Technol., 35 :2812–2816

Cincotti. A, A. Mameli, A.M. Locci, R. Orru, G. Cao, (2006) . Ind. Eng. Chem. Res., 45: 1074–1084.

Dal Bosco. S.M, R.S. Jimenez, W.A. and Carvalho, J. (2005.) Colloid Interface Sci., 281: 424– 431.

Day ,P.R.1965.Particle fractionation and particle size analysis .p.546-566.in C.A.black(ed),method of soil analysis, AGRON .NO.9,Part I :Phisical and mineralogical properties.Am.Soc . Agron., Madison ,WI,USA

Drouineau,G.1942.Dosage rapid du calcire actif du col. Nouvelles donnies sur la reportation de la nature des fractions calcaires. Ann. Agron., 12:411- 450.

FAO. 1974.The Euphrates Pilot Irrigation Project .method of soil ananlysis , Gadeb soil laboratory .Food and agriculture organization ,Rome,Italy.

.Fugii, Shigeharu, 1974. "Heavy Metal Adsorption by Pulverized Zeolites," Japan Kokai 74,079,849, Aug. 1.

HARMSEN, K.;and VLEK, P.L.G. 1985. The chemistry of micronutrients cations in a group of loessial grassland soils of New Zealand. Geoderma, 83:53-62

Hsu, S. C., Wang, S. T., and Lin, T, H, , 1974. "Effect of Soil Conditioner on Taiwan Soils. I. Effects of Zeolite on Physio-Chemical Properties of Soils," J. Taiwan Agric. Res., 16: 50-57

Hondo.S and M.Koizumi, 1976 .“The Use of Zeolitic Mudstone in Hog Raising” at Ikawamachi, Akita Prefecture, Japan: Prog. Abstracts, ZEOLITE ’76, Internatl. Conf, Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, Tucson, AZ, June (abstract).

Inglezakis. V.J, M.D. Loizidou, H.P. and Grigoropoulou, J. (2003) . Colloid Interface Sci., 261: 49–54.

JI, G.L.; LI, H.Y. 1997 Electrostatic adsorption of cations. In: YU, T.R. (Ed.) Chemistry of variable charge soils. New York: Oxford University Press, 64-111.

KIEKENS, L.1983. Behavior of heavy metals in soils. In: BERGLUND, S.;DAVIS, R.D.; L’HERMITE, P. (Ed.) Utilization of sewage sludge on land: rates of application and long-term effects of metals. Dordrecht:

Langella. A, M. Pansini, P. Cappelletti, B. De Gennaro, M.and De Gennaro and C. Colella (2000). NH4+, Cu2+, Zn2+, Cd2+, and Pb2+ exchange for Na+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy, Macroporous Mesoporous Mater., 37: 337–343.

Lee. D.H, H. Moon, (2001). Korean J. Chem. Eng., 18: 247–256

Mc Bride, M.B.; Richards, B.K.; Steenhuis, T.; Russo, J.J.; and Sauve, S. 1997..Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. Soil Science, 162:487-500,

McKeague,J.A.(ed).1978.Manual on soil sampling and methods of analysis. Canadian Society of Soil Science, 66-68.

Miller ,W.P; W.W. McFee and J.M. Kelly.(1983) .Mobility and retention of heavy metals in sandy soils . J .Environ.Qual.,12: 579-584.

McLean, E.O.1982. Soil pH and lime requirement.p.199-224,in A.L. page(ed), methods of soil analysis, part 2:chemical and microbiological properties.Am.Soc.Agron.,Madison,WI,USA.

Mondales .K.D, R.M. Carland,and F.F. Aplan, (1995) .The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites, Miner. Eng., 8: 535–548.

Mumpton, F. A., and Fishman, P. H.1977. “The Applicationof Natural Zeolites in Animal Science and Aquiculture, ” J. Anim. Sci., 45: 1188-1203,

Mier. M.V.,R.L. Callejas, R. Gehr, B.E.J. Cisneros and P.J.J. Alvarez, (2001) Water Res., 35 :373–378.

Minceva. M, L. Markovska, V. Meshko (2007). Removal of zn+2, cd+2 and pb+2 from binary aqueous solution by natural zeolite and granulated activated carbon. Macedonian. Journal of Chemistry and chemical Engineering, 26(2): 125–134

Olsen, S.R., C.V. Cole, F.S. Watanabe, and L.A. Dean. 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. U.S. Dep. of Agric. Circ. 939.

Oste. L.A, T.M. Lexmond, and W.H. Van Riemsdijk.(2002), Metal immobilization in sils using synthetic zeolites, J. Environ. Qual., 31: 813–821

Ouki. S.K.,and M. Kavannagh, (1999) . Treatment of metal-contaminated waste waters by use of natural zeolites, Water Sci. Technol., 39 :115–122.

Panayotova, M, B. Velikov, (2003). J. Environ. Sci. Health, A 38 : 545–554

Richards,L.A.1954.Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. USDA Agric. Hanbook 60 .Washington ,D.C.

Salam, A.K.; and Helmke, P.A. 1998. The pH dependence of free ionic activities and total dissolved concentrations of copper and cadmium in soil solution. Geoderma, 83: 281-291

Sparks, D.L.: 1995. Environmental soil chemistry. San Diego: Academic Press, 267p.

Sposito, G. 1983. The chemical forms of trace metals in soils. In: Thornton, I. Applied environmental geochemistry. London: Academic Press, 123-17

Sprynskyy. M,B. Buszewski, A.P. Terzyk, and J. Namie´snik, (2006) . Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb2+, Cu2+, Ni2+, and Cd2+) adsorption on clinoptilolite, J. Colloid Interface Sci., 304 :21–28.

Silveira. M.L.A., L.R.F. Alleoni and L.R.G. Guilherme, (2003. Review: biosolids and heavy metals in soils, Sci. Agric., 60: 793–806.

Terzano .R, M. Spagnuolo, L. Medici,W. Dorrin´e, K. Janssens,and P. Ruggiero, (2007) Microscopic single particle characterization of zeolites synthesized in a soil polluted by copper or cadmium and treated with coal fly ash. Appl. Clay Sci., 35 :128–138

Veeresh, H., Tripathy, S., Chaudhuri, D., Bart, B.R., and Powell, M.A. 2004. Competitive Adsorption Behavior of Selected Heavy Metals in Three Soil Types of India Amended with Fly Ash and Sewage Sludge. Environmental Ecology, 44: 363-370.

Weller. M.T,and S.E. Dann, (1998) . Hydrothermal synthesis of zeolites, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 3: 137–143

Walkley, A. and I. A. Black. 1934. An Examination of Degtjareff Method for Determining Soil Organic Matter and a Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. Soil Sci., 37:29-37..

Whitten K.W. and Gailey K.D., (1981). General Chemistry, Saunders College Publishing, New York.

Yuan. G, H. Seyama, M. Soma ، B. K. G. Theng and A. Tanaka , (1999). Adsorption of some heavy metals by natural zeolites : XPS and batch studies ,Journal of Environmental Science and Health, Part A, Volume 34, Issue 3 May 1999 , 625 - 648

YU, T.R.; SUN, H.Y.; and ZHANG, H. 1997. Specific adsorption of cations. In: YU, T.R. (Ed.) Chemistry of variable charge soils. New York: Oxford University Press, 140-174.

Zamzow. M.J, B.R. Eichbaum, K.R. Sandgren, and D.E. Shanks, (1990). Sep. Sci. Technol., 25: 1555.

STUDY THE EFFECT OF ZEOLITE ON CADMIUM ADSORBTION, LEAD, ZINC AND COPPER IN SOME SYRIAN SOILS

Shamsham, S. and Reem Nassra

Soils Science Dept., Faculty of Agriculture, Al-Baath University, Syria.

ABSTRACT

To assess the competitive sorption and the selectivity sequence of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni, batch equilibrium experiments were performed using a mixture of metal solutions and surface samples of two syrian soils processed with zeolite (Daher alqusser and Tal shahoua)and differed in their physicochemical and mineralogical properties. The batch method has been employed, using metal concentrations in solution (12.5 – 25 – 50- 100- 200) mg/l.

The research aimed to define the ability of some heavy metals for competitive adsorption sites under different added levels in two soils.

It also aimed to define the selectivity adsorption sequence for the heavy metals for each soil .

The study showed that Lead and Copper have got more ability to compete for adsorption sites in all soils , while Zinc and Cadmium have less ability for competitive adsorption sites .

On the basis of the K_d values, the most common selectivity sequence of the metal adsorption is Pb > Cu > Cd > Zn .

So it is clear that adding zeolite to soils lead**s** to increasing the adsorption of these soils to the heavy metals, so it is also clear that there aren't significant differences between Z_1 and Z_2 .

قام بتحكيم البحث

أ.د / أحمد عبد القادر طه — **كلية الزراعة – جامعة المنصورة**

أ.د / خالد علي أبو شادي — **مركز البحوث الزراعية-**