مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم البيولوجية المجلد (33) العدد (4) 2011
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series Vol. (33) No. (4) 2011

تأثير معدني الرصاص والكادميوم على الخواص الفيزياكيميائية لتربة طينية حمراء و أخرى رملية بازلتية

نجود مناع إبراهيم *
الدكتورة ليلى حبيب**
الدكتور علي عجيب **

(تاريخ الإيداع 18 / 5 / 2011. قبل للنشر في 19 / 7 / 2011)

□ ملخّص □

تم دراسة أثر معدني الرصاص و الكادميوم على الخواص الفيزياكيميائية لتربة طينية حمراء ثقيلة وأخرى رملية بازلتية، و ذلك عن طريق استخدام المعايرة الكمونية في أوساط ملحية من NaCl و بوجود تراكيز متزايدة من الرصاص أو الكادميوم. أهم ما توصلت إليه الدراسة هو تأثير قوام التربة على سلوكها إزاء المعاملات المستخدمة، فتتمتع التربة الطينية الحمراء بقدرة تنظيمية أعلى منها في التربة الرملية البازلتية، لقد أثّرت إضافة ملح NaCl بشكل طفيف على خواص الترب، لكن إضافة معدن الرصاص أدى لزيادة حموضة الوسط، وكلما زاد تركيزه زادت حموضة الوسط و انخفضت نقطة الشحنة صفر و هذا يترافق مع ارتفاع السعة التنظيمية للتربة سواء كانت التربة الطينية الحمراء أو التربة الرملية البازلتية وإن كان ذلك أكثر وضوحاً في التربة الطينية الحمراء. أما بالنسبة لمعدن الكادميوم فإن تأثيره في خفض pH التربة لكل من التربتين فهو مشابه لتأثير الرصاص و لكن الارتفاع في السعة التنظيمية لكل من التربتين كان أقل من الارتفاع الناتج عن إضافة الرصاص.

الكلمات المفتاحية: معايرة كمونية، الرصاص، الكادميوم، قوام التربة، القوة الأيونية، نقطة الشحنة صفر، الـ pH، القدرة التنظيمية.

*طالبة دراسات عليا (ماجستير) جامعة تشرين قسم علوم التربة و المياه. كلية الزراعة جامعة تشرين
**أستاذ في قسم علوم التربة والمياه. كلية الزراعة. جامعة تشرين.

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم البيولوجية المجلد (33) العدد (4) 2011
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series Vol. (33) No. (4) 2011

Effect of Lead and Cadmium on the Physiochemical Properties of Red Clay and Basaltic Sandy Soils

Nejoud Manaa Ibrahim [*]
Dr. Leila habib[**]
Dr. Ali Agib[**]

(Received 18 / 5 / 2011. Accepted 19 / 7 /2011)

□ ABSTRACT □

The effect of lead and Cadmium metals on soil physicochemical properties of heavy red soil and sandy basaltic soil was studied using potentiometric titration in many concentrations of NaCl in the presence of increased concentrations of lead and cadmium. The main result showed that soil texture affected their behavior regarding used treatments. Clay soil had stronger pH buffer capacity than the sandy soil. Adding lead and cadmium metals increases the pH-buffer capacity and decreases the point of zero charge (PZC) of both used soils. This effect was more pronounced with increasing metal concentration, and was more important when adding lead than cadmium.

Keywords: Potentiometric Titration, Lead, Cadmium, Soil texture, Ionic Strength, Zero Point of Charge. pH, Buffering Capacity.

[*] **Postgraduate Student, Department of Soil and Water Sciences, Faculty of Agriculture, Tishreen University, Latakia, Syria.**
**** Professor Department of Soil and Water Sciences, Faculty of Agriculture, Tishreen University, Latakia, Syria..**

مقدمة:

تشغل العناصر المعدنية اهتمام كثير من الأبحاث من جوانب متعددة، برز البيئي منها في العقدين الأخيرين لانعكاساته على السلامة والأمن البيئيين ولا سيما فيما يتعلق ببعض العناصر الخطرة كالرصاص والكادميوم والنيكل وغيرها التي تستخدم على نطاق واسع في التطبيقات الصناعية والمدنية والزراعية (Adriano, 1986; Angelone and Bini, 1992; Forstner, 1995; Kabata-pendias and Pendias, 1992). تحتل التربة، من ناحية أخرى، الموقع الرئيسي عند البحث عن ديناميكية العناصر المعدنية في الطبيعة باعتبارها ممراً أو مقراً لهذه العناصر في دورتها الشاملة في النظام البيئي، وبصفتها الموقع الطبيعي الذي تتركز فيه أنشطة الإنسان المختلفة، وكذلك لمجمل الصفات الذاتية الكيميائية والفيزيائية والحيوية التي تمتلكها، والتي تمكنها من تنقية المخلفات والمياه العادمة من حمولتها الملوثة عبر عمليات متنوعة كالادمصاص والترسيب والاحتباس.

تؤثر الأليكتروليتات على خواص التربة الفيزياكيميائية تبعاً لطريقة ادمصاصها على السطوح الصلبة في التربة، تدمص اللالكتروليتات الحيادية ادمصاص كهربائي ساكن يتجلّى في تشكيل أزواج أيونية سطحية ليس لها تأثير لا في شحنة السطح ولا في نقطة الشحنة صفر ولا في نقطة التعادل الكهربائي (Iso-Electric Point)، لكن هذا الدور يبقى مرهوناً بتراكيزها (عجيب، 2004). على العكس من الالكتروليتات غير الحيادية التي لها ادمصاص نوعي قائم على الرابطة الكيميائية المنعقدة مع السطوح المتغيرة الشحنة فيها كالأكاسيد على سبيل المثال و ذلك بتشكيل معقدات سطحية تنطوي على إزاحة مقابلة غير مكافئة بالضرورة لعدد من شوارد الهيدروجين، يحدث هذا الادمصاص تغييراً في شحنة السطح ونقص في قيمة نقطة الشحنة صفر بينما تزيد من قيمة نقطة التعادل الكهربائي (عجيب، 2004).

يمكن للمعادن أن تؤثر في خواص التربة الفيزياكيميائية بآليات متنوعة، كالهيدروليز فالمعدن يمكن أن يتعرض في المحاليل المائية لعملية هيدروليز يعطي بمحصلتها عدداً من الأنواع الكيميائية الذائبة كما يلي بالنسبة للرصاص ثم بالنسبة للكادميوم:

$$Pb^{2+} \xrightarrow{H_2O} Pb(H_2O)_n^{2+} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} PbOH(H_2O)_{(n-1)}^{+}$$

$$Cd^{2+} \xrightarrow{H_2O} Cd(H_2O)_n^{2+} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} CdOH(H_2O)_{(n-1)}^{+}$$

كما يمكن أن يدخل المعدن في تفاعلات الادمصاص، حيث تتوقف الكمية التي يتم ادمصاصها من المعدن على درجة الـ pH والتركيز (عجيب، 2004)، فالادمصاص هو محصلة لآليتين هما عملية التبادل الكاتيوني بمفهومه التقليدي المعتاد (ظاهرة عكوسة، متكافئة) وهي آلية ترتبط بالسعة التبادلية الكاتيونية وبالشحنة الكهربائية السالبة للتربة الناتجة عن عملية الاستبدال الأيوني المتماثل الشكل(Isomorphic substitution)، والآلية الثانية هي الادمصاص (Adsorption) القائم على تشكيل معقدات سطحية مختلفة داخلية وخارجية وهي آلية مستقلة عن الشحنة الثابتة للتربة وترتبط ارتباطاً وثيقاً بشحنتها المتغيرة والتي تكتسبها من التشرد الأمفوتيري في بعض مواقعها السطحية، وهذا الادمصاص له تأثير عميق على الخواص الفيزياكيميائية للتربة مثل نقطة الشحنة صفر و نقطة التعادل الكهربائي.

أما النمط الثالث من التفاعلات التي يدخلها المعدن فهو تفاعلات الترسيب حيث يترسب انطلاقاً من الأنواع الذائبة في المحلول أو يجري على سطح الطور الصلب عقب الادمصاص الذي يشكل بداية لتكوّن راسب مكتمل مع مرور الزمن، وعملية الترسيب تشبه عملية الادمصاص حيث تتماثلان بالمخزون الطاقي ليصبح الفصل بينهما مرتكزاً على الامتداد الفراغي لكل منهما، فالادمصاص ظاهرة ثنائية البعد أما الترسيب فهو ظاهرة ثلاثية الأبعاد.

بالإضافة إلى تأثير المعدن في الخواص الفيزياكيمائية للتربة فهو يؤثر أيضاً على الخواص التنظيمية لها من خلال التفاعلات التي يؤديها ويسلك من خلالها سلوك أحماض أو أسس أي من خلال تأثيره في درجة حموضة الوسط، فلو أضفنا أساساً لمحلول يحوي معدن M:

$$M(H_2O)_n^z \xrightarrow{OH^-} M(OH)(H_2O)_{n-1}^{z-1} + H_2O$$

ولو أضفنا حمضاً لمحلول يحوي معدن M:

$$M(OH)_2(H_2O)_{n-1}^{z-2} \xrightarrow{H^+} M(OH)(H_2O)_{n-1}^{z-1} + H_2O$$

وتعد المعايرة الكمونية التي استُخدمت في هذا البحث الطريقة العامة غير المباشرة لتقدير شحنة ركائز الادمصاص وتتبع التغيرات التي تطرأ على خواصها الفيزياكيميائية (Jodin, et al., 2005; Wen-Feng *et al.*, 2008).

أسس نظرية:

من المعروف بأنه تتشكل في كل لحظة طبقة مزدوجة من الشحنات عند وضع جسم صلب مشحون في محاليل أليكتروليتية، يعود أصل هذه الطبقة المزدوجة إلى الزيادة في الشحنة على السطح والتي يجب معادلتها عن طريق ادمصاص الأيونات المعاكسة لشحنة السطح أو ادمصاص الأيونات المحددة للكمون (Van Raij and Peech, 1972; De Faria and Trasatti, 2003) تعتبر أيونات +H و -OH هي الأيونات المحددة للكمون في حالة السطوح المعدنية التي تتميز بظاهرة الازدواجية (Amphoteric) كما هي في حالة الأكاسيد التي تشمل أكاسيد الحديد والألمنيوم (Dube et al., 2001)، وكذلك مكونات أخرى في التربة كفلزات السيليكا التي تحمل شحنات متغيرة كالحواف الطينية المتكسرة (Zarzycki and Thomas, 2006). فإذا كان ادمصاص الـ+H و -OH هو المصدر الوحيد لشحنة السطح فتكون الشحنة (σ):

$$\sigma = e\ (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-})$$

حيث e شحنة الأليكترون و $(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-})$ كثافة ادمصاص الأيونات المحددة للكمون H^+ و OH^-.

تدعى درجة الـpH التي تكون عندها الشحنة الصافية للسطح تساوي الصفر و هي قيمة مميزة للسطوح المتغيرة الشحنة، بنقطة الشحنة صفر (point of Zero Charge= PZC)، وتكون عندها الشحنات الموجبة والسالبة موجودة و متساوية في القيمة و تعتبر هذه القيمة من أهم البارامترات المستخدمة لوصف السطوح المتغيرة (Barale et al., 2008). تستخدم تقنية المعايرة الكمونية لدراسة توزع صافي الشحنة، و كذلك لتحديد قيمة الـPZC عند درجات pH مختلفة وتراكيز ملحية مختلفة من ملح متعادل، لذلك تنفذ سلسلة من منحنيات المعايرة وذلك باستخدام اليكتروليت NaCl بتراكيز متزايدة، تحسب بعدها الشحنة الصافية من خلال حساب كمية +H و-OH المدمصة من قبل عينة التربة عند كل قيمة للـpH و ذلك من خلال حساب كمية HCl أو NaOH المضافة للمعلق مطروحاً منها كمية HCl أو NaOH اللازمة لنفس الحجم و نفس التركيز من NaCl بدون إضافة التربة لنفس درجة الـpH، و تحسب الـPZC من نقطة تقاطع منحنيات المعايرة التي نفذت بوجود التراكيز المختلفة من NaCl (Van Raij and Peech. 1972).

أهمية البحث وأهدافه:

تعتبر السلامة البيئية إحدى المسائل الهامة التي تستحوذ على اهتمام العديد من دول العالم، وذلك بحكم الأنشطة الصناعية والتقنية وبروز آثارها في المحيط الحيوي الذي أصبح عرضة للكثير من المخاطر التي تهدد سلامة

الإنسان والبيئة المحيطة به على حد سواء، وهكذا شكل الهاجس البيئي السبب الرئيسي في دراسة العناصر المعدنية، ولاسيما السام منها كالرصاص والكادميوم، **يهدف** هذا البحث، ومن خلال المعايرة الكمونية إلى التعرف على بعض الخصائص الفيزياكيميائية لنوعين مختلفين من الترب وتأثير كل من عنصري الرصاص والكادميوم في وسط ملحي من كلور الصوديوم بقوى أيونية مختلفة لتسليط الضوء على جانب من الجوانب العديدة لمشكلة الملوحة التي تشكل عاملاً تأتي أهميته على خلفية منعكساته التطبيقية التي تشمل الأوساط الطبيعية المالحة وفي مقدمتها الترب المالحة أو المتأثرة بالأملاح.

طرائق البحث ومواده:

التربة:

تم إجراء البحث على تربتين متباينتين في الخصائص مأخوذتين من موقعين مختلفين من حيث الظروف المنشئية والمناخية والجيولوجية، حيث تم جمع العينات من نقاط عدة في كل موقع من الطبقة السطحية (0 – 25) سم وتم خلطها وتجفيفها هوائياً ثم نخلها (<2 مم) والاحتفاظ بها لإجراء القياسات المطلوبة.

التربة الأولى أخذت من بانياس، وهي بازلتية المنشأ و هي تربة شائعة الاستخدام كمهد للنباتات في الزراعة المحمية المنتشرة بشكل واسع في منطقة الدراسة. تم تحديد قوامها باستخدام نتائج التحليل الميكانيكي الذي قدر بطريقة الهيدروميتر، تبدو التربة أنها خشنة القوام فهي رملية لومية فقيرة بالجزء الطيني مما يدل على أنها تربة حديثة ضعيفة التجوية، لكن بالرغم من قوامها الخشن يظهر أنها تتصف بسطح نوعي مهم (46.2 م2/غ) و الذي تم قياسه بطريقة (Brunauer–Emmett-Teller) (BET) التي تقدر السطح النوعي عن طريق ادمصاص الآزوت، حيث يعود ذلك للبنية المسامية التي يتميز بها الطف البازلتي، و لقد بينت دراسة سابقة (جركس، 2009) أنها تحتوي حوالي 9% من الحديد الثلاثي الكلي كما بينت الدراسة نفسها سيادة أكاسيد الحديد الثلاثية فيها. أما **التربة الثانية** فأخذت من منطقة صلنفة وهي تربة حمراء ناعمة القوام، طينية ثقيلة بسبب احتوائها على 71.5% طين مما أدى لارتفاع السطح النوعي فكان 62.4 م^2/غ، ويعتقد أن التربة قد خضعت لعملية تجوية بسبب ارتفاع معدل الهطول المطري في المنطقة (1000مم)، و بالتالي من المتوقع احتواؤها على نسبة مرتفعة من الأكاسيد والتي أضفت عليها اللون الأحمر، و كذلك من المتوقع وجود نسبة مهمة من الأنواع الطينية الطبقية من نوع 1:1 كالكاولينيت التي تحتوي على مصدر شحنة متغير (شحنة الحافة) كالكاولينيت. جمعت الخصائص العامة للتربتين في الجدول (1).

جدول (1): بعض خصائص الترب المستخدمة

التربة	% الطين	% السلت	% الرمل	السطح النوعي م^2/غ	pH
التربة الرملية البازلتية	9.2	10.4	80.4	46.2	7.1
التربة الطينية الحمراء	71.5	13.8	14.7	62.4	6.6

العناصر المعدنية:

تم اختيار عنصري الرصاص والكادميوم كمثالين عن المعادن الثقيلة وتأثيرهما على خصائص التربتين وذلك لما لهما من سمية تشكل خطورة على النظام البيئي، وهما عنصران مختلفان بالخواص الهيدروليتية والاستقطابية (جدول 2). أضيفت المعادن عن شكل أملاح النترات.

جدول (2): بعض خصائص الرصاص والكادميوم.

المعدن	ثابت التشرد الأول	الكهروسلبية	القطر الأيوني (Å)	الكتلة الذرية
الرصاص	$10^{-7.3}$	2.33	1.26	207.2
الكادميوم	10^{-10}	1.69	1.3	112.4

المعايرة الكمونية:

تعد المعايرة الكمونية طريقة عامة غير مباشرة لتقدير الشحنة المتغيرة لركائز الادمصاص عامةً كتابع لدرجة الـ pH وكثافة المواقع السطحية (Wen—Feng *et al.*, 2008). وتتلخص بمعايرة حجم معين من معلق لركيزة ما بإضافات متتالية من حمض قوي أو أساس قوي (NaOH, HCl)، ثم رسم منحني المعايرة الذي يعبر عن تغير درجة الـ pH بدلالة الحجم التراكمي المضاف من الحمض والأساس مقدراً بـ ml. تمت التجربة في جو من غاز الآزوت لضمان إتمام المعايرة دون حدوث تفاعلات مع أي من غازات الجو المحيط وتشكل مركبات تؤثر على نتائج التجربة.

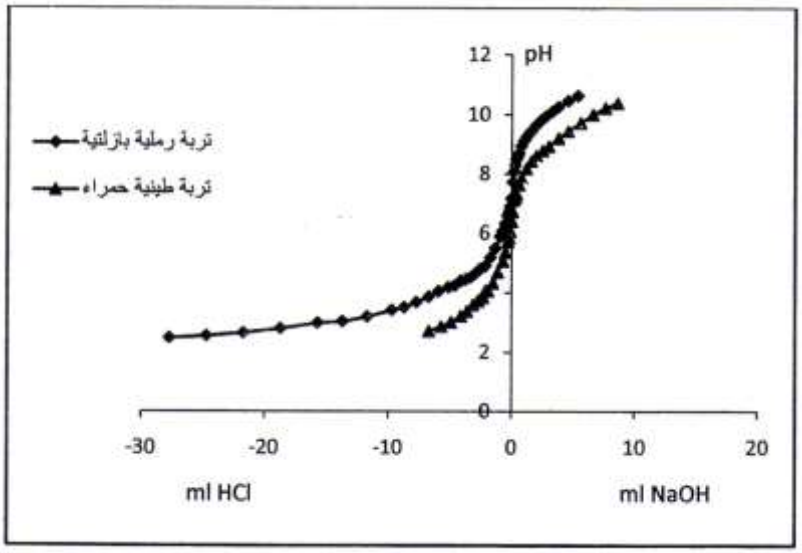
أجريت المعايرة على رشاحات ومعلقات للتربتين، والتي حضرت بأخذ 4 غ تربة و إضافة 100 مل من تراكيز ملحية متزايدة من NaCl (0.001، 0.01، 0.1) $mol.l^{-1}$ وبوجود الرصاص أو الكادميوم منفصلين بالتركيزين (0.0005، 0.001) $mol.l^{-1}$ وبغيابهما، كما تمت معايرة محاليل ملحية من كلور الصوديوم بدون وجود تربة وذلك إما بوجود المعدنين منفصلين (بالتركيزين السابقين) وإما بغيابهما. أما الحمض والأساس المستخدمان في المعايرة فهما حمض HCl وأساس NaOH بتركيز (0.05 N).

تم بعدها حساب كثافة شحنة السطح للتربة بالتراكيز الملحية المستخدمة و ذلك من خلال حاصل ضرب حجم المحلول المعاير به (HCl, NaOH) في نظاميته وتقسيم الناتج على وزن التربة المستخدمة Van Raij and Peech. 1972., De Faria and Trasatti, 2003). حددت بعدها نقطة الشحنة صفر عن طريق تحديد نقطة تقاطع منحنيات المعايرة للتراكيز الملحية الثلاث المستخدمة و ذلك بوجود أو غياب المعدنين (الرصاص والكادميوم).

النتائج والمناقشة:

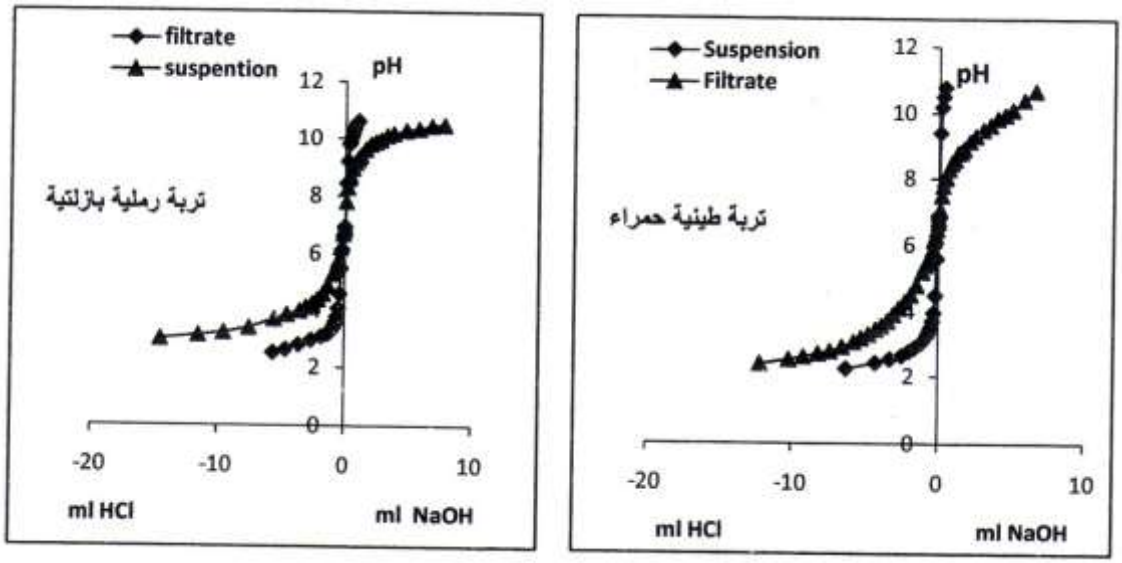
المقارنة بين التربة الرملية البازلتية والتربة الطينية الحمراء:

بمقارنة منحنيات المعايرة لمعلقات التربة الرملية البازلتية مع مقابلاتها من منحنيات معايرة معلقات التربة الطينية الحمراء تحت نفس الظروف من تركيز المحلول الملحي وتركيز المعدن ونوعه، وُجد أن التربة الطينية الحمراء تستلزم إضافة كمية من الحمض أقل من الكمية المضافة إلى تربة رملية للوصول إلى نفس درجة الـ pH و ذلك بسبب انخفاض درجة الـpH في التربة الأصلية، كما أنها استلزمت إضافة الأساس بكمية أكبر منها في التربة الرملية البازلتية للوصول إلى نفس درجة الـ pH، و يعود ذلك لارتفاع قدرتها التنظيمية (تعبير عن القدرة التي تبديها التربة لمقاومة تغيرات الـpH) بسبب قوامها الطينيي الشكل (1).



الشكل (1): منحني المعايرة الكمونية لمعلقي تربة الرملية البازلتية والتربة الطينية الحمراء في محلول NaCl 0.1M

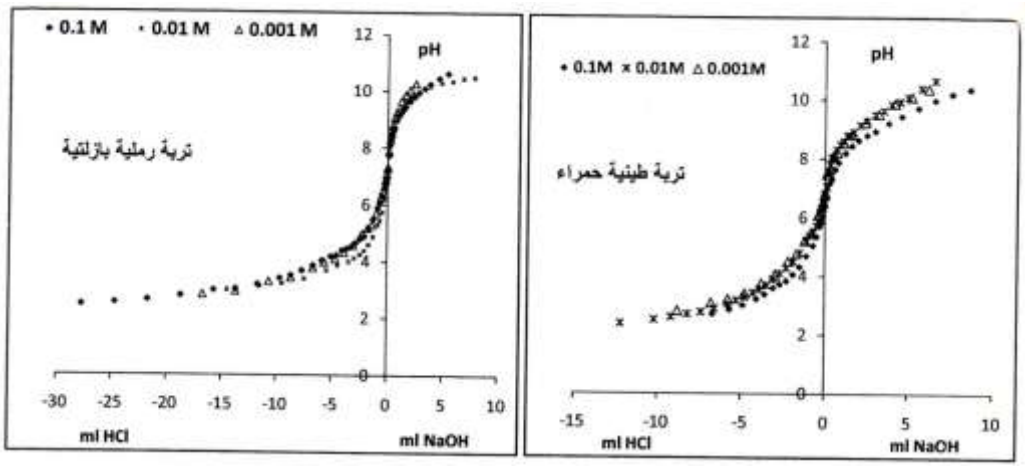
لدى تنفيذ المعايرة الكمونية على معلق و رشاحة الترب المدروسة، لوحظ أنه استلزم معلق كل من التربتين إضافة كمية من الحمض (وكذلك بالنسبة للأساس) أكبر من الكمية المضافة إلى الرشاحة المقابلة للوصول إلى نفس درجة الـ pH، وهذا أمر بديهي بسبب امتلاك الطور الصلب في التربة قدرة تنظيمية عالية، وهذا يدل على أن رشاحة التربة تملك قدرة تنظيمية ضعيفة (شكل 2).



الشكل (2): منحني المعايرة الكمونية لمعلق ورشاحة كل من التربتين في محلول NaCl 0.01M

تأثير القوة الأيونية:

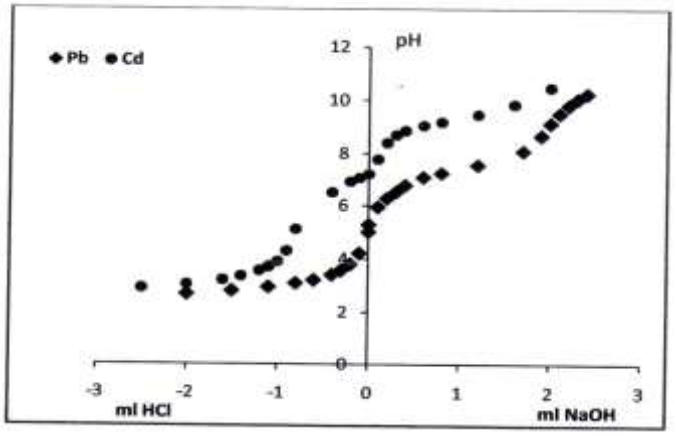
لدراسة تأثير القوة الأيونية على الخصائص الفيزياكيميائية للترب المدروسة، تمت مقارنة منحنيات المعايرة لمعلق التربة الرملية البازلتية (أو التربة الطينية الحمراء) في محلول NaCl بثلاث تراكيز متزايدة 0.001M، 0.01M، 0. 1M (الشكل 3)، حيث وُجد أن التركيز الملحي أثّر بشكل طفيف على المسار العام للمنحنيات و كان أكثر وضوحاً في التربة الحمراء، أما تأثير التركيز على القدرة التنظيمية فهو بسيط كون NaCl ملحاً حيادياً متعادلاً، حيث تم الحصول بشكل تقريبي على نفس درجة الـpH في التراكيز الملحية المختلفة من جراء أي إضافة للأساس، كما لوحظ أن المنحنيات الثلاثة الموافقة للقوى الأيونية الثلاث تتقاطع في نقطة واحدة مع محور الـ pH هي على التقريب 7.1 و6.6 بالنسبة للتربة الرملية البازلتية والتربة الطينية الحمراء على الترتيب و هي درجة الـpH الأصلية للترب، أي أن NaCl يسلك سلوك الكتروليت حيادي.



الشكل (3): منحنيات المعايرة الكمونية لمعلق الترب المدروسة في ثلاث محاليل NaCl 0.1M, 0.01M, 0.001M.

المقارنة بين عنصري الرصاص والكادميوم:

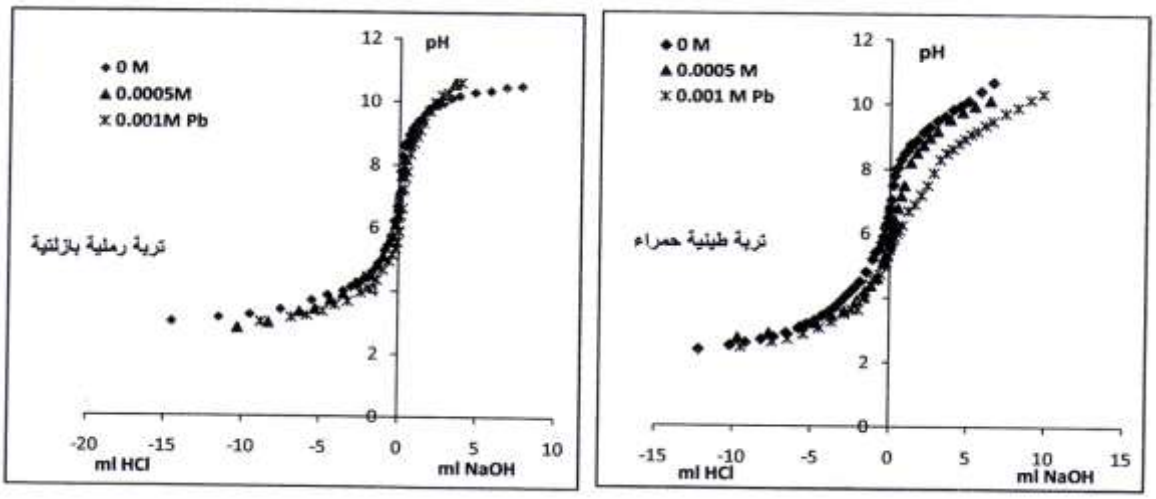
يبين الشكل (4) أنه عند نفس التركيز المعدني (0.0005M) لكل من الرصاص والكادميوم و في نفس الوسط الملحي (0.001M NaCl) أن الرصاص يحتاج لكمية أكبر من الأساس مقارنة بالكادميوم و كمية أقل من الحمض للوصول إلى نفس درجة pH، أي إن له أثراً حمضياً أكثر من الكادميوم. و قد تكررت هذه النتيجة في التراكيز المختلفة من NaCl.



الشكل (4): منحنيا المعايرة الكمونية لمحلول الرصاص والكادميوم بتركيز 0.0005M في وسط ملحي NaCl 0.001M

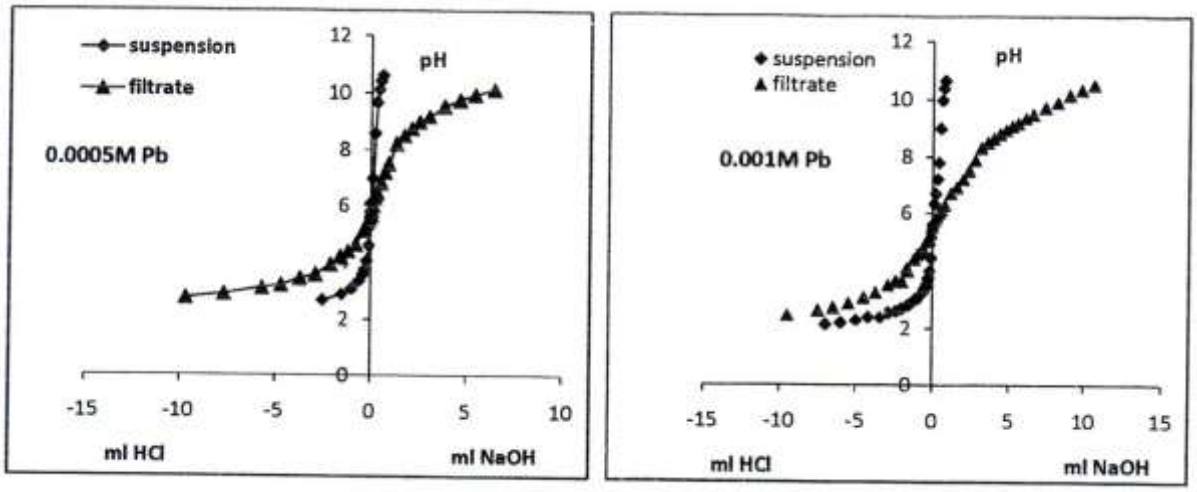
تأثير الرصاص والكادميوم في الخواص الفيزياكيميائية لكل من التربتين:

لدى مراجعة منحنيات المعايرة الكمونية للتربة الرملية البازلتية والتربة الطينية الحمراء المنفذة في محلول NaCl (تم اختيار التركيز الملحي (0.01M) على سبيل المثال) في الشكل (5) بحال غياب الرصاص (0 M) وبحال وجوده بتركيزين منه (0.0005M) و(0.001M)، تبين أن إضافة الرصاص أدى إلى انخفاض كمية الحمض المستهلكة للوصول إلى نفس درجة الـ pH أي إنه أدى إلى زيادة حموضة الوسط، حبث ترافق هذا مع زيادة في القدرة التنظيمية، و بنفس الوقت يلاحظ زيادة في كمية NaOH اللازمة للوصول لنفس درجة الpH، وازداد هذا التأثير بازدياد تركيز الرصاص في الوسط و ذلك في كلا التربتين و إن كان هذا أكثر وضوحاً في التربة الحمراء.



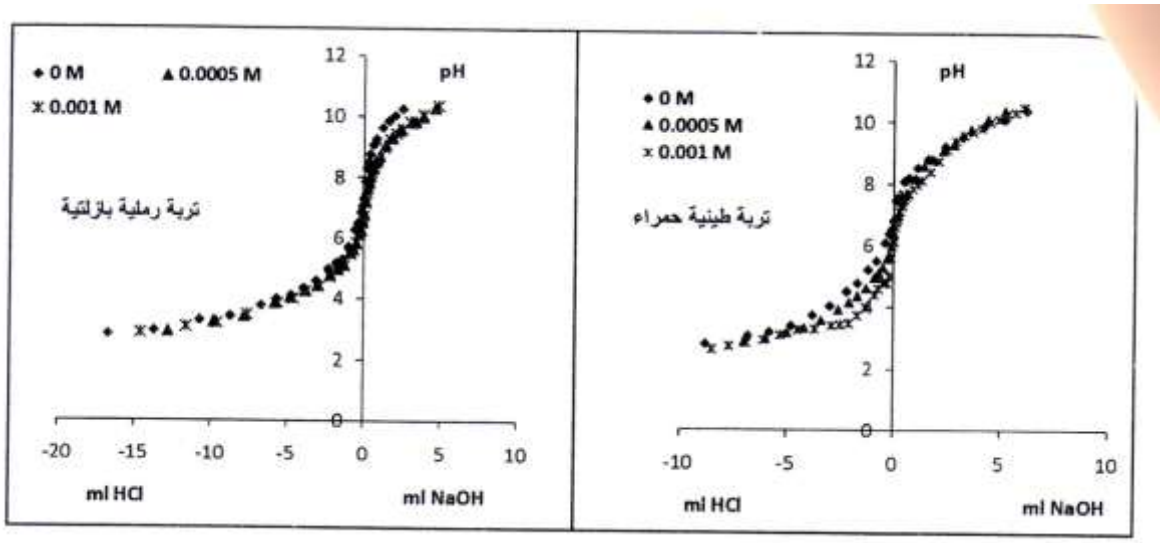
شكل (5): منحنيات المعايرة الكمونية لمعلق الترب المدروسة في وسط ملحي NaCl 0.01M بثلاث تراكيز من الرصاص.

و لدراسة تأثير تركيز محلول الرصاص على القدرة التنظيمية تمت مقارنة معطيات التربة الطينية الحمراء على سبيل المثال و هو منحني معايرة معلق و رشاحة التربة الطينية الحمراء في محلول NaCl (0.01M) و ذلك بغياب الرصاص (شكل2) و مقارنتها مع منحنيات نفس التربة بوجود تراكيز متزايدة من الرصاص , 0.001M Pb (0.0005M Pb) (شكل 6)، نلاحظ أن إضافة الرصاص أدى لزيادة في حموضة الوسط و بعملية حساب بسيطة لوحظ زيادة في كمية الأساس المستهلكة من الرشاحة بالمقارنة مع المعلق للوصول إلى درجة pH 9.2 ، فكانت 2.1 مل بغياب الرصاص و 2.8 مل بوجود 0.0005 M Pb و 5.1 مل بوجود 0.001M Pb يعود السبب الأساس في ذلك إلى زيادة الحموضة، و بالتالي لزيادة في السعة التنظيمية للتربة الطينية الحمراء نتيجة ادمصاص الرصاص على مكونات التربة في المعلق. سجلت هذه النتيجة من أجل مختلف القوى الأيونية ولكلا التربتين.



الشكل (6): منحني المعايرة الكمونية لمعلقات التربة الطينية الحمراء ورشاحتها في محلول NaCl 0.01M بوجود تركيزين من الرصاص

أما بالنسبة للكادميوم فكان له سلوك عام مشابه للرصاص، لكن كان أثره على حموضة التربة أقل منها في حالة الرصاص (شكل 7).

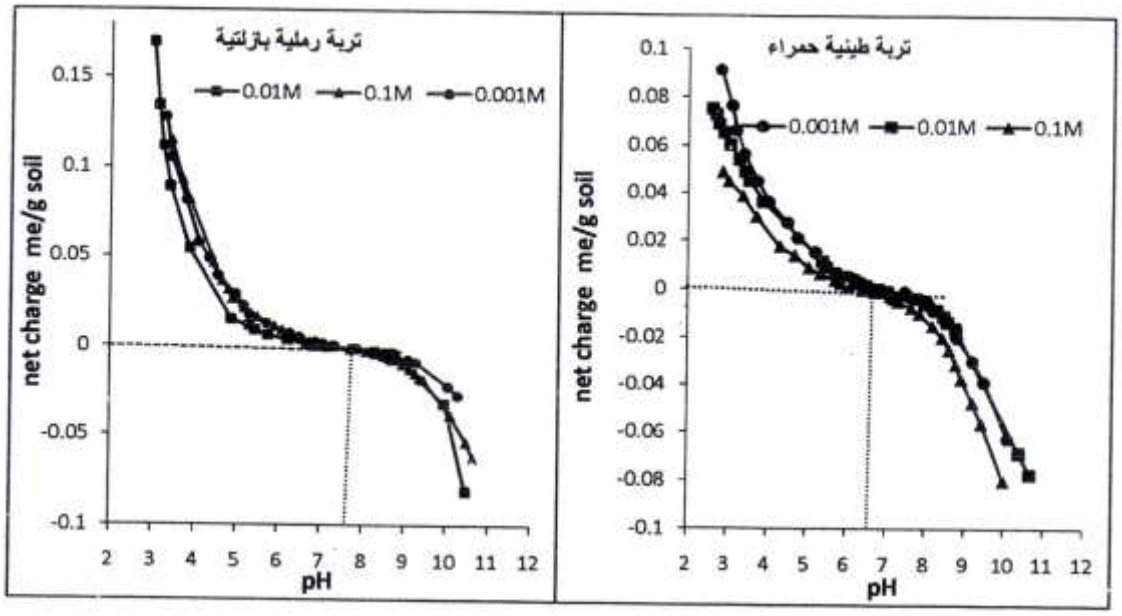


الشكل (7): منحنيات المعايرة الكمونية لمعلق الترب في وسط ملحي NaCl 0.001M بثلاث تراكيز من الكادميوم

تأثير عنصري الرصاص والكادميوم على صافي الشحنة و نقطة الشحنة صفر للترب المستخدمة:

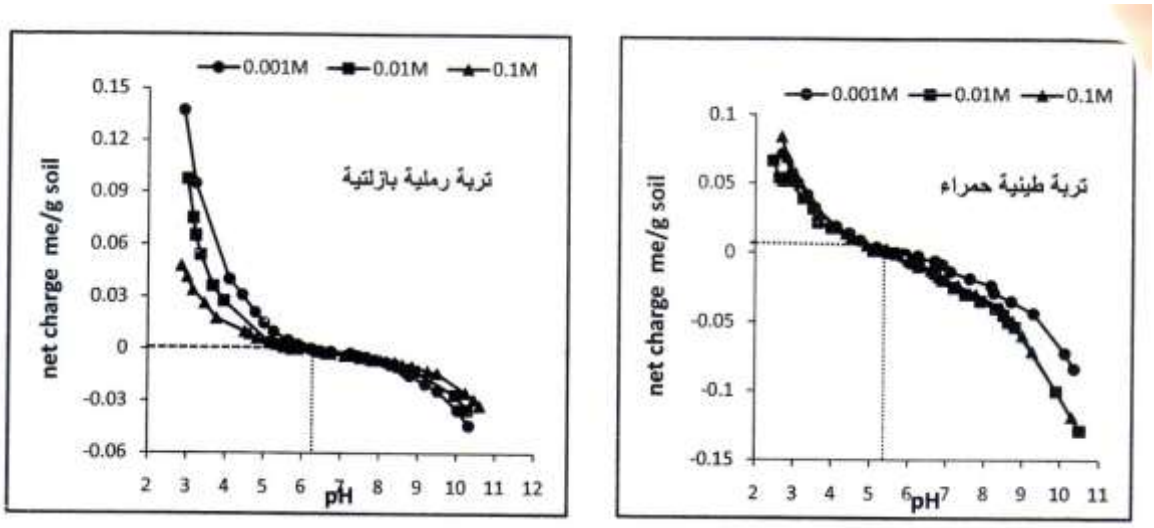
يتواجد في التربة بعض السطوح المعدنية المتمثلة بسطوح الأكاسيد والهيدروكسيدات و بعض الحواف الطينية في معادن الطين الطبقية من نوع 1:1، تكون هذه السطوح المصدر الأساسي للشحنات المتغيرة في التربة، فهي تتمتع بظاهرة الازدواجية (Amphoteric) و بالتالي فهي تملك شحنات موجبة أو سالبة نتيجة ضم أو تحرير أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل مكسبة السطح شحنة كهربائية، ولذلك وصفت هذه الأيونات (OH^-, H^+) بالأيونات المحددة للكمون (Potential Determining Ions= PDI). تعود معظم الموديلات التي اهتمت بكيمياء شحنة التربة إلى المعلومات التيُ حصل عليها عن طريق المعايرة الكمونية (Sposito, 1984)، و يتم حساب كثافة شحنة السطح من

خلال تقدير كمية المحلول المعاير به (HCl, NaOH) (De Faria and Trasatti, 2003). و تحدد نقطة الشحنة صفر (PZC) بدرجة الـpH التي يكون عندها الادمصاص الصافي للأيونات المحددة للكمون (OH^-, H^+) على الشحنات المتغيرة مستقلة عن تركيز الأليكتروليت، و هي عبارة عن نقطة التقاطع المشتركة لمنحنيات المعايرة المنفذة في تراكيز مختلفة من الملح (NaCl)، وذلك عندما يتم إنشاء منحنيات المعايرة لتغيرات درجة الـpH مقابل شحنة السطح. تبين النتائج المتحصل عليها من هذه الدراسة بأن ملح NaCl المستخدم ليس له أي أثر على ادمصاص الأيونات المحددة للكمون و في كلتا التربتين، حيث كانت نقطة الشحنة صفر 7.3 و 6.6 للتربة الرملية البازلتية و التربة الطينية الحمراء على التوالي (شكل8) و هي قريبة من درجة الـpH الأصلية. مما يدعو للاستنتاج بأن ملح كلوريد الصوديوم عبارة عن أليكتروليت حيادي تدمص مكوناته ادمصاصاً كهربائياً غير نوعي يقوم على تشكيل أزواج أيونية معتدلة على مواقع الادمصاص المشحونة في التربة حيث إن هذا النوع من الادمصاص لا يبدل من نقطة الشحنة صفر لركيزة الادمصاص (عجيب، 2004).



شكل (8) الشحنة الصافية للترب المدروسة (ميلي مكافئ/غ تربة) لثلاث تراكيز مولية من NaCl

إن قيمة نقطة الشحنة صفر (PZC) للترب المستخدمة مرتفعة و هي متقاربة مع تلك بالنسبة لأكاسيد الحديد (حوالي 7) مما يدل على المحتوى المهم لهذه الترب من الأكاسيد، كما تدل قيم الـPZC للتربة الطينية الحمراء على احتوائها لمعدّل منخفض من الشحنات الدائمة التي تتواجد على سطوح السيليكا في الفلزات الطينية من نوع 2:1، حيث من المعروف أن وجود الشحنات الدائمة يخفض بشكل كبير من نقطة الشحنة صفر للتربة (Duquette, and Hendershot. 1993; Sharami et al., 2010). أدى إضافة معدن الرصاص أو الكادميوم لانخفاض نقطة الشحنة صفر (شكل 9).



شكل (9) الشحنة الصافية (net charge) للترب المدروسة بوجود الرصاص بتركيز 0.001M

لقد لعب المحلول المعدني المضاف للرصاص و الكادميوم دور أليكتروليت غير حيادي حصل فيه ادمصاص نوعي للمعدن فوق مواقع سطحية غير مشحونة، و ذلك عن طريق تشكيل معقدات سطحية داخلية وخارجية أدت لنقصان في نقطة الشحنة صفر (عجيب، 2004)، و اختلفت نقطة الشحنة صفر بحسب التركيز المعدني لكل من الرصاص و الكادميوم، فلقد ازداد انخفاض نقطة الشحنة صفر مع ارتفاع تركيز المعدن (جدول 3)، و كان هذا الانخفاض أكثر وضوحاً في حالة الرصاص منه في حالة الكادميوم، و يعزى ذلك للقدرة الادمصاصية الأكبر للرصاص منه مقارنة بالكادميوم، مما أدّى لزيادة تأثيرة في الخواص الفيزياكيميائية للترب (Dzombak, and Morel. 1986; Pardo 2000; Gomes et al., 2001; Appel and Lena Ma., 2002).

جدول (3) نقطة الشحنة صفر للترب بوجود و غياب تركيزين مختلفين من الرصاص والكادميوم

	تركيز المعدن	تربة رملية بازلتية	تربة حمراء طينية
NaCl	0M	7.3	6.6
+ Pb	0.0005 M	6.7	5.9
	0.001M	6.2	5.4
+ Cd	0.0005 M	7	6.4
	0.001M	6.7	6.2

الاستنتاجات والتوصيات:

إن النتائج التي حصلنا عليها من مجموعة المعاملات التي أجريت لكل من التربة الطينية الحمراء و التربة الرملية البازلتية تبين بأن قوام التربة و تركيبها المعدني يفرض سلوكاً خاصاً إزاء المعاملات فالقوام الطيني للتربة الطينية الحمراء و القوام الرملي لتربة الرملية البازلتية يؤثر على استجابة كل تربة للمعاملات المختلفة سواء بالمحاليل الملحية أو بمحاليل المعادن و هذا يرتبط بالتراكيز المطبقة.

إن إضافة ملح NaCl لكل من التربتين يؤثر تأثيرا طفيفاً في خواصهما و لكن إضافة المعدن سواء كان الرصاص أو الكادميوم يجعل تأثير الملح متداخلاً مع الأثر الذي يتركه هذا الملح على خواص التربة الفيزياكيميائية، فمعدن الرصاص كلما زاد تركيزه زادت حموضة الوسط و انخفضت نقطة الشحنة صفر و هذا يترافق مع ارتفاع السعة

التنظيمية للتربة سواء كانت التربة الطينية الحمراء أم التربة الرملية البازلتية و لكن هذا الارتفاع يكون أقل في حال التربة الطينية الحمراء و هذا ناتج عن الخواص التنظيمية الموجودة أصلاً في هذه التربة والعائدة لقوامها الطيني.

أما بالنسبة لمعدن الكادميوم فإن تأثيره في خفض pH التربة (سواء كانت التربة الطينية الحمراء أم التربة الرملية البازلتية) فهو مشابه لتأثير الرصاص و لكن ارتفاع السعة التنظيمية لكل من التربتين كان في حالة إضافة الكادميوم أقل من الارتفاع الناتج عن إضافة الرصاص.

إذاً إن التغيير في الخواص الفيزياكيميائية لكل من التربة الطينية الحمراء و التربة الرملية البازلتية يأتي محصلة لتأثير التركيز الملحي و نوع المعدن و تكافؤه و تركيز محلوله.

المراجع:

1. عجيب. علي،. الغرويات وخواصها. منشورات كلية الزراعة. جامعة تشرين. سورية.2004. 381 صفحة.
2. ADRIANO, D.C. *Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag*, New York. 1986, 15-26
3. ANGELONE, M., and C. *Bini. Trace element concentrations in soils and plants of Western Europe.* 1. 1992, 19-60.
4. APPEL. C and LENA MA. Concentration, *pH, and Surface Charge Effects on Cadmium and Lead Sorption in Three Tropical Soils* J. Environ. Qual. 3. 2002:581–589.
5. BARALE M., Mansour C., Carrette F., Pavageau E.M., Catalette H., Lefe`vre G., Fedoroff M. & Cote G. *Characterization of the surface charge of oxide particles of PWR primary water circuits from 5to 320ºC*. Journal of Nuclear Materials, 381,2008, 302-308.
6. De FARIA, L.A, S. Trasatti. *Physical versus chemical mixtures of oxides: the point of zero charge of Ni_/Co mixed oxides*. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2003, 554-555. 355-/359
7. DUBE. A., R. Zbytniewski1., T. Kowalkowski1., E. Cukrowska, B. Buszewski1. *Adsorption and Migration of Heavy Metals in Soil*. Polish Journal of Environmental Studies. 10,2001 1-10.
8. DUQUETTE, M and William Hendershot. *Soil Surface Charge Evaluation by Back-titration:I. Theory and Method Developmen*t. Soil Sci. Soc. Am. J. 57: 1993, 1222-1228.
9. DZOMBAK, D., and F. Morel. *Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios: Equilibrium, kinetics, and modeling*. J. Colloid Interface Sci. 112: 1986, 588-598.
10. FORSTNER, U. *Land contamination by metals – Global scope and magnitude of problem.* 1995, 1-34.
11. GOMES,P. C; P. F. Mauricio; A. G. da Siva; e de S. Mendonca, and A. R. Netto. *Selectivity sequences and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils.* Soil Sci. Am. J. 66. 2001, 1115-1121.
12. JODIN Marie-Camille, Fabien Gaboriaud, Bernard Humbert. *Limitations of potentiometric studies to determine the surface charge of gibbsite γ -Al(OH)3 particles.* Journal of Colloid and Interface Science 287 2005, 581–591.
13. KABATA-PENDIAS, A., and H. Pendias. *In Trace element in soils and plants*.CRC Press. 2: 1992, 689-701.

14. PARDO. *Sorption of lead, copper, zinc and cadmium by soils: Effect of nitriloacetic acid on metal sorption*. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 31, 1-2. 2000, 31-40.
15. SHARAMI. M. S; A. FORGHANI, A. AKBARZADEH. H. RAMEZANPOUR. *Mineralogical characteristics and related surface charge fluctuations of some selected soils of temperate regions of northern Iran*. Clay Minerals, 45. 2010, 327–348.
16. SPOSITO. *The Surface Chemistry of soils.* Oxford univer. Press, Newyork. 1984.
17. VAN RAIJ, B., and M. Peech.. *Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics*. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36, 1972,:587-593.
18. WEN-FENG. Tan ; Lu, Si-jun; Liu, Fan; Feng, Xiong-han; He, Ji-zheng; Koopal, Luuk K. *Determination of the Point-of-Zero Charge of Manganese Oxides With Different Methods Including An Improved Salt Titration Method*. Soil Science: 173 . 4, 2008 , 277-286.
19. ZARZYCKI.P; F. *Thomas. Theoretical study of the acid–base properties of the montmorillonite/electrolyte interface: Influence of the surface heterogeneity and ionic strength on the potentiometric titration curves*. Journal of Colloid and Interface Science. 302, 2006, 547–559.