

## اندازه گیری فعالیت یونهای فلزات سنگین خاک با استفاده از مدل MINTEQA2 امیر فتوت و آر. ناید<sup>۱</sup>

هر یک از عناصر شیمیایی موجود در فاز محلول خاک به شکلهای و یا گونه‌های شیمیایی متفاوتی وجود دارند. مطالعات نشان می‌دهند که از انواع گونه‌های محلول یونها، گونه هیدراته آزاد آنهاست که بمقدار بسیار زیاد قابل جذب می‌باشد. با مطالعه گونه‌های شیمیایی فلزات سنگین مراتب اطلاعات بیشتری درباره رفتار شیمیایی آنها در سیستم خاک و همچنین میزان قابلیت جذب، تجمع و سمیت آنان در گیاهان و دیگر موجودات زنده خاک بدست خواهد آمد. گرچه روشهای گوناگونی برای اندازه‌گیری گونه‌های یونی پیشنهاد گردیده است ولی اکثر آنها بسیار وقت‌گیر، دشوار و در نتیجه عملاً غیر کاربردی می‌باشند. از سوی دیگر اخیراً مدل‌های کامپیوتری (مانند MINTEQA2 و GEOCHEM-PC) ارائه شده است که مهمترین محدودیت آنها کامل نبودن داده‌های مربوط به ثابت پایداری کمپلکسهای فلزات سنگین با مواد آلی محلول است. بنابراین لازم است نتایج حاصل از مطالعه گونه‌های شیمیایی فلزات سنگین که توسط مدل صورت می‌گیرد با نتایج حاصله از اندازه‌گیریهای مستقیم تطابق دارند. علاوه بر این هدف، به علت غلظت فوق‌العاده کم اکثر فلزات سنگین در فاز محلول خاکها، بویژه در مناطق با  $pH$  بالا، یکی دیگر از هدفهای مطالعه حاضر اندازه‌گیری فعالیت گونه‌های  $Cu^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  در غلظتهای بسیار کم بود.

دو روش رزین تبادلی و مدل MINTEQA2 در ۱۱ خاک با  $pH$ های اسیدی تا قلیایی (۵/۳ تا ۹/۱) مورد مقایسه قرار گرفت (رزین Amberlite تبادل کننده کاتیونی مورد استفاده قرار گرفت). فاز محلول خاکها پس از تعادل مقادیر ثابت خاک با آب دو بار تقطیر به روش استخراج با استفاده از سانتریفیوژهای با سرعت بسیار بالا عصاره‌گیری شد. غلظت کل هر یک از عناصر  $Zn^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  در فاز محلول این خاکها برترتیب ۷۱-۱ و ۷۴-۵ میکروگرم در لیتر (ppb) بود. در روش رزین تبادلی اساس بر این است که گونه‌های کمپلکس شده فلزات توسط رزین جذب سطحی نمی‌شوند. آزمایشهای اولیه نشان داد که رزین تأثیری در غلظت مواد آلی محلول نداشت. به منظور بیان تمایل یونهای  $Zn^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  برای جذب سطحی شدن در روی رزین، پارامتر ضریب توزیع ( $K_d$ ) بصورت زیر تعریف گردید:

<sup>۱</sup> به ترتیب استادیار دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد و عضو هیات علمی و محقق دانشگاه آدلاید و CSIRO استرالیا

$$K_d = \frac{[M^{2+}]_R}{[M^{2+}]_S} \quad [1]$$

$$\begin{aligned} [M^{2+}]_R &= \text{غلظت } M^{2+} \text{ جذب سطحی شده در روی رزین } (\mu\text{g kg}^{-1}) \\ [M^{2+}]_S &= \text{فعالیت } M^{2+} \text{ در محلول مجاور رزین } (\mu\text{g L}^{-1}) \end{aligned}$$

در روش رزین تبادلی با تعیین  $K_d$  یک یون و غلظت کل آن ( $M_T$ ) در دو محلول که از نظر تمامی خصوصیات شیمیایی یکسان بوده و فقط در یکی از آنها از محلول مرجع و در دیگری محلول نمونه استفاده شده است این امکان بدست خواهد آمد تا فعالیت آن یون در محلول نمونه محاسبه شود

$$\left( \frac{[M^{2+}]}{[M_T]} \right)$$

غلظت کاتیونها و آنیونهای اصلی در نمونه‌های محلول خاک با استفاده از ICP-ES و غلظت فلزات سنگین توسط دستگاه جذب اتمی دارای کوره گرافیتی (GFAAS) اندازه‌گیری شد. مقدار مواد آلی محلول در نمونه‌ها نیز با روش اکسیداسیون در حضور UV تعیین گردید. مقادیر ثابت پایداری یا  $\log K$  برای کمپلکسهای آلی فلزات  $Mg$ ،  $Ca$ ،  $Cu$ ،  $Zn$  از منابع موجود جمع‌آوری گردیده و به *database* نرم‌افزار MINTQA2 اضافه گردید. مقادیر غلظتهای کاتیونها و آنیونهای اصلی، فلزات کمیاب، DOC و pH بعنوان داده‌های ورودی برای MINTQA2 مورد استفاده قرار گرفت. در صورت نیاز به تنظیم pH محلول از محلولهای بسیار رقیق  $HNO_3$  و یا  $NaOH$  استفاده گردید. با توجه به غلظت فوق‌العاده کم نمونه‌ها و به منظور جلوگیری از آلوده شدن آنها تمامی ظروف مورد استفاده به مدت ۲۴ ساعت در حمام اسید قرار گرفته و پس از آن با آب دوبار تقطیر شستشو شدند. تمامی آزمایشها در سه تکرار انجام شد.

آزمایشهای اولیه نشان داد که زمان ۲۴ ساعت برای جذب سطحی یونهای هیدراته توسط رزین از محیط محلول کافی بود. تغییرات دما از ۲۲ تا ۸۵ درجه سانتیگراد تاثیری بر مقادیر  $K_d$  یونهای روی و مس بر روی رزین نداشت. مقدار  $K_d$  یونهای روی از مس کمتر بود. این امر احتمالاً به دلیل تمایل بیشتر مس برای جذب سطحی شدن توسط مواد آلی است زیرا مشاهدات نشان می‌دهند که یونهای  $Cu^{2+}$  پیوندهای قویتری را در مقایسه با  $Zn^{2+}$  با کمپلکسهای آلی تشکیل می‌دهند. یونهای  $Mg$ ،  $Ca$ ،  $Al$  باعث کاهش مقدار  $K_d$  یونهای  $Zn$  و  $Cu$  گردید که بنظر می‌رسد علت رقابت این سه کاتیون با دو فلز سنگین فوق برای جذب سطحی شدن توسط رزین باشد. گرچه در محدوده  $pH = 4/5-7/1$  مقدار  $K_d$  تغییر نکرد ولی در  $pH$ های بالاتر این مقدار افزایش یافت. بدین ترتیب ملاحظه گردید که این

پارامترهای شیمیایی (کاتیونهای رقیب با فلزات سنگین و  $pH$  محلول) می‌بایست در روش تعیین فعالیت یونها در دو محلول مرجع و محلول نمونه یکسان باشند. البته  $K_d$  یونهای  $Zn$  و  $Cu$  تابع غلظت آنها در محلول نبود.

نسبت فعالیت یونهای  $Zn^{2+}$  به  $Zn_T$  در فاز محلول خاکها بین کمتر از ۰/۱ تا ۰/۶۶٪ متغیر بود در حالیکه این نسبت در مورد یونهای مس به کمتر از ۵٪ محدود می‌شد. این مطالعه نشان داد که همبستگی زیادی ( $r^2=0/98$ ) بین لگاریتم فعالیت یونها (اندازه‌گیری شده با دو روش رزین و مدل  $MINTEQA2$ ) وجود دارد.