جامعة الموصل
كلية الزراعة والغابات

حالة بعض العناصر الثقيلة في وادي مجرى الدانفيلي (مدينة الموصل) واثره في تلوث التربة والنبات والمياه

عـبد الستار جبير زبن سلطان الحياني

اطروحـــــة دكـــــتوراه

علـــوم التربـــة والمـــوارد المائيـــة (كيمياء ومعادن التربة)

بإشراف

د. محمد علي جمال العبيدي
أستاذ

د. رائدة اسماعيل عبدالله الحمداني
أستاذ

1439هـ

2018 م

الخلاصة

أجريت الدراسة على مواقع ذات ترب مختلفة النسجة ابتداء من شقق الخضراء (N36º 19، 48.3", E43º 09، 47.9") الى حي المزارع (N36º 21، 25.9 " , E43º 13، 2.3") ضمن محافظة نينوى على طول مجرى وادي الدانفيلي الواقع في الجهة الجنوبية الشرقية لمدينة الموصل وينقل هذا الوادي كميات كبيرة من مياه السيول والفضلات المدنية والصناعية الذي يزيد طوله عن (12) كم ومساحة حوضه (35) كم^2 حيث يصب في النهاية في نهر دجلة مسبباً زيادة مستويات التلوث فيه. تم اخذ (8) نماذج من مياه الوادي فضلا عن (8) نماذج من التربة و (11) أنموذجًا اخرى من النباتات المزروعة على اكتاف الوادي مثل الخس (*Lactuca sativa*) , السلق (*Beta vulgaris*) , الباقلاء (*Vicia faba*) , الكرفس (*Apium graveolens*) , البصل (*Allium cepa*) , الفجل (*Raphanus sativus*) , الخباز (*Malva parviflora L.*) , الكعوب (*Silybum marianum L.*) , القصب (*Medicago sativa*) , الجت (*Phragmites communis T.*) واليوكالبتوس (*Eucalyptus camaldulensis*) الواقعة ضمن منطقة الدراسة , وتم تحليل هذه النماذج لإيجاد تراكيز بعض العناصر الثقيلة مثل الرصاص والكادميوم والنيكل وبينت النتائج الاتي :

1.التربة

ترب الدراسة تعد كلسية وتصنف ضمن تحت الرتبة(Orthids,Argids,Fluvents,Orthents) ذات نسجة تتراوح بين (طينية , مزيجة رملية , مزيجة طينية رملية) وكمعدل فإنها تمتلك اس هيدروجيني قاعدي وغير ملحية مع قلة المادة العضوية ومحتوى عالي من كربونات الكالسيوم .

واظهر تقييم تلوث الترب بدلالة المحتوى الكلي للعناصر الثقيلة بان قيمها كانت اعلى من الحدود القصوى المسموح بها (MAC) والامنة (TAV) , وان جميع الترب تعد عالية التلوث بالكادميوم بالدرجة الاولى وعالية التلوث بالرصاص بالدرجة الثانية وملوثة قليلا الى متوسطة التلوث بالنيكل بالدرجة الثالثة وحسب معامل تلوث الترب (C.F) , كما اظهر مفهوم معامل الإغناء (E.F) الترتيب الآتي لترب الدراسة: $\mathbf{E.F_{Cd} > E.F_{Pb} > E.F_{Ni}}$, اما دليل التجمع الجيولوجي (Igeo) فقد اظهر أن الترب تعد(ملوثة بشدة بالرصاص) و(شديدة جدا بالتلوث بالكادميوم) و (غير ملوثة الى متوسطة التلوث بالنيكل) , كما أشار كل من معيار وكالة حماية البيئة الأمريكية ودليل مجموع التلوث (CPI) بان جميع مواقع الدراسة عالية التلوث ولكل العناصر الثقيلة المدروسة. كما اظهرت النتائج بان مياه المجرى وكمعدل كان الاس الهيدروجيني (7.58) وصنفت المياه حسب تصنيف مختبر الملوحة الامريكي (C_3-S_1) و (C_4-S_1) اي غير صالحة لأغراض الري , وان محتواها من الرصاص والكادميوم والنيكل تجاوزت الحدود الحرجة.

2. النباتات

اشارت النتائج بأن قيم معامل التركيز الحيوي (BCF) ظهر كأقل قيمة في نبات البصل واعلى قيمة في نبات الباقلاء للرصاص واقل قيمة في نبات السلق واعلى قيمة في نبات الفجل للكادميوم واقل قيمة في نبات الجت واعلى قيمة في نبات الكعوب للنيكل. اما اقل معامل حيوي (BAC) لامتصاص الرصاص ظهر في نبات اليوكالبتوس واعلى قيمة ظهرت في نبات السلق , اما عنصر الكادميوم فقد بلغت اقل قيمة في نبات الباقلاء واعلى قيمة في نبات الفجل بينما سجلت اقل قيمة للمعامل الحيوي للنيكل في نبات الجت واعلى قيمة في نبات الخباز. ويمكن اعتبار جميع الانواع النباتية هي مراكمات لعنصري الرصاص والنيكل مع تفوق لتراكم الرصاص على النيكل في حين تعد هذه النباتات مستبعدات لعنصر الكادميوم.

3. تفاعلات العناصر الثقيلة في الترب الكلسية :

1.3 الامتزاز والتحرر:

اشارت النتائج ان كمية النوع الايوني الممتزة والمتحررة ازدادت مع زيادة التركيز الابتدائي للأيون الذي احتفظت به الترب بعد الامتزاز وان قيم معامل الانتشار (K_d) كان بالترتيب الآتي:-

$Cd^{+2} > Ni^{+2} > Pb^{+2}$, واظهرت معادلة لانكمير ذات السطحين تفوقا واضحاً على بقية المعادلات في وصف الامتزاز والتحرر من قبل ترب الدراسة وان الكميات المتحررة للأيونات الثلاثة على سطح التربة الصلب كانت وفق الترتيب الآتي $Pb^{+2} > Ni^{+2} > Cd^{+2}$. مع تفوق السطح الثاني على السطح الاول في سعة الامتزاز(X_m) والسعة التنظيمية العظمى (MBC) لجهد الايون مع قلة طاقة الربط (K) وبالترتيب الآتي :- $Pb^{+2} > Ni^{+2} > Cd^{+2}$.

أظهر المدخل الثرموديناميكي لامتزاز وتحرر الانواع الايونية الثلاث بوجود علاقة وثيقة معنوية موجبة بين عاملي سعة الايون الثقيل على طور التربة الصلب (Quantity) وشدته في محلول التربة (Intensity) لجميع ترب الدراسة التي ابدت تبايناً واضحاً في ميل هذه المنحنيات عند درجة حرارة (298° كلفن) , وقد ادى تحضين الترب على ثلاث درجات حرارية (318° و 298° و278°) كلفن الى تناقص كمية المادة الممتزة والمتحررة مع زيادة درجة الحرارة ويستدل من الاشارة السالبة لكل من الطاقة الحرة (ΔG) والسعة الحرارية (الانثالبي) (ΔH) ودرجة العشوائية (ΔS) في التربة أنها عملية باعثة للحرارة وذات طبيعة فيزيائية اذ ان جميع قيمها اقل من (40) (كيلو جول. مول$^{-1}$) . في حين كشفت قيم الطاقة الحرة الاستبدالية قيما سالبة مما يدل على تلقائية التفاعل والمسيطر عليها بعملية الانتشار.

2.3 تفاعلات الاذابة والترسيب:

أظهرت مخرجات برنامج (V.Minteq A_2) والمتضمن قيم دليل التشبع (SI) للمعادن المترسبة في مياه مجرى الدانفيلي اظهرت قدرة هذه المياه على ترسيب عدد من الصيغ الأيونية الممثلة لمعادن الرصاص وهي :

Hydroxylpyromorphite , Chloropyromorphite(soil) ,Chloropyromorphite(c) والكادميوم $Pb(OH)_2(s)$, $PbHPO_4(s)$, Cerrusite , Hydrocerrusite , $Pb_3(PO_4)_2(s)$, Octavite والنيكل $NiCO_3(s)$. اما المعادن المترسبة في محلول التربة المتزن للترب المروية بمياه المجرى والتي تظهر قدرتها على ترسيب عدد من الصيغ الأيونية الممثلة لمعادن الرصاص وهي: Hydroxylpyromorphite , Chloropyromorphite(soil) ,Chloropyromorphite(c) , $Pb_4(OH)_6SO_4(s)$, $Pb(OH)_2(s)$, Hydrocerrusite , $Pb_3(PO_4)_2(s)$, Tsumebite , , $Pb_2(OH)_3Cl(s)$, $Pb_4O_3SO_4(s)$,Cerrusite , $Pb_3O_2SO_4(s)$, Larnakite $PbHPO_4(s)$ والكادميوم Octavite والنيكل $NiCO_3(s)$, $Ni(OH)_2$ (c) في النسجتين الطينية (حي عدن) والمزيجة الطينية الرملية (حي المزارع).

3.3 المدخل الحركي :

أظهرت النتائج أنَّ زيادة عدد الحجوم المسامية من مياه المجرى أدّت الى زيادة الكمية التجميعية المنتقلة خارج الاعمدة للعناصر الثقيلة بطريقة الازاحة الامتزاجية وان مسار عملية الانتقال وسلوكيتها بين وجود مرحلتين أو حتى ثلاث مراحل مختلفة في بعض الحالات في أثناء عملية الانتقال. أنَّ المرحلة الأولى لمسار منحنيات الانتقال تمثل انتقال الأيون السهل الاستخلاص نسبياً أو ما يعبر عنه بالطور المتبادل على سطوح معادن التربة أما المرحلتين الثانية والثالثة فإنهما تمثلان تحرر العناصر الثقيلة الثلاث الصعب الاستخلاص والبطيء الذي يكون مرتبطاً بالمواقع المثبتة وربما جزء منهُ ضمن الشبكة البلورية للمعادن وخاصة عند مراحل الاستخلاص الأخيرة. كما اظهرت النتائج حدوث استطالة لمنحنيات الاختراق التي كانت صغيرة في بدايتها وكبيرة في نهايتها للنسجتين. واظهر ترتيب المعادلات حسب أفضليتها الاتي: معادلة الرتبة الأولى > معادلة دالة القوة > معادلة الرتبة صفر > معادلة الانتشار > معادلة ايلوفيج. وان المرحلة (Rate 3) هي الخطوة المحددة لتحرر الايون الثقيل في تربتي الدراسة. وبمعامل سرعة تحرر ايونات الرصاص والكادميوم والنيكل (4 ، 2 ، 3) × 10^{-4} دقيقة$^{-1}$ و (104 ، 88 ، 71) × 10^{-4} دقيقة$^{-1}$ لموقعي حي عدن والمزارع على التوالي اعتمادا على معادلة الرتبة الاولى. كما ان جميع قيم الطاقة الحرة كانت سالبة مما يعطي دلائل واضحة بان عملية التحرر هي من النوع التلقائي (Spontaneous).

4.3 بعض المعالجات المطبقة في ازالة العناصر الثقيلة للترب الملوثة:

اظهرت نتائج المعالجة العضوية بمخلفات الاغنام بمستوى (20) ميكاغم.كغم$^{-1}$ الى النسجتين بانها لم تكن كفؤة في معالجة ايوني الرصاص والنيكل الجاهز الا انها كانت كفؤة في معالجة ايون الكادميوم الجاهز في النسجتين الطينية والمزيجة الطينية الرملية. اما المعالجة الفوسفاتية المتمثلة بسماد السوبر فوسفات الثلاثي بالمستويين (1 , 2) ميكاغم.كغم$^{-1}$ الى النسجتين ادى الى خفض المحتوى الجاهز من الرصاص والكادميوم والنيكل في النسجتين الطينية والمزيجة الطينية الرملية.

Summery

The study was conducted on location with different textures from Al-Kathra(N36° 21' 25.9" , E43° 13' 2.3") to Al-Mazara(N36° 19' 48.3", E43° 09' 47.9") in Nineveh governorate selected from Danfeeli. The present study includes ecological properties of Danfeeli valley which is located at the south eastern part of Mosul city of Iraq. Danfeeli valley transports seasonal rainfall water, besides domestic and industrial wastes. The length of valley is (12) km and the area of its basin is (35) km^2.The valley stream pours in Tigris river, so that, it increases water pollution of this river. (8) samples of irrigation water,(8) samples of soil and another (11) samples of plants like celery, (*Lactuca sativa*, *Beta vulgaris*, *Vicia faba*, *Apium graveolens*, *Allium cepa*, *Raphanus sativus*, *Malva parviflora L.*, *Silybum marianum L.*, *Medicago sativa*, *Phragmites communis T.* and *Eucalyptus camaldulensis*) were taken and analyzed to find out the concentration of some heavy metals Pb, Cd and Ni. Serious analysis and experiments were conducted as following :

1. Soil

The results showed that studied soils were calcareous and classified as sub order (Orthids, Argids, Fluvents and Orthents).Soil textures were(clay,sandy loam and sandy clay loam).The mean values had as of pH were base pH(8.24),low salinity , low content of organic matter ,high content of calcium carbonates.

Evaluation Danfeeli valley stream soils according to total concentration with heavy metals were upper from Maximum Allowable Concentration (MAC) and Trigger Action Value (TAV) , (strongly polluted with Cd)firstly,(strongly polluted with Pb) secondly and (few polluted to moderately polluted with Ni) third for Contamination Factor (C.F), Enrichment Factor (E.F) showed the following arrangement for studied soils as : $\mathbf{E.F_{Cd} > E.F_{Pb} > E.F_{Ni}}$, using geoaccumulation index (Igeo) results indicated that soil stream were (strongly polluted with Pb),(very strongly polluted with Cd) and(unpolluted to moderately polluted with Ni), American Environmental Protection Agency and Combined Pollution Index (CPI) results indicated that were (strongly polluted for all location and all heavy metals studied). Results showed that stream water had as mean values of pH were neutral (7.58) and the classification of irrigation water quality in its use according to the of United States Salinity Laboratory (USSL) were (C_3-S_1) and (C_4-S_1) which is classified as not suitable for irrigation, also indicated that Pb, Cd, and Ni maximum concentrations .These values exceeded the critical values of elements in irrigation water .

2.Plants

Biological Concentration Factor Index (BCF) showed that less (BCF) for absorption Lead found in *Allium cepa* plant was and higher value found in *Vicia faba* plant while Cadmium was less in *Beta vulgaris* plant and highest value in *Raphanus sativus* plant while less value for (BCF) of Nickel in *Medicago sativa* plant and highest value in *Silybum marianum L.* plant .

Biological Accumulation Coefficient Index (BAC) showed that less (BAC) for absorption Lead was found in *Eucalyptus camaldulensis* plant and higher value was found in *Beta vulgaris* plant while Cadmium was less in *Vicia faba* plant and highest value in *Raphanus sativus* plant while less value for (BAC) of Nickel in *Medicago sativa* plant and highest value in *Malva parviflora L.* plant. All types of plants were (Accumulators) for Lead and Nickel with increase Lead accumulation on Nickel and all plants were (Excluders) for Cadmium .

3. Reactions of Heavy Metals in Calcareous Soils:

3.1 Adsorption and Desorption :

The results showed amount of ion species adsorption and desorption was increased with increasing initial concentration that retained in soil after adsorption and distribution coefficients values (K_d) take the order: $Cd^{+2} > Ni^{+2} > Pb^{+2}$.

Langmuir (II) equation was the best fitting for heavy metals adsorption and desorption. and desorbed amounts for three ions on solid soil surfaces were according to this following : $Pb^{+2}>Ni^{+2}>Cd^{+2}$ .with higher values at second surfaces on first surfaces of maximum adsorption (Xm) and Maximum Buffering Capacity(MBC) potential ion, with less values for bonding energy values(K) and take the following arrangement : $Pb^{+2}>Ni^{+2}>Cd^{+2}$.

Thermodynamic approach showed that adsorption and desorption for three ionic species according to Q/I ratio low, a significant positive correlation was obtained between Quantity in soil solid phase and Intensity in soil solution for all studied soils and these curves differed in its slopes with temperature (298 °K). Soil incubation on three temperature degrees (278º,298º and 318º) K for adsorption and desorption process due to decrease adsorption and desorption amounts and its efficiency with increased temperature, this indicated that adsorption and desorption were temperature exothermal. Negative symbol for (ΔG),(ΔH),(ΔS) in soil was exothermal and physical process. All values at initial different concentrations were less than (40)KJ.mol^{-1} .

3.2 Dissolution and Precipitation Reactions:-

The outputs (V.Minteq A_2) program including (SI)values for precipitation minerals in Danfeeli stream water showed water ability on precipitation numbers of ion species for Lead minerals :

Chloropyromorphite(c),Chloropyromorphite(soil), Hydroxylpyromorphite ,$Pb_3(PO_4)_2$(s),Hydrocerrusite, Cerrusite,$PbHPO_4$(s),$Pb(OH)_2$(s), and Cadmium Octavite, and Nickel $NiCO_3$(s).

While precipitation minerals in equilibrium soil solution for soils irrigated waste water showed its ability to precipitate numbers of ion species for Lead minerals :

Chloropyromorphite(c) , Chloropyromorphite(soil) , Hydroxylpyromorphite , Tsumebite , $Pb_3(PO_4)_2$(s) , Hydrocerrusite , $Pb(OH)_2$(s) , $Pb_4(OH)_6SO_4$(s) , Larnakite , $Pb_3O_2SO_4$(s) , Cerrusite, $Pb_4O_3SO_4$(s) , $Pb_2(OH)_3Cl$(s), $PbHPO_4$(s)

and Cadmium Octavite , and Nickel $Ni(OH)_2$ (c), $NiCO_3$(s) in clay texture (Aden) and sandy clay loam texture(Al-Mazara).

3.3 Kinetics Approach :

Results showed that increase number pore volumes from stream water increased in amount accumulation transport out columns for heavy metals miscible displacement concepts and pathway transport process and its behavior has two or even three different stages in some cases in transport process. The first stage for pathway curves transport represents ion transport easy extraction or exchangeable phase on soil minerals surfaces, while two and third stages represent three heavy metals release non easy and slowly extraction were bonded on fixed location and perhaps part within net of crystal minerals especially at final extraction stages. The results showed elongated breakthrough curves beginning small in start and large at the end for textures . Arrangement equations were showed as following :

Elovich < Diffusion < Zero order < Power function < First order.

Data revealed that the stage(Rate 3) were the rate limiting steps for ion heavy release in studied soils. Dissolution and release rate coefficient values for ions Pb, Cd and Ni were (4, 2 and 3) $\times 10^{-4}$ min^{-1} and (104, 88 and 71) $\times 10^{-4}$ min^{-1} Aden and Mazara locations respectively depended on first order equation . Results showed that free energy all values were negative that indicated release process was (Spontaneous) .

3.4 Some Remediation Applied in Removal Heavy Metals for Contaminated Soils :

Results showed that sheep manure addition at levels (20) $Mg.kg^{-1}$ to textures was not efficient for the treatment of available Pb and Ni, yet it was efficient for the treatment of available Cd in clay and sandy clay loam textures.

Results showed that tri. super phosphate fertilizer addition at levels (1,2) $Mg.kg^{-1}$ to textures due to decrease available content of Pb , Cd and Ni in clay and sandy clay loam textures.

University of Mosul
College of Agriculture
and Forestry

STATE OF SOME HEAVY METALES IN DANFEELI STREAM VALLEY (MOUSL CITY) AND IT'S EFFECT ON SOIL, PLANT AND WATER POLLUTION

Abdul Sattar Jubair Zaben Sultan Al-Hayani

PhD. Thesis

Soil Science and Water Resources

(Soil Chemistry and Mineralogy)

Supervised by

Dr. Mohamed A.J. Al-Obaidi
Professor

Dr. Raida I. A. Al-Hamdany
Professor

2018 A.D. **1439 A.H.**