اثر کلسیم بر توزیع گونه‌های شیمیایی (Chemical Speciation) فلزات سنگین در فاز محلول خاکهای قلیایی

امیر فتوت

استادیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

مقدمه

مدیریت خاکهای قلیایی همواره یکی از مشکلات در تولیدات کشاورزی مطرح بوده و اغلب استفاده از گچ (منبع کلسیم) برای اصلاح آنها توصیه می شود. کاربرد گچ می‌تواند تأثیرات شیمیایی گوناگونی از جمله تاثیر بر رفتار شیمیایی عناصر کم مصرف در این خاکها داشته باشد. بر اثر استفاده گچ، pH محلول خاک بعلت تبادل کلسیم و هیدروژن تا حدودی کاهش می‌یابد (۵،۴). مطالعات نشان می دهند حلالیت و رفتار شیمیایی برخی عناصر کم مصرف رابطه زیادی با pH محلول خاک دارد. علاوه بر این استفاده از کلسیم در این خاکها می تواند باعث تغییر در غلظت عناصر کم‌مصرف کاتیونی مانند مس و روی در محلول خاک از طریق رقابت با آنها در فاز تبادلی شود.

اگر چه تحقیقات بسیار زیادی بر روی تاثیرگچ و کلسیم بر اصلاح خاکهای قلیایی انجام شده است ولی اثر این عمل اصلاحی بر رفتار شیمیایی عناصر کم‌مصرف در این خاکها بندرت مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به اهمیت مطالعه گونه‌های شیمیایی موجود در محلول خاک در ارائه تصویر واقعی و شناخت بهتر از قابلیت فراهمی عناصر خاک برای گیاهان (۲)، هدف از مطالعه حاضر بررسی اثر گچ به عنوان منبع کلسیم بر رفتار شیمیایی عناصر کم‌مصرف مس و روی در این خاکها بوده است.

مواد و روشها

دو خاک قلیائی (St0 وRS4) با غلظت‌های متفاوتی از کلسیم (۰ تا ۰/۰۰۹ مول در لیتر) به تعادل رسانده شدند. بمنظور مقایسه، کلسیم از دو منبع متفاوت یعنی $CaSO_4$ و $Ca(OH)_2$ تامین شد. سپس از خاکها عصاره‌گیری بعمل آمد و اثر کلسیم بر غلظت مس، روی و DOC[1] (کربن آلی محلول) مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت کاتیونها و آنیونهای اصلی در نمونه‌های محلول خاک با استفاده از دستگاه ICP-ES[2] و غلظت فلزات سنگین روی و مس توسط دستگاه جذب اتمی دارای کوره گرافیتی (GFAAS[3]) اندازه گیری شد. مقدار مواد آلی محلول در نمونه‌ها نیز با روش اکسایش در حضور UV تعیین گردید.

مقادیر ثابت پایداری یا log K برای کمپلکسهای آلی فلزات Mg، Ca، Cu و Zn از منابع موجود جمع‌آوری گردیده و به database نرم افزار MINTEAQ2 (۱) اضافه گردید. مقادیر غلظتهای کاتیونها و آنیونهای اصلی، فلزات سنگین مورد مطالعه، DOC و pH بعنوان داده‌های ورودی برای MINTEQA2 مورد استفاده قرار گرفت. درصورت نیاز به تنظیم pH محلول از محلولهای بسیار رقیق HNO_3 و یا NaOH استفاده گردید. با توجه به غلظت فوق العاده 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 دو بار تقطیر شستشو شدند. این مطالعه در قالب طرح بلوکهای کامل تصادفی و در سه تکرار انجام شده و نتایج با استفاده از نرم‌افزار EXCEL مورد تجزیه آماری قرار گرفت.

---

[1] Dissolved Organic Carbon

[2] Inductively Coupled Plasma-Emission Specreoscopy

[3] Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy

نتایج و بحث

مطالعه توزیع گونه های شیمیائی مس و روی در عصاره های خاکها نشان داد که نسبت گونه یون هیدراته آزاد Zn^{2+} و زوج یونی $ZnSO_4^{\circ}$ به غلظت کل روی (Zn_T) با افزون گچ افزایش یافت. از سوی دیگر نسبت گونه روی که بصورت کمپلکس آلی است (org-Zn) با افزایش گچ کاهش یافت. این کاهش احتمالاً بعلت کم شدن غلظت DOC (۳)، pH و همچنین افزایش قدرت یونی (I) و غلظت یونهای کلسیم و سولفات است. افزودن $Ca(OH)_2$ منجر به کاهش گونه یون هیدراته آزاد Zn^{2+} و org-Zn به Zn_T گردید. کاهش گونه های فوق همراه با افزایش غلظت گونه‌ها بشکل زوج یونی در هر دو خاک مشاهده شد. به عبارت دیگر وقوع اینگونه تغییرات در توزیع گونه‌های شیمیائی در خاکها به علت افزایش pH و همچنین وجود رقابت بین کاتیون کلسیم و روی برای کمپلکس شدن یا لیگاندهای معدنی و آلی و نیز تشکیل زوجهای یونی است. برخلاف روی، عنصر مس در دو خاک عمدتاً بصورت کمپلکس آلی یا org-Cu در همه تیمارها وجود داشت. البته افزودن کلسیم به صورت $CaSO_4$ و یا $Ca(OH)_2$ در هر دوخاک منجر به کاهش سهم org-Cu و متقابلاً افزایش زوجهای یونی $Cu(OH)_2^{\circ}$ و یا $CuCO_3^{\circ}$ گردید. نتایج این مطالعه نشان داد مطالعه گونه‌های شیمیایی می‌تواند اطلاعات دقیق‌تری را از رفتار شیمیائی عناصر مورد بررسی در خاکهای قلیائی ارائه دهد. مشاهدات نشان داد که کاربرد گچ بعنوان ماده اصلاحی درخاکهای قلیائی علیرغم کاهش غلظت کل روی در فاز محلول، باعث افزایش یون هیدراته آزاد Zn^{2+} گردید. باتوجه به اینکه روی بصورت هیدراته آزاد Zn^{2+} توسط گیاه جذب می‌گردد لذا احتمالاً قابلیت فراهمی روی برای گیاه توسط گچ افزایش می‌یابد. از سوی دیگر رفتار شیمیائی مس با روی متفاوت بوده و این عنصر عمدتاً تحت تأثیرکمپلکس‌های آلی محلول درخاک‌ها می‌باشد.

منابع مورد استفاده

1.Allison, J. D., D. S. Brown, , and K. J. Novo-Gradac, . MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's Manual. Environ. Res. Lab. USEPA USA: Athens.
2.Evangelou, V. P. 1998. 'Environmental soil and water chemistry.' John Wiley, New York.
3.McBride, M. B. 1994. 'Environmental Soil Chemistry. Oxford University Press: New York.
4.Oster, J. D. 1982. Gypsum use in irrigated agricultural: A review. Fertilizer Research 3, 73-89.
5.Sadana, U. S., and M. S. Bajwa, 1985. Manganese equilibrium in submerged sodic soils as influenced by application of gypsum and green manuring. Journal of Agricultural Science, Cambridge 104, 257-61.