توزیعشکل‌هایشیمیایی نیکل در خاک‌های آهکی استان‌های کرمانشاه و ایلام

علی چراغی تبار ۱، ابراهیم ادهمی ۲، حمیدرضا اولیایی ۲
۱-دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه یاسوج، ۲-دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه یاسوج

چکیده
پژوهش حاضر برای بررسی وضعیت توزیع شکل‌های نیکل در تعدادی نمونه خاک‌های آهکی استان‌های کرمانشاه و ایلام انجام شد. عصاره‌گیری متوالی با استات آمونیوم یك مولار خنثی (محلول + تبادلی)؛ استات آمونیوم یك مولار pH۵(کربناتی)؛ هیدروکسیل آمین هیدروکلرید ۰۴/۰ (متصل به اکسیدهای آهن و منگنز)؛ آب‌اکسیژنه ۳۰ درصد (آلی)؛ و اسید نیتریك ۷ مولار (شکلباقی‌مانده) در دو تکرار با نسبت ۲ به ۲۰ خاك: عصاره‌گیر انجام شد. وضعیت توزیع شکل‌های مختلف نیکل در خاک‌های موردمطالعه به‌صورت: شکل تبادلی < شکل شکل کربناتی < شکل آلی < شکل همراه با اکسیدها < شکل باقی‌مانده بود. میانگینغلظتنیکلخاکدراین پژوهش بالاترازمقدارمجازکشورهایمختلفبودبنابراین به نظر می‌رسد در خاک‌های موردمطالعهآلودگینیکلوجوددارد.

واژگان کلیدی: خاک‌های آهکی،شکل‌های شیمیایی، نیکل.

مقدمه
آلاینده‌ها، از جمله عوامل مختل‌کننده اکوسیستم‌ها به شمار می‌روند و در این میان فلزات سنگین به دلیل اثرات فیزیولوژیکی آن‌ها بر موجودات زنده در غلظت‌های کم حائز اهمیت شناخته شده‌اند (حسینی، ۱۳۷۳). فلزات سنگین به‌طور طبیعی در مقادیر مختلف در محیط وجود دارند. مقدار آن‌ها در خاک تحت تأثیر عوامل مختلفی همچون سنگ مادر، وجود منابع آلوده‌کننده، کاربرد کودهای آلی و شیمیایی در کشاورزی و استفاده از پساب‌های صنعتی و شهری در آبیاری متفاوت می‌باشد (میرغفاری، ۱۳۸۴).
منابع آلاینده محیط‌زیست به فلزات سنگین را می‌توان در قالب منابع طبیعی و منابع ناشی از فعالیت‌های بشر تقسیم‌بندی نمود. استخراج و فراوری مواد معدنی به‌خصوص معادن فلزی نقش مهمی در تخریب و آلودگی محیط‌زیست دارند. برخی از فلزات سنگین نظیر مس، روی و نیکل در مقادیر کم به‌عنوان عناصر کم‌مصرف برای رشد گیاهان ضروری هستند و به‌وسیله ریشه از خاک جذب می‌شوند (عرفان منش و همکاران، ۱۳۷۹). از جمله گیاهان حساس به سمیت نیکل غلات را می‌توان نام برد (Kabata- Pendias et al, ۱۹۹۴). میانگین غلظت نیکل در خاک‌های دنیا ۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. نیکل خاک به میزان بسیار زیادی به طبیعت مواد مادری بستگی دارد. برای مثال خاک‌های تشکیل یافته از مواد مادری سرپانتین می‌تواند حاوی ۱۰۰ تا ۷۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم نیکل باشد .غلظت معمول نیکل در خاک ۷۵-۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم و حد بحرانی غلظت آن در خاک ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد (حسینی، ۱۳۷۳).
در سال‌های اخیر روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای یکی از راه‌های تخمین شکل‌های شیمیایی عناصر می‌باشد که به عنوان کامل‌ترین روش توصیفی رفتار کلی فلزات در خاک نام‌برده می‌شود و می‌تواند تخمین خوبی از تحرک بالقوه عناصر را در اختیار ما قرار دهد (Keller et al, ۱۹۹۴). عصاره‌گیری دنباله‌ای یا پی در پی عناصر سنگین در خاک‌ها روشی برای تعیین شکل‌های محلول و تبادلی، آلی، کربناتی متصل به اکسیدها و سولفیدها و تتمهٔ آن‌ها در خاک‌هاست که نتایج آن در پیش‌بینی زیست‌فراهمی، سرعت آبشویی و تغییر شکل عناصر در خاک‌های کشاورزی و آلوده ارزشمند می‌باشد (Miller et al, ۱۹۸۶).
البته هیچ‌کدام از شیوه‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای به‌طور کامل در حل کردن شکل خاص یک عنصر کمیاب موفق نبوده‌اند، روش‌های عصاره‌گیری جزء به جزء یا دنباله‌ای استاندارد نشده‌اند و هر محقق روش خاص خود یا اصلاح‌شدهٔ روش دیگران را به کار می‌برد و از روش‌های قدیمی‌تر به‌عنوان مدل‌هایی برای روش‌های جدید استفاده می‌شود. انتخاب روش، بستگی به هم‌بستگی با پاسخ‌های گیاهی، در دسترس بودن ابزارها و مواد و راحتی روش تجزیه دارد (al, Hoff et ۱۹۵۸).
سینگ و همکاران (۱۹۸۸) شکل‌های عناصر کم‌مصرف خاک را شکل محلول + تبادلی، کربناتی، آلی، متصل به اکسیدهای منگنز، متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل، متصل به اکسیدهای آهن متبلور و تتمه فرض کردند. روش پیشنهادی تسیر و همکاران (۱۹۷۹) به صورت گسترده‌ای با اصلاحات جزیی استفاده شده است (Kashem et al, et al, ۱۹۹۷, ۱۹۸۸, Ma et al, Singh ۲۰۰۱). کاشم و سینگ (۲۰۰۱) روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) را به‌صورت آب مقطر، استات آمونیوم خنثی، استات آمونیوم با pH ۵؛ هیدروکسیل آمین هیدروکلرید، آب اکسیژنه و اسید نیتریك اصلاح نمودند.
دشت ماهیدشت یکی از حاصل‌خیزترین نقاط استان کرمانشاه می‌باشد. مساحت حوضه آبریز آن ۱۴۲۰ کیلومترمربع و وسعت دشت آن ۴۶۶ کیلومترمربع است. هلیلان دشتی است کم وسعت ولی حاصلخیز که در بین سه استان کرمانشاه (بخش ماهیدشت)، لرستان و ایلام قرار گرفته است دشت هلیلان تقریباً ۲۵ کیلومتر طول و ۱۴ کیلومتر عرض دارد و ارتفاع آن از سطح دریا حدود ۹۵۰

متر است. اطلاعات چندانی از وضعیت عناصر کمیاب در این دشت‌ها در دسترس نیست. این پژوهش به منظور بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی نیکل در نمونه خاک‌های آهکی دشت‌های ماهیدشت و هلیلان در استان‌های کرمانشاه و ایلام و نیز بررسی ارتباط بین این شکل‌ها با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها انجام شد.

مواد و روش‌ها

آزمایش حاضر بر روی ۳۰ نمونه‌ی خاک آهکی از افق سطحیاز دشت‌های ماهیدشت و هلیلان در استان‌های کرمانشاه و ایلام انجام شد. مقدار کافی از خاک‌های مورد مطالعه به‌صورت تصادفی جمع‌آوری شده و پس از هواخشک شدن و عبور از الک ۲ میلی‌متری به آزمایشگاه منتقل شد. pHخاک در گل اشباع بافت خاک به روش هیدرومتری اندازه‌گیری شد. ظرفیت تبادل کاتیونی با جانشینی کاتیون‌ها با استات آمونیوم، ماده آلی به روش اکسیداسیون مرطوب کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون برگشتی‌تعیین شد(جدول ۱).

.جدول ۱- برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

	CEC (cmol/kg)	CCE (%)	OC (%)	EC (dS/m)	pH	رس(%)	شن(%)	سیلت(%)
محدوده	۲/۳۷-۴/۱۲	۸/۴۳-۹/۰	۳/۳-۶/۰	۲/۰-۱/۰	۶/۸-۷	۵۲-۴/۹	۳/۶۱-۶	۵۲-۳/۲۹
میانگین ≓ انحراف معیار	۱/۲ ≓ ۶۷/۷ ۵	۱/۱۳ ≓ ۲۴	۵۴/ ≓ ۱ ۰	۱/ ≓ ۰۲/۰ ۰	۲/ ≓ ۳۶/۰ ۸	۲۴ ≓ ۸/۲۶ /۸	۴/ ≓ ۹/۱۰ ۳۴	۵۴ ≓ ۸/۳۸ /۵

.به ترتیب کربناتکلسیممعادل، ظرفیتتبادلکاتیونی،کربنآلی و قابلیت هدایت الکتریکی محلول خاکهستندECو OC، CEC ، CCE

عصاره‌گیری جزء به جزء به روش کاشم و همکاران(۲۰۰۷) در دو تکرار انجام شد. خلاصه مراحل عصاره‌گیری به روشی که در پژوهش حاضر به کار رفته در جدول ۲ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که درتمامعصاره‌هاغلظترویباروشجذباتمیبادستگاه ZCASTHITACH۲۳۰۰تعیین گردید.

جدول ۲- خلاصه روش عصاره‌گیری دنباله‌ای و شکل نیکل استخراج شده.

شکل‌های شیمیایی نیکل	علامت	مدت تکان دادن (ساعت)	حمام بخار	عصاره‌گیر	میلی‌لیتر عصاره‌گیر برای ۲ گرم خاک
محلول	Sol-X	۱		H_2O	۲۰
تبادلی	Exch-X	۲		۱M NH_4OAc (pH=۷)	۲۰
کربناتی	Car-X	۲		۱M NH_4OAc (pH=۵)	۲۰
متصل به اکسیدهای آهن و منگنز	MnFe-X	گاه‌گاهی	۶	۰۴M $NH_4OH.HCL$ + ۰. CH_3COOH(pH=۳)	۲۰
آلی	OM-X	۵/۰	۵/۵	H_2O_2+۳.۲M NH_4OAc+HNO_3	۲۰
باقی‌مانده	Res-X	گاه‌گاهی	۶	M HNO_3 ۷	۲۰

نتایج و بحث

خصوصیات خاک‌ها از دامنه تغییرات وسیعی برخوردار بودند (جدول ۱).توزیع شکل‌های مختلف نیکل در جدول ۳ آمده است. به‌طور میانگین نیکلمتصل به کربنات‌ها ۱۴/۱درصد، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز ۶۴/۱۰ درصد، متصل به ماده آلی حدود ۵۸/۷ درصد و باقی‌مانده ۴/۸۰ درصد مجموع شکل‌های اندازه‌گیری شده را تشکیل می‌دهند. بنابراین می‌توان گفت در خاک‌های مورد مطالعه ترتیب فراوانی شکل‌های شیمیایی نیکل با صرف‌نظر کردن از شکل‌های محلول + تبادلی به‌صورت کربناتی>آلی>اکسیدی> باقی‌ماندهمی‌باشد.

جدول ۳- توزیع شکل‌های شیمیایی نیکل (میلی‌گرم در کیلوگرم) در خاک‌های مورد مطالعه

		عصاره‌گیر			
		محلول + تبادلی	کربناتی	متصل به اکسیدهای آهن و منگنز	آلی	باقی‌مانده
محدوده	ن چ	۲/۸-۴۵/۰	۵/۸۸-۵۵/۱	۲۵/۷۱-۲/۲	۵/۶۵۰-۲/۲۱
میانگین ≓ انحراف معیار	ن چ	۳۶/۱ ≓ ۴۹/۲	۵۱/۱۷ ≓ ۳/۲۳	۸۵/۱۴ ≓ ۶۴/۱۶	۲/۱۳۱ ≓ ۴/۱۷۶

.نچ(ناچیز): غلظتمشاهدههشدهکمترازحداندازه‌گیریبادستگاهجذباتمی می‌باشد

مقدار نیکل محلول در آب و تبادلی در همه خاک‌های مورد مطالعه کم‌تر از حد تشخیص دستگاه جذب اتمی بود. به نظر می‌رسد مقدار کم نیکل محلول و تبادلی به علت مقدار بالای رس، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و کربنات کلسیم معادل (CCE) خاک‌های مورد مطالعه باشد زیرا این عامل‌ها ظرفیت جذب را در خاک‌ها بالا برده و در نتیجه شکل‌های محلول و تبادلی به شکل‌های کم محلول‌تر رسوب می‌کنند.

مقدار شکل کربناتی نیکل در خاک‌های مورد مطالعه در دامنه ۴۵/۰ تا ۲/۸ با میانگین ۴۹/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک قرار داشت. که به‌طور میانگین ۱۴/۱ درصد نیکل کل را تشکیل می‌داد. در خاک‌های مورد مطالعه نیکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز از ۵/۱ تا ۵/۸۸ با میانگین ۳/۲۳ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک تغییر کرد که به‌طور میانگین ۶/۱۰ درصد نیکل کل بود. بیش‌ترین مقدار نیکل بعد از شکل باقی‌مانده در این شکل حضور داشت(جدول ۳). نیکل متصل به ماده آلی از ۲/۲ تا ۲۵/۷۱ با میانگین ۵۵ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک تغییر کرد. که به‌طور متوسط ۶/۱۶ درصد نیکل کل بود. شکل باقی‌مانده نیکل در خاک‌های مورد مطالعه بیش‌ترین مقدار را به خود اختصاص داد و در دامنه ۲۵/۲۱ تا ۵/۶۵۰ با میانگین ۵/۱۷۶ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک قرار داشت که به‌صورت میانگین ۴/۸۰ درصد نیکل کل را تشکیل داد.

میانگین مجموع شکل‌های نیکل خاك در منطقه مورد مطالعه ۲۱۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. با توجه به اینکه فعالیت‌های انسانی که باعث ورود نیکل به محیط‌زیست می‌شوند شامل کودهای شیمیایی، صنایع فولاد، ضرب سکه و ساختن ظروف فلزی، پاک‌کننده‌ها و سوختن سوخت‌های فسیلی می‌باشد و در منطقه موردمطالعه به غیر از مصرف کودهای شیمیایی این صنایع وجود ندارد بنابراین علاوه بر مصرف کودهای شیمیایی احتمال دارد که مواد مادری موجود در منطقه حاوی کانی‌های نیکل باشند. میانگین غلظت نیکل خاك در این پژوهش بالاتر از مقدار مجاز کشورهای کانادا (۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم)، استرالیا(۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم)، لهستان(۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم)، انگلستان (۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم) و آلمان (۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم) بود.

منابع

حسینی، م،ط. ۱۳۷۳. بررسی برخی از عناصر کمیاب و آگاهی به میزان تجمع آن‌ها در تعدادی از خاک‌های اصفهان. پایان‌نامه کارشناسی ارشد خاک‌شناسی دانشکده‌ی کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان.

عرفان منش، م. و افیونی، م. ۱۳۷۹. آلودگی محیط‌زیست (آب، خاک و هوا)، انتشارات ارکان.

میرغفاری، ن. ۱۳۸۴. بررسی غلظت سرب در تعدادی از گونه‌های گیاهی طبیعی اطراف معدن سرب و روی ایران کوه در اصفهان. مجله‌ی منابع طبیعی. جلد ۵۸. شماره‌ی ۳، صفحه‌های ۶۳۵ تا ۶۴۲.

Hoff, D. J. and H. J. Mederski. ۱۹۵۸. The chemical estimation of plant available soil manganese. Soil Science Society of America. ۲۲: ۱۲۹- ۱۳۲.

Kabata- Pendias A.A and H. Pendias. ۱۹۹۴. Trace Elements in Soils and Plants. ۲nd edition. CRC Press Boca Raton, London, New York.

Kashem MA and Singh BR, ۲۰۰۱. Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and Solubility of Cd, Ni and Zn. Nutrient Cycling in Agroecosystems ۶۱:۲۴۷-۲۵۵.

Kashem, M.A., B.R Singh, T. Kondo, S.M. Imamul Huq and S.Kawai. ۲۰۰۷. Comparison of extractability Of Cd, Cu, Pb and Zn with sequential extraction in contaminated and non-contaminated soils. J.Environ. Science. Tech., ۴(۲): ۱۶۹ - ۱۷۶.

Keller, C. and JC. Vedy. ۱۹۹۴. Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. Journal of Environmental Quality. ۲۳: ۹۸۷-۹۹۹.
Ma, L.Q. and Rao, G.N. ۱۹۹۷. Chemical fractions of Cadmium, Copper, Nickel and Zinc contaminated soils. Journal of Environmental Quality. ۲۶:۲۵۹-۲۶۴.
Miller, W. P., D. C. Martens and L. W. Zelazny. ۱۹۸۶. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. Soil Science Society of America. ۵۰ :۵۹۸-۶۰۱.
Singh, J.P., S.P.S. Karwasra and M. Singh. ۱۹۸۸. Distribution and forms of copper, iron, manganese and zinc in calcareous soils of India. Soil Science,۱۴۶ : ۳۵۹-۳۶۷.
Tessier, A., P. G. C. Campbell and M. Bisson. ۱۹۷۹. Squential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. Journal of Analytical Chemistry. ۵۱ :۸۴۴-۸۵۱.

Abstract

Current study conducted to evaluate the distribution of nickel(Ni)fractions in some calcareous soil of Kermanshah and Ilam.Sequential Extraction executed by a molar neutral ammonium acetate (soluble + exchangeable); a ۱M ammonium acetate pH۵ (carbonatic fraction), hydroxyl amine hydrochloride ۰/۰۴(associatedwith iron and manganese oxides);Hydrogen peroxide ۳۰% (organic fraction) and nitric acid ۷ M (residual) with ۲:۲۰ soil :reagent in duplicate on each soil. Distribution of Ni fraction was in the following order : soluble + exchangeable-Ni<Car-Ni<Organic-Ni <Fe and Mn oxides-Ni<Res-Ni. The average concentration of Ni in the soil of this study was higher than permitted in various countries,therefore there is the probability of Ni toxicity in the studied soils.