دوازدهمین کنگره علوم خاک ایران
تبریز، 12 الی 14 شهریور 1390
(شیمی و آلودگی خاک و سلامت محیط زیست)

اثر درصد رس و زمان خوابانیدن بر شکل‌های شیمیایی نیکل و کادمیم در دو خاک آهکی

محمد حسین روان بخش[1]، امیر فتوت و غلامحسین حق نیا[2]

1و2. به ترتیب کارشناس ارشد علوم خاک و اعضای هیئت علمی بخش علوم خاک دانشگاه فردوسی مشهد

آدرس پست الکترونیکی مکاتبه کننده : mhravanbakhsh@yahoo.com

چکیده

به منظور مطالعه اثرتیمار های مختلف بر توزیع گونه های نیکل و کادمیم در خاک های آهکی تیمار شده با لجن فاضلاب، آزمایشی با دو سطح فلز نیکل، فلز کادمیم، خاک (متفاوت از نظر درصد رس) در دو زمان در قالب طرح کاملا تصادفی انجام گرفت. سپس عصاره گیری دنباله ای به روش اسپوزیتو و همکاران (6) در هر زمان انجام گرفت. نتایج نشان دادند در طول آزمایش در مورد کادمیم، قسمت اعظم آن در فاز کربناتی و در مورد نیکل در فاز باقیمانده مشاهده گردید و با اعمال تیمارهای مختلف تغییرات معنی‌داری نشان داد. در بافت رسی، نیکل و کادمیم باقیمانده به طور معنی داری بالاتر از بافت لوم شنی بود.

کلمات کلیدی: شکل های شیمیایی، درصد رس، زمان خوابانیدن، نیکل، کادمیم.

مقدمه

از آنجا که شکلهای شیمیایی فلزات سنگین در خاک تاثیر زیادی بر رفتارشیمیایی این عناصر دارد، مطالعه و شناسایی شکل های شیمیایی موجود در خاک امری ضروری می باشد. فاکتور های مختلفی بر توزیع فلزات در بین فراکشن های مختلف اثر می گذارد. در این مقاله به بررسی چند گونه از این عوامل موثر خواهیم پرداخت.

مواد و روشها

با هدف مطالعه اثر تیمار هی مختلف بر شکل‌های شیمیایی نیکل و کادمیم در دو خاک متفاوت از نظر بافت ، آزمایشی با دو خاک متفاوت به لحاظ مقدار رس(8 و 40 درصد- سایر خصوصیات مشابه)، دو سطح نیکل (0 و 100 میلی گرم بر کیلو گرم) و دو سطح کادمیم (0 و 25 میلی گرم بر کیلو گرم) و ماده آلی لجن فاضلاب در دو سطح (S0=0 و 50 =S1 تن در هکتار) در دو زمان (0 و 60 روز) در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار در آزمایشگاه انجام گرفت. در هر زمان، چهار مرحله عصاره گیری پی در پی به منظور جداسازی شکل های محلول+تبادلی، آلی، کربناتی و باقیمانده به روش اسپوزیتو و همکاران انجام گرفت (5).

نتایج و بحث

اثرات خاک (با دو بافت متفاوت) بر توزیع گونه های نیکل و کادمیم در خاک

میانگین داده ها بیانگر آن است که در مورد نیکل، شکل های محلول+تبادلی و کربناتی در بافت سبک تر به طور معنی داری بالاتر بود و فرم آلی نیکل در بافت کلی لوم بالاتر بود ($p<0/01$). دلیل بالاتر بودن شکل های محلول+تبادلی در بافت سبکتر را می توان به قدرت پایینتر اجزای آلی و غیر آلی در جذب فلزات به سطوح نسبت داد به این معنی که در خاک سنگین تر اجزای آلی و سطوح جذب کننده قدرت بیشتری اعمال و فلزات را به سمت خود جذب نمودند. خاک با بافت کلی (درصد رس بالاتر) بخش عمده ای از کادمیم را به سطوح خود جذب می کند و کادمیم باقیمانده در این خاک به طور معنی داری بالاتر از خاک سندی لوم است. در مورد نیکل تغییرات دو خاک معنی دار نبود. در مورد هر دو خاک درصد عمده ای از نیکل در جزء باقیمانده مشاهده گردید به این ترتیب که در بافت سندی لوم مقدار 3/66

میلی گرم در کیلو گرم (معادل 79 درصد) و در خاک کلی مقدار 3/05 میلی گرم در کیلو گرم (معادل 82 درصد) در جزء باقیمانده یافت شد. در مجموع این مطلب بیانگر فراهمی ناچیز نیکل در خاک های آهکی است. این مطلب در پژوهش های مشابه توسط ما و رائو (2) اسپوزیتو (5) نشان داده شده است. در همه این مطالعات درصد بالایی از نیکل در جزء باقیمانده یافت شد. میانگین داده ها در مورد کادمیم نشان داد که به عکس نیکل قسمت عمده آن در سه جزء محلول+تبادلی، آلی و کربناتی بود که این امر بیانگر زیست فراهمی بالای کادمیم در این خاک ها است. در مورد بافت سبک تر در حدود 83 و در مورد بافت سنگین تر در حدود 60 درصد از کادمیم در این سه شکل مشاهده گردید. به طور کلی در خاک کلی به دلیل سنگین بودن بافت خاک و بالا بودن ظرفیت تبادل کاتیونی و همچنین واکنش قلیائی میزان نیکل و کادمیم جذب و تجمع یافته در خاک بالا است. به طور کلی هر چه ظرفیت تبادل کاتیونی خاکها بالاتر باشد تمایل به جذب شکل کاتیونی عناصر سنگین در آنها افزایش می یابد. نکته دیگری که از توجه به این داده ها بدست می آید اینکه در مورد هر دو بافت قسمت عمده کادمیم در جزء کربناتی یافت شد که با توجه به آهکی بودن خاک های مورد مطالعه قابل پیش بینی بود. از نظر مقایسه خاک سندی لوم و کلی، در خاک کلی فاز باقیمانده نقش تعیین کننده تری دارد و با کاهش قدرت این فاز در خاک سندی لوم کنترل توزیع گونه ها را در این خاک، فاز کربناتی به عهده می گیرد. همچنین از مقایسه دو فلز نیکل و کادمیم، این نکته بر می آید که کادمیم (به نسبت نیکل) تمایل بالاتری به پیوستن به جزء کربناتی داشت. نیکل به صورت عمده به فاز باقیمانده می پیوندد و در خاک های با ویژگی های متفاوت انعطاف پذیری بالایی نشان نمی دهد و تقریبا همان نسبت را حفظ می کند. بنابراین به نظر می آید که پتانسیل خطرات زیست محیطی دراین خاک ها در مورد کادمیم شدیدتر است و همان طور که در قسمت های قبل در مورد آن بحث شد، در صورت پیوستن فلزات به جزء کربناتی، قابلیت تبدیل و تغییر وجود داشته و خصوصا در مورد خاک های تیمار شده با لجن فاضلاب و همچنین در شرایط خاک های آهکی پتانسیل تبدیل به سایر اشکال از جمله شکل آلی و یا تبادلی وجود دارد. نتایج مشابهی توسط رجایی و همکاران (4) و مفتون و همکاران (3) در مطالعه توزیع گونه ها در خاک های آهکی ایران گزارش گردیده است. رجایی و همکاران (4) با بررسی توزیع نیکل و کادمیم در چند خاک آهکی به این نتیجه رسیدند که نیکل به طور عمده به جزء باقیمانده و کادمیم به جزء کربناتی می پیوندد. در این پژوهش شکل های شیمیایی محلول تر (محلول+تبادلی، آلی و کربناتی) در بافت سبک تر به طور معنی داری بالاتر بود که بیانگر فراهمی بالای کادمیم در بافت های سبکتر است. مفتون و همکاران (3) در مطالعه ای بروی 20 خاک آهکی ایران با ویژگی های متفاوت به این نتیجه رسیدند که رس و کربنات کلسیم از عوامل عمده جذب کادمیم در خاک های آهکی ایران هستند.

جدول شماره 1. اثرات تیمار های مختلف (لجن فاضلاب، زمان و سطوح نیکل بر توزیع گونه های نیکل.

تیمار ها و سطوح آنها		شکل های مختلف نیکل در خاک (میلی گرم بر کیلو گرم)							
		تبادلی و محلول		آلی		کربناتی		باقیمانده	
زمان (روز)	0	0/15	b	0/095	a	0/77	a	3/19	a
	60	0/22	a	0/095	a	0/59	b	3/52	a
خاک با بافت متفاوت و سایر خصوصیات مشابه	سندی لوم	0/22	a	0/09	b	0/84	a	3/66	a
	کلی لوم	0/15	b	0/11	a	0/52	b	3/05	a
لجن فاضلاب (تن در هکتار)	0	0/17	b	0/08	b	0/73	a	3/22	a
	50	0/20	a	0/11	a	0/64	a	3/49	a
سطح نیکل (میلی گرم در کیلو گرم)	0	0/12	b	0/04	b	0/11	b	1/91	b
	100	0/25	a	0/15	a	1/26	a	4/80	a

میانگین های دارای حرف مشترک بر اساس آزمون دانکن فاقد تفاوت آماری معنی دار در سطح احتمال 5 درصد هستند.

جدول شماره 2. اثرات تیمار های مختلف (لجن فاضلاب، زمان و سطوح کادمیم) بر توزیع گونه های کادمیم.
شکل های مختلف کادمیم در خاک (میلی گرم بر کیلو گرم)

تیمار ها و سطوح آنها		تبادلی و محلول		آلی		کربناتی		باقیمانده	
زمان (روز)	0	0/087	a	0/024	b	1/136	a	0/338	a
	60	0/082	a	0/033	a	0/595	b	0/427	a
بافت	سندی لوم	0/076	a	0/038	a	1/061	a	0/24	b
	کلی لوم	0/093	a	0/019	b	0/67	b	0/525	a
لجن فاضلاب	0	0/076	a	0/023	b	1/037	a	0/315	a
(تن در هکتار)	50	0/093	a	0/033	a	0/694	b	0/45	a
سطح نیکل	0	0/045	b	0/014	b	0/03	b	0/06	b
(میلی گرم در کیلو گرم)	100	0/124	a	0/042	a	1/701	a	0/705	a

میانگین های دارای حرف مشترک بر اساس آزمون دانکن فاقد تفاوت آماری معنی دار در سطح احتمال 5 درصد هستند.

اثرات متقابل خاک (متفاوت به لحاظ درصد رس) و نیکل افزوده شده

در بررسی اثرات متقابل خاک (متغیر به لحاظ بافت) و نیکل افزوده شده نیز کاهش نیکل محلول+تبادلی و کربناتی در بافت سندی لوم و در مقابل افزایش نیکل آلی در بافت کلی مشاهده گردید (جدول آورده نشده است). مقایسه فاز باقیمانده در این حالت نیز تغییرات خاصی را نشان نمی داد و به نوعی بیانگر پیوستن نیکل به جزء باقیمانده صرفنظر از تغییرات بافت بود در خاک سندی لوم مقدار 79 درصد و در خاک کلی 82 درصد از نیکل به فاز باقیمانده پیوستند که اختلاف آنها به لحاظ آماری معنی دار نبود.

اثرات متقابل خاک (متفاوت به لحاظ درصد رس) و کادمیم افزوده شده

در بررسی اثرات متقابل خاک (متغیر به لحاظ بافت) و کادمیم افزوده شده نتایج متفاوتی مشاهده گردید. کاهش کادمیم کربناتی در مقابل افزایش فرم آلی و باقیمانده در بافت کلی معنی دار بود (جدول آورده نشده است). افزایش کادمیم باقیمانده در خاک کلی را می توان به بالاتر بودن درصد رس و به طبع آن قدرت بالای فاز جامد در جذب و ساکن سازی این فلز نسبت داد. در خاک سندی لوم به دلیل اهمیت کمتر فاز جامد، رقابت کمتری برای جذب وجود دارد و در نتیجه آن فرم های محلول تر فلزات به نسبت خاک کلی افزایش دارد. این افزایش بین خاکها در مقادیر بالای افزایش لجن فاضلاب آشکارتر بود (S1 در مقایسه با S0) و این با این حقیقت قابل توضیح است که کاهش سطوح رقابت کننده در خاکهای با بافت درشت تر اجزای آلی (مانند کربن آلی محلول) را برای رقابت با این سطوح موثر تر میسازد. محققان دیگری مانند ایوان (1) نیز به این مطلب اشاره کردند.

اثر کاربرد لجن فاضلاب بر شکل های شیمیایی نیکل و کادمیم

کاربرد لجن فاضلاب سبب حرکت نیکل و کادمیم از فاز های کم محلول تر مانند کربناتی به سایر شکل های محلول تر مانند کربناتی و آلی شده است. لجن فاضلاب با اجزای آلی و غیر آلی خود مانند سطوح جذب کننده عمل می کنند و بوسیله این سطوح فلزات را در خاک جذب می نمایند. کاربرد لجن فاضلاب همچنین سبب افزایش فاز باقیمانده در هر دو فلز نیکل و کادمیم گردیده است.این افزایش معنی دار نبود ولی نشان دهنده جذب و نگهداری فلزات توسط فسفات ها، سولفات ها، سیلیکات ها و اکسیدها و هیدروکسی های فلزی مختلف موجود در لجن فاضلاب ها است. نکته قابل توجهی که در این قسمت مشاهده می شود حرکت معنی دار فلزات نیکل و کادمیم عمدتا از فاز کربناتی به فاز های آلی و تبادلی+محلول است که به نظر می رسد به دلیل بالا بودن درصد آهک در این دو خاک است (درصد کربنات کلسیم 34 درصد). به این معنی که در این قسمت همزمان با افزایش فاز آلی فاز کربناتی هم کاهش می یابد و به نوعی

تامین کننده بخشی از نیکل آلی و تبادلی+ محلول است. در این پژوهش درصد عمده نیکل در فاز باقیمانده مشاهده گردید. در مورد کادمیم، درصد عمده در همه زمان ها و در مورد هر دو تیمار شاهد و لجن فاضلاب در فاز کربناتی بود. به نظر می آید که دلیل چنین توزیعی ناشی از فراهمی فاز کربناتی و تمایل یالای کادمیم در پیوستن به این فاز در شرایط خاک های مورد مطالعه و pH موجود (به نسبت نیکل) است.

اثر زمان بر شکل های شیمیایی نیکل و کادمیم

در مورد نیکل افزایش فرم تبادلی+محلول و باقیمانده مشاهده گردید که در مورد فرم تبادلی+محلول این افزایش معنی دار بود. همچنین نیکل کربناتی با گذشت زمان 60 روز به طور معنی داری کاهش داشت ($p<0/01$). در مطالعات اسپوزیتو و همکاران (5) در خاک های تیمار شده با لجن فاضلاب، کاهش فرم های آلی و کربناتی و به موازات آن افزایش جزء باقیمانده گزارش گردید. در مورد کادمیم نیز با گذشت زمان شکل های آلی و باقیمانده افزایش نشان دادند که در مورد کادمیم آلی معنی داری بود ($p<0/01$). همچنین کادمیم کربناتی پس از 60 روز کاهش معنی داری نشان داد ($p<0/01$). کاهش فرم های محلول تر مانند تبادلی+محلول، آلی و کربناتی و به موازات آن افزایش فرم باقیمانده در این قسمت قابل انتظار بود و توسط محققان دیگری هم گزارش شده بود (2).

نتیجه گیری نهایی

تیمار لجن فاضلاب سبب حرکت معنی دار فلزات از فاز های نامحلول مانند باقیمانده به فاز های محلول تر آلی و محلول شد. خاک با بافت ریز تر نقش بسیار موثر تری در ساکن سازی فلزات ایفا کرد. خاک کلی با درصد رس بالاتر سبب جذب عمده کادمیم به سطوح خود می شود و کادمیم باقیمانده در این خاک به طور معنی داری بالاتر از خاک سندی لوم بود. نکته دیگری که از توجه به این داده ها بدست می آید اینکه در مورد هر دو بافت قسمت عمده کادمیم در جزء کربناتی یافت شد که با توجه به آهکی بودن خاک های مورد مطالعه قابل پیش بینی بود. همچنین از مقایسه دو فلز نیکل و کادمیم، این نکته بر می آید که کادمیم (به نسبت نیکل) تمایل بالاتری به پیوستن به جزء کربناتی داشت. نیکل به صورت عمده به فاز باقیمانده می پیوندد و در خاک های با ویژگی های متفاوت انعطاف پذیری بالایی نشان نمی دهد.

منابع

1) Evans, L.J. (1989). Chemistry of metal retention by soils. Environ-metal Science and technology.23:291-302.

2) Ma, L.Q., Angela, L., Rao, N.G., (1997). Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in cantaminated soils. Environ. Qual., Vol. 26, pp. 157-168.

3) Maftoun, M., F. Rasooli, Z. Ali Nejad, N. Karimian. (2004). Cadmium sorption behavior in some highly calcareous soils of Iran. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 35(9&10):1271-1282.

4) Rajaie, M., N. Karimian, M. Maftoun, J. Yasrebi and M.T. Assad. (2006). Chemical forms of cadmium in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium-enriched compost and incubation time. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 35:1271-1282.

5) Sposito, G. Levesque, C. S., Leclaire, J. P., Chang. A.C. (1983). Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge : effect of time on the extraction of trace metals. Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 47, pp. 898-909.