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

بررسی توزیع شکلهای شیمیایی عناصر مس و منگنـــز در خاکهای آهکی استان یزد

امیر ضرابی[1]، جعفر یثربی2، عبدالمجید رونقی[3]

1- **دانشجوی کارشناسی ارشد علوم خاک دانشگاه شیراز**

2- **استادیار بخش علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز**

3- **استاد بخش علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز**

amirsoil2003@yahoo.com

چکیـــــده

عناصر کم مصرف مانند مس و منگنز در خاک در شکلهای شیمیایی متفاوتی یافت می‌شوند. روش تعیین این شکلها از طریق عصاره‌گیری دنباله‌ای امکان پذیر است. روش مورد استفاده در این پژوهش روش سینگ و همکاران است. نتایج نشان می‌دهد که شکل تتمه بیشترین را در هر دو عنصر داراست. کمترین مقدار منگنز مربوط به شکل تبادلی و کمترین مقدار مس مربوط به شکلهای تبادلی و متصل به اکسیدهای منگنز می‌باشد.خصوصیات خاک کنترل کننده شکلهای شیمیایی عناصر می-باشند.

کلمات کلیدی: شکلهای شیمیایی، مس، منگنـــز

مقدمه

مقدار مس در پوسته زمین 55 تا 70 میلیگرم در کیلوگرم می باشد. محدوده غلظت مس در خاک 1 تا 40 میلی گرم در کیلو گرم است که متوسط آن 9 میلیگرم در کیلوگرم می‌باشد. در خاکهای مبتلا به کمبود مس ممکن است غلظت آن 1 تا 2 میلیگرم در کیلو گرم باشد. غلظت منگنز در پوسته زمین به طور متوسط 1000 میلی گرم در کیلوگرم می‌باشد و بیشتر در سنگهای غنی از آهن و منگنز موجود می‌باشد. غلظت کل منگنز در خاک 20 تا 3000 میلیگرم در کیلوگرم و متوسط آن 600 میلیگرم در کیلوگرم می‌باشد (هاولین، 1999). در ایران به دلیل حاکمیت شرایط آهکی،کمبود مواد آلی، خشکی و pH بالا فقر این عناصر دیده می‌شود (ملکوتی و همایی، 1382). برای جدا سازی و تشخیص چگونگی توزیع شکلهای شیمیایی عناصر در خاک از روش عصاره گیری دنباله‌ای استفاده می‌شود. علاوه بر آن قابلیت دسترسی و پویایی یا عدم پویایی این عناصر نیز با این روش مشخص می‌شود. شکلهای این عناصر در خاک معمولا عبارتند از: شکل تبادلی، شکل آلی، شکل کربناتی، شکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز و شکل تتمه (Residual) (کابالا و سینگ،2001؛ کرستن و فورستنر،1995). در این پژوهش شکلهای شیمیایی عناصر مس و منگنز به روش سینگ و همکاران (1988) تعیین و روابط رگرسیونی بین این شکلها و خصوصیات خاک بررسی شد.

مـواد و روشها

تعداد 28 نمونه خاک سطحی (عمق صفر تا 30 سانتیمتری) از نقاط مختلف اسـتان یـزد جمـع آوری و پـس از انتقال به آزمایشگاه برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آنها به روشهای معمول در آزمایشگاه به این شرح انـدازه-گیری شد: اندازه‌گیری ماده آلی (OM) بوسیله روش اکسیداسیون مرطوب، (نلسـون و سـامرز، 1996) pH خـاک بـه روش الکترود شیشه‌ای، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثـی کردن با اسید کلریـدریک (لـوپرت و سـوارز، 1996)، بافت خاک به روش هیدرومتر (جی و بودر،1986)، ظرفیـت تبـادل کـاتیونی (CEC) بـا روش جـایگزینی بـا استات سدیم (سامر و میلـر، 1996) . **اندازه گیری شکل های شـیمیایی عناصـردر خـاک بـه روش سـینگ و همکاران**(1988) که مراحل این روش به این شرح می‌باشد:1) مقدار 2/5 گرم خـاک (بـر اسـاس وزن خشـک شـده درآون) توزین و در ظرف پلی‌اتیلنی ریخته و با 10 میلی لیتر محلول 1 مولار $Mg(NO_3)_2$ به مـدت 2 سـاعت تکـان داده شده و بعد از سانتریفیوژ کردن، با کاغذ صافی صاف شد. این بخش، شکل تبادلی عنصر (Ex) نامیده مـی‌شـود.2) خاک باقی مانده از مرحله 1 با 10 میلی لیتر NaOAc 1 مولار با پ.هاش برابر 5 به مدت 5 ساعت تکان داده و بعد از سانتریفیوژ کردن صاف شد. این بخش، شکل کربناتی عنصر (Car) نامیده می‌شود.3) خاک باقی مانده از مرحله 2 با 5 میلی لیتر محلول 0/7 مولار NaOCl با پ.هاش برابر 8/5 به مدت 30 دقیقه در حمام آب جوش تکان داده و بعـد از سانتریفیوژ کردن صاف شد. این عمل عصاره گیری یک مرتبه دیگر تکرار شـد. ایـن بخـش، شـکل آلـی عنصـر (Om) نامیده می‌شود.4) خاک باقـــی مانده از مرحله 3 با 25 میلـی‌لیتـر محلـول1/ 0 مـولار $NH_2OH\ HCl$ کـه بوسـیله نیتریک اسید پ.هاش آن در 2 تنظیم شده است به مدت 30 دقیقه تکان داده و بعـد از آن سـانتریفیوژ و صـاف شـد این بخش، شکل متصل به اکسیدهای منگنـز نامیـده مـی‌شـود (MnOX) .5) خـاک بـاقی مانـده از مرحلـه 4 بـا 25 میلی‌لیتر محلول0/25 مولار $NH_2OH\ HCl$ در محلول 0/25 مولار HCl به مدت 30 دقیقه در حمـام آب بـا دمـای 50 درجه سلسیوس تکان داده و سپس سانتریفیوژ و صاف شد. این بخش، شکل متصل به اکسیدهای آهـن بـی‌شـکل نامیده می‌شود(FeAOX).6) خاک باقی مانده از مرحله 5 با 25 میلی‌لیتر محلول اگزالات آمونیوم 0/2 مولار در اسـید اگزالیک 0/2مولار همراه با اسید آسکوربیک 0/1 مولار به مدت 30 دقیقه در حمام آب جوشانده و سپس سانتریفیوژ و صاف شد. این بخش، شکل متصل به اکسیدهای آهن متبلور نامیده می‌شـود(FeCOX). 7) مقـدار0/5 گـرم از خـاک باقی مانده از مرحله 6 با HF و $HClO_4$ هضم شد. این بخش، شـکل تتمـه نامیـده مـی‌شـود(Res). در هـر مرحلـه لوله‌های سانتریفیوژ همراه با خاک آن توزین شد تا مقدار روی باقیمانده از هر مرحله مشخص شود. عصاره های جمـع آوری شده در هر مرحله بوسیله دستگاه جذب اتمی قرائت شدند.

نتایج و بحث

جدول1-دامنه تغییرات خصوصیات خاکهای مورد آزمایش

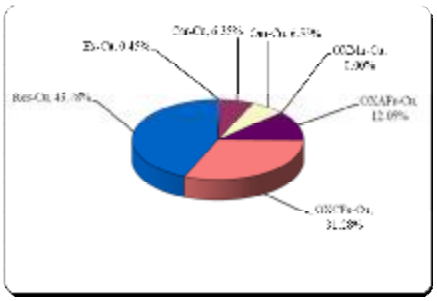
	pH	EC ($dS\ m^{-1}$)	%OM	%CCE	%Sand	%Clay	CEC ($cmolc\ kg^{-1}$)
Max	٨/٥٣	١٣/٤٣	٣/٨٩	٦٣/٥٩	٨٤/٤	٣٥/٦	٢٤/٥٧
Min	٧/٣١	٠/٤٤	٠/٠٥	١٢/٧٤	٢٦/٤	٢/٦	٤/٩١
Mean	٧/٧٨	٤/٨٤	١/٥٧	٣٦/٢٦	٥٧/٣٧	١٤/٧٦	١١/٢٨

دامنـــه تغییرات خصوصیات 28 خاک مورد آزمایش در جـــدول 1 نشان داده شده است. در جدول 2 دامنه تغییرات شکلهـــای شیمیایی عناصـــر مس و منگنـــز نشان داده شده است. مقادیر نسبی شکلهای شیمیایی نیز در شکلهای 1و2 نشان داده شده است. میانگیـــن مس کل در خاکـــها 14/57 میلی گرم در کیلوگرم است.

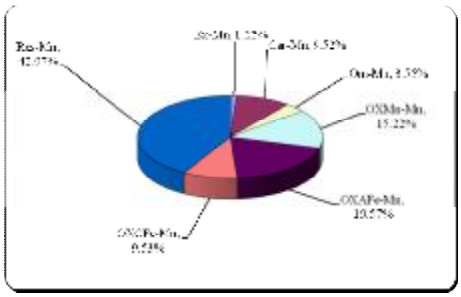
جدول2- دامنه تغییرات مقدار مطلق شکلهای شیمیایی عناصر مس و منگنز

عنصر	دامنه تغییرات	Ex	Car	Om	OXMn	OXAFe	OXCFe	Res	Total
مس	Max	۰/۴۳	۱/۷۵	۲/۱۲	ND*	۲/۸۹	۷/۴۹	۱۸/۳٤	۲۳/۱۱
	Min	ND	ND	ND	ND	ND	۱/۰۵	۰/٤۱	٦/٤٦
	Mean	۰/۰٤	۰/۹۵	۱/۰۱	ND	۱/٦۸	٤/٤۲	٦/۳	۱٤/۵۷
منگنز	Max	۱۱/۸۷	۷٤/٤	٤٦/۰۸	۲۵۰	۲۱۲/۳	٦۱/۹٦	۲۹٤	۸٤۲/۸٤
	Min	۰/۷۱	۱۷/۳	ND	۸/۱۵	۲۷/۵٤	۱٦/۰٦	۵٤/٦۱	۲۰۰/۱٦
	Mean	٤/۵	۳٦/٤۲	۱۵/۰۳	٦۳/۱۸	۷۹/۲۳	۳۷/۱۵	۱۷۱/۵٤	٤۱٤/۷۳

* غیر قابل تشخیص برای دستگاه (**Not Detection**)



شکل1- مقدار نسبی شکلهای شیمیایی مس



شکل2- مقدار نسبی شکلهای شیمیایی منگنـــز

در عنصر مس شکل تتمه بیشترین مقدار را دارد (43 درصد) و کمترین مقدار مربوط به شکل تبادلی می‌باشد. مس متصل به اکسیدهای منگنز بطور کلی در هیچکدام از خاکها وجود ندارد. ترتیب فراوانی شکلهای شیمیایی مس به این شرح می‌باشد: Ex < Car < Om < OXAFe < OXCFe < Res. میانگین مقدار کل منگنز در خاکها 414/73 میلیگرم در کیلوگرم است. بیشترین مقدار منگنز را در خاک شکل تتمه تشکیل می‌دهد (42 درصد) و کمترین مقدار

مربوط به شکل تبادلی است. همانطور که در جدول 2 مشاهده می‌شود هر هفت شکل شیمیایی به مقدار قابل توجه برای منگنز وجود دارد و ترتیب این شکلها به این شرح می‌باشد: Ex < Om < Car < OXCFe < OXMn < OXAFe < Res. مطابق با جدول 3 شکل کربناتی مس تحت تأثیر کربنات کلسیم معادل خاک و شکل آلی مس تحت تأثیر ظرفیت تبادل کاتیونی و در کربنات کلسیم معادل خاک قرار گرفته است. عواملی مانند درصد شن و رس یا به طور کلی بافت خاک و درصد کربنات کلسیم معادل کنترل کننده مس متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل و بلورین می‌باشند. شکل تبادلی منگنز به شدت تحت تأثیر ظرفیت تبادل کاتیونی خاک می‌باشد. شکل کربناتی منگنز تحت تأثیر ظرفیت تبادل کاتیونی خاک و درصد کربنات کلسیم معادل قرار گرفته است. خصوصیاتی مانند درصد شن و درصد ماده آلی خاک عوامل تأثیر گذار بر شکل آلی منگنز می‌باشند. شکل تتمه منگنز تحت تأثیر درصد شن و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک می‌باشد. کلیه روابط رگرسیونی در سطح یک درصد معنی‌دار می‌باشند. بنابر این بطور کلی نتیجه می‌گیریم که شکلهای شیمیایی عناصر کم مصرف در خاک به مقدار زیاد تحت تأثیر خصوصیات خاک می‌باشند.

جدول3- روابط رگرسیونی بین برخی از شکلهای شیمیایی عناصر مس و منگنز و خصوصیات خاک

معادله	R^2	معادله	R^2
Ex-Mn= 0.74CEC+0.75	0.88	Car-Cu = 0.096CCE-0.109	0.59
Car-Mn = 1.93CEC -0.35CCE+27.89	0.47	Cu-Om = 0.122CEC-0.011CCE+0.086	0.64
Mn-Om = -4.57Sand-8.52Om+528.83	0.45	Cu-FeAOX = -0.022CCE-0.021Sand+3.66	0.45
Res-Mn= -4.57Sand-8.52CEC +528.83	0.45	Cu-FeCOX = 0.144Clay-0.055CCE+4.32	0.73

منـــابع

ملـــکوتی، م. ج. و م. همایی. 1382.حاصـــلخیزی منـــاطق خشک و نیمه خشک. انتشارات دانشـگاه تربیت مدرس.

Havlin J L, Beaton J, Nelson W, and Tisdale S, 1999. Soil Fertility and Fertilizers: An Introduction to Nutrient Management. Prentice Hall, New York.

Kabala C, and Singh B R, 2001. Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. J. Environ. Qual. 30: 485-429.

Kersten M, and Forstner U,1995. Speciation of trace elements in sediments. in: Batley, G. (Ed.). Trace element speciation: Analytical methods and Problems: CRC Press. pp: 245-317.

Gee G W, and Bauder JW,1986.Particle-size analysis. P.386-411. In: a. Klute et al(eds). Methods of soil Analysis. 2 nd ed. Part 1.American Soc.Agron. Madison, WI.

Loeppert R H, and Suarez D L, 1996. Carbonate and gypsum. P: 437-474. In: D. L. Sparks.(eds). Methods of Soil Analysis. . Part III. 3 rd ed. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy. Madison, WI.

Nelson D W, and Sommers L E, 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. P.961-1010. In D. L. Sparks et al., (eds).Methods of Soil Analysis. Part III. 3 rd ed. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy. Madison, WI0

Singh J P, Karwasra S P S, and Singh M, 1988. Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of India. Soil Sci. 146: 359-366.