



توزیع گونه های نیکل و کادمیم با گذشت زمان بوسیله مدل MINTEQA2

محمد حسین روانبخش، امیر فتوت و غلامحسین حق نیا

به ترتیب مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی فارس و اعضای هیئت علمی بخش خاکشناسی دانشگاه فردوسی

مشهد

چکیده

با هدف مطالعه اثر زمان بر توزیع گونه های نیکل و کادمیم در محلول، آزمایشی با دو خاک متفاوت به لحاظ مقدار آهک (4 و 30 درصد) و 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 ($S_0=0$ و $S_1=50$ تن در هکتار) در سه زمان (0، 30، 60 روز) در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار در آزمایشگاه انجام گرفت. در نهایت عصاره گیری با آب مقطر انجام و عصاره ها از کاغذ صافی عبور داده شد و در 12000 دور و به مدت 8 دقیقه سانتریفیوژ شدند. pH، EC، غلظت کاتیونها، آنیونها، کربن آلی محلول، نیکل و کادمیم در آن اندازه گیری شده و درصد کادمیم و نیکل آزاد، پیوند یافته با ماده آلی و شکل های معدنی به وسیله مدل (1) MINTEQA2 تعیین شد. نتایج نشان دادند که مقادیر نیکل و کادمیم محلول به طور معنی داری با گذشت زمان کاهش یافت. نیکل و کادمیم پیوند یافته با ماده آلی محلول درصد ناچیزی از گونه ها را تشکیل داد ولی با این وجود روند افزایش و کاهش درصد این گونه ها با روند نمودار کربن آلی محلول هم خوانی داشت. نیکل و کادمیم آزاد با گذشت زمان از شروع آزمایش کاهش یافتند. این کاهش در اثر پیوند گونه های آزاد با اجزای آلی و معدنی در محلول خاک و حرکت به فاز کربناتی، اکسیدی و آلی بود. بلافاصله پس از افزودن نیکل به خاک بخش عمده ای از این فلز وارد بخش کربناتی شد، به طوری که در اکثر تیمارها و در تمامی زمانها در حدود 90 درصد از نیکل خاک به فرم کربناتی مشاهده شد و تا آخر آزمایش این نسبت را حفظ کرد. در مورد کادمیم هم فاز کربناتی از ابتدا در حدود 40% از کل گونه ها را شامل شد، و با گذشت زمان افزایش یافته و سهم غالب را به خود اختصاص داد. بنابراین به نظر می آید که که کربنات کلسیم نقش کلیدی در توزیع گونه های محلول فلزات سنگین در خاک های آهکی و با گذشت زمان ایفا نماید.

واژه های کلیدی: فلزات سنگین، توزیع گونه ها، خاک های آهکی، MINTEQA2، محلول خاک.

مقدمه

از بین فعالیتهای بشری دفع ضایعات شهری و صنعتی (همچون کمپوست، لجن، فاضلاب های شهری و صنعتی) صنایع استخراج و ذوب فلزات و سوزاندن سوخت های فسیلی اشاره کرد که منبع عمده ورود فلزات به خاک توسط بشر را تشکیل می دهند (آدریانو 2001). امروزه با کاربرد روز افزون لجن فاضلاب های شهری و صنعتی و پساب ها فلزات سنگین وارد زنجیره غذایی شده و نوعاً صدمات جبران ناپذیری بر محیط زیست، گیاهان، جانوران و انسان وارد خواهند کرد. رفتار فلزات سنگین در خاکهای مختلف بر حسب نوع خاک و اجزاء آن و همچنین با گذشت زمان متفاوت است. با کاربرد لجن حاوی فلزات سنگین در اراضی زراعی، فلزات سنگین وارد زنجیره غذایی شده و نوعاً اثرات جبران ناپذیری بر گیاهان، جانوران و انسان خواهند داشت. این مقدار در مورد کادمیم، جیوه و آرسنیک از



سایر فلزات بحرانی تر است و بنابراین توجه ویژه‌ای باید معطوف این فلزات شود (بولان و دورایسامی، 2003). آلودگی هوای اتمسفر از سرب حاصل از بنزین اصلی ترین دلیل آلودگی فلزات در کشورهای توسعه یافته و جاهایی که محدودیتی در استفاده از بنزین‌های حاوی سرب وجود ندارد است. همچنین لجن فاضلاب به عنوان منبع اصلی ورود فلزات سنگین به خاک در اروپا و آمریکای شمالی است. در استرالیا و نیوزلند کودهای فسفات به عنوان منبع اصلی ورود فلزات سنگین بخصوص کادمیم است (بولان و دورایسامی، 2003). قابلیت دسترسی فلزات سنگین در خاک و پتانسیل آلودگی آب‌های زیر زمینی توسط این فلزات وابسته به غلظت کل آنها در محلول خاک است. اما در غلظت‌های مساوی این فلزات در محلول خاک هم ممکن است قابلیت‌های جذب گیاهی متفاوتی مشاهده نماییم که این امر به دلیل تفاوت در توزیع گونه‌های فلزات در محلول خاک است (بینهام 1984، هولهام و همکاران 1995، هیرسچ و بنین 1990). با توجه به پرهزینه بودن و همچنین وقت گیر بودن روش‌های آزمایشگاهی مدل‌های کامپیوتری از جمله روش‌های ساده و ارزانی است که می‌توان برای تعیین گونه‌های محلول استفاده نمود. در این پژوهش برای تعیین درصد گونه‌ها در محلول خاک از مدل MINTQA2 استفاده شد.

مواد و روشها

با هدف مطالعه اثر زمان بر توزیع گونه‌های نیکل و کادمیم در محلول، آزمایشی با دو خاک متفاوت به لحاظ مقدار آهک (4 و 30 درصد) و 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 ($S_0=0$ و $S_1=50$ تن در هکتار) در سه زمان (0، 30، 60 روز) در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار در آزمایشگاه انجام گرفت. در نهایت عصاره گیری با آب مقطر انجام و عصاره‌ها از کاغذ صافی عبور داده شد و در 12000 دور و به مدت 8 دقیقه سانتریفیوژ شدند. pH، EC، غلظت کاتیونها، آنیونها، کربن آلی محلول، نیکل و کادمیم اندازه گیری شده و درصد کادمیم و نیکل آزاد، پیوند یافته با ماده آلی و شکل‌های معدنی به وسیله مدل (1) MINTQA2 تعیین شد.

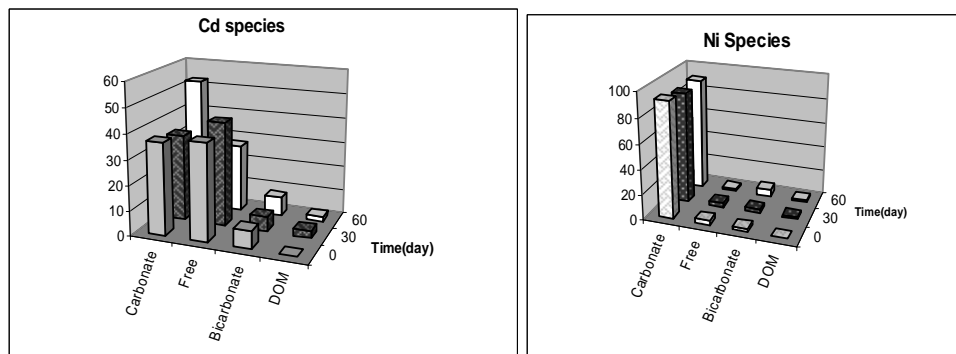
نتایج و بحث

توزیع گونه‌های نیکل و کادمیم در دو خاک آهکی مورد مطالعه را در نمودار شماره (1) مشاهده می‌کنید. همان طور که می‌بینید شکل‌های کربناتی در همه زمان‌ها گونه غالب را به خود اختصاص می‌دهند، به نظر می‌آید که علت این امر وجود فاز کربناتی و pH خاکهای مورد مطالعه باشد. در خاکهای قلیایی مورد مطالعه گونه‌های کربناتی کنترل انحلال پذیری این فلزات را به دست می‌گیرند. اسپوزیتو (1983) در مطالعات خود گزارش می‌کند که حدود 100 تا 200 گونه در محلول خاک مشاهده شده و این در حالیست که گونه‌های آزاد و سولفیدی در خاکهای اسیدی و گونه‌های کربناتی و بوراتی در خاکهای قلیایی گونه‌های شاخص هستند. روند مشاهده شده در مورد رفتار شیمیایی نیکل و کادمیم در این آزمایش، در پژوهش‌های مشابه توسط محققین دیگری نیز گزارش شده است (جی و همکاران 2000، هیرسچ و بنین 1990، کلوس و کاستنهلز 1999). جی و همکاران (2000) در پژوهشی مشابه در مورد توزیع گونه‌های نیکل و کادمیم در محلول خاک مشاهده کردند که گونه‌های اصلی کادمیم در محلول خاک گونه‌های یونی و کربناتی بود. در مورد نیکل هم



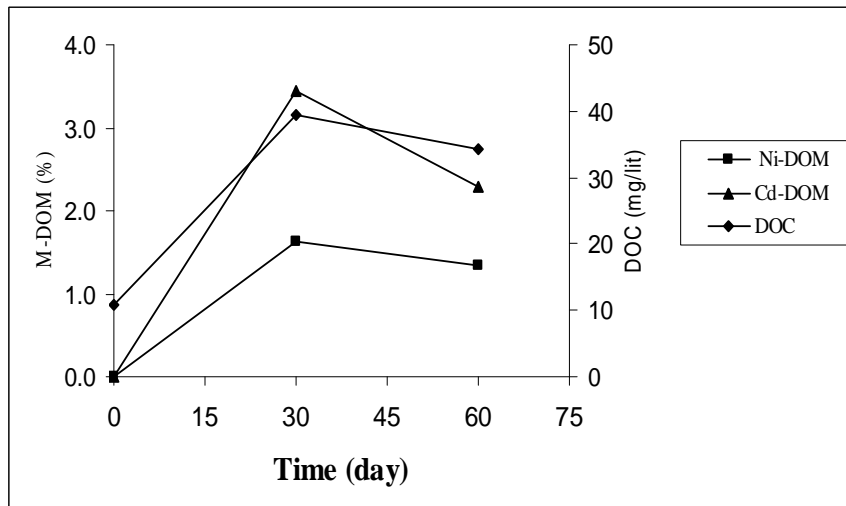
گونه اصلی در pH مورد مطالعه آنها (8/1) گونه کربناتی بود و با بالا رفتن pH و رسیدن به 8/4 در حدود 60% از کل گونه ها را به خود اختصاص می داد.

در مطالعه ای دیگر بر توزیع گونه های روی در محلول خاک به وسیله کلوس و کاستنهلز (1999) بر اهمیت فاز کربناتی تاکید شد، است. در مطالعات این پژوهشگران ترکیبات روی آلی جزء کوچکی را تشکیل می دادند و ترکیب غیر آلی شاخص در محلول خاک $ZnCO_3$ و $ZnHCO_3$ بود که در حدود 60 تا 75 درصد گونه های روی را در محلول خاک شامل می شد. پس از گونه های کربناتی گونه های آزاد بالاترین درصد را در میان گونه ها به خود اختصاص داده بودند. این پژوهشگران دلیل چنین توزیعی در گونه های روی را ناشی از pH محلول خاک و وجود جزء کربناتی در خاک عنوان کردند. همچنین نتایج بدست آمده مربوط به هدایت الکتریکی خاکهای تیمار شده با لجن فاضلاب نشان دهنده افزایش معنی داری در شوری این خاکها نسبت به خاکهای شاهد است. به نظر می رسد که یکی از دلایل کاهش ترکیب کربن آلی با نیکل و کادمیم، شوری ناشی از لجن فاضلاب باشد، که روی کربن آلی محلول اثر گذاشته و سبب کاهش دسترسی آن می شود. پژوهشگران دیگر نیز در مشاهدات خود کاهش مقدار کربن آلی محلول با افزایش شوری را گزارش کردند (فتوت و نادو 1998، لورس و پنوک 1998). در مجموع در این پژوهش نیکل و کادمیم پیوند یافته با ماده آلی محلول درصد قابل توجهی را به خود اختصاص نداد (نمودار 5).



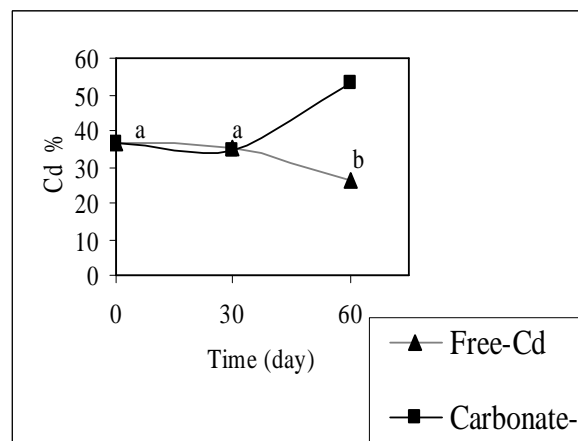
نمودار 1- توزیع گونه های نیکل و کادمیم در محلول خاک.

در اینجا لازم به ذکر است با وجود اینکه نیکل و کادمیم پیوند یافته با کربن آلی محلول درصد ناچیزی از گونه ها را تشکیل می دهند لیکن روند افزایش و کاهش درصد این گونه ها با روند نمودار کربن آلی محلول هم خوانی نشان داد (نمودار 2)، که این خود اثر کربن آلی محلول را بر این گونه ها هرچند در درصد های ناچیز نشان می دهد. این نمودار پس از افزایش اولیه در ماه اول به بیشینه مقدار خود رسیده و سپس در ماه دوم کاهش یافت. به نظر می آید که این کاهش در اثر تجزیه کربن آلی محلول صورت گرفته است. این اثر در مورد کادمیم در هر سه زمان معنی دار شد ($p < 0.05$). در پژوهشهای مشابه در مورد اثر کربن آلی محلول بر نیکل، مس و روی در ستون خاک تیمار شده با لجن فاضلاب، بر هماهنگی روند کربن آلی محلول و فلزات پیوند یافته تاکید شده است (اشورد و آلووی 2003).

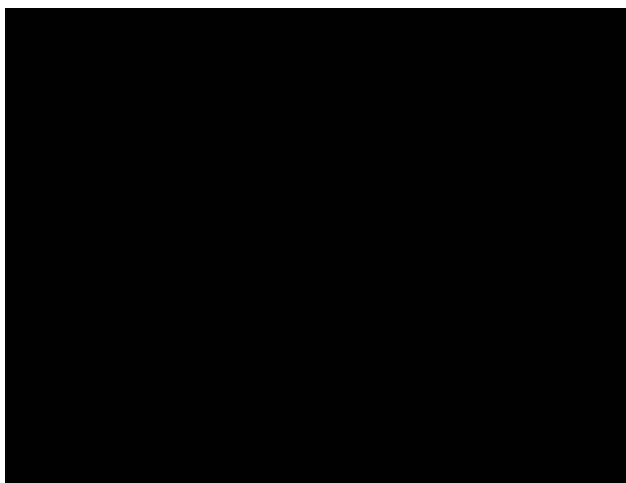


نمودار 2 - تاثیر گذشت زمان بر درصد گونه های پیوند یافته با DOM

اثر گذشت زمان بر شکل‌های آزاد نیکل و کادمیم در نمودار (3 و 4) مشاهده می گردند. همانطور که در نمودار مشخص است، اثر گذشت زمان بر شکل‌های آزاد کادمیم معنی دار بود ($p < 0/01$) نیکل و کادمیم آزاد با گذشت زمان از شروع آزمایش کاهش یافتند. این کاهش در اثر پیوند گونه های آزاد با اجزای آلی و معدنی در محلول خاک و حرکت به فاز کربناتی، اکسیدی و آلی است، که چندان دور از انتظار هم نبود و به وسیله دیگر پژوهشگران نیز گزارش شده است (هدا و آلووی 1993).



نمودار 3 - اثر زمان بر کاهش گونه های آزاد نیکل و افزایش گونه های کربناتی به موازات آن.



نمودار 4 - اثر زمان بر کاهش گونه های آزاد کادمیم و افزایش گونه های کربناتی به موازات آن.

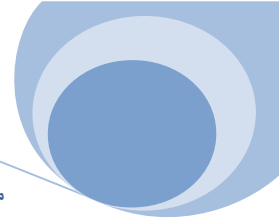
به نظر می رسد که دلیل اصلی کاهش گونه های آزاد نیکل و کادمیم با گذشت زمان آزاد شدن کربنات و بیکربنات از بخش جامد خاک و حرکت آنها به بخش محلول و پیوند یافتن با نیکل و کادمیم آزاد باشد. نکته مهمی که در مورد تغییر شکل های شیمیایی نیکل با گذشت زمان مشاهده شد اینکه بلافاصله پس از افزودن نیکل به خاک بخش عمده ای از این فلز وارد بخش کربناتی شد، به طوری که در اکثر تیمارها و در تمامی زمانها در حدود 90 درصد از نیکل خاک به فرم کربناتی مشاهده شد و تا آخر آزمایش نیز این نسبت را حفظ کرد. در مورد کادمیم هم فاز کربناتی از ابتدا در حدود 40% از کل گونه ها را شامل شد، ولی با گذشت زمان افزایش یافته و سهم غالب را به خود اختصاص داد. لیندسی (1979) عقیده دارد که روابط شیمیایی حاکم بر فاز محلول سبب حل شدن کربنات و بیکربنات از بخش کربناتی خاک شده و در فاز محلول مقدار کربنات و بیکربنات افزایش پیدا می کند.

نتیجه گیری

در خاک های مورد مطالعه کربنات کلسیم نقش کلیدی در توزیع گونه های نیکل و کادمیم بازی می کند. قابلیت دسترسی فلزات سنگین برای گیاهان با افزایش کربنات کلسیم کاهش می یابد. دلایل عمده ای که می توان برای این کاهش برشمرد، نخست ترسیب و پیوند یافتن گونه های فلزی محلول و حرکت آنها به فاز جامد با توجه به فاز کربناتی قوی در این خاک ها و دوم شکل گرفتن گونه های کربناتی محلول با توجه به pH بالای این خاک ها و کاهش گونه های آزاد (گونه هایی که بیشترین قابلیت جذب گیاهی را دارا می باشند) در محلول میباشد. علاوه بر این موارد تبدیل گونه های آزاد به گونه های کربناتی در محلول با گذشت زمان تشدید می گردد. بنابراین به نظر می آید که مشکلات مربوط به آلودگی فلزات سنگین در خاک های آهکی نسبت به مناطق دیگر نگرانی کمتری به دنبال خواهد داشت.

منابع

- 1- روان بخش، م.ح. و افتوت (1385) اثر لجن فاضلاب و زمان بر انحلال پذیری و توزیع گونه های نیکل و کادمیم در محلول خاک های آهکی. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد.



- 2- Adriano, D.C. (2001). Trace elements in terrestrial environments. 2nd ed. Springer, New York
- 3- Ashworth, D.J. and Alloway, B.J. (2003). Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. *Environmental Pollution*. 127:137-144.
- 4- Bingham, F.T., Page, A.L., Mitchell, G.A., Strong, G.E. (1979). Effect of liming an acidic soil amended with sewage sludge enriched with Cd, Cu, Ni and Zn on yield and Cd content of wheat grain. *J. Environ. qual.* 8:202-208.
- 5- Bolan, N.S. and Duraisamy, V.P. (2003). Role of inorganic and organic soil amendments on immobilisation and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies. *Australian Journal of Soil Research*. 41:533-555.
- 6- Fotovat, A., and Naidu, R. (1998). Changes in composition of soil aqueous phase influence chemistry of indigenous heavy metals in alkaline, sodic and acidic soils. *Geoderma*. 84:213-234.
- 7- Ge, Y., Murry, P., Hendershot, W.H., (2000). Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environmental pollution* 107:137-144.
- 8- Hirsch, D. and Banin, A. 1990. Cadmium speciation in soil solution. *J. Environ. Qual.* 19:366-372.
- 9- Hirsch, D. and Banin, A. 1990. Cadmium speciation in soil solution. *J. Environ. Qual.* 19:366-372.
- 10- Holam, P.E., Christensen, T.H., Tjell, J.C., and McGrath, S.P. 1995. Speciation of cadmium and zinc with application to soil solution. *J. Environ. Qual.* 24:183-190.
- 11- Hooda, P.S., Alloway, B.J. (1993). Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soils. *Journal of Soil Science*. 44:97-110.
- 12- Klaus, G. and Kastenholz, B. (1999). Speciation of Zinc. Institute for chemistry and dynamics of the geosphere, institute no 3 : phytosphere, Research juelich Germany.
- 13- Lindsay, W.L. (1979). Chemical equilibria in soil. John Wiley & Sons, New York
- 14- Loes, E., and Pennock, J. (1998). The effect of salinity on binding of Cd, Cr, Cu and Zn to dissolved organic matter. *Chemosphere*. 37:861-874.
- 15- Sposito, G. (1983). Foundations of surface complexation models of the oxide-aqueous solution interface. *J. Colloid Interface Sci.* 91:329-34.
- 16- Sposito, G. (1983). Foundations of surface complexation models of the oxide-aqueous solution interface. *J. Colloid Interface Sci.* 91:329-34.

Speciation of Nickel and Cadmium during the Incubation Time by MINTEQA2 model

Ravanbakhsh¹.M.H , A.Fotovat² and Haghnia G.H²

1- Research Center for Agriculture and Natural Resource of Fars province, Shiraz, Iran; 2- Department of Soil Science, College of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

Abstract

In order to study the chemical behavior of Nickel and Cadmium during the incubation time, a factorial experiment as a completely randomized design with three replications was carried out. Factors included two different soils (4 and 30 percent CaCO₃), two levels of Nickel (0 and 100 mg.kg⁻¹), two levels of Cadmium (0 and 25 mg.kg⁻¹) and organic matter in the form of sewage sludge in two levels (0 and 100 tone.ha⁻¹), and three incubation times (0, 30, 60 days). Concentration of cations, anions, dissolved organic carbon and pH were measured in soil extracts.

Soil solutions were speciated for chemical forms of Nickel and Cadmium by MINTEQA2 model. The results of this study showed that, available Nickel and Cadmium decreased significantly with time. In beginning of the experiment a major portion of the applied Cadmium to be present in the free divalent forms (37% of Dissolved Cadmium) and gradually be converted to other forms such as carbonate, bicarbonate, sulfate and chlorate forms. Nickel was present mainly in the carbonated forms with an average of 90.6%. Organo-Metal complexes accounted for only a minor proportion of complexed metals; however similar trends showed between DOM and M-DOM. It seems that in the study soils calcium carbonate plays a key role in chemical behavior of Nickel and Cadmium in solution phase.

Keyword: Heavy metals, Speciation, Calcareous soils, MINTEQA2 model, Soil solution.