

بررسی نحوه توزیع روی قابل تبادل و محلول و روی پیوند شده با کربنات در خاکدانه های خاکهای آهکی آلوده

الهام انتظامی^{۱*} - مهدی شرفاء^۲ - غلامرضا ثواقبی فیروزآبادی^۳

تاریخ دریافت: ۸۸/۸/۱۱

تاریخ پذیرش: ۹۰/۳/۲۴

چکیده

موضوع آلودگی خاک توسط فلزات سنگینی مانند روی باعث افزایش نگرانی هایی در مورد محیط زیست شده است. شناخت شکل های مختلف روی در خاک اطلاعات مفیدی درباره رفتار این فلز در اختیار می گذارد. با توجه به توزیع غیر یکنواخت فلزات سنگین در خاک، در این پژوهش تفاوت غلظت روی قابل تبادل و محلول و روی پیوند شده با کربنات در داخل و خارج خاکدانه ها مورد بررسی قرار گرفت. خاکدانه ها از چهار پروفیل در خاکهای آلوده استان زنجان و در پنج عمق از صفر تا یک متری جمع آوری شده و بصورت مکانیکی (کایسر ۱۹۹۴) به دو بخش داخلی و خارجی خاکدانه تفکیک شدند. غلظت روی محلول و قابل تبادل و غلظت روی پیوند شده با کربنات در هر دو بخش داخلی و خارجی اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که غلظت روی در هر دو شکل در بخش خارجی خاکدانه ها بیشتر از بخش داخلی آنها می باشد، ولی تفاوت غلظت روی قابل تبادل و محلول در بخش داخلی و خارجی خاکدانه ها، فقط در عمق ۲۰-۳۰ سانتیمتری معنی دار بود. غلظت روی کل نیز در بخش خارجی خاکدانه ها بیشتر از بخش داخلی بدست آمد. ضریب تبیین غلظت روی قابل تبادل و محلول با غلظت روی کل مثبت و معنی دار و غلظت روی قابل تبادل و محلول و pH خاک منفی و معنی دار بود. در رابطه با روی کربناتی نیز ضریب تبیین با غلظت روی کل مثبت و معنی دار بدست آمد، ولی با درصد کربنات کلسیم خاک رابطه معنی دار نبود.

واژه های کلیدی: خاک آلوده، خاکدانه، شکلهای مختلف روی

مقدمه

این فلزات از عناصر ضروری گیاه هستند ولی در مقادیر زیاد سمی و آلاینده به حساب می آیند (۲۶).

در گذشته برای مطالعه فلزات سنگین در خاک از غلظت کل آنها استفاده می شد، اما تحرک و زیست فراهمی این فلزات به فرم شیمیایی و نوع پیوندهای آنها بستگی دارد. در نتیجه اطلاعات مربوط به مقدار کل فلزات برای بررسی رفتار آنها و همچنین تاثیر تغییرات محیط بر متحرک شدن و جذب آنها توسط گیاه و موجودات خاک کافی نمی باشد. از سال ۱۹۷۰ تعداد قابل توجهی روش عصاره گیری برای تعیین غلظت شکلهای مختلف فلزات سنگین پیشنهاد شده است که از میان آنها روش عصاره گیری متوالی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. این روش می تواند اطلاعاتی دقیق و با جزئیات درباره زیست فراهمی، تحرک و آیشویی، دسترسی فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی فلزات در خاک فراهم کند (۱۰، ۱۹ و ۲۰).

شکلهای شیمیایی یا اجزاء فلزات عبارتند از قابل تبادل و محلول در آب، پیوند شده با کربنات، پیوند شده با ماده آلی، پیوند شده با

وقتی تعادل میان اجزا و عناصر تشکیل دهنده خاک به دلایل مختلف مثل دخالت انسانی بر هم بخورد، باید منتظر بروز اختلالات بسیار زیادی بود. چنانچه امروزه بحث آلودگی جزء لاینفک زندگی انسان بشمار می رود. فلزات سنگین از جمله آلایندههایی هستند که با اضافه شدن به خاک از طرق مختلف در خاک تجمع پیدا کرده و باعث آلودگی آن می گردند.

از میان تمام آلایندههای شیمیایی، به نظر می رسد فلزات سنگین، اثرات زیست محیطی جبران ناپذیری داشته باشند که نیاز به بررسی و مطالعه بیشتر در زمینه روشهای آلودگی، رفتار آلاینده ها در خاک و شناخت راه های رفع این آلودگی را روشن می سازد. اگرچه برخی از

۳ و ۲ - به ترتیب دانش آموخته کارشناسی ارشد، استادیار و دانشیار گروه مهندسی علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تهران

(Email: elham.ent@gmail.com)

*- نویسنده مسئول:

بررسی قرار گرفت.

مواد و روش ها

مناطق نمونه برداری از خاک های آلوده اطراف کارخانه های استان زنجان انتخاب شد. از چهار پروفیل در پنج عمق و در فواصل ۲۰ سانتی متری نمونه برداری صورت گرفت.

پروفیل یک و دو در کیلومتر ۱۰ جاده قدیم زنجان - تهران، روبروی شرکت ملی سرب و روی، پروفیل سه در کیلومتر ۱۲ جاده دندی، شمال شرقی شرکت روی سازان و پروفیل چهار در کیلومتر ۱۲ جاده دندی، جنوب غربی کارخانه ذوب فلزات قرار داشتند. این پروفیل ها از طریق رسوبات اتمسفری و فاضلاب کارخانه آلوده شده بودند. خواص فیزیکی و شیمیایی خاک بصورت زیر اندازه گیری گردید :

بافت (۱۱)، جرم مخصوص ظاهری (۶)، جرم مخصوص حقیقی (۵)، ماده آلی (۳)، درصد کربنات کلسیم معادل (۴)، ظرفیت تبادل کاتیونی (۸)، pH و هدایت الکتریکی در عصاره اشباع (۱۸)، روی کل با استفاده از اسید نیتریک چهار نرمال (۹).

در هر پروفیل علاوه بر نمونه های دست خورده، خاکدانه های ۲۰-۳۰ میلی متری نیز جدا شده و پس از انجماد با نیتروژن مایع به دو بخش داخلی و خارجی تفکیک شدند. برای این کار از روش کایسر (۱۴) استفاده شد. به این صورت که ۵۰۰ گرم خاکدانه فریز شده روی الک دو میلیمتری قرار داده شد، سپس الک درون ظرفی که حاوی آب مقطر با دمای ۱۰ درجه سانتیگراد بود، قرار گرفت. به مدت ۱ تا ۴۰ دقیقه بسته به پایداری خاکدانه ها تکان داده شد تا حدود ۳۰ درصد خاکدانه ها در ظرف حاوی آب جمع شوند. این بخش نشان دهنده بخش خارجی خاکدانه ها است و خاکدانه های بجا مانده بر روی الک نشان دهنده بخش داخلی خاکدانه ها می باشند. سپس هر دو قسمت به ظرف دیگری منتقل شده و هواخشک گردیدند. قسمت داخلی خاکدانه ها از الک دو میلیمتری عبور داده شد. آب موجود در ظرف زیرین در ظرف دیگری نگهداری شده و توسط دستگاه جذب اتمی مقدار روی محلول تعیین شد که به قسمت خارجی خاکدانه ها اضافه گردید. در هر دو بخش داخلی و خارجی، غلظت روی قابل تبادل و محلول و روی پیوند شده با کربنات با استفاده از روش سینگ (۲۱) تعیین شد. با استفاده از فاکتور غنی شدن EF تفاوت غلظت بین بخش داخلی و خارجی خاکدانه ها مورد بررسی قرار گرفت.

$$EF_j = \frac{C_{j,ex} / C_{t,ex}}{C_{j,in} / C_{t,in}}$$

C نشان دهنده غلظت، j نشان دهنده شکل های روی، ex نشان دهنده بخش خارجی، in بخش داخلی خاکدانه ها و t نیز مشخص کننده غلظت کل می باشد (۲۳).

تجزیه آماری بصورت آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً

اکسید های آهن بی شکل، پیوند شده با اکسیدهای آهن متبلور، پیوند شده با اکسیدهای منگنز و بخش باقیمانده (۲۱).

روش سینگ (۲۱) که در جدول یک نشان داده شده است توسط رجائی و همکاران (۱۶) جهت اندازه گیری غلظت شکل های مختلف کادمیوم در خاکهای آهکی ایران مورد استفاده قرار گرفت، آنها این روش را برای بررسی رفتار فلزات سنگین بسیار مفید ارزیابی نمودند.

نحوه توزیع فلزات سنگین در بین شکل های مختلف موضوع تحقیقات بسیاری بوده است زیرا شکلی که این عناصر در خاک وجود دارند بر حرکت و زیست فراهمی آنها تاثیر دارد (۲۱). تغییر در خواص خاک نیز می تواند نقش بسیار مهمی بر توزیع فلزات سنگین در این شکل های شیمیایی داشته باشد.

تحقیقات انجام شده (۷) نشان می دهد که توزیع عناصر در خاک غیر یکنواخت است. یکی از دلایل مهم این غیر یکنواختی در مقیاس های کوچک، تشکیل خاکدانه در خاک است و این غیر یکنواختی بر قابلیت دسترسی توسط گیاه و حرکت آنها در خاک تاثیر می گذارد زیرا ریشه گیاهان در فواصل بین خاکدانه ای رشد کرده و با سطوح خارجی خاکدانه ها در تماس است، همچنین بخش مهم جریان آب در خاک یعنی جریان ترجیحی نیز در فواصل بین خاکدانه ای رخ می دهد (۲۲ و ۲۳).

ویلیک و کائوپنجهان (۲۳) تفاوت غلظت آلومینیوم و فلزات سنگین را در داخل و خارج خاکدانه ها بررسی کردند. در این تحقیق غلظت کل و مقدار شکل های مختلف فلزات در خاکدانه هایی که بصورت مکانیکی به دو بخش داخلی و خارجی تفکیک شده بودند، اندازه گیری شد. نتایج بررسی آنها صحت این فرضیه که فلزات سنگین بصورت غیر یکنواخت در خاکدانه ها توزیع شده اند را ثابت کرد. غلظت شکل قابل تبادل تمام فلزات در خارج خاکدانه ها بیشتر از بخش داخلی بود. ویلیک و همکاران (۲۵) تفاوت غلظت فلزات سنگین (آهن، کادمیوم، روی، سرب، مس، منگنز) را در داخل و خارج خاکدانه های خاکهای کاستاریکا مورد بررسی قرار داده و در هر دو قسمت مقدار کل فلزات و غلظت آنها در شکل های مختلف را بوسیله روش عصاره گیری متوالی تعیین کردند. غلظت کل و غلظت قابل تبادل و محلول این فلزات در خارج خاکدانه ها بیشتر بدست آمد که علت این امر را جذب ترجیحی در سطح خارجی خاکدانه ها دانستند. ایلگ و همکاران (۱۲) نیز نتایج مشابهی بدست آوردند و با توجه به اینکه تفاوت معنی داری بین مقدار و نوع رسوبات موجود در داخل و خارج خاکدانه ها مشاهده نکردند، علت این تفاوت غلظت را انتشار و تحرک محدود فلزات سنگین عنوان نمودند.

نظر به اینکه توزیع روی در خاک های آهکی کمتر مورد توجه قرار گرفته است و با توجه به وسعت خاک های آهکی در ایران، در این پژوهش غلظت روی محلول، قابل تبادل و روی پیوند شده با کربنات در بخش داخلی و خارجی خاکدانه های خاکهای آهکی مورد

تصادفی در سه تکرار و گروه بندی میانگین نیز به روش آزمون دانکن در سطح یک درصد و با نرم افزار SAS انجام شد.

نتایج و بحث

جدول ۲ نتایج تجزیه فیزیکی و شیمیایی خاک پروفیل های بررسی شده و جدول ۳ نیز غلظت روی قابل تبادل و محلول و روی کربناتی را در خاکدانه ها نشان می دهند. همانطور که مشخص است در پروفیل شماره یک مقدار روی قابل تبادل و محلول در سطح خاک ۸۵ درصد بیشتر از عمق ۸۰-۱۰۰ سانتی متری است. علت این امر می تواند غلظت بیشتر روی کل در سطح خاک باشد. همچنین تفاوت غلظت آن بین داخل و خارج خاکدانه ها (جدول ۴) در این عمق پروفیل، ۹۳ درصد بیشتر از سایر عمق ها است. این امر نشان می دهد روی وارد شده به خاک در این پروفیل در سطح خاک و در بخش خارجی خاکدانه ها بیشتر بصورت قابل تبادل و محلول است که می تواند بر جذب و تحرک آن تاثیر گذار باشد.

در پروفیل دوم نیز این مقدار در سطح پروفیل و نیز بخش خارجی خاکدانه ها حدود ۸۳ درصد بیشتر از ۸۰-۱۰۰ سانتی متری بوده و با افزایش عمق کاهش می یابد. در پروفیل سوم غلظت روی محلول و قابل تبادل در عمق ۲۰-۰ سانتی متری ۹۸ درصد بیشتر از سایر اعماق این پروفیل بدست آمد که در مقایسه با سایر پروفیل ها نیز مقدار زیادی است. علت این امر می تواند غلظت بالای روی کل (۹۲۱/۲۵ میلی گرم در کیلوگرم) در این عمق از پروفیل باشد که در بین دیگر پروفیل ها بیشترین غلظت روی کل را دارا می باشد. در

پروفیل چهارم نیز در سطح پروفیل غلظت این شکل از روی ۹۶ درصد بیشتر از ۸۰-۱۰۰ سانتی متری است که همانند دیگر پروفیل ها با افزایش عمق، این غلظت کاهش می یابد. تفاوت غلظت بخش داخلی و خارجی خاکدانه ها نیز بسیار کم است و مقادیر EF حدود یک بدست آمده است (جدول ۳).

علت این مسئله غلظت کم روی کل در این پروفیل است و همچنین علت تفاوت غلظت روی قابل تبادل و محلول در ۲۰-۰ سانتی متری نسبت به اعماق پایین تر، درصد کربنات کلسیم بالای اعماق خاک است. همانطور که مشخص است.

غلظت روی در این فرم در این خاک ها مقدار بسیار کمی را تشکیل می دهد. تفاوت غلظت بین بخش داخلی و خارجی خاکدانه ها فقط در عمق ۲۰-۰ سانتی متری معنی دار بدست آمد (سطح یک درصد). بیشترین تفاوت غلظت در پروفیل های یک و دو مشاهده شد. همانطور که نشان داده شد در تمام پروفیل ها غلظت روی قابل تبادل و محلول بسیار کم می باشد و با وجود اینکه غلظت روی قابل تبادل و محلول در سطح پروفیل ها حدود ۹۰ درصد بیشتر از اعماق پایینی آن می باشد ولی درصد بسیار کمی از روی کل را (۰/۳-۰/۲) درصد) تشکیل می دهد. علت این امر می تواند pH بالای ۷ خاک های بررسی شده باشد. افزایش pH خاک به بیشتر از ۶، غلظت روی محلول را به دلایل زیر کاهش می دهد (۲):

- تغییر در وضعیت هیدرولیز، زیرا در pH های بالا، گونه $ZnOH^+$ غالب است.

جدول ۱- روش عصاره گیری متوالی سینگ (۲۱)

گونه	زمان تکان دادن (ساعت)	محلول عصاره گیر	گرم خاک : میلی لیتر محلول
قابل تبادل و محلول	۲	1 M MgNO ₃	۴۰:۱۰
پیوند شده با کربنات	۵	1 M NaOAC (pH=5 CH ₃ COOH)	۴۰:۱۰
پیوند شده با مواد آلی	۰/۵ در آب جوش	0.7 M NaOCl (pH=8.5)	۲۰:۱۰
پیوند شده با اکسید منگنز	۰/۵ در آب جوش	0.1 M NH ₂ OH.HCl (pH=2 HNO ₃)	۵۰:۵
پیوند شده با اکسید آهن بی شکل	۰/۵ در آب ۵۰ درجه	0.25 M NH ₂ OH.HCl+ 0.25 M HCl	۵۰:۵
پیوند شده با اکسید آهن متبلور	۰/۵ در آب جوش	0.2 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0.2 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0.1 M C ₆ H ₈ O ₆	۵۰:۵
باقیمانده		HF+HClO ₄ +HCL	

جدول ۲- خواص فیزیکی و شیمیایی خاک پروفیل های مورد مطالعه

عمق Cm	%شن	%سیلت	%رس	بافت	جرم مخصوص ظاهری g.cm ⁻³	جرم مخصوص حقیقی g.cm ⁻³	%کربنات کلسیم معادل	%ماده آلی	pH عصاره اشباع	عصاره EC اشباع dS.m ⁻¹	CEC emol.Kg ⁻¹	غلظت روی کل mg/kg
پروفیل یک												
۰-۲۰	۶۸	۹	۲۳	SCL	۱/۴۰	۲/۵۲	۷/۵	۰/۸۱	۷/۳۵	۰/۹۳	۱۱/۸	۴۷۲
۲۰-۴۰	۵۷	۲۱	۲۲	SCL	۱/۴۲	۲/۵۷	۹/۵	۰/۷۶	۷/۴۵	۰/۵۲	۱۲/۱	۳۸۶
۴۰-۶۰	۵۵	۱۴	۳۱	SCL	۱/۴۷	۲/۵۹	۱۵/۲	۰/۶۰	۷/۵۵	۱/۱۰	۱۴/۶	۳۴۹
۶۰-۸۰	۵۷	۱۱	۳۲	SCL	۱/۵۳	۲/۵۳	۱۴/۷	۰/۶۲	۷/۵۵	۰/۹۱	۱۶/۷	۳۳۲
۸۰-۱۰۰	۵۳	۳۸	۹	SL	۱/۶۲	۲/۵۳	۱۰/۲	۰/۴۹	۷/۶۰	۰/۸۲	۱۱/۰	۳۳۰
پروفیل دو												
۰-۲۰	۶۸	۱۷	۱۵	SL	۱/۳۹	۲/۵۶	۵/۰	۰/۹۲	۷/۳۰	۰/۶۲	۱۴/۰	۸۱۱
۲۰-۴۰	۷۱	۱۶	۱۳	SL	۱/۳۹	۲/۵۶	۴/۹	۰/۴۹	۷/۴۰	۰/۶۵	۱۴/۸	۵۰۸
۴۰-۶۰	۶۸	۱۸	۱۴	SL	۱/۳۷	۲/۵۴	۴/۲	۰/۴۲	۷/۴۵	۰/۶۴	۱۵/۰	۴۲۲
۶۰-۸۰	۵۹	۲۱	۲۰	SL	۱/۴۲	۲/۵۲	۴/۵	۰/۴۰	۷/۴۵	۰/۶۳	۱۶/۲	۳۸۶
۸۰-۱۰۰	۵۷	۲۶	۱۷	SL	۱/۶۱	۲/۵۲	۴/۰	۰/۳۳	۷/۵۰	۱/۰۰	۱۶/۹	۳۳۶
پروفیل سه												
۰-۲۰	۳۸	۲۷	۳۵	CL	۱/۴۱	۲/۵۵	۱۶/۶	۰/۴۲	۷/۰۰	۰/۶۱	۱۹/۱	۹۲۱
۲۰-۴۰	۲۹	۳۳	۳۸	CL	۱/۴۶	۲/۵۳	۳۲/۵	۰/۳۳	۷/۳۵	۰/۶۰	۱۸/۹	۳۵۰
۴۰-۶۰	۴۳	۲۸	۲۹	CL	۱/۴۸	۲/۵۸	۳۵/۰	۰/۳۴	۷/۵۰	۰/۵۳	۱۷/۷	۲۷۹
۶۰-۸۰	۴۲	۳۳	۲۵	L	۱/۴۶	۲/۵۵	۳۵/۵	۰/۱۹	۷/۵۵	۰/۴۴	۱۵/۶	۲۵۹
۸۰-۱۰۰	۴۵	۲۹	۲۶	L	۱/۵۷	۲/۵۲	۳۸/۲	۰/۱۲	۷/۶۰	۰/۵۸	۱۵/۷	۲۷۸
پروفیل چهار												
۰-۲۰	۵۱	۲۳	۲۶	SCL	۱/۴۱	۲/۵۴	۵/۴	۰/۶۵	۷/۳۵	۰/۶۸	۱۴/۰۰	۴۹۵
۲۰-۴۰	۴۱	۲۴	۳۵	CL	۱/۴۵	۲/۵۸	۱۰/۸	۰/۳۳	۷/۵۵	۰/۴۵	۱۴/۸	۳۱۶
۴۰-۶۰	۴۲	۲۲	۳۶	CL	۱/۵۱	۲/۵۸	۱۴/۰	۰/۲۶	۷/۶۰	۰/۴۷	۱۵/۰	۲۵۱
۶۰-۸۰	۳۹	۲۷	۳۴	CL	۱/۶۹	۲/۵۲	۱۸/۰	۰/۲۴	۷/۶۰	۱/۳۰	۱۶/۲	۲۶۴
۸۰-۱۰۰	۴۳	۱۵	۴۲	C	۱/۷۹	۲/۵۲	۱۳/۷	۰/۱۷	۷/۶۵	۱/۵۰	۱۶/۹	۲۲۴

این نتایج با نتایج ریحانی تبار و همکاران (۱) مطابقت دارد. آنها توزیع شکلهای مختلف روی و ارتباط آن با ویژگی های خاک را در خاکهای آهکی استان تهران بررسی کردند. غلظت روی در شکل های مختلف در نتایج بدست آمده در تحقیق آنها به این صورت بود: روی متصل به مواد آلی کمتر از ۰/۱، محلول + تبدالی ۰/۱، متصل به اکسیدهای منگنز ۰/۹، متصل به کربناتها ۱/۶، متصل به اکسیدهای آهن متبلور ۳/۸، متصل به اکسیدهای آهن بی شکل ۴/۲ و روی باقیمانده ۸۹/۳ درصد مجموع شکل های اندازه گیری شده و همبستگی pH با تمام شکل های روی به استثنای متصل به مواد آلی منفی و معنی دار بدست آمد.

- افزایش جذب سطحی بوسیله اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم، کانی های رس و مواد آلی بدلیل افزایش بارهای وابسته به pH
- کاهش رقابت با H⁺ برای جایگاههای جذب سطحی.
- تغییر در کمیت و طبیعت مواد شیمیایی آلی پیوند دهنده، به عنوان مثال تشکیل کمپلکس با اسید هومیک با افزایش pH زیاد می شود. لیندزی (۱۵) نیز نشان داده بود که غلظت روی در شکل قابل تبادل و محلول با کاهش pH خاک افزایش می یابد.
غلظت روی قابل تبادل و محلول با غلظت روی کل ضریب تبیین مثبت و معنی دار و با pH خاک ضریب تبیین منفی و معنی داری نشان داد (جدول ۵).

جدول ۳- غلظت روی قابل تبادل و محلول و روی کربناتی (میلی گرم در کیلوگرم) در بخش داخلی و خارجی خاکدانه ها و توده خاک

عمق (cm)	چهار				سه				دو				یک				عمق قابل تبادل و محلول
	Bu	EF	داخل	خارج	Bu	EF	داخل	خارج	Bu	EF	داخل	خارج	4Bu	EF	داخل	خارج	
۰-۲۰	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	
۲۰-۴۰	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	
۴۰-۶۰	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	
۶۰-۸۰	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	
۸۰-۱۰۰	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	
کربناتی	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	
۰-۲۰	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	
۲۰-۴۰	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	
۴۰-۶۰	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	
۶۰-۸۰	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	
۸۰-۱۰۰	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۱	

۲- بخش داخلی خاکدانه ها

۳- فاکتور غنی شدن

۴- توده خاک

جدول ۴- اثر متقابل تفاوت مجموع غلظت روی قابل تبادل و محلول در بخش خارجی و داخلی خاکدانه ها در اعماق مختلف پروفیل‌های مطالعه شده

عمق پروفیل	۰-۲۰	۲۰-۴۰	۴۰-۶۰	۶۰-۸۰	۸۰-۱۰۰
۱	۰/۰۲۷ ^C	۰/۰۰۶ ^C	۰/۰۰۴ ^C	۰/۰۰۲ ^C	۰/۰۰۸ ^C
۲	۰/۰۱۷ ^A	۰/۰۰۵ ^C	۰/۰۰۳ ^C	۰/۰۰۱ ^C	۰/۰۰۳۶ ^A
۳	۰/۰۱۱ ^B	۰/۰۰۱ ^C	۰/۰۰۷ ^C	۰/۰۰۱ ^C	۰/۰۰۲۵ ^B
۴	۰/۰۱۳ ^{AB}	۰/۰۰۷ ^C	۰/۰۰۱۲ ^C	۰/۰۰۱ ^C	۰/۰۰۳۳ ^A
	۰/۰۱۰۹ ^A	۰/۰۰۷ ^B	۰/۰۰۰۶ ^B	۰/۰۰۰۳ ^B	۰/۰۰۰۳ ^B

در هر ستون میانگین دارای حداقل یک حرف مشترک فاقد اختلاف معنی دار در سطح یک درصد می باشند.

جدول ۵- ضرایب تبیین

	روی کل	pH	%CaCO ₃
روی قابل تبادل و محلول	۰/۶۳ ^{**}	۰/۶۹ ^{**}	-
روی کربناتی	۰/۵۶ ^{**}	-	۰/۰۶

** معنی دار در سطح احتمال یک درصد

پروفیل دوم دارای کمترین غلظت روی به شکل پیوند شده با کربنات است که به دلیل وجود کمترین درصد کربنات کلسیم در این پروفیل نسبت به بقیه پروفیل‌ها می باشد. این مقدار در اعماق پروفیل ۴۴ درصد کاهش می یابد. پروفیل سوم غلظت بیشتری در مقایسه با سایر پروفیل‌ها دارد. با افزایش عمق هرچند مقدار کربنات کلسیم ۶۰ درصد افزایش می یابد ولی غلظت این فرم روی ۷۷ درصد کمتر می شود که در نتیجه حرکت کم روی و نگهداری آن در قسمتهای سطحی پروفیل است. تاثیر افزایش درصد کربنات کلسیم در تفاوت غلظت روی در این فرم بین داخل و خارج خاکدانه بوده است. بطوریکه مقدار EF در اعماق پروفیل بسیار زیاد می شود که تجمع روی بصورت پیوند شده با آهک را در خارج خاکدانه‌ها نشان می دهد. غلظت روی پیوند شده با کربنات با افزایش عمق کم می شود ولی به دلیل شدت کاهش غلظت روی کل در اعماق پروفیل، درصد روی در این فرم افزایش می یابد و از ۰/۳ درصد در ۲۰ سانتی متری به ۰/۷ درصد در ۸۰ سانتی متری می رسد.

در رابطه با پروفیل چهارم نیز این روند مشاهده می شود. غلظت روی پیوند شده با کربنات در این پروفیل نیز در سطح ۷۶ درصد بیشتر از عمق یک متری است و تفاوت غلظت در خاکدانه‌ها نیز قابل توجه است و در بخش خارجی تجمع بیشتری دیده می شود. همچنین مانند پروفیل‌های قبلی، غلظت این شکل در ۲۰-۰ سانتی متری پروفیل ۶۱ درصد از عمق ۸۰-۱۰۰ سانتی متری بیشتر است. همانطور که در شکل ۴ مشخص است، تفاوت غلظت روی متصل به کربنات‌ها بین بخش داخلی و خارجی خاکدانه‌های هر چهار پروفیل معنی دار است (سطح یک درصد) به استثنای عمق ۸۰-۱۰۰ و ۸۰-۶۰ سانتی متری پروفیل دوم که علت این امر، بافت سبک و درصد کم کربنات کلسیم (حدود ۵ درصد) در این پروفیل می باشد. در پروفیل سوم نیز بیشترین تفاوت غلظت روی کربناتی بین داخل و خارج خاکدانه‌ها مشاهده می شود (جدول ۶).

همانند غلظت روی قابل تبادل و محلول، غلظت روی پیوند شده با کربنات نیز با غلظت روی کل دارای ضریب تبیین مثبت و معنی داری در سطح یک درصد می باشد ولی برخلاف غلظت روی کل،

این ضریب بین pH و روی محلول و قابل تبادل ۰/۴۹ بود. همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده است، روی پیوند شده با کربنات بیشتر از فرم قابل تبادل و محلول می باشد مقادیر EF نیز در تمام پروفیل‌ها قابل توجه است و با توجه به آهکی بودن اکثر خاک‌های ایران، نکته حائز اهمیت است.

تفاوت غلظت روی پیوند شده با کربنات در دو بخش داخلی و خارجی خاکدانه‌ها معنی دار بود (سطح یک درصد). پروفیل سوم نیز بیشترین میانگین غلظت را داشت. در پروفیل اول غلظت روی در ۲۰-۰ سانتی متری ۶۵ درصد بیشتر است و بعلاوه EF بالا، در سطح خارجی خاکدانه‌ها نیز تجمع بیشتری بصورت پیوند شده با کربنات دارد که بعلاوه وارد شدن این عنصر از سطح به خاک است. مقدار EF زیاد نیز نشان می دهد که روی پس از وارد شدن به خاک در سطح خاکدانه‌ها با کربنات پیوند تشکیل داده و تحرک آن کاهش می یابد، در نتیجه غلظت این فرم در داخل خاکدانه‌ها کمتر خواهد بود.

با توجه به نتایج بدست آمده سایر محققین (۲۱، ۲۲، ۲۴، ۲۵ و ۲۷)، وقتی فلز سنگینی در خاک منشاء طبیعی دارد، بیشترین غلظت آن در فرم باقیمانده (ساختمان کانی‌ها) و در بخش داخلی خاکدانه‌ها خواهد بود (بعلاوه مقدار رس بیشتر در این قسمت)، ولی در صورتیکه در اثر فرآیندهای مصنوعی وارد خاک شده باشد در شکل‌های دیگر غلظت بیشتری خواهد داشت و اگر خاک آهکی باشد درصد فلز پیوند شده با کربنات بیشترین خواهد بود. در نتیجه می توان گفت غلظت کم روی پیوند شده با کربنات و همچنین روی قابل تبادل و محلول در پروفیل‌های بررسی شده نسبت به غلظت روی کل، کاملاً نشان می دهد در این خاک‌ها بیشترین غلظت روی در فرم باقیمانده خواهد بود که وجود غلظت بالای روی در مواد مادری خاک‌های زنجان تأییدی بر این موضوع است.

با استفاده از روش عصاره گیری متوالی، غلظت شکل های روی، آهن و مس را اندازه گیری کردند. نتایج بدست آمده نشان داد که ۸۲ درصد روی به شکل باقیمانده، ۷ درصد به شکل پیوند شده با اکسیدهای آهن متبلور، ۵ درصد اکسیدهای آهن بی شکل، ۲ درصد پیوند شده با منگنز، ۲ درصد ماده آلی و کمتر از ۲ درصد نیز به شکل پیوند شده با کربنات و شکل محلول و قابل و تبادل وجود دارد. این ترتیب در تحقیق کابالا و سینگ (۱۳) نیز دیده می شود. آنها غلظت شکل های روی، مس و سرب را در چهار پروفیل با بافت ریز اطراف کارخانه های ذوب مس بررسی کرده و غلظت شکل های بدست آمده برای روی را بترتیب زیر بیان کردند:

باقیمانده << پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز >> پیوند شده با مواد آلی < قابل تبادل و محلول کربناتی

نتیجه گیری

در تمام پروفیل های مطالعه شده غلظت روی قابل تبادل و محلول در عمق ۲۰-۰ سانتی متری و در بخش خارجی خاکدانه ها بیشتر بود. این امر نشان می دهد روی وارد شده به خاک در سطح خاک و در بخش خارجی خاکدانه ها نگهداری می شود که می تواند بر دسترسی زیستی و تحرک آن تاثیر گذار باشد. البته غلظت این فرم درصد کمی از غلظت روی کل را بخود اختصاص داده بود که بعلت pH بالای خاکهای بررسی شده می باشد. غلظت روی پیوند شده با کربنات، در بخش خارجی خاکدانه ها بیشتر از بخش داخلی بود. در تمام عمق ها مقادیر EF قابل توجه بود که نشان می دهد غلظت روی پیوند شده با کربنات در سطح خاکدانه ها زیاد است، ولی ارتباط معنی داری بین درصد آهنک خاک و غلظت روی پیوند شده با کربنات مشاهده نشد.

ضریب تبیین بین مقدار روی پیوند شده با کربنات و درصد کربنات کلسیم خاک معنی دار بدست نیامد (جدول ۵) زیرا در پروفیل های بررسی شده روی از سطح وارد خاک می شود و با افزایش عمق غلظت آن کاهش می یابد و تغییرات روی کربناتی نیز به همین صورت است، برخلاف کربنات کلسیم که در سطح پروفیل ها مقدار کمتری داشته و با افزایش عمق مقدار آن افزایش می یابد.

واکنش کربنات کلسیم با روی در خاک ها به سطح ویژه کربنات کلسیم که نشانه توزیع اندازه ذرات آن است، بستگی بیشتری دارد تا با مقدار کل کربنات کلسیم. رایان و همکاران (۱۷) گزارش کردند که مقدار کل کربنات کلسیم تاثیر کمی بر میزان فسفر متصل به مواد آهکی دارد و اندازه کربنات کلسیم در این مورد از اهمیت بیشتری برخوردار است. این موضوع می تواند درباره روی نیز صادق باشد. کربنات کلسیم می تواند با جذب روی، وسیله نگهداری آن را فراهم نموده و باعث کاهش فعالیت شکل محلول این فلز گردد. در خاک های آهکی که دارای مقادیر زیاد کربنات کلسیم هستند، روی می تواند بوسیله ذرات کربنات کلسیم جذب گردد، ولی این عمل ممکن است موقتا قابلیت استفاده روی را کاهش دهد ولی با گذشت زمان $ZnCO_3$ برای گیاهان قابل استفاده می شود زیرا حلالیت آن بیشتر از حدی است که در خاک ها پایدار بماند. همچنین وجود و عدم وجود کربنات کلسیم اثر مهمی بر روی pH خاک دارد و بنابراین کنترل کننده بسیاری از واکنشهای شیمیایی در رابطه با قابلیت دسترسی روی برای گیاهان و تحرک این فلز در خاک می باشد. ریحانی تبار و همکاران (۱) نیز نتایج مشابهی را بدست آورده بودند. درصد روی کربناتی در ۲۰ نمونه خاک سطحی استان تهران که عمدتاً آهکی بودند، حدود ۱/۶ درصد بدست آمد و ضریب همبستگی خطی بین غلظت روی کربناتی و غلظت روی کل نیز ۰/۶۸ بود.

این نتایج با نتایج سینگ و همکاران (۲۱) نیز مطابقت دارد، آنها

جدول ۶- اثر متقابل تفاوت غلظت روی کربناتی در بخش داخلی و خارجی خاکدانه ها در اعماق مختلف پروفیل های مطالعه شده

عمق پروفیل	۰-۲۰	۲۰-۴۰	۴۰-۶۰	۶۰-۸۰	۸۰-۱۰۰
۱	۰/۴۳۳ ^F	۰/۳۲۹ ^G	۰/۳۳۶ ^G	۰/۱۶۶ ^I	۰/۰۷۳ ^{JK}
۲	۰/۱۰۳ ^J	۰/۰۶ ^{JK}	۰/۰۷۱ ^{JK}	۰/۰۱۶ ^K	۰/۰۵۴ ^D
۳	۱/۰۲ ^A	۰/۰۹۶ ^B	۰/۰۸ ^C	۰/۰۵۴ ^E	۰/۰۶۹۴ ^A
۴	۰/۰۶۸ ^D	۰/۰۴۷۶ ^F	۰/۰۳۷۸ ^G	۰/۰۲۳۸ ^H	۰/۰۴۰۸ ^B
	۰/۵۵۹ ^A	۰/۰۴۵۶ ^B	۰/۰۳۹۶ ^C	۰/۰۲۴ ^D	۰/۰۱۲۸ ^E

در هر ستون میانگین دارای حداقل یک حرف مشترک فاقد اختلاف معنی دار در سطح یک درصد می باشند.

منابع

- ۱- ریحانی تبار ع، کریمیان ن، معزاردلان م، ثوابی غ، و قنادها م. ۱۳۸۵. توزیع شکلهای روی و ارتباط آن با ویژگی های خاک در برخی خاکهای آهکی استان تهران. علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی. شماره ۱۰.

- ۲- معزاردلان م، ثواقبی فیروزآبادی غ.ر. ۱۳۸۰. مدیریت حاصلخیزی خاک برای کشاورزی پایدار. دانشگاه تهران، تهران، ایران. ۳۸۷ص.
- 3- Allison L.E. 1965. Organic carbon. PP. 1376-1376. In. C.A Black (ED.), Methods of soil analysis. part 2, Am. Soc. of Agron., Madison, WI.
 - 4- Allison L.E. and Moodie C.D. 1965. Carbonate. PP. 1379-1396. In : C.A Black (ED.), Methods of soil analysis. part 2, Am. Soc. of Agron., Madison, WI.
 - 5- Blake G.R. and Hartge K.H. 1965. Particle density. PP. 377-382. In : C.A Black (ED.), Methods of soil analysis. part 2, Am. Soc. of Agron., Madison, WI.
 - 6- Blake G.R. and Hartge K.H. 1965. Bulk density. PP. 363-375. In : C.A Black (ED.), Methods of soil analysis. part 2, Am. Soc. of Agron., Madison, WI.
 - 7- Bundt M., Kretschmar S. and Wilcke W. 1997. Seasonal redistribution of manganese in soil aggregates of a Costa Rican coffee field, *Soil Sci*, 162: 641- 647.
 - 8- Chapman H.D. 1965. Cation exchange capacity. PP. 899-900. In: C.A Black (ED.), Methods of soil analysis. part 2, Am. Soc. Of Agron., Madison, WI.
 - 9- Chang A.C., Warneke J.E., Page A.L. and Lund L.J. 1984. Accumulation of heavy metals in sewage sludge treated Soils, *J Environ Qual*, 13: 87-91.
 - 10- Fedotov P.S., Zavarzina A.G., Spivakov B.Ya., Wennrich R., Mattusch J., Titze K.de P.C. and Demin V.V. 2002. Accelerated fractionation of heavy metals in contaminated soils and sediments using rotating coiled columns, *J. Environ. Monit* , 4 : 318-324.
 - 11- Gee G.W. and Bauder J.W. 1965. Particle size analysis. PP. 383-409. In : C.A Black (ED.), Methods of soil analysis. part 2, Am. Soc. Of Agron., Madison, WI.
 - 12- Ilg K., Wilcke W., Safronov G., Lang F., Fokin A. and Kaupenjohann M. 2004. Heavy metal distribution in soil aggregates : a comparison of recent and archived aggregates from Russia, *Geoderma* , 123: 153-162.
 - 13- Kabala C. and Singh B.R. 2001. fractionation and mobility of Copper, Zinc and Lead in soil profiles in the vicinity of a Copper smelter, *J. Environ. Qual* , 30 : 485-492.
 - 14- Kaysar A.T., Wilcke W., Kaupenjohann M. and Joslin J.D. 1994. Small scale heterogeneity of soil chemical properties. I. A rapid technique for aggregate fractionation, *Z. Pflanzenrenahr. Bodenk*, 157 : 453-458.
 - 15- Lindsay W.L. 1972. Zinc in soil and plant nutrition, *Adv. Agron*, 24: 147-186.
 - 16- Rajaie M., Karimian N., Maftoun M., Yasrebi J. and Assad M.T. 2006. Chemical forms of cadmium in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium enriched compost and incubation time, *Geoderma* , 136: 533-541.
 - 17- Rayan J., Curtin D. and Cheema M.A. 1985. Significance of iron oxides and calcium carbonate particle size in phosphate sorption by calcareous soils, *Soil Sci. Soc. Am. J*, 48: 74-76.
 - 18- Richards L.A. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. Handbook 60 USDA, US Gov. Print. Office, Washington, DC.
 - 19- Shuman L.M. 1985. Fractionation method for soil microelements, *Soil Sci*, 140 : 11-12.
 - 20- Shuman L.M. 1998. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron and zinc in soil fraction, *Soil Sci*, 146: 192- 198.
 - 21- Singh J.P., Karwasra S.P. and Singh M. 1988., Distribution and forms of Copper, Iron, Manganese and Zinc in calcareous soils of India, *Soil Sci* , 146 : 359- 366
 - 22- Wilcke W., Kaupenjohann M. 1994. Small scale heterogeneity of soil chemical properties : II. Fractions of aluminium and heavy metals, *Z. Pflanzenernahr. Bodenk*, 157 : 459-465.
 - 23- Wilcke W., and Kaupenjohann M. 1997. Differences in concentrations and fractions of aluminium and heavy metals between aggregate interior and exterior, *Soil Sci*, 162 : 323-332.
 - 24- Wilcke W. and Kaupenjohann M. 1998. Heavy metals distribution between soil aggregate interior and surface fraction along gradients of deposition from atmosphere, *Geoderma*, 83 : 55-66.
 - 25- Wilcke W., Kretschmar S., Bundt M. and Zech W. 1999. Metal concentrations in aggregate interior, exterior, whole aggregates and bulk of Costa Rican soils, *Soil Sci. Soc. Am. J*, 63: 1244-1249.
 - 26- Wild A. 1993. Soil and the environment. Cambridge University Press.
 - 27- Zhang M.K. and Xu J.M. 2003. Difference of Lead, Copper and Zinc concentrations between interiors and exteriors of peds in some contaminated soils, *Chemosphere*, 50: 733-738.



The Study of Soluble and Exchangeable and Bounded to Carbonate Zinc Distribution in Aggregates

E. Entezami^{1*} - M. Shorafa² - Gh. Savaghebi Firoozabadi³

Received: 2-11-2009

Accepted: 14-6-2011

Abstract

Soil pollution with heavy metals like zinc causes increasing concerns about environment. According to distribution in soil, this study was conducted to compare zinc concentration between aggregate exteriors and interiors of some contaminated soils. Aggregates were collected from 5 depths of 4 soil profiles with different textures and were separated mechanically into exterior and interior fractions. Soluble and exchangeable and also bonded to carbonate fractions of zinc from both aggregate interiors and exteriors, were extracted and measured. The concentrations of zinc in both above fractions were high in the exterior part. Concentration of soluble and exchangeable zinc showed high correlation coefficient with soil pH and total concentration of soil zinc, also bonded to carbonate fraction of zinc showed high correlation coefficient with total concentration of zinc and low correlation coefficient with percentage of soil CaCO₃.

Keywords: Aggregate, Contaminated soil, Forms of zinc

1,2,3- Former MSc Student, Assistant Professor and Associate Professor of Soil Science Department, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Respectively
(* -Corresponding Author Email: elham.ent@gmail.com)