



بیست و سومین همایش انجمن زمین شناسی ایران

۲۰ و ۲۱ آبانماه ۱۳۹۹

The 23rd Symposium of Geological Society of Iran

10-11 November, 2020

ارتباط کانی‌های رسی با شکل های شیمیایی مس و روی در تعدادی از خاک های آهکی استان

کهگیلویه و بویراحمد

سیروس شاکری^{*۱} و ابوالفضل آزادی^۲

^{*۱}گروه کشاورزی دانشگاه پیام نور، تهران، ایران Shakeri@pnu.ac.ir

^۲بخش تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی خوزستان، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، اهواز، ایران

نتیجه گیری

همچنین غلظت بعضی عناصر سنگین مثل مس ارتباط مثبتی با مقدار ورمی کولیت خاک‌ها دارد. این کانی ظرفیت پیوندی بیشتری در مقایسه با سایر کانی‌های رسی دارد. شکل‌های مختلف روی و مس همبستگی مثبتی با کائولینیت نیز نشان دادند؛ گرچه این ارتباط معنی‌دار نبود. کانی کائولینیت بجز در بخش‌های کمی از منطقه مطالعه شده در سایر خاک‌رخ‌های مطالعه شده مشاهده شد. این کانی از نوع کانی‌های مورونی بوده که در حال حاضر امکان تشکیل آن در منطقه به دلیل عدم وجود شرایط لازم ممکن نیست. این کانی دارای بار وابسته به پی-اچ بوده و ظرفیت تبادل کاتیونی پایینی نیز دارد. به دلیل جذب مقداری از مس و روی بر روی این کانی، همبستگی مثبتی بین شکل‌های مختلف روی و مس با این کانی مشاهده شد ولی به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه کم، این ارتباط معنی‌دار بدست نیامد. بر طبق مطالعات انجام شده، مس و روی در غلظت‌های کم به وسیله اکسیدهای آهن و آلومینیوم با تشکیل کمپلکس درون-کرمه‌ای (جذب شیمیایی) جذب می‌شوند، اما در غلظت‌های زیاد از این عناصر، رسوب هیدروکسیدهای این فلزات تشکیل می‌شود. جذب مس و روی با تشکیل کمپلکس برون‌کرمه ای (جذب فیزیکی) بر روی سطوح با بار منفی کانی‌های سیلیکاتی لایه‌ای ۲:۱ و شاید با تشکیل کمپلکس درون‌کرمه‌ای (جذب شیمیایی) روی سطوح کائولینیت اتفاق می‌افتد. در خاک‌های قلیایی، جذب روی بر روی کلسیت و همرسوبی مس در کلسیت اتفاق می‌افتد [۱۶].

نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج بدست آمده، شکل‌های باقی‌مانده، کربناتی و آلی به ترتیب بیشترین به کمترین مقادیر از شکل‌های شیمیایی مس و روی را به خود اختصاص دادند. نتایج کانی‌شناسی خاک‌های منطقه نشان داد، کانی‌های رسی اسمکتیت، ایلیت، کلریت، ورمی‌کولیت، پالیگورسکیت و کائولینیت، کانی‌های غالب منطقه می‌باشند. نتایج این مطالعه نشان داد که مقدار شکل‌های مختلف روی و مس با کانی‌های سیلیکاتی ۲:۱ ارتباط مستقیم دارند. در مناطقی که کربنات کلسیم بیشتر بوده است، میزان رس کمتر بوده و کانی پالیگورسکیت با سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی کمتر غالب بود، که این شرایط باعث می‌شود مقدار جذب شکل‌های مختلف روی و مس در این خاک‌ها کمتر از خاک‌های با رس بیشتر و کانی غالب اسمکتیت و ورمی‌کولیت باشد. همچنین شکل‌های مختلف روی و مس همبستگی مثبتی با کائولینیت نیز نشان دادند؛ گرچه این ارتباط به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه کم این کانی، معنی‌دار نبود.

منابع

- Shukla, L. M. (2002). Sorption of Zn and Cd on soil clays. *Agrochemical*, 44, 101-106.
- Dixon, J. B., and Weed, S.B. (1992). *Minerals in soil environmets*. 2nd ed. SSSA. Madison, Wisconsin, U.S.A. 1244p.
- Sparks DL. (2005). Environmental soil chemistry. *San Diego (CA): Academic Press*.
- Heller-Kallai, L., and Mosser, C. (1995). Migration of Cu ions in Cu montmorillonite heated with and without alkali halides. *Clays and Clay Minerals*, 43(6), 738-743.
- Saffari, M., Yasrebi, J., Karimian, N., and Shan, X. (2009). Evaluation of three sequential extraction methods for fractionation of zinc in calcareous and acidic soils. *Research Journal of Biological Sciences*, 4(7), 848-857.
- Jackson, M.L. 1975. Soil Chemical Analysis Advanced Course. *Department of Soils, College of Agriculture, University of Wisconsin*, Madison, WI.
- Kittrick, J. A., and Hope, E. W. (1963). A procedure for the particle-size separation of soils for X-Ray diffraction analysis. *Soil Science*, 96(5), 319-325.
- Mehra, O. P., and Jackson, M. L. (1958). Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite–citrate system buffered with sodium bicarbonate. In *Clays and clay minerals: proceedings of the Seventh National Conference* (pp. 317-327).
- Johns, W. D., Grim, R. E., Bradley, F. (1954). Quantitative estimations of clay minerals by diffraction methods. *Journal of Sedimentary Research*, 24(4), 242-251.
- Sposito, G., Lund, L. J., and Chang, A. C. (1982). Trace Metal Chemistry in Arid-zone Field Soils Amended with Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in Solid Phases 1. *Soil Science Society of America Journal*, 46(2), 260-264.
- Shakeri, S., and Abtahi, S.A. (2020) Potassium fixation capacity of some highly calcareous soils as a function of clay minerals and alternately wetting-drying. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 66(4), 445-457.
- Shakeri, S., and Abtahi, S.A. (2018). Potassium forms in calcareous soils as affected by clay minerals and soil development in Kohgiluyeh and Boyer-Ahmad Province, Southwest Iran. *Journal of Arid Land*, 10(2), 217-232.
- Hojati, S., Khademi, H. (2014). Physicochemical and Mineralogical Characteristics of Sepiolite Deposits of Northeastern Iran. *Journal of Geoscience*, 23(90), 165-174. (In Farsi).
- Sipos P. (2003). Distribution of Cu, Ni, Pb and Zn in natural brown forest soil profiles from the Cserhat Mts., Ne Hungary. *Acta Mineralogical-Petrografica*, 44, 43-50.
- Rybicka, E. H., Calmano, W., and Breeger, A. (1995). Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals: an experimental study. *Applied Clay Science*, 9(5), 369-381.
- Ginder-Vogel, M., and Sparks, D. L. (2010). The impacts of X-ray absorption spectroscopy on understanding soil processes and reaction mechanisms. In *Developments in soil science* (Vol. 34, pp. 1-26). Elsevier.

مواد و روش کار

تجزیه‌های فیزیکی، شیمیایی و کانی‌شناسی

برای انجام این تحقیق، ابتدا بر اساس اطلاعات بدست آمده از عکس‌های هوایی و نقشه‌های توپوگرافی، اقدام به تفکیک واحدهای فیزیوگرافی نموده و تعدادی خاک‌رخ در این واحدها انتخاب و نمونه‌برداری شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک شامل پی-اچ در خمیر اشباع، قابلیت هدایت الکتریکی خاک در عصاره اشباع و با استفاده از هدایت سنج الکتریکی، بافت خاک به روش هیدرومتر، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون برگشتی ظرفیت تبادل کاتیونی به روش جانشینی کاتیون‌ها با استات سدیم، کربن آلی به روش سوزاندن تر با بی‌کرومات پتاسیم در مجاورت اسید سولفوریک غلیظ و تیتراسیون بی‌کرومات پتاسیم باقی مانده با فروآمونیم سولفات اندازه‌گیری شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها جهت شناسایی کانی‌های رسی، روش‌های معمول [۶، ۷، ۸] برای از بین بردن عوامل شیمیایی سیمانی‌کننده و جدا شدن ذرات رس از یکدیگر مبنای عمل قرار گرفت. نمونه‌های خالص شده با منیزیم و پتاسیم اشباع و به ترتیب با گلیسرول و دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس تیمار شد و به‌طورجداگانه با پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفتند. فراوانی نسبی کانی‌های رسی طبق روش جونز و همکاران [۹] و به کمک نرم افزار Xpert Highscore انجام شد.

بحث

بر اساس مطالعات انجام شده، خاک‌ها در پنج راسته انتی‌سولز، اینسپتی‌سولز، مالی‌سولز، آلفی‌سولز و ورتی‌سولز طبقه بندی شدند که تنوع راسته‌های خاک در این تحقیق، می‌تواند به تفسیر بهتر در مورد وضعیت شکل‌های شیمیایی روی و مس و روابط آن‌ها با خصوصیات مختلف خاک، کمک نماید. نتایج مطالعات گذشته از کانی‌شناسی خاک‌های منطقه مورد مطالعه نشان داده است که اسمکتیت، ایلیت، کلریت، ورمی‌کولیت، پالیگورسکیت و کائولینیت کانی‌های عمده خاک‌رخ‌های مطالعه شده می‌باشند[۱۱]. کانی-های غالب رسی در مناطق با بارندگی کم پالیگورسکیت، اسمکتیت، ایلیت و کلریت و در مناطق با بارندگی زیاد، اسمکتیت، ایلیت و ورمی‌کولیت بودند. ایلیت و کلریت در همه افق‌های سطحی و زیرسطحی خاک‌رخ‌های مطالعه شده مشاهده شد، اما در خاک‌های جوان واقع در اراضی شیب‌دار مانند رسوبات واریزه‌ای، خاک‌های آبرفتی و مناطق با بارندگی کمتر، به عنوان کانی غالب نمایان شد. بر طبق نتایج جدول ۲، کلریت روند و تغییر مشخصی نسبت به عمق و اقلیم نشان نداد. بر طبق مطالعات انجام شده، ایلیت و کلریت مشاهده شده در منطقه، منشا مواد مادری دارند [۱۲]. کائولینیت در شرایط حاره‌ای می‌تواند تشکیل شود و منشا آن در خاک‌های استان را می‌توان به ارث رسیده از مواد مادری دانست. اسمکتیت به عنوان کانی اصلی بخش رس خاک‌رخ‌های مناطق شرق، شمال و تعدادی از خاک‌رخ‌های منطقه غرب استان، شناسایی شد. به دلیل وجود زهکشی مناسب در همه خاک‌رخ‌ها، علاوه بر حضور این کانی در مواد مادری، تبدیل سایر کانی‌ها مانند ایلیت و پالیگورسکیت به اسمکتیت می‌تواند مهم‌ترین دلایل حضور این کانی در خاک‌ها و به خصوص در بخش‌های مرطوب‌تر استان باشد، که به نتایج شاکری و ابطحی [۱۱] مطابقت دارد. در مطالعه حاضر، ورمی‌کولیت به مقدار بسیار کم در خاک‌های استان مشاهده شد. پالیگورسکیت در مناطق با بارندگی کمتر استان، کانی غالب بود. همبستگی بین شکل‌های شیمیایی روی و مس با کانی‌های رسی شناسایی شده در خاک‌های مورد مطالعه منطقه نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، شکل کربناتی روی با اسمکتیت و کائولینیت ارتباط مثبت (به ترتیب ۰/۴۹/۰⁺)، با ورمی‌کولیت ارتباط مثبت و معنی‌دار (۰/۳۵۷/۰⁺) و با پالیگورسکیت ارتباط منفی و معنی‌داری(۰/۳۶۷/۰⁻) نشان می-دهد. شکل باقی‌مانده نیز با اسمکتیت و ورمی‌کولیت ارتباط مثبت و معنی‌دار (به ترتیب ۰/۶۵۵/۰⁺⁺ و ۵۸۰/۰⁺⁺)، با کائولینیت ارتباط مثبت (۰/۲۱۹/۰) و با پالیگورسکیت ارتباط منفی و معنی‌داری (۰/۴۲۹/۰⁻) داشت. روی استخراجی با DTPA نیز با اسمکتیت، ورمی‌کولیت و کائولینیت ارتباط مثبت (به ترتیب، ۰/۱۹۵/۰، ۱۸۸/۰ و ۰/۶۲/۰) و با پالیگورسکیت ارتباط منفی و معنی-داری (۰/۴۰/۰⁻) داشت. شکل‌های آلی و استخراجی مس با DTPA با اسمکتیت (به ترتیب ۰/۴۰۱/۰⁺ و ۴۳۲/۰⁺) و ورمی‌کولیت (به ترتیب ۰/۵۳۲/۰⁺⁺ و ۵۴۵/۰⁺) ارتباط مثبت و معنی‌داری نشان دادند. این دو شکل مس با کائولینیت ارتباط مثبت(به ترتیب ۰/۸۰۶/۰ و ۰/۳۱/۰) و با پالیگورسکیت ارتباط منفی(۰/۳۲۷/۰- و ۰/۳۲۶/۰-) را نشان دادند. شکل‌های کربناتی و باقیمانده مس ارتباط مثبتی با اسمکتیت (به ترتیب ۰/۲۶۵/۰ و ۳۱۴/۰) و کائولینیت (به ترتیب ۰/۱۱۲/۰ و ۲۰۱/۰)، ارتباط مثبت و معنی‌داری با ورمی-کولیت (به ترتیب۰/۵۱۰/۰⁺⁺ و ۴۱۵/۰⁺⁺) و ارتباط منفی با مقدار پالیگورسکیت (به ترتیب ۰/۳۱۲/۰- و ۰/۲۶۴/۰-) نشان دادند. این نتایج نشان می‌دهد که شکل‌های مختلف روی و مس با کانی‌های سیلیکاتی ۲:۱ ارتباط مستقیم دارند. کانی‌های رسی ۲:۱ در پی-اچ بالا دارای بار منفی دائمی زیادی بوده و در نتیجه توانایی جذب کاتیون‌های مختلف را دارا می‌باشند. معمولاً در بررسی تاثیر رس‌ها بر جذب عناصر، مقدار و نوع رس با هم در نظر گرفته می‌شوند. منطقه مطالعه شده دارای دو اقلیم مختلف می‌باشد و بارندگی در بخش‌های شمالی و شرقی استان زیاد و در مناطق غربی و جنوبی بارندگی کم است. در مناطق با بارندگی بیشتر کربنات کلسیم از خاک‌ها شسته شده و در نتیجه مقدار رس بیشتر است. همچنین در مناطق با بارندگی کمتر مقدار رس پالیگورسکیت بیشتر از مناطق با بارندگی زیاد است و مقدار آن روند عکس با کانی اسمکتیت دارد. کانی پالیگورسکیت دارای سطح ویژه حدود ۱۸۰ m²g^{-۱} و ظرفیت تبادل کاتیونی حدود ۱۲Cmol kg^{-۱} بوده [۱۳]، در حالی‌که کانی اسمکتیت دارای سطح ویژه حدود ۸۰۰ m²g^{-۱} و ظرفیت تبادل کاتیونی حدود ۱۰۰Cmol kg^{-۱} می‌باشد. در مناطقی که کربنات کلسیم بیشتر است رس کمتر بوده و کانی پالیگورسکیت با سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی کمتر غالب است، که این شرایط باعث می‌شود که مقدار جذب شکل‌های مختلف روی و مس در این خاک‌ها کمتر از خاک‌های با رس بیشتر و کانی غالب اسمکتیت و ورمی‌کولیت باشد. بر طبق مطالعات سیاس[۱۴] به دلیل ظرفیت بالای رس‌ها در جذب عناصر کم مصرف مثل روی و مس، زیست فراهمی آن‌ها با افزایش مقدار رس در خاک‌ها کاهش پیدا می‌کند. مطالعات گذشته نشان داده است، در بین کانی‌های رسی، رس اسمکتیت بیشترین تمایل را برای جذب مس و روی دارد [۱۵، ۱].

چکیده

تحقیق حاضر به منظور بررسی و شناخت شکل‌های شیمیایی دو عنصر روی و مس و ارتباط آن‌ها با کانی‌های رسی ثانویه انجام شد. نمونه‌برداری از خاک‌های سطحی و زیرسطحی در واحدهای فیزیوگرافی مختلف استان انجام و شکل‌های شیمیایی روی و مس آن‌ها با روش عصاره‌گیری متوالی اندازه‌گیری و ارتباط آن‌ها با خصوصیات مختلف خاک بررسی شد. نتایج نشان داد، در حالی‌که مقدار شکل‌های شیمیایی تبدالی و جذب سطحی شده عناصر مس و روی بسیار کم و قابل چشم پوشی بود، شکل‌های باقی‌مانده، کربناتی و آلی به ترتیب بیشترین به کمترین مقادیر از شکل‌های شیمیایی این عناصر را به خود اختصاص داده‌اند. همبستگی مقادیر کَمّی کانی‌های رسی با شکل‌های شیمیایی این عناصر نشان داد مقدار شکل‌های مختلف روی و مس با کانی‌های سیلیکاتی ۲:۱ (به ویژه ورمی‌کولیت) ارتباط مستقیم دارند. همچنین نتایج حاکی از همبستگی مثبت همه شکل‌های روی و مس با کائولینیت بود؛ هرچند که این ارتباط به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه کم این کانی، معنی‌دار نبود.

کلمات کلیدی: کانی‌های رسی، شکل‌های شیمیایی، مس، روی، خاک‌های آهکی

مقدمه

روی و مس از مهم‌ترین عناصر کم مصرف محسوب می‌شوند که وجود غلظت کم آن‌ها برای رشد پهنه گیاهان، جانوران و انسان‌ها ضروری می‌باشد. علاوه بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی هر خاک مانند بافت، ماده آلی و پی-اچ، نوع و میزان کانی‌های رسی از جمله عوامل تاثیر گذار بر قابلیت دسترسی عناصر کم مصرف محسوب می‌شود [۱]. ذرات رس فعال‌ترین فاز جامد معدنی خاک به شمار می‌روند. کانی‌های رسی به علت دارا بودن سطح ویژه بالا و بار منفی نقش تعیین کننده‌ای در جذب عناصر غذایی مورد نیاز گیاه دارند. شناسایی کمی و کیفی و ترکیب ساختمانی آنها اطلاعات مفیدی از جذب، تثبیت و رهاسازی کاتیون‌ها در اختیار می‌گذارد [۲]. مهم‌ترین کانی‌های درگیر در جذب عناصر سنگین، سیلیکات‌های لایه‌ای، اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی، کربنات‌های فلزی و فسفات‌ها می‌باشند [۳]. مطالعات انجام شده نشان داده است، رس‌های ۲:۱ به خصوص اسمکتیت، تمایل زیادی برای جذب مس [۴] و روی [۱۱] دارا می‌باشند، که به تبع آن قابلیت دسترسی این عناصر را تحت تاثیر قرار خواهند داد. قابلیت دسترسی، تحرک و رفتار عناصر کم مصرف در هر خاک، متاثر از توزیع نسبی شکل‌های شیمیایی آن عنصر می‌باشد، که خود تابعی از خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و کانی-شناسی آن خاک است [۵]. با توجه به مطالب ذکر شده و عدم وجود تحقیقات کافی از شناخت رابطه شکل‌های شیمیایی روی و مس با خصوصیات خاک، به خصوص کانی‌های رسی ثانویه، تحقیق حاضر تلاش دارد در خاک-های سطحی و زیرسطحی ۱۶ خاک‌رخ مختلف، به بررسی رابطه شکل‌های شیمیایی این عناصر با کانی‌های رسی بپردازد.

مواد و روش کار

تشریح موقعیت منطقه

استان کهگیلویه و بویراحمد با ۱۶۲۶۴ کیلومترمربع وسعت در جنوب غربی ایران، بین ۳۰ درجه و ۹ دقیقه تا ۳۱ درجه و ۲۲ دقیقه عرض شمالی و ۴۹ درجه و ۵۲ دقیقه تا ۵۰ درجه و ۴۲ دقیقه طول شرقی واقع شده است. این استان از شمال با استان چهار محال و بختیاری، از جنوب با استان‌های فارس و بوشهر، از شرق با استان‌های اصفهان و فارس و از غرب با استان خوزستان همسایه است و در حال حاضر دارای هشت شهرستان می‌باشد. این استان، سرزمینی کوهستانی و نسبتاً مرتفع است که کوه‌های زاگرس با رشته‌های موازی، سراسر شمال و شرق آن و کوه‌های سیاه و سفید، خومی خانیز و نیل، جنوب شرقی آن را در بر گرفته‌اند. بلندترین نقطه استان، قله دنا با ارتفاع ۴۴۰۹ متر و پست‌ترین ناحیه آن لیستر با ارتفاع کمتر از ۵۰۰ متر از سطح دریا می‌باشد. رودخانه‌های مارون، بشار، زهره، خرسان و نازمکان از این استان عبور می‌کنند و ارتفاعات آن، سرچشمه تعدادی از رودخانه‌ها است. چهار پنجم مساحت منطقه از ارتفاعات و تپه ماهورها تشکیل شده است. در مناطق سردسیر، ارتفاعات بلندتر و تپه ماهورها بیشتر و در مناطق گرمسیر ارتفاعات کوتاه‌تر و تپه ماهورها نیز کمتر است. دشت‌ها نیز حدود یک پنجم از مساحت استان را تشکیل می‌دهند و معمولاً عمده اراضی کشاورزی در دشت‌ها واقع شده است