

بررسی توانایی تجمعات خاک ساخت آهن و منگنز در انباشت کبالت، مس، و سرب

محمدجواد محبی صادق^۱، احمد حیدری^{۲*}، فریدون سرمدیان^۳، غلامرضا ثواقبی^۴

۱. دانشجوی دکتری پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

۲. دانشیار پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

۳، ۴. استاد پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۲/۱۸ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۹/۶)

چکیده

خاک، به دلیل خاصیت خودپالایی و قابلیت تثبیت ترکیبات مضر، از آثار چنین ترکیباتی بر اجزای اکوسیستم می‌کاهد. در خاک‌های تحت تأثیر اکسایش و کاهش ایفای این نقش می‌تواند به کمک تشکیل تجمعات آهن و منگنز به‌مثابه عوارضی خاک‌ساخت صورت گیرد. به‌منظور بررسی انباشت کبالت و مس و سرب در این تجمعات، ابتدا تجمعات با دقت از خاک مجاور جدا شد و آهن، منگنز، مس، کبالت، و سرب کل قابل استخراج با اسید نیتریک و اکسیدهای آهن آزاد (Fe_0) و آهن غیر بلورین (Fe_n) اندازه‌گیری شد. کانی‌شناسی تجمعات به‌وسیله دستگاه اشعه X و بررسی میکروسکوپی و تجزیه عنصری با میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفت. میانگین ضریب غنی‌شدن آهن، منگنز، کبالت، مس، سرب، آهن غیر بلورین، و اکسیدهای آهن آزاد در تجمعات به‌ترتیب ۱/۲، ۱۲/۴۱، ۷، ۲/۱۳، ۴/۴۷، ۲/۱۶، و ۱/۳۳ به‌دست آمد. وجود کانی‌های آهن لپیدوکروسایت و گوتایت در تجمعات مؤید تلفیق شرایط اکسایش و کاهش در تجمعات است. ضریب غنی‌شدن منگنز نسبت به آهن به دلیل تحرک بیشتر منگنز در خاک بالاتر بود. تفاوت فاحش آهن غیر بلورین در تجمعات نسبت به متن خاک نشان‌دهنده وجود شرایط خاص در درون تجمعات است. حضور اکسیدهای آهن و منگنز با سطح جذب بالا، ساختارهای غیر بلورین بیشتر، تناوب اکسایش و کاهش و به‌دام‌انداختن عناصر، و خواص شیمیایی فلزات سنگین- همچون ظرفیت‌های مختلف درباره کبالت و ثابت هیدرولیز اول ($pK1$) کوچک درباره سرب و مس- از عوامل مؤثر در افزایش مقادیر آنها در تجمعات است.

کلیدواژگان: اکسایش و کاهش، آهن غیر بلورین، ضریب غنی‌شدن، فلزات سنگین.

مقدمه

ورود فلزات سنگین به اکوسیستم، شامل آب و خاک و هوا، معضلی جدی است که سلامت و حیات موجودات زنده را به‌خطر انداخته است. تجمع بیش از اندازه فلزات سنگین در محیط زیست، علاوه بر آلودگی‌های محیطی، موجب ورود آنها به چرخه غذایی می‌شود و آثار مخربی در پی دارد (Benza et al, 2009). در این میان، خاک نقشی مهم در چرخه عناصر اکوسیستم ایفا می‌کند. به‌طور کلی می‌توان گفت خاک قابلیت پالایش خود را دارد و با تثبیت عوامل مضر آثار سوء چنین ترکیباتی را درون خود و به‌تبع آن دیگر اجزای اکوسیستم کاهش می‌دهد. فرایندهای مؤثر در پیدایش و تکامل خاک سهم بالایی در این توانایی دارند. در این میان تشکیل میکروزون‌های خاک، مانند تجمعات آهن و منگنز، به‌منزله یک فرایند پیدایشی خاک تأثیری معنادار بر توانایی خاک در جذب عناصر می‌گذارد (Liu et al., 2002).

تجمعات آهن و منگنز، هم از نظر پیدایش خاک و هم از نظر جنبه‌های زیست‌محیطی، مهم است. تجمعات آهن و منگنز در بسیاری از خاک‌ها با زهکش داخلی ضعیف یافت می‌شوند. بنابراین، می‌توانند شاخصی برای شرایط هیدرومورفی در خاک تلقی شوند (Chen et al., 2006). علاوه بر این، خصوصیات تجمعات آهن و منگنز به فرایندهای هواپیدگی وابسته است که این موضوع می‌تواند خصوصیات پیدایشی خاک را نشان دهد (Zhang and Karathanasis, 1997). در شرایط بی‌هوازی خاک‌های اشباع از آب و آهن و منگنز به‌مثابه پذیرنده الکترون برای باکتری‌های آهن عمل می‌کنند. این فرایند باعث به‌وجود آمدن آهن و منگنز محلول در خاک می‌شود که به‌وسیله جریان توده‌ای و پخشیدگی انتقال می‌یابد (Lovely et al, 2004) و در حضور اکسیژن به‌صورت آهن فریک رسوب می‌کند. این فرایندها بسته به تغییرات محیطی و تغییرات مکانی رژیم رطوبتی خاک اتفاق می‌افتد و به ایجاد مناطق تخلیه‌ای و تجمعی در خاک منجر می‌شود. این عوارض را، که طی فرایندهای خاک‌سازی ایجاد می‌شوند، عوارض اکسایشی و

مواد و روش‌ها

منطقه مطالعه‌شده در خیرودکنار نوشهر، بین عرض‌های ۲۷' ۳۶° تا ۴۰' ۳۶° شمالی و طول‌های ۳۲' ۵۱° تا ۴۳' ۵۱° شرقی واقع شده است. رژیم حرارتی خاک در این منطقه، بسته به ارتفاع بین مزیک و ترمیک، متغیر و رژیم رطوبتی آن یودیک است. پس از بررسی نقشه‌های زمین‌شناسی و توپوگرافی منطقه، موقعیت ۵ نیم‌رخ با سنگ بستر آهکی، حاوی تجمعات آهن و منگنز، تعیین شد و تشریح صحرایی و نمونه‌برداری آن‌ها انجام پذیرفت. برای تجزیه‌های فیزیکی و شیمیایی، نمونه‌ها، پس از هواخشک‌کردن، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند و آزمایش‌های لازم- شامل قرائت pH در عصاره اشباع، تعیین بافت به روش هیدرومتری، تعیین کربن آلی به روش تیتراسیون، تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش استات سدیم- در pH= ۸٫۲ انجام گرفت. تجمعات آهن و منگنز با دقت از خاک مجاور جدا شد و اکسیدهای آهن بی‌شکل (Fe_o) به وسیله اگزالات آمونیوم در تاریکی (McKeague and Day, 1966)، اکسیدهای آهن آزاد (Fe_d) به وسیله سترات- دی‌تیونات- بیکربنات (Mehra and Jackson, 1960) و آهن (Fe_t) و منگنز (Mn_t) و کبالت (Co_t) و مس (Cu_t) و سرب (Pb_t) کل به روش هضم به وسیله اسید نیتریک ۴ نرمال (Richard et al., 1998) در تجمعات و خاک مجاور اندازه‌گیری شد. غلظت عناصر با دو تکرار به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل Shimadzu (AA-670) اندازه‌گیری شد و ضریب غنی‌شدن برای عناصر استخراج‌شده به صورت معادله ۱ تعریف گردید:

$$k = \text{Cn} / \text{Cs} \quad (\text{رابطه ۱})$$

Cn غلظت عناصر در تجمعات و Cs غلظت عناصر در متن خاک است.

ضریب غنی‌شدن k بدون واحد است و بزرگ‌تر بودن آن از ۱ تجمع عناصر را نشان می‌دهد. کانی‌شناسی تجمعات آهن و منگنز با استفاده از دستگاه تفرق اشعه ایکس مدل زیمنس D5000 با اشعه CuK α ($\lambda=1,540,9$ آنگستروم) در ولتاژ ۳۰ کیلوولت و شدت جریان ۳۰ میلی‌آمپر انجام شد. مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی و تجزیه عنصری (SEM,EDS) تجمعات آهن و منگنز روی تعدادی از نمونه‌های دست‌نخورده، با هدف بررسی تجزیه عنصری تجمعات، با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلیپس مدل XL30، انجام شد. رده‌بندی نیم‌رخ‌های خاک بر اساس کلید رده‌بندی امریکایی (2010) تعیین گردید.

یافته‌ها و بحث

جدول ۱ برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نیم‌رخ‌های حاوی تجمعات را نشان می‌دهد.

کاهشی^۱ می‌نامند (Schliching and Schwermann, 1973). تناوب شرایط اکسایش و کاهش و حضور آهن و منگنز به‌منزله عناصر اصلی تشکیل‌دهنده تجمعات همراه میکروفلور خاک و موانع فیزیکی و شیمیایی از شرایط اصلی تشکیل این تجمعات در خاک است (Sullivan and Koppi, 1992).

از دیدگاه زیست‌محیطی تجمعات آهن و منگنز از میکروزون‌های بسیار فعال خاک‌اند که با محلول خاک و ریشه گیاه و هوای خاک برهمکنشی بالایی دارند و در نتیجه می‌توانند در حرکت و تجمع بسیاری از عناصر و مواد در خاک مؤثر باشند (Wiederhold et al., 2007). این میکروزون‌ها شرایط پیدایشی متفاوتی دارند که موجب تفاوت ترکیبی آن‌ها با دیگر اجزای محیط خاک می‌شود. Huang et al. (2008) مقادیر بیشتر آهن غیر بلورین را در کوتان‌های آهن و منگنز نسبت به متن خاک گزارش دادند. Gasparatos et al. (2005) نتایج مشابهی را درباره گرهک‌های آهن و منگنز اعلام کردند. تجمعات اکسایشی- کاهشی با انباشت مقادیر زیادی آهن و منگنز و ترکیبات آن‌ها، که عواملی با قدرت جذب بالای فلزات سنگین شناخته می‌شوند، تأثیری بسزا بر تحرک و توزیع فلزات سنگین دارند. Tan et al. (2005)، با مطالعه جذب فلزات سنگین به وسیله گرهک‌های آهن و منگنز، اعلام کردند فلزات سنگین، بسته به ثابت هیدرولیز اول (pk1)، درجات مختلفی از جذب را نشان می‌دهند. Palumbo et al. (2001) مقادیر بیشتر فلزات سنگین روی و مس و سرب را در تجمعات آهن و منگنز نسبت به متن خاک گزارش کردند. Cornu et al. (2005) نیز نتایج مشابهی درباره سرب، روی، نیکل، و کبالت به‌دست آوردند. Teemofeeva and Golov (2007) با مطالعه دو نیم‌رخ خاک آلوده به فلزات سنگین غلظت بیشتر مولیبدن، سرب، روی، کبالت، و مس را در گرهک‌های آهن و منگنز گزارش دادند و اعلام کردند انباشت این عناصر در تجمعات آهن و منگنز از تحرک و آثار زیان‌بار آن‌ها می‌کاهد. Teemofeeva and Golov (2010) اعلام کردند تجمعات آهن و منگنز می‌تواند برای کنترل غلظت فلزات سنگین استفاده شود.

در مجموع می‌توان گفت مطالعات در زمینه آثار تجمعات آهن و منگنز در خاک کافی نیست و نیاز به مطالعه بیشتر احساس می‌شود. هدف این پژوهش بررسی شرایط پیدایشی تجمعات آهن و منگنز و توانایی این تجمعات در انباشت و جذب فلزات سنگین سرب و مس و کبالت است.

جدول ۱. خصوصیات نیمرخ‌های مطالعه‌شده

افق	عمق cm	Sand	silt %	clay	CEC Cmolc/kg	OC %	pH	EC (dsm ⁻¹)	
A1	۲۰-۰	۱۶	۴۰	۴۴	۲۴	۲,۲۲	۷,۰۵	۰,۳۳۵	
A2	۴۰-۲۰	۱۰	۴۰	۵۰	۲۲,۵	۱,۷۸	۷,۳۵	۰,۳۷۸	
EB	۸۰-۴۰	۱۰	۲۷,۵	۶۲,۵	۲۴	۰,۶۲	۷,۵۷	۰,۴۵۴	
Btg	۱۳۰-۸۰	۷,۵	۲۲,۵	۷۰	۳۲	۰,۴۴	۷,۲۱	۰,۳۴۳	
نیمرخ ۲ Very fine, mixed, active, thermic, Oxiaquic Paleudalfs									
A1	۲۰-۰	۱۴	۴۸	۳۸	۲۱	۲,۶۷	۷,۱	۰,۵۷۶	
Bt	۷۰-۲۰	۱۰	۲۵	۶۵	۲۷	۰,۴۸	۷,۲۵	۰,۳۴۶	
Btg	۱۲۰-۷۰	۷,۵	۳۰	۶۲,۵	۳۳	۰,۴۴	۷,۷	۰,۳۰۵	
نیمرخ ۳ Very fine, mixed, active, mesic, Oxiaquic Paleudalfs									
A	۱۵-۰	۲۰	۴۲	۳۸	۲۵,۵	۳	۷,۱۱	۰,۵۳۴	
EB	۵۰-۱۵	۱۵	۲۵	۵۰	۲۰,۷	۰,۶۶	۷,۵۷	۰,۳۰۴	
Btg1	۸۰-۵۰	۷,۵	۲۷,۵	۶۵	۲۸	۰,۴۴	۷,۱۱	۰,۳۲۰	
Btg2	۱۲۰-۸۰	۱۰	۲۰	۷۰	۳۴	۰,۲۲	۷,۶۱	۰,۳۴۰	
نیمرخ ۴ Very fine, mixed, active, mesic, Oxiaquic Paleudalfs									
A1	۲۰-۲	۱۴	۴۲	۴۴	۲۰	۴,۴۵	۶,۹	۰,۵۹۶	
Bt	۶۰-۲۰	۱۰	۲۲,۵	۶۷,۵	۲۸	۰,۲۲	۷,۶	۰,۳۱۲	
Btg	۱۲-۶۰	۷,۵	۱۷,۵	۷۰	۳۲	۰,۱۷	۷,۸	۰,۳۱۷	
نیمرخ ۵ Very fine, mixed, active, mesic, Oxiaquic Paleudalfs									
A	۱۵-۰	۱۴	۴۰	۴۶	۲۰	۲,۲۲	۷,۲	۰,۴۴۷	
EB	۵۰-۱۵	۱۲,۵	۳۷,۵	۵۰	۱۸,۴	۰,۸۹	۷,۳	۰,۳۰۴	
Btg1	۹۰-۵۰	۷,۵	۲۲,۵	۷۰	۳۰	۰,۵۳	۷,۶	۰,۳۸۹	
Btg2	۱۳۰-۹۰	۷,۵	۱۷,۵	۷۵	۳۵,۳	۰,۴۴	۷,۷	۰,۶۳۵	

می‌دهد. رنگ تجمعات در افق‌های مطالعه‌شده سیاه است (جدول ۳). منگنز کل (Mn_t) خاک غلظت حداکثر ۰,۴۵ و حداقل ۰,۱۵ گرم بر کیلوگرم دارد. در حالی که غلظت آن در تجمعات بین ۳,۵ تا ۴,۵ گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند. ضریب غنی‌شدن منگنز کل در تجمعات بسیار بیشتر از آهن است و بین محدوده ۹,۹ تا ۲۳,۴ قرار دارد که به‌طور میانگین ۱۲,۴۱ است. غلظت آهن قابل استخراج با اگزالات آمونیوم (Fe_o) در تجمعات بین ۶ تا ۱۱ گرم بر کیلوگرم و در خاک در دامنه ۲,۴ تا ۵,۳ گرم بر کیلوگرم قرار دارد. ضریب غنی‌شدن برای این فرم آهن بین حداقل ۱,۳۹ و حداکثر ۳,۱۴ قرار دارد و میانگین آن

میزان کبالت کل (Co_t) قابل استخراج با اسید نیتریک در نیمرخ‌های خاک در گستره ۱۵ تا ۳۳,۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم قرار دارد. مقادیر سرب کل (Pb_t) قابل استخراج با اسید نیتریک حداقل ۱۱,۸ در افق EB نیمرخ ۳ و حداکثر ۳۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در افق A نیمرخ‌های ۲ و ۵ است. گستره تغییرات مس کل (Cu_t) قابل استخراج با اسید نیتریک نیز بین حداقل ۱۳,۷۲ در افق A نیمرخ ۳ و حداکثر ۳۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در افق Btg1 نیمرخ ۳ قرار دارد (جدول ۲).
تجمعات جداشده به شکل گرهک و سخت‌دانه در اندازه درشت تا خیلی درشت است و مرز واضحی را با متن خاک نشان

۲/۱۶ است. غلظت آهن قابل استخراج با دی‌تیونات- سیترات- بیکربنات (Fe_d) در خاک بین ۱۳ تا ۳۱/۵ گرم بر کیلوگرم است و در تجمعات غلظت آن در دامنه ۲۲ تا ۳۹ گرم بر کیلوگرم قرار دارد. ضریب غنی‌شدن این فرم آهن حداکثر ۲/۲۳ و حداقل ۱/۰۷ و به‌طور میانگین ۱/۳۳ است. نسبت Fe_o/Fe_d (آهن فعال) در تجمعات بیشتر از خاک است و بین ۰/۱۹ تا ۰/۳۸ قرار دارد. این نسبت در خاک در دامنه ۰/۰۸ تا ۰/۲۷ متغیر است (جدول ۴).

جدول ۲. توزیع فلزات سنگین در نیمرخ‌های خاک

افق	عمق (cm)	Co _t	Pb _t Mgkg ⁻¹	Cu _t
نیمرخ ۱				
A ₁	۲۰-۰	۲۵/۱۱	۲۴	۱۷/۷۳
A ₂	۴۰-۲۰	۲۰	۱۴/۶۸	۲۳/۵
EB	۸۰-۴۰	۱۷/۹۴	۱۶/۴	۲۵/۶۹
Btg	۱۳۰-۸۰	۱۸/۵	۲۰	۲۹/۱۵
نیمرخ ۲				
A	۲۰-۰	۲۸/۸۵	۳۰	۱۵
Bt	۷۰-۲۰	۲۴/۴۲	۱۹/۵	۲۴/۵
Btg	۱۲۰-۷۰	۲۶	۱۷/۸۶	۳۳
نیمرخ ۳				
A	۱۵-۰	۲۳/۲	۲۰/۶	۱۳/۷۲
EB	۵۰-۱۵	۲۲/۴	۱۱/۸	۲۳/۸۲
Btg1	۸۰-۵۰	۲۱/۴	۱۸	۳۵
Btg2	۱۲۰-۸۰	۱۹	۱۹	۳۰
نیمرخ ۴				
A	۲۰-۰	۲۵/۹	۲۹/۳	۱۴
Bt	۶۰-۲۰	۲۲	۱۸/۰۸	۲۵
Btg	۱۲۰-۶۰	۱۵	۱۶/۲	۲۷
نیمرخ ۵				
A	۱۵-۰	۳۳/۵	۳۰	۱۴/۵
EB	۵۰-۱۵	۲۹/۷	۲۱/۵	۲۰
Btg1	۹۰-۵۰	۲۳/۲	۱۹/۸۱	۲۹/۴
Btg2	۱۳۰-۹۰	۲۶/۷	۲۳/۰۲	۳۰/۳۷

جدول ۳. خصوصیات ظاهری تجمعات آهن و منگنز در افق‌های بررسی‌شده

نیمرخ	افق	نوع	فراوانی	اندازه	شکل	مرز	تضاد	رنگ
۱	Btg	گرهک و سخت‌دانه	متوسط	درشت تا خیلی درشت	کروی و نامنظم	واضح	متمایز	5YR2.5/1
۲	Btg	گرهک و سخت‌دانه	زیاد	درشت تا خیلی درشت	کروی و نامنظم	واضح	متمایز	5YR2.5/1
۳	Btg1	گرهک و سخت‌دانه	متوسط	درشت تا خیلی درشت	کروی و نامنظم	واضح	متمایز	2,5YR2.5/0
	Btg2	گرهک و سخت‌دانه	زیاد	درشت تا خیلی درشت	کروی و نامنظم	واضح	متمایز	2,5YR2.5/0
۴	Btg	گرهک و سخت‌دانه	متوسط	درشت تا خیلی درشت	کروی و نامنظم	واضح	متمایز	5YR2.5/1
۵	Btg2	گرهک و سخت‌دانه	زیاد	درشت تا خیلی درشت	کروی و نامنظم	واضح	متمایز	5YR2,5/1

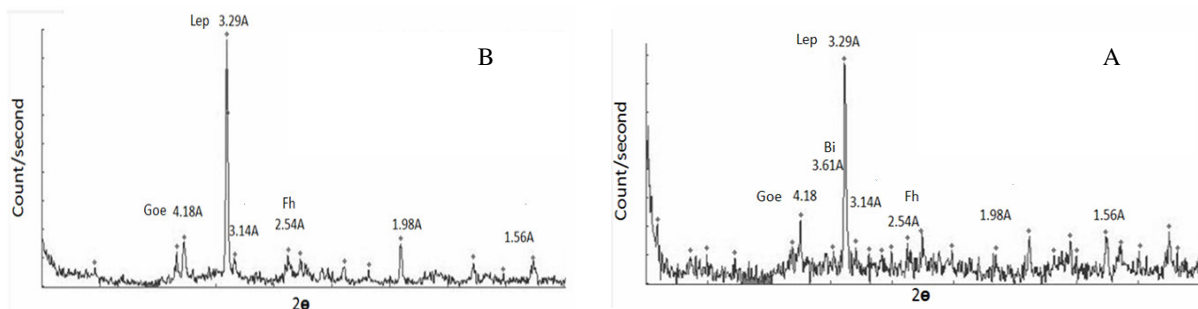
جدول ۴. مقایسهٔ مقادیر آهن و منگنز در تجمعات آهن و منگنز و خاک مجاور

Fe _o /Fe _d	Fe _d	Fe _o	Mn _t (gkg ⁻¹)	Fe _t	افق	نیمرخ
۰٫۲۷	۱۳	۳٫۵	۰٫۴	۳۹	خاک	
۰٫۳۸	۲۹	۱۱	۴٫۴	۵۴٫۳	تجمعات	۱
-	۲٫۲۳	۳٫۱۴	۱۱	۱٫۳۹	*k	
۰٫۲۲	۲۴	۵٫۳	۰٫۳	۴۱٫۴	خاک	
۰٫۳۴	۳۲٫۵	۱۱	۴٫۵	۵۰	تجمعات	۲
-	۱٫۳۵	۲٫۰۷	۱۵	۱٫۲	k	
۰٫۲۲	۱۹	۴٫۳	۰٫۴۵	۳۹٫۵	خاک	
۰٫۲۸	۲۲	۶	۴٫۴۶	۴۲	تجمعات	Btg1
-	۱٫۱۵	۱٫۳۹	۹٫۹	۱٫۰۶	k	
۰٫۰۸	۲۹	۲٫۴	۰٫۱۵	۴۱٫۲	خاک	۳
۰٫۱۹	۳۹	۷٫۴	۳٫۵	۴۹	تجمعات	Btg2
-	۱٫۳۵	۳٫۰۸	۲۳٫۴	۱٫۱۸	k	
۰٫۲	۳۱٫۵	۳٫۹	۰٫۴	۴۱	خاک	
۰٫۱۲	۳۴	۷	۴	۴۷	تجمعات	Btg
-	۱٫۰۷	۱٫۸	۱۰	۱٫۱۴	k	
۰٫۱۶	۲۵٫۳	۴٫۳	۰٫۳۵	۴۵	خاک	
۰٫۲۶	۳۳	۸٫۸	۴٫۵	۵۵	تجمعات	Btg2
-	۱٫۳	۲٫۰۴	۱۲٫۵۶	۱٫۲۲	K	
۰٫۱۹	۲۳٫۶۳	۳٫۹۵	۰٫۳۴	۴۱٫۱۸	خاک	
۰٫۲۶	۳۱٫۵۸	۸٫۵۴	۴٫۲۲	۴۹٫۵۵	تجمعات	میانگین
-	۱٫۳۳	۲٫۱۶	۱۲٫۴۱	۱٫۲	k	

* ضریب غنی شدن (بدون واحد)

جدول ۵. مقایسهٔ غلظت فلزات سنگین در متن خاک و تجمعات

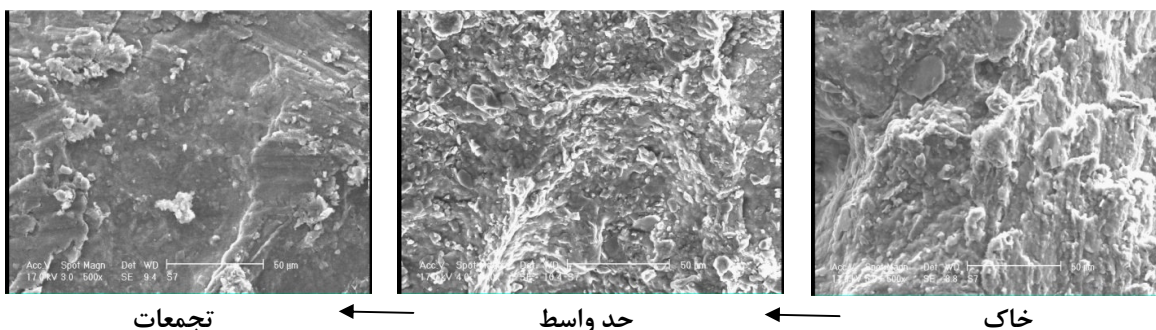
Cu _t	Co _t	Pb _t	افق	نیمرخ
mgkg ⁻¹				
۲۶	۱۱٫۸	۱۶٫۳	خاک	
۵۲	۵۲٫۳	۶۷	تجمعات	۱
۲	۴٫۴۳	۴٫۱۱	k	
۲۶	۶٫۱	۶٫۹۷	خاک	
۴۹	۵۰	۳۴	تجمعات	۲
۱٫۸۸	۸٫۲	۴٫۸۷	k	
۲۵	۸٫۵	۱۴٫۷۲	خاک	
۵۷	۷۱٫۳	۵۰٫۸	تجمعات	Btg1
۲٫۲۸	۸٫۴	۳٫۴۵	k	
۲۵٫۳	۴٫۵	۷٫۵	خاک	۳
۵۱	۶۰٫۳	۵۴٫۳	تجمعات	Btg2
۲	۱۳٫۴	۷٫۲۴	k	
۲۳	۹	۱۲	خاک	
۵۰	۵۴	۶۴	تجمعات	Btg
۲٫۱۸	۶	۵٫۳۳	k	
۲۱	۱۰	۱۸	خاک	
۵۴	۶۲	۶۸	تجمعات	Btg2
۲٫۵۷	۶٫۲	۳٫۷۸	K	
۲۴٫۳۹	۸٫۳۱	۱۲٫۵۸	خاک	
۵۲٫۱۶	۵۸٫۳۱	۵۶٫۳۵	تجمعات	میانگین
۲٫۱۳	۷	۴٫۴۷	k	



شکل ۱. کانی‌شناسی تجمعات آهن و منگنز A- افق Btg نیم‌رخ ۴ B- افق Btg نیم‌رخ ۳ (Goe=گوتایت، Lep=فری هیدرات، Fh=بیرنسایت، Bi=بیرنسایت)

کیلوگرم را در تجمعات نشان می‌دهد. ضریب غنی‌شدن سرب نیز از حداقل ۳/۴۵ تا حداکثر ۷/۲۴ متغیر است (جدول ۵). نتایج کانی‌شناسی نشان‌دهنده حضور کانی‌های آهن لپیدوکروسایت، گوتایت، و فری‌هیدریت بود. حضور کانی منگنز بیرنسایت در برخی نمونه‌ها محتمل است (شکل ۱). نتایج تجزیه عنصری به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM/EDS) از خاک به سمت تجمعات نشان‌دهنده کاهش در میزان آلومینیوم و سیلیسیوم و افزایش در فلزات سنگین است (شکل ۲ و جدول ۶).

غلظت کبالت در تجمعات در گستره ۵۰ تا ۷۱/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم قرار دارد و در خاک مجاور تجمعات حداقل ۴/۵ و حداکثر ۱۱/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. ضریب غنی‌شدن کبالت بین ۴/۴۳ تا ۱۳/۴ متغیر است. مس در تجمعات غلظتی بین ۴۹ تا ۵۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم دارد و در خاک غلظت بین ۲۱ تا ۲۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم را نشان می‌دهد. ضریب غنی‌شدن مس در دامنه ۱/۸۸ تا ۲/۵۷ متغیر است. سرب غلظت بین حداقل ۶/۹۷ و حداکثر ۱۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم را در خاک و حداکثر ۶۸ و حداقل ۳۴ میلی‌گرم بر



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از خاک به سمت تجمعات نمونه افق Btg نیم‌رخ ۳

جدول ۶. درصد وزنی و اتمی برخی عناصر حاصل از تجزیه عنصری مربوط به شکل ۳

عنصر	خاک		حد واسط		تجمعات	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
Al	۱۵	۱۸,۶۹	۱۵,۱۳	۲۰,۱۳	۱۰,۷۶	۱۸,۱۵
Si	۵۳,۵۲	۶۴	۴۵,۳۲	۵۷,۹۲	۲۵,۸۷	۴۱,۱۹
Fe	۹,۷	۵,۸۴	۱۴,۳۲	۹,۲	۱۴,۹۱	۱۲,۱۴
Mn	۰,۶۸	۰,۴۲	۰,۷۵	۰,۴۹	۱۱,۵۵	۹,۵۶
Co	۰,۵۲	۰,۳۱	۰,۷۲	۰,۴۴	۰,۷۴	۰,۵۷
Cu	۰,۵۲	۰,۲۷	۰,۵۵	۰,۳۱	۰,۸۲	۰,۵۹
Pb	۹,۸	۱,۶	۱۳,۶۱	۲,۳۶	۱۵	۲,۶

نسبت به متن بیشتر است. مقادیر Fe_h در تجمعات بیشتر از Fe_o است؛ اما ضریب غنی‌شدن Fe_o مقادیر بالاتری دارد. این وضعیت

نتایج نشان می‌دهد میزان آهن قابل استخراج با اگزالات آمونیوم (Fe_o) و سترات دی‌تیونات بیکربنات (Fe_h) در تجمعات

خاک است (جدول ۵). دلایل مختلفی را می‌توان برای غلظت بیشتر فلزات سنگین در تجمعات ذکر کرد. اکسیدهای آهن و منگنز سطح ویژه بالا و بار وابسته pH شایان توجهی دارند که در pHهای معمول خاک بار منفی دارند و توانایی خوبی برای جذب اختصاصی و غیر اختصاصی فلزات سنگین نشان می‌دهند. Alloway (1995) اعلام کرد اکسیدهای آهن و منگنز مهم‌ترین اجزای خاک‌اند که در جذب اختصاصی فلزات سنگین شرکت دارند. همان‌طور که گفته شد، آهن غیر بلورین (Fe_0) و نسبت Fe_0/Fe_d در تجمعات میزان بیشتری نسبت به خاک دارد (جدول ۴). میزان بیشتر ساختارهای آمورف در تجمعاتی که سطح ویژه بالایی دارند فرصت قرارگیری فلزات سنگین را در این ساختارها فراهم می‌کند. مجموع این عوامل وضعیت مطلوبی را برای جذب و انباشت عناصر سنگین به وجود می‌آورد (Huang *et al.*, 2009). Gasparatos *et al.* (2005) اعلام کردند تجمعات آهن و منگنز ساختار لایه‌ای دارند؛ که ناشی از تفاوت در پتانسیل اکسایش و کاهش آهن و منگنز به مثابه عناصر اصلی تشکیل‌دهنده تجمعاتند. حضور هم‌زمان کانی‌های گوتایت و لپیدوکروسایت در تجمعات نیز تأییدکننده شرایط اکسایش و کاهش در آنهاست (شکل ۱). این موضوع نشان‌دهنده آن است که تجمعات شکل‌گیری دوره‌ای دارند و سرعت رشد آنها پایین است. این فرایند شکل‌گیری به دام افتادن فلزات سنگین در میان لایه‌های آهن و منگنز و جداسازی فلزات سنگین از محیط را در پی دارد.

نتایج تجزیه عنصری (EDS) تجمعات نشان داد، به‌رغم کاهش آلومینیوم و سیلیسیوم از خاک به سمت تجمعات، این دو عنصر مقادیر بالایی در تجمعات دارند (جدول ۶). Latriille *et al.* (2001) نتایج مشابهی به دست آوردند. آنها اعلام کردند آهن و منگنز بعد از اکسیدشدن روی سطوح و شکاف‌های خاک تجمع می‌یابند که معمولاً با مهاجرت و تجمع آلومینوسیلیکات‌ها همراه می‌شود (Lammote *et al.*, 1997). روند کاهش آلومینیوم و سیلیسیوم از خاک به سمت تجمعات نشان‌دهنده محیط بسته تجمعات بعد از تشکیل است که باعث نفوذ کمتر آلومینوسیلیکات‌ها به درون این میکروزون‌ها می‌شود. Tan *et al.* (2006) اظهار داشتند طی تشکیل تجمعات آهن و منگنز رس‌های سیلیکاتی درون تجمعات کاهش می‌یابند. Teemofeeva and Golov (2010) ورود فیزیکی فیلوسیلیکات‌ها را، که در سطوح و ساختار خود حاوی فلزات سنگین‌اند، یکی از راه‌های ورود فلزات سنگین به تجمعات آهن و منگنز گزارش کردند.

باعث می‌شود نسبت Fe_0/Fe_d در تجمعات بیشتر از متن خاک باشد (جدول ۴). Huang *et al.* (2008) اعلام کردند بالاتر بودن این نسبت در تجمعات می‌تواند به دلیل حضور مواد آلی بیشتر و رطوبت بالاتر و زمان کمتر برای تبلور باشد که در نتیجه فرم‌های غیر بلورین در تجمعات مقادیر بیشتری را نشان می‌دهند. آنالیزهای شیمیایی (جدول ۵) و تجزیه عنصری (جدول ۶) نشان داد سرب و کبالت و مس در تجمعات حضوری قابل ملاحظه دارند. این فلزات می‌توانند وارد ساختارهای غیر بلورین شوند و به دلیل تفاوت در شعاع یونی با آهن و منگنز ساختاری به ناپایداری و عدم رشد کریستالی و عدم تبلور ساختارهای غیر بلورین بینجامند (Villalobos *et al.*, 2005; Vodyanitskii, 2010). میزان آهن کل در تجمعات بیشتر از منگنز کل است؛ ولی ضریب غنی‌شدن منگنز مقادیر بالاتری را نشان می‌دهد (جدول ۴). Huang *et al.* (2009) اعلام کردند این موضوع می‌تواند به دلیل تحرک بیشتر منگنز در خاک و مقادیر و حضور بیشتر آهن در کانی‌ها و ساختارهای متن خاک باشد.

لپیدوکروسایت حضوری گسترده در تجمعات اکسایشی و کاهشی- همچون سخت‌دانه‌ها و ماتل‌ها و گرهگ‌ها- دارد (Schwertmann and Taylor, 1989). Alloway (1995) لپیدوکروسایت را شاخصی برای تناوب در شرایط اکسایش و کاهش گزارش کرد. Vempati and Loppert (1988) اعلام کردند لپیدوکروسایت کانی غالب در محیط‌های هیدرومورفیک است.

گوتایت غالب‌ترین شکل اکسیدی آهن در خاک است (Cornell and Schwertman, 2003). Palumbo *et al.* (2001) و Liu *et al.* (2002) مقادیر نه‌چندان زیادی از گوتایت را در تجمعات گزارش کردند. حضور گوتایت به‌منزله کانی غالب در شکل اکسیدی و حضور لپیدوکروسایت به‌منزله شاخصی برای تناوب اکسایش و کاهش نشان‌دهنده ترکیبی از شرایط اکسایش و کاهش در این میکروزون‌هاست.

برخی محققان حضور فری‌هیدریت را در تجمعات گزارش کرده‌اند (Cornu *et al.*, 2005). Schwertmann and Taylor (1989) فری‌هیدریت را کانی با تبلور پایین و حضور آن را باعث افزایش میزان آهن قابل استخراج با اگزالات آمونیوم دانستند. همچنین حضور آن را دلیلی برای میزان سیلیسیم و ماده آلی نسبتاً زیاد، که مانع تبلور فری‌هیدریت به کانی‌های با تبلور بیشتر می‌شود، اعلام کردند.

ضریب غنی‌شدن فلزات سنگین کبالت و مس و سرب نشان‌دهنده حضور بیشتر این فلزات در تجمعات نسبت به متن

بیشتر و زمان کمتر تبلور، است. همچنین حضور ساختارهای غیر بلورین را می‌توان به غلظت بالای فلزات سنگین در تجمعات نسبت داد که خود نمایانگر توانایی تجمعات در جذب فلزات سنگین است. حضور هم‌زمان کانی‌های لپیدوکروسایت و گوتایت نشان‌دهنده ترکیب شرایط اکسایش و کاهش در تجمعات آهن و منگنز و فری‌هیدریت نمایانگر شرایطی است که مانع تبلور کانی‌ها می‌شود. با توجه به نتایج، عوامل مؤثر در انباشت فلزات سنگین در تجمعات را می‌توان حضور اکسیدهای آهن و منگنز با قدرت جذب بالا، وجود بیشتر ساختارهای غیر بلورین، شرایط تشکیل دوره‌ای که باعث به‌دام‌انداختن عناصر می‌شود، و ورود فیزیکی سیلیکات‌ها به درون تجمعات دانست. همچنین خواص شیمیایی فلزات سنگین، همچون داشتن ظرفیت‌های مختلف در مورد کبالت که به‌سرعت به‌وسیله منگنز اکسید می‌شود، و ثابت هیدرولیز اول (pK1) کوچک در مورد سرب و مس می‌تواند از دلایل محتمل برای انباشت آن‌ها در تجمعات باشد. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده با مطالعه بیشتر و دقیق‌تر این تجمعات شاید بتوان در آینده از آن‌ها به‌منظور تثبیت و کاهش تحرک فلزات سنگین در خاک و از شرایط پیدایشی و ساختمان درونی این تجمعات برای طراحی عوامل و سیستم‌های مصنوعی تثبیت عناصر سنگین بهره برد.

REFERENCES

- Alloway B. J. (1995). Heavy metal in soils (2th ed.), Glasgow. UK.
- Banza, C. L. N., Nawrot, T., Haufroid, V., Decrée, S., De Putter, T., Smolders, E., Kabyla, B. I., Luboya, O. N., Ilunga, A. N., Mutombo, A. M., and Nemery, B. (2009). High human exposure to cobalt and other metals in Katanga, a mining area of the Democratic Republic of Congo, *Environmental Research*, 109, 745-752.
- Chen, Z., Kim, K. W., Zhu, y. G., Ron McLaren, Liu, F, He, J. (2006). Adsorption of As and oxidation As by pedogenic Fe-Mn nodules, *Geoderma*, 136, 566-572.
- Cornell, R. M and Schwertman U. (2003). The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrence and uses (2th ed), VCH, Weinheim, Germany.
- Cornu, S., Deschatrettes, V., Salvador-Blanes, S., Clozel, M., Hardy, B., Branchut, S., and Le Forestier, L. (2005). Trace element accumulation in Mn-Fe oxide nodules of a planosolic horizon, *Geoderma*, 125, 11-24.
- Gasparatos, D., Tarenidis, D., Haidouti, C., and Oikonomou, G. (2005). Microscopic structural Fe-Mn nodule environmental implication, *Environmental, chemistry*, 2, 175-178.
- Huang, L., Liu, F., Tan, W., Hu, H., and Wang, M. (2009). Geochemical characteristics of selected element in iron-manganese cutan and matrices of alfisol in central china, *Journal of Geochemical Exploration*, 103, 30-36.
- Huang, L., Hong, J., Tan, W., Hu, H., Liu, F., and Wang, M. (2008). Characteristics of

منگنز در تجمعات ضریب غنی‌شدن بالایی را نشان داد (جدول ۴). مهم‌ترین دلیل غلظت بالای کبالت در تجمعات را می‌توان حضور آن در ساختار کانی‌های حاوی منگنز دانست. Miyata *et al.* (2004) اعلام کردند Co^{2+} با اکسیدهای منگنز به Co^{3+} اکسید می‌شود و به‌دلیل نزدیکی شعاع و انرژی تثبیت Co^{3+} با منگنز جایگزین منگنز در ساختار اکسیدهای منگنز می‌شود و تثبیت می‌گردد. این فرایند نسبتاً سریع و برگشت‌ناپذیر است؛ به‌نحوی که غلظت بالای عناصر دیگر نیز قادر به خارج‌کردن کبالت از ساختار اکسیدهای منگنز نخواهد بود. مقادیر بیشتر سرب و مس را نیز می‌توان به کم‌تر بودن ثابت هیدرولیز اول (pK1) آن‌ها نسبت داد که باعث می‌شود طی فرایند جذب اختصاصی با شدت بیشتری جذب شوند. Tan *et al.* (2005) جذب اختصاصی فلزات سنگین به‌وسیله گرهک‌های آهن و منگنز را بررسی کردند و دریافتند سرب و مس بیشترین جذب را نشان می‌دهد. آن‌ها این موضوع را به‌دلیل ثابت هیدرولیز اول کمتر (pK1) این فلزات، که باعث افزایش خاصیت کووالانسی پیوند می‌شود، دانستند.

نتیجه‌گیری

مقادیر بیشتر آهن غیر بلورین در تجمعات نسبت به خاک نشان‌دهنده شرایط خاص درون تجمعات، از جمله مواد آلی

micromorphology and element distribution of iron-manganese cutan in typical soils of central china, *Geoderma*, 146, 40-47.

Lammote, M., Broun, A., Ohnenatetter, D., Ildofonse, D., and Pedro, G. A. (1997). hard sandy-loam soil from semi arid northern Cameroon. II Geochemistry and mineralogy of bonding agent, *European Journal of soil Science*, 48, 227-237.

Latrille, C., Elsass, F., Van Oort, F., Denix, L. (2001). Physical speciation of trace metals in Fe-Mn concretions from a rendzic lithosol developed on Sinemurian limestones (France), *Geoderma*, 100, 127-146.

Liu, F., Colombo, C., Adamo, P., He, J. Z., and Violante, A. (2002). Trace elements in manganese iron nodules from a chinese alfisol, *Soil Science society of American Journal*, 66, 661-670.

Lovley, D. R., Holmes, D. E., and Nevin, K. P. (2004). Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) reduction, *Adv. Microb. Physiol.*, 49, 219-286.

McKeague, J. A. and Day, J. H. (1966). Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils, *Canadian Society of Soil Science*, 46, 13-22.

Mehra, O. P and Jakson, M. L. (1960). Iron oxides removal from soil and Clay by a dithionate-citrate-system buffered with bicarbonate, *Clays and Clay Minerals*, 7, 13-22.

Miyata, N., Tani, Y., Sakata, M., and Iwahori, K. (2004). Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal, *Journal of Biology and Biochemistry*, 104: 1-4.

- Palumbo, B., Ballanca, A., Neri, R., and Roe, M. J. (2001). Trace metal partitioning in Fe-Mn nodules from Silican soil, Italy, *Chemical Geology*, 173, 257-269.
- Richards, B. K., Steenhuisa, T. S., Peverlyb, J. H., and McBride, M. B. (1998). Metal mobility at an old, heavily loaded sludge application site, *Environmental Pollut*, 99, 365-377.
- Schliching, E. and Schwermann, U. (1973). Pseudogley and Gley: Genesis and use of hydrothermic soils, VCH, Weinheim, Germany.
- Schwertmann, U. and Taylor, R. M. (1989). Iron oxides, In Dixon, B. J. and Weed, S. B (Ed.), Mineral in soil environments, Part 8 (2thed), No 1, 380-427, SSSA, Madison, WI.
- Sullivan, L. A. and Koppi, A. J. (1992). Manganese oxide accumulations associated with some soil structural pores, I. Morphology, composition and genesis, *Australian Journal of Soil Research*, 30, 409-427.
- Tan, W., Liu, F., Feng, X., Huang, Q., and Li, X. (2005). Adsorption and redox reactions of heavy metals on Fe-Mn nodules from Chinese soils, *Journal of Colloid and Interface*, 284, 600-605.
- Tan, W., Liu, F., Li, Y., Hu, H., and Huang, Q. (2006). Elemental Composition and Geochemical Characteristics of Iron-Manganese Nodules in Main Soils of China. *Pedosphere*, 16, 72-81.
- Teemofeeva, Ya. O. and Golov, V. I. (2010). Accumulation of Microelements in Iron Nodules in Concretions in Soils: A Review, *Eurasian soil science*, 43, 401-407.
- Teemofeeva, Ya. O. and Golov, V. L. (2007). Sorption of Heavy metal by iron-manganese nodules in soils of Primorskii Region, *Eurasian soil science*, 12: 1308-1315.
- Vempati, R. K. and Loppert, R. H. (1988). chemistry and mineralogy of Fe- containing oxides and layer silicate in relation to plant available Fe, *Journal of plant nutrition*, 11, 1557-1574.
- Villalobos, M., Bargar, J., and Sposito, G. (2005). Mechanisms of Pb (II) sorption on a biogenic manganese oxide, *Environ.Sci.Technol*, 39, 569-576.
- Vodyanitskii (2010). The Role of Iron in the Fixation of Heavy Metals and Metalloids in soils: A Review of Publication, *Eurasian soil science*, 43 (5): 519-532.
- Wiederhold, j., Teutsch, N., Kraemer, S., and Halliday, A. (2007). Iron isotope fractionation during pedogenesis in reoxomorphic, *Soil Science society of American Journal*, 71, 1840-1850.
- Zhang, M. and Karathanasis, A. D. (1997). Characterization of iron-manganese concretions in Kentucky Alfisols with perched watertables, *Clays and Clay Minerals*, 45, 428-439.