

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده کشاورزی

برهمکنش نیکل و کانی‌های پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت در حضور برخی
لیگاندهای آلی

رساله دکترای خاک‌شناسی

احمدرضا شیخ حسینی

اساتید راهنما

دکتر حسین شریعتمداری

دکتر مهران شیروانی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده کشاورزی

رساله دکترای رشته خاک شناسی آقای احمد رضا شیخ حسینی

تحت عنوان

برهمکنش نیکل و کانی های پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت در حضور برخی
لیگاندهای آلی

در تاریخ ۱۳۹۲/۹/۱۱ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- | | |
|----------------------|-------------------------------|
| دکتر حسین شریعتمداری | ۱_ استاد راهنمای رساله |
| دکتر مهران شیروانی | ۲_ استاد راهنمای رساله |
| دکتر بیژن نجفی | ۳_ استاد مشاور رساله |
| دکتر محمود کلباسی | ۴_ استاد داور رساله |
| دکتر یوسف غایب | ۵_ استاد داور رساله |
| دکتر مجید افیونی | ۶_ استاد داور رساله |
| دکتر محمد مهدی مجیدی | سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده |

شکر و قدردانی

خداوند متعال را سپاس می گویم که به من توفیق عنایت کرد تا مرحله دیگری از زندگی ام را هر چند سخت و دشوار با موفقیت طی کنم. در ابتدا بر خود واجب می دانم از همسر عزیزم به پاس صبر و شکیبایی ایشان در تمام این سال ها تشکر نمایم. از مرحوم پدرم و همچنین مادر عزیزم که در تمام مراحل زندگی مشوق بنده بودند از صمیم قلب تشکر و قدردانی نمایم. از اساتید راهنمای بسیار عزیزم جناب آقایان دکتر حسین شریعتمداری و دکتر مهران شیروانی که در زمان انجام تمام مراحل این رساله همواره از پشتیبانی و راهنمایی های ارزنده ایشان بهره مند بودم، تشکر و قدردانی می نمایم.

از استاد محترم جناب آقای دکتر بیژن نجفی که مشاورت این رساله را عهده دار بودند و نیز آقایان دکتر محمود کلباسی، دکتر یوسف غایب و دکتر مجید افیونی که زحمت بازخوانی و داوری این رساله را بر عهده داشتند صمیمانه تشکر می نمایم. از سایر اساتید گروه خاکشناسی که در دوره های تحصیل دانشگاهی افتخار آموختن در محضر آنها را داشتم قدردانی می نمایم.

از آقایان مهندس صدر ارحامی، عرب زادگان، ملی، شاه سنائی به دلیل کمک های بی دریغشان در امور آزمایشگاهی کمال تشکر را دارم. همچنین از آقایان رحمتی و صفار به خاطر خدمات ارزنده سپاسگزاری می کنم.

یاد و خاطره دوستان خوبم آقایان مجتبی نوروزی و وهاب ناظری و نیز سایر هم کلاسی های عزیزم و سایر دوستانی که از معرفی آنها قاصرم، همیشه در یاد و خاطره ام خواهد ماند. برای همه آنها از خداوند منان آرزوی موفقیت دارم.

احمد رضا شیخ حسینی

آذر ۱۳۹۲

به پاس قدردانی از قلبی آکنده از عشق و معرفت که محیطی سرشار از سلامت و امنیت و آرامش و آسایش برای من فراهم آورده است. مهدی که با واژه می نجیب و مغرور تلاش؛ آشنایی دارد و تلاش راستین را می شناسد و مراد راه رسیدن به اهداف عالی یاری می رساند؛ همو که حس تعهد و مسؤلیت را در زندگی مان تلالوینی خدایی داده است؛ این پایان نامه تقدیم بهسر مهربانم می گردد.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این
رساله متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	نه
فهرست اشکال	دوازده
فهرست جداول	چهارده
چکیده	۱
فصل اول: مقدمه و بررسی منابع	۲
مقدمه	۲
۱-۱- معرفی نیکل	۳
۱-۱-۱- نیکل در زمین	۳
۱-۱-۲- نیکل در محیط زیست	۳
۱-۱-۳- نیکل در خاک و محیط های آبی	۴
۱-۱-۴- اثر نیکل بر گیاهان و میکروارگانیسم های خاک	۵
۱-۱-۵- اثر نیکل بر سلامتی انسان	۶
۱-۱-۶- منابع آلودگی نیکل	۶
۱-۲-۱- مروری بر کانی های مورد مطالعه	۶
۱-۲-۱- کلسیت	۷
۱-۲-۲- پالیگورسکیت و سپیولیت	۹
۱-۳-۱- فرایند جذب-واجذب فلزات	۱۵
۱-۳-۱- واژه شناسی جذب	۱۶
۱-۳-۲- همدمهای جذب-واجذب	۱۸
۱-۳-۳- سینتیک واکنش و تعادل ترمودینامیکی	۲۲
۱-۳-۴- مدل های همدمای محدب	۲۵
۱-۳-۵- سینتیک واکنش های جذب فلزات	۲۷
۱-۳-۶- آشنایی با فاز های درگیر در واکنش جذب فلزات	۳۳
فصل دوم: همدمها و سینتیک جذب نیکل توسط پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت	۳۶

۳۶	۱-۲- مقدمه
۳۸	۲-۲- مواد و روشها
۳۸	۱-۲-۲- آماده سازی کانی ها
۳۸	۲-۲-۲- مطالعه روند جذب تعادلی نیکل
۳۹	۳-۲-۲- مطالعه سینتیک جذب نیکل توسط پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت
۴۰	۳-۲- نتایج و بحث
۴۰	۱-۳-۲- برخی خصوصیات کانی های مورد مطالعه
۴۲	۲-۳-۲- جذب تعادلی نیکل توسط پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت
۵۲	۳-۳-۲- سینتیک جذب نیکل توسط پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت
۵۴	۴-۲- نتیجه گیری
۵۶	فصل سوم: اثر دما بر جذب نیکل توسط پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت
۵۶	۱-۳- مقدمه
۵۸	۲-۳- مواد و روش ها
۵۸	۱-۲-۳- آماده سازی کانی ها
۵۸	۲-۲-۳- همدماهای جذب نیکل
۵۸	۳-۲-۳- مطالعه سینتیک جذب نیکل توسط پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت
۵۸	۳-۳- نتایج و بحث
۵۹	۱-۳-۳- مطالعه سینتیک جذب نیکل توسط پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت تحت تأثیر دماهای متفاوت
۶۰	۲-۳-۳- انرژی فعالسازی واکنش جذب نیکل توسط پالیگورسکیت و سپیولیت
۶۲	۳-۳-۳- مطالعه همدماهای جذب نیکل
۶۶	۴-۳-۳- مطالعه ترمودینامیک جذب نیکل توسط پالیگورسکیت و سپیولیت
۶۸	۴-۳- نتیجه گیری
۶۹	فصل چهارم: اثر لیگاندهای آلی بر جذب نیکل توسط پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت
۶۹	۱-۴- مقدمه
۷۰	۲-۴- مواد و روشها
۷۰	۱-۲-۴- آماده سازی کانی ها

۷۰	۲-۲-۴- آزمایش جذب تعادلی نیکل توسط پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت
۷۱	۳-۲-۴- آزمایش سینتیک جذب نیکل توسط پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت
۷۱	۳-۴- نتایج و بحث
۷۱	۱-۳-۴- بررسی همدمای جذب نیکل توسط پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت
۷۳	۲-۳-۴- اثر لیگاندهای آلی بر جذب تعادلی نیکل توسط پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت
۸۶	۳-۳-۴- سینتیک جذب نیکل توسط پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت در حضور لیگاندهای آلی
۹۲	۴-۴- نتیجه گیری
۹۵	فصل پنجم: جذب رقابتی نیکل توسط پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت در حضور کادمیم، مس و روی
۹۵	۱-۵- مقدمه
۹۷	۲-۵- مواد و روشها
۹۷	۱-۲-۵- آماده سازی کانیها
۹۷	۲-۲-۵- مطالعه روند جذب نیکل توسط پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت در حضور کادمیم، مس و روی
۹۷	۳-۵- نتایج و بحث
۹۷	۱-۳-۵- جذب رقابتی فلزات توسط پالیگورسکیت
۱۰۱	۲-۳-۵- جذب رقابتی نیکل، کادمیم، روی و مس بر کانی سپیولیت
۱۰۵	۴-۵- نتیجه گیری
۱۰۶	فصل ششم: نتیجه گیری و پیشنهادات
۱۰۶	۱-۶- نتیجه گیری
۱۰۷	۲-۶- پیشنهادات
۱۰۸	منابع

فهرست اشکال

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۸.....	شکل ۱-۱. تصویر SEM از کلسیت با میانگین اندازه ذرات ۵ میکرومتر
۸.....	شکل ۱-۲. تصویر یک واحد سلولی کلسیت
۹.....	شکل ۱-۳. تصویر شماتیک ورقه اکتاهدرال
۱۰.....	شکل ۱-۴. تصویر شماتیک ورقه تراهدرال
۱۰.....	شکل ۱-۵. دسته بندی کانیهای رسی سیلیکاتی و جایگاه پالیگورسکیت و سپیولیت
۱۲.....	شکل ۱-۶. تصویر شماتیک از ساختمان پالیگورسکیت و سپیولیت
۱۲.....	شکل ۱-۷. تصویر میکروسکپ الکترونی از پالیگورسکیت
۱۲.....	شکل ۱-۸. تصویر میکروسکپ الکترونی از سپیولیت
۱۸.....	شکل ۱-۹. ساختار هیدروکسیدهای مضاعف نیکل و آلومینیم
	شکل ۱-۱۰. مقدار جذب و واجذب ماده جذب شونده از تفاضل غلظت های اولیه در فاز محلول (C_{b0} یا C_{a0}) از غلظت نهایی (C) در فاز محلول به شرط ناچیز بودن یا مشخص بودن مقدار اولیه آن در فاز جامد (Q_{b0} یا Q_{a0}) قابل محاسبه است.
۱۹.....	شکل ۱-۱۱. چهار تیپ اصلی همدماهای جذب بر اساس طبقه بندی گایل
۲۴.....	شکل ۱-۱۲. وضعیت انرژی سیستم جامد/محلول در خلال واکنش جذب یا واجذب
۲۵.....	شکل ۱-۱۳. پسماند کاذب همدمای واجذب در مقایسه با همدمای جذب
۴۱.....	شکل ۲-۱. دیفرکتوگرام اشعه ایکس برای کانی های پالیگورسکیت (ب) و سپیولیت (الف)
۴۲.....	شکل ۲-۲. جذب نیکل توسط کانیهای پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت
۴۵.....	شکل ۲-۳. اثر pH بر جذب فلزات دوظرفیتی توسط کلسیت
۴۹.....	شکل ۲-۴. توزیع گونه های محلول نیکل در محیط آهکی (در حضور کلسیت) به عنوان تابعی از pH
۵۰.....	شکل ۲-۵. توزیع گونه های نیکل محلول در حضور کانی کلسیت
۵۲.....	شکل ۲-۶. مقایسه سینتیک جذب نیکل توسط کانی های پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت
۵۹.....	شکل ۳-۱. جذب نیکل توسط پالیگورسکیت و سپیولیت در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد با گذر زمان
۶۱.....	شکل ۳-۲. ترسیم معادله آرنیوس: رابطه بین ثابت سرعت شبه رده اول (k_1) و دمای مطلق (T)
۶۳.....	شکل ۳-۳. همدما های جذب نیکل توسط پالیگورسکیت و سپیولیت در دماهای متفاوت
۶۶.....	شکل ۳-۴. رابطه بین ثابت لانگمویر (K_L) و دمای مطلق (T)
۷۲.....	شکل ۴-۱. روند جذب تعادلی نیکل توسط پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت در حضور و عدم حضور لیگاندهای آلی
۷۵.....	شکل ۴-۲. نمایش شماتیک ساختمان سترات، آرژنین، DFOB و DTPA

شکل ۴-۳. سینتیک جذب نیکل توسط پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت در حضور سیترات، آرژنین، DFOB و DTPA ۸۵

شکل ۵-۱. جذب نیکل توسط کانی پالیگورسکیت در حضور و عدم حضور سایر فلزات ۹۸

شکل ۵-۲. جذب همزمان نیکل، کادمیم، مس و روی توسط پالیگورسکیت ۹۹

شکل ۵-۳. رابطه بین مقادیر حداکثر ظرفیت جذب (q_m) و اولین ثابت هیدرولیز فلزات نیکل، کادمیم، روی و مس ۱۰۰

شکل ۵-۴. روند جذب رقابتی نیکل، کادمیم، روی و مس روی کانی سپیولیت ۱۰۱

شکل ۵-۵. مقایسه میانگین بین مقادیر نیکل، کادمیم، روی و مس جذب شده بر کانی سپیولیت در مجاورت هر یک از غلظتهای اولیه ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلیگرم در لیتر ۱۰۳

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱. برخی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی پالیگورسکیت و سپولیت	۱۳
جدول ۱-۲. مدل های برازش داده شده برای توصیف سینتیک جذب نیکل توسط کانی های پالیگورسکیت، سپولیت و کلسیت	۴۰
جدول ۲-۲. برخی ویژگی های کانی های مورد مطالعه	۴۱
جدول ۲-۳. ترکیب عنصری کانیهای رسی پالیگورسکیت و سپولیت با استفاده از آنالیز XRF پس از اعمال تیمارهای حذف کربناتها، مواد آلی و اکسیدهای آهن و منگنز	۴۲
جدول ۲-۴. مدل های همدمای جذب نیکل توسط کانی های پالیگورسکیت، سپولیت و کلسیت	۴۳
جدول ۲-۵. اندازه شعاع یونی Br, Sr, Cd, Mn, Zn, Co و Ni و اختلاف اندازه آنها با شعاع کلسیم	۴۶
جدول ۲-۶. توزیع گونه های محلول نیکل در محلولهای اولیه (عدم حضور کانیها)	۴۷
جدول ۲-۷. پارامترهای سینتیک جذب نیکل توسط پالیگورسکیت، سپولیت و کلسیت	۵۳
جدول ۳-۱. پارامترهای مدل سینتیکی شبه رده اول برای جذب نیکل توسط پالیگورسکیت و سپولیت در دماهای متفاوت	۶۰
جدول ۳-۲. انرژی فعال سازی (E_a) و برخورد موثر در واکنش جذب نیکل توسط پالیگورسکیت و سپولیت	۶۱
جدول ۳-۳. پارامترهای همدمای جذب نیکل توسط پالیگورسکیت و سپولیت در دماهای متفاوت	۶۳
جدول ۳-۴. مقادیر R_L برای جذب نیکل توسط پالیگورسکیت و سپولیت در دماهای متفاوت	۶۵
جدول ۳-۵. پارامترهای ترمودینامیکی جذب نیکل توسط پالیگورسکیت و سپولیت	۶۶
جدول ۴-۱. مدل های همدمای جذب نیکل توسط پالیگورسکیت، سپولیت و کلسیت در حضور لیگاندهای آلی	۷۴
جدول ۴-۲. پارامترهای سینتیک جذب نیکل توسط پالیگورسکیت، سپولیت و کلسیت در حضور لیگاندهای آلی	۸۸
جدول ۵-۱. پارامترهای جذب تعادلی نیکل، کادمیم، مس و روی توسط پالیگورسکیت	۹۹

چکیده

استفاده از نیکل به دلیل کاربردهای متعدد آن در صنعت امری ضروری است. نیکل به عنوان یک عنصر ضروری کم مصرف برای گیاهان نیز اهمیت دارد ولی به راحتی می‌تواند موجب آلودگی سیستم‌های خاک و آب گردد. به کارگیری فرایندهای ژئوشیمیایی با استفاده از کانی‌های طبیعی برای حذف نیکل به دلیل ارزان بودن و اجرای آسان بسیار مورد توجه هستند. پالیکورسکیت، سپیولیت و کلسیت کانی‌هایی هستند که به میزان فراوان در خاک‌ها و رسوبات مناطق خشک و نیمه خشک ایران یافت می‌شوند و در منابع به عنوان مواد جاذب فلزات سنگین معرفی شده‌اند. در این پژوهش از کانی‌های پالیکورسکیت فلوریدا، سپیولیت یزد و کلسیت شرکت مرک استفاده شده است. آزمایشات جذب برای مطالعه جذب تعادلی و سینتیک جذب نیکل توسط سه کانی و همچنین تأثیر درجه حرارت، لیگاندهای آلی (سیترات، آرژنین، DFOB و DTPA) و فلزات رقیب بر جذب نیکل انجام شدند. خصوصیات جذبی نیکل توسط سه کانی کاملاً متفاوت است. کانی‌های فیبری در مقایسه با کلسیت مقادیر بیشتری از نیکل را با سرعت بیشتری جذب کردند. اگرچه پالیکورسکیت و سپیولیت شباهت ساختاری بسیاری به یکدیگر دارند توانایی سپیولیت از نظر ظرفیت جذب و سرعت جذب نیکل به میزان قابل توجهی از پالیکورسکیت بیشتر بود. جذب نیکل توسط پالیکورسکیت و سپیولیت کاملاً به دما وابسته است. در مجموع افزایش دما نه تنها موجب افزایش مقدار نیکل جذب شده و قدرت جذب آن گردید بلکه سرعت جذب را نیز افزایش داد. مقادیر مثبت ΔH° نشان داد که به لحاظ ترمودینامیکی جذب نیکل توسط پالیکورسکیت و سپیولیت گرماگیر است. همچنین مقادیر کمتر ΔG° برای سپیولیت نشان از این داشت که در مقایسه با پالیکورسکیت، جذب نیکل توسط سپیولیت خود بخودی تر است. حضور لیگاندهای آلی (سیترات، آرژنین، DFOB و DTPA) بر مقدار و سرعت جذب نیکل توسط پالیکورسکیت، سپیولیت و کلسیت اثر می‌گذارند. اثر سیترات بر پتانسیل و سرعت جذب نیکل توسط پالیکورسکیت و سپیولیت یک اثر کاهنده بود. سیترات اثر محسوسی بر پتانسیل جذب نیکل توسط کلسیت نداشت اما سرعت جذب را قدری افزایش داد. برخلاف سیترات، آرژنین موجب افزایش جذب نیکل توسط هر سه کانی شد. DFOB موجب کاهش پتانسیل و سرعت جذب نیکل توسط پالیکورسکیت و سپیولیت شد اما جذب نیکل توسط کلسیت را به میزان قابل توجهی افزایش داد. اثر DTPA بر پتانسیل و سرعت جذب نیکل توسط سه کانی مذکور شبیه سیترات ولی شدیدتر از آن بود. در حضور سیترات و DTPA به ترتیب بعد از گذشت ۶ و ۱۲ ساعت واجذب نیکل اتفاق افتاد که حاکی از نگهداری ضعیف فلز توسط کانی مذکور بود. نتایج این مطالعه به خوبی نشان داد که جذب فلزات سنگین توسط کانی‌های پالیکورسکیت و سپیولیت یک پدیده رقابتی است. جذب نیکل، کادمیم، روی و مس توسط پالیکورسکیت و سپیولیت از دو الگوی کاملاً متفاوت پیروی می‌کند. در مورد پالیکورسکیت تمام فلزات یاد شده یک روند افزایشی را با افزایش غلظت آنها در فاز محلول نشان دادند که به خوبی توسط مدل لانگمویر قابل توصیف است. در مورد سپیولیت به جز مس همه فلزات فوق یک روند کاهشی شدید را با افزایش غلظت آنها در فاز محلول نشان دادند که علت آن روند افزایشی بسیار شدید جذب مس و اختصاص سایت‌های جذب به این فلز است. رتبه بندی فلزات مورد پژوهش به لحاظ توان جذب توسط کانی‌های پالیکورسکیت و سپیولیت به صورت $\text{Cu} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Ni}$ است. نتایج نشان داد که مطالعه اثر عوامل محیطی مانند دما و حضور فلزات رقیب بر جذب نیکل توسط کلسیت با روش‌های معمول که در منابع ذکر شده با مشکلات جدی روبرو است. در مجموع خصوصیات جذبی سپیولیت برای نیکل در سیستم جذب تک فلز و نیز برای مس در سیستم جذب رقابتی قابل توجه است.

واژه‌های کلیدی: لیگاندهای آلی، جذب فلزات، جذب رقابتی، ترمودینامیک

فصل اول

مقدمه و بررسی منابع

مقدمه

برخلاف آلاینده‌های آلی، فلزات سنگین دستخوش فرایندهای تجزیه قرار نشده و به همان شکل در طبیعت باقی می‌مانند. آلودگی منابع آب و خاک توسط فلزات سنگین از مهمترین و بحث‌انگیزترین دغدغه‌های بشر امروزی است. به دلیل مصارف گوناگونی که این عناصر در صنایع و کشاورزی دارند، استفاده از آنها احتمال راهیابی این آلاینده‌ها را به منابع آب و خاک افزایش می‌دهد. استفاده گسترده از واکنش‌های ژئوشیمیایی بویژه جذب برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی و یا کاهش تحرک و قابلیت جذب آنها از خاک توسط گیاهان توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. یکی از ساده‌ترین، ارزانه‌ترین و مؤثرترین روش‌ها استفاده از مواد جاذب ارزان‌قیمت و به طور عمده کانی‌ها می‌باشد. کلسیت و پالیگورسکیت به فراوانی در خاک‌های مناطق خشک یافت می‌شوند. اخیراً منابع قابل توجهی از نهشته‌های سپولیت در کشور کشف و مورد بهره‌برداری قرار گرفته‌اند. کانی‌های پالیگورسکیت و سپولیت به دلیل ویژگی‌های ساختاری از سطح ویژه زیادی برخوردار هستند که در کنار دارا بودن کانال‌های زئولیتی و سایت‌های جذب فراوان می‌توانند سطحی وسیع برای جذب نیکل فراهم کنند. با این وجود کمتر به جذب نیکل توسط این کانی‌ها پرداخته شده است.

همچنین کلسیت یک کانی فراوان در خاک‌های مناطق خشک و نیمه خشک است. تحقیق حاضر به منظور ارزیابی و مقایسه خصوصیات جذبی پالیگورسکیت، سیپولیت و کلسیت برای جذب نیکل و نیز بررسی اثر دما، لیگاندهای آلی و فلزات رقیب اجرا شده است.

۱-۱- معرفی نیکل

۱-۱-۱ نیکل در زمین

از نظر فراوانی نیکل بیست و چهارمین عنصر تشکیل دهنده پوسته زمین و پنجمین عنصر تشکیل دهنده ترکیب کلی زمین (مجموع پوسته، گوشته و هسته زمین) بعد از آهن، اکسیژن، منیزیم و سیلیسیم است و ۳ درصد ترکیب کلی زمین را تشکیل می‌دهد [۶۷]. نیکل استفاده‌های صنعتی گوناگونی مانند تولید مسکوکات، آبرکاری الکتریکی، تولید آلیاژ نیکل، شمع و سایر دستگاه‌های احتراق، و همچنین، بخاری مقاومت الکتریکی و باطری دارد [۶۷].

نیکل دارای تمایل زیادی برای ترکیب با آهن و گوگرد و تشکیل سولفیدهای آهن-نیکل مانند پنتلندایت^۱ [(Ni, Fe)₉S₈] در سنگ‌های آذرین بازیک و سولفیدهایی مانند میلریت^۲ (NiS) و اولمانایت^۳ (NiSbS) در مناطق معدنی می‌باشد. نیکل همچنین در کانی‌هایی مانند پیریت^۴ (FeS₂) جایگزین آهن می‌شود. در رسوبات لاتریتی مناطق استوایی در نتیجه هوادیدگی مواد مادری، نیکل در اکسیدها و سیلیکات‌ها تجمع می‌یابد [۷۳]. نیکل می‌تواند در ترکیبات مختلف اعداد اکسیداسیون متفاوتی داشته باشد اما در دامنه گسترده‌ای از pH و ریداکس گونه Ni²⁺ غالب است [۴۹].

۱-۲-۱ نیکل در محیط زیست

نیکل در طبیعت به فراوانی یافت می‌شود و از طریق فرایندهای طبیعی یا فعالیت‌های انسانی در محیط زیست و خاک پراکنده می‌شود. از منابع طبیعی آلودگی نیکل می‌توان به آتش سوزی جنگل‌ها و مراتع، فعالیت‌های آتشفشانی و غبارهای باد آورده اشاره نمود. منابع آلودگی ناشی از فعالیت‌های انسانی^۵ شامل تجمع نیکل از اتمسفر به دلیل سوزاندن سوخت‌های فسیلی، استفاده از پساب‌ها^۶ و لجن‌های فاضلاب^۷،

¹ Pentlandite

² Millerite

³ Ullmanite

⁴ Pyrite

⁵ Anthropogenic activities

⁶ Sewage effluents

⁷ Sewage sludge

افزودن کودهای فسفره به زمین‌های کشاورزی می‌باشد [۹۲،۶۷]. بنابر گزارش نیمینن (۲۰۰۲) مقدار آلودگی نیکل در اثر فعالیت‌های صنعتی (کارخانه ذوب فلز) بیش از ۱۰۰ برابر فرایندهای طبیعی (در مناطق دور از کارخانه) بوده است [۱۰۱]. از صنایعی که سهم زیادی در ورود نیکل به محیط زیست دارند می‌توان به صنایع تولید مواد شیمیایی و کاتالیزور^۱، کارخانجات سیمان^۲، صنایع سرامیک سازی^۳، صنایع تولید مواد ضد عفونی کننده^۴، صنایع آبکاری الکتریکی^۵، صنایع ساخت جوهر و رنگ^۶، جواهر سازی^۷، صنایع تولید برق^۸، صنعت معدن^۹، آلیاژ نیکل^{۱۰}، صنعت رنگ سازی^{۱۱}، صنایع نفت و پالایش^{۱۲}، صنایع ذوب فلز^{۱۳}، صنایع فولاد ضد زنگ و لعاب کاری^{۱۴} اشاره نمود [۷۲،۶۷].

۱-۱-۳- نیکل در خاک و محیط‌های آبی

وضعیت نیکل در خاک عمدتاً تابع مواد مادری است ولی در خاک سطحی میزان حضور نیکل بازتاب فرایندهای خاک سازی^{۱۵} و آلودگی خاک^{۱۶} است. میزان نیکل در رسوبات (شیل، رس، سنگ-آهک و ماسه‌سنگ) بسیار کمتر از مواد آذرین بازی است. میزان نیکل در خاک به شدت تحت تاثیر شرایط زمین‌شناسی و فرایندهای خاکساز است. مقدار نیکل در ذرات ریز بیشتر از ذرات درشت تر می‌باشد [۷۲،۶۷]. غلظت طبیعی نیکل در سیستم‌های آبرزی از محدوده ۰/۲ تا ۰/۷ میلی گرم در لیتر برای اقیانوس‌ها تا حدود ۲ میلی گرم در لیتر برای آب‌های شیرین متفاوت است [۱۰۱]. مقدار نیکل در خاک در مقیاس جهانی از ۳ تا ۱۰۰۰ میلی گرم در کیلوگرم متفاوت بوده و میانگین آن در خاک ۲۲ میلی گرم در کیلوگرم است [۶۷]. pH مهمترین نقش را در حلالیت، جذب و تحرک نیکل در محیط‌های آبی و خاک دارد به گونه‌ای که با کاهش pH هر سه ویژگی نامبرده افزایش می‌یابند. ویژگی‌هایی چون میزان

¹ Chemical and catalysts production

² Cement manufacturing

³ Ceramics production

⁴ Disinfectants manufacture

⁵ Electroplating industry

⁶ Ink and dyes making

⁷ Jewelry industry

⁸ Magnets production

⁹ Mining industry

¹⁰ Nickel alloys

¹¹ Paint making

¹² Refining and petroleum industries

¹³ Smelting industry

¹⁴ Varnish

¹⁵ Soil- forming processes

¹⁶ Soil pollution

رس، اکسیدهای آهن و منگنز و مقدار ماده آلی نقش ثانویه در جذب، حلالیت و تحرک نیکل دارند [۶۷].

اصولاً توزیع نیکل در پروفیل خاک های مختلف از الگوی واحدی پیروی می کند بدین صورت که به دلیل فعالیت های انسانی نیکل در لایه های سطحی خاک تجمع پیدا می کند. نیکل در اشکال گوناگونی در خاک یافت می شود. نیکل جذب شده روی کانی های خاک و سطوح تبادل، نیکل جذب شده یا کمپلکس شده توسط مواد آلی خاک، نیکل رسوب کرده یا متبلور در بخش معدنی خاک، نیکل محلول در آب، کمپلکس های محلول نیکل با لیگاندهای آلی و غیر آلی در محلول خاک از فرم های مهم نیکل در محیط خاک هستند. کمپلکس های محلول نیکل با اسیدهای هومیک و فولویک از یون های هیدراته نیکل اهمیت بیشتری در قابلیت انحلال نیکل و تحرک آن دارند [۶۷].

۱-۱-۴- اثر نیکل بر گیاهان و میکروارگانیسم های خاک

نیکل اغلب در گیاه متحرک بوده و به راحتی در برگ و دانه گیاهان تجمع پیدا می کند و بنابراین به راحتی وارد زنجیره غذایی^۱ می شود و در نهایت برای انسان زیانبار است [۱۲۴، ۱۵۱]. نیکل به عنوان عنصر غذایی ضروری کم مصرف برای رشد گیاهان عالی شناخته شده است [۱۱]. گیاهان براحتی نیکل را از خاک جذب می کنند و در بافت های گیاهی تا غلظت های مشخصی انباشت می کنند. این جذب گیاهی همبستگی مثبتی با غلظت این عنصر در خاک دارد. چنین به نظر می رسد که pH خاک عامل مهمی در قابلیت جذب نیکل برای گیاه می باشد [۴]. اگرچه جابجایی و ذخیره نیکل در گیاه بطور متابولیکی کنترل می شود. این عنصر در گیاه متحرک بوده و احتمال تجمع آن در برگ و دانه وجود دارد [۳۳]. در مورد حد سمیت نیکل در گیاهان مقادیر مختلفی گزارش شده است. گرگسون و هوپ (۱۹۹۴) حد سمیت نیکل را بسته به گونه گیاه ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در کیلوگرم وزن خشک برگ معرفی کرده اند [۵۰]. کاباتا-پندیاس و پندیاس (۲۰۰۱) حد سمیت نیکل را بسته به گونه و رقم گیاه ۴۰ تا ۲۶۴ میلی گرم در کیلوگرم گزارش کردند [۷۳]. مهمترین گیاهان متحمل نیکل که به عنوان بیش انباشتگر^۲ این فلز شناخته می شوند کلم، گل کلم، شلغم، لوبیا و نخود می باشند [۷۲]. مهمترین نشانه های سمیت نیکل در گیاهان علاوه بر جلوگیری رشد گیاه، کلروز و نکروز، قهوه ای شدن بین رگبرگ ها، توقف رشد ریشه و کاهش جذب عناصر غذایی و مشکلات متابولیکی و کاهش محصول، گیاه می باشد [۴۲، ۶۷]. در ارتباط با اثر نیکل بر

¹ Food chain

² Hyper accumulator

جامعه میکروبی، این فلز موجب کاهش توده زنده میکروبی^۱، جلوگیری از فعالیت آنزیمی^۲ و تغییر در ساختمان جامعه میکروبی می گردند [۷۵].

۱-۱-۵- اثر نیکل بر سلامتی انسان

نیکل دارای توانائی ایجاد مشکلات برای سلامتی انسان است. این عنصر می تواند در انسان حساسیت پوستی (آلرژی) ایجاد کند. ۱ الی ۴ درصد مردان و ۸ الی ۲۰ درصد زنان در یک جمعیت ممکن است به نیکل حساسیت داشته باشند. همچنین نیکل موجب بروز سرطان ریه و مجاری تنفسی می شود [۳۴]. آژانس بین المللی مطالعه سرطان^۳ (IARC) به جز نیکل عنصری یا همان فلز نیکل (Ni⁰)، کلیه ترکیبات نیکل را سرطانزا معرفی کرده است [۲۵].

۱-۱-۶- منابع آلودگی نیکل

فعالیت های انسانی مانند سوزاندن نفت و زغالسنگ باعث گسترش وسیع رسوبات اتمسفری (آلودگی غیر نقطه ای^۴) نیکل می شود. نیکل در اطراف کارخانجات ذوب فلز، صنایع آبکاری و معادن نیکل به مقدار فراوانی مشاهده می شود (آلودگی نقطه ای)^۵. کودهای مصرفی در کشاورزی بخصوص کودهای فسفوری می تواند یک منبع حاوی نیکل به شمار آید ولی احتمال اینکه در دراز مدت بتواند مشکل ساز باشد کم است. منبع مهم تر نیکل در اثر فعالیت انسانی استفاده از پساب ها^۶ و لجن های فاضلاب^۷ است که می توانند حاوی مقادیر زیادی Zn، Pb، Ni، Cu، Cd باشند [۹۹].

۱-۲- مروری بر کانی های مورد مطالعه

کانی های گوناگونی با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متفاوت در طبیعت یافت می شوند که هر کدام به نوبه خود اثرات ویژه ای بر دینامیک فلزات سنگین و سایر عناصر و ترکیبات در محیط زیست دارند. از این میان کربنات ها و سیلیکات ها از اهمیت قابل توجهی به ویژه در مناطق با اقلیم خشک و بارندگی کم برخوردار هستند. نقش کاتالیزوری پالیگورسکیت، سپیولیت و کربنات های کلسیم برای

¹ Microbial biomass

² Enzyme activity

³ International Agency for Research on Cancer

⁴ Non-point Pollution

⁵ Point pollution

⁶ Sewage effluent

⁷ Sewage sludge

واکنش‌های جذب فلزات از محیط‌های آبی و پساب‌ها طی دهه‌های اخیر بسیار مورد توجه بوده است و به عنوان مواد جاذب ارزان قیمت استخراج و بهره‌برداری شده‌اند.

۱-۲-۱- کلسیت

کربنات‌ها بطور گسترده‌ای در خاک‌ها، آب‌های کم عمق و رسوبات حضور دارند. کربنات کلسیم دارای سه پلی مورف کلسیت^۱، آراگونیت^۲ و واتریت^۳ است. کلسیت و واتریت به ترتیب پایدارترین و ناپایدارترین کانی‌های کربنات کلسیم در شرایط پوسته زمین و خاک هستند [۷۷]. کلسیت یا کربنات کلسیم رومبوهدرال (اشکال ۱-۱ و ۲-۱) بخش اصلی پوسته‌های دریایی^۴ را تشکیل می‌دهد و همچنین بوسیله برخی موجودات زنده مانند مرجان‌ها برای تشکیل اسکلت سخت سنتز می‌شود [۱۳۴]. کلسیت یکی از فراوان‌ترین کانی‌ها در کره زمین است. این کانی به صورت بیوژنیک و غیرارگانیک رسوب می‌کند و در سنگ‌های رسوبی فراوان یافت می‌شود. کلسیت در کنار دولومیت بیش از ۹۰ درصد کربنات‌های سطح زمین را تشکیل می‌دهد. این کانی منشأ اصلی CO₂ اتمسفر است [۱۳۵، ۱۰۹، ۹۶]. در ساختمان بلورین این کانی در یک واحد سلولی^۵ هر یون کلسیم با شش اتم اکسیژن کربنات در یک ساختار هشت وجهی^۶ منحرف شده قرار می‌گیرد. گروه‌های کربنات به هم متصل می‌شوند و لایه‌های هشت‌وجهی را بوجود می‌آورند. بنابراین در ساختار کلسیت هر اتم اکسیژن به یک اتم کربن و دو یون کلسیم متصل است (شکل ۲-۱) [۳۲].

مطالعات میکروسکوپی و اخیراً روش‌های دارای وضوح و دقت^۷ بالا نشان از تمایل زیاد کلسیت برای جذب فلزات دارد. برای مثال پژوهش بر روی فلز کادمیوم نشان می‌دهد که جذب این فلز روی کلسیت دارای دو مرحله مشخص است. مرحله اول سریع بوده و مکانیسم آن عمدتاً برون جذب^۸ می‌باشد. مرحله دوم که کند و بطئی است بیشتر در نتیجه رسوب همزمان کلسیت-اتاویت^۹ و یا انتشار کادمیوم در شبکه ساختمانی کلسیت می‌باشد [۹۰].

¹ Calcite

² Aragonite

³ Vaterite

⁴ Sea shells

⁵ nit cell

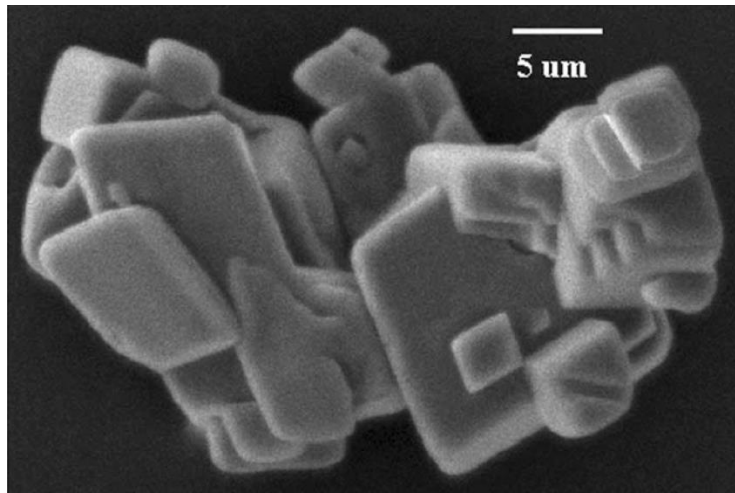
⁶ Octahedral

⁷ High Resolution Methods

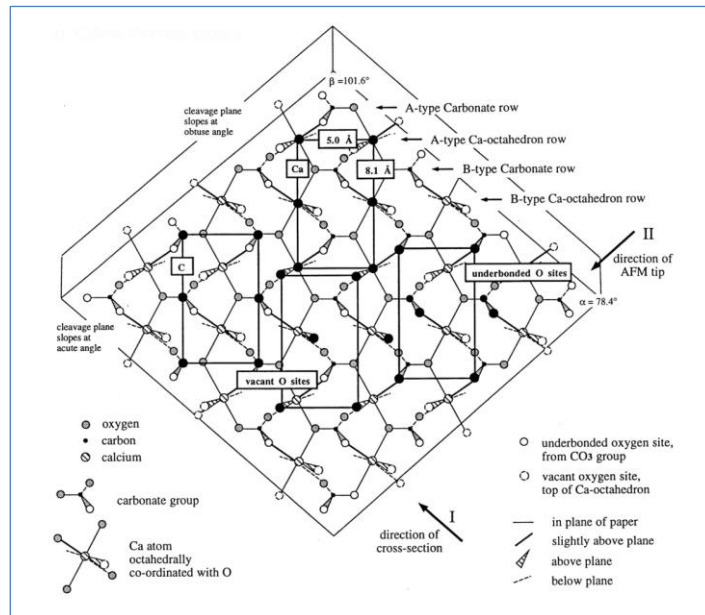
⁸ Adsorption

⁹ Otavite (CdCO₃)

کلسیت در بسیاری از سازندهای زمین شناسی حضور داشته و در بسیاری از فرایندهای مهم ژئوشیمیایی نقش ویژه ای ایفا می کند. نقش این کانی در حذف فلزات دوظرفیتی و ایزوتوپ های رادیواکتیو از محیط های محلول و در نتیجه اثر آن بر چرخه مواد آلاینده به خوبی نمایان است. به دلیل حلالیت متوسط کلسیت سنگ ها، رسوبات و خاک های حاوی آن اثرات بافری شدید دارد و در مقابل تغییرات pH که نقش مهمی در حلالیت فلزات دارد مقاومت می کند [۱۴۰].



شکل ۱-۱. تصویر SEM از ذرات کلسیت [۱۱۵].



شکل ۱-۲. تصویر یک واحد سلولی کلسیت [۱۴۱].