دراسة بعض العناصر الثقيلة وظاهرة الكلورة في تربة ملوثة بالمخلفات النفطية

عباس صبر سروان الوطيفي احمد منعم حسون زهراء ناظم عبدالواحد المعموري

كلية الزراعة/جامعة القاسم الخضراء كلية الهندسة/جامعة النهرين كلية الزراعة/جامعة القاسم الخضراء

الملخص

اجريت هذه الدراسة لمعرفة أثر المخلفات النفطية في مسببات ظاهرة الكلورة ودورها في العناصر الثقيلة لتربة في مصفى السماوة النفطي. بعد الإجراءات التمهيدية والمختبرية أظهرت نتائج الفحوصات زيادة بكمية العناصر الثقيلة كالرصاص والنيكل والكادميوم في تربة البيدون المتأثر بالمخلفات النفطية مقارنة بتربة البيدون الغير متأثر. ونتيجة لعمليات الجفاف وربما لدور الإعاقة التي تسببها المركبات الأروماتية والأليفاتية للمخلفات النفطية يحصل ترتيب هندسي وعملية تبلور لهيدروكسيد المغنيسيوم في ضمن الطبقات الداخلية للمعادن الطينية (1:2)المتمددة منها المونتموريلونايت والفيرمكيولايت محولة إياها الى معادن الكلورايت بسبب ترسيب طبقة البروسايت وحدوث ظاهرة الكلورة. وهذا ما أكدته نتائج الأشعة السينية الحائدة بوجود الكلورايت المنتفخ الذي يتكون موقعيا من معدني المونتموريلونايت أو الفيرمكيولايت عند آفاق تربة البيدونات المتأثرة في المخلفات النفطية، دون وجوده في تربة بيدون المقارنة التي تكون مشابهة في ظروفها البيئية الى تربة تلك البيدونات بفارق المخلفات النفطية.

STUDY OF SOME HEAVY METALS AND CHLORINATION PHENOMENON IN PELLUTED WASTE- OIL

Zahraa N.Almamor Ahmed M. Hassoun Abbas S. S. Al-Wotaify

Uni. of Al-Qasim green Uni. of AL-Nahrain Uni. of Al-Qasim green

Abstract:

This study was conducted to investigate the effect of the oil waste in raisers phenomenon of chlorination and its role in heavy elements in the soil of Samawah oil refinery. After preliminary laboratory procedures, test results showed increase the amount of heavy elements such as lead, nickel and cadmium in the soil pedonsthat affected by oil residues compared to non-affected soil pedon. As a result of drought and perhaps the role of the disability caused by aromatic and aliphatic compounds to the petroleum residue that gets geometrical arrangement and the process of crystallization of magnesium hydroxide within the inner layers of Clay minerals (1:2) expanding Montmorillonit and Vermiculite by transforming them into metal chlorite because of the Brucite layerdeposition and the occurrence of chlorinationphenomenon. This was confirmed the result of X-ray diffraction existence bloated chlorite on site which consists of Montmorillonit or Vermiculitemetals whenaffected pedons soil horizons in the waste oil, without his presence in the comparable soil of Pedon which was in similar environmental conditions to those pedons soil accept of the wastessoil.

المقدمة:

يمكن تعريف ظاهرة الكلورة في الترب المائلة الى القاعدية على إنها ترسيب لأيونات المغنيسيوم ضمن الطبقات الداخلية للمعادن الطينية(1:2)المتمددة بهيئة بوليمرات هيدروكسيد المغنيسيوم مشكلة طبقة البروسايت التي تعمل على تحويل تلك المعادن الطينية كالمونتموريلونايت والفيرمكيولايت باتجاه معادن الكلورايت(Malcolm,1968). ولهذه الظاهرة عدة مسببات قد تكون المخلفات النفطية كمركبات هيدروكربونية عضوية أحدى الظروف والعوامل البيئية المشجعة إليها عن طريق تكوين معقدات عضوية-أيونية للمجاميع الفعالة الأروماتية أو الأليفاتية مع أيونات المغنيسيوم التي تمر في محلول التربة بين الطبقات الداخلية للمعادن الطينية المتمددة في أثناء الترطيب، تعد العناصر الثقيلة من المكونات الكيميائية الأساسية للمخلفات النفطية المؤثرة في انخفاض خصوبة التربة من خلال حدوث ظاهرة الكلورة التي تقوم بدور سلبي إما بانخفاض الخصائص التبادلية للتربة أو في جاهزية العناصر الثقيلة، وبالنتيجة لا دعم لمتطلبات النمو الكافي للمحاصيل والتنمية البيئية للكائنات الحية في التربة وعلى سطحها(Abii and Nwosu,2009)،وكذلك تجعلها بيئة غير ملائمة للاستعمال الزراعي والصناعي والسياحي(Singh and Jain,2003). وفي ضوء ما بينه(Bank(2003 أن المركبات النفطية التي تشمل الوقود الهيدروكربوني والهيدروكربونات الأروماتية متعددة الحلقات والمواد المنظفة والمبيدات تعد من الملوثات الكيميائية العضوية، لذلكتوجهت الدراسة لأجل تشخيص ظاهرة الكلورة وتحولاتها المعدنية على أثر تراكم المخلفات النفطية في التربة.ودور ظاهرة الكلورة في امتزاز وتحرر العناصر الثقيلة الناتجة عن وجود المخلفات النفطية في التربة.

المواد وطرائق العمل

الإجراءات التمهيدية:

تم اختيار تربة في مصفى السماوة النفطي في محافظة المثنى تتراكم فيها المخلفات النفطية وأخذت العينات من آفاق تربة البيدون(P_1) قريبة من مصدر التلوثوالبيدون(p_2) كمقارنة بعيدا عن مصادر التلوث.وقد تم تحديد المواقع المأخوذة بوساطة جهاز نظام الموقع الجغرافي (GPS).

الإجراءات المختبرية:

بعد استحصال العينات التربية قيد الدراسة تم نقلها الى مختبر الدراسات العليا في كلية الزراعة جامعة القاسم الخضراء، لأجل تهيئتها وإعدادها لأجراء الفحوص اللازمة. قدرالمحتوى الكلي للعناصر الثقيلة (الرصاص والنيكل والكادميوم) وفقا للطريقة المستعملة من قبل (Jones, 2001).

وتم تقدير المحتوى الذائب على وفق طريقة (Ma and Rao,1997).أما المتبادل بطريقة الاستخلاص بمادة DTPA-Na.

تقنتي الأشعة السينية الحائدة وتحت الحمراء:

تم اختيار عينات من تربة الآفاق السطحية وتحت السطحية للبيدونات قيد الدراسة. واجريت لها معاملات أولية لإزالة المواد الرابطة تضمنت غسل الأملاح الذائبة بالماء المقطر (Kunze,1962). ومحتوى التربة من الكربونات بوساطة خلات الصوديوم المحمضة بحامض الخليك، وعدل تفاعل الوسط إلى 5.2 على وفق الطريقة الموصى بها من قبل Rabenhors and Wilding(1984). والمادة العضوية باستعمال هيبوكلورات الصوديوم(NaOCl) ذات تفاعل pH=9.5 وتركيز14% (Anderson,1963). أما الأكاسيد الحرة تم إزالتها بوساطة سترات- بيكربونات- دايثايونات الصوديوم(C.B.D) على وفق طريقة Mehra and Jackson (1960). تلتها عملية الفصل والتجزئة لمفصولات التربة المتمثلة بالرمل باستعمال منخل قطر فتحاته50مايكرون، والطين بأتباع طريقة الترسيب على وفق قانون ستوك مع مراعاة ظروف الفصل(درجة الحرارة وحجم الدقائق والزمن)(Jackson,1979).

شبعت العينات الطينية بالمغنيسيوم وأخرى بالبوتاسيوم، جففت بعض العينات المشبعة بالمغنيسيوم بدرجة حرارة الغرفة(25م°)، وبعضها بالأثلين كلايكول. في حين سخنت العينات المشبعة بالبوتاسيوم منها الى درجة حرارة 350م°، وأخرى الى درجة حرارة 550م° ولمدة 2ساعة لكل منها(Jackson,1969). بعد ذلك فحصت المعاملات قيد الدراسة بوساطة جهاز الأشعة السينية الحائدة (X-Ray Diffraction) من نوع Philips P.W1840 في المعهد المتخصص للصناعات الهندسية - بغداد، وذلك لأجل تشخيص الخصائص المعدنية لأطيان الآفاق

المختارة من ترب بيدونات الدراسة. فضلا عن استعمال تقنية الأشعة تحت الحمراء في فحص العينات المختارة بوساطة جهاز SHIMADZU FTIR-8400S للتحري عن المجاميع الفعالة لظاهرة الكلورة والمركبات النفطية(Vander Marel and Beutelspacher,1976).

النتائج والمناقشة:

المحتوى الكلي والذائب والمتبادل للعناصر الثقيلة:

يبين الجدول1 المحتوى الكلي من العناصر الثقيلة المدروسة في التربة، إذ تراوح تركيز الرصاص بين200.89-285.78ملغم كغم$^{-1}$، والنيكل بتركيز تراوح بين 63.21-88.56 ملغم كغم$^{-1}$. وقد تراوح تركيز الكادميوم بين5.15-19.30ملغم كغم$^{-1}$.في آفق البيدون المتأثرة (1) في المخلفات النفطية. وفي تربة بيدون المقارنة(2) تراوح تركيز الرصاص بين0.1-0.7ملغم كغم$^{-1}$. في حين لم يظهر أي تركيز للنيكل فيها، وقد تراوح تركيز الكادميوم بينnil-0.003ملغم كغم$^{-1}$. ربما يعزى سبب ذلك الى ارتفاع المحتوى الكلي من العناصر الثقيلة في ترب البيدون المتأثرة في المخلفات النفطية التي تتركز فيها تلك العناصر نتيجة لنشاط تعدين النفط وتكريره الذي يعد من المطروحات الصناعية الغنية ببعض العناصر الثقيلة (Davies et al.,2003 and Chen,2000). وهذا ما أكدته نتائج تربة البيدون1 التي ارتفع فيها تركيز الرصاص والنيكل والكادميوم، لاسيما في الآفاق السطحية كونها قريبة من مصادر التلوث التي من طبيعتها تتركز في الطبقات السطحية للتربة (Monday and Michael,2004 والحلفي 2010). والذي يعزز ذلك انخفاض تركيز العناصر الثقيلة، لاسيما الرصاص والنيكل والكادميوم في تربة بيدون المقارنة.

وتشير النتائج في الجدول2 المحتوى المتبادل من العناصر في التربة، إذ تراوح تركيز الرصاص بين0.56-0.74ملغم كغم$^{-1}$، والنيكل بتركيز تراوح بين 0.11-0.49ملغم كغم$^{-1}$. وقد تراوح تركيز الكادميوم بين0.02-0.06ملغم كغم$^{-1}$في تربة البيدون المتأثر(1) في المخلفات النفطية. وفي تربة بيدون المقارنة تراوح تركيز الرصاص بين0.1-0.29 ملغم كغم$^{-1}$. في حين لم يظهر أي تركيز للنيكل فيها، وقد تراوح تركيز الكادميوم بين0.001-0.004 ملغم كغم$^{-1}$. ربما تعزى الأسباب الى التباين في المحتوى الذائب من العناصر الثقيلة في تربة البيدون المتأثر في المخلفات النفطية التي تتركز فيها تلك العناصر نتيجة لنشاط تعدين النفط وتكريره الذي يعد من المطروحات الصناعية الغنية ببعض العناصر الثقيلة (Davies et al., 2003).

أظهرت نتائج الجدول3 تركيز العناصر الذائبة في آفاق بيدون التربة المتأثرة في المخلفات النفطية. إذ تراوح تركيز الرصاص بين1.06-1.47 ملغم كغم$^{-1}$. والنيكل تراوح تركيزه بين0.77-1.42 ملغم كغم$^{-1}$. وقد تراوح تركيز الكادميوم بين0.13-0.18 ملغم كغم$^{-1}$. بينما في تربة بيدون المقارنة تراوح تركيز الرصاص بين0.44-0.63ملغم كغم$^{-1}$. ولم يسجل النيكل أي تركيز فيها. وقد تراوح تركيز الكادميوم 0.03-0.04ملغم كغم$^{-1}$.

الجدول(1) المحتوى الكلي من العناصر الثقيلة في التربة.

رقم البيدون	الأفق	العمق (سم)	الرصاص	النيكل	الكادميوم
			(ملغم كغم$^{-1}$)		
P_1	A	0 - 30	285.78	88.56	19.30
	C_{1z}	30 - 65	263.45	79.81	10.30
	C_2	65 - 90	200.89	63.21	5.15
P_2	A_Z	22- 0	0.7	nil	0.003
	C_1	22- 65	0.5	nil	nil
	C_2	65-99	0.1	nil	nil

الجدول(2) المحتوى المتبادل من العناصر الثقيلة في التربة.

رقم البيدون	الأفق	العمق (سم)	الرصاص	النيكل	الكادميوم
			(ملغم كغم$^{-1}$)		
P_1	A	0 - 30	0.74	0.49	0.03
	C_{1z}	30 - 65	0.61	0.23	0.02
	C_2	65 - 90	0.56	0.11	0.06
P_2	A_Z	22- 0	0.29	nil	0.004
	C_1	22- 65	0.19	nil	0.002
	C_2	65-99	0.10	nil	0.001

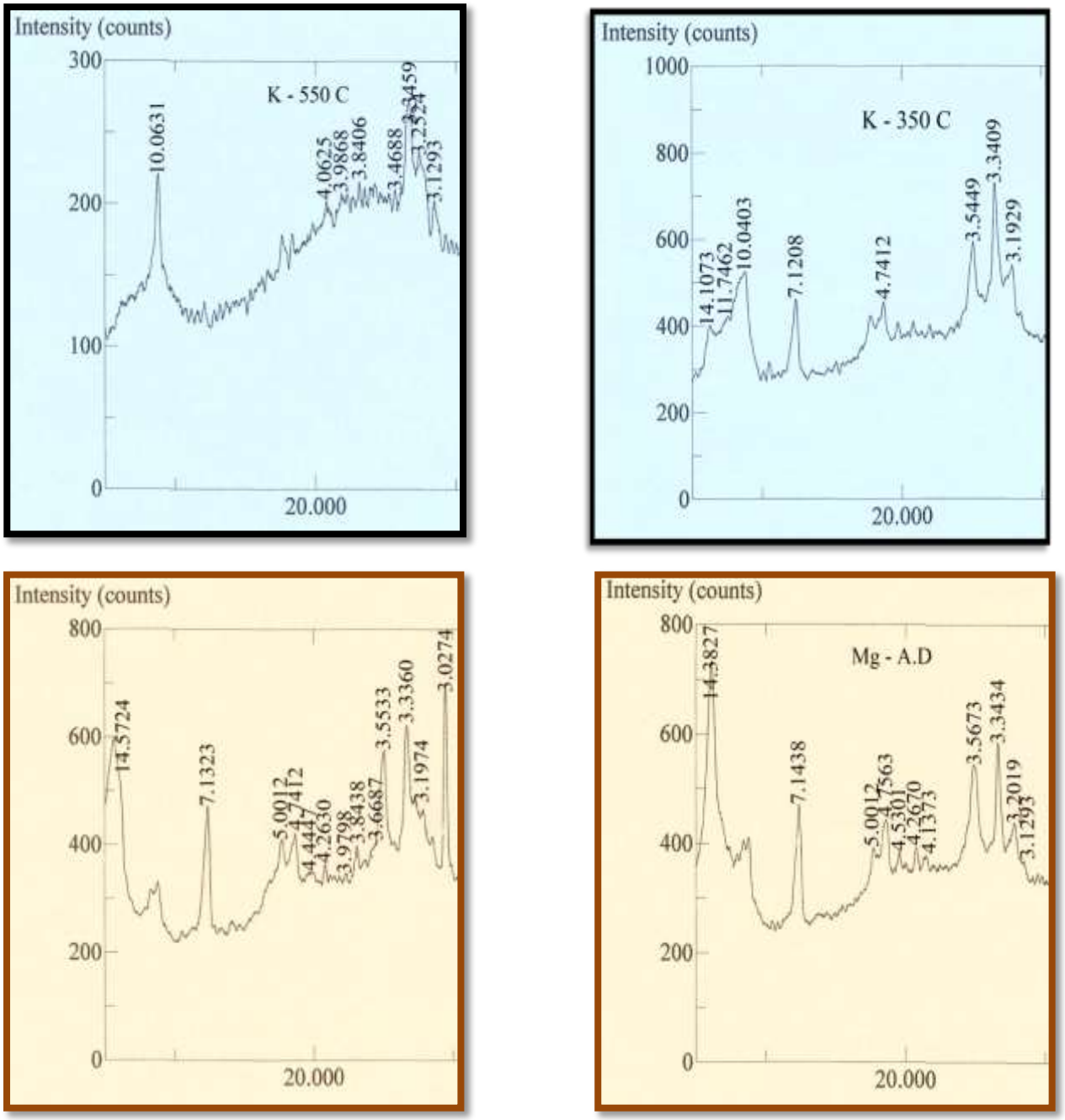
الجدول(3) المحتوى الذائب من العناصر الثقيلة في التربة.

رقم البيدون	الأفق	العمق (سم)	الرصاص	النيكل	الكادميوم
			(ملغم كغم$^{-1}$)		
P_1	A	0 - 30	1.47	1.42	0.18
	C_{1z}	30 - 65	1.1	1.04	0.15
	C_2	65 - 90	1.06	0.77	0.13
P_2	A_Z	22- 0	0.61	nil	0.04
	C_1	22- 65	0.63	nil	0.03
	C_2	65-99	0.44	nil	0.03

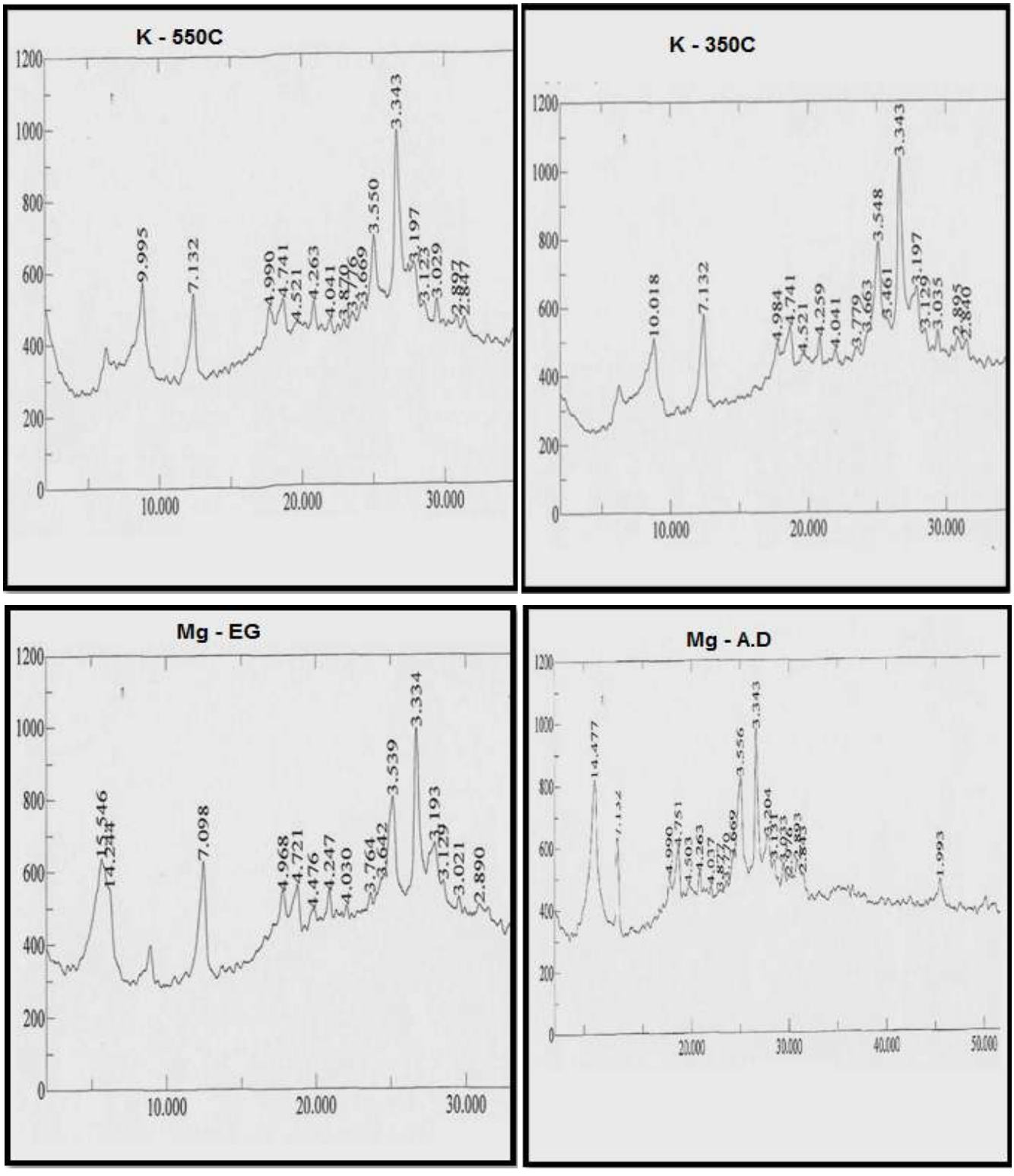
الخصائص المعدنية:

أظهرت نتائج الأشعة السينية الحائدة(XRD) في الشكل(1) لأطيان الأفق A من تربة البيدون1 وجود المسافة القاعدية(d-spacing)14.38أنكستروم عند العينة المشبعة بالمغنيسيوم والجافة هوائيا. وقد استمرت بحيود تداخل قدره 14.57أنكستروم عند العينة المشبعة بالمغنيسيوم والمعاملة بالأثلين كلايكول، وكذلك عند المعاملة المشبعة بالبوتاسيوم والمسخنة الى درجة حرارة 350م°، عندئذ انهارت تلك المسافة القاعدية في المعاملة المشبعة بالبوتاسيوم والمسخنة الى درجة حرارة 550م°. تشير هذه النتائج الى وجود معدن الكلورايت المنتفخ(Swelling chlorite) والناشئ عن حدوث ظاهرة الكلورة وترسيب طبقة البروسايت في ضمن الطبقات الداخلية للمعادن الطينية(1:2) المتمددة(الوطيفي،2012). والذي يؤكد ذلك مرافقة حيوده الثالث والرابع (4.75 و3.50أنكستروم) على التتابع مع ظهور واختفاء المسافة القاعدية14.38أنكستروم في المعاملات المذكورة. إذ أفاد كل من Barnhisel and Bertsch(1989) أن خصائص معدن الكلورايت ضعيف التبلور(المنتفخ) تتوقف مقاومته للتسخين على وجود طبقة الهيدروكسيد الداخلية ودرجة امتلاءها للطبقات الداخلية السائدة في المعدن الطيني، فكلما اقتربت الى درجة الإتمام تصبح مقاومة للتسخين حتى عند المعاملة 550م° ليعكس في هذه الحالة معدن الكلورايت الحقيقي(True chlorite). وأشارت نتائج الأشعة السينية الحائدة الى وجود المسافة القاعدية بقيمة تراوحت بين 7.12-7.14أنكستروم في المعاملات المذكورة باستثناء معاملة التسخين 550م° أدت الى اختفاءها، تدل على وجود خصائص معدن الكاؤولينايت، في حين ظهور المسافة القاعدية 10.04أنكستروم والثابتة في المعاملات جميعها تشير الى وجود المايكا في أطيان الأفق A.ويؤكد حدوث ظاهرة الكلورة على أثر وجود المخلفات النفطية في تربة البيدونات قيد الدراسة من خلال عدم حدوثها في تربة بيدون المقارنة في ضوء ما بينته منحنيات حيود الأشعة السينية الشكل(2) وانخفاض تركيز العناصر الثقيلة فيها على الرغم من تشابه الظروف والعوامل البيئية السائدة لكلا التربتين بفارق يتمثل بتراكم المخلفات النفطية عند إحداهما. وعززت ذلك نتائج الأشعة تحت الحمراء التي بينت وجود المجاميع الفعالة الأروماتية والأليفاتية، وكذلك أشارت الى ظهور رابطة هيدروكسيد المغنيسيوم (Mg-OH) لطبقة البروسايت في آفاق بيدونات التربة المتأثرة في المخلفات النفطية في

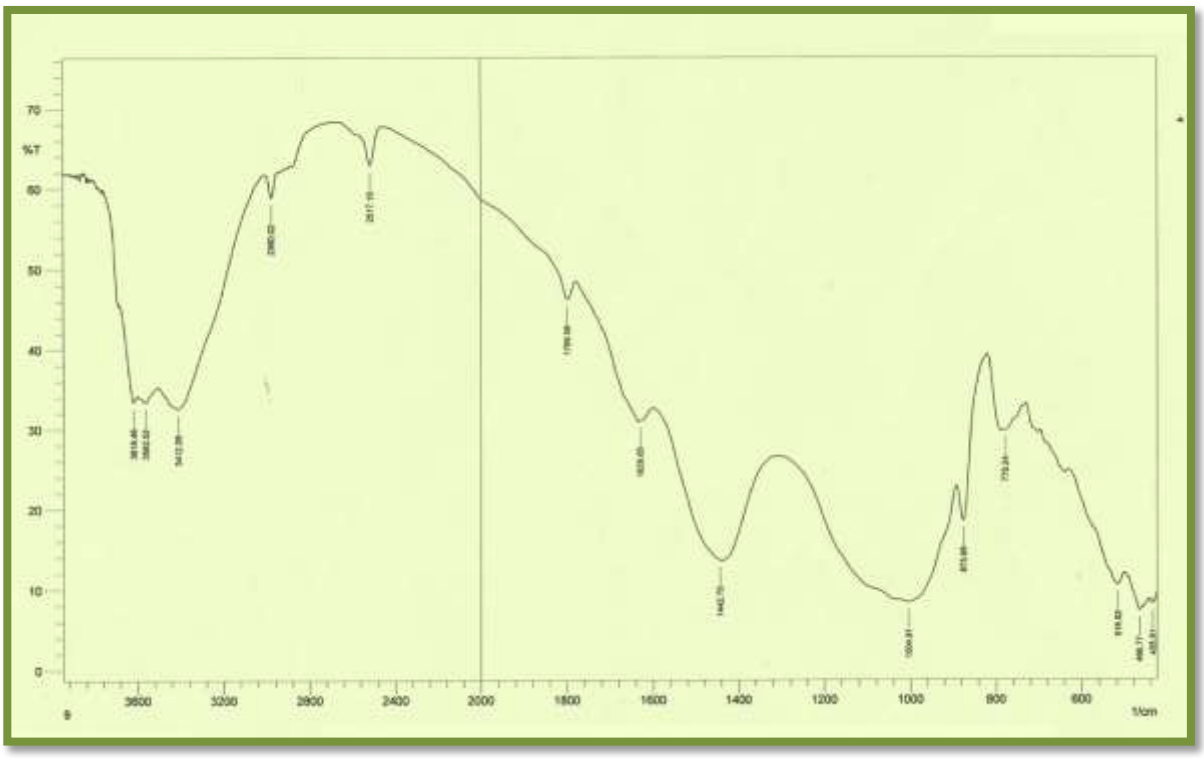
الشكل(3) دون وجودها في تربة بيدون المقارنة في الشكل(4). يمكن إجمال ما توصلت إليه الدراسة الحالية من استنتاجات على ان الدراسةالحالية تميزت بأنهاأعدت المخلفات النفطيةأحدى مسببات ترسيب طبقة البروسايت وحدوثظاهرةالكلورة في المعادن الطينية (1:2) المتمددة،لاسيمامعدن المونتموريلونايت وتحوله باتجاه معادن الكلورايت من خلال مأأبدته نتائج الأشعة السينية الحائدة وأكدت نتائج الأشعة تحت الحمراء وجودالمجاميع الفعالة للمركبات الهيدروكربونية الأروماتية والأليفاتية ورابطة هيدروكسيد المغنيسيوم التي تشيرالى تأثيروجود المخلفات النفطية وترسيب طبقةالبروسايت على التتابع في بيدونات التربة المتأثرة بالمخلفات النفطية دون وجودهافي تربة بيدون المقارنة.ومن خلال مأأفرزته الدراسة الحالية من استنتاجات يمكن أن توصي دراسة حركة ومسارالمخلفات النفطية في التربة ومدى تأثيرها موقعياعلى خصائص التربة المختلفة.

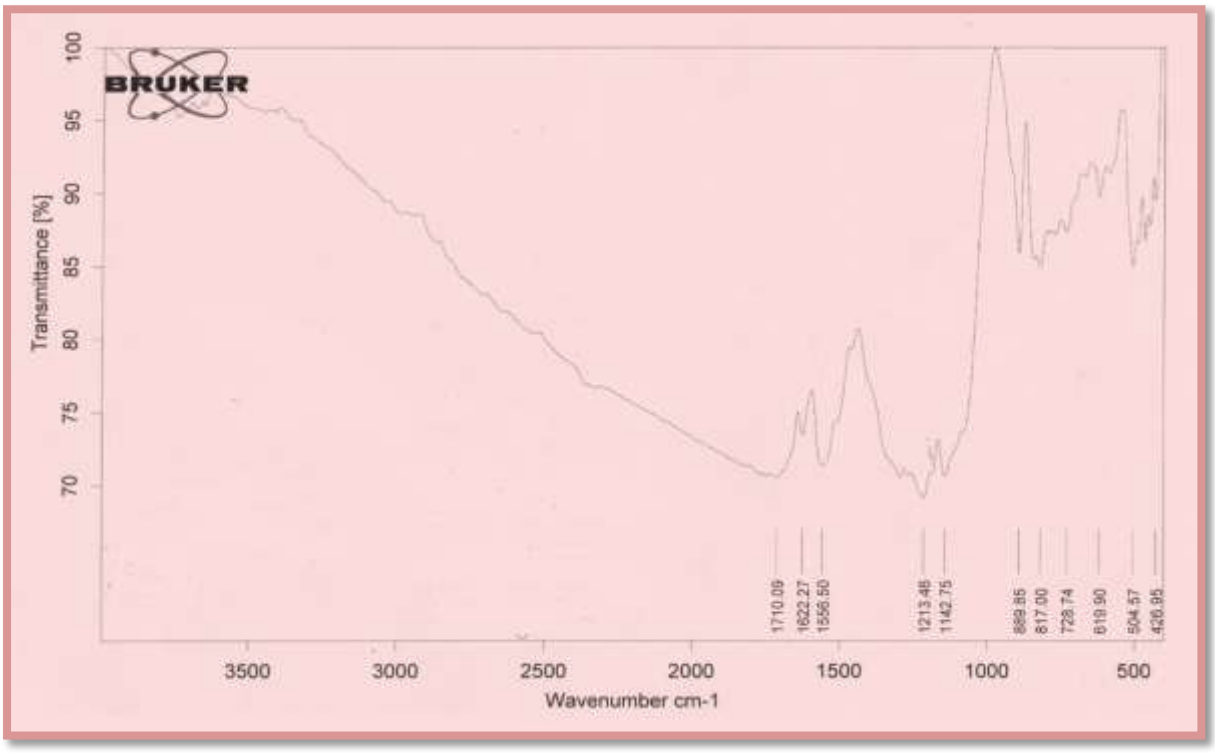


الشكل(1) منحنيات الأشعة السينية لأطيان الآفقA من تربة البيدون1.



الشكل(2)منحنيات الأشعة السينية لأطيان الأفقA من تربة البيدون2.





الشكل(3و4) ترددات الحزم الطيفية للأشعة تحت الحمراء عند تربة البيدون1 وبيدون المقارنة2 للأفق السطحيA.

المصادر:

الحلفي ، بيداء علاوي حسن ، 2010، تقييم تلوث وسلوك الرصاص في بعض مناطق البصرة وتاثيرة في نمو الذرة الصفراء (*Zea Mays L.*)عند مستويات مختلفة من التسميد الفوسفاتي والعضوي، رسالة ماجستير- كلية الزراعة- جامعة البصرة.

Jackson, M.L.1979.Soil chemical analysis: Advanced course.2nd ed. Madison ,WI:Jackson,M.L.Univ.ofWisconsin.895 p.

Jones, J.Benton.2001. Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis.CRC.press LLC.

Kunze,G.W.1962.Pretreatment for mineralogical analysis. Reprint of section prepared for methods monograph published by the Soil Sci. of Am., 13p.

Mehra, O.P. and Jackson, M.L.1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarboriate. In:(Eds: Swineford,A. Plummer). Clays and Clay Miner., Proc.7th . Nat. Conf. Washington, Dc. New York. Pergamon Pr., P.317-327.

Monday ,O ;Mbila and Michael L. Thompson.2004.Plant-available zinc and lead in mine spoils and soil at the mines of Spain-Lowa.

Rabenhors, M.C. and Wilding, L.P.1984. Method to obtain carbonate free residues from lime stone and petrocalcic materials .Soil Sci. Soc .Am. J.,84:216-219.

Singh , O.V. and R.K. Jain .2003. Phytoremediation of toxic aromatic pollutants from soil . J. Appl. Microbiol .Bio., 63 – 128 – 135.

Vander Marel, H.W. and H. Beutelspacher. 1976. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixture. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.396 p.

Abii, T. A., and Nwosu, P. C. 2009. The effect of oil-spillage on the soil of Eleme in Rivers State of the Niger Delta area of Nigeria, Research. J. environmental sci. No.3(3):316-320.

Anderson, J.U.1963. An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. Clays and Clay Miner.,10:380-385.

Bank , M.K.,P. Schwab ; B. Liu ; P. Kulakow ; J.S. Smith and R. Kim .2003. The effect of plants on the degradation and toxicity of petroleum contaminants in soil : A field assessment . Adv. Boichem. and Biotech., 78:75-96.

Barnhisel, R.I. and Bertsch, P.M. 1989. Chlorites and hydroxyl interlayered vermiculite and smectite. In: Mineral in soil environments. Book Series No,2nd ed. (Eds: Dixon, J.B., and Weed, S.B.). Soil Soc. Am. Madison, Wisconsin, USA.729-779 PP.

Chen, Z. 2000. Relationship between Heavy Metals Concetration in soils of Taiwan and Uptake by crops, National Taiwan University, pp.15.

Davies B.E., Vaugham J., Lalor G.C., Vutchkov M. 2003. Cadmium and zinc adsorption maxima of geochemically anomalous soils (Oxisols).*Chem. Spec. Bioavailab*. 15:59–66.

Malcolm, R.L. Nettleton,W.D. and McCracken**,** R.J.1968. Pedogenic format -ion montmorillonite of from a 2:1to 2:2 intergrade clay mineral. Clays and Clay Miner.,16: 405- 414.

Jackson, M.L.1969.Soil chemical analysis: Advanced course.2nd ed. Univ. of Wisconsin, Madison,WI.