

اثر لجن فاضلاب، مقدار رس و زمان بر شکل‌های شیمیایی نیکل و کادمیم در چند خاک آهکی

محمد حسین روانبخش^{۱*} - امیر فتوت^۲ - غلامحسین حق‌نیا^۳

تاریخ دریافت: ۸۸/۱۱/۲۴

تاریخ پذیرش: ۹۰/۲/۴

چکیده

این مطالعه به منظور تعیین اثرات لجن فاضلاب، درصد رس و زمان بر توزیع گونه‌های نیکل و کادمیم در فراکشن‌های مختلف خاک‌های آهکی انجام شد. به همین منظور آزمایشی با خاک‌های متفاوت به لحاظ درصد آهک (۴ و ۳۰)، درصد رس (۸ و ۴۰)، نیکل (صفر و ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، کادمیم (صفر و ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و ماده آلی لجن فاضلاب (صفر و ۵۰ تن در هکتار) در دو زمان (صفر و ۶۰ روز) در قالب طرح کاملاً تصادفی در آزمایشگاه انجام شد. نمونه‌ها به مدت دو ماه در دمای حدود ۲۵ درجه و شرایط نزدیک به ظرفیت مزرعه‌ای نگهداری شدند. در نهایت توزیع گونه‌های نیکل و کادمیم در فراکشن‌های تبادل‌ی+ محلول، آلی، کربناتی و باقیمانده بوسیله روش عصاره‌گیری مرحله‌ای تعیین شدند. به طور کلی، نتایج نشان دادند که در طول آزمایش در مورد کادمیم، قسمت اعظم آن در فاز کربناتی و در مورد نیکل در فاز باقیمانده مشاهده گردید و با اعمال تیمارهای مختلف تغییرات معنی‌داری نشان داد. کاربرد لجن فاضلاب سبب افزایش معنی‌دار نیکل کربناتی و آلی و کادمیم آلی گردید. مقدار کادمیم و نیکل موجود در فاز کربناتی و آلی در خاک با درصد کربنات کلسیم ۳۳ درصد و همچنین فرم باقیمانده نیکل و کادمیم در خاک با آهک ۴ درصد بالاتر بود. گذشت زمان سبب کاهش معنی‌دار فرم‌های محلول‌تر در مورد هر دو فلز سنگین گردید. در بافت رسی، نیکل و کادمیم باقیمانده به طور معنی‌داری بالاتر از بافت لوم شنی بود. با افزودن نیکل و کادمیم، تمام فراکشن‌ها به طور معنی‌داری افزایش نشان دادند و همچنین افزودن نیکل و کادمیم در این آزمایش اثر سایر تیمارها را تشدید نمود. در مجموع در این مطالعه به نظر می‌رسد کربنات کلسیم، درصد رس و ماده آلی نقش مهمی در نگهداری و جابجایی نیکل و کادمیم در فراکشن‌های خاک دارند.

واژه‌های کلیدی: شکل‌های شیمیایی، کربنات کلسیم، لجن فاضلاب، درصد رس، زمان

مقدمه

قابلیت استفاده فلز برای گیاه کاسته می‌شود و به شکل‌های کم‌محلول تبدیل می‌شوند (۱۰، ۱۸، ۳۰ و ۳۳). عموماً یکی از راه‌های بهبود محیط زیست و جلوگیری از ورود عناصر سنگین به زنجیره غذایی انسان و دام کم کردن میزان دسترسی و فراهمی این فلزات در خاک برای گیاهان و ریز جانداران است. با افزایش ضرورت زدایش مطمئن زیاله‌ها، خاک نه تنها میتواند به عنوان یک منبع برای مواد ریز مغذی و عناصر غذایی برای گیاهان مطرح باشد بلکه به عنوان مکان پالایش برای حذف آلاینده‌ها و مواد دفعی حاصل از صنایع و فعالیت‌های کشاورزی هم میتواند مورد توجه قرار گیرد (۲۰). آهک‌دهی در گذشته نه چندان دور به عنوان روشی برای بهبود اسیدیته خاک در نظر گرفته می‌شد، اما امروزه و با گسترش مشکلات ناشی از فلزات سنگین در محیط زیست، به عنوان یک ابزار مدیریتی برای کاهش سمیت این فلزات در نظر گرفته می‌شود (۱۱، ۱۲ و ۲۸). در مطالعه‌ای توسط بولان و همکاران (۱۲) اثر دو نوع ماده آهکی (CaCO_3 ، Ca(OH)_2) بر انحلال پذیری و قابلیت دسترسی کادمیم و

امروزه با کاربرد روز افزون لجن فاضلاب‌های شهری و صنعتی و پساب‌ها، فلزات سنگین وارد زنجیره غذایی شده و نوع صدمات جبران‌ناپذیری بر محیط زیست، گیاهان، جانوران و انسان وارد خواهند کرد. مراکز پزشکی معتبر در نقاط مختلف جهان به صورت روز افزون در مورد اثرات فلزات سنگین بر محیط زیست و سلامتی انسان اظهار نگرانی می‌کنند. اخیراً غلظت‌های زیاد فلزات سنگین مثل آرسنیک، کادمیم، مس، روی و سرب در خاک‌های بیشتر کشورهای گزارش شده است (۱۱). رفتار فلزات سنگین در خاک‌های مختلف بر حسب نوع خاک و اجزا آن و همچنین با گذشت زمان متفاوت است و به طور معمول با گذشت زمان به دلیل واکنش‌های شیمیایی مختلف از

۳۰۲-۱ به ترتیب دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشیار و استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

*- نویسنده مسئول: (Email: mhravanbakhsh@yahoo.com)

اجزای مختلف خاک مانند آهک و درصد رس از اهداف این بررسی بود.

مواد و روش‌ها

در پژوهش حاضر از دو خاک دارای درصد متفاوت از کربنات کلسیم استفاده شد. نمونه برداری از عمق صفر تا ۲۵ سانتیمتری دو خاک لوم شنی با درصد کربنات کلسیم ۴ و ۳۳ انجام گرفت (به ترتیب خاک‌های شماره ۱ و ۲). همچنین یک نمونه خاک رسی (خاک شماره ۳) با درصد کربنات کلسیم در حدود خاک شماره ۲، (۳۴ درصد) از عمق صفر تا ۲۵ سانتیمتر برداشت و برای تعیین اثر بافت در مقایسه با خاک شماره ۲ استفاده شد (خصوصیات خاکها در جدول ۱ نشان داده شده است). لجن مورد استفاده در این آزمایش از استخرهای تصفیه اولیه لجن فاضلاب تصفیه‌خانه آستان قدس برداشته شد و به گلخانه منتقل شد، در گلخانه روی کیسه‌های نایلونی در معرض جریان هوا، هوا خشک شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد و برخی خصوصیات شیمیایی آن مانند کربن آلی محلول به روش واکی بلاک (۱۹) و pH و قابلیت هدایت الکتریکی در گل اشباع اندازه‌گیری شد. غلظت کل فلزات نیکل و کادمیم به کمک جذب اتمی (Shimadzu AA-670) تعیین گردید (۱۳). خصوصیات شیمیایی لجن فاضلاب در جدول شماره ۲ نشان داده شده است. برای کنترل بهتر تیمارها و شرایط آزمایش، این تحقیق به صورت دو طرح فاکتوریل به منظور مطالعه جداگانه اثر بافت و آهک در دو بخش تنظیم شد. طرح آزمایشی نخست با دو خاک شماره ۱ و ۲ (متفاوت به لحاظ مقدار کربنات کلسیم) و دو سطح نیکل (صفر و ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم) و دو سطح کادمیم (صفر و ۲۵ میلی گرم بر کیلوگرم) و ماده آلی لجن فاضلاب در دو سطح (S0=۰ و S1=۵۰ تن در هکتار) در دو زمان (صفر و ۶۰ روز) در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار در آزمایشگاه انجام گرفت. در مجموع ۴۸ گلدان به عنوان واحدهای آزمایشگاهی (به صورتی که در ادامه خواهد آمد) تهیه گردید. طرح آزمایشی دوم با دو خاک شماره ۲ و ۳ (متفاوت به لحاظ مقدار رس) و دو سطح نیکل (صفر و ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم) و دو سطح کادمیم (صفر و ۲۵ میلی گرم بر کیلوگرم) و ماده آلی لجن فاضلاب در دو سطح (S0=۰ و S1=۵۰ تن در هکتار) در سه زمان (صفر و ۶۰ روز) در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار در آزمایشگاه انجام گرفت. در این قسمت هم در مجموع ۴۸ گلدان به عنوان واحد های آزمایشگاهی تهیه گردید. آماده‌سازی تیمارها در آزمایشگاه و در ظروف پلاستیکی ۲ کیلوگرمی انجام گرفت، اختلاط لجن فاضلاب به مقدار ۵۰ تن در هکتار و با در نظر گرفتن عمق ۲۰ سانتیمتری کشت انجام شد. به این ترتیب که ابتدا مقدار لجن با مقادیر ۵۰۰ گرم خاک مخلوط گردید و پس از اختلاط کامل به ظروف ۲ کیلوگرمی انتقال

کرود در حضور گیاه خردل وحشی^۱ و آفتابگردان^۲ مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان دادند که افزایش Ca(OH)_2 به نحو موثری سمیت کادمیم را کاهش می‌دهد و همچنین جذب کادمیم توسط گیاه در نسبتهای زیاد Ca(OH)_2 افزایش می‌یابد که این مورد، نتیجه کاهش جذب کادمیم در نتیجه رقابت آن با Ca^{+2} است (۳۷). پژوهش‌ها نشان می‌دهند کربنات کلسیم روی کرود اثر گذاشته و سمیت آن برای گیاهان را کاهش می‌دهد (۵۱۱). آهک‌دهی اغلب به عنوان راه حلی برای کاهش غلظت فلزات سنگین در قسمت خوراکی غلات شناخته شده است. همچنین افزودن مواد زائد قلیایی مثل خاکستر زغال سنگ مقدار کادمیم را در گیاه کاهش می‌دهد (۱۵). اثر مواد آهکی در کاهش جذب کادمیم توسط گیاه ناشی از کاهش انحلال‌پذیری کادمیم در خاک و همچنین رقابت بین کلسیم و کادمیم در سطح ریشه است. عموماً جذب کادمیم بوسیله گیاهان با افزایش pH کاهش می‌یابد. برای مثال غلظت کادمیم در گیاه چغندر قند و کاهو در خاکهای اسیدی با pH بین ۴/۷ تا ۵/۷ نسبت به خاکهای آهکی با pH برابر ۷/۴ تا ۷/۸ بالاتر نشان داده شده است (۲۸). بنابراین توصیه شده است در زمینهایی که مواد بیوسالید^۳ حاوی کادمیم دریافت می‌کنند pH خاک بالاتر از ۶/۵ نگهداری شود (۷). همچنین ممکن است که تحرک کادمیم در خاکهای آهکی به دلیل پیوندیافتن کادمیم با اسیدهای آلی و یا اسیدهای هیومیک کاهش پیدا کند (۱۶). به طور کلی رسوب فلزی بوسیله کربنات، مولیبدات، فسفات و چندین ترکیب آلی دیگر مثل هیومات و فولوات وابسته به ثابت انحلال‌پذیری آنها، pH محلول خاک، CEC و پتانسیل کاهشی دارد. کاربرد ترکیبات آلی، کمپوست‌ها، لجن فاضلاب شهری و صنعتی بر عکس ترکیبات کاهنده، اثرات مخربی در افزایش غلظت و دسترسی فلزات سنگین ایفا می‌کند. با کاربرد لجن حاوی فلزات سنگین در اراضی زراعی، فلزات سنگین وارد زنجیره غذایی شده و نوعاً اثرات جبران‌ناپذیری بر گیاهان، جانوران و انسان خواهند داشت. این مقدار در مورد کادمیم، جیوه و آرسنیک از سایر فلزات شدید تر است و بنابراین توجه ویژه‌ای باید به این فلزات شود. در طول چند دهه اخیر، عصاره‌گیری دنباله ای^۴ به عنوان یک روش مناسب در تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین و به دنبال آن تعیین پتانسیل خطرات زیست محیطی آن‌ها به کار گرفته شده است. با توجه به وجود خاکهای حاوی کربنات کلسیم در ایران، از روش عصاره‌گیری دنباله ای جهت مطالعه اشکال و توزیع گونه‌های مختلف نیکل و کادمیم در خاک‌هایی تحت تاثیر لجن فاضلاب استفاده گردید. در کنار آن نیز توجه به ویژگی‌های

- 1- *Sinapis Arvensis*
- 2- *Helianthus Annus*
- 3- Biosolid
- 4- Sequential Extraction

روش (۳۴) از هر کدام از واحد های آزمایشی مقدار ۲ گرم خاک برداشت گردید و به آن ۲۵ میلی لیتر از هریک از عصاره های زیر اضافه گردید.

- ۱- نیترات پتاسیم ۰/۵ مولار و تکان دادن به مدت ۱۶ ساعت.
- ۲- آب مقطر در سه مرحله و هر کدام به مدت ۲ ساعت تکان دادن.
- ۳- هیدروکسید سدیم ۰/۵ مولار و تکان دادن به مدت ۸ ساعت.
- ۴- اتیلن دی آمین تتراستیک اسید ۰/۰۵ مولار و تکان دادن به مدت ۶ ساعت.
- ۵- اسید نیتریک ۴ مولار و تکان دادن به مدت ۸ ساعت.

داده شد و به طور کامل مخلوط گردید. در مرحله بعد با پهن کردن خاکها روی پلاستیک های نایلونی مقادیر ۲۵ و ۱۰۰ میلی گرم در کیلوگرم کادمیم و نیکل به روش اسپری کردن یکنواخت (از منبع نمک نیترات) تیمار گردید (۹). پس از اعمال تیمارها نمونه ها به حد ظرفیت زراعی رسیدند و وزن آنها تعیین شد و هر سه روز یکبار وزن نمونه ها تعیین گردیده و در صورت کاهش وزن بوسیله آب مقطر رطوبت نمونه ها در حد ظرفیت مزرعه نگهداری شد. هر سه روز یکبار درب نمونه ها برداشته می شد و نمونه ها هوادهی می شد و پس از رساندن مجدد رطوبت به ظرفیت مزرعه درب نمونه ها گذاشته می شد. چهار مرحله عصاره گیری پی در پی به منظور جداسازی شکل های محلول+تبادلی، آلی، کربناتی و باقیمانده انجام گردید. در این

جدول ۱- خصوصیات شیمیایی خاکهای مورد مطالعه

خاصیت	واحد	خاک ۱	خاک ۲	خاک ۳
بافت		Sandy loam	Sandy loam	Clay
ماده آلی	%	۰/۶۳	۰/۹۸	۰/۴۵
رس	%	۱۰	۸	۴۰
pH		۷/۸۰	۷/۹۷	۸/۱۵
EC	dS.m ⁻¹	۰/۶۵۶	۰/۵۲۴	۰/۹۵۰
کربنات کلسیم معادل	%	۴	۳۳	۳۴
نیکل کل	mg.kg ⁻¹	۱/۸۷	۱/۵۹	۱/۴۵
کادمیم کل	mg.kg ⁻¹	۰/۰۲۸	۰/۰۴۸	۰/۰۵۸

جدول ۲ - خصوصیات شیمیایی لجن فاضلاب مصرفی

خاصیت	واحد	لجن فاضلاب
ماده آلی	%	۱۴/۱
pH		۶/۹۲
EC*	dS.m ⁻¹	۶/۴
نیکل کل	mg.kg ⁻¹	۲۹۰
کادمیم کل	mg.kg ⁻¹	۷/۶

اندازه گیری در عصاره ۲:۱ (لجن: آب)

جدول ۳ - اثرات تیمار های مختلف (لجن فاضلاب، زمان و درصد کربنات کلسیم و سطوح کادمیم) بر توزیع گونه های نیکل در طرح اول

تیمار ها و سطوح آنها	شکل های مختلف نیکل در خاک (میلی گرم بر کیلو گرم)			
	تبادلی و محلول	آلی	کربناتی	باقیمانده
زمان (روز)	۰/۱۷۱	۰/۰۸۲	۰/۸۸۷	۴/۳۹۳
	۰/۲۱۲	۰/۰۷۱	۰/۷۶	۴/۳۶۲
کربنات کلسیم (%)	۰/۱۷۵	۰/۰۶۸	۰/۸۰۵	۵/۰۹۲
	۰/۲۰۸	۰/۰۸۵	۰/۸۴۲	۳/۶۶۳
لجن فاضلاب	۰/۱۹۷	۰/۰۶۴	۰/۷۷۴	۴/۴۸۴
(تن در هکتار)	۰/۱۸۶	۰/۰۹	۰/۸۷۳	۴/۲۷۲
سطح نیکل (میلی گرم در کیلو گرم)	۰/۱۰۲	۰/۰۴۵	۰/۱۱	۲/۴۲۲
	۰/۲۸۱	۰/۱۰۸	۱/۵۳۸	۶/۳۳۴

میانگین هایی که در هر ستون دارای حرف مشترک هستند بر اساس آزمون دانکن فاقد تفاوت آماری معنی دار در سطح احتمال ۵ درصد هستند.

جدول ۴- اثرات تیمارهای مختلف (لجن فاضلاب، زمان و درصد کربنات کلسیم و سطوح کادمیم) بر توزیع گونه‌های کادمیم در طرح اول

شکل‌های مختلف نیکل در خاک (میلی گرم بر کیلو گرم)						تیمارها و سطوح آنها
تبادلی و محلول	آلی	کربناتی	باقیمانده			
۰/۰۸	A	۰/۰۳۱	b	۱/۲۲۵	a	زمان (روز)
۰/۰۶	B	۰/۰۴	a	۰/۷	b	۶۰
۰/۰۷	A	۰/۰۳	b	۰/۸۷	b	۴
۰/۰۸	A	۰/۰۴	a	۱/۰۶	a	۳۳
۰/۰۷	A	۰/۰۳	b	۱/۰۶	a	۰
۰/۰۷	A	۰/۰۴	a	۰/۸۷	b	۵۰
۰/۰۳	B	۰/۰۲	b	۰/۰۲	b	۰
۰/۱۱	A	۰/۰۵	a	۱/۹	a	۱۰۰

میانگین‌هایی که در هر ستون دارای حرف مشترک هستند بر اساس آزمون دانکن فاقد تفاوت آماری معنی دار در سطح احتمال ۵ درصد هستند.

نتیجه همواره بین کربن آلی خاک و میزان عناصر سنگین رابطه معنی داری وجود دارد (۱، ۹، ۱۲). مواد آلی با در اختیار داشتن بار منفی قابل توجه در جذب عناصر سنگین به فرم کاتیونی نقش قابل توجهی دارند. نتایج همزمان در این پژوهش نشان داد که لجن فاضلاب باعث افزایش معنی دار هدایت الکتریکی گردید ($p < 0/01$). که این افزایش شوری می‌تواند باعث افزایش استخراج پذیری نیکل و حرکت به سمت فازهای محلول‌تر شود. آنتونیادیس و آلووی (۸) نیز در مطالعات خود در مورد اثر لجن فاضلاب بر دسترسی عناصر سنگین به این نتیجه رسیدند که مواد آلی با جذب عناصر به روی سطوح خود مانع تثبیت این فلزات توسط رس‌ها و حرکت آن به فاز باقیمانده می‌شود. البته کاهش فاز باقیمانده و افزایش فاز آلی از سوی دیگر می‌تواند ناشی از تمایل گزینشی ماده آلی در پیوند با فلزاتی مثل مس، روی و نیکل باشد (۲۳ و ۳۷).

داده‌های جدول ۴ نشان می‌دهد که در هر دو زمان و همچنین در هر دو تیمار شاهد و لجن فاضلاب قسمت اعظم کادمیم در فاز کربناتی بود. به نظر می‌آید که دلیل چنین توزیعی pH بالای خاک، زیاد بودن فاز کربناتی و تمایل کادمیم در پیوستن به این فاز است. کاربرد لجن فاضلاب موجب کاهش شکل کربناتی کادمیم و به موازات آن افزایش شکل آلی آن شده است. به نظر می‌آید که افزایش ماده آلی و تجزیه آن سبب افزایش اسیدهای آلی و تجزیه فاز کربناتی می‌گردد و فلزات آزاد شده به سایر اجزا می‌پیوندد. اثرات کاربرد لجن فاضلاب بر فراهمی گونه‌های محلول+تبادلی معنی دار نبود. علی‌رغم اینکه انتظار می‌رفت کاربرد لجن فاضلاب حرکت فلزات به این فازها را به دلیل افزایش کمپلکس‌هایی نظیر کادمیم کلراید در خاک تشدید کند.

اثرات متقابل تیمار لجن فاضلاب و افزودن فلز نیکل

در جدول شماره ۵ اثرات متقابل تیمار لجن و سطوح فلز مشاهده

تکان دادن نمونه‌ها با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه و با محور ۸/۵ سانتیمتر انجام شد. سپس برای جداسازی محلول رویی، عصاره‌ها در دور ۱۲۰۰ و به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شدند. سپس غلظت Ni و Cd با دستگاه جذب اتمی (Shimadzu AA-670) مجهز به کوره گرافیتی اندازه‌گیری شدند.

اثر کاربرد لجن فاضلاب بر شکل‌های شیمیایی نیکل و

کادمیم در طرح اول

همانطور که در جدول ۳ و ۴ مشاهده می‌شود کاربرد لجن فاضلاب سبب افزایش معنی دار شکل‌های آلی نیکل و کادمیم شده است ($p < 0/01$). به نظر می‌آید که کاربرد لجن فاضلاب در این پژوهش پتانسیل خطرات زیست محیطی این دو فلز را بالا می‌برد. این کاربرد سبب حرکت نیکل از فاز تنمه^۱ به سایر شکل‌های محلول‌تر مانند کربناتی و آلی شده است. در مورد کادمیم نیز لجن فاضلاب حرکت کادمیم را از فاز کربناتی به فاز آلی موجب شده است. در مورد هر دو فلز افزایش فرم‌های آلی معنی دار بوده است ($p < 0/01$). افزایش فرم‌های آلی این دو فلز را از یک سو می‌توان به تجزیه ماکرو مولکول‌های هیومیک و آزادسازی نیکل و کادمیم آلی و از سوی دیگر به مقادیر نیکل و کادمیم بومی لجن فاضلاب نسبت داد (۳۷). دودکا و کلویکا (۱۳) نیز افزایش نسبی فرم‌های آلی و تبادلی این فلزات را پس از مصرف لجن فاضلاب گزارش کردند. به عقیده این محققین نیکل حاصل از فاضلاب از نیکل طبیعی خاک برای گیاهان فراهم‌تر است. از آنجا که درصد بالایی از نیکل در فاز باقیمانده بود، به نظر می‌آید که حرکت عمده نیکل از این فاز به فاز آلی صورت گرفته است. فاز باقیمانده در این حالت کاهش یافت، اما این کاهش معنی دار نبود. اساساً جذب عناصر سنگین به وسیله مواد آلی از طریق واکنش‌های تشکیل کمپلکس با مواد آلی بوده و در

فلزات سنگین در یک خاک قلیائی با pH بالا بیش از خاکی با pH پایین است (۵). کاپاتپندیاس و پندیاس (۱۹) جهت اصلاح خاکهای حاوی عناصر سنگین بویژه عنصر روی افزایش آهک را توصیه نمود که این عمل می تواند با جذب عناصر سنگین توسط کربنات کلسیم و وارد کردن آن به فاز کربناتی میزان آن در خاک کاهش دهد. فلزات سنگین کاتیونی بر روی ذرات کربنات کلسیم خاک جذب سطحی و گاهی اوقات رسوب می کنند به نظر می رسد پدیده رسوب باعث کاهش حلالیت و قابلیت دسترسی این فلزات شود که به تبع اثرات سمیت آن ها کاهش می یابد (در خاک با درصد کربنات کلسیم بالاتر در مورد هر دو فلز نیکل و کادمیم افزایش فرم های در دسترس تر (محلول، تبدلی و آلی) و کاهش فرم غیر قابل دسترس مشاهده گردید. از دلایل اصلی این افزایش می توان به تبادل کاتیونی ناشی از افزایش برخی عناصر مانند کلسیم در خاک اشاره نمود. کلسیم از جمله کاتیونهای معمول در خاکهای مورد مطالعه است که رقابت قابل توجهی با کادمیم و نیکل برای جذب بر روی سطوح جاذب خاک از خود نشان می دهد. افزایش کلسیم در محلول خاک با کاهش قدرت جذب کادمیم بر روی سطوح جاذب خاک، بخشی از کادمیم جذب شده بر روی سطوح کلئید و فاز باقیمانده را آزاد می کند. با آزاد شدن این فلزات امکان انتقال آنها به سایر فاز ها فراهم می گردد و در این مرحله به نظر می آید که فراکشن های مختلف بر اساس ظرفیتی که در اختیار دارند این فلزات را جذب می نمایند و در آزمایش حاضر به نظر می رسد که فاز آلی با جذب این فلزات بر روی سطوح خود افزایش معنی داری پیدا کرده است. محققین دیگری (۱۷، ۲۱ و ۲۷) نیز کاهش جذب کادمیم در حضور کلسیم به سطوح خاک را گزارش نمودند و دلیل آن را عمدتاً رقابت بین کلسیم و کادمیم و فرایند های جذب سطحی می دانند. در مورد هر دو فلز نیکل و کادمیم کاهش فرم های باقیمانده و حرکت آن به فاز کربناتی و آلی مشاهده گردید. در اثرات متقابل (جدول شماره ۶) نیز این موضوع مشاهده گردید به این صورت که در خاک با درصد کربنات کلسیم پایتتر فاز کربناتی و باقیمانده به طور معنی داری بالاترند ($p < 0/01$). فرم های محلول+تبدلی نیز در خاک های با درصد کربنات کلسیم بالاتر، افزایش داشت ولی این افزایش معنی دار نبود.

اثرات متقابل خاک (درصد کربنات کلسیم) و افزایش نیکل

توجه به اثرات متقابل افزایش تیمار نیکل و سطوح کربنات کلسیم (جدول شماره ۶) نیز نشان دهنده موارد مشابهی بود، به این صورت که با افزایش سطوح کربنات کلسیم مقدار نیکل فاز باقیمانده در تیمار شاهد (نیکل بومی) و تیمار فلز (تیمار نیکل ۱۰۰ میلی گرم بر کیلو گرم) به ترتیب از ۲/۶۱ و ۷/۵۷ میلی گرم بر کیلوگرم به ۲/۲۳ و ۵/۱ میلی گرم در کیلوگرم کاهش یافت که در مورد دوم این کاهش معنی

می شود. افزایش لجن فاضلاب به تنهایی تاثیری در افزایش معنی دار سطوح نیکل در هیچکدام از فرم ها نشان نداد ولی افزایش توام لجن فاضلاب و نیکل در این تیمار ها سبب کاهش معنی دار فرم های نیکل باقیمانده و به موازات آن افزایش معنی دار جز نیکل آلی گردیده است ($p < 0/01$). می توان چنین استنباط نمود که افزایش ترکیبات آلی در شرایطی که مقادیر نیکل در خاک قابل توجه باشد اثرات شدیدتری در حرکت نیکل به سمت فرم های محلول تر و در نتیجه افزایش پتانسیل خطرات زیست محیطی آن دارد و در شرایط نیکل بومی خاک (در صورتی که مقادیر آن قابل توجه نباشد) اثرات معنی داری ندارد. این نتایج گویای مطلب مهم دیگری نیز است و آن اثرات جانبی ماده آلی بر زیست فراهمی فلزات سنگین است. به این معنی که در تیمارهایی که هم افزایش فلز و هم دریافت لجن داشته اند دو فرایند به طور همزمان حرکت فلزات را به سمت فرم های محلول تر موجب شده است (۱) تشکیل لیگاند های آلی با وزن مولکولی کم و به دنبال آن جذب و بالابردن فراهمی فلزات و (۲) تجزیه ماکرومولکول های آلی و آزاد سازی فلزات سنگین پیوند یافته با این ترکیبات.

اثرات متقابل تیمار لجن فاضلاب و افزودن فلز کادمیم

همان طور که داده های جدول ۵ نشان می دهد، با افزایش سطوح کادمیم همه فرم ها به جز فرم کربناتی افزایش معنی داری نشان می دهند ($p < 0/01$). در خاک هایی که تیمار کادمیم دریافت نکرده اند، افزایش لجن تاثیر معنی داری نشان نداد ($p < 0/01$). این در حالی است که در خاک هایی که تیمار کادمیم دریافت نموده اند، افزایش لجن تاثیر معنی داری در افزایش کادمیم آلی نشان داد و به نظر می آید پتانسیل خطرات زیست محیطی برای این فلز در حضور لجن فاضلاب در مقادیر کادمیم بالا متصور است و در مقادیر کادمیم بومی خاک (در صورتی که قابل توجه نباشد) تاثیر بسزایی نداشته باشد. گونه های کربناتی کادمیم نیز با افزایش سطوح لجن کاهش نشان داد که به نظر می آید دلیل آن پیوستن کادمیم به فاز آلی باشد.

اثرات خاک (درصد کربنات کلسیم) بر گونه های نیکل و

کادمیم در خاک

با افزایش درصد کربنات کلسیم فرم های کربناتی نیکل و کادمیم افزایش یافت که در مورد کادمیم این افزایش معنی دار بود (جدول ۳ و ۴). pH خاک های مورد مطالعه و فراوانی فاز کربناتی شرایط را برای تشکیل این گونه ها مساعد می سازد و در خاک با درصد کربنات کلسیم بالاتر این افزایش مشهود تر بود. عناصر سنگین بویژه زمانیکه pH خاک قلیائی باشد تمایل زیادی به جذب سطحی بر روی سیلیکات های لایه ای و کربنات کلسیم دارند. ضمناً جذب و تجمع

کاهش و افزایش اثر خود توزیع فلزات را در بین سایر فازها تعیین می‌کند.

اثرات متقابل خاک (درصد کربنات کلسیم) و افزایش کادمیم

روند تغییرات مربوط به افزایش کادمیم و تغییرات خاک (به لحاظ درصد کربنات کلسیم) را در جدول ۶ مشاهده می‌شود. تغییرات شکل‌های شیمیایی کادمیم نیز مشابه با نیکل بود به این صورت که در خاک با درصد کربنات کلسیم بالاتر و تیمار شده با کادمیم درصد گونه‌های آلی و کربناتی به طور معنی‌داری بالاتر است و به موازات آن جزء باقیمانده کاهش معنی‌داری پیدا کرده است ($p < 0/01$). نکته قابل توجه اینکه تغییرات معنی‌دار تنها در خاک‌های تیمار شده با لجن فاضلاب مشاهده گردیده است (مشابه به تغییرات در مورد نیکل)، و در شرایط بومی خاک (بدون تیمار کادمیم) تغییرات معنی‌داری در اشکال شیمیایی کادمیم قابل مشاهده نیست.

دار بود ($p < 0/01$). به نظر می‌آید که با افزایش میزان فلز در خاک اثرات کربنات کلسیم در کاهش معنی‌دار فاز باقیمانده و به دنبال آن افزایش معنی‌دار فاز محلول+تبادلی، کربناتی و آلی شدیدتر بوده است که این افزایش در مورد فرم‌های آلی معنی‌دار بود ($p < 0/01$). یکی از دلایل این امر کم کردن اثر فاز باقیمانده توسط فرآیند تبادل یونی کلسیم و جایگزینی آن بروی سطوح کلوییدی است این استنباط از توجه به داده‌های جدول نیز روشن است. در خاک با درصد کربنات کلسیم پایینتر فاز باقیمانده اثرات قوی‌تری نشان می‌دهد و با افزایش اثر کربنات کلسیم در خاک شماره ۲ اثر فاز باقیمانده به طور معنی‌داری کمتر شده و فاز کربناتی جای آن را می‌گیرد. کاهش معنی‌دار اثر فاز باقیمانده در مورد هر دو فلز و افزایش فاز کربناتی در مورد کادمیم معنی‌دار بود ($p < 0/01$). چنین توجیهی در طرح دوم روشن‌تر است جایی که هر دو خاک درصد کربنات کلسیم بالایی دارند (۳۴ درصد) و مقدار نیکل و کادمیم باقیمانده درصد پائینی را به خود اختصاص می‌دهند و در مقابل این فاز کربناتی است که با

جدول ۵ - اثرات متقابل تیمارهای لجن فاضلاب و سطوح فلز بر توزیع گونه‌های نیکل و کادمیم در طرح اول

شکل‌های مختلف نیکل و کادمیم در خاک							
	لجن فاضلاب	تیمار فلز	تبادلی و محلول	آلی	کربناتی	باقیمانده	
نیکل	تیمار لجن (S0)	۰	b ۰/۰۸	c ۰/۰۴	b ۰/۱۱	c ۲/۰۹	
		۱۰۰	a ۰/۳۰	b ۰/۰۸	a ۱/۴	a ۶/۸۶	
	تیمار لجن (S)	۰	b ۰/۱۱	c ۰/۰۴	b ۰/۱۰	c ۲/۷۴	
کادمیم		۱۰۰	a ۰/۲۵	a ۰/۱۳	a ۱/۶	b ۵/۷۹	
	تیمار لجن (S0)	۰	b ۰/۰۲۵	c ۰/۰۱۷	a ۲/۰۹۱	b ۰/۰۴۸	
		۲۵	a ۰/۱۱۰	b ۰/۰۴۰	c ۰/۲۶۴	a ۰/۵۰۸	
	تیمار لجن (S)	۰	b ۰/۰۳۳	c ۰/۰۱۸	b ۱/۷۱۷	b ۰/۰۴۸	
		۲۵	a ۰/۱۱۲	a ۰/۰۶۷	a ۰/۰۸۷	c ۰/۶۳۱	

میانگین‌هایی که در هر ستون دارای حرف مشترک هستند بر اساس آزمون دانکن فاقد تفاوت آماری معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد هستند.

جدول ۶ - اثرات متقابل خاک (متفاوت به لحاظ کربنات کلسیم) و سطوح فلز بر توزیع گونه‌های نیکل و کادمیم در طرح اول

شکل‌های مختلف نیکل و کادمیم در خاک							
	خاک (متفاوت به لحاظ $CaCO_3$)	سطوح فلز (میلی گرم بر کیلو گرم)	تبادلی و محلول	آلی	کربناتی	باقیمانده	
نیکل	خاک شماره ۱	۰	b ۰/۰۸۷	c ۰/۰۶۰	b ۰/۱۱	c ۲/۶۱	
		۱۰۰	a ۰/۲۶۲	b ۰/۰۷۶	a ۱/۴۹	a ۷/۵۷	
	خاک شماره ۲	۰	b ۰/۱۱	d ۰/۰۲۹	b ۰/۱۰	c ۲/۲۳	
کادمیم		۱۰۰	a ۰/۳۰	a ۰/۱۴	a ۱/۵۸	b ۵/۱	
	خاک شماره ۱	۰	b ۰/۰۳۲	c ۰/۰۲۱	c ۰/۰۱۷	c ۰/۰۴۱	
		۲۵	a ۰/۰۹۹	a ۰/۰۴۲	b ۱/۷۱	b ۰/۶۸	
	خاک شماره ۲	۰	b ۰/۰۲۷	c ۰/۰۱۵	c ۰/۰۳۱	c ۰/۰۵۶	
		۲۵	a ۰/۱۲۴	a ۰/۰۶۵	a ۲/۰۹	b ۰/۴۵۸	

میانگین‌هایی که در هر ستون دارای حرف مشترک هستند بر اساس آزمون دانکن فاقد تفاوت آماری معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد هستند.

موجب می شود. این تاثیر در طرح دوم جایی که هر دو خاک درصد کربنات کلسیم بالایی دارند (۳۴ درصد) مشهود بوده و دیده می شود که با افزایش لجن فاضلاب در مورد هر دو فلز نیکل و کادمیم، این فاز کربناتی است که کاهش می یابد و تامین کننده بخشی از نیکل و کادمیم آلی است.

در خاک شماره ۲ به نسبت خاک ۱، نیکل و کادمیم باقیمانده به طور محسوسی کاهش می یابند این کاهش در مورد نیکل در سطح ۱ درصد معنی دار بود ($p < 0/01$). یکی از مهمترین دلایل این کاهش در خاک با درصد کربنات کلسیم بالاتر را می توان به تبادل کاتیونی ناشی از افزایش برخی عناصر مانند کلسیم در خاک نسبت داد به این صورت که با افزایش این عناصر در خاک و قرار گیری بروی سطوح کلویدی، فلزاتی مانند نیکل و کادمیم در فراکشن باقیمانده جایگزین شده و همان گونه که در قسمت قبل توضیح داده شد به سایر فراکشن ها مانند آلی و محلول+تبادلی می پیوندند. بولان (۱۱) گزارش کرد که در خاک های سبک با ماده آلی کم کادمیم اغلب به فرم کربنات رسوب می کند. در اینجا هم مشاهده می شود که بیشترین رسوب کادمیم کربناتی در تیمار (S0) و درصد کربنات کلسیم بالاتر (۳۳ درصد) است. استریت و همکاران (۳۵) نیز رسوب کادمیم را در خاک های Sandyloam با ماده آلی پایین و به فرم $CdCO_3$ مشاهده کردند. از سوی دیگر بالاترین کادمیم آلی در همین خاک وقتی تیمار لجن فاضلاب دریافت کرده بود مشاهده گردید.

اثر زمان بر شکل های شیمیایی نیکل و کادمیم

اثر زمان بر شکل های شیمیایی نیکل و کادمیم در طرح اول در جدول ۳ و ۴ نشان داده شده است. نیکل و کادمیم روند تغییرات متفاوتی را دنبال می کنند. نیکل آلی با گذشت زمان به طور معنی داری کاهش یافت، ولی سایر اشکال تغییرات معنی داری نشان ندادند ($p < 0/01$). چنین تغییری را می توان به تجزیه ماکرو مولکول های آلی با گذشت زمان و آزاد سازی نیکل و حرکت آنها به سمت سایر فرم ها نسبت داد (۱۱). همان طور که انتظار می رفت با گذشت زمان درصدی از نیکل به سمت جزء غیر قابل دسترس حرکت نمود. به نظر می رسد که افزودن تیمار نیکل و تیمار لجن فاضلاب در ابتدای آزمایش سبب افزایش نسبی شکل های کربناتی و گونه های آلی می گردد. ولی با گذشت زمان و ایجاد تعادل در خاک حرکت فلزات از این اجزا به سمت جزء باقیمانده صورت می گیرد. به نظر می آید که افزایش درصد جزء محلول+تبادلی پس از گذشت ۶۰ روز ناشی از خطای آزمایش باشد و توجیه خاصی نداشته باشد. در مطالعات اسپوزیتو و همکاران (۳۴) در خاک های تیمار شده با لجن فاضلاب، کاهش فرم های آلی و کربناتی و به موازات آن افزایش جزء باقیمانده گزارش گردید. این نتایج توسط مک گرات و سگارا (۲۹) نیز گزارش

این نکته این شبهه را هم بر طرف می کند که افزایش گونه های آلی در خاک شماره ۲ ناشی از ماده آلی بومی بالاتر این خاک باشد زیرا همان طور که در جدول ۶ مشاهده می شود، کادمیم آلی در خاک شماره ۲ (ماده آلی ۰/۹۸ درصد) به نسبت خاک شماره ۱ (ماده آلی ۰/۶۳ درصد) کاهش هم داشته است.

اثرات متقابل تیمار لجن فاضلاب و خاک (متفاوت به لحاظ درصد آهک)

اثرات متقابل کربنات کلسیم و لجن فاضلاب در خاک بیانگر برخی نکات جدید بود. با کاربرد لجن فاضلاب در خاک شماره ۱ گونه های آلی نیکل و کادمیم تغییر معنی داری نداشتند، در صورتی که این کاربرد سبب افزایش معنی دار کادمیم آلی از ۰/۰۲۶ به ۰/۰۵۴ و همچنین نیکل آلی از ۰/۶۰ به ۰/۱۱ در خاک شماره ۲ گردید (جدول ۷). با توجه به این اثرات به نظر می آید که افزایش کادمیم آلی در نتیجه اثرات متقابلی از خاک (درصد کربنات کلسیم) و ماده آلی است (البته دو خاک به لحاظ ماده آلی بومی هم تفاوت هایی داشتند که به نظر می رسد این تفاوت در توزیع فلزات در فاز آلی نقش چندانی ندارد و مقایسه داده های جدول در خاک های تیمار نشده نیز نشانگر همین امر است). روند جدول نشان می دهد که در خاک های با درصد کربنات کلسیم بالاتر (شماره ۲ با کربنات کلسیم ۳۳ درصد) گونه های کربناتی شاخص هستند ولی افزایش لجن سبب حرکت معنی دار کادمیم از فاز کربناتی به فاز آلی می شود ($p < 0/01$). در این پژوهش کادمیم کربناتی از ۱/۲۶ به ۰/۸۶ کاهش یافته است و به موازات آن کادمیم آلی از ۰/۰۲۶ به ۰/۰۵۴ رسید. همانطور که در جدول در مورد گونه های کربناتی مشاهده می شود خاک شماره ۲ (با ۳۳ درصد کربنات کلسیم) در حالی که تیمار لجن دریافت نکرده است بالاترین مقدار کادمیم کربناتی و کمترین مقدار کادمیم آلی را دارا است و پس از دریافت لجن این روند تقریباً عکس می شود. در مورد نیکل نیز روند مشابهی مشاهده می شود. به این صورت که در خاک شماره ۲ در حالی که لجن فاضلاب دریافت کرده بود بالاترین مقدار نیکل آلی مشاهده گردید. این روند بیانگر تجمع نیکل در فاز کربناتی در خاک شماره ۲ و حرکت آن به فاز آلی با افزایش لجن فاضلاب است.

تحلیل دیگری که توزیع فلزات به این شکل آن را ممکن می سازد و به نحوی بیانگر افزایش معنی دار فلزات آلی در خاک شماره ۲ می باشد این است که در خاک شماره ۱ (با درصد کربنات کلسیم ۴ درصد)، فاز باقیمانده توزیع فلزات بین سایر فازها را کنترل می کند و این فاز انعطاف پذیری پایین تری نسبت به فاز کربناتی در افزایش سایر اشکال (از جمله شکل آلی) دارد و این درحالی است که فاز کربناتی در خاک با درصد کربنات کلسیم بالاتر کنترل توزیع را بدست دارد و به صورت انعطاف پذیر تری کاهش یافته و افزایش فاز آلی را

اثرات اصلی مورد بررسی قرار گرفته و سعی شده از آوردن مطالبی که در قسمت اول مورد بحث قرار گرفته است خودداری شود. نتایج مربوط به اثر فاکتورهای مختلف بر توزیع گونه‌های نیکل و کادمیم در طرح دوم را در جدول شماره ۸ و ۹ مشاهده می‌کنید.

اثر کاربرد لجن فاضلاب بر شکل‌های شیمیایی نیکل و کادمیم در طرح دوم

همانطور که در جدول شماره ۶ و ۷ مشاهده می‌شود کاربرد لجن فاضلاب سبب افزایش معنی‌دار شکل‌های آلی و تبادل‌ی+محللول در هر دو فلز نیکل و کادمیم شده است ($p < 0/01$). همان‌طور که در مورد طرح اول نیز گفته شد، کاربرد لجن فاضلاب در مجموع در این پژوهش پتانسیل خطرات زیست محیطی را در هر دو فلز بالا برده است.

شده بود. در مورد کادمیم نیز افزایش معنی‌دار فرم باقیمانده و آلی و به موازات کاهش فرم محللول+تبادل‌ی و کربناتی مشاهده می‌شود ($p < 0/01$). چنین تغییری ناشی حرکت فلز به سمت اجزاء با حلالیت کمتر بود که دور از انتظار نبود و توسط محققان دیگری هم گزارش شده بود (۱۸ و ۲۵). ما و اورن (۲۵) در مطالعات خود افزایش جزء باقیمانده و اکسیدی و کاهش اجزاء با حلالیت بیشتر نظیر تبادل‌ی، محللول در آب را با گذشت زمان گزارش کردند. در مطالعات اسپوزیتو و همکاران (۳۴) در خاک‌های تیمار شده با لجن فاضلاب نیز افزایش گونه‌های باقیمانده و کربناتی و کاهش گونه‌های آلی و محللول با گذشت زمان مشاهده گردید. در این قسمت و در مورد کادمیم نیز افزایش فرم آلی توجیه پذیر نبوده و جای تردید دارد.

اثر فاکتورهای مختلف بر گونه‌های نیکل و کادمیم در طرح دوم

در قسمت دوم به بررسی اثر فاکتورهای مختلف بر توزیع گونه‌های نیکل و کادمیم در طرح دوم پرداخته شده است. در این قسمت

جدول ۷ - اثرات متقابل خاک (متفاوت به لحاظ کربنات کلسیم) و لجن فاضلاب بر توزیع گونه‌های نیکل و کادمیم در طرح اول

شکل‌های مختلف نیکل و کادمیم در خاک	لجن فاضلاب		خاک (متفاوت به لحاظ $CaCO_3$)	
	تبادل‌ی و محللول	آلی	کربناتی	باقیمانده
کادمیم				
خاک شماره ۱	۰/۰۶۴	۰/۰۳۱	۰/۱۸۵	۰/۳۱۶
خاک شماره ۲	۰/۰۷۲	۰/۰۲۶	۱/۲۶	۰/۲۴۰
نیکل				
خاک شماره ۱	۰/۲۱۱	۰/۰۶۷	۰/۷۰۳	۵/۲۵
خاک شماره ۲	۰/۱۸۲	۰/۰۶۹	۰/۹۰۷	۴/۹۴
	۰/۲۳۴	۰/۱۱۰	۰/۱۸۶۵	۳/۷۲
	۰/۳۳۴	۰/۱۱۰	۰/۱۸۳۹	۳/۶۱

میانگین‌هایی که در هر ستون دارای حرف مشترک هستند بر اساس آزمون دانکن فاقد تفاوت آماری معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد هستند.

جدول ۸ - اثرات تیمارهای مختلف (لجن فاضلاب، زمان و درصد کربنات کلسیم) و سطوح نیکل بر توزیع گونه‌های نیکل در طرح دوم

تیمارها و سطوح آنها	شکل‌های مختلف نیکل در خاک (میلی گرم بر کیلو گرم) در طرح دوم			
	تبادل‌ی و محللول	آلی	کربناتی	باقیمانده
زمان (روز)	۰/۱۵	۰/۰۹۵	۰/۷۷	۳/۱۹
سندی لوم	۰/۲۲	۰/۰۹۵	۰/۵۹	۳/۵۲
کلی لوم	۰/۲۲	۰/۰۹	۰/۸۴	۳/۶۶
لجن فاضلاب (تن در هکتار)	۰/۱۵	۰/۱۱	۰/۵۲	۳/۰۵
	۰/۱۷	۰/۰۸	۰/۷۳	۳/۲۲
	۰/۲۰	۰/۱۱	۰/۶۴	۳/۴۹
سطح نیکل (میلی گرم در کیلو گرم)	۰/۱۲	۰/۰۴	۰/۱۱	۱/۹۱
	۰/۲۵	۰/۱۵	۱/۲۶	۴/۸۰

میانگین‌هایی که در هر ستون دارای حرف مشترک هستند بر اساس آزمون دانکن فاقد تفاوت آماری معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد هستند.

جدول ۹ - اثرات تیمار های مختلف (لجن فاضلاب، زمان و درصد کربنات کلسیم و سطوح کادمیم) بر توزیع گونه های کادمیم در طرح دوم

تیمار ها و سطوح آنها		شکل های مختلف کادمیم در خاک (میلی گرم بر کیلو گرم) در طرح دوم			
		تبادلی و محلول	آلی	کربناتی	باقیمانده
زمان (روز)	۰	a -/۰.۸۷	b -/۰.۲۴	a ۱/۱۳۶	a -/۰.۳۳۸
	۶۰	a -/۰.۸۲	a -/۰.۳۳	b -/۰.۵۹۵	a -/۰.۴۲۷
بافت	سندی لوم	a -/۰.۷۶	a -/۰.۳۸	a ۱/۰.۶۱	b -/۰.۲۴
	کلی لوم	a -/۰.۹۳	a -/۰.۱۹	b -/۰.۶۷	a -/۰.۵۲۵
لجن فاضلاب (تن در هکتار)	۰	a -/۰.۷۶	a -/۰.۲۳	a ۱/۰.۳۷	a -/۰.۳۱۵
	۵۰	a -/۰.۹۳	a -/۰.۳۳	b -/۰.۶۹۴	a -/۰.۴۵
سطح نیکل (میلی گرم در کیلو گرم)	۰	b -/۰.۴۵	b -/۰.۱۴	b -/۰.۰۳	b -/۰.۰۶
	۱۰۰	a -/۱.۲۴	a -/۰.۴۲	a ۱/۷۰.۱	a -/۰.۷۰۵

میانگین هایی که در هر ستون دارای حرف مشترک هستند بر اساس آزمون دانکن فاقد تفاوت آماری معنی دار در سطح احتمال ۵ درصد هستند.

۷ مشاهده می نماید. میانگین داده ها بیانگر آن است که در مورد نیکل، شکل های محلول+تبادلی و کربناتی در بافت سبک تر به طور معنی داری بالاتر بود و فرم آلی نیکل در بافت کلی لوم بالاتر بود ($p < 0.01$). دلیل بالاتر بودن شکل های محلول+تبادلی در بافت سبکتر را می توان به قدرت پایبندتر اجزای آلی و غیر آلی در جذب فلزات به سطوح نسبت داد به این معنی که در خاک سنگین تر اجزای آلی و سطوح جذب کننده قدرت بیشتری اعمال و فلزات را به سمت خود جذب نمودند. خاک Clay با درصد رس بالاتر سبب جذب عمده کادمیم به سطوح خود می شود و کادمیم باقیمانده در این خاک به طور معنی داری بالاتر از خاک Sandyloam است. در مورد نیکل تغییرات دو خاک معنی دار نبود. در مورد هر دو خاک درصد عمده ای از نیکل در جز باقیمانده مشاهده گردید به این ترتیب که در بافت Sandyloam مقدار ۳/۶۶ میلی گرم در کیلوگرم (معادل ۷۹ درصد) و در خاک Clay مقدار ۳/۰۵ میلی گرم در کیلوگرم (معادل ۸۲ درصد) در جزء باقیمانده یافت شد. در مجموع این مطلب بیانگر فراهمی ناچیز نیکل در خاک های آهکی است. این مطلب در پژوهش های مشابه توسط ما و راتو (۲۵) اسپوزیتو (۳۴) نشان داده شده است. در همه این مطالعات درصد بالایی از نیکل در جز باقیمانده یافت شد. میانگین داده ها در مورد کادمیم نشان داد که به عکس نیکل قسمت عمده آن در سه جز محلول+تبادلی، آلی و کربناتی بود که این امر بیانگر زیست فراهمی بالای کادمیم در این خاک ها است. در مورد بافت سبک تر در حدود ۸۳ و در مورد بافت سنگین تر در حدود ۶۰ درصد از کادمیم در این سه شکل مشاهده گردید. به طور کلی در خاک Clay به دلیل سنگین بودن بافت خاک و بالا بودن ظرفیت تبادل کاتیونی و همچنین واکنش قلیائی میزان نیکل و کادمیم جذب و تجمع یافته در خاک بالا است. به طور کلی هر چه ظرفیت تبادل کاتیونی خاکها بالاتر باشد تمایل به جذب شکل کاتیونی عناصر سنگین در آنها افزایش می یابد (۲۶ و ۳۶). نکته دیگری که از توجه به این داده ها بدست می آید اینکه در مورد هر دو بافت قسمت عمده کادمیم در جزء

این کاربرد سبب حرکت نیکل و کادمیم از فاز های کم محلول تر مانند کربناتی به سایر شکل های محلول تر مانند کربناتی و آلی شده است. لجن فاضلاب با اجزای آلی و غیر آلی خود مانند سطوح جذب کننده عمل می کنند و بوسیله این سطوح فلزات را در خاک جذب می نمایند. همان طور که در این قسمت مشاهده می شود کاربرد لجن فاضلاب سبب افزایش فاز باقیمانده در هر دو فلز نیکل و کادمیم گردیده است. این افزایش معنی دار نبود ولی نشان دهنده جذب و نگهداری فلزات توسط فسفات ها، سولفات ها، سیلیکات ها و اکسیدها و هیدروکسی های فلزی مختلف موجود در لجن فاضلاب ها است. تفاوتی که در قسمت دوم طرح مشاهده می شود حرکت معنی دار فلزات نیکل و کادمیم عمدتاً از فاز کربناتی به فاز های آلی و تبادلی+محلول است که به نظر می رسد به دلیل آهکی بودن این دو خاک است (درصد کربنات کلسیم ۳۴ درصد). به این معنی که در این قسمت همزمان با افزایش فاز آلی فاز کربناتی هم کاهش می یابد و به نوعی تامین کننده بخشی از نیکل آلی و تبادلی+محلول است. در این قسمت نیز درصد عمده نیکل در فاز باقیمانده و در مورد کادمیم در همه زمان ها و در مورد هر دو تیمار شاهد و لجن فاضلاب در فاز کربناتی بود. به نظر می آید که دلیل چنین توزیعی ناشی از فراهمی فاز کربناتی و تمایل بالای کادمیم در پیوستن به این فاز در شرایط خاک های مورد مطالعه و pH موجود (به نسبت نیکل) است. کاربرد لجن فاضلاب موجب کاهش شکل کربناتی کادمیم و به موازات آن افزایش شکل آلی آن شده است. اثرات کاربرد لجن فاضلاب بر فراهمی گونه های محلول+تبادلی در مورد نیکل معنی دار بود ولی در مورد کادمیم چنین نبود.

اثرات خاک (با دو بافت متفاوت) بر توزیع گونه های نیکل و کادمیم در خاک

اثر بافت بر شکل های شیمیایی نیکل و کادمیم را در جدول ۶ و

اثرات متقابل خاک (متفاوت به لحاظ درصد رس) و کادمیم افزوده شده

در بررسی اثرات متقابل خاک (متغیر به لحاظ بافت) و کادمیم افزوده شده نتایج متفاوتی مشاهده گردید. کاهش کادمیم کربناتی در مقابل افزایش فرم آلی و باقیمانده در بافت Clay معنی دار بود (جدول آورده نشده است). افزایش کادمیم باقیمانده در خاک Clay را می‌توان به بالاتر بودن درصد رس و به تبع آن قدرت بالای فاز جامد در جذب و ساکن سازی این فلز نسبت داد (۸ و ۲۶). در خاک Sandyloam به دلیل اهمیت کمتر فاز جامد، رقابت کمتری برای جذب وجود دارد و در نتیجه آن فرم های محلول تر فلزات به نسبت خاک Clay افزایش دارد. این افزایش بین خاکها در مقادیر بالای افزایش لجن فاضلاب آشکارتر بود (S1 در مقایسه با S0) و این با حقیقت قابل توجهی است که کاهش سطوح رقابت کننده در خاکهای با بافت درشت تر اجزای آلی (مانند کربن آلی محلول) را برای رقابت با این سطوح موثر تر میسازد. محققان دیگری مانند ایوان (۱۴) نیز به این مطلب اشاره کردند.

اثر زمان بر شکل های شیمیایی نیکل و کادمیم در طرح دوم

در مورد نیکل افزایش فرم تبدلی+محلول و باقیمانده مشاهده گردید که در مورد فرم تبدلی+محلول این افزایش معنی دار بود. همچنین نیکل کربناتی با گذشت زمان ۶۰ روز به طور معنی داری کاهش داشت ($p < 0.01$). کاهش فرم های محلول تر مانند تبدلی+محلول، آلی و کربناتی و به موازات آن افزایش فرم باقیمانده در این قسمت قابل انتظار بود که به طور کامل محقق نگردید. در مورد کادمیم نیز با گذشت زمان شکل های آلی و باقیمانده افزایش نشان دادند که در مورد کادمیم آلی معنی داری بود ($p < 0.01$). همچنین کادمیم کربناتی پس از ۶۰ روز کاهش معنی داری نشان داد ($p < 0.01$). در این قسمت نیز برای افزایش فرم آلی کادمیم نگارنده توجه خاصی ندارد.

نتیجه گیری

هرچند انتظار می رود طبیعت خاک های آهکی در تثبیت و ساکن سازی نیکل و کادمیم نقش مهمی ایفا کند و پتانسیل خطرات زیست محیطی را در این خاک ها کاهش دهد، ولی توجه به نتایج پژوهش حاضر نشان می دهد که کربنات کلسیم در همه خاک ها این نقش را ایفا نمی کند. افزایش کربنات کلسیم در خاک با درصد کربنات کلسیم بالاتر سبب افزایش فرم های در دسترس تر (محلول، تبدلی و آلی) و کاهش فرم غیر قابل دسترس در مورد هر دو فلز نیکل و کادمیم گردید. از دلایل اصلی این افزایش می توان به تبادل کاتیونی ناشی از

کربناتی یافت شد که با توجه به آهکی بودن خاک های مورد مطالعه قابل پیش بینی بود. از نظر مقایسه خاک Clay و Sandyloam، در خاک Clay فاز باقیمانده نقش تعیین کننده تری دارد و با کاهش قدرت این فاز در خاک Sandyloam کنترل توزیع گونه ها را در این خاک، فاز کربناتی به عهده می گیرد. همچنین از مقایسه دو فلز نیکل و کادمیم، این نکته بر می آید که کادمیم (به نسبت نیکل) تمایل بالاتری به پیوستن به جز کربناتی داشت. نیکل به صورت عمده به فاز باقیمانده می پیوندد و در خاک های با ویژگی های متفاوت انعطاف پذیری بالایی نشان نمی دهد (۲۶) و تقریباً همان نسبت را حفظ می کند. بنابراین به نظر می آید که پتانسیل خطرات زیست محیطی در این خاک ها در مورد کادمیم شدیدتر است و همان طور که در قسمت های قبل در مورد آن بحث شد، در صورت پیوستن فلزات به جز کربناتی، قابلیت تبدیل و تغییر وجود داشته و خصوصاً در مورد خاک های تیمار شده با لجن فاضلاب و همچنین در شرایط خاک های آهکی پتانسیل تبدیل به سایر اشکال از جمله شکل آلی و یا تبدلی وجود دارد. نتایج مشابهی توسط رجایی و همکاران (۳۲)، شهبابی و بهمنیار و مفتون و همکاران (۲۶) در مطالعه توزیع گونه ها در خاک های آهکی ایران گزارش گردیده است. رجایی و همکاران (۳۲) در بررسی توزیع نیکل و کادمیم در چند خاک آهکی به این نتیجه رسیدند که نیکل به طور عمده به جز باقیمانده و کادمیم به جز کربناتی می پیوندد. در این پژوهش شکل های شیمیایی محلول تر (محلول+تبدلی، آلی و کربناتی) در بافت سبک تر به طور معنی داری بالاتر بود که بیانگر فراهمی بالای کادمیم در بافت های سبکتر است. مفتون و همکاران (۲۶) در مطالعه ای بروی ۲۰ خاک آهکی ایران با ویژگی های متفاوت به این نتیجه رسیدند که رس و کربنات کلسیم از عوامل عمده جذب کادمیم در خاک های آهکی ایران هستند. این نتایج توسط پژوهشگران دیگری در نقاط مختلف جهان نیز گزارش شده است (۸، ۲۷ و ۳۴).

اثرات متقابل خاک (متفاوت به لحاظ درصد رس) و نیکل افزوده شده

در بررسی اثرات متقابل خاک (متغیر به لحاظ بافت) و نیکل افزوده شده نیز کاهش نیکل محلول+تبدلی و کربناتی در بافت Sandyloam و در مقابل افزایش نیکل آلی در بافت Clay مشاهده گردید (جدول آورده نشده است). مقایسه فاز باقیمانده در این حالت نیز تغییرات خاصی را نشان نمی داد و به نوعی بیانگر پیوستن نیکل به جزء باقیمانده صرفنظر از تغییرات بافت بود در خاک Sandyloam مقدار ۷۹ درصد و در خاک Clay ۸۲ درصد از نیکل به فاز باقیمانده پیوستند که اختلاف آنها به لحاظ آماری معنی دار نبود.

مقایسه دو فلز نیکل و کادمیم، این نکته بر می آید که کادمیم (در مقایسه با نیکل) تمایل بالاتری به پیوستن به جز کربناتی داشت. نیکل به صورت عمده به فاز باقیمانده می پیوندد و در خاک های با ویژگی های متفاوت انعطاف پذیری بالایی نشان نمی دهد و تقریباً همان نسبت را حفظ می کند. از سوی دیگر در صورت پیوستن فلزات به جز کربناتی، قابلیت تبدیل و تغییر وجود داشته و در شرایط تیمار های موجود (مثل لجن فاضلاب) پتانسیل تبدیل به سایر اشکال از جمله شکل آلی و یا تبادل را دارد. بنابراین به نظر می آید که پتانسیل خطرات زیست محیطی در این خاک ها در مورد کادمیم شدیدتر می باشد.

سپاسگزاری

بدین وسیله از زحمات سرکار خانم مهندس حلاج نیا در آزمایشگاه خاکشناسی تقدیر و تشکر می گردد.

افزایش برخی عناصر مانند کلسیم در خاک اشاره نمود. نتایج به روشنی مشخص نمود که در خاک های با درصد کربنات کلسیم بالاتر مقدار فلزات در فاز باقیمانده به طور معنی داری کاهش داشت و در نتیجه پتانسیل خطرات زیست محیطی دو فلز مذکور بالاتر بود. تیمار لجن فاضلاب سبب حرکت معنی دار فلزات از فاز های نامحلول مانند باقیمانده به فاز های محلول تر آلی و محلول شد. نتایج نشان دادند که لجن فاضلاب در شرایط فلز بومی خاک به خصوص در مورد کادمیم تاثیرات معنی داری ندارد ولی در صورتی که فلز از منبع دیگری به جز منبع بومی خاک تامین گردد اثرات زیست محیطی به مراتب شدیدتری خواهد داشت. خاک با بافت ریز تر نقش بسیار موثرتری در ساکن سازی فلزات ایفا کرد. خاک Clay با درصد رس بالاتر سبب جذب عمده کادمیم به سطوح خود می شود و کادمیم باقیمانده در این خاک به طور معنی داری بالاتر از خاک Sandyloam بود. نکته دیگری که از توجه به داده ها بدست می آید اینکه در مورد هر دو بافت قسمت عمده کادمیم در جز کربناتی یافت شد که با توجه به آهکی بودن خاک های مورد مطالعه قابل پیش بینی بود. همچنین از

منابع

- ۱- بهمنیار م.ع. ۱۳۸۶. نقش آهک و مواد آلی در میزان تجمع عناصر سنگین در خاک و گیاه در اراضی تحت تاثیر فاضلاب صنعتی. مجموعه مقالات دهمین کنگره علوم خاک ایران، کرج، شهریور ماه.
- ۲- روان بخش م.ج.، فتوت ا. و حق نیا غ.ج. ۱۳۸۵. اثر کربن آلی محلول و زمان بر انحلال پذیری نیکل و کادمیم در دو خاک آهکی - کنگره خاک، محیط زیست و توسعه پایدار، تهران.
- ۳- روان بخش م.ج.، فتوت ا. و حق نیا غ.ج. ۱۳۸۶. تاثیر سطوح آهک، زمان و لجن فاضلاب بر توزیع گونه های نیکل و کادمیم در محلول (speciation) چند خاک آهکی. دهمین کنگره علوم خاک- تهران.
- ۴- شهابی م.، بهمنیار م.ع. ۱۳۸۶. تاثیر میزان رس، ظرفیت تبادل کاتیونی و pH خاک در میزان تجمع و انتقال عناصر سنگین در اراضی تحت تاثیر سبب صنعتی. مجموعه مقالات دهمین کنگره علوم خاک ایران، شهریور ماه.
- ۵- قربانی ه. ۱۳۸۶. اثر شوری و کربنات کلسیم بر قابلیت استخراج کادمیم از خاک و جذب آن توسط گیاه در خاکهای تیمار شده با لجن فاضلاب. مجموعه مقالات دهمین کنگره علوم خاک ایران، شهریور ماه.
- ۶- یزدان پناه ن.، فتوت ا.، لکزیان ا.، حق نیا غ. ج. ۱۳۸۶. تاثیر فلزات سنگین روی و کادمیم بر فرآیند بیولوژیکی نیتریفیکاسیون در دو خاک آهکی و غیر آهکی. مجموعه مقالات دهمین کنگره علوم خاک ایران، شهریور ماه.
- 7- Adriano D.C. 2001. Trace elements in terrestrial environments. 2nd ed. Springer, New York.
- 8- Antoniadis V., and Alloway B.J. 2002. Leaching of cadmium, nickel and zinc down the profile of sewage sludge-treated soil. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 33:273-286.
- 9- Ashworth D.J., and Alloway B.J. 2004. Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. Environmental pollution. 127:137-144.
- 10- Bolan N.S., Adriano D.C., and Curtin D. 2003. Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability. Advanced in Agronomy. 78:216-272.
- 11- Bolan N.S., and Duraisamy V.P. 2003. Role of inorganic and organic soil amendments on immobilisation and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies. Australian Journal of Soil Research. 41:533-555.
- 12- Bolan N.S., Adriano D.C., and Curtin D. 2003. Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability. Advanced in Agronomy. 78:216-272.
- 13- Chapman H.D., and Pratt P.F. 1961. Methods of analysis for soils, plants and waters. University of California, Division of Agricultural Sciences.

- 14- Evans L.J. 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environ-metal Science and technology*.23:291-302.
- 15- Fox T.R., and Comerfield N.B. 1990. Low molecular weight organic acid in selected forest soils of the south-eastern USA. *Soil Science Society of America Journal*. 54:1763-1767.
- 16- Harter R.D., and Naidu R. 1995. Role of organic-metal complexation in metal sorption by soils. *Advances in Agronomy*. 55:219-263.
- 17- Harter R.D. 1992. Competitive sorption of cobalt, copper and nickel ions by a calcium saturated soil. *SSSAJ* 56:444-449.
- 18- Hooda P.S., Alloway B.J. 1993. Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soils. *Journal of Soil Science*. 44:97-110.
- 19- Jackson M.L. 1969. Soil chemical analysis—Advanced course. Univ. of Wisconsin, Madison. Institute for Chemistry and Dynamics of the Geosphere, Institute III: Phytosphere.
- 20- Knox A.S., Seaman J.C., Mench M.J., Vangronsveld J. 2000. Remediation of metal- and radionuclides-contaminated soils by in situ stabilization techniques. In 'Environmental restoration of metals-contaminated soils'. (Ed. IK Iskandar) pp. 21-60. (Lewis Publishers: New York).
- 21- Kookana R.S., and Naidu R. 1998. Effect of soil solution composition on cadmium transpore through variable charge soils. *Geoderma* 84:235-248.
- 22- Lagerwerff J.V., and Brower D.L. 1972. Exchange adsorption of trace quantities of cadmium in soils treated with chlorides of aluminum, calcium and sodium. *SSSA Proc*. 36:734 - 737.
- 23- Lores E., and Pennock J. 1998. The effect of salinity on binding of Cd, Cr, Cu and Zn to dissolved organic matter. *Chemosphere*. 37:861-874.
- 24- Ma L.Q., and Uren G.N. 1998. Transformation of heavy metals added to soils-application of a new sequential extraction procedure. *Geoderma*.84:157-168.
- 25- Ma L.Q., Angela L., Rao N.G. 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils. *Environ. Qual.*, Vol. 26, pp. 157-168.
- 26- Maftoun M., Rasooli F., Ali Nejad Z., Karimian N. 2004. Cadmium sorption behavior in some highly calcareous soils of Iran. *Commun. Soil Sci. Plant Anal*. 35(9&10):1271-1282.
- 27- Mahler R.J., Bingham F.T., Sposito G., and Page A.L. 1980. Cadmium-enriched sewage sludge application to acid and calcareous soils. *J.Environ. Qual*. 11:694-700.
- 28- Mahler R.J., Bingham F.T., Page A.L. 1978. Cadmium-enriched sewage sludge application to acid and calcareous soils--effect on yield and cadmium uptake by lettuce and chard. *Journal of Environmental Quality*. 7:274-281.
- 29- McGrath and Gagarra 1992. Extraction of heavy metals after sewage sludge application. *J. Soil Sci.*, Vol. 43, pp. 313-318.
- 30- McLaren R.G., Backes C.A., Rate A.W., and Switt R.S. 1998. Cadmium and cobalt desorption kinetics from soil clays: Effect of sorption period. *Soil Sci. Soc. Am. J*.62:332-337.
- 31- Neal R.H., and Sposito G. 1986. Effects of soluble organic matter and sewage sludge amendments on cadmium sorption by soils at low cadmium concentrations. *Soil Science Society of American Journal*. 142:164-172.
- 32- 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. *Commun. Soil Sci. Plant Anal*. 35:1271-1282.
- 33- Selim H.M., and Sparks D.L. 2001. Heavy Metals Release in Soils. Lewis Publishers, Boca Raton.
- 34- Sposito G., Levesque C.S., Leclair J.P., Chang A.C. 1983. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge : effect of time on the extraction of trace metals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 47, pp. 898-909.
- 35- Street J.J., Sabey B.R., and Lindsay W.L.1978. Influence of pH, phosphorus, cadmium, sewage sludge, and incubation time on the solubility and plant uptake of cadmium. *J.Environ.Qual*.6(1):72-77.
- 36- Wang H.Z., and Wei L.B. 2001. Effect of calcium carbonate on adsorption and desorption of cadmium in soils. Soil and Fertilizer Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Plant Nutrition Research, Ministry of Agriculture, Beijing, China.
- 37- Zhio X.L., and Saigusa M. 2007. Fractionation and solubility of cadmium in paddy soils amended with porous hydrated calcium silicate. *Journal of Environmental Science*. 19:366-372.



Effect of Sewage Sludge, Clay Content and Time on the Fractionation of Nickel and Cadmium in Selected Calcareous Soils

M.H. Ravanbakhsh^{1*}-A. Fotovat²- Gh. Haghnia³

Received:13-2-2010

Accepted:24-4-2011

Abstract

A study was conducted to evaluate the effect of incubation time, sewage sludge and clay content on the distribution of nickel and cadmium in different fractions of selected calcareous soils. To meet this purpose, an experiment with two different soils (4 and 30 percent CaCO_3), two different textures (8 and 40 percent clay), two levels of nickel (0 and 100 mg.kg^{-1}), two levels of cadmium (0 and 25 mg.kg^{-1}) and organic matter in the form of sewage sludge in two levels (0 and 50 t ha^{-1}) was carried out. Two incubation times (0 and 60 days) and three replications in a completely randomized design were mentioned. The samples were incubated for two months at temperature of $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ and soil moisture condition close to field capacity. Distribution of Cd and Ni in fractions soluble+exchangeable, organically bound, carbonate bound and residual fractions was determined by a sequential extraction method. The results illustrated that, in both soils, residual form of Ni and carbonate form of Cd were dominant and showed a significant change with sewage sludge treatment and time. Sewage sludge application increased the amount of organic and carbonate bound of Ni and Cd significantly. The proportion of organic and carbonate bound Cd and Ni was higher in soil with 33 percent lime. In contrast, in soil with 4 percent lime, the percentage of Ni and Cd in the residual fractions was higher. Residual fraction of Ni and Cd in Clay soil was significantly higher than sandy loam soil. Increasing the amount of Ni and Cd increased all fractions of these metals significantly. The organic forms of Ni and Cd decreased significantly in the course of time. In general, based on the results, it may be concluded that calcium carbonate, clay percent and sewage sludge treatment play a key role in the distribution of Ni and Cd in different fractions of soils.

Keywords: Fractionation, Calcium carbonate, Sewage sludge, Clay percent, Time

1,2,3- Farmer MSc Student, Associate Professor And Professor, Department of Soil Science, Collage of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad
(*- Corresponding Author Email: mhravanbakhsh@yahoo.com)