

بررسی نقش جریان ترجیحی و مواد آلی بر روند انتقال کادمیوم، سرب و روی در یک خاک لومی آهکی

حجت امامی، غلامرضا ثواقبی فیروزآبادی و مهدی شرفاء^۱

چکیده

موضوع آلودگی خاک توسط مواد شیمیایی باعث افزایش نگرانی‌هایی در مورد محیط زیست شده است. آب‌شویی مواد به آب‌های زیرزمینی و حرکت این مواد در خاک، مشکلات زیادی را برای آلودگی ماتریکس خاک، محلول خاک و آب زیرزمینی زیر آن به وجود می‌آورد. از این رو، به منظور بررسی تأثیر جریان ترجیحی (Preferential Flow)، ساختمان خاک و کمپلکس‌های آلی بر تحرک و آب‌شویی فلزات کادمیوم، سرب و روی آزمایشی به صورت فاکتوریل با کرت‌های خردشده در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام شد. تیمارهای خاک دست‌نخورده (U)، دست‌خورده (D) و دست‌خورده حاوی ۳ درصد ماده آلی (O) به مدت یک ماه با محلول‌های حاوی غلظت‌های ۲۰ میلی‌گرم در لیتر عناصر کادمیوم، سرب و روی آب‌شویی شدند و غلظت کادمیوم، سرب و روی در فواصل زمانی مختلف در محلول خروجی اندازه‌گیری شد.

نتایج به دست آمده نشان داد که عناصر تفاوت معنی‌داری در سطح آماری یک درصد با یکدیگر در محلول خروجی داشتند و ترتیب تحرک آنها به صورت $Zn > Pb > Cd$ بود. هم‌چنین بین تیمارهای مختلف خاک نیز در سطح آماری یک درصد تفاوت معنی‌داری وجود داشت و غلظت هر سه عنصر کادمیوم، سرب و روی در تیمارهای U و O بیشتر از تیمار D بود. علاوه بر این بین فواصل زمانی آب‌شویی (حجم منفذها (Pore Volumes)) تفاوت معنی‌داری مشاهده شد (در سطح ۱٪). به طوری که کادمیوم در تیمارهای U، O و D به ترتیب ۳، ۵ و ۳ روز پس از آب‌شویی تفاوت معنی‌داری در محلول خروجی نشان داد. ولی سرب در هر سه تیمار خاک ۱۱ روز پس از آب‌شویی تفاوت معنی‌داری در محلول خروجی داشت و غلظت روی فقط در تیمار O در زمان‌های مختلف آب‌شویی روند مشخصی داشت و پس از ۸ روز آب‌شویی تفاوت معنی‌داری در این تیمار مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: جریان ترجیحی، مواد آلی، خاک دست‌نخورده، خاک دست‌خورده، محلول خروجی

۱. به ترتیب دانشجوی دکتری و استادیاران خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تهران

مقدمه

امروزه مشکل آلودگی خاک و آب با فلزات سنگین یکی از عوامل تهدیدکننده پایداری تولیدات کشاورزی و حیات انسان و سایر موجودات زنده است. اگرچه فرض می‌شود که عناصر کمیاب در خاک نگه‌داری می‌شوند، آب‌شویی تعدادی از فلزات کمیاب در خاک‌های تیمار شده با لجن مشاهده شده است (۱۰). دودی و ولک (۵)، علائمی از حرکت فلزات کمیاب در پایین‌تر از ناحیه ریشه مشاهده کردند. ونارپ و ونلیون (۲۷) پس از ۱۴ سال بررسی روی خاک‌های تیمار شده با لجن نتیجه گرفتند که غلظت کادمیوم و روی در زه‌آب در طول زمان کاهش، در حالی که غلظت‌های مس و سرب افزایش یافت. این امر به دلیل این واقعیت است که سرب و مس با مواد آلی پیوند قوی تشکیل می‌دهند و به خاطر سرعت کم تجزیه مواد آلی به کندی آزاد می‌شوند. کادمیوم و روی با مواد آلی پیوند ضعیف‌تری تشکیل می‌دهند و بنابراین تحت تأثیر تجزیه لجن قرار نمی‌گیرند (۲۷).

بررسی‌های بسیاری نشان داده‌اند که آب و املاح در نیم‌رخ خاک از طریق مسیرهای ترجیحی منتقل می‌شوند (۴). این مسیرهای ترجیحی راهی را برای حرکت سریع املاح به زیر ناحیه فعالیت ریشه فراهم می‌کنند. در نتیجه امکان وجود مواد شیمیایی و در نهایت آلوده شدن آب زیرزمینی وجود دارد. بر اساس نتایج کامبرکو و همکاران (۳)، جریان ترجیحی نقش مهمی در انتقال فلزات از نیم‌رخ خاک دارد. نتایج این پژوهش نشان داد که ستون‌های خاک دست‌خورده، همه فلزاتی را که به آنها اضافه شده جذب کردند، در حالی که در ستون‌های خاک دست‌نخورده، بخشی از فلزات از خاک عبور کردند، در هر دو نوع خاک دست‌خورده و دست‌نخورده ارتفاع ستون‌ها ۳۵ سانتی‌متر بود.

نتایج بررسی تیلر و مک‌براید (۲۴) نیز مشخص کرد که همه فلزاتی که به ستون خاک معدنی اضافه شدند خیلی سریع‌تر از ستون خاک پیت خارج شدند، که نشان دهنده اهمیت مواد آلی بر قابلیت تحرک فلزات در خاک می‌باشد. علاوه بر این،

فلزات در خاک معدنی که کاتیون‌های بازی تبادلی نسبتاً کمتر، pH پایین و مقدار مواد آلی کمتری داشت با سهولت بیشتری حرکت کردند. ولی در خاک پیت که حتی pH کمتری نسبت به خاک معدنی داشت فلزات با میل کمتری در آن حرکت نمودند که احتمالاً به دلیل مقدار مواد آلی زیاد، ظرفیت تبادل کاتیونی و مجموع کاتیون‌های بازی تبادلی در واحد حجم آن است. هم‌چنین هم‌بستگی بین مقدار مواد آلی محلول و غلظت‌های جیوه، آرسنیک، مس، کادمیوم، روی و کروم در زه‌آب دیده شده است (۱۸). بررسی‌های امریچ و همکاران (۹) نشان داد که غلظت فلزات کادمیوم، مس و روی در زه‌آب ستون‌ها کمتر از مقدار استاندارد آمریکا در آب شرب بود. معیار کیفیت آب شرب برای عناصر فوق به ترتیب ۰/۰۱، ۱/۰ و ۵/۰ میلی‌گرم در لیتر است (۲۶). طبق نظر هیگنز و همکاران (۱۲)، هدایت الکتریکی آب زیرزمینی ممکن است به‌طور معنی‌داری تحت تأثیر کاربرد طولانی مدت لجن در خاک قرار گیرد. نتایج بررسی آنها، افزایش هدایت الکتریکی را در آب زیرزمینی چاه‌هایی که لجن به کرت‌های مجاور (۳۰/۵ متری) آنها اضافه شده بود، نشان داد. آب زیرزمینی در کرت‌هایی که بیشترین لجن (۴۴/۸ تن در هکتار) را دریافت می‌کردند، علائم آلودگی را سه ماه پس از استفاده از لجن نشان دادند. آلودگی در کرت‌هایی که کمترین مقدار لجن را دریافت می‌کردند (۲۲/۴ تن در هکتار)، نه ماه پس از استفاده از لجن ظاهر شد. با این وجود، هنگامی که آلودگی شروع شد حرکت نمک‌ها به داخل آب زیرزمینی در هر دو مورد تسریع شد. کیو و همکاران (۱۷) مشاهده کردند که نگهداشت کادمیوم در خاک‌های ریزبافت، که ظرفیت تبادل کاتیونی بیشتری نسبت به خاک‌های درشت‌بافت دارند، بیشتر است.

این پژوهش به منظور بررسی نقش جریان ترجیحی و مواد آلی در حرکت کادمیوم، سرب و روی در یک خاک لومی آهکی (Xeric Haplocambids, Fine loamy, mixed, superactive, thermic) منطقه کرج انجام شد.

مواد و روش‌ها

به منظور بررسی نقش جریان ترجیحی در انتقال فلزات در خاک، از خاک دست‌نخورده (تیمار U) نمونه‌برداری شد. بدین منظور نه عدد لوله پلی‌اتیلن با قطر و ارتفاع به ترتیب ۲۰ و ۳۵ سانتی‌متر برش داده شدند. سپس در محل نمونه‌برداری کرتی با ابعاد ۲×۲ متر تهیه شد. جهت سهولت نفوذ لوله‌ها در خاک، دیواره خارجی آنها تیز شد و کرت مورد نظر هر روز سه نوبت، به مدت یک هفته آبیاری گردید. سپس لوله‌ها تا عمق ۳۰ سانتی‌متری به آرامی و با فشار دست وارد خاک شدند. سپس خاک محیط خارجی لوله‌ها تا عمق ۳۵ سانتی‌متری به آرامی حفر شد و لوله‌ها همراه با خاک درونشان خارج شدند. زیر آنها با کاغذ صافی (واتمن ۴۲) و توری پوشیده شد و حاشیه توری‌ها توسط چسب به دیواره لوله‌ها چسبانیده شد و برای انجام آزمایش به آزمایشگاه منتقل شدند.

برای تهیه ستون‌های خاک دست‌خورده (تیمار D) از عمق ۰ تا ۳۰ سانتی‌متری همان ناحیه نمونه‌برداری شد. نمونه‌ها هوا خشک شده و پس از کوبیدن از الک دو میلی‌متری عبور داده شدند. بر اساس جرم مخصوص ظاهری خاک دست‌نخورده (۱/۳۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب) که به روش کلوخه تعیین شد و حجم ستون خاک دست‌خورده تا ارتفاع ۳۰ سانتی‌متری محاسبه گردید و بر طبق آن ستون‌ها از خاک پر شدند (۳).

برای تهیه تیمارهای حاوی ماده آلی (تیمار O)، ابتدا درصد ماده آلی خاک به روش والکلی و بلک (۱۴) اندازه‌گیری شد که برابر ۰/۷ درصد بود و از آنجا که برای این تیمار سه درصد ماده آلی در نظر گرفته شده بود، بقیه ماده آلی از بقایای بستره قارچ خوراکی که ماده اولیه آن کلش گندم بود تأمین شد. بنابراین، درصد ماده آلی بقایا به دو روش احتراق خشک و الکلی و بلک اندازه‌گیری (به ترتیب ۵۵ و ۵۳/۹ درصد) و میانگین این دو روش لحاظ شد (۵۴/۴۵). همانند ستون‌های خاک دست‌خورده، خاک پس از هوا خشک شدن از الک دو میلی‌متری عبور داده شد و با بقایای بستره قارچ خوراکی که آسیاب شده بود کاملاً مخلوط و بر اساس جرم مخصوص

ظاهری و حجم ستون که در مرحله قبل محاسبه شده بود، وزن مخلوط خاک - ماده آلی محاسبه شد و ستون‌ها تا ارتفاع ۳۰ سانتی‌متری از این مخلوط پر شدند. در ضمن تعداد ستون‌ها برای هر سه تیمار ذکر شده ۹ عدد بود. پس از آماده نمودن ستون‌ها، دیواره داخلی لوله‌ها در محل تماس با خاک توسط پارافین مذاب پر شد تا از خروج احتمالی محلول‌های آزمایشی از دیواره لوله‌ها جلوگیری شود (۳). سپس ستون‌ها از پایین به بالا از آب اشباع شده و پس از اشباع شدن، ضریب آب‌گذری آنها به روش بار ثابت (۱۳) اندازه‌گیری شد.

در طول دوره آزمایش از محلول‌های ۲۰ میلی‌گرم در لیتر کادمیوم، سرب و روی برای آب‌شویی ستون‌های خاک استفاده گردید. بدین منظور از نمک‌های، $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ، $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ و ZnCl_2 آب مقطر استفاده شد. ستون‌ها با سرعت ثابتی بر اساس ضریب آب‌گذری آب‌شویی شدند، به گونه‌ای که نه بار آبی در سطح خاک ایجاد شود و نه خاک از حالت اشباع خارج گردد. پس از تنظیم میزان محلول ورودی به ستون‌ها، آب‌شویی با محلول حاوی عناصر مورد نظر به مدت یک ماه انجام شد و زه‌آب خروجی ستون‌ها در فواصل زمانی، دو روز اول هر سه ساعت یک‌بار، دو هفته بعدی هر روز یک‌بار و دو هفته آخر هر دو روز یک بار جمع‌آوری و غلظت عناصر توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد (حد تشخیص دستگاه جذب اتمی برای کادمیوم، سرب و روی به ترتیب ۰/۰۳-۰، ۰/۳-۰/۱ و ۰/۵-۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر بود).

علاوه بر این برخی از ویژگی‌های خاک از جمله بافت به روش پیپت (۱۳)، جرم مخصوص ظاهری به روش کلوخه و پوشش دادن با پارافین (۱۳)، آهک به روش کلسیمتری یا کربنات کلسیم معادل (۱۹)، pH در گل اشباع (۱۴)، EC توسط دستگاه هدایت سنج در عصاره اشباع (۱۴)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش باور (۱۴) و منحنی رطوبتی خاک و توزیع خلل و فرج با دستگاه صفحات فشاری اندازه‌گیری و محاسبه شدند. که نتایج تجزیه‌های فیزیکی و شیمیایی خاک در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. نتایج تجزیه‌های فیزیکی و شیمیایی خاک

بافت خاک	درصد اجزای معدنی			جرم مخصوص ظاهری (g.Cm ⁻³)	آهک (%)	pH	EC (dS/m)	CEC (Cmol.Kg ⁻¹)	درصد ماده آلی
	شن	سیلت	رس						
لوم	۲۸/۲	۴۲	۳۲/۲	۱/۳۵	۵/۶	۸/۲	۱/۱	۳۲/۶	۰/۷

این پژوهش به صورت آزمایش کرت‌های خردشده در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد. تیمارهای اصلی شامل سه تیمار خاک دست‌نخورده، دست‌خورده و دست‌خورده حاوی سه درصد ماده آلی و تیمارهای فرعی شامل محلول‌هایی با غلظت‌های ۲۰ میلی‌گرم در لیتر سه عنصر کادمیوم، سرب و روی بودند. برای تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها از نرم‌افزارهای SPSS، SAS و MSTATC و برای رسم گراف‌ها از نرم‌افزار EXCEL استفاده شد.

این پژوهش به صورت آزمایش کرت‌های خردشده در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد. تیمارهای اصلی شامل سه تیمار خاک دست‌نخورده، دست‌خورده و دست‌خورده حاوی سه درصد ماده آلی و تیمارهای فرعی شامل محلول‌هایی با غلظت‌های ۲۰ میلی‌گرم در لیتر سه عنصر کادمیوم، سرب و روی بودند. برای تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها از نرم‌افزارهای SPSS، SAS و MSTATC و برای رسم گراف‌ها از نرم‌افزار EXCEL استفاده شد.

میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) و سایر اجزای خاک از جمله بافت می‌باشد. به طوری‌که محققین فوق در بررسی‌هایشان نتیجه گرفتند که با تغییر بافت خاک از لوم رسی شنی به رسی شنی روند جذب از $Pb > Cu > Zn > Cd$ به $Pb > Cu > Cd > Zn$ تغییر یافت.

با در نظر گرفتن تیمارهای مختلف خاک همان‌گونه که در شکل ۲ مشخص است، غالباً غلظت عناصر در محلول خروجی تیمار U بیشترین مقدار است، که با نظریات دودی و همکاران (۶) مطابقت دارد. آنها بیان کردند امکان دارد فلزات به اعماق پایین‌تر از شکاف‌ها و ماکروپورها از طریق فرایندهایی که جریان آب غیرماتریکسی نامیدند و به جریان ترجیحی (Preferential Flow) معروف است، انتقال یابند و کمترین مقدار آنها در محلول خروجی تیمار D دیده شد که مشابه نتایج کامبرکو و همکاران (۳)، استین‌هویس و همکاران (۲۲) و امریچ و همکاران (۹) است. با توجه به نوع عنصر و نوع خاک مشاهده گردید در محلول خروجی تیمار O بیشترین مقدار بود که با هر دو تیمار U و D در سطح یک درصد افزایش معنی‌داری را نشان داد. نتایج به دست آمده در مورد تحرک سرب در تیمار O با نتایج سایر محققین مطابقت دارد. به عنوان مثال اسکوکارت و همکاران (۲۱) هم‌بستگی بالایی بین تحرک سرب و مقدار مواد آلی پیدا کردند. برون و همکاران (۲) ترتیب $Cu > Pb > Zn > Cd$ را برای کمپلکس‌های آلی ذکر و عنوان کرده‌اند که در pH بالا حلالیت اسیدهای فولویک و در نتیجه کمپلکس‌های آلی افزایش می‌یابد و چون pH خاک در این بررسی بالا بود (۸/۲)، احتمالاً باعث حلالیت بیشتر کمپلکس‌های آلی در این تیمار گشته و حرکت سرب را به علت تشکیل کمپلکس‌های آلی افزایش داده است. هم‌چنین

مقایسه تحرک و مقادیر فلزات کادمیوم، سرب و روی در محلول خروجی خاک

شکل ۱ میانگین غلظت سه فلز کادمیوم، سرب و روی را در محلول خروجی خاک‌ها بدون توجه به نوع تیمارهای خاک نشان می‌دهد که سه فلز تفاوت معنی‌داری در سطح یک درصد با یکدیگر داشتند. به طوری‌که در بین این سه عنصر، کادمیوم کمترین مقدار و روی بیشترین مقدار را در محلول خروجی داشت. بر این اساس الگوی تحرک فلزات در این بررسی به صورت $Zn > Pb > Cd$ بود. ترتیب به دست آمده در مورد تحرک این فلزات در خاک متناقض با نتایج الیوت و همکاران (۸) است. آنها ترتیب جذب اختصاصی فلزات سنگین بر اساس شعاع هیدراته را به صورت $Pb > Cd > Zn > Cu$ عنوان کرده‌اند. بنابراین ترتیب تحرک که معکوس روند جذب می‌باشد. در مورد کادمیوم و سرب با این نتایج هم‌خوانی ندارد. این تناقض احتمالاً به علت مقادیر زیاد روی و سرب قبل از آب‌شویی ستون‌ها (به ترتیب ۵۰/۳ و ۳۲/۶

نتایج و بحث

مقایسه تحرک و مقادیر فلزات کادمیوم، سرب و روی در محلول خروجی خاک

شکل ۱ میانگین غلظت سه فلز کادمیوم، سرب و روی را در محلول خروجی خاک‌ها بدون توجه به نوع تیمارهای خاک نشان می‌دهد که سه فلز تفاوت معنی‌داری در سطح یک درصد با یکدیگر داشتند. به طوری‌که در بین این سه عنصر، کادمیوم کمترین مقدار و روی بیشترین مقدار را در محلول خروجی داشت. بر این اساس الگوی تحرک فلزات در این بررسی به صورت $Zn > Pb > Cd$ بود. ترتیب به دست آمده در مورد تحرک این فلزات در خاک متناقض با نتایج الیوت و همکاران (۸) است. آنها ترتیب جذب اختصاصی فلزات سنگین بر اساس شعاع هیدراته را به صورت $Pb > Cd > Zn > Cu$ عنوان کرده‌اند. بنابراین ترتیب تحرک که معکوس روند جذب می‌باشد. در مورد کادمیوم و سرب با این نتایج هم‌خوانی ندارد. این تناقض احتمالاً به علت مقادیر زیاد روی و سرب قبل از آب‌شویی ستون‌ها (به ترتیب ۵۰/۳ و ۳۲/۶

خاک رسی شنی (0.5 gC/kg) و لوم رسی سیلتی ($1/6 \text{ gC/kg}$) بود. مشاهده می‌شود که حذف ماده آلی در هر دو خاک، قابلیت جذب سطحی کادمیوم و روی را عوض کرد و روی بیشتر جذب شد. در این بررسی نیز غلظت روی در محلول خروجی تیمارهای U و D که فقط حاوی 0.7 درصد ماده آلی بودند، بیشترین مقدار را تشکیل می‌داد و کادمیوم در هر دو تیمار کمترین مقدار را داشت، که با نتایج الیوت و همکاران (۸) مطابقت دارد. ولی همان طور که گفته شد سرب از این قاعده پیروی نمی‌کند و در این دو تیمار ترتیب حرکت به صورت $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd}$ بود که احتمالاً به خاطر تأثیر نوع ماده آلی و تعداد محل‌های واکنش دهنده در خاک، بافت، نوع رس و سایر کانی‌ها و ترکیبات خاک می‌باشد. همچنین روند به دست آمده در این بررسی در خصوص ترتیب سه عنصر کادمیوم، سرب و روی در تیمارهای D و U با الگوی به دست آمده توسط تیلر و مک‌براید (۲۴) یعنی، $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$ مطابقت دارد.

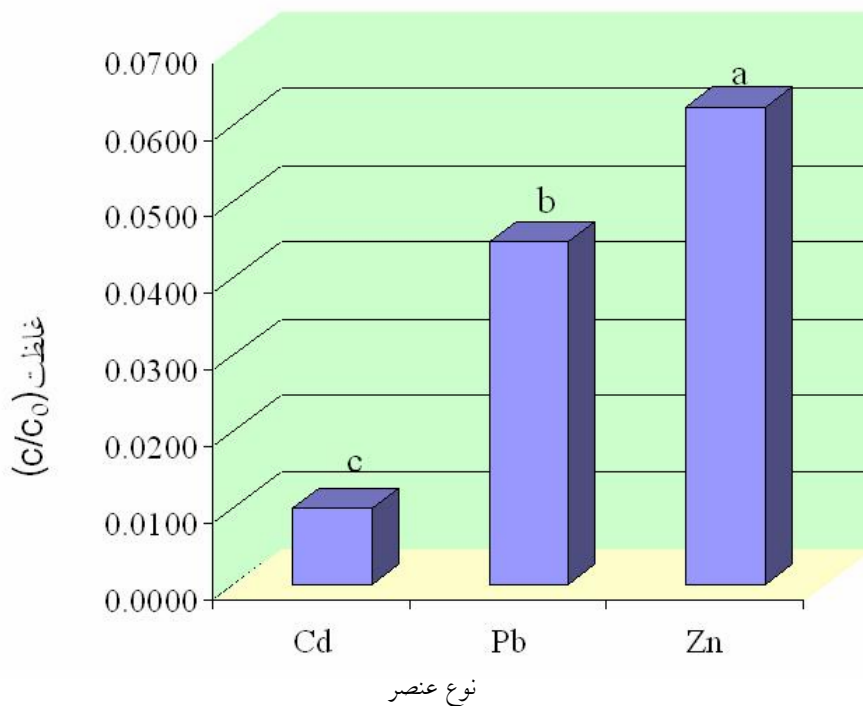
مقایسه غلظت عناصر کادمیوم، سرب و روی در حجم منفذ (Pore Volume) های مختلف تیمارهای خاک الف) کادمیوم

شکل ۳ منحنی‌های انحسای کادمیوم را در حجم منفذها و تیمارهای مختلف خاک نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در تیمار خاک U از آغاز آزمایش تا عبور 0.33 حجم منفذ محلول کادمیوم (۱۸ ساعت پس از شروع آزمایش) غلظت این عنصر در محلول خروجی افزایش یافت، ولی در سطح یک درصد معنی‌دار نبود، ضمن این‌که این مقادیر با حجم منفذهای متناظر در تیمارهای D و O نیز تفاوت معنی‌داری نداشت، که به نظر می‌رسد این افزایش کم در تیمار U به علت تأثیر جریان ترجیحی و وجود ماکروپورها می‌باشد. از این نقطه به بعد تا عبور $1/22$ حجم منفذ (۳ روز پس از شروع آزمایش) غلظت محلول خروجی نوسانات نامنظمی را نشان داد که احتمال دارد به خاطر حرکت ذرات کلوئیدی باشد که عنصر را جذب نموده و با سرعت کمتری همراه محلول حرکت کرده، در نتیجه

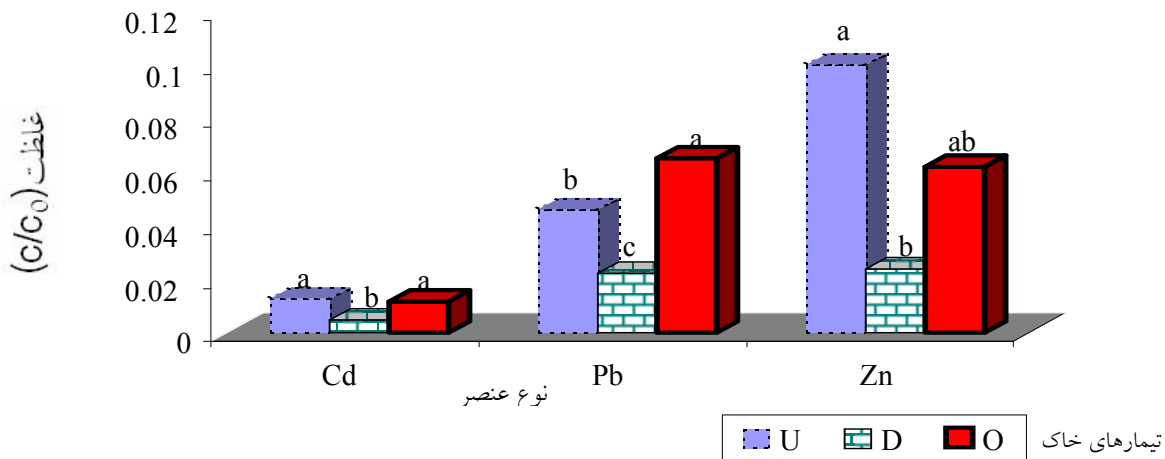
غلظت سرب در محلول خروجی تیمار U به طور معنی‌داری بیشتر از تیمار D بود.

بدین ترتیب مشخص شد که تحرک فلزات سنگین در این خاک که حاوی سه درصد ماده آلی است به صورت $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$ می‌باشد. این روند با نتایج بررسی‌های کامبرکو و همکاران (۳) مطابقت دارد. آنها اظهار کردند که مس و سرب کمپلکس‌های قوی‌تری را با سطح و ترکیبات آلی محلول‌تری نسبت به کادمیوم و روی تشکیل می‌دهند. این امر موجب می‌شود که تحرک آنها در خاک کمتر شود ولی فرصت بیشتری نیز برای انتقال توسط ترکیبات آلی محلول فراهم می‌شود. همچنین تأثیر ماده آلی بر تحرک فلزات سنگین توسط کورت و همکاران (۱۵) نیز گزارش شده است. آنها بیان کردند آب‌شویی فلزات از نیم‌رخ خاک به علت تشکیل کمپلکس‌های آلی است. ولی تیلر و مک‌براید (۲۴) بر توانایی مواد آلی در محدود نمودن حرکت و قابلیت استفاده فلزات سنگین حتی در شرایط اسیدی تأکید کرده‌اند. این نتایج با داده‌های به دست آمده در این بررسی در مورد حرکت کم روی و کادمیوم در تیمار O مطابقت دارد که احتمالاً به خاطر ویژگی عنصر و تمایل نسبی کم آنها جهت تشکیل کمپلکس‌های محلول با مواد آلی می‌باشد. البته مواد آلی با توجه به نسبت C/N می‌توانند تأثیر متفاوتی در تحرک یا نگهداشت فلزات سنگین در خاک داشته باشند.

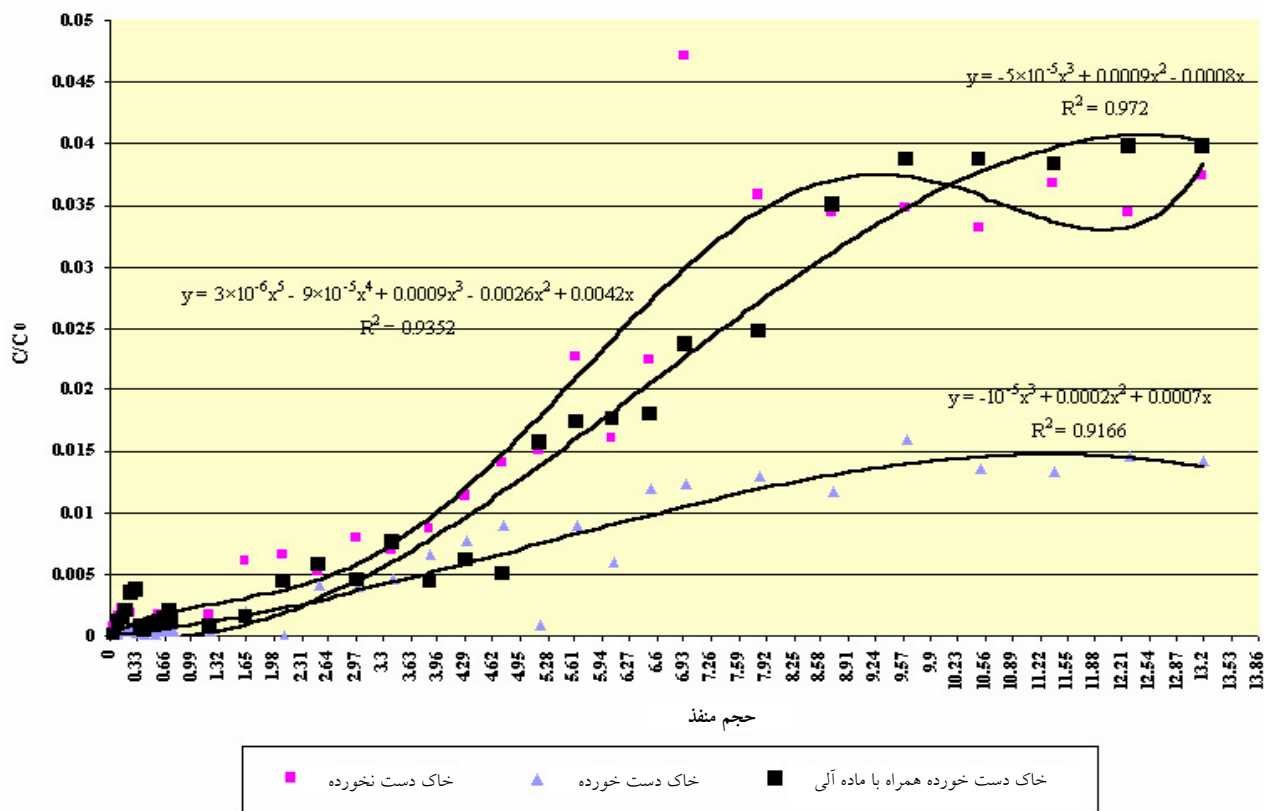
استیونسون (۲۳) ترتیب پایداری کمپلکس‌های آلی را برای سه نوع اسید هومیک به صورت $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn}$ ارائه نمود که با نتایج به دست آمده در این پژوهش در مورد ترتیب عناصر کادمیوم و روی متناقض می‌باشد، که احتمالاً به علت ویژگی ماده آلی یا درصد آن، نسبت C/N ، بافت خاک و نوع رس است. حذف مواد آلی از دو نوع خاک لومی سیلتی و شنی لومی (به ترتیب $24/5$ و $20/5$ گرم کربن آلی در کیلوگرم خاک) ترتیب انتخاب‌پذیری هر دو خاک را تغییر داد. تمایل نسبی در خاک لوم شنی پس از حذف مواد آلی به صورت $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu}$ بود در حالی‌که ترتیب در خاک شنی لومی ($20/5$ گرم کربن آلی بر کیلوگرم) $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu}$ مشابه با



شکل ۱. نمودار میانگین غلظت کادمیوم، سرب و روی در محلول خروجی خاک پس از آب‌شویی



شکل ۲. نمودار غلظت عناصر کادمیوم، سرب و روی در تیمارهای مختلف خاک



شکل ۳. منحنی‌های انحنای عنصر کادمیوم در حجم منفذها و تیمارهای مختلف خاک

کادمیوم (۵ روز پس از شروع آزمایش) تفاوت معنی‌داری بین حجم منفذها دیده نشد و حتی در آغاز آزمایش (۹ ساعت پس از آب‌شویی) این عنصر در محلول خروجی قابل اندازه‌گیری نبود و کمتر از حد تشخیص دستگاه جذب اتمی (۰/۰۳ ppm) بود. پس از عبور ۲/۱ حجم منفذ از محلول کادمیوم، غلظت آن در محلول خروجی افزایش یافت که در مواردی معنی‌دار بود و احتمالاً حجم منفذ ۲/۱ در این تیمار نقطه شروع انحنا باشد. به نظر می‌رسد که احتمالاً علت غلظت کم کادمیوم در محلول خروجی، اندازه کوچک منافذ، اعوجاج، تخریب ساختمان و ماکروپورها باشد که در خاک دست‌خورده این پدیده‌ها صورت می‌گیرند. امریچ و همکاران (۹) نیز علت حرکت کم فلزات در خاک‌های ریز بافت را اندازه منافذ کوچک‌تر، تخریب ساختمان و ماکروپورهای آن در نتیجه تکامل خاک و مخلوط شدن مکرر لایه‌های لجن و خاک می‌دانند و این عملیات را مانع تشکیل

حرکت عنصر را نیز به تأخیر انداخته‌اند. پس از تثبیت این ذرات در خاک و یا خروج آنها از خاک، سرعت حرکت آنها نیز افزایش یافته است. از این رو به نظر می‌رسد پس از عبور ۱/۲۲ حجم منفذ محلول کادمیوم از خاک U این پدیده (خروج ذرات کلئیدی از خاک) رخ داد و انحنای منحنی شروع شد. زیرا از این پس غلظت در محلول خروجی با حجم منفذهای قبلی تفاوت معنی‌داری را در سطح یک درصد نشان داد.

طبق نظر امریچ و همکاران (۹) مکانیسم‌های فیزیکی حرکت فلزات سنگین، رسوبات کلئیدی و ذرات رس هستند که با حرکت محلول خاک، فلزات را منتقل می‌کنند و همان طوری که اشاره شد به نظر می‌رسد در این بررسی این مکانیسم‌ها باعث افزایش غلظت کادمیوم در محلول خروجی پس از عبور ۱/۲۲ حجم منفذ محلول شده‌اند. در تیمار خاک D بر خلاف تیمار U تا قبل از عبور ۲/۱ حجم منفذ از محلول

جریان ترجیحی توسط محققین مختلف از جمله دودی و همکاران (۶)، استین هویس و همکاران (۲۲)، گلاس و همکاران (۱۱) و کانگ (۱۶) شناخته شده است. در مورد نقش کمپلکس‌های آلی بر حرکت فلزات سنگین، کامبرکو و همکاران (۳) عنوان کرده‌اند که مواد آلی در pH خنثی یا قلیایی نسبت به pH اسیدی محلول‌ترند و در نتیجه پتانسیل آب‌شویی آنها زیاد است و از آنجا که pH خاک مورد مطالعه بالا بود (۸/۲) بر تحرک عنصر کادمیوم در تیمار O تأثیرگذار بوده است. نقش کمپلکس‌های آلی با مشاهده غلظت کادمیوم در محلول خروجی تیمار U و مقایسه آن با تیمار D تعیین گردید. مگربراید و همکاران (۱۸) نیز عنوان کرده‌اند کمپلکس‌های آلی - فلز در pH بالاتر از هفت می‌توانند به فرم محلول در آیند. کورت و همکاران (۱۵) نیز گزارش کردند آب‌شویی فلزات از نیم‌رخ خاک به علت تشکیل کمپلکس‌های آلی است.

ب) سرب

با توجه به شکل ۴ دیده می‌شود که در تیمار خاک U از آغاز آزمایش تا عبور ۰/۲۲ حجم منفذ (۱۲ ساعت پس از شروع آزمایش) بین حجم منفذها هیچ گونه تفاوت معنی‌داری وجود نداشت. از این زمان به بعد تا عبور ۴/۷۵ حجم منفذ (۱۱ روز پس از شروع آزمایش) سرب نوسانات نامنظمی را گاهی به صورت افزایشی و گاهی کاهش نشان داد، که با هم اختلاف معنی‌داری در سطح آماری یک درصد نداشتند، ولی پس از آن غلظت سرب در محلول خروجی افزایش یافت که در اکثر موارد تفاوت معنی‌داری را در سطح یک درصد دارا بودند. هم‌چنین به نظر می‌رسد حجم منفذ ۴/۷۵ نقطه شروع انحنا در هر سه تیمار U، D و O باشد. از این نقطه به بعد تیمار U تفاوت معنی‌داری نسبت به تیمار D داشت، ولی نسبت به تیمار O از حجم منفذ ۵/۱۹ به بعد (۱۲ روز پس از شروع آزمایش) کاهش معنی‌داری نسبت به آن نشان داد. در تیمار D از آغاز آزمایش تا عبور ۴/۷۵ حجم منفذ، غلظت محلول خروجی اختلاف معنی‌داری را در سطح یک

شیارها که در انتقال املاح مؤثرند ذکر می‌کنند. در خاک دست‌خورده به علت کوچک‌تر بودن منافذ خاک، سرعت حرکت محلول در خاک کم بوده، در نتیجه به علت سرعت کم محلول خاک فرصت مناسب برای وقوع واکنش‌های شیمیایی مانند جذب فلزات موجود در محلول خاک توسط ذرات ریز خاک وجود داشته، در نتیجه غلظت فلزات در محلول خروجی کاهش می‌یابد.

در تیمار O همانند تیمار U از آغاز آزمایش تا عبور ۰/۳۳ حجم منفذ محلول (۱۸ ساعت پس از شروع آزمایش) غلظت کادمیوم در محلول خروجی افزایش یافت ولی فاقد تفاوت معنی‌دار بود و این افزایش کم احتمالاً به علت تشکیل کمپلکس‌های محلول در شروع آزمایش می‌باشد. مشابه تیمار U در این تیمار نیز تا سه روز پس از شروع آزمایش (۱/۲۲ حجم منفذ) اختلاف معنی‌داری در غلظت کادمیوم محلول خروجی دیده نشد، ولی پس از آن غلظت افزایش معنی‌داری داشت و به نظر می‌رسد نقطه شروع انحنا حجم منفذ ۱/۲۲ باشد. به طوری که قبلاً اشاره شد پس از این نقطه مکانیسم‌های فیزیکی مؤثر بر حرکت املاح یعنی انتشار مولکولی و پراکندگی هیدرودینامیکی، بر حرکت کادمیوم تأثیر بیشتری می‌گذارند و قبل از آن مکانیسم‌های شیمیایی مثل تبادل کاتیونی و دفع آنیونی تأثیر عمده‌ای بر حرکت املاح دارند، با توجه به این‌که در این جا کاتیون‌ها بررسی می‌شود، بنابراین تبادل کاتیونی تأثیر زیادی بر حرکت فلزات دارند.

تیمارهای U و O نقش جریان ترجیحی و کمپلکس‌های آلی را بر حرکت کادمیوم نشان می‌دهند. با مقایسه منحنی انحنا کادمیوم در دو تیمار U و O نسبت به تیمار D (شکل ۳) مشاهده می‌شود که غلظت کادمیوم در محلول خروجی تیمارهای U و O در حجم منفذهای مختلف به طور معنی‌داری بیشتر از تیمار D می‌باشد و هم‌چنین چون نقطه شروع انحنا در تیمارهای U و O (حجم منفذ ۱/۲۲) زودتر از تیمار D (حجم منفذ ۲/۱) آغاز گشته است، نقش جریان ترجیحی و کمپلکس‌های آلی بر حرکت کادمیوم مشخص می‌شود. نقش

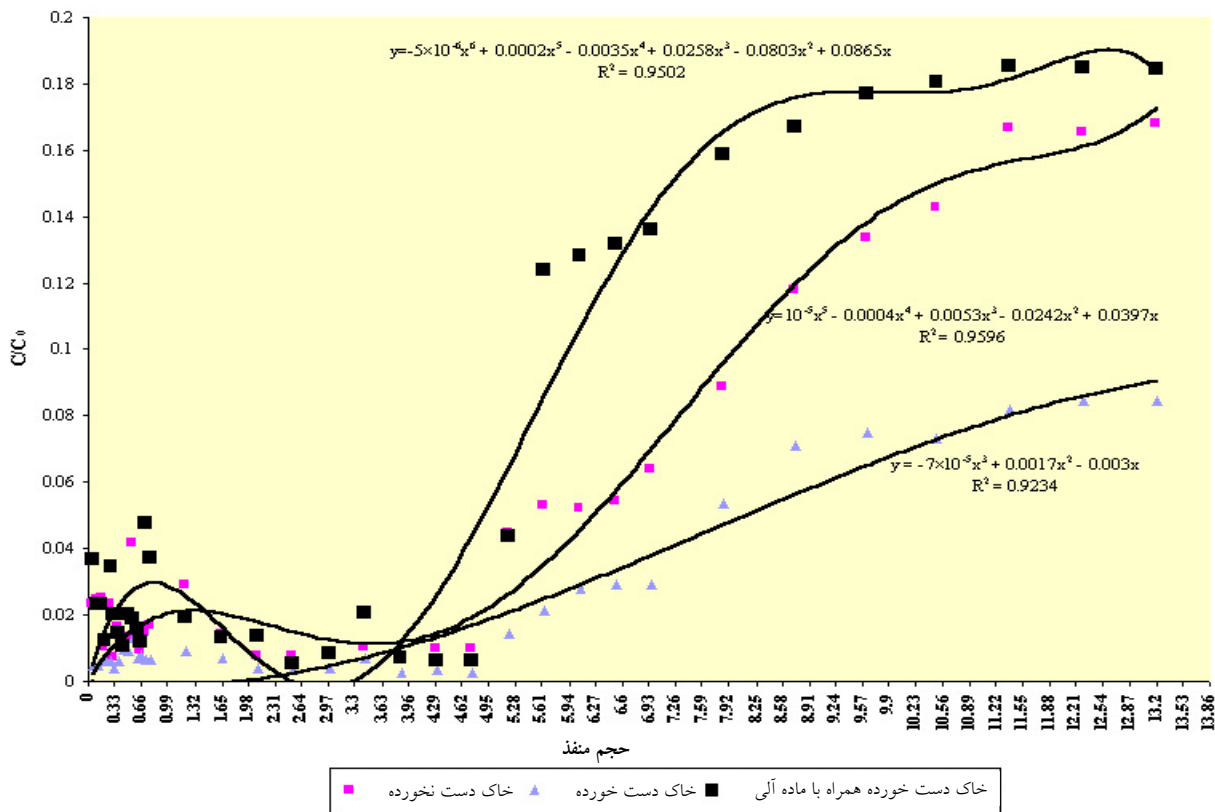
ج) روی

شکل ۵ نتایج غلظت روی در محلول خروجی تیمارهای مختلف خاک را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار دیده می‌شود که عنصر روی در هیچ یک از حجم منفذها، رابطه منظم و معنی‌داری را نشان نداد و از شروع آزمایش تا انتهای آن، نوسانات نامنظم افزایشی و کاهش‌ی وجود داشت. این پدیده در تیمار D هم با وجود یک روند افزایش بطئی از نظر آماری معنی‌دار نبود.

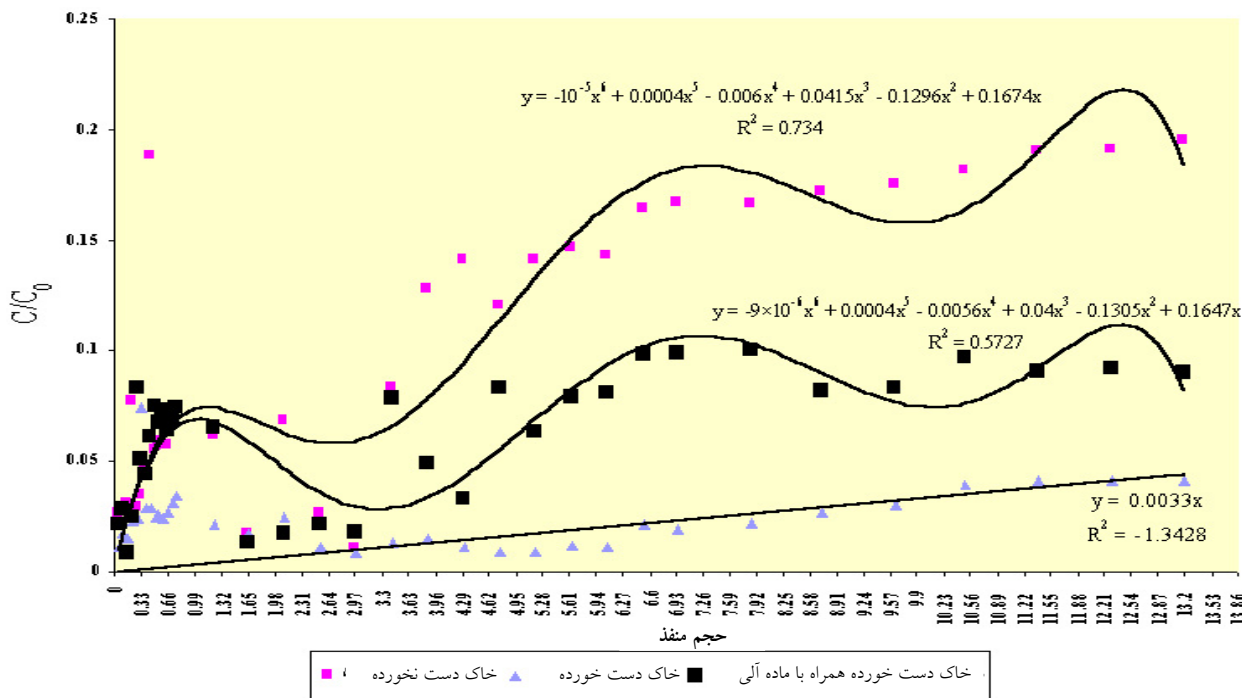
در تیمار O نیز همانند دو تیمار قبلی، نوسانات نامنظم کاهش یا افزایش غلظت دوباره مشاهده شد، اما در این تیمار نیز از زمان شروع آزمایش تا عبور ۳/۴۳ حجم منفذ میزان نوسانات بیشتر بود و پس از آن غلظت عنصر روی در محلول خروجی افزایش یافت. اگرچه در حجم منفذ ۴/۷۵ کاهش غلظت روی دیده شد ولی در سطح یک درصد معنی‌دار نبود و به نظر می‌رسد در این دو تیمار بر خلاف دو تیمار قبلی که نقطه شروع انحنا مشخص نبود حجم منفذ ۳/۴۳ (روز هشتم پس از شروع آزمایش) نقطه آغاز انحنا باشد. در این تیمار نیز تا حدودی نقش کمپلکس‌های آلی در تحرک روی نمود پیدا کرده است. از این نظر نتایج به دست آمده، با نتایج برخی از محققین مطابقت دارد. مثلاً اشنایترز و اسکینز (۲۰) بیان کردند، بدون توجه به ویژگی لیگاند، روی باید کمپلکس‌های پایدارتری نسبت به کادمیوم تشکیل دهد. یودو و همکاران (۲۵) هم‌بستگی زیادی بین روی خاک و مقدار مواد آلی مشاهده کردند و نتیجه گرفتند که مواد آلی یک جزء مهم در نگه‌داری روی در خاک‌های آهکی است. بالعکس برخی محققین دیگر (۲۱) پایداری کمتری را برای کمپلکس‌های روی با مواد آلی ذکر کرده‌اند. نتایج به دست آمده در این پژوهش متناقض با نتایج به دست آمده از بررسی کامبرکو و همکاران (۳) در خصوص خاک دست‌خورده می‌باشد. آنها علائم آب‌شویی هیچ یک از عناصر کادمیوم، سرب، روی و مس را در ستون‌های خاک دست‌خورده حتی^۱ پس از یک ماه مشاهده نکردند. احتمالاً علت

درصد نشان نداد. از این نقطه به بعد همانند تیمار U افزایش معنی‌داری را نشان داد که به دلیل وجود منافذ کوچک‌تر نسبت به خاک دست‌خورده بود. بنابراین مشابه با تیمار U، حجم منفذ ۴/۷۵ نقطه شروع انحنا برای عنصر سرب در تیمار D و در نتیجه تأثیر فرایندهای فیزیکی می‌باشد. در تیمار O نیز همانند تیمارهای قبلی از آغاز آزمایش تا عبور ۴/۷۵ حجم منفذ نوسانات نامنظم کاهش و افزایش غلظت سرب مشاهده شد. اگرچه در مواردی برخی از حجم منفذها تفاوت‌های معنی‌داری با سایرین داشتند، ولی همان‌طور که گفته شد روند مشخصی وجود نداشت. در این تیمار نیز همانند تیمارهای قبلی به نظر می‌رسد حجم منفذ ۴/۷۵ نقطه شروع انحنا باشد.

با توجه به مطالب ذکر شده در مورد غلظت سرب در حجم منفذها و شکل ۴ مشاهده می‌شود که غلظت سرب در محلول خروجی تیمار O بیشترین مقدار و در تیمار D کمترین مقدار را داراست و هر سه تیمار U، D و O نیز در سطح یک درصد با یکدیگر تفاوت معنی‌داری داشتند. بنابراین به نظر می‌رسد کمپلکس‌های آلی نقش ویژه‌ای در تحرک عنصر سرب در خاک دارند و حرکت آن را تسریع می‌کنند. برون و همکاران (۲) نیز ترتیب $Cu > Pb > Zn > Cd$ را برای لیگاندهای آلی ذکر کرده‌اند. مک‌براید و همکاران (۱۸) نیز عامل تحرک کمپلکس آلی - فلز را، محلول بودن کمپلکس در pH بالاتر از هفت می‌دانند که چون pH خاک در این بررسی بالای بود (۸/۲)، بنابراین به نظر می‌رسد این عامل نیز باعث افزایش سرب در محلول خروجی شده است. الیوت و همکاران (۸) بر اساس شعاع هیدراته، بیشترین میزان جذب را به عنصر سرب نسبت داده‌اند. الفاتا و کوچی (۷) نیز عنوان کردند که جذب سرب توسط اکسیدها به علت تمایل زیاد این عنصر نسبت به جذب توسط ذرات خاک می‌باشد و در نتیجه جذب اختصاصی آن وابستگی زیادی به pH داشته و با افزایش pH زیاد می‌شود. بیتل و میلر (۱) نیز نتیجه گرفتند که سیلیکات‌های لایه‌ای به جذب سرب نسبت به سایر عناصر تمایل بیشتری نشان می‌دهند.



شکل ۴. منحنی‌های انحنای عنصر سرب در حجم منافذها و تیمارهای مختلف خاک



شکل ۵. منحنی‌های انحنای عنصر روی در حجم منافذها و تیمارهای مختلف خاک

منافذ قطرشان بیشتر از ۱۰ میکرون بود به علت حرکت سریع تر آب در منافذ درشت باعث افزایش غلظت هر سه عنصر کادمیوم، سرب و روی در محلول خروجی این تیمار شد. هم چنین وجود مواد آلی بیشتر نیز باعث افزایش سرعت حرکت کادمیوم، سرب و روی گردید که به علت تشکیل پیوندهای قوی بین ذرات آلی و فلزات سنگین مورد مطالعه می باشد. با توجه به تأثیر منابع مختلف مواد آلی مانند کود حیوانی، کمپوست و بقایای گیاهی در تأمین نمودن مواد آلی خاک و هم چنین نقش مواد آلی و شخم و به طور کلی مدیریت بر ساختمان خاک، بررسی های بیشتر در این زمینه پیشنهاد می شود.

تفاوت نتایج این پژوهش در وهله اول، درجه تراکم خاک در ستون های دست خورده می باشد. علاوه بر این احتمالاً عوامل دیگری مثل pH، مقدار و نوع کانی های رسی، مقدار و نوع ماده آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی، درصد آهک و از همه مهم تر توزیع خلل و فرج نیز در این امر بی تأثیر نبوده اند. به طور کلی نتایج این بررسی نشان داد که مواد آلی و ساختمان خاک و ماکروپورها تأثیر زیادی بر غلظت فلزات سنگین در محلول خروجی خاک دارند در نتیجه این عوامل در آلوده نمودن آب های زیرزمینی در خاک های دارای ساختمان و مواد آلی زیاد اهمیت بسزایی دارند. در این بررسی مشاهده شد در خاک دست نخورده که دارای ساختمان بود و ۳۱ درصد

منابع مورد استفاده

1. Bittel, J. E. and R. J. Miller. 1974. Lead, cadmium and calcium selectivity coefficients on a montmorillonite, illite and kaolinite. *J. Environ. Qual.* 3:250-253.
2. Brown, S., R. Chaney and J. S. Angle. 1997. Subsurface liming and metal movement in soils amended with lime-stabilized biosolids. *J. Environ. Qual.* 26:724-732.
3. Camobreco, V. J., B. K. Richards, T. S. Steenhuis, J. H. Peverly and M. B. McBride. 1996. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. *Soil Sci.* 161:740-750.
4. Casey, F. X. M., S. D. Logsdon, R. Horton and D. B. Jaynes. 1997. Immobile water content and exchange coefficient of a field soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61: 1030-1036
5. Dowdy, R. H. and V. V. Volk. 1983. Movement of heavy metals in soils. PP.229-240. *In: D. W. Nelson et al. (Ed.), Chemical Mobility and Reactivity in Soil Systems.* SSSA, Madison, WI.
6. Dowdy, R. H., J. J. Latterell, TD. Hinesly, R. B. Grossman and D.L. Sullivan. 1991. Trace metal movement in an aeric ochraqualf following 14 years of annual sludge applications. *J. Environ. Qual.* 20:119-123.
7. Elfattah, A. A. and K. Wada. 1981. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt and cadmium by soils that differ in cation exchange materials. *Soil Sci.* 32: 271-283.
8. Elliott, A. H., M. R. Liberati and C. P. Huang. 1986. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Qual.* 15: 214-219.
9. Emmerich, W. E., L. J. Lund, A. L. Page and A. C. Chang. 1982. Movement of heavy metals in sewage sludge - treated soils. *J. Environ. Qual.* 11:174-178.
10. Gerritse, R. G., R. Vriesema, J. W. Dalenberg and H. P. Deroos. 1982. Effect of sewage sludge on trace element mobility in soils. *J. Environ. Qual.* 11(3):359-364.
11. Glass R. J., G. H. Oosting and T. S. Steenhuis. 1989. Preferential solute transport layered homogenous sands as a consequence of wetting front instability. *J. Hydrol.* 110:87-105.
12. Higgins, A. J., S. J. Toth and M. E. Singley. 1982. Land application of sludge: environmental constraints to land application of municipal sewage sludge. *New Jersey Agric. Exp. Stn. Rutgers Univ., New Brunswick, NJ.*
13. Klute, A. 1986. Methods of soil analysis. Part1. Physical and mineralogical methods. Second edition. *Agronomy No.9. America Society of Agronomy, Inc. Soil Science Society of America Inc. Publisher Madison, Wisconsin, USA.*
14. Klute, A. 1986. Methods of soil analysis. Part2. Chemical and Biochemical Methods. 2nd ed., *Agronomy No.9. America Society of Agronomy, Inc. Soil Science Society of America Inc. Publisher Madison, Wisconsin, USA.*
15. Korte, N. E., J. Skopp, W. H. Fuller, E. E. Niebla and B. A. Alesii. 1976. Trace element movement in soils: Influence of soil physical and chemical properties. *Soil Sci.* 122:350-359.
16. Kung, K. 1990. Preferential flow in a sandy vadose soil. I. Field observations. *Geoderma* 46:51-58.
17. Kuo, S., J. Jellum and A. S. Baker. 1985. Effects of soil type, liming. and sludge application on zinc and cadmium availability to Swiss Chard. *Soil Sci.* 122:350-359.

18. McBride, M.B., B.K. Richards, T. Steenhuis and G. Spiers. 1999. Long-term leaching of trace elements in a heavy sludge-amended silty clay loam soil. *Soil Sci.* 164:613-623.
19. Nelson, R.E. 1982. Carbonate and gypsum. *In: A.L. Page (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 2. American Society of Agronomy. Inc. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.*
20. Schnitzer, M. and S. I. M. Skinner. 1966. Organo-metallic interactions in soils.5. Stability constant of Cu^{++} -, Fe^{++} -, and Zn^{++} -fulvic acid complexes. *Soil Sci.* 102:361-365.
21. Scokart, P. O., K. meeus-Verdinne and R. DeBorger. 1983. Mobility of heavy metals in polluted soils near zinc smelters. *Water, Air, Soil Pollut.* 20:451-463.
22. Steenhuis, T. S., J.-Y. Parlange and S. A. Aburime. 1995. Preferential flow in structured and sandy soils: Consequences for modeling and monitoring. pp.61-77. *In: L. Everett, S. Cullen and L. Wilson (Eds.), Handbook of Vadose Zone Characterization and Monitoring. Lewis Pub., Chelsea, MI.*
23. Stevenson, F. J. 1977. Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method. *Soil Sci.* 123:10-17.
24. Tyler, L. D. and M. B. McBride. 1982. Mobility and extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in organic mineral soil columns. *Soil Sci.* 134(3):198-205.
25. Udo, E. J., H. L. Bohn and T. C. Tucker. 1970. Zinc adsorption by calcareous soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34:405-407.
26. U.S. Environmental Protection Agency. 1976b. Quality criteria for water. U.S. Government Printing Office, Washington D.C.
27. Van Erp, P. J. and P. Van Lune. 1991. Long-term heavy metal leaching from soils, sewage sludge and soil/sewage sludge mixtures. pp.122-127. *In: P.L. Hermite (Ed.), Treatment and Use of Sewage Sludge and Liquid Agriculture Wastes. Elsevier Science Pub. Co., New York.*