

اثر کادمیم اضافه شده و زمان خواباندن بر شکل‌های شیمیایی کادمیم در دو گروه بافتی خاک

مجید رجائی و نجفعلی کریمیان^۱

چکیده

در میان فلزات سنگین آلوده کننده خاک، کادمیم از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. زیرا به راحتی به وسیله ریشه گیاه جذب می‌شود و سمیت آن تا ۲۰ برابر بیشتر از سایر فلزات سنگین است. بنابراین درک عوامل مؤثر بر قابلیت استفاده این فلز و تغییر و تبدیل آن در خاک از اهمیت فراوانی برخوردار است. گرچه در سال‌های اخیر عصاره‌گیری دنباله‌ای به عنوان روشی مناسب در تعیین شکل‌های شیمیایی و قابلیت استفاده بالقوه فلزات در خاک‌های ایران به کار رفته است، اما ظرفیت اجزای مختلف خاک برای نگهداری کادمیم و تغییر و تبدیل شکل‌های شیمیایی آن با زمان کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش به منظور بررسی تغییرات زمانی شکل‌های شیمیایی کادمیم و تعیین ظرفیت اجزای مختلف خاک برای نگهداری این فلز به یک خاک لوم رسی آهکی [Fine, mixed (calcareous), mesic Typic Calcixerepts] شن خالص کوارتزی افزوده شد و بافت لوم شنی حاصل به همراه خاک اولیه با مقادیر ۰، ۵، ۱۵، ۳۰، و ۶۰ میلی‌گرم کادمیم در کیلوگرم خاک تیمار شدند. نمونه‌های خاک به مدت ۰، ۱، ۲، ۴، ۸، و ۱۶ هفته در رطوبت حدود ظرفیت مزرعه خوابانده شد. در پایان هر زمان با برداشت زیر نمونه شکل‌های شیمیایی کادمیم به روش عصاره‌گیری دنباله‌ای تعیین شد. نتایج نشان داد که به ترتیب در بافت‌های لوم رسی و لوم شنی ۸۲ و ۸۷ درصد از کادمیم به کار رفته به شکل‌های محلول + تبادل، کربناتی و آلی در می‌آید. در بافت لوم شنی مقدار بیشتری از کادمیم به کار رفته در مقایسه با بافت لوم رسی به شکل محلول + تبادل و کربناتی در آمد. برای سایر شکل‌ها (به جز شکل اکسید آهن متبلور که در تمامی تیمارها کمتر از حد تشخیص دستگاه جذب اتمی بود) عکس این مطلب درست بود. با افزایش سطوح کادمیم کاربردی تمامی شکل‌های کادمیم در خاک افزایش یافتند اما درصد این افزایش‌ها به ظرفیت اجزای مختلف خاک برای نگهداری این فلز بستگی داشت. بیشترین ظرفیت نگهداری کادمیم مربوط به بخش کربناتی بود. تأثیر زمان بر تغییر شکل‌های کادمیم معنی‌دار بود، اما در اکثر تیمارها بلافاصله پس از افزودن کادمیم به خاک بیش از ۸۰ درصد این فلز وارد شکل‌های کربناتی و آلی گردید و تا پایان آزمایش این نسبت تقریباً حفظ شد.

واژه‌های کلیدی: شکل‌های شیمیایی کادمیم، عصاره‌گیری دنباله‌ای، خواباندن

۱. به ترتیب دانشجوی دکتری و استاد خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

مقدمه

امروزه آلودگی محیط زیست و از جمله خاک به عنوان یکی از مباحث بسیار مهم در زندگی بشر مطرح است. این پدیده نه تنها تخریب منابع طبیعی را به دنبال دارد، بلکه روز به روز سبب ایجاد محدودیت بیشتر برای ساکنین زمین می‌شود. فلزات سنگین از جمله منابع آلاینده خاک هستند که در صورت تجمع در خاک و جذب به وسیله گیاه به زنجیره غذایی وارد می‌شوند و مسمومیت‌هایی را در گیاهان و یا افراد تغذیه کننده از آنها ایجاد می‌کنند (۱، ۴، ۶، ۸، ۹، ۱۲، ۲۶). بنابراین مطالعه رهاسازی و تغییر و تبدیل این فلزات در محیط و تأثیری که بر رشد گیاهان و سایر جانداران دارند، از اهمیت خاصی برخوردار است.

در بین فلزات سنگین، به کادمیم توجه ویژه‌ای شده است، زیرا به راحتی به وسیله ریشه گیاه جذب می‌شود و سمیت آن تا ۲۰ برابر بیشتر از سایر فلزات سنگین است (۲). فراهمی زیستی بالای کادمیم و احتمال ورود آن به زنجیره غذایی، حتی در سطوح پایین آلودگی خاک با این فلز سبب شده است که نیاز بیشتری نسبت به فهم عوامل مؤثر بر قابلیت استفاده این فلز و تغییر و تبدیل آن در خاک احساس شود. به طور کلی قابلیت استفاده کادمیم تحت تأثیر مقدار و منشا کادمیم، pH، مقدار ماده آلی، مقدار و نوع رس، ظرفیت تبادل کاتیونی، و رقابت سایر عناصر به ویژه روی در خاک می‌باشد (۲، ۸، ۹، ۱۰، ۱۲، ۱۴، ۱۶، ۱۷، ۱۸، ۲۳).

در رابطه با تغییر و تبدیل فلزات در خاک و از جمله کادمیم عقیده بر آن است که عناصر فلزی بلافاصله پس از افزوده شدن به خاک، دارای بیشترین حلالیت و فراهمی زیستی می‌باشند. با گذشت زمان و ایجاد تعادل بین فلز و خاک بر اثر واکنش‌هایی همچون جذب سطحی، تبادل، کلاته شدن، رسوب، اکسید و احیا، واکنش با اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز، و ورود به شبکه کانی‌ها قابلیت استفاده فلز کاهش یافته و فلزات از شکل‌های با حلالیت زیاد به شکل‌های کم محلول‌تر تبدیل می‌شوند (۱۰، ۱۵، ۱۹، ۲۰، ۲۴، ۲۶).

لیم و همکاران (۱۹) مشاهده کردند که گرچه افزایش زمان تکان دادن تعلیق خاک تیمار شده با کادمیم از ۷، ۱۵، ۳۰، ۵۰ و ۶۵ روز تأثیر معنی‌داری بر مقدار جذب سطحی کادمیم نداشت، اما سبب تبدیل شکل‌های فلزی با حلالیت زیاد به شکل‌های کم محلول تر شد. مک لارن و همکاران (۲۴) نشان دادند که گرچه طول زمان تعادل خاک و کادمیم از ۱ تا ۱۶ هفته تأثیری بر جذب سطحی کادمیم نداشت اما مقدار واجذبی این فلز به وسیله محلول نترات کلسیم ۰/۱ مولار را کاهش داد. میزرا و همکاران (۲۵) در تحقیقی که به منظور مطالعه اثر زمان بر قابلیت عصاره‌گیری شش فلز روی، مس، نیکل، کادمیم، سرب و کرم تحت شرایط غرقابی و در چهار خاک مختلف انجام گرفت، با افزودن ۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک از این فلزات و عصاره‌گیری آنها با DTPA طی یک دوره خواباندن ۱۲۰ روزه، مشاهده کردند که گرچه قابلیت عصاره‌گیری فلزات به ماهیت فلز و ویژگی‌های خاک بستگی داشت اما با افزایش زمان خواباندن از مقدار فلزات قابل عصاره‌گیری کاسته شد. ما و اورن (۲۱) با استفاده از عصاره‌گیری دنباله‌ای تغییر شکل کادمیم افزوده شده (۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک به شکل کادمیم کلراید) به یک خاک آهکی را در طول یک آزمایش خواباندن ۶۰ روزه مطالعه کردند. نتایج نشان داد که با گذشت زمان شکل‌های محلول در آب، قابل تبادل و قابل عصاره‌گیری با EDTA کاهش و مقادیر از دست رفته در شکل‌های متصل به منگنز احیا پذیر، کربناتی، آلی، اکسیدهای آهن و آلومنیوم و تنمه بازیافت شد.

رفتار فلزات سنگین در خاک به ظرفیت اجزای مختلف خاک برای جذب و نگه‌داری این عناصر بستگی دارد. نگارندگان معتقدند که مقادیر بالای آهک در خاک‌های ایران در جذب و تثبیت فلزات نقشی کلیدی بازی می‌کند و به دنبال ورود فلزات به این خاک‌ها، به سرعت از مقدار قابل استفاده آنها کاسته می‌شود و با گذشت زمان شکل‌های محلول به شکل‌های با حلالیت کمتر تبدیل شوند. رنلا و همکاران (۲۷) به منظور مطالعه قابلیت استفاده و توزیع کادمیم در خاک،

میزان ۱:۱ به خاک مذکور خاکی با گروه بافتی لوم شنی تهیه شد. نمونه‌هایی از هر خاک به آزمایشگاه منتقل و بعضی از ویژگی‌های این خاک‌ها همچون بافت به روش هیدرومتر (۱۱)، پ- هاش در خمیر اشباع، کربنات کلسیم معادل به روش خنثی سازی با اسید کلریدریک (۷)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش جایگزینی کاتیون‌ها با استات سدیم (۱۳)، و کربن آلی به روش واکی بلاک (۱۶) اندازه‌گیری شد (جدول ۲).

به منظور بررسی تغییرات زمانی شکل‌های شیمیایی کادمیم، آزمایشی فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. فاکتورها شامل دو گروه بافتی، پنج سطح کادمیم (۰، ۵، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک به صورت سولفات کادمیم) و شش زمان خواباندن (۱، ۲، ۴، ۸، ۱۶ هفته) بود. مقدار ۲۰۰ گرم از هر خاک به ظروف پلاستیکی منتقل و در سه تکرار در دمای آزمایشگاه (۲۵±۲ درجه سانتی‌گراد) خوابانده شد. نمونه‌های خاک با ورقه‌های پارافیلیم دارای منافذ عبور هوا پوشانده شدند تا با وجود تبادل هوا، از تبخیر سریع آب آنها جلوگیری شود. مقدار رطوبت نمونه‌ها هر سه روز یکبار با آب مقطر به حدود ظرفیت مزرعه رسانده شد و خاک‌ها هر ۱۵ روز یکبار قبل از آبیاری به خوبی مخلوط شدند. نمونه‌های خاک در زمان‌های مذکور برداشت و شکل‌های شیمیایی کادمیم با روش عصاره‌گیری دنباله‌ای سینگ و همکاران (۲۹) جداسازی و به وسیله دستگاه جذب اتمی شیماتزو مدل AA-۶۷۰ اندازه‌گیری شد. در این روش در هر زمان خواباندن زیر نمونه‌های خاک به وزن ۵ گرم برداشت و پس از انتقال به لوله سانتریفوژ پلاستیکی مقدار ۲۰ میلی‌لیتر نیترات منیزیم یک مولار به آنها اضافه شد. بلافاصله پس از افزودن عصاره‌گیر، تعلیق خاک به مدت ۲ ساعت تکان داده شد و پس از اتمام زمان مذکور نمونه‌ها سانتریفوژ شدند. در نهایت جدا سازی محلول زلال روئی و صاف کردن آن با کاغذ صافی و اتمن ۴۲ انجام شد و عصاره‌های به دست آمده جهت اندازه‌گیری کادمیم به کار رفتند. برای سایر مراحل مقدار عصاره‌گیر لازم هر مرحله به خاک باقی‌مانده از مرحله قبل اضافه شد. نمونه‌ها به مدت لازم

مقادیر ۰، ۳، ۱۰ و ۵۰ میلی‌گرم کادمیم در کیلوگرم (به شکل سولفات کادمیم) را به یک خاک آهکی دارای پیشینه مدیریتی متفاوت افزودند. جداسازی شکل‌های شیمیایی کادمیم به وسیله دو روش عصاره‌گیری دنباله‌ای و در طول دوره خواباندن ۶۰۰ روزه نشان داد که مصرف کادمیم سبب افزایش تمام شکل‌های شیمیایی کادمیم از همان ابتدای آزمایش شد و در تمام سطوح کادمیم مصرفی و مدیریت‌های زراعی مختلف بخش عمده کادمیم به شکل کربناتی درآمد. این پژوهشگران نتیجه‌گیری کردند که ظرفیت نگهداری کادمیم در خاک‌های آهکی به مراتب بیشتر از حدود مجاز توصیه شده توسط سازمان‌های حفاظت محیط زیست می‌باشد.

گرچه در سال‌های اخیر در خاک‌های ایران از عصاره‌گیری دنباله‌ای جهت تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات و از جمله کادمیم استفاده شده است (۱، ۳، ۵، و ۳۲). اما ظرفیت اجزای مختلف این خاک‌ها برای جذب و نگهداری کادمیم و تغییر و تبدیل شکل‌های شیمیایی این فلز با گذشت زمان کمتر مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین در تحقیق حاضر سعی شد تا با استفاده از عصاره‌گیری دنباله‌ای و سطوح بالای کادمیم مقدار تغییر و تبدیل کادمیم در طول زمان و ظرفیت خاک برای تثبیت این فلز در یک آزمایش خواباندن بررسی شود. هم چنین تأثیر بافت خاک بر سرنوشت کادمیم به کار رفته با افزودن شن به یک بافت لوم رسی و تبدیل آن به بافت لوم شنی مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

در تحقیق حاضر از دو گروه بافتی استفاده شد. برای گروه بافتی اول، نمونه‌ای از خاک لوم رسی آهکی [Fine, mixed (calcareous), mesic Typic Calcixerpts] ایستگاه زراعی تحقیقات دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز از عمق ۲۰-۰ سانتی‌متری جمع‌آوری شد و پس از خشک کردن در هوا و عبور از الک دو میلی‌متری در آزمایش به کار رفت. جهت تهیه گروه بافتی دوم، با افزودن شن کوارتزی خالص به

جدول ۱. خلاصه‌ای از روش عصاره‌گیری دنباله‌ای ارائه شده به وسیله سینگ و همکاران (۱۹۲۸) برای تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات در خاک‌های آهکی

| نسبت خاک به عصاره‌گیر | ترکیب عصاره‌گیر | مدت تکان دادن (ساعت) | علامت | شکل شیمیایی کادمیم |
|-----------------------|--|----------------------|--------|-----------------------------|
| ۵:۲۰ | 1M Mg(NO ₃) ₂ | ۲ | Ex+Sol | محلول + تبدلی |
| ۵:۲۰ | 1M NaOAc(pH=5 CH ₃ COOH) | ۵ | Car | کربناتی |
| ۵:۱۰ | 0.7M NaOCl (pH=8.5) | ۰/۵ | Om* | آلی |
| ۵:۵۰ | 0.1M NH ₂ OH.HCl (pH=2 HNO ₃) | ۰/۵ | MnOx | متصل به اکسیدهای منگنز |
| ۵:۵۰ | 0.25M NH ₂ OH.HCl + 0.25M HCl | ۰/۵ | AFeOx | متصل به اکسیدهای آهن بی شکل |
| ۵:۵۰ | 0.2M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0.2M H ₂ C ₂ O ₄ + 0.1 MC ₆ H ₈ O ₆ | ۰/۵ | CFeOx | متصل به اکسیدهای آهن متبلور |

*: دو بار عصاره‌گیری

جدول ۲. بعضی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد آزمایش

| خاک | | ویژگی |
|------------------|--------------|--|
| بافت سبک لوم شنی | بافت لوم رسی | |
| ۶۲ | ۲۷ | شن (درصد) |
| ۲۲ | ۳۹ | سیلت (درصد) |
| ۱۶ | ۳۴ | رس (درصد) |
| ۰/۶۲ | ۱/۱ | کادمیم کل (میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) |
| ۰/۸۱ | ۱/۵۸ | ماده آلی (درصد) |
| ۱۷ | ۳۳ | کربنات کلسیم معادل (درصد) |
| ۷/۶۰ | ۷/۵۷ | پ-هاش (خمیر اشباع) |
| ۱۴ | ۲۴ | ظرفیت تبادل کاتیونی (سانتی مول بار در کیلوگرم خاک) |

و ترکیب هر عصاره‌گیر در جدول ۲ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که شکل تنمه از تفاضل غلظت کادمیم کل عصاره‌گیری شده با مخلوط سه اسید (۳۱) و مجموع سایر شکل‌ها به دست آمد. تجزیه آماری داده‌ها به وسیله برنامه کامپیوتری Mstasc انجام و با استفاده از آزمون F مورد تجزیه

تکان داده شدند و پس از سانتریفوژ و صاف کردن جهت اندازه‌گیری کادمیم به کار رفتند. قبل از قرائت نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی محلول‌های استاندارد برای هر یک از شکل‌های کادمیم در عصاره‌گیر مربوط به آن شکل ساخته شد تا تأثیر ماده زمینه به حداقل برسد. خلاصه مراحل عصاره‌گیری

جدول ۳. اثر اصلی بافت‌های مورد آزمایش بر شکل‌های شیمیایی کادمیم

| شکل‌های شیمیایی (میلی گرم در کیلوگرم خاک) | | | | | | | خاک |
|---|-------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|---------|
| Res | CFeOx | AFeOx | MnOx | Om | Car | Ex + Sol | |
| ۱/۵۱ ^a | nd | ۰/۷۹ ^a | ۰/۶۳ ^a | ۶/۶۸ ^a | ۱۲/۸۱ ^b | ۰/۵۴ ^b | لوم رسی |
| ۱/۲۶ ^b | nd | ۰/۳۹ ^b | ۰/۴۱ ^b | ۴/۶۳ ^b | ۱۵/۱۲ ^a | ۰/۷۷ ^a | لوم شنی |

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

nd: غیر قابل تشخیص (کمتر از حد تشخیص دستگاه جذب اتمی یعنی کمتر از ۰/۰۵ میلی گرم در کیلوگرم خاک)

Res: شکل متمه کادمیم. برای تعریف علائم اختصاری سایر شکل‌ها به جدول ۱ مراجعه شود.

شنی به ترتیب ۸۲ و ۸۷ درصد از مجموع کل شکل‌ها بود. چنین داده‌هایی بیانگر فراهمی زیستی بالای کادمیم در خاک می‌باشد. زیرا این شکل‌ها نسبت به سایر شکل‌ها با عصاره‌گیرهای ضعیف تری که چندان هم اسیدی نیستند استخراج می‌شوند. نکته مهم دیگر این بود که از میان شکل‌های بالا جزء کربناتی شکل غالب را تشکیل می‌داد که باز با توجه به آهکی بودن خاک‌های مورد آزمایش امری دور از انتظار نبود. اسپوزیتو (۳۰) گزارش کرد که در خاک‌های قلیایی مناطق خشک تیمار شده با مواد لجن فاضلاب بخش عمده کادمیم در شکل کربناتی یافت می‌شود. هم‌چنین اسلان و همکاران (۲۹) پس از جداسازی شکل‌های شیمیایی کادمیم، روی، نیکل، مس، و سرب در خاک‌های تیمار شده با لجن فاضلاب، مشاهده کردند که تقریباً تمام کادمیم به وسیله سه عصاره‌گیر به نسبت ضعیف اول خارج می‌شد. این پژوهشگران حضور کادمیم در شکل‌هایی که به راحتی قابل عصاره‌گیری بودند را ناشی از قابلیت استفاده بیشتر کادمیم در خاک نسبت به سایر فلزات مورد مطالعه عنوان کردند. هم‌چنین بالاتر بودن شکل محلول + تبدلی و شکل کربناتی در بافت لوم شنی نیز بازتابی از قابلیت استفاده زیستی بیشتر کادمیم در خاک‌های بافت سبک است که به وسیله پژوهشگران دیگری هم گزارش شده است (۸، ۱۲، ۱۴، ۱۷، ۲۲، و ۲۵). میانگین کمتر شکل‌های آلی، اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آهن بی شکل و متمه در بافت لوم شنی را می‌توان به رقیق شدن این اجزای بر اثر افزودن شن

واریانس قرار گرفت. میانگین‌های مربوط به اثرهای اصلی هر یک از عامل‌ها و بر همکنش آنها استخراج و با آزمون دانکن مقایسه شدند. رسم نمودار توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیم با برنامه کامپیوتری Excel انجام گرفت.

نتایج و بحث

نتایج مربوط به تجزیه فیزیکی و شیمیایی بافت‌های مورد استفاده در جدول ۲ ارائه شده است. خاک لوم رسی خاکی غیر آلوده با بافت سنگین، ماده آلی متوسط، کربنات کلسیم بالا و پ-هاش قلیایی می‌باشد. افزودن شن کوارتزی سبب سبک شدن بافت و کاهش در کادمیم کل، ماده آلی و کربنات کلسیم این خاک شد ولی در مقدار پ-هاش تغییری ایجاد نکرد. نتایج مربوط به اثر اصلی بافت بر شکل‌های شیمیایی کادمیم در جدول ۳ ارائه شده است. تأثیر بافت بر این شکل‌ها در سطح ۵ درصد معنی‌دار بود. میانگین داده‌ها نشان داد که شکل‌های شیمیایی آلی، اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آهن بی شکل و متمه در بافت لوم رسی بیشتر از بافت لوم شنی و به ترتیب ۶/۶۸، ۰/۶۳، ۰/۷۹، و ۱/۵۱ در برابر ۴/۶۳، ۰/۴۱، ۰/۳۹، و ۱/۲۶ میلی گرم در کیلوگرم خاک بود. در مقابل در بافت لوم شنی شکل محلول + تبدلی و شکل کربناتی بیشتر از بافت لوم رسی و به ترتیب ۰/۷۷ و ۱۵/۱۲ در برابر ۰/۵۴ و ۱۲/۸۱ بود. در هر دو خاک بخش قابل توجهی از کادمیم توسط سه عصاره‌گیر اول استخراج شد که به طور میانگین برای بافت لوم رسی و لوم

شکل کربناتی هم صادق بود. در مورد شکل های آلی، اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آهن بی شکل، و تتمه عکس این مطلب صادق بود. به طوری که با افزایش سطوح کادمیم مقادیر بیشتری از این عنصر در بافت لوم رسی نسبت به بافت لوم شنی وارد این شکل ها شد (جدول های ۴ و ۵).

تا آنجایی که نگارندگان به منابع دسترسی داشته اند، تأثیر سطوح کادمیم بر شکل های شیمیایی این عنصر کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در شرایط آزمایش حاضر می توان تأثیر سطوح کادمیم بر توزیع شکل های شیمیایی این عنصر را به ظرفیت متفاوت اجزای خاک برای نگهداری کادمیم نسبت داد. به عبارتی دیگر به علت ظرفیت محدود بعضی از اجزای خاک برای نگهداری کادمیم، با افزایش سطوح این عنصر کادمیم بیشتر وارد اجزایی می شود که ظرفیت بیشتری برای نگهداری این عنصر دارند. به طور مثال در بافت لوم رسی، در زمان ۱۶ هفته و در سطح ۵ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم خاک ۴۵/۷۹ درصد از کادمیم در شکل کربناتی وجود داشت ولی با افزایش سطوح کادمیم به ۱۵، ۳۰، و ۶۰ میلی گرم در کیلوگرم خاک این مقادیر به ترتیب به ۵۰/۶۳، ۵۶/۵۴، و ۵۸/۷۵ درصد افزایش یافت. اعداد مشابه برای بافت لوم شنی به ترتیب ۵۷/۲۹ در مقابل ۶۵/۴۰، ۶۷/۶۹، و ۷۱/۳۵ بود (شکل های ۱ و ۲). چنین رویدادی به علت ظرفیت بیشتر جزء کربنات برای نگهداری کادمیم با افزایش سطوح این عنصر می باشد، که با توجه به غالب بودن کربنات کلسیم در خاک های ایران چندان دور از انتظار نیست. گرچه در صد کربنات کلسیم در بافت لوم رسی بیشتر از بافت لوم شنی بود، اما می توان بالاتر بودن درصدهای مذکور را در بافت لوم شنی چنین توجیه کرد که با کمتر شدن مقدار نسبی سایر اجزای خاک بر اثر افزودن شن و کم شدن ظرفیت سایر اجزای کربنات کلسیم نقش غالب را ایفا کرده و مقدار بیشتری از کادمیم را در خود جای می دهد. شکل های ۱ و ۲ درصد شکل های شیمیایی کادمیم با افزایش سطوح این فلز را در زمان ۱۶ هفته و برای دو بافت مذکور نشان می دهد. لازم به ذکر است که در سایر زمان ها نیز روند تقریباً مشابهی مشاهده شد.

جهت تهیه گروه بافتی سبک نسبت داد. لازم به ذکر است که در هر دو خاک و برای همه تیمارها غلظت کادمیم متصل به اکسیدهای آهن متبلور (کریستالی) ناچیز و کمتر از حد تشخیص دستگاه جذب اتمی (۰/۰۵ میلی گرم در کیلوگرم) بود. این امر حاکی از تمایل کم کادمیم برای ورود به چنین شکلی در خاک ها و در شرایط آزمایش حاضر بود.

داده های مربوط به آثار اصلی و بر همکنش زمان و سطوح کادمیم در دو بافت مورد آزمایش در جدول های ۴ و ۵ نشان داده شده است. در هر دو بافت و در تمام زمان ها با افزایش سطوح کادمیم تمام شکل های شیمیایی کادمیم به طور معنی داری افزایش یافتند. افزایش تمام شکل های شیمیایی کادمیم در همان ابتدای آزمایش بیانگر دستیابی سریع به تعادل و رسوب کادمیم به شکل فازهای معدنی می باشد. این امر ظرفیت زیاد خاک های مورد مطالعه را برای جذب و نگهداری کادمیم نشان می دهد. در پژوهشی که توسط رنلا و همکاران (۲۷) انجام گرفت، جدا سازی شکل های شیمیایی کادمیم در یک آزمایش خواباندن ۶۰۰ روزه نشان داد که در همان ابتدای آزمایش (روز اول) کاربرد مقادیر ۳ و ۱۰ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم خاک (به شکل سولفات کادمیم) سبب توزیع یکنواخت این فلز در بین اجزای مختلف خاک شد. در زمان مذکور کاربرد ۵۰ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم خاک سبب رسوب کادمیم و تشکیل فازهای معدنی شد که این امر با افزایش در شکل تتمه همراه بود.

بر همکنش بافت و سطوح کادمیم نیز بر این شکل ها معنی دار بود. به عنوان مثال در زمان ۱۶ هفته و در بافت لوم رسی با افزایش سطوح کادمیم از صفر به ۶۰ میلی گرم در کیلوگرم خاک شکل محلول + تبدالی از کمتر از ۰/۰۵ (حد خطای دستگاه جذب اتمی) به ۱/۲۶ و در بافت لوم شنی از کمتر از ۰/۰۵ به ۱/۷۸ میلی گرم در کیلوگرم خاک رسید که افزایش بیشتری را در بافت لوم شنی نشان می دهد. به عبارتی دیگر با افزایش سطوح کادمیم در بافت لوم شنی مقادیر بیشتری از کادمیم در شکل محلول + تبدالی جای می گیرد. چنین روندی در مورد

جدول ۴. تأثیر زمان و سطوح کادمیم بر شکل‌های شیمیایی این فلز (میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) در بافت لوم رسی

| میانگین | زمان (هفته) | | | | | | سطح (میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) |
|-----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|
| | ۱۶ | ۸ | ۴ | ۲ | ۱ | ۰ | |
| محلول + تبادل | | | | | | | |
| nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | ۰ |
| ۰/۱۵ ^D | ۰/۰۹ ^k | ۰/۱۴ ^k | ۰/۱۵ ^k | ۰/۱۶ ^k | ۰/۱۶ ^k | ۰/۱۶ ^k | ۵ |
| ۰/۳۲ ^C | ۰/۲۶ ^{ijk} | ۰/۲۴ ^{jk} | ۰/۲۲ ^{jk} | ۰/۳۷ ^{hig} | ۰/۴۱ ^{hi} | ۰/۴۴ ^{gh} | ۱۵ |
| ۰/۶۸ ^B | ۰/۵۸ ^{fg} | ۰/۶۲ ^f | ۰/۶۸ ^{ef} | ۰/۶۸ ^{ef} | ۰/۷۰ ^{ef} | ۰/۸۲ ^c | ۳۰ |
| ۱/۵۲ ^A | ۱/۲۶ ^d | ۱/۳۰ ^d | ۱/۳۵ ^{cd} | ۱/۴۶ ^c | ۱/۶۷ ^b | ۲/۱۱ ^a | ۶۰ |
| | ۰/۴۴ ^d | ۰/۴۶ ^d | ۰/۴۸ ^d | ۰/۵۶ ^c | ۰/۶۰ ^{bc} | ۰/۷۱ ^a | میانگین |
| کربناتی | | | | | | | |
| ۰/۳۱ ^E | ۰/۳۴ ^c | ۰/۳۴ ^c | ۰/۳۱ ^c | ۰/۳۲ ^c | ۰/۲۷ ^c | ۰/۳۰ ^c | ۰ |
| ۲/۵۸ ^D | ۲/۷۳ ^d | ۲/۴۷ ^d | ۲/۳۷ ^d | ۲/۳۹ ^d | ۲/۶۸ ^d | ۲/۷۹ ^d | ۵ |
| ۸/۰۹ ^C | ۸/۰۴ ^c | ۸/۰۰ ^c | ۸/۵۲ ^c | ۷/۶۹ ^c | ۸/۱۶ ^c | ۸/۱۵ ^c | ۱۵ |
| ۱۷/۲۷ ^B | ۱۷/۵۰ ^b | ۱۷/۰۲ ^b | ۱۷/۵۰ ^b | ۱۷/۵۲ ^b | ۱۷/۱۶ ^b | ۱۷/۳۰ ^b | ۳۰ |
| ۳۵/۸۲ ^A | ۳۵/۸۱ ^a | ۳۶/۲۳ ^a | ۳۶/۱۶ ^a | ۳۵/۵۶ ^a | ۳۵/۵۱ ^a | ۳۵/۷۷ ^a | ۶۰ |
| | ۱۲/۸۹ ^a | ۱۲/۸۱ ^a | ۱۲/۹۷ ^a | ۱۲/۶۲ ^a | ۱۲/۷۶ ^a | ۱۲/۸۴ ^a | میانگین |
| آلی | | | | | | | |
| nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | ۰ |
| ۱/۴۱ ^D | ۱/۵۰ ^g | ۱/۴۵ ^g | ۱/۴۹ ^g | ۱/۶۳ ^g | ۱/۳۲ ^g | ۱/۰۵ ^g | ۵ |
| ۴/۷۶ ^C | ۴/۶۴ ^f | ۴/۶۲ ^f | ۴/۵۵ ^f | ۵/۵۹ ^e | ۴/۸۶ ^f | ۴/۳۲ ^f | ۱۵ |
| ۹/۲۴ ^B | ۹/۲۷ ^d | ۹/۲۸ ^d | ۹/۴۳ ^d | ۹/۲۸ ^d | ۹/۱۱ ^d | ۹/۰۹ ^d | ۳۰ |
| ۱۷/۹۸ ^A | ۱۷/۶۵ ^{bc} | ۱۷/۰۷ ^c | ۱۷/۸۵ ^b | ۱۸/۸۲ ^a | ۱۸/۶۷ ^a | ۱۷/۸۳ ^b | ۶۰ |
| | ۶/۶۱ ^{bc} | ۶/۴۸ ^c | ۶/۶۶ ^{bc} | ۷/۰۶ ^a | ۶/۷۹ ^{ab} | ۶/۴۵ ^c | میانگین |
| متصل به اکسیدهای منگنز | | | | | | | |
| ۰/۱۷ ^E | ۰/۱۶ ⁱ | ۰/۱۵ ⁱ | ۰/۱۶ ⁱ | ۰/۱۸ ⁱ | ۰/۱۷ ⁱ | ۰/۱۸ ⁱ | ۰ |
| ۰/۳۲ ^D | ۰/۳۸ ^{gh} | ۰/۳۸ ^{gh} | ۰/۳۸ ^{gh} | ۰/۳۴ ^{gh} | ۰/۲۶ ^{hi} | ۰/۱۵ ⁱ | ۵ |
| ۰/۵۰ ^C | ۰/۷۰ ^e | ۰/۵۷ ^{ef} | ۰/۵۶ ^{ef} | ۰/۴۹ ^{fg} | ۰/۳۶ ^{gh} | ۰/۳۴ ^{gh} | ۱۵ |
| ۰/۸۱ ^B | ۱/۱۰ ^c | ۰/۹۴ ^d | ۰/۸۶ ^d | ۰/۶۶ ^e | ۰/۶۶ ^e | ۰/۶۵ ^e | ۳۰ |
| ۱/۳۴ ^A | ۱/۷۲ ^a | ۱/۴۶ ^b | ۱/۱۵ ^c | ۱/۰۸ ^c | ۱/۱۰ ^c | ۱/۵۳ ^b | ۶۰ |
| | ۰/۸۱ ^a | ۰/۷۰ ^b | ۰/۶۱ ^c | ۰/۵۵ ^{de} | ۰/۵۱ ^e | ۰/۵۷ ^{cd} | میانگین |
| متصل به اکسیدهای آهن بی شکل | | | | | | | |
| ۰/۲۶ ^E | ۰/۲۶ ⁿ | ۰/۲۸ ^{mn} | ۰/۲۹ ^{mn} | ۰/۲۴ ⁿ | ۰/۳۰ ^{mn} | ۰/۲۵ ⁿ | ۰ |
| ۰/۳۹ ^D | ۰/۳۴ ^{lmn} | ۰/۴۸ ^{ijk} | ۰/۴۰ ^{klm} | ۰/۳۲ ^{lmn} | ۰/۳۸ ^{klm} | ۰/۴۳ ^{jkl} | ۵ |
| ۰/۶۰ ^C | ۰/۶۰ ^h | ۰/۶۱ ^h | ۰/۶۴ ^h | ۰/۵۴ ^{hij} | ۰/۵۶ ^{hi} | ۰/۶۵ ^h | ۱۵ |
| ۱/۰۲ ^B | ۰/۹۴ ^{fg} | ۱/۱۲ ^e | ۱/۲۸ ^d | ۰/۸۷ ^g | ۰/۹۱ ^{fg} | ۱/۰۱ ^{ef} | ۳۰ |
| ۱/۶۵ ^A | ۱/۷۲ ^b | ۱/۸۱ ^b | ۱/۹۸ ^a | ۱/۲۳ ^d | ۱/۴۶ ^c | ۱/۷۱ ^b | ۶۰ |
| | ۰/۷۷ ^d | ۰/۸۶ ^b | ۰/۹۲ ^a | ۰/۶۴ ^f | ۰/۷۲ ^c | ۰/۸۱ ^c | میانگین |
| تتمه | | | | | | | |
| ۰/۱۶ ^E | ۰/۱۵ ^p | ۰/۱۵ ^p | ۰/۱۶ ^p | ۰/۱۴ ^p | ۰/۱۷ ^p | ۰/۱۸ ^p | ۰ |
| ۱/۱۳ ^D | ۰/۹۳ ^o | ۱/۰۳ ^{no} | ۱/۱۷ ^{l-o} | ۱/۱۴ ^{mno} | ۱/۱۵ ^{l-o} | ۱/۳۸ ^{j-n} | ۵ |
| ۱/۶۷ ^C | ۱/۶۴ ^{hig} | ۱/۹۰ ^{ghi} | ۱/۴۸ ^{j-m} | ۱/۳۹ ^{j-n} | ۱/۶۱ ^{h-k} | ۲/۰۵ ^{efg} | ۱۵ |
| ۱/۹۳ ^B | ۱/۵۷ ^{i-l} | ۱/۹۸ ^{fgh} | ۱/۲۱ ^{k-o} | ۲/۳۵ ^{c-f} | ۲/۴۲ ^{b-e} | ۲/۰۸ ^{d-g} | ۳۰ |
| ۲/۶۷ ^A | ۲/۷۹ ^{ab} | ۳/۰۹ ^a | ۲/۴۷ ^{bcd} | ۲/۷۵ ^{abc} | ۲/۵۶ ^{bc} | ۲/۳۹ ^{b-e} | ۶۰ |
| | ۱/۴۱ ^b | ۱/۶۳ ^a | ۱/۲۹ ^b | ۱/۵۵ ^a | ۱/۵۸ ^a | ۱/۶۲ ^a | میانگین |

میانگین‌هایی که در هر ستون و یا در هر ردیف دارای یک حرف مشترک هستند، بر اساس آزمون دانکن فاقد تفاوت آماری معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد می‌باشند.

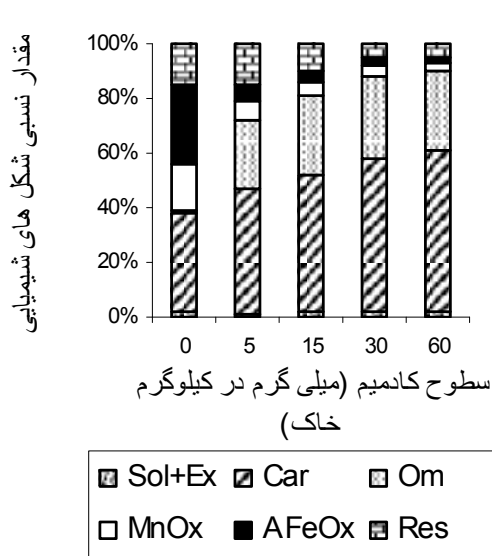
nd: غیر قابل تشخیص (کمتر از حد تشخیص دستگاه جذب اتمی یعنی کمتر از ۰/۰۵ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک)

جدول ۵. تأثیر زمان و سطوح کادمیم بر شکل‌های شیمیایی این فلز (میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) در بافت لوم شنی

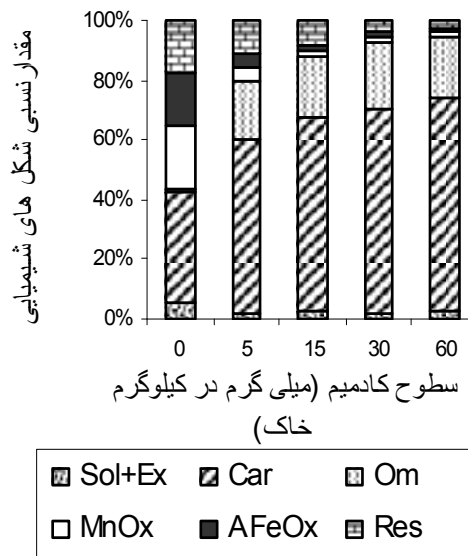
| میانگین | زمان (هفته) | | | | | | سطح (میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) |
|-----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|
| | ۱۶ | ۸ | ۴ | ۲ | ۱ | ۰ | |
| محلول + تبادلی | | | | | | | |
| nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | ۰ |
| ۰/۱۷ ^D | ۰/۱۱ ⁱ | ۰/۱۴ ⁱ | ۰/۱۷ ⁱ | ۰/۲۰ ⁱ | ۰/۲۱ ⁱ | ۰/۲۲ ⁱ | ۵ |
| ۰/۴۵ ^C | ۰/۴۱ ^h | ۰/۴۵ ^h | ۰/۴۸ ^h | ۰/۴۸ ^h | ۰/۴۲ ^h | ۰/۵۱ ^h | ۱۵ |
| ۰/۸۵ ^B | ۰/۷۱ ^g | ۰/۷۱ ^g | ۰/۷۷ ^g | ۰/۷۲ ^g | ۱/۰۰ ^f | ۱/۱۹ ^e | ۳۰ |
| ۲/۳۶ ^A | ۱/۷۸ ^d | ۱/۷۹ ^d | ۱/۷۸ ^d | ۲/۶۸ ^c | ۲/۸۷ ^b | ۳/۲۵ ^a | ۶۰ |
| | ۰/۶۱ ^e | ۰/۶۲ ^e | ۰/۶۴ ^{de} | ۰/۸۲ ^c | ۰/۹۱ ^b | ۱/۰۴ ^a | میانگین |
| کربناتی | | | | | | | |
| ۰/۸۲ ^E | ۰/۲۱ ^j | ۰/۲۹ ^j | ۰/۲۸ ^j | ۰/۲۸ ^j | ۰/۳۰ ^j | ۰/۲۸ ^j | ۰ |
| ۳/۲۲ ^D | ۳/۲۷ ⁱ | ۳/۱۲ ⁱ | ۳/۲۰ ⁱ | ۳/۳۹ ⁱ | ۳/۳۱ ⁱ | ۳/۰۹ ⁱ | ۵ |
| ۱۰/۲۹ ^C | ۱۰/۱۴ ^h | ۱۰/۲۷ ^h | ۱۱/۱۹ ^g | ۱۰/۰۴ ^h | ۱۰/۱۹ ^h | ۹/۹۴ ^h | ۱۵ |
| ۲۰/۷۵ ^B | ۲۰/۶۷ ^{ef} | ۲۰/۵۰ ^{ef} | ۲۱/۴۵ ^d | ۲۱/۱۷ ^{de} | ۲۰/۳۳ ^f | ۲۰/۳۷ ^f | ۳۰ |
| ۴۱/۰۷ ^A | ۴۳/۲۴ ^a | ۴۲/۷۱ ^a | ۴۰/۸۴ ^b | ۳۹/۱۱ ^c | ۳۹/۷۳ ^c | ۴۰/۷۶ ^b | ۶۰ |
| | ۱۵/۵۱ ^a | ۱۵/۳۸ ^a | ۱۵/۳۹ ^a | ۱۴/۷۸ ^b | ۱۴/۷۷ ^b | ۱۴/۸۹ ^b | میانگین |
| آلی | | | | | | | |
| nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | ۰ |
| ۰/۹۳ ^D | ۱/۰۶ ^h | ۱/۰۴ ^h | ۰/۹۷ ^h | ۰/۸۴ ^h | ۰/۸۷ ^h | ۰/۸۱ ^h | ۵ |
| ۱/۹۵ ^C | ۳/۰۲ ^f | ۲/۸۸ ^{fg} | ۲/۴۱ ^g | ۳/۲۰ ^f | ۳/۱۶ ^f | ۲/۹۳ ^{fg} | ۱۵ |
| ۶/۳۲ ^B | ۶/۷۶ ^d | ۶/۴۵ ^{de} | ۶/۲۳ ^{de} | ۶/۱۳ ^e | ۶/۱۲ ^e | ۶/۲۱ ^{de} | ۳۰ |
| ۱۲/۹۷ ^A | ۱۲/۰۱ ^c | ۱۱/۹۰ ^c | ۱۳/۳۳ ^{ab} | ۱۳/۸۵ ^a | ۱۳/۷۳ ^a | ۱۲/۹۷ ^b | ۶۰ |
| | ۴/۵۹ ^{ab} | ۴/۴۶ ^b | ۴/۵۹ ^{ab} | ۴/۸۱ ^a | ۴/۷۸ ^a | ۴/۵۹ ^{ab} | میانگین |
| متصل به اکسیدهای منگنز | | | | | | | |
| ۰/۱۱ ^E | ۰/۱۲ ^{jk} | ۰/۱۳ ^{jk} | ۰/۱۲ ^{jk} | ۰/۰۸ ^k | ۰/۰۸ ^k | ۰/۱۳ ^{jk} | ۰ |
| ۰/۱۸ ^D | ۰/۲۷ ^{ghi} | ۰/۲۱ ^{h-k} | ۰/۲۱ ^{h-k} | ۰/۱۵ ^{ijk} | ۰/۱۴ ^{jk} | ۰/۱۲ ^{jk} | ۵ |
| ۰/۳۱ ^C | ۰/۳۶ ^{efg} | ۰/۳۴ ^{e-h} | ۰/۳۲ ^{e-h} | ۰/۳۰ ^{efgh} | ۰/۲۸ ^{ghi} | ۰/۲۳ ^{g-j} | ۱۵ |
| ۰/۴۹ ^B | ۰/۶۸ ^c | ۰/۵۵ ^d | ۰/۴۵ ^{de} | ۰/۴۲ ^{ef} | ۰/۴۲ ^{ef} | ۰/۴۲ ^{ef} | ۳۰ |
| ۰/۹۷ ^A | ۱/۰۹ ^a | ۱/۰۹ ^a | ۱/۰۸ ^a | ۱/۰۱ ^a | ۰/۸۱ ^b | ۰/۷۳ ^{bc} | ۶۰ |
| | ۰/۵۰ ^{ab} | ۰/۴۶ ^{bc} | ۰/۴۴ ^{cd} | ۰/۳۹ ^{de} | ۰/۳۴ ^{ef} | ۰/۳۲ ^f | میانگین |
| متصل به اکسیدهای آهن بی شکل | | | | | | | |
| ۰/۱۲ ^E | ۰/۱۰ ^p | ۰/۱۱ ^p | ۰/۱۳ ^p | ۰/۱۱ ^p | ۰/۱۴ ^{op} | ۰/۱۳ ^p | ۰ |
| ۰/۲۰ ^D | ۰/۲۷ ^{ijk} | ۰/۲۰ ^{lmn} | ۰/۲۵ ^{jkl} | ۰/۱۳ ^p | ۰/۱۶ ^{nop} | ۰/۱۹ ^{mno} | ۵ |
| ۰/۲۹ ^C | ۰/۳۰ ^{ij} | ۰/۳۲ ^{hi} | ۰/۲۷ ^{gh} | ۰/۲۷ ^{ijk} | ۰/۲۴ ^{klm} | ۰/۲۰ ^{lmn} | ۱۵ |
| ۰/۴۷ ^B | ۰/۵۷ ^e | ۰/۵۶ ^e | ۰/۵۶ ^e | ۰/۳۰ ^{ij} | ۰/۳۸ ^g | ۰/۴۴ ^f | ۳۰ |
| ۰/۸۶ ^A | ۱/۰۶ ^a | ۰/۹۱ ^b | ۰/۹۳ ^b | ۰/۸۶ ^c | ۰/۷۲ ^d | ۰/۶۸ ^d | ۶۰ |
| | ۰/۴۶ ^a | ۰/۴۲ ^a | ۰/۴۵ ^a | ۰/۳۳ ^b | ۰/۳۲ ^b | ۰/۳۳ ^b | میانگین |
| تتمه | | | | | | | |
| ۰/۰۸ ^E | ۰/۱۰ ⁿ | ۰/۰۶ ⁿ | ۰/۰۵ ⁿ | ۰/۱۰ ⁿ | ۰/۰۶ ⁿ | ۰/۱۱ ⁿ | ۰ |
| ۰/۹۳ ^D | ۰/۶۴ ^m | ۰/۹۲ ^{kl} | ۰/۸۳ ^{lm} | ۱/۰۰ ^{jkl} | ۱/۰۳ ^{jkl} | ۱/۱۷ ^{ij} | ۵ |
| ۱/۲۸ ^C | ۱/۲۷ ^{hi} | ۱/۳۶ ^{hi} | ۰/۸۴ ^{lm} | ۱/۲۱ ^{hig} | ۱/۳۳ ^{hi} | ۱/۶۶ ^g | ۱۵ |
| ۱/۷۳ ^B | ۱/۱۵ ^{ij} | ۱/۸۳ ^{fg} | ۱/۱۳ ^{ijk} | ۱/۹۰ ^{ef} | ۲/۳۷ ^c | ۱/۹۸ ^{ef} | ۳۰ |
| ۲/۳۲ ^A | ۱/۴۳ ^h | ۲/۰۸ ^{de} | ۲/۳۶ ^c | ۳/۰۹ ^a | ۲/۷۴ ^b | ۲/۲۱ ^{cd} | ۶۰ |
| | ۰/۹۱ ^c | ۱/۲۵ ^b | ۱/۰۴ ^c | ۱/۴۶ ^a | ۱/۵۱ ^a | ۱/۴۳ ^a | میانگین |

میانگین‌هایی که در هر ستون و یا در هر ردیف دارای یک حرف مشترک هستند، بر اساس آزمون دانکن فاقد تفاوت آماری معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد می‌باشند.

nd: غیر قابل تشخیص (کمتر از حد تشخیص دستگاه جذب اتمی یعنی کمتر از ۰/۰۵ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک)



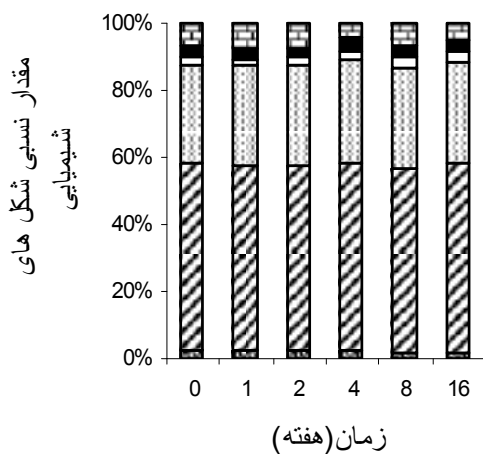
شکل ۲. مقدار نسبی شکل‌های شیمیایی کادمیم با افزایش سطوح این فلز در بافت لوم شنی و زمان ۱۶ هفته



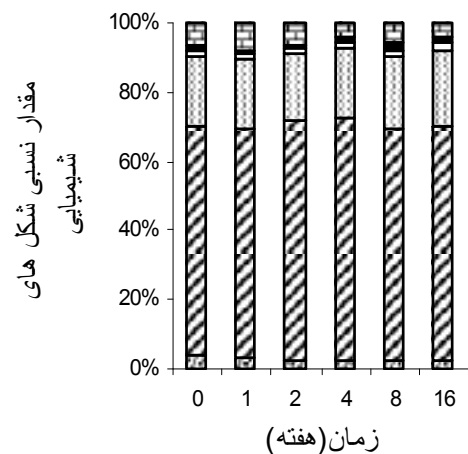
شکل ۱. مقدار نسبی شکل‌های شیمیایی کادمیم با افزایش سطوح این فلز در بافت لوم رسی و زمان ۱۶ هفته

نوسانات سایر شکل‌ها را به پویایی ترکیبات آلی خاک نسبت داد. به عبارتی دیگر تشکیل و تجزیه کمپلکس‌های مواد آلی با فلز می‌تواند در ترکیب و یا رهاسازی فلزات در خاک مؤثر باشد و به نوبه خود بر مقدار نسبی سایر شکل‌ها اثر بگذارد. از طرفی نکته بسیار قابل توجه در مورد تغییر شکل‌های شیمیایی کادمیم با گذشت زمان این بود که قبل از شروع آزمایش انتظار می‌رفت که پس از افزودن کادمیم به خاک مقدار قابل توجهی از این فلز وارد شکل محلول و تبادل شده و بعد به تدریج از این شکل‌ها جدا شده و وارد سایر اشکال شود، اما برخلاف انتظار بلافاصله پس از افزودن کادمیم به خاک بخش عمده‌ای از این فلز وارد جزء کربناتی و آلی شد. به طوری که در اکثر تیمارها و در تمامی زمان‌ها به طور متوسط بیش از ۸۰ درصد از کادمیم افزوده شده به خاک وارد شکل‌های کربناتی و آلی شد و تقریباً تا پایان آزمایش نسبت خود را حفظ کرد. به عبارتی دیگر گرچه سایر شکل‌ها با گذشت زمان تغییراتی را نشان می‌دادند ولی این تغییرات با در نظر گرفتن بخش قابل توجهی از کادمیم که وارد شکل کربناتی و آلی شده ناچیز بود. به عنوان مثال شکل‌های ۳ و ۴ درصد شکل‌های شیمیایی کادمیم و تغییرات آنها را با زمان

بررسی شکل‌های شیمیایی کادمیم با گذشت زمان نشان دهنده تغییرات معنی داری بود، البته با گذشت زمان بعضی شکل‌ها روند ثابتی را به طور صعودی یا نزولی دنبال می‌کردند و بعضی دیگر دارای نوساناتی بودند. به طور مثال در هر دو بافت و در تمام سطوح پس از گذشت ۱۶ هفته شکل محلول + تبدالی به طور معنی داری کاهش یافت و به ترتیب برای بافت‌های لوم رسی و لوم شنی از میانگین ۰/۷۱ و ۱/۰۴ به ۰/۴۴ و ۰/۶۱ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک رسید. در مقابل، در هر دو بافت، غلظت کادمیم متصل به اکسیدهای منگنز با گذشت زمان کاهش یافت. غلظت سایر شکل‌های شیمیایی کادمیم با گذشت زمان نوساناتی داشت و با کمی کاهش و یا کمی افزایش همراه بود (جدول‌های ۴ و ۵). کاهش غلظت شکل محلول + تبدالی و افزایش غلظت کادمیم متصل به اکسیدهای منگنز امری دور از انتظار نبود، زیرا تغییر شکل‌های محلول فلزات با گذشت زمان و تبدیل آنها به شکل‌های با حلالیت کمتر توسط پژوهشگران دیگری نیز گزارش شده است (۱۰، ۱۵، ۱۹، ۲۰، ۲۱، ۲۷). هر چند برای نوسان غلظت سایر شکل‌ها دلیل قانع کننده‌ای وجود نداشت اما شاید بتوان



شکل ۴. مقدار نسبی شکل های شیمیایی کادمیم با گذشت زمان در بافت لوم شنی و سطح ۳۰ کادمیم



شکل ۳. مقدار نسبی شکل های شیمیایی با گذشت زمان در بافت لوم رسی و در سطح ۳۰ کادمیم

کوتاه مدت نشان دهنده قابلیت استفاده زیستی بالای کادمیم، به خصوص در خاک های سبک بافت می باشد. بنابراین در خاک هایی که با کادمیم آلوده شده اند نیاز به توجه بیشتر به اثرات زیست محیطی این فلز و ورود آن به زنجیره غذایی احساس می شود. توصیه می شود که در خاک های آلوده شده با کادمیم و یا خاک هایی که مقادیری از این فلز را به صورت کمپوست یا لجن فاضلاب دریافت می کنند، هر ساله سطوح قابل استفاده این فلز اندازه گیری و میزان جذب توسط گیاهان کشت شده در این خاک ها تعیین شود، تا از ورود این عنصر به زنجیره غذایی و عبور از حدود بحرانی جلوگیری شود.

در سطح ۳۰ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم و برای دو بافت مورد آزمایش نشان می دهند. لازم به ذکر است که سایر سطوح نیز از روند تقریباً مشابهی پیروی می کردند.

نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که ظرفیت کربنات کلسیم برای نگهداری کادمیم در خاک های مورد مطالعه بالاست و این خاک ها قادرند که مقادیر زیاد این فلز را به سرعت تثبیت کرده و به شکل کربناتی تبدیل کنند. در هر حال تبدیل بخش عمده کادمیم کاربردی به شکل های شیمیایی که توسط عصاره گیرهای نسبتاً ضعیف عصاره گیری می شوند و عدم تغییر این شکل ها در

منابع مورد استفاده

- حسینی، س. م. ط. و ش. حاج رسولی ها. ۱۳۷۴. تعیین فرم های شیمیایی غالب عناصر سنگین در خاک اطراف کارخانه ذوب آهن اصفهان و رسوبات تبخیری به روش عصاره گیری متوالی. خلاصه مقالات چهارمین کنگره علوم خاک ایران، دانشگاه صنعتی اصفهان، صفحه ۱۶۸-۱۶۹.

۲. ثواقبی ، غ. ر. و ج. ملکوتی .۱۳۷۹. اثرات روی و کادمیم بر غلظت عناصر و ترکیب شیمیایی دانه گندم. آب و خاک ۱۲ (۹): ۶۴-۶۵.
۳. خدیوی ، ا. ، م. افیونی و ح. شریعتمداری . ۱۳۸۲ . اثرات تجمعی و باقیمانده کود کمپوست بر اشکال شیمیایی فلزات سنگین در یک خاک آهکی . خلاصه مقالات هشتمین کنگره علوم خاک ایران، رشت، صفحه ۵۹۳-۵۹۵ .
۴. کریمیان ، ن. ع. (مترجم). ۱۳۷۱. شیمی خاک. جلد اول : مبانی. مرکز نشر دانشگاهی، تهران.
۵. کوچی ، م. و ا. فتوت . ۱۳۸۲. تعیین شکل‌های شیمیایی عناصر سنگین نیکل ، کبالت ، مس و روی در خاک‌های تحت آبیاری با فاضلاب . خلاصه مقالات هشتمین کنگره علوم خاک ایران، رشت، صفحه ۶۵۶-۶۵۷ .
۶. مجللی ، ح. (مترجم). ۱۳۶۶. شیمی خاک. مرکز نشر دانشگاهی، تهران.
7. Allison, L. E. and C. D. Moodie. 1965. Carbonate. PP. 1379-1396. In: C. A. Black et al. (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 2, Monograph No. 9, Agron., Madison, WI.
8. Antoniadis, N. and B. J. Alloway. 2001. Availability of Cd, Ni and Zn to rye grass in sewage sludge treated soils at different temperatures. Water, Air and Soil Pollut. 132:201-204.
9. Basta, N. T., R. Gradwohl, K. L. Snethen and J. L. Schroder. 2001. Chemical immobilization of lead, zinc and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate. J. Environ. Qual. 30:1222-1230.
10. Bell, P. F., B. R. James and R. L. Chaney. 1991. Heavy metals extractability in long-term sewage sludge and metal salt amended soils. J. Environ. Qual. 20:481-486.
11. Bouyoucos, C. J. 1962. Hydrometer method improved for making particle-size analysis of soil. Agron. J. 54:406-465.
12. Brallier, S., R. B. Harrison, C. L. Henry and X. Dongsen. 1996. Liming effects on availability of Cd, Cu, Ni and Zn in a soil amended with sewage sludge 16 years previously. Water, Air and Soil Pollut. 86 : 195-206.
13. Chapman, H. D. 1965. Cation exchange capacity. PP. 891-901. In: C. A. Black et al. (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 2, Monograph No. 9, Agron., Madison, WI.
14. Haghiri, F. 1974. Plant uptake of cadmium as influenced by cation exchange capacity, organic matter, zinc, and soil temperature. J. Environ. Qual. 3: 180-183.
15. Hooda, P. S. and B. J. Alloway. 1993. Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge- amended soils. J. Soil Sci. 44:97-110.
16. Jackson, M. L. 1958. Soil Chemical Analysis. Prentice & Hall Inc. Pub., Englewood Cliffs, NJ.
17. Kuo, S. and A. S. Baker. 1980. Sorption of copper, zinc, and cadmium by some acid soils . Soil Sci. Soc. Am. J. 44: 969-974.
18. Kuo, S., E.J. Jellum and A.S. Baker. 1985. Effect of soil type and sludge application on zinc and cadmium availability to Swiss chard. Soil Sci. 139: 122-130.
19. Lim, T. T., J. H. Tay and C. I. Teh. 2002. Contamination time effect on lead and cadmium fractionation in a tropical coastal clay. J. Environ. Qual. 31: 806-812.
20. Ma, L. Q., L. Angela and G. N. Rao. 1997. Effect of incubation and phosphate rock on lead extractability and speciation in contaminated soils. J. Environ. Qual. 26:801-807.
21. Ma, Y.B. and N.C. Uren. 1998. Transformation of heavy metals added to soil-application of a new sequential extraction procedure. Geoderma 84: 157-168.
22. Mahler, R. J., F. T. Bingham, A. L. Page and J. A. Ryan. 1982. Cadmium-enriched sewage sludge application to acid and calcareous soils . J. Environ. Qual. 11: 694-700.
23. McGowen, S. L., N. T. Basta and G. O. Brown. 2001. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil. J. Environ. Qual. 30:493-500.
24. McLaren, R. G., C. A. Backes, A. W. Rate and R. S. Switt. 1998. Cadmium and cobalt desorption kinetics from soil clays. Effect of sorption period. Soil Sci. Soc. Am. J. 62:332-337.
25. Misra, A. K., V. Sarkunan, M. Das and P. K. Nayar. 1990. Transformation of added heavy metals in soils under flooded condition. J. Indian Soc. Soil Sci . 38:416-418.
26. Petruzzelli, G. 1996. Heavy metals in compost and their effect on soil quality. PP. 213-223. In: M. Bertodi et al. (Ed.), The Science of Composting . 1st Ed., part 1, Blakie Academic and Professional, Glasgow, UK.
27. Renella , G ., P. Adamo , M.R. Bianco , L. Landi , P. Viol ante and P. Manipuri. 2004. Availability and speciation of cadmium added to a calcareous soil under various managements. Europ. J. Soil Sci. 55: 123-133.
28. Singh, J. P., S. P. S. Karwasra and M. Singh. 1988. Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of India. Soil Sci. 146:359-366.

29. Sloan, J. J., R. H. Dowdy, M. S. Dolan and D. R. Linden. 1997. Long- term effect of biosolids application on heavy metal bioavailability in agricultural soils. *J. Environ. Qual.* 26: 966-974.
30. Sposito, G., L. J. Lund and A. C. Chang. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in soil phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 260-264.
31. Tessier, A., P. G. C. Campbell and M. Bission. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace metals. *Anal. Chem.* 51:844-851.
32. Yasrebi, J., N. K. Karimian, M. Maftoun, A. Abtahi and A. M. Sameni. 1994. Distribution of zinc forms in highly calcareous soils as influenced by soil physical and chemical properties and application of zinc sulfate. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 25:2133-2145.