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. ازاین رو، به منظور بررسی تأثیر جریان ترجیحی(Prefrential 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. هم چنین 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 ، ۳ و۵ روز پس از آب‌شویی تفاوت معنی‌داری را 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

[Downloaded from jcpp.iut.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.22518517.1384.9.2.6.1]

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 حالی‌که 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 دست خورده، همهٔ فلزاتی را که به آنها اضافه شده جذب کردند، در حالی‌که در ستون‌های خاک دست نخورده، 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.

[Downloaded from jcpp.iut.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.22518517.1384.9.2.6.1]

مواد و روش‌ها

به منظور بررسی نقش جریان ترجیحی در انتقال فلزات در خاک، از خاک دست‌نخورده (تیمارU) 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 سانتی متری 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 میلی متری 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، $2H_2O$ ،$Cd(NO_3)_2$، $Pb(NO_3)_2$ 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 ۳-۰/۰۳، ۲۵-۰/۳ و ۱/۵-۰/۰۱ 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.

[Downloaded from jcpp.iut.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.22518517.1384.9.2.6.1]

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	۳۲/۲	۴۲	۲۸/۲	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 میلی گرم در لیتر سه عنصر کادمیوم، سرب و روی بودند. برای تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها از نرم‌افزارهای MSTATC، SPSS و SAS و برای رسم گراف‌ها از نرم‌افزار EXCEl استفاده شد.

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. به‌طوری‌که 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 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(Prefrential 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

[Downloaded from jcpp.iut.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.22518517.1384.9.2.6.1]

غلظت سرب در محلول خروجی تیمار U بـه طـور معنـی‌داری بیشتر از تیمار D بود.

بدین ترتیب مشخص شد که تحرک فلزات سنگین در این خـاک که حاوی سه درصـد مـاده آلـی اسـت بـه صـورت Pb > Zn > Cd می‌باشد. این روند با نتایج بررسی‌های کامبرکو و همکـاران (۳) مطابقت دارد. آنها اظهار کردند که مس و سرب کمـپلکس‌هـای قوی‌تری را با سـطح و ترکیبـات آلـی محلـول‌تـری نسـبت بـه کادمیوم و روی تشکیل می‌دهند. این امر موجـب مـی‌شـود کـه تحرک آنها در خاک کمتر شود ولی فرصت بیشـتری نیـز بـرای انتقال توسط ترکیبات آلی محلول فراهم می‌شود. هم‌چنین تـأثیر ماده آلی بر تحرک فلـزات سـنگین توسـط کـورت و همکـاران (۱۵) نیز گزارش شده است. آنها بیان کردند آب‌شویی فلزات از نیم‌رخ خاک به علت تشکیل کمپلکس‌های آلی است. ولی تیلـر و مک‌براید (۲۴) بر توانایی مواد آلی در محدود نمودن حرکـت و قابلیت استفاده فلزات سنگین حتی در شـرایط اسـیدی تأکیـد کرده‌اند. این نتایج با داده‌های به دست آمده در ایـن بررسـی در مورد حرکت کم روی و کادمیوم در تیمار O مطابقـت دارد کـه احتمالاً به خاطر ویژگی عنصر و تمایل نسـبی کـم آنهـا جهـت تشکیل کمپلکس‌های محلول با مواد آلی می‌باشد. البته مواد آلـی با توجه به نسبت C/N می‌تواننـد تـأثیر متفـاوتی در تحـرک یـا نگهداشت فلزات سنگین در خاک داشته باشند.

استیونسون (۲۳) ترتیب پایداری کمپلکس‌های آلی را بـرای سه نوع اسید هومیک بـه صـورت Cu > Pb >> Cd > Zn ارئـه نمود که با نتایج به دست آمده در این پژوهش در مورد ترتیـب عناصر کادمیوم و روی متناقض می‌باشد، کـه احتمـالاً بـه علـت ویژگی ماده آلی یا درصد آن، نسبت C/N، بافـت خـاک و نـوع رس است. حذف مواد آلی از دو نوع خاک لومی سیلتی و شـنی لومی (به ترتیب ۲۴/۵ و ۲۰/۵ گرم کربن آلی در کیلوگرم خاک) ترتیب انتخاب پذیری هر دو خاک را تغییر داد. تمایل نسـبی در خـاک لـوم شـنی پـس از حـذف مـواد آلـی بـه صـورت Pb>Zn>Cd>Cu بود در حالی‌که ترتیب در خـاک شـنی لـومی (۲۰/۵ گرم کربن آلی بر کیلـوگرم) Pb>Zn>Cd>Cu مشـابه بـا خاک رسی شنی (۰/۵ gC/kg) و لوم رسی سیلتی (۱/۶ gC/kg) بود. مشاهده می‌شود کـه حـذف مـاده آلـی در هـر دو خـاک ، قابلیت جذب سـطحی کـادمیوم و روی را عـوض کـرد و روی بیشتر جذب شد. در این بررسـی نیـز غلظـت روی در محلـول خروجی تیمارهای U و D که فقط حاوی ۰/۷ درصد مـاده آلـی بودند، بیشترین مقدار را تشـکیل مـی‌داد و کـادمیوم در هـر دو تیمار کمترین مقدار را داشت، که با نتایج الیوت و همکاران (۸) مطابقت دارد. ولی همان طور که گفته شد سرب از ایـن قاعـده پیروی نمی‌کند و در این دو تیمار ترتیـب حرکـت بـه صـورت Zn>Pb>Cd بود که احتمالاً به خاطر تأثیر نوع ماده آلی و تعداد محل‌های واکـنش دهنـده در خـاک، بافـت، نـوع رس و سـایر کانی‌ها و ترکیبات خاک می‌باشد. هم‌چنین روند به دسـت آمـده در این بررسی در خصوص ترتیب سه عنصر کادمیوم، سـرب و روی در تیمارهای D و U با الگوی به دست آمده توسط تیلر و مک‌براید (۲۴) یعنی، Cd>Zn>Cu>Pb مطابقت دارد.

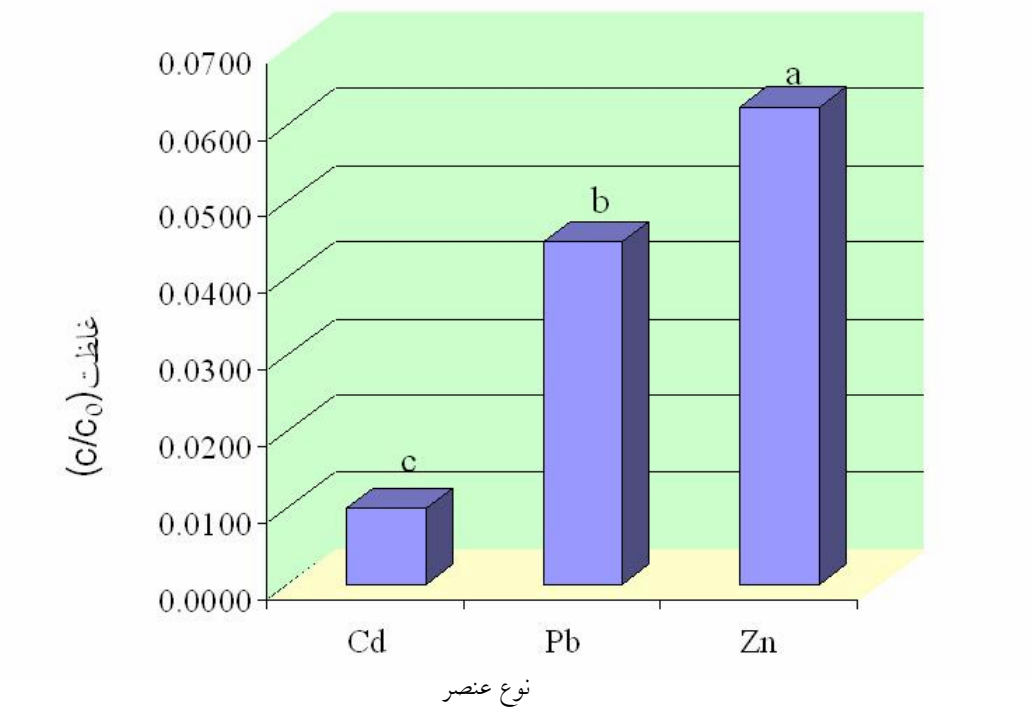
مقایسـه غلظـت عناصـر کـادمیوم، سـرب و روی در حجـم منفذ(Pore Volume) های مختلف تیمارهای خاک

الف) کادمیوم

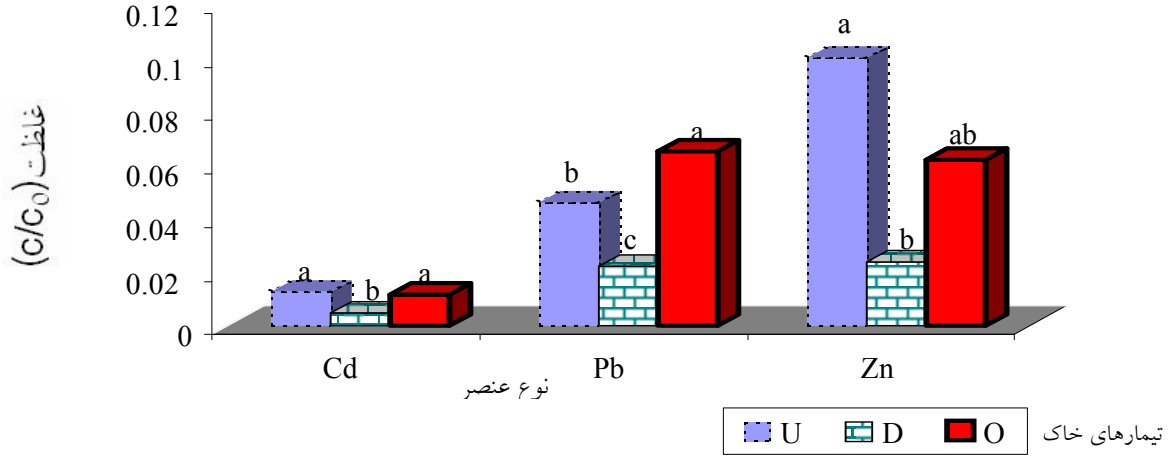
شکل۳ منحنی‌های انحنـای کـادمیوم را در حجـم منفـذها و تیمارهای مختلف خاک نشان می‌دهد. مشاهده مـی‌شـود کـه در تیمار خاک U از آغاز آزمایش تا عبور ۰/۳۳ حجم منفذ محلـول کادمیوم (۱۸ ساعت پس از شروع آزمایش) غلظت ایـن عنصـر در محلول خروجی افزایش یافت، ولـی در سـطح یـک درصـد معنی‌دار نبود، ضمن این‌که این مقادیر با حجم منفذهای متنـاظر در تیمارهای D و O نیز تفاوت معنی‌داری نداشت، که بـه نظـر می‌رسد ایـن افـزایش کـم در تیمـار U بـه علـت تـأثیر جریـان ترجیحی و وجود ماکروپورها می‌باشد. از این نقطـه بـه بعـد تـا عبور ۱/۲۲ حجم منفذ (۳ روز پس از شـروع آزمـایش) غلظـت محلول خروجی نوسانات نامنظمی را نشان داد که احتمـال دارد به خاطر حرکت ذرات کلوئیدی باشد که عنصر را جذب نمـوده و با سرعـت کمتـری همراه محلول حـرکت کـرده، در نتیـجـه

[Downloaded from jcpp.iut.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.22518517.1384.9.2.6.1]



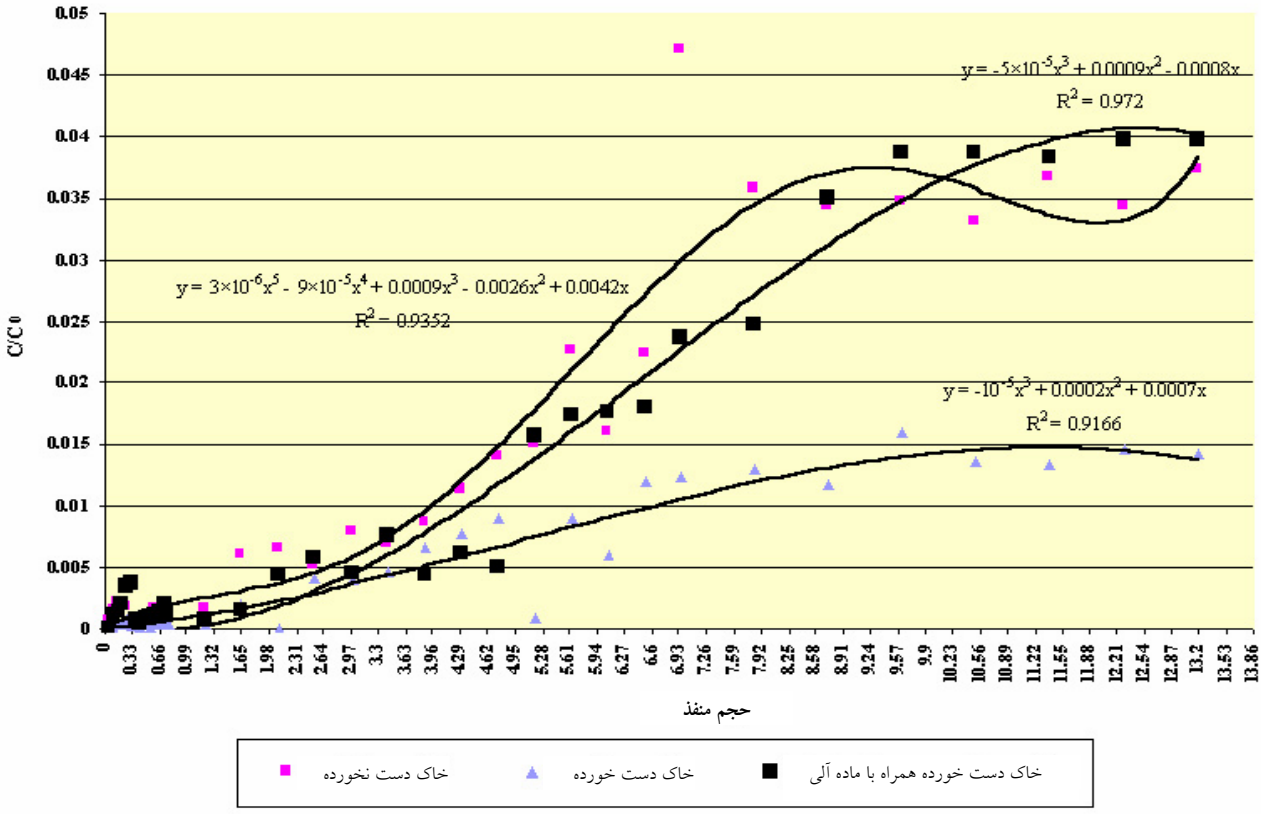
شکل ۱. نمودار میانگین غلظت کادمیوم، سرب و روی در محلول خروجی خاک پس از آب‌شویی



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

[Downloaded from jcpp.iut.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.22518517.1384.9.2.6.1]



شکل۳. منحنی‌های انحنای عنصر کادمیوم در حجم منفذها و تیمارهای مختلف خاک

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 کلوئیدی 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 کلوئیدی و ذرات رس هستند که با حرکت محلول خاک، فلزات را منتقل می‌کنند و همان طوری‌که 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 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

[Downloaded from jcpp.iut.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.22518517.1384.9.2.6.1]

شیارها کـه در انتقـال امـلاح مؤثرنـد ذکـر مـی‌کننـد. در خـاک دست‌خورده به علـت کوچـک‌تـر بـودن منافـذ خـاک، سـرعت حرکت محلول در خاک کم بوده، در نتیجه به علت سرعت کـم محلول خاک فرصت مناسب برای وقوع واکـنش‌هـای شـیمیایی مانند جذب فلزات موجود در محلول خـاک توسـط ذرات ریـز خاک وجود داشته، در نتیجه غلظت فلزات در محلول خروجـی کاهش می‌یابد.

در تیمار O همانند تیمار U از آغاز آزمایش تا عبـور ۰/۳۳ حجم منفذ محلول (۱۸ ساعت پس از شروع آزمـایش) غلظـت کادمیوم در محلول خروجی افـزایش یافـت ولـی فاقـد تفـاوت معنـی‌دار بـود و ایـن افـزایش کـم احتمـالاً بـه علـت تشـکیل کمپلکس‌های محلول در شروع آزمایش می‌باشد. مشابه تیمار U در این تیمار نیز تا سه روز پس از شروع آزمایش (۱/۲۲ حجـم منفذ) اختلاف معنی‌داری در غلظت کـادمیوم محلـول خروجـی دیده نشد، ولی پس از آن غلظت افزایش معنی‌داری داشت و به نظر می‌رسد نقطه شروع انحنـای حجـم منفـذ ۱/۲۲ باشـد. بـه طوری که قبلاً اشاره شد پس از این نقطه مکانیسم‌های فیزیکـی مـؤثر بـر حرکـت امـلاح یعنـی انتشـار مولکـولی و پراکنـدگی هیدرودینامیکی، بر حرکت کادمیوم تأثیر بیشتری مـی‌گذارنـد و قبل از آن مکانیسم‌هـای شـیمیایی مثـل تبـادل کـاتیونی و دفـع آنیونی تأثیر عمده‌ای بر حرکت املاح دارند، با توجه به ایـن‌کـه در این جا کاتیون‌ها بررسی می‌شود، بنابراین تبادل کاتیونی تأثیر زیادی بر حرکت فلزات دارند.

تیمارهای U و O نقش جریان ترجیحی و کمـپلکس‌هـای آلی را بر حرکت کادمیوم نشـان مـی‌دهنـد. بـا مقایسـه منحنـی انحنای کادمیوم در دو تیمار U و O نسبت به تیمار D (شکل ۳) مشـاهده مـی‌شـود کـه غلظـت کـادمیوم در محلـول خروجـی تیمارهای U و O در حجم منفذهای مختلف به طور معنـی‌داری بیشتر از تیمار D می‌باشد و هم‌چنین چون نقطه شروع انحنـا در تیمارهای U وO (حجم منفذ ۱/۲۲) زودتر از تیمـار D (حجـم منفـذ ۲/۱) آغـاز گشـته اسـت، نقـش جریـان ترجیحـی و کمپلکس‌های آلی بر حرکت کادمیوم مشخص مـی‌شـود. نقـش جریـان ترجیحـی توسـط محققـین مختلـف از جملـه دودی و همکاران (۶)، استین‌هویس و همکاران (۲۲)، گلاس و همکاران (۱۱) و کانـگ (۱۶) شـناخته شـده اسـت. در مـورد نقـش کمپلکس‌های آلی بر حرکت فلزات سنگین، کامبرکو و همکاران (۳) عنوان کرده‌اند که مواد آلی در pH خنثی یا قلیایی نسبت بـه pH اسیدی محلول‌ترند و در نتیجه پتانسیل آب‌شویی آنهـا زیـاد است و از آنجا که pH خاک مـورد مطالعـه بـالا بـود (۸/۲) بـر تحرک عنصر کادمیوم در تیمار O تأثیرگذار بـوده اسـت. نقـش کمپلکس‌های آلی با مشاهده غلظت کادمیوم در محلول خروجی تیمار U و مقایسه آن بـا تیمـار D تعیـین گردیـد. مـک‌برایـد و همکاران (۱۸) نیز عنوان کرده‌اند کمپلکس‌های آلی- فلز در pH بالاتر از هفت مـی‌تواننـد بـه فـرم محلـول در آینـد. کـورت و همکاران (۱۵) نیز گزارش کردنـد آب‌شـویی فلـزات از نـیم‌رخ خاک به علت تشکیل کمپلکس‌های آلی است.

ب) سرب

با توجه به شکل۴ دیده می‌شود کـه در تیمـار خـاک U از آغـاز آزمایش تا عبور ۰/۲۲ حجم منفـذ (۱۲ سـاعت پـس از شـروع آزمایش) بین حجم منفذها هیچ گونه تفاوت معنـی‌داری وجـود نداشت. از این زمان به بعد تا عبور ۴/۷۵ حجـم منفـذ (۱۱ روز پس از شروع آزمایش) سرب نوسـانات نـامنظمی را گـاهی بـه صورت افزایشی و گاهی کاهشی نشان داد، که بـا هـم اخـتلاف معنی‌داری در سطح آماری یک درصد نداشتند، ولی پـس از آن غلظت سرب در محلول خروجـی افـزایش یافـت کـه در اکثـر موارد تفاوت معنـی‌داری را در سـطح یـک درصـد دارا بودنـد. هم‌چنین به نظر می‌رسد حجم منفذ ۴/۷۵ نقطه شـروع انحنـا در هر سه تیمار U ، D و O باشد. از ایـن نقطـه بـه بعـد تیمـار U تفاوت معنی‌داری نسبت به تیمار D داشت، ولی نسبت به تیمار O از حجم منفذ ۵/۱۹ به بعد (۱۲ روز پس از شـروع آزمـایش) کاهش معنی‌داری نسبت به آن نشان داد.

در تیمار D از آغاز آزمایش تـا عبـور ۴/۷۵ حجـم منفـذ، غلظت مـحلول خـروجی اختلاف معنی‌داری را در سـطح یک

[Downloaded from jcpp.iut.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.22518517.1384.9.2.6.1]

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 همان طور 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 بالابود (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 کوجی (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.

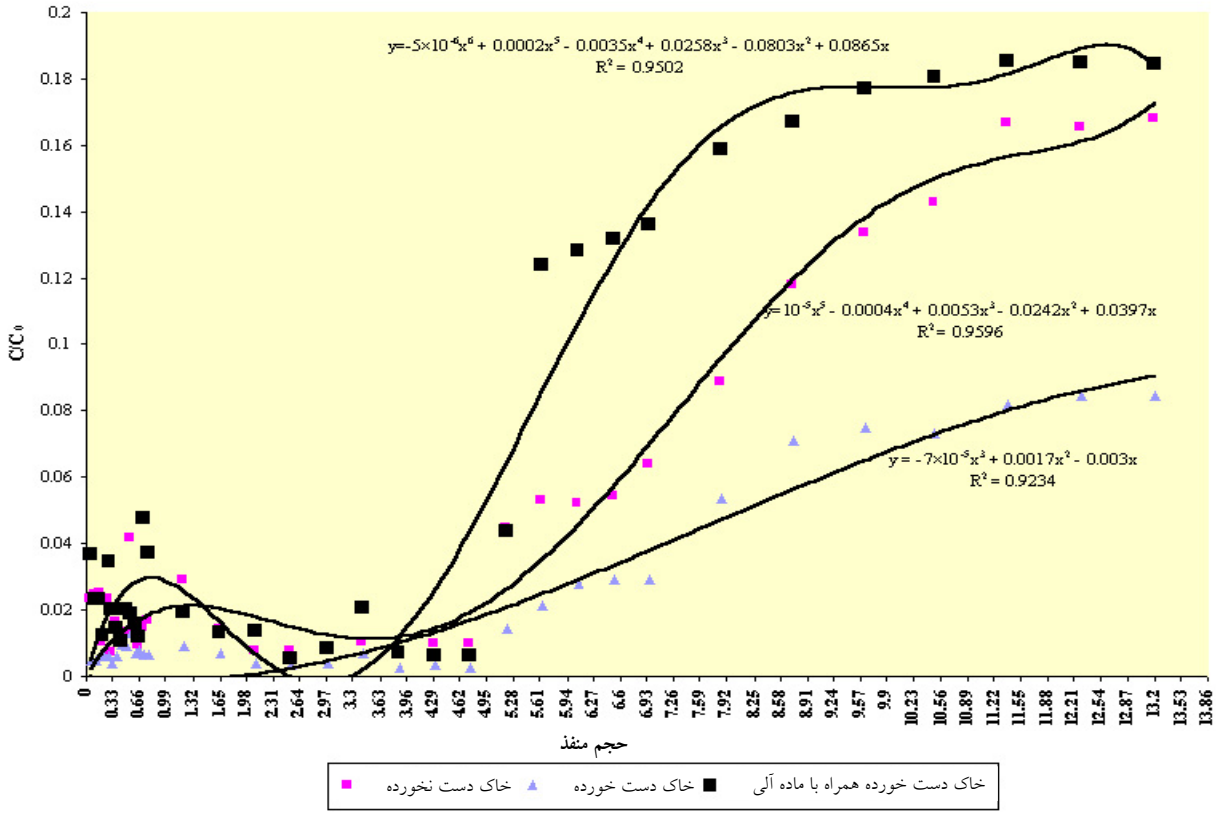
ج) روی

شکل۵ 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.

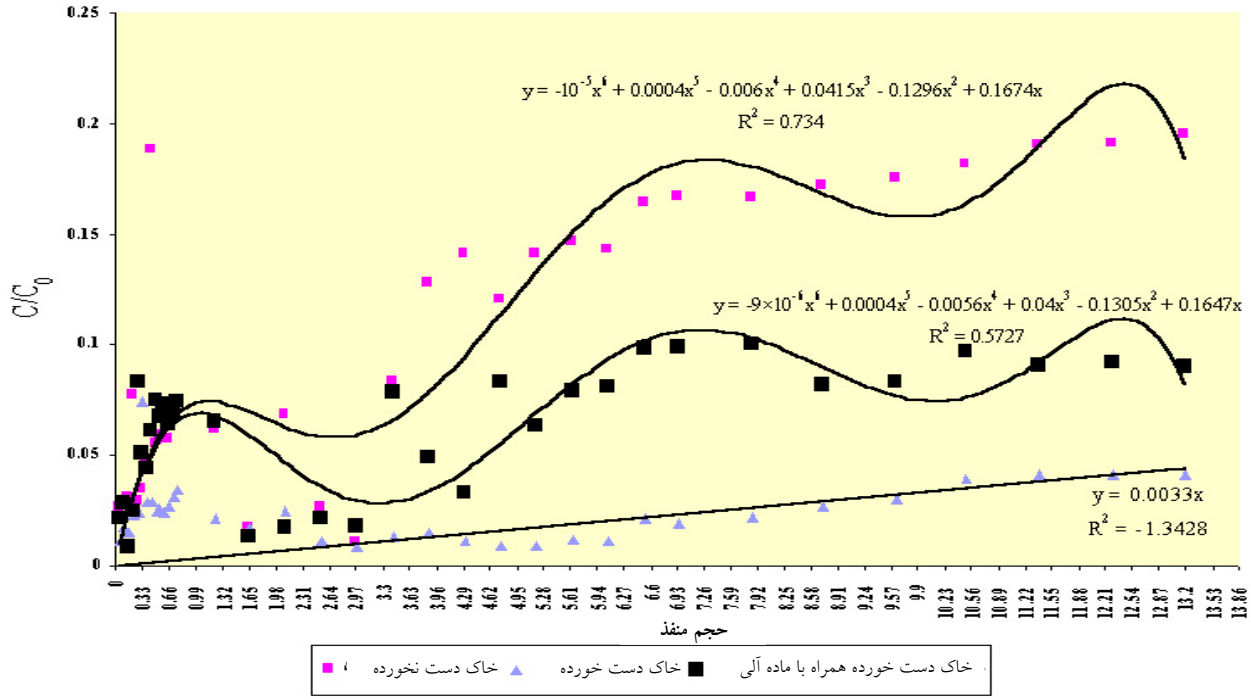
در تیمار O نیز همانند دو تیمار قبلی، نوسانات نامنظم کاهش یا افزایش غلظت دوباره مشاهده شد، اما در این تیمار نیز از زمان شروع آزمایش تا عبور ۳/۴۳ حجم منفذ میزان نوسانات بیشتر بود و پس از آن غلظت عنصر روی در محلول خروجی افزایش یافت. اگرچه در حجم منفذ ۴/۷۵ کاهش غلظت روی دیده شد ولی در سطح یک درصد معنی‌دار 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 اشنایتزر و اسکینر(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[1] پس از یک ماه مشاهده نکردند. احتمالاً علت

[Downloaded from jcpp.iut.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.22518517.1384.9.2.6.1]



شکل۴. منحنی‌های انحنای عنصر سرب در حجم منفذها و تیمارهای مختلف خاک



شکل۵. منحنی‌های انحنای عنصر روی در حجم منفذها و تیمارهای مختلف خاک

[Downloaded from jcpp.iut.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.22518517.1384.9.2.6.1]

تفاوت نتایج این پژوهش در وهله اول، درجه تراکم خاک در ستون‌های دست‌خورده می‌باشد. علاوه بر این احتمالاً عوامل دیگری مثل pH، مقدار و نوع کانی‌های رسی، مقدار و نوع ماده آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی، درصد آهک و از همه مهم‌تر توزیع خلل و فرج نیز در این امر بی‌تأثیر نبوده‌اند.

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 آب‌های زیرزمینی در خاک‌های دارای ساختمان و مواد آلی زیاد اهمیت بسزایی دارند. در این بررسی مشاهده شد در خاک دست‌نخورده که دارای ساختمان بود و ۳۱ درصد منافذ قطرشان بیشتر از ۱۰ میکرون بود به علت حرکت سریع‌تر آب در منافذ درشت باعث افزایش غلظت هر سه عنصر کادمیوم، سرب و روی در محلول خروجی این تیمار شد. هم‌چنین 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 می‌باشد. با توجه به تأثیر منابع مختلف مواد آلی مانند کود حیوانی، کمپوست و بقایای گیاهی در تأمین نمودن مواد آلی خاک و هم‌چنین نقش مواد آلی و شخم و به طور کلی مدیریت بر ساختمان خاک، بررسی‌های بیشتر در این زمینه پیشنهاد می‌شود.

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. Eviron. 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. Seconds 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.

[Downloaded from jcpp.iut.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.22518517.1384.9.2.6.1]

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.

[Downloaded from jcpp.iut.ac.ir on 2024-03-29]

[DOR: 20.1001.1.22518517.1384.9.2.6.1]