

فصل اول

بررسی منابع

۱-۱- مقدمه

با وجود اینکه خاک منبع اصلی تولید غذا و دیگر مواد خام برای انسان محسوب می‌گردد، اما امروزه همچنین بعنوان محلی برای دفع ضایعات شهری و صنعتی بویژه در کشورهای صنعتی به شمار می‌رود. آلودگی خاک خطرات روزافزونی برای سلامتی انسانها و محیط زیست دارد. عناصر سنگین از جمله مهمترین آلاینده های محیط زیست به شمار می آیند که در چند دهه اخیر به شدت مورد توجه قرار گرفته اند. تجمع عناصر سنگین در خاک، بویژه در زمینهای کشاورزی، تدریجی بوده و غلظت عناصر میتواند به سطوحی برسد که امنیت غذایی بشر را تهدید نماید. سالانه هزاران تن از این عناصر که ناشی از فعالیتهای شهری، صنعتی و کشاورزی است وارد خاک میشود. به عنوان مثال سالانه بیش از ۳۸ هزار تن کادمیوم و ۱ میلیون تن سرب از منابع مختلف به خاک اضافه میشود [۱۶۵]. امینی و همکاران [۱۳] جهت تهیه نقشه آلودگی سرب و کادمیوم، ۲۵۵ نمونه تصادفی از ۶۸۰۰ کیلومتر مربع خاکهای نواحی استان اصفهان جمع آوری نمودند. آنها مشاهده کردند که کادمیوم کل بیش از ۸۹ درصد خاکها بیشتر از مقدار مجاز سوئیس^۱ (برای کادمیوم و سرب به ترتیب ۰/۸ و ۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم) بود. برای سرب این مقدار کمتر از ۵ درصد بود. افیونی و همکاران [۱] با تحقیق بر خاکهای اطراف اصفهان گزارش کردند

۱ - Swiss guide value

که مقدار کادمیوم و سرب کل به ترتیب بین ۰/۲ تا ۳/۶ و ۳/۴ تا ۶۳/۲ میلیگرم بر کیلوگرم خاک می باشد. گلچین [۳] با تجزیه نمونه های خاک جمع آوری شده از زمینهای کشاورزی مجاور کارخانجات استان زنجان، مقدار کادمیوم کل و قابل استخراج با DTPA را به ترتیب بین ۱۰ تا ۳۲۳۳ و ۳ تا ۴۷ و مقدار سرب کل و قابل استخراج با DTPA را به ترتیب ۵۹ تا ۱۵۸۵۰ و ۰/۵ تا ۹۸ میلیگرم در کیلوگرم خاک گزارش کرد که نشاندهنده آلودگی شدید خاکهای مطالعه شده به عناصر مذکور میباشد. غلظت کادمیوم و سرب قابل استخراج با DTPA در خاکهای خرمشهر به ترتیب ۰/۰۶ تا ۲۴ و ۰/۸ تا ۱۸۶ میلیگرم در کیلوگرم خاک گزارش شده است [۲]. با توجه به اینکه حداکثر غلظت قابل قبول کادمیوم و سرب توسط بسیاری از کشورها به ترتیب ۱ تا ۵ و ۱۰۰ تا ۲۰۰۰ میلیگرم در کیلوگرم خاک تعیین شده غلظت این عناصر در اکثر خاکهای مطالعه شده در ایران بالاتر از حد مجاز است. با توجه به اینکه تاکنون مطالعات اندکی بر غلظت این عناصر در خاکهای ایران انجام گرفته است. چه بسا ممکن است خاکهایی با آلودگی شدیدتر نیز یافت گردد

استخراج معادن، ذوب فلزات و مصرف سوختهای فسیلی بیشترین منابع آلودگی خاک هستند. هر ساله نیز مقادیر قابل توجهی لجن فاضلاب، پساب و کمپوست ضایعات شهری به خاک افزوده میگردد. منابع دیگر آلودگی خاک به عناصر سنگین، گرد و غبار اتمسفری حاصل از کارخانجات تولید انرژی و کارخانجات صنعتی است [۶ و ۸۰]. برخی کودها از جمله کودهای فسفره شامل عناصر سنگین نظیر کادمیوم است. در بین عناصر سمی موجود در لجن فاضلاب و ضایعات شهری عناصر کادمیوم، روی، سرب، نیکل، مس و کروم مشکل سازترین آلاینده ها هستند. مهم ترین عناصر سمی در فضولات حیوانی شامل مس، روی، منگنز، آرسنیک و سلنیم میباشد. در بین این عناصر، کادمیوم بخاطر قابلیت دسترسی بیشتر آن در خاک از مهم ترین عوامل نگرانی محسوب میگردد [۸۱] و امکان تجمع این عنصر در حد سمیت در زنجیره غذایی وجود دارد. کادمیوم نسبتاً متحرک بوده به گونه ای که نه تنها برای گیاه قابل دسترس است بلکه پتانسیل آلودگی آبهای سطحی و زیرزمینی مخصوصاً در خاکهای شنی را نیز خواهد داشت [۶۵]. سرب نیز یکی از سمی ترین عناصر سنگین برای انسان خصوصاً اطفال است. به نحوی که با ورود آن به محیط و نهایتاً به زنجیره غذایی مسمومیت شدید حیوانات و انسانها را باعث میگردد [۱۳۵]. در برخی مناطق نظیر اراضی اطراف معادن و صنایع ذوب فلزات، آلودگی شدید عناصر سنگین وجود دارد. این آلاینده ها میتوانند بوسیله مکانیسم های مختلف نظیر رسوب با کانیهای اولیه (سیلیکاتها) و کانیهای ثانویه (اکسیدها و کربناتها)، تشکیل کمپلکس با لیگاندهای آلی و یا جذب بر

روی سطوح رسها و اکسی هیدروکسید های فلزی غیر متحرک گردند. در برخی مناطق با آلودگی شدید نظیر مناطق صنعتی قدیمی و معادن، آلاینده ها میتوانند به صورت کانیهای اختصاصی نظیر HgS ، CdS ، $CdCO_3$ ، $FeAsS$ و غیره یافت شوند. گاهی اوقات ممکن است به علت تغییر شرایط، آلاینده ها از فاز جامد به محلول منتقل گردند که میتوان به موارد زیر اشاره نمود:

۱- اسیدی شدن: کاهش پ هاش محلول خاک موجب متحرک شدن اکثر عناصر سنگین از طریق تبادل کاتیونی، هیدرولیز، انحلال برخی ترکیبات شیمیایی اصلی نظیر کربناتها میشود. افزودن برخی ترکیبات صنعتی اسیدزا نیز باعث ایجاد این فرایند میگردد.

۲- تغییر شرایط رد اکس: شرایط شدیداً اکسیدی ممکن است موجب انحلال سولفیدهای فلزی و تجزیه مواد آلی گردد. در حالیکه شرایط احیایی باعث احیای سولفات و تشکیل سولفیدهای فلزی میشود. همچنین شرایط احیایی باعث انحلال اکسی هیدروکسیدهای آهن و منگنز و رها شدن آلاینده های همراه آنها میگردد.

۳- افزایش غلظت لیگاندهای آلی محلول: عناصر سنگین با تشکیل کمپلکس با آلاینده های آلی محلول باعث رها شدن آلاینده ها از فاز جامد و متحرک شدن آنها میگردد.

۴- افزایش غلظت نمکهای معدنی: وجود برخی نمکها باعث میشود تا فرایندهایی نظیر تبادل یونی، رقابت در واکنشهای جذب سطحی و تشکیل کمپلکس های محلول یا غیر محلول صورت پذیرد.

برخی از این فرایندها ممکن است به طور همزمان یا متوالی رخ دهد. تغییر شرایط مختلف سبب توزیع مجدد آلاینده ها شده و در نهایت آلودگی آبهای زیرزمینی و سطحی را به همراه خواهد داشت [۷۵].

قابلیت استفاده عناصر سنگین و تحرک آنها در خاک عمدتاً به وسیله توزیع آنها در بین اجزای فاز محلول و جامد خاک تعیین میگردد. در طول زمان عناصر سنگین در خاکهای اصلاح شده با ضایعات گوناگون، از شکل قابل استفاده به اشکال پایدارتر تبدیل میشوند. فرایند توزیع عناصر سنگین بستگی به منبع و فرایند تولید مواد زاید، مقدار افزودن آن، طبیعت فلز، مقیاس زمانی، خواص خاک نظیر پ هاش، پتانسیل احیایی، بافت خاک و رژیم رطوبتی دارد. به منظور انجام مطالعات طولانی مدت بر روی سینتیک تغییر و تحول مجدد عناصر سنگین در خاکهای تیمار شده با ضایعات مختلف اعم از شرایط آزمایشگاهی و مزرعه ای نیاز است تا مقدار افزودن آن در خاکهای مختلف و تحت شرایط زراعی متفاوت، مشخص و حداقل قابلیت استفاده عناصر سنگین در خاک تعیین گردد. این عمل باعث خواهد

شد تا کاربرد ضایعات مختلف در خاک کمترین سمیت برای گیاهان و حداقل پتانسیل آلودگی آبهای زیرزمینی را به دنبال داشته باشد. آگاهی از تغییر و تحولات عناصر سنگین در خاک، انسان را قادر به ارزیابی دقیقی از مزایا و معایب آبیاری با آب فاضلاب تصفیه شده، استفاده طولانی مدت ضایعات دامی و لجن فاضلاب و استفاده از کمپوست ضایعات شهری در زمینهای کشاورزی میسازد [۶۵].

۱-۲- کادمیوم

کادمیوم از لغت لاتین Cadmia به معنی کربنات روی (Calamine) منشأ گرفته است. لغت یونانی Kadmeia نیز به همین معنی است. این عنصر با عدد اتمی ۴۸ و جرم اتمی ۱۱۲/۴ متعلق به گروه IIB جدول تناوبی بوده از نظر فراونی شصت و هفتمین عنصر در طبیعت محسوب میگردد. کادمیوم عنصری غیرضروری برای موجودات زنده تشخیص داده شده و برای گیاهان و حیوانات شدیداً سمی است. به هر حال غلظتهای طبیعی آن در محیط سبب سمیت شدید نمیگردد [۶]. این عنصر به عنوان ناخالصی روی شناخته شده است. در اثر وجود ناخالصی کادمیوم، حرارت دادن باعث تغییر رنگ کربنات روی میگردد. بسیاری از ترکیبات معدنی کادمیوم نظیر کلرید، سولفات و استات در آب محلول هستند، در حالیکه اکسیدها و سولفیدهای کادمیوم حلالیت کمتری داشته و در واقع آنها جزء گونه های نامحلول کادمیوم محسوب میشوند. کادمیوم با گروه های سولفور نظیر تیو کربامات کمپلکس تشکیل میدهد [۱۴۲]. این عنصر مصارف زیادی از جمله در صنعت آبکاری دارد. آبکاری با کادمیوم در قسمتهایی از بدنه و موتور هواپیما، اتومبیل ها، رادیو و تلویزیون انجام میشود. از دیگر کاربردهای کادمیوم در صنعت، استفاده از آن در باتریهای قابل شارژ است. در صورت استفاده از آن در ماشینهای الکتریکی، مشکل بحران سوختهای فسیلی مرتفع خواهد شد. با توجه به سمیت کادمیوم، استفاده از آن کمتر مورد توجه قرار گرفته اما تولید آن کاهش نیافته است. بیش از ۶۰٪ کل ورودی کادمیوم به هوا از ذوب و استخراج معادن است و به ازای تولید ۱ مگا گرم فلز روی، ۳ کیلوگرم کادمیوم تولید میگردد [۱۴۲].

۱-۲-۱- کادمیوم در اتمسفر

غلظت کادمیوم در اتمسفر اطراف کره زمین ناچیز است. چنانچه میانگین آن در استکهلم حدود ۵ نانوگرم در مترمکعب گزارش شده که در مقایسه با نواحی غیر شهری سوئد (۰/۹ نانوگرم در مترمکعب) این مقدار قابل ملاحظه است. استنشاق کادمیوم در محیطهای کار در صنایع تولید فلز و صنایع

جوشکاری از جمله عوامل آلودگی برای انسان به کادمیوم است و مقدار استنشاق آن بستگی به اندازه ذرات، قطر آئرودینامیک و مقدار حلالیت آن در بدن انسان دارد. امروزه در کشورهای توسعه یافته غلظت کادمیوم در هوای محیط کار فوق العاده کاهش یافته است. از دهه ۱۹۵۰ تاکنون در برخی کشورها غلظت آن از ۱۰۰۰۰ به ۱۰ میکروگرم در مترمکعب رسیده است. سیگار کشیدن نیز از جمله عوامل آلودگی هوا به کادمیوم محسوب میگردد. یک سیگار میتواند تا ۲ میکروگرم کادمیوم وارد اتمسفر نماید [۱۴۲].

۱-۲-۲- کادمیوم در انسان

مقدار کادمیوم در بدن انسان با ازدیاد سن افزایش می یابد زیرا این عنصر دارای نیمه عمر زیستی فوق العاده طولانی است و به خاطر همین موضوع، سمیت کادمیوم در انسان بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۱۴۲].

الف) در زنجیره غذایی انسان و حد مجاز

در محیطهای طبیعی، انسان با مصرف غذا و آب آشامیدنی در معرض خطر مسمومیت با کادمیوم قرار میگیرد. کادمیوم در غلظتهای زیاد عمدتاً در مواد خوراکی مانند جگر، قلوه، برنج آلوده شده و جانوران دریایی صدفدار یافت میگردد [۱۴۲]. کادمیوم در غذا به عنوان یک ترکیب طبیعی وجود دارد و غلظت آن در جانوران دریایی صدفدار، جگر، قلوه، برخی قارچها و کاکائو اغلب بیش از ۱۰۰ میکروگرم در کیلوگرم است [۴۱]. لوبیا، عدس و دانه های مختلف نیز بیش از ۱۰۰ میکروگرم در کیلوگرم کادمیوم دارند. اما گوشت و ماهی دارای غلظتهای کمتر از ۵ میکروگرم در کیلوگرم هستند [۱۴۲]. شورای ملی امنیت غذایی^۱ سهم کادمیوم از مواد خوراکی را در سوئد ۱۲ میکروگرم در روز برآورد کرده است، با این فرض که غلظت کادمیوم در میوه، ماهی و گوشت ۵-۱، سبزیجات، سیب زمینی و غلات ۵۰-۱۰، سبوس ۱۵۰ و جگر و قلوه ۴۰۰-۱۰۰ میکروگرم در کیلوگرم باشد [۱۴۲]. مصرف روزانه کادمیوم در غذای زنان ژاپنی در بین سالهای ۱۹۷۷ تا ۱۹۸۱، ۳۷/۵ میکروگرم و در سالهای ۱۹۹۱ تا ۱۹۹۷ حدود ۲۵/۵ میکروگرم بود. سهم کادمیوم از مصرف برنج حدود ۱۱/۷ میکروگرم در روز بود که حدود ۴۰ درصد مصرف کادمیوم را تشکیل میداد. این مقدار مصرف در مقایسه با سایر کشورها بالا به نظر میرسید. بالاترین مصرف روزانه قابل تحمل^۲ پیشنهادی به وسیله نمایندگی افزودنیهای غذا^۳، ۷۰ میکروگرم بود.

۱- National board of food safety

۲- Highest tolerable daily intake

۳- Joint expert FAO/WHO commition food additives

در سال ۹۵-۱۹۹۴ در اروپا مشخص شد که مصرف کادمیوم در بین کشورهای مختلف متفاوت است، به طوری که در یونان و پرتغال مقدار مصرف روزانه کادمیوم ۶۰-۵۰ میکروگرم و در بلژیک و ایتالیا ۳۰-۲۰ میکروگرم بود [۱۴۲]. حد مجاز پیشنهاد شده برای کادمیوم در دانه های غلات ۰/۱ و حداکثر ۰/۲ میلیگرم در کیلوگرم می باشد [۸۱].

ب) اثرات بر سلامتی انسان

مصرف زیاد کادمیوم به همراه آب آشامیدنی و یا غذای شدیداً آلوده باعث نفخ معده، حالت تهوع و اسهال در انسان میگردد [۶]. تماس غذای اسیدی با ظروف کادمیومی منجر به افزایش غلظت آن در غذا میگردد. سمیت آن از طریق تنفس در مورد کارگرهایی که با مواد حاوی کادمیوم سروکار دارند، باعث تورم ریوی و مشکلات تنفسی میگردد. این عنصر از طریق پوست انسان و یا حیوان نمیتواند سلامتی را تهدید نماید. احتمالاً متالوتیونین-۴^۲ موجود در بافت پوششی پوست نقش حفاظتی را در برابر افزایش اثرات سمیت کادمیوم بر پوست ایفا میکند. وارد شدن مداوم کادمیوم به بدن از طریق هوا، غذا و آب باعث تجمع آن در کلیه ها شده و امراض کلیوی را به دنبال دارد. از اثرات دیگر آن، میتوان به آسیبهای ریوی، استخوان، اختلال در اعمال کبد و دستگاه تولید مثلی اشاره کرد [۱۴۲].

آلودگی محیط به کادمیوم باعث بروز بیماریهای مختلف در برخی مناطق جهان شده است. از جمله این بیماریها میتوان به بیماری ایتای ایتای^۳ در ژاپن و اختلالات کلیوی و پوکی استخوان در بلژیک و چین اشاره نمود. بعد از جنگ جهانی دوم، یک پزشک عمومی دریافت که در دهکده فوچو^۴ تعدادی از بیماران از درد استخوان همراه با چند شکستگی و همچنین تغییر شکل ستون فقرات و استخوانهای بلند رنج میبرند. این پزشک با معاینه بیماران دریافت که کادمیوم به کلیه های این بیماران نیز آسیب جدی وارد کرده است. این بیماری که در ابتدا نوعی کمبود مواد غذایی و ویتامینی به حساب می آمد زیرا با مصرف مقادیر زیادی انواع ویتامینها، بیمار نیروی از دست رفته خود را باز می یافت. در حالت شدید شکستگی های متعددی در استخوانها مشاهده می شد. بعد از مدتها مشخص شد که این بیماری در اثر مصرف برنج آلوده به کادمیوم حاصل از آبیاری شالیزارها با آب رودخانه ای که به آن پساب کارخانه ذوب فلزات وارد میشد، ایجاد گردید. مقدار نسبتاً کم کلسیم در جیره غذای ژاپنیها نقش مهمی در بروز

۱- Metallothionein- ε

۲- Itai- itai

۳ - Fuchu

این بیماری داشت. ضمن اینکه این بیماری در زنان شایعتر بود. نوع یا نحوه پوشیدن لباس در زنان باعث شده بود که سنتز ویتامین D به وسیله اشعه ماورای بنفش بر روی پوست کاهش یابد [۱۴۲].

مطالعات در کشورهای پیشرفته نشان داده است که بیشترین تأثیر سوء کادمیوم در استخوان مشاهده شده است. در این کشورها بیماری پوکی استخوان در افراد سیگاری به دلیل وجود کادمیوم در سیگار شایعتر می باشد. حدود ۲۰ سال قبل، بین مقدار کادمیوم و پوکی استخوان در افرادی که در محیطهای آلوده به کادمیوم کار میکردند رابطه ای مشاهده کردند [۱۴۲]. همچنین رابطه ای بین غلظت کادمیوم در برنج، خون و ادرار انسانها با چگالی استخوان یافت شده است. تغییر در تراکم استخوان ساعد و بروز شکستگیهای استخوان در بلژیک نیز در افرادی که در معرض مسمومیت با کادمیوم قرار گرفته بودند مشاهده گردید. در آخرین ارزیابی در سال ۱۹۹۳ کادمیوم و مشتقات آن جزء ترکیبات سرطانزا تشخیص داده شدند. سازمان بهداشت جهانی^۱ حد مجاز کادمیوم را در ادرار و خون اشخاص به ترتیب ۵ میکروگرم بر گرم کراتین^۲ و ۵ میکروگرم در لیتر خون اعلام نموده است. این سازمان به همراه آژانس حفاظت محیط آمریکا^۳ حد مجاز کادمیوم در آب آشامیدنی را ۵ میکروگرم در لیتر تعیین کردند [۱۴۲].

۱-۲-۳- کادمیوم در گیاه

اگرچه کادمیوم یک عنصر غیر ضروری در فرآیندهای متابولیکی گیاهان است، اما این عنصر به صورت یون توسط سیستمهای ریشه ای و برگگی جذب میگردد و به مقدار قابل ملاحظه ای در بافتهای گیاه انباشته میشود. بین کادمیوم در بافتهای گیاهی و کادمیوم در محیط رشد رابطه خطی وجود دارد [۸۱]. با این وجود عوامل متعددی در خاک و گیاه بر روی جذب کادمیوم به وسیله گیاه تاثیر دارد. از جمله این پارامترها میتوان به ترشحات ریشه ای برای کلات کردن فلز، پ هاش خاک، غلظت فلز، مقدار مواد آلی خاک، بافت، چگالی ظاهری، مقدار رطوبت و غلظت سایر عناصر در محلول خاک اشاره کرد [۸۱].

کیتا جیشی و یامان [۹۰] نشان دادند که بیشترین مقدار جذب کادمیوم در نشای برنج در محدوده پ هاش برابر با ۴/۵-۵/۵ است. با این وجود نتایج ضد و نقیضی مبنی بر مستقل بودن جذب کادمیوم بوسیله گیاه از پ هاش خاک به علت تشکیل کمپلکسهای آلی- کادمیوم در خاکهای قلیایی وجود دارد. بطوری که در پ هاش های بالا (۷/۸-۷/۲) جذب کادمیوم بوسیله گیاه جو تابعی از مقدار آن در خاک است. افزایش غلظت کادمیوم در کاه و کلش در حد ۰/۵ میکروگرم در گرم و در دانه به مقدار ۰/۳

۱- World Health Organization (WHO)

۲- Creatine

۳- United States Environmental Protection Agency (USEPA)

میکرو گرم در گرم احتمالاً مربوط به از بین رفتن عامل فیزیولوژیکی کنترل کننده جذب متابولیکی این عنصر است. معمولاً غلظت کادمیوم در دانه گندم با مقدار کل کادمیوم خاک رابطه مستقیم دارد [۸۱]. همچنین با مطالعات گسترده در ۳۰ کشور جهان بر روی دو گیاه گندم و ذرت مشخص شد که کادمیوم گیاه تابعی از کادمیوم کل خاک است [۴۱]. علایم سمیت کادمیوم در گیاهان به آسانی قابل تشخیص است. متداولترین آنها توقف رشد و کلروزه شدن برگهای گیاهان است. در اثر کمبود آهن نیز علایم کلروز ایجاد میگردد. کلروز ایجاد شده در اثر کادمیوم ممکن است به علت بر همکنش مستقیم و یا غیر مستقیم آن با آهن در بخشهای هوایی گیاهان باشد [۴۱]. حقیری [۶۰] گزارش کرد که غلظت زیاد کادمیوم در محیط رشد، جذب آهن بوسیله گیاه را مختل مینماید. سمیت کادمیوم ممکن است باعث بروز کمبود فسفر یا بروز مشکلات مربوط به انتقال منگنز در داخل گیاه گردد. معمولاً کادمیوم در جذب و انتقال عناصری مانند کلسیم، منیزیم، فسفر، پتاسیم و همچنین آب در گیاه دخالت دارد. کادمیوم بر فرآیندهای اصلی گیاهان نظیر فتوسنتز، تکثیر سلولی و جذب آب توسط ریشه های گیاهان تاثیر دارد [۴۴]. روزاز و همکاران [۱۴۱] گزارش کردند در گیاهانی که به مدت ۲۴ ساعت تحت تاثیر کادمیوم قرار گرفتند، کادمیوم به داخل سلولها نفوذ کرده و موجب خسارات فیزیولوژیکی و ژنتیکی (مخصوصاً در غلظتهای ۱/۵ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر) گردیده است. آنها نتیجه گرفتند که این عنصر از تقسیم سلولی و تغییر شکل کروموزومها جلوگیری می کند.

تحمل گونه های مختلف گیاهی نسبت به سمیت کادمیوم متفاوت است. گیاهان متحمل به سمیت کادمیوم قادرند تا جذب آن را کاهش دهند و یا پس از جذب آن را غیرفعال نمایند. به نظر میرسد گونه های گیاهی مقاوم به عناصر سنگین از طریق پیوند آنها با پرتئینهای خاص خود بر این مشکل چیره میشوند. احتمالاً متالوتیونین موجود در گیاهان در این امر دخالت دارد [۴۴]. تشکیل کمپلکس این ترکیب با فلزات در گیاهان آلی نظیر گوجه فرنگی و تنباکو گزارش شده است [۴۴].

۱-۲-۴- کادمیوم در خاک

الف) منشأ طبیعی

کادمیوم (Cd) با مقدار معمول ۰/۰۶ تا ۱/۱ میلیگرم در کیلوگرم در خاکهای غیرآلوده متحرک ترین عنصر سنگین در خاک محسوب می گردد [۶]. فراوانی کادمیوم در صخره های رسوبی و ماگمایی از حدود ۰/۳ میکروگرم بر گرم تجاوز نمیکند و احتمالاً غلظت این عنصر در رسوبات شیلی زیاد است [۸۱]. در فرایند هوازدگی، کادمیوم به آسانی وارد فاز محلول شده و نه تنها بصورت کاتیون محلول

دو ظرفیتی (Cd^{2+}) بلکه به صورت گونه های حاصل از هیدرولیز و کمپلکسهای غیر آلی و آلی در خاک موجود میباشد. به هر حال مهمترین ظرفیت کادمیوم در محیطهای طبیعی $+2$ است و مهمترین عواملی که تحرک کادمیوم را کنترل می کنند پ هاش و پتانسیل رد اکس هستند [۸۱]. زیانگ و لو [۱۷۶] با کاربرد آهک در خاکهای غیر سیلابی مشاهده کردند که این عمل باعث کاهش کادمیوم در شکل تبادل و افزایش شکل باقیمانده و تا حدودی شکل محلول در اسید گردید ولی در خاکهای سیلابی افزایش کادمیوم در شکل کمپلکس شده با مواد آلی را به همراه داشت. بنابراین میتوان نتیجه گرفت که افزودن آهک باعث افزایش قابلیت دسترسی کادمیوم برای گیاهان در خاکهای سیلابی نسبت به غیر سیلابی میگردد.

تحمل گیاهان به کادمیوم از $0/2$ تا 9 میلیگرم در کیلوگرم خاک متغیر است اما وجود کادمیوم به مقدار 3 میلیگرم در کیلوگرم خاک، رشد گیاهی را متوقف کرده و در مورد انسان آسیبهای جدی به بدن وارد میسازد [۸۱]. مصرف دراز مدت مقادیر کم کادمیوم در انسان ممکن است به کلیه، ریه، استخوان، کبد و سیستم تولید مثل آسیب برساند [۱۷۶].

از نظر ژئوشیمی، کادمیوم ارتباط خیلی قوی با عنصر روی دارد و در خاکهای سطحی نزدیک معادن روی مقدار کادمیوم بالا می باشد [۶]. روی باعث کاهش جذب کادمیوم چه از طریق ریشه و چه از بخشهای هوایی گیاه می گردد. همچنین به علت تشابه شعاع یونی کادمیوم و کلسیم، احتمالاً کادمیوم به صورت اختصاصی و غیر قابل برگشت جذب کلسیت می گردد [۸۱]. فرایند جذب کادمیوم بوسیله خاک سریع بوده به طوری که حدود 95% جذب کادمیوم در 10 دقیقه اولیه تماس بوقوع می پیوندد و کادمیوم خاک در مدت یک ساعت با محلول خاک به تعادل می رسد [۸۱].

ب) منشأ انسانی

غلظت بالای کادمیوم در برخی از کانسار سولفیدی یافت میگردد. اما بسیاری از خاکها، صخره ها، زغال سنگ و کودهای معدنی دارای مقدار نسبتاً فراوانی از این عنصر هستند. این عنصر بطور گسترده در محیط پخش شده است. علاوه بر فرایندهای طبیعی، فعالیتهای انسانی نظیر استخراج معادن، ذوب فلزات، مصرف سوختهای فسیلی و صنایع و کارخانجات نیز باعث انتشار آن در محیط میگردد. در برخی از محصولات کشاورزی نظیر تنباکو میتواند حاوی غلظت بالایی از کادمیوم باشد. گاهی اوقات کادمیوم محصول فرعی در تولید فلزاتی نظیر روی، سرب و مس است. به هر حال کادمیوم عمدتاً بصورت ترکیبات شیمیایی با عناصری نظیر اکسیژن، فلورور، کلر و گوگرد یافت میشود. ترکیبات شیمیایی نظیر

برماید کادمیوم، یدید کادمیوم در عکاسی و چاپ، استفاده گسترده ای دارد. سولفید کادمیوم نیز در نقاشیهای با کیفیت بالا، جوهر و لعاب استفاده میگردد. الکتروود باتریهای نیکل- کادمیوم از اکسید کادمیوم ساخته میشود. کادمیوم همچنین در روکش کاری بر روی فولاد، آهن، مس و برخی آلیاژها نظیر برنج به منظور حفاظت از فرسودگی مورد استفاده قرار میگردد [۱۴۲]. از جمله عوامل آلودگی محیط به کادمیوم میتوان به سوزاندن ضایعات و زباله های خانگی، تولید انرژی حاصل از سوزاندن زغال سنگ و انتشار گردوغبارهای حاصل از استخراج و ذوب فلزات اشاره نمود. این ذرات ممکن است توسط باد به فواصل دور منتقل گشته و مقدمات آلودگی خاکهای زراعی، آبهای سطحی و زیرزمینی را فراهم نماید [۱۴۲]. در حال حاضر کشور آمریکا برای رفع این معضل، تولید کادمیوم را به کمتر از ۰/۱ تولید جهانی کاهش داده است و نیاز خود را به کادمیوم از کشورهای نظیر کانادا، استرالیا و مکزیک تأمین میکند [۱۴۲].

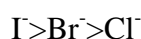
ج) گونه های کادمیوم در محلول خاک

تعیین شکلهای مختلف فلزات در محلول خاک، برای درک کامل پویایی فلز در خاک از لحاظ محیطی و کشاورزی اهمیت به سزایی دارد [۱۲۲]. شکل فلز بیش از غلظت آن در تعیین اثرهای سمی فلز حائز اهمیت است [۱۲۲]. یون آزاد دو ظرفیتی کادمیوم بیش از سایر گونه ها (نظیر گونه های خنثی یا آنیونی) جذب سطوح ذرات جامد خاک میشود. غلظت و توزیع گونه های کادمیوم در محلول خاک بستگی به غلظت لیگاندها در محلول و ثابتهای پایداری کمپلکسهای فلز- لیگاند دارد [۱۲۲].

غلظت گونه های هیدرولیزی کادمیوم در محلول خاک پایین بوده و هیچ یک از این گونه ها بخش قابل ملاحظه ای از کادمیوم کل محلول را تشکیل نمیدهند، هر چند ممکن است غلظت کمپلکس های $Cd(OH)^+$ و $Cd(OH)_2^0$ در پ هاش های بالاتر از ۷/۵ به طور نسبی افزایش یابد [۱۰۷]. به ازای هر واحد تغییر در لگاریتم فعالیت پروتون (H^+)، غلظت گونه های هیدرولیز کادمیوم نظیر $Cd(OH)^+$ به اندازه یک واحد و گونه $Cd(OH)_2^0$ به اندازه دو واحد لگاریتمی تغییر میکند [۱۰۷].

پایداری کمپلکس های کادمیوم با هالوژنها نزدیک به هم بوده و به ترتیب زیر کمی کاهش می

یابد [۴۵]:



اگر فعالیت یونهای کلرید، یدید و یا برمید در محلول خاک حدود 10^{-2} مولار باشد، غلظت کمپلکس های CdI^+ ، $CdBr^+$ و $CdCl^+$ تا حدودی برابر با غلظت یون آزاد دو ظرفیتی کادمیوم خواهد

بود. در صورتی که فعالیت یونهای هالید کمتر از 10^{-2} مولار باشد، اهمیت کمپلکس های آنها نیز کاهش یافته و در فعالیتهای بیشتر یونهای هالید، کمپلکسهای هالید- کادمیوم اهمیت بیشتری خواهند داشت. برای این که غلظت کمپلکس های $CdCl_3^-$ ، $CdCl_4^{2-}$ ، $CdBr_3^-$ و $CdBr_4^{2-}$ در محلول خاک به مقدار حائز اهمیتی افزایش یابد، باید غلظت یونهای کلرید و برمید بیشتر از ۱ مولار باشد. اغلب چنین غلظتهایی از هالیدها در محلول های خاک وجود ندارد، اما در خاکهای شور به دلیل بالابودن غلظت یون کلرید، اهمیت کمپلکس های آن با کادمیوم قابل توجه بوده که حتی غلظت این کمپلکسها میتواند از غلظت گونه کادمیوم آزاد دوظرفیتی فراتر رود [۱۰۷].

اهمیت کمپلکسهای آمونیوم کمتر از کمپلکسهای هالید است [۱۰۷]. غلظت کمپلکسهای آمونیومی با افزایش پ هاش افزایش می یابد. با وجود اینکه غلظت یون آمونیوم در خاک نسبتاً زیاد است (بیش از 10^{-2} مولار)، کمپلکسهای آمونیوم- کادمیوم اهمیت زیادی در خاکها ندارند. کمپلکسهای کادمیوم با یونهای کربنات و سولفات در محلول خاک، به ویژه خاکهای حاوی غلظت زیاد سولفات و یا بیکربنات اهمیت بیشتری دارند [۱۰۷].

۱-۳- سرب

سرب فلزی نرم و خاکستری رنگ متمایل به آبی یا نقره کبود، با جرم اتمی $207/13$ گرم، عدد اتمی ۸۲ و جرم مخصوص $11/34$ گرم بر سانتیمتر مکعب است. این عنصر چهار ایزوتوپ طبیعی دارد که فراوانی آنها به ترتیب $^{208}Pb < ^{207}Pb < ^{206}Pb < ^{210}Pb$ است. از ایزوتوپ های گوناگون برای انجام مطالعات متابولیک و ارزیابی مقادیر کم این فلز در محیط استفاده میشود [۶]. تاریخ استفاده از سرب به ۵۰۰۰ سال قبل از میلاد بر میگردد. استفاده گسترده آن در طول عهد باستان به دلیل فراوانی نسبی معادن سرب، راحتی خالص سازی و قابلیت انعطاف پذیری آن بوده است. تولید سرب در طول امپراطوری روم تا ۸۰۰۰۰ تن در سال افزایش یافت. اما در طول قرون وسطی با کاهش قابل ملاحظه ای همراه بود. در قرن ۱۹ مجدداً استفاده از آن افزایش یافت و با آغاز انقلاب صنعتی به ۱ میلیون تن در سال رسید و در سال ۱۹۸۰ مقدار تولید آن در جهان به ۳ میلیون تن افزایش یافت. از سال ۱۹۷۰ پیشرفت در زمینه تکنولوژی و مواد باعث بروز نگرانیهای مربوط به محیط زندگی و سلامتی بشر شد. به گونه ای که در نهایت منجر به کاهش استفاده از سرب در کاربردهای خاص (نظیر لوله کشی جهت تأمین آب آشامیدنی، لحیم کاری در صنعت کنسروسازی، تولید رنگیزه به منظور تهیه رنگهای خاص، افزودنیهای بنزین، پوششهایی برای کابلها و آفت کشها) شد [۸۰]. به عنوان مثال در اواخر دهه ۱۹۶۰ و اوایل دهه ۱۹۷۰ استفاده از سرب در

رنگهای ساختمانی کاهش یافت (هر چند که امروزه از رنگهای حاوی سرب همچنان استفاده میگردد). همچنین کاربرد آرسنات سرب ($PbHASO_4$) به عنوان آفت کش ممنوع شد. با این وجود در دو دهه گذشته مصرف جهانی سرب خصوصاً در آسیا حدود ۲۵٪ افزایش یافته است و افزایش آن به خاطر استفاده از سرب در باطری سازی به علت هزینه کم آن و عدم جانشین مناسب از نظر تجاری برای آن بوده است و نمیتوان انتظار داشت که در آینده نزدیکتر استفاده آن کاهش یابد [۷۵ و ۸۰].

۱-۳-۱- سرب در اتمسفر

سهم عمده سرب موجود در اتمسفر اطراف کره زمین نتیجه استفاده از ترکیبات سرب در سوخت و سائط نقلیه است. استفاده از تترااتیل سرب، تترا متیل سرب، برمید اتیلن، برمید اتیل و دیگر افزودنیها با مقدار سرب حدود ۰/۷۸ گرم در لیتر که منجر به انتشار برمید و اکسید سرب از آگزوز ماشینها میگردد [۸۰]. در ایالات متحده آمریکا از سال ۱۹۲۶ تا ۱۹۸۵، استفاده از تترااتیل سرب سبب انتشار بیش از ۷ میلیون تن سرب به محیط شده است. در سال ۱۹۷۰ در آمریکا، ماشینها سالیانه حدود ۲۵۰۰۰۰ تن تترااتیل سرب مصرف مینمودند. با کاهش مصرف این ترکیب از سال ۱۹۷۰ انتشار اتمسفری سرب در آمریکا در سال ۱۹۸۴ حدود ۳۹۰۰۰ تن برآورد شد که ۹۰٪ آن به علت مصرف سوختهای حاوی تترااتیل سرب بوده است. سرب منتشرشده از آگزوز ماشینها عمدتاً به شکل نمکهای هالیدی نظیر $Pb(O)_2$, $PbBr_2$, $Pb(OH)Br$, $PbBr^+$, $PbBrCl$ است. این ذرات سرب منتشر شده معمولاً ناپایدار بوده و به راحتی به اکسیدها و کربنات و سولفاتهای سرب تبدیل میگردد [۷۵ و ۸۰].

۱-۳-۲- سرب در انسان

اثرات سوء سرب در انسانها به خوبی شناخته شده است. این عنصر در آب، غذا و هوا یافت میگردد و روش انتقال آن به انسان و تأثیر آن در افراد مختلف متفاوت است. به عنوان مثال، جنین انسان از طریق جفت خود و یا اطفالی که از شیر مادر تغذیه مینمایند، میتوانند در معرض خطر آلودگی به سرب قرار گیرند. این عوامل ممکن است منجر به بروز اثرات زیانباری در طول دوره رشد اطفال گردد. در مورد افراد مسن، آزاد شدن سرب در استخوان در اثر حل شدن ترکیبات موجود در آن در نتیجه پوکی استخوان یا حل شدن ترکیبات موجود در اسکلت افراد مسن باعث انتقال آن به برخی از اعضای مهم بدن نظیر کلیه و مغز میگردد [۱۴۲].

الف) در زنجیره غذایی و حد مجاز

سرب در صورت ورود به بدن انسان به طور عمده در استخوان و پس از آن در کلیه و کبد انباشته میشود. خون یک منبع ذخیره ای کوتاه مدت برای سرب است که میتواند معیار مفیدی در سنجش مقدار آلودگی افراد به سرب باشد [۱۴۲]. عمده مسمومیت اطفال با سرب در اثر مصرف آن از محیط از طریق ذرات رنگ، خاک، گردوغبار، سرامیک، آب آشامیدنی و داروهای خاص است [۱۴۲]. در افراد مسن، مسمومیت با سرب عمدتاً در اثر استشمام در محیط کار، محیطهای پررفت و آمد، نواحی صنعتی و مصرف آن از طریق غذا و آب آشامیدنی است [۵۰].

امروزه مسمومیت با سرب متداولترین بیماری با منشأ محیطی در آمریکا است و یک عامل نگرانی برای مدیریت دارو و غذای آمریکا^۱ یا دیگر آژانسهای نظارتی محسوب میگردد [۵۰]. مرکز جلوگیری و کنترل امراض و مؤسسه محلی علوم پیشنهاد کرده که اگر مقدار سرب خون از حد ۱۰ میکروگرم بر دسی لیتر افزایش یابد نشاندهنده آلودگی منطقه به سرب است [۱۴۲]. در سال ۱۹۹۱ مرکز کنترل بیماریها^۲ حد مجاز سرب در خون انسان را ۱۰ میکروگرم بر دسی لیتر کل خون پیشنهاد کرده است. آژانس حفاظت محیطی آمریکا استاندارد مقدار سرب در آب آشامیدنی را ۱۵ میکروگرم در لیتر در نظر گرفته است [۷۵].

(ب) اثرات بر سلامتی انسان

مهمترین تأثیر سرب در اطفال، اختلال در سیستم عصب مرکزی است. سرب با آسیب رساندن به آن ممکن است سبب تأخیر در رشد فیزیکی، کاهش ضریب هوشی^۳ و تغییر رفتار اطفال گردد. این اثرات هنگامی رخ میدهد که مقدار سرب در خون اطفال به حدود ۲۰-۱۰ میکروگرم در دسی لیتر برسد. در مطالعات انجام شده در دهه ۱۹۷۰، مشخص شد در اطفالی که مقدار سرب خونشان به حدود ۷۰-۵۰ میکروگرم در دسی لیتر برسد، بدون هیچگونه علائم بالینی آشکار ضریب هوشی آنها فوق العاده کاهش می یابد [۵۰ و ۸۰]. همچنین محققان مشاهده کردند، هنگامی که مقدار سرب خون به ۱۰ میکروگرم در دسی لیتر برسد اختلال در رفتار و رشد فکری اطفال، کاهش دوره حاملگی در زنان آبستن و کاهش وزن نوزاد را به همراه خواهد داشت. در صورت رسیدن غلظت سرب خون به ۲۰ میکروگرم در دسی لیتر اختلال در سیستم عصب مرکزی باعث تأخیر در رشد فیزیکی، کاهش ضریب هوشی و تغییر در رفتار اطفال خواهد شد. در مطالعه انجام شده با اشخاصی که در مجاورت معدنی در لهستان زندگی میکردند،

۱ - U.S. Food and Drug Administration (FDA)

۲ - Center for disease control

۳ - Intelligence Quotient (IQ)

مشخص شد که غلظت سرب خون اطفال ۸-۶ ساله ۲۶٪ و اطفال ۱۵-۱۴ ساله ۱۱٪ بیشتر از مقدار حد مجاز آن یعنی ۲۰ میکروگرم در لیتر بوده است [۸۱]

در صورتی که غلظت سرب در خون این افراد از حد ۲۰ میکروگرم در دسی لیتر بالاتر رود افزایش فشار خون را به دنبال دارد. علائم اصلی مسمومیت افراد مسن با سرب، دربرگیرنده اختلالات گوارشی نظیر کاهش اشتها، سوء هاضمه، یبوست و شکم درد و علائم عصبی نظیر پرخاشگری، اغماص، تشنج و علائم دیگر نظیر درد مفصل و ماهیچه، خستگی و رعشه است [۱۴۲].

بطور کلی در اطفال، سرب سبب بروز مشکلاتی از قبیل کاهش بهره هوشی، کند شدن رشد فیزیکی و مشکلات شنوایی میگردد. در افراد بالغ، ممکن است سبب کم خونی، امراض کلیوی، آسیب رساندن به مغز و سیستم عصبی، افزایش فشار خون، غیر عادی شدن تولید مثل و متابولیسم ویتامین D و در حالت شدید سبب مرگ گردد [۵۰].

۱-۳-۳- سرب در گیاه

سرب در خاک حلالیت خیلی کمی داشته و گیاهان قادر به جذب مقدار زیاد سرب از خاک نیستند و عمده سرب در خاک برای گیاهان غیر قابل استفاده است. در تحقیقی جذب سرب بوسیله گیاه جو مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص شد که تنها ۰/۰۰۳ تا ۰/۰۰۵٪ سرب کل خاک توسط گیاهان جذب شد [۸۱]. علی رغم گزارشهای متعدد در مورد جذب اندک سرب بوسیله گیاهان، ولی بعضی گونه ها نظیر تالاسپی، ذرت و آفتابگردان مقادیر قابل توجهی سرب را در بافتهای خود خصوصاً در ریشه ذخیره میکنند. این عنصر عمدتاً از طریق تارهای کشنده جذب شده و به مقدار قابل توجهی در دیواره سلولی ذخیره میگردد. زیمدال و کوپه [۱۸۴] مشاهده کردند که جذب سرب بوسیله گیاهان به طور غیر فعال صورت میگیرد و مقدار جذب آن با آهک دهی و کاهش دما کم میشود. اخیراً قابلیت استفاده ترکیبات آلی سرب (عمدتاً سرب آلکیل دار) و اثرات سمی آن بر روی گیاهان مورد توجه قرار گرفته است. معمولاً تتراآلکیلهای سرب در خاک سریعاً به ترکیبات محلول سرب تبدیل شده و به آسانی در دسترس گیاه قرار میگیرد. در نتیجه گیاهان رشد یافته در این خاکها دارای مقادیر نسبتاً بالای سرب در اعضای رویشی و زایشی خود هستند [۸۱]. زیمدال و کوپه [۱۸۴] نشان دادند که در شرایط خاص، سرب در داخل گیاه متحرک است و قادر است از خاک به بخشهای خوراکی گیاهان انتقال یابد. آنها همچنین بیان داشتند که عامل اصلی در انباشتگی سرب در بافتهای ریشه ای، رسوب سرب مخصوصاً بصورت پیرو فسفات سرب در طول دیواره سلولی است. همچنین ترکیبات سرب رسوب یافته در ریشه ها، ساقه ها و

برگها نشان میدهد که انتقال و رسوب سرب در بافتهای گیاهی مختلف دارای روند مشابهی است. گزارشهای متعددی در مورد اثرات سمی سرب بر فرآیندهایی نظیر فتوسنتز، تقسیم سلولی و جذب آب وجود دارد. به هر حال علایم سمیت آن در گیاهان کاملاً مشخص نیست. تاثیر سرب در رابطه با جلوگیری از تنفس و فتوسنتز گیاهان به علت اختلال در فرایند انتقال الکترون است. این واکنشها حتی در غلظتهای کمتر از ۱ میکروگرم بر گرم سرب در میتوکندری ذرت کاهش می یابد. با افزایش غلظت سرب به حدود ۱ میکروگرم بر گرم در برگهای آفتابگردان، فرایند فتوسنتز به حدود نصف کاهش می یابد. احتمالاً سرب در بخشهای مختلف سلولهای گیاهی تجمع یافته و بر ساختمان آنها اثر میگذارد. مخربترین اثر آن، تخریب پلاسمالما است به گونه ای که با تأثیر بر قابلیت نفوذ آب منجر به اختلال در رشد گیاه میگردد [۸۱]. لان و همکاران [۹۸] گزارش کردند که سرب با ترکیبات در دیواره سلولی خصوصاً با اسید پکتیک پیوند قوی برقرار کرده و تأثیر قابل ملاحظه ای بر خاصیت انعطاف پذیری و شکل پذیری دیواره سلولی دارد. دامنه طبیعی غلظت سرب در گیاهان از ۰/۲ تا ۲۰ میلیگرم در کیلوگرم و حد بحرانی آن ۳۰ تا ۳۰۰ میلی گرم در کیلوگرم گزارش شده است [۴۵].

۱-۳-۴- سرب در خاک

پایدارترین ترکیب سرب در شرایط طبیعی زمین مخصوصاً در شرایط اسیدی، فسفات سرب است. در خاکهای آهکی، حلالیت سرب بوسیله کربنات سرب کنترل میگردد و در خاکهای غیر آهکی، حلالیت سرب بوسیله $Pb(OH)_2$ ، $Pb_2(PO_4)_3$ ، $PbO(PO_4)_2$ و یا $Pb_3(OH)_2(PO_4)_2$ مهار میشود که بستگی به پ هاش خاک دارد [۱۴۲]. در پ هاش کمتر از ۶، تبادل یونی مهمترین فرایند در نگهداری سرب در خاک است. سرب میتواند در مقادیر بیشتر از ظرفیت تبادل کاتیونی جذب گردد. احتمالاً تشکیل گونه های هیدروکسید نظیر $Pb(OH)^+$ یا رسوب هیدروکسیدهای سرب دو ظرفیتی در این پدیده نقش دارد [۱۴۲].

الف) منشأ طبیعی

در بین عناصر سنگین، سرب (Pb) با مقدار معمول ۲ تا ۳۰۰ میلی گرم در کیلوگرم خاک کم تحرک ترین عنصر سنگین در خاک محسوب میگردد [۴۵]. میانگین غلظت آن در قشر پوسته زمین حدود ۱۵ میلی گرم در کیلوگرم است. در محیط دو نوع سرب شناخته شده است:

۱) سرب اولیه که منشأ زمین شناسی داشته و از ترکیب شدن سرب با ترکیبات دیگر، کانیهای متفاوتی را ایجاد مینماید.

۲) سرب ثانویه که منشأ رادیواکتیو داشته و از تجزیه اورانیوم و تالیم تولید میگردد. از نسبت سرب با منشأهای گوناگون برای ردیابی کانیهای اولیه استفاده میگردد [۸۱].

سرب به دلیل داشتن شعاع یونی تقریباً یکسان با پتاسیم میتواند در شبکه های کریستالی کانیها جایگزین پتاسیم گردد به همین دلیل در خاکهای دارای مقادیر زیاد کانی ایلیت، جذب سرب بیشتر می باشد [۶]. اضافه نمودن سرب به خاک باعث افزایش جذب کادمیوم بوسیله گیاه میگردد. در شرایط احیایی شدید، سرب با یون S^{2-} تشکیل کانی کم محلول گالنا (PbS) را می دهد [۲۷]. در برخی مطالعات، برای غیر متحرک نمودن سرب در خاک از ترکیبات فسفردار، کانیهای حاوی آهن و منگنز و حتی ترکیبات آلی استفاده میگردد. افزودن ترکیبات فسفردار به خاک نظیر هیدروکسی آپاتیت $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ باعث تشکیل کانیهای کم محلولتر سرب نظیر هیدروکسی پایرومورفیت $(Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ و کلروپایرومورفیت $(Pb_{10}(PO_4)_6(Cl)_2)$ میگردد [۹۹]. اما مکانیسم کاهش فعالیت سرب توسط ترکیبات آلی و ترکیبات منگنز و آهن دار به خوبی شناخته نشده است. به نظر میرسد که واکنشهای جذب سطحی و به دنبال آن واکنشهای رسوب باعث کاهش قابلیت دسترسی سرب در خاک میگردد [۲۸]. در پژوهشی اضافه کردن فسفات به یک خاک آلوده به سرب سبب کاهش سرب محلول در خاک گردید. همچنین سرب همراه با اکسیدها و کربناتها را کاهش داد، ولی بخش همراه با مواد آلی و بخش باقیمانده افزایش یافت [۸۱]. بران و همکاران [۲۸] از کمپوستهای مختلف، آهک و ترکیبات آهن دار به منظور کاهش فعالیت سرب در خاک استفاده نمودند. آنها مشاهده کردند که تیمارهای مذکور باعث کاهش سرب محلول و تبادل و افزایش سرب پیوند شده با اکسیدهای منگنز و مواد آلی گردید. دیوولدر و همکاران [۴۸] ترکیبات آلی و سولفات را خاکهای غرقاب اضافه کردند. ترکیبات آلی در اثر تجزیه توسط ریز جانداران باعث آزاد شدن الکترون و کاهش پتانسیل رد اکس شد و سولفات در شرایط احیایی با تبدیل به یون سولفید و ترکیب شدن با سرب، تشکیل کانیهای کم محلولتر سرب نظیر گالنا (PbS) داد [۴۸]. تثبیت سرب در خاک وابستگی زیادی به مقدار کربناتها دارد. با افزایش پ هاش از حدود ۷/۵ تا ۸ یا بالاتر، کربنات ها مهمترین نقش را در تثبیت سرب به عهده دارند و در پ هاش پایینتر، هیدروکسیدهای آهن و منگنز به شدت سرب را تثبیت نموده و عامل اصلی محسوب میگردند [۴۵]. بر اساس اطلاعات بدست آمده از عصاره گیری مرحله ای، ۷۰-۱۰٪ سرب کل در خاکهای اسیدی میتواند

به شکل قابل تبادل وجود داشته باشد که با ترکیبات آلی و یا غیر آلی پیوند برقرار نموده اند. در خاکهای خنثی بیشترین بخش سرب ممکن است با اکسیدهای آهن و منگنز و بخش آلی همراه باشد. در خاکهای نسبتاً قلیایی، سرب با کربنات، مواد آلی و فاز باقیمانده همراه است [۷۵]. اضافه کردن ۱۰۰ میلی گرم کربنات سرب به یک کیلوگرم خاک خنثی شنی با انحلال تدریجی این نمک همراه بوده و پس از ۳ سال، سرب در بخش اکسیدهای آهن و منگنز و بخش آلی مشاهده شد، ولی تأثیری بر بخش قابل تبادل نداشت [۷۵].

ب) منشأ انسانی

سرب در خاکهای غیر آلوده در غلظتهای کمتر از ۲۰ میلی گرم در کیلوگرم وجود دارد، اما در نواحی آلوده غلظتهای ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر غلظت طبیعی آن در خاک میتواند یافت شود [۱۴۲]. این عنصر از منابع مختلفی وارد چرخه حیات شده و باعث آلودگی محیط زیست و ایجاد اختلال در زندگی جانداران میشود. سرب موجود در سنگها، آب، خاک، هوا (بیشتر سرب موجود در اتمسفر از طریق احتراق موتورهای دیزلی و بنزین سرب دار حاصل می گردد) و یا حاصل سایر فعالیتهای بشری از جمله کاربرد سموم کشاورزی، پسماندهای شهری، لجن فاضلابهای شهری، کارخانجات ذوب فلزات و معادن است [۸۱]. از جمله عواملی که سبب آلودگی خاکها به سرب میشوند، میتوان به موارد زیر اشاره نمود:

- ۱- استفاده از ترکیبات سرب جهت افزایش بهره وری سوخت در ماشینها
- ۲- انتقال آلاینده های حاوی سرب منتشر شده از کارخانجات ذوب فلزات و در اشکال معدنی PbS، PbO، PbSO_۴، PbO.

۳- استفاده از سرب در صنایع تولید رنگهای صنعتی و ساختمانی

۴- استفاده از سرب در ساخت باطریهای ذخیره انرژی

۵- کاربرد سرب در لحیم کاری سیستمهای انتقال آب

۶- انتقال سرب از میدین تیراندازی و شکار و مکانهای نظامی

۷- استفاده از سرب در آفت کشها نظیر آرسنات سرب [۵۰].

در سالهای اخیر در برخی کشورها آلودگی سرب به علت حذف آن از بنزین و عدم استفاده از سرب در برخی صنایع کاهش چشمگیری داشته است [۱۴۲ و ۵۰].

ج) گونه های سرب در محلول خاک

از گونه های هیدرولیزی مهم سرب در محلول خاک میتوان به $PbOH^+$ اشاره نمود که در پ هاش ۷/۷، غلظت آن برابر غلظت کاتیون آزاد دو ظرفیتی سرب خواهد بوده و در پ هاش بیشتر از ۷/۷ غلظت این گونه از Pb^{2+} تجاوز مینماید [۱۰۷].

پایداری کمپلکسهای یونهای هالید با سرب با کاهش عدد اتمی هالیدها کاهش می یابد. اگر غلظت یون یدید در محلول خاک حدود 10^{-2} مولار باشد غلظت کمپلکس PbI^- تا حدودی برابر با غلظت یون آزاد دو ظرفیتی سرب خواهد بود و کمپلکسهای برمید و کلرید سرب به مراتب غلظت کمتری در محلول خاک خواهند داشت [۱۰۷]. در خاکهایی که غلظت یون سولفات زیاد است، کمپلکس $PbSO_4^0$ سهم بالایی از سرب کل محلول خاک را به خود اختصاص خواهد داد [۱۰۷].

۱-۴- منابع آلودگی خاکها به کادمیوم و سرب

عناصر سنگین ممکن است در اثر فعالیت های انسانی در خاک انباشته شوند. منابع عمده آلودگی آن لجن فاضلاب، ضایعات صنایع، معادن و ذوب فلزات و کودهای فسفردار می باشد [۹۴].

۱-۴-۱- استخراج معادن و ذوب فلزات

استخراج معادن و صنایع تولید فلزات، اثرات مهمی بر تخریب محیط زیست دارد. استفاده روزافزون از زمین به منظور استخراج معادن در سراسر جهان بین سالهای ۲۰۰۰-۱۹۷۹ حدود ۳۷۰۰۰ کیلومتر مربع یعنی تقریباً ۰/۲٪ سطح زمین را شامل میگردد [۸۱]. فرایندهایی که در طی استخراج معادن و ذوب فلزات میتواند بر محیط زیست تأثیر بگذارد عبارتند از:

۱- سنگهای معدنی مهم از نظر اقتصادی معمولاً بصورت سولفیدهای فلزی هستند که در صورت اکسید شدن در مجاورت هوا باعث تولید SO_2 و انتشار آن به اتمسفر شده و یا اینکه در اثر واکنش با آب تشکیل یون سولفات داده که به همراه پساب وارد خاک خواهد شد.

۲- خاکهای سطحی اطراف معادن و صنایع ذوب فلزات، آلودگی شدیدی به عناصر سنگین دارد.

۳- فراوانی و تنوع ریز جانداران خاک معمولاً بوسیله ضایعات حاصل از ذوب فلزات و ایجاد شرایط اسیدی خاک کاهش می یابد.

۴- اختلال در چرخه های ژئوبوشیمیایی کربن و ازت که در اثر کاهش پ هاش رخ میدهد باعث

کاهش حاصلخیزی خاک میگردد.

۵- جذب مستقیم آلاینده ها بوسیله گیاهان از طریق بخشهای هوایی گیاهان در نواحی صنعتی باعث مسمومیت گیاهان شده و امکان انتقال آلاینده ها را به زنجیره غذایی میسر میسازد [۵۰].

استخراج معادن و کارخانجات ذوب فلزات سرب و روی از جمله منابع آلوده کننده محیط به کادمیوم، سرب و روی محسوب میگردد. در این نواحی ترکیبات غنی از سرب نظیر ذرات گالنا (PbS) که نسبتاً غیر متحرک است، یافت میشود. اکسیدها و سولفاتهای سرب حاصل از انتشار گازها از کارخانجات در خاک محلولتر بوده و میتوانند بوسیله بارندگی به اعماق خاک نفوذ کنند. همچنین با توجه به تحرک نسبتاً زیاد کادمیوم در خاک و نگرانیهای محیطی مربوط به آن، تولید کادمیوم کاهش نمی یابد. بیش از ۶۰٪ کل کادمیوم وارد شده به اتمسفر از طریق ذوب و استخراج معادن است. با تولید ۱ مگاگرم روی، ۳ کیلوگرم کادمیوم تولید میگردد. بنابراین بخشی از مشکلات محیطی ناشی از کادمیوم مربوط به استخراج و تولید روی در کارخانجات است. به هر حال آلودگی شدید خاک با عناصر سنگین در نواحی معادن و ذوب فلزات، در مطالعات زیادی گزارش شده است (جداول ۱-۱ و ۱-۲).

جدول ۱-۱- غلظت کل کادمیوم در خاکهای سطحی مجاور معادن و کارخانجات ذوب فلزات [۵۰]

منبع آلودگی	محدوده غلظت	میانگین غلظت
معدن سرب- روی	۲۴-۴۴۰	۱۵۹
معدن قدیمی	۱/۰-۳/۹	۱/۸
معدن قدیمی	۰/۴-۵۴۰	۶/۱
معدن قدیمی	۱/۲-۹۴	۱۸
کارخانه تولید سرب و روی	۰/۳-۱۰۲	۲/۵
معدن و کارخانه تولید مس و نیکل	۰/۱-۱۰	۴/۷
معدن و کارخانه ذوب فلزات	۰/۴-۱۳۲	۳/۲
معدن و کارخانه تولید سرب و روی	۱/۸-۹/۲	۳/۹
کارخانه تولید روی	۱۱-۱۷۸۱	-
کارخانه تولید روی	۳-۷۵۰	-
کارخانه تولید مس	۵-۱۴	-
کارخانه تولید مس	۰/۰۲-۱۰/۹	۱/۱
کارخانه تولید سرب و روی	-	۱۲
غلظت طبیعی	۰/۱-۱	-

جدول ۱-۲- غلظت کل سرب در خاکهای سطحی مجاور معادن و کارخانجات ذوب فلزات [۵۰]

منبع آلودگی	محدوده غلظت	میانگین غلظت
میلی گرم بر کیلوگرم خاک خشک		
کارخانه تولید سرب و روی	۶-۷۱۰۰	۱۶۰
کارخانه تولید مس-سرب-بیسموت	۸-۷۱۰	۸۵
معادن و کارخانه تولید نقره-مس-سرب-روی	۴۹-۳۷۱	۱۵۰
کارخانه تولید مس	۳۰-۱۸۴۰۰	۲۱۸/۶
کارخانه تولید مس	۲۸-۴۲۲۶	-
معادن و کارخانه ذوب فلزات	۴-۸۲۰۰	۱۰۲
معادن سرب و روی	۴۷۵-۷۸۰۰	۳۸۲۹
معادن و کارخانه تولید سرب و روی	۲۸۰-۴۴۸	-
معادن سرب	۳۸-۱۴۹۱۰	۱۷۵۹
معادن قدیمی	۱۹۰-۳۰۰۰	-
کارخانه تولید روی	۱۸۹-۱۴۰۰۰	-
کارخانه تولید سرب و روی	۹۲-۲۵۸۰	۸۶۲
غلظت طبیعی	۵-۳۰	-

۱-۴-۲- لجن فاضلابها

لجن فاضلاب معمولاً حاوی منابع با ارزشی از عناصر غذایی (نیترژن، فسفر، پتاسیم و عناصر کم مصرف) جهت تولید محصولات کشاورزی است. همچنین مواد آلی موجود در آن باعث بهبود خواص فیزیکی خاکها میگردد. اما در عین حال این مواد حاوی مقادیر زیادی از عناصر سمی نظیر سرب، کادمیوم، کروم، نیکل و غیره میباشد که باعث افزایش غلظت عناصر سنگین در خاک شده و ممکن است از حد مجاز آن فراتر رود [۶۵] و در نتیجه احتمال ورود آن به زنجیره غذایی انسان فراهم گردد. کادمیوم موجود در لجن عمدتاً در بخشهای قابل تبادل، کربناتها و اکسیدهای به آسانی قابل احیا قرار دارد [۶۵]. اسپوزیتو و همکاران [۱۵۶] مشاهده کردند که بیشتر کادمیوم در لجن در بخش کربناتی و پس از آن در

بخش پیوند شده با مواد آلی باقیمانده قرار میگیرد. امریچ و همکاران [۵۴] کادمیوم را عمدتاً در فاز کربناتی و تا حدودی در فاز باقیمانده و مواد آلی گزارش کردند. بنین و همکاران [۱۹] نشان دادند که بیشترین مقدار سرب در بخش اکسیدهای قابل احیا و به دنبال آن در اکسیدهای به آسانی قابل احیا و کربناتی قرار دارد. مک گراس و سگارا [۱۲۰] مشاهده کردند که سرب موجود در لجن عمدتاً در بخش باقیمانده و کربناتی وجود دارد.

اضافه نمودن عناصر سنگین به خاکها به هر شکلی باعث تغییر الگوی اصلی توزیع عناصر سنگین در خاک میگردد [۶۵]. در مطالعه ای مشخص شد، کاربرد لجن منجر به کاهش مقادیر نسبی مس، کادمیوم و سرب در بخش باقیمانده به علت اثر رقت گردید و ۴ سال پس از کاربرد لجن، مقدار مس پیوندشده به مواد آلی و کادمیوم و سرب و تا حدودی روی و نیکل پیوندشده به کربنات افزایش یافت [۶۵]. در تحقیق دیگری پس از ۵ سال تیمار کردن خاک با لجن، فازهای غالب برای مس، نیکل و روی، بخشهای کربناتی و پیوندشده به مواد آلی بود، اما الگوی توزیع کادمیوم، سرب و کروم تحت تأثیر کاربرد لجن قرار نگرفت [۶۵].

فلزات سنگین ممکن است از طریق آبیاری با فاضلابهای اصلاح شده به خاک وارد گردد. این عمل در خاکهای نواحی خشک و نیمه خشک به دلیل محدودیت آب از اهمیت ویژه ای برخوردار است [۶۵]. بنین و همکاران [۱۹] مشاهده کردند که آبیاری با فاضلاب تیمار شده از منابع شهری منجر به تجمع عناصر کادمیوم، مس، نیکل و سرب در لایه ۱۵-۱۰ سانتیمتری سطح خاکهای دشت ساحلی اسرائیل پس از ۲۸ سال آبیاری گردید و باعث شد تا کمتر از ۰/۲ درصد عناصر سنگین در بخش محلول در آب قرار گیرد و به ترتیب ۲۰-۹، ۱۱-۵، ۲۳-۱۶، ۱۴-۱۰ و ۳۹-۱ درصد عناصر کادمیوم، کروم، مس، نیکل و سرب در بخش اکسیدهای آهن و منگنز قرار گیرد.

۱-۴-۳- کودهای کشاورزی

از مهمترین منابع آلودگی خاکهای کشاورزی به کادمیوم میتوان به کودهای کشاورزی بخصوص کودهای فسفردار اشاره نمود. در اثر افزودن ایت کودها به خاک معمولاً بخش تبدلی کادمیوم کاهش یافته، در حالیکه بخشهای کربناته و اکسیدی افزایش می یابد. در برخی کودهای فسفره، مقدار کادمیوم حتی از ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم کود تجاوز مینماید و مقدار آن بسته به منشأ سنگ فسفات مورد استفاده، متغیر است [۸۱]. در سالهای اخیر، بسیاری از کارخانجات کودسازی با آگاهی از احتمال آلودگی خاکها به کادمیوم از طریق کودهای فسفردار، از سنگهای فسفاته با غلظت کمتر کادمیوم استفاده

میکنند [۶]. همین امر سبب کاهش غلظت کادمیوم در کودهای فسفاته در برخی کشورها شده است. در کل غلظت کادمیوم در کلیه خاکهای کشاورزی افزایش چشمگیری داشته که بخشی از آن ناشی از مصرف کودهای فسفاته است.

۱-۴-۴- نهشته های جوی

فعالتهای صنعتی و شهری مانند استفاده از سوختههای فسیلی، ذوب فلزات و غیره باعث ورود مقدار زیادی از عناصر سنگین از جمله روی، سرب، مس و کادمیوم به اتمسفر میشود. در مقیاس جهانی نهشته جوی مهمترین عامل ورود عناصر سنگین به خاک محسوب میگردد [۴۹]. مقدار نهشته جوی عناصر با توجه به غلظت عناصر در اتمسفر، فاکتورهای اقلیمی و فاصله از منابع آلاینده دارای تغییرات شدید مکانی و زمانی است. به همین دلیل تعیین دقیق مقدار نهشته جوی بسیار مشکل است. اخیراً برای تعیین مقدار واقعی نهشته جوی از گلسنگ استفاده میگردد. با توجه به عدم وجود ریشه در گلسنگها، تغذیه آنها تنها از طریق اتمسفر صورت میگیرد. تمایل شدید گلسنگها برای انباشت عناصر سنگین و پراکنش جغرافیایی آنها باعث شده که از آنها به عنوان شاخصی برای نهشته جوی و همین طور ارزیابی تغییرات آن استفاده شود [۱۴۸]. با توجه به مطالعات صورت گرفته در کشورهای اروپایی مقدار میانگین نهشته جوی عناصر سرب و کادمیوم به ترتیب ۳۸ و ۰/۴ گرم بر هکتار در سال است [۴۹]. این در حالی است که به دلیل اتخاذ تدابیر زیست محیطی مناسب، مانند عدم استفاده از بنزین حاوی سرب و کنترل مقدار خروج آلاینده ها از کارخانجات صنعتی، کاهش چشمگیری در نهشته جوی از اواخر دهه ۸۰ میلادی در این کشورها صورت گرفته است. به عنوان مثال در مطالعه ای که در کشور فنلاند بین سالهای ۱۹۸۰ تا ۲۰۰۰ صورت گرفته برای سرب و کادمیوم به ترتیب حدود ۸۰ و ۷۰ درصد کاهش در رسوبات جوی گزارش شده است [۱۳۴].

۱-۵- عوامل موثر بر حلالیت عناصر سنگین در خاک

۱-۵-۱- پ هاش خاک

پ هاش یک عامل کنترل کننده در تحرک و قابلیت استفاده عناصر سنگین در خاک است. معمولاً تحرک پذیری بسیاری از فلزات سنگین با کاهش پ هاش افزایش می یابد [۸۱]. پ هاش بر فرایند جذب و رها سازی عناصر سنگین از طریق تغییر بار سطح کلویید، حلالیت مواد آلی طبیعی خاک و گونه های فلزی محلول تأثیر گذار است [۷۵]. در تحقیقی، افزودن آهک به ۴ خاک اسیدی، مقدار مس، منگنز،

نیکل و روی قابل تبادل را کاهش داد، ولی تأثیر معنی داری بر سرب قابل تبادل نداشت، در حالیکه پ هاش خاکها تا ۴/۲ واحد افزایش یافت. مقدار سرب قابل استخراج با DTPA با افزایش پ هاش، ابتدا کاهش و سپس افزایش یافت [۷۵].

فعالیت کادمیوم به پ هاش خاک وابسته است. در خاکهای اسیدی، مواد آلی و سزکویی اکسید ها و در خاکهای قلیائی، رسوب ترکیبات کادمیوم ممکن است حلالیت کادمیوم را کنترل کند. نتایج ضد و نقیضی در مورد تحرک و فعالیت کادمیوم در پ هاش های مختلف وجود دارد اما به نظر می رسد که در خاکهای قلیائی، به علت تشکیل کمپلکس های فلزی، جذب کادمیوم بوسیله گیاه مستقل از پ هاش باشد [۸۱]. غلظت کادمیوم در دانه های گندم با افزایش مقدار کل کادمیوم در خاک بطور خطی افزایش می یابد و مستقل از پ هاش و فعالیت کادمیوم در محلول خاک است [۸۱]. افزودن آهک به خاکهای اسیدی یکی از روشهای موثر در کاهش جذب کادمیوم توسط گیاهان است. کاربرد آهک باعث افزایش پ هاش خاک و در نتیجه رسوب کادمیوم بصورت ترکیبات کم محلولتر می گردد. همچنین آهکدهی منجر به تشکیل هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم بی شکل میشود که کادمیوم را به شدت جذب میکنند. با گذشت زمان و خشک و مرطوب شدن خاک هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم بلوری می شوند و کادمیوم را در داخل خود محبوس مینمایند [۸۱].

معمولاً با افزایش پ هاش، حلالیت اکثر کانیهای حاوی سرب کاهش می یابد در حالیکه تمایل به جذب سطحی این عنصر توسط اکسیدهای آهن، مواد آلی و دیگر ذرات خاک افزایش می یابد. به هر حال با افزایش پ هاش به دلیل هیدرولیز سرب و تشکیل جفت یونهای غیر آلی و افزایش حلالیت مواد آلی، غلظت سرب محلول خاک تغییر میکند [۱۴۴].

۱-۵-۲- رد اکس در خاک

با توجه به اینکه الکترونها از عوامل کاهنده (دهنده الکترون) به عوامل اکسنده (پذیرنده الکترون) انتقال می یابند و بصورت آزاد در محلول خاک وجود ندارد لذا واکنشهای کاهش بایستی با واکنشهای اکسایش همراه بوده تا توصیف کاملی از فرایند اکسایش - کاهش یا واکنشهای رد اکس به عمل آید. با توجه به توافق به عمل آمده، همواره نیمه واکنشهای کاهش نوشته شده و روابط ترمودینامیکی از آنها مشتق میگردد. برای اینکه مشخص گردد آیا H_2S میتواند $FeOOH$ را احیا کند مراحل زیر بایستی انجام گیرد [۲۰].

ابتدا بایستی نیمه واکنشهای کاهش، دو ترکیب نوشته شود.



جهت موازنه کردن مولهای O در طرفین معادلات، مولکولهای آب به معادلات اضافه میگردد.



همچنین نیاز است تا تعداد مولهای H در طرفین معادلات موازنه گردد.



موازنه بار و جرم نیز در معادلات بایستی رعایت گردد.

ثابتهای تعادل واکنشهای ۵ و ۶ به صورت زیر است.

$$K_{\text{Fe}} = (\text{Fe}^{2+}) / (\bar{e})(\text{H}^+)^3 \quad (7)$$

$$K_{\text{S}} = (\text{H}_2\text{S}) / (\bar{e})^8 (\text{H}^+)^{10} (\text{SO}_4^{2-}) \quad (8)$$

حال از طرفین معادلات لگاریتم می گیریم.

$$\text{pe} = \log K_{\text{Fe}} - \log \text{Fe}^{2+} - 3\text{pH} \quad (9)$$

$$\text{pe} = (1/8)\log K_{\text{S}} - (1/8)\log P_{\text{H}_2\text{S}} / (\text{SO}_4^{2-}) - 5/4\text{pH} \quad (10)$$

با جایگزین کردن مقادیر $\log K_{\text{S}}$ و $\log K_{\text{Fe}}$ معادلات زیر بدست می آید.

$$\text{pe} = 13/4 - \log(\text{Fe}^{2+}) - 3\text{pH} \quad (11)$$

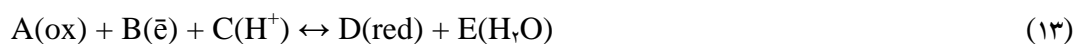
$$\text{pe} = 5/21 - (1/8)\log P_{\text{H}_2\text{S}} / (\text{SO}_4^{2-}) - 5/4\text{pH} \quad (12)$$

$P_{\text{H}_2\text{S}}$: فشار جزئی گاز H_2S

در نهایت اگر pe برای احیای Fe بیشتر از pe برای احیای SO_4^{2-} باشد FeOOH احیا شده و H_2S

اکسید خواهد شد.

برای ساده کردن معادلات ۵ و ۶ در انجام محاسبات میتوان بصورت زیر نوشت:



که A, B, C, D و E به ترتیب ضرایب واکنش برای گونه های اکسیدشده (ox)، الکترون (\bar{e})،

پروتون (H^+)، گونه های احیاشده (red) و آب (H_2O) هستند.

از این طریق ثابت تعادل (K) محاسبه میگردد.

$$\log K = D \log(\text{red}) - A \log(\text{ox}) + B(\text{pe}) + C(\text{pH}) \quad (14)$$

بایستی متذکر شد که نماد p در پارامتر پ هاش به معنای توان است و فعالیت H^+ بر حسب مول H^+ بر کیلوگرم آب بیان میگردد. بنابراین فعالیت H^+ برابر با $10^{-\text{pH}}$ است. ولی فعالیت e^- برابر $10^{-\text{pe}}$ نیست، زیرا فعالیت آن بر حسب مول الکترون بر لیتر بیان نمیگردد.

با انتقال یک الکترون ($B=1$)، یک پروتون ($C=1$) مصرف میگردد. هنگامی که $D=A$ و (ox) = (red) باشد معادله بصورت زیر تبدیل میگردد.

$$\text{pe} + \text{pH} = \log K \quad (15)$$

به منظور ارتباط دادن $\log K$ به تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG_r°) برای یک نیمه واکنش در خاک به صورت زیر عمل میشود.

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln K \quad (16)$$

در حالت تعادل، انرژی آزاد گیبس واکنش برابر صفر است ($\Delta G_r = 0$) پس داریم

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K \quad (17)$$

ΔG_r° : انرژی آزاد گیبس واکنش در شرایط استاندارد (دمای $298/15^\circ \text{K}$ و فشار 100 KPa)

R: ثابت قانون گازها (8.314 J/K mol)

T: دمای مطلق ($298/15^\circ \text{K}$)

با تبدیل $\ln K$ به $\log_{10} K$ معادله بصورت زیر تبدیل میگردد.

$$\Delta G_r^\circ / -1/364 = \log K \quad (18)$$

از طرفی ΔG_r° برابر است با:

$$\Delta G_r^\circ = -nFE_h \quad (19)$$

E_h : پتانسیل الکتروشیمیایی اندازه گیری شده (بر حسب ولت)

n: تعداد الکترون انتقال یافته بر مول

F: ثابت فارادی (96485 C/mol)

از معادلات ۱۶ و ۱۷ میتوان معادله زیر را بدست آورد.

$$Eh = \frac{2.303RT \log K}{nF} = 0.059 \log K \quad (20)$$

با جایگزین نمودن $pe + pH$ به جای $\log K$ (در معادله ۹) در معادله بالا فرمول نهایی بصورت

زیر خواهد بود [۲۰].

$$Eh = 0.059(pe + pH) \quad (21)$$

الف) اثر رداکس بر فرایندهای شیمیایی خاک

غرقابی نمودن خاک باعث ایجاد شرایط بی هوازی در خاک می شود زیرا سرعت انتشار اکسیژن به داخل خاک فوق العاده کاهش می یابد. تحت این شرایط ریزجانداران هوازی غیر فعال شده و جمعیت ریزجانداران بی هوازی اختیاری افزایش می یابد. اگر این شرایط ادامه یابد این ریزجانداران نیز به وسیله ریزجانداران غیر هوازی اجباری جایگزین می گردند. این تغییرات زیستی با تغییر و تحولات شیمیایی مواد در خاک همراه است. با کاهش اکسیژن یون نیترات به عنوان سوبسترا مورد استفاده دینتریفیکاتورها قرار می گیرد. همچنین اکسیدهای منگنز ۳ و ۴ ظرفیتی و آهن ۳ ظرفیتی به ترتیب به منگنز و آهن ۲ ظرفیتی احیا شده و رنگ خاک تغییر می کند. بسیاری از واکنشهای تخمیر براساس نوع سوبسترای مواد آلی همراه با تغییر و تحولات مذکور صورت می گیرد که باعث تولید دی اکسید کربن، آمونیاک و اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم می گردد. در شرایط احیائی شدید، SO_4^{2-} به S^{2-} تبدیل شده و باکتری های متانوباکتر تولید گاز متان مینمایند [۸۶]، اگر مواد آلی سهل الوصول و منبع انرژی برای ریزجانداران فراهم باشد عمده فرایندهای مذکور در اولین ماه پس از غرقاب شدن اتفاق می افتد [۴۰]. بطور کلی با غرقابی شدن خاک و کاهش پتانسیل رداکس، پذیرنده های الکترون احیا میگردند که ترتیب احیای آنها بر اساس کاهش پتانسیل الکتروشیمیایی (Eh) و در پ هاش حدود ۷ بصورت زیر است.

(۱) اولین پذیرنده الکترون یعنی اکسیژن در Eh بیشتر از ۳۰۰ میلی ولت احیا میگردد.

(۲) احیای نیترات و Mn^{4+} در Eh کمتر از ۲۰۰ میلی ولت انجام میگردد.

۳) پس از احیای کامل نیترات و منگنز در خاک، احیای آهن در Eh کمتر از ۱۰۰ - میلی ولت صورت میپذیرد.

۴) احیای سولفات در Eh کمتر از ۲۰۰ - میلی ولت و به دنبال آن احیای CO_2 آغاز میگردد [۴۰]. احیای سولفات به سولفید در پتانسیل رداکس خیلی پایین صورت میپذیرد. این پدیده باعث تشکیل کمپلکس سولفید با فلزات شده و آنها را غیر متحرک مینماید. اکثر سولفیدهای فلزی حتی در شرایط اسیدی شدید نامحلول هستند [۸۷].

ب) اثر رداکس بر قابلیت دسترسی عناصر آهن و منگنز

آهن و منگنز موجود در کانیهای خاک به دلیل دارا بودن اعداد اکسیداسیون مختلف حلالیت متفاوتی دارند. با غرقابی شدن خاک عناصر آهن و منگنز احیاء می گردند. در اثر این فرایند نوع کانی یا کانیهای کنترل کننده حلالیت این عناصر تغییر میکند. منگنز و آهن احیاء شده ممکن است به سمت بخش های هوازی خاک و یا آب حرکت کرده و فرایند اکسایش را طی کنند و یا اینکه به شکل سولفید و یا کربنات در خاک رسوب نمایند [۹۷]. یو و همکاران [۱۸۰] با مطالعه بر روی یک خاک اسیدی مشاهده کردند که غرقابی نمودن آن به مدت ۱۶ هفته منجر به آزاد شدن منگنز و آهن پیوند شده بوسیله اکسیدها و مواد آلی گردید و اضافه نمودن مواد آلی باعث تشدید فرایند فوق گردید. پس از گذشت ۴ هفته از غرقاب کردن یک خاک آهکی شواب و لیندسی [۱۴۹] مشاهده کردند که فعالیت منگنز در این شرایط افزایش یافت.

آهن (II) نقش مهمی در کنترل پتانسیل رداکس خاکها دارد. آهن سه ظرفیتی قادر است تا به عنوان پذیرنده الکترون عمل نموده، بر پ هاش خاک تأثیر گذاشته و تشکیل سولفیدهای آهن بدهد. در شرایط هوازی خاکها، آهن عمدتاً به صورت هیدروکسیدهای آهن سه ظرفیتی آمورف ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)، گئوتیت (FeOOH) و هماتیت (Fe_2O_3) است. با غرقابی شدن خاکها و ایجاد شرایط احیایی اکسیدهای آهن (III) میتوانند به اکسیدهای با ظرفیت مخلوط نظیر مگنتایت آمورف و کریستالین (Fe_3O_4) تغییر شکل یابند. تنها در شرایط احیایی شدید حلالیت آهن میتواند بوسیله سیدریت (FeCO_3) کنترل گردد [۴۶].

تشکیل سولفیدهای آهن متفاوتی در شرایط احیایی شدید در خاکها و رسوبات گزارش شده است. از جمله میتوان به پیریت (FeS_2)، گریگیت (Fe_3S_4) و (FeS) اشاره نمود. شرایط احیایی شدید باعث تشکیل سولفیدهای فلزی نظیر PbS ، CdS و ZnS نیز میگردد. چون آهن در اکثر خاکها فراوانتر از Pb ، Cd ، Zn میباشد بنابراین انتظار است که فعالیت یون سولفید بوسیله FeS_2 کنترل گردد و SO_4^{2-}

بالطبع در این شرایط آهن بر فعالیت کادمیوم، روی و سرب اثر خواهد گذاشت. تنها در شرایطی که یون سولفات نسبت به آهن زیادتر باشد FeS_2 کنترل کننده فعالیت یون سولفید نخواهد بود [۴۶].

ج) اثر رداکس بر قابلیت دسترسی دیگر عناصر سنگین

از جمله فاکتورهائی که می تواند حلالیت عناصر سنگین در خاک را متأثر سازد پتانسیل رداکس می باشد. براساس آن عناصر سنگین را می توان به دو گروه تقسیم نمود.

۱- عناصری که اعداد اکسیداسیون متغیری در خاک داشته و رداکس بطور مستقیم بر روی آنها تا اثر می گذارد، نظیر Hg ، Cr ، V ، Se ، Mo ، As [۳۲]

۲- عناصری که در شرایط عادی خاک دارای یک عدد اکسیداسیون بوده و پتانسیل احیاء بطور غیر مستقیم بر تحرک و تنوع این عناصر و از طریق تغییر پ هاش و خصوصیات شیمیایی خاک اثر می گذارد، مثل Zn ، Ni ، Cd [۳۲].

از جمله عواملی که بر حلالیت و قابلیت دسترسی عناصر سنگین در شرایط غرقابی تاثیر گذار است می توان به تشکیل سولفیدهای فلزی و جذب سطحی عناصر سنگین بروی اکسیدهای آهن و منگنز اشاره نمود. در شرایط احیائی شدید، سولفات های موجود در خاک به سولفید احیاء شده و به صورت سولفیدهای فلزی در خاک رسوب می نمایند. تشکیل سولفیدهای فلزی کادمیوم، سرب و روی در شرایط احیاء شدید باعث کاهش حلالیت این عناصر می گردد که این عمل می تواند در خاکهای نزدیک خنثی و پتانسیل الکترودی کمتر از -0.1 تا -0.2 ولت اتفاق بیفتد [۳۲]. بینگهام و همکاران [۲۴] با افزودن لجن غنی شده با CdSO_4 به خاک و کشت نشاء برنج در دو شرایط غرقابی و غیر غرقابی مشاهده کردند که در انتهای کشت غرقابی مقدار حلالیت کادمیوم شدیداً کاهش یافت. آنها علت این کاهش را به تشکیل CdS نسبت دادند زیرا مقدار SO_4^{2-} خاک نیز فوق العاده کاهش یافت. کیتاجیشی و یامان [۹۰] عقیده دارند که وقتی پتانسیل احیایی خاک به حدود -0.14 ولت رسید، غلظت کادمیوم محلول با احیای سولفات به سولفید کاهش یافت.

با مطالعات متعدد بر روی خاکها در شرایط احیائی برخی محققان مشاهده کردند که اکسیدهای آهن بی شکل یا تغییر شکل یافته می توانند عناصر سنگین را در سطوح خود جذب نمایند. برخی محققان دیگر اعتقاد دارند که احیاء اکسیدهای آهن و منگنز می تواند باعث آزاد سازی عناصر کمیاب جذب شده بر روی آنها گردد ولی اطلاعات اندکی در مورد تأثیر احیاء ترکیبات آهن و منگنز بر سایر فلزات وجود دارد [۳۲]. داورانچ و بولینگر [۴۶] با ایجاد شرایط احیائی بوسیله هیدروکسیل آمین، تاثیر آزاد شدن

عناصر سنگین را از اکسی هیدروکسید های منگنز و آهن سنتز شده و طبیعی مورد بررسی قرار دادند. آنها مشاهده کردند که تحت شرایط احیائی ایجاد شده، آزاد شدن Cd از این مواد بطور معنی دار افزایش یافت ولی تاثیری بر فلز سرب نداشت. این محققان این مطالعه را بر روی یک نمونه خاک نیز انجام دادند و مشاهده نمودند که تحت شرایط احیائی مقدار آزاد شدن کادمیوم و تا حدودی سرب افزایش یافت. آنها علت این امر را حل شدن اکسی هیدروکسید های آهن و منگنز می دانستند. همچنین محققان دیگری نشان دادند که فرایند های احیاء می تواند فلزات سنگین مانند Cd، Ni، Zn و تا حدودی Cr و Pb را که بوسیله گئوتیت جذب شده آزاد نماید [۳۲].

به نظر میرسد که غرقابی نمودن خاک باعث تغییرات در پیوندهای بین فلز و ذرات جامد خاک و آزاد شدن فلز به داخل محلول خاک میشود [۴۶]. بایستی یادآور شد که سرب نسبت به کادمیوم کمتر تحت تاثیر شرایط احیائی وپ هاش قرار می گیرد. به نظر می رسد که در شرایط احیائی ضعیف (به علت انحلال جزئی اکسیدهای آهن و منگنز موجود در خاک)، رهاسازی عناصری که با قدرت کمتری جذب سطوح میگردند (کادمیوم) انجام میشود. در حالیکه برای آزاد شدن عناصر موجود در کانیهای اکسیدی آهن و منگنز، بایستی عمل انحلال بطور کامل صورت گیرد [۳۲].

با وجود مطالعات متعددی [۳۲] که نشان می دهد شرایط احیائی باعث افزایش آزاد سازی عناصر سنگین از فاز جامد خاک می گردد ولی برخی محققان براین باورند که در شرایط احیائی قابلیت دسترسی برخی عناصر سنگین نظیر کادمیوم و نیکل کاهش می یابد. کاشم و سینگ [۸۷] مشاهده کردند که غرقابی کردن سه خاک اسیدی به مدت ۳۰ روز باعث کاهش عناصر کادمیوم، نیکل و روی در محلول خاک شد. افزودن کود گاوی به خاکهای غرقابی این روند را تشدید نمود. در تحقیقات انجام شده بر روی حلالیت عناصر سنگین در خاکهای نواحی خشک بوسیله هان و همکاران در دو حالت ظرفیت مزرعه [۶۳] و اشباع [۶۲] مشخص شد که نمکهای محلول عناصر سنگین که به خاک اضافه شدند در ابتدا به صورت جذب سطحی ولی در طول زمان تبدیل به ترکیبات با حلالیت کمتر شدند. هان و همکاران [۶۶] حلالیت عناصر Ni، Cr، Zn و Cu را در اثر خشک و مرطوب نمودن خاک و همچنین نگه داشتن خاک ها در شرایط رطوبتی ظرفیت زراعی و اشباع بررسی نمودند. آنها با جدا کردن ۶ شکل عناصر سنگین در خاک به وسیله روش عصاره گیری مرحله ای در یافتند که در طول یک سال انکوباسیون، بخشی از کروم پیوند شده به کربنات به شکل کمپلکس شده به مواد آلی تبدیل گردید. ضمن اینکه مس، روی و نیکل از شکل تبادلی و پیوند شده به کربنات به شکل پیوند شده به اکسیدهای

آهن و منگنز، مواد آلی و باقیمانده تبدیل شد. خشک و مرطوب نمودن خاک و حالت اشباع خاک نسبت به ظرفیت زراعی واکنش پذیری بیشتری داشت که باعث تبدیل عناصر مذکور به اشکال پایدارتر شد. ونگ و همکاران [۱۷۱] حلالیت شکل‌های مختلف کادمیوم را در خاک‌های مختلف پس از غرقابی نمودن خاکها مورد بررسی قرار دادند. آنها با آلوده کردن خاکها بوسیله $CdCl_2 \cdot 2/5H_2O$ مشاهده کردند که پس از گذشت یک روز از آزمایش انکوباسیون، از کل کادمیوم اضافه شده به خاک حدود ۱۰ تا ۳۷ درصد به کادمیوم پیوند شده با کربنات، ۶ تا ۱۶ درصد به کادمیوم پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز و ۱/۵ تا ۶/۵ درصد به کادمیوم کمپلکس شده با مواد آلی تبدیل شد. در پایان ۹۰ روز، از مقدار کادمیوم تبادل‌ی کاسته شد و بر مقدار کادمیوم پیوند شده به مواد آلی، اکسیدهای آهن و منگنز و کربنات افزوده گردید.

با افزایش پ هاش حلالیت و قابلیت دسترسی عناصر کمیاب دو ظرفیتی کاهش می یابد. با توجه به اینکه غرقابی کردن خاک‌های اسیدی و ایجاد شرایط حیاتی باعث افزایش پ هاش می گردد بنابراین کاهش حلالیت عناصر سنگین در اثر غرقاب شدن خاک‌های اسیدی را تا حدودی می توان به افزایش پ هاش نسبت داد. در یک مزرعه برنج و با استفاده از مقادیر مختلف کادمیوم، لین و همکاران [۱۰۸] در یافتند که غلظت کادمیوم قابل استخراج در ریزوسفر برنج نسبت به خاک غیر ریزوسفر کمتر بود. آنها دلیل این پدیده را به کاهش پ هاش در ریزوسفر و امکان کمپلکس شدن کادمیوم بوسیله مواد آلی ترشح شده از ریشه گیاه نسبت دادند. افزودن سرب به دلیل میل ترکیبی شدید آن برای جذب بر روی سطوح ذرات خاک، باعث افزایش کادمیوم قابل استخراج در ریزوسفر و غیر ریزوسفر شد. در تحقیقات انجام شده بر روی نیکل محققان در یافتند که این عنصر در ستونهای خاک اشباع نسبت به خاک غیر اشباع تحرک کمتری داشت. آنها اعتقاد داشتند که افزایش پ هاش در شرایط اشباع دلیل اصلی کاهش تحرک نیکل بود [۳۲]. همچنین دوتا و همکاران [۵۲] گزارش کردند که مس و روی قابل استخراج با DTPA در ۲۶ نمونه از مزارع برنج کاهش یافت آنها نیز دلیل آن را افزایش پ هاش عنوان نمودند. چارلاچکا و کمبیر [۳۲] سوسپانسیونهای مختلفی از یک خاک لومی رسی آلوده شده تهیه کردند و با استفاده از گلوکز، پتانسیل های رداکس متفاوتی در نمونه ها ایجاد نمودند. آنها در یافتند که در پ هاش ثابت و کاهش پتانسیل رداکس، حلالیت آهن، منگنز، سرب، کادمیوم و تا حدودی روی افزایش یافت، ضمن آنکه مقدار سولفات موجود در خاک ثابت باقی ماند. بنابراین بایستی نقش پ هاش در شرایط رداکس در فرایند های حلالیت در نظر گرفته شود. بطور کلی در واکنشهایی نظیر احیاء نترات و

اکسیدهای آهن و منگنز به پروتون نیاز است، این عمل افزایش پ هاش خاکهای اسیدی را به همراه دارد اما در شرایط حیاتی برخی واکنشهای اتفاق می افتد که پروتون تولید می نمایند. این واکنشها با تولید CO_2 آغاز شده و تولید کربنات های منگنز و آهن دوظرفیتی و کلسیم نموده و باعث محدود کردن تغییرات پ هاش خاک می گردد [۶۲ و ۳۲]. شرایط غرقابی خاکهای اسیدی و قلیائی منجر به نزدیک شدن پ هاش به حدود خنثی می گردد. بنابراین ایجاد شرایط حیاتی (نظیر تخریب خواص فیزیکی خاک، سیلابی شدن، افزایش مواد آلی خاک و افزایش فعالیت بیولوژیکی) می تواند مقدمات آزاد شدن عناصر سنگین پیوند شده به جامدات را فراهم نماید [۴۶]. این فرایند، آلودگی آبهای سطحی و زیر زمینی و خطرات زیست محیطی را به همراه خواهد داشت.

بطور کلی تغییر شرایط هوایی و غیرهوازی منجر به تغییر در پ هاش و Eh خاکها میگردد که به طرق زیر بر قابلیت استفاده عناصر سنگین در خاک اثر میگذارد.

- ۱) جذب و رهاسازی عناصر سنگین از اجزای مختلف فاز جامد
- ۲) جذب سطحی و رسوب بر روی اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز
- ۳) تشکیل یا تجزیه ترکیبات کمپلکس آلی- فلز نامحلول و محلول
- ۴) انحلال کربناتها، اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی
- ۵) رسوب بصورت سولفیدهای نامحلول در شرایط حیاتی شدید یا انحلال بصورت سولفات در شرایط اکسیدی [۳۲]

۱-۵-۳- مواد آلی

مواد آلی خاک حاوی مخلوطی از گروههای عامل نظیر گروههای اسید قوی (اسید سولفونیک SO_3H^-)، اسیدی ضعیف (کربوکسیل COOH - و هیدروکسیل OH -) بعلاوه گروههای کربونیل (C=O -) و آمین (NH_2) هستند [۴۶].

مواد آلی ممکن است از طریق تبادل یونی، کمپلکس شدن، جذب سطحی و رهاسازی، رسوب و انحلال با یونهای فلزی واکنش دهند و بر خواص فیزیکی و شیمیایی یونها از قبیل، شکل شیمیایی، حالت اکسایش، حلالیت و توزیع آن در فازهای مختلف تأثیر گذارند. این فرایند به نوبه خود بر تحرک، انتقال عناصر سنگین، غیرمتحرک شدن و تجمع در خاک، قابلیت استفاده و سمیت برای موجودات زنده اثر میگذارد [۴۶]. مواد آلی یکی از مهمترین اجزاء خاک در نگهداری یونهای فلزات کمیاب می باشد. مواد آلی باعث افزایش CEC خاک و کاهش حلالیت فلزات کمیاب میگردد. مقدار جذب و نگهداری

فلزات بوسیله مواد آلی بستگی زیادی به طبیعت مواد آلی دارد به عنوان مثال مواد آلی تازه با هوموس خاک از لحاظ شیمیائی تفاوت زیادی دارد. در پ هاش بالا، مواد آلی محلول (نظیر اسید فولویک) می تواند از جذب سطحی فلزات بر روی سیلیکاتها و اکسیدها جلوگیری کنند. تحقیقات متعدد نشان داده که مواد آلی محلول قادرند ظرفیت انتقال فلزات سنگین را در محلول خاک افزایش دهند [۷]. در حالیکه افزودن مواد آلی نا محلول به خاک به جای تبدیل عناصر سمی به گونه های معدنی کم محلول تر باعث تشکیل کمپلکس های نسبتاً پایدارتر با مواد آلی میشود. با تشکیل این کمپلکس ها، فلزات مربوط به محلول خاک آزاد نمی گردد مگر اینکه پ هاش خاک کاهش یابد [۶۱].

اگرچه پ هاش و پتانسیل رد اکس تاثیر مهمی بر فعالیت کادمیوم در خاک می گذارند اما تاثیر مواد آلی را نیز نباید نادیده گرفت زیرا کمپلکسهای کادمیوم با مواد آلی دارای پایداری بالائی می باشند [۷۶]. پایداری کمپلکس های ایجاد شده به گروههای عاملی نظیر O، COOH و OH فنلی نسبت داده می شود [۹۵]. کادمیوم پیوند شده با مواد آلی بخش مهمی از کادمیوم محلول را شامل شده و برخی محققان معتقدند که غلظت کادمیوم محلول به پ هاش وابستگی ندارد [۷]. کریشنامورتی و نایدو [۹۵] نشان دادند که کادمیوم تبادل و کمپلکس شده با اسید فولویک گونه های اصلی هستند که در قابلیت دسترسی آن برای گیاهان در خاکهای جنوب استرالیا نقش داشتند.

پایداری کمپلکس های آلی-فلزی بستگی به تمایل فلزات به تشکیل کمپلکسهای پایدار با مواد آلی محلول دارد. به عنوان مثال سرب و مس با مواد آلی تشکیل کمپلکس های پایدار می دهند بنابراین بخش بسیار ناچیزی از این فلزات به صورت یون آزاد هیدراته (به غیر از پ هاش های خیلی اسیدی) در محلول وجود دارد. از طرف دیگر فلزاتی نظیر کادمیوم و روی تشکیل کمپلکس های با پایداری کمتر را می دهند و بخش بزرگتری از این فلزات به صورت یون آزاد هیدراته وجود خواهد داشت [۷]. با این وجود نبایستی مقدار کمپلکس این فلزات با مواد آلی محلول را نادیده گرفت. تجمع سطحی سرب در بیشتر پروفیل های خاک به مواد آلی نسبت داده شده است. بالاترین غلظت سرب اغلب در افقهای سطحی غنی از مواد آلی گزارش شده است. با این وجود برخی گزارشها نشان میدهد که سرب ممکن است در برخی موارد به لایه های عمیقتر خاک انتقال یابد [۷۵]. بنابراین مواد آلی به عنوان کمپلکس کننده های مهم سرب در خاکهای آلوده محسوب میگردد [۵۴]. سرب با بسیاری از ترکیبات آلی تشکیل کمپلکسهای محلول و غیر محلول میدهد. اسید های هومیک و فولویک در خاکها میتوانند با سرب تشکیل کمپلکسهای قوی داده و اگر غلظت اسید فولویک در خاک بیشتر از 10^{-4} مول بر لیتر برسد مقدار

کمپلکسهای آن با سرب نسبت به کربنات سرب غالب خواهد شد [۷]. مطالعات قابل ملاحظه ای بر تأثیر مواد آلی مختلف با منشأ متفاوت بر قابلیت استفاده عناصر سنگین در خاک انجام شده است. عمده ترکیبات آلی اضافه شده به خاک در تحقیقات را میتوان به ۴ گروه زیر تقسیم بندی کرد:

الف) مواد آلی طبیعی خاک

با وجود اینکه مواد آلی باعث کمپلکس کردن و افزایش حلالیت عناصر سنگین در خاک می گردد، اما نتایج ضد و نقیضی در مورد اثر مواد آلی بر قابلیت دسترسی فلزات برای گیاهان مشاهده شده است. رامنی و همکاران [۱۴۰] بیان داشتند که مواد آلی طبیعی خاک و مواد آلی اضافه شده به خاکهای آلوده به عناصر سنگین باعث کاهش قابلیت دسترسی عنصر روی برای گیاهان گردید. شومان [۱۵۲] نیز دریافت که اصلاح کننده های آلی نظیر اسید هومیک نوع آلدريج قابلیت فلزات سنگین را برای گیاهان با تشکیل کمپلکس های قوی کاهش داد. در یک آزمایش هیدروپونیک، افزودن ۳۲ میلی گرم کربن بصورت اسید فولویک بر دسی متر مکعب محلول باعث کاهش قابلیت استفاده کادمیوم بوسیله گیاه سورگوم شد. همچنین جذب مس، روی و آهن را نیز کاهش داد [۱۳۲]. تحقیقات هالیم و همکاران [۶۱] نیز نشان داد که شکل محلول و تبدلی فلزات روی، مس، کادمیوم، سرب و نیکل در اثر افزودن اسید هومیک کاهش یافته در حالیکه قابلیت استخراج این عناصر با DTPA افزایش یافت. محققان دیگری [۱۳۵] گزارش کردند که اسید هومیک جدا شده از خاک با سرب پیوند قوی برقرار نموده و تنها ۶۲/۵ درصد سرب نگهداری شده بوسیله اسید هومیک توانست در بخش تبدلی قرار گیرد. بخش باقیمانده تنها با عصاره گیر اسید نیتریک ۱ مولار جایگزین گردید. به نظر میرسد اسید هومیک از طریق دو گروه عامل هیدروکسیل و کربوکسیل با سرب پیوند برقرار مینماید. گروههای عامل هیدروکسیل نسبتاً اسیدی فنلها و غیره نیز میتوانند در تشکیل چنین کمپلکسهایی سهم باشند [۱۳۵]. در مقابل وایت و چانی [۱۷۳] گزارش کردند که مواد آلی در افزایش جذب عناصر سمی به وسیله گیاهان موثر ترمی باشد.

ب) کلاتهای مصنوعی

مطالعات متعددی نشان داده است که کلاتهای مصنوعی باعث افزایش قابلیت استفاده عناصر سنگین، همچنین جذب و انتقال آن در داخل گیاه میگردد [۳۸]. لیگاندهای آلی یا عوامل کلات کننده نظیر EDTA و NTA میتوانند قسمت عمده سرب جذب شده در خاکهای آلوده را وارد محلول خاک نمایند [۱۳۰]. کوپر و همکاران [۳۸] از کلاتهای مصنوعی HEDTA، CDTA، DTPA، EGTA،

NTA و EDDHA بر روی خاک آلوده به سرب استفاده نمودند. آنها مشاهده کردند که اثر HEDTA، CDTA و DTPA در فرایند آزادسازی سرب از محلول خاک موثرتر از سایر کلاتها بود. استفاده از کلاتهای مصنوعی علاوه بر افزایش قابلیت دسترسی عناصر سنگین در خاک میتواند آبشویی عناصر سمی و انتقال آنها به آبهای زیرزمینی و سطحی را سرعت بخشد. برای تعیین مقدار تحرک و انتقال عناصر سمی از خاک، کوپر و همکاران [۳۸] از روش TCLP^۱ که محلول حاوی اسید استیک گلاشیال رقیق و سود بود برای استخراج سرب از خاک استفاده کردند. آنها مشاهده کردند که کلات CDTA نسبت به کلاتهای DTPA و HEDTA باعث تحرک بیشتر سرب در خاک مورد مطالعه شد. بلای لاک و همکاران [۲۵] نیز نشان دادند که تجمع فلزات در بخش های هوایی گیاه می تواند از طریق استفاده نمودن از کلات مصنوعی EDTA در خاک افزایش یابد. هوانگ و همکاران [۷۲] با کشت گیاهان ذرت، آفتابگردان و نخود در یک خاک لوم شنی دارای ۲۵۰۰ میلی گرم سرب در کیلوگرم خاک مشاهده کردند که کلاتهای DTPA، CDTA، EDDHA و EDTA باعث افزایش جذب سرب توسط گیاهان گردید که نقش کلات EDTA بارزتر بود. افزودن کلات مذکور باعث شد که غلظت سرب در نخود تقریباً به ۱۱۰۰۰ و در ذرت به ۳۵۰۰ میلیگرم در کیلوگرم برسد. همچنین غلظت سرب در محلول خاک از ۳/۴ به ۱۱۰۰ میلیگرم در لیتر افزایش یافت. لی و همکاران [۱۰۴] مشاهده کردند در یک خاک تیمار شده با نمکهای فلزی محلول، افزودن EDTA باعث شد که شکل‌های عناصر سنگین پیوندشده به اکسیدهای منگنز و آهن در فاز تبادلی قرار گیرند.

کلات اسید نیتریل تری استیک (NTA) با سرب کمپلکس $PbNTA^-$ را تشکیل میدهد که به علت تشکیل پیوند کووالانسی همانند کاتیون آزاد سرب جذب سطوح با بار منفی میگردد. این خاصیت $PbNTA^-$ را رفتار شبه فلزی گویند [۱۳۵]. در تحقیقی اضافه کردن الکترولیت خنثی $NaClO_4$ قابلیت NTA را برای آبشویی سرب از خاک آلوده کاهش داد. محققان برای این پدیده دلیل قانع کننده ای ارائه نمودند [۱۳۵].

ج) کودهای دامی

استفاده از کودهای دامی بوسیله کشاورزان برای بهبود خواص شیمیایی و فیزیکی و افزایش حاصلخیزی خاک از هزاران سال پیش متداول بوده است، اگر چه این کودها ممکن است حاوی غلظت بالایی از عناصر سمی نظیر کادمیوم و سرب باشد. ضمن اینکه لیگاندهای آلی محلول در کود دامی

۱- Toxicity characteristic leaching procedure

ممکن است سبب افزایش قابلیت استفاده و تحرک عناصر سنگین موجود در خاک گردد [۱۵]. آلماس و همکاران [۸] تاثیر کود خوک را بر حلالیت کادمیوم و روی مورد بررسی قرار دادند و مشاهده کردند که افزودن این کود به خاک اسیدی باعث افزایش حلالیت عناصر مذکور گردید. آلماس و سینگ [۹] با افزودن ۴ درصد کود خوک به دو خاک اسیدی باعث افزایش جذب کادمیوم ایزوتوپ ۱۰۹، کادمیوم و روی بوسیله گیاه تلخه^۱ شد ولی جذب عنصر روی (ایزوتوپ ۶۵) کاهش یافت. لی و شومان [۱۰۵] ستونهایی از یک خاک آلوده و دو خاک غیر آلوده (که بوسیله نمکهای کادمیوم، سرب و روی به ترتیب به مقدار ۸، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم آلوده شده بودند) تهیه نمودند و عمل آبخوبی در ستونها را بوسیله تیمارهای آب، EDTA، CaCl₂ و عصاره فضولات مرغ انجام دادند. آنها مشاهده کردند که در خاکهای آلوده آبخوبی روی و کادمیوم بوسیله عصاره کود مرغ به مراتب بیشتر از CaCl₂ بود که نشاندهنده تحرک این عناصر بوسیله لیگاندهای آلی محلول در کود بود. اما این کود نتوانست سرب را در این خاکها متحرک سازد. تأثیر تیمار EDTA نسبت به سایر تیمارها در افزایش آبخوبی عناصر سنگین موجود در خاکها بارزتر بود.

(د) لجن فاضلاب و ضایعات کارخانجات

در چند دهه اخیر مشخص شده که حضور مواد آلی در خاک سبب تغییرات گوناگون و اغلب متناقض در ظرفیت خاک برای نگه داری عناصر سنگین میگردد. بهسازهای آلی اغلب به شکل مواد زائد به خاک افزوده شده و سبب افزایش لیگاندهای آلی محلول در خاک میگردد. برخی محققان معتقدند هنگامی که لجن فاضلاب با خاک مخلوط گردید، پس از گذشت زمان، افزایش و یا کاهش قابلیت استفاده عناصر بستگی به نوع عنصر داشت [۷۵]. محققان دیگری نتیجه گرفتند که کاربرد لجن فاضلاب در خاکها سبب افزایش جذب و نگهداری سرب و کادمیوم بلافاصله پس از اضافه نمودن آن شد. اما پس از گذشت ۴۵۰ روز به تدریج از مقدار جذب آن کاسته شد [۷۵]. مادرید و همکاران [۱۱۵] مشاهده کردند که کاربرد ضایعات کارخانه تولید روغن زیتون در خاکها سبب افزایش تحرک مس و روی شد، اما تأثیری بر تحرک کادمیوم نداشت. در تحقیق دیگری از سه نوع بهساز آلی شامل ضایعات شهری، ضایعات کارخانه کاغذسازی و بقایای کارخانه تولید روغن زیتون به مقدار ۵۶ و ۲۰۰ تن در هکتار استفاده شد. آنها از عصاره گیری سه مرحله ای استفاده نمودند. در این روش اسید استیک ۰/۱۱ مولار، بخش عناصر سنگین جذب شده بصورت ویژه و یا پیوندشده به کربنات (F_۱) را عصاره گیری کرد.

۱-Rye grass (*Lolium perenne*)

$\text{NH}_4\text{OH.HCl}$ در پ هاش ۲ بخش همراه با اکسیدهای آهن و منگنز (F_2) و آب اکسیژنه، بخش همراه با مواد آلی (F_3) را عصاره گیری نمود. آنها مشاهده کردند که ترکیبات آلی مختلف تأثیر متفاوتی بر عناصر سنگین داشت. به عنوان مثال افزودن سه بهساز آلی باعث کاهش سرب، نیکل و تا حدودی مس در بخش F_1 شد و مقدار سرب و مس را در بخشهای F_2 و F_3 افزایش داد. اما تأثیر تیمارها بر عنصر روی در بخش F_1 متفاوت بود. ضمن اینکه مقدار روی در بخشهای F_2 و F_3 همانند سایر عناصر دیگر روند افزایشی داشت [۱۱۵]. کاراکا [۸۳] از ضایعات مختلف آلی نظیر کمپوست بستر تولید قارچ^۱، تنباکوی پودر شده^۲ و تفاله انگور^۳ بر روی یک خاک قلیایی استفاده نمود. پس از گذشت ۶ ماه از آزمایش انکوباسیون، پ هاش و کادمیوم قابل استخراج با DTPA در تیمارهای حاوی کمپوست قارچ و تفاله انگور کاهش یافت ضمن اینکه تیمار تنباکو باعث افزایش کادمیوم قابل استخراج با DTPA شد. این ضایعات همچنین باعث افزایش روی قابل استخراج با DTPA شدند.

۱-۵-۴- شوری

انباشتگی املاح در خاک و افزایش هدایت الکتریکی (EC) خاکها علاوه بر ایجاد مشکلات تغذیه ای برای گیاهان، امکان خطر انباشتگی عناصر سنگین را در بافتهای گیاهی به همراه دارد. مطالعات بکسترام و همکاران [۱۶] بر روی خاکهای اطراف جاده ها نشان داد که استفاده از کلرور سدیم (NaCl) به منظور ذوب نمودن برف جاده ها باعث افزایش غلظت کادمیوم، مس، سرب و روی محلول در خاکهای مجاور جاده ها گردید. آنها مکانیسمهای متفاوتی را در افزایش تحرک این عناصر در خاک پیشنهاد نمودند، از جمله میتوان به پدیده تبادل کاتیونی، کاهش پ هاش، تشکیل کمپلکسهای کلرید با عناصر سنگین و امکان انحلال کلویید اشاره نمود. همچنین مشخص شده که وجود مواد آلی باعث جذب عناصر سنگین بخصوص مس و سرب و به تبع آن کاهش تحرک و قابلیت استفاده آنها در این خاکها میشود [۸۹].

کاتیونهای خاک برای جذب بر روی سطوح تبدالی ذرات جامد با یکدیگر رقابت مینمایند. بنابر این وجود مقادیر زیادی املاح در خاک و جایگزینی آن با عناصر سنگین نظیر کادمیوم باعث افزایش قابلیت تحرک و استفاده این عناصر در خاک میگردد. لازم به ذکر است که وجود کاتیونهای تک

۱ - Mushroom compost

۲- Tobacco dust

۳- Grape marc

ظرفیتی نظیر سدیم حتی در غلظت‌های خیلی بالا اثر کمی بر تحرک و قابلیت جذب عناصر سنگین دارد [۸۹]. یون کلرید با کادمیوم تشکیل کمپلکس‌های نسبتاً پایدار نظیر $CdCl^+$ و $CdCl_2^0$ می‌دهد. با توجه به ثابت‌های پایداری این کمپلکس‌ها، اهمیت آنها زمانی است که غلظت یون کلرید تقریباً به ۱۰ میلی مولار برسد. این غلظت کلرید میتواند در خاک‌های شور اتفاق بیفتد. تشکیل این کمپلکس‌ها باعث افزایش حلالیت و تحرک کادمیوم در محلول خاک و نیز افزایش جذب آن بوسیله ریشه گیاه می‌گردد [۸۹ و ۱۲۱]. اسمولدرز و مک لاولین [۱۵۵] نشان دادند که با افزایش غلظت یون کلرید در محلول کشت هیدروپونیک از ۰/۰۱ تا ۱۲۰ میلی مولار، غلظت کادمیوم در ریشه و اندام‌های هوایی چغندر سویسی بطور خطی افزایش یافت. نتایج تحقیقات نورول و همکاران [۱۲۹] نیز نشان داد که یک همبستگی قوی بین کادمیوم در دانه گندم و یون کلرید در محلول خاک وجود داشت. بایستی یادآور شد کمپلکس‌هایی که یون سولفات (SO_4^{2-}) با کادمیوم تشکیل می‌دهد نسبت به یون کلرید اهمیت کمتری دارند [۱۲۹]. لی و همکاران [۱۰۴] گزارش کردند که انباشتگی کادمیوم در مغز آفتابگردان همبستگی خیلی بالاتری با یون کلرید نسبت به یون سولفات داشت.

۱-۶- روش‌های ارزیابی قابلیت جذب عناصر سنگین در خاک

انجام مطالعات در مورد آلودگی خاک اغلب بر اساس استفاده از روش‌های آبشویی و عصاره گیری استوار است که در آن اشکال و یا فازهایی از عناصر مذکور اندازه گیری می‌گردند که در ارزیابی مقدار آلودگی خاک و خطرات زیست محیطی مهم به نظر می‌رسند. توسعه و کاربرد روش‌های عصاره گیری در پایان دهه ۱۹۷۰ به منظور مطالعه قابلیت استفاده عناصر سنگین (از نظر اثرات سمیت) و تحرک آنها (از نظر پتانسیل آنها در آلودگی آب‌های زیرزمینی) بکار گرفته شد [۵۷ و ۱۳۶].

غلظت کل عنصر در خاک معمولاً شاخص خوبی از تحرک آن عنصر در خاک و یا جذب آن عنصر بوسیله گیاه نیست. زیرا تنها بخشی از غلظت کل عناصر برای گیاه قابل دسترس بوده و یا میتواند آلودگی زیست محیطی را به همراه داشته باشد [۱۳۶]. تحرک و قابلیت دسترسی و بالطبع پتانسیل سمیت عناصر سنگین به غلظت آن عنصر در محلول خاک، تاثیر گونه های دیگر محلول در حلالیت آن و توانایی خاک در آزاد کردن آن عنصر از فاز جامد به فاز محلول بستگی زیادی دارد. بنابراین با توجه به هدف مورد مطالعه، بایستی از عصاره گیر مناسب استفاده نمود. چندین روش برای تخمین قابلیت دسترسی و تحرک فلزات سنگین در خاک پیشنهاد شده است که میتوان آنها را به سه گروه تقسیم نمود.

۱-۶-۱- روش رقت ایزوتوپی^۱

این روش برای تخمین قابلیت دسترسی برخی عناصر کاربرد دارد که شامل تعیین E-value و L-value میباشد. اما اطلاعاتی در مورد شکل شیمیایی عناصر به دست نمیدهد [۱۳۶].

۱-۶-۲- عصاره گیری یک مرحله ای^۲

این روش عصاره گیری بطور وسیعی در علم خاکشناسی استفاده میگردد و به گونه ای طراحی شده تا مقدار عنصر استخراج شده را با قابلیت استفاده آن عنصر برای گیاه ارتباط دهد. در واقع این روش برای عناصری نظیر آهن، منگنز، روی و مس بنا گردیده و بطور متداول در مطالعات حاصلخیزی و کیفیت محصولات بکار گرفته میشود [۱۳۶]. امروزه این روش برای نیل به اهداف زیر استفاده میشود:

- ۱) تخمین مقدار جذب عناصر غذایی بوسیله گیاه
 - ۲) تعیین کمبود یا سمیت عنصر در خاک
 - ۳) مطالعه رفتار شیمیایی و فیزیکی عناصر در خاک
 - ۴) تعیین تحرک و قابلیت استفاده عناصر سنگین (آلاینده ها) در خاک
- عمده کاربرد روشهای عصاره گیری یک مرحله ای در خاکهای آلوده شده با عناصر سنگین بر روی پتانسیل قابلیت استفاده و تحرک آلاینده ها و انتقال آنها در طول نیمرخ خاک متمرکز شده است. ایت عصاره گیر ها به سه گروه عمده تقسیم میشوند:
- (a) اسیدها نظیر اسید نیتریک و اسید کلریدریک که عناصر سنگین همراه با بخشهای مختلف نظیر قابل تبادل، کربنات، اکسیدهای منگنز و آهن و مواد آلی را بطور جزئی حل مینمایند.
- (b) نمکهای خنثی که شامل کلرور کلسیم و نترات سدیم هستند و عمدتاً کاتیونهای تبدالی را عصاره گیری مینمایند.
- (c) عوامل کمپلکس کننده نظیر EDTA و DTPA که علاوه بر بخشهای قابل تبادل، بخش کمپلکس شده با مواد آلی و بخش تثبیت شده بر روی سطوح هیدروکسیدها را عصاره گیری مینمایند. امروزه این عصاره گیرها کاربرد گسترده ای پیدا کرده اند که خصوصیات هر یک از این عصاره گیرها توصیف میگردد [۱۳۶].

الف (محلول EDTA

جهت تعیین قابلیت دسترسی عناصر سنگین، استفاده از عوامل کلات کننده مصنوعی مناسب به نظر می‌رسد. از جمله این مواد می‌توان به EDTA اشاره نمود. این لیگاند قدرت کمپلکس کننده‌ی زیادی با عناصر سنگین دارد طوری که در تحقیقی، بیش از ۹۴ درصد آرسنیک، کادمیوم و مس کل و همچنین بیش از ۸۸ درصد سرب و منگنز کل در دو خاک مورد مطالعه بوسیله EDTA ۰/۰۵ میلی مولار در نسبت آب به خاک ۱:۱۰۰ زمان تماس ۴۸ ساعت استخراج گردید [۸۰]. در تحقیق دیگری مشخص شد که مقادیر فلزات عصاره گیر شده با آن بالای با مقدار کادمیوم، مس، نیکل، سرب و روی قابل دسترسی گیاه همبستگی بالایی داشته است [۱۳۷]. از این عصاره گیر به عنوان شاخص قابلیت دسترسی کادمیوم در خاکهای اسیدی استفاده شده است [۱۳۷]. اونیاتا و هوانگ [۱۳۰] با مطالعه بر روی خاکهای آلوده به کادمیوم مشاهده کردند که این EDTA همبستگی بالایی با کادمیوم کمپلکس شده به مواد آلی داشته است. این نشان‌دهنده سهم کمپلکسهای آلی-فلزی در قابلیت دسترسی کادمیوم در خاکها است.

عصاره گیر EDTA - استات آمونیم و EDTA - اسید استیک (AAAC-EDTA) نیز همبستگی بالایی با کادمیوم قابل دسترسی گیاه نشان داده است. البته لازم به ذکر است که این عصاره گیر با اشکالاتی همراه است، از جمله اینکه در پ هاش ۵/۵، باعث رسوب Cr، Pb و Zn می‌گردد [۱۳۷]. در هر صورت با مطالعات گسترده ای که بر EDTA انجام شده به زودی به عنوان استاندارد ایزو (ISO) پذیرفته می‌گردد [۱۳۷].

ب) محلول DTPA

عصاره گیر DTPA به دلیل ایجاد کمپلکسهای قوی با عناصر سنگین به عنوان یکی از مهمترین عصاره گیرها در خاک شناخته شده است و مطالعات بیشماری نیز بر روی این عصاره گیر صورت گرفته است. اینگونه تصور به نظر می‌رسد که این عصاره گیر برای تعیین کادمیوم، مس، آهن و منگنز قابل استخراج مناسب باشد و همبستگی کمی با کروم و نیکل دارد. کویواویلر و همکاران [۱۳۷] با مقایسه دو روش عصاره گیری EDTA (۰/۰۵ مولار در pH=۱) و DTPA (۰/۰۰۵ مولار در pH=۷/۳) بر روی یک خاک آهکی، عصاره گیر EDTA را به منظور ارزیابی تحرک و قابلیت استفاده عناصر سنگین ترجیح دادند. برخی محققان پیشنهاد میکنند که عصاره گیر EDTA به منظور شبیه سازی تحرک و قابلیت استفاده عناصر سنگین در خاک مناسب است، در حالیکه DTPA که بطور گسترده در آمریکا استفاده می‌گردد، جهت تخمین جذب عناصر سنگین بوسیله گیاه مناسبتر تشخیص داده شده است [۱۳۷].

لازم به ذکر است که مقدار فلز عصاره گیری شده در خاک بستگی زیادی به غلظت کلات و پ هاش محلول دارد. در تحقیقی از عصاره گیرهای EDTA در غلظتهای ۰/۰۱، ۰/۰۵ و ۰/۱ مولار در pH=۷ و DTPA در غلظتهای ۰/۰۰۵، ۰/۰۱ و ۰/۱ مولار در pH=۷/۳ و AB-DTPA در غلظتهای ۰/۰۰۵، ۰/۰۱ و ۰/۱ مولار در pH=۷/۶ در خاکهای مختلف استفاده نمودند. آنها مشاهده کردند که با افزایش غلظت عصاره گیرها (به جز عصاره گیر AB-DTPA) مقدار فلز عصاره گیری شده افزایش یافت و همچنین EDTA ۰/۰۵ مولار در عصاره گیری نیکل، سرب و کادمیوم نسبت به سایر غلظتها و عصاره گیرها مؤثرتر بود [۹۲]. سیلوریا و سامرز [۱۵۳] از این عصاره گیر در یک خاک آلوده شده به لجن استفاده نمودند. آنها مشاهده کردند که مقدار مس، روی و کادمیوم قابل استخراج با DTPA در دو شرایط رطوبت مزرعه و اشباع خاک در طول ۲۸ روز آزمایش انکوباسیون افزایش یافت در حالیکه سرب قابل استخراج با DTPA نسبتاً ثابت باقی ماند.

۱-۶-۳- عصاره گیری چند مرحله ای^۱

اساس این روش متمایز کردن اشکال مختلف عناصر در فاز جامد خاک است [۳۷]. بوسیله آن میتوان اشکال قابل دسترس و تغییر و تحول عناصر سنگین را در لجن، کود، خاکها و خاکهای تیمار شده با لجن و همچنین رسوبات مطالعه کرد [۶۵]. با افزودن متوالی محلولهای خاص به نمونه خاک و حل شدن برخی ترکیبات حاوی عناصر سنگین شاخص نیمه کمی از قابلیت استفاده نسبی عناصر سنگین برای گیاهان و یا مهاجرت و انتقال آنها به آبهای زیرزمینی بدست خواهد آمد [۶۵]. برخی از این روشها به منظور مطالعه بر روی عناصر خاص با اهداف مشخص پیشنهاد شده است. در اکثر این روشها تفکیک به صورت زیر است.

- (۱) یونهای آزاد یا کمپلکس شده در محلول که در تعادل با بخش قابل تبادل و سایر فازهاست.
- (۲) یونهای قابل تبادل: این بخش گاهی اوقات شامل یونهای جذب شده بصورت غیر ویژه و ویژه بر روی سطوح اجزا نظیر کربنات، مواد آلی، اکسیدهای آهن، منگنز، سیلیسیم، آلومینیوم و کانیهای رسی است. این بخش بوسیله فرایندهای جذب سطحی و رها سازی کنترل میگردد.
- (۳) عناصر پیوندشده با مواد آلی: عناصر سنگین ممکن است با موجودات زنده، بقایا و مواد آلی خاک پیوند برقرار نماید. این بخش تحت تأثیر تشکیل و تجزیه مواد آلی قرار میگیرد.

۴) عناصر رسوب کرده یا محبوس شده در کربناتها: این بخش به تغییرات پ هاش حساس است.
 ۵) عناصر پیوند شده به اکسیدهای آهن و منگنز: شامل اکسیدهای بی شکل و بلوری که بصورت گره، سخت دانه، پوششهای روی ذرات خاک ظاهر میشود. این بخش تحت تأثیر فرایند اکسایش و احیا قرار میگیرد و شامل ۳ بخش هستند:

a) فلزات پیوند شده به اکسیدهای منگنز یا اکسیدهای به آسانی قابل احیا

b) فلزات پیوند شده به اکسیدهای آهن بی شکل

c) فلزات پیوند شده به اکسیدهای آهن بلوری

دو بخش اخیر در مجموع به بخش اکسیدهای قابل احیا خلاصه میگردد.

۶) فاز باقیمانده: این بخش عمدتاً شامل کانیهای اولیه و ثانویه که در ساختمان بلوری خود عناصر سنگین را نگه داشته اند. این بخش از عناصر سنگین در شرایط طبیعی خاک و در فاصله زمانی کوتاه به فاز محلول وارد نمیگردند [۶۵ و ۱۰].

الف) روشهای عصاره گیری منوالی

شکلهای فلزات سنگین در خاک بستگی زیادی به طبیعت و منشا آنها دارد. فلزات سنگین در خاک با منشا طبیعی معمولاً در فاز جامد وجود دارند در حالیکه این عناصر در اثر فعالیتهای انسانی به خاک اضافه شوند ابتدا در سطح ذرات خاک قرار گرفته و سپس به اشکال پایدارتر در خاک تبدیل میگرددند [۶۵]. برای ارزیابی سمیت عناصر سنگین و اصلاح خاکهای آلوده شده، نیاز به استفاده از روشهای عصاره گیری مرحله ای است تا بتوان به تغییر و تحولات این عناصر در خاک آگاهی یافت.

الف) روش تسیر [۱۶۳]

در این روش قدیمی، شکلهای عناصر سنگین موجود در خاک به ۶ بخش تقسیم شده که به شرح ذیل میباشد:

۱- محلول و تبادل: (قابل استخراج بوسیله NH_4NO_3 ۱ مولار در پ هاش برابر ۷)

۲- متصل به کربنات: (قابل استخراج بوسیله NaOAc-HOAc ۱ مولار در پ هاش برابر ۵)

۳- متصل به اکسیدهای به آسانی قابل احیا: در واقع فلزات پیوند شده به اکسیدهای منگنز مد نظر میباشد. قابل استخراج بوسیله $\text{NH}_4\text{OH.HCl}$ ۰/۰۴ مولار در محلول HOAc ۲۵ درصد)

۴- کمپلکس شده به مواد آلی: (قابل استخراج بوسیله HNO_3 ۰/۰۱ مولار و H_2O_2 ۳۰ درصد. مخلوط بایستی در حمام آبی با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت قرار داده شود).

۵- متصل به اکسیدهای قابل احیا: در واقع معیاری از اکسیدهای آهن کریستالین و آمورفوس میباشد. (قابل استخراج بوسیله $\text{NH}_4\text{OH.HCl}$ ۰/۰۴ مولار در محلول HOAc ۲۵ درصد که مخلوط بایستی در حمام آبی با دمای ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت قرار داده شود).

۶- باقیمانده: (هضم کامل نمونه بوسیله اسیدهای غلیظ)

ب) روش ما و آرن [۱۱۲]

در این روش عناصر سنگین به ۸ بخش تقسیم شده است.

۱- محلول: (استفاده از آب مقطر با نسبت ۱:۵ و شیک نمودن به مدت ۳۰ دقیقه)

۲- تبادلی: (قابل استخراج بوسیله MgCl_2 ۱ مولار در پ هاش برابر ۷ و شیک نمودن به مدت ۱

ساعت)

۳- قابل استخراج با EDTA: (استفاده از NaCaHEDTA در NH_4OAc ۱ مولار و در پ هاش

برابر ۸/۳، استفاده از نسبت ۱:۱۰ و شیک نمودن به مدت ۲ ساعت)

۴- کمپلکس شده بوسیله منگنز به آسانی قابل احیا: قابل استخراج بوسیله کوبینول ۰/۲ درصد در

NH_4OAc ۱ مولار در پ هاش برابر ۷ و استفاده از نسبت ۱:۱۰ و شیک نمودن به مدت ۱ ساعت)

۵- پیوند شده به کربنات: قابل استخراج بوسیله NaOAc ۰/۵ مولار در پ هاش برابر ۴/۷۴ و

نسبت ۱:۱۰ و خیساندن به مدت ۱۵ ساعت و شیک نمودن در مدت ۳ ساعت)

۶- متصل به مواد آلی: قابل استخراج بوسیله H_2O_2 ۳۰ درصد در پ هاش برابر ۴/۷۴ و دو بار

هضم کردن در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد و عصاره گیری بوسیله NaOAc ۰/۵ مولار و HOAc ۰/۵

مولار به مدت ۱ ساعت)

۷- متصل به اکسیدهای آهن و آلومینیوم: قابل استخراج بوسیله $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ۰/۱۷۵ مولار و

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ۰/۱ مولار در پ هاش برابر ۳/۲۵ و نسبت ۱:۱۰ و خیساندن به مدت ۱۵ ساعت و شیک نمودن

به مدت ۲ ساعت)

۸- باقیمانده: کل عنصر موجود در نمونه که مقدار عصاره گیری شده در طی ۷ مرحله از آن کسر

میگردد.

ج) روش کریشنامورتی و همکاران [۹۶]

این روش ۸ مرحله ای نیز به ترتیب عبارتند از: قابل تبادل، جذب ویژه، کمپلکس شده بوسیله مواد هومیک (هوماتها)، پیوند شده با اکسیدهای به آسانی قابل احیا، پیوند شده با مواد آلی، پیوند شده با کانیهای آمورف و پیوند شده با اکسیدهای کریستالی آهن.

تفاوت بارز این روش با روشهای قبل جدا کردن کمپلکسهای تشکیل شده با اسیدهای هومیک و فولویک (مرحله ۳) میباشد. بدین منظور از عصاره گیر $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ۰/۱ مولار در پ هاش برابر ۱ استفاده میگردد که با انعقاد اسید هومیک و سانتریفوژ کردن سوسپانسیون در 12000g به مدت ۱ دقیقه، اسید هومیک در محلول رویی باقی میماند. سپس با حل نمودن سوسپانسیون باقیمانده بوسیله $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ گونه های فلزی پیوند شده با اسید هومیک در محلول تعیین میگردد.

ب) محدودیتهای عصاره گیری مرحله ای

توزیع عناصر سنگین در بین بخشهای فاز جامد خاکها تحت تأثیر عواملی نظیر اقلیم، فرایندهای تشکیل خاک، ترکیب عنصری مواد مادری، خواصی نظیر پ هاش، Eh، بافت، ترکیب میزالوژیکی، مواد آلی و مقدار کربنات و همچنین خواص شیمیایی عنصر قرار میگیرد [۶۳]. در هر حال این روش با محدودیت هایی همراه است که عبارتند از:

۱- تحت هیچ شرایطی یک عصاره گیر نمیتواند همه بخشهای یک فاز جامد را بدون حمله به بخشهای دیگر عصاره گیری کند.

۲- هیچ روش عصاره گیری نمیتواند بطور دقیق در جدا کردن اشکال مختلف یک عنصر موفق عمل کند.

۳- در طول انحلال مرحله ای ممکن است جذب سطحی یا توزیع مجدد عناصر سنگین اتفاق بیفتد. البته برخی محققان گزارش کردند که جذب سطحی مجدد فلزات کادمیوم، مس، سرب و روی در طول عصاره گیری مرحله ای حداقل است [۶۴].

علی رغم محدودیتهای ذکر شده برای هر یک از روشهای عصاره گیری مرحله ای این تکنیک اطلاعات مفیدتری در رابطه با پیوند فلزات، تحرک و قابلیت استفاده عناصر نسبت به عصاره گیری یک مرحله ای میدهد [۶۴].

بطور کلی اهداف مورد نظر در این تحقیق عبارتند از:

- ۱- توزیع اشکال و گونه های کادمیوم و سرب در طول زمان نگهداری در شرایط هوازی و بی هوازی
- ۲- اثر کاربرد کلرید سدیم و پودر یونجه بر رهاسازی و قابلیت دسترسی کادمیوم و سرب خاکها در شرایط هوازی و بی هوازی
- ۳- اثر برخی ویژگیهای خاک نظیر پ هاش و هدایت الکتریکی بر رهاسازی و قابلیت دسترسی کادمیوم و سرب در خاک
- ۴- اثر کلرور سدیم و پودر یونجه بر تفکیک گونه های کادمیوم و سرب در شرایط هوازی و بی هوازی

فصل دوم

مواد و روشها

۲-۱- برداشت و آماده سازی نمونه های خاک

۲-۱-۱- برداشت نمونه های خاک

برای تعیین محل نمونه برداری خاک، از نقشه خاکهای ایران و دستگاه GPS استفاده شد. محل‌های نمونه برداریها طوری تعیین شدند که نمونه ها تا حد امکان از سری های مختلف خاک بوده و در خواص شیمیایی نظیر مقدار آهک، مواد آلی، پ هاش، هدایت الکتریکی و از نظر مقدار آلودگی سرب و کادمیوم تا حدودی متفاوت باشند. به این ترتیب ۱۷ نمونه خاک از استانهای اصفهان (۵ نمونه)، چهارمحال و بختیاری (۴ نمونه)، زنجان (۳ نمونه) و گیلان (۵ نمونه) انتخاب شد. نمونه های اولیه از عمق ۰-۳۰ سانتیمتری به روش نمونه برداری ساده انجام گرفت. سه خاکی که دارای خواص شیمیایی متفاوت بود و دو خاکی که آلودگی شدیدی به سرب و کادمیوم داشتند به عنوان خاکهای مورد مطالعه انتخاب شدند.

۲-۱-۲- آماده سازی نمونه های خاک

نمونه های خاک پس از انتقال به آزمایشگاه و خشک شدن در مجاورت هوا، با چکش چوبی کوبیده و از الک ۲ میلی متری استیل عبور داده شد. مقداری از هر خاک جهت انجام تجزیه های فیزیکی و شیمیایی و بقیه جهت آزمایشهای انکوباسیون مورد استفاده قرار گرفت. در هر خاک علاوه بر تعیین

کادمیوم، سرب، مس و روی کل و قابل عصاره گیری با محلول EDTA ۰/۰۵ مولار [۸۰]، برخی خصوصیات دیگر از قبیل بافت، درصد رطوبت در حالت اشباع و ظرفیت نگهداری آب خاک، پ هاش گل اشباع، هدایت الکتریکی عصاره اشباع، درصد مواد آلی و آهک، ظرفیت تبادل کاتیونی، غلظت آنیونهای کلر، کربنات، بی کربنات و سولفات و کاتیونهای سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم عصاره اشباع نیز اندازه گیری و تعیین شد [۲۳]. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاکهای مورد مطالعه در جداول ۱-۲، ۲-۲ و ۳-۲ آورده شده است.

جدول ۱-۲- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاکهای مورد مطالعه

شماره خاک	منطقه	نوع	طبقه بندی خاک	WHC	رس	سیلت	آهک	مواد آلی	ظرفیت تبادل کاتیونی
	نمونه برداری	بهره برداری		(%)					Cmol ⁽⁺⁾ /kg
۱	رشت	مزرعه	Typic Udorthents	۲۸/۶	۲۵/۵	۵۹/۲	۰	۰/۵۳	۱۵/۵۰
۲	بندر انزلی	شالیزار	Typic Halaquepts	۵۷/۶	۴۶/۲	۴۷/۰	۰	۵/۱۷	۵۲/۳۶
۳	چلگرد	مزرعه	Typic Calcixererts	۴۹/۱	۵۰/۷	۴۸/۵	۲۱	۰/۵۳	۴۱/۵۲
۴	زنجان	مزرعه	Xeric Haplocalcids	۴۲/۵	۴۵/۸	۴۹/۵	۳۱	۱/۱۷	۳۰/۲۳
۵	اصفهان	فضای سبز	Haplic Torriorthents	۴۶/۹	۲۷/۲	۶۵/۱	۵۲	۱/۸۲	۲۰/۱۱

WHC: ظرفیت نگهداری آب خاک

جدول ۲-۲- غلظت کل و قابل استخراج عناصر (میکروگرم بر گرم) در خاکهای مورد مطالعه

شماره خاک	کادمیوم	سرب	روی	مس	کادمیوم	سرب	روی	مس	منگنز
	کل	قابل استخراج با EDTA							
۱	۱/۵۵	۳۸/۲	۵۲/۲	۲۰/۴	۰/۱۱	۲/۷	۳/۲	۲/۴	۶۸/۴
۲	۱/۹۸	۵۰/۸	۸۷/۲	۳۶/۲	۰/۶۷	۸/۸	۱۲/۸	۱۴/۶	۸۲۶/۹
۳	۲/۵۷	۳۶/۳	۵۸/۴	۳۵/۶	۰/۶۰	۴/۴	۱/۸	۶/۷	۱۲۸/۵
۴	۱۴۱/۹۱	۲۴۸۹/۱	۱۱۵۱۲/۲	۳۸/۲	۹۸/۱۵	۸۴۴/۲	۶۱۳۰/۳	۱/۱	۷۳/۳
۵	۶۴/۵۳	۹۰۸۶/۵	۲۱۱۴۸/۳	۵۴/۳	۳۹/۳۱	۵۷۱۲/۸	۵۶۲۱/۷	۲/۳	۹۹/۸

جدول ۳-۲- تجزیه نهایی عصاره اشباع خاکهای مورد مطالعه

شماره خاک	pH	ECe (dS/m)	SP (%)	سدیم	پتاسیم	منیزیم	کلسیم (meq/l)	کلرید	بیکربنات	سولفات
۱	۵/۴۵	۰/۷۴	۵۲/۴	۱/۲۶	۰/۵۶	۱/۳۳	۱/۰۸	۳/۵	۲/۴	۰/۰۸
۲	۶/۸۶	۷/۴۷	۹۵/۸	۶۴/۳۲	۱/۱۲	۰/۱۷	۱۱/۶۶	۶۳/۴	۷/۶	۳/۹۲
۳	۷/۶۳	۰/۶۸	۸۴/۹	۱/۶۷	۰/۲۲	۰/۲۶	۱/۳۷	۰/۹	۳/۳	۰/۰۹
۴	۷/۴۴	۱/۰۷	۶۷/۶	۳/۵۸	۱/۰۷	۲/۶۶	۲/۱۲	۳/۳	۳/۱	۰/۲۵
۵	۷/۵۲	۳/۷۶	۷۳/۹	۳۱/۸۱	۱/۲۷	۴/۶۴	۳/۲۹	۳۶/۲	۸/۵	۱/۰۸

۲-۲- آزمایش انکوباسیون

با تعیین سطوح مختلف تیمارها، آزمایش انکوباسیون در دو شرایط ۶۰ درصد ظرفیت نگهداری آب خاک و اشباع انجام گرفت. لازم به ذکر است در خاکهای با آلودگی شدید به کادمیوم و سرب، افزودن عناصر مذکور انجام نگرفت و تیمارهای مربوطه حذف گردید.

۲-۲-۱- آزمایش در شرایط ۶۰ درصد ظرفیت نگهداری آب خاک

این آزمایش بر روی ۵ نمونه خاک (۳ خاک غیر آلوده و ۲ خاک آلوده) انجام گرفت.

تیمارهای آزمایش عبارت بودند از:

۱- شاهد (C)

۲- کادمیوم و سرب به ترتیب به مقدار ۲۰ و ۱۵۰ میلیگرم در کیلوگرم خاک

۳- تیمار شوری با کلرور سدیم به مقدار ۵۰ میلی مول بر کیلوگرم (CI)

۴- تیمار شوری با کلرور سدیم + کادمیوم و سرب به ترتیب به مقدار ۲۰ و ۱۵۰ میلیگرم در کیلوگرم

خاک

۵- پودر یونجه به مقدار ۲ درصد وزن خاک (OM)

۶- پودر یونجه به مقدار ۲ درصد وزن خاک + کادمیوم و سرب بترتیب به مقدار ۲۰ و ۱۵۰ میلیگرم

در کیلوگرم خاک

۷- پودر یونجه به مقدار ۲ درصد وزن خاک + تیمار شوری با کلرور سدیم

۸- تیمار شوری با کلرور سدیم + پودر یونجه به مقدار ۲ درصد وزن خاک + کادمیوم و سرب به ترتیب

به مقدار ۲۰ و ۱۵۰ میلیگرم در کیلوگرم خاک.

در این آزمایش، نمونه های ۵۰ گرمی از هر خاک و در ۳ تکرار توزین و به داخل ظروف پلاستیکی منتقل گردید. سپس تیمارهای مذکور به آنها اضافه و بطور کامل مخلوط گردید. به منظور آلوده نمودن خاکها با کادمیوم و سرب از نیترات سرب^۱ و نیترات کادمیوم^۲ استفاده گردید. در تیمار مواد آلی از پودر یونجه استفاده گردید. ترکیب عنصری پودر یونجه در جدول ۲-۴ نشان داده شده است. با افزودن این مقدار نمک، قدرت یونی محلول خاکها کمتر از ۰/۱ مولار بود لذا میتوان از نرم افزار Visual MINTEQ [۵۹] در این محدوده قدرت یونی استفاده نمود. پس از بستن درب ظروف، در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ماه در شرایط ۶۰ درصد ظرفیت نگهداری آب خاک نگهداری گردید. به منظور تبادل گاز داخل ظروف با اتمسفر، تعداد ۳ سوراخ خیلی ریز بر روی درب ظروف نمونه ها ایجاد گردید. با توزین مداوم ظروف، مقدار کاهش رطوبت خاکها با افزودن آب مقطر جبران گردید. در فواصل زمانی ۱، ۳، ۶ و ۱۲ هفته نمونه های فرعی برداشته شد و کادمیوم و سرب قابل استخراج بوسیله EDTA ۰/۰۵ مولار در نمونه ها تعیین گردید. همچنین گونه های مختلف کادمیوم و سرب محلول

خاک، با آب عاری از یون^۱ عصاره گیری شد و نیز برای تعیین شکل‌های مختلف این عناصر در خاک، عصاره گیری مرحله ای در فواصل زمانی ۱ و ۱۲ هفته انجام گرفت. تعداد نمونه ها جهت آنالیز در هر فاصله زمانی به ترتیب زیر بود: تعداد نمونه ها در خاکهای غیر آلوده:

$$۷۲ = (۸) \text{ تعداد تیمار} \times (۳) \text{ تعداد تکرار} \times (۳) \text{ تعداد خاک}$$

تعداد نمونه ها در خاکهای آلوده:

$$۲۴ = (۱، ۳، ۵ و ۷) \text{ تعداد تیمار} \times (۳) \text{ تعداد تکرار} \times (۲) \text{ تعداد خاک}$$

جدول ۲-۴- ترکیب شیمیایی پودر یونجه مورد استفاده

پارامتر	pH	نیتروژن	آهن	منگنز	روی	مس	کادمیوم	سرب
	درصد	میلی گرم بر کیلوگرم						
مقدار	۶/۷۵	۰/۲۴	۲/۷۲۴	۰/۸۰۴	۰/۲۳۰	۰/۱۲۲	BDL*	۰/۰۱۱

* زیر حد تشخیص

۲-۲-۲- آزمایش در شرایط رطوبت اشباع

این آزمایش بر روی ۴ نمونه خاک (۳ خاک غیر آلوده و ۱ خاک آلوده) انجام گرفت. برای ایجاد شرایط اشباع در تیمارها، نسبت سوسپانسیون طوری انتخاب شد تا یک لایه آب به ضخامت حداقل ۳ سانتیمتر بر روی خاک تیمارها قرار گیرد. این عمل نفوذ اکسیژن به داخل خاک را به شدت کاهش داد. بدین منظور از نسبت سوسپانسیون آب به خاک ۱:۲/۵ استفاده گردید. لازم به ذکر است جهت سهولت در انجام مطالعه انکوباسیون و جلوگیری از بر هم زدن خاکها در ظروف آزمایشی، برای هر زمان نمونه برداری یک ظرف پلاستیکی مجزا در نظر گرفته شد.

تیمارهای آزمایش عبارت بودند از:

۱- شاهد

۲- کادمیوم و سرب

۱-Deionized water

۳- تیمار شوری با کلرور سدیم

۴- تیمار شوری با کلرور سدیم + کادمیوم و سرب

۵- پودر یونجه

۶- پودر یونجه + کادمیوم و سرب

تعداد نمونه ها جهت آنالیز در هر فاصله زمانی به ترتیب زیر بود:

تعداد نمونه هادر خاکهای غیر آلوده:

$04 = (6) \text{ تعداد تیمار} \times (3) \text{ تعداد تکرار} \times (3) \text{ تعداد خاک}$

تعداد نمونه ها در خاک آلوده:

$9 = (1, 3, 5) \text{ تیمارهای} \times (3) \text{ تعداد تکرار} \times (1) \text{ تعداد خاک}$

در این آزمایش، نمونه های ۸۰ گرمی از هر خاک در ۳ تکرار توزین و به داخل ظروف پلاستیکی منتقل گردید. سپس تیمارهای مربوطه به آنها اضافه و بطور کامل مخلوط گردید. پس از ایجاد شرایط اشباع و بستن درب ظروف، نمونه ها در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ماه نگهداری گردید. به منظور تبادل گاز داخل ظروف با اتمسفر، تعداد ۳ سوراخ خیلی ریز بر روی درب ظروف نمونه ها ایجاد گردید. با توزین مداوم ظروف، مقدار کاهش رطوبت خاکها با افزودن آب مقطر جبران گردید. با اندازه گیری پتانسیل رداکس نمونه ها، در فواصل زمانی ۱، ۳، ۶ و ۱۲ هفته نمونه های فرعی برداشته شد و در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد خشک و برای انجام تجزیه های شیمیایی نگهداری شد. در نمونه های فرعی کادمیوم و سرب قابل استخراج بوسیله EDTA در نمونه ها تعیین گردید. همچنین شکل‌های شیمیایی مختلف این عناصر به روش عصاره گیری مرحله ای و گونه های مختلف محلول عناصر مذکور با آب عاری از یون در ۲ زمان نمونه برداری (۱ و ۱۲ هفته) در نمونه های فرعی تعیین گردید.

۲-۳- اندازه گیری خصوصیات خاک

۲-۳-۱- تجزیه نمونه های خاک

الف) خصوصیات فیزیکی

۱) بافت خاک: بافت خاک به روش هیدرومتر انجام گرفت.

۲) درصد رطوبت در حالت ظرفیت نگهداری آب خاک و اشباع: مقدار رطوبت با خشک کردن

نمونه ها در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد و بر حسب درصد وزن خشک خاک محاسبه گردید.

ب) خصوصیات شیمیایی

- (۱) پ هاش گل اشباع: پ هاش با استفاده از الکتروُد شیشه ای متصل به pH متر مدل ۲۶۲ برای هر خاک اندازه گیری شد [۲۳].
- (۲) هدایت الکتریکی عصاره اشباع: این خصوصیت بوسیله دستگاه هدایت سنج متر اهم اندازه گیری شد [۲۳].
- (۳) آهک خاک: به یک گرم خاک خشک عبور کرده از الک ۰/۲۶ میلیمتری، ۲۵ میلی لیتر اسید هایدروکلریک یک نرمال اضافه شد. پس از حرارت دادن و سپری شدن زمان کافی برای کامل شدن فعل و انفعالات، ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه و به مدت یک دقیقه جوشانیده شد. سپس در نمونه خنک شده، اسید باقیمانده بوسیله سود یک نرمال تیترو مقدار اسید هایدروکلریک مصرفی برای خنثی نمودن آهک و درصد آهک موجود در خاک محاسبه شد [۲۳].
- (۴) مواد آلی: مقدار مواد آلی خاک به روش والکللی و بلک [۲۳] اندازه گیری شد.
- (۵) ظرفیت تبادل کاتیونی: در این روش بر روی ۵ گرم خاک هوا خشک، ۳۳ میلی لیتر محلول استات سدیم یک نرمال با پ هاش ۸/۲ اضافه و به مدت ۵ دقیقه تکان داده شد. پس از سانتریفوژ، محلول روئی خارج گردید که این عمل ۳ بار تکرار گردید. آنگاه عمل شست و شوی املاح موجود در فاز محلول بوسیله اتانل ۹۶ درصد صورت گرفت. این عمل تا زمان اطمینان از کاهش هدایت الکتریکی عصاره به کمتر از ۵۰ میکروزیمنس بر سانتیمتر ادامه یافت. سپس سدیم موجود در فاز تبادل در ۳ مرحله بوسیله ۱۰۰ میلی لیتر از محلول استات آمونیم یک نرمال در پ هاش ۷ جایگزین گردید. سدیم استخراج شده بوسیله دستگاه نورسنج شعله ای قرائت و بر اساس آن ظرفیت تبادل کاتیونی تعیین گردید [۲۳].
- (۶) غلظت کل عناصر: در این روش، ابتدا بر روی ۱ گرم خاک خشک، ۱۰ میلی لیتر اسید نیتریک (۱:۱ آب به اسید) اضافه گردید و بر روی ظرف، شیشه ساعت قرار داده شد. آنگاه نمونه بر روی صفحه داغ^۱ در دمای ۹۵ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵-۱۰ دقیقه حرارت داده شد. پس از سرد شدن محلول، ۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ به آن اضافه گردید. عمل افزودن اسید نیتریک غلیظ ۳ بار انجام شد. در انتها با حرارت دادن ملایم و بدون جوشاندن حجم محلول به ۵ میلی لیتر کاهش یافت. پس از سرد شدن محلول، ۲ میلی لیتر آب مقطر و ۳ میلی لیتر آب اکسیژنه به آن اضافه شد. عمل افزودن آب اکسیژنه و حرارت دادن چندین بار صورت گرفت تا زمانی که واکنش آن با مواد آلی خاک به حداقل رسید. آنگاه

۱- Hot plate

۵ میلی لیتر اسید کلرید ریک غلیظ و ۱۰ میلی لیتر آب مقطر به محلول افزوده و حرارت داده شد. محلول پس از سرد شدن، از کاغذ صافی عبور داده شد و در نهایت با اسید کلرید ریک (با نسبت ۱:۱۰۰ اسید به آب) به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانیده شد [۲۳].

۷) غلظت عناصر قابل استخراج با EDTA: در این روش ۲ گرم خاک هوا خشک به داخل ظروف پلی اتیلنی منتقل گردید. آنگاه ۲۰ میلی لیتر از عصاره گیر EDTA (EDTA ۰/۰۵ مولار + اسید استیک ۰/۴۳ مولار، تنظیم شده در پ هاش ۷) به آن اضافه گردید. سپس مخلوط بر روی دستگاه تکان دهنده^۱ به مدت یک ساعت با سرعت ۳۰ دور در دقیقه قرار گرفت. آنگاه مخلوط از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شد [۸۰].

۸) غلظت سولفات: اندازه گیری غلظت یون سولفات در عصاره اشباع به روش توربیدیمتری بر اساس رسوب سولفات باریوم و تعیین مقدار سولفات باریوم تشکیل شده در سوسپانسیون صورت گرفت. در این روش، کدورت سوسپانسیون با اندازه گیری شدت جذب نور به کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر (۴۲۰ نانومتر) تعیین شد [۲۳].

۹) غلظت بی کربنات: غلظت یون بی کربنات در عصاره اشباع به روش تیتراسیون با اسید سولفوریک ۰/۰۱ نرمال و به کمک معرف متیل اورانژ اندازه گیری شد [۲۳].

۱۰) غلظت کلرید: غلظت این یون در عصاره اشباع به روش تیترومتری با نیترات نقره ۰/۰۲۵ نرمال و به کمک معرف کرومات پتاسیم ۵ درصد تعیین گردید [۲۳].

۱۱) غلظت فسفات: غلظت این عنصر با استفاده از دو معرف مولیبدات آمونیم و کلرید قلع و با کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۶۵۰ نانومتر اندازه گیری شد. برای تهیه معرف مولیبدات آمونیم، ۲۵ گرم ترکیب $(NH_4)_6MoO_{24} \cdot 4H_2O$ در ۱۷۵ میلی لیتر حل گردید، سپس ۲۸۰ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ به آن افزوده شد. پس از سرد شدن، محلول به حجم ۱ لیتر رسانیده شد. در تهیه معرف کلرور قلع، ۲/۵ گرم $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ در ۱۰۰ میلی لیتر گلیسرول حل گردید. از KH_2PO_4 نیز برای تهیه محلول استاندارد فسفر استفاده گردید. در این روش، بر روی ۲۰ میلی لیتر نمونه، ۲ میلی لیتر معرف مولیبدات آمونیم و ۵ قطره معرف کلرور قلع افزوده شد. پس از گذشت ۱۰ دقیقه به کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر غلظت فسفات نمونه ها تعیین گردید [۳۷].

ج) خصوصیات مینرالوژیکی

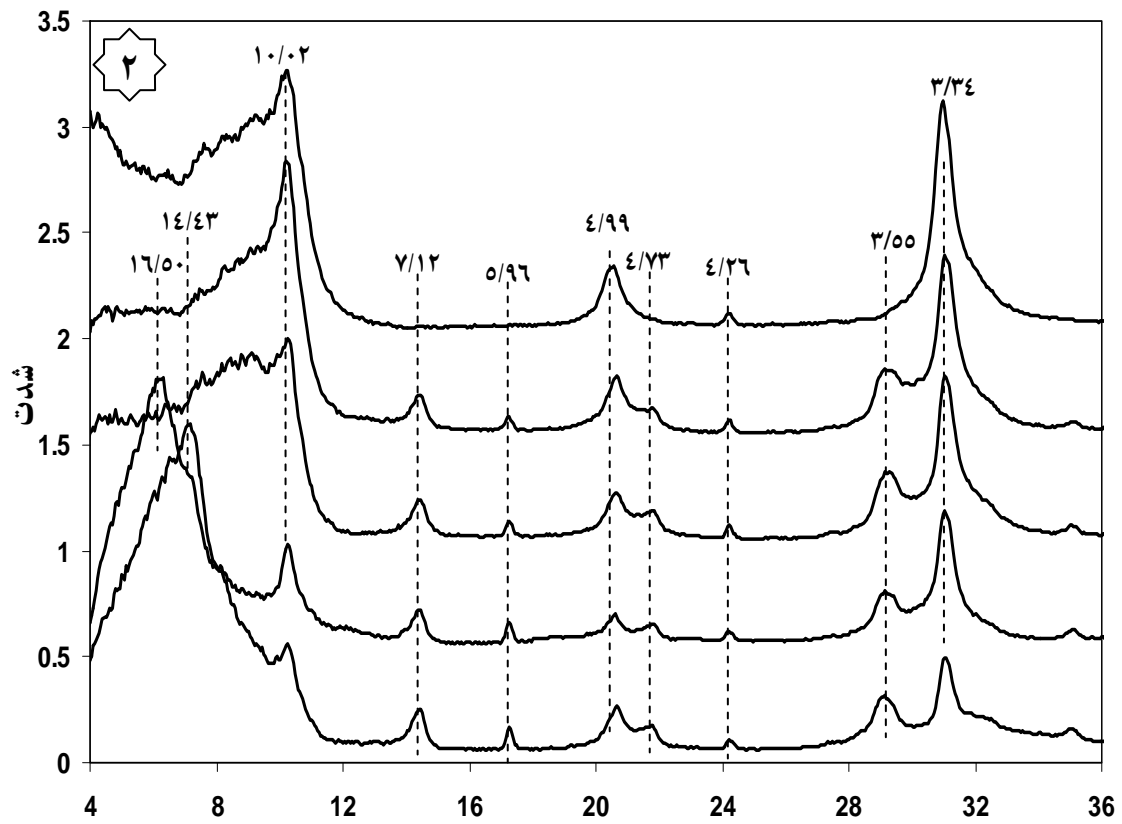
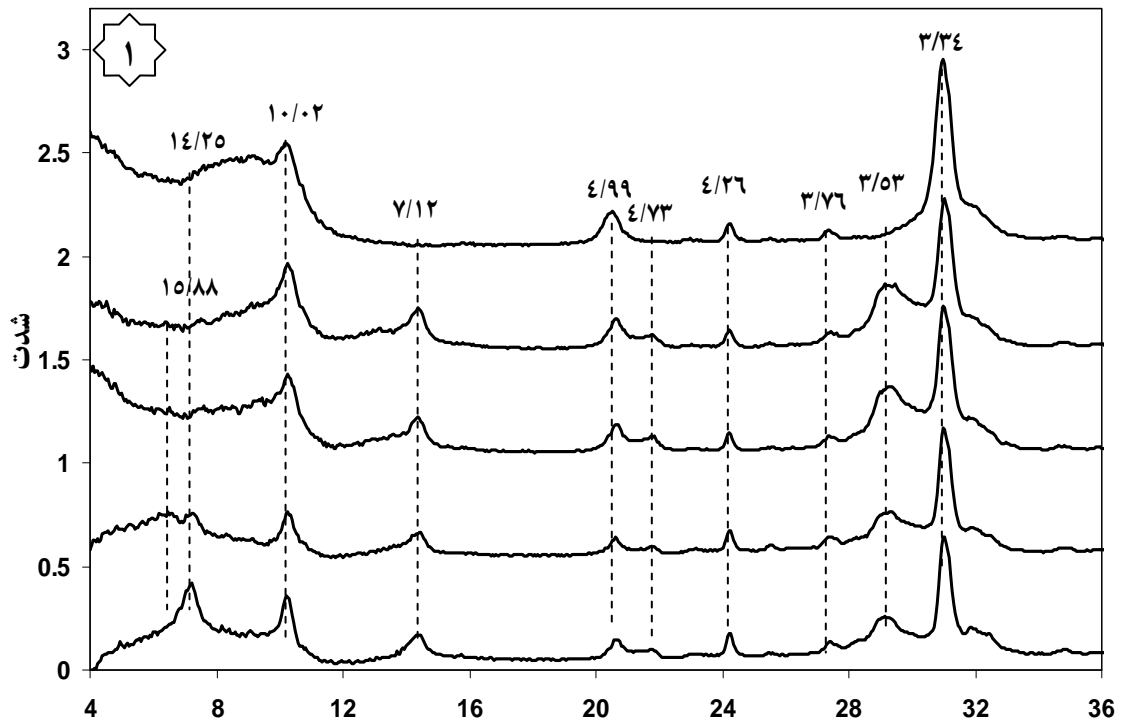
به منظور تعیین نوع رس غالب خاکها از دستگاه پراش اشعه ایکس در دانشگاه بریتیش کلمبیای شمالی واقع در کشور کانادا استفاده شد. تعیین نوع کانیها و نیز ترسیم نمودارهای آن به کمک نرم افزار EVA انجام گرفت. برای آماده سازی نمونه خاکها ابتدا مراحل زیر انجام گرفت [۹۱].

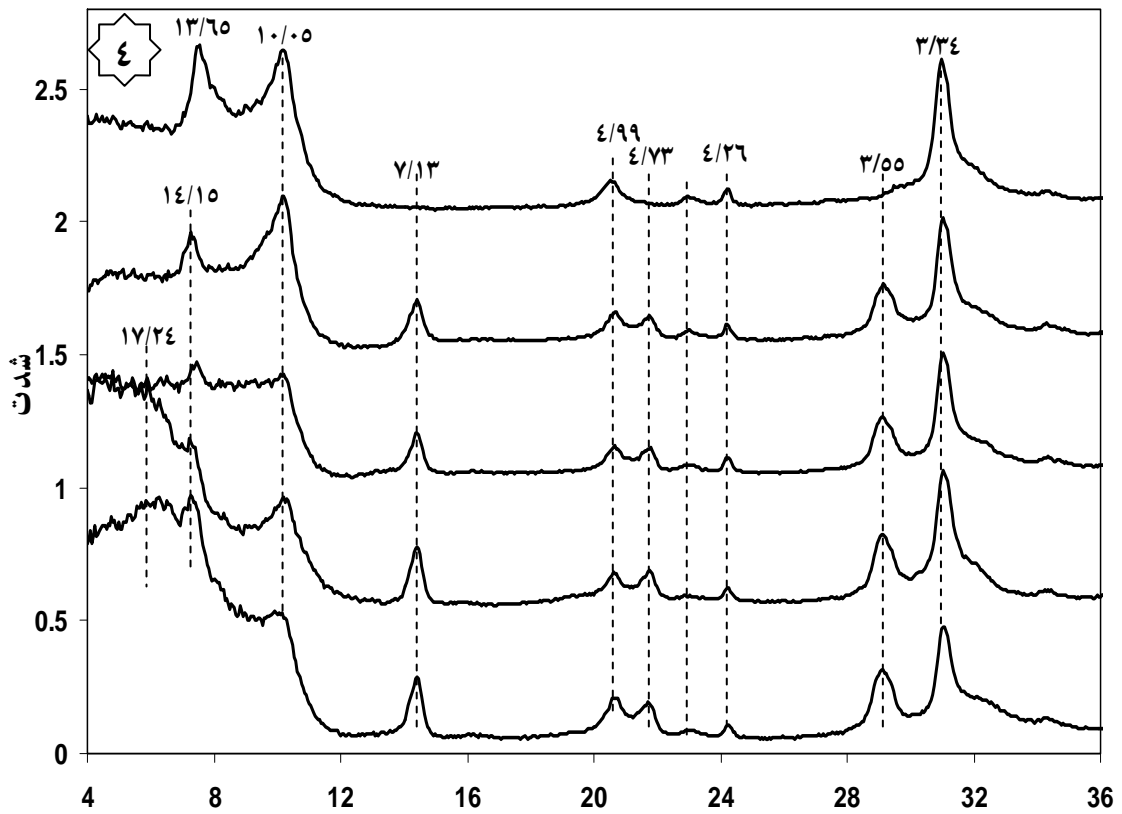
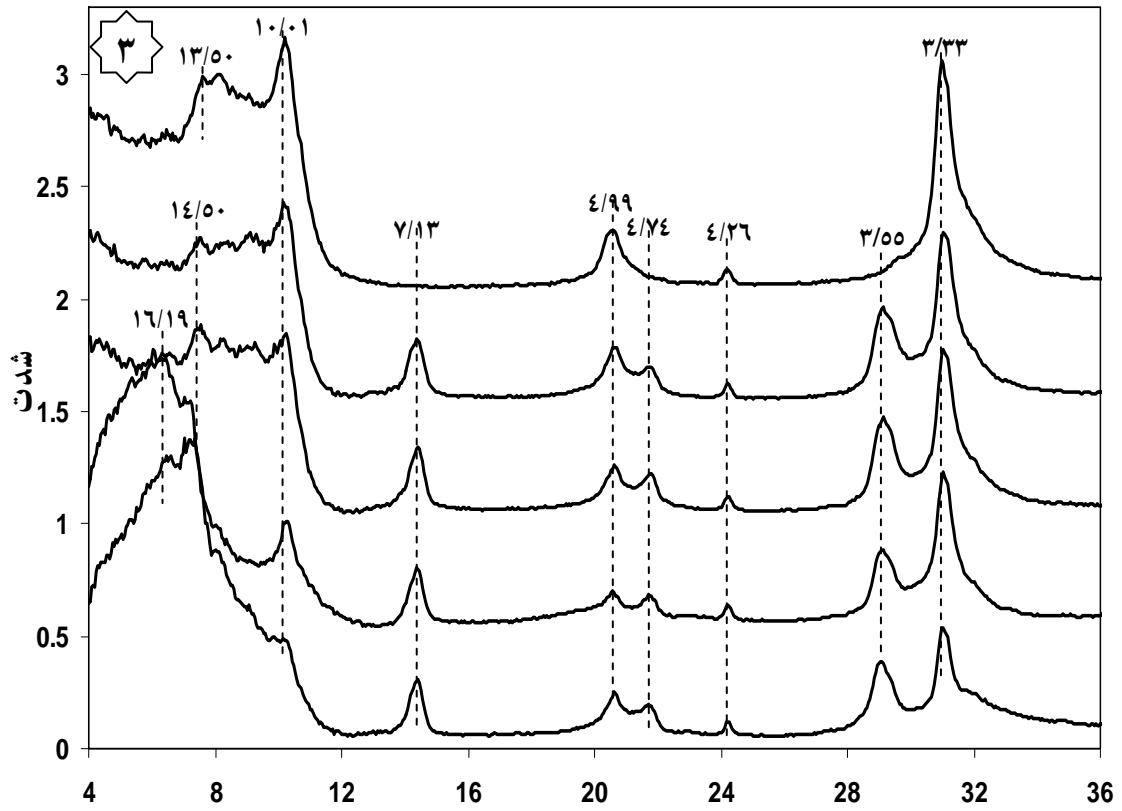
(۱) حذف کربناتها: در این مرحله از بافر استات (۸۲ گرم استات سدیم با ۳ مولکول آب و ۲۷ میلی لیتر اسید استیک در ۱ لیتر محلول که پ هاش بافر در ۵ تنظیم گردید) استفاده گردید. در این روش، برای ۲۰ گرم خاک ۱۰۰ میلی لیتر بافر استات اضافه شد و تا دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت حداقل ۳۰ دقیقه بر روی حمام آب حرارت داده شد. پس از سرد شدن، نمونه ها سانتریفوژ شد و محلول رویی دور ریخته شد.

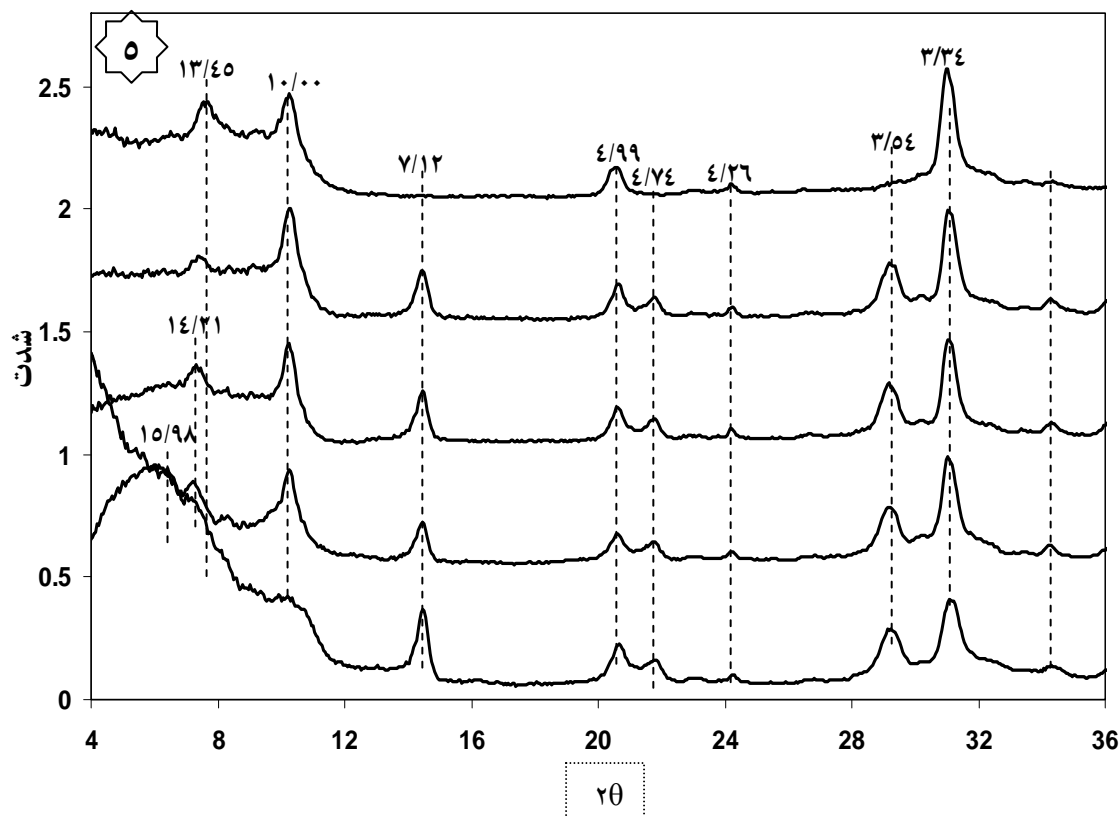
(۲) حذف مواد آلی: به نمونه های حاصل از مرحله قبل حدود ۲۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده شد و بر روی حمام آب تا دمای ۸۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. در این هنگام یک میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد به آن اضافه شد. پس از کاهش جوشش نمونه، مجدداً یک میلی لیتر آب اکسیژنه اضافه و این عمل تا زمان کامل شدن هضم مواد آلی ادامه داشت. دفعات افزودن آب اکسیژنه بستگی به درصد مواد آلی موجود در نمونه ها داشت.

(۳) حذف اکسیدهای آهن: بعد از حذف مواد آلی، به هر نمونه ۱۵-۱۰ میلی لیتر محلول کلرور سدیم افزوده شد. آنگاه با افزودن مقداری آب مقطر، نمونه ها کمی تکان داده شده و سانتریفوژ گردید و محلول رویی حذف شد. سپس حدود ۱۰۰ میلی لیتر بافر سیترات (۱۵۰ گرم استات سدیم، ۱۶/۸ گرم بیکربنات سدیم و ۱۴۰ گرم کلرور سدیم در ۲ لیتر محلول، تنظیم شده در پ هاش ۷/۳) به هر نمونه افزوده شد و نمونه ها بر روی حمام آب و زیر هود با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. در دمای ۷۵-۸۰ درجه سانتیگراد به هر نمونه یک قاشق چایخوری (حدود ۴ گرم) پودر دی تیونات سدیم به دفعات اضافه شد. بعد از سرد کردن، نمونه ها سانتریفوژ شد و محلول رویی حذف گردید. مجدداً ۵۰ میلی لیتر بافر سیترات به هر نمونه افزوده و سپس سانتریفوژ شد و محلول رویی دور ریخته شد.

(۴) جدا کردن بخش رس خاک: با اضافه کردن مقداری آب مقطر به ظرف (ارتفاع آب روی سطح نمونه بایستی ۱۰ سانتی متر میشد)، نمونه خاک به حالت تعلیق در آورده شده و به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۷۵۰ دور در دقیقه سانتریفوژ گردید و محلول رویی حاوی ذرات رس معلق در یک ظرف حجیم جمع آوری گردید این عمل چندین بار انجام شد تا بخش رس خاک تقریباً جدا گردید. سوسپانسیون رس







شکل ۲-۱- الگوی پراش اشعه ایکس در خاک های مورد مطالعه. (۱) خاک ۱، (۲) خاک ۲، (۳) خاک ۳، (۴) خاک ۴ و (۵) خاک ۵. تیمارها در هر نمودار به ترتیب از پایین به بالا عبارتند از: اشباع با کلسیم، اشباع با کلسیم و اتیلن گلیکول، اشباع با پتاسیم در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد، اشباع با پتاسیم در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد، اشباع با پتاسیم در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد. اعداد بر روی پیکها بر حسب آنگستروم.

جمع آوری و با افزودن کلرور کلسیم فلوکوله و تغلیظ گردید. نمونه رس تغلیظ شده برای آزمایش تفرق اشعه ایکس استفاده گردید.

الگوی تفرق اشعه X نمونه های خاک در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. در همه خاکهای مورد مطالعه وجود کانیهای کوارتز (پیکهای ۴/۲۶ و ۳/۳۴ آنگستروم)، کائولینیت (به ترتیب پیکهای اول و دوم ۷ و ۳/۵ آنگستروم) و میکا (به ترتیب پیکهای اول و دوم ۱۰ و ۵ آنگستروم) قابل تشخیص هستند (شکل ۱-۲) [۹۱]. در خاک ۱ احتمال وجود رسهای گروه ورمیکولیت است زیرا در اثر تیمار با اتیلن گلیکول شدت پیک ۱۴/۲۵ آنگستروم کاهش و پیک در محدوده ۱۵/۸۸ تا حدودی افزایش یافت

و نیز افزایش جزئی در شدت پیکهای ۱۰/۰۲ و ۵ آنگستروم در اثر حرارت دادن در دمای ۱۰۰، ۳۰۰ و ۵۵۰ درجه سانتیگراد دلیل بر وجود کانی ورمیکولیت است [۱۲۵]. در خاک ۲ احتمال وجود رسهای گروه اسمکتایت است زیرا در اثر تیمار اشباع با اتیلن گلیکول موقعیت پیک از ۱۴/۴۳ با ۱۶/۵۰ آنگستروم تغییر یافت. این حالت برای خاک ۳ و با شدت بیشتر اتفاق افتاد. معمولاً رسهای گروه اسمکتایت در اثر اشباع با اتیلن گلیکول در محدوده ۱۶/۹ آنگستروم پیک پهن ایجاد خواهد نمود که با هواخشک نمودن آن، این پیک به حدود ۱۵ آنگستروم تغییر خواهد یافت. در خاکهای ۲ و ۳ احتمال کانیهای حد واسط اسمکتایت-کلریت، ورمیکولیت - کلریت نیز وجود دارد زیرا با حرارت دادن تا دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد پیکهای ۱۲/۶ و ۱۳/۵ قابل مشاهده هستند. در خاک ۴ و ۵ احتمال می‌رود که رسهای گروه اسمکتایت و کلریت و یا تلفیقی از این دو نوع رس وجود داشته باشد. حرارت دادن نمونه تا ۵۵۰ درجه سانتیگراد، سبب دهیدراته شدن لایه هیدروکسید رس کلریت شده که این عمل سبب افزایش شدت پیک اول آن و افزایش θ می‌گردد در نتیجه آن ضخامت لایه d کاهش می‌یابد. در اثر این تیمار شدت پیک های دوم، سوم و چهارم کلریت تا حدودی تضعیف می‌گردد [۱۲۵].

۲-۳-۲- تجزیه نمونه های آزمایشی

(۱) پتانسیل الکترودی (Eh): در فواصل زمانی هر هفته یک بار، پتانسیل الکترودی نمونه ها با استفاده از یک الکترود پلاتین و یک الکترود مرجع (نقره اشباع) مستقیماً در داخل ظروف تیمارهای اشباع اندازه گیری گردید. برای قرائت هر نمونه، الکترود مرجع در محلول روئی و الکترود پلاتین در داخل سوسپانسیون قرار داده شد. پس از گذشت حدود ۵ دقیقه قرائت صورت گرفت. قرائت دستگاه (Eh) بر حسب میلی ولت از طریق معادله زیر به pe تبدیل گردید [۲۳].

$$pe = (Eh + x)/59$$

مقدار x بر اساس نوع الکترود مرجع متفاوت است. مقدار آن برای الکترود کالومل اشباع برابر ۲۴۴ و الکترود نقره اشباع برابر ۱۹۷ است.

جهت استاندارد کردن دستگاه از سوسپانسیون کوئین هیدرون^۱ استفاده شد. مقدار پتانسیل الکترودی در سوسپانسیون کوئین هیدرون در تامپونهای با pH ۷ و ۴ برابر ۷ و ۴ با توجه به نوع الکترود مرجع به شرح جدول ۲-۵ است. در این مطالعه، الکترود از نوع نقره اشباع استفاده شد.

۱- Quinhydrone (C₁₂H₁₀O₄)

۲) عصاره گیری با EDTA ۰/۰۵ مولار در $\text{pH} = 7$: نحوه انجام این روش در بخش تجزیه نمونه های خاک ذکر گردیده است.

جدول ۲-۵- مقدار پتانسیل الکترودی بر اساس پ هاش محلول تامپون [۸۷].

محلول تامپون	الکتروود نقره اشباع	الکتروود کالومل اشباع
	میلی ولت	
۴	+۲۶۷	+۲۲۳
۷	+۹۳	+۴۹

اعداد بر اساس دمای ۲۰ درجه سانتیگراد بدست آمده و تغییرات ± 5 میلی ولت قابل قبول است.

۳) عصاره گیری مرحله ای: روشی که در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت روش توسعه یافته توسط تسیر و همکاران [۱۶۳]، شومان [۱۵۲] و هان و بنین [۶۳] بود. شماتیک مراحل عصاره گیری در جدول ۲-۵ نشان داده شده است. در این روش عناصر سنگین موجود در خاک به ۶ شکل به شرح زیر تقسیم گردید.

(a) شکل محلول و تبادلی: ۲۰ میلی لیتر از محلول یک مولار NH_4NO_3 (تنظیم شده در پ هاش برابر ۷ با NH_4OH) به ۱ گرم خاک خشک در یک ظرف ۵۰ میلی لیتری اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه شیک گردید.

(b) شکل جذب ویژه: ۲۰ میلی لیتر از محلول یک مولار NaOAc-HOAc در پ هاش برابر ۵ به باقیمانده خاک حاصل از مرحله قبل اضافه و مخلوط به مدت ۵ ساعت شیک گردید.

(c) شکل پیوند شده به اکسیدهای منگنز: ۲۰ میلی لیتر از محلول ۰/۱ مولار $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ به خاک باقیمانده از مرحله قبل اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه شیک گردید.

(d) شکل پیوند شده به اکسیدهای آهن بی شکل: ۲۰ میلی لیتر از محلول ۰/۲۵ $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ مولار و HCl ۰/۲۵ مولار به خاک باقیمانده از مرحله قبل اضافه و به مدت ۳ ساعت بر روی حمام آب در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت.

(e) شکل کمپلکس شده با مواد آلی: ۳ میلی لیتر از محلول ۰/۰۱ مولار اسید نیتریک و ۵ میلی لیتر از H_2O_2 ۳۰ درصد به خاک باقیمانده اضافه گردید. مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه بر روی حمام آب در

جدول ۲-۶- شماتیک مراحل مختلف عصاره گیری مرحله ای

شماره مرحله	شکل شیمیایی عنصر	عصاره گیر	pH	دما (°C)	زمان شیک کردن	توضیحات
۱	محلول و تبدلی	NH_4NO_3 ۱ مولار	۷	۲۵	۳۰ دقیقه	-
۲	جذب ویژه	NaOAc-HOAc ۱ مولار	۵	۲۵	۵ ساعت	-
۳	پیوند شده به اکسیدهای منگنز	$NH_4OH.HCl$ ۰/۱ مولار	۲	۲۵	۳۰ دقیقه	-
۴	پیوند شده به اکسیدهای آهن بی شکل	$NH_4OH.HCl$ ۰/۲۵ مولار و HCl ۰/۲۵ مولار	-	۵۰	۳۰ دقیقه	حمام آب
۵	پیوند شده به مواد آلی	H_2O_2 ۳۰ درصد و عصاره گیری با NH_4NO_3 ۱ مولار	۲	۸۰	۳۰ دقیقه	حمام آب
۶	باقیمانده	$HCl-HNO_3$	-	۹۵		صفحه داغ

دمای ۸۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. سپس ۲ میلی لیتر H_2O_2 اضافه و مخلوط به مدت ۱ ساعت بر روی حمام آبی قرار گرفت. ۱۵ میلی لیتر محلول NH_4NO_3 ۱ مولار به مخلوط اضافه شده و به مدت ۱۰ دقیقه شیک شد.

(f) شکل باقیمانده: ۲۰ میلی لیتر محلول اسیدنیتریک و اسید کلریدریک غلیظ با نسبت ۱ به ۳ به خاک باقیمانده اضافه و بر روی صفحه داغ قرار گرفت. دمای نمونه تا ۹۵ درجه سانتیگراد افزایش داده شد تا عمل هضم به طور کامل صورت گیرد.

در همه مراحل عصاره گیری مرحله ای به جز مرحله نهایی، نمونه قبل از شروع مرحله بعدی با ۱۰ میلی لیتر آب مقطر شسته شد و آبی که برای شستن بکار برده شد به عصاره قبلی آن افزوده گردید. برای هر مرحله عصاره گیری از سانتریفوژ با دور ۱۵۰۰ g به مدت ۱۰ دقیقه استفاده گردید.

(۴) عصاره گیری یونهای محلول خاک

در این روش از آب عاری از یون^۱ و در تعلیق ۱:۲/۵ آب به خاک استفاده شد. بدین منظور ۱۲ گرم خاک هوا خشک وزن و به داخل لوله های سانتریفوژ ۸۰ میلی لیتری منتقل گردید. آنگاه ۳۰ میلی لیتر آب عاری از یون به آن افزوده شد. سپس مخلوط بر روی دستگاه شیکر با سرعت ۶۰ دور در دقیقه به مدت ۲۴ ساعت تکان داده شد [۷۳]. خارج نمودن محلول از مخلوط خاک و آب از روش پیشنهادی آدامز و همکاران [۵] به کمک دستگاه سانتریفوژ انجام شد. در این روش نمونه ها ابتدا به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شدند. محلول روئی از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور و به لوله های پلی اتیلنی منتقل شد و مجدداً با سرعت ۱۱۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۶ دقیقه سانتریفوژ شد. این عمل باعث شد تا ذرات کلوئیدی موجود در محلول رسوب نمایند [۵۶]. آنگاه محلول زلال روئی به داخل ظروف پلی اتیلنی منتقل گردید. بخشی از محلول جهت اندازه گیری آنیونهای سولفات، کلرید، کربنات، بیکربنات و کربن آلی محلول مورد استفاده قرار گرفت و باقیمانده آن بوسیله اسید نیتریک (با نسبت ۱:۱۰ آب به اسید) به پ هاش حدود ۲ رسانده شد و در آن غلظت کاتیونهای کادمیوم، سرب، کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم اندازه گیری شد.

(۵) کربن آلی محلول: این پارامتر با دستگاه TOC Analyzer مدل SHIMADZU V-TOC cpH صورت گرفت. در این دستگاه به منظور حذف کربن معدنی موجود در محلول از اسید کلریدریک ۲ نرمال و برای تهیه محلول استاندارد از فتالات هیدروژن پتاسیم استفاده گردید [۲۳].

(۶) پ هاش: اندازه گیری پ هاش در تیمارهای اشباع به طور مستقیم با قرار دادن الکترودها در سوسپانسیون و در تیمارهای ۶۰ درصد ظرفیت نگهداری آب خاک در سوسپانسیون ۱:۲/۵ خاک به آب تعیین گردید.

۱- Deionized water

۷) هدایت الکتریکی: جهت اندازه گیری این پارامتر در تیمارهای اشباع و ۶۰ درصد ظرفیت نگهداری آب خاک، مشابه روش پ هاش انجام گرفت.

۲-۴- آنالیز داده ها

به منظور کمی کردن فرایند توزیع مجدد عناصر سنگین در خاک، پارامترهای زیر توصیف شده است [۶۴].

۱) شاخص تفکیک کاهش^۱ (I_R): این شاخص شدت نسبی پیوند عناصر سنگین با ذرات خاک را به طور کمی توصیف میکند. و مقدار آن از معادله زیر بدست می آید.

$$I_R = I / (k^n)$$

k: تعداد مراحل عصاره گیری

n: عدد صحیح و مقدار آن برابر با ۲ است.

I: شاخص تفکیک و مقدار آن طبق معادله زیر محاسبه می گردد.

$$I = \sum_{i=1}^k (F_i \times (i)^n)$$

i: شماره مرحله عصاره گیری که مقدار آن مطابق با قدرت و شدت عصاره گیر در استخراج عناصر سنگین افزایش می یابد. به عنوان مثال برای اولین مرحله عصاره گیری عدد ۱ و برای آخرین مرحله عصاره گیری عدد ۶ در نظر گرفته شده است.

F: نسبت عنصر عصاره گیری شده در یک مرحله به کل آن عنصر در خاک

بطور کلی با پارامتر I_R میتوان شدت پیوند یک عنصر در خاکهای مختلف و یا عناصر مختلف در یک خاک را با یکدیگر مقایسه نمود. در آزمایش انجام شده، حداقل I_R برابر ۰/۰۳ و حداکثر آن برابر ۱ خواهد بود. هر چه مقدار I_R کمتر باشد نشانگر این است که عنصر مورد نظر عمدتاً در شکلهای با قابلیت دسترسی بیشتر نظیر شکل تبدلی متمرکز شده است.

۲) شاخص تمایل عنصر به تعادل با خاک^۲ (U_{ts}): این شاخص تمایل یک عنصر اضافه شده به خاک را برای به تعادل رسیدن با فاز جامد خاک نشان می دهد. در خاکی که عنصر سنگین دریافت نکرده باشد مقدار آن برابر ۱ است. در صورت افزودن عنصر به خاک مقدار آن از ۱ فراتر رفته اما در طول زمان به تدریج به سمت ۱ سوق می یابد. مقدار عددی آن بر اساس معادله زیر بدست می آید.

۱- Reduced partitioning index

۲- Whole-soil attainment of equilibrium

$$U_{ts} = \sum_{i=1}^k (F_i \times U_{tffi})$$

U_{tffi} : تمایل عنصر به تعادل در هر جزء^۱ و از رابطه زیر بدست می آید.

$$U_{tf} = F_a / F_c$$

F_a : عنصر باند شده به هر جزء در خاک آلوده شده پس از گذشت یک دوره زمانی مشخص

F_c : عنصر باند شده به همان جزء در خاک آلوده نشده پس از گذشت همان دوره زمانی مشخص

طرح آماری آزمایش بر اساس طرح کاملاً تصادفی در قالب فاکتوریل پایه ریزی گردید. در طول مدت آزمایش انکوباسیون، رطوبت داخل ظروف با توزین مداوم و اضافه نمودن آب مقطر به اندازه کاهش وزن هر ظرف، رطوبت نمونه ها در مقدار مورد نظر (۶۰ درصد ظرفیت نگهداری آب خاک و اشباع) ثابت نگه داشته شد. اندازه گیری پ هاش نمونه های فرعی با استفاده از الکتروود شیشه ای متصل به pH متر و هدایت الکتریکی (EC) با دستگاه هدایت سنج متر اهم انجام گردید. غلظت عناصر کادمیوم و سرب با دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی (Perkin Elmer مدل ۲۰۰ Analyst A) و غلظتهای خیلی پایین این عناصر با دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی (مدل SHIMADZU-GFA-۴A) تعیین گردید. غلظت گونه های مختلف کادمیوم و سرب در محلول خاک (اعم از گونه های هیدرولیز و کمپلکس) با اندازه گیری غلظت کاتیونها و آنیونهای اصلی (کلرید، سولفات، فسفات و نترات) pH، EC، Eh و مواد آلی حل شده در محلول خاک و با استفاده از نرم افزار Visual MINTEQ تخمین زده شد [۳۷]. این مدل رایانه ای، یک مدل ژئوشیمیایی است که به طور گسترده ای برای محاسبه تعادلات بین بخشهای گازی، جامد، جذب سطحی شده و محلول و در محیطهای آبی رقیق (قدرت یونی کمتر از ۰/۱ مولار) به کار میرود. بانک اطلاعاتی این مدل، شامل بیش از ۹۰۰ گونه محلول و بیش از ۵۰۰ گونه معدنی جامد می باشد. یکی از محاسن مدل Visual MINTEQ اینست که امکان وارد کردن داده های جدید، ویرایش و یا تغییر ثابت های ترمودینامیکی وجود دارد. همچنین کاربر قادر است اجزاء و واکنشهای شیمیایی جدیدی به مدل اضافه کند. در این برنامه زیر اشباع، اشباع و فوق اشباع بودن محلولهای تعادلی نسبت به هر کانی به کمک شاخص اشباع^۲ و بر اساس رابطه زیر محاسبه گردید.

$$SI = \log IAP - \log K_s$$

IAP = حاصلضرب فعالیت یونی

K_s = ثابت حلالیت کانی مورد نظر

۱ - Fractional attainment of soil equilibrium

۲- Saturation index

برای هر کانی خاص، چنانچه $SI > 0$ باشد سیستم نسبت به آن کانی فوق اشباع خواهد بود. در تحقیق حاضر امکان تشکیل ترمودینامیکی کانیهای مختلف نظیر CdS و PbS بوسیله نرم افزار مذکور بررسی شد. جهت تجزیه و تحلیل آماری داده ها از نرم افزارهای SPSS و SAS و رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده شد. کلیه مقایسات میانگین ها در سطح آماری ۵ درصد با آزمون حداقل اختلاف معنی دار^۱ صورت گرفت.

۱ - Least significant difference (LSD)

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
نه	فهرست مطالب.....
۱	چکیده.....
فصل اول: بررسی منابع	
۳	۱-۱- مقدمه
۶	۲-۱- کادمیوم.....
۶	۱-۲-۱- کادمیوم در اتمسفر.....
۷	۲-۲-۱- کادمیوم در انسان.....
۹	۳-۲-۱- کادمیوم در گیاه.....
۱۰	۴-۲-۱- کادمیوم در خاک.....
۱۳	۳-۱- سرب.....
۱۴	۱-۳-۱- سرب در اتمسفر.....
۱۴	۲-۳-۱- سرب در انسان.....
۱۶	۳-۳-۱- سرب در گیاه.....
۱۷	۴-۳-۱- سرب در خاک.....
۲۰	۴-۱- منابع آلودگی خاکها به کادمیوم و سرب.....
۲۰	۱-۴-۱- استخراج معادن و ذوب فلزات.....
۲۲	۲-۴-۱- لجن فاضلابها.....
۲۳	۳-۴-۱- کودهای کشاورزی.....
۲۴	۴-۴-۱- نهشته های جوی.....
۲۴	۵-۱- عوامل موثر بر حلالیت عناصر سنگین در خاک.....
۲۴	۱-۵-۱- پ هاش خاک.....
۲۵	۲-۵-۱- رد اکس در خاک.....

- ۳-۵-۱- مواد آلی ۳۳
- ۴-۵-۱- شوری ۳۸
- ۶-۱- روشهای ارزیابی قابلیت جذب عناصر سنگین در خاک ۳۹
- ۱-۶-۱- روش رقت ایزوتوپی ۴۰
- ۲-۶-۱- عصاره گیری یک مرحله ای ۴۰
- ۳-۶-۱- عصاره گیری چند مرحله ای ۴۲

فصل دوم: مواد و روشها

- ۱-۲- برداشت و آماده سازی نمونه های خاک ۴۷
- ۱-۱-۲- برداشت نمونه های خاک ۴۷
- ۲-۱-۲- آماده سازی نمونه های خاک ۴۷
- ۲-۲- آزمایش انکوباسیون ۴۹
- ۳-۲- اندازه گیری خصوصیات خاک ۵۲
- ۲-۳-۲- تجزیه نمونه های آزمایشی ۵۹
- ۴-۲- آنالیز داده ها ۶۳