



Gorgan University of Agricultural  
Sciences and Natural Resources



## Changes of cadmium Fractions Influenced by time and applied cadmium in some calcareous soil samples

Marzieh Hossieni<sup>1</sup>, Ebrahim Adhami<sup>2\*</sup>, MohammadReza Mirzaei GharehLor<sup>3</sup>,  
Hamidreza Owliaie<sup>4</sup>

1. Graduated M. Sc., Department of Soil Science, College of Agriculture and Natural Resources, Yasuj University, Yasuj, Iran. E-mail: [marziyeh.hosseini1364@yahoo.com](mailto:marziyeh.hosseini1364@yahoo.com)
2. Corresponding Author, Associate Professor, Soil Science department, College of Agriculture and Natural Resources, Yasuj University, Yasuj, Iran. E-mail: [eadhami@gmail.com](mailto:eadhami@gmail.com)
3. Assistant Professor, Science and engineering natural resources department, College of Agriculture and Natural Resources, Yasuj, Iran. E-mail: [mrm.mirzaei@gmail.com](mailto:mrm.mirzaei@gmail.com)
4. Associate Professor, Soil Science department, College of Agriculture and Natural Resources, Yasuj University, Yasuj, Iran. E-mail: [owliaie@gmail.com](mailto:owliaie@gmail.com)

| Article Info                                                                                                                                      | ABSTRACT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Full Length Research Paper                                                                                                                        | <b>Background and Objectives:</b> The classification of Cd as the Group I carcinogenic and its position among the most toxic metals highlights the need of understanding and mitigate its effects in agricultural and natural ecosystems. Cadmium in soil exist as soluble, exchangeable, carbonate bonded, and associated with FeMn oxides forms, which play an important role in the mobility, bioavailability, and potential toxicity of cadmium. Knowledge about the distribution and behavior of cadmium fractions is essential for efficient environmental management and remediation strategies aimed at reducing Cd bioavailability in soil and protecting food production systems. This study was conducted to investigate the changes in cadmium fractions due to its addition to several calcareous soil samples over time.                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>Article history:</b><br>Received: <a href="#">???.??.????</a><br>Revised: <a href="#">???.??.????</a><br>Accepted: <a href="#">???.??.????</a> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>Keywords:</b><br>Cadmium,<br>Exchangeable Cd;<br>Carbonate Cd,<br>Calcareous soils                                                             | <b>Materials and Methods:</b> The experiment was conducted as a 2-factor factorial design with 13 soil samples and two levels of cadmium (12.5 and 25 mg/kg soil) with two replications in a completely randomized design. The total number of samples was 52. Soils were contaminated with 12.5 and 25 mg Cd Kg in duplicate and stored at laboratory temperature and 20% w/w moisture content. At 40 and 90 days after incubation, a wet sample about 2 g was taken and its dry weight was calculated using moisture content of the samples. Sequential extraction with F1) distilled water (solution form), F2) neutral 1M ammonium acetate (NH <sub>4</sub> OAc) (exchangeable form), F3) 1M NH <sub>4</sub> OAc at pH 5 (carbonate form); F4) 0.04 M hydroxylamine hydrochloride in 25% v/v acetic acid at pH 3 (associated with iron and manganese oxides); F5) 30% hydrogen peroxide pH 2 with 5 ml 0.3M NH <sub>4</sub> OAc in 20% v/v nitric acid (form bonded to organic matter); and F6) 7 M nitric acid (residual form) were performed and the cadmium concentration of the extracts was measured by atomic absorption spectrometry. |
|                                                                                                                                                   | <b>Results:</b> Cadmium added to soils was recovered mainly in Exch-Cd, Car-Cd and FeMn oxides forms. The sum of Exch-, Car- and FeMn oxides forms constituted more than 90% of the cadmium added to the soils. On the day 40 of incubation at 12.5 and 25 mg cadmium levels, the average                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |

exchangeable cadmium was 2.41 and 5.68 mg kg<sup>-1</sup>, respectively, equivalent to 19 and 23 percent of the added Cd. A large portion of applied Cd was recovered in carbonate form at the both times of incubation. The average cadmium carbonate at the levels of 12.5 and 25 mg/kg on day 40 was 7.15 and 14.65 mg/kg, respectively. At both levels of Cd, approximately 58% of Cd was recovered as Car-Cd on 40d of incubation, which decreased to approximately 40% by 90d. Average content of FeMn oxid bonded Cd on the day 40 was 0.98 and 3.3 mg kg<sup>-1</sup> at 12.5 and 25 cadmium levels, respectively, constituted 8 and 13% of the added Cd. On day 90, FeMn oxides-Cd increased to an average of 2.98 and 6.68 mg/kg, which was 24 and 27% of the applied Cd, respectively.

**Conclusion:** In the present study, the mobility of cadmium was high and the soil potential to stabilize Cd was low despite the calcareous nature of the studied soils. It seems that CEC and OM content are the soil properties that may influence Cd fractions transformation, and the increase of these two properties could reduce Cd mobility in soil.

Cite this article: Hossieni, Marzieh, Adhami, Ebrahim, Mirzaei GharehLor, MohammadReza, Owliaie, Hamidreza. 2025. Changes of cadmium Fractions Influenced by time and applied cadmium in some calcareous soil samples. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, ??? (?), ??-??.



© The Author(s).

DOI: -----

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources



## تغییر شکل‌های کادمیم تحت تأثیر زمان و مقدار کادمیم افزوده شده در تعدادی نمونه خاک آهکی

مرضیه حسینی<sup>۱</sup>، ابراهیم ادهمی<sup>۲\*</sup>، محمدرضا میرزایی قره‌لر<sup>۳</sup>، حمیدرضا اولیایی<sup>۴</sup>

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد علوم خاک، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران. رایانامه: [marziyeh.hosseini1364@yahoo.com](mailto:marziyeh.hosseini1364@yahoo.com)
۲. دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران. رایانامه: [eadhami@gmail.com](mailto:eadhami@gmail.com)
۳. استادیار گروه علوم و مهندسی طبیعت، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران. رایانامه: [mrm.mirzaei@gmail.com](mailto:mrm.mirzaei@gmail.com)
۴. دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران. رایانامه: [@gmail.comowliaie](mailto:@gmail.comowliaie)

| اطلاعات مقاله                                                            | چکیده                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| نوع مقاله:<br>مقاله کامل علمی-پژوهشی                                     | سابقه و هدف: طبقه‌بندی کادمیم به عنوان یکی از مواد سرطان‌زای گروه یک و جایگاه آن در میان سمی‌ترین فلزات، ضرورت درک و کاهش اثرات آن در اکوسیستم‌های کشاورزی و طبیعی را برجسته می‌کند. کادمیم خاک در شکل‌های محلول، تبدلی، کربناتی، همراه با اکسیدهای آهن و منگنز و در ساختار کانی‌های خاک وجود دارد که نقش مهمی در تحرک، زیست‌فراهمی و سمیت بالقوه کادمیم ایفا می‌کنند. درک توزیع و رفتار شکل‌های کادمیم برای مدیریت آن در محیط زیست، و راهکارهای اصلاحی برای کاهش قابلیت جذب آن و حفاظت از سیستم‌های تولید غذا ضروری است. مطالعه حاضر برای بررسی تغییر شکل‌های کادمیم در اثر افزودن آن به چند نمونه خاک آهکی در طی زمان انجام شد. |
| واژه‌های کلیدی:<br>کادمیم،<br>شکل تبدلی،<br>شکل کربناتی،<br>خاک‌های آهکی | مواد و روش‌ها: آزمایش بصورت طرح فاکتوریل ۲ عاملی با ۱۳ نمونه خاک و دو سطح کادمیم (۱۲/۵ و ۲۵ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) با دو تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. تعداد کل نمونه‌ها، ۵۲ نمونه بود. خاک‌ها با مقادیر ۱۲/۵ و ۲۵ میلی‌گرم کادمیم در کیلوگرم در دو تکرار آلوده شدند و در دمای آزمایشگاه و رطوبت ۲۰ درصد وزنی خوابانده شدند. در زمان‌های ۴۰ و ۹۰ روز، یک نمونه مرطوب حدود ۲ گرم برداشته شد و جرم آن براساس رطوبت جرمی اصلاح شد. عصاره‌گیری متوالی با F1 آب مقطر (شکل محلول)، F2 استات آمونیوم یک مولار خشتی (شکل تبدلی)، F3 استات آمونیوم یک مولار با پ‌هاش ۵ (شکل کربناتی)، F4 ۰/۰۴ مولار هیدروکسیل                |

آمین هیدروکلرید در ۲۵ درصد حجمی اسید استیک با پ‌هاش ۳ (شکل همراه با اکسیدهای آهن و منگنز؛ F5) پراکسید هیدروژن ۳۰٪ پ‌هاش ۲ به‌مراه ۵ میلی‌لیتر استات آمونیوم ۰/۳ مولار در ۲۰ درصد حجمی اسید نیتریک (شکل متصل به ماده آلی)؛ و F6) اسید نیتریک ۷ مولار (شکل باقیمانده) انجام و غلظت کادمیم عصاره‌ها با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شدند.

**یافته‌ها:** کادمیم افزوده شده به خاک عمدتاً در شکل‌های تبادلی، کربناتی و همراه با اکسیدهای آهن و منگنز بازیابی شد. مجموع شکل‌های تبادلی، کربناتی و همراه با اکسیدهای آهن و منگنز بیشتر از ۹۰ درصد از کادمیم افزوده شده به خاک را تشکیل دادند. در روز ۴۰ انکوباسیون در سطوح ۱۲/۵ و ۲۵ میلی‌گرم کادمیم، میانگین کادمیم تبادلی به ترتیب ۲/۴۱ و ۵/۶۸ میلی‌گرم در کیلوگرم معادل با ۱۹ و ۲۳ درصد از کادمیم مصرفی بود. بخش زیادی از کادمیم افزوده شده به خاک در هر دو زمان مورد مطالعه در شکل کربناتی بازیابی شد. میانگین کادمیم کربناتی در سطوح ۱۲/۵ و ۲۵ میلی‌گرم در کیلوگرم در روز ۴۰ به ترتیب ۷/۱۵ و ۱۴/۶۵ میلی‌گرم در کیلوگرم بود. در هر دو سطح کادمیم مصرفی، تقریباً ۵۸ درصد از کادمیم مصرفی در روز ۴۰ انکوباسیون به شکل کربناتی بازیابی شد که در روز ۹۰ تقریباً به ۴۰ درصد کاهش یافت. میانگین کادمیم همراه با اکسیدهای آهن و منگنز در روز ۴۰، به ترتیب ۰/۹۸ و ۳/۳ میلی‌گرم در کیلوگرم به ترتیب در سطح ۱۲/۵ و ۲۵ کادمیم بود که نشان می‌دهد بصورت میانگین ۸ و ۱۳ درصد از کادمیم افزوده شده در شکل همراه با اکسیدهای آهن و منگنز در روز ۴۰ بازیابی شد. در روز ۹۰، بصورت میانگین این شکل به ۲/۹۸ و ۶/۶۸ میلی‌گرم در کیلوگرم افزایش یافت که به ترتیب برابر با ۲۴ و ۲۷ درصد از کادمیم مصرفی در سطوح ۱۲/۵ و ۲۵ کادمیم بود.

**نتیجه‌گیری:** در مطالعه‌ی حاضر پویایی کادمیم در خاک‌های مورد مطالعه زیاد و توانایی خاک در تثبیت آن علی‌رغم ماهیت آهکی خاک‌ها، کم بود. به نظر می‌رسد ظرفیت تبادل کاتیونی و ماده آلی از جمله خصوصیات خاک هستند که می‌توانند بر تبدیل شکل‌های کادمیم اثر گذاشته و با افزایش این دو خصوصیت، پویایی کادمیم در خاک تا حدودی کاهش یابد.

**استناد:** حسینی، مرضیه، ادهمی، ابراهیم، میرزایی قره‌لر، محمدرضا، اولیایی، حمیدرضا (۱۴۰۴). تغییر شکل‌های کادمیم تحت تاثیر زمان و مقدار کادمیم افزوده شده در تعدادی نمونه خاک آهکی. نشریه مدیریت خاک و تولید پایدار، ۴۴ (۴)، ۴۴-۴۹.

DOI: -----



## مقدمه

فلزات سنگین، بر خلاف آلاینده‌های آلی، به‌صورت زیستی یا شیمیایی تجزیه نمی‌شوند و زمانی طولانی در خاک ماندگار هستند (۱). در میان فلزات سنگین، کادمیم بدلیل آسانی جذب و سمیت بیشتر اهمیت ویژه‌ای دارد (۲). کادمیم به‌عنوان متحرک‌ترین عنصر سنگین در خاک با مقدار معمول ۰/۱ تا ۲ و حد بحرانی ۳ تا ۸ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک شناخته می‌شود. حد تحمل گیاهان به کادمیم خاک از ۰/۲ تا ۹ میلی‌گرم در کیلوگرم گزارش شده است ولی مقدار ۳ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک می‌تواند سبب توقف رشد گیاهان زیادی شود (۳). کادمیم به عنوان یک آلاینده، از منابع مختلف انسانی، مانند فرآیندهای صنعتی، فعالیت‌های کشاورزی و معدنی سرچشمه می‌گیرد و نگرانی‌های قابل توجهی در مورد آلودگی خاک، ایمنی مواد غذایی و سلامت انسان ایجاد می‌کند. طبقه بندی کادمیم به عنوان مواد سرطان‌زای گروه یک و جایگاه آن در میان سمی‌ترین فلزات، ضرورت درک و کاهش اثرات آن در اکوسیستم‌های کشاورزی و طبیعی را برجسته می‌کند. شکل‌های کادمیم در خاک، محلول، تبدلی، کربناتی و همراه با اکسیدهای آهن و منگنز، نقش مهمی در تحرک، زیست فراهمی و سمیت بالقوه کادمیم ایفا می‌کند (۴ و ۵).

کادمیم در شکل‌های مختلف در خاک وجود دارد که بر جذب آن توسط گیاهان و رفتار کلی آن تأثیر می‌گذارد. کادمیم محلول، که به آسانی برای جذب در دسترس است، خطری قابل توجه برای ایمنی مواد غذایی ایجاد می‌کند، زیرا محصولات زراعی می‌توانند این فلز سمی را انباشته کنند که سبب می‌شود رژیم غذایی انسان در معرض کادمیم قرار گیرد. شکل قابل تبادل، با قابلیت جذب زیستی بسیار زیاد، می‌تواند به راحتی در محلول خاک رها شود و پتانسیل جذب

گیاه را در شرایط مختلف، تقویت می‌کند (۵ و ۶). شکل‌های کادمیم متصل به کربنات و اکسید آهن-منگنز معمولاً پایدارتر و با قابلیت جذب کمتر هستند، ولی می‌توانند تحت شرایط خاصی مانند اسیدی شدن خاک یا اختلالات ناشی از فعالیت‌های کشاورزی، کادمیم را آزاد کنند (۶). پیامدهای آلودگی کادمیم فراتر از نگرانی‌های زیست محیطی حاد است، زیرا در طولانی مدت می‌تواند خطرات سلامتی قابل توجهی از جمله آسیب کلیوی و مشکلات رشد در انسان ایجاد کند. درک توزیع و رفتار شکل‌های کادمیم برای مدیریت زیست محیطی کارآمد و استراتژی‌های اصلاحی با هدف کاهش زیست فراهمی کادمیم در خاک و حفاظت از سیستم‌های تولید غذا ضروری است (۴).

تحرک زیاد کادمیم در خاک می‌تواند در جزء بندی کادمیم افزوده شده به خاک نمود یابد و سبب شود که کادمیم در شکل‌هایی که تحرک بیشتری دارند تجمع یابد. رجایی و همکاران (۲۰۰۶) گزارش نمودند که توزیع کادمیم در شکل‌های مختلف تحت تأثیر نوع خاک و منبع کادمیم بود. آنان مشاهده نمودند که پس از افزودن کادمیم به خاک بیش از ۸۰ درصد آن وارد شکل‌های کربناتی و آلی گردید و تا پایان آزمایش این نسبت تقریباً حفظ شد که بیانگر قابلیت دسترسی زیستی زیاد کادمیم حتی با گذشت زمان بود (۷). جلالی و خانلری (۲۰۰۸) دریافتند که با افزایش غلظت کادمیم، مقدار فلز در همه‌ی شکل‌ها افزایش یافت. پس از سه ساعت از آغاز انکوباسیون شکل تبدلی بیشترین مقدار را به خود اختصاص داد و پس از ۲۸ روز از آغاز انکوباسیون با وجود کاهش، بازهم شکل تبدلی شکل غالب کادمیم بود. آنان گزارش نمودند که شکل کربناتی کادمیم در همه خاک‌های مورد مطالعه در طی زمان کاهش یافت، در حالی که

تبدیل آن در خاک احساس شود. به همین علت این مطالعه برای بررسی تغییر شکل‌های کادمیم در اثر افزودن آن به چند نمونه خاک آهکی در طی زمان انجام شد.

### مواد و روش‌ها

در آزمایش حاضر از ۱۳ نمونه خاک آهکی جمع-آوری شده از اطراف شهر یاسوج با خصوصیات فیزیکوشیمیایی متفاوت از افق سطحی (۰-۲۰ سانتی-متری) استفاده شد. مقدار کافی خاک‌های مورد مطالعه جمع‌آوری و پس از هوا خشک شدن و عبور از الک ۲ میلی‌متری به آزمایشگاه منتقل شد. خصوصیات شیمیایی خاک‌ها شامل بافت خاک به روش هیدرومتر (۱۴)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش جانشینی کاتیون‌ها با استات آمونیوم (۱۵)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با هیدروکلریدریک اسید (۱۶)، ماده آلی (OM) به روش اکسیداسیون مرطوب (۱۷)، pH گل اشباع بوسیله الکتروود شیشه‌ای و قابل هدایت الکتریکی (EC) در عصاره گل اشباع بوسیله هدایت سنج اندازه‌گیری شد (جدول ۱).

آزمایش بصورت طرح فاکتوریل ۲ عاملی با ۱۳ نمونه خاک و دو سطح کادمیم (۱۲/۵ و ۲۵ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) با دو تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. سطوح کادمیم بصورت نمک نیتрат کادمیم به تیمارها افزوده شد و پس از رسیدن رطوبت به حد مناسب، نمونه‌ها به خوبی مخلوط شدند و به ظروف پلاستیکی در دار با تعداد منافذ کافی برای برقراری تهویه کافی در نمونه‌ها انتقال داده شدند. نمونه‌ها در دمای آزمایشگاه و رطوبت ۲۰٪ وزنی خوابانده شدند. رطوبت نمونه‌ها به روش توزین هر ۵ روز یک بار تنظیم شد. در زمان‌های ۴۰ و ۹۰ روز ۲ گرم از نمونه‌های مرطوب برداشته شد و

شکل‌های متصل به اکسیدهای آهن و آلومینیوم و آلی با گذشت زمان افزایش یافتند (۸). کاشم و همکاران (۲۰۰۷) مشاهده نمودند که ۲۲ تا ۶۴ درصد از کل کادمیم در شکل‌های متحرک (محلول در آب، تبادلی و کربناتی) قرار داشت (۹). لو و همکاران (۲۰۰۵) مشاهده کردند که تغییر در شکل‌های فلزات سنگین در دو مرحله سریع اولیه و سپس کند رخ می‌دهد. مقدار فلزات سنگین مس، سرب، روی و کادمیم در شکل تبادلی در سه ساعت اول خوابانیدن افزایش و سپس کاهش یافت. آنان گزارش کردند که مقدار فلزات همراه با اکسیدهای آهن و منگنز و ماده آلی در طول ۸ هفته خوابانیدن افزایش یافت (۱۰). رنلا و همکاران (۲۰۰۴) مشاهده کردند که در طول یک دوره ۶۰۰ روزه، افزودن کادمیم از همان ابتدای آزمایش سبب افزایش تمام شکل‌های آن شد و در تمام سطوح مصرفی، کادمیم به طور عمده به شکل کربناتی درآمد (۱۱). خانمیرزایی و همکاران (۱۳۹۱) رفتار کادمیم را با عصاره‌گیری دنباله‌ای در ۳۰ نمونه خاک آهکی خوزستان بررسی و مشاهده کردند که توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیم بصورت کربناتی < همراه با اکسیدهای آهن < همراه با اکسیدهای منگنز < آلی < تمه < تبادلی بود (۱۲). مقدار زیاد آهک خاک در جذب و تثبیت فلزات نقش کلیدی بازی می‌کند و به دنبال ورود فلزات به خاک به سرعت از مقدار قابل استفاده آن‌ها کاسته می‌شود و با گذشت زمان شکل‌های محلول به شکل‌هایی با حلالیت کمتر مانند شکل کربناتی تبدیل می‌شوند (۱۳). شکل کربناتی هرچند تحرک کمتری نسبت به شکل‌های محلول و تبادلی دارد، ولی باز هم به عنوان شکل‌های با تحرک زیاد در نظر گرفته می‌شود.

زیست فراهمی زیاد کادمیم و احتمال ورود آن به زنجیره غذایی، حتی در سطوح پایین آلودگی خاک سبب شده است که نیاز بیشتری به فهم عوامل مؤثر بر

شکل های کادمیم آن به روش کاشم و سینگ (۲۰۰۱)  
عصاره گیری شد (۱۸).

جدول ۱- برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک های مورد مطالعه.

Table 1. Some physicochemical properties of the studied soils.

| خاک<br>Soil                   | pH   | EC(dS/m) | کربنات<br>کلسیم معادل<br>CCE<br>(%) | کربن آلی<br>OC (%) | شن<br>Sand | سیلت<br>Silt<br>(%) | رس<br>Clay | ظرفیت تبادل<br>کاتیونی<br>CEC<br>cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> |
|-------------------------------|------|----------|-------------------------------------|--------------------|------------|---------------------|------------|---------------------------------------------------------------------|
| دهنو ۱<br>Dehno1              | 7.86 | 0.20     | 30.75                               | 1.97               | 25.68      | 37.28               | 37.04      | 23.91                                                               |
| چنارستان ۲<br>Chenarestan2    | 7.87 | 0.19     | 34.37                               | 1.54               | 17.68      | 41.28               | 41.04      | 22.83                                                               |
| دهنو ۲<br>Dehno2              | 7.87 | 0.22     | 28.12                               | 2.48               | 19.68      | 43.28               | 37.04      | 26.63                                                               |
| گنجه ای<br>Ganjeie            | 7.90 | 0.20     | 25.62                               | 1.04               | 19.68      | 35.28               | 45.04      | 23.37                                                               |
| فیروزآباد<br>Firooz Aabad     | 7.88 | 0.20     | 20.00                               | 2.05               | 19.68      | 41.28               | 39.04      | 28.26                                                               |
| چنارستان ۱<br>Chenarestan1    | 7.87 | 0.20     | 31.37                               | 1.48               | 27.68      | 37.28               | 35.04      | 24.46                                                               |
| محمودآباد ۱<br>Mahmood Aabad1 | 7.88 | 0.21     | 66.25                               | 1.73               | 49.68      | 27.28               | 23.04      | 18.48                                                               |
| سراپناه<br>Sar Abtaveh        | 7.81 | 0.17     | 24.00                               | 1.46               | 23.68      | 33.28               | 43.04      | 28.26                                                               |
| سروک<br>Servak                | 7.96 | 0.22     | 55.00                               | 1.12               | 33.68      | 33.28               | 33.04      | 20.11                                                               |
| محمودآباد ۲<br>Mahmood Aabad2 | 7.97 | 0.26     | 63.37                               | 1.73               | 37.68      | 31.28               | 31.04      | 21.20                                                               |
| خاک ۱۳<br>Soil 13             | 8.04 | 0.16     | 21.00                               | 1.28               | 22.56      | 42.72               | 34.72      | 24.46                                                               |
| مختارآباد<br>Mokhtaar Aabad   | 7.89 | 0.19     | 31.00                               | 1.44               | 35.68      | 33.28               | 31.04      | 22.83                                                               |
| چمخانی<br>Cham Khani          | 7.92 | 0.20     | 43.37                               | 2.46               | 23.68      | 39.28               | 37.04      | 23.37                                                               |

دمای ۲۰ درجه سانتیگراد؛ (F4) ۲۰ میلی لیتر  
هیدروکسیل آمین هیدروکلرید ۰/۰۴ مولار در ۲۵  
درصد حجمی اسید استیک با پ هاش ۳ با زمان  
واکنش ۶ ساعت در حمام آب گرم ۸۰ درجه  
سانتیگراد با تکان دادن گاه به گاه؛ (F5) ۱۵ میلی لیتر  
پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد (پ هاش ۲)، با زمان

عصاره گیری جزء به جزء شامل استخراج متوالی با:  
(F1) ۲۰ میلی لیتر آب مقطر با ۱ ساعت تکان دادن  
در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد؛ (F2) ۲۰ میلی لیتر  
استات آمونیوم نرمال خنثی با دو ساعت تکان دادن در  
دمای ۲۰ درجه سانتیگراد؛ (F3) ۲۰ میلی لیتر استات  
آمونیم نرمال پ هاش ۵ با دو ساعت تکان دادن در

واکنش ۵/۵ ساعت در حمام آب گرم ۸۰ درجه سانتیگراد با تکان دادن گاه به گاه، پس از خنک شدن افزودن ۵ میلی لیتر استات آمونیوم ۳/۲ مولار در ۲۰ درصد حجمی اسید نیتریک و ۰/۵ ساعت تکان دادن در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد؛ و (F6) ۲۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۷ مولار، با زمان واکنش ۶ ساعت در حمام آب گرم در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد با تکان دادن گاه به گاه بود. پس از هر مرحله، نمونه‌ها در ۶۰۰g به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شدند و مایع زلال رویی با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف شد (۱۸). غلظت کادمیم در عصاره‌ها با دستگاه جذب اتمی هیتاچی مدل Z 2300 اندازه‌گیری شد (۱۸). رطوبت وزنی نمونه‌ها با خشک کردن ۵ گرم از هر نمونه در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت تعیین شد. تمام محاسبات براساس رطوبت وزنی نمونه‌ها تصحیح شد.

### نتایج و بحث

نتایج حاصل از اندازه‌گیری غلظت کادمیم در عصاره‌های حاصل نشان داد که شکل‌های محلول، همراه با ماده آلی و باقیمانده کمتر از حد تشخیص دستگاه جذب اتمی بود و کادمیم افزوده شده به خاک در شکل‌های تبادلی، کربناتی و همراه با اکسیدهای آهن و منگنز حضور داشت. مجموع شکل‌های تبادلی، کربناتی و همراه با اکسیدهای آهن و منگنز بیشتر از ۹۰ درصد از کادمیم افزوده شده به خاک را تشکیل دادند. در روز ۴۰ انکوباسیون در سطوح ۱۲/۵ و ۲۵ میلی گرم کادمیم، محدوده بازیابی کادمیم در شکل تبادلی در خاکهای مورد مطالعه به ترتیب ۱/۹۰ تا ۳/۰۱ و ۵/۹۶ تا ۷/۸۳ میلی گرم در کیلوگرم بود. کمترین مقدار کادمیم تبادلی در خاک‌های دهنو ۱ و سرآب‌تاهو مشاهده شده که هر دوی این خاک‌ها بیشترین ظرفیت تبادل کاتیونی را داشتند. بیشترین کادمیم تبادلی مربوط

به خاک‌های گنجه‌ای و مختارآباد بود که ظرفیت تبادل کاتیونی کمتری داشتند (جدول ۲). در مطالعه حاضر در همه‌ی خاک‌های مورد مطالعه در هر دو سطح کادمیم مصرفی، کادمیم تبادلی در روز ۹۰ انکوباسیون نسبت به روز ۴۰ افزایش یافت. محدوده افزایش کادمیم تبادلی از ۴۰ به ۹۰ روز در خاکهای مورد مطالعه در سطح ۱۲/۵ کادمیم ۰/۰۷ تا ۱/۰۷ و در سطح ۲۵ کادمیم ۰/۴۳ تا ۲/۴۵ میلی گرم در کیلوگرم بود. به صورت میانگین در سطح ۱۲/۵ کادمیم در روز ۴۰ انکوباسیون به ترتیب ۱۹ و ۲۳ درصد از کادمیم افزوده شده در شکل تبادلی بازیابی شد.

در روز ۹۰، کادمیم تبادلی با درصد شن همبستگی مثبت معنی‌دار و با سیلت و ظرفیت تبادل کاتیونی همبستگی منفی و معنی‌دار نشان داد (جدول ۳). کادمیم تبادلی در هر دو سطح کادمیم همبستگی منفی معنی‌داری با ظرفیت تبادل کاتیونی داشت. رگرسیون چند متغیره گام به گام نشان داد که در روز ۹۰ و سطح ۱۲/۵ کادمیم، شن و ماده آلی بصورت توام توانستند ۶۲ درصد از تغییرات کادمیم تبادلی خاک را توضیح دهند:

$$\text{EXCH Cd}_{12.5-90d} = 2.183 + 0.027 \text{ Sand} \\ R^2=0.42 \quad p<0.017$$

$$\text{EXCH Cd}_{12.5-90d} = 2.9 + 0.024 \text{ Sand} - 0.385 \text{ OC\%} \\ R^2=0.62 \quad p<0.008$$

کادمیم تبادلی، یکی از شکل‌های به راحتی در دسترس است و افزایش درصد شن خاک سبب کاهش پتانسیل تثبیت کادمیم در خاک می‌شود. افزایش کادمیم تبادلی در خاک‌های با بافت سبک بازتابی از زیست فراهمی بیشتر کادمیم در مقایسه با خاک‌های بافت سنگین است (۱۹). روانبخش و همکاران (۲۰۱۱) گزارش نمودند که قسمت عمده کادمیم در محلول، تبادلی و کربناتی بازیابی شد که نشان‌دهنده زیست فراهمی زیاد کادمیم در خاکهای مورد مطالعه‌ی آنها بود (۲۰). رجایی و همکاران

(۲۰۰۶) گزارش کردند که بازیابی کادمیم افزوده شده در شکل محلول+تبادلی در یک خاک شنی بیشتر از خاک لومی رسی بود (۷). هونما و همکاران (۲۰۱۵) گزارش نمودند که کادمیم تبادلی یک همبستگی منفی قوی معنی دار با ظرفیت تبادل کاتیونی خاکها نشان داد که بیانگر کاهش کادمیم تبادلی با سنگین شدن بافت خاک می باشد. آنان توضیح دادند که اکسیدهای آهن بی شکل همبستگی قوی مثبت با مقدار رس خاک دارند که منشاء اصلی ظرفیت تبادلی کاتیونی است. بنابراین افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی با افزایش اکسیدهای آهن آزاد می تواند سبب کاهش شکل تبادلی کادمیم گردد.

جدول ۲- اثر زمان بر شکل تبادلی کادمیم در خاک های تیمار شده با دو سطح ۱۲/۵ و ۲۵ میلی گرم بر کیلوگرم کادمیم (n=۲).

Table 2. The effect of incubation time on exchangeable cadmium in soils treated with 12.5 and 25 mg Cd Kg<sup>-1</sup> (n=2).

| Soil                          | Cadmium level (mg kg <sup>-1</sup> soil) |           |           |           |
|-------------------------------|------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
|                               | 12.5                                     |           | 25        |           |
|                               | 40 d                                     | 90 d      | 40        | 90 d      |
| دهنو ۱<br>Dehno1              | 1.90±0.02                                | 2.54±0.04 | 5.18±0.20 | 5.79±0.22 |
| چنارستان ۲<br>Chenarestan2    | 2.5±0.05                                 | 2.82±0.11 | 6.36±0.05 | 6.79±0.41 |
| دهنو ۲<br>Dehno2              | 2.32±0.22                                | 2.39±0.26 | 5.33±0.12 | 6.06±0.04 |
| گنجه ای<br>Ganjeie            | 3.01±0.03                                | 3.21±0.01 | 6.22±0.29 | 7.83±0.04 |
| فیروزآباد<br>Firooz Aabad     | 2.31±0.10                                | 2.93±0.07 | 6.23±0.02 | 6.48±0.03 |
| چنارستان ۱<br>Chenarestan1    | 2.36±0.35                                | 2.88±0.16 | 5.95±0.03 | 6.50±0.17 |
| محمودآباد ۱<br>Mahmood Aabad1 | 2.05±0.28                                | 2.87±27   | 5.34±0.08 | 7.28±0.17 |
| سرآبتاوه<br>Sar Abtaveh       | 1.96±0.01                                | 2.53±0.01 | 4.42±0.10 | 5.96±0.13 |
| سروک<br>Servak                | 2.44±0.15                                | 3.37±0.17 | 6.24±0.20 | 7.92±0.26 |
| محمودآباد ۲<br>Mahmood Aabad2 | 2.54±0.25                                | 3.61±0.19 | 5.43±0.45 | 7.72±0.21 |
| خاک ۱۳<br>Soil 13             | 2.77±0.12                                | 2.84±0.11 | 6.03±0.01 | 7.35±0.30 |
| مختارآباد<br>Mokhtaar Aabad   | 2.89±0.11                                | 3.45±0.08 | 6.45±0.24 | 7.24±0.28 |
| چمخانی<br>Cham Khani          | 2.28±0.05                                | 2.53±0.07 | 4.65±0.37 | 7.10±0.36 |
| LSD <sub>0.05</sub>           | 0.534                                    |           | 0.698     |           |

جدول ۳- ضرایب همبستگی میان خصوصیات خاک و کادمیم تبدالی در زمان‌های مختلف.

Table 3. correlation coefficients between properties and exchangeable Cd on different times.

| زمان (روز)<br>Time (day)          | شن<br>Sand            | سیلت<br>Silt          | رس<br>Clay            | پ‌ه‌اش<br>pH         | EC<br>هدایت الکتریکی  | ماده آلی<br>OC(%)     | کربنات کلسیم<br>معادل<br>CCE | ظرفیت تبادل<br>کاتیونی<br>CEC |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------------|
| <u>12.5 mg Cd Kg<sup>-1</sup></u> |                       |                       |                       |                      |                       |                       |                              |                               |
| 40                                | 0.079 <sup>n.s</sup>  | -0.097 <sup>n.s</sup> | -0.046 <sup>n.s</sup> | 0.322 <sup>n.s</sup> | -0.371 <sup>n.s</sup> | -0.613*               | -0.141 <sup>n.s</sup>        | -0.365 <sup>n.s</sup>         |
| 90                                | 0.648*                | -0.594*               | -0.545 <sup>n.s</sup> | 0.21 <sup>n.s</sup>  | 0.19 <sup>n.s</sup>   | -0.54 <sup>n.s</sup>  | 0.433 <sup>n.s</sup>         | -0.638*                       |
| <u>25 mg Cd Kg<sup>-1</sup></u>   |                       |                       |                       |                      |                       |                       |                              |                               |
| 40                                | -0.039 <sup>n.s</sup> | 0.128 <sup>n.s</sup>  | -0.045 <sup>n.s</sup> | 0.292 <sup>n.s</sup> | -0.042 <sup>n.s</sup> | -0.540 <sup>n.s</sup> | -0.141 <sup>n.s</sup>        | -0.228 <sup>n.s</sup>         |
| 90                                | 0.485 <sup>n.s</sup>  | -0.470 <sup>n.s</sup> | -0.387 <sup>n.s</sup> | 0.607*               | 0.209 <sup>n.s</sup>  | -0.550 <sup>n.s</sup> | 0.524 <sup>n.s</sup>         | -0.765**                      |

: معنی‌دار نیست. <sup>n.s</sup>: بترتیب معنی‌دار در سطح ۵ و ۱ درصد.

\* and \*\* represent significance at  $p < 0.05$  and  $p < 0.01$ , respectively. <sup>ns</sup>: Non-significant.

۱۴/۶۵) میلی گرم در کیلوگرم بود (جدول ۴). این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش سطح کادمیم، کادمیم بیشتری در شکل کربناتی ظاهر می‌شود، که احتمالاً به دلیل تمایل کم کادمیم برای تجمع در شکل‌های پایدار مانند شکل همراه با اکسیدهای آهن و منگنز است.

کاتیون‌های فلزی بیشترین تحرک و حلالیت را در ابتدای ورود به خاک دارند. با گذشت زمان واکنش‌هایی مانند جذب سطحی، تبادل، کلات شدن، رسوب، اکسیداسیون- احیا، واکنش با اکسیدهای منگنز-آهن، و ورود به شبکه کریستالی، سبب تعادل و کاهش قابلیت جذب آن‌ها می‌شوند. در نتیجه شکل‌های متحرک و قابلیت جذب زیاد، مانند تبدالی و کربناتی، به شکل‌های پایدار، مانند شکل باقیمانده و شکل همراه با اکسیدهای آهن و آلومینیم تبدیل می‌شوند. در هر دو سطح کادمیم مصرفی، تقریباً ۵۸ درصد از کادمیم مصرفی در روز ۴۰ انکوباسیون

در مطالعه‌ی حاضر در سطح ۱۲/۵ کادمیم در هر دو زمان مورد مطالعه، کادمیم تبدالی همبستگی منفی معنی‌دار با مقدار ماده آلی نشان داد (۲۱). ماده آلی می‌تواند تبدیل کادمیم محلول و تبدالی را به شکل‌های پایدارتر، مانند شکل‌های متصل به ماده آلی، کربناتی و باقیمانده تسهیل کند (۲۲). دلیل کاهش زیست‌فراهمی فلزات در اثر کاربرد مواد آلی، می‌تواند افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی و وجود مواد هومیکی باشد. افزایش مواد آلی می‌تواند با افزایش قابلیت کمپلکس کردن عناصر، شکل تبدالی فلزات سنگین کاهش می‌یابد (۲۳).

بخش زیادی از کادمیم افزوده شده به خاک در هر دو زمان مورد مطالعه در شکل کربناتی بازیابی شد. مقدار کادمیم کربناتی در سطوح ۱۲/۵ و ۲۵ میلی گرم در کیلوگرم در روز ۴۰ به‌ترتیب در محدوده ۷/۶۷-۵/۷۱ (میانگین ۷/۱۵) و ۱۷/۱-۱۲/۸ (میانگین

به شکل کادمیم کربناتی بازیابی شد که در روز ۹۰ (۲۵). سون (۱۹۸۱) مشاهده کرد در پ‌هاش بیشتر از تقریباً به ۴۰ درصد کاهش یافت. کادمیم کربناتی شکل غالب در خاک‌های قلیایی و آهکی است (۷، ۲۴) و (۲۴). کاشم و همکاران (۲۰۱۱)

جدول ۴- اثر زمان بر شکل کربناتی کادمیم در خاک‌های تیمار شده با دو سطح ۱۲/۵ و ۲۵ میلی گرم در کیلوگرم (n=۲).

**Table 4. The effect of incubation time on carbonatic cadmium in soils treated with 12.5 and 25 mg<sup>-1</sup> Kg Cd (n=2).**

| Soil                          | Cadmium level (mg kg <sup>-1</sup> soil) |           |            |            |
|-------------------------------|------------------------------------------|-----------|------------|------------|
|                               | 12.5                                     |           | 25         |            |
|                               | 40 d                                     | 90 d      | 40         | 90 d       |
| دهنو ۱<br>Dehno1              | 7.40±0.44                                | 5.20±0.06 | 15.2±1.04  | 11.8±1.02  |
| چنارستان ۲<br>Chenarestan2    | 7.43±0.33                                | 4.94±0.22 | 17.1±0.26  | 11.80±0.11 |
| دهنو ۲<br>Dehno2              | 7.67±0.51                                | 5.81±0.04 | 14.1±0.76  | 10.8±0.53  |
| گنجه‌ای<br>Ganjeie            | 7.34±0.23                                | 5.19±0.06 | 13.7±0.34  | 9.79±0.01  |
| فیروزآباد<br>Firooz Aabad     | 6.90±0.47                                | 4.55±0.20 | 14.8±0.08  | 10.1±0.01  |
| چنارستان ۱<br>Chenarestan1    | 6.99±0.74                                | 5.37±0.40 | 15.9±0.04  | 9.26±0.29  |
| محمودآباد ۱<br>Mahmood Aabad1 | 6.83±0.10                                | 4.65±0.32 | 13.9±0.62  | 10.7±0.60  |
| سرآبتاوه<br>Sar Abtaveh       | 6.78±0.41                                | 4.68±0.05 | 12.8±0.75  | 9.39±0.25  |
| سروک<br>Servak                | 7.43±0.20                                | 4.68±0.01 | 13.5±0.40  | 9.51±0.03  |
| محمودآباد ۲<br>Mahmood Aabad2 | 5.71±0.43                                | 4.37±0.18 | 14.0±0.23  | 9.18±0.11  |
| خاک ۱۳<br>Soil 13             | 7.44±0.64                                | 5.36±0.02 | 13.7±0.63  | 10.1±0.90  |
| مختارآباد<br>Mokhtaar Aabad   | 7.29±0.15                                | 5.51±0.12 | 13.80±0.46 | 10.0±0.16  |
| چمخانی<br>Cham Khani          | 7.67±0.15                                | 4.63±0.19 | 16.90±0.18 | 12.6±0.05  |
| LSD <sub>0.05</sub>           | 0.698                                    |           | 0.534      |            |

جدول ۵- ضرایب همبستگی میان خصوصیات خاک و کادمیم کربناتی در زمان‌های مختلف.

**Table 5. Correlation coefficients between soil properties and carbonatic Cd on different times.**

| زمان (روز) | شن   | سیلت | رس   | پ‌هاش | EC             | ماده آلی | کربنات کلسیم | ظرفیت تبادل |
|------------|------|------|------|-------|----------------|----------|--------------|-------------|
| Time (day) | Sand | Silt | Clay | pH    | هدایت الکتریکی | OC(%)    | معادل CCE    | کاتیونی CEC |

12.5 mg Cd Kg<sup>-1</sup>

|    |                       |                      |                      |                       |                       |                      |                       |                       |
|----|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 40 | -0.675*               | 0.650*               | 0.541 <sup>n.s</sup> | 0.212 <sup>n.s</sup>  | -0.244 <sup>n.s</sup> | 0.075 <sup>n.s</sup> | -0.466 <sup>n.s</sup> | -0.466 <sup>n.s</sup> |
| 90 | -0.302 <sup>n.s</sup> | 0.345 <sup>n.s</sup> | 0.196 <sup>n.s</sup> | -0.014 <sup>n.s</sup> | -0.342 <sup>n.s</sup> | -0.13 <sup>n.s</sup> | -0.528 <sup>n.s</sup> | -0.528 <sup>n.s</sup> |

25 mg Cd Kg<sup>-1</sup>

|    |                       |                      |                      |                       |                       |                      |                       |                       |
|----|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 40 | -0.355 <sup>n.s</sup> | 0.512 <sup>n.s</sup> | 0.140 <sup>n.s</sup> | -0.145 <sup>n.s</sup> | -0.016 <sup>n.s</sup> | 0.494 <sup>n.s</sup> | 0.029 <sup>n.s</sup>  | 0.029 <sup>n.s</sup>  |
| 90 | -0.442 <sup>n.s</sup> | 0.564*               | 0.238 <sup>n.s</sup> | 0.031 <sup>n.s</sup>  | 0.063 <sup>n.s</sup>  | 0.692**              | -0.044 <sup>n.s</sup> | -0.044 <sup>n.s</sup> |

\*\*\*: به ترتیب معنی‌دار در سطح ۵ و ۱ درصد. <sup>n.s</sup>: معنی‌دار نیست.

\* and \*\* represent significance at  $p < 0.05$  and  $p < 0.01$ , respectively. <sup>n.s</sup>: Non-significant.

حاضر تشکیل داد. بطوری که پس از ۴۰ روز در دو تیمار ۱۲/۵ و ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم این شکل به ترتیب ۵۷/۱۶ و ۵۸/۲۶٪، و پس از ۹۰ روز با وجود کاهش این شکل به ترتیب ۳۹/۹۶ و ۴۱/۵۴٪ از کادمیم افزوده شده را به خود اختصاص داد. اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) گزارش کردند که در خاک‌های قلیایی مناطق خشک تیمار شده با ضایعات آلی، کادمیم غالباً در شکل کربناتی بود (۲۵). سون (۱۹۸۱) دریافت که در pH بالای ۷/۵، کادمیم اغلب در شکل کربناتی ظاهر می‌شود (۲۴).

کاشم و همکاران (۲۰۱۱) بیان کردند که سه جزء محلول، تبادلی و کربناتی فلزات اجزاء متحرک و قابل دسترس در خاک هستند و در خاک‌های آلوده مورد مطالعه آنان این سه شکل کادمیم در مجموع ۵۵ تا ۷۷٪ از کادمیم کل را به خود اختصاص دادند (۲۶). نتایج مشابهی توسط کاشم و سینگ (۲۰۰۱) و چلوپکا و همکاران (۱۹۹۶) نیز گزارش شد (۱۸ و ۲۷). رجایی و کریمیان (۲۰۰۷) بیان کردند که در خاک‌های آهکی مورد مطالعه، در میان شکل‌های مختلف، کادمیم کربناتی جزء غالب را تشکیل داد که علت آن را ظرفیت زیاد کربنات کلسیم برای نگهداری کادمیم در خاک‌های مورد مطالعه عنوان کردند (۱۳).

مشاهده کردند که شکل‌های محلول، تبادلی و کربناتی تا ۷۷ درصد از کل کادمیم را شامل شدند (۲۶). نتایج مشابهی توسط کاشم و سینگ (۲۰۰۱) و چلوپکا (۱۹۹۶) گزارش شده است (۱۸ و ۲۷). رجایی و همکاران (۲۰۰۶) دریافتند که پس از ۱۶ هفته انکوباسیون ۴۲ تا ۶۷ درصد از کادمیم مصرف شده به شکل کربناتی بازیابی شد که به ظرفیت جذب کادمیم در خاک‌های آهکی نسبت داده شد (۷). روند مشابهی از تبدیل کادمیم توسط رنلا و همکاران (۲۰۰۴) گزارش شده است (۱۱). در غلظت‌های کم کادمیم، توزیع کادمیم بین محلول خاک و ذرات خاک توسط جذب سطحی تنظیم می‌شود، در حالی که در غلظت‌های زیاد ترسیب کادمیم، کادمیم محلول را کنترل می‌کند. در خاک‌های آهکی اکتاویت (CdCO<sub>3</sub>) غلظت کادمیم محلول را تنظیم می‌کند (۲۸)، جی و همکاران (۲۰۰۰) گزارش کردند که کادمیم تبادلی و کربناتی شکل‌های اصلی کادمیم بودند (۲۹). خانمیرزایی و همکاران (۲۰۱۳) دریافتند که توزیع شکل‌های کادمیم به صورت Car-Cd > Fe Ox- > Cd > MN Ox > Or-Cd > Res-Cd بود (۳۰). با وجود کاهش کادمیم کربناتی با گذشت زمان باز هم جزء کربناتی شکل غالب کادمیم را در مطالعه‌ی

کریستنسن (۱۹۸۴) بیان کرد که در غلظت‌های کم، توزیع کادمیم بین فاز جامد و محلول توسط کلوئیدهای خاک و فرآیندهای جذب سطحی کنترل می‌شود، ولی در غلظت‌های زیاد، کادمیم محلول تحت تاثیر رسوب کانی‌های حاوی کادمیم است. در خاک‌های کربناتی هوازی، رسوب اکتاویت ( $\text{CdCO}_3$ ) غلظت‌های زیاد کادمیم محلول را کنترل می‌کند (۲۸).

رجایی و همکاران (۲۰۰۶) مشاهده کردند که ۱۶ هفته پس از انکوباسیون با افزایش سطح کادمیم از ۵ به ۱۵، ۳۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم، مقدار نسبی کادمیم کربناتی در خاک لوم رسی به ترتیب از ۴۲ به ۴۸، ۵۲ و ۵۷٪ و در خاک لوم شنی به ترتیب از ۵۸ به ۶۰، ۶۵ و ۶۷٪ افزایش یافت (۷). اثر مقدار کادمیم مصرفی بر شکل‌های این عنصر به ظرفیت اجزاء مختلف خاک در حفظ و نگهداری آن وابسته است، و در خاکهای مورد مطالعه کربنات دارای بیشترین ظرفیت برای نگهداری کادمیم بود. بخش زیاد کادمیم افزوده شده به خاک‌های آهکی مورد مطالعه به شکل کربناتی درآمد و تقریباً تا پایان آزمایش تغییر چندانی نداشت. رنلا و همکاران (۲۰۰۴) با افزودن مقادیر مختلف سولفات کادمیم به یک خاک آهکی دریافتند که در تمام سطوح کادمیم مصرفی بخش عمده کادمیم به شکل کربناتی درآمد که نشان می‌دهد ظرفیت نگهداری کادمیم در خاک‌های آهکی به مراتب بیشتر از حدود مجاز توصیه شده به وسیله سازمان‌های حفاظت محیط زیست است (۱۱).

شکل کربناتی کادمیم در سطح ۱۲/۵ میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم خاک با درصد شن همبستگی منفی معنی دار و در سطح ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم با کربن آلی همبستگی مثبت معنی داری نشان داد. میان شکل کربناتی کادمیم و مقدار کربنات کلسیم معادل در خاک‌های مورد مطالعه همبستگی معنی داری مشاهده نشد (جدول ۵).

کادمیم همراه با اکسیدهای آهن و منگنز در روز ۴۰ از غیرقابل تشخیص تا ۱/۷۷ (میانگین ۰/۹۸) و ۲/۱۳ تا ۴/۴۶ میلی‌گرم در کیلوگرم (میانگین ۳/۳) به ترتیب در سطح ۱۲/۵ و ۲۵ کادمیم متغیر بود که نشان می‌دهد بصورت میانگین ۸ و ۱۳ درصد از کادمیم افزوده شده در شکل همراه با اکسیدهای آهن و منگنز در روز ۴۰ بازیافت شد. در روز ۹۰، بصورت میانگین این شکل به ۲/۹۸ و ۶/۶۸ میلی‌گرم در کیلوگرم افزایش یافت که به ترتیب برابر با ۲۴ و ۲۷ درصد از کادمیم مصرفی در سطوح ۱۲/۵ و ۲۵ کادمیم بود. افزایش شکل همراه با اکسیدهای آهن و منگنز با گذشت زمان، در واقع نشان‌دهنده کاهش قابلیت جذب کادمیم، و تبدیل شکل‌های کادمیم به آسانی در دسترس مانند شکل تبادلی و کربناتی به شکل پایدار مانند شکل همراه با اکسیدهای آهن و منگنز است (جدول ۶). تبدیل شکل‌های به آسانی در دسترس فلزات به شکل‌های با قابلیت جذب کمتر، مانند شکل همراه با اکسیدهای آهن و منگنز قبلاً گزارش شده است (۷، ۱۱ و ۲۹).

ما و اورن (۱۹۹۸) در یک آزمایش ۶۰ روزه در یک خاک قلیایی مشاهده کردند که کادمیم با گذشت زمان از شکل‌های محلول و تبادلی خارج شده و به شکل‌های کربناتی و اکسیدی تغییر شکل می‌دهد (۳۱). همچنین لو و همکاران (۲۰۰۵) گزارش کردند که فلزات مس، سرب، روی و کادمیم متصل به اکسیدهای آهن و منگنز و ماده آلی در طول ۸ هفته خوابانیدن افزایش یافت (۱۰).

اکسیدهای آهن نقش مهمی در فراهمی زیستی و تثبیت کادمیم در خاک دارند. تغییر شکل اکسیدهای آهن تحت تأثیر شرایطی مانند pH و pe است که به نوبه خود بر جذب کادمیم توسط گیاهان تأثیر می‌گذارد. تأثیر استراتژی‌های مختلف آبیاری بر تبدیل اکسیدهای آهن و تشکیل پلاک آهن روی ریشه‌های

اکسیدهای آهن و منگنز نسبت داده می‌شود (۳۴). مدل‌سازی چند سطحی، بینش‌هایی را در مورد رفتار کادمیم در خاک‌های تیمار شده با مواد مختلف مانند کمپوست و آهک فراهم کرده است. این مدل‌ها بر اهمیت فلزات فعال، از جمله اکسیدهای منگنز، در پیش‌بینی در دسترس بودن و تحرک کادمیم در خاک تأکید می‌کنند (۳۵).

در هر دو سطح آلودگی کادمیم، شکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز با ظرفیت تبادل کاتیونی و رس همبستگی مثبت معنی دار و با کربنات کلسیم معادل همبستگی منفی معنی‌داری نشان داد (جدول ۷). با افزایش رس خاک به علت افزایش اکسیدهای آهن و منگنز شکل اکسیدی فلز افزایش می‌یابد. با افزایش درصد رس خاک، کربنات کلسیم معادل (CCE) کاهش و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) افزایش می‌یابد. خانمیرزایی و همکاران (۲۰۱۳) بیان کردند که با توجه به مقادیر بالای کادمیم همراه با اکسیدهای منگنز و آهن (به ترتیب ۱۲/۴۶ و ۲۲/۶۴ درصد کل کادمیم)، می‌توان پیش‌بینی نمود که در صورت ایجاد شرایط احیاء، با کشت محصولات غرقابی و نیز مشکل در سیستم زهکشی، می‌توان تغییر فراهمی کادمیم را انتظار داشت (۱۲).

برنج نشان داده است که شرایط احیایی، در اثر غرقاب مداوم و غرقاب/خشک کردن متناوب، سبب تبدیل اکسیدهای آهن کریستالی به بی‌شکل و افزایش تشکیل پلاک آهن بر روی ریشه برنج می‌شود، که متعاقباً بر تجمع کادمیم در گیاهان برنج تأثیر می‌گذارد (۳۲). مشاهده شده است که نانوذرات اکسید آهن به طور موثری کادمیم را در خاک‌های آلوده تثبیت می‌کند. کاربرد نانو ذرات اکسید آهن سبب کاهش قابل توجه شکل‌های تبدیلی و کربناتی کادمیم به ترتیب تا ۹۱٪ و ۷۵٪ در شرایط مختلف خاک شده است (۳۳). این یافته‌ها نشان‌دهنده توانایی اکسیدهای آهن، به‌ویژه در شکل نانوذرات، برای کاهش تحرک و زیست فراهمی کادمیم در خاک است و در نتیجه جذب آن توسط گیاه را کاهش می‌دهد. اکسیدهای منگنز نقش مهمی در جذب کادمیم در خاک دارند. مطالعات نشان داده‌اند که حذف اکسیدهای منگنز از خاکدانه‌ها سبب کاهش قابل‌توجه ظرفیت جذب کادمیم خاک می‌شود (۳۴)، که نشان می‌دهد اکسیدهای منگنز در نگهداری کادمیم خاک بسیار مهم هستند. بخش ذرات خاک با اندازه کوچکتر از ۰/۰۰۲ میلی‌متر، بالاترین ظرفیت جذب کادمیم را نشان می‌دهند که به محتوای بالاتر آن‌ها از مواد آلی و

جدول ۶- اثر زمان بر شکل کادمیم همراه با اکسیدهای آهن و منگنز در خاک‌های تیمار شده با دو سطح ۱۲/۵ و ۲۵ میلی‌گرم در کیلوگرم کادمیم.

Table 6. The effect of incubation time on FeMn oxid-bonded cadmium in soils treated with 12.5 and 25 mg<sup>-1</sup> Kg Cd (n=2).

| Soil                       | سطح کادمیم<br>Cadmium level (mg kg <sup>-1</sup> soil) |           |           |           |
|----------------------------|--------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
|                            | 12.5                                                   |           | 25        |           |
|                            | 40 d                                                   | 90 d      | 40        | 90 d      |
| دهنو ۱<br>Dehno1           | 1.08±0.20                                              | 2.99±0.04 | 3.93±0.01 | 6.99±0.63 |
| چنارستان ۲<br>Chenarestan2 | 1.19±0.08                                              | 3.08±0.02 | 4.46±0.40 | 7.52±0.59 |
| دهنو ۲                     | 1.62±38                                                | 3.58±0.18 | 3.47±0.26 | 7.71±1.02 |

|                     |            |           |           |            |
|---------------------|------------|-----------|-----------|------------|
| Dehno2              |            |           |           |            |
| گنجه‌ای             | 881±0.12   | 2.50±0.19 | 3.14±0.30 | 5.24±0.04  |
| Ganjeie             |            |           |           |            |
| فیروزآباد           | 1.02±0.09  | 3.00±0.13 | 3.74±0.10 | 6.34±0.42  |
| Firooz Aabad        |            |           |           |            |
| چنارستان ۱          | 0.844±0.06 | 3.44±0.06 | 3.27±0.02 | 7.49±0.36  |
| Chenarestan1        |            |           |           |            |
| محمودآباد ۱         | 0.19±0.06  | 2.48±0.13 | 2.13±0.11 | 6.90±0.94  |
| Mahmood Aabad1      |            |           |           |            |
| سرآبتاوه            | 1.530.06   | 4.42±0.13 | 3.49±0.52 | 7.74±0.13  |
| Sar Abtaveh         |            |           |           |            |
| سروک                | 0.443±0.06 | 2.50±0.16 | 2.33±0.07 | 5.43 ±0.10 |
| Servak              |            |           |           |            |
| محمودآباد ۲         | ND         | 2.09±0.31 | 2.20±0.03 | 4.97±0.32  |
| Mahmood Aabad2      |            |           |           |            |
| خاک ۱۳              | 1.29±0.03  | 2.90±0.08 | 3.36±0.15 | 7.93±0.02  |
| Soil 13             |            |           |           |            |
| مختارآباد           | 0.92±0.01  | 2.79±0.17 | 3.22±0.19 | 5.23±0.07  |
| Mokhtaar Aabad      |            |           |           |            |
| چمخانی              | 1.77±0.045 | 2.98±0.02 | 4.19±0.62 | 7.43±0.26  |
| Cham Khani          |            |           |           |            |
| LSD <sub>0.05</sub> | 0.394      |           | 1.170     |            |

ND غیرقابل تشخیص.

جدول ۷- ضریب همبستگی میان خصوصیات خاک و کادمیم متصل به اکسیدهای آهن و منگنز در زمان‌های مختلف.

Table 7. Correlation coefficient between soil properties and FeMn oxides bonded Cd on different times.

| زمان (روز)                        | شن                  | سیلت                | رس                 | پ‌هاش                | EC                    | ماده آلی            | کربنات کلسیم         | ظرفیت تبادل         |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| Time (day)                        | Sand                | Silt                | Clay               | pH                   | هدایت الکتریکی        | OC(%)               | معادل CCE            | کاتیونی CEC         |
| <u>12.5 mg Cd Kg<sup>-1</sup></u> |                     |                     |                    |                      |                       |                     |                      |                     |
| 40                                | -0.74**             | 0.638**             | 0.652**            | -0.238 <sup>ns</sup> | -0.0244 <sup>ns</sup> | 0.075 <sup>ns</sup> | -0.466**             | 0.266 <sup>ns</sup> |
| 90                                | -0.50 <sup>ns</sup> | 0.285 <sup>ns</sup> | 0.564*             | -0.541 <sup>ns</sup> | -0.342 <sup>ns</sup>  | -0.13 <sup>ns</sup> | -0.528 <sup>ns</sup> | 0.182 <sup>ns</sup> |
| <u>25 mg Cd Kg<sup>-1</sup></u>   |                     |                     |                    |                      |                       |                     |                      |                     |
| 40                                | -0.80**             | 0.803**             | 0.638*             | -0.340 <sup>ns</sup> | -0.016 <sup>ns</sup>  | 0.494 <sup>ns</sup> | -0.029 <sup>ns</sup> | 0.024 <sup>ns</sup> |
| 90                                | -0.54 <sup>ns</sup> | 0.582*              | 0.39 <sup>ns</sup> | -0.01 <sup>ns</sup>  | 0.063 <sup>ns</sup>   | 0.692**             | -0.044 <sup>ns</sup> | 0.118 <sup>ns</sup> |

\*\*\*: به ترتیب معنی‌دار در سطح ۵ و ۱ درصد. <sup>ns</sup>: معنی‌دار نیست.

\* and \*\* represent significance at  $p<0.05$  and  $p<0.01$ , respectively. <sup>ns</sup>: Non-significant.

### نتیجه‌گیری کلی

در مطالعه‌ی حاضر پس از ۹۰ روز تیمار خاک‌ها، کادمیم قابل عصاره‌گیری با اسید نیتریک ناچیز و در شکل همراه با اکسیدهای آهن و آلومینیم کم بود در حالیکه مقدار زیادی از کادمیم در شکل‌های تبادلی و کربناتی بازیابی شد، که تاییدی بر پویایی زیاد کادمیم در خاک‌های مورد مطالعه، با وجود ماهیت آهنی آنها، است. به نظر می‌رسد ظرفیت تبادل کاتیونی و ماده

آلی از جمله خصوصیات خاک هستند که می‌توانند بر تبدیل شکل‌های کادمیم اثر گذاشته و با افزایش این دو خصوصیت، پویایی کادمیم در خاک تا حدودی کاهش یابد.

### منابع

- Guo, G. L., Zhou, Q. X., Koval, P. V., & Belogolova, G. A. (2006). Speciation distribution of Cd, Pb, Cu, and Zn in contaminated Phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures. *Soil Research*, 44, 135-142. doi: 10.1071/SR05093.
- Khan, Z., Elahi, A., Bukhari, D. A., & Rehman, A. (2022). Cadmium sources, toxicity, resistance and removal by microorganisms-A potential strategy for cadmium eradication. *Journal of Saudi Chemical Society*, 26, 101569. doi: 10.1016/j.jscs.2022.101569.
- Alloway, B. J. (1990). Heavy metals in soils. Blackie, Glasgow and London.
- Nordberg, G. F., Bernard, A., Diamond, G. L., Duffus, J. H., Illing, P., Nordberg, M., Bergdahl, I. A., Jin, T & Skerfving, S. (2018). Risk assessment of effects of cadmium on human health (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 90, 755-808. doi: 10.1515/pac-2016-0910.
- Faroon, O., Ashizawa, A., Wright, S., Tucker, P., Jenkins, K., Ingerman, L., & Rudisill, C. (2013). Toxicological profile for cadmium.
- Bussian, B. M., Eugenio, N. R., Wilson, S. C., Ceci, A., Parelho, C., Semenov, D., & Yahyaabadi, M. (2021). Main soil contaminants and their fate in the soil environment. In *Global assessment of soil pollution: Report*. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO).
- Rajaie, M., Karimian, N., Maftoun, M., Yasrebi, J., & Assad, M. T. (2006). Chemical forms of cadmium in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium-enriched compost and incubation time. *Geoderma*, 136, 533-541. doi: 10.1016/j.geoderma.2006.04.007
- Jalali, M., & Khanlari, Z. V. (2008). Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran. *Geoderma*, 143, 26-40. doi: 10.1016/j.geoderma.2007.10.002
- Kashem, M. A., Singh, B. R., Kondo, T., Imamul Huq, S. M., & Kawai, S. (2007). Comparison of extractability of Cd, Cu, Pb and Zn with sequential extraction in contaminated and non-contaminated soils. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 4, 169-176. doi: 10.1007/BF03326270
- Lu, A., Zhang, S., & Shan, X. Q. (2005). Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. *Geoderma*, 125, 225-234. doi: 10.1016/j.geoderma.2004.08.002
- Renella, G., Adamo, P., Bianco, M. R., Landi, L., Violante, P., & Nannipieri, P. (2004). Availability and speciation of cadmium added to a calcareous soil under various managements. *European Journal of Soil Science*, 55, 123-133.

- doi:** 10.1046/j.1365-2389.2003.00586.x
12. Khanmirzaei, A., Bazargan, K., Moezzi, A., & Shahbazi, K. (2013). Chemical forms of soil cadmium and its concentration in wheat grain in some calcareous soils of Khuzestan Province. *Iranian Journal of Soil Research*, 26, 347-357. **doi:** 20.1001.1.22287124.1391.26.4.4.7 [In Persian]
  13. Rajaie, M., and Karimian, N. (2007). Effect of incubation time and application rate of cadmium on its chemical forms in two soil textural classes. *Sciences and Technologies of Agriculture and Natural Resources*, 11, 97-109. **doi:** 20.1001.1.22518517.1386.11.1.8.5 [In Persian]
  14. Gee, G. W., & Bauder, J. W. (1986). Particle-size analysis. *Methods of soil analysis: Part 1 Physical and mineralogical methods*, 5, 383-411.
  15. Bower, C. A., Reitemeier, R. F., & Fireman, M. (1952). Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil science*, 73, 251-262.
  16. Loeppert, R. H., & Suarez, D. L. (1996). Carbonate and gypsum. *Methods of soil analysis: Part 3 chemical methods*, 437-474.
  17. Nelson, D. W., & Sommers, L. E. (1996). Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods*, 961-1010.
  18. Kashem, A., & Singh, B. R. (2001). Solid Phase Speciation of Cd, Ni, and Zn in Contaminated and Noncontaminated Tropical Soils. In *Trace elements in soil* (pp. 229-244). CRC press.
  19. Antoniadis, V., & Alloway, B. J. (2002). The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environmental pollution*, 117, 515-521. **doi:** 10.1016/s0269-7491(01)00172-5.
  20. Ravanbakhsh, M. H., Fotovat, A., & Haghnia, G. H. (2011). Effect of sewage sludge, clay content and time on the fractionation of nickel and cadmium in selected calcareous soils. *Water and Soil*, 25, 446-458. [In persian]
  21. Honma, T., Ohba, H., Makino, T., & Ohyama, T. (2015). Relationship between cadmium fractions obtained by sequential extraction of soil and the soil properties in contaminated and uncontaminated paddy soils. *Journal of Chemistry*, 2015, 714680.
  22. McGrath, S. P., & Cegarra, J. (1992). Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *Journal of Soil Science*, 43, 313-321. **doi:** 10.1111/j.1365-2389.1992.tb00139.x.
  23. Tejada, M. (2009). Application of different organic wastes in a soil polluted by cadmium: Effects on soil biological properties. *Geoderma*, 153, 254-268. **doi:** 10.1016/J.GEODERMA.2009.08.009.
  24. Soon, Y. K. (1981). Solubility and sorption of cadmium in soils amended with sewage sludge. *Journal of Soil Science*, 32, 85-95. **doi:** 10.1111/j.1365-2389.1981.tb01688.x.
  25. Sposito, G., Lund, L. J., & Chang, A. C. (1982). Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*, 46, 260-264. **doi:** 10.2136/sssaj1982.03615995004600020009x.
  26. Kashem, M. A., Singh, B. R., Huq, S. I., & Kawai, S. (2011). Fractionation and mobility of cadmium, lead and zinc in some contaminated and non-contaminated soils of Japan. *Journal of Soil Science and Environmental Management*, 3, 241-249. **doi:** 241â€“249.
  27. Chlopecka, A. (1996). Assessment of form of Cd, Zn and Pb in contaminated calcareous and gleyed soils in Southwest Poland. *Science of the Total Environment*, 188, 253-262. **doi:** 10.1016/0048-9697(96)05182-0.

- 28.Christensen, T. H. (1984). Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium. *Water, air, and soil pollution*, 21, 105-114. **doi: 10.1007/BF00163616.**
- 29.Ge, Y., Murray, P., & Hendershot, W. H. (2000). Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environmental pollution*, 107, 137-144. **doi: 10.1016/s0269-7491(99)00119-0.**
- 30.Khanmirzaei, A., Bazargan, K., Amir Moezzi, A., Richards, B. K., & Shahbazi, K. (2013). Single and sequential extraction of cadmium in some highly calcareous soils of southwestern Iran. *Journal of soil science and plant nutrition*, 13, 153-164. **doi: 10.4067/S0718-95162013005000014.**
- 31.Ma, Y. B., & Uren, N. C. (1998). Transformations of heavy metals added to soil—application of a new sequential extraction procedure. *Geoderma*, 84, 157-168. **doi: 10.1016/S0016-7061(97)00126-2.**
- 32.Li, S., Chen, S., Wang, M., Lei, X., Zheng, H., Sun, X., Wang, L., & Han, Y. (2020). Iron fractions responsible for the variation of Cd bioavailability in paddy soil under variable pe+ pH conditions. *Chemosphere*, 251, 126355. **doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126355.**
- 33.Lin, J., Sun, M., Su, B., Owens, G., & Chen, Z. (2019). Immobilization of cadmium in polluted soils by phytogenic iron oxide nanoparticles. *Science of the Total Environment*, 659, 491-498.
- 34.Li, Z., Huang, B., Huang, J., Chen, G., Zhang, C., Nie, X., Luo, N., Yao, H., Ma, W., & Zeng, G. (2015). Influence of removal of organic matter and iron and manganese oxides on cadmium adsorption by red paddy soil aggregates. *Rsc Advances*, 5, 90588-90595. **doi: 10.1039/c5ra16501f.**
35. Qin, Y., Groenenberg, J. E., Viala, Y., Alves, S., & Comans, R. N. (2024). Optimizing multi-surface modelling of available cadmium as measured in soil pore water and salt extracts of soils amended with compost and lime: The role of organic matter and reactive metal. *Science of the Total Environment*, 957, 177769. **doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.177769**

