

## تأثیر لجن فاضلاب و زمان بر فراهمی و توزیع گونه‌های نیکل و کادمیم در محلول خاکهای آهکی

محمد حسین روانبخش<sup>۱</sup> - امیر فتوت<sup>۲</sup> - غلامحسین حق نیا<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۸۷/۸/۲۱

تاریخ پذیرش: ۸۸/۲/۳

### چکیده

پژوهش حاضر با هدف مطالعه اثر لجن فاضلاب و زمان بر گونه‌های نیکل و کادمیم در محلول با دو خاک متفاوت به لحاظ درصد کربنات کلسیم (۴ و ۳۰)، دو خاک متفاوت به لحاظ درصد رس (۸ و ۴۰)، دو سطح نیکل (۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر کیلو گرم)، دو سطح کادمیم (۰ و ۲۵ میلی گرم بر کیلو گرم) و ماده آلی لجن فاضلاب در دو سطح (۰ و ۵۰ تن در هکتار) در سه زمان (۰، ۳۰ و ۶۰ روز) در قالب طرح کاملاً تصادفی در آزمایشگاه انجام گرفت. در نهایت توزیع گونه‌های نیکل و کادمیم در محلول به وسیله مدل MINTEQA2 تعیین شد. نتایج این پژوهش نشان داد در تیمارهای حاوی لجن فاضلاب غلظت نیکل و کادمیم افزایش یافت، که در مورد نیکل این افزایش معنی دار بود. با گذشت زمان، مقدار نیکل و کادمیم قابل دسترس کاهش معنی داری نشان داد. در خاک لوم‌شنی در تمام زمانها افزایش معنی داری در غلظت نیکل نسبت به خاک رسی مشاهده شد. با افزایش لجن فاضلاب مصرفی، میزان کادمیم و نیکل آزاد کاهش یافت که در مورد کادمیم این کاهش معنی دار بود. همچنین در خاک دارای کربنات کلسیم ۴ درصد افزایش معنی داری در کادمیم و نیکل آزاد در مقایسه با خاک ۳۲ درصد کربنات کلسیم مشاهده شد. و در مقابل در خاک با کربنات کلسیم بالا درصد نیکل و کادمیم به فرم کربناتی زیادتر بود. نیکل و کادمیم آزاد با افزایش زمان از شروع آزمایش کاهش یافتند. با توجه به وجود مقادیر زیاد آهک در خاکهای ایران، به نظر می‌آید که ظرفیت نگهداری کادمیم و نیکل در این خاکها به مراتب بیشتر از حدود مجاز توصیه شده به وسیله سازمانهای حفاظت محیط زیست باشد.

واژه‌های کلیدی: محلول خاک، فلزات سنگین، کربن آلی محلول

### مقدمه

در طی دهه‌های اخیر کاربرد لجن‌های فاضلاب در اراضی کشاورزی به راه حلی قابل قبول و رو به افزایش در مدیریت پسماندها تبدیل شده است. لجن‌های فاضلاب سرشار از عناصر غذایی مثل نیتروژن، فسفر و مقادیر قابل توجهی از مواد آلی بوده و کاربرد منطقی آن در اراضی کشاورزی موجب بهبود خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و حاصلخیزی خاک می‌شود. البته از وجود مقادیر نسبتاً زیاد فلزات سنگین در این نوع مواد آلی نمی‌توان صرف‌نظر کرد و کاربرد نامناسب آن در اراضی ممکن است مشکل ساز شود (۹). قابلیت دسترسی فلزات سنگین در خاک و پتانسیل آلودگی آب‌های زیر زمینی

توسط این فلزات وابسته به غلظت کل آنها در محلول خاک است. اما در غلظت‌های مساوی این فلزات در محلول خاک هم ممکن است قابلیت‌های جذب گیاهی متفاوتی مشاهده نماییم که این امر به دلیل تفاوت در توزیع گونه‌های فلزات در محلول خاک است (۸، ۱۶ و ۱۷). تحرک و حالیت فلزات در هنگام افزوده شدن به خاک زیاد است ولی با گذشت زمان و ایجاد تعادل بین فلز و خاک بر اثر واکنش‌هایی مانند جذب سطحی، تبادل یونی، کلاته شدن، رسوب اکسایش و کاهش و واکنش با هیدروکسیدها و اکسیدهای آهن و منگنز و ورود به شبکه کانی‌ها از قابلیت استفاده آن کاسته می‌شود و از صورت‌های با انحلال پذیری بالا به شکل‌های کم محلول‌تر تبدیل می‌شود (۶ و ۷). به طور کلی روش‌های گوناگونی برای بررسی توزیع گونه‌ها در محلول خاک وجود دارد که از آن جمله مهمترین‌ها می‌توان روش‌های آزمایشگاهی و مدل‌های کامپیوتری را نام برد. با توجه به پرهزینه بودن و همچنین وقت گیر بودن روش‌های آزمایشگاهی مدل‌های کامپیوتری از جمله روش‌های ساده و ارزانی است که می‌توان برای

۱- دانشجوی سابق کارشناسی ارشد خاکشناسی دانشگاه فردوسی مشهد

\*- (نویسنده مسئول) (Email: mhrb60@yahoo.com)

۲- دانشیار گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۳- استاد گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

کادمیم (۰ و ۲۵ میلی گرم بر کیلو گرم) و ماده آلی لجن فاضلاب در دو سطح (S0=۰ و S1=۵۰ تن در هکتار) در سه زمان (۰، ۳۰، ۶۰ روز) در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار در آزمایشگاه انجام گرفت. طرح آزمایشی دوم با دو خاک متفاوت به لحاظ مقدار رس (۸ و ۴۰ درصد) و دو سطح نیکل (۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر کیلو گرم) و دو سطح کادمیم (۰ و ۲۵ میلی گرم بر کیلو گرم) و ماده آلی لجن فاضلاب در دو سطح (S0=۰ و S1=۵۰ تن در هکتار) در سه زمان (۰، ۳۰، ۶۰ روز) در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار در آزمایشگاه انجام گرفت. آماده سازی تیمارها در آزمایشگاه و در ظروف پلاستیکی ۲ کیلوگرمی انجام گرفت، اختلاط لجن فاضلاب به مقدار ۵۰ تن در هکتار و با در نظر گرفتن عمق ۲۰ سانتیمتری کشت انجام شد. به این ترتیب که ابتدا مقدار لجن با مقادیر ۵۰۰ گرم خاک مخلوط گردید و پس از اختلاط کامل به ظروف ۲ کیلوگرمی انتقال داده شد و به طور کامل مخلوط گردید. در مرحله بعد با پهن کردن خاکها روی پلاستیک های نایلونی مقادیر ۲۵ و ۱۰۰ میلی گرم در کیلوگرم کادمیم و نیکل به روش اسپری کردن یکنواخت (از منبع نمک نیترات) تیمار گردید. پس از اعمال تیمارها نمونه ها به حد ظرفیت زراعی رسیدند و وزن آنها تعیین شد و هر سه روز یکبار وزن نمونه ها تعیین گردیده و در صورت کاهش وزن بوسیله آب مقطر رطوبت نمونه ها در حد مزرعه نگهداری شد. هر سه روز یکبار درب نمونه ها برداشته می شد و نمونه ها هوادهی می شد و پس از رساندن مجدد رطوبت به ظرفیت مزرعه ای درب نمونه ها گذاشته می شد. در پایان زمانهای مذکور مقدار ۶۰۰ گرم از هر خاک نمونه برداری شده و با آب مقطر به حالت اشباع درآمده و بوسیله قیف بوختر عصاره گیری شدند. عصاره ها از کاغذ صافی عبور داده شده و در ۱۲۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۸ دقیقه سانتریفیوژ شدند. در ابتدا مقادیر pH گل اشباع، هدایت الکتریکی عصاره اشباع و کربن آلی محلول (DOC) بوسیله دستگاه TOC (مدل Shimadzu TOC-V<sub>CPH</sub>) اندازه گیری شد و مقدار کربن آلی محلول بصورت میلی گرم در لیتر تعیین گردید.

تعیین گونه های محلول استفاده نمود. در این پژوهش برای تعیین درصد گونه ها در محلول خاک از مدل MINTEQA2 استفاده شد. در طول دهه نود میلادی آزمایشهای فراوانی برای تعیین صحت و درستی برآوردهای MINTEQA2 انجام گرفت، که از آن جمله می توان فتوت و نایدو (۱۳) و کریستنسن و کریستنسن (۱۰) را نام برد. با توجه به این پژوهش ها به نظر می آید که MINTEQA2 یک مدل آسان، ارزان و دقیق برای تعیین توزیع گونه های شیمیایی عناصر در سیستم های آبی است، که به راحتی می تواند جایگزین روشهای پیچیده و وقت گیر آزمایشگاهی شود. بنابراین پژوهش حاضر با اهداف عمده زیر به انجام رسید.

- الف - بررسی تأثیر زمان و لجن فاضلاب بر فراهمی و شکل های شیمیایی Ni و Cd در محلول خاک
- ب - مطالعه اثر گذشت زمان بر آزاد سازی DOC<sup>1</sup> به وسیله لجن فاضلاب و تأثیر کربن آلی محلول بر شکل های شیمیایی Ni و Cd در محلول خاک.
- ج- اثر بافت خاک و کربنات کلسیم بر شکلهای شیمیایی نیکل و کادمیم در محلول خاک.

## مواد و روش ها

در پژوهش حاضر از دو خاک متفاوت به لحاظ درصد کربنات کلسیم استفاده شد. در این مرحله نمونه برداری از عمق ۰ تا ۲۵ سانتیمتری دو خاک لوم شنی با درصد کربنات کلسیم ۴ و ۳۳ انجام گرفت (خاک های شماره ۱ و ۲). همچنین یک نمونه خاک رسی با درصد کربنات کلسیم مشابه خاک شماره ۲، (۳۴ درصد) از عمق ۰ تا ۲۵ سانتیمتر برداشت و برای تعیین اثر بافت در مقایسه با خاک شماره دو استفاده شد (خصوصیات خاکها در جدول (۱) نشان داده شده است). این تحقیق به صورت دو طرح فاکتوریل به منظور مطالعه جداگانه اثر بافت و آهک در دو بخش تنظیم شد. طرح آزمایشی نخست با دو خاک متفاوت به لحاظ مقدار کربنات کلسیم (۴ و ۳۳ درصد) و دو سطح نیکل (۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر کیلو گرم) و دو سطح

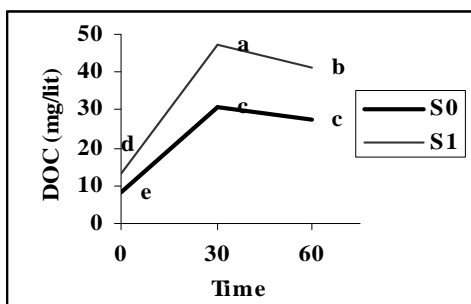
(جدول ۱) - خصوصیات شیمیایی خاکهای مورد مطالعه

خاصیت	واحد	خاک ۱	خاک ۲	خاک ۳
بافت		Sandy loam	Sandy loam	Clay
ماده آلی	%	۰/۶۳	۰/۹۸	۰/۴۵
رس	%	۱۰	۸	۴۰
pH		۷/۸۰	۷/۹۷	۸/۱۵
EC	dS.m <sup>-1</sup>	۰/۶۵۶	۰/۵۲۴	۰/۹۵
کربنات کلسیم معادل	%	۴	۳۳	۳۴
نیکل کل	mg/kg	۱/۸۷	۱/۵۹	۱/۴۵
کادمیم کل	mg/kg	۰/۰۲۸	۰/۰۴۸	۰/۰۵۸

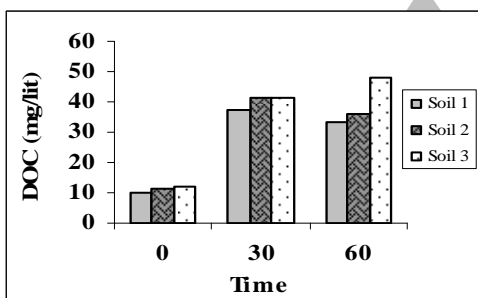
به آن افزوده شده باشد (۱۲).

### الف- اثر زمان بر کربن آلی محلول

همان گونه که در نمودار (۱) مشاهده می‌کنید کربن آلی محلول در پایان سی روز نسبت به زمان صفر روز افزایش معنی‌داری نشان داد ( $p < 0.05$ ). به نظر می‌آید که این افزایش به دلیل گذشت زمان و آزاد شدن کربن آلی محلول از لجن فاضلاب باشد. این نتایج در کاربرد ماده آلی لجن فاضلاب در آزمایشی مشابه توسط لامی و همکاران (۲۰) گزارش شد. همچنین نیل و اسپوزینو (۲۶) گزارش کردند که لجن فاضلاب مقدار کربن آلی محلول خاک را با گذشت زمان افزایش داد و اثرات موثری در کاهش جذب کادمیم به سطوح خاک داشت. همانطور که در نمودار ۱ مشاهده می‌شود، مقدار کربن آلی محلول پس از افزایش در سی روز اول روند کاهشی در پیش گرفت.



(شکل ۲) - اثر زمان بر DOC در هر سه خاک به تفکیک.



(شکل ۱) - اثر متقابل زمان و سطوح لجن فاضلاب بر DOC در طرح اول (خاک ۱ و ۲).

به نظر می‌رسد که این روند کاهشی به دلیل تجزیه مواد آلی و کربنی با گذشت زمان باشد به این معنی که با کاهش سرعت آزاد شدن کربن آلی محلول جمعیت میکروبی شروع به فعالیت کرده و کربن آلی محلول را تجزیه کردند. البته فرآیند تشکیل و تجزیه کربن آلی محلول فرآیندی پیچیده است و برای اینکه بتوانیم به طور قطعی در این مورد نتیجه گیری نماییم نیاز به آزمایشات میکروبی به صورت همزمان است. آنتونیدیس و آلووی (۳) به تشکیل و تجزیه پیچیده

کلسیم و منیزیم عصاره با استفاده از تیتراسیون با EDTA ۰.۰۱ مولار (۲۸)، سدیم و پتاسیم محلول با استفاده از دستگاه فلیم فتومتر (JENWAY-PFP) کلر با روش تیتراسیون با نیترات نقره ۰.۰۱ نرمال (۲۸)، سولفات به روش کدورت سنجی و به وسیله دستگاه اسپکتوفتومتر، بی کربنات به روش تیتراسیون (۲۸) نیترات با استفاده از دستگاه یون متر و فسفر محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر و Ni و Cd با دستگاه جذب اتمی (Shimadzu AA-670) مجهز به کوره گرافیتی اندازه‌گیری شدند.

### جدول ۲- خصوصیات شیمیایی لجن فاضلاب مصرفی

خصوصیات	واحد	لجن فاضلاب
ماده آلی	%	۱۴/۱
pH		۶/۹۲
EC *	dS.m <sup>-1</sup>	۶/۴
نیکل کل	mg/kg	۲۹۰
کادمیم کل	mg/kg	۷/۶

\* اندازه گیری در عصاره ۲:۱ (لجن: آب)

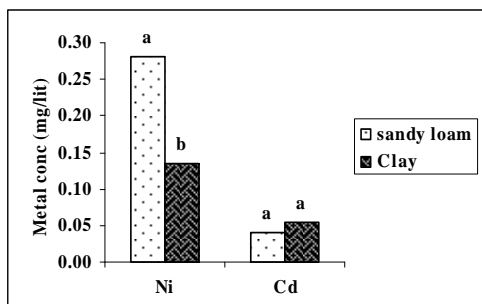
گونه‌های شیمیایی نیکل و کادمیم در این پژوهش با استفاده از نرم‌افزار MINTEQA2 (۱) تعیین گردید. برای این کار لازم بود pH، غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در محلول خاک و مقدار ماده آلی محلول (DOM) به صورت ورودی برای نرم‌افزار تعیین گردد. در نهایت توزیع گونه‌ها در محلول توسط MINTEQA2 تعیین شد.

### نتایج و بحث

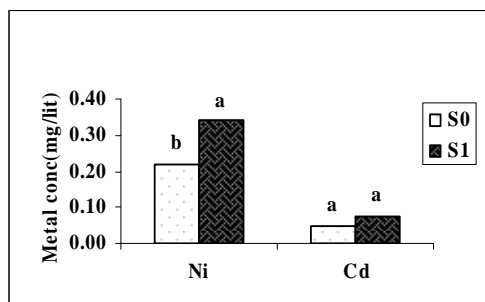
خصوصیات شیمیایی لجن فاضلاب مصرفی را در جدول شماره (۲) مشاهده می‌نمایید. براساس آیین‌نامه USEPA، حداکثر غلظت مجاز عناصر نیکل و کادمیم در لجن فاضلابی که به مصرف کشاورزی می‌رسد به ترتیب ۳۰۰ و ۳۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن جامد خشک می‌باشد. اندازه‌گیری این عناصر در لجن مورد استفاده مقادیر آنها را در محدوده مجاز نشان داده است. مقدار ماده آلی لجن بسته به چگونگی تصفیه فاضلاب و مراحل فرآوری آن می‌تواند تا بیش از ۷۰ درصد ماده خشک لجن نیز برسد (۱۲). به نظر می‌آید که درصد ماده آلی لجن فاضلاب در این پژوهش در مقایسه با سایر موارد گزارش شده لجن فاضلاب شهری پایین تر باشد. بالا بودن هدایت الکتریکی لجن فاضلاب، عمدتاً ناشی از نمک‌های معدنی موجود در فاضلابهای شهری و همچنین اصلاح مختلف موجود در فاضلابهای صنایع می‌باشد. عموماً pH بیشتر انواع لجن فاضلاب اعم از مایع، جامد یا نیمه جامد در بازه ۷ تا ۸ قرار دارد. مگر اینکه طی فرآیند تصفیه آهک

1 - Dissolved Organic Matter

و این افزایش در خاک لوم شنی به دلیل کمتر بودن ذرات رس و رقابت کمتر برای جذب سطحی آشکارتر است (نمودار ۴). این افزایش در میان خاکها در مقادیر بالای افزایش لجن فاضلاب آشکارتر بود (S1 در مقایسه با S0). به عبارت دیگر کاهش سطوح رقابت کننده در خاکهای با بافت درشت تر DOC را برای رقابت با آنها موثر تر میسازد. محققان دیگری نیز به این مطلب اشاره کردند (۱۱).



(شکل ۳) - اثر لجن فاضلاب بر غلظت نیکل و کادمیم در طرح اول



(شکل ۴) - اثر بافت و لجن فاضلاب بر غلظت نیکل و کادمیم در طرح دوم

در مورد کادمیم که اثر ماده آلی بر انحلال پذیری آن معنی دار نشد، شاید یکی از دلایل عمده تفاوت اثر لجن فاضلاب بر فراهمی نیکل و کادمیم مربوط به میزان بالاتر نیکل بومی لجن فاضلاب نیز باشد.

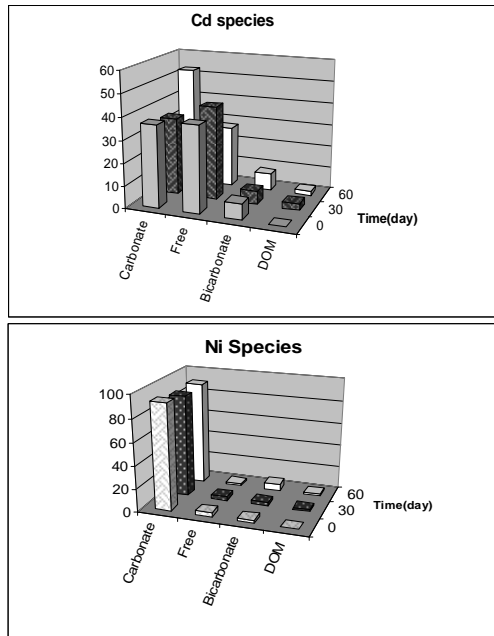
همچنین به نظر می آید که به علت غلظت کم کادمیم در محلول خاک، انحلال پذیری آن به وسیله جذب سطحی کنترل می شود و کربن آلی محلول نقش چندان موثری روی آن ندارد. این نتایج در کاربرد فاضلاب در آزمایشی مشابه به وسیله آنتونیادیس و آلووی (۲) نیز گزارش شده است، این پژوهشگران مشاهده کردند که افزایش DOC از ۲۸۵ میلی گرم در لیتر به ۴۰۰ میلی گرم در لیتر تاثیری در انحلال پذیری فلزات با غلظت پایین در محلول خاک نداشت. همچنین این اختلاف در تاثیر ماده آلی بر فلزات ممکن است ناشی از تمایل بیشتر ماده آلی در پیوند با فلزاتی مانند Ni و Cu, Fe, Cr باشد که منجر به تشکیل فرمهای پایدار لیگاندهای آلی می شود (۲۱) و (۲۶).

کربن آلی محلول اشاره کردند و در عین حال به نقش مهم فعالیت جمعیت میکروبی در این امر تأکید نمودند. در زمان سوم در خاک رسی مقدار کربن آلی محلول به عکس خاکهای لومی شنی افزایش یافت (نمودار ۲). با توجه به اینکه خاک شنی از تهویه بهتری برخوردار است، این امر دور از انتظار نیست که مواد آلی به مقدار بیشتری در معرض تجزیه میکروبی قرار گیرند. در آزمایشات مشابه نیز به نقش بافت در تجزیه و آبشویی مواد آلی و فلزات اشاره شده است. مقدار کربن آلی محلول در تیمارهای حاوی لجن فاضلاب (S1) افزایش معنی داری نسبت به تیمار شاهد داشت ( $p < 0.05$ ) (نمودار ۱). نیل و اسپوزیتو (۲۶) و همچنین آنتونیادیس و آلووی (۴) نیز در مطالعات خود مشاهده کردند که مقدار ماده آلی در میزان بالاتر استفاده لجن فاضلاب به طور معنی داری بیشتر بود. این محققین همچنین به این نتیجه رسیدند که با گذشت زمان و تجزیه ماده آلی مقدار تحرک و انحلال پذیری فلزات نیز در اثر افزایش آزاد شدن کربن آلی محلول افزایش می یابد.

### ب- اثر لجن فاضلاب بر فراهمی و توزیع گونه ها

در این قسمت نتایج مربوط به اثر لجن فاضلاب بر فراهمی و توزیع گونه های نیکل و کادمیم مورد بررسی قرار می گیرد. همان طور که در نمودار (۳) مشاهده می شود در تیمارهای حاوی لجن فاضلاب غلظت نیکل و کادمیم محلول در مقایسه با شاهد افزایش یافت ولی این افزایش در مورد کادمیم به لحاظ آماری معنی دار نبود. به نظر می آید که در خاکهای تیمار شده با لجن فاضلاب در اثر شوری ناشی از لجن فاضلاب کاتیون های محلول افزایش یافته و جایگزین نیکل در سطوح کلویدها شده اند و در نتیجه غلظت این فلز در محلول خاک افزایش یافته است. همچنین تجزیه ماکرو مولکولهای هیومیک و آزاد کردن نیکل پیوند یافته با آنها نیز یکی دیگر از دلایل احتمالی افزایش غلظت این فلز می باشد (۲).

در مطالعه مشابهی که به وسیله آنتونیادیس و آلووی (۲) انجام گرفت دیده شد که با افزایش مقدار کاربرد فاضلاب فراهمی فلزات افزایش یافت. این محققان عنوان کردند که گذشت زمان و تجزیه ماده آلی و به دنبال آن شکستن ماکرومولکولهای هیومیک می توانند فلزات پیوند یافته با مواد آلی را به فرم پویا در آورده و در نتیجه قابلیت دسترسی آنها را برای گیاهان افزایش دهد. آنتونیادیس و آلووی (۴) در مطالعه ای روی اثر مواد آلی در جذب عناصر سنگین به این نتیجه رسیدند که مواد آلی با جذب این عناصر بر سطوح فعال خود مانع تثبیت آن به وسیله ذرات رس می شود. این پژوهشگران نتیجه گیری کردند که بخش محلول مواد آلی خاک بر فراهمی عناصر نیکل، کادمیم و روی در محلول خاک مؤثر است. بنابر این می توان نتیجه گرفت که با افزایش DOC انحلال پذیری فلزات افزایش پیدا میکند



شکل ۵) - توزیع گونه‌های نیکل و کادمیم در محلول خاک در طرح اول .

در اینجا لازم به ذکر است با وجود اینکه نیکل و کادمیم پیوند یافته با کربن آلی محلول درصد ناچیزی از گونه‌ها را تشکیل می‌دهند لیکن روند افزایش و کاهش درصد این گونه‌ها با روند نمودار کربن آلی محلول هم خوانی نشان داد، این خود اثر کربن آلی محلول را بر این گونه‌ها هرچند در درصدهای ناچیز نشان می‌دهد. این نمودار پس از افزایش اولیه در ماه اول به بیشینه مقدار خود رسیده و سپس در ماه دوم کاهش یافت. به نظر می‌آید که این کاهش در اثر تجزیه کربن آلی محلول صورت گرفته است. این اثر در مورد کادمیم در هر سه زمان معنی دار شد ( $p < 0.05$ ). در پژوهش‌های مشابه در مورد اثر کربن آلی محلول بر نیکل، مس و روی در ستون خاک تیمار شده با لجن فاضلاب، بر هماهنگی روند کربن آلی محلول و فلزات پیوند یافته تاکید شده است (۵).

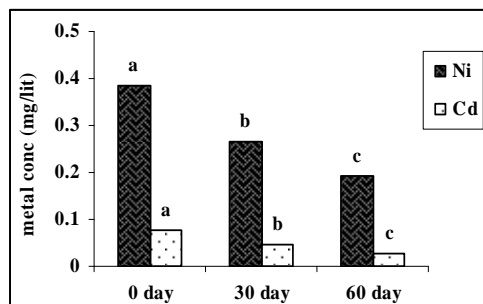
نتایج مربوط به اثر اصلی سطوح لجن فاضلاب بر گونه‌های نیکل و کادمیم آزاد در خاک‌های مورد مطالعه در نمودار (۷) نشان داده شده است. همان‌طور که در نمودار مشاهده می‌شود در سطح S1 مقدار کادمیم آزاد کاهش معنی‌داری نسبت به S0 داشت، ولی در مورد نیکل این کاهش معنی‌دار نشد. به نظر می‌آید که لجن فاضلاب با اجزاء معدنی و آلی خود به عنوان سطوح جذب‌کننده عمل کرده و فلزات را از فرم آزاد به فرم‌های آلی و کربناتی و سایر شکل‌های معدنی تبدیل می‌کند. همچنین به نظر می‌آید که شوری ناشی از لجن فاضلاب بر گونه‌های آزاد در محلول خاک اثر گذاشته و سبب تبدیل آن به فرم‌های کربناتی، سولفاتی، کلراتی و نیتراتی شده است. در

## ب) تأثیر لجن فاضلاب بر گونه‌های نیکل و کادمیم در محلول خاک

نتایج مربوط به اثر تیمار لجن فاضلاب بر نیکل و کادمیم آلی در سطح ۱٪ معنی دار نشد ( $p < 0.01$ ). به نظر می‌آید که علت این امر وجود فاز کربناتی و pH خاک‌های مورد مطالعه باشد. در خاک‌های قلیایی مورد مطالعه گونه‌های کربناتی کنترل انحلال پذیری این فلزات را به دست می‌گیرند.

اسپوزیتو (۲۹) در مطالعات خود گزارش می‌کند که حدود ۱۰۰ تا ۲۰۰ گونه در محلول خاک مشاهده شده و این در حالیست که گونه‌های آزاد و سولفیدی در خاک‌های اسیدی و گونه‌های کربناتی و بوراتی در خاک‌های قلیایی گونه‌های شاخص هستند. روند مشاهده شده در مورد رفتار شیمیایی نیکل و کادمیم در این آزمایش، در پژوهش‌های مشابه توسط محققین دیگری نیز گزارش شده است (۱۵، ۱۶ و ۱۹). جی و همکاران (۱۵) در پژوهشی مشابه در مورد توزیع گونه‌های نیکل و کادمیم در محلول خاک مشاهده کردند که گونه‌های اصلی کادمیم در محلول خاک گونه‌های یونی و کربناتی بود. در مورد نیکل هم گونه اصلی در pH مورد مطالعه آنها (۸/۱) گونه کربناتی بود و با بالا رفتن pH و رسیدن به ۸/۴ در حدود ۶۰٪ از کل گونه‌ها را به خود اختصاص می‌داد.

در مطالعه ای دیگر بر توزیع گونه‌های روی در محلول خاک به وسیله کلوس و کاستهل (۱۹) بر اهمیت فاز کربناتی تاکید شد، است. در مطالعات این پژوهشگران ترکیبات روی آلی جزء کوچکی را تشکیل می‌دادند و ترکیب غیر آلی شاخص در محلول خاک  $ZnCO_3$  و  $Zn(HCO_3)_2$  بود که در حدود ۶۰ تا ۷۵ درصد گونه‌های روی را در محلول خاک شامل می‌شد. پس از گونه‌های کربناتی گونه‌های آزاد بالاترین درصد را در میان گونه‌ها به خود اختصاص داده بودند. این پژوهشگران دلیل چنین توزیعی در گونه‌های روی را ناشی از pH محلول خاک و وجود جزء کربناتی در خاک عنوان کردند. همچنین نتایج بدست آمده مربوط به هدایت الکتریکی خاک‌های تیمار شده با لجن فاضلاب نشان دهنده افزایش معنی‌داری در شوری این خاکها نسبت به خاک‌های شاهد است. به نظر می‌رسد که یکی از دلایل کاهش ترکیب کربن آلی با نیکل و کادمیم در تیمارهای S1، شوری ناشی از لجن فاضلاب باشد، که روی کربن آلی محلول اثر گذاشته و سبب کاهش دسترسی آن می‌شود. پژوهشگران دیگر نیز در مشاهدات خود کاهش مقدار کربن آلی محلول با افزایش شوری را گزارش کردند (۱۴ و ۲۲). در مجموع در این پژوهش نیکل و کادمیم پیوند یافته با ماده آلی محلول درصد قابل توجهی را به خود اختصاص نداد (نمودار ۵).

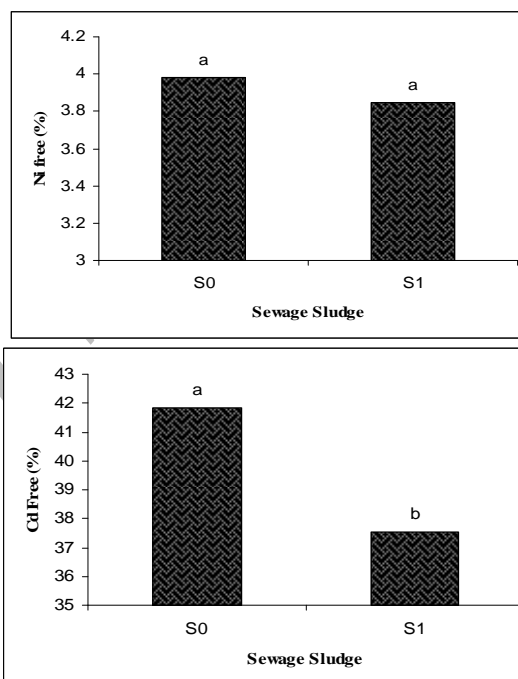


شکل ۸) - اثر زمان بر غلظت کل نیکل و کادمیم محلول در طرح اول.

در مورد نقش زمان در قابلیت دسترسی و رفتار فلزات سنگین در خاک باید با توجه به ظرفیت اجزای مختلف خاک نظر داده شود. به نظر می‌رسد که در شرایط آهکی خاک‌های مورد مطالعه در این پژوهش و همچنین تیمار فاضلابهای شهری با مقادیر فلزات سنگین نه چندان زیاد فاز جامد و کربنات کلسیم در جذب و تثبیت فلزات سنگین نقش اصلی را بازی می‌کند و با گذشت زمان این فلزات را از شکل‌های محلول به شکل‌هایی با انحلال پذیری کمتر تبدیل می‌کند. رنلا و همکاران (۲۷) به منظور مطالعه قابلیت استفاده و توزیع کادمیم در خاک مقادیر مختلفی از این فلز (به شکل سولفات کادمیم) را به یک خاک آهکی افزودند. جداسازی شکل‌های شیمیایی کادمیم در طول دوره خواباندن ۶۰۰ روزه نشان داد که در تمام سطوح کادمیم مصرفی و مدیریتهای زراعی مختلف بخش عمده کادمیم به شکل کربناتی درآمد. این پژوهشگران نتیجه‌گیری کردند که ظرفیت نگهداری کادمیم در خاک‌های آهکی به مراتب بیشتر از حدود مجاز توصیه شده به وسیله سازمانهای حفاظت محیط زیست است.

اثر گذشت زمان بر شکل‌های آزاد نیکل و کادمیم در نمودار (۹) مشاهده می‌گردند. همانطور که در نمودار مشخص است، اثر گذشت زمان بر شکل‌های آزاد کادمیم معنی‌دار بود ( $p < 0.01$ ) نیکل و کادمیم آزاد با گذشت زمان از شروع آزمایش کاهش یافتند. این کاهش در اثر پیوند گونه‌های آزاد با اجزای آلی و معدنی در محلول خاک و حرکت به فاز کربناتی، اکسیدی و آلی است، که چندان دور از انتظار هم نبود و به وسیله دیگر پژوهشگران نیز گزارش شده است (۱۸). به نظر می‌رسد که دلیل اصلی کاهش گونه‌های آزاد نیکل و کادمیم با گذشت زمان آزاد شدن کربنات و بی‌کربنات از بخش جامد خاک و حرکت آنها به بخش محلول و پیوند یافتن با نیکل و کادمیم آزاد باشد. نکته مهمی که در مورد تغییر شکل‌های شیمیایی نیکل با گذشت زمان مشاهده شد اینکه بلافاصله پس از افزودن نیکل به خاک بخش عمده‌ای از این فلز وارد بخش کربناتی شد، به طوری که در اکثر تیمارها و در تمامی زمانها در حدود ۹۰ درصد از نیکل خاک به فرم کربناتی مشاهده شد و تا آخر آزمایش نیز این نسبت را حفظ کرد.

نتایج مربوط به توزیع گونه‌ها در خاکهای مورد مطالعه نیز در سطوح بالاتر کاربرد لجن فاضلاب گونه‌های کلراتی، سولفاتی، بی کربناتی پس از گونه‌های کربناتی شاخص تر بودند (خصوصاً گونه‌های کلراتی در مورد کادمیم و گونه‌های بی‌کربناتی در مورد نیکل). با افزایش سطوح کاربرد لجن فاضلاب مقدار کربن آلی محلول افزایش پیدا کرد. درصد کمی از گونه‌ها هم با افزایش کربن آلی محلول در خاک و با توجه به میل ترکیبی زیاد DOC در پیوند با فلزات با تشکیل ترکیبهای فلز - ماده آلی از فرم آزاد خارج شدند.

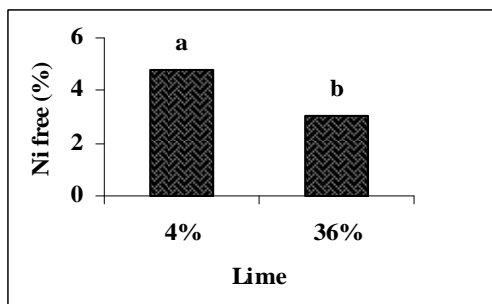
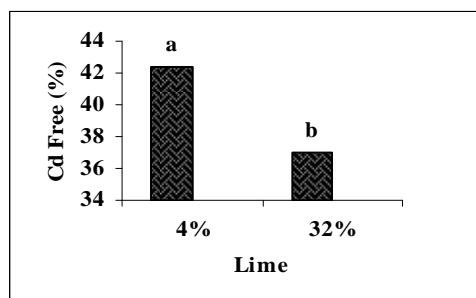


شکل ۷) - اثر سطوح فاضلاب بر نیکل و کادمیم آزاد در طرح اول.

### ج- اثر زمان بر فراهمی و توزیع گونه‌های نیکل و کادمیم

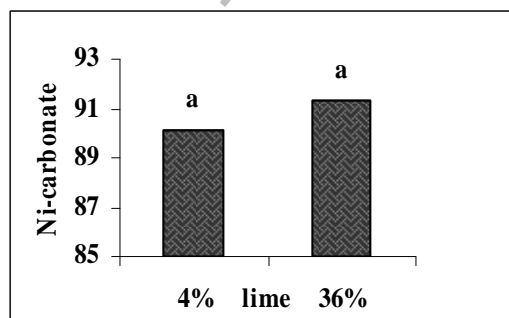
با گذشت زمان فراهمی نیکل و کادمیم کاهش معنی‌داری نشان داد ( $p < 0.05$ ) (نمودار ۸). البته با توجه به وجود مقادیر نسبتاً زیاد کربنات کلسیم در خاکهای مورد مطالعه این امر دور از انتظار نبود. در مورد هر سه خاک روند کاهشی برای هر دو فلز نیکل و کادمیم با گذشت زمان مشاهده می‌شود. با توجه به افزایش کربن آلی محلول در خاک و اثر آن بر دسترسی فلزات به نظر می‌آید که وجود فاز جامد و آهک در این خاکها به نسبت DOC نقش مهمتری را در رفتار فلزات مورد مطالعه بازی کند و با گذشت زمان آنها را به شکل‌های کم محلول تر تبدیل می‌کند. این نتایج به وسیله پژوهشگران دیگر هم گزارش شده است (۱۸ و ۲۳).

کربناتی زیادتیر بود (نمودار ۱۲). همان گونه که مشاهده می‌شود با افزایش کربنات کلسیم در خاک‌ها مقادیر فلز آزاد و پیوند یافته با کربن آلی محلول کاهش می‌یابد. این امر با توجه به ماهیت این خاک‌ها و محدوده pH آنها قابل پیش بینی بود که فاز کربناتی بی‌کربناتی در خاک با درصد آهک بالاتر تأثیر بیشتری بر گونه‌های آزاد و آلی نیکل و کادمیم داشته باشد.

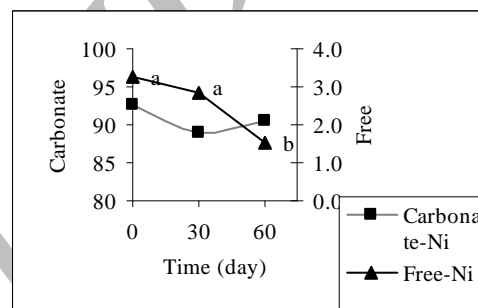
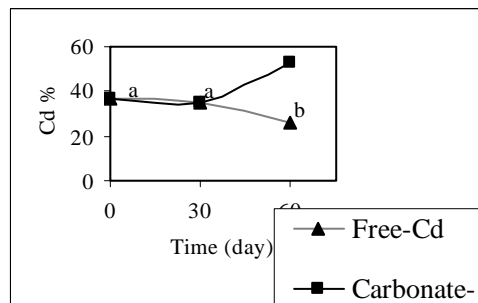


شکل ۱۱- اثر سطوح آهک بر کادمیم و نیکل آزاد (مقایسه خاک آهکی و غیر آهکی)

مورتوت و همکاران (۲۵) نیز وجود کربنات و بی‌کربنات موجود در فاز محلول خاک را بر فراهمی عناصر سنگین و شکل‌های آن مؤثر گزارش کردند. ما و اورن (۲۳) 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 فرم‌های کربناتی و اکسیدی تغییر شکل می‌دهد.



مورد کادمیم هم فاز کربناتی از ابتدا در حدود ۴۰٪ از کل گونه‌ها را شامل شد، ولی با گذشت زمان افزایش یافته و سهم غالب را به خود اختصاص داد. لیندسی (۲۱) عقیده دارد که روابط شیمیایی حاکم بر فاز محلول سبب حل شدن کربنات و بی‌کربنات از بخش کربناتی خاک شده و در فاز محلول مقدار کربنات و بی‌کربنات افزایش پیدا می‌کند.



شکل ۹- اثر زمان بر شکل‌های آزاد و کربناتی نیکل و کادمیم در طرح اول.

#### د- اثر کربنات کلسیم بر فراهمی نیکل و کادمیم

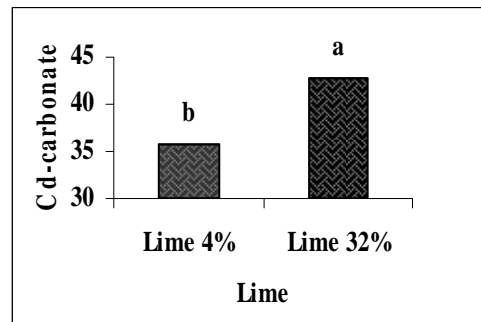
در خاک دارای کربنات کلسیم ۴ درصد افزایش معنی‌داری در فراهمی کادمیم در مقایسه با خاک ۳۲ درصد در زمان‌های اولیه آزمایش مشاهده شد ( $p < 0.05$ ). به نظر می‌آید که وجود کربنات کلسیم آزاد بیشتر در خاک دارای آهک ۳۲ درصد سبب جذب و تثبیت نیکل و کادمیم شده و آنها را از حالت محلول به شکل جذب سطحی شده و کربناتی تبدیل می‌کند. مک براید و همکاران، (۲۴) در مطالعات خود گزارش کردند که کربنات کلسیم آزاد در خاک می‌تواند نقش مهمی در انحلال پذیری فلزات و تحرک آنها در محلول خاک ایفا کند. به طور کلی فراهمی نیکل و کادمیم در خاک دارای آهک ۴ درصد چندان تفاوتی با خاک ۳۲ درصد ندارد به نظر می‌آید که مقادیر ۴ درصد آهک هم برای توزیع در محلول و تثبیت فلزات به اندازه ۳۲ درصد آهک توانایی داشته باشد.

نتایج مربوط به اثر اصلی کربنات کلسیم بر شکل‌های آزاد نیکل و کادمیم در نمودار (۱۱) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در خاک دارای کربنات کلسیم ۴ درصد افزایش معنی‌داری در کادمیم و نیکل آزاد در مقایسه با خاک ۳۲ درصد مشاهده شد ( $p < 0.01$ ). و در مقابل در خاک با کربنات کلسیم بالا درصد نیکل و کادمیم به فرم

خاک رسی بیشتر از خاک لوم‌شنی بود. به نظر می‌آید که دلیل این اختلاف ناشی از غلظت پایین کادمیم در محلول خاک باشد، به این معنی که در این نسبت پایین کادمیم، کربن آلی محلول شانس برای رقابت با فاز جامد را ندارد. آنتونیادیس و آلووی (۲) در مطالعاتی مشابه اثر سطوح مختلف DOC بر نیکل و کادمیم را در دو بافت مختلف بررسی کردند و مشاهده کردند که DOC اثرات معنی‌داری روی غلظت Ni نداشت ولی در مورد Cd کربن آلی محلول اثر معنی‌داری بر غلظت آن در بافت درشت‌تر (LS) داشت ولی این اثر در بافت ریز تر (SCL) معنی‌داری نداشت. همچنین DOC اثرات شدیدتری روی غلظت نیکل در ۱۰ تن در هکتار نداشت ولی این افزایش در غلظت بالا معنی دار شد و در نهایت اینکه در غلظت‌های پایین نیکل در محلول خاک (۱۰ تن در هکتار) انحلال پذیری آن بوسیله جذب سطحی کنترل می‌شود و حتی افزایش تیمار DOC از ۲۸۵ به ۴۷۰ میلی گرم بر لیتر اثرات معنی‌داری بر فراهمی نیکل نشان نداد، ولی افزایش DOC در سطوح بالاتر کاربرد لجن فاضلاب (۵۰ تن در هکتار) فراهمی نیکل را به صورت معنی‌داری افزایش داد، زیرا DOC به نحو مطلوبی با فاز جامد رقابت می‌کند و کنترل انحلال پذیری این فلزات را به عهده می‌گیرد (۲). در مورد نتایج کادمیم در این پژوهش به نظر می‌آید که سطوح کادمیم پایین بوده و احتمالاً در صورت استفاده از غلظت‌های بالاتر، اثر بافت و ماده آلی به صورت واضح‌تری مشاهده می‌شد.

### نتیجه‌گیری

در خاک‌های مورد مطالعه کربنات کلسیم نقش کلیدی در رفتار شیمیایی نیکل و کادمیم در محلول خاک بازی نمود و این امر با گذشت زمان به گونه‌ای تشدید شد که اثرات ماده آلی در افزایش دسترسی فلزات را هم تحت شعاع خود قرار داد. دلایلی که برای کاهش دسترسی فلزات در محلول خاک و به تبع آن کاهش جذب گیاهی میتوان برشمرد عبارت است از: الف) ترکیب و ترسیب یون‌های فلزی محلول با توجه به فاز کربناتی جامد فوی در این خاک‌ها و ب) تشکیل فرم‌های کربناتی فلزی در محلول خاک در نتیجه افزایش pH محلول و کاهش فرم‌های آزاد فلزی (فرم‌های قابل دسترس برای گیاهان). علاوه بر این کاهش فرم‌های محلول فلزی و تبدیل گونه‌های یونی آزاد به شکل‌های با قابلیت جذب کمتر (مانند فرم‌های کربناتی و بیکربناتی) با گذشت زمان روند افزایشی داشت. با افزایش کاربرد لجن فاضلاب نیکل و کادمیم محلول افزایش یافت و انتظار می‌رفت این روند افزایشی را در طول زمان بر اثر افزایش کربن آلی محلول مشاهده شود، ولی نیکل و کادمیم محلول در طول آزمایش روند کاهشی داشت. به نظر می‌آید که عوامل خاکی مانند رس، آهک به نسبت کربن آلی و لجن فاضلاب نقش مهم‌تری را کاهش انحلال



(شکل ۱۲) - اثر سطوح آهک بر گونه‌های کربناتی نیکل و کادمیم در محلول خاک

لیندسی (۲۱) عقیده دارد که روابط شیمیایی حاکم بر فاز محلول سبب حل شدن کربنات و بیکربنات از بخش کربناتی خاک شده و در فاز محلول مقدار کربنات و بیکربنات افزایش پیدا می‌کند. در خاک‌های آهکی فعالیت کادمیم آزاد و یون  $\text{OH}^-$  و فشار جزئی  $\text{CO}_2$  رسوب کادمیم را به صورت  $\text{CdCO}_3$  (اکتاویت) و  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  (هیدروکسید کادمیم) کنترل می‌کند. در خاک‌های مورد مطالعه کادمیم به صورت  $\text{CdCO}_3$  و  $\text{CdHCO}_3^+$  و نیکل به صورت  $\text{NiCO}_3$  و  $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$  مشاهده شد.

### ۵- اثر بافت بر فراهمی نیکل و کادمیم

در خاک لوم‌شنی در همه زمان‌ها افزایش معنی‌داری در غلظت نیکل نسبت به خاک رسی دیده شد ( $p < 0.05$ ). همان گونه که پیش از این گفته شد افزایش کربن آلی محلول بر واکنش‌های شیمیایی کادمیم و نیکل در سیستم خاک اثر می‌گذارد و این به دلیل آن است که ترکیبات فلز - ماده آلی در انحلال پذیری فلزات نقش کلیدی بازی می‌کنند. شرایط pH طبیعی خاک و حضور کربن آلی محلول این ترکیبات را در رقابت با سطوح جامد برای جذب فلزات سنگین بسیار مؤثر می‌سازد. این اثر در خاک لوم‌شنی (جایی که فاز جامد اهمیت کمتری دارد) و برای جذب فلزات (به نسبت بافت رسی) رقابت کمتری می‌کند، واضح‌تر است. این نتایج در پژوهش‌های مشابه به وسیله آنتونیادیس و آلووی (۴) در دو خاک LS و SCL گزارش شده است. همچنین ایوانس در مطالعاتی مشابه، چنین نتیجه‌گیری کرد که پایین بودن میزان CEC یک خاک DOC را در رقابت برای پیوند با فلزات مؤثرتر می‌سازد (۱۱). محققان دیگر نیز در پژوهش‌های مشابه گزارش کردند که پویایی نیکل در خاک با کاهش pH و CEC (ظرفیت تبادل کاتیونی) افزایش می‌یابد (۱۰ و ۳۰). زیادتر بودن شکل‌های قابل دسترس در بافت لوم‌شنی بازتابی از قابلیت استفاده زیستی بیشتر این فلزات در خاک‌ها به نسبت بافت سنگین است که در پژوهش‌های دیگری نیز گزارش شده است (۴). در مورد کادمیم روند عکس مشاهده شد به این ترتیب که در تمام زمانها مقدار کادمیم در



مراتب بیشتر از حدود مجاز توصیه شده به وسیله سازمانهای حفاظت محیط زیست باشد و در تعیین استانداردهای زیست محیطی در مورد این مناطق باید به شرایط خاک توجه ویژه‌ای معطوف داشت.

پذیری فلزات سنگین ایفا می‌کنند، این کاهش در خاک رسی به علت وجود فاز جامدبیشتر و ظرفیت تبادل کاتیونی بالاتر، در مقایسه با بافت لوم شنی شدید تر بود. در نهایت می‌توان چنین نتیجه گیری کرد که ظرفیت نگهداری کادمیم و نیکل در خاکهای آهکی به

## منابع

- 1- Allison, J. D., Brown, D. S. and Novo-Gradac, K. J. (1991). MINTEQA2 / PRODEFA2 : A Geochemical Assessment Model for Environmental Research Lab. USEPA, Athens, GA USA.
- 2- Antoniadis, V. and Alloway, B. J. (2000). Availability of Cd, Ni and Zn to ryegrass in sewage sludge-treated soils at different temperatures. *Water, Air and Soil Pollution*. 132:201-214.
- 3- Antoniadis, V. and Alloway, B. J. (2002). Leaching of cadmium, nickel and zinc down the profile of sewage sludge-treated soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 33:273-286.
- 4- Antoniadis, V. and 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.
- 5- Ashworth, D. J. and Alloway, B. J. (2003). Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. *Environmental Pollution*. 127:137-144.
- 6- Bell, P. F., James, B. R. and Chany, R. L. (1991). Heavy metals extractability in long-term sewage sludge and metal salt amended soils. *Journal of Environmental Quality*. 20:481-486.
- 7- Benner, R., Pakulski, J. D. McCarthy, M. Hedges, J. I. and Hatcher, P.G. (1992). Bulk chemical characterization of dissolved organic matter in the ocean. *Science* 255:1561-1564.
- 8- Bingham, F. T., Page, A. L., Mitchell, G. A., Strong, G. E. (1979). Effect of liming an acidic soil amended with sewage sludge enriched with Cd, Cu, Ni and Zn on yield and Cd content of wheat grain. *Journal of environmental quality*. 8:202-208.
- 9- Bolan, N. S. and Duraisamy, V. P. (2003). Role of inorganic and organic soil amendments on immobilisation and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies. *Australian Journal of Soil Research*. 41:533-555.
- 10- Christensen, J. B., and Christensen, T. H. (1999). Complexation of Cd, Ni and Zn by DOC in polluted groundwater : a comparison of approaches using resin exchange, aquifer material sorption, and computer speciation models (WHAM and MINTEQA2). *Environmental Science and Technology*. 33:3857-3863.
- 11- Evans, L. J. (1989). Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science and Technology*. 23:291-302.
- 12- Epstein, E. (1975). "Effect of sewage sludge on some soil physical properties". *J. Environ. Qual.*, 4:139-142.
- 13- Fotovat, A., and Naidu, R. (1997). Ion exchange resin and MINTEQA2 speciation of Zn and Cu in alkaline sodic and acidic soil extracts. *Australian Journal of Soil Research*. 35:711-726.
- 14- Fotovat, A., and Naidu, R. (1998). Changes in composition of soil aqueous phase influence chemistry of indigenous heavy metals in alkaline, sodic and acidic soils. *Geoderma*. 84:213-234.
- 15- Ge, Y., Murry, P., Hendershot, W. H., (2000). Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environmental pollution* 107:137-144.
- 16- Hirsch, D. and Banin, A. 1990. Cadmium speciation in soil solution. *Journal of environmental quality*. 19:366-372.
- 17- Holam, P. E., christensen, T. H., Tjell, J. C., and McGrath, S. P. 1995. Speciation of cadmium and zinc with application to soil solution. *Journal of environmental quality*. 24:183-190.
- 18- Hooda, P. S., Alloway, B. J. (1993). Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soils. *Journal of Soil Science*. 44:97-110.
- 19- Klaus, G. and Kastenzholz, B. (1999). Speciation of Zinc. Institute for chemistry and dynamics of the geosphere, institute no 3 : phytosphere, Research juelich Germany.
- 20- Lamy, L. Bourgois, S. Bermond, A. (1993). Soil cadmium mobility as a consequence of sewage sludge disposal . *Journal of Environmental Quality*. 22:731-737.
- 21- Lindsay, W.L. (1979). *Chemical equilibria in soil*. John Wiley & Sons, New York
- 22- Lores, E., and Pennock, J. (1998). The effect of salinity on binding of Cd, Cr, Cu and Zn to dissolved organic matter. *Chemosphere*. 37:861-874.
- 23- Ma, L. Q., and Uren, G. N. (1998). Transformation of heavy metals added to soils-application of a new sequential extraction procedure. *Geoderma*. 84:157-168.
- 24- McBride, M. B. (1995). Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: Are the USEPA regulations protective? *Journal of Environmental Quality*. 24:5-18.
- 25- Mortvedt, J. J., Cox, F. R., Shuman, L. M., and Welch, R. M. (1991). *Micronutrient in Agriculture* (Second

- Edition). Soil Science Society of America, INC. Madison, Wisconsin, USA.
- 26- Neal, R. H., and Sposito, G. (1986). Effects of soluble organic matter and sewage sludge amendments on cadmium sorption by soils at low cadmium concentrations. *Soil Science Society of American Journal*. 142:164–172.
- 27- 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.
- 28- Richards, L. A. (1954). *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. USDA agriculture handbook No: 60 Washington.
- 29- Sposito, G. (1983). Foundations of surface complexation models of the oxide-aqueous solution interface. *J. Colloid Interface Science*. 91:329–34.
- 30- White, C. S., Lotfin, S. R. and Aguilar, R. (1997). Application of biosolids to degraded semiarid rangeland: Nine-year responses. *Journal of Environmental Quality*. 26:1663-1671.

Archive of SID

## The effect of sewage sludge and incubation time on the availability and speciation of Nickel and Cadmium in the calcareous soil solutions

M.H.Ravanbaksh - A.Fotovat\* - GH.Haghnia<sup>1</sup>

### Abstract

In order to study the chemical behavior of nickel and cadmium in the presence of organic matter, an experiment with two different soils (4 and 30 percent  $\text{CaCO}_3$ ), two different texture (8 and 40 percent clay), two levels of nickel (0 and  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), two levels of cadmium (0 and  $25 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) and organic matter in the form of sewage sludge in two levels (0 and  $100 \text{ t. ha}^{-1}$ ), at three times (0, 30, 60 days) in a completely randomized design with three replications was carried out. Concentration of cations, anions, dissolved organic carbon and pH were measured in soil extracts. Soil solutions were speciated for chemical forms of nickel and cadmium by MINTEQA2 model. The results of this study showed that nickel, cadmium and dissolved organic carbon in sewage sludge treated soils increased significantly. The amount of available nickel and cadmium decreased significantly with time. Nickel and cadmium in sandy loam soil was significantly higher than clay soil. Sewage sludge application decreased the amount of free hydrated cadmium significantly. In solution phase the proportion of free hydrated cadmium and nickel was higher in soil with 4 percent lime. In contrast, in soil with high lime, the percentage of nickel and cadmium in the form of carbonate was higher. In general, it seems that in the study soils calcium carbonate plays a key role in chemical behavior of nickel and cadmium in solution phase. Therefore, it can be expected that the recommended threshold by environmental protection agencies should be higher in calcareous soils.

**Key words:** Soil Solution, Heavy metals, Doc

1 - MSc student and academic staff of Department of Soil Science, Ferdowsi University of Mashhad (\* - Corresponding author  
Email: mhrb60@yahoo.com)