

تحولات الكادميوم والرصاص في تربة بازلتية سورية

الدكتور علي عجيب*

فريال جركس**

(تاريخ الإيداع 18 / 9 / 2008. قبل للنشر في 23 / 10 / 2008)

□ الملخص □

هدفت هذه الدراسة إلى تعقب سلوكيات الكادميوم والرصاص في تربة بازلتية لها مكائنها في البيئة السورية. وتم ذلك "بعضن" التربة في أصص بعد إضافة العنصرين منفصلين بمعدل 10 ppm للكاديوم و 30 ppm للرصاص. استمرت التجربة ثلاثة أشهر، تخللها اعتيان متتابع للكشف عن الشكل الذائب-المتبادل، والمرتبط بالكربونات، والمرتبط بالأكاسيد إضافة إلى القابل للامتصاص، وذلك بواسطة استخلاص "متواز" استخدمت فيه "المستخلصات": كلوريد المغنيزيوم، وخلات الصوديوم، والهيدروكسيل أمين، ثم الـ DTPA. أكدت النتائج أن للمستخلصات الثلاثة الأولى طاقة استخلاص متدرجة، وأظهرت سهولة استخلاص الكاديوم، الذي يدل مساره الحركي على تحول الشكل المتبادل إلى مرتبط بالكربونات والأكاسيد، ولكن مع بقاء نسبة هامة منه بصورة تبادلية. وأما الرصاص فقد أبدى ثباتاً ومقاومة للاستخلاص، وأظهر مساراً يدل على أن الأكاسيد قد لا تكون الركيزة المفضلة لربطه، بل الطور الكربوناتي. وأكدت النتائج أيضاً أن للمعدنين سلوكين مختلفين، يبقى الكاديوم بمحصلتها أكثر قابلية للحركة في النظام البيئي وأشد خطورة فيه، دون أن يعني ذلك إغفال الخطورة السمية للرصاص، ذلك أن المستخلص منه بالـ DTPA لا يستهان به أيضاً.

الكلمات المفتاحية: تلوث، كاديوم، رصاص، تربة بازلتية، حركية، اقتسام، ذائب-متبادل، مرتبط بالكربونات، مرتبط بأكاسيد الحديد والمغنيز، استخلاص، قابل للامتصاص، سمية.

* أستاذ - قسم علوم التربة والمياه - كلية الزراعة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** طالبة دراسات عليا (ماجستير) - قسم علوم التربة والمياه - كلية الزراعة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Assessment of cadmium and lead transformations in Syrian basaltic soil

Dr. Ali Agib*

Ferial Jarkass**

(Received 18 / 9 / 2008. Accepted 23/10/2008)

□ ABSTRACT □

An incubation "pot" experiment for three months was conducted to assess the kinetic transformation, and repartition of cadmium and lead among bioavailable, soluble-exchangeable, carbonate bonded and Fe-Mn oxides bonded forms in basaltic soil receiving 10 and 30 ppm of Cd and Pb, respectively. Results from parallel extraction showed high extractability of Cd, and indicated that the dominant soluble-exchangeable Cd during the first stages was partially transformed with time into carbonate bonded and especially into Fe-Mn oxides bonded forms. Nonetheless, the label soluble-exchangeable Cd portion remained important. As compared with cadmium, lead appeared much less extractible, more stable, and conducted a likely different kinetics. Although indications supported higher mobility for Cd, both metals seemed to be potentially hazardous since that the DTPA test showed that both Cd and Pb are bioavailable. It was additionally noticeable that the DTPA test correlated significantly with NaOAc extraction, especially in the case of Cd.

Key words: pollution, cadmium, lead, basaltic soil, kinetic, partitioning, soluble-exchangeable, carbonate bonded, oxides bonded, extraction, bioavailability, hazardous.

Abbreviation: Diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA), Sodium acetate (NaOAc)

*Professor, Department of Soil and Water Sciences, College of Agriculture, Tishreen University, Syria.
**Postgraduate Student, Department of Soil and Water Sciences, College of Agriculture, Tishreen University, Syria

مقدمة:

تتواجد العناصر المعدنية في التربة مقسمة بين أشكال رئيسية ثلاثة هي ذائب ومدمص وراسب. وبعيداً عن هذه الصورة المبسطة المختزلة يبدو أن التوزيع التفصيلي للمعادن ينطوي على درجة من التعقيد أعلى وأشد، وذلك لتعدد الأشكال الفيزيوكيميائية التي يمكن أن تتواجد بصورتها، سواء كان ذلك من خلال تعدد صيغها الامصاصية وركائزها، أو من خلال تعدد الرواسب التي يمكن أن تدخل في تشكيلها أو أن تحتبس في داخلها. ويعكس هذا التوزيع بطريقة أو بأخرى العلاقة النوعية للعناصر المعدنية بأطوار التربة المختلفة ومكوناتها، وينطوي على توزيع طاقي مقابل كان الاهتمام بحصره وتعيين مكوناته جلياً في الكثير من الدراسات والأبحاث. في هذا السياق يرى أنستروم وباركر (Ahnstrom and Parker, 1999) أن التركيز الكلي total concentration الذي تعتمد بعض الهيئات والدول مؤشراً للدلالة على مستوى التلوث لا يصلح بذاته ليكون مؤشراً إلى جاهزية العناصر المعدنية للامتصاص من قبل النبات، ولا قرينة تدل على "تقلّيتها" mobility وحركتها في النظام البيئي. إن هذين الجانبين ومعهما جوانب أخرى، جيوكيميائية - كيميائية، وبيئية - تلوثية - سمية، يمكن التنبؤ بها من خلال مسح أوسع للمعدن وتقييم أشكاله وحالات تواجده. لقد كان هذا بمنزلة الحافز الرئيسي الذي وضعت في سياقه طرائق الاستخلاص الكيميائية، واجتهد لها أكثر من باحث (Tessier et al, 1979; Shuman, 1985). ولقد انطلقت طرائق الاستخلاص هذه من فرضية مضمرة واحدة تبنت توزيع العناصر المعدنية بصورة مسبقة بين أشكال جاهزة شملت الشكل الذائب والمدمص soluble and exchangeable form، والمرتبطة بالكربونات وبخاصة الكالسيت (carbonate - bound form)، والمرتبطة بالأكاسيد (أكاسيد الحديد والمنغنيز) (iron and manganese oxides-bound form)، والمرتبطة بالمادة العضوية (organic matter-bound form)، والمتبقي (residual form) الذي ينتظر أن يكون جزءاً من الشبكات البلورية للمنرالوات (الفلزات) الأولية والثانوية وبنيتها. انطلاقاً من هذا التوزيع الفرضي - النمطي تعيّن بالمقابل الخواص الرئيسية لمحاليل الاستخلاص (reagents) التي تمكن عبر استخلاص متسلسل أو متوازٍ، في خطوات متتابعة، من تقييم حالات المعدن وحصر أطواره وتعيين كمياته فيها. في هذا الباب يمكن القول، وبالرغم من كثرة الاجتهاد سواء كان الأمر فيما يتعلق باختيار المستخلصات أو فيما يخص شروط الاستخلاص، بأن الالكتروليتات ككلوريد المغنيزيوم $1M MgCl_2$ ، وخلات الصوديوم المعدلة بحمض الخل (1 M NaOAc (pH 5, HOAc)، والهيدروكسيل أمين هيدروكلوريد الممزوج بحمض الخل (NH₂OH - HCl (pH 2)، والبرأوكسيد المعدل بحمض الآزوت (30% H₂O₂) (pH 2, HNO₃) كانت محاليل الاستخلاص التقليدية للكشف عن الأشكال الأربعة الأولى للعناصر المعدنية وعلى الترتيب. ويقوم اختيار هذه المستخلصات وتسلسل استعمالها في عمليات الاستخلاص على الصفة النوعية للمستخلص من ناحية وعلى التدرج المتزايد لطاقة المستخلصات عند الانتقال في عملية الاستخلاص من خطوة إلى خطوة تالية من ناحية أخرى. على هذا الأساس يمكن القول بأن الصفة النوعية لكلوريد المغنيزيوم تتجلى في استخلاص الذائب والمتبادل، وتتجلى الصفة النوعية للخلات في استخلاص الشكل المرتبط بالطور الكربوناتي، لكنها تملك قدرة استخلاص الذائب والمتبادل أيضاً، فيما تتجلى الصفة النوعية للهيدروكسيل أمين في استخلاص المرتبط بأكاسيد الحديد والمنغنيز، إضافة إلى كفايته في استخلاص الذائب والمتبادل والمرتبطة بالكربونات، وهكذا دواليك. وهنا لابد من القول بأن طرائق الاستخلاص المختلفة التي انتشرت كثيراً فهي، وإن كانت تُجمع على الصفتين أنفتي الذكر بوجهها العام وتسلمّ بهما في المبدأ، عرضة للنقد، والنتائج التي يمكن الوصول إليها بواسطتها لا تعدو أن تكون أكثر من مقارنة

للتوزع الفعلي للعناصر المعدنية وحصر تقريبي له. في هذا الجانب يمكن القول، وذلك بالاستناد إلى العديد من المصادر وانطلاقاً من الوقائع والمشاهدات التجريبية (Li et al, 2001; Coetzee, 1993; Kim and Fergusson, 1991; Tipping et al; 1985) بأن محاليل الاستخلاص لا تتمتع بالصفة النوعية المطلقة، وأن عملية الاستخلاص تشهد على إعادة توزيع العناصر المعدنية المستخلصة في مراحلها المتتابعة. هذا فضلاً عن أن التوزع الفرضي المسبق للعناصر المعدنية بين أطوار جاهزة هو بالأساس مدعاة للتباين بين التوزع الذي تعطيه طرائق الاستخلاص للعناصر المعدنية والتوزع الفعلي لها. لا ريب في أن هذه الأسباب، ولاسيما افتقار المستخلصات إلى الصفة النوعية المطلقة وإعادة توزع العناصر المعدنية، جعلت بعضهم (Ahnstrom and Parker, 1999) يتساءل مستفسراً حول "هوية" طرائق الاستخلاص ومدلولات نتائجها الحقيقية، وكانت من هذه الناحية الدافع الرئيسي للعديد من محاولات الاجتهاد سعياً وراء زيادة كفاية الاستخلاص وذلك بتحسين شروط إجرائه (Rauret et al, 1989) أو بالاستخلاص "المتكرر" (Shuman, 1991) أو باللجوء إلى الاستخلاص على التوازي، أو بالتبديل بين خطوات الاستخلاص ولاسيما فيما يتعلق بالخطوتين الثالثة والرابعة (خطوة استخلاص المرتبط بالأكاسيد وخطوة استخلاص المرتبط بالمادة العضوية) (Ahnstrom and Parker, 1999). هذا النقد، الذي تواجهه طرائق الاستخلاص، لم يحد من انتشارها الواسع وذلك لفائدتها (Ianni et al, 2001)، بصفتها التقنية المناسبة للكشف عن الأشكال الأساسية للعناصر المعدنية في النظم البيئية، وتسليط الضوء على مسألته بأوجهها المتنوعة بما في ذلك الجانب المتعلق بقابليتها للامتصاص من قبل النبات. ففيما يخص هذا الجانب يمكن القول بأن المستخلص بكلوريد المغنيزيوم هو بطبيعة الحال مؤشر يدل على الكمية القابلة للامتصاص، لكنه قد لا يكون الاختبار النوعي المناسب، الأمر الذي دعا إلى اقتراح اختبار "تعويضي" (بديل - مكمل) تستخدم فيه مركبات شيلاتية عضوية كـ EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid) والـ DTPA (Diethylenetriaminepentaacetic acid). وبالرغم من كفاية العديد من الشيلات العضوية في أداء هذا الاختبار يبدو أن الـ DTPA هو العامل الشيلاتية الأوسع انتشاراً وقبولاً لقدرته، في حدود شروط اختبارها، على استخلاص العدد الأكبر من العناصر المعدنية بتركيز توفيقية مناسبة. لقد وضع هذا الاختبار من قبل لندسي ونورفل (Lindsay and Norvell, 1978) وتحددت شروطه من قبل هذين الباحثين انطلاقاً من اعتبارات توازنية كيميائية أعطت هذا العامل الشيلاتية طيف استخلاص أوسع وأعم مقارنة بالعوامل الشيلاتية الأخرى.

أهمية البحث وأهدافه:

تعد مسألة العناصر المعدنية والتلوث بها إحدى المسائل الرئيسية التي تستحوذ على اهتمام بحثي عالمي تكثف على نحو لافت في أثناء العقود الثلاثة الأخيرة، بعدما بات النظام البيئي يتلقى من تلك العناصر ما قد لا يستطيع تصريفه ويبدد خطورته بسهولة وأمان. وتأتي التربة بما تمتلك من صفات ذاتية، وكذلك بحكم الموقع الطبيعي لها، في هذا النظام بمنزلة المكون الأول الذي يقع عليه العبء الأول في تنقية الملوثات من أسباب التلوث المعدني مسخرة من أجل ذلك مجموعة من الآليات التي تتراوح بين الادمصاص والترسيب والاحتباس. بهذه الآليات تعيد التربة توزيع العناصر المعدنية التي تتلقاها، وتعمل على اقتسامها بين أطوارها المختلفة تمهيداً لاقتسام أوسع يشمل المكونات الأخرى المجاورة في النظام البيئي. لاشك في أن تقييم حالات العناصر المعدنية في التربة، وحصر أشكالها ومقاربة ميزانياتها فيها، تشكل مجتمعة القاعدة الرئيسية التي تقيد في تعقب العناصر المعدنية في الطبيعة وفي رصد سلوكياتها،

وبالتالي تقييم مخاطرها استعداداً لاتخاذ القرار الصائب درءاً منها. الحقيقة هذا هو السياق الذي يمكن أن تندرج فيه هذه الدراسة، التي تسعى بمساعدة طرائق الاستخلاص الكيميائية إلى تعقب سلوكيات الكاديوم والرصاص وحركيتي تحولتهما - بصفتها معدنين ملوثين معروفين بسميتهما- في تربة بازلتية لا يخفى موقعها في البيئة الأرضية السورية، وخاصة بعدما تزايدت وتيرة استعمال طفها البازلتي مهداً تفرش به الزراعات المحمية.

مواد البحث وطرائقه:

التربة:

شملت هذه الدراسة تربة بازلتية المنشأ، جاء اختيارها انطلاقاً من انتشار الصخور البازلتية في العديد من الأقاليم السورية، الساحلية، فالوسطى ثم الجنوبية، فالداخلية، ومن استعمالها المكثف كركيزة تفرش بها البيوت البلاستيكية. جُمعت العينات من الطبقة الزراعية (0-25 cm) ومن نقاط متعددة شكلت بمجموعها عينة مركبة، تم تجفيفها هوائياً، ومن ثم نخلها (> 2 مم) وخزنها بانتظار التحاليل و"الحضن". تظهر التحاليل الرئيسية (الجدول 1) أن التربة المدروسة وسط معتدل إلى قلوي خفيف، لها سعة تبادلية كاتيونية منخفضة، ولا تحوي إلا نسبة منخفضة من المادة العضوية، ونسبة متدنية من كربونات الكالسيوم. وتمتلك التربة المدروسة سطحاً نوعياً ممتداً إلى حد ما (46.2 م²غ)، لا يوحي به التركيب "القوامي" (قوام التربة)، الذي كشف عنه التحليل الميكانيكي، حيث يدل هذا التحليل على قوام رملي خشن بلغت نسبة الرمل فيه نحو 74%. وهنا لابد من الإشارة إلى أن هذا الامتداد للسطح النوعي، الذي لا يتوافق والقوام الرملي الطاعي، يرجع بلا ريب إلى البنية المسامية التي يتميز بها الطف البازلتي (ونواتجه) بصفته الركيزة المنشئية الأم للتربة المدروسة. ويظهر التحليل بالأشعة السينية (XRD) في الجانب الآخر أن للتربة تركيباً فليزياً تشكل أكاسيد الحديد فيه، ولا سيما الهيماتيت منها، نسبة مرتفعة زادت عن 18%. فيما لم تكشف عن وجود مركبات سليكاتية - ألومينية ربما لأن الصورة البلورية كانت الصيغة التي تواجد بصورتها كل من السليكون والألمنيوم. في جميع الأحوال، تدل السيادة المطلقة للهيماتيت، الذي تزيد نسبته عن 95% من مجموع أكاسيد الحديد، على نظام أرضي جاف فقير بالمادة العضوية. ويظهر التحليل العنصري بالأشعة السينية "الفلوريسية" XRF من ناحيته طغيان الحديد (في غياب السليكون والألمنيوم) في التركيب العنصري، وارتفاع نسب المنغنيز والتيتانيوم والسترونسيوم والزرنيكونيوم.

الجدول (1). بيان ببعض الخواص الأساسية للتربة ومحتواها من العناصر المعدنية

نوع القياس (التحليل) analysis							
القوام Texture (طريقة الهيدرومتر)			% CaCO ₃ (المعايرة)	CEC (meq/100g) (طريقة خلات الصوديوم)	السطح النوعي Specific Surface (BET) (m ² /g)	المادة العضوية OM % (طريقة الداى كرومات)	pH
رمل S Sand	سلت U Silt	طين T Clay					
74	26	0	2.5	10	46.2	0.5	7

المحتوى الكلي للتربة من بعض العناصر المعدنية metals content مقدره بالأشعة السينية الفلوريسية XRF	
المكونات المعدنية الكبرى major elements	المكونات المعدنية الصغرى والنادرة Miner - Trace elements (ppm)

(%)							
Ca	Fe	Ti	Mn	Zn	Sr	Zr	Y
2.2 ± 0.3	9.4 ± 0.4	7931±737	1546±180	77.4±12	235±12	116±7	16±3.4

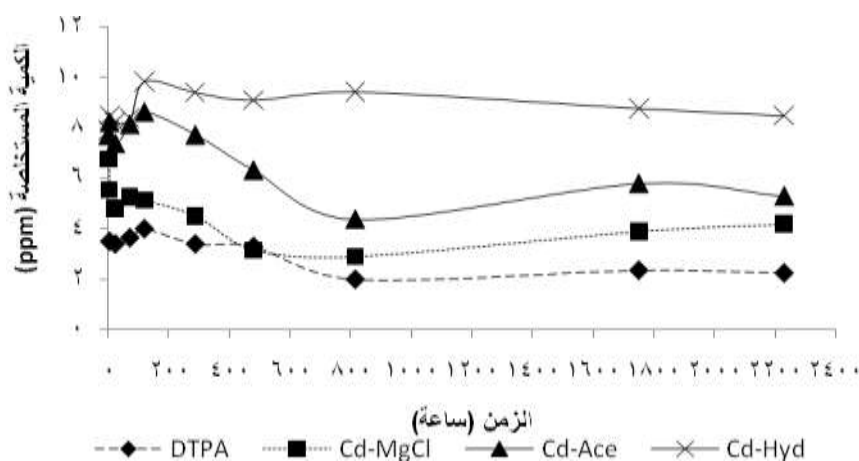
حضان التربة والاستخلاص:

"حُضنت" التربة في أصص بلاستيكية سعة 1 كغ على درجة حرارة الغرفة، وكان ذلك بوزن عينة مقدارها 1 كغ من التربة المنخولة، ومن ثم ترطيبها بمعدل شبه ثابت يكافئ السعة الحقلية بمحلول المعدن بالتركيز المطلوب. بلغ عدد الأصص في دراسة كل معدن أربعة أصص، أصيص للشاهد وثلاثة لإضافة المعدن بتركيز مقداره 10 ppm للكاديوم و 30 ppm للرصاص. ولعمل على توزيع المعدن توزيعاً متجانساً، تمت الإضافة بالتركيز المذكور بصورة "محلولة" ذائبة، وذلك بتقسيم الحجم المضاف والتربة إلى حصص متناسبة تضاف تبعاً إلى الأصيص بنثر التربة ومن ثم "ترديد" المحلول. وبطريقة مقابلة، وضماناً "لاعتيان" متجانس، كانت التربة في كل مرة تسكب فوق صفيحة بلاستيكية لتؤخذ عينات تمثيلية بمعدل ثلاثة مكررات للأصيص الواحد قبل أن تُجانس وتعاد مجدداً إلى أصيصها. وبذلك بلغ عدد المكررات عند كل زمن "اعتيان" تسعة مكررات لكل عامل استخلاص، باستثناء الشاهد الذي بلغ عدد المكررات له ثلاثة فقط. رافقت الاعتيان مراقبة مستمرة لدرجة الـ pH (معلق مائي 1 غ تربة: 2.5 مل ماء) للأصص كافة فكانت شبه ثابتة تساوي 7.2 ± 0.2 . واتبعت في عملية الاستخلاص منهجية الاستخلاص "على التوازي" parallel extraction، الذي يُؤخذ من أجل كل مستخلص فيه عينة جديدة. وأما عوامل الاستخلاص المستعملة فكانت ثلاثة مستخلصات "توعية" متدرجة بقوتها، وهي كلوريد المغنيزيوم (pH 7, 1M) ويستخلص الشكل الذائب - المتبادل، وخلات الصوديوم (pH 5) الذي يستخلص الذائب - المتبادل والمرتبب بالطور الكربوناتي، والهيدروكسيل أمين (pH 2) والذي يستخلص ما استخلصه العاملان السابقان إضافة إلى الشكل المرتبب بالأكاسيد. وبهذه الطريقة يمكن حصر ثلاثة أشكال رئيسية للمعدن هي: الذائب - المتبادل ويساوي المستخلص بكلوريد المغنيزيوم، والمرتبب بالطور الكربوناتي ويساوي المستخلص بالخلات - المستخلص بكلوريد المغنيزيوم، ومن ثم المرتبب بأكاسيد الحديد والمغنيز ويساوي المستخلص بالهيدروكسيل أمين - المستخلص بالخلات. أُجري الاستخلاص في دوارق مخروطية من البوروسليكات بنسبة استخلاص كانت 1 غ تربة : 25 مل محلول استخلاص في حالي الكلوريد والخلات، و 1 غ : 50 مل في حالة الهيدروكسيل أمين، وكان ذلك بالرج المتواصل لمدة ساعة في حالة الكلوريد وأربع ساعات في حالة الخلات، وبالتسخين على سخانات معدنية على الدرجة 90 مئوي لمدة ست ساعات للاستخلاص بالهيدروكسيل أمين. وأما الاستخلاص بالداي إيثيلين خماسي حمض الخل DTPA (diethylenetriaminepentaacetic acid) فقد أُجري وفقاً لطريقة لندسي - نورفل (Lindsay and Norvell, 1978) مع زيادة محلول الاستخلاص لتكون النسبة 5 غ تربة : 10 مل. تلا عملية الرج أو التسخين عملية ترشيح وتحميض وخرن بارد للرشاحات بانتظار القياس باستعمال جهاز الامتصاص الذري.

النتائج والمناقشة:

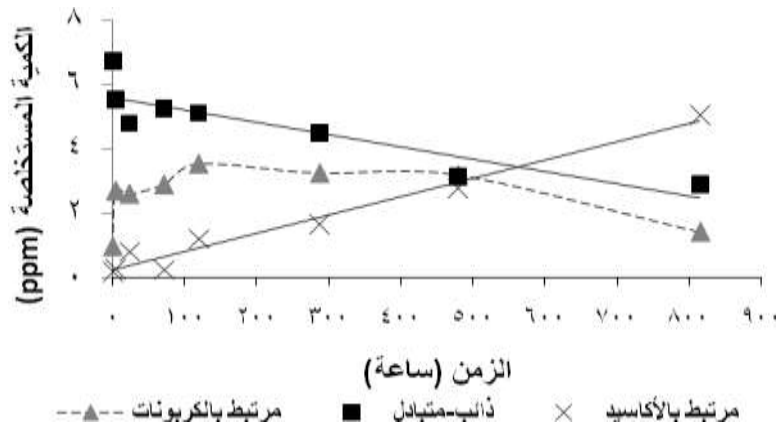
1- حركية الكاديوم وتحولاته

يقدم الشكل 1 تغير الكميات المستخلصة من الكاديوم بمرور الزمن حيث يمكن تسجيل المشاهدات الآتية: - تناقص المستخلص بكلوريد المغنيزيوم في المراحل الأولى التي تستمر حتى 816 ساعة قبل أن يظهر شيئاً من الثبات؛ - التناقص الملحوظ للمستخلص بواسطة الخلات في الفترات الأخيرة بعد طور من الثبات التقريبي، وكذلك الأمر أيضاً فيما يخص المستخلص بواسطة الـ DTPA؛ - ثبات المستخلص بالهيدروكسيل أمين حول قيمة 1 ± 10 = على وجه التقريب، وملاحظة أن الكمية المستخلصة بهذا العامل كانت قريبة من الكمية المضافة متراوحة ما بين 80 - 98% منها؛ - كان ترتيب كفاية المستخلصات معبراً عنها من خلال الكميات المستخلصة وفق التسلسل: الهيدروكسيل أمين < الخلات < كلوريد المغنيزيوم < DTPA، الذي يدل على تدرج المستخلصات الثلاثة الأولى بطاقتها.

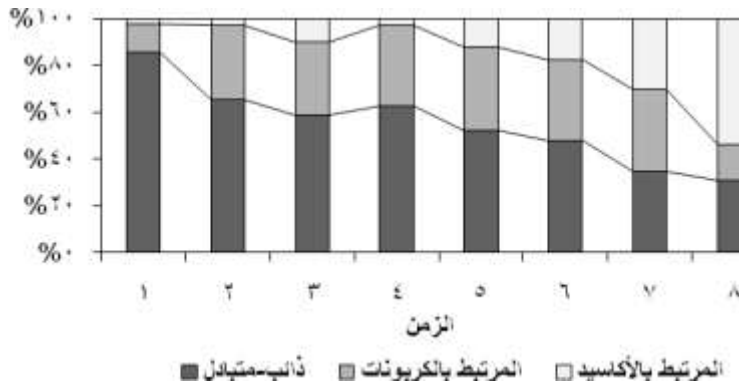


الشكل (1). تغير كميات الكاديوم المستخلصة بكلوريد المغنيزيوم (الشكل الذائب - المتبادل)، والخلات (الشكل الذائب - المتبادل والمرتبطة بالطور الكربوناتي) والهيدروكسيل أمين (الشكل الذائب - المتبادل والمرتبطة بالطور الكربوناتي والمرتبطة باكاسيد الحديد والمنغنيز) والـ DTPA (الشكل القابل للامتصاص) بمرور الزمن.

تؤكد المشاهدات السابقة على الطابع الحركي للتحويلات التي يدخلها الكاديوم في مساره نحو الاقتسام بين أشكاله الثلاثة: الذائب والمتبادل، والمرتبطة بالكربونات والمرتبطة بالأكاسيد. وهو ما ترسم معالمه بجلاء تام منحنيات الشكل 2 إذ تظهر أن التناقص الذي يطرأ على الشكل الذائب - التبادلي، تقابله من ناحية أخرى زيادة المرتبطة بالكربونات في المراحل الأولى، وزيادة مستمرة للمرتبطة بالأكاسيد.



الشكل (2). تغيير الأشكال الرئيسية للكاديوم بمرور الزمن: الذائب - المتبادل، المرتبط بالطور الكربوناتي، المرتبط بالأكاسيد.



الشكل (3). تغيير الأشكال الرئيسية الثلاثة للكاديوم (الذائب - المتبادل، المرتبط بالطور الكربوناتي، المرتبط بالأكاسيد) كنسب مئوية بمرور الزمن. الأرقام على محور السينات تقابلها الأزمنة الآتية على التتابع: 1، 5، 24، 72، 120، 288، 480، 816 ساعة.

ويقراءة أخرى لهذه المسارات يمكن القول بأن بداية ارتباط الكاديوم بالتربة تشهد على سيادة شبه مطلقة للشكل الذائب - المتبادل، الذي تبلغ نسبته نحو 86% بمرور الساعة الأولى، مقارنة بالمرتبط بالكربونات والأكاسيد، اللذين بلغت نسبتهما نحو 12% و 2% على الترتيب. وبمرور الزمن تنخفض نسبة الشكل الذائب - المتبادل لتتراوح بين 31-35% في مقابل ارتفاع نسبي المرتبط بالكربونات والأكاسيد لتتراوحا تبعاً بين 15-35% و 30-54% عند الزمنين 480 و 816 ساعة (الشكل 3). يعد هذا التتابع بمنزلة مؤشر يعكس سرعة الظاهرة المقابلة وطبيعتها، ويدل على آليتها وطاقاتها، وبذلك تبدو الظاهرة التي تقود إلى الشكل المتبادل، ادمصاصية كانت أم تبادلية، الظاهرة الأسرع، تليها الظاهرة التي تقود إلى الشكل المرتبط بالكربونات ثم الظاهرة التي تقود إلى الشكل المرتبط بالأكاسيد. إن إعادة اقتسام الكاديوم على النحو المذكور يدل على أن هذا العنصر يسعى بمرور الوقت لكي يتخذ سوياً طاقة أعلى، وهو ما يستطيعه من خلال المعقدات السطحية التي يمكن أن يشكلها، أو من خلال دخوله الشبكات البلورية لركائز الادمصاص وانتشاره فيها، أو من خلال ترسيبه بصورة أطوار بسيطة أو معقدة جديدة. هذا المسار الحركي للكاديوم يتفق في الحقيقة مع المنحى العام للوقائع والملاحظات التي تم تسجيلها فيما يخص العناصر المعدنية وتحويلات، حيث

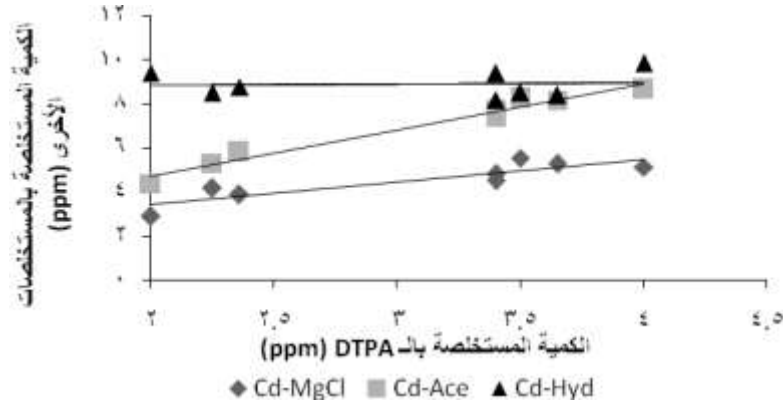
تدل المعطيات على أن "ادمصاص - ربط" هذه العناصر من قبل الأكاسيد على سبيل المثال ظاهرة تمر بطور سريع لا تزيد مدته عن ساعات خمس، ثم بطور بطيء مستمر (McKenzie, 1970; Bruemmer et al., 1988). وتشير المصادر في هذا السياق إلى أن الطور الأول من الظاهرة هو بمنزلة ادمصاص يتم في المواقع الأكثر ألفة، فيما تفسر الأطوار اللاحقة باعتبارها أطوار تقوم العناصر المعدنية فيها بالانتشار إلى داخل الشبكات البلورية لركائز ادمصاص، أو بالترسب السطحي، إضافة إلى التغير الذي يمكن أن يطرأ على طبيعة معقداتها ادمصاصية السطحية وبنياتها (Farty et al., 1985; Ainsworth et al., 1994; Eick and Fendorf, 1998). كما تدل المشاهدات على أن هذا النمط الحركي هو نمط يمكن أن يستجيب له الكاديوم فيما يخص تفاعلاته مع الأكاسيد والكربونات. فالمعطيات تشير في هذا الجانب إلى أن الطور البطيء من "ادمصاص" هذا المعدن من قبل الغوتيت على سبيل المثال يمكن أن يستمر إلى ما يزيد على العشرين أسبوعاً (Glover et al., 2002)، يؤدي الكاديوم في أثناءها عملية انتشار بطيئة داخل الشبكة البلورية منتقلاً فيها إلى بعض "النهايات - الميتة" dead ends أو إلى المسامات الميكرونية الدقيقة (Bakes et al., 1995). وتشبه علاقة الكاديوم بالأكاسيد في سياقها النوعي علاقته بالطور الكربوناتي، ولا سيما الكالسييت. فالمؤشرات تدل هنا على أن الكاديوم يمكن أن يدخل في أعقاب ادمصاصه من قبل الكالسييت انطلاقاً من تراكيز صغيرة، بتشكيل محلول راسب سطحي مختلط مع هذا الطور الكربوناتي (Zachara et al., 1991)، أو بالترسب السطحي لكربونات الكاديوم $CdCO_3$ انطلاقاً من تراكيز أعلى وذلك بتحفيز من الطور المذكور وتحريض منه (Papadopoulos and Rowell, 1988). ويعتقد زانتشارا وآخرون (Zachara et al., 1991) في هذا السياق أن "ادمصاص" الكاديوم من قبل الكالسييت انطلاقاً من محاليل مخففة التركيز ينطوي على تبادل كاتيوني $Ca^{2+} - Cd^{2+}$ يشمل بعض المواقع السطحية النوعية، التي يمكن الانتشار منها بعدئذ إلى أعماق الشبكة البلورية كما تدل عليه المشاهدات والقياسات التجريبية (Paquette and Reeder, 1995; Reeder, 1996).

لا ريب في أن المعطيات التي تم تسجيلها في سياق ما تقدم تثبت بأن الكاديوم "التبادلي" يتحول بمرور الوقت إلى شكل أعلى طاقة، وذلك على الأقل من خلال ارتباطه بالطور الكربوناتي أو بالطور "الأكسيدي"، ولكن الملاحظ بالمقابل أن جزءاً أساسياً من هذا المعدن قد بقي بصورته "التبادلية"، الأمر الذي يتوافق مع ما هو معروف عن هذا المعدن في العديد من المنشورات ويؤكد (Hickey and Kittrick, 1984; McLean and Bledsoe, 1992). بهذا الشكل التبادلي، يعد الكاديوم مقارنة بالعديد من العناصر المعدنية الأخرى، العنصر الأكثر حركة وتنقلية في النظام البيئي، الأمر الذي لا بد من أن يزيد من فرص التلوث به ويرفع من احتمالات سميته، وذلك لما ينطوي عليه الشكل التبادلي من سهولة الانتقال إلى المحلول، ومن قابلية الامتصاص من قبل النبات.

2- الكاديوم القابل للامتصاص: Cd - DTPA ومدلوله

يدل المسار الحركي لكمية الكاديوم المستخلصة بال DTPA على بعض الانخفاض بمرور الزمن، ويؤكد من ناحية أخرى أن هذه الكمية تبقى، في الشروط التي أجري بها هذا الاستخلاص، أقل من الكميات المستخلصة بعوامل الاستخلاص الأخرى وذلك بصرف النظر عن زمن القياس. وبالبحث عن العلاقة بين المستخلص بال DTPA والمستخلص بعوامل الاستخلاص الأخرى يظهر، كما يبينه الشكل 4، أن لا علاقة بين المستخلص بال DTPA والمستخلص بالهيدروكسيل أمين ($R = 0.0063$) فيما يبدو أن ثمة علاقة خطية تربطه بالمستخلص بكلوريد المغنيزيوم

(R = 0.88) من ناحية وبالمستخلص بالخلات من ناحية أخرى (R = 0.985)، حيث تصبح في هذه الحالة أشد وأقوى.



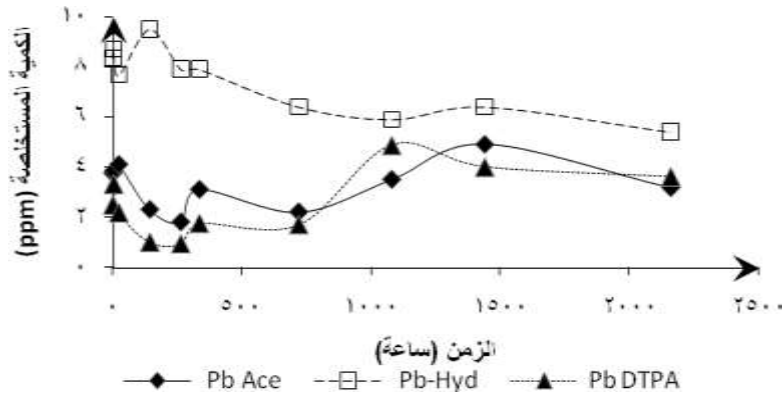
الشكل (4). العلاقة بين الكاديوم المستخلص بالـ DTPA والمستخلص بكلوريد المغنيزيوم والخلات والهيدروكسيل أمين.

وتتطوي العلاقة آنفة الذكر في مدلولها على اشتراك ولو جزئي للمستخلصات الثلاثة في شكل الكاديوم المستخلص وطبيعته، حيث ومن المنتظر هنا أن تشكل الصورة التبادلية للكاديوم القاعدة الرئيسية المشتركة بين المستخلصات المذكورة. إلا أن هذه الصورة يمكن أن تكبر لتشمل بعض ما تستخلصه الخلات، إشارة إلى الصفة الشيلاتية التي يمكن أن يظهرها هذا العامل، شأنه في ذلك شأن الـ DTPA، والتي يستطيع من خلالها تعقيد العناصر المعدنية (Tessier et al, 1980) وربما كسر الكثير من الروابط الامصاصية النوعية لها والعمل على إذابتها (Ainsworth et al, 1994). وبطريقة مقابلة يمكن القول بأن انعدام العلاقة مع المستخلص بواسطة الهيدروكسيل أمين يدل على أن الـ DTPA لا يستطيع في شروط الاستخلاص المفروضة أن يشمل باستخلاصه الأشكال النوعية التي يستخلصها عامل الاستخلاص المذكور. وبالرغم من العلاقة الموجبة التي تربط الكمية المستخلصة بالـ DTPA بالكمية المستخلصة بكلوريد المغنيزيوم فالملاحظ أن الأخيرة تبقى أكبر، مما يوحي بأن القابل للامتصاص من قبل النبات، وهو المستخلص بالـ DTPA، لا يشكل إلا جزءاً من الكاديوم المستخلص بكلوريد المغنيزيوم، أو أن الـ DTPA لا يمتلك في الشروط التي استخدم فيها كفاية كلوريد المغنيزيوم الاستخلاصية. من المعروف في هذا الجانب أن الشكليين، الذائب ولا سيما المتبادل، يعدان تقليدياً صورتين العناصر المعدنية القابلتين للامتصاص من قبل النبات. وهذا الموقع للصورة التبادلية لم يأت بناءً على عملية اجتهاد وتخمين فحسب، بل جاء أيضاً على خلفية الوقائع التجريبية التي أسفرت عن علاقة طردية بين الشكل المتبادل والممتص من قبل النبات (Ianni et al, 2001). وبرغم هذه الصورة النمطية التقليدية فثمة من يرى (Li et al, 2001) أن القابل للامتصاص يمكن أن يمتد ليشمل الجزء المرتبط بالكربونات، بل ويذهب في هذا السياق إلى تصنيف الأشكال الثلاثة، الذائب والمتبادل والمرتبطة بالكربونات، كمجموع أطلق عليه "الأنواع القابلة للامتصاص" "bio-available species". انطلاقاً مما سبق يبرز التساؤل المنطقي: إذا كان المستخلص بكلوريد المغنيزيوم يمثل القابل للامتصاص من قبل النبات وكان المستخلص بالـ DTPA ممثلاً له من ناحيته أيضاً فكيف ينتهي تفسير الفرق بين الاستخلاصين؟ الحقيقة أن هذا التساؤل يشكل مقدمة للتساؤلات الأعم التي يمكن أن تثيرها هذه النتيجة حول

الدلالة الفعلية للمستخلص بالـ DTPA وهويته وتمثيله، وكذلك حول المستخلص بكلوريد المغنيزيوم، ومن ثم حول الصلة بين الشكل الذائب - التبادلي والقابل للامتصاص من قبل النبات! في هذا المقام لابد من التذكير أولاً بأن انتقاء العامل DTPA هو انتقاء جاء بحكم خواصه الترموديناميكية، على كفايته في التوفيق بين ثوابت تشكل معقداته مع أربعة عناصر معدنية في آن واحد هي Fe, Mn, Zn, Cu، مما يعني سلفاً بأن طاقته الاستخلاصية هي أعظمية تجاه هذه العناصر وأقل من ذلك تجاه العناصر المعدنية الأخرى. إلا أن بيج وآخرين (Page et al, 1982) وكذلك بيكر وأماتشر (Baker and Amacher, 1982) يرون أن الـ DTPA يصلح لتقدير النيكل والكاديوم أيضاً، ويستندون في ذلك إلى ثابتي تشكل معقديهما مع هذا العامل الشيلاتي. في جميع الأحوال، إذا كان الـ DTPA من ناحية ثابت معقده لا يرقى بفعالته فيما يخص استخلاص الكاديوم إلى فعاليته تجاه العناصر المعدنية الأربعة الآتفة الذكر فمن المتوقع في مقابل ذلك أن يلعب التركيز المطبق من هذا العامل الشيلاتي دوراً تعويضياً يعمل من خلاله على زيادة كفاية الاستخلاص. في هذا السياق يذكر لندي (Lindsay, 1979) أن الكمية المطبقة من الـ DTPA في هذا الاختبار تكفي لكي تستخلص كمية مقدرة بالـ ppm عشرة أضعاف الوزن الذري للمعدن، أي ما يساوي 1120 ppm من الكاديوم. وبالرغم من أن المنتظر هنا هو أن تقل الكمية القصوى عن هذا المقدار وذلك بحكم التنافس الذي تؤديه العناصر المعدنية الأخرى في التربة، فالمجال يبقى على الأرجح واسعاً، نظراً للكمية الفائضة من الـ DTPA، لكي يُستخلص الكاديوم بكفاية أعظمية تشمل المستخلص بكلوريد المغنيزيوم على الأقل شريطة أن يتمتع هذا الالكتروليت بالصفة الاستخلاصية النوعية الافتراضية. من ناحية أخرى، لابد من التذكير بأن الخاصية النوعية للمستخلصات كانت على الدوام مثار جدل ومحل شك، لا يستثنيان المستخلص الالكتروليتي ولو في الحدود الدنيا لأنه الأقل شدة. إلا أن الأمر يمكن أن يكون أكثر وقعاً فيما يخص كلوريد المغنيزيوم وذلك للعلاقة النوعية المعروفة التي يقترن بها المغنيزيوم بالكالسيوم. في هذا السياق يرى كيم وفرغسن (Kim and Fergusson, 1991) أن الجملة كالسيوم - Cd تظهر وهناً وضعفاً بارزين تجاه الاستخلاص بكلوريد المغنيزيوم، الأمر الذي يجعل عمل هذا المستخلص لا يقتصر على الشكل الذائب - التبادلي بل يمتد ليشمل جزءاً من الكاديوم المرتبط بالكربونات، ويفسر بالتالي تعاضم المستخلص بهذا الالكتروليت على حساب المستخلص بالخلات كما بينته بعض المشاهدات التجريبية (Li et al, 1995). على هذا الأساس، وانطلاقاً من الفعل "المذيب" الذي يمكن أن يكون قد لعبه المغنيزيوم تجاه جزء من الكاديوم "الكربونات"، يصبح من المنطقي أن يكون المستخلص بالـ DTPA أقل من المستخلص بكلوريد المغنيزيوم. وبذلك، إذا كان المستخلص بالـ DTPA يمثل بالفعل القياس النوعي للكمية القابلة للامتصاص من قبل النبات، فإن الكمية المستخلصة بكلوريد المغنيزيوم تفوق تلك الكمية وتزيد عنها.

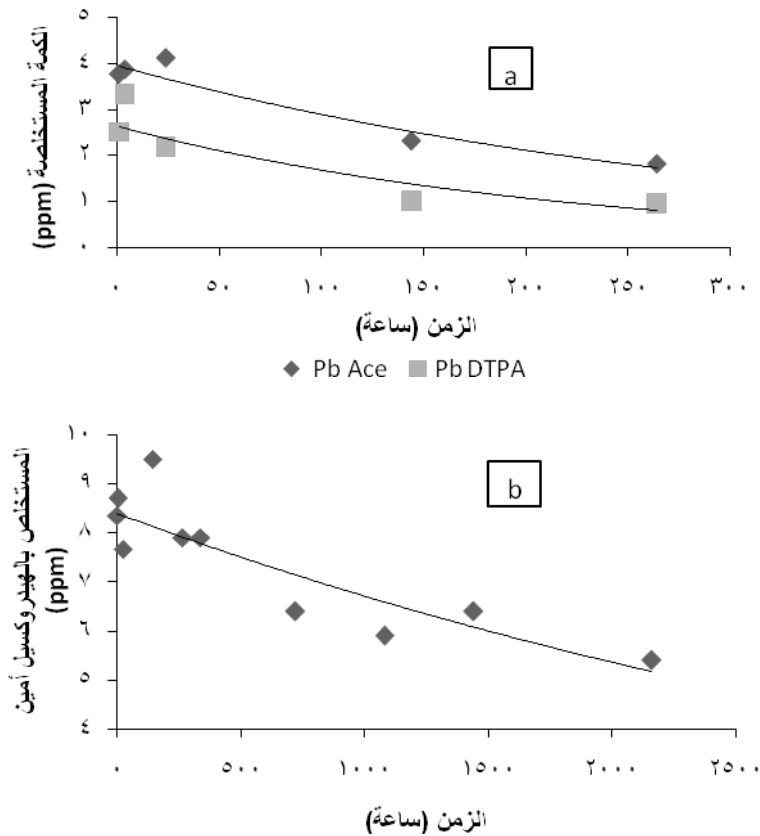
3- حركية الرصاص وتحولاته

تدل النتائج في الجانب المتعلق بكفاية المستخلصات، وذلك بالاستناد إلى الرسم البياني 5، أن طاقة المستخلصات تجاه هذا العنصر تتبع التسلسل: الـ DTPA > الخلات > الهيدروكسيل أمين متوافقة بذلك مع ترتيب تسلسلها كما جاء في حالة الكاديوم.

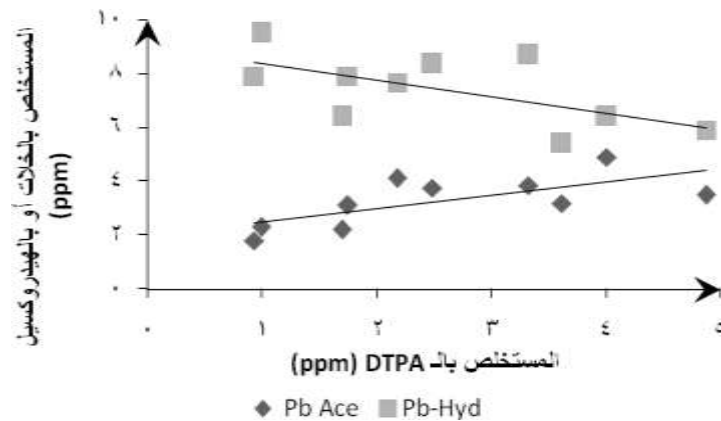


الشكل (5). تغير كميات الرصاص المستخلصة بالخلات (الشكل الذائب - المتبادل والمرتبطة بالطور الكربوناتي) والهيدروكسيل أمين (الشكل الذائب - المتبادل والمرتبطة بالطور الكربوناتي والمرتبطة بأكاسيد الحديد والمنغنيز) وال DTPA (الشكل القابل للامتصاص) بمرور الزمن.

ويتعقب المسارات الحركية للأشكال الثلاثة (الشكل 6 a, b) يبدو أن الشكل المستخلص بالخلات، ومثله المستخلص بالـ DTPA يظهران تناقصاً يستمر خلال الأيام الأحد عشر الأولى، قبل أن يعاودان الارتفاع الملحوظ لاحقاً. وأما فيما يخص المستخلص بالهيدروكسيل أمين، فيمكن القول بالاستناد إلى المنحني الحركي "الصافي" (المستخلص من التربة المعاملة - المستخلص من الشاهد) أن المنحني العام لهذا المسار يظهر شيئاً من التناقص البطيء، الذي قد يدل على أن الرصاص المرتبط بالأكاسيد لا يمتلك الثبات الكافي الذي يجعله بمعزل عن التحول إلى أشكال أعلى بسوياتها الطاقية. وفي هذا السياق، يبدو من اللافت أن الانخفاض الذي يتعرض له المستخلص بالهيدروكسيل أمين في المراحل الأخيرة يترافق بصورة مقابلة بارتفاع مواز للمستخلص بالخلات من ناحية، وللمستخلص بالـ DTPA من ناحية أخرى، فهل في الأمر دلالة على مناقلة للرصاص ليصبح أوثق صلة بالطور الكربوناتي؟ بالرغم من أن الإجابة عن هذا التساؤل تبقى طي الفرضية والتكهن، فثمة مؤشرات تؤكد على الطابع النوعي الخاص لعلاقة الرصاص بكربونات الكالسيوم، ذلك أن هذا الطور المعدني يمكن أن يستقطب المعدن المذكور بتراكيز عالية أشار إليها كاباتا - باندياس وباندياس (Kabata-Pendias and Pendias, 1984). ولعل التشابه الذي يشير إليه المؤلفان السابقان بين السلوك الجيوكيميائي للرصاص والسلوك الجيوكيميائي للفلويات الترابية، بما فيها الكالسيوم، يعد أحد مداخل العلاقة النوعية للرصاص بالطور الكربوناتي، لأن الرصاص يصبح بحكم هذا التشابه قادراً على منافسة الكالسيوم في المواقع الامصاصية، بل واستبداله في الشبكة البلورية لمكوناته المعدنية. إلا أن هذه العلاقة قد تكون علاقة غير مباشرة مستمدة على الأرجح من الخواص التي يضيفها الطور الكربوناتي على الجملة، ويهيئ من خلالها الشروط المناسبة لترسيب الرصاص بصور متنوعة، كربوناتيّة - فوسفورية - هيدروكسيدية كشفت عنها الأشعة السينية وأشارت إليها الحسابات الترموديناميكية في بعض نتائجنا التي لم تنتشر. وبهذا المعيار يمكن القول بأن الشكل المرتبط بالأكاسيد هو ملاذ أقل فاعلية للرصاص مقارنة بالكاديوم، الذي توافرت بشأنه القرائن التي تدل على زيادته في "الطور الأكسدي" على حساب الأطوار الأخرى!



الشكل (6). المسار الحركي للرصاص المستخلص: بالخلات والـ DTPA (a)؛ بالهيدروكسيل أمين (b)، ويبدو أنه يجري وفق تابع أسي من النوع $y = ae^{-bt}$ ، حيث y = الكمية المستخلصة، t = الزمن، a و b ثابتان تجريبيان



الشكل (7). العلاقة بين المستخلص بالـ DTPA والمستخلص بالخلات والهيدروكسيل أمين.

وبالبحث عن العلاقة بين أشكال الاستخلاص الثلاثة (الشكل 7) يبدو واضحاً أن المستخلص بالـ DTPA يرتبط بالمستخلص بالهيدروكسيل أمين بعلاقة خطية عكسية متوسطة الدلالة ($R = 0.62$)، فيما يرتبط بالمستخلص بالخلات بعلاقة خطية مباشرة واضحة ($R = 0.69$)، مؤكداً في الحالتين على سياق عام لا يختلف عن سياق العلاقة الخاصة باستخلاص الكاديوم. وهنا لا بد من القول بأن للعلاقة الخطية، التي ارتبط بها المستخلص بالـ DTPA بالمستخلص

بالخلات في حالة الكاديوم، وتأكدت مجدداً ولو بمعنوية أدنى في حالة الرصاص، دلالتها إذ إنها تشير إلى أن عمل الخلات وأليته يشبهان - وإن اختلفا بالشدة - عمل الـ DTPA وأليته مما يجعلهما يشتركان بالأشكال المستخلصة وأنواعها.

ومن اللافت من ناحية أخرى، أن الكمية المستخلصة من قبل الهيدروكسيل أمين، وهو المستخلص الأشد قوة، لا تشكل إلا جزءاً لا يتجاوز نصف المضاف من الرصاص في أحسن الأحوال، فيما بلغت هذه الكمية في حالة الكاديوم نسبة مرتفعة كادت أن تكون مساوية الكمية المضافة تماماً. لاشك في أن هذه النتيجة تشكل سياقاً عاماً من شأنه التأكيد على أن جزءاً كبيراً من الرصاص سرعان ما يتخذ في التربة أشكالاً صعبة الاستخلاص بالمستخلصات التي تم استعمالها في هذه الدراسة. كما أن من شأنه التأكيد أيضاً على عمق الاختلاف بين الرصاص والكاديوم، والتدليل على سلوكيهما المختلفتين، لا في التربة المدروسة فحسب بل في النظام البيئي عامة. فبدراسة المعطيات التجريبية وبمحاكمة منطقية لها يمكن القول بأن المؤشرات تدل على أن الرصاص معدن "مستقر"، قليل الحركة، بل الأقل حركة ("تقلية") من بين العناصر المعدنية كما يذكر كاباتيا - باندياس وباندياس (Kabata-Pendias and Pendias, 1984). بهذه الصفات يصبح الرصاص بطريقة أو بأخرى نقيض الكاديوم، الذي تدل نسبة الشكل الذائب - المتبادل منه على أنه معدن متقل عالي الحركة، وارتفاع المستخلص بالـ DTPA منه يدل على جاهزيته للامتصاص من قبل النبات. الحقيقة أن هذه النتيجة تؤكد ما جاءت به أعمال أخرى وتتفق معها سواء تعلق الأمر بالرصاص أو الكاديوم وسلوكيهما في النظام البيئي على المستويين العام والخاص. في هذا السياق درس لي وآخرون (Li et al, 2001) توزع مجموعة من العناصر المعدنية في عدد من الترب والعينات الرسوبية، وبيّنوا أن للكاديوم والرصاص توزيعين مختلفين تماماً. فقد تركّز الكاديوم في ما دعوه "bio-available species" بنسبة تراوحت ما بين 64 - 96% فيما لم تتجاوز نسبة الرصاص فيه ما مقداره 2.5%. ولقد أظهرت نتائجهم في مقابل ذلك أن ما يزيد عن 95% من الرصاص كان بمنزلة الجزء المتبقي (residual) (الجزء المستخلص بالمزيج HF - HNO₃ في الاستخلاص المتسلسل) فيما لم تزد هذه النسبة في حالة الكاديوم وفي أحسن الحالات عن 35% متراوحة ما بين 1-35%. ولا تختلف النتائج التي يعطيها لي وآخرون (Li et al, 2001) فيما يتعلق بتوزيع الكاديوم من حيث الطابع العام عن النتائج التي يعطيها أنستروم وباركر (Ahnstrom and Parker, 1999)، فمشاهدات هذين الباحثين تبين أن الشكل الذائب - المتبادل يمكن أن يصل في القليل من الترب المدروسة إلى ما يزيد عن 40%، فيما تظهر أن ما اصطلح لي وآخرون على تسميته "bio-available species" (ذائب - متبادل - مرتبط بالكربونات) يصل في أغلبها إلى ما يزيد عن 35% وقد يصل إلى 80%. ولكن بالمقابل، لا بد من التذكير بأن هذه المعطيات لا تشكل بتفاصيلها قاعدة نمطية ثابتة تصلح لتوزيع العنصرين في الأوساط كافة، لأن الأمر بالمحصلة محكوم بعوامل عدة، منها العينة وهويتها، منشأ وتركيباً وخواصاً فيزيوكيميائية، إضافة إلى عملية الاستخلاص وشروطها ومصادر التلوث إن وجدت. فالرصاص الذي تركّز في العينات المدروسة من قبل لي وآخرون (Li et al, 2001) في الجزء المتبقي قد لا يكون إلا حالة خاصة من الحالة الأعم التي يقتـرن فيها المعدن المذكور، وذلك بالاسـتـناد إلى مـصادـر عـديـدة (Norrish, 1975; Raiffaldi et al, 1976)، بالعديد من أطوار التربة، كالطين، وأكاسيد المنغنيز، وهيدروكسيدات الحديد والألمنيوم إضافة إلى المادة العضوية، كما يمكنه أن يتواجد بتراكيز شديدة مرتبطاً بـكربونات الكالسيوم وبالطور الفوسفوري الراسب أيضاً. وبذلك يمكن أن تصل النسبة المرتبطة منه بالمادة العضوية والسلفيدات معاً، إلى نحو 65%

في بعض العينات الرسوبية، فيما يصل المرتبط منه بأكاسيد المنغنيز إلى حد السيادة أحياناً، والمرتبط منه بالسليكات إلى نحو 40%، والمتواجد منه بصورة سهلة الذوبان إلى قرابة الـ 30% (Svete et al; 2001). وأما فيما يتعلق بالكادميوم فهو يظهر، كالرصاص، علاقة نوعية بالمادة العضوية تؤدي إلى تركزه فيها بنسبة قد تصل إلى نحو 77% وذلك كمحصلة لارتفاع نسبة المادة العضوية والسلفيدات معاً في بعض الترب أو لارتفاع نسبة السلفيدات كالسفالريت في بعض الأجزاء ولا سيما الملوحة منها (Ahnstrom and Parker, 1999).

الاستنتاجات والتوصيات:

يشكل اقتسام العناصر المعدنية بين أطوار التربة المختلفة، مدخلاً رئيسياً إلى دراسة سلوكياتها في النظام البيئي، الأمر الذي لا بد من أن تكون له تطبيقاته وفوائده في جوانب متعددة، كيميائية - جيوكيميائية، وتغذوية، وبيئية تلوثية - سمية. ونظراً للصعوبة التي ينطوي عليها تعيين الأنواع الكيميائية التي يتواجد بصورتها معدن ما بالطرائق المباشرة، ولاستحالتها أحياناً، تأتي طرائق الاستخلاص الكيميائية البديل المناسب بحثاً عن ميزانية مقربة للعناصر المعدنية وتوزع تجزيئياً - تقسيمي لها. ويرغم الطابع العرفي - الاصطلاحي (conventional) الذي تتسم به الطرائق المذكورة، فإن الفوائد المرجوة منها جلية. وتبرز الفوائد التطبيقية لهذه الطرائق بصفتها الوسيلة المناسبة غير المباشرة، التي تقيد في تعقب المسارات الحركية للعناصر المعدنية، وفي متابعة التغيرات التي تطرأ على حالاتها وأنماط ارتباطها في أعقاب إضافاتها إلى التربة. لقد جاء استعمال طرائق الاستخلاص في هذه الدراسة مثلاً في هذا السياق، استهدف حركية العلاقة بين الأشكال الرئيسية الثلاثة، الذائب - المتبادل، والمرتبط بالطور الكربوناتي، والمرتبط بأكاسيد الحديد والمنغنيز للكادميوم والرصاص في أعقاب إضافتهما إلى تربة بازلتية، إضافة إلى الشكل القابل للامتصاص من قبل النبات.

لقد أظهرت المسارات الحركية لتحولات الكادميوم أن بداية ارتباط هذا المعدن في التربة تشهد على سيادة شبه مطلقة للشكل الذائب - المتبادل. إلا أن هذه السيادة لا تثبت أن تنخفض بمرور الزمن فقابليتها زيادة نسبة المرتبط بالكربونات في المراحل الأولى، وزيادة شبه مستمرة لنسبة المرتبط بالأكاسيد، دلالة بلا شك على أن الكادميوم التبادلي يتحول بمرور الوقت إلى شكل أعلى بطاقته وأشد. ولكن الملاحظ بالمقابل، أن جزءاً أساسياً من هذا المعدن قد بقي بصورته التبادلية، مما يعني سهولة حركة هذا العنصر وسهولة تنقله في الأوساط الطبيعية، وكذلك قابليته للامتصاص من قبل النبات. وبذلك فلا غرابة إذاً أن يتم وصف هذا العنصر، مقارنة بالعديد من العناصر المعدنية الأخرى، باعتباره العنصر الأكثر حركة و"تنقلية" (mobility) في النظام البيئي، وهو ما من شأنه أن يزيد من فرص التلوث به ويرفع من احتمالات سميته.

ولقد كان للرصاص مساره الحركي الذي تباين به عن الكادميوم تبايناً واضحاً، كان الأبرز فيه الانخفاض العام لنسب استخلاصه، دلالة على ثبات الأشكال التي تواجد الرصاص بصورتها في التربة، وإشارة إلى صعوبة "تنقلية". فاللافق في هذا السياق، أن الكمية المستخلصة بالهيدروكسيل أمين، وهو المستخلص الأشد قوة، شكلت جزءاً لم يتجاوز نصف الرصاص المضاف في أحسن الأحوال، فيما بلغت هذه النسبة في حالة الكادميوم قيمة مرتفعة كادت أن تكون مساوية الكمية المضافة تماماً. ويتجلى التباين بين المعدنين من ناحية أخرى في نمط العلاقة الحركية - الكمية بين الأشكال المستخلصة، فالمسارات الحركية للرصاص تدل على أن المستخلص بالخلات، ومثله المستخلص بال

DTPA، يتعرضان إلى تناقص في أثناء المراحل الأولى التي تعقب الإضافة، ويعاودان الإرتفاع بعدئذ، مظهرين بذلك اختلافاً عن المستخلص بالهيدروكسيل أمين. فقد دلّ المنحى العام لمسار الكمية المستخلصة بهذا العامل على تناقص ضعيف، تبدت معالمه أكثر وضوحاً في المراحل الأخيرة، مما يدل، وفي قراءة أولية، على أن الرصاص المرتبط بالأكاسيد لا يمتلك الثبات الكافي الذي يجعله بمعزل عن التحول إلى أشكال أخرى أعلى بسوياتها الطاقية. وهنا يبدو لافتاً أن الانخفاض الذي يتعرض له المستخلص بالهيدروكسيل أمين يترافق بصورة مقابلة بارتفاع مواز للمستخلص بالخلات، وكذلك للمستخلص بالـ DTPA، الأمر الذي قد تكون فيه دلالة على مناقلة للرصاص ليصبح أوثق صلة بالطور الكربوناتي! بهذا المعيار يمكن القول، من باب التكهن والفرضية، أن الشكل المرتبط بالأكاسيد هو ملاذ أقل فاعلية فيما يتعلق باستقطاب الرصاص وحجزه مقارنة بالكاديوم، الذي توافرت بشأنه القرائن التي تدل على زيادته في الطور "الأكسيدي" على حساب الأشكال الأخرى.

المراجع:

1. AHNSTROM, Z. S., AND PARKER. D. R. *Development and assessment of Sequential Extraction procedure for the fractionation of soil cadmium*. Soil Sci. Soc. Am. J. 63, 1999, 1650-1658.
2. AINSWORTH, C. C., PILON, J. L. GASSMAN, P. L. AND VAN DER STUYS. W. G. *Cobalt, cadmium and lead sorption to hydrous iron oxides: residence time effect*. Soil Sci. Soc. Am. J. 58, 1994, 1615-1623.
3. BAKES, C. A., MCLAREN, R. G. RATE, A. W. AND. SWIFT R. S. *Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides*. Soil Sci. Soc. Am. J. 59, 1995, 778-785.
4. BAKER, D. E., AND AMACHER. M. C. *Nickel, Copper, Zinc, and Cadmium* in A. L. Page et al. Eds. *Methods of soil analysis, Part 2, Chemical and microbiological properties*, 2nd ed. ASA, Inc. SSSA, Inc. Madison, Wisconsin USA. 1982,
5. BRUEMMER, G. W., GERTH, J. AND TILLER. K. G. *Reaction kinetics of adsorption and desorption of nickel, zinc, and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals*. J. Soil Sci. 39, 1988, 37-52.
6. COETZEE, P.P. *Determination and speciation of heavy metals in sediments of Hartbeespoort Dam by sequential chemical extraction*. water SA, 19, 1993, 291-300.
7. EICK, M. J., AND FENDORF. S. E. *Reaction sequence of nickel (II) with kaolinite: Mineral dissolution and surface complexation/precipitation*. Soil Sci. Soc. Am. J. 62, 1998, 1257-1267.
8. FARLEY, K. J., DZOMBAK, A. D. AND MOREL. F. M. M. *A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides*. J. Colloid Interface Sci. 106, 1985, 226-238.
9. GLOVER II, L. J., MATTHEW, J. E. AND BRADY. P. V. *Desorption kinetic of cadmium²⁺ and lead²⁺ from goethite: Influence of time and organic acids*. Soil Sci. Soc. Am. J. 66, 2002, 797-804.
10. HICKEY, M. G., AND KITTRICK. J. A. *Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel, and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals*. J. Environ. Qual. 13, 1984, 372-376.
11. IANNI, C., RUGGIERI, N. RIVARO, P. AND FRACHE. R. *Evaluation and comparison of two selective extraction procedure for heavy metal speciation in sediments*. Analytic. Sci. 17, 2001, 1273 – 1278.
12. KABATA-PENDIAS, A. AND PENDIAS. H. *Trace elements in soils and plants*, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1984, 315.

13. KIM, N. D. and FERGUSON. J. E. *Effectiveness of a commonly used sequential extraction technique in determining the species of cadmium in soil.* Sci. Total Environ. 105, 1991, 191–209.
14. LI, X., B. J. COLES, M. H. RAMSEY, and THORNTON. I. *Chemical partitioning of the new National Standards and Technology standard reference materials (SRM 2709-2711) by sequential extraction using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.* Analyst 120: 1995, 1415-1419.
15. LI, B., WANG, Q. HAUNG, B. AND S. LI. *Evaluation of the results from a Quasi-Tessier's Sequential Extraction procedure for heavy metal speciation in soils and sediment by ICP-MS.* Analytic. Sci. 17, Supplement: I, 2001, 1561-1564.
16. LINDSAY, W.L. *Chemical Equilibria in Soils.* Wiley- Interscience. 1979.
17. LINDSAY, W.L. AND NORVELL. W. A. *Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper.* Soil Sci. Soc. Am. J. 42, 1978, 421-428.
18. MCLEAN, J. E., AND BLEDSOE. B. E. *Ground Water Issue.* EPA/540/S-92/018. 1992.
19. MCKENZIE, R. M. *The reaction of cobalt with manganese dioxide minerals.* Aust. J. Soil Res. 8, 1970, 87-106.
20. NORRISH, K. *The geochemistry and mineralogy of trace elements, in Trace elements in soil-Plant-Animal Systems,* D. J. D. Nicholas and A. R. Egan Eds. Academic Press, New York, 55. 1975,
21. PAGE, A. L., MILLER, R. H. and KEENEY. D. R. *Methods of soil analysis, Part 2, Chemical and microbiological properties*, 2nd ed. ASA, Inc. SSSA, Inc. Madison, Wisconsin USA. 1982,
22. PAPADOPOULOS, P., AND ROWELL. D. *The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces.* Eur. J. Soil Sci., 39, 1988, 23-36.
23. PAQUETTE, J., AND REEDER. R. J. *Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite.* Geochem. Cosmochm. Acta. 59, 1995, 735-749.
24. RAURET, G., ROBIO, R. LOPEZ-SANCHEZ, J. F. AND CASASSAS. E. *Specific procedure for metal solid speciation in heavily polluted river sediments.* Intern. J. Environ. Anal. Chem., 35, 1989, 89–100.
25. REEDER, R. J. *Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth.* Geochem. Cosmochm. Acta. 60, 1996, 1543-1552.
26. RAIFFALDI, R., LEVI-MINZI, R. AND SOLDATINI. G. E. *Pb absorption by soils.* Water Air Soil Pollut. 6, 1976, 119.
27. SHUMAN, L. M. *Fractionation method for soil microelements.* Soil. Sci. 140, 1985, 11–22.
28. SHUMAN, L. M. *Chemical forms of micronutrients in soil,* 113–144. In J. J. Mortvedt et al. Eds. *Micronutrients in Agriculture,* 2nd ed. SSSA Book Ser. 4. New York. 1991,
29. SVETE, P., MILAČIČ, R. AND PIHLAR. B. *Partitioning of Zn, Pb, Cd in river sediment from a lead and zinc mining area using the BCR three-step sequential extraction procedure.* J. Environ. Monit., 3, 2001, 586-590.
30. TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C. AND BISSON. M. *Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace metals.* Ana. Chem. 51, 1979, 844-850.
31. TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C. AND BISSON. M. *Trace metals speciation in the Yamaoka and St. Francois Rivers (Quebec).* Can. J. Earth Sci. 17, 1980, 90-105.
32. TIPPING, E., HETHERINGTON, N. B. AND HILTON. J. *Artifacts in use of selective chemical extraction to determine distribution of metals between oxides of manganese and iron.* Ana. Chem. 57, 1985. 1944-1946.
33. ZACHARA, J. M., COWAN, C. E. AND RESCH. C. T. 1991. *Sorption of divalent metals on calcite.* Geochem. Cosmochm. Acta. 55, 1991, 1549-1562.

