

توزیع شکل‌های مختلف سرب، روی، کادمیم و مس در یک خاک آهکی آلوده

منوچهر قنبری یامچی^۱، شاهین اوستان^{۲*}، عادل ریحانی تبار^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۷/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۲۵

۱-دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۲-استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۳-دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: oustan@hotmail.com

چکیده

هدف از این پژوهش بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی سرب، روی، کادمیم و مس در دو غلظت و سه pH مختلف در یک خاک آهکی بود. سرب و روی در دو غلظت ۱ و ۱۰ میلی‌مول بر کیلوگرم و مس و کادمیم در دو غلظت ۰/۱ و ۱ میلی‌مول بر کیلوگرم از منبع نمک نیتراتی در سه سطح pH ۶، ۷ و ۸ به خاک افزوده شدند. نسبت خاک به محلول ۱ به ۲۰ در نظر گرفته شد. خاک‌ها در دمای $1 \pm 30^\circ\text{C}$ به مدت ۳۰ روز در انکوباتور نگهداری شدند. شکل‌های شیمیایی فلزها در خاک به روش تیسیر تعیین شد. نتایج نشان داد که pH بر توزیع شکل‌های سرب و روی بومی خاک تأثیر نداشت. با افزایش pH از ۶ به ۸، شکل باقی‌مانده مس بومی کاهش یافته و شکل آلی آن افزایش یافت. با توجه به حد تعیین مقدار (LOQ) دستگاه جذب اتمی، کادمیم بومی خاک قابل اندازه‌گیری نبود. تأثیر pH بر توزیع فلزها بین شکل‌های مختلف بسته به نوع فلز و غلظت آن متفاوت بود. شکل‌های اکسیدی و آلی در غلظت کم سرب و شکل‌های اکسیدی و کربناتی در غلظت زیاد این فلز غالب بودند. همچنین، روی و مس افزوده شده به ترتیب بیشتر به شکل‌های اکسیدی و آلی تجمع یافتند. کادمیم افزوده شده در غلظت کم به شکل آلی و در غلظت زیاد به شکل تبادل‌ی تجمع یافت. نتایج نشان داد که با ۱۰ برابر شدن غلظت اولیه فلزها، فاکتور تحرک فلزها به‌طور متوسط ۱/۸ برابر افزایش یافت. فاکتور تحرک فلزها با افزایش pH تغییر قابل ملاحظه‌ای نکرد.

واژه‌های کلیدی: روش تیسیر، خاک آهکی، شکل بومی فلز، فاکتور تحرک، pH

Distribution of Different Forms of Lead, Zinc, Cadmium and Copper in a Contaminated Calcareous Soil

M. Ghanbari yamchi¹, S. Oustan^{2*}, A. Reyhanitabar³

Received: October 6, 2018 Accepted: January 15, 2020

¹ M.Sc. Graduate of Soil Sci Dep, Faculty of Agric, University of Tabriz, Iran

² Prof., Soil Sci Dep, Faculty of Agric, University of Tabriz, Iran

³ Assoc. Prof., Soil Sci Dep, Faculty of Agric, University of Tabriz, Iran

*Corresponding Author, E-mail: oustan@hotmail.com

Abstract

The aim of this study was to investigate the chemical forms of lead (Pb), zinc (Zn), cadmium (Cd), and copper (Cu) in two concentrations and three pH values in a calcareous soil. Metals as nitrate salts were added at two levels of 1.0 and 10 mmol kg⁻¹ for Pb and Zn and at two levels of 0.1 and 1 mmol kg⁻¹ for Cu and Cd all at three levels of pH (6, 7 and 8). The soil to solution ratio (w/v) was 1 to 20. The soils were incubated at 30±1°C for 30 days. Chemical forms of metals in the soils were determined by Tessier method. The results showed that the distribution of native forms of Pb and Zn was independent of pH. With increasing pH values from 6 to 8, the residual form of Cu decreased, whereas its organic form increased. Regarding the limit of quantitation (LOQ) for the atomic absorption instrument, the native cadmium was not measureable. The effect of pH on metal distribution between different forms varied with respect to metal nature and its concentration. The oxide and organic forms were dominant in low concentration of Pb and the oxide and carbonate forms were dominant in high concentration of this metal. Moreover, the added Zn and Cu were mainly dominated in oxide and organic forms, respectively. The added Cd was accumulated in organic form at low concentration and accumulated in exchangeable form at high concentration. Based on results, a 10-fold increase in the initial concentration of metals led to a mean 1.8-fold increase in mobility factor. The mobility factor did not show any considerable change with increase of pH.

Key words: Calcareous soil, Native metal, Mobility factor, pH, Tessier method

مقدمه

شیمیایی آن به خوبی ثابت شده است (وانگ و همکاران ۲۰۰۳). به رغم عدم اطمینان از اختصاصی بودن عصاره‌گیرها، روش عصاره‌گیری دنباله‌ای^۱ اطلاعات مفیدی را در زمینه شکل‌های مختلف یک فلز و به طور غیرمستقیم زیست‌فراهمی آن ارائه می‌دهد (ما و رائو ۱۹۹۷). از سال ۱۹۷۰ تعداد قابل توجهی روش عصاره‌گیری برای تعیین شکل‌های مختلف فلزهای سنگین در خاک پیشنهاد شده است که این روش‌ها می‌توانند اطلاعات کم و بیش دقیقی را درباره منشأ، زیست‌فراهمی، تحرک و انتقال فلزهای سنگین در خاک ارائه کنند (فدوتوف و همکاران ۲۰۰۲). البته روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای استاندارد نشده و هر محقق روش خود و یا روش تغییر یافته دیگران را مورد استفاده قرار می‌دهد (شومان ۱۹۸۸).

جذب توسط فاز جامد مهمترین فرایند شیمیایی است که بر فراهمی و تحرک فلزهای سنگین خاک اثر دارد. عواملی مانند pH، ماهیت و غلظت یون جذب شونده، قدرت یونی، حضور یون‌های کمپلکس‌کننده و رقیب، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، پتانسیل ریداکس (Eh) و ماهیت سطوح جذب کننده بر میزان انتقال فلز از فاز محلول به فاز جامد مؤثر هستند (گریگر ۲۰۰۴). رسوب کردن فلز با آنیون‌هایی نظیر فسفات، کربنات، هیدروکسید و سولفید، به‌ویژه در pH قلیایی، از دیگر راه‌های خروج فلز از فاز محلول است (ریوورت و همکاران ۱۹۹۸). غلظت کل فلزهای سنگین در خاک، اطلاعات کمی را در مورد زیست‌فراهمی و سمیت این فلزها ارائه می‌کند. با توجه به اینکه فلزهای سنگین بین اجزای مختلف خاک توزیع شده‌اند، لذا غلظت زیاد یک فلز ضرورتاً به معنای ایجاد آلودگی نیست (آهومادا و همکاران ۲۰۰۴). وابستگی زیست‌فراهمی فلز به شکل

¹ Sequential extraction

غربال دو میلی‌متری، نگهداری شد.

اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک

بافت خاک به روش هیدرومتری (گی و بادر ۱۹۸۶)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید (آلیسون و مودیه ۱۹۶۵)، pH خاک در سوسپانسیون ۱:۱ خاک و آب مقطر (مکلین ۱۹۸۲)، EC خاک در عصاره سوسپانسیون ۱:۱ خاک و آب مقطر (رودز ۱۹۹۶)، ظرفیت تبدیلی کاتیونی (CEC) به روش استات سدیم (چپمن ۱۹۶۵)، کربن آلی (OC) به روش واکلی و بلک اصلاح‌شده (نلسون و سامرز ۱۹۸۲) و مقدار کل فلزهای سرب، روی، مس و کادمیم به روش آکوارجیا^۲ (چن و ما ۲۰۰۱)، تعیین گردید.

اعمال سطوح مختلف فلزهای سرب، روی، مس و کادمیم و

انکوباسیون

در این پژوهش، فلزهای سرب، روی، کادمیم و مس از منبع نمک نیتراتی در دو سطح (غلظت) کم و زیاد به خاک افزوده شدند. غلظت‌های ۱ و ۱۰ میلی‌مول بر کیلوگرم خاک برای سرب و روی، و غلظت‌های ۰/۱ و ۱ میلی‌مول بر کیلوگرم خاک برای مس و کادمیم مورد استفاده قرار گرفتند. این غلظت‌ها بر اساس آنچه در مورد محوطه‌های اطراف کارخانه‌های سرب و روی (به‌ویژه کارخانه سرب و روی زنجان) گزارش شده بود، انتخاب شدند (پری زنگنه و همکاران ۲۰۱۰). بدین منظور، در لوله‌های سانتیفریوژ ۵۰ میلی‌لیتری به یک گرم خاک (بر حسب جرم خاک خشک) ۲۰ میلی‌لیتر محلول نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار حاوی فلزهای فوق‌الذکر (سرب و روی ۰/۵ و ۰/۰۵ میلی‌مول بر لیتر و کادمیم و مس ۰/۰۵ و ۰/۰۰۵ میلی‌مول بر لیتر) و همچنین مقدار اسید و باز لازم برای تنظیم pHهای ۶، ۷ و ۸ اضافه شده و به مدت ۳۰ روز در دمای ۳۰ درجه سلسیوس انکوباتور نگهداری شدند. همچنین، در یک لوله به یک گرم خاک ۲۰ میلی‌لیتر محلول نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار به عنوان نمونه شاهد اضافه شد. لوله‌ها روزانه به مدت یک ساعت با درب باز نگهداری شده و سپس یک

هدف این روش‌ها برآورد پتانسیل رهاسازی عناصر موجود در شکل‌های مختلف خاک بر اثر تغییر شرایط محیط خاک است. بدین منظور، مقدار معینی از خاک به صورت دنباله‌ای با محلول‌های عصاره‌گیر، به ترتیب از ضعیف به قوی، عصاره‌گیری می‌شود. در حالت ایده‌آل، عصاره‌گیرها و ترتیب استفاده از آن‌ها به گونه‌ای انتخاب می‌شوند که به صورت اختصاصی تنها یک شکل خاص را با حداقل تأثیر بر شکل‌های دیگر استخراج کرده و نیز فلزهای آزاد شده در طی عصاره‌گیری دستخوش بازتوزیع^۲ نگردند (آهنستروم و پارکر ۱۹۹۹). روش‌های استخراج شکل‌های مختلف متفاوت می‌باشند. در مورد بعضی از شکل‌ها، استخراج فلز از طریق جذب سطحی رقابتی و سازوکارهای تبدیلی انجام می‌شود؛ درحالی‌که برای استخراج برخی دیگر از شکل‌ها، عصاره‌گیر فاز جاذب را حل کرده و یا فعالیت فلز آزاد در محلول را با کمپلکس کردن کاهش می‌دهد (وگلین و همکاران ۲۰۰۸). روش‌های عصاره‌گیری متعددی وجود دارند که از معمول‌ترین آن‌ها می‌توان به تسیر و همکاران (۱۹۷۹) اشاره کرد. این روش به‌عنوان یک روش متداول برای تعیین شکل‌های محلول تبدیلی، کربناتی، اکسیدی (متصل به اکسیدهای آهن و منگنز)، آلی و باقی‌مانده فلزهای سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرد (موررا و همکاران ۲۰۰۱). با این حال، در این مطالعات pH خاک تحت کنترل نبوده و لذا تأثیر این عامل مهم به‌طور مستقل بررسی نمی‌شود. هدف از این پژوهش بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی مختلف سرب، روی، کادمیم و مس در دو غلظت و pH مختلف در یک خاک آهکی بود.

مواد و روش‌ها

انتخاب نمونه خاک

یک نمونه خاک سطحی آهکی (عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متری) از منطقه مرند به صورت مرکب تهیه گردید. نمونه خاک بعد از هواخشک شدن، نرم کردن و عبور از

³ Aqua regia

² Redistribution

تعیین مقدار اسید و باز لازم برای تنظیم pH های مختلف برای حصول pH های ۶، ۷ و ۸ میلی‌اکی والان‌های مختلفی از اسیدنیتریک (HNO₃) و هیدروکسید کلسیم (Ca(OH)₂) به یک گرم از خاک (در نسبت خاک به محلول اب ۲۰) افزوده شدند و pH آن‌ها بعد از یک هفته با pH متر اندازه‌گیری گردید. برای pH های ۶ و ۷ به ترتیب ۱/۷۶ و ۰/۹۳ میلی‌اکی والان بر گرم اسید نیتریک و برای pH ۸ مقدار ۰/۳۸ میلی‌اکی والان بر گرم هیدروکسید کلسیم مصرف گردید. سپس، مقدار اسید و باز لازم (بر حسب میلی‌اکی والان بر گرم) برای تنظیم pH مورد نظر از طریق معادله‌های حاصل از شکل ۱ محاسبه شد.

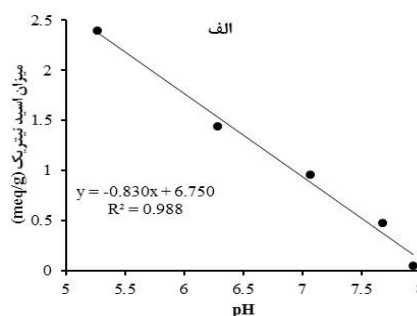
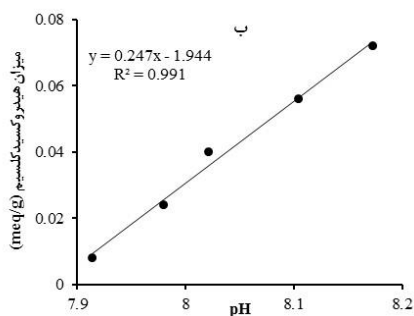
تعیین شکل‌های شیمیایی فلزها

در جدول ۱ تعیین شکل‌های شیمیایی فلزها به روش تغییر یافته تسیر و همکاران (۱۹۷۹) ارائه شده است.

ساعت تکان داده شدند. پس از ۳۰ روز لوله‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شده و پس از صاف کردن محلول رویی، غلظت فلزهای سرب، روی، مس و کادمیم در آن‌ها اندازه‌گیری گردید. سپس شکل‌های شیمیایی این فلزها در خاک باقی‌مانده در ته لوله‌ها به روش عصاره‌گیری دنباله‌ای تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تعیین شدند (جدول ۱). همچنین درصد حضور این فلزها در شکل‌های مختلف از رابطه زیر محاسبه شد (لئی و همکاران ۲۰۰۸):

$$[1] \quad (\%) = \frac{C_F}{C_S} \times 100$$

که در آن، C_F: غلظت هر یک از شکل‌های فلز سنگین (mg kg⁻¹) و C_S: مجموع غلظت شکل‌های فلز سنگین (mg kg⁻¹) است.



شکل ۱- مقادیر اسید و باز لازم برای تنظیم pH های ۶، ۷ و ۸. الف: رابطه میزان اسید لازم و pH. ب: رابطه میزان باز لازم و pH.

جدول ۱- تعیین شکل‌های شیمیایی فلزها به روش تغییر یافته تسیر و همکاران (۱۹۷۹).

میلی لیتر استخراج کننده به ازای ۱ گرم خاک	استخراج کننده	مدت تکان دادن (ساعت)	شکل شیمیایی
۸	MgCl ₂ ۱ مولار (pH=۷)	۱	تبادلی (Exch)
۸	استات سدیم ۱ مولار در (pH=۵)	۵	کربناتی (Carb)
۲۰	هیدروکسید آمین هیدروکلراید ۰/۰۴ مولار در اسید استیک (۲۵٪ V/V) + HNO ₃ ۰/۰۲ مولار + H ₂ O ₂ ۳۰٪	۶*	اکسیدی (Oxid)
**	NH ₄ OAC ۳/۲ مولار در اسید نیتریک (۲۰٪ V/V)	**	آلی (Org)
۲۴	آکوارجیا ۳:۱ (HCl:HNO ₃)	***	باقی‌مانده (Res)

*: در دستگاه شیکر-بن ماری با تنظیم دما در ۹۶±۳ درجه سلسیوس

** : ۳ میلی لیتر محلول HNO₃ ۰/۰۲ مولار و ۵ میلی لیتر H₂O₂ ۳۰٪ که با HNO₃ در pH=۲ تنظیم شده اضافه شده و مخلوط در دمای ۸۵ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت تکان داده شد. بعد از خنک شدن نمونه ۵ میلی لیتر محلول NH₄OAC ۳/۲ مولار در ۲۰٪ (v/v) HNO₃ به آن اضافه شد. نمونه‌ها تا ۲۰ میلی لیتر رقیق شده و به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده شدند.

***: به مدت ۳ ساعت در حمام شن (۱۱۰ درجه سلسیوس)

بعد از هر مرحله استخراج، لوله‌ها وزن شده و بعد از کسر نمودن وزن خاک و وزن لوله، وزن محلول باقی‌مانده از

برای هر فلز به‌طور جداگانه در غلظت‌های کم و زیاد انجام گردید. تحلیل آماری داده‌ها با نرم‌افزار MSTATC انجام شد. مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد انجام گردید.

نتایج و بحث

ویژگی‌های عمومی خاک‌ها

در جدول ۲ ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در پژوهش ارائه شده است. خاک غیرشور و آهکی و حاوی مقادیر متوسطی از رس و مواد آلی بود.

مقدار کل فلزهای سنگین خاک

در جدول ۳ مقدار کل فلزهای سرب، روی، مس و کادمیم در خاک گزارش شده است. با توجه مجاورت زمین‌های کشاورزی و جاده اصلی، غلظت سرب و به‌ویژه کادمیم آن بالا بود (بنفناقی و همکاران ۱۹۹۲). حداکثر غلظت مجاز سرب و کادمیم در خاک‌ها ۸۵ و ۰/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (WHO ۱۹۹۶). منشاء سرب و کادمیم به‌ترتیب از سوخت و لاستیک خودروها می‌باشد. بکیردره و یامان (۲۰۰۸) دامنه غلظت سرب و کادمیم در خاک‌های کنارجاده‌ای شهر الازیگ ترکیه را به‌ترتیب ۴۵-۱/۳ و ۵۲/۷۸-۰/۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. عثمان و همکاران (۱۹۹۷) غلظت سرب در خاک‌های کنارجاده‌ای شهر دمشق در سوریه را ۸۳۲-۷۸/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. اکبر و همکاران (۲۰۰۶) دامنه غلظت ۳/۸-۰/۳ میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم را برای خاک‌های کنارجاده‌ای انگلستان مشاهده کردند.

pHهای تعادلی تیمارها

دامنه تغییرات pH تعادلی در تیمارهای مختلف (pHهای ۶، ۷ و ۸) به‌ترتیب ۰۰/۶-۸۹/۵، ۹۹/۶-۸۹/۶ و ۱۰/۸-۹۱/۷ بود. به‌طوری که ملاحظه می‌شود، تغییرات pH تعادلی نسبت به pH تنظیم شده ناچیز بود.

غلظت تعادلی فلزها

غلظت تعادلی سرب، روی، کادمیم و مس در کلیه تیمارها کمتر از حساسیت اندازه‌گیری این فلزها (به‌ترتیب ۰/۵، ۰/۰۲، ۰/۰۲۵ و ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر) توسط دستگاه جذب

مرحله قبل (m') مشخص شد. سپس، با اندازه‌گیری وزن مخصوص محلول‌های عصاره‌گیر (d) بر حسب کیلوگرم برلیتر، حجم باقی‌مانده (V') بر حسب لیتر مطابق معادله زیر مشخص گردید:

$$V' = \frac{m'}{d} \quad [2]$$

با اندازه‌گیری غلظت فلزهای سرب، روی، مس و کادمیم در محلول زلال رویی بعد از هر مرحله استخراج، غلظت این فلزها در شکل‌های مختلف از رابطه زیر محاسبه شد:

$$A = \frac{(C \times V) - (C' \times V')}{m} \quad [3]$$

که در آن، A: غلظت فلز در شکل مورد نظر (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، C: غلظت فلز در محلول زلال رویی (میلی‌گرم بر لیتر)، V: حجم محلول استخراج‌کننده (لیتر)، C': غلظت فلز در استخراج‌کننده باقی‌مانده از مرحله قبل (میلی‌گرم بر لیتر)، m: جرم خاک (کیلوگرم) است. این معادله دارای یک فاکتور تصحیح (C'×V') برای احتساب میزان فلز باقی‌مانده از مرحله قبل می‌باشد. این فاکتور تصحیح به جای شستشوی خاک با آب مقطر به کار می‌رود (اسپوزیتو و همکاران ۱۹۸۲)، زیرا شستشوی خاک ممکن است سبب هدر رفت مقداری از فلز یا خاک شود.

فاکتور تحرک^۴ فلزهای سنگین در خاک

فاکتور تحرک (MF) از رابطه زیر محاسبه گردید (سیپوس، ۲۰۰۹):

$$MF (\%) = (F_1 + F_2) \times 100 / (F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5) \quad [4]$$

که در آن، F_۱, F_۲, F_۳, F_۴, F_۵ به‌ترتیب غلظت فلزها در شکل‌های محلول، تبادل، کربناتی، اکسیدی، آلی و باقی‌مانده در روش عصاره‌گیری دنباله‌ای می‌باشد.

طرح آزمایشی و تجزیه آماری

این آزمایش به‌صورت طرح کاملاً تصادفی در سه سطح pH (۶، ۷ و ۸) در دو تکرار انجام شد. تجزیه واریانس

^۴ Mobility factor

اتمی (به روش شعله) بود (بی نام ۲۰۰۷). به عبارت دیگر، بخش اعظم فلزها افزوده شده به خاکها جذب شده بودند. علت این امر، انتخاب غلظت‌های اولیه در بازه متداول برای خاک‌های آلوده به فلزها سنگین بود. فرح و پیکرینگ (۱۹۷۹) گزارش می‌کنند که بالاتر از یک pH آستانه (۶) برای سرب و ۷ برای کادمیم) تقریباً تمام یون فلزی از محلول خارج شده و به شکل گونه‌های هیدروکسی جذب خاک می‌شود.

جدول ۲- برخی ویژگی‌های عمومی خاک مورد مطالعه

ویژگی	pH _{1:1}	EC _{1:1} (dS m ⁻¹)	CCE (%)	CEC (cmol.kg ⁻¹)	OC (%)	Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)	کلاس بافت
مقدار	۷/۷۸	۰/۸۵۴	۱۶/۵	۱۶/۱۱	۱/۷۹	۲۲	۴۶/۵	۳۱/۵	لوم

جدول ۳- مقدار کل سرب، روی، مس و کادمیم در خاک بر حسب mg kg⁻¹

Cd	Cu	Zn	Pb
۳/۲	۱۹/۴	۴۹/۲	۵۳/۲

ترتیب شکل‌های شیمیایی روی در خاک شاهد در هر سه pH به صورت اکسیدی > آلی > باقی‌مانده بود (شکل ۲). نتایج نشان می‌دهد که روی بومی خاک مورد آزمایش بیشتر در شکل باقی‌مانده وجود داشت که قبلاً نیز گزارش شده است (شویر و همکاران ۲۰۰۷). pH اثر معناداری بر چگونگی توزیع شکل‌های مختلف روی نداشت. سووندسون و همکاران (۲۰۰۷) نیز با افزودن مواد باطله اسیدی به خاک ارتباطی را بین غلظت روی در آبشویه و pH آبشویه مشاهده نکردند. عدم همبستگی بین فراهمی روی و pH قبلاً نیز گزارش شده است (بهره و شوکلا ۲۰۱۳). رنگل (۲۰۰۲) معتقد است که ممکن است ارتباطی بین فراهمی روی و pH وجود نداشته باشد. دنیس (۱۹۷۱) نیز ارتباط فراهمی روی و pH را غیرمستقیم ذکر کرده است.

مس

ترتیب شکل‌های شیمیایی مس در هر سه pH به صورت اکسیدی > آلی > باقی‌مانده بود (شکل ۲). باین‌حال، با افزایش pH از ۶ به ۸، شکل باقی‌مانده کاهش یافته و شکل آلی افزایش یافت. یانگ و همکاران (۲۰۱۵) نیز دو شکل باقی‌مانده و آلی را شکل‌های غالب مس بومی خاک معرفی کردند. همچنین، گزارش شده است که مس در خاک‌های غیرآلوده بیشترین حضور را در شکل باقی‌مانده داشت

شکل‌های شیمیایی فلزها

خاک‌های شاهد (تیمارنشده با فلزها)

سرب

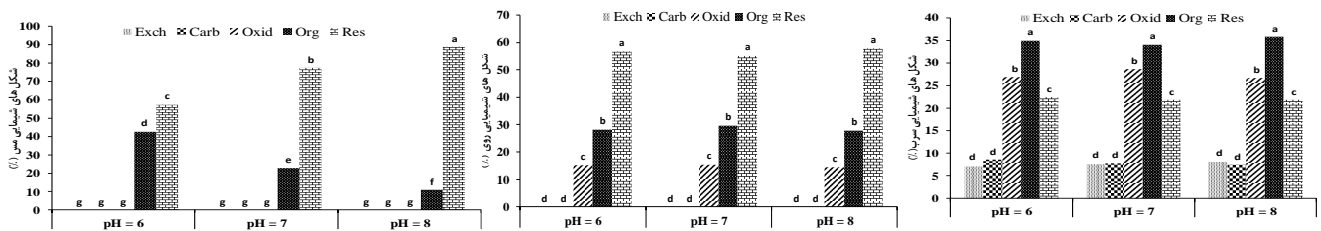
نتایج نشان می‌دهد که ترتیب شکل‌های شیمیایی سرب بومی^۵ در خاک شاهد در هر سه pH به صورت تبادلی = کربناتی >> باقی‌مانده > اکسیدی > آلی بود (شکل ۲). یوزوهو و همکاران (۲۰۱۴) نیز شکل آلی را شکل غالب سرب در خاک‌های مورد مطالعه خود گزارش کردند. همچنین، گایگر و همکاران (۱۹۹۴) پیوند قوی سرب با اسید هیومیک خاک را گزارش کرده‌اند. لیانگا و همکاران (۲۰۱۴) نیز نشان دادند که با گذشت زمان، سرب از شکل‌های تبادلی، کربناتی و اکسیدی به شکل آلی تبدیل می‌شود. با این حال، اتکینسون و همکاران (۲۰۱۱) شکل اکسیدی را در خاک‌های مجاور جاده‌ای به‌عنوان شکل غالب سرب معرفی کرده‌اند. همچنین، پلانکوارتا و همکاران (۱۹۹۹) نشان دادند که فراهمی و تحرک سرب در خاک تابعی از pH نبود. اپل و ما (۲۰۰۲) نیز گزارش کردند که جذب سرب توسط خاک کمتر از کادمیم به pH وابسته بود. شکل غالب سرب بستگی به ماهیت خاک و منشاء آلودگی دارد.

روی

⁵Native or endogenous lead

کادمیم غلظت کادمیم در کلیه تیمارها کوچکتر از حد تشخیص این فلز توسط جذب اتمی (به روش شعله) بود. نتایج نشان می‌دهد که یک ماه انکوباسیون خاک‌های شاهد

(نایمانگارا ۱۹۹۸). آلو و همکاران (۲۰۰۰) مشاهده کردند که در خاک‌های با pH پایین بخش اعظم مس خاک به شکل آلی وجود داشت، ولی در خاک‌های با pH بالا شکل «رسوب کرده» غالب بود. وانگ و چن (۲۰۱۱) گزارش کردند که با افزایش pH، فراهمی و تحرک مس به دلیل



شکل ۲- توزیع شکل‌های شیمیایی سرب، روی و مس در خاک شاهد

سبب شده است که کادمیم بومی این خاک‌ها غیرقابل استخراج گردد. به نظر می‌رسد علیرغم استفاده از محلول زمینه نیتراتی و تهویه روزانه، پتانسیل ریداکس خاک‌ها تا حدی کاهش یافته است که فراهمی کادمیم با تشکیل رسوب تقریباً نامحلول CdS کاهش یافته است (بینگهام و همکاران ۱۹۷۵).

انتقال به شکل باقی‌مانده کاهش یافت.

تسادیلاس (۲۰۰۱) نیز انتقال مس از شکل آلی به شکل باقی‌مانده را با افزایش pH نشان داد.

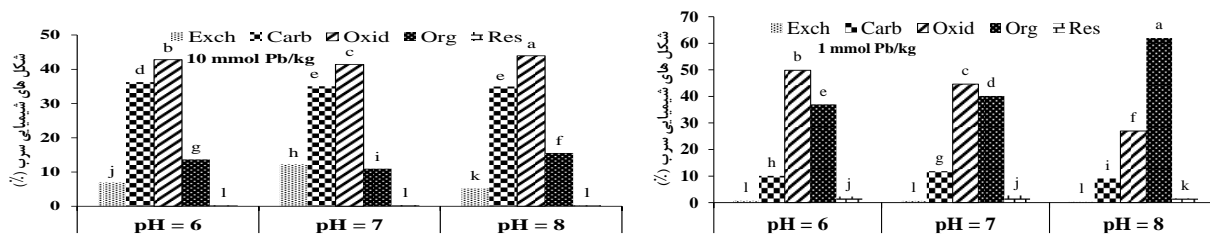
خاک‌های تیمار شده با فلزها

سرب

تیمار شاهد باشد. مککنزی (۱۹۸۰) گزارش کرد که اکسیدهای آهن و منگنز، سرب را در کلیه مقادیر pH به میزان بیشتری در مقایسه با سایر فلزها (Zn, Co, Cu, Ni و Mn) جذب کردند. با این حال، سیپوس و همکاران (۲۰۰۹) ترتیب اجزای خاک از نظر جذب سرب را به صورت اکسیدهای آهن > کانی‌های رس > مواد آلی گزارش کردند که فقط در تیمار غلظت کم سرب و pH=8 مشاهده شد. به طوری که ملاحظه می‌شود در غلظت کم سرب، با افزایش pH سهم مواد آلی در جذب سرب افزایش یافته و در عوض سهم شکل کربناتی کاهش یافت. افزایش pH ممکن است با پراکنده کردن مواد هیومیک منجر به افزایش سطح جذب بخش آلی خاک شده باشد. یوسف (۲۰۰۷) ترتیب شکل‌های شیمیایی همین تیمار را برای

شکل‌های شیمیایی سرب (شکل ۳) در تیمار $mmol Pb kg^{-1}$ و pH های ۶ و ۷ از ترتیب: تبادلی > باقی‌مانده > کربناتی > آلی > اکسیدی و در pH ۸ از ترتیب: تبادلی > باقی‌مانده >> کربناتی > اکسیدی > آلی پیروی کرد. همچنین، در تیمار $mmol Pb kg^{-1}$ و هر سه مقدار pH ترتیب: باقی‌مانده >> آلی ~ تبادلی > کربناتی > اکسیدی، حاکم بود. به طور کلی در اغلب تیمارها شکل اکسیدی غالب بود (نورستروم و جکس ۱۹۹۸). با این حال، در غلظت کم سرب، شکل‌های اکسیدی و آلی و در غلظت زیاد سرب، شکل‌های اکسیدی و کربناتی غالب بودند. غالب بودن شکل آلی در غلظت کم سرب ممکن است به دلیل غالب بودن این شکل در

برابر، میانگین سهم سرب تبدالی از ۰/۵۷ درصد به ۸/۱۰ درصد افزایش یافت. بقائی و همکاران (۲۰۱۲) توزیع نسبی شکل‌های مختلف سرب در یک خاک تیمار شده با نمک نیترات سرب (۲/۹ میلی‌مول سرب برکیلوگرم خاک) را به‌صورت زیر گزارش کردند:



شکل ۳- توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در دو غلظت مختلف

مقابل درصد شکل اکسیدی به‌طور معناداری افزایش نشان داد. آی‌انگار و همکاران (۱۹۸۱) با مطالعه ۱۹ خاک نتیجه مشابهی را برای شکل تبدالی روی گزارش کردند.

همچنین، گزارش شده است که بازتوزیع^۶ روی با زمان از شکل تبدالی به شکل‌های با پایداری بیشتر در خاک‌های با pH بالا صورت گرفته و در pH پایین خیلی به ندرت دیده می‌شود (هان و همکاران ۲۰۰۱). ریحانی‌تبار و همکاران (۲۰۰۶) نیز این نتیجه را برای کلیه شکل‌های روی، به‌استثنای شکل آلی، مشاهده کردند. نتایج پژوهش حاضر افزایش شکل آلی روی با افزایش pH را در غلظت زیاد روی نشان داد. افزایش pH با افزایش پراکندگی مواد هیومیک خاک شانس رقابت این مواد برای جذب روی را افزایش می‌دهد. با این حال، بیشترین درصد شکل آلی روی در غلظت کم، در pH برابر ۷ مشاهده گردید. در این pH، شکل باقی‌مانده کمترین درصد را در مقایسه با دو pH دیگر داشت. در غلظت زیاد روی، کاهش درصد شکل کربناتی و افزایش درصد شکل باقی‌مانده روی با افزایش pH نیز مشاهده شد.

خاک‌های منطقه‌ای در شمال شهر لاگوس گزارش کرد. علت این امر ممکن است غلظت خیلی کم سرب کل در خاک این منطقه (۰/۰۷ میلی‌مول برکیلوگرم) باشد. در غلظت زیاد سرب که سهم شکل کربناتی افزایش یافت، این اثر مشاهده نشد. همچنین، با افزایش غلظت سرب به‌میزان ده

آلی > باقی‌مانده > تبدالی > اکسیدی > کربناتی گزارش کردند. علت سهم ناچیز شکل آلی در این خاک مقدار ناچیز کربن آلی (۰/۱ درصد) بود.

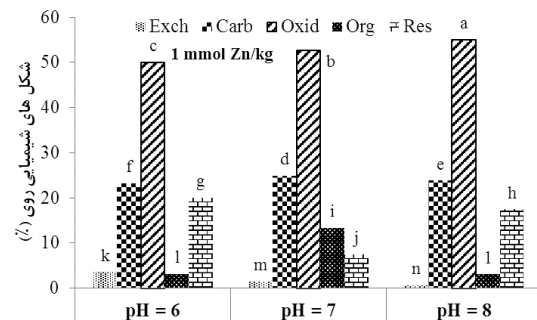
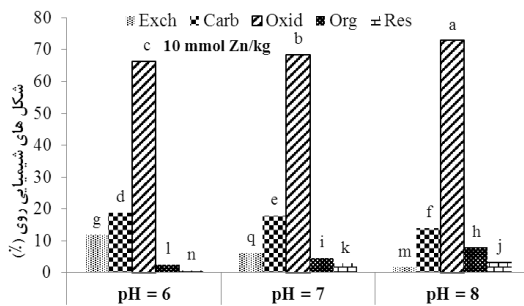
روی

شکل‌های شیمیایی روی (شکل ۴) در تیمار ۱ mmol Zn kg⁻¹ در pH ۶ از ترتیب: آلی > تبدالی > باقی‌مانده > کربناتی > اکسیدی، در pH ۷ از ترتیب: تبدالی > باقی‌مانده > آلی > کربناتی > اکسیدی و در pH ۸ از ترتیب: تبدالی > آلی > باقی‌مانده > کربناتی > اکسیدی، پیروی کرد. همچنین، در تیمار ۱۰ mmol Zn kg⁻¹ و pH های ۶ و ۷ ترتیب: باقی‌مانده > آلی > تبدالی > کربناتی > اکسیدی و در pH ۸ ترتیب: تبدالی > باقی‌مانده > آلی > کربناتی > اکسیدی، حاکم بود. نتایج نشان می‌دهد که در کلیه تیمارها شکل‌های اکسیدی و سپس کربناتی روی غالب بودند. ما و یورن (۱۹۹۷) نیز نشان دادند که بخش اعظم روی بومی خاک به شکل باقی‌مانده (در ساختار سیلیکات‌ها) بود، درحالی‌که روی افزوده شده به خاک بیشتر در شکل اکسیدی یافت شد. اگبین (۲۰۱۰) نیز نتیجه مشابهی را مشاهده کرده است. زیانگ و همکاران (۱۹۹۵) گزارش کردند که پیوند روی افزوده شده به اکسیدهای آهن در خاک‌های آهنی ۴ تا ۷ برابر بیشتر از خاک‌های خنثی و اسیدی بود. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش pH، درصد شکل تبدالی روی در هر دو سطح غلظت روی به‌طور معناداری کاهش یافت و در

⁶ Redistribution

نیز شکل آلی مس را بعد از شکل باقی‌مانده غالب معرفی کردند (یو و زو ۲۰۰۶). علت حضور چشمگیر مس در شکل آلی به ثابت پایداری بالای کمپلکس‌های مس با مواد آلی نسبت داده می‌شود (استام و مورگان ۱۹۸۱). نتایج نشان می‌دهد که در غلظت کم مس، با افزایش pH، شکل اکسیدی افزایش یافته و در مقابل شکل باقی‌مانده کاهش یافت. با این حال، این تغییرات در غلظت زیاد مس مشاهده

مس شکل‌های شیمیایی مس (شکل ۵) در تیمار $5 \text{ mmol Cu kg}^{-1}$ و هر سه pH از ترتیب: تبادلی = کربناتی > باقی‌مانده \geq اکسیدی > آلی و در تیمار $1 \text{ mmol Cu kg}^{-1}$ و هر سه pH از ترتیب: تبادلی > کربناتی > باقی‌مانده > اکسیدی > آلی پیروی کرد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود شکل آلی مس در کلیه



شکل ۴- توزیع شکل‌های شیمیایی روی در دو غلظت مختلف.

نشد. گانکل و همکاران (۲۰۰۲) مشاهده کردند که مس در شکل متصل به اکسیدهای آهن با کاهش pH کاهش یافت. بخش کوچکی از مس افزوده شده به خاک در سطح $1 \text{ mmol Cu kg}^{-1}$ به شکل کربناتی درآمده است. اینابا و تاکناکا (۲۰۰۵) این امر را به فعالیت میکروبی طی انکوباسیون نسبت داده‌اند.

تیمارها غالب بود. بعد از این شکل، شکل‌های اکسیدی و باقی‌مانده عمده مس خاک را دارا بودند و شکل‌های تبادلی و کربناتی این فلز در حداقل مقدار قرار داشتند. غالب بودن شکل آلی مس توسط برخی پژوهشگران گزارش شده است (سگارا و همکاران ۲۰۰۸). هریسون (۱۹۸۱) گزارش کرد که بخش اعظم مس در خاک‌های مجاور جاده به شکل آلی تعلق داشت. برخی پژوهشگران

کادمیم

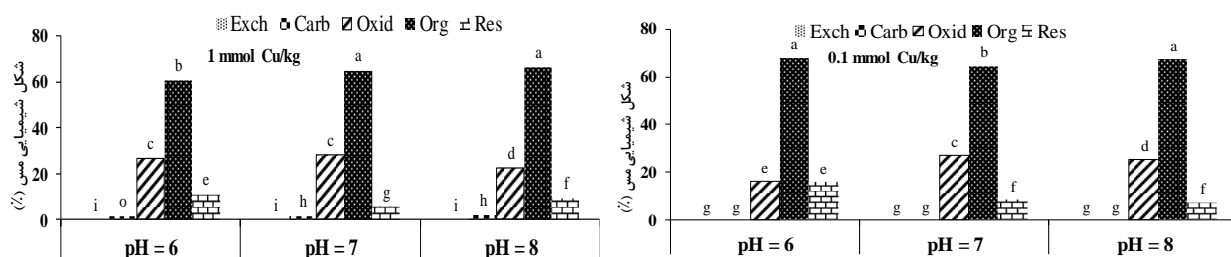
در تیمار $1 \text{ mmol Cd kg}^{-1}$ و هر سه pH ترتیب: باقی‌مانده=آلی > اکسیدی > کربناتی > تبادلی، حاکم بود.

شکل‌های شیمیایی کادمیم (شکل ۶) در تیمار $1 \text{ mmol Cd kg}^{-1}$ و pH های ۶ و ۷ از ترتیب: اکسیدی > کربناتی \geq باقی‌مانده > تبادلی > آلی و در pH ۸ از ترتیب: اکسیدی > کربناتی = تبادلی > باقی‌مانده > آلی پیروی کرد. همچنین،

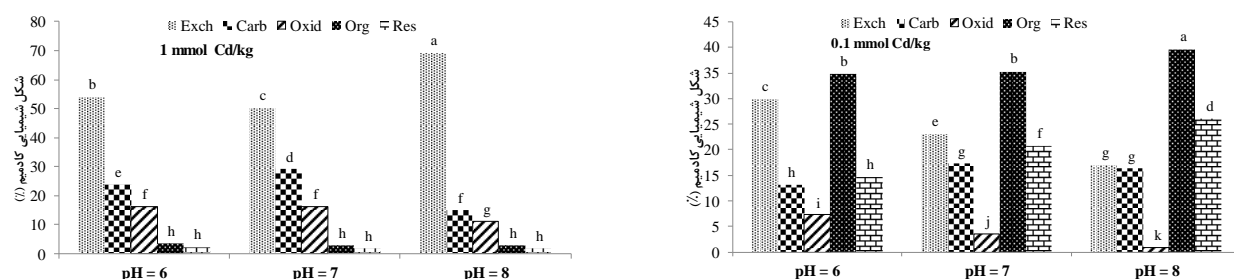
یافت. کاهش پتانسیل ریداکس خاک طی انکوباسیون ممکن است منجر به رسوب CdS شده باشد (زیونگ و لو ۱۹۹۳) که در شکل باقی مانده ظاهر می شود (اسپوزیتو و همکاران ۱۹۸۲). تشکیل این کانی با افزایش pH افزایش می یابد (ردی و پاتریک ۱۹۷۷). کلوپکا و همکاران (۱۹۹۶) نیز مشاهده کردند که سهم شکل تبدالی کادمیم در خاک های با pH کمتر از ۵/۶ بیشتر از خاک های با pH بیشتر از ۵/۶ بود.

نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت کادمیم افزوده شده به خاک، سهم شکل باقی مانده به شدت کاهش یافته و سهم شکل تبدالی به شدت افزایش یافت که این امر خطر زیاد افزوده شدن این فلز در غلظت های بالا به خاک را نشان می دهد.

نتایج نشان می دهد که کادمیم در غلظت کم به شکل آلی و در غلظت زیاد به شکل تبدالی غالب بود. همچنین، شکل اکسیدی در غلظت کم و شکل های باقی مانده و آلی در غلظت زیاد حداقل مقدار کادمیم را دارا بودند. آرناس لاگو و همکاران (۲۰۱۳) با افزودن ۴/۲ میلی گرم کادمیم بر کیلوگرم خاک گزارش کردند که شکل تبدالی غالب بوده و در مقابل شکل باقی مانده تقریباً ناچیز بود. پیوتروسکا و دودکا (۱۹۹۴) نیز با افزودن ۲/۵ تا ۲۵ میلی گرم کادمیم بر کیلوگرم خاک نتیجه مشابهی را گزارش کردند. آنان همچنین، غالب بودن شکل باقی مانده را در خاک شاهد گزارش کردند. pH در غلظت کم کادمیم بر توزیع شکل های مختلف موثر بود. به طوری که با افزایش pH فراوانی شکل باقی مانده افزایش و برعکس فراوانی شکل تبدالی کاهش



شکل ۵- توزیع شکل های شیمیایی مس در دو غلظت مختلف.



شکل ۶- توزیع شکل های شیمیایی کادمیم در دو غلظت مختلف.

مختلف در جدول ۴ ارائه شده است. متوسط فاکتور تحرک برای فلزهای مختلف از ترتیب $Zn(۲۴/۷) > Cu(۱/۷) = Pb(۲۷/۲) > Cd(۵۹/۷)$ پیروی کرد. به طوری که ملاحظه می شود کادمیم بیشترین و مس کمترین فاکتور تحرک را

فاکتور تحرک فلزهای سنگین فاکتور تحرک سرب، روی، مس و کادمیم در دو غلظت اولیه ۱ و ۱۰ میلی مول فلز بر کیلوگرم خاک در pH های

جدول ۴- مقادیر فاکتور تحرک در خاک

سطوح غلظت اولیه						فلز
غلظت زیاد			غلظت کم			
pH = ۸	pH = ۷	pH = ۶	pH = ۸	pH = ۷	pH = ۶	
۴۰/۲ c	۴۷/۲ a	۴۳/۲ b	۹/۴ c	۱۲/۵ a	۱۰/۸ b	سرب
۱۵/۸ c	۲۴/۰ b	۳۰/۶ a	۲۴/۵ b	۲۶/۵ a	۲۶/۹ a	روی
۱/۹ a	۱/۷ a	۱/۴ b	-	-	-*	مس
۸۴/۱ a	۷۹/۳ b	۷۷/۹ b	۳۳/۳ b	۴۰/۳ a	۴۳/۲ a	کادمیم

انحلال مواد آلی با افزایش pH دانست (براون و همکاران ۱۹۹۷). در مورد سرب، بیشترین فاکتور تحرک برای هر

دو غلظت در pH خنثی مشاهده شد. در مورد کادمیم، با افزایش pH در غلظت کم کاهش تحرک و در غلظت زیاد افزایش تحرک ملاحظه گردید. کاهش تحرک کادمیم در غلظت کم را می‌توان به جذب کمتر این فلز در مکان‌های تبدالی و ایجاد شرایط احیایی شدیدتر در pH قلیایی و در نتیجه رسوب کادمیم به شکل CdS نسبت داد. برعکس، در غلظت زیاد بخش اعظم کادمیم جذب مکان‌های تبدالی شده و لذا کمتر درگیر رسوب می‌شود. بوخولد و همکاران (۱۹۹۳) نیز گزارش کردند که جذب کادمیم توسط خاک به ازای هر نیم واحد افزایش در pH دو برابر شد.

نتیجه‌گیری کلی

در این پژوهش توزیع شکل‌های شیمیایی مختلف سرب، روی، کادمیم و مس در دو غلظت و pH مختلف در یک خاک آهکی مطالعه شد. نتایج نشان داد که سرب، روی، مس و کادمیم افزوده شده به این خاک در شرایط آزمایشی به ترتیب اغلب در شکل‌های اکسیدی-آلی-کربناتی، اکسیدی-کربناتی، آلی و آلی-تبدالی تجمع یافتند. در غلظت کم سرب، شکل‌های اکسیدی و آلی و در غلظت زیاد، شکل‌های اکسیدی و کربناتی غالب بودند. در مورد روی و مس، غلظت تأثیر چندانی بر چگونگی توزیع این

نشان داد. وانک و همکاران (۲۰۰۵) فاکتور تحرک سرب، روی و کادمیم را در

خاک‌های مورد بررسی خود به ترتیب ۲ تا ۴۶ درصد، ۱۹ تا ۶۲ درصد و ۶۱ تا ۹۴ درصد گزارش کردند. این ترتیب در پژوهش‌های اوگاندران و اوسیبانجو (۲۰۰۹) ۲۴/۴، ۲۳/۷ و ۹۹/۳ بود. لی و همکاران (۲۰۱۰) ترتیب زیر را برای فاکتور تحرک فلزهای سنگین در خاک‌های اطراف یک معدن سرب و روی در چین گزارش کردند:

(درصد) $Pb(۶/۷-۲/۵) > Zn(۹/۶-۶/۰) > Cu(۲۲/۶-۱۹/۸) > Cd(۲۵/۲-۱۹/۸)$ (درصد) $Zn > Pb$ (درصد) $۶/۳$ -
 * غلظت در حد تعیین مقدار دستگاه جذب اتمی قرار نداشت.

نتایج نشان داد که با ده برابر شدن غلظت اولیه فلزها فاکتور تحرک به‌طور متوسط حدود ۱/۸ برابر افزایش یافت. افزایش فاکتور تحرک فلزسنگین با افزایش غلظت توسط گونگور و اورکان (۲۰۱۴) نیز گزارش شده است. متوسط فاکتور تحرک چهار فلز برای pH های ۶، ۷ و ۸ به- ترتیب ۳۳/۴، ۳۳/۰ و ۲۹/۹ بود که کاهش ناچیز تحرک با افزایش pH را نشان می‌دهد. بیشترین میزان کاهش تحرک فلزهای سنگین با افزایش pH برای روی در غلظت زیاد مشاهده شد. در مورد مس حتی افزایش معنادار تحرک با افزایش pH مشاهده گردید که علت آن را می‌توان افزایش

فلزها بین شکل‌های مختلف نداشت. کادمیم در غلظت کم به شکل آلی و در غلظت زیاد به شکل تبدالی تجمع یافت. تأثیر pH بر توزیع فلزها بین شکل‌های مختلف بسته به نوع فلز و غلظت متفاوت بود. نتایج نشان داد که تلاش برای رساندن غلظت کل فلزها سنگین خاک به حدود پایین آلودگی‌های طبیعی و به‌ویژه انکوباسیون طولانی مدت برای حصول تعادل (علی‌رغم استفاده از محلول زمینه و نیز نمک‌های نیتراتی برای اطمینان از کاهش شدید پتانسیل ریداکس محیط) ممکن است به کاهش شدید غلظت فلزهای سنگین در محلول تعادلی و عدم امکان اندازه‌گیری آسان آن منجر شود، لذا در این قبیل آزمایش‌ها اندازه‌گیری Eh محلول خاک مفید خواهد بود.

منابع مورد استفاده

- Agbenin JO, 2010. Extractability and transformation of copper and zinc added to tropical savanna soil under long-term pasture. *Commun Soil Sci Plant Anal* 41(8): 1016-1027.
- Ahnstrom ZS and Parker, D.R.1999. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. *Soil Sci Soc Amer J* 63: 1650-1658.
- Ahumada I, Escudero P, Adriana Carrasco M, Castillo G, Asdra L and Fuentes E, 2004. Use of sequential extraction to assess the influence of sewage sludge amendment on metal mobility in Chilean soils. *J Environ Monit* 6(4): 327-334.
- Akbar K, Hale W, Headly A and Athar M, 2006. Heavy metal contamination of roadside soils of northern England. *Soil Water Res* 1(4): 158-163.
- Allison LE and Moodie CD, 1965. Carbonates. Pp.1379-1396. In: Black CA (ed), *Methods of Soil Analysis. Part 2: Chemical and microbiological properties*. American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Alva AK, Huang B and Paramasivam S, 2001. Soil pH Affects Copper Fractionation and Phytotoxicity. *Soil Sci Soc Amer J* 64: 3: 955-962.
- Anonymous, 2007. Flame atomic absorption spectrophotometry. Method 7000B. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C., USA. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/7000b.pdf>.
- Arenas-Lago D, Vegaa FA, Silva LFO and Andrade ML, 2013. Soil interaction and fractionation of added cadmium in some Galician soils. *Microchem J* 110: 681-690.
- Appel CH and Ma L, 2002. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. *J Environ Qual* 31: 581-589.
- Atkinson NR, Bailey EH, Tye AM, Breward N and Young SD, 2011. Fractionation of lead in soil by isotopic dilution and sequential extraction. *Environ Chem* 8: 493-500.
- Baghaie AH, Khoshgoftarmanesh AH, Afyuni M, 2012. Effects of Inorganic and Organic Fractions of Enriched Cow Manure and Sewage Sludge on Distribution of Lead Chemical Fractionation in Soil. *JWSS* 16(60): 95-106.
- Bakirdere S and Yaman M, 2008. Determination of lead, cadmium and copper in roadside soil and plants in Elazig, Turkey. *Environ Monit Assess* 136(1-3): 401-410.
- Behera SK and Shukla AK, 2013. Depth-wise distribution of zinc, copper, manganese and iron in acid soils of India and their relationship with some soil properties. *J Indian Soc Soil Sci.* 61(3): 244-252.
- Benfenati E, Valzacchi S, Mariani G, Airolidi L and Fanelli R, 1992. PCDD, PCDF, PCB, PAH, cadmium and lead in roadside soil: relationship between road distance and concentration. *Chemosphere* 24(8): 1077-1083.
- Bingham FT, Page AL, Mahler RJ and Ganje TJ, 1975. Cadmium availability to rice in sludge-amended soil under "flood" and "nonflood" culture. *Soil Sci Soc Amer J* 40(5): 715-719.
- Boekhold AE, Temminghoff EJM and Van der Zee SEATM, 1993. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil. *J Soil Sci* 44: 85-96.
- Brown S, Chaney R and Angle JS, 1997. Subsurface liming and metal movement in soils amended with lime-stabilized biosolids. *J Environ Qual* 26: 724-732.
- Chlopecka A, Bacon, JP, Wilson MJ and Kay J, 1996. Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated

- soils from Southwestern Poland. *J Environ Qual* 25: 69-79.
- Chapman HD, 1965. Cation exchange capacity. Pp.114-117. In: Black CA (ed), *Methods of Soil Analysis. Part 2: Chemical and microbiological properties*. American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Chen M and Ma LQ, 2001. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Sci Soc Am J* 65: 491-499.
- Dennis EJ, 1971. *Micronutrients: A New Dimension in Agriculture the National Fertilizer Solutions Association (NFSA)*, Illinois, USA.
- Farrar H and Pickering WF, 1977. Influence of clay-solute interactions on aqueous heavy metal ion levels. *Water Air Soil Pollut* , 8: 189-197.
- Fedotov PS, Zavarzina AG, Spivakov BY, Wennrich R, Mattusch J, Titze Kde P and Demin, V, 2002. Accelerated fractionation of heavy metals in contaminated soils and sediments using rotating coiled columns. *J Environ Monit* 4: 318-324.
- Gee GW and Bauder JW, 1986. Particle-size analysis. Pp. 383-411. In: Klute A (ed), *Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical methods*. American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Geiger G, Schulin R, Furrer G, 1994. Effects of changing environmental conditions on the binding capacity of soil organic matter for heavy metals. "CTB Project", Hoofddorp, The Netherlands. Reprint by Institute of Terrestrial Ecology, ETH Zurich.
- Greger M, 2004. Metal availability, uptake, transport and accumulation in plants. Pp.1-27. In: Prasad MNV (ed), *Heavy Metal Stress in Plants: From Biomolecules to Ecosystems*. Second edition. Springer.
- Gungor EBO and Orkun MO, 2014. Fractionation, mobility, and sources of selected heavy metals in topsoils from the middle black sea region of Turkey. *Clean-Soil Air Water* 42(7): 986-993.
- Gunkel P, Jezequel K, and Faber B, 2002. Temporal evolution of copper distribution in soil fractions influence of soil pH and organic carbon level on copper distribution. *Environ Technol* 23(9): 1001-1008.
- Han FX, Kingery WL and Selim HM, 2001. Accumulation, redistribution, transport, and bioavailability of heavy metals in waste-amended soils. Pp.145-174. In: Iskandar IK and Kirkham MB (eds), *Trace Elements in Soil, Bioavailability, Flux and Transfer*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA.
- Inaba S and Takenaka C, 2005. Changes in chemical species of copper added to Brown forest soil in Japan. *Water Air Soil Pollut* 162: 285-293.
- Lei M, Zhang Y, Khan S, Qin PF, Liao BH, 2010. Pollution, fractionation, and mobility of Pb, Cd, Cu, and Zn in garden and paddy soils from a Pb/Zn mining area. *Environ Monit Assess* 168(1-4): 22-215.
- Harrison RM, 1981. Chemical association of lead, Cd, Cu, and Zn in street dusts and roadside soils. *Environ Sci Technol* 15: 1378- 1383.
- Iyengar SS, Martens DC and Miller WP, 1981. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. *Soil Sci Soc Amer J* 45: 735-739.
- Liang S, Guan D-X, Ren J-H, Zhang M, Luo J and Ma LQ, 2014. Effect of aging on arsenic and lead fractionation and availability in soils: Coupling sequential extractions with diffusive gradients in thin-films technique. *J Hazard Mater* 273: 272-279.
- Ma LQ and Rao GN, 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils. *J Environ Qual* 26: 259-264.
- Ma YB and Uren N, 1997. The fate and transformations of zinc added to soils. *Aust J Soil Res* 35(4): 727 - 738.
- McKenzie RM, 1980. Adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust J Soil Res* 18(1): 61-73 27.
- McLean EO, 1982. Soil pH and lime requirement. Pp.199-224. In: Page AL (ed), *Methods of Soil Analysis. Part 2: Chemical and microbiological properties*. American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Lei M, Liao B-H, Zeng Q-R, Qing P-F, and Khan S, 2008. Fraction distributions of lead, cadmium, copper and zinc in metal contaminated soil before and after extraction with disodium ethylenediaminetetraacetic acid. *Commun Soil Sci Plant Anal* 39: 1963-1978.
- Morera MT, Echeverria JC, Mazkarian C, Garrido JJ, 2001. Isotherm and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environ Pollut* 113: 135-144.
- Nyamangara J, 1998. Use of sequential extraction to evaluate zinc and copper in a soil amended with sewage sludge and inorganic metal salts. *Agric Ecosyst Environ* 69: 135-141.

- Nelson DW and Sommers LE, 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. Pp. 539-579. In: Page AL (ed). Method of Soil Analysis. Part 2. American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Norrstrom AC and Jacks G, 1998. Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving de-icing salts. *Sci Tot Environ* 218: 161-174.
- Ogundiran MB and Osibanjo O, 2009. Mobility and speciation of heavy metals in soils impacted by hazardous waste. *Chem Spec Bioavailab* 21(2): 59-69.
- Othman I, Al-Oudat M and Al-Masri MS, 1997. Lead levels in roadside soils and vegetation of Damascus city. *Sci Tot Environ* 207(1): 43-48.
- Piotrowska M and Dudka S, 1994. Estimation of maximum permissible levels of cadmium in a light soil by using cereal plants. *Water Air Soil Pollut* 73(1): 179-188.
- Parizanganeh A, Hajisoltani P and Zamani A, 2010. Assessment of heavy metal pollution in surficial soils surrounding Zinc Industrial Complex in Zanjan-Iran. *Procedia Environmental Sciences* 2: 162-166.
- Planquarta P, Boninb G, Pronea A and Massiania C, 1999. Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: application to low metal loadings. *Sci Tot Environ* 241(1-3): 161-179.
- Reddy NC and Patrick Jr. WH, 1977. Effect of redox potential and pH on the uptake of cadmium and lead by rice plants. *J Environ Qual* 6(3): 259-262.
- Rengle Z, 2002. Hand Book of Plant Growth: pH as the master variable. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel.
- Reyhanitabar A, Karimian N, Ardalan M, Savaghebi GR and Ghanadha MR, 2006. Distribution of different forms of Zn and its relation with soil properties in some calcareous soils of Tehran province. *JAST* 3: 125-135.
- Rhoades, J.D. 1996. Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. Pp. 417-435. In: Sparks DL (ed). Methods of Soil Analysis. Part 3: Chemical methods. Soil Sci Soc Am. Madison, WI.
- Rieuwerts JS, Thornton I, Fargo ME and Ashmore MR, 1998. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chem Spec Bioavailab* 10 (2): 61-75.
- Segarra MJB, Prego R, Wilson MJ, Bacon J and Santos-Echeandia JS, 2008. Metal speciation in surface sediments of the Vigo Ria. *Scientia Marina* 72(1): 119-126.
- Shober AL, Stehouwer RC and MacNeal KE, 2007. Chemical fractionation of trace elements in biosolid-amended soils and correlation with trace elements in crop tissue. *Commun Soil Sci Plant Anal* 38(7-8): 1029-1046.
- Shuman LM, 1988. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron and zinc in soil fraction. *Soil Sci* 146: 192-198.
- Sipos P, 2009. Distribution and sorption of potentially toxic metals in four forest soils from Hungary. *CEJG* 1(2): 183 -192.
- Sposito G, Lund LJ, Chang AC, 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pd in solid phases. *Soil Sci Soc Amer J* 46: 260-264.
- Stumm W and Morgan JJ, 1981. Aquatic Chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. 2nd ed. John Wiley & Sons, New York.
- Svendson A, Henry C, Brown S, 2007. Revegetation of high zinc and lead tailings with municipal biosolids and lime: greenhouse study. *J Environ Qual*. 36: 1609-1617.
- Tessier A, Campbell PGC and Bisson M, 1979. Sequential Extraction procedure for the speciation of particular trace metals. *Anal Chem* 51: 1-22.
- Tsadiras CD, 2001. Soil pH effect on the distribution of heavy metals among soil fractions. Pp.107-120. In: Iskandar IK (ed), Environmental Restoration of Metals-Contaminated Soils. Lewis Publishers, Boca Raton.
- Uzoho BU, Nkwopara UN, Ithem E, Eke C, Odum JC and Onwudike S, 2014. Chemical speciation and mobility of cadmium and lead in waste dumpsites in Owerri, Southeastern Nigeria. *JCBPSC* 4(2): 1721-1734.
- Vanek A, Boruvka L, Drabek O, Mihaljevic M, Komarek M, 2005. Mobility of lead, zinc and cadmium in alluvial soils heavily polluted by smelting industry. *Plant Soil Environ* 51(7): 316-321.
- Voegelin A, Tokpa G, Jacquat O, Barmettler K and Kretzschmar R, 2008. Zinc fractionation in contaminated soils sequential and single extractions: influence of soil properties and zinc content. *J Environ Qual* 37:

1190-1200.

- Wang Y and Chen M, 2011. Variation of the fraction transformations and mobility of Cu and Zn in municipal sludge with pH. Second International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering (MACE), 15-17 July, Inner Mongolia, China.
- Wang WS, Shan XQ, Wen B and Zhang SZ, 2003. Relationship between the extractable metals from soils and metals taken up by maize roots and shoots. *Chemosphere* 53: 523–530.
- WHO, 1996. Permissible Limits of Heavy Metals in Soil and Plants. World Health Organization, Geneva Switzerland.
- Xiang HF, Tang HA, Ying QH, 1995. Transformation and distribution of forms of zinc in acid, neutral and calcareous soils of China. *Geoderma* 66: 121–135.
- Xiong L-M and Lu R-K, 1993. Effect of liming on plant accumulation of cadmium under upland or flooded conditions. *Environ Pollut* 79: 199–203.
- Yang HF, Wang YB and Huang YJ, 2015. Chemical fractions and phytoavailability of copper to rape grown in the polluted paddy soil. *Int J Environ Sci Technol* 12: 2929–2938.
- Yu Y and Zhou QX, 2006. Impacts of soybean growth on Cu speciation and distribution in two rhizosphere soils. *Biol Fert Soils* 42(5): 450-456.
- Yusuf KA, 2007. Sequential extraction of lead, copper, cadmium and zinc in soils near Ojota waste site. *J Agron* 6(2): 331-337.