

بررسی تأثیر توأم انرژی حرارتی، کربنات و فسفات بر غیر پویاسازی سرب در خاک‌های آلوده

صفیه حسن زاده^۱، بهنام دولتی^{۲*} و حسین پیرخراتی^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست‌محیطی، گروه زمین شناسی دانشگاه ارومیه
hasanzadsafye@yahoo.com

۲. استادیار گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه

h.pirkharrati@urmia.ac.ir

۳. دانشیار گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۱۱/۱۵

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۴/۱۰/۰۳

چکیده

سرب به‌عنوان یکی از خطرناک‌ترین فلزات سنگین، سلامت انسان، گیاهان و سایر موجودات زنده را تهدید می‌کند. این تحقیق به منظور بررسی تأثیر انرژی حرارتی، آهک و فسفات در واحد زمان بر میزان تثبیت سرب در خاک‌های آلوده به فلزات سنگین انجام شد. نمونه خاک از منطقه آلوده معدن انگوران برداشت شد. برای بررسی تثبیت سرب، محلول آهک در سطوح صفر و ۵ درصد، محلول کود فسفاته در سطوح صفر و ۲/۵ درصد تهیه و با خاک مخلوط شدند و در دمای ۲۵، ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. تجزیه واریانس نشان داد که آثار مستقل حرارت و تیمارها در طول دوره زمانی معنادار بود به طوری که دمای ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین تأثیر در رهاسازی سرب داشت. همچنین آثار متقابل فاکتورها در دوره زمانی اول و دوم معنادار شدند. افزایش حرارت باعث تغییر جهت اثر فسفات بر تثبیت سرب شده و افزایش حلالیت و انتقال آن در خاک را باعث شد. به‌طور کلی کاربرد آهک نسبت به فسفات برای تثبیت سرب در خاک‌های اسیدی و شور توصیه نشده و بهتر است از منابع فسفاته و در دمای محیط برای جلوگیری از تحرک سرب استفاده شود.

کلیدواژه

آهک، فسفات، فلزات سنگین، کانی‌های رس.

سرآغاز

سرب ناشی از منابع طبیعی و انسانی است. منابع طبیعی سرب ناشی از سنگ بستر و انتشار به اتمسفر از آتشفشان‌ها، اسپری دریا، مواد بیورژنیکی و آتش‌سوزی جنگل‌ها است. منابع انسانی نیز شامل استخراج معادن، ذوب فلزات، کارخانه‌ها، استفاده و دفع محصولات حاوی

فلزات سنگین به دلیل داشتن پیامدهای خطرناک تهدیدی جدی برای محیط زیست به‌شمار می‌رود. سرب یکی از خطرناک‌ترین فلزات سنگین بوده و سلامت گیاهان، موجودات زنده و انسان را تهدید می‌کند. معمولاً آلودگی

سرب است. سرب در طبیعت مانند سایر فلزات به مقدار کم و در انواع سنگ‌ها و خاک‌ها یافت می‌شود. میانگین غلظت سرب در پوسته زمین تقریباً 16 mg kg^{-1} تخمین زده شده است (Thornton et al., 1995). زدودن سرب از خاک بسیار دشوار بوده و بایستی تا حد امکان از ورود آن به خاک‌های کشاورزی پیش‌گیری کرد. انتقال سرب در بخش سطحی خاک به دلیل ایجاد پیوندهای قوی به طرق مختلف متوقف می‌شود که شامل فرآیندهای جذب سطحی، تبادل کاتیونی، رسوب و تشکیل کمپلکس با مواد آلی هستند. (کریمی، ۱۳۹۰). یکی از روش‌های کنترل خاک‌های آلوده استفاده از روش‌های غیر پویاسازی شیمیایی فلزات سنگین در محل است. این روش با کاهش حلالیت فلزات سنگین به دلیل هزینه کم و سرعت عمل نسبتاً زیاد نسبت به روش‌های دیگر ارجحیت دارد. انتخاب افزودنی مناسب تحرک و فراهمی آلاینده را به سرعت کاهش داده و از آبشویی و جذب به وسیله گیاهان و موجودات زنده خاک جلوگیری می‌کند (Scheckel et al., 2003). تحرک فلزات سنگین در خاک سبب نشت و نفوذ آنها به داخل آب‌های زیر زمینی و ورود انواع آلاینده‌های سمی به داخل زنجیره غذایی خواهد شد. به همین دلیل محققان محیط‌زیست در جستجوی یافتن روش‌های مناسب برای تثبیت و مهار فلزات سنگین در خاک هستند. اخیراً به منظور تثبیت فلزات سنگین در دنیای امروزی از ترکیبات شیمیایی مختلف مانند آهک، فسفات (Kabata-Pendias & Pendias, 2006; Lee et al., 2009). مواد زائد بیولوژیک همچون کودهای آلی حیوانی و گیاهی (Misra 2007; Lee et al., 2004). سرباره‌های فلزی، خاکستر تولیدی از کوره‌های ذوب فلزات (Kabata-Pendias & Pendias, 2006) و ریزه‌های حاصل از فرآوری چوب در صنایع چوب و کاغذ (Lee et al., 2009) استفاده می‌شود. بسیاری از محققان شواهد قطعی برای توانایی فسفات در غیرپویاسازی سرب خاک‌های آلوده از طریق تشکیل رسوبات هیدروکسید پیرومورفیت، پیرومورفیت،

کلروپیرومورفیت ارائه کردند. از آنجایی که یون فسفات با کاتیون‌هایی مثل Pb و Cd کمپلکس‌های پایدار را تشکیل می‌دهند، لذا باعث کاهش حلالیت و تحرک پذیری عناصر می‌شوند. برای مثال سوپر فسفات تریپل از جمله کودهای فسفوری است که حلالیت مناسبی در آب داشته و واکنش پذیری فسفر با عناصر سنگین را افزایش و منجر به تشکیل کمپلکس‌های پایدار می‌شود. همچنین افزایش اسیدیته (pH) و حلالیت فلزات، واکنش‌پذیری عناصر با فسفر را افزایش داده و باعث رسوب کاتیون-فسفات می‌شود (Han et al., 2001). از سوی دیگر کاربرد آهک یا سنگ آهک (CaCO_3) باعث رسوب فلزات سنگین بصورت کربنات‌های فلزی شده و قابلیت جابه‌جایی برخی از فلزات را در خاک‌های آلوده کاهش می‌دهند (Lee et al., 2004). همچنین اضافه کردن مواد قلیایی با افزایش pH افزایش جذب فلزات به وسیله بخش‌های مختلف خاک حلالیت فلزات سنگین را کاهش می‌دهند (Mcbride et al., 2005; Puschenreiter et al., 1997). حرارت نیز یکی از فاکتورهای مهم در تثبیت عناصر است. حرارت باعث از بین رفتن آب هیدراته اطراف کاتیون شده و انتقال آنها به فضاهای خالی بخش رس خاک را تسهیل می‌کند (Dixon 1995). بررسی مطالعات صورت گرفته نشان داد که اکثر این تحقیقات در زمینه تأثیر توأم انرژی حرارتی و فسفات بر روی میزان تثبیت فلزات سنگین در خاک‌ها و رسوبات باطله به منظور استفاده مجدد از آنها به عنوان مصالح ساختمانی بوده است (Axe, 2007). بخش دیگری از این مطالعات هم مربوط به استفاده از نتایج این تحقیقات برای دفع فضولات هسته ای است (چرم و جعفری، ۱۳۸۲). البته شایان ذکر است که در زمینه تثبیت عنصر در محل بومی خود که بیشتر در خاک‌های باطله معدنی اهمیت دارند اخیراً مطالعات زیادی صورت نگرفته است. لذا این تحقیق بر مبنای مطالعه و بررسی اثر توأم سنگ آهک، کود فسفاته و انرژی حرارتی بر غیر پویاسازی عنصر Pb در خاک آلوده در بازه زمانی صورت گرفت.

مواد و روش‌ها

محلول رویی اندازه‌گیری شد و با استفاده از رابطه شماره (۱) محاسبه شد:

$$q = \frac{C_e \times V_1}{M_s} \quad (1)$$

که در آن q مقدار Pb ($mgkg^{-1}$) و C_e (mgL^{-1}) غلظت سرب، V حجم محلول و M_s جرم خاک خشک بر حسب گرم است. تجزیه و آرایانس و مقایسه میانگین داده‌ها با استفاده از نرم افزار SPSS و MSTAT C آنالیز شد.

نتایج

برخی خصوصیات فیزیکی شیمیایی و مقدار کل Pb نمونه خاک مورد مطالعه در جدول (۱) نشان داده شده است. بر اساس نتایج به عمل آمده، خاک مورد نظر اسیدی بوده و دارای شوری زیاد ناشی از وجود املاح همچون Pb و Cd هستند. زیادی املاح، قدرت یونی خاک را افزایش داده و فرآیندهای جذب و واجذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. همچنین به دلیل عدم وجود کربنات در خاک (۰٪)، محتملاً این املاح به صورت سولفات موجود باشند. نمونه خاک حاوی ۲۳ درصد رس بوده و دارای کلاس بافت لوم سیلتی است. نوع و مقدار رس، نقش اصلی در تثبیت و رهاسازی عناصر را به عهده دارد. زیادی مقادیر کل عناصر سرب (۱۸۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) ناشی از پس ماندهای استخراج (باطله) بوده و بیانگر شدت آلودگی خاک است. براساس استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا، حد مجاز Pb در خاک ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Singh and Narwall, 1999). از این رو غلظت عنصر در خاک مورد مطالعه بیش از حد استاندارد بوده و به‌عنوان خاک آلوده مطرح است.

پراش اشعه ایکس (XRD) برای خاک مورد نظر بررسی شد. نتایج نشان داد که کانی غالب این خاک به ترتیب کائولینیت، ایلیت و اسمکتیت هستند (شکل ۱). با وجود مقدار متوسط رس (۲۳٪) و غالبیت کانی کائولن در خاک مورد مطالعه که دارای سطح ویژه بسیار پایینی هستند دلیل اصلی کم بودن ظرفیت تبادل کاتیونی خاک است. لذا این

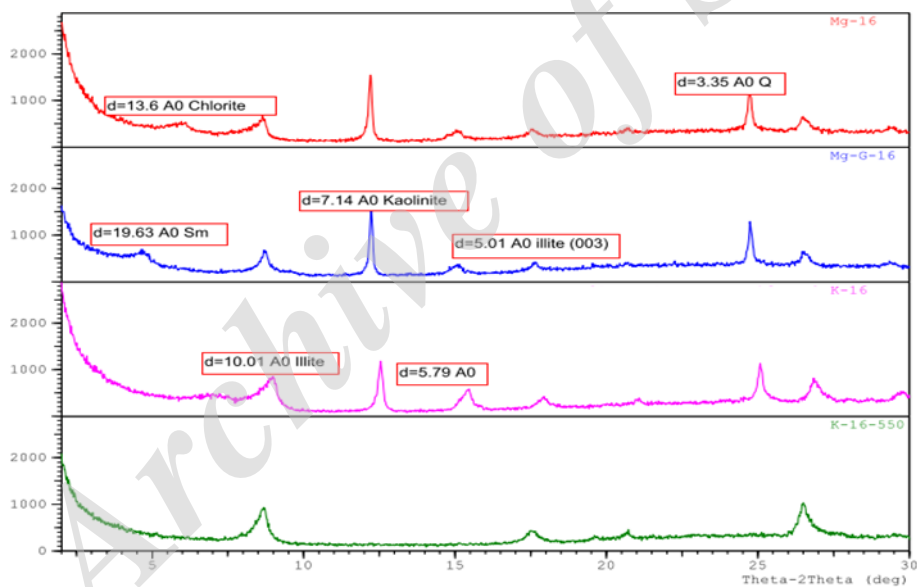
خاک مورد مطالعه از خاک آلوده به عناصر سنگین حاصل از فرآوری شرکت سرب و روی منطقه انگوران زنجان برداشت شد و پس از هوا خشک کردن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. سپس برخی از خصوصیات فیزیکی شیمیایی خاک نظیر بافت به روش هیدرومتری pH (Bouyoue, 1969) در سوسپانسیون ۱:۵ خاک و محلول ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم (Blakemore, 1991)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش تیتراسیون (Jackson, 1964)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش استات سدیم نرمال (Chap man, 1965)، و میزان قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در عصاره اشباع خاک، میزان سرب کل خاک با روش HNO_3 و HCl ، نوع و مقدار کانی رسی با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) در آزمایشگاه علوم خاک دانشگاه ارومیه اندازه‌گیری شدند. به منظور بررسی فرآیند تثبیت عناصر سنگین، آزمایش بصورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی طراحی شد. به این منظور نخست کود فسفات و آهک زمین شناسی ($CaCO_3$) از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد هر یک از تیمارها در دو سطح صفر و ۲/۵ درصد برای فسفات، صفر و ۵ درصد برای سنگ آهک و مخلوط سنگ آهک (صفر و ۵ درصد) و کود فسفات (صفر و ۲/۵ درصد) در ظروف جداگانه بصورت محلول به ۳۰۰ گرم خاک اضافه و در قالب‌های مخصوص قرار داده شدند. بعد از گذشت دو روز نمونه‌ها در دماهای ۲۵ (دمای شاهد)، ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد بوسیله کوره الکتریکی مدل (Shimiran F.47) در دو تکرار حرارت داده شدند. نمونه‌های حرارت داده شده را پودر کرده و با نسبت ۱:۱۰ خاک به آب مخلوط و در ظروف در بسته به مدت یک هفته در دمای اتاق نگهداری شد. در طی این مدت نمونه‌ها هر روز ۱۵ دقیقه تکان داده شد. نمونه برداری در سه بازه زمانی ۷، ۳۰ و ۶۰ روز برداشت و از کاغذ صافی عبور داده شد. با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل (Shimadzu 6600) غلظت Pb در

تجزیه واریانس نشان داد که آثار اصلی حرارت و تیمارها، در هر سه دوره بر میزان رهاسازی سرب خاک در سطح احتمال ۰/۱ درصد معنادار بود. همچنین آثار متقابل آنها به غیر از دوره ۶۰ روز معنادار شدند (جدول ۲). اثر تیمارها بر روی واجذب سرب در دماهای مختلف در شکل های ۲-۵ نشان داده شده است.

خاک بدلیل ظرفیت تبدالی کاتیونی (CEC) و اسیدیته خیلی کم و غالب بودن کانی کائولن قدرت جذب پایینی را خواهد داشت. احتمالاً زیادی Pb در خاک، ناشی از مکانیسم جذب سطحی نبوده و به صورت رسوب در سطح ذرات خاک و یا بعنوان کانی سرب دار مطرح است. اثر تیمارها نسبت به واجذب سرب آنالیز آماری شدند.

جدول ۱. برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

کلاس بافت خاک	رس	کربنات کلسیم معادل	هدایت الکتریکی	pH	ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)	سرب کل
		%	dSm ⁻¹		meq 100g ⁻¹	mg kg ⁻¹
لوم سیلتی	۲۳	۰	۲۰/۴	۵/۵	۸/۸۶	۱۸۰۰۰

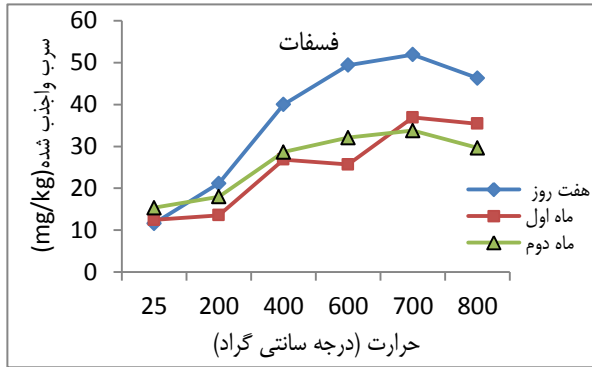


شکل ۱. پراش نگاری خاک مورد مطالعه (Q: کوآرتز، Sm: اسمکتیت)

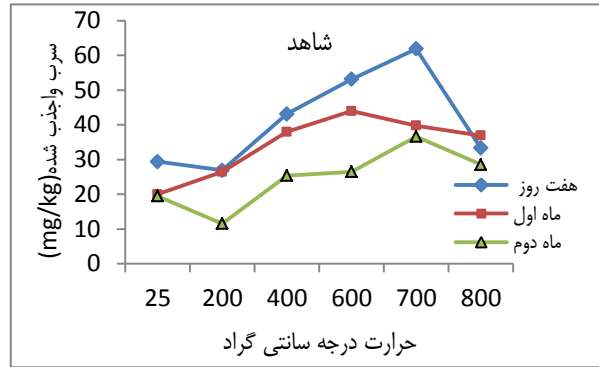
جدول ۲. تجزیه واریانس تأثیر حرارت و تیمارها بر مقدار واجذب سرب

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات		
		۷ روز	۳۰ روز	۶۰ روز
حرارت	۵	۱۲۹۹/۵***	۴۲۹/۶***	۳۰۲/۲***
تیمار	۳	۱۱۶/۸***	۱۶۸/۷**	۷۹/۷**
حرارت و تیمار	۱۵	۹۲/۸***	۶۰/۲**	۳۱/۵۸ ^{ns}
خطا	۲۴	۹/۷۷	۱۹/۸۳	۱۳/۶۰
ضریب خطا (CV)	-	۳/۱	۴/۳	۲/۳

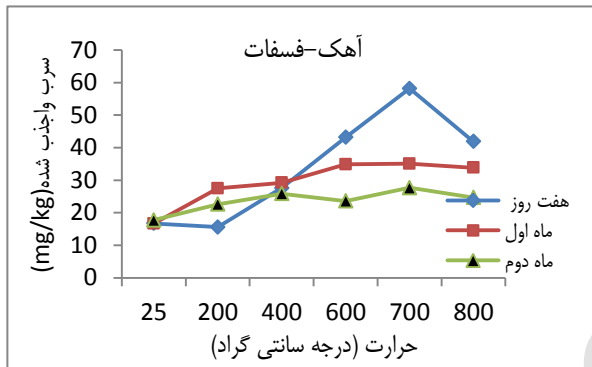
** معناداری در سطح یک درصد $p \leq 0.01$ ، *** معناداری در سطح ۰/۱ درصد $p \leq 0.001$ ، ns، غیرمعناداری



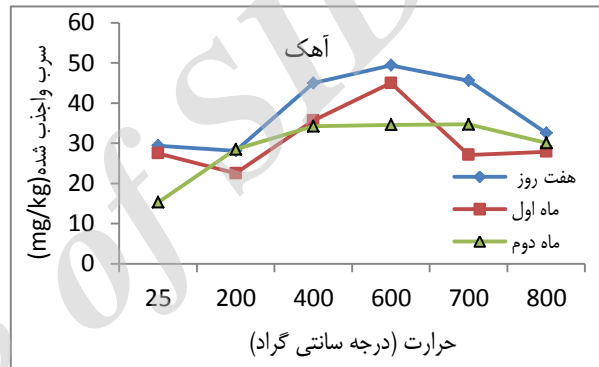
شکل ۳. آثار اصلی تیمار فسفات در دماهای مختلف در سه دوره زمانی



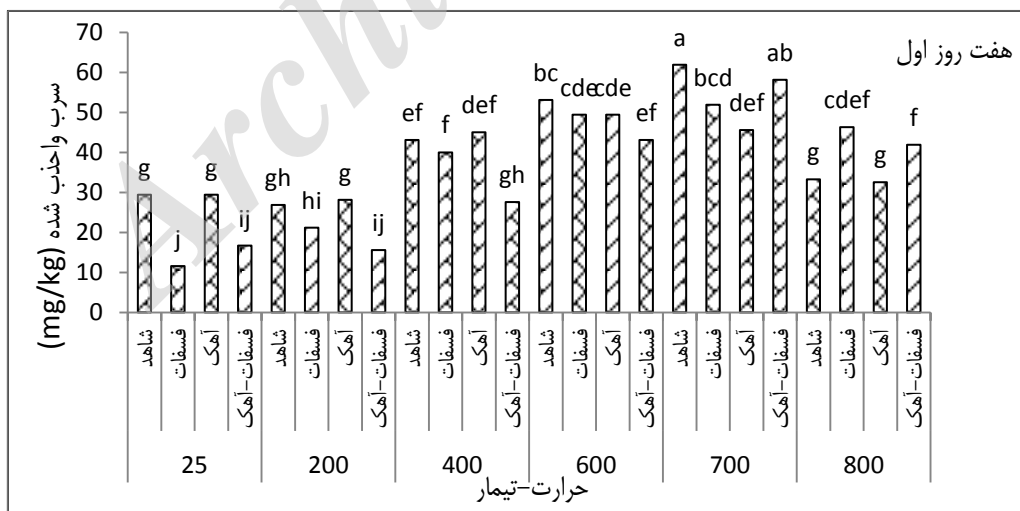
شکل ۴. آثار اصلی تیمار حرارت بر روی شاهد در سه دوره زمانی



شکل ۵. آثار اصلی تیمار فسفات-آهک در دماهای مختلف در سه بازه زمانی



شکل ۶. آثار اصلی تیمار آهک در دماهای مختلف در سه بازه زمانی



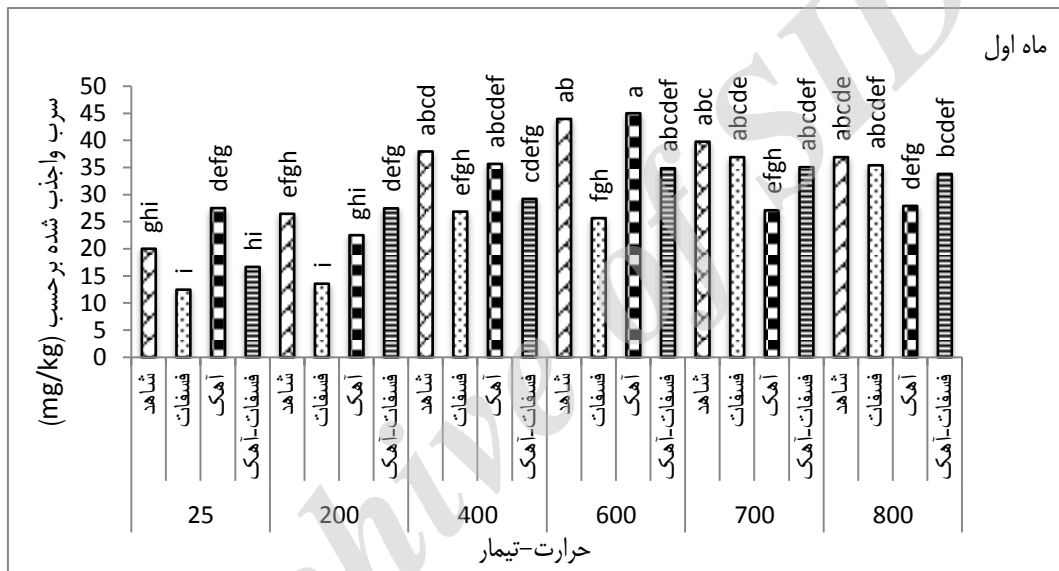
شکل ۷. مقایسه میانگین اثر تیمارها و حرارت بر روی واجذب سرب در دوره زمانی اول (حروف مشترک نشان دهنده غیرمعناداری)

درجه سانتی‌گراد بر واجذب روند کاهشی داشته است. نتایج نشان داد مقدار آهک تأثیری بر میزان کاهش واجذب سرب نداشته اما افزایش فسفات باعث کاهش واجذب

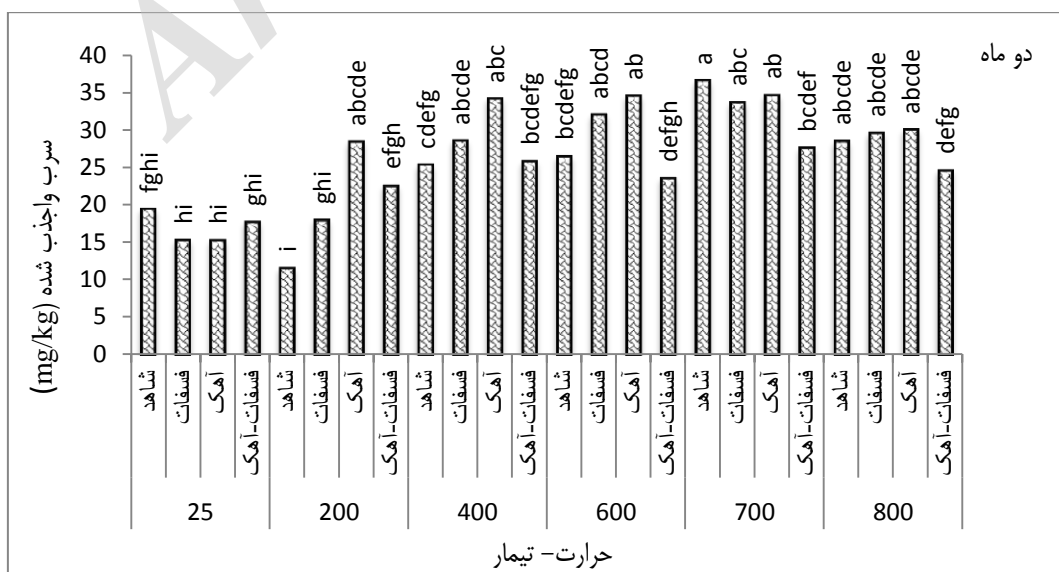
نتایج حاکی از آن است که تیمار شاهد در همه دماها با گذشت زمان باعث کاهش واجذب سرب نسبت به بقیه تیمارها شده است. البته تأثیر تمامی تیمارها در دمای ۲۰۰

زمانی سوم تفاوت معناداری بین میانگین تیمارهای مختلف مشاهده نشد و بیشترین واجذب مربوط به خود شاهد بود (شکل ۸). مقایسه سه دوره زمانی نشان داد که واجذب سرب در دوره زمانی دوم و سوم تقریباً کمتر از دوره اول بوده است. به طور کلی تغییرات واجذب در همه تیمارها نسبت به هم یکسان نبوده و نمی توان یک روند کلی را بیان کرد (شکل ۹).

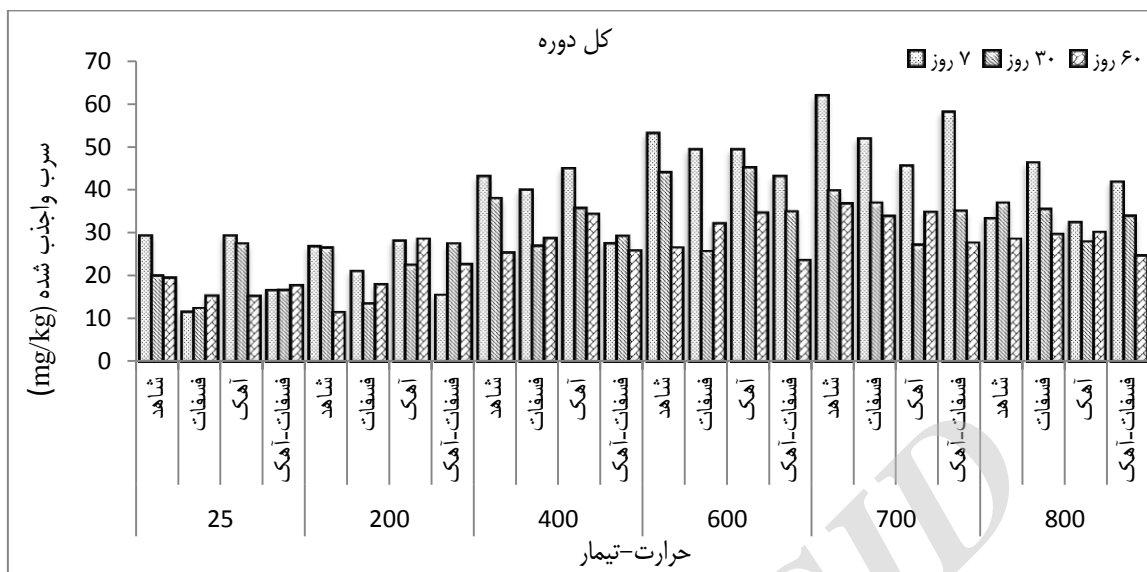
سرب در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد شده بود. بیشترین مقدار واجذب در هفته اول مربوط به تیمار آهک و دمای ۷۰۰ درجه و کمترین واجذب مربوط به تیمار فسفات-آهک و فسفات در دمای ۲۰۰ و ۲۵ درجه سانتی گراد است و به لحاظ آماری معنادار بودند (شکل ۶). همچنین در دوره زمانی یک ماه نیز بیشترین مقدار واجذب مربوط به تیمار آهک و دمای ۶۰۰ و کمترین مقدار مربوط به تیمارهای فسفات است (شکل ۷). در دوره



شکل ۷. مقایسه میانگین اثر تیمارها و حرارت بر روی واجذب سرب در دوره زمانی دوم (حروف مشترک نشان دهنده غیرمعناداری)



شکل ۸. مقایسه میانگین اثر تیمارها و حرارت بر روی واجذب سرب در دوره زمانی سوم (حروف مشترک نشان دهنده غیرمعناداری)



شکل ۹. مقایسه میانگین اثر تیمارها و حرارت بر روی واجذب سرب در سه دوره زمانی

بحث و نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد رهاسازی سرب تابع تغییرات دمایی بود و با افزایش درجه حرارت بجز دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در تمامی تیمارهای مورد مطالعه رهاسازی سرب افزایش یافت. با اینکه حرارت بالا باعث شکستن شبکه بلوری کانی‌های سیلیکاتی خاک می‌شود رهاسازی سرب با افزایش دما تا ۶۰۰ درجه معنادار بود ولی بین ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد اختلاف معناداری مشاهده نشد. همچنین افزایش دما باعث کاهش سطحی ویژه خاک شده و واجذب را افزایش می‌دهد. برای مثال بتونیت پایداری شبکه بلوری خود را تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد حفظ می‌کند (Donat et al., 2007). از سوی دیگر با افزایش درجه حرارت ظرفیت تبادل کاتیونی خاک کاهش یافته و نهایتاً باعث کاهش تثبیت فلزات در ساختار خاک می‌شوند (Giovannini et al., 1988).

تأثیر آهک در تثبیت سرب نسبت به شاهد در مرحله زمانی نخست معنادار بود و بیشترین واجذب در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد. این نتایج حاکی از این است که افزایش آهک در تثبیت سرب در خاک تأثیرگذار نبوده است. محققان گزارش کردند که استفاده از مواد آهکی برای تثبیت سرب در خاک‌های اسیدی و قلیایی

مناسب نیست (Hejman, 2013). کاربرد آهک باعث رهاسازی سرب از مواد آلی موجود در خاک می‌شود زیرا سرب پیوند ویژه‌ای با مواد آلی دارد و باعث حل شدن مواد آلی خاک می‌شود لذا باعث افزایش رهاسازی سرب می‌شود (Yobouet et al., 2010; Tlustos et al., 2005). بنابراین استفاده از آهک برای تثبیت سرب مناسب نیست. نتایج نشان داد که افزایش فسفات بر روی خاک آلوده باعث تثبیت سرب می‌شود. البته در این بررسی بیشترین تأثیر اثر فسفات و فسفات-آهک در دمای ۲۰۰ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد. احتمالاً فسفات با سرب به صورت فسفات سرب یا کلرو فسفات سرب تشکیل رسوب داده و باعث تثبیت شده است. معمولاً افزایش فسفات در شرایط نسبتاً اسیدی (pH=5-7) واجذب سرب از خاک را کاهش می‌دهد (Stanfort, 2001). به نظر می‌رسد اسیدی بودن خاک مورد مطالعه باعث افزایش حلالیت آنیون‌های فسفات شده و Pb موجود در محلول توسط فسفات‌ها تشکیل رسوب داده باشند. بدین ترتیب باعث کاهش غلظت Pb محلول شود. تأثیر توأم فسفات و آهک حالت سینرژیسم (Synergism) داشته و باعث افزایش pH خاک می‌شوند به طوری که در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد موجب

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که رفتار آهک و یون فسفات در غیرمتحرک کردن Pb خاک‌های آلوده متفاوت بود به طوری‌که یون فسفات باعث کاهش حلالیت و انتقال سرب در خاک‌های آلوده شد ولی کاربرد آهک برای تثبیت Pb در خاک‌های به شدت آلوده مناسب نبود. حرارت باعث تغییر ساختار کانی‌های رسی شد و افزایش رهاسازی عناصر را باعث شد. همچنین افزایش حرارت باعث تغییر جهت تأثیر فسفات بر تثبیت سرب شد. به طور کلی استفاده از منابع فسفات برای تثبیت سرب در خاک‌های اسیدی و شور آلوده به عناصر در دمای محیط مناسب تشخیص داده شد.

یادداشت‌ها

1. Calcium carbonate equivalent (CCE)
2. X-ray diffraction (XRF)
3. Cation Exchange Capacity (CEC)

کاهش غلظت Pb شده است. تحت این شرایط افزایش درجه حرارت تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد موجب کاهش غلظت Pb شده است در حالیکه تخریب ساختار کانی‌ها در دمای بیش از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد باعث افزایش معنادار رهاسازی Pb شده است.

نتایج نشان داد که گذر زمان در تثبیت یا واجذب عناصر تأثیر معناداری داشته است. به طوری‌که با گذشت زمان و رسیدن به نقطه تعادل، پاسخ تیمارها نسبت به فرآیند جذب و واجذب عناصر واقعی تر شده است. این روند ناشی از فعل انفعالاتی است که بین ماده افزودنی و خاک رخ می‌دهد که از مهم‌ترین عوامل آن می‌توان به تغییرات pH اشاره کرد. دولتی (۱۳۹۴) تغییرات pH در خاک‌های مختلف را تحت تأثیر لئوناردیت بررسی کرد و نشان داد که تغییر pH و متعاقباً مقدار جذب و واجذب عناصر در طول دوره انکوباسیون به نوع مواد مادری خاک بستگی دارد. همچنین فرآیند جذب و واجذب عناصر توسط کانی‌های مختلف، متفاوت بوده و به خصوصیات شیمیایی عناصر نیز وابسته هستند (Pardo-Botello et al., 2004).

منابع

- چرم، م.، جعفری، س. ۱۳۸۲. تثبیت کبالت و کادمیم در رس‌های خاک به کمک انرژی حرارتی، مجله علوم و فنون کشاورزی، ۲(۷): ۶۹-۸۲.
- دولتی، ب. ۱۳۹۴. تأثیر لئوناردیت بر تغییر شکل‌های شیمیایی کادمیم و سرب در خاک‌های حاصله از مواد مادری متفاوت. نشریه دانش آب و خاک، ۲۵(۱): ۱۶۵-۱۷۹.
- کریمی، ا. ۱۳۹۰. پالایش سبز خاک‌های آلوده به سرب با همیاری میکروبوها: بر همکنش‌های آلودگی سربی و جمعیت میکروبی خاک، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه ارومیه. ص ۶۵.

Blakemore, L.C. 1981. Methods for chemical analysis of soils. New Zealand soil bureau scientific report 10a.

Bouyoucos, G.J. 1962. Hydrometer Method Improved for Making Particle Size Analyses of Soils. Agronomy Journal. 54(5): 464-465.

Chapman, H. D. 1965. Cation-exchange capacity. In Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties, Soil Science Society of American Journal. 891-901.

Dixon, J. B. and Weed, S. B. 1995. Minerals in Soil Environments. 2th, Soil Science Society of American Journal. Madison Wisconsin.

Donat, R., Yurtlu, M. and Aytas, S. 2007. Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite. Journal of Hazardous Materials. 172: 667-674.

- Giovannini, G., Lucchesi, S. and Giachetti, M. 1988. Effect of heating on some physical and chemical parameters related to soil fertility and plant growth. *Soil Science*. 146: 255-261.
- Han, F. X., Kingery, W. L. and Selim., H. M. 2001. Accumulation, redistribution, transport, and bioavailability of heavy metals in waste-amended soils. In *Trace Elements in Soil*. 145-173.
- Hejman, M., Vondrackova, S. and Tlustos, P. 2013. Effect of Quick lime and dolomite application on mobility of elements (Cd, Zn, Pb, As, Fe and Mn) in contaminated soil. *Pollution Journal of Environment Studied*. (22) 2: 577-589.
- Jackson, M. L. 1964. *Soil Chemical Analysis (Advanced Course)*. Department of Soil Science University of Wisconsin, Maddison.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. 2006. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC press, Boca Raton, Florida. 43-50.
- Lee, S. H., Lee, J. S., hoi, Y. J., Kim, C. J. G. 2009. In situ stabilization of Cadmium, Lead and Zinc contaminated soil using various amendments. *Journal of Chemosphere*. 77 (8): 1069-75.
- Lee, T. M., Lai, H. Y., Chen, Z. S. 2004. Effect of chemical amendments on the concentration of Cadmium and Lead in long-term contaminated soils. *Chemosphere*. 57 (10): 1459-1471.
- McBride, M., Sauve, S. and Hendershot, W. 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*. 337-346.
- Misra, V. and Chaturvedi, P. K. 2007. Plant uptake bioavailability of heavy metals from the contaminated soil after treatment with humus soil and hydroxyapatite. *Environmental monitoring and assessment*. 133(1-3): 169-176.
- Ndiba, P., Axe, L. and Boonfueng, T. 2008. Heavy metal immobilization through phosphate and thermal treatment of dredged sediments. *Environmental science and technology*. 42(3): 920-926.
- Pardo-Botello, R., Fernández-González, C., Pinilla-Gil, E. and Cuerda-Correa, M. 2004. and Gómez. Adsorption kinetics of zinc in multicomponent ionic systems. *Journal of colloid and interface science*. V: 277-292-298.
- Pardo-Botello, R., Fernandez-Gonzalez, C., Pinilla-Gil, E., Cuerda-Correa, E. M. and Gomez-Serrano, V. 2004. Adsorption kinetics of zinc in multicomponent ionic systems. *Journal of colloid and interface science*. 277(2): 292-298.
- Puschenreiter, M., Horak, O., Friesl, W. and Hartl, W. 2005. Low-cost agricultural measures to reduce heavy metal transfer into the food chain—a review. *Plant Soil Environ*. 51(1): 1-11.
- Scheckel, K. and Rayan, J. 2003. In vitro formation of pyromorphite via reaction of Pb source with soft-drink phosphoric acid. *Science of the Total Environment*. 302: 253-265.
- Singh, B. R. and Narwal, R. P. 1984. Plant Availability of Heavy Metals in a Sludge-Treated Soil. II. Metal Extractability Compared with Plant Metal Uptake. *Journal of Environmental Quality*. 13(3): 344-349.
- Stanforth, R. and Qiu, J., 2001. Effect of phosphate treatment on the solubility of lead in contaminated soil. *Environmental Geology*. 41(1-2): 1-10.
- Thornton, I., Rautiu, R. and Brush, S. 2001. *Lead-the facts*. London, Ian Allan Printing Ltd.
- Tlustos, P., Szakova, J., Starkova, A. and Pavlíkova, D., 2005. A comparison of sequential extraction procedures for fractionation of arsenic, cadmium, lead, and zinc in soil. *Central European journal of chemistry*. 3(4): 830-851.
- Yobouet, Y.A., Adouby, K., Trokourey, A. and Yao, B. 2010. Cadmium, copper, lead and zinc speciation in contaminated soils. *International Journal of Engineering Science and Technology*. 2(5): 802-812.