

## جذب و واجذب سرب و تاثیر تر - خشک شدن متناوب بر توزیع فلز

### در دو خاک با ویژگی‌های متفاوت

حبیب خدا وردی لو<sup>1\*</sup> و رقیه حمزه نژاد تقلیدآباد<sup>2</sup>

تاریخ دریافت: 89/2/22 تاریخ پذیرش: 90/1/28

1 و 2- استادیار و دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

\* مسئول مکاتبه Email: [h.khodaverdiloo@urmia.ac.ir](mailto:h.khodaverdiloo@urmia.ac.ir)

#### چکیده

فلزات سنگین پس از ورود به خاک، به تدریج بین فاز محلول و فاز جامد خاک و همچنین بین ترکیبات مختلف فاز جامد توزیع می‌شوند. توزیع فلزات در خاک نقشی مهم در میزان تحرک و زیست‌فراهمی آنها دارد. هدف از این مطالعه بررسی جذب و نگهداشت سرب در دو خاک آهکی با ویژگی‌های متفاوت (یکی شور-سدیمی و دیگری غیرشور و غیرسدیمی) و ارزیابی اثر شرایط رطوبتی با چرخه تر-خشک شدن (WD) بر توزیع مقادیر مختلف سرب افزوده شده بود. برای کمی‌سازی شدت پیوند سرب افزوده شده به خاک، ظرفیت جذب سرب توسط خاک‌ها و تحرک و زیست‌فراهمی سرب از نمایه تفکیک کاهش یافته ( $I_R$ )، نمایه شدت جذب ( $SI$ ) و درصد یا مقدار جزء محلول + تبادل ( $S+E$ ) استفاده شد. مقداری اندک از سرب جذب شده توسط خاک واجذب گردید که بیانگر جذب قوی و برگشت‌ناپذیر سرب در خاک‌های مورد مطالعه است. براساس مقادیر  $SI$ ، بیش از 97% سرب افزوده شده به خاک‌ها جذب گردید. نمایه  $SI$  با افزایش غلظت ورودی سرب به خاک، تغییری معنی‌دار نداشت ( $p \leq 0.05$ ) که احتمالاً بیانگر رسوب سرب در خاک است. با اینکه نخستین دور WD تأثیری معنی‌دار بر مقدار  $SI$  داشت ( $p \leq 0.05$ )، تاثیر دوره‌های بعدی معنی‌دار نبود ( $p \leq 0.05$ ). با افزایش غلظت ورودی سرب به خاک، مقدار  $I_R$  کاهش یافت که بیانگر افزایش مقدار سرب متحرک با افزایش سطح آلودگی خاک است. تر-خشک شدن تأثیری معنی‌دار ( $p \leq 0.05$ ) بر تحرک و فراهمی سرب در خاک داشت. مقایسه مقادیر  $S+E$  نشان داد که تحرک و فراهمی سرب با تر-خشک شدن خاک کاهش و با افزایش غلظت ورودی سرب به خاک افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: تر-خشک شدن، زیست‌فراهمی، سرب، عصاره‌گیری متوالی، نمایه تفکیک کاهش یافته ( $I_R$ )

## Sorption and Desorption of Lead (Pb) and Effect of Cyclic Wetting-Drying on Metal Distribution in Two Soils with Different Properties

H Khodaverdiloo<sup>1\*</sup> and R Hamzenejad Taghlidabad<sup>2</sup>

Received: 13 April 2011 Accepted: 17 April 2011

<sup>1,2</sup> Assistant Prof. and MSc Student, Department of Soil Science, University of Urmia, Iran

\*Corresponding author: e-mail: [h.khodaverdiloo@urmia.ac.ir](mailto:h.khodaverdiloo@urmia.ac.ir)

### Abstract

Heavy metals added to soils are partitioned between solid and solution phases and then slowly redistribute among solid-phase components. Heavy metal distribution has an important effect on its toxicity and bioavailability in soil. The aim of this study was to evaluate the sorption and retention of lead (Pb) in two calcareous soils with different properties (a saline-sodic and a nonsaline-nonsodic soil) and to evaluate the effects of metal loading quantity and wetting-drying (WD) cycles on distribution of different loadings of Pb to these soils. To quantify the binding intensity, the metal sorption capacity of soils, and the mobility and availability of loaded Pb, the reduced partition index ( $I_R$ ), the sorption intensity factor ( $SI$ ), and the percentage or absolute concentration of Pb in soluble + exchangeable ( $S+E$ ) fractions were used. A small amount of sorbed Pb was desorbed by soils, indicating a strong and irreversible binding of Pb in the studied soils. In terms of  $SI$  values, more than 97% of the added Pb was sorbed by the soils. The  $SI$  factor, however, exhibited no significant change ( $p \leq 0.05$ ) with increased Pb loading quantities, probably demonstrating the precipitation of Pb in the soils. While, the first cycle of WD showed a significant effect ( $p \leq 0.05$ ) on the values of  $I_R$  index, the subsequent cycles exhibited no significant effect ( $p \leq 0.05$ ). The  $I_R$  values increased when Pb loading quantities to soils increased, demonstrating an increase in the mobility of Pb with increased soil pollution level. Wetting-drying of soils had a significant effect ( $p \leq 0.05$ ) on mobility and availability of soil Pb. Comparing the values of  $S+E$  indicated that the mobility and availability of Pb decreased by WD and increased as the Pb loading quantities to soils increased.

**Keywords:** Bioavailability, Lead, Reduced partition index ( $I_R$ ), Sequential extraction, Wetting-drying

### مقدمه

پیش‌بینی فراهمی، پتانسیل آبشویی و توزیع فلز در خاک‌های کشاورزی و خاک‌های آلوده، ارزشمند است (میلر و همکاران 1986 و تسادیللاس و همکاران 1995). فلزات سنگینی که به خاک‌ها افزوده می‌شوند، در طول زمان از جایگاه‌های ناپایدار (مانند محلول و قابل تبدالی) به جایگاه‌های پایدار راه می‌یابند (مک‌گراس و سگارا 1992 و هان و بنین 1999). برتری عصاره‌گیری متوالی در ارزیابی خاک‌های کشاورزی این است که با این روش‌ها می‌توان جزء محلول و جزء‌های زیست‌فراهم مانند تبدالی را که در جذب توسط گیاهان و انتقال به زنجیره غذایی بیشتر دخالت دارند، استخراج کرد (الوارز و همکاران 2006).

توزیع فلزات سنگین در خاک، به شدت به شرایط فیزیکوشیمیایی خاک‌ها از جمله pH، پتانسیل اکسایش-کاهش، درصد آهک، ظرفیت تبادل کاتیونی، فراوانی مواد آلی و رس (سینگ و همکاران 1988) و همچنین به ویژگی‌های جذب شونده مانند نوع فلز، مقادیر و قدمت ورود فلز به خاک بستگی دارد (چن و همکاران 2007). با اینکه تأثیر انواع ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و حتی بیولوژیکی خاک بر سرنوشت فلزات سنگین در خاک‌ها بررسی شده است (برای مثال ویولانتا و همکاران 2007)، تأثیر مقادیر ورودی فلز و قدمت آلودگی بر رفتار فلزات سنگین در خاک کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است (برومر و همکاران 1988؛ سینگ و همکاران 1988 و هان و بنین 1997).

غلظت محلول خاک و در نتیجه زیست‌فراهمی و سمیت فلزات اغلب توسط همدمای جذب- واجذب آن‌ها بر روی سطح کلونیدهای خاک کنترل می‌شود. تجزیه و تحلیل داده‌های جذب- واجذب اطلاعاتی درباره ظرفیت نگهداری فلزات و شدتی که فلز در خاک نگه داشته شده است، ارائه می‌دهد. بدلیل پیچیدگی فرایندهای نگهداشت فلزات در خاک، تلفیق همدمای جذب با روش‌های

با گسترش سریع صنعت در دهه‌های اخیر و همچنین افزایش کشاورزی متمرکز در پاسخ به تقاضای جمعیت در حال رشد، استخراج معادن، تولید و دفع بیشتر زباله و فاضلاب، استفاده از لجن فاضلاب و پساب‌ها به عنوان منابعی برای عناصر غذایی و آب، منجر به ورود و انباشت فلزات سنگین در خاک‌ها شده است. فلزات سنگین، عناصری با چگالی بیش از 5 گرم بر سانتی‌متر مکعب هستند (اسپارکس 2003). اغلب فلزات سنگین، بر خلاف آلاینده‌های آلی، تجزیه بیولوژیکی یا شیمیایی نمی‌شوند و لذا مدت زمانی طولانی در خاک اقامت می‌یابند (گوا و همکاران 2006). نتیجه مستقیم انباشت فلزات سنگین در خاک، تهدید اکولوژیکی گیاهان و سایر جانداران در خاک‌های آلوده و در پی آن تهدید سلامت انسان از طریق ورود به زنجیره غذایی است (ژو و همکاران 2004). بنابراین، آلودگی خاک به فلزات سنگین از نظر تخریب اکوسیستم‌های طبیعی و ایجاد سمیت برای انسان‌ها، حیوانات و گیاهان اهمیت دارد.

مقدار کل عنصر، اطلاعاتی اندک در مورد تحرک و زیست‌فراهمی عناصر ارائه می‌دهد (سیپیوس 2009). زیست‌فراهمی، سمیت و تحرک فلزات سنگین در خاک‌ها با تفکیک آنها بین فاز محلول و جامد خاک و توزیع مجدد آنها در میان اجزای فاز جامد خاک مشخص می‌گردد (هان و همکاران 2001). تحرک و فراهمی فلزات به شدت به شکل‌های شیمیایی و فیزیکی آن‌ها در خاک بستگی دارد (لو و همکاران 2005). بنابراین در ارزیابی خطرات اکولوژیکی، می‌بایست توزیع شیمیایی فلز در فازهای شیمیایی مختلف در خاک تعیین گردد (چن و همکاران 2007). عصاره‌گیری متوالی<sup>1</sup> فلزات سنگین در خاک‌ها روشی مفید برای تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات در خاک است. چنین اطلاعاتی به منظور

اکسید و جزء باقیمانده منتقل شدند. این محققین نتیجه گرفتند که تر و خشک شدن خاک تأثیری چشمگیر بر رفتار این عناصر در خاک دارد. با این حال، اطلاعاتی جامع از توزیع مقادیر مختلف سرب پس از افزوده شدن به خاک در مناطقی با رژیم رطوبتی با چرخه‌های تر و خشک شدن وجود ندارد.

با توجه به بارش‌های فصلی و پرکنده‌ای که در مناطق خشک و نیمه‌خشک اتفاق می‌افتد، خاک‌ها در این مناطق در معرض دوره‌های متوالی تر و خشک شدن قرار می‌گیرند. لذا، خطر زیست‌محیطی سرب ممکن است در این خاک‌ها و پس از گذراندن دوره‌های متوالی تر و خشک شدن تغییر یابد.

هدف از این مطالعه بررسی جذب و واجدبی سرب در دو خاک آهکی با ویژگی‌های متفاوت (یکی شور - سدیمی و دیگری غیرشور و غیرسدیمی) و ارزیابی اثر شرایط رطوبتی با چرخه تر-خشک شدن بر توزیع مقادیر مختلف سرب افزوده شده به این خاک‌ها بود.

#### مواد و روش‌ها

دو نمونه خاک سطحی (30-0 سانتیمتری) از استان آذربایجان غربی (یک نمونه خاک شور - سدیمی (S<sub>1</sub>) از سری اردوشاهی و یک نمونه خاک غیرشور - غیرسدیمی (S<sub>2</sub>) از سری ساراجوق) تهیه شد. توزیع اندازه ذرات در خاک با روش هیدرومتری (گی و بودر 1986)، کربنات کلسیم معادل با روش تیتراسیون (نلسون 1982)، pH خاک در عصاره گل اشباع خاک توسط pH متر (مکلین 1982)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) با روش استات سدیم نرمال (چاپمن 1965)، کربن آلی با روش والکی و بلک اصلاح‌شده (نلسون و سامرز 1982) و درصد سدیم قابل تبادل (ESP) با روش استات آمونیم یک نرمال در pH=7 (لاوکولیچ 1981) تعیین گردید.

عصاره‌گیری متوالی می‌تواند اطلاعاتی سودمند در اختیار نهد (موررا و همکاران 2001 و سیپوس 2009).

سرب از جمله فلزات سنگینی است که از منابع گوناگون به زیست‌بوم راه یافته و با ایجاد آثار سمی شدید در انسان و دیگر جانداران خسارت‌هایی جدی به بار می‌آورد (نصرالله 1984). سرب معمولاً در خاک نامحلول بوده و حلالیت آن با کاهش pH افزایش می‌یابد (مک‌براید 1994). بیشترین زیست‌فراهمی سرب در جزء محلول-تبادلی است و زیست‌فراهمی مقدار فلز موجود در شکل‌های بعدی به مراتب کاهش می‌یابد (لیندزی و نورول 1978 و آماچر 1996). در خاک‌های شور مقدار فلزات سنگین موجود در جزء کربنات‌ها، اکسیدهای آهن و یا منگنز و جزء باقی‌مانده با زمان افزایش می‌یابند در حالی‌که جزء تبادلی و جزء مربوط به مواد آلی کاهش می‌یابند (اسپوزیتو و همکاران، 1983 و مک‌گرس و سگارا 1992).

شرایط رطوبتی با چرخه تر-خشک شدن یکی از مهمترین عوامل در کنترل ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی در خاک‌های تحت آبیاری است. شرایط رطوبتی خاک با تأثیر بر شرایط خاک از جمله پتانسیل اکسایش-کاهش و فعالیت‌های بیولوژیکی خاک بر روند توزیع فلزات سنگین در فاز جامد خاک تأثیر می‌گذارد (سیلویرا و سامرز 1977، هان و همکاران 2000). به طور کلی در شرایط اشباع در اثر کاهش پتانسیل اکسیداسیون در خاک، اکسیدهای آهن و منگنز در شرایط غیر هوازی احیا شده و در نتیجه فلزات سنگین متصل به آن‌ها آزاد شده و در بین اجزای فاز جامد خاک توزیع می‌شوند (سیلویرا و سامرز 1977 و هزرا و همکاران 1987). هان و همکاران (2001) با مطالعه توزیع برخی از فلزات سنگین (Zn, Cr, Cu, Ni) پس از افزوده شدن به خاک نشان دادند که در درازمدت، کروم از جزء کربناتی خاک به جزء مواد آلی و مس، نیکل و روی از جزء کربناتی و تبادلی به جزء

فلز در محلول اولیه و ضرب کردن آن در 100 بدست می‌آید (سیپوس 2009):

$$SI = \frac{\sum_{j=1}^n (C_i^j - C_e^j)}{\sum_{j=1}^n C_i^j} \times 100 \quad [1]$$

که در آن  $n$  تعداد غلظت‌های اولیه افزوده شده به خاک است.

درصد سرب نام‌تحرک شده<sup>2</sup> توسط نمونه‌های خاک ( $IP$ ) در هر غلظت اولیه افزوده شده ( $j = 1, \dots, n$ ) از معادله زیر بدست آمد (سیپوس 2009):

$$IP = \frac{(C_s - C_{de})}{C_s} \times 100 \Bigg|_{j=1}^n \quad [2]$$

مقادیر  $C_s$  و  $C_{de}$  به ترتیب مقدار فلز جذب شده و واجذب شده بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک هستند.

خاک‌های مورد مطالعه با افزودن مقادیر مناسب نمک نیترات سرب ( $Pb(NO_3)_2$ ) با غلظت‌های 250، 500 و 1000 میلی‌گرم سرب در کیلوگرم خاک آلوده شدند. سپس خاک‌های آلوده در جعبه‌های پلاستیکی بدون زهکش در معرض دوره‌های متناوب تر و خشک شدن قرار گرفتند. در هر چرخه، خاک از آب اشباع گردید و سپس تا هوا- خشک شدن در دمای اتاق ماند. خاک‌ها در سه چرخه به همین روش تر و خشک شدند. هر چرخه حدود 40 روز طول کشید تا خاک اشباع شده از آب در دمای اتاق هوا-خشک شود. از همه نمونه‌ها پیش از اعمال تیمار رطوبتی ( $DW_0$ ) و پس از پایان فرایند خشک شدن در سه چرخه تر-خشک شدن ( $DW_1$ ) تا  $DW_3$ ) پس از به هم زدن کامل خاک در درون ظرف نمونه‌برداری گردید و توزیع سرب با روش عصاره‌گیری متوالی بررسی شد.

برای تهیه هم‌دمای جذب سرب، 25 میلی لیتر محلول 0/01 مولار کلرید کلسیم که حاوی غلظت‌های مختلفی از سرب (0، 25، 50 و 100 میلی‌گرم در لیتر) بود به نمونه‌های 2/5 گرمی خاک افزوده شد. از آنجائیکه نسبت محلول به خاک 10 به 1 بود بنابراین این محلول-ها، غلظت‌های معادل صفر، 250، 500 و 1000 میلی‌گرم سرب در هر کیلوگرم خاک فراهم آوردند. این غلظت‌ها بر اساس شدت آلودگی سربی خاک‌ها در کشور انتخاب شدند (گلچین 1382 و عباسپور و همکاران 1384). نمونه‌ها در دمای 25 درجه سانتیگراد به مدت 24 ساعت در شیکر انکوباتوردار تکان داده شد. به طور کلی، تکان دادن سوسپانسیون خاک-محلول به مدت 24 ساعت برای رسیدن به تعادل کافی در نظر گرفته می‌شود (اندرسون و کریستنسن 1988، الخطیب و همکاران 1991، گومز و همکاران 2001 و کولو و همکاران 2007). سپس با سرعت 3000 دور در دقیقه به مدت 5 دقیقه سانتریفیوژ گردید و مایع رویی با کاغذ صافی واتمن 42 صاف گردید. غلظت سرب در نمونه‌ها با دستگاه جذب اتمی اسپکترومتری ( Shimadzu 6300 AA) اندازه‌گیری شد. این آزمایش برای هر خاک در سه تکرار انجام گرفت.

برای تهیه هم‌دمای واجذب سرب، بلافاصله پس از آزمایش جذب، به باقیمانده ته لوله از آزمایش جذب 25 میلی لیتر محلول 0/01 مولار کلرید کلسیم اضافه شد و همانند آزمایش جذب، تکان داده شد و سانتریفیوژ گردید و پس از صاف کردن محلول رویی، غلظت سرب اندازه‌گیری شد (ادهیکاری و سینگ 2003).

نمایه شدت جذب<sup>1</sup> ( $SI$ ) برای مقایسه ظرفیت جذب سرب توسط نمونه‌های خاک استفاده شد. این نمایه از حاصل تقسیم مجموع اختلاف غلظت فلز در محلول‌های اولیه ( $C_i$ ) و محلول‌های تعادلی ( $C_e$ ) به مجموع غلظت

---

<sup>2</sup> Percent of Pb immobilised

<sup>1</sup> Sorption intensity:  $SI$

وزن عصاره (بر حسب گرم) یا حجم آن (بر حسب  $\text{cm}^3$ ) در آن مرحله تلقی گردید. وزن (بر حسب گرم) باقیمانده تر منهای 3 گرم نمونه خاک، معادل با حجم عصاره مانده ( $r$ ) در باقیمانده پس از عصاره‌گیری پنداشته شد و برای تصحیح غلظت فلز در عصاره‌های بعدی استفاده گردید. همه عصاره‌ها، محلول‌هایی شفاف بودند و مقادیری بسیار اندک از خاک در طی فرایند از بین رفت. مقدار فلز (بر حسب  $\mu\text{g}$ ) در هر کدام از عصاره‌های فوق به شکل زیر محاسبه گردید (مک‌گراس و سگارا 1992):

$$Q_1 = C_1 V_1 \quad [3]$$

$$Q_2 = C_2 (V_2 + r_1) - C_1 r_1 \quad [4]$$

$$Q_3 = C_3 (V_3 + r_2) - C_2 r_2 \quad [5]$$

$$Q_4 = 20 C_4 - C_3 r_3 \quad [6]$$

که در آن  $C_n$  غلظت ( $\mu\text{g cm}^{-3}$ ) در عصاره‌ی  $n$ ،  $V_n$  حجم ( $\text{cm}^3$ ) عصاره‌ی  $n$ ،  $r_n$  حجم ( $\text{cm}^3$ ) عصاره باقیمانده در ته‌مانده از عصاره  $n$  است. غلظت سرب در همه‌ی عصاره‌ها با دستگاه جذب اتمی اسپکترومتری (Shimadzu 6300 AA) اندازه‌گیری شد.

برای کمی‌سازی شدت پیوند سرب افزوده شده به خاک از نمایه تفکیک کاهش یافته<sup>2</sup> ( $I_R$ ) استفاده شد (هان و همکاران 2003).

$$I_R = \frac{\sum_{i=1}^k (F_i \times (i)^n)}{k^n} \quad [7]$$

که در آن  $i$  شماره مرحله عصاره‌گیری (جزء محلول و تبدالی (S+E): 1. جزء جذب شده به وسیله مواد آلی (OM)، 2. جزء جذب شده به وسیله کربنات‌ها (C)، 3. جزء باقیمانده (RES)،  $F_i$  سهم نسبی جزء  $i$  از کل غلظت فلز در خاک،  $k$  تعداد مراحل عصاره‌گیری و  $n$

عصاره‌گیری متوالی با روش مک‌گراس و سگارا (1992) انجام گرفت. به طور خلاصه، از هر غلظتی و در سه تکرار، سه گرم خاک نرم ( $< 2 \text{ mm}$ ) به دقت توزین و در لوله‌های سانتریفوژ  $50 \text{ cm}^3$  ریخته شد.

1- سی میلی‌لیتر  $0/1 \text{ CaCl}_2$  مولار به خاک اضافه گردید و به مدت 16 ساعت در داخل دستگاه تکان دهنده قرار گرفت. سپس، نمونه‌ها به مدت 20 دقیقه با سرعت 3000 دور در دقیقه سانتریفوژ شدند. لوله و محتویات آن به دقت توزین و یادداشت گردید. محلول رویی به آرامی در لوله‌ای دیگر ریخته شد. این مرحله عمدتاً فلزات موجود در جزء محلول و تبدالی را استخراج می‌نماید.

2- پس از افزودن 30 میلی‌لیتر  $\text{NaOH}$   $0/5$  مولار به باقی‌مانده ته لوله از مرحله قبل، نمونه‌ها همانند مرحله (1) تکان داده شده، سانتریفوژ گردیده و توزین و صاف شدند و محلول رویی در 20 میلی‌لیتر محلول آکوارجیا<sup>1</sup> (4:1 حجمی  $\text{HCl}$  و  $\text{HNO}_3$  غلیظ) هضم شد. این مرحله عمدتاً فلزات پیوند خورده با مواد آلی را استخراج می‌نماید.

3- به باقی مانده ته لوله، 30 میلی‌لیتر  $\text{Na}_2\text{EDTA}$   $0/05$  مولار اضافه و یک ساعت تکان داده شد. سپس نمونه‌ها، همانند قبل، سانتریفوژ، توزین و عصاره‌گیری شدند. این مرحله عمدتاً فلز موجود در شکل‌های کربناتی را جدا می‌کند (مک‌گراس و سگارا 1992).

4- باقیمانده ته لوله خشک گردید و در محلول آکوارجیا (همانند مرحله 2) هضم گردید و پس از صاف شدن، با  $5\% \text{ HCl}$  (V/V) به حجم 20 میلی‌لیتر رسید. فلز عصاره‌گیری شده در این مرحله جزء باقیمانده فلز است که تنها با اسیدهای گرم قوی قابل استخراج هستند (مک‌گراس و سگارا 1992).

در مراحل 1، 2 و 3 وزن کل لوله با محتویات مایع و جامد آن منهای وزن لوله و باقیمانده ته لوله به عنوان

<sup>2</sup>Reduced partition index:  $I$

<sup>1</sup> Aquarogia

و چرخه تر و خشک شدن در چهار سطح (DW0 تا DW3) و در سه تکرار انجام گرفت. تجزیه واریانس داده‌ها از طریق رویه GLM نرم افزار SAS و مقایسه میانگین‌ها از طریق آزمون حداقل اختلاف معنی‌دار (LSD) در سطح احتمال پنج درصد صورت گرفت.

### نتایج و بحث

جدول 1 رده‌بندی خاک‌ها (قائمیان 1379) و برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. با توجه به جدول 1 این دو خاک از نظر درصد سدیم تبدالی و شوری کاملاً با هم متفاوتند. به-طوری‌که خاک S<sub>1</sub>، خاکی شور- سدیمی است، در حالیکه خاک S<sub>2</sub> غیر شور و غیر سدیمی می‌باشد. همچنین مواد آلی و pH در خاک S<sub>2</sub> بیشتر از خاک S<sub>1</sub> است، حال آنکه خاک S<sub>1</sub> کربنات کلسیم بیشتری دارد.

جدول 2 مقادیر سرب جذب، واجذب و نامتحرک شده را برای خاک‌های S<sub>1</sub> و S<sub>2</sub> نشان می‌دهد. مقایسه مقدار سرب جذب شده و نامتحرک شده نشان داد که تقریباً همه سرب جذب شده توسط خاک، نامتحرک شده است. نمایه شدت جذب (SI) برای خاک S<sub>1</sub> و S<sub>2</sub> به ترتیب 97/4 و 97/1 درصد بدست آمد. به دیگر سخن، در هر دو خاک بیش از 97 درصد سرب افزوده شده جذب شده است. خاک‌های مورد مطالعه تمایل چشمگیری به جذب سرب نشان دادند و بیشتر سرب موجود در محلول اولیه توسط خاک‌ها جذب (مقادیر SI ≈ 97% برای هر دو خاک S<sub>1</sub> و S<sub>2</sub>) و نامتحرک (مقادیر IP بالای 89% و 92% به ترتیب برای خاک S<sub>1</sub> و S<sub>2</sub>) شد. نتایج مشابه در خاک‌های آهکی توسط (الخطیب و همکاران 1991)، سیپوس (2009) و شاهین (2009) نیز گزارش شده است. نمایه SI با افزایش غلظت سرب در خاک تغییر چندانی نداشت، یعنی خاک‌های مورد مطالعه در تمامی غلظت‌های افزوده شده تمایل بالا و یکسانی به جذب سرب داشتند. سیپوس و همکاران (2008) با

عددی صحیح (عموماً بین 1 تا 2) (هن و همکاران 2003) است. انتخاب مقدار  $n$  اختیاری است و رابطه‌ای با توان دو ( $n=2$ )، بیانگر افزایش قدرت جذب فلز با افزایش  $i$  در فرایند عصاره‌گیری متوالی خواهد بود. در این مطالعه مقدار  $n$  برابر با 2 در نظر گرفته شد و مقدار  $k$  نیز برابر با 4 (معادل با تعداد مراحل عصاره‌گیری) است، لذا مقدار  $IR$  از 0/06 تا 1 می‌تواند متغیر باشد. پارامتر  $IR$  برای بیان کمی شدت نسبی پیوند یک فلز در خاک‌های مختلف و یا فلزات مختلف در یک خاک کاربرد دارد. بطوریکه مقادیر پایین  $IR$  (یعنی مقادیر نزدیک به حداقل) بیانگر الگویی از توزیع است که در آن بیشتر فلز در اجزای محلول و تبدالی جای گرفته‌اند، در حالیکه مقادیر بالای  $IR$  (یعنی مقادیر نزدیک به 1) ناشی از سهم بالای فلز در جز باقیمانده است. مقادیر بینابینی بیانگر الگویی هستند که فلز به طور نسبی در بین همه اجزای فاز جامد توزیع شده است. نمایه  $IR$  از سطوح آلودگی، نوع آلودگی و ویژگی‌های خاک تاثیر می‌پذیرد (هان و همکاران 2003).

مقدار (S+E) یا درصد سرب موجود در عصاره نخست (جزء محلول و تبدالی) به عنوان نمایه‌ای برای ارزیابی شدت خطرات آلودگی سرب در خاک‌های مورد مطالعه با اعمال تیمار تر-خشک شدن به کار رفت (ابولینو و همکاران 2005). درصد سرب در عصاره نخست از فرمول زیر محاسبه گردید (سیپوس 2009):

$$SE\% = \frac{F_1}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4} \times 100 \quad [8]$$

که در آن  $F_1, F_2, F_3$  و  $F_4$  غلظت سرب در بخش‌های مختلف روش عصاره‌گیری متوالی مورد استفاده است.

این آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح بلوک‌های کامل تصادفی با سه فاکتور خاک در دو سطح (S1, S2)، غلظت فلز در چهار سطح (C1 تا C4)

کربناتی را افزایش می‌دهد (بروکینز 1988). لذا افزون بر برون جذبی بسیار بالا، احتمالاً تغییر شکل فلز به فرم کربنات سرب نیز می‌تواند نقشی مهم در نامتحرک-سازی آن در این خاک‌ها بازی کند. آنگونه که در جدول 2 مشاهده می‌شود، محلول‌های تعادلی برای غلظت اولیه 25، 50 و 100 میلی‌گرم در لیتر برای هر دو خاک حدود 1 تا 3 میلی‌گرم در لیتر است. به بیان دیگر تقریباً تمام سرب موجود در محلول اولیه در هر سطح از غلظت اولیه افزوده، جذب شده است. ممکن است حتی از نخستین غلظت افزوده شده رسوب رخ داده باشد و چون در هر سه غلظت مکانیسم خروج سرب از محلول رسوب سرب بوده است، از این رو افزایش ناگهانی در مقدار جذب مشاهده نشده است.

تجزیه اشعه ایکس شواهدی از رسوب سرب به شکل کربنات سرب در خاک‌های آهکی گزارش کردند. احتمالاً فرایند رسوب سرب به شکل کربنات سرب، عامل اصلی نامتحرک سازی بالای سرب در خاک‌های آهکی باشد. سیپوس (2009) و فونتز و همکاران (2000) رفتاری مشابه از جذب سرب در خاک‌های آهکی گزارش کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که حضور کربنات‌ها در خاک، مکان‌های جذبی جدیدی بوجود می‌آورد و رسوب فلز را افزایش می‌دهد. رسوب فلز در خاک‌ها می‌تواند در شرایط قلیایی و سطوح نسبتاً بالای فلز بوجود آید (برومر 1986). در خاک‌های مورد مطالعه در این پژوهش، حضور کربنات‌ها منجر به pH نسبتاً بالایی در خاک‌ها گردید (به ترتیب 7/6 و 8/1 برای خاک‌های S<sub>1</sub> و S<sub>2</sub>). این شرایط احتمال رسوب سرب به شکل

جدول 1- رده‌بندی و برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه.

شماره خاک	زیرگروه خاک	خانواده خاک	EC (dSm <sup>-1</sup> )	CEC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	OM (%)	CCE (%)	Clay (%)	Sand (%)	Silt (%)	pH	ESP (%)
S <sub>1</sub>	Typic Halaquepts	Fine, mixed, mesic	18/1	20/8	1/86	37/0	32/5	37/6	29/9	7/6	42/9
S <sub>2</sub>	Typic Endoaquepts	Fine, loamy, mixed, mesic	2/5	22/1	2/69	30/5	27/4	23/3	40/2	8/1	3/0

EC: هدایت الکتریکی؛ CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی؛ OM: مواد آلی؛ CCE: کربنات کلسیم معادل و ESP: درصد سدیم قابل تبادل.

جدول 2- مقادیر جذب، واجذب و نامتحرک شده سرب در خاک‌های مورد مطالعه

خاک	C <sub>i</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	C <sub>s</sub> (mg/kg)	C <sub>des</sub> (mg/kg)	IP (%)	SI (%)
S <sub>1</sub>	25	0/9	241/3	25/7	89/4	96/5
	50	1/0	489/9	30/2	93/8	98/0
	100	2/7	973/4	48/7	95/0	97/3
						97/4
S <sub>2</sub>	25	1/0	240/5	18/3	92/4	96/2
	50	1/3	487/5	37/9	92/2	97/4
	100	2/8	972/1	47/9	95/1	97/2
						97/1

C<sub>i</sub> و C<sub>e</sub>: به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی سرب در محلول خاک؛ C<sub>s</sub> و C<sub>de</sub>: به ترتیب سرب جذب و واجذب شده توسط خاک؛ IP: درصد سرب نامتحرک شده توسط خاک؛ SI: نمایه شدت جذب (اعداد تیره، مقادیر کلی نمایه SI هستند).



چرخه تر-خشک شدن عموماً با افزایش غلظت مقادیر سرب افزوده شده به خاک نمایه  $I_R$  کاهش یافته است. این نتیجه بیانگر افزایش مقدار فلز موجود در جزءهای ناپایدار در سطوح غلظتی بالاتر است. مطابق این نتایج سربی که در مقادیر کم به خاک اضافه شده، نسبت به مقادیر بالاتر سرب به شدتی بیشتر با ماتریس خاک پیوند خورده است. نتایج مشابه از تاثیر تر-خشک شدن بر کاهش نمایه  $I_R$  و در نتیجه کاهش تحرک و زیست‌فراهمی سرب توسط هان و همکاران (2003) گزارش شده است.

به طور کلی در هر کدام از خاک‌ها و در هر چرخه تر-خشک شدن مقدار فلز استخراج شده توسط عصاره‌گیر  $CaCl_2$  0/1 مولار ( $S+E$ ) کمتر از مقدار فلز استخراج شده توسط هر کدام از سایر عصاره‌گیرها بود. این نتایج مؤید آن است که سرب در خاک عمدتاً نامحلول است (مک‌براید 1994). از آنجا که درصد جزء محلول و تبادلی آلودگی، شاخصی مناسب برای ارزیابی تحرک و فراهمی آلودگی در خاک‌هایی با سطوح مختلف آن آلودگی نیست (بکون و دیویدسون 2008)، لذا مقدار مطلق سرب در عصاره نخست ( $S+E$ ) به عنوان شاخصی برای مقایسه خطرات احتمالی زیست محیطی سرب با افزایش مقدار کل آلودگی سربی در خاک استفاده شد.

در هر سطح از غلظت سرب افزوده شده به خاک ( $C_1$  تا  $C_3$ )، درصد سرب موجود در عصاره نخست در فرایند عصاره‌گیری متوالی به عنوان شاخصی از تحرک و زیست‌فراهمی سرب بکار رفت. شکل 2 تغییرات درصد سرب موجود در جزء  $S+E$  را در هر مقدار از سرب افزوده شده به خاک‌ها و تغییرات آن را با تر-خشک شدن خاک نشان می‌دهد. در هر دو خاک پس از افزودن مقادیر مختلف سرب به خاک، حتی بدون تر-خشک شدن، مقادیری اندک از سرب در جایگاههای محلول و تبادلی باقی ماند (شکل 2). در واقع چون در فرایند عصاره‌گیری متوالی برای استخراج جزء  $S+E$  با روش به کار رفته در این پژوهش، نمونه خاک به مدت 16 ساعت با محلول  $CaCl_2$  تکان داده شد، لذا بخشی

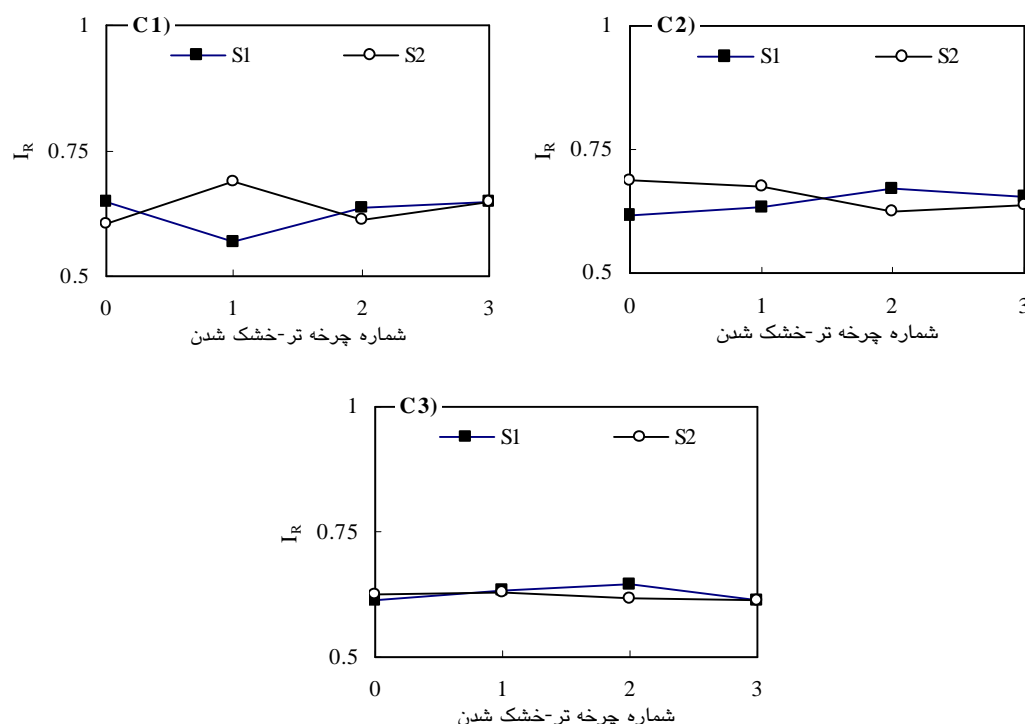
شکل 1 تغییرات مقادیر نمایه تفکیک کاهش یافته ( $I_R$ ) سرب را در اثر اعمال چرخه‌های متناوب تر-خشک شدن در دو خاک  $S_1$  و  $S_2$  در سطوح مختلف سرب افزوده شده نشان می‌دهد. تغییرات مقدار نمایه  $I_R$  در اثر تر و خشک شدن خاک برای خاک‌های  $S_1$  و  $S_2$  (بجز در غلظت  $C_1$  و نخستین چرخه تر و خشک شدن) از نظر آماری معنی‌دار نبود ( $p \leq 0.05$ ). دلیل احتمالی این امر را می‌توان به جذب و نامتحرک سازی بسیار بالای غلظت‌های افزوده شده سرب در این خاک‌ها نسبت داد (شکل 1). در واقع تقریباً همه سرب افزوده شده به خاک، حتی بدون اعمال چرخه تر و خشک شدن ( $DW_0$ ) یا شماره صفر در چرخه تر-خشک شدن، می‌تواند در فرایند عصاره‌گیری متوالی توسط خاک‌های مورد مطالعه جذب و نامتحرک گردد (به توضیحات جدول 2 توجه شود). گفتنی است شرایط عصاره‌گیر مرحله اول، بسیار شبیه به شرایط اعمال شده در آزمایش جذب-واجذبی در این مطالعه بود. گو اینکه ممکن است غلظت سرب در جزءهای محلول و تبادلی و در نتیجه تحرک و زیست‌فراهمی آن با اعمال چرخه‌های تر-خشک شدن تغییر یابد، اما بدلیل مقدار اندک این بخش در مقایسه با دیگر عصاره‌ها، این تفاوت نمودی از مقدار نمایه  $I_R$  نمی‌یابد. این استنباط در بخش‌های بعدی مورد آزمون قرار گرفت (شکل 2 و 3). تغییرات نمایه  $I_R$  در سطح غلظتی  $C_1$  را می‌توان ناشی از غلظت پایین سرب در عصاره‌های متوالی و خطای اندازه‌گیری آن‌ها دانست. سرب افزوده شده به خاک‌های مناطق خشک در اثر اعمال چرخه‌های متناوب تر-خشک شدن به سرعت از جزءهای تبادلی و محلول به جزءهای با پایداری بیشتر حرکت می‌کند و در نتیجه تحرک و زیست‌فراهمی سرب در خاک‌ها کاهش می‌یابد. نتایج مشابه از تاثیر تر-خشک شدن بر تحرک و زیست‌فراهمی فلزاتی دیگر ( $Ni$  و  $Cd, Cr, Cu, Zn$ ) توسط هان و همکاران (2001) گزارش شده است.

همچنین مقایسه مقدار نمایه  $I_R$  در غلظت‌های مختلف سرب افزوده شده به خاک‌ها در هر چرخه تر-خشک شدن (شکل 1) نشان می‌دهد که در هر دو خاک در هر

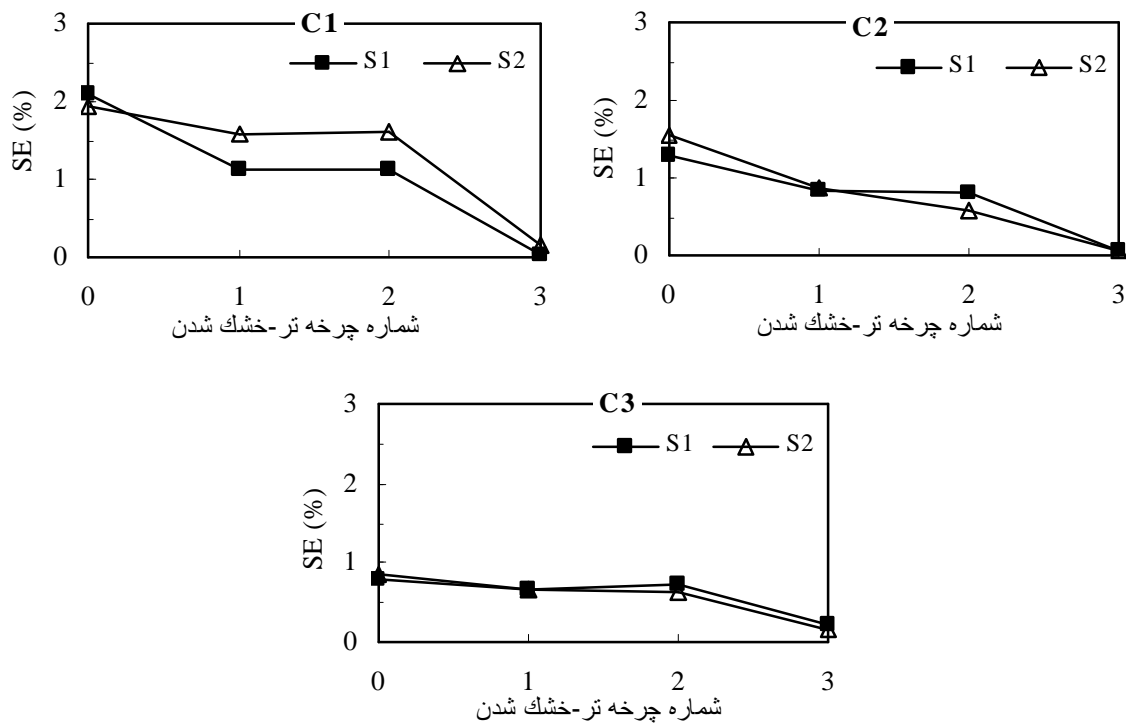
چرخه‌های متوالی تر-خشک شدن نشان می‌دهد. در هر دو خاک قبل از اعمال شرایط رطوبتی تر-خشک شدن یا در هر چرخه تر-خشک شدن، غلظت فلز در جزء  $S+E$  با افزایش کل غلظت سرب در خاک افزایش یافت، در حالیکه با اعمال چرخه‌های بعدی تر-خشک شدن مقدار فلز در جزء  $S+E$  کاهش یافت. این نتیجه نشان می‌دهد گو اینکه سرب افزوده شده به خاک، با تر-خشک شدن از شکل ناپایدار (مانند محلول و شکل‌های قابل تبادل) به شکل‌های پایدار تغییر شکل می‌دهد (مک-گراس و سگارا 1992 و هان و بنین 1999) تحرک و زیست‌فراهمی آن در خاک افزایش می‌یابد. چن و همکاران (2007) نیز نشان دادند که با افزایش مقادیر ورودی غلظت کل فلز، جزء  $S+E$  نیز افزایش یافت.

عمده از فلز جذب جزء جامد خاک گردید و بخشی اندک در جزء محلول و تبدالی باقی ماند (به جدول 2 توجه شود). در همه سطوح آلودگی پس از اعمال نخستین دوره تر-خشک شدن، درصد سرب موجود در جزء  $S+E$  در خاک‌ها به شدت کاهش یافت. این نتایج نشان داد که خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک، همانگونه که توسط سایرین نیز گزارش گردیده است (برای مثال، الخطیب و همکاران 1991 و سیپوس 2009) توانایی بالایی در جذب و نامتحرک سازی سرب دارند و با وقوع دوره‌های تر-خشک یا افزایش قدمت آلودگی سربی، زیست‌فراهمی و تحرک سرب و در نتیجه خطرات زیست‌محیطی آن کاهش می‌یابد.

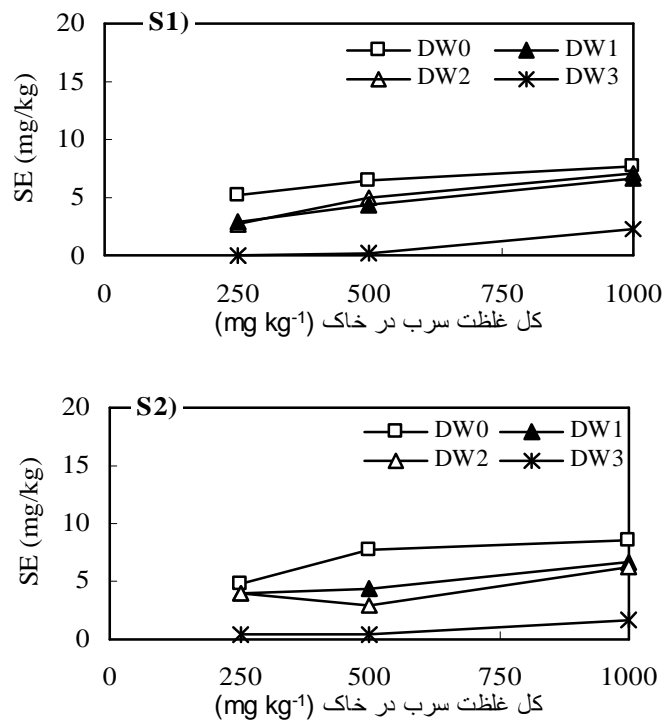
شکل 3 تغییرات مقدار سرب در عصاره نخست (جزء  $S+E$ ) را برای هر خاک در غلظت‌های مختلف و



شکل 1- تغییرات مقادیر نمایه تفکیک کاهش یافته ( $I_R$ ) سرب در اثر اعمال چرخه‌های متناوب تر-خشک شدن در خاک  $S_1$  و  $S_2$  در سطوح مختلف سرب افزوده شده ( $C_1$ ,  $C_2$  و  $C_3$  به ترتیب 500، 250 و  $1000 \text{ mgkg}^{-1}$ ).



شکل 2- تغییرات درصد سرب موجود در بخش محلول+ تبادلی (%SE) در اثر تر- خشک شدن متوالی در خاک S<sub>1</sub> و S<sub>2</sub> در سطوح مختلف سرب افزوده شده (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> و C<sub>3</sub> به ترتیب 250، 500 و 1000 mgkg<sup>-1</sup>).



شکل 3- تغییرات مقدار سرب موجود در بخش محلول+ تبادلی (SE) در خاک S<sub>1</sub> و S<sub>2</sub> در غلظت‌های مختلف سرب در خاک در اثر تر-خشک شدن متوالی.

## نتیجه‌گیری کلی

در خاک داشت. مقایسه مقادیر  $S+E$  یا  $S+E$  نشان داد که تحرک و فراهمی سرب با تر-خشک شدن خاک کاهش و با افزایش غلظت ورودی سرب به خاک افزایش یافت.

توزیع سرب در خاک به شدت از شرایط رطوبتی خاک تاثیر می‌پذیرد. با تر-خشک شدن متوالی خاک، سرب از جایگاه‌های متحرک به جایگاه‌هایی با تحرک کمتر انتقال می‌یابد و در نتیجه، تحرک و فراهمی و خطرات زیست‌محیطی سرب با تر-خشک شدن خاک کاهش می‌یابد.

در بسیاری از بررسی‌های برهم‌کنش خاک-فلز-گیاه از خاک‌هایی که قبل از آزمایش به طور مصنوعی آلوده شده‌اند، استفاده می‌شود (برای مثال، رنلآ و همکاران 2004، هان و همکاران 2001). در بیشتر این قبیل آزمایش‌ها، زمان انکوباسیون پیش از کشت گیاهان بسیار محدود است که ممکن است به نتایجی گمراه‌کننده و دور از واقعیت منجر شوند. نتایج پژوهش حاضر نشان داد که علیرغم حدود چهار ماه انکوباسیون، غلظت فلز در بخش محلول + تبدلی ( $S+E$ ) به حالت شبه-پایداری نرسیده است.

با افزایش غلظت ورودی سرب به خاک، مقدار  $I_R$  کاهش یافت که بیانگر افزایش مقدار سرب متحرک با افزایش سطح آلودگی خاک است. تر-خشک شدن تأثیری معنی‌دار ( $p \leq 0.05$ ) بر تحرک و فراهمی سرب

## منابع مود استفاده

عباسپورع، کلباسی م، حاج‌رسولیه‌ها ش و گلچین ا، 1384. بررسی آلودگی برخی خاکهای کشاورزی ایران به کادمیم و سرب. صفحه‌های 543-545. مجموعه مقالات نهمین کنگره علوم خاک ایران. مرکز تحقیقات حفاظت خاک و آبخیزداری کشور. کرج.

قائمیان ن، 1379. بازنگری و بهنگام کردن مطالعات خاکشناسی نیمه‌تفصیلی جنوب ارومیه و بررسی پیشروی آب دریاچه ارومیه. صفحه‌های 34-22 سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی. مرکز تحقیقات کشاورزی آذربایجان غربی.

گلچین ا، 1382. فعالیتهای صنعتی و آلودگی خاکهای کشاورزی به فلزات سنگین. صفحه‌های 776-779. مجموعه مقالات هشتمین کنگره علوم خاک ایران. دانشگاه گیلان.

Abollino O, Giacomino A, Malandrino M, and Mentasti E, 2005. The use of sequential extraction procedures for the characterization and management of contaminated soils. *Annali di Chimica* 95: 527-538.

Adhikari T, and Singh MV, 2003. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India, *Geoderma* 114:81-92.

Alvarez JM, Lopez-Valdivia LM, Novillo J, Obrador A, and Rico MI, 2006. Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. *Geoderma* 132:450-463.

- Amacher MC, 1996. Nickle, cadmium and lead. Pp. 212-216. In: DL Sparks, (ed.). Methods of soil analysis. Part 3- Chemical methods. SSSA. Madison, Wisconsin.
- Anderson R, and Christensen TH, 1988. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in Soils, J Soil Sci 39: 15-22.
- Bacon JR, and Davidson CM, 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? Analyst 133: 25-46.
- Brookins DG, 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. New York, Springer-Verlag.
- Brümmer GW, 1986. Heavy metal species, mobility and availability in soils. Pp. 169-192. In: Bernhard M, Brinckman FE, and Sadler PJ. (Eds.), Dahlem Workshop on the importance of chemical "speciation" in environmental processes, Berlin, Springer-Verlag.
- Brummer GW, Gerth J, and Tiller KG, 1988. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. J Soil Sci 39: 37-52.
- Chapman HD, 1965. Cation exchange capacity. Pp. 114-117. In: Black CA (Ed.). Methods of Soil Analysis. Part 2. SSSA. Madison Wisconsin.
- Chen S, Zhou Q, Sun L, Sun T, and Chao L, 2007. Speciation of cadmium, lead in soils as affected by metal loading quantity and aging time. Bull Environ Contam Toxicol 79: 184-187.
- Covelo EF, Vega FA, and Andrade ML, 2007. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils. II. Soil ranking and influence of soil characteristics. J Hazard Mater 147: 862-870.
- Elkhatib EA, Elshebiny GM, and Balba AM, 1991. Lead sorption in calcareous soils. Environ Pollut 69: 269-276.
- Fontes MPF, de Matos AT, da Costa LM, Neves JCL, 2000. Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper, and lead in three highly weathered Brazilian soils, Commun Soil Sci Plant 31: 2923-2958.
- Gee GW, and Bauder JW, 1986. Particle-size analysis. Pp. 383-411. In: Klute A. (ed.) Methods of Soil Analysis, Part 1. SSSA. Madison. Wisconsin.
- Gomes PC, Fontes MPF, Silva DG, de E, Mendonca S, and Netto AR, 2001. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. Soil Sci Soc Am J 65: 1115-1121.
- Guo GL, Zhou QX, Koval PV, Belogolova GA, 2006. Speciation distribution of Pb and Cu in contaminated phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures. Aust J Res 44: 135-142.
- Han FX, Banin A, Kingery WL, Triplett GB, Zhou LX, and Zheng SJ, 2003. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. Adv Environ Res 113-120.

- Han FX, Kingery WL, Selim HM, and Gerald P, 2000. Accumulation of heavy metals in a long-term poultry waste-amended soil. *Soil Sci* 165: 260–268.
- Han FX, and Banin A, 1997. Long-term transformations and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils. I: incubation under saturated conditions. *Water Air Soil Pollut* 95: 399–423.
- Han FX, and Banin A, 1999. Long-term transformations and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils. II: under the field capacity regime. *Water Air Soil Pollut*. 114: 221–250.
- Han FX, Banin A, and Triplett GB, 2001. Redistribution of heavy metals in arid-zone soils under a wetting–drying soil moisture regime. *Soil Sci* 166: 18–28.
- Hazra GC, Mandal B, and Mandal LN, 1987. Distribution of zinc fractions and their transformation in submerged rice soils. *Plant Soil* 104:175–181.
- Lavkulich LM, 1981. *Methods Manual, Pedology Laboratory*. Department of Soil Science, University of British Columbia, Vancouver, British Columbia, Canada.
- Lindsay WL, and Norvell WA. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci Soc Am J* 42: 421-428.
- Lu A, Zhang S, Shan X, 2005. Time effect on fractionation of heavy metals in soils, *Geoderma* 125: 225- 234.
- McBride MB, 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.
- McGrath SP, and Cegarra J, 1992. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *J Soil Sci* 43: 313-321.
- McLean EO, 1982. Soil pH and lime requirement. Pp: 199-224. In: Page AL (ed). *Methods of soil analysis. Part2. Chemical and Microbiological Properties*. SSSA. Madison, Wisconsin.
- Miller WP, Martins DC, Zelazny LW 1986. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci Soc Am J* 50:598-601.
- Morera MT, Echeverría JC, Mazkarián C, and Garrido JJ, 2001. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environ Pollut* 113: 135-144.
- Nasralla MM, 1984. Lead in Jaddah urban dust. *Environ Pollut Ser B*, pp: 133-141.
- Nelson RE, 1982. Carbonate and gypsum. Pp: 181-197. In Page AL, Miller RH, and Keeney DR (eds.). *Methods of Soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*. 2nd ed. SSSA. Madison Wisconsin.
- Renella G, Adamo P, Bianco MR, Landi L, Violante P, and Nannipieri P, 2004. Availability and speciation of cadmium added to a calcareous soil under various managements. *Soil Sci Europe J* 55: 123–133.

- Shaheen SM, 2009. Sorption and availability of cadmium and lead in different soil from Egypt and Greece. *Geoderma*. 153: 61-68.
- Silviera DJ, and Sommers LE, 1977. Extractability of copper, zinc, cadmium and lead in soils incubated with sewage sludge. *J Environ Qual* 6: 47-52.
- Singh JP, Karwasra SPS, and Singh M, 1988. Distribution and forms of copper, iron, manganese and zinc in calcareous soils of India. *Soil Sci* 146: 359-366.
- Sipos P, 2009. Distribution and sorption of potentially toxic metals in four forest soils from Hungary, *Cen Eur I Geosci* 1(2):183 -192.
- Sipos P, Németh T, Kovács Kis V, and Mohai I, 2008. Sorption of Cu, Zn and Pb on soil mineral phases, *Chemosphere* 73: 461-469.
- Sparks, DL, 2003. *Environmental Soil Chemistry*. 2<sup>nd</sup> edition. Academic Press. 352pp.
- Sposito G, LeVesque CS, LeClaire JP, and Chang AC, 1983. Trace elements chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: III. Effect of the time on the extraction of trace metals. *Soil Sci Soc Am J* 47: 898-902.
- Tsadilas CD, Matsi T, Barbayiannis N, and Dimoyiannis D, 1995. Influence of sewage sludge application on soil properties and on the distribution and availability of heavy metals fraction *Commun. Soil Sci Plant Anal* 26: 2603-2619.
- Violante A, Krishnamurti GSR, and Pigna M, 2007. Factors affecting the sorption-desorption of trace elements in soil environments. Pp: 169- 213. In: Violante A, Huang PM, and Gadd G, (eds). *Biophysico-Chemical Processes of Metals and Metalloids in Soil Environments*; John Wiley and Sons Ltd, Hoboken, NJ.
- Zhou QX, Kong FX, and Zhu L, 2004. *Ecotoxicology* (in Chinese).Sci Press Beijing, China.