

تأثیر لئوناردیت بر تغییر شکل‌های شیمیایی کادمیم و سرب در خاک‌های حاصله از مواد مادری متفاوت

بهنام دولتی^۱

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۴/۲۵

^۱ استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: b.dovlati@urmia.ac.ir

چکیده

اطلاع از شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در کنترل آلودگی خاک، گیاه و آب‌های زیرزمینی اهمیت بسزایی دارد. این تحقیق به منظور بررسی تأثیر لئوناردیت بر شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در خاک‌های حاصله از مواد مادری متفاوت (سینیت، شیبست، گابرو و کلسیت) انجام شد. آنالیز برخی از ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی و کانی شناسی رس در خاک‌های مورد مطالعه انجام شد. شکل‌های شیمیایی سرب (Pb) و کادمیم (Cd) تحت تأثیر لئوناردیت (سه سطح ۰، ۲ و ۵ درصد) با استفاده از روش عصاره‌گیری دنباله‌ای در خاک‌های مورد مطالعه تعیین شد. نتایج نشان داد که کانی‌های رس خاک‌ها به لحاظ کمی و کیفی متفاوت بوده و کانی اسمکتیت با نسبت‌های مختلف غالب بود. کانی ورمیکولیت در خاک حاصل از شیبست و کانی ورمیکولایت با هیدروکسی بین لایه‌ای (HIV) در خاک حاصل از کلسیت مشاهده شد. کاربرد لئوناردیت باعث کاهش pH خاک حاصل از سینیت شد. نتایج نشان داد که شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در خاک‌های مختلف به‌طور معنی‌داری ($P < 0.001$) تحت تأثیر سطوح لئوناردیت قرار گرفت. البته تغییر شکل‌های شیمیایی Pb و Cd در خاک‌های مختلف متفاوت بود. بیشترین مقدار Pb تبدلی در خاک‌های حاصل از سینیت و گابرو و بیشترین مقدار Cd در خاک حاصل از سینیت مشاهده شد. لئوناردیت به ترتیب باعث کاهش و افزایش یکنواخت فلزات در شکل‌های وابسته به اکسیدهای Fe و Mn و کربن آلی شد. همچنین لئوناردیت مقادیر بخش باقی‌مانده فلزات سنگین را کاهش داد. بر این اساس عملکرد لئوناردیت در خاک‌های مختلف متفاوت بوده و کاربرد آن باید بر اساس ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی خاک صورت گیرد.

واژه‌های کلیدی: شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین، عصاره‌گیری دنباله‌ای، کانی شناسی رس، لئوناردیت، مواد مادری

Leonardite Impact on Changes in the Chemical Forms of Cadmium (Cd) and Lead (Pb) in Soils Derived from Different Parent Materials

B Dovlati

Received: 15 March 2014 Accepted: 16 July 2014

¹- Assist. Prof., Dept. of Soil Sciences, Faculty of Agricultural, Urmia University, Urmia, Iran

*Corresponding author, E-mail: b.dovlati@urmia.ac.ir

Abstract

Knowledge of the chemical forms of heavy metal pollution in soil, plants and groundwater is important. This study was done to investigate the effect of leonardite in changing the chemical forms of heavy metals in soils derived from different parent materials including Syenite, Schist, Gabbro and Calcite. Analyses of the physico-chemical properties and clay mineralogy of soils were carried out. Chemical forms of the lead (Pb) and cadmium (Cd) in presence of the leonardite (0, 2, and 5%) were evaluated using sequential extraction method. The results showed that the quality and quantity of the clay minerals were different and the smectite mineral was dominant at different ratios of the leonardite. However, the vermiculite (42%) and hydroxy interlayer vermiculite (HIV) (82%) minerals were observed in the schist and calcite-derived soils, respectively. Leonardite application decreased the pH value in the derived soils from Syenite. The result showed that the chemical form of heavy metals in different soils was significantly affected by the leonardite levels. Pb and Cd chemical species were different in each soil type. The maximum amounts of the exchangeable Pb and Cd were observed in the syenite and gabbro, and the syenite soil, respectively. Leonardite decreased the elements related to the oxides Fe- and Mn, whereas the organic carbon based section was significantly increased by the leonardite application. Also leonardite reduced the amounts of the residual fraction of heavy metal in soil. Accordingly, leonardite behavior varied in different soils and its application should be based on the physico-chemical properties of soil.

Keywords: Chemical Forms of Heavy Metals, Clay Mineralogy, Leonardite, Parent Materials Sequential Extraction

رفتار آلاینده‌های فلزی را در لجن فاضلاب‌ها و خاک-
های کشاورزی تحت تاثیر قرار می‌دهد. این تغییرات
می‌تواند تحرک پذیری فلزات جذب شده به ذرات خاک و
مواد آلی را افزایش و یا کاهش داده و یا مقادیر فلزات

مقدمه

تغییرات زیست محیطی طبیعی و انسانی شامل
pH، دما، پتانسیل اکسایش و کاهش، تجزیه مواد آلی،
شسته شدن، فرآیندهای تبادل یونی و فعالیت میکروبی،

نوع و مقدار فلز موجود، نوع و مقدار لیگاند در محل، خواص سطح خاک، ترکیبات خاک، pH و Eh بستگی دارد. لذا لیگاندهای کمپلکس کننده ممکن است تحرک و یا نگهداشت فلز را تحت تاثیر قرار دهند (مکلین و بلدسو ۱۹۹۲). از طرف دیگر، کمپلکس بین فلز و مواد آلی محلول، به رقابت بین پیوند فلز با مکان‌های جذبی و لیگاند آلی محلول وابسته است. فلزاتی که به آسانی کمپلکس‌های پایدار با مواد آلی محلول تشکیل می‌دهند، در خاک متحرک هستند. محققان اعلام کردند که با تشکیل کمپلکس بین کادمیم و مواد آلی- معدنی، یون کادمیم توسط ذرات خاک با نیروی کمتری توسط رس‌ها نگهداری می‌شود. دلیل امر آن حضور لیگاندهای معدنی Cl^- و SO_4^{2-} است که مانع جذب کادمیم توسط ذرات خاک می‌شود (آکونور و همکاران ۱۹۸۴، بنجامین و لکی ۱۹۸۲). همچنین محققان نشان دادند که محتوای کربن آلی: هومیک (HA)، فولویک (FA)، هومین (Humic) و درصد نسبی آنها (FA/HA, HA/Humic and Chumus/TOC) حین فرایند تشکیل کمپوست، دستخوش تغییرات معنی‌داری می‌شوند. تحت این شرایط تحرک پذیری و غیرقابل دسترس بودن عناصر نسبت به هم متفاوت بوده و برای Zn, Cu, Ni, Cd افزایش تحرک پذیری و برای Pb غیرقابل دسترس بودن آن رخ می‌دهد (فلورنسیو ۲۰۱۲).

از این رو، کاربرد جاذب‌های طبیعی در کنترل و مقابله با آلودگی محیط زیست ضروری بوده و بررسی تاثیر مواد هومیکی همانند لینیت و لئوناردیت در تغییر شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین حائز اهمیت می‌باشد. لینیت به عنوان زغال نیمه اکسید شده یکی از منابع بسیار مهم هومیک و فولویک اسید می‌باشد که به وفور در طبیعت یافت می‌شود. گونه‌ای از لینیت هوا دیده شده به نام لئوناردیت حاوی مقادیر زیادی از کربن و گروه‌های عاملی (کربوکسیل، هیدروکسیل، فنلی و کربونیل) بوده که در جذب فلزات سنگین در محیط‌های آبی بسیار موثر می‌باشند (ماکوویچ و همکاران ۲۰۰۰). همچنین زیست تخریب‌پذیر بودن و سازگاری آن با محیط‌زیست

قابل جذب در محلول خاک را تغییر دهند (کندی ۱۹۹۷). از طرف دیگر زیست فراهمی و پتانسیل خطرآفرینی فلزات سنگین در خاک علاوه بر مقدار کل، به تغییر شکل‌های شیمیایی آنها نیز بستگی دارد (اسپوزیتو و همکاران ۱۹۸۲). چرا که اندازه‌گیری غلظت کل فلزات سنگین اطلاعات مفیدی را در مورد زیست فراهمی و سمیت فلزات سنگین در فاز جامد خاک نمی‌دهد (آرزو و همکاران ۲۰۰۶). بنابراین شکل‌های شیمیایی عناصر جذب شده در فازهای مختلف خاک، تحرک و قابلیت استفاده زیستی فلزات را کنترل کرده و رابطه مستقیم با شدت آلودگی خاک و آب دارند. از این رو، عصاره‌گیری دنباله‌ای^۱ علاوه بر تعیین غلظت فلزات جذب شده در فازهای مختلف خاک، قابلیت استفاده نسبت به گیاه و حرکت آنها در پروفیل خاک را به بیان می‌کند (کلوپکا آدریانو ۱۹۹۶، لی و شومان ۱۹۹۶). از سوی دیگر، در فرآیندهای جذب و واجذب عناصر نوع و شکل‌های شیمیایی فلزات با نوع و مقدار کانی‌های رس خاک رابطه تنگاتنگ داشته و میل ترکیبی^۲ فلزات نیز وابسته به غلظت آن در خاک می‌باشد. بعنوان مثال میل ترکیبی فلزات در کانی مونتموریلونیت و کائولینیت با مکانیسم جذب سطحی تعیین شده است (مکلین و بلدسو ۱۹۹۲).

کاتیون‌های فلزی می‌توانند با لیگاندهای آلی و معدنی کمپلکس تشکیل داده و باعث کاهش بار مثبت در محیط شوند. تحت این شرایط یونهای آزاد فلز فاقد بار و یا حامل شبکه‌ای از بارهای منفی می‌باشند. بنجامین و لکی (۱۹۸۲) اظهار داشتند که فعل و انفعالات بین یون-های فلزی و لیگاندهای کمپلکس کننده به طوری است که یا با نیروهای ضعیف به سطح ذرات خاک متصل شده و یا به صورت کمپلکسی است که به شدت جذب ذرات خاک شده باشد لذا با یون‌های فلزی آزاد در ارتباط هستند.

به طور کلی کاهش بار مثبت فلزی (تشکیل کمپلکس) باعث کاهش جذب توسط سطوح منفی رس‌ها می‌شود. همچنین اثر تشکیل کمپلکس بر جذب فلزات، به

^۱ - Sequential Extraction

^۲ - Affinity

بیوتار^۳ ترکیه تهیه شد. نمونه‌ها در دمای 25 ± 1 درجه سلسیوس و رطوبت ظرفیت مزرعه‌ای نگهداری و پس از گذشت ۲۴ ساعت نمونه‌برداری شدند. آزمایش بصورت فاکتوریل در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی با دو فاکتور لئوناردیت در سه سطح (۲، ۰ و ۵ درصد وزنی) و چهار نوع خاک با مواد مادری متفاوت (۱- سینیت^۴، ۲- شیسیت^۵، ۳- گابرو^۶ و ۴- کلسیت^۷) در دو تکرار انجام گردید. شکل‌های شیمیایی فلزات بر اساس روش تیسیر^۸ (۱۹۷۹) انجام شد (جدول ۱). غلظت شکل‌های ۱- تبادل و محلول ۲- جذب شده توسط کربنات‌ها ۳- جذب شده توسط اکسیدهای آهن و آلومینیم ۴- جذب شده توسط مواد آلی و ۵- مقادیر باقی‌مانده توسط دستگاه VARIAN 720-ES ICP Optical Emission Spectrometer تعیین گردید. داده‌های حاصله با استفاده از نرم افزار SAS تجزیه شده و مقایسه میانگین داده‌ها بر اساس آزمون Student-Neuman-Keul's Multiple Range Test در محیط MSTATC انجام شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیک و شیمیایی

برخی ویژگی‌های فیزیک و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه، غلظت فلزات سنگین و ویژگی‌های شیمیایی لئوناردیت در جدول ۲ نشان داده شده است. خاک‌ها بدون محدودیت شوری و با اسیدیته خیلی کم تا قلیایی ضعیف متغیر بودند. میزان کربنات کلسیم معادل خاک منشا گرفته از کلسیت با بیشترین مقدار (۴۹/۶٪)، خاک منشا گرفته از شیسیت (۱۰/۷٪)، خاک منشا گرفته از سینیت کمترین مقدار (۲٪) را به خود اختصاص دادند. کلاس بافت خاک‌ها از بافت لوم رسی تا رسی متغیر بود. پوشش گیاهی خاک حاصل از سینیت علفی مرتعی بود که باعث افزایش مقدار کربن آلی در این نمونه شده است.

می‌تواند فاکتور مهم در انتخاب ماده پالایش کننده فلزات سنگین باشد.

لائو و همکاران (۲۰۰۵) نشان دادند که جذب کادمیم و سرب توسط لئوناردیت، شدیداً به تغییرات pH وابسته بوده و مقدار سرب جذب شده نسبت به کادمیم بیشتر بود. همچنین مینویر (۲۰۰۷) با به کار بردن لئوناردیت کاهش تحرک‌پذیری فلزات سنگین را در خاک‌های آلوده تثبیت کردند. لذا هدف از این تحقیق بررسی و تعیین قابلیت کاربرد لئوناردیت در تغییر مقادیر کمی فلزات جذب شده (Cd و Pb) در فازهای مختلف خاک با منشا مواد مادری متفاوت بود.

مواد و روش‌ها

چهار نوع خاک با منشا مواد مادری متفاوت از عمق ۰-۳۰ سانتی‌متری از منطقه Kırıkkale واقع در ۱۴۰ کیلومتری آنکارا برداشت شد. خواص فیزیک و شیمیایی با استفاده از روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد. به منظور شناسایی کانی‌های رس مراحل حذف کربنات‌های کلسیم، مواد آلی و اکسیدهای آهن و آلومینیم انجام شد. جداسازی رس به روش سیفون تا ارتفاع ۱۰ سانتی‌متری استوانه و شفاف شدن سوسپانسیون صورت گرفت. سپس مراحل اشباع سازی رس شامل: اشباع با منیزیم، منیزیم - گلیسرول، پتاسیم و پتاسیم ۵۵۰ درجه انجام شد. پراش‌نگار نمونه‌های رس با استفاده از دستگاه XRD-6000 با منشا کاندی مس و ولتاژ ۴۰ کیلووات با زاویه 2θ بین ۳ تا ۳۰ درجه بدست آمد (کونز و دیکسون ۱۹۶۵ و مهرا و جکسون ۱۹۶۰). غلظت کل و قابل استفاده عناصر سنگین در خاک‌های مورد مطالعه اندازه‌گیری شد (سون و ابود ۱۹۹۳). جهت آلوده کردن خاک‌ها با Pb و Cd به ترتیب از نمک‌های $Pb(NO_3)_2$ و $Cd(SO_4) \cdot 8H_2O$ با غلظت ۴ و ۰/۷۵ گرم در کیلوگرم خاک استفاده شد. به منظور ایجاد تعادل، خاک‌ها به مدت شش هفته به صورت خشک و مرطوب در محیط آزمایشگاه نگهداری و پس از اتمام دوره، سطوح مختلفی از لئوناردیت اضافه گردید. لئوناردیت مورد استفاده از شرکت

³ - Biyotar

⁴ Syenite

⁵ Schist

⁶ Gabbro

⁷ Calcite

⁸ Tessier

همچنین پوشش گیاهی خاک حاصل از گابرو زمین زراعی (گندم) و خاک‌های حاصل از شیست و کلسیت بسیار ضعیف و بایر بودند. مقادیر کل و قابل استفاده فلزات سنگین (Pb و Cd) خاک‌های مورد مطالعه و لئوناردیت در جدول ۲ نشان داده شده است. خاک‌ها و لئوناردیت مورد استفاده بر اساس استانداردهای جهانی و حداکثر غلظت مجاز قابل استفاده (برای سرب ۱۰۰ و برای کادمیم یک میلی‌گرم بر کیلوگرم) بعنوان خاک آلوده تشخیص داده نشد (کاباتا پندیس و پندیس ۲۰۰۰) (جدول ۲).

جدول ۱- خلاصه روش عصاره گیری دنباله‌ای.

| مرحله | شکل شیمیایی | عصاره گیر | درجه حرارت (°C) | pH | زمان (ساعت) |
|-------|-------------------------|-------------------------------------|-----------------|----|-------------|
| ۱ | تبادلی | MgCl ₂ , 1M | ۲۵ | ۷ | ۱ |
| ۲ | کربناتی | NaOAc, 1M | ۲۵ | ۵ | ۵ |
| ۳ | متصل به اکسید آهن-منگنز | NH ₂ OH-HCl, 0.04M | ۹۶ | ۲ | ۶ |
| ۴ | متصل به مواد آلی | H ₂ O ₂ , 30% | ۸۵ | ۲ | ۳ |
| ۵ | باقی مانده | HNO ₃ -HCl | ۱۲۰ | - | ۲ |

جدول ۲- برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه و لئوناردیت.

| لئوناردیت | خاک | | | | پارامترهای اندازه گیری شده |
|-----------|-------|-------|------|-------|---|
| | کلسیت | گابرو | شیست | سینیت | |
| ۳/۵۱ | ۷/۵۱ | ۷/۲۵ | ۷/۳۵ | ۶/۳۷ | pH (0.01M CaCl ₂) |
| - | ۰/۳۸ | ۰/۳۴ | ۰/۲۱ | ۰/۲۴ | قابلیت هدایت الکتریکی (dS/m) |
| - | ۴۹/۶ | ۴/۹ | ۱۰/۷ | ۲/۰۰ | کربنات کلسیم معادل (%) |
| ۳۶/۹ | ۰/۳۶ | ۱/۲ | ۰/۶۰ | ۱/۷ | کربن آلی (%) |
| - | ۳۲ | ۴۰ | ۲۲ | ۲۰ | رس (%) |
| - | CL | C | SCL | SL | بافت |
| ۶۷ | ۳۰ | ۲۵ | ۲۲۴ | ۱۸ | ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol _c /kg) |
| ۲۸ | - | - | - | - | مجموع هومیک (HA) اسید و فولویک اسید (FA) (%) |
| - | - | ۸۶ | ۴۸/۴ | ۵۵/۲ | اسمکتیت (%) |
| - | - | ۱۲/۵ | ۷/۱ | ۲۰/۲ | کائولینیت (%) |
| - | - | - | ۴۱/۳ | - | ورمیکولیت (%) |
| - | - | ۱/۵ | ۳/۲ | ۲۴/۶ | ایلیت (%) |
| - | ۸۲ | - | - | - | ورمیکولیت هیدروکسی آلومینیم های بین لایه ای (%) |
| - | ۱۸ | - | - | - | سرپنتین (%) |
| ۱/۲۸ | ۵۱/۴ | ۸۰/۳ | ۲۷/۹ | ۵۲/۸ | سرب کل (mg/kg) |
| - | ۱/۷ | ۲/۳ | ۱/۸ | ۷/۹ | سرب قابل استفاده (mg/kg) |
| <۰/۰۲۶ | ۰/۶۴ | ۰/۸۰ | ۰/۶۵ | ۰/۹۰ | کادمیم کل (mg/kg) |
| - | ۰/۰۱۴ | ۰/۰۱۲ | ۰/۰۳ | ۰/۱۵ | کادمیم قابل استفاده (mg/kg) |

کانی شناسی رس

خاک‌های مورد مطالعه کانی اسمکتیت غالب بود. کانی ورمیکولایت با هیدروکسی بین لایه‌ای حدوداً به میزان ۸۲٪ صرفاً در خاک حاصل از کلسیت مشاهده شد. HIV از جمله فیلوسیلیکات‌های دی اکتاهدرال غنی از آهن می‌باشد که بار منفی آنها از طریق حضور پلی مرهای

مقادیر کانی‌های رس خاک‌های مورد مطالعه به صورت نیمه کمی و بر اساس سطح زیرین پیک‌های حاصله از تیمار اشباع منیزیم - اتیلن گلیکول محاسبه گردید (پاپ و همکاران ۲۰۰۲) (شکل ۱ و جدول ۲). در

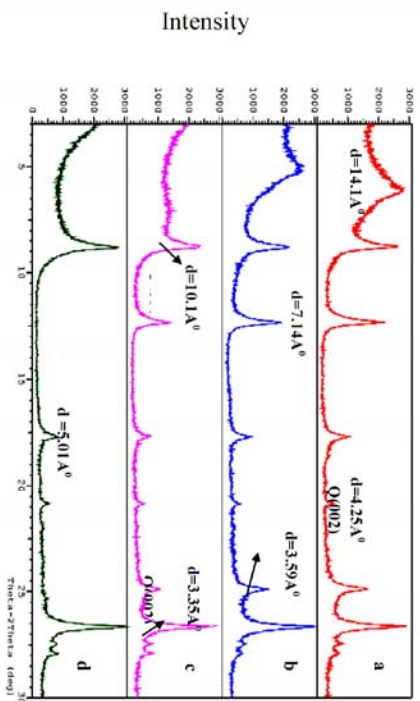
تأثیر لئوناردیت در شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین
 نتایج نشان داد تغییر شکل‌های جذبی Pb و Cd تحت تأثیر لئوناردیت و نوع خاک معنی‌دار بود. به طوری که این تغییرات در خاک‌های مختلف متفاوت بوده و فلزات بر اساس خواص و ویژگی‌های منحصر به فرد خود رفتار متفاوتی را از خود نشان دادند. کاربرد لئوناردیت، pH خاک حاصل از سینیت را به طور معنی‌داری کاهش داد (از ۶/۴ به ۵/۲) به طوری که تغییرات pH در خاک‌های ۲ و ۳ و ۴ معنی‌دار نشد. کاهش pH تحت تأثیر لئوناردیت در خاک سینیت ممکن است ناشی از پایین بودن ظرفیت بافری، حضور کانی کائولینیت (حاوی بارهای وابسته به pH) و نسبتاً اسیدی بودن خاک باشد. تأثیر لئوناردیت بر واجذب عناصر جذب شده در فاصله زمانی کوتاه بیشتر بود و با گذشت زمان و برگشت به حالت تعادل کاهش می‌یابد البته رسیدن به حالت تعادل به ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک وابسته است (دولتی و سوزودوگرو ۱۳۹۰). همچنین عدم تغییر pH در سایر خاک‌ها ناشی از وجود ظرفیت بافری بالا، زیادی آهک و مقدار رس زیاد به ویژه از نوع اسمکتیت و ورمیکولیت می‌باشد. لذا تغییر pH محلول می‌تواند باعث تغییر غلظت در فازهای جذبی خاک گردد. این تغییرات در حرکت و یا تثبیت فلزات سنگین نقش بسزایی داشته و مدیریت آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به طوری که اردوغان و همکاران (۲۰۰۷) نشان دادند که با کاهش pH، جذب فلزات توسط مواد هومیکی کاهش یافته و توانایی جذب عناصر نسبت بهم به واسطه مواد هومیکی تغییر پیدا می‌کند. همچنین فولر (۱۹۷۷) تحرک‌پذیری فلزات را در pH اسیدی (۴/۲ تا ۶/۶) برای Ni، Zn و Cd بیشتر، برای Cr متوسط و برای Pb و Cu نسبتاً غیرمتحرک اعلام کرد و همین‌طور در pH خنثی تا قلیایی (۶/۷ تا ۷/۸) برای Cr نسبتاً متحرک و Cd و Zn متوسط و برای Ni غیرمتحرک بودن را بیان داشت.

هیدروکسی آلومینیوم در فضای بین لایه ای جبران می‌شود (میونر، ۲۰۰۷). همچنین رس‌های HIV، فیلوسیلیکات‌های دی‌اکتاهدرالی هستند که می‌توانند از کانی‌های میکا و یا ایلیت مشتق شوند (هاریس و همکاران ۱۹۹۲). کین و همکاران (۲۰۱۳) وجود کانی HIV در خاک‌های جیوجیانگ^۱ را ناشی از هوازدگی ایلیت دانستند. غالبیت کانی‌های رس در خاک‌های مورد مطالعه به ترتیب زیر تعیین شد:

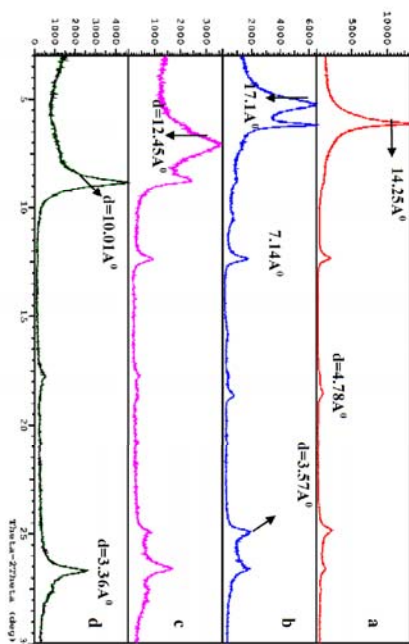
خاک حاصل از سینیت: اسمکتیت < ایلیت < کائولینیت،
 خاک حاصل از شپست: اسمکتیت < ورمیکولیت < کائولینیت < ایلیت،
 خاک حاصل از گابرو: اسمکتیت < کائولینیت < ایلیت و
 خاک حاصل از کلسیت: ورمیکولیت هیدروکسیل‌های بین لایه‌ای < سرپنتین

با توجه به شرایط منطقه مورد مطالعه که دارای اقلیم خشک و نیمه خشک می‌باشد، حضور کائولینیت در خاک‌ها را نمی‌توان به فرایندهای پدوژنیک حال حاضر نسبت داد بلکه حضور آنها می‌تواند نتیجه فرایندهای پدوژنتیکی زمان گذشته باشد (زراعت پیشه و همکاران ۱۳۹۱). بنابراین به دلیل عدم وجود شرایط لازم برای تشکیل این کانی در خاک‌های منطقه مورد مطالعه، احتمالاً این کانی از مواد مادری این ناحیه به ارث رسیده است. همچنین به نظر می‌رسد که کانی ایلیت و کلریت، میراث خاک‌های به جا مانده از سنگ‌های کمتر دگرگونی شده و یا دیاژنتیکی بوده و تشکیل این کانی‌ها در مناطق سردسیری با تخریب فیزیکی رسوبات دریایی مشاهده شده است (کادی اوغلو و همکاران ۲۰۰۶). به طور کلی خاک‌های مورد مطالعه، به لحاظ کانی‌شناسی و خصوصیات فیزیکی شیمیایی، کاملاً متفاوت بوده و تعیین شکل‌های فلزات سنگین در خاک‌هایی با منشأ مادری متفاوت تحت تأثیر لئوناردیت می‌تواند نتایج چشم‌گیری را بدنبال داشته باشد. چرا که حضور کانی‌های مختلف می‌تواند شکل‌های شیمیایی و رفتار جذب و واجذب فلزات سنگین را شدیداً تحت تأثیر قرار دهد (کولو و همکاران ۲۰۰۷).

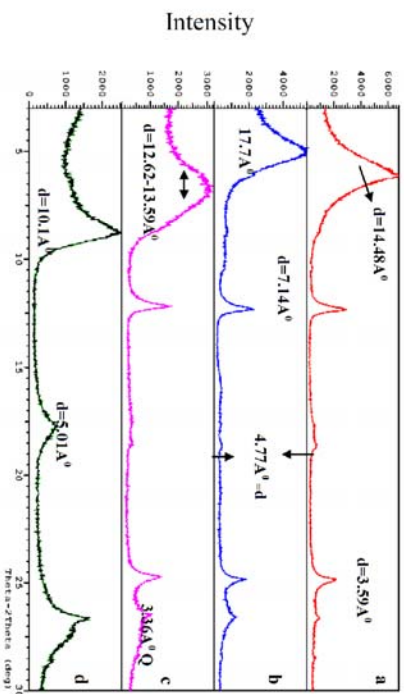
¹ Jiujiang



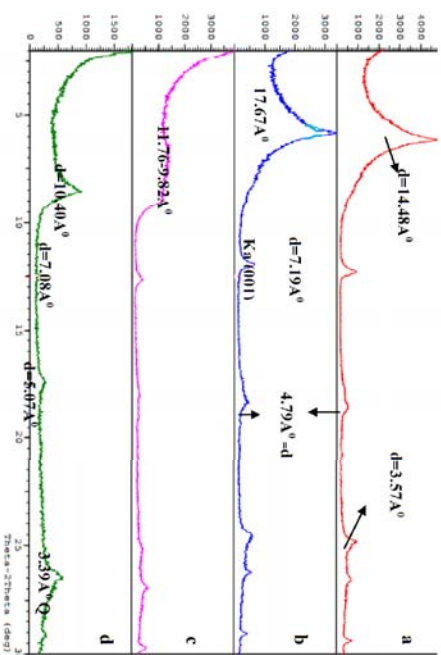
Syenite (1)



Schist (2)



Gabbro (3)



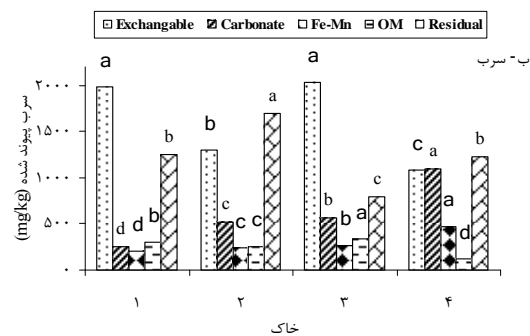
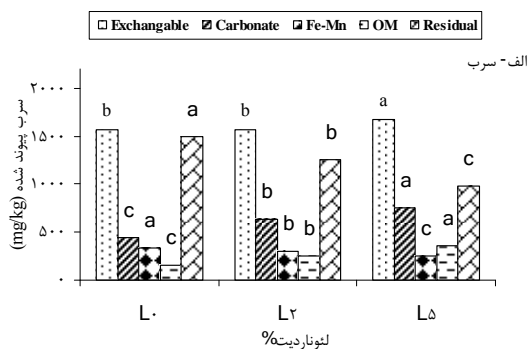
Calcite (4)

شکل ۱- پراش‌نگارهای پرتو ایکس خاک‌های مورد مطالعه.
 a: البیاض با منیزیم در $^{\circ}C 350$; b: البیاض با منیزیم + کلسرول در $^{\circ}C 350$; c: البیاض با پاتسیم در $^{\circ}C 350$; d: البیاض با پاتسیم در $^{\circ}C 550$; K: کاتولیت، J: البیت، Sm: اسکیت، Ve: زورمیکریت

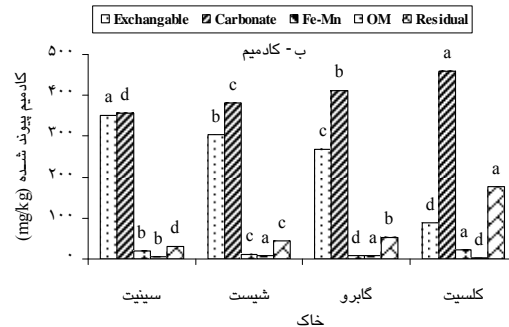
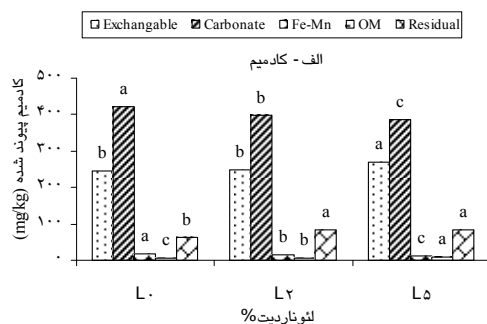
از گابرو و کاهش pH در خاک حاصل از سینیت، دلیل افزایش مقدار Pb در بخش تبادلی می‌باشد. همچنین میل ترکیبی فلزات با کانی‌های خاک مهم بوده و برای فلزات مختلف، متفاوت می‌باشد. به طوری که در شکل ۲ و ۳ مشاهده می‌شود، تفاوت‌هایی در حداکثر و حداقل مقادیر جذبی فلزات بین خاک‌ها محرز بوده و این امر حاکی از گزینش‌پذیری کانی‌های خاک نسبت به فلزات می‌باشد (مکلین و بلدسو ۱۹۹۲).

شکل تبادلی و محلول

نتایج نشان داد اثرات مستقل و متقابل فاکتورها در تغییر مقادیر بخش تبادلی و محلول Pb و Cd معنی دار بود. بیشترین مقدار Pb قابل استفاده به طور مشترک در خاک‌های حاصل از گابرو (۲۰۳۶ میلی‌گرم در کیلوگرم) و حاصل از سینیت (۱۹۸۶ میلی‌گرم در کیلوگرم) و کمترین مقدار در خاک حاصل از کلسیت (۱۰۸۳ میلی‌گرم در کیلوگرم) مشاهده شد (شکل ۲ و ۳). احتمالاً بیشتر بودن ظرفیت تبادل کاتیونی خاک حاصل



شکل ۲- تاثیر سطوح مختلف لئوناردیت (الف) نوع خاک و (ب) بر تغییر شکل سرب.



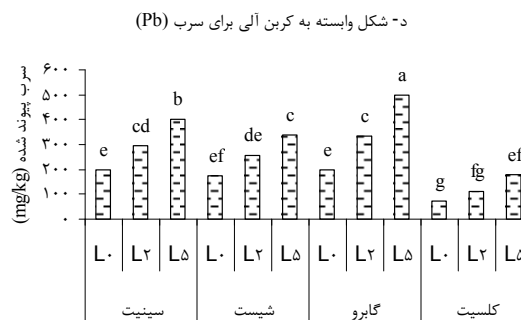
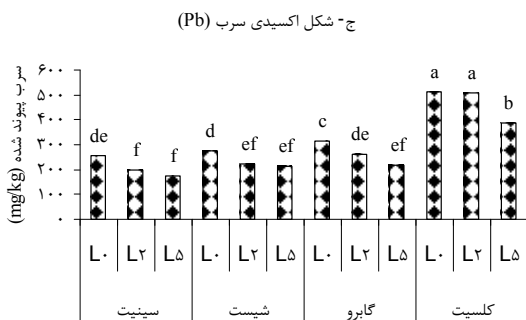
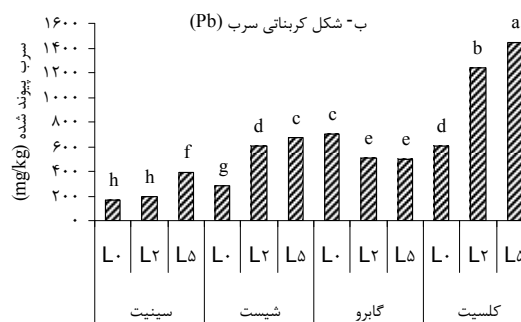
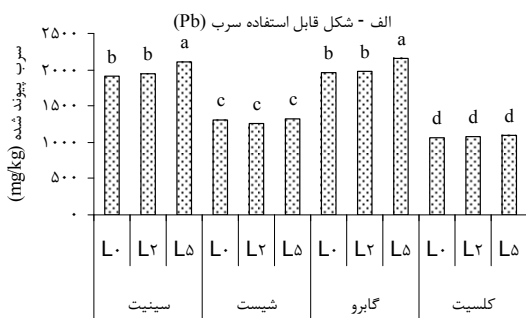
شکل ۳- تاثیر سطوح مختلف لئوناردیت (الف) نوع خاک و (ب) بر تغییر شکل کادیمیم.

مقادیر جذب و واجذب عناصر را تحت تأثیر قرار داده است. چرا که مواد هومیکی حاوی تعداد زیادی از گروه‌های عاملی بوده و هر کدام از آنها در دامنه معینی از pH فعال می‌شوند. زالیدز و همکاران (۱۹۹۹) نقش مواد هومیکی در تشکیل کمپلکس و افزایش فاز تبادلی فلزات را اعلام کرده و نشان دادند که میزان تحرک پذیری فلزات تحت تأثیر مواد هومیکی متفاوت از هم بوده و این تفاوت ناشی از ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی

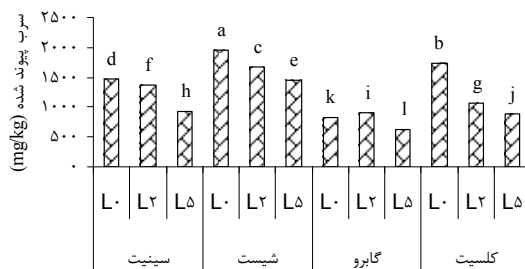
همچنین بخش قابل استفاده Cd و Pb در خاک سینیت و Pb در خاک حاصل از گابرو، تحت تأثیر لئوناردیت افزایش یافت و در سایر خاک‌ها کاهش و یا بدون تغییر بود (شکل ۴ و ۵ الف). خاک حاصل از نوع گابرو با بیش از ۴۰٪ رس، بیشترین مقدار کانی از نوع اسمکتیت (۸۶٪) را در برداشت. احتمالاً به دلیل تغییر شرایط محیطی از قبیل pH و Eh در خاک‌های مختلف، گروه‌های عاملی خاصی از لئوناردیت فعال شده و

سنگین را در خاک‌های مختلف بررسی و نشان دادند که می‌توان خاک‌های آلوده به فلزات سنگین را با غنی سازی مواد هومیکی- فلز اصلاح کرد هر چند که مواد هومیکی در خاک‌های اسیدی باعث افزایش تحرک فلزات سنگین (Cu و Pb) می‌شود. همچنین تأثیر کم مواد هومیکی بر تحرک‌پذیری عناصر را برای خاک‌های آهکی اعلام کردند.

خاک و عناصر شیمیایی می‌باشد. همان طوری که قبلاً مطرح شد لئوناردیت مورد استفاده خواص اسیدی داشته و pH خاک حاصل از سینیت را کاهش داد ولی در سایر خاک‌ها بدون تغییر بود. لذا دلیل افزایش و کاهش فاز تبادل‌پذیری فلزات در خاک‌ها را می‌توان به تفاوت نوع مواد مادری نسبت داد. کلمنت و همکاران (۲۰۰۶) نیز تأثیر کاربرد مواد هومیکی بر تحرک‌پذیری فلزات



ر - شکل باقیمانده سرب (Pb)



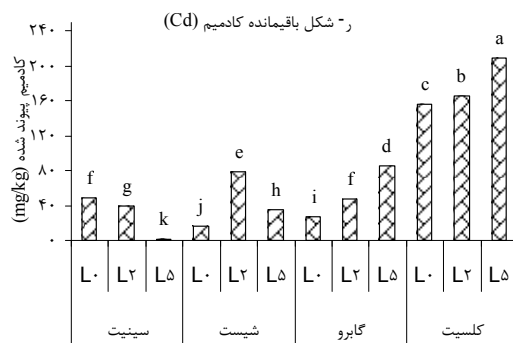
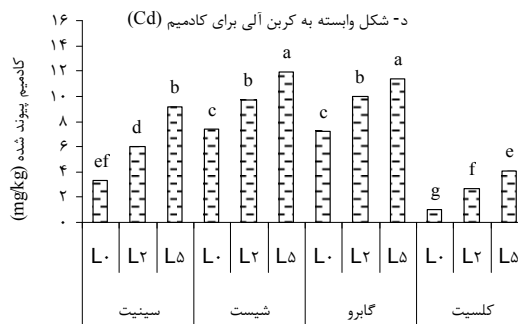
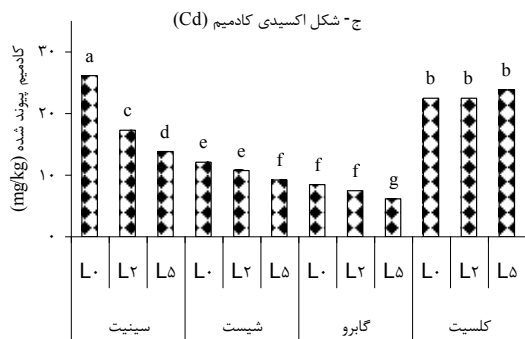
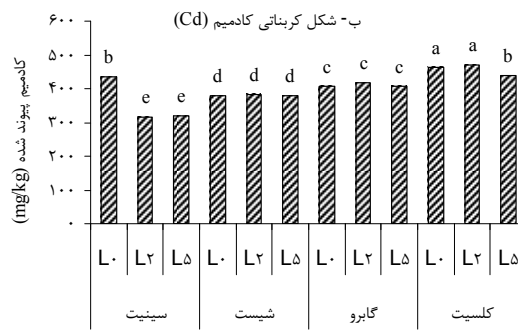
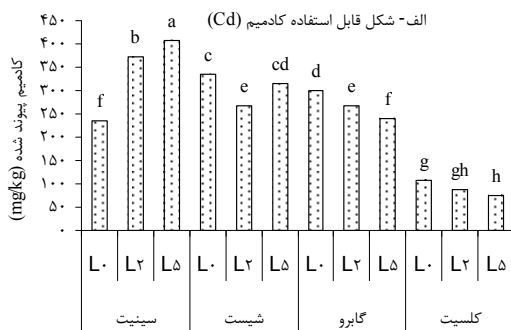
شکل ۴- تأثیر برهم کنش لئوناردیت و خاک بر شکل‌های شیمیایی سرب.

(شکل ۲ و ۳). بیشترین مقدار Cd قابل دسترس در خاک حاصل از سینیت (۳۵۲ میلی‌گرم در کیلوگرم) و

در خاک‌های مورد مطالعه روند تغییر فازهای Cd نسبت به Pb از نظم نسبتاً یکنواختی تبعیت می‌کرد

به نظر می‌رسد تاثیر کربنات‌ها بر کاهش بخش تبادل‌ی Cd نسبت به میزان و نوع کانی‌های رس بیشتر بود.

کمترین مقدار در خاک حاصل از کلسیت (۹۰ میلی‌گرم در کیلوگرم) مشاهده شد. خاک حاصل از کلسیت حاوی بیش از ۴۹٪ کربنات و در حدود ۸۲٪ کانی هیدروکسی‌آلومینیم‌های بین‌لایه‌ای و رمیکولیت می‌باشد.



شکل ۵- تاثیر برهم کنش لئوناردیت و خاک بر شکل‌های شیمیایی کادمیم.

تحقیقات نشان داد که افزایش لینیت و اکسی‌همولیت^۱ به ترتیب باعث کاهش و افزایش Cd قابل دسترس می‌شود در حالی که کاربرد هر دوی آنها باعث کاهش مقدار Pb قابل دسترس شده بود. لینیت و اکسی‌همولیت مورد استفاده به ترتیب حاوی ۵۰ و ۸۳ درصد هومیک اسید (HA) بود (پاول و همکاران ۲۰۱۰). لذا تحرک‌پذیری

میانگین اثرات متقابل نشان داد تاثیر فاکتور خاک و لئوناردیت در سینیت همسو بوده و منجر به افزایش شدید Cd در بخش قابل دسترس شد. به طوری که اثر لئوناردیت ۵٪ بیش از ۲٪ بود. این روند در سایر خاک‌ها کاملاً متفاوت بوده و برهمکنش خاک و لئوناردیت باعث کاهش Cd در بخش قابل دسترس شد.

¹ - Oxihumolite

دارد. کمترین مقدار کربنات کلسیم معادل در خاک‌های حاصل از سینیت (۲٪) و گابرو (۴۹/۹٪) و بیشترین مقدار آن در خاک‌های حاصل از کلسیت (۴۹/۶٪) و شپست (۱۰/۷٪) تعیین شد. محتملاً میزان حل شدگی کربنات خاک نیز تحت تأثیر لئوناردیت باعث تغییر موضعی pH و شکل شیمیایی فلزات شود. معمولاً فلزاتی که توسط شکل کربناتی رسوب کرده‌اند در اثر اسیدی شدن محیط می‌توانند به صورت قابل دسترس رها شوند (اسپوزیتو و همکاران ۱۹۸۲). لازم به ذکر است تأثیر تیمار لئوناردیت ۵٪ نسبت به ۲٪ بیشتر بود. محققان اعلام کردند که HA در مقادیر کم و زیاد pH، به ترتیب باعث افزایش و کاهش مقدار جذب Pb می‌شود. در حالی که FA در محدوده pH ۲ الی ۱۱ موجب کاهش جذب Pb شده بود (سووی و همکاران ۲۰۰۹). کلمنت و همکاران (۲۰۰۶) نیز تحرک‌پذیری فلزات سنگین تحت تأثیر مواد هومیکی در خاک‌های آهکی را کمتر اعلام کردند. این نتایج حاکی از رفتار متفاوت مواد هومیکی با نوع فلز و تأثیر ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی خاک‌ها که ناشی از مواد مادری متفاوت هستند می‌باشد.

شکل اکسیدی

تغییر غلظت فلزات در شکل وابسته به اکسیدهای Fe, Mn تحت تأثیر لئوناردیت، خاک و اثرات متقابل آنها معنی‌دار بوده و لئوناردیت روند جذبی فلزات را کاهش داد (شکل ۲ و ۳ الف). به نظر می‌رسد افزایش مقدار سرب در فاز تبادل- محلول، کربناتی و مواد آلی ناشی از انتقال سرب از فاز اکسیدی و باقی‌مانده باشد. این روند برای کادمیم متفاوت بود. لازم به ذکر است تغییرات مزبور تحت تأثیر نوع خاک هم بود و مقادیر تخلیه فلزات از فاز اکسیدی و باقی‌مانده در خاک‌های مختلف برای کادمیم و سرب متفاوت از هم بودند. پاول و همکاران (۲۰۱۰) نیز کاهش عناصر جذب شده در شکل اکسیدی را با افزایش لینیت بیان داشتند و اعلام کردند که Cd با پیوندی ضعیف به شکل تبدلی و اکسیدهای Fe, Mn متصل شده و تحت تأثیر تغییر شرایط از قبیل کاهش pH و اکسایش و کاهش به راحتی آزاد می‌شوند. هم‌چنین اعلام کردند که

فلزات در خاک به کیفیت و مقدار HA و FA ماده مورد نظر و نوع فلز کمپلکس شده بستگی دارد. مجموع هومیک و فولویک اسید لئوناردیت استفاده شده در تحقیق حاضر ۲۸ درصد بود.

شکل کربناتی

مقادیر فلزات وابسته به شکل کربناتی تحت تأثیر فاکتورهای خاک، لئوناردیت و اثرات متقابل آنها تغییر یافت. بیشترین مقدار Cd و Pb کربناتی در خاک حاصل از کلسیت و کمترین مقدار در خاک حاصل از سینیت مشاهده شد (شکل ۲ و ۳ ب). خاک حاصل از سینیت حاوی ۲٪ کربنات کلسیم معادل، بیش از ۵۵٪ کانی اسمکتیت، ۲۰٪ کائولینیت و ۲۴٪ ایلیت می‌باشد. خاک حاصل از سینیت با وجود داشتن اسمکتیت فراوان، مقدار رس کمتری داشته و باعث کاهش CEC شد. این در حالی است که لئوناردیت باعث افزایش Pb و کاهش Cd در شکل کربناتی خاک‌ها شد (شکل ۲ و ۳ الف). عباسپور و گلچین (۲۰۱۱) و حسینیان رستمی و همکاران (۱۳۹۲) نیز با اضافه کردن کمپوست و کود گاوی که حاوی مواد هومیکی هستند، افزایش Pb در شکل کربناتی را گزارش کردند. هم‌چنین اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) گزارش کردند که افزایش لجن فاضلاب باعث افزایش غلظت Zn, Pb, Cd در بخش کربناتی می‌شود ولی تحقیق حاضر نشان داد اهمیت نوع مواد مادری و مقدار آهک خاک در تغییر غلظت فلزات در فاز کربناتی بسیار مهم است. به طوری که برهمکنش خاک و لئوناردیت باعث افزایش غلظت Pb در خاک حاصل از کلسیت، شپست و سینیت و در خاک حاصل از گابرو با وجود CEC زیاد و غالب بودن کانی اسمکتیت موجب کاهش غلظت Pb در شکل کربناتی شد (شکل ۴ و ۵ ب). این برهمکنش‌ها باعث کاهش غلظت Cd شکل کربناتی خاک‌های حاصل از سینیت و کلسیت شده و در خاک حاصل از گابرو و شپست بی‌اثر بود. محققان نشان دادند پیوند بین فلزات و کربنات‌ها سست بوده و می‌تواند تحت تأثیر تغییر شرایط محیطی به سایر شکل‌ها تبدیل شوند (یانگ و همکاران ۲۰۱۰). البته کمیت تغییر و تبدیل شکل‌ها، به مقدار کربنات موجود هم بستگی

عناصر متفاوت از هم هستند (زالیدس و همکاران ۱۹۹۹). از سوی دیگر جذب و نگهداری فلزات توسط کانی‌های رس، به ثابت پایداری فلزات کمپلکس شده با مواد هومیکی بستگی داشته و با افزایش pH رابطه مستقیم و با کاهش قدرت یونی رابطه عکس دارد (ویولانت و همکاران ۲۰۰۵). بیشترین مقدار جذب Cd و Pb در خاک‌های حاصل از سینیت، شایست و گابرو و کمترین مقدار در خاک حاصل از کلسیت مشاهده شد. بیشترین و کمترین مقدار کربن آلی اولیه خاک بترتیب در خاک حاصل از سینیت (۱/۷٪) و کلسیت (۰/۳۶٪) تعیین شد. با وجود کمتر بودن pH و CEC خاک حاصل از سینیت نسبت به خاک‌های حاصل از گابرو و شایست، زیاده کربن آلی باعث افزایش مقادیر Cd و Pb جذب شده در فاز آلی شد. محققان اعلام کردند که میل ترکیبی Pb با ترکیبات آلی بیشتر بوده و عمدتاً در شکل FA جذب می‌شوند (آدریانو ۲۰۰۱). پاول و همکاران (۲۰۱۰) اعلام کردند کاربرد پتاسیم هومات تحرک‌پذیری Pb را کاهش می‌دهد. همچنین محققان نشان دادند که فلزات عمدتاً در بخش FA جذب می‌شوند و مکان‌های جذب اختصاصی فلزات در HA محدود باشد. لذا بین pH خاک و مقدار Pb پیوند شده با بخش HA، همبستگی منفی وجود داشت (برووکا و درابک ۲۰۰۴). لئوناردیت مورد استفاده در این تحقیق دارای ۲۸ درصد مجموع HA و FA و ظرفیت تبادل کاتیونی ۶۷ cmol/kg بود.

شکل باقی‌مانده

شکل باقی‌مانده بیانگر غیرقابل دسترس بودن فلز در خاک می‌باشد. نتایج نشان داد مقادیر باقی‌مانده Cd و Pb تحت تاثیر لئوناردیت، خاک و تاثیر توأم آنها تغییر کرده است. شکل باقی‌مانده فلزات به تناسب مقادیر استخراج شده برای فلزات مختلف، متفاوت بود. به طوری که لئوناردیت باعث افزایش مقدار Cd و کاهش مقدار Pb در شکل باقی‌مانده شد (شکل ۳ و ۴ الف). بیشترین مقدار Cd و Pb باقی‌مانده به ترتیب در خاک حاصل از کلسیت و شایست مشاهده شد (شکل ۳ و ۴ الف و ب). همچنین برآیند اثرات متقابل حاکی از کاهش یکنواخت مقدار Pb باقی‌مانده در خاک‌های مورد مطالعه

لینیت باعث کاهش pH شده است. با این حال بیشترین مقدار جذب Pb و Cd در خاک حاصل از کلسیت و کمترین مقدار به ترتیب در خاک حاصل از سینیت و گابرو مشاهده شد (شکل ۲ و ۳ ب). طی تحقیقاتی، پاول و همکاران (۲۰۱۰) و جلالی و همکاران (۲۰۰۸) عنوان کردند که در خاک‌های آهکی بیشترین مقدار Pb در شکل تبدالی و اکسیدهای Fe, Mn جذب شده است. همچنین آنها شکل‌های شیمیایی غالب برای Pb را اکسیدهای آهن- منگنز گزارش کردند. حسینیان رستمی و همکاران (۱۳۹۲) نیز اهمیت شکل اکسیدی Pb را نسبت به سایر شکل‌ها اعلام کردند. در مطالعه حاضر نیز غالبیت شکل اکسیدی Pb، برای خاک حاصل از کلسیت نشان داده شد.

بیشترین مقدار Cd جذب شده در خاک حاصل از سینیت بدون لئوناردیت (شاهد) و کمترین مقدار در خاک حاصل از گابرو با لئوناردیت ۵٪ مشاهده شد. همچنین بیشترین مقدار Pb جذب شده در خاک حاصل از کلسیت بدون لئوناردیت (شاهد) و کمترین مقدار در خاک سینیت با لئوناردیت ۵٪ مشاهده شد. تاثیر لئوناردیت بر تغییر مقادیر جذبی شکل وابسته به اکسیدهای Fe, Mn در خاک حاصل از کلسیت با وجود بیشتر بودن مقدار جذب، معنی‌دار نشد. روند کاهشی مقادیر Pb و Cd جذب شده در خاک‌های مورد مطالعه با افزایش لئوناردیت یکنواخت بوده و تاثیر لئوناردیت ۵٪ بر کاهش جذبی این بخش نسبت به ۲٪ بیشتر بود (شکل ۴ و ۵ ج). محققان کاهش جذبی فلزات و رهاسازی فلزات از بخش اکسیدی را به شرایط کمبود اکسیژن^۱ و کاهش Fe(III), Mn(IV) نسبت دادند (کلونجر ۱۹۹۰).

شکل آلی

مقادیر جذبی فلزات Pb و Cd تحت تاثیر لئوناردیت در خاک‌های مورد مطالعه افزایش معنی‌دار و یکنواختی را نشان دادند. مواد هومیکی علاوه بر تشکیل کمپلکس با فلزات سنگین، می‌تواند آنها را بصورت قابل دسترس نگهداری کنند. ولی شدت جذب و نگهداری

^۱- Anoxic

رفتار لئوناردیت و برهم‌کنش آن با خاک در تغییر شکل‌های شیمیایی فلزات یکسان نبود. لئوناردیت باعث کاهش pH خاک حاصل از سینیت شد ولی در سایر خاک‌ها بی‌تأثیر بود. بر این اساس بیشترین تأثیر لئوناردیت بر تحرک پذیری فلزات در خاک حاصل از سینیت مشاهده شد. به طوری که بخش باقی‌مانده Cd در خاک سینیت به حداقل مقدار کاهش یافت. تحرک‌پذیری Cd ناشی از تخلیه عنصر از شکل کربناتی، وابسته به اکسیدهای Fe, Mn و شکل باقی‌مانده بود. کاهش مقدار Pb در بخش اکسیدی و باقی‌مانده و افزایش آن در شکل کربناتی و مواد آلی مشاهده شد. همچنین برهم‌کنش خاک و لئوناردیت در تغییر بخش قابل استفاده بسیار اندک بود به طوری که در خاک‌های حاصل از کلسیت و شیبست معنی‌دار نشد. به‌طور کلی عملکرد لئوناردیت در خاک‌هایی با منشا مادری متفاوت نسبت به تغییر شکل‌های شیمیایی فلزات متفاوت بود. بر این اساس می‌توان از آن هم به‌عنوان حل‌کننده فلزات سنگین در پالایش سبز برای خاک‌های با منشاء سینیت استفاده کرد و هم به‌عنوان تثبیت‌کننده فلزات در خاک‌هایی با منشا گابرو، شیبست و کربناتی استفاده کرد. لذا کاربرد لئوناردیت در خاک‌ها به اهداف مدیریتی آنها بستگی دارد.

بود. ولی مقادیر Cd باقی‌مانده در خاک حاصل از سینیت کاهش و برای سایر خاک‌ها افزایش را نشان داد. این در حالی است که تیمار لئوناردیت ۲٪ در خاک حاصل از گابرو رفتار غیر عادی داشته و می‌تواند ناشی از تغییرات شکل تبدالی و کربنات باشد. محققان اعلام کردند لینیت به ترتیب باعث افزایش و کاهش Cd و Cu در بخش باقی‌مانده خاک شده است (پاول و همکاران ۲۰۱۰). فلورینکو و همکاران (۲۰۱۲) نیز افزایش شکل تبدالی فلزات را به خارج شدن آن از بخش باقی‌مانده نسبت دادند. با این وجود کمترین و بیشترین مقدار Cd باقی‌مانده در لئوناردیت ۵٪ به ترتیب در خاک‌های حاصل از سینیت و کلسیت مشاهده شد. این نتایج بیانگر بیشتر بودن تأثیر لئوناردیت ۵٪ در تحرک‌پذیری و تغییر فاز جذبی Cd به‌صورت قابل دسترس برای خاک حاصل از سینیت و عدم تحرک‌پذیری (تثبیت) Cd در خاک حاصل از کلسیت را نشان می‌دهد. به‌طور کلی شدت تأثیر لئوناردیت در تحرک‌پذیری فلزات برای خاک‌های مختلف، متفاوت بود. احتمالاً این تفاوت ناشی از اختلاف در ویژگی‌های مواد هومیکی، تغییرات pH, Eh و تفاوت مواد مادری خاک‌ها باشد.

نتیجه‌گیری کلی

نتایج حاصله نشان داد که کمیت و کیفیت کانی‌های رس خاک‌های مورد مطالعه کاملاً متفاوت هستند.

منابع مورد استفاده

حسینیان رستمی ق، غلامعلی زاده آهنگر، و لکزیان ا، ۱۳۹۲. اثر زمان بر توزیع شکل‌های سرب در خاک آلوده. نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی). جلد ۲۷، شماره ۵، آذر-دی، صفحه‌های ۱۰۶۶ تا ۱۰۵۷.

دولتی ب و سوزودوغرو اُک س (S. Sözüdoğru Ok). ۱۳۹۰. تأثیر لئوناردیت (leonardite) بر سینتیک دفعی کادمیم (Cd) در خاک‌های حاصله از مواد مادری متفاوت. مجموعه مقالات دوازدهمین گنکره علوم خاک ایران، ۱۴-۱۲ شهریور ماه، دانشگاه تبریز.

زراعت پیشه م، خرماالی ف، کیانی ف و پهلوانی م، ۱۳۹۱. مطالعه کانی‌های رسی در خاک‌های تشکیل شده بر روی مواد مادری لسی در یک توالی اقلیمی در استان گلستان. مجله پژوهش‌های خاک (علوم خاک و آب)، الف، جلد ۲۶، شماره ۳، صفحه‌های ۳۰۳ تا ۳۱۶.

- Abbaspour A and Golchin A, 2011. Immobilization of heavy metals in a contaminated soil in Iran using diammonium phosphate, vermicompost and zeolite. *Environmental Earth Science* 63:935-943.
- Adriano DC, 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2nd Ed. Springer Verlag, New York.
- Azeez PA, Prusty BAK and Jagadeesh EP, 2006. Chemical speciation of metals in environment, its relevancy to ecotoxicological studies and the need for biosensor development. *Journal of Food Agricultural and Environmental* 4(3 & 4): 235- 239.
- Benjamin MM and Leckie JO, 1982. Effects of complexation by Cl, SO₄, and S₂O₃ on adsorption behavior of Cd on oxide surfaces. *Environmental Science Technology* 16:162-170.
- Boruvka L and Drabek O, 2004. Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils. *Plant Soil Environ* 50(8): 339–345.
- Clemente R and Bernal MP, 2006. Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids. *Chemosphere* 64(8):1264-73.
- Clevenger TE, 1990. Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. *Water Air Soil Pollution* 50:241-254.
- Chlopecka A and Adriano DC, 1996. Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: Bioavailability and chemical form if Zinc. *Environmental Science Technology* 30: 3294-3303.
- Covelo EF, Vega FA and Andrade ML, 2007. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *Journal of Hazardous Materials* 140: 308–315.
- Erdogan S, Baysal A, Akba O and Hamamci C, 2007. Interaction of metals with humic acid isolated from oxidized coal. *Polish Journal of Environ* 16 (5): 671-675.
- Florencio I, Maria JM, Maria DS, Antonio G and Leonor L, 2012. Influence of organic matter transformations on the bioavailability of heavy metals in a sludge based compost. *Journal of Environmental Management* 9: 104-109.
- Fuller WH, 1977. Movement of Selected Metals, Asbestos and Cyanide in Soil: Application to Waste Disposal Problem. EPA-600/2-77-020. Solid and Hazardous Waste Research Division, US. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.
- Harrison WG, Morrone AA and Coleman SE, 1992. Occluded mica in hydroxy-interlayered vermiculite grains from a highly-weathered soil. *Clays and Clay Minerals* 40:32–39.
- Jalali M and Khanlari ZV, 2008. Effect of going process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran. *Geoderma* 143:26-40.
- Kabata-Pendias A and Pendias H, 2000. Trace Elements in Soil and Plants. Third Ed, CRC press, Bokarton, London, New York. Washington, D.C.
- Kadioğlu YK, Dilek Y and Foland KA, 2006. Slab break-off and syncollisional origin of the Late Cretaceous magmatism in the Central Anatolian crystalline complex. *Turkey Geological Society of America Special Paper*. 409.
- Kennedy VH, Sanchez AL, Oughton DH and Rowland AP, 1997. Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. *Analyst* 122: 89-100.
- Ke Yin, Hanlie H, Gordon JCh, Rongbiao L, Zhaohui L, Chaowen W and Wen H, 2013. Hydroxy-interlayered vermiculite genesis in Jiujiang late-Pleistocene red earth sediments and significance to climate. *Applied Clay Science* 74: 20–27.
- Kunze GW and Dixon JB, 1965. Pretreatment for mineralogical analysis, Pp. 331-362. In: Klute A, (Ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. 2nd Ed. Soil Science Society of American book series, No. 5, Madison, WI.
- Lao C, Zeledon Z, Gamisans X and Sole M, 2005. Sorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions by a low-rank coal (leonardite). *Separation and Purification Technology* 45: 79–85.
- Li Z and Shumam LM, 1996. Heavy metal movement in metal contaminated soil profiles. *Soil Science*. 161: 656-666.
- Machovic V, Mizera J, Sykorova I, Borecka L, 2000. Ion-exchange properties of Czech oxidized coals, *Acta Mont, IRSM AS CR Ser* 10 (117): 15–26.
- McLean JE and Bledsoe BE, 1992. Behavior of Metals in Soils. *Ground Water Issue. US EP/540/S-92/018*. 29.
- Mehra OP and Jackson ML, 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite–citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals* 7: 317–327.
- Meunier A, 2007. Soil hydroxy-interlayered minerals: A re-interpretation of their crystalloid chemical properties. *Clays and Clay Minerals* 55: 380–388.

- Oconnor GA, OConnor C and Cline GR, 1984. Sorption of cadmium by calcareous soils: influence of solution composition, *Soil Science Society of American Journal* 48:1244-1247.
- Pavel J, Jana V, Lucie H and Vera P, 2010. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil, a sequential extraction study. *Science direct, Geoderma* 159: 335–341.
- Poppe LJ, Paskevich VF, Hathaway JC and Blackwood DS, 2002. *A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction*. US. Geological Survey Open File Report 01-041.
- Soon YK and Abboud S, 1993. Total Heavy Metals, Pp. 101-108. In: Carter, MR, (Ed). *Soil Sampling and Method of Analysis*. Lewis Publishers, USA.
- Sposito G, Lung LJ and Chang AC, 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in Solid Phases. *Soil Science Society of America Journal* 46: 260-264.
- Suowei W, Jun H, Jiaying L and Yunhui D, 2009. Influence of pH, soil humic/fulvic acid, ionic strength, foreign ions and addition sequences on adsorption of Pb(II) on to GMZ bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 167: 44–51
- Tessier APG, Campbell O and Bisson M, 1979. Sequential extraction procedure for the pecciation of the particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51: 844–851.
- Violante A, Ricciardella M, Pigna M and Capasso R, 2005. Effects of organic ligands on the sorption of trace elements on to metal oxides and organo-mineral complexes, Pp. 157-182. In: Huang PM, Gobran GR, (Eds). *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere*, Elsevier BV, Amsterdam.
- Yang J, Ma Z, Ye Z, Guo X and Qiu R, 2010. Heavy metal (Pb, Zn) uptake and chemical changes in rhizosphere soils of four wetland plants with different radial oxygen loss. *Journal of Environmental Science* 22(5):696-702.
- Zalidis G and Barbauiarinis Matsi T, 1999. Forms and distribution of heavy metals in soils of the Axios Delta of Northern Greece. *Communication in Soil Science and Plant Analysis* 30: 817–827.