

تثبیت شیمیایی درجای سرب توسط ترکیبات فسفاتی در یک خاک آهکی آلوده

مجتبی بارانی مطلق،* طیبه ایمانی^۱، عبدالامیر بستانی^۲، فرهاد خرمالی^۳

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۱۰ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۷/۰۹

^۱ استادیار گروه علوم خاک، دانشکده مهندسی آب و خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

^۲ دانشجوی سابق کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشکده مهندسی آب و خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

^۳ استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شاهد تهران

^۴ استاد گروه علوم خاک، دانشکده مهندسی آب و خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mbarani2002@yahoo.com

چکیده

هدف از این تحقیق بررسی تثبیت درجای سرب در یک خاک آلوده به سرب در حضور فسفات بود. بدین منظور یک نمونه مرکب خاک سطحی (۵-۰ سانتی‌متر) از حاشیه جاده تهران-قم نمونه‌برداری شد. به منظور بررسی اثرات تیمار فسفر بر تثبیت درجای سرب، آزمایشی به صورت فاکتوریل در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی با استفاده از سه تیمار فسفر: دی‌آمونیم فسفات (DAP)، سوپر فسفات تریپل (TSP) و نسبت ۱:۱ اسید فسفریک و سنگ فسفات، در نسبت‌های مولی P/Pb، ۳، ۶ و ۹ انجام شد. نتایج تجزیه واریانس و مقایسه میانگین‌ها نشان داد که از بین سه تیمار فسفر بیشترین تبدیل سرب از جزءهای غیر باقی‌مانده (محلول، تبادل، کربناتی، پیوندیافته با اکسیدهای آهن و منگنز و سرب موجود در بخش ماده آلی) به باقی‌مانده در تیمار دی‌آمونیم فسفات و کمترین آن در تیمار نسبت ۱:۱ اسید فسفریک و سنگ فسفات حاصل شده است ($P < 0.01$). همچنین نتایج نشان داد که در مجموع تیمارهای سنگ آپاتیت-اسید فسفریک، سوپر فسفات تریپل و دی‌آمونیم فسفات قادر بوده‌اند به ترتیب ۱۸/۳، ۲۱/۴ و ۳۳/۱ درصد از مجموع جزءهای غیر باقی‌مانده را به جزء باقی‌مانده تبدیل کنند. مقایسه نتایج پراش‌نگارهای پرتو ایکس (XRD) و خاک‌های تیمار شده با خاک شاهد نشان داد که افزودن فسفر به خاک باعث تشکیل کانی پایرومورفیت شده و از بین سه تیمار شدت پیک در گراف مربوط به دی‌آمونیم فسفات بیش از دیگر تیمارها بود.

واژه‌های کلیدی: تثبیت درجای سرب، فسفر، کانی پایرومورفیت، نسبت مولی P/Pb

In Situ Chemical Stabilization of lead Using Phosphate Compounds in a Calcareous Contaminated Soil

M Barani motlagh^{1*}, T Emani², A Bostani³, F Khormali⁴

Received: 1 March 2014 Accepted: 1 October 2014

¹- Assist. Prof., Dept. of Soil Science, Faculty of Water and Soil Engin., Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resource, Gorgan, Iran

²- Former M.Sc. Student, Dept. of Soil Science, Faculty of Water and Soil Engin., Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resource, Gorgan, Iran

³- Assist. Prof., Dept. of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahed University, Tehran, Iran

⁴- Prof., Dept. of Soil Science, Faculty of Water and Soil Engin., Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resource, Gorgan, Iran

*Corresponding Author, Email: mbarani2002@yahoo.com

Abstract

The objective of this study was to investigate the in situ stabilization of lead in a contaminated soil in the presence of P. A complex soil sample from 0-5 cm depth of the road side of Tehran-Qom was collected. In order to study the effect of P-treatment on the in situ stabilization of lead, a factorial experiment based on completely randomized design with three treatments of Diammonium phosphate (DAP), Triple Superphosphate (TSP) and 1:1 ratio acid phosphoric and phosphate rock at 3, 6 and 9 molar ratios of P/Pb, was conducted. Results of variance analysis and average comparison showed that among three phosphorous treatments, the highest transformation of soil Pb from the non-residual fractions (SS, SE, CA, Fe-Mn form and Pb in OM) to the residual fraction occurred in DAP treatment and the lowest one in acid phosphoric and phosphate rock ($P < 0.01$) treatment. Also results showed that the acid phosphoric phosphate rock, TSP and DAP could transform 18.3, 21.4 and 33.1% of the total nonresidual fractions into residual form. Results of X-ray Diffraction (XRD) analysis and comparison of treated soil with control, showed that adding phosphorous to soil resulted in the formation of pyromorphite mineral and DAP showed the highest peak intensity among three treatments.

Keywords: In situ stabilization, Molar ratio of P/Pb, Phosphorous, Pyromorphite mineral

مقدمه

خاکها دارای ظرفیت طبیعی برای تقلیل زیست دسترسی^۱ و حرکت فلزات از طریق مکانیسم‌های

آلودگی خاکها به فلزات سنگین یک مشکل جدی فزاینده در سرتاسر دنیاست. فلزات سنگین برخلاف آلاینده‌های آلی، عموماً تغییرناپذیر، غیرقابل تجزیه و در خاکها ماندگار هستند (شی و همکاران ۲۰۰۹). اگرچه

^۱ . Bioavailability

با انحلال‌پذیری پایین تشکیل داده و باعث کاهش قابلیت استفاده زیستی فلزات سنگین می‌شوند (باستا و مک-گوون ۲۰۰۴). هدف اصلی از فرآیند تثبیت، تشکیل فازهای معدنی جدید و کم محلول است که از لحاظ ژئوشیمیایی در محیط بسیار پایدار هستند. این تکنیک سبب کاهش تحرک، قابلیت دسترسی زیستی و سمیت آلاینده‌های فلزی می‌گردد اگرچه غلظت کل فلزات به وسیله افزودن مواد اصلاحی به‌طور قابل‌توجهی کاهش نمی‌یابد (میرتزی و فرناندز-سیرلی ۲۰۰۸). شماری از مواد طبیعی و مصنوعی نظیر کربنات‌ها، مواد قلیایی، کانی‌های رسی، مواد آلی و ترکیبات فسفاتی به‌منظور ارزیابی توانایی آن‌ها در تثبیت فلزات کم‌مقدار سمی مورد آزمون قرار گرفته‌اند. در این بین کاربرد مواد اصلاح‌کننده فسفاتی به خاک‌های آلوده به‌عنوان یک روش اصلاح درجای بسیار مؤثر به‌ویژه برای سرب شناخته‌شده است. بیشتر مطالعات بر روی تثبیت سرب با استفاده از ترکیبات فسفاتی متنوعی نظیر آپاتیت مصنوعی و طبیعی و هیدروکسی‌آپاتیت، سنگ‌فسفات، نمک‌های فسفاتی، دی‌آمونوم فسفات، اسیدفسفریک و ترکیب آن‌ها انجام گرفته است (کومپینه و همکاران ۲۰۰۸، میرتزی و فرناندز-سیرلی ۲۰۰۸، پارک و همکاران ۲۰۱۱، جیانگ و همکاران ۲۰۱۲، لی و همکاران ۲۰۱۳، هی و همکاران ۲۰۱۳).

کارایی و راندمان تثبیت درجای سرب به‌وسیله روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای مورد ارزیابی قرار می‌گیرد (چن و همکاران ۲۰۰۷، میرتزی و فرناندز - سیرلی ۲۰۰۸). کاربرد مواد اصلاح‌کننده فسفاتی مختلف موجب انتقال سرب موجود در خاک‌ها از فرم‌های با قابلیت دسترسی بالا یعنی تبدلی، پیوندیافته با کربنات‌ها، اکسیدهای آهن و منگنز و مواد آلی به جزء با قدرت پیوندی زیاد یعنی باقی‌مانده می‌گردد (میرتزی و فرناندز - سیرلی ۲۰۰۸). افزایش سرب در جزء باقی‌مانده ناشی از تشکیل پایرومورفایت ($Pb_5(PO_4)Cl$) است. اسچکل و همکاران (۲۰۰۳) گزارش کردند که در طول عصاره‌گیری دنباله‌ای و به‌علت آنکه رسوب پایرومورفیت (کانی فسفات-سرب) سریع هست، فسفر موجود در خاک‌ها، همراه با انتشار سرب، حل‌شده و

مختلف نظیر رسوب، فرآیندهای جذب سطحی و واکنش‌های اکسایش-کاهش هستند، با این‌وجود هنگامی‌که غلظت فلزات سنگین بسیار بالاتر از توانایی خاک برای محدود کردن اثرات آن‌ها باشد، آلاینده‌ها می‌تواند متحرک شده و منجر به آلودگی جدی محصولات کشاورزی و یا آب‌های سطحی و زیرزمینی گردند (شی و همکاران ۲۰۰۹). از این‌رو، اصلاح خاک-های آلوده ضروری به‌نظر می‌رسد. روش‌های سنتی شامل انتقال خاک و دفن خاک‌های آلوده‌رویی در جای دیگر بوده که کارایی و قابلیت اصلاح و پالایندگی بالایی دارند. با این‌وجود، به‌دلیل هزینه زیاد لازم برای خروج و دوریزی خاک‌آلوده، نقل و انتقال و پر کردن مجدد مکان اصلی با خاک فاقد آلودگی اغلب بسیار گران هستند. گیاه‌پالایی نیز یک فرآیند کند بوده و به یک‌زمان نسبتاً طولانی نیاز دارد که کاربردی بودن آن را کاهش می‌دهد (زو و همکاران ۲۰۰۴). استفاده از تکنیک‌های تثبیت درجا فلزات به‌عنوان یک جایگزین عملی برای روش‌های سنتی و مرسوم برای اصلاح اراضی به‌طور فزاینده‌ای رو به گسترش و پیشرفت است. تکنیک‌های تثبیت درجا آلاینده‌ها را از خاک خارج نمی‌کنند بلکه گونه‌بندی آلاینده‌ها را به شکل‌هایی با تحرک زیستی کمتر (ادوارد و همکاران ۱۹۹۹) از طریق تشکیل رسوب شیمیایی فسفات-فلز و افزایش پایداری از طریق کاهش انحلال و تشکیل کانی‌هایی با پایداری بیشتر، تغییر می‌دهند (منچ و همکاران ۱۹۹۴). این تکنیک شامل افزودن مواد شیمیایی و میزالوژیکی به خاک‌های آلوده جهت کاهش حلالیت و زیست دسترسی فلزات از طریق فرآیندهای جذب و یا رسوب است (زو و همکاران ۲۰۰۴). تثبیت شیمیایی از انتقال آلاینده‌ها به لایه‌های عمیق‌تر خاک و به درون آب‌های زیرزمینی جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، کشت مجدد مکان‌های با آلودگی بالا پس از تثبیت عناصر کمیاب سمی امکان‌پذیر خواهد بود. هزینه نسبی پایین و نیز کمترین اثر بر روی ویژگی‌های خاک، این تکنیک را فوق‌العاده جذاب و گیرا نموده است (ادوارد و همکاران ۱۹۹۹). در مقایسه با دیگر تکنیک‌های اصلاحی، تکنیک تثبیت درجا تأثیر مثبت و طولانی‌مدت بر روی اصلاح خاک داشته که کانی‌هایی

به دست آمده است. از این رو، هدف از این مطالعه مقایسه سه منبع دی آمونیوم فسفات، سوپر فسفات تریپل و نسبت ۱:۱ سنگ آپاتیت و اسید فسفریک جهت تثبیت در جای سرب در یک خاک آهکی آلوده به سرب هست.

مواد و روش‌ها

نمونه برداری و تجزیه‌های شیمیایی

یک نمونه خاک سطحی (۰ تا ۵ سانتی‌متر) به صورت مرکب از حاشیه بزرگراه آزادگان تهران برداشت و برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن اندازه‌گیری شد. بافت خاک به روش هیدرومتری (گی و بودر ۱۹۸۶)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش جایگزینی با استات سدیم (چپمن ۱۹۶۵)، کربن آلی به روش واکلی و بلاک اصلاح‌شده (نلسون و سامرز ۱۹۸۲)، کربنات کلسیم معادل به روش خنثی کردن با اسیدکلریدریک (آلیسون و مودی ۱۹۶۵)، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره اشباع خاک با هدایت سنج الکتریکی و pH خاک به روش الکتروود شیشه‌ای در عصاره ۲ به یک آب به خاک تعیین گردید (جدول ۱). سرب کل با استفاده از محلول تیزاب سلطانی (اسیدکلریدریک و اسید نیتریک با نسبت ۳ به ۱) و HF تعیین شد (هوسنر ۱۹۹۶).

کانی پایرومورفیت که یک کانی ثانویه است، تشکیل می‌شود. سائو و همکاران (۲۰۰۲) و ملامد و همکاران (۲۰۰۳) برای ارزیابی تثبیت درجای سرب از روش عصاره‌گیری دنباله‌ای استفاده کرده و گزارش کردند که ۲۲۰ روز پس از کاربرد فسفر، سرب موجود در بخش پیوندیافته با کربنات‌ها تا ۴۰٪ و در بخش پیوندیافته با اکسید آهن - منگنز تا ۱۰٪ کاهش یافته و سرب موجود در جزء باقی‌مانده تا ۶۰٪ افزایش یافت. برتی و کونینگهام (۱۹۹۷)، ریان و همکاران (۲۰۰۱) و تانگ و همکاران (۲۰۰۴) کارآیی ترکیبات فسفاتی مختلف به منظور اصلاح درجای سرب، از طریق تغییر شکل سرب از جزءهای قابل‌تبادل، کربناتی، پیوندیافته با اکسید آهن - منگنز، پیوندیافته با ماده آلی به جزء باقی‌مانده را بررسی کرده و دریافتند که افزایش سرب جزء باقی‌مانده، نتیجه تشکیل کانی پایرومورفیت است.

ملامد و همکاران (۲۰۰۳) اظهار داشتند که کارآیی منابع مختلف فسفر جهت تثبیت در جای سرب بسته به شرایط فیزیکی و شیمیایی خاک بسیار متفاوت است. منابع مختلف فسفر از قبیل آپاتیت و منابع محلول‌تر فسفر نظیر پتاسیم منو و دی‌هیدروژن فسفات، منو و دی‌آمونیم فسفات، انواع سوپر فسفات ساده و تریپل در مناطق مختلف استفاده شده و نتایج متفاوتی

جدول ۱- برخی از ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی خاک مورد مطالعه.

استاندارد	سرب کل (mg kg^{-1})	CEC ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	کربنات کلسیم معادل (%)	کربن آلی (%)	EC (dS m^{-1})	pH(1:2)	کلاس بافت خاک
USEPA	۶۶۲	۱۴	۱۳	۰/۶۸	۰/۹۵	۷/۱	لوم رسی شنی

تشکیل کانی پایرومورفیت ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)\text{Cl}$) علاوه بر فسفر و سرب، یون کلرید نیز باید در محیط حضور داشته باشد بدین منظور به میزان لازم از پتاسیم کلرید به تمامی نمونه‌ها اضافه شد. به منظور اعمال تیمارها، با توجه به نسبت مولی و درصد فسفر منابع فسفاتی (جدول ۲) مقدار لازم از هر منبع محاسبه و پس از حل کردن در آب مقطر به صورت همگن به نمونه‌های خاک اسپری گردید. پس از اعمال تیمارها،

بررسی آزمایشگاهی تثبیت درجا سرب

به منظور بررسی تثبیت درجا سرب، آزمایشی به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در ۳ تکرار به اجرا درآمد که تیمارها شامل منابع مختلف فسفر (جدول ۲) به عنوان تثبیت‌کننده‌های سرب (دی آمونیوم فسفات، سوپر فسفات تریپل، نسبت ۱:۱ سنگ فسفات + اسید فسفریک) و نسبت‌های مولی فسفر به سرب (P/Pb) صفر، ۳، ۶، ۹ بودند. نظر به اینکه جهت

اندازه‌گیری میزان سرب در جزء‌های مختلف به‌روش عصاره‌گیری دنباله‌ای تسیر و همکاران (۱۹۷۹) و مقایسه مقادیر با تیمار شاهد و همچنین احتمال تشکیل کانی پایرومورفیت با روش XRD مورد بررسی قرار گرفت.

نمونه‌های خاک تیمار شده به مدت ۱۰۰ روز به‌منظور رسیدن به تعادل در شرایط رطوبتی ظرفیت مزرعه (FC) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس نگهداری شدند. در طول این دوره، نمونه‌ها دو بار در هفته توزین و کاهش احتمالی رطوبت آن‌ها با آب مقطر مرتفع شد. در پایان دوره انکوباسیون، تثبیت درجای سرب از طریق

جدول ۲- ویژگی‌های شیمیایی منابع فسفاتی مورد استفاده.

منبع فسفر	علامت اختصاری	ترکیب شیمیایی	% P
سوپر فسفات تریپل	TSP	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ . 2H ₂ O	٪۱۹/۸
دی آمونیوم فسفات	DAP	(NH ₄) ₂ HPO ₄	٪۲۳
اسید فسفریک	PA	H ₃ PO ₄	٪۲۳/۶
سنگ فسفات	PR	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,F)	٪۱۵/۹

خلاصه در جدول ۳ ارائه شده است. پس از عصاره‌گیری سرب توسط روش فوق، در هر مرحله غلظت سرب به‌وسیله دستگاه جذب اتمی مدل 300 contraAA قرائت گردید. لازم به ذکر است که استانداردهای سرب در محلول‌هایی که از نظر ترکیب و غلظت مشابه عصاره‌گیرهای هر مرحله است تهیه گردید.

روش عصاره‌گیری دنباله‌ای تسیر و همکاران (۱۹۷۹) برای جداسازی و توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در خاک از روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) با تغییراتی استفاده شد. این روش با اضافه کردن آب دی یونیزه در ابتدا برای عصاره‌گیری شکل محلول در آب (یو و همکاران ۲۰۰۴) و نیز عصاره‌گیری شکل تبدلی با نیترات منیزیوم (شومن ۱۹۸۵) به‌جای کلرید منیزیوم تغییر داده شد. مراحل موجود در این روش به‌طور

جدول ۳- خلاصه روش عصاره‌گیری دنباله‌ای و مشخصات شکل‌های معدنی سرب در روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹).

شکل معدنی سرب	عصاره‌گیر	علامت
محلول در آب	آب دی یونیزه	SS
تبدلی	نیترات منیزیوم یک مولار (pH=۷)	EX
پیوندیافته با کربنات‌ها	استات سدیم یک مولار (pH=۵)	CA
پیوندیافته با اکسیدهای آهن و منگنز	هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۰/۰۴ مولار (pH=۲)	FM
پیوندیافته با مواد آلی	اسید نیتریک ۰/۰۲ مولار و آب اکسیژنه ۳۰٪ (pH=۲) و استات آمونیوم ۳/۲ مولار	OM
باقی‌مانده	HF + HNO ₃ + HCl	RE

روش پودری تصادفی استفاده شد. بدین منظور، ۲۰ گرم خاک در تیمارهای مختلف و نسبت مولی ۹، به‌خوبی نرم و از الک ۲۰ میکرون عبور داده شد و سپس به‌کمک دستگاه XRD مدل D8 ADVANCE تشکیل کانی-

آماده‌کردن نمونه خاک برای بررسی احتمال تشکیل کانی پایرومورفیت با دستگاه XRD برای تأیید تشکیل کانی پایرومورفیت در اثر افزودن ترکیبات فسفاتی مختلف از تکنیک XRD و

فسفر را تسهیل می‌کنند. مقدار کاهش pH بستگی به غلظت کود و ظرفیت بافری خاک دارد. ملکوتی و ریاضی همدانی (۱۳۷۰) بیان داشتند که دی‌آمونیم فسفات به علت آمونیاکی که دارد در نهایت اثر اسیدی بر خاکها می‌گذارد حتی اگر واکنش اولیه آن قلیایی باشد. اسپوزیتو (۱۹۸۹) نیز بیان کرد که کاربرد کودهای آمونیومی موجب اسیدی شدن خاک می‌گردد. پیرزینسکی و شواب (۱۹۹۳) بیان کردند که دی‌آمونیم فسفات از طریق اسیدی کردن محیط (ناشی از نیتریفیکاسیون) انحلال پذیری فلزات را افزایش و موجب ترغیب واکنش به سمت تشکیل کانی پایرومورفیت در خاک و انتقال سرب از جزء غیرباقی مانده به جزء باقی مانده می‌گردد. عباس پور و گلچین (۲۰۱۱) با بررسی تثبیت فلزات سنگین در یک خاک آلوده در ایران توسط دی‌آمونیم فسفات گزارش کردند که تیمار دی‌آمونیم فسفات pH خاک را تا ۱/۸ واحد نسبت به شاهد کاهش داد. آنان بیان داشتند که کاربرد ترکیبات فسفاتی به ویژه کودهای پایه آمونیومی می‌تواند سبب اسیدی نمودن خاک گردد چراکه آمونیوم در pH بالای خاک به آسانی به نیترات اکسید شده و تولید پروتون می‌کند. زو و همکاران (۲۰۰۴) اظهار داشتند که میزان تثبیت سرب توسط دی‌آمونیم فسفات بیشتر از سوپرفسفات تریپل هست که این امر به دلیل کاهش بیشتر pH در تیمار دی‌آمونیم فسفات است. مک‌گون و همکاران (۲۰۰۱) با مطالعه اثر دی‌آمونیم فسفات در کاهش حلالیت و انتقال فلزات سنگین در خاکهای آلوده بیان داشتند که pH خاک پس از ۲ ماه انکوباسیون از ۷/۱ به ۶/۵ کاهش یافته است. همان گونه که رابطه زیر نشان می‌دهد شرط تبدیل جزء های غیرباقی مانده سرب به جزء باقی مانده و نتیجتاً تشکیل کانی پایرومورفیت، حضور فسفر به فرم $H_2PO_4^-$ و HPO_4^{2-} و نیز سرب در فاز محلول هست و در خاکهای آهکی، اسیدی شدن موضعی خاک این امر را تسهیل می‌کند (میرترزکی و فرناندز - سیرلی ۲۰۰۸)، چرا که در این گونه خاکها حلالیت کانیهای سرب و فسفر پایین است و لذا شرایط اسیدی خاک نقش مهمی در افزایش فسفر و سرب محلول و در نتیجه تثبیت درجا سرب ایفا می‌کند. خنثی نمودن پروتونهای

های گروه پایرومورفیت مورد ارزیابی قرار گرفت. پراش نگارها با استفاده از تابش $CuK\alpha$ به دست آمدند. چرخش زاویه سنج^۱ ۲ تا ۶۰ درجه ۲θ با اندازه گام ۲ ۰/۰ درجه و سرعت ۰/۱ درجه در دقیقه بود.

تجزیه و تحلیل داده‌ها به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی و با استفاده از نرم افزار SAS و مقایسه میانگینها توسط آزمون LSD در سطح احتمال ۱٪ صورت گرفت. نمودارها با استفاده از نرم افزار Excel رسم شد.

نتایج و بحث

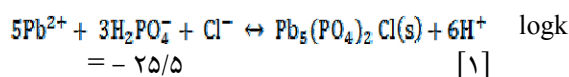
اثر منابع مختلف فسفر و نسبت‌های مولی بر تثبیت درجا سرب

نتایج حاصل از تجزیه واریانس و مقایسه میانگین تبدیل سرب غیر باقی مانده به سرب باقی مانده در جداول ۴ تا ۶ آورده شده است. بر این اساس، اختلاف معنی داری بین منابع مختلف فسفر (دی‌آمونیم فسفات، سوپر فسفات تریپل، نسبت ۱:۱ سنگ فسفات + اسید فسفریک) و نیز بین نسبت مولی P/Pb متفاوت در تبدیل سرب غیر باقی مانده به باقی مانده مشاهده گردید ($P < 0.01$). نتایج حاصل از مقایسه میانگینها برای تیمارهای مختلف نشان داد که از بین سه منبع فسفر، ابتدا تیمار دی‌آمونیم فسفات سپس سوپرفسفات تریپل و در نهایت نسبت ۱:۱ اسید فسفریک و سنگ فسفات بیشترین راندمان را در تبدیل سرب غیرباقی مانده به سرب باقی مانده داشتند (جدول ۵)، که این امر می‌تواند از یکسو به دلیل حلالیت ذاتی این ترکیب فسفاتی باشد که فسفر محلول بیشتری را در محیط ایجاد کرده و لذا تأثیر بیشتری در تثبیت درجا سرب خاک دارد و از سوی دیگر احتمالاً به دلیل اسیدی شدن موضعی بیشتر محیط در تیمار دی‌آمونیم فسفات نسبت به دو تیمار دیگر باشد که در نتیجه باعث افزایش انحلال پذیری می‌شود. برخلاف سنگ فسفات، کودهای دی‌آمونیم فسفات و سوپر فسفات تریپل، نمکهای فسفاتی اسیدی هستند که پس از انحلال، pH خاک را کاهش داده و لذا انحلال هر دوی سرب و

^۱ . Goniometer

حالی است که برای تیمار سوپر فسفات تریپل فقط بین نسبت مولی ۶ و ۹ اختلاف معنی‌دار مشاهده گردید ($P < 0.01$) و بین نسبت مولی ۳ و ۶ در این تیمار اختلاف معنی‌دار مشاهده نشد (جدول ۶). در واقع هرچه نسبت مولی P/Pb بیشتر شود تأثیر تثبیت درجای سرب و ترغیب واکنش به سمیت تشکیل کانی پائرومورفیت بیشتر می‌شود. ملامد و همکاران (۲۰۰۳) پیشنهاد کردند که نسبت مولی کافی و مناسب برای تثبیت نسبت $4 = P/Pb$ است، ولی برای فسفات‌های محلول از نسبت‌های بالاتری استفاده می‌شود (زانگ و همکاران ۱۹۹۸، باستا و همکاران ۲۰۰۱، هیتیاراچی و همکاران ۲۰۰۱). بر اساس یافته‌های باستا و مگگون (۲۰۰۴) تأثیر دی‌آمونیم فسفات در کاهش تحرک سرب خیلی بیشتر از سنگ فسفات هست در واقع مقدار سرب برحسب میلی‌گرم بر لیتر در تیمار دی‌آمونیم فسفات نسبت به سنگ فسفات به شدت کاهش یافته و هرچه مقدار دی‌آمونیم فسفات بیشتری به کار رود، تأثیر عدم تحرک بیشتر هست.

تولیدشده در طی رسوب پائرومورفیت در معادله زیر، موجب ترغیب واکنش به سمیت تشکیل پائرومورفیت می‌گردد لذا اسیدی کردن اولیه خاک و سپس افزایش pH خاک می‌تواند تغییر شکل سرب را افزایش دهد (میرتزکی و فرناندز - سیرلی ۲۰۰۸). به نظر می‌رسد که بخشی از توانایی دی‌آمونیم فسفات نسبت به تیمارهای دیگر در کاهش غلظت سرب غیرباقی‌مانده، اسیدی کردن موضعی خاک و در نتیجه افزایش فسفر و سرب محلول باشد. از آنجائی‌که سرعت واکنش به وسیله انحلال ترکیب فسفره و دسترسی فسفر محلول کنترل می‌گردد، کاهش pH خاک سبب ترغیب واکنش در جهت تشکیل پائرومورفیت می‌گردد (میرتزکی و فرناندز - سیرلی ۲۰۰۸).



نتایج نشان داد که برای دو تیمار دی‌آمونیم فسفات و نسبت ۱:۱ اسید فسفریک و سنگ فسفات با افزایش نسبت مولی، تبدیل شکل‌های غیرباقی‌مانده به باقی‌مانده در سطح یک درصد افزایش می‌یابد، این در

جدول ۴- تجزیه واریانس مقادیر تبدیل سرب غیرباقی‌مانده به باقی‌مانده در تیمارهای مختلف فسفر و در سطوح مختلف سرب.

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات تبدیل جزء غیر باقی‌مانده به جزء باقی‌مانده
منبع فسفر	۲	۴۹۸۷/۴۸۲۶۴**
نسبت مولی	۳	۱۵۱۳۴/۶۹۱۴۸**
منبع فسفر * نسبت مولی	۶	۱۰۷۲/۳۷۷۲۰**
خطای آزمایش	۲۴	۴/۲۶۸۳۹
ضریب تغییرات		۲/۷۹۵۳۶۰

** معنی‌دار شدن در سطح ۱ درصد

جزء‌های غیر باقی‌مانده: پیوندیافته با مواد آلی، پیوندیافته با اکسیدهای آهن و منگنز، پیوندیافته با کربنات‌ها، تبدیلی و محلول در آب.

جدول ۵- مقایسه میانگین‌های مقادیر تبدیل سرب غیر باقی‌مانده به باقی‌مانده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در تیمارهای مختلف به روش

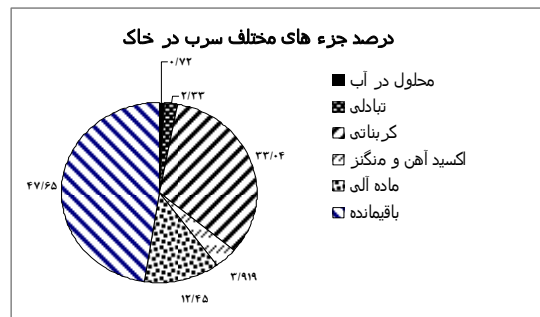
LSD ($P < 0.01$).

تیمار	نسبت مولی ۳	نسبت مولی ۶	نسبت مولی ۹
دی‌آمونیم فسفات	۱۲۰/۸۶۵a	۱۳۲/۹۲۸a	۱۵۴/۵۶۵a
سوپر فسفات تریپل	۹۱/۳۴۵b	۹۳/۹۴۰b	۷۵/۰۴۰c
نسبت ۱:۱ اسید فسفریک + سنگ فسفات	۵۲/۶۱۰c	۶۰/۳۷۰c	۱۰۵/۲۳۰b

جدول ۶- مقایسه میانگین‌های مقادیر تبدیل سرب غیر باقی‌مانده به باقی‌مانده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در نسبت‌های مولی مختلف به روش LSD ($P < 0.01$).

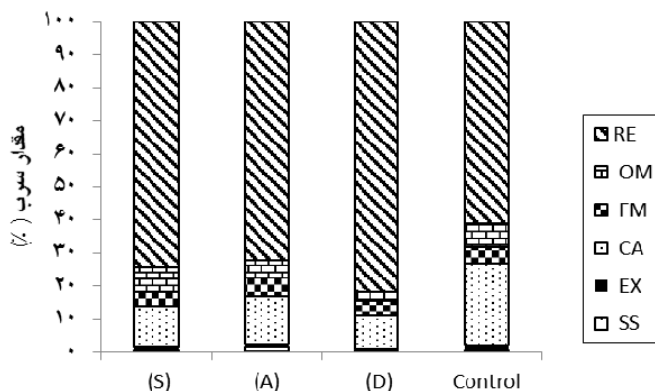
تیمار	دی آمونیوم فسفات	سوپر فسفات تریپل	نسبت ۱:۱ اسید فسفریک + سنگ فسفات
نسبت مولی ۳	۱۲۰/۸۶۵ c	۹۱/۳۴۵ a	۵۲/۶۱۰ c
نسبت مولی ۶	۱۳۲/۹۳۸ b	۹۳/۹۴۰ a	۶۰/۳۷۰ b
نسبت مولی ۹	۱۵۴/۵۶۵ a	۷۵/۰۴۰ b	۱۰۵/۲۳۰ a

کربناتی، پیوندیافته با مواد آلی، اکسیدهای آهن و منگنز، تبدالی و محلول در آب در رتبه‌های بعد قرار دارند. شکل ۲ جزءبندی سرب را در تیمارهای مختلف پس از گذشت ۱۰۰ روز از اعمال تیمار نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که در مجموع تیمارهای سنگ فسفات- اسید فسفریک، سوپر فسفات تریپل و دی‌آمونیم فسفات به ترتیب ۴/۳، ۲۱/۱۸ و ۳۳/۱ درصد از مجموع جزءهای غیر باقی‌مانده را به شکل باقی‌مانده تبدیل کرده‌اند. این نتایج نشان می‌دهد که تیمار دی‌آمونیم فسفات و ترکیب اسید فسفریک-سنگ فسفات به ترتیب بالاترین و پایین‌ترین راندمان تبدیل سرب غیرباقی‌مانده به سرب باقی‌مانده را دارا هست. نتایج مشابهی توسط محققان دیگر گزارش شده است (ما و همکاران ۱۹۹۳، هیتیارچی و همکاران ۲۰۰۱).



شکل ۱- جزءهای مختلف سرب در خاک برحسب درصد قبل از اعمال تیمار.

جزءبندی سرب قبل و پس از اعمال تیمارها شکل ۱ وضعیت سرب در جزءهای مختلف قبل از اعمال تیمار را نشان می‌دهد. بر این اساس، بیشترین مقدار سرب در جزء باقی‌مانده بوده و به ترتیب جزءهای



تیمارهای مختلف فسفر (میانگین سه نسبت مولی ۰.۳ و ۰.۶ و ۰.۹)

شکل ۲- تبدیل جزءهای مختلف سرب پس از ۱۰۰ روز از کاربرد ترکیبات مختلف فسفاتی: D دی‌آمونیم فسفات، A: نسبت ۱:۱ اسید فسفریک و سنگ آپاتیت، S: سوپر فسفات تریپل. جزءهای مختلف سرب در خاک به ترتیب: RE: بخش باقی‌مانده، OM پیوندیافته با مواد آلی، FM: پیوندیافته با اکسیدهای آهن و منگنز، CA پیوندیافته با کربنات‌ها، EX: تبدالی، SS: محلول در آب

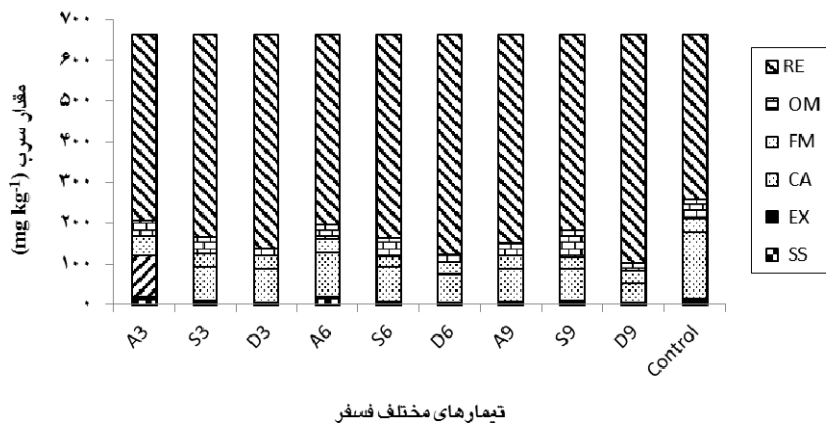
هیدروکسی‌آپاتیت و یا سنگ فسفات در شرایط خاک-های آهکی محدود هست. سائو و همکاران (۲۰۰۱)، چن و همکاران (۲۰۰۳) و ملامد و همکاران (۲۰۰۳) پیشنهاد کردند که از اسید فسفریک به‌همراه سنگ فسفات برای بررسی تأثیر عدم تحرک سرب در خاک‌های آلوده به سرب استفاده شود بدین دلیل که اسید فسفریک باعث انحلال سرب در کانی و سنگ فسفات شده و در نتیجه باعث افزایش قابلیت استفاده سرب در خاک و باعث رسوب بیشتر فسفات‌های سرب‌دار در خاک می‌شود. به‌طورکلی، منابع فسفاتی محلول نظیر منوکلسیم فسفات یا سوپرفسفات تریپل و دی‌آمونیم فسفات می‌توانند به‌سادگی بیشتری نسبت به سنگ فسفات حل‌شده و لذا فسفر محلول زیادی را تأمین کرده و بدین‌وسیله راندمان تشکیل کانی‌های فسفات-فلز را افزایش دهند (مک‌گون و همکاران ۲۰۰۱، میرتزکی و فرناندز-سیرلی ۲۰۰۸). با این‌وجود، انتخاب نمک‌های فسفاتی محلول برای اصلاح خاک‌های آلوده به سرب به‌دلیل هزینه زیاد این املاح و آلودگی‌های ثانویه باید به‌دقت مورد ارزیابی و بررسی قرار گیرد. به‌دلیل حلالیت زیاد این ترکیبات، استفاده از آن‌ها ممکن است منجر به غنی شدن آب‌های سطحی و زیرزمینی گردد (کوتور-هاولز و کاپرن ۱۹۹۶).

مقدار ماده اصلاح‌کننده مورد استفاده یکی از فاکتورهای مهم و کلیدی مؤثر در کارایی اصلاح است. مقدار ماده افزوده‌شده معمولاً به شکل درصد ماده اصلاحی اضافه‌شده به خاک (نسبت وزنی)، به شکل غلظت فسفر در کیلوگرم خاک یا تن در هکتار و یا به شکل نسبت مولی P/Pb بیان می‌شود (کومپینه و همکاران ۲۰۰۸). شکل ۳ تأثیر نسبت مولی P/Pb را در تیمارهای مختلف نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که در مجموع میزان سرب در جزء غیر باقی‌مانده در تیمارهای A₃, A₆, A₉, S₃, S₆, S₉, D₃, D₆, D₉ به‌میزان ۱۹۸/۳۸، ۱۹۶/۲۶، ۱۴۹/۹، ۱۶۶/۰۴، ۱۶۴/۶۲، ۱۳۹/۹۲، ۱۳۸/۷۴، ۱۲۹/۷۲۵، ۸۹/۹۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود که کمترین میزان سرب جزء غیرباقی‌مانده در تیمار دی‌آمونیم فسفات با نسبت مولی ۹ و بیشترین میزان سرب جزء غیرباقی‌مانده در تیمار

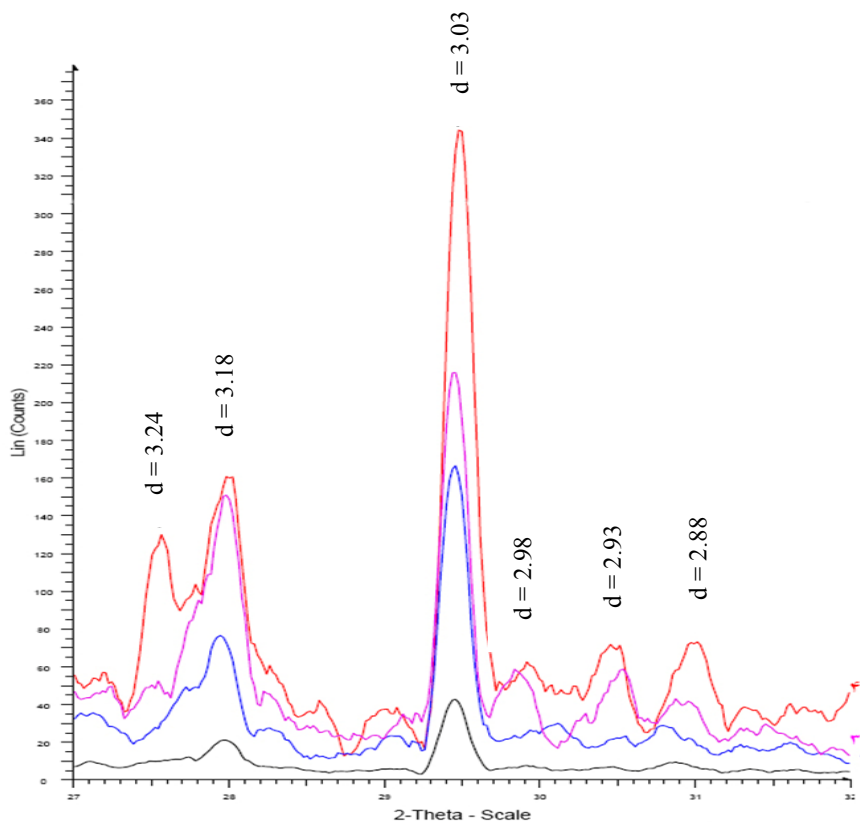
برتی و کونینقام (۱۹۹۷)، ریان و همکاران (۲۰۰۱)، تانگ و همکاران (۲۰۰۴)، کارآیی ترکیبات فسفاتی مختلف به‌منظور اصلاح درجای سرب، از طریق تغییر شکل سرب از شکل قابل‌تبادل، کربناتی، پیوندیافته با اکسیدهای آهن - منگنز، پیوندیافته با ماده آلی به جزء باقی‌مانده را بررسی کرده و دریافته‌اند که افزایش سرب جزء باقی‌مانده، نتیجه تشکیل کانی پایرومورفایت است. ما و رائو (۱۹۹۷) تأثیر سنگ‌فسفات بر آلودگی سرب به‌کمک روش عصاره‌گیری دنباله‌ای را مطالعه و مشاهده کردند که میزان سرب جزء باقی‌مانده افزایش و از میزان سرب جزء غیرباقی‌مانده کاسته شده است. زو و همکاران (۲۰۰۴) تأثیر ترکیبات فسفاتی همچون هیدروکسی‌آپاتیت، سنگ‌فسفات، سوپرفسفات ساده و ترکیب هیدروکسی‌آپاتیت با سوپرفسفات ساده در خاک قلیایی آلوده به سرب را با استفاده از روش عصاره‌گیری دنباله‌ای بررسی کرده و گزارش کردند که هیدروکسی‌آپاتیت باعث تغییر شکل سرب از بخش‌های دیگر به بخش باقی‌مانده می‌شود. آنان همچنین کاهش قابلیت استفاده زیستی سرب در خاک و سرب جمع‌یافته در گیاه را گزارش نمودند. مکانیسم‌های احتمالی برای نگهداری و ابقاء فلزات به‌وسیله ترکیبات فسفاتی عبارتند از: ۱- فرآیندهای تبادل یونی در سطح ترکیبات فسفاتی، ۲- تشکیل کمپلکس سطحی و پایدار به‌دلیل برهمکنش با ماده آلی خاک، ۳- رسوب برخی فسفات‌های فلزی آمورف تا کریستالی ضعیف و تولید فسفات-فلز، ۴- جایگزینی کلسیم در کانی فسفاتی به‌وسیله فلزات دیگر در طی تبلور مجدد (هم رسوبی). با این‌وجود، تعیین سهم نسبی هر مکانیسم در برداشت فلزات مشکل است و ظاهراً هر چهار مکانیسم ممکن است به‌طور هم‌زمان عمل کند (سائو و همکاران ۲۰۰۲). ملامد و همکاران (۲۰۰۳) عنوان کردند که در خاک‌های با pH=۸/۷، استفاده از سنگ‌فسفات به‌منظور تثبیت درجا سرب موجب ایجاد غلظت کم فسفر محلول و در نتیجه کاهش تولید کانی پایرومورفیت می‌شود. از این‌رو، کاربرد هیدروکسی‌آپاتیت یا سنگ‌فسفات به خاک‌های آهکی می‌تواند رسوب سرب به شکل پایرومورفایت را محدود نماید چرا که انحلال

مانده) در تیمار دی‌آمونیلوم فسفات با نسبت مولی ۹ اتفاق افتاده است.

نسبت ۱:۱ اسید فسفریک و سنگ فسفات با نسبت مولی ۳ بود. نتایج نشان داد که بیشترین میزان تثبیت درجای سرب (تبدیل سرب از جزء غیرباقی‌مانده به جزء باقی-



شکل ۳- تبدیل جزءهای مختلف سرب پس از ۱۰۰ روز از کاربرد ترکیبات مختلف فسفاتی در نسبت‌های مولی مختلف D: دی‌آمونیلوم فسفات، A: نسبت ۱:۱ اسید فسفریک و سنگ فسفات، S: سوپر فسفات تریپل و با نسبت‌های مولی P/Pb ۳، ۶ و ۹.



شکل ۴- پراش‌نگارها پرتو ایکس نمونه خاک شاهد (نموگراف شماره ۱) و نمونه خاک‌های تیمار شده با ترکیبات : نسبت ۱:۱ اسید فسفریک و سنگ فسفات (نموگراف شماره ۲)، سوپر فسفات تریپل (نموگراف شماره ۳)، دی‌آمونیلوم فسفات (نموگراف شماره ۴).

تیمارهای دیگر مشاهده گردید (ملامد و همکاران ۲۰۰۳، سائو و همکاران ۲۰۰۳). این نتایج مؤید نتایج پیشین به دست آمده در آزمایش جزءبندی هست.

نتیجه‌گیری کلی

تحلیل اجزاء غیرباقی‌مانده سرب خاک شاهد نشان داد که بیشترین درصد سرب در جزء کربناتی و کمترین در جزء محلول در آب بود. پس از اعمال تیمارهای فسفر (دی‌آمونیم فسفات، سوپر فسفات تریپل، نسبت ۱:۱ سنگ فسفات و اسید فسفریک) به خاک، نتایج گویای آن است که بیشترین درصد تبدیل سرب غیر باقی‌مانده به باقی‌مانده در جزء محلول و کمترین در جزء پیوندیافته با اکسیدهای آهن و منگنز بود. از طرفی بیشترین راندمان تثبیت درجا سرب در تیمار دی‌آمونیم فسفات و کمترین در نسبت ۱:۱ اسید فسفریک و سنگ فسفات بود که علت آن را می‌توان تا حدی به دلیل تأثیری که دی‌آمونیم فسفات بر روی pH موضعی خاک می‌گذارد دانست که باعث اسیدی شدن محیط خاک و افزایش انحلال‌پذیری سرب و فسفر در خاک شده و در نتیجه باعث تشکیل کانی پایرومورفایت و تثبیت درجا سرب در خاک می‌شود. عامل مهم دیگر تولید مقدار فسفر محلول خیلی بیشتر در ترکیبات فسفاتی محلول نظیر دی‌آمونیم فسفات و سوپر فسفات نسبت به سنگ فسفات هست که شرایط را برای تشکیل کانی پایرومورفایت تسهیل می‌کند.

تغییرات در کانی‌شناسی سرب در اثر افزودن ترکیبات فسفاتی

انحلال کانی‌های سرب و به دنبال آن تشکیل کانی‌های شبه-پایرومورفایت نامحلول در سیستم‌های حاوی سرب و فسفر محلول به خوبی به اثبات رسیده است. کلروپایرومورفایت با فرمول $(\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl})$ در بین کانی‌های سرب پایدارترین است. از این رو، دیگر فازهای سرب در خاکها در حضور مقادیر کافی P و Cl در نهایت به کلروپایرومورفایت تبدیل می‌شوند (سائو و همکاران ۲۰۰۸). کلروپایرومورفایت کریستالی^۱ دارای سه آستانه اصلی و عمده در ۲/۹۵، ۲/۹۸، ۲/۸۸ آنگستروم است. هرچند این پیکها ممکن است به دو پیک در ۲/۹۶ و ۲/۸۸ آنگستروم و حتی یک پیک در ۲/۹۶ آنگستروم احتمالاً به دلیل تشکیل کلروپایرومورفیت کریستالی ضعیف^۲ ادغام شوند (سائو و همکاران ۲۰۰۸). پراش‌نگارهای پرتو ایکس خاک شاهد و سه نمونه خاک آلوده به سرب که با ترکیبات فسفاتی (سوپر فسفات تریپل، دی‌آمونیم فسفات و نسبت ۱:۱ اسید فسفریک و سنگ آپاتیت) تیمار شده بودند (شکل ۴)، نشان‌دهنده دو پیک مشخص در ۲/۹۸ و ۲/۸۸ آنگستروم هست که گویای تشکیل کانی پایرومورفیت پس از ۱۰۰ روز کاربرد تیمارهای فسفر است. این نتایج مشابه نتایج به دست آمده از پراش-نگارهای پرتو ایکس توسط هیتیاراچی و همکاران (۲۰۰۱)، سائو و همکاران (۲۰۰۳، ۲۰۰۴) و ملامد و همکاران (۲۰۰۳) هست.

پیک‌های پراش‌نگارها نشان داد (شکل ۴) که از بین سه تیمار فسفر اعمال شده به خاک، شدت پیک در خاک تیمار شده با دی‌آمونیم فسفات بیش از تیمارهای دیگر هست که بیانگر تثبیت درجا سرب و تشکیل کانی پایرومورفیت است که علت آن را می‌توان به خاطر انحلال فسفر یا ترکیبات پایدار سرب - فلز و تغییر شکل سرب از جزء غیر باقی‌مانده به جزء باقی‌مانده دانست که این تغییرات در تیمار دی‌آمونیم فسفات بیش از

^۱ . Crystalline Chloropyromorphite

^۲ . Poorly Crystalline Chloropyromorphite

منابع مورد استفاده

ملکوتی م و ریاضی همدانی س ع ۱۳۷۰. کودها و حاصلخیزی خاک (ترجمه). مرکز نشر دانشگاهی، تهران.

- Abbaspour A and Golchin A, 2011. Immobilization of heavy metals in a contaminated soil in Iran using di-ammonium phosphate, vermicompost and zeolite. *Environ Earth Sci* 63: 935-943.
- Allison LE and Moodie CD, 1965. Carbonate. Pp.1379-1396. In: Black CA, (ed). *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Basta NT and McGowen SL, 2004. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environ Pollut* 127: 73-82.
- Basta NT, Gradwohl R, Snethen KL and Schroder JL, 2001. Chemical Immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter contaminated soils using biosolids and rock phosphate. *J Environ Qual* 30:1222-1230.
- Berti WR and Cunningham SD, 1997. In-place inactivation of Pb in Pb-contaminated soils. *Environ Sci Technol* 31:1359-1364.
- Cao X, Ma LQ, Singh SP, Chen M, Harris WG and Kizza P, 2001. Field demonstration of metal immobilization in contaminated soils using phosphate amendments. Gainesville, FL: Florida Institute of Phosphate Research.
- Cao X, Ma LQ, Chen M, Singh SP and Harris WG, 2002. Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site. *Environ Sci Technol* 36 : 5296-5304.
- Cao RX, Ma LQ, Chen M, Singh SP and Harris WG, 2003. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Environ Pollut* 122: 19-28.
- Cao RX, Ma LQ, Rhue D and Appel C, 2004. Mechanisms of lead, copper and zinc retention by phosphate rock. *Environ Pollut* 131: 435-444.
- Cao X, Ma LQ, Singh SP and Zhou Q, 2008. Phosphate-induced Lead immobilization from different lead minerals in Soils under Varying pH Conditions. *Environ Pollut* 152: 184-192.
- Chapman HD, 1965. Cation exchange capacity. Pp.891-90. In: Black CA, (ed). *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Chen M, Ma LQ, Singh S, Cao R, and Melamed R, 2003. Field demonstration of in situ immobilization of soil Pb using P amendments. *Adv Environ Res* 8: 93-102.
- Chen S, Xu M, Ma Y, and Yang J, 2007. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil. *Ecotoxicol Environ Saf* 67: 278-285.
- Cotter-Howells J and Caporn S, 1996. Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Appl Geochem* 11: 335-342.
- Edwards R, Rebedea I, Lepp NW and Lovell AJ, 1999. An Investigation into the mechanism by which synthetic zeolites reduce labile metal concentrations in soils. *Environ Geochem Health* 21: 157-173.
- Gee GW and Bauder JW, 1986. Particle size analysis. Pp. 383-411. In: Klute A, (ed), *Methods of Soil Analysis*. Part 1. Physical and Mineralogical Methods. 2nd ed. Agron. Monog. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Hea M, Shi H, Zhao H, Yu Y and Qu B, 2013. Immobilization of Pb and Cd in contaminated soil using nanocrystallite hydroxyapatite. *Procedia Environ Sci* 18: 657 - 665.
- Hettiarachchi G, Pierzynski G and Ransom M, 2001. In situ stabilization of soil lead using phosphorus. *J Environ Qual* 30: 1214-1221.
- Hossner LR, 1996. Dissolution for total elemental analysis. Pp.49-64. In: Sparks DL, Page AL, Helmke PA, Loeppert RH, Soltanpour PN, Tabatabaei MA, Johnson CT and Sumner ME (eds). *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Jiang G, Liu Y, Huang L, Fu Q, Deng Y and Hu H, 2012. Mechanism of lead immobilization by oxalic acid-activated phosphate rocks. *J Environ Sci* 24(5): 919-925.
- Kumpiene J, Lagerkvist A and Maurice C, 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments. *Waste Management* 28: 215-225.
- Li L, Xing W, Scheckel KG, Xiang G, Jia H and Li H, 2013. Lead retention in a calcareous soil influenced by calcium and phosphate amendments. *J Hazard Mater* 262: 250-255.
- Ma QY, Traina SJ and Logan TJ, 1993. In situ lead immobilization by apatite. *Environ Sci Technol* 27:1803-1810.
- Ma LQ and Rao GN, 1997. Effects of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soils. *J Environ Qual* 26: 788 -794.
- McGowen SL, Basta NT and Brown GO, 2001. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil. *J Environ Qual* 30: 493-500.
- Melamed R, Cao X, Chen M and Ma LQ, 2003. Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. *Sci Total Environ* 305: 117-127.
- Mench MJ, Didier VL, Loffler M, Gomez A and Masson P, 1994. A mimicked in situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead. *J Environ Qual* 23: 58-63.
- Miretzky P and Fernandez-Cirelli A, 2008. Phosphates for Pb immobilization in soils. *Environ Chem Lett* 6: 121-133.

- Nelson DW and Sommers LE, 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. Pp. 539-579. In: Page AL, Miller RH and Keeney DR (eds). *Methods of Soil Analysis*. SSSA. Madison, WI.
- Park JH, Bolan N, Megharaj M and Naidu R, 2011. Comparative value of phosphate sources on the immobilization of lead, and leaching of lead and phosphorus in lead contaminated soils. *Sci Total Environ* 409: 853-860.
- Pierzynski GM and Schwab AP, 1993. Bioavailability of zinc, cadmium and lead in a metal-contaminated alluvial soil. *J Environ Qual* 22: 247-254.
- Ryan JA, Zhang P, Hesterberg D, Chou J and Sayers DE, 2001. Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite. *Environ Sci Technol* 35: 3798-3803.
- Scheckel K, Impellitteri C, Ryan J and McEvoy T, 2003. Assessment of a sequential extraction procedure for perturbed lead-contaminated samples with and without phosphorus amendments. *Environ Sci Technol* 37: 1892-1898.
- Shi WY, Shao BH, Li H, Shao MA and Du S, 2009. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soil by natural zeolite. *J Hazard Mater* 170: 1-6.
- Shuman LM, 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci* 140 (1): 11-22.
- Sposito G, 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford Univ. Press, New York.
- Tang X, Zhu Y, Chen S, Tang L and Chen X, 2004. Assessment of the effectiveness of different phosphorus fertilizers to remediate Pb contaminated soil using in vitro test. *Environ Int* 30: 531-537.
- Tessier PG, Campbell C and Bisson M, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 51: 844-851.
- Yu S, He ZL, Huang CY, Chen GC and Calvert DV, 2004. Copper fractionation and extractability in two contaminated variable charge soils. *Geoderma* 123: 163-175.
- Zhang P, Ryan J and Yang J, 1998. In vitro soil Pb solubility in the presence of hydroxyapatite. *Environ Sci Technol* 32: 2763-2768.
- Zhu W, Chen S and Yang J, 2004. Effects of soil amendments on lead uptake by two vegetable crops from a lead-contaminated soil from Anhui, China. *Environ Int* 30: 351-356.