

## غیرمتحرک کردن روی (Zn) در دو خاک آلوده به روی

معصومه فریادی شاهگلی<sup>1</sup>، شاهین اوستان<sup>2\*</sup>، ناصر علی اصغرزاد<sup>3</sup>، نصرت‌اله نجفی<sup>4</sup>

تاریخ دریافت: 88/9/9 تاریخ پذیرش: 89/7/6

1- دانشجوی سابق کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز  
2 و 3- به ترتیب دانشیار، استاد و استادیار، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

\* مسئول مکاتبه E-mail: [oustan@hotmail.com](mailto:oustan@hotmail.com)

### چکیده

استفاده از غیرمتحرک کننده‌ها یکی از روش‌های مؤثر برای کاهش اثرات زیان‌آور فلزات سنگین در خاک است. در پژوهش حاضر کارایی این روش برای کاهش میزان Zn محلول و قابل‌استخراج با DTPA دو خاک قلیایی و اسیدی آلوده به Zn (200 میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم خاک از منبع سولفات روی و دو هفته نگهداری در دمای  $25 \pm 0.5^\circ \text{C}$  در اینکوباتور) مورد بررسی قرار گرفت. دو خاک قلیایی و اسیدی آلوده به Zn در دو شرایط رطوبتی ظرفیت مزرعه و غرقاب (با و بدون 50 گرم کود گاوی بر کیلوگرم خاک) قرار گرفته و به مدت یک ماه در اینکوباتور نگهداری شدند. نتایج نشان داد که تیمار غرقاب با مصرف کود گاوی، بیشترین کاهش را در Zn محلول و قابل‌استخراج با DTPA خاک قلیایی (به ترتیب 97 و 75 درصد) و اسیدی (به ترتیب 85 و 78 درصد) سبب شد. برای بررسی اثر مواد فسفاتی، پنج گرم فسفر بر هر کیلوگرم خاک از منابع مونوکلسیم فسفات، تری‌کلسیم فسفات، پتاسیم مونوهیدروژن فسفات، پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات و اسید فسفریک به خاک اسیدی آلوده اضافه گردید. نتایج نشان داد که Zn محلول در تیمار پتاسیم مونوهیدروژن فسفات 88 درصد و Zn قابل‌استخراج با DTPA در تیمار تری‌کلسیم فسفات 12/5 درصد کاهش یافتند. در آزمایشی دیگر، افزودن 10 گرم کربنات کلسیم بر کیلوگرم خاک اسیدی آلوده شده، سبب کاهش Zn محلول به میزان 97 درصد و قابل‌استخراج با DTPA به میزان 43 درصد گردید.

واژه‌های کلیدی: غرقاب کردن، مواد فسفاتی، Zn قابل‌استخراج با DTPA، Zn محلول

## Zinc Immobilization in Two Zn-Spiked Soils

M Faryadi Shahgoli<sup>1</sup>, Sh Oustan<sup>2\*</sup>, N Aliasghar zad<sup>3</sup> and N Najafi<sup>4</sup>

Received: 30 November 2009 Accepted: 28 September 2010

<sup>1</sup>Former Graduate Student, Soil Sci. Dept., Faculty of Agric., Univ. of Tabriz, Iran

<sup>2,3,4</sup>Assoc. Prof., Prof. and Asist. Prof., Soil Sci. Dept., Faculty of Agric., Univ. of Tabriz, Iran

\*Corresponding author E-mail: [oustan@hotmail.com](mailto:oustan@hotmail.com)

### Abstract

Chemical immobilization is an operative approach to reduce detrimental effects of heavy metals in soils. The present study was conducted to test the usefulness of this procedure to decrease soluble and DTPA-extractable Zn in two Zn-spiked (addition of 200 mg Zn kg<sup>-1</sup> soil from zinc sulfate and incubation for two weeks at 25±1°C) acid and alkaline soils. In order to study the effect of submergence, two Zn-spiked acid and alkaline soils under two moisture conditions (field capacity [FC] and submergence [S], with and without 50 g cow manure/kg soil [M]) were incubated for one month. Results showed that S+M treatment caused a markedly decrease in soluble and DTPA-extractable Zn in both alkaline (97 and 75%, respectively) and acid (85 and 78%, respectively) soils. To evaluate the effect of phosphate amendments, 5 g P/kg soil from various sources (Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> and KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) was added to the Zn-spiked acid soil. Results showed that the K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> treatment caused a markedly decrease in soluble Zn (88%). Nevertheless DTPA-extractable Zn decreased (12.5%) in Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> treatment. In another experiment the addition of calcium carbonate to acid soil (10 g CaCO<sub>3</sub> kg<sup>-1</sup> soil) caused a markedly decrease in soluble and DTPA-extractable Zn (97 and 43%, respectively).

**Key words:** DTPA-extractable Zn, Phosphate amendment, Soluble-Zn, Submergence

### مقدمه

شهری و صنعتی و مصرف لجن آنها به عنوان کود، کاربرد کودهای شیمیایی و آفتکشها در کشاورزی از جمله اصلی ترین منابع انسانی آلودگی فلزات سنگین در خاک می باشند (رایسویک و همکاران 2009).

روی (Zn) یکی از فلزات سنگین است که در مقادیر کم برای گیاهان ضروری بوده ولی غلظت های بالای آن ایجاد مسمومیت می کند (آلووی 1990). کاباتا-پندیاس و پندیاس (1992) غلظت کل بحرانی برای آلودگی Zn را در خاک های مختلف بسته به ظرفیت

آلودگی خاک به فلزات سنگین، فلزاتی که جرم مخصوص آنها بیش از 6 است (آلووی 1990). یکی از معضلات زیست محیطی عصر حاضر می باشد، چرا که تجمع زیاد و طولانی مدت این فلزات در آب و خاک، امکان انتقال آنها را به زنجیره های غذایی انسان و حیوان فراهم می آورد (کانینگهام و همکاران 1975). فلزات سنگین از طریق فرآیندهای خاک سازی یا فعالیت های انسانی وارد خاک می شوند (ایوبو و همکاران 2005). استخراج و ذوب فلزات، تخلیه فاضلاب های

نامحلول (وان دن برگ و همکاران 1998) کاهش می‌دهد. این فرآیندها با توجه به وضعیت اکسایش-کاهش خاک عمل می‌کنند. رسوب دادن فلزات سنگین با افزودنیهای فسفاتی نیز یک راهکار مؤثر برای کاهش تحرک این فلزات در خاک می‌باشد (چن و همکاران 2006). نتایج مطالعاتی که برای بررسی اثر افزودنیهای فسفاتی بر تثبیت شیمیایی Zn در خاک انجام شده است، حاکی از موفقیت‌آمیز بودن این راهکار می‌باشد (براون و همکاران 2005، مک‌گاون و همکاران 2001). استفاده از ترکیبات کربناتی مثل کربنات کلسیم ( $\text{CaCO}_3$ )، کربنات سدیم ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) و بی‌کربنات سدیم ( $\text{NaHCO}_3$ ) از دیگر راهکارهای رفع آلودگی خاک‌ها و آبهای آلوده به فلزات سنگین می‌باشد (گویلارد و لويس 2002، چلوپکا و آدریانو 1996). این مواد از طریق افزایش pH و تشکیل رسوب کربنات فلزات سنگین، سبب کاهش تحرک آنها در آب و خاک می‌شوند (گاستالیدی و همکاران 2005، لی و همکاران 2007).

هدف از این پژوهش بررسی کارایی غرقاب (با و بدون افزودن کود دامی)، ترکیبات فسفاتی و کربنات کلسیم در کاهش میزان Zn محلول (به عنوان معیاری از تحرک Zn به طرف آبهای زیرزمینی) و Zn قابل استخراج با DTPA (به عنوان معیاری از تحرک Zn به طرف گیاه) در دو خاک قلیایی و اسیدی آلوده شده به روی<sup>43</sup> بود.

#### مواد و روش‌ها

ویژه‌گی‌های عمومی خاک‌ها: این پژوهش در دو نوع خاک قلیایی و اسیدی انجام شد. خاک قلیایی از ایستگاه تحقیقاتی خلعت پوشان دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز و خاک اسیدی از مزارع چای‌کاری شهر لاهیجان، از عمق 0-15 سانتی‌متری نمونه‌برداری گردید. نمونه خاک‌ها هواخشک شده و پس از عبور از غربال دو میلی‌متری، برخی از ویژه‌گی‌های فیزیکی و شیمیایی آنها تعیین شد. بافت خاک به روش هیدرومتری (بویوکاس 1962)، pH در سوسپانسیون 1:1 خاک و آب

تبادل کاتیونی آنها 70 تا 400 میلی‌گرم بر کیلوگرم بیان کرده‌اند.

فلزات سنگین برخلاف آلودگیهای آلی، بعد از ورود به خاک با تجزیه‌های شیمیایی و میکروبی از بین نرفته و برای مدت طولانی حضور دارند. بنابراین جا به جایی، حذف و یا تخفیف اثر آنها در محیط زیست یک ضرورت محسوب می‌شود (آدریانو و همکاران 2004). روشهای مختلفی برای رفع آلودگی فلزات سنگین از خاک‌های آلوده وجود دارد که تثبیت شیمیایی<sup>1</sup> یکی از آنهاست (اوستان 1383). در این روش با افزودن مواد غیرمتحرک کننده به خاک تحرک فلزات سنگین کاهش می‌یابد (کامپین و همکاران 2008). کاهش تحرک فلزات در خاک با استفاده از افزودنیهای آلی و غیرآلی، به مکانیسم‌های مختلفی نسبت داده شده است که شامل: جذب سطحی (آدریانو 2001)، رسوب با سولفیدها، فسفاتها، هیدروکسیدها یا کربناتها (باستا و همکاران 2001) و تشکیل کمپلکس‌های نامحلول فلز-ماده آلی (نایدو و همکاران 1996) می‌باشد.

استفاده از غیرمتحرک کننده‌ها یکی از روشهای مؤثر برای کاهش اثرات زیان‌آور فلزات سنگین در خاک است. این روش با الحاق یون محلول فلزات سنگین به فاز جامد نامحلول که از طریق واکنش شیمیایی با رسوب‌دهنده‌هایی مانند آنیونهای قلیایی، فسفات و سولفید انجام می‌پذیرد، سبب کاهش انحلال‌پذیری و زیست‌فراهمی<sup>2</sup> آنها می‌شود (لی و همکاران 2003). رسوب کردن فلزات سنگین در خاک به عوامل مختلفی بستگی دارد که از آن جمله می‌توان به حاصلضرب انحلال‌پذیری ( $K_{sp}$ ) رسوبات، pH، غلظت فلز و حضور سایر فلزات اشاره کرد (بولان و همکاران 2003).

روش مدیریتی غرقاب کردن موقت خاک یکی از روش‌های غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در خاک است (کاشم و سینگ 2001). گزارش‌های زیادی نشان می‌دهد که غرقاب کردن خاک تحرک فلزات سنگین را به واسطه جذب و هم‌رسوبی با اکسیدهای آهن و منگنز (براون و همکاران 1989) و نیز تشکیل سولفیدهای

<sup>3</sup> Zn-spiked soils

<sup>1</sup> Chemical stabilization

<sup>2</sup> Bioavailability

به منظور بررسی اثر منبع آلودگی Zn، خاک قلیایی مطابق روش فوق‌الذکر با نیترات روی ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) آلوده شده و طبق شرایط فوق در وضعیت غرقاب نگهداری گردید. در پایان این مدت مقادیر pH در سوسپانسیون 1:1 Zn محلول و Zn قابل‌استخراج با DTPA در نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. این آزمایش به صورت فاکتوریل و در قالب طرح پایه بلوک‌های کامل تصادفی با سه تکرار برای Zn محلول و Zn قابل‌استخراج با DTPA خاک و دو تکرار برای pH خاک انجام شد. فاکتور اول، منبع آلودگی خاک شامل دو منبع سولفات روی و نیترات روی و فاکتور دوم، تیمار شامل چهار تیمار رطوبت FC بدون کود گاوی، رطوبت FC با کود گاوی، رطوبت غرقاب بدون کود گاوی و رطوبت غرقاب با کود گاوی بودند. در این آزمایش به منظور حذف اثر مقدار Zn بومی موجود در دو خاک قلیایی و اسیدی، مقادیر Zn محلول و Zn قابل‌استخراج با DTPA خاک آلوده نشده از مقادیر متناظر در خاک آلوده شده کسر گردید.

افزودن مواد فسفاتی : افزودنی‌های فسفاتی مورد استفاده، مونوکلسیم فسفات ( $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ )، تری-کلسیم فسفات ( $Ca_3(PO_4)_2$ )، اسید فسفریک ( $H_3PO_4$ )، پتاسیم مونوهیدروژن فسفات ( $K_2HPO_4$ ) و پتاسیم دی-هیدروژن فسفات ( $KH_2PO_4$ ) بودند. مقادیر اضافه شده این ترکیبات به نحوی بود که هر کیلوگرم خاک اسیدی آلوده شده پنج گرم P دریافت کند. نمونه خاک‌ها در ظروف پلاستیکی درب‌دار که در آنها روزهایی به منظور تهویه تعبیه شده بود، در رطوبت FC به مدت یک ماه در دمای  $25 \pm 0.5^\circ C$  در اینکوباتور نگهداری شدند. در این مدت 10 چرخه خشک و مرطوب شدن اعمال گردید. در پایان این مدت مقادیر pH سوسپانسیون 1:1، Zn محلول و قابل‌استخراج با DTPA نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. این آزمایش در قالب طرح پایه بلوک‌های کامل تصادفی با سه تکرار برای Zn محلول و قابل‌استخراج با DTPA خاک و دو تکرار برای pH خاک انجام شد. تیمارهای این آزمایش عبارت بودند از: شاهد (بدون ماده افزودنی)، مونوکلسیم فسفات، تری‌کلسیم فسفات،

مقتر (مک لین 1982)، کربن آلی به روش هضم تر (نلسون و سامرز 1982)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش باور (ریچاردز 1954)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش تیتراسیون (ریچاردز 1954)، Zn محلول به روش کلرید کلسیم 0/01 مولار (هوبا و همکاران 2000)، Zn قابل‌استخراج با DTPA (لیندسی و نورول 1978)، Zn معادل کل به روش اسید نیتریک چهار مولار (اسپوزیتو و همکاران 1982) و رطوبت ظرفیت مزرعه-ای (FC) در خاک درشت بافت، برابر یک سوم و در خاک ریز بافت معادل یک دوم درصد رطوبت اشباع (ریچاردز 1954) تعیین گردید.

آلوده کردن خاک‌ها : به منظور افزایش مقدار Zn کل خاک‌ها، 200 میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم خاک خشک، از منبع سولفات روی ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) در وضعیت رطوبت FC اضافه گردید. بدین منظور حجم معینی از محلول 2000 میلی‌گرم Zn در لیتر و آب مقطر به خاک‌ها اضافه شد. نمونه‌ها به مدت دو هفته در دمای  $25 \pm 0.5^\circ C$  در اینکوباتور نگهداری شدند. در این مدت خاک‌ها به‌طور روزانه مخلوط شدند.

غرقاب کردن خاک: به خاک‌های قلیایی و اسیدی آلوده شده، ماده آلی از منبع کود گاوی پوسیده عبور کرده از غربال 0/2 میلی‌متری در دو سطح صفر و 50 گرم بر کیلو گرم خاک اضافه شده و نمونه خاک‌ها در دو وضعیت رطوبتی FC و غرقاب (در نسبت 1:1 خاک و آب مقطر) به مدت یک ماه در دمای  $25 \pm 0.5^\circ C$  در اینکوباتور نگهداری شدند. در پایان این مدت مقادیر pH در سوسپانسیون 1:1 Zn محلول و Zn قابل‌استخراج با DTPA خاک‌ها اندازه‌گیری گردید. این آزمایش به صورت فاکتوریل و در قالب طرح پایه بلوک‌های کامل تصادفی با سه تکرار برای Zn محلول و Zn قابل‌استخراج با DTPA خاک و دو تکرار برای pH خاک انجام شد. فاکتور اول، خاک شامل دو خاک قلیایی و اسیدی و فاکتور دوم، تیمار شامل چهار تیمار رطوبت FC بدون کود گاوی، رطوبت FC با کود گاوی، رطوبت غرقاب بدون کود گاوی و رطوبت غرقاب با کود گاوی بودند.

جدول 1 ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود بین این دو خاک 4/4 واحد تفاوت pH وجود دارد. بعلاوه خاک قلیایی در مقایسه با خاک اسیدی دارای بافتی درشت‌تر، ظرفیت تبادل کاتیونی، درصد کربن آلی، قابلیت هدایت الکتریکی، Zn کل، Zn قابل استخراج با DTPA و Zn محلول کمتر و درصد کربنات کلسیم معادل بیشتری بود. ریحانی تبار و همکاران (2007) گزارش کردند که درصد رس، درصد کربنات کلسیم معادل و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک مهمترین نقش را در جذب Zn داشته و در عوض مواد آلی از اهمیت کمتری برخوردار هستند.

غرقاب کردن خاک: نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر اصلی خاک، اثر اصلی تیمار و اثر متقابل آنها بر میزان Zn محلول و قابل استخراج با DTPA و pH خاک-های قلیایی و اسیدی در سطح احتمال یک درصد معنی-دار بودند (جدول 2).

اسید فسفریک، پتاسیم مونوهیدروژن فسفات و پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات. افزودن کربنات کلسیم: کربنات کلسیم به مقدار 10 گرم بر کیلوگرم به خاک اسیدی آلوده شده اضافه شد. نمونه‌ها به مدت یک ماه با همان شرایط قبلی در اینکوباتور نگهداری شدند. در پایان این مدت مقادیر pH سوسپانسیون 1:1 Zn محلول و قابل-استخراج با DTPA نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید. این آزمایش در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی با سه تکرار برای Zn محلول و قابل‌استخراج با DTPA و دو تکرار برای pH خاک انجام شد. تیمارهای این آزمایش عبارت بودند از: شاهد (بدون کربنات کلسیم) و کربنات کلسیم. تجزیه و تحلیل آماری: تجزیه‌های آماری با نرم افزار MSTATC و مقایسه میانگین‌ها با آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال پنج درصد انجام شد.

## نتایج و بحث

ویژگی‌های عمومی خاک‌ها: ویژه‌گی‌های فیزیکی و شیمیایی دو خاک قلیایی و اسیدی مورد استفاده در

جدول 1- ویژه‌گی‌های فیزیکی و شیمیایی دو خاک قلیایی و اسیدی مورد استفاده در این تحقیق

Zn محلول (mg/L)	DTPA-Zn (mg/kg)	Zn کل (mg/kg)	FC	CCE	OC (%)	رس (%)	سیلت (%)	شن (%)	CEC (cmol <sub>c</sub> /kg)	pH خاک
ناچیز	0/92	20/9	10/6	2/9	0/08	2/5	10	87/5	7	8/2 قلیایی
1/4	7/5	97/5	28	ناچیز	3/5	41/5	37	21/5	28	3/8 اسیدی

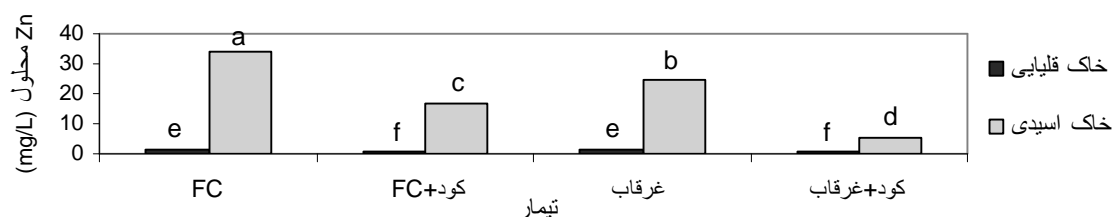
جدول 2- تجزیه واریانس اثر تیمارهای مختلف بر Zn محلول و قابل‌استخراج با DTPA و pH دو خاک قلیایی و اسیدی

pH	میانگین مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات		درجه آزادی	منبع تغییر
			DTPA- Zn	Zn محلول		
0/002 <sup>ns</sup>		1	2/234 <sup>ns</sup>	0/064 <sup>ns</sup>	2	تکرار
39/031 <sup>**</sup>		1	2064/021 <sup>**</sup>	2275/362 <sup>**</sup>	1	خاک
0/906 <sup>**</sup>		3	20024/585 <sup>**</sup>	239/783 <sup>**</sup>	3	تیمار
0/230 <sup>**</sup>		3	1274/762 <sup>**</sup>	206/198 <sup>**</sup>	3	خاک×تیمار
0/0004		7	8/578	0/044	14	خطا
0/19			2/38	2/04	(%)	ضریب تغییرات

<sup>ns</sup>، \* و \*\* به ترتیب غیرمعنی‌دار، معنی‌دار در سطح احتمال پنج درصد و یک درصد

رطوبت غرقاب بدون کود گاوی کاهش داد. در خاک اسیدی تیمارهای رطوبت FC با کود گاوی، رطوبت غرقاب بدون کود گاوی و رطوبت غرقاب با کود گاوی، Zn محلول خاک را به ترتیب 51، 28 و 85 درصد نسبت به تیمار رطوبت FC بدون کود گاوی کاهش دادند. تیمار رطوبت غرقاب با کود گاوی مقدار Zn محلول خاک اسیدی را 79 درصد نسبت به تیمار رطوبت غرقاب بدون کود گاوی کاهش داد (شکل 1). نتایج نشان داد که در خاک قلیایی فقیر از ماده آلی، افزودن ماده آلی احتمالاً از طریق تشکیل کمپلکس های نامحلول مهمترین نقش را در کاهش Zn محلول خاک داشت. در حالی که در خاک اسیدی علیرغم ماده آلی زیاد نقش توأم ماده آلی اضافه شده و غرقاب حائز اهمیت بود.

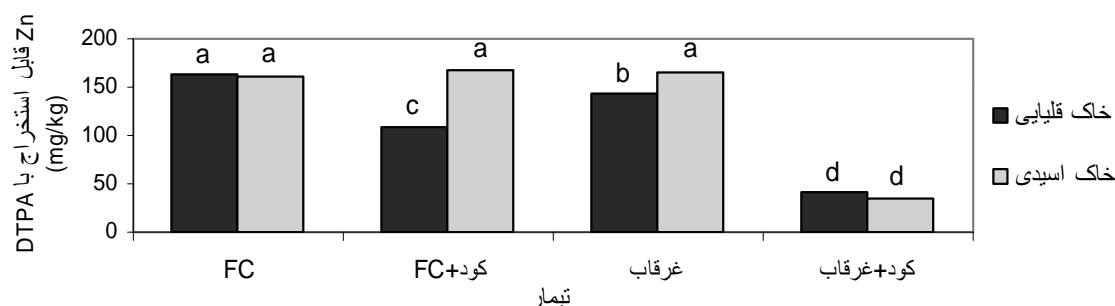
مقایسه میانگین های اثر متقابل خاک و تیمار بر میزان Zn محلول خاک نشان داد که تیمارهای دارای کود گاوی در هر دو خاک قلیایی و اسیدی سبب کاهش بیشتر Zn محلول خاک نسبت به تیمارهای مشابه بدون کود گاوی شده اند. کمترین مقدار Zn محلول خاک قلیایی در تیمار رطوبت FC با کود گاوی و تیمار رطوبت غرقاب با کود گاوی و کمترین مقدار Zn خاک اسیدی نیز در تیمار رطوبت غرقاب با کود گاوی دیده شد. در خاک قلیایی تیمارهای رطوبت FC با کود گاوی و رطوبت غرقاب با کود گاوی، Zn محلول خاک را به ترتیب 92 و 97 درصد نسبت به تیمار رطوبت FC بدون کود گاوی کاهش دادند، در حالی که اثر تیمار رطوبت غرقاب بدون کود گاوی بر Zn محلول خاک معنی دار نبود. در این خاک تیمار رطوبت غرقاب با کود گاوی مقدار Zn محلول خاک را 96 درصد نسبت به تیمار



شکل 1- مقایسه میانگین های اثر متقابل خاک و تیمارهای مختلف بر Zn محلول خاک های قلیایی و اسیدی

رطوبت FC بدون کود گاوی کاهش داد. در این خاک تیمار رطوبت غرقاب با کود گاوی مقدار Zn قابل استخراج با DTPA را 78/5 درصد نسبت به تیمار رطوبت غرقاب بدون کود گاوی کاهش داد (شکل 2). با توجه به نتایج به دست آمده، در خاک اسیدی صرفاً غرقاب با کود گاوی مؤثر بوده و میزان Zn قابل استخراج با DTPA دو تیمار دیگر مشابه تیمار رطوبت FC بدون کود گاوی بود. در حالی که در خاک قلیایی غرقاب با کود گاوی بیش از رطوبت FC با کود گاوی و آن نیز بیش از غرقاب بدون کود گاوی Zn قابل استخراج با DTPA را کاهش داد.

اثر متقابل خاک و تیمار بر میزان Zn قابل استخراج با DTPA نشان داد که کمترین مقدار Zn قابل استخراج با DTPA هر دو خاک قلیایی و اسیدی در تیمار رطوبت غرقاب با کود گاوی دیده شد. در خاک قلیایی تیمارهای رطوبت FC با کود گاوی، رطوبت غرقاب بدون کود گاوی و رطوبت غرقاب با کود گاوی Zn قابل استخراج با DTPA را به ترتیب 33، 11/5 و 75 درصد نسبت به تیمار رطوبت FC بدون کود گاوی کاهش دادند. در این خاک تیمار رطوبت غرقاب با کود گاوی Zn قابل استخراج با DTPA را 72 درصد نسبت به تیمار رطوبت غرقاب بدون کود گاوی کاهش داد. در خاک اسیدی فقط تیمار رطوبت غرقاب با کود گاوی Zn قابل استخراج با DTPA را 78 درصد نسبت به تیمار

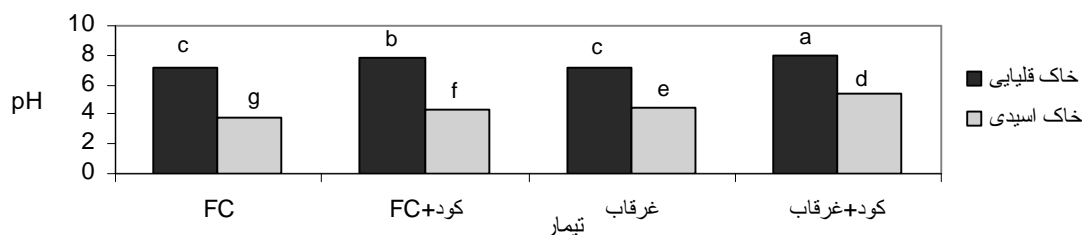


شکل 2- مقایسه میانگین‌های اثر متقابل خاک و تیمارهای مختلف بر Zn قابل استخراج با DTPA دو خاک قلیایی و اسیدی

استفاده شد، در نتیجه یون سولفات در هر دو خاک فراهم بود، ولی احتمال تشکیل رسوب ZnS در تیمار رطوبت غرقاب با کود گاوی بسیار بیشتر از تیمار رطوبت غرقاب بدون کود گاوی می‌باشد زیرا در تیمار اخیر پتانسیل ریداکس خاک نسبت به تیمار غرقاب بدون کود گاوی کاهش بیشتری می‌یابد و در نتیجه سولفات بیشتر کاهش می‌شود. مطالعات مختلف نشان داده است که افزودن ماده آلی به خاک قبل از غرقاب کردن، با افزایش فعالیتهای میکروبی سبب کاهش بیشتر پتانسیل ریداکس خاک شده و احتمال تشکیل رسوب سولفید فلزات را افزایش می‌دهد (پدرسن و همکاران 1993، جاکوب و اوتو 2004، هالدر و ماندال 1979).

اثر متقابل خاک و تیمار بر pH خاک نشان می‌دهد که کمترین pH خاک قلیایی در تیمارهای رطوبت FC بدون کود گاوی و رطوبت غرقاب بدون کود گاوی (pH=7/2) و بیشترین آن در تیمار رطوبت غرقاب با کود گاوی (pH=8) دیده شد. در خاک اسیدی کمترین pH در تیمار رطوبت FC بدون کود گاوی (pH=3/8) و بیشترین آن در تیمار رطوبت غرقاب با کود گاوی (pH=5/4) مشاهده شد (شکل 3).

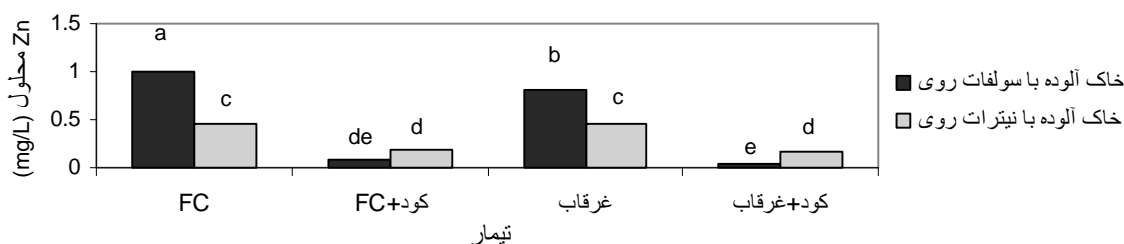
بررسی‌ها نشان داده است که قابلیت استفاده Zn خاک، پس از غرقاب با گذشت زمان کاهش می‌یابد. ماندال و همکاران (1992) و توفیقی و نجفی (1380) مشاهده کردند که غرقاب کردن سبب کاهش Zn محلول و Zn قابل استخراج با DTPA خاک می‌شود. داتا و همکاران (1989) با مطالعه فراهمی Zn در خاک‌های اسیدی تا نزدیک خنثی تحت شرایط غرقاب، مشاهده کردند که پس از غرقاب pH،  $\text{CO}_3^{2-}$ ،  $\text{S}^{2-}$  و آهن و منگنز قابل استخراج با DTPA افزایش یافت و درصد کاهش Zn قابل استخراج با DTPA همبستگی مثبت معنی‌داری با pH،  $\text{CO}_3^{2-}$ ،  $\text{S}^{2-}$  و مقدار آهن آمورف خاک‌ها داشت. اسپیلمنز و همکاران (2007) گزارش دادند که با غرقاب کردن خاک ابتدا غلظت Zn در محلول خاک افزایش می‌یابد ولی بلافاصله بعد از تشکیل شکل‌های نامحلول با  $\text{CO}_3^{2-}$ ،  $\text{S}^{2-}$  و مواد آلی کاهش می‌یابد. همانطور که در شکل‌های 1 و 2 مشاهده شد تیمار رطوبت غرقاب با کود گاوی در هر دو خاک قلیایی و اسیدی بیشترین کاهش را در Zn محلول و Zn قابل استخراج با DTPA خاک سبب می‌شود. دلیل این امر را می‌توان به تشکیل رسوب ZnS نسبت داد. از آنجایی که برای آلوده کردن هر دو خاک قلیایی و اسیدی از منبع سولفات Zn



شکل 3- مقایسه میانگین‌های pH دو خاک قلیایی و اسیدی در تیمارهای مختلف در پایان دوره اینکوباسیون

اثر منبع آلودگی Zn: تجزیه واریانس نشان داد که اثر اصلی منبع آلودگی خاک، اثر اصلی تیمار و اثر متقابل منبع آلودگی و تیمارهای مختلف بر Zn محلول و قابل استخراج با DTPA و pH خاک قلیایی در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود. مقایسه میانگین‌های اثر متقابل منبع آلودگی و تیمار بر میزان Zn محلول خاک نشان داد که کمترین Zn محلول خاک قلیایی در هر دو منبع آلودگی مربوط به تیمارهای رطوبت FC با کود گاوی و رطوبت غرقاب با کود گاوی بود (شکل 4). در خاک قلیایی آلوده شده با نیترات روی تیمارهای رطوبت FC با کود گاوی و رطوبت غرقاب با کود گاوی، Zn محلول خاک را به ترتیب 58 و 65 درصد (در مقایسه با 92 و 97 درصد در خاک قلیایی آلوده شده با سولفات روی) نسبت به تیمار رطوبت FC بدون کود گاوی کاهش دادند، در حالی که اثر تیمار رطوبت غرقاب بدون کود گاوی (همانند خاک قلیایی آلوده شده با سولفات روی) معنی‌دار نبود. در این خاک تیمار رطوبت غرقاب با کود گاوی، مقدار Zn محلول خاک را 63 درصد نسبت به تیمار رطوبت غرقاب بدون کود گاوی کاهش داد.

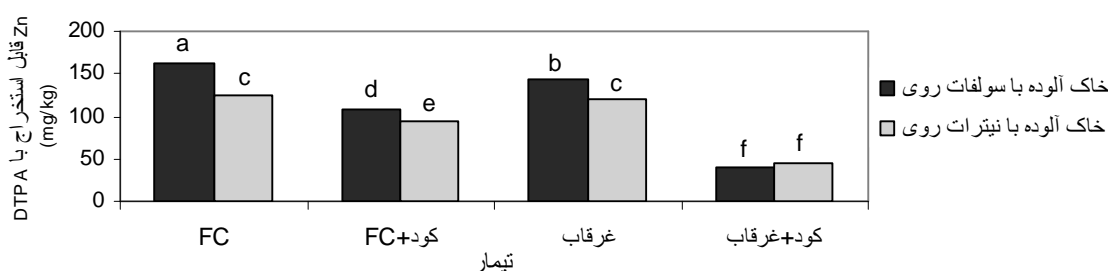
علت افزایش pH خاک اسیدی مصرف پروتون در فرآیندهای کاهش پذیرنده‌های الکترون در شرایط غرقاب می‌باشد. افزایش pH خاک‌های اسیدی بعد از غرقاب به وسیله توفیقی و نجفی (1380) و کاشم و سینگ (2001) نیز گزارش شده است. همانطور که مشاهده شد غرقاب کردن خاک تأثیر معنی‌داری بر pH خاک قلیایی نداشته است. مطالعات انجام شده نتایج مختلفی را در مورد اثر غرقاب کردن بر pH خاک‌های قلیایی نشان داده است. توفیقی و نجفی (1380) مشاهده کردند که pH خاک قلیایی 100 روز پس از غرقاب از 7/4 به 8 افزایش یافت. مک براید (1994) و چارلاچکا و کمبیر (2000) کاهش pH خاک‌های قلیایی را بعد از غرقاب کردن گزارش کرده‌اند. افزایش pH خاک‌های غرقاب به دلیل مصرف پروتون در واکنش‌های مختلف کاهش و کاهش آن به دلیل تجمع دی‌اکسید کربن محلول است (فوٹ 1990) که به نظر می‌رسد در خاک قلیایی مورد بررسی میزان تأثیر این دو عامل یکسان بوده است. کاربرد کود گاوی pH هر دو خاک قلیایی و اسیدی را نسبت به تیمارهای بدون کود افزایش داده است، چرا که اکسایش کود گاوی سبب مصرف بیشتر پروتون در فرآیند کاهش پذیرنده‌های الکترون در خاک شده و pH را افزایش می‌دهد (کاشم و سینگ 2001).



شکل 4- مقایسه میانگین‌های اثر متقابل منبع آلودگی خاک و تیمارهای مختلف بر میزان Zn محلول خاک قلیایی



درصد در خاک قلیایی آلوده شده با سولفات روی) نسبت به تیمار رطوبت FC بدون کود گاوی کاهش دادند، در حالی که اثر تیمار رطوبت غرقاب بدون کود گاوی معنی‌دار نبود (در مقایسه با 11/5 درصد کاهش در خاک قلیایی آلوده شده با سولفات روی). در این خاک تیمار رطوبت غرقاب با کود گاوی، مقدار Zn قابل استخراج با DTPA خاک را 64 درصد نسبت به تیمار رطوبت غرقاب بدون کود گاوی کاهش داد.

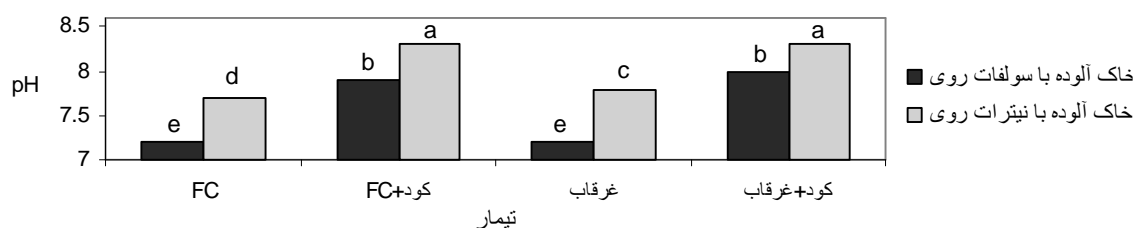


شکل 5- مقایسه میانگین‌های اثر متقابل منبع آلودگی و تیمارهای مختلف بر میزان Zn قابل استخراج با DTPA خاک قلیایی

شده با سولفات روی بیشتر است (شکل 6). این موضوع توجیه کننده سطح پایین‌تر آلودگی در خاک اول در مقایسه با خاک دوم است. نتایج به دست آمده بیانگر تأثیر آنیون همراه Zn بر pH خاک می‌باشد. دلیل این تفاوت می‌تواند مربوط به فرآیند نیترات‌زدایی باشد که باعث افزایش pH می‌شود. با غرقاب شدن خاک و افزودن کود گاوی فرآیند کاهش نیترات تشدید شده و pH بیشتر افزایش می‌یابد. نتایج نشان داد که کارایی مکانیسمهای کاهش تحرک وابسته به ماهیت آنیون همراه فلز سنگین است به طوری که در تحقیق حاضر این کارایی در منبع نمک سولفات‌ها بیشتر از منبع نمک نیتراتی است.

همانطور که مشاهده می‌شود در خاک آلوده شده به نیترات روی، تأثیر غرقاب بدون کود گاوی در کاهش Zn محلول و Zn قابل استخراج با DTPA خاک از بین رفته و فقط غرقاب با کود گاوی مؤثر است. علت می‌تواند یکی از موارد زیر باشد: 1- در حضور نیترات، پتانسیل ریداکس آنقدر کاهش نمی‌یابد که ZnS تشکیل شود، 2- منبع تولید سولفید، یعنی سولفات وجود ندارد که البته با داده‌های تحقیق حاضر نمی‌توان اظهار نظری در این مورد کرد.

اثر متقابل منبع آلودگی و تیمار بر میزان pH خاک نشان می‌دهد که pH خاک قلیایی آلوده شده با نیترات روی در کلیه تیمارها از pH خاک قلیایی آلوده



شکل 6- مقایسه میانگین‌های pH خاک قلیایی آلوده شده با سولفات روی و نیترات روی در تیمارهای مختلف در پایان دوره اینکوباسیون

کاهش معنی‌داری (12/5 درصد) در مقایسه با تیمار شاهد داشت. تیمارهای مونو کلسیم فسفات، اسید فسفریک و پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات، افزایش معنی‌داری را در مقایسه با تیمار شاهد نشان دادند. تیمار پتاسیم مونو‌هیدروژن فسفات نیز تأثیر معنی‌داری بر Zn قابل استخراج با DTPA خاک نداشت. اندازه‌گیری مقادیر pH تیمارها نشان داد که بیشترین مقدار pH خاک اسیدی در تیمار پتاسیم مونو‌هیدروژن فسفات (pH=5/7) و پس از آن در تیمارهای تری‌کلسیم فسفات (pH=4/2)، پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات (pH=4)، مونو-کلسیم فسفات (pH=3/9) دیده شد. pH تیمار اسید فسفریک (pH=3/4) به‌طور معنی‌داری کمتر از pH تیمار شاهد (pH=3/8) بود (جدول 3).

رسوب با مواد فسفاتی: تجزیه واریانس نشان داد که اثر تیمارها بر میزان Zn محلول، Zn قابل استخراج با DTPA و pH خاک اسیدی در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود. مقایسه میانگین‌ها نیز نشان داد که تیمارهای مونو-کلسیم فسفات، تری‌کلسیم فسفات، پتاسیم مونو-هیدروژن فسفات و پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات سبب کاهش معنی‌دار Zn محلول خاک اسیدی نسبت به تیمار شاهد شدند در حالی که اثر تیمار اسید فسفریک معنی‌دار نبود. مطابق نتایج به دست آمده Zn محلول خاک اسیدی در تیمارهای مونو کلسیم فسفات، تری‌کلسیم فسفات، پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات و پتاسیم مونو-هیدروژن فسفات به ترتیب 46، 49، 54 و 88 درصد نسبت به تیمار شاهد کاهش یافت. Zn قابل استخراج با DTPA خاک اسیدی تنها در تیمار تری‌کلسیم فسفات

جدول 3- مقایسه میانگین‌های اثر تیمارهای مونو کلسیم فسفات، تری‌کلسیم فسفات، اسید فسفریک، پتاسیم مونو‌هیدروژن فسفات

و پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات بر میزان Zn محلول و قابل استخراج با DTPA و pH خاک اسیدی

pH	Zn قابل استخراج با DTPA (mg/kg)	Zn محلول (mg/L)	تیمار
3/8 e	165 c	31/6 a	شاهد
3/9 d	186 b	16/9 b	مونو کلسیم فسفات
4/2 b	144 d	16/2 b	تری کلسیم فسفات
3/4 f	183 b	32/8 a	اسید فسفریک
5/7 a	166 c	3/9 d	پتاسیم مونو‌هیدروژن فسفات
4/0 c	201 a	14/4 c	پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات

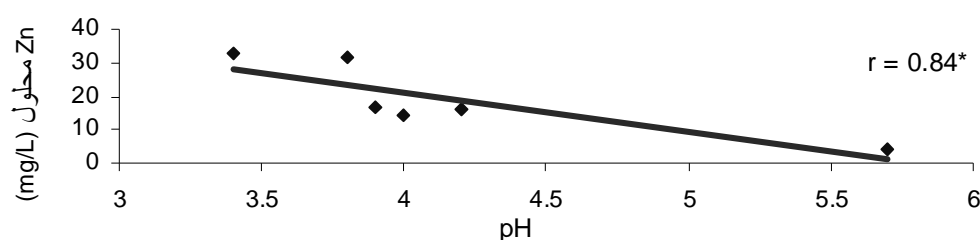
خاک از منبع پتاسیم مونو‌هیدروژن فسفات و pH یک رابطه خطی مستقیم وجود دارد.

نقش دی‌آمونیم فسفات (مک گاون و همکاران 2001) و مونو کلسیم فسفات (ونگ و همکاران 2001) در کاهش تحرک Zn در خاک‌های آلوده قبلاً گزارش شده است. نتایج این آزمایش نشان داد که افزودنیهای فسفاتی (به جز تری‌کلسیم فسفات) تأثیر معنی‌داری بر Zn قابل استخراج با DTPA نداشته و یا باعث افزایش آن شده‌اند. بیشتر مطالعاتی که برای بررسی کارایی افزودنیهای فسفاتی در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین صورت گرفته در خاک‌های آلوده به Pb بوده است (چن

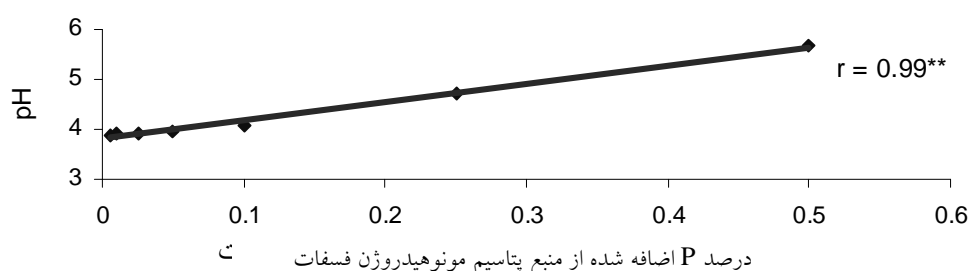
در این آزمایش pH خاک بعد از افزودن تیمارهای پتاسیم مونو‌هیدروژن فسفات، تری‌کلسیم فسفات، پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات و مونو کلسیم فسفات به‌طور معنی‌داری افزایش یافت. لذا علت کاهش Zn محلول خاک پس از کاربرد مواد فسفاتی می‌تواند افزایش pH خاک باشد. این کار می‌تواند از طریق افزایش بار منفی ذرات باردار خاک انجام شود. وجود یک همبستگی منفی معنی‌دار ( $P < 0/05$ ) بین غلظت Zn محلول خاک و pH، تأیید کننده اثر pH است (شکل 7). شکل 8 نشان می‌دهد که بین مقادیر P اضافه شده به

گزارش کرده‌اند. کائو و همکاران (2003) نیز گزارش کرده‌اند که تحرک Zn (برخلاف Pb) با کاربرد اسید فسفریک به جای کاهش، افزایش یافته است. این احتمال نیز وجود دارد که در تحقیق حاضر مقدار P اضافه شده به خاک (پنج گرم در کیلوگرم) کمتر از مقدار لازم برای تشکیل رسوب فسفات Zn باشد.

و همکاران 2007، هتیاراچی و همکاران 2000)، هر چند بر تشکیل رسوب سایر فلزات سنگین با فسفات نیز تأکید شده است (ما و همکاران 1994). شاید علت این باشد که انحلال‌پذیری فسفاتهای سرب کمتر از فسفات روی است (لیندسی 1979). یانگ و همکاران (2001) کاهش تحرک Pb را حتی با کاربرد اسید فسفریک



شکل 7- رابطه بین pH و Zn محلول تیمارهای مونوکلسیم فسفات، تری کلسیم فسفات، اسید فسفریک، پتاسیم مونوهیدروژن فسفات و پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات در خاک اسیدی



شکل 8- رابطه بین درصد P اضافه شده از منبع پتاسیم مونوهیدروژن فسفات و pH خاک اسیدی

آنان مشاهده کردند که Pb و Cd قابل استخراج با DTPA خاک بعد از افزودن پودر استخوان کاهش معنی‌داری داشت در حالی که Zn قابل استخراج با DTPA خاک تغییر معنی‌داری نکرد. کاهش Zn قابل استخراج با DTPA در تیمار تری‌کلسیم فسفات را می‌توان به جانشینی Zn به جای Ca در سطح ذرات این کانی، کمپلکس شدن Zn در سطح تری‌کلسیم فسفات، هم‌رسوبی Zn با تری‌کلسیم فسفات و یا رسوب فسفات Zn نسبت داد (کائو و همکاران 2003).

کارایی کم ترکیبات فسفاتی در غیرمتحرک کردن Zn خاک در مطالعات دیگری نیز مشاهده شده است. سانگ و همکاران (2009) گزارش دادند که افزودنیهای فسفاتی در بین فلزات سنگین Pb، Cu، Ni، Cr، Cd و Zn کمترین تأثیر را در غیرمتحرک کردن Zn داشتند. نتایج مطالعات چن و همکاران (2007) نشان داد که افزودنیهای فسفاتی تأثیر کمتری در غیرمتحرک کردن Zn و Cd در مقایسه با Pb داشتند. اسنون و همکاران (2006) برای غیرمتحرک کردن Cd، Pb و Zn در خاک، از پودر استخوان به عنوان منبع فسفات استفاده کردند.

به دست آمده، افزودن 10 گرم کربنات کلسیم بر کیلوگرم یک خاک اسیدی سبب می‌شود که مقدار Zn محلول و قابل استخراج با DTPA این خاک به ترتیب 97 و 43 درصد نسبت به تیمار شاهد کاهش یابد. pH خاک اسیدی نیز از 3/8 در تیمار شاهد به 5/7 در تیمار کربنات کلسیم افزایش یافت.

رسوب با کربنات کلسیم: تجزیه واریانس نشان داد که اثر کربنات کلسیم بر Zn محلول و قابل استخراج با DTPA و pH خاک اسیدی در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود. مقایسه میانگین‌ها نشان داد که مقادیر Zn محلول و قابل استخراج با DTPA در تیمار کربنات کلسیم کمتر از تیمار شاهد بود (جدول 4). مطابق نتایج

جدول 4- مقایسه میانگین‌های اثر کربنات کلسیم بر Zn محلول و قابل استخراج با DTPA و pH خاک اسیدی

pH	Zn قابل استخراج با DTPA (mg/kg)	Zn محلول (mg/L)	تیمار
3/8 b	165a	31/5 a	شاهد
5/7 a	94 b	1/1 b	کربنات کلسیم

کمپلکس‌های نامحلول و کاهش پتانسیل ریداکس کارایی زیادی در کاهش Zn محلول و قابل استخراج با DTPA خاک داشت. با این حال، میزان کاهش تحرک Zn وابسته به ماهیت آنیون همراه Zn بود. همچنین در خاک اسیدی افزودن پتاسیم منوهیدروژن فسفات از طریق افزایش pH و افزودن تری‌کلسیم فسفات از طریق تشکیل فسفاتهای Zn نامحلول به ترتیب سبب کاهش Zn محلول و قابل استخراج با DTPA شد. با این حال، افزودن کربنات کلسیم از طریق افزایش pH یا تشکیل رسوب کربنات Zn سبب کاهش بیشتر Zn محلول و قابل استخراج با DTPA در خاک اسیدی گردید. این تحقیق نشان داد که در تفسیر نتایج مربوط به اصلاح خاک‌های آلوده شده در آزمایشگاه (و نه خاک‌هایی که به طور طبیعی آلوده هستند) باید احتیاط نمود.

کاهش Zn محلول و قابل استخراج با DTPA خاک اسیدی تأییدی بر نتایج هواری و گارمون (2003)، گاستالدی و همکاران (2005) و دی‌یز و همکاران (2009) است که کاهش تحرک Zn در حضور کربنات کلسیم را به تشکیل رسوب کربنات Zn و افزایش pH خاک نسبت داده‌اند. ونگ و همکاران (2001) نیز با تلفیق دو تیمار کربنات کلسیم و مونوکلسیم فسفات، بیشترین میزان کاهش تحرک Zn را در خاک آلوده گزارش کرده‌اند.

#### نتیجه گیری کلی

نتایج این مطالعه نشان داد که غیرمتحرک‌سازی راهکاری مؤثر در کاهش آلودگی Zn در خاک‌های آلوده شده است. غرقاب کردن خاک همراه با افزودن کود گاوی حتی در خاک غنی از ماده آلی به دلیل تشکیل

#### منابع مورد استفاده

- اوستان ش، 1383. شیمی خاک با نگرش زیست محیطی (ترجمه). انتشارات دانشگاه تبریز.
- توفیقی ح و نجفی ن، 1380. بررسی تغییرات بازیافت و قابلیت استفاده روی خاک و روی اضافه شده به خاک در شرایط غرقابی و غیر غرقابی در خاک‌های شالیزاری شمال ایران. صفحه های 382 تا 384. مجموعه مقالات هفتمین کنگره علوم خاک ایران. 7-4 شهریور، دانشگاه شهر کرد شهر کرد، ایران.

- Adriano DC, 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2<sup>nd</sup> ed. Springer, New York.
- Adriano DC, Wenzel WW, Vangronsveld J and Bolan NS, 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122:121-142.
- Alloway BJ, 1990. Heavy Metals in Soils. John Wiley and Sons, New York.
- Basta NT, Gradwohl R, Snethen KL and Schroder JL, 2001. Chemical immobilisation of lead, zinc and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate. *Journal of Environmental Quality* 30: 1222-1230.
- Bolan NS, Adriano DC, Duraisamy P, Mani A and Arulmozhiselvan K, 2003. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. I. Effect of phosphate addition. *Plant and Soil* 250: 83-94.
- Bouyoucos GJ, 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. *Agronomy Journal* 54: 464-465.
- Brown S, Christensen B, Lombi E, McLaughlin M, McGrath S, Colpaert J, and Vangronsveld J, 2005. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb and Zn in situ. *Environmental Pollution* 138: 34-45.
- Brown PH, Dunemann L, Schulz R, and Marschner H, 1989. Influence of redox potential and plant species on uptake of nickel and cadmium from soils. *Pflanzenernähr Bodenk* 152: 85-91.
- Cao XC, Ma LQ, Chen M, Singh SP and Harris WG, 2003. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Environmental Pollution* 122: 19-28.
- Charlatchka R and Cambier P, 2000. Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water, Air & Soil Pollution* 118: 143-168.
- Chen SB, Zhua YG and Mab YB, 2006. The effect of grain size of rock phosphate amendment on metal immobilization in contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 134: 74-79.
- Chen Sh, Xu M, Ma Y and Yang J, 2007. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 67: 278-285.
- Chlopecka A and Adriano DC, 1996. Mimicked in situ stabilization of metals in a cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc. *Environmental Science & Technology* 30: 3294-3303.
- Cunningham JD, Keeney DR and Ryan JA, 1975. Phytotoxicity and uptake of metals added to soils as inorganic salts or in sewage sludge. *Journal Environmental Quality* 4: 460-463.
- Diez M, Simon M, Garcia I and Martin F, 2009. Assessment of the critical load of trace elements in soils polluted by pyrite tailing. A laboratory experiment. *Water, Air & Soil Pollution* 199:381-387.

- Datta D, Mandal B and Mandal LN, 1989. Decrease in availability of zinc and copper in acidic to near neutral soils on submergence. *Soil Science* 147: 187-195.
- Foth HD, 1990. *Fundamentals of Soil Science*. John Wiley and Sons, New York
- Gastaldi P, Santona L and Melis P, 2005. Heavy metals immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. *Chemosphere* 60: 365-371.
- Guillard D and Lewis AE, 2002. Optimisation of nickel hydroxycarbonate precipitation using a laboratory pellet reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41: 3110-3114.
- Haldar M and Mandal LN, 1979. Influence of soil moisture regims and organic matter application on the extractable Zn and Cu content in rice soils. *Plant and Soil* 23: 203-213.
- Hettiarachchi GM, Pierzynski GM and Ransom MD, 2000. In situ stabilization of soil lead using phosphorous and manganese oxide. *Environmental Science and Technology* 34: 4614-4619.
- Houba VJG, Temminghoff EJM, Gaikhorst GA and Van Vark W, 2000. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 31:1299-1396.
- Howari F and Garmoon H, 2003. The relation between groundwater flow and heavy metals co-precipitation with calcium carbonate: a remediation approach. *Seattle Annual Meeting, Geological Society of America Abstracts*, 35: 186-193.
- Iwegbue CMA, Nwajei GE and Osakwe SA, 2005. Recycling waste in agriculture: Efficacy of composting in ameliorating trace metal availability and soil borne pathogens. *European Journal of Scientific Research* 11: 572-577.
- Jacob DL and Otte ML, 2004. Long-term effects of submergence and wetland vegetation on metals in a 90-year old abandoned Pb-Zn mine tailings pond. *Environmental Pollution* 130: 337-345.
- Kabata-Pendias A and Pendias H, 1992. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Kashem MA and Singh BR, 2001. Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn. *Nut. Cycl. Agroecosystems* 61:247-255.
- Kumpiene J, Lagerkvist A and Maurice C, 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* 28: 215-225.
- Lee M, Paik IS, Kim I, Kang H and Lee S, 2007. Remediation of heavy metal contaminated groundwater originated from abandoned mine using lime and calcium carbonate. *Journal of Hazardous Materials* 144: 208-214.
- Li YJ, Zeng XP and Liu YF, 2003. study on the treatment of copper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation. *Sep Purif Technol* 31: 91-95.
- Lindsay W L, 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley and Sons, New York.

- Lindsay WL and Norvell, WA, 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal* 42: 421-428.
- Ma QY, Logan TJ, Traina SJ and Ryan JA, 1994. Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite. *Environ Sci Technol* 28: 1219-1228.
- Mandal LN, Dutta D and Mandal B, 1992. Availability of zinc in submerged soil and zinc nutrition of rice. *Journal of Indian Society of Soil Science* 40: 119-124.
- McBride MB, 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, NY.
- McGowen S L, Basta NT and Brown GO, 2001. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* 30: 493-500.
- McLean EO, 1982. Soil pH and lime requirement. Pp. 199-224. In: Page AL, Miller, RH and Keeny, DR(Eds): *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*. Second edition. America Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Naidu R, Kookana R, Sumner ME, Harter RD and Tiller KG, 1996. Cadmium adsorption and transport in variable charge soils. A review. *Journal of Environmental Quality* 26:602-617.
- Nelson W and Sommers L, 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. Pp. 535-581. In: Page, AL, Keeny, DR, (eds). *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*. Second edition. America Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Pedersen, TF, Mueller B, McNee JJ and Pelletier CA, 1993. The early diagenesis of submerged sulphide-rich mine tailing in Anderson Lake, Manitoba. *Canad J Earth Sci* 30: 1099-1109.
- Raicevic S, Perovic V and Zouboulis AI, 2009. Theoretical assessment of phosphate amendments for stabilization of (Pb+Zn) in polluted soil. *Waste Management* 29: 1779-1784.
- Reyhaniabar A, Karimian N, Ardalan M, Savaghebi G, Ghannadha M, 2007. Comparison of five adsorption isotherms for prediction of zinc retention in calcareous soils and the relationship of their coefficients with soil characteristics. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 38: 147 - 158.
- Richards LA, 1954. *Diagnoses and Improvement of Saline and Alkali soils*. USDA Handbook. 60, Washington DC, USA.
- Sneddon IR, Orueetxebarria M, Hodson ME, Schofield PF and Valsami-Jones E, 2006. Use of bone meal amendments to immobilise Pb, Zn and Cd in soil: A leaching column study. *Environmental Pollution* 144: 816-825.
- Song YC, Sivakumar S, Nguyen TT, Kim SH and Kim BG, 2009. The immobilization of heavy metals in biosolids using phosphate amendments-Comparison of EPA (6010 and 3051) and selective sequential extraction method. *Journal of Hazardous Materials* 167: 1033-1037.

- Speelmans M, Vanthuyne DRJ, Lock K, Hendrickx F, Du LG, Tack FMG and Janssen CR, 2007. Influence of flooding, salinity and inundation time on the bioavailability of metals in wetlands. *Science of the Total Environment* 380: 144-153.
- Sposito G, Lund 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.
- Van Den Berg GA, Loch JPG and Winkels HJ, 1998. Effect of fluctuating hydrological conditions on the mobility of heavy metals in soils of a freshwater estuary in the Netherlands. *Water, Air & Soil Pollution* 102: 377-388.
- Wang YM, Chen TC, Yeh KJ and Sheu MF, 2001. Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site. *Journal of Hazardous Materials* 88: 63-74.
- Yang J, Mosby DE, Casteel SW and Blanchar RW, 2001. Lead immobilization using phosphoric acid in a smelter-contaminated urban soil. *Environmental Science and Technology* 35: 3553-3559.