

تأثیر لئوناردیت (*Leonardite*) بر سینتیک واجذب فلزات سنگین در

خاک‌های آلوده با مواد مادری متفاوت

بهنام دولتی^۱؛ سونای سوزو دورو اک^۲ و ندا مرادی^{۳*}

۱- استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه

۲- استاد، دانشکده کشاورزی دانشگاه آنکارا، آنکارا

۳- استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

(تاریخ دریافت ۹۸/۰۱/۲۳-تاریخ پذیرش ۹۸/۰۴/۰۹)

چکیده:

لئوناردیت (*Leonardite*) منشأ هیومیک و فولویک اسید بوده و حاوی گروه‌های عاملی کمپلکس کننده فلزات سنگین می‌باشد. به منظور بررسی تأثیر لئوناردیت در سینتیک دفعی کادمیوم (Cd)، روی (Zn) و سرب (Pb) در خاک‌هایی با منشأ مواد مادری متفاوت، آزمایشی بصورت فاکتوریل بر پایه طرح کاملاً تصادفی با ۲ فاکتور: ۱. نوع خاک (سینیت (*Syenite*))، شیسست (*Schist*) و گابرو (*Gabbro*) و ۲. سطح لئوناردیت (۰، ۲ و ۵ درصد) با سه تکرار اجرا گردید. جهت اجرای آزمایش ابتدا خاک‌ها با فلزات سنگین مورد مطالعه آلوده شدند و پس از اضافه کردن لئوناردیت، نمونه‌برداری در فاصله زمانی ۰.۲، ۲.۴، ۴.۸، ۷، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ روز انجام شد. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، کانی شناسی (XRD) و سینتیک واجذب فلزات سنگین در سطوح مختلف لئوناردیت انجام شد. مقدار واجذب فلزات در نمونه‌های تیمار شده با لئوناردیت، با گذشت زمان کاهش یافت. پس از برازش داده‌ها بر معادلات سینتیکی، مدل تابع نمایی و پخشیدگی پارابولیک با ضریب تبیین بالا (R^2) و خطای استاندارد کمتر انتخاب گردیدند. نتایج نشان داد ترکیب و نوع کانی‌های رسی خاک‌ها متفاوت بود. بر اساس آزمایش‌های سینتیکی مقدار واجذب فلزات بین سطوح مختلف لئوناردیت و همچنین خاک‌های مورد مطالعه اختلاف معنی‌دار داشت و بیشترین مقدار واجذب (a و b) عناصر در خاک حاصله از سینیت مشاهده گردید. همچنین به دلیل کمتر بودن pH و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک سینیت، ضریب پخشیدگی (K_d) نسبت به سایر خاک‌ها افزایش چشم‌گیری برای فلزات سنگین مورد مطالعه نشان داد. بر این اساس کاربرد لئوناردیت باید با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها صورت گیرد.

کلید واژگان: لئوناردیت، کادمیوم، روی، سرب، سینتیک واجذب

۱. مقدمه

در دهه‌های اخیر افزایش بی‌رویه فعالیت‌های بشری و گسترش فعالیت‌های صنعتی کشاورزی، سبب افزایش آلودگی خاک‌ها به فلزات سنگین و تهدید سلامت محیط زیست شده است (Nsanganwimana et al., 2014). عناصر سنگین به دلیل غیرقابل تجزیه بودن و آثار زیان‌بار فیزیولوژیک بر جانداران در غلظت‌های کم، اهمیت ویژه‌ای دارند. سمیت این عناصر در شرایط گوناگون متفاوت است و به عواملی همچون غلظت، شرایط محیطی، زمان تماس و دیگر عوامل فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی بستگی دارد (Alvarez et al., 2003). کادمیوم، سرب، مس و روی از جمله فلزات سنگینی هستند که از منابع گوناگون به زیست‌بوم، پیکره‌ی گیاه و نهایتاً به زنجیره‌ی غذایی انسان‌ها و حیوانات راه یافته و خسارت‌هایی جدی به بار می‌آورند (Alloway, 1990). جذب و آزادسازی و واجذب فلزات سنگین از مهم‌ترین فرآیندهای تأثیرگذار بر رفتار آنها در خاک است. شدت آلودگی محیط زیست توسط فلزات سنگین Zn، Cd و Pb رابطه مستقیم با شکل، قابلیت دسترسی و حرکت فلزات سنگین در محلول خاک دارد. بنابراین درک شیمی و کانی‌شناسی اجزای تشکیل دهنده آلی و معدنی خاک، برای فهم مجموعه واکنش‌های شیمیایی که آلاینده‌های محیط زیست را تحت تأثیر قرار می‌دهند، لازم و ضروری است. این واکنش‌ها شامل فرایندهای تعادلی و سینتیکی است که بر انحلال پذیری، تحرک، تغییر شکل و سمیت آلاینده‌ها در خاک و آب‌های سطحی و زیرزمینی تأثیر می‌گذارند (Shirvani et al., 2006). از عوامل و فاکتورهای مؤثر بر جذب و واجذب فلزات سنگین در خاک می‌توان به pH خاک،

قدرت یونی، زمان تماس، رقابت فلزی، شوری خاک-ها، اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم و یون‌های غیرآلی اشاره کرد (Acosta et al., 2011). پژوهش-گران برای ارزیابی دینامیک تبدالی عناصر سنگین روش‌های متداولی از قبیل سینتیک جزء به جزء و گرادیان پخشیدگی عناصر در لایه نازک فیلم سطحی ذرات رس را مطالعه کردند (Santos et al., 2010). مطالعات سینتیکی به لحاظ برآورد سرعت انتقال، روند جذب و واجذب عناصر در واحد زمان حائز اهمیت بوده و در کنترل حرکتی عناصر کاربرد فراوانی دارد. نوع ترکیبات خاک می‌تواند شدیداً سرعت واکنش را تحت تأثیر قرار دهد. به‌عنوان مثال واکنش‌های جذبی در کانی‌های رسی از قبیل کائولینیت و اسمکتیت بسیار سریع‌تر از کانی‌های ورمیکولیت و میکا اتفاق می‌افتد. بر این اساس پژوهش‌گران با توجه به اهداف خود شرایط محیطی خاک را با استفاده از برخی جاذب‌ها و یا حلال‌های معین تغییر داده و با بکارگیری از معادلات سینتیکی روند تحرک‌پذیری و یا تثبیت عناصر را دنبال می‌کنند (Sparks, 2003). لینیت (Lignite) به عنوان زغال نیمه اکسید شده و یکی از منابع بسیار مهم هومیک و فولویک اسید می‌باشد که به وفور در طبیعت یافت می‌شود. گونه‌ای از لینیت هوادیده شده به نام لئوناردیت (Leonardite) دارای ظرفیت بالا برای کمپلکس با عناصر سنگین و حاوی مقادیر زیادی از گروه‌های عاملی تبدالی (کربوکسیل، فنول، کربونیل و هیدروکسیل) بوده که در جذب فلزات سنگین در محیط‌های آبی و خاک بسیار مؤثر می‌باشد (Machovic, 2000). تاکنون تحقیقات زیادی در رابطه با کاربرد لئوناردیت در جذب عناصر سنگین از محیط‌های آبی صورت گرفته شده است.

Lao و همکاران (۲۰۰۵) ظرفیت جذب 1 mmol g^{-1} و 0.45 mmol g^{-1} را به ترتیب برای کادمیوم و سرب مشاهده کردند. آنها نشان دادند که درصد حذف هر دو فلز به شدت به pH وابسته بوده و بیشترین مقدار جذب طی ۲ ساعت اول صورت گرفت. همچنین در سال‌های اخیر مطالعاتی در زمینه تأثیر مواد هومیک بر خاک‌های آلوده با فلزات سنگین انجام شده است (Hwang *et al.*, 2015). همچنین Meunier (۲۰۰۷) با به کار بردن لئوناردیت کاهش تحرک پذیری فلزات سنگین را در خاک‌های آلوده تثبیت کردند. از آنجایی که این ماده به عنوان کلات کننده محسوب می‌شود، در شرایط محیط آبی که کاملاً کنترل شده می‌باشد نتیجه مطلوبی را نشان داده است. در حالی که به دلیل تفاوت در ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها (ظرفیت بافری، اسیدیته و نوع کانی‌های رسی)، محیط خاک غیرقابل کنترل بوده و نتایج متفاوتی را به دنبال خواهد داشت. همچنین به دلیل آب و هوای خشک و نیمه خشک کشور، بخش اعظم خاک‌های کشور را خاک‌های آهکی تشکیل می‌دهند که دارای مقادیر زیادی کربنات کلسیم هستند که به طور قابل توجهی سبب جذب فلزات سنگین می‌شوند (Sayyad *et al.*, 2010). لذا هدف از این تحقیق بررسی کارایی و تأثیر لئوناردیت در سینتیک رهاسازی فلزات سنگین از خاک‌هایی با منشأ مواد مادری متفاوت بود.

۲. مواد و روش‌ها

در این تحقیق سه نوع خاک با منشأ مواد مادری متفاوت سینیت (*Syenite*)، شیست (*Schist*) و گابرو (*Gabbro*) از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متری از منطقه Kirikkale واقع در ۱۴۰ کیلومتری شهر آنکارا برداشت شدند. نمونه‌های خاک پس از انتقال به

آزمایشگاه، هوا-خشک شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها نظیر بافت، pH و EC، کربن آلی، کربنات کلسیم معادل (CCE) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شدند. غلظت کل و قابل استفاده عناصر سنگین در خاک‌های مورد مطالعه اندازه‌گیری (Soon & Abboud, 1993) و با دستگاه اسپکترومتری نشری پلاسما جفت شده القایی (*VARIAN 720-ES ICP-OES*) قرائت شدند. به منظور شناسایی کانی‌های رس مراحل حذف کربنات‌های کلسیم، مواد آلی و اکسیدهای آهن و آلومینیم انجام شد. پس از جداسازی رس به روش سیفون مراحل اشباع‌سازی رس شامل: اشباع با منیزیم، منیزیم-گلیسرول، پتاسیم و پتاسیم ۵۵۰ درجه انجام شد. پراش‌نگار نمونه‌های رس با استفاده از دستگاه XRD-6000 با منشأ کاتدی مس و ولتاژ ۴۰ کیلووات با زاویه 2θ بین ۳ تا ۳۰ درجه بدست آمد (Kunze & Dixon, 1965). ویژگی‌های لئوناردیت مورد استفاده که از شرکت بیوتار ترکیه تهیه شده بود، به روش‌های استاندارد تعیین گردید (Olivella *et al.*, 2011). جهت آلوده کردن خاک‌ها با Zn، Cd و Pb به ترتیب از نمک‌های $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Cd}(\text{SO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ با غلظت ۱۰۰۰، ۴۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ میلی-گرم بر کیلوگرم خاک استفاده شد. سپس خاک‌های آلوده شده به مدت ۶ ماه در معرض تناوب‌های تر و خشک شدن قرار گرفت که تا حد امکان برهم کنش-های آلاینده و خاک تکوین یافته و توزیع سرب در خاک به شرایط آلودگی درازمدت و طبیعی نزدیک‌تر شود (Karimi *et al.*, 2018). پس از اتمام دوره، سطوح مختلفی از لئوناردیت شامل ۰، ۲ و ۵ درصد

شدند. سپس بهترین معادله برازش داده شده جهت برآورد کمی واجذب فلزات سنگین بر اساس ضریب تبیین (R^2) بالا و خطای استاندارد (SE) پایین انتخاب گردید. آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۲ فاکتور ۱- مقدار لئوناردیت (۰، ۲ و ۵ درصد وزنی) و ۲- نوع خاک (سینیت (Syenite)، شیسست (Schist) و گابرو (Gabbro))، با سه تکرار اجرا گردید. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS و مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد و ترسیم نمودارها با استفاده از نرم افزار Excel انجام شد.

به نمونه‌های خاک اضافه شدند (Dovlati et al., 2019). پس از اضافه کردن لئوناردیت نمونه‌ها در دمای 25 ± 1 درجه سلسیوس و رطوبت نمونه‌ها به-روش وزنی در حد ظرفیت مزرعه نگهداری حفظ شد و سپس نمونه‌برداری در فاصله زمانی ۲، ۲۴، ۴۸ ساعت ۷، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ روز انجام شد (Masi, 2017). جهت مطالعه بخش محلول و قابل دسترس فلزات سنگین با استفاده از محلول ۰/۰۵ مولار $CaCl_2$ با نسبت ۱:۱۰ عصاره‌گیری شدند و غلظت کل فلزات سنگین توسط دستگاه اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی (VARIAN 720-ES ICP-OES) قرائت اندازه‌گیری گردید. مقادیر واجذب با معادلات سینتیکی جدول ۱ گزارش داده

جدول ۱- معادلات سینتیکی مورد استفاده در این مطالعه

مدل	معادله	پارامتر
مرتب اول	$Lnq_t = Lnq_0 - K_1 t$	K_1 : ثابت سرعت (min^{-1})
پارابولیک	$q_t = q_0 + K_p t^{0.5}$	K_p : ثابت سرعت پخشیدگی [$(mg\ kg^{-1})^{0.5}$]
تابع نمایی	$q_t = a \cdot t^b$	a: ثابت سرعت واجذب اولیه [$mg\ kg^{-1}\ min^{-1}$] b: ثابت سرعت واجذب [$(mg\ kg^{-1})^{-1}$]
الوویج ساده شده	$q_t = 1/\beta_s Ln(\alpha_s \beta_s) + 1/\beta_s Ln t$	α_s : ثابت سرعت واجذب اولیه [$(mg\ kg^{-1}\ min^{-1})$] β_s : ثابت سرعت واجذب [$(mg\ kg^{-1})^{-1}$]

بود که سبب افزایش مقدار کربن آلی در این نمونه شده است. همچنین پوشش گیاهی خاک حاصل از گابرو گندم و خاک حاصل از شیسست بسیار ضعیف و بایر بود. بر اساس نتایج بدست آمده غلظت فلزات سنگین (سرب، کادمیوم و روی) کمتر از حد مجاز آنها در خاک براساس استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست و سازمان بهداشت جهانی (کادمیوم کل ۵، سرب کل ۱۵۰ و روی کل ۵۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بود (EPA, 2003). با توجه به نتایج نیمه-کمی حاصل از پراش نگارها اختلاف فاحشی در مقادیر رس خاک‌ها مشاهده شد. به طوری که در خاک

۳. نتایج

۳-۱. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها

نتایج حاصل از اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه نشان داد pH خاک‌ها از اسیدی ضعیف تا قلیایی ضعیف متغیر بوده و حاوی مقادیر متفاوتی از آهک (۱۰/۷-۲ درصد)، کربن آلی (۱/۷-۰/۶ درصد) و رس (۲۰-۴۰ درصد) می‌باشند. همچنین خاک‌های مورد مطالعه از لحاظ مقدار شوری دارای محدودیت نبودند (جدول ۲). کلاس بافت خاک‌ها از لوم رسی تا رسی متغیر بود و پوشش گیاهی خاک حاصل از سینیت علفی-مرتعی

تأثیر لئوناردیت (*Leonardite*) بر سینتیک واجذب فلزات سنگین...

ویژگی لئوناردیت براساس معدن استخراج شده آن، متفاوت می‌باشد. لئوناردیت مورد استفاده دارای pH اسیدی، ۳۶/۹ درصد کربن آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی ۶۷ سانتی‌مول بر کیلوگرم و ۲۸٪ مجموع هومیک و فولویک اسید بود. ویژگی‌های ذکر شده از شاخص‌های مهم جذب فلزات سنگین برای لئوناردیت می‌باشد.

شماره ۳ گروه اسمکتیت با بیشترین مقدار یعنی ۸۶ درصد غالب بود (جدول ۲). از این رو وجود تغییرات گسترده در ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد نظر جهت مطالعات سینتیک جذب و واجذب فلزات حائز اهمیت می‌باشد.

۳-۲. ویژگی‌های لئوناردیت

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

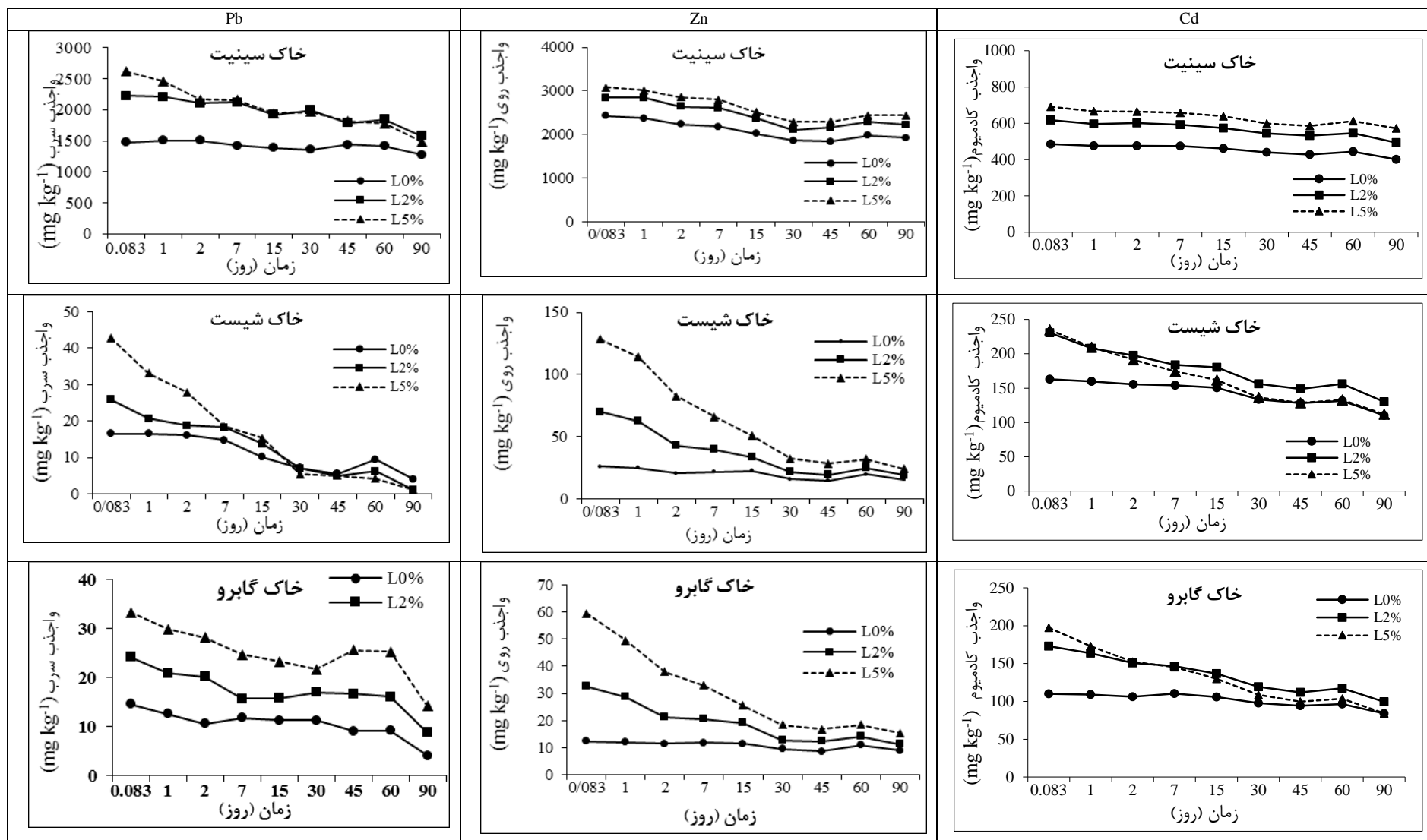
لئوناردیت	خاک‌ها			ویژگی‌های اندازه گیری شده
	(۳) گابرو	(۲) شیست	(۱) سینیت	
۳/۵۱	۷/۲۵	۷/۳۵	۶/۳۷	pH (0.01M CaCl ₂)
-	۰/۳۴	۰/۲۱	۰/۲۴	قابلیت هدایت الکتریکی (EC) (dS m ⁻¹)
-	۴/۹۰	۱۰/۷۰	۲	کربنات کلسیم معادل (CCE) (%)
۳۶/۹۰	۱/۲۰	۰/۶۰	۱/۷۰	کربن آلی (OC) (%)
-	۴۰	۲۲	۲۰	رس (%)
-	رسی	لوم رس شنی	لوم شنی	بافت
۶۷	۳۵	۲۲/۴۰	۱۸	ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol _c kg ⁻¹)
۲۸	-	-	-	مجموع هومیک اسید و فولویک اسید (%)
-	۸۶	۴۸/۴۰	۵۵/۲۰	اسمکتیت (%)
-	۱۲/۵۰	۷/۱۰	۲۰/۲۰	کائولینیت (%)
-	-	۴۱/۳۰	-	ورمیکولیت (%)
-	۱/۵۰	۳/۲۰	۲۴/۶۰	ایلیت (%)
۱/۲۸	۸۰/۳۰	۲۷	۵۲/۸۰	سرب کل (mg kg ⁻¹)
-	۲/۳۳	۱/۷۸	۷/۸۷	سرب قابل استفاده (mg kg ⁻¹)
-	۰/۸۰	۰/۶۵	۰/۹۰	کادمیوم کل (mg kg ⁻¹)
-	۰/۰۱	۰/۰۲۵	۰/۱۵	کادمیوم قابل استفاده (mg kg ⁻¹)
-	۸۱/۵۰	۷۰/۳۰	۸۶/۷۰	روی کل (mg kg ⁻¹)
-	۲/۱۶	۰/۹۰	۱/۴۶	روی قابل استفاده (mg kg ⁻¹)

از تفاوت در ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک از جمله pH می‌باشد. روند کاهشی واجذب Cd در واحد زمان نسبت به سایر فلزات از نظم خاصی برخوردار بود و این روند در خاک حاصل از سینیت به وضوح مشاهده می‌شود. کاربرد لئوناردیت باعث افزایش سرعت اولیه واجذب (a) برای فلزات Pb، Cd و Zn در ساعات ابتدایی نسبت به شاهد شد ولی این افزایش با گذشت زمان روند نزولی داشت (شکل ۱).

۳-۳. سینتیک واجذب فلزات سنگین مورد

مطالعه

مقادیر تجمعی کادمیوم، سرب و روی آزاد شده در طول زمان برای خاک‌های مورد مطالعه تحت تأثیر لئوناردیت در شکل ۱ نشان داده شده است. بررسی فرایندهای سینتیک واجذب فلزات نشان داد که روند اولیه واجذب فلزات Pb، Cd و Zn در خاک‌های مختلف در واحد زمان متفاوت بود. این اختلاف ناشی



شکل ۱- روند واجذب عناصر در واحد زمان برای خاک‌های مورد مطالعه

تأثیر لئوناردیت (*Leonardite*) بر سینتیک واجذب فلزات سنگین...

حاصل از آزمایش‌های سینتیک واجذب فلزات برآزش داده شدند. نتایج حاصل از برآزش داده‌ها بر روی مدل-های سینتیکی نشان داد مقادیر واجذب فلزات بر اساس R^2 و SE با مدل تابع نمایی ($0.1 \leq P \leq 0.99$ - $R^2=0.96$ ، $(SE=1/41)$ و پارابولیک پخشیده ($0.1 \leq R^2=0.97$ - 0.99 ، $P \leq 0.1$) نسبت به شبه درجه اول ($0.1 \leq P \leq 0.94$ - 0.73) ($R^2=0.73$) و ($SE=12/21$) و ایلویج ($0.1 \leq P \leq 0.98$ - 0.89) ($R^2=0.89$) ($SE=19/28$) برآزش بهتری داشتند. محاسبه پارامترهای مدل‌های نمایی و پارابولیک و تجزیه واریانس آن‌ها نشان داد که اثرات اصلی و متقابل فاکتورها (لئوناردیت و خاک) در مقدار واجذب فلزات معنی‌دار بود ($p < 0.001$) (جدول ۳).

به نظر می‌رسد این امر ناشی از پایین بودن اکسیدهای آهن و زیاده‌گروه کاتولینیت در خاک ۱، زیاده‌رس از نوع ورمیکولیت و اسمکتیت و کاهش مقادیر اکسیدهای آهن در خاک ۲ و وجود مقادیر زیاد اکسیدهای آهن و زیاده‌بیش از حد رس از نوع اسمکتیت در خاک حاصله از گابرو می باشد (Dovlati et al., 2019). مدل‌های سینتیک فلزات به‌منظور درک بهتر دینامیک واجذب فلز از سطح جاذب، مکانیسم کنترل فرایندهای واجذب سطحی و تهیه یک مدل پیش‌بینی کننده که اجازه تخمین مقدار یون‌های واجذب‌شده در طول زمان را مهیا می‌کند، مورد بررسی قرار گرفت. معادلات سینتیکی شبه درجه اول، ایلویج، پارابولیک و تابع نمایی با داده‌های

جدول ۳- تجزیه واریانس مقادیر واجذب عناصر سنگین

معادله انتشار پارابولیک		معادله تابع نمایی			درجه آزادی	منبع تغییرات
Kp	q0	a×b	b	a		
میانگین مربعات- کادمیوم						
۹۶۷۱***	۷۱۹۸۰۰***	۲۱۹۸۰***	۰/۰۰۱۴***	۲۲۰۸۵۸***	۲	خاک
۲۳۱/۹***	۶۰۱۸۰***	۱۱۰۵***	۰/۰۰۱۴***	۱۸۶۰۵***	۲	لئوناردیت
۱۰۶/۳***	۵۱۴۹***	۱۸۹***	۰/۰۰۰۲***	۱۶۵۳***	۴	خاک×لئوناردیت
۰/۷۷۶	۱/۹۰۲	۰/۲۰۳	۰/۰۰۱۹	۱/۵۱	۱۸	خطا
۲/۴	۰/۶	۰/۵	۰/۹	۰/۸		ضریب تغییرات (%)
میانگین مربعات- سرب						
۱۸۱۵۶***	۱۹۹۳۰۰۰***	۵۳۰۵۱۵***	۰/۰۰۹۰***	۶۰۴۵۰۰۰***	۲	خاک
۱۹۶۱***	۶۱۴۵۰۰***	۱۱۷۲۳***	۰/۰۰۱۶***	۱۸۷۷۰۰***	۲	لئوناردیت
۱۸۳۵***	۵۴۹۷۰۰***	۱۰۶۹۵***	۰/۰۰۰۸***	۱۶۶۲۰۰***	۴	خاک×لئوناردیت
۴/۱۴	۴/۱۱	۶۰/۰۱۳	۰/۰۰۵	۰/۸۷۶	۱۸	خطا
۱/۵	۰/۵	۴/۳	۲/۷	۰/۲		ضریب تغییرات (%)
میانگین مربعات- روی						
۱۵۹۴***	۲۸۸۷۰۰۰***	۷۶۴۸۷۶***	۰/۰۰۵***	۱۲۵۳۰۰***	۲	خاک
۳۰۴۳۰۰***	۳۵۱۹۰۰۰***	۸۴۶۶***	۰/۰۰۵۸***	۸۸۸۴۰۰۰***	۲	لئوناردیت
۱۲۴۲***	۱۴۶۶۰۰***	۶۰۵۴***	۰/۰۰۱۴***	۷۹۱۶۰***	۴	خاک×لئوناردیت
۰/۵۰۷	۱/۲۶۵	۹/۱۶	۰/۰۰۳۷۸	۶/۰۶	۱۸	خطا
۰/۵	۰/۱	۱/۴	۲/۱	۱/۱		ضریب تغییرات (%)

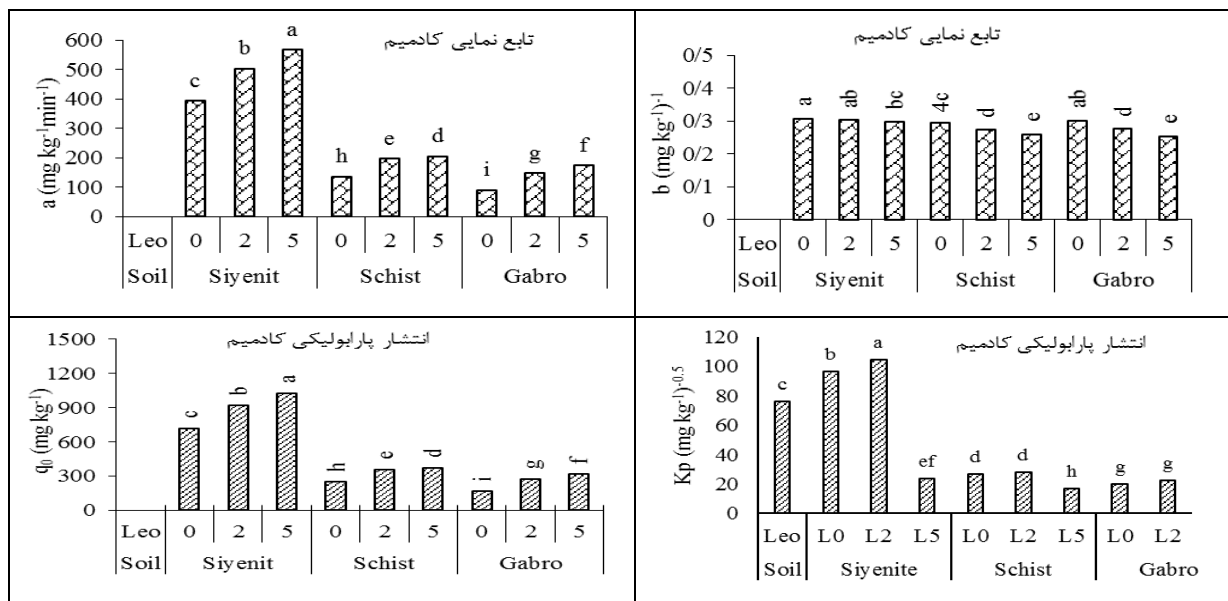
***: significant at $P < 0.001$

اولیه واجذب (a) معادلات تابع نمایی افزایش یافته است (شکل ۲). برای مثال مقدار a در تابع نمایی از

مقایسه میانگین اثرات متقابل خاک و لئوناردیت بر واجذب Cd نشان داد که با افزایش لئوناردیت سرعت

K_p پخشیدگی پارابولیک در خاک‌های مورد مطالعه شد. مقدار ثابت ضریب پخشیدگی معادله پارابولیک در خاک سینیت بین $۱۰۴/۳-۷۶/۳$ ، در خاک شیست بین $۲۳/۶$ الی ۲۸ و در خاک گابرو $۱۷/۲$ الی $۲۲/۷-0.5$ ($mg\ kg^{-1}$) بدست آمد که بیشترین مقدار مربوط به خاک سینیت بود بر این اساس مقدار افزایش ضریب پخشیدگی Cd در تیمار ۵ درصد نسبت به شاهد در خاک سینیت، شیست و گابرو به ترتیب $۳۸/۴$ ، ۱۷ و خاک گابرو $۳۲/۷$ درصد مشاهده شد (شکل ۲). مقدار واجذب در زمان صفر (q_0) برای معادله پخشیدگی پارابولیک در هر سه خاک با افزایش مقدار لئوناردیت بطور معنی‌دار افزایش یافت و بیشترین مقدار آن مربوط به خاک سینیت ($۱۰۲۵-۷۱۴$ $mg\ kg^{-1}$) و کمترین مقدار آن در خاک گابرو ($۳۱۵-۱۶۵$ $mg\ kg^{-1}$) مشاهده شد مقدار افزایش ثابت سرعت اولیه برای Cd برای خاک سینیت، شیست و گابرو بترتیب $۴۲/۴$ ، $۴۸/۷$ و $۹۰/۱$ درصد بود (شکل ۲).

۳۹۵ به $۵۶۹\ mg\ kg^{-1}\ min^{-1}$ در خاک حاصل از سینیت افزایش یافته است. سرعت اولیه واجذب (a) در خاک‌های سینیت، شیست و گابرو به ترتیب $۴۴/۰۵$ ، $۵۰/۷۳$ و ۹۱ درصد تحت تأثیر لئوناردیت نسبت به شاهد افزایش داشت این افزایش ناشی از تأثیرپذیری شدید خاک و لئوناردیت بخصوص در خاک حاصل از گابرو بود. مقدار ثابت سرعت واجذب (b) در معادله نمایی با افزایش مقدار لئوناردیت در هر سه خاک مورد مطالعه کاهش یافت به طوری که بیشترین مقدار b در خاک سینیت (بدون کاربرد لئوناردیت) $۰/۳۱$ و کمترین مقدار آن در تیمار ۵ درصد لئوناردیت در خاک‌های شیست و گابرو به ترتیب $۰/۲۶$ و $۰/۲۵$ ($mg\ kg^{-1}$)^{-۱} مشاهده شد (شکل ۲). این نتیجه نشان دهنده کاهش ثابت سرعت واجذب با افزایش سطوح لئوناردیت در طی دوره انکوباسیون است. به نظر می‌رسد با افزایش کاربرد لئوناردیت و گذشت زمان پدیده تثبیت Cd مطرح بود و این فرایند در خاک‌های مختلف نتایج متفاوتی را نشان داد. کاربرد لئوناردیت، سبب افزایش مقدار

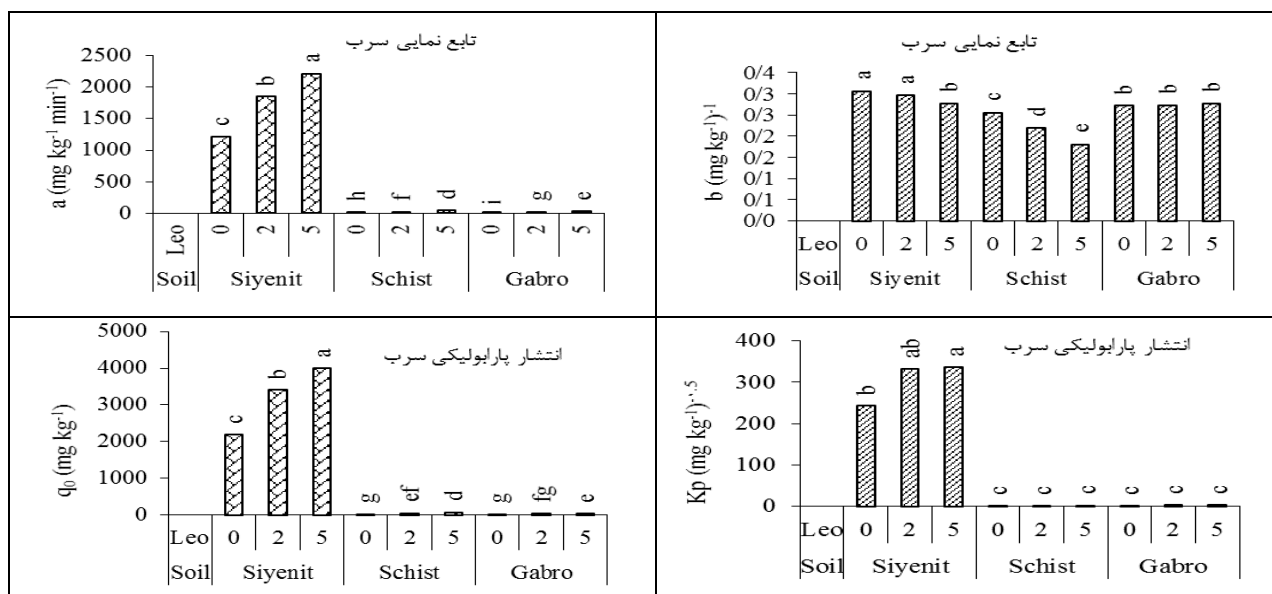


شکل ۲- مقایسه میانگین پارامترهای مدل تابع نمایی و پخشیدگی پارابولیک برای کادمیم

میانگین‌های دارای حروف مشترک بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن اختلاف معنی‌داری ($P \leq 0.05$) ندارند.

اسمکتیت (۰/۸۵) و بیشتر بودن pH و همینطور ظرفیت بافری بیشتر این خاکها می باشد. لازم به ذکر است وجود ویژگیهای شیمیایی متفاوت Pb نسبت به سایر فلزات مبنی بر جذب و نگهداری توسط ذرات رس باعث شده است که Pb با قدرت بیشتری جذب و نگهداری شود. همچنین گزارش شده است که گزینش پذیری رسها برای جذب و نگهداری Pb از سوی رسهای مختلف نسبت به سایر فلزات بیشتر می باشد در صورتی که ظرفیت تبدیلی کم و اسیدی بودن نسبی خاک سینیت، ضریب پخشیدگی سرب (K_p) نسبت به سایر خاکها بیشتر بود (شکل ۳).

مقایسه میانگین اثرات متقابل خاک و مقدار لئوناردیت نشان داد که در همه خاکها کاربرد لئوناردیت باعث افزایش سرعت اولیه واجذب Pb (a) شده است و مقدار آن در خاک سینیت بیشتر از خاکهای شیست و گابرو بود به طوری که تیمار ۵ درصد لئوناردیت باعث افزایش ۸۳ درصدی آن نسبت به شاهد شد. این در حالی است که ثابت سرعت واجذب (b) با افزایش مقدار لئوناردیت کاهش معنی دار داشت. میانگین ضریب پخشیدگی (K_p)، Pb تحت تأثیر لئوناردیت در خاکهای مورد مطالعه تفاوت معنی دار نسبت به شاهد داشتند ولی مقدار K_p در خاکها به لحاظ بزرگی تفاوت فاحشی را نشان داد و این حاکی از زیادی مقدار رس، حاکم بودن گروه



شکل ۳- مقایسه میانگین پارامترهای مدل تابع نمایی و پخشیدگی پارابولیک برای سرب

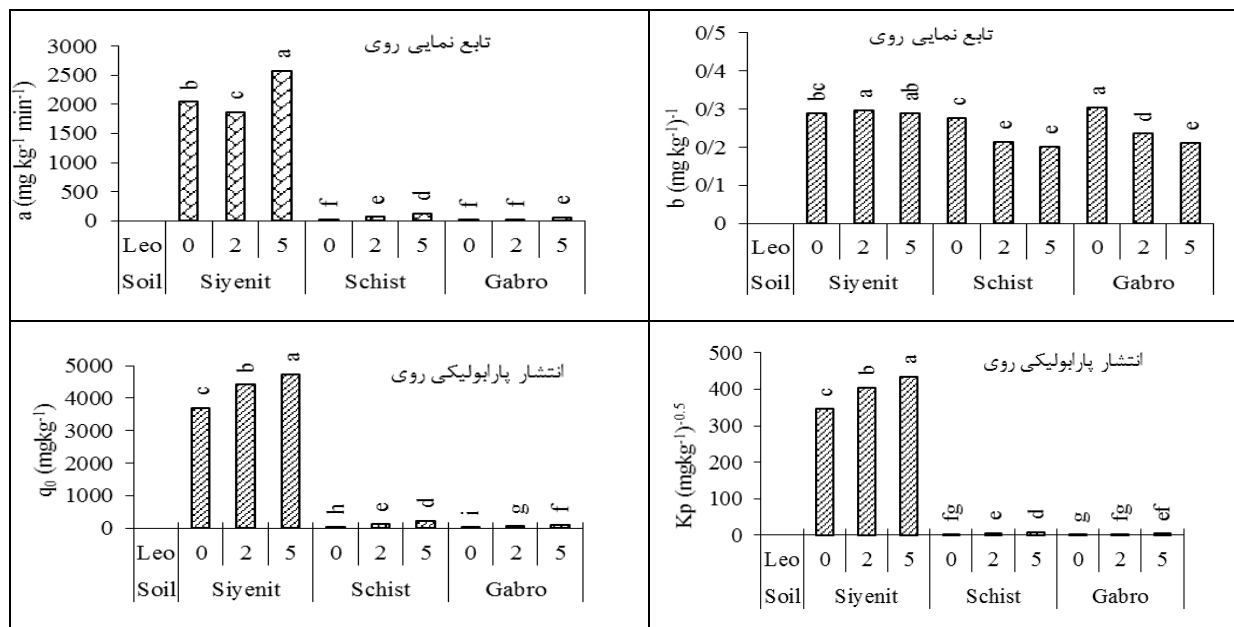
میانگینهای دارای حروف مشترک بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن اختلاف معنی داری ($P \leq 0.05$) ندارند.

شاهد بوده و در تیمار ۲ و ۵ درصد لئوناردیت خاکهای شیست و گابرو به کمتر از $0.25 \text{ (mg kg}^{-1}\text{)}^{-1}$ یعنی 0.2 کاهش یافت. مقادیر پارامترهای q_0 و K_p معادله پخشیدگی پارابولیک تحت تأثیر لئوناردیت در خاکهای مورد مطالعه بطور معنی دار افزایش یافت. بیشترین مقدار سرعت اولیه واجذب در خاکهای سینیت، شیست و گابرو در تیمار ۵ درصد لئوناردیت

مقدار ثابت سرعت واجذب اولیه (a) معادله توانی بر مقدار رهاسازی Zn برای خاکهای مورد مطالعه از تغییرات قابل توجهی برخوردار بود (شکل ۴)، دامنه تغییرات پارامتر a در Zn بین 0.2 تا $2576 \text{ mg kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ و برای ثابت سرعت واجذب (b) بین 0.20 تا $0.29 \text{ (mg kg}^{-1}\text{)}^{-1}$ بود. در حالی که مقدار b بدست آمده بیش از $0.25 \text{ (mg kg}^{-1}\text{)}^{-1}$ در تیمار

سینیت، شیست و گابرو تحت تأثیر لئوناردیت به- ترتیب باعث افزایش ۲۵/۳، ۱۵۵/۱ و ۱۳۹/۳ درصد نسبت به تیمار ۵ درصد شد (شکل ۴).

به ترتیب ۴۷۴۱، ۲۲۵ و ۵۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم و کمترین مقدار آن در تیمار شاهد به ترتیب ۳۷۰۴، ۴۱ و ۱۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم مشاهده شد. بر این اساس ثابت سرعت پخشیدگی (Kp) خاکهای



شکل ۴- مقایسه میانگین پارامترهای مدل تابع نمایی و پخشیدگی پارابولیک برای روی

میانگین‌های دارای حروف مشترک بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن اختلاف معنی‌داری ($P \leq 0.05$) ندارند.

لئوناردیت بود. همچنین بیشترین مقدار $a \times b$ در سرب و روی به ترتیب ۶۲۶/۱۵ و ۷۴۴/۳۱ برای خاک سینیت در سطح ۵ درصد لئوناردیت مشاهده شد که نشان دهنده بیشتر بودن واجذب اولیه برای فلزات مورد مطالعه در خاک سینیت است.

مقدار $a \times b$ که نشان دهنده مقدار واجذب فلز در لحظات اولیه در جدول ۴ برای عناصر Cd، Pb و Zn ارائه شده است. کمترین مقدار $a \times b$ برابر ۲۷/۴۷ در خاک گابرو و بیشترین آن ۱۶۹/۵۲ میلی‌گرم کادمیوم بر کیلوگرم در دقیقه در خاک سینیت سطح ۵ درصد

جدول ۴- مقادیر ثابت $a \times b$ برای معادله تابع نمایی در توصیف آزاد شدن عناصر سنگین در خاک‌های مورد مطالعه

سطح لئوناردیت			خاک سینیت $a \times b$			خاک شیست $a \times b$			خاک گابرو $a \times b$		
Zn	Pb	Cd	Zn	Pb	Cd	Zn	Pb	Cd	Zn	Pb	Cd
۵۹۱/۲۶ ^b	۳۷۷/۳۹ ^c	۱۲۱/۱۳ ^c	۶/۰۸ ^g	۴/۰۵ ^d	۴۰/۰۴ ^f	۳/۳۸ ^g	۳/۴۰ ^d	۲۷/۴۷ ^g	۷/۲۹ ^{efg}	۵/۳۵ ^d	۴۰/۹۳ ^f
۷۴۴/۳۱ ^a	۶۲۶/۱۵ ^a	۱۶۹/۵۲ ^a	۲۵/۷۵ ^d	۸/۰۶ ^d	۵۳/۲۱ ^d	۱۲/۰۸ ^{ef}	۷/۸۵ ^d	۴۴/۱۶ ^e	۱۴/۳۱ ^e	۵/۴۴ ^d	۵۴/۰۶ ^d

میانگین‌های دارای حروف مشترک در هر ستون بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن اختلاف معنی‌داری ($P \leq 0.05$) ندارند.

۴. بحث و نتیجه گیری

پیوند با کاتیون‌های فلزی از طریق جذب الکترواستاتیکی دارند (Terpuuttakun *et al.*, 2017). مواد هومیک علاوه بر تشکیل کمپلکس با فلزات سنگین، می‌تواند آنها را بصورت قابل دسترس

مواد هیومیکی مولکول‌های پیچیده آلی هستند که شامل گروه‌های عاملی مانند کربوکسیل، هیدروکسیل و کربونیل می‌باشند که این گروه‌های عامل توانایی

نگهداری کنند. ولی شدت جذب و نگهداری عناصر متفاوت از هم هستند. از سوی دیگر جذب و نگهداری فلزات توسط کانیهای رس، به ثابت پایداری فلزات کمپلکس شده با مواد هومیک بستگی داشته و با افزایش pH رابطه مستقیم و با کاهش قدرت یونی رابطه عکس دارد (Violante *et al.*, 2005) بیشترین مقدار واجذب کادمیوم، سرب و روی در خاک حاصل از سینیت و کمترین مقدار در خاک حاصل از گابرو مشاهده شد. همانطور که اشاره شده pH یکی از شاخص‌های مهم در فرایند جذب و واجذب عناصر می‌باشد. مقادیر واجذب عناصر سنگین در خاک سینیت نسبت به سایر خاک‌ها بیشتر بود. کمتر بودن مقادیر CEC، pH، سبکی بافت و زیادی بار وابسته به pH در کانی‌های این خاک، دلیل افزایش واجذب اولیه فلزات سنگین در خاک سینیت بود. همچنین پایین بودن مقدار آهک خاک سینیت در مقایسه با خاک‌های شیبست و گابرو می‌تواند دلیل دیگر افزایش واجذب در این خاک باشد. Shi و همکاران (۲۰۱۳) نیز بیان کردند که افزایش غلظت کلسیم، سبب افزایش رهاسازی مس و روی در خاک-های آلوده با این فلزات می‌گردد. همچنین مقدار اولیه واجذب فلز Pb در همه خاک‌ها نسبت به سایر فلزات کمترین مقدار بود و بیشترین مقدار آن مربوط به Cd بود. این امر حاکی از آن است که نقش کانی‌های رسی به‌عنوان فاکتور شاخص در مقدار رهاسازی و یا جذب فلزات محرز می‌باشد. همچنین با افزایش مقدار لئوناردیت مقدار اولیه واجذب در فلزات سنگین افزایش یافت. لئوناردیت مورد استفاده خواص اسیدی داشته و pH خاک حاصل از سینیت را کاهش داد اما به دلیل بالا بودن درصد آهک و خاصیت بافری خاک-های دیگر، تأثیری بر آنها نداشت. معمولاً در

خاک‌های اسیدی بدلیل زیادی غلظت یون هیدرونیوم $(H_3O)^+$ سطوح کانی‌ها با زیادی بار مثبت مواجه بوده و تحت این شرایط جذب فلزات کاهش یافته و غلظت فلز در محلول خاک افزایش می‌یابد بر عکس در خاک‌های قلیایی، زیادی یون‌های هیدوکسید (OH) باعث افزایش بار منفی ذرات رس شده و متعاقباً مقادیر جذبی فلزات را کاهش می‌دهد (Mathialagan & Viraraghavan, 2002). piri و همکاران (۲۰۱۹) بیان کردند که کاربرد هیومیک اسید در غلظت ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به دلیل افزایش مکان‌های تبادل و تشکیل کمپلکس‌های نامحلول روی-هیومیک اسید-خاک سبب افزایش جذب روی می‌شود. در مطالعه‌ای افزایش غلظت هیومیک اسید از ۵ تا ۲۰ میلی‌گرم در لیتر سبب کاهش ضریب پخشیدگی Cd در خاک شد (Parthasarathi, 2010). می‌توان گفت زمان تماس لئوناردیت با خاک از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هست چرا که بیشترین مقدار واجذب در زمان‌های ابتدایی رخ داده است و به مرور زمان کاهش یافته و به حالت یکنواخت می‌رسد. نتایج حاصل از برآزش داده‌ها بر روی مدل‌های سینتیکی نشان داد مقادیر واجذب فلزات با مدل تابع نمایی و پارابولیک پخشیده برآزش بهتری داشتند. Khater و Zaghoul (۲۰۰۲) معادلات تابع نمایی و انتشار پارابولیکی را به عنوان معادلات برتر در پیش‌بینی آزادسازی برخی فلزات سنگین معرفی کردند. توانایی مدل تابع نمایی در توصیف آزاد شدن Zn در مطالعات محققان دیگر نیز گزارش شده است (Sodaeimashaei, *et al.*, 2007). Reyhanitabar و همکاران (۲۰۱۱) نیز معادله-های مختلف سینتیکی را برای توصیف آزاد شدن Zn در خاک‌های آهکی بکار بردند. نتایج آنها نشان داد

آزاد شدن فلز از آنها می‌باشد (Sodaeimashaei, 2007). بنابراین افزایش مقدار a و کاهش مقدار b در خاک‌های تیمار شده با سطوح مختلف لئوناردیت در مقایسه با شاهد، نشان دهنده افزایش سرعت آزاد شدن Cd, Pb و Zn از خاک‌ها است (Havlin et al., 1985). نتایج مشابهی توسط Shi و همکاران (۲۰۰۵) برای فلز Zn برای مقدار ثابت سرعت واجذب (b) و ثابت سرعت واجذب اولیه (a) گزارش شده است. Dang و همکاران (۱۹۹۴)، گزارش کردند که مقدار b کمتر یا مساوی $0.25 \text{ (mg kg}^{-1}\text{)}^{-1}$ در تابع نمایی نشان دهنده این است که بیش از یک سطح انتشار در آزاد شدن فلز اهمیت دارد. به‌طور کلی نتایج این تحقیق نشان داد که کاربرد لئوناردیت در خاک‌های مورد مطالعه سبب افزایش سرعت رهاسازی فلزات کادمیوم، سرب و روی می‌شود. مقایسه ضرایب تبیین و خطای معیار تخمین (SE) معادله‌های سینتیکی حاکی از آن بود که رهاسازی فلزات کادمیوم، سرب و روی به‌طور قابل قبول توسط معادله‌های تابع نمایی و پخشیدگی پارابولیک توصیف شود. بر اساس نتایج این پژوهش، می‌توان لئوناردیت را در پروژه‌های پالایش سبز خاک‌های آلوده به‌عنوان اصلاح‌کننده مناسبی برای افزایش فراهمی فلزات سنگین در خاک مورد استفاده قرار داد. تحت این شرایط انتقال فلزات از شکل‌های با فراهمی کم‌تر به شکل‌های با فراهمی و تحرک بیش‌تر در خاک و قابل استفاده برای گیاهان می‌توان فلزات سنگین را از خاک‌های آلوده خارج کرد. لازم به ذکر است به‌دلیل تفاوت در ویژگی‌های اختصاصی فلزات و کمپلکس‌های ایجاد شده توسط گروه‌های عاملی مختلف، کاربرد لئوناردیت در خاک می‌تواند اثرات متفاوتی را داشته باشد.

که معادله‌های تابع توانی و انتشار پارابولیک توانایی توصیف آزاد شدن Zn را دارند. همچنین Reyhanitabar و Gilkes (۲۰۱۰) در مطالعه‌ای بر روی ۱۲ نمونه خاک آهکی جمع‌آوری شده از استان-های قزوین و تهران به بررسی سینتیک آزاد شدن روی به مدت ۱۹۲ ساعت پرداختند، نتایج آنها نشان داد که تابع توانی بهترین مدل توصیف‌کننده سرعت آزاد شدن روی در همه خاک‌های مورد مطالعه بود. Khaokaew و همکاران (۲۰۱۲) سینتیک آزادسازی روی را در خاک‌های مختلف آلوده‌ها استفاده از عصاره‌گیری مورد بررسی قرار داده و بیان کردند که بهترین مدل جهت توصیف آزادسازی روی مدل تابع توانی و الوویج ساده شده بود. Reyhanitabar و Gilkes (۲۰۱۰) انطباق داده‌های آزادسازی فلزات را به مدل پخشیدگی پارابولیک، بیانگر کنترل احتمالی آزادسازی روی از خاک توسط پدیده پخشیدگی یا دیفیوژن بیان کردند. توانایی مدل تابع توانی در توصیف آزاد شدن فلزات در مطالعات دیگری نیز گزارش شده است (Barani-Motlagh, 2012).

سرعت ضریب پخشیدگی برای فلزات سنگین مورد مطالعه در خاک سینیت به دلیل pH پایین با افزایش مقدار لئوناردیت و نسبت به خاک‌های شیبست و گابرو بطور معنی‌دار افزایش یافت. محققان گزارش دادند ضریب پخشیدگی Cd و Pb تابعی از pH و نسبت Cd/HA و Pb/HA می‌باشد و با افزایش pH خاک ضریب پخشیدگی این فلزات به‌دلیل تبدیل به کمپلکس هومات کادمیوم و سرب کاهش می‌یابد. همچنین مقدار b معادله نمایی در همه خاک‌های مورد مطالعه کمتر از یک بود که نشان دهنده کاهش سرعت آزاد شدن Cd, Pb و Zn با زمان است. ضریب a تابع نمایی نیز بیانگر تعداد سطوحی است که امکان

References

- Acosta, J.A., Jansen, B., Kalbitz, K., Faz, A., Martinez-Martinez, S., 2011. Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Chemosphere* 85, 1318-1324.
- Alloway, B.J., 1990. Heavy metals in soils: Lead. Blackie and Glasgow. Ltd. London, 177p.
- Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., Querol, X., 2003. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research* 37, 4855-4862.
- Barani Motlagh M. 2012. Kinetics and mechanism of copper release from selected agricultural calcareous soils of northern Iran. *Soil Research* 50, 312-319.
- Dang, Y.P., Dalal, R.C., Edwards, D.G., Tiller, K.G., 1994. Kinetics of zinc desorption from vertisols. *J. Soil Science Society of American* 58, 1392-1399.
- Dovlati, B., Naderi, E., Pirkharrati, H., Farhadi, K., 2019. Removal of Chromium (Cr^{3+}) and (Cr^{6+}) from Aqueous Solutions Using Leonardite. *Journal of Water and Wastewater* 30, 91-102.
- EPA-ROC., 2003. The Standard Methods for Determination of Heavy Metals in Soils and Plants, National Institute of Environmental Analysis of EPA-ROC, Taipei, Taiwan, ROC (in Chinese).
- Havlin, J.L., Westfall, D.G., Olsen, S.R., 1985. Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal* 49, 371-376.
- Hwang, B.R., Kim, E.J., Yang, J.S., Baek, K., 2015. Extractive and oxidative removal of copper bound to humic acid in soil. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 6077-85.
- Karimi, A., Khodaverdiloo, H., Rasouli-Sadaghiani, M. H., 2018. Microbial-Enhanced Phytoremediation of Lead Contaminated Calcareous Soil by *Centaurea cyanus* L. *CLEAN-Soil, Air, Water* 46(2), 1700665.
- Khaokaew, S., Landrot, G., Chaney, R.L., Pandya, K., Sparks, D. L. 2012. Speciation and release kinetics of zinc in contaminated paddy soils. *Environmental science & technology* 46(7), 3957-3963.
- Khater, A.H., zaghoul, A.M., 2002. Copper and zinc desorption kinetics from soil: Effect of pH. Paper presented at the 17th world conference on soil science Thailand, symposium No.47, pp. 1-9.
- Kunze, G.W., Dixon, J.B., 1965. Pretreatment for mineralogical analysis. 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, pp. 331-362.
- Lao, C., Zeledon, Z., Gamisans, X., 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.
- Machovic, V., Mizera, J., Sykorova, I., and Borecka, L., 2000. Ion-exchange properties of Czech oxidized coals. *Act. Montana* 10, 15-26.
- Masi, M., 2017. Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated marine sediments: experiments and modelling. PhD thesis.
- Mathialagan, T., Viraraghavan, T., 2002. Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite. *Journal of hazardous materials* 94, 291-303.
- Meunier, A., 2007. Soil hydroxy-interlayered minerals: A re-interpretation of their crystalloid chemical properties. *Clays and Clay Minerals* 55, 380-388.
- Nsanganwimana, F., Marchland, L., Douay, F., Mench, M., 2014. *Arundo donax* L., a candidate for phytomanaging water and soils contaminated by trace elements and producing plant-based feedstock, a review. *International Journal of Phytoremediation* 16, 982-1017.
- Olivella, M.À., Jové, P., Oliveras, A., 2011. The use of cork waste as a biosorbent for persistent organic pollutants - Study of adsorption/desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Environmental Science and Health* 46, 824-832.

- Parthasarathi, K. 2010. Earthworms—life cycle, compost and therapy. Lap Lambert Academic Publishing AG & Co, Germany.
- Piri, M., Sepehr, E., & Rengel, Z., 2019. Citric acid decreased and humic acid increased Zn sorption in soils. *Geoderma* 341, 39-45. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.12.027>
- Reyhanitabar, A., Ardalan, M.M., Karimian, N., Savaghebi G.R., Gilkes, R.J., 2011. Kinetics of Zinc Sorption by Some Calcareous Soils of Iran. *Journal of Agricultural Science and Technology* 13(2), 263-272.
- Reyhanitabar, A., Gilkes, R. J., 2010. Kinetics of DTPA extraction of zinc from calcareous soils. *Geoderma* 154(3), 289-293.
- Santos, S., Costa, C.A.E., Duarte, A.C., Scherer, H.W., Schneider, R.J., Esteves, V.I., 2010. Influence of different organic amendments on the potential availability of metals from soil: A study on metal fractionation and extraction kinetics by EDTA. *Chemosphere* 78, 389-396.
- Sayyad, G., Afyuni, M., Mousavi, S.F., Abbaspour, K.C., Richards, B.K., Schulin, R., 2010. Transport of Cd, Cu, Pb and Zn in a calcareous soil under wheat and safflower cultivation—a column study. *Geoderma* 154(3), 311-320.
- Shi, Z., Di Toro, D. M., Allen, H. E., 2005. Ponizovsky, A. A. Modeling kinetics of Cu and Zn release from soils. *Environmental Science Technology* 39, 4562–4568.
- Shirvani, M., Kalbasi, M., Shariatmadari, H., Nourbakhsh, F., Najafi, B., 2006. Sorption - desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite and calcite suspensions: Isotherm hysteresis. *Chemosphere* 65, 2178- 2184.
- Sodaemashaei, S., Aliasgharzadeh, N., Ostan, S.h., 2007. Kinetics of mineralization of nitrogen in a soil treated with compost, vermicompost, and cow manure. *Journal of Science and Technology Agriculture and Natural Resources, Water and Soil Science* 42, 405-414.
- Soon, Y.K., Abboud, S., 1993. Total Heavy Metals. In: Carter, M.R. (Ed). *Soil Sampling and Method of Analysis*. Lewis Publishers, USA, pp. 101-108.
- Sparks, D.L., 2003. *Environmental soil chemistry*. Boca Raton: Academic Press.
- Terdputtakun, A., Arqueropanyo, O.A., S Janhom, S., Sooksamiti, P., Naksata, W., 2017. Adsorption Characteristics of Leonardite for Removal of Cd(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions, *International Journal of Environmental Science and Development* 8(6), 393-398.
- Violante, A., Ricciardella, M., Pigna, M., Capasso, R., 2005. Effects of organic ligands on the sorption of trace elements on to metal oxides and organo-mineral complexes. In: Huang, P.M., Gobran, G.R. (Eds.). *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere*, Elsevier BV, Amsterdam. pp. 157-182.