

تغییرات ظرفیت نگهداری آلاینده در خاک‌های کربناتی و استفاده از EDTA در رفع آلودگی سرب از کائولینیت کربناتی آلوده

وحیدرضا اوحدی* (استاد)

مسعود صفری زنجانی (کارشناس ارشد)

گروه مهندسی عمران، دانشگاه بوعلی سینا

مهندسی عمران شریف، (پیاو ۱۳۹۳)
دوری ۲-۳، شماره ۱/۲، ص. ۱۱-۳

در این نوشتار، تأثیر کلسیت در کائولینیت بر فرآیند نگهداری آلاینده در خاک و رفع آلودگی از خاک توسط EDTA مطالعه شده است. EDTA در نسبت‌های EDTA/Pb برابر ۰/۲ تا ۱ به کائولینیت دارای درصد‌های کربنات و غلظت‌های مختلف آلاینده افزوده و سپس مقدار Ca و Pb آزاد شده توسط EDTA اندازه‌گیری شد. در این فرآیند رفع آلودگی به واسطه‌ی کاهش pH خاک، بخشی از کربنات حل می‌شود و در نتیجه، ظرفیت بافرینگ خاک کاهش می‌یابد. اگر خاک مورد رفع آلودگی، مجدداً در معرض آلودگی قرار گیرد؛ این موضوع اهمیت ویژه‌ی خواهد داشت. با انحلال کلسیت و آزاد شدن یون کلسیم، رقابت بین کاتیون‌های سرب و کلسیم برای تشکیل کمپلکس با EDTA رخ می‌دهد، که باعث کاهش بازدهی رفع آلودگی می‌شود. استفاده از محلول EDTA با غلظت کم و انجام فرآیند شستشو در چند مرحله باعث کاهش انحلال کلسیم می‌شود و افزایش بازدهی رفع آلودگی توسط EDTA را سبب خواهد شد.

واژگان کلیدی: کائولینیت، کربنات، ژئوتکنیک زیست‌محیطی، فلز سنگین سرب، EDTA.

vahidouhadi@yahoo.ca
m.s.zanjani@gmail.com

۱. مقدمه

آلودگی خاک‌ها به فلزات سنگین یکی از مشکلات معمول در سراسر جهان است. نه فقط به دلیل رشد جمعیت جهان، بلکه به علت گسترش سریع بخش‌های صنعتی، اقتصادی، و کشاورزی، آلودگی خاک اجتناب‌ناپذیر است. خاک ممکن است به دلیل استفاده از تأسیسات دفن زباله‌های صنعتی، آفت‌کش‌ها، کودهای شیمیایی، انتشار از کوره‌های مخصوص سوزاندن زباله‌های شهری، آگروز اتومبیل‌ها، فرآیند استخراج فلزات از سنگ‌های معدنی، و صنایع ذوب فلزات، با فلزات سنگین (HMs) از قبیل: روی (Zn)، کادمیم (Cd)، سرب (Pb)، و مس (Cu) آلوده شود. تخلیه و دفن محصولات آلوده به فلزات سنگین منجر به آلودگی آب‌های زیرزمینی و زمین‌های بسیاری شده است. به دلیل تجزیه‌ناپذیری فلزات سنگین و سمی بودن آنها از نظر سیستم‌های زیستی، این دسته از آلودگی‌ها همواره از نظر زیست‌محیطی مورد توجه بوده‌اند. یکی از متداول‌ترین روش‌های مقابله با آلودگی‌های فلزی، استخراج آنها از اکوسیستم است.^[۱]

آلودگی خاک‌ها به فلزات سنگین یکی از مشکلات معمول در سراسر جهان است. نه فقط به دلیل رشد جمعیت جهان، بلکه به علت گسترش سریع بخش‌های صنعتی، اقتصادی، و کشاورزی، آلودگی خاک اجتناب‌ناپذیر است. خاک ممکن است به دلیل استفاده از تأسیسات دفن زباله‌های صنعتی، آفت‌کش‌ها، کودهای شیمیایی، انتشار از کوره‌های مخصوص سوزاندن زباله‌های شهری، آگروز اتومبیل‌ها، فرآیند استخراج فلزات از سنگ‌های معدنی، و صنایع ذوب فلزات، با فلزات سنگین (HMs) از قبیل: روی (Zn)، کادمیم (Cd)، سرب (Pb)، و مس (Cu) آلوده شود. تخلیه و دفن محصولات آلوده به فلزات سنگین منجر به آلودگی آب‌های زیرزمینی و زمین‌های بسیاری شده است. به دلیل تجزیه‌ناپذیری فلزات سنگین و سمی بودن آنها از نظر سیستم‌های زیستی، این دسته از آلودگی‌ها همواره از نظر زیست‌محیطی مورد توجه بوده‌اند. یکی از متداول‌ترین روش‌های مقابله با آلودگی‌های فلزی، استخراج آنها از اکوسیستم است.^[۱]

سازوکارهای های مختلفی در نگهداری فلزات سنگین در خاک‌های رسی مؤثرند. در مجموع، مکانیزم‌های نگهداری فلزات توسط خاک‌ها به دو بخش اصلی تقسیم می‌شوند: الف) جذب یون‌ها بر سطح اجزای بخش رسی و یا آلی خاک، ب) رسوب اجزای یون‌های فلزی به صورت ترکیب اکسیدی، کربناتی، سولفیدی و یا دیگر ترکیب‌های مشابه با اجزای موجود در خاک.^[۵] رفع فلزات با استفاده از روش‌های شستشو به معنی وارونه‌کردن این مکانیزم‌هاست. به جداسازی آلاینده‌ها از

* نویسنده مسئول

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۶/۲۱، اصلاحیه ۱۳۹۱/۰۷/۰۵، پذیرش ۱۳۹۱/۰۸/۳۰.

جدول ۱. خواص فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی کاتولینیت سوپر زنوز.

پارامتر	مقدار/شرح
طبقه‌بندی خاک	CL
تحلیل XRD	کاتولینیت، کوارتز، کلسیت
حد روانی (%)	۲۴/۱
حد خمیری (%)	۱۱/۲
CEC (cmol/kg-soil)	۸/۴۱
مقدار کربنات (%)	۴
مقدار سولفات (%)	۰
pH	۹/۰۵
رطوبت بهینه (%)	۱۷/۵
γ_{d-max} (g/cm ^۳)	۱/۹۶
G _s	۲/۷۵

ساعت یک‌بار به مدت ۱ ساعت بر دستگاه تکان‌دهنده افقی (Shaker) جهت اطمینان از اندرکنش مناسب الکترولیت و آب حفره‌ای قرار داده شدند. بعد از گذشت مدت زمان فوق، pH نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و سپس نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند و فاز مایع از فاز جامد جداسازی شد. پس از رقیق‌سازی بخش مایع، الکترولیت‌های رقیق شده مورد آزمایش جذب اتمی قرار گرفتند. با کم کردن مقدار سرب باقی‌مانده در فاز مایع از سرب اولیه موجود در محلول آلودگی، می‌توان مقدار سرب نگهداری شده در خاک را به دست آورد.

به منظور تهیه نمونه‌های کاتولینیت حاوی درصدهای مختلف کربنات، کربنات کلسیم خالص (CaCO_۳) در درصدهای مختلف به نمونه‌ی کاتولینیت اضافه شد. با توجه به آنکه نمونه‌ی کاتولینیت مورد استفاده دارای ۴٪ کربنات است، با انتخاب درصد کربنات کلسیم اضافه‌شده ۵، ۶، ۱۱، ۱۶، ۲۱ و ۲۶ درصد به نمونه‌های مختلف کاتولینیت، درصد کربنات موجود در نمونه‌های تهیه‌شده به ترتیب ۴ (کربنات موجود در کاتولینیت طبیعی)، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درصد بوده است. همچنین با استفاده از نیترات سرب، محلول‌های آلودگی فلز سنگین سرب در غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۵ و ۴۰۰ (cmol/kg-soil) به خاک افزوده شدند. برای اطمینان از صحت نتایج، تمام آزمایش‌های این تحقیق بر روی دو سری نمونه‌های جداگانه انجام شده است.

۳.۲. نحوه‌ی آزمایش تعیین فرآیند رفع سرب با EDTA از

کاتولینیت - کربنات‌دار

این سری از آزمایش‌ها بر روی خاک کاتولینیت طبیعی (حاوی ۴٪ کربنات) و نمونه‌ی کاتولینیت حاوی ۲۱٪ کربنات اضافه‌شده (نمونه‌ی حاوی ۲۵٪ کربنات با احتساب ۴٪ کربنات اولیه‌ی خاک) انجام شد. به‌واسطه‌ی وجود درصدهای مختلف کربنات در این دو نمونه، قابلیت نگهداری سرب در دو نمونه متفاوت بوده است. بر این اساس، غلظت محلول‌های آلودگی افزوده‌شده به نمونه‌ها متفاوت در نظر گرفته شد. در نمونه‌های حاوی ۴٪ کربنات، غلظت‌های آلاینده برابر ۱۰، ۲۰ و ۴۰ (cmol/kg-soil) انتخاب شد. در نمونه‌های دارای ۲۵٪ کربنات این غلظت‌ها برابر ۱۰، ۲۰، ۱۰۰ و ۲۵۰ (cmol/kg-soil) تعیین شد. بر پایه‌ی نتایج حاصل از آزمایش‌های تعیین مقدار نگهداری آلاینده‌ی سرب در خاک کاتولینیت کربنات‌دار، غلظت آلاینده‌ها به‌گونه‌ی انتخاب شد که حالت‌های مختلفی از اشغال ظرفیت نگهداری خاک ایجاد شود. بعد از تهیه‌ی خاک آلوده‌شده به سرب، طبق

فاز جامد خاک با استفاده از حل کردن آنها در محلول شستشو، اصطلاحاً خاک شویی اطلاق می‌شود. عوامل کی‌لیت‌ساز مؤثرترین موادی هستند که به‌منظور شدت بخشی استخراج فلزات سنگین از خاک‌های آلوده می‌توان به محلول شستشوی خاک اضافه کرد.^[۶] مزایای عوامل کی‌لیت‌ساز در پاک‌سازی خاک شامل بازدهی بالای استخراج فلز، پایداری ترمودینامیکی زیاد کمپلکس‌های فلزی شکل‌گرفته، حلالیت مناسب کمپلکس‌های فلز، و جذب اندک عوامل کی‌لیت‌ساز به خاک‌هاست.^[۷] به‌علاوه، عوامل و ترکیبات کی‌لیت‌ساز در مقایسه با اسیدها، تأثیر ناچیزی در تغییر خواص اولیه‌ی فیزیکی و شیمیایی ماتریس خاک دارند.^[۸] اتیلن دی‌آمین ترا استیک اسید (EDTA) یکی از معمول‌ترین و قوی‌ترین عوامل کی‌لیت‌ساز است که به‌طور گسترده برای استخراج Pb از خاک‌های آلوده مورد مطالعه قرار گرفته است.^[۹] در سال‌های اخیر، نتایج تحقیقات آزمایشگاهی نشان داده‌اند که استخراج به روش تعادل مخلوط و با استفاده از EDTA در رفع درصد زیادی از آلاینده‌های سربی موجود در بسیاری از خاک‌های آلوده به زباله‌های صنعتی مؤثر بوده است.^[۱۰، ۱۱]

به‌صورت ایده‌آل، کمپنه‌ی مقدار غلظت EDTA مورد لزوم به منظور استخراج سرب از خاک آلوده باید برابر با مقدار غلظت سرب موجود در خاک باشد.^[۱] اما به‌دلیل قابلیت گزینش‌گری کم EDTA، پیوند کمپلکس بین EDTA و سایر کاتیون‌های موجود در خاک مانند Ca^{2+} و Fe^{3+} نیز صورت می‌گیرد. این امر باعث کاهش بازدهی رفع آلودگی توسط EDTA و افزایش مقدار مصرف EDTA می‌شود. با توجه به رقابت سایر کاتیون‌های موجود در خاک با آلاینده‌ی سرب بر سر تشکیل کمپلکس با EDTA، در اغلب مطالعات، غلظت EDTA بیش از غلظت سرب در نظر گرفته شده است، تا بیشینه‌ی استخراج سرب از خاک آلوده انجام گیرد. علی‌رغم تحقیقات وسیعی که بر روی پارامترهای مؤثر در بازدهی رفع آلودگی از خاک‌های رسی با EDTA انجام شده است، در زمینه‌ی تأثیر حضور کربنات در کارایی EDTA در رفع آلاینده‌های فلز سنگین مطالعات اندکی صورت گرفته است. با توجه به نقش مستقیم کربنات‌ها در نگهداری آلاینده‌های فلز سنگین در خاک به‌صورت رسوب کربناتی، و همچنین نقش رقابتی کلسیم با آلاینده‌ی سرب در تشکیل کمپلکس با EDTA در هنگام جداسازی آلاینده‌ی سرب از خاک، در نظر گرفتن اثر حضور کربنات در فرآیند اندرکنش EDTA و رس اجتناب‌ناپذیر است.

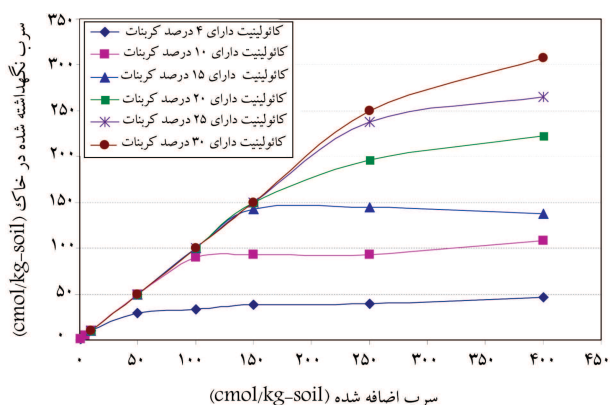
۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. کاتولینیت

برخی از ویژگی‌های فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی کاتولینیت مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۱ آورده شده است. کاتولینیت مورد استفاده از استان آذربایجان شرقی اخذ و با عنوان کاتولینیت سوپر زنوز شناخته شده است. تعیین درصد کربنات به کمک روش تیتراسیون انجام شد.^[۱۲] براساس نتایج آزمایش تعیین درصد کربنات، این نمونه حاوی ۴٪ کربنات است. مقدار قابلیت تبادل کاتیونی خاک نیز با استفاده از باریم کلراید تعیین شد.^[۱۳]

۲.۲. نحوه‌ی تهیه‌ی نمونه‌های آلوده‌شده به سرب

به منظور تعیین مقدار سرب نگهداری‌شده در خاک، ابتدا ۲ گرم کاتولینیت در تیوب‌های استوانه‌ای پلاستیکی ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و ۲۰ میلی‌لیتر محلول آلودگی نیترات سرب $Pb(NO_3)_2$ با غلظت موردنظر به آن اضافه شد. نمونه‌ها به مدت ۹۶ ساعت در دمای آزمایشگاه نگهداری و در این مدت به‌طور متناوب روزانه هر دو



شکل ۱. منحنی نگهداری آلایندگی سرب در نمونه‌های کاتولینیت حاوی درصد‌های مختلف کربنات.

درصد کربنات خاک، مقدار سرب نگهداری شده در خاک افزایش قابل توجهی یافته است. با افزایش مقدار سرب وارد شده به سیستم خاک - الکترولیت در مراحل اولیه، تمام سرب ورودی در خاک نگهداری می‌شود. به‌طوری‌که پس از اشباع سایت‌های نگهدارنده آلایندگی در خاک، مقدار سرب نگهداری شده در خاک به مقدار ثابتی میل می‌کند و پس از آن با افزایش مقدار سرب ورودی به سیستم، قابلیت نگهداری آلایندگی در خاک افزایش نمی‌یابد. با توجه به ظرفیت کاتیون تبدیلی اندک کاتولینیت (جدول ۱)، بخش ناچیزی از سرب نگهداری شده در خاک را می‌توان به جذب سطحی نسبت داد. به دلیل نبود مواد آلی و لیگاند‌های غیرآلی در کانی کاتولینیت خالص استفاده شده در این آزمایش، کمپلکس شدن را نیز نمی‌توان مکانیزم اصلی نگهدارنده آلایندگی دانست. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که مکانیزم رسوب، اصلی‌ترین مکانیزم نگهداری آلایندگی در خاک کاتولینیت کربنات‌دار است. با افزایش درصد کربنات در خاک، مقدار رسوب سرب به دلیل حضور کربنات افزایش می‌یابد و باعث افزایش مقدار نگهداری آلایندگی سرب می‌شود.

با توجه به شکل ۱، بیشینه مقدار نگهداری آلایندگی سرب در نمونه‌ی کاتولینیت مورد استفاده در این پژوهش، برابر حدود (cmol/kg-soil) ۵۰ و در کاتولینیت دارای ۲۵٪ کربنات حدود (cmol/kg-soil) ۲۶۰ بوده است. این میزان قابلیت نگهداری آلودگی در کاتولینیت حاوی ۲۵٪ کربنات، در حدود آلودگی قابل نگهداری توسط نمونه‌های مونت‌موریلونیت است. بر پایه‌ی این نتایج، غلظت‌های آلودگی در آزمایش‌های رفع آلودگی از خاک با استفاده از EDTA، به‌گونه‌ی در نظر گرفته شدند که هر دو حالت اشغال کامل سایت‌های نگهداری آلایندگی در خاک و وجود سایت‌های خالی در خاک مدنظر قرار گیرند.

مقدار pH نمونه‌های کاتولینیت کربنات‌دار با افزودن مقادیر مختلف آلایندگی سرب، در شکل ۲ نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که وجود کربنات در خاک سبب مقاومت خاک در مقابل تغییر pH ناشی از افزودن آلایندگی سرب می‌شود. نتایج ارائه شده در شکل ۲ نشان می‌دهد که نمونه‌های دارای ۴٪ کربنات با افزودن غلظت‌های اندک آلایندگی، تغییر pH قابل توجهی نشان می‌دهند؛ در حالی که نمونه‌های دارای ۳۰٪ کربنات حتی با افزودن حدود (cmol/kg-soil) ۲۵۰ آلایندگی سرب، فقط افتی یک واحدی از pH طبیعی خاک دارند. علت این امر را می‌توان در تغییر ظرفیت بافر خاک با افزودن کربنات دانست.

تغییرات ظرفیت بافر خاک کربنات‌دار با افزودن اسید ارزیابی شد. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۳، مقاومت کاتولینیت به تغییر pH تابعی از درصد کربنات

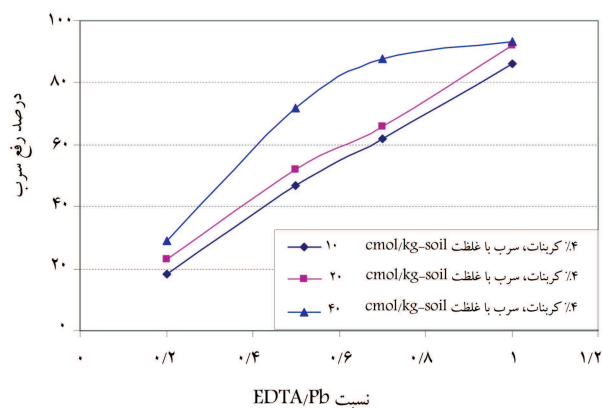
روش شرح داده شده در بخش ۲.۲، محلول‌های شستشوی EDTA نمک سدیم $(\text{Na}_2\text{-EDTA})$ با فرمول $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ با نسبت ۱ به ۱۰ به خاک اضافه شدند. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه نگهداری شدند و در این مدت به‌طور متناوب در بازه‌های زمانی ۲ ساعته بر دستگاه تکان دهنده‌ی افقی قرار داده شدند. مطالعات گذشته نشان داده‌اند که ۲۴ ساعت زمان برای تکمیل عملکرد EDTA در اندرکنش با خاک و رفع آلودگی کافی است. [۱۴، ۱۵] غلظت محلول شستشوی EDTA به‌گونه‌ی در نظر گرفته شد که برای هر غلظت آلایندگی، نسبت EDTA/Pb برابر $0.2, 0.5, 0.7$ و ۱ به دست آید. به این ترتیب محلول‌های شستشوی EDTA با ۱۹ غلظت مختلف ساخته شدند. بعد از گذشت مدت زمان لازم برای تکمیل اندرکنش آلایندگی و EDTA، pH نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. سپس با استفاده از سانتیفریوژ، فاز مایع جداسازی شد و بعد از رقیق‌سازی، برای اندازه‌گیری مقدار Ca و Pb آزاد شده در سیال حفره‌ی، با استفاده از دستگاه جذب اتمی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

به منظور بررسی اثربخشی شستشوی چند مرحله‌ی در افزایش بازدهی رفع آلودگی توسط EDTA، مراحل شستشو تا استخراج کامل سرب موجود در خاک ادامه یافتند. به این صورت که بعد از اتمام یک مرحله شستشو و جداسازی فاز مایع، محلول شستشوی مرحله‌ی بعد به فاز جامد باقی‌مانده اضافه می‌شد. در این آزمایش‌ها نیز برای اطمینان از صحت نتایج، تمام نمونه‌ها با دو تکرار ساخته شدند.

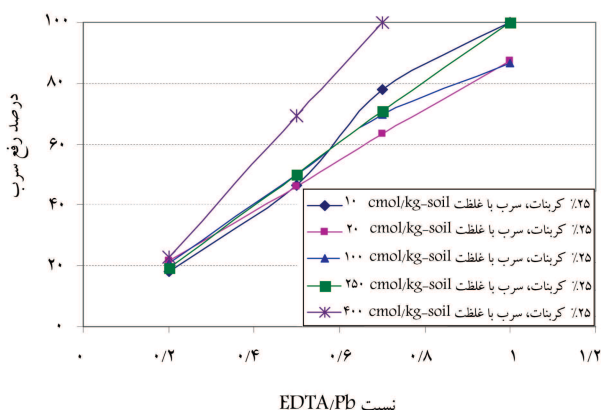
۴.۲. نحوه‌ی آزمایش تعیین ظرفیت بافر خاک کاتولینیت کربنات‌دار
اندازه‌گیری ظرفیت بافر کاتولینیت کربنات‌دار در این مطالعه براساس روش یانگ و همکاران، [۱۵] انجام شد. برای این منظور ابتدا نمونه‌های کاتولینیت با درصد‌های مورد نظر کربنات ساخته شدند. سپس در تیوب‌های ۵۰ میلی‌لیتری، به ۲ گرم نمونه‌ی خاک ۲۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک (HNO_3) با غلظت‌های $0.1, 0.2, 0.5$ و ... تا 0.4 مول بر لیتر (mol L^{-1}) افزوده شد. نتایج برحسب سانتی‌مول H^+ بر کیلوگرم خاک $(\text{cmol H}^+ \text{ kg}^{-1} \text{ soil})$ بیان شده‌اند. با توجه به نسبت انتخاب شده برای خاک و محلول اسید (نسبت ۱ به ۱۰)، مقادیر افزوده شده‌ی اسید در بازه‌ی ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ... تا ۴۰۰ سانتی‌مول H^+ بر کیلوگرم خاک قرار گرفتند. نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت بر روی دستگاه تکان دهنده‌ی افقی قرار داده شدند و سپس pH و EC آنها اندازه‌گیری شد. درصد‌های کربنات مورد استفاده در این آزمایش ۴ (کاتولینیت طبیعی)، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد بودند.

۳. بحث و تجزیه و تحلیل داده‌ها

۱.۳. نقش کربنات در نگهداری آلایندگی سرب در خاک کاتولینیت
ظرفیت خاک برای قبول و نگهداری آلایندگی‌های غیرآلی (و بعضی آلایندگی‌های آلی) را می‌توان با تعیین پتانسیل بافرینگ آن تشخیص داد. [۱۵] توانایی یک محلول برای مقابله با تغییر pH در هنگام افزایش اسیدها و بازهای قوی به‌عنوان ظرفیت بافرینگ آن محلول نامیده می‌شود. در صورت بیشتری بودن مقدار سرب ورودی به سیستم از ظرفیت بافر خاک، مقادیر اضافی سرب به شکل‌هایی شامل PbOH^+ ، Pb^{2+} و PbCl^+ و دیگر شکل‌های مشابه، در محلول باقی می‌ماند. [۱۶] نمونه‌های حاوی درصد‌های مختلف کربنات، به منظور تعیین ظرفیت نگهداری آلایندگی سرب در خاک کاتولینیت کربنات‌دار، مورد اندازه‌گیری قابلیت نگهداری آلایندگی نیترات سرب قرار گرفتند. نتایج آزمایش‌های ارائه شده در شکل ۱ نشان می‌دهد که با افزایش



الف) کاتولینیت دارای ۴ درصد کربنات؛



ب) کاتولینیت دارای ۲۵ درصد کربنات.

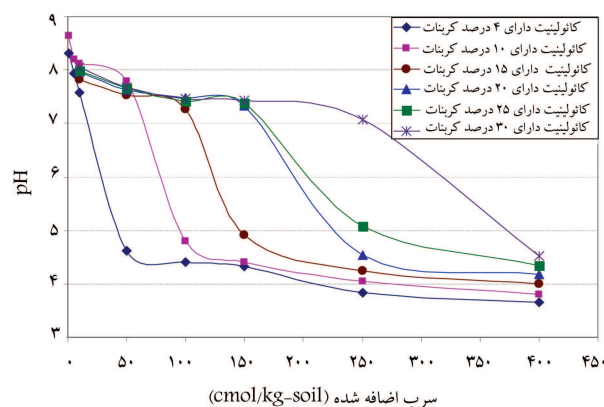
شکل ۴. استخراج سرب در یک مرحله‌ی شستشو با EDTA.

از ۳/۰ مولار تجاوز کند.^[۱۰] بنابراین در مورد غلظت آلاینده‌ی ۴/۰ مولار در کاتولینیت با ۲۵٪ کربنات، امکان تهیه‌ی محلول EDTA با غلظت ۴/۰ مولار و ایجاد نسبت EDTA/Pb برابر ۱ وجود نداشت. نتایج بازدهی رفع آلودگی سرب از خاک توسط EDTA در شکل ۴ نشان داده شده است.

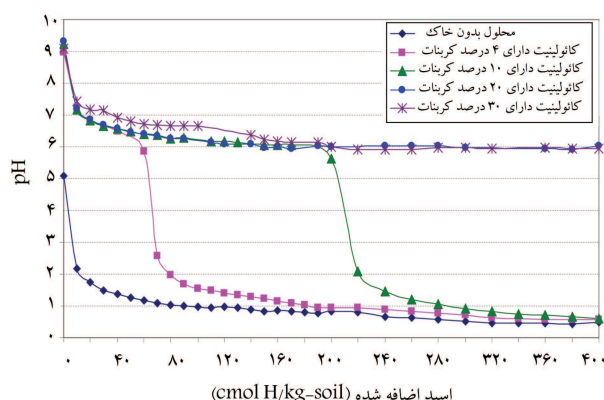
نتایج ارائه شده در شکل ۴ نشان می‌دهد که با افزایش نسبت EDTA/Pb، درصد جداسازی سرب از کاتولینیت افزایش می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، EDTA در نسبت EDTA/Pb برابر ۱، توانایی استخراج بیش از ۹۰٪ سرب موجود در خاک را داشته است. در سایر نسبت‌ها نیز EDTA تقریباً معادل غلظت خود، سرب از سیستم آزاد کرده است. نتایج ارائه شده توسط دیگر پژوهشگران نیز نشان می‌دهد که تغییرات این نسبت در فرایند رفع آلودگی تأثیر قابل توجهی دارد. برای مثال در اغلب موارد، در استفاده از EDTA برای رفع آلودگی سرب، بازده بیش از ۶۰٪ گزارش شده است.^[۱۱،۱۰،۳]

تفاوت در مقادیر بازده گزارش شده به دلیل تفاوت در شرایط آزمایش‌ها از قبیل: نوع خاک و شرایط سیال حفزه‌ی، خواص محلول شستشو، و pH سیستم بوده است. بازده قابل توجه رفع آلودگی مشاهده شده در این پژوهش را می‌توان به دلیل استفاده از کانی خالص کاتولینیت و نبود فازهای مستحکم نگهدارنده‌ی آلاینده از قبیل مواد آلی و اکسیدهای فلزی دانست. در مطالعه‌ی مشابهی که بر روی خاک‌های آلوده‌ی ترکیبی مصنوعی انجام شد، نیز میزان استخراج فلز با استفاده از محلول ۵/۰ یا ۱/۰ مولار EDTA تقریباً برابر ۹۰٪ گزارش شده است.^[۱۶]

با افزودن EDTA به نمونه‌ها، تشکیل حباب‌های گاز مشاهده شد. این حباب‌ها



شکل ۲. pH نمونه‌های کاتولینیت کربنات‌دار با افزودن مقادیر مختلف آلاینده‌ی سرب.



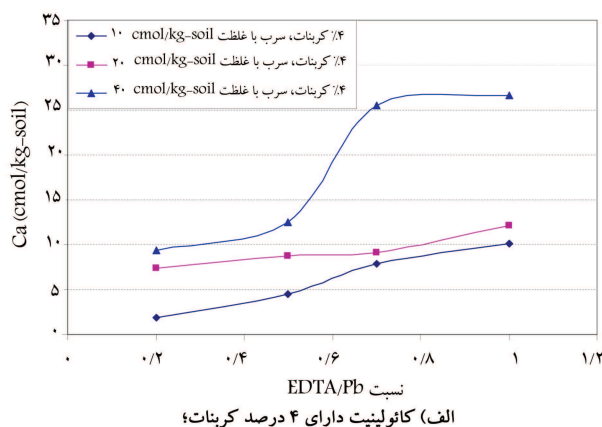
شکل ۳. تأثیر کربنات در تغییرات ظرفیت بافرینگ کاتولینیت.

موجود در کاتولینیت است و با افزایش درصد کربنات در کاتولینیت، مقاومت آن به تغییر pH افزایش یافته است. به‌طوری‌که با افزایش بیشتر در غلظت آلودگی اضافه شده به خاک و در نتیجه‌ی آن کاهش pH و حل‌شدگی کربنات و اندرکنش آلاینده با کربنات، عملاً آلاینده‌ی اضافه شده به خاک به صورت کربناتی رسوب می‌کند و با پولک‌های رسی اندرکنش کمتری خواهد داشت. تحقیقات گذشته نیز وجود فاز کربناتی را به عنوان یکی از مهم‌ترین فازهای نگهداری آلودگی در خاک‌ها بیان کرده است.^[۲]

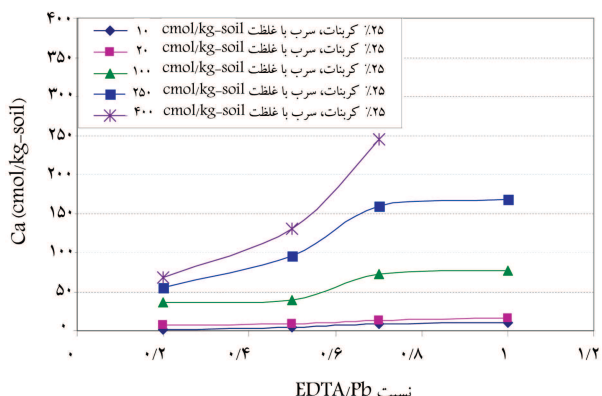
۲.۳. استفاده از EDTA در رفع آلاینده‌ی سرب از کاتولینیت

کربنات‌دار

در مراحل استفاده از EDTA در رفع آلاینده‌ی سرب از کاتولینیت کربنات‌دار، بخشی از یون کلسیم موجود در کربنات کلسیم خاک آزاد و با EDTA ترکیب می‌شود. در نتیجه بخشی از EDTA استفاده شده برای رفع سرب عملاً استفاده نخواهد شد. با انجام یک سری آزمایش‌ها، رقابت یون کلسیم با آلاینده‌ی سرب بر سر شکل‌دهی کمپلکس با EDTA مورد ارزیابی قرار گرفت. این آزمایش‌ها بر روی خاک کاتولینیت در دو حالت کم کربنات (۴٪ در کاتولینیت طبیعی) و غنی در کربنات (۲۵٪) و در دامنه‌ی وسیعی از غلظت‌های آلاینده انجام گرفت. غلظت EDTA به‌گونه‌ی در نظر گرفته شد که در هر یک از غلظت‌های آلاینده، نسبت‌های EDTA/Pb برابر ۲/۰، ۵/۰، ۷/۰ و ۱ به دست آید. ذکر این نکته ضروری است که به دلیل محدودیت انحلال نمک دی‌سدیم، غلظت محلول $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ نمی‌تواند



الف) کاتولینیت دارای ۴ درصد کربنات؛



ب) کاتولینیت دارای ۲۵ درصد کربنات.

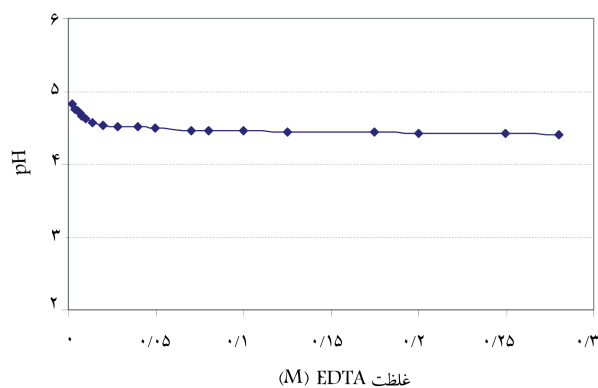
شکل ۶. مقدار کلسیم آزاد شده در جریان استخراج آلایندگی سرب از خاک با EDTA.

۳.۳. استفاده از EDTA در رفع چند مرحله‌ای آلایندگی سرب از کاتولینیت کربنات دار

همان‌طور که در بخش ۲.۳ دیده شد، استفاده از EDTA در رفع آلایندگی فلزی از خاک‌های کربناتی انحلال ناخواسته کلسیم را نیز در پی دارد. این امر به دلیل اشغال برخی از سایت‌های واکنش‌گر EDTA توسط کلسیم، منجر به کاهش بازده رفع آلایندگی سرب می‌شود. از طرفی، خروج کربنات کلسیم از ساختار خاک موجب تغییر شرایط طبیعی خاک می‌شود و با تأثیر منفی بر خاصیت بافر خاک مشکلاتی را نیز در پی خواهد داشت. بنابراین، اگر بتوان از طریق روشی خاص از آزاد شدن کلسیم توسط EDTA جلوگیری کرد، می‌توان بازده رفع آلایندگی از خاک را افزایش داد و همچنین ترکیب طبیعی خاک را نیز حفظ کرد.

چندین روش از سوی پژوهشگران مختلف برای محدود کردن انحلال Ca توسط EDTA پیشنهاد شده است. اخیراً توسط پژوهشگران عملکرد دو نمک EDTA مختلف Na_2CaEDTA و $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ در آزاد کردن Zn, Pb و Ca مقایسه شده است.^[۷] طبق مشاهدات این پژوهشگران، گرچه استفاده از نمک Na_2CaEDTA باعث کاهش قابل توجه در انحلال Ca شده است، ولی $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ مقدار Zn و Pb بسیار بیشتری نسبت به Na_2CaEDTA استخراج کرده است.

یکی از روش‌های مورد نظر برای کاهش مقدار انحلال کلسیم، استفاده از محلول‌های شستشوی EDTA با غلظت کم است. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود،

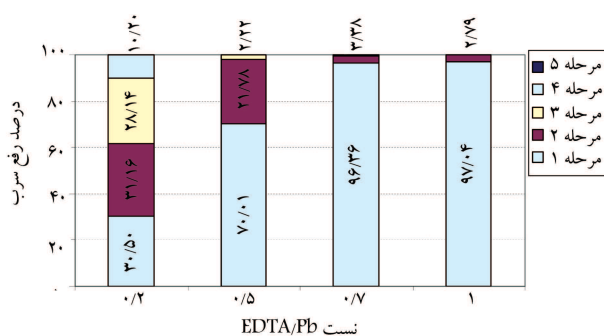


شکل ۵. تغییرات pH محلول‌های شستشوی EDTA در اثر افزایش غلظت آنها.

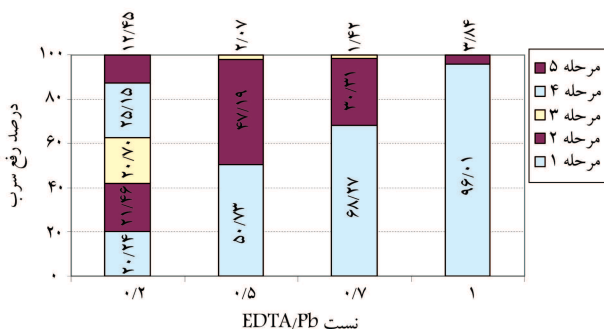
به دلیل انحلال کربنات کلسیم موجود در نمونه و آزاد شدن گاز CO_2 به وجود می‌آیند. موارد مشابهی نیز در تحقیقات دیگر پژوهشگران گزارش شده است.^[۹] در شکل ۵، تغییرات pH محلول‌های شستشوی EDTA در اثر افزایش غلظت آنها نشان داده شده است. نتایج ارائه شده در این شکل بیان‌گر تأثیر استفاده از EDTA در کاهش pH محیط خاک است. انتظار می‌رود که در اثر این کاهش pH، بخشی از کربنات کلسیم خاک حل شود. در این صورت به دلیل ورود کاتیون کلسیم بخش کلسیتی به آب حفره‌ی خاک، رقابت شدیدی میان کلسیم و آلایندگی فلز سنگین برای تشکیل کمپلکس با EDTA به وجود می‌آید. هنگامی که خاک کربناتی آلوده به Pb تحت استخراج به وسیله EDTA قرار می‌گیرد، کمپلکس شدن و اندرکنش با یون Ca مشاهده شده است؛ که می‌تواند ناشی از انحلال قابل توجه کلسیت خاک باشد.^[۱۷] بر این اساس، استخراج ناخواسته کلسیم در خاک‌های کربناتی می‌تواند باعث افزایش مقدار مصرف EDTA و کاهش بازدهی رفع آلودگی و در نتیجه، منجر به غیراقتصادی شدن رفع آلودگی توسط EDTA شود.

نتایج ارائه شده در شکل ۶ نشان می‌دهد که در جریان استخراج آلایندگی سرب از خاک کاتولینیت با استفاده از EDTA، مقدار قابل توجهی از کلسیم موجود در بخش کلسیت خاک آزاد شده است. با توجه به نتایج ارائه شده در این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار کربنات موجود در خاک و غلظت محلول EDTA استفاده شده برای رفع آلودگی، مقدار کلسیم آزاد شده نیز افزایش یافته است. با توجه به آنکه قابلیت تبادل کاتیونی نمونه کاتولینیت کم است، بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که این کلسیم آزاد شده، ناشی از حل شدن بخش کربنات کلسیم خاک بوده است. از سوی دیگر، همان‌گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است، با افزایش درصد کربنات در خاک، ظرفیت بافرینگ خاک افزایش می‌یابد؛ بنابراین، می‌توان این‌گونه نتیجه‌گیری کرد که در فرآیند استفاده از EDTA در رفع آلودگی از خاک، به واسطه‌ی حل شدن بخشی از کربنات کلسیم خاک، ظرفیت بافرینگ خاک کاهش می‌یابد و عملاً کاهش متعاقب ظرفیت خاک در نگهداری آلودگی را، در هنگام رویارویی مجدد خاک رفع آلودگی شده با آلایندگی، در پی خواهد داشت.

این موضوع نشان می‌دهد که در استفاده از EDTA لازم است برای رفع آلودگی از خاک‌های کربنات دار با دقت و احتیاط بیشتری اقدام کرد. در سال‌های اخیر، بخشی از تحقیقات انجام شده در این خصوص به اصلاح مراحل استفاده از EDTA در رفع آلودگی از خاک‌های آلوده متمرکز شده است؛ تا ضمن افزایش راندمان رفع آلودگی، خصوصیات اولیه‌ی خاک نیز تا حد امکان بدون تغییر و یا با کمترین تغییر باقی بماند.



الف) کاتولینیت با ۴ درصد کربنات و 40 cmol/kg-soil سرب؛



ب) کاتولینیت با ۲۵ درصد کربنات و 250 cmol/kg-soil سرب.

شکل ۸. استخراج چند مرحله‌یی آلایندگی سرب توسط EDTA.

مطابق شکل‌های ۷ و ۸، رفع آلودگی با نسبت‌های EDTA/Pb کمتر از ۱ و انجام شستشو در چند مرحله باعث افزایش بازدهی رفع آلودگی شده است. برای مثال استفاده از ۵ مرتبه شستشو با نسبت EDTA/Pb برابر ۰/۲، سرب بیشتری در مقایسه با یک مرحله شستشو با نسبت EDTA/Pb برابر ۱ داشته است.

نتایج مشابهی در مورد مؤثرتر بودن استخراج متوالی با استفاده از غلظت‌های کم EDTA نسبت به یک بار استخراج به‌وسیله EDTA غلیظ، توسط سایر پژوهشگران نیز به دست آمده است. [۱۸، ۱۷، ۱۴، ۱۳] استفاده از مقادیر کمتر EDTA و دفعات بیشتر شستشو، نسبت به شستشوی خاک با محلول غلیظ EDTA در مورد هر دو نوع آلایندگی Zn و Pb بازده بیشتری داشته است، به طوری‌که در بعضی موارد بازده استخراج چندمرحله‌یی بیش از ۵۰٪ نسبت به شستشوی یک مرحله‌یی متناظر (همان مقدار EDTA مصرف‌شده) افزایش داشته است. [۱۴]

آزمایش‌های انجام‌شده در غلظت $20 \text{ (cmol/kg-soil)}$ در خاک کاتولینیت با ۴٪ کربنات و غلظت‌های ۲۰، ۱۰۰ و ۴۰۰ (cmol/kg-soil) در کاتولینیت با ۲۵٪ کربنات نیز نتایج مشابهی داشته‌اند.

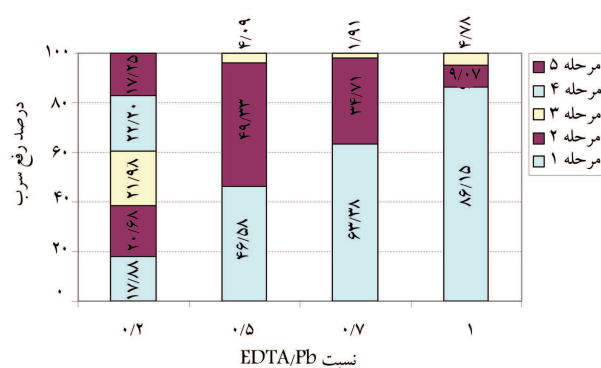
همان‌طور که از مقایسه‌ی شکل‌های ۷ و ۸ قابل مشاهده است، در حالتی که غلظت آلایندگی اولیه بیش از بیشینه‌ی ظرفیت نگهداری خاک بوده است (شکل ۷)، و بازده رفع آلودگی توسط EDTA اندکی بیشتر بوده است. علت این امر را می‌توان به اختلاف در فازهای نگهدارنده‌ی آلایندگی، در این دو حالت نسبت داد. به طوری که در حالت پر بودن تمام سایت‌های نگهدارنده‌ی آلایندگی، بخشی از آلودگی در فازهای سست‌تر قرار دارد.

با توجه به بیشتر بودن ثابت شکل‌گیری (log K) کمپلکس سرب-EDTA (۱۹/۰) نسبت به کمپلکس کلسیم-EDTA (۱۱/۶)، [۱۹] در خاک‌های کربناتی تشکیل کمپلکس سرب با EDTA از مطلوبیت بالاتری برخوردار است. با وجود

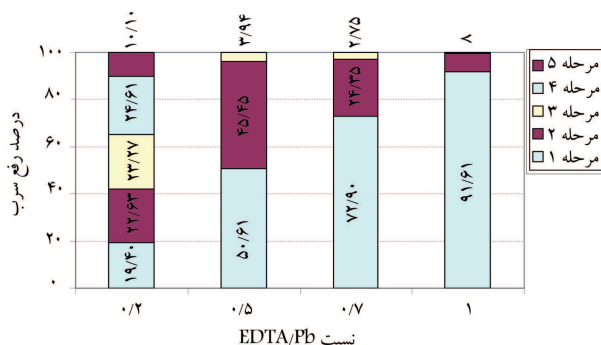
با افزایش غلظت EDTA مقدار کلسیم آزادشده از خاک به شدت افزایش می‌یابد. این امر با توجه به اسیدی‌بودن pH محلول EDTA قابل پیش‌بینی است. با کاهش غلظت EDTA، آزادشدن یون کلسیم در اثر انحلال کربنات کلسیم موجود در خاک محدود می‌شود. از طرفی، با این کاهش مقدار سرب آزادشده نیز کاهش می‌یابد (شکل ۴). برای حل این مشکل، فرایند شستشوی خاک با EDTA در چندین مرحله تا استخراج تمام آلایندگی موجود در خاک یا کاهش مقدار آن به مقادیر مجاز ادامه می‌یابد.

در این پژوهش، به منظور ارزیابی اثربخشی شستشوی چند مرحله‌یی با استفاده از محلول‌های EDTA با غلظت کم در افزایش بازده رفع آلایندگی سرب و کاهش مقدار آزادشده، آزمایش‌هایی با نسبت‌های EDTA/Pb کمتر از ۱ (۰/۲، ۰/۵ و ۰/۷) انجام شدند و مراحل استخراج تا آزادسازی کامل سرب ادامه یافت. در نسبت‌های EDTA/Pb برابر ۰/۵، ۰/۷ و ۱، سه مرحله‌ی شستشو برای استخراج کامل سرب کافی بود. بنابراین مراحل شستشوی چهارم و پنجم، فقط برای نمونه‌های با نسبت EDTA/Pb برابر ۰/۲ انجام شد.

نتایج استخراج سرب در شستشوی چندمرحله‌یی برای برخی غلظت‌های آلایندگی، در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده‌اند. شکل ۷ حالتی را نشان می‌دهد که بیشینه‌ی ظرفیت نگهداری خاک تکمیل نشده است (غلظت آلایندگی کمتر از بیشینه‌ی قابلیت نگهداری خاک)، و هنوز سایت‌های خالی نگهداری آلایندگی وجود دارد. در شکل ۸، مقدار آلایندگی اولیه‌ی افزوده‌شده به خاک بیش از بیشینه‌ی مقدار نگهداری آن است و تمام سایت‌های نگهداری آلایندگی در خاک پر شده است. در این حالت مقداری از آلایندگی اولیه بدون اندرکنش با خاک در محلول باقی مانده است. در هر شکل درصد رفع آلایندگی در هر مرحله از شستشو به تفکیک نوشته شده است.



الف) کاتولینیت با ۴ درصد کربنات و 10 cmol/kg-soil سرب؛



ب) کاتولینیت با ۲۵ درصد کربنات و 10 cmol/kg-soil سرب.

شکل ۷. استخراج چند مرحله‌یی آلایندگی سرب توسط EDTA.

غلظت Ca آزاد شده نیز افزایش یافته است. مقادیر بزرگتر نسبت EDTA/Pb انحلال Ca را شدت می بخشد.^[۱۷] نتایج تحقیقات دیگری نیز حاکی از این است که نسبت Ca آزاد شده به EDTA مصرف شده با افزایش تعداد استخراج ها و کاهش غلظت EDTA کاهش می یابد.^[۱۸] این موضوع می تواند توجیهی برای بیشتر بودن بازدهی استخراج متوالی نسبت به یک یا دو بار استخراج باشد.

همان طور که پیشتر گفته شد، یکی از الزامات مورد نظر در رفع آلودگی از خاک ها، حفظ شرایط طبیعی و زیست محیطی خاک است. برای بررسی تأثیر شستشوی چند مرحله ای بر شرایط طبیعی خاک، مقدار pH نمونه ها در مراحل مختلف شستشو اندازه گیری شد. این نتایج برای نسبت EDTA/Pb = ۰/۲ در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مطابق این شکل، در اغلب حالت ها مقدار pH در مراحل شستشو مقدار ثابتی داشته است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت انجام شستشوی چند مرحله ای تأثیر نامطلوبی بر pH و در نتیجه ظرفیت بافر خاک نداشته است. این امر نشانگر مطلوبیت استفاده از غلظت های کم محلول شستشوی EDTA و انجام شستشوی چند مرحله ای در مواردی است که امکان آلوده شدن مجدد خاک رفع آلودگی شده وجود دارد.

استفاده از مقادیر کمتر EDTA برای رفع آلودگی خاک مزایای دیگری نیز دارد. در برخی خاک ها، شستشوی خاک با استفاده از محلول غلظت زیاد EDTA سبب گرفتگی خاک می شود.^[۲۱] علاوه بر این، سمیت EDTA و کمپلکس های آن از نظر میکرو اورگانیزم های خاک و گیاهان، در خاک های شسته شده با محلول غلیظ تر EDTA نیز بیشتر است.^[۲۲، ۲۳]

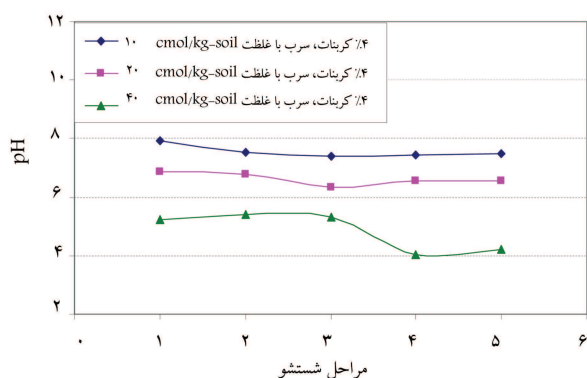
این، به دلیل غلظت بالای کلسیم موجود در سیستم، تشکیل کمپلکس کلسیم و EDTA نیز اتفاق می افتد. براساس مطالعات گذشته، رقابت در سیستم فلز-کیلیت به وسیله ی غلظت فلزهای محلول، سینتیک های واکنش و بسیاری از پارامترهای خاک به خصوص pH فاز مایع خاک، کنترل می شود.^[۲۰]

با استفاده از محلول های EDTA در غلظت های کمتر و در نتیجه pH بالاتر، انتظار می رود کلسیم کمتری در جریان استخراج سرب از خاک خارج شود. مقدار کلسیم آزاد شده در جریان شستشوی مرحله ای سرب، در شکل ۹ آورده شده است.

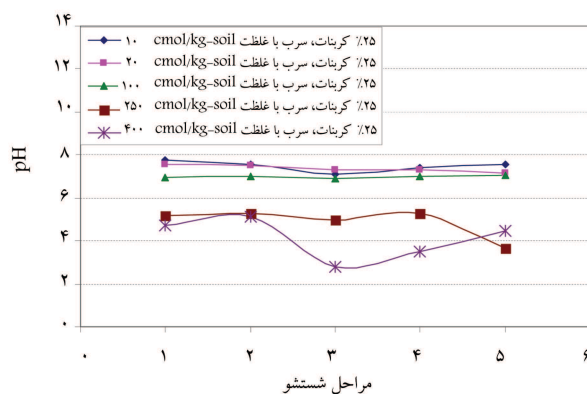
همان طور که در شکل ۹ دیده می شود، حتی در ۵ مرحله شستشو با نسبت EDTA/Pb = ۰/۲، کلسیم کمتری نسبت به ۱ مرحله شستشو با نسبت EDTA/Pb = EDTA آزاد می شود. این در حالی است که مقدار سرب یکسانی در هر دو حالت استخراج شده است (شکل ۸).

با توجه به شکل های ۷ و ۹ مشاهده می شود، مجموع Pb و Ca آزاد شده از خاک، بیش از EDTA افزوده شده بوده است. بنابراین، بیشتر Ca موجود در محلول های شستشو با EDTA کمپلکس تشکیل نداده اند. نتایج سایر پژوهشگران نیز نشان داده اند که مقادیر مولاریته ی Ca آزاد شده از سیستم خاک با هشت مرتبه شستشو از مقدار EDTA به کار رفته بیشتر بوده است.^[۱۴] به طور مشابه، مقادیر مولاریته ی Ca استخراج شده به وسیله ی EDTA سه برابر مقدار EDTA به کار رفته بود.^[۱]

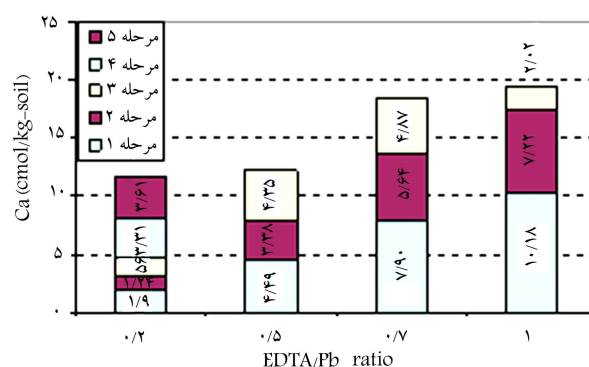
مطابق نتایج به دست آمده، با افزایش غلظت EDTA افزوده شده به خاک،



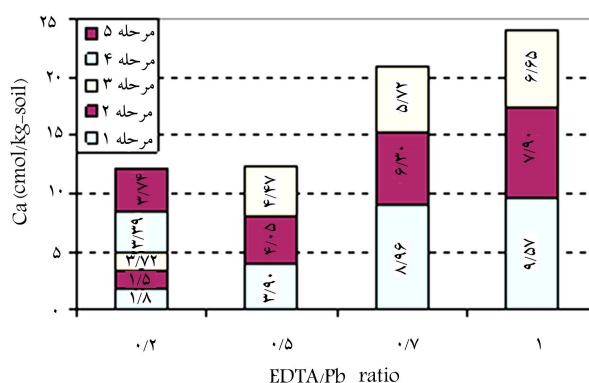
الف) کاتولینیت با ۴ درصد کرنات



ب) کاتولینیت با ۲۵ درصد کرنات



الف) کاتولینیت با ۴ درصد کرنات و ۱۰ cmol/kg-soil سرب



ب) کاتولینیت با ۲۵ درصد کرنات و ۱۰ cmol/kg-soil سرب

شکل ۱۰. تغییرات pH سیستم خاک - محلول شستشو در مراحل مختلف شستشو برای نسبت EDTA/Pb = ۰/۲.

شکل ۹. آزاد شدن کلسیم در جریان استخراج چند مرحله ای آلانینده ی سرب توسط EDTA.

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، تأثیر حضور کربنات بر فرآیندهای نگهداری و رفع آلایندہ‌ی فلزی سرب از کانی رسی کائولینیت به صورت آزمایشگاهی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. بر اساس آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش، این نتایج قابل استنباط است:

۱. حضور کربنات منجر به افزایش ظرفیت نگهداری آلایندہ‌ی سرب در خاک کائولینیت می‌شود. وجود کربنات در خاک‌های با قابلیت تبادل کم همچون کائولینیت، سبب افزایش قابل توجه ظرفیت بافرینگ خاک می‌شود.

۲. در مطالعه‌ی تأثیر حضور کربنات بر رفع آلایندہ‌ی سرب با استفاده از EDTA می‌توان این‌گونه نتیجه‌گیری کرد که امکان تشکیل کمپلکس کلسیم-EDTA در خاک‌های کربناتی وجود دارد. این امر با اندازه‌گیری مقدار کلسیم آزاد شده در هنگام رفع آلایندہ‌ی سرب به وسیله‌ی EDTA به اثبات رسید. بر این اساس،

استفاده از EDTA در رفع آلودگی از خاک‌های کربنات‌دار سبب می‌شود که نه فقط راندمان عملکرد EDTA کاهش یابد، بلکه با حل شدن بخش کربناتی خاک، ظرفیت بافرینگ خاک کم شود و در استفاده‌ی مجدد از خاک رفع آلودگی شده، توانایی آن در پذیرش آلایندہ‌های مجدد کاهش یابد.

۳. استفاده از محلول‌های شستشوی EDTA در غلظت‌های کم و انجام شستشو در چند مرحله، منجر به افزایش بازده رفع آلایندہ‌ی سرب از خاک کائولینیت کربنات‌دار شده است. این روش، کاهش مقدار کلسیم آزاد شده را نیز در پی داشته است.

۴. انجام شستشوی چند مرحله‌یی با استفاده از محلول‌های رقیق EDTA، تأثیر نامطابویی در pH طبیعی خاک ندارد و از این رو باعث کاهش ظرفیت بافر خاک نمی‌شود. این امر در موارد وجود ریسک آلودگی مجدد خاک رفع آلودگی شده اهمیت دارد.

منابع (References)

- Kim, C.S., Lee, Y. and Ong, S.K. "Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils", *Chemosphere*, **51**(9), pp. 845-853 (2003).
- Yong, R.N., *Geoenvironmental Engineering, Contaminated Soils, Pollutant Fate and Mitigation*, New York, CRC Press, Boca Raton, pp. 307 (2001).
- Elliott, H.A. and Brown, G.A. "Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils", *Water, Air, and Soil Pollution*, **45**(3-4), pp. 361-369 (1989).
- Austin, G.A., Brandvold, L.A., Hawley, J.W. and Renault, J. "Lead contamination at an old smelter site at Socorro", New Mexico, Part I, *Particle Size and Depth of Contamination, Mining Engineering*, **45**(4), pp. 389-395 (1993).
- Evans, L.J. "Chemistry of metal retention by soils", *Environmental Science and Technology*, **23**(9), pp. 1047-1056 (1989).
- Lim, T.T., Chui, P.C. and Goh, K.H. "Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil", *Chemosphere*, **58**(8), pp. 1031-1040 (2005).
- Zhang, W., Huang, H., Tan, F., Wang, H. and Qiu, R. "Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils", *J. of Hazardous Materials*, **173**(1-3), pp. 369-376 (2010).
- Lim, T.T., Tay, J.H. and Wang, J.Y. "Chelating agent-enhanced heavy metal extraction from a contaminated acidic soil", *J. Environ. Eng.*, **130**(1), pp. 59-66 (2004).
- Heil, D.M., Samani, Z., Hanson, A.T. and Rudd, B. "Remediation of lead contaminated soil by EDTA. I. batch and column studies", *Water, Air, and Soil Pollution*, **113**, pp. 77-95 (1999).
- Papassiopi, N., Tambouris, S. and Kontopoulos, A. "Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching", *Water, Air, and Soil Pollution*, **109**(1), pp. 1-15 (1999).
- Kim, C.S. and Ong, S.K. "Effects of amorphous iron on extraction of lead-contaminated soil with EDTA", *ASCE Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management Practice Periodical*, **4**(1), pp. 16-23 (2000).
- Hesse, P.R., *A Textbook of Soil Chemical Analysis*, William Clowes and Sons, 519 p. (1971).
- Hendershot, W.H. and Duquette, M. "A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**(3), pp. 605-608 (1986).
- Finžgar, N. and Leštan, D. "Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA", *Chemosphere*, **66**(5), pp. 824-832 (2007).
- Yong, R.N., Warkentin, B.P., Phadungchewit, Y. and Galvez, R. "Buffer capacity and lead retention in some clay materials", *Water, Air, and Soil Pollution*, **53**(1-2), pp. 53-67 (1990).
- Irene, M.C.L. and Yang, X.Y. "EDTA extraction of heavy metals from different soil fractions and synthetic soils", *Water, Air, and Soil Pollution*, **109**(1-4), pp. 219-236 (1999).
- Theodoratos, P., Papassiopi, N., Georgoudis, T. and Kontopoulos, A. "Selective removal of lead from calcareous polluted soils using the Ca-EDTA salt", *Water, Air, and Soil Pollution*, **122**(3-4), pp. 351-368 (2000).
- Finžgar, N. and Leštan, D. "Heap leaching of Pb and Zn contaminated soil using ozone/UV treatment of EDTA extractants", *Chemosphere*, **63**(10), pp. 1736-1743 (2006).
- Sun, B., Zhao, F.J., Lombi, E. and McGrath, S.P. "Leaching of heavy metals from contaminated soils using

- EDTA", *Environmental Pollution*, **113**(2), pp. 111-120 (2001).
20. Nowack, B. "Environmental chemistry of aminopoly-carboxylate chelating agents", *Environ. Sci. Technol.*, **36**(19), pp. 4009-4016 (2002).
21. Kedziorek, M.A., Dupuy, A., Bourg, A.C.M. and Compere, F. "Leaching of Cd and Pb from polluted soil during the percolation of EDTA: laboratory column experiments modeled with a non-equilibrium solubilization step", *Environmental Science and Technology*, **32**(11), pp. 1609-1614 (1998).
22. Grčman, H., Velikonja-Bolta, Š., Vodnik, D., Kos, B. and Lestan, D. "EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: Metal accumulation, leaching and toxicity", *Plant Soil*, **235**(1), pp. 105-114 (2001).
23. Pocięcha, M. and Lestan, D. "Using electrocoagulation for metal and chelant separation from washing solution after EDTA leaching of Pb, Zn, and Cd contaminated soil", *Journal of Hazardous Materials*, **174**(1-3), pp. 670-678 (2010).