

اثر دیاتومیت بر توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیم در دو خاک آلوده

مرضیه پیری^۱، ابراهیم سپهر^{۲*}، عباس صمدی^۳، خلیل فرهادی^۴، محمد علیزاده خالد آباد^۵

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۱/۱۶

تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۲/۲۶

۱-دانش آموخته دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

۲-دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

۳-استاد گروه علوم خاک؛ دانشگاه ارومیه

۴-استاد گروه شیمی؛ دانشگاه ارومیه

۵-استاد گروه صنایع غذایی؛ دانشگاه ارومیه

*مسئول مکاتبه: Email: E.Sepehr@urmia.ac.ir

چکیده

در دهه‌های اخیر چالش ناشی از آلودگی خاک با فلزات سنگین تبدیل به یکی از خطرات جدی در کشورهای جهان از جمله ایران شده است. تثبیت فلزات سنگین با استفاده از جاذب‌ها در احیای خاک‌های آلوده به فلزات سنگین یکی از روش‌های کم هزینه و سریع می‌باشد. به منظور بررسی تأثیر دیاتومیت بر شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک، آزمایشی به صورت فاکتوریل در قالب طرح کامل تصادفی در ۳ سطح دیاتومیت (۰، ۲ و ۵ درصد وزنی) و ۴ زمان خوابانیدن (۱، ۲، ۴ و ۸ هفته) در دو خاک آلوده و در ۳ تکرار انجام شد. توزیع کادمیم در زمان‌های مذکور با روش عصاره‌گیری متوالی تعیین و برای ارزیابی وضعیت تحرک‌پذیری آن در خاک‌های مورد مطالعه، از دو شاخص تفکیک کاهش‌یافته (I_R) و تحرک (MF) استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد، کاربرد دیاتومیت موجب کاهش معنی‌دار ($P \leq 0.01$) کادمیم در بخش‌های تبادل‌ی و کربناتی و افزایش معنی‌دار آن در بخش‌های پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز، آلی و باقیمانده نسبت به خاک شاهد گردید. با افزایش ۵ درصد دیاتومیت به خاک‌ها و زمان ۸ هفته انکوباسیون، مقدار I_R (۴۲-۷۱ درصد) و pH (۵-۸ درصد) افزایش، اما مقدار MF (۳۰-۳۳ درصد) و بخش قابل عصاره‌گیر با $DTPA$ کادمیم (۲۳-۲۸ درصد) کاهش یافت که بیانگر کاهش تحرک کادمیم با افزایش درصد دیاتومیت است. با توجه به نتایج می‌توان از دیاتومیت به عنوان یک ماده کاربردی ارزان برای حذف فلزات سنگین از جمله کادمیم از منابع خاک های آلوده استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: عصاره‌گیری متوالی، دیاتومیت، کادمیم، خاک آهکی، شاخص تحرک

Effect of Diatomite on Distribution of Chemical Forms of Cd in two Contaminated Soils

M Piri¹, E Sepehr², A Samadi³, Kh Fahadi⁴, M Alizadeh Khaledabad⁵

Received: April 5, 2018 Accepted: March 17, 2018

¹Ph.D Graduate Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia

² Assoc. Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia

³ Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia

⁴ Prof., Dept. of Chemistry Sci., Faculty of Chem., Univ. of Urmia

⁵ Prof., Dept. of Food Sci. and Techno., Faculty of Agric., Univ. of Urmia

* Corresponding Author, Email: E.Sepehr@urmia.ac.ir

Abstract

In recent decades, soil pollution with heavy metals in world countries (such as Iran) has been one of the most challenging issues. Stabilization of heavy metals by using absorbent in remediation of heavy-metal-contaminated soils is one of the low-cost and fastest methods. In order to study the effect of diatomite on chemical forms of Cd in calcareous soils, a factorial experiment was conducted in a completely randomized design (CRD) with 3 levels of diatomite application in soil (0, 2 and 5 %), 4 levels of incubation time (1, 2, 4 and 8 weeks) and two contaminated soils in three replications. Chemical distribution of Cd in soils were determined using Tessier sequential extraction method at the above-mentioned incubation time and reduced partition index (I_R) and mobility factor (MF) of metal were calculated as a Cd mobility index in soils. Results showed that application of diatomite significantly ($p \leq 0.01$) decreased the exchangeable and carbonate fractions and increased iron and manganese oxide bound organic and residual fractions in comparison to the control treatment. In 5% diatomite treatment after 8 weeks' incubation the I_R (42-71%) and pH (5-8%) values increased but the amounts of MF (30-33%) and DTPA-extractable Cd (33-28%) decreased, demonstrating a decrease in the mobility of metal in soils. It was concluded that addition of diatomite in soil lead decreasing the mobility of Cd and Pb in soils. According to the results, diatomite due to greater efficiency for immobilization of Cd in contaminated soils as a low-cost amendment can be used for immobilization of the high amount of Cd ions from contaminated soils.

Keywords: Sequential extraction, Diatomite, Cd, Calcareous Soil, Mobility factor

مقدمه

کلیه‌ها، استخوان و نقض جنینی بوده و حتی می‌تواند عامل بسیاری از مرگ و میرهای انسانی نیز باشد (دیوزی و همکاران ۲۰۰۰، یعقوبی و همکاران ۲۰۱۴). آسیب جدی ناشی از آن در انسان، بیماری به نام ایتای-ایتای (بیماری تغییر شکل دردناک اسکلتی) می‌باشد. کادمیم از طریق فرسایش خاک و سنگ بستر، رسوبات آلوده اتمسفری ناشی از کارخانجات صنعتی،

فلزات سنگین از راه‌های مختلف مانند لجن فاضلاب، کودهای شیمیایی، فرونشست مواد حاصل از کارخانجات و معادن بر روی زمین‌های اطراف، فاضلاب شهری و دفن مواد زائد جامد در مناطق نامناسب، منابع خاک و آب را آلوده می‌کنند و موجب به مخاطره افتادن سلامت موجودات زنده و انسان می‌شوند (یووز و همکاران ۲۰۰۷). کادمیم یک فلز بسیار سمی است که اثرات اصلی سمیت آن بر روی ریه‌ها،

امروزه استفاده از مواد جاذب در خاک به راهکاری ارزان قیمت و موثر برای حذف فلزات سنگین از خاک تبدیل شده است. دیاتومیت که به عنوان خاک دیاتومه هم شناخته می‌شود یک رسوب نرم طبیعی با منشاء زیستی و متخلخل، سازگار با محیط زیست است که اساساً حاوی سیلیکای هیدراته و آمورف، مشابه اوپال یعنی به صورت $(\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ می‌باشد اما بخشی از آن حاوی آلومینا (اکسید آلومینیم) است (هوسام ۲۰۱۰). دیاتومیت معمولاً از اسکلت موجودات آبی به نام دیاتومه (جلبک تک‌سلولی دریایی) تشکیل می‌گردد. دیاتومیت دارای ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی مناسبی نظیر فضاهای خالی (۹۰ تا ۸۰ درصد)، اندازه کوچک ذرات، مساحت سطح ویژه مناسب (۱۶ تا ۷۰ متر مربع بر گرم) و ظرفیت جذب خوب است (واسیلوا و همکاران ۲۰۱۳). مهمترین ویژگی دیاتومیت در ارتباط با ساختار فیزیکی آن و داشتن ذرات ریز با الگوی منظمی از حفرات بسیار کوچک است. حضور سیلیکا در دیاتومیت سبب ساختار منحصر به فرد، استحکام و پایداری در خور توجه، و مقاومت مناسب در برابر سایش شده است. این ویژگی‌ها موجب شده تا از آن به عنوان یک صافی، عامل ضد آمیختگی، عایق حرارتی، ماده جاذب و جایگاهی مناسب برای تثبیت و نگهداری کاتالیست‌ها استفاده شود (ژالوم و همکاران ۲۰۰۵). دیاتومیت به‌عنوان یک کانی سیلیکاتی با منشاء آلی دارای گروه‌های سیلانول، این گروه‌های فعال تمایل زیادی برای واکنش با ترکیبات قطبی و سایر گروه‌ها دارند (بیلگین و تولون ۲۰۱۵).

بیشتر مطالعات مربوط به کاربرد دیاتومیت برای کاهش آلاینده‌ها در محیط‌های آبی صورت گرفته است (فلوریس-کانو و همکاران ۲۰۱۳، کالیسکن و همکاران ۲۰۱۱، ونگ و همکاران ۲۰۱۴). تحقیقات کمی در رابطه با بررسی پتانسیل دیاتومیت در حذف یا کاهش آلودگی فلزات سنگین در خاک‌ها و رسوبات انجام گرفته است. یه و همکاران (۲۰۱۵) نامتحرک سازی سرب، مس و

پسب مناطق آلوده و استفاده از لجن و کود در کشاورزی وارد محیط زیست می‌شود (شی و همکاران ۲۰۰۹). بنابراین حذف یا کاهش فلزات سنگین از جمله کادمیم از محیط زیست امری ضروری است.

فلزات سنگین می‌توانند با ترکیبات گوناگون خاک از جمله مواد آلی، کانی‌های رس، اکسیدهای آهن و منگنز، کانی‌های کربناتی و یا در ساختمان سیلیکات‌ها پیوند شوند. بنابراین قدرت پیوند آنها با ترکیبات مختلف متفاوت بوده، قابلیت نگهداری و آزاد سازی آنها متفاوت خواهد بود (تسیر و همکاران ۱۹۷۹، فنگ و همکاران ۲۰۰۵). لذا جهت برآورد صحیح از خطر آلودگی به فلزات سنگین در خاک، و همچنین پیش‌بینی مقدار کاهش آن‌ها در نتیجه استفاده از روش‌های اصلاحی، ضروری است که شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین، قابلیت تحرک و زیست‌فراهمی آن‌ها در خاک مشخص گردد (مورگان ۱۹۹۵). برای تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در خاک و قابلیت زیست‌فراهمی آن‌ها برای گیاه، از روش عصاره‌گیری متوالی استفاده می‌شود. در این روش از ترکیبات شیمیایی مختلف نظیر برخی نمک‌ها و اسیدها برای خارج کردن فلز از مکان‌های نگهدارنده استفاده می‌شود و قدرت این عصاره‌گیرها در مراحل مختلف، مرحله به مرحله افزایش پیدا می‌کند. در این میان، روش عصاره‌گیری متوالی تسیر و همکاران (۱۹۷۹) که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت، برای هر فلز پنج شکل مختلف شامل اجزای محلول و قابل تبادل، پیوندی با کربنات‌های خاک، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، وابسته به مواد آلی و باقیمانده در ساختمان شبکه‌ای کانی‌ها در نظر گرفته می‌شود (تسیر و همکاران ۱۹۷۹). توزیع شکل‌های شیمیایی فلزات در خاک‌های متنوع متفاوت بوده و به pH، مواد آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی، مقدار رس، پتانسیل اکسایش و احیاء، مقدار آهن و اکسیدهای آهن، آلومینیم و منگنز بستگی دارد (ژانگ و همکاران ۱۹۸۹).

در این مطالعه دیاتومیت از شرکت زرین خاک قاین از معدن بیرجند به عنوان جاذب برای جذب کادمیوم استفاده شد. برخی خصوصیات جاذب از قبیل ساختار کریستالی و اجزای ترکیبی نمونه‌ها از روش پراش پرتو ایکس^۳، فلئورسانس پرتو ایکس^۴، ساختار شناسی نمونه‌ها با به‌کارگیری میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ و ظرفیت تبادل کاتیونی به روش استات سدیم یک نرمال (چاپمن ۱۹۶۵) مورد بررسی قرار گرفت. مساحت سطح دیاتومیت با استفاده از روش سریز^۶ (الدگز و همکاران ۲۰۰۱) اندازه‌گیری شد، بطوری که بر روی ۱/۵ گرم از نمونه‌های دیاتومیت ۱۰۰ میلی لیتر آب ریخته شد و با استفاده از اسید هیدروکلریک رقیق pH به ۳-۳/۵ رسانده شد، سپس ۳۰ گرم کلرید سدیم اضافه و با آب مقطر به حجم ۱۵۰ میلی لیتر رسانده شد. با هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار برای افزایش pH از ۴ به ۹ تیتراسیون انجام شد و حجم مصرفی هیدروکسید سدیم (V) یادداشت شد و با استفاده از رابطه ۱ مساحت سطح نمونه‌ها (S: متر مربع بر گرم) تعیین شد:

$$S = 32v - 25 \quad [1]$$

آزمایش خوابانیدن

به منظور بررسی اثرات دیاتومیت بر شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک‌ها، به مقدار مشخصی از نمونه خاک‌های هوا خشک شده، مقادیر ۲، ۵ و ۱۰ درصد وزنی (W/W) دیاتومیت به خاک اضافه شد و پس از مخلوط شدن، نمونه‌ها در ظروف پلاستیکی ریخته شده و نمونه‌ها به مدت ۲ ماه در انکوباتور با دمای ۲۵ درجه سلسیوس قرار گرفتند. در طول مدت خوابانیدن، رطوبت نمونه‌ها در ۶۰ درصد رطوبت زراعی ثابت نگه داشته شد. سپس در زمان‌های ۱، ۲، ۴ و ۸ هفته بعد از خوابانیدن، از هریک از تیمارها مقدار یک گرم از خاک

کادمیم را در خاک‌های اسیدی با استفاده از دیاتومیت با منشاء معادن چین را بررسی کردند، نتایج نشان داد با افزودن ۵٪ دیاتومیت برای ۹۰ روز خوابانیدن میزان عصاره‌گیری سرب، مس و کادمیم به ترتیب ۶۷/۷٪، ۴۹٪/۷ و ۲۳٪/۷ با استفاده از $CaCl_2$ ۰/۱ مولار (بخش مربوط به فلزات قابل دسترس برای ریزجانداران خاک) کاهش یافت.

با توجه به کارایی بالای دیاتومیت در حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده و مطالعات اندک در مورد تثبیت و نامتحرک سازی فلزات سنگین توسط دیاتومیت در خاک به ویژه در خاک‌های آهکی، لذا در این پژوهش کاربرد دیاتومیت بر توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیم در دو خاک آهکی با سطح آلودگی متفاوت بررسی و برای کمی‌سازی شدت پیوند کادمیم به خاک و تحرک آن به ترتیب از شاخص تفکیک کاهش-یافته (IR) و شاخص تحرک (MF)^۲ استفاده شد.

مواد و روش‌ها

نمونه برداری خاک و جاذب کادمیم

نمونه برداری خاک از دو نوع خاک آلوده به کادمیم از حوالی معدن انگوران در استان زنجان انجام گرفت. نمونه‌ها هوا-خشک شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نظیر بافت به روش هیدرومتری (گی و بودر ۱۹۸۶)، pH و EC در سوسپانسیون ۱:۵ خاک و آب، کربن آلی به روش والکلی و بلک (نلسون و سومرز ۱۹۸۲)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک (ریمنت و هیینسون ۱۹۹۲)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش استات سدیم یک نرمال (چاپمن ۱۹۶۵) و میزان کادمیم کل در خاک با روش هضم با اسید نیتریک و اسید کلریدریک (سون و آبود ۱۹۹۳) اندازه‌گیری شد.

³X-ray diffraction (XRD)

⁴X-ray fluorescence (XRF)

⁵ Scanning Electron Microscopy (SEM)

⁶ Sears

¹ Reduced partition index

² Mobility Factor

باشند مقدار I_R در حداقل مقدار (۰/۰۴) خواهد بود و اگر در بخش باقیمانده باشد در حداکثر مقدار (۱) می باشد.

تعیین شاخص تحرک فلز^۸ در خاک

مقدار شاخص نسبی تحرک فلز یا MF به عنوان نمایه‌ای برای ارزیابی شدت خطرات آلودگی در خاک-های مورد مطالعه از فرمول زیر محاسبه شد (سیپوس ۲۰۰۹):

[۳]

$$MF = \frac{F_1 + F_2}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5} \times 100$$

که در آن F_1, F_2, F_3, F_4, F_5 و F_6 میزان فلز در بخش‌های مختلف روش عصاره‌گیری متوالی مورد استفاده است. مقدار شاخص تحرک بالا، بیانگر بی‌ثباتی نسبتاً بالا و در دسترس بودن بیولوژیکی فلزات سنگین در خاک است (آنیگه و همکاران ۲۰۱۴). آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ سطح دیاتومیت (۰، ۲ و ۵ درصد) و ۴ زمان خواباندن (۱، ۲، ۴ و ۸ هفته) در دو خاک آلوده و در ۳ تکرار انجام گرفت. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با نرم افزارهای SAS و SPSS و مقایسه میانگین از طریق آزمون LSD در سطح احتمال ۰/۰۱ و ترسیم نمودارها با استفاده از نرم افزار Excel صورت گرفت.

برداشت شده و شکل‌های شیمیایی کادمیم با استفاده از روش عصاره‌گیری متوالی تسیر و همکاران (۱۹۷۹) استخراج شد. خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی تسیر و همکاران (۱۹۷۹) در جدول ۱ نشان داده شده است، برای اندازه‌گیری بخش باقیمانده در این روش از روش آکوارجی^۷ (HNO₃-HCl، ۱:۳) استفاده شده است (سالمونز و فورسنر، ۱۹۸۰). کادمیم قابل دسترس به روش عصاره‌گیری با DTPA-TEA در زمان‌های ۱، ۲، ۴ و ۸ هفته بعد از خواباندن استخراج شد (لیندزی و نورول، ۱۹۷۸) همچنین تغییرات pH نیز در زمان‌های ذکر شده اندازه‌گیری شد.

تعیین شاخص تفکیک کاهش یافته^۸ در خاک

برای بررسی نتایج عصاره‌گیری متوالی در خاک از شاخص تفکیک کاهش یافته (I_R) استفاده شد (هان و همکاران، ۲۰۰۳):

[۲]

$$I_R = \frac{\sum_{i=1}^k (F_i \times (i)^n)}{k^n}$$

که در معادله (۲) i شماره مرحله عصاره‌گیری ۱: بخش تبدالی، ۲: بخش پیوندشده با کربنات‌ها، ۳: بخش پیوندشده با اکسیدهای آهن و منگنز، ۴: بخش پیوندشده با مواد آلی و ۵: بخش باقیمانده، F_i سهم نسبی بخش i از کل غلظت فلز در خاک، k تعداد مراحل عصاره‌گیری و n عددی صحیح (عموماً بین ۱ تا ۲) است. انتخاب مقدار عددی n اختیاری است و رابطه‌ای با توان دو ($n=2$)، بیانگر افزایش قدرت جذب فلز با افزایش i در فرایند عصاره‌گیری متوالی خواهد بود. در این مطالعه مقدار n برابر با ۲ و مقدار k نیز برابر با ۵ (معادل با تعداد مراحل عصاره‌گیری) در نظر گرفته شد، لذا مقدار I_R می‌تواند از ۰/۰۴ تا ۱ متغیر باشد (هان و همکاران ۲۰۰۳). اگر کل فلزات سنگین در خاک به بخش تبدالی

⁷Aqua regia

⁸Reduced partition index

⁸Mobility Factor

جدول ۱- خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی برای بخش بندی کادمیم (تسیر و همکاران ۱۹۷۹).

بخش	عصاره‌گیر	دمای عصاره گیری (سلسیوس)	زمان عصاره گیری (ساعت)
F ₁	۸ میلی لیتر منیزیم کلرید ۱ مولار (pH=۷)	۲۵	۱
F ₂	۱۰ میلی لیتر استات سدیم ۱ مولار (pH=۵)	۲۵	۵
F ₃	۲۰ میلی لیتر ۰/۰۴ NH ₂ OH.HCl مولار (در اسید استیک ۲۵٪ با pH=۲)	۹۵	۵-۶
F ₄	۳ میلی لیتر ۰/۰۲ HNO ₃ مولار + ۵ میلی لیتر H ₂ O ₂ (۳۰٪ با pH=۲) ۳ میلی لیتر H ₂ O ₂ (۳۰٪ با pH=۲) ۵ میلی لیتر استات آمونیوم ۲/۲ مولار (در اسید نیتریک ۲۰٪)	۸۵	۲-۳ ۳ ۰/۵
F ₅	هضم با اسیدکلریدریک+ اسید نیتریک (۳:۱)	۹۵	۰/۵

بحث و نتایج

برخی ویژگی‌های جاذب و خاکها

نتایج تجزیه شیمیایی دیاتومیت با استفاده از طیف‌نگار فلورئورسانس پرتوایکس (XRF) در جدول ۲ - نشان داده شده است. بیشترین ترکیب این جاذب از اکسید سیلیس (SiO₂) تشکیل شده است و شامل درصد

کمی از اکسیدهای آلومینیم، آهن، منیزیم، سدیم، پتاسیم و کلسیم می‌باشند. الگوی XRD و تصویر SEM دیاتومیت گزارش شده است (پیری و سپهر، ۱۳۹۶). مساحت سطح دیاتومیت با استفاده از روش Sears، میزان CEC و pH به ترتیب ۵۵ (متر مربع بر گرم)، ۸۰ (سانتی مول بر کیلوگرم) و ۷/۸ تعیین شد.

جدول ۲- ترکیب شیمیایی دیاتومیت بر اساس نتایج XRF.

اجزای ترکیب	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	LOI
مقدار(٪)	۷۳/۲	۱۰/۶	۱/۵	۱/۵	۱/۰	۰/۵	۱/۳	۱/۳

با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ارائه شده خاکها در جدول ۲، خاک‌های مورد مطالعه دارای بافت لوم شنی، و لوم رسی، pH قلیایی و آلوده به کادمیم که در هر دو خاک میزان کادمیم بیشتر از حداکثر غلظت مجاز آن‌ها در خاک بر اساس استاندارد

آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا (USEPA) (۲۰۰۱) (کادمیم ۵ میلی گرم بر کیلوگرم) می‌باشد. هر دو خاک آهکی در حالی که خاک ۲ دارای کربنات کلسیم معادل بالاتری در مقایسه با خاک ۱ می‌باشد (جدول ۳).

جدول ۳- برخی ویژگی‌های خاک‌های مورد مطالعه.

کادمیم کل mg kg ⁻¹	DTPA mg kg ⁻¹	CCE	OC	CEC Cmol kg ⁻¹	EC dS m ⁻¹	pH	بافت خاک	رس	سیلت	شن
								٪		
۴۷۱	۹۹	۱۳	۰/۵۸	۹/۵۹	۰/۱۵	۷/۰۳	لوم شنی	۶۳	۲۵	۱۲
۳۲	۹	۲۲	۱/۶۲	۲۶	۰/۰۳	۷/۱۲	لوم رسی	۲۷	۴۲	۳۱

EC: هدایت الکتریکی؛ CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی؛ OC: کربن آلی؛ CCE: کربنات کلسیم معادل؛ DTPA: کادمیم قابل دسترس.

تأثیر دیاتومیت بر شکل‌های مختلف کادمیم

نتایج حاصل از روند توزیع کادمیم در بخش‌های مختلف خاک ۱ در تیمار شاهد بصورت کربناتی (۳۱٪) < اکسیدی (۲۸٪) < تبدالی (۲۰٪) < باقیمانده (۱۶٪) < آلی (۵٪) و در خاک ۲ به صورت کربناتی (۳۹٪) < اکسیدی (۳۲٪) < تبدالی (۲۶٪) < باقیمانده (۳٪) < آلی (۰٪) می‌باشد. به دلیل آهکی بودن خاک‌ها، بخش کربناتی بیشترین شکل کادمیم را در هر دو خاک (۳۱ درصد در خاک ۱ و ۳۹ درصد در خاک ۲) به خود اختصاص داده است. نتایج تجزیه واریانس توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک با نسبت‌های مختلف دیاتومیت نشان داد اثرات اصلی نوع خاک، زمان خوابانیدن و درصد دیاتومیت، همچنین اثرات متقابل خاک، زمان خوابانیدن و درصد دیاتومیت بر توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک‌ها معنی‌دار بودند (جدول ۴). تأثیر کاربرد دیاتومیت در بخش‌های تبدالی و باقیمانده بیشتر از بخش‌های دیگر بود، حضور دیاتومیت فرم تبدالی کادمیم را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش و بخش باقیمانده را افزایش داد (شکل ۱)، به طوری که با افزایش ۵ درصد دیاتومیت در خاک ۱، میزان بخش تبدالی از ۹۵ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۲۸ میلی گرم بر کیلوگرم و در خاک ۲ از ۸/۷ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۳/۲ میلی گرم بر کیلوگرم پس از ۸ هفته خوابانیدن کاهش یافت. کاهش جزء تبدالی در خاک تیمار شده با دیاتومیت احتمالاً به دلیل تشکیل پیوند با گروه‌های عاملی سطح دیاتومیت، و در نتیجه افزایش جذب و یا رسوب کادمیم در خاک‌ها می‌باشد. میزان بخش باقیمانده بعد از ۸ هفته انکوباسیون با استفاده از ۵ درصد دیاتومیت از ۷۵ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۱۴۶ میلی گرم بر کیلوگرم در خاک ۱ و از ۰/۷۳ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۵/۱ میلی گرم بر کیلوگرم در خاک ۲ افزایش یافت.

بعد از ۸ هفته خوابانیدن در حضور ۵ درصد دیاتومیت در خاک ۱، میزان بخش کربناتی از ۱۴۴ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۱۳۷ میلی گرم بر کیلوگرم و

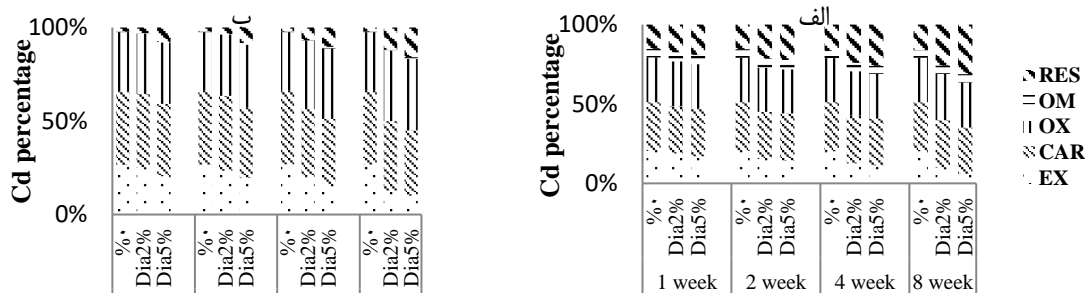
در خاک ۲ از ۱۲/۹ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۱۱/۳ میلی گرم بر کیلوگرم کاهش یافت. با افزایش درصد دیاتومیت در خاک ۱، میزان بخش اکسیدی از ۱۳۱ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۱۳۳ میلی گرم بر کیلوگرم و در خاک ۲ از ۱۰ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۱۲ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار ۵ درصد پس از ۸ هفته خوابانیدن افزایش یافت. همچنین با افزایش درصد دیاتومیت در خاک ۱، میزان بخش آلی از ۲۳ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۲۴ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار ۵ درصد و در خاک ۲ از ۰/۱ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۰/۳ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار ۵ درصد پس از ۸ هفته خوابانیدن افزایش یافت. دیاتومیت دارای pH قلیایی می‌باشد (pH برابر ۷/۸) و افزودن آن به خاک احتمالاً موجب تشکیل رسوبات فلزات می‌گردد. تفاوت در مقدار توزیع کادمیم در شکل‌های شیمیایی متفاوت در دو خاک مورد مطالعه به دلیل تفاوت در سطح آلودگی این فلز در دو خاک و ویژگی‌های متفاوت دو خاک می‌باشد (جدول ۳) به طوری که مقدار کادمیم کل در خاک ۱ برابر ۴۷۱ میلی گرم بر کیلوگرم و در خاک ۲ نیز ۳۲ میلی گرم بر کیلوگرم می‌باشد. توانایی دیاتومیت در جذب فلزات به سطح ویژه زیاد و حجم منافذی بزرگتر آن برمی‌گردد (ایرانی و همکاران، ۲۰۱۱). همچنین مراکز فعال دیاتومیت دارای گروه‌های فعال هیدروکسیل در سطح می‌باشند که دارای توانایی جذب فلزات را دارند و به صورت (۱) گروه‌های سیلانول آزاد (-SiOH) (۲) گروه سیلانول دیول آزاد (-Si(OH)₂) (۳) پل با اتم‌های اکسیژن سطح Si-O-Si هستند (ژراولو، ۲۰۰۰). در pH قلیایی این گروه‌های فعال در لبه‌های دیاتومیت به صورت Si-O⁻ تبدیل شده (Si-O⁻ + OH⁻ → Si-OH) و میزان بارهای منفی سطح برای جذب فلزات سنگین بیشتر شده و میزان جذب افزایش می‌یابد.

جدول ۴- نتایج تجزیه واریانس توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک با نسبت‌های مختلف دیاتومیت.

منابع تغییر	درجه آزادی	EX	CAR	OX	OM	RES	DTPA	pH	MF	I _R
تیمار	۲۳	۴۲۰۰**	۱۲۹۸۳**	۱۱۵۳۹**	۴۸۳**	۸۰۳۹**	۴۹۰۸**	-۰/۰۷۶**	۲۵۳**	-۰/۰۲۳**
خاک	۱	۷۹۳۰۰**	۲۹۸۳۸۱**	۲۶۵۲۴۸**	۱۱۰۱۸**	۱۶۶۲۲۴**	۱۰۸۷**	-۰/۰۱۹**	۳۲۱۹**	-۰/۳۴۳**
زمان انکوباسیون	۳	۹۴۹**	۱/۸۱**	۱۱/۳۳**	۷/۹۹**	۹۴۵**	۱۳۳**	-۰/۰۶۷**	۲۱۷**	-۰/۰۱۳**
درصد	۲	۲۸۵۹**	۶۴/۷۹**	۱۱/۰۷**	۵/۷۳**	۳۰۵۱**	۹۰۰**	-۰/۶۱۶**	۷۰۱**	-۰/۰۳۷**
خاک*زمان	۳	۶۹۳**	-۰/۲۲۸**	۳/۰۶**	۸/۴۰**	۷۷۷**	۹۱**	-۰/۰۰۲**	۶/۶۱**	-۰/۰۰۰ ns
خاک*درصد	۲	۲۰۵۳**	۳۴**	۱/۷۶**	۴/۵۷**	۲۵۳۵**	۶۶۰**	-۰/۰۸۱**	۱۷/۴۳**	-۰/۰۰۱ ns
زمان*درصد	۶	۲۴۴**	۲/۹۳**	۱۰/۲۷**	۱/۵۴**	۲۱۹**	۳۵**	-۰/۰۱۹**	۶۹/۵۸**	-۰/۰۰۶ ns
خاک*زمان*درصد	۶	۱۸۲**	۱/۴۸**	۴/۲۴**	۱/۶۹**	۱۷۹**	۲۴**	-۰/۰۰۱**	۹/۱۴**	-۰/۰۰۱ ns
خطا	۴۸	-۰/۱۲۹	-۰/۰۴۴	-۰/۲۳۷	-۰/۱۱۶	-۰/۸۱۲	-۰/۰۰۴	۳E-۰۰۵	۱/۷۰	-۰/۰۰۱
کل	۷۲									

EX: بخش تبدیلی؛ CAR: بخش کربناتی؛ OX: بخش پیوند خورده با اکسیدهای آهن و منگنز؛ OM: بخش پیوند خورده با ماده آلی؛ RES: بخش باقیمانده؛ MF: شاخص تحرک فلز؛ I_R: شاخص تفکیک کاهش یافته فلز.

** و ns بترتیب در سطح احتمال ۱ درصد معنی دار و بدون معنی می باشد.



شکل ۱- توزیع نسبی شکل‌های شیمیایی کادمیم (%) حاصل از عصاره‌گیری متوالی در خاک ۱ (الف) و خاک ۲ (ب) با نسبت‌های مختلف دیاتومیت (Dia) در زمان‌های مختلف انکوباسیون.

جدول ۵ تغییرات مقادیر بخش قابل عصاره گیر با DTPA کادمیم در اثر اعمال نسبت‌های مختلف دیاتومیت در زمان‌های مختلف خوابانیدن را نشان می‌دهد. با افزایش درصد دیاتومیت افزوده شده به خاک و زمان خوابانیدن، مقدار کادمیم قابل عصاره گیر با DTPA به طور معنی‌داری ($P \leq 0.01$) کاهش یافت. نتایج تجزیه واریانس نشان داد اثرات اصلی نوع خاک، زمان خوابانیدن و درصد دیاتومیت، همچنین اثرات متقابل خاک، زمان خوابانیدن و درصد دیاتومیت بر تغییرات مقادیر بخش قابل عصاره گیر با DTPA کادمیم در خاک‌ها معنی‌دار بودند (جدول ۴). بخش قابل عصاره گیر با DTPA در خاک ۱ در مقایسه با خاک ۲ بیشتر به دست آمد، می‌تواند به دلیل تفاوت در سطح آلودگی

این گروه‌های عاملی در سطح دیاتومیت توانایی دیاتومیت را برای تشکیل پیوند با فلزات سنگین افزایش داده و در نتیجه موجب افزایش جذب فلزات سنگین و کاهش شکل‌های خطرناک فلزات در خاک می‌گردد. یه و همکاران (۲۰۱۵) در نامتحرک سازی سرب، مس و کادمیم در خاک‌های اسیدی با استفاده از دیاتومیت گزارش کردند که کاربرد دیاتومیت موجب تبدیل فلزات از شکل قابل دسترس (محلول در اسید) به فرم غیر قابل دسترس (بخش اکسیدهای آهن و منگنز و باقی مانده) تبدیل شدند.

تأثیر دیاتومیت بر pH و بخش قابل عصاره گیر با DTPA

کادمیم در خاک‌ها باشد خاک ۱ با (۴۷۱ میلی گرم بر کیلوگرم کادمیم) و خاک ۲ با (۳۲ میلی گرم بر کیلوگرم کادمیم) (جدول ۳).

جدول ۵- بخش قابل عصاره گیر با DTPA کادمیم در نسبت‌های مختلف دیاتومیت.

خاک‌ها	درصد دیاتومیت	هفته ۱	هفته ۲	هفته ۴	هفته ۸
خاک ۱	شاهد	۹۸/۸a,A	۹۸/۴a,A	۹۸/۸a,C	۹۸/۶ a,A
	۲٪ Dia	۸۹/۴a,B	۸۷/۸b,B	۷۹/۸c,B	۷۵/۶d,B
	۵٪ Dia	۸۵/۷a,C	۸۰/۹b,C	۷۲/۹c,C	۶۶/۸d,C
خاک ۲	شاهد	۹/۴۴a,A	۹/۳۹a,A	۹/۴۲a,A	۹/۳۹ a,A
	۲٪ Dia	۸/۹۵a,B	۸/۴۶ b,B	۸/۰۰ c,B	۷/۶۰ d,B
	۵٪ Dia	۸/۶۹ a,C	۷/۹۵b,C	۷/۳۸c,C	۶/۷۸d,C

حروف کوچک نشان دهنده مقایسات میانگین بر اساس زمان (مقایسه ردیفی) و حروف بزرگ، مقایسات میانگین براساس درصد دیاتومیت (مقایسه ستونی) (Dia: دیاتومیت)

دیاتومیت در زمان‌های مختلف خوابانیدن را نشان می‌دهد. نتایج تجزیه واریانس نشان داد اثرات اصلی نوع خاک، زمان خوابانیدن و درصد دیاتومیت، همچنین اثرات متقابل خاک، زمان خوابانیدن و درصد دیاتومیت بر تغییرات pH در خاک‌ها معنی‌دار بودند (جدول ۴).

بیشترین کاهش در بخش قابل عصاره گیر با DTPA کادمیم در خاک تیمار شده با ۵ درصد دیاتومیت و در زمان ۸ هفته پس از خوابانیدن مشاهده شد، به طوری که به میزان ۳۳ درصد برای خاک ۱ و ۲۸ درصد برای خاک ۲ کاهش نشان داد (جدول ۵). جدول ۶ تغییرات مقادیر pH در اثر اعمال نسبت‌های مختلف

جدول ۶- مقادیر pH در نسبت‌های مختلف دیاتومیت.

خاک‌ها	درصد دیاتومیت	هفته ۱	هفته ۲	هفته ۴	هفته ۸
خاک ۱	شاهد	۷/۰۱b,C	۷/۰۱b,C	۷/۰۲b,C	۷/۰۲a,C
	۲٪ Dia	۷/۱۸b,B	۷/۲۱b,B	۷/۳۱b,B	۷/۳۶a,B
	۵٪ Dia	۷/۳۴d,A	۷/۳۸c,A	۷/۴۶b,A	۷/۶۱a,A
خاک ۲	شاهد	۷/۱۲a,C	۷/۱۱a,C	۷/۱۲a,C	۷/۱۱a,C
	۲٪ Dia	۷/۱۳d,B	۷/۱۸c,B	۷/۲۰b,B	۷/۲۳a,B
	۵٪ Dia	۷/۲۱d,A	۷/۲۸c,A	۷/۳۵a,A	۷/۴۸a,A

حروف کوچک نشان دهنده مقایسات میانگین بر اساس زمان (مقایسه ردیفی) و حروف بزرگ، مقایسات میانگین براساس درصد دیاتومیت (مقایسه ستونی) (Dia: دیاتومیت)

مقایسه با خاک ۱ و در نتیجه ظرفیت بافری زیاد، تغییرات کمتری در میزان pH در اثر افزودن دیاتومیت نشان داد. pH یکی از عوامل کلیدی مهم در کنترل تعادل بین فلز-محلول فلزات سنگین در خاک است (مالاندینو و همکاران، ۲۰۱۱). افزایش pH موجب کاهش فلزات در بخش‌های متحرک و کاهش زیست‌فراهمی فلزات سنگین در خاک می‌گردد (سان و همکاران، ۲۰۱۲). برخی پژوهشگران در کاربرد جاذب‌های دیگر که موجب افزایش pH در خاک شدند کاهش تحرک و

با افزایش درصد دیاتومیت افزوده شده به خاک و زمان خوابانیدن، مقدار pH برای هر دو خاک به طور معنی‌داری ($P \leq 0/01$) افزایش یافت، افزایش pH می‌تواند به علت pH برابر ۷/۸ دیاتومیت باشد. بیشترین افزایش مقدار pH برای هر دو خاک در تیمار ۵ درصد دیاتومیت و در زمان ۸ هفته پس از انکوباسیون مشاهده شد که برای خاک ۱ به میزان ۸ درصد برای خاک ۱ و ۵ درصد برای خاک ۲ بدست آمد (جدول ۶). خاک ۲ به دلیل داشتن درصد رس و ظرفیت تبادل کاتیونی بالاتر در

زیست فراهمی فلزات سنگین از جمله کادمیوم، سرب، مس و روی را گزارش کردند (لی و همکاران، ۲۰۱۶؛ یوگا و همکاران، ۲۰۱۶).

شاخص تفکیک کاهش یافته (IR)

جدول ۷ تغییرات مقادیر IR کادمیم را در اثر اعمال نسبت‌های مختلف دیاتومیت در زمان‌های مختلف خوابانیدن را نشان می‌دهد. با افزایش درصد دیاتومیت افزوده شده به خاک و زمان خوابانیدن، مقدار IR برای کادمیم به طور معنی‌داری ($P \leq 0.01$) افزایش یافت که بیانگر افزایش مقدار فلز موجود در بخش‌های پایدار با افزایش درصد دیاتومیت است. مقادیر IR تا حدی نمایانگر زیست فراهمی فلزات در خاک است. مقدار پایین IR نشان دهنده حضور فلز در بخش‌های ناپایدار (تبادلی و کربناتی) و مقادیر بالاتر IR حضور فلز در بخش‌های پایدار را نشان می‌دهد (هان و همکاران، ۲۰۰۳).

بالاترین مقدار IR برای کادمیم در سطح ۵ درصد نسبت دیاتومیت به خاک و در زمان ۸ هفته پس از خوابانیدن مشاهده شد که به میزان ۰/۵۰ برای خاک ۱ و ۰/۳۶ برای خاک ۲ بدست آمد (جدول ۷). در حضور ۵ درصد دیاتومیت افزوده شده به خاک و زمان خوابانیدن ۸ هفته، مقادیر IR از ۰/۳۵ تا ۰/۵۰ (۴۲ درصد) در خاک ۱ و از ۰/۲۱ تا ۰/۳۶ (۷۱ درصد) در خاک ۲ افزایش یافت. مقادیر IR در خاک ۱ نسبت به خاک ۲ بالا بود که دلیل این امر می‌تواند بدلیل بالا بودن غلظت کادمیم در خاک ۱ (۴۷۱ میلی گرم بر کیلوگرم) در مقایسه با خاک ۲ (۳۱ میلی گرم بر کیلوگرم) همچنین بالا بودن سهم کادمیم موجود در بخش باقیمانده در خاک ۱ (۱۷٪) در مقایسه با خاک ۲ به ترتیب (۲٪) باشد. افزودن مواد آلی به خاک آلوده (بایوپچار انگور) موجب افزایش مقدار شاخص تفکیک کاهش یافته (IR) کادمیم در خاک شد (حمزه نژاد و سپهر، ۲۰۱۷).

جدول ۷- مقادیر نمایه تفکیک کاهش یافته (IR) کادمیم در نسبت‌های مختلف دیاتومیت.

خاک‌ها	درصد دیاتومیت	هفته ۱	هفته ۲	هفته ۴	هفته ۸
خاک ۱	شاهد	۰/۳۵a,C	۰/۳۵ a,B	۰/۳۵ a,C	۰/۳۵ a,C
	۲٪ Dia	۰/۳۷d,B	۰/۴۱c,A	۰/۴۳b,B	۰/۴۵ a,B
	۵٪ Dia	۰/۳۹d,A	۰/۴۱c,A	۰/۴۵ b,A	۰/۵۰ a,A
خاک ۲	شاهد	۰/۲۱a,C	۰/۲۱ a,C	۰/۲۱ a,C	۰/۲۱ a,C
	۲٪ Dia	۰/۲۲c,B	۰/۲۳ c,B	۰/۲۷b,A	۰/۳۲ a,B
	۵٪ Dia	۰/۲۷ d,A	۰/۲۸c,A	۰/۳۱ b,A	۰/۳۶ a,A

حروف کوچک نشان دهنده مقایسات میانگین بر اساس زمان (مقایسه ردیفی) و حروف بزرگ، مقایسات میانگین بر اساس

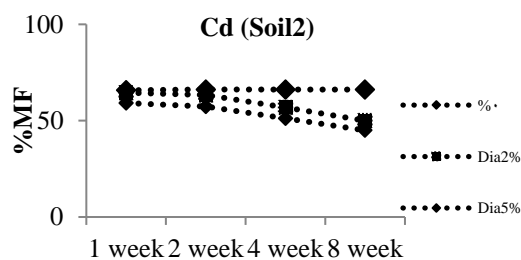
درصد دیاتومیت (مقایسه ستونی)

شاخص تحرک فلز در خاکها (MF)

شکل ۲ تغییرات شاخص تحرک در اثر اعمال درصدهای مختلف دیاتومیت در زمان‌های مختلف خوابانیدن را نشان می‌دهد. به طور کلی شاخص تحرک برای کادمیم در خاک شاهد بیشتر از خاک حاوی دیاتومیت است و با افزایش درصد دیاتومیت افزوده شده به خاک و زمان خوابانیدن، مقدار MF کاهش یافت که بیانگر کاهش مقدار فلز متحرک با افزایش درصد دیاتومیت است. در میان شکل‌های شیمیایی فلزات

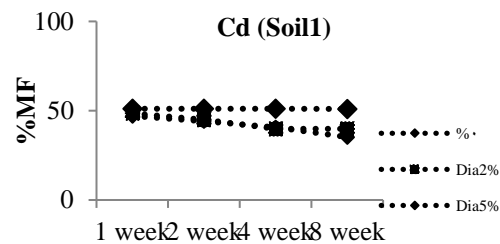
سنگین، جزء تبادلی و کربناتی تعیین‌کننده خطر زیست محیطی می‌باشند. از این رو، ارزیابی تغییرات بخش تبادلی و کربناتی می‌تواند به بررسی اثر اصلاح‌کننده-های خاک در نامتحرک سازی عناصر استفاده شود. در هر سطح از دیاتومیت افزوده شده به خاک، درصد عناصر موجود در عصاره اول و دوم در فرایند عصاره‌گیری متوالی به عنوان شاخصی از تحرک عناصر (MF) به کار رفت. عناصر افزوده شده به خاک، با افزودن دیاتومیت به خاک، از بخش ناپایدار (مانند

خاک‌های آلوده مورد مطالعه می‌باشد که با نتایج سایر محققان همخوانی دارد (یه و همکاران، ۲۰۱۵). برخی محققان دیگر نیز در کاربرد سایر جاذب‌ها در خاک از جمله سپیولیت برای اصلاح خاک‌های آلوده، گزارش کردند که سپیولیت موجب کاهش (۷۰-۶۰ درصد) تحرک فلزات سنگین کادمیم، سرب و روی در خاک می‌شود (عابد-والله و همکاران، ۲۰۱۵). در بررسی تأثیر جاذب آلی (بایوچار انگور) بر شاخص تحرک فلز کادمیم در خاک‌های آلوده مشاهده کردند که این شاخص به میزان ۴۷ درصد کاهش یافت شد (حمزه نژاد و سپهر، ۲۰۱۷).



شکل‌های قابل تبادل و کربناتی) به بخش پایدار تغییر شکل می‌دهد.

نتایج تجزیه واریانس نشان داد اثرات اصلی نوع خاک، زمان خوابانیدن و درصد دیاتومیت، همچنین اثرات متقابل خاک، زمان خوابانیدن و درصد دیاتومیت بر تغییرات مقادیر MF کادمیم در خاک‌ها معنی‌دار بودند (جدول ۴). بیشترین کاهش در شاخص تحرک کادمیم در خاک‌ها در تیمار ۵ درصد دیاتومیت و در زمان ۸ هفته پس از انکوباسیون مشاهده شد، در خاک ۱ از ۵۰ در تیمار شاهد به ۳۵ (۳۰ درصد) و در خاک ۲ از ۶۶ در تیمار شاهد به ۴۴ (۳۳ درصد) کاهش یافت. نتایج بیانگر اثربخشی دیاتومیت در تثبیت کادمیم در



شکل ۲- شاخص تحرک کادمیم در خاک (MF) برای نسبت‌های مختلف دیاتومیت.

افزایش و مقدار MF کاهش یافت که بیانگر کاهش تحرک فلز با افزایش درصد دیاتومیت است. در نهایت می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزودن دیاتومیت به ویژه در سطح بالاتر (۵ درصد) در خاک آلوده به کادمیم منجر به کاهش تحرک و زیست‌فراهمی آن می‌شود و می‌توان از این ماده قابل دسترس و ارزان برای کاهش خطرات زیست‌محیطی خاک‌های آلوده به کادمیم استفاده کرد. همچنین پیشنهاد می‌شود درصدهای بالاتر از دیاتومیت برای جذب کادمیم از خاک‌های آلوده مطالعه شود و همچنین تأثیر دیاتومیت در زیست‌فراهمی عناصر با کمک کشت گیاه در شرایط گلخانه‌ای مورد مطالعه قرار گیرد.

نتیجه‌گیری

بررسی توزیع شکل‌های مختلف شیمیایی کادمیم نشان داد که بخش کربناتی کادمیم، در دو خاک آهکی مورد بررسی با سطح آلودگی متفاوت غالب بود. حضور دیاتومیت موجب افزایش pH و کاهش بخش قابل عصاره گیر با DTPA کادمیم در خاک‌ها شد و میزان افزایش pH در خاک ۲ با درصد رس و کربنات کلسیم معادل بالاتر کمتر بود. کاربرد دیاتومیت موجب کاهش معنی‌دار کادمیم در بخش‌های تبادل و کربناتی و افزایش معنی‌دار آن در بخش‌های پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز، بخش‌های آلی و باقیمانده نسبت به خاک شاهد شد. با افزایش درصد دیاتومیت افزوده شده به خاک و زمان خوابانیدن، مقدار Ir

منابع مورد استفاده

Abad-Valle P, Alvarez-Ayus E, Murciego A and Pellitero E, 2016. Assessment of the use of sepiolite amendment to restore heavy metal polluted mine soil. *Geoderma* 280: 57-66.

- Al-Degs A, Kharasheh MAM and Tutunji MF, 2001. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Water Research* 35: 3724-3728.
- Anegebe B, Okuo JM, Ewekay EO and Ogbeifun DE, 2014. Fractionation of lead-acid battery soil amended with Biochar. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences* 7(2): 36-43.
- Bilgin M and Tulun S, 2015. Use of diatomite for the removal of lead ions from water: thermodynamics and kinetics. *Biotechnology and Biotechnological Equipment* 29(4): 696-704, DOI: 10.1080/13102818.2015.1039059.
- Caliskan N, Kul AR, Alkan S, Sougut EG and Alacabey I, 2011. Adsorption of zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials* 193: 27-36.
- Chapman HD, 1965. Cation Exchange Capacity. Pp. 891-901. In: Black, C.A., Ed., *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy Madison.
- Davis TA, Volesky B and Vieira RHSF, 2000. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research* 34 (17), 4270-4278.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA). 2001. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C. <http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/soil/index.htm>
- Feng MH, Shan X Q, Zhang S and Wen B, 2005. Comparison of rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. *Chemosphere* 59(7): 939-949.
- Flores-Cano JV, Layva-Ramos R, Padilla-Ortega E and Mendoza-Barron, 2013. Adsorption of heavy metals on diatomite: Mechanism and effect of operating variables. *Adsorption Science and Technology* 213(31): 275-291.
- Gee GW, and Bauder JW. 1986. Particle-Size Analysis. Pp. 383-411. In: Klute, A., Ed., *Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods*, Agronomy Monograph No. 9, 2nd Edition, American Society of Agronomy/Soil Science Society of America, Madison.
- Hamzenejad Taghliabad R and Sepehr E, 2017. Heavy metals immobilization in contaminated soil by rape-pruning-residue biochar. *Archives of Agronomy and Soil Science*, DOI: 10.1080/03650340.2017.1407872.
- Han FX, Banin A, Kingery WL, Triplett GB, Zhou LX and Zheng SJ, 2003. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Advances in Environmental Research* 8(1): 113-120.
- Hossam E GMM, 2010. Diatomite: Its characterization, modifications and application. *Asia journal of Materials Science* 2(3): 121-136.
- Irani M, Amjadi M, Mousavian MA, 2011. Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite. *Chemical Engineering Journal* 178: 317-323.
- Li H, Ye X, Geng Z, Zhou H, Guo X, Zhang Y, Zhao H and Wang G, 2016. The influence of biochar type on long-term stabilization for Cd and Cu in contaminated paddy soils. *Journal of Hazardous Materials* 304: 40-48.
- 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.
- Malandrino M, Abollino O, Buoso S, Giacomino A, La Gioia C and Mentasti E, 2011. Accumulation of heavy metals from contaminated soil to plants and evaluation of soil remediation by vermiculite. *Chemosphere* 82(2): 169-178.
- Morgan JJ and Stumm W, 1995. Chemical processes in the environment, relevance of chemical speciation. Pp. 67-103. In: E. Merian (Ed.). *Metals and Their Compounds in the environment*. VCH, Weinheim. Nelson.
- Nelson DW and Sommers LE, 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. Pp. 539-579. 2nd ed. In: Page A. L. *Methods of Soil Analysis. Chemical and microbiological properties*. Agronomy Series No. 9, ASA and SSSA. Madison, WI.
- Piri M and Sepehr E, 2017. The feasibility of using of diatomite for removal of lead and cadmium from aqueous solutions by batch system. 10.22059/ijswr.2017.224958.667613, *Iranian Journal of Soil and Water Research*. (In Farsi)
- Puga AP, Melo LCA, de Abreu CA, Coscione AR and Paz-Ferreiro J, 2016. Leaching and fractionation of heavy metals in mining soils amended with biochar. *Soil and Tillage Research* 164: 25-33.

- Rayment GE and Higginson FR, 1992. Australian Laboratory Handbook of Soil and Water Chemical Methods. Melbourne, Inkata Press.
- Salmons, W and Forstner, U, 1980. Trace metal analysis on polluted sediment. PartII: Evaluation of environmental impact. *Environmental Technology Letters* 1:506-517.
- Shi W, Shao H, Li H, Shao M and Du S, 2009. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 170: 1-6.
- Sipos P. 2009. Distribution and sorption of potentially toxic metals in four forest soils from Hungary. *Central European Journal of Geosciences* 1(2):183 -192.
- Soon YK and Abboud S, 1993. Cadmium, chromium, lead and nickel. Soil sampling and method of analysis. Lewis publishers.
- Sun YB, Sun GH, Xu YM, Wang L, Lin DS, Liang XF and Shi X, 2012. Insitu stabilization remediation of cadmium contaminated soils of wastewater irrigation region using sepiolite. *Journal of Environmental Sciences-China* 24(10): 1799–1805.
- Tessier A, Campbell PGC and Bisson M, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. *Analytical Chemistry* 51, 844–851.
- Vassileva PS, Apostolova MS, Detcheva AK and Ivanova EH, 2013. Bulgarian natural diatomites: modification and characterization. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 67: 342–349.
- Wang Y, Lu YF, Chen R Z, Ma L, Jiang Y and Wang H, 2014. Lead ions sorption from waste solution using aluminum hydroxide modified diatomite. *Journal of Environmental Protection*, 5: 509-516.
- Yaacoubi H, Zidani O, Mouflih M, Gourai M and Sebti S. 2014. Removal Cadmium from water using natural phosphatas as adsorbent. *Procedia Engineering* 83: 386-393.
- Yavuz O, Guzel R, Aydin F, Tegin I and Ziyadanogullari R, 2007. Removal of cadmium and lead from aqueous solution by calcite. *Polish Journal of Environ*, 16(3), 467-471.
- Ye X, Kang S, Wang H, Li H and Zhang Y, 2015. Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 289: 210-218.
- Zhang F, Romheld V and Marschner H, 1989. Effet of zinc deficiency in wheat on the release of zinc and iron mobilization rootexudates. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk* 152 205–210.
- Zhuravlev LT, 2000. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A* 173:1-38.
- Zhaolum W, Yuxiang Y, Xuping Q, Jianbo Z, Yaru C and Linxi N, 2005. Decolouring mechanism of zhejiang diatomite. Application to printing and dyeing wastewater. *Environmental Chemistry Letters* 3: 33-37.