

اثر اصلاح‌کننده‌های آلی و معدنی بر توزیع شکل‌های کادمیم در طول زمان انکوباسیون در یک خاک آهکی

سمیه سفیدگر شاکلابی^۱، مجتبی بارانی مطلق^{۲*}، اسماعیل دردی‌پور^۳، فرهاد خرمالی^۴

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۳/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۶/۳۰)

چکیده

افزودن عناصر سنگین به خاک، باعث تغییر الگوی اصلی توزیع عناصر سنگین در خاک می‌شود و توزیع عناصر سنگین در خاک بستگی به نوع عنصر، سطح کاربرد، زمان افزودن عناصر و ویژگی‌های خاک دارد. این تحقیق جهت بررسی اثر اصلاح‌کننده‌های آلی و معدنی بر توزیع شکل‌های کادمیم در طول زمان انکوباسیون در خاک انجام گردید. تیمارها شامل کاربرد سه سطح (۰، ۱ و ۵ درصد وزنی) اصلاح‌کننده‌های آلی (بیوچار تهیه شده در دمای ۶۴۰ درجه سلسیوس و بیوچار تهیه شده در دمای ۴۲۰ درجه سلسیوس)، اصلاح‌کننده‌های معدنی (زئولیت، بنتونیت، لیکا و پومیس) و دو زمان (۹۰ و ۱۸۰ روز) به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار بود. در پایان زمان انکوباسیون، توزیع شکل‌های کادمیم با روش عصاره‌گیری دنباله‌ای تسیر تعیین شد. نتایج نشان داد گذشت زمان باعث افزایش کادمیم در بخش‌های تبدالی (۶/۰۵ درصد)، کربناتی (۱۳/۲۵ درصد) و کاهش کادمیم در بخش‌های اکسید آهن و منگنز (۷/۴۱ درصد)، آلی (۱۰/۷۴ درصد) و باقیمانده (۲/۹۸ درصد) گردید که بیشترین کاهش غلظت کادمیم در بخش تبدالی با گذشت زمان از ۹۰ به ۱۸۰ روز در سطح ۵ درصد بنتونیت مشاهده گردید که این کاهش معادل ۱/۸۹ درصد بود. همچنین، افزودن اصلاح‌کننده‌های آلی (بیوچار ۶۴۰ و بیوچار ۴۲۰) و اصلاح‌کننده‌های معدنی (پومیس، لیکا، زئولیت و سطح ۵ درصد بنتونیت) به خاک، موجب کاهش معنی‌دار غلظت کادمیم در بخش تبدالی نسبت به تیمار شاهد گردید که بیشترین کاهش در سطح ۵ درصد بیوچار ۶۴۰ مشاهده گردید که در مقایسه با شاهد، کاهشی معادل ۴۱/۷۹ درصد را نشان داد. اصلاح‌کننده‌های آلی و معدنی برای تثبیت کادمیم در خاک موثر بودند، اما ظرفیت تثبیت اصلاح‌کننده‌های آلی (بیوچار ۶۴۰ و ۴۲۰) نسبت به اصلاح‌کننده‌های معدنی (پومیس، لیکا، زئولیت و بنتونیت) بیشتر بود. اصلاح‌کننده‌های آلی به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی و کربن آلی بالایی که نسبت به اصلاح‌کننده‌های معدنی دارند، در تثبیت فلزات موثرتر بودند.

واژه‌های کلیدی: انکوباسیون، عصاره‌گیری دنباله‌ای، کادمیم

سفیدگر شاکلابی س.، بارانی مطلق م.، دردی‌پور ا.، خرمالی ف. ۱۳۹۹. اثر اصلاح‌کننده‌های آلی و معدنی بر توزیع شکل‌های کادمیم در طول زمان انکوباسیون در یک خاک آهکی. تحقیقات کاربردی خاک. جلد ۸، شماره ۳. ص: ۱۴-۲۶.

۱- دانش‌آموخته دکتری گروه علوم خاک، دانشکده مهندسی آب و خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۲- دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده مهندسی آب و خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان (مکاتبه‌کننده)

۳- دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده مهندسی آب و خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی

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

* پست الکترونیک: mbarani@gau.ac.ir

مقدمه

ژئولیت، بنتونیت، پومیس، لیکا و بیوجار اخیراً به‌دلیل هزینه کم و ظرفیت جذب زیاد، به عنوان جاذب مناسب در پالایش خاک‌های آلوده استفاده می‌شوند. ژئولیت‌ها مواد متخللی هستند که با ساختمان کریستالی خود، مانند غربال مولکولی عمل کرده و به دلیل داشتن کانال‌های باز در شبکه خود، اجازه عبور بعضی از یون‌ها را داده و مسیر عبور بعضی از یون‌های دیگر را مسدود می‌کنند (Mahabadi *et al.*, 2007). بنتونیت به علت دارا بودن بار الکتریکی منفی و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد، به عنوان جاذب فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرد (Alabarse *et al.*, 2011). پومیس یک نوع کانی سیلیکاتی غیرکریستالی است و دارای ساختمانی متخلخل و سطح ویژه بالایی می‌باشد. پومیس دارای ساختمان اسکلتی با کانال‌های باز است که یون‌ها و مولکول‌ها در آن قرار می‌گیرند (Abedi-Koupai *et al.*, 2011). لیکا دارای تخلخل بالا و دارای سطحی زبر با حفرات زیاد است که سطحی مناسب برای فرآیند جذب می‌باشد (Mohammadi-Kalhorja *et al.*, 2013).

عصاره‌گیری پی در پی، کمک می‌کند که توزیع فلزات سنگین در بخش‌ها، ارزیابی پویایی و سمیت فلزات در خاک آشکار شود (Ahnstrom *et al.*, 1999). بر این اساس، فلزات در خاک به پنج فاز ژئوشیمیایی تقسیم می‌شوند: تبدالی، کربناته، متصل به هیدروکسید چندگانه، متصل به ماده آلی و باقی‌مانده. به‌طور کلی شکل تبدالی، یک فرم پویا و قابل دسترس است، در حالی که شکل باقی‌مانده، به عنوان فرم متصل به شبکه کریستالی مواد معدنی و جزء غیر فعال‌ترین شکل، در نظر گرفته می‌شود. فرمهای کربناته، ماده آلی و هیدروکسید چندگانه با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی محیط، می‌توانند فعال شوند (Prusty *et al.*, 1994). سان و همکاران (Sun *et al.*, 2015) حذف فلزات سنگین توسط بنتونیت را بررسی نمودند و به این نتیجه رسیدند که در خاک‌های آلوده به کادمیم، بنتونیت بخش تبدالی کادمیم را با افزایش در بخش باقی‌مانده، کاهش داد. طبق نتایج پانوسیو و همکاران (Panuccio *et al.*, 2009)، کادمیم جذب شده توسط ژئولیت عمدتاً به صورت غیر تبدالی بوده، اما قسمت اعظم کادمیم جذب شده در سطح بنتونیت، به شکل تبدالی بود. ملکوتیان و همکاران (Malakootian *et al.*,

2010b) دایمی باشد (Hamidpour *et al.*, 2010b). آلودگی خاک و آب با فلزات سنگین، یکی از مشکلات زیست محیطی عمده در جوامع بشری است که علاوه بر کاهش عملکرد و کیفیت محصول، پایداری تولیدات کشاورزی را دچار مخاطره نموده و سلامتی افراد جامعه را نیز به خطر می‌اندازد. در میان فلزات سنگین، کادمیم دارای اهمیت ویژه‌ای است. زیرا ریشه گیاهان آن را به - سهولت جذب می‌نماید و سمیت آن برای گیاه تا ۲۰ برابر سایر فلزات سنگین است (Hosseini *et al.*, 2017). کادمیم با مقدار معمول ۰/۱ تا ۲ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک، متحرک‌ترین عنصر سنگین در خام محسوب می‌شود (Alloway, 1990). سمیت و تجمع کادمیم در اندام‌ها از طریق خوردن غذای آلوده نقش مهمی در به مخاطره انداختن سلامتی انسان و حیوان دارد. این عنصر، طیف وسیعی از مسمومیت شامل تخریب اعصاب، مسمومیت کبد و کلیه و آثار جهش‌زایی را دارد.

راه‌های پیدایش و ورود کادمیم به محیط از طریق ضایعات صنعتی ناشی از فرایندهای آبکاری، تولید پلاستیک، تولید مواد رنگی، تولید آلیاژها و باتری‌هاست (Tudoreanu & Phillips, 2004).

دو مکانسیم عمده جهت تثبیت کادمیم در خاک‌های آلوده، استفاده از کمپلکس برون کره‌ای با سوپر جاذب‌ها است. در تشکیل کمپلکس برون کره‌ای، یک مولکول آب حد واسط بین فلز سنگین و سطح جاذب قرار می‌گیرد که در این صورت، فلزات سنگین به راحتی با کاتیون‌هایی مانند سدیم و پتاسیم تعویض می‌شوند. این نوع مکانیسم به قدرت یونی محیط بستگی دارد. اما در تشکیل کمپلکس درون کره‌ای، فلزات سنگین بدون واسطه به سطح جاذب اتصال دارند. عامل اصلی این پیوند، گروه هیدروکسیل سطح رس‌ها است. این پیوند به مراتب قوی‌تر از کمپلکس برون کره‌ای بوده و به قدرت یونی محیط بستگی ندارد (Hamidpour *et al.*, 2010a). در عصر حاضر، روش‌های مختلفی برای پالایش خاک آلوده به فلزات سنگین ابداع شده است، اما اکثر روش‌ها پر هزینه و زمان‌بر هستند. تثبیت شیمیایی آلاینده‌ها در خاک یک روش مناسب با قابلیت کاربرد در مکان‌های با غلظت زیاد آلاینده در وسعت زیاد بوده و می‌تواند بسته به نوع جاذب مورد استفاده، کم هزینه و دایمی باشد (Hamidpour *et al.*, 2010b).

شرکت زرین خاک قائن، لیکا از کارخانه لیکا کیلومتر ۱۰۵ جاده قدیم تهران - ساوه، پومیس از کارخانه پارس پومیس واقع در استان آذربایجان شرقی شهرستان اسکو و زئولیت طبیعی از شرکت افرنند توسکا تهران تهیه شدند (جدول ۲). برخی از خصوصیات شیمیایی اصلاح-کننده‌ها نظیر pH و EC (نسبت ۱:۱۰ بیوپار به آب) (نسبت ۱:۵ اصلاح‌کننده‌های معدنی به آب) به ترتیب با دستگاه pH متر و هدایت سنج الکتریکی، کربن آلی به وسیله اکسایش با پتاسیم دی کرومات (Walkley & Black, 1934)، کربنات کلسیم معادل به وسیله تیتراکردن با اسید (Nelson, 1982) و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک با روش جانشی‌سازی کاتیون‌ها با استات سدیم مولار با pH برابر با ۸/۲ (Chapman, 1965) اندازه‌گیری گردید. غلظت کادمیم کل به روش هضم تر (Chen & Ma, 2001) و به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید (Unicam 919 AA) (جدول ۲).

آلوده کردن خاک

برای آلوده کردن خاک به کادمیم، مقدار معینی نمک نیترات کادمیم $Cd(NO_3)_2$ از طریق اسپری کردن به نمونه خاک برای ایجاد غلظت کادمیم ۱۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم اضافه شد. این غلظت کادمیم در محدوده غلظت‌های کادمیم (بیش از ۱۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک) یافت شده در خاک‌های ایران قرار دارد (Abbaspour et al, 2005). سپس نمونه خاک به مدت ۳ ماه در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انکوباسیون شد. رطوبت خاک در طی انکوباسیون، با آب مقطر در حدود ۷۰ درصد ظرفیت مزرعه نگهداری گردید. بعد از گذشت ۳ ماه و حصول تعادل، نمونه خاک آلوده شده هوا خشک شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد.

آزمایش خوابانیدن

به منظور آماده کردن تیمارها، نمونه‌های یک کیلوپی از خاک آلوده شده وزن و اصلاح‌کننده‌های آلی (بیوپار ۶۴۰ و ۴۲۰) عبور داده شده از الک ۴ میلی‌متری و اصلاح‌کننده‌های معدنی (پومیس، لیکا، زئولیت و بنتونیت) عبور داده شده از الک ۲ میلی‌متری در سه سطح (۱۰، ۵ و درصد وزنی) و در سه تکرار اضافه و به درون ظرف‌های پلاستیکی ریخته شد.

حذف فلزات سنگین توسط لیکا را بررسی نمودند و به این نتیجه رسیدند که لیکا به عنوان یک ماده قابل دسترس، طبیعی و ارزان قیمت، می‌تواند جایگزینی برای حذف فلزات سنگین باشد. بیوپارها موادی با تخلخل بسیار بالا و گروه‌های عاملی مختلفی هستند که از زیست توده‌های گیاهی و ضایعات کشاورزی در دماهای مختلف و در حضور کم و یا عدم حضور اکسیژن تولید می‌شوند (Cui et al., 2016). بسیاری از مطالعات نشان می‌دهد که بیوپارها می‌توانند به طور قابل ملاحظه‌ای برخی از فلزات سنگین مانند کادمیم، سرب و روی در خاک را تثبیت کنند (Cui et al., 2016; Meng et al., 2018). پارک و همکاران (Park et al., 2011) گزارش کردند که کاربرد بیوپار باعث افزایش کادمیم در بخش آلی می‌شود. لذا تحقیق حاضر، با هدف بررسی اثر اصلاح‌کننده‌های آلی و معدنی بر توزیع شکل‌های کادمیم در طول زمان انکوباسیون در یک خاک آهکی آلوده طراحی گردیده است.

مواد و روش‌ها

نمونه برداری خاک و تعیین ویژگی‌ها

یک نمونه خاک با بافت سیلتی لوم، از شرق استان گلستان و از منطقه شش آب تهیه شد. نمونه خاک پس از هوا خشک شدن، از الک دو میلی‌متری عبور داده و به‌منظور تعیین برخی خواص فیزیکی و شیمیایی (جدول ۱) به آزمایشگاه انتقال داده شد. بافت خاک به روش هیدرومتری (Day, 1955)، pH و قابلیت هدایت الکتریکی در نسبت ۱:۵ خاک به آب (Chi & Wang, 2010)، کربن آلی به وسیله اکسایش با پتاسیم دی کرومات (Walkley & Black, 1934)، کربنات کلسیم معادل به وسیله تیتراکردن با اسید (Nelson, 1982) و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک با روش جانشی‌سازی کاتیون‌ها با استات سدیم مولار با pH برابر با ۸/۲ (Chapman, 1965) اندازه‌گیری گردید.

جاذب‌های کادمیم و آزمایش‌های آن

بیوپارهای مورد استفاده در این پژوهش در دمای ۶۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه و دمای ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت از کاه و کلش برنج در شرایط با اکسیژن کم و در کوره الکتریکی تهیه شدند (جدول ۳). اصلاح‌کننده‌های معدنی همانند بنتونیت از

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

Table 1. Some chemical and physical properties of studied soil

Parameter	Unit	Soil
pH		7.2
EC	dS m ⁻¹	0.68
CEC	Cmol ⁺ kg ⁻¹	19.8
Calcium Carbonate Equivalent	%	5.2
Organic carbon	%	1.8
Clay (hydrometer method)	%	27.5
Silt	%	57.5
Sand	%	15
Textural class (USDA)	-	Silt loam

جدول ۲- برخی ویژگی‌های اصلاح‌کننده‌ها

Table 2. Properties of amendments.

Parameter	Unit	Bentonite	BI 640	BI420	Pumice	Leca	Zeolite
pH		8.1	8.3	7.4	7.2	11.5	8.2
EC	dS m ⁻¹	4.5	9.3	7.9	2.6	4.7	0.8
CEC	Cmol ⁺ kg ⁻¹	24.9	67.3	66.1	28	26.8	33.4
calcium carbonates equivalent	%	6.13	0.966	3.2	2.13	7.93	4.96
Organic carbon	%	0.0	30.5	38.4	0.0	0.0	0.0
Cd	(mgkg ⁻¹)	0.02	nd ^a	nd	nd	0.02	nd

^a nd: not detectable

۱۸۰ روز پس از افزودن اصلاح‌کننده‌ها، یک گرم نمونه از خاک موجود در هر یک از ظرف‌ها برداشته و شکل-های شیمیایی کادمیم به روش تسیر و همکاران (Tessier *et al.*, 1979) عصاره‌گیری شد (جدول ۳).

آنگاه رطوبت داخل ظروف، در طول مدت آزمایش با استفاده از آب مقطر به حدود ۷۰ درصد ظرفیت مزرعه رسانیده شد و درب ظروف با پوشش پلاستیکی پوشانده و روی هر درب، تعدادی سوراخ جهت تهویه و ایجاد شرایط هوازی تعبیه گردید. سپس در دو زمان ۹۰ و

جدول ۳- خلاصه روش عصاره‌گیری دنباله‌ای (تسیر و همکاران، ۱۹۷۹)

Table 3. Summary of the method of sequential extraction (Tessier *et al.*, 1979)

Time (h)	pH	Temperature (°C)	Extractant	Chemical fractions	Step
1	7	25	Mg(NO ₃) ₂ , 1M	Exchangeable	1
5	5	25	Na OAc, 1M	Carbonate	2
6	2	96	NH ₂ OH-HCl, 0.04M	oxides	3
3	2	85	H ₂ O ₂ , 30%	organic	4
3	-	120	HNO ₃ -HCl	residual	5

خاک از لحاظ pH جزء خاک‌های مناسب و از لحاظ شوری جزء خاک‌های غیر شور است. بافت خاک مورد مطالعه نیز سیلتی لوم بود. مقدار ماده آلی و مقدار آهک معادل خاک به ترتیب معادل ۱/۸ و ۵/۲ درصد محاسبه شد. برخی از ویژگی‌های اصلاح‌کننده‌ها در جدول ۲ آورده شده است. نتایج نشان داد که مقدار کربن آلی بیوپچار با افزایش دمای گرماکافت کاهش یافت (جدول ۲). مقدار این کاهش در بیوپچارهای تهیه شده در دمای

پردازش داده‌ها

برای تجزیه و تحلیل آماری داده‌های جمع‌آوری شده، از نرم افزار SAS.9.1 استفاده شد. همچنین برای ترسیم نمودارها و گراف‌ها، از نرم افزار Excel و Word استفاده شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در این آزمایش در جدول ۱ نشان داده شده است. این

۴). اثر زمان بر توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیم در شکل ۱ نشان داده شده است. ترتیب شکل‌های مختلف کادمیم در حضور اصلاح‌کننده‌های آلی (بیوچار ۶۴۰ و بیوچار ۴۲۰) و اصلاح‌کننده‌های معدنی (پومیس، لیکا، زئولیت و بنتونیت) در زمان ۹۰ روز به صورت زیر بود: کربناتی < اکسیدهای آهن و منگنز < تبادلی < باقیمانده < آلی. با گذشت زمان از ۹۰ به ۱۸۰ روز، تغییر معنی‌داری در ترتیب شکل‌های کادمیم در خاک ایجاد نشد، اما گذشت زمان باعث افزایش بخش کادمیم تبادلی (۶/۰۵ درصد)، کربناتی (۱۳/۲۵ درصد) و کاهش کادمیم در بخش‌های اکسید آهن و منگنز (۷/۴۱ درصد)، آلی (۱۰/۷۴ درصد) و باقیمانده (۲/۹۸ درصد) گردید (شکل ۱). میزان بازیافت (خطا) برای تعیین شکل‌های شیمیایی کادمیم در زمان ۹۰ و ۱۸۰ روز، به ترتیب معادل ۶/۶۵ و ۳/۳ درصد بود. داده‌های شکل ۱ نشان می‌دهد که در هر دو زمان، قسمت عمده کادمیم در بخش کربناتی بود. دلیل چنین توزیعی، pH بالای خاک، زیاد بودن بخش کربناتی و تمایل کادمیم در پیوستن به این فاز است. کربنات‌ها با اثر مستقیم (از طریق برهمکنش سطحی) یا با اثر غیر مستقیم (از طریق اثر pH آن‌ها بر سایر ترکیبات خاک)، بر انحلال فلزات اثر می‌گذارند (Shaheen et al., 2013). آچیا و همکاران (Achiba et al., 2009) دریافتند که با گذشت زمان، درصد کادمیم در بخش‌های تبادلی و کربناتی افزایش می‌یابد. آن‌ها دلیل افزایش غلظت کادمیم در بخش کربناتی را مقدار بالای کربنات در خاک دانستند.

۶۴۰ درجه سلسیوس نسبت به دمای ۴۲۰ درجه سلسیوس به مراتب بیشتر بود. به‌گونه‌ای که مقدار کربن آلی در بیوچار تهیه شده در دمای ۶۴۰ درجه سلسیوس نسبت به دمای ۴۲۰ درجه سلسیوس، در حدود ۲۰/۵۷ درصد کاهش نشان داد. کاهش میزان کربن آلی بیوچار با افزایش افزایش دمای گرماکافت به کاهش بخش ناپایدار کربن نسبت داده می‌شود. پایداری بیشتر کربن بیوچار تولید شده در دماهای بالاتر، به درصد نسبی کربن الکیل و آروماتیک، میزان تراکم کربن آروماتیک و نوع مواد اولیه مورد استفاده برای تولید بیوچار مرتبط است. بنابراین افزودن بیوچار به خاک می‌تواند مخزن بالقوه‌ای از کربن را در خاک فراهم آورد (Fang et al., 2014). همچنین، نتایج نشان داد که با افزایش دمای گرماکافت از ۴۲۰ درجه سلسیوس به ۶۴۰ درجه سلسیوس، مقدار pH و EC بیوچار افزایش یافت (جدول ۲). مقدار افزایش pH و EC بیوچار تهیه شده در دمای ۶۴۰ درجه سلسیوس نسبت به دمای ۴۲۰ درجه سلسیوس، به ترتیب در حدود ۱۲/۱۶ و ۱۷/۷۲ درصد بود. این افزایش در مقدار pH عمدتاً به جدا شدن نمک‌های قلیایی از بخش آلی در اثر افزایش دمای گرماکافت نسبت داده می‌شود (Al-Wabel et al., 2013).

اثر زمان بر توزیع شکل‌های کادمیم

براساس نتایج حاصل از تجزیه آماری، اثرات اصلی و متقابل فاکتورها بر مقدار کادمیم در بخش کربناتی، اکسیدی، آلی و باقیمانده، معنی‌دار بود. اما بخش تبادلی کادمیم در خاک، تنها تحت اثرات اصلی زمان و اصلاح‌کننده‌ها بود (جدول

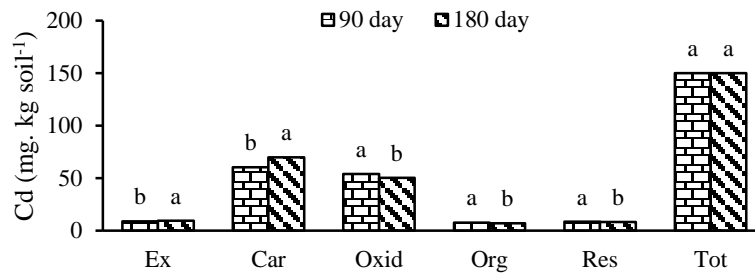
جدول ۴- نتایج تجزیه واریانس اثر زمان و کاربرد اصلاح‌کننده‌های مختلف و اثر متقابل زمان و کاربرد اصلاح‌کننده‌ها بر شکل‌های

مختلف کادمیم و مقدار کل کادمیم

Table 4. Analysis of variance reflecting the effects of time and different amendments application and interactions amendments and time on the chemical fractions of Cd distribution

Sources of variation	Degrees of freedom	Exchangeable	Carbonate	oxides	organic	residual
Treatment	12	9.665***	60.61***	42.98***	28.64***	1.61***
Time	1	6.58**	1617***	286.92***	11.17**	1.81*
Treatment * Time	12	0.833 ^{ns}	28.85**	19.37**	2.468**	0.625*
Error	50	0.44	9.78	5.78	0.671	0.26
Coefficient of variation		7.17	4.78	4.61	11.13	6

^{ns} Not significant, * Significant at P < 0.05, ** Significant at P < 0.01, *** Significant at P < 0.001



شکل ۱- اثر زمان بر توزیع بخش‌های مختلف کادمیم

Figure 1. The effect of time on the chemical fractions of Cd distribution

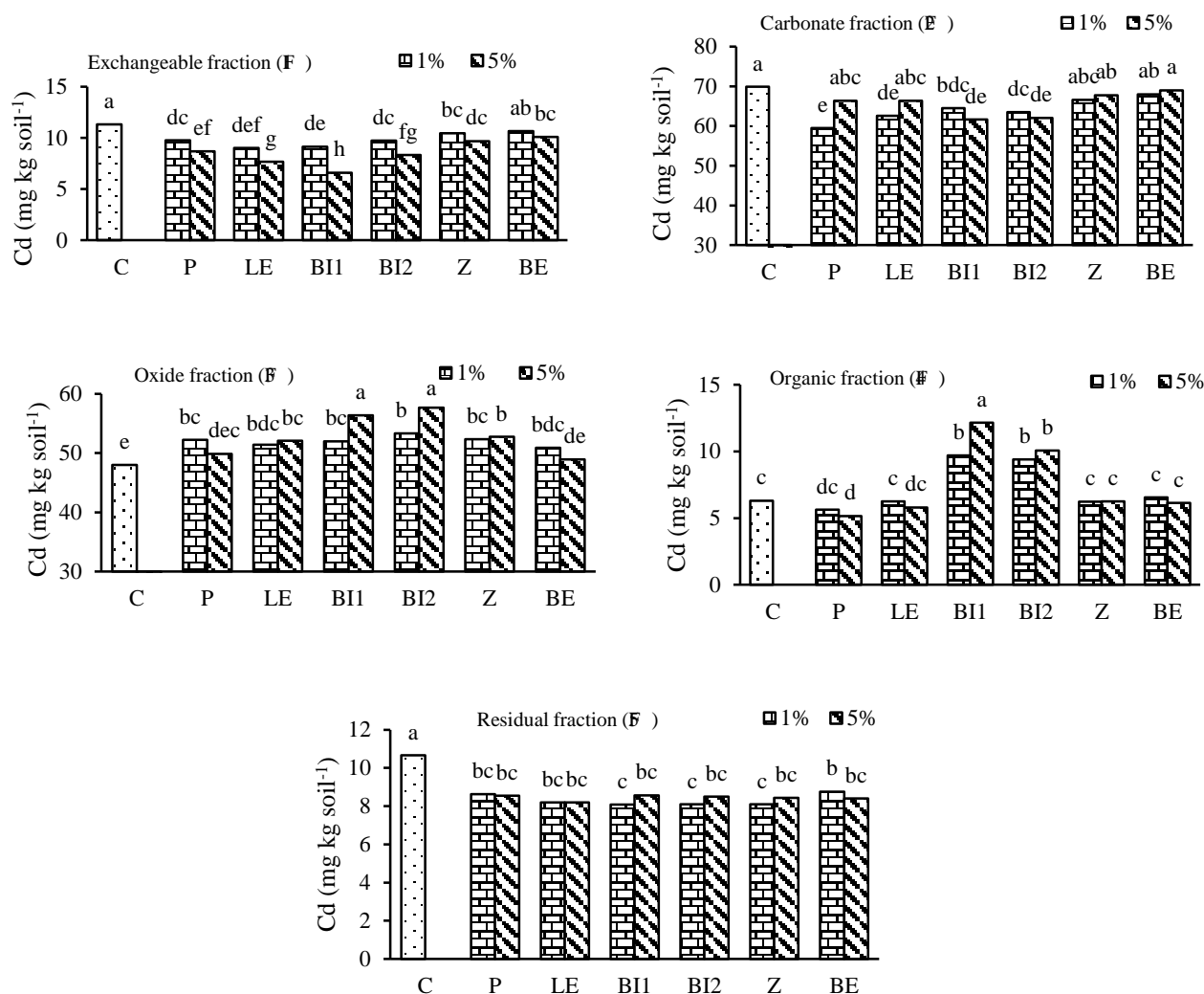
تغییر کادمیم از بخش تبدالی به بخش کربناتی شد. آن-ها علت این تغییر را افزایش pH خاک پس از افزودن بیوچار دانسته‌اند که منجر به رسوب کادمیوم به شکل کربنات همانند CdCO_3 می‌شود (Yang *et al.*, 2017). احمد و همکاران (Ahmad *et al.*, 2014) علت کاهش بخش تبدالی فلزات با کاربرد بیوچار را تشکیل کمپلکس‌های درون کره‌ای با گروه‌های عامل مواد آلی دانسته‌اند. آن‌ها همچنین بیان کردند که بیوچار به دلیل داشتن گروه‌های عامل هیدروکسیلی و کربوکسیلی، عناصر سنگین را به صورت کووالانسی جذب سطحی می‌کنند. در پژوهشی وانگ و همکاران (Wang *et al.*, 2018) دریافته‌اند که استفاده از بیوچار سبب کاهش بخش تبدالی کادمیم و افزایش بخش باقی‌مانده شد. آن-ها افزایش کربن آلی و pH خاک پس از افزودن بیوچار را از عوامل افزایش جذب فلزات با ترکیبات آلی دانسته‌اند.

این افراد همچنین بیان کردند به دلیل ساختار حفره مانند بیوچار، کمپلکسی که بین فلزات سنگین و بیوچار تشکیل می‌شود، نسبت به کمپلکس‌هایی که بین فلزات سنگین و دیگر مواد آلی ایجاد می‌شود، پایدارتر است. رودیگز-ویلا و همکاران (Rodríguez-Vila *et al.*, 2015) با بررسی شکل‌های شیمیایی سرب، نیکل، مس و روی در خاک‌هایی که با کمپوست و بیوچار تیمار شده بودند، بیان کردند که کاربرد این مواد آلی سبب کاهش تحرک سرب و غلظت آن در بخش‌های محلول خاک شد. مواد آلی به دلیل داشتن گروه‌های عاملی گوناگون یکی از مهم‌ترین مکان‌های جذب انواع آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین هستند. اما قدرت نگهداری آن‌ها به وسیله این لیگاندها متفاوت است که نهایتاً تعیین‌کننده تحرک فلزات در خاک می‌باشند

اثر اصلاح‌کننده‌ها بر توزیع شکل‌های کادمیم

اثر اصلاح‌کننده‌ها بر توزیع شکل‌های کادمیم در شکل ۲ نشان داده شده است. کاربرد اصلاح‌کننده‌های آلی، اصلاح‌کننده‌های معدنی (لیکا، پومیس و زئولیت) و سطح ۵ درصد بنتونیت، سبب کاهش معنی‌دار بخش تبدالی (F1) کادمیم در مقایسه با تیمار شاهد شدند. سطح ۵ درصد بیوچار ۶۴۰، موثرترین تیمار در کاهش غلظت کادمیم در بخش تبدالی بود. اصلاح‌کننده‌های آلی (بیوچار ۶۴۰ و ۴۲۰)، سبب کاهش بخش تبدالی کادمیم و افزایش بخش اکسیدی (F3) و بخش آلی (F4) کادمیم شدند (شکل ۲). تصور می‌شود، اصلاح‌کننده‌های آلی با تبدیل بخش تبدالی (F1) به بخش اکسیدی (F3) و بخش آلی (F4)، سبب کاهش بخش تبدالی کادمیم شدند. بیشترین بخش اکسیدی (F3) و بخش آلی (F4) کادمیم به ترتیب مربوط به سطح ۵ درصد بیوچار ۴۲۰ و سطح ۵ درصد بیوچار ۶۴۰ به میزان ۲۰/۲۷ و ۹۳ درصد نسبت به شاهد بود.

بیوچارها ممکن است از طریق تشکیل کمپلکس‌های درون شبکه‌ای فلزات با اکسیدهای آهن و منگنز و ماده آلی و همچنین با تشکیل کمپلکس‌های سطحی با گروه-های عاملی هیدروکسیلی و کربوکسیلی، سبب کاهش بخش تبدالی کادمیوم شوند (Ahmad *et al.*, 2014). از دیگر دلایل تغییر شکل کادمیوم از شکل محلول به اشکال پایدارتر، ممکن است به علت افزایش pH، ماده آلی و عناصر معدنی همانند کلسیم، منیزیم، پتاسیم و فسفر پس از افزودن بیوچار باشد (Zhang *et al.*, 2017). پومیس، لیکا، زئولیت و بنتونیت سبب کاهش بخش تبدالی (F1) کادمیم با افزایش بخش اکسیدی (F3) کادمیم شدند (شکل ۲). منگ و همکاران (Meng *et al.*, 2018) در تحقیقی اثر بیوچار را بر توزیع کادمیم بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که افزایش بیوچار سبب



شکل ۲- کاربرد اصلاح‌کننده‌های مختلف بر توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک. تیمارها: شاهد (C)، پومیس (P)، لیکا (LE)، بنتونیت (BE)، زئولیت (Z)، بیوچار ۶۴۰ °C (BI1) و بیوچار ۴۲۰ °C (BI2).

Figure 2. Effect of different amendments application on the total contents of Cd and on the chemical fractions of Cd distribution in soil. Treatments: Control (C), pumice (P), leca (LE), bentonite (BE), zeolite (Z), biochar 640°C (BI1), and biochar 420°C (BI2).

تشکیل ترکیب پایدارتر را می‌دهد. ۲- ظرفیت تبادل کاتیونی بالای زئولیت سبب جذب بالای کادمیم شد. زورپاس و همکاران (Zorpas *et al.*, 2000) بیان کردند که زئولیت طبیعی سبب تثبیت سرب و کادمیم از طریق تغییر شکل آن‌ها از شکل تبادلی به کربناتی و باقیمانده می‌شود.

تأثیر اصلاح‌کننده‌ها بر توزیع شکل‌های کادمیم در زمان‌های مختلف انکوباسیون

اثر برهمکنش اصلاح‌کننده‌ها و زمان بر توزیع شکل‌های کادمیم در جدول ۵ نشان داده شده است. مقایسه اثر

ون و همکاران (Wen *et al.*, 2016) اثر زئولیت را بر توزیع شکل‌های کادمیم بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که افزودن زئولیت به خاک، سبب کاهش بخش تبادلی کادمیم به میزان ۲۶/۷ درصد و همچنین سبب افزایش بخش کربناتی و باقیمانده به میزان ۳۶/۶ و ۸/۳ درصد گردید. آن‌ها دو دلیل برای تثبیت کادمیم توسط زئولیت ذکر کرده‌اند: ۱- افزودن زئولیت به خاک موجب افزایش pH خاک (از ۶/۸ به ۷/۷) شد که در نتیجه آن رقابت H⁺ با یون فلزی برای لیگاندهایی همانند (OH⁻، CO₃²⁻، SO₄²⁻، Cl⁻، S²⁻، فسفات‌ها و غیره) ضعیف شده و در نتیجه، یون‌های فلزی با لیگاندها با سرعت بیشتری

تثبیت فلزات سنگین باشد. بکت و همکاران (Beckett *et al.*, 1979) با ارائه نظریه بمب زمانی، به افزایش قابلیت جذب فلزات سنگین بعد از تجزیه کودهای آلی در خاک اشاره نموده و بیان کردند که بعد از تجزیه ترکیبات آلی، روند آزادسازی فلزات سنگین، روندی شبیه افزودن نمک معدنی فلزات به خاک را طی می‌کند. در مقابل، کوری و همکاران (Corey *et al.*, 1987) اشاره داشتند که خصوصیات جذبی فلزات سنگین در کودهای آلی زمانی که وارد خاک می‌شوند، بیشتر تحت تاثیر بخش معدنی این ترکیبات قرار می‌گیرند.

اضافه کردن ترکیبات آلی به خاک باعث افزایش فازهای جذبی خاک شده و قابلیت دسترسی فلزات سنگین در خاک را کاهش می‌دهد (Corey *et al.*, 1987; Hooda *et al.*, 1993). آچیا و همکاران (Achiba *et al.*, 2009) تحرک کادمیم را با افزودن کود حیوانی و کمپوست پس از ۵ سال در عمق ۲۰-۰ سانتی‌متری خاک بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که با گذشت زمان و افزایش کمپوست و کود حیوانی، فاکتور تحرک کادمیم نسبت به خاک شاهد افزایش یافته است.

براساس نتایج پژوهشگران متعدد، قابلیت دسترسی فلزات در خاک تیمار شده با ترکیبات آلی، بسیار کمتر از تیمار شده با منابع معدنی فلزات می‌باشد (Hooda *et al.*, 1998; Brown *et al.*, 1993; *al.*) که می‌توان آن را به نقش آلی و معدنی این ترکیبات در تثبیت فلز نسبت داد (Hettiarachchi *et al.*, 2003). ویژگی‌های شیمیایی ترکیبات آلی از قبیل اسیدیته، قابلیت هدایت الکتریکی، پتانسیل معدنی شدن و قدرت یونی، به طور غیر مستقیم (Wegler *et al.*, 2000) و مقدار فلز در ترکیبات آلی و معدنی مختلف به طور مستقیم بر قابلیت جذب فلز سنگین تاثیر می‌گذارد (Zhu *et al.*, 2004).

برهمکنش اصلاح‌کننده‌ها و زمان نشان داد که بیوچار ۴۲۰ و سطح ۵ درصد بنتونیت، سبب کاهش معنی‌دار بخش تبادل کادمیم نسبت به تیمار شاهد شد. هرچند همین کاهش نیز با گذشت زمان از ۹۰ به ۱۸۰ روز، معنی‌دار نبود (جدول ۵).

همچنین، نتایج نشان داد در خاک‌های تیمار شده با پومیس، لیکا، زئولیت، سطح ۱ درصد بنتونیت و سطح ۱ درصد بیوچار ۶۴۰، بخش تبادل کادمیم با گذشت زمان افزایش یافت (جدول ۵). همچنین، نتایج نشان داد اصلاح‌کننده‌های آلی (بیوچار ۶۴۰ و ۴۲۰) و معدنی (پومیس، لیکا، زئولیت و بنتونیت) سبب افزایش کادمیم در بخش کربناتی با گذشت زمان شدند (جدول ۵). بیشترین میزان افزایش در بخش کربناتی کادمیم با گذشت زمان در سطح ۵ درصد زئولیت مشاهده گردید که این افزایش معادل ۲۳/۰۷ درصد بود (جدول ۵). پومیس، لیکا، زئولیت و بنتونیت ممکن است به علت قلیایت و کلسیم کربنات معادل بالا، سبب افزایش بخش کربناتی کادمیم شوند (جدول ۲).

منگ و همکاران (Wang *et al.*, 2018) علت افزایش بخش کربناتی با گذشت زمان توسط بیوچار را افزایش pH در طول دوره انکوباسیون (۱۵۰ روز) دانسته‌اند. آن‌ها بیان کردند که افزایش pH در خاک‌های تیمار شده با بیوچار، می‌تواند با اثری که بر گروه‌های عاملی سطح، کربنات‌های محلول و کاتیون‌های بازی همانند (Ca, Mg, K و Na) در بیوچار تازه می‌گذارد، سبب تثبیت کادمیم شود. بیشترین مقدار کادمیم پس از بخش کربناتی، در بخش اکسیدهای آهن و منگنز وجود داشت و با افزایش زمان، مقدار کادمیم در این بخش کاهش یافت (جدول ۵).

بیوچار حاوی مقادیر زیادی از ترکیبات معدنی تثبیت‌کننده از قبیل اکسیدهای آهن و منگنز بوده که باعث کاهش قابلیت دسترسی فلزات سنگین می‌شود (Ahmad *et al.*, 2014). الووی و همکاران (Alloway *et al.*, 1997) بیان کردند که بعد از کاربرد ترکیبات آلی در خاک، به دلیل تجزیه مواد آلی و حل شدن ترکیبات آلی ناپایدار، قابلیت جذب فلز سنگین افزایش شدیدی می‌یابد که این افزایش شدید، عموماً به همراه یک کاهش شدید در قابلیت جذب فلزات سنگین می‌باشد که می‌تواند بیانگر نقش بخش معدنی خاک و ترکیبات آلی در

جدول ۵- مقادیر بخش‌های مختلف کادمیوم در خاک با سطوح مختلف اصلاح‌کننده در زمان‌های مختلف انکوباسیون

Table 5. Amounts the chemical fractions of Cd in soil with different levels of the amendment at different incubation times.

Treatments	Exchangeable		Carbonate		Oxides		Organic		Residual	
	90 (day)	180 (day)	90 (day)	180 (day)	90 (day)	180 (day)	90 (day)	180 (day)	90 (day)	180 (day)
Control	11.46 ^a	11.18 ^{ab}	67.08 ^{edf}	72.67 ^{abc}	50.46 ^{ghif}	45.50 ^j	7.20 ^{de}	5.40 ^{fg}	10.86 ^a	9.26 ^b
Biochar 420- 1%	9.77 ^{efdg}	9.67 ^{efdg}	59.02 ^{kihj}	67.96 ^{dec}	56.10 ^{abdc}	50.63 ^{ghf}	9.60 ^c	9.20 ^c	8.4 ^{defc}	7.8 ^{ef}
Biochar 420- 5%	8.34 ^{hijk}	8.31 ^{hijk}	55.21 ^k	68.87 ^{dbec}	58.16 ^{ab}	57.26 ^{abc}	10.26 ^{bc}	9.86 ^{bc}	8.8 ^{dbc}	8.2 ^{def}
Biochar 640- 1%	8.96 ^{hijg}	9.33 ^{gfih}	56.34 ^{kj}	72.72 ^{abc}	52.00 ^{efg}	52.00 ^{efg}	10.13 ^{bc}	9.26 ^c	8.06 ^{def}	8.1 ^{def}
Biochar 640- 5%	6.59 ^l	6.59 ^l	57.5 ^{kij}	65.73 ^{efg}	59.46 ^a	53.3 ^{efd}	11.13 ^b	13.2 ^a	8.46 ^{dbefc}	8.66 ^{dbc}
Zeolite – 1%	9.70 ^{efdg}	10.58 ^{abcd}	60.95 ^{ghij}	72.17 ^{abcd}	57.83 ^{ab}	46.83 ^{hij}	7.26 ^{de}	5.20 ^{fg}	7.66 ^f	8.53 ^{dbec}
Zeolite – 5%	9.39 ^{efgh}	9.94 ^{efdcg}	60.77 ^{ghij}	74.79 ^a	53.53 ^{efdc}	51.96 ^{fde}	7.33 ^{de}	5.20 ^{fg}	8.33 ^{defc}	8.53 ^{dbec}
Bentonite – 1%	10.36 ^{bdfce}	10.98 ^{abc}	62.19 ^{fhi}	73.84 ^{ab}	54.90 ^{bdce}	46.90 ^{hij}	7.53 ^d	5.60 ^{fg}	9.13 ^{bc}	8.4 ^{defc}
Bentonite – 5%	10.20 ^{bdfce}	10.01 ^{efdcg}	63.88 ^{efhg}	74.12 ^{ab}	51.30 ^{efg}	46.53 ^{ij}	6.46 ^{def}	5.80 ^{fg}	8.6 ^{dbec}	8.2 ^{defc}
Pumice – 1%	9.05 ^{hijg}	10.46 ^{abcde}	57.96 ^{kihj}	61.02 ^{efd}	54.86 ^{bdec}	49.60 ^{ghif}	6.00 ^{fge}	5.26 ^{fg}	9.06 ^{bc}	8.2 ^{def}
Pumice – 5%	7.58 ^{lk}	9.76 ^{efdg}	65.77 ^{efg}	67 ^{efd}	48.73 ^{ghij}	51.00 ^{efg}	4.93 ^g	5.36 ^{fg}	8.4 ^{defc}	8.7 ^{dbc}
Leca – 1%	8.28 ^{jik}	9.72 ^{efdg}	59.48 ^{kihj}	65.64 ^{efg}	52.86 ^{efd}	49.93 ^{ghif}	7.26 ^{de}	5.26 ^{fg}	8.06 ^{def}	8.33 ^{defc}
Leca – 5%	7.32 ^{lk}	7.99 ^{jk}	61.36 ^{ghij}	71.36 ^{abcd}	52.63 ^{efgd}	51.53 ^{efg}	6.26 ^{defg}	5.33 ^{fg}	8.33 ^{defc}	8.06 ^{def}

نتیجه‌گیری کلی

بنتونیت) به خاک موجب کاهش معنادار غلظت کادمیوم در بخش تبدالی گردید که بیشترین کاهش در سطح ۵ درصد بیوچار ۶۴۰ مشاهده گردید. از آنجایی که اصلاح-کننده‌های آلی (بیوچار ۶۴۰ و ۴۲۰) نسبت به اصلاح-کننده‌های معدنی در تثبیت فلزات در خاک آلوده موثرتر بودند، پیشنهاد می‌شود، با توجه به شرایط اقلیمی و خصوصیات متفاوت خاک، از بیوچار به عنوان عامل تثبیت‌کننده برای پالایش خاک‌های آلوده به فلزات مورد بررسی قرار گیرد.

نتایج نشان داد گذشت زمان باعث افزایش کادمیوم در بخش‌های تبدالی، کربناتی و کاهش کادمیوم در بخش-های اکسید آهن و منگنز، آلی و باقیمانده گردید که بیشترین کاهش غلظت کادمیوم در بخش تبدالی با گذشت زمان از ۹۰ به ۱۸۰ روز در سطح ۵ درصد بنتونیت مشاهده گردید. همچنین، افزودن اصلاح‌کننده-های آلی (بیوچار ۶۴۰ و بیوچار ۴۲۰) و اصلاح‌کننده-های معدنی (پومیس، لیکا، زئولیت و سطح ۵ درصد

References

- Abbaspour A., Kalbasi M., Hajrusols Sh., and Golchin A. 2005. Investigation of Cd and Pb contamination in some Iranian soils. *Proceedings of the 9th Iranian Soil Science Congress*, 1: 545-543.
- Abedi-Koupai J., Mollaei R., and Eslamian S. 2015. The effect of pumice on reduction of cadmium uptake by spinach irrigated with wastewater. *Ecohydrology and Hydrobiology*, 15: 208-214.
- Achiba W., Gabteni N., Lakhdar A., Laing G., Verloo M., Jedidi N., and Gallali T. 2009. Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 130:156-163.
- Ahmad M., Rajapaksha A.U., Lim J.E., Zhang M., Bolan M., Mohan D., Vithanage M., Lee S., and Ok Y.S. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water. *Chemosphere*, 99:19-33.
- Ahnstrom Z.S. and Parker D.R. 1999. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. *Journal of Soil Science Society of America*, 63:1650-1658.
- Alabarse F., Conceição R.V.C., Balzaretto N.M., Schenato F., and Xavier. A.M. 2011. In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure. *Applied Clay Science*, 51:202-208.
- Alloway B., and Ayres D.C. 1997. Chemical Principles of Environmental Pollution. London, Blackie Academic and Professional.
- Alloway B.J. 1990. Cadmium. In: Alloway B. J. (Ed.), Heavy Metals in Soils. Halsted, New York. pp. 100-124.
- Al-Wabel M.I., Al-Omran A., El-Naggar A.H., Nadeem M., and Usman A.R. 2013. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced of Conocarpus wastes. *Bioresource Technology*, 131: 374-379.
- Beckett P.H.T., Davis R.D., and Brindley P. 1979. The disposal of sewage sludge onto farmland: The scope of the problems of toxic elements. *Water Pollution Control*, 78:419-445.
- Brown S.L., Chaney R.L., Angle J.S., and Ryan. J.A. 1998. The phytoavailability of cadmium to lettuce in long term biosolids-amended Soils. *Journal of Environmental Quality*, 27:1071-1078.
- Chapman H.D. 1965. Cation exchange capacity. In: Methods of Soil Analysis. Part II. Black, C. A. (Ed). *American Society of Agronomy*, Madison, WI, USA. pp. 891-901.
- Chen M., and Ma L. 2001. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Science Society of America Journal*, 65:499-510.
- Chi C.M., and Wang Z.C. 2010. Characterizing salt-affected soils of Songnen plain using saturated paste and 1:5 soil-to-water extraction methods. *Arid Land Research and Management*, 24(1): 1-11.
- Corey R.B., King L.D., Leu-Hing C., Fanning D.C., Street J. J., and Walker J.M. 1987. Effects of sludge properties on accumulation of trace elements by crops. In: A. L. Page (Ed.), *Land Application of Sludge*. Lewis Pub., Chelsea, MI. pp. 25-51.
- Cui L., Pan G., Li L., Bian R., Liu X., Yan J., Quan G., Ding C., Chen T., Liu Y., Yin C., Wei C., Yang Y., and Hussain Q. 2016. Continuous immobilization of cadmium and lead in biochar amended contaminated paddy soil: A five-year field experiment. *Ecological Engineering*, 93:1-8.

- Day, P.R. 1955. Particle fractionation and particle-size analysis. In: Black, C.A. (Ed), Method of Soil Analysis. Part I. Agronomy 9, Soil Science Society. America. Madison, WI. pp. 545-567.
- Fang Y., Singh B., Singh B.P., and Krull E. 2014. Biochar carbon stability in four contrasting soils. *European Journal of Soil Science*, 65:60–71.
- Gonzalez-Alcaraz M.N., Conesa H.M., and Alvarez-Rogel J. 2013. Phytomanagement of strongly acidic, saline eutrophic wetlands polluted by mine wastes: the influence of liming and *Sarcocornia fruticosa* on metals mobility. *Chemosphere*, 90:2512–2519.
- Hamidpour M.M., Afyuni M., Kalbasi A.H., Khoshgoftarmanes V. and Inglezakis J. 2010a. Mobility and plant availability of Cd (II) and Pb (II) adsorbed on zeolite and bentonite. *Applied Clay Science* 48: 342-348.
- Hamidpour M.M., Kalbasi M., Afyuni H., Shariatmadari P.E., Holm H. and Hansen C.B. 2010b. Sorption hysteresis of Cd (II) and Pb (II) on natural zeolite and bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 181: 686-691.
- Hettiarachchi G.M., Ryan J.A., Chaney R.L., and La Fleur C.M. 2003. Sorption and desorption of cadmium by different fractions of biosolids-amended soils. *Journal of Environmental Quality*, 32: 1684-1693.
- Hooda P.S., and Alloway B.J. 1993. Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soils. *Journal of Soil Science*, 44: 97-110.
- Hosseini M., Adhmi E. and Owliaie H.R. 2017. Changes of available cadmium over time and its relationship with soil properties in highly calcareous soils. *Journal Water and Soil Science*, 22(1):127-142.
- Mahabadi A.A., Hajabbasi M.A., Khademi H., and Kazemian H. 2007. Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite. *Geoderma*, 137:388–393.
- Malakootian M., Nouri J., and Hossaini H. 2009. Removal of heavy metals from paint industry's wastewater using Leca as an available adsorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 6 (2):183-190.
- Meng J., Tao M., Wang L., Liu X., and Xu J. 2018. Changes in heavy metal bioavailability and speciation from a Pb-Zn mining soil amended with biochars from co-pyrolysis of rice straw and swine manure. *Science of the Total Environment*, 633:300–307.
- Mohammadi-Kalhorai E., Yetilmezsoy K., and Uygur N. 2013. Modeling of adsorption of toxic chromium on natural and surface modified lightweight expanded clay aggregate (LECA). *Applied Surface Science*, 287:428–442.
- Nelson R.E. 1982. Carbonate and gypsum. In A. L. Page (Ed.) Methods of Soil Analysis. Part 2. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI. pp.181-197.
- Panuccio M.R., Sorgona A., Rizzo M., and Cacco G. 2009. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies. *Journal Environmental Management*, 90:364-374.
- Park J.H., Choppala G.K., Bolan N.S., Chung J.W., and Chuasavathi T., 2011. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant Soil*, 348:439–451.
- Prusty B.G., Sahu K.C. and Godgul G. 1994. Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India. 1. Contamination of stream sediments. *Chemical Geology*, 112:275-291
- Rodríguez-Vila A., Asensio V., Forján R., and Covelo E.F. 2015. Chemical fractionation of Cu, Ni, Pb and Zn in a mine soil amended with compost and biochar and vegetated with *Brassica juncea* L. *Journal of Geochemical Exploration*, 158: 74-81.
- Shaheen S.M., Tsadilas C.D., and Rinklebe J. 2013. A review of the distribution coefficient of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. *Adv. Colloid Interface Science*, 201–202:43–56.
- Sun Y., Li Y., Xu Y., Liang X., and Wang L. 2015. In situ stabilization remediation of cadmium (Cd) and lead (Pb) co-contaminated paddy soil using bentonite. *Applied Clay Science*, 105–106:200–206.
- Tessier A., Campbell P.G.C., and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chemical*, 51 (7): 844–850.
- Tudoreanu L. and C.J.C. Phillips. 2004. Modeling cadmium uptake and accumulation in plants. *Advances in Agronomy*, 84:121-157.

- Walkley A., and Black I.A. 1934. An examination degtjarf method for determination for role organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37:29–38.
- Wang Y., Xu Y., Li D., Tang B., Man S., Jia Y., and Xu H. 2018. Vermicompost and biochar as bio-conditioners to immobilize heavy metal and improve soil fertility on cadmium contaminated soil under acid rain stress. *Science of the Total Environment*, 621:1057–1065.
- Weggler-Beaton K., McLaughlin M.J and Graham R.D. 2000. Salinity increases cadmium uptake by wheat and Swiss chard from soil amended with biosolids. *Australian Journal of Soil Research*, 38:37–45.
- Wen J., Yi Y., and Zeng G. 2016. Effects of modified zeolite on the removal and stabilization of heavy metals in contaminated lake sediment using BCR sequential extraction. *Journal of Environmental Management*, 178:63-69.
- Yang X., Lu K.P., McGrother K., Che L., Hu G.T., Wang Q.Y., Liu X.Y., Shen L.L., Huang H.G., Ye Z.Q., and Wang H.L. 2017. Bioavailability of Cd and Zn in soils treated with biochars derived from tobacco stalk and dead pigs. *Journal of Soils Sediments*, 17:751–762.
- Zhu W., Chen S., and Yang J. 2004. Effects of soil amendments on lead uptake by two vegetable crops from a lead-contaminated soil from Anhui, China. *Environment International*, 30:351-356.
- Zorpas A.A., Constantinides T., Vlyssides A.G., Haralambous I., Loizidou M. 2000. Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost. *Bioresource Technology*, 72:113–119.

Effects of Organic and Inorganic Amendments on Fractionation of Cadmium During Incubation Time in a Contaminated Calcareous Soil

Somayeh Sefidgar shahkolaie¹, Mojtaba Barani Motlagh^{2*}, Esmail Dordipour³, Farhad Khormali⁴

(Received: June 2019 Accepted: September 2019)

Abstract

The addition of heavy metals to the soil leads to change of their original distribution pattern. Distribution of heavy metals in soil depends on the type of metal, application level, time and soil characteristics as well. In order to study the effect of organic amendments (biochar 640 and 420) and inorganic amendments (zeolite, bentonite, leca and pumice) on chemical forms of Cd during incubation time in a calcareous soil, a factorial experiment was conducted in a completely randomized design (CRD) with 3 levels of amendments application in soil (0, 1 and 5 %) in three replications. Chemical distribution of Cd in soil was determined using Tessier sequential extraction method during 90- and 180-days incubation time. Results showed that during incubation time, Cd concentration increased in exchangeable (6.05%), carbonated (13.25) and decreased the oxide fraction (7.41%), organic fraction (10.74%) and residual fractions (2.98%) during the time. The application of bentonite (5%) were the most effective treatment in decreasing Cd concentration in exchangeable fraction during the incubation time that this decrease was 1.89%. Application of the organic amendments (biochar 640 and biochar 420) and inorganic amendments (pumice, leca bentonite, and zeolite) decreased the exchangeable fraction of Cd compared to the control. Application of 5% (w/w) of biochar 640 showed the highest decreasing the exchangeable fraction of Cd that compared to the control, it showed a decrease of 41.79%. The organic and inorganic amendments were effective on the immobilization of Cd in soil. However, the organic amendments were more efficient in immobilization of Cd than the inorganic amendments. These results might due to the high amount of organic carbon and cation exchange capacity of the organic amendments than the inorganic amendments.

Keywords: Cadmium, Incubation, Sequential Extraction

Sefidgar shahkolaie S., Barani Motlagh M., Dordipour E. and Khormali F. 2020. Effects of organic and inorganic amendments on fractionation of cadmium during incubation time in a contaminated calcareous soil. *Applied Soil Research*, 8(3): 14-26.

1. PhD Graduate, Department of Soil Sciences, Faculty of Water and Soil Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

2. Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Water and Soil Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

3. Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Water and Soil Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

4. Professor, Department of Soil Science, Faculty of Water and Soil Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

* Corresponding Author Email: mbarani@gau.ac.ir