

The Effect of Diatomite and Incubation Time on Distribution of Chemical Forms of Lead in Calcareous Contaminated Soils

MARZIYEH PIRI¹, EBRAHIM SEPEHR^{2*}, ABBAS SAMADI³, KHALIL FARHADI⁴, MOHAMAD ALIZADEH⁵

1. Ph. D. Student, Department of Soil Science, Urmia University, Urmia, Iran

2. Associate Professor, Department of Soil Science, Urmia University, Urmia, Iran

3. Professor, Department of Soil Science, Urmia University, Urmia, Iran

4. Professor, Department of Chemistry, Urmia University, Urmia, Iran

5. Professor, Department of Food Science and Technology, Urmia University, Urmia, Iran

(Received: Jan. 20, 2018- Revised: March. 11, 2018- Accepted: May. 22, 2018)

ABSTRACT

The presence of heavy metals in water and soil are major concern for the environment due to their toxicity to many life forms. Stabilization of heavy metals in remediation of contaminated soils is one of the cost-effectiveness and rapid implementation method. In order to study the effect of diatomite on chemical forms of Lead in calcareous soils, a factorial experiment was conducted in a completely randomized design (CRD) with three levels of diatomite application in soil (0, 2 and 5 % by weight), four levels of incubation time (1, 2, 4 and 8 weeks) and in two contaminated soils with three replications. Chemical distribution of Lead in soils were determined using Tessier sequential extraction method during the mentioned incubation times and reduced partition index (I_R) and mobility factor (MF) of the metals were calculated as a Lead mobility indices in the soils. The obtained results showed that the application of diatomite significantly ($p \leq 0.01$) decreases the lead in the exchangeable and carbonate fractions and increases it in the iron and manganese oxide, organic and residual bond fractions significantly in comparison to the control treatment. The I_R and pH values increased but MF and DTPA-extractable Lead values decreased with increasing diatomite level and incubation time which demonstrates a decrease in the mobility of lead in the soils. Lead mobility reduction in the clay loam soil compared to the one in the sandy loam soil was probably due to higher content of clay and lower content of Calcium Carbonate Equilibrium. Generally, it can be concluded that the addition of diatomite into the soil especially with high levels (5%) reduces the bioavailability and mobility of the Lead in the soil.

Keywords: Sequential extraction, Diatomite, Lead, Calcareous soil

* Corresponding Author's Email: e.sepehr@urmia.ut.ac.ir

تأثیر دیاتومیت و زمان خوابانیدن بر توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در خاک‌های آهکی آلوده

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

۱. دانشجوی سابق دکتری گروه علوم خاک؛ دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۲. دانشیار، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۳. استاد، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۴. استاد، گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۵. استاد، گروه صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۳۰ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۶/۱۲/۲۰ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۳/۱)

چکیده

حضور فلزات سنگین در آب و خاک به دلیل داشتن اثرات سمی برای موجودات زنده تبدیل به یک معضل جدی برای محیط‌زیست شده است. تثبیت فلزات سنگین در احیاء خاک‌های آلوده به فلزات سنگین یکی از روش‌های کم‌هزینه و سریع می‌باشد. به منظور بررسی تأثیر دیاتومیت بر توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در خاک، آزمایشی به صورت فاکتوریل در قالب طرح کامل تصادفی در سه سطح دیاتومیت (۰، ۲ و ۵ درصد وزنی) و چهار زمان خوابانیدن (۱، ۲، ۴ و ۸ هفته) در دو خاک آلوده و در سه تکرار انجام شد. توزیع عناصر در زمان‌های مذکور با روش عصاره‌گیری متوالی تعیین و برای ارزیابی وضعیت تحرک پذیری سرب در خاک‌های مورد مطالعه، از شاخص توزیع کاهش یافته (I_R) و شاخص تحرک (MF) استفاده شد. نتایج بدست آمده نشان داد، کاربرد دیاتومیت موجب کاهش معنی‌دار ($P \leq 0.01$) سرب در بخش‌های تبادل‌ی و کربناتی و افزایش معنی‌دار آن در بخش‌های متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، آلی و باقیمانده نسبت به خاک شاهد شده است. با افزایش سطوح دیاتومیت افزوده شده به خاک و زمان انکوباسیون، مقدار I_R و pH افزایش، اما مقدار MF و بخش قابل عصاره‌گیری با DTPA سرب کاهش نشان داد که بیانگر کاهش تحرک سرب با افزایش سطح دیاتومیت و زمان خوابانیدن است. کاهش تحرک سرب در خاک لوم رسی نسبت به خاک لوم شنی احتمالاً به دلیل محتوای بیشتر رس و محتوای کمتر کربنات کلسیم معادل بود. به طور کلی می‌توان بیان کرد که افزودن دیاتومیت به خاک آلوده به ویژه در سطوح بالاتر (۵ درصد)، منجر به کاهش زیست‌فراهمی و تحرک سرب در خاک می‌شود.

واژه‌های کلیدی: عصاره‌گیری متوالی، دیاتومیت، سرب، خاک آهکی

مقدمه

سرب همانند بیشتر فلزات سنگین بسیار سمی و برخلاف آلاینده‌های غیر آلی غیرقابل تجزیه است و تمایل دارد در بافت‌های سلولی موجودات زنده تجمع یابد. از پیامدهای آلودگی انسان به سرب می‌توان به اختلالات یادگیری و رفتاری در کودکان، صدمه به اندام‌های کبد، کلیه و قلب و اختلال در سیستم ایمنی اشاره کرد (Shi et al., 2009). از این‌رو اصلاح مکان‌های آلوده به این عنصر ضروری و اجتناب‌ناپذیر است. توزیع، حلالیت (تحرک)، زیست‌فراهمی بیولوژیکی و سمیت فلزات سنگین در خاک تنها به مقدار کل فلز بستگی ندارد بلکه اساساً به شکل شیمیایی فلز در خاک وابسته است (Morgan and Stumm, 1995). در واقع فلزات سنگین می‌توانند

با ترکیبات گوناگون خاک از جمله مواد آلی، کانی‌های رسی، اکسیدهای آهن و منگنز، کانی‌های کربناته پیوند برقرار کرده و یا در ساختمان شبکه‌ای سیلیکات‌ها محبوس شوند. بنابراین قدرت پیوند آنها با ترکیبات مختلف متفاوت بوده که در نتیجه قابلیت نگهداری و آزادسازی آنها متفاوت خواهد بود (Feng et al., 2005; Tessier et al., 1979). لذا جهت برآورد صحیح از خطرات آلودگی خاک به عناصر سنگین و همچنین پیش‌بینی میزان کاهش آن‌ها در نتیجه استفاده از روش‌های اصلاحی، ضروری است که شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین، قابلیت تحرک و زیست‌فراهمی آن‌ها در خاک تعیین شود (Morgan and Stumm, 1995). برای تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در خاک و قابلیت زیست‌فراهمی آن‌ها برای گیاه، از روش عصاره‌گیری متوالی استفاده می‌شود (Saffari et al., 2009). در این روش از ترکیبات شیمیایی مختلف نظیر برخی

* نویسنده مسئول: e.sepehr@urmia.ac.ir

استفاده از اسید هیدروکلریک رقیق pH به ۳-۳/۵ رسانده شد، سپس ۳۰ گرم سدیم کلرید اضافه و با آب مقطر به حجم ۱۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد. با سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار برای افزایش pH از ۴ به ۹ تیتراسیون انجام شد و حجم مصرفی سدیم هیدروکسید (۷) یادداشت شد و با استفاده از رابطه ۱ مساحت سطح نمونه‌ها (S: مترمربع بر گرم) تعیین شد:

$$S = 32V - 25 \quad (\text{رابطه ۱})$$

-آزمایش خوابانیدن

به منظور بررسی تأثیر دیاتومیت بر شکل‌های شیمیایی سرب در خاک‌ها، مقادیر ۰، ۲ و ۵ درصد وزنی (W/W) دیاتومیت به مقدار مشخصی از نمونه خاک‌های هوا خشک شده 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 سانتی‌گراد قرار گرفتند. در طول مدت خوابانیدن، درصد رطوبت نمونه ثابت نگه‌داشته شد. سپس در زمان‌های ۱، ۲، ۴ و ۸ هفته بعد از خوابانیدن، از هریک از تیمارها مقدار یک گرم از خاک برداشت شده و شکل‌های شیمیایی سرب با استفاده از روش عصاره‌گیری متوالی (Tessier *et al.*, 1979) استخراج شد. خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی (Tessier *et al.*, 1979) در جدول (۱) نشان داده شده است. سرب قابل‌دسترس به روش عصاره‌گیری با DTPA در زمان‌های ۱، ۲، ۴ و ۸ هفته بعد از خوابانیدن استخراج شد (Lindsay and Norvell, 1978) و بعلاوه تغییرات pH نیز در زمان‌های ذکر شده اندازه‌گیری شد.

(1982)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک (Rayment and Higginson, 1992)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش استات آمونیوم یک نرمال (Chapman, 1965)، سرب قابل‌دسترس به روش عصاره‌گیری با DTPA (Lindsay and Norvell, 1978) و میزان سرب کل در خاک با روش هضم با اسید نیتریک و اسید کلریدریک (Soon and Abboud, 1993) اندازه‌گیری شد.

-جاذب سرب و آزمایش‌های آن

در این مطالعه دیاتومیت از شرکت زرین خاک قاین از معدن بیرجند به عنوان جاذب برای جذب سرب استفاده شد. برخی خصوصیات جاذب از قبیل ساختار کریستالی و اجزای ترکیبی نمونه‌ها از روش پراش سنجی پرتو ایکس^۱ (Shimadzu 6000)، طیف‌نگاری فلورسانس پرتو ایکس^۲ (PANalytical CubiX)، طیف‌نگاری فلورسانس پرتو ایکس^۳ (SEM, WD X-Ray fluorescence spectrometry) نمونه‌ها با به‌کارگیری میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (SEM, AIS-2100, 5.0 kV, Korea) و ظرفیت تبادل کاتیونی از روش اشباع‌سازی با استات سدیم (Thomas, 1982) مورد بررسی قرار گرفت. مساحت سطح دیاتومیت با استفاده از روش سریز^۴ (Al- Degs *et al.*, 2001) اندازه‌گیری شد. به‌طوری که بر روی ۱/۵ گرم از نمونه‌های دیاتومیت ۱۰۰ میلی‌لیتر آب ریخته شد و با

1. X-ray diffraction (XRD)
2. X-ray fluorescence (XRF)
3. scanning electron microscopy (SEM)
4. Sears

جدول ۱- خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی برای جزءبندی سرب (Tessier *et al.*, 1979)

جزء	عصاره‌گیر	دما (سلسیوس) زمان (ساعت)
F ₁ تبادل	۸ میلی‌لیتر منیزیم کلرید ۱ مولار (pH=۷)	۲۵ ۱
F ₂ پیوند شده با کربنات‌ها	۱۰ میلی‌لیتر استات سدیم ۱ مولار (pH=۵)	۲۵ ۵
F ₃ پیوندشده با اکسیدهای آهن و منگنز	۲۰ میلی‌لیتر ۰/۰۴ NH ₂ OH.HCl مولار (در اسید استیک ۲۵٪ با pH=۲) + ۳ میلی‌لیتر ۰/۰۲ HNO ₃ مولار + ۵ میلی‌لیتر H ₂ O ₂ (۳۰٪ با pH=۲، تغییر pH با اسید نیتریک)	۹۵ ۵-۶
F ₄ پیوند شده با ماده آلی	۳ میلی‌لیتر ۰/۳۰٪ H ₂ O ₂ با pH=۲، تغییر pH با اسید نیتریک	۸۵ ۳-۲
F ₅ بخش باقیمانده	۵ میلی‌لیتر استات آمونیوم ۳/۲ مولار (در اسید نیتریک ۲۰٪) / هضم با اسید کلریدریک به اسید نیتریک (۳:۱)	۲۵ ۰/۵
		۹۵ ۰/۵

که در آن i شماره مرحله‌ی عصاره‌گیری (۱: بخش تبدیلی، ۲: بخش پیوندشده با کربنات‌ها، ۳: بخش پیوندشده با اکسیدهای آهن و منگنز، ۴: بخش پیوندشده با ماده 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 n اختیاری است و رابطه‌ای با

تعیین شاخص تفکیک کاهش‌یافته^۵ در خاک

برای کمی‌سازی شدت پیوند سرب افزوده شده به خاک از شاخص تفکیک کاهش‌یافته (I_R) استفاده شد:

$$I_R = \frac{\sum_{i=1}^k (F_i \times (i)^n)}{k^n} \quad (\text{رابطه ۱})$$

5. Reduced partition index

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 نرم‌افزار Excel صورت گرفت.

بحث و نتایج

ویژگی‌های دیاتومیت

نتایج تجزیه شیمیایی دیاتومیت با استفاده از طیف‌نگار فلئوئورسانس پرتوایکس (XRF) در جدول (۲) نشان داده شده است. بیشترین ترکیب این جاذب‌ها از اکسید سیلیس (SiO₂) تشکیل شده است و شامل درصد کمی از اکسیدهای آلومینیوم، آهن، منیزیم، سدیم، پتاسیم و کلسیم می‌باشند. الگوی XRD جاذب‌ها در شکل (۱) آورده شده است، پیک‌ها در محدوده ۲۱/۸ و ۳۵/۸۲ درجه 2θ می‌تواند به علت حضور SiO₂ به شکل کریستوبالیت باشد، بعلاوه پیک‌ها در محدوده ۱۹/۷۶ و ۲۶/۵۶ درجه 2θ مربوط به SiO₂ به شکل کوارتز می‌باشد؛ کانی‌های کریستوبالیت و کوارتز پلی‌مورف‌های سیلیکا هستند. الگوی XRD دیاتومیت در شکل (۱) شباهت زیادی با الگوی گزارش شده برای دیاتومیتی از چین دارد (Sheng *et al.*, 2009). برخی محققان دیگر گزارش کردند که بیشترین جزء ترکیبی دیاتومیت، اوپال (SiO₂.nH₂O) (۲۰ در محدوده ۳۳ تا ۲۲) می‌باشد (Li *et al.*, 2007).

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 از ۰/۰۴ تا ۱ می‌تواند متغیر باشد (Han *et al.*, 2003). اگر کل فلزات سنگین در خاک به فرم تبدالی باشند مقدار I_R در حداقل مقدار (۰/۰۴) خواهد بود و اگر در فرم باقیمانده باشد در حداکثر مقدار (۱) می‌باشد.

تعیین شاخص تحرک فلز^۱ در خاک

مقدار شاخص نسبی تحرک فلز یا MF به عنوان نمایه‌ای برای ارزیابی شدت خطرات آلودگی در خاک‌های مورد مطالعه از فرمول زیر محاسبه شد (Sipos, 2009):

$$MF = \frac{F_1 + F_2}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5} \times 100 \quad (\text{رابطه ۲})$$

که در آن F_۱، F_۲، F_۳، F_۴ و F_۵ میزان فلز در بخش‌های مختلف روش عصاره‌گیری متوالی مورد استفاده است (جدول ۱). مقدار شاخص تحرک بالا، بیانگر بی‌ثباتی نسبتاً بالا و در دسترس بودن بیولوژیکی فلزات سنگین در خاک است (Anegbe *et al.*, 2014).

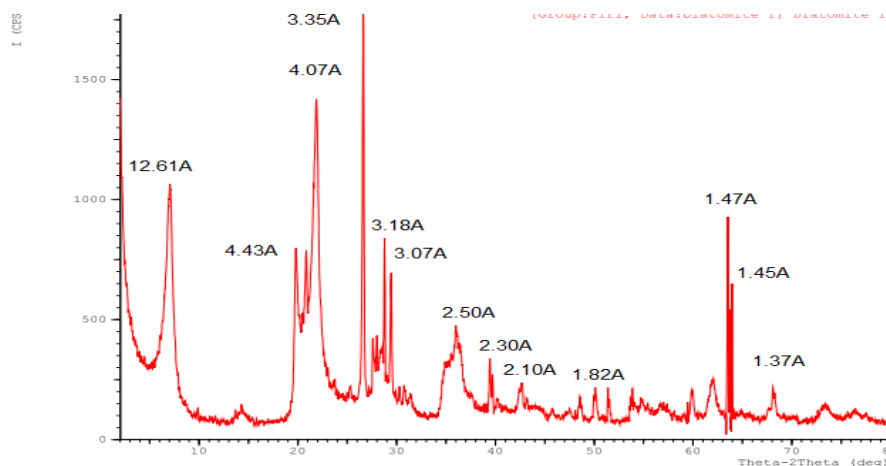
آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ سطح دیاتومیت (۰، ۲ و ۵ درصد) و ۴ زمان خوابانیدن (۱،

1. Mobility Factor

جدول ۲- ترکیب شیمیایی دیاتومیت بر اساس نتایج XRF

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

LOI (Loss on Ignition) = کاهش وزن در اثر حرارت



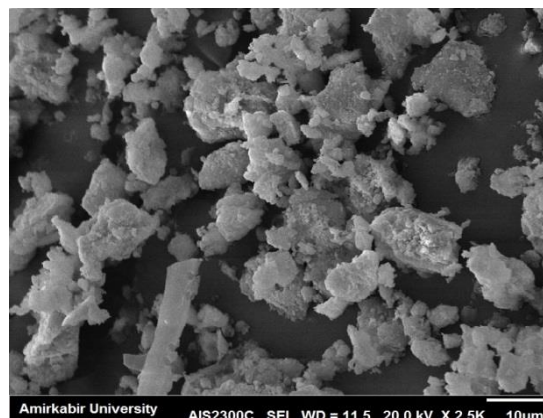
شکل ۱. الگوی XRD دیاتومیت

مساحت سطح دیاتومیت با استفاده از روش Sears، میزان CEC، pH و EC به ترتیب ۵۵ (مترمربع بر گرم)، ۸۰ (سانتی مول بر کیلوگرم)، ۷/۸ و ۱/۴ (دسی زیمنس بر متر) تعیین شد. اگرچه روش Sears بیشتر برای مواد خالص سیلیکاته استفاده می‌شود ولی برای موادی که حاوی سیلیکای زیادی باشند نیز کاربرد دارد (Caliskan *et al.*, 2011). مکانیسم اصلی جذب، حذف کاتیون‌ها به وسیله دیاتومیت بخاطر تبادل کاتیون‌های قابل تبادل مانند Ca، Mg، K، Na می‌باشد (Nenadovic *et al.*, 2015). محققان مقادیر متفاوت CEC را برای دیاتومیت از معادن دیاتومیت مناطق مختلف گزارش کردند، به طوری که در بررسی حذف سزیم با استفاده از دیاتومیت از معدن سربیا میزان CEC را ۵۰ (سانتی مول بر کیلوگرم) گزارش کردند (Nenadovic *et al.*, 2015)، در بررسی تأثیر دیاتومیت از معدن ترکیه بر رشد توت‌فرنگی مقدار CEC دیاتومیت را ۲۲/۲ (سانتی مول بر کیلوگرم) بدست آوردند (Angin *et al.*, 2011).

ویژگی‌های خاک‌ها

با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ارائه‌شده خاک‌ها در جدول (۳)، خاک‌های مورد مطالعه دارای بافت لومی شنی و لوم رسی، pH قلیایی و آلوده به سرب، در هر دو خاک میزان سرب بیشتر از حداکثر غلظت مجاز آن‌ها در خاک بر اساس استاندارد آژانس حفاظت از محیط‌زیست (سرب ۱۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) می‌باشد (EPA, 2003). هر دو خاک آهکی در حالیکه خاک ۲ دارای کربنات کلسیم معادل بالاتری در مقایسه با خاک ۱ می‌باشد.

مورفولوژی سطح ذرات دیاتومیت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) در شکل (۲) نشان داده شده است، دیاتوم‌های با اسکلت خارجی به شکل بیضی (pennate) و گرد (centric) غالب می‌باشند. بیوپلیمر دیاتومیت از رسوب اسکلت جلبک‌های تک‌سلولی به نام دیاتوم با بیش از ۱۰۰۰۰ گونه مختلف تشکیل شده است، هریک از گونه‌ها دارای شکل‌هایی مجزا و اندازه‌هایی کمتر از ۵ میکرون و بیشتر از ۱۰۰ میکرون هستند. بسیاری از گونه‌های دیاتومه به مناطقی با pH، شوری و مواد غذایی خاص محدود می‌شوند (Selim *et al.*, 2010). در بررسی تأثیر دیاتومیت از منابع اردن برای حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده، مورفولوژی سطح دیاتومیت را بیضی (pennate) و گرد (centric) گزارش کردند (Khraisheh *et al.*, 2004).



شکل ۲. تصویر SEM دیاتومیت

جدول ۳- برخی ویژگی‌های خاک‌های مورد مطالعه

سرب کل	DTPA	CCE	Om	CEC	EC	pH	بافت خاک	رس	سیلت	شن
mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	%	%	Cmol kg ⁻¹	dS m ⁻¹			%	%	%
۷۲۶۷	۸۷۹	۱۳	۰/۵۸	۹/۵۹	۰/۱۵	۷/۰۳	لومی شنی	۶۳	۲۵	۱۲
۱۱۷۵	۱۴۴	۲۲	۱/۶۲	۲۶	۰/۰۳	۷/۱۲	لومی رسی	۲۷	۴۲	۳۱

EC: هدایت الکتریکی؛ CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی؛ Om: ماده آلی؛ CCE: کربنات کلسیم معادل؛ DTPA: سرب قابل دسترس.

۲ نسبت به خاک ۱، بالا بودن درصد کربنات کلسیم خاک ۲ (۲۲ درصد) در مقایسه با خاک ۱ (۱۳ درصد) است. سرب از جمله عناصری است که گرایش فراوانی به واکنش با کربنات کلسیم از خود نشان می‌دهد (Illera *et al.*, 2000). به همین دلیل مقدار نسبی سرب در بخش کربناتی به ویژه در خاک‌های با pH بالا زیاد است، نتایج به دست آمده از این بخش تحقیق با نتایج برخی محققان دیگر همخوانی دارد (Mashal *et al.*, 2009; Cabral and Lefebvre, 1998).

تأثیر دیاتومیت بر شکل‌های مختلف سرب

توزیع سرب در خاک ۱ غیر تیمار شده به ترتیب: کربناتی (۴۲٪) < اکسیدی (۱۷٪) < آلی (۱۵٪) < باقیمانده (۱۴٪) < تبدالی (۱۲٪) و در خاک ۲ به ترتیب کربناتی (۴۸٪) < اکسیدی (۱۵٪) < آلی (۱۴٪) < باقیمانده (۱۲٪) < تبدالی (۱۱٪) بود. در هر دو خاک با سطح آلودگی متفاوت، بخش کربناتی بیشترین سهم نسبی سرب را دارا بود که برای خاک ۱ به میزان ۴۲ درصد و برای خاک ۲ به میزان ۴۸ درصد بود. دلیل بالا بودن بخش کربناتی سرب در خاک

شاهد به ۲۶۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم پس از ۸ هفته خوابانیدن کاهش یافت. با افزایش درصد دیاتومیت در خاک ۲، میزان بخش تبدلی از ۱۲۵/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۶۲/۹ و ۴۰/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ترتیب در تیمارهای ۲ و ۵ درصد پس از ۸ هفته خوابانیدن رسید که به میزان ۷۰ درصد در خاک ۱ و ۶۷ درصد در خاک ۲ در تیمار ۵ درصد دیاتومیت نسبت به تیمار شاهد کاهش نشان داد.

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴) نشان داد اثرات اصلی نوع خاک، زمان خوابانیدن و درصد دیاتومیت، همچنین اثرات متقابل خاک، زمان خوابانیدن و درصد دیاتومیت بر توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در خاک‌ها معنی‌دار بودند. با افزودن دیاتومیت مقدار سرب به طور معنی‌داری در بخش‌های تبدلی و کربناتی کاهش و در بخش‌های اکسیدی، آلی و باقیمانده افزایش یافت (شکل ۳). در حضور ۵ درصد دیاتومیت در خاک ۱، میزان بخش تبدلی از ۸۸۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار

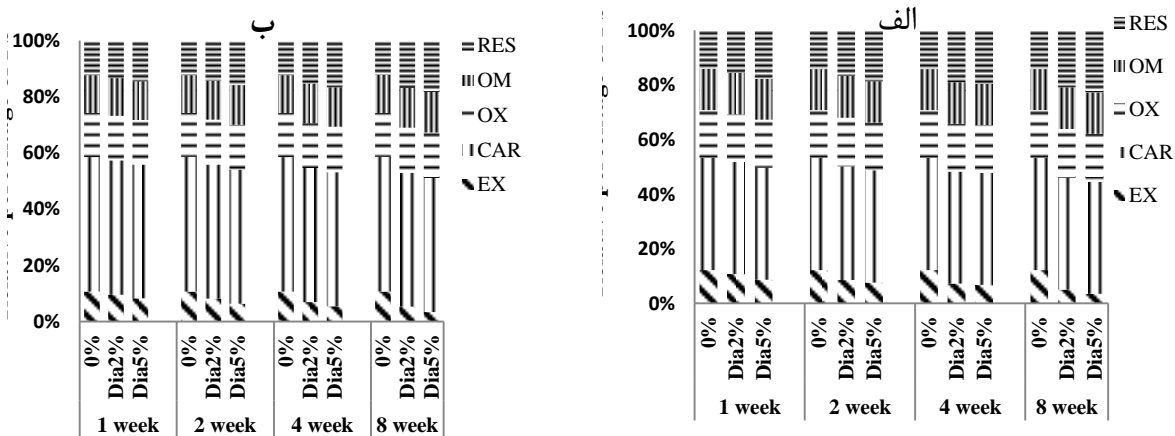
جدول ۴- نتایج تجزیه واریانس توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در خاک با نسبت‌های مختلف دیاتومیت

منابع تغییر	درجه آزادی	EX	CAR	OX	OM	RES	DTPA	pH	MF	I _R
تیمار	۲۳	۳۰۷۷۰۶**	۴۶۰۵۶۵۰**	۹۲۶۶۱۷**	۶۸۴۹۴۷**	۹۹۴۱۴۰**	۳۲۲۷۴۲**	۰/۰۷۶**	۴۹**	۰/۰۰۳**
خاک	۱	۵۴۳۸۹۶۲**	۱۰۵۹۲۹۲۷۶**	۲۱۳۰۹۴۵۹**	۱۵۷۵۲۶۰۳**	۲۱۲۵۵۸۴۱**	۶۸۲۴۹۵۴**	۰/۰۱۹**	۵۸۹**	۰/۰۱۴**
زمان انکوباسیون	۳	۶۹۰۵۳**	۴/۶۴**	۱۶۳**	۷۵**	۶۴۳۷۶**	۲۲۸۵۱**	۰/۰۶۷**	۳۶**	۰/۰۰۳**
درصد	۲	۳۵۹۱۳۴**	۲۳۸**	۳۳۱**	۱۳۲**	۳۴۲۰۶۹**	۱۳۹۶۰۲**	۰/۶۱۶**	۱۹۰**	۰/۰۱۵**
خاک*زمان	۳	۳۹۹۷۷**	۲/۶۱**	۶۵**	۳۲**	۴۱۰۳۱**	۱۲۹۱۱**	۰/۰۰۲**	۰/۶۳**	۹E-۰۰۵**
خاک*درصد	۲	۲۰۸۹۷۲**	۷۵**	۱۴۰**	۴۷**	۲۱۳۹۵۰**	۷۵۱۹۷**	۰/۰۸۱**	۱/۰۱**	۰/۰۰۰**
زمان*درصد	۶	۱۸۱۳۲**	۴/۱**	۹۳**	۶۷**	۱۷۹۸۷**	۶۶۶۸**	۰/۰۱۹**	۹/۵۸**	۰/۰۰۱**
خاک*زمان*درصد	۶	۱۱۰۳۱**	۲/۵۳**	۹۰**	۱۵**	۱۲۱۹۹**	۳۵۳۷۱۴**	۰/۰۰۱**	۰/۳۲**	۶E-۰۰۵**
خطا	۴۸	۰/۱۲۹	۰/۴۲۲	۰/۵۹۶	۲۰/۰۱	۲/۷۶	۰/۶۷۱	۳E-۰۰۵	۰/۰۳۸	۱E-۰۰۵
کل	۷۲									

EX: بخش تبدلی؛ CAR: بخش کربناتی؛ OX: بخش پیوند خورده با اکسیدهای آهن و منگنز؛ OM: بخش پیوند خورده با ماده آلی؛ RES: بخش باقیمانده؛ DTPA: بخش

قابل دسترس؛ MF: شاخص تحرک فلز؛ I_R: شاخص پایداری فلز.

** و ns به ترتیب در سطح احتمال ۱ درصد معنی‌دار و بدون معنی می‌باشد.



شکل ۳- توزیع نسبی شکل‌های شیمیایی سرب (% حاصل از عصاره‌گیری متوالی در خاک ۱ (الف) و خاک ۲ (ب) با نسبت‌های مختلف دیاتومیت (Dia) در زمان‌های مختلف خوابانیدن

۸ هفته خوابانیدن از ۱۰۲۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۱۶۵۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک ۱ (به میزان ۶۱ درصد) و از ۱۴۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۲۱۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم (به میزان ۴۹ درصد) در خاک ۲ افزایش نشان داد. میزان بخش اکسیدی بعد از ۸ هفته خوابانیدن در تیمار ۵

با افزایش ۵ درصد دیاتومیت پس از ۸ هفته خوابانیدن در خاک ۱، میزان بخش کربناتی از ۲۹۹۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۲۶۸۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در خاک ۲ این بخش از ۵۶۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ۵۵۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم کاهش یافت. بخش باقیمانده در تیمار ۵ درصد دیاتومیت بعد از

دیاتومیت را برای تشکیل کمپلکس با فلزات سنگین افزایش داده و در نتیجه موجب افزایش جذب فلزات سنگین و کاهش شکل‌های خطرناک فلزات در خاک می‌گردد. علاوه بر ویژگی-های دیاتومیت برخی محققان کاهش سرب در بخش تبادل‌ی در حضور برخی جاذب‌ها را به طور عموم، به دلیل پیوندهای قوی این فلز از طریق فرایندهای جذب سطحی، رسوب و تشکیل کمپلکس با گروه‌های عاملی و تبادل کاتیونی دانستند (Raskin and Ensley, 2000). Ye *et al.* (2015) در غیرمتحرک سازی سرب، مس و کادمیوم در خاک‌های اسیدی با استفاده از دیاتومیت گزارش کردند که کاربرد دیاتومیت موجب تبدیل فلزات از شکل قابل‌دسترس (محلول در اسید) به فرم غیرقابل‌دسترس (بخش اکسیدهای آهن و منگنز و باقی‌مانده) می‌شود.

تأثیر دیاتومیت بر pH و بخش قابل‌عصاره گیر با DTPA

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 قابل‌عصاره گیر با DTPA سرب در خاک‌ها معنی‌دار بودند (جدول ۴). جدول (۵) تغییرات مقادیر بخش قابل‌عصاره گیر با DTPA سرب 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 سرب قابل‌عصاره گیر با DTPA به طور معنی‌داری کاهش یافت که بیانگر کاهش مقدار فلز قابل‌دسترس با افزایش درصد دیاتومیت است.

درصد از ۱۲۶۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۱۲۹۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک ۱ و از ۱۸۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۱۹۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک ۲ افزایش یافت. بعلاوه میزان بخش آلی در تیمار ۵ درصد دیاتومیت بعد از ۸ هفته خوابانیدن از ۱۰۹۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ۱۱۰۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک ۱ و از ۱۵۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ۱۶۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک ۲ رسید.

تفاوت در مقدار توزیع سرب در شکل‌های شیمیایی متفاوت در دو خاک به دلیل تفاوت در سطح آلودگی این فلز در دو خاک و ویژگی‌های متفاوت دو خاک می‌باشد (جدول ۳) -به طوری که مقدار سرب کل در خاک ۱ برابر ۷۲۶۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در خاک ۲ برابر ۱۱۷۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. بعلاوه تغییرات در توزیع سرب در شکل‌های شیمیایی مختلف در حضور دیاتومیت در خاک ۲ احتمالاً به دلیل بالا بودن درصد رس، ظرفیت تبادل کاتیونی و درصد ماده آلی و در نتیجه ظرفیت بافری بالاتر در مقایسه با خاک ۱ کمتر مشاهده شد.

کارایی زیاد دیاتومیت در جذب سرب، به سطح ویژه زیاد و حجم منافذی بزرگتر آن برمی‌گردد (Irani *et al.*, 2011). همچنین مراکز فعال دیاتومیت دارای گروه‌های فعال هیدروکسیل در سطح می‌باشند که توانایی جذب 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 (Zhuravlev, 2000). این گروه‌های فعال در لبه‌های دیاتومیت به صورت Si-O- تبدیل شده و میزان بارهای منفی سطح برای جذب فلزات سنگین بیشتر شده و میزان جذب افزایش می‌یابد. این گروه‌های عاملی در سطح دیاتومیت توانایی

جدول ۵- مقادیر بخش قابل‌عصاره گیر با DTPA برای نسبت‌های مختلف دیاتومیت

خاک‌ها	درصد دیاتومیت	هفته ۱	هفته ۲	هفته ۴	هفته ۸
خاک ۱	شاهد	۸۸۹ a,A	۸۸۲ c,A	۸۸۵ b,A	۸۸۴ b,A
	۲٪ Dia	۷۶۶ a,A	۷۴۰ b,B	۶۷۰ c,B	۶۱۰ d,B
	۵٪ Dia	۷۳۶ a,C	۷۱۰ b,C	۵۵۹ c,C	۴۸۳ d,C
خاک ۲	شاهد	۱۴۴ b,A	۱۴۳ b,A	۱۴۵ b,A	۱۴۶ a,A
	۲٪ Dia	۱۳۰ a,B	۱۲۳ b,B	۱۱۸ c,B	۱۰۸ d,B
	۵٪ Dia	۱۲۳ a,C	۱۱۱ b,C	۹۹ c,C	۸۰ b,C

حروف کوچک نشان‌دهنده مقایسات میانگین بر اساس زمان (مقایسه ردیفی) و حروف بزرگ، مقایسات میانگین بر اساس درصد دیاتومیت (مقایسه ستونی)

درصد برای خاک ۱ و ۴۴ درصد برای خاک ۲ کاهش نشان داد. (جدول ۵).
جدول (۶) تغییرات مقادیر pH در اثر اعمال نسبت‌های

بیشترین کاهش در بخش قابل‌عصاره گیر با DTPA سرب در خاک تیمار شده با ۵ درصد دیاتومیت و در زمان ۸ هفته پس از خوابانیدن مشاهده شد، به طوری که به میزان ۴۵

افزایش درصد دیاتومیت است. مقادیر I_R تا حدی نمایانگر زیست‌فراهمی فلزات در خاک است. مقدار پایین I_R نشان‌دهنده حضور فلز در شکل‌های ناپایدار (تبادلی و کربناتی) و مقادیر بالاتر I_R حضور فلز در فرم‌های پایدار را نشان می‌دهد (Han et al., 2003).

بالاترین مقدار I_R برای سرب در سطح ۵ درصد نسبت دیاتومیت به خاک و در زمان ۸ هفته پس از خوابانیدن مشاهده شد که به میزان ۰/۴۵ برای خاک ۱ و ۰/۴۱ برای خاک ۲ بدست آمد (جدول ۷). در حضور ۵ درصد دیاتومیت افزوده شده به خاک و زمان خوابانیدن ۸ هفته، مقادیر I_R از ۰/۳۷ تا ۰/۴۵ در خاک ۱ (به میزان ۲۲ درصد) و از ۰/۳۵ تا ۰/۴۱ در خاک ۲ (به میزان ۱۷ درصد) افزایش یافت. مقادیر I_R در خاک ۱ نسبت به خاک ۲ بالا بود که دلیل این امر می‌تواند بدلیل بالا بودن غلظت سرب در خاک ۱ (۷۲۶۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در مقایسه با خاک ۲ (۱۱۷۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، همچنین بالا بودن سهم سرب موجود در بخش باقیمانده در خاک ۱ (۰/۱۴) در مقایسه با خاک ۲ به ترتیب (۰/۱۲) باشد. افزودن مواد آلی به خاک آلوده (بایوچار انگور) موجب افزایش مقدار شاخص تفکیک کاهش یافته (I_R) سرب در خاک شد (Hamzenejad and Sepehr, 2017).

جدول ۷- مقادیر نمایه تفکیک کاهش یافته (I_R) سرب در نسبت‌های مختلف دیاتومیت

خاک‌ها	درصد دیاتومیت	هفته ۱	هفته ۲	هفته ۴	هفته ۸
شاهد		۰/۳۷a,C	۰/۳۷ a,C	۰/۳۷ a,B	۰/۳۷ a,C
خاک ۱	۲٪ Dia	۰/۳۸c,B	۰/۳۹c,B	۰/۴۲b,A	۰/۴۴ a,B
	۵٪ Dia	۰/۴۰c,A	۰/۴۱b,A	۰/۴۲ b,A	۰/۴۵ a,A
شاهد		۰/۳۵a,C	۰/۳۵ a,C	۰/۳۵ a,B	۰/۳۵ a,C
خاک ۲	۲٪ Dia	۰/۳۶b,B	۰/۳۷ b,B	۰/۳۸a,A	۰/۴۰ a,B
	۵٪Dia	۰/۳۷ d,A	۰/۳۹c,A	۰/۳۹ b,A	۰/۴۱ a,A

حروف کوچک نشان‌دهنده 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 (۴) تغییرات شاخص تحرک در اثر اعمال درصدهای مختلف دیاتومیت در زمان‌های مختلف خوابانیدن را نشان می‌دهد. به طور کلی شاخص تحرک سرب 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

مختلف 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).

جدول ۶- مقادیر pH در نسبت‌های مختلف دیاتومیت

خاک‌ها	درصد دیاتومیت	هفته ۱	هفته ۲	هفته ۴	هفته ۸
شاهد		۷/۰۱b,C	۷/۰۱b,C	۷/۰۲b,C	۷/۰۳a,C
خاک ۱	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
شاهد		۷/۱۲a,C	۷/۱۱a,C	۷/۱۲a,C	۷/۱۱a,C
خاک ۲	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 نشان‌دهنده مقایسات میانگین بر اساس زمان (مقایسه ردیفی) و حروف بزرگ، مقایسات میانگین بر اساس درصد دیاتومیت (مقایسه ستونی)

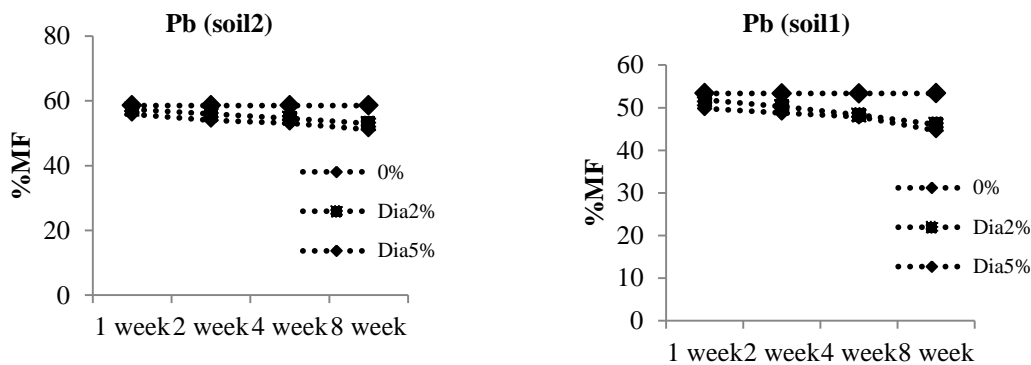
با افزایش درصد دیاتومیت افزوده شده به خاک و زمان خوابانیدن، مقدار pH برای هر دو خاک به طور معنی‌داری ($P \leq 0/01$) افزایش یافت، افزایش pH می‌تواند به علت pH برابر ۷/۸ دیاتومیت باشد. بیشترین افزایش مقدار pH برای هر دو خاک در تیمار ۵ درصد دیاتومیت و در زمان ۸ هفته پس از انکوباسیون مشاهده شد که برای خاک ۱ به میزان ۸ درصد و برای خاک ۲ به میزان ۵ درصد بدست آمد (جدول ۶). خاک ۲ به دلیل داشتن درصد رس و ظرفیت تبادل کاتیونی بالاتر در مقایسه با خاک ۱ و در نتیجه ظرفیت بافری زیاد، تغییرات کمتری در میزان pH در اثر افزودن دیاتومیت نشان داد. یکی از فاکتورهای کلیدی مهم در کنترل تعادل بین فلز-محلول فلزات سنگین در خاک است (Malandrino et al., 2011). افزایش pH موجب کاهش فلزات در بخش‌های متحرک و کاهش زیست‌فراهمی فلزات سنگین در خاک می‌گردد (Sun et al., 2012). برخی محققان دیگر در کاربرد جاذب‌های دیگر که موجب افزایش pH در خاک‌ها شدند کاهش تحرک و زیست‌فراهمی فلزات سنگین از جمله کادمیوم، سرب، مس و روی را گزارش کردند (Li et al., 2016; Puga et al., 2016).

شاخص تفکیک کاهش یافته (I_R)

جدول (۷) تغییرات مقادیر I_R سرب 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 I_R به طور معنی‌داری ($P \leq 0/01$) افزایش یافت که بیانگر افزایش مقدار فلز موجود در جزء‌های پایدار با

در زمان ۸ هفته پس از انکوباسیون مشاهده شد، در خاک ۱ از ۵۳/۳ در تیمار شاهد به ۴۴/۶ (به میزان ۱۶ درصد) و در خاک ۲ از ۵۸/۵ در تیمار شاهد به ۵۱/۱ (به میزان ۱۳ درصد) کاهش یافت. نتایج بیانگر اثربخشی دیاتومیت در تثبیت سرب در خاک-های آلوده مورد مطالعه بود که با نتایج سایر محققان همخوانی دارد (Ye et al., 2015). 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 کادمیوم، سرب و روی در خاک می شود (Abad-Valle et al., 2016). در بررسی تأثیر بایوچار بر تحرک سرب در خاک آلوده مشاهده شد که افزودن بایوچار انگور به خاکهای آلوده نیز منجر به کاهش ۳۱ درصد فاکتور تحرک سرب در خاکها می شود (Hamzenejad and Sepehr, 2017).

کربناتی تعیین کننده خطر زیست محیطی می باشند (Yuan et al., 2011). از این رو، ارزیابی تغییرات بخش تبادل و کربناتی می تواند به بررسی اثر اصلاح کننده های خاک در غیرمتحرک-سازی عناصر استفاده شود. در هر سطح از دیاتومیت افزوده شده به خاک، درصد عناصر موجود در عصاره اول و دوم در فرایند عصاره گیری متوالی به عنوان شاخصی از تحرک عناصر (MF) بکار رفت. فلزات سنگین افزوده شده به خاک، با افزودن دیاتومیت به خاک، از شکل ناپایدار (مانند شکل های قابل تبادل و کربناتی) به شکل های پایدار تغییر شکل می دهد. 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 در خاکها معنی دار بودند (جدول ۴). بیشترین کاهش در شاخص تحرک سرب در خاکها در تیمار ۵ درصد دیاتومیت و



شکل ۴- شاخص تحرک سرب در خاکها (MF) برای نسبت های مختلف دیاتومیت

یافت که بیانگر کاهش تحرک سرب با افزایش درصد دیاتومیت است. سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیون زیاد، حجم منافذی بزرگتر و همچنین مراکز فعال دیاتومیت دارای گروه های فعال هیدروکسیل در سطح هستند که باعث افزایش توانایی جذب سرب در حضور دیاتومیت می شود. در نهایت می توان گفت افزودن دیاتومیت به ویژه در سطح بالاتر (۵ درصد) در خاک های آهکی آلوده به فلزات سنگین از جمله سرب، منجر به کاهش زیست فراهمی آن و کاهش خطرات زیست محیطی این فلز خطرناک می شود، بعلاوه پیشنهاد می شود درصدهای بالاتر از دیاتومیت برای حذف سرب از خاک های آلوده مطالعه شود و همچنین تأثیر دیاتومیت در زیست فراهمی عناصر با کمک کشت گیاه در شرایط گلخانه ای مورد مطالعه قرار گیرد.

نتیجه گیری

بررسی شکل های مختلف شیمیایی سرب در خاک های مورد مطالعه نشان داد که شکل کربناتی سرب، شکل شیمیایی غالب می باشد. کاربرد دیاتومیت موجب افزایش اندکی در مقدار pH خاکها شد ولی کاهش قابل ملاحظه در بخش قابل عصاره گیر با DTPA سرب در خاک های مورد مطالعه در حضور دیاتومیت مشاهده شد و میزان افزایش pH در خاک لوم رسی کمتر بود. دیاتومیت موجب کاهش معنی دار سرب در بخش های تبادل و کربناتی و افزایش معنی دار آن در بخش های پیوند خورده با اکسیدهای آهن و منگنز، اجزای آلی و باقیمانده نسبت به خاک شاهد شد. با افزایش درصد دیاتومیت افزوده شده به خاک و زمان خوابانیدن، مقدار I_R افزایش و مقدار MF کاهش

REFERENCES

Abad-Valle, P., Alvarez-Ayuso, 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. www.SID.ir

- Al-Degs, A., Kharasheh, M.A.M. and Tutunji, M.F. (2001). Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Water Research*, 35, 3724-3728.
- Anegebe, B., Okuo, J. M., Ewekey, E. O. and Ogbeifun, D. E. (2014). Fractionation of lead-acid battery soil amended with Biochar. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, 7(2), 36-43.
- Angin, I., Kose, M. and Aslantas, R. (2011). Effect of diatomite on growth of strawberry. *Pakistan Journal of Botany*, 43(1), 573-577.
- 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, A.R., Alkan, S., Sougut, E.G. 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.
- Cabral, A. R. and Lefebvre, G. (1998). Use of sequential extraction in the study of heavy metal retention by silty soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 102, 329-344.
- Chapman, H. D. (1965) Cation exchange capacity. In C. A. Black (Ed.), *Methods of soil analysis (Part 2)*. (pp. 891-90). AI, Agron. Madison, WI.
- Feng, M. H., 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 J.V., 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, G. W. and Bauder, J. W. (1986). Particle-size analysis. In: A. Klute (ed.), *Methods of Soil Analysis (Part 1)*. 2nd ed. (pp. 383-412). Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Hamzenezad Taghliabad and R., 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, F. X., Banin, A., Kingery, W. L., Triplett, G. B., Zhou, L. X. and Zheng, S. J. (2003). New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Advances in Environmental Research*, 8(1), 113-120.
- Hossain, E. G. M. M. (2010). Diatomite: Its characterization, modifications and application. *Asia journal of materials science*, 2(3), 121-136.
- Illera, V., Walter, I., Souza, P. and Cala, V. (2000). Short-term effects of biosolid and municipal solid waste applications on heavy metals distribution in a degraded soil under a semi-arid environment. *The Science of the Total Environment*, 255, 29-44.
- Irani. M., Amjadi, M. and Mousavian, M.A. (2011). Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite, *Chemical Engineering Journal*, 178, 317- 323.
- Khraisheh, M.A.M., Al-degs, Y. and Meminn. (2004). Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chemical Engineering*, 99, 177-184.
- Li, X.W., Li, X.X. and Wang, G.C. (2007). Surface modification of diatomite using polyaniline. *Materials Chemistry and Physics*, 102, 140-143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.11.014>.
- 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.
- Lindim, C., de Varennes, A. Torres, M.O. and Mota, A.M. (2001). Remediation of sandy soil artificially contaminated with cadmium using a polyacrylate polymer. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32, 1567-1574.
- Lindsay, W. L. and Norvell, W. A. (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, Mentasti E. (2011). Accumulation of heavy metals from contaminated soil to plants and evaluation of soil remediation by vermiculite. *Chemosphere*, 82(2), 169-178.
- Mashal, K., Al-Qinna, M., and Ali, Y. (2009). Spatial distribution and environmental implications of lead and zinc in urban soils and street dusts samples in Al-Hashimeyeh Municipality. *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering*, 2, 141-150.
- Morgan, J. J. and Stumm, W. (1995) Chemical processes in the environment, relevance of chemical speciation. In E. Merian (Ed.), *Metals and Their Compounds in the environment*. (pp. 67-103).
- Nelson, D. W. and Sommers, L. E. (1982) Total carbon, organic carbon, and organic matter. In A. L. Page *et al.* (Ed.), *Methods of Soil Analysis. (Part 2)*. 2nd ed. (pp. 539-579). Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Nenadovic, S., Kljajević, Lj. Marković, S. Omerašević, M. Jovanović, U. Andrić V. and Vukanac, I. (2015). Natural Diatomite (Rudovci, Serbia) as Adsorbent for Removal Cs from Radioactive Waste Liquids. *Science of Sintering*, 47, 299-309.
- Oustan, S., Heidari, S., Neyshabouri, M.R., Reyhanitabar, A., Bybordi, A. (2011). Removal of heavy metals from a contaminated calcareous soil using oxalic and acetic acids as chelating agents. *International Conference on Environment Science and Engineering*, 8, 152-155.
- Paradelo, R., Cambier, P., Jara-Miranda, A., Jaulin A., Doublet J. and Houot S. (2015). Mobility of Cu and Zn in Soil Amended with Compost. www.sida.ir

- Different Degrees of Maturity. Waste Biomass Valor, DOI 10.1007/s12649-016-9641-y.
- Puga, A.P., Melo, L.C.A., de Abreu, C.A., Coscione, A.R. 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, G. E. and Higginson, F. R. (1992) Australian laboratory handbook of soil and water chemical methods. Melbourne, Inkata Press.
- Raskin, I. and Ensley, B.D. (2000). Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment. John Wiley and Sons, Inc. New York, 304p.
- Saffari, M., Karimian, N., Ronaghi, A., Yasrebi, J., Ghasemi-Fasaei, R. (2015). Stabilization of nickel in a contaminated calcareous soil amended with low-cost amendments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 15 (4), 896-913.
- Saffari, M., Yasrebi, J., Karimian, N.A., Shan, X. Q. (2009). Effect of Calcium Carbonate Removal on the Chemical Forms of Zinc in Calcareous Soils by Three Sequential Extraction Methods. *Research Journal of Biological Sciences*, 4, 858-865.
- Selim, A.Q., El-Midany, A.A. and Ibrahim, S.S. (2010). Microscopic evaluation of diatomite for advanced applications: Case study. *Science, Technology, Applications and Education*, 2174-2181.
- Sheng, G., Wang, S. Hu, J. Lu, Y. Li, J. Dong Y. and Wang, X. (2009). Adsorption of Pb (II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339, 159–166.
- 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, Y. K. and Abboud, S. (1993) Cadmium, chromium, lead and nickel. Soil sampling and method of analysis. (pp. 103 – 107). Lewis publishers.
- Sun Y B, Sun G H, Xu Y M, Wang L, Lin D S, Liang X F, Shi X. (2012). In situ stabilization remediation of cadmium contaminated soils of wastewater irrigation region using sepiolite. *Journal of Environmental Sciences-China*, 24(10), 1799–1805.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844–851.
- Thomas, G. W. (1982). Exchangeable cations. pp 159-164. In: Page, A. L. et al. (Eds). *Methods of Soil Analysis*, ASA, SSSA, Madison, WI. Vassileva, P.S., Apostolova, M.S., Detcheva, A.K.
- Vassileva, P.S., Apostolova, M.S., Detcheva, A.K. and Ivanova, E.H. (2013). Bulgarian natural diatomites: modification and characterization. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 67: 342–349.
- Wang, Y., Lu, Y.F., 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.
- 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.
- Yuan, X.Z., Huang, H.J., Zeng, G.M., Li, H., Wang, J.Y., Zhou, C.F., Zhu, H.N., Pei, X.K., Liu, Z.F. and Liu, Z.T. (2011). Total concentrations and chemical speciation of heavy metals in liquefaction residues of sewage sludge. *Bioresource Technology*, 102, 4104–4110.
- Zhang F., Romheld V and Marschner H. (1989). Effect of zinc deficiency in wheat on the release of zinc and iron mobilization root exudates. *Z. Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 152, 205–210.
- Zhuravlev, L.T. (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.