

تأثیر برخی مواد اصلاحی آلی و معدنی بر کاهش زیست فراهمی و توزیع شکل های شیمیایی سرب و کادمیوم در یک خاک آهکی آلوده به عناصر سنگین

سمیه سفیدگر شاهکلایی^۱، مجتبی بارانی مطلق^{۲*}، فرهاد خرمالی^۳ و اسماعیل دردی پور^۴

- ۱- دانشجوی دکتری علوم خاک، گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
- ۲- دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
- ۳- استاد گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
- ۴- دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

تاریخچه مقاله	چکیده
دریافت: ۱۳۹۷/۰۱/۱۵ پذیرش نهایی: ۱۳۹۷/۰۵/۱۹	آلودگی منابع آب و خاک به فلزات سنگین، از چالش های مهم عصر کنونی است؛ به همین دلیل، آلودگی زدایی چنین خاک هایی، پیش نیاز هرگونه بهره برداری بهینه از این منابع است. یکی از روش های مقرون به صرفه برای پیش گیری از انتشار فلزات سنگین در منابع آب و خاک، تثبیت و جامدسازی آن ها است. طی این فرایند، فلزات سنگین در خاک های آلوده با اصلاح کننده های هم چون مواد آلی و معدنی واکنش داده و با تشکیل موادی کم محلول یا نامحلول در محیط، به صورتی پایدار باقی می ماند. در این پژوهش، به منظور بررسی اثر مواد اصلاحی آلی (بیوچار تهیه شده در دمای ۶۴۰ و زمان ۳۰ دقیقه از کاه و کلش برنج و بیوچار تهیه شده در دمای ۴۲۰ و زمان ۲ ساعت از کاه و کلش برنج) و معدنی (پومیس، لیکا، زئولیت و بتونیت) در سه سطح صفر، ۱ و ۵ درصد وزنی بر عدم تحرک و تثبیت دو فلز کادمیوم و سرب در خاک های آلوده، آزمایشی در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام گرفت. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که افزودن مواد اصلاحی به خاک، موجب کاهش غلظت کادمیوم و سرب عصاره گیری شده با DTPA و EDTA شد. بیشترین کاهش غلظت سرب عصاره گیری شده با DTPA و EDTA (بخش محلول یا زیست فراهمی) در تیمار سطح ۵٪ بیوچار ۶۴۰ مشاهده شد که در مقایسه با شاهد، به ترتیب کاهشی معادل ۶۸ و ۴۱/۲ درصد داشتند؛ همچنین بیشترین کاهش غلظت کادمیوم عصاره گیری شده با DTPA و EDTA به ترتیب مربوط به تیمارهای سطح ۵٪ پومیس و زئولیت بود که به ترتیب ۳۹ و ۲۸/۸ درصد نسبت به شاهد کمتر بودند. بیشترین کاهش غلظت سرب و کادمیوم در بخش تبادل در سطح ۵٪ بیوچار ۶۴۰ مشاهده شد که در مقایسه با شاهد، به ترتیب کاهشی معادل ۵۴/۹۶ و ۴۱ درصد داشتند. کاربرد اصلاح کننده ها، اثری معنی دار بر مقدار کل سرب و کادمیوم خاک نداشتند. بنابراین، تکنیک حاضر، می تواند به طور مؤثری، زیست فراهمی سرب و کادمیوم را در خاک کاهش دهد که این مساله می تواند در اصلاح خاک استفاده شود.
عده دار مکاتبات * Email: : mbarani2002@yahoo.com	

مقدمه

آلودگی خاک‌ها به فلزات سنگین خطرناک، یکی از مهم‌ترین مسائل زیست محیطی در سراسر دنیاست؛ زیرا این فلزات می‌توانند وارد اکوسیستم و زنجیره غذایی شوند و مشکلات جدی برای خاک و سلامت انسان به وجود آورند (۴۱). عمده‌ترین منابع رهاسازی فلزات سنگین در محیط زیست، فعالیت‌های صنعتی، همچون معدن‌کاری، ذوب فلزات، مصرف سوخت، دفع زباله‌های شهری و صنعتی و نیز کاربرد آفت‌کش‌ها و لجن فاضلاب در بخش کشاورزی است (۲۰). فلزات سنگین بر خلاف آلاینده‌های آلی، عموماً تغییرناپذیر و غیر قابل تجزیه بوده و در خاک‌ها ماندگار هستند (۱۹). اگرچه خاک‌ها دارای ظرفیت طبیعی برای کاهش زیست‌فراهمی و حرکت فلزات از طریق مکانیسم‌های مختلف، نظیر رسوب، فرایندهای جذب سطحی و واکنش‌های اکسایش و کاهش هستند، با این وجود، هنگامی که غلظت فلزات سنگین بسیار بالاتر از توانایی خاک برای محدود کردن اثرات آن‌ها باشد، آلاینده‌ها می‌توانند متحرک شده و منجر به آلودگی جدی محصولات کشاورزی و یا آب‌های سطحی و زیر زمینی شوند (۳۲). بنابراین حذف فلزات سنگین، یک عامل اساسی برای حفاظت محیط زیست و سلامت انسان است (۱۵). پالایش خاک‌های آلوده، به عناصر سنگین که خطر شدیدی برای سلامتی انسان و محیط زیست محسوب می‌شود، به‌سختی امکان‌پذیر است. در سال‌های اخیر، تلاش‌های زیادی برای رفع آلودگی از خاک‌های آلوده به فلزات سنگین با به کارگیری مجموعه‌ای از تکنیک‌های درجا و غیر درجا انجام شده است (۴۲). هیچ یک از این روش‌ها راه حل دائمی برای محیط‌های آلوده نبوده و اغلب ممکن است بیش از یک روش، برای بهینه سازی پالایش لازم باشد. یکی از تکنیک‌های متداول برای اصلاح خاک‌های آلوده، تثبیت فلزات سنگین در خاک است (۴۲). تثبیت شیمیایی خاک‌های آلوده؛ یا تبدیل فلزات سنگین به شکل‌های کم

متحرک، که قابلیت دسترسی آن‌ها برای گیاهان و سایر موجودات زنده کم است، توسط تثبیت‌کننده‌هایی مانند کانی‌های رسی، مواد قلیایی، کربنات‌ها، مواد آلی و ترکیبات فسفاتی به دلیل هزینه کم و سرعت نسبتاً زیاد، نسبت به روش‌های دیگر، برتری دارد (۲).

مواد مختلفی برای تثبیت شیمیایی عناصر سنگین در خاک به کار می‌رود. از جمله این مواد، زئولیت، بنتونیت، پومیس، لیکا و بیوجار هستند. زئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های هیدراته با شبکه تراهدرال اتم‌های اکسیژن در اطراف سیلیسیم و آلومینیوم هستند. زئولیت‌ها 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 (۲۵).

بنتونیت به علت دارا بودن بار الکتریکی منفی و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد، به‌عنوان جاذب فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرد (۵). پومیس، یک نوع کانی سیلیکاتی غیر کریستالی است و دارای ساختمانی متخلخل و سطح ویژه بالایی است. پومیس دارای ساختمان اسکلتی با کانال‌های باز است که یون‌ها و مولکول‌ها در آن قرار می‌گیرند (۱).

لیکا دارای تخلخل بالا و دارای سطحی زبر با حفرات زیاد است که سطحی مناسب برای فرآیند جذب است (۲۹). اندازه‌گیری غلظت کل فلزات در محیط، اطلاعات مفیدی را در مورد زیست‌فراهمی و سمیت فلزات سنگین در فاز جامد خاک نمی‌دهد (۸). بخش‌های محلول، جزء بخش‌های زیست‌فراهمی هستند و بیشترین پویایی را در محیط زیست دارند و معمولاً با عصاره‌گیری تک مرحله‌ای بررسی می‌شود (۳۱). محلول‌های مختلفی در منابع به‌عنوان شاخصی از زیست‌فراهمی فلزات سنگین و شبه فلزات استفاده شده که شامل اسیدهای معدنی (HNO_3 و HCl)، عوامل کلات‌کننده (DTPA و EDTA)، نمک‌های بافر (NH_4OAc) و نمک‌های خنثی همانند NH_4NO_3 و $CaCl_2$ است، اگرچه

گزارش دادند که افزودن پومیس به خاک سبب کاهش زیست فراهمی کادمیم در خاک شده است.

ملکوتیان و همکاران^۳ (۲۶)، حذف فلزات سنگین توسط لیکا را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که لیکا به عنوان یک ماده قابل دسترس، طبیعی و ارزان قیمت می‌تواند جایگزینی برای حذف فلزات سنگین باشد. بیوچارها موادی با تداخل 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 (۱۳ و ۲۴). بسیاری از مطالعات نشان می‌دهد که بیوچارها می‌تواند به طور قابل ملاحظه‌ای برخی از فلزات سنگین مانند کادمیوم، سرب و روی در خاک را تثبیت کنند (۱۳ و ۱۸).

زانگ و همکاران^۴ (۴۹) دریافتند که استفاده از بیوچار تهیه شده از کاه برنج، موجب کاهش زیست فراهمی کادمیوم نسبت به شاهد می‌گردد. پارک و همکاران^۵ (۳۵) گزارش کردند که کاربرد بیوچار باعث افزایش کادمیوم در بخش آلی می‌شود. در پژوهش حاضر، اثر اصلاح‌کننده‌های آلی همانند بیوچارها و اصلاح‌کننده‌های معدنی نظیر لیکا، زئولیت، بنتونیت و پومیس بر جذب فلزات سنگین در یک خاک آهکی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

مواد و روش

در این پژوهش، به منظور بررسی اثر اصلاح‌کننده‌های مختلف، بر زیست فراهمی و توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیوم و سرب، آزمایشی در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام شد. تیمارهای آزمایشی شامل اصلاح‌کننده‌های آلی (بیوچار تهیه شده در دمای ۶۴۰ و زمان ۳۰ دقیقه از کاه و کلش برنج و بیوچار تهیه شده در دمای ۴۲۰ و

این عصاره‌گیرها و عصاره‌گیرهای مختلف دیگر در منابع به عنوان شاخصی از زیست فراهمی فلزات سنگین و شبه فلزات مورد استفاده قرار گرفته، تاکنون هیچ یک از عصاره‌گیرها به طور جهانی به عنوان شاخص بخش فراهم آلاینده در خاک محسوب نمی‌شود (۶). تفکیک بین بخش‌های محلول و رسوبات در خاک، به وسیله عصاره‌گیری پی‌در پی بررسی می‌شود (۳۸). اگرچه برای تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین، مشکلات زیادی وجود دارد اما روش تسیر و همکاران^۱ (۱۹۷۹) هنوز هم به عنوان متداول‌ترین روش به منظور تعیین شکل‌های تبادلی، کربناته، اکسید آهن-منگنز، ماده آلی و باقی مانده استفاده می‌شود (۷). عصاره‌گیری پی در پی کمک می‌کند که توزیع فلزات سنگین در بخش‌ها، ارزیابی پویایی و سمیت فلزات در خاک آشکار شود (۴). بر این اساس، فلزات در خاک به پنج فاز ژئوشیمیایی تقسیم می‌شوند: تبادلی، کربناته، متصل به هیدروکسید چندگانه، متصل به ماده آلی و باقی مانده.

به طور کلی شکل تبادلی، یک فرم پویا و قابل دسترس است؛ در حالی که شکل باقی مانده، به عنوان فرم متصل به شبکه کریستالی مواد معدنی و جزء غیر فعال‌ترین شکل در نظر گرفته می‌شود. فرم کربناته، ماده آلی و هیدروکسید چندگانه با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی محیط، می‌تواند فعال شوند (۳۶). سان و همکاران^۲ (۴۳)، حذف فلزات سنگین توسط بنتونیت را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که بنتونیت بخش تبادلی کادمیوم و سرب را با افزایش در بخش باقی مانده در خاک‌های آلوده به کادمیوم و سرب کاهش داد. طبق نتایج پانوکیو و همکاران (۳۴)، کادمیم جذب شده توسط زئولیت عمدتاً به صورت غیر تبادلی بوده، اما قسمت اعظم کادمیم و سرب جذب شده در سطح بنتونیت به شکل تبادلی بود. آبدی و همکاران (۱)، از پومیس برای تثبیت کادمیوم در خاک استفاده کردند و

3- Malakootian *et al.*

4- Zhang *et al.*

5- Park *et al.*

1- Tessier *et al.*

2- Sun *et al.*

نیترات کادمیوم و سرب، از طریق اسپری کردن به نمونه‌های خاک اضافه شده و به مدت سه ماه در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد انکوباسیون شد. رطوبت خاک در موقع انکوباسیون، با آب مقطر در حدود ۷۰ درصد ظرفیت زراعی نگهداری شد. بعد از گذشت ۳ ماه، نمونه‌ها هوا خشک و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. به‌منظور آماده کردن تیمارها، نمونه‌های ۱۰۰۰ گرمی از هر خاک آلوده شده وزن و اصلاح‌کننده‌ها در دو سطح (۰، ۱ و ۵ درصد) در سه تکرار اضافه و به داخل ظروف پلاستیکی ریخته شد. آن‌گاه رطوبت داخل ظروف، در طول مدت آزمایش با استفاده از آب مقطر به حدود ۷۰ درصد ظرفیت زراعی رسانیده شد و درب ظرف با پوشش پلاستیکی پوشانده و روی هر درب، تعدادی سوراخ جهت تهویه و ایجاد شرایط هوازی تعبیه شد. ۱۸۰ روز پس از شروع آزمایش، زیست‌فراهمی سرب و کادمیوم توسط عصاره‌گیری‌های شیمیایی همانند DTPA (۲۳) و EDTA (۲۱)، غلظت کادمیوم و سرب کل به روش هضم‌تر (۱۰) و عصاره‌گیری پی‌درپی به‌منظور جداسازی شکل‌های تبادلی، کربناتی، اکسیدی، آلی و باقیمانده به روش تیسیر و همکاران (۴۵) (جدول ۳)، انجام شد و سپس شکل‌های شیمیایی کادمیوم و سرب اندازه‌گیری شد. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها، از نرم افزار SAS 9.1 و برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون LSD در سطح احتمال ۵ درصد استفاده شد.

زمان ۲ ساعت از کاه و کلش برنج) و اصلاح‌کننده‌های معدنی (پومیس، لیکا، زئولیت و بنتونیت) در سه سطح صفر، ۱ و ۵ درصد وزنی (در مجموع ۱۳ تیمار) بودند. بنتونیت از 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 افروند توسکا تهران تهیه شدند. یک نمونه خاک، با بافت سیلتی لوم، عاری از آلاینده‌ها از شرق استان گلستان تهیه شد. نمونه خاک پس از هوا خشک شدن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. درصد شن، سیلت و رس خاک به روش هیدرومتر (۱۴)، کلسیم کربنات معادل به روش تیتراسیون (۳۳)، ظرفیت تبادل کاتیونی با جانشینی کاتیون‌ها با استات سدیم (۹)، ماده آلی به روش والکی و بلاک (۴۷)، pH و EC در نسبت خاک به آب ۱ به ۵ (۴۴) و چگالی ظاهری به روش کلوخه (۱۷) اندازه‌گیری شدند (جدول ۱).

اصلاح‌کننده‌های مورد استفاده، پس از هوا خشک شدن، به آزمایشگاه منتقل و برخی از خصوصیات شیمیایی آن نظیر pH و EC در نسبت ۱:۱۰ بیوچار به آب و در نسبت ۱:۵ اصلاح‌کننده‌های معدنی به آب و غلظت کادمیوم و سرب کل به روش هضم‌تر (۱۰) اندازه‌گیری شدند (جدول ۲). جهت آلوده کردن خاک به کادمیوم (۵۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و سرب (۱۵۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، نمک

جدول (۱) برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک آلوده

Table(1) Basic characteristics of contaminated soil

پارامتر Parameter	واحد Unite	مقدار value
pH (water, 1:5 w:v)		7.2
EC (25°C, 1:5)	dS m ⁻¹	0.68
Clay	%	27.5
Silt	%	57.5
Sand	%	15
Textural class (USDA)	-	Silty loam
Bulk density (g/cm ³)	g cm ⁻³	1.47
CEC	Cmol ⁺ kg ⁻¹	19.8
CCE	%	5.2
Organic Carbon	%	1.8
Total Pb	(mgkg ⁻¹)	1500
Total Cd	(mgkg ⁻¹)	150

CEC: کلسیم کربنات معادل، CCE: ظرفیت تبادل کاتیونی

CEC: cation exchange capacity, CCE: calcium carbonates equivalent

جدول (۲) ویژگی‌های مواد اصلاحی
Table(2) Properties of amendments

Total Cd (mgkg ⁻¹)	Total Pb (mgkg ⁻¹)	Organic Carbon %	CCE %	CEC Cmol ⁺ kg ⁻¹	EC dS m ⁻¹	pH	تیمار treatment
nd ^a	1.3	30.5	0.966	67.3	9.3	8.3	بیوچار ۶۴۰ Biochar 640
nd	2.1	38.4	3.2	66.1	7.9	7.4	بیوچار ۴۲۰ Biochar 420
nd	4.6	0.0	2.13	28	2.6	7.2	پومیس Pumice
0.02	4.1	0.0	7.93	26.8	4.7	11.5	لیکا Leca
nd	5.2	0.0	4.96	33.4	0.8	8.2	زئولیت Zeolite
0.02	4.3	0.0	6.13	24.9	8.1	8.1	بنتونیت Bentonite

nd: زیر حد تشخیص: CEC، ظرفیت تبادل کاتیونی: CCE، کلسیم کربنات معادل

^a nd: not detectable , CEC: cation exchange capacity , CCE: calcium carbonates equivalent.

جدول (۳) خلاصه روش عصاره‌گیری دنباله‌ای
Table (3) Summary of the method of sequential extraction

زمان (ساعت) Time (h)	pH	درجه حرارت (°C) Temperature	عصاره‌گیر Extractant	شکل شیمیایی عنصر Chemical fractions	مرحله Step
1	7	25	Mg(NO ₃) ₂ , 1M	تبادلی Exchangeable	1
5	5	25	Na OAc, 1M	کربناته Carbonate- bound	2
6	2	96	NH ₂ OH-HCl, 0.04M	متصل به اکسید آهن- منگنز Oxide Fe-Mn- bound	3
3	2	85	H ₂ O ₂ , 30%	متصل به ماده آلی Organic bound	4
3	-	120	HNO ₃ -HCl	باقی مانده Residual	5

نتیجه و بحث

اثر مواد اصلاحی بر زیست‌فراهمی سرب و کادمیوم در خاک

نتایج حاصل از این آزمایش، نشان داد کاربرد مواد اصلاحی آلی (بیوچار ۶۴۰ و بیوچار ۴۲۰) و مواد اصلاحی معدنی (پومیس، لیکا، زئولیت و بنتونیت) غلظت سرب عصاره‌گیری شده با DTPA را به طور معنی‌داری نسبت به شاهد کاهش دادند (شکل ۱).

بیشترین کاهش غلظت سرب عصاره‌گیری شده با DTPA مربوط به تیمارهای بیوچار ۶۴۰ و ۴۲۰ در سطح ۰.۵٪ بود که به ترتیب ۶۸ و ۶۴/۶ درصد نسبت به تیمار شاهد کمتر بودند؛ همچنین کاربرد مواد اصلاحی آلی و معدنی سبب کاهش معنی‌دار غلظت سرب عصاره‌گیری شده با EDTA در مقایسه با تیمار شاهد شدند. بیشترین کاهش غلظت سرب عصاره‌گیری شده با EDTA مربوط به سطح ۰.۵٪ بیوچار ۶۴۰ است که ۴۱/۲ درصد نسبت به

خاک، سبب کاهش زیست فراهمی کادمیوم عصاره‌گیری شده با EDTA شد. در طول فرایند تولید بیوچار کاتیون-های بازی همانند (کلسیم، منیزیم و پتاسیم) می‌توانند به داخل مواد قلیایی مختلف، همانند اکسیدها، هیدروکسیدها و کربنات‌ها منتقل شوند. تجزیه این مواد قلیایی موجب می‌شود که بیوچارها به‌عنوان مواد آهکی عمل کنند و سبب افزایش pH خاک شده و در نهایت باعث کاهش حلالیت فلزات شوند (۳ و ۵۰). بیوچارها به علت سطح ویژه زیاد، ساختار متخلخل، pH زیاد، ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد و برخی از نمک‌های محلول می‌توانند به طور قابل توجهی حلالیت فلزات سنگین در خاک را از طریق جذب سطحی و رسوب کاهش دهند (۴۸ و ۵۰). کران و همکاران^۴ (۲۰) دریافتند که استفاده از بیوچار، سبب کاهش زیست فراهمی کادمیوم شد، آن‌ها افزایش کربن آلی و pH خاک پس از افزودن بیوچار را از عوامل کاهش زیست فراهمی کادمیوم دانسته‌اند و همچنین گزارش کردند گروه‌های هیدروکسیلی و کربوکسیلی موجود در سطح بیوچار، می‌تواند باعث جذب کادمیوم شود.

کیو و همکاران^۵ (۱۳) از بیوچار برای تثبیت سرب و کادمیوم در خاک استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که بیشترین میزان حذف سرب و کادمیوم در حضور بیوچار انجام گرفته است. آن‌ها ساختار حفره‌ای، گروه‌های عاملی فعال، کربن آلی زیاد و pH زیاد بیوچار را از عوامل کاهش زیست فراهمی سرب و کادمیوم دانسته‌اند. در خاک‌های تیمار شده با بیوچار، تثبیت و جذب فلزات سنگین توسط بیوچارها ممکن است ترکیبی از چندین فرایند همانند تبادل یونی، جذب شیمیایی، کمپلکس و برهمکنش سطحی باشد (۲۰ و ۴۶). میزان سرب و کادمیوم عصاره‌گیری شده با EDTA بیشتر از DTPA بود (شکل ۱).

شاهد کمتر بود. کاربرد مواد اصلاحی آلی و معدنی (به جز سطح ۱ درصد بیوچار ۶۴۰، ۴۲۰ و زئولیت) سبب کاهش معنی‌دار غلظت کادمیوم عصاره‌گیری شده با DTPA در مقایسه با تیمار شاهد شدند. بیشترین کاهش غلظت کادمیوم عصاره‌گیری شده با DTPA مربوط به تیمار پومیس در سطح ۵٪ است که ۳۹ درصد نسبت به شاهد کمتر بود. همچنین نتایج نشان داد که کاربرد سطح ۵ درصد مواد اصلاحی آلی (بیوچار ۶۴۰)، کاربرد سطح ۵ درصد مواد اصلاحی معدنی (پومیس، لیکا و بنتونیت) و سطح ۱ و ۵ درصد زئولیت سبب کاهش معنی‌دار غلظت کادمیوم عصاره‌گیری شده با EDTA نسبت به تیمار شاهد شدند. بیشترین کاهش غلظت کادمیوم عصاره‌گیری شده با EDTA مربوط به سطح ۵٪ زئولیت است که ۲۸/۸ درصد نسبت به شاهد کمتر است. نتایج این پژوهش با نتایج زانگ و همکاران (۴۹)، رضانی و همکاران^۱ (۴۰) و پوگوا و همکاران (۳۷) مطابقت داشت.

زئولیت، لیکا، بنتونیت و پومیس ممکن است به علت pH زیاد و کلسیم کربنات معادل زیاد، سبب کاهش غلظت سرب و کادمیوم عصاره‌گیری شده با DTPA و EDTA شوند (جدول ۲).

زئولیت، لیکا، بنتونیت و پومیس حلالیت فلزات را با افزایش جذب سطحی و یا رسوب کاهش می‌دهند که جذب سطحی به شدت وابسته به pH است (۴۱).

سان و همکاران^۲ (۴۴) بیان کردند که مواد اصلاحی همانند ترکیبات قلیایی، کانی‌های رسی و بیوچارها که معمولاً دارای ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد هستند می‌توانند انحلال و تحرک فلزات سنگین در ماتریکس خاک را توسط فرایندهای جذب و رسوب کاهش دهند؛ بنابراین سبب کاهش زیست فراهمی فلزات شوند.

زانگ و همکاران^۳ (۵۰) گزارش کردند که افزایش CEC، EC، pH و ماده آلی پس از افزودن بیوچار به

4- Kiran et al.
5- Cui et al.

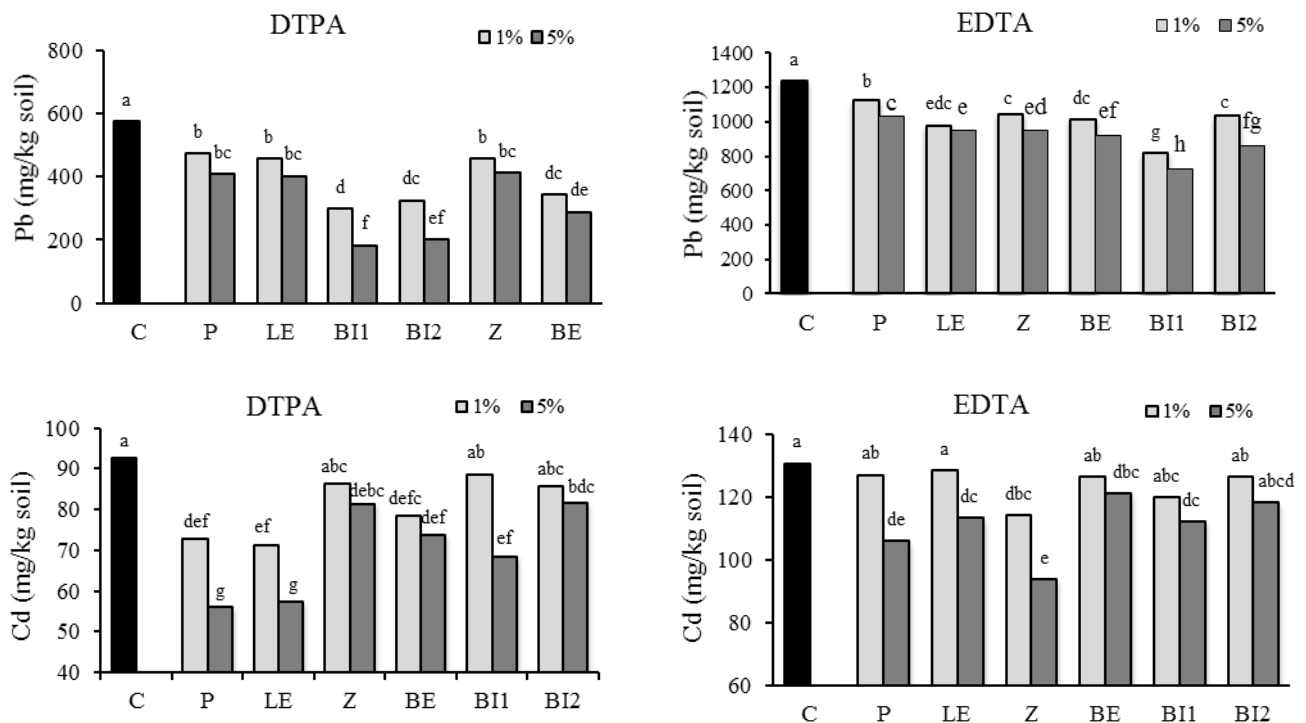
1- Ramzani et al.
2- Sun et al.
3- Zhang et al.

کاربرد مواد اصلاحی آلی و معدنی (به جزء سطح ۱٪ لیکا) بخش تبدلی (F1) سرب را به طور معنی داری نسبت به شاهد کاهش دادند. بیشترین کاهش غلظت سرب در بخش تبدلی (F1) مربوط به تیمار بیوجار ۶۴۰ در سطح ۵٪ مشاهده شد که ۵۴/۹۶ درصد نسبت به شاهد کمتر بود؛ همچنین کاربرد مواد اصلاحی آلی و مواد اصلاحی معدنی (لیکا، سطح ۵٪ پومیس و سطح ۵٪ زئولیت) سبب کاهش معنی دار بخش تبدلی (F1) کادمیوم در مقایسه با تیمار شاهد شدند.

بیشتر EDTA نسبت به DTPA شرایط دو عصاره گیر هم به لحاظ غلظت و هم به لحاظ نسبت خاک به عصاره گیر است. غلظت DTPA در عصاره گیری ۰/۰۰۵ مولار است؛ در حالی که غلظت EDTA ۰/۰۵ مولار است. همچنین نسبت خاک به عصاره گیر در DTPA یک به دو است در حالی که این نسبت در EDTA یک به صد (۰/۸) خاک با ۸۰ سی سی عصاره گیر) است. شرایط دیگر نظیر تعداد دور شیکر و مدت زمان عصاره گیری نیز متفاوت بود.

اثر مواد اصلاحی بر توزیع شکل های سرب و کادمیوم در خاک

اثر مواد اصلاحی بر توزیع شکل های سرب و کادمیوم در شکل ۲ و ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که



شکل (۱) پتانسیل زیست فراهمی سرب و کادمیوم در خاک اصلاح نشده شاهد (C) و خاک های اصلاح شده با پومیس (P)، لیکا (LE)، زئولیت (Z) و بنتونیت (BE)، بیوجار تهیه شده در دمای ۶۴۰ درجه سانتی گراد (BI1)، بیوجار تهیه شده در دمای ۴۲۰ درجه سانتی گراد (BI2) عصاره گیری شده توسط دو عصاره گیر DTPA و EDTA

Figure (1) Pb and Cd potential of bioavailability in non-amended soil (C) and soils amended with pumice (P), leca (LE), zeolite (Z), bentonite (BE), biochar 640°C (BI1), biochar 420°C (BI2) extracted by DTPA and EDTA extractions

کمپلکس برون کره‌ای الکترواستاتیکی (دلیل تشکیل کمپلکس برون کره‌ای الکترواستاتیکی به علت کاتیون‌های قابل دسترس (پتاسیم و سدیم) در بیوچار است.

هم رسوبی و تشکیل کمپلکس درون کره‌ای از فلزات با مواد آلی و اکسیدهای فلزی از بیوچار

تشکیل کمپلکس سطحی با گروه‌های عاملی و کربوکسیلی و هیدروکسیلی از بیوچار ۴- رسوب (۳). پوگوا و همکاران (۳۷) در پژوهشی که بر روی تثبیت سرب و کادمیوم با استفاده از بیوچار انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که با افزودن بیوچار به خاک آلوده به سرب و کادمیوم، بخش تبادل سرب و کادمیوم کاهش می‌یابد.

پومیس با افزایش بخش کربناتی (F2) سبب کاهش بخش تبادل (F1) سرب شد. لیکا و زئولیت با افزایش بخش کربناتی (F2) و بخش اکسیدی (F3) سبب کاهش بخش تبادل (F1) سرب شدند. بنتونیت با افزایش بخش کربناتی (F2) و بخش باقیمانده (F5) سبب کاهش بخش تبادل (F1) سرب شد. بیشترین بخش کربناتی (F2) سرب مربوط به سطح ۰.۵٪ لیکا است که ۸/۵ درصد نسبت به شاهد بیشتر است. پومیس، لیکا، زئولیت و بنتونیت ممکن است به علت قلیائیت بالا و کلسیم کربنات معادل بالا، سبب کاهش بخش تبادل (F1) سرب شوند (جدول ۲). پومیس، لیکا، زئولیت و بنتونیت، حلالیت فلزات را با افزایش جذب سطحی و یا رسوب کاهش می‌دهند (۴۱). کارایی نسبتاً بالای بنتونیت در کاهش حلالیت سرب و کادمیوم ممکن است به علت جذب سرب و کادمیوم روی سطح بنتونیت، تثبیت فلزات به شکل رسوب و یا جذب قوی توسط سایت‌های تبادل بنتونیت باشد (۴۱).

پومیس، لیکا، زئولیت و بنتونیت سبب کاهش بخش تبادل (F1) کادمیوم با افزایش بخش اکسیدی (F3) کادمیوم شدند (شکل ۳).

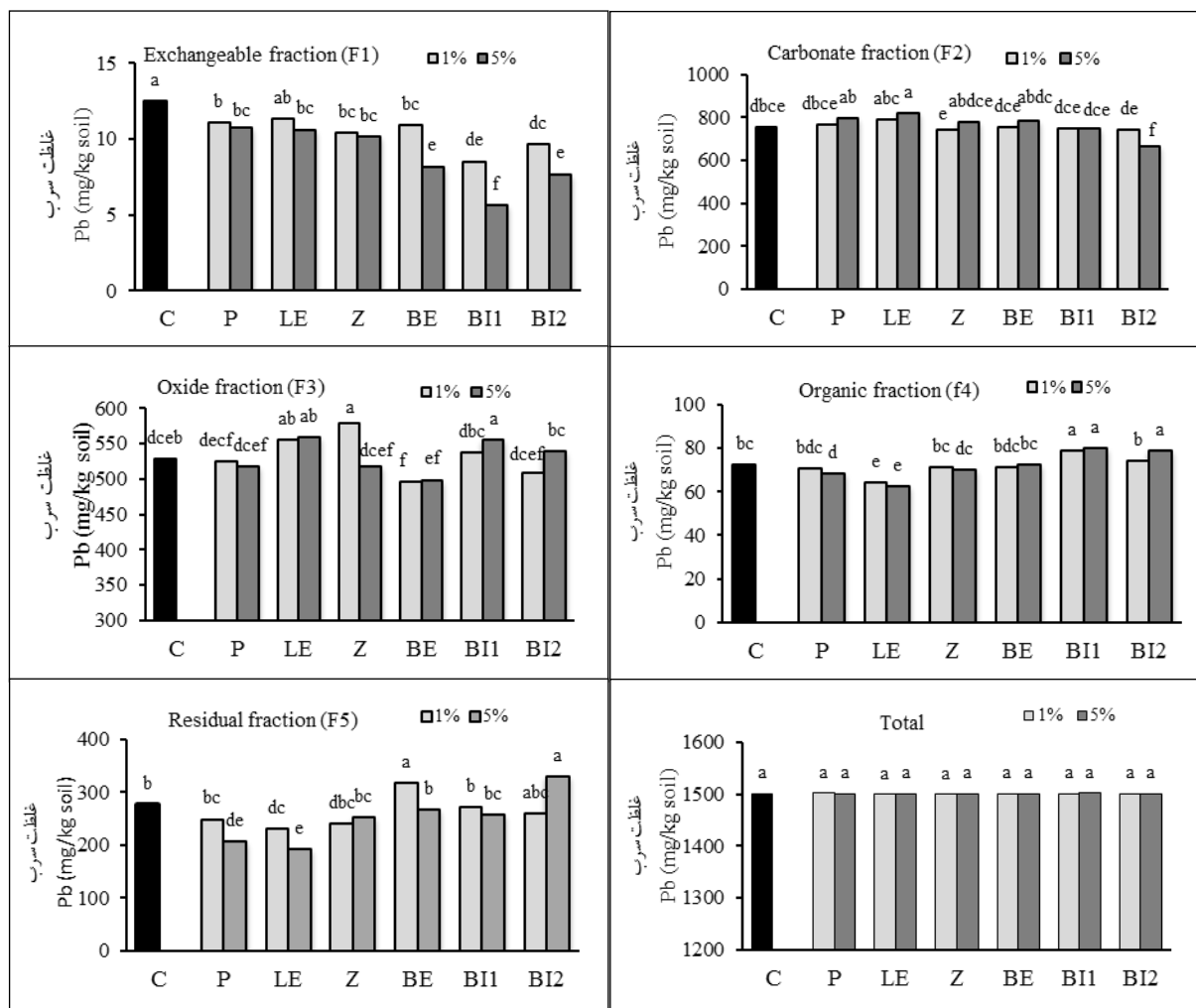
بیشترین کاهش غلظت کادمیوم در بخش تبادل، در سطح ۰.۵٪ بیوچار ۶۴۰ دیده شد که ۴۱ درصد نسبت به شاهد کمتر بود. مواد اصلاحی آلی (بیوچار ۶۴۰ و ۴۲۰) سبب کاهش بخش تبادل سرب و کادمیوم و افزایش بخش اکسیدی (F3) و بخش آلی (F4) سرب و کادمیوم شدند (شکل ۲ و ۳)؛ بنابراین، مواد اصلاحی آلی با تبدیل بخش تبادل (F1) به بخش اکسیدی (F3) و بخش آلی (F4) سبب کاهش بخش تبادل سرب و کادمیوم شدند. نتایج این پژوهش با نتایج احمد و همکاران^۱ (۳) و سان و همکاران (۴۳) مطابقت داشت. بیشترین بخش باقیمانده (F5) سرب مربوط به سطح ۰.۵٪ بیوچار ۴۲۰ است که ۱۹/۰۸ درصد نسبت به شاهد بیشتر است. 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 گروه‌های عاملی هیدروکسیلی و کربوکسیلی سبب کاهش بخش تبادل سرب و کادمیوم شوند (۳).

بیشترین بخش اکسیدی (F3) و بخش آلی (F4) کادمیوم به ترتیب مربوط به سطح ۰.۵٪ بیوچار ۴۲۰ و سطح ۰.۵٪ بیوچار ۶۴۰ است که ۲۵/۸ و ۱۴۴ درصد نسبت به شاهد بیشتر است. دلیل 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 (۴۹).

در پژوهشی سری و همکاران (۴۱) دریافتند که استفاده از بیوچار سبب افزایش بخش آلی سرب می‌شود، آن‌ها افزایش کربن آلی و pH خاک پس از افزودن بیوچار را از عوامل افزایش جذب فلزات با ترکیبات آلی دانسته‌اند. کیو و همکاران^۱ (۱۳) در پژوهشی که بر روی تثبیت سرب و کادمیوم با استفاده از بیوچار انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزودن بیوچار به خاک آلوده به سرب و کادمیوم بخش تبادل سرب و کادمیوم کاهش می‌یابد. پژوهشگران، چهار مکانیسم احتمالی برای کاهش بخش تبادل فلزات توسط بیوچار ذکر کرده‌اند: ۱- تشکیل

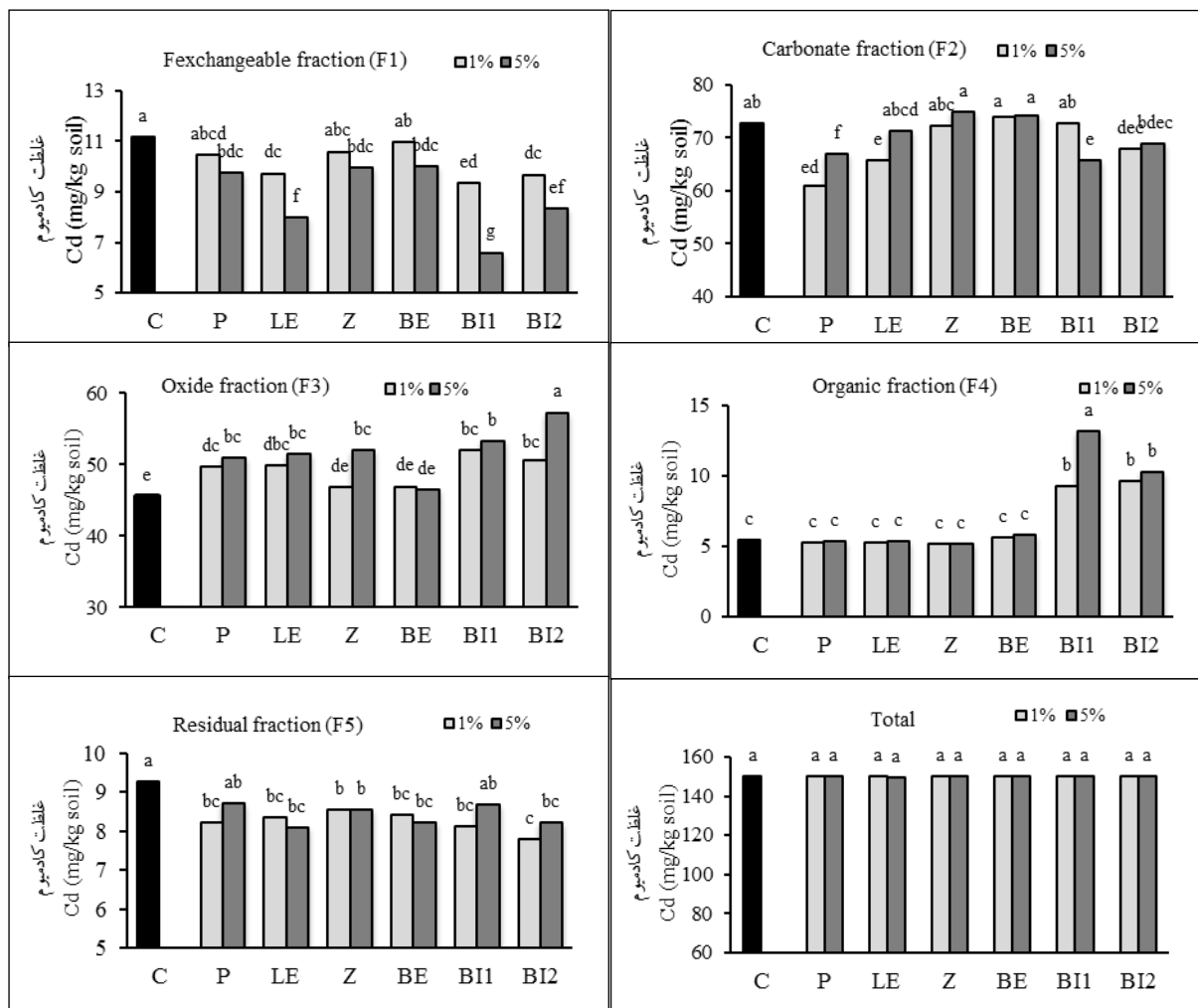
1- Ahmad *et al.*

2- Cui *et al.*



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

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



شکل (۳) کاربرد اصلاح‌کننده‌های مختلف بر مقدار کادمیوم کل و توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیوم در خاک. تیمارها: شاهد (C)، پومیس (P)، لیکا (LE)، بنتونیت (BE)، زئولیت (Z)، بیوچار ۶۴۰ °C (BI1) و بیوچار ۴۲۰ °C (BI2).

Figure (3) 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).

آلی شد و بخش تبدیلی کادمیوم از ۱۴/۵ به ۱/۴ درصد در خاک تیمار شده با بیوچار کاهش می‌یابد.

اثر مواد اصلاحی بر مقدار کل سرب و کادمیوم اثر اصلاح‌کننده‌ها بر مقدار کل سرب و کادمیوم در شکل ۲ و ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که کاربرد مواد اصلاحی آلی و معدنی، اثر معنی‌داری بر مقدار کل سرب و کادمیوم خاک نداشتند. این نتایج با نتایج لی و همکاران (۲۲) و جانوس و همکاران^۱ (۱۸) مطابقت داشت.

سان و همکاران (۴۳) گزارش کردند که کاربرد بنتونیت باعث افزایش کادمیوم در بخش باقیمانده و افزایش سرب در بخش کربناته می‌شود. آن‌ها تبادل یونی یا کمپلکس برون شبکه‌ای را مکانیسم غالب برای جذب کادمیوم و کمپلکس درون شبکه‌ای (رسوب) را مکانیسم غالب جذب سرب توسط بنتونیت دانسته‌اند.

زانگ و همکاران (۴۹) در پژوهشی تاثیر بیوچار تهیه شده از کاه برنج را بر توزیع کادمیوم بررسی کردند، به این نتیجه رسیدند که افزایش بیوچار، باعث افزایش کادمیوم در بخش متصل به اکسید آهن-منگنز و بخش متصل به ماده

اکسیدی (F3) سبب کاهش بخش تبادل (F1) سرب شدند. بتونیت با افزایش بخش کربناتی (F2) و بخش باقیمانده (F5) سبب کاهش بخش تبادل (F1) سرب شد. پومیس، لیکا، زئولیت و بتونیت سبب کاهش بخش تبادل (F1) کادمیوم با افزایش بخش اکسیدی (F3) کادمیوم شدند. کاربرد مواد اصلاحی آلی و معدنی اثر معنی‌داری بر مقدار کل سرب و کادمیوم خاک نداشتند. مواد اصلاحی آلی (بیوچار ۴۲۰ و بیوچار ۶۴۰)، پومیس و زئولیت بیشترین کاهش زیست فراهمی سرب و کادمیوم را نشان دادند که بیانگر پتانسیل بالای این اصلاح‌کننده‌ها در تثبیت سرب و کادمیوم است.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که کاربرد مواد اصلاحی آلی (بیوچار ۶۴۰ و ۴۲۰) و معدنی (لیکا، پومیس، بتونیت و زئولیت) در خاک آلوده به سرب و کادمیوم، مقدار سرب و کادمیوم عصاره‌گیری شده با EDTA و DTPA را که شاخصی از زیست فراهمی عناصر است، کاهش دادند. مواد اصلاحی آلی (بیوچار ۶۴۰ و ۴۲۰) سبب کاهش بخش تبادل سرب و کادمیوم و افزایش بخش اکسیدی (F3) و بخش آلی (F4) سرب و کادمیوم شدند. این نوع فراهمی، به ترکیبات خاک، شامل رس‌های سیلیکاته، ماده آلی و اکسیدهای آهن و منگنز بستگی دارد. پومیس با افزایش بخش کربناتی (F2) سبب کاهش بخش تبادل (F1) سرب شد. لیکا و زئولیت با افزایش بخش کربناتی (F2) و بخش

منابع

1. 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.
2. Agrawal, J., Sherameti, I., and Varma, A. 2011. Detoxification of Heavy Metals: State of Art, PP. 1-34.
3. 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.
4. Ahnstrom, Z.S. and Parker, D.R. 1999. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. *Soil Science Society of America Journal*, 63:1650-1658.
5. 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.
6. Alexandratos, V.G., Elzinga, E.J., and Reeder, R.J. 2007. Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4172-4187.
7. Almas, A., Singh, B.R. and Salbu, B. 1999. Mobility of cadmium-109 and zinc-65 in soil influenced by equilibration time, temperature, and organic matter. *Journal of Environmental Quality*, 28:1742-1750.

8. Azeez, P.A., Prusty, B.A.K. and Jagadeesh, E.P. 2006. Chemical speciation of metals in environment, its relevancy to ecotoxicological studies and the need for biosensor development. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 4(3 4):235- 239.
9. 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.
10. 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.
11. Chi, J., and Liub, H. 2016. Effects of biochars derived from different pyrolysis temperatures on growth of *Vallisneria spiralis* and dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Ecological Engineering*, 93:199–206.
12. Covelo, E.F., Vega, F.A., and Andrade, M.L. 2007. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *Journal of Hazardous Materials*, 140:308–315.
13. 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.
14. 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.
15. Gupta, S.S. and Bhattacharyya, K.G. 2008. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal Environmental Management*, 87: 46-58.
16. Huang, H., Yao, W., Li, R., Ali, A., Du, J., Guo, D., Xiao, R., Guo, Z., Zhang, Z., and Awasthi, M.K. 2018. Effect of pyrolysis temperature on chemical form, behavior and environmental risk of Zn, Pb and Cd in biochar produced from phytoremediation residue. *Bioresource Technology*, 249:487–493.
17. Jafari Haghghi, M. 2003. *Methods of soil analysis, sampling and analysis of important physiochemical properties with emphasis on theory and application principles*. Nedaye Zoha Publication, 187p.
18. Janoš, P., Vávrová, J., Herzogová, L., and Pilařová, V. 2010. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study. *Geoderma*, 159:335–341.
19. Kabata-Pendias, A. 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton, FL. pp. 413.
20. Kiran, Y.K., Barkat, A., Xiao-qiang, C., Ying, F., Feng-shan, P., Lin, T., and Xiao-e, Y. 2017. Cow manure and cow manure-derived biochar application as a soil amendment for reducing cadmium availability and accumulation by *Brassica chinensis* L. in acidic red soil. *Journal of Integrative Agriculture*, 16(3):725–734.

21. Kosson, D.S., Van, der Sloot, H.A., Sanchez, F., and Garrabrants, A.C. 2002. An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science*, 19:159–204.
22. Lee, S.H., Lee, J.S., Choi, Y., and Kim, J. 2009. In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments. *Chemosphere*, 77: 1069–1075.
23. Lindsay, W.L., and Norvell, W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for Zn, Fe, Mn, and Cu. *Soil Science Society of America Journal*, 42:421-428.
24. Lu, K., Yang, X., Shen, J., Robinson, B., Huang, H., Liu, D., Bolan, N., Pei, J., and Wang, H. 2014. Effect of bamboo and rice straw biochars on the bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn to *Sedum plumbizincicola*. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 191:124–132.
25. Mahabadi, A.A., Hajabbasi, M.A., Khademi, H., and Kazemian, H. 2007. Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite. *Geoderma*, 137:388–393.
26. Malakootian, M., Nouri, J., 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.
27. Mc Lean, E.O. 1982. Soil PH and lime requirement. P. 192-224. In: *Methods of soil analysis (part II) Chemical and microbiological properties*, Page et al. (Ed.). American Society of Agronomy, Inc., Soil Science Society of America, Inc. Publisher. Madison, Wisconsin, USA.
28. McGrath, D. 1996. Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils. *The Science of the Total Environment*, 178:37-44.
29. Mohammadi –Kalthoria, 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.
30. Neal, W., Menzies, Michael, J., Donn, Peter, M. and Kopittke. 2007. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environmental Pollution*, 145:121-130.
31. Nolan, A.L., Mclaughlin, M.J. and Mason, S.D. 2003. Chemical Speciation of Zn, Cd, Cu, and Pb In Pore Waters of Agricultural and Contaminated soils using Donnan Dialysis. *Environmental Science and Technology*, 37:90-98.
32. Ok, Y.S., Lee, S.S., Jeon, W.T., Oh, S.E., Usman, A.R., and Moon, D.H. 2011. Application of eggshell waste for the immobilization of cadmium and lead in a contaminated soil. *Environmental Geochemistry and Health*, 33: 31–39.
33. Page, A.L., Miller, R.H., and Keeney, D.R. 1982. *Methods of Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological properties*. 2nd ed. ASA. Madison, WI, USA.
34. Panuccio, M.R., Sorgona, A., Rizzo, M., Cacco, G. 2009. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies. *Journal Environmental Management*, 90:364-374.

35. Park, J.H., Choppala, G.K., Bolan, N.S., Chung, J.W., Chuasavathi, T., 2011. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant and Soil*, 348:439–451.
36. 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.
37. Puga, A.P., Melo, L.C.A., 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.
38. Quevauviller, P. 2002. Methodologies in soil and sediment fractionation studies: single and sequential extraction procedures. *The Royal Society of Chemistry*.
39. Quevauviller, P.H., Lachicab, M., Barahonab, E., Rauret, G., Ured, A., Gomez, A., and Muntau, H. 1996. Interlaboratory comparison of EDTA and DTPA procedures prior to certification of extractable trace elements in calcareous soil. *The Science of the Total Environment*, 178:127-132.
40. Ramzani, P.M., Coyne, M.S., Anjum, S., Khan, W., and Iqbal, M. 2017. In situ immobilization of Cd by organic amendments and their effect on antioxidant enzyme defense mechanism in mung bean (*Vigna radiata* L.) seedlings. *Plant Physiology and Biochemistry*, 118: 561-570.
41. Sabry, M., Shaheen, M., and Rinklebe, J. 2015. Impact of emerging and low cost alternative amendments on the immobilization and phytoavailability of Cd and Pb in a contaminated floodplain soil. *Ecological Engineering*, 74:319–326.
42. Sparks, D. L. 2003. *Environmental soil chemistry*. Academic Press. San Diego
43. 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.
44. Sun, Y., Sun, G., Xu, Y., Liu, W., Liang, X., and Wang, L. 2016. Evaluation of the effectiveness of sepiolite, bentonite, and phosphate amendments on the stabilization remediation of cadmium-contaminated soils. *Journal of Environmental Management*, 166: 204-210.
45. Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51 (7): 844–850.
46. Usman, A.R.A., Sallam, A.S., Al-Omran, A, El-Naggar, A.H., Alenazi, K.K.H., Nadeem, M., and Al-Wabel, M.I. 2013. Chemically modified biochar produced from conocarpus wastes, an efficient sorbent for Fe(II) removal from acidic aqueous solutions. *Adsorption Science and Technology*, 31: 625–640.
47. Walkley, A., and Black, I.A. 1934. An examination of the dichromate method for determination of organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37:29–38.

48. Yuan, J.H., Xu, R.K., and Zhang, H. 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology*, 102:3488–3497.
49. Zhang, R.H., Li, Z.G., Liu, X.D., Wang, B.C., Zhou, G.L., Huang, X.X., Lin, C.F., and Wang, A.H. 2017. Immobilization and bioavailability of heavy metals in greenhouse soils amended with rice straw-derived biochar. *Ecological Engineering*, 98: 183–188.
50. Zhang, X., Wang, H., He, L., Lu, K., Sarmah, A., Li, J., Bolan, N.S., Pei, J., and Huang, H. 2013. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environmental Science Pollution Research*, 20:8472–8483.