Research Article

Agricultural Engineering., 49(2) (2026) 147-171

DOI: 10.22055/AGEN.2026.52259.1812

ISSN (P): 2588-526X

ISSN (E): 2588-5944

# Effect of natural zeolite and biochar application in micro and nano sizes on soil cadmium stabilization

Z. Gholami Malek abad[1], M. Chorom[2*] and I. kazemi-neghad[3]

1. Former MS.C. Student, Department of Soil Science, College of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran
2. Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran
3. Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran

Received: 31 May 2026 Accepted: 11 August 2026 *Corresponding Author: m.chorom@scu.ac.ir

**Abstract**

**Introduction:** Cadmium is considered a critical heavy metal due to its high mobility in the environment, which poses serious risks to ecosystem health through its entry into the food chain. Accordingly, it is necessary to achieve efficient methods for stabilizing this element in contaminated soils. The present study aimed to synthesize and compare the performance of natural zeolite nanoparticles and microparticles and biochar in stabilizing cadmium in soil.

**Materials and Methods:** For this purpose, the incubation experiment was carried out in a completely randomized factorial design with three replications and a time period of two months. The structural characteristics of the particles produced through the planetary ball mill were determined using XRD, BET, SEM and FTIR analyses. The effect of different treatments (including zeolite and biochar in both nano and micro scales with levels of 1 and 3 wt%) on the cadmium adsorption and changes in its chemical forms was evaluated.

**Results and Discussion:** The findings indicated that all modifiers improved the cadmium fixation efficiency with increasing dosage. Also, particle size had a significant effect on the adsorption capacity; so that the performance of zeolite nanoparticles and biochar was superior to the micro versions. Among them, the 3% nanobiochar treatment showed the highest fixation potential with an efficiency of 95.27%. The study of cadmium chemical species showed that due to the high pH and the poverty of organic matter in the soil, the abundance of soluble, exchangeable and organic forms was lower and the carbonate form was the dominant species due to the high presence of calcium carbonate in the soil. Finally, the results confirmed that the use of modifiers, especially nanobiochar, in addition to reducing the availability of cadmium, leads to an effective redistribution of the chemical species of this element in the soil.

**Conclusion:** The finding of this study demonstrates that producing nano-sized zeolite and biochar via ball milling is an efficient and cost -effective strategy for enhancing cadmium stabilization cadmium in contaminated soils. FTIR analysis confirmed that mechanical size reduction of biochar does not alert the type of functional groups present; however, the number of active functional groups increase as particle size decreases. XRD results showed that mechanical milling reduces the crystallinity of natural zeolite, which contributes to improved reactivity. Nanozeolite through higher cation exchange capacity and specific surface area and nano biochar due to the high amount of functional groups, higher cation exchange capacity, and specific surface area reduces cadmium in the soil compared to micro particulate. Among the modifiers, Nano

© 2026 The Author(s). Published by Shahid Chamran University of Ahvaz. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Biochar performed better. Also, each of the treatments had different effects on the distribution of cadmium chemical forms in the soil. Nano biochar at 3% application level, with the greatest reduction in exchangeable forms and carbonate and increasing the organic and residual fraction, has a greater effect on the redistribution of cadmium in the soil and by converting cadmium into inaccessible forms, partially reduces the concentration of mobile cadmium and reduces its availability. It can be concluded that the use of nano-biochars of corn produced at 400 °C at higher doses is useful for stabilizing cadmium in calcareous contaminated soils.

**Acknowledgements**: The authors would like to thank the Research council of Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran for the financial support of this research (grant number: SCU.AS1404.692).

***Keywords: Heavy metals, Soil contamination, soil remediation, Ball mill, Nanoparticles.***

مقاله پژوهشی

# تأثیر کاربرد زئولیت طبیعی و زغال زیستی در دو اندازه میکرو و نانو بر تثبیت کادمیوم خاک

زهرا غلامی ملک آباد[۱]، مصطفی چرم[۲*] و ایرج کاظمی نژاد[۳]

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز
۲- استاد، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز
۳- استاد، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز

**تاریخچه مقاله**

دریافت: ۱۴۰۵/۰۳/۱۰

پذیرش نهایی: ۱۴۰۵/۰۵/۲۰

***کلمات کلیدی:***
***فلزات سنگین،***
***آلودگی خاک،***
***اصلاح کننده خاک،***
***آسیاب گلوله‌ای،***
***نانو ذرات***

* عهده دار مکاتبات

Email: m.chorom@scu.ac.ir

**چکیده**

**کادمیوم به دلیل تحرک بالا در محیط، از جمله فلزات سنگین بحرانی محسوب می‌شود که از طریق ورود به زنجیره غذایی، سلامت اکوسیستم را با مخاطرات جدی روبرو می‌کند. بر همین اساس، دستیابی به روش‌های کارآمد جهت تثبیت این عنصر در خاک‌های آلوده ضرورت دارد. پژوهش حاضر با هدف سنتز و مقایسه عملکرد نانوذرات و میکروذرات زئولیت طبیعی و زغال‌زیستی در تثبیت کادمیوم در خاک انجام شد. برای این منظور، آزمایش انکوباسیون در قالب طرح کاملاً تصادفی فاکتوریل با سه تکرار و در بازه زمانی دو ماهه اجرا گردید. ویژگی‌های ساختاری ذرات تولید شده از طریق آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای، با بهره‌گیری از آنالیزهای XRD، BET، SEM و FTIR تعیین شد. تأثیر تیمارهای مختلف (شامل زئولیت و زغال‌زیستی در دو مقیاس نانو و میکرو با سطوح ۱ و ۳ درصد وزنی) بر جذب کادمیوم و تغییرات شکل‌های شیمیایی آن مورد ارزیابی قرار گرفت. یافته‌ها حاکی از آن بود که تمامی اصلاح‌کننده‌ها با افزایش دوز مصرف، کارایی تثبیت کادمیوم را بهبود بخشیدند. همچنین، مقیاس ذرات تأثیر معناداری بر ظرفیت جذب داشت؛ به‌طوری که عملکرد نانوذرات زئولیت و زغال‌زیستی نسبت به نسخه‌های میکرو برتری نشان داد. در این میان، تیمار ۳٪ نانوزغال‌زیستی با بازدهی ۲۷/۹۵ درصد، بیشترین پتانسیل تثبیت را از خود نشان داد. بررسی گونه‌های شیمیایی کادمیوم نشان داد که به دلیل pH بالا و فقر ماده آلی در خاک، فراوانی شکل‌های محلول، تبادلی و آلی کمتر بوده و شکل کربناته به دلیل حضور بالای کربنات کلسیم در خاک، گونه غالب را تشکیل می‌دهد. در نهایت، نتایج تأیید کرد که استفاده از اصلاح‌کننده‌ها، به‌ویژه نانوزغال‌زیستی، علاوه بر کاهش فراهمی کادمیوم، منجر به توزیع مجدد موثر گونه‌های شیمیایی این عنصر در خاک می‌گردد.**

**مقدمه**

کادمیوم یکی از سمی‌ترین فلزات سنگین است که از منابع مختلف به محیط آزاد می‌شود. کادمیوم اثرات مضری بر سلامتی انسان شامل آسیب به ریه، کبد، استخوان و سایر اختلالات کشنده می‌باشد (Khan et al., 2018). انتخاب جاذب‌های مناسب برای اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین، مستلزم دارا بودن چندین ویژگی مهم از جمله ظرفیت جذب بالا، فراوانی، دسترسی آسان، صرفه اقتصادی و خاصیت زیست‌تخریب‌پذیری می‌باشد.علی‌رغم این ویژگی‌ها، کاربرد این مواد همواره بدون ریسک نیست؛ چراکه گاهی اصلاح‌کننده‌ها با وجود تثبیت یک فلز، ممکن است موجب افزایش تحرک سایر آلاینده‌ها در خاک شوند (Lahori et al., 2017).

به کارگیری اصلاح‌کننده‌های معدنی، علاوه بر بهبود خواص فیزیکی خاک در بلندمدت، راهکاری موثر برای اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین محسوب می‌شود؛ هرچند اثربخشی این مواد به نوع کانی مورد استفاده بستگی دارد. در این میان، کانی‌های رسی زئولیت‌ها از مهم‌ترین اصلاح‌کننده‌های معدنی به حساب می‌آیند (Mazloomi and Jalali, 2019). زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به‌علت ظرفیت تبادل یونی بالا در فرایند تبادل یونی به عنوان ماده‌ی جاذب برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته است (Li et al., 2019). ساختار آلومینوسیلیکاته با بار منفی زئولیت امکان تبادل یون‌های سرب، کادمیوم و مس با سدیم و کلسیم را فراهم می‌کند. نانو کامپوزیت‌های زئولیت آلاینده‌های آلی و معدنی از جمله فلزات سنگین را از طریق ترکیبی از تبادل یونی، جذب سطحی، رسوب‌گذاری، واکنش‌های اکسایش -کاهش، فتوکاتالیز و غربال مولکولی حذف می‌کنند (Raut et al., 2025).

زغال زیستی ماده‌ای کربن‌دار و متخلخل است که از پیرولیز زیست‌توده تحت شرایط فاقد اکسیژن یا حداقل حضور اکسیژن تولید می‌شود. این ماده به‌سبب پایداری بالا، ظرفیت جذب و قابلیت ترسیب کربن، به عنوان یک اصلاح کننده و جاذب مناسب برای اصلاح و پالایش خاک‌های آلوده مورد توجه قرار گرفته است (Zhang et al., 2025). تولید زغال زیستی با استفاده از منابع متنوع زیست توده امکان‌پذیر است؛ این منابع شامل طیف وسیعی از منابع زیست‌توده از جمله مواد چوبی، ضایعات کشاورزی، کود دامی و سایر بقایای کشاورزی می‌باشد (Lahori et al., 2017). میزان تخلخل زغال زیستی با بالا رفتن دمای فرایند پیرولیز افزایش می‌یابد (Chen et al., 2014). ساختار متخلخل، در کنار سطح ویژه بالا، ظرفیت جذبی قابل توجهی را برای این ماده ایجاد می‌کند. اندازه منافذ زغال زیستی شامل سه دسته‌ی میکروپور (<nm 2)، مزوپور (nm 2-50)، ماکروپور (>nm 50) است. نتایج تحقیقات نشان داده که با افزایش دما، اگرچه حجم منافذ و سطح ویژه افزایش می‌یابد، اما میانگین اندازه منافذ زغال زیستی یک روند کاهشی را نشان می‌دهد. با این حال در برخی از موارد زغال زیستی که در دمای بالاتر از ۵۵۰ درجه سلسیوس تولید می‌شود منجر به تخلخل و سطح ویژه کمتری می‌شود (Liu et al., 2018).

وجود گروه‌های عاملی کربوکسیلیک، هیدروکسیل، لاکتونیک، آمید و آمین برای ظرفیت جذب زغال زیستی حائز اهمیت هستند. به‌طور کلی دو عامل مهم در مقادیر گروه‌های عاملی روی سطح زغال زیستی، دمای پیرولیز و مواد اولیه می‌باشند (Liu et al., 2018).

ذراتی که ابعاد آن‌ها در مقیاس کمتر از یک میکرون باشند در محدوده نانو قرار می‌گیرند. این ذرات با وجود ترکیب شیمیایی مشابه با ذرات غیر نانو مقیاس، ویژگی‌های متفاوتی را نشان می‌دهند (Auffan et al., 2009). آسیاب سیاره‌ای می‌تواند ذرات ریز کمتر از ۱۰۰ نانومتر را تولید کند. روش آسیاب سیاره‌ای به‌عنوان روشی سبز، مقرون به صرفه و مناسب برای تولید نانو مواد است (Pathak et al., 2024). این روش پرکاربردترین روش برای تولید نانو زغال زیستی (۳۵٪) می‌باشد. پس از آن روش‌های سونیکاسیون، کربونیزاسیون، سانتریفیوژ، آسیاب دیسکی و هیدروترمال استفاده می‌شوند. در روش آسیاب سیاره‌ای نسبت گلوله به

پودر معمولا بین ۱۰:۱ تا ۱۰۰:۱ ، سرعت دستگاه ۳۰۰ تا ۶۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۲ تا ۲۴ ساعت تعریف می‌شود( Chaubey et al., 2024).

نتایج هیو و همکاران (Hu et al., 2018) نشان داد که تیمارهای نانو زئولیت در تثبیت کادمیوم از تیمارهای زئولیت معمولی کارایی بیشتری داشتند. درصد کادمیوم تبادلی کاهش، در حالی که درصد کادمیوم متصل به کربنات‌ها، مواد آلی، اکسیدهای آهن و باقیمانده افزایش یافته بود. در شکل تبادلی و محلول کاهش بیشتری در تیمارهای نانو زئولیت‌ها نسبت به زئولیت معمولی مشاهده شد (۱۴٪/۹– ۲۴/۵ ٪ کاهش در زئولیت معمولی و ۱۸/۴٪ – ۳۱/۳٪ در نانو زئولیت). همچین افزایش در سایر بخش‌ها، برای زئولیت‌های نانو نسبت به میکرو در سطوح مشابه بیشتر بود. بیشترین افزایش در بخش باقیمانده، تبادلی ، آلی و اکسیدی برای تیمار سه درصد وزنی زئولیت گزارش شد. نتایج نشان داد که استفاده از نانو زئولیت نسبت به زئولیت معمولی در تثبیت کادمیوم و کاهش فراهمی آن عملکرد بهتری داشت.

حذف آلاینده‌های آلی و فلزات سنگین توسط جاذب‌های زغال زیستی و نانو زغال زیستی بر اساس مکانیسم جذب فیزیکی و جذب شیمیایی انجام می‌شود که جذب شیمیایی منجر به حداکثر حذف فلزات سنگین می‌شود (Pathak et al., 2024). در پژوهشی گیان و همکاران (Qian et al., 2016) به بررسی توانایی حذف کروم و کادمیوم توسط زغال زیستی تولید شده از کاه برنج در دماهای ۱۰۰–۷۰۰ درجه سلسیوس از طریق آزمایشات جذب در محیط محلول پرداختند. جهت مقایسه عملکرد از زغال زیستی کلوییدی و بقایای زغال‌های زیستی استفاده شد. یافته‌های این پژوهش نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب برای کروم (III) و کادمیوم (II) در pH اولیه ۵/۳ برای زغال زیستی تولید شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس بدست آمد که عمدتاً به‌دلیل حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و مواد معدنی به‌صورت همزمان نسبت داده شده‌است. نتایج خان و همکاران (Khan et al., 2018) نشان داد که زغال زیستی باعث افزایش جذب کادمیوم به میزان ۵۹–۷۱ درصد در خاک اشباع شد.

اولیچوک و همکاران (Oleszczuk et al., 2016) با بررسی ویژگی‌های نانو ذرات زغال زیستی برای زیست‌توده‌های مختلف، به مقایسه ویژگی‌های نانو زغال زیستی با زغال زیستی اولیه پرداختند. نتایج این پژوهش نشان داد که نانو ذرات زغال زیستی، رفتاری متفاوت از نمونه‌های میکرو دارند. تفاوت در pH، ظرفیت تبادل کاتیونی، عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن، قطبیت/آروماتیکی تنها براساس نوع زغال زیستی مشاهده شد. نانو زغال‌های زیستی دارای سطح ویژه بزرگ‌تر و اندازه منافذ کوچک‌تر از زغال‌های زیستی در اندازه میکرو بودند. علاوه بر این نانو زغال زیستی مقدار کم‌تری از کربن، نیتروژن و هیدروژن در مقایسه با نوع میکرو دارند. در تحقیقی دیگر نانوزغال زیستی تولید شده از ضایعات چای در محلول‌های آبی، کادمیوم و کروم بیشتری را به ترتیب با ۹۹/۷ و ۹۸/۲ درصد حذف کرد (Elbehiry et al., 2022).

به‌کارگیری فناوری نانو با هدف کاهش ابعاد ذرات و افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی، می‌تواند کارایی جذب و تثبیت فلزات سنگین را به‌نحو چشم‌گیری بهبود بخشد و راهکاری مؤثر برای رفع آلودگی‌های خاک باشد. لذا هدف از این پژوهش، ارزیابی مقایسه‌ای عملکرد نانو و میکرو ذرات زئولیت و زغال‌زیستی در فرآیند تثبیت کادمیوم در خاک بود.

## مواد و روش‌ها

در این مطالعه از زئولیت نوع کلینوپتیلولیت (تهیه شده از معادن سمنان توسط شرکت فرازند تهران) استفاده گردید. ویژگی‌های اولیه کانی، شامل pH و EC (نسبت ۱:۱۰) اندازه‌گیری شدند. جهت رفع ناخالصی‌های کانی زئولیت، مقدار مورد نیاز از کانی را در بشرهای جداگانه (در هر بشر مقدار ۲۰۰ گرم) ریخته سپس به هرکدام از بشرها مقدار ۸۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. نمونه‌ها در دمای اتاق به‌مدت ۲۴ ساعت در حالت استراحت قرار داده شدند. پس از سپری شدن زمان استراحت مقدار pH و EC سوسپانسیون اندازه‌گیری شد. محلول رویی نمونه‌ها دور ریخته شد و مراحل قبل تکرار شدند. تا زمان پایین آمدن هدایت

الکتریکی تکرار این مراحل ادامه داشت. در نهایت نمونه‌ها به‌منظور خشک شدن در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به‌مدت سه روز در آون نگهداری شدند. پس از اتمام فرایند خشک شدن، نمونه‌ها با استفاده از هاون کوبیده شده و سپس از الک ۱۰۰ میکرون عبور داده شدند تا ذرات یکدست حاصل شوند. در مرحله بعد مقادیر لازم از نمونه پالایش شده جهت انجام آزمایش‌های بعدی برداشت شد.

برای تهیه زغال زیستی، اندام هوایی کامل گیاه ذرت از مزرعه کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز جمع‌آوری شد. نمونه‌ها جهت حذف آلودگی‌های سطحی با آب مقطر شست‌وشو داده شده در دمای اتاق به‌مدت سه روز هوا خشک شدند. سپس در آون به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شدند. فرایند پیرولیز بقایای گیاهی در کوره با نرخ افزایش دمای ۵ درجه سلسیوس در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به‌مدت سه ساعت در شرایط بدون حضور اکسیژن انجام شد.

به منظور تولید ذرات در مقیاس میکرو، زئولیت خالص‌سازی شده ابتدا آسیاب و سپس از الک ۲۰۰ مش عبور داده شد. جهت دستیابی به ذرات نانومتری مقدار ۳۰ گرم از نمونه آماده شده تحت فرآیند آسیاب‌کاری پرانرژی قرار گرفت. این فرآیند با استفاده از دستگاه آسیاب سیاره‌ای (مدل NARYA-MPM*250 H) و با نسبت گلوله به پودر ۲۰ برابر تحت سرعت دورانی ۴۰۰ دور بر دقیقه انجام شد. عملیات آسیاب در دو مرحله زمانی، ابتدا به مدت ۲ ساعت و سپس به مدت ۲۰ ساعت صورت پذیرفت تا به اندازه ذرات مطلوب به‌دست آید.

به‌منظور دستیابی به نانو ذرات زغال زیستی، فرآیند آسیاب در دستگاه آسیاب‌سیاره‌ای مدل NARYA-MPM*250 H با تغییر تدریجی نسبت وزنی گلوله به پودر و زمان انجام گرفت. ابتدا مقدار مورد نیاز زغال زیستی با نسبت وزنی گلوله به پودر ۴/۵ برابر و سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه در دستگاه قرار داده شد. سپس جهت بررسی اندازه ذرات، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه تهیه شد. در مرحله بعد، آسیاب نمونه با نسبت گلوله به پودر ۱۰ برابر، سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۱۰۰ دقیقه انجام گرفت. با توجه به قابل قبول نبودن اندازه ذرات از طریق بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، در مرحله بعد نمونه زغال زیستی با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ برابر سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۱۰۰ دقیقه آسیاب شدند. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از این مرحله تهیه شد. نتایج نشان داد که ذرات هنوز به اندازه نانو نرسیده‌اند.در مرحله بعد، نسبت ۲۰ برابر گلوله به پودر و زمان ۴ ساعت اعمال شد. در نهایت زغال زیستی با نسبت ۲۰ برابر و ۲۰ ساعت در آسیاب قرار داده شد .جهت بررسی ذرات مجدد از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. همچنین سطح ویژه زئولیت به‌روش BET ، شناسایی ساختار کانی زئولیت با استفاده از XRD و آنالیز گروه‌های عاملی زغال زیستی با استفاده از FTIR انجام شد.

برخی ویژگی‌های میکرو و نانو ذرات بدست آمده شامل pH و EC (نسبت ۱:۱۰ برای زغال زیستی و نسبت ۱:۵ زئولیت) و CEC (زغال زیستی به‌روش هربرت و همکاران (Herbert et al., 2012) و زئولیت به‌روش استات آمونیوم (Ghazan Shahi, 2017)) اندازه‌گیری شدند.

پس از دستیابی به ذرات نانو و بررسی ویژگی‌های آن، نمونه‌برداری از خاک مورد مطالعه انجام شد. خاک مورد نظر از مزرعه تحقیقاتی دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز از عمق ۰ تا ۳۰ سانتی‌متری برداشت شد. نمونه جمع‌آوری شده پس از انتقال به آزمایشگاه هوا خشک شده و از الک دو میلی‌متری عبور داده شد. سپس جهت تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی اولیه مورد آزمایش قرار گرفت.

بافت خاک و درصد اجزای تشکیل‌دهنده خاک با روش هیدرومتری تعیین گردید، pH نمونه با تهیه گل اشباع و قرائت توسط pH متر اندازه‌گیری شد، همچنین اندازه‌گیری هدایت الکتریکی توسط هدایت‌سنج انجام شد (Sparks, 1996). غلظت

کاتیون‌های سدیم و پتاسیم با استفاده از دستگاه فلیم‌فتومتر و غلظت کلسیم و منیزیم به‌روش تیتراسیون با ورسین ۰/۰۱ نرمال اندازه‌گیری شد (Page et al., 1996). ظرفیت تبادل کاتیونی به‌روش استات آمونیوم، درصد کربنات کلسیم به‌روش تیتراسیون برگشتی، آنیون‌های کربنات و بیکربنات به‌روش تیتراسیون، سولفات به‌روش شست‌وشو با استون و قرائت با EC متر و کلر به‌روش تیتراسیون رنگ‌سنجی تعیین شدند (Ghazan Shahi, 2017)، همچنین کربن آلی خاک به‌روش اکسیداسیون تر (Walkely and Black,1934) اندازه‌گیری گردید. در نهایت کادمیوم قابل دسترس خاک از طریق عصاره‌گیری با DTPA استخراج و اندازه‌گیری شد (Lindsay and Norvel, 1978).

جهت تهیه محلول استاندارد کادمیوم از نیترات کادمیوم با جرم مولی ۲۳۶/۴۲ گرم بر مول استفاده شد. سپس محلول۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم مورد نیاز برای آلوده سازی خاک از محلول استاندارد تهیه شد.

به‌منظورآماده‌سازی تیمارها، خاک هوا خشک شده بوسیله اسپری کردن محلول نیترات کادمیوم آلوده‌سازی شد. بدین منظور به ازای هر کیلوگرم خاک، یک لیتر محلول ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌صورت یکنواخت اسپری گردید. پس از آن، خاک‌های آلوده‌شده به کیسه پلاستیکی منتقل و به‌مدت یک ماه در رطوبت ۷۰ درصد ظرفیت مزرعه نگه‌داری شد. در طول این دوره، کاهش رطوبت نمونه‌ها به‌صورت دوره‌ای کنترل و بوسیله آب مقطر به‌روش وزنی جبران می‌شد. پس از طی دوره یک ماه، خاک مجدد در دمای محیط هوا خشک شد و از الک ۲ میلی‌متر عبور داده شد. در نهایت مقدار کادمیوم قابل دسترس توسط عصاره‌گیر DTPA استخراج و به وسیله دستگاه جذب اتمی (مدل Savant AA ساخت کمپانی GBC) اندازه‌گیری شد.

این پژوهش به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملا تصادفی اجرا گردید. تیمارها شامل چهار نوع اصلاح‌کننده، میکرو زئولیت، نانو زئولیت، میکرو زغال زیستی و کاربرد نانو زغال زیستی در سه سطح وزنی (۰، ۱، ۳ درصد) بودند.

مقادیر۲۰۰ گرمی از خاک‌های آلوده پیش آماده شده مطابق با طرح آزمایشی با سطوح مختلف تیمارها (صفر، ۱ و ۳ درصد) به‌صورت کاملا یکنواخت مخلوط و به گلدان‌های منتقل شدند. نمونه‌های خاک به‌مدت دو ماه در دمای ۲۵±۲ درجه سلسیوس و در رطوبت ۷۰ درصد ظرفیت زراعی نگهداری شدند. پس از اتمام دوره استراحت (انکوباسیون)، نمونه‌ها هوا خشک شده و از الک دو میلی‌متر عبور داده شدند تا جهت آزمایش‌های بعدی آماده گردند. میزان کادمیوم قابل دسترس با استفاده از روش DTPA استخراج و غلظت آن با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد (Lindsay and Norvel, 1978).

آزمایش جزبندی کادمیوم با استفاده از روش اصلاح‌شده سینگ و همکاران( Singh et al., 1988) انجام گرفت. این روش که ترکیبی از روشهای پیشنهادی تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979) ، شومن (Shuman, 1985) و چائو و زئو (Chao and Zhou, 1983) است، برای تعیین شکل‌های شیمیایی عناصر در خاک استفاده می‌شود. این روش عناصر را به شکل‌های محلول و تبادلی، کربناتی، آلی، اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آهن بی‌شکل، اکسیدهای آهن بلورین و باقیمانده جدا می‌کند.

در نهایت تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم افزار SPSS ۲۵ انجام شد و جهت مقایسه میانگین از آزمون دانکن در سطح ۵ درصد استفاده گردید. همچنین نمودارها در نرم افزار Excel و Origin ترسم شدند.

## نتایج و بحث

ویژگی‌های اولیه خاک مورد مطالعه در جدول (۱) نشان داده‌شده است. با توجه به نتایج آنالیز خاک، pH برابر با ۷/۶۳ بوده و خاک کمی قلیایی است. هدایت الکتریکی در عصاره اشباع ۱/۸ دسی‌زیمنس بر متر اندازه‌گیری شد. ظرفیت تبادل کاتیونی خاک نیز ۱۴/۲۳ سانتی‌مول بار بر کیلوگرم برآورد گردید. همچنین میزان کربنات کلسیم معادل خاک ۴۲/۳۸ درصد بود. غلظت کادمیوم قابل دسترس در خاک اولیه (پیش از تیمار) ۰/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود که پس از آلوده‌سازی خاک به میزان ۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش یافت.

زئولیت مورد استفاده در این پژوهش از نوع کلینوپتیولایت و با نام (Z-A) می‌باشد که از شرکت فرازند تهیه گردید.نتایج آنالیز عنصری و پراش پرتو ایکس (XRD) کانی، در جدول‌های (۲) و (۳) آورده شده است.

زئولیت مورد استفاده حاوی درصد بالای سیلیس و آلومینیوم اکسید می‌باشد که نشان‌دهنده ماهیت آلومینوسیلیکاتی و قرارگیری در گروه زئولیت‌های با سیلیس متوسط است. آلومینیوم موجود در ساختار زئولیت سبب ایجاد بار منفی شده که همین بار منفی ویژگی‌هایی مانند ظرفیت تبادل کاتیونی و توانایی کاتالیز واکنش‌ها را به زئولیت می‌دهد. تعداد سایت‌های فعال به تعداد اتم‌های آلومینیوم موجود در شبکه وابسته است. بنابراین نسبت Si/Al عملکرد زئولیت را تعیین می‌کند ( van Bokhoven and Danilina, 2010). نتایج نشان داد که کانی مورد استفاده دارای ۶۶ درصد کلینوپتیولیت و سایر کانی‌ها به‌صورت ناخالصی در ساختار آن حضور دارند که پتانسیل مناسبی را برای تعامل الکترواستاتیک با کاتیون‌های فلزی نظیر کادمیوم فراهم می‌آورد.

## بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی جهت بررسی مورفولوژی و تعیین میانگین اندازه ذرات در شکل (۱) ارائه شده است. تصاویر زئولیت با زمان‌های آسیاب ۲ و ۲۰ ساعت با نسبت گلوله به پودر ۲۰ برابر و سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه نشان می‌دهند که ذرات زئولیت با اشکال متفاوتی بهم چسبیده و ساختار کریستالی مشخصی ندارند. با افزایش زمان آسیاب از دو به بیست ساعت و ثابت نگه داشتن پارامترهای سرعت چرخش آسیاب و نسبت گلوله به پودر، اندازه ذرات کاهش یافت و میانگین اندازه ذرات به ۹۶ نانومتر رسید.

نتایج تحقیقات مشابه نشان داد که پودر زئولیت با اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر ممکن است هم به صورت ذرات مجزا و هم بصورت توده‌های بزرگتر توزیع شده‌اند. علاوه بر این، تغییر مرفولوژی ذرات و تبدیل شکل‌های هشت ضلعی اولیه کانی به شکل‌های کروی، بیضوی یا نامنظم اتفاق افتاده بود که نشان داد فرایند آسیاب منجر به تخریب ساختار کریستالی اولیه تغییر شکل هندسی ذرات می‌گردد. با در نظر گرفتن دقیق تصاویر SEM، حضور برخی کریستال‌های با لبه‌های تیز در ابعاد حدود ۲۰۰ نانومتر مشاهده شد (Charkhi et al., 2010). بررسی‌های دیگر نشان داد که با وجود پیوسته‌گی ذرات، وجود ذرات نانو در تصاویر قابل شناسایی می‌باشند (Borandegi and Nezamzadeh-Ejhieh, 2015).

در شکل (۲)، تأثیر پارامترهای عملیاتی بر مورفولوژی و اندازه ذرات زغال زیستی نمایش داده شده است. ابتدا با افزایش نسبت گلوله به پودر از ۴/۵ به ۱۵ برابر با ثابت نگه داشتن زمان آسیاب، همان‌گونه که مشاهده می‌شود کاهش به‌طور قابل توجهی در مقیاس نانو رخ نداد. میانگین اندازه ذرات برای نسبت‌های ۴/۵، ۱۰، ۱۵ به ترتیب ۸۲۰، ۵۵۷ و ۳۴۵ برآورد گردید. با این حال با افزایش این نسبت به ۲۰ برابر و افزایش زمان آسیاب از ۴ به ۲۰ ساعت، فرایند آسیاب تقویت شد و میانگین اندازه ذرات زغال زیستی به ۷۶ نانومتر رسید. از نظر مرفولوژی، تصاویر SEM نشان می‌دهند که زغال زیستی با افزایش شدت آسیاب به تدریج ساختار لوله‌ای خود را از دست داده و ذراتی با لبه‌ها شکسته و نامنظم ایجاد، که در نهایت منجر به تشکیل ذراتی با لبه‌های گرد تبدیل می‌شود.

تحقیقات نشان داد که فرایند آسیاب زغال زیستی با گلوله، منجر به تشکیل ذرات نامنظم کروی مانند با قطر کمتر از ۲۵۰ نانومتر می‌شود که این امر نشان‌دهنده کارایی فرایند آسیاب در تبدیل زغال‌های زیستی دست نخورده را به ذرات فوق‌العاده ریز است (Li et al., 2020). علاوه بر این ما و همکاران (Ma et al., 2019) محدوده توزیع اندازه ذرات نانو را بین ۰/۱-۰/۶ میکرومتر گزارش دادند. ذرات خرد شده در مقیاس میکرون و میلی‌متر عمدتاً نامنظم و دارای لبه‌های تیز بودند اما ذرات کوچکتر در مقیاس نانو از نظر هندسه و اندازه تنوع بیشتری داشتند. سایر محققان تعداد کمی از ذرات آگلومره شده را با ابعاد چند صد نانومتر تایید کردند (Naghdi et al., 2017).

**Table (1) Initial characteristics of the studied soil**

| Available cadmium mg $kg^{-1}$ | $CaCO_3$ % | Bicarbonate Meq $L^{-1}$ | Magnesium Meq $L^{-1}$ | Calcium Meq $L^{-1}$ | Soluble potassium Meq $L^{-1}$ | Soluble sodium Meq $L^{-1}$ | Organic matter % | Cation exchange capacity $Cmol_c$ $kg^{-1}$ | Electrical conductivity dS $m^{-1}$ | Acidity | Soil texture | Clay % | Silt % | Sand % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.5 | 42.38 | 5 | 5.3 | 5.5 | 3.1 | 7.4 | 0.4 | 14.23 | 1.8 | 7.63 | clay loam | 31.3 | 33.6 | 35.1 |

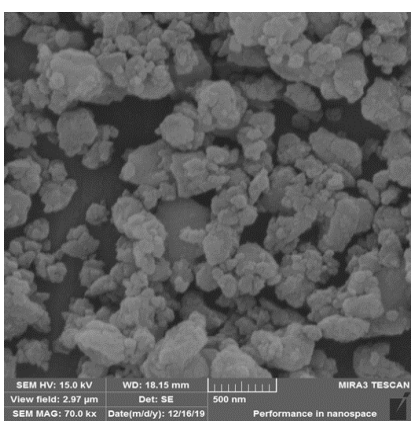
**Table (2) Some properties of the studied zeolite**

| $SiO_2$ % | $Al_2O_3$ % | $Fe_2O_3$ % | CaO % | $Na_2O$ % | $K_2O$ % | MgO % | $TiO_2$ % | MnO % | $P_2O_5$ % | $SO_3$ % | L.O.I[1] % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 68.95 | 11.14 | 0.97 | 4.83 | 0.95 | 0.9 | 0.79 | 0.201 | 0.011 | 0.012 | 0.068 | 10.64 |

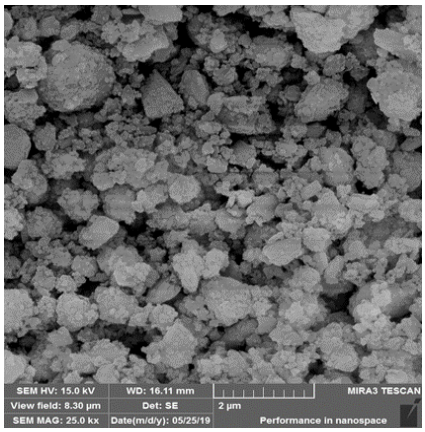
1- Loss On Ognition

**Table (3) XRD of the studied zeolite**

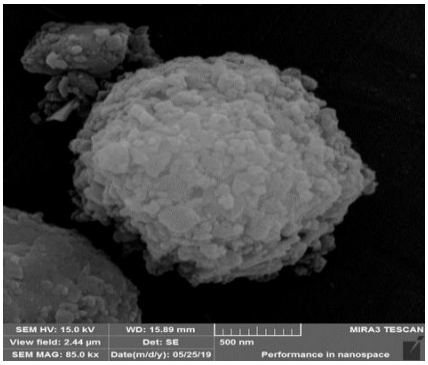
| Dolomite % | Quartz % | Mordonit % | Orthoclase % | Anorthite % | Montmorillonite % | Clinoptiolite % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 1 | 8 | 8 | 6 | 5 | 66 |




2

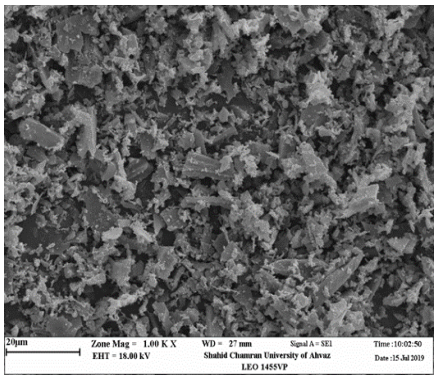



1

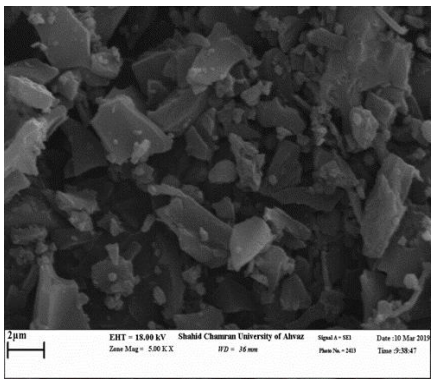



3

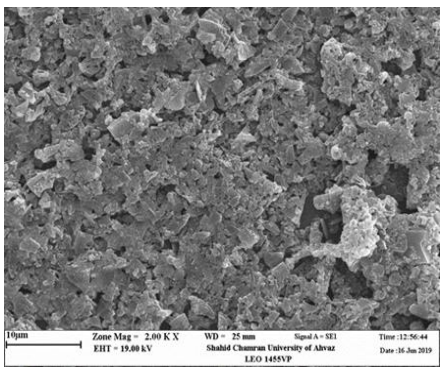
**Figure (1) Electron microscope images: 1: Zeolite with a time of two hours, a speed of 400 rpm and a ratio of 20 times, 2 and 3: Zeolite with a time of 20 hours, a speed of 400 rpm and a ratio of 20 times**



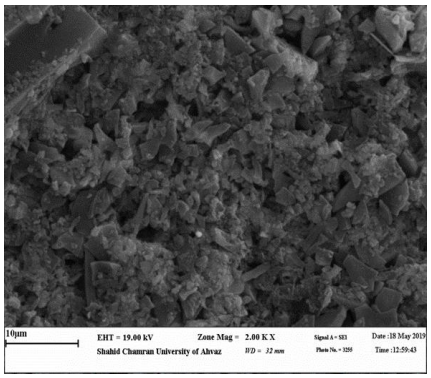

**2**



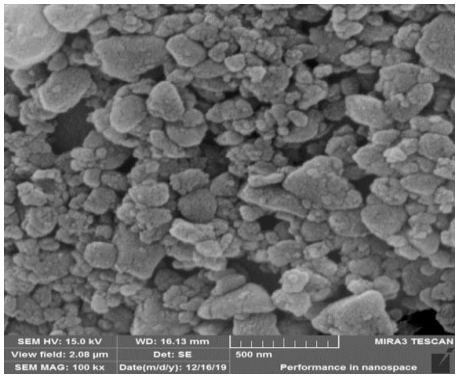

**1**




4




3




5

**Figure (2) Electron microscope images: 1) Biochar with a weight ratio of pellets to powder of 4.5 times and a speed of 400 rpm for 100 minutes, 2) with a weight ratio of pellets to powder of 10 times, a speed of 400 rpm and a time of 100 minutes, 3) weight ratio of pellets to powder of biochar of 15 times, a speed of 400 rpm and a time of 100 minutes, 4) Biochar with a ratio of 20 times, a speed of 400 rpm and a time of 4 hours, 5) Biochar with a ratio of 20 times, a speed of 400 rpm and a time of 20 hours**

## تأثیر اندازه ذرات بر پراش اشعه ایکس زئولیت

نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس برای کانی زئولیت، پیک‌های اصلی را در زوایای دو تتای مشخص شده در شکل (۳) نشان می‌دهد. مقادیر مشاهده شده شامل ۹/۸۸، ۱۱/۱۶، ۱۳/۳۲، ۱۴/۹۶، ۱۷/۳۲، ۱۹/۴، ۲۲/۴۴، ۲۶/۶، ۲۶/۹۲ و ۳۲/۰۴ است که با پیک‌های زئولیت کلینوپتیولیت مشابهت دارد (Borandegi and Nezamzadeh-Ejhieh, 2015; Amiri-Yazani et al., 2019).

نتایج حاصل از آنالیز XRD تایید می‌کند که زئولیت طبیعی مورد مطالعه، عمدتاً از فاز کلینوپتیولیت تشکیل شده است. با توجه به شکل (۳)، مشاهده می‌شود که فرآیند آسیاب بر ساختار کانی اثرگذار بوده و منجر به کاهش درجه بلورینگی کانی شده است؛ ولی تقریباً همان d-spacing را نشان می‌دهد؛که با یافته‌های چرخی و همکاران (Charkhi et al., 2010) مطابقت دارد. ایشان بیان کردند تولید مکانیکی نانو ذرات زئولیت با استفاده از آسیاب‌های گلوله‌ای سیاره‌ای می‌تواند منجر به کاهش درجه بلورینگی زئولیت شود، به‌طوری که افزایش زمان و سرعت چرخش آسیاب می‌تواند حالت بلوری در حدود ۵۵–۱۰۰ درصد کاهش دهد. در نمونه‌ی کلینوپتیلولیت، پیک اصلی در ۲تتای ۲۲/۴۴ درجه مشاهده شد که کاهش بلورینگی در کلینوپتیلولیت اصلی به‌دلیل فرآیندهای آسیاب تایید می‌شود.

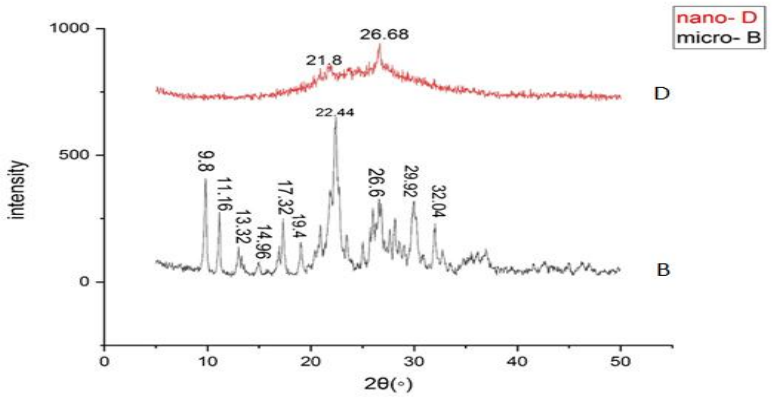



**Figure (3) X-ray diffraction pattern of micro zeolite and nano zeolite samples**

## تأثیر اندازه ذرات بر گروه‌های عاملی زغال زیستی

شکل (۴) مجموعه‌ای از طیف‌های بدست آمده زغال زیستی ذرت توسط طیف‌سنجی مادون قرمز (تولید شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس) را نشان می‌دهد. زغال زیستی در مقیاس میکرو پیک‌هایی در محدوده ($cm^{-1}$ ۱۰۹۱)، ($cm^{-1}$ ۱۴۰۶)، ($cm^{-1}$ ۱۶۲۶) و ($cm^{-1}$ ۳۴۴۵) و در مقیاس نانو پیک‌های ($cm^{-1}$ ۱۰۹۰)، ($cm^{-1}$ ۱۴۰۳)، ($cm^{-1}$ ۱۶۲۳)، ($cm^{-1}$ ۳۲۳۷) و ($cm^{-1}$ ۳۴۳۲) را نشان می‌دهد که به ترتیب مربوط به گروه‌های عاملی (C-O-C اسیدهای کربوکسیلیک)، (C-H خمشی آلکان‌ها)، (C=C آلکن) و (OH فنول) می‌باشند (Bustani and Najafi Gheiri, 2016; Alipour Babadi et al., 2018; Ma et al., 2019).

مشاهدات نشان می‌دهد فرایند آسیاب تغییر بنیادینی در نوع گروه‌های عاملی ذرات زغال زیستی ایجاد نکرده و موقعیت پیک‌های FTIR ثابت باقی مانده است؛ با این حال، تغییرات قابل توجهی در شدت پیک‌ها مشاهده می‌شود که تفاوت در میزان گروه‌های عاملی را نشان می‌دهد. افزایش شدت پیک‌های گروه‌های عاملی با فرایند آسیاب برای زغال زیستی در مطالعات پیشین تایید شده است (Qin et al., 2020).

در بررسی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و پایداری کلوئیدی زغال‌های زیستی نانو و میکرو که به‌روش سانتریفیوژ تهیه شده بودند، زغال‌های زیستی نانو و میکرو بیشتر حاوی گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و اجزای معدنی بودند و گروه‌های آروماتیک کمتری نسبت به توده زغال زیستی داشتند. در مقایسه با توده زغال زیستی، فراوانی در ترکیبات معدنی و گروه‌های حاوی اکسیژن، قلیاییت بالا و پایداری بالای دینامیکی زغال زیستی میکرو و نانو، نشان‌دهنده میزان واکنش بالای آن‌ها در محیط‌های خاکی و آبی است. گروه‌های عاملی در نمونه نانو زغال زیستی بیشتر از میکرو مشاهده شد. همچنین چندین پیک جدید و زنجیره‌های آلیفاتیک شامل پیک‌های COOH و COOC در نانو و میکرو زغال زیستی نسبت به توده زغال زیستی به‌وجود آمد (Song et al., 2019).

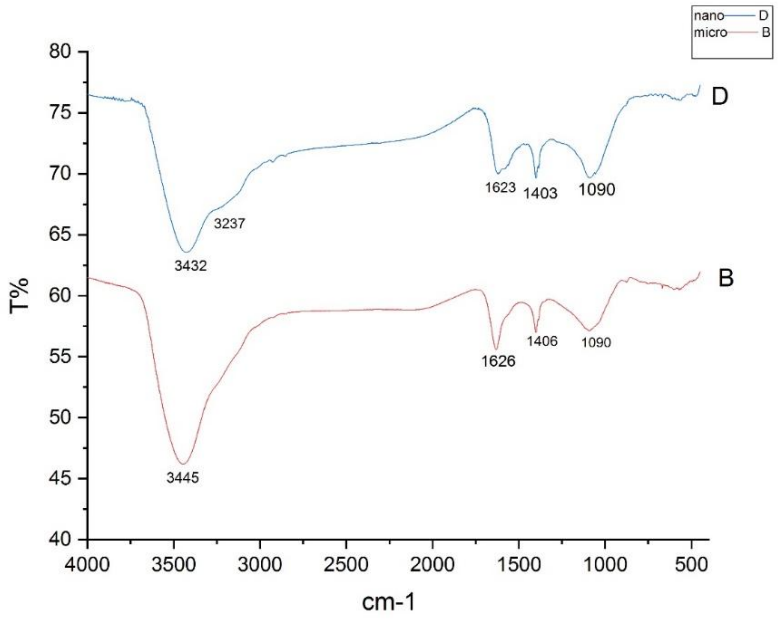



**Figure (4) Functional groups of nano-biochar and micro-biochar**

## تأثیر اندازه ذرات بر سطح ویژه

نتایج آنالیز BET (جدول ۴) نشان داد که سطح ویژه با کاهش اندازه ذرات به‌طور قابل توجهی افزایش یافت. حجم کل منافذ با کاهش اندازه ذرات افزایش، در حالی که قطر منافذ کاهش یافت و بدین معنا که تبدیل شدن منافذ بزرگ‌تر به منافذ ریزتر سطح ویژه را افزایش داده است. این یافته با نتایج پژوهش‌های مشابه همسو می‌باشد؛ محققان با بدست آوردن نانو ذرات زئولیت توسط آسیاب سیاره‌ای، افزایش سطح ویژه از ۴۱/۳۵ به ۴۸/۸۵ مترمربع بر گرم را گزارش کردند و دلیل آن از بین رفتن فضای فاصله بین مزو و ماکرو منافذ در هنگام تبدیل آن‌ها به نانو ذرات در طول فرایند آسیاب بیان کردند (Borandegi and Nezamzadeh-Ejhieh, 2015). به‌طور کلی، کاهش اندازه ذرات منجر به افزایش سطح و تخلخل می‌شود که این امر تعاملات بین جاذب و آلاینده را تقویت کرده و در نهایت، بازده جذب را بهبود می‌بخشد (Li et al., 2020). افزایش سطح ویژه زغال زیستی با کاهش اندازه ذرات با مشاهدات سایر محققان همخوانی دارد (Naghdi et al., 2017; Ma et al., 2019; Qin et al., 2020).

مطالعات اخیر نشان می‌دهند نانوزغال زیستی نسبت به زغال زیستی معمولی منجر به بهبود پارامترهای ساختاری می‌شود؛ به‌گونه‌ای که سطح ویژه از ۰/۴ تا ۹۷ برابر، اندازه منافذ از ۰/۱تا ۵/۳ برابر، حجم کل منافذ ۰/۵ تا ۴۸/۵ برابر افزایش یافت (Chaubey et al., 2024). ساختار زغال زیستی به صورت منافذ غیرهمگن، با شکل‌ها و اندازه‌های نامنظم است. سطح ویژه با میزان تخلخل همبستگی دارد به‌طوری که ساختارهای بسیار متخلخل، به ویژه ساختارهای ریز متخلخل، همواره سطح ویژه بالایی دارند. همین تفاوت در سطح ویژه، ظرفیت جذب فلزات سنگین در زغال‌های زیستی با سطح ویژه بالاتر را ارتقا می‌دهد (Chen et al., 2011).

## ویژگی‌های زئولیت و زغال زیستی

مطابق با نتایج حاصل از آزمایش‌ها (جدول ۵)، تغییر مقیاس جاذب‌ها به نانو، منجر به بهبود پارامترهای شیمیایی خاک گردید. بر اثر فرایند نانوسازی فیزیکی ذرات، pH و ظرفیت تبادل کاتیونی در نانو ذرات نسبت به میکرو ذرات افزایش یافت در حالی که کاهش در هدایت الکتریکی نمونه‌ها مشاهده شد. به‌طوری که با تبدیل میکرو زئولیت به نانو زئولیت، مقادیر pH،

CEC به ترتیب [۳٪] و [۲۵٪] افزایش و EC [۳۸٪] کاهش یافت و دلیل آن می‌تواند کاهش هیدرولیز ذرات معدنی باشد. این مقادیر برای زغال زیستی نیز در فرآیند تبدیل از حالت میکرو به نانو، به ترتیب pH ، CEC و EC با رشد [۲٪]، [۷۱٪] و [۲۰٪] همراه بود و افزایش در EC می‌تواند به دلیل افزایش هیدرولیز بیشتر ذرات نانو زغال زیستی باشد. این روند نشان‌دهنده رابطه معکوس ظرفیت تبادل یونی با اندازه ذرات است و ذرات کوچک کارایی فرآیندها را افزایش می‌دهند. این نشان می‌دهد که اندازه ذرات کوچک‌تر به‌دلیل سطح ویژه بیشتر، ظرفیت تبادل یونی بیشتری دارند ( Rahmani et al., 2004; Alvani et al,2019).

هدایت الکتریکی زغال زیستی، بیان‌گر حضور نمک‌های محلول در آب، کربنات‌ها، اکسیدها و هیدروکسیدهای موجود در زغال زیستی است. افزایش میزان pH اندازه‌گیری شده زغال زیستی نشان‌دهنده واکنش تعادلی خالص بین گروه‌های عاملی اسیدی و قلیایی سطح و حلالیت کربنات‌ها، هیدروکسیدها یا اکسیدهای موجود در زغال زیستی است (Boostani et al., 2018). افزایش pH نانو ذرات زغال زیستی با نتایج پژوهش‌های دیگر مطابقت دارد (Song et al., 2019). این افزایش در مقیاس نانو می‌تواند به‌دلیل از بین رفتن یا تغییر شکل گروه‌های عاملی در اثر فرایند نانوسازی باشد. افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی را به افزایش سطح ویژه ذرات نانو نسبت به ذرات میکرو می‌توان نسبت داد (Naghdi et al., 2017).

## اثر تیمارها و سطوح کاربرد آن‌ها بر غلظت کادمیوم قابل دسترس خاک

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۶) نشان داد که اثر اصلی نوع تیمارها و سطح کاربرد آن‌ها در جذب کادمیوم در سطح ۰/۰۱ معنی‌دار شد. مطابق با نمودار (۵) افزودن تمامی تیمارها منجر به کاهش میزان کادمیوم در دسترس خاک نسبت به تیمار شاهد شد. همچنین اثر متقابل نوع تیمارها و سطح کاربرد آن‌ها در سطح ۰/۰۵ معنی‌دار شد. در تیمار شاهد غلظت کادمیوم ۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم ثبت شد. اگرچه میکرو زئولیت سبب کاهش این غلظت گردید؛ ولی افزودن نانو زئولیت کاهش به مراتب چمشمگیرتری به همراه داشت. با این حال، زغال زیستی کارایی بالاتری نسبت به زئولیت در تثبیت کادمیوم در دسترس نشان داد، به‌طوری که بیشترین میزان کاهش غلظت کادمیوم دردسترس به تیمار نانو زغال زیستی اختصاص یافت.

**Table (4) Specific surface area of particles**

| Pore diameter [nm] | Total pore volume [$cm^3 g^{-1}$] | Specific surface area [$m^2 g^{-1}$] | |
|---|---|---|---|
| 21.6 | 0.038 | 7.2 | **Micro zeolite** |
| 19.9 | 0.11 | 23.3 | **nano zeolite** |
| 9.8 | 0.02 | 8.8 | **Micro Biochar** |
| 4.6 | 0.15 | 132.5 | **Nano Biochar** |

**Table (5) Some characteristics of zeolite and biochar used**

| Cation exchange capacity ($Cmol_c kg^{-1}$) | Electrical conductivity ($\mu s\ m^{-1}$) | pH | |
|---|---|---|---|
| 46.3 | 314 | 7.81 | **Micro zeolite** |
| 58.2 | 195 | 8.03 | **Nano zeolite** |
| 36.7 | 6.63 | 8.10 | **Micro Biochar** |
| 63 | 7.94 | 8.25 | **Nano Biochar** |

یافته‌ها نشان داد افزایش نرخ کاربرد اصلاح‌کننده‌ها، منجر به کاهش معنادار کادمیوم در دسترس خاک در مقایسه با تیمار شاهد شده است. اگرچه در سطح کاربرد ۱ درصد وزنی نیز کاهش کادمیوم در دسترس مشاهده شد، اما این اثر در سطح ۳ درصد وزنی به‌طور چشمگیر تشدید گردید؛ به‌طوری که بیشترین کاهش کادمیوم دردسترس در تیمار ۳ درصد نانوزغال زیستی ثبت شد. افزایش میزان جاذب، مقدار یون فلزی جذب شده را افزایش می‌دهد. این روند را می‌توان با افزایش تعداد جایگاه‌های فعال در دسترس با افزایش دوز جاذب توجیه کرد که منجر به بهبود کلی کارایی جذب می‌شود. اما چگالی جذب یعنی مقدار فلز جذب شده به ازای واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد (Zavar Mousavi and Lotfi., 2015). این کاهش چگالی جذب به دلیل عدم اشباع کامل تمام سایت‌ها در واکنش‌های جذبی است. نتایج حاضر با یافته‌های علوانی و همکاران (Alvani et al, 2019) که کاهش آبشویی فلزات سرب و مس را با افزایش مقدار کاربرد نانو ذرات در ستون‌های خاک گزارش کرده بودند، مطابقت دارد.

نتایج نشان داد که با افزودن میکرو زئولیت در سطح ۱ و ۳ درصد وزنی به خاک آلوده به کادمیوم، مقدار کادمیوم در دسترس خاک به ترتیب از ۴۰ به ۳۹/۴۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم و ۳۸/۹۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک رسید که نشان‌دهنده کاهش اندک ۱/۴۲٪ و ۲/۶۲٪ در مقایسه با تیمار شاهد است. کاهش اندازه ذرات این کارایی را بهبود بخشید؛ به‌طوری که نانوزئولیت در ۱ و ۳ درصد وزنی به ترتیب سبب کاهش مقدار کادمیوم به ۳۴/۴۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و ۳۲/۴۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم شد که معادل کاهش ۱۴ ٪ و ۱۸/۹ ٪ میباشد. این در حالی است که برای میکرو زغال زیستی، در سطوح ۱ و ۳ درصد وزنی غلظت کادمیوم را به ترتیب به ۳۳/۱۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و ۳۰/۲۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم رساند که به ترتیب منجر به کاهش ۱۷/۲۲٪ و ۲۴/۴۷ ٪ شد. نانو زغال زیستی با ۱ درصد وزنی غلظت کادمیوم را به ۳۰/۴۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم رساند (کاهش ۲۳/۸۵٪)؛ در حالی که بالاترین کارایی تثبیت توسط زغال زیستی با غلظت ۳ درصد به دست آمد که غلظت کادمیوم را به ۲۸/۸۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم رساند و نشان‌دهنده کاهش قابل توجه ۲۷/۹۵٪ نسبت به تیمار شاهد بود.

نتایج این پژوهش به روشنی نشان می‌دهد که مقیاس ذرات نقش تعیین کننده‌ای در کارایی تثبیت کادمیوم در دسترس ایفا می‌کند. برتری عملکرد زغال زیستی در مقایسه با زئولیت در هر دو مقیاس، بیش از همه به تفاوت در ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی آن‌ها باز می‌گردد. ظرفیت تبادلی کاتیونی و سطح ویژه بالاتر در زغال زیستی، در کنار تنوع گروه‌های عاملی امکان برقراری پیوند شیمیایی قوی با یون کادمیوم را فراهم آورده است.

اثرات مثبت نانوسازی بر اصلاح خاک‌های آلوده در مطالعات متعددی گزارش شده است. علوانی و همکاران (Alvani et al, 2019) نشان دادند که نانوذرات سپیولیت به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) بالاتر و سطح ویژه بیشتر نسبت به ذرات میکرو، کارایی به‌مراتب بالاتری در تثبیت سرب و مس دارند. در مطالعه دیگر نانوذرات زئولیت در مقایسه با شکل معمولی آن، عملکرد موفق‌تری در کاهش کادمیوم خاک داشتند؛ به‌طوری که بیشترین نرخ تثبیت در تیمار ۳ درصد نانوذرات مشاهده شد (Hu et al., 2018). لیو و همکاران (Liu et al., 2020) گزارش کردند که استفاده از نانو زغال زیستی نه تنها باعث کاهش کادمیوم قابل‌تبادل خاک می‌شود، بلکه با کاهش سمیت این عنصر، شاخص‌های رشدی گیاه از جمله جوانه‌زنی، قد و وزن خشک را به‌طور معناداری بهبود می‌بخشد.

**Table (6) Analysis of variance of the effect of treatment type and application levels on soil available cadmium**

| Mean square of available cadmium concentration in soil | Df | S.O. V |
|---|---|---|
| 32.09** | 3 | **Treatment type** |
| 80.68** | 2 | **Application level** |
| 9.73* | 6 | **Application level × Treatment** |
| 2.35 | 24 | **Error** |
| 3.1 | | **CV(%)** |

**Significant difference at the 5% level, *Significant difference at the 1% level

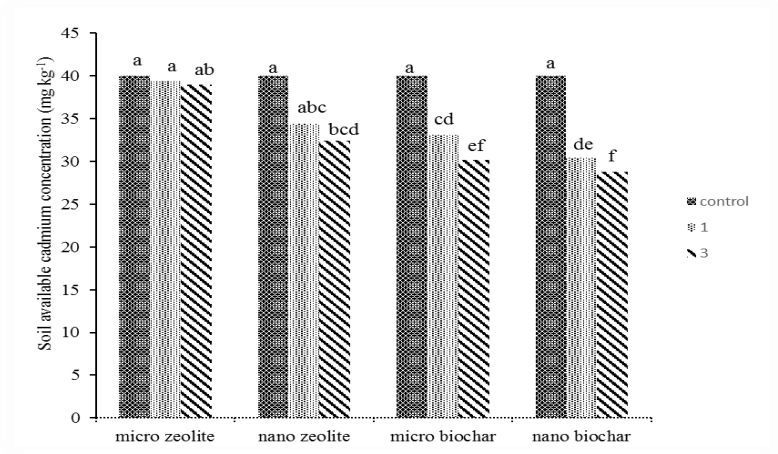



**Figure (5) Interaction effects of treatments and application levels on soil available cadmium**

## جزبندی کادمیوم در خاک

تجزیه واریانس شکل‌های شیمیایی کادمیوم (جدول ۷) نشان‌دهنده تأثیر معنادار (در سطح ۰/۰۱) نوع، سطح کاربرد تیمارها و نیز اثرات متقابل آن‌ها بر غلظت کادمیوم در بخش‌های تبادلی و محلول است . نتایج مقایسه میانگین‌ها مؤید آن است که تمامی تیمارها در جهت کاهش کادمیومِ در دسترس (محلول و تبادلی) عمل کرده‌اند، با این تفاوت که بیشترین کارایی (۶۹ ٪کاهش) در تیمار ۳٪ نانو زغال زیستی و کمترین کارایی در تیمار ۱٪میکرو زئولیت مشاهده شد (شکل A-۶). این روند کاهشی با افزایش سطح مصرف تیمارها در خاک تشدید گردید و بیشترین کاهش در همه‌ی تیمارها با اعمال ۳٪ وزنی به خاک بدست آمد. این یافته‌ها با نتایج مطالعات پیشین در خاک‌های آهکی آلوده به مس همسو است ( Bustani and Najafi .(Gheiri, 2016

تغییرات مشاهده شده در توزیع گونه‌های شیمیایی کادمیوم در این مطالعه، با یافته‌های سایرین مطابقت دارد. هیو و همکاران (Hu et al., 2018) استخراج متوالی برای پنج شکل خاک را با بهره‌گیری از روش تسیر انجام دادند. مشخص شد که کاربرد نانو زئولیت نسبت به زئولیت معمولی سبب کاهش بیشتر شکل تبادلی و محلول کادمیوم در خاک می‌شود. ون و همکاران (Wen et al., 2016) نیز کاهش غلظت کادمیوم را با افزودن زئولیت شکل تبادلی و محلول مشاهده کردند.

در خاک‌های آهکی، فرآیند تثبیت کادمیوم به‌شدت تحت تأثیر نرخ مصرف اصلاح‌کننده قرار دارد. یافته‌های پژوهش حاضر با نتایج مطالعات پیشین همسو است که نشان داده‌اند با افزایش دوز کاربرد زئولیت (در بازه ۰ تا ۶ درصد)، غلظت کادمیوم در فازهای محلول و تبادلی به‌طور معناداری کاهش می‌یابد (Boostani et al., 2018). این روند کاهشی بیانگر وابستگی شدید ظرفیت تثبیت‌کنندگی به تراکم سایت‌های جذبی موجود در ماتریس خاک است.

**Table (7) Analysis of variance of the effect of type and level of treatments on chemical forms of cadmium in soil**

| Residue | Amorphous iron oxide | Manganese oxide | organic | carbonate | Soluble and exchangeable | df | S.O. V |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 54.1$^{**}$ | 6.87$^{**}$ | 0.617$^{**}$ | 2.97$^{**}$ | 2.32$^{ns}$ | 0.248$^{**}$ | 3 | **Treatment type** |
| 62.41$^{**}$ | 0.367$^{ns}$ | 0.013$^{ns}$ | 3.26$^{**}$ | 22.88$^{**}$ | 1.265$^{**}$ | 2 | **Application rate** |
| 17.43$^{**}$ | 2.37$^{**}$ | 0.24$^{**}$ | 1.04$^{**}$ | 0.821$^{ns}$ | 0.088$^{**}$ | 6 | **Treatment type × Application rate** |
| 0.605 | 0.137 | 0.021 | 0.006 | 0.849 | 0.003 | 24 | **Error** |
| 3.20 | 3.30 | 3.21 | 3.57 | 3.15 | 3.01 | | **CV** (٪) |

$^{ns}$ no significant difference, **Significant difference at the 5% level, *Significant difference at the 1% level

در بررسی غلظت کادمیوم متصل به کربنات‌ها، با توجه به جدول (۷) نتایج نشان داد که اثر اصلی نوع تیمارها و اثرات متقابل آن‌ها معنی‌دار نشد ولی اثرات اصلی سطح کاربرد در سطح ۰/۰۱ معنی‌دار شد. با این حال، ارزیابی روند کاهش غلظت کادمیوم در این بخش نشان‌دهنده عملکرد بهتر تیمارهای مقیاس نانو بود. تیمار میکرو زئولیت موجب کاهش کادمیوم متصل به کربنات‌ها شد که با کاربرد ۳٪ از این تیمار، غلظت کادمیوم متصل به کربنات‌ها نسبت به شاهد بیشتر کاهش بیشتری نشان داد (۸/۷۹ ٪) که با نتایج لی و همکاران (Li et al., 2009) مطابقت دارد. تیمار نانو زئولیت ۳٪ وزنی با ۱۱/۷۵ ٪ موجب کاهش این شکل کادمیوم نسبت به تیمار شاهد شد.تیمار زغال زیستی میکرو ۱٪ شکل کادمیوم متصل به کربنات‌ها را کاهش داد با این حال، این کاهش معنی‌دار نبود ولی کاربرد ۳٪ وزنی میکرو زغال زیستی به خاک، غلظت کادمیوم در این بخش کاهش معنی‌داری یافت (۹/۳۰ ٪). تأثیرگذارترین تیمار مربوط به نانو زغال زیستی بود؛ کاربرد مقادیر ۱ و ۳٪ وزنی نانوزغال زیستی به ترتیب ۸/۵۴ ٪ و ۱۶/۹۵ ٪ کاهش معنی‌داری نسبت به تیمار شاهد نشان دادند (شکل B-۶).

نتایج نشان داد که کادمیوم متصل به ماده آلی به‌شدت تحت تأثیر نوع اصلاح کننده و سطح کاربرد قرار دارد (P< 0/01).

افزایش مقدار کاربرد، کادمیوم متصل به ماده آلی را در همه‌ی تیمارها جز در نانو زئولیت افزایش داد. مشاهدات نشان داد که غلظت کادمیوم متصل به مواد آلی در زغال زیستی نسبت به تیمار کانی بیشتر بود. در شکل متصل به ماده آلی، بیشترین غلظت کادمیوم در تیمار نانو زغال زیستی ۳٪ برآورد شد. برتری زغال‌زیستی در افزایش غلظت کادمیوم در این شکل، ناشی از ماهیت خود اصلاح‌کننده است که نه تنها ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) را افزایش می‌دهد، بلکه سایت‌های عاملی آلی (مانند کربوکسیل و هیدروکسیل) را برای کمپلکس‌شدن با کادمیوم فراهم می‌کند. نتایج نشان داد که تیمار با میکرو زئولیت منجر به افزایش غلظت کادمیوم در شکل متصل به ماده آلی گردید، اما این تغییر از نظر آماری معنی‌دار نبود. در مقابل، رفتار نانو زئولیت در این شکل، الگویی متفاوت را نشان داد؛ به‌طوری‌که افزودن ۱٪ نانو زئولیت منجر به کاهش معنی‌دار کادمیوم نسبت به تیمار شاهد شد. این پدیده می‌تواند ناشی از کاهش اتصال کلوئیدهای آلی به سطوح نانوذرات باشد. با این حال، با افزایش

سطح کاربرد نانو زئولیت به مقادیر بالاتر، غلظت کادمیوم در شکل آلی مجدداً روند افزایشی یافت، هرچند که این افزایش با تیمار شاهد تفاوت معنی‌داری نداشت.

یافته‌های پژوهش حاضر در زمینه تأثیر زئولیت بر شکل متصل به ماده آلی با نتایج مطالعات پیشین همخوانی دارد. به‌طوری‌که لی و همکاران (Li et al., 2009) گزارش کردند که افزودن زئولیت منجر به افزایش اندک سرب متصل به ماده آلی می‌گردد. همچنین، نتایج مربوط به عدم تأثیر معنی‌دار زئولیت بر غلظت کادمیوم متصل به فاز آلی، با گزارش‌های مشابه از جمله سفیدگر شاهکلایی و همکاران (Sefidgar Shahkalai et al., 2018) مطابقت دارد.

افزودن زغال زیستی منجر به افزایش قابل توجه غلظت کادمیوم متصل به ماده آلی افزایش گردید که این امر به کاهش کادمیوم شکل تبادلی می‌انجامد. مطابق با شکل (C-۶)، اثر افزودن زغال زیستی بر این شکل، به‌شدت تحت تأثیر اندازه ذرات قرار داشت. به‌طوری که غلظت کادمیوم در تیمار نانو زغال زیستی در مقدار کاربرد یک و سه درصد وزنی از ۰/۹۷ میلی‌گرم برکیلوگرم برای تیمار شاهد به ۲/۰۶ و ۳/۴۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش یافتند و تیمار میکرو زغال زیستی به میزان ۱/۴۵ و ۲/۴۶ نسبت به شاهد افزایش داشت. برتری عملکرد نانو زغال زیستی نسبت به میکرو زغال زیستی را می‌توان به افزایش سطح ویژه و تعداد بیشتر گروه‌های عاملی سطحی ناشی از کاهش اندازه ذرات نسبت داد که ظرفیت کمپلکس‌شدن کادمیوم را ارتقا می‌دهد. تحقیقات نشان می‌دهند که مواد آلی نقش کلیدی در تثبیت فلزات سنگین ایفا می‌کنند. برآورد می‌شود که ظرفیت جذب مواد آلی نسبت به کانی‌های رسی، تا ۳۰ برابر بیشتر است؛ که این امر منجر به کاهش قابل توجه تحرک فلزات سمی در خاک می‌گردد (Khan et al., 2018). توانمندی زغال زیستی در ارتقای محتوای آلی خاک توسط سایر محققان گزارش شده است (Zahedifar, 2017; Salam et al., 2019 ).

طبق نتایج حاصل از تحلیل واریانس (جدول ۷)، اثر اصلی تیمارها و اثر متقابل آن‌ها بر شکل کادمیوم متصل به اکسید منگنز در سطح معنی‌داری P<0/01 بود، در حالی که اثر سطوح کاربرد تیمارها از نظر آماری معنی‌دار تشخیص داده نشد. مقایسه میانگین‌ها نشان داد که کاربرد میکرو زئولیت و میکرو زغال زیستی منجر به افزایش معنی‌دار غلظت کادمیوم در این شکل نسبت به شاهد شد؛ به‌طوری‌که مقدار کاربرد ۳٪ وزنی بیشترین افزایش را در این شکل ایجاد کرد. در مقابل، تیمارهای نانو زئولیت و نانو زغال زیستی باعث کاهش معنی‌دار کادمیوم متصل به اکسیدهای منگنز نسبت به شاهد شدند. بیشترین میزان کاهش مشاهده شده، مربوط به تیمار ۳٪ وزنی نانو زغال زیستی بود که ۱۱/۶۸٪ کاهش را نشان داد. شایان ذکر است که تفاوت بین سطوح کاربردی ۱٪ و ۳٪ از نظر آماری معنی‌دار نبود (شکل D-۶).

تثبیت فلزات سنگین در اصلاح‌کننده‌های معدنی معمولاً از طریق تشکیل کمپلکس‌های درون‌کره‌ای با اکسیدها و هیدروکسی‌های Fe/Al صورت می‌گیرد (Nejad and Jung, 2017)؛ با این حال، در این مطالعه، کاربرد نانواصلاح‌کننده‌ها رفتار متفاوتی نسبت به روند افزایش مقدار کاربرد در مطالعات مشابه نشان داد. همچنین یافته‌های آماری پژوهش حاضر در زمینه عدم معنی‌داری اثر سطوح کاربردی، با نتایج کریمی و همکاران (Karimi et al., 2019) همسو است؛ آن‌ها نیز دریافتند که اگرچه اثر اصلی تیمارهای زغال‌زیستی معنی‌دار است، اما سطوح مختلف کاربرد و اثرات متقابل آن‌ها تأثیر آماری معنی‌داری بر شکل اکسیدهای آهن و منگنز نداشتند. علاوه بر این، ایشان افزایش میزان روی (Zn) در این شکل را ناشی از برقرای پیوند مستقیم بین فلز و اکسیدهای آهن و منگنز دانستند، اما نتایج ما نشان داد که در مورد کادمیوم (Cd)، کاربرد نانواصلاح‌کننده‌ها می‌تواند این روند را معکوس کرده و منجر به کاهش شکل متصل به اکسیدها شود که این امر نشان‌دهنده تفاوت رفتار فلزات سنگین مختلف یا تفاوت مکانیسم در مقیاس نانو است. زاهدی‌فر (Zahedifar, 2017) نیز بیان می‌کند که سطوح مختلف زغال زیستی تأثیر معناداری بر روی متصل به اکسیدهای آهن و منگنز ندارد. در تحقیقات دیگر نیز افزایش

کادمیوم متصل به اکسیدهای آهن و منگنز با کاربرد زئولیت و زغال زیستی تایید شد (Sefidgar Shahkalai et al., 2018). این تفاوت بارز در غلظت کادمیوم در شکل اکسیدی با کاربرد تیمارهای نانو زئولیت و نانو زغال زیستی می‌تواند ناشی از ماهیت نانو مقیاس اصلاح‌کننده‌ها باشد که در اندازه نانویی ساختار اکسیدی تا حدودی بهم می‌ریزد و باعث کاهش ظرفیت تشکیل کمپلکس‌های پایدار درون کره‌ای و در نتیجه پیوند کمتری ایجاد می‌شود.

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۷) نشان داد که اثر اصلی تیمارها و اثر متقابل آن‌ها بر غلظت کادمیوم در شکل اکسیدهای آهن در سطح $p<0.01$ معنی‌دار بود، در حالی که اثر سطوح کاربرد معنی‌دار نشد. بر اساس نتایج مقایسه میانگین‌ها، کاربرد میکرو زئولیت و میکرو زغال زیستی در سطح ۳٪، موجب افزایش معنی‌دار کادمیوم در این شکل (به ترتیب ۸/۸٪ و ۱۵/۶٪) نسبت به شاهد شد، در حالی که کاربرد سطح ۱٪ از تیمارهای مذکور تأثیر معنی‌داری نداشت. عدم وجود تفاوت معنی‌دار بین تیمارهای میکرو زغال زیستی و میکرو زئولیت (در هر دو سطح) حاکی از عملکرد مشابه این دو در تثبیت کادمیوم از طریق پیوندهای اکسیدی است. در مقابل، تیمارهای نانواصلاح‌کننده رفتار متفاوتی نشان دادند؛ به‌طوری که نانو زئولیت (۳ ٪) با ۱۳/۳ ٪ و نانو زغال زیستی (۱٪ و ۳٪) به ترتیب با ۱۱/۲٪ و ۲۸/۴٪ باعث کاهش معنی‌دار کادمیوم در این شکل شدند (شکل E-۶). این کاهش غلظت کادمیوم با کاربرد مقادیر کاربرد بیشتر در نانو زئولیت غیرمعنی‌دار و با افزایش مقدار مصرف نانو زغال زیستی، شدت بیشتری یافت. این تفاوت رفتاری فاحش میان مقیاس میکرو و نانو (کاهش در برابر افزایش)، نشان‌دهنده تغییر مکانیسم‌های تثبیت در ابعاد نانومتری است. این یافته‌ها با نتایج سلام و همکاران (Salam et al., 2019) درخصوص افزایش شکل اکسیدی سرب و مس را پس از افزودن زغال زیستی همسو است؛کریمی و همکاران (Karimi et al., 2019) برقراری پیوند بین فلزات سنگین و اکسیدهای Fe/Mn را دلیل اصلی افزایش روی در این شکل دانسته‌اند.

در مطالعه حاضر، کادمیوم متصل به شکل آهن بلوری در تمامی نمونه‌ها در حد غیرقابل تشخیص (صفر) گزارش شد. این یافته را می‌توان به پایین بودن غلظت یا ناچیز بودن سهم اکسیدهای آهن بلوری در خاک مورد مطالعه نسبت داد. بنابراین، سهم شکل آهن بلوری در سرنوشت کادمیوم در این مطالعه نادیده انگاشته می‌شود.

تجزیه واریانس داده‌ها (جدول ۷) نشان داد که اثر اصلی تیمارها، سطوح کاربرد و اثر متقابل آن‌ها بر غلظت کادمیوم در شکل باقیمانده در سطح ۰/۰۱ معنی‌دار است. میکرو زئولیت در سطح ۱٪، کاهش معنی‌دار ۱۲/۸٪ را در شکل باقیمانده نسبت به شاهد نشان داد؛ افزایش سطح کاربرد به ۳٪، موجب افزایش معنی‌دار غلظت کادمیوم در این شکل نسبت به سطح ۱ ٪ شد که حاکی از تغییر روند واکنش در مقادیر کاربرد بالاتر است. در مقابل، نانو زئولیت رفتار متفاوتی نشان داد و در هر دو سطح ۱٪ و ۳٪، موجب افزایش معنی‌دار کادمیوم در شکل باقیمانده (به‌ترتیب ۱۷/۱٪ و ۲۳/۷۳٪) گردید. در بررسی تیمارهای زغال‌زیستی، میکرو زغال زیستی در سطح ۱٪ کاهش غیرمعنی‌داری را در شکل باقیمانده نشان داد و در سطح ۳٪ نیز، علیرغم افزایش غلظت نسبت به شاهد و سطح ۱٪، تغییرات از نظر آماری معنی‌دار نبود. اما کاربرد نانو زغال زیستی، اثرات معنی‌داری بر این شکل داشت و موجب افزایش غلظت کادمیوم در شکل باقیمانده به میزان ۱۸/۵۴٪ و ۲۵/۵۹٪ در سطوح ۱٪ و ۳٪ شد(شکل F-۶).

تحقیقات نشان می‌دهد زئولیت از طریق افزایش شکل کربناتی و اکسیدی موجب کاهش شکل تبادلی می‌شود و زغال زیستی با تبدیل شکل تبادلی به شکل اکسیدی و آلی فراهمی سرب و کادمیوم را کاهش داده است (Sefidgar Shahkalai et al., 2018). در پژوهشی مشابه کاربرد زغال زیستی و زئولیت شکل باقیمانده مس را افزایش داد (Bustani and Najafi Gheiri, 2016).

## توزیع نسبی شکل‌های شیمیایی کادمیوم در خاک

تحلیل توزیع گونه‌های شیمیایی کادمیوم (شکل ۷) نشان داد که افزودن اصلاح‌کننده‌ها، الگوی توزیع این فلز را نسبت به شاهد تغییر داده است. به طور کلی، اثر کاربرد ۳٪ در تمامی تیمارها، بیشترین تغییر را در درصد نسبی شکل‌های شیمیایی کادمیوم ایجاد کرد. یک الگوی مشترک در تمامی تیمارها، کاهش معنادار کادمیوم در شکل‌های تبادلی و کربناتی بود که نشان‌دهنده کارایی اصلاح‌کننده‌ها در کاهش فراهمی زیستی در این بخش‌های حساس است. همچنین، افزایش شکل آلی در اکثر تیمارها (به استثنای نانو زئولیت ۱٪) بیانگر نقش اصلاح‌کننده‌ها در انتقال کادمیوم به فازهای با پایداری بالاتر است. یک تفاوت آشکار در تأثیر اصلاح‌کننده‌ها بر بخش اکسیدی کادمیوم بین مقیاس‌های میکرو و نانو مشاهده شد. در حالی که استفاده از زئولیت و زغال‌زیستی در مقیاس میکرو منجر به افزایش شکل اکسیدی کادمیوم گردید، تیمارهای نانومقیاس (نانو زئولیت و نانو زغال زیستی) باعث کاهش معنادار کادمیوم متصل به این فاز شدند. این تفاوت، نشان‌دهنده یک تفاوت بنیادی در مکانیسم تثبیت است: به نظر می‌رسد اصلاح‌کننده‌های میکرو، انتقال کادمیوم به فازهای اکسیدی را تقویت می‌کنند، در حالی که اصلاح‌کننده‌های نانو، یک بازتوزیع عمیق‌تر را تسهیل کرده و کادمیوم را به سمت شکل باقیمانده سوق می‌دهند. همچنین سطح ۱٪ وزنی اصلاح‌کننده‌های میکرو در واقع باعث کاهش شکل باقیمانده کادمیوم شدند، در حالی که اصلاح‌کننده نانو باعث افزایش قابل توجه آن گردیدند. ترتیب شکل‌های شیمیایی خاک شاهد به‌صورت زیر و با اولویت شکل کربناتی بود:

کربناتی> باقیمانده> اکسید آهن> اکسید منگنز> محلول و تبادلی> آلی.

ترتیب شکل‌های شیمیایی میکرو زئولیت در سطوح مختلف با تیمار شاهد مشابه بود. نانو زئولیت در سطح ۱٪ در توزیع شکل‌های کادمیوم نسبت به شاهد تغییری ایجاد نکرد اما در تیمار نانو زئولیت ۳٪، اولویت به شکل باقیمانده تغییر یافت:

باقیمانده> کربناتی> اکسید آهن> اکسید منگنز> محلول و تبادلی> آلی.

ترتیب شکل‌های شیمیایی کادمیوم در تیمارهای میکرو زغال زیستی در سطوح مختلف به‌صورت زیر تغییر پیدا کرد:

کربناتی> باقیمانده> اکسید آهن> اکسید منگنز> آلی > محلول و تبادلی.

در تیمار نانو زغال زیستی در سطح کاربردی یک درصد، توزیع گونه‌های کادمیوم با توزیع در تیمارهای میکرو زغال زیستی مشابه بود ولی توزیع گونه‌ها در سطح ۳٪ به شکل زیر بود:

باقیمانده> کربناتی> اکسید آهن> اکسید منگنز> آلی > محلول و تبادلی.

این جابجایی از شکل کربناتی به شکل باقیمانده، نشان‌دهنده عملکرد برتر نانواصلاح‌کننده‌ها در تثبیت طولانی مدت کادمیوم است. در تیمارهای زغال‌زیستی (میکرو و نانو در سطح ۳٪)، مشاهده شد که شکل آلی از رتبه‌های پایین به جایگاه بالاتری در توزیع ارتقا یافته است، که نقش مکمل مواد آلی در تثبیت کادمیوم را برجسته می‌سازد.

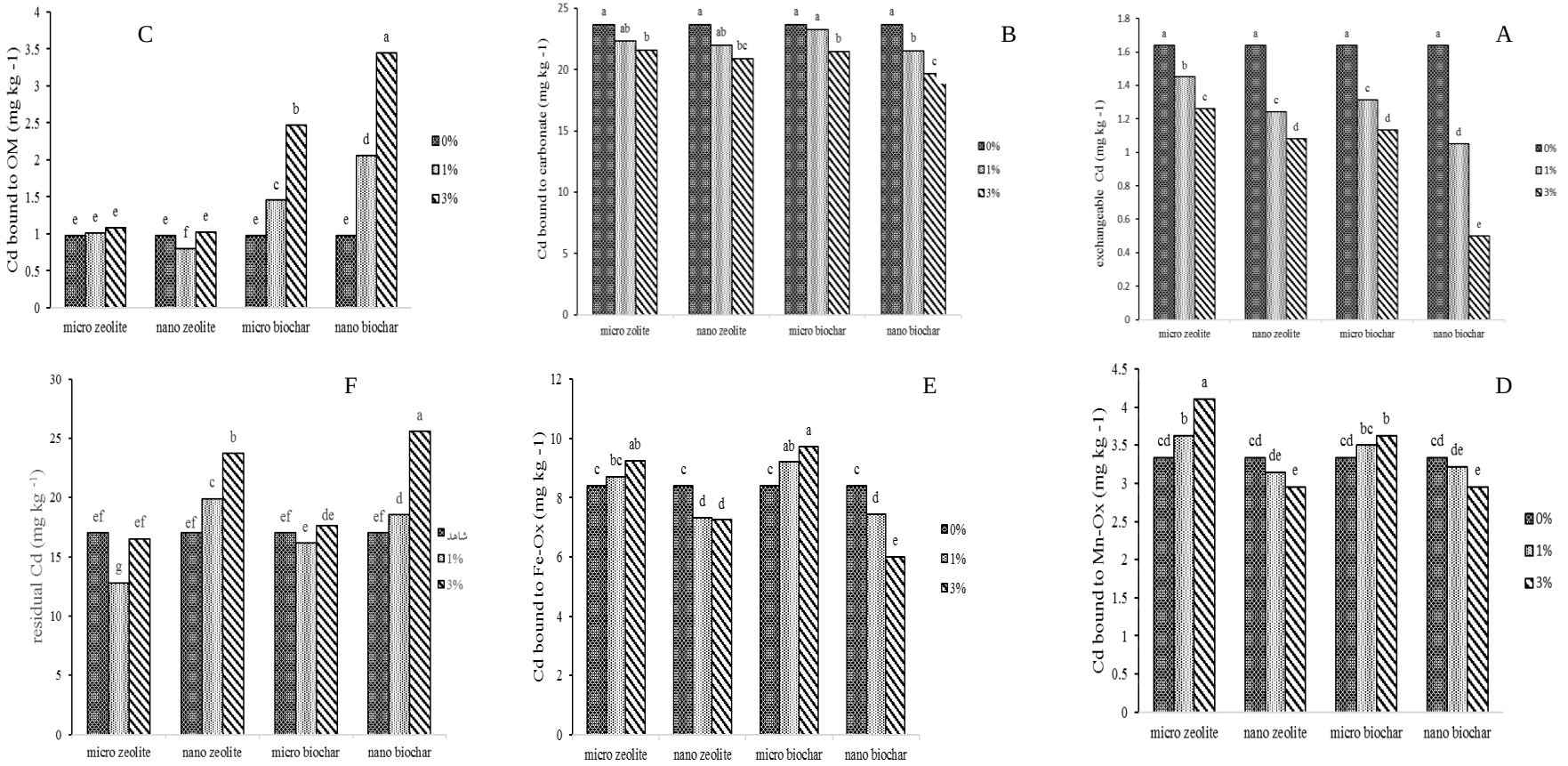



**Figure (6) Interaction effects of treatment type and application levels on chemical forms of cadmium in soil**

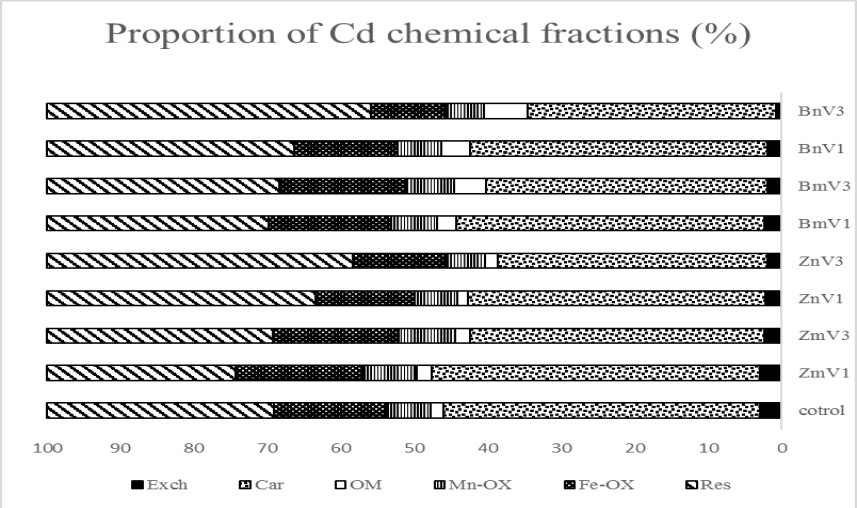



**Figure (7) Relative percentage of chemical forms of cadmium in different treatments**

## نتیجه‌گیری

به منظور دستیابی به ابعاد نانومقیاس، ذرات زئولیت و زغال‌زیستی از طریق روش آسیاب مکانیکی ایجاد شدند. فرآیند آسیاب‌کاری تحت شرایط کنترل‌شده شامل زمان ۲۰ ساعت، سرعت چرخش ۴۰۰ دور بر دقیقه و نسبت گلوله به پودر ۲۰ برابر انجام پذیرفت. نتایج آنالیزهای ساختاری نشان داد که این فرآیند مکانیکی، اگرچه منجر به کاهش معنادار بلورینگی در کانی زئولیت گردید (طبق نتایج XRD)، اما تأثیری بر ماهیت شیمیایی گروه‌های عاملی موجود در زغال‌زیستی نداشت و تنها موجب افزایش میزان حضور آن‌ها در سطح ذرات شد (طبق نتایج FTIR). علاوه بر این، ذرات تولید شده در مقیاس نانو، در مقایسه با همتایان میکرومقیاس خود، از سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی به‌مراتب بالاتری برخوردار بودند. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب کادمیوم در تیمارهای زغال‌زیستی نسبت به زئولیت برتری دارد. این برتری در هر دو مقیاس (میکرو و نانو) مشاهده شد، به‌طوری که بیشترین کارایی جذب با افزودن ۳٪ نانو زغال زیستی و دستیابی به میزان جذب ۲۷/۹۵٪ ثبت گردید. این امر نشان‌دهنده نقش کلیدی گروه‌های عاملی آلی و سطح ویژه بالای نانوذرات در تسهیل فرآیند جذب کادمیوم است. توزیع نسبی گونه‌های شیمیایی کادمیوم تحت تأثیر تیمارها قرار گرفت. پایین بودن درصد شکل‌های آلی، تبادلی و محلول در خاک، ناشی از کمبود مواد آلی و همچنین pH بالا خاک مورد مطالعه می‌باشد. از سوی دیگر، غلبه شکل کربناتی بر توزیع کل کادمیوم، مستقیماً به محتوای بالای کربنات کلسیم در خاک آهکی مورد مطالعه نسبت داده می‌شود که نقش اصلی را در کنترل گونه‌های شیمیایی فلز ایفا می‌کند. با توجه به نتایج حاصل به‌منظور تعمیق درک کاربرد این جاذب‌ها، پیشنهاد می‌شود در مطالعات آتی، کارایی آن‌ها در سیستم‌های کشت گیاه ارزیابی شده و میزان انتقال و تجمع عناصر سنگین در اندام‌های گیاهی مورد بررسی قرار گیرد. همچنین، با توجه به ماهیت چندآلاینده‌ای محیط‌های طبیعی، توصیه می‌شود اثر این جاذب‌ها بر حذف فلزات سنگین مختلف، هم به‌صورت تک‌عنصری و هم در شرایط آلودگی‌های چندفلزی، به‌طور دقیق بررسی شود.

## سپاسگزاری

بدینوسیله نویسندگان از معاونت پژوهشی دانشگاه شهید چمران اهواز (SCU.AS1404.692) تشکر و قدردانی می‌نماید.

## References

Alipour Babadi, M., Moezzi, A. A., Norouzi Masir, M. and Khadem al Rasoul, A. A. 2018. Effect of different feedstock and pyrolysis temperature on some chemical and physical properties of biochar. Iranian Soil and Water Research, 49 (3): 537-547 (in Persian with English abstract). DOI: 10.22059/ijswr.2017.225950.667620.

Alvani, S., Hojati, S., and Landi, A. 2019. Effects of sepiolite nanoparticles on the kinetics of Pb and Cu removal from aqueous solutions and their immobilization in columns with different soil textures. Geoderma, 350, 19-28. DOI: https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.05.004.

Amiri-Yazani, T., Zare-Dorabei, R., Rabbani, M., and Mollahosseini, A. 2019. Highly efficient ultrasonic-assisted pre-concentration and simultaneous determination of trace amounts of Pb (II) and Cd (II) ions using modified magnetic natural clinoptilolite zeolite: response surface methodology. Microchemical Journal, 146. 498-508. DOI: 10.1016/j.microc.2019.01.050.

Auffan, M., Rose, J., Bottero, J. Y., Lowry, G. V., Jolivet, J. P., & Wiesner, M. R. 2009. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. Nature nanotechnology. 4(10), 634-641. DOI: https://doi.org/10.1038/nnano.2009.242.

Boostani, H. R., Hardie, A. G., Najafi-Ghiri, M., and Khalili, D. 2018. Investigation of cadmium immobilization in a contaminated calcareous soil as influenced by biochars and natural zeolite application. International Journal of Environmental Science and Technology.15(11). 2433-2446. DOI: https://doi.org/10.1007/s13762-017-1544-3.

Borandegi, M., and Nezamzadeh-Ejhieh, A. 2015. Enhanced removal efficiency of clinoptilolite nano-particles toward Co (II) from aqueous solution by modification with glutamic acid. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 479.35-4. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.03.040.

Bustani, H. and Najafi Gheiri, M. 2016 Investigation of Effect of Biochar and Natural Zeolite Application on Copper Stabilization in a Cu-Polluted Calcareous Soil. Journal of Soil and Water Conservation Research, 23(6):53-78. (In Persian with English abstract). DOI: 10.22069/jwfst.2017.11632.2609.

Chao, T. T., and Zhou, L. 1983. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. Soil Science Society of American Journal. 47: 225-232.

Charkhi, A., Kazemian, H., and Kazemeini, M. 2010. Optimized experimental design for natural clinoptilolite zeolite ball milling to produce nano powders. Powder Technology, 203(2).389-396. DOI: 10.1016/j.powtec.2010.05.034.

Chaubey, A. K., Pratap, T., Preetiva, B., Patel, M., Singsit, J. S., Pittman Jr, C. U., & Mohan, D. (2024). Definitive review of nanobiochar. ACS omega, 9(11), 12331-12379. DOI: https://doi.org/10.1021/acsomega.3c07804.

Chen, J., Wang, Y. Y., Wu, J. H., Si, H. P., and Lin, K. Y. 2014. The Research of Biochar Adsorption on Soil. In Applied Mechanics and Materials (Vol. 448, pp. 417-424). Trans Tech Publications Ltd. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.448-453.417 .

Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M. B., and Hay, A. G. 2011. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. Bioresource technology. 102(19). 8877 8884. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.06.078.

Elbehiry, F., Darweesh, M., Al-Anany, F.S., Khalifa, A.M., Almashad, A.A., El- Ramady, H., El-Banna, A., Rajput, V.D., Jatav, H.S., Elbasiouny, H., 2022. Using biochar and nanobiochar of water hyacinth and black tea waste in metals removal from aqueous solutions. Sustainability 14 (16), 10118. https://doi.org/10.3390/ su141610118. DOI: https://doi.org/10.3390/su141610118.

Ghazan Shahi, j. 2017. Soil and Plant Analysis, Translator's Publications, 311 pages (In Persian).

Herbert, L., Hosek, I., and Kripalani, R. 2012. The characterization and comparison of Biochar produced from a decentralizedreactor using forced air and naturaldraft Pyrolysis. California Polytechnic State University, San Luis Obispo. Materials Engineering Department.24-26.

Hu, Q., Zeng, W. A., Li, F., Huang, Y., Gu, S., Cai, H., Zeng, M., Li, Q., and Tan, L. 2018. Effect of Nano Zeolite on the Transformation of Cadmium Speciation and Its Uptake by Tobacco in Cadmium-contaminated Soil: Nano Zeolite impact soil Cd Speciation and Cd Uptake by Tobacco. Open Chemistry. 16(1). 667-673.DOI: https://doi.org/10.1515/chem-2018-0069.

Karimi, A., Moezzi, A. A., Chorom, M. and Enayatizamair, N. 2019. Effect of Sugarcane Bagasse Derived Biochar on Distribution of Zinc Fractions in a Calcareous Soil. Journal of Water and Soil, 33 (3). 445-461 (in Persian with English abstract). DOI: https://doi.org/10.22067/jsw.v0i0.75162.

Khan, M. A., Khan, S., Ding, X., Khan, A., and Alam, M. 2018. The effects of biochar and rice husk on adsorption and desorption of cadmium on to soils with different water conditions (upland and saturated). Chemosphere. 193. 1120-1126. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.110.

Lahori, A. H., Zhang, Z., Guo, Z., Mahar, A., Li, R., Awasthi, M. K., Sial, T. A., Kumbhar, F., Wang, P., Shen, F., Huang, H., and Zhao, J. 2017. Potential use of lime combined with additives on (im) mobilization and phytoavailability of heavy metals from Pb/Zn smelter contaminated soils. Ecotoxicology and environmental safety. 145. 313-323. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.07.049.

Li, H., Shi, W. Y., Shao, H. B., and Shao, M. A. 2009. The remediation of the lead-polluted garden soil by natural zeolite. Journal of Hazardous Materials. 169(13). 1106-1111. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.067.

Li, R., Zhang, Y., Deng, H., Zhang, Z., Wang, J. J., Shaheen, S. M., Xiao, R., Rinklebe, J., Xi, B., He, X., and Du, J. 2020. Removing tetracycline and Hg (II) with ball-milled magnetic nanobiochar and its potential on polluted irrigation water reclamation. Journal of Hazardous Materials,384. 121095. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121095.

Li, Y., Bai, P., Yan, Y., Yan, W., Shi, W., and Xu, R. 2019. Removal of $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$, and $Cu^{2+}$ from aqueous solution by synthetic clinoptilolite. Microporous and Mesoporous Materials. 273, 203-211. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.07.010.

Lindsay, W. L. and Norvel, W. A. 1978. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. Soil Science Society of American Journal, 42: 421-428

Liu, W., Li, Y., Feng, Y., Qiao, J., Zhao, H., Xie, J., Fang, Y., and Liang, S. 2020. The effectiveness of nanobiochar for reducing phytotoxicity and improving soil remediation in cadmium-contaminated soil. Scientific Reports, 10(1), 1-10. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-020-57954-3.

Liu, Y., Lonappan, L., Brar, S. K., and Yang, S. 2018. Impact of biochar amendment in agricultural soils on the sorption, desorption, and degradation of pesticides: a review. Science of the Total Environment, 645, 60-70. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.099.

Ma, S., Jing, F., Sohi, S. P., and Chen, J. 2019. New insights into contrasting mechanisms for PAE adsorption on millimeter, micron-and nano-scale biochar. Environmental Science and Pollution Research, 26(18), 18636-18650. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-019-05181-3.

Mazloomi, F., and Jalali, M. 2019. Effects of vermiculite, nanoclay and zeolite on ammonium transport through saturated sandy loam soil: Column experiments and modeling approaches. Catena, 176. 170-180. DOI: 10.1016/j.catena.2019.01.014.

Naghdi, M., Taheran, M., Brar, S. K., Rouissi, T., Verma, M., Surampalli, R. Y., and Valero, J. R. 2017. A green method for production of nanobiochar by ball milling-optimization and characterization. Journal of Cleaner Production. 164. 1394-1405. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.07.084.

Nejad, Z. D., and Jung, M. C. 2017. The effects of biochar and inorganic amendments on soil remediation in the presence of hyperaccumulator plant. International Journal of Energy and Environmental Engineering. 8(4). 317-329. DOI: https://doi.org/10.1007/s40095-017-0250-8.

Oleszczuk, P., Ćwikła-Bundyra, W., Bogusz, A., Skwarek, E., and Ok, Y. S. 2016. Characterization of nanoparticles of biochars from different biomass. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 121. 165-172. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.07.017.

Page, A. L., Chargead, A. C. and Adriano, D. C. 1996. Deficiencies and toxicities of trace elements. In: agricultural salinity assessment and management. No.71 (ed.) Tanj, K. K., PP. 138-160. Amer. Soc. Civil Eng., New York.

Pathak, H. K., Seth, C. S., Chauhan, P. K., Dubey, G., Singh, G., Jain, D., Upadhyay, S. K., Dwivedi, P., and Khoo, K. S. (2024). Recent advancement of nano-biochar for the remediation of heavy metals and emerging contaminants: Mechanism, adsorption kinetic model, plant growth and development. Environmental Research, 255, 119136. DOI: https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119136.

Qian, L., Zhang, W., Yan, J., Han, L., Gao, W., Liu, R., and Chen, M. 2016. Effective removal of heavy metal by biochar colloids under different pyrolysis temperatures. Bioresource technology, 206. 217-224. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.01.065.

Qin, Y., Zhu, X., Su, Q., Anumah, A., Gao, B., Lyu, W., . and Wang, B. 2020. Enhanced removal of ammonium from water by ball-milled biochar. Environmental geochemistry and health, 42(6), 1579-1587. DOI: https://doi.org/10.1007/s10653-019-00474-5.

Rahmani, A. R., Mahvi, A. H., Mesdaghinia, A. R., & Nasseri, S. 2004. Investigation of ammonia removal from polluted waters by Clinoptilolite zeolite. International Journal of Environmental Science & Technology. 1(2), 125-133. DOI: https://doi.org/10.1007/BF03325825.

Raut, S. S., Sharma, A., & Mishra, A. (2025). Nano-Bioremediation via Biochar, Zeolite Nanocomposites for Water Quality Enhancement: A Review. Water Environment Research, 97(7), e70151. DOI: https://doi.org/10.1002/wer.70151.

Salam, A., Bashir, S., Khan, I., and Hu, H. 2019. Two years impacts of rapeseed residue and rice straw biochar on Pb and Cu immobilization and revegetation of naturally co-contaminated soil. Applied Geochemistry. 105. 97-104. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.04.011.

Sefidgar Shahkalai, S., Barani Motlagh, M., Kharmali, F. and Dardipour, A. (2018 Immobilization of Lead in a Calcareous Contaminated Soil using Organic and Inorganic Amendments. Water and Soil, 32 (1): 127-142 (in Persian with English abstract). DOI: https://doi.org/10.22067/jsw.v32i1.67489.

Shuman, L. M. 1985. Fractionation method for soil microelements. Soil Science.140:11-22.

Singh JP, Karwasra SPS and Singh M, 1988. Distribution and forms of copper, Iron, manganese, and zinc in calcareous soils of Iindian. Soil Science 146:5.359-366.

Song, B., Chen, M., Zhao, L., Qiu, H., and Cao, X. 2019. Physicochemical property and colloidal stability of micron-and nano-particle biochar derived from a variety of feedstock sources. Science of the Total Environment, 661, 685-695 DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.193.

Sparks, D. L. 1996. Methods of soil Analysis. Part: 3 chemical methods. SSSAS. Madison, Wisconsin, USA.

Tessier, A., and Campbell, P. G. C. and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace elements. Analytical Chemistry.51:844-851.

van Bokhoven, J. A., and Danilina, N. 2010. Aluminum in Zeolites: Where is it and What is its Structure? Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications.283-300. DOI: https://doi.org/10.1002/9783527630295.ch10

Walkely, A. and I. A. Black. 1934. An examination of the degty are method for determination of soil organic matter and proposed modification of chronic acid method. Soil. Soil. Sc. Vol.37. 29-38.

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. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.046.

Zahedifar, M. 2017. Sequential extraction of zinc in the soils of different land use types as influenced by wheat straw derived biochar. Journal of Geochemical Exploration. 182. 22-31. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.08.007.

Zavar Mousavi, H. and Lotfi, Z. (2015). Removal of Nickel and Cadmium from Aqueous Solution by Modified Magnetic Nanoparticles. Journal of Water and Wastewater, 26 (1): 11-2 (in Persian with English abstract).

Zhang, Y., Chen, H., & Islam, S. (2025). Advances in biochar modification for environmental remediation with emphasis on iron functionalization. Biochar X, 1(1). DOI: doi: 10.48130/bchax-0025-0010.