

# ارزیابی قابلیت ژئولیت طبیعی در تثبیت و نامتحرک‌سازی سرب و کادمیم در خاک آلوده با استفاده از روش استخراج متوالی

فرزانه محمدظاهری<sup>۱</sup>، سهیل سبحان اردکانی<sup>۲\*</sup>، بهاره لرستانی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانش‌آموخته کارشناسی ارشد محیط‌زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران

<sup>۲</sup> دکترای تخصصی علوم محیط‌زیست، دانشیار گروه محیط‌زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۰۴/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۸/۰۷

## چکیده

**زمینه و هدف:** فلزات سنگین از جمله مهم‌ترین آلاینده‌های خاک هستند که کاهش زیست‌فراهمی و تحرک این عناصر در خاک برای کنترل میزان سمیت و اثرات حاد و مزمن آن‌ها از اهمیتی بسزا برخوردار است. لذا، این پژوهش با هدف بررسی قابلیت ژئولیت طبیعی برای تثبیت شیمیایی سرب و کادمیم در یک نمونه خاک آلوده انجام شد. مواد و روش‌ها: پس از آلوده کردن نمونه‌های خاک شاهد و تیمار حاوی ۵٪ ژئولیت طبیعی با مقادیر مشخصی از نمک‌های نترات سرب (۱۵۰، ۵۰۰ و ۱۵۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم) و نترات کادمیم (۱۰، ۳۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم) نسبت به تعیین مقادیر عناصر سرب و کادمیم در جزء‌های مختلف خاک شامل محلول در اسید، کاهشی، اکسایشی و باقی‌مانده نمونه‌های خاک آلوده شده به روش BCR و محاسبه نرخ تحرک‌پذیری عناصر در فواصل زمانی معین (۱، ۷، ۱۴، ۲۸ و ۵۶ روز) اقدام شد.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که نرخ تحرک‌پذیری سرب در تیمار حاوی ژئولیت طبیعی حاوی ۱۵۰، ۵۰۰ و ۱۵۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم سرب افزوده به خاک با افزایش زمان انکوباسیون یعنی پس از طی ۵۶ روز در مقایسه با تیمار شاهد به ترتیب ۵۱٪، ۲۳٪ و ۱۵٪ کاهش یافته بود. از طرفی نرخ تحرک‌پذیری کادمیم نیز در تیمار حاوی ژئولیت طبیعی حاوی ۱۰، ۳۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم کادمیم افزوده به خاک پس از طی ۵۶ روز در مقایسه با تیمار شاهد به ترتیب ۱۲٪، ۹٪ و ۵٪ کاهش یافته بود.

**نتیجه‌گیری:** هرچند نتایج نشان داد که با افزایش محتوای افزوده سرب و کادمیم به خاک، کارایی ژئولیت طبیعی در تثبیت و نامتحرک‌سازی این عناصر کاهش یافت، ولی می‌توان از ژئولیت طبیعی بدلیل کارایی قابل قبول در جذب فلزات سنگین، قیمت مناسب، فراوانی و حداقل تأثیر منفی بر محیط‌زیست برای فرآیند تثبیت شیمیایی در خاک‌های آلوده به فلزات سنگین استفاده کرد.

**کلمات کلیدی:** آلودگی خاک، اصلاح کننده خاک، تحرک‌پذیری، فلز سنگین

## مقدمه

خاک بعنوان یکی از منابع مهم و ارزشمند طبیعت و مخزن ژئوشیمیایی آلاینده‌ها، بافر طبیعی کنترل‌کننده انتقال عناصر و مواد شیمیایی به اتمسفر، هیدروسفر و جانداران محسوب می‌شود. همچنین خاک از طریق تولید غذا بطور مستقیم و غیرمستقیم بر روی سلامت عمومی تأثیر می‌گذارد و پایه و اساس بقای انسان به‌شمار می‌رود<sup>۱-۳</sup>.

امروزه پیشرفت و توسعه فناوری، افزایش جمعیت، گسترش شهرها، رشد فعالیت‌های صنعتی، معدنی و کشاورزی، احتراق سوخت‌های فسیلی و فرونشست‌های جوی به گسترش آلودگی و تخریب محیط‌زیست در مناطق مختلف جهان منجر شده و کل حیات زیست‌کره (Biosphere) را با تهدید جدی مواجه کرده است<sup>۴-۵</sup>. در این خصوص آلودگی خاک توسط فلزات سنگین بعنوان دسته‌ای از آلاینده‌های غیرآلی دارای منشأ طبیعی و انسان‌ساخت با نیم‌عمر طولانی، عدم قابلیت تجزیه زیستی، با سمیت بالا و قابلیت تجمع‌پذیری و انباشت در بافت‌های زنده و همچنین سرطان‌زایی زیاد بویژه از آن‌جا که فلزات سنگین در داخل خاک به مدت طولانی‌تر نسبت به سایر بخش‌های زیست‌سپهر باقی مانده و دوام و بقای بیشتری دارند، از شایع‌ترین مشکلات محیط‌زیستی بشر محسوب می‌شود<sup>۶-۹</sup>. در این خصوص، مصرف طولانی مدت محصولات کشاورزی حاوی عناصر سمی (Toxic Elements) از جمله سرب و کادمیم می‌تواند سلامت مصرف‌کنندگان را با مخاطرات جدی مواجه کرده و از اینرو، تثبیت و نامتحرک‌سازی این عناصر در خاک آلوده در راستای عدم انتقال به بافت‌های گیاهی می‌تواند نقش بسزایی در ایمنی غذایی و حفظ سلامت مصرف‌کنندگان ایفا کند.

سرب بعنوان یک عنصر غیرضروری سمی با پراکنش گسترده در محیط، کارکرد زیستی مشخصی نداشته و از قابلیت ایجاد مخاطره و مسمومیت برای انسان، گیاهان و سایر

زیست‌مندان و همچنین محیط برخوردار است. از طرفی سرب با تحت تأثیر قرار دادن فعالیت ریز جانداران خاک، به افت حاصل‌خیزی خاک و بروز تغییرات فیزیولوژیکی و کاهش عملکرد گیاهان منجر می‌شود<sup>۱۰</sup>. کادمیم نیز بعنوان یک عنصر غیرضروری و سمی، از متحرک‌ترین عناصر خاک محسوب شده که با انتقال به گیاهان باعث تعویق رشد گیاه، آسیب ریشه، کلروز برگ‌ها، قرمز و قهوه‌ای شدن حاشیه برگ یا رگبرگ‌ها می‌شود<sup>۱۱-۱۲</sup>. از مهم‌ترین منابع انتشار کادمیم در خاک می‌توان به فرونشست جوی، کاربرد کودهای شیمیایی فسفات، آبیاری زمین‌های کشاورزی با لجن فاضلاب و زائدات تصفیه‌خانه‌های شهری، خاکستر ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی، چوب و زغال‌سنگ، زهکشی اسیدی معادن و زنگ‌زدگی ساختارهای آهنی اشاره کرد<sup>۱۳-۱۴</sup>.

رفتار فلزات سنگین در خاک از جمله تحرک، قابلیت انحلال و دسترسی زیستی بعنوان عوامل کلیدی در ارزیابی خاک‌های آلوده، به‌عواملی همچون نوع خاک و اجزای آن، فرم‌های شیمیایی عناصر و همچنین طول زمان اقامت آن‌ها در خاک بستگی دارد<sup>۱۵-۱۷</sup>. در این خصوص عناصری که به‌حالت محلول و تبادلی در خاک حضور دارند، بیش‌ترین تحرک و قابلیت دسترسی را برای گیاه دارند<sup>۱۷-۱۸</sup>. از این‌رو، ارزیابی توزیع شیمیایی فلز در فازهای شیمیایی مختلف خاک برای بررسی رفتار خاک‌های آلوده و تأثیرات کوتاه و طولانی‌مدت در جذب این عناصر توسط جانداران ضروری است<sup>۱۸</sup>. بدین منظور روش استخراج متوالی یا ترتیبی (BCR) بعنوان یک روش استاندارد از قابلیت درخور برای تعیین شکل‌های مختلف شیمیایی فلزات سنگین در خاک برخوردار بوده و با تفکیک غلظت عناصر به چهار بخش تبادلی و محلول در اسید، کاهشی، اکسایشی و باقی‌مانده امکان پیش‌بینی شدت تأثیرگذاری آلودگی فلزی در خاک را فراهم می‌کند<sup>۱۹-۱۶</sup>.

یکی از راه‌های بهبود کیفیت محیط‌زیست و جلوگیری از ورود فلزات سمی به زنجیر غذایی انسان و دام، غیرمتحرک

کردن این عناصر در خاک است<sup>۲۱،۲۰</sup>. بدین منظور تاکنون قابلیت انواع اصلاح‌کننده‌های معدنی از جمله ژئولیت، آهک، مواد معدنی فسفاتی و رسی، آهن و هیدروکسید منگنز در کنترل تحرک پذیری فلزات سنگین در خاک‌های آلوده بررسی شده است<sup>۲۴-۱۲</sup> که در این میان ژئولیت بعنوان یک آلومینوسیلیکات بلوری با چارچوب چهاروجهی نسبت به سایر ترکیبات و مواد در اصلاح و بهسازی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین عملکرد مطلوب‌تری نشان داده است<sup>۲۶،۲۵،۲۳</sup>. از مهم‌ترین ویژگی‌های ژئولیت می‌توان به تبادل یونی و آب‌گیری برگشت‌پذیر و ساختاری باز با منافذ و مجاری اشاره کرد که به یون‌ها و مولکول‌ها اجازه عبور داده و از این‌رو بعنوان کاتالیزور، غربال مولکولی، تبادل‌کننده کاتیونی و جاذب سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرد<sup>۲۷</sup>.

در این خصوص نتایج پژوهشی که با هدف بررسی اثر کاربرد ژئولیت طبیعی بر تثبیت مس در یک خاک آهکی آلوده انجام یافت، نشان داد که با افزایش مقادیر ژئولیت در خاک، غلظت شکل‌های محلول + تبدلی، جذبی، آلی و کربناتی مس بطور معنی‌دار و به ترتیب ۵/۴۶، ۷/۸۰، ۱۰/۴۰ و ۱۵/۳۰ درصد کاهش یافته بود<sup>۲۸</sup>. نتایج پژوهشی که طی آن اثر ژئولیت گرانوله شده با اسید کلریدریک بر حذف و نامتحرک‌سازی عناصر سرب، مس، روی و کادمیم در رسوبات آلوده با استفاده از روش استخراج متوالی بررسی شد، نشان داد که ژئولیت بدلیل کاهش جزء اسید تبدلی و افزایش مقدار اجزای باقی‌مانده و تقلیل‌پذیر، ترکیب مناسبی برای نامتحرک‌سازی کادمیم بوده است<sup>۲۹</sup>. نتایج پژوهشی که به منظور بررسی کارایی نامتحرک‌سازی عناصر سرب، کادمیم، کروم و مس با استفاده از پلیمرهای پوشانده شده با ژئولیت/کائولینیت انجام یافت، نشان داد که کاربرد این روش در تثبیت غلظت‌های بالای فلزات سنگین بسیار کارآمد و در مقایسه با سایر روش‌ها بسیار کم هزینه‌تر بوده است<sup>۳۰</sup>. Ahmadipour و همکاران (۲۰۱۴) در پژوهشی که با هدف جزءبندی و غیر

ممتحرک‌سازی عناصر کادمیم و سرب در خاک منطقه آمل استان مازندران با استفاده از روش استخراج متوالی بهینه شده انجام یافت، نتیجه گرفتند که کادمیم در همه نمونه‌های مورد بررسی نسبت به سرب از توان تحرک بیش‌تر و زمان نگهداشت (Retention Time) کم‌تر برخوردار بوده است<sup>۱۶</sup>. Damian و همکاران (۲۰۱۳) نیز گزارش دادند که استفاده از ژئولیت طبیعی و مخلوط ژئولیت با مواد آلی، با افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک نقش مهمی در افزایش واکنش خاک و کاهش جذب (غیرممتحرک‌سازی) عناصر روی، سرب، کادمیم و مس در خاک‌های آلوده داشته است<sup>۳۳</sup>.

از آن‌جا که بررسی شکل‌های ممتحرک عناصر در خاک و تغییرات آن‌ها از یک‌سو و همچنین عوامل موثر بر این تغییرات از سوی دیگر می‌تواند به شناخت وضعیت این عناصر در خاک و در نهایت برنامه‌ریزی صحیح برای کاهش مقدار جذب آن‌ها توسط زیست‌مندان و همچنین کاهش انتقال عناصر به منابع آب زیرزمینی کمک کند. از این‌رو، این پژوهش با هدف ارزیابی قابلیت ژئولیت طبیعی در نامتحرک‌سازی و دسترس‌پذیری زیستی عناصر سرب و کادمیم در خاک با استفاده از روش استخراج متوالی بهینه شده، انجام شد.

## مواد و روش‌ها

### نمونه‌برداری از خاک و آماده‌سازی نمونه‌ها

در این پژوهش توصیفی، بر اساس روش رایج شده توسط سازمان کشاورزی ایالات متحده آمریکا (USDA)، ۵۰۰ گرم خاک سطحی از عمق ۰-۲۵ سانتی‌متری توسط بیلچه باغبانی برداشت و پس از ذخیره در کیسه پلی‌اتیلنی به آزمایشگاه منتقل شد<sup>۳۱</sup>. نمونه خاک بمدت ۷۲ ساعت هوا خشک شد. سپس به منظور یکنواخت شدن دانه‌بندی خاک نسبت به کوبیدن نمونه‌ها در هاون چینی و عبور ذرات به ترتیب از الک‌های دو میلی‌متری و سپس ۶۳ میکرومتری اقدام شد<sup>۳۲،۱۶</sup>.

## بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی نمونه خاک

بافت خاک به روش هیدرومتر<sup>۳۳</sup>، هدایت الکتریکی (EC) در عصاره ۱ به ۵ توسط دستگاه هدایت‌سنج Jenway مدل ۴۵۲۰ و pH نمونه نیز در گل اشباع با استفاده از pH متر Jenway مدل ۳۵۲۰ قرائت شد<sup>۳۴</sup>. همچنین ماده آلی خاک نیز به روش تیتراسیون اکسایش-کاهش<sup>۳۵</sup> و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نیز مطابق روش معرفی شده توسط بچه (۱۹۷۶) اندازه گیری شد<sup>۳۶</sup>. برخی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک در جدول ۱ ارایه شده است.

## آلوده کردن خاک و اضافه کردن جاذب

به منظور بررسی اثر غلظت فلزات سنگین سرب و کادمیم در زمان‌های مختلف بر زیست‌فراهمی آن‌ها در خاک، مقادیر مختلف فلزات سنگین شامل ۱۵۰، ۵۰۰ و ۱۵۰۰ میلی گرم در کیلوگرم برای سرب و ۱۰، ۳۰ و ۱۰۰ میلی گرم در کیلوگرم برای کادمیم بصورت محلول نمک‌های نترات سرب و کادمیم به خاک در گلدان‌های کوچک درب‌دار اضافه شد. برای ایجاد امکان تهویه سوراخی در درب گلدان‌ها ایجاد شد. برای این‌که نمک بصورت یکنواخت در خاک پخش شود، رطوبت خاک به ۸۰٪ حد ظرفیت زراعی رسید (یک هفته به خاک‌ها زمان داده شد تا نمک‌ها بطور کامل در خاک توزیع شوند).

جدول ۱: برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک مورد مطالعه

ویژگی	مقدار	واحد
شن	۳۴	٪
سیلت	۳۵	٪
رس	۳۱	٪
بافت خاک	لوم رسی	
pH	۷/۶	
EC	۰/۳۴	dS/m
OM	۰/۷۱	٪
CEC	۱۸	cmol/kg

پس از آن نمونه‌های ژئولیت طبیعی تهیه شده به نسبت ۵٪ به تیمارها اضافه شدند<sup>۲۹،۲۶</sup>.

## انکوباسیون نمونه‌ها

نمونه‌ها در دو تیمار شاهد و حاوی ژئولیت طبیعی بعنوان جاذب در انکوباتور در دمای ۲۸ درجه سلسیوس قرار گرفتند. در طول دوره انکوباسیون رطوبت نمونه‌ها در حد ظرفیت زراعی حفظ شد. سپس در فواصل زمانی ۱، ۷، ۱۴، ۲۸ و ۵۶ روز، از خاک داخل انکوباتور نمونه‌برداری شد. بدین صورت‌که در هر بازه زمانی، ۶ نمونه خاک شاهد (شامل ۳ غلظت افزوده شده از هر فلز به خاک) و همچنین ۶ نمونه خاک حاوی ژئولیت طبیعی (شامل ۳ غلظت افزوده شده از هر فلز به خاک) و در مجموع ۱۲ نمونه برداشت و سپس فرآیند استخراج ترتیبی بهینه شده در چهار روز متوالی برای یک‌سری نمونه انجام شد. از این‌رو، در چهارمین روز استخراج برای هر بازه زمانی، ۴۸ نمونه به روش BCR استخراج شد<sup>۱۶</sup>.

آزمون تحرک‌پذیری و تعیین محتوی عناصر در نمونه‌های عصاره‌گیری شده: برای بررسی اثر تیمار ژئولیت طبیعی بر تحرک‌پذیری عناصر سرب و کادمیم در خاک، فاکتور تحرک‌پذیری (Mobility Factor) توسط رابطه ۱ محاسبه شد<sup>۳۷</sup>:

$$m_f = (f_1) / (f_1 + f_2 + f_3 + f_4) \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه  $m_f$  بیان‌گر فاکتور تحرک‌پذیری بر حسب درصد،  $f_1$ ،  $f_2$ ،  $f_3$  و  $f_4$  نیز به ترتیب نشان‌دهنده غلظت فلز سنگین جذب شده در جزءهای محلول در اسید، کاهشی، اکسایشی و باقی‌مانده بر حسب میلی گرم در کیلوگرم است. در نهایت پس از ساخت محلول مادر و استاندارد نمک فلزات سرب و کادمیم و کالیبره کردن دستگاه نشر اتمی، غلظت عناصر در چهار جزء در طول بازه‌های زمانی ۱ تا ۵۶ روز انکوباسیون خوانده شد.

## تعیین محتوی سرب و کادمیم در نمونه خاک

در گام نخست و برای تعیین غلظت کل عناصر، یک گرم از خاک را به بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل کرده و سپس چهار میلی‌لیتر هیدروکلریدریک اسید، دو میلی‌لیتر اسید نیتریک و دو میلی‌لیتر اسید هیدروفلوریک به آن اضافه شد. پس از آن به ترتیب نسبت به حرارت دادن محلول تا شرایط نیم‌خشک شدن، هضم مجدد با سه اسید، حرارت دادن محلول تا خشک شدن کامل، حل مجدد باقی‌مانده با ۲۰ میلی‌لیتر هیدروکلریدریک اسید ۲/۵ نرمال، فیلتر محلول با کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ و در نهایت رقیق کردن محلول تا ۵۰ میلی‌لیتر با آب دوبار تقطیر اقدام شد<sup>۱۶</sup>. در گام دوم، چهار مرحله استخراج به ترتیب شامل مراحل محلول و تبدیلی یا F1 (Exchangeable and acid soluble fraction)، بخش قابل اکسید یا F2 (Reducible fraction)، بخش قابل احیا یا F3 (Oxidisable fraction) و بخش باقی‌مانده یا F4 (Residual fraction) به شرح مندرج در جدول ۲ انجام شد<sup>۳۸،۱۶</sup>. در نهایت پس از ساخت محلول مادر و استاندارد نمک فلزات سرب و کادمیم و کالیبره کردن دستگاه طیف‌سنج نشری پلاسمای جفت‌شده القایی (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry) مدل ES-710 ساخت شرکت Varian، غلظت کل و محتوی عناصر در چهار جزء در سه تکرار خوانده شد. همچنین برای تضمین و کنترل کیفیت (Quality Assurance/Quality Control) از مرجع استاندارد خاک RTC، SQC-014 خریداری شده از شرکت سیگما آلد ریچ استفاده شد. بر این اساس، مقادیر بازیابی برای سرب (۹۴-۱۰۱٪) و برای کادمیم (۹۵-۱۰۲٪) بدست آمد.

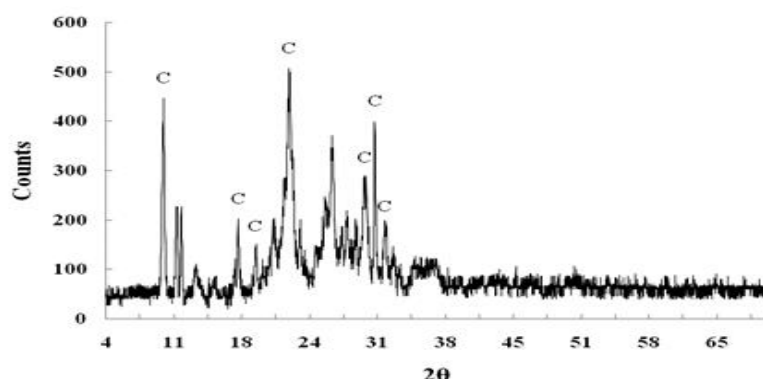
## تهیه و آماده کردن زئولیت

پس از خریداری نمونه زئولیت طبیعی از شرکت افرازند، نمونه‌ها ابتدا خرد و سپس از غربال ۲۵۰ میکرومتری عبور داده شدند. در مرحله بعد زئولیت با آب مقطر شسته شد تا گرد و غبار ایجاد شده در مرحله خرد شدن از حفرات آن خارج شود. سپس در دمای ۶۰ درجه سلسیوس بمدت دو ساعت خشک شد<sup>۲۲</sup>. مقادیر برخی از پارامترهای فیزیکوشیمیایی زئولیت خریداری شده شامل pH، EC، سرب کل و کادمیم کل به ترتیب برابر با ۸/۲۰، ۴۳۰۰ میکروزیمنس در سانتی‌متر، ۲/۱۲ میلی‌گرم در کیلوگرم و ۰/۴۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم تعیین شد.

## بررسی ساختار مولکولی زئولیت

بدین منظور از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. طیف XRD نمونه زئولیت طبیعی نشان داد که فاز اصلی شامل کانی‌شناسی کلینوپتیلولیت است. در این دیفرکتوگرام‌ها (شکل ۱) پیک‌های کلینوپتیلولیت بوضوح دیده می‌شود. از طرفی زئولیت بدلیل برخورداری از بار منفی و ظرفیت تبادل کاتیونی از طریق جذب سطحی عناصر سنگین خاک باعث کاهش تحرک و دسترس‌پذیری این عناصر در خاک و گیاهان می‌شود. همچنین نتایج اندازه‌گیری پتانسیل زتا توسط دستگاه تفرق نور پویا (DLS) نشان داد که بدلیل جانشینی هم‌شکل  $Al^{+3}$  بجای  $Si^{+4}$  و همچنین شکستن پیوند S-O (گروه سیلوکسان) در لبه‌ها و سطوح خارجی و همچنین نواقص شبکه کانی زئولیت در آب و pH خنثی دارای بار منفی است. تصویر طیف XRD نمونه زئولیت مورد مطالعه در شکل ۱ ارائه شده است.

ارزیابی قابلیت ژئولیت طبیعی در تثبیت و نامتحرک‌سازی سرب و کادمیم در خاک آلوده با استفاده از روش استخراج متوالی



شکل ۱: طیف XRD نمونه ژئولیت مورد مطالعه

جدول ۲: روش استخراج متوالی مورد استفاده

مرحله استخراج	معرف مورد استفاده
فاز محلول در اسید و تبدیلی	استیک اسید ۰/۱۱۰ مول در لیتر
فاز کاهشی (قابل اکسید)	هیدروکسیل آمونیوم کلرید ۰/۵ مول در لیتر
فاز اکسایشی (قابل احیا)	آب اکسیژنه (هیدروژن پراکسید) ۸/۸۰ مول در لیتر + آمونیوم استات یک مول در لیتر
فاز باقی مانده	۴ میلی لیتر هیدروکلریک اسید + ۲ میلی لیتر نیتریک اسید + ۲ میلی لیتر هیدروفلوئوریک اسید

## پردازش آماری داده‌ها

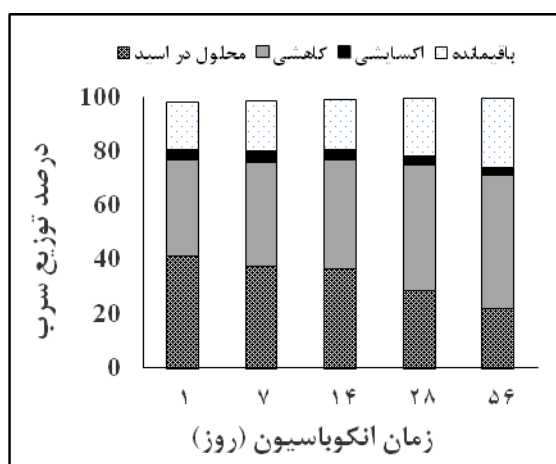
آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه عامل شامل زمان انکوباسیون در بازه‌های ۱، ۷، ۱۴، ۲۸ و ۵۶ روز، سطح آلودگی در مقادیر ۱۵۰، ۵۰۰ و ۱۵۰۰ میلی گرم در کیلوگرم خاک برای سرب و ۱۰، ۳۰ و ۱۰۰ میلی گرم در کیلوگرم خاک برای کادمیم و نوع تیمار یعنی شاهد و حاوی ژئولیت طبیعی و در دو تکرار طراحی شد. پردازش داده‌ها توسط نسخه ۲۰ نرم افزار SPSS انجام شد. بدین صورت که برای بررسی اثر نوع تیمار، مدت زمان انکوباسیون و سطح آلودگی بر جذب عناصر توسط اجزای مختلف خاک از آزمون تجزیه واریانس یک طرفه (One-Way ANOVA) و بدنبال آن چند دامنه‌ای دانکن (Duncan Multiple Range Test) استفاده شد.

تعیین محتوی سرب و کادمیم در نمونه ژئولیت قبل از اضافه کردن به خاک: بدین منظور به هر کدام از نمونه‌ها به نسبت ۱:۳ اسید کلریدریک به اسید نیتریک اضافه شد. سپس محلول حاصل روی هیتر حرارت داده شد تا رو به خشک شدن برود. پس از افزودن ۲۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۵/۲۰ نرمال به باقی مانده و حرارت دادن آن، اجازه داده شد تا انحلال مجدد صورت گیرد. بعد از خنک شدن، نمونه هضم شده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شد و در نهایت با آب دوبار تقطیر به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده شد و تا زمان قرائت غلظت عناصر با دستگاه نشر اتمی Varian مدل ES-710 در دمای چهار درجه سلسیوس نگه‌داری شد<sup>۲۶،۲۲</sup>. نتایج نشان داد که محتوی کل سرب و کادمیم نمونه‌ها به ترتیب برابر با ۰/۹۴ و ۰/۴۵ میلی گرم در کیلوگرم بود.

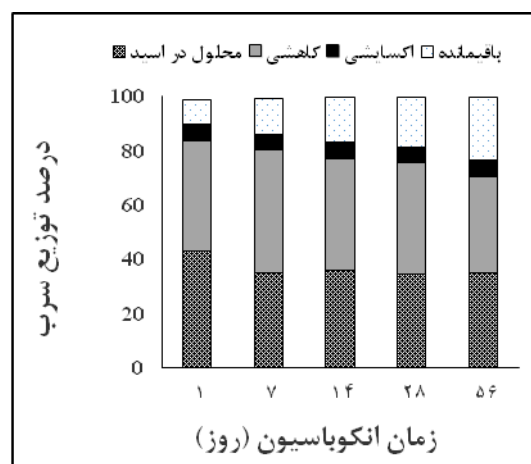
## یافته‌ها

میانگین محتوی عناصر سرب و کادمیم در نمونه‌های خاک آلوده شاهد و واجد ژئولیت طبیعی در جزء‌های چهارگانه در دوره‌های زمانی مختلف انکوباسیون و همچنین نرخ توزیع عناصر سرب و کادمیم در جزء‌های مختلف این تیمارها در

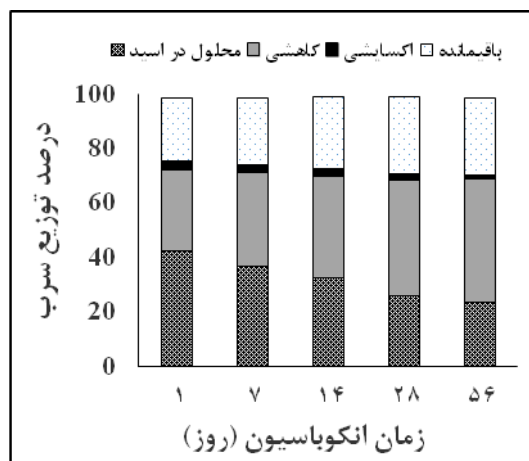
سطوح مختلف آلودگی از هر عنصر (۱۵۰، ۵۰۰ و ۱۵۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم برای سرب و ۱۰، ۳۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم برای کادمیم) به ترتیب در جدول ۳ و شکل‌های ۲ تا ۵ (الف تا ج) ارائه شده است.



(ب)



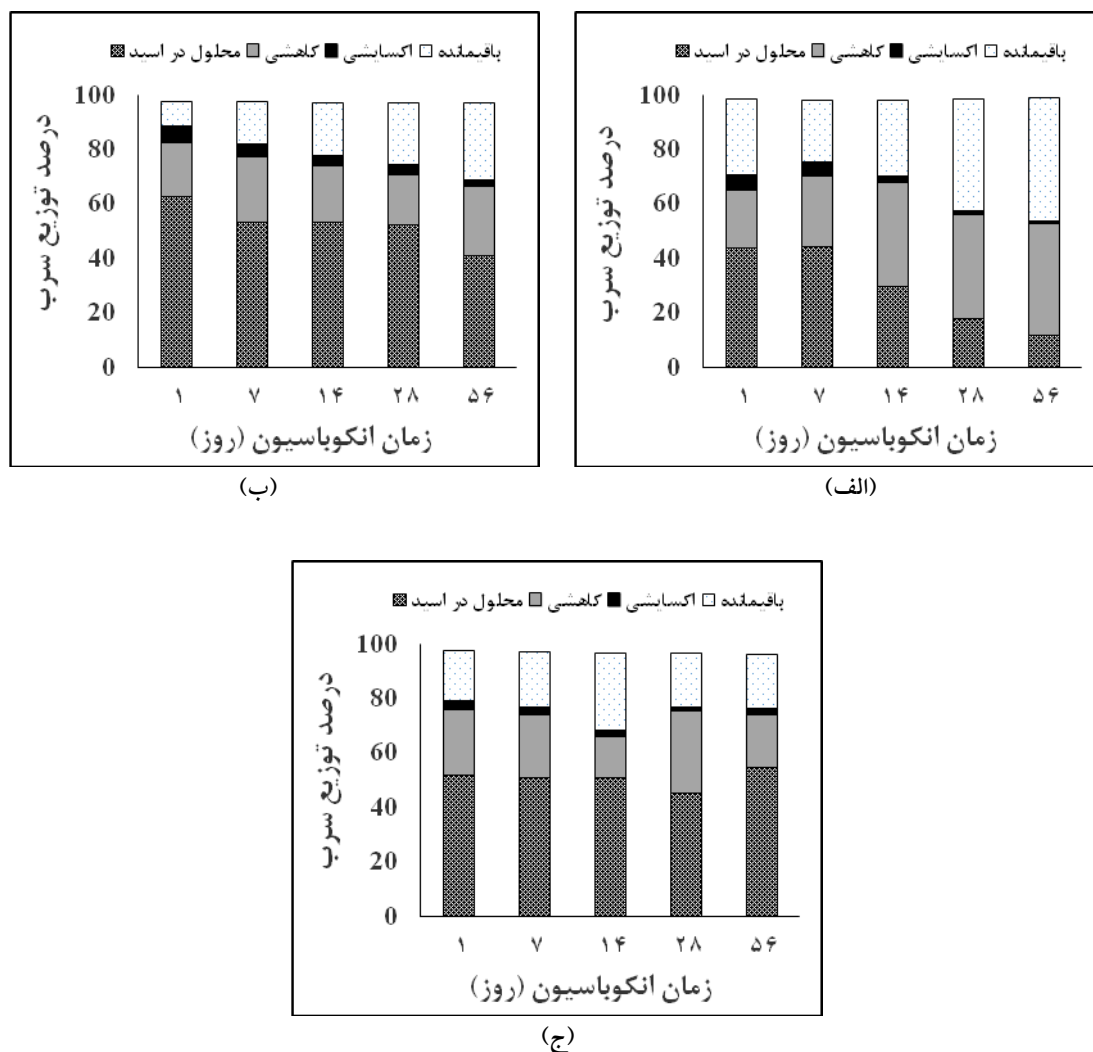
(الف)



(ج)

**شکل ۲:** تأثیر سطوح مختلف آلودگی سرب (۱۵۰ میلی‌گرم سرب در کیلوگرم خاک (الف)، ۵۰۰ میلی‌گرم سرب در کیلوگرم خاک (ب)، ۱۵۰۰ میلی‌گرم سرب در کیلوگرم خاک (ج)) بر نرخ توزیع این عنصر بین اجزای مختلف خاک شاهد در زمان‌های مختلف انکوباسیون

ارزیابی قابلیت ژئولیت طبیعی در تثبیت و نامتحرک‌سازی سرب و کادمیم در خاک آلوده با استفاده از روش استخراج متوالی

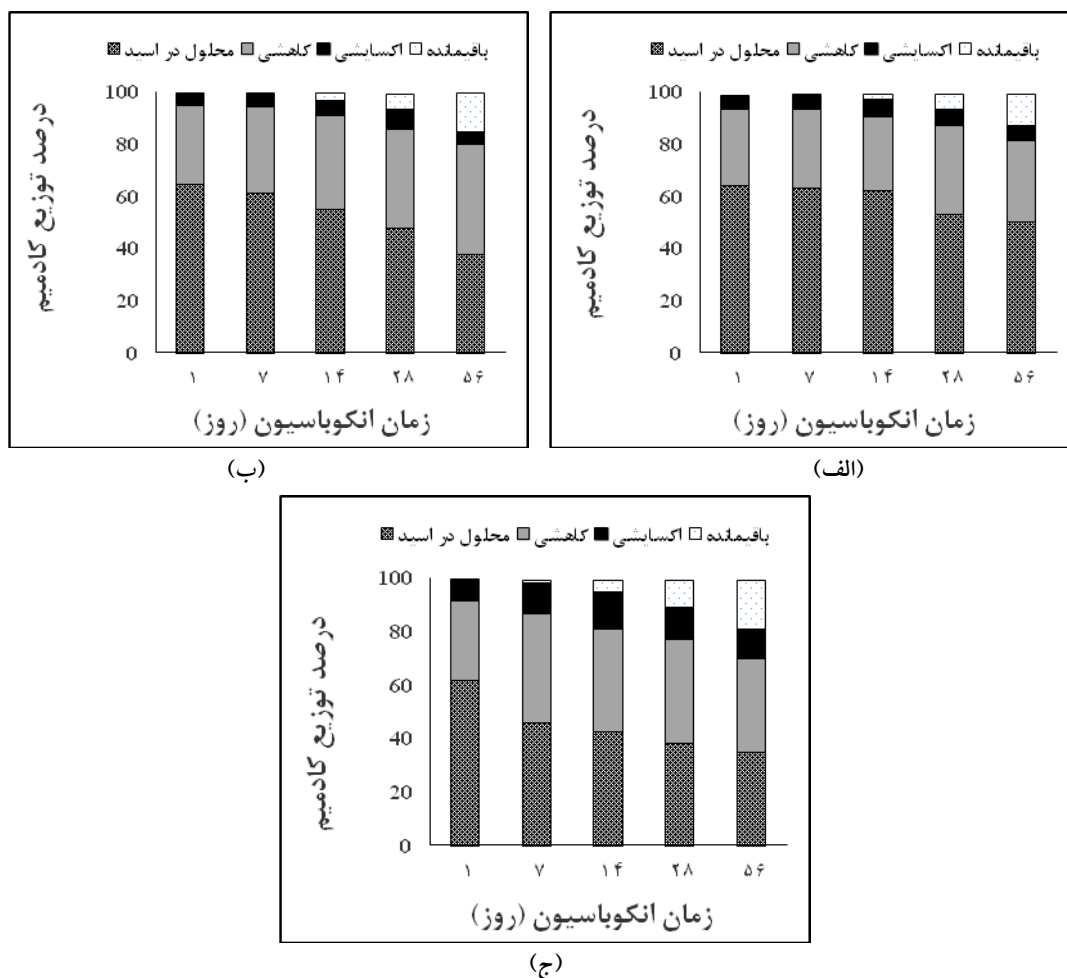


**شکل ۳:** تأثیر سطوح آلودگی سرب (۱۵۰ میلی‌گرم سرب در کیلوگرم خاک (الف)، ۵۰۰ میلی‌گرم سرب در کیلوگرم خاک (ب)، ۱۵۰۰ میلی‌گرم سرب در کیلوگرم خاک (ج)) بر نرخ توزیع این عنصر بین اجزای مختلف خاک تیمار شده با ژئولیت طبیعی در زمان‌های مختلف انکوباسیون

نتایج تعیین غلظت کل عناصر سرب و کادمیم در نمونه‌های خاک تیمار نشده نشان داد که مقادیر این عناصر در خاک بسیار ناچیز و در حد تشخیص دستگاه نشر اتمی نبوده است.

نتایج مقایسه نمونه‌های خاک شاهد و حاوی ژئولیت طبیعی نشان داد که کمینه و بیشینه نرخ توزیع سرب در جزء محلول در اسید بعنوان جزء اصلی تعیین تحرک‌پذیری و قابلیت دسترسی گیاه به عناصر و یا آبشویی آن با ۱۷/۵ میلی‌گرم در کیلوگرم (۱۱/۶٪) و ۳۱۲ میلی‌گرم در کیلوگرم (۶۲/۴٪) به ترتیب مربوط به ۱۵۰ میلی‌گرم سرب افزوده در کیلوگرم به خاک حاوی ژئولیت طبیعی در زمان انکوباسیون ۵۶ روز و ۵۰۰ میلی‌گرم سرب افزوده در کیلوگرم به خاک حاوی ژئولیت طبیعی در زمان انکوباسیون یک روز بوده است.

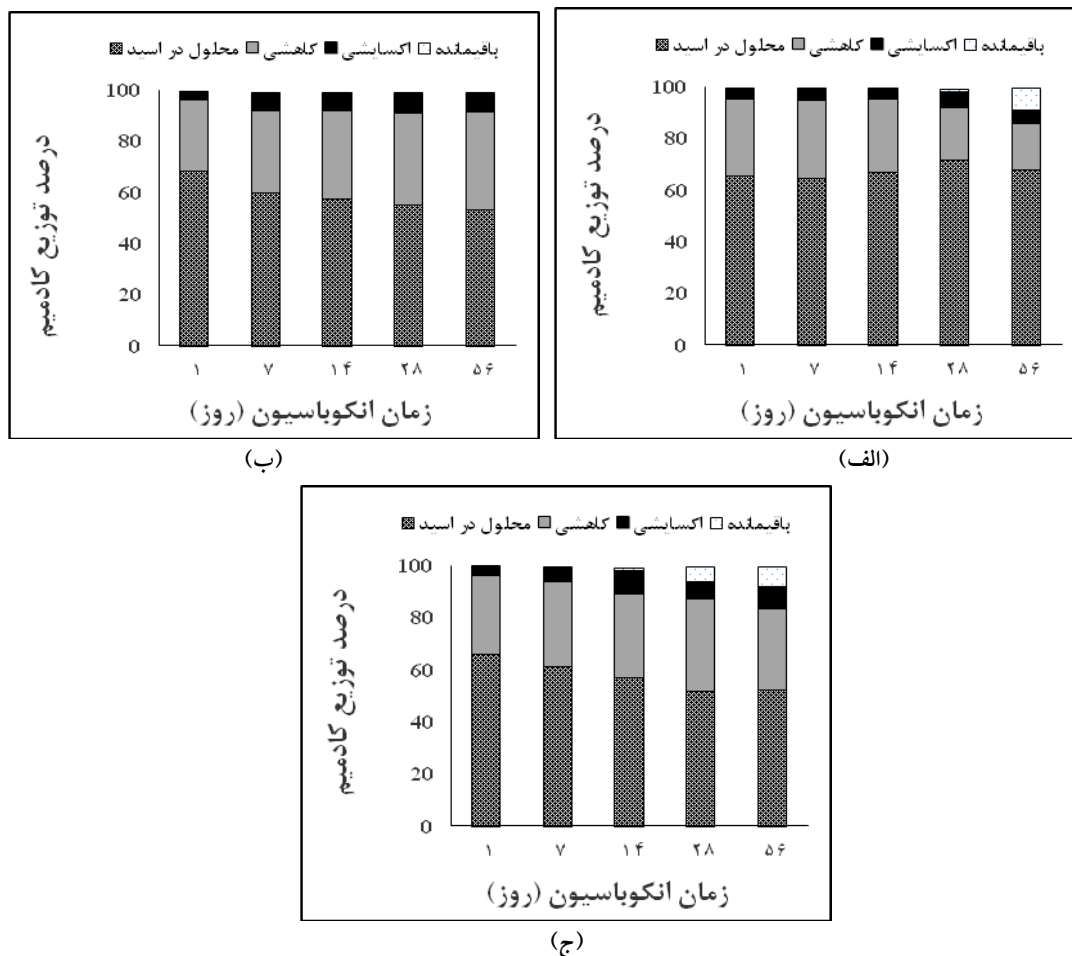




**شکل ۴:** تأثیر سطوح مختلف آلودگی کادمیم (۱۰ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم خاک (الف)، ۳۰ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم خاک (ب)، ۱۰۰ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم خاک (ج)) بر نرخ توزیع این عنصر بین اجزای مختلف خاک شاهد در زمان‌های مختلف انکوباسیون

همچنین کمینه و بیشینه نرخ توزیع سرب در جزء کاهشی با ۲۲۶ میلی گرم در کیلوگرم (۱۵/۰۷٪) و ۲۴۵ میلی گرم در کیلوگرم (۴۹/۰٪) به ترتیب مربوط به ۱۵۰۰ میلی گرم سرب افزوده در کیلوگرم به خاک حاوی ژئولیت طبیعی و زمان انکوباسیون ۱۴ روز و ۵۰۰ میلی گرم سرب افزوده در کیلوگرم به خاک شاهد و زمان انکوباسیون ۵۶ روز بوده است. از طرفی کمینه و بیشینه نرخ توزیع سرب در جزء اکسایشی با ۱/۰۲ میلی گرم در کیلوگرم (۰/۶۸۰٪) و ۹/۴۹ میلی گرم در کیلوگرم (۶/۳۳٪) به ترتیب مربوط به ۱۵۰ میلی گرم سرب افزوده در کیلوگرم به خاک حاوی ژئولیت طبیعی و زمان انکوباسیون ۵۶ روز و ۱۵۰ میلی گرم سرب افزوده در کیلوگرم به خاک شاهد و زمان انکوباسیون ۵۶ روز بوده است. این در حالی است که کمینه و بیشینه نرخ توزیع سرب در جزء باقی مانده با ۴۶/۰ میلی گرم در کیلوگرم (۹/۲۰٪) و ۶۸/۴ میلی گرم در کیلوگرم (۴۵/۶٪) به ترتیب مربوط به ۵۰۰ میلی گرم سرب افزوده در کیلوگرم به خاک حاوی ژئولیت طبیعی و زمان انکوباسیون یک روز و ۱۵۰ میلی گرم سرب افزوده در کیلوگرم به خاک حاوی ژئولیت طبیعی و زمان انکوباسیون ۵۶ روز بوده است (جدول ۳ و شکل‌های ۲ و ۳).

ارزیابی قابلیت زئولیت طبیعی در تثبیت و نامتحرک‌سازی سرب و کادمیم در خاک آلوده با استفاده از روش استخراج متوالی



**شکل ۵:** تأثیر سطوح مختلف آلودگی کادمیم (۱۰ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم خاک (الف)، ۳۰ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم خاک (ب)، ۱۰۰ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم خاک (ج)) بر نرخ توزیع این عنصر بین اجزای مختلف خاک تیمار شده با زئولیت طبیعی در زمان‌های مختلف انکوباسیون

مربوط به ۱۵۰ میلی گرم کادمیم افزوده در کیلوگرم به خاک حاوی زئولیت طبیعی و زمان انکوباسیون ۵۶ روز و ۱۵۰۰ میلی گرم کادمیم افزوده در کیلوگرم به خاک شاهد و زمان انکوباسیون هفت روز بوده است. از طرفی کمینه و بیشینه نرخ توزیع کادمیم در جزء اکسایشی با ۱/۰۳ میلی گرم در کیلوگرم (۰/۲۱٪) و ۱۳/۹ میلی گرم در کیلوگرم (۰/۹۳٪) به ترتیب مربوط به ۵۰۰ میلی گرم کادمیم افزوده در کیلوگرم به خاک حاوی زئولیت طبیعی و زمان انکوباسیون یک روز و ۱۵۰۰ میلی گرم کادمیم افزوده در کیلوگرم به خاک شاهد و زمان انکوباسیون ۱۴ روز بوده است.

همچنین نتایج نشان داد که در مقایسه نمونه‌های خاک شاهد و حاوی زئولیت طبیعی کمینه و بیشینه نرخ توزیع کادمیم در جزء محلول در اسید با ۳۴/۸ میلی گرم در کیلوگرم (۲/۳۲٪) و ۷/۱۴ میلی گرم در کیلوگرم (۴/۷۶٪) به ترتیب مربوط به ۱۵۰۰ میلی گرم کادمیم افزوده در کیلوگرم به خاک شاهد در زمان انکوباسیون ۵۶ روز و ۱۵۰ میلی گرم کادمیم افزوده در کیلوگرم به خاک حاوی زئولیت طبیعی در زمان انکوباسیون ۲۸ روز بوده است. همچنین کمینه و بیشینه نرخ توزیع کادمیم در جزء کاهشی با ۱/۷۸ میلی گرم در کیلوگرم (۱/۱۹٪) و ۴۰/۶ میلی گرم در کیلوگرم (۲/۷۱٪) به ترتیب

**جدول ۳:** میانگین محتوی عناصر سرب و کادمیم (میلی گرم در کیلوگرم) در نمونه‌های خاک آلوده شاهد و واجد زئولیت طبیعی در جزء‌های چهارگانه در دوره‌های زمانی مختلف انکوباسیون

غلظت افزوده شده عنصر								به خاک (mg/kg)
میانگین محتوی عنصر سرب				میانگین محتوی عنصر کادمیم				
تیمار شاهد				تیمار واجد زئولیت طبیعی				
جزء ۱	جزء ۲	جزء ۳	جزء ۴	جزء ۱	جزء ۲	جزء ۳	جزء ۴	
۶۴/۱	۶۰/۶	۹/۰۸	۱۳/۹	۶۵/۷	۳۱/۳	۸/۷۵	۴۱/۵	۱۵۰
۲۰۶	۱۷۷	۱۸/۸	۸۷/۸	۳۱۲	۱۰۰	۳۰/۳	۴۶/۰	۵۰۰
۶۳۰	۴۵۱	۴۸/۵	۳۴۳	۷۷۳	۳۶۳	۴۷/۹	۲۷۴	۱۵۰۰
۵۱/۸	۶۸/۱	۸/۲۹	۲۰/۳	۶۶/۱	۳۹/۰	۷/۷۲	۳۳/۹	۱۵۰
۱۸۶	۱۹۴	۱۹/۵	۹۳/۵	۲۶۶/۳	۱۲۰	۲۱/۹	۷۷/۵	۵۰۰
۵۴۵	۵۲۱	۴۲/۸	۳۶۷	۷۵۹	۳۵۰	۴۰/۱	۳۰۳	۱۵۰۰
۵۳/۲	۶۱/۶	۹/۰۸	۲۴/۸	۴۴/۳	۵۷/۳	۳/۱۳	۴۱/۸	۱۵۰
۱۸۱	۲۰۱	۲۰/۷	۹۰/۸	۲۶۶	۱۰۲	۲۰/۳	۹۶/۸	۵۰۰
۴۸۲	۵۶۳	۴۰/۳	۳۹۴	۷۶۲	۲۲۶	۳۵/۶	۴۲۳	۱۵۰۰
۵۱/۲	۶۱/۶	۸/۵۲	۲۷/۳	۲۶/۱	۵۸/۰	۱/۵۹	۶۲/۱	۱۵۰
۱۴۳	۲۲۹	۱۷/۶	۱۰۵	۲۶۱	۹۲/۰	۱۸/۱	۱۱۲	۵۰۰
۳۸۶	۶۳۶	۳۴/۳	۴۲۷	۶۷۳	۴۵۲	۲۴/۲	۲۹۸	۱۵۰۰
۵۱/۹	۵۳/۱	۹/۴۹	۳۴/۶	۱۷/۵	۶۱/۶	۱/۰۲	۶۸/۴	۱۵۰
۱۰۹	۲۴۵	۱۴/۱	۱۲۸	۲۰۴	۱۲۸	۱۱/۲	۱۴۱	۵۰۰
۳۴۷	۶۸۴	۲۰/۴	۴۲۵	۸۱۴	۲۹۳	۳۵/۵	۲۹۹	۱۵۰۰

### ادامه جدول ۳:

میانگین محتوی عنصر کادمیم								غلظت افزوده شده عنصر
تیمار واجد زئولیت طبیعی				تیمار شاهد				به خاک (mg/kg)
جزء ۴	جزء ۳	جزء ۲	جزء ۱	جزء ۴	جزء ۳	جزء ۲	جزء ۱	
nd	۰/۴۴۰	۲/۹۶	۶/۵۲	nd	۰/۵۲۰	۲/۹۲	۶/۳۹	۱۰
nd	۱/۰۳	۸/۴۲	۲۰/۴	nd	۱/۴۱	۹/۰۳	۱۹/۳	۳۰
nd	۳/۵۵	۳۰/۴	۶۵/۵	nd	۷/۷۶	۳۰/۰	۶۱/۴	۱۰۰
nd	۰/۴۶۰	۳/۰۱	۶/۴۵	nd	۰/۵۸۰	۳/۰۶	۶/۲۷	۱۰
nd	۲/۱۹	۹/۶۹	۱۷/۹	nd	۱/۶۲	۹/۹۳	۱۸/۲	۳۰
nd	۵/۷۸	۳۲/۶	۶۱/۰	۱/۰۱	۱۱/۵	۴۰/۶	۴۵/۷	۱۰۰
nd	۰/۴۳۰	۲/۸۲	۶/۶۷	۰/۱۸۰	۰/۷۰۰	۲/۸۱	۶/۱۹	۱۰
nd	۲/۱۷	۱۰/۳	۱۷/۲	۰/۸۸۰	۱/۷۰	۱۰/۹	۱۶/۳	۳۰
۱/۳۵	۸/۸۱	۳۲/۱	۵۶/۸	۴/۱۱	۱۳/۹	۳۸/۱	۴۲/۴	۱۰۰
۰/۱۲۰	۰/۶۱۰	۲/۰۲	۷/۱۴	۰/۵۹۰	۰/۶۲۰	۳/۴۰	۵/۲۸	۱۰
nd	۲/۴۵	۱۰/۸	۱۶/۴	۱/۸۰	۲/۲۲	۱۱/۴	۱۴/۳	۳۰
۵/۴۰	۶/۸۲	۳۵/۳	۵۱/۷	۹/۸۶	۱۲/۳	۳۸/۸	۳۷/۸	۱۰۰
۰/۸۳۰	۰/۵۲۰	۱/۷۸	۶/۷۸	۱/۲۲	۰/۵۷۰	۳/۱۱	۴/۹۹	۱۰
nd	۲/۲۶	۱۱/۵	۱۵/۹	۴/۵۲	۱/۳۸	۱۲/۷	۱۱/۲	۳۰
۷/۵۶	۸/۴۷	۳۱/۲	۵۱/۹	۱۸/۰	۱۱/۱	۳۵/۰	۳۴/۸	۱۰۰

آماري با هم داشته‌اند ( $p < 0/05$ ). ولی بین این دو دوره زمانی در جزء سوم (اکسایشی) از حیث میانگین غلظت کادمیم جذب شده اختلاف معنی‌دار آماری وجود نداشته است.

## بحث

نتایج نشان داد که در نمونه‌های خاک شاهد میانگین نرخ توزیع سرب (%) در جزء‌های محلول در اسید، کاهشی و اکسایشی و باقی‌مانده به‌ترتیب برابر با  $33/72$ ،  $40/19$ ،  $4/01$  و  $20/8$  و میانگین نرخ توزیع کادمیم نیز در جزء‌های محلول در اسید، کاهشی و اکسایشی و باقی‌مانده به‌ترتیب برابر با  $3/34$ ،  $2/21$ ،  $0/49$  و  $0/49$  بوده است. این در حالی است که در پژوهشی مشابه، Sungur و همکاران (۲۰۱۴) نرخ توزیع سرب در جزء‌های محلول در اسید، کاهشی و اکسایشی و باقی‌مانده خاک آلوده را به‌ترتیب برابر با  $13/02$ ،  $18/67$ ،  $31/63$  و  $36/66$  و نرخ توزیع کادمیم (%) در این جزء‌ها را به‌ترتیب برابر با  $18/78$ ،  $30/16$ ،  $17/05$  و  $34/04$  گزارش کردند<sup>۳۹</sup>. از طرفی، نتایج نشان داد که عنصر سرب به هر چهار جزء محلول در اسید، کاهشی، اکسایشی و باقی‌مانده وابسته بود. همچنین عنصر کادمیم نیز بیش‌تر به جزء‌های محلول در اسید، کاهشی و اکسایشی وابسته بود. Ahmadipour و همکاران نیز (۲۰۱۴) در پژوهشی که با هدف جزءبندی و غیر متحرک‌سازی عناصر سرب و کادمیم در خاک شهرستان آمل انجام یافت نتیجه گرفتند که عنصر سرب عمدتاً با جزء‌های کاهشی، اکسایشی و باقی‌مانده و عنصر کادمیم نیز عمدتاً با جزء‌های محلول در اسید، کاهشی و اکسایشی وابسته بوده‌اند<sup>۱۶</sup>.

با استناد به نتایج آزمون تعقیبی دانکن، عدم وجود اختلاف معنی‌دار آماری بین روزهای ۲۸ با ۵۶ انکوباسیون از نظر میانگین غلظت سرب جذب شده در هر یک از جزء‌های

این در حالی است که کمینه و بیشینه نرخ توزیع کادمیم در جزء باقی‌مانده با ۰/۱۲ میلی‌گرم در کیلوگرم (۰/۰۸٪) و ۱۸/۰ میلی‌گرم در کیلوگرم (۱/۲۰٪) به‌ترتیب مربوط به ۱۵۰ میلی‌گرم کادمیم افزوده در کیلوگرم به خاک حاوی ژئولیت و زمان انکوباسیون ۲۸ روز و ۱۵۰۰ میلی‌گرم کادمیم افزوده در کیلوگرم به خاک شاهد و زمان انکوباسیون ۵۶ روز بوده است (جدول ۳ و شکل‌های ۴ و ۵). نتایج تجزیه واریانس غلظت سرب جذب شده بر اجزای مختلف خاک شاهد و خاک آلوده حاوی ژئولیت طبیعی نشان داد که نوع تیمار (شاهد و ژئولیت طبیعی)، مدت زمان انکوباسیون (۱، ۷، ۱۴، ۲۸ و ۵۶ روز)، و سطح آلودگی سرب (۱۵۰، ۵۰۰ و ۱۵۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم) و اثرات متقابل آن‌ها در هر چهار جزء خاک دارای اختلاف آماری در سطح معنی‌داری ۰/۰۵ بودند. از طرفی نتایج مربوط به عنصر کادمیم نیز نشان داد که نوع تیمار، مدت زمان انکوباسیون، و سطح آلودگی کادمیم (۱۰، ۳۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم) و اثرات متقابل آن‌ها در هر چهار جزء همانند عنصر سرب دارای اختلاف آماری در سطح معنی‌داری ۰/۰۵ بوده است.

نتایج آزمون چنددامنه‌ای (تعقیبی) دانکن برای مقایسه اثر طول دوره انکوباسیون بر محتوی سرب در جزء‌های چهارگانه نشان داد که بین روزهای ۲۸ و ۵۶ انکوباسیون از نظر میانگین غلظت سرب جذب شده در هر یک از چهار جزء اختلاف معنی‌دار آماری وجود نداشته است ( $p < 0/05$ ). بدین معنی که صرف‌نظر از سطح آلودگی خاک‌ها و نوع تیمار، در روز ۵۶ تغییر معنی‌داری در جذب سرب هر یک از چهار جزء مورد بررسی نسبت به روز ۲۸ رخ نداده است. این در حالی است که مقایسه اثر طول دوره انکوباسیون بر محتوی کادمیم در جزء‌های چهارگانه نشان داد که روزهای ۲۸ با ۵۶ انکوباسیون از نظر میانگین غلظت کادمیم جذب شده در هر یک از سه جزء محلول در اسید، کاهشی و باقی‌مانده اختلاف معنی‌دار

چهارگانه را شاید بتوان با این موضوع مرتبط دانست که در ۲۸ روز اولیه، خاک در حال رسیدن به تعادل با فلزات سنگین اضافه شده بوده است. از طرفی نتایج نشان داد که برای بررسی غلظت سرب در جزءهای مختلف خاک در اثر تیمارها و سطوح آلودگی مختلف از این عنصر، انجام آزمایش در بازه‌های زمانی ۱ تا ۲۸ روز کفایت می‌کرده است. همچنین تاثیر معنی‌دار نوع تیمار، مدت زمان انکوباسیون و سطح آلودگی بر محتوی سرب در جزءهای چهارگانه نمونه‌های خاک شاهد و تیمار شده با زئولیت طبیعی و از سویی مشاهده بیش‌ترین نرخ جذب سرب در جزءهای چهارگانه در تیمارهای آلوده شده با ۱۵۰۰ میلی‌گرم سرب در کیلوگرم خاک بیان‌گر آن بود که هر چه نرخ آلودگی بعنوان یکی از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر جذب فلزات سنگین در جزءهای مختلف خاک افزایش یابد، نرخ جذب عنصر در جزءهای مختلف خاک نیز افزایش خواهد یافت. علاوه بر این، سهم اندک جزء اکسایشی در جذب سرب در مقایسه با سایر جزءهای خاک را احتمالاً می‌توان به کمبود ماده آلی در خاک مورد مطالعه مرتبط دانست. این در حالی است که وجود اختلاف معنی‌دار آماری بین روزهای ۲۸ و ۵۶ انکوباسیون از نظر میانگین غلظت کادمیم جذب شده در هر یک از سه جزء محلول در اسید، کاهشی و باقی‌مانده نشان داد که زمان مورد نیاز برای به تعادل رسیدن تیمارهای خاک آلوده به کادمیم ۵۶ روز و یا بیش‌تر از آن بوده است. با این حال، عدم وجود اختلاف معنی‌دار آماری میانگین غلظت کادمیم جذب شده در جزء سوم (اکسایشی) بین روزهای ۲۸ و ۵۶ را می‌توان با تغییراتی که طی زمان‌های مختلف انکوباسیون در نرخ جذب کادمیم توسط اجزای مختلف خاک صورت گرفته است و همچنین عدم تمایل این عنصر به جذب شدن در جزء اکسایشی بعد از ۲۸ روز، خروج احتمالی کادمیم از این جزء و ورود به سایر جزءها مرتبط دانست. در این خصوص، نتایج مطالعه Xiong و همکاران (۲۰۱۵) ۲۸ روز را بعنوان مدت

زمان بهینه انکوباسیون برای کادمیم پیشنهاد کرده است<sup>۲۰</sup>، که مغایرت نتایج حاصل با یافته‌های این پژوهشگران را می‌توان با مقادیر متفاوت افزوده شده از عنصر کادمیم به خاک مرتبط دانست.

همان‌طور که مشخص شد، نوع تیمار (خاک شاهد و تیمار شده با زئولیت طبیعی)، دوره انکوباسیون و سطح آلودگی بر محتوی کادمیم در جزءهای چهارگانه اثرگذار بود. بدین صورت که بیش‌ترین نرخ جذب کادمیم در جزءهای مختلف خاک مربوط به تیمارهای آلوده شده با ۱۰۰ میلی‌گرم کادمیم در کیلوگرم خاک بود و تیمار زئولیت طبیعی در مقایسه با تیمار شاهد جزء محلول در اسید را بطور معنی‌داری کاهش و جزءهای کاهشی و اکسایشی را افزایش داده بود. از طرفی در جزء باقی‌مانده، محتوی کادمیم خاک در تیمار حاوی زئولیت طبیعی کم‌تر از تیمار شاهد بود. این موضوع را می‌توان با توانایی نگهداشت کادمیم توسط اجزای مختلف خاک در حضور زئولیت طبیعی و احتمالاً تکمیل نشدن فرآیند تعادل در انکوباسیون مرتبط دانست.

کاهش نرخ تحرک‌پذیری سرب در تیمار حاوی زئولیت طبیعی حاوی ۱۵۰، ۵۰۰ و ۱۵۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم سرب افزوده به خاک با افزایش زمان انکوباسیون (پس از طی ۵۶) روز به ترتیب ۵۱٪، ۲۳٪ و ۱۵٪ در مقایسه با تیمار شاهد و نیز کاهش نرخ تحرک‌پذیری کادمیم در تیمار حاوی زئولیت طبیعی حاوی ۱۰، ۳۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم کادمیم افزوده به خاک پس از طی ۵۶ روز به ترتیب ۱۲٪، ۹٪ و ۵٪ در مقایسه با تیمار شاهد را می‌توان با قابلیت زئولیت در کاهش تحرک‌پذیری عناصر سرب و کادمیم در خاک مرتبط دانست که به کاهش قابلیت دسترسی این عناصر برای گیاه و همچنین کاهش امکان آبتیوبی سرب و کادمیم به منابع آب زیرزمینی و بتبع آن کاهش آلودگی خاک منجر می‌شود.

بطور کلی می‌توان اذعان کرد که در تیمار خاک شاهد حداکثر نرخ جذب عناصر سرب و کادمیم در جزء محلول در

اسید (بخش محلول، تبادلی و کربناتی) خاک رخ داده است که با افزودن ژئولیت طبیعی سهم سرب و کادمیم در این جزء کاهش یافت. این موضوع را می‌توان با سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، قابلیت جذب فیزیکی (به‌دام انداختن یون‌ها در داخل حفرات و کانال‌ها) و جذب شیمیایی (تبادل یونی بر سطوح و جذب اختصاصی)، قابلیت افزایش pH خاک و کاهش نرخ آبشویی توسط ژئولیت طبیعی که با فعال کردن سایر سطوح جذبی کاتیون‌ها به کاهش تحرک‌پذیری، افزایش جذب و نگهداشت فلزات سنگین در خاک منجر می‌شود، مرتبط دانست<sup>۴۴-۴۱</sup>. نتایج مطالعه Wen و همکاران (۲۰۱۶) نیز نشان داد که ژئولیت اصلاح شده از کارایی قابل قبول در جذب فلزات بر‌خوردار بوده است. بدین صورت که ژئولیت بدلیل کاهش محتوی کادمیم در جزء محلول در اسید و افزایش محتوی آن در اجزای باقی‌مانده و کاهشی از سویی و همچنین کاهش تحرک‌پذیری و کاهش محتوی سرب در جزء محلول در اسید از سوی دیگر، اصلاح‌کننده مناسبی برای نامتحرک‌سازی این عناصر محسوب شد<sup>۴۹</sup>.

از طرفی Li و همکاران (۲۰۰۹) در پژوهشی که با هدف اصلاح خاک آلوده به سرب توسط ژئولیت طبیعی انجام یافت، نتیجه گرفتند که افزودن ژئولیت طبیعی با افزایش pH و CEC خاک و بعلاوه افزایش محتوی ماده آلی خاک باعث بهبود شکل‌گیری اتصال ذرات خاک به یکدیگر شده است<sup>۴۵</sup>. این در حالی است که نتایج پژوهش Lahori و همکاران (۲۰۲۰) نیز موید این موضوع بود<sup>۴۶</sup>. Querol و همکاران (۲۰۰۶) نیز اذعان داشتند که ایجاد هیدروکسید فلزات از جمله سازوکارهای دخیل در نگهداری آن‌ها توسط ژئولیت بشمار می‌رود<sup>۴۷</sup>. از دیگر سو، ژئولیت با تنظیم pH خاک و از طریق مهار کردن جذب سرب منجر به کاهش جزء قابل دسترس این عنصر در خاک شده بود<sup>۴۵</sup>. همچنین Damian و همکاران (۲۰۱۳) طی مطالعه‌ای که با هدف غیرمحرک‌سازی عناصر سرب و کادمیم در خاک آلوده انجام شد، نتیجه گرفتند که

تیمار خاک حاوی ژئولیت طبیعی با افزایش ۲/۵۴ برابری ظرفیت تبادل کاتیونی خاک در مقایسه با خاک تیمارنشده، از کارایی قابل قبول در تثبیت عناصر سرب و کادمیم در خاک برخوردار بوده است<sup>۴۳</sup>.

نتایج اندازه‌گیری پتانسیل زتا نشان داد که ژئولیت در آب و pH خنثی بدلیل جانشینی همشکل  $Al^{+3}$  بجای  $Si^{+4}$ ، همچنین شکستن پیوند S-O (گروه سیلوکسان) در لبه‌ها و سطوح خارجی و همچنین نواقص شبکه کانی دارای بار منفی بوده است. در این خصوص می‌توان اذعان داشت که جانشینی همشکل در ساختار کلینوپتیلولیت و ایجاد بار منفی حتی در pH‌های بسیار پایین، امتیازی برای کلینوپتیلولیت در واکنش‌های الکترواستاتیکی با آلانده‌های آلی و معدنی است. جانشینی همشکل مهم‌ترین عامل در ایجاد ظرفیت تبادل کاتیونی است که توسط کاتیون‌هایی همچون  $Na^{+}$ ،  $K^{+}$  و  $Ca^{+2}$  و  $Mg^{+2}$  وارد شده در کانال‌ها خنثی می‌شود. یون‌های  $H^{+}$  موجود در Si-OH و Al-OH نیز مانند کانی‌های رسی می‌توانند بعنوان کاتیون تبادلی محسوب شوند. بنابراین، تغییرات pH در سیستم محلول موجب تغییر در رفتار تبادل یونی می‌شود<sup>۴۸،۴۹</sup>. در این خصوص می‌توان اذعان داشت که طبیعت سازوکار جذب فلزات سنگین بر کلینوپتیلولیت بر تبادل یونی در سه مرحله استوار است. مرحله اول که سریع بوده و جذب توسط منافذ ریزبلورهای سطحی با سطح ویژه بزرگ تر از ۳۰ مترمربع در گرم در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام می‌یابد. مرحله دوم شامل مرحله کوتاه مدتی است که حاصل فرآیند واجذب و پخشیدگی از بلورهای ریز داخلی است و مرحله سوم که فرآیند جذب بطور چشمگیری آهسته‌تر از مرحله اول افزایش می‌یابد و منحنی سینتیک شیب ملایم‌تری دارد. همچنین، فرآیند نسبت مستقیمی با pH محلول فلزات سنگین دارد. بطوری که کاهش در محلول‌های اسیدی‌تر حاصل را می‌توان با شرایط رقابتی با  $H^{+}$  مرتبط دانست<sup>۵۰</sup>. نتایج پژوهش Oste و همکاران (۲۰۰۲) و از سویی

نتایج نشان داد که هرچند افزودن زئولیت طبیعی منجر به افزایش محتوی عناصر سری و کادمیم در جزء باقی مانده شده است، ولی کمینه محتوی کادمیم جذب شده مربوط به این جزء بود. بطوری که در بسیاری از موارد مقادیر آن خارج از حد تشخیص دستگاه بوده و قابل قرائت نبود. این موضوع را می توان با تمایل بالای تحرک پذیری کادمیم مرتبط دانست. نتایج سایر مطالعه ها نیز نشان داد که عناصر سرب و بویژه کادمیم در زمره متحرک ترین فلزات در خاک بوده و همچنین آن ها در بخش باقی مانده بسیار اندک بوده است. همچنین مشخص شد که عنصر کادمیم بیش تر تمایل به جذب در جزء متحرک خاک داشته است<sup>۵۷،۵۶</sup>.

### نتیجه گیری

این پژوهش با هدف ارزیابی قابلیت زئولیت طبیعی در تثبیت و نامتحرک سازی سرب و کادمیم در خاک آلوده با استفاده از روش استخراج متوالی انجام یافت. نتایج نشان داد نوع تیمار (خاک شاهد و تیمار شده با زئولیت طبیعی)، دوره انکوباسیون و سطح آلودگی بر محتوی عناصر در جزء های محلول در اسید، کاهشی، اکسایشی و باقی مانده اثرگذار بود. از طرفی، هرچند با افزایش محتوی افزوده عناصر سرب و کادمیم به خاک، کارایی زئولیت طبیعی در تثبیت و غیرمتحرک سازی این عناصر کاهش یافت، ولی زئولیت طبیعی بعنوان یک جاذب مناسب برای تثبیت و غیرمتحرک سازی عناصر سرب و کادمیم از کارایی قابل قبول برخوردار بود. این موضوع از این لحاظ دارای اهمیت است که در برخی مواقع با هدف کاهش هزینه ها برای احیای خاک آلوده به فلزات سنگین یک منطقه گسترده، نیاز به استفاده از مواد اصلاح کننده کم هزینه است که در این شرایط می توان از زئولیت طبیعی بعنوان ماده ای ارزان قیمت برای احیای منطقه استفاده کرد. با توجه به محدودیت های این پژوهش از جمله کمبود زمان و اعتبارات مالی، نسبت به ارزیابی و مقایسه قابلیت زئولیت

Hamidpour و همکاران (۲۰۱۰) نشان داد که زئولیت ماده قلیایی است و دلیل برقراری پیوند مابین عناصر و زئولیت، کاهش رقابت یون  $H^+$  با آن ها است<sup>۵۲،۵۱</sup>. از طرفی فرآیندهایی مانند رسوب فازهای با حلالیت کم و کمپلکس های درون و یا برون کره ای موجب نگهداشت فلزات سنگین توسط زئولیت می شود. در توجیه این دلایل، فرآیند رسوب را می توان با گروه های هیدروکسیل آزاد جذب شده بر سطح زئولیت ها مرتبط دانست که با فلز سنگین تشکیل رسوب هیدروکسید فلز داده و بتبع آن موجب تغییر pH نیز می شود. همچنین، هیدرولیزهای احتمالی کمپلکس های آبی فلز نیز ممکن است به رسوب آن منجر شود<sup>۵۴،۵۳،۴۹</sup>. بعلاوه، پایداری بیش تر گروه های سطحی در کمپلکس های درون کره ای را می توان با ایجاد پیوند کوالانسی مرتبط دانست<sup>۵۴</sup>.

جزء کاهشی یعنی بخش شامل رس و اکسیدهای آهن و منگنز در مورد هر دو عنصر سرب و کادمیم سهم قابل توجهی را به خود اختصاص داد که با افزودن زئولیت طبیعی مقدار آن افزایش نشان داد. نتایج سایر مطالعه ها نیز نشان داد از آن جایی که فلزاتی همچون سرب در جزء کاهشی توسط ذرات رس، ماده آلی و آهن جذب می شود، غلظت این عناصر در جزء کاهشی قابل توجه است<sup>۵۵</sup>.

بطور کلی حداقل جذب سرب مربوط به جزء اکسایشی یعنی جزء ماده آلی بود. این موضوع را می توان با مواردی همچون فقر خاک مورد مطالعه از نظر مواد آلی و ماهیت معدنی زئولیت طبیعی که موجب غنی شدن جزء آلی خاک نمی شود، مرتبط دانست. هر چند تغییرات اندک مشاهده شده در این بخش ممکن است به تغییرات احتمالی در مقادیر pH خاک ناشی از افزودن زئولیت و افزایش سطح تبدلی مربوط باشد. در این خصوص Lu و همکاران (۲۰۱۷) عنوان کردند که pH خاک و محتوی ماده آلی جزء تأثیرگذارترین خصوصیات خاک بر اشکال شیمیایی فلزات محسوب می شوند<sup>۵۶</sup>.

## سپاسگزاری

این مقاله برگرفته از پایان‌نامه کارشناسی ارشد محیط-زیست مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان با کد ۱۷۱۵۰۵۰۸۹۵۱۰۱۸ است. بدین‌وسیله نویسندگان از معاونت محترم پژوهش و فن‌آوری دانشگاه برای فراهم کردن امکانات اجرای مطالعه، سپاسگزاری می‌کنند.

طبیعی با ژئولیت اصلاح شده در تثبیت و نامتحرک‌سازی سایر عناصر سمی از جمله آرسنیک، جیوه، کروم، نیکل و وانادیوم در خاک در مطالعه‌های آتی توصیه می‌شود.

## References

1. Mohammad Moradi B, Sobhanardakani S, Cheraghi M. Ecological risk of heavy metals in surface soils of urban parks Iranian. J Health Environ 2018; 10 (4): 429-42 [In Persian].
2. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants. Fourth ed. Florida, USA: CRC Press; 2010; p. 231-33.
3. Mohammadi Roozbahani M, Sobhanardakani S, Karimi H, et al. Natural and anthropogenic source of heavy metals pollution in the soil samples of an industrial complex; a case study. Iran J Toxicol 2015; 9(29): 1336-41.
4. Hazratzadeh Sh, Sobhanardakani S. Assessment of Zn, Pb, Cd, and Cu contamination in surface soils of urban parks in city of Hamedan. Iran J Soil Res 2018; 32 (3), 399-413 [In Persian].
5. Sobhanardakani S, Ghoochian M. Analysis of heavy metals in surface sediments from Agh Gel Wetland, Iran. Iran J Toxicol 2016; 34: 41-6.
6. Chen T-B, Zheng Y-M, Lei M, et al. Assessment of heavy metals pollution in surface soils of urban parks in Beijing China. Chemosphere 2005; 60(4): 542-51.
7. Micó C., Recatalá L, Peris M, et al. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. 2006; Chemosphere 65(5): 863-72.
8. Sobhanardakani S, Jamshidi K. Assessment of metals (Co, Ni and Zn) content in the sediments of Mighan Wetland using geo-accumulation index. Iran J Toxicol 2015; 30: 1386-90.
9. Rezaei Raja O, Sobhanardakani S, Cheraghi M. Health risk assessment of citrus contaminated with heavy metals in Hamedan City, potential risk of Al and Cu. Environ Health Eng Manage J 2016; 3(3): 131-5.
10. Rahmani H, Kalbasi M, Hajrasouliha Sh. Plant pollution from lead produced by automobile exhaust system near certain high ways of Iran. J Environ Stud 2000; 26: 77-83 [In Persian].
11. Özcan MM, AL Juhaimi FY. Determination of heavy metals in bee honey with connected and not connected metal wires using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP–AES). Environ Monit Assess 2012; 184: 2373-5.
12. Molaei S, Shirani H, Hamidpour M, et al. Effect of vermicompost, pistachio kernel and shrimp shell on some growth parameters and availability of Cd, Pb and Zn in corn in a polluted soil. J Water Soil Sci 2016; 19(74): 113-24 [In Persian].
13. Sabzevari E, Sobhanardakani S. Analysis of selected heavy metals in indoor dust collected from city of Khorramabad, Iran: A case study. Jundishapur J Health Sci 2018; 10(3): e67382.
14. Jaradat Q, Massadeh AM, Zaitoun MA, et al. Fractionation and sequential extraction of heavy metals in the soil of scrapyard of discarded vehicles. Environ Monit Assess 2006; 112(1): 197-210.
15. Umoren IU, Udousoro II. Fractionation of Cd, Cr, Pb And Ni road side soils of Uyo, Niger Delta Region: Nigeria using the optimized BCR sequential extraction technique. Environmentalist 2009; 29(2): 280-6.
16. Ahmadipour F, Bahramifar N, Ghasempouri SM. Fractionation and mobility of cadmium and lead in soils of Amol Area in Iran, using the modified BCR sequential extraction method. Chem Spec Bioavailab 2014; 26(1): 31-6.
17. Sobhanardakani S, Ghoochian M, Taghavi L. Assessment of heavy metal contamination in surface sediment of the Darreh-Morad Beyg River. Iran J Health Sci 2016; 4(3): 22-34.
18. Su C, Zhou Q, Lina S, et al. Speciation of cadmium, lead in soils as affected by metal loading quantity and aging time. Bull Environ Contam Toxicol 2007; 79(2): 184-7.
19. Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal Chem 1979; 51(7): 844-51.
20. Adriano DC. Trace Elements in Terrestrial Environments. Springer Verlag, NewYork. 2001; 867 P.
21. Sepahvand H, Forghani A. Comparison of two sequential extraction procedures for the fractionation of zinc in agricultural calcareous soils. Chem Spec Bioavailab



- 2012; 24(1): 13-22.
22. Abbaspour A, Golchin A. Immobilization of heavy metals in a contaminated soil in Iran using diammonium phosphate, vermicompost and zeolite. *Environ Earth Sci* 2011; 63: 935-43.
23. Damian F, Damian G, Radu L, et al. The heavy metals immobilization in polluted soils from Romania by the natural zeolites use. *Carpathian J Earth Environ Sci* 2013; 8: 231-50.
24. Hosseini H, Shirani H, Hamidpour M, et al. Effect of natural and modified montmorillonite on plant-availability of Cd(II) and Pb(II) in polluted soils. *Environ Eng Manage J* 2013; 12: 2079-85.
25. Shi WY, Shao HB, Li H, et al. Co-remediation of the lead-polluted garden soil by exogenous natural zeolite and humic acids. *J Hazard Mater* 2009; 167(1-3): 136-40.
26. Hamidpour M, Kalbasi M, Afyuni M, et al. Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite. *J Hazard Mater* 2010; 181(1-3): 686-91.
27. Sangeetha C, Baskar P. Zeolite and its potential uses in agriculture: A critical review. *Agric Rev* 2016; 37(2): 101-8.
28. Boostani HR, Najafi Ghadiri M. Investigation of effect of biochar and natural zeolite application on copper stabilization in a Cu-polluted calcareous soil. *J Water Soil Conserv* 2017; 23(6): 53-78 [In Persian].
29. Wen J, Yi Y, Zeng G. Effects of modified zeolite on the removal and stabilization of heavy metals in contaminated lake sediment using BCR sequential extraction. *J Environ Manage* 2016; 178: 63-9.
30. El-Eswed BI, Yousef RI, Alshaaer M, et al. Stabilization/solidification of heavy metals in kaolin/zeolite based geopolymers. *Int J Mine Process* 2015; 137: 34-42.
31. United States Department of Agriculture (USDA). The Field Book for Describing and Sampling Soils, version 3.0. National Soil Survey Center, Natural Resources Conservation Service, USDA, 2012; 300 p.
32. Sobhanardakani S. Assessment of Pb and Ni contamination in the topsoil of ring roads' green spaces in the city of Hamedan. *Pollution* 2018; 4(1): 43-51.
33. Gee GW, Bauder JW. Particle-size Analysis, Methods of Soil Analysis Part I, Physical and Mineralogical Methods. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 1986; p: 383-411.
34. Kelepertsis A, Alexakis D, Kita I. Environmental geochemistry of soils and waters of Susaki Area, Korinthos, Greece. *Environ Geochem Health* 2001; 23(2): 117-35.
35. Gerritse RG, Driel WV. The relationship between adsorption of trace metals, organic matter, and pH in temperate soils. *J Environ Qual* 1984; 13: 197-204.
36. Bache BW. The measurement of cation exchange capacity of soils. *J Sci Food Agric* 1976; 27(3): 273-80.
37. Sipos P, Choi C, Németh T, et al. Relationship between iron and trace metal fractionation in soils. *Chem Spec Bioavailab* 2014; 26(1): 21-30.
38. Cappuyns V, Swennen R, Niclaes M. Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb-Zn mining: A combined geochemical and mineralogical approach. *J Geochem Explor* 2007; 93(2): 78-90.
39. Sungur A, Soylak M, Ozcan H. Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: relationship between soil properties and heavy metals availability. *Chem Speciat Bioavailab* 2014; 26(4): 219-30.
40. Xiong SJ, Xu WH, Xie WW, et al. Effect of nano zeolite on chemical fractions of Cd in soil and its uptake by cabbage. *Huan jing Ke xue*. 2015; 36(12): 4630-41.
41. Shanableh A, Kharabsheh A. Stabilization of Cd, Ni and Pb in soil using natural zeolite. *J Hazard Mater* 1996; 45(2-3): 207-17.
42. Ouki SK, Kavannagh M. Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites. *Water Sci Technol* 1999; 39(10-11): 115-22.
43. Bowman RS. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. *Micropor Mesopor Mater* 2003; 61(1-3): 43-56.
44. Pitcher SK, Slade RC, Ward NI. Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. *Sci Total Environ* 2004; 334: 161-6.
45. Li H, Shi W-y, Shao H, et al. The remediation of the lead-polluted garden soil by natural zeolite. *J Hazard Mater* 2009; 169(1-3): 1106-11.
46. Lahori AH, Mierzwa-Hersztek M, Demiraj E, Sajjad RO, Ali I, Shehnaz H, Aziz A, Zuberi MH, Pirzada AM, Hassan K, Zhang Z. Direct and residual impacts of zeolite on the remediation of harmful elements in multiple contaminated soils using cabbage in rotation with corn. *Chemosphere* 2020; 250: 126317.
47. Querol X, Alastuey A, Moreno N, Alvarez-Ayuso E, Garcia-Sanchez A, Cama J, Ayora C, Simon M. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere* 2006; 62(2): 171-80.
48. Ersoy B, Çelik MS. Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes. *Micropor Mesopor Mater* 2002; 55(3): 305-12.
49. Ansari Mahabadi A, Hajabbasi MA, Khademi H, Kazemian H. Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite. *Geoderma* 2007; 137(3-4): 388-93.
50. Sprynskyy M, B. Buszewski AP, Terzyk, Snik JN. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>,

- $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Cd}^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite. J Colloid Interf Sci 2006; 304(1): 21-8.
51. Oste LA, Lexmond TM, Van Riemsdijk WH. Metal immobilization in soils using synthetic zeolites. J. Environ. Qual. 2002; 31(3):813-821.
52. Hamidpour M, Afyuni M, Kalbasi M, Khoshgoftarmanes AH, Inglezakis VJ. Mobility and plant availability of Cd(II) and Pb(II) adsorbed on zeolite And bentonite. Appl Clay Sci 2010; 48(3):342-348
53. Inglezakis VJ, Grigoropoulou HP. Modeling of ion exchange of  $\text{Pb}^{+2}$  in fixed beds of clinoptilolite. Micropor Mesopor Mater 2003; 61(1-3): 273-82.
54. Claudia C, Cristina C, Adriana R, Adriana M, Spiridon O. Kinetic study of the sorption process with Cu(II) ions on clinoptilolite and analcime. Effects of temperature and particle size. Chem Ind Chem Eng 2009; 15(2): 63-7.
55. Ferri R, Hashim D, Smith DR, et al. Metal contamination of home garden soils and cultivated vegetables in the province of Brescia, Italy: Implications for human exposure. Sci Total Environ 2015; 518-519: 507-17.
56. Lu L, Liu G, Wang J, et al. Bioavailability and mobility of heavy metals in soil in vicinity of a coal mine from Huaibei, China. Human Ecol Risk Assess 2017; 23(5): 1164-77.
57. Bakircioglu D, Bakircioglu Kurtulus Y, Ibar H. Investigation of trace elements in agricultural soils by BCR sequential extraction method and its transfer to wheat plants. Environ Monit Assess 2011; 175(1-4): 303-14.

# Investigation of Efficiency of Natural Zeolite on Immobilization/Stabilization of Pb and Cd in Contaminated Soil Using the BCR Sequential Extraction Method

Farzaneh Mohammad Zaheri<sup>1</sup>, Soheil Sobhanardakani<sup>2\*</sup>, Bahareh Lorestani<sup>2</sup>

1. M.Sc. Geaduated in Environmental Science, Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

2. Ph.D. in Environmental Science, Associate Professor in Environmental Science, Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

\*E-mail: s\_sobhan@iauh.ac.ir

Received: 7 Jul. 2020; Accepted: 28 Oct. 2020

## ABSTRACT

**Background & Objective:** Nowadays, soil contamination with heavy metals is among the main world concern, and therefore, special attention to protecting soil quality is vital. In this regard, the decrease of bioavailability and mobility of these elements in the soil are very important to control their toxicity and their acute and chronic effects. Therefore, this study was conducted to investigate the efficiency of natural zeolite for the immobilization/stabilization of lead and cadmium in a contaminated soil sample.

**Materials & Methods:** In this study, first, the control and experimental (containing 5% of natural zeolite) soil treatments were contaminated with 150, 500 and 1500 mg/kg of Pb and 10, 30 and 100 mg/kg of Cd. Then the contents of Pb and Cd in the soil samples were determined in various fractions (i.e. exchangeable and acid-soluble fraction (F1), the reducible fraction (F2), the oxidisable fraction (F3) and the residual fraction (F4)) of both soil treatments were extracted using the BCR sequential extraction procedure and finally, the mobility rates of the elements were computed at different incubation periods (i.e. 1, 7, 14, 28 and 56 days).

**Results:** The results showed that the mobility of Pb in the experimental treatment containing 150, 500 and 1500 mg/kg added lead was decreased 51%, 23% and 15% at 56<sup>th</sup> day of incubation compared to the control treatment. While, the mobility of Cd in the experimental treatment containing 10, 30 and 100 mg/kg added cadmium was decreased 12%, 9% and 5% at the 56<sup>th</sup> day of incubation compared to the control treatment.

**Conclusion:** Based on the results obtained, although with increasing in the added amounts of Pb and Cd in the soil the efficiency of natural zeolite as an amendment agent in the immobilization and solidification of these elements was reduced, natural zeolite can be used for chemical fixation of heavy metal- contaminated soils due to its acceptable efficiency in heavy metal uptake, reasonable price, abundance and minimal adverse environmental impact.

**Keywords:** Soil contamination, Soil amendment, Mobility, Heavy metals