



تأثیر کاربرد بیوپچار و زئولیت طبیعی بر سینتیک آزادسازی و شکل‌های شیمیایی روی در یک خاک آهکی آلوده به روی

*حمیدرضا بوستانی^۱ و مهدی نجفی‌قیری^۲

^۱استادیار گروه مرتع و آبخیزداری، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی داراب، دانشگاه شیراز،

^۲دانشیار گروه مرتع و آبخیزداری، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی داراب، دانشگاه شیراز

تاریخ دریافت: ۹۵/۵/۵؛ تاریخ پذیرش: ۹۶/۹/۲۵

چکیده

سابقه و هدف: یکی از روش‌های مؤثر در جهت کاهش اثرات زیان‌آور فلزات سنگین در خاک‌های آلوده، استفاده از مواد اصلاحی آلی و معدنی جهت تثبیت آن‌ها است. افزودن بیوپچار (زغال زیستی) به‌عنوان یک ماده اصلاحی آلی به خاک ممکن است برخی از ویژگی‌های شیمیایی خاک را تغییر داده و شرایط مناسب را جهت بی‌حرکی فلزات سنگین در خاک فراهم کند. زئولیت نیز یک کانی آلومینوسیلیکات قلبایی متخلخل است که استفاده از آن به‌عنوان یک اصلاح‌کننده معدنی به‌خصوص در تثبیت فلزات سنگین در خاک رو به گسترش است. بنابراین، هدف از پژوهش حاضر، بررسی اثربخشی کاربرد بیوپچار حاصل از مواد آلی مختلف و زئولیت طبیعی و برهمکنش آن‌ها بر تثبیت عنصر روی در یک خاک آهکی آلوده به روی بود.

مواد و روش‌ها: مقدار مناسبی خاک از افق سطحی (۰-۳۰ سانتی‌متر) یک خاک آهکی برداشته، هواخشک و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. سپس به هر نمونه خاک (۲۰۰ گرم)، مقدار ۴۰۰ میلی‌گرم روی در کیلوگرم خاک از منبع نمک سولفات روی افزوده شد. آزمایشی به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد. فاکتورها شامل زئولیت در سه سطح (Z₀)، (Z₁) و (Z₂) ۶ درصد وزنی) و بیوپچار در شش سطح (عدم کاربرد بیوپچار (C)، بیوپچار کاه گندم (WSB)، بیوپچار کاه ذرت (CSB)، بیوپچار تنفاله ریشه شیرین‌بیان (LRB)، بیوپچار سبوس برنج (RHB) و بیوپچار کود گوسفندی (SMB) هر کدام در سطح ۳ درصد وزنی) بود. نمونه‌های خاک آلوده طبق طرح آزمایشی تیمار شده و به‌مدت ۹۰ روز در دمای اتاق (۲۲±۲ °C) و در حدود رطوبت ظرفیت زراعی توسط آب‌مقطر نگهداری شدند. جهت ارزیابی کارایی مواد اصلاحی کاربردی در تثبیت روی در خاک از روش عصاره‌گیری دنباله‌ای سینگ و همکاران (۱۹۸۸)، فاکتور پویایی (سالبو و کرکلینگ، ۱۹۹۸) و پارامترهای مدل سینتیکی مرتبه یک دوفازی (Q₁، Q₂ و Q₃) (سانتوس و همکاران، ۲۰۱۰) استفاده شد.

یافته‌ها: با افزایش سطوح کاربردی زئولیت از Z₀ به Z₂ روی در بخش‌های محلول + تبادلی، کربناتی، آلی، اکسیدهای منگنز و آهن به‌طور معنی‌داری کاهش یافت در حالی‌که بخش باقی‌مانده روی به‌طور معنی‌داری افزایش یافت. کاربرد هر پنج نوع بیوپچار در خاک سبب کاهش معنی‌دار شکل محلول + تبادلی، کربناتی و پیوسته به اکسید منگنز روی شد،

* مسئول مکاتبه: hr.boostani@shirazu.ac.ir

در حالی که شکل روی متصل به اکسید آهن بلورین به طور معنی داری نسبت به تیمار شاهد افزایش یافت. شکل باقی مانده روی نیز در اثر کاربرد بیوچارهای مختلف به طور معنی داری افزایش یافت به صورتی که تأثیر بیوچارهای کاه گندم، ذرت، سبوس برنج و کود دامی مشابه و به طور معنی داری بیشتر از تیمار کاربرد بیوچار تفاله ریشه شیرین بیان بود. مقدار فاکتور پویایی در تیمارهای بیوچار به صورت شاهد < تفاله ریشه شیرین بیان < سبوس برنج < کاه ذرت < کود دامی < کاه گندم بود. تیمار مرکب کاربرد کاه گندم و ۶ درصد وزنی ژئولیت (WSBZ₂)، کمترین مقدار فاکتور پویایی روی در خاک را داشت. پارامتر Q₁ همبستگی مثبت و معنی داری با شکل های تبادل و کربناتی روی نشان داد در حالی که پارامترهای Q₂ و Q₃ همبستگی مثبت معنی داری را با شکل های اکسید منگنز، اکسیدهای آهن و باقی مانده روی داشتند. به علاوه، با کاربرد هر پنج نوع بیوچار و افزایش سطوح کاربرد ژئولیت، نسبت های Q₁/Q₃ و Q₂/Q₃ به طور معنی داری کاهش یافت. به ترتیب کمترین مقدار نسبت های Q₁/Q₃ و Q₂/Q₃ در تیمارهای مرکب CSBZ₂ و WSBZ₂ مشاهده شد.

نتیجه گیری: کاربرد هر پنج نوع بیوچار و سطوح ژئولیت سبب توزیع مجدد روی در خاک شدند به طوری که روی از شکل هایی با قابلیت دسترسی بیشتر به شکل هایی با پایداری بیشتر تبدیل شد. با توجه به نتایج، به نظر می رسد که کاربرد بیوچار کاه گندم همراه با کاربرد ۶ درصد وزنی ژئولیت در خاک مورد آزمایش، بهترین تیمار در تثبیت روی است.

واژه های کلیدی: تثبیت، شکل های شیمیایی، فاکتور پویایی، مواد اصلاحی

مقدمه

آلودگی خاک به فلزات سنگین با توجه به توسعه سریع کشاورزی و گسترده گی روزافزون صنایع در بسیاری از نقاط جهان به یک مسأله زیست محیطی تبدیل شده است. افزایش غلظت فلزات سنگین نه تنها به کاهش در فعالیت میکروبی، حاصلخیزی خاک و تولید محصول می انجامد، بلکه سبب تهدید سلامتی انسان از طریق وارد شدن به زنجیره غذایی می شود (۲۵). در کشاورزی استفاده گسترده از کودهای شیمیایی، آفت کش ها، لجن فاضلاب شهری، پساب فاضلاب شهری و صنعتی جهت آبیاری، سبب تشدید آلوده شدن خاک به فلزات سنگین شده است (۴۴). روی یکی از فلزات سنگین است که به عنوان یک عنصر کمیاب ضروری در تغذیه گیاهان و حیوانات شناخته شده است اما غلظت های بالای آن در محیط

ایجاد مسمومیت می کند (۵). کاباتا و پندیاس (۱۹۹۲) غلظت کل بحرانی برای آلودگی روی را در خاک های مختلف بسته به ظرفیت تبادل کاتیونی آن ها، ۷۰ تا ۴۰۰ میلی گرم در کیلوگرم خاک بیان کرده اند (۱۵). از دست دادن اشتها، تنگی نفس، تهوع، استفراغ و بی حالی و خستگی از جمله علائم سمیت روی در بدن انسان می باشند (۹). روش های فیزیکوشیمیایی سنتی جهت اصلاح خاک های آلوده به فلزات سنگین که شامل الکتروستیک، حفاری و دفن، جداسازی حرارتی فلزات، سوزاندن، شستشو و انجماد می باشند، روش هایی هستند که اغلب گران بوده و معمولاً سبب آسیب غیرقابل برگشت به ساختمان، موجودات زنده و حاصلخیزی خاک می شوند (۴). بنابراین، در دهه اخیر فناوری های سازگار با محیط زیست و مقرون به صرفه مانند تثبیت شیمیایی، زیست پالایی، گیاه پالایی

جهت ارزیابی کارایی استفاده از مواد اصلاح کننده در تثبیت و غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در خاک‌های آلوده، از روش‌های مختلف از جمله عصاره‌گیری دنباله‌ای، آزمایش‌های جذب- واجذب و شستشو استفاده می‌شود. تحرک و قابلیت زیست‌فراهمی عناصر در خاک به‌طور شدیدی بستگی به شکل‌های شیمیایی عناصر در خاک دارد. روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای برای تعیین شکل‌های شیمیایی عناصر در خاک تعیین شده‌اند. این روش‌ها عناصر را در خاک به شکل‌های محلول + تبادلی، کربناتی، آلی، اکسیدی و باقی مانده تقسیم‌بندی می‌کنند (۲۱). شکل محلول + تبادلی به‌عنوان پویاترین شکل عنصر در خاک و بیش‌ترین زیست‌فراهمی و شکل باقی مانده به‌عنوان پایدارترین شکل عنصر در خاک یاد می‌شود که در ارتباط با شبکه داخلی کانی‌هاست. دیگر شکل‌های عنصر در خاک بسته به شرایط فیزیکوشیمیایی خاک پتانسیل قابل‌استفاده بودن توسط گیاه را دارا هستند (۱۸). همچنین میزان تحرک و سمیت یک عنصر در خاک بستگی به خصوصیات جذب سطحی و آزادسازی این عنصر در خاک دارد به‌طوری‌که هرچه میزان آزادسازی یک عنصر از خاک بیش‌تر باشد، خاصیت تحرک و سمیت آن بیش‌تر خواهد بود (۴۶). ژنگ و همکاران (۲۰۱۳) گزارش کردند که کاربرد بیوچار حاصل از کاه برنج در یک خاک آلوده، سبب کاهش معنی‌دار غلظت فلزات روی، کادمیم و سرب عصاره‌گیری شده با نیترات آمونیوم به‌ترتیب به‌میزان ۸۱، ۲۹ و ۹۴ درصد نسبت به تیمار شاهد (عدم کاربرد بیوچار) شد (۵۱). پوگا و همکاران (۲۰۱۵) مشاهده کردند که کاربرد بیوچار بقایای نیشکر در سطوح ۱/۵، ۳ و ۵ درصد وزنی در یک خاک آلوده سبب کاهش غلظت قابل‌استفاده فلزات (عصاره‌گیری شده توسط دی‌تی‌پی) کادمیم، سرب و روی به‌ترتیب به‌میزان ۵۶، ۵۰ و ۵۶ درصد نسبت به تیمار شاهد شد (۳۵). کاستالدی و همکاران (۲۰۰۵) گزارش کردند

و غیره در حال توسعه هستند. تثبیت‌کننده‌های شیمیایی شامل یک‌سری اصلاح‌کننده‌های آلی و معدنی هستند که در اثر افزودن آن‌ها به خاک از طریق تغییر در پ‌هاش، ماده آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی و غیره سبب کاهش تحرک و زیست‌فراهمی فلزات سنگین در خاک (از طریق جذب به سطح مواد معدنی، تشکیل کمپلکس‌های پایدار با لیگاندهای آلی، تبادل یونی، رسوب و غیره) می‌شوند (۳).

به تازگی گزارش شده است که بیوچار (زغال زیستی) حاصل از گرماکافت ضایعات آلی در شرایط اکسیژن محدود را می‌توان به‌عنوان یک ماده اصلاح‌کننده پایدار در خاک در نظر گرفت که نه تنها سبب ترسیب کربن در خاک می‌شود، بلکه خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک را بهبود می‌بخشد (۱۲). افزودن بیوچار به خاک ممکن است برخی از ویژگی‌های شیمیایی خاک نظیر ظرفیت تبادل کاتیونی و اسیدیته را تغییر داده و شرایط مناسب را جهت بی‌تحرکی فلزات سنگین در خاک فراهم کند و نتیجه آن کاهش قابلیت زیست‌فراهمی آن فلز برای گیاه باشد (۳۲). گروه‌های عاملی سطحی و مکان‌های جذب سطحی در بیوچار می‌توانند ظرفیت تبادل کاتیونی خاک را افزایش داده و تشکیل کمپلکس‌ها را با فلزات سنگین کاتیونی افزایش دهند (۳۳). ژئولیت نیز یک کانی آلومینوسیلیکات قلبایی متخلخل است که دارای بار منفی و ظرفیت تبادل کاتیونی بالایی است (۲۹). استفاده از ژئولیت به‌عنوان یک اصلاح‌کننده خاک به‌خصوص در تثبیت فلزات سنگین رو به گسترش است. برخی مطالعات نشان می‌دهد که ژئولیت به تشکیل شکل اکسیدی فلزات سنگین در خاک کمک کرده که در نتیجه آن حلالیت این فلزات در خاک کاهش یافته و سبب کاهش غلظت آن‌ها در گیاه شده است (۱۳).

کردن و عبور از الک ۲ میلی‌متری برخی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی خاک به روش‌های استاندارد آزمایشگاهی اندازه‌گیری شد (۳۰) (جدول ۱). نمونه‌های ۲۰۰ گرمی از خاک مورد آزمایش، در جعبه‌های پلاستیکی قرار داده شدند. به هر کدام از نمونه‌ها ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی حاوی عنصر روی تهیه شده از آب مقطر و نمک سولفات روی ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) افزوده شد و کاملاً مخلوط گردید به طوری که مقدار روی افزوده شده به هر کیلوگرم خاک ۴۰۰ میلی‌گرم باشد (در این مرحله خاک تقریباً اشباع شد و محلول تمام قسمت‌های خاک را کاملاً خیس نمود). سپس نمونه‌ها در دمای اتاق نگهداری شدند تا خشک شوند. پس از آن نمونه‌ها را نرم کرده و رطوبت آن‌ها توسط آب مقطر به روش وزنی به حد ظرفیت زراعی (۲۰ درصد وزنی) رسانده شد و سپس در دمای اتاق رها شدند تا خشک شوند. تر و خشک شدن متوالی خاک جهت مخلوط شدن کافی روی با خاک، رسیدن به حالت تعادل و شبیه‌سازی شرایط واقعی مزرعه پنج بار متوالی (حدود ۲ ماه) تکرار شد (۶).

که کاربرد زئولیت به‌عنوان یک اصلاح‌کننده در یک خاک آلوده سبب کاهش شکل قابل‌استفاده روی در خاک به‌طور معنی‌داری شد (۸). بنابراین با توجه به مطالب ذکر شده در بالا، هدف پژوهش حاضر عبارت است از الف) اثر کاربرد بیوچار حاصل از مواد آلی مختلف و زئولیت طبیعی (به‌صورت مجزا و ترکیب با هم) بر تغییر شکل‌های شیمیایی روی در یک خاک آهکی آلوده به روی ب) بررسی الگوی آزادسازی روی تحت تأثیر کاربرد بیوچار و زئولیت در یک خاک آهکی آلوده به روی ج) ارزیابی کارایی بیوچار و زئولیت طبیعی در کاهش تحرک عنصر روی در یک خاک آلوده به روی با استفاده از مدل سینتیکی دو فازی و روش عصاره‌گیری دنباله‌ای.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری و آماده‌سازی خاک: جهت انجام این پژوهش مقدار مناسبی خاک از افق سطحی (۳۰-۰ سانتی‌متر) از مزارع دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی داراب واقع در ۲۴۰ کیلومتری جنوب‌شرقی شیراز واقع در استان فارس برداشته شد. پس از هواخشک

جدول ۱- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد آزمایش.

Table 1. Some physicochemical properties of soil sample.

| مقدار | خصوصیت | مقدار | خصوصیت |
|-------|--|-------|--|
| Value | Property | Value | Property |
| 15 | فسفر قابل‌استفاده Available-P ($mg\ kg^{-1}$) | لومی | بافت خاک Soil texture |
| 0.8 | روی عصاره‌گیری شده با دی‌تی‌پا DTPA-Zn ($mg\ kg^{-1}$) | 7.6 | پ‌هاش گل اشباع pH |
| 1.5 | مس عصاره‌گیری شده با دی‌تی‌پا DTPA-Cu ($mg\ kg^{-1}$) | 0.9 | قابلیت هدایت الکتریکی عصاره اشباع EC ($dS\ m^{-1}$) |
| 12.6 | منگنز عصاره‌گیری شده با دی‌تی‌پا DTPA-Mn ($mg\ kg^{-1}$) | 1.2 | ماده آلی OM (%) |
| 5.3 | آهن عصاره‌گیری شده با دی‌تی‌پا DTPA-Fe ($mg\ kg^{-1}$) | 17.3 | ظرفیت تبادل کاتیونی CEC ($Cmol(+) kg^{-1}$) |
| 65 | روی کل (عصاره‌گیری شده توسط اسید نیتریک ۴ نرمال) Total Zn ($mg\ kg^{-1}$) | 52 | کربنات کلسیم معادل CCE (%) |

هیدروژن و نیتروژن توسط دستگاه CHN Analyzer (ThermoFinnigan Flash EA 1112 Series) اندازه‌گیری شد. ظرفیت تبادل کاتیونی نیز از طریق روش مجموع کاتیون‌های بازی با استفاده از عصاره‌گیر استات آمونیوم ۱ مولار با پ‌هاش ۷ اندازه‌گیری شد (۱). جهت تعیین غلظت کل عناصر فسفر و روی از عصاره حاصل از روش خشک سوزانی و حل خاکستر حاصل در اسید کلریدریک ۲ نرمال استفاده شد (۱۰). در عصاره حاصل، غلظت فسفر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۸۰ نانومتر (روش زرد) و غلظت روی توسط دستگاه جذب اتمی (AAS; PG 990, PG Instruments Ltd. UK) تعیین شد. به منظور شناسایی گروه‌های عاملی سطحی بیوچار، از دستگاه اسپکتروسکوپ FTIR (Shimadzu DR-8001) استفاده شد.

تولید بیوچار و تعیین ویژگی‌های آن: بیوچارهای مورد استفاده حاصل پنج نوع ماده آلی اولیه مختلف شامل کاه گندم، کاه ذرت، سبوس برنج، تفاله ریشه شیرین‌بیان و کود گوسفندی بود که از طریق روش گرماکافت آهسته (۵ درجه سلسیوس افزایش دما در هر دقیقه) در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت در شرایط اکسیژن محدود (قرار دادن مواد اولیه داخل بشر شیشه‌ای و پوشاندن درب آن توسط ورقه آلومینومی دولایه) در یک کوره الکتریکی تهیه شد (۲۷). بیوچارهای تهیه شده قبل از استفاده، از الک ۰/۵ میلی‌متری عبور داده شدند (۲۶). برخی از خصوصیات شیمیایی بیوچارهای تولیدی توسط روش‌های استاندارد آزمایشگاهی اندازه‌گیری شدند (جدول ۲). پ‌هاش با روش سان و همکاران (۲۰۱۴) در سوسپانسیون ۲۰:۱ بیوچار و آب مقطر (۴۵)، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره ۱۰:۱ بیوچار به آب مقطر (۵۰) و درصد کربن،

جدول ۲- برخی از خصوصیات شیمیایی بیوچارهای به کار رفته در آزمایش.

Table 2. Some chemical characteristics of applied biochars.

| خصوصیت Property | کاه ذرت Corn straw | کاه گندم Wheat straw | تفاله ریشه شیرین‌بیان Licorice root pulp | سبوس برنج Rice husk | کود دامی Sheep manure |
|--|-----------------------|-------------------------|---|------------------------|--------------------------|
| قابلیت هدایت الکتریکی EC (dS m ⁻¹) | 5.14 | 11.62 | 2.40 | 1.82 | 9.96 |
| پ‌هاش pH | 10.6 | 10.5 | 9.5 | 11 | 10.2 |
| ظرفیت تبادل کاتیونی CEC (Cmol(+) kg ⁻¹) | 74.4 | 80 | 42.8 | 47.6 | 129 |
| روی Zinc (mg kg ⁻¹) | 65 | 14.3 | 2.8 | 12.2 | 53.5 |
| فسفر Phosphorous (%) | 0.3 | 0.04 | 0.06 | 0.09 | 0.25 |
| کربن Carbon (%) | 68.02 | 56.25 | 57.76 | 49.22 | 31.79 |
| هیدروژن Hydrogen (%) | 2.84 | 2.48 | 2.25 | 2.19 | 1.00 |
| نیتروژن Nitrogen (%) | 1.24 | 0.71 | 2.43 | 0.77 | 0.90 |
| اکسیژن *Oxygen (%) | 5.13 | 7.34 | 6.21 | 8.70 | 12.9 |

* محاسبه شده از طریق تفاوت درصد مقدار خاکستر، رطوبت، کربن، هیدروژن و نیتروژن از کل ماده.

* Determined by subtraction of ash, moisture, C, N and H from total mass.

آن ۸۱ میلی‌اکی‌والان در صد گرم بود و پهاش آن در سوسپانسیون ۱ به ۱۰ آب مقطر به ژئولیت ۱۰ بود. جدول ۳ ترکیب عنصری نمونه ژئولیت مورد استفاده در این آزمایش را نشان می‌دهد.

ژئولیت: ژئولیت طبیعی مورد استفاده در این آزمایش از معادن استان سمنان جمع‌آوری و بسته‌بندی شده بود. نمونه ژئولیت مورد نظر آسیاب و سپس از الک ۰/۵ میلی‌متری عبور داده شد. ظرفیت تبادل کاتیونی

جدول ۳- ترکیب عنصری ژئولیت مورد استفاده (%).

Table 3. Elemental composition of used zeolite (%).

| Cl | TiO ₂ | MgO | CaO | K ₂ O | Na ₂ O | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ |
|------|------------------|------|------|------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|
| 0.77 | 0.13 | 0.41 | 0.27 | 2.13 | 3.56 | 0.59 | 8.47 | 70.56 |

عصاره‌گیری دنباله‌ای: روی خاک توسط روش سینگ و همکاران (۱۹۸۸) به هفت شکل مختلف جداسازی شد (۴۲). این روش روی را به هفت شکل مختلف شامل محلول + تبادلی، کربناتی، آلی، پیوسته به اکسید منگنز، پیوسته به اکسید آهن بی‌شکل، پیوسته به اکسید آهن کریستالی و باقی‌مانده تقسیم می‌کند. شکل باقی‌مانده از تفاوت بین میزان روی کل خاک با مجموع شکل‌های دیگر به دست آمد (۱۷). روی کل خاک از روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) اندازه‌گیری شد (۴۳). فاکتور پویایی روی (MF) در خاک نیز با استفاده از روش سالیو و کرکلینگ (۱۹۹۸) به صورت زیر محاسبه شد (۳۹):

$$\text{Mobility factor} = \frac{\text{Exchangable} + \text{Carbonatic}}{\text{Sum of fractions}} \times 100$$

سیتیک آزادسازی روی: مطالعه سیتیک آزادسازی روی با استفاده از عصاره‌گیر دی‌تی‌پی انجام شد (۲۲) به طوری که به ۱۰ گرم خاک هر تیمار ۲۰ میلی‌لیتر محلول دی‌تی‌پی با پهاش ۷/۳ افزوده شد و برای مدت زمان‌های ۰/۸۳، ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲، ۶، ۱۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت در دمای ۱±۲۵ درجه سلسیوس توسط شیکرانکوباتور تکان داده شد. نمونه‌های تکان‌خورده را برای مدت ۱۰ دقیقه در ۳۰۰۰ دور سانتریفوژ و

طرح آماری: آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد. فاکتورها شامل ژئولیت در سه سطح (۰، ۳ و ۶ درصد وزنی) و نوع بیوچار در شش تیمار (عدم کاربرد بیوچار، بیوچار کاه گندم، بیوچار کاه ذرت، بیوچار تفاله ریشه شیرین‌بیان، بیوچار سبوس برنج و بیوچار کود گوسفندی هر کدام در سطح ۳ درصد وزنی) بود. آنالیز آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار MSTATC انجام گرفت. مقایسه میانگین‌ها نیز با استفاده از آزمون دانکن در سطح ۵ درصد انجام گرفت و رسم گراف‌ها نیز با استفاده از نرم‌افزار Excel 2013 صورت پذیرفت.

آزمایش آنکوباسیون خاک: نمونه‌های ۲۰۰ گرمی خاک آلوده شده موجود در جعبه‌های پلاستیکی، با بیوچار و ژئولیت طبق طرح آزمایشی کاملاً مخلوط شدند. سپس رطوبت خاک‌ها، توسط آب مقطر به نزدیک ظرفیت زراعی رسانده شد. نمونه‌ها به مدت ۹۰ روز و در دمای اتاق (۲۲±۲ °C) نگهداری شدند و در طول دوره آنکوباسیون رطوبت خاک‌ها توسط آب مقطر و با استفاده از روش وزنی در حدود ظرفیت زراعی نگه داشته شدند. پس از اتمام دوره آنکوباسیون نمونه‌های خاک هواخشک و پس از عبور از الک ۲ میلی‌متری جهت آنالیز شیمیایی در آزمایشگاه نگهداری شدند.

دارای بیشترین مقدار شوری (۱۱/۶۲) دسی‌زیمنس بر متر) بود. پهاش همه بیوچارها شدیداً قلبایی (بالای ۹) و بیشترین مقدار پهاش مربوط به بیوچار سبوس برنج (۱۱) بود. ظرفیت تبادل کاتیونی (میلی‌اکی‌والان بر صد گرم)، مقدار روی (میلی‌گرم بر کیلوگرم) و فسفر (درصد) بیوچارها به ترتیب در دامنه ۱۲۹-۴۲/۸، ۶۵-۲/۸ و ۰/۴-۰/۳ بود. همچنین درصد کربن و نیتروژن موجود در نمونه‌های بیوچار به ترتیب در دامنه ۳۱/۷۹-۶۸/۰۲ و ۲/۴۳-۰/۷۱ متغیر بود. بنابراین بیوچارهای مورد استفاده در این آزمایش از نظر ترکیب شیمیایی بسیار متفاوت بودند. در بررسی گروه‌های عاملی سطحی بیوچارهای مورد مطالعه با FTIR (برای نمونه در شکل ۱ طیف بیوچار کود دامی آورده شده است)، پیک‌های با عدد موجی ۳۴۳۳، ۳۴۱۶، ۳۴۳۱، ۳۴۱۴ و ۳۴۲۰ (cm⁻¹) مربوط به گروه‌های عاملی الکل‌ها و فنول‌ها، آمین‌های نوع اول و دوم و همچنین آمیدها، ۲۸۷۲، ۲۹۳۹، ۲۹۳۱ و ۲۸۷۷ (cm⁻¹) مربوط به گروه‌های کربونیل و همچنین پیوند کربن-هیدروژن کششی موجود در آلکان‌ها، ۱۵۸۵، ۱۵۸۱، ۱۵۸۸، ۱۵۷۱ و ۱۵۹۰ (cm⁻¹) مربوط به پیوند دوگانه کربن-کربن کششی در آلکن‌ها، ۱۴۳۰، ۱۴۲۴، ۱۴۰۸ و ۱۴۲۱ (cm⁻¹) مربوط به پیوند کربن-هیدروژن خمشی موجود در آلکان‌ها، ۱۱۱۳، ۱۲۴۷، ۱۰۹۶، ۱۰۲۷ و ۱۰۲۴ (cm⁻¹) مربوط به گروه‌های عاملی کربوکسیل، الکل‌ها، آمین‌های آلیفاتیک، استرها و اترهای با پیوند دوگانه، ۸۷۳، ۸۷۶ و ۸۷۰ (cm⁻¹) مربوط به پیوند هیدروژن-کربن خمشی موجود در آلکن‌ها است. پیک‌های یاد شده در بالا در هر پنج بیوچار کاربردی مشترک بود. در بیوچار کود دامی، پیک با عدد موجی ۲۵۱۲ (cm⁻¹) مربوط به پیوند هیدروژن-گوگرد کششی است و پیک با عدد موجی ۳۰۳۳ (cm⁻¹) در بیوچار کاه گندم مربوط به پیوند کربن-هیدروژن کششی موجود در آلکن‌ها است (۱۹).

بلافاصله محلول زلال روئی خاک‌ها توسط کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف شدند و مقدار روی موجود در محلول صاف شده، توسط دستگاه جذب اتمی تعیین شد (مدت زمان سانتریفوژ نیز جزئی از زمان آزادسازی در نظر گرفته شد). سپس داده‌های آزادسازی روی را به مدل سینتیکی مرتبه یک دو فاز (Two-first order reaction) که توسط سانتوس و همکاران (۲۰۱۰) ارائه شده است (۳۸)، برازش داده شدند. این مدل سینتیکی روی را به سه جزء Q₁، Q₂ و Q₃ تقسیم‌بندی می‌کند:

$$q = Q_1(1 - e^{-k_1 t}) + Q_2(1 - e^{-k_2 t})$$

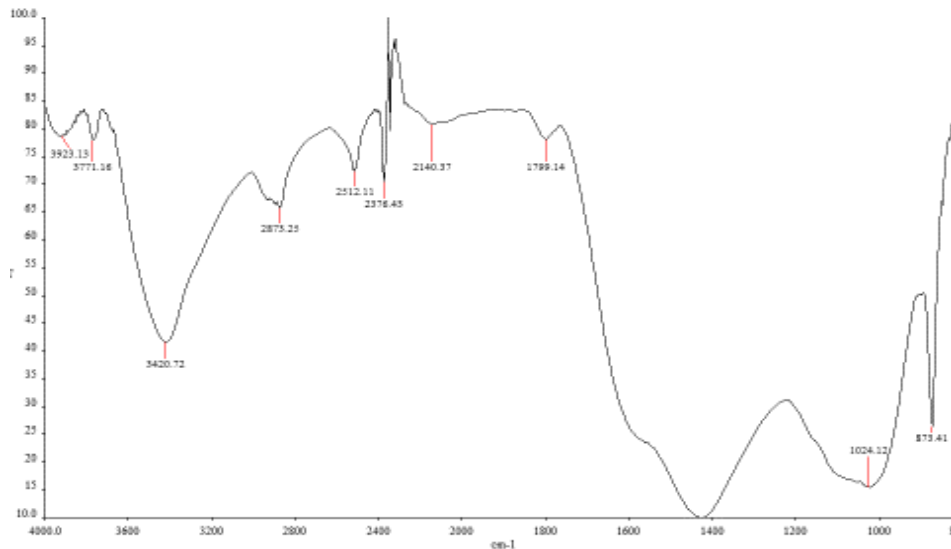
$$Q_3 = q_{\text{tot}} - (Q_2 + Q_1)$$

که در آن، q بیانگر مقدار روی آزاد شده در زمان t (mg.kg⁻¹)، Q₁ (mg.kg⁻¹) میزان روی لبایل یا جزء قابل عصاره‌گیری آسان^۱ در ارتباط با ضریب سرعت آزادسازی k₁، Q₂ (mg.kg⁻¹) نشان‌دهنده مقدار روی کم‌تر لبایل یا جزء کم‌تر قابل عصاره‌گیری^۲ در ارتباط با ضریب سرعت آزادسازی k₂، Q₃ (mg.kg⁻¹) بیانگر جزء غیرقابل عصاره‌گیری است که از تفاوت میان روی کل با مجموع جزءهای Q₁ و Q₂ به دست می‌آید. این مدل توسط خطای استاندارد (SE) و ضریب تبیین (R²) سنجیده شد. پارامترهای مربوط به این مدل سینتیکی توسط برازش غیرخطی داده‌های آزادسازی توسط نرم‌افزار Sigma plot 12.0 به دست آمد.

نتایج و بحث

مشخصات بیوچارهای مورد استفاده: قابلیت هدایت الکتریکی بیوچارهای مورد استفاده بسیار متفاوت بود به طوری که بیوچار سبوس برنج دارای کمترین مقدار شوری (۱/۸۲) دسی‌زیمنس بر متر) و بیوچار کاه گندم

- 1- Readily extractable fraction (labile)
- 2- Less extractable fraction (moderately labile)



شکل ۱- طیف FTIR مربوط به بیوچار کود دامی.

Figure 1. FTIR spectra of sheep manure biochar (SMB).

آزمایش طبیعی است که روی در بخش های محلول + تبدلی و آلی نسبت به شکل های دیگر کم تر ظاهر شود. نتایج تجزیه واریانس داده ها (جدول ارائه نشده است) نشان داد که اثرات اصلی تیمارهای بیوچار و زئولیت و همچنین اثرات متقابل آن ها بر غلظت شکل های شیمیایی و همچنین فاکتور پویایی روی در سطح پنج درصد از نظر آماری معنی دار بود. اثرات اصلی تیمار کاربرد زئولیت نشان داد که با افزایش سطوح کاربردی زئولیت در خاک از Z_0 به Z_2 روی در بخش های محلول + تبدلی، کربناتی، آلی، اکسیدهای منگنز و آهن به طور معنی داری کاهش یافت. تأثیر تیمارهای Z_1 و Z_2 در کاهش شکل های یاد شده در بالا یکسان بود و از نظر آماری اختلاف معنی داری مشاهده نشد در حالی که با افزایش سطوح زئولیت کاربردی بخش باقی مانده روی به طور معنی داری افزایش یافت و بیشترین مقدار این شکل در تیمار Z_2 مشاهده شد. بنابراین زئولیت کاربردی در این آزمایش سبب توزیع مجدد شکل های شیمیایی روی در خاک شده است به طوری که روی از شکل

شکل های شیمیایی و فاکتور پویایی روی در خاک: ترتیب درصد نسبی شکل های شیمیایی روی در تیمارهای مختلف در خاک به صورت اکسید آهن ($60/1-47/3$) < کربناتی ($31/3-18/3$) < باقی مانده ($23/7-4/5$) < اکسید منگنز ($6/7-4$) < محلول و تبدلی ($3/8-2$) < آلی ($2/7-1/5$) بود. بخش روی متصل به اکسیدهای آهن سهم عمده ای از میزان روی کل خاک را تشکیل می دهد و کم ترین میزان روی در شکل آلی و تبدلی مشاهده شد که نتایج ما در راستای پژوهش های وانگ و همکاران (2014) است که گزارش کردند که بخش روی متصل به اکسیدهای آهن و منگنز بیشترین درصد از شکل های روی در خاک را تشکیل می داد (47). پری زنگنه و همکاران (2007) علت بالا بودن غلظت روی در شکل متصل به اکسیدهای آهن را جذب ترجیحی این عنصر بر سطوح این اکسیدها دانستند (31). شوهر و همکاران (2007) گزارش کردند که شکل آلی و تبدلی روی به ترتیب همبستگی مثبت و منفی معنی داری با میزان کربن آلی و پهاش خاک دارد (41). بنابراین با توجه به پهاش بالا و و میزان کم ماده آلی خاک مورد

مقدار شکل محلول و تبادل در تیمار مرکب عدم کاربرد زئولیت و بیوچار (CZ₀) به مقدار ۱۷/۸۸ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک و کم‌ترین مقدار این شکل در تیمار مرکب کاربرد بیوچار کاه ذرت و ۳ درصد وزنی زئولیت (CSBZ₁) به مقدار ۹/۷۲ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک مشاهده شد. کاربرد بیوچار سبب کاهش شکل کربناتی و پیوسته به اکسید منگنز روی نسبت به تیمار شاهد شد (جدول ۴) به طوری که بیش‌ترین کاهش به ترتیب مربوط به تیمار کاربرد بیوچار کاه گندم به میزان ۲۸/۶ و ۲۶/۳ درصد بود. کم‌ترین مقدار شکل کربناتی و متصل به اکسید منگنز روی در تیمار مرکب کاربرد بیوچار کاه گندم و ۶ درصد وزنی زئولیت (WSBZ₂) به ترتیب به مقدار ۸۷/۰۳ و ۱۹/۲۸ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک مشاهده شد. شکل آلی روی با کاربرد بیوچار تفاله شیرین بیان به طور معنی‌داری نسبت به تیمار شاهد افزایش یافت در حالی که با کاربرد بیوچارهای دیگر این بخش روی به طور معنی‌داری کاهش یافت به طوری که کم‌ترین میزان آن در تیمار بیوچار کاه گندم مشاهده شد (جدول ۴). همچنین بیش‌ترین و کم‌ترین میزان روی در شکل آلی به ترتیب در تیمارهای مرکب عدم کاربرد زئولیت و بیوچار تفاله ریشه شیرین بیان (LRBZ₀) (۱۲/۳۳ میلی‌گرم در کیلوگرم) و تیمار بیوچار کاه گندم و سطح ۶ درصد زئولیت (WSBZ₂) (۸/۱۰ میلی‌گرم در کیلوگرم) مشاهده شد. شکل روی متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل تنها در اثر کاربرد بیوچار کاه ذرت به طور معنی‌داری افزایش یافت در صورتی که کاربرد هر پنج نوع بیوچار سبب افزایش معنی‌دار روی متصل به اکسید آهن بلورین شد و بیش‌ترین میزان افزایش نیز مربوط به تیمار کاربرد بیوچار کاه گندم به میزان ۱۹/۷ درصد بود (جدول ۴). شکل باقی‌مانده روی نیز در اثر کاربرد بیوچارهای مختلف کاربردی به طور معنی‌داری افزایش یافت به طوری که تأثیر بیوچارهای کاه گندم، ذرت، سبوس

قابل استفاده (محلول + تبادل) و همچنین از شکل‌هایی با پتانسیل قابل استفاده بودن (کربناتی، آلی و اکسیدی) کاسته شده و به شکل باقی‌مانده که شکل پایدار و غیرقابل استفاده است، افزوده شده است که نشان‌دهنده تثبیت روی در خاک در اثر کاربرد زئولیت می‌باشد. ون و همکاران (۲۰۱۶) با کاربرد زئولیت در یک خاک رسوبی آلوده به روی، مشاهده کردند که شکل تبادل و آلی روی کاهش یافته و شکل باقی‌مانده به طور معنی‌داری افزایش یافته است (۴۸). همچنین محمدی‌ثانی و همکاران (۲۰۱۱) با کاربرد سه سطح زئولیت (۰، ۵ و ۱۰ درصد وزنی) در یک خاک آلوده به روی (۱۱۵۰۰ میلی‌گرم روی در کیلوگرم)، گزارش کردند که شکل تبادل و کربناتی روی کاهش و شکل باقی‌مانده به طور معنی‌داری افزایش یافت ولی بین سطوح ۵ و ۱۰ درصد وزنی زئولیت تفاوت معنی‌داری وجود نداشت (۲۸) که با نتایج این پژوهش مطابقت دارد. علت تثبیت فلزات سنگین در خاک توسط افزودن زئولیت را می‌توان در دو مورد خلاصه کرد: الف) افزودن زئولیت به خاک سبب افزایش پهاش خاک شده که در نتیجه سبب می‌شود رقابت یون هیدروژن با عناصر فلزی بر سر جذب توسط لیگاندها کاهش یابد و شکل‌هایی از عناصر با پایداری بیش‌تر تشکیل شود ب) در اثر افزودن زئولیت میزان ظرفیت تبادل کاتیونی خاک افزایش یافته و میزان تبادل فلزی در ساختمان زئولیت افزایش می‌یابد (۳۴).

کاربرد هر پنج نوع بیوچار در خاک سبب کاهش معنی‌دار شکل محلول و تبادل روی شد (جدول ۴) به طوری که بیش‌ترین کاهش این شکل مربوط به کاربرد بیوچار کاه ذرت به میزان ۳۶ درصد نسبت به تیمار شاهد (عدم کاربرد بیوچار) بود. ترتیب غلظت شکل محلول + تبادل در تیمارهای مختلف بیوچار به صورت شاهد < تفاله شیرین بیان < سبوس برنج < کود دامی < کاه گندم < کاه ذرت بود. بیش‌ترین

برگ درخت خیزران در اندازه کم‌تر از ۱ میلی‌متر سبب کاهش شکل روی متصل به اکسیدهای منگنز و آهن شد در صورتی‌که کاربرد یک درصد وزنی بیوپچار کاه برنج در اندازه کم‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر سبب افزایش این شکل شد (۲۳). بنابراین نوع بیوپچار کاربردی، میزان مصرف، اندازه ذرات بیوپچار، دما و مدت زمان تشکیل بیوپچار و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک را می‌توان از عوامل مؤثر بر توزیع شکل‌های شیمیایی روی در خاک به‌شمار آورد.

شاخص نسبی پویایی فلزات سنگین در خاک با استفاده از فاکتور پویایی (MF) تعیین می‌شود. در تعیین این فاکتور، در بین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین، شکل‌های محلول + تبادلی و کربناتی به‌عنوان اشکال پویا و پرخطر زیست‌محیطی تعیین شده‌اند (۳۷). میزان بالای این فاکتور برای فلزات سنگین در خاک نشانه‌ای از بالا بودن درجه پویایی و قابلیت دسترسی زیستی آن‌ها است (۱۴). نتایج مقایسه میانگین اثرات اصلی تیمار ژئولیت نشان داد (جدول ۵) که با افزایش سطوح ژئولیت از Z_0 به Z_2 مقدار این فاکتور به‌طور معنی‌داری کاهش نشان داد، هر چند بین تیمارهای Z_1 و Z_2 از نظر آماری تفاوت معنی‌داری مشاهده نشد. همچنین با کاربرد هر پنج نوع بیوپچار مقدار فاکتور پویایی روی در خاک به‌طور معنی‌داری کاهش یافت و ترتیب مقدار این فاکتور در تیمارهای مختلف به‌صورت شاهد < تفاله‌ریشه شیرین‌بیان < سبوس برنج < کاه ذرت < کود دامی < کاه گندم بود. بنابراین بیوپچارها و سطوح ژئولیت کاربردی در این آزمایش نقش اثربخشی را در تثبیت عنصر روی در خاک داشته‌اند. اثرات متقابل تیمارها نشان داد که تیمار مرکب کاربرد کاه گندم و ۶ درصد وزنی ژئولیت ($WSBZ_2$)، بیش‌ترین تأثیر را در غیرمتحرک‌کردن روی در خاک داشته است (جدول ۵).

برنج و کود دامی مشابه و به‌طور معنی‌داری بیش‌تر از تیمار کاربرد بیوپچار تفاله ریشه شیرین‌بیان بود (جدول ۴). شن و همکاران (۲۰۱۶) با افزودن بیوپچار (چوب درختان پهن‌برگ تهیه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۱۶ ساعت) به یک خاک آلوده در یک آزمایش مزرعه‌ای، گزارش کردند که شکل محلول + تبادلی، کربناتی و آلی روی به‌طور معنی‌داری کاهش یافت در حالی‌که بخش روی متصل به اکسیدهای آهن و باقی‌مانده افزایش یافت. آنان بیان کردند که احتمالاً افزایش پهاش (در پژوهش حاضر بین ۰/۱۴ تا ۰/۵۷ واحد) و جذب رقابتی (competitive sorption) در اثر افزودن بیوپچار سبب توزیع مجدد روی در خاک شده است بدین‌صورت که افزودن بیوپچار سبب شده است که فلز روی ترجیح دهد که به شکل‌هایی با پایداری بیش‌تر متصل شود تا به‌صورت کمپلکس با مواد آلی. همچنین این اثر رقابتی ممکن است سبب کاهش روی تبادلی و کربناتی نیز شده باشد (۴۰). این چنین اثرات رقابتی توسط دیگر پژوهشگران نیز گزارش شده است (۲). افزایش پهاش خاک در اثر کاربرد بیوپچار می‌تواند در اثر حل‌شدن هیدرواکسیدها و کربنات‌های موجود در بیوپچار باشد (۲۴). ژیان و شکوهی‌فرد (۱۹۸۹) بیان کردند که با افزایش پهاش شکل روی پیوسته به اکسیدهای آهن افزایش می‌یابد (۴۹). لو و همکاران (۲۰۱۶) با کاربرد پنج درصد بیوپچار کاه برنج (دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و مدت ۳ ساعت) در دو اندازه کم‌تر از ۱ و ۰/۲۵ میلی‌متر و بیوپچار برگ درخت خیزران (۷۵۰ درجه سلسیوس و مدت ۳ ساعت) در اندازه کم‌تر از ۱ میلی‌متر در یک خاک آلوده، مشاهده کردند که شکل آلی روی در خاک تغییر معنی‌داری نکرده است در حالی‌که با کاربرد یک درصد وزنی بیوپچار کاه برنج و برگ درخت خیزران در هر دو اندازه، شکل آلی روی به‌صورت معنی‌داری افزایش یافت. همچنین آنان گزارش کردند که کاربرد پنج درصد وزنی بیوپچار

جدول ۴- اثر بیوجار و سطوح زئولیت بر تغییر شکل‌های شیمیایی روی در یک خاک آهکی آلوده به روی.

Table 4. Effect of biochar and zeolite levels on changes of zinc chemical forms in a Zn-polluted calcareous soil.

| تیمار Treatment | C | CSB | WSB | RHB | LRB | SMB | |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------|
| شکل محلول و تبادل WsEx | | | | | | | |
| Z ₀ | 17.88 ^a | 10.73 ^l | 10.85 ^k | 13.16 ^h | 16.24 ^c | 11.60 ⁱ | 13.41 A |
| Z ₁ | 14.36 ^g | 9.72 ^p | 9.98 ^o | 14.48 ^f | 16.76 ^b | 11.36 ^j | 12.78 B |
| Z ₂ | 15.92 ^d | 10.42 ^m | 10.24 ⁿ | 11.40 ^j | 14.80 ^e | 10.64 ^l | 12.24 C |
| | 16.05 A | 10.29 F | 10.36 E | 13.01 C | 15.93 B | 11.20 D | |
| شکل کربناتی Car | | | | | | | |
| Z ₀ | 146.10 ^a | 109.80 ^c | 94.00 ^{hi} | 107.30 ^f | 125.20 ^b | 95.36 ^h | 113 A |
| Z ₁ | 121.80 ^c | 87.92 ^k | 91.12 ^j | 94.72 ^{hi} | 114.40 ^d | 86.87 ^k | 99.46 B |
| Z ₂ | 113.30 ^d | 97.16 ^g | 87.03 ^k | 93.37 ⁱ | 110.50 ^e | 97.69 ^g | 99.84 B |
| | 127.1 A | 98.28 C | 90.72 E | 98.46 C | 116.7 B | 93.30 D | |
| شکل آلی OM | | | | | | | |
| Z ₀ | 11.39 ^{bc} | 10.19 ^{d-g} | 9.18 ^{hi} | 9.99 ^{e-h} | 12.33 ^a | 10.08 ^{e-h} | 10.53 A |
| Z ₁ | 11.04 ^{cd} | 8.37 ^{ij} | 8.23 ^j | 7.92 ^j | 12.11 ^{ab} | 10.89 ^{e-e} | 9.76 B |
| Z ₂ | 10.54 ^{e-f} | 9.67 ^{f-h} | 8.10 ^j | 9.48 ^{gh} | 11.08 ^{cd} | 11.40 ^{bc} | 10.05 B |
| | 10.99 B | 9.41 C | 8.50 D | 9.13 C | 11.84 A | 10.79 B | |
| شکل پیوسته به اکسید منگنز MnOx | | | | | | | |
| Z ₀ | 31.30 ^a | 26.03 ^b | 21.13 ^{ef} | 24.13 ^c | 22.14 ^{de} | 24.17 ^c | 24.81 A |
| Z ₁ | 23.30 ^{cd} | 22.20 ^{de} | 19.81 ^{fg} | 26.78 ^b | 21.42 ^{ef} | 22.39 ^{de} | 22.65 B |
| Z ₂ | 27.10 ^b | 21.47 ^{ef} | 19.28 ^g | 26.78 ^b | 22.55 ^{e-e} | 21.85 ^{de} | 23.17 B |
| | 27.23 A | 23.24 C | 20.07 E | 25.90 B | 22.03 D | 22.80 CD | |
| شکل پیوسته به اکسید آهن بی‌شکل AFeOx | | | | | | | |
| Z ₀ | 115.8 ^c | 148.7 ^a | 121.8 ^{c-e} | 139.7 ^{a-c} | 135.9 ^{a-d} | 147.5 ^a | 134.9 A |
| Z ₁ | 118.3 ^{de} | 141.8 ^{ab} | 133 ^{a-e} | 121.4 ^{c-e} | 133.1 ^{ae} | 139.9 ^{a-c} | 131.2 AB |
| Z ₂ | 147.4 ^a | 133.6 ^{a-e} | 132.5 ^{a-e} | 131.4 ^{a-e} | 97.05 ^f | 124.3 ^{b-e} | 127.7 B |
| | 127.1 BC | 141.4 A | 129.1 BC | 130.9 BC | 122 C | 137.2 AB | |
| شکل پیوسته به اکسید آهن بلورین AFeOx | | | | | | | |
| Z ₀ | 119.3 ^{b-f} | 126.8 ^{b-e} | 152.5 ^a | 122.9 ^{b-f} | 120.2 ^{b-f} | 129.1 ^{b-d} | 128.5 A |
| Z ₁ | 113.2 ^{c-g} | 119.9 ^{b-f} | 132.7 ^b | 127.6 ^{b-e} | 114.7 ^{c-g} | 114.6 ^{c-g} | 120.4 B |
| Z ₂ | 100.5 ^g | 114.3 ^{d-g} | 129.6 ^{bc} | 111.4 ^{fg} | 127.7 ^{b-e} | 123.1 ^{b-f} | 117.7 B |
| | 111 C | 120.3 B | 138.3 A | 120.6 B | 120.8 B | 122.3 B | |
| شکل باقی مانده Res | | | | | | | |
| Z ₀ | 23.25 ^g | 38.01 ^{e-g} | 56.83 ^{b-e} | 47.83 ^{d-f} | 32.23 ^{fg} | 53.85 ^{e-e} | 42.02 C |
| Z ₁ | 63.93 ^{b-d} | 83.87 ^a | 71.15 ^{a-c} | 73.76 ^{ab} | 53.75 ^{c-e} | 87.04 ^a | 72.25 B |
| Z ₂ | 52.56 ^{c-e} | 84.76 ^a | 83.13 ^a | 85.77 ^a | 86.92 ^a | 85.19 ^a | 79.72 A |
| | 46.58 C | 68.88 A | 70.37 A | 69.12 A | 57.67 B | 75.36 A | |

* میانگین‌های دارای حروف لاتین بزرگ و کوچک مشترک در هر ستون یا سطر در متن جدول در هر قسمت از نظر آماری در سطح احتمال ۵ درصد معنی دار نیستند.

* Numbers followed by same letters in each column and rows, in each section, are not significantly (P<0.05) different.

جدول ۵- اثر کاربرد بیوچار و سطوح زئولیت بر فاکتور پویایی (MF) روی در خاک.

Table 5. Effect of biochar and zeolite levels on zinc mobility factor in soil.

| | C | CSB | WSB | RHB | LRB | SMB | |
|----------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------|
| Z ₀ | 35.27 ^a | 25.62 ^g | 22.48 ^{ij} | 25.91 ^g | 30.46 ^b | 22.68 ^{ij} | 27.07 A |
| Z ₁ | 29.22 ^c | 20.61 ^l | 21.70 ^k | 23.40 ^h | 28.13 ^d | 20.77 ^l | 23.97 B |
| Z ₂ | 27.66 ^c | 22.82 ⁱ | 20.70 ^l | 22.31 ^j | 26.62 ^f | 22.84 ⁱ | 23.83 B |
| | 30.72 A | 23.02 D | 21.63 F | 23.87 C | 28.40 B | 22.10 E | |

* میانگین‌های دارای حروف لاتین بزرگ و کوچک مشترک در هر ستون یا سطر در متن جدول از نظر آماری در سطح احتمال ۵ درصد معنی‌دار نیستند.

* Numbers followed by same letters in each column and rows are not significantly (P<0.05) different.

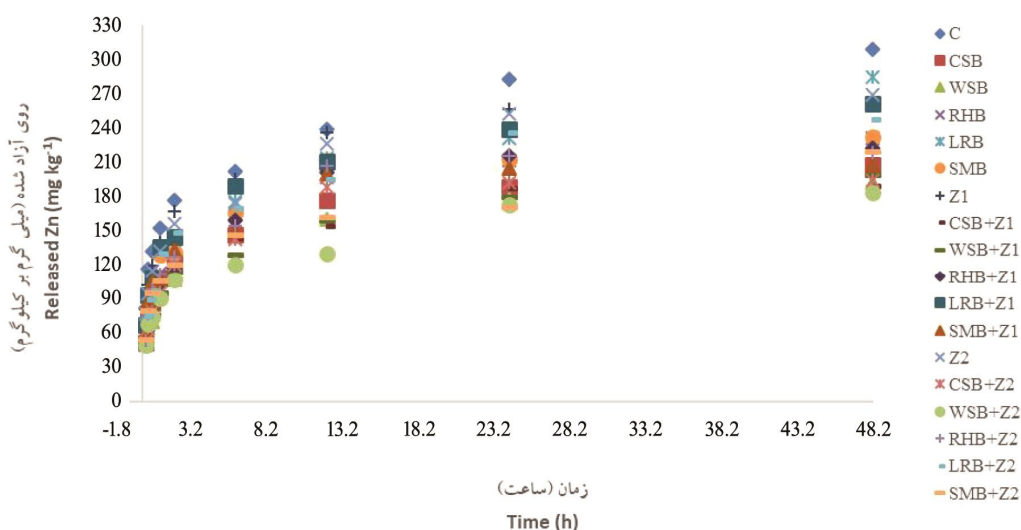
تفاله ریشه شیرین بیان به میزان ۷/۷ درصد و بیش‌ترین میزان در تیمار مرکب کاربرد بیوچار کاه گندم و ۶ درصد وزنی زئولیت (WSB₂) به میزان ۴۰/۶ درصد مشاهده شد.

جهت برآورد آزادسازی روی در تیمارهای مختلف کاربردی از مدل سینتیکی مرتبه یک دوفازی استفاده و توسط نرم‌افزار آماری سیگما پلات بر داده‌ها برازش داده شد (برای مثال برازش این مدل بر یکی از تیمارها در شکل ۳ نشان داده شده است). این مدل روی را به سه منبع مختلف تقسیم می‌کند. بخش قابل عصاره‌گیری سریع (Q₁) در ارتباط با ثابت سرعت k₁، بخش کم‌تر قابل عصاره‌گیری (Q₂) در ارتباط با ثابت سرعت آزادسازی k₂ و بخش غیرقابل عصاره‌گیری (Q₃) (سانتوس و همکاران، ۲۰۱۰). پارامترهای مربوط به مدل در ارتباط با تیمارهای مختلف در جدول ۶ نشان داده شده است. بر اساس ضریب تبیین و خطای استاندارد به دست آمده، این مدل به خوبی قادر به توصیف آزادسازی روی در تیمارهای مختلف کاربردی بود. ثابت‌های Q₁ و Q₂ در همه تیمارهای کاربردی کم‌تر از تیمار شاهد بود که نشان‌دهنده مقدار کم‌تر قابلیت عصاره‌پذیری روی تحت تأثیر مواد اصلاحی کاربردی در این آزمایش است. نسبت‌های Q₂/Q₃ (0.87) و Q₁/Q₃ (0.92) در تیمارهای مختلف با فاکتور پویایی روی (MF) در خاک همبستگی مثبت و معنی‌داری را در سطح احتمال یک درصد نشان دادند، در حالی‌که بین نسبت Q₁/Q₂ (0.24) با

آزادسازی روی در خاک توسط عصاره‌گیر دی‌تی‌پی‌ا: الگوی آزادسازی روی در تیمارهای مختلف کاربردی در شکل ۲ نشان داده شده است. بررسی الگوی آزادسازی روی نشان داد که در همه تیمارهای کاربردی اعم از تیمار کاربرد زئولیت و بیوچار، الگوی رهاسازی روی یکسان بود، به طوری‌که در ابتدا دارای یک شیب تند و در ادامه با یک شیب بسیار ملایم ادامه یافت و تنها، تفاوت در میزان و آهنگ آزادسازی روی، توسط تیمارهای مختلف کاربردی بود. به نظر می‌رسد که احتمالاً آزادسازی روی توسط دو مکانیسم متفاوت صورت می‌پذیرد. فرایند دومرحله‌ای رهاسازی (سریع و متعاقب آن کند) به وجود مکان‌هایی با انرژی متفاوت نسبت داده شده است (۲۰). آزادسازی سریع اولیه فلزات سنگین از خاک بیان‌کننده آزاد شدن این عناصر از شکل‌های محلول در آب و همچنین از مکان‌های جذبی که انرژی پیوند کمی دارند (مانند شکل تبدلی) است و آزاد شدن کند در ادامه آن بیان‌کننده آزاد شدن این فلزات از مکان‌هایی با انرژی پیوند بیش‌تر و دیگر منابع شکل‌های عناصر که با شکل تبدلی در ارتباط هستند، می‌باشد (۱۶). فرایند آزادسازی دومرحله‌ای فلزات سنگین توسط دیگر پژوهشگران نیز گزارش شده است (۱۱ و ۳۶). نتایج آزادسازی روی نشان داد که تمام تیمارهای کاربردی مقدار آزادسازی روی را نسبت به تیمار شاهد کاهش دادند. کم‌ترین میزان کاهش در آزادسازی روی نسبت به تیمار شاهد مربوط به تیمار کاربرد مجزای بیوچار

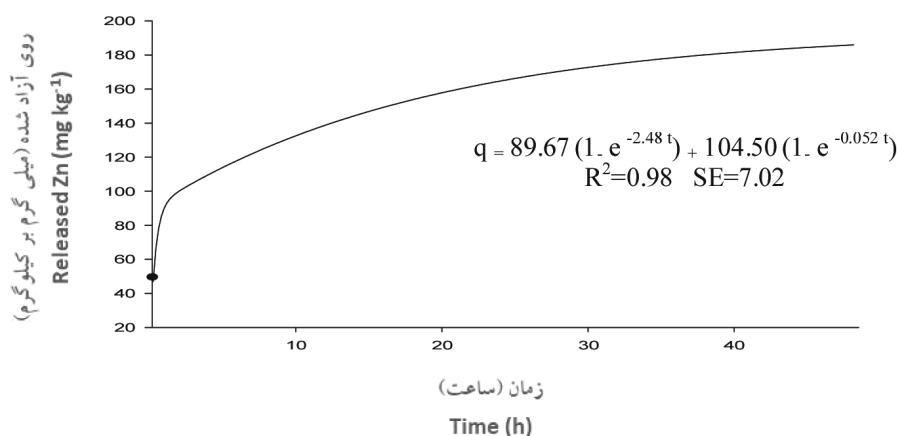
اندازه‌گیری شدند، در ارتباط باشند (۳۷). نتایج ضریب همبستگی پیرسون بین پارامترهای مدل سینتیکی و شکل‌های شیمیایی روی نشان داد که پارامتر Q_1 همبستگی مثبت و معنی‌داری با شکل‌های تبدلی و کربناتی روی و با شکل‌های اکسید منگنز، اکسیدهای آهن و باقی‌مانده روی همبستگی منفی معنی‌داری نشان دادند در حالی‌که پارامترهای Q_2 و Q_3 همبستگی مثبت معنی‌داری را با شکل‌های اکسید منگنز، اکسیدهای آهن و باقی‌مانده روی داشتند. برونری و همکاران (۲۰۰۵) بیان کردند که پارامتر Q_1 در ارتباط با بخش تبدلی و قسمتی از بخش آلی، Q_2 در ارتباط با بخش باقی‌مانده آلی و بخش‌های رسوبی معدنی و Q_3 مربوط به بخش باقی‌مانده است (۷). پس هرچه مقدار نسبت‌های Q_1/Q_3 و Q_2/Q_3 کمتر شود، نشان‌دهنده این است که روی از بخش‌هایی با قابلیت استفاده زیستی و پویا به بخش پایدار و غیرقابل‌استفاده انتقال یافته است و میزان زیست‌فراهمی و پویایی روی در خاک کمتر شده است. بنابراین تیمارهای بیوجار و زئولیت در این آزمایش قادر به تثبیت روی به‌طور مؤثری در خاک بوده‌اند.

فاکتور پویایی در خاک ارتباط معنی‌داری مشاهده نشد. بنابراین جهت ارزیابی کارایی مواد اصلاحی کاربردی در تثبیت روی در خاک از نسبت‌های Q_1/Q_3 و Q_2/Q_3 در تیمارهای مختلف استفاده شد. مقایسه میانگین اثرات اصلی تیمار زئولیت نشان داد که با افزایش سطوح کاربرد زئولیت از Z_0 به Z_2 نسبت‌های Q_1/Q_3 و Q_2/Q_3 به‌طور معنی‌داری کاهش یافت. میزان کاهش نسبت Q_1/Q_3 نسبت به تیمار شاهد ۲۸/۰۶ درصد و میزان کاهش نسبت Q_2/Q_3 ۲۲/۴۳ درصد بود. به‌طورکلی با کاربرد هر پنج نوع بیوجار نسبت‌های Q_1/Q_3 و Q_2/Q_3 نسبت به تیمار شاهد کاهش معنی‌داری را نشان داد. کم‌ترین مقدار نسبت‌های Q_1/Q_3 و Q_2/Q_3 در تیمارهای کاربرد بیوجار کاه گندم و کاه ذرت مشاهده شد. نتایج مقایسه میانگین اثرات متقابل تیمارها نشان دادند که به‌ترتیب کم‌ترین مقدار نسبت‌های Q_1/Q_3 و Q_2/Q_3 در تیمارهای مرکب $CSBZ_2$ و $WSBZ_2$ مشاهده شد. فرض بر این است که بخش‌های روی که توسط مدل سینتیکی دو فازی تعیین شده‌اند با شکل‌های شیمیایی روی که با روش عصاره‌گیری دنباله‌ای



شکل ۲- الگوی آزادسازی روی تحت تأثیر تیمارهای کاربردی در خاک.

Figure 2. Zinc release pattern as affected by applied treatments in soil.



شکل ۳- برازش مدل سینتیکی مرتبه یک دوفازی بر داده‌های آزادسازی روی در تیمار WSB+Z₂.

Figure 3. Fitting the two-first order reaction to Zn release data in WSB+Z₂ treatment.

جدول ۶- پارامترهای مدل سینتیکی درجه یک دوفازی در تیمارهای مختلف کاربردی در خاک.

Table 6. The parameters of two-first order reaction model in different applied treatments in soil.

| | Q ₁ (mg kg ⁻¹) | k ₁ (h ⁻¹) | Q ₂ (mg kg ⁻¹) | k ₂ (h ⁻¹) | Q ₃ (mg kg ⁻¹) | R ² | SE |
|--------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|----------------|------|
| C | 148.95 | 3.03 | 167.71 | 0.064 | 150.34 | 0.99 | 4.70 |
| Z ₁ | 125.03 | 3.43 | 135.38 | 0.133 | 205.09 | 0.99 | 5.40 |
| Z ₂ | 122.30 | 3.32 | 149.11 | 0.086 | 197.59 | 0.99 | 7.11 |
| CSB | 103.43 | 2.56 | 102.81 | 0.090 | 263.26 | 0.99 | 4.57 |
| CSB+Z ₁ | 87.03 | 3.11 | 103.82 | 0.107 | 285.15 | 0.98 | 6.89 |
| CSB+Z ₂ | 78.12 | 3.25 | 117.24 | 0.162 | 277.64 | 0.99 | 7.28 |
| WSB | 85.34 | 2.99 | 107.68 | 0.086 | 274.98 | 0.99 | 6.15 |
| WSB+Z ₁ | 94.03 | 2.89 | 108.14 | 0.069 | 264.83 | 0.99 | 3.99 |
| WSB+Z ₂ | 89.67 | 2.84 | 104.50 | 0.052 | 276.83 | 0.98 | 7.02 |
| RHB | 121.48 | 1.93 | 108.15 | 0.088 | 233.37 | 0.99 | 7.02 |
| RHB+Z ₁ | 82.50 | 4.51 | 139.72 | 0.137 | 245.78 | 0.99 | 4.20 |
| RHB+Z ₂ | 95.12 | 3.19 | 126.08 | 0.131 | 247.80 | 0.99 | 7.60 |
| LRB | 131.05 | 2.29 | 167.94 | 0.046 | 167.01 | 0.99 | 9.10 |
| LRB+Z ₁ | 125.54 | 2.79 | 134.72 | 0.086 | 203.24 | 0.99 | 5.47 |
| LRB+Z ₂ | 121.59 | 2.89 | 130.52 | 0.075 | 218.89 | 0.98 | 8.77 |
| SMB | 116.78 | 2.41 | 136.22 | 0.027 | 220.5 | 0.98 | 8.49 |
| SMB+Z ₁ | 106.43 | 3.27 | 121.43 | 0.124 | 245.14 | 0.98 | 8.90 |
| SMB+Z ₂ | 98.45 | 3.90 | 111.87 | 0.133 | 259.68 | 0.98 | 8.54 |

جدول ۷- اثر بیوچار و سطوح زئولیت بر تغییر نسبت‌های Q_1/Q_3 و Q_2/Q_3 روی در خاک.

Table 7. Effect of biochar and zeolite levels on changes of Q_1/Q_3 and Q_2/Q_3 ratios of zinc in soil.

| تیمار Treatment | C | CSB | WSB | RHB | LRB | SMB | |
|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------|
| Q_1/Q_3 | | | | | | | |
| Z ₀ | 0.991 ^a | 0.393 ^g | 0.310 ^{jk} | 0.521 ^e | 0.785 ^b | 0.530 ^e | 0.588 A |
| Z ₁ | 0.610 ^c | 0.305 ^k | 0.355 ^h | 0.336 ⁱ | 0.618 ^c | 0.434 ^f | 0.443 B |
| Z ₂ | 0.619 ^c | 0.281 ^l | 0.324 ^{ij} | 0.384 ^g | 0.555 ^d | 0.379 ^g | 0.423 C |
| | 0.740 A | 0.326 E | 0.329 E | 0.413 D | 0.652 B | 0.447 C | |
| Q_2/Q_3 | | | | | | | |
| Z ₀ | 1.116 ^a | 0.391 ^{lm} | 0.392 ^{lm} | 0.463 ⁱ | 1.006 ^b | 0.618 ^e | 0.664 A |
| Z ₁ | 0.660 ^d | 0.364 ⁿ | 0.408 ^{kl} | 0.568 ^g | 0.663 ^d | 0.495 ^h | 0.526 B |
| Z ₂ | 0.755 ^c | 0.422 ^{jk} | 0.377 ^{mn} | 0.509 ^h | 0.596 ^f | 0.431 ^j | 0.515 C |
| | 0.843 A | 0.392 D | 0.392 D | 0.513 C | 0.755 B | 0.514 C | |

* میانگین‌های دارای حروف لاتین بزرگ و کوچک مشترک در هر ستون یا سطر در متن جدول در هر قسمت از نظر آماری در سطح احتمال ۵ درصد معنی‌دار نیستند.

* Numbers followed by same letters in each column and rows in each section are not significantly ($P < 0.05$) different.

جدول ۸- ضریب همبستگی پیرسون (r) بین شکل‌های شیمیایی روی و ثابت‌های معادله سینتیکی دوفازی.

Table 8. The Pearson correlation coefficient between zinc chemical forms and constants of two-first order kinetic equation.

| | WsEx | Car | OM | MnOx | AFeOx | CFeOx | Res | Q ₁ | Q ₂ | Q ₃ |
|----------------|------|--------|--------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| WsEx | 1 | 0.83** | 0.62** | 0.51* | -0.31 ^{ns} | -0.37 ^{ns} | -0.57* | 0.62** | -0.48* | -0.62* |
| Car | | 1 | 0.67** | 0.55* | -0.27 ^{ns} | -0.28 ^{ns} | -0.76** | 0.34* | -0.35* | -0.30* |
| OM | | | 1 | 0.16 ^{ns} | -0.13 ^{ns} | -0.39 ^{ns} | -0.44 ^{ns} | 0.16 ^{ns} | -0.17 ^{ns} | -0.11 ^{ns} |
| MnOx | | | | 1 | -0.02 ^{ns} | -0.35 ^{ns} | -0.46 ^{ns} | -0.51* | 0.53* | 0.42* |
| AFeOx | | | | | 1 | -0.25 ^{ns} | -0.22 ^{ns} | -0.69** | 0.54* | 0.73** |
| CFeOx | | | | | | 1 | -0.02 ^{ns} | -0.87** | 0.73** | 0.85** |
| Res | | | | | | | 1 | -0.92** | 0.86** | 0.80** |
| Q ₁ | | | | | | | | 1 | -0.91* | -0.92** |
| Q ₂ | | | | | | | | | 1 | 0.70** |
| Q ₃ | | | | | | | | | | 1 |

**، * و ^{ns} به ترتیب معنی‌دار در سطح یک درصد، پنج درصد و غیرمعنی‌دار.

**، * are significant at 1 and 5% probability level, respectively and ^{ns} not significant.

نتیجه گیری

در مطالعه حاضر، تأثیر کاربرد پنج نوع بیوچار مختلف و سطوح زئولیت و برهمکنش آن‌ها بر تثبیت و غیرممتحرک کردن روی در یک خاک آهکی آلوده به روی، با استفاده از روش عصاره‌گیری دنباله‌ای و مدل آزادسازی مرتبه یک دوفازی، بررسی شد. نتایج نشان داد که کاربرد هر پنج نوع بیوچار و سطوح زئولیت سبب توزیع مجدد روی در خاک شدند به طوری که روی از شکل‌هایی با قابلیت دسترسی و تحرک بیشتر به شکل‌هایی با پایداری بیشتر و تحرک کم‌تر تبدیل شد و به‌طور معنی‌داری فاکتور پویایی در خاک کاهش یافت. همچنین میزان آزادسازی روی در خاک‌های تیمار شده توسط هر پنج بیوچار و زئولیت کاهش نشان داد و برازش داده‌ها به مدل سینتیکی مرتبه اول دوفازی نشان داد که با کاربرد تمامی بیوچارها و سطوح زئولیت، روی از فازهایی با قابلیت عصاره‌گیری سریع (لبایل) (Q_1) و کم‌تر قابل عصاره‌گیری (Q_2) کاسته و به فاز پایدار و غیرقابل عصاره‌گیری (Q_3)

افزوده شد. پارامتر Q_1 همبستگی مثبت معنی‌داری با شکل‌های تبدیلی و کربناتی روی و با شکل‌های اکسید منگنز، اکسیدهای آهن و باقی‌مانده روی همبستگی منفی معنی‌داری نشان دادند در حالی که پارامترهای Q_2 و Q_3 همبستگی مثبت معنی‌داری را با شکل‌های اکسید منگنز، اکسیدهای آهن و باقی‌مانده روی داشتند. همچنین اثر کاربرد سطوح زئولیت بر فاکتور پویایی و نسبت‌های Q_1/Q_3 و Q_2/Q_3 روی در خاک تحت تأثیر کاربرد بیوچارهای مختلف، متفاوت بود. با توجه به نتایج فاکتور پویایی و نسبت‌های Q_1/Q_3 و Q_2/Q_3 ، به نظر می‌رسد که کاربرد بیوچار گندم همراه با کاربرد ۶ درصد وزنی زئولیت در خاک مورد آزمایش، بهترین تأثیر را در تثبیت و غیرممتحرک کردن روی دارد. پیشنهاد می‌شود اثر کاربرد مواد اصلاحی مورد استفاده در این آزمایش بر تثبیت عنصر روی و دیگر فلزات سنگین در خاک‌های آلوده آهکی در حضور گیاه نیز بررسی شود.

منابع

1. Abdelhafez, A., Li, J., and Abbas, H.H. 2014. Feasibility of biochar manufactured from organic waste on the stabilization of heavy metals in a metal smelter contaminated soil. *Chemosphere*. 117: 66-71.
2. Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., and Ok, Y.S. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*. 99: 19-33.
3. Alvarenga, P., Goncalves, A.P., Fernandes, R.M., de Varennes, A., Vallini, G., and Duarte, E. 2009. Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: (I) effects on soil chemical characteristics. *Chemosphere*. 74: 1292-1300.
4. Alkorta, I., Becerril, J.M., and Garbisu, C. 2010. Phytostabilization of metal contaminated soils. *Reviews on Environmental Health*. 25: 135-146.
5. Alloway, B.J. 1990. *Heavy Metals in Soils*. John Wiley and Sons, New York.
6. Ansari mahabadi, M., Hajabbasi, M.A., Khademi, H., and Kazemian, H. 2006. Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite. *Geoderma*. 137: 388-393.
7. Brunori, C., Cremisini, C., D'annibale, L., Massanisso, P., and Pinto, V. 2005. A kinetic study of trace element leach ability from abandoned-mine-polluted soil treated with SS-MSW compost and red mud. Comparison with results from sequential extraction. *Anal. Bio. Chem*. 381: 7. 1347-1354.
8. Castaldi, P., Santona, L., and Melis, P. 2005. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. *Chemosphere*. 60: 365-371.

9. Chlopecka, A., and Adriano, D. 1996. Mimicked In-Situ Stabilization of Metals in a Cropped Soil: Bioavailability and Chemical Form of Zinc. *Environ. Sci. Technol.* 30: 3294-3303.
10. Ding, Z., Hu, X., Wan, Y., Wang, S., and Gao, B. 2015. Removal of lead, copper, cadmium, zinc and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests. *J. Ind. Engin. Chem.* 15: 300-307.
11. Ghasemi Fasaie, R., Tavajjoh, M., Oloma, V., Molazem, B., Maftoun, M., Ronaghi, A., Karimian, N., and Adhami, E. 2007. Copper release characteristics in selected soils from southern and northern Iran. *Austr. J. Soil Res.* 45: 459-464.
12. Ibrahim, H.M., Al-Wabel, M.I., Usman, A.R., and Al-Omran, A. 2013. Effect of conocarpous biochar application on the hydraulic properties of a sandy loam soil. *Soil Sci.* 178: 165-173.
13. Indianara, C.O., Maria, A.S.D.B., Edson, A.S., Joao, H.D., Pedro, A.A., and Osxaldo, C.M.L. 2009. A comparative study for the ion exchange of Fe (III) and Zn(II) on zeolite NaY. *J. Hazard. Mater.* 161: 1404-1412.
14. Kabala, C., and Singh, B.R. 2001. Fractionation and Mobility of Copper, lead and zinc in Soil Profile in the vicinity of a Copper Smelter, *J. Environ. Qual.* 30: 485-495.
15. Kabata-Pendias, A., and Pendias, H. 1992. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
16. Kandpal, G., Srivastava, P.C., and Ram, B. 2005. Kinetics of desorption of heavy metals from polluted soils: influence of soil type and metal source. *Water Air Soil Pollution.* 161: 353-363.
17. Kamali, S., Ronaghi, A., and Karimian, N. 2011. Soil Zinc Transformations as Affected by Applied Zinc and Organic Materials. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 42: 9. 1038-1049.
18. Komisarek, J., and Wiatrowska, K. 2009. Effectiveness of Oxide-Amendments in the Stabilization Process of Cu, Pb and Zn in Artificially Contaminated Soil. *Polish J. Environ. Stud.* 18: 6. 1029-1038.
19. Larkin, P. 2011. Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. Elsevier.
20. Lehmann, R.G., and Harter, R.D. 1984. Assessment of copper-soil bond strength by desorption kinetics. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 48: 769-772.
21. Lestan, D., Grcman, H., Zupan, M., and Bacac, N. 2003. Relationship of soil properties to fraction of Pb and Zn in soil and their uptake into *Plantago lanceolata*. *Soil and Sediment Contamination.* 12: 507-513.
22. Lindsay, W.L., and Norvell, W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 42: 421-428.
23. Lu, K., Yang, X., Gielen, G., Bolan, N., Sik Ok, Y., Niazi, N., Song, X., Yuan, G., Chen, X., Zhang, X., Liu, D., Song, Z., Liu, X., and Wang, H. 2016. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. *J. Environ. Manage.* 22: 1-8.
24. Lucchini, P., Quilliam, R.S., DeLuca, T.H., Vamerali, T., and Jones, D.L. 2014. Does biochar application alter heavy metal dynamics in agricultural soil? *Agriculture, Ecosystems and Environment.* 184: 149-157.
25. McGrath, S.P., Chaudri, A.M., and Giller, K.E. 1995. Long-term effects of metals in sewage sludge on soils, microorganisms and plants. *J. Ind. Microbiol.* 14: 94-104.
26. Melo, C.A., Coscionc, A.R., Aberu, C.A., Puga, A.P., and Camargo, O.A. 2013. Influence of pyrolysis temperature on cadmium and zinc sorption capacity of sugar cane straw derived biochar. *Bio Resources.* 8: 4. 4992-5004.
27. Mendez, A., Gomez, A., Paz-Ferreeiro, J., and Gasco, G. 2012. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil. *Chemosphere.* 89: 1354-1359.
28. Mohammadi Sani, M., Astarai, A.R., Fotovat, A., Lakzian, A., and Taheri, M. 2011. Investigation of effect of zeolite and triple superphosphate on distribution of Pb, Zn and Cd in mine wastages. *Water and Soil.* 25: 1. 42-50. (In Persian)

29. Mohamed, M.M. 2001. Heat capacities, phase transitions and structural properties of cation-exchanged H-mordenite zeolites, *Thermochim. Acta.* 372: 75-83.
30. Page, A.L. 1982. *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Methods.* Agronomy No.9. ASA and SSSA, Madison, WI.
31. Parizanganeh, A., Lakhan, V.C., and Jalalian, H. 2007. A geochemical and statistical approach for assessing heavy metal pollution in sediments from southern Caspian coast. *Internat. J. Env. Sci. Technol.* 4: 351-358.
32. Park, J.H., Chopola, G.H., Bolan, N.S., Chang, J.W., and Chuasarathi, T. 2011. Biochar reduces the bioavailability and phytoavailability of heavy metals. *Plant Soil.* 348: 349-451.
33. Paz-Ferreiro, J., Lu, H., Fau, S., Mendez, A., and Gasco, G. 2014. Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soil, a review. *Soil Earth.* 5: 65-67.
34. Peng, J., Song, Y., Yuan, P., Cui, X., and Qiu, G. 2009. The remediation of heavy metals contaminated sediments. *J. Hazard. Mater.* 161: 633-640.
35. Puga, A.P., Abreu, C.A., Melo, L.C.A., and Beesley, L. 2015. Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium. *J. Environ. Manage.* 159: 86-93.
36. Reyhanitabar, A., Ardalan, M., Gilkes, R.J., and Savaghebi, J. 2010. Zinc sorption characteristics of some selected calcareous soils of Iran. *J. Agric. Sci. Technol.* 12: 99-110.
37. Saffari, M., Karimian, N., Ronaghi, A., Yasrebi, J., and Ghasemi-fasaie, R. 2015. Immobilization of Cadmium in a Cd-spiked soil by different kinds of amendments. *J. Chem. Health Risk.* 5: 3. 221-233.
38. Santos, S., Costa, C.A.E., Duarte, A.C., Scherer, H.W., Schneider, R.J., and Esteves, V.I. 2010. Influence of different organic amendments on the potential availability of metals from soil: A study on metal fractionation and extraction kinetics by EDTA. *Chemosphere.* 78: 389-396.
39. Salbu, B., and Krekling, T. 1998. Characterization of radioactive particles in the environment. *Analyst.* 123: 5. 843-50.
40. Shen, Z., Mdsom, A., Wang, F., Jin, F., McMillon, O., and Al-Tabbaa, A. 2016. Long term impact of biochar on the immobilization of nickel and zinc and the revegetation of a contaminated site. *Science of the total environment.* 542: 771-776.
41. Shober, A.L., Stehouwer, R.C., and MacNeal, K.E. 2007. Chemical fractionation of trace elements in biosolid-amended soils and correlation with trace elements in crop tissue. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 38: 7-8. 1029-1046.
42. Singh, J.P., Karwarsa, S.P.S., and Singh, M. 1988. Distribution and forms of copper, iron, manganese and zinc in calcareous soils of India. *Soil Sci.* 146: 359-366.
43. Sposito, G., Lund, L., and Chang, A. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 260-264.
44. Suguru, P.M. 2015. Simulated In-Situ Immobilization of Heavy Metals in Selected Soils of Karnataka. *Fungal Genom. Biol.* 5: 122-130.
45. Sun, Y., Gao, B., Yao, Y., Fang, J., Zhang, M., Zhao, Y., Chen, H., and Yang, L. 2014. Effect of feedstock type, production method and pyrolysis temperature on biochar and hydrobiochar properties. *Chem. Eng. J.* 240: 574-578.
46. Violante, A., and Krishnamurti, G.S. 2007. P 169-213, In: A. Violante, P.M. Huang and G.M. Gadd (Eds.), *Factors Affecting the Sorption-Desorption of Trace Elements in Soil Environments. Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments.* New Jersey, NJ: John Wiley & Sons.
47. Wang, F., Wang, H., and Al-Tabbaa, A. 2014. Leachability and heavy metal speciation of 17-year old stabilised/solidified contaminated site soils. *J. Hazard. Mater.* 278: 144-151.
48. Wen, J., Yi, Y., and Zeng, G. 2016. Effect of modified zeolite on the removal and stabilization of heavy metals in contaminated lake sediment using BCR sequential extraction. *J. Environ. Manage.* 178: 63-69.

49. Xian, X., and Shokuhifard, G. 1989. Effect of Ph on chemical forms and plant availability of cadmium, zinc and lead in polluted soil. *Water Air soil pollution*. 45: 265-273.
50. Yang, X., Liu, J., McGrouther, K., Hung, H., Lu, K., Gao, X., He, L., Lin, X., Che, L., Ye, Z., and Wang, H. 2015. Effect of biochar on the extractability of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) and enzyme activity in soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22: 5. 3183-3190.
51. Zheng, R., Chen, Z., Cai, C., Wang, X., Huang, Y., Xiao, B., and Sun, G. 2013. Effect of biochars from rice husk, bran and straw on heavy metal uptake by pot-grown wheat seedling in a historically contaminated soil. *Bio Resources*. 8: 4. 5965-5982.



Effect of Biochar and Natural Zeolite Application on Desorption Kinetic and Chemical Fractions of Zinc in a Zn-Contaminated Calcareous Soil

*H.R. Boostani¹ and M. Najafi-Ghiri²

¹Assistant Prof., Dept. of Range and Watershed Management, College of Agriculture and Natural Resources of Darab, University of Shiraz, ²Associate Prof., Dept. of Range and Watershed Management, College of Agriculture and Natural Resources of Darab, University of Shiraz

Received: 07/26/2016; Accepted: 12/16/2017

Abstract

Background and Objectives: The use of organic and inorganic amendments is one of the effective methods for reducing the deleterious effects of heavy metals in contaminated soils and their immobilization. Addition of biochar as an organic soil amendment may change some soil chemical properties and provides suitable condition for immobilization of heavy metals in soil. Also, zeolite is a porous alkali aluminosilicate mineral that its application as an inorganic modifier is developing particularly in stabilizing of heavy metals in soil. Therefore, the aim of this study was to evaluate the effectiveness of biochar (derived from different organic materials) and natural zeolite application and their interaction on immobilization of zinc in a Zn-contaminated calcareous soil.

Materials and Methods: The appropriate amount of soil from the surface horizon (0-30 cm) of a calcareous soil, was collected, air dried and passed through 2 mm sieve. Then, the amount of 400 mg kg⁻¹ Zn supplied as ZnSO₄ · 7 H₂O was added to each soil sample (200 g). A factorial experiment in a completely randomized design was done with three replications. Factors included zeolite at three levels (0 (Z₀), 3% (Z₁) and 6% (Z₂) (w/w)) and biochar at six levels (without biochar application (C), wheat straw biochar (WSB), corn straw biochar (CSB), licorice root pulp biochar (LRB), rice husk biochar (RHB) and sheep manure biochar (SMB) each at 3% (w/w)). Contaminated soil samples were treated according to the experimental design and were kept for 90 days at room temperature (22±2 °C) and about field capacity moisture with distilled water. To evaluate the effectiveness of applied amendment materials in soil for immobilization of zinc, the sequential extraction procedure (Sing et al., 1988), mobility factor (Salbu and Kreckling, 1998) and the parameters of two-first order kinetic model (Q₁, Q₂ and Q₃) (Santos et al., 2010) were used.

Results: with increasing zeolite levels from Z₀ to Z₂, the concentration of soluble-exchangeable (WEx), carbonatic (Car), organic (Om) and FeMn-Oxides fractions were decreased significantly while residual (Res) form of Zn was significantly increased. Application of all biochars significantly caused the decrease of WEx, Car and MnOxides (MnOx) forms in soil while crystalline Fe oxides (CFeOx) fraction was significantly increased compared to control (C). Res fraction was also increased significantly as influenced by different biochars application compared to control, so that, the impact of WSB, CSB, RHB and SMB treatments were similar and more than LRB treatment. The mobility factor (MF) value in different biochar treatments were as: C > LRB > RHB > CSB > SMB > WSB. Combined treatment of WSB and Z₂ (WSBZ₂), had the lowest MF of Zn in soil. The Q₁ parameter of the kinetic model had significant and positive correlations with WEx and Car forms of Zn while Q₃ and Q₂ parameters had a significant and positive correlation with MnOx, FeOx and Res fractions. Furthermore, with application of all five biochars and increasing zeolite percentage, Q₁/Q₃ and Q₂/Q₃ ratios were significantly decreased compared to control. The lowest values of Q₁/Q₃ and Q₂/Q₃ ratios were observed in CSBZ₂ and WSBZ₂ combined treatments respectively.

Conclusions: application of all biochars and zeolite levels, led to the redistribution of Zn in soil, so that, Zn was transformed from more available forms to more stable forms. According to the results, it seems that the combined application of WSB and zeolite (Z₂) was the best treatment to stabilize Zn in the studied soil.

Keywords: Stabilization, Amendment materials, Chemical fractions, Mobility factor

* Corresponding Author; Email: hr.boostani@shirazu.ac.ir