



دانشگاه گوارش و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک
جلد بیست و سوم، شماره ششم، ۱۳۹۵
<http://jwsc.gau.ac.ir>

بررسی اثر کاربرد زغال‌زیستی و زئولیت طبیعی بر تثبیت مس در یک خاک آهکی آلوده به مس

*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: ۹۵/۵/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۱۷

چکیده

سابقه و هدف: روش غیرمتحرک کردن درجا، به بررسی کاهش زیست‌فراهمی فلزات در خاک‌های آلوده با استفاده از مواد بهسازی که با محیط زیست سازگار باشند، می‌پردازد. زغال‌زیستی، در سال‌های اخیر به‌طور مؤثر در جهت به حداقل رساندن مقدار جذب فلزات سنگین توسط محصولات زراعی در محل‌های آلوده، با استفاده از فرایند غیرمتحرک‌سازی، مورد استفاده قرار گرفته است. زئولیت نیز یک کانی آلومینوسیلیکات قلیایی 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 تثبیت عنصر مس در یک خاک آهکی آلوده به مس تحت تأثیر کاربرد زغال‌زیستی حاصل از مواد آلی مختلف و زئولیت طبیعی و برهم‌کنش آن‌ها 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 ۵۰۰ میلی‌گرم مس در کیلوگرم خاک از منبع نمک سولفات مس افزوده شد. آزمایشی به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد. فاکتورها شامل زغال‌زیستی در شش سطح (عدم کاربرد زغال‌زیستی (C)، زغال‌زیستی کاه‌گندم (WSB)، زغال‌زیستی کاه‌ذرت (CSB)، زغال‌زیستی تفاله ریشه شیرین‌بیان (LRB)، زغال‌زیستی سبوس‌برنج (RHB) و زغال‌زیستی کود گوسفندی (SMB) هر کدام در سطح ۳ درصد وزنی) و زئولیت در سه سطح (Z₀)، ۳ (Z₁) و ۶ درصد وزنی) بود. نمونه‌های خاک آلوده طبق طرح آزمایشی تیمار شده و به مدت ۹۰ روز در دمای اتاق (۲۲±۲) درجه سلسیوس) و در حدود رطوبت ظرفیت زراعی توسط آب‌مقطر نگهداری شدند. جهت بررسی اثربخشی مواد بهسازی کاربردی در تثبیت مس در خاک از روش عصاره‌گیری پی‌درپی اسپوزیتو و همکاران، شاخص تفکیک کاهش‌یافته و پارامترهای مدل سینتیکی درجه یک دوفازی (Q₁، Q₂ و Q₃) با استفاده از عصاره‌گیر EDTA، استفاده شد.

یافته‌ها: ترتیب درصد نسبی شکل‌های شیمیایی مس در تیمارهای مختلف در خاک به‌صورت کربناتی < باقی‌مانده > آلی < جذب سطحی > محلول + تبدالی بود. با افزایش سطوح کاربرد زئولیت در خاک از Z₀ به Z₂ غلظت شکل‌های محلول + تبدالی، جذبی، آلی و کربناتی مس به‌طور معنی‌داری به‌ترتیب به‌میزان ۵/۴۶، ۷/۸۰، ۱۰/۴۰ و ۱۵/۳۰ درصد کاهش یافت در حالی‌که شکل باقی‌مانده مس افزایش یافت. کاربرد همه زغال‌های زیستی به‌جز سبوس برنج سبب کاهش معنی‌دار شکل محلول + تبدالی مس نسبت به تیمار شاهد شد. کاربرد هر پنج نوع زغال‌زیستی در خاک سبب

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

کاهش معنی‌دار شکل آلی و کربناتی مس شد، در حالی که شکل باقی‌مانده مس به‌طور معنی‌داری نسبت به تیمار شاهد افزایش یافت. شاخص تفکیک کاهش‌یافته نیز در اثر کاربرد سطوح زئولیت و زغال‌های زیستی به‌طور معنی‌داری افزایش یافت. تیمار مرکب کاربرد زغال‌زیستی کود دامی و ۶ درصد وزنی زئولیت ($SMBZ_2$)، بیش‌ترین مقدار این شاخص را داشت. پ‌هاش خاک با شکل باقی‌مانده و شاخص تفکیک کاهش‌یافته مس همبستگی مثبت و معنی‌داری را نشان داد که نشانگر نقش مهم افزایش پ‌هاش تحت‌تأثیر تیمارهای کاربردی در تثبیت مس در خاک است. آزادسازی مس توسط عصاره‌گیر EDTA در تیمارهای مختلف در ابتدا سریع و سپس با سرعت کم‌تری ادامه یافت که احتمالاً نشان‌دهنده مشارکت مکان‌هایی مختلف با انرژی پیوند متفاوت در آزادسازی مس است. نسبت‌های Q_1/Q_3 و Q_2/Q_3 در اثر کاربرد هر پنج نوع زغال‌زیستی و افزایش سطوح کاربرد زئولیت، به‌طور معنی‌داری کاهش یافت. کم‌ترین مقدار نسبت‌های Q_1/Q_3 و Q_2/Q_3 در تیمار مرکب $WSBZ_2$ مشاهده شد. همبستگی مثبت معنی‌داری بین پارامترهای Q_1 و Q_2 با شکل کربناتی و پارامتر Q_3 با شکل باقی‌مانده وجود داشت.

نتیجه‌گیری: کاربرد هر پنج نوع زغال‌زیستی و سطوح زئولیت سبب تبدیل شکل‌های شیمیایی مس از شکل‌هایی با قابلیت زیست‌فراهمی و تحرک بیش‌تر به شکل‌هایی با پایداری بیش‌تر شد. با توجه به نتایج شاخص‌ها به‌نظر می‌رسد که تیمارهای مرکب کاربرد زغال‌زیستی کود دامی و ۶ درصد وزنی زئولیت ($SMBZ_2$) و زغال‌زیستی کاه‌گندم و ۶ درصد وزنی زئولیت ($WSBZ_2$) مؤثرتر از دیگر تیمارها در تثبیت مس در خاک، بودند.

واژه‌های کلیدی: عصاره‌گیری دنباله‌ای، مدل سینتیکی، شاخص‌های تثبیت، زیست‌فراهمی، مواد به‌ساز

مقدمه

در اثر مواد افزودنی به آب آبیاری در جهت کنترل رشد جلبک تجمع می‌یابد (۴۸).

در بین فناوری‌های اصلاحی قابل‌دسترس برای محل‌های آلوده، روش غیرمتحرک کردن در محل (تثبیت درجا) نسبتاً با صرفه‌تر و کاراتر از روش‌های سنتی اصلاح خاک‌های آلوده به عناصر سنگین مانند الکتروسیتیک، جداسازی حرارتی فلزات و شستشو می‌باشد. این روش به بررسی کاهش زیست‌فراهمی و قابلیت شستشوی فلزات در خاک‌های آلوده با استفاده از مواد به‌سازی که با محیط زیست سازگار باشند، می‌پردازد (۴۸). زغال‌زیستی (بیوپچار) به‌عنوان یک عامل اصلاحی آلی، در سال‌های اخیر به‌طور مؤثر در جهت به حداقل رساندن مقدار جذب فلزات سنگین توسط محصولات زراعی در محل‌های آلوده، با استفاده از فرایند غیرمتحرک کردن، مورد استفاده قرار گرفته است (۴۶). زغال‌زیستی در واقع یک ترکیب آلی کربنی سیاه است که در شرایط اکسیژن محدود از

فلزات سنگین ممکن است از طریق فعالیت‌های مختلف انسانی مانند دفن مواد زائد خطرناک، کشاورزی، لجن فاضلاب و مدیریت نامناسب مواد زائد جامد وارد اکوسیستم طبیعی شوند (۵۱). به‌علاوه، برخلاف آلاینده‌های آلی، اغلب فلزات تحت‌تأثیر تخریب شیمیایی و میکروبی قرار نمی‌گیرند. بنابراین، این فلزات برای مدت طولانی در محیط زیست باقی می‌مانند. خاک به‌عنوان یک منبع برای عناصر سنگین به‌شمار می‌آید که از طریق آن فلزات سنگین می‌توانند به زنجیره غذایی انسان وارد شوند (۲۲). فلز مس یک عنصر ضروری کم‌مصرف مورد نیاز انسان و گیاه است که در غلظت‌های بالا می‌تواند سبب کاهش شدید عملکرد و رشد گیاه و سبب کم‌خونی، آسیب به کبد، کلیه و معده و التهاب روده در انسان شود. مس در خاک به‌طور معمول تحت‌تأثیر استفاده مستمر از کودهای شیمیایی و آلی و همچنین

خواص دینامیکی آن‌ها مانند ثابت سرعت شیمیایی و ضرائب پخشیدگی آن‌ها وابسته است (۳۸). از این‌رو، در پژوهش‌های اخیر جهت توصیف رفتار فلزات در خاک از هر دو روش عصاره‌گیری دنباله‌ای و سینتیک شیمیایی استفاده می‌شود (۱۶). مطالعات بسیار اندکی در مورد تأثیر زغال‌زیستی و زئولیت در تثبیت مس در خاک‌های آلوده به‌خصوص آهنی وجود دارد (۲۶). محمد و همکاران (۲۰۱۵) گزارش کردند که افزودن زغال‌زیستی کنوکارپوس (۰، ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی) غلظت عناصر روی، مس و کادمیم عصاره‌گیری شده توسط دی‌تی‌پی‌ا را به‌طور معنی‌داری کاهش داد که نشان‌دهنده غیرمتحرک شدن این عناصر در خاک می‌باشد (۲۶). لوچینی و همکاران (۲۰۱۴) نتیجه گرفتند که مس محلول در آب و جذب سطحی در اثر افزودن زغال‌زیستی حاصل از چوب سخت (*Fagus sylvatica* L.) تهیه شده در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به یک خاک آلوده به‌طور معنی‌داری کاهش یافت (۲۴). بورلاکوفس و همکاران (۲۰۱۲) گزارش کردند که افزودن زئولیت به یک خاک آلوده به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای زیست‌فراهمی مس را کاهش داد و بیان کردند که زئولیت می‌تواند جهت اصلاح خاک‌های آلوده به‌عنوان یک ماده افزودنی استفاده شود (۷).

با توجه به ترکیبات متفاوت مواد آلی، زغال‌زیستی تولیدشده از آن‌ها نیز می‌تواند ویژگی‌های متفاوتی داشته و تأثیرات متفاوتی را بر خصوصیات شیمیایی و فیزیکی خاک بگذارد (۴۳). بنابراین با توجه به این موضوع و مطالب ذکرشده در بالا، هدف از این پژوهش بررسی تأثیر زغال‌های زیستی متفاوت حاصل از مواد اولیه مختلف، سطوح زئولیت طبیعی و برهم‌کنش آن‌ها بر آزادسازی و شکل‌های شیمیایی مس و همچنین مقایسه توانایی تیمارهای مختلف کاربرد در کاهش پویایی مس توسط شاخص تفکیک کاهش‌یافته و مدل سینتیکی درجه یک دوفازی در یک خاک آهنی آلوده به مس بود.

گرماکافت ضایعات آلی تولید و به‌عنوان کود مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده متخلخل و ریزدانه برای مدت طولانی در خاک باقی‌مانده و نسبت به تجزیه بسیار مقاوم است و همچنین می‌تواند ظرفیت تبادل کاتیونی، پهاش و ظرفیت نگهداری آب خاک را افزایش دهد (۳، ۴۲). زغال‌زیستی می‌تواند قابلیت دسترسی فلزات را در خاک از طریق پتانسیل بالای جذب خود کاهش دهد که این خاصیت در اثر اصلاح ساختار ماده آلی اولیه در اثر گرماکافت حاصل شده است (۴۴). زئولیت نیز یک کانی آلومینوسیلیکات قلیایی متخلخل است که دارای بار منفی و ظرفیت تبادل کاتیونی بالایی است (۳۰). استفاده از زئولیت به‌عنوان یک اصلاح‌کننده خاک به‌خصوص در تثبیت فلزات سنگین در خاک رو به گسترش است. برخی مطالعات نشان می‌دهد که زئولیت به تشکیل فرم اکسیدی و کربناتی عناصر سنگین در خاک کمک کرده که در نتیجه آن حلالیت این فلزات در خاک کاهش یافته و سبب کاهش جذب و غلظت آن‌ها در گیاه شده است (۱۴).

از روش‌های متفاوتی از جمله عصاره‌گیری پی‌درپی، آزمایش‌های جذب-آزادسازی و شستشو جهت برآورد کارایی استفاده از مواد اصلاحی در تثبیت فلزات سنگین در خاک‌های آلوده، استفاده می‌شود. روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای جهت به‌دست آوردن اطلاعات کمی و کیفی در مورد شکل‌های شیمیایی عناصر (محلول + تبدلی، کربناتی، آلی، اکسیدی و باقی‌مانده) در خاک به‌کار می‌روند که شکل محلول و تبدلی دارای بیش‌ترین تحرک و زیست‌فراهمی و شکل باقی‌مانده پایدارترین شکل عنصر در خاک است (۱۵). همچنین مطالعات سینتیک آزادسازی می‌تواند پیش‌بینی کند که چگونه یک آلاینده (سرعت و مقدار) از فاز جامد به فاز محلول انتقال می‌یابد (۱۶). سانتوس و همکاران (۲۰۱۰) بیان کردند که پویایی فلزات سنگین در خاک نه تنها به توزیع آن‌ها در بین شکل‌های شیمیایی، بلکه به

مواد و روش‌ها

تولید و تعیین مشخصات زغال‌زیستی: زغال‌های زیستی مورد استفاده حاصل پنج نوع ماده آلی مختلف شامل کاه گندم، کاه ذرت، سبوس برنج، تفاله ریشه شیرین‌بیان و کود گوسفندی بود که از طریق روش گرماکافت آهسته در شرایط اکسیژن محدود تهیه شد (۲۹). روش کار به این صورت بود که مواد آلی موردنظر آسیاب شده و در یک کوره الکتریکی در شرایط اکسیژن محدود در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس حرارت داده شدند. دمای گرماکافت به صورت تدریجی بالا برده شد به طوری که از دمای اتاق شروع شد و در هر یک دقیقه پنج درجه سلسیوس دمای کوره افزایش یافت تا دما به ۵۰۰ درجه سلسیوس (دمای نهایی) رسید و سپس نمونه‌ها به مدت ۴ ساعت در این دما نگهداری شدند. پس از آن، زغال‌های زیستی تولیدی در دمای اتاق به تدریج سرد شدند و قبل از استفاده از الک ۰/۵ میلی‌متری عبور داده شدند (۲۸). برخی از ویژگی‌های شیمیایی زغال‌های زیستی تولیدی توسط روش‌های استاندارد آزمایشگاهی اندازه‌گیری شدند

(جدول ۱). پهاش توسط روش سان و همکاران (۲۰۱۴) با استفاده از سوسپانسیون ۱ : ۲۰ زغال‌زیستی به آب مقطر (۴۱)، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره ۱۰:۱ زغال‌زیستی به آب مقطر (۴۹) و درصد کربن، 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 مس از عصاره حاصل از روش خشک‌سوزانی 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 و غلظت مس توسط دستگاه جذب اتمی (AAS; PG 990, PG Instruments Ltd. UK) تعیین شد. به منظور شناسایی گروه‌های عاملی سطحی زغال‌زیستی، از دستگاه اسپکتروسکوپ FTIR (Shimadzu DR-8001) استفاده شد.

جدول ۱- برخی از خصوصیات شیمیایی زغال‌های زیستی به کار رفته در آزمایش.

Table 1. Some chemical characteristics of applied biochars.

کود گوسفندی (Sheep manure)	سبوس برنج (Rice husk)	تفاله ریشه شیرین‌بیان (Licorice root pulp)	کاه گندم (Wheat straw)	کاه ذرت (Corn straw)	خصوصیت (Property)
9.96	1.82	2.40	11.62	5.14	قابلیت هدایت الکتریکی (EC (1:10)(dS m ⁻¹))
10.20	11.00	9.50	10.50	10.60	پهاش (pH (1:20))
129.00	47.60	42.80	80.00	74.40	ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC (Cmol(+) kg ⁻¹))
21.50	3.50	nd	2.85	14.05	مس (Copper (mg kg ⁻¹))
0.25	0.09	0.06	0.04	0.30	فسفر (Phosphorous (%))
31.79	49.22	57.76	56.25	68.02	کربن (Carbon (%))
1.00	2.19	2.25	2.48	2.84	هیدروژن (Hydrogen (%))
0.90	0.77	2.43	0.71	1.24	نیتروژن (Nitrogen (%))

قابلیت هدایت الکتریکی آن در عصاره ۱ به ۱۰ آب مقطر به زئولیت به ترتیب ۱۰ و ۰/۲ دسی‌زیمنس بر متر بود. جدول ۲ ترکیب عنصری نمونه زئولیت مورد استفاده در این آزمایش را نشان می‌دهد.

زئولیت: زئولیت طبیعی مورد استفاده در این آزمایش از معادن استان سمنان جمع‌آوری و بسته‌بندی شده بود. نمونه زئولیت موردنظر آسیاب و سپس از الک ۰/۵ میلی‌متری عبور داده شد. ظرفیت تبادل کاتیونی آن ۸۱ میلی‌اکی‌والان در صد گرم بود (۸). پهاش و

جدول ۲- ترکیب عنصری زئولیت مورد استفاده (%).

Table 2. 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

مقطر و نمک سولفات مس (CuSO₄, 5H₂O) افزوده شد و کاملاً مخلوط گردید به طوری که مقدار مس افزوده شده به هر کیلوگرم خاک ۵۰۰ میلی‌گرم باشد. 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 مزرعه رسانده شد و سپس در دمای اتاق رها شدند تا خشک شوند. تر و خشک شدن متوالی خاک جهت مخلوط شدن کافی مس با خاک، رسیدن به حالت تعادل و شبیه‌سازی شرایط واقعی مزرعه پنج بار متوالی (حدود ۶ هفته) تکرار شد (۴).

نمونه‌برداری و آلوده‌سازی خاک: جهت انجام این پژوهش مقدار مناسبی خاک از افق سطحی (۰-۳۰ سانتی‌متر) از مزارع دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی داراب واقع در ۲۶۰ کیلومتری جنوب شرقی شیراز واقع در استان فارس برداشته شد. پس از هواخشک کردن و عبور از الک ۲ میلی‌متری برخی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی خاک به روش‌های استاندارد آزمایشگاهی اندازه‌گیری شد (جدول ۳). نمونه‌های ۲۰۰ گرمی از خاک مورد آزمایش را توزین و در جعبه‌های پلاستیکی قرار داده شدند. به هر کدام از نمونه‌ها ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی حاوی عنصر مس تهیه شده از آب

جدول ۳- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد آزمایش قبل از آلوده‌سازی.

Table 3. Some physicochemical properties of soil sample before polluting.

مقدار (Value)	خصوصیت (Property)	مقدار (Value)	خصوصیت (Property)
15.0	فسفر قابل استفاده (Available-P (mg kg ⁻¹))	لومی (Loamy)	بافت خاک (Soil texture)
0.8	روی عصاره‌گیری شده با دی‌تی‌پی‌ا (DTPA-Zinc (mg kg ⁻¹))	7.6	پهاش (pH)
1.5	مس عصاره‌گیری شده با دی‌تی‌پی‌ا (DTPA-Copper (mg kg ⁻¹))	0.9	قابلیت هدایت الکتریکی (EC (dS m ⁻¹))
12.6	منگنز عصاره‌گیری شده با دی‌تی‌پی‌ا (DTPA-Manganese (mg kg ⁻¹))	1.2	ماده آلی (OM (%))
5.3	آهن عصاره‌گیری شده با دی‌تی‌پی‌ا (DTPA-Iron (mg kg ⁻¹))	17.3	ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC (Cmol(+) kg ⁻¹))
17.0	مس کل (Total copper (mg kg ⁻¹))	52.0	کربنات کلسیم معادل (CCE (%))

زغال‌زیستی و زئولیت طبق طرح آزمایشی کاملاً مخلوط شدند. سپس رطوبت خاک‌ها، توسط آب مقطر به نزدیک ظرفیت مزرعه رسانده شد. نمونه‌ها به مدت ۹۰ روز و در دمای اتاق ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) نگهداری شدند و در طول دوره انکوباسیون رطوبت خاک‌ها توسط آب مقطر و با استفاده از روش وزنی در حدود ظرفیت مزرعه نگه داشته شدند. پس از اتمام دوره انکوباسیون نمونه‌های خاک هواخشک و پس از عبور از الک ۲ میلی‌متری جهت آنالیز شیمیایی در آزمایشگاه نگهداری شدند.

عصاره‌گیری دنباله‌ای و شاخص تفکیک کاهش‌یافته:
مس خاک توسط روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) به ۵ شکل مختلف جداسازی شد. شرح و جزئیات این روش در جدول ۴ نمایش داده شده است (۴۰).

طرح آماری: آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد. فاکتورها شامل زئولیت در سه سطح (۰ (Z_0), ۳ (Z_1) و ۶ (Z_2) درصد وزنی) و زغال‌زیستی در شش سطح (عدم کاربرد زغال‌زیستی (C)، زغال‌زیستی کاه گندم (WSB)، زغال‌زیستی کاه ذرت (CSB)، زغال‌زیستی تفاله ریشه شیرین‌بیان (LRB)، زغال‌زیستی سیوس برنج (RHB) و زغال‌زیستی کود گوسفندی (SMB)) 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 انکوباسیون خاک:** نمونه‌های ۲۰۰ گرمی خاک آلوده شده موجود در جعبه‌های پلاستیکی، با

جدول ۴- روش عصاره‌گیری دنباله‌ای (اسپوزیتو و همکاران، ۱۹۸۲).

Table 4. Sequential extraction procedure (Sposito et al., 1982).

ترکیب شیمیایی عصاره‌گیر (Chemical composition of extractant)	غلظت عصاره‌گیر (Extractant concentration (M))	وزن مخصوص (Specific gravity (g cm^{-3}))	زمان تکان دادن (Shaking time (h))	شکل شیمیایی (Chemical forms)
KNO_3	0.5	1.02	16	محلول+تبادلی (WEx)
$X\text{-H}_2\text{O}$	55.5	0.99	2	جذب‌شده (Sor)
NaOH	0.5	1.01	16	آلی (OM)
Na_2EDTA	0.05	1	6	کربناتی (Car)
HNO_3	4	1.12	16	باقی‌مانده (Res)

WEx: water soluble and exchangeable form; Srb: adsorbed form; OM: organic form; Car: carbonatic form; Res: residual form.

شاخص تفکیک کاهش‌یافته (I_R)، شدت نسبی پیوند فلزات سنگین با ذرات خاک را به طور کمی توصیف می‌کند و مقدار آن از معادله زیر به دست می‌آید.

به منظور مقایسه تحرک و زیست‌فراهمی مس در تیمارهای مختلف از شاخص تفکیک کاهش‌یافته^۱ (I_R) هن و همکاران (۲۰۰۳) استفاده شد (۱۳). درصد

1- Reduced partitioning index

۴۲ صاف شدند و مقدار مس موجود در محلول صاف شده، توسط دستگاه جذب اتمی تعیین شد. سپس داده‌های آزادسازی مس را به مدل سینتیکی مرتبه یک دوفازی (Tow first order reaction model) که توسط سانتوس و همکاران (۲۰۱۰) ارائه شده است (۳۸)، برازش داده شدند. این مدل سینتیکی مس را به سه جزء Q_1 ، Q_2 و Q_3 تقسیم‌بندی می‌کند:

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

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

که در آن، q بیانگر مقدار مس آزاد شده در زمان t ($mg.kg^{-1}$)، Q_1 ($mg.kg^{-1}$) میزان مس لبایل یا جزء قابل عصاره‌گیری آسان در ارتباط با ثابت سرعت آزادسازی k_1 (h^{-1})، Q_2 ($mg.kg^{-1}$) نشان‌دهنده مقدار مس کم‌تر لبایل یا جزء کم‌تر قابل عصاره‌گیری در ارتباط با ثابت سرعت آزادسازی k_2 (h^{-1})، Q_3 ($mg.kg^{-1}$) بیانگر جزء غیرقابل عصاره‌گیری است که از تفاوت میان مس کل با مجموع جزءهای Q_1 و Q_2 به دست می‌آید. این مدل توسط خطای استاندارد (SE) و ضریب تبیین (r^2) سنجیده شد. پارامترهای مربوط به این مدل سینتیکی توسط برازش غیرخطی داده‌های آزادسازی توسط نرم‌افزار Sigma plot 12.3 به دست آمد.

نتایج و بحث

ویژگی زغال‌های زیستی: در بررسی گروه‌های عاملی سطحی زغال‌های زیستی مورد مطالعه با FTIR، پیک‌های با عدد موجی 3433 ، 3416 ، 3431 ، 3414 و 3420 مربوط به گروه‌های عاملی الکل‌ها و فنول‌ها، آمین‌های نوع اول و دوم و همچنین آمیدها، 2872 ، 2939 ، 2931 و 2877 مربوط به گروه‌های کربونیل و همچنین پیوند کربن-هیدروژن کششی موجود در آلکان‌ها، 1585 ، 1581 ، 1588 ، 1571 و

$$IR = \frac{I}{(K)^n} * 100$$

که در آن، K تعداد مراحل عصاره‌گیری، n عدد صحیح و مقدار آن برابر ۲ است و I شاخص تفکیک و مقدار آن طبق رابطه زیر محاسبه می‌گردد.

$$I = \sum_{i=1}^K F_i * (i)^n$$

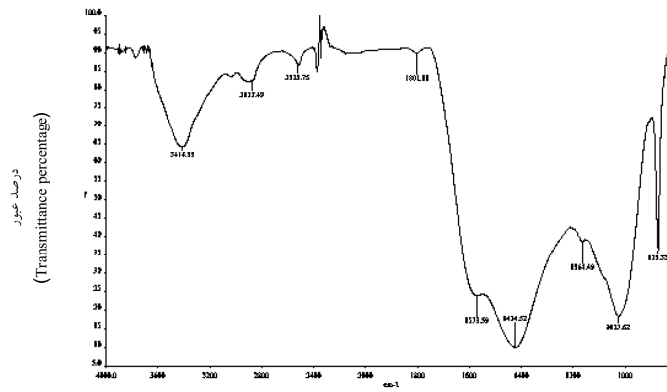
که در آن، i شماره مرحله عصاره‌گیری که مقدار آن مطابق با قدرت و شدت عصاره‌گیر در استخراج عناصر سنگین افزایش می‌یابد. به‌عنوان مثال برای اولین مرحله عصاره‌گیری عدد ۱ و برای آخرین مرحله عصاره‌گیری عدد ۵ در نظر گرفته شده است و F نسبت عنصر عصاره‌گیری شده در یک مرحله به کل آن عنصر در خاک.

به‌طورکلی با پارامتر IR می‌توان شدت پیوند یک عنصر در تیمارهای مختلف در یک خاک را با یکدیگر مقایسه نمود. هرچه مقدار IR کم‌تر باشد نشانگر این است که عنصر موردنظر عمدتاً در شکل‌های با قابلیت دسترسی (زیست‌فراهمی) بیش‌تر نظیر شکل محلول + تبدلی وجود دارد و مقدار تحرک و پویایی آن بیش‌تر خواهد بود.

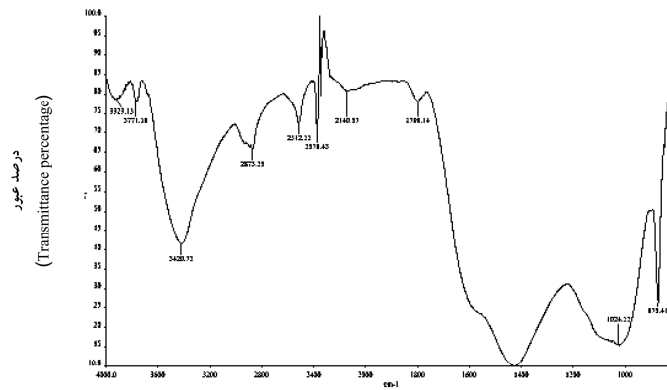
سینتیک آزادسازی مس: مطالعه سینتیک آزادسازی مس با استفاده از عصاره‌گیر EDTA ۰/۰۱ مولار با پهاش ۷ انجام شد (۹) به‌طوری‌که به ۵ گرم نمونه خاک هر تیمار ۲۵ میلی‌لیتر محلول EDTA با پهاش ۷ افزوده شد و برای مدت زمان‌های ۰/۰۸۳، ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲، ۶، ۱۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت در دمای 25 ± 1 درجه سلسیوس توسط شیکرانکوباتور تکان داده شد. نمونه‌های تکان خورده را برای مدت ۱۰ دقیقه در ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ و بلافاصله محلول زلال روئی خاک‌ها توسط کاغذ صافی واتمن

اثر کاربرد زغال‌های زیستی و سطوح زئولیت بر پهاش و قابلیت هدایت الکتریکی خاک: نتایج تجزیه واریانس داده‌ها (جدول ۵) نشان داد که اثرات اصلی تیمارهای زئولیت و زغال‌زیستی و همچنین اثرات متقابل آن‌ها بر تغییرات پهاش خاک از نظر آماری در سطح یک درصد معنی‌دار بود در حالی که فقط اثرات اصلی کاربرد تیمارهای زغال زیستی بر تغییرات قابلیت هدایت الکتریکی خاک در سطح یک درصد معنی‌دار بود. در اثر افزودن سطوح زئولیت و زغال‌های زیستی کاربردی پهاش خاک به‌طور معنی‌داری نسبت به تیمار شاهد افزایش یافت (شکل ۲). کم‌ترین میزان پهاش خاک در تیمار مرکب عدم کاربرد زئولیت و زغال‌زیستی (CZ_0) (۸/۲۳) و بیش‌ترین مقدار پهاش خاک در تیمارهای مرکب $SMBZ_2$ (۸/۶۵) و $LRBZ_2$ (۸/۶۸) مشاهده شد که اختلاف بین آن‌ها از نظر آماری معنی‌دار نبود (شکل ۲). افزایش پهاش خاک در اثر افزودن زغال‌زیستی می‌تواند در نتیجه تولید خاکستر و حل شدن هیدرواکسیدها و کربنات‌های موجود در آن باشد (۲۴). همچنین زئولیت احتمالاً به‌دلیل ماهیت شدیداً قلیایی خود (پهاش ۱۰) سبب افزایش پهاش خاک مورد آزمایش شده است. در تیمار عدم کاربرد زغال زیستی (C)، افزایش سطوح زئولیت از Z_0 به Z_2 سبب افزایش ۰/۴ واحدی در مقدار پهاش خاک شد در صورتی‌که در تیمارهای کاربرد زغال‌زیستی، افزایش سطوح زئولیت پهاش خاک را در حدود ۰/۱۳ تا ۰/۳ واحد افزایش داد. میزان افزایش کم‌تر پهاش خاک در تیمارهای کاربردی زغال‌زیستی در اثر افزایش سطوح زئولیت، احتمالاً می‌تواند مربوط به افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک در اثر افزودن زغال‌زیستی به خاک و در نتیجه آن افزایش ظرفیت بافری خاک و مقاومت بیش‌تر خاک در برابر تغییرات پهاش باشد.

۱۵۹۰ مربوط به پیوند دوگانه کربن-کربن کششی در آلکن‌ها، ۱۴۳۰، ۱۴۲۴، ۱۴۰۸ و ۱۴۲۱ مربوط به پیوند کربن-هیدروژن خمشی موجود در آلکن‌ها، ۱۱۱۳، ۱۲۴۷، ۱۰۹۶، ۱۰۲۷ و ۱۰۲۴ مربوط به گروه‌های عاملی کربوکسیل، الکل‌ها، آمین‌های آلیفاتیک، استرها و اترهای با پیوند دوگانه، ۸۷۳، ۸۷۶ و ۸۷۰ مربوط به پیوند هیدروژن-کربن خمشی موجود در آلکن‌ها است. پیک‌های یاد شده در بالا در هر پنج زغال کاربردی مشترک بود. در زغال‌زیستی کود دامی، پیک با عدد موجی ۲۵۱۲ مربوط به پیوند هیدروژن-گوگرد کششی است و پیک با عدد موجی ۳۰۳۳ در زغال‌زیستی کاه گندم مربوط به پیوند کربن-هیدروژن کششی موجود در آلکن‌ها است (۲۱). برای نمونه در شکل ۱ طیف‌های FTIR مربوط به زغال‌های زیستی تفاله ریشه شیرین‌بیان و کود گوسفندی را که دارای کم‌ترین و بیش‌ترین ظرفیت تبادل کاتیونی است، آورده شده است. همان‌طور که از شکل‌ها مشخص است، شدت پیک‌ها در دو نمودار مختلف متفاوت است که نشان‌دهنده تفاوت در میزان گروه‌های عاملی در دو زغال‌زیستی می‌باشد. قابلیت هدایت الکتریکی بیوچارهای مورد استفاده بسیار متفاوت بود به‌طوری‌که بیوچار سبوس برنج دارای کم‌ترین مقدار شوری (۱/۸۲ دسی‌زیمنس بر متر) و بیوچار کاه گندم دارای بیش‌ترین مقدار شوری (۱۱/۶۲ دسی‌زیمنس بر متر) بود. پهاش همه بیوچارها شدیداً قلیایی (بالای ۹) و بیش‌ترین مقدار پهاش مربوط به بیوچار سبوس برنج (۱۱) بود. ظرفیت تبادل کاتیونی (میلی‌اکی‌والان بر صد گرم)، مقدار مس (میلی‌گرم بر کیلوگرم) و فسفر (درصد) بیوچارها به‌ترتیب در دامنه ۱۲۹-۴۲/۸، ۲۱/۵۰-۰ و ۰/۳-۰/۰۴ بود. همچنین درصد کربن و نیتروژن موجود در نمونه‌های بیوچار به‌ترتیب در دامنه ۳۱/۷۹-۶۸/۰۲ و ۲/۴۳-۰/۷۱ متغیر بود.

(Wavenumber (cm⁻¹)) عدد موجی

LRB (الف) طیف

(Wavenumber (cm⁻¹)) عدد موجی

SMB (ب) طیف

شکل ۱- طیف‌های FTIR مربوط به زغال‌زیستی تفاله‌ریشه شیرین بیان (LRB) (الف) و کود گوسفندی (SMB) (ب).

Figure 1. FTIR spectra of licorice root pulp (LRB) (A) and sheep manure biochars (SMB) (B).

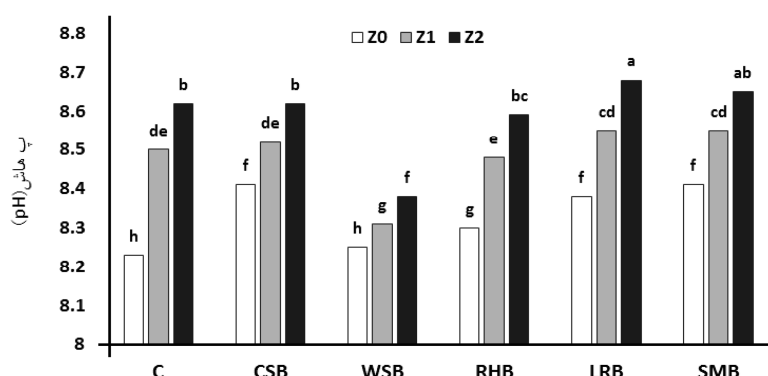
جدول ۵- میانگین مربعات اثر کاربرد زغال‌زیستی و زئولیت بر پهاش و قابلیت هدایت الکتریکی یک خاک آهکی آلوده به مس.

Table 5. Mean squares of effect of biochar and zeolite application on Ph and Electrical conductivity of a Cu-contaminated calcareous soil.

پهاش (pH)	قابلیت هدایت الکتریکی (Electrical conductivity)	درجه آزادی (DF)	منابع تغییر (S. O. V)
0.065**	0.822**	5	زغال زیستی (Biochar)
0.309**	0.001 ^{ns}	2	سطوح زئولیت (Zeolite level)
0.006**	0.0001 ^{ns}	10	زغال زیستی × سطوح زئولیت (Biochar × Zeolite)
0.001	0.0001	36	خطا (Error)

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

** , ^{ns} are significant at 0.01 probability level and not significant respectively.



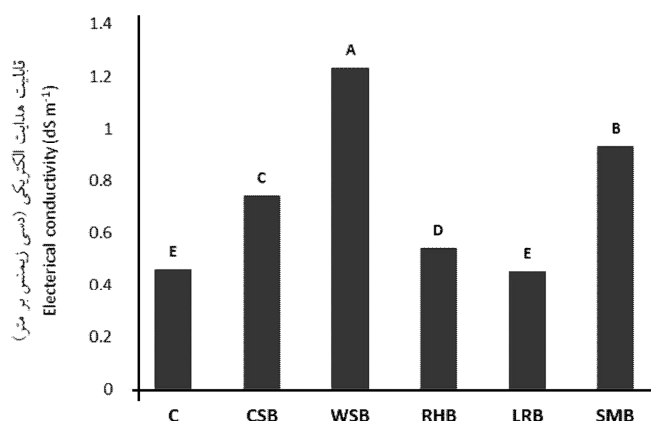
شکل ۲- اثرات متقابل کاربرد زغال‌های زیستی و سطوح زئولیت بر تغییر پ‌هاش (۱:۵) در یک خاک آهکی آلوده به مس.

Figure 2. Interaction Effects of biochars and zeolite levels application on changes of pH (1:5) in a Cu-contaminated calcareous soil.

C: خاک شاهد (Control soil)، CSB: زغال‌زیستی کاه ذرت (Corn straw biochar)، WSB: زغال‌زیستی کاه گندم (Wheat straw biochar)، RHB: زغال‌زیستی سیوس‌برنج (Rice husk biochar)، LRB: زغال‌زیستی تفاله‌شیرین‌بیان (Licorice root pulp biochar)، SMB: زغال‌زیستی کدو گوسفندی (Sheep manure biochar) بدون کاربرد زئولیت (Z₀، ۳ درصد وزنی زئولیت (3% W/W zeolite)، Z₁، ۶ درصد وزنی زئولیت (6% W/W zeolite).

هدایت الکتریکی خاک در اثر افزودن زغال‌زیستی می‌تواند در نتیجه افزوده شدن املاح موجود در زغال‌زیستی و همچنین تأثیر زغال‌زیستی بر ترکیبات خاک و آزادسازی عناصر محلول باشد (۳۱). احتمالاً به دلیل مقدار کم قابلیت هدایت الکتریکی زئولیت مورد استفاده (۰/۲ دسی‌زیمنس بر متر در عصاره ۱ به ۱۰ خاک به آب) تأثیری بر افزایش قابلیت هدایت الکتریکی در خاک نداشته است.

در اثر افزودن زغال‌های زیستی قابلیت هدایت الکتریکی خاک به‌طور معنی‌داری افزایش یافت به‌طوری‌که بیش‌ترین مقدار قابلیت هدایت الکتریکی مربوط به تیمار زغال‌زیستی کاه گندم (WSB) به‌میزان ۱/۲۳ دسی‌زیمنس بر متر بود (شکل ۳). البته بیش‌ترین مقدار هدایت الکتریکی در بین زغال‌های زیستی مورد استفاده نیز مربوط به زغال‌زیستی کاه گندم (۱۱/۶۲ دسی‌زیمنس بر متر) بود (جدول ۱). افزایش قابلیت



شکل ۳- اثرات اصلی کاربرد زغال‌های زیستی بر قابلیت هدایت الکتریکی (۱:۵) در یک خاک آهکی آلوده به مس.

Figure 3. Main effects of biochars application on electrical conductivity (1:5) in a Cu-contaminated calcareous soil.

توصیف پارامترها در شکل ۲ آورده شده است.

Parameters description is available in Figure 2.

جزءبندی شیمیایی و شاخص تفکیک کاهش یافته مس در خاک: ترتیب میانگین درصد نسبی شکل های شیمیایی مس در تیمارهای مختلف در خاک به صورت کربناتی (۴۲/۷۱) < باقی مانده (۳۷/۰۱) < آلی (۱۶/۷۶) < جذب شده (۲/۷۱) < محلول و تبادل (۰/۸) بود. زلفی باوریانی و مفتون (۲۰۱۰) با جداسازی شکل های مختلف مس در یک خاک آهکی با استفاده از عصاره گیری دنباله ای ترتیب فراوانی زیر را گزارش نمودند: شکل باقی مانده < شکل کربناتی < شکل آلی < شکل جذبی < شکل محلول و تبدلی (۵۲). در خاک های مورد مطالعه، در بین شکل های مختلف، کمترین مقدار مربوط به شکل محلول و تبدلی بود که با نتایج زلفی باوریانی و مفتون (۲۰۱۰) مطابقت دارد (۵۲). همچنین ضربایی و همکاران (۲۰۱۱) نتایج کاملاً مشابهی را در مورد خاک های آهکی استان یزد گزارش کردند (۵۰). مقدار کم مس در شکل محلول و تبدلی احتمالاً به دلیل پهاش بالای خاک مورد مطالعه است. متقیان و همکاران (۲۰۱۲) با جداسازی شکل های شیمیایی مس در چند خاک آهکی گزارش کردند که بعد از شکل محلول و تبدلی، شکل آلی مس کمترین مقدار را به خود اختصاص داد (۲۷). آنان علت این امر را مقدار کم ماده آلی خاک های مورد مطالعه و همچنین گرایش قوی مس برای پیوند با اکسیدهای آهن گزارش کردند. بیشترین شکل مس، در خاک مورد مطالعه مربوط به مس متصل به کربنات ها بود. زمانی که مواد آلی فراوانی کمتری دارند، کربنات ها می توانند جذب کننده مهمی برای تعداد زیادی از فلزات باشند. شکل کربناتی، شکل پیوندی سستی است و با شرایط محیطی به راحتی تغییر می کند. این شکل به تغییر پهاش بسیار حساس است (۱۱). ریحانی تبار و همکاران (۲۰۰۶) بیان کردند که واکنش کربنات کلسیم در خاک ها بیشتر به سطح ویژه

کربنات کلسیم که نشانه توزیع اندازه ذرات کربنات کلسیم خاک است، بستگی دارد تا به مقدار کل کربنات کلسیم (۳۵). با این وجود سیمز (۱۹۸۶) همبستگی مثبت و معنی داری بین شکل کربناتی مس و مقدار کل کربنات کلسیم خاک گزارش نمود (۳۹). در خاک مورد مطالعه حدود ۵۲ درصد کربنات کلسیم معادل وجود دارد که نقش به سزایی در تشکیل این شکل مس در خاک دارد.

نتایج تجزیه واریانس داده ها (جدول ۶) نشان داد که اثرات اصلی تیمارهای زغال زیستی و ژئولیت و همچنین اثرات متقابل آن ها بر غلظت شکل های شیمیایی و همچنین شاخص تفکیک کاهش یافته مس در سطح یک درصد از نظر آماری معنی دار بود. نتایج مقایسه میانگین اثرات اصلی تیمار ژئولیت نشان داد که با افزایش سطوح کاربرد ژئولیت در خاک از Z_0 به Z_2 ، شکل های محلول + تبدلی، جذبی، آلی و کربناتی مس به طور معنی داری به ترتیب به میزان ۵/۴۶، ۷/۸۰، ۱۰/۴۰ و ۱۵/۳۰ درصد کاهش یافت در حالی که شکل باقی مانده مس از ۱۷۰/۰۴ میلی گرم بر کیلوگرم خاک در تیمار Z_0 به ۲۱۸/۶۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک در تیمار Z_2 به طور معنی داری افزایش یافت (جدول ۷). بورلاکوفس و همکاران (۲۰۱۲) گزارش کردند که افزودن ژئولیت به یک خاک آلوده به مس، به طور قابل ملاحظه ای مقدار مس قابل استفاده را کاهش داد و بیان کردند که ژئولیت می تواند جهت اصلاح خاک های آلوده به عنوان یک ماده به ساز استفاده شود (۷). ون و همکاران (۲۰۱۶) مشاهده کردند که شکل محلول + تبدلی و آلی مس در اثر افزودن ژئولیت به یک خاک آلوده به طور معنی داری کاهش یافت (۴۷). ابولکاشم و همکاران (۲۰۱۴) با کاربرد ۵ درصد وزنی ژئولیت در یک خاک آلوده به سرب به مدت ۳۵ روز مشاهده کردند که شکل محلول + تبدلی سرب ۷۵ درصد و

شکل کربناتی به‌میزان ۵۰ درصد کاهش و شکل اکسیدی سرب به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش یافت (۲). لومبی و همکاران (۲۰۰۲) افزایش پ‌ه‌اش، جذب سطحی شیمیایی و احتمالاً بخشیدگی عناصر فلزی به داخل ساختار کانی را از عوامل مؤثر در تثبیت فلزات سنگین در اثر کاربرد کانی آلومینوسیلیکات بوکسیت در خاک دانستند (۲۳). 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. همچنین در اثر افزودن زئولیت میزان ظرفیت تبادل کاتیونی خاک افزایش یافته و میزان تبادل فلزی در ساختمان زئولیت افزایش می‌یابد (۳۴). نتایج مقایسه میانگین اثرات اصلی تیمار زغال‌زیستی نشان داد که کاربرد زغال‌های زیستی کود دامی، تفاله ریشه شیرین‌بیان، کاه گندم و کاه ذرت سبب کاهش معنی‌دار شکل محلول + تبدالی مس نسبت به تیمار شاهد (عدم کاربرد زغال‌زیستی) شد در حالی‌که زغال‌زیستی سبوس برنج تأثیر معنی‌داری را بر این بخش مس نداشت (جدول ۷). تأثیر زغال‌های زیستی کود دامی، کاه گندم و کاه ذرت در کاهش بخش محلول + تبدالی مس از نظر آماری یکسان و به‌طور معنی‌داری کم‌تر از کاربرد تفاله ریشه شیرین‌بیان بود. بیش‌ترین مقدار شکل محلول + تبدالی در تیمار مرکب عدم کاربرد زغال‌زیستی و زغال‌زیستی در تفاله ریشه شیرین‌بیان بود. بیش‌ترین مقدار شکل کربناتی در این شکل مس در تیمار زغال‌زیستی کاه گندم مشاهده شد که حدود ۳۲/۵ درصد کاهش نسبت به تیمار شاهد نشان داد. ترتیب غلظت شکل کربناتی مس در تیمارهای مختلف زغال‌زیستی به‌صورت شاهد < تفاله ریشه شیرین‌بیان < سبوس برنج < کاه ذرت < کود دامی < کاه گندم بود. میانگین اثرات متقابل تیمارهای زئولیت

شکل کربناتی به‌میزان ۵۰ درصد کاهش و شکل اکسیدی سرب به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش یافت (۲). لومبی و همکاران (۲۰۰۲) افزایش پ‌ه‌اش، جذب سطحی شیمیایی و احتمالاً بخشیدگی عناصر فلزی به داخل ساختار کانی را از عوامل مؤثر در تثبیت فلزات سنگین در اثر کاربرد کانی آلومینوسیلیکات بوکسیت در خاک دانستند (۲۳). افزودن زئولیت به خاک سبب می‌شود رقابت یون هیدروژن با عناصر فلزی بر سر جذب توسط لیگاندها کاهش یابد و شکل‌هایی از عناصر با پایداری بیش‌تر تشکیل شود. همچنین در اثر افزودن زئولیت میزان ظرفیت تبادل کاتیونی خاک افزایش یافته و میزان تبادل فلزی در ساختمان زئولیت افزایش می‌یابد (۳۴). نتایج مقایسه میانگین اثرات اصلی تیمار زغال‌زیستی نشان داد که کاربرد زغال‌های زیستی کود دامی، تفاله ریشه شیرین‌بیان، کاه گندم و کاه ذرت سبب کاهش معنی‌دار شکل محلول + تبدالی مس نسبت به تیمار شاهد (عدم کاربرد زغال‌زیستی) شد در حالی‌که زغال‌زیستی سبوس برنج تأثیر معنی‌داری را بر این بخش مس نداشت (جدول ۷). تأثیر زغال‌های زیستی کود دامی، کاه گندم و کاه ذرت در کاهش بخش محلول + تبدالی مس از نظر آماری یکسان و به‌طور معنی‌داری کم‌تر از کاربرد تفاله ریشه شیرین‌بیان بود. بیش‌ترین مقدار شکل محلول + تبدالی در تیمار مرکب عدم کاربرد زغال‌زیستی و زغال‌زیستی در تفاله ریشه شیرین‌بیان بود. بیش‌ترین مقدار شکل کربناتی در این شکل مس در تیمار زغال‌زیستی کاه گندم مشاهده شد که حدود ۳۲/۵ درصد کاهش نسبت به تیمار شاهد نشان داد. ترتیب غلظت شکل کربناتی مس در تیمارهای مختلف زغال‌زیستی به‌صورت شاهد < تفاله ریشه شیرین‌بیان < سبوس برنج < کاه ذرت < کود دامی < کاه گندم بود. میانگین اثرات متقابل تیمارهای زئولیت

و تبدیل آن به شکل‌هایی با پایداری بیشتر باشد. میزان کربن آلی محلول یکی از عوامل مؤثر در تحرک مس در خاک است. کاربرد زغال‌زیستی در خاک سبب کاهش کربن آلی محلول در آب شده و احتمالاً سبب جذب و کمپلکس عناصر به‌صورت اختصاصی روی سطوح زغال‌زیستی از طریق گروه‌های عاملی فعال می‌گردد (۲۰). گومز- ایلز و همکاران (۲۰۱۱) گزارش کردند که کاربرد زغال‌زیستی حاصل از چوب سخت به‌مدت ۲۸ روز در یک خاک آهکی آلوده سبب کاهش معنی‌دار مس محلول در آب شد (۱۲). جیانگ و همکاران (۲۰۱۲) با کاربرد زغال‌زیستی کاه برنج در دو سطح ۳ و ۵ درصد وزنی در یک خاک اولتی‌سول که به‌صورت مصنوعی آلوده شده بود (۵ میلی‌مول بر کیلوگرم خاک از عناصر مس، سرب و کادمیم)، بیان کردند که با افزایش سطوح کاربرد زغال‌زیستی شکل محلول در اسید مس به‌طور معنی‌داری کاهش یافت (۱۷). لوچینی و همکاران (۲۰۱۴) در اثر کاربرد زغال‌زیستی چوب سخت (دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس و ۴۸ ساعت) به‌میزان ۲۵ و ۵۰ تن در هکتار در یک خاک آلوده، مشاهده کرد که شکل محلول + تبدالی و جذبی مس به‌طور معنی‌داری کاهش یافت در صورتی‌که شکل باقی‌مانده مس به‌طور معنی‌داری افزایش یافت (۲۴). یانگ و همکاران (۲۰۱۶) با افزایش سطوح (۰، ۱ و ۵ درصد وزنی) کاربرد زغال‌زیستی کاه برنج و چوب خیزران (تهیه شده در دمای بالای ۵۰۰ درجه سلسیوس) به یک خاک آلوده در یک آزمایش انکوباسیون یک‌ساله، گزارش کردند که شکل محلول و تبدالی مس (عصاره‌گیری شده توسط کلرید کلسیم) به‌طور معنی‌داری کاهش یافت (۴۹). آنان بیان کردند که قابلیت عصاره‌پذیری مس رابطه منفی معنی‌داری در سطح یک درصد با پ‌هاس و فسفر قابل‌استفاده خاک

و زغال‌زیستی نشان داد که بیش‌ترین مقدار شکل کربناتی مس در تیمار مرکب عدم کاربرد زئولیت و زغال‌زیستی (CZ₀) (۲۸۸/۱ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) و کم‌ترین مقدار در تیمار مرکب کاربرد زغال‌زیستی کود دامی و سطح ۶ درصد وزنی زئولیت (SMBZ₂) مشاهده شد (جدول ۷). کاربرد همه تیمارهای زغال‌زیستی سبب افزایش معنی‌دار شکل باقی‌مانده مس شدند به‌طوری‌که بیش‌ترین میزان افزایش این شکل در تیمار زغال‌زیستی کود دامی به‌میزان ۴۱/۴ درصد نسبت به تیمار شاهد بود. به‌ترتیب کم‌ترین و بیش‌ترین مقدار شکل باقی‌مانده در تیمارهای مرکب عدم کاربرد زئولیت و زغال‌زیستی (CZ₀) (۱۰۱/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) و کاربرد زغال‌زیستی کود دامی و سطح ۶ درصد وزنی زئولیت (SMBZ₂) (۲۶۱/۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) مشاهده شد (جدول ۷). نتایج نشان‌دهنده این است که در اثر کاربرد سطوح زئولیت و تیمارهای زغال‌زیستی در خاک مس از شکل‌هایی با قابلیت استفاده بیش‌تر کاسته شده و به شکل باقی‌مانده که پایدارترین شکل مس و تقریباً برای گیاه غیرقابل استفاده است، تبدیل و سبب تثبیت و کاهش زیست‌فراهمی مس در خاک شده است. افزودن سطوح زئولیت و زغال‌های زیستی در این آزمایش سبب افزایش معنی‌دار پ‌هاس خاک در این آزمایش شد (شکل ۲). همچنین بین پ‌هاس خاک در تیمارهای مختلف با شکل‌های محلول + تبدالی و آلی مس همبستگی منفی معنی‌داری وجود داشت در حالی‌که شکل باقی‌مانده مس همبستگی مثبت و معنی‌داری را با پ‌هاس خاک نشان داد (جدول ۸). این موضوع نشان‌دهنده این است که افزایش پ‌هاس تحت‌تأثیر کاربرد زئولیت و زغال‌زیستی، می‌تواند یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر در تثبیت مس در خاک

داشت. لو و همکاران (۲۰۱۶) با کاربرد زغال‌زیستی چوب خیزران (تهیه شده در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت) و کاه برنج (تهیه شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۰/۵ ساعت) در یک خاک آلوده در دو سطح ۱ و ۵ درصد وزنی و دو اندازه مختلف (کم‌تر از ۱ و ۰/۲۵ میلی‌متر) مشاهده کردند که با کاربرد همه تیمارهای زغال‌زیستی (هر دو نوع، دو اندازه و دو سطح) شکل کربناتی مس به‌طور معنی‌داری کاهش نشان داد و اثر سطح ۵ درصد به‌طور محسوسی بیش‌تر بود. بخش مس متصل به اکسیدهای آهن و منگنز در اثر کاربرد همه تیمارها به‌جز سطح یک درصد زغال‌زیستی کاه گندم و اندازه کمتر از ۰/۲۵ میلی‌متر به‌طور معنی‌داری کاهش یافت. شکل آلی مس در اثر افزودن زغال‌زیستی کاه برنج

(هر دو سطح و اندازه) افزایش یافت در حالی که فقط تیمار زغال‌زیستی چوب خیزران در اندازه کوچک و سطح ۵ درصد وزنی سبب افزایش این شکل مس شد. شکل باقی‌مانده مس تحت‌تأثیر کاربرد تیمارهای زغال‌زیستی قرار نگرفت. آنان بیان کردند که به‌طور کلی تأثیر زغال‌زیستی کاه برنج در تثبیت مس به‌خصوص در سطح ۵ درصد وزنی و اندازه کم‌تر از ۰/۲۵ میلی‌متر نسبت به زغال‌زیستی چوب خیزران بیش‌تر بود (۲۵). بنابراین نوع زغال‌زیستی کاربردی، میزان مصرف، اندازه ذرات زغال‌زیستی، دما و مدت زمان تشکیل زغال‌زیستی و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک را می‌توان از عوامل مؤثر بر توزیع شکل‌های شیمیایی مس در خاک به‌شمار آورد.

جدول ۶- میانگین مربعات اثر کاربرد زغال‌های زیستی مختلف و سطوح زئولیت بر تغییر شکل‌های شیمیایی مس در یک خاک آهکی آلوده به مس.

Table 6. Mean squares of Effect of biochar and zeolite levels on changes of copper chemical forms in a Cu-contaminated calcareous soil.

شاخص تفکیک کاهشی (IR)	باقی‌مانده (Res)	کربناتی (Car)	آلی (OM)	جذب‌ی (Sor)	محلول و تبادل‌ی (WsEx)	درجه آزادی (DF)	منابع تغییر (S. O. V)
81.94**	14545.68**	11221.35**	212.35**	15.40**	0.25**	5	زغال‌زیستی (Biochar)
72.29**	10727.37**	6284.03**	435.63**	8.89**	0.34**	2	سطوح زئولیت (Zeolite level)
4.57**	525.58**	280.39**	137.81**	6.01**	0.13**	10	زغال‌زیستی × سطوح زئولیت (Biochar × Zeolite)
0.082	14.947	15.178	2.711	0.795	0.024	36	خطا (Error)

** معنی‌دار در سطح یک درصد.

** is significant at 1 % probability level.

توصیف پارامترها در جدول ۴ آورده شده است.

Parameters description is available in Table 4.

جدول ۷- اثر کاربرد زغال‌های زیستی مختلف و سطوح زئولیت بر تغییر شکل‌های شیمیایی مس (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در یک خاک آهکی آلوده به مس.

Table 7. Effect of biochar and zeolite levels on changes of copper (mg kg^{-1}) chemical forms in a Cu-contaminated calcareous soil.

	SMB	LRB	RHB	WSB	CSB	C	تیمار Treatment
شکل محلول و تبادل (WsEx)							
4.24 A	3.96 e-g	4.04 d-f	4.56 d-f	4.08 d-f	4.05 d-f	4.75 a	Z ₀
4.25 A	4.44 bc	4.15 d-f	4.48 bc	4.13 d-f	4.11 d-f	4.22 c-e	Z ₁
4.01 B	4.01 d-g	3.73 g	4.05 d-f	4.28 cd	3.87 fg	4.11 d-f	Z ₂
	4.13 B	3.97 C	4.36 A	4.16 B	4.01 BC	4.36 A	
شکل جذب‌شده (Sor)							
14.37 A	14 cd	11.75 f	16.37 ab	13.34 d-f	16.81 ab	13.94 cd	Z ₀
14.55 A	11.89 ef	12.11 ef	15.19 bc	15.28 bc	15.78 ab	17.06 a	Z ₁
13.25 B	11.98 ef	13.55 de	15.19 bc	12.93 d-f	13.01 d-f	12.86 d-f	Z ₂
	12.63 D	12.47 D	15.58 A	13.85 C	15.20 AB	14.62 BC	
شکل آلی (OM)							
92.47 A	90.71 ce	93.87 b	92.06 bc	83 hi	84.50 gh	110.7 a	Z ₀
85.84 B	89.12 c-f	91.33 b-d	77.87 j	87.89 ef	80.41 ij	88.43 d-f	Z ₁
82.86 C	73.43 k	90.53 c-e	84.18 gh	86.83 fg	79.24 j	82.93 hi	Z ₂
	84.42 C	91.91 B	84.70 C	85.91 C	81.39 D	94.02 A	
شکل کربناتی (Car)							
237.5 A	209.5 h	271.1 bc	251.9 d	187.8 jk	216.4 fg	288.1 a	Z ₀
226.7 B	198.8 i	266.3 c	222 ef	183 kl	214.6 gh	275.8 b	Z ₁
201.1 C	169.4 m	228.1 e	191 j	180.5 l	184.8 j-l	252.9 d	Z ₂
	192.5 E	255.2 B	221.6 C	183.8 F	205.2 D	272.2 A	
شکل باقی‌مانده (Res)							
170.4 C	201.8 e	138.7 ij	153.3 h	230.4 c	196.9 e	101.2 K	Z ₀
187.8 B	216.8 d	144.2 i	200.3 e	229.4 c	203.7 e	132.7 j	Z ₁
218.6 A	261.7 a	184.4 f	225.1 c	237.1 b	238.5 b	164.9 g	Z ₂
	226.8 B	155.8 E	192.9 D	232.3 A	213 C	132.9 F	

* 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.

توصیف پارامترها در شکل ۲ و جدول ۴ آورده شده است.

Parameters description is available in Figure 2 and Table 4.

جدول ۸- ضریب همبستگی پیرسون (r) بین شکل‌های شیمیایی مس، درصد شاخص تفکیک کاهش‌یافته با پ‌هاش خاک.

Table 8. The Pearson correlation coefficient (r) between copper chemical forms, reduced partitioning index percentage with soil pH.

شخص تفکیک کاهش‌یافته (IR)	باقی‌مانده (Res)	کربناتی (Car)	آلی (OM)	جذب (Ads)	محلول و تبدلی (WsEx)	پ‌هاش (pH)
0.31*	0.32*	-0.17 ^{ns}	-0.51**	-0.23 ^{ns}	-0.47**	

** و * به ترتیب معنی‌دار در سطح یک درصد، پنج درصد و غیرمعنی‌دار.

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

توصیف پارامترها در جدول ۴ آورده شده است.

Parameters description is available in Table 4.

میزان آن در تیمار مرکب عدم کاربرد زئولیت و زغال‌زیستی (CZ₀) (۶۳/۲۱ درصد) مشاهده شد. همان‌طور که از نتایج مشخص است کاربرد تیمارهای زغال‌زیستی و زئولیت سبب افزایش شاخص تفکیک کاهش‌یافته شده که نشان‌دهنده نقش مثبت و مؤثر این تیمارها در تثبیت، کاهش زیست‌فراهمی مس در خاک و اتصال محکم‌تر آن به ذرات خاک است. همچنین بین شاخص تفکیک کاهش‌یافته مس و پ‌هاش خاک همبستگی مثبت و معنی‌داری وجود داشت (جدول ۸) که نشان‌دهنده این است که با افزایش پ‌هاش خاک تحت‌تأثیر کاربرد تیمارهای زئولیت و زغال‌زیستی، برهم‌کنش بین کاتیون مس و گروه‌های عاملی فعال در سطوح زغال‌زیستی و زئولیت افزایش یافته و سبب اتصال محکم‌تر مس در خاک می‌شود (۳۲). به‌طور کلی، مکانیسم‌های احتمالی جهت تثبیت فلزات سنگین توسط زغال‌زیستی عبارتند از الف) تشکیل رسوبات مانند فسفات‌ها و افزایش جذب اختصاصی عناصر فلزی (۱۷) ب) افزایش برهم‌کنش الکترواستاتیک و تبادل یونی بین کاتیون‌های فلزی و پروتون‌های مشتق شده از زغال‌زیستی (۴۵) و ج) افزایش برهم‌کنش الکترواستاتیک بین کاتیون‌های فلزی و گروه‌های عاملی فعال از طریق افزایش پ‌هاش خاک (۳۲).

مقایسه میانگین اثرات اصلی تیمار زغال‌زیستی بر درصد شاخص تفکیک کاهش‌یافته نشان داد که کاربرد هر پنج نوع زغال‌زیستی سبب افزایش این شاخص به‌طور معنی‌داری شد. ترتیب این شاخص در تیمارهای زغال‌زیستی مختلف به‌صورت کود گوسفندی = کاه گندم < کاه ذرت < سبوس برنج < تفاله ریشه شیرین‌بیان < شاهد بود (جدول ۹). همان‌طور که از جدول ۱ مشخص است بیش‌ترین ظرفیت تبادل کاتیونی مربوط به زغال‌زیستی کود گوسفندی و کم‌ترین مقدار مربوط به زغال‌زیستی تفاله ریشه شیرین‌بیان بود. به‌نظر می‌رسد که هرچه زغال‌زیستی افزوده شده به خاک دارای ظرفیت تبادل کاتیونی بیش‌تری باشد، شاخص تفکیک کاهش‌یافته عنصر مس را بیش‌تر کرده، در نتیجه اتصال این عنصر به ذرات خاک بیش‌تر شده و در خاک تحرک کم‌تری را خواهد داشت. به‌طورکلی با افزایش سطوح زئولیت کاربردی نیز مقدار شاخص تفکیک کاهش‌یافته به‌طور معنی‌داری افزایش یافت (جدول ۹). اثرات متقابل تیمارها نشان داد که بیش‌ترین میزان این شاخص در تیمار مرکب کاربرد زغال‌زیستی کود گوسفندی و سطح ۶ درصد وزنی زئولیت (SMBZ₂) (۷۶/۵۸ درصد) که دارای بیش‌ترین مقدار پ‌هاش و ظرفیت تبادل کاتیونی در بین تیمارها بود، مشاهده شد، در صورتی‌که کم‌ترین

جدول ۹- اثر کاربرد زغال‌زیستی و سطوح زئولیت بر درصد شاخص تفکیک کاهش‌یافته (IR) مس در خاک.

Table 9. Effect of biochar and zeolite levels on reduced partitioning index percentage of copper in soil.

	SMB	LRB	RHB	WSB	CSB	C	
69.01 C	71.34 gh	67 l	67.63 k	73.81 c	71.08 h	63.21 n	Z ₀
70.55 B	72.58 e	67.48 k	71.75 fg	73.27 d	71.86 f	66.37 m	Z ₁
72.99 A	76.58 a	70.21 i	73.19 d	74.02 c	74.61 b	69.31 j	Z ₂
	73.50 A	68.23 D	70.86 C	73.70 A	72.52 B	66.30 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.

توصیف پارامترها در شکل ۲ آورده شده است.

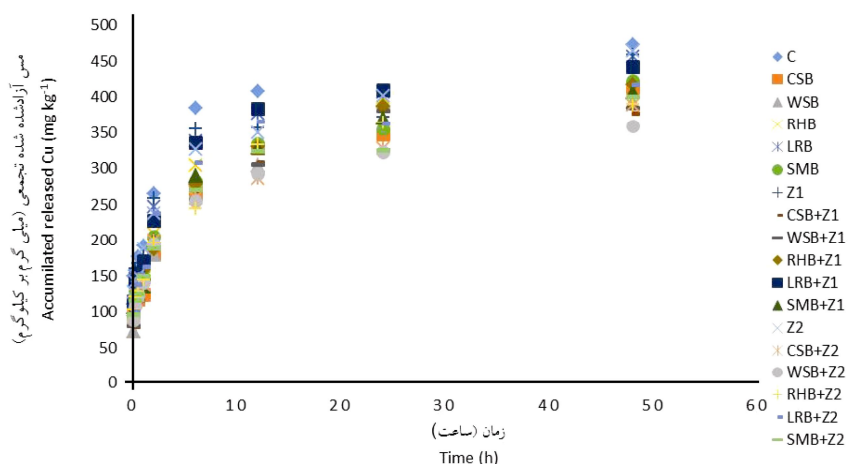
Parameters description is available in Figure 2.

آرام‌تر در ادامه نشانگر رها شدن عناصر از مکان‌هایی با انرژی پیوند بیشتر نسبت به بخش تبادل و همچنین منابع شیمیایی که با شکل تبادل در حال تعادل هستند، است (۱۸). کریشنامورتی و همکاران (۱۹۹۹) نیز گزارشی مشابه در مشارکت مکان‌هایی با واکنش‌پذیری مختلف در آزادسازی کادمیم از خاک ارائه کردند (۱۹). آزادسازی مس از خاک می‌تواند تحت چند فرایند مختلف انجام شود. سه مکانیسم عمده آزادسازی مس که در خاک‌های مختلف مشاهده شده است، عبارتند از حل شدن کانی‌های مختلف حاوی مس، آزادسازی مس از سطوح کانی‌ها و آزادسازی مس از ماده آلی طی فرایند معدنی‌شدن. سرعت آزادسازی مس بسته به سطوح کانی و مکانیسم جذب آن و همچنین سرعت حل شدن کانی‌های مختلف که خود بستگی به نوع کانی، درجه بلوری‌شدن و اندازه کانی دارد، متفاوت است (۳۶). خصوصیات آزادسازی مس در این مطالعه ممکن است در نتیجه چندین فرایند مختلف بالا باشد. نتایج آزادسازی مس نشان داد که تمام تیمارهای کاربردی مقدار آزادسازی مس را نسبت به تیمار شاهد در مدت زمان ۴۸ ساعت کاهش دادند. کم‌ترین میزان کاهش در آزادسازی مس نسبت به تیمار شاهد مربوط به تیمار کاربرد مجزای زئولیت در سطح ۳ درصدوزنی

آزادسازی مس در خاک توسط عصاره‌گیر EDTA: الگوی آزادسازی مس توسط عصاره‌گیر EDTA در طول مدت زمان واکنش (۵ دقیقه تا ۴۸ ساعت) در تیمارهای مختلف کاربردی یکسان بود و تنها تفاوت در میزان و سرعت آزادسازی مس در تیمارهای مختلف وجود داشت (شکل ۴). در همه تیمارها آزادسازی مس در ابتدا سریع و سپس با سرعت کم‌تری ادامه یافت تا به حال تعادل نزدیک شد. مقدار اندازه‌گیری شده آزادسازی مس در تیمارهای مختلف نشان داد که به‌طور میانگین حدود ۵۱ درصد از کل مس آزاد شده در مدت زمان ۴۸ ساعت در همان ۲ ساعت اول به‌صورت سریع آزاد شد و سپس روند آزادسازی با سرعت کم‌تر ادامه یافت. صادق و همکاران (۲۰۱۲) اثر کاربرد دو نوع ماده آلی در دو خاک آهکی را بر سینتیک آزادسازی مس بررسی کرده و بیان کردند که حدود ۵۰ درصد از کل مس آزاد شده توسط عصاره‌گیر EDTA در ۱۲۰ دقیقه اول زمان واکنش با سرعت زیاد آزاد شده و سپس آزادسازی با سرعت کم‌تر ادامه داشت (۳۶). آزادسازی سریع اولیه فلزات سنگین از خاک بیانگر رها شدن عناصر از بخش محلول در آب و همچنین از مکان‌های جذبی که دارای انرژی پیوند کم‌تر هستند (شکل تبادل)، است در صورتی که آزادسازی

در نتیجه مقدار عصاره‌پذیری مس از خاک کاهش یافته است (۳۶). زغال‌زیستی نیز به جهت ساختمان بسیار متخلخل، گروه‌های عاملی فعال در سطح، پ‌هاش بالا، سطح ویژه بالا و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا می‌تواند به‌طور مؤثر فلزات سنگین را از طریق جذب سطحی، تبادل یونی و کمپلکس سطحی و رسوب، غیرمتحرک کرده و از میزان عصاره‌پذیری آن‌ها بکاهد (۵). همچنین پنگ و همکاران (۲۰۰۹) بیان کردند که افزایش پ‌هاش و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک در اثر افزودن زئولیت به خاک، سبب تثبیت و کاهش عصاره‌پذیری فلزات سنگین در خاک می‌شود (۳۴).

(Z₁) به‌میزان ۳/۱ درصد و بیش‌ترین میزان در تیمار مرکب کاربرد زغال‌زیستی کاه گندم و ۶ درصد وزنی زئولیت (WSBZ₂) به‌میزان ۲۴/۳ درصد مشاهده شد. صادق و همکاران (۲۰۱۲) با کاربرد ۳۰ گرم کمپوست پسته در کیلوگرم در دو خاک آهکی با بافت متفاوت به‌مدت ۶۰ روز مشاهده کردند که مقدار مس عصاره‌گیری‌شده توسط EDTA در زمان‌های مختلف به‌طور معنی‌داری نسبت به تیمار شاهد کاهش یافت. آنان بیان کردند که احتمالاً در اثر تجزیه این نوع ماده آلی در خاک، اسیدهای آلی با وزن مولکولی زیاد تولید شده و با مس کمپلکس‌های پایدار و قوی برقرار کرده،



شکل ۴- الگوی آزادسازی مس از خاک تحت تأثیر کاربرد تیمارهای مختلف.

Figure 4. Copper release pattern from soil as influenced by different treatments application.

توصیف پارامترها در شکل ۲ آورده شده است.

Parameters description is available in Figure 2.

در ارتباط با تیمارهای مختلف در جدول ۱۰ نشان داده شده است. بر اساس ضریب تبیین و خطای استاندارد به‌دست آمده، این مدل به خوبی قادر به توصیف آزادسازی مس در تیمارهای مختلف کاربردی بود. ثابت‌های Q₁ و Q₂ در همه تیمارهای کاربردی کم‌تر از تیمار شاهد بود که نشان‌دهنده مقدار کم‌تر قابلیت عصاره‌پذیری مس تحت تأثیر مواد اصلاحی کاربردی در این آزمایش است. از بین پارامترهای Q₁، Q₂، Q₃ و نسبت‌های Q₁/Q₂، Q₁/Q₃ و Q₂/Q₃

از مدل سینتیکی مرتبه یک دوفازی (Two-first order kinetic model) جهت بررسی تأثیر تیمارهای مختلف کاربردی در تثبیت و غیرمتحرک کردن مس در خاک استفاده شد. این مدل مس 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) (۳۸). پارامترهای مربوط به مدل

کاربرد ژئولیت از Z_0 به Z_2 ، نسبت Q_1/Q_3 به میزان ۱۷/۸ درصد و نسبت Q_2/Q_3 به میزان ۲۴/۸ درصد به طور معنی داری کاهش یافت (جدول ۱۲). بنابراین نتایج نشان می دهد که در اثر افزودن زغال زیستی به خاک مس از بخش با قابلیت عصاره گیری بیش تر (لبایل یا Q_1) نسبت به بخش کم تر قابل عصاره گیری (Q_2) به مقدار بیش تری کاسته شده و به شکل پایدار مس (Q_3) افزوده شده است در صورتی که در اثر افزودن سطوح ژئولیت به خاک مس بیش تر از بخش کم تر لبایل (Q_2) کاسته شده و به بخش پایدار (Q_3) افزوده شده است. نتایج تجزیه واریانس داده ها (جدول ۱۱) نشان داد که اثرات متقابل تیمارهای زغال زیستی و ژئولیت بر نسبت های Q_2/Q_3 و Q_1/Q_3 در سطح احتمال یک درصد معنی دار شد به طوری که کم ترین میزان این نسبت ها در تیمار مرکب کاربرد زغال زیستی کاه گندم و ۶ درصد وزنی ژئولیت ($WSBZ_2$) مشاهده شد (جدول ۱۲).

نسبت های Q_1/Q_3 و Q_2/Q_3 بیش ترین همبستگی (-0.80) را در سطح احتمال یک درصد با شاخص تفکیک کاهش یافته (IR) مس در خاک نشان دادند. بنابراین از این نسبت ها جهت ارزیابی تأثیر تیمارهای کاربردی در غیرمتحرک کردن مس در خاک استفاده شد. نتایج مقایسه میانگین اثرات اصلی کاربرد زغال زیستی نشان داد که با کاربرد هر پنج نوع زغال زیستی نسبت های Q_1/Q_3 و Q_2/Q_3 به طور معنی داری نسبت به تیمار شاهد کاهش نشان داد. میزان کاهش نسبت Q_1/Q_3 در تیمارهای مختلف زغال زیستی نسبت به شاهد (به طور مثال برای زغال زیستی کاه ذرت ۵۲/۸ درصد) در مقایسه با میزان کاهش نسبت Q_2/Q_3 (به طور مثال برای زغال زیستی کاه ذرت ۴۴/۳ درصد) بیش تر بود (جدول ۱۲). ترتیب نسبت های Q_1/Q_3 و Q_2/Q_3 در تیمارهای مختلف زغال زیستی به صورت شاهد < تغاله ریشه شیرین بیان < سبوس برنج < کود دامی < کاه گندم < کاه ذرت بود. به طور کلی با افزایش سطوح

جدول ۱۰- پارامترهای مدل سینتیکی مرتبه یک دوفازی در تیمارهای مختلف کاربردی در خاک.

Table 10. The parameters of two-first order reaction model in different applied treatments in soil.

SE	R ²	Q ₃ (mg kg ⁻¹)	k ₂ (h ⁻¹)	Q ₂ (mg kg ⁻¹)	k ₁ (h ⁻¹)	Q ₁ (mg kg ⁻¹)	
23.45	0.98	82.03	0.0043	298.45	22.82	138.52	C
34.30	0.94	113.29	0.0039	265.26	0.294	140.45	Z ₁
26.58	0.97	80.99	0.0022	289.56	0.373	146.41	Z ₂
20.09	0.98	129.59	0.0022	286.79	0.491	101.62	CSB
17.47	0.98	166.11	0.0028	243.66	0.238	107.73	CSB+Z ₁
24.13	0.96	150.83	0.0018	247.58	0.251	121.09	CSB+Z ₂
17.59	0.98	124.83	0.0021	280.59	0.190	114.58	WSB
14.68	0.99	132.38	0.0020	271.59	0.216	114.43	WSB+Z ₁
16.23	0.98	179.71	0.0027	230.93	0.291	109.36	WSB+Z ₂
6.88	0.99	110.55	0.0031	292.90	0.326	114.55	RHB
10.94	0.99	108.61	0.0020	290.29	0.464	119.16	RHB+Z ₁
13.05	0.99	135.82	0.0021	268.36	0.385	117.05	RHB+Z ₂
20.53	0.98	89.75	0.0030	291.75	0.251	137.50	LRB
11.91	0.99	93.78	0.0031	298.06	0.396	127.16	LRB+Z ₁
20.61	0.98	130.12	0.0034	262.71	0.282	127.17	LRB+Z ₂
20.06	0.98	121.92	0.0021	267.16	0.320	130.92	SMB
16.39	0.98	130.79	0.0024	276.47	0.457	114.74	SMB+Z ₁
22.74	0.97	153.04	0.0025	256.27	0.351	111.69	SMB+Z ₂

توصیف پارامترها در شکل ۲ آورده شده است.

Parameters description is available in Figure 2.

جدول ۱۱- میانگین مربعات اثر زغال‌زیستی و سطوح زئولیت بر تغییر نسبت‌های Q_1/Q_3 و Q_2/Q_3 مس در خاک.

Table 11. Mean squares of effect of biochar and zeolite levels on changes of Q_1/Q_3 and Q_2/Q_3 ratios of copper in soil.

Q_2/Q_3	Q_1/Q_3	درجه آزادی (DF)	منابع تغییر (S.O.V)
2.913**	0.937**	5	زغال زیستی (Biochar)
2.038**	0.211**	2	سطوح زئولیت (Zeolite level)
0.587**	0.107**	10	زغال زیستی × سطوح زئولیت (Biochar × Zeolite)
0.0001	0.0001	36	خطا (Error)

** و ns به ترتیب معنی دار در سطح یک درصد و غیرمعنی دار.

** , ns are significant at 0.01 probability level and not significant respectively.

جدول ۱۲- اثر زغال‌زیستی و سطوح زئولیت بر تغییر نسبت‌های Q_1/Q_3 و Q_2/Q_3 مس در خاک.

Table 12. Effect of biochar and zeolite levels on changes of Q_1/Q_3 and Q_2/Q_3 ratios of copper in soil.

	SMB	LRB	RHB	WSB	CSB	C	تیمار Treatment
Q_1/Q_3							
1.172 A	1.074 g	1.532 c	1.036 h	0.918 j	0.748 o	1.689 b	Z ₀
1.014 B	0.877 k	1.356 d	1.097 f	0.864 l	0.649 q	1.240 e	Z ₁
0.964 C	0.730 p	0.977 i	0.862 m	0.609	0.803 n	1.808 a	Z ₂
	0.893 D	1.288 B	0.998 C	0.797 E	0.745 F	1.579 A	
Q_2/Q_3							
2.698 A	2.191 j	3.251 c	2.649 f	2.248 h	2.213 i	3.638 a	Z ₀
2.304 B	2.114 k	3.178 d	2.673 e	2.058 l	1.467 q	2.341 g	Z ₁
2.029 C	1.675 o	2.019 m	1.978 n	1.285 r	1.641 p	3.575 b	Z ₂
	1.993 D	2.816 B	2.433 C	1.862 E	1.774 F	3.185 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.

توصیف پارامترها در شکل ۲ آورده شده است.

Parameters description is available in Figure 2.

ضریب همبستگی پیرسون بین پارامترهای مدل سینتیکی و شکل‌های شیمیایی مس نشان داد که پارامترهای Q_1 و Q_2 با شکل کربناتی مس همبستگی مثبت معنی‌داری و با شکل باقی‌مانده مس همبستگی

فرض بر این است که بخش‌های روی که توسط مدل سینتیکی دو فازی تعیین شده‌اند با شکل‌های شیمیایی روی که با روش عصاره‌گیری دنباله‌ای اندازه‌گیری شدند، در ارتباط باشند (۳۷). نتایج

در ارتباط با بخش تبادلی و قسمتی از بخش آلی، Q_2 در ارتباط با بخش باقی مانده مس در خاک همبستگی مثبت معنی دار و با شکل کربناتی همبستگی منفی معنی داری را در سطح یک درصد نشان داد. همچنین بین شکل آلی و کربناتی مس در خاک همبستگی مثبت معنی دار و بین این دو شکل با شکل باقی مانده مس همبستگی منفی معنی داری وجود داشت (جدول ۱۳). صفاری و همکاران (۲۰۱۵) بیان کردند که پارامتر Q_1 با شکل کربناتی کادمیم همبستگی مثبت معنی دار و پارامتر Q_2 با شکل باقی مانده همبستگی منفی معنی داری نشان داد (۳۷). برونری و همکاران (۲۰۰۵) بیان کردند که پارامتر Q_1

در ارتباط با بخش تبادلی و قسمتی از بخش آلی، Q_2 در ارتباط با بخش باقی مانده مس در خاک همبستگی مثبت معنی دار و با شکل کربناتی همبستگی منفی معنی داری را در سطح یک درصد نشان داد. همچنین بین شکل آلی و کربناتی مس در خاک همبستگی مثبت معنی دار و بین این دو شکل با شکل باقی مانده مس همبستگی منفی معنی داری وجود داشت (جدول ۱۳). صفاری و همکاران (۲۰۱۵) بیان کردند که پارامتر Q_1 با شکل کربناتی کادمیم همبستگی مثبت معنی دار و پارامتر Q_2 با شکل باقی مانده همبستگی منفی معنی داری نشان داد (۳۷). برونری و همکاران (۲۰۰۵) بیان کردند که پارامتر Q_1

جدول ۱۳- ضریب همبستگی پیرسون (r) بین شکل های شیمیایی مس و ثابت های معادله سینتیکی دوفازی.

Table 13. The Pearson correlation coefficient between copper chemical forms and constants of two-first order kinetic equation.

شکل غیرلبایل (Q_3)	شکل کم تر لبایل (Q_2)	شکل لبایل (Q_1)	باقی مانده (Res)	کربناتی (Car)	آلی (OM)	جذبی (Sor)	محلول و تبادلی (WsEx)	
-0.33 ^{ns}	0.42 ^{ns}	0.04 ^{ns}	-0.42 ^{ns}	0.38 ^{ns}	0.47*	0.17 ^{ns}	1	محلول و تبادلی (WsEx)
0.06 ^{ns}	0.01 ^{ns}	-0.22 ^{ns}	-0.15 ^{ns}	0.12 ^{ns}	0.01 ^{ns}	1		جذبی (Sor)
-0.53*	0.45 ^{ns}	0.46 ^{ns}	-0.74**	0.66**	1			آلی (OM)
-0.80**	0.63**	0.71**	-0.99**	1				کربناتی (Car)
0.78**	-0.63**	-0.68**	1					باقی مانده (Res)
-0.74**	0.38 ^{ns}	1						شکل لبایل (Q_1)
-0.90**	1							شکل کم تر لبایل (Q_2)
1								شکل غیرلبایل (Q_3)

** و * و ^{ns} به ترتیب معنی دار در سطح یک درصد، پنج درصد و غیرمعنی دار.

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

توصیف پارامترها در جدول ۴ آورده شده است.

Parameters description is available in Table 4.

نتیجه‌گیری کلی

در این پژوهش، تأثیر کاربرد پنج نوع زغال‌زیستی تهیه‌شده از مواد آلی اولیه مختلف و سطوح زئولیت طبیعی و برهم‌کنش آن‌ها بر تثبیت مس در خاک آهکی آلوده به مس، با استفاده از شاخص تفکیک کاهش‌یافته و مدل سینتیکی درجه یک دوفازی، بررسی شد. میزان آزادسازی مس در خاک‌های تیمار شده توسط هر پنج نوع زغال‌زیستی و زئولیت کاهش یافت و برآزش داده‌ها به مدل سینتیکی درجه یک دوفازی نشان داد که در اثر افزودن زغال‌زیستی به خاک، مس از بخش با قابلیت عصاره‌گیری سریع (Q_1) نسبت به بخش کم‌تر قابل عصاره‌گیری (Q_2)، به مقدار بیشتری کاسته و به شکل پایدار مس (Q_3) افزوده شد، در صورتی‌که در اثر افزودن سطوح زئولیت به خاک مس بیش‌تر از بخش کم‌تر لبایل (Q_2) کاسته و به بخش پایدار (Q_3) افزوده شد. کاربرد هر پنج نوع زغال‌زیستی و سطوح زئولیت سبب توزیع مجدد شکل‌های شیمیایی مس در خاک شدند به‌طوری‌که مس از شکل‌هایی با قابلیت دسترسی و تحرک بیش‌تر به شکل‌هایی با پایداری بیش‌تر تبدیل شد و به‌طور معنی‌داری شاخص تفکیک کاهش یافته مس در خاک افزایش یافت. پهاش خاک نیز همبستگی منفی معنی‌داری با شکل‌های آلی و محلول و تبادل مس داشت ولی با شکل باقی‌مانده و شاخص تفکیک کاهش‌یافته مس همبستگی مثبت و

معنی‌داری را نشان داد. این امر نشان‌دهنده نقش مؤثر افزایش پهاش در اثر افزودن زغال‌زیستی و زئولیت در غیرمتحرک کردن مس در خاک مورد آزمایش است. پارامترهای Q_1 و Q_2 با شکل کربناتی مس همبستگی مثبت معنی‌داری و با شکل باقی‌مانده مس همبستگی منفی معنی‌داری در سطح یک درصد نشان دادند در حالی‌که پارامتر Q_3 با شکل باقی‌مانده مس در خاک همبستگی مثبت معنی‌دار و با شکل کربناتی همبستگی منفی معنی‌داری را در سطح یک درصد نشان داد. اثرات متقابل سطوح زئولیت و زغال‌های زیستی کاربردی بر یکدیگر بر تثبیت مس در خاک معنی‌دار بود و با توجه به نتایج شاخص‌ها به‌نظر می‌رسد که تیمارهای مرکب کاربرد زغال‌زیستی کود دامی و ۶ درصد وزنی زئولیت ($SMBZ_2$) و زغال‌زیستی کاه گندم و ۶ درصد وزنی زئولیت ($WSBZ_2$) مؤثرتر از تیمارهای دیگر در کاهش زیست‌فراهمی و تثبیت مس در خاک، بوده‌اند. پیشنهاد می‌شود اثر کاربرد مواد اصلاحی مورد استفاده در این آزمایش بر تثبیت عنصر مس و دیگر فلزات سنگین در خاک‌های آلوده آهکی در حضور گیاه نیز بررسی شود. همچنین در پژوهش‌های آتی، استفاده از زغال‌های زیستی متفاوت در اندازه‌های مختلف، دما و مدت زمان تشکیل متفاوت در تثبیت فلزات سنگین در خاک 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. Abul Kashem, M., Kawai, S., and Singh, B. 2014. Application of zeolite on the plant growth and on chemical fractions of lead in metal contaminated soil. *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* 5: 6. 64-71.
3. Amonette, J.E., and Joseph, S. 2009. Characteristics of Biochar: Microchemical Properties. P 33-43, In: J. Lehmann and S. Joseph (Eds.), *Bio- char for Environmental Management Science and Technology*. Earthscan, London.

4. Ansari Mahabadi, M., Hajabbasi, M.A., Khademi, H., and Kazemian, H. 2006. Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite. *Geoderma*. 137: 388-393.
5. Bian, R., Joseph, S., Cui, L., Pan, G., Li, L., Liu, X., Zhang, A., Rutledge, H., Wong, S., Chia, C., Marjo, C., Gong, B., Munroe, P., and Donne, S., 2014. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment. *J. Hazard. Mater.* 272: 121-128.
6. 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.
7. Burlakovs, J., Klavins, M., and Karklina, A. 2012. Remediation of soil contamination with heavy metals by using zeolite and humic acid additives. *Latvian J. Chem.* 4: 336-341.
8. Chapman, H.D. 1965. Cation-exchange capacity. *Methods of soil analysis Part 2 Chemical and microbiological properties*, Pp: 891-901.
9. Dang, Y.P., Dalal, D.G., Edwards, D.G., and Tiller, K.G. 1994. Kinetics of zinc desorption from Vertisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58: 1392-1399.
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. Eng. Chem.* 15: 300-307.
11. Filgueiras, A.V., Lavilla, I., and Bendicho, C. 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 4: 6. 823-857.
12. Gomez-Eyles, J.L., Sizmur, T., Collins, C.D., and Hodson, M.E. 2011. Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements. *Environ. Pollut.* 159: 616-622.
13. Han, F.X., Banin, A., Kingery, W.L., Triplett, G.B., Zhou, L.X., Zheng, S.J., and Ding, W.X. 2003. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Adv. Environ. Res.* 8: 113-120.
14. 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 Na. *J. Hazard. Mater.* 161: 1404-1412.
15. Jalali, M., and Rostaei, L. 2011. Cadmium distribution in plant residues amended calcareous soils as a function of incubation time. *Arch. Agron. Soil Sci.* 57: 137-148.
16. Jalali, M., and Sajadi Tabar, S. 2013. Kinetics extractions of nickel and lead from some contaminated calcareous soils. *Soil Sediment Contamination.* 22: 56-71.
17. Jiang, J., Xu, R.K., Jiang, T.Y., and Li, Z. 2012. Immobilization of Cu (II), Pb (II) and Cd (II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. *J. Hazard. Mater.* 230: 145-150.
18. 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 Pollut.* 161: 353-363.
19. Krishnamurti, G.S.R., Huang, P.M., and Kozek, L.M. 1999. Sorption and desorption kinetics of cadmium from soils: influence of phosphate. *Soil Sci.* 164: 888-898.
20. Kunhikrishnan, A., Bolan, N.S., Naidu, R., and Kim, W.I. 2013. Recycled water sources influence the bioavailability of copper to earthworms. *J. Hazard. Mater.* 261: 784-792.
21. Larkin, P. 2011. *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation.* Elsevier.
22. Li, P., Wang, X., Zhang, T., Zhou, D., and He, Y. 2008. Effects of several amendments on rice growth and uptake of copper and cadmium from a contaminated soil. *J. Environ. Sci.* 20: 4. 449-455.
23. Lombi, E., Zhao, F.J., Zhang, G., Sun, B., Fitz, W., and Zhang, H. 2002. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. *Environ. Pollut.* 118: 435-443.
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? *Agric. Ecosystems Environ.* 184: 149-157.

25. 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.
26. Mohammad, I., Al-Wabel, R.A., Ahmed, H., El-Naggar, A., Hesham, M., and Elmaghraby, A. 2015. Conocarpus biochar as a soil amendment for reducing heavy metal availability and uptake by maize plants. *Saudi J. Biol. Sci.* 22: 503-511.
27. Motaghian, H.R., Hosseinpour, A., Mohammadi, J., and Raisi, F. 2012. Relationship between chemical fractions of copper with wheat responses in a calcareous soil treated with sewage sludge. *Soil Research.* 26: 4. 337-346. (In Persian)
28. Melo, C.A., Coscione, 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.
29. 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.
30. Mohamed, M.M. 2001. Heat capacities, phase transitions and structural properties of cation-exchanged H-mordenite zeolites. *Thermochim. Acta.* 372: 75-83.
31. Najafi Ghiri, M. 2016. Effect of different biochars application on some soil properties and potassium pools distribution in a calcareous soil. *Soil Research.* 30: 1-12. (In Persian)
32. Park, J.H., Choppala, G.K., Bolan, N.S., Chung, J.W., and Chuasavathi, T. 2011. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant Soil.* 348: 439-451.
33. Page, A.L. 1982. *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Methods.* Agronomy No.9. ASA and SSSA, Madison, WI.
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. Reyhanitabar, A., Karimian, N., Ardalan, M., Savaghebi, G.R., and Ghanadha, M.R. 2006. Distribution of different forms of Zn and its relation with soil properties in some calcareous soils of Tehran province. *J. Sci. Tech. Agri. Natur. Res.* 3: 125-135. (In Persian)
36. Sadegh, L., Fekri, M., and Gorgin, N. 2012. Effects of poultry manure and pistachio compost on the kinetics of copper desorption from two calcareous soils. *Arab J. Geosci.* 5: 571-578.
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 Risks.* 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. Sims, J.T. 1986. Soil pH effects on distribution and plant availability of manganese, copper and zinc. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 367-373.
40. 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.
41. 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.
42. Thies, J.E., and Rillig, M.C. 2009. Characteristics of Biochar - Biological Properties (Chapter 6). P 86-105, In: J. Lehmann and S. Joseph (Eds.), *Biochar for Environmental Management: Science and Technology.* Earthscan, London, UK.
43. Tang, J., Zhu, W., Kookana, R., and Katayama, A. 2013. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *J. Biosci. Bioeng.* 116: 6. 653-659.

44. Uchimiya, M., Lima, I.M., Klasson, K.T., Chang, S., Wartelle, L.H., and Rodgers, J. 2010. Immobilization of heavy metal ions (Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, and Pb²⁺) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *J. Agric. Food Chem.* 58: 5538-5544.
45. Uchimiya, M., Bannon, D.I., Wartelle, L.H., Lima, I.M., and Klasson, K.T. 2012. Lead retention by broiler litter biochars in small arms range soil: impact of pyrolysis temperature. *J. Agric. Food Chem.* 60: 5035-5044.
46. Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A.C., van der Velde, M., and Diafas, F. 2010. Biochar application to soils. A critical scientific review of effects on soil properties, processes, and functions. EUR 24099 EN Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 149p.
47. 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.
48. Wuana, R.A., Yiase, S.G., Iorungwa, P.D., and Iorungwa, M.S. 2013. Evaluation of copper and lead immobilization in contaminated soil by single, sequential and kinetic leaching tests. *Afric. J. Environ. Sci. Technol.* 7: 5. 249-258.
49. Yang, X., Liu, J., McGrouther, K., Hung, H., Lu, K., Gao, X., He, L., Lin, X., Che, L., Ye, Z., and Wang, H. 2016. 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.
50. Zarrabi, A., Yasrebi, J., and Ronaghi, A. 2011. Distribution of chemical forms of Copper and Manganese in calcareous soils of Yazd province. 12th Iranian congress of soil science. Tabriz. (In Persian)
51. Zhang, M.K., Liu, Z.Y., and Wang, H. 2010. Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 41: 7. 820-831.
52. Zolfi bavaryani, M., and Maftoun, M. 2010. Effect of Zinc, Copper and their chemical forms on growth and chemical composition of rice in a calcareous soil. *J. Sci. Tech. Agri. Natur. Res.* 14: 54. 111-120. (In Persian)



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Water and Soil Conservation, Vol. 23(6), 2017
<http://jwsc.gau.ac.ir>

Investigation of effect of biochar and natural zeolite application on copper stabilization in a cu-polluted 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: 08/10/2016; Accepted: 02/05/2017

Abstract

Background and Objectives: In situ immobilization procedures concern the reduction of heavy metals bioavailability in contaminated soils using the materials which are compatible with the environment. In recent years, biochars have been used effectively to minimize the heavy metals uptake by agricultural crops in polluted sites using the immobilization process. Also, zeolite is a porous alkali aluminosilicate mineral that its application as an inorganic modifier is developing particularly in stabilizing the soil heavy metals. Accordingly, the aim of this study was to investigate the copper (Cu) stabilization as influenced by biochars (derived from different organic materials) and natural zeolite application and their interactions in a Cu-polluted 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 500 mg kg⁻¹ Cu supplied as CuSO₄ · 5 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 assess the efficiency of applied amendment materials in soil for stabilization of Cu, the sequential extraction procedure, reduced partitioning index (I_R) and the parameters of two-first order kinetic model using EDTA extractant (Q₁, Q₂ and Q₃) were used.

Results: Relative percentage of Cu chemical fractions in different treatments in soil were as: carbonatic (Car) > residual (Res) > organic (OM) > adsorbed (Ads) > soluble+exchangeable (WsEx). With increasing the application of zeolite levels from Z₀ to Z₂, the concentration of WsEx, Ads, OM and Car fractions were significantly reduced by 5.46, 7.80, 10.40 and 15.30 percent respectively while, the Res form of Cu was increased. Application of all biochars except RHB, significantly caused the decrease of WsEx fraction compared to control. Use of all biochars led to reduction of the concentration of OM and Car fractions of Cu significantly while, Res fraction was significantly increased compared to control. Also, I_R value was significantly increased as affected by zeolite levels and biochars application. The SMBZ₂ combined treatment had the highest I_R value. Soil pH showed a significant and positive correlation with Res fraction and I_R value of Cu, which it indicates the important role of pH enhancement in stabilization of Cu in tested soil as affected by applied treatments. Copper desorption by EDTA extractant in all treatments was initially rapid, then continued at a slower rate, which probably indicating the incorporation of several sites with different bond energy in Cu desorption from soil. The Q₁/Q₃ and Q₂/Q₃ ratios were significantly decreased by application of all biochars and zeolite levels. The lowest of these ratios was observed in WSBZ₂ combined treatment. There was a significant and positive correlation between the Q₁ and Q₂ parameters with Car fraction and the Q₃ parameter with Res fraction of Cu in soil.

Conclusions: Application of all biochars and zeolite levels caused the transformation of Cu chemical fractions from more bioavailable and mobile forms to more stable forms. According to the results, it seems that SMBZ₂ and WSBZ₂ combined treatments were more effective to stabilize Cu in soil than other treatments.

Keywords: Sequential extraction, Kinetic model, Immobilization indices, Bioavailability, Amendment materials

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