

(OPEN ACCESS)

The Impact of Biochars on the Availability and Desorption Kinetics of Zinc in a Naturally Contaminated Calcareous Soil

Parvin Kabiri¹, Alireza Hosseinpour², Hamidreza Motaghian^{*3},
Ramin Iranipour⁴

1. Ph.D. Student of Soil Science Engineering, Faculty of Agriculture, University of Shahr-e-kord, Chaharmahal and Bakhtiari, Iran. E-mail: kabiri.p.2022@gmail.com
2. Professor, Dept. of Soil Science Engineering, Faculty of Agriculture, University of Shahr-e-kord, Chaharmahal and Bakhtiari, Iran. E-mail: alirezahosseinpour1347@gmail.com
3. Corresponding Author, Associate Prof., Dept. of Soil Science Engineering, Faculty of Agriculture, University of Shahr-e-kord, Chaharmahal and Bakhtiari, Iran. E-mail: motaghian.h@yahoo.com
4. Assistant Prof., Soil and Water Research Department, Chaharmahal and Bakhtiari Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, Shahr-e-kord, Chaharmahal and Bakhtiari, Iran. E-mail: ramin.iranipour@gmail.com

Article Info	ABSTRACT
Article type: Research Full Paper	Background and Objectives: Some mining activities, such as extraction, transportation, processing, and recycling of minerals, have led to soil pollution. A common pollutant from these activities is the entry of heavy metals, such as zinc (Zn), into the soil. Zn decreases root growth and leaf development and causes chlorosis, especially in young leaves. One of the factors influencing Zn adsorption by plants is its bioavailability in the soil. The availability of Zn is regulated by biological, chemical, and physical processes, as well as the interactions between these processes. By adsorbing and stabilizing heavy metals, biochar is capable of removing heavy metals from contaminated soil. In scientific studies, the speed of transmission, adsorption, and desorption of heavy metals is of the greatest importance and controls their movement.
Article history: Received: 07.16.2024 Revised: 08.22.2024 Accepted: 08.29.2024	
Keywords: Bioavailability, Biochar, Desorption kinetics, Wastes, Zinc	Materials and Methods: In this research, the effect of various biochars was compared on the bioavailability and desorption kinetics of Zn by treating contaminated soil with 2% waste and biochars prepared from municipal waste compost, sewage sludge, sugarcane bagasse, rapeseed residues, almond hull, and walnut hull. The goal was to stabilize zinc as a heavy metal. Soil samples were incubated for 120 days. After the incubation period, the soil samples were collected, and the bioavailable amount of zinc was measured after extraction with DTPA-TEA. The zinc desorption rate was also measured in control and treated soils over 504 hours.
	Results: The results showed that the bioavailability and cumulative release of Zn in the treatments were significantly reduced compared to the control. These reductions were more pronounced in soils treated with walnut hull and almond hull biochars. The comparison of the coefficient of determination (R^2) and the standard error of estimate (SEE) showed that parabolic diffusion, power function, and first-order equations had the highest coefficient of determination and the lowest standard error of estimate for both control and treated soils. Therefore, they were capable of

describing the rate of zinc release in the soils. K_1 in the first-order equation ranged from 0.007 to 0.009 $\text{mg kg}^{-1} \text{h}^{-1}$, and ab in the power function equation ranged from 72.56 to 91.2, while the R constant in the parabolic diffusion equation ranged from 52.5 to 74.9 $\text{mg kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. Based on correlation studies in this research, the equation rate constants a and K_1 (first-order equation), R (simplified Elovich equation), b , and ab (in the power function equation) were more useful and realistic for describing the Zn release rate.

Conclusion: The biochars studied in this research had higher pH, EC, and specific surface area than the raw residues. They significantly reduced the zinc extracted by DTPA-TEA, as well as the cumulative amount of zinc in the treatments. Biochars with higher specific surface area, pH, and EC significantly reduced the availability and cumulative amount of zinc. The order of reduction in the availability and cumulative amount of Zn in soils was as follows: walnut hull biochar > almond hull biochar > sugarcane bagasse biochar > rapeseed residue biochar > Isfahan municipal waste compost biochar > Shahrekord sewage sludge biochar > Isfahan sewage sludge biochar. Biochars prepared from almond hull and walnut hull showed the greatest ability to reduce the bioavailability of Zn. The bioavailability of Zn decreased in soils treated with almond hull biochar and walnut hull biochar by 36.9% and 41.2%, respectively, compared to the control. Therefore, the greatest reduction in Zn bioavailability occurred due to the use of walnut and almond biochars. It is suggested that these two biochars be tested at broader levels (e.g., farm levels) for purifying contaminated agricultural soils.

Cite this article: Kabiri, Parvin, Hosseinpour, Alireza, Motaghian, Hamidreza, Iranipour, Ramin. 2025. The Impact of Biochars on the Availability and Desorption Kinetics of Zinc in a Naturally Contaminated Calcareous Soil. *Journal of Water and Soil Conservation*, 32 (1), 153-173.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/jwsc.2025.22628.3747

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

تأثیر بیوچارهای مختلف بر فراهمی زیستی و سرعت واجذب روی در خاک آهکی آلوده

پروین کبیری^۱ (id)، علیرضا حسین پور^۲ (id)، حمیدرضا متقیان^{۳*} (id)، رامین ایرانی پور^۴ (id)

۱. دانشجوی دکتری مهندسی علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد، چهارمحال و بختیاری، ایران. رایانامه: kabiri.p.2022@gmail.com
۲. استاد گروه مهندسی علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد، چهارمحال و بختیاری، ایران. رایانامه: alirezahosseinpur1347@gmail.com
۳. نویسنده مسئول، دانشیار گروه مهندسی علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد، چهارمحال و بختیاری، ایران. رایانامه: motaghian.h@yahoo.com
۴. استادیار گروه آب و خاک، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی، شهرکرد، چهارمحال و بختیاری، ایران. رایانامه: ramin.iranipour@gmail.com

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله کامل علمی - پژوهشی	سابقه و هدف: برخی فعالیت‌های معدن‌کاوی همانند استخراج، حمل و نقل، فرآوری و بازیافت مواد معدنی می‌توانند منجر به آلودگی خاک شوند. از جمله آلودگی‌های معمول موجود حاصل از این فعالیت‌ها، ورود فلزهای سنگین مانند روی به خاک است. روی، رشد ریشه و توسعه برگ را کاهش داده و موجب زردی به‌ویژه در برگ‌های جوان می‌شود. از عوامل مؤثر جذب روی توسط گیاه، فراهمی زیستی آن در خاک است. در دسترس بودن فلز روی در خاک، توسط فرایندهای زیستی، شیمیایی، فیزیکی و اثر متقابل بین این فرایندها تنظیم می‌شود. هم‌چنین، میزان سرعت انتقال فلز از فاز جامد به فاز محلول بر مقدار فراهمی زیستی و کنترل حرکتی فلز بسیار دارای اهمیت است. به گونه‌ای که در مطالعات سینتیکی جهت برآورد و تعیین سرعت انتقال فلز از فاز جامد به فاز محلول، روند واجذب فلزهای سنگین در واحد زمان، اندازه‌گیری و محاسبه می‌گردد. بیوچار، با جذب و تثبیت فلزهای سنگین قادر به پاک‌سازی خاک آلوده است.
تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۴/۲۶ تاریخ ویرایش: ۱۳۹۴/۰۶/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۶/۰۸	مواد و روش‌ها: در این پژوهش، تأثیر بیوچارهای مختلف تهیه شده از کمپوست زباله شهری، لجن فاضلاب، باگاس نی‌شکر، بقایای کلزا، پوست سبز گردو و پوست سبز بادام افزوده شده به یک خاک آلوده (۲ درصد وزنی) بر سرعت واجذب روی پس از ۱۲۰ روز انکوباسیون مطالعه شد. پس از سپری شدن مدت زمان انکوباسیون، با جمع‌آوری نمونه‌های خاک، مقدار قابل استفاده فلز سنگین روی پس از عصاره‌گیری با DTPA-TEA اندازه‌گیری شد. هم‌چنین سرعت واجذب روی در شاهد و تیمارها در طول مدت ۵۰۴ ساعت اندازه‌گیری گردید.
واژه‌های کلیدی: بقایای خام، بیوچار، روی، سرعت واجذب، فراهمی زیستی	

یافته‌ها: نتایج این مطالعه، نشان داد که قابلیت استفاده و سرعت واجذب روی تجمعی در نمونه‌های خاک تیمار شده با ۲ درصد وزنی- وزنی بیوچار، نسبت به شاهد کاهش معنی‌داری داشت. این کاهش در خاک‌های تیمار شده با بیوچار پوست گردو و بیوچار پوست بادام بیش‌تر از سایر تیمارها بود. مقایسه ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SEE) نشان داد که معادله‌های پخشیدگی پارابولیکی، تابع توانی و مرتبه اول دارای بیش‌ترین ضریب تبیین و کم‌ترین خطای استاندارد برآورد برای خاک‌های شاهد و تیمار شده بودند و بنابراین توانایی توصیف سرعت واجذب روی را در این خاک‌ها داشتند. K_1 در معادله مرتبه اول در دامنه ۰/۰۰۷ تا ۰/۰۰۹ میلی گرم بر کیلوگرم بر ساعت و $a*b$ در معادله تابع توانی در دامنه ۷۲/۶ تا ۹۱/۲ و R در معادله پخشیدگی پارابولیکی ۵۲/۵ تا ۷۴/۹ میلی گرم بر کیلوگرم بر ساعت بود. براساس نتایج مطالعات همبستگی در این پژوهش، ضرایب a و K_1 (در معادله مرتبه اول)، R (در معادله پخشیدگی پارابولیکی)، b و $a*b$ (در معادله تابع توانی) جهت توصیف سرعت واجذب روی مفیدتر و به واقعیت نزدیک‌تر بودند.

نتیجه‌گیری: بیوچارها به دلیل داشتن سطح ویژه و pH بالاتر، فراهمی و مقدار تجمعی روی را به صورت معنی‌داری کاهش دادند، بنابراین ترتیب کاهش فراهمی زیستی و مقدار تجمعی روی به صورت: خاک تیمار شده با بیوچار پوست سبز گردو < بیوچار پوست سبز بادام < بیوچار باگاس نی‌شکر < بیوچار بقایای کلزا < بیوچار کمپوست زباله شهری اصفهان < بیوچار لجن فاضلاب شهرکرد < بیوچار لجن فاضلاب اصفهان بود. بنابراین، استفاده از بیوچارهای تهیه شده از پوست سبز گردو و پوست سبز بادام، توانایی کاهش بیش‌تر فراهمی زیستی فلز روی را در خاک دارند. به گونه‌ای که فراهمی روی در خاک‌های تیمار شده با بیوچار تهیه شده از پوست بادام و پوست گردو به ترتیب ۳۶/۹ و ۴۱/۲ درصد نسبت به شاهد کاهش داشت. بنابراین بیش‌ترین کاهش روی قابل استفاده در اثر کاربرد بیوچارهای گردو و بادام اتفاق افتاد. پیشنهاد می‌گردد این دو بیوچار، جهت پالایش خاک‌های آلوده کشاورزی در سطح وسیع‌تر (سطح مزرعه) مورد آزمون قرار گیرند.

استناد: کبیری، پروین، حسین‌پور، علیرضا، متقیان، حمیدرضا، ایرانی‌پور، رامین (۱۴۰۴). تأثیر بیوچارهای مختلف بر فراهمی زیستی و سرعت واجذب روی در خاک آهکی آلوده. *پژوهش‌های حفاظت آب و خاک*، ۳۲ (۱)، ۱۷۳-۱۵۳.

DOI: 10.22069/jwsc.2025.22628.3747



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

مقدمه

آلودگی‌های ناشی از فعالیت‌های معدن‌کاوی و استخراج، خاک را به مخزنی بزرگ از فلزهای سنگین تبدیل کرده و سبب نگرانی زیست‌محیطی بسیاری از کشورهای جهان شده است (۱، ۲، ۳ و ۴). انباشت فلزهای سنگین دارای پتانسیل سمی در خاک می‌تواند عواقب زیانباری بر رشد گیاهان و موجودات خاک داشته و با تخریب خاک، امنیت غذایی و سلامت انسان را در معرض تهدید قرار دهد (۵ و ۶).

معدن سرب و روی باما با دارا بودن ذخایر قابل‌توجه سرب و روی، یکی از بزرگ‌ترین معادن ایران است. آلودگی زیست‌محیطی ناشی از بهره‌برداری این معدن منجر به آزادسازی فلزهای سنگین از جمله روی از طریق فرآوری ماده معدنی شده و سبب انباشته‌شدن روی در خاک منطقه شده است. غلظت بالای روی، خاک را آلوده کرده و حیات گیاهان و موجودات خاک‌زی را به خطر می‌اندازد که باید برای رفع این مشکلات، چاره‌جویی نمود.

روی، عنصر ضروری برای گیاهان و حیوانات محسوب می‌شود، اما، بهره‌برداری از معدن و فرآوری مواد معدنی سبب انباشته‌شدن آن در خاک می‌شود (۷). مقادیر زیاد روی خطراتی را برای موجودات خاک‌زی ایجاد و در طولانی‌مدت سبب کاهش کیفیت خاک می‌شود (۸). علاوه بر این، مقادیر اضافی روی در خاک و گیاه، مسمومیت غذایی حیوانات و انسان‌ها را به دنبال دارد (۹).

مقدار کل روی موجود در خاک نمی‌تواند نمایانگر میزان آلودگی و مسمومیت آن در گیاه باشد، زیرا تنها شکل‌های قابل فراهم روی توسط گیاه جذب می‌شود. شکل‌های قابل فراهم روی شامل شکل‌هایی است که در مکان‌های تبدیلی یا بخش‌های قابل‌تجزیه ذرات خاک قرار دارند و به آسانی با فراهم‌شدن شرایط خاک، از فاز جامد وارد فاز محلول می‌شوند (۱۰ و ۱۱).

فراهمی زیستی روی در خاک را می‌توان با روش سرعت واجذب اندازه‌گیری کرد (۱۲). سرعت واجذب، مقدار روی و سرعت جدا شدن پیوندهای قوی و ضعیف بین روی و اجزاء خاک را اندازه‌گیری می‌کند (۱۳). علاوه بر این، سرعت واجذب، جدا شدن و مهاجرت فلزهای سنگین را از فاز جامد به فاز محلول خاک کنترل می‌کند. به گونه‌ای که به منظور ارزیابی رفتار فلزهای سنگین در طول زمان، از معادلات سینتیکی، به منظور تعیین سرعت تعادل و شناخت مکانیسم واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود. این معادلات قادر به تعیین تغییرات فراهمی عناصر با گذشت زمان و توانایی خاک‌ها در تأمین آن‌ها می‌باشند (۴ و ۱۴).

کاربرد اصلاح‌کننده‌های آلی، جهت تثبیت فلزهای سنگین در خاک آلوده، راهکاری آسان، امکان‌پذیر و مقرون‌به‌صرفه است. در بین این اصلاح‌کننده‌ها بیوجار، توجه بسیاری از پژوهش‌گران را به خود جلب کرده است (۱۵). بیوجار، ترکیب آلی حاصل از تجزیه گرمایی زیست‌توده غنی از کربن است که تحت شرایط محدودیت اکسیژن تولید می‌شود، این ماده دارای رنگی تیره و منافذ ریز فراوان است که می‌تواند به عنوان یک جاذب سطحی عمل نموده و نقش مهمی در پاک‌سازی آلودگی از محیط داشته باشد. علاوه بر این، بیوجار با داشتن ساختار پایدار و مقاوم به تجزیه از خروج گازهای گلخانه‌ای همانند گازکربنیک، نیتروژاکساید و متان جلوگیری کرده و سبب کاهش تغییرات آب و هوایی و افزایش حاصلخیزی خاک می‌گردد (۱۶).

مطالعه سرعت واجذب روی می‌تواند اطلاعات مفیدی درباره تحرک روی به منظور فراهمی زیستی آن به ما بدهد. اگرچه مطالعاتی در مورد سینتیک واجذب روی در خاک‌های آلوده صورت گرفته است، اما مطالعه‌ای در مورد مقایسه انواع بقایای خام و بیوجار

تهیه‌شده از آن‌ها بر میزان و سرعت واجذب و فراهمی زیستی روی در خاک‌های آلوده صورت نگرفته است. هدف این پژوهش، مقایسه اثر بقایای خام و بیوچار تهیه‌شده از آن‌ها بر رهاسازی روی در تعدادی از خاک‌های آلوده بود.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری و تعیین ویژگی‌های خاک: خاک مورد استفاده در این مطالعه از نزدیک معادن سرب و روی در منطقه سپاهان شهر واقع در جنوب شهر اصفهان و در شمال جاده اصفهان- شیراز برداشته شد. این منطقه، حدفاصل طول‌های جغرافیایی $51^{\circ} 40' 38''$ و $51^{\circ} 35' 24''$ شرقی و عرض‌های جغرافیایی $33^{\circ} 30' 79''$ و $32^{\circ} 33' 47''$ شمالی قرار دارد. در قسمت‌های جنوبی اراضی منطقه مسکونی سپاهان شهر، معدن دولتی باما و چند معدن خصوصی دیگر وجود دارد که غنی از رگه‌های سرب و روی می‌باشند و از سال‌های قبل، فرآیند استخراج از آن‌ها شروع شده و تاکنون ادامه دارد. نمونه خاک پس از هوا خشک کردن و کوبیدن، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد، بافت خاک به روش هیدرومتر (۱۷)، pH خاک در سوسپانسیون دوبه یک آب به خاک (۱۸)، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره دوبه یک آب به خاک (۱۸)، کلسیم کربنات معادل به روش تیتراسیون برگشتی (۱۹)، گنجایش تبادل کاتیونی به روش استات سدیم در pH برابر با ۷ (۲۰) و ماده آلی به روش اکسیداسیون تر (۲۱) تعیین شد. مقدار روی کل با استفاده از اسیدنیتریک ۴ مولار (۲۲) و مقدار روی قابل استفاده با روش DTPA-TEA (۲۳) عصاره‌گیری شد.

تهیه بیوچارها: برای دستیابی به اهداف این پژوهش، از بقایای خام استفاده شد. این بقایا شامل لجن فاضلاب، کمپوست زباله شهری، باگاس نی‌شکر، پوست سبز گردو، پوست سبز بادام و بقایای کلزا بود.

کمپوست زباله شهری و باگاس نی‌شکر به ترتیب از کارخانه تولید کمپوست زباله شهری شهر اصفهان و از یکی از مجتمع‌های تولید نی‌شکر استان خوزستان تهیه شد. پوست سبز گردو و پوست سبز بادام به ترتیب از محصول درختان گردو و بادام باغ‌های چهارمحال و بختیاری و بقایای کلزا از مزارع این استان برداشت گردید. هم‌چنین دو نمونه لجن فاضلاب از تصفیه‌خانه فاضلاب شهرکرد و تصفیه‌خانه فاضلاب جنوب اصفهان تهیه شد، بقایا به ذرات ریزی پودر شده و با توجه به میزان شوری برخی از آن‌ها (پوست سبز گردو، پوست سبز بادام، بقایای کلزا و کمپوست زباله شهری اصفهان) و ضرورت کاهش EC، چندین بار با آب مقطر شسته شده و به مدت یک هفته متوالی هوا خشک شدند.

برای تهیه بیوچارها از بقایای خام تهیه شده استفاده شد. ابتدا، بقایای خام به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس در آون خشک شدند، ظروف استوانه‌ای فلزی درپوش‌دار مخصوص گرماکافت با ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر و قطر داخلی ۲/۵۴ سانتی‌متر از بقایا پر شدند. پیرامون بقایای داخل ظروف، برای کاهش فشار اکسیژن چند سوراخ روی دیواره‌های خارجی ظروف تعبیه شد. سپس درپوش ظروف، محکم بسته شد و در کوره الکتریکی که با شدت گرمادهی ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه تا دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس تنظیم شده بود، به مدت ۲ ساعت قرار داده شد (۲۴). پس از سپری شدن این مدت، بیوچارها از کوره خارج و در دسیکاتور قرار داده شد تا بیوچارها خنک شوند. پس از سرد شدن، بیوچارها خرد شده و از الک ۱ میلی‌متر عبور داده و برای آنالیز ذخیره شد.

ویژگی‌هایی مانند pH و قابلیت هدایت الکتریکی بیوچارها در عصاره ۲۰ به ۱ آب به بیوچار (۱) تعیین شد. ظرفیت تبادل کاتیونی به روش استات سدیم در

داده شدند. خاک‌ها در زمان‌های ۲، ۴، ۸، ۲۴، ۴۸، ۷۲، ۹۶، ۱۲۰، ۱۴۴، ۱۶۸، ۳۳۶ و ۵۰۴ ساعت پس از افزودن محلول، عصاره‌گیری شدند. پس از سانتریفیوژ کردن، محلول صاف رویی جدا و مجدداً عصاره‌گیر به آن افزوده و بعد از تکان دادن به انکوباتور منتقل شدند و در نهایت غلظت روی با دستگاه جذب اتمی تعیین شد (۱۴). پس از انجام آزمایش و جمع‌آوری داده‌ها، معادلات مرتبه صفر، مرتبه اول، تابع نمایی، انتشار پارابولیکی و الویچ ساده (۲۶) بر داده‌های تجمعی واجذب روی برازش (جدول ۱) و بر اساس ضریب تشخیص R^2 و خطای استاندارد بهترین مدل‌ها برای توصیف واجذب انتخاب و ضرایب این معادلات برآورد شد.

خطای استاندارد برآورد با استفاده از رابطه ۱

تعیین شد.

$$SE = \left[\frac{\sum(Zn - Zn^*)^2}{n-2} \right]^{0.5} \quad (1)$$

در این معادله Zn و Zn^* به ترتیب مقادیر برآورد شده و اندازه‌گیری شده روی در زمان t و n تعداد مشاهدات می‌باشند.

تجزیه و تحلیل آماری: به منظور بررسی نتایج حاصل از داده‌های به دست آمده در این پژوهش، ابتدا فرضیات تجزیه واریانس شامل همگن بودن واریانس خطا و توزیع نرمال باقی‌مانده‌ها بررسی شد. هم‌چنین با در نظر گرفتن شاهد و همه تیمارها، آنالیز به صورت طرح کاملاً تصادفی انجام شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Statistica انجام شد. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد.

pH برابر با ۷ (۲۰) اندازه‌گیری گردید. سطح ویژه با روش BET (Brunauer–Emmett–Teller; BET) (۲۵) تعیین شد.

اعمال تیمارها و اجرای آزمایش: آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی دارای ۱۵ تیمار شامل نمونه خاک‌های بدون بیوچار (شاهد) و ۱۴ نوع بیوچار همراه با ۳ تکرار در شرایط آزمایشگاهی انجام شد. بیوچارهای تهیه شده را به مقدار ۲ درصد وزنی به ۲۵۰ گرم از خاک‌های آلوده افزوده و رطوبت نمونه‌های خاک تیمار شده و شاهد را به ۷۰ درصد رطوبت مزرعه رسانده و به مدت ۱۲۰ روز در انکوباتور قرار داده شد. در طول مدت انکوباسیون، رطوبت خاک‌ها با وزن کردن نمونه‌ها و افزودن آب مقطر ثابت نگه داشته شد.

اندازه‌گیری سرعت واجذب و فراهمی زیستی روی:

پس از پایان زمان انکوباسیون، نمونه‌ای از هر یک از تیمارها برداشته شد. در این نمونه‌ها روی عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA (با استفاده از ۰/۰۰۵ مولار DTPA + ۰/۰۱ مولار $CaCl_2$ + ۰/۱ مولار TEA و نسبت ۱:۲ خاک - عصاره‌گیر همراه با ۱۲۰ دقیقه تکان دادن) اندازه‌گیری شد (۲۳).

سرعت واجذب روی از روش عصاره‌گیری متوالی (Successive) و با استفاده از محلول DTPA-TEA انجام شد. برای جلوگیری از فعالیت میکروبی به هر محلول عصاره‌گیر ۷ قطره تولوئن اضافه شد. برای مطالعه واجذب روی، ۱ گرم خاک از نمونه‌ها همراه با ۱۰ میلی‌لیتر از عصاره DTPA-TEA (نسبت ۱ به ۱۰) در سه تکرار در لوله سانتریفیوژ ریخته و نمونه‌ها ۱۵ دقیقه قبل و ۱۵ دقیقه پس از انکوباسیون به وسیله دستگاه تکان‌دهنده برقی تکان

جدول ۱- معادلات سینتیکی مورد استفاده در این پژوهش.

Table 1. Kinetics models used in this study.

منابع References	ضرایب Coefficients	شکل معادلات Expression forms	معادلات سینتیکی Kinetic equations
(۲۷)	K_0 ثابت سرعت واجذب ($\text{mgkg}^{-1}\text{h}^{-1}$) K_0 : release rate constant ($\text{mgkg}^{-1}\text{h}^{-1}$)	$(M_0-M_t)=a- K_0t$	واکنش مرتبه صفر Zero-order
(۲۷)	K_1 ثابت سرعت واجذب ($\text{mgkg}^{-1}\text{h}^{-1}$) K_1 : release rate constant ($\text{mgkg}^{-1}\text{h}^{-1}$)	$\ln(M_0- M_t)=a- K_1t$	واکنش مرتبه اول First-order
(۲۶)	R ثابت سرعت واجذب ($(\text{mgkg}^{-1})^{0.5}$) R : release rate constant ($(\text{mgkg}^{-1})^{0.5}$)	$M_t=a+ Rt^{0.5}$	انتشار پارابولیکی Parabolic diffusion
(۲۶)	a ($\text{mgkg}^{-1}\text{h}^{-1}$) و b ($\text{mgkg}^{-1}\text{h}^{-1}$) ثابت‌های سرعت واجذب a ($\text{mgkg}^{-1}\text{h}^{-1}$), b ($\text{mgkg}^{-1}\text{h}^{-1}$): release rate constants	$M_t=ab^t$	تابع توانی Power function
(۲۶)	a ($\text{mgkg}^{-1}\text{h}^{-1}$) و b ($\text{mgkg}^{-1}\text{h}^{-1}$) ثابت‌های سرعت واجذب a ($\text{mgkg}^{-1}\text{h}^{-1}$), b ($\text{mgkg}^{-1}\text{h}^{-1}$): release rate constants	$M_t=a+1/blnt$	الوویچ ساده Simplified Elovich

M_0 : مقدار عنصر واجذب شده (mgkg^{-1}) پس از ۵۰۴ ساعت، M_t : مقدار عنصر واجذب شده (mgkg^{-1}) در زمان t
 M_0 is the amount of the metals (mg kg^{-1}) after 504 hours, M_t is the amount of the metals (mg kg^{-1}) release at time t (h) and a , a_e , R , b , and $1/\beta$ are constants

نتایج و بحث

ویژگی‌های خاک، بقایای خام و بیوچارهای مورد مطالعه: آلودگی خاک مورد مطالعه به روی بالا بود. مقدار کل روی در خاک ۳۴۹۷/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم و مقدار روی قابل استفاده ۱۴۱/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد. در مطالعه حاضر، خاک اولیه دارای pH قلیایی (۸/۱۶) و قابلیت هدایت الکتریکی ۰/۲۱ دسی‌زیمنس بر متر بود. خاک دارای بافت لوم‌شنی (Sandy Loam) و ۶۲/۷ درصد شن، ۱۹/۳ درصد سیلت و ۱۸/۰ درصد رس و هم‌چنین ۱۹/۳۵ درصد کربنات کلسیم معادل بود. ظرفیت تبادل کاتیونی خاک ۹/۱۴ سانتی‌مول بار بر کیلوگرم و ماده آلی خاک آن کم (۰/۱۷ درصد) بود.

نتایج تجزیه شیمیایی بقایای خام و بیوچارهای تهیه‌شده از آن‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که pH بقایای خام، اسیدی و pH بیوچارها، قلیایی بود. قابلیت هدایت الکتریکی بقایا و بیوچارها به ترتیب از ۱/۶ (لجن فاضلاب اصفهان) تا ۳/۰۷ (پوست گردو) و ۲/۰۴ (بیوچار لجن فاضلاب اصفهان) تا ۳/۹۴ (بیوچار پوست گردو) دسی‌زیمنس بر متر تغییر یافت. سطح ویژه بقایا و بیوچارها به ترتیب در دامنه ۰/۸۵ (لجن فاضلاب اصفهان) تا ۵۴/۶۸ (پوست گردو) و ۳/۸۳ (بیوچار لجن فاضلاب اصفهان) تا ۳۳۴/۳۶ (بیوچار پوست گردو) مترمربع بر گرم بود.

جدول ۲- برخی از ویژگی‌های بقایای خام و بیوچارها.

Table 2. Some properties of wastes and biochars.

ویژگی Properties	pH	EC (dS m ⁻¹)	سطح ویژه Surface area (m ² g ⁻¹)	روی کل Total Zn (mg kg ⁻¹)	CEC (Cmol(+)/kg)
بقایای خام Wastes					
پوست گردو Walnut hull	5.63	3.07	54.68	36.25	64.19
پوست بادام Almond hull	5.12	2.88	32.81	35.81	45.02
باگاس نی شکر Sugarcane bagasse	6.43	2.72	5.96	33.71	36.29
بقایای کلزا Rapeseed residues	6.27	2.42	4.98	36.28	27.6
کمپوست زباله شهری اصفهان Isfahan municipal waste compost	6.76	2.51	1.89	487.95	21.13
لجن فاضلاب شهرکرد Shahrekord sewage sludge	6.40	1.95	1.59	1046.2	18.52
لجن فاضلاب اصفهان Isfahan sewage sludge	6.35	1.60	0.85	1495.15	17.29
بیوچار Biochars					
پوست گردو Walnut hull	11.73	3.94	334.36	55.8	81.03
پوست بادام Almond hull	10.32	3.50	158.18	54.0	60.84
باگاس نی شکر Sugarcane bagasse	9.94	3.41	42.56	47.26	47.15
بقایای کلزا Rapeseed residues	8.75	2.95	29.39	48.10	38.25
کمپوست زباله شهری اصفهان Isfahan municipal waste compost	9.51	3.27	20.20	603.05	28.34
لجن فاضلاب شهرکرد Shahrekord sewage sludge	8.13	2.19	12.54	1253.28	25.2
لجن فاضلاب اصفهان Isfahan sewage sludge	7.90	2.04	3.83	1620.55	24.17

pH و EC با نسبت ۲۰ به ۱ آب به بیوچار عصاره‌گیری گردید

EC, pH-H₂O (1:20)

روی قابل استفاده: نتایج تجزیه واریانس یک‌طرفه نشان داد که اثر نوع بیوچار بر مقدار روی عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA در سطح یک درصد معنی‌دار ($P < 0.01$) بود (جدول ۳).

نتایج مقایسه میانگین روی قابل استفاده تیمارها در شکل ۱ نشان داده شده است. براساس آزمون چنددامنه‌ای دانکن، تفاوت بین روی قابل استفاده در انواع مختلف بقایای خام و بیوچارهای تهیه شده (به جز کاربرد بقایای خام لجن فاضلاب شهرکرد، لجن فاضلاب اصفهان و کمپوست زباله شهری اصفهان) معنی‌دار بود ($P < 0.05$). کاربرد بقایای خام کلزا، باگاس نی‌شکر، پوست بادام و پوست گردو در خاک، روی قابل استفاده را به ترتیب ۵/۳، ۶/۸، ۷/۹ و ۱۲/۱ درصد نسبت به خاک شاهد کاهش داد. روی قابل استفاده در خاک تیمار شده با بیوچارهای لجن فاضلاب اصفهان، لجن فاضلاب شهرکرد و کمپوست زباله شهری اصفهان به ترتیب ۲۹/۳، ۳۱/۰۵ و ۳۱/۹ درصد نسبت به شاهد کاهش یافت. همچنین روی قابل استفاده در خاک‌های تیمار شده با بیوچار تهیه شده از بقایای گیاهی کلزا و باگاس نی‌شکر، به ترتیب

۳۱/۹ و ۳۲/۱ درصد و در خاک‌های تیمار شده با بیوچار تهیه شده از پوست بادام و پوست گردو به ترتیب ۳۶/۹ و ۴۱/۲ درصد نسبت به شاهد کاهش داشت. بنابراین بیش‌ترین کاهش روی قابل استفاده در اثر کاربرد بیوچارهای گردو و بادام به دست آمد.

باریتو و همکاران (۲۰۲۳)، بیوچار باگاس نی‌شکر تهیه شده در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس ($pH=8.8$) و ظرفیت تبادل کاتیونی ۲۰۰ سانتی‌مول بار بر کیلوگرم) را با نسبت‌های ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد وزنی - وزنی به خاک ($pH=7.1$) آلوده به روی (۸۵۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم) مجاور یک معدن افزودند و به مدت ۶۰ روز انکوباسیون نمودند. آنان بیان کردند بیوچار به علت داشتن pH و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا موجب غیرمتحرک شدن روی در خاک آلوده شد (۲۸). ظرفیت تبادل کاتیونی، گروه‌های عاملی سطحی، pH و سطح ویژه بالاتر بیوچارهای تهیه شده از برگ گردو در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس در پژوهش کبیری و همکاران (۲۰۲۰) موجب توزیع مجدد جزءبندی و کاهش قابلیت استفاده روی در خاک شد (۲۹).

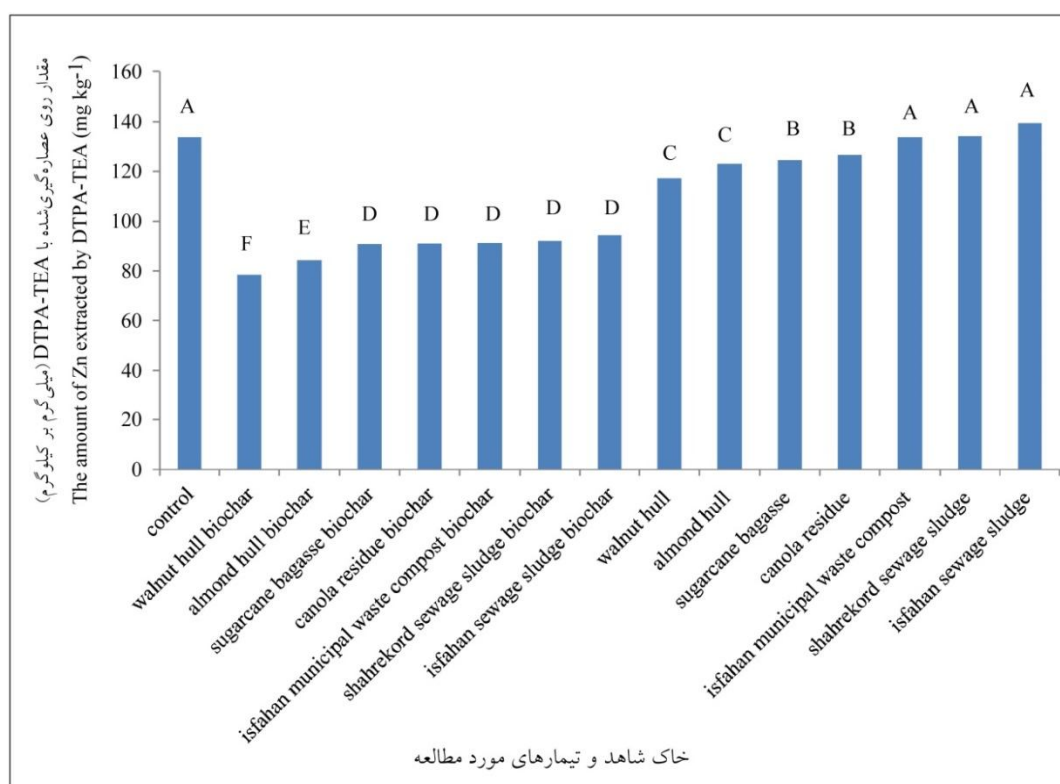
جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر نوع بیوچار بر روی عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA.

Table 3. The results of the analysis of variance (mean squares) of the effect of the type of biochar on Zn extracted with DTPA-TEA.

R ²	ضریب تغییرات (درصد) CV (%)	خطا Error	نوع بیوچار Biochar type	منبع تغییر Source of variation
-----	-----	30	14	درجه آزادی df
98.2	3.1	11.8 (1.76)	1408.7 (98.24)**	روی عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA Zn extracted by DTPA-TEA

** معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد

** Significant at $P < 0.01$



شکل ۱- مقدار روی عصاره‌گیری شده با عصاره‌گیر DTPA-TEA در خاک شاهد و تیمارها ۱۲۰ روز پس از انکوباسیون خاک شاهد و خاک‌های تیمار شده با بیوچار.

Figure 1. The Zn amount of control and treatments extracted by DTPA-TEA extraction after 120 days of incubation of control and soils treated with biochars.

هر داده میانگین مقدار ۳ تکرار هر تیمار است. حروف بزرگ متفاوت، نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار میانگین تیمارها نسبت به شاهد، با روش دانکن در سطح احتمال ۵ درصد است.

Each data is mean value of three replications of treatments. Different uppercase letter(s) for each treatments represent significant differences between treatments and control by Duncan at $P < 0.05$.

واجذب‌سازی روی توسط تیمارهای مختلف بود. آزادشدن سریع ابتدایی روی در تیمارهای مختلف نشان‌دهنده واجذب شدن این فلز از شکل‌های محلول و تبادلی است و آزادشدن آهسته آن در ادامه بیانگر رهاشدن روی از مکان‌های با انرژی بیشتر و شکل‌های غیرتبادلی (شکل‌های پیوندشده با ماده آلی، پیوندشده با کربنات‌ها یا پیوندشده با اکسیدهای آهن و منگنز) است (۳۰). تغییرات حاصل از میزان روی واجذب شده در خاک‌های تیمار شده نسبت به خاک شاهد نشان‌دهنده تأثیر مثبت بیوچارهای به‌کاررفته در این پژوهش می‌باشد. بیش‌ترین مقدار تجمع

سرعت واجذب شدن روی از خاک: نتایج تجزیه واریانس یک‌طرفه نشان داد که اثر نوع بیوچار بر مقدار روی تجمع یافته واجذب شده معنی‌دار ($P < 0.01$) بود. همچنین نتایج به‌دست آمده نشان داد که نوع بیوچار عامل مؤثری بر تغییرات مقدار روی تجمع یافته واجذب شده بود (جدول ۴).

مقدار تجمع یافته روی واجذب شده در تیمارهای مختلف به‌عنوان تابعی از زمان در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوی واجذب شدن روی در همه تیمارها یکسان بود و در ابتدا دارای شیب تند و در ادامه با شیب ملایم ادامه پیدا کرد و تفاوت آن‌ها در مقدار

میلی گرم بر کیلوگرم) داشت ($P < 0.05$) (شکل ۳). مقدار تجمعی روی واجذب شده در خاک تیمار شده با لجن فاضلاب اصفهان، لجن فاضلاب شهرکرد و کمپوست زباله شهری اصفهان به ترتیب ۸/۸، ۸/۹ و ۵/۲ درصد افزایش و در خاک تیمار شده با بقایای کلزا، باگاس نی شکر، پوست سبز بادام و پوست سبز گردو به ترتیب ۰/۵، ۳/۸، ۵/۴ و ۸/۳ درصد کاهش داشت. همچنین خاک تیمار شده با بیوجار لجن فاضلاب اصفهان، لجن فاضلاب شهرکرد و کمپوست زباله شهری اصفهان مقدار تجمعی روی واجذب شده را به ترتیب ۶/۳، ۱۰/۳ و ۱۱/۱ درصد کاهش داد. تیمار خاک با بیوجارهای تهیه شده از بقایای گیاهی باگاس نی شکر و بقایای کلزا و بقایای باغی پوست سبز بادام و پوست سبز گردو مقدار تجمعی روی واجذب شده را به ترتیب ۱۳/۲، ۱۳/۴، ۱۶/۷ و ۱۸/۷ درصد کاهش داد. بنابراین؛ بیوجارهای تهیه شده از بقایای گیاهی و باغی تأثیر بیشتری بر کاهش مقدار تجمعی روی واجذب شده داشتند.

روی واجذب شده مربوط به خاک تیمار شده با لجن فاضلاب اصفهان (۱۷۷۹/۳ میلی گرم بر کیلوگرم) و کمترین مقدار تجمعی روی واجذب شده مربوط به خاک تیمار شده با بیوجار پوست سبز گردو (۱۳۲۸/۹ میلی گرم بر کیلوگرم) بود (شکل ۳). مقدار تجمعی روی واجذب شده به طور معنی داری در خاک تیمار شده با لجن فاضلاب اصفهان (۱۷۷۹/۳ میلی گرم بر کیلوگرم)، لجن فاضلاب شهرکرد (۱۷۷۶/۸ میلی گرم بر کیلوگرم) و کمپوست زباله شهری اصفهان (۱۷۱۹/۲ میلی گرم بر کیلوگرم) به طور معنی داری بیش تر از خاک شاهد (۱۶۳۳/۶ میلی گرم بر کیلوگرم) بود ($P < 0.05$). در حالی که مقدار تجمعی روی واجذب شده در خاک تیمار شده با بقایای کلزا، تفاوت معنی داری با خاک شاهد نداشت ($P > 0.05$). مقدار روی واجذب شده در خاک تیمار شده با باگاس نی شکر، پوست سبز بادام و پوست سبز گردو (به ترتیب ۱۵۷۱/۱، ۱۵۴۴/۷ و ۱۴۹۸/۶ میلی گرم بر کیلوگرم) تفاوت معنی داری با خاک شاهد (۱۶۳۳/۶ میلی گرم بر کیلوگرم) نداشت.

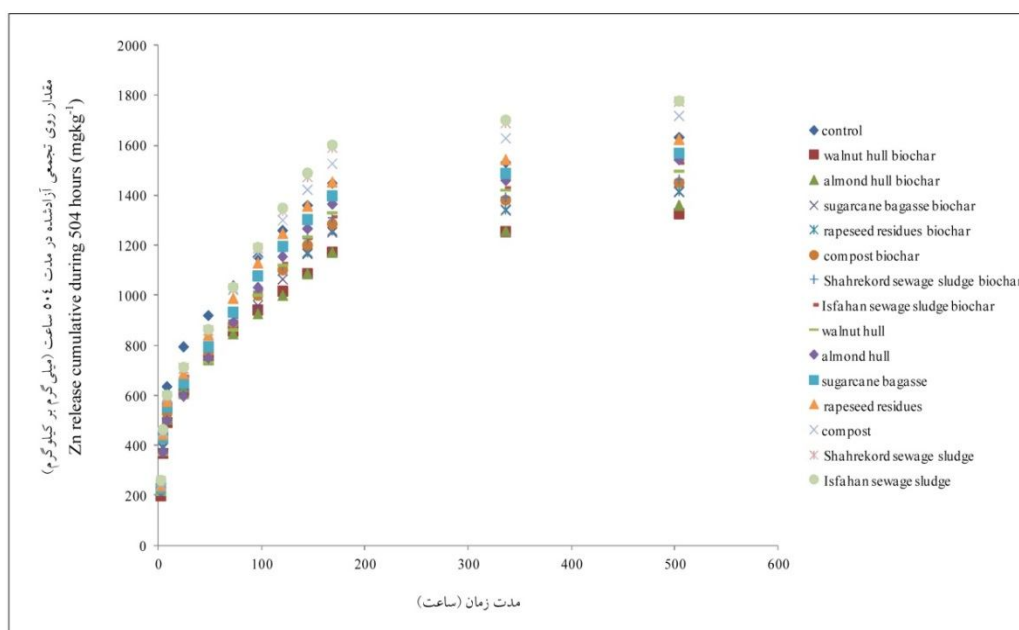
جدول ۴- نتایج تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر نوع بیوجار بر مقدار تجمعی روی واجذب شده.

Table 4. The results of the analysis of variance (mean squares) of the effects of biochar type on release cumulative Zn.

R ²	ضریب تغییرات (درصد) CV (%)	خطا Error	نوع بیوجار Biochar type	منبع تغییر Sources of variations
--		30	14	درجه آزادی df
97.1	1.9	(2.89) 847	60980(97.11)**	مقدار تجمعی روی واجذب شده Release cumulative

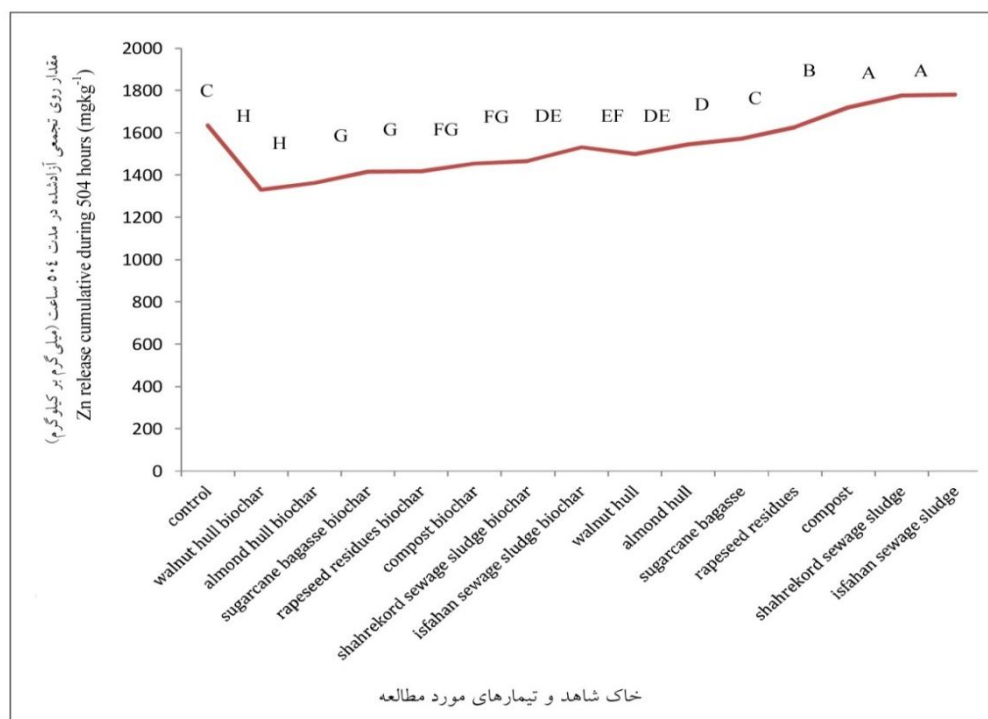
** معنی دار در سطح احتمال ۱ درصد

** Significant at $P < 0.01$



شکل ۲- الگوی واجذب شدن روی در خاک شاهد و خاک‌های تیمار شده با بقایای خام و بیوچارها در مدت ۵۰۴ ساعت.

Figure 2. The pattern of Zn release kinetics in control and soils treated with wastes and biochars during 504 hours.



شکل ۳- مقدار تجمعی روی واجذب شده (میلی گرم بر کیلوگرم) در خاک شاهد و خاک‌های تیمار شده با بقایا و بیوچارهای مختلف.

Figure 3. Released cumulative Zn (mg kg^{-1}) in control and soils treated with wastes and biochars.

هر داده میانگین مقدار ۳ تکرار هر تیمار است. حروف بزرگ متفاوت، نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار میانگین تیمارها نسبت به شاهد، با روش دانکن در سطح احتمال ۵ درصد است.

Each data is mean value of three replications of treatments. Different uppercase letter(s) for each treatments represent significant differences between treatments and control by Duncan at $P<0.05$.

مشخص شود. ضریب تبیین (R^2) با رگرسیون حداقل مربعات مقادیر اندازه‌گیری شده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده به دست می‌آید. در بین مدل‌های مختلف، مدلی که بیش‌ترین ضریب همبستگی (R^2) و کم‌ترین خطای استاندارد برآورد (SEE) را داشته باشد، به عنوان مدل برتر انتخاب می‌گردد.

نتایج برازش معادله‌های سینتیکی بر داده‌های تجمعی واجذب شدن روی در خاک‌های شاهد و تیمارشده ۴ ماه پس از خوابانیدن در جدول ۵ نشان داده شده است. این مدل‌های آماری با آنالیز رگرسیون حداقل مربعات آزموده می‌شود تا بهترین معادله که واجذب سازی روی از خاک را توصیف می‌کند،

جدول ۵- ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SEE) معادلات مختلف در توصیف واجذب شدن روی تیمارها ($n=3$).

Table 5. Coefficient of determination (R^2) and standard error of the estimate (SEE) of various kinetic models for Zn release of treatments ($n=3$).

SEE (mg kg ⁻¹)		R^2		معادلات Equations
میانگین Mean	دامنه Range	میانگین Mean	دامنه Range	
205.8	238.8 - 173.1	0.76	0.78 - 0.73	مرتبه صفر Zero-order
0.19	0.22 - 0.15	0.96	0.97 - 0.94	مرتبه اول First-order
138.2	166.3 - 108.6	0.90	0.92 - 0.89	پخشیدگی پارابولیکی Parabolic diffusion
182.86	134.91 - 237.24	0.83	0.88 - 0.80	الوویچ ساده Simplified Elovich
85.18	114.1 - 56.0	0.96	0.97 - 0.95	تابع توانی Power function

فرآیند پخشیدگی است. هاولین و همکاران (۱۹۹۵) نشان دادند که معادله تابع توانی بیانگر کنترل فرآیند پخشیدگی است (۲۶). یاریتو و همکاران (۲۰۲۳) جهت اندازه‌گیری سرعت واجذب شدن روی از معادله مرتبه اول استفاده نمودند و k_1 از ۰/۰۲۶ در دقیقه در خاک شاهد آلوده به ۰/۰۳۶ در دقیقه در خاک تیمارشده با ۱۰ درصد بیوچار و q_e از ۱۴ به ۱۱/۴ درصد رسید (۲۸).

لی و همکاران (۲۰۱۳) معادله تابع توانی را به عنوان بهترین معادله در توصیف سرعت واجذب سازی روی در خاک‌های آلوده به این عنصر معرفی کردند (۳۱). ضریب b در معادله تابع توانی

مقایسه ضریب تبیین و خطای استاندارد برآورد نشان داد که معادله‌های مرتبه اول، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیکی دارای بیش‌ترین ضریب تبیین و کم‌ترین خطای استاندارد برآورد برای خاک‌های شاهد و تیمارشده بودند و بنابراین توانایی توصیف سرعت واجذب شدن روی را در این خاک‌ها داشتند (جدول ۵). به دلیل ضریب همبستگی بالا و خطای استاندارد پایین، معادلات مرتبه اول، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیکی به خوبی قادر به توصیف داده‌ها بودند. با توجه به این که سرعت واجذب شدن روی از معادلات مرتبه اول، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیکی پیروی می‌کند، به نظر می‌رسد واجذب شدن روی تحت تأثیر

نشان‌دهنده سرعت واجذب‌شدن فلز می‌باشد. در مطالعه حاضر، ضریب b معادله تابع توانی در همه تیمارها کم‌تر از یک است و نشان می‌دهد سرعت واجذب‌شدن روی با زمان کاهش می‌یابد. متقیان و حسین‌پور (۲۰۱۳) و ریحانی‌تبار و گیلک (۲۰۱۰) مقادیر ضریب b را در مطالعه واجذب‌سازی روی کم‌تر از یک گزارش کردند (۳۲ و ۳۳). در این مطالعه، مقدار ضریب b در معادله تابع توانی در همه خاک‌ها کم‌تر از ۱ می‌باشد که نشان می‌دهد سرعت واجذب‌شدن روی با زمان کاهش می‌یابد (جدول ۶). هم‌چنین پارامتر $a*b$ که حاصل‌ضرب دو ثابت این معادله می‌باشد، به عنوان سرعت ویژه در زمان واحد در نظر گرفته می‌شود و می‌تواند شاخص سرعت باشد.

ضریب R و حاصل‌ضرب a در R در معادله پخشیدگی پارابولیکی در تیمارها نیز تغییرات منظمی نشان می‌دهد. به گونه‌ای که در خاک‌های تیمار شده با بیوچار نسبت به خاک‌های تیمار شده با بقایا کاهش داشته است. در بررسی تأثیر بیوچارهای تهیه شده در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس در خاک آهکی آلوده طبیعی توسط کبیری و همکاران (۲۰۲۰) $a*b$ و R مقدار روی تجمعی در خاک‌های تیمار شده با بیوچار نسبت به شاهد کاهش داشت (۲۹).

کبیری و همکاران (۲۰۲۴) تأثیر بیوچارهای مطالعه حاضر را بر خاک آلوده به سرب و روی اطراف معدن باما بررسی کردند. آنان خاک‌های تیمار شده با بقایا و بیوچار را به مدت ۱۲۰ روز خوابانده و سپس مقدار قابل‌استفاده و سرعت واجذب سرب در خاک شاهد و تیمارها پس از عصاره‌گیری با محلول دی‌اتیلن‌تری‌آمین پتتا استیک اسید (DTPA-TEA) در طول مدت ۵۰۴ ساعت اندازه‌گیری کردند. نتایج نشان داد که پس از تیمار خاک با بیوچارها، مطابق با نتایج مطالعه حاضر که قابلیت استفاده و سرعت واجذب روی کاهش یافت، سرب قابل‌استفاده و سرعت آزادشدن سرب در

تیمارها نسبت به شاهد به‌طور معنی‌داری کاهش یافت. مقایسه ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SEE) نشان داد که معادله‌های الویچ ساده، تابع توانی و مرتبه اول دارای بیش‌ترین ضریب تبیین و کم‌ترین خطای استاندارد برآورد برای خاک‌های شاهد و تیمار شده بوده و بنابراین توانایی توصیف سرعت آزادشدن سرب را در این خاک‌ها داشتند. نتایج مطالعات همبستگی بین سرب عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA و ضرایب معادلات در این پژوهش، نشان داد که ضرایب K_1 ، $1/\beta$ ، b و $a*b$ برای توصیف سرعت آزادشدن سرب مفیدتر و به واقعیت نزدیک‌تر بودند (۳۴). در مطالعه حاضر نیز، معادله‌های پخشیدگی پارابولیکی، تابع توانی و مرتبه اول دارای بیش‌ترین ضریب تبیین و کم‌ترین خطای استاندارد برآورد برای خاک‌های شاهد و تیمار شده بودند و بنابراین توانایی توصیف سرعت واجذب روی را در این خاک‌ها داشتند. براساس نتایج مطالعات همبستگی در این پژوهش، ضرایب a و K_1 (در معادله مرتبه اول)، R (در معادله پخشیدگی پارابولیکی)، b و $a*b$ (در معادله تابع توانی) جهت توصیف سرعت واجذب روی مفیدتر و به واقعیت نزدیک‌تر بودند.

دینگ و همکاران (۲۰۲۲) بیوچار تهیه‌شده از بقایای ذرت را به میزان ۲ درصد وزنی - وزنی به ۳ کیلوگرم خاک آلوده افزوده و به مدت ۱۰۰ روز در انکوباسیون قرار دادند. براساس نتایج آنان، فراهمی روی در خاک تیمار شده با بیوچار به‌طور معنی‌داری کاهش یافت. هم‌چنین، سرعت واجذب روی در خاک تیمار شده با بیوچار نسبت به شاهد کاهش معنی‌داری یافت ($P < 0.01$)، به گونه‌ای که ثابت سرعت (k) روی در خاک تیمار شده با بیوچار از ۰/۱۸۴ در روز در خاک شاهد به ۰/۰۹۹ در روز در خاک تیمار شده با بیوچار رسید (۳۵). در مطالعه حاضر نیز ثابت سرعت K_1 در معادله مرتبه اول در دامنه ۰/۰۰۷ تا ۰/۰۰۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم بر ساعت بود.

جدول ۶- ضرایب سرعت معادلات سینتیکی مورد استفاده در توصیف واجذب شدن روی.

Table 6. Parameters of kinetics models used to describe release kinetics of Zn.

Table 6: Parameters of kinetics models used to describe release kinetics of Zn.							
تابع توانی Power function		پخشیدگی پارابولیکی Parabolic diffusion		مرتبه اول First-order		تیمارها Treatment	
a×b	b (mg kg ⁻¹) h ⁻¹	a (mg kg ⁻¹)	R (mg kg ⁻¹) h ^{-1/2}	a (mg kg ⁻¹)	K ₁ (mg kg ⁻¹) h ⁻¹	a (mg kg ⁻¹)	
90.18	0.26	344.8	64.0	438.1	0.008	6.96	شاهد Control
بقایای خام Wastes							
75.47	0.3	251.24	63.40	308.67	0.0087	7.01	پوست گردو Walnut hull
77.3	0.302	255.61	65.51	313.3	0.0086	7.04	پوست بادام Almond hull
82.16	0.286	287.57	64.69	360.5	0.0086	7.02	باگاس نی شکر Sugarcane bagasse
86.15	0.282	305.73	66.76	383.75	0.0088	7.04	بقایای کلزا Rapeseed residues
88.92	0.290	306.52	71.39	381.9	0.0086	7.1	کمپوست زیاله شهری اصفهان Isfahan municipal waste compost
90.44	0.297	304.8	74.71	377.72	0.0089	7.18	لجن فاضلاب شهرکرد Shahrekord sewage sludge
91.18	0.296	308.56	74.90	383.02	0.0093	7.19	لجن فاضلاب اصفهان Isfahan sewage sludge
بیوچار Biochars							
72.6	0.27	271.9	52.8	344.2	0.0083	6.78	پوست گردو Walnut hull
73.05	0.265	275.8	52.5	352.2	0.007	6.8	پوست بادام Almond hull
75.9	0.273	278.3	56.5	351.1	0.0084	6.9	باگاس نی شکر Sugarcane bagasse
77.1	0.269	285.5	56.5	363.99	0.0085	6.87	بقایای کلزا Rapeseed residues
78.33	0.271	289.03	57.78	368.05	0.0086	6.92	کمپوست زیاله شهری اصفهان Isfahan municipal waste compost
79.86	0.268	298.41	58.06	380.3	0.0089	7.18	لجن فاضلاب شهرکرد Shahrekord sewage sludge
80.88	0.272	297.02	59.94	379.4	0.008	6.95	لجن فاضلاب اصفهان Isfahan sewage sludge

همبستگی ویژگی‌های واجذب‌شدن روی با روی قابل‌استفاده: نتایج همبستگی پیرسون توصیف واجذب‌شدن روی بین ضرایب معادلات سینتیکی استفاده‌شده با مقدار تجمعی و روی عصاره‌گیری شده با DTPA-TEA در جدول ۷ نشان‌داده‌شده است. نتایج نشان داد که بین مقدار تجمعی و ویژگی‌های واجذب‌شدن روی همبستگی مثبت و معنی‌داری وجود داشت. همچنین، روی عصاره‌گیری‌شده با DTPA-TEA با مقدار تجمعی روی واجذب‌شده همبستگی مثبت و معنی‌داری داشت ($P<0/01$) و نشان داد در تیمارهایی که عصاره‌گیر DTPA-TEA روی بیش‌تری عصاره‌گیری نموده است، مقدار تجمعی روی واجذب‌شده در آن تیمار بیش‌تر بوده است. مقدار روی عصاره‌گیری‌شده با DTPA-TEA با همه ضرایب ثابت معادلات (به‌جز ضریب a در معادله پخشیدگی پارابولیکی) همبستگی مثبت و

معنی‌داری داشت ($P<0/05$) که نشان داد بالارفتن مقدار روی تجمعی واجذب‌شده در تیمارها موجب بالارفتن ضرایب معادلات گردید، بنابراین، ضرایب معادلات به‌طور مؤثری قادر به پیش‌بینی میزان آلودگی در خاک بودند و براساس نتایج جدول ۶ و نتایج مطالعات همبستگی در این پژوهش (جدول ۷)، ضرایب a ، K_1 (معادله مرتبه اول)، R (معادله پخشیدگی پارابولیکی)، b و $a \times b$ (معادله تابع توانی) جهت توصیف سرعت واجذب‌شدن روی مفیدتر و واقعی‌تر بودند. ریحانی‌تبار و گیلک (۲۰۱۰) بین a در معادله تابع توانی و روی عصاره‌گیری‌شده با DTPA-TEA همبستگی معنی‌داری به‌دست آوردند (۳۳). متقیان و حسین‌پور (۲۰۱۳) همبستگی مثبت و معنی‌داری بین a و $a \times b$ در معادله تابع توانی و R در معادله پخشیدگی پارابولیکی به‌دست آوردند (۳۲).

جدول ۷- ضریب همبستگی پیرسون بین ویژگی‌های واجذب‌شدن روی با مقدار تجمعی و روی عصاره‌گیری‌شده با DTPA-TEA.

Table 7. Pearson correlation coefficient between release rate constants and DTPA-extractable Zn.

مقدار تجمعی واجذب‌شده Release cumulative	DTPA-TEA	ویژگی‌های واجذب‌شدن Release rate constants
0.97**	0.96**	a مرتبه اول
0.67**	0.70**	K_1 First order
0.70**	0.53*	a تابع توانی
0.70**	0.81**	b Power function
0.96**	0.85**	$a \times b$
0.62**	0.43	a پخشیدگی پارابولیکی
0.98**	0.97**	R Parabolic diffusion
-	0.94**	مقدار تجمعی آزادشده Release cumulative

** معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد، * معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد

** Significant at $P<0.01$, * Significant at $P<0.05$

نتیجه‌گیری کلی

نتایج کلی این پژوهش نشان داد، تأثیر بیوپارهای تهیه شده از بقایای مختلف بر سرعت آزادشدن و فراهمی زیستی روی متفاوت است. روی قابل‌استفاده در خاک‌های تیمار شده با بیوپارهای تهیه شده از بقایای باغی (بیوپارهای پوست سبز گردو و پوست سبز بادام) نسبت به خاک‌های تیمار شده با بیوپارهای تهیه شده از بقایای گیاهی (بقایای کلزا و باگاس نی‌شکر) کاهش معنی‌داری داشت. به‌طور کلی با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، می‌توان بیان نمود که کاربرد بیوپار می‌تواند منجر به کاهش فراهمی فلز روی در خاک آلوده گردد و این فلز را از دسترس گیاه خارج کند. با توجه به جدید بودن کاربرد بیوپار در کاهش مسمومیت فلزات سنگین، تأثیر بیوپارهای مورد مطالعه بر کاهش واجذب و فراهمی روی، نیازمند بررسی‌های درازمدت و مستمر در مطالعات زراعی و زیست‌محیطی است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از مدیریت محترم شرکت معدن باما و کارشناسان این شرکت به‌خاطر راهنمایی و مشارکت در بازدیدهای میدانی و انجام نمونه‌برداری از خاک‌های آلوده اطراف معدن تقدیر و تشکر می‌نمایند. نویسندگان از مدیریت محترم کارخانه تولید کمپوست زباله شهری شهر اصفهان و کارشناسان این کارخانه جهت همکاری در تهیه کمپوست زباله شهری اصفهان تقدیر و تشکر می‌نمایند.

نویسندگان از مدیریت محترم شهرداری اصفهان و مدیریت محترم تصفیه‌خانه فاضلاب جنوب اصفهان جهت همکاری در تهیه لجن فاضلاب اصفهان تقدیر و تشکر می‌نمایند.

نویسندگان از مدیریت محترم تصفیه‌خانه فاضلاب جنوب شهرکرد جهت همکاری در تهیه لجن فاضلاب شهرکرد تقدیر و تشکر می‌نمایند.

نویسندگان از دانشگاه شهرکرد که موجبات تسهیل انجام این پژوهش را فراهم نموده‌اند، تشکر می‌نمایند.

نویسندگان از داوران محترم این مقاله جهت ارائه نظرات ارزشمند و صرف وقت کافی کمال تشکر را دارند.

داده‌ها و اطلاعات

داده‌های این مقاله از انجام آزمایش‌های رساله دکتری نویسنده اول مقاله در آزمایشگاه تحقیقاتی دانشگاه شهرکرد به دست آمده‌اند. خاک مورد مطالعه از خاک آلوده طبیعی اطراف معدن باما در شهر سپاهان شهر استان اصفهان نمونه‌برداری گردید.

مشارکت نویسندگان

نویسنده اول: طرح تحقیق و انتخاب موضوع رساله، بازدیدهای میدانی و نمونه‌برداری خاک موردنظر و تهیه بقایا و بیوپارها و وسایل آزمایش و مواد شیمیایی رساله، انجام آزمایش‌های رساله، آماده‌سازی داده‌ها، انجام محاسبات، آنالیز و تفسیر داده‌ها، نگارش پیش‌نویس مقاله. اصلاح و نهایی‌سازی مقاله. نویسنده دوم: راهنمایی در طرح تحقیق و انتخاب موضوع رساله، راهنمایی در انجام روش انواع آزمایش‌های رساله، راهنمایی و پیگیری خرید مواد شیمیایی مورد نیاز رساله، کمک و راهنمایی در آماده‌سازی داده‌ها، کمک و راهنمایی در انجام محاسبات، مشارکت در آنالیز و تفسیر داده‌ها، مطالعه و ویرایش علمی و ادبی مقاله. بازبینی مقاله.

نویسنده سوم (نویسنده مسئول): راهنمایی در طرح تحقیق و انتخاب موضوع رساله، راهنمایی در انجام روش انواع آزمایش‌های رساله، راهنمایی و پیگیری خرید مواد شیمیایی مورد نیاز رساله، کمک و راهنمایی در آماده‌سازی داده‌ها، کمک و راهنمایی در انجام

تعارض منافع

در این مقاله تضاد منافی وجود ندارد و این مسأله مورد تأیید همه نویسندگان است.

حمایت مالی

این پژوهش با استفاده از بودجه پژوهشی دانشگاه شهرکرد و گرنت پژوهشی اساتید راهنما در قالب رساله دکتری انجام شده است.

اصول اخلاقی

نویسندگان اصول اخلاقی را در انجام و انتشار این اثر عملی رعایت نموده‌اند و این موضوع مورد تأیید همه آن‌ها است.

منابع

1. Cui, J., Jin, Q., Li, Y., & Li, F. (2019). Oxidation and removal of As (III) from soil using novel magnetic nanocomposite derived from biomass waste. *Environmental Science: Nano*, 6(2), 478-488.
2. Kalisz, S., Kibort, K., Mioduska, J., Lieder, M., & Małachowska, A. (2022). Waste management in the mining industry of metals ores, coal, oil and natural gas-A review. *Journal of environmental management*, 304, 114239.
3. Kennedy, J., Dean, J., Okeme, I., & Sapsford, D. (2023). An assessment of the efficacy of sodium carbonate for semi-passive treatment of circumneutral zinc-bearing mine waters. *Journal of Water Process Engineering*, 53, 103764.
4. Mohseni, A., Reyhanitabar, A., Najafi, N., Oustan, S., & Bazargan, K. (2018). Kinetics of DTPA extraction of Zn, Pb, and Cd from contaminated calcareous soils amended with sewage sludge. *Arabian Journal of Geosciences*, 11, 1-9.
5. Chen, L., Zhou, M., Wang, J., Zhang, Z., Duan, C., Wang, X., Li, Z., Li, Z., & Fang, L. (2022). A global meta-analysis of heavy metal (loid) s pollution in soils near copper mines: Evaluation of pollution level and probabilistic health risks. *Science of the Total Environment*, 835, 155441.
6. Li, Y., Ye, Z., Yu, Y., Li, Y., Jiang, J., Wang, L., Wang, G., Zhang, H., Li, N., Xie, X., & Cheng, X. (2023). A combined method for human health risk area identification of heavy metals in urban environments. *Journal of Hazardous Materials*, 449, 131067.
7. Jensen, J., Larsen, M. M., & Bak, J. (2016). National monitoring study in Denmark finds increased and critical levels of copper and zinc in arable soils fertilized with pig slurry. *Environmental pollution*, 214, 334-340.
8. Yazdankhah, S., Rudi, K., & Bernhoft, A. (2014). Zinc and copper in animal feed—development of resistance and co-resistance to antimicrobial agents in bacteria of animal origin. *Microbial ecology in health and disease*, 25(1), 25862.
9. Xu, D., Zhou, P., Zhan, J., Gao, Y., Dou, C., & Sun, Q. (2013). Assessment of trace metal bioavailability in garden soils and health risks via consumption of vegetables in the vicinity of Tongling mining area, China. *Ecotoxicology and environmental safety*, 90, 103-111.
10. Alazzaz, A., Rafique, M. I., Al-Swadi, H., Ahmad, M., Alsewaileh, A. S., Usman, A. R., Al-Wabel, M. I., & Al-Farraj, A. S. (2023). Date palm-magnetized biochar for in-situ stabilization of toxic metals in mining-polluted soil: evaluation using single-step extraction methods and phytoavailability. *International Journal of Phytoremediation*, 25(12), 1687-1698.

11. Miles, L. J., & Parker, G. R. (1979). DTPA soil extractable and plant heavy metal concentrations with soil-added Cd treatments. *Plant Soil*: 51(1), 59-68.
12. Kouassi, N. G. L. B., Yao, K. M., Sangare, N., Trokourey, A., & Metongo, B. S. (2019). The mobility of the trace metals copper, zinc, lead, cobalt, and nickel in tropical estuarine sediments, Ebrie Lagoon, Côte d'Ivoire. *Journal of soils and sediments*, 19, 929-944.
13. Fanguiero, D., Bermond, A., Santos, E., Carapuça, H., & Duarte, A. (2005). Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. *Talanta*, 66(4), 844-857.
14. Motaghian, H. R., & Hosseinpour, A. R. (2013). Zinc desorption kinetics in wheat (*Triticum Aestivum* L.) rhizosphere in some sewage sludge amended soils. *Journal of soil science and plant nutrition*, 13(3), 664-678.
15. Rafique, M. I., Usman, A. R., Ahmad, M., Sallam, A., & Al-Wabel, M. I. (2020). In situ immobilization of Cr and its availability to maize plants in tannery waste-contaminated soil: effects of biochar feedstock and pyrolysis temperature. *Journal of Soils Sediment*. 20(1), 330-339.
16. Sohi, S. P. (2012). Carbon storage with benefits. *Science*. 338(6110): 1034-1035.
17. Gee, G. W., & Bauder, J. W. (1986). Particle size analysis. In: Klute A. (ed.) *Methods of Soil Analysis*. Part 1. 2nd edition. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison. Wisconsin. pp. 404-407.
18. Rhoades, J. D. (1996). Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. In: *Methods of Soil Analysis*. SSSA, Madison. pp. 417-435.
19. Leoppert, R. H., & Suarez, D. L. (1996). Carbonate and gypsum. In: Sparks D. L. (ed.) *Methods of Soil Analysis*. SSSA, Madison. pp. 437-447.
20. Sumner, M. E., & Miller, P. M. (1996). Cation exchange capacity and exchange coefficient. In: Sparks D. L. (ed.) *Methods of Soil Analysis*. SSSA, Madison. pp. 1201-1230.
21. Nelson, D. W., & Sommers L. E. (1996). Carbon, organic carbon and organic matter. In Sparks D. L. (ed.) *Methods of Soil Analysis*. SSSA, Madison. pp. 961-1010.
22. Sposito, G., Lund, L. J., & Chang, A. C. (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 Science Society of America Journal*, 46(2), 260-264.
23. Lindsay, W. L., & Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 421-428.
24. Han, Y., Cao, X., Ouyang, X., Sohi, S. P., & Chen, J. (2016). Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: effects of production conditions and particle size. *Chemosphere*, 145, 336-341.
25. Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60 (2), 309-319.
26. Havlin, J. L., Westfall, D. G., & Olsen, S. R. (1985). Mathematical models for potassium release kinetics in calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal*, 49 (2), 371-376.
27. Martin, H. W., & Sparks, D. L. (1983). Kinetics of nonexchangeable potassium release from two coastal plain soils. *Soil Science Society of America Journal*, 47, 883-887.
28. Barreto, M. S. C., Gomes, F. P., de Carvalho, H. W. P., & Alleoni, L. R. F. (2023). Desorption kinetic and sequential extraction of Pb and Zn in a contaminated soil amended with phosphate, lime, biochar, and biosolids. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(57), 120793-120804.

29. Kabiri, P., Motaghian, H., & Hosseinpour, A. (2021). Impact of biochar on release kinetics of Pb (II) and Zn (II) in a calcareous soil polluted with mining activities. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 21(1), 22-34.
30. Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (1992). Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA. pp. 51-70.
31. Li, J. S., Wang, P., & Liu, L. (2013). Environmental prediction model for dynamic release of Lead in contaminated soil under washing Remediation. *EJGE*, 18, 55-70.
32. Motaghian, H. R., & Hosseinpour, A. R. (2014). Zinc desorption kinetics in bean (*Phaseolus vulgaris* L.) rhizosphere in sewage sludge-amended calcareous soils. *Environmental earth sciences*, 71, 965-973.
33. Reyhanitabar, A., & Gilkes, R. J. (2010). Kinetics of DTPA extraction of zinc from calcareous soils. *Geoderma*. 154(3-4), 289-293.
34. Kabiri, P., Hosseinpour, A., Motaghian, H., & Iranipour, R. (2024). Modeling the kinetic equations in describing the release rate of lead in a naturally contaminated calcareous soil treated with different biochars. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 55 (5), 815-832.
35. Ding, Z., Alharbi, S., Ali, E. F., Ghoneim, A. M., Hadi Al Fahd, M., Wang, G., & Eissa, M. A. (2022). Effect of phosphorus-loaded biochar and nitrogen-fertilization on release kinetic of toxic heavy metals and tomato growth. *International journal of phytoremediation*, 24(2), 156-165.

