Research Article

Agricultural Engineering., 49(1) (2026) 45- 61

DOI: 10.22055/agen.2026.52063.1805

ISSN (P): 2588-526X

ISSN (E): 2588-5944

# Effect of particle size of char produced from cow bone on release kinetics and chemical forms of phosphorus in a calcareous soil

F. Sawari [1], A. Moezzi[2] and N. Moradi[3*]

1. M.Sc. student, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran
2. Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran
3. Associate professor, Soil and Water Research Department, West Azarbaijan Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Urmia, Iran

Received: 03 April 2026 Accepted: 31 May 2026 *Corresponding Author: n_moradi18@yahoo.com

## Abstract

**Introduction** Phosphorus is an essential nutrient for plant growth, but its bioavailability is low in calcareous soils due to precipitation with calcium. Cow bone char (containing hydroxyapatite) can act as a slow-release phosphorus source. The particle size of bone char significantly influences phosphorus release kinetics; reducing the particle size to the nano-scale increases the specific surface area and accelerates phosphorus release. Despite studies on macro-sized bone char, limited information is available regarding the effect of nano-sized bone char on the chemical forms of phosphorus and its release kinetics in calcareous soil. Therefore, this study was conducted to compare the effects of macro- and nano-sized cow bone char on phosphorus availability in a calcareous soil.

**Materials and Methods** This experiment was conducted as a completely randomized design with three replicates to evaluate the effects of cow bone char and nano cow bone char at rates of 200 and 400 mg P $kg^{-1}$ soil compared to a control treatment. To prepare bone char, raw cow bones were cleaned several times and then dried at 110°C for 24 hours. The obtained bone char was ground to nano-scale using a mechanical ball mill. The treatments were incubated for two months at 25 ± 2°C, and soil moisture was maintained at 70% of field capacity (FC); then the samples were air-dried. Mineral phosphorus fractions were measured using the Jiang and Guo method. Phosphorus release kinetics were determined by adding 20 mL of 0.5 M $NaHCO_3$ to 1 g of each treatment, shaking for 1 to 72 hours (seven time points), and then centrifuging. Phosphorus concentration in the extracts was determined using a colorimetric method. Subsequently, the data obtained from the phosphorus release kinetics experiment were fitted to pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Elovich equations. Analysis of variance (ANOVA) was performed using SPSS 26 software to evaluate the effects of different phosphorus fertilizer levels on various P forms and release kinetics. Mean comparisons were conducted using Duncan's test at a significance level of $p < 0.05$.

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

**Results and Discussion** Based on the results, reducing the size of bone char to the nano-scale caused a significant effect on the amount of available-P and inorganic forms of phosphorus ($Ca_2$-P, $Ca_8$-P, $Ca_{10}$-P, Fe-P, and Al-P) compared to the control. The application of nano bone char, especially at the rate of 400 mg $kg^{-1}$, increased the amount of available phosphorus, dicalcium phosphate, and octacalcium phosphate compared to other treatments. The treatment of nano cow bone char at 400 mg $kg^{-1}$ increased the amounts of available phosphorus (Available-P), dicalcium phosphate ($Ca_2$-P), and octacalcium phosphate ($Ca_8$-P) by 8.4, 3.3, and 3.8 times, respectively, compared to the control treatment. The pseudo-second-order kinetic model provided the best fit to the kinetic release data due to its high coefficient of determination ($R^2$) and low standard error (SE). The maximum release capacity ($q_e$) of phosphorus increased with the use of nano bone char at 400 mg $kg^{-1}$. Therefore, it can be concluded that nano bone char at 400 mg $kg^{-1}$ resulted in the highest phosphorus release in the soil.

**Conclusion** The results of this research showed the effect of bone char particle size on the release and distribution of phosphorus in different forms. In general, the study findings indicated that nano bone char demonstrated improvement compared to macro-sized bone char treatments. Nano bone char applied at a rate of 400 mg $kg^{-1}$ was the best treatment for reducing insoluble forms of phosphorus to soluble forms, due to its higher specific surface area and reactivity. Thus, nano bone char can be considered a promising and environmentally friendly strategy for sustainable agriculture.

**Acknowledgment** The authors would like to thank Shahid Chamran University of Ahvaz and the financial support of the Vice Chancellor for Research and Technology of Shahid Chamran University of Ahvaz in the form of a fund (Grant Number: SCU.AS1404.449)

***Keywords: Available phosphorus, Calcium carbonate, Kinetic model, Dicalcium phosphate, Nanobone char***

.

مقاله پژوهشی

# تأثیر اندازه زغال تولید شده از استخوان گاو بر سینتیک رهاسازی و شکل‌های شیمیایی فسفر در یک خاک آهکی

فاطمه سواری[۱]، عبدالامیر معزی[۲] و ندا مرادی[۳*]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهیدچمران اهواز، اهواز، ایران
۲- استاد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران
۳- دانشیار بخش تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان آذربایجان غربی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، ارومیه، ایران

**تاریخچه مقاله**

دریافت: ۱۴۰۵/۰۱/۱۴

پذیرش نهایی: ۱۴۰۵/۰۳/۱۰

***کلمات کلیدی:***
***دی کلسیم فسفات،***
***فسفر قابل دسترس،***
***کربنات کلسیم،***
***مدل سینتیکی،***
***نانو زغال استخوان***

* عهده دار مکاتبات

Email: n_moradi18@yahoo.com

**چکیده**

**فسفر یکی از مهم‌ترین عناصر ضروری برای رشد گیاهان و تولید محصولات کشاورزی است. کمبود آن در خاک‌های آهکی به‌علت کربنات کلسیم زیاد و تثبیت آن به‌شکل فسفات‌های کلسیم، به‌صورت یک عارضه عمومی مشاهده می‌شود. بنابراین تحقیق حاضر جهت بررسی تأثیر اندازه زغال استخوان بر رهاسازی و شکل‌های معدنی فسفر در خاک آهکی اجرا شد. بدین منظور آزمایش انکوباسیون به‌صورت طرح کاملاً تصادفی با پنج تیمار (شاهد، زغال استخوان گاوی در سطح ۲۰۰، زغال استخوان گاوی در سطح ٤۰۰، نانو زغال استخوان گاوی در سطح ۲۰۰ و نانو زغال استخوان گاوی در سطح ٤۰۰ میلی‌گرم فسفر زغال استخوان برکیلوگرم خاک) به مدت ٦۰ روز در دمای ۲۵±۲°C اجرا گردید. پس از پایان دوره انکوباسیون شکل‌های معدنی فسفر وسینتیک رهاسازی فسفر در زمان‌های ۱ تا ۷۲ ساعت اندازه‌گیری شد. مدل شبه درجه دوم با بالاترین ضریب تبیین و پائین‌ترین خطای استاندارد ، بهترین برازش رهاسازی فسفر را داشت. نتایج نشان داد که در این مدل بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار $q_e$ به‌ترتیب مربوط به تیمار نانو زغال استخوان گاوی در سطح ٤۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم و تیمار شاهد بود. تیمار نانو زغال استخوان گاوی در سطح ٤۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم سبب افزایش فسفر قابل دسترس، دی کلسیم فسفات و اکتا کلسیم فسفات به‌ترتیب ۸/٤، ۳/۳ و ۳/۸ برابر نسبت به تیمار شاهد گردید. بر اساس نتایج این پژوهش، زغال استخوان به‌ویژه در اندازه نانو می‌تواند به عنوان منبعی برای ذخیره و تأمین تدریجی فسفر در خاک‌های آهکی دارای کمبود فسفر مورد استفاده قرار گیرد.**

**مقدمه**

فسفر یکی از عناصر غذایی ضروری فرآیند رشد گیاه می‌باشد که نقش محوری در تنظیم واکنش‌های بیوشیمیایی گیاهان ایفا می‌کند (Akhtar et al., 2009a,b). در مقایسه با دیگر عناصر پرمصرف، عنصر فسفر از فراهمی زیستی کم‌تری برای گیاهان برخوردار است (۳۵).که علت آن، رسوب فسفر به‌صورت ترکیبات فسفات کلسیم در خاک‌های آهکی می‌باشد (Nourgholipour et al., 2022). میزان فسفر قابل استفاده در ۷۰/۲ درصد خاک‌های کشور کم‌تر از ۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (Tehrani et al., 2012). مکانیسم‌های متعددی از جمله انحلال، آبشویی، جذب و واجذب، معدنی شدن، تثبیت و رسوب، وضعیت فسفر در خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهند (Zhu et al., 2018). فسفر عمدتاً به فرم معدنی توسط گیاهان جذب می‌شود، اما بخش اعظم آن در خاک به شکل غیرقابل‌استفاده باقی می‌ماند. بنابراین، کاربرد کودهای فسفاته برای بهبود تغذیه گیاهان، افزایش حاصلخیزی زمین‌های کشاورزی و حفظ عملکرد پایدار محصول ضروری است (Holford, 1997; Sattari et al., 2012). یکی از استراتژی‌های تأمین فسفر و افزایش حاصلخیزی خاک، استفاده از ضایعات کشتارگاه‌ها است؛ به این صورت که استخوان‌ها بازیافت شده و به زغال استخوان تبدیل می‌شوند (Amin, 2020). این ماده نفوذپذیر، تیره و دانه دانه بوده که از استخوان‌های پیرولیز شده حیوانات تولید می‌شود (Fawell et al., 2006) و حاوی ۱۳۰ تا ۱۵۰ گرم بر کیلوگرم فسفر است که به‌طور غالب به شکل هیدروکسی آپاتیت ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) می‌باشد (Vassilev et al., 2013). استخوان‌های‌گاو با عمل گرماکافت (در دمای بالای ۴۰۰ درجه سلسیوس جهت ضدعفونی کردن)، توانایی تبدیل شدن به زغال استخوان و جایگزینی ایمن و تجدیدپذیر برای کود فسفاته را دارند (Warren et al., 2009).

در سطح جهانی، تولید سالانه ضایعات استخوان به میلیون‌ها تن می‌رسد (Sharma et al., 2022). مرکز آمار ایران نیز براساس اطلاعات حاصل از آمارگیری تعداد و تولیدات فصلی دام سنگین که اسفند ماه سال ۱۴۰۲ اجرا شد، تعداد گاو و گوساله موجود در دامداری‌های کشور را ۵/۴۶ میلیون رأس اعلام کرده است. استخوان‌های حیوانات به‌علت سطوح بسیار پائین فلزات سنگین و غنی بودن از عنصر فسفر و عناصر ضروری دیگر برای تغذیه گیاه یک منبع مناسب فسفر هستند (Lu et al., 2017). امروزه برای توسعه و بهبود روش‌های اصلاح ویژگی‌های خاک، بسیاری از پژوهشگران بر استفاده ازترکیبات نانو تأکید می‌کنند (Mahmoud et al., 2022; Rajput et al., 2022). نانو مواد به سبب ویژگی‌های فیزیکی خاص از جمله نسبت سطح به حجم و واکنش‌پذیری بالا جهت کاربردهای زیست محیطی مورد توجه قرار گرفته‌اند (Xiao et al., 2020). نانوکودها (۱۰۰nm–۱)، به‌علت کارایی بیش‌تر در استفاده از عناصر غذایی و بالا بردن تحمل گیاه به تنش‌های زیستی و غیرزیستی می‌توانند جایگزینی مناسب برای کودهای متداول باشند (Babu et al., 2022). کاسترو و همکاران (Castro et al., 2024)، نشان دادند که زغال استخوان گاوی گرماکافت شده می‌تواند به عنوان منبع فسفر با رهاسازی آهسته و حلالیت متوسط در خاک عمل کند. در مطالعه‌ای دیگر زغال استخوان به‌عنوان منبع تجدیدپذیر کودهای فسفاته در کشاورزی پایدار، سبب افزایش فراهمی فسفر و رشد گیاه شد (Amin, 2024). تحقیقات دیگر نیز نتایج مشابهی را گزارش کرده‌اند (Ekardt, 2020; Stubenrauch et al., 2021; Heyl et al., 2023). در مطالعه‌ای شیاو و همکاران (Xiao et al., 2020)، با استفاده از تکنیک آسیاب گلوله‌ای، زغال استخوان گاوی را در مقیاس میکرو/نانو تهیه کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که این روش باعث کاهش ابعاد منافذ و افزایش قابل توجه مساحت سطح و تخلخل می‌شود. در نتایج مطالعه حیاوی و همکاران (Hayawi et al., 2024)، کود نانو توانست غلظت فسفر قابل جذب را در خاک تیمار حاوی میزان کامل توصیه شده کود در مقایسه با تیمار بدون افزودن نانو کود و تیمار حاوی نصف مقدار توصیه شده کود به‌ترتیب ۶۵/۶ درصد و ۳۵/۶ درصدافزایش دهد.

یکی از اقدامات مهم برای مدیریت بهینه منابع طبیعی "ارزش گذاری زباله" است. که در آن ضایعات و پسماندها مجدداً استفاده شده و به منابع انرژی تبدیل می‌گردند. این رویکرد، می‌تواند مشکل جدی جامعه یعنی تولید و انباشت زباله و خطر سلامتی انسان و

محیط زیست را حل کند (Wang et al., 2022) و با اصول اقتصاد چرخشی همسو باشد (Zhang et al., 2022). نوآوری این پژوهش در بررسی هم‌زمان سینتیک رهاسازی و شکل‌های معدنی ($Ca_2$-P ، $Ca_8$-P، Al-P، Fe-P و $Ca_{10}$-P) فسفر در خاک آهکی و نیز تعیین دوز بهینه مصرف نانوزغال استخوان از طریق مقایسه دو سطح ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم فسفر بر کیلوگرم خاک است. بنابراین هدف اصلی این تحقیق، ارزیابی تأثیر اندازه ذرات و سطوح مختلف مصرف زغال استخوان گاوی بر رهاسازی و شکل‌های شیمیایی فسفر در خاک آهکی می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

### نمونه‌برداری و تعیین ویژگی‌های نمونه خاک

برای تهیه خاک مورد مطالعه از خاک کشت وصنعت امام خمینی چند نمونه خاک از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متری جمع آوری و بعد از هوا خشک کردن و عبور از الک ۲ میلی‌متری غلظت فسفر قابل دسترس خاک‌ها اندازه‌گیری شد (Olsen and Sommers, 1982). با توجه به اینکه حد بحرانی فسفر برای خاک‌های آهکی ۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد (Tehrani et al., 2012)، نمونه‌ای با مقدار ۵/۲۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم (کمتر از حد بحرانی) به عنوان خاک با کمبود فسفر انتخاب گردید. سپس آزمایش‌های اولیه از جمله بافت خاک به روش هیدرومتری، pH و EC در عصاره ۱:۵ خاک به آب مقطر (Page et al., 1982)، کربن آلی خاک به روش والکلی و بلک (Walkley and Black, 1934)، کربنات کلسیم معادل به روش خنثی کردن با کلریدریک اسید (Rayment and Higginson, 1992) اندازه‌گیری شد. همچنین غلظت فسفر قابل دسترس به‌روش اولسن (Olsen et al., 1954) و فسفر کل خاک به روش هضم با نیتریک اسید (Olsen and Sommers, 1982) استخراج و غلظت فسفر در عصاره با استفاده از روش رنگ سنجی مولیبدات آمونیوم تعیین شد (Murphy and Riely, 1962).

### تهیه و اندازه‌گیری ویژگی‌های زغال استخوان و نانو زغال استخوان گاوی

زغال استخوان مورد استفاده در این مطالعه از استخوان گاو تهیه شد. بدین منظور استخوان‌های گاوی پس از جمع‌آوری و خشک شدن، برای حذف چربی‌ها و برطرف کردن ناخالصی‌های دیگر، با آب جوش در سه نوبت به مدت ۱۰ دقیقه شستشو داده شدند و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس در آون خشک گردیدند (Amin, 2023)، بعد از خشک شدن کامل، استخوان‌ها به قطعاتی بین ۵ تا ۱۰ سانتی‌متر شکسته و در شرایط دمایی ۵۰۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۲ ساعت در شرایط اکسیژن حداقل گرماکافت شدند. پس از آن زغال استخوان خرد شده، از الک ۱ میلی‌متر و جهت تهیه نانو زغال استخوان (اندازه ذرات به‌طور متوسط نانو) بار دیگر از الک ۰/۵ میلی‌متر عبور داده شد. سپس با دستگاه آسیاب گلوله‌ای دانشکده علوم دانشگاه شهید چمران اهواز آسیاب شد. در این فرایند، مقدار ۱۰ گرم از زغال‌های استخوان تولید شده با استفاده از ۷۵ گرم توپ‌های فولادی به قطر ۵ میلی‌متر به مدت ۱۰۰ دقیقه و با سرعت چرخش ۵۷۵ دور در دقیقه در دستگاه آسیاب گلوله‌ای آسیاب گردید (Liang et al., 2023) و برای تعیین توزیع اندازه ذرات زغال استخوان در مقیاس نانو از دستگاه Particle Size Analyzer استفاده شد. پس از آن اندازه‌گیری مقادیر pH و EC در نمونه‌های زغال استخوانی و نانو زغال استخوانی گاوی در نسبت ۱۰ : ۱ نمونه به آب مقطر سپس ۳۰ دقیقه شیکر کردن، انجام گرفت (Amin, 2020). مقدار فسفر قابل دسترس در زغال استخوان گاوی نیز به روش اولسن و همکاران (Olsen et al., 1954) و توسط محلول $NaHCO_3$ نیم مولار در pH =۸/۵ تعیین گردید (Amin, 2024). شناسایی گروه‌های عامل سطحی در زغال استخوان و نانو زغال استخوان براساس طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) در طیف۴۰۰ تا ۴۰۰۰ سانتی‌متر انجام شد. همچنین بررسی ویژگی‌های ظاهری و مورفولوژی نمونه‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) ، تعیین ترکیبات عنصری (C، N، H و S) با دستگاه آنالایزر عنصری و اندازه‌گیری سطح ویژه به روش BET صورت گرفت.

## آزمایش انکوباسیون

جهت بررسی تأثیر تیمارها بر رهاسازی و شکل‌های معدنی فسفر آزمایش انکوباسیون در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ تکرار اجرا گردید. بدین منظور به ۲۰۰ گرم از نمونه خاک هوا خشک شده تیمارهای آزمایش شامل: شاهد (بدون کاربرد زغال استخوان)، زغال استخوان گاوی، نانو زغال استخوان گاوی در سطح کاربرد زغال استخوان ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم فسفر کل برکیلوگرم خاک در سه تکرار اضافه شدند. قابل ذکر است که مقادیر ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم فسفر در کیلوگرم خاک بر اساس پیشینه تحقیق و برای بررسی اثر سطوح متفاوت انتخاب شد. در طول‌مدت انکوباسیون رطوبت نمونه خاک‌های حاوی تیمارها با اضافه کردن آب مقطر، در حدود ۷۰ درصد ظرفیت مزرعه به کمک روش وزنی کنترل و در صورت کمبود آن، مجدد آب مقطر به نمونه‌ها اضافه شد. تیمارها به مدت ۶۰ روز در دمای ثابت (۲±۲۵ درجه سلسیوس) قرار گرفتند و بعد از پایان این دوره هوا خشک گردیدند. سپس فسفر قابل دسترس، توزیع شکل‌های معدنی فسفر و سینتیک رهاسازی فسفر در خاک اندازه‌گیری شد.

## اندازه‌گیری شکل‌های شیمیایی فسفر

جهت جداسازی و تعیین شکل‌های معدنی فسفر در خاک از روش جیانگ وگو استفاده شد (Jiang and Gu, 1989). بدین منظور از هرنمونه خاک تیمار شده ۱ گرم وزن شد و مراحل عصاره‌گیری متوالی برای شکل‌های معدنی فسفر شامل دی‌کلسیم فسفات ($Ca_2$-P)، اکتا کلسیم فسفات ($Ca_8$-P) ، فسفات آلومینیوم (Al-P)، فسفات آهن (Fe-P) و آپاتیت ($Ca_{10}$-P) انجام گرفت (۲۰). در این روش، ۱ گرم خاک تیمار شده با ۴۰ میلی‌لیتر از هر عصاره‌گیر (نسبت ۱:۴۰) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس تکان داده شد. زمان تکان دادن برای $Ca_2$-P، $Ca_8$-P، Al-P و $Ca_{10}$-P به مدت ۱ ساعت و برای Fe-P به مدت ۲+۲ ساعت (با ۱۶ ساعت سکون در بین) بود. پس از تکان دادن، نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شده و عصاره از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ عبور داده شد. سپس مقدار فسفر عصاره‌های حاصل از هر مرحله به روش اسپکتروفتومتری توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV7500 در طول موج ۸۸۰ نانومتر تعیین شد.

## سینتیک رهاسازی فسفر

در این پژوهش جهت ارزیابی تأثیر تیمارهای مورد مطالعه بر سینتیک رهاسازی فسفر، ۱ گرم از هر خاک که تیمار به آن اضافه شده در سه تکرار وزن و به هر نمونه ۲۰ میلی لیتر محلول بیکربنات سدیم ۰/۵ مولار در pH =۸/۵ افزوده شد. سپس نمونه‌ها در در دمای ۲±۲۵ درجه سلسیوس در دوره‌های زمانی ۱، ۲، ۴، ۸ ، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت تکان داده شدند. بعد از اتمام هر بازه زمانی، سوسپانسیون با ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ و با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۰ صاف شد. در پایان، غلظت فسفر در عصاره‌های به‌دست آمده به روش رنگ‌سنجی مولیبدات آمونیوم با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV7500 در طول موج ۸۸۰ نانومتر اندازه‌گیری شد (Murphy and Riley, 1962). برازش داده‌های حاصل از آزمایش سینتیک با معادلات سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و الوویچ انجام گرفت:

معادله شبه درجه اول:

$$\mathrm{Log}(q_e - q_t) = \mathrm{Log}q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (۱)$$

معادله شبه درجه دوم:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2}\right) + \frac{t}{q_e} \quad (۲)$$

معادله الوویچ:

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right)\mathrm{Ln}(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right)\mathrm{Lnt} \quad (۳)$$

## تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

جهت برازش بهتر مدل‌های مورد استفاده و نتایج به‌دست آمده از آزمایش و نتایج تخمینی توسط مدل‌ها، از ضریب رگرسیونی ($R^2$) و خطای استاندارد (SE) استفاده شد. برای بررسی تأثیر تیمارها، آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی در ۳ تکرار اجرا گردید. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها توسط نرم افزار SPSS 26 و مقایسه میانگین با استفاده از آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد صورت گرفت. همچنین برازش داده‌های سینتیک رهاسازی فسفر با نرم افزار Excel-Solver انجام پذیرفت.

## نتایج و بحث

خاک مورد بررسی آهکی با کربنات کلسیم زیاد (۴۶/۵ درصد)، دارای pH زیاد (pH=۷/۶۲)، غیرشور (EC= ۲/۵۶)، و دارای ماده آلی کم وبافت لوم رسی بود (جدول ۱). مقدارفسفر کل برابر۵۸۷/۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم و مقدار فسفر قابل دسترس خاک ۵/۲۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود که با توجه به حد بحرانی ۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده برای خاک‌های آهکی ایران (Tehrani et al., 2012)، کمتر از حد بحرانی بوده و خاک با کمبود فسفر مواجه است.

## ویژگی‌های زغال استخوان و نانو زغال استخوان

برخی از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی تیمارها در جدول (۲) نشان داده شده است. pH در زغال استخوان و نانو زغال استخوان گاوی قلیایی و به‌ترتیب به مقدار ۹/۱۹ و ۸/۸۱ بود. این مورد به‌دلیل خاصیت بافری و قلیایی ایجاد شده در محیط توسط ترکیبات معدنی بازی مانند هیدروکسی‌آپاتیت $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ و کربنات کلسیم موجود در ساختار زغال استخوان است. در مطالعات دیگر نیز مقادیر pH مشابهی برای زغال استخوان گزارش شده است (Biswas et al., 2021).

تبدیل زغال استخوان به مقیاس نانو موجب افزایش مساحت سطح BET در نانوزغال استخوان شد. نانوزغال استخوان‌ها نسبت به زغال استخوان سطح تماس بیش‌تری‌دارند که طبیعتاً به‌دلیل اندازه بسیار کوچک‌تر نانو ذرات است (El-Ramady et al., 2021). مقادیر فسفر و کلسیم در نانو زغال استخوان کم‌تر از زغال استخوان اولیه بود اما درصد کربن (از ۲۸/۱۳ به ۳۴/۰۲ درصد) افزایش و بنابراین نسبت Ca:P کاهش یافت. این تغییرات احتمالاً در ارتباط با تخریب یا بازآرایی بخش‌های معدنی همانند هیدروکسی‌آپاتیت و افزایش نسبت فاز آلی در پی فرآیند آسیاب و نانو شدن است. همچنین در مرحله‌ی آماده‌سازی، انحلال کم نمک‌های معدنی و افزایش سهم نسبی کربن سطحی ممکن است موجب کاهش میزان کلسیم و فسفر باشد (Biswaset al., 2021). علاوه بر این، افزایش درصد اکسیژن در نانو زغال استخوان‌ها نشان دهنده حضور گروه‌های عاملی اکسیژنی فعال در سطح ذرات می‌باشد (جدول ۱).

## ویژگی‌های مورفولوژیکی

تصاویر FE-SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی نشرمیدانی) نشان داد زغال استخوان گاوی دارای ساختار متخلخل و لایه‌ای و سطح حاوی منافذ کوچک می‌باشد. نانو زغال استخوان‌های گاوی نیز غالباً به شکل کروی هستند و دارای بافت ناهموار و نامنظم با توزیع تصادفی اندازه ذرات می‌باشند که این ویژگی می‌تواند باعث افزایش سطح تماس و قابلیت بیش‌تر ذرات نانو در برهم‌کنش با محلول خاک شود (شکل ۱).

## طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

طیف FTIR در اعداد موجی حدود ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ به‌دست آمد. به‌طور کلی طیف‌های مربوط به ساختار زغال استخوان دارای پیک‌های ۳۴۱۵/۸۵، ۲۰۱۱/۴۵، ۱۶۳۵/۶۹، ۱۴۵۶/۳۶، ۱۴۱۲/۸۰، ۱۰۳۴/ ۳۶، ۸۷۲/۸۳، ۶۰۴/۵۰ ، ۵۶۵/۷۰ و ۳۶۶/۵۷ بودند که شامل گروه‌های کربنات، فسفات و فاز آلی هستند. باند $cm^{-1}$ ۸۵/ ۳۴۱۵ به آب جذب شده توسط نمونه نسبت داده شد (Biswas et al., 2021). پیک در $cm^{-1}$ ۱۶۳۵/۶۹ به ارتعاش گروه کربنی آروماتیک (C=C) فاز آلی اشاره دارد (Saleh et al., 2016; Hernández-Hernández et al., 2017; Rojas-Mayorga et al., 2013). کشش در $cm^{-1}$ ۲۰۱۱/۴۵ و ۶۰۴/۵۰

و ۱۰۳۴/۳۶ و ۵۶۵ /۷۰ به کشش گروه فسفات ($PO_4^{-3}$) مربوط است (Saleh et al., 2020). پیک‌های $cm^{-1}$ ۱۴۵۶/۳۶ و ۱۴۱۲/۸۰ و ۸۷۲/۸۳ می‌توانند به گروه کربنات ($CO_3^{-2}$) اشاره داشته باشند (Hernández-Hernández et al., 2017; Manalu et al., 2015). نانو زغال استخوان نیز طیف مشابه با کمی تغییر در پیک‌ها با زغال استخوان را نشان داد (شکل ۲).

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها طبق جدول (۲) نشان داد تأثیر تیمارها بر تمامی شکل‌های معدنی فسفر شامل قابل استفاده، دی کلسیم فسفات، اکتاکلسیم فسفات، فسفات آلومینیوم، فسفات آهن و آپاتیت معنی‌دار ($p<0.01$) بود.

**Table 1. Physicochemical properties of the studied cow bone char and Nano-bone char.**

| Bon char | pH | EC (dS $m^{-1}$) | BET ($m^2$ $g^{-1}$) | C | O | P | Ca | Ca:P |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | % | | | | |
| cow bone char (BC) | 9.19 | 1.14 | 41.06 | 28.13 | 26.76 | 15.3 | 27.52 | 1.79 |
| Nano-cow bone char (NBC) | 8.81 | 2.71 | 99.42 | 34.02 | 33.57 | 11.22 | 19.32 | 1.72 |

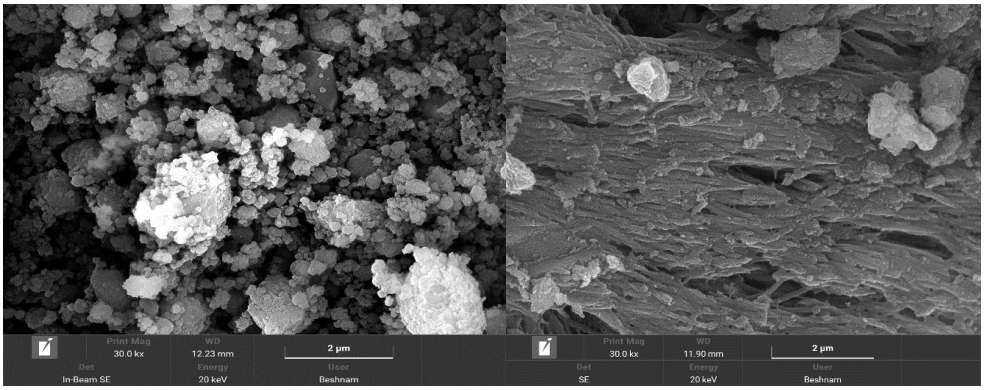



**Figure 1. FE-SEM images of cow bone char (right) and nano-cow bone char (left)**

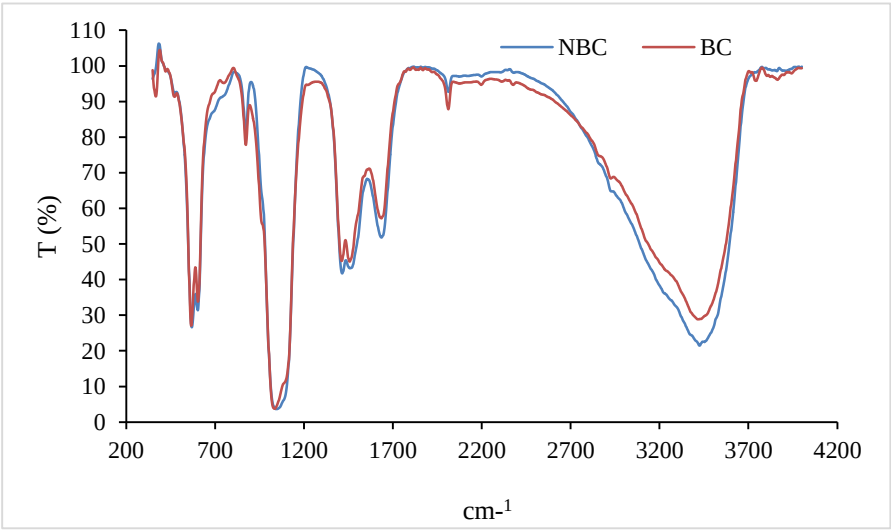



**Figure 2. The Fourier-transform infrared (FTIR) spectra of cow bone char and Nano-cow bone char.**

**Table 2. Analysis of variance of the effect of treatments on Available P and inorganic P fractions in the soil**

| Source of variation | df | Mean square | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | P-Olsen | $Ca_2$-P | $Ca_8$-P | Al-P | Fe-P | $Ca_{10}$-P |
| Treatment | 4 | 1288** | 2801** | 2418** | 29.33** | 8.82** | 12176** |
| Error | 10 | 2.5 | 1.23 | 3.45 | 0.58 | 0.26 | 3.34 |
| CV (%) | | 1.87 | 1.51 | 1.18 | 4.15 | 4.02 | 3.78 |

** is significant at the 1% probability level.

نتایج مقایسه میانگین داده‌ها گویای افزایش معنی‌دار ($p<0.05$) فسفر قابل دسترس در همه تیمارهای به کار برده شده در مقایسه با شاهد بود (شکل۳). که علت آن احتمالاً به وارد شدن مستقیم فسفر به سیستم خاک از طریق ساختار معدنی آپاتیتی زغال‌های استخوان مربوط باشد. فسفر قابل دسترس در نانو زغال استخوان گاوی در دو سطح ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌ترتیب ۵/۳ و ۸/۴ برابر بیشتر از تیمار شاهد شد. نانو زغال استخوان‌ها به دلیل سطح ویژه و واکنش‌پذیری بالاتر، فرآیند انحلال آپاتیت و بازتشکیل دی‌کلسیم فسفات را تسریع کرده و عملکرد بهتری در افزایش فسفر قابل استفاده خاک نشان دادند (Biswaset al., 2021).

مقایسه میانگین تیمارها نشان داد (شکل ۴)، همه تیمارها نسبت به شاهد سبب افزایش معنی‌دار ($p<0.05$) در مقدار دی‌کلسیم فسفات ($Ca_2$-P) گردیدند. در این میان تیمار نانو زغال استخوان گاوی در سطح ۴۰۰ میلی‌گرم برکیلوگرم با افزایش ۳/۳ برابری دی کلسیم فسفات نسبت به تیمار شاهد بیش‌ترین تأثیر را نشان داد. نانو زغال استخوان به دلیل واکنش‌پذیری شیمیایی بالاتر نانو ذرات (ناشی از افزایش سطح ویژه و تراکم سایت‌های فعال سطحی) است که انحلال آپاتیت و تشکیل دی‌کلسیم فسفات را تسریع می‌کند (Amin, 2024).

نتایج مقایسه میانگین داده‌ها در جدول (۳) نشان داد افزایش مقدار اکتا کلسیم فسفات در تمامی تیمارها نسبت به خاک شاهد معنی‌دار ($p<0.05$) بود. بیشترین مقدار اکتا کلسیم فسفات در تیمار نانو زغال استخوان گاوی در سطح ۴۰۰ میلی‌گرم فسفر بر کیلوگرم خاک مشاهده شد که از دلایل بالا بودن مقدار اکتاکلسیم فسفات در این تیمار می‌توان به افزایش سطح مصرف زغال استخوان و نانو شدن و بنابراین سطح ویژه بالاتر اشاره کرد(جدول ۱). مطالعه امین (Amin, 2024)، نشان داد که زغال استخوان گاوی به دلیل دارا بودن هیدروکسی‌آپاتیت و فسفات کلسیم، پس از کاربرد در خاک موجب افزایش شکل‌های فسفات کلسیم و تغییر توزیع کسری‌های فسفر می‌شود. همچنین، در خاک‌های آهکی، اکتاکلسیم فسفات ($Ca_8$-P) به دلیل انحلال‌پذیری کمتر نسبت به دی‌کلسیم فسفات ($Ca_2$-P)، معمولاً به مقدار بیشتری تجمع می‌یابد (Holford, 1997). به‌طور کلی اکتا کلسیم فسفات در مقایسه با شکل دی کلسیم فسفات به‌علت انحلال پذیری کم‌تر در خاک‌های آهکی به مقدار بیش‌تری یافت می‌شود.

بررسی مقایسه میانگین اثر تیمارهای مورد استفاده در این پژوهش نشان داد که کاربرد زغال استخوان و نانو زغال استخوان می‌تواند فسفات آلومینیوم را نسبت به شاهد، به‌طور معنی‌داری ($p<0.05$) افزایش دهد. به‌طوری که بیشترین تأثیر را زغال استخوان گاوی و نانو زغال استخوان گاوی به‌ترتیب به مقدار ۵۷/۲ و ۵۰ درصد در سطح ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم نسبت به شاهد ایجاد کردند. هر چند میان هیچ یک از تیمارها در سطح ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم تفاوت معنی‌داری وجود نداشت (جدول ۳). افزایش فسفات آلومینیوم ممکن است ناشی از تثبیت موقت بخشی از فسفر آزادشده از زغال استخوان و نانو زغال استخوان در فاز فسفات آلومینیوم باشد. این فازها در مقایسه با فازهای کلسیمی قدرت حل‌پذیری کم‌تری دارند اما بر اثر تغییرات شیمیایی خاک می‌توانند رهاسازی فسفر را در مدت زمان طولانی‌تر انجام دهند. مطالعه امین (Amin, 2023)، روی تأثیر کاربرد زغال استخوان بر تحرک فسفر در خاک شنی آهکی بیان داشت: فسفر محلول می‌تواند به شکل فازهای کلسیمی و همچنین بخشی از آن به فرم فسفات آلومینیوم تثبیت شود. افزایش کم فسفات آلومینیوم به‌علت سطح تماس بالاتر و واکنش میان فسفر و یون $Al^{3+}$ توسط پژوهشگر دیگر نیز گزارش شده است (Amin, 2024).

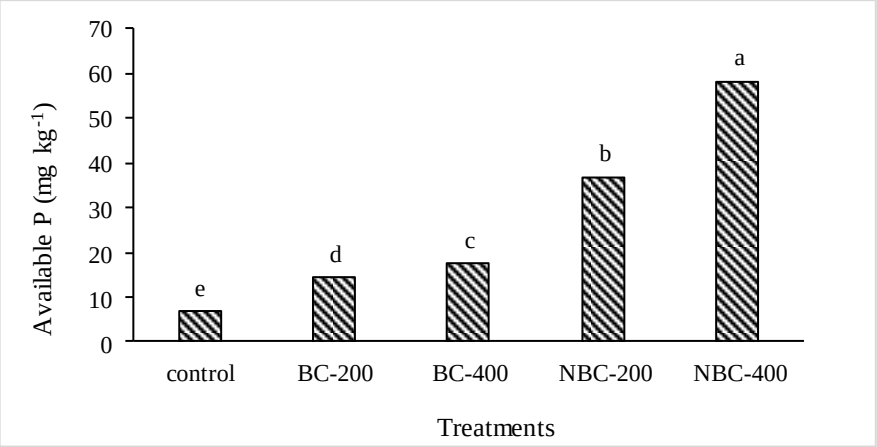



**Figure 3. Effect of different bone char treatments on available phosphorus concentration.**
Control: control; BC: Cow bone char; NBP: nano-Cow bone char.
Means with the same letter are not significantly different according to Duncan's multiple range test at the 5% probability level

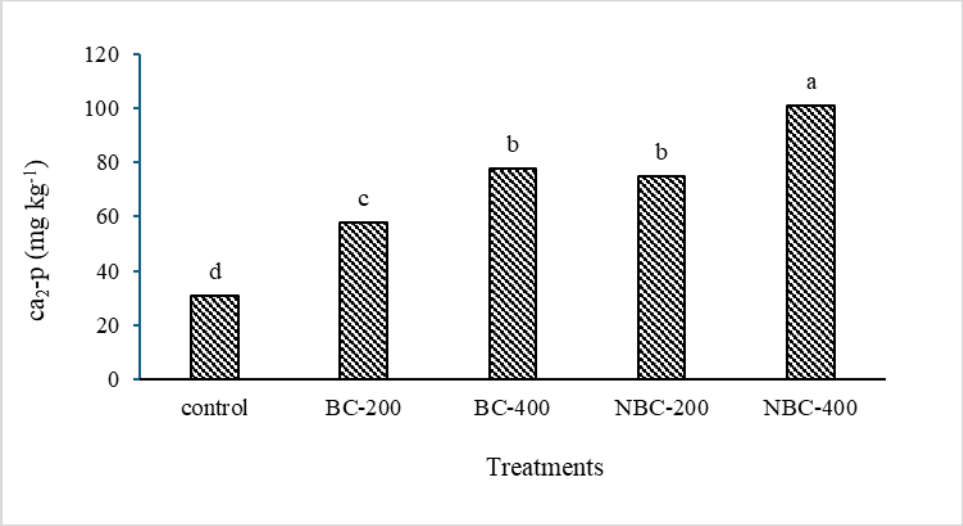



**Figure 4. Effect of different bone char treatments on dicalcium phosphate concentration.**
Control: control; BC: Cow bone char; NBC: nano-Cow bone char.
Means with the same letter are not significantly different according to Duncan's multiple range test at the 5% probability

مقدار فسفات آهن در همه تیمارهای مورد استفاده افزایش معنی‌داری ($p<0.05$) نسبت به شاهد داشت (جدول ۳). در این بین بیش‌ترین تأثیر مربوط به زغال استخوان گاوی (۲/ ۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در سطح ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. نانو زغال استخوان‌های‌گاوی نیز افزایش قابل توجهی در مقدار فسفات آهن نشان دادند، اما در سطح ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم نسبت به زغال استخوان معمولی تأثیرشان به‌طور معنی‌دار کم‌تر بود. به نظر می‌رسد ناپایداری نسبی $Fe^{3+}$ در محیط‌های قلیایی، و رقابت مؤثر یون‌های کلسیم برای تشکیل فازهای Ca–P علت اصلی این امر باشد. بنابراین با وفور Ca، فسفر تمایل بیشتری به فازهای کلسیمی داشته و تشکیل Fe–P کاهش می‌یابد. افزایش سطح کاربرد از ۲۰۰ به ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم، Fe–P را افزایش و ارتباط مستقیم مقدار فسفر افزوده‌شده با آهن خاک را نشان داد. در مطالعه‌ای بر خاک‌های آهکی گزارش شده است که کاربرد زغال استخوان تغییر معنی‌داری در Fe–P ایجاد نمی‌کند و فسفر عمدتاً در فازهای کلسیمی باقی می‌ماند

(Amin., 2024). به‌طور کلی در خاک‌های قلیایی (pH بالا)، غلظت دو شکل فسفات آهن و آلومینیوم نسبت به دیگر شکل‌های فسفر کم‌تر است، در نتیجه انتظار می‌رود ترکیبات حاصل از آن‌ها نیز کم‌تر یافت بشوند. افزایش سطح کاربرد زغال استخوان از ۲۰۰ به ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم مقدار آپاتیت را به‌طور قابل توجهی افزایش داد (جدول ۳) و رابطه‌ی مستقیم فسفر افزوده‌شده و تشکیل فازهای پایدار کلسیمی در خاک را تأیید نمود. نانو زغال استخوان‌های گاوی با داشتن خواص فیزیکوشیمیایی خاص، بیش‌تر قابلیت نگه داشتن فسفر در شکل‌های قابل دسترس را دارند و در مقایسه با زغال استخوان‌های معمولی تأثیرشان بر آپاتیت که شکل پایدار فسفر است به‌طور معنی‌دار کم‌تر بود.

نتایج آنالیز همبستگی پیرسون (جدول ۴) نشان داد که فسفر قابل استفاده (Olsen-P) همبستگی مثبت و معنی‌داری با دی‌کلسیم فسفات (DCP, $r = 0.834$, $p < 0.01$) و اکتا کلسیم فسفات (OCP, $r = 0.712$, $p < 0.01$) دارد. این یافته بیانگر آن است که دی‌کلسیم فسفات و اکتاکلسیم فسفات مهم‌ترین شکل‌های تأمین‌کننده فسفر قابل جذب گیاه در خاک آهکی مورد مطالعه هستند. در مقابل، همبستگی فسفر قابل استفاده با آپاتیت($r = 0.400$, $p > 0.05$) ، فسفات آلومینیوم ($r = 0.481$, $p > 0.05$) و فسفات آهن ($r = 0.151$, $p > 0.05$) از نظر آماری معنی‌دار نبود که نشان می‌دهد این شکل‌ها نقش مستقیمی در فراهمی فسفر ندارند. همبستگی بسیار قوی بین دی‌کلسیم فسفات و اکتاکلسیم فسفات ($r = 0.979$, $p < 0.01$) حاکی از رابطه نزدیک این دو شکل فسفر در فرآیند انحلال و بازتشکیل در خاک‌های آهکی می‌باشد. همچنین همبستگی مثبت و معنی‌دار آپاتیت با دی‌کلسیم فسفات ($r = 0.765$, $p < 0.01$) و اکتاکلسیم فسفات و ($r = 0.863$, $p < 0.01$) نشان‌دهنده این است که آپاتیت به عنوان منبع اولیه فسفر، با انحلال تدریجی به این شکل‌های قابل دسترس‌تر تبدیل می‌شود.

به طور کلی، افزایش معنی‌دار دی‌کلسیم فسفات و اکتاکلسیم فسفات در تیمارهای نانو زغال استخوان (به ویژه-NBC) 400 همراه با کاهش سهم نسبی آپاتیت و تأیید همبستگی قوی این شکل‌ها با فسفر قابل استفاده، نشان‌دهنده تسریع فرآیند انحلال آپاتیت و بازتشکیل فسفر به شکل‌های قابل جذب در نتیجه نانو شدن ذرات می‌باشد. این یافته‌ها با نتایج دیگر که افزایش تشکیل دی‌کلسیم فسفات و بهبود فراهمی فسفر با کاربرد نانو زغال استخوان را گزارش کرده‌اند، همسو می‌باشد (Amin, 2024; Wang et al., 2022).

**Table 3. Comparison of the mean effects of treatments on Aluminum phosphate, Iron phosphate and Apatite concentration in the soil**

| Treatment | $Ca_8$-P | Al-P | Fe-P | $Ca_{10}$-P |
|---|---|---|---|---|
| | | | ($mg\ kg^{-1}$) | |
| Control | 45.2d | 13.8c | 10.6c | 301.6e |
| BP-200 | 115.4c | 17.7b | 11.8b | 375.1c |
| BP-400 | 155.4b | 21.7a | 15.2a | 505.1a |
| NBP-200 | 126.9bc | 17.2b | 11.9b | 346.2d |
| NBP-400 | 170.9a | 20.7a | 12.7b | 466.2b |

Means with the same letter within each column are not significantly different according to Duncan's multiple range test at the 5% probability level.

**Table 4. Pearson correlation matrix between different phosphorus fractions and available phosphorus (Olsen-P) (n=15)**

| Variable | $Ca_{10}$-P | $Ca_8$-P | $Ca_2$-P | Al-P | Fe-P | Olsen-P |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ca_{10}$-P | 1 | | | | | |
| $Ca_8$-P | $0.863^{**}$ | 1 | | | | |
| $Ca_2$-P | $0.765^{**}$ | $0.979^{**}$ | 1 | | | |
| Al-P | $0.956^{**}$ | $0.927^{**}$ | $0.851^{**}$ | 1 | | |
| Fe-P | $0.884^{**}$ | $0.712^{**}$ | $0.585^{*}$ | $0.792^{**}$ | 1 | |
| Olsen-P | 0.400 | $0.712^{**}$ | $0.834^{**}$ | 0.481 | 0.151 | 1 |

* and ** is significant at the5 and 1% probability level.

## توزیع شکل‌های معدنی فسفر زغال استخوان و نانو زغال استخوان

بر اساس (شکل ۵) ترتیب توزیع شکل‌های معدنی فسفر تمامی تیمارها به‌صورت: آپاتیت > اکتا کلسیم فسفات > دی کلسیم فسفات > فسفات آلومینیوم > فسفات آهن بود. شکل آپاتیت در همه تیمارها غالب ترین بخش فسفر معدنی (تقریباً ۶۰ تا ۷۷٪ کل فسفر معدنی) بود که نشان دهنده رسوب اجزای معدنی فسفر به شکل پایدار آپاتیت و انجام فرآیند تثبیت فسفر است (Foth and Ellis, 1997). در همه تیمارها، آپاتیت ($Ca_{10}$-P) شکل غالب فسفر است، اما از شاهد به تیمارهای نانو زغال استخوان به شدت کاهش یافته است. در مقابل، شکل‌های قابل‌دسترس‌تر دی‌کلسیم فسفات ($Ca_2$-P) و اکتا کلسیم فسفات ($Ca_8$-P) در تیمارهای نانو به‌ترتیب به حدود ۱۳٪ و ۲۲٪ رسیده‌اند که نسبت به شاهد افزایش چشمگیری دارند. فسفات آلومینیوم و آهن سهم ناچیزی (کمتر از ۴٪) داشته و در تیمارهای نانو کاهش یافته‌اند. تیمار NBC-400 بالاترین غلظت دی کلسیم فسفات و اکتاکلسیم فسفات را دارد. به‌طور کلی، نانو زغال استخوان به ویژه در سطح ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم، مؤثرترین تیمار در تبدیل فسفر از شکل پایدار به شکل‌های فراهم برای گیاه است. که این امر نشان دهنده پتانسیل بیش‌تر این تیمارها در انحلال فسفر معدنی پایدار و تبدیل کردن آن به شکل‌های معدنی قابل دسترس برای گیاه می‌باشد.

## رهاسازی تجمعی فسفر خاک

(شکل ۶) روند رهاسازی تجمعی فسفر خاک را در زمان‌های : ۱ ، ۴، ۸، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت و برای تیمارهای شاهد (Control)، زغال استخوان گاوی (BC) و نانو زغال استخوان گاوی (NBC) در دو سطح مصرفی ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم نشان می‌دهد. بر اساس این شکل میزان فسفر آزادشده در تمامی تیمارها افزایش یافت. در زمان‌های اولیه(به‌ویژه تا ۴ ساعت) سرعت هاسازی فسفر سریع‌تر بوده و با گذشت زمان (۸ تا ۲۴ ساعت) کندتر شده و پس از آن (بعد از ۴۸ ساعت) به تعادل نسبی رسیده است. در این مرحله بخش اعظم فسفر در فازهای پایدار معدنی به شکل آپاتیت می‌باشد که انحلال پذیری اندکی دارد. همچنین این مرحله مطابق با نتایج تحقیق انجام شده دیگر بیانگر مرحله «تثبیت ثانویه» فسفر است که در آن فسفر به تدریج در فازهای معدنی پایدار خاک‌های آهکی ذخیره می‌شود (Amin et al., 2020). به‌طور کلی تیمارهای نانو زغال استخوان گاوی توانستند مقدار فسفر بیش‌تری در مقایسه با زغال استخوان معمولی آزاد کنند. به گونه‌ای که ترتیب رهاسازی تجمعی فسفر توسط تیمارها به‌صورت: نانو زغال استخوان گاوی ۴۰۰ > نانو زغال ستخوان گاوی ۲۰۰> زغال استخوان گاوی ۴۰۰> زغال استخوان گاوی ۲۰۰> شاهد بود.

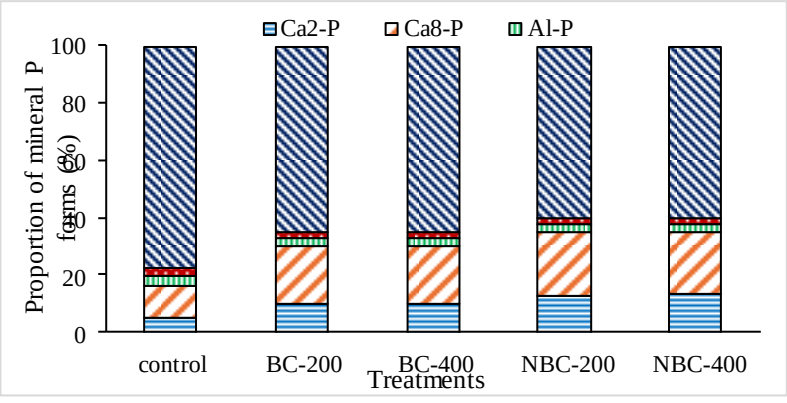



**Figure 5. Distribution of mineral phosphorus forms as determined by sequential extraction in different treatments.**

BC: cow bone char; NBC: nano-cow bone char

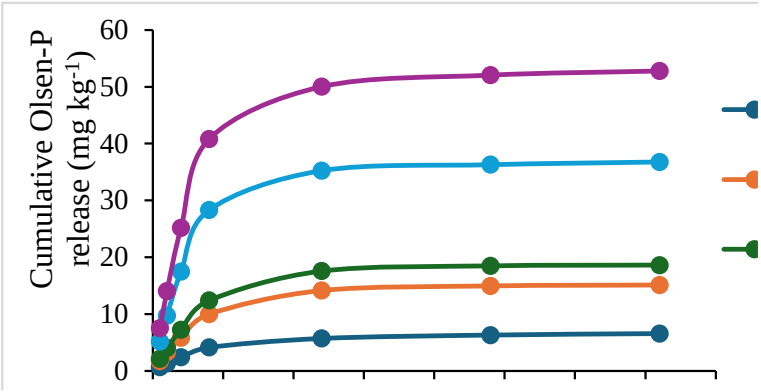



**Figure 6. P release kinetics of soil in cow bone char and nano-bone char treatments.**
BC: cow bone char; NBC: nano-cow bone char.

## سینتیک رهاسازی فسفر

یکی از مهم‌ترین جنبه‌های مطالعات رهاسازی عناصر در خاک سینتیک واکنش است، زیرا مسیر واکنش و مکانسیم‌های درگیر در فرآیند جذب را مشخص می‌کند (Labbafzadeh, 2021). رهاسازی فسفر از تیمارهای زغال استخوان و نانو زغال استخوان در خاک آهکی با سه مدل سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و الوویچ توصیف شد. نتایج برازش داده‌ها نشان داد مدل شبه درجه دوم با داشتن بالاترین مقدار $R^2$ (۰/۹۴ –۰/۹۷) و خطای استاندارد پائین‌تر (۰/۹ – ۰/۱) بهترین تطابق را دارد (جدول ۵). که با نتایج مطالعات دیگر همسو بود (۱۱ و۲۴و۳۷ و۵۱). در مدل شبه درجه اول، مقادیر $R^2$ بین ۰/۹۱ تا ۰/۹۵ به‌دست آمد که بیانگر برازش نسبتاً مناسب است، اما مقادیر پیش‌بینی شده $q_e$ در این مدل بین ۵۳/۵۶ تا ۶/۹۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر بود که بیش‌ترین مقدارمربوط به نانو زغال استخوان گاوی در سطح ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم و کم‌ترین آن در تیمار شاهد مشاهده شد. ثابت سرعت شبه درجه اول ($K_1$) نیز با کاربرد تیمارهای مختلف زغال استخوان نسبت به شاهد افزایش یافت که همسو با نتایج امین (Amin, 2020) است. براساس مدل شبه درجه دوم، کاربرد همه تیمارها موجب افزایش مقدار رهاسازی فسفر در خاک درمقایسه با تیمار شاهد شد. نانو زغال استخوان‌ها در سطوح ۲۰۰ (۳۶/۷۷) و۴۰۰ (۵۲/۷۹) میلی‌گرم بر کیلوگرم نسبت به زغال استخوان‌های معمولی در سطوح ۲۰۰ (۱۵/۱۱) و ۴۰۰ (۱۸/۶۲) میلی‌گرم بر کیلوگرم متناظر مقدار رهاسازی فسفر بیش‌تری داشتند، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که ظرفیت رهاسازی فسفر و به‌تبع آن توان تأمین فسفر قابل دسترس و تبادل کاتیونی در آن‌ها بالاتر است. $K_2$ (ضریب سرعت رهاسازی فسفر) پائین‌تر دویچر خاک‌های تیمار شده در مقایسه با خاک بدون تیمار (شاهد) به این معناست که هرچند ظرفیت نهایی رهاسازی بالاتر است، اما فرآیند رهاسازی تحت کنترل واکنش‌های شیمیایی و تدریجی قرار دارد. در مدل الوویچ بیش‌ترین و کم‌ترین مقادیر پارامتر $\alpha$ (سرعت جذب اولیه برحسب میلی‌گرم بر کیلوگرم در ساعت) به‌ترتیب مربوط به نانو زغال استخوان گاوی در سطح ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم و تیمار شاهد بود که نشان‌دهنده‌ی رهاسازی سریع اولیه فسفر در ساعات ابتدایی انکوباسیون است. بیش‌ترین و کم‌ترین مقادیر پارامتر $\beta$ (ثابت الوویچ) به‌ترتیب در تیمار شاهد و نانو زغال استخوان گاوی در سطح ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم مشاهده شد که بیانگر کاهش تدریجی سرعت آزادسازی در طول زمان به‌دلیل تثبیت فسفر در فازهای آپاتیتی و کلسیمی می‌باشد. در مطالعات دیگر بر فرآیند رهاسازی زغال استخوان نتایج مشابهی گزارش شده است (Amin, 2020; Warren et al., 2009).

**Table 5. Kinetic model parameters of phosphorus release from soil treated with cow bone char and nano-bone char**

| Treatments | Pseudo-first-order model | | | | Pseudo-second-order model | | | | Elovich | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | qe (mg $kg^{-1}$) | $K_1$ | $R^2$ | SE | qe (mg $kg^{-1}$) | $K_2$ | $R^2$ | SE | α (mg $kg^{-1}$ $h^{-1}$) | β (mg $kg^{-1}$)$^{-1}$ | $R^2$ | SE |
| Control | 6.92 | 0.065 | 0.95 | 0.12 | 6.92 | 0.021 | 0.96 | 0.10 | 2.19 | 0.67 | 0.92 | 0.20 |
| BC-200 | 15.03 | 0.094 | 0.94 | 0.26 | 15.11 | 0.01 | 0.97 | 0.21 | 5.56 | 0.29 | 0.90 | 0.42 |
| BC-400 | 18.49 | 0.11 | 0.93 | 0.29 | 18.62 | 0.008 | 0.96 | 0.24 | 6.90 | 0.23 | 0.88 | 0.48 |
| NBC-200 | 36.92 | 0.09 | 0.92 | 0.85 | 36.77 | 0.006 | 0.95 | 0.70 | 18.21 | 0.126 | 0.85 | 0.85 |
| NBC-400 | 53.56 | 0.087 | 0.91 | 1.10 | 52.79 | 0.004 | 0.94 | 0.90 | 26.38 | 0.088 | 0.82 | 1.10 |

BC: cow bone char; NBC: nano-cow bone char.

## نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که کاهش اندازه ذرات زغال استخوان گاوی تأثیر معنی‌داری بر وضعیت فسفر خاک آهکی دارد. تیمار نانو زغال استخوان گاوی در سطح ۴۰۰ میلی‌گرم فسفر بر کیلوگرم خاک نسبت به سایر تیمارها، بیشترین افزایش را در مقدار فسفر قابل استفاده، دی‌کلسیم فسفات و اکتا کلسیم فسفات نشان داد و در مقابل، مقدار آپاتیت را به طور معنی‌داری کاهش داد. همچنین در مدل سینتیکی شبه درجه دوم، حداکثر ظرفیت رهاسازی فسفر ($q_e$) مربوط به همین تیمار بود. به طور کلی، تیمار نانو زغال استخوان گاوی در سطح ۴۰۰ میلی‌گرم فسفر بر کیلوگرم خاک به عنوان مؤثرترین تیمار در تبدیل فسفر از شکل پایدار (آپاتیت) به شکل‌های قابل دسترس‌تر شناسایی شد. تأیید کارایی این تیمار در شرایط واقعی کشت نیازمند انجام مطالعات گلخانه‌ای و مزرعه‌ای است. برای زغال استخوان در اندازه ماکرو نیز با توجه به عملکرد پایین‌تر نسبت به تیمار نانو، انجام مطالعات تکمیلی برای بهینه‌سازی شرایط مصرف توصیه می‌شود.

این پژوهش دارای برخی محدودیت‌ها بود که می‌توان به عدم انجام آنالیز XRD برای تأیید قطعی فاز بلوری هیدروکسی آپاتیت، عدم بررسی مستقیم جذب فسفر توسط گیاه و عدم اندازه‌گیری شاخص‌های میکروبی اشاره کرد. بر اساس یافته‌های این پژوهش، پیشنهاد می‌شود در مطالعات آتی، کارایی نانوزغال استخوان در شرایط گلخانه‌ای و مزرعه‌ای و همچنین اثرات بلندمدت آن بر رهاسازی فسفر بررسی شود. همچنین، اندازه‌گیری شاخص‌های میکروبی خاک (از جمله تنفس پایه، کربن بیوماس میکروبی و فعالیت آنزیم فسفاتاز)، ارزیابی اقتصادی تولید نانوزغال استخوان در مقیاس نیمه‌صنعتی و تکرار این پژوهش در خاک‌هایی با بافت‌های متفاوت، به‌منظور تعیین قابلیت تعمیم‌پذیری نتایج، توصیه می‌شود.

## سپاسگزاری

از دانشگاه شهید چمران اهواز و معاونت پژوهشی، فناوری و ارتباط با جامعه دانشگاه شهید چمران اهواز جهت حمایت های مالی از این پژوهش (شماره پژوهانه SCU.AS1404.449) تشکر و قدردانی می‌شود.

**References**

Amin, A. A. (2020). Sulfur, $Na_2$-EDTA and their mixture effects on phosphorus release from cow bone char in P-poor sandy soil. *Environmental Technology and Innovation*, *17*, 100636. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100636.

Amin, A. E. E. A. Z. (2023). Chemical Properties of Some Alkaline Sandy Soils and Their Effects on Phosphorus Dynamics with Bone Char Application as a Renewable Resource of Phosphate Fertilizer. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, *23*, 1589-1598. https://doi.org/10.1007/s42729-023-01199-2.

Amin, A. E. E. A. Z. (2024). Using bone char as a renewable resource of phosphate fertilizers in sustainable agriculture and its effects on phosphorus transformations and remediation of contaminated soils as well as the growth of plants. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, *24*(4), 6980-6998. https://doi.org/10.1007/s42729-024-02018-y.

Akhtar, M.S., Oki, Y., & Adachi, T. (2009a). Mobilization and acquisition of sparingly soluble P sources by Brassica cultivars under P-starved environment I. Differential growth response, P-efficiency characteristics and P-remobilization. *Journal of integrative plant biology*, *51*(11), 1008-1023. https://doi.org/10.1111/j.1744-7909.2009.00818.x.

Akhtar, M.S., Oki, Y., & Adachi, T. (2009b). Mobilization and Acquisition of Sparingly Soluble P Sources by Brassica Cultivars under P-Starved Environment II. Rhizospheric pH changes, Redesigned Root Architecture and Pi-Uptake Kinetics. *Journal of integrative plant biology*, *51*(11), 1024 1039. https://doi.org/10.1111/j.1744-7909.2009.00819.x.

Babu, S., Singh, R., Yadav, D., Rathore, S. S., Raj, R., Avasthe, R., Yadav, S. K., Das, A., Yadav, V., Yadav, B., Shekhawat, K., Upadhyay, P. K., Yadav, D. K., & Singh, V. K. (2022). Nanofertilizers for agricultural and environmental sustainability. *Chemosphere*, *292*, 133451. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133451.

Biswas, P. P., Liang, B., Turner-Walker, G., Rathod, J., Lee, Y. C., Wang, C. C., & Chang, C. K. (2021). Systematic changes of bone hydroxyapatite along a charring temperature gradient: an integrative study with dissolution behavior. *Science of the Total Environment*, *766*, 142601. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142601.

Castro, G. F. D., Duarte, V. G. D. O., Ballotin, F. C., Rocha, B. C. P., Rezende, I. F., Mattiello, E. M., &Tronto, J. (2024). Bone char: characterization and agronomic application as an alternative source of phosphorus. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, *48*, e0230165. https://doi.org/10.36783/18069657rbcs202300165.

Ekardt, F. (2020). Sustainability transformation, governance, ethics, law. Cham, Springer International Publishing. 25 pp.

El-Ramady, H., Elbasiouny, H., Elbehiry, F., & Ziaur Rehman, M. (2021). Nano-Nutrients for carbon sequestration: A short communication. *Egyptian Journal of Soil Science*, *61*(4), 389 – 398. https://doi.org/10.21608/ejss.2021.87945.1464.

Fawell, J., Bailey, K., Chilton, J., Dahi, E., & Magara, Y. (2006). Fluoride in drinking-water. World Health Organization, IWA publishing.134 pp.

Foth H.D., and Ellis B.G. 1997. Soil fertility. 7th Ed. CRC Press.

Holford, I. C. R. (1997). Soil phosphorus Its measurement and its uptake by plants. *Soil Research*, *35*, 227. https://doi.org/10.1071/S96047.

Hernández-Hernández, L. E., Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., & Reynel-Ávila, H. E. (2017). Antagonistic binary adsorption of heavy metals using stratified bone char columns. *Journal of Molecular Liquids*, *241*, 334–346. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.067.

Heyl, K., Garske, B., & Ekardt, F. (2023). Using bone char as phosphate recycling fertiliser: an analysis of the new EU Fertilising Products Regulation. *Environmental Sciences Europe*, *35*(1), 109. https://doi.org/10.1186/s12302-023-00820-8.

Hayawi, R. F., Halloul, R. A., & Issa, F. H. (2024). Impact of Nano-phosphorus, Organic, and Bio-Fertilizer on Soil and plant nutrient content in Protected Agriculture. *Journal of Al-Muthanna for Agricultural Sciences*, *11*(2), 2572-5149. https://doi.org/10.52113/mjas04/11.2/15.

Jiang, B., & Gu,Y. (1989). A suggested fractionation scheme of inorganic phosphorus in calcareous soils. *Fertility Research*, *20*(3), 159-165. https://doi.org/10.1007/BF01048970.

Labbafzadeh, A. (2021). Investigation of phosphorous release and fractionaion in a calcareous soil treated by coffee waste biochar. Iran. MS.c Thesis, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran. [in Persian with English Abstract].

Liang, A., Ma, C., Xiao, J., Hao, Y., Li, H., Guo, Y., & Xing, B. (2023). Micro/nanoscale bone char alleviates cadmium toxicity and boosts rice growth via positively altering the rhizosphere and endophytic microbial community. *Journal of Hazardous Materials*, *454*, 131491. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131491.

Lu, K., Yang, X., Gielen, G., Bolan, N., Ok, Y. S., Niazi, N. K., Xu, S., Yuan, G., Chen, X., & Zhang, X. (2017). Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. *Journal of Environmental Management*, *186*, 285–292. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.068.

Mahmoud, M. E., El-Ghanam, A. M., & Saad, S. R. (2022). Sequential removal of chromium (VI) and prednisolone by nanobiochar-enriched-diamine derivative. *Biomass Conversion and Biorefinery*,*14*(5), 7011-7030. https://doi.org/10.1007/s13399-022-02462-8.

Murphy, J., & Riley, J. P. (1962). A modified single solution method forthe determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, *27*, 31–36. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5.

Manalu, J. L., Soegijono, B., & Indrani, D. J. (2015). Characterization of Hydroxyapatite Derived from Bovine Bone. *Asian Journal of Applied Sciences, 3* (4), 758- 765.

Nourgholipour, F., Hosseini, H. M., Tehrani, M. M., Motesharezadeh, B., Moshiri, F., & Mousavi, S. M., 2022a. Phosphorus fractionation affected by root induced changes of two canola cultivars. *Eurasian Soil Science, 55*(6), 819-829. https://doi.org/10.1134/S1064229322060100.

Olsen, S. R., Cole, C. V., Watanabe, F. S., & Dean, L. A. (1954). Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. *Circular/United States Department of Agriculture*, 939, 1-18.

Olsen, S. R., & Sommers, L. E. (1982). Phosphorus. In A. L. Page (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties* (2nd ed., Agronomy Monograph 9), (pp. 403–430). American Society of Agronomy.

Page, A. L., Miller, R. H., & Keeny, D. R., (1982). Methods of soil analysis (Part 2) Chemical and Microbiological Properties. *CABI Databases*, 1984, 1159.

Rajput, V. D., Minkina, T., Ahmed, B., Singh, V. K., Mandzhieva, S., & Sushkova, S. (2022). Nano-biochar: a novel solution for sustainable agriculture and environmental remediation. *Environmental Research*, *210*, 112891. https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112891.

Rayment, G.E., & Higginson, F.R. (1992). *Australian Laboratory Handbook of Soil and Water Chemical Methods*. Inkata Press, Melbourne.

Rojas-Mayorga, C. K., Bonilla-Petriciolet, A., Aguayo-Villarreal, I. A., Hernández-Montoya, V., Moreno-Virgen, M. D., Tovar-Gómez, R., & Montes-Morán, M. A. (2013). Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *104*, 10-18. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.018.

Sattari, S, Z., Bouwman, A. F., Giller, K. E., & van Ittersum, M. K. (2012). Residual soil phosphorus as the missing piece in the global phosphorus crisis puzzle. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *109*, 6348–6353. https://doi.org/10.1073/pnas.1113675109.

Saleh, M., El-Refaey, A., & Eldamarawy, Y. (2020). Effect of bone char application in reducing $CO_2$ emission and improvement organic matter in calcareous soils. *Egyptian Journal of Soil Science*, *60*, 365-375. https://doi.org/10.21608/ejss.2020.36153.1385.

Saleh, M. E., El-Refaey, A. A., & Mahmoud, A. H. (2016). Effectiveness of sunflower seed husk biochar for removing copper ions from wastewater: a comparative study. *Soil & Water Research*, *11*(1), 53- 63. https://doi.org/10.17221/59/2015-SWR.

Sharma, P., Gaur, V. K., Gupta, S., Varjani, S., Pandey, A., Gnansounou, E., You, S., Ngo, H. H., & Wong, J. W. C. (2022). Trends in mitigation of industrial waste: Global health hazards, environmental implications and waste derived economy for environmental sustainability. *Science of the Total Environment*, *811*, 152357. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152357.

Stubenrauch, J., Ekardt, F., Heyl, K., Garske, B., Schott, V. L., & Ober, S. (2021). How to legally overcome the distinction between organic and conventional farming—governance approaches for sustainable farming on 100% of the land. *Sustainable production and consumption*, *28*,716–725. https://doi.org/10.1016/j.spc.2021.09.010.

Tehrani, M. M., Balali, M. R., Moshiri, F., & Daryashenas, M. (2012). Fertilizer recommendation and forecast in Iran: challenges and strategies. *Iranian Journal of Soil Research, 26*(2), 123-144. [in Persian with English Abstract].

Vassilev, N., Martos, E., Mendes, G., Martos, V., & Vassileva, M. (2013). Biochar of animal origin a sustainable solution to the global problem of high-grade rock phosphate scarcity. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *93*,1799–1804. https://doi.org/10.1002/jsfa.6160.

Walkley, A., & I. A., Black. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science, 37*, 29-38. https://doi.org/10.1097/00010694-193401000-00003.

Wang, X., Li, C., & HoLam, C. (2022). Emerging waste valorisation techniques to moderate the hazardous impacts, and their path towards sustainability. *Journal of Hazardous Materials, 423*, 127023. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127023.

Warren, G.P., Robinson, J.S., & Someus, E. (2009). Dissolution of phosphorus from animal bone char in 12 soils. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, *84*, 167– 178. https://doi.org/10.1007/s10705-008-9235-4.

Xiao, J., Hu, R., & Chen, G. C. (2020). Micro-nano-engineered nitrogenous bone biochar developed with a ball-milling technique for high-efficiency removal of aquatic Cd(II), Cu(II) and Pb(II). *Journal of Hazardous Materials, 387*, 121980. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121980.

Zhang, Q., Dhir, A., & Kaur, P. (2022). Circular economy and the food sector a systematic literature review. *Sustainable Production and Consumption*, *32*, 655–668. https://doi.org/10.1016/j.spc.2022.05.003.

Zhu, J., Li, M., & Whelan, M. (2018). Phosphorus activators contribute to legacy phosphorus availability in agricultural soils: a review. *Science of the Total Environment*, *612*, 522–537. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.095.