

The effect of leonardite on the adsorption and desorption characteristics of boron in calcareous soils

Abstract

The adsorption and desorption processes play a crucial role in the solubility of boron (B) in soil solutions. To investigate the effect of leonardite on the adsorption and desorption processes of B, an experiment was conducted on four calcareous soil samples at three weight levels of 0%, 2%, and 4%, along with nine B concentration series (0-120 mg/L) using a 0.03 M sodium chloride background solution. A 0.03 M sodium chloride solution was utilized for the desorption of boron. The B adsorption data were fitted to Langmuir ($R^2 = 0.85-0.96$), Freundlich ($R^2 = 0.62-0.88$), Temkin ($R^2 = 0.77-0.98$), and Dubinin-Radushkevich ($R^2 = 0.94-0.99$) models. The results indicated that the addition of leonardite reduced the adsorption parameters of B, including the maximum single-layer adsorption of Langmuir (q_{max}) and the Langmuir adsorption energy (K_L), as well as the maximum adsorption capacity of Dubinin-Radushkevich (q_s). Applying 4% of leonardite resulted in a 32% reduction in q_{max} in soil 1. The average adsorption energy (E) calculated using the Dubinin-Radushkevich equation indicates a physical adsorption of B in soils, as E is less than 8 kJ/mol. Furthermore, application of leonardite increased desorption of B in soils, leonardite's effect was 4% more than 2%. Therefore, the application of leonardite can increase the boron toxicity levels in soils, especially in calcareous soils.

Keyword: Adsorption isotherm, Boron, Calcareous soil, Desorption, Leonardite

تأثیر لئوناردیت بر ویژگی‌های جذب و واجذب بور در خاک‌های آهکی

چکیده

فرایندهای جذب سطحی و واجذب نقش تعیین‌کننده‌ای بر حلالیت بور در محلول خاک دارند. به منظور بررسی تأثیر لئوناردیت بر روی فرایندهای جذب و واجذب بور، آزمایشی بر روی ۴ نمونه خاک آهکی در سه سطح صفر، ۲ و ۴ درصد وزنی و ۹ سری غلظتی بور (۰-۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) با محلول زمینه سدیم کلرید ۰/۰۳ مولار انجام شد. برای تعیین واجذب بور از سدیم کلرید ۰/۰۳ مولار استفاده شد. داده‌های جذب بور با مدل‌های لانگمویر ($R^2=0/85-0/96$)، فروندلیچ ($R^2=0/62-0/88$)، تمکین ($R^2=0/77-0/98$) و دوبینین-رادوشکویچ ($R^2=0/94-0/99$) شامل حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمویر (q_{max})، انرژی جذب لانگمویر (K_L) و حداکثر ظرفیت جذب دوبینین-رادوشکویچ (q_s) کاهش یافت. به طوری که کاربرد ۴ درصد لئوناردیت موجب کاهش ۳۲ درصد q_{max} در خاک ۱ (با حداکثر میزان آهک) شد. متوسط انرژی جذب (E) محاسبه شده از طریق معادله دوبینین-رادوشکویچ نشان دهنده سازوکار جذب فیزیکی بور بوسیله خاک‌های مورد مطالعه می‌باشد به دلیل اینکه مقدار E کمتر از ۸ کیلوژول بر مول است. بعلاوه استفاده از لئوناردیت باعث افزایش ظرفیت واجذب بور در خاک‌ها شد و تأثیر لئوناردیت ۴ درصد نسبت به ۲ درصد بیشتر بود. بنابراین کاربرد لئوناردیت می‌تواند میزان سمیت بور در خاک‌ها به‌ویژه در خاک‌های آهکی را افزایش دهد.

کلمات کلیدی: بور، خاک آهکی، لئوناردیت، هم‌دمای جذب، واجذب

مقدمه

بور یکی از عناصر ریز مغذی ضروری است که جذب آن توسط غلظت بور در محلول خاک تنظیم می‌شود (Abou et al., 2021). غلظت بور در محلول خاک توسط بور جذب‌شده بر روی سطوح معدنی از طریق واکنش‌های جذب و واجذب کنترل می‌شود. دامنه بهینه

بور برای اکثر خاک‌ها ۰/۵-۰/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم است، در حالی که مقادیر پای‌تر و بالاتر نشان‌دهنده کمبود و سمیت هستند (Brdar- Jokanović, 2020). سمیت بور عارضه‌ای است که در خاک‌های مناطق خشک و نیمه خشک گسترش بیشتری دارد، بنابراین، وقوع آن مخصوصاً در مناطق شور و کم آب نظیر مناطق کویری و حاشیه‌ی کویری کشور نظیر استان‌های کرمان، یزد، قم و نیز جنوب فارس و خراسان که با مشکل شوری مواجه می‌باشند، معمولاً مقدار بور محلول خاک در این مناطق بسیار بالا بوده و در آب‌های زیرزمینی این مناطق نیز به وفور یافت می‌شود (زارع پور و حمی‌دپور، ۱۳۹۴) همچنین سمیت بور در برخی از باغات سیب استان آذربایجان غربی بویژه باغات احداث شده در حاشیه دری‌اچه‌ی ارومیه به فور دیده می‌شوند (Majidi, 2010). بنابراین، بررسی واکنش‌های جذب و واجذب در ملی‌ری‌ت زیست‌دسترس بودن بور بسیار مهم هستند. علاوه بر این، تجمع بور در خاک‌های سطحی یک مشکل رایج در بسیاری از خاک‌های کربناته است که با آبیاری آب‌های با غلظت بالای بور تحت تأثیر قرار می‌گیرند (Öcal et al., 2024). فراهمی بور به عوامل متعددی مانند شرایط آب و هوایی، نوع خاک و گونه‌های مختلف گیاهی بستگی دارد (Day and Aasim, 2020).

پیشینه پژوهش

واکنش‌های جذب و واجذب از پدیده‌های مهم در خاک‌ها هستند (Kumar et al., 2021). جذب و واجذب بور در خاک تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله درصد کربنات کلسیم معادل، pH، غلظت بور محلول، بافت خاک، مقدار ماده آلی و می‌زان ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) قرار دارد (Bontpart et al., 2024). خاک‌هایی با درصد کربنات کلسیم معادل بالا معمولاً pH بالاتری دارند که می‌تواند بر می‌زان جذب بور تأثیر بگذارد بطوری‌که در pH بالاتر، بور بیشتر به شکل محلول و در دسترس قرار دارد، اما در pH بسیار بالا، می‌تواند تثبیت شود و در دسترس قرار نگیرد. همچنین، وجود مقدار زیاد کلسیم در خاک می‌تواند با بور رقابت کند و می‌زان جذب بور کاهش یابد (Yalçın, 2023). نتایج حاصل از بررسی اثر کربنات‌های کلسیم روی جذب سطحی بور در خاک متفاوت است، برخی از محققان بیان کرده‌اند که جذب سطحی بور با مقدار کربنات کلسیم خاک همبستگی ندارد ولی برخی محققان گزارش کردند جذب بور در خاک آهکی خیلی مشابه با جذب سطحی آن روی کانی کلسیت است و کربنات کلسیم به عنوان مخزنی مهم برای جذب سطحی بور در خاک‌های آهکی عمل می‌کند (Nasir, 2019; Hoshan, 2016). کربنات کلسیم یک سطح واکنش‌پذیر برای واکنش‌های جذب و رسوب فراهم می‌کند (Bontpart et al., 2024). خاک‌هایی با CEC بالاتر می‌توانند کاتیون‌های بیشتری را در خود نگه دارند و به این ترتیب جذب مواد مغذی از جمله بور را بهبود می‌بخشد (Choudhary et al., 2023). همچنین در خاک‌های با CEC پای‌ین، ممکن است این کاتیون‌ها به راحتی شسته شوند و خاک کمتر قادر به نگهداری بور شود (Choudhary et al., 2023). در رابطه با تأثیر ماده آلی بر جذب بور می‌توان اشاره کرد که گروه‌های عاملی ماده آلی با بور ترکیب می‌شود و آن را در خاک نگه می‌دارد به علاوه، ماده آلی می‌تواند pH خاک را تغییر دهد که به نوبه خود بر می‌زان جذب بور تأثیر دارد (Tlili et al., 2024). در مورد نقش مواد آلی خاک بر جذب و واجذب سطحی بور، بعضی از محققین گزارش کرده‌اند که افزایش مواد آلی خاک موجب افزایش جذب سطحی بور می‌گردد (Goldberg and Suarez, 2012).

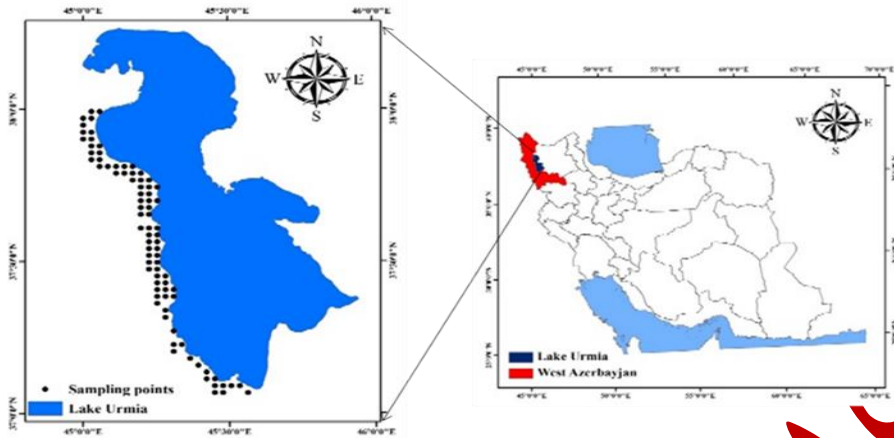
ماده آلی لئوناردیت، نوعی مواد زغال سنگی طبیعی است که در اطراف معادن لی‌گنی‌ت شکل گرفته و ساختاری مشابه لی‌گنی‌ت دارد، همچنین، این ماده شامل تنوع گسترده‌ای از گروه‌های عملکردی مانند کربوکسیل، هیدروکسیل و کربونیل می‌باشد (Hayes and Swift, 2020). لئوناردیت به عنوان یک جاذب ارزان قیمت به دلیل فراوانی طبیعی آن پتانسیل بالایی ارائه می‌دهد (Meng et al., 2021). زیست‌تخریب‌پذیری و سازگاری آن با محیط زیست می‌تواند عامل مهم در انتخاب این ماده

برای جاذب فلزات باشد (Sakulthaew et al., 2021). جذب بور به وسیله لئوناردیت می‌تواند از طریق مکانیسم‌های مختلفی چون جذب فیزیکی و شیمیایی، پیوندهای هی‌دروژنی و تبدلات یونی انجام شود. این فرآیند به می‌زان pH و شرایط شیمیایی محیط بستگی دارد. لئوناردیت می‌تواند با ترکیبات دی‌گر در محیط واکنش دهد و خاک را غنی‌تر کند، این امر باعث افزایش قابلیت جذب بور و کاهش غلظت آن می‌شود (Hayes and Swift, 2020). همچنین لئوناردیت می‌تواند به عنوان یک جاذب طبیعی برای واجذب بور عمل کند. این بدان معنی است که لئوناردیت می‌تواند با جذب بور از خاک در شرایط نامساعد، به مسیریّت و حفظ تعادل مواد مغذی در خاک کمک کند (Tlili, et al., 2024).

اخیراً در بررسی فرآیندهای جذب عناصر در آب و خاک از جاذب‌های آلی استفاده شده است. بطوری‌که می‌توان به کاربرد اسید هیومیکی برای جذب واجذب کادمیوم (Zheng et al., 2022)، وانادیوم (Chen et al., 2020)، جذب متیلن بلو (Ahmad et al., 2022) و بعلاوه به استفاده از لئوناردیت برای جذب اورانیوم (VI) (Meng et al., 2019)، کروم (VI) (Arslan et al., 2022) و روی (Ravan et al., 2021) اشاره کرد. اگرچه لئوناردیت به‌عنوان ماده آلی دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی می‌باشد، تاکنون پژوهشی در رابطه با تأثیر درصدهای مختلف لئوناردیت بر روی جذب و واجذب بور در خاک‌های آهکی انجام نشده است. لذا با توجه به اهمیت عنصر بور و ضرورت ارزیابی وضعیت آن در خاک‌های آهکی، هدف این پژوهش بررسی تأثیر درصدهای مختلف لئوناردیت بر ویژگی‌های جذب و واجذب بور در خاک‌های آهکی می‌باشد، بعلاوه ویژگی‌های جذب و واجذب خاک‌ها با مدل‌های جذبی ارزیابی می‌گردد.

روش شناسی پژوهش

به‌منظور بررسی اثرات لئوناردیت بر روی جذب و واجذب بور، ۲۰ نمونه خاک از عمق صفر تا ۲۰ سانتی‌متری و به فاصله ۲/۵۰ کیلومتری، از خاک‌های حاشیه دریاچه ارومیه برداشت (شکل ۱) و بعد از هوا خشک کردن جهت آماده‌سازی از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد و از میان آن‌ها ۴ نمونه خاک آهکی برای بررسی میزان جذب و واجذب بور مورد استفاده قرار گرفت. برخی از ویژگی‌های فیزیکی‌شیمیایی نظیر بافت خاک به روش هیدرومتری (Gee and Bauder, 1979)، اسیدیته خاک (pH) به وسیله دستگاه pH متر و هدایت الکتریکی (EC) در عصاره ۱:۵ خاک به آب (Thomas, 1996)، مقدار کربن آلی به روش اکسیداسیون تر والکی و بلک (Walkley and Black, 1934)، ظرفیت تبادل کاتیونی (Bower et al., 1952) و درصد کربنات کلسیم معادل خاک به روش تیتراسیون با اسید (Rayment and Higginson, 1992) اندازه‌گیری شد.



شکل ۱. مکان نمونه برداری خاک‌های مورد مطالعه

هم‌دمای جذب بور

لئوناردیت از شرکت Biotar ترکیه تهیه شد و برخی از ویژگی‌های لئوناردیت در جدول ۱ نشان داده شده است (Piri et al., 2023). هم‌دمای جذب و واجذب بور در خاک‌های مورد مطالعه در حضور لئوناردیت (L) در سه سطح صفر (شاهد L₀)، ۲ درصد (L₂) و ۴ درصد (L₄) مطالعه گردید. بطوری‌که مقدار ۲/۵ گرم خاک الک شده با احتساب ۰،۲ و ۴ درصد لئوناردیت در داخل فالكون ریخته شدند. سپس به مقدار ۲۵ میلی‌لیتر محلول بور از منبع اسید بوریک در غلظت‌های صفر-۵-۱۰-۱۵-۲۰-۴۰-۱۲۰-۹۰-۶۰ میلی‌گرم در لیتر با محلول زمی‌نه سلیم کلری ۰،۳ مولار در دو تکرار و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد.

جدول ۱. ویژگی‌های لئوناردیت مورد استفاده

ماده آلی	هیومی‌ک و فولوی‌ک اسید	نی‌تروژن	فسفات	پتاسیم	سطح ویژه	اندازه ذرات	CEC	رطوبت	میزان فلزات سنگین
%	%	%	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	m ² g ⁻¹	mm	cmol ⁺ kg ⁻¹	%	مقدار کم
۵۴/۵	۵۰/۵	۱/۷۹	۲۴	۱۳۵	۱۷/۵۰	<۰/۲	۶۷	۱۶	

نمونه‌ها با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ ساعت (برای اطمینان از رسیدن شرایط تعادل) در شیکر تکان داده شدند سپس نمونه‌ها سانتریفیوژ و محلول رویی پس از عبور از کاغذ صافی جمع‌آوری شد. غلظت بور در محلول رویی با استفاده از روش رنگ سنجی آزومتین-H (Keren, 1996) در طول موج ۴۲۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد. داده‌های جذبی بور با استفاده از مدل‌های لانگمویر (رابطه ۱)، فروندلیچ (رابطه ۲)، تمکین (رابطه ۳) و دوبی‌نین - رادوشکویچ (رابطه ۴) با نرم‌افزار Sigma Plot 14.1 برازش داده شدند.

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad \text{رابطه (۲)}$$

$$q_e = k_T \ln(A_T C_e) \text{ and } k_T = \frac{RT}{b_T} \quad \text{رابطه (۳)}$$

$$q_e = q_s \exp(-k_{DR} \varepsilon^2) \quad \text{رابطه (۴)}$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$$

$$E = 1/\sqrt{2k_{DR}}$$

q_e وزن جذب شونده در واحد وزن جذب کننده ($mg\ g^{-1}$)، C_e غلظت تعادلی جذب شونده ($mg\ L^{-1}$)، K_L ضریب لانگموئی رو نشانگر قدرت اتصال جذب شونده به ماده جاذب و q_{max} حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگموئی ر ($mg\ g^{-1}$)، K_F و n ضرایب معادله فروندلیچ که به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب می‌باشند، q_s ظرفیت اشباع جذب ($mg\ g^{-1}$)، k_{DR} ضریب مربوط به متوسط انرژی آزاد جذب (mol^2/J^2) و ε پتانسیل یونانی ($J\ mol^{-1}$) که مقدار آن با استفاده از رابطه ۴ محاسبه می‌شود (Lemarchand et al., 2005)، R و T به ترتیب دمای مطلق (۲۹۲ کلوین) و ثابت جهانی گاز $8/314\ J\ mol^{-1}\cdot K^{-1}$ طبق این مدل تغییرات $\ln q_e$ در مقابل ε^2 کشیده و براساس شیب خط حاصل از رگرسیون خطی داده‌ها ضریب k_{DR} قابل تعیین است و بدین ترتیب متوسط انرژی آزاد جذب (E) با کمک رابطه ۴ قابل تخمین است (Srivastava et al., 2017) و K_T و A_T ثابت‌های مدل تمکین می‌باشد.

هم‌دمای واجذب بور

جهت خارج نمودن بور محلول واجذب نشده در خاک‌های باقی‌مانده از مرحله جذب سه بار توسط آب مقطر شستشو داده شد سپس ۲۵ میلی‌لیتری تر محلول ۰/۰۳ مولار NaCl به خاک‌های داخل لوله سانتیریفی‌وژ اضافه گردید (Majidi et al., 2010). نمونه‌ها به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در شیکر تکان داده شده و سپس محلول رویی جدا و از کاغذ صافی عبور داده شد. غلظت بور با استفاده از روش رنگ سنجی آزومتین-H (Keren, 1996) در طول موج ۴۲۰ نانومتر به وسیله‌ی دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد.

یافته‌های پژوهش و بحث

نتایج برخی از ویژگی‌های فیزیکی-کوشیمیایی خاک‌های مورد مطالعه در جدول ۲ ذکر شده است. دامنه اسیدیته خاک‌ها بین ۷/۲۹-۷/۷۱، مقدار کربن آلی (OC) و کربنات کلسیم معادل (CCE) خاک‌ها به ترتیب بین ۱/۴۱-۰/۳۹ درصد و ۳۰-۴۷/۵ درصد قرار داشتند. دامنه ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به ترتیب ۵/۰۷-۳۰/۳۴ میلی‌اکی‌والن بر ۱۰۰ گرم خاک به دست آمد. از آنجایی که آهک، مقدار رس و ظرفیت تبدالی کاتیون از پارامترهای مهم در فرایند جذب و واجذب هستند لذا انتظار می‌رود مقادیر جذب و واجذب بور در خاک‌ها متفاوت باشد. همچنین دامنه شوری (EC) خاک‌های مورد مطالعه بین ۳/۸۵-۰/۶۰ دسی‌زیمنس بر متر بود. مقدار بور قابل استفاده خاک‌های مورد مطالعه در محدوده ۰/۸۳-۵/۷۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم قرار گرفته است (جدول ۲).

جدول ۲. ویژگی‌های خاک‌های مورد مطالعه

شماره خاک	Texture	CEC (cmol+ kg ⁻¹)	clay (%)	CCE (%)	OC (%)	pH	EC (dS m ⁻¹)	B (mg kg ⁻¹)
۱	Sandy Clay Loam	۹/۴۸	۲۵/۲	۴۷/۵	۰/۸۰	۷/۶۲	۰/۷۰	۰/۸۳
۲	Clay Loam	۲۶/۵۰	۲۸/۲	۴۵/۵	۱/۴۱	۷/۷۱	۳/۸۵	۵/۷۴
۳	Sandy Loam	۵/۰۷	۷	۳۳	۰/۴۹	۷/۲۹	۰/۷۰	۱/۵۱
۴	Clay Loam	۳۰/۳۴	۳۳	۳۰	۰/۷۳	۷/۵۰	۰/۶۰	۱/۰۰

همدمای جذب بور

داده‌های جذب بور تحت تأثیر لئوناردیته بر معادلات لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دویی-ن-رادوشکویی و تمکین-برازش داده شدند. نتایج حاصل از بررسی ضریب رگرسیونی (R^2) و خطای استاندارد کمتر (SE) لانگمویر ($R^2=0/85-0/96$) ($SE=71-131$)، فروندلیچ ($R^2=0/62-0/88$) ($SE=101-183$)، تمکین ($R^2=0/77-0/98$) ($SE=56-133$)، دویی-ن-رادوشکویی ($SE=0/99$) - $0/94$ ($R^2=0/94$) ($SE=28-68$) نشان داد که این مدل‌ها واکنش جذب بور را می‌توانند به خوبی توصیف کنند، از این میان مدل‌های دویی-ن-رادوشکویی و لانگمویر با ضریب تبیین بی‌شتر و خطای استاندارد کمتر برازش خوبی به نسبت مدل‌های فروندلیچ و تمکین را نشان دادند (جدول ۳).

جدول ۳. پارامترهای معادلات لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دویی-ن-رادوشکویی در سطوح مختلف لئوناردیته

soi I	L	لانگمویر					فروندلیچ			تمکین				دویی-ن-رادوشکویی					
		K_L (L mg^{-1})	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	R^2	R_L	SE	K_F ($mg^{1-1/n}$) $L^{1/n}/k$ (g)	$1/n$	R^2	SE	b_T ($J\ mol^{-1}$)	A_T ($L\ g^{-1}$)	R^2	SE	q_s ($mg\ g^{-1}$)	E (KJ/ mol)	K_{DR} ($mol^2\ kJ^{-2}$)	R^2	SE
۱	L0	0/18	1268	0/91	0/30		215	7/69	0/8	9/2	1/92	0/90		956	2/03	0/0	0/99		
	L2	0/19	979	0/85	0/29	131	199	2/37	0/69	183	11/3	1/71	0/84	133	821	1/95	0/0	0/97	60
	L4	0/17	867	0/78	0/31		171	2/57	0/62		12/4	1/35	0/77		752	1/79	0/0	0/94	
۲	L0	0/07	840	0/95	0/44		83	1/88	0/88		13/0	0/66	0/98		582	1/45	0/0	0/98	28
	L2	0/06	697	0/88	0/45	71	73	2/01	0/77	101	13/4	0/51	0/92	56	517	1/34	0/0	0/99	
	L4	0/06	570	0/86	0/45		63	2/10	0/73		17/2	0/46	0/89		436	1/28	0/0	0/99	
۳	L0	0/13	1097	0/90	0/34		126	2/13	0/78		11/8	1/83	0/85		864	1/68	0/0	0/97	
	L2	0/13	895	0/87	0/34	104	145	2/26	0/75	150	12/1	1/16	0/88	110	735	1/64	0/0	0/96	55
	L4	0/11	743	0/88	0/36		120	2/27	0/73		14/3	0/94	0/88		607	1/56	0/0	0/97	
۴	L0	0/14	1275	0/96	0/33		189	1/89	0/88		10/6	2/16	0/91		924	1/81	0/0	0/97	
	L2	0/12	1115	0/92	0/36	94	155	1/98	0/84	138	10/9	1/41	0/92	104	844	1/62	0/0	0/96	68
	L4	0/11	983	0/88	0/36		140	2/08	0/78		11/3	1/09	0/90		770	1/58	0/0	0/95	

L0: نمونه شاهد (بدون لئوناردیته)، L2: کاربرد ۲ درصد لئوناردیته، L4: کاربرد ۴ درصد لئوناردیته

نتایج نشان داد با افزایش میزان لئوناردیته پارامتر حداکثر جذب تک لایه‌ای (q_{max}) کاهش می‌یابد (جدول ۳)، بطوری‌که با کاربرد ۴ درصد لئوناردیته (L_4) در خاک ۱ (با حداکثر می‌زان آهک) بی‌شترین کاهش مقدار q_{max} بدست آمد، مقدار این پارامتر در حضور تیمار L_4 از ۱۲۶۸ می‌لی‌گرم به کی‌لوگرم به ۸۶۷ می‌لی‌گرم به کی‌لوگرم کاهش یافت. بعلاوه کمترین می‌زان کاهش در می‌زان حداکثر جذب با کاربرد تیمار L_4 در خاک ۴ (با حداقل می‌زان آهک) مشاهده شد و مقدار q_{max} از ۱۲۷۵ می‌لی‌گرم به کی‌لوگرم به ۹۸۳ می‌لی‌گرم به کی‌لوگرم کاهش یافت (جدول ۳). براساس ویژگی‌های فیزی‌کوشیمی‌ای خاک‌های مورد مطالعه تفاوت در مقدار جذب بور می‌تواند دلیلی تفاوت در مقدار کربنات کلسیم معادل، مقدار بور اولیه و ظرفیت تبادل کاتیونی باشد (جدول ۲).

همچنین از آنجایی که لئوناردیته حاوی ماده آلی، اسید هومیکی و اسید فولویکی قابل توجهی می‌باشد (جدول ۱) احتمالاً تشکیل کمپلکس گروه‌های عاملی با اکسی‌آنیون‌هایی مثل بور باعث کاهش می‌زان جذب توسط ذرات خاک شده باشد. مواد آلی می‌تواند با تشکیل کمپلکس و پوشش سطح ذرات خاک سبب کاهش سطوح جذبی و حتی انرژی جذب بور می‌گردد (Al-Temimi, 2019). می‌زان ظرفیت تبادل کاتیونی خاک به تعادل می‌زان‌های موجود در خاک کمک می‌کند بطوری‌که در خاک‌هایی با CEC پایینی، ممکن است رقابت شدیدی بین کاتیون‌ها و آنیون‌ها وجود داشته باشد که می‌تواند بر جذب بور تأثیر منفی بگذارد و جذب را کاهش دهد (Van Eynde et al., 2020).

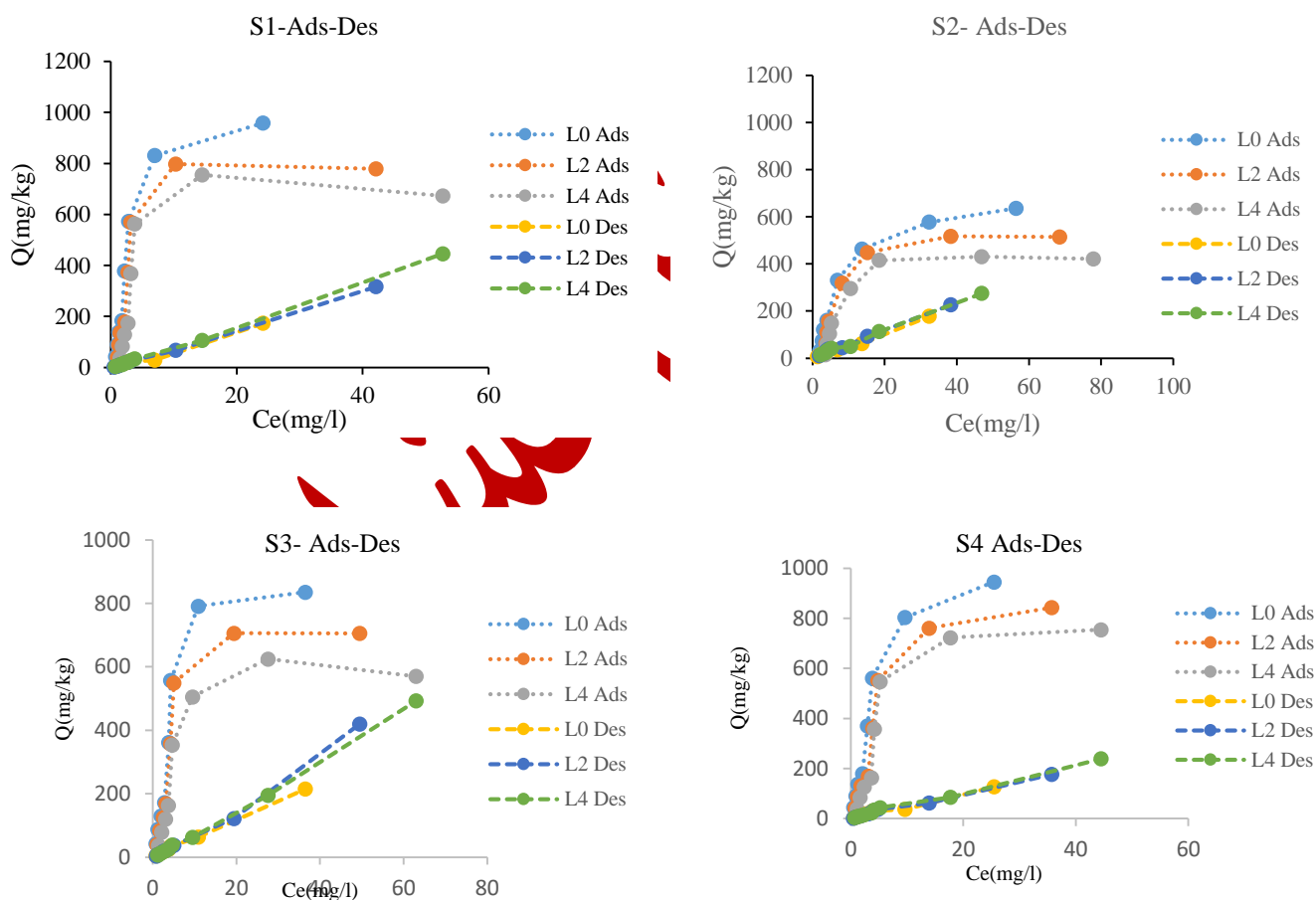
خاک‌های شماره ۲ و ۴ از لحاظ بافتی کسان (clay loam) هستند (جدول ۲)، کاربرد ۴ درصد لئوناردیته (L_4)، پارامتر q_{max} در خاک ۲ به می‌زان ۳۲ درصد کاهش یافت ولی این پارامتر در خاک ۴ با کاربرد L_4 به می‌زان ۲۲ درصد کاهش نشان داد (جدول ۳). که این تفاوت‌ها می‌تواند بدلیل تفاوت در مقدار آهک خاک‌ها باشد. برخی محققان گزارش کردند که حداکثر جذب عناصر به بافت خاک‌ها وابسته است که با افزایش بافت بی‌شتر می‌شود (Bai et al., 2023). بعلاوه با افزایش مقادیر رس، مواد آلی و کربنات کلسیم معادل در خاک، بور جذب سطحی شده کاهش می‌یابد (Van Eynde et al., 2020). (Al-dhawi et al., 2024) در بررسی ارتباط بین حداکثر جذب سطحی بور در معادله‌های لانگمویر و ویژگی‌های خاک نشان دادند که کربنات کلسیم معادل و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک، ۸۶ درصد تغییرات حداکثر جذب سطحی مدل لانگمویر را توصیف می‌کنند. برخی محققان در بررسی جذب بور در خاک‌های اسیدی، آهکی و گچی گزارش کردند که می‌زان جذب بور در خاک‌های با می‌زان رس و کربنات کلسیم زیاد، کمتر است (Tlili et al., 2024). از دلایل اصلی دسترسی کم بور در خاک، افزایش کلسیم، منیزیوم و سدیم می‌باشد (Aboud and Sherif, 2022). همچنین می‌زان بور بومی خاک در می‌زان جذب آن تأثیر زیادی داشت زیرا خاک‌هایی که بور اولیه زیادی داشتند به دلیل اشغال بودن مکان‌های جذب با بور می‌زان جذب در آن‌ها کمتر بود (Gökmen et al., 2022). این نتایج همسو با نتایج گزارش شده در این پژوهش می‌باشد بطوری‌که در خاک ۲ با حداکثر می‌زان بور اولیه (۵/۷۴) در تیمار L_0 حداقل می‌زان جذب تک لایه‌ای (q_{max}) را نشان داد (جدول ۳). نتایج مقدار پارامتر انرژی جذب لانگمویر (K_L) نشان می‌دهد که کاربرد لئوناردیته منجر به کاهش این پارامتر می‌گردد (جدول ۳). احتمالاً کاربرد ماده آلی لئوناردیته با کاهش مقدار جذب بور بوسیله خاک مقدار انرژی جذب را کاهش داده است.

معیار دیگری که در توصیف فرآیند جذب اهمیت ویژه‌ای دارد تعی‌ن پارامترهای ترمودینامیکی جذب است (Nazir and Wani, 2020). برای این منظور از رابطه دویی-نی-ن-رادشکوویچ استفاده می‌شود. در این معادله سطح جاذب همگن فرض نمی‌شود، بعلاوه در این مدل پتانسیل جذب بر روی سطح جاذب یکسان نبوده و معمولاً از طریق محاسبه متوسط انرژی آزاد جذب (E) برای تعی‌ن ماهیت جذب استفاده می‌شود که به صورت جذب فی‌زیکی یا شیمیایی است (Nazir and Wani, 2020). نتایج نشان داد مقدار انرژی آزاد جذب در حضور لئوناردیته در هر چهار خاک مورد مطالعه کاهش یافت و بی‌انگیز این است که جذب بور از فرآیند فی‌زیکی پی‌روی می‌کند، به دلایلی آنکه اگر در فرآیند جذب مقدار E بین ۸ تا ۱۶ کی‌لوژول بر مول باشد، چنین استنباط می‌شود که جذب از فرآیند شیمیایی پی‌روی می‌کند و در صورتی‌که مقدار E کمتر از ۸ کی‌لوژول بر مول است، جذب فی‌زیکی فرآیند غالب در جذب محسوب می‌شود (Jing et al., 2024) (جدول ۳). همچنین با افزایش می‌زان لئوناردیته مقدار پارامتر ظرفیت اشباع جذب (q_s) بور در خاک‌های مورد مطالعه کاهش یافت، بطوری‌که با کاربرد ۴ درصد لئوناردیته کمترین می‌زان کاهش این پارامتر در خاک ۴ (با حداقل می‌زان آهک) مشاهده شد و مقدار q_s در این خاک از ۹۲۴ می‌لی‌گرم به کی‌لوگرم به ۷۷۰ می‌لی‌گرم به کی‌لوگرم رسی‌د. تبادل

لی‌گاندی، یک مکانیسم اصلی برای جذب سطحی بور توسط ماده آلی است و وجود ماده آلی می‌تواند مکان‌های جذب سطحی بور روی سطوح خاک‌ها را مسدود کند و همچنین ظرفیت جذب سطحی بور توسط ماده آلی حداقل ۴ برابر بیشتر از رس‌ها گزارش شده است (Van Eynde et al., 2020).

واجذب بور

واجذب و جذب بور در حضور مقادیر متفاوت لئوناردیتی در خاک‌های آهکی مورد مطالعه در شکل ۲ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود نمودارهای واجذب بور در حضور لئوناردیتی بصورت خطی می‌باشد و این بی‌انگاری می‌باشد که توزیع مولکول‌های جذب شده یکنواخت است و ماده جذب شده بی‌ن‌خاک و محلول خاک توزیع شده، جذب به سرعت صورت می‌گیرد و ظرفیت حداکثر جذب وجود دارد (Van Eynde et al., 2020). فاصله منحنی جذب و واجذب بدلیل فرایند پسماند (Hysteresis) می‌باشد (شکل ۲). کاربرد لئوناردیتی باعث کاهش فاصله بین منحنی جذب و واجذب (پسماند) شده است. پسماند ممکن است بر روی انواع مکانیسم‌های جذب در غلظت‌های کم و بالا نشان داده شود یا ممکن است نشان دهنده این باشد که بخش کوچکی از B جذب شده در محل‌هایی است که به آرامی به محلول توده منتشر می‌شود (Al-Ameri, 2019).



شکل ۲. نمودار جذب و واجذب بور بر روی خاک‌های مورد مطالعه، L0: نمونه شاهد، L2: کاربرد ۲ درصد لئوناردیت، L4: کاربرد ۴ درصد لئوناردیت، Ads: جذب بور، Des: واجذب بور

داده‌های واجذب بور در خاک‌های مورد مطالعه تحت تأثیر درصدهای مختلف لئوناردیت با مدل خطی لانگمویر ($R^2=0.75-0.99$) (SE=۲۸/۶-۳۴/۴۸) برازش داده شدند (جدول ۴). نتایج نشان داد با افزایش می‌زان لئوناردیت مقدار q_{max} واجذب افزایش می‌یابد و در خاک ۲ (با بیشترین مقدار بور اولی) به بیشترین می‌زان واجذب مشاهده شد و در خاک ۱ (با حداکثر می‌زان آهک) کمترین می‌زان واجذب بدست آمد که این نتایج براساس تفاوت در ویژگی‌های فیزی‌کوشیمی‌ای خاک‌ها قابل توجیه می‌باشد. Mahdavi et al., (2020) گزارش کردند که واجذب بور از خاک، با مقدار ماده آلی، میزان آهک و CEC همبستگی مثبت و معنی‌داری دارد. نتایج مقدار K_L نشان می‌دهد که کاربرد لئوناردیت منجر به کاهش این پارامتر می‌گردد. در حضور سطوح مختلف لئوناردیت میزان کاهش K_L در خاک ۱ بیشتر از خاک ۲ به دست آمد (جدول ۴). بین K_L و آهک خاک همبستگی مثبت و معنی‌دار وجود داشت به طوری که با افزایش آهک مقدار K_L بیشتر می‌شود. مقدار K_L با افزایش لئوناردیت کمتر شده است بر این اساس مشاهده می‌شود که مقدار واجذب بور هم بیشتر شده است. در منابع گزارش شده است که کربنات کلسیم معادل فعال با q_{max} و K_L لانگمویر دارای همبستگی مثبت هستند (Boparai and Manchanda, 2018).

جدول ۴. پارامترهای واجذب بور تحت تأثیر لئوناردیت (L) در مدل لانگمویر برای خاک‌های مورد مطالعه

شماره خاک	L	لانگمویر			SE
		K_L (L mg ⁻¹)	q_{max} (mg kg ⁻¹)	R^2	
۱	L0	۰/۶۲	۱/۸	۰/۷۵	۶/۴۸
	L2	۰/۴۵	۹	۰/۹۰	
	L4	۰/۱۳	۳۱	۰/۹۶	
۲	L0	۰/۰۱۸	۳۰۳	۰/۹۶	۲۸/۳۴
	L2	۰/۰۲	۳۷۰	۰/۹۵	
	L4	۰/۰۰۳	۲۵۰۰	۰/۹۶	
۳	L0	۰/۰۴	۱۱۱/۱	۰/۹۸	۱۸/۶
	L2	۰/۰۳	۱۵۸/۷	۰/۹۹	
	L4	۰/۰۰۵	۱۸۸	۰/۹۷	
۴	L0	۰/۱۱	۳۹	۰/۹۴	۷/۳۹
	L2	۰/۰۳	۱۱۹	۰/۸۱	
	L4	۰/۰۱۴	۴۳۴	۰/۹۹	

L0: نمونه شاهد، L2: کاربرد ۲ درصد لئوناردیت، L4: کاربرد ۴ درصد لئوناردیت

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

کاربرد مقادیر مختلف لئوناردیت باعث تغییری در ویژگی‌های جذب و واجذب بور در خاک‌های مورد مطالعه با درصد آهک متفاوت شد. در حضور لئوناردیت، مقدار جذب و واجذب بور در مقایسه با تیمار شاهد به ترتیب کاهش و افزایش یافت و تأثیر کاربرد ۴

درصد لئوناردیت در مقایسه با کاربرد تی‌مار ۲ درصد لئوناردیت در خاک‌ها در کاهش می‌زان جذب بی‌شتر بود. بطوری‌که در حضور ۴ درصد لئوناردیت، خاک ۱ با حداکثر می‌زان آهک بی‌شتری‌ن کاهش را حداکثر جذب لانگمویر (q_{max}) نشان داد (۳۲٪)، و خاک ۴ با کمترین می‌زان آهک حداقل کاهش در این پارامتر را نشان داد (۲۲٪). بنابراین در حضور ماده آلی لئوناردیت می‌زان کربنات کلسیم خاک یکی از ویژگی‌های تأثیرگذار در می‌زان جذب و واجذب بور در خاک‌ها می‌باشد. بررسی انرژی جذب بور در خاک‌های مورد مطالعه در حضور لئوناردیت با استفاده از معادله دوبی‌ن-رادشکوویچ نشان داد که جذب بور در خاک‌های آهکی مورد بررسی از نوع فی‌زیکی بوده و ناشی از نیروهای ضعیف واندروالسی می‌باشد (کی‌لوژول بر مول $E < 8$). از آنجایی که حضور ماده‌ی آلی (لئوناردیت) باعث کاهش جذب بور و افزایش مقدار واجذب آن در خاک شده است لذا بلی‌ستی در خاک‌های آهکی بوی‌ژه در خاک‌هایی با درصد بالای می‌زان بور، مصرف مواد آلی با احتیاط توصیه گردد و همراه با آنالیز ویژگی‌های خاک و می‌زان بور خاک باشد، زی‌را مقادیر بالای ماده آلی می‌تواند باعث افزایش قابلیت دسترسی بور در خاک‌های آهکی شود. بی‌شهاد می‌شود پاسخ‌های گیاهی در حضور درصدهای مختلف لئوناردیت در خاک آهکی با مقادیر متفاوت بور اولیه ارزیابی شود.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نوی‌سندگان وجود ندارد"

منابع

حمیدپور، محسن و زارع پور رفسنجانی، فری‌ده (۱۳۹۴). جذب سطحی بور به‌وسیله کانی بی‌وتی‌تند اثر PH، قدرت ی‌ونی و ماهیت محلول زمی‌نه. نشریه ملی‌ری‌ت خاک و تولید پای‌دار، ۵ (۴)، ۱۶۱-۱۷۳.

REFERENCES

- Abood, N. K., & Sherif, A. M. (2022). Effect of humic acid on adsorption and desorption of boron in saline calcareous soil. *Indian Journal of Ecology*, 49, 432-438.
- Ahmad, N., Arsyad, F.S., Royani, T., & Lesbani, A. (2022). Adsorption of methylene blue on magnetite humic acid: kinetic, isotherm, thermodynamic, and regeneration studies. *Results in Chemistry*, 4, 100-629.
- Al-dhawi, B. N. S., Kutty, S. R. M., Jagaba, A. H., Aminu, N., Birniwa, A. H., Al-Shawesh, G. A. M., ... & Al-Yaari, A. (2024). Boron adsorption from aqueous solutions through column study: desorption mechanisms, regeneration techniques, and kinetic insights. *Desalination and Water Treatment*, 320, 100586.
- Al-Ameri, B. H. (2019). Boron desorption kinetic in calcareous soils. *Journal of Agricultural Science*, 11(5):525.
- Al-Temimi, A.O.A.F. (2019). Boron desorption in different calcareous soils texture. *Agricultural Research*, 24(1), 14-22.
- Arslan, H., Eskikaya, O., Bilici, Z., Dizge, N., & Balakrishnan, D. (2022). Comparison of Cr(VI) adsorption and photocatalytic reduction efficiency using leonardite powder. *Chemosphere*, 300, 134-492.
- Bai, C., Zhang, H., Luo, Q., Ye, X., Liu, H., Li, Q., Li, J., & Wu, Z. (2023). Boron separation by adsorption and flotation with Mg-Al-LDHs and SDBS from aqueous solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 4, 34-65.
- Bontpart, T., Weiss, A., Vile, D., Gérard, F., Lacombe, B., Reichheld, J.P., & Mari, S. (2024). Growing on calcareous soils and facing climate change. *Trends in Plant Science*, 4, 33-41.
- Boparai, A.K., & Manchanda, J.S. (2018). Extractability of available boron and its sequential fractionation in alkaline calcareous soils of India. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 49(17), 2197-2208.
- Bower, C. A., Reitemeyer, R., & Fireman, M. (1952). Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil science*, 73, 251-262.
- Chen, X., Hossain, F., Duan, C., Lu, J., Tsang, Y.F., Islam, S., & Zhou, Y. (2022). Isotherm models for adsorption of heavy metals from water—A review. *Chemosphere*, 307, 135-545.

- Choudhary, R. S., Mondal, A. K., Sharma, V., Puniya, R., Bhanwaria, R., Yadav, N. K., & Jhajhra, S. (2023). Effect of Organic Manures and Boron Application on Yield Attributes and Yield of Mustard (*Brassica juncea* L.) under Jammu Region. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 54(8), 1024-1041.
- Day, S., & Aasim, M. (2020). Role of boron in growth and development of plant: Deficiency and toxicity perspective. *Plant Micronutrients: Deficiency and Toxicity Management*, 5, 435-53.
- Gee, G., & Bauder, J. (1979). Particle size analysis by hydrometer: a simplified method for routine textural analysis and a sensitivity test of measurement parameters. *Soil Science Society of America Journal*, 43, 1004-1007.
- Gökmen, F., Usta, S., & Uygur, V. (2022). Boron Adsorption and Desorption in Soils with High Boron Content. *International Journal of Agriculture Forestry and Life Sciences*, 6(2), 55-59.
- Goldberg, S., & Suarez, D. L. (2012). Role of organic matter on boron adsorption-desorption hysteresis of soils. *Soil Science*, 177, 417-423.
- Hayes, M. H. B., & Swift, R. S. (2020). Vindication of humic substances as a key component of organic matter in soil and water. *Adv. Agron*, 163, 1-37.
- Hoshan, M. N. (2016). The role of salts and organic matter in boron adsorption in calcareous soils from southern Iraq. *Basra Journal of Agricultural Sciences*, 29(2): 514-522.
- Jing, K., Min, X., Song, W., Xu, D., & Li, X. (2024). Effect of filling materials on reconstructed soil phosphorus adsorption and desorption in mining area. *Soil and Tillage Research*, 2(5), 105-895.
- Keren, R. (1996). Boron. p. 603-626. In D. L. Sparks et al. (ed.) *Methods of soil analysis*. Part 3. Chemical methods.
- Kumar, N., Meena, M. C., Dwivedi, B. S., Datta, S. P., & Dey, A. (2021). Comparison of kinetic models for boron adsorption in major soil groups of India. *Journal of the Indian Society of Soil Science*, 69 (1), 45-49.
- Lemarchand, E., Schott, J., & Gaillardet, J. (2005). Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(14), 3519-3533.
- Mahdavi, S., Tarhani, Z., Sayyahzadeh, A. H., & Naderi Peikam, E. (2020). Effect of nano-MgO, biochar and humic acid on boron stabilization in soil in bath and leaching columns. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 29(6), 595-612.
- Majidi, A. 2010. Interaction between boron adsorbed with phosphorous and silicon in calcareous soils. Ph. D. thesis. Tarbiat Modares University, Tehran, Iran. 215 pp. (in Persian).
- Majidi, A., & Rahnemaie, R. (2015). Effect of physical and chemical characteristics of calcareous soils on adsorption and desorption reaction of boron surface. *Journal of Soil Researches*, 29(3), 321-334.
- Majidi, A., Rahnemaie, R., Hassani, A., & Malakouti, M. J. (2010). Adsorption and desorption processes of boron in calcareous soils. *Chemosphere*, 80, 733-739.
- Meng, F., Yuan, G., Larson, S.L., Ballard, J.H., White, J.R., Arslan, Z., & Han, F.X. (2019). Kinetics and thermodynamics of uranium (VI) adsorption onto humic acid derived from leonardite. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(9), 15-52.
- Nasir, K. M. (2019). Effect of ionic strength from different salt sources on boron adsorption in calcareous soils. *Iraqi Journal of Agricultural Sciences*, 50(6), 1512-1521
- Öcal, Z. B., Öncel, M. S., Keskinler, B., Khataee, A., & Karagündüz, A. (2024). Sustainable treatment of boron industry wastewater with precipitation-adsorption hybrid process and recovery of boron species. *Process Safety and Environmental Protection*, 182, 719-726.
- Piri, M., Sepéhr, E., & Ghavidel, S. Z. (2023). Dosing of leonardite/struvite compounds as phosphorus fertilizers increased biomass and nutrient uptake in a calcareous soil. *Journal of Cleaner Production*, 430, 139-723.
- Ravan, S., Sepéhr, E., & Hamzenejhad, R. (2021). Effect of Leonardite on Adsorption Behavior and Distribution of Chemical Forms of Zinc in a Sandy Loam Soil. *Water and Soil Science*, 31(1), 103-117.
- Rayment, G., & Higginson, F. R. (1992). "Australian laboratory handbook of soil and water chemical methods," Inkata Press Pty Ltd.
- Sakulthaew, C., Watcharenwong, A., Chokejaroenrat, C., & Rittirat, A. (2021). Leonardite-derived biochar suitability for effective sorption of herbicides. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(2), 36.
- Thomas, G. (1996). Soil and Soil acidity, P 475-490. *Methods of Soil Analysis. Part III. 3rd Ed., Journal of The American Society of Agronomy., Madison, WI.*
- Tlili, A., Dridi, I., De Feudis, M., Vittori Antisari, L., & Jedidi, N. (2024). Boron characterization and distribution in particle-size fractions and humic substances in forest and agricultural Tunisian soils. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 6, 1-14.

- Van Eynde, E., Mendez, J. C., Hiemstra, T., & Comans, R. N. (2020). Boron adsorption to ferrihydrite with implications for surface speciation in soils: Experiments and modeling. *ACS Earth and Space Chemistry*, 4(8), 1269-1280.
- Walkley, A., & Black, I. A. (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.
- Yalçın, M. (2023). Determination of useful boron content of the soils of Kırıkhan-Kumlu region of Hatay province and their relationship with some soil properties. *Eurasian Journal of Forest Science*, 11(2), 54-65.
- Zheng, Y., Zhang, Z., Chen, Y., An, S., Zhang, L., Chen, F., & Cai, W. (2022). Adsorption and desorption of Cd in reclaimed soil under the influence of humic acid: characteristics and mechanisms. *International Journal of Coal Science & Technology*, 9(1), 7.

The effect of leonardite on the adsorption and desorption characteristics of boron in calcareous soils

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

The adsorption and desorption processes play a crucial role in the solubility of boron (B) in soil solutions. Boron toxicity is more pronounced in dry, semi-dry, and heavy soils. The surface adsorption process is one of the most significant chemical reactions of elements in the soil environment, so much so that the interaction of elements and various components of soils has attracted the attention of many researchers today. Water-soluble boron is easily absorbable by plants, while surface-adsorbed boron is considered a relatively long-term source of boron in the soil. Surface-adsorbed boron in the soil can be regarded as a factor that controls the toxicity and deficiency threshold of boron in the soil. The processes of adsorption and desorption of elements depend on a series of physical and chemical factors of the soil, including pH, concentration of soluble boron, soil texture, type of clay minerals, amount and type of organic matter, type of exchangeable ions, and also the amount of lime in the soil. A type of weathered lignite known as leonardite, which is a type of coal formed from the oxidation of lignin, contains large amounts of humic substances, carbon, and functional groups (carboxyl, hydroxyl, phenolic, and carbonyl) and is very effective in increasing the availability of nutrients for plants and the absorption of heavy metals. Leonardite is also an adsorbent for metals due to its high porosity and nanoscale particle size. Regarding the role of organic matter in the soil on the surface adsorption and desorption of boron, some researchers have reported that increasing organic matter in the soil leads to an increase in the surface adsorption of boron.

Methods

In this study, the effect of leonardite at levels of 0, 2, and 4 percent on the adsorption and desorption isotherms of boron in soils was investigated. 2.5 grams of sieved soil were mixed with different amounts of leonardite and 25 milliliters of boron solution at specified concentrations (0, 5, 10, 15, 20, 40, 60, 90, and 120 milligrams per liter) and shaken for 24 hours to reach equilibrium. The samples were then centrifuged, and the boron concentration in the supernatant was measured using the azomethine-H colorimetric method. The data were fitted using the Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich models with Sigma Plot 14.1 software.

Results and Discussion

The results showed that the application of 4 percent leonardite in soil 1, the q_{max} value decreased from 1268 to 867 milligrams per kilogram, representing the highest reduction, while in soil 4, the q_{max} decreased from 1275 to 983 milligrams per kilogram, indicating the lowest reduction. These differences may be attributed to the distinct physicochemical properties of the soils, including the amount of equivalent calcium carbonate, initial boron concentration, and cation exchange capacity. The amount of free energy of adsorption (E) in the presence of leonardite decreased in all four studied soils, indicating that boron adsorption follows a physical process. This is because if the value of E is between 8 to 16 kJ/mol, it can be inferred that the adsorption follows a chemical process.

If the value of E is less than 8 kJ/mol, physical adsorption is considered the dominant process. Overall, increasing the amount of leonardite leads to an increase in q_{\max} desorption, with the highest sorption observed in soil 2 and the lowest in soil 1.

Conclusions

Different leonardite treatments decreased boron adsorption and increased desorption compared to the control treatment. The effect of 4% leonardite on reducing the amount of adsorption was greater than that of 2%.

Keywords: Adsorption isotherm, Boron, Calcareous soil, Desorption, Leonardite

Conflict of interest

The author declare no conflict of interest

Author Contributions

“Conceptualization, Behnam Dovlati, Ebrahim Sepehr and Marziyeh Piri; methodology, Behnam Dovlati and Ebrahim Sepehr; software, Behnam Dovlati; validation, Behnam Dovlati, Ebrahim Sepehr; formal analysis, Behnam Dovlati; investigation, Reyhaneh Abbasi Esakan.; resources, Reyhaneh Abbasi Esakan and Marziyeh Piri; data curation, Behnam Dovlati and Ebrahim Sepehr; writing—original draft preparation, Marziyeh Piri and Reyhaneh Abbasi Esakan; writing—review and editing, Marziyeh Piri and Reyhaneh Abbasi Esakan; funding acquisition, Urmia university. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.” All authors contributed equally to the conceptualization of the article and writing of the original and subsequent drafts.

Data Availability Statement

“Not applicable”.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Urmia University for the financial support for this research project and for equipping the soil chemistry laboratory. The authors would like to thank all participants of the present study.

Ethical considerations

The study was approved by the Ethics Committee of the Urmia University for Master's thesis. The authors avoided data fabrication, falsification, plagiarism, and misconduct.