

## تأثیر ورمی کمپوست و دو گونه زئولیت (فیروزکوه و سمنان) بر سیستیک تثبیت نیکل در دو نوع خاک آهکی

سمانه فلاحتی و ابراهیم ادھمی<sup>\*۱</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۶/۱۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۵/۱۴)

### چکیده

مطالعه حاضر برای ارزیابی اثر ورمی کمپوست و زئولیت بر سیستیک تثبیت نیکل انجام شد. آزمایش به صورت فاکتوریل شامل دو سطح ورمی کمپوست (صفر و ۲٪ وزنی)، سه سطح زئولیت (صفر، ۴٪ وزنی زئولیت فیروزکوه و زئولیت سمنان) و بافت خاک (رسی و لومشنی) در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار بود. خاک‌ها با سطوح ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم نیکل در کیلوگرم تیمار شدند. در زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ روز مقدار نیکل قابل عصاره‌گیری با DTPA اندازه‌گیری شد. در خاک بافت شنی میزان تحرک نیکل و باقیماندن نیکل در شکل قابل جذب بیشتر از خاک رسی بود. حضور ورمی کمپوست در خاک لومشنی، نیکل قابل جذب را به شکل معنی‌داری در تمام زمان‌ها افزایش داد. حضور زئولیت بر تثبیت نیکل اثر معنی‌دار نداشت. روند کاهش قابلیت جذب نیکل در زمان‌های مورد مطالعه از دو مرحله نسبتاً سریع و آهسته تشکیل شده است. در مرحله اول که تا روز ۳۰ ادامه یافت شیب آهنگ تثبیت نیکل زیاد بود اما در ادامه از شدت آهنگ تثبیت نیکل بهشدت کاسته شد. داده‌های تغییرات نیکل قابل جذب در طی زمان برآش قابل قبولی با معادلات الوبیج ساده و تابع نمایی نشان دادند. به نظر می‌رسد که حضور ورمی کمپوست در خاک‌های بافت سبک، اثر بیشتری بر عدم تثبیت نیکل و باقیماندن نیکل در شکل قابل جذب داشته باشد. از سوی دیگر به نظر می‌رسد که در خاک‌های آهکی زئولیت اثر چندانی بر تثبیت نیکل ندارد.

کلمات کلیدی: تثبیت، زئولیت، نیکل، ورمی کمپوست

۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه یاسوج

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: eadhami@gmail.com

**مقدمه**

کمپلکس شدن، تبادل کاتیونی و هوموسی شدن باعث غیرپویا شدن و ثبیت فلزات سنگین در خاک می‌شوند. انتخاب افروندی مناسب، تحرک و فراهمی آلاینده را به سرعت کاهش داده و از آب شویی و جذب به وسیله گیاهان و موجودات زنده خاک جلوگیری می‌کند. مواد مختلفی برای ثبیت شیمیایی عناصر سنگین در خاک به کار می‌رود. زئولیت‌ها گروهی از کانی‌ها هستند که به طور گسترشده برای غیرفعال‌سازی فلزات سنگین در خاک‌ها استفاده می‌شود (۴ و ۶).

زئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های هیدراته با یک شبکه تتراهرال اتم‌های اکسیژن در اطراف سیلیسیوم و آلومینیوم هستند. زئولیت‌ها مواد مخلوطی هستند که با ساختمان کریستالی خود مانند غربال مولکولی عمل کرده و به دلیل داشتن کانال‌های باز در شبکه خود، اجازه عبور بعضی از یون‌ها را داده و مسیر عبور بعضی از یون‌های دیگر را مسدود می‌کنند (۴).

ترکیبات آلی محلول موجود در کودهای آلی و دیگر اصلاح کننده‌های آلی که به منظور اصلاح خاک‌های آلوده فلزات سنگین استفاده می‌شوند، می‌توانند موجب افزایش تحرک فلزهای سنگین شوند. افزایش ماده آلی به خاک، میزان کربن آلی محلول را افزایش می‌دهد و بنابراین تحرک فلزات سنگین را افزایش می‌دهد (۱ و ۱۲). مواد آلی محلول به دلیل بار منفی خالص خود در pH طبیعی خاک، در سراسر سیستم خاک تحرک زیادی دارند. علاوه بر این مواد آلی محلول توانایی تشکیل کمپلکس‌های محلول و پایدار با فلزهای سنگین را دارا هستند (۱، ۵ و ۱۲). کاربرد کود مرغی در خاک‌های آلوده حرکت روی، سرب و کادمیوم را در خاک‌ها به ویژه خاک‌های شنی افزایش داد (۱). با این وجود، pH نزدیک به خشی ورمی کمپوست بیانگر توانایی این ماده برای ثبیت مواد است.

ورمی کمپوست کود دامی آلوده شده با شیرابه کارخانه الکتروپلاتین غلظت مس در برگ کاهو را بعد از تیمار با ورمی کمپوست به زیر حد بحرانی کاهش داد، در حالی که غلظت نیکل و روی در برگ کاهو افزایش و به بالای حد بحرانی سمیت رسید (۲۱). برای جذب سرب، نیکل، وانادیوم و کروم

نیکل عنصری ضروری برای گیاهان عالی است که در گیاه متحرک بوده و خطر تجمع بیش از حد آن در گیاه وجود دارد و باعث کاهش ارزش فرآورده‌های گیاهی می‌شود. سمیت نیکل بستگی به غلظت نیکل در محلول خاک و گونه گیاهی دارد. سمیت حاصل از نیکل در خاک‌ها شدیدتر از روی و مس است. حد مجاز نیکل در خاک ۰/۵ میلی گرم در کیلوگرم است. به دلیل شکل ترکیبی نیکل با سیلیکات‌ها، خاک‌ها می‌توانند نیکل زیادی را به صورت سیلیکات‌های نیکل نگهداری کنند (۷). با وجودی که نیکل اضافی رشد گیاه را محدود می‌کند و در طی زمان به گیاه آسیب می‌رساند، هنوز مکانیسم عمل آن به خوبی روش نشده است (۳۲). مقادیر در حد سمیت نیکل می‌تواند در خاک‌های حاوی سرپتین و نیز در خاک‌هایی که مقادیر زیادی لجن فاضلاب صنعتی دریافت کرده‌اند مشاهده شود (۸). در خاک‌های آهکی ظرفیت تبادل کاتیونی و رس عوامل اصلی در نگهداری و ابقاء نیکل در خاک هستند (۸) به همین علت به نظر می‌رسد که ظرفیت نگهداری نیکل در خاک‌های آهکی در وهله اول به بافت خاک وابسته باشد.

روش‌های مختلفی برای رفع آلودگی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین وجود دارند. این روش‌ها شامل روش‌های مکانیکی، شیمیایی و بیولوژیکی هستند. از جمله روش‌ها می‌توان به راهکارهایی مانند حفاری (برداشت و دفن خاک‌های آلوده در مکان‌های خاص)، ایجاد پوشش بر خاک‌های آلوده و شستشوی خاک اشاره نمود. ثبیت شیمیایی خاک‌های آلوده یا تبدیل فلزات سنگین به شکل‌های کم تحرک که قابلیت دسترسی آنها برای گیاهان و سایر موجودات زنده کم است، توسط ثبیت کننده‌هایی مانند زئولیت، رسوبات مواد قلیایی، مواد آلی (لجن فاضلاب و کمپوست) و فسفات نیز به دلیل هزینه کم و سرعت نسبتاً زیاد نسبت به روش‌های دیگر برتری دارد (۹).

ثبتیت شیمیایی از طریق ساز و کارهای جذب سطحی، واکنش‌های اسید و باز، رسوب، اکسایش و کاهش،

جدول ۱. برخی خواص فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک مورد آزمایش.

بافت رسی	رس	سیلت	شن	pH	CEC (cmol+/kg )	EC(dS/m)	O.M(%)	CCE(%)
۴۸/۴	۲۸	۲۳/۶	۷/۹۱	۲۴/۲۳	۰/۲۱۱	۰/۶۸۱	۳۳/۱	۳۳/۱
لوم شنی	۱۶/۴	۱۰	۷۳/۶	۷/۶۵	۶/۶۹	۰/۸۷۶	*	۷۶/۸

\*، غیر قایل اندازه‌گیری

استات سدیم، ماده آلی به روش والکلی و بلاک، H<sub>2</sub>P در گل اشباع و EC در عصاره گل اشباع با دستگاه هدایت سنج اندازه گیری شد (جدول ۱) (۲۷).

ورمی کمپوست

ورمی کپوست آماده با منشأ گیاهی در آزمایش حاضر استفاده شد. آماده ابتدا ورمی کمپوست در دمای ۱۰۵ درجه به مدت ۲۴ ساعت خشک کرده و از الک ۲ میلی متری عبور داده و سپس در تعليق ۱:۱۰ با آب مقطر پس از گذشت ۲۴ ساعت EC pH ( / ) و ( / ) به ترتیب با دستگاه EC سنج و سنج اندازه گیری شد. بعد از خشک کردن مقدار کافی نمونه در دمای ۱۰۵ درجه به مدت ۲۴ ساعت، میزان ۱ گرم از نمونه خشک شده را در کوره با دمای ۵۵ درجه به مدت ۴ ساعت خاکستر کرده و سپس از طریق توزین کاهش وزن در اثر احتراق (LOI=۳۶٪) اندازه گیری شد.

ڙئه لست

نمونه‌های زئولیت از دو معدن فیروزکوه و سمنان از نوع کلینوپیتیولیت به صورت پودری با اندازه ۲۰۰ میکرومتر (۰/۷۴) میلی‌متر) تهیه گردید. pH زئولیت در تعليق ۱:۱ با آب مقطر اندازه گیری شد. عناصر موجود در نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است.

آزمایش به صورت فاکتوریل ۳ عاملی با دو نوع خاک (بافت رسی و لوم شنی)، ۳ سطح زثولیت (صفر، ۴٪ وزنی زثولیت معدن فیروزکوه و معدن سمنان) و دو سطح ورمی کمپوست (صفر و ۰.۲٪) با سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام

از آب‌های آلوده توسط ورمی کمپوست مناسب ترین pH /  
بیشترین جذب در مقدار ورمی کمپوست حدود ۲ گرم بر  
۵۰۰ میلی‌لیتر گزارش شده است (۳۱).

هر چند نیکل عنصری ضروری است لیکن اثرات نامطلوب آن بر محیط زیست بیشتر مورد توجه است. اطلاعات اندکی از غاظت زمینه نیکل در خاک‌های ایران و استان کهگیلویه و بویراحمد در دسترس است. هم‌چنین از روند تغییرات نیکل قابل جذب خاک پس از افزوده شدن نیکل به خاک اطلاعات چندانی در دسترس نیست. هم‌چنین با وجود این‌که اثرات ورمی کمپوست و زئولیت بر قابلیت جذب و شکل‌های مختلف عناصر سنگین بررسی شده است، اطلاعات کمی از سیستیک قابلیت جذب نیکل در اثر تیمار خاک‌های آهکی با زئولیت و ورمی کمپوست در دسترس می‌باشد؛ به همین علت مطالعه حاضر به منظور بررسی تأثیر زئولیت و ورمی کمپوست بر تغییرات قابلیت جذب نیکل در طی زمان در دو نمونه خاک آهکی با بافت متفاوت انجام شد.

مواد و روش‌ها

خاک

آزمایش حاضر بر روی دو خاک آهکی با بافت رسی و شن لومی از افق سطحی (۲۰-۵ سانتی متری) از اطراف شهر یاسوج استان کهگیلویه و بویراحمد انجام شد. مقدار کافی از خاک‌های مورد مطالعه جمع‌آوری و پس از هواخشک شدن و عبور از الک ۲ میلی‌متری به آزمایشگاه منتقل شد. درصد ذرات شن، سیلت و رس خاک به روش هیدرومتر، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون برگشتی پس از خنثی‌سازی با اسید کلریدریک، ظرفیت تبادل کاتیونی با جانشینی کاتیون‌ها با

جدول ۲. درصد مواد تشکیل دهنده و pH زئولیت سمنان و فیروزکوه

pH	I.O.L	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	نمونه
۸/۲۴	۹/۹۷	۰/۰۰۵	۰/۸۳	۰/۸۶	۰/۷۵	۴/۰۲	۰/۱۸۸	۰/۷۳	۱۱/۲۹	۷۰/۶۵	سمنان
۹/۶۹	۰/۶۹	۰/۰۶۱	۱۲/۶۰	۰/۲۳	۰/۰۶	۰/۶۳	۰/۴۹۶	۰/۶۹	۱۶/۱۳	۶۸/۲۵	فیروزکوه

جدول ۳. شکل خطی معادلات سیتیکی استفاده شده

شماره	نام معادله	شکل خطی معادله	توضیحات و اختصارات
۱	مرتبه صفر	$q_t = q_0 - k_t t$	در این معادلات $q_t$ و $q_0$ به ترتیب میزان نیکل قابل جذب (mg/kg) در زمان مشخص و زمان صفر می باشد.
۲	مرتبه اول	$\ln q_t = \ln q_0 - k_1 t$	: زمان بر حسب day : آهنگ معادله مرتبه صفر ( $day^{-1} mg kg^{-1}$ )
۳	مرتبه دوم	$1/q_t = 1/q_0 + kt$	: آهنگ معادله مرتبه اول ( $day^{-1}$ ) : آهنگ معادله مرتبه دو ( $mg^{-1} Ni kg day^{-1}$ )
۴	الرویج ساده	$q_t = 1/s \ln s + 1/s \ln t$	: آهنگ اولیه تثیت نیکل ( $day^{-1} mg Ni kg^{-1}$ ) معادله الرویج ساده ( $mg Ni kg^{-1}$ )
۵	تابع نمایی	$\ln q_t = ln a + b \ln t$	: آهنگ تابع نمایی ( $day^{-1} mg Ni kg^{-1}$ ) : ثابت تابع نمایی
۶	پخشیدگی پارabolیک	$q_t = q_0 + k_p t^{1/5}$	: آهنگ تابع پخشیدگی ( $mg Ni kg^{-1}$ )

عصاره گیری شد، و غلظت نیکل با دستگاه جذب اتمی هیتاچی مدل ZCAST ۲۳۰۰ اندازه گیری شد. همزمان رطوبت وزنی نمونه ها با خشک نمودن جرم مشخصی از نمونه در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت تعیین شد. تمام محاسبات براساس رطوبت وزنی نمونه ها تصحیح گردید. نتایج توسط نرم افزار آماری MSTAT-C و مقایسه میانگین داده ها به روش آزمون چند دامنه ای دانکن در سطح یک درصد مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. برای بررسی سیتیک تغییرات قابلیت جذب نیکل از شکل خطی معادلات مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، پخشیدگی پارabolیک، تابع نمایی و معادله الرویج ساده استفاده شد (جدول ۳).

از آنجا که در نمونه های خاک مورد مطالعه نیکل قابل عصاره گیری با DTPA در حد تشخیص دستگاه جذب اتمی نبود نمونه ها با سطوح ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم نیکل در کیلو گرم خاک تیمار شدند. نمونه های خاک با مقدار زئولیت و ورمی کمپوست لازم تیمار شده و به خوبی مخلوط شدند. سطوح نیکل به صورت محلول نمک کلرید نیکل به تیمار ها افزوده شد و پس از رسیدن رطوبت به حد مناسب نمونه ها به خوبی مخلوط شدند. نمونه ها در دمای آزمایشگاه و رطوبت ۲۰٪ وزنی برای بافت رسی و ۱۵٪ وزنی برای بافت لوم شنی خوابانده شدند. در زمان های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ روز از نمونه های مرطوب در حدود ده گرم برداشته شد و مقدار نیکل قابل استفاده آن به روش DTPA (۲۶) مقدار نیکل قابل استفاده آن به روش DTPA (۲۶)

جدول ۴. تجزیه واریانس اثر عوامل آزمایش بر مقدار نیکل قابل جذب در زمان‌های مختلف.

منبع تغییرات							
درجه آزادی							
میانگین مربعات							
۹۰ روز	۶۰ روز	۳۰ روز	۲۰ روز	۱۰ روز	۵ روز		
$50 \text{ mg Ni kg}^{-1}$							
۱۳/۵**	۱۲/۴**	۱۲/۷**	۲۲/۹**	۳۳/۱**	۲۷/۰**	۱	خاک
۰/۰۷۸ ns	۰/۰۷۳ ns	۰/۰۰۲ ns	۰/۰۳۶ ns	۰/۰۵۸ ns	۰/۱۱۰ ns	۲	زئولیت
۰/۰۰۱ ns	۰/۰۵۰ ns	۰/۰۳۵ ns	۰/۰۵۷*	۰/۲۳۱ ns	۰/۱۰۲ ns	۲	خاک × زئولیت
۴/۴۷**	۱/۷۰**	۳/۲۴**	۳/۷۴**	۳/۱۳**	۳/۰۵**	۱	ورمی کمپوست
۱/۱۴**	۱/۵۰**	۰/۶۵۶**	۰/۷۵۴**	۰/۴۷۸*	۰/۰۱۱ ns	۱	خاک × ورمی کمپوست
۰/۰۴۶ ns	۰/۰۳۴ ns	۰/۰۱۲ ns	۰/۰۲۳ ns	۰/۲۳۵ ns	۰/۱۵۲ ns	۲	زئولیت × ورمی کمپوست
۰/۱۱۱ ns	۰/۰۶۱ ns	۰/۰۲۹ ns	۰/۰۱۱ ns	۰/۰۵۴۸*	۰/۲۱۸ ns	۲	خاک × زئولیت × ورمی کمپوست
۰/۰۳۵	۰/۰۵۲	۰/۰۱۵	۰/۰۱۵	۰/۱۰۲	۰/۰۹۶	۲۴	خطا
$100 \text{ mg Ni kg}^{-1}$							
۲۸/۶**	۳۷/۷**	۳۱/۳**	۶۷/۴**	۶۰/۰**	۶۰/۸**	۱	خاک
۰/۰۸۸ ns	۰/۰۴۶ ns	۰/۰۱۳ ns	۰/۰۹۰ ns	۰/۱۵۲ ns	۰/۰۷۳ ns	۲	زئولیت
۰/۱۶۹ ns	۰/۰۴۸ ns	۰/۰۴۰۲**	۰/۰۰۹ ns	۰/۰۴۱ ns	۱/۸۶**	۲	خاک × زئولیت
۱۱/۱**	۱۲/۰**	۷/۰۷**	۱۲/۶**	۹/۱۸**	۹/۹۵**	۱	ورمی کمپوست
۲/۶۴**	۲/۶۹**	۱/۹۴**	۱/۴۲**	۱/۰۹*	۴/۷۸**	۱	خاک × ورمی کمپوست
۰/۱۳۳ ns	۰/۰۱۶ ns	۰/۰۱۲ ns	۰/۱۱۰ ns	۰/۰۵۷ ns	۰/۳۳۷ ns	۲	زئولیت × ورمی کمپوست
۰/۰۵۳۸*	۰/۰۲۰ ns	۰/۰۱۰ ns	۰/۰۷۵ ns	۰/۷۸۴*	۰/۰۲۵ ns	۲	خاک × زئولیت × ورمی کمپوست
۰/۱۱۷	۰/۰۹۲	۰/۰۵۹	۰/۰۹۰	۰/۱۹۷	۰/۲۹۸	۲۴	خطا

ns معنی دار نیست. \* و \*\* به ترتیب در سطح ۵٪ و ۱٪ معنی دار است.

در بافت رسی ۷/۹۲ میلی گرم در کیلوگرم خاک بود. در روز ۱۰ نیز میزان نیکل در بافت شنی ۹/۳۹ بود که در بافت رس به ۶/۸۱ میلی گرم در کیلوگرم کاهش یافت، این روند در سایر زمان‌ها و سطح ۵۰ میلی گرم نیکل در کیلوگرم خاک نیز قابل مشاهده بود (جدول ۵).

بافت رس به دلیل داشتن ظرفیت تبادل کاتیونی بیشتر توانایی ثبت بیشتری برای نیکل از خود نشان می‌دهد در حالی که در خاک شنی به دلیل خاصیت جذب کمتر احتمال آب شویی و تحرك نیکل بیشتر است. رس و ظرفیت تبادل کاتیونی خصوصیت اصلی در ابقاء نیکل در خاک‌های شدیداً آهکی است. در خاک‌های شدیداً آهکی با ماده آلی کم (میانگین

## نتایج و بحث

### تغییرات قابلیت جذب نیکل در زمان

تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که در هر دو سطح نیکل خاک، ورمی کمپوست و برهمنکش خاک و ورمی کمپوست در تمام زمان‌های مورد مطالعه بر قابلیت جذب نیکل در سطح ۱٪ اثرات معنی دار داشته‌اند. اثر زئولیت و برهمنکش آن با عوامل مختلف در هیچ‌یک از زمان‌های مورد مطالعه بر قابلیت جذب نیکل معنی دار نبود (جدول ۴). میانگین کل نیکل بازیابی شده در شکل قابل جذب در بافت لوم شنی به مراتب بیشتر از بافت رسی بود. به عنوان مثال، در سطح ۱۰۰ میلی گرم در کیلوگرم در روز ۵ میانگین کل نیکل قابل جذب در بافت لوم شنی ۱۰/۵۲ و

جدول ۵. میانگین اثرات اصلی عوامل مختلف بر قابلیت جذب نیکل (میلی گرم بر کیلو گرم) براساس سطوح نیکل در زمانهای مختلف

زمان روز	شن	رس	صفرا	ورمی کمپوست	زئولیت	% ۴ سمنان	% ۴ فیروزکوه
۵۰ میلی گرم نیکل در کیلو گرم							
۴/۸۴	۴/۷۶	۴/۶۵	۵/۰۴	۴/۴۵	۳/۸۸	۵/۶۱	۵
۴/۲۲	۴/۲۳	۴/۱۰	۴/۴۸	۳/۸۹	۳/۲۲	۵/۱۴	۱۰
۳/۳۶	۳/۲۳	۳/۲۶	۳/۶۴	۲/۹۹	۲/۵۲	۴/۱۱	۲۰
۲/۵۲	۲/۵۲	۲/۵۰	۲/۸۱	۲/۲۱	۱/۹۲	۳/۱۱	۳۰
۲/۴۱	۲/۳۶	۲/۵۱	۲/۶۴	۲/۲۱	۱/۸۴	۳/۰۱	۶۰
۲/۲۳	۲/۳۸	۲/۲۸	۲/۶۵	۱/۹۴	۱/۶۸	۲/۹۱	۹۰
۱۰۰ میلی گرم نیکل در کیلو گرم							
۹/۲۹	۹/۲۵	۹/۱۴	۹/۷۵	۸/۷۰	۷/۹۲	۱۰/۵۲	۵
۸/۲۲	۸/۰۸	۸/۰۰	۸/۶۰	۷/۵۹	۶/۸۱	۹/۳۹	۱۰
۶/۴۳	۶/۵۹	۶/۴۶	۷/۰۹	۵/۹۰	۵/۱۲	۷/۸۶	۲۰
۴/۸۴	۴/۸۸	۴/۸۱	۵/۳۰	۴/۳۸	۳/۹۱	۵/۷۸	۳۰
۴/۴۶	۴/۵۵	۴/۵۷	۵/۱۱	۳/۹۵	۳/۵۰	۵/۵۵	۶۰
۴/۲۷	۴/۴۱	۴/۲۵	۴/۸۶	۳/۷۵	۳/۴۲	۵/۲۰	۹۰

یافت. این روند در سایر زمانها و نیز در سطح ۵۰ میلی گرم نیکل در کیلو گرم خاک قابل مشاهده بود (جدول ۵). ضایعات آلی تازه، مثل کودهای حیوانی، دارای ترکیبات آلی محلول هستند که می‌توانند حلایلت فلزات سنگین را بعد از گذشت مدت زمان کوتاهی از اضافه کردن این مواد به خاک، افزایش دهند (۱۰). افزودن اصلاح‌کننده‌های آلی، به طور مکرر افزایش آب‌شویی فلزات را از خاک‌های کشاورزی نشان داده است (۲۰) و (۲۸). هم‌چنین افزایش تحرک روی، سرب و کادمیوم در خاک با کاربرد کود مرغی گزارش شده است (۱). با این وجود برخی از محققی عقیده دارند که افزایش ماده آلی باعث افزایش بار منفی و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک شده و با افزایش قابلیت کمپلکس عناصر قابلیت دسترسی زیستی فلزات سنگین کاهش می‌یابد (۱۸، ۱۹، ۲۹ و ۳۰). در مطالعه حاضر اثر ورمی کمپوست بر قابلیت جذب نیکل به نوع بافت خاک بستگی داشت. حضور ورمی کمپوست در خاک لوم شنی با افزایش

(۱/۵)، نگهداری نیکل تحت تأثیر رس است، در حالی که در خاک‌های شمال ایران با میزان ماده آلی زیاد (میانگین ۲/۶٪)، نقش pH و ماده آلی نسبت به رس در اولویت است (۸). از آنجا که نیکل به شکل یک کاتیون دو ظرفیتی در خاک حضور دارد احتمالاً در وهله اول ساز و کار تبادل کاتیونی ابقاء آن را در خاک کنترل می‌کند. با افزایش CEC خاک قابلیت دسترسی زیستی اکثر عناصر کمیاب، کاهش می‌یابد (۲ و ۸). گزارش شده است که نگهداری نیکل در خاک‌ها به رس (۰/۶۹٪) و (۰/۰۱٪) P و (۰/۰۵٪) CEC(r=۰/۷۹) وابسته است (۲۳). به صورت کلی تیمار با ورمی کمپوست سبب گردید که مقدار بیشتری نیکل در شکل قابل عصاره‌گیری با DTPA باقی بماند. در روز ۵ میزان نیکل قابل عصاره‌گیری با DTPA در سطح ۱۰۰ میلی گرم نیکل در کیلو گرم خاک در عدم حضور ورمی کمپوست ۸/۷۰ میلی گرم در کیلو گرم بود که در حضور ورمی کمپوست به ۹/۷۵ میلی گرم در کیلو گرم خاک افزایش

(۰/۴۱۹) < کادمیوم (۰/۴۲۶) > نیکل (۰/۴۰۴) < کلسیم (۰/۴۱۲) < سرب (۰/۴۰۱) > باریم (۰/۴۰۴) تعریف شده است (۱۶). که نشان می دهد نیکل در مقایسه با کلسیم، سرب و باریم قدرت تبادل کمتری دارد. هرچند این ردیف ممکن است تحت تأثیر نوع کلویید قرار گیرد. تعویض یونی ستونی سرب، کادمیوم، روی و نیکل را در محلول هایی با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر به وسیله زئولیت سنتزی نشان داده است که با عبور ۲۵۰ میلی لیتر از محلول ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر نمک سرب از ستون، ۱۲۰ میلی لیتر از محلول نمک روی، ۲۶۰ میلی لیتر از محلول نمک کادمیوم و با عبور تنها ۵۰ میلی لیتر از محلول نمک نیکل، غلظت محلول عبوری به بالای ۱ میلی گرم بر لیتر رسید. بنابراین این زئولیت را نمی توان جاذب خوبی برای نیکل در مقایسه با سه کاتیون دیگر دانست (۳).

نیکل از ظرفیت تبادل کاربردی (OEC Operational Capacity Exchange و شعاع یونی کوچکی برخوردار است و چگالی بار زیادی دارد، در نتیجه جدا شدن مولکول های آب، آب پوشی مشکل تر بوده و نفوذ این یون به داخل زئولیت سخت تر است (۳). بخشی از اثر زئولیت در ثبیت عناصر سنگین می تواند به pH بالای زئولیت و افزایش pH خاک در اثر کاربرد زئولیت نسبت داده شود (۱۱). افزایش pH خاک با مصرف زئولیت (۱۱ و ۲۵) می تواند ظرفیت ابقاء عناصر سنگین را افزایش دهد و تأثیر بیشتر کاربرد زئولیت بر ابقاء عناصر سنگین در خاک های اسیدی احتمالاً به افزایش pH با کاربرد زئولیت مربوط است و می تواند توانایی زئولیت را در شرایط اسیدی نشان دهد. در مطالعه حاضر احتمالاً به دلیل pH قیایی خاک های مورد مطالعه، زئولیت نتوانسته به خوبی اثر خود را نشان دهد.

### سیستیک تغییرات قابلیت جذب نیکل

نتایج برآنش داده های قابلیت جذب نیکل در زمان های مختلف با معادلات سیستیکی مختلف نشان داد که ثبیت نیکل برآنش خوبی با معادلات الوریچ ساده با میانگین ضریب تبیین ۰/۹۰۰

قابلیت جذب نیکل در تمام زمان های مورد مطالعه همراه بود در حالی که در خاک رسی حضور ورمی کمپوست اثر معنی دار بر قابلیت جذب نیکل در زمان های مختلف نداشت (شکل ۱A). این اثر نشان می دهد که در خاک های رسی که قابلیت جذب و ابقاء نیکل زیاد است، حضور مواد آلی کمی بر ثبیت و خارج شدن نیکل از شکل قابل جذب دارد.

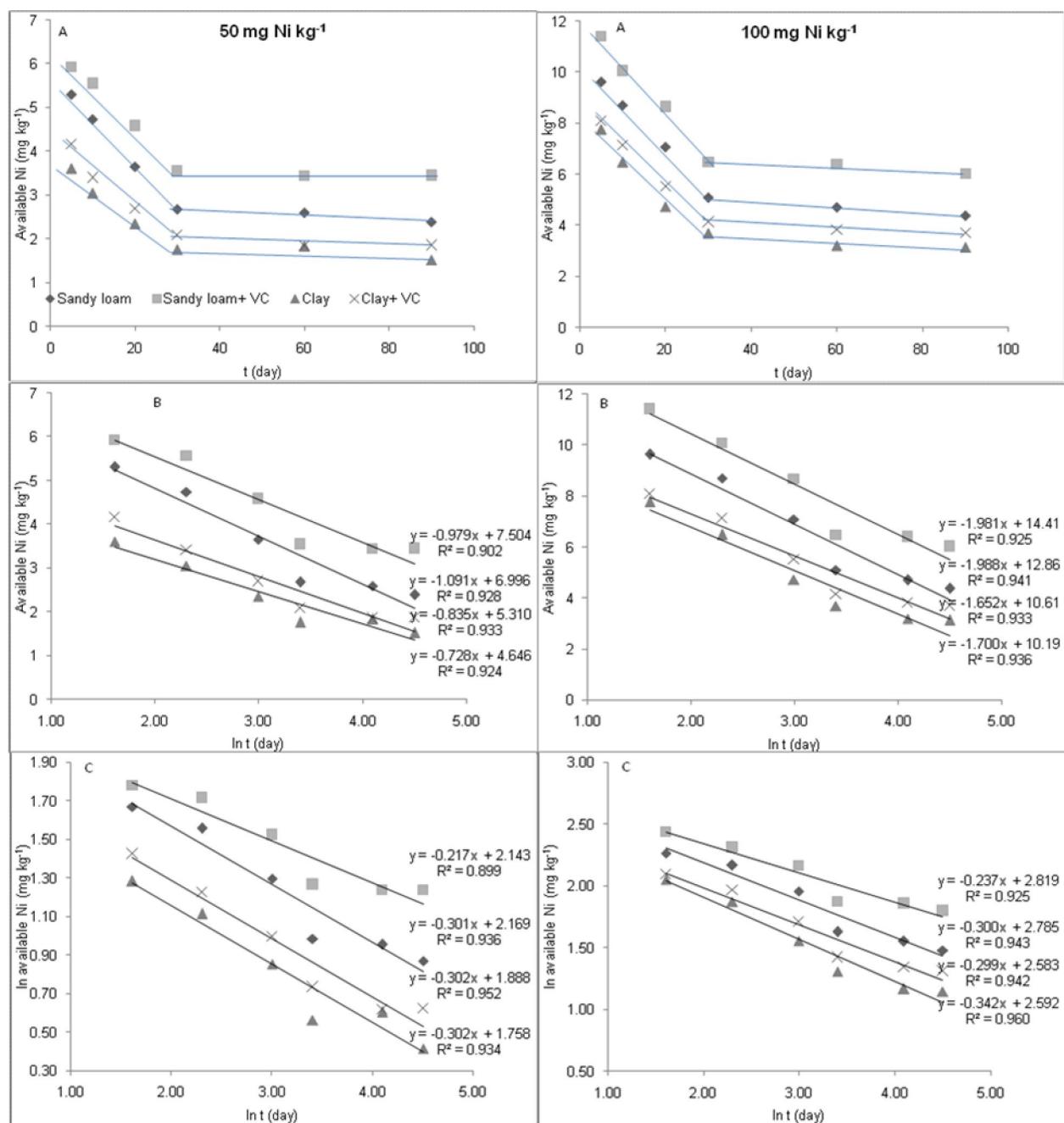
نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر زئولیت بر قابلیت جذب نیکل در هیچ یک از زمان های مورد مطالعه معنی دار نبود (جدول ۴). میانگین کل مقدار نیکل قابل جذب در تیمارهای مختلف زئولیت در جدول (۵) ارائه شده است. زئولیت های به عنوان جاذب های طبیعی با ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد (۲۰۰ تا ۳۰۰ سانتی مول بر کیلو گرم) به وفور برای حذف عناصر سنگین و تصفیه آب، و زمین های کشاورزی از فلزات استفاده شده اند (۱۴ و ۲۲). محققین مختلف گزارش نموده اند که اصلاح خاک های آلوده به فلزات سنگین با زئولیت ها، غلظت یون های فلزی محلول را کاهش داده و رشد گیاه در خاک های آلوده را بهبود می دهد. تمایل زیاد زئولیت ها طبیعی و مصنوعی برای جذب سطحی و کمپلکس کردن عناصر کم مصرف و به ویژه فلزات سنگین و کاهش مقدار این عناصر از جمله کادمیوم قابل جذب در خاک (۱۴) و گیاه (۲۲) و میزان سرب گیاه و بنابراین میزان سرب در چرخه غذایی گزارش شده است (۱۷). اصلاح خاک های آلوده به فلزات سنگین با زئولیت ها، غلظت یون های فلزی محلول را کاهش داده و باعث بهبود رشد گیاه در خاک های آلوده می شود (۲۴). در حالی که نتایج تحقیق حاضر متناقض با نتایج تحقیقاتی است که بیان داشته اند زئولیت سبب کاهش غلظت قابل جذب فلزات سنگین در خاک می شود. این اثر را ممکن است به دلیل این که ثبیت عناصر بر زئولیت به آب پوشیده انجام می گیرد، توضیح داد. شعاع آب پوشیده زیاد نیکل می تواند منجر به عدم توانایی تبادل با کاتیون های آب پوشی شده موجود در حفرات زئولیت گردد. ردیف لیوتروپی برای فلزات دو ظرفیتی به صورت منیزیم (با شعاع آب پوشیده ۴۲۸/۰ نانومتر) > روی (۰/۴۳۰) > مس

جدول ۶. ضریب تبیین و خطای استاندارد برآش داده‌های تغییرات نیکل قابل جذب با معادلات مختلف

مرتبه صفر	مرتبه اول	مرتبه دوم	پخشیدگی پارابولیک						تابع نمایی						الوویج ساده	
			SE	R <sup>۲</sup>	SE	R <sup>۲</sup>	SE	R <sup>۲</sup>	SE	R <sup>۲</sup>	SE	R <sup>۲</sup>	SE	R <sup>۲</sup>	SE	R <sup>۲</sup>
کمترین			۰/۱۹۸	۰/۵۵۱	۰/۰۵۶	۰/۶۷۵	۰/۳۱۴	۰/۵۱۶	۰/۰۱۲	۰/۴۵۲	۰/۱۱۳	۰/۴۷۵	۰/۴۱۱	۰/۴۳۴		
میانگین			۰/۵۳۱	۰/۹۰۰	۰/۱۰۶	۰/۹۰۶	۰/۷۷۶	۰/۷۹۶	۰/۰۴۶	۰/۷۵۰	۰/۱۹۳	۰/۷۱۲	۱/۰۰۹	۰/۶۶۵		
بیشترین			۱/۷۶۲	۰/۹۶۸	۰/۳۰۹	۰/۹۸۰	۱/۸۲۹	۰/۹۱۵	۰/۱۱۷	۰/۹۴۳	۰/۳۷۳	۰/۸۸۲	۲/۰۱۷	۰/۸۲۳		
انحراف			۰/۲۵۵	۰/۰۶۱	۰/۰۳۶	۰/۰۵۹	۰/۳۱۱	۰/۰۷۱	۰/۰۲۴	۰/۱۱۷	۰/۰۴۲	۰/۰۹۷	۰/۳۸۵	۰/۰۸۲۲		
معیار																

نتایج نشان داد که در حدود ۸۹ و ۹۲/۵ درصد از نیکل افزوده شده به ترتیب در خاک لوم شنی و رسی قبل از این زمان از شکل قابل جذب خارج شده‌اند. گزارش شده است که سیتیک جذب نیکل بر گوئیت شامل یک مرحله جذب سریع در مدت چند ساعت بود که با یک واکنش بسیار آهسته‌تر وابسته به مجدور زمان، که به صورت نفوذ پخشیدگی به ژئوتیت تفسیر شد، دنبال گردید (۱۳). نتایج تحقیق حاضر نشان داد که قسمت زیادی از نیکل وارد شده به خاک در زمان‌های ابتدایی (کمتر از ۳۰ روز) از شکل قابل جذب خارج گردید. هر چند شکل کلی تغییرات قابلیت جذب نیکل در برابر زمان در حضور ورمی کمپوست تفاوتی با عدم حضور آن نداشت، حضور ورمی کمپوست سبب تأخیر در کاهش قابلیت جذب نیکل گردید. این اثر به ویژه در خاک شنی به وضوح قابل مشاهده است در حالی که در خاک رسی اثر حضور ورمی کمپوست کمتر بود. در زمان‌های ابتدایی که سرعت تثیت نیکل زیاد است احتمالاً مکانیسم‌هایی نظر تبادل کاتیونی یا رسوب در سطح کتربل کننده آهنگ واکنش هستند در حالی که در زمان‌های پس از ۳۰ روز احتمالاً ساز و کار مؤثر در تثیت پیوند قوی نیکل و اتم اکسیژن در فاز جامد است. مراحل تثیت در این مرحله ممکن است شامل رسوب کاتالیز شده-سطحی کربنات‌ها یا هیدروکسیدها، تغییر در هم‌آرایی فلزات با اتم‌های اکسیژن سطحی یا نفوذ پخشیدگی به سطح کانی باشد (۱۷). تغییرات

و خطای استاندارد ۰/۵۳۱ و معادله تابع نمایی با میانگین ضریب تبیین ۰/۹۰۶ و خطای استاندارد ۱/۰۶ و پخشیدگی پارابولیک با میانگین ضریب تبیین ۰/۷۹۶ و خطای استاندارد ۰/۷۷۶ دارد؛ هرچند معادلات تابع نمایی و الوویج ساده برای توضیح سیتیک تغییرات قابلیت جذب نیکل مناسب‌تر بودند (جدول ۶). این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان از شدت کاهش قابلیت جذب نیکل در خاک کاسته می‌شود. رسم داده‌های معادله مرتبه صفر (شکل A) نشان داد که تغییرات قابلیت جذب نیکل در طی زمان می‌تواند به خوبی با دو معادله مرتبه صفر هم زمان توضیح داده شود. در قسمت اول کاهش قابلیت جذب نیکل تا زمان ۳۰ روز شیب بسیار بیشتری در برابر زمان دارد و پس از آن، از شدت کاهش قابلیت جذب نیکل به مقدار زیادی کاسته شده و شیب کاهش قابلیت جذب نیکل به صورت چشمگیری کاهش یافت. در روز پنجم تقریباً ۱۱ و ۷/۵ درصد از نیکل افزوده شده به ترتیب در روز ۳۰ به ترتیب به حدود ۶/۲۵ و ۳/۹ درصد شد. این مقادیر در روز ۳۰ به ترتیب به حدود ۵/۸ و ۳/۳۵ درصد از نیکل افزوده شده بخاک کاهش یافتند در حالی که در روز ۹۰ این مقادیر به ترتیب ۵/۸ و ۳/۳۵ درصد از نیکل افزوده شده به خاک بود. این داده‌ها به صورت واضح کاهش شیب تثیت نیکل را در زمان‌های پس از ۳۰ روز نشان می‌دهد. هرچند تغییرات قابلیت جذب نیکل قبل از روز پنجم اندازه‌گیری نشد،



شکل ۱. تغییرات نیکل قابل جذب در سطوح ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در کیلوگرم خاک در تیمار ورمی کمپوست (صفر و ۴ درصد وزنی) بر اساس معادلات مرتبه صفر (A)، الوریج ساده (B) و تابع نمایی (C)

مقدار نیکل قابل جذب در زمان یک روز در خاک لوم شنی براساس معادله الوریچ ۱۲/۸۶ و ۱۴/۴۱ میلی گرم بر کیلوگرم خاک به ترتیب در عدم حضور ورمی کمپوست و ۲ درصد وزنی ورمی کمپوست به دست آمد. در خاک رسی این مقدار ۱۰/۱۹ و ۱۰/۶۱ میلی گرم بر کیلوگرم خاک به ترتیب در عدم حضور

قابلیت جذب نیکل در برابر زمان براساس معادله الوریچ ساده (شکل ۱B) نشان می دهد که افزایش ورمی کمپوست در خاک لوم شنی منجر به افزایش گردید. این ضریب نشان دهنده مقدار نیکل قابل جذب در حالت  $t=0$  (زمان یک روز) است. براین اساس در تیمار ۱۰۰ میلی گرم نیکل در کیلوگرم خاک،

چنین برهمنکشی احتمال دارد قابلیت جذب سایر عناصر را نیز متاثر کند. مصرف زئولیت تأثیری بر قابلیت جذب نیکل نداشت و احتمالاً در شرایط خاک‌های آهکی زئولیت نمی‌تواند به خوبی نقش خود را در کاهش قابلیت جذب نیکل ایفا نماید. این اثر ممکن است تا حدودی به عدم کارآیی زئولیت در افزایش pH این خاک‌ها مربوط باشد. تغییرات نیکل قابل جذب در نمونه‌های مورد مطالعه نشان داد که ثبت نیکل از یک مرحله نسبتاً سریع و در ادامه یک مرحله نسبتاً آهسته تشکیل شده است و برآش قابل قبولی با معادلات الگویچ ساده و تابع نمایی نشان داد.

ورمی کمپوست و ۲ درصد وزنی ورمی کمپوست بود. ضریب نشانده‌نده آهنگ کاهش قابلیت جذب نیکل است (شکل B). قابلیت جذب نیکل در برابر لگاریتم زمان با شبیه ثابتی کاهش یافت و حضور ورمی کمپوست تأثیری بر شبیه کاهش قابلیت جذب نیکل نداشت.

### نتیجه‌گیری

نتایج تحقیق حاضر نشان داد که حضور ورمی کمپوست در خاک‌های بافت سبک، اثر بیشتری بر عدم ثبت نیکل و باقی ماندن نیکل در شکل قابل جذب دارد، در حالی که در خاک‌های بافت سنگین ورمی کمپوست نمی‌تواند نقش خود را نشان دهد.

### منابع مورد استفاده

1. خانبلوکی، گ. ۱۳۸۴. تأثیر کود مرغی در حرکت روی، سرب و کادمیوم با استفاده از ستون‌های آب‌شویی. پایان‌نامه کارشناسی ارشد حاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا همدان.
2. عرفان منش، م. و م. افیونی. ۱۳۷۹. آلوودگی محیط زیست (آب، خاک و هو). انتشارات ارکان، اصفهان.
3. قاسمی مبتکر، ح. و ح. کاظمیان. ۱۳۸۴. بررسی کاربرد زئولیت‌های A و P سنتز شده از زئولیت کلینوپیتولیت طبیعی ایران برای حذف کاتیون‌های سنگین از پساب‌های شیوه‌سازی شده. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران ۲۴(۲): ۵۱-۶۱.
4. کاظمیان، ح. ۱۳۸۳. مقدمه‌ای بر زئولیت‌ها، کانی‌های سحرانگیز. نشر بهشت، تهران.
5. لطیفی، ز. و م. جلالی. ۱۳۸۸. تأثیر اصلاح‌کننده‌های آلی بر حرکت کادمیوم، نیکل و روی در یک خاک لوم شنی. یازدهمین کنگره علوم خاک ایران. دانشگاه گرجستان. ۲۱ تیر تا ۲۴ تیر ۱۳۸۸.
6. محمدی ثانی، م.، ع. آستانایی، ا. فتوت و ا. لکزیان. ۱۳۸۸. غیر پویاسازی سرب و روی در ضایعات معدن به‌وسیله زئولیت و سوپرفسفات تریپل و تأثیر آن بر رشد گندم. نشریه پژوهش‌های زراعی ایران ۸(۶): ۹۵۶-۹۶۴.
7. ملکوتی، م. و م. طهرانی. ۱۳۸۴. نقش ریز مغذی‌ها در افزایش عملکرد و بهبود کیفیت محصولات کشاورزی ((عناصر خرد با تأثیر کلان)). تهران: دانشگاه تربیت مدرس، دفتر نشر آثار علمی.
8. Adhami, E., A. Salmanpour, A. Omidi, N. Khosravi, R. Ghasemi-Fasaei and M. Maftoun. 2008. Nickel adsorption characteristics of selected soils as related to some soil properties. *Soil Sediment Contam.* 17:643-653.
9. Agrawal, J.; I.Sheremeti, and A. Varma. 2011. Detoxification of Heavy Metals: State of Art. PP. 1-34. In: Sheremeti, I. and A. Varma.(Eds.). Detoxification of heavy metals (Soil Biology). Springer.
10. Almas, A., B.R. Singh, and B. Salbu. 1999. Mobility of cadmium-109 and zinc-65 in soil influenced by equilibration time, temperature, and organic matter. *J. Environ. Qual.* 28: 1742-1750.
11. Ansari Mahabadi A., M. A. Hajabbasi, H. Khademi, and H. Kazemian. 2007. Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite. *Geoderma*, 137: 388-393.
12. Antoniadis, V. and B. J. Alloway. 2002. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environ. Pollut.* 117:515-521.
13. Bruemmer, G. W., J. Gerth and K. G. Tiller. 1988. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metal. *J. Soil Sci.* 39: 37-52.

14. Cholpecka A. and D. C. Adriano. 1996. Influence of Zeolite, apatite, and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. *Sci. Total Environ.* 207:195-206.
15. Crout N. M. J., A. M. Tye, H. Zhang, S. P. McGrath and S. D. Young. 2006. Kinetics of metal fixation in soils: modeling by isotopic dilution. *Environ. Toxicol. Chem.* 25: 659-663.
16. Essington M. E. 2005. Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach. 399-445. CRC Press. Boca Raton, FL.
17. Gworek, B., 1992. Lead inactivation in soils by zeolites. *Plant Soil* 143: 71-74.
18. Haghiri, F. 1974. Plant uptake of cadmium as influenced by cation exchange capacity, organic matter, zinc and soil temperature. *J. Environ. Qual.* 3: 180-183.
19. Hanc A., P. Tlustos, J. Szakova and J. Habart. 2009. Changes in cadmium mobility during composting and after soil application. *Waste Manag.* 29: 2282-2288.
20. Jackson, B. P., W. P. Miller, A. W. Schumann and M. E. Sumner. 1999. Trace element solubility from land application of fly ash/organic waste mixtures. *J. Environ. Qual.* 28: 639-647.
21. Jordão, C. P., L. L. Fialho, J. C. L. Neves, P. R. Cecon, E. S. Mendonça, and R. L. F. Fontes. 2007. Reduction of heavy metal contents in liquid effluents by vermicomposts and the use of the metal-enriched vermicomposts in lettuce cultivation. *Bioresource Technol.* 98: 2800-2813.
22. Keller, C., M. Marchetti, L. Rossi and N. Lugon-Moulin. 2005. Reduction of cadmium availability to tobacco (*Nicotiana tabacum*) plants using soil amendments in low cadmium contaminated agricultural soils: a pot experiment. *Plant Soil* 276: 69-84.
23. Korte, N. E., J. Skopp, Fuller, W. H., E. E. Niebla, and B. A. Alesii. 1976. Trace element movement in soils: influence of soil physical and chemical properties. *Soil Sci.* 122: 350-359.
24. Lepp, N. W., 1998. Case studies in the field-industrial sites: the Prescot copper rod plant. In: Vangronsveld, J., Cunningham, S.D. (Eds.), Metal-Contaminated Soils: pp. 217-218 *In: Situ Inactivation and Phytoremediation*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany.
25. Lin C. F., S. S. Lo, H. Y. Lin, and Y. Lee. 1998. Stabilization of cadmium contaminated soils using synthesized zeolite. *J. Hazard. Mater.* 60: 217-226.
26. Lindsay, W. L. and W. A. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 421-428.
27. Page, A. L., R. H. Miller and D. R. Keeney. 1982. Methods of soil analysis. Part 2, 2<sup>nd</sup> ed., Am Soc. Agron. Madison, WI.
28. Richards, B. K., T. S. Steenhuis, J. H. Peverly and M. B. McBride. 2000. Effect of sludge-processing mode, soil texture and soil pH on metal mobility in undisturbed soil columns under accelerated loading. *Environ. Pollut.* 109: 327-346.
29. Shuman, L. M. 1999. Effect of organic waste amendments on zinc adsorption by two soils. *Soil Sci.* 164: 197-205.
30. Tejada, M. 2009. Application of different organic wastes in a soil polluted by cadmium: Effects on soil biological properties. *Geoderma* 153:254-268.
31. Urdaneta, C., L. M. Marcó Parra, S. Matute, M. A. Garaboto, H. Barros, and C. Vázquez. 2008. Evaluation of vermicompost as bioadsorbent substrate of Pb, Ni, V and Cr for waters waters remediation using Total Reflection X-ray Fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B*, 63: 1455-1460.
32. Yang, X., V. C. Baligar, D. C. Martens and R. B. Clark. 1996. Plant tolerance to nickel toxicity. I: Influx, transport, and accumulation of nickel in four species. *J. Plant Nutr.* 19: 73-85.