

تغییرات شکل‌های نیکل تحت تاثیر زمان و مصرف ورمی کمپوست و ژئولیت در دو خاک آهکی با بافت متفاوت

چکیده

با توجه به اهمیت نیکل و اثرات افزودنی های معمول به خاک در توزیع شکل های نیکل این پژوهش برای ارزیابی اثر بافت خاک، ژئولیت و ورمی کمپوست بر تغییرات شکل‌های نیکل در طی زمان انجام شد. آزمایش به صورت فاکتوریل شامل دو سطح ورمی کمپوست (صفر و ۲٪ وزنی)، سه سطح ژئولیت (صفر، ۴٪ وزنی ژئولیت فیروزکوه و ۴٪ وزنی ژئولیت سمنان) و دو بافت خاک (رسی و لوم‌شنی) در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد. تیمارها با سطوح ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم نیکل در کیلوگرم خاک آلوده شدند. در زمان‌های ۲۰ و ۶۰ روز شکل‌های نیکل عصاره‌گیری و اندازه‌گیری شدند. در خاکهای اولیه نیکل کربناتی در خاک لوم شنی بیشتر از خاک رسی بود در حالیکه شکل های نیکل همراه با اکسیدهای منگنز-آهن، همراه با ماده آلی و باقیمانده در خاک رسی بیشتر بود. در خاک لوم شنی مقدار بیشتری از نیکل در شکل‌های تبدیلی و کربناتی بازیابی شد در حالیکه بازیابی نیکل در شکل های همراه با اکسیدهای منگنز-آهن، آلی و باقیمانده در خاک رسی بیشتر بود. مصرف ژئولیت سبب کاهش معنی‌دار نیکل تبدیلی و کربناتی در خاک رسی در روز ۶۰ و سطح ۱۰۰ نیکل شد. نیکل تبدیلی در اثر مصرف ورمی کمپوست در روز ۲۰ در هر دو سطح نیکل کاهش یافت. مصرف ورمی کمپوست سبب کاهش نیکل همراه با اکسیدهای آهن و منگنز در هر دو خاک و زمان مورد مطالعه شد و شکل آلی نیکل در هر دو خاک و سطوح نیکل با کاربرد ورمی کمپوست افزایش یافت. گذشت زمان بصورت کلی سبب کاهش نیکل تبدیلی شد ولی اثر زمان بر شکل کربناتی نیکل بستگی به بافت خاک داشت. گذشت زمان اثری بر نیکل همراه با اکسیدهای منگنز-آهن و نیکل باقیمانده نداشت، ولی نیکل همراه با ماده آلی را در خاک رسی افزایش داد.

کلمات کلیدی: خاکهای آهکی، ژئولیت، عصاره‌گیری جزء به جزء، فلزات سنگین، ورمی کمپوست،

مقدمه

نیکل به عنوان یک عنصر مفید برای گیاهان معرفی شده است ولی سمیت آن نیز برای موجودات زنده مورد توجه است (۲۹). حد مجاز ورود نیکل به خاک یک تا ده میلی گرم در کیلوگرم خاک پیشنهاد شده است (۳۰). غلظت‌های زیاد نیکل در خاک ممکن است بصورت طبیعی در خاکهای حاوی سرپانتین یافت شود، یا در اثر فعالیت‌های انسانی، مانند معدنکاوی، مصرف مکرر لجن فاضلاب یا در اثر دفن زباله‌های صنعتی ایجاد شود (۳).

تثبیت فیزیکی و تثبیت شیمیایی از جمله راهکارهای اصلاح خاکهای آلوده به فلزات سنگین هستند. در طی تثبیت شیمیایی قابلیت جذب فلزات سنگین کاهش می‌یابد و سبب رسوب آن‌ها در محیط می‌شود (۸). زئولیت یکی از موادی است که به علت ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد (۲۰۰ تا ۳۰۰ سانتی مول بار مثبت در کیلوگرم) بصورت متداول برای تثبیت فلزات سنگین مورد مطالعه قرار گرفته است (۲۰). توانایی زئولیت برای حذف فلزات سنگین، از جمله نیکل، از منابع آبی و تثبیت آنها در خاک بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است (۱، ۲۵). گزارش شده است که مصرف زئولیت تا ۵۰ درصد وزنی در یک خاک شنی با پهاش ۸/۴ سبب کاهش شست و شوی نیکل تا حدود ۵۰ درصد شد و زئولیت مورد مطالعه توانایی بیشتری برای تثبیت سرب و تمایل کمتری برای تثبیت نیکل و کادمیم در خاک نشان داد (۲۵). گزارش شده است که مصرف زئولیت صرفنظر از مقدار پهاش خاک، شست و شوی کادمیم را از خاک کاهش داد و افزایش مصرف زئولیت سبب کاهش معنی داری در غلظت کادمیم زهاب خروجی شد (۴). بوروس-لایزنر و همکاران (۷) زئولیت را برای اصلاح اثرات مضر مقادیر سمی نیکل در خاک و گیاه استفاده نمودند. آنان گزارش کردند که غلظت زیاد نیکل سبب کاهش فعالیت آنزیم‌های دی هیدروژناز، اوره آز و فسفاتاز قلیایی در خاک مورد مطالعه شد و زئولیت اثر کمی بر کاهش اثرات نامطلوب نیکل بر آنزیم‌های خاک و رشد گیاه نشان داد.

نتایج متناقضی درباره اثر کاربرد بقایای آلی بر تثبیت و قابلیت جذب فلزات سنگین وجود دارد. ترکیبات آلی محلول می‌توانند تحرک و قابلیت جذب فلزات سنگین را در خاکهای آلوده افزایش دهند (۵). افزودن ورمی کمپوست به خاک غلظت نیکل و مس را در کاهو به حد بیشتر از سمیت افزایش داد (۱۲). عباسپور و گلچین (۱) مشاهده نمودند که افزودن ورمی کمپوست به یک خاک آهکی آلوده سبب کاهش غلظت فلزات سنگین عصاره گیری شده با دی تی پی اشد. آنان نتیجه گیری نمودند که نسبت زیاد مواد آلی هموسی شده در کمپوست سبب کاهش قابلیت جذب فلزات سنگین به علت افزایش جذب سطحی و تشکیل کمپلکس‌های پایدار گردید. با این وجود عباسپور و همکاران (۲) گزارش نمودند که با توجه به پهاش خاک، اثرات مواد آلی بر شکل‌های کادمیم می‌تواند متفاوت باشد.

توالی‌های عصاره‌گیری جزء به جزء راهکارهای ساده، کاربردی و قابل سازگاری با آزمایشات معمول خاک هستند و می‌توانند درک بهتری از وضعیت فلزات سنگین از جمله نیکل، در خاک نسبت به آزمون‌های قابلیت جذب معمول ایجاد کنند. این عصاره‌گیرها معمولاً با یک عصاره گیر ضعیف برای رهاسازی شکل‌های نسبتاً محلول شروع می‌شوند و با واکنشگرهای قوی تر برای آزادسازی شکل‌های پایدارتر دنبال می‌شوند. یکی از معمولترین این توالی‌ها توسط تسیر و

همکاران (۲۷) پیشنهاد شده است. این توالی را کاشم و سینگ (۱۳) اصلاح نمودند و عناصر سنگین را به شش گروه مختلف: محلول در آب، تبادلی، کربناتی، همراه با اکسیدهای آهن و منگنز، همراه با ماده آلی و شکل باقیمانده تقسیم بندی نمودند.

با وجود اینکه نیکل جزء عناصر سودمند در تغذیه گیاه طبقه بندی شده است، اثرات سمی آن بیشتر مورد توجه است. اطلاعات کمی از وضعیت نیکل و سرنوشت نیکل افزوده شده به خاک در حضور افزودنی های معمول نظیر ورمیکمپوست و ژئولیت در خاکهای آهکی در دسترس است. بهمین علت مطالعه‌ی حاضر برای ارزیابی اثر کاربرد ژئولیت و ورمی کمپوست بر شکل های نیکل در دو نمونه خاک آهکی در یک دوره ۶۰ روزه انجام شد.

مواد و روش ها

خاک

آزمایش حاضر بر دو خاک آهکی با بافت رسی و شن لومی از افق سطحی انجام شد. خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک های مورد مطالعه پس از هوا خشک شدن و عبور از الک ۲ میلی متری شامل درصد ذرات شن، سیلت و رس خاک به روش هیدرومتر، کربنات کلسیم معادل، ظرفیت تبادل کاتیونی، ماده آلی، pH در گل اشباع و EC در عصاره گل اشباع اندازه گیری شد (جدول ۱).

ابتدا ورمی کمپوست در دمای ۱۰۵ درجه به مدت ۲۴ ساعت خشک و از الک ۲ میلی متری عبور داده و سپس در تعلیق ۱:۱۰ با آب مقطر پس از گذشت ۲۴ ساعت EC (۴/۳۵ dS/m) و pH (۷/۳۴) آن اندازه گیری شد. بعد از خشک کردن مقدار کافی نمونه در دمای ۱۰۵ درجه به مدت ۲۴ ساعت، یک گرم از نمونه خشک شده در کوره با دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت خاکستر شد و کاهش وزن آن در اثر احتراق ($LOI=36\%$) اندازه گیری شد.

نمونه های ژئولیت از دو معدن فیروزکوه و سمنان از نوع کلینوپتیلولیت به صورت پودری با اندازه ۲۰۰ مش (۰/۰۷۴ میلی متر) تهیه گردید. پهاش ژئولیت در تعلیق ۱:۱۰ با آب مقطر اندازه گیری شد. عناصر موجود در نمونه ها در جدول ۲ ارائه شده است.

آزمایش به صورت فاکتوریل ۳ عاملی با دو نوع خاک (بافت رسی و لوم شنی)، ۳ سطح ژئولیت (صفر، ۴٪ وزنی ژئولیت معدن فیروزکوه، ۴٪ وزنی ژئولیت معدن سمنان) و دو سطح ورمی کمپوست (صفر و ۲٪) با سه تکرار در قالب طرح کامل تصادفی انجام شد. نمونه های خاک با مقدار ژئولیت و ورمی کمپوست لازم تیمار شده و به خوبی مخلوط شدند. سطوح ۵۰ و

۱۰۰ میلی گرم نیکل بر کیلوگرم خاک به صورت محلول کلرید نیکل به تیمارها افزوده شد و پس از رسیدن رطوبت به حد مناسب، نمونه‌ها به خوبی مخلوط شدند. نمونه‌ها در دمای آزمایشگاه و رطوبت ۲۰٪ وزنی برای بافت رسی و ۱۵٪ وزنی برای بافت لوم شنی خوابانده شدند. شکل‌های نیکل در دو نمونه خاک اولیه، و در نمونه‌های تیمار شده در زمان‌های ۲۰ و ۶۰ روز اندازه‌گیری شد. عصاره‌گیری جزء به جزء نیکل به روش کاشم و سینگ (۱۳) بر نمونه‌های دو گرمی انجام شد (جدول ۳). پس از هر مرحله نمونه‌ها در ۶۰۰g سانتریفیوژ شدند و با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف شدند. غلظت نیکل با دستگاه جذب اتمی هیتاچی مدل ZCAST 2300 اندازه‌گیری شد. همزمان رطوبت وزنی نمونه‌ها با خشک نمودن جرم مشخصی از نمونه در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت تعیین شد. تمام محاسبات براساس رطوبت وزنی نمونه‌ها تصحیح گردید. نتایج توسط نرم افزار آماری MSTAT-C و مقایسه میانگین داده‌ها به روش آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح یک درصد مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

نتایج و بحث

شکل‌های نیکل در خاکهای اولیه

مقدار نیکل در شکل محلول در هر دو نمونه خاک کمتر از حد تشخیص دستگاه جذب اتمی بود. مقدار نیکل تبادلی در هر دو نمونه خاک در حد ۰/۵ میلی گرم در کیلوگرم خاک بود. شکل کربناتی نیکل در خاک لوم شنی بیشتر از خاک رسی بود، در حالیکه شکل‌های نیکل همراه با اکسیدهای منگنز-آهن، همراه با ماده آلی و شکل باقیمانده در خاک رسی بسیار بیشتر از خاک لوم شنی بود (جدول ۴). مقدار کربنات کلسیم معادل در خاک شنی تقریباً دو برابر خاک رسی بود که میتواند بیشتر بودن شکل کربناتی را در خاک شنی توضیح دهد. بصورت کلی مجموع مقدار شکل‌های نیکل در خاک لوم شنی (۲۰/۲ میلی گرم در کیلوگرم خاک) بسیار کمتر از خاک رسی (۷۰/۳ میلی گرم در کیلوگرم خاک) بود. در هر دو خاک مورد مطالعه بخش اصلی نیکل در شکل باقیمانده وجود داشت که ۶۵ درصد و ۷۰ درصد از مجموع شکل‌های نیکل را به ترتیب در خاک لوم شنی و رسی به خود اختصاص داد. در هر دو خاک مورد مطالعه مجموع شکل‌های پایدار نیکل شامل شکل‌های همراه با اکسیدهای منگنز-آهن، شکل آلی و باقیمانده بیشتر از ۹۰ درصد مجموع شکل‌های نیکل را شامل می‌شد. رجایی و همکاران (۲۳) مشاهده نمودند که نیکل غالباً در شکل‌های اکسیدی و باقیمانده تجمع یافت. رحمت‌الله و همکاران (۲۱) در بررسی شکل‌های نیکل در ۹ خاک آهکی گزارش نمودند که تا ۷۲ درصد از نیکل کل در شکل باقیمانده وجود داشت که شامل نیکل موجود در

ساختار کانی‌ها است. هان و بنین (۱۱) گزارش نمودند که در هر دو خاک مورد مطالعه نیکل عمدتاً در شکل باقیمانده وجود

داشت. وجود مقدار بیشتر نیکل در خاک رسی و در جزء باقیمانده در هر دو خاک مورد مطالعه نشان می‌دهد که نیکل

بصورت طبیعی در جزء رس خاک تجمع می‌یابد.

بازیابی نیکل در شکل‌های مختلف

بازیابی نیکل در شکل محلول در آب در حد تشخیص دستگاه جذب اتمی نبود. نیکل محلول در آب متحرک‌ترین شکل

نیکل است که می‌تواند به سرعت توسط گیاه جذب شود یا در خاک منتقل شود. حلالیت فلزات سنگین در زمان افزوده شدن

به خاک زیاد است و در اثر واکنش‌های مختلف، مانند جذب بر سطوح رسها، اکسیدهای آهن و منگنز، ماده آلی و رسوب به

شکل ترکیبات نامحلول، حلالیت آنها در طی زمان کاهش می‌یابد (۲۲، ۲۳).

بافت خاک بصورت معنی داری بر بازیابی نیکل در شکل تبدلی اثر داشت. مقدار نیکل بازیابی شده در روز بیست در سطح

۵۰ نیکل، در خاک لوم شنی از ۲/۴۶ تا ۳/۱۶ بود در حالیکه در خاک رسی ۱/۰۸ تا ۱/۴۲ میلی گرم در کیلوگرم خاک بود. با

افزایش سطح نیکل مقدار نیکل تبدلی در خاک لوم شنی به ۵/۶ تا ۶/۶ و در خاک رسی به ۲/۳۰ تا ۲/۹۴ میلی گرم بر

کیلوگرم افزایش یافت (جدول ۵). نتایج مشابهی از بازیابی نیکل در شکل تبدلی در خاک‌های آهکی گزارش شده است (۱۱)،

(۲۳). رجایی و همکاران (۲۳) گزارش نمودند که تبدیل نیکل افزوده شده به شکل تبدلی+محلول در خاک لوم شنی بیشتر از

خاک لوم رسی بود. شکل تبدلی یکی از شکل‌های قابل جذب گیاه می‌باشد. در خاکهای سبک بافت به علت توانایی محدود

در جذب و تثبیت فلزات، شکل تبدلی بیشتر خواهد بود. بیشتر بودن شکل‌های با قابلیت جذب بیشتر در بافت‌های سبک تر

بازتابی از قابلیت استفاده بیشتر فلزات سنگین در این خاک‌ها نسبت به خاکهای بافت سنگین است که در پژوهش‌های

آنتونیادیس و آلووی (۵) و روانبخش و همکاران (۲۴) نیز گزارش شده است. با گذشت زمان نیکل تبدلی به شکل واضحی

در همه‌ی تیمارها کاهش یافت. بصورت میانگین نیکل تبدلی در سطح ۱۰۰ نیکل در خاک لوم شنی از حدود ۶ به ۴ میلی

گرم در کیلوگرم خاک کاهش یافت، و در خاک رسی از حدود ۲/۷ میلی گرم به ۱/۵ میلی گرم بر کیلوگرم کاهش یافت

(جدول‌های ۴ و ۵). در سطح ۵۰ نیکل در خاک رسی، نیکل تبدلی در زمان ۶۰ روز به کمتر از یک میلی گرم در کیلوگرم

خاک کاهش یافت (جدول ۶). رجایی و همکاران (۲۳) مشاهده نمودند که نیکل تبدلی+محلول، عصاره گیری شده با نیترات

منیزیم یک مولار، بصورت معنی داری در طی ۱۶ هفته کاهش یافت. آنان گزارش نمودند که تنها ۰/۵ میلی گرم از ۶۰ میلی

گرم نیکل افزوده شده به خاک در شکل محلول + تبدلی پس از ۸ هفته بازیابی شد و پس از ۱۶ هفته غیرقابل اندازه گیری بود.

در سطح ۱۰۰ نیکل مصرف زئولیت فیروزکوه سبب کاهش معنی دار نیکل تبدلی در خاک رسی در روز ۶۰ شد ولی بصورت کلی مصرف زئولیت اثرات یکنواخت و مشخصی بر نیکل تبدلی نشان نداد (جدول ۶). عباسپور و گلچین (۱) گزارش نمودند که افزودن زئولیت طبیعی به یک خاک آهکی آلوده با عناصر سنگین سبب افزایش کادمیم تبدلی، کاهش سرب تبدلی و عدم تغییر مس و روی تبدلی گردید. با وجود اینکه زئولیت یک افزودنی معمول برای حذف عناصر سنگین از آب و نیز کاهش قابلیت جذب فلزات و بهبود رشد گیاهان می باشد (۱۴)، اثرات آن می تواند وابسته به عنصر مورد نظر باشد. گزارش شده است که زئولیت توانایی زیادی برای تثبیت سرب و تمایل کمتری برای جذب کادمیم و نیکل از خود نشان داد (۲۵). قاسمی مبتکر و همکاران (۱۰) توضیح دادند که ابقای کمتر نیکل با زئولیت احتمالاً بدلیل شعاع کوچک و تراکم بار الکتریکی زیاد نیکل است که سبب می شود شعاع آب پوشیده آن افزایش و در نتیجه ظرفیت تبادل آن کاهش یابد. همچنین بخشی از اثر زئولیت می تواند به افزایش پهاش در اثر مصرف زئولیت نسبت داده شود (۴).

کاربرد ورمی کمپوست، نیکل تبدلی را اندکی در خاک لوم شنی در روز ۲۰ در هر دو سطح نیکل کاهش داد (جدول ۵) ولی این اثر در روز ۶۰ در خاک لوم شنی و نیز هر دو زمان مورد مطالعه در خاک رسی چندان مشهود نبود. نتایج متفاوتی درباره اثر ماده آلی بر شکل تبدلی فلزات سنگین گزارش شده است. افزودن کمپوست می تواند سبب کاهش شکل تبدلی کادمیم در خاکهای دارای بار متغیر شود (۶). عباسپور و گلچین (۱) دریافتند که مصرف مقادیر مختلف ورمی کمپوست اثر معنی داری بر شکل تبدلی کادمیم، مس و روی نداشت. عباسپور و همکاران (۲) بقایای تازه مواد آلی، از جمله پودر یونجه، را به سه خاک با پهاش متفاوت افزودند. افزودن دو درصد ماده آلی سبب کاهش سرب تبدلی در همه خاک ها شد، در حالیکه اثر آن بر کادمیم تبدلی متفاوت و وابسته به پهاش خاک بود.

بازیابی نیکل در شکل کربناتی، استخراج شده با استات آمونیم یک مولار با پهاش ۵/۲، روندی مشابه با شکل تبدلی نیکل نشان داد ولی نسبت به شکل تبدلی مقدار بیشتری از نیکل در هر دو سطح نیکل و هر دو زمان مطالعه در شکل کربناتی بازیابی شد (جدول های ۴ و ۵). بصورت کلی در هر دو سطح نیکل و هر دو زمان مطالعه، نیکل کربناتی در خاک لوم شنی بیشتر از خاک رسی بود. مقدار نیکل کربناتی در سطح ۵۰ نیکل در روز ۲۰ در خاک لوم شنی در محدوده ۶-۷/۵ و در خاک رسی در محدوده ۳/۶ تا ۶/۱۹ میلی گرم در کیلوگرم خاک بود. در روز بیست در سطح ۱۰۰ نیکل نیز ۱۱-۶/۹۳ و

۷/۳-۹/۳۴ میلی گرم در کیلوگرم خاک از نیکل افزوده شده بترتیب در خاک لوم شنی و رسی در شکل کربناتی وجود داشت. روند تقریباً مشابهی از بازیابی نیکل در روز ۶۰ مشاهده شد. بازیابی بیشتر نیکل در شکل کربناتی در خاک بافت سبک، که از جمله شکل‌های با تحرک زیاد در خاک می‌باشد، می‌تواند نشان دهنده توانایی کمتر خاک شنی برای تثبیت نیکل و حضور بیشتر نیکل در شکل‌های با قابلیت دسترسی زیستی بیشتر باشد. کاربرد ورمی‌کمپوست نتوانست تغییرات معنی‌دار یکنواختی در مقدار نیکل کربناتی در هر دو سطح مصرف نیکل، خاک و زمان‌های مورد مطالعه ایجاد کند. مصرف ژئولیت تنها در روز ۶۰ و در خاک رسی و سطح ۱۰۰ نیکل سبب کاهش نیکل کربناتی شد. تغییرات شکل کربناتی نیکل در طی زمان نشان داد که در خاک لوم شنی از روز ۲۰ به ۶۰، شکل کربناتی در سطح ۱۰۰ نیکل افزایش یافت در حالیکه در خاک رسی گذشت زمان سبب کاهش آن شد. در روز ۲۰ و سطح ۱۰۰ نیکل شکل کربناتی نیکل در خاک لوم شنی ۶/۹۳ تا ۹/۵۵ بود که در روز ۶۰ به ۱۰/۰ تا ۱۲/۴ میلی گرم بر کیلوگرم خاک افزایش یافت، ولی در خاک رسی شکل کربناتی نیکل از ۷/۳۳-۹/۳۴ به ۶/۵۵-۳/۲۱ میلی گرم در کیلوگرم خاک کاهش یافت. این تغییر می‌تواند نشان دهد که نیکل در خاک‌های بافت سبک تمایل به تجمع در شکل‌های با تحرک بیشتر از جمله نیکل کربناتی دارد، در حالیکه در خاک‌های بافت سنگین این تمایل به نفع شکل‌های با تحرک کمتر است. گزارش شده است که در طی ۱۶ ماه نیکل معدنی افزوده شده به سه خاک با پ‌هاش اسیدی، خشتی و قلیایی از شکل محلول و تبادلی به شکل‌های کربناتی، همراه با ماده آلی و همراه با اکسیدهای منگنز آهن تبدیل شدند (۲۸). صفاری و همکاران (۲۵) گزارش نمودند که در یک خاک آهکی تیمار شده با نیکل، تا حدود ۳۰ درصد از نیکل در شکل کربناتی بازیابی شد که پس از شکل باقیمانده، بیشترین شکل نیکل بود. ما و یورن (۱۸) توضیح دادند که غلظت زیاد کادمیم در خاک‌های آلوده که با استات آمونیوم یک مولار پ‌هاش ۵/۲ پس از کلرید منیزیم عصاره‌گیری شده است می‌تواند علاوه بر شکل متصل به کربنات، از شکل جذب ویژه شده منشاء بگیرد که کمتر مورد توجه قرار گرفته است.

با وجود ماهیت آهکی خاک‌های مورد مطالعه، غلظت نیکل همراه با اکسیدهای منگنز-آهن در آنها زیاد بود. مقدار نیکل همراه با اکسیدهای منگنز-آهن در خاک لوم شنی در سطح ۵۰ نیکل تقریباً ۱۲ و در سطح ۱۰۰ نیکل تقریباً ۲۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک بود، در حالیکه در خاک رسی این شکل نیکل ۱۹-۲۰ و ۲۶-۲۸ میلی گرم در کیلوگرم خاک بترتیب در سطح ۵۰ و ۱۰۰ نیکل بودند. در هر دو بافت خاک مورد مطالعه مصرف ورمی‌کمپوست سبب کاهش نیکل همراه با اکسیدهای منگنز-آهن در روزهای ۲۰ و ۶۰ شد. مصرف ورمی‌کمپوست در سطح ۱۰۰ نیکل بصورت میانگین در هر دو بافت مورد مطالعه، سبب کاهش نیکل همراه با اکسیدهای منگنز-آهن از ۲۵/۳ به ۲۲/۹ میلی گرم در کیلوگرم در روز بیست،

و از ۲۴/۶ به ۲۲/۸ در روز ۶۰ شد (جدول‌های ۴ و ۵). در روز بیست در سطح ۱۰۰ نیکل، شکل همراه با اکسیدهای منگنز- آهن در خاک لوم شنی در محدوده ۲۳/۹-۲۱/۱ بود که با مصرف ورمی‌کمپوست به ۱۹/۳ تا ۲۰/۱ میلی گرم در کیلوگرم خاک کاهش یافت. در خاک رسی نیز مصرف ورمی‌کمپوست سبب شد که نیکل همراه با اکسیدهای منگنز-آهن بصورت میانگین از ۲۸/۶ به ۲۶ میلی گرم بر کیلوگرم کاهش یابد. در روز ۶۰ نیز روند تقریباً مشابهی مشاهده شد، بنحویکه این شکل نیکل در سطح ۱۰۰ نیکل در خاک لوم شنی بصورت میانگین از ۲۱/۸ به ۱۹/۴ و در خاک رسی از ۲۷/۳ به ۲۶ میلی گرم بر کیلوگرم کاهش یافت. این شکل نیکل تغییرات فاحشی را در طی زمان از روز ۲۰ به ۶۰ نشان نداد و احتمالاً نشان می‌دهد که تشکیل این شکل نیکل با سرعت بیشتری به حالت تعادل با محیط می‌رسد. کاربرد ژئولیت و گذشت زمان تغییرات معنی دار و واضحی را در این شکل نیکل ایجاد نکرد.

بافت خاک اثر معنی داری بر مقدار نیکل همراه با ماده آلی داشت. مقدار نیکل همراه با ماده آلی در هر دو سطح نیکل و هر دو زمان مطالعه در خاک رسی بیشتر از خاک لوم شنی بود (جدول‌های ۴ و ۵). مقدار نیکل بازیابی شده در شکل آلی در روز بیستم در خاک لوم شنی و رسی بصورت میانگین ۲/۰۷ و ۵/۴ میلی گرم بر کیلوگرم بود و در سایر زمان‌ها و تیمارها نیز روند مشابهی مشاهده شد بنحویکه این شکل نیکل در خاک رسی بیشتر از ۲ برابر بافت لوم شنی بود. مصرف ورمی‌کمپوست سبب افزایش معنی دار این شکل نیکل شد ولی اینگونه به نظر می‌رسد که مصرف ورمی‌کمپوست اثر بیشتری بر نیکل همراه با ماده آلی در خاک رسی نسبت به خاک لوم شنی داشته است. مصرف ورمی‌کمپوست در سطح ۱۰۰ نیکل سبب شد که در روز ۲۰ شکل همراه با ماده آلی در خاک رسی بصورت میانگین از ۷/۶۱ به ۹/۳۳ میلی گرم بر کیلوگرم افزایش یابد. در خاک شنی نیز بصورت میانگین نیکل همراه با ماده آلی در سطح ۱۰۰ نیکل از ۳/۲۶ به ۴/۱۶ میلی گرم بر کیلوگرم با مصرف ورمی‌کمپوست افزایش یافت. گذشت زمان سبب افزایش قابل توجه نیکل در شکل آلی در خاک رسی تیمار شده با ورمی‌کمپوست شد. در عدم مصرف ورمی‌کمپوست و سطح ۵۰ نیکل بصورت میانگین نیکل آلی در خاک رسی از ۵/۴ در روز ۲۰ به ۷/۲۳ در روز ۶۰، و در سطح ۱۰۰ نیکل از ۷/۶۱ به ۱۰/۸ میلی گرم بر کیلوگرم خاک افزایش یافت. در تیمارهای دریافت کننده ورمی‌کمپوست خاک رسی نیز روند مشابهی دیده شد و میانگین نیکل آلی در سطح ۱۰۰ نیکل از ۹/۳۳ به ۱۳/۵ میلی گرم بر کیلوگرم خاک رسید که افزایشی تقریباً ۵۰ درصدی را در این شکل نیکل با گذشت زمان نشان می‌دهد. مصرف ژئولیت در برخی موارد سبب کاهش شکل آلی نیکل شد ولی این تغییرات بصورت جهت دار و پایدار نبودند. رجایی و همکاران (۲۳) گزارش نمودند که نیکل همراه با ماده آلی تغییرات مشخصی را در طی زمان نشان نداد. جذب و

رهاسازی فلزات سنگین توسط ماده آلی خاک تحت تاثیر ساخت و تجزیه ماده آلی قرار دارد و مقدار نسبی شکل همراه با ماده آلی و سایر شکل‌های شیمیایی ممکن است تحت تاثیر خصلت ناپایدار بودن ماده آلی قرار گیرد. عباسپور و گلچین (۱) گزارش نمودند که کاربرد سطوح مختلف ورمی‌کمپوست اثرات مشخصی بر مس، روی و کادمیم همراه با ماده آلی نشان نداد، در حالیکه بولن و همکاران (۶) گزارش نمودند که کاربرد کمپوست سبب افزایش شکل کادمیم همراه با ماده آلی شد. کمترین مقدار نیکل همراه با ماده آلی در تیمار ژئولیت فیروزکوه مشاهده شد.

بازیابی نیکل در شکل باقیمانده در خاک لوم شنی در حدود ۲۰ میلی گرم در کیلوگرم خاک در سطوح ۵۰ و ۱۰۰ نیکل بود. در خاک رسی در سطح ۵۰ نیکل بصورت میانگین ۲۵ و در سطح ۱۰۰ نیکل ۳۳ میلی گرم بر کیلوگرم خاک در شکل باقیمانده بازیابی شد. در خاک رسی گذشت زمان سبب افزایش نیکل در شکل باقیمانده شد بنحویکه در سطح ۱۰۰ نیکل شکل باقیمانده نیکل از ۳۳ در روز ۲۰ به ۳۷/۶ میلی گرم بر کیلوگرم خاک در روز ۶۰ افزایش یافت. مصرف ورمی‌کمپوست و ژئولیت تغییرات جهت دار و پایداری در شکل باقیمانده نیکل ایجاد نکرد. چنین به نظر می‌رسد که عاملی سبب محدودیت تبدیل نیکل افزوده شده به خاک لوم شنی به شکل باقیمانده شده باشد و احتمال دارد به علت محدودیت در مکان‌های ویژه جذب و رسوب نیکل در خاک لوم شنی، این شکل نیکل تغییرات زیادی را در طی زمان متحمل نشده باشد. نیکل به علت انرژی تبلور زیاد نسبت به سایر فلزات دو ظرفیتی تمایل دارد که در جزء رس خاک تجمع یابد. هان و بنین (۱۱) گزارش نمودند که در دو خاک غیرآلوده، نیکل اساساً در شکل باقیمانده حضور داشت. ما و راثو (۱۷) گزارش نمودند که ۵۴ تا ۹۴ درصد از نیکل کل در خاکهای آلوده در شکل باقیمانده حضور داشت.

نتیجه گیری کلی

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که بافت خاک اثر بسیار زیادی بر شکل‌های مختلف نیکل دارد و در خاک بافت سبک شکل‌های نیکل با تحرک زیاد مانند شکل‌های تبادلی و کربناتی مقدار بیشتری از بازیابی نیکل را به خود اختصاص دادند در حالیکه در بافت سنگین تر شکل‌های با تحرک کمتر مانند شکل همراه با اکسیدهای آهن و منگنز، شکل همراه با ماده آلی و شکل باقیمانده بیشتر بودند. گذشت زمان سبب کاهش شکل تبادلی نیکل شد. گذشت زمان با افزایش شکل کربناتی نیکل در خاک لوم شنی و کاهش آن در خاک رسی همراه بود. شکل آلی نیکل با گذشت زمان در خاک رسی افزایش یافت. بیشترین اثر ورمی‌کمپوست بر شکل آلی نیکل مشاهده شد که با افزایش آن همراه بود. کاربرد ژئولیت اثرات کمی بر شکل‌های مختلف نیکل نشان داد.

Changes in nickel fractions as affected by aging and vermicompost and zeolite application in two calcareous soils with different texture

Abstract: Due to the importance of nickel (Ni), and the effect of common soil additives on Ni fractions distribution, the present study was conducted to evaluate the effect of zeolite and vermicompost on nickel fractions over time. Experimental design was consisted of a factorial combination of two levels of vermicompost (zero and 2% by weight), three levels of zeolite (zero, 4% by weight of Firoozkooh zeolite and 4% by weight of Semnan zeolite) and two soil texture (clay and sandy loam) in a completely randomized design in triplicates. Treatments were contaminated with 50 and 100 mg nickel/kg soil. At 20 and 60 days Ni fractions were extracted and measured. The results showed that in initial soils, Car-Ni in sandy loam soil was higher than clay soil, while the content of FeMn-Ox Ni, OM-Ni and Res-Ni in the clay soil was higher. In sandy loam soil, more nickel was recovered in Exch- and Car- fractions, while nickel recovery was higher in MnFe-Ox Ni, OM-Ni and Res-Ni in the clay soil. Zeolite addition caused a significant decrease of Exch- and Car-Ni in the clay soil on 60d and 100 Ni level. Exch-Ni was reduced due to vermicompost application. Vermicompost application caused the decrease in FeMn Ox-Ni in both studied soils and times, and OM-Ni increased by vermicompost application. Aging generally reduced the Exch-Ni, but changes of Car-Ni over time depended on the soil texture. Aging had no effect on MnFe-Ox Ni and Res-Ni, while OM-Ni increased by time in clay soil.

Keywords: Calcareous soils, Zeolite, Sequential extraction, Heavy metals, Vermicompost.

References

1. Abbaspour A, Golchin A. 2011. Immobilization of heavy metals in a contaminated soil in Iran using di-ammonium phosphate, vermicompost and zeolite. *Environmental Earth Science*. 63:935-943.
2. Abbaspour A, Kalbasi M, Hajrasuliha S, Golchin A. 2007. Effects of plant residue and salinity on fractions of cadmium and lead in three soils *Soil and Sediment Contamination* 16 539-555.
3. Adhami E, Salmanpour A, Omidi A, Khosravi N, Ghasemi-Fasaei R, Maftoun M. 2008 Nickel adsorption characteristics of selected soils as related to some soil properties. *Journal of Soil and Sediment Contamination*. 17:643-653.
4. Ansari-Mahabadi A, Hajabbasi MA, Khademi H, Kazemian H. 2007. Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite. *Geoderma* 137:388-393.
5. Antoniadis V, Alloway BJ. 2002. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environmental Pollution* 117:515-521.
6. Bolan NS, Adrian DC, Duraisamy P, Mani A. 2003. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. III. Effect of biosolid compost addition. *Plant and Soil* 256:231-241.
7. Boros-Lajszner, E., Wyszowska, J. and Kucharski, J., 2018. Use of zeolite to neutralise nickel in a soil environment. *Environmental monitoring and assessment*, 190(1), pp.1-13
8. Conder JM, Lanno RP, Basta NT. 2001. Assessment of metal availability in smelter soil using earthworms and chemical extractions. *Journal of Environmental Quality* 30:1231-1237.
9. Falahati, S. and Adhami, E., 2015. Effect of vermicompost and two types of zeolite (Firoozkoh and Semnan) on the kinetic of nickel fixation in two calcareous soils. *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources*, 19(71), pp.253-264.
10. Ghasemi-Mobtaker H, Kazemian H, Zeinali-Danaloo MA, Malekinejad A, Pakzad MR. 2006. The sorption of some heavy metal cations using A and P zeolites, synthesized from Iranian natural

clinoptilolite and investigation of ionic interference effects on sorption. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 25: 87-95.

11. Han FX, Banin A. 1999. Long-term transformation and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils: Incubation in field capacity content. Water Air Soil Pollution 114:221-250.
12. Jordão CP, Fialho LL, L Neves JC, Cecon PR, S Mendonça E, Fontes RLF. 2007. Reduction of heavy metal contents in liquid effluents by vermicomposts and the use of the metal-enriched vermicomposts in lettuce cultivation. Bioresource Technology 98:2800-2813.
13. Kashem MA, Singh BR. 2001. Solid phase speciation of Cd, Ni and Zn in some contaminated and non-contaminated tropical soils In: Iskandar IK, Krikham MB, editors. Trace Elements in Soil Bioavailability, Flux and Transfer. Boca Raton, FL: CRS; p. 213-227.
14. Keller C, Marchetti M, L.Rossi, Lugon-Moulin N. 2005. Reduction of cadmium availability to tobacco (*Nicotiana tabacum*) plants using soil amendments in low cadmium contaminated agricultural soils: a pot experiment. Plant and Soil 276:69-84.
15. Lin CF, Lo SS, Lin HY, Lee Y. 1998. Stabilization of cadmium contaminated soils using synthesized zeolite. Journal of Hazardous Materials 60:217-226.
16. Ma Y, Lombi E, McLaughlin MJ, Oliver IW, Nolan AL, Oorts K, Smolders E. 2013. Aging of nickel added to soils as predicted by soil pH and time. Chemosphere 92:962-968.
17. Ma LQ, Rao GN. 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. Journal of Environmental Quality 26:259-264.
18. Ma, Y.B. and Uren, N.C., 1998. Transformations of heavy metals added to soil—application of a new sequential extraction procedure. Geoderma, 84(1-3), pp.157-168.
19. McGrath SP. 1995. Chromium and nickel. In: Alloway BJ, editor. Heavy Metals in Soils. Glasgow UK Blakie Academic and Professional; p. 152–178.
20. Misaelides, P., 2011. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144(1-3), pp.15-18.
21. Rahmatullah, B.Z., Salim, M. and Hussain, K., 2001. Nickel forms in calcareous soils and influence of Ni supply on growth and N supply of oats grown in soil fertilized with urea. Int J Agric Biol, 3(2), pp.230-232.
22. Rajaie M, Karimian N, Maftoun M, Yasrebi J, Assad MT. 2006. Chemical forms of cadmium in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium-enriched compost and incubation time. Geoderma 135:533-541.
23. Rajaie M, Karimian N, Yasrebi J. 2008. Nickel transformation in two calcareous soil textural classes as affected by applied nickel sulfate. Geoderma 144:344-351.
24. Ravanbakhsh M H, Fotovat A, Haghnia G H. 2009. The Effect of Sewage Sludge and Incubation Time on the Availability and Speciation of Nickel and Cadmium in the Calcareous Soil Solutions. J. Water Soil 23: 239-249.
25. Saffari, M., Karimian, N., Ronaghi, A., Yasrebi, J. and Ghasemi-Fasaei, R., 2015. Stabilization of nickel in a contaminated calcareous soil amended with low-cost amendments. Journal of soil science and plant nutrition, 15(4), pp.896-913.

26. Shanableh A, Kharabsheh A. 1996. Stabilization of Cd, Ni and Pb in soil using natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 45:207-217.
27. Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51:844-851.
28. Tewari, G., Tewari, L., Srivastava, P.C. and Ram, B., 2010. Nickel chemical transformation in polluted soils as affected by metal source and moisture regime. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 22: 141-155.
29. Uren NC. 1992. Forms, reactions and availability of nickel in soils. *Advanced in Agronomy* 48:141-203.
30. Vodyanitskii, Y.N., 2016. Standards for the contents of heavy metals in soils of some states. *Annals of agrarian science*, 14(3), pp.257-263.