

بررسی تأثیر مواد هیومیکی استخراجی از لئوناردیت بر سینتیک واجذب و شکل‌های شیمیایی نیکل در یک خاک آهکی آلوده به نیکل

چکیده

مطالعه حاضر به بررسی تأثیر اجزای مختلف مواد هیومیکی، شامل هیومیک اسید، فولویک اسید و ترکیب آن‌ها، بر رفتار نیکل در یک خاک آهکی می‌پردازد. در این پژوهش، مواد هیومیکی از لئوناردیت استان کرمان استخراج و به‌صورت جداگانه به خاک آلوده به نیکل (با غلظت ۱۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) افزوده شد. پس از گذشت سه ماه نگهداری در شرایط رطوبتی، سینتیک واجذب نیکل با استفاده از عصاره‌گیر EDTA و اشکال شیمیایی نیکل با روش عصاره‌گیری دنباله‌ای مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کاربرد هیومیک اسید منجر به افزایش ۵۲ درصدی واجذب نیکل شد. در مقایسه، کاربرد ترکیب هیومیک اسید-فولویک اسید و فولویک اسید به‌تنهایی به ترتیب موجب کاهش ۱۳ و ۳۵ درصدی واجذب نیکل نسبت به نمونه شاهد گردید. مدل دو مرحله‌ای مرتبه اول به‌خوبی بر داده‌های سینتیک واجذب نیکل برازش یافت، که بیانگر توانایی آن در توصیف فرآیند واجذب نیکل در خاک‌های تیمار شده بود. علاوه بر این، بررسی تأثیر مواد هیومیکی بر اشکال شیمیایی نیکل نشان داد که کاربرد هیومیک اسید و ترکیب هیومیک اسید-فولویک اسید، به‌طور معنی‌داری (در سطح یک درصد)، موجب افزایش اشکال تبادل‌ی و کربناتی نیکل گردید. در حالی که استفاده از فولویک اسید به کاهش معنی‌داری این اشکال متحرک در مقایسه با نمونه شاهد منجر شد. به‌طور کلی، یافته‌ها حاکی از پتانسیل بالای مواد هیومیکی در تغییر قابلیت دسترسی نیکل در خاک‌های آهکی و تأثیر متغیر نوع ماده هیومیکی بر رفتار این عنصر سنگین در محیط خاک است؛ مسأله‌ای که می‌تواند در توسعه روش‌های پایدار مدیریت آلودگی فلزات سنگین، از جمله تثبیت شیمیایی یا فرآیند گیاه‌پالایی، مورد بهره‌برداری قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: اسیدهای هیومیک و فولویک، تثبیت شیمیایی، عصاره‌گیری دنباله‌ای، سینتیک رهاسازی فلزات، فلزات سنگین

Investigation of the effects of leonardite-derived humic substances on nickel desorption kinetics and chemical forms in a calcareous nickel-contaminated soil

Abstract

The present study investigates the effects of different humic substances—including humic acid, fulvic acid, and their combination—on the behavior of nickel (Ni) in a calcareous soil. In this research, humic substances were extracted from leonardite obtained from Kerman Province and separately applied to soil contaminated with Ni (at a concentration of 120 mg/kg). After a three-month incubation period under moist conditions, Ni desorption kinetics were assessed using EDTA extraction, and the chemical forms of Ni were evaluated through a sequential extraction method. The results showed that the application of humic acid led to a 52% increase in Ni desorption. In comparison, the application of the humic acid-fulvic acid combination and fulvic acid alone resulted in 13% and 35% decreases in Ni desorption, respectively, compared to the control. The two first-order kinetic model fit the Ni desorption data well, indicating its capability to describe the desorption process in the treated soils. Furthermore, the impact of humic substances on the chemical forms of Ni revealed that humic acid and the humic acid-fulvic acid combination significantly (at the 1% level) increased the exchangeable and carbonate-bound fractions of Ni. In contrast, fulvic acid significantly reduced these mobile forms compared to the control. Overall, the findings demonstrate the high potential of humic substances in altering the bioavailability of Ni in calcareous soils and highlight the influence of humic substance type on the behavior of this heavy metal in the soil environment. These results suggest the applicability of humic substances in developing sustainable strategies for managing heavy metal pollution, such as chemical immobilization or phytoremediation processes.

Keywords: Humic and fulvic acids, Chemical stabilization, Sequential extraction, Metal release kinetics, Heavy metals

فلزات سنگین گروهی از عناصر فلزی هستند که معمولاً دارای چگالی بالا (بیش از ۵ گرم بر سانتی متر مکعب) و عدد اتمی زیاد (بیش از ۶۵) بوده و حتی در غلظت‌های بسیار پایین (ppm یا ppb) می‌توانند اثرات سمی یا زیان‌آور بر محیط‌زیست و سلامت موجودات زنده داشته باشند (Kaur et al., 2019). آلودگی محیط‌زیست به این دسته از فلزات یکی از چالش‌های اساسی عصر حاضر است. برخلاف ترکیبات آلی که قابلیت تجزیه طبیعی دارند، فلزات سنگین در محیط زیست پایدار بوده و از طریق فرآیندهای زیستی در خاک، آب و موجودات زنده تجمع می‌یابند (Ali et al., 2022). این تجمع زیستی می‌تواند منجر به آلودگی زنجیره غذایی و در نهایت، بروز عوارض جدی برای اکوسیستم‌ها و سلامت انسان گردد (Pratish et al., 2018). نیکل، به عنوان یک فلز سنگین، اگرچه در برخی آنزیم‌ها نقش کاتالیزوری دارد، اما غلظت‌های بالای آن در محیط می‌تواند باعث ایجاد استرس اکسیداتیو، اختلال در عملکرد سیستم ایمنی و بروز بیماری‌های مزمن مانند مشکلات تنفسی، سقط جنین و بیماری‌های پوستی در انسان و موجودات زنده شود (Genchi et al., 2020). فعالیت‌های انسانی مانند احتراق سوخت‌های فسیلی، استخراج معادن و فرآیندهای آبکاری فلزی، از مهم‌ترین منابع آلودگی آب و خاک به نیکل محسوب می‌شوند (El-Naggar et al., 2021). میانگین جهانی غلظت نیکل در خاک‌های طبیعی حدود ۲۲ میلی گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (Kabata-Pendias, 2000). این در حالی است که در خاک‌های آلوده، غلظت نیکل می‌تواند به ۲۰۰ تا ۲۶۰۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم برسد (Pishchik et al., 2021)، که این مقدار در خاک‌های طبیعی در محدوده ۱۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم قرار دارد (Srekanth et al., 2013; Yusuf et al., 2011). حضور طولانی مدت نیکل در خاک، به دلیل پایداری و تحرک نسبتاً بالای آن، تهدیدی جدی برای سلامت محیط زیست و موجودات زنده محسوب می‌شود. لذا، یافتن راهکارهای پایدار و کارآمد برای پاکسازی و احیای خاک‌های آلوده به این فلزات، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در دهه‌های اخیر، روش‌های مختلفی مانند پاکسازی فیزیکی، شیمیایی و زیستی برای اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین توسعه یافته است. از میان این روش‌ها، گیاه‌پالایی به عنوان یک روش سبز و پایدار شناخته می‌شود (Farraji et al., 2020). با این حال، زیست‌فراهمی^۱ پایین فلزات در منطقه ربروسفر گیاه، یکی از محدودیت‌های اصلی این روش است (Dotaniya & Meena, 2015). خاک‌های آهکی به دلیل pH بالا و وجود مقادیر زیاد کربنات کلسیم، قابلیت دسترسی عناصر غذایی و به ویژه فلزات سنگین را برای گیاهان کاهش می‌دهند (Bolan et al., 2023). این شرایط باعث می‌شود تا گیاهان کاشته شده در این خاک‌ها، نتوانند به اندازه کافی عناصر هدف را جذب کرده و در نتیجه، فرآیند گیاه‌پالایی عناصر سنگین به‌طور قابل توجهی تحت تأثیر قرار می‌گیرد. فلزات سنگین در محیط قلیایی خاک‌های آهکی تمایل به تشکیل ترکیبات نامحلول دارند که برای گیاهان قابل جذب نیستند. این امر باعث کاهش زیستی فلزات سنگین در اندام‌های هوایی و ریشه گیاهان شده و کارایی گیاه‌پالایی را کاهش می‌دهد. برای بهبود کارایی گیاه‌پالایی در خاک‌های آهکی، می‌توان از روش‌های مختلفی مانند اصلاح شیمیایی خاک و کاربرد عوامل کلات‌کننده مانند مواد هیومیک استفاده کرد (Vargas et al., 2016). بر اساس مطالعات انجام شده، اسید هیومیک به عنوان بخشی از مواد هیومیکی، با تشکیل کمپلکس با فلزات سنگین، حلالیت آن‌ها را افزایش داده و جذب آن‌ها توسط ریشه گیاهان را تسهیل می‌کند (Saffari & saffari, 2021). با این حال، تأثیر مواد هیومیک بر رفتار فلزات سنگین پیچیده بوده و به عوامل مختلفی مانند نوع فلز، خصوصیات خاک و نوع ترکیب هیومیک بستگی دارد. مطالعات گذشته نتایج متفاوتی را در مورد تأثیر مواد هیومیکی بر تحرک و دسترسی زیستی فلزات سنگین ارائه داده‌اند. برخی مطالعات کاهش تحرک و دسترسی زیستی فلزات را در حضور اسید هیومیک گزارش کرده‌اند (Gondar et al., 2006; Senesi and Loffredo, 2005; Garcia-Mina, 2006; Xiong et al., 2013). در طرف مقابل، نتایج برخی از مطالعات دیگر نشان‌دهنده افزایش قابلیت دسترسی زیستی فلزات سنگین در حضور اسید هیومیک بوده است (Saffari & saffari, 2021; Zhang et al., 2023). از طرفی، نتایج نشان داده است که اسید فولویک به عنوان یک جزء از مواد هیومیکی، پتانسیل بالایی برای بهبود پاکسازی آلودگی فلزات سنگین در رسوبات دارد (Song et al., 2023). این ماده با تشکیل ترکیبات ویژه با فلزات، افزایش حلالیت آن‌ها و تسهیل جذب توسط گیاهان، می‌تواند به پاکسازی محیط کمک کند (Song et al., 2023). همچنین، اسید فولویک می‌تواند در فرآیندهای اکسیداسیون و کاهش فلزات نقش داشته

¹ Bioavailability

باشد (Song et al., 2023). این نتایج متناقض از اثرات مواد هیومیکی بر رفتار عناصر سنگین نشان دهنده پیچیدگی تعاملات بین این دسته از فلزات، مواد هیومیک و محیط خاک است که نیاز به تحقیقات بیشتر در این زمینه را برجسته می‌سازد.

جهت ارزیابی دقیق تأثیر کلات‌کننده‌های مختلف از جمله مواد هیومیک بر رفتار عناصر در محیط خاک، می‌توان از طیف وسیعی از روش‌های تحلیلی بهره برد. این روش‌ها شامل سینتیک جذب و واجذب، تعیین اشکال شیمیایی عناصر (با استفاده از روش عصاره‌گیری دنباله‌ای)، بررسی همدمای جذب سطحی و ارزیابی قابلیت دسترسی عناصر برای گیاهان می‌باشند. به کارگیری این روش‌ها، امکان تحلیل جامع و دقیق فرآیندهای جذب، انتقال و تحول عناصر در خاک را فراهم می‌آورد. افزایش بیشتر از واجدبی هر عنصر و همچنین افزایش شکل‌های شیمیایی متحرک (شکل‌های تبادلی و کربناتی) هر عنصر، نشان از کارایی بالاتر هر عامل کلات‌کننده در افزایش قابلیت دسترسی عناصر در خاک دارد (Saffari and Saffari, 2020). در طرف مقابل، کاهش واجدبی از یک سو و افزایش شکل‌های غیر متحرک مانند شکل‌های باقیمانده و احیایی، نشان‌دهنده کارایی بالای بخش هیومیکی در تثبیت عناصر سنگین در خاک می‌باشد (Rong et al., 2020). با توجه به اهمیت موضوع و کمبود مطالعات جامع در زمینه تأثیر مواد هیومیکی بر رفتار عناصر سنگین در خاک‌های آهکی، هدف اصلی این پژوهش، بررسی تأثیر اجزای مختلف مواد هیومیکی استخراج‌شده از سنگ لئوناردیت شامل هیومیک اسید، فولویک اسید و ترکیب آن‌ها بر قابلیت دسترسی نیکل در یک خاک آهکی است. برای این منظور، از تحلیل سینتیکی واجذب نیکل و تعیین شکل‌های شیمیایی آن به‌عنوان شاخص‌های کلیدی استفاده شده است. این پژوهش از جنبه نوآورانه نیز حائز اهمیت است؛ چراکه نخستین مطالعه‌ای به شمار می‌رود که به مقایسه هم‌زمان اثر هیومیک اسید، فولویک اسید و ترکیب آن‌ها بر رفتار نیکل در خاک آهکی می‌پردازد.

مواد و روش‌ها

استخراج مواد هیومیک از لئوناردیت

مواد هیومیک مورد استفاده در این مطالعه از منابع لئوناردیت واقع در استان کرمان استخراج شدند. برای استخراج اسید هیومیک (HA)، اسید هیومیک-فولویک اسید (HA+FA) و اسید فولویک (FA) از روش پیشنهادی انجمن بین‌المللی مواد هیومیک (IHSS) استفاده شد (Swift, 1996). برای این منظور، ابتدا لئوناردیت با هیدروکسید پتاسیم ۰/۵ مولار به نسبت ۱ به ۱۰ (وزنی به حجمی) مخلوط و به مدت ۲۴ ساعت (در محیط تاریک) با شدت ۱۶۰ دور در دقیقه همزده شد. سپس فاز محلول (HA+FA) از فاز رسوب (هیومین) با استفاده از فرایند سانتریفیوژ (۲۰۰۰ دور در دقیقه) جدا شد و نیمی از محلول به عنوان HA+FA نگهداری شد. سپس اسید کلریدریک (HCl) ۶ مولار به نیم دیگر محلول باقی مانده اضافه شد تا pH محلول به محدوده ۱-۲ برسد. در این شرایط، HA رسوب و جدا شد. محلول زلال زرد رنگ رویی جدا شده به عنوان FA در نظر گرفته شد. HA جدا شده با HCl-HF ۰/۳-۰/۱ مولار خالص‌سازی و با آب مقطر شستشو داده شد تا pH به حدود ۴-۵ رسید و در نهایت در دمای ۴۵ درجه سلسیوس خشک شد. راندمان استخراج HA از معادله ۱ محاسبه شد (Moradkhani et al., 2021):

معادله (۱)

$$E (\%) = \frac{M}{N} \times 100$$

E: راندمان استخراج (%)

M: مقدار اسید هیومیک استخراج شده (گرم)

N: مقدار لئوناردیت استفاده شده برای استخراج (گرم)

همچنین، به منظور تعیین اندازه مواد هیومیکی و میزان آروماتیک بودن هیومیک اسید استخراج شده، مقادیر E3/E5 و E4/E6 نیز تعیین شد. نسبت E3/E5 اندازه مولکولی مواد هیومیک را نشان می‌دهد. افزایش این نسبت با کاهش اندازه مولکولی و کاهش آن با افزایش اندازه مولکولی مرتبط است (Aranganathan et al., 2019). در طرف مقابل، نسبت E4/E6 برخی ویژگی‌های ساختاری اسید هیومیک مانند میزان آروماتیک یا آلیفاتیک بودن را نشان می‌دهد. این نسبت نشانگر درجه هوموسازی است

(Aranganathan et al., 2019). بدین منظور، ۳ میلی گرم از اسید هیومیک استخراج شده در ۱۰ میلی لیتر بافر بی کربنات سدیم ۰/۰۵ مولار حل شد. سپس اندازه گیری جذب در طول موج های ۳۵۰ نانومتر (E3)، ۴۶۵ نانومتر (E4)، ۵۵۰ نانومتر (E5) و ۶۶۵ نانومتر (E6) با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-VIS (Cary 50) انجام شد.

نمونه برداری از خاک و خصوصیات آن

به منظور بررسی اثرات مواد هیومیک استخراج شده از لئوناردیت بر رفتار نیکل، یک نمونه خاک (Typic Calcixerepts) از افق سطحی (۰-۳۰ سانتی متر) واقع در استان کرمان تهیه شد. برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه، پس از عبور از الک ۲ میلی متری، با روش هایی معمول اندازه گیری شد. بافت خاک و کربنات کلسیم معادل به ترتیب با استفاده از روش هیدرومتر (Bouyoucos, 1962) و تیتراسیون با اسید کلریدریک (Loeppert and Suarez, 1996)؛ pH و EC خاک به ترتیب در خمیر اشباع و عصاره خمیر اشباع؛ ماده آلی خاک و ظرفیت تبادل کاتیونی به ترتیب با روش اکسیداسیون مرطوب (Nelson and Sommers, 1996) و جایگزینی کاتیون های قابل تعویض با استات سدیم (Sumner and Miller, 1996)، مورد اندازه گیری قرار گرفت. مقدار نیتروژن کل خاک با استفاده از روش کج لداال (Bremner and Mulvaney, 1982)، فسفر قابل جذب با روش رنگ سنجی آلی مولیبدات و قرائت با دستگاه اسپکتروفتومتر (Murphy and Riley, 1962)، و پتاسیم قابل دسترس نیز از طریق عصاره گیری با استات آمونیوم ۱ نرمال در pH برابر با ۷ (Pratt, 1965) و اندازه گیری با دستگاه فلیم فتومتر تعیین گردید. به منظور تعیین مقادیر فلزات، نیکل کل با استفاده از عصاره گیر اسید نیتریک ۴ مولار (Sposito et al., 1982) و نیکل، آهن، مس، منگنز و روی قابل دسترس با عصاره گیر DTPA استخراج شدند (Lindsay and Norvell, 1978). سپس غلظت عناصر مذکور با استفاده از دستگاه طیف سنجی جذب اتمی اندازه گیری شد (Varian Spectra AA-10). بر اساس نتایج، بافت خاک مورد مطالعه لوم سیلتی (شن ۴۴ درصد، سیلت ۵۲ درصد و رس ۴ درصد) بود. مقدار pH و هدایت الکتریکی (EC) به ترتیب ۷/۹۱ و ۲/۵۳ دسی زیمنس بر متر بدست آمد. مقدار ماده آلی خاک نسبتاً کم و برابر با ۰/۵۸ درصد بود. میزان کربنات کلسیم خاک ۱۷/۶ درصد تعیین شد که بیانگر آهکی بودن این خاک است. مقدار ازت قابل دسترس، فسفر قابل دسترس و پتاسیم قابل دسترس به ترتیب ۰/۰۶ درصد، ۴/۸۳ میلی گرم بر کیلوگرم و ۲۸۳ میلی گرم بر کیلوگرم بود. علاوه بر این، مقادیر آهن، مس، روی و منگنز استخراج شده با DTPA به عنوان فرم های قابل دسترس، به ترتیب ۳، ۱/۳۵، ۰/۱۷ و ۲/۸۵ میلی گرم بر کیلوگرم بود. همچنین مقادیر کل و قابل دسترس نیکل در خاک مورد مطالعه به ترتیب ۲۰ میلی گرم بر کیلوگرم و ناچیز (توسط دستگاه تشخیص داده نشد) بود.

اعمال تیمار و فرایند خوابانیدن

این پژوهش به صورت طرح کاملاً تصادفی با چهار تیمار و سه تکرار اجرا شد. خاک مورد مطالعه با نیترات نیکل و در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم آلوده شد (که با احتساب غلظت اولیه نیکل در خاک، مجموع آلودگی نیکل به ۱۲۰ میلی گرم بر کیلوگرم رسید)؛ به این صورت که محلول نیترات نیکل به طور یکنواخت بر سطح خاک اسپری گردید. پس از خشک شدن کامل، خاک ها به خوبی هم زده شدند تا نیکل به صورت یکنواخت در نمونه ها توزیع شود. سپس نمونه ها به مدت یک ماه در شرایط ظرفیت زراعی و دمای اتاق نگهداری شدند تا تعادل اولیه نیکل در خاک انجام گیرد. سپس، تیمارهای اصلاحی شامل اسید هیومیک (HA)، اسید فولویک (FA) و ترکیب اسید هیومیک-فولویک اسید (HA+FA) به صورت جداگانه به خاک اضافه گردید. برای هر کیلوگرم خاک آلوده، ۲۵ میلی لیتر از محلول های اسید فولویک و اسید هیومیک-فولویک اسید افزوده شد. اسید هیومیک جامد نیز پس از حل شدن در ۲۵ میلی لیتر محلول پتاسیم هیدروکسید ۰/۵ مولار (به نسبت ۱:۱ وزنی به حجمی) به خاک اضافه شد. همچنین، یک تیمار شاهد (بدون افزودن اصلاحی) به عنوان گروه کنترل در نظر گرفته شد (Control). کلیه نمونه ها به مدت ۳ ماه در شرایط رطوبتی ظرفیت زراعی نگهداری شده و سپس برای انجام آزمایشات سینتیک واجذب و شناسایی اشکال شیمیایی نیکل آماده سازی شدند.

سینتیک واجذبی و شکل‌های شیمیایی نیکل

برای ارزیابی سینتیک واجذب نیکل از خاک‌های تیمار شده، آزمایش‌ها بر اساس روش ارائه شده توسط Dang et al. (1994) انجام گرفت. به این منظور، از هر نمونه خاک تیمار شده، ۵ گرم برداشته و به لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد. سپس، ۲۵ میلی‌لیتر محلول EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid, Sigma-Aldrich) ۰/۰۱ مولار تنظیم شده در pH ۷ به عنوان عصاره گیر به هر لوله اضافه گردید. لوله‌ها در دستگاه شیکر با سرعت ثابت ۱۵۰ دور بر دقیقه در مدت زمان‌های مختلف (۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۹۶۰، ۱۹۲۰، ۳۸۴۰ و ۷۶۸۰ دقیقه) تکان داده شدند. پس از هر مرحله، نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شده (Hettich EBA 200) و محلول رویی (عصاره) برای اندازه‌گیری غلظت نیکل با استفاده از دستگاه جذب اتمی آماده‌سازی شد. تمام آزمایش‌ها در سه تکرار انجام شدند تا دقت نتایج افزایش یابد.

داده‌های خروجی از واجذبی نیکل بر معادله دو مرحله‌ای مرتبه اول (از مدل‌های واکنشی چند گانه مرتبه اول) برازش داده شد (معادله ۲). این معادله از اجزای ذیل تشکیل شده است:

$$q = Q_1 (1 - e^{-k_1 t}) + Q_2 (1 - e^{-k_2 t}) \quad \text{معادله (۲)}$$

در معادله فوق، Q_1 مقدار واجذب شده عنصر (میلی گرم بر کیلوگرم خاک) در زمان t را نشان می‌دهد. پارامترهای Q_1 (میلی گرم بر کیلوگرم) و Q_2 (میلی گرم بر کیلوگرم) به ترتیب حداکثر مقدار جذب در دو مرحله سریع (بخش متحرک عنصر و به آسانی قابل استخراج) و کند (بخش نسبتاً متحرک عنصر و کمتر قابل استخراج) را نشان می‌دهند. K_1 و K_2 نیز ثابت‌های سرعت این دو مرحله هستند. محاسبه پارامترهای مذکور با استفاده از نرم‌افزار Excel و ابزار Solver انجام گرفت. جهت تعیین دقیق گونه‌های شیمیایی نیکل و ارزیابی پتانسیل تحرک آن در محیط خاک‌های تیمار شده، از روش عصاره‌گیری متوالی Singh et al. (1988) بهره گرفته شد. در این روش، با استفاده از مجموعه‌ای از محلول‌های استخراج کننده با قدرت یونش متفاوت، نیکل به اشکال شیمیایی گوناگونی نظیر تبادل، کربناتی، آلی، اکسیدی و باقی‌مانده تشکیل گردید (جدول ۱). شکل باقی مانده از تفاضل مقادیر نیکل و مجموع سایر شکل‌ها بدست آمد. با محاسبه مقدار نیکل استخراج شده در هر مرحله و تعیین فاکتور تحرک، امکان ارزیابی دقیق‌تر انتقال نیکل از فاز جامد به فاز محلول فراهم آمد. شاخص تحرک نیکل در خاک‌های تیمار شده با استفاده از معادله ۳ تعیین شد.

$$\text{معادله (۳)} \quad 100 \times \frac{\text{شکل کربناتی + شکل تبدیلی}}{\text{مجموع شکل‌های شیمیایی نیکل}} = \text{فاکتور تحرک نیکل}$$

جدول ۱- روش عصاره‌گیری متوالی مورد استفاده در پژوهش حاضر

مرحله عصاره‌گیری	شکل شیمیایی استخراج شده	نسبت خاک به عصاره گیر	مدت زمان تکان دادن	غلظت عصاره گیر	نماد
۱	تبدیلی	۲/۵ به ۱۰	۲ ساعت	۱ مولار نیترات منیزیم	EX
۲	کربناتی	۲/۵ به ۱۰	۵ ساعت	۱ مولار استات سدیم (پ هاش ۵)	Car
۳	آلی*	۲/۵ به ۵	۳۰ دقیقه در حمام آب جوش	۰/۷ مولار هیپوکلریت سدیم (پ هاش ۸/۵)	Om
۴	متصل به اکسیدهای منگنز	۲/۵ به ۲۵	۳۰ دقیقه در حمام آب جوش	۰/۱ مولار هیدروکسید آمین هیدروکلرید (پ هاش ۲)	Mn-OX
۵	متصل به اکسیدهای آهن بی شکل	۲/۵ به ۲۵	۳۰ دقیقه در آب ۵۰ درجه	۰/۲۵ مولار هیدروکسید آمین هیدروکلرید + ۰/۲۵ مولار اسید هیدروکلرید	FeA-Ox
۶	متصل به اکسیدهای آهن متبلور	۲/۵ به ۲۵	۳۰ دقیقه در حمام آب جوش	۰/۲ مولار اگزالات آمونیوم + ۰/۲ مولار اسید اگزالیک + ۰/۱ مولار اسید آسکوربیک	FeC-Ox

* سه مرتبه تکرار

به منظور مقایسه آماری میانگین‌ها، از آزمون واریانس یکطرفه (ANOVA) و آزمون آماری توکی در نرم‌افزار آماری SAS 9.1.3 استفاده گردید. همچنین، برای تجسم بهتر داده‌ها و بررسی روابط بین متغیرها، نمودارهای توصیفی در نرم‌افزار اکسل ۲۰۱۶ ترسیم و تحلیل همبستگی در نرم‌افزار SPSS 26 انجام شد.

نتایج و بحث

خصوصیت هیومیک اسید استخراجی

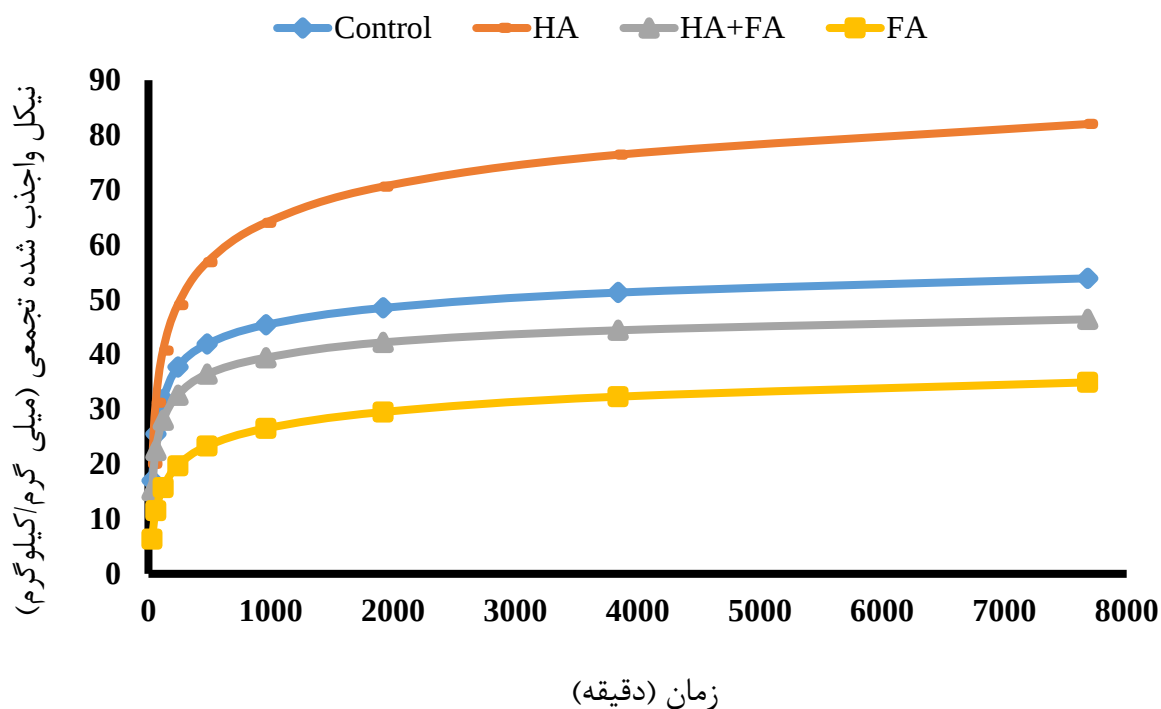
بر اساس یافته‌های پژوهش حاضر، راندمان استخراج هیومیک اسید به میزان ۳۸ درصد تعیین گردید. همچنین، نسبت‌های جذب نوری E3/E5 و E4/E6 برای هیومیک اسید استخراج شده از منبع لئوناردیت به ترتیب برابر با ۳/۳۵ و ۴/۴۷ محاسبه شدند. این مقادیر نشان‌دهنده ساختار آروماتیک نسبتاً بالا و وزن مولکولی متوسط در ترکیب استخراج شده می‌باشند که ضمن تأیید خصوصیات شیمیایی آن، کیفیت قابل قبول محصول نهایی را نیز برجسته می‌سازد. به طور خاص، نسبت E4/E6 بالاتر نشان‌دهنده وجود ترکیبات آروماتیک بیشتر در ساختار اسید هیومیک است که می‌تواند به بهبود ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی خاک کمک کند. از سوی دیگر، نسبت E3/E5 که به اندازه مولکولی اشاره دارد، نشان‌دهنده این است که اسید هیومیک استخراج شده از لئوناردیت دارای ساختارهای پیچیده‌تری است که می‌تواند تأثیر مثبتی بر قابلیت جذب و نگهداری آب و مواد مغذی در خاک داشته باشد (Aranganathan et al., 2019). (Khosravi et al (2023). در مطالعه خود به بررسی مقادیر نسبت‌های E3/E5 و E4/E6 در اسید هیومیک‌های استخراج شده از منابع آلی کمپوست کود گاوی، ورمی‌کمپوست، کمپوست زباله شهری، کود گوسفندی و کود مرغی پرداختند. نتایج نشان داد که بیشترین نسبت E3/E6 در اسید هیومیک استخراج شده از کود مرغی (۱۲/۸۱) و کود گوسفندی (۱۰/۶۱) بوده است، در حالی که کمترین مقدار این نسبت در کمپوست زباله شهری (۲) ثبت شد. همچنین، نسبت E4/E6 نیز در اسید هیومیک استخراج شده از کود مرغی (۷/۳۱) بالاترین مقدار را داشت و در مقابل، کمترین مقدار این نسبت در اسید هیومیک حاصل از کمپوست زباله شهری (۴/۷) مشاهده شد. این نتایج به وضوح نشان‌دهنده تنوع قابل توجه در ویژگی‌های ساختاری اسیدهای هیومیک استخراج شده از منابع مختلف است و اهمیت منبع استخراج را در تعیین کیفیت و کارایی این ترکیبات تأکید می‌کند.

سینتیک و اجذبی نیکل

شکل ۱، مقادیر نیکل واجذب شده در طول زمان در خاک شاهد و خاک‌های تیمار شده را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج بدست آمده، روند واجذبی در همه تیمارهای مورد بررسی به صورت دوفازی مشاهده می‌شود. واجذبی با سرعت بالا در زمان‌های ابتدایی و سپس کاهش سرعت واجذبی و رسیدن به حالت تعادل در همه نمونه‌ها قابل مشاهده می‌باشد. بر اساس نتایج مطالعات گذشته، واجذبی با سرعت بالا در ابتدای فرایند واجذب به شکل‌های شیمیایی با قابلیت دسترسی بالا نسبت داده می‌شود (Saffari et al., 2015). در طرف مقابل، کاهش سرعت واجذب در ادامه فرایند، به شکل‌های شیمیایی با قابلیت دسترسی پایین ارتباط داده شده است که با گذشت زمان، میزان قابلیت دسترسی نسبتاً ثابت و کند می‌باشد (Saffari et al., 2015). نتایج حاصل از روند واجذبی تیمارهای مورد بررسی، نشان از اثرات متفاوت تیمارها بر واجذبی نیکل دارد. کاربرد اسید هیومیک سبب افزایش فرایند واجذب نیکل در مقایسه با نمونه شاهد شده است. در طرف مقابل، کاربرد دو تیمار اسید فولویک و اسید هیومیک-اسید فولویک سبب کاهش واجذبی نیکل در مقایسه با نمونه شاهد گردیده است. به منظور بررسی بهتر از اثربخشی تیمارهای مورد مطالعه بر واجذبی نیکل، تجزیه واریانس و مقایسه میانگین اثرات تیمارهای مختلف در جدول ۲ نشان داده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده، کاربرد تیمارهای مختلف، اثرات معنی‌داری در سطح احتمال ۱ درصد بر مقادیر نیکل واجذب شده در همه زمان‌های مورد مطالعه داشت. نتایج مقایسه میانگین اثر تیمارهای مختلف بر میزان واجذب نشان داد که به جز در زمان ابتدایی واجذب (۳۰ دقیقه اول)، که تفاوت معنی‌داری بین تیمار شاهد و تیمار حاوی اسید هیومیک-اسید فولویک مشاهده نشد، سایر تیمارها در اغلب زمان‌های فرایند واجذب، تفاوت معنی‌داری با یکدیگر و با تیمار شاهد داشتند (در سطح احتمال یک درصد و بر اساس آزمون چنددامنه‌ای

توکی). به منظور مقایسه بهتر از اثرات تیمارهای مورد بررسی بر میزان واجذب نیکل، مقادیر تجمعی از واجذب نیکل پس از ۷۶۸۰ دقیقه در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، کاربرد اسید هیومیک سبب افزایش ۵۲/۱۳ درصدی واجذب نیکل شده است. در طرف مقابل، کاربرد اسیدهیومیک-اسیدفولویک و اسید فولویک به تنهایی، به ترتیب سبب کاهش ۱۳/۹۱ و ۳۵/۲۵ درصدی واجذب نیکل در مقایسه با نمونه شاهد شد. به طور کلی نتایج سینتیک واجذبی مطالعه حاضر نشان از اثرات افزایشی اسید هیومیک بر واجذب نیکل و کاهش واجذب نیکل در تیمارهای اسیدهیومیک-اسیدفولویک و اسید فولویک به تنهایی دارد. مطالعات Yu et al. (2002) نشان داده است که اسید فولویک سبب افزایش دسترسی کادمیم در خاک شده است، در حالی که اسید هیومیک اثر بازدارنده و غیرفعال کننده‌ای بر استخراج مؤثر کادمیم و سرب داشته است. در طرف مقابل، Wang et al. (2024) در مطالعه خود از اثر کاربرد اسیدهیومیک و اسیدفولویک بر قابلیت دسترسی مولیبدن در خاک نشان دادند که کاربرد هر دو ماده سبب کاهش بخش‌های قابل تبادل و احیایی مولیبدن در خاک شده اند و مولیبدن را در خاک تثبیت کرده‌اند. بر اساس گزارشهای انجام شده، اسید فولویک، یک ماده آلی طبیعی، حاوی گروه‌های عاملی مانند کربوکسیل و فنول هیدروکسیل است که می‌تواند کمپلکس‌های قوی با یون‌های فلزی سنگین مانند نیکل تشکیل دهد (Krachler et al., 2015). این اتصال می‌تواند دسترسی نیکل را برای جذب توسط گیاهان یا شسته شدن به آب زیرزمینی کاهش دهد. همچنین اسید فولویک، می‌تواند به عنوان یک پل بین یون‌های نیکل و ذرات خاک عمل کند و یک کمپلکس تشکیل دهد که احتمال مهاجرت و تحرک آن به عنوان بخش با قابلیت تحرک بالا را کمتر کند (Bahemmat et al., 2016). (Bahemmat et al., 2016). در مطالعات خود نشان داد که اسید فولویک می‌تواند یون‌های عناصر سنگین را روی سطح خود جذب کند و از حرکت آن‌ها در خاک جلوگیری کند، که این فرآیند تحت تأثیر عواملی مانند pH، قدرت یونی و ویژگی‌های خاص FA و خاک قرار دارد. Wang et al. (2021) نیز در مطالعه خود نشان دادند که اسید فولویک می‌تواند با سایر اجزای خاک برای مکان‌های جذب رقابت کند و جذب عناصر سنگین را کاهش دهد. Zhong et al. (2009) در مطالعات خود نشان دادند که اسیدهای هیومیک می‌توانند از طریق مکانیسم‌های پیچیده مختلف بر شکل و فعالیت فلزات سنگین تأثیر بگذارند. این دسته از مواد آلی قادرند با اجزای کلوئیدی معدنی، کمپلکس‌های آلی-معدنی تشکیل داده یا با کاتیون‌های ساختاری موجود در ترکیبات معدنی وارد واکنش شده و کمپلکس تشکیل دهند؛ در نتیجه، ویژگی‌های سطحی و ظرفیت جذب خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهند. افزون بر این، این مواد می‌توانند از طریق فرآیند کلاته‌سازی، گونه‌های شیمیایی فلزات سنگین را تغییر داده و موجب افزایش قابلیت دسترسی زیستی عناصر شوند. (Yildirim et al., 2021) در بررسی اثرات کاربرد اسید هیومیک + اسید فولویک بر اثرات نامطلوب کادمیم بر رشد گیاه، فیزیولوژی و خواص بیوشیمیایی تربچه بیان داشتند که ترکیب مذکور با تشکیل ترکیباتی از طریق پیوندهای قوی با فلزات سنگین سمی، حلالیت و زیست‌دسترسی‌پذیری این فلزات را تغییر می‌دهد، که در نتیجه آن فشار ناشی از فلزات سنگین بر رشد گیاه کاهش می‌یابد. این پیوندهای قوی که با فلزات سنگین تشکیل می‌شوند، به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) اسیدهای هیومیک و فولویک است. به دلیل تعداد بالای گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل فنولی در ساختار خود، مواد هیومیکی دارای ظرفیت تبادل کاتیونی بالایی هستند که برای اسید هیومیک بین ۶۰۰ تا ۸۹۰ سانتی‌مول (+)/کیلوگرم و برای اسید فولویک بین ۱۰۰۰ تا ۱۲۳۰ سانتی‌مول (+)/کیلوگرم است (Tan, 2003). این مقادیر ۵ تا ۱۰۰ برابر بیشتر از ظرفیت تبادل کاتیونی کانی‌های رسی معمولی است، که مواد هیومیکی را به عوامل تثبیت‌کننده ایده‌آلی تبدیل می‌کند.

به منظور بررسی و پیش بینی روند واجذب نیکل در نمونه‌های مورد مطالعه، مدل دو مرحله‌ای مرتبه اول بر داده‌های واجذب برازش و مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج مطالعات پیشین (Saffari & Moazallahi, 2023)، این مدل به دلیل سادگی و توانایی در توصیف فرآیند جذب دو مرحله‌ای، به عنوان یکی از مدل‌های مناسب برای تحلیل داده‌های واجذب عناصر سنگین در محیط‌های خاک انتخاب شد. نتایج حاصل از برازش این مدل بر داده‌های تجربی، در جدول ۳ ارائه شده است. مقادیر بالای ضریب تبیین (R^2) و مقادیر پایین خطای استاندارد (SE) نشان‌دهنده برازش مناسب این مدل بر داده‌های تجربی و توانایی بالای آن در پیش‌بینی فرآیند واجذب نیکل در خاک‌های مورد مطالعه دارد. با توجه به اینکه پارامتر Q_1 به عنوان پارامتر مربوط به بخش متحرک و به راحتی قابل استخراج عنصر سنگین معرفی می‌شود، بنابراین این انتظار وجود دارد که در خاک‌های تیمار شده با HA بیشترین میزان از این پارامتر و در نمونه تیمار شده با اسید فولویک اسید کمترین مقدار مشاهده شود، که این مهم حاصل شد.



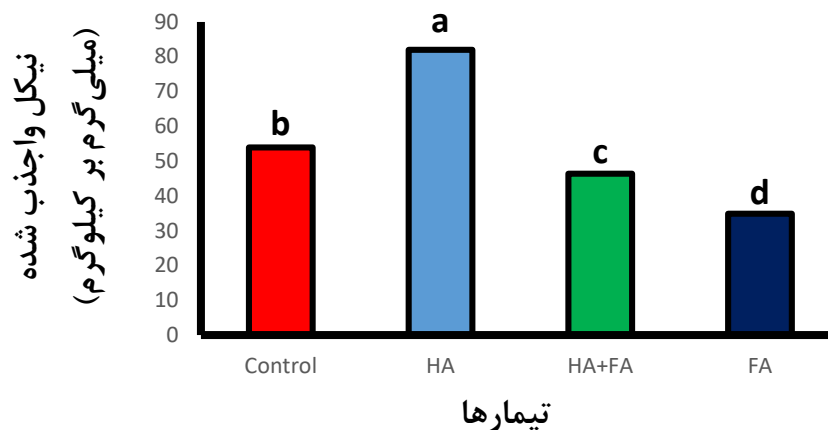
شکل ۱- رهاسازی تجمعی نیکل (میلی گرم بر کیلوگرم) در نمونه‌های تیمار شده

جدول ۲- تجزیه واریانس و مقایسه میانگین اثرات زمان‌های مختلف سینتیک واجذب بر نیکل واجذب شده در خاکهای مورد مطالعه

میانگین مربعات									درجه آزادی	منابع تغییرات
T7680	T3840	T1920	T960	T480	T240	T120	T60	T30		
۱۲۰۶/۲**	۱۰۳۸/۴**	۸۸۶/۵**	۷۲۹/۲**	۵۷۷**	۴۴۲/۸**	۳۲۲/۶**	۲۰۵/۵**	۱۰۴/۱**	۳	تیمار
۶/۶۳	۳/۴۵	۱/۳	۳/۸۵	۰/۱۶	۲/۲۱	۰/۰۱۷	۰/۱۰	۱/۱۱	۸	خطا
۴/۷	۳/۶	۲/۱	۴/۴	۱	۴/۲	۰/۴	۱/۴	۷/۲	-	ضریب تغییرات
میانگین									خاک‌های تیمار شده	
۵۳/۹ ^b	۵۱/۳ ^b	۴۸/۵ ^b	۴۵/۴ ^b	۴۱/۹ ^b	۳۷/۷ ^b	۳۱/۸ ^b	۲۵/۵ ^b	۱۷ ^{b*}	Control	
۸۲ ^a	۷۶/۴ ^a	۷۰/۶ ^a	۶۴ ^a	۵۶/۸ ^a	۴۹ ^a	۴۰/۷ ^a	۳۱/۳ ^a	۲۰ ^a	HA	
۴۶/۴ ^c	۴۴/۴	۴۲/۴ ^c	۳۹/۴ ^c	۳۶/۴ ^c	۳۲/۶ ^c	۲۸ ^c	۲۲/۵ ^c	۱۵/۳ ^b	HA+FA	
۳۴/۹ ^d	۳۲/۳ ^d	۲۹/۵ ^d	۲۶/۵ ^d	۲۳/۳ ^d	۱۹/۷ ^d	۱۵/۷ ^d	۱۱/۵ ^d	۶/۳ ^c	FA	

T: زمان‌های سینتیک واجذبی نیکل؛ ** معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد

*حروف مشترک در هر ستون مطابق آزمون چند دامنه‌ای توکی در سطح ۱ درصد، اختلاف معنی‌داری با یکدیگر ندارند.



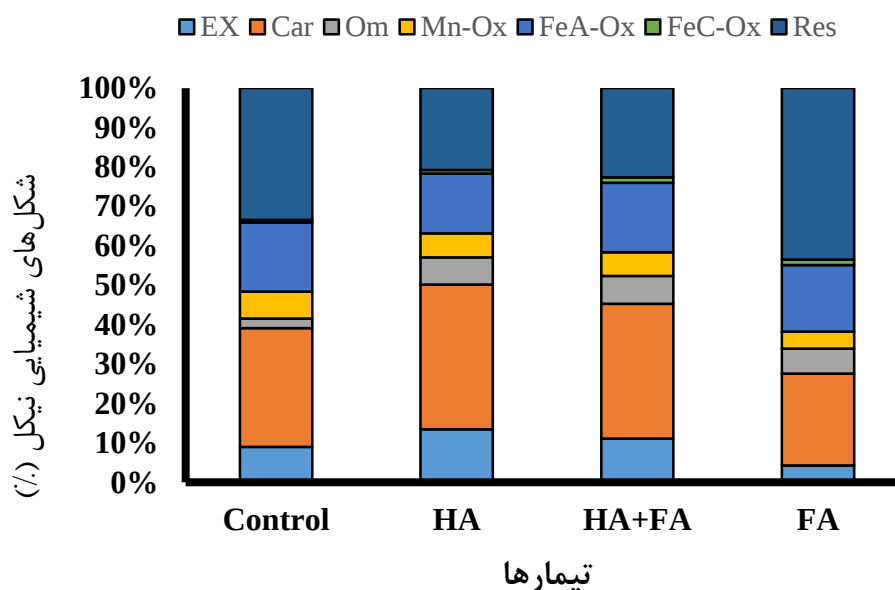
شکل ۲- مقادیر نیکل تجمعی آزاد شده در نمونه خاک‌های تیمار شده در زمان انتهایی آزمایش (۱۲۸۰ دقیقه)

جدول ۳- پارامترهای تخمین زده شده از مدل واکنشی دومرحله‌ای مرتبه اول استفاده شده بر تشریح واجذبی نیکل در خاک‌های تیمار شده

SE	R ²	K ₂	Q ₂	K ₁	Q ₁	خاک‌های تیمار شده
۰/۷۶۰	۰/۹۹۷	۰/۰۸۰	۱۸/۳۷۹	۱/۳۴۴	۳۲/۴۰۳	Control
۰/۹۲۳	۰/۹۹۸	۰/۰۶۴	۳۴/۶۰۳	۱/۱۷۰	۴۱/۶۶۱	HA
۰/۵۷۵	۰/۹۹۷	۰/۰۸۳	۱۶/۰۷۴	۱/۴۳۷	۳۷/۹۰۴	HA+FA
۰/۴۰۵	۰/۹۹۸	۰/۰۵۴	۱۴/۸۸۰	۱/۸۵۵	۱۷/۶۸۷	FA

شکل‌های شیمیایی نیکل

شکل ۳، توزیع نسبی شکل‌های مختلف نیکل در خاک‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. در نمونه شاهد، بیشترین مقدار نیکل (۳۳/۴ درصد) به شکل باقی‌مانده و کمترین مقدار آن (۰/۶۶ درصد) به شکل متصل به اکسیدهای آهن متبلور مشاهده شد. در مطالعات پیشین، بخش اعظم نیکل در خاک‌های آهکی به شکل غیرقابل دسترسی "باقیمانده" شناسایی شده است (Boostani et al., 2020; Saffari et al., 2015).



شکل ۳- توزیع نسبی شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک‌های مورد مطالعه

در نمونه تیمار شده با اسید هیومیک، شکل شیمیایی کربناتی (۳۶/۶۷ درصد) و شکل متصل به اکسیدهای آهن متبلور (۰/۹۱ درصد) به ترتیب بیشترین و کمترین درصد از شکل‌های شیمیایی را به خود اختصاص داد. کاربرد اسید هیومیک-فولویک نیز به مانند کاربرد هیومیک اسید بیشترین و کمترین شکل شیمیایی را به شکل‌های کربناتی (۳۴/۱۴ درصد) و متصل به اکسیدهای آهن متبلور (۱/۳۳ درصد) اختصاص داد. در طرف مقابل، کاربرد اسید فولویک تفاوت بسیار فاحشی با سایر تیمارها از خود نشان داد، به نحوی که بیشترین مقدار نیکل به شکل باقی‌مانده (۴۳/۴۹ درصد) و کمترین مقدار آن به شکل متصل به اکسیدهای آهن متبلور (۱/۴۱ درصد) مشاهده شد. به منظور بررسی بهتر اثرات تیمارها بر شکل‌های شیمیایی نیکل، جدول تجزیه واریانس و مقایسه میانگین مقادیر کمی هر شکل متأثر از تیمارهای مختلف در جدول ۴ نشان داده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده، اثرات تیمارهای مختلف، سبب تغییرات معنی دار در سطح احتمال ۱ درصد در همه شکل‌های شیمیایی نیکل شده است. مقایسه میانگین شکل‌های مختلف شیمیایی نیکل، متأثر از تیمارهای مختلف نشان از اختلاف معنی دار از آزمون آماری چند دامنه‌ای توکی در برخی از تیمارها در شکل‌های شیمیایی دارد. از آنجا که بررسی شکل‌های متحرک، نشان دهنده رفتار هر عنصر در محیط خاک است، تغییر دو شکل تبدلی و کربناتی از اهمیت زیادی برخوردار است. بر اساس نتایج، کاربرد هیومیک اسید و اسید هیومیک-اسید فولویک سبب افزایش معنی دار هر دو شکل تبدلی و کربناتی در سطح یک درصد از آزمون آماری شد. در طرف مقابل، کاربرد اسید فولویک سبب کاهش معنی دار از این دو شکل متحرک، در مقایسه با نمونه شاهد شد.

جدول ۴- تجزیه واریانس و مقایسه میانگین شکل‌های مختلف نیکل در خاک‌های تیمار شده و شاهد

میانگین مربعات							درجه آزادی	منابع تغییرات
Res	FeC-Ox	FeA-Ox	Mn-Ox	Om	Car	EX		
۴۸۱/۶**	۰/۵۴**	۵/۶**	۴/۹**	۲۰/۷**	۱۴۸/۹**	۶۶/۷*	۳	تیمار
۹/۰۱	۰/۰۱	۰/۱۶	۰/۲۸	۰/۰۲	۰/۹۱	۰/۰۱	۸	خطا
۸/۲	۸	۱/۹	۷/۶	۲/۱	۲/۵	۱/۲	-	ضریب تغییرات

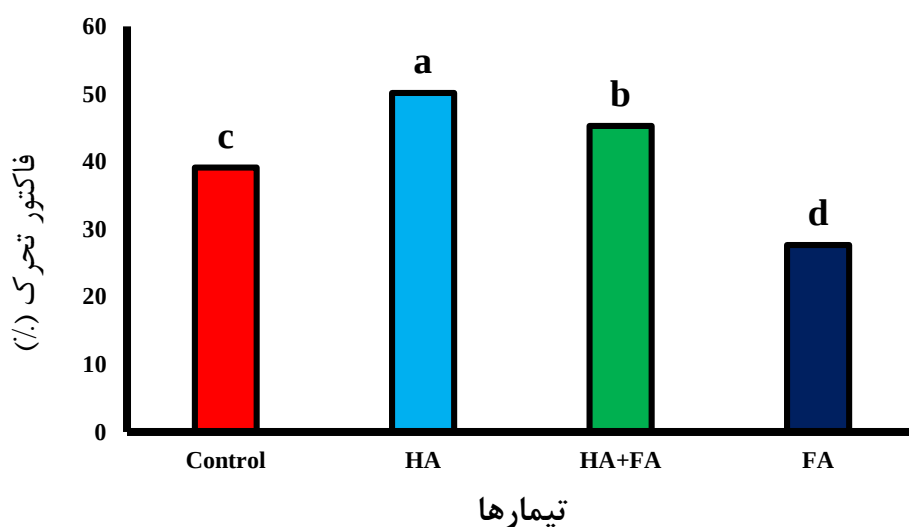
میانگین							خاک‌های تیمار شده	
۴۰/۳ ^b	۰/۸ ^c	۲۱/۳ ^a	۸/۳ ^a	۲/۹ ^c	۳۶/۳ ^c	۱۰/۸ ^{c*}	Control	
۲۵/۱ ^c	۱/۱ ^b	۱۸/۳ ^c	۷/۴ ^a	۸/۳ ^a	۴۴/۳ ^a	۱۶/۳ ^a	HA	
۲۷/۳ ^c	۱/۶ ^a	۲۱/۳ ^a	۷/۳ ^a	۸/۵ ^a	۴۱/۱ ^b	۱۳/۴ ^b	HA+FA	
۵۲/۴ ^a	۱/۷ ^a	۲۰/۳ ^c	۵/۳ ^b	۷/۶ ^b	۲۸/۱ ^d	۵/۳ ^d	FA	

T: زمان‌های سینتیک واجد نیکل؛ ** معنی دار در سطح احتمال ۱ درصد

* حروف مشترک در هر ستون مطابق آزمون چند دامنه‌ای توکی در سطح ۱ درصد، اختلاف معنی داری با یکدیگر ندارند

شکل ۴، فاکتور تحرک نیکل، متأثر از تیمارهای مختلف را نشان می‌دهد. بر این اساس، کاربرد اسید هیومیک و اسید هیومیک-اسید فولویک سبب افزایش معنی دار ۲۸/۲ و ۱۵/۷ درصدی فاکتور تحرک در مقایسه با نمونه شاهد شد. در طرف مقابل، کاربرد فولویک اسید، به صورت معنی داری سبب ۲۹/۳۵ درصدی این فاکتور در مقایسه با نمونه شاهد گردید. بر اساس تحقیقات انجام شده توسط Brunori et al. (2005)، مدل دو مرحله‌ای مرتبه اول به عنوان ابزاری کارآمد برای برآورد کمی شکل‌های مختلف شیمیایی عناصر معرفی شده است. در این مدل، هر یک از پارامترهای Q1 و Q2 به ترتیب با بخش‌های تبدلی، آلی، غیرآلی و باقیمانده عنصر در ارتباط مستقیم است. همبستگی بین پارامترهای این مدل و شکل‌های شیمیایی نیکل در جدول ۵ نشان داده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده، Q1 به عنوان بخش متحرک نیکل که به آسانی قابل استخراج می‌باشد، با شکل‌های تبدلی و کربناتی همبستگی مثبت معنی داری نشان داد. در طرف مقابل Q2، به عنوان بخش نسبتاً متحرک نیکل که قابلیت استخراج کمتری دارد، ارتباط مثبت معنی داری با شکل متصل به اکسیدهای منگنز و ارتباط غیر معنی دار منفی با شکل‌های متصل به اکسیدهای آهن کریستالی و باقی مانده نشان داد. بر اساس نتایج، یافته‌های به‌دست آمده، همخوانی نسبی با نظریه Brunori et

(2005) *al.* و نتایج (2015) *Saffari et al.* داشتند، به طوری که بخش متحرک نیکل (Q1) همبستگی مثبت معنی داری با شکل تبدیلی و مواد آلی، و Q2 همبستگی منفی با اشکال کمتر قابل دسترس مانند باقی مانده و اکسیدهای منگنز نشان داد.



شکل ۴- فاکتور تحرک نیکل در نمونه خاک‌های مورد مطالعه

جدول ۵- ضرایب همبستگی ساده شکل‌های شیمیایی نیکل و پارامترهای بدست آمده از معادله دو مرحله ای مرتبه اول و واجبی نیکل

K ₂	Q ₂	K ₁	Q ₁	
۰/۴۷۱	۰/۷۳۶	۰/۶۶۵	۰/۹۰۷**	EX
۰/۵۰۵	۰/۶۹۱	۰/۶۹۲	۰/۸۷۳*	Car
-۰/۳۵۵	۰/۱۳۳	-۰/۲۳۶	-۰/۰۷۰	Om
۰/۸۰۷	۰/۳۳۰	۰/۸۷۵*	۰/۷۵۶	MnOx
۰/۵۸۰	-۰/۹۰۵**	۰/۳۷۵	-۰/۵۷۱	FeAOx
-۰/۳۵۸	۰/۴۵۷	-۰/۴۱۸	-۰/۷۱۶	FeCOx
۰/۵۱۴	۰/۶۲۳	-۰/۶۹۴	-۰/۷۹۵	Res

* و ** به ترتیب همبستگی در سطح ۵٪ و ۱٪ معنی دار است.

نتیجه گیری کلی

نتایج این تحقیق نشان دهنده تاثیر قابل توجه تیمارهای مختلف اجزای آلی ترکیبات هیومیک بر فرآیند واجبی و شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک است. سینتیک واجبی نشان داد که اسید هیومیک باعث افزایش واجب نیکل می‌شود، در حالی که اسید فولویک و ترکیب اسید هیومیک-فولویک به طور معناداری واجب را کاهش می‌دهند. مدل دو مرحله‌ای مرتبه اول، به خوبی روند واجبی نیکل را در نمونه‌های مورد بررسی توصیف کرد و پارامتر Q1 با شکل‌های تبدیلی و کربناتی نیکل همبستگی نشان دادند. در بررسی شکل‌های شیمیایی نیکل، مشخص شد که اسید هیومیک و ترکیب هیومیک-فولویک سبب افزایش شکل‌های متحرک (تبدلی و کربناتی) شدند، در حالی که اسید فولویک به دلیل توانایی بالای تشکیل کمپلکس‌های پایدار با نیکل، موجب افزایش درصد نیکل در شکل غیرقابل دسترس باقی مانده گردید. همچنین، فاکتور تحرک نیکل با کاربرد اسید هیومیک و ترکیب اسید هیومیک-فولویک افزایش یافت، اما اسید فولویک به طور معنی داری تحرک نیکل را کاهش داد. این نتایج بیانگر آن است که استفاده از اسید فولویک می‌تواند در کاهش تحرک و تثبیت نیکل در خاک‌های آلوده مؤثر باشد، در حالی که اسید هیومیک به

عنوان محرک افزایش تحرک نیکل عمل می‌کند. به طور کلی، این پژوهش نقش کلیدی مواد آلی مختلف را در کنترل رفتار و تحرک عناصر سنگین مانند نیکل در محیط‌های خاکی نشان داده و می‌تواند به عنوان راهکاری برای مدیریت خاک‌های آلوده به این عناصر مطرح شود.

منابع

- Ali, S., Sami, U., Hasnain, U., Arsalan, S., Sohaib, N., Zarmina, A., ... & Rimsha, Z. (2022). Effects of Heavy Metals on Soil Properties and Their Biological Remediation. *Indian J. Pure Appl. Biosci*, 10, 40-46.
- Aranganathan, L., Rajasree, S. R., Suman, T. Y., Remya, R. R., Gayathri, S., Jayaseelan, C., ... & Gobalakrishnan, M. (2019). Comparison of molecular characteristics of Type A humic acids derived from fish waste and sugarcane bagasse co-compost influenced by various alkaline extraction protocols. *Microchemical Journal*, 149, 104038.
- Bahemmat, M., Farahbakhsh, M., & Kianirad, M. (2016). Humic substances-enhanced electroremediation of heavy metals contaminated soil. *Journal of hazardous materials*, 312, 307-318.
- Bolan, N., Srivastava, P., Rao, C. S., Satyanaraya, P. V., Anderson, G. C., Bolan, S., ... & Kirkham, M. B. (2023). Distribution, characteristics and management of calcareous soils. *Advances in agronomy*, 182, 81-130.
- Boostani, H. R., Hardie, A. G., & Najafi-Ghiri, M. (2020). Chemical fractions and bioavailability of nickel in a Ni-treated calcareous soil amended with plant residue biochars. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 66(6), 730-742.
- Bouyoucos, G. J. (1962). Hydrometer method improved for making particle size analyses of soils 1. *Agronomy journal*, 54(5), 464-465.
- Bremner, J. M., & Mulvaney, C. S. (1982). Nitrogen-Total Pp. 595-623. *Methods of Soil Analysis, American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA*.
- Brunori, C., Cremisini, C., D'annibale, L., Massanisso, P., & Pinto, V. (2005). A kinetic study of trace element leachability from abandoned-mine-polluted soil treated with SS-MSW compost and red mud. Comparison with results from sequential extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(7), 1347-1354.
- Dang, Y. P., Dalal, R. C., Edwards, D. G., & Tiller, K. G. (1994). Kinetics of zinc desorption from Vertisols. *Soil Science Society of America Journal*, 58(5), 1392-1399.
- Dotaniya, M. L., & Meena, V. D. (2015). Rhizosphere effect on nutrient availability in soil and its uptake by plants: a review. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section B: Biological Sciences*, 85, 1-12.
- El-Naggar, A., Ahmed, N., Mosa, A., Niazi, N. K., Yousaf, B., Sharma, A., ... & Chang, S. X. (2021). Nickel in soil and water: Sources, biogeochemistry, and remediation using biochar. *Journal of hazardous materials*, 419, 126421.
- Farraji, H., Robinson, B., Mohajeri, P., & Abedi, T. (2020). Phytoremediation: Green technology for improving aquatic and terrestrial environments. *Nippon. J. Environ. Sci*, 1, 1-30.
- Garcia-Mina, J. M. (2006). Stability, solubility and maximum metal binding capacity in metal-humic complexes involving humic substances extracted from peat and organic compost. *Organic Geochemistry*, 37(12), 1960-1972.
- Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., & Catalano, A. (2020). Nickel: Human health and environmental toxicology. *International journal of environmental research and public health*, 17(3), 679.
- Gondar, D., López, R., Fiol, S., Antelo, J. M., & Arce, F. (2006). Cadmium, lead, and copper binding to humic acid and fulvic acid extracted from an ombrotrophic peat bog. *Geoderma*, 135, 196-203.
- Kabata-Pendias, A. (2000). Trace elements in soils and plants. CRC press.
- Kaur, R., Sharma, S., & Kaur, H. (2019). Heavy metals toxicity and the environment. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 1, 247-249.

- Khosravi, S., Nezami, S., & Fatemi, A. (2023). Comparison of structural diversity of humic acid types extracted from conventional organic sources in agriculture. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 54(1), 123-134.
- Krachler, R., Krachler, R. F., Wallner, G., Hann, S., Laux, M., Recalde, M. F. C., ... & Keppler, B. K. (2015). River-derived humic substances as iron chelators in seawater. *Marine chemistry*, 174, 85-93.
- Lindsay, W. L., & Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil science society of America journal*, 42(3), 421-428.
- Loeppert, R. H., & Suarez, D. L. (1996). Carbonate and gypsum. Methods of soil analysis. Part, 3, 437-474.
- Moradkhani, P., Oustan, S., Reyhanitabar, A., & Alidokht, L. (2021). Efficiency of humic acid from various organic sources for reducing hexavalent chromium in aqueous solutions. *Pollution*, 7(2), 321-331.
- Murphy, J. A. M. E. S., & Riley, J. P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica chimica acta*, 27, 31-36.
- Nelson, D. W., & Sommers, L. E. (1996). Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods*, 5, 961-1010.
- Pishchik, V., Mirskaya, G., Chizhevskaya, E., Chebotar, V., & Chakrabarty, D. (2021). Nickel stress-tolerance in plant-bacterial associations. *PeerJ*, 9, e12230.
- Pratt, P. F. (1965). Potassium. Edit Black, CA Method of Soil Analysis Part-2. *Amer. Soc. of Agron. Inc. Pub. Madison, Wisconsin, USA*.
- Pratush, A., Kumar, A., & Hu, Z. (2018). Adverse effect of heavy metals (As, Pb, Hg, and Cr) on health and their bioremediation strategies: a review. *International Microbiology*, 21, 97-106.
- Rong, Q., Zhong, K., Huang, H., Li, C., Zhang, C., & Nong, X. (2020). Humic acid reduces the available cadmium, copper, lead, and zinc in soil and their uptake by tobacco. *Applied Sciences*, 10(3), 1077.
- Saffari, M., & Moazallahi, M. (2023). Nickel behavior as affected by various physical-chemical modified biochars of cypress cones in a calcareous nickel-spiked soil. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 69(6), 981-998.
- Saffari, M., Karimian, N., Ronaghi, A., Yasrebi, J., & 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), 896-913.
- Saffari, V. R., & Saffari, M. (2020). Effects of EDTA, citric acid, and tartaric acid application on growth, phytoremediation potential, and antioxidant response of *Calendula officinalis* L. in a cadmium-spiked calcareous soil. *International journal of phytoremediation*, 22(11), 1204-1214.
- Saffari, V. R., & Saffari, M. (2021). Improving Phytoremediation Efficiency of Copper-spiked Calcareous Soils by Humic Acid Applications. *Pollution*, 7(4), 871-884.
- Senesi, N., & Loffredo, E. (2005). Metal ion complexation by soil humic substances. *Chemical processes in soils*, 8, 563-617.
- Singh, J. P., Karwasra, S. P. S., & Singh, M. (1988). Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of India. *Soil Science*, 146(5), 359-366.
- Song, C., Sun, S., Wang, J., Gao, Y., Yu, G., Li, Y., ... & Zhou, L. (2023). Applying fulvic acid for sediment metals remediation: Mechanism, factors, and prospect. *Frontiers in Microbiology*, 13, 1084097.
- Sparks, D. L., Page, A. L., Helmke, P. A., & Loeppert, R. H. (Eds.). (2020). *Methods of soil analysis, part 3: Chemical methods* (Vol. 14). John Wiley & Sons.
- Sposito, G., Lund, L. J., & Chang, A. C. (1982). Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*, 46(2), 260-264.
- Sreekanth, T. V. M., Nagajyothi, P. C., Lee, K. D., & Prasad, T. N. V. K. V. (2013). Occurrence, physiological responses and toxicity of nickel in plants. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10, 1129-1140.
- Sumner, M. E., & Miller, W. P. (1996). Cation exchange capacity and exchange coefficients. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods*, 5, 1201-1229.

- Swift, R. S. (1996). Organic matter characterization. In: Sparks DL (ed) Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison, pp 1018–1020.
- Tan, K. H. (2003). *Humic matter in soil and the environment: principles and controversies*. CRC press.
- Vargas, C., Pérez-Esteban, J., Escolástico, C., Masaguer, A., & Moliner, A. (2016). Phytoremediation of Cu and Zn by vetiver grass in mine soils amended with humic acids. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 13521-13530.
- Wang, M., Song, G., Zheng, Z., Song, Z., Mi, X., Hua, J., & Wang, Z. (2024). Effect of humic substances on the fraction of heavy metal and microbial response. *Scientific Reports*, 14(1), 11206.
- Wang, P., Ding, Y., Liang, Y., Liu, M., Lin, X., Ye, Q., & Shi, Z. (2021). Linking molecular composition to proton and copper binding ability of fulvic acid: a theoretical modeling approach based on FT-ICR-MS analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 312, 279-298.
- Xiong, J., Koopal, L. K., Tan, W., Fang, L., Wang, M., Zhao, W., ... & Weng, L. (2013). Lead binding to soil fulvic and humic acids: NICA-Donnan modeling and XAFS spectroscopy. *Environmental science & technology*, 47(20), 11634-11642.
- Yildirim, E., Ekinci, M., Turan, M., Açar, G., Dursun, A., Kul, R., ... & Argin, S. (2021). Humic+ Fulvic acid mitigated Cd adverse effects on plant growth, physiology and biochemical properties of garden cress. *Scientific reports*, 11(1), 8040.
- Yu, G. F., Jiang, X., He, W. X., & He, Z. G. (2002). Effect of humic acids on species and activity of cadmium and lead in red soil. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 22(4), 508-513.
- Yusuf, M., Fariduddin, Q., Hayat, S., & Ahmad, A. (2011). Nickel: an overview of uptake, essentiality and toxicity in plants. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 86, 1-17.
- Zhang, Y., Liu, G., Gao, S., Zhang, Z., & Huang, L. (2023). Effect of humic acid on phytoremediation of heavy metal contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 9, 100235.
- Zhong, X., Zhou, S., Huang, M., & Zhao, Q. (2009). Distribution characteristics of heavy metal forms in soil and their influencing factors. *Ecol. Environ. Sci.*, 18, 1266-1273.

رسالة

Investigation of the effects of leonardite-derived humic substances on nickel desorption kinetics and chemical forms in a calcareous nickel-contaminated soil

EXTENDED ABSTRACT

Introduction:

Heavy metals contamination, particularly from elements like nickel (Ni), poses significant risks to soil health and agricultural productivity. Ni is known for its toxic effects on plant growth and soil microbiota, leading to reduced crop yields and ecosystem degradation. Humic substances, such as humic acid and fulvic acid, have gained attention for their potential to improve soil conditions and mitigate the adverse effects of heavy metals. These natural organic compounds can enhance nutrient availability, promote soil structure, and interact with metal ions, influencing their mobility and bioavailability. Despite the promising characteristics of humic substances, the specific impacts of different types on Ni behavior in calcareous soils remain insufficiently explored. Therefore, this study aimed to investigate the effects of various humic substances, including humic acid, fulvic acid, and their combined form, on Ni behavior in a calcareous soil.

Materials and Methods:

Humic substances were extracted from leonardite sourced from Kerman province, Iran. The extracted humic acid (HA), fulvic acid (FA), and their combination (HAFA) were then applied to Ni-contaminated soil at a concentration of 120 mg/kg. The contaminated soil was maintained under moisture conditions for 3 months to simulate field conditions. The kinetics of Ni desorption were assessed using EDTA as an extractor, and the chemical forms of Ni were evaluated through a sequential extraction procedure. For desorption kinetic process, 5 g samples of the treated soil were placed in centrifuge tubes and mixed with 25 mL of 0.01 M EDTA solution at pH 7 for various time intervals (30, 60, 120, 240, 480, 960, 1920, 3840, and 7680 minutes). After each interval, the samples were centrifuged, and the supernatant was analyzed for Ni concentration using atomic absorption spectroscopy. The effectiveness of the humic substances on the chemical forms of Ni was determined through a series of extraction steps aimed at isolating exchangeable, carbonate-bound, organically-bound, Mn-Oxid-bound, Fe-Oxid-bound and residual forms of Ni. The mobility coefficient of Ni was calculated as a ratio of the sum of exchangeable and carbonate-bound forms to the total Ni content.

Results:

The results indicated that the application of humic acid significantly enhanced Ni desorption, resulting in a 52.13% increase in Ni release. Conversely, the use of fulvic acid and the combination of humic and fulvic acids led to reductions of 13.91% and 35.25% in Ni desorption, respectively, compared to the control samples. The data were well-fitted to a two first-order reaction model, which highlighted the capacity of this model to accurately describe the Ni desorption process in the treated soils. Furthermore, the effectiveness of humic substances on the chemical forms of Ni demonstrated that humic acid and the humic-fulvic acid combination significantly increased both exchangeable and carbonate-bound forms of Ni by 37% and 25%, respectively, compared to the control treatment. In contrast, fulvic acid application resulted in an 18% decrease in these mobile forms.

Conclusion:

The present study demonstrates that the use of various humic substance components can significantly influence Ni behavior in soil. Humic acid application enhanced Ni availability. Conversely, fulvic acid reduced nickel availability by decreasing both desorption and mobility factor of Zn. The combination of fulvic acid and humic acid also exhibited a substantial reduction in Ni accessibility, albeit with a slight increase in its mobility factor as revealed by chemical form analysis. These findings suggest that humic acid is a beneficial amendment for studies aimed at increasing the bioavailability of nutrients and heavy metals for applications such as phytoremediation or improving soil fertility. On the other hand, the use of fulvic acid could serve as a chemical stabilizer for nickel in the soil, which may be advantageous in preventing the potential toxicity of this heavy metal. However, further field studies are required to validate these results and explore the practical implications of using humic and fulvic acids in soil management practices.

Author Contributions

Iman Seifollahi: conceptualization, methodology, formal analysis, software, data curation, investigation, writing—original draft preparation, and overall project administration; he also assisted in the data analysis and guided the modeling process. Ali Khanmirzaei: contributed to supervision, validation, and writing—review and editing; also supported the completion of numerical modeling and data analysis. Vahid Reza Saffari: contributed to data collection, validation, and writing—review and editing; also involved in numerical analysis. Peyman Foroozesh: provided expertise in data validation and analysis, and contributed to writing—review and editing. Mahboub Saffari: supported supervision, assisted in the final revisions, and helped complete the numerical modeling.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Acknowledgements

This work was partially derived from the Ph.D. thesis of the first author. The authors would like to acknowledge the support of the Department of Horticultural Sciences, College of Agriculture and Natural Resources, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran.

Ethical Considerations

The authors avoided data fabrication, falsification, plagiarism, and misconduct.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

چاپ شده است