



(OPEN ACCESS)

The effect of nano-clay, common reed nano-biochar, and zero-valent iron nanoparticle on the distribution of nickel chemical forms in a contaminated calcareous soil

Sedigheh Jorfi¹, Neda Moradi^{*2}, Naeimeh Enayatizamir³, Saeid Hojati⁴

1. M.Sc. Graduate of Soil Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. E-mail: sj927221@gmail.com
2. Corresponding Author, Assistant Prof., Dept. of Soil Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. E-mail: n.moradi@scu.ac.ir
3. Associate Prof., Dept. of Soil Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. E-mail: n.enayatizamir@scu.ac.ir
4. Professor, Dept. of Soil Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. E-mail: s.hojati@scu.ac.ir

Article Info	ABSTRACT
Article type: Full Length Research Paper	Background and Objectives: Soil contamination with heavy metals, mainly due to human activities, has been considered a severe environmental problem in recent decades. Nickel (Ni) is one of the heavy metals whose concentration increased through industrial development. Recently, the use of nanoparticles for the immobilization of heavy metals such as nickel in soil has gained attention due to their unique sorption properties and cost-effectiveness. Therefore, this research aimed to study the effect of different nanoparticles on the distribution of chemical forms of nickel in soil contaminated with nickel.
Article history: Received: 04.08.2024 Revised: 06.20.2024 Accepted: 06.24.2024	
Keywords: Mobility factor, Nano-biochar, Nano-clay, Nanoparticle, Soil pollution, Zero-valent iron	Materials and Methods: A composite soil sample was taken from the surface layer (0-30 cm depth) of a calcareous soil from the agricultural farms of the College of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran and then it was contaminated with a concentration of 200 mg/kg of nickel from the source of nickel nitrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A factorial experiment with a completely randomized design was conducted with two factors including nanoparticle types (nano-clay montmorillonite, common reed nano-biochar, and zero-valent iron nanoparticle), and levels of their application (0, 0.5, and 1% w/w) for 90 days in three replications under incubation conditions in the laboratory of the Soil Science Department at Shahid Chamran University of Ahvaz. The different chemical forms of nickel were also determined utilizing a sequential extraction procedure (26).
	Results: The results showed that using nanosorbents at both application amounts of 0.5% and 1% caused a significant decrease in available nickel (DTPA-extractable). Applying nano adsorbents, especially nano biochar, significantly reduced the concentration of exchangeable and carbonate fractions of nickel in the soil and increased the concentration of organic, exchangeable and residual forms of nickel. The concentration of exchangeable fraction of nickel in zero-valent iron nanoparticle, nano clay, and nano biochar treatments decreased by 45.86, 50.50 and 54.39%, respectively, compared to the control treatment at the 1% application level. The concentration of nickel bonded with carbonates and residual nickel in

reed nanobiochar at the level of 1% decreased and increased by 60.61 and 25.64%, respectively, compared to the control treatment. The value of nickel stability index (I_R) in the soil increased significantly ($P \geq 0.05$) with the application of nanosorbents compared to the control, which indicates an increase in the amount of nickel in the stable fractions (organic matter and Fe & Mn oxides fractions). Also, the nickel mobility factor in the control soil was significantly higher than the soil treated with the zero-valent iron nanoparticle, nanoclay and nano biochar, which indicates the decrease in the amount of mobile nickel with the use of nanosorbents in the soil.

Conclusion: The application of nanosorbents in nickel-contaminated soil caused a decrease in nickel in exchangeable and carbonate forms and increased forms of bonded Ni with organic matter and iron and manganese oxides compared to the control soil. In general, the results of this research showed that the use of nanosorbents, especially nano biochar, can immobilize nickel in contaminated soil. The use of nano biochar in contaminated soil, due to its high pH, high organic carbon, and high specific surface area, leads to a decrease in the mobility of nickel in contaminated soil.

Cite this article: Jorfi, Sedigheh, Moradi, Neda, Enayatizamir, Naeimeh, Hojati, Saeid. 2025. The effect of nano-clay, common reed nano-biochar, and zero-valent iron nanoparticle on the distribution of nickel chemical forms in a contaminated calcareous soil. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, 15 (1), 101-121.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/ejsms.2025.22342.2140

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources



تأثیر نانورس، نانوزغال زیستی نی و نانوذره آهن صفر ظرفیتی بر توزیع شکل‌های شیمیایی نیکل در یک خاک آهکی آلوده

صدیقه جرفی^۱، ندا مرادی^{۲*}، نعیمه عنایتی ضمیر^۳، سعید حجتی^۴

۱. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد علوم خاک، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران. رایانامه: sj927221@gmail.com

۲. نویسنده مسئول، استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران. رایانامه: n.moradi@scu.ac.ir

۳. دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران. رایانامه: n.enayatzamir@scu.ac.ir

۴. استاد گروه علوم خاک، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران. رایانامه: s.hojati@scu.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله کامل علمی-پژوهشی تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۱/۲۰ تاریخ ویرایش: ۱۴۰۳/۰۳/۳۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۰۴	سابقه و هدف: آلودگی خاک به فلزات سنگین به‌ویژه در اثر فعالیت‌های انسانی به دلیل اثر سمیت آن‌ها بر سلامت، در چند دهه اخیر به عنوان یک مشکل جدی زیست‌محیطی محسوب می‌شوند. نیکل (Ni) یک از فلزات سنگین است که امروزه به دلیل توسعه صنایع غلظت آن به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافته است اخیراً استفاده از نانوذرات برای تثبیت فلزات سنگین خاک مانند نیکل به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد جذب و هزینه کم گسترش یافته است. مطالعه حاضر با هدف بررسی تأثیر نانوذرات مختلف بر توزیع شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک آلوده به نیکل بود.
واژه‌های کلیدی: آلودگی خاک، شاخص تحرک، نانواهن صفر ظرفیتی، نانورس، نانوزغال زیستی	مواد و روش‌ها: ابتدا یک نمونه خاک مرکب از لایه سطحی خاک آهکی مزرعه کشاورزی دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز تهیه شد، سپس با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم نیکل از منبع نترات نیکل آلوده گردید. آزمایش به‌صورت فاکتوریل با دو فاکتور نوع نانوذره (نانورس (مونت موریلونیت)، نانوزغال زیستی نی و نانواهن صفر ظرفیتی) و سطوح نانوذره (۰، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی/وزنی) به مدت ۹۰ روز، در سه تکرار و در قالب طرح کاملاً تصادفی در آزمایشگاه گروه خاکشناسی دانشگاه شهید چمران اهواز انجام شد. بعد از پایان دوره انکوباسیون غلظت کل نیکل، نیکل قابل‌دسترس و شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک اندازه‌گیری شد.
	یافته‌ها: کاربرد نانوجاذب‌ها به‌ویژه نانوزغال زیستی غلظت شکل تبادل و کربناتی نیکل را در خاک به‌طور معنی‌دار کاهش و غلظت شکل‌های آلی و باقی‌مانده نیکل را افزایش دادند. غلظت

نیکل تبدلی در تیمارهای نانواهن صفر ظرفیتی، نانورس و نانوزغال زیستی نی در مقایسه با تیمار شاهد در سطح ۱ درصد به ترتیب ۵۵/۸۶، ۵۰/۵۷ و ۵۴/۳۹ درصد کاهش یافت. غلظت نیکل پیوند شده با کربنات‌ها و نیکل باقی‌مانده در نانوزغال زیستی نی در سطح ۱ درصد در مقایسه با تیمار شاهد به ترتیب ۶۰/۶۱ و ۲۵/۶۴ درصد کاهش و افزایش یافت. مقدار شاخص پایداری (I_R) نیکل در خاک با کاربرد نانوجاذب‌ها در مقایسه با شاهد به‌طور معنی‌داری ($P \leq 0.05$) افزایش یافت که بیانگر افزایش مقدار نیکل موجود در جزء‌های پایدار (بخش‌های متصل به ماده آلی و متصل به اکسیدهای آهن و منگنز) است. هم‌چنین شاخص تحرک نیکل در خاک شاهد به‌طور معنی‌دار بیش‌تر از خاک تیمار شده با نانواهن صفر ظرفیتی، نانورس و نانوزغال زیستی بود که بیانگر کاهش مقدار نیکل متحرک با کاربرد نانوجاذب‌ها در خاک است.

نتیجه‌گیری: کاربرد نانوجاذب‌ها در خاک آلوده موجب کاهش نیکل در بخش‌های تبدلی و کربناتی و افزایش نیکل در بخش‌های پیوند خورده با ماده آلی و اکسیدهای آهن و منگنز نسبت به خاک شاهد گردیدند. به‌طور کلی نتایج این پژوهش نشان داد کاربرد نانوجاذب‌ها به‌ویژه نانوزغال زیستی می‌توانند سبب تثبیت نیکل شوند. افزودن نانوزغال زیستی به خاک‌های آلوده، به‌دلیل داشتن کربن آلی بالا و سطح ویژه بالا منجر به کاهش تحرک نیکل در خاک آلوده می‌شود.

استناد: جرفی، صدیقه، مرادی، ندا، عنایتی ضمیر، نعیمه، حجتی، سعید (۱۴۰۴). تأثیر نانورس، نانوزغال زیستی نی و نانوذره آهن صفر ظرفیتی بر توزیع شکل‌های شیمیایی نیکل در یک خاک آهکی آلوده. نشریه مدیریت خاک و تولید پایدار، ۱۵ (۱)، ۱۰۱-۱۲۱.

DOI: 10.22069/ejsms.2025.22342.2140



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

مقدمه

نیکل در غلظت‌های کم به عنوان یک عنصر غذایی ضروری برای گیاه محسوب می‌شود، با این حال این عنصر در سطوح بالا مستقیماً برای گیاهان سمی است و هم‌چنین می‌تواند مانع جذب سایر عناصر غذایی ضروری (مانند آهن و روی) گردد (۱). نیکل از طریق فعالیت‌های مختلف انسانی از جمله استخراج معادن، کاربرد کودهای شیمیایی، لجن فاضلاب و آب فاضلاب در مزارع کشاورزی وارد خاک می‌شود (۲). مقدار نیکل در خاک به‌طور گسترده متفاوت است و برای خاک‌های جهان در محدود بین ۰/۲ تا ۴۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. غلظت بحرانی سمیت این عنصر در خاک ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. مقدار رس خاک، اکسیدهای آهن و منگنز، کربنات کلسیم و pH از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر تحرک نیکل در خاک هستند. بنابراین ویژگی‌های شیمیایی خاک و فرآیندهای خاک (مانند جذب، واجذب، رسوب و تبادل یونی) کنترل‌کننده شکل‌های فلزات سنگین از فرم محلول و غیرمحلول است (۳).

بسیاری از روش‌های اصلاحی از جمله فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای حل مشکل آلودگی فلزات سنگین در خاک مورد استفاده قرار گرفته است. در بین این روش‌ها، تثبیت درجای فلزات به عنوان اصلاح شیمیایی برای تثبیت فلزات سنگین در خاک استفاده می‌شود (۴). استفاده از مواد اصلاحی در خاک به دلیل تداخل کم‌تر در خاک و مقرون به صرفه بودن، روشی کارآمد برای پالایش خاک‌های آلوده به فلزات سنگین است. این مواد تحرک و زیست‌فراهمی فلزات سنگین را در خاک با تشکیل کمپلکس، رسوب و جذب کاهش می‌دهند (۵). خطر زیست‌محیطی فلزات در خاک‌های آلوده با روش عصاره‌گیری متوالی که توزیع شکل‌های شیمیایی مختلف حاوی فلزات را تعیین می‌کند، در مقایسه با هضم کل خاک که محتوای کل فلز را نشان می‌دهد، بهتر پیش‌بینی می‌شود (۶).

غلظت کل فلزات سنگین خاک فقط نشان‌دهنده میزان آلودگی است، در حالی که جزبندی شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین با روش عصاره‌گیری متوالی، تحرک و زیست‌فراهمی این عناصر را تعیین می‌کند (۷).

آزمایش‌های بسیاری جهت تعیین توانایی ترکیبات مختلف برای تثبیت فلزات سمی در خاک‌ها مانند نانومواد، کمپوست، کودهای آلی، زغال زیستی، ورمی‌کمپوست، کربنات کلسیم، اسید هیومیک، ژئولیت، ژئولیت ستر شده انجام شده است (۸). مطالعات انجام شده در این زمینه نشان‌دهنده تثبیت و حذف مؤثر فلزات سنگین از خاک و آب توسط انواع مختلف مواد نانو از جمله نانوجاذب‌ها، نانو فیلترها، نانوزغال زیستی‌ها (۸) و نانوذرات فلزی (نقره، آهن و روی) صفر ظرفیتی (۹) می‌باشد. سطح ویژه نانومواد در مقایسه با همان مواد بزرگ‌تر است؛ در نتیجه سطوح بیش‌تری از نانوذره در تماس با ذرات اطراف بوده که بر واکنش‌پذیری آن‌ها تأثیر می‌گذارد. نانوذرات به دلیل سطح ویژه بالا و سایر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، مواد مؤثری در اصلاح خاک محسوب می‌شوند. این مواد می‌توانند به‌طور انتخابی یون‌های فلزی را جذب کنند و هم‌چنین توانایی جذب بسیار بالایی دارند (۱۰).

نانورس‌ها به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد مانند سطح ویژه زیاد، pH قلبایی و ظرفیت تبادل کاتیونی قابل‌توجه یکی از مهم‌ترین مواد مورد استفاده در اصلاح خاک‌های آلوده با فلزات سنگین می‌باشد (۱۱). اسمکتیت‌ها از بزرگ‌ترین گروه‌های کانی‌های رسی و سیلیکات‌های ورقه‌ای محسوب می‌شوند (۱۲). مطالعات پیشین بیانگر آن است که نانوذرات مونت‌موریلونیت با ظرفیت تبادل کاتیونی ۴۰ تا ۱۳۰ سانتی‌مول در هر کیلوگرم و سطح ویژه قابل‌توجه (۴۷۵ مترمربع در هر گرم) از مؤثرترین کانی‌ها برای اصلاح آب و خاک‌های آلوده به حساب می‌آیند (۱۳).

اصلاح‌کننده‌های آلی مانند زغال زیستی از طریق جذب/واجذب، رسوب و رقابت برای مکان‌های تبدلی بر شکل‌های شیمیایی و زیست فراهمی فلزات سنگین تأثیر می‌گذارند. زغال زیستی از طریق گرماکافت مواد اولیه مختلف (چوب، چمن، بقایای گیاهی، کود دامی و لجن فاضلاب) در شرایط بدون اکسیژن یا اکسیژن محدود تولید می‌شود (۱۴). زغال زیستی ماده‌ای غنی از کربن است که به واسطه سطح ویژه زیاد، ساختار متخلخل و ظرفیت بالای تبادل کاتیون و آنیون، یک جاذب مؤثر برای فلزات سنگین است (۱۵). در سال‌های اخیر به‌منظور افزایش کارایی زغال زیستی در جذب عناصر سنگین از محیط‌های آبی و تثبیت آن‌ها در خاک، اصلاح سطح ویژه و ویژگی‌های سطحی زغال زیستی پیشنهاد شده است. به همین منظور، اخیراً روش‌های مختلف اصلاح شیمیایی (فعال‌سازی اسیدی و قلیایی، فعال‌سازی نمک فلزی) و اصلاح مکانیکی (آسیاب کردن و تولید نانوزغال زیستی)، به‌منظور بهبود عملکرد زغال زیستی‌ها به‌کار برده شده است (۱۶).

در این میان، تکنیک آسیاب مکانیکی رویکرد جدیدی در زمینه تولید نانوزغال زیستی می‌باشد، که می‌توان با کاهش اندازه ذرات به مقیاس نانو، زغال زیستی را مهندسی کرد (۱۷). نانوزغال زیستی (زغال زیستی با اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر) دارای نسبت سطح ویژه به جرم بیشتری در مقایسه با ماکرو زغال زیستی (زغال زیستی با اندازه ذرات ۱ میکرومتر و بیشتر) می‌باشد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوزغال زیستی مانند عملکرد، ترکیب عنصری، سطح ویژه و تخلخل، متأثر از نوع زیتوده اولیه، فرآیند تولید، دما و زمان بازداری می‌باشد. نانوزغال زیستی به دلیل ساختار منافذ توسعه یافته و سطح ویژه بالاتر آن در جذب و کاهش آلاینده‌های محیطی به‌طور گسترده استفاده می‌شود (۸).

از دیگر روش‌های اصلاح خاک‌های آلوده با نانوذرات استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی است، که در سال‌های اخیر، به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به‌دلیل واکنش‌پذیری بالا و سطح ویژه زیاد سبب تسهیل شدن فرآیندهای جذب، کاهش و رسوب شده و در نهایت منجر به حذف یا کاهش غلظت این آلاینده‌ها از محیط‌های آبی و خاک می‌شوند (۱۸). نانو آهن صفر ظرفیتی (nZVI)، به دلیل کوچک‌تر بودن اندازه ذرات، سطح ویژه و واکنش‌پذیری بالاتری نسبت به آهن صفر ظرفیتی دارد و این امر سبب افزایش کارایی nZVI می‌گردد. علاوه بر این خواص مغناطیسی نانوذرات آهن باعث تسهیل و جداسازی سریع نانوذرات آهن از آب و خاک می‌شود. آهن یک اکسنده رایج است که بر اساس همین ویژگی‌های الکترون‌خواهی و یا کاهش، از آهن صفر ظرفیتی برای کاهش آلاینده‌های آلی و معدنی استفاده می‌شود که بیش‌تر این مطالعات در محیط‌های آبی صورت گرفته است، در صورتی که ذرات آهن صفر ظرفیتی پتانسیل حذف یا کاهش آلودگی در خاک‌ها و رسوبات را نیز دارند. نانوذرات آهن به دلیل اندازه ذرات بسیار کوچک و نفوذ به منافذ داخلی خاک آلوده، می‌توانند به‌طور مؤثری نیکل را در خاک آلوده کاهش داده و غیرمتحرک کنند (۱۹). بر این اساس هدف این پژوهش بررسی تأثیر نوع و سطح نانوذرات بر تثبیت و توزیع شکل‌های شیمیایی نیکل در یک خاک آلوده بود.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری خاک و تعیین ویژگی‌های خاک: یک نمونه خاک مرکب از لایه سطحی خاک آهکی مزرعه کشاورزی دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز تهیه شد. نمونه خاک پس از هواخشک شدن و

عبور از الک ۲ میلی‌متری، برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک با روش‌های استاندارد آزمایشگاهی اندازه‌گیری گردیدند (۲۰).

تهیه نانوجاذب‌ها

تهیه نانوذره آهن صفر ظرفیتی: نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با استفاده از روش احیای بروهیدرید تهیه شد. برای سنتز نانوذره آهن، ابتدا مقدار ۴ گرم $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ در ۲۰۰ میلی‌لیتر اتانول و آب دیونیزه (با نسبت ۳۰:۷۰ درصد حجمی/حجمی) حل شد و pH با استفاده از NaOH ۳/۸ مولار در ۶/۸ تنظیم شد. سپس مقدار ۱/۵ گرم پودر سدیم بروهیدرید (NaBH_4) در ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد و به‌صورت قطره‌ای به محلول افزوده و به‌مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس کاملاً هم زده شد. سپس ذرات به‌دست آمده حداقل سه بار با متانول شستشو و فیلتر شده و به‌مدت ۶ ساعت خشک و پودر شدند (۲۱).

تهیه نانورس: نانورس مورد استفاده در این مطالعه نانورس مونت موریلونیت سدیمی محصول شرکت سیگما آلدْرِیج (Product Number: ۶۸۲۶۵۹ و CAS: ۱۳۰۲-۷۸-۹) بود.

تهیه نانوزغال زیستی نی: برای تهیه نانوزغال زیستی ابتدا زغال زیستی معمولی تهیه گردید؛ سپس با استفاده از آسیاب گلوله‌ای به ذرات نانو تبدیل شد. گیاه نی تهیه شده در آون در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک شد. پس از خشک شدن، زیتوده آسیاب شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. سپس زغال زیستی در شرایط بدون اکسیژن در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و با نرخ افزایش دمای ۵ درجه سلسیوس در دقیقه و به‌مدت ۳ ساعت گرم‌ماکافت شد. برای ایجاد شرایط بدون اکسیژن از جریان گاز

نیتروژن استفاده شد (۲۲). برای تهیه نانوزغال زیستی، ۱۰ گرم از زغال زیستی نی تولید شده به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰- درجه سلسیوس قرار داده شد و سپس به‌مدت ۱۰۰ دقیقه در ۵۷۵ دور در دقیقه با استفاده از ۴۵ گرم توپ‌های فولادی به قطر ۲/۴ میلی‌متر در دستگاه آسیاب گلوله‌ای قرار گرفت (۱۷).
تعیین برخی ویژگی‌های نانوجاذب‌ها: اندازه و توزیع ذرات در ابعاد نانو با دستگاه Particle Size Analyzer بررسی شد. مقدار pH نانوذرات مورد مطالعه در سوسپانسیون ۱:۲۰ از هر کدام تهیه شد (۲۳). ساختار نانوذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، سطح ویژه از روش N_2 -BET و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) از روش استات آمونیوم استفاده شد. برای آنالیز گروه‌های عاملی از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) مدل Spectrum Perkin Elmer GX انجام شد (۲۴).

آلوده کردن خاک با نیکل: نمونه خاک جمع‌آوری شده پس از عبور از الک ۲ میلی‌متری با غلظت انتخاب شده نیکل آلوده شد. غلظت آلاینده با توجه به حدود غلظت مجاز نیکل در خاک انتخاب شد (۲۵). بنابراین، غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم نیکل در کیلوگرم خاک اعمال گردید. برای آلوده کردن خاک، ابتدا مقدار لازم نترات نیکل $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ برای آلوده کردن خاک محاسبه شد. سپس، به‌روش اسپری، خاک با غلظت انتخاب شده نیکل آلوده گردید. خاک آلوده شده به‌مدت یک ماه در شرایط انکوباسیون قرار داده شد، که تا حد امکان برهم‌کنش‌های نیکل و خاک انجام شده و شرایط آلودگی خاک طبیعی‌تر باشد.

اعمال تیمارها و آزمایش انکوباسیون: در آزمایش انکوباسیون، تیمارهای مورد مطالعه شامل نانوذرات (شاهد)، نانورس مونت موریلونیت، نانوزغال زیستی و

$$I_R = \frac{\sum_{i=1}^k (F_i \times (i)^n)}{k^n}$$

که در آن، i شماره مرحله عصاره‌گیری، F_i سهم نسبی جزء i از کل غلظت نیکل در خاک، k تعداد مراحل عصاره‌گیری و n عددی صحیح (عموماً بین ۱ تا ۲) است.

برای تعیین فاکتور نسبی تحرک نیکل در خاک مورد مطالعه از رابطه زیر استفاده می‌شود (۲۹).

$$MF = \frac{F_1 + F_2}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5} \times 100$$

که در آن، F_1, F_2, F_3, F_4, F_5 و F_6 غلظت فلز سنگین در شکل‌های به‌ترتیب محلول و تبدلی، کربناتی، اکسیدی، آلی و باقی‌مانده است.

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها: این آزمایش بر اساس آرایش فاکتوریل با دو فاکتور نوع نانوذره (نانو مونت موریلونیوم، نانوزغال زیستی و نانو آهن صفر ظرفیتی) و سطوح نانوذره (۰، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی/وزنی) در سه تکرار و در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. تجزیه واریانس داده‌ها و برآورد ضرایب همبستگی میان ویژگی‌های اندازه‌گیری شده با استفاده از نرم‌افزار SPSS 26.0 انجام می‌شود. هم‌چنین مقایسه میانگین داده‌ها با استفاده از آزمون دانکن سطح احتمال ۵ درصد انجام گرفت. نمودارها هم در محیط نرم‌افزار Excel رسم شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های خاک مورد مطالعه: نتایج مربوط به برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است. خاک مورد مطالعه دارای بافت لوم سیلتی، آهکی، غیرشور و دارای مقدار کربن آلی و پتاسیم قابل دسترس کم بود

نانوآهن صفر ظرفیتی) در دو سطح ۰/۵ و ۱ درصد بود. تیمارهای مور مطالعه در سطوح بیان شده با ۳۰۰ گرم خاک آلوده با نیکل مخلوط شد و در ظروف پلاستیکی منفذدار (جهت تبادل تهویه‌ای) به مدت ۹۰ روز در دمای ثابت (۲۵±۲ درجه سلسیوس) و رطوبت ۷۰ تا ۷۵ درصد ظرفیت مزرعه نگهداری گردید. رطوبت نمونه‌ها در طی دوره انکوباسیون نیز به‌روش وزنی کنترل شد، تا رطوبت نمونه‌ها ثابت باقی بماند. پس از پایان دوره انکوباسیون، نمونه‌های خاک برای اندازه‌گیری فراهمی و شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک، هوا خشک شدند.

تعیین شکل‌های شیمیایی نیکل: شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک با استفاده از روش عصاره‌گیری متوالی اندازه‌گیری گردید (۲۶). در این روش پنج شکل نیکل شامل: شکل‌های تبدلی، کربناتی، پیوند شده با اکسیدهای آهن و آلومینیوم، پیوند شده با مواد آلی و شکل باقیمانده تعیین می‌شود. غلظت کل نیکل در خاک با استفاده از هضم اسید نیتریک (HNO_3) تعیین شد (۲۷). برای اعتبارسنجی نتایج شکل‌های شیمیایی، با محاسبه درصد بازیابی عنصر نیکل از تمام شکل‌های فلز در خاک، دقت روش عصاره‌گیری متوالی (۲۶) در استخراج کامل شکل‌های یک فلز در خاک، درصد بازیابی (Recovery percentage) محاسبه گردید. درصد بازیابی شکل‌های نیکل از نسبت مجموع غلظت نیکل در شکل‌های مختلف اجزاء خاک (تبدلی، کربناته، اکسیدی، آلی و باقی‌مانده) به مقدار کل نیکل عصاره‌گیری شده محاسبه شد (۲۷).

تعیین نمایه تفکیک کاهش یافته (I_R) و شاخص نسبی تحرک نیکل (MF): از نمایه تفکیک کاهش یافته (I_R) برای کمی‌سازی شدت پیوند نیکل اضافه شده به خاک استفاده شد (۲۸).

(جدول ۱). غلظت نیکل خاک پایین‌تر از حد مجاز
بود؛ بنابراین خاک آلوده به نیکل نیست (حد مجاز
آلایندگی نیکل خاک ارائه شده توسط سازمان
بهداشت جهانی ۳۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم است).

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه.

Table 1. Some physical and chemical characteristics of the studied soil.

غلظت قابل دسترس Available concentration (mg kg ⁻¹)							نیکل کل Total nickel (mg kg ⁻¹)	ماده آلی OM (%)	کربنات کلسیم معادل CCE (%)	هدایت الکتریکی EC (dS m ⁻¹)	pH	بافت خاک Soil texture
Ni	Cu	Zn	Mn	Fe	K	P						
0.11	0.54	1.96	5.64	0.42	112	14.5	0.41	1.2	41.8	1.9	7.52	Silty Loam

افزایش سطح ویژه، تسهیل کند (۳۰). ظرفیت تبادل کاتیونی در نانوزغال زیستی بیش‌تر از نانورس بود. سطح ویژه نانوزغال زیستی در این پژوهش بیش‌تر از نانورس و نانو آهن صفر ظرفیتی بود. محتوای کربن در نانوزغال زیستی بیش‌تر از تیمارهای نانورس و نانو آهن صفر ظرفیتی بود.

ویژگی‌های نانوجاذب‌های مورد مطالعه: ویژگی‌های نانوجاذب‌های مورد مطالعه شامل نانو ذره آهن صفر ظرفیتی، نانورس و نانوزغال زیستی نی در جدول ۲ آمده است. مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی به نوع و محتوای گروه‌های عاملی مثل هیدروکسیل، کربوکسیل، فنول و کربوکسیل وابسته است. با این حال، کاهش اندازه ذرات در حد نانو می‌تواند تبادل کاتیونی را با

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نانوجاذب‌های مورد مطالعه.

Table 2. Physicochemical characteristics of studied nano-adsorbents.

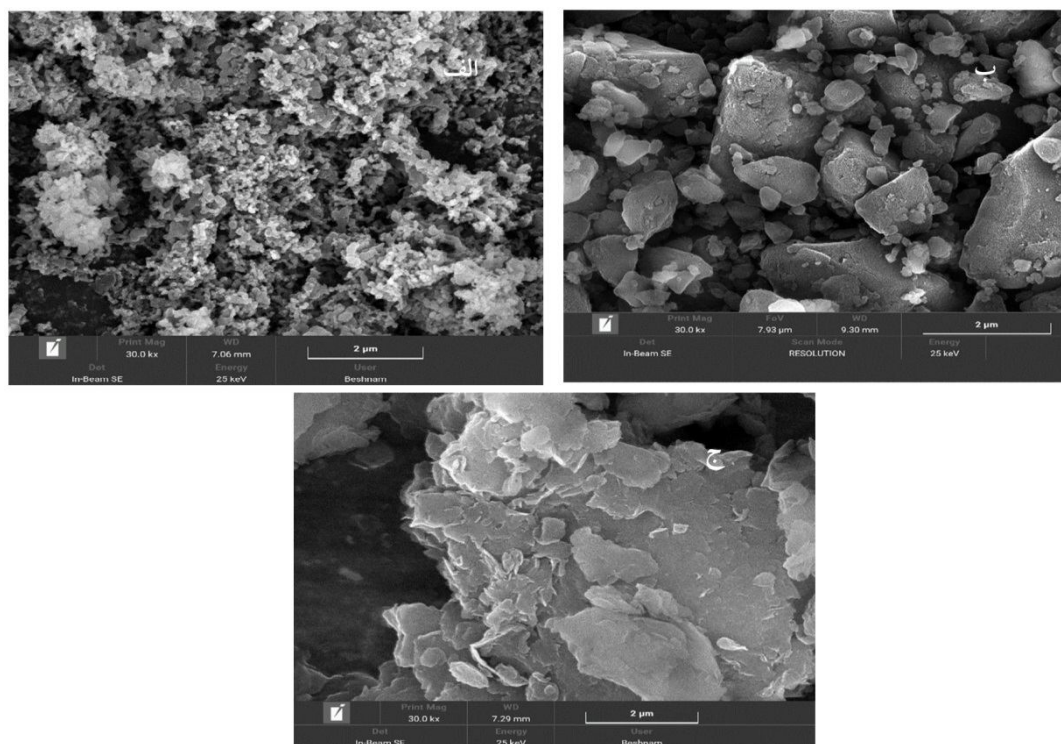
O	N	H	C	Fe	Al	Na	سطح ویژه Surface area (m ² g ⁻¹)	ظرفیت تبادل کاتیونی CEC (cmol _c kg ⁻¹)	pH	ویژگی‌ها Characteristics
%										
36.32	0.92	1.52	57.15	-	-	0.34	296	80.65	8.29	نانوزغال زیستی Nano biochar
27.73	-	-	18.41	53.86	-	-	336	-	9.71	نانو آهن صفر ظرفیتی zero-valent iron nanoparticles
37.88	-	-	47.66	1.04	3.66	3.19	270	48	8.15	نانورس Nanoclay

ذرات کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشند. نتایج مربوط به نانورس نیز نشان داد که ساختار این رس شبیه به مونت موریلونیت است و شامل چندین آرایش از ورقه‌های تقسیم شده است (۳۲). اندازه ذرات نانورس

شکل ۱ تصویر نانوذره آهن صفر ظرفیتی با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر FE-SEM، نانوذره آهن صفر ظرفیتی دارای ذرات کروی و مجزا با اندازه

دستگاه آسیاب گلوله سبب تشکیل ذرات نامنظم کروی می‌شود که نشان می‌دهد این روش قادر است به‌طور مؤثر زغال زیستی را به ذرات نانو تبدیل کند.

مورد مطالعه هم در حدود ۶۰ نانومتر بود. تصاویر FE-SEM مربوط به نانوزغال زیستی نشان‌دهنده شکل کروی نامنظم این نانوذره است. لی و همکاران (۲۰۱۹) نیز دریافتند که زغال زیستی پس از آسیاب با



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نانواهن صفر ظرفیتی (الف)، نانورس (ب) و نانوزغال زیستی (ج).

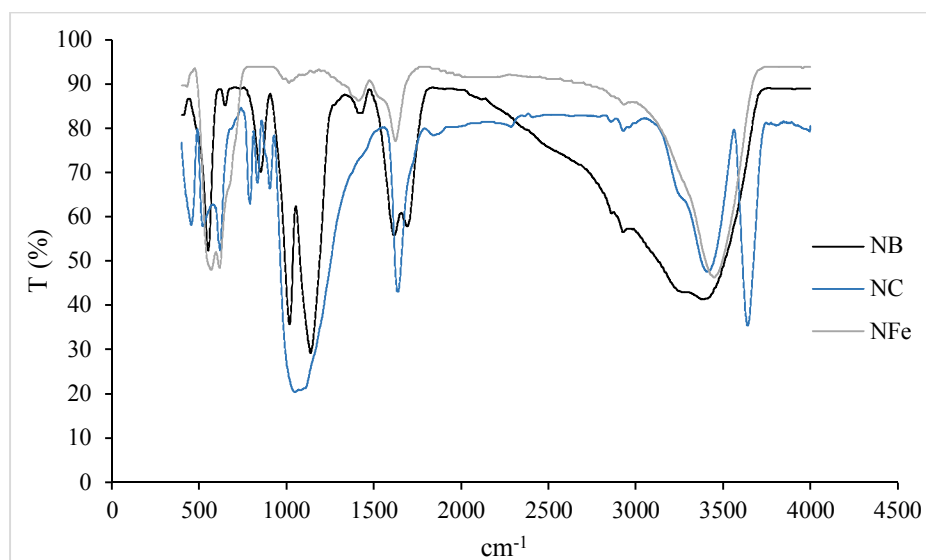
Figure 1. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of zero-valent iron nanoparticle (a), nanoclay (b) and nanobiochar (c).

مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل سطحی است. پیک 1621 cm^{-1} به دلیل جذب برخی از مولکول‌های آب در سطح نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در قالب جذب فیزیکی است و پیک 566 cm^{-1} مربوط به نانوذرات اکسید آهن است (۳۵). همچنین بررسی طیف مادون قرمز نانوزغال زیستی نشان‌دهنده (شکل ۲)، ارتعاش کششی OH- قابل تبادل (۳۶)، کشش پیوندهای N-H و OH- به دلیل تشکیل آمونیاک، گروه‌های هیدروکسیل فنول، کشش پیوند آمین و کشش OH- اسید و متانول در محدوده

طیف‌سنجی FT-IR نانورس در شکل ۲ نشان‌دهنده حضور گروه‌های O-H در 3434 cm^{-1} است (۳۳). وجود پیک تیز در 1050 cm^{-1} و 974 cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده گروه‌های Si-O و Al-Fe-OH است و پیک در 621 cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوند Al-O تعلق دارد. پیک‌های شدید در 475 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه‌های Si-O-Si (تتراهدرال) و Si-O-Si (بی‌شکل) مربوط هستند (۳۴). نانوذره آهن صفر ظرفیتی سنتز شده پیک‌هایی در 1621 ، 3456 و 566 cm^{-1} نشان داد (شکل ۲). پیک در 3456 cm^{-1}

مربوط به نانوزغال زیستی مشاهده شد. وجود پیک در ناحیه 1138 cm^{-1} و 1017 cm^{-1} در مربوط به گروه‌های عاملی اکسیژن دار سلولز و همی سلولز شامل OH - الکی و C-O-C آلیفاتیک و اسیدهای کربوکسیلیک می‌باشد (۲۲).

$3100-3800\text{ cm}^{-1}$ است (۳۷). در نانوزغال زیستی یک پیک پهن در محدوده 3418 cm^{-1} مشاهده شد که احتمالاً به دلیل حضور گروه‌های فنولی در ساختار آن است (۳۶). پیک مربوط به گروه‌های عاملی C=O و C=C کربونیل در محدوده طول موج $1630-1600\text{ cm}^{-1}$ در طیف



شکل ۲- طیف‌های مادون قرمز نانوجاذب‌ها (NFe= نانواهن صفر ظرفیتی، NC= نانورس، NB= نانوزغال زیستی).

Figure 2. The Fourier-transform infrared (FTIR) spectra nanoadsorbents (NFe= zero-valent iron nanoparticle, NC= nanoclay, NB= nanobiochar).

افزایش سطح کاربرد نانوجاذب‌ها در خاک غلظت نیکل قابل‌دسترس در خاک به‌طور معنی‌دار ($P < 0.05$) کاهش یافت (شکل ۳). مقدار نیکل قابل‌دسترس در سطح ۰/۵ و ۱ درصد در مقایسه با تیمار شاهد به‌ترتیب $14/09$ و $20/41$ درصد کاهش یافت. با توجه به مقدار زیاد کربنات کلسیم در خاک شاهد ($41/8$ درصد، جدول ۱)، بنابراین بالا بودن گنجایش تبادل کاتیونی و سطح ویژه نانوجاذب‌ها می‌تواند یکی از دلایل کاهش غلظت نیکل قابل‌دسترس خاک باشد. افزایش گنجایش تبادل کاتیونی و مکان‌های جذب خاک سبب افزایش کمپلکس فلزهای سنگین در خاک می‌شود (۳۸).

تأثیر نانوجاذب‌ها بر فراهمی و توزیع شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک: نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد اثر اصلی نوع و سطح نانوجاذب بر غلظت شکل‌های شیمیایی نیکل، شاخص تحرک و شاخص پایداری نیکل معنی‌دار بود (جدول ۳). همچنین نتایج تجزیه واریانس اثر متقابل داده‌ها نشان داد اثر متقابل نوع و سطح نانوجاذب بر غلظت شکل‌های تبدلی، پیوند شده با کربنات‌ها، پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز در خاک، پیوند شده با مواد آلی در خاک، باقی‌مانده، شاخص تحرک و شاخص پایداری نیکل معنی‌دار بود (جدول ۳).

نتایج مقایسه میانگین تأثیر سطح نانوجاذب‌های مورد استفاده بر غلظت نیکل قابل‌دسترس نشان داد، با

جدول ۳- تجزیه واریانس توزیع شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک.

Table 3. Analysis of the variance of the distribution of the chemical forms of Ni in the soil.

میانگین مربعات Mean squares								درجه آزادی df	منابع تغییر Sources of Variation
I_R	MF	Res	OM	OX	Car	Exch	DTPA		
0.002***	124***	13.86*	114***	141***	373***	0.09*	0.92 ^{ns}	2	نوع نانو جاذب Type of nanosorbent
0.009***	380***	184***	472***	291***	677***	10.20***	37.23***	2	سطح نانو جاذب Level of nanosorbent
0.001***	33.14***	13.42*	33.17***	48.62**	97.30***	0.08*	0.76 ^{ns}	8	نوع × سطح جاذب Type × level of sorbent
0.0001	0.99	5.07	1.63	6.81	4.21	0.098	1.26	18	خطا Error
1.14	4.56	3.52	4.67	6.99	6.26	13.68	6.52		ضریب تغییرات CV (%)

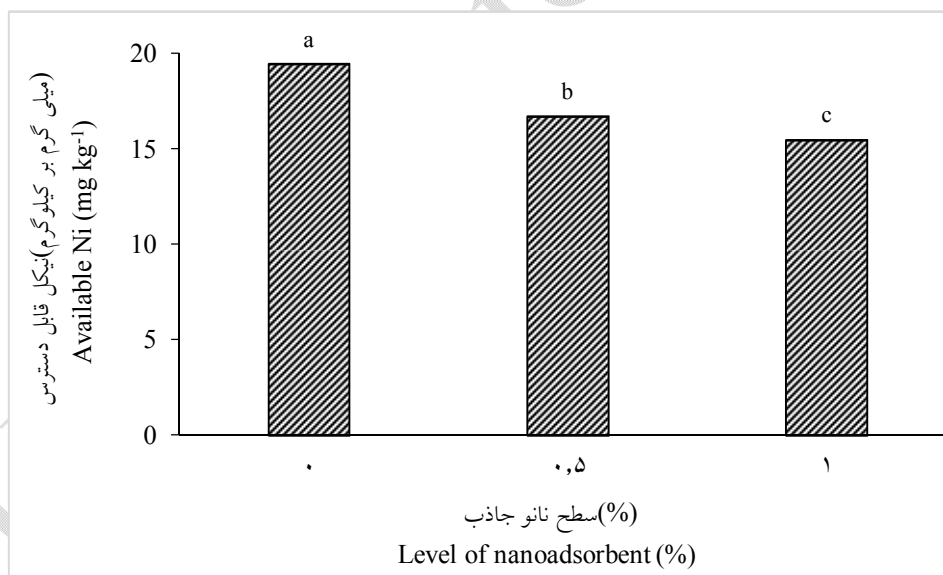
DTPA: نیکل قابل دسترس؛ Exch: بخش تبدیلی؛ Car: بخش کربناتی؛ OX: بخش پیوندخورده با اکسیدهای آهن و منگنز؛ OM: بخش

پیوندخورده با ماده آلی؛ Res: بخش باقی مانده؛ MF: شاخص تحرک نیکل؛ IR: شاخص پایداری نیکل

DTPA, Ni availability (DTPA-extractable); Exch, exchangeable; Car, bound to carbonates; Fe-MnOx, bound to iron-manganese oxides; OM, bound to organic matter; Res, residual; MF, Ni mobility factor; I_R , Ni stability index

^{ns}, ***, ** and * are not significant, significant at the probability level of 0.1, 1 and 5%, respectively

^{ns}, ***, ** and * are not significant, significant at the probability level of 0.1, 1 and 5%, respectively



شکل ۳- مقایسه میانگین اثر سطح نانو جاذب‌ها بر نیکل قابل دسترس خاک.

میانگین‌های دارای حروف مشترک بر اساس آزمون چنددامنه‌ای دانکن اختلاف معنی‌داری ($P < 0.05$) ندارند.

Figure 3. Mean comparison of the effect of nanosorbent level on available Ni in the soil. Means with similar letter(s) are not significantly different based on Duncan's multiple range test ($P < 0.05$).

نتایج مقایسه میانگین تأثیر نوع و سطح نانوجاذب بر غلظت نیکل تبدلی نشان داد، با افزایش سطح نانوجاذب در خاک از ۰/۵ به ۱ درصد غلظت نیکل تبدلی کاهش یافت (جدول ۴). غلظت تبدلی نیکل با کاربرد نانواهن صفر ظرفیتی، نانورس و نانوزغال زیستی نی در هر دو سطح ۰/۵ و ۱ درصد به طور معنی داری ($P \leq 0.05$) در مقایسه با تیمار شاهد کاهش یافت. غلظت نیکل تبدلی در تیمارهای نانواهن صفر ظرفیتی، نانورس و نانوزغال زیستی نی در مقایسه با تیمار شاهد در سطح ۰/۵ درصد به ترتیب ۳۳/۱۴، ۲۰/۸۷ و ۳۶/۲۹ درصد و در سطح ۱ درصد به ترتیب ۴۵/۸۶، ۵۰/۵۷ و ۵۴/۳۹ درصد کم تر بود. بنابراین نتایج نشان داد که تأثیر نانوزغال زیستی در کاهش غلظت نیکل تبدلی بیش تر از تیمارهای نانواهن صفر ظرفیتی و نانورس بود اما این تأثیر از نظر آماری معنی داری نبود. پژوهش های بوسستانی و همکاران (۲۰۲۰) نیز نشان داد که کاربرد زغال زیستی بقایای گیاهان سبب کاهش نیکل تبدلی در خاک آهکی گردید (۳۹). هم چنین کاربرد تیمارهای مورد مطالعه نانوذرات سبب کاهش غلظت نیکل پیوند شده با کربنات ها شد (جدول ۴)، اما تأثیر تیمار نانواهن صفر ظرفیتی در سطح ۰/۵ درصد بر غلظت این شکل نیکل در خاک معنی دار نبود. هم چنین نتایج بیانگر این مطلب بود که با افزایش سطح نانوجاذب ها، غلظت نیکل پیوند شده با کربنات ها کاهش یافت (جدول ۴). بیش ترین غلظت نیکل پیوند شده با کربنات ها مربوط به تیمار شاهد و کم ترین غلظت نیکل در تیمار ۱ درصد نانوزغال زیستی بود. در این بین تأثیر نانوزغال زیستی در کاهش غلظت نیکل پیوند شده با کربنات ها در مقایسه به تیمارهای دیگر بیش تر بود. به طوری که غلظت نیکل پیوند شده با کربنات ها در نانوزغال زیستی نی در سطح ۰/۵ و ۱ درصد در مقایسه با تیمار شاهد به ترتیب ۴۷/۳۲ و ۶۰/۶۱ درصد کاهش یافت.

نانوزغال زیستی به عنوان مواد آلی با ایجاد پوشش روی ذرات معدنی خاک، دسترسی سایت های تبدلی و سطوح کربنات کلسیم به یون های فلزی را کاهش داده و در نتیجه میزان این شکل عناصر کاهش می یابد (۴۰). هم چنین صفاری و همکاران (۲۰۱۵) پژوهشی بر روی تأثیر اصلاح کننده های کم هزینه (خاکستر زغال سنگ، زغال زیستی پوسته برنج تولید شده در دمای ۳۰۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس، کمپوست زباله های جامد شهری، آهن صفر ظرفیتی و منگنز صفر ظرفیتی) بر تثبیت نیکل در یک خاک آهکی انجام دادند. نتایج آن ها نشان داد که کاربرد همه تیمارها سبب کاهش بخش تبدلی و کربناتی نیکل در مقایسه با تیمار شاهد گردید و تیمارهای زغال زیستی تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس، آهن صفر ظرفیتی و منگنز صفر ظرفیتی بیش ترین تأثیر را در کاهش این شکل های نیکل داشتند (۴۱).

در تمامی تیمارهای نانوجاذب غلظت نیکل پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز بیش تر از تیمار شاهد بود (جدول ۴). اما تیمارهای نانواهن صفر ظرفیتی و نانورس در سطح ۰/۵ درصد اختلاف معنی داری با تیمار شاهد نداشتند. بیش ترین غلظت نیکل پیوند شده با مواد آلی در تیمار نانوزغال زیستی نی در سطح ۱ درصد بود که در مقایسه با تیمار شاهد، ۴۱/۶۵ درصد بیش تر بود. افزایش بخش پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز در تیمار نانوجاذب را می توان تا حد زیادی به رسوب نیکل اکسید و هیدروکسیدهای نیکل نسبت داد. مقایسه میانگین اثر متقابل نوع و سطح نانوجاذب بر غلظت نیکل پیوند شده با مواد آلی نشان داد غلظت این شکل نیکل در خاک در هر دو سطح ۰/۵ و ۱ درصد نانوجاذب های مورد مطالعه در مقایسه با تیمار شاهد به طور معنی داری بیش تر بود (جدول ۴). در این بین تأثیر نانوزغال زیستی نی در سطح ۱ درصد در مقایسه با نانوجاذب های مورد استفاده در افزایش

نانوجاذب‌های مورد مطالعه در هر دو سطح ۰/۵ و ۱ درصد سبب افزایش معنی‌دار غلظت نیکل باقی‌مانده در مقایسه با تیمار شاهد گردید. اما بین سطوح ۰/۵ و ۱ درصد نانو آهن صفر ظرفیتی و نانورس اختلاف معنی‌دار مشاهده نشد. به‌طور کلی کاربرد نانوزغال زیستی در سطح ۱ درصد بیش‌ترین تأثیر را در افزایش غلظت نیکل باقی‌مانده در مقایسه با تیمار شاهد داشت. تیمار نانوزغال زیستی ۱ درصد در مقایسه با تیمار شاهد سبب افزایش ۲۵/۶۴ درصد غلظت نیکل باقی‌مانده شد.

غلظت نیکل پیوند شده با مواد آلی بیش‌تر بود. البته تفاوت معنی‌داری بین تیمار نانوزغال زیستی و نانورس در سطح ۱ درصد وجود نداشت. تیمارهای نانو آهن صفر ظرفیتی، نانورس و نانوزغال زیستی در سطح ۱ درصد در مقایسه با تیمار شاهد به ترتیب ۴۰/۳۴، ۸۴/۶۷ و ۹۳/۸۸ درصد بیش‌تر بود. دلیل افزایش بخش پیوند با ماده آلی، تشکیل کمپلکس‌های نیکل با گروه‌های عاملی آلی در سطح نانوزغال زیستی می‌باشد. لو و همکاران (۲۰۱۶) گزارش کردند که افزودن زغال زیستی بامبو به خاک منجر به افزایش عناصر در بخش پیوند با ماده آلی می‌شود. کاربرد

جدول ۴- تأثیر نوع و سطح نانو جاذب‌ها بر شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک.

Table 4. The effect of the type and amount of nanosorbents on the chemical forms of Ni in soil.

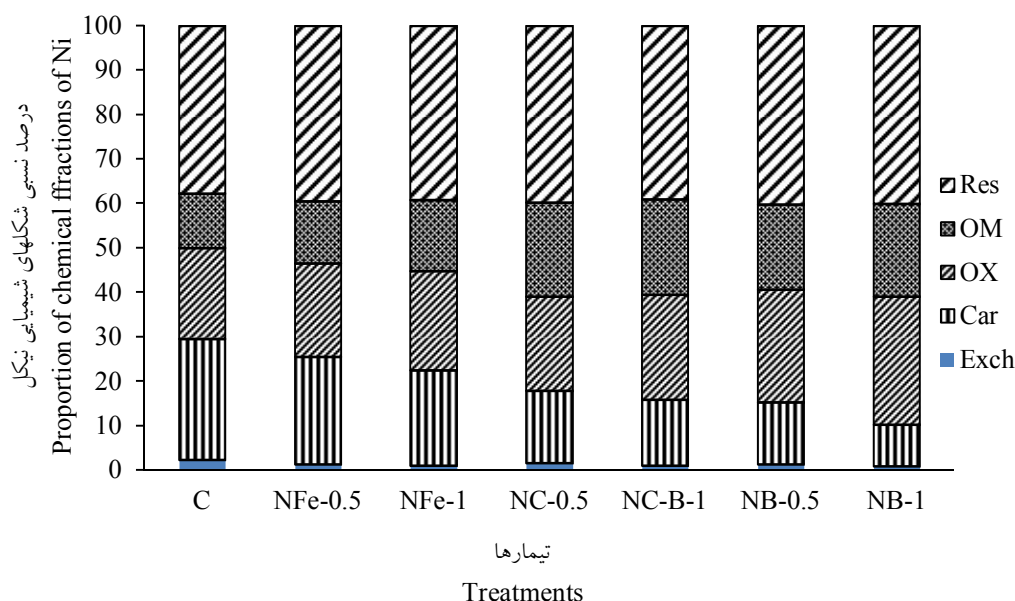
شکل‌های شیمیایی نیکل (میلی‌گرم بر کیلوگرم) Chemical forms of nickel (mg kg ⁻¹)					سطح نانو جاذب (%) Level of nanosorbent (%)	نوع نانو جاذب Type of nanosorbent
Res	OM	OX	Car	Exch		
58.06 ^d	19.31 ^f	31.95 ^e	42.54 ^a	3.21 ^a	0	نانو آهن صفر ظرفیتی Zero-valent iron nanoparticle
65.83 ^b	23.32 ^e	34.93 ^{de}	40.25 ^a	2.15 ^{bc}	0.5	
67.03 ^b	27.07 ^d	38.16 ^{bcd}	36.66 ^b	1.74 ^{cd}	1	
58.06 ^d	19.31 ^f	31.95 ^e	42.54 ^a	3.21 ^a	0	نانورس Nano clay
63.67 ^c	33.88 ^b	33.82 ^{de}	25.88 ^c	2.54 ^b	0.5	
65.14 ^{bc}	35.66 ^{ab}	39.17 ^{bc}	24.86 ^c	1.59 ^{cd}	1	
58.06 ^d	19.31 ^f	31.95 ^e	42.54 ^a	3.21 ^a	0	نانوزغال زیستی نی Reed nanobiochar
64.31 ^{bc}	30.73 ^c	41.18 ^b	22.41 ^c	2.04 ^{bc}	0.5	
72.95 ^a	37.44 ^a	52.48 ^a	16.76 ^d	1.46 ^d	1	

در خاک شدند. به‌طور کلی توزیع شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک در تیمار شاهد به‌صورت باقی‌مانده < اکسیدی < کربناتی < آلی < تبدلی بود و در تیمار نانوزغال زیستی به‌صورت باقی‌مانده < اکسیدی < آلی < کربناتی < تبدلی بود (شکل ۴). بالا بودن درصد نیکل در شکل‌های باقی‌مانده و پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز نشان‌دهنده پایداری بالای این

توزیع نسبی شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک: نتایج این پژوهش نشان داد افزودن نانو جاذب‌های آهن صفر ظرفیتی، نانورس و نانوزغال زیستی سبب ایجاد تغییراتی در توزیع نسبی شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک شد (شکل ۴). کاربرد نانوجاذب‌ها (به‌ویژه نانوزغال زیستی) سبب کاهش درصد نسبی شکل‌های تبدلی و کربناتی نیکل در مقایسه با شاهد

آب‌های زیرزمینی محسوب می‌شوند (۳۹). درصد بازیابی عنصر نیکل از ۹۴/۳ تا ۱۰۴/۲ درصد با متوسط ۹۸/۲ درصد محاسبه گردید. همبستگی نسبتاً بالایی ($r=0/88^{**}$) بین مجموع غلظت نیکل در شکل‌های مختلف اجزاء خاک با مقدار کل نیکل خاک به‌دست آمد.

دو شکل نیکل در خاک می‌باشد. هم‌چنین کم‌ترین درصد نیکل مربوط به شکل‌های تبادلی بود. به‌طورکلی با کاربرد نانو جاذب‌ها، شکل‌های تبادلی و کربناتی در خاک کاهش یافت. این دو شکل نیکل متحرک هستند و در نتیجه به راحتی توسط گیاهان جذب شده و یک تهدید بزرگ برای آلودگی خاک و



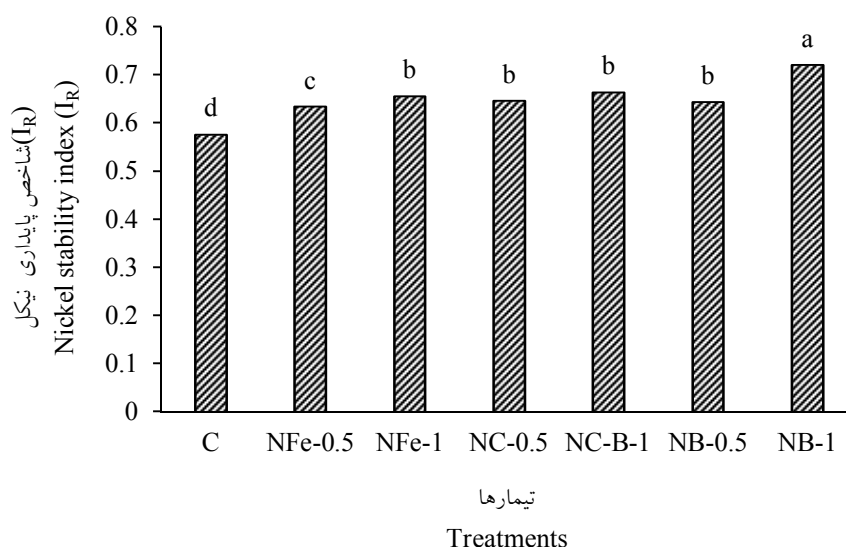
شکل ۴- توزیع شکل‌های شیمیایی نیکل در تیمارهای نانوجاذب.

Exch: بخش تبادلی؛ Car: بخش کربناتی؛ OX: بخش پیوندخورده با اکسیدهای آهن و منگنز؛ OM: بخش پیوندخورده با ماده آلی؛ Res: بخش باقی‌مانده.

Figure 4. Proportion of Ni fractions in nanosorbent treatments. Exch, exchangeable; Car, bound to carbonates; Fe-MnOx, bound to iron-manganese oxides; OM, bound to organic matter; Res, residual

میانگین نشان داد، با کاربرد نانوجاذب‌های مورد مطالعه (به‌ویژه نانوزغال زیستی) در خاک برای هر دو سطح ۰/۵ و ۱ درصد، مقدار I_R به‌طور معنی‌داری ($P \leq 0/01$) در مقایسه با تیمار شاهد افزایش یافت که بیانگر افزایش مقدار نیکل موجود در جزء‌های پایدار (بخش‌های متصل به ماده آلی و متصل به اکسیدهای آهن و منگنز) با کاربرد نانوجاذب‌ها است. بالاترین مقدار I_R در تیمار نانوزغال زیستی برای سطح ۱ درصد مشاهده شد که در مقایسه با تیمار شاهد ۲۶/۶۷ درصد بیش‌تر بود (شکل ۵).

تأثیر نانوجاذب‌ها بر شاخص پایداری (I_R) نیکل در خاک: پارامتر I_R برای بیان کمی شدت نسبی پیوند یک فلز در خاک‌های مختلف و یا فلزات مختلف در یک خاک کاربرد دارد. مقادیر پایین I_R (یعنی مقادیر نزدیک به حداقل) بیانگر الگویی از توزیع است که در آن بیش‌تر فلز در اجزای محلول و تبادلی جای گرفته‌اند، در حالی‌که مقادیر بالای I_R نشان‌دهنده سهم بالای فلز در جز باقی‌مانده است (۲۷). شکل ۵ تغییرات مقادیر I_R در اثر کاربرد نانوجاذب‌ها در سطوح ۰/۵ و ۱ درصد را نشان می‌دهد. نتایج مقایسه

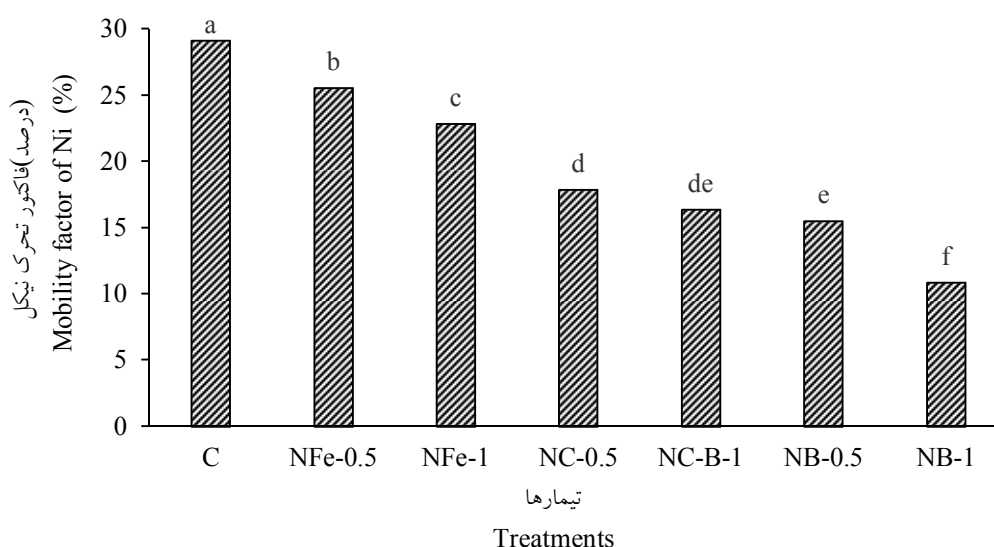


شکل ۵- مقایسه میانگین اثر متقابل نوع و سطح نانوجاذب بر شاخص پایداری (IR) نیکل در خاک. میانگین‌های دارای حروف مشترک براساس آزمون چنددامنه‌ای دانکن اختلاف معنی‌داری ($P < 0.05$) ندارند. C= شاهد، NFe= نانواهن صفر ظرفیتی، NC= نانورس، NB= نانوزغال زیستی.

Figure 5. Mean comparison of the effect of nanosorbent type and level on Ni stability index (IR) in soil. Means with similar letter(s) are not significantly different based on Duncan's multiple range test ($P < 0.05$). C= control, NFe= zero-valent iron nanoparticle, NC= nanoclay, NB= nanobiochar.

ظرفیتی، نانورس و نانوزغال زیستی بود که بیانگر کاهش مقدار فلز متحرک با کاربرد نانوجاذب‌ها در خاک است. نیکل افزوده شده به خاک، با افزودن نانوجاذب‌ها به خاک، از شکل ناپایدار (مانند شکل‌های قابل تبادل و کربناتی) به شکل‌های پایدار تغییر شکل می‌دهد. به‌طور کلی از مکانیسم‌های ممکن برای کاهش تحرک فلزات سنگین در خاک اصلاح‌شده با نانوزغال زیستی می‌توان به تشکیل رسوباتی مانند فسفات‌ها (۴۳) یا هیدروکسیدها (۱۴)، افزایش جذب فلزات (۴۳)، افزایش برهمکنش الکترواستاتیکی و تبادل یونی بین کاتیون‌های فلزی و پروتون‌های مشتق شده از زغال زیستی و افزایش برهمکنش‌های الکترواستاتیکی بین فلز کاتیون و گروه‌های عاملی فعال شده ناشی از افزایش pH خاک اشاره کرد (۴۴). بوستانی و همکاران (۲۰۲۰) نیز گزارش کردند که کاربرد زغال زیستی سبب کاهش شاخص تحرک نیکل در خاک آهکی گردید (۳۹).

تأثیر نانوجاذب‌ها بر شاخص تحرک (MF) نیکل در خاک: شکل ۶ تغییرات شاخص تحرک در اثر اعمال نوع و سطوح نانوجاذب‌ها را نشان می‌دهد. در میان شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین، جزء تبدلی و کربناتی تعیین‌کننده خطر زیست‌محیطی می‌باشند. از این‌رو، ارزیابی تغییرات بخش تبدلی و کربناتی می‌تواند به بررسی اثر اصلاح‌کننده‌های خاک در غیرمتحرک‌سازی عناصر استفاده شود (۴۲). مقایسه میانگین تأثیر نوع و سطوح نانوجاذب بر MF نشان داد که با افزایش سطح نانوجاذب‌های مورد مطالعه در خاک، درصد تحرک نیکل نیز به‌طور معنی‌دار کاهش یافت (شکل ۶). هم‌چنین خاک شاهد با MF ۳۰ و نانوزغال زیستی در سطح ۱ درصد با MF ۱۰ درصد به ترتیب دارای درصد تحرک متوسط و تحرک کم بودند که بیانگر خطرات پایین زیست‌محیطی نیکل در خاک تیمار شده با نانوزغال زیستی بود (شکل ۶). به‌طور کلی شاخص تحرک در خاک شاهد به‌طور معنی‌دار بیش‌تر از خاک تیمار شده با نانواهن صفر



شکل ۶- مقایسه میانگین اثر متقابل نوع و سطح نانوجاذب بر فاکتور تحرک (MF) نیکل در خاک. میانگین‌های دارای حروف مشترک براساس آزمون چنددامنه‌ای دانکن اختلاف معنی‌داری ($P < 0.05$) ندارند. = شاهد، =NFe نانواهن صفر ظرفیتی، =NC نانورس، =NB نانوزغال زیستی.

Figure 6. Mean comparison of the effect of nanosorbent type and level on the mobility factor (MF) of Ni in soil. Means with similar letter(s) are not significantly different based on Duncan's multiple range test ($P < 0.05$). C= control, NFe= zero-valent iron nanoparticle, NC= nanoclay, NB= nanobiochar.

نیکل پیوند شده با مواد آلی، پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز و باقی‌مانده همبستگی منفی معنی‌داری داشت (جدول ۵). همچنین بین نیکل پیوند شده با مواد آلی با نیکل پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز و شکل باقی‌مانده همبستگی مثبت معنی‌داری وجود داشت (جدول ۵). نتایج به‌دست آمده از این پژوهش بیان کرد که در خاک آهکی مورد مطالعه آلوده به نیکل می‌تواند رابطه‌ای پویا میان شکل‌های مختلف نیکل در خاک وجود داشته و این شکل‌ها می‌توانند در خاک به شکل‌های دیگر تبدیل شوند.

همبستگی شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک: ضریب همبستگی خطی شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک در جدول ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان داد نیکل قابل‌دسترس گیاه (نیکل قابل استخراج با DTPA) با شکل‌های تبادلی و کربناتی همبستگی مثبت و معنی‌دار و با شکل‌های نیکل پیوند شده با کسیدهای آهن و منگنز، پیوند شده با مواد آلی و باقی‌مانده رابطه منفی و معنی‌دار داشت. این نتایج نشان می‌دهد که شکل‌های تبادلی و کربناتی تأثیر مؤثری در تامین نیکل قابل‌دسترس گیاه در خاک آهکی دارند. شکل تبادلی نیکل نیز با شکل کربناتی رابطه مثبت و معنی‌دار و با

جدول ۵- ضریب همبستگی پیرسون (r) میان شکل‌های شیمیایی نیکل در خاک (n=۲۷).

Table 5. Pearson's correlation coefficient (r) between chemical fractions of Ni in soil (n=27).

Res	OM	Fe-MnOx	Car	Exch	DTPA	
					1	DTPA
				1	0.83***	Exch
			1	0.71***	0.71***	Car
		1	-0.75***	-0.67***	-0.60***	Fe-MnOx
	1	0.71***	-0.92***	-0.79***	-0.82***	OM
1	0.74***	0.52***	-0.61***	-0.78***	-0.77***	Res

ns, ***, **, * and * are not significant, significant at the probability level of 0.1, 1 and 5%, respectively

DTPA: نیکل قابل دسترس؛ Exch: شکل تبدیلی؛ Car: شکل پیوندشده با کربنات‌ها؛ Fe-MnOx: شکل پیوندشده با اکسیدهای آهن و منگنز؛ OM: شکل پیوندشده با مواد آلی؛ Res: شکل باقی‌مانده

ns, ***, **, * are not significant, significant at the probability level of 0.1, 1 and 5%, respectively
DTPA, Ni availability (DTPA-extractable); Exch, exchangeable; Car, bound to carbonates; Fe-MnOx, bound to iron-manganese oxides; OM, bound to organic matter; Res, residua

نتیجه‌گیری کلی

به‌طورکلی، استفاده از نانوزغال زیستی می‌تواند به تثبیت نیکل در خاک کمک کند. البته برای استفاده مؤثر از این فناوری، نیاز به مطالعات دقیق‌تر وجود دارد. همچنین پیشنهاد می‌شود برای بررسی تأثیر نانوجاذب‌های مورد مطالعه بر تحرک نیکل در خاک و تجمع آن‌ها در گیاه، آزمایش کشت گلخانه‌ای اجرا شود.

نتایج به‌دست آمده از این پژوهش نشان داد کاربرد نانو جاذب‌ها در خاک آلوده موجب کاهش نیکل در بخش‌های تبدیلی و کربناتی و افزایش نیکل در بخش‌های پیوندخورده با ماده آلی و اکسیدهای آهن و منگنز نسبت به خاک شاهد گردید، در حالی‌که تأثیر چندانی بر روی بخش باقی‌مانده نداشتند. همچنین در نتیجه کاربرد نانوجاذب‌ها بویژه نانوزغال زیستی، مقدار I_R افزایش و مقدار MF کاهش یافت. در نهایت می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزودن نانوجاذب‌ها به‌ویژه نانوزغال زیستی به خاک‌های آلوده، به دلیل داشتن pH بالا، کربن آلی بالا و سطح ویژه بالا منجر به کاهش تحرک نیکل در خاک آلوده می‌شود.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی، فناوری و ارتباط با جامعه دانشگاه شهید چمران اهواز جهت حمایت‌های مالی از این پژوهش (پژوهانه به شماره SCU.AS1402.38670) تشکر و قدردانی می‌نمایند.

منابع

1. Sengar, R., Gupta, S., Gautam, M., Sharma, A., & Sengar, K. (2008). Occurrence, uptake, accumulation and physiological responses of nickel in plants and its effects on environment. *Research Journal of Phytochemistry*, 2(2), 44-60. doi: rjphyto.2008.44.60.
2. Tuovinen, H., Pohjolainen, E., Lempinen, J., Vesterbacka, D., Read, D., Solatie, D., & Lehto, J. (2016). Behaviour of radionuclides during microbially-induced mining of nickel at Talvivaara, Eastern Finland. *Journal of Environmental Radioactivity*, 151, 105-113. doi: 10.1016/j.jenvrad.2015.09.022.

3. Ramachandran, V., & D'Souza, S. F. (2013). Adsorption of nickel by Indian soils. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 13(1), 165-173. doi: 10.4067/S071895162013005000015.
4. Souza, F. G., Campos, M. C. C., Pinheiro, E. N., Lima, A. F. L., BritoFilho, E. G., Cunha, J. M., Santos, E. A. N., & Brito, W. B. M. (2020). Aggregate stability and carbon stocks in Forest conversion to different cropping systems in Southern Amazonas, Brazil. *Carbon Manage*, 11(1), 81-96. doi: 10.1080/17583004.2019.1694355.
5. Li, S., Wang, M., Zhao, Z., Li, X., Han, Y., & Chen, S. (2018). Alleviation of cadmium phytotoxicity to wheat is associated with Cd re-distribution in soil aggregates as affected by amendments. *RSC Advances*, 8(31), 17426-17434. doi: 10.1039/C8RA03066A.
6. Powell, K. J., Brown, P. L., Byrne, R. H., Gajda, T., Hefter, G., Sjöberg, S., & Wanner, H. (2005). Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands. Part1: The Hg^{2+} , Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} aqueous systems. *Pure and Applied Chemistry*, 77(4), 739-800. doi: 10.1351/pac200577040739.
7. Boostani, H., Hardie, A., Najafi-Ghiri, M., & Khalili, D. (2018). Investigation of cadmium immobilization in a contaminated calcareous soil as influenced by biochars and natural zeolite application. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15, 2433-2446. doi: 10.1007/s13762-017-1544-3.
8. Ramanayaka, S., Vithanage, M., Alessi, D., Liu, W., Jayasundera, A. C. A., & Ok, Y. S. (2020). Nanobiochar. Production, Properties, and Multifunctional Applications. *Environmental Science*, 7(11), 3279-3302. doi: 10.1039/D0EN00486C.
9. Lu, K., Yang, X., Gielen, G., Bolan, N., Ok, Y.S., Niazi, N.K., Xu, S., Yuan, G., Chen, X., Zhang, X., & Liu, D. (2016). Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. *Journal of Environmental Management*, 186(2), 285-292. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.05.068.
10. Ghrair, A. M., Ingwersen, J., & Streck, T. (2010). Immobilization of heavy metals in soils amended by nan particulate zeolitic tuff: sorption-desorption of cadmium. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 173 (6), 852-860. doi: 10.1002/jpln.200900053.
11. Sadighi, H., & Roshan Zamir, M. A. (2020). Nanoclay Stabilization of Crude Oil Contaminated Soils. *AUT Journal of Civil Engineering*, 4(2), 175-184. doi: 10.22060/ajce.2019.15771.5550.
12. Murray, H. H. (2007). Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. *Clays Clay Miner.* 55(6), 644-645. doi: 10.1007/BF03406033.
13. Ismadji, S., Soetaredjo, F. E., & ayucitra, A. (2015). *Clay materials for environmental remediation*. Springer, Amsterdam, 124 p. doi:10.1007/978-3-319-16712-1.
14. Shen, X., Huang, D. Y., Ren, X. F., Zhu, H. H., Wang, S., Xu, C., & Zhu, Q. H. (2016). Phytoavailability of Cd and Pb in crop straw biochar-amended soil is related to the heavy metal content of both biochar and soil. *Journal of environmental management*, 168, 245-251. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.12.019.
15. Lafdani, E. K., Saarela, T., Laurén, A., Pumpanen, J., & Palviainen, M. (2020). Purification of Forest Clear-Cut Runo Water Using Biochar. *A Meso-Scale Laboratory Column Experiment. Water*, 12 (2), 478. doi: 10.3390/w12020478.
16. Hu, R., Xiao, J., Wang, T., Chen, G., Chen, L., & Tian, X. (2020). Engineering of phosphate functionalized biochars with highly developed surface area and porosity for efficient and selective extraction of uranium. *Chemical Engineering Journal*, 122, 388. doi: 10.1016/j.cej.2019.122388.

17. Naghdi, M., Taheran, M., Brar, S. K., Rouissi, T., Verma, M., Surampalli, R. Y., & Valero, J. R. (2017). A green method for production of nanobiochar by ballmilling- optimization and characterization. *Journal of Cleaner Production*, 164 (15), 1394-1405. **doi:10.1016/j.jclepro.2017.07.084.**
18. Carroll, D. O., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., & Kocur, C. (2013). Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resources*, 31(51), 104-122. **doi: 10.1016/j.advwatres.2012.02.005.**
19. Mahdy, A. M., Zhang, T., Lin, Z. Q., Fathi, N. O., & Badr Eldin, R. M. (2021). Zero-Valent Iron Nanoparticles Remediate Nickel-Contaminated Aqueous Solutions and Biosolids-Amended Agricultural Soil. *Materials*, 14 (10), 2655. **doi: 10.3390/ma14102655.**
20. Page, A. L., Miller, R. H., & Keeney, D. R. (1982) *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*. ASA Madison.
21. Huang, Y., Tan, K., Tang, Q., Liu, F., & Liu, D. (2010). Removal of As (III) and As (V) from drinking water by nanoscale zero-valent iron. *In 2010 international conference on challenges in environmental science and computer engineering*, 2, 111-114. **doi: 10.1109/CESCE.2010.232.**
22. Cantrell, K. B., Hunt, P. G., Uchimiya, M., Novak, J. M., & Ro, K. S. (2012). Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresour technol*, 107, 419-428. **doi: 10.1016/j.biortech.2011.11.084.**
23. Singh, B., Camps-Arbestain, M., & Lehmann, J. (2017). *Biochar: a guide to analytical methods*. CSIRO Publishing, USA, 320 p. **doi: 10.1111/sum.12389.**
24. Domingues, R. R., Trugilho, P. F., Silva, C. A., de Melo, I. C. N., Melo, L. C., Magriotis, Z. M., & Sánchez-Monedero, M. A. (2017). Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. *PloS one*, 12, 0176884. **doi: 10.1371/journal.pone.0176884.**
25. WHO. (1996). Permissible limits of heavy metals in soil and plants, Geneva, Switzerland.
26. Tessier, A. P. G. C., Campbell, P. G., & Bisson, M. J. A. C. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851. **doi: 10.1021/ac50043a017.**
27. Sposito, G., Lund, L., & Chang, A. (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 1. *Soil Science Society of America Journal*, 46(2), 260-264. **doi:10.2136/sssaj1982.03615995004600020009x.**
28. Han, F. X., Banin, A., Kingery, W. L., Triplett, G. B., Zhou, L. X., & Zheng, S. J. 2003. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Advances in Environmental Research*, 8(1), 113-120. **doi: 10.1016/S1093-0191(02)00142-9.**
29. Sipos, P. (2009). Distribution and sorption of potentially toxic metals in four forest soils from Hungary. *Central European Journal of Geosciences*, 1(2), 183-192. **doi: 10.2478/v10085-009-0009-4.**
30. Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J. B., O'Neill, B., Skjemstad, J. O., Thies, J., Luizao, F. J., Petersen, J., & Neves, E. G. (2006). Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70(5), 1719-1730. **doi: 10.2136/sssaj2005.0383.**
31. Issaabadi, Z., Nasrollahzadeh, M., & Sajadi, S. M. (2017). Green synthesis of the copper nanoparticles supported on bentonite and investigation of its catalytic activity. *Journal of cleaner production*, 142, 3584-3591. **doi: 10.1016/j.jclepro.2016.10.109.**

32. Li, C., Zhou, K., Qin, W., Tian, C., Qi, M., Yan, X., & Han, W. (2019). A review on heavy metals contamination in soil: effects, sources, and remediation techniques. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 28(4), 380-394. doi: 10.1080/15320383.2019.1592108.
33. Slavutsky, A. M., Bertuzzi, M. A., & Armada, M. (2012). Propriedades de barreira à água de filmes de nanocompósitos de amido e argila. *Brazilian Journal of Food Technology*, 15, 208-218. doi: 10.1590/S198167232012005000014.
34. Wu, H., Xie, H., He, G., Guan, Y., & Zhang, Y. (2016). Effects of the pH and anions on the adsorption of tetracycline on iron-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 119, 161-169. doi: 10.1016/j.clay.2015.08.001.
35. Gao, J. F., Li, H. Y., Pan, K. L., & Si, C. Y. (2016). Green synthesis of nanoscale zero-valent iron using a grape seed extract as a stabilizing agent and the application for quick decolorization of azo and anthraquinone dyes. *RSC Advances*, 6(27), 22526-22537. doi: 10.1039/C5RA26668H.
36. Usman, A. R., Ahmad, M., El-Mahrouky, M., Al-Omran, A., Ok, Y. S., Sallam, A. S., & Al-Wabel, M. I. (2016). Chemically modified biochar produced from conocarpus waste increases NO₃ removal from aqueous solutions. *Environmental geochemistry and health*, 38(2), 511-521. doi: 10.1007/s10653-015-9736-6.
37. Karimi, A., Moezzi, A., Chorom, M., & Enayatzamir, N. (2019). Chemical fractions and availability of Zn in a calcareous soil in response to biochar amendments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 19(4), 851-864. doi: 10.1007/s42729-019-00084-1.
38. Tan, X., Liu, Y., Gu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X. Sun, Z., & Yang, Z. (2015). Immobilization of Cd (II) in acid soil amended with different biochars with a long term of incubation. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(16), 12597-12604. doi: 10.1007/s11356-015-4523-6.
39. 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. doi: 10.1080/03650340.2019.1634805.
40. Moradi, N., & Karimi, A. (2021). Fe-Modified common reed biochar reduced cadmium (Cd) mobility and enhanced microbial activity in a contaminated calcareous soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 21(1), 329-340. doi: 10.1007/s42729-020-00363-2.
41. Saffari, M., Karimian, N., Ronaghi, A., Yasrebi, J., & Ghasemi-Fasaee, 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. doi: 10.4067/S0718-95162015005000062.
42. Kabata-Pendias, A. (2000). Trace elements in soils and plants. CRC press. doi: 10.1201/b10158.
43. Jiang, K., Lepak, D. P., Hu, J., & Baer, J. C. (2012). How does human resource management influence organizational outcomes? A meta-analytic investigation of mediating mechanisms. *Academy of management Journal*, 55(6), 1264-1294. doi: 10.5465/amj.2011.0088.
44. Park, J. H., Choppala, G. K., Bolan, N. S., Chung, J. W., & Chuasavathi, T. (2011). Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant and soil*, 348, 439-451. doi: 10.1007/s11104-011-0948-y.

Uncorrected Proof