

بررسی تأثیر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (nZVI) بر تحرک و شکل‌های شیمیایی عناصر کادمیم و سرب در خاک

رقیه حمزه نژاد^۱، ابراهیم سپهر^{۲*}، عباس صمدی^۳، میرحسن رسولی صدقیانی^۴، حبیب خداوردیلو^۵

۱. دانشجوی دکتری گروه علوم خاک؛ دانشگاه ارومیه، ارومیه

۲. دانشیار گروه علوم خاک؛ دانشگاه ارومیه، ارومیه

۳. استاد گروه علوم خاک؛ دانشگاه ارومیه، ارومیه

۴. استاد گروه علوم خاک؛ دانشگاه ارومیه، ارومیه

۵. دانشیار گروه علوم خاک؛ دانشگاه ارومیه، ارومیه

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۲/۱ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۶/۳/۳۱ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۴/۱۱)

چکیده

تحرک و زیست‌فراهمی فلزات سنگین در خاک، به توزیع آن‌ها بین فاز محلول و فاز جامد خاک و بین ترکیبات مختلف فاز جامد بستگی دارد. به منظور بررسی تأثیر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر شکل‌های شیمیایی عناصر کادمیم و سرب در خاک، آزمایشی بصورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با چهار سطح نانوذره (۰، ۱، ۲ و ۴ درصد) و چهار زمان خوابانیدن (۱، ۲، ۴ و ۸ هفته) در دو خاک آلوده و در سه تکرار انجام گرفت و توزیع عناصر در زمان‌های مذکور با روش عصاره‌گیری متوالی تعیین و شاخص تفکیک کاهش یافته (I_R) و شاخص تحرک (MF) محاسبه شد. کاربرد نانوذره آهن صفر ظرفیتی موجب کاهش معنی‌دار ($P \leq 0.01$) کادمیم و سرب در بخش‌های تبادل و کربناتی و افزایش معنی‌دار عناصر در بخش‌های پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز نسبت به خاک شاهد شد. با افزایش درصد نانوذره افزوده‌شده به خاک و زمان خوابانیدن، مقدار I_R افزایش و مقدار MF کاهش یافت که بیانگر کاهش تحرک فلز با افزایش درصد نانوذره است. در نهایت می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزودن نانوذره آهن صفر ظرفیتی به خاک، منجر به کاهش تحرک فلزات کادمیم و سرب در خاک می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانوذره آهن صفر ظرفیتی، شکل‌های شیمیایی عناصر، عصاره‌گیری متوالی، کادمیم، سرب

مقدمه

گسترش سریع صنعت در دهه‌های اخیر و همچنین کشاورزی متمرکز در پاسخ به تقاضای جمعیت در حال رشد، استخراج معادن، تولید پساب و مصرف کودهای شیمیایی منجر به ورود و انباشت فلزات سنگین در خاک و آب‌ها شده است (Singh et al., 2008). فلزات سنگین به دلیل تجزیه‌ناپذیر بودن و آثار زیان‌بار فیزیولوژیک بر جانداران در غلظت‌های کم، اهمیت ویژه‌ای دارند. میزان سمیت فلزات به عواملی همچون غلظت، شرایط محیطی، زمان تماس و دیگر عوامل فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی بستگی دارد (Alvarez-Ayuso et al., 2003). کادمیم و سرب از جمله فلزات سنگینی هستند که از منابع گوناگون به زیست‌بوم، پیکره‌ی گیاه و نهایتاً به زنجیره‌ی غذایی انسان‌ها و حیوانات راه یافته و خسارت‌هایی جدی به بار می‌آورند (Alloway, 1990). کادمیم به دلیل تحرک نسبتاً بالا و سمیت

بیولوژیکی شدید، در غلظت‌های اندک نیز سرطان‌زا است (Manahan, 2003). سرب از نظر انتشار، گسترده‌ترین عنصر سمی در محیط‌زیست است و از راه بلعیدن یا تنفس برای سلامتی انسان مضر است (Tiller, 1989).

فلزات سنگین پس از ورود به خاک، به تدریج بین فاز محلول و فاز جامد خاک و همچنین بین ترکیبات مختلف فاز جامد توزیع می‌شوند. توزیع فلزات در خاک نقشی مهم در میزان تحرک و زیست‌فراهمی آن‌ها دارد. توزیع مجدد فلزات سنگین در خاک به گونه فلزی، ویژگی‌های خاک، میزان فلز ورودی به خاک و زمان بستگی دارد (Feng et al., 2005).

به دلیل پیامدهای منفی آلودگی عناصر سنگین بر سلامت انسان در سال‌های اخیر، زدودن آن‌ها از منابع آبی آلوده و خاک مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. راه‌های گوناگونی برای کاهش آلودگی خاک وجود دارد که معمول‌ترین آن‌ها عبارتند از روش‌های مهندسی از قبیل شستشوی خاک آلوده به فلزات سنگین توسط اسید، تصفیه فاضلاب صنعتی،

* نویسنده مسئول: e.sepehr@urmia.ac.ir

ترکیبات مختلف متفاوت بوده که در نتیجه آن قابلیت نگهداری و آزادسازی آن‌ها نیز متفاوت خواهد بود (Feng *et al.*, 2005; Tessier *et al.*, 1979). از طرف دیگر مطالعات نشان می‌دهند که آهن صفر ظرفیتی پس از احیا کردن برخی کاتیون‌های فلزی و ترکیبات آلی، تبدیل به هیدروکسیدهای آهن آمورف می‌شود که توانایی جذب سطحی کاتیون‌های فلزی را دارند (Zhang and Li, 2007).

Shafaei *et al.* (2011) از نانوذره آهن صفر ظرفیتی برای حذف کادمیم، سرب، روی و نیکل با نسبت ۰ و ۲ درصد وزنی (W/W) نانوذره و خاک استفاده نمودند و نشان دادند که غلظت فلزات سنگین قابل استخراج با DTPA در خاک‌های تیمار شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی کاهش معنی‌داری را نسبت به تیمار شاهد داشته‌اند. (Watanabe *et al.*, 2009) نشان دادند که افزودن آهن صفر ظرفیتی میکرو به خاک شالیزارهای برنج، باعث کاهش مقدار کادمیم تبادل‌ی خاک می‌شود که علت این امر را به جذب کادمیم توسط سطوح اکسیدشده آهن صفر ظرفیتی و تشکیل کمپلکس در خاک نسبت دادند (Zhang and Li, 2007). Kumpiene (2005) نیز نشان داد با افزودن ذرات آهن صفر ظرفیتی با اندازه ۱۰۰ میکرومتر به خاک آلوده به فلزات سنگین، میزان آبشویی روی پس از دو هفته، ۹۹ درصد کاهش یافته است که بیانگر تثبیت روی در خاک می‌باشد.

با توجه به کارایی بالای نانوذره آهن صفر ظرفیتی در حذف عناصر سنگین از آب‌های آلوده و مطالعات اندک در مورد تثبیت و غیر متحرک‌سازی فلزات سنگین توسط نانوذره آهن صفر ظرفیتی در خاک، در این پژوهش کاربرد این نانوذره بر توزیع شکل‌های شیمیایی عناصر کادمیم و سرب در دو خاک آلوده بررسی و برای کمی‌سازی شدت پیوند عناصر به خاک و تحرک عناصر به ترتیب از شاخص تفکیک کاهش‌یافته (I_R) و درصد فاکتور تحرک $^A(MF)$ استفاده شد.

مواد و روش‌ها

گزینش خاک و آزمایش‌های فیزیکوشیمیایی

در ابتدای این تحقیق، نمونه‌برداری خاک از دو نوع خاک آلوده به کادمیم و سرب از حوالی معدن انگوران در استان زنجان انجام گرفت. نمونه‌ها هوا-خشک شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نظیر بافت به روش هیدرومتری (Gee and Bauder, 1986)، pH و EC در

حفاری و دفن خاک در مکانی امن و روش‌های بیولوژیکی مانند پالایش زیست میکروبی^۱. با این حال، روش‌های مهندسی بسیار پر هزینه و دشوار هستند و در نهایت باعث آلودگی سایر بخش‌های محیط زیست می‌شوند. پالایش زیست میکروبی نیز محدود به شماری از آلاینده‌های آلی و ناکارآمد برای تصفیه فلزات سمی، به خصوص خاک آلوده است (Nasiri *et al.*, 2013). یکی از روش‌های مناسب برای پاک‌سازی خاک آلوده به فلزات سنگین، تثبیت عناصر توسط افزودن ماده اصلاح‌کننده به خاک است که طی فرآیندهای جذب، اکسیداسیون و احیا، کمپلکس یا رسوب دادن منجر به کاهش تحرک و زیست‌فراهمی آن‌ها می‌شود. (Kumpiene *et al.*, 2006).

جذب سطحی و یا تثبیت فلزات سنگین به وسیله نانو ذرات یک فناوری سازگار با محیط زیست است که در سالیان اخیر به عنوان عاملی مؤثر برای کاهش آلودگی‌های آلی و یون-های فلزات سنگین از آب و خاک بررسی شده است (Chen and Li, 2010; Zhang *et al.*, 2010). در بین نانو ذرات فلزی، آهن صفر ظرفیتی (ZVI) به دلیل فراوانی، ارزانی، غیرسمی بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده‌هایی نظیر آرسنیک، آرسنیت، آرسنات، کادمیم، کروم، نیترات، فلوراید، پرکلرات، سرب، مس و روی از آب‌های زیرزمینی بیشتر مورد توجه بوده است (Wan *et al.*, 2012).

بیشتر مطالعات مربوط به کاربرد نانوذره آهن صفر ظرفیتی برای کاهش آلاینده‌های آبی صورت گرفته است (Rashmi *et al.*, 2013; Boparai *et al.*, 2011; Fang *et al.*, 2011)، در صورتی که ذرات آهن صفر ظرفیتی پتانسیل حذف یا کاهش آلودگی در خاک‌ها و رسوبات را نیز دارند (Zhao and Liu, 2007; Jiang *et al.*, 2012). توزیع، حلالیت (تحرک)، زیست‌فراهمی بیولوژیکی و سمیت فلزات سنگین در خاک تنها به مقدار کل فلز بستگی ندارد بلکه اساساً به شکل شیمیایی فلز در خاک وابسته است. لذا جهت برآورد صحیح از خطر آلودگی به عناصر سنگین در خاک و همچنین پیش‌بینی مقدار کاهش آن‌ها در نتیجه استفاده از روش‌های اصلاحی، ضروری است که شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین، قابلیت تحرک و زیست‌فراهمی آن‌ها در خاک مشخص گردد (Morgan and Stumm, 1995). در واقع فلزات سنگین می‌توانند با ترکیبات گوناگون خاک از جمله مواد آلی، کانی‌های رسی، اکسیدهای آهن و منگنز، کانی‌های کربناته و یا در ساختمان شبکه‌ای سیلیکات‌ها پیوند شوند. بنابراین قدرت پیوند آنها با

2. Mobility factor

1. Microbial bio-refining

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (SEM, AIS-2100,) SEM, AIS-2100,) استفاده شد. همچنین برای تعیین ساختار کریستالی نانوذرات از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل (Shimadzu 6000) استفاده شد.

آزمایش خوابانیدن

به منظور بررسی اثرات نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر شکل‌های شیمیایی کادمیم و سرب در خاک، به مقدار مشخصی از نمونه خاک‌های هوا-خشک شده، مقادیر ۰، ۱، ۲ و ۴ درصد وزنی (W/W) نانوذره آهن صفر ظرفیتی به خاک اضافه شد و پس از مخلوط شدن، نمونه‌ها در ظروف پلاستیکی ریخته شده و رطوبت نمونه‌ها با افزودن آب مقطر به صورت اسپری در رطوبت ظرفیت زراعی تنظیم شدند. نمونه‌ها به مدت ۲ ماه در انکوباتور با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. در طول مدت خوابانیدن، درصد رطوبت نمونه ثابت نگه داشته شد. سپس در زمان‌های ۱، ۲، ۴ و ۸ هفته بعد از خوابانیدن، از هر یک از تیمارها مقدار یک گرم از خاک برداشت شده و شکل‌های شیمیایی کادمیم و سرب با استفاده از روش عصاره‌گیری متوالی Tessier *et al.*, (1979) استخراج شد. خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی Tessier *et al.*, (1979) در جدول (۱) نشان داده شده است.

سوسپانسیون ۵:۱ خاک و آب، کربن آلی به روش والکلی و بلک (Nelson and Sommers, 1982)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک (Rayment and Higginson, 1992)، کربنات کلسیم فعال با روش اگزالات آمونیوم (Drouineau, 1942)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش استات آمونیوم یک نرمال (Chapman, 1965) و میزان کادمیم و سرب کل در خاک با روش هضم با اسید نیتریک و اسید کلریدریک (Soon and Abboud, 1993) اندازه‌گیری شد.

تهیه نانوذره آهن صفر ظرفیتی

برای سنتز نانوذره آهن، ابتدا مقدار ۰/۵۴۰۶ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ در محلولی حاوی ۲۴ میلی‌لیتر اتانول و ۶ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد. سپس مقدار ۰/۳۷۸۳ گرم سدیم بروهیدرید^۱ در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل و قطره قطره به محلول اولی افزوده و پیوسته هم زده شد (هر قطره در عرض ۲ ثانیه). پس از مشاهده ذرات سیاه، هم زدن به مدت ۱۰ دقیقه ادامه یافت. ذرات آهن سیاه رنگ تولید شده توسط فیلتر جدا شده و سه بار با استفاده از ۲۵ میلی‌لیتر اتانول شستشو داده شد و در نهایت نمونه به مدت یک شب در آن در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد (Rashmi *et al.*, 2013). برای تعیین اندازه ذرات از دستگاه

1. Sodium borohydride

جدول ۱- خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی Tessier *et al.*, (1979) برای جزءبندی کادمیم و سرب برای یک گرم خاک

جزء	عصاره‌گیر	دما (سلسیوس)	زمان (ساعت)
F ₁	۱۰ میلی‌لیتر استات آمونیوم ۱ مولار (pH=۸/۵)	۲۵	۱
F ₂	۱۰ میلی‌لیتر استات سدیم ۱ مولار (pH=۵)	۲۵	۵
F ₃	۲۰ میلی‌لیتر NH ₂ OH.HCl ۰/۰۴ مولار (در اسید استیک ۲۰٪ با pH=۲)	۹۵	۵-۶
F ₄	۳ میلی‌لیتر HNO ₃ ۰/۰۲ مولار + ۵ میلی‌لیتر H ₂ O ₂ (۳۰٪ با pH=۲)	۸۵	۲-۳
F ₄	۳ میلی‌لیتر H ₂ O ₂ (۳۰٪ با pH=۲)	۸۵	۳
F ₄	۵ میلی‌لیتر استات آمونیوم ۳/۲ مولار (در اسید نیتریک ۲۰٪)	۲۵	۰/۵
F ₅	هضم با اسید کلریدریک به اسید نیتریک	۹۵	۰/۵

$$I_R = \frac{\sum_{i=1}^k (F_i \times (i)^n)}{k^n} \quad (\text{رابطه ۱})$$

که در آن i شماره مرحله‌ی عصاره‌گیری (۱: بخش تبدالی، ۲: بخش پیوند شده با کربنات‌ها، ۳: بخش پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز، ۴: بخش پیوند شده با ماده آلی و ۵:

تعیین شاخص تفکیک کاهش یافته^۲ در خاک

برای کمی‌سازی شدت پیوند فلز افزوده شده به خاک از شاخص تفکیک کاهش یافته (I_R) استفاده شد:

2. Reduced partition index

گرفت. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با نرم‌افزارهای SAS و مقایسه میانگین از طریق آزمون LSD در سطح احتمال ۰/۰۱ و ترسیم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Excel صورت گرفت.

بحث و نتایج

با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ارائه شده خاک‌ها در جدول (۲)، خاک‌های مورد مطالعه دارای بافت لومی شنی، pH قلیایی و آلوده به فلزات کادمیم و سرب به میزان بیشتر از حداکثر غلظت مجاز آن‌ها در خاک بر اساس استاندارد آژانس حفاظت از محیط زیست (کادمیم ۵ و سرب ۱۵۰ میلی-گرم/کیلوگرم) می‌باشند (EPA, 2003). خاک یک دارای کربنات کلسیم معادل بالا و خاک دو دارای کربنات کلسیم فعال بالا و هر دو آهنی بودند.

شکل (۱) تصویر نانوذره آهن صفر ظرفیتی با میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر SEM، نانوذره آهن صفر ظرفیتی دارای ذرات کروی و مجزا با اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. تصویر XRD نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده در شکل (۲) ارائه شده است. منحنی XRD نانوذرات توسط دستگاه پراش اشعه ایکس و در بازه $2\theta = 50^\circ - 20^\circ$ تهیه شد. طیف XRD نشان دهنده ساختار کریستالی نانوذرات است. در زاویه $2\theta = 44.8^\circ$ طبق استاندارد ICDD Card# = 00-006-0696 پیک Fe^0 مشخص شد.

بخش باقیمانده، F_i سهم نسبی بخش i از کل غلظت فلز در خاک، k تعداد مراحل عصاره‌گیری و n عددی صحیح (عموماً بین ۱ تا ۲) است. انتخاب مقدار n اختیاری است و رابطه‌ای با توان دو ($n=2$)، بیانگر افزایش قدرت جذب فلز با افزایش i در فرایند عصاره‌گیری متوالی خواهد بود. در این مطالعه مقدار n برابر با ۲ و مقدار k نیز برابر با ۵ (معادل با تعداد مراحل عصاره‌گیری) در نظر گرفته شد، لذا مقدار I_R از ۰/۰۴ تا ۱ می‌تواند متغیر باشد (Han et al., 2003).

تعیین شاخص تحرک فلز در خاک

مقدار شاخص نسبی تحرک فلز یا MF به عنوان نمایه‌ای برای ارزیابی شدت خطرات آلودگی در خاک‌های مورد مطالعه از فرمول زیر محاسبه شد (Sipos, 2009):

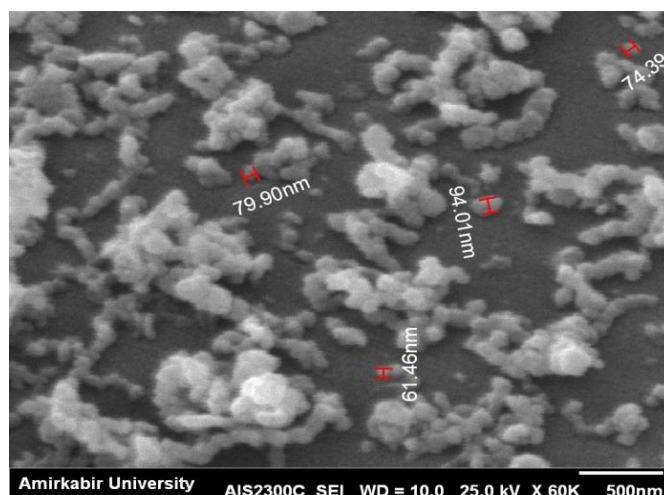
$$MF = \frac{F_1 + F_2}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5} \times 100 \quad (\text{رابطه ۲})$$

که در آن F_1, F_2, F_3, F_4, F_5 میزان فلز در بخش‌های مختلف روش عصاره‌گیری متوالی است. مقدار شاخص تحرک بالا، بیانگر بی‌ثباتی نسبتاً بالا و در دسترس بودن بیولوژیکی فلزات سنگین در خاک است (Anegbe et al., 2014). آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با چهار سطح نانوذره (۰، ۱، ۲ و ۴ درصد) و ۴ زمان خوابانیدن (۱، ۲، ۴ و ۸ هفته) در دو خاک آلوده و در ۳ تکرار انجام

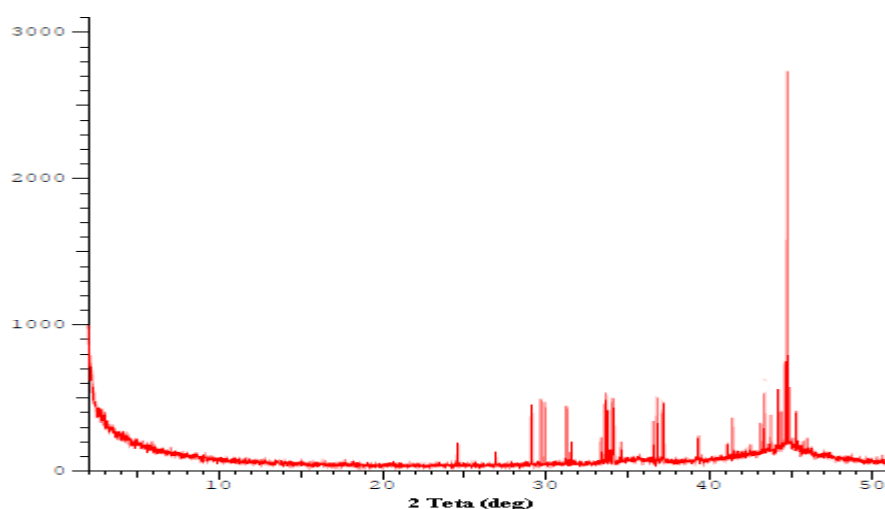
جدول ۲- برخی ویژگی‌های خاک‌های مورد مطالعه

رس	سیلت	شن	بافت خاک	pH	EC	CEC	OM	CCE	ACCE	کادمیم کل	سرب کل
		%			$ds\ m^{-1}$	$meq\ 100g^{-1}$	%			$mg\ kg^{-1}$	$mg\ kg^{-1}$
خاک ۱	۱۰	۲۵	۵۵	لومی شنی	۷/۵۳	۲۴/۳	۲/۴۱	۲۳/۲	۳/۷	۳۰/۶	۵۲۵
خاک ۲	۱۰	۲۵	۶۵	لومی شنی	۷/۶۱	۲۲/۱	۱/۴۸	۷/۵	۴/۲	۲۷/۵	۳۸۸

EC: هدایت الکتریکی؛ CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی؛ OM: ماده آلی؛ CCE: کربنات کلسیم معادل؛ ACCE: کربنات کلسیم فعال.



شکل ۱- تصویر نانوذره آهن صفر ظرفیتی (nzVI) با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)



شکل ۲- تصویر XRD از نانوذرات آهن سنتز شده

تبادلی از ۴/۷ میلی‌گرم/کیلوگرم در تیمار شاهد به ۱/۲ میلی‌گرم/کیلوگرم در تیمار ۴٪ و در خاک دو از ۴/۶ میلی‌گرم/کیلوگرم در تیمار شاهد به ۱/۶ میلی‌گرم/کیلوگرم در تیمار ۴٪ پس از ۸ هفته خوابانیدن کاهش یافت. کاهش جزء تبادلی در خاک تیمار شده با نانوذره آهن صفر ظرفیتی به دلیل تشکیل اکسید آهن و در نتیجه افزایش جذب و یا رسوب کادمیم در خاک‌ها می‌باشد. میزان بخش کربناتی نیز با افزایش سطوح نانوذرات در خاک و با گذشت زمان خوابانیدن کاهش یافت، به طوری که بعد از هشت هفته خوابانیدن میزان بخش کربناتی از ۹/۷ میلی‌گرم/کیلوگرم در تیمار شاهد به ۲/۲ میلی‌گرم/کیلوگرم در تیمار ۴ درصد در خاک یک و از ۱۱/۲ میلی‌گرم/کیلوگرم در تیمار شاهد به ۲/۷ میلی‌گرم/کیلوگرم در تیمار ۴ درصد در خاک دو رسید که به میزان ۶۸ درصد در خاک یک و ۶۷ درصد در خاک دو نسبت به تیمار شاهد کاهش نشان داد. بخش پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز با افزایش درصد نانوذره و زمان خوابانیدن، افزایش معنی‌داری ($P \leq 0.01$) یافت، در حالی که تأثیر معنی‌داری بر روی اجزای آلی و باقیمانده نداشت. با افزایش درصد نانوذره از ۰.۱٪ به ۰.۴٪، میزان بخش پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز از ۹/۶ به ۱۱/۶ میلی‌گرم/کیلوگرم در خاک یک و از ۸/۹ به ۱۱/۳ میلی‌گرم/کیلوگرم در خاک دو افزایش یافت. افزودن نانوذره آهن صفر ظرفیتی به خاک باعث تشکیل اکسیدهای آهن آمورف توسط فرایند اکسید شدن می‌شود. اکسیدهای فلزی مانند اکسیدهای آهن و منگنز، کادمیم را در سطح گروه‌های عامل OH از طریق تبادل پروتونی کادمیم یا در سایت‌های سطحی با بار منفی جذب می‌کنند (Naidu et al., 1994).

تأثیر نانوذره آهن صفر ظرفیتی بر شکل‌های مختلف عناصر در خاک

کادمیم

نتایج حاصل از عصاره‌گیری متوالی در تیمار شاهد نشان داد که توزیع کادمیم در بخش‌های مختلف خاک یک به صورت کربناتی (۳۲٪) < اکسیدی (۱۶٪) < آلی (۱۷٪) < تبادلی (۱۵٪) < باقیمانده (۹٪) و در خاک دو به صورت کربناتی (۴۱٪) < اکسیدی (۲۴٪) < تبادلی (۱۷٪) < آلی (۱۱٪) < باقیمانده (۷٪) می‌باشد (شکل ۳). به دلیل آهکی بودن خاک‌ها، شکل کربناتی بیشترین شکل اندازه‌گیری شده کادمیم را در هر دو خاک (۳۲ درصد در خاک ۱ و ۴۱ درصد در خاک ۲) به خود اختصاص داده است که می‌توان بیان کرد کربنات کلسیم فعال خاک یکی از مهمترین عوامل تعیین‌کننده رفتار کادمیم در این خاک‌ها می‌باشد. (Rajaei et al., 2006) گزارش کردند که در خاک‌های آهکی و قلیایی ایران، بخش کربناتی بیشترین بخش کادمیم در خاک‌های آلوده را تشکیل می‌دهد. شکل‌های تبادلی و کربناتی در خاک متحرک هستند و در نتیجه به راحتی توسط گیاهان جذب شده و یک تهدید بزرگ برای آلودگی آب‌های زیرزمینی می‌باشند (Adriano, 2001).

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۳) نشان داد اثرات اصلی نوع خاک، زمان خوابانیدن و درصد نانوذرات، همچنین اثرات متقابل خاک، زمان خوابانیدن و درصد نانوذرات بر توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک‌ها معنی‌دار بودند و کاربرد نانوذره آهن صفر ظرفیتی به طور معنی‌داری ($P \leq 0.01$) اجزای تبادلی و کربناتی کادمیم را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش داد، به طوری که با افزایش درصد نانوذره در خاک یک، میزان بخش

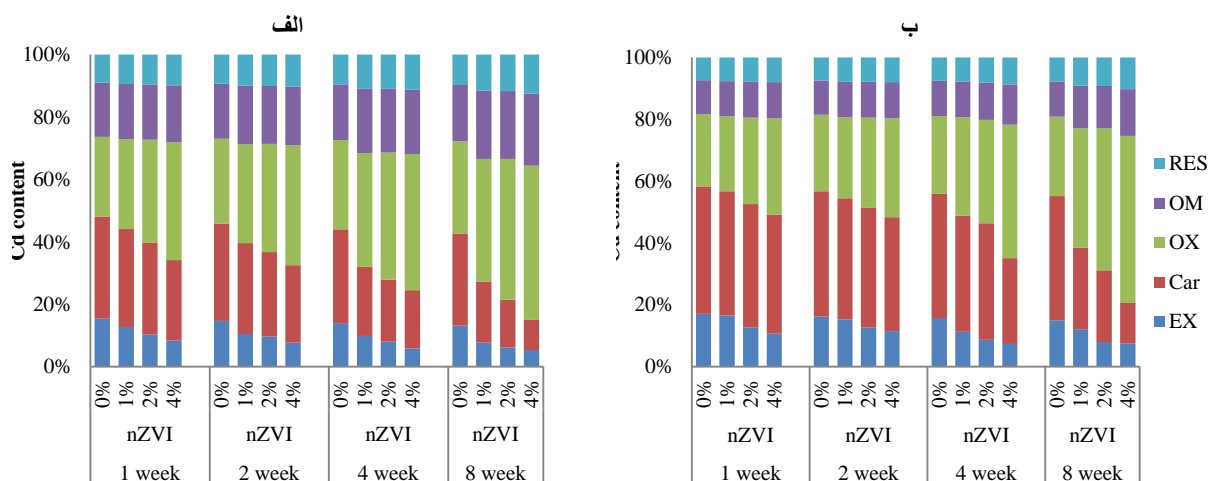
افزوده شده به خاک، میزان کادمیم تبدلی و کادمیم پیوندخورده با کربنات کاهش و میزان کادمیم پیوندخورده با اکسیدهای آهن و منگنز افزایش یافت، در حالی که تغییر معنی‌داری در کادمیم موجود در بخش باقیمانده مشاهده نشد. Cheng and Hseu (2002) عوامل مؤثر بر شکل‌های شیمیایی کادمیم در برخی از خاک‌های چین را مطالعه کرده و نشان دادند که غلظت کادمیم در بخش‌های آلی و کربناتی خاک کاهش و در بخش‌های تبدلی و اکسیدهای آهن و منگنز طی زمان افزایش یافت.

Watanabe *et al.*, (2009) تأثیر nZVI در قابلیت در دسترس بودن کادمیم در خاک‌های آلوده به کادمیم را مورد مطالعه قرار دادند و نشان دادند که کاربرد nZVI، میزان کادمیم محبوس شده توسط اکسیدهای آزاد (قابلیت دسترسی کمتر) را افزایش و میزان کادمیم پیوند خورده با اکسیدهای آهن و منگنز (قابلیت دسترسی بیشتر) در خاک آلوده به کادمیم را کاهش می‌دهد. همچنین Nasiri *et al.*, (2013) درصدهای ۰، ۱، ۲/۵، ۵ و ۱۰ نانوذره آهن صفر ظرفیتی را به خاک افزوده و شکل‌های شیمیایی کادمیم را با استفاده از روش عصاره‌گیری متوالی استخراج کردند و مشاهده نمودند که با افزایش درصد نانوذره

جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک

منابع تغییر	درجه آزادی	EX	CAR	OX	OM	RES	MF	I _R
تیمار	۳۱	۳/۴**	۲۰**	۷/۶**	۴/۱**	۰/۳۳**	۴۲۴**	۰/۰۱**
خاک	۱	۵/۳**	۱۱۷**	۶۰**	۱۲۳**	۸/۴**	۳۹۳۲**	۰/۰۱**
زمان خوابانیدن	۳	۹/۴**	۸۲**	۱۳**	۰/۰۳ ^{ns}	۰/۰۵ ^{ns}	۱۲۶۳**	۰/۰۱**
درصد نانوذرات	۳	۲۱/۴**	۵۷**	۳۸**	۰/۲۷**	۰/۰۶ ^{ns}	۱۴۲۲**	۰/۰۱**
خاک*زمان	۳	۰/۴۱**	۳/۶**	۲/۷**	۰/۱۰ ^{ns}	۰/۰۳ ^{ns}	۲۱**	۰/۰۰**
خاک*درصد	۳	۰/۷۷**	۰/۶۴**	۰/۱۲**	۰/۱۰ ^{ns}	۰/۱۰ ^{ns}	۸/۴**	۰/۰۰**
زمان درصد	۹	۰/۴۳**	۷/۸**	۰/۷۹**	۰/۰۷ ^{ns}	۰/۰۹ ^{ns}	۱۰۶**	۰/۰۰۱**
خاک*زمان*درصد	۹	۰/۰۸**	۱/۳**	۰/۴۶**	۰/۰۸ ^{ns}	۰/۰۴ ^{ns}	۱۲**	۰/۰۰**
خطا	۶۴	۰/۱۷	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۵	۰/۳۱	۳/۶×۱۰ ^{-۵}
کل	۹۵							

** و ns به ترتیب در سطح احتمال ۱ درصد معنی‌دار و بدون معنی می‌باشد.



شکل ۳. توزیع نسبی شکل‌های شیمیایی کادمیم حاصل از عصاره‌گیری متوالی در خاک ۱ (الف) و خاک ۲ (ب) با نسبت‌های مختلف نانوذره آهن صفر ظرفیتی (nZVI) در زمان‌های مختلف خوابانیدن

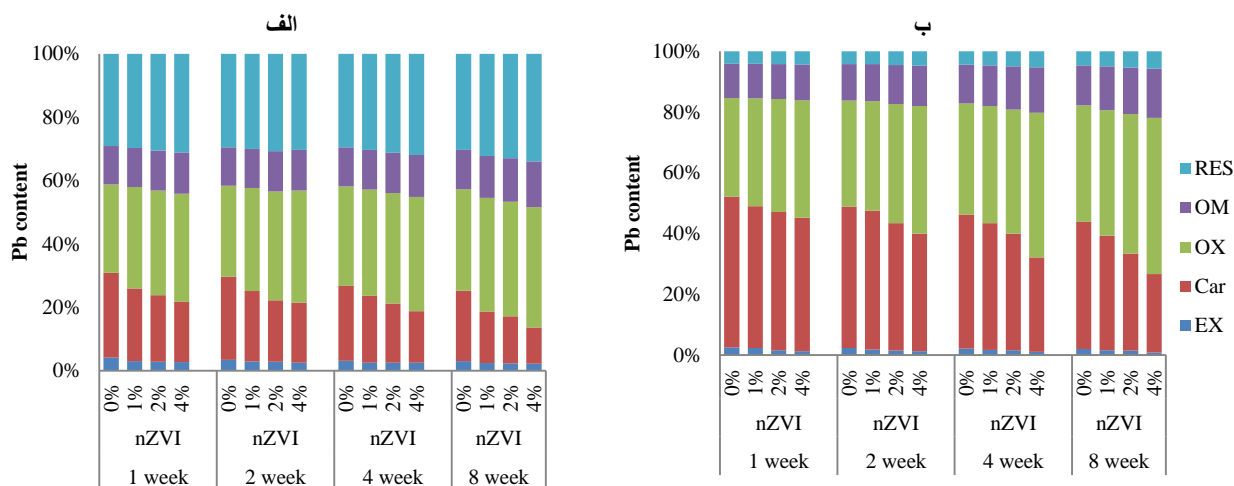
سرب

(۴۸٪) < اکسیدی (۳۳٪) < آلی (۱۲٪) < باقیمانده (۴٪) < تبدلی (۳٪) بود. بر این مبنا در هر دو خاک بخش کربناتی بیشترین سهم نسبی سرب را دارا بود که برای خاک یک به میزان ۲۷ درصد و برای خاک دو به میزان ۴۸ درصد بود. دلیل

بر اساس شکل (۴) توزیع سرب در خاک یک غیر تیمار شده به ترتیب: باقیمانده (۲۹٪) ~ اکسیدی (۲۸٪) ~ کربناتی (۲۷٪) < آلی (۱۲٪) < تبدلی (۴٪) و در خاک دو به ترتیب کربناتی

خاک آلوده در بخش آلی قرار داشت که در تیمار نانوذره آهن صفر ظرفیتی به طرز غیر معنی داری افزایش یافت و به ترتیب به ۱۶ و ۱۴ درصد در خاک یکو خاک دو رسید. مواد آلی ظرفیت نگهداری عنصر را در خاک از طریق تشکیل کمپلکس‌های سه‌تایی رس، فلز و ماده آلی افزایش می‌دهند.

نداشت، در حالی که Shafaei *et al.* (2012) نشان دادند با گذشت یک ماه، مقدار سرب اکسیدی در خاک تیمار شده با نانوذرات اکسید آهن به طور معنی داری کاهش یافت، اما نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تغییر معنی داری ایجاد نکردند. به طور کلی ۱۲ درصد از کل سرب خاک شاهد در هر دو



شکل ۴- توزیع نسبی شکل‌های شیمیایی سرب حاصل از عصاره‌گیری متوالی در خاک یک (الف) و خاک دو (ب) با نسبت‌های مختلف نانوذره آهن صفر ظرفیتی (nZVI) در زمان‌های مختلف خوابانیدن

خاک دو بدست آمد (جدول ۵). عناصر سنگین افزوده شده به خاک‌های مناطق خشک در اثر افزودن درصدهای مختلف نانوذره آهن صفر ظرفیتی به خاک، از جزءهای تبدالی و کربناتی به جزءهای با پایداری بیشتر حرکت می‌کنند و در نتیجه تحرک و زیست‌فراهمی عناصر در خاک‌ها کاهش می‌یابد.

با افزایش درصد نانوذره افزوده شده به خاک و زمان خوابانیدن، مقادیر I_R برای سرب از ۰/۵۱ تا ۰/۵۹ در خاک یک و از ۰/۳۱ تا ۰/۴۰ در خاک دو افزایش یافت. مقادیر I_R در خاک یک نسبت به خاک دو بالا بود که دلیل این امر بالا بودن غلظت سرب در خاک یک (525 mg kg^{-1}) در مقایسه با خاک دو (383 mg kg^{-1}) بود.

بررسی تأثیر مقادیر مختلف نانوذره بر شاخص تحرک فلز در خاک

در میان شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین، جزء تبدالی و کربناتی تعیین‌کننده خطر زیست‌محیطی می‌باشند. از این رو، ارزیابی تغییرات بخش تبدالی و کربناتی می‌تواند به بررسی اثر اصلاح‌کننده‌های خاک در غیرمتحرک‌سازی عناصر استفاده شود. در هر سطح از نانوذره افزوده شده به خاک، درصد عناصر موجود در عصاره اول و دوم در فرایند عصاره‌گیری متوالی به عنوان شاخصی از تحرک عناصر (MF) بکار رفت. شکل (۵) تغییرات شاخص تحرک در اثر اعمال درصدهای مختلف نانوذره

بررسی مقادیر مختلف نانوذره آهن بر شاخص تفکیک کاهش-یافته (I_R) کادمیم و سرب 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. به طوری که مقادیر پایین I_R (یعنی مقادیر نزدیک به حداقل) بیانگر الگویی از توزیع است که در آن بیشتر فلز در اجزای محلول و تبدالی جای گرفته‌اند، در حالی که مقادیر بالای I_R (یعنی مقادیر نزدیک به ۱) ناشی از سهم بالای فلز در جز باقیمانده است. مقادیر بینابینی بیانگر الگویی هستند که فلز به طور نسبی در بین همه اجزای فاز جامد توزیع شده است. شاخص I_R از سطوح آلودگی، نوع آلودگی و ویژگی‌های خاک تأثیر می‌پذیرد (Han *et al.*, 2003).

جدول (۵) تغییرات مقادیر I_R عناصر در اثر اعمال نسبت‌های مختلف نانوذره آهن صفر ظرفیتی در زمان‌های مختلف خوابانیدن را نشان می‌دهد. با افزایش درصد نانوذره افزوده شده به خاک و زمان خوابانیدن، مقدار I_R برای کادمیم به طور معنی داری ($P \leq 0.01$) افزایش یافت که بیانگر افزایش مقدار فلز موجود در جزءهای پایدار با افزایش درصد نانوذره است. بالاترین مقدار I_R برای کادمیم در سطح ۴ درصد نسبت نانوذره به خاک و در زمان هشت هفته پس از خوابانیدن مشاهده شد که به میزان ۰/۴۷ برای خاک یک و ۰/۴۲ برای

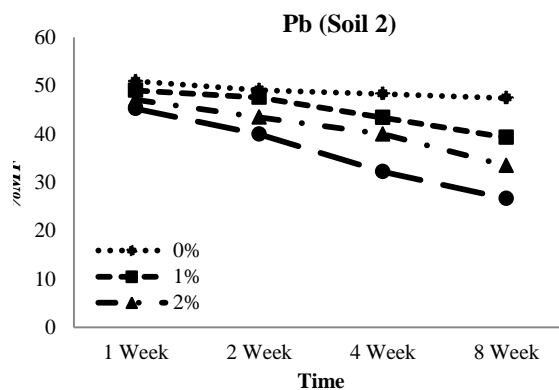
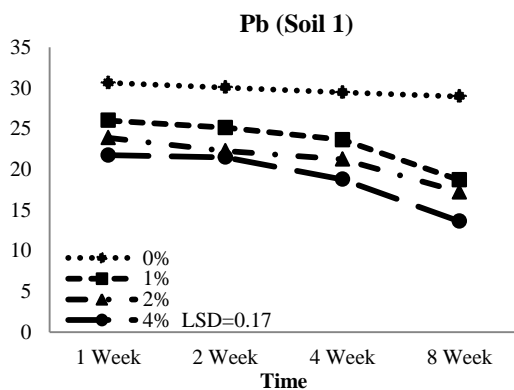
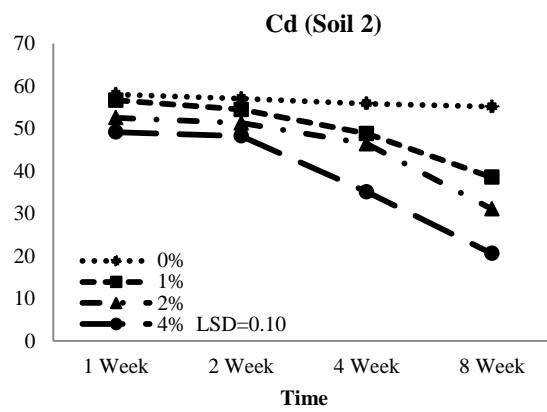
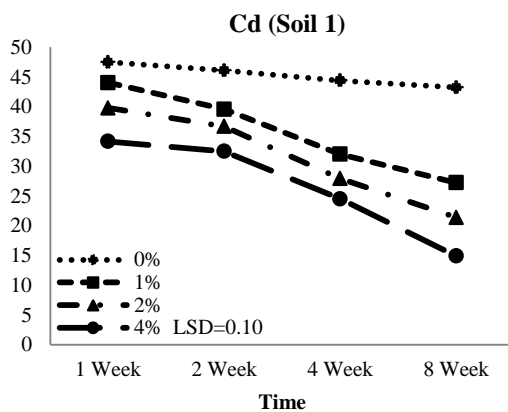
خوابانیدن، مقدار *MF* کاهش یافت که بیانگر کاهش مقدار فلز متحرک با افزایش درصد نانوذره است. عناصر افزوده شده به خاک، با افزودن نانوذره به خاک، از شکل ناپایدار (مانند شکل‌های قابل تبادل و کربناتی) به شکل‌های پایدار تغییر شکل می‌دهد.

آهن صفر ظرفیتی در زمان‌های مختلف خوابانیدن را نشان می‌دهد. به طور کلی شاخص تحرک برای هر دو فلز کادمیم و سرب در خاک شاهد بیشتر از خاک حاوی نانوذره آهن صفر ظرفیتی است و با افزایش درصد نانوذره افزوده شده به خاک و زمان

جدول ۵- مقادیر شاخص تفکیک کاهش یافته (*I_R*) کادمیم و سرب در نسبت‌های مختلف نانوذره آهن صفر ظرفیتی (nZVI) در زمان‌های مختلف خوابانیدن

خاک ۲				خاک ۱				
هفته ۸	هفته ۴	هفته ۲	هفته ۱	هفته ۸	هفته ۴	هفته ۲	هفته ۱	
۰/۳۱d	۰/۳۱c	۰/۳۱b	۰/۳۰c	۰/۳۷d	۰/۳۷c	۰/۳۶c	۰/۳۵c	شاهد
۰/۳۷c	۰/۳۳b	۰/۳۲ab	۰/۳۱ab	۰/۴۳c	۰/۴۱ab	۰/۳۸ab	۰/۳۷b	۱٪
۰/۳۹b	۰/۳۴b	۰/۳۳a	۰/۳۲a	۰/۴۵b	۰/۴۲a	۰/۳۹a	۰/۳۸b	۲٪
۰/۴۲a	۰/۳۷a	۰/۳۳a	۰/۳۳a	۰/۴۷a	۰/۴۳a	۰/۴۰a	۰/۴۰a	۴٪
۰/۳۴c	۰/۳۳ab	۰/۳۲b	۰/۳۱ab	۰/۵۳c	۰/۵۳bc	۰/۵۲b	۰/۵۱c	شاهد
۰/۳۵c	۰/۳۴b	۰/۳۲b	۰/۳۲a	۰/۵۶b	۰/۵۴ab	۰/۵۳ab	۰/۵۳ab	۱٪
۰/۳۷b	۰/۳۵b	۰/۳۴a	۰/۳۲a	۰/۵۷b	۰/۵۵a	۰/۵۴a	۰/۵۴a	۲٪
۰/۳۹a	۰/۳۷a	۰/۳۵a	۰/۳۳a	۰/۵۹a	۰/۵۶a	۰/۵۵a	۰/۵۵a	۴٪

در هر ستون، اعداد با حروف کوچک نامشابه تفاوتی معنی‌دار در سطح احتمال یک درصد دارند (LSD=۰/۰۱۷).



شکل ۵- شاخص تحرک فلز در خاک (*MF*) برای نسبت‌های مختلف نانوذره آهن صفر ظرفیتی (nZVI) در زمان‌های مختلف خوابانیدن

در زمان ۸ هفته پس از خوابانیدن مشاهده شد که برای کادمیم به میزان ۱۴/۹ برای خاک یک و ۲۰/۶ برای خاک دو و برای سرب به میزان ۱۳/۶ برای خاک یک و ۲۵/۵ برای خاک دو بدست آمد (جدول ۳). نتایج بیانگر اثربخشی نانوذره آهن صفر

تغییرات مقادیر *MF* بین نسبت‌های مختلف نانوذره آهن صفر ظرفیتی و همچنین بین زمان‌های مختلف خوابانیدن در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود. کمترین شاخص تحرک برای کادمیم و سرب در خاک تیمار شده با ۴ درصد نانوذره و

نتیجه‌گیری

مطالعه شکل‌های مختلف شیمیایی عناصر در خاک‌های مورد بررسی نشان داد که شکل کربناتی کادمیم و سرب، شکل غالب خاک‌های منطقه بوده و کربنات کلسیم فعال خاک یکی از عوامل عمده تعیین کننده رفتار کادمیم و سرب در این خاک‌ها بود. کاربرد نانوذره آهن صفر ظرفیتی موجب کاهش معنی‌دار عناصر در بخش‌های تبادل و کربناتی و افزایش معنی‌دار عناصر در بخش‌های پیوند خورده با اکسیدهای آهن و منگنز نسبت به خاک شاهد شد، در حالی که تأثیر معنی‌داری بر روی اجزای آلی و باقیمانده نداشت. با افزایش درصد نانوذره افزوده شده به خاک و زمان خوابانیدن، مقدار I_R افزایش و مقدار MF کاهش یافت که بیانگر کاهش تحرک فلز با افزایش درصد نانوذره است. در نهایت می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزودن نانوذره آهن صفر ظرفیتی به خاک، منجر به کاهش تحرک عناصر کادمیم و سرب در خاک‌های آلوده می‌شود.

ظرفیتی در تثبیت عناصر در خاک آلوده بود که با نتایج سایر محققان همخوانی دارد (Houben and Sonnet, 2010). Houben and Sonnet (2010) کاربرد آهن صفر ظرفیتی را در زیست‌فراهمی روی و کادمیم در خاک آلوده را مطالعه و نشان دادند که در خاک تیمار شده با ۵ درصد (وزنی/وزنی) نانوذره، زیست‌فراهمی کادمیم و سرب به ترتیب ۶۳ و ۴۵ درصد کاهش یافت. Saffari *et al.*, (2015) از نسبت‌های ۲ و ۵ درصد خاکستر زغال سنگ، بیوپار سبوس برنج، آهن و منگنز صفر ظرفیتی (Mn^0 , Fe^0) برای تثبیت کادمیم در خاک استفاده نمودند. افزودن این اصلاح‌کننده‌ها منجر به کاهش معنی‌داری در شاخص تحرک کادمیم نسبت به تیمار شاهد شد و Fe^0 مؤثرترین تیمار در کاهش پویایی کادمیم معرفی شد. مقدار شاخص تحرک در خاک شاهد نیز با گذشت زمان خوابانیدن کاهش یافت که علت آن اعمال رطوبت و افزایش قدمت آلودگی است (Sipos, 2009).

REFERENCES

- Adriano, D.C. (2001) Trace elements in terrestrial environments biogeochemistry, bioavailability and risks of metals (6th ed.). New York: Springer
- Alloway, B.J. (1990) *Heavy metals in soils: Lead*. Blackie and Glasgow. Ltd. London, 177pp
- Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A. and Querol, X. (2003). Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research*, 37, 4855–4862.
- Anebe, B., Okuo, J. M., Ewekay, E. O. and Ogbeifun, D. E. (2014). Fractionation of lead-acid battery soil amended with Biochar. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, 7(2), 36-43.
- Boparai, H. K., Joseph, M. and O'Carroll, D. M. (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 458-65.
- Brown, S., Chaney, R., Hallfrisch, J. G. and Xue, Q. (2003). Effect of biosolids processing on lead bioavailability in an urban soil. *Journal of Environmental Quality*, 32, 100-108
- Chapman, H. D. (1965) Cation exchange capacity. In C. A. Black (Ed.), *Methods of soil analysis* (Part 2). (pp. 891–90). AI, Agron. Madison, WI.
- Chen, Y. and Li, F. (2010). Kinetic study on removal of copper(II) using goethite and hematite nanophotocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 347, 277–281.
- Cheng, S. F. and Hseu, Z. Y. (2002). In-situ immobilization of cadmium and lead by different amendments in two contaminated soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 140, 73–84.
- Drouineau, G. (1942). Dosage rapide du calcaire actif du sol: Nouvelles données sur la separation et la nature des fractions calcaires. *Ann. Agron*, 12,441-50.
- Fang, Z., Qiu, X., Huang, R., Qiu, X. and Li, M. (2011). Removal of chromium in electroplating wastewater by nanoscale zero-valent metal with synergistic effect of reduction and immobilization. *Desalination*, 280, 224-231.
- Feng, M. H., Shan, X. Q., Zhang, S. and Wen, B. (2005). Comparison of rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. *Chemosphere*, 59(7), 939–949.
- Gee, G. W. and Bauder, J. W. (1986) Particle-size analysis. In: A. Klute (ed.), *Methods of Soil Analysis* (Part 1). 2nd ed. (pp. 383–412). Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Han, F. X., Banin, A., Kingery, W. L., Triplett, G. B., Zhou, L. X. and Zheng, S. J. (2003). New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Advances in Environmental Research*, 8(1), 113-120.
- Houben, D. and Sonnet, P. (2010) Leaching and phytoavailability of zinc and cadmium in a contaminated soil treated with zero-valent iron. In Proceedings of the 19th World Congress of soil science, soil solutions for a changing World, pp. 1-6.
- Illera, V., Walter, I., Souza, P. and Cala, V. (2000). Short-term effects of biosolid and municipal solid waste applications on heavy metals distribution in a degraded soil under a semi-arid environment. *The Science of the Total Environment*, 255, 29-44.
- Jiang, J., Xu, R. K., Jiang, T. Y. and Li, Z. (2012). Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a

- simulated polluted Ultisol. *Journal of hazardous materials*, 229, 145–150.
- Kumpiene, J. (2005) *Assessment of Trace Element Stabilization in Soil*. Ph. D. thesis, Division of Waste Science and Technology, Luleå University of Technology, Sweden.
- Kumpiene, J., Ore, S., Renella, G., Mench, M., Lagerkvist, A. and Maurice, C. (2006). Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper and arsenic in soil. *Environmental Pollution*, 144, 62-69.
- Liu, R. and Zhao, D. (2007). Reducing leachability and bioaccessibility of lead in soils using a new class of stabilized iron phosphate nanoparticles. *Water Research*, 41, 2491-2502.
- Manahan, S. E. (2003) *Toxicological chemistry and biochemistry*. (6th ed.). CRC Press, Limited Liability Company (LLC).
- Morgan, J. J. and Stumm, W. (1995) Chemical processes in the environment, relevance of chemical speciation. In E. Merian (Ed.), *Metals and Their Compounds in the environment*. (pp. 67–103).
- Naidu, R., Bolan, N. S., Kookana, R. S. and Tiller, K. G. (1994). Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *European Journal of Soil Science*, 45(4), 419-429.
- Nasiri, J., Gholami, A. and Panahpour, E. (2013). Removal of cadmium from soil resources using stabilized zero-valent iron nanoparticles. *Journal of Civil Engineering and Urbanism*, 3(6), 338-341.
- Nelson, D. W. and Sommers, L. E. (1982) Total carbon, organic carbon, and organic matter. In A. L. Page *et al.* (Ed.), *Methods of Soil Analysis*. (Part 2). 2nd ed. (pp. 539–579). Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Rajaei, M., Karimian, N., Maftoun, M., Yasrebi, J. and Assad, M. T. (2006). Chemical forms of cadmium in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium-enriched compost and incubation time. *Geoderma*, 136, 533-541.
- Rashmi, S. H., Madhub, G. M., Kittura, A. A. and Sureshc, R. (2013). Synthesis, characterization and application of zero valent iron nanoparticles for the removal of toxic metal hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solution. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 2013 (1), 37-42.
- Rayment, G. E. and Higginson, F. R. (1992) *Australian laboratory handbook of soil and water chemical methods*. Melbourne, Inkata Press.
- Saffari, M., Karimian, N., Ronaghi, A., Yasrebi, J. and Ghasemi-Fasaei, R. (2015). Immobilization of Cadmium in a Cd-Spiked Soil by Different Kinds of Amendments. *Journal of Chemical Health Risks*, 5(3).
- Shafaei, Sh., Fotovat, A. and Khorassani, R. (2011) Evaluation of the efficiency of nanoscale zero-valent iron (nZVI) to stabilize heavy metals in a calcareous soil. In: *Proceedings of 11th international conference on the biogeochemistry at trace elements*, Florence, Italy-Guly.
- Shafaei, Sh., Fotovat, A. and Khorsni, R. (2012). Effect of nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) on heavy metals availability in a calcareous soil. *Journal of Water and Soil*. 26(3), 586-596. (In Farsi)
- Singh, S., Barick, K. C. and Bahadur, D. (2008). Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens. *Journal of hazardous materials*, 192: 1539–1547.
- 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.
- Soon, Y. K. and Abboud, S. (1993) Cadmium, chromium, lead and nickel. Soil sampling and method of analysis. (pp. 103 – 107). Lewis publishers.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. *Analytical chemistry*, 51, 844–851.
- Tiller, K. G. (1989) Heavy metals in soils and their environmental significance. In *Advances in soil science*. (pp. 113-142). US: Springer.
- Wan, Y., Wan, Z., Kamaruzaman, N. and Samsudin, A. R. (2012). Development of Nano-Zero Valent Iron for the Remediation of Contaminated Water. *Italian association of chemical engineering*, 28, 14-23.
- Watanabe, T., Murata, Y., Nakamura, T., Sakai, Y. and Osaki, M. (2009). Effect of zero-valent iron application on cadmium uptake in rice plants grown in cadmium contaminated soils. *Journal of plant nutrition*, 32(7), 1164-1172.
- Yobouet, Y. A., Adouby, K., Trokourey, A. and Yao, B. (2010). Cadmium, copper, lead and zinc speciation in contaminated soils. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 1(2), 802-812.
- Zhang, W. X. and Li, X. Q. (2007). Sequestration of Metal Cations with Zerovalent Iron Nanoparticles- A Study with High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS). *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(19), 6939-6946.
- Zhang, Z., Li, M., Chen, W., Zhu, S., Liu, N. and Zhu, L. (2010). Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano hydroxyl lapatite. *Environmental Pollution*, 158(2), 514-519.
- Zhao, D. and Liu, R. (2007). Reducing leachability and bioaccessibility of lead in soils using a new class of stabilized iron phosphate nanoparticles. *Water Research*, 41, 2491- 2502.