

Evaluating the Potential of Non-stabilized and Na-carboxymethylcellulose-Stabilized Hematite in Remediation of Ni-contaminated Soil

SOLMAZ BIDAST^{1*}, AHMAD GOLCHIN¹, AHMAD BAYBORDI², ABBASALI ZAMANI³

1. Soil Science Department, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

2. Soil and Water Research Department, East Azerbaijan Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Tabriz, Iran.

3. Department of Environmental Science, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

(Received: Dec. 1, 2019- Revised: Jan. 2, 2020- Accepted: Jan. 18, 2020)

ABSTRACT

Adsorption of heavy metals by metal oxides is an effective method that is used to reduce the effects of heavy metals in recent years. The aims of this research were to compare the effects of non-stabilized and Na-carboxymethylcellulose (Na-CMC)-stabilized hematite on the immobilization of nickel and to investigate the effects of these amendments on different chemical forms of this metal in soil. For this purpose, a factorial experiment was conducted using a completely randomized design. The experimental factors were types and dosages of adsorbents (two types of adsorbents including non-stabilized and Na-CMC-stabilized hematite in four levels, including 0, 0.25, 0.5 and 1%) and the levels of soil total Ni (25, 75, 125, 175 and 325 mg kg⁻¹). The results showed that the application of adsorbents to the soil decreased the concentration of Ni extracted by DTPA (Ni-DTPA) and MgCl₂ (Ni-MgCl₂). The concentrations of Ni-DTPA and Ni-MgCl₂ decreased as the amount of adsorbent amount increased from 0.25 to 0.5%, but they increased as the amount of adsorbent increased from 0.5 to 1%. The reduction concentration rate of Ni-DTPA by application of 0.25, 0.5 and 1% non-stabilized hematite were 11, 13.9 and 9.63%, and by Na-CMC-stabilized hematite were 23.7, 35.9 and 20.3%, respectively, as compared to the control treatment. The results also showed that there were significant differences between Ni-DTPA and Ni-MgCl₂ concentration in the non-stabilized and Na-CMC-stabilized hematite treatments. The results of sequential extraction in treatment with 175 mg Ni kg⁻¹ soil showed that the adsorbent application significantly reduced soluble + exchangeable, carbonate forms of Ni, and increased the form associated with iron and manganese oxides compared to the control treatment.

Keywords: Hematite, Na-carboxymethylcellulose, Nickel, Sequential extraction.

بررسی کارایی هماتیت خالص و تثبیت‌شده با سدیم کربوکسی متیل سلولز در پالایش خاک آلوده به نیکل

سولماز بی‌دست^{*}، احمد گلچین^۱، احمد بایبوردی^۲، عباسعلی زمانی^۳

۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

۲. بخش تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی آذربایجان شرقی، تبریز، ایران.

۳. گروه علوم محیط زیست، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۹/۱۰ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۸/۱۰/۱۲ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۸/۱۰/۲۸

چکیده

جذب سطحی فلزات سنگین به‌وسیله اکسیدهای فلزی به‌عنوان یک روش مؤثر برای کاهش اثرات سوء فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرد. پژوهش حاضر با هدف مقایسه میزان تأثیر هماتیت خالص و تثبیت‌شده با سدیم کربوکسی متیل سلولز (Na-CMC) بر غیرمتحرک کردن نیکل و بررسی اثر این جاذب‌ها بر شکل‌های مختلف این فلز در خاک انجام گرفته است. بدین‌منظور یک آزمایش فاکتوریل با دو فاکتور نوع و مقدار جاذب (دو نوع جاذب شامل هماتیت خالص (H) و تثبیت‌شده با Na-CMC (H-CMC) هر یک در چهار مقدار (صفر، ۰/۲۵، ۰/۵ و یک درصد) و غلظت‌های مختلف نیکل (۲۵، ۷۵، ۱۲۵، ۱۷۵ و ۳۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. نتایج نشان داد که کاربرد جاذب‌ها در خاک باعث کاهش غلظت نیکل قابل استخراج با DTPA و (Ni-DTPA) و $MgCl_2$ و (Ni- $MgCl_2$) گردید. با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲۵ به ۰/۵ درصد، غلظت Ni-DTPA و Ni- $MgCl_2$ کاهش و با افزایش از ۰/۵ به ۱ درصد، غلظت افزایش یافت. میزان کاهش غلظت Ni-DTPA با کاربرد ۰/۲۵، ۰/۵ و یک درصد هماتیت خالص، به‌ترتیب برابر ۱۱، ۱۳/۹ و ۹/۶۳ درصد و با کاربرد هماتیت تثبیت‌شده با Na-CMC به‌ترتیب برابر ۲۳/۷، ۳۵/۹ و ۲۰/۳ درصد نسبت به تیمار شاهد بود. همچنین نتایج نشان داد، بین تیمارهای دارای هماتیت خالص و تثبیت‌شده با Na-CMC نیز از لحاظ غلظت Ni-DTPA و Ni- $MgCl_2$ اختلاف معنی‌دار وجود داشت، به‌طوری‌که تثبیت با Na-CMC باعث افزایش کارایی هماتیت در جذب نیکل گردید. نتایج عصاره‌گیری متوالی در سطح آلودگی ۱۷۵ میلی‌گرم نیکل بر کیلوگرم خاک نشان داد که کاربرد جاذب به‌طور معنی‌داری شکل‌های محلول+ تبادل، کربناتی را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش و شکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز را افزایش داد.

واژه‌های کلیدی: هماتیت، سدیم کربوکسی متیل سلولز، نیکل، عصاره‌گیری متوالی.

مقدمه

تنفس (Haber *et al.*, 2000) در انسان می‌گردد. روش‌های متداول برای پالایش خاک‌های آلوده نظیر خاک‌برداری^۱، کپسوله‌سازی^۲، شستشوی در محل و خارج از محل^۳، شیشه‌گون-سازی^۴ و غیره، بسیار هزینه‌بردار و انرژی‌بر می‌باشند (Tsang and Yip, 2014). با توجه به منابع مالی محدود برای پالایش خاک و به‌دلیل تأکید بر حفاظت از محیط زیست، تحقیقات در مورد تثبیت فلزات سنگین در خاک‌های آلوده به یک اولویت اصلی تبدیل شده است (Bolan *et al.*, 2014). تثبیت فلزات و شبه‌فلزات در خاک با استفاده از گیاهان و جوامع میکروبی مرتبط با آن در ناحیه ریشه (تثبیت گیاهی^۵)، کاربرد اصلاح‌کننده‌های مختلف (تثبیت شیمیایی^۶) یا ترکیب هر دو صورت می‌گیرد (Komarek

آلودگی منابع آب و خاک به نیکل یکی از نگرانی‌های مهم زیست‌محیطی در دهه‌های اخیر می‌باشد. نیکل به‌طور طبیعی در آب‌های سطحی و خاک وجود دارد، اما برخی فعالیت‌ها نظیر فعالیت‌های صنعتی، افزودن کودهای شیمیایی و آلی و آفت‌کش‌ها باعث افزایش غلظت نیکل می‌گردد (Rathor *et al.*, 2017). شایع‌ترین علامت سمی بودن نیکل در گیاهان مهار رشد، کلروز، نکروز و پژمردگی است (Pandey and Sharma, 2002). مسمومیت نیکل سبب بیماری‌های پوستی (Bocca *et al.*, 2007)، حساسیت‌های آلرژیکی (Xu *et al.*, 2006) و آسیب به دستگاه

* نویسنده مسئول: solmazbidast@yahoo.com

¹ Soil excavation

² Encapsulation

³ In situ and ex situ washing/flushing

⁴ Vitrification

⁵ Phytostabilization

⁶ Chemical stabilization

وقتی ذرات اکسید آهن به صورت خالص در خاک به کار می‌روند، نیروهای مغناطیسی درون ذره‌ای باعث کاهش خاصیت مغناطیسی ذاتی این ذرات می‌گردد که به دنبال آن تجمع ذرات صورت گرفته و در نهایت سطح ویژه این ذرات کاهش می‌یابد (Olsson *et al.*, 2010). برای جلوگیری از تجمع ذرات، پلیمرهای طبیعی مانند سلولز به دلیل ویژگی‌های سازگار با محیط زیست مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند (Kong, 2017). برای جلوگیری از تجمع ۱ ذرات اکسید آهن، می‌توان کامپوزیت‌های متشکل از سلولز را به کار برد که این پلیمر به عنوان پوشش‌دهنده و تثبیت‌کننده ذرات اکسید آهن می‌باشد و ظرفیت جذب آلاینده‌ها را بهبود می‌بخشد (Lee *et al.*, 2006). سدیم کربوکسی متیل سلولز (Na-CMC) پودر گرانول سفیدرنگ است که بی‌بو و غیرسمی می‌باشد و پلیمری است که از سلولز مشتق می‌شود، اما برخلاف سلولز، CMC در آب محلول است و از نظر شیمیایی واکنش‌پذیر است. CMC مانند بسیاری از کربوهیدرات‌های دیگر مانند نشاسته، صمغ و دکسترین، در صنایع متنوعی کاربرد دارد. از این ماده به عنوان غلظت‌دهنده، امولسیون‌کننده، نگهدارنده و جذب‌کننده آب و تثبیت‌کننده در صنایع آرایشی و غذایی استفاده می‌شود (Bayarri *et al.*, 2009; Wang and Somasundaran, 2005). Na-CMC در مقادیر کم pH خنثی می‌باشد اما در مقادیر بالای pH هیدرولیز می‌گردد، به‌ویژه در pH‌های بالا یون Na^+ خود را از دست داده و دارای بار منفی می‌شود. میزان تفکیک CMC هم به pH و هم به قدرت یونی وابسته است (Hoogendam *et al.*, 1998). (Pan *et al.*, 2010) با استفاده از آزمایشات دسته‌ای و ستونی غیر متحرک کردن فسفر در خاک با استفاده از نانوذرات مگنتیت تثبیت‌شده با Na-CMC را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها بیان کردند، نانوذرات غیر تثبیت‌شده به سرعت به صورت ذرات میکرو تجمع یافتند. اگرچه مطالعات زیادی در خصوص کاربرد هماتیت برای غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در خاک صورت گرفته است ولی کارایی ذرات هماتیت خالص و تثبیت‌شده با Na-CMC در غیرمتحرک کردن نیکل در خاک مورد مقایسه قرار نگرفته است. لذا پژوهش حاضر با هدف مقایسه کارایی ذرات هماتیت خالص و تثبیت‌شده با Na-CMC در کاهش تحرک نیکل انجام شد.

مواد و روش‌ها

به منظور انجام این پژوهش، یک نمونه خاک مرکب از عمق ۲۰-۰ سانتی متری مزرعه تحقیقاتی دانشگاه زنجان در پاییز سال ۱۳۹۷ تهیه شد. نمونه خاک در هوای آزاد خشک و پس از عبور از الک ۲ میلی متری، برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن از قبیل

(*et al.*, 2013). ترکیبات زیادی برای غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در خاک‌های آلوده به کار رفته‌اند، از جمله این مواد می‌توان به ترکیبات فسفات‌دار، مواد آهکی، کمپوست آلی، بیوپچار و اکسیدهای فلزی اشاره کرد (Bolan *et al.*, 2014; Xing *et al.*, 2016). اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن از جمله موادی هستند که طی سال‌های اخیر به عنوان ماده اولیه در جهت پالایش خاک آلوده به فلزات سنگین به کار برده شده‌اند (Lo *et al.*, 2009). مزایای استفاده از اکسیدهای آهن در مقیاس نانو/میکرو ممکن است به دلیل تمایل بالای این مواد برای تعامل با فلزات سنگین باشد که دلیل این امر، سطح ویژه بالا و داشتن گروه عاملی در سطح آنها می‌باشد (Hafez and Yousef, 2012). اکسیدهای آهن دارای خواص اتصالی بسیار مناسبی برای فلزات سنگین هستند زیرا فلزات یا در سطوح این اکسیدها جذب می‌شوند یا جایگزین Fe در ساختار این اکسید یا هیدروکسید می‌گردند. فرایند جذب یا جایگزین شدن فلز در ساختار اکسید آهن بستگی به ویژگی‌های فلز و اکسید آهن مورد نظر دارد (Sørensen, 2001). اکسیدهای آهن به صورت گسترده در طبیعت وجود دارند و به صورت مصنوعی نیز در آزمایشگاه تهیه می‌گردند. انواع مختلف اکسید آهن وجود دارد (Kong, 2017) که از جمله آن‌ها می‌توان به گوتیت، هماتیت، مگنتیت، مگهمیت و فری‌هیدرات اشاره کرد (Sørensen, 2001). مطالعات مختلفی جذب فلزات سنگین توسط ذرات هماتیت در مقیاس نانو/میکرو را مورد بررسی قرار داده‌اند. Sabouri *et al.*, (2014) تأثیر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و هماتیت بر توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در یک خاک آهکی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد در خاک تیمار شده با نانوذره هماتیت درصد سرب در بخش باقیمانده به‌طور معنی‌داری افزایش یافت، اما سرب بخش اکسیدی کاهش معنی‌داری یافت. همچنین نتایج آن‌ها نشان داد، کاربرد نانوذره آهن صفر ظرفیتی موجب کاهش معنی‌دار سرب قابل استخراج با EDTA شد، اما کاربرد نانوذرات هماتیت تفاوت معنی‌داری در مقایسه با شاهد ایجاد نکرد. (Mansouri *et al.*, 2017) تأثیر نانوذرات هماتیت و پلیمرهای اکریلیکی بر کاهش تحرک آرسنیک در خاک را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد، کاربرد جاذب‌های نانوذرات هماتیت و پلیمرهای اکریلیکی غلظت آرسنیک فراهم، غلظت آرسنیک جذب‌شده به صورت اختصاصی در خاک و غلظت مجموع آرسنیک فراهم و آرسنیک جذب‌شده به صورت اختصاصی در خاک را به‌طور مؤثری کاهش داد و همچنین کارایی نانوذرات هماتیت در کاهش غلظت آرسنیک خاک بیشتر از سایر جاذب‌ها بود.

تهیه جاذب هماتیت تثبیت شده با Na-CMC:

برای تهیه جاذب H-CMC حاوی ۳۰ درصد آهن، ۰/۴۲ گرم Fe₂O₃ با ۴۰ میلی لیتر آب دیونیزه مخلوط و به مدت ۱ ساعت اولتراسوند گردید تا سوسپانسیون کاملاً همگن هماتیت به دست آید. سپس مقدار ۰/۵۸ گرم Na-CMC به سوسپانسیون فوق اضافه و به منظور دستیابی به محلول کاملاً یکنواخت به مدت ۱۰ دقیقه (۱۰۰ وات) اولتراسوند گردید. پس از سانتریفیوژ محلول حاوی هماتیت NaCMC، محلول رویی دور ریخته شد و پودر باقیمانده در کوره خلاء در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک گردید (Habibi, 2014).

خصوصیات ذرات H و H-CMC با استفاده از دستگاه طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه ۱ تعیین گردید. پس از سپری شدن دوره خوابانیدن خاک‌های آلوده شده، جاذب H و H-CMC در سطح صفر، ۰/۲۵، ۰/۵ و یک درصد وزنی (بر مبنای اکسید آهن) به تیمارهای خاک اضافه و همگن گردیدند. پس از گذشت دو ماه از افزودن جاذب‌ها، خاک‌های گلدان‌ها هوا خشک گردیدند و غلظت نیکل قابل استخراج با DTPA (Lindsay and Norvell, 1978) و MgCl₂ (Meers et al., 2007) اندازه‌گیری و در ادامه غلظت‌های نیکل قابل استخراج با این دو عصاره‌گیر باهم مقایسه شدند. شکل‌های شیمیایی نیکل در سطح آلودگی ۱۷۵ میلی گرم بر کیلوگرم خاک به روش عصاره‌گیری متوالی تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979) (جدول ۱) تعیین گردید.

pH در گل اشباع، EC در عصاره گل اشباع، بافت به روش هیدرومتر با روش‌های معمول در موسسه‌ی تحقیقات خاک و آب (Ali Ehsai and Behbahanizadeh, 1993)، درصد کربن آلی خاک به روش والکلی و بلک (Walkley and Black, 1934)، درصد کربنات کلسیم معادل با روش کلسیمتری (Nelson, 1982)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش تبادل با استات آمونیوم (CEC) (Bower and Hatcher, 1966)، غلظت پتاسیم قابل جذب به روش عصاره‌گیری با استات آمونیوم (Helmke and Spark, 1996)، غلظت فسفر قابل جذب به روش اولسن (Olsen et al., 1954)، غلظت قابل دسترس عناصر سرب، کادمیوم، کروم، مس، آهن، روی به روش عصاره‌گیری با DTPA (Lindsay and Norvell, 1978) و غلظت کل نیکل با روش هضم توسط اسیدنیتریک ۴ مولار (Sposito et al., 1982) تعیین گردیدند. برای تخمین شکل قابل دسترس فلز نیکل از دو عصاره‌گیر DTPA (Lindsay and Norvell, 1978) و MgCl₂ (Meers et al., 2007) استفاده گردید. برای آلوده‌سازی نمونه‌های خاک مقادیر محاسبه شده از نمک سولفات نیکل (NiSO₄.6H₂O) در آب مقطر معادل ظرفیت مزرعه حل گردید و به نمونه‌های خاک اسپری و به‌خوبی یکنواخت شد. سطوح مختلف نیکل شامل غلظت-های ۲۵، ۷۵، ۱۲۵، ۱۷۵ و ۳۲۵ میلی گرم در کیلوگرم خاک بودند. نمونه خاک‌های آلوده شده در مقادیر سه کیلوگرمی به گلدان‌ها منتقل گردیدند و به‌منظور رسیدن به تعادل نسبی به مدت دو ماه در رطوبت ظرفیت مزرعه نگهداری شدند. در این پژوهش هماتیت از شرکت مرک و Na-CMC از شرکت سیگما-آلدریج خریداری گردید.

جدول ۱- عصاره‌گیری متوالی به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹)

مرحله	جزء عصاره‌گیری شده	روش کار
F ₁	محلول+تبادلی	۸ میلی لیتر محلول کلرید منیزیم ۱ مولار با pH ۷ به یک گرم خاک خشک شده در آن اضافه گردید، سپس در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت تکان داده شد.
F ₂	کربناتی	۸ میلی لیتر محلول استات سدیم ۱ مولار با pH ۵ به خاک باقیمانده از مرحله قبل اضافه گردید، سپس در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۵ ساعت تکان داده شد.
F ₃	متصل به اکسیدهای آهن و منگنز	۲۰ میلی لیتر هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۰/۰۴ مولار تهیه شده در اسید استیک ۲۵ درصد با pH ۲ به خاک باقی مانده از مرحله قبل اضافه گردید، سپس در دمای ۹۶ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت تکان داده شد.
F ₄	متصل به ماده آلی	الف- ۳ میلی لیتر اسیدنیتریک ۰/۰۲ مولار+ ۵ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد به خاک باقیمانده از مرحله قبل اضافه گردید، سپس در دمای ۸۵ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت نگهداری و گاهی اوقات تکان داده شد. ب- ۳ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد به خاک باقیمانده از مرحله قبل اضافه گردید، سپس در دمای ۸۵ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت نگهداری و گاهی اوقات تکان داده شد.
F ₅	باقیمانده	ج- ۵ میلی لیتر استات آمونیوم ۳/۲ مولار به خاک باقیمانده از مرحله قبل اضافه گردید، سپس در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده شد. د- ۷/۵ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ+ ۲/۵ میلی لیتر اسیدنیتریک غلیظ به خاک باقی مانده از مرحله قبل اضافه و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۱۶ ساعت نگهداری، سپس به مدت ۲ ساعت تبخیر و تقطیر ملایم آ و در نهایت سرد و صاف شد (بدون سانتریفیوژ).

C_{Total} : غلظت کل نیکل در خاک (میلی‌گرم بر کیلوگرم)
این آزمایش به صورت فاکتوریل و در قالب طرح کاملاً تصادفی با دو نوع جاذب در چهار سطح و پنج غلظت نیکل در خاک و در سه تکرار انجام گرفت. تحلیل‌های آماری داده‌ها توسط نرم‌افزار SAS و مقایسه میانگین‌ها با آزمون چنددامنه‌ای دانکن در سطح احتمال یک درصد صورت پذیرفت. نمودارها با نرم‌افزار Excel ترسیم شدند.

نتایج و بحث

نتایج مربوط به برخی از ویژگی‌های خاک مورد استفاده در آزمایش در جدول (۲) ارائه گردیده است. نتایج حاصل از تجزیه خاک نشان می‌دهد که بافت خاک مورد مطالعه لوم شنی، مقدار کربن آلی آن ۰/۹ درصد و غلظت Ni-DTPA، Ni-MgCl₂ و کل به ترتیب برابر با ۱/۴، ۷/۶ و ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.

در تمامی مراحل جداسازی فاز محلول/جامد توسط ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ انجام گرفت. محلول رویی برای آنالیز فلز نیکل برداشته شد. خاک باقی‌مانده توسط ۸ میلی‌لیتر آب مقطر شسته شده و پس از ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ محلول رویی دور ریخته شد. با توجه به اینکه شکل محلول+تبادلی و کربناتی به‌عنوان شکل‌های متحرک فلز شناخته می‌شوند، بنابراین فاکتور تحرک به صورت زیر تعریف می‌گردد (Chen et al., 2010):
(رابطه ۱)

$$100 \times K = \frac{C_{Soluble+Exchangable} + C_{Carbonates}}{C_{Total}}$$

$C_{Soluble+Exchangable}$: غلظت نیکل در شکل محلول+تبادلی (میلی-گرم بر کیلوگرم)
 $C_{Carbonates}$: غلظت نیکل در شکل کربناتی (میلی‌گرم بر کیلوگرم)

جدول ۲- برخی ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی خاک مورد استفاده

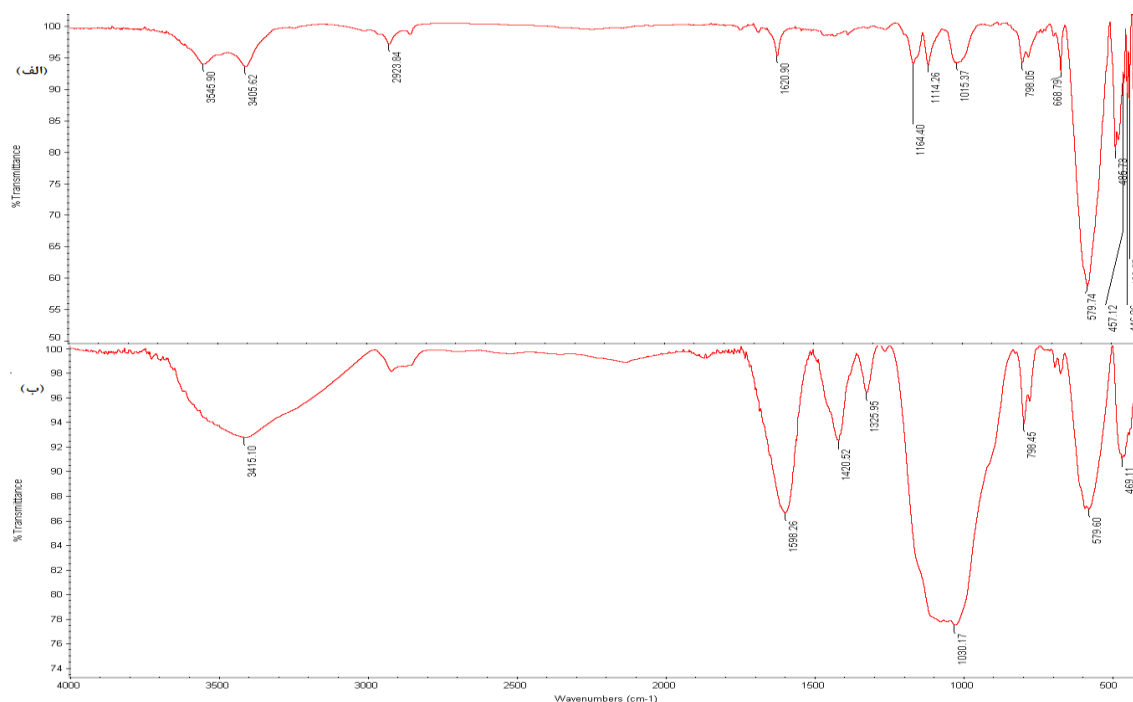
ویژگی	واحد	مقدار	ویژگی	واحد	مقدار
شن	(%)	۶۵	آهن استخراجی با DTPA	mg kg ⁻¹	۳/۱۸
سیلت	(%)	۲۵	روی استخراجی با DTPA	mg kg ⁻¹	۴/۳۹
رس	(%)	۱۰	سرب استخراجی با DTPA	mg kg ⁻¹	۳/۷۷
کربنات کلسیم معادل	(%)	۲۰/۵۸	مس استخراجی با DTPA	mg kg ⁻¹	۱/۳۳
کربن آلی	(%)	۰/۹	کروم استخراجی با DTPA	mg kg ⁻¹	۱/۴۲
EC عصاره گل اشباع	dSm ⁻¹	۲/۲۵	کادمیم استخراجی با DTPA	mg kg ⁻¹	۰/۲۲
pH	-	۷/۸۶	نیکل استخراجی با DTPA	mg kg ⁻¹	۱/۴
ظرفیت تبادل کاتیونی	Cmol(c ⁺)Kg ⁻¹	۱۳	نیکل استخراجی با MgCl ₂	mg kg ⁻¹	۷/۶
فسفر قابل جذب	mg kg ⁻¹	۱۵/۱۰	نیکل کل	mg kg ⁻¹	۲۵
پتاسیم قابل جذب	mg kg ⁻¹	۲۰۷/۹۲			

پیوند O-H می‌باشند که نشان‌دهنده حضور آب می‌باشد (Srivastava, 2012). در شکل (۱-ب)، پیک‌های حدود ۴۶۹ و ۵۷۹ مربوط به پیوند Fe-O (Schwertmann and Cornell, 2008) و پیک حدود ۷۹۸ مربوط به پیوند Fe-OH می‌باشند که حضور هماتیت را نشان می‌دهند. همچنین پیک‌های حدود ۱۰۳۰ مربوط به پیوند C-O-C، ۱۴۱۴ مربوط به پیوند COO و ۱۵۹۸ مربوط به پیوند C=O می‌باشند که حضور CMC را نشان می‌دهند (El-Sakhawy et al., 2018).

خصوصیات اکسید آهن بکار رفته در این تحقیق در جدول (۳) نشان داده شده است. طیف مادون قرمز H و H-CMC در شکل (۱) آورده شده است. با توجه به شکل (۱-الف)، پیک‌های حدود ۴۳۸، ۴۴۶ و ۵۷۹ مربوط به پیوند Fe-O می‌باشند که حضور هماتیت را نشان می‌دهند (Schwertmann and Cornell, 2008). پیک حدود ۷۹۸ مربوط به پیوند Fe-O-OH و پیک حدود ۲۹۲۳ مربوط به سنتز مرطوب هماتیت هست (Gotic and Music, 2007). دیگر پیک‌های حدود ۳۴۰۵ و ۱۶۲۰ مربوط به

جدول ۳- برخی خصوصیات اکسید آهن بکار رفته در این آزمایش

نوع ماده	فرمول شیمیایی	اندازه (میکرومتر)	نقطه ذوب (°C)	چگالی (g/cm ³)	وزن مخصوص (g/cm ³)	pH	pH _{ZPC}
هماتیت	α-Fe ₂ O ₃	۲۰-۶۰	۱۵۳۸	۵/۲۴	۵/۵-۱/۲	۳/۷	۶/۷



شکل ۱- طیف مادون قرمز H (الف) و H-CMC (ب)

عامل‌های کمپلکس‌کننده با جذب گیاه همبستگی ضعیفی نشان داده‌اند (Baxter *et al.*, 1983; Cajuste *et al.*, 2000; Miner *et al.*, 1997; Sistani *et al.*, 1995). این اختلاف در نتایج گزارش شده تا حدی ممکن است ناشی از تفاوت در مقدار ماده آلی و pH خاک، منبع و مقدار آلاینده و همچنین اثر گذشت زمان آلاینده باشد (Menzies, 2003). pH عصاره‌گیر DTPA (pH=۷/۳) واقع با pH واقعی خاک متفاوت هست، در نتیجه باعث تغییراتی در خصوصیات خاک و گونه‌بندی فلزات کمیاب می‌گردد (Menzies, 2003)، البته pH خاک مورد مطالعه در این تحقیق ۷/۸۶ می‌باشد که به pH=۷/۳ نزدیک هست.

در کمترین سطح نیکل کل (سطح ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، غلظت Ni-MgCl₂ بیشتر از غلظت Ni-DTPA بود، احتمالاً در سطوح پایین فلز، جذب سطحی سازوکار غالب هست و نیکل در مکان‌های تبادلی قرار دارد، در نتیجه بیشتر توسط MgCl₂ استخراج می‌گردد. کاربرد محلول‌های نمک خنثی مانند MgCl₂ به‌عنوان عصاره‌گیر بر این فرض استوار است که فلزات قابل‌دسترس برای گیاهان عمدتاً در سطوح معدنی قرار دارند و می‌توانند به‌راحتی توسط سایر کاتیون‌ها جابجا گردند. نمک‌های خنثی برخلاف عصاره‌گیرهای کلات‌کننده مانند DTPA، فلزات را توسط شستشوی خاک با کاتیون واجذب شده، از فاز جامد خاک خارج می‌کنند (McLaughlin *et al.*, 2000)، ولی در سطوح بالای نیکل کل (سطوح ۷۵، ۱۲۵، ۱۷۵ و ۳۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، غلظت Ni-DTPA بیشتر از Ni-MgCl₂ بود احتمالاً در سطوح

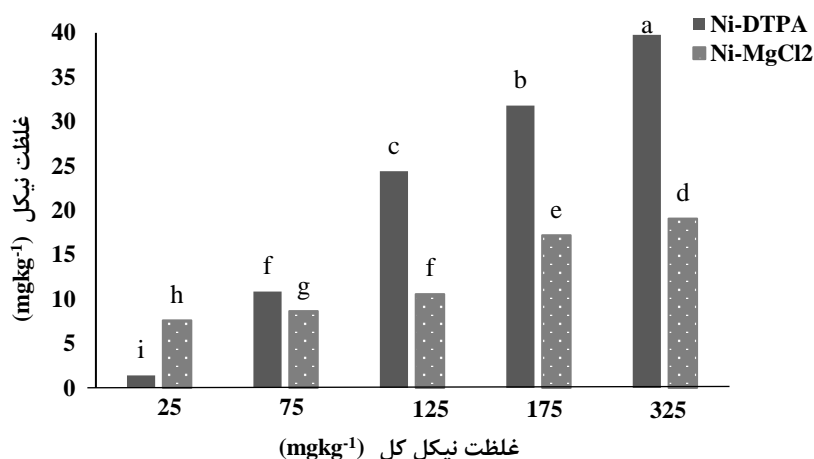
تأثیر غلظت نیکل کل خاک بر غلظت نیکل قابل دسترس Ni- (Ni-MgCl₂ و DTPA)

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که تأثیر غلظت نیکل کل خاک و روش عصاره‌گیری بر غلظت نیکل قابل‌دسترس در سطح احتمال ۰/۱ درصد معنی‌دار بود (جدول ۴). مقایسه میانگین‌ها نشان داد که با افزایش غلظت نیکل کل خاک، غلظت نیکل قابل‌دسترس، مخصوصاً غلظت Ni-DTPA به‌طور معنی‌داری افزایش یافت (شکل ۲)، ولی غلظت Ni-MgCl₂ با شدت کمتری افزایش یافت. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که غلظت Ni-DTPA به‌طور مستقیم با غلظت کل این فلز همبستگی دارد. برای فلزات کادمیوم، روی و نیکل گزارش شده است که DTPA تقریباً ۱٪ از کل فلز خاک را حذف می‌کند (Sims *et al.*, 1991) که غلظت آن به مراتب بیشتر از مقدار ریزت که توسط گیاهان طی سال‌ها و دهه‌ها حذف می‌گردد (McBride *et al.*, 2003). O'Connor (1988) گزارش کرد که غلظت فلزات قابل استخراج با DTPA ممکن است به‌طور مستقیم با غلظت کل این فلزات در خاک در مقایسه با غلظت قابل‌دسترس آن‌ها برای گیاه همبستگی داشته باشد. عصاره‌گیر DTPA به‌طور گسترده برای تعیین میزان گیاه-فراهمی فلزات کمیاب مورد استفاده قرار می‌گیرد و طبق گزارش‌ها غلظت فلزات قابل استخراج با DTPA با جذب گیاه برای عناصر روی، کادمیوم و نیکل همبستگی خوبی نشان داده است (Cajuste *et al.*, 2000; L'Huillier and Edighoffer, 1996; Schwab *et al.*, 1991; Simmons and Pongsakul, 2004). البته در برخی مطالعات گزارش شده است که غلظت فلزات قابل استخراج با

جدول ۴- نتایج تجزیه واریانس اثر غلظت نیکل کل خاک و روش عصاره‌گیری و اثر متقابل آن‌ها بر غلظت نیکل قابل‌دسترس.

منابع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات
غلظت نیکل کل خاک	۴	۶۲۹/۵***
روش عصاره‌گیری	۱	۶۱۰/۸***
غلظت نیکل کل خاک × روش عصاره‌گیری	۴	۱۷۵/۵***
خطای آزمایشی	۲۰	۰/۱
ضریب تغییرات (%)		۱/۴۶

***: معنی‌دار در سطح ۰/۰۰۱



شکل ۲- تأثیر غلظت نیکل کل خاک بر غلظت نیکل قابل‌دسترس.

تأثیر نوع و مقدار جاذب بر غلظت Ni-DTPA و Ni-MgCl₂ نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر نوع و مقادیر مختلف جاذب بر غلظت Ni-DTPA و Ni-MgCl₂ در سطح احتمال ۰/۱ درصد معنی‌دار بود (جدول ۵). مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که افزودن جاذب (اکسید آهن) باعث کاهش معنی‌دار غلظت Ni-ترکیبات اکسید آهن می‌تواند فلزات سنگین را از طریق فرایند جذب ۱ و جانشینی ۲ در ساختار خود قرار دهد. جانشینی آهن با سایر کاتیون‌ها به‌طور معمول از طریق فرایند هم‌رسوبی ۳ اکسید آهن صورت می‌گیرد، متعاقباً کاتیون‌های مهمان به ساختار اکسید آهن متصل می‌گردند (Schultz et al., 1987; Ford et al., 1997). فرایند جانشینی به‌طور معمول باعث ایجاد فضای خالی در ساختار اکسید آهن می‌گردد تا حداقل اعوجاج کلی ساختار حفظ شود. جایگزینی با کاتیون‌های سه ظرفیتی و شعاع نزدیک به آهن (III) باعث ایجاد کمترین تغییر شکل در ساختار معدنی اکسید آهن می‌گردد (Cornell and Schwertmann, 1996). شعاع یونی Ni²⁺ ۰/۷ و Fe³⁺ ۰/۶۴۵، آنگستروم می‌باشد (Shannon and Prewitt, 1969) که تقریباً نزدیک به هم هستند، ولی نیکل دو ظرفیتی و آهن سه ظرفیتی می‌باشد. جایگزینی فلزاتی مانند نیکل باعث ایجاد فضای خالی بیشتر در ساختار می‌گردد که ممکن است خصوصیات فاز معدنی اکسید آهن را تغییر دهد. بنابراین انتظار می‌رود، سرعت انحلال اکسید آهن افزایش یابد، اما اغلب برعکس این پدیده مشاهده می‌گردد. این مسأله اینگونه توجیه می‌گردد که ایجاد فضای خالی بیشتر باعث ایجاد یک لایه سطحی محافظ می‌گردد و سرعت انحلال اکسید آهن کاهش می‌یابد (Cornell and Schwertmann, 1996).

همچنین یون‌ها از طریق جذب اختصاصی یا غیراختصاصی به سطوح اکسیدهای آهن متصل می‌گردند. جذب غیراختصاصی باعث تشکیل جفت‌های یونی در سطوح می‌گردد، در حالیکه جذب اختصاصی باعث ایجاد کمپلکس‌های درون‌کره‌ای می‌گردد. این کمپلکس‌های درون‌کره‌ای به‌دلیل واکنش بین یون‌های جذب‌شونده و گروه‌های هیدروکسیلی دپروتونه موجود در سطح ایجاد می‌گردند. فلزات قلیایی به‌طور کلی به‌صورت غیراختصاصی و فلزات قلیایی خاکی و فلزات سنگین مانند نیکل به‌صورت

بالای غلظت، تشکیل رسوب سازوکار غالب می‌باشد، در نتیجه نیکل به‌صورت ترکیبات نامحلول یا کم محلول رسوب می‌کند. احتمالاً در این حالت DTPA با نیکل تشکیل کمپلکس داده و آن را استخراج می‌کند. در کل می‌توان نتیجه گرفت که برای تخمین صحیح شکل قابل‌دسترس فلز نیکل در خاک انتخاب عصاره‌گیر مناسب امری اجتناب ناپذیر می‌باشد.

تأثیر نوع و مقدار جاذب بر غلظت Ni-DTPA و Ni-MgCl₂

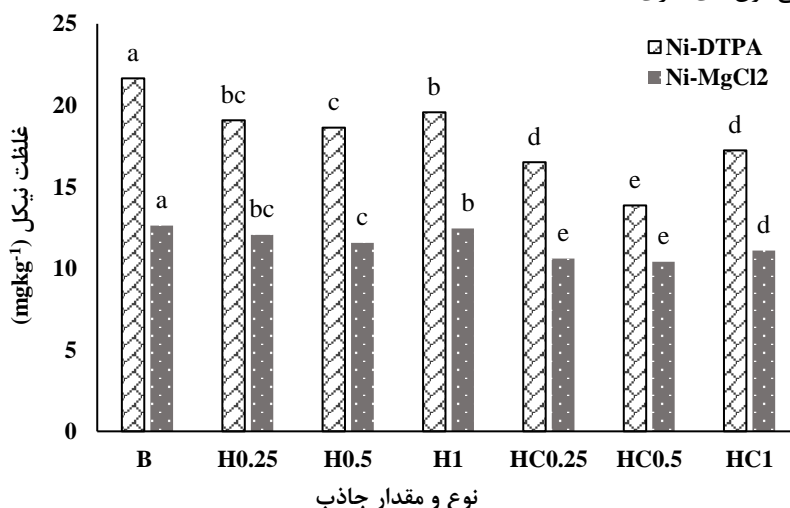
نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر نوع و مقادیر مختلف جاذب بر غلظت Ni-DTPA و Ni-MgCl₂ در سطح احتمال ۰/۱ درصد معنی‌دار بود (جدول ۵). مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که افزودن جاذب (اکسید آهن) باعث کاهش معنی‌دار غلظت Ni-ترکیبات اکسید آهن می‌تواند فلزات سنگین را از طریق فرایند جذب ۱ و جانشینی ۲ در ساختار خود قرار دهد. جانشینی آهن با سایر کاتیون‌ها به‌طور معمول از طریق فرایند هم‌رسوبی ۳ اکسید آهن صورت می‌گیرد، متعاقباً کاتیون‌های مهمان به ساختار اکسید آهن متصل می‌گردند (Schultz et al., 1987; Ford et al., 1997). فرایند جانشینی به‌طور معمول باعث ایجاد فضای خالی در ساختار اکسید آهن می‌گردد تا حداقل اعوجاج کلی ساختار حفظ شود. جایگزینی با کاتیون‌های سه ظرفیتی و شعاع نزدیک به آهن (III) باعث ایجاد کمترین تغییر شکل در ساختار معدنی اکسید آهن می‌گردد (Cornell and Schwertmann, 1996). شعاع یونی Ni²⁺ ۰/۷ و Fe³⁺ ۰/۶۴۵، آنگستروم می‌باشد (Shannon

از Co^{2+} ، Zn^{2+} و Ni^{2+} و Pb^{2+} می‌باشد (Petrox *et al.*, 2002). از طرفی CMC با سازوکار تثبیت الکتروستاتیک و تثبیت فضایی^۱ (He *et al.*, 2007; Hoch *et al.*, 2008) باعث پراکندگی بهتر ذرات هماتیت می‌گردد که به دنبال آن سطح تماس ذرات با یون-های نیکل و قابلیت جذب آنها افزایش می‌یابد. همچنین نتایج مقایسه میانگین‌ها نشان داد، با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲۵ به ۰/۵ درصد وزنی غلظت Ni-DTPA و Ni-MgCl₂ کاهش و با افزایش از ۰/۵ به ۱ درصد غلظت نیکل افزایش یافت. میزان کاهش غلظت Ni-DTPA با کاربرد ۰/۲۵، ۰/۵ و یک درصد وزنی H به ترتیب برابر ۱۱، ۱۳/۹ و ۹/۶۳ درصد و با کاربرد H-CMC به ترتیب برابر ۲۳/۷، ۳۵/۹ و ۲۰/۳ درصد بود. با آن که انتظار می‌رفت با افزایش مقدار جاذب توانایی آن‌ها در کاهش مقدار نیکل خاک افزایش بیابد، ولی برعکس این نتیجه مشاهده گردید.

جدول ۵- نتایج تجزیه واریانس اثر نوع و مقادیر مختلف جاذب و غلظت‌های-کل نیکل و اثر متقابل آنها بر غلظت نیکل قابل استخراج با DTPA و

MgCl ₂		درجه آزادی	منابع تغییر
DTPA	میانگین مربعات MgCl ₂		
۴۵۸۹***	۵۱۵***	۴	غلظت کل
۱۰۴***	۱۲***	۷	نوع و مقدار جاذب
۱۴***	۲/۶***	۲۸	نوع جاذب و مقدار جاذب×غلظت کل
.	۰/۳	۸۰	خطای آزمایش
۱/۲۹	۴/۸۴		ضریب تغییرات (/)

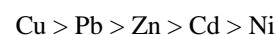
***: معنی‌دار در سطح ۰/۰۰۱



شکل ۳- تأثیر نوع و مقدار جاذب بر غلظت نیکل قابل استخراج با DTPA و MgCl₂

B: تیمار شاهد، H0.25: تیمار دارای ۰/۲۵ درصد هماتیت، H0.5: تیمار دارای ۰/۵ درصد هماتیت، H1: تیمار دارای یک درصد هماتیت
HC0.25: تیمار دارای ۰/۲۵ درصد H-CMC، HC0.5: تیمار دارای ۰/۵ درصد H-CMC، HC1: تیمار دارای یک درصد H-CMC

اختصاصی به سطح اکسیدهای آهن متصل می‌گردند (Davis and Kent, 1990; Cornell and Schwertmann, 1996). قدرت جذب بستگی به عنصر جذب شده دارد، جذب اختصاصی نسبت به جذب غیراختصاصی اتصال پایدارتر ایجاد می‌کند (Stumm and Morgan, 1996). قدرت جذب برای فلزات سنگین جذب شده به صورت اختصاصی بر روی هماتیت به صورت زیر می‌باشد (Schwertmann and Taylor, 1989):



نتایج نشان داد، بیش‌ترین غلظت Ni-DTPA و Ni-MgCl₂ مربوط به تیمار شاهد (بدون جاذب) و کم‌ترین غلظت آن مربوط به تیمار دارای H-CMC در سطح ۰/۵ درصد وزنی بود، به طوری که تفاوت این دو تیمار در کاهش غلظت Ni-DTPA حدود ۳۶ درصد بود. همچنین نتایج مقایسه میانگین‌ها نشان داد که بین تیمارهای دارای H و H-CMC نیز از لحاظ مقدار Ni-DTPA و Ni-MgCl₂ اختلاف معنی‌دار وجود داشت. میزان کاهش غلظت Ni-DTPA با کاربرد ۰/۵ درصد وزنی H و H-CMC نسبت به تیمار شاهد به ترتیب برابر با ۱۴ و ۳۶ درصد بود که نشان‌دهنده کارایی بیشتر H-CMC در کاهش غلظت نیکل خاک می‌باشد. تفاوت این دو تیمار در کاهش غلظت نیکل خاک حدود ۲۲ درصد بود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که CMC باعث افزایش کارایی هماتیت در جذب نیکل گردیده است. در واقع این ماده به عنوان پلیمری مشتق شده از سلولز، حاوی آنیون کربوکسیلات و گروه‌های عاملی هیدروکسیل است (Yan *et al.*, 2014) که دارای قدرت کمپلکس‌کنندگی برخی یون‌های فلزی مانند Cu^{2+} ، Cd^{2+}

گردیده است.

بررسی اثر جاذب‌ها بر شکل‌های مختلف نیکل در خاک

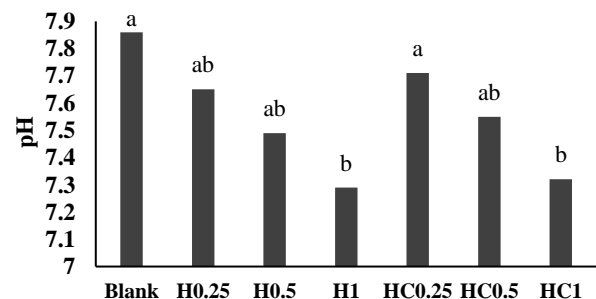
براساس روش عصاره‌گیری متوالی تسیر، نیکل در پنج بخش محلول+تبادلی، کربناتی، متصل به اکسید آهن و منگنز، متصل به ماده آلی و باقیمانده قرار دارد. توزیع نیکل در تیمار شاهد با غلظت نیکل کل ۱۷۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم به این ترتیب بود: اکسید آهن و منگنز < کربناتی < باقیمانده < تبادلی < آلی، البته این ترتیب در تمامی تیمارها صادق نبود (شکل ۵). بر این مبنای تیمار شاهد، بخش اکسیدی بیشترین سهم نسبی نیکل (۳۴/۳۹ درصد) را دارا بوده و کمترین مقدار نیکل در بخش‌های تبادلی (۹/۸۸ درصد) و آلی (۹/۶ درصد) قرار داشت. به دلیل تمایل بالای اکسیدهای آهن برای جذب نیکل (Rajaie *et al.*, 2008) و با توجه به مقدار کم ماده آلی خاک، چنین نتیجه‌ای قابل انتظار بود.

نمودار تأثیر نوع و مقادیر مختلف جاذب بر غلظت نیکل جزء محلول+تبادلی خاک در شکل (۶-الف)، کربناتی (۶-ب)، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (۶-ج)، متصل به ماده آلی (۶-د) و باقیمانده (۶-ر) نشان داده شده است. نتایج عصاره‌گیری متوالی نشان داد که کاربرد جاذب به‌طور معنی‌داری شکل‌های محلول+تبادلی، کربناتی را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش و شکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز را افزایش داد. در بین نوع و مقادیر مختلف جاذب، H-CMC در سطح ۰/۵ درصد بیشتر از سایر جاذب‌ها مقدار نیکل محلول+تبادلی را کاهش داد. به‌طور کلی ۹/۸۸ درصد از کل نیکل خاک شاهد در این بخش قرار داشت که در این تیمار به‌طور معنی‌داری کاهش یافته و به ۶/۴۸ درصد رسید. در رابطه با این شکل از نیکل در بخش نیکل قابل استخراج با $MgCl_2$ به اجماع بحث گردید.

غلظت نیکل کربناتی در تیمار شاهد ۴۰/۸۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود که ۲۳/۴۶ درصد از کل نیکل خاک این تیمار در این بخش قرار داشت. با افزودن جاذب، غلظت نیکل کربناتی در تمامی تیمارها به‌طور معنی‌داری نسبت به تیمار شاهد کاهش یافت. این شکل از فلز حساس به تغییرات pH هست (Tessier *et al.*, 1979). می‌توان گفت افزودن جاذب با کاهش pH خاک ممکن است باعث ناپایدار شدن این شکل از نیکل گردیده و موجب انحلال بخشی از فاز کربناته شده است. (Sabouri *et al.* 2014) بیان کردند با افزودن نانوذره آهن صفر ظرفیتی مقدار سرب کربناتی به‌طور معنی‌داری کاهش یافت و به ۳۴/۳ درصد رسید، اما نانوذره هماتیت کاهش معنی‌داری در مقدار نسبی این شکل از سرب ایجاد نکرد. (Saffari *et al.*, 2015) نیز به این نتیجه رسیدند که

اثر متقابل نوع و مقدار جاذب و غلظت نیکل کل خاک بر غلظت Ni-DTPA و Ni-MgCl₂

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد، اثر متقابل نوع و مقدار جاذب و غلظت نیکل کل خاک بر غلظت Ni-DTPA و Ni-MgCl₂ در سطح احتمال ۰/۱ درصد معنی‌دار بود (جدول ۵). نتایج مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد در تمامی سطوح نیکل کل خاک، جاذب H-CMC در کاهش غلظت Ni-DTPA و Ni-MgCl₂ مؤثرتر از H بود (جدول ۶). جاذب‌ها در همه مقادیر و همچنین غلظت‌های نیکل کل خاک، در کاهش غلظت Ni-DTPA نسبت به Ni-MgCl₂ مؤثرتر بودند. همچنین در تمامی سطوح نیکل کل خاک و در هر دو نوع جاذب، با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲۵ تا ۰/۵ درصد وزنی، غلظت Ni-DTPA و Ni-MgCl₂ کاهش و با افزایش مقدار جاذب از ۰/۵ تا ۱ درصد وزنی، غلظت افزایش یافت. به‌طوری که هر دو نوع جاذب در سطح ۰/۲۵ نسبت به ۱ درصد، توانایی بیشتری در کاهش غلظت نیکل داشتند. با توجه به این‌که جاذب به‌کار برده شده در این پژوهش دارای pH اسیدی می‌باشد، لذا انتظار می‌رود pH در تیمارهای دارای جاذب کمتر از تیمار شاهد باشد، همچنین با افزایش مقدار جاذب کاهش pH مشهودتر باشد.



نوع و مقدار جاذب

شکل ۴- تأثیر نوع و مقادیر مختلف جاذب بر pH

Blank: تیمار شاهد، H0.25: تیمار دارای ۰/۲۵ درصد هماتیت، H0.5: تیمار دارای ۰/۵ درصد هماتیت، H1: تیمار دارای یک درصد هماتیت، HC0.25: تیمار دارای ۰/۲۵ درصد H-CMC، HC0.5: تیمار دارای ۰/۵ درصد H-CMC، HC1: تیمار دارای یک درصد H-CMC

نتایج مربوط به تأثیر مقادیر مختلف جاذب بر pH خاک نشان داد، با افزایش مقدار جاذب، pH خاک کاهش یافت و در تیمار H1 نسبت به تیمار شاهد ۰/۵۷ واحد کاهش یافت (شکل ۴). نتایج پژوهش‌های مربوط به (Sabouri *et al.*, 2014) و (Shafaei *et al.*, 2012) نیز نشان داد که کاربرد هماتیت باعث کاهش pH خاک گردید. بنابراین می‌توان چنین نتیجه گرفت که با افزایش مقدار هماتیت چون این جاذب دارای pH پایین است، باعث اسیدی شدن موضعی خاک و افزایش تحرک نیکل در خاک

Firouzi نیز اذعان داشتند که با افزایش مقدار نانوذرات مگنتیت تثبیت شده با سدیم دودسیل سولفات به خاک، غلظت کادمیم از ۵۲۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار ۱۰ درصد نانوذر رسید. آن‌ها همچنین بیان کردند در تیمار ۱۰ درصد، غلظت کادمیم در شکل کربناتی ۲۸ درصد نسبت به تیمار شاهد (صفر درصد نانوذر) کاهش یافت یا به عبارتی از شکل کربناتی خارج و در خاک تثبیت شد.

۴۵ و ۹۰ روز پس از افزودن جاذب آهن صفر ظرفیتی نزدیک به ۵۷ و ۷۰/۲۶ درصد از نیکل کربناتی کاهش یافت. نتایج مقایسه میانگین‌ها همچنین نشان داد که با افزایش مقدار جاذب (هم به صورت خالص و هم به صورت تثبیت شده با CMC) این شکل از نیکل بیشتر کاهش یافت، به طوری که از ۲۳/۴۶ درصد در تیمار شاهد به ۱۳/۱۵ درصد در تیمار دارای H-CMC در سطح یک درصد رسید. (Farrokhian et al. (2017)

جدول ۶- مقایسه میانگین‌های اثر متقابل نوع و مقدار جاذب و غلظت‌های نیکل کل خاک بر غلظت نیکل قابل استخراج با DTPA و MgCl₂

نیکل قابل استخراج با		سطوح نیکل	نوع و مقدار جاذب	نیکل قابل استخراج با		سطوح نیکل	نوع و مقدار جاذب
DTPA	MgCl ₂			DTPA	MgCl ₂		
tu ۱/۱	pqrs ۷/۴۹	۲۵	H 0.25	۱/۴	nopqrs ۷/۶	۲۵	Blank
p ۹	lmnopq ۸/۴۳	۷۵		۰۱۰/۸۵	klm ۸/۶۴	۷۵	
m ۱۸/۶۱	hij ۹/۷۵	۱۲۵		j ۲۴/۴	gh ۱۰/۵۷	۱۲۵	
h ۲۹/۶	cd ۱۶/۰۲	۱۷۵		۳۱/۸۱	b ۱۷/۲	۱۷۵	
b ۳۷/۰۷	a ۱۸/۵۷	۳۲۵		۳۹/۷۶	a ۱۹/۰۹	۳۲۵	
tu ۱/۱۱	pqrs ۷/۵	۲۵	H 1	tu ۱/۰۹	qrs ۷/۴۴	۲۵	H 0.5
p ۹/۰۳	lmnop ۸/۵۴	۷۵		p ۸/۶۵	mnopq ۸/۰۸	۷۵	
۱۲۰/۲	ghi ۱۰/۳۳	۱۲۵		m ۱۸/۵۹	hijk ۹/۶۷	۱۲۵	
۳۰/۲۷	bc ۱۶/۸۶	۱۷۵		h ۲۹/۵۸	d ۱۵/۱۲	۱۷۵	
b ۳۷/۱۹	a ۱۸/۹۴	۳۲۵		۳۵/۲۶	b ۱۷/۵۱	۳۲۵	
u ۰/۸۹	s ۶/۸	۲۵	H-CMC 0.5	u ۰/۹۵	s ۶/۸۸	۲۵	H-CMC 0.25
s ۶/۲۶	pqrs ۷/۵۷	۷۵		r ۶/۹۱	nopq ۸	۷۵	
n ۱۷/۲	ijklm ۹/۱۱	۱۲۵		n ۱۷/۴۱	ijkl ۹/۳۸	۱۲۵	
k ۲۰/۷۶	fg ۱۱/۲۸	۱۷۵		j ۲۴/۲۴	f ۱۱/۴۵	۱۷۵	
j ۲۴/۲	b ۱۷/۲۸	۳۲۵		۳۳/۰۳	b ۱۷/۳۳	۳۲۵	
-	-	-	H-CMC 1	tu ۰/۹۸	rs ۷/۲۳	۲۵	H-CMC 1
-	-	-		q ۷/۴۱	mnopq ۸/۰۵	۷۵	
-	-	-		m ۱۸/۴۴	ijkl ۹/۴	۱۲۵	
-	-	-		j ۲۴/۹۱	e ۱۳/۴۵	۱۷۵	
-	-	-		d ۳۴/۴۶	b ۱۷/۳۳	۳۲۵	

نسبت به تیمار شاهد تقریباً به مقدار سه برابر افزایش یافت. آن‌ها دلیل این امر را اینگونه بیان کردند که با افزایش مقدار جاذب در خاک بین شکل‌های محلول، کربناتی و اکسیدهای آهن رقابت ایجاد شده و از آنجایی که اکسیدهای آهن تله‌انداز خوبی برای جذب کادمیم می‌باشند، کادمیم موجود در این شکل‌ها وارد شکل اکسیدهای آهن گردیده است. اما نتایج به دست آمده در این پژوهش با نتایج (Sabouri et al., (2014) مغایرت داشت. نتایج آزمایش آن‌ها نشان داد که افزودن نانوذره آهن صفر ظرفیتی تأثیر معنی‌داری بر جذب سرب توسط اکسیدهای آهن و منگنز خاک نداشت، اما در تیمار نانوذره هماتیت مقدار سرب به طور معنی‌داری کاهش یافت. آن‌ها دلیل این امر را کاهش تغییرات موضعی pH خاک در اثر اسیدی بودن نانوذره هماتیت (pH نانوذره

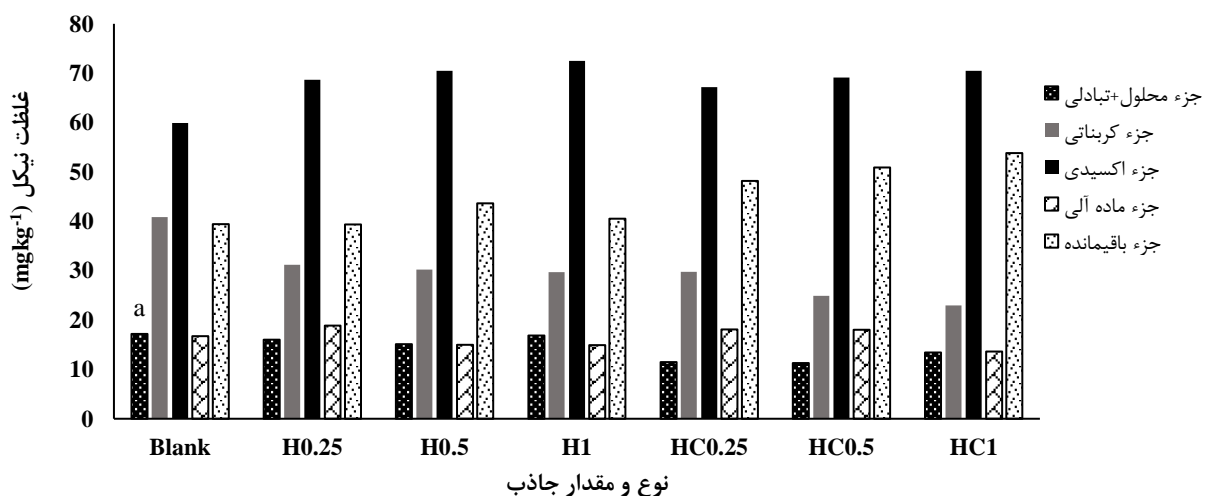
برخلاف نیکل محلول + تبادل و کربناتی، غلظت نیکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز در تمامی تیمارها به طور معنی‌دار نسبت به تیمار شاهد افزایش یافت. غلظت نیکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز در تیمار شاهد ۵۹/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود که ۳۴/۳۹ درصد از کل نیکل خاک در این بخش قرار داشت. برخلاف نیکل کربناتی، این شکل از فلز با افزایش مقدار جاذب (هم به صورت خالص و هم به صورت تثبیت شده با CMC) افزایش یافت، به طوری که در بالاترین مقدار جاذب (تیمار دارای یک درصد H) به ۷۲/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم رسید که ۴۱/۵۵ درصد از کل نیکل این تیمار در این بخش قرار داشت. (Farrokhian Firouzi et al. (2017) نیز به نتایج مشابهی رسیدند و بیان کردند، غلظت کادمیم در تیمار ۱۰ درصد نانوذره مگنتیت

و تیمارهای دارای جاذب اختلاف معنی‌دار وجود دارد، به طوری که افزودن جاذب باعث کاهش مقدار فاکتور تحرک نیکل در مقایسه با تیمار شاهد گردید. به دلیل اینکه کاربرد جاذب باعث کاهش غلظت نیکل محلول+تبادلی و کربناتی گردید و با توجه به تعریف فاکتور تحرک که برابر با مجموع نیکل در شکل محلول+تبادلی و کربناتی تقسیم بر غلظت نیکل خاک می‌باشد، فاکتور تحرک نیکل در تیمارهای دارای جاذب نسبت به تیمار شاهد روند کاهشی داشت. همچنین نتایج نشان داد که بین تیمارهای دارای H و H-CMC نیز از لحاظ مقدار فاکتور تحرک نیکل اختلاف معنی‌دار وجود داشت، به طوری که مقدار این فاکتور در تیمارهای دارای H-CMC نسبت به تیمارهای دارای H کمتر بود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، تثبیت هماتیت با CMC با ایجاد مکان‌های جذبی بیشتر باعث کاهش فاکتور تحرک نیکل گردیده است، همانطور که کاربرد جاذب به صورت تثبیت‌شده باعث کاهش بیشتر غلظت Ni-DTPA و Ni-MgCl₂ نسبت به نوع خالص خود گردیده بود. میزان کاهش فاکتور تحرک نیکل با کاربرد یک درصد H و H-CMC نسبت به تیمار شاهد به ترتیب برابر با ۱۹/۹۳ و ۳۷/۳۸ درصد بود که نشان‌دهنده کارایی بیشتر هماتیت تثبیت‌شده در کاهش مقدار این فاکتور می‌باشد. تفاوت این دو تیمار در کاهش فاکتور تحرک نیکل خاک حدود ۱۷ درصد بود. با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲۵ به ۰/۵ درصد مقدار فاکتور تحرک نیکل کاهش، و با افزایش از ۰/۵ به ۱ درصد، افزایش یافت. میزان کاهش فاکتور تحرک با کاربرد ۰/۲۵، ۰/۵ و یک درصد H به ترتیب برابر ۱۸/۶۴، ۲۲/۰۶ و ۱۹/۹۳ درصد و با کاربرد H-CMC به ترتیب برابر ۲۹/۲۲، ۳۷/۷۱ و ۳۷/۳۸ درصد بود.

معادل ۴/۱ بیان کردند و اضافه کردند که pH بر روی حلالیت کانی‌های هیدروکسید فلزی اثر می‌گذارد و با کاهش pH حلالیت این کانی‌ها افزایش می‌یابد. اما در این پژوهش با وجود کاهش pH خاک در اثر کاربرد جاذب، غلظت نیکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز افزایش یافت. بنابراین می‌توان گفت اکسیدهای آهن مکان‌های جذبی مناسبی برای نیکل در خاک می‌باشند و با افزایش مقدار جاذب غلظت این شکل از فلز افزایش یافت.

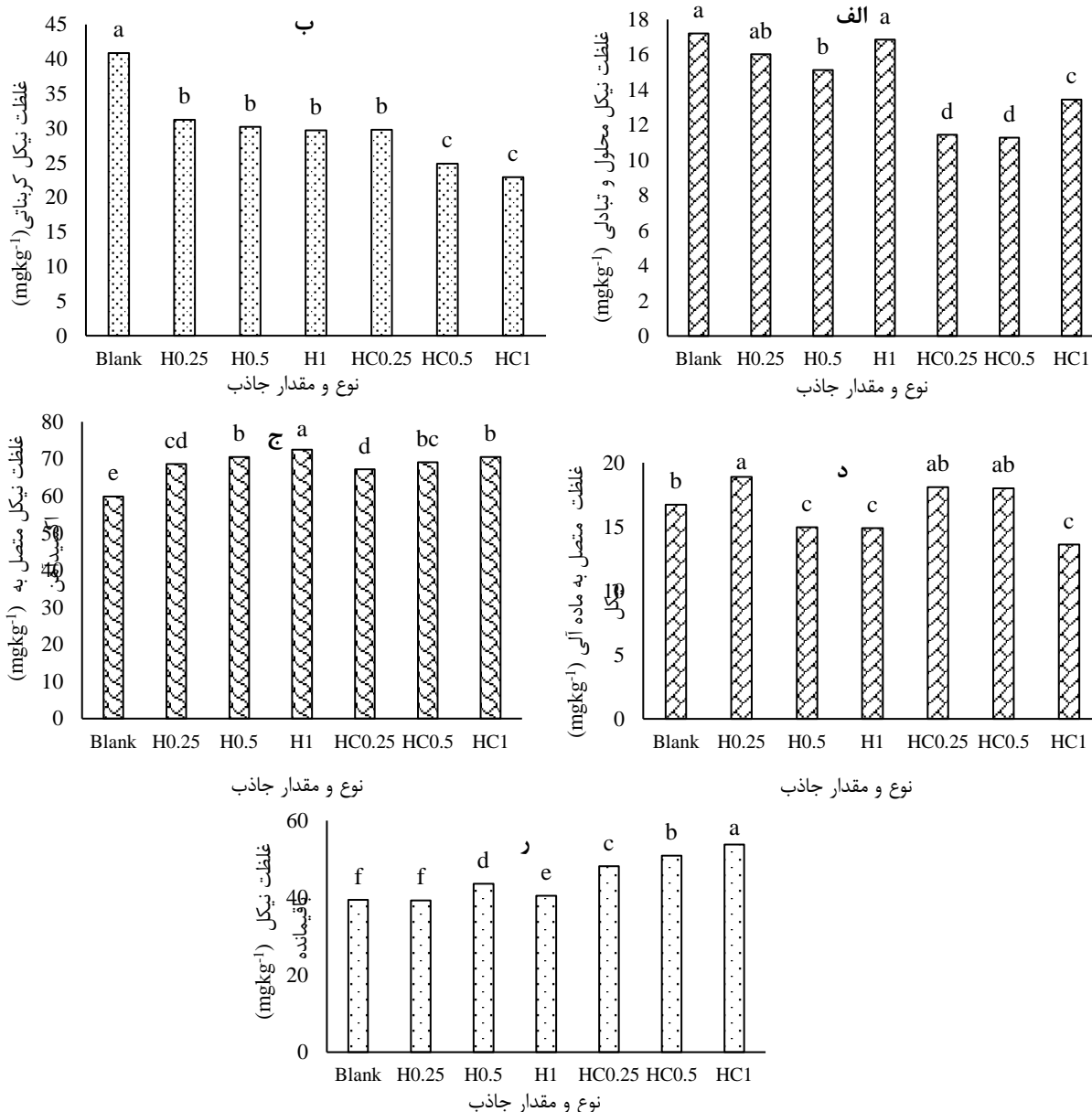
افزودن جاذب در برخی تیمارها باعث کاهش نیکل متصل به ماده آلی، در برخی دیگر باعث افزایش این شکل از فلز نسبت به تیمار شاهد گردید. این بخش از نیکل در تیمارهای دارای H در سطح ۰/۲۵ درصد، H-CMC در سطح ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد نسبت به تیمار شاهد افزایش و در تیمارهای دارای H در سطح ۰/۵ و یک درصد و H-CMC در سطح یک درصد کاهش یافت، در واقع افزودن جاذب تأثیر مشخصی بر روی نیکل متصل به ماده آلی نداشت. غلظت نیکل باقیمانده در تمامی تیمارها به جز تیمار دارای H در سطح ۰/۲۵ و یک درصد به طور معنی‌داری افزایش یافت. در تیمار دارای H در سطح ۰/۲۵ درصد غلظت این شکل از نیکل تفاوت معنی‌داری با تیمار شاهد نداشت و در تیمار دارای H در سطح یک درصد نسبت به تیمار شاهد کاهش یافت. فلزات بخش باقی‌مانده به طور اساسی در شبکه کریستالی کانی‌ها قرار دارند و در شرایط طبیعی غیرقابل دسترس هستند (Yobouet et al., 2010). به طور کلی کاربرد هماتیت باعث کاهش نیکل محلول+تبادلی و کربناتی و افزایش نیکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز و باقیمانده گردیده است.

نمودار تأثیر نوع و مقدار جاذب بر فاکتور تحرک نیکل در شکل (۷) نشان داده شده است. نتایج نشان داد بین تیمار شاهد

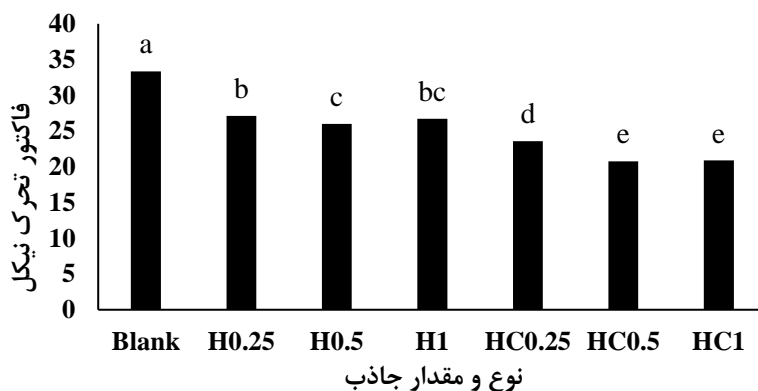


شکل ۵- توزیع نیکل در شکل‌های مختلف خاک

Blank: تیمار شاهد، H0.25: تیمار دارای ۰/۲۵ درصد هماتیت، H0.5: تیمار دارای ۰/۵ درصد هماتیت، H1: تیمار دارای یک درصد هماتیت
HC0.25: تیمار دارای ۰/۲۵ درصد H-CMC، HC0.5: تیمار دارای ۰/۵ درصد H-CMC، HC1: تیمار دارای یک درصد H-CMC



شکل ۶- تأثیر نوع و مقدار جاذب بر غلظت نیکل در شکل محلول+تبادلی (الف)، کربناتی (ب)، متصل به اکسیدهای آهن (ج)، متصل به ماده آلی (د) و باقیمانده (ر) تیمار شاهد، H0.25: تیمار دارای ۰/۲۵ درصد هماتیت، H0.5: تیمار دارای ۰/۵ درصد هماتیت، H1: تیمار دارای یک درصد هماتیت H-CMC ۰/۲۵: تیمار دارای ۰/۲۵ درصد H-CMC، HC0.5: تیمار دارای ۰/۵ درصد H-CMC، HC1: تیمار دارای یک درصد H-CMC



شکل ۷- تأثیر نوع و مقدار جاذب بر فاکتور تحرک نیکل در خاک تیمار شاهد، H0.25: تیمار دارای ۰/۲۵ درصد هماتیت، H0.5: تیمار دارای ۰/۵ درصد هماتیت، H1: تیمار دارای یک درصد هماتیت H-CMC ۰/۲۵: تیمار دارای ۰/۲۵ درصد H-CMC، HC0.5: تیمار دارای ۰/۵ درصد H-CMC، HC1: تیمار دارای یک درصد H-CMC

نتیجه‌گیری

MgCl₂ در تمامی سطوح نیکل کل خاک، بیشتر بود. همچنین نتایج نشان داد در تمامی سطوح نیکل کل خاک و در هر دو نوع جاذب، با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲۵ تا ۰/۵ درصد وزنی، غلظت Ni-DTPA و Ni-MgCl₂ کاهش و با افزایش مقدار جاذب از ۰/۵ تا ۱ درصد وزنی، غلظت افزایش یافت. نتایج عصاره‌گیری متوالی نشان داد که کاربرد جاذب به‌طور معنی‌داری شکل‌های محلول+ تبدیلی، کربناتی را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش و شکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز را افزایش داد.

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که کاربرد جاذب هماتیت هم به‌صورت خالص و هم به‌صورت تثبیت‌شده با CMC باعث کاهش معنی‌دار غلظت Ni-DTPA و Ni-MgCl₂ گردید و به-کارگیری CMC برای تثبیت هماتیت کارایی آن را در کاهش غلظت نیکل خاک افزایش داد. در واقع حضور هماتیت خالص و تثبیت‌شده با CMC، مکان‌های جدیدی برای جذب نیکل فراهم نمود. توانایی جاذب‌ها در کاهش غلظت Ni-DTPA نسبت به Ni-

REFERENCES

- Ali Ehiai, A. and Behbahanizadeh, A.A. (1993). Description of soil chemical methods. Soil and Water Research Institute, 893. (In Farsi)
- Baxter, J.C., Aguilar, M., Brown, K.M., 1983. Heavy metals and persistent organics at a sewage sludge disposal site. *Journal of Environmental Quality* 12:311-316.
- Bayarri, S., Gonzalez-Tomas, L. and Costell, E. 2009. Viscoelastic properties of aqueous milk systems with carboxymethyl cellulose, *Food Hydrocolloids* 23:441.
- Bocca, B., Forte, G., Petrucci, F., Cristaudo, A. 2007. Levels of nickel and other potentially allergenic metals in Ni-tested commercial body creams. *Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 44: 1197–1202.
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham M.B., and Scheckel, K., 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils--to mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials*, 266:141–166.
- Bower, C.A., Hatcher, J.T. 1966. Simultaneous determination surface area and cation exchange capacity. *Journal of Soil Science Society America Proceedings*, 30:527-527.
- Cajuste, L.J., Cruz-Diaz, J., Garcia-Osorio, C. 2000. Extraction of heavy metals from contaminated soils: I. Sequential extraction in surface soils and their relationships to DTPA extractable metals and metal plant uptake. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic-Hazardous Substances and Environmental Engineering* 35:1141-1152.
- Chen, G., Zeng, G., Chunyan, D., Huang, D., Lin, T., Wang, L. and Guoli Sh. 2010. Transfer of heavy metals from compost to red soil and groundwater under simulated rainfall conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 181:211–216.
- Cornell, R.M. and Schwertmann, U. 1996. *The Iron Oxides*. VCH, Weinheim.
- Davis, J.A. and Kent, D.B. 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: *Mineral-water interface geochemistry*, Hochella, M.F. et al (eds), 177-260. The Mineralogical Society of America, Washington D.C., USA.
- El-Sakhawy, M., Kamel, S., Salama, A., Tohamy, H.A., 2018. Preparation and infrared study of cellulose based amphiphilic materials. *Journal of Cellulose Chemistry Technology*. 52(3-4) 193-200
- Farrokhian Firouzi, A., Amiri, M. J., Hamidifar, H. and Bahrami, M. (2017). Cadmium immobilization in soil using sodium dodecyl sulfate stabilized magnetite nanoparticles. *Journal of Water and Soil*, 31(1), 241-253. (In Farsi)
- Ford, R.G., Bertsch, P.M., and Farley, K.J. 1997. Changes in transition and heavy metal partitioning during hydrous iron oxide aging. *Environmental Science & Technology*, 31:2028-2033.
- Gotic, M., Music, S., 2007. Mossabauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions. *Journal of Molecular Structure*, (834-836):445-453.
- Habibi, N. 2014. Preparation of biocompatible magnetite-carboxymethyl cellulose nanocomposite: Characterization of nanocomposite by FTIR, XRD, FESEM and TEM. *J. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131:55–58.
- Haber, L. T., Diamond, G. L., Zhao, Q., Erdreich, L., Dourson, M.L. 2000. Hazard identification and dose response of ingested nickel soluble salts. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 31: 231–241.
- Hafez, H., Yousef, H., 2012. A study on the use of nano/micro structured goethite and hematite as adsorbents for the removal of Cr (III), Co (II), Cu (II), Ni (II), and Zn (II) metal ions from aqueous solutions. *International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)*, 4(6): 3018-3028.
- He, F., Zhao, D., Liu, J., Roberts, C.B. 2007. Stabilization of Fe–Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. *Ind Eng Chem Res*. 46(1):29–34.
- Helmke, P.H., Sparks D.L. 1996. Potassium. In Sparks, D.L. et al., *Method of soil analysis*. Published by: *Soil Science Society of America*, Inc. American Society of Agronomy, Inc. Madison, Wisconsin, USA. 551-574.
- Hoch, L.B., Mack, E.J., Hydutsky, B.W., Hershman,

- J.M., Skluzacek, J.M., Mallouk, T.E. 2008. Carbothermal synthesis of carbon supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium, *Journal of Environmental Science & Technology*, 42(7):2600-5.
- Hoogendam, C.W., De Keizer, A., Cohen Stuart, M.A., Bijsterbosch, B.H., Batelaan, J.G. Van der Horst, P.M. 1998. Adsorption mechanisms of carboxymethyl cellulose on mineral surfaces. *Journal of Langmuir* 14:3825.
- Kong, D. 2017. Synthesis and Characterization of Iron Oxides onto Cellulose Supports for Adsorption of Roxarsone, M.S. Thesis, Department of Chemistry, University of Saskatchewan, Saskatoon.
- Komarek, M., Vanek, A., Ettler, V., 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides e a review. *Environmental Pollution*. 172:9-22
- L'Huillier, L., Edighoffer, S. 1996. Extractability of nickel and its concentration in cultivated plants in Ni rich ultramafic soils of New Caledonia. *Plant and Soil* 186:255-264.
- Lee, H.; Lee, E.; Kim, D.; Jang, N.; Jeong, Y.; Jon, S., 2006. Antibiofouling polymer-coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles as potential magnetic resonance contrast agents for in vivo cancer imaging. *Journal of American Chemistry Society*, 128 (22):7383-7389.
- Lindsay, W.L., Norvell, W.A., 1978. Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper 1. *Soil Science Society of America Journal*. 42(3):421-428.
- Lo, I., Hu, J., Chen, G. 2009. Iron-based magnetic nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating and metal-finishing wastewater Nanotechnologies for water environment applications, 1st edn American Society of Civil Engineers (ASCE), USA:213.
- Mansouri, T., Golchin, A., Bahaakbari Sari, M., Ahmadi, Sh. 2017. Reduction of arsenic mobilization in soil by application of hematite nanoparticles and acrylic polymers. *J. of Water and Soil Conservation*. 23(6):79-99.
- McBride, M.B., Nibarger, E.A., Richards, B.K., Steenhuis, T., 2003. Trace metal accumulation by red clover grown on sewage sludge-amended soils and correlation to Mehlich 3 and calcium chloride-extractable metals. *Soil Science* 168:29-38.
- McLaughlin, M.J., Zarcinas, B.A., Stevens, D.P., Cook, N. 2000. Soil testing for heavy metals. *Journal of Communication in Soil Science and Plant Analysis*. 31:1661-1700.
- Meers, E., Samson, R., Tack, F.M.G., Ruttens, A., Vandegheuchte, M., Vangronsveld, J., Verloo, M.G. 2007. Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Journal of Environmental and Experimental Botany*, 60:385-396.
- Menzies, N.W. 2003. Toxic elements in acid soils: Chemistry and measurement. In: Rengel, Z. (Ed.), *Handbook of Soil Acidity*. Marcel Dekker, New York, 267-296.
- Miner, G.S., Gutierrez, R., King, L.D. 1997. Soil factors affecting plant concentrations of cadmium, copper, and zinc on sludge-amended soils. *Journal of Environmental Quality* 26:989-994.
- Nelson, R.E. 1982. Carbonate and gypsum, P 181-196. In: Page, A.L. (Ed.). *Methods of Soil Analysis*. Part 2. 2nd ed. Chemical and microbiological properties. Agron. Monogr. 9. SSSA and ASA, Madison, WI.
- O'Connor, G.A., 1988. Use and misuse of the DTPA soil test. *Journal of Environmental Quality* 17.
- Olsen, S.R., Cole, C.V., Watanabe, F.S., Dean, L.A. 1954. Estimation of available phosphorous in soil by extraction with sodium bicarbonate. United States Department of Agriculture. United States Government. Print Office, Washington, D.C.
- Olsson, R. T.; Samir, M. A.; Salazar-Alvarez, G.; Belova, L.; Ström, V.; Berglund, L. A.; Ikkala, O.; Nogues, J.; Gedde, U. W. 2010. Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates. *Nature nanotechnology*, 5 (8):584-588.
- Pan, G., Li, L., Zhao, D., Chen, H. 2010. Immobilization of non-point phosphorus using stabilized magnetite nanoparticles with enhanced transportability and reactivity in soils. *Environmental Pollution* 158:35-40
- Pandey, N., Sharma, C.P. 2002. Effect of heavy metals Co²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺ on growth and metabolism of cabbage, *Plant science* 163:753-758.
- Petrox, S., Nenov, V., Vasilev, S. 2002. Divalent heavy metal removal from water by complexation-ultrafiltration. -In: Proceedings of the 5th International Conference on membranes in drinking and industrial water production, Mülheim, Ruhr, Germany, 2002, pp. 245-252.
- Rajaie, M., Karimian, N., and Yasrebi, J. 2008. Nickel transformation in two calcareous soil textural classes as affected by applied nickel sulfat, *Geoderma*. 144: 344-351.
- Rathor, G., Chopra, N., Adhikari, T., 2017. Remediation of Nickel Ion from Soil and Water Using Nano Particles of Zero-Valent Iron (nZVI). *Oriental journal of chemistry*. 33(2): 1025-1029.
- Sabouri, F., Fotovat, A., Astarae, A. R. and Khorasani, R. (2014). The effect of iron nanoparticles on chemical distribution of lead in a calcareous soil, 21(4), 99-118. (In Farsi)
- 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.
- Schultz, M.F., Benjamin, M.M., and Ferguson, J.F. 1987. Adsorption and desorption of metals on ferrihydrite: Reversibility of the reaction and sorption properties of the regenerated solid,

- Journal of *Environmental Science & Technology*, 21:863-869.
- Schwab, A.P., Tomecek, M.B., Ohlenbusch, P.D., 1991. Plant availability of lead, cadmium, and boron in amended coal ash soils. *Water Air and Soil Pollution* 57-58, 297-306.
- Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2008. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. John Wiley & Sons.
- Schwertmann, U., Taylor, R.M. 1989. Iron Oxides. In: Minerals in Soil Environments, Dixon, J.B. *et al* (eds.), 379-438. Soil Science Society of America, Madison, WI, USA.
- Shafaei, Sh., A, Fotovat. 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)
- Shannon, R.D. and Prewitt, C.T. 1969. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallograph.*, B25:925-946.
- Simmons, R.W., Pongsakul, P., 2004. Preliminary stepwise multiple linear regression method to predict cadmium and zinc uptake in soybean. *Journal of Communications in Soil Science and Plant Analysis* 35:1815-1828.
- Sims, J.T., Igo, E., Skeans, Y. 1991. Comparison of routine soil tests and EPA Method 3050 as extractants for heavy metals in Delaware. *Journal of Communications in Soil Science and Plant Analysis* 22, 1031e1045.
- Sistani, K.R., Mays, D.A., Taylor, R.W., Buford, C., 1995. Evaluation of four chemical extractants for metal determinations in wetland soils. *Journal of Communications in Soil Science and Plant Analysis* 26:2167-2180.
- Sørensen, M.A., 2001. Iron Oxides as a Stabilizing Agent for Heavy Metals. Ph.D. Thesis, May 2001 Environment & Resources DTU, Technical University of Denmark.
- 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 I. *Soil Science Society of America Journal* 46(2):260-264.
- Srivastava, S., 2012. Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticle from FeCl₃ by using polyvinyl alcohol. *International Journal of Physical and Social Sciences*, 2(5)161-184.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. 1996. *Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- Tessier, A., Campbell, P.G., Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Journal of Analytical chemistry* 51:844-851.
- Tsang, D.C.W., Yip, A.C.K., 2014. Comparing chemical-enhanced washing and waste-based stabilisation approach for soil remediation. *J. Soils Sediments* 14:936-947.
- Walkley, A., Black., I.A., 1934. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*. 37: 29-38.
- Wang, J. and Somasundaran, P. 2005. Adsorption and conformation of carboxymethyl cellulose at solid-liquid interfaces using spectroscopic, AFM and allied techniques, *Colloid Interface Science*, 75:291.
- Xing, J., Hu, T., Cang, L., Zhou, D. 2016. Remediation of copper contaminated soil by using different particle sizes of apatite: a field experiment *SpringerPlus* 5:1182.
- Xu, J., Yang, L., Wang, Z., Dong, G., Huang, J., Wang, Y. 2006. Toxicity of copper on rice growth and accumulation of copper in rice grain in copper contaminated soil. *Hemosphere*. 62: 602-607.
- Yan, X., Zhang, Y., Zhu, K., Gao, Y., Zhang, D., Chen, G., Wang, C., Wei, Y. 2014. Enhanced electrochemical properties of TiO₂(B) nanoribbons using the styrene butadiene rubber and sodium carboxyl methyl cellulose water binder. – *Journal of Power Sources*. 246: 95-102.
- 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*, 2: 5. 802-812.