



## The Mutual Effect of Cadmium and Magnetic Iron Nanoparticles in the Distribution of Chemical Forms of Cadmium in a Contaminated Soil

S. Nikkhosani Gol Tapeh<sup>1\*</sup>, S. Sadeghi<sup>2</sup>, M. Nooraien<sup>3</sup>, S. Zavareh<sup>4</sup>

Received: 22-12-2022

Revised: 17-02-2023

Accepted: 06-03-2023

Available Online: 06-03-2023

### How to cite this article:

Nikkhosani Gol Tapeh, S., Sadeghi, S., Nooraien, M., & Zavareh, S. (2023). The mutual effect of cadmium and magnetic iron nanoparticles in the distribution of chemical forms of cadmium in a contaminated soil. *Journal of Water and Soil*, 37(3), 431-442. (In Persian with English abstract).  
<https://doi.org/10.22067/jsw.2023.80046.1235>

### Introduction

The contamination of agricultural soils with heavy metals is considered as a fundamental problem of industrial and non-industrial societies all over the world, which is increasing significantly with technological advances and is considered a serious threat to the environment, soil and human health. One of these heavy metals is cadmium, which has entered the environmental cycle due to various industrial activities such as metal smelting, battery manufacturing, paints, and plastic production. One of the suitable methods for cleaning the soil contaminated with heavy metals is to stabilize the elements by adding a modifier to the soil, which leads to a decrease in their mobility and bioavailability during the processes of absorption, oxidation and reduction, complexation or deposition. The use of iron nanoparticles is a new generation of environmental cleaning technology that can be an economic solution to some problems caused by pollutants, unlike traditional methods. Considering the importance of soil as a plant food holder and its special role in the food chain and the harmful effects of pollutants such as heavy metals in the soil, this research seeks to explore the potential of magnetic iron nanoparticles in remediating cadmium-contaminated soil. The study aims to investigate the effectiveness of these nanoparticles in reducing cadmium levels and their impact on the distribution of cadmium in different soil components.

### Materials and Methods

The experiments were carried out in the chemical and biological research laboratory of the Department of Soil Science and Engineering of Maragheh University. To conduct the experiment, a soil sample from Ajabshir city with a geographic location of 54 degrees 46 minutes 51.7 seconds east longitude and 37 degrees 24 minutes 34 seconds north latitude located in East Azarbaijan province with an altitude of 1451 meters above sea level, with this The target of extractable cadmium less than 1.16 mg/kg of dry and textured soil (loam) was selected. This experiment is factorial based on random design with two factors of heavy metal cadmium from cadmium sulfate source including cadmium concentrations at three levels of zero, 6 and 12 mg/kg of soil and the factor of magnetic iron nanoparticles at three levels of zero, 1 and 2% in The time was four weeks after the addition of cadmium treatments and it was implemented in three repetitions. After measuring some physical and chemical properties of soil, cadmium concentrations in different species and ionic fractions were measured according to the method provided by Tisser. Finally, the obtained data were analyzed using SPSS and MSTATC software and the means were compared with Duncan's multiple range test at the level of five and one percent probability and the results were interpreted.

1 and 2- Former M.Sc. Student and Assistant Professor Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Maragheh, Maragheh, Iran, respectively.

(\*- Corresponding Author Email: [nikkhosani72@gmail.com](mailto:nikkhosani72@gmail.com))

3- Associate Professor, Department of Plant Breeding and Biotechnology, Faculty of Agriculture, University of Maragheh, Maragheh, Iran

4- Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Maragheh, Maragheh, Iran

DOI: [10.22067/jsw.2023.80046.1235](https://doi.org/10.22067/jsw.2023.80046.1235)

## Discussion and Conclusion

By increasing the amount of cadmium treatment levels from 6 to 12 mg/kg, the amount of cadmium absorption in the exchange phase decreased. Therefore, the increase in the amount of cadmium levels in different levels of iron nanoparticles reduced the absorption of cadmium in the exchange phase, which in turn reduced the ability of the plant to absorb cadmium and removed cadmium from the plant. By increasing the amount of cadmium in the soil by 1%, nanoparticles increased the amount of cadmium extracted from the carbonate phase. Increasing the amount of cadmium added to the soil at different levels of nanoparticles, the amount of cadmium absorption extracted from the carbonate phase increased, and at the level of 12 mg cadmium/kg, the amount of cadmium extracted from the carbonate phase increased compared to the level of 6 mg cadmium/kg. In cadmium treatments at the level of 12 mg/kg, the amount of cadmium extracted from the phase of iron and manganese oxides were increased compared to cadmium at the level of 6 mg/kg, and in the same treatments at the level of 12 mg/kg, the amount of cadmium extracted was increased with the increase in the amount of nanoparticles. The results showed an increase in the phase of iron and manganese oxides, which may reduce the amount of cadmium available to the plant. In cadmium treatments at the level of 6 mg/kg at the level of 1% of nanoparticles, compared to the other two treatments, an increase in the amount of cadmium extracted from the oxide phase was observed. In the treatment of cadmium at the level of 12 mg/kg, the amount of cadmium extracted from the phase of organic matter increased compared to the treatment of cadmium at the level of 6 mg/kg. Indeed, the research findings reveal an interesting trend in the impact of increasing iron nanoparticles at both cadmium levels of 6 and 12 mg/kg. Specifically, the changes in the amount of cadmium extracted from the organic phase of the soil follow a consistent pattern. Initially, as the iron nanoparticles were introduced, the cadmium extraction from the organic materials decreased. However, at higher levels of nanoparticles, the cadmium extraction started to increase again. This trend suggests that the presence of a higher concentration of nanoparticles may play a role in stabilizing cadmium in the organic matter of the soil. As a result, it may reduce the accessibility of cadmium to plants. In the treatment of cadmium at the level of 12 mg/kg, the amount of cadmium extracted from the residual phase increased compared to cadmium at the level of 6 mg/kg. In the examination of cadmium extracted from the residual phase, it was found that, unlike other phases, the difference between treatments at zero cadmium level and other treatment levels of cadmium in the remaining phase was less compared to other phases, so that the amount of cadmium absorbed in the remaining phase 6 and 12 mg of cadmium per kilograms of soil have the lowest values among different absorption phases. Also, another noteworthy point about this examination was the trend of changes in extracted cadmium according to the levels of nanoparticles in all three levels of cadmium, so that with the increase of nanoparticles from zero to 1% in all levels of cadmium, there was a decreasing trend and with the increase of nanoparticles to two percent, an increasing trend was observed.

## Conclusion

The results showed that in general, with increasing the level of iron nanoparticles, treatment of 12 kg of cadmium, the amounts of residual cadmium, carbonate, organic and oxide phases increased. Increasing the level of cadmium in different levels of iron nanoparticles reduced the absorption of cadmium in the exchange phase, which reduces the ability of the plant to absorb cadmium and removes cadmium from the plant, so that in the treatment with cadmium at the level of 12 mg/kg, the amount of cadmium extracted from the exchange phase reduced. Also, in the cadmium treatment at the level of 6 mg/kg with increasing the amount of nanoparticles, the amount of cadmium extracted from the exchange phase first increased and then a slight decrease in the amount of absorbed cadmium was observed, while at the level of 12 mg of cadmium, the amount of cadmium increased, absorption reduced, and thus removing cadmium from the plant.

**Keywords:** Contaminated treatment, Exchange phase, Heavy metals, Magnetic iron nanoparticles

مقاله پژوهشی

جلد ۳۷، شماره ۳، مرداد-شهریور ۱۴۰۲، ص ۴۴۲-۴۳۱

## تاثیر نانو ذرات آهن مغناطیسی در توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیوم در یک خاک آلوده

سودابه نیکخوئانی گل تپه<sup>۱\*</sup> - سیروس صادقی<sup>۲</sup> - مجتبی نورائین<sup>۳</sup> - سید سیامک زواره<sup>۴</sup>

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۰۱

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۱۱/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۱۵

### چکیده

ترکیبات آهن به شکل نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و یا مغناطیسی، به علت داشتن توانایی حذف یا کاهش اثر آلاینده‌های متعدد آلی و معدنی از جمله اصلاح کننده‌هایی هستند که برای کاهش آلودگی محیط زیست به‌ویژه در محیط‌های آبی به کار می‌روند. مطالعات کمی در مورد استفاده از نانو ذرات آهن مغناطیسی در اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین صورت گرفته است، لذا این پژوهش با هدف بررسی کارایی نانو ذرات آهن مغناطیسی در تثبیت کادمیوم خاک انجام شد. آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه سطح کادمیوم صفر، ۶ و ۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک و نانو ذرات آهن مغناطیسی در سه سطح صفر، ۱ و ۲ درصد در زمان چهار هفته با ۳ تکرار به انجام رسید. به منظور آلوده سازی خاک مورد نظر از نمک سولفات کادمیوم استفاده گردید و بعد از سپری شدن یک ماه، نانو ذرات آهن مغناطیسی در سه سطح مختلف به هر کدام از ترکیبات تیماری آلوده شده با کادمیوم اضافه و در زمان چهار هفته به صورت جداگانه مقدار کادمیوم استخراجی از فازهای مختلف خاک (تبادلی، کربناتی، اکسیدی، آلی و باقیمانده) به ترتیب اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که کاربرد نانو ذرات آهن مغناطیسی موجب کاهش معنادار کادمیوم در بخش تبادلی و افزایش معنادار کادمیوم در بخش‌های آلی، اکسیدی، کربناتی و باقیمانده گردید. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که افزودن نانو ذرات آهن مغناطیسی به خاک منجر به کاهش فراهمی عنصر کادمیوم در خاک‌های آلوده شده و براساس نتایج حاصل، کاهش دسترسی گیاه به عنصر کادمیوم پیش‌بینی می‌گردد.

**واژه‌های کلیدی:** آلودگی، فاز تبادلی، فلزات سنگین، نانو ذرات آهن مغناطیسی

### مقدمه

سنگین کادمیوم است که به دلیل فعالیت‌های مختلف صنعتی همچون صنایع ذوب فلزات، ساخت باتری، رنگ‌ها و همچنین تولید پلاستیک وارد چرخه محیط زیست شده است (Cook and Morrow, 1995). یکی از روش‌های مناسب برای پاکسازی خاک آلوده به فلزات سنگین، تثبیت عناصر توسط افزودن ماده اصلاح کننده به خاک است که از طریق فرآیندهای جذب، اکسیداسیون و احیا، کمپلکس یا رسوب دادن منجر به کاهش تحرک و زیست فراهمی آنها می‌شود (Kumpiene et al., 2006). پژوهشگران زیادی از نانو ذرات برای غیر متحرک کردن و کاهش دسترسی زیستی فلزات سنگین در خاک، آب و رسوبات آلوده در مقیاس آزمایشگاهی و مزرعه استفاده نموده‌اند (Farrokhanian

در شرایط کنونی جهان، محیط زیست تأثیرات غیر قابل انکاری بر سبک زندگی انسان‌ها، روابط اجتماعی بین جوامع، صنعت، کشاورزی، اقتصاد و روابط بین‌المللی کشورها گذاشته است (Erfan Manesh and Afyouni, 2015). آلودگی خاک‌های کشاورزی با فلزات سنگین به‌عنوان مشکل اساسی جوامع صنعتی و غیرصنعتی در سراسر جهان به شمار می‌آید که با پیشرفت‌های تکنولوژی به‌طور قابل ملاحظه‌ای در حال افزایش است و تهدیدی جدی برای محیط، سلامت خاک و انسان محسوب می‌شود (Ceribasi and Yetis, 2001). یکی از این فلزات

۱ و ۲- به‌ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد و استادیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران  
\* - نویسنده مسئول: (Email: [nikkhosani72@gmail.com](mailto:nikkhosani72@gmail.com))

۳- دانشیار، گروه مهندسی تولید و ژنتیک گیاهی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

۴- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

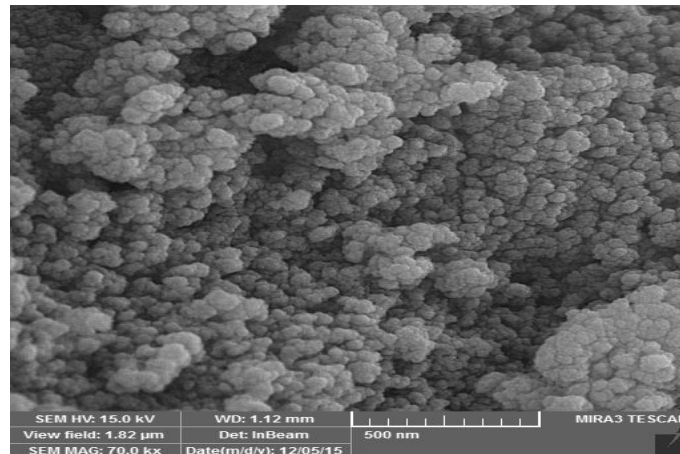
جذب با روش عصاره‌گیری با DTPA اندازه‌گیری شدند (Lindsay and Norvell, 1978). این آزمایش به صورت فاکتوریل بر پایه طرح تصادفی با دو فاکتور فلز سنگین کادمیوم از منبع سولفات کادمیوم شامل غلظت‌های کادمیوم در سه سطح صفر، ۶ و ۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک (Burton et al., 1986) و فاکتور نانو ذرات آهن مغناطیسی در سه سطح صفر، ۱ و ۲ درصد در زمان چهار هفته پس از افزودن تیمارهای کادمیوم صورت گرفت و در سه تکرار به مرحله اجرا گذارده شد. در ابتدا خاک‌های تهیه شده توسط غربال ۲ میلی‌متری الک شدند. سپس جهت آلوده‌سازی خاک با عنصر کادمیوم، سه نمونه جداگانه خاک مورد آزمایش را درون سه ظرف بزرگ و دربار به صورت جداگانه ریخته و از منبع سولفات کادمیوم ( $CdSO_4 \cdot 8H_2O$ ) به صورت محلول برای آلوده سازی و تهیه تیمارهای کادمیوم اقدام گردید. پس از اجرای آلوده‌سازی خاک‌ها در سطوح تیماری مورد نظر، خاک‌های آلوده جهت تهیه سطوح تیماری نانو ذرات آهن داخل ظروف پلی اتیلنی پر و به هر کدام از نمونه‌های خاک نانو ذرات آهن مغناطیسی در سه سطح تیماری صفر، ۱ و ۲ درصد و با اعمال سه تکرار اضافه و هم زده شدند تا نمونه‌های کاملا همگن و یکنواخت حاصل گردند. در نهایت در مدت زمان مشخص انتخابی میزان کادمیوم استخراج شده در پنج فرکشن اندازه‌گیری و قرائت گردید. در این زمان نیز چرخه خشک و مرطوب شدن (به‌طوری که هر سه روز یکبار خاک را مرطوب و سپس زمان داده تا خاک خشک گردد و این پروسه در چند مرحله طی یک ماه صورت گرفت) را بر روی هر کدام از نمونه‌های خاک درون ظروف پلی اتیلنی اعمال گردید.

نانو ذرات آهن مغناطیسی مصرف شده در این پژوهش توسط روش زواره و بهروزی که برگرفته از روش ژانگ (Zhang, 2003) است تولید شد. در این روش از کلرور آهن فریک به عنوان منبع آهن استفاده می‌شود مراحل ساخت به این صورت بود که ابتدا ۴۰ میلی‌لیتر محلول یک مولار کلرید آهن (III) آبدار ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) حل شده در ۲ مولار اسید کلریدریک (HCl) به ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۲ مولار کلرید آهن (II) آبدار ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ) حل شده در ۲ مولار اسید کلریدریک اضافه شد؛ سپس محلول حاصل به آرامی درون ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۷ مولار آمونیاک ( $NH_3$ ) (در حالی که آمونیاک بر روی هم‌زن و با دور ثابت هم‌زده می‌شود) اضافه گردید. بعد از ۲۰ دقیقه هم‌زدن با دور ثابت، نانو ذرات به مدت ۵ دقیقه در پروپ اولتراسونیک قرار داده شد و به دنبال آن نانو ذرات توسط آهن‌ربا جداسازی و با آب دوبار تقطیر شستشو داده شد. در نهایت نانو ذرات تهیه شده با الکل شستشو و در آون در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. تصویر SEM و TEM نانو ذرات استفاده شده در این پژوهش در شکل ۱ و ۲ نمایش داده شده است.

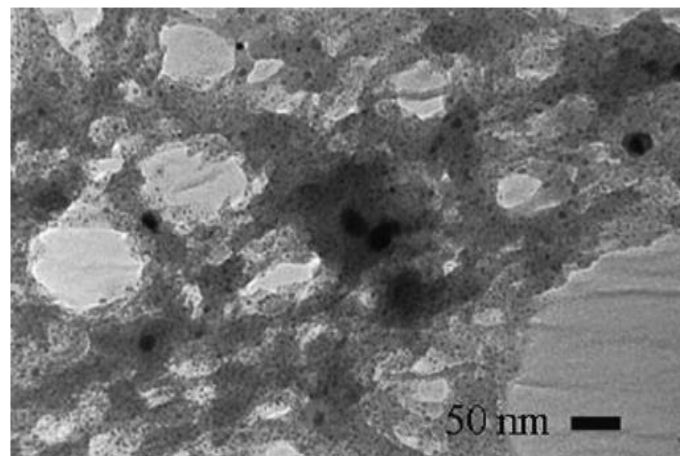
(Firoozi et al., 2017). بررسی منابع علمی نشان می‌دهد کاربرد نانو ذرات آهن نسل جدیدی از تکنولوژی پاکسازی محیط زیست است که می‌تواند بر خلاف روش‌های سنتی، راه حلی مناسب برای برخی مشکلات ناشی از آلاینده‌ها باشد (Zavareh and Behrozi, 2016). برخی از پژوهشگران تأثیر نانو ذرات آهن را در اصلاح خاک‌های آلوده بررسی نموده‌اند. در این رابطه می‌توان به پژوهش لیو و ژائو اشاره نمود که در آن افزودن نانو ذرات فسفات آهن به سه خاک اسیدی، قلیایی و خنثی زیست‌فراهمی سرب را به‌طور معناداری در این خاک‌ها کاهش داد (Liu and Zhao, 2007). هانیر و همکاران (Hanauer et al., 2011) گزارش کردند که کاربرد یک درصد از نانو آهن صفر ظرفیتی در دو خاک با pH معادل ۳/۱۹ و ۶/۹۹ با بافت سنگین، تحرک کادمیوم، مس و روی را به ترتیب به میزان ۵۱، ۲۱ و ۱۱ درصد کاهش داده است. همچنین مارزوک و همکاران (McBride, 1994) گزارش کردند که حداکثر دامنه ظرفیت جذب سرب و کادمیوم توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به ترتیب ۲۵/۹۷ و ۹۳/۴۵ گرم بر کیلوگرم خاک است. به‌طور کلی نانو ذراتی که برای پاکسازی محیط زیست استفاده می‌شوند دارای خصوصیات منحصر به فردی از جمله قدرت کاهندگی بالا، غیر سمی بودن، واکنش‌پذیری و تحرک بالا هستند (Meyer et al., 2005). بنابراین با توجه به اهمیت خاک به‌عنوان نگه دارنده عناصر غذایی گیاهان و جایگاه ویژه آن در زنجیره تولید مواد غذایی و با توجه به اثرات مضر آلاینده‌هایی مانند فلزات سنگین بر روی خاک این پژوهش با هدف بررسی از کاربرد نانو ذرات آهن مغناطیسی در اصلاح خاک آلوده به کادمیوم و تأثیر آن بر نانو ذرات در توزیع کادمیوم در بخش‌های مختلف خاک انجام گردید.

## مواد و روش‌ها

آزمایشات این پژوهش در آزمایشگاه پژوهشی شیمی و بیولوژیکی گروه علوم و مهندسی خاک دانشگاه مراغه انجام شد. برای انجام آزمایش، یک نمونه خاک از شهرستان عجبشیر با موقعیت جغرافیایی طول شرقی  $37^{\circ} 24' 33''$  و عرض شمالی  $54^{\circ} 46' 7/51''$  استان آذربایجان شرقی با ارتفاع ۱۴۵۱ متر از سطح تراز دریا، انتخاب گردید، و با این هدف که کادمیوم قابل استخراج کمتر از ۱/۱۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک خشک (McBride, 1994) و دارای بافت (لومی) انتخاب گردید. بافت خاک به روش هیدرومتری (Gee and Or, 2002)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش تیتراسیون (Klute, 1986)، کربن آلی به روش واکلی بلک (Nelson and Sommers, 1982)، pH در سوسپانسیون ۱:۲/۵ خاک و آب مقطر (McLean, 1982)، EC در عصاره گل اشباع (Rhoades, 1996)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش باور (Bower et al., 1954)، پتاسیم قابل جذب با روش استات آمونیوم یک نرمال و آهن، روی و کادمیوم قابل



شکل ۱- تصویر SEM مربوط به نانو ذرات مغناطیسی  
Figure 1- SEM image of magnetite nanoparticles



شکل ۲- تصویر TEM مربوط به نانو ذرات مغناطیسی  
Figure 2- TEM image of magnetite nanoparticles

$\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  ۰/۰۴ مولار در ۲۵٪ اسید استیک اضافه و به مدت ۶ ساعت درون حمام روغن در دمای ۹۶ درجه قرار داده تا نمونه‌ها کاملاً حرارت و شیک گردند. هر نمونه به مدت پنج دقیقه سانتریفوژ و محلول رویی جهت تعیین غلظت کادمیوم فاز اکسیدی استفاده گردید. روی خاک باقیمانده ۳ میلی‌لیتر استات سدیم ۰/۰۲ مولار و ۵ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ اضافه و دو ساعت درون حمام روغن در دمای ۸۵ درجه قرار داده و بعد به نمونه‌ها ۳ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ اضافه و این بار به مدت سه ساعت درون حمام روغن در دمای ۸۵ درجه قرار داده و شیک نموده. سپس ۵ میلی‌لیتر استات آمونیوم ۳/۲ مولار در ۲۰٪ آمونیاک به نمونه‌ها اضافه و در دمای ۲۵ درجه به مدت ۳۰ دقیقه شیک گردید. بعد نمونه‌ها به مدت پنج دقیقه سانتریفوژ و محلول رویی جهت تعیین غلظت کادمیوم فاز آلی استفاده شدند. بخاطر اسید هیدروفلوریک استفاده شده در این مرحله، خاک باقیمانده درون لوله آزمایش شیشه‌ای

غلظت کادمیوم در گونه‌ها و فرکشن‌های مختلف یونی بر اساس روش ارائه شده توسط تسیر اندازه‌گیری شدند (Tessier *et al.*, 1979). مراحل انجام روش تیسر بدین صورت است که یک گرم خاک آلوده را درون فالتون ریخته و ۸ میلی‌لیتر محلول کلرور منیزیم یک مولار با pH معادل ۷ به هر نمونه اضافه و در دمای ۲۵ درجه به مدت یک ساعت در آنکوباتور شیکردار، شیک گردید. بعد نمونه‌ها به مدت پنج دقیقه سانتریفوژ شده و محلول رویی جدا و برای تعیین غلظت کادمیوم تبدیلی استفاده شد. در ادامه بر روی خاک مرحله قبل ۸ میلی‌لیتر استات سدیم یک مولار ریخته و به مدت پنج ساعت در دمای ۲۵ درجه شیک گردید. هر نمونه‌ها به مدت پنج دقیقه سانتریفوژ و محلول رویی جهت تعیین غلظت کادمیوم فاز کربناتی استفاده گردید. در مرحله بعد به دلیل دمای بالا ۹۰ درجه، خاک باقیمانده از مرحله قبل درون فالتون را به لوله‌های آزمایش شیشه‌ای منتقل و ۲۰ میلی‌لیتر از ترکیب

## نتایج و بحث

نتایج برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۱ ارائه شده است. همانطور که ملاحظه می‌گردد خاک مورد مطالعه دارای بافت لومی بوده و میزان pH آن برابر با ۸/۲ می‌باشد که نشانگر یک خاک قلیایی می‌باشد. خاک منطقه مورد مطالعه از نظر مقدار قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در حد شوری زیاد قرار دارد، لازم به ذکر است که در منطقه مورد مطالعه علت شوری می‌تواند از طریق طبیعی به علت نزدیک بودن منطقه به دریاچه ارومیه و شور بودن رسوبات اولیه تشکیل دهنده خاک‌ها (رسوبات دریاچه‌ای) باشد. و مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی آن نیز برابر با ۱۲ سانتی مول بار مثبت بر کیلوگرم می‌باشد. مقدار کربن آلی آن برابر با ۰/۸ درصد و کربنات کلسیم معادل آن برابر با ۵/۹ درصد است. مقادیر سه عنصر مختلف روی، کادمیوم و آهن نیز در جدول ۱ ملاحظه می‌گردد.

را مجدداً به داخل فالكون هدایت و سپس روی خاک باقیمانده ۱۰ میلی لیتر اسید هیدروفلوریک و ۲ میلی لیتر اسید پرکلراید ریخته و در حمام آبی قرار داده تا نمونه‌ها در حالت بخار شدن و نزدیک خشک شدن برسند، سپس به نمونه‌ها ۱۰ میلی لیتر اسید هیدروفلوریک و ۱ میلی لیتر اسید پرکلراید ریخته تا نمونه‌ها به حالت بخار شدن تا نزدیک خشک شدن نمونه برسند. مجدداً ۱ میلی لیتر اسید پرکلراید به نمونه‌ها اضافه تا بخار شده و پودر سفید رنگ ظاهر گردد. به هر نمونه ۱ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ اضافه و با ۲۵ میلی لیتر آب مقطر رقیق گردیدند. در نهایت نمونه‌ها پنج دقیقه سانتریفوژ و محلول رویی جهت تعیین غلظت کادمیوم فاز باقیمانده استفاده گردید.

در پایان، داده‌های به دست آمده با استفاده از نرم‌افزارهای SPSS و MSTATC تجزیه و تحلیل شده و مقایسه میانگین‌ها با آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال پنج و یک درصد تفسیر شدند. برای رسم نمودارها نیز از نرم‌افزار Excel استفاده گردید.

جدول ۱- ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی خاک مورد مطالعه

Table 1- Chemical and physical properties of the studied soil

بافت خاک Soil Texture	شن Sand %	سیلت Silt %	رس Clay %	کربن آلی OC %	T.N.V %	CEC (cmol <sub>c</sub> /kg)	pH	EC dS/m	K mg/kg	Zn mg/kg	Cd mg/kg	Fe mg/kg
لومی	44	37	19	0.8	5.9	12	8.2	8.69	38.40	0.29	0.01	0.93

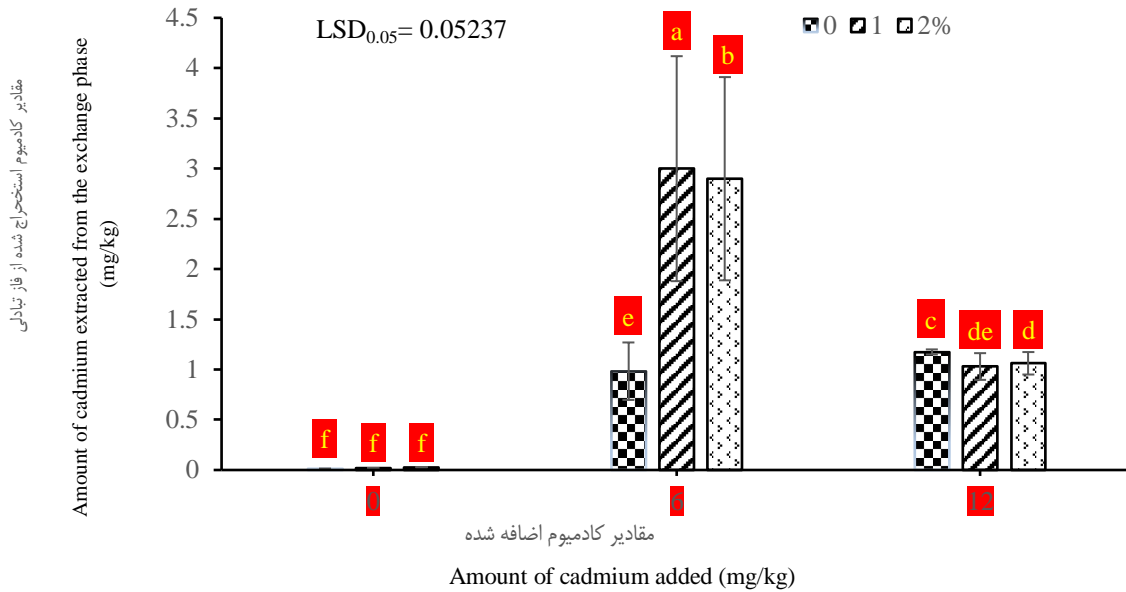
جدول ۲- تجزیه واریانس اثرات کادمیوم، نانو ذرات آهن بر روی مقادیر استخراج شده کادمیوم از پنج فاز مختلف

Table 2- ANOVA of the effects of cadmium, iron nanoparticles on the quantities of cadmium extracted from five different phases

منابع تغییرات Sources of Changes	درجه آزادی Degree of Freedom	میانگین مربعات Mean squares				
		جزء متبادل پذیر Interchangeable Component (mg/kg)	جزء متصل به فاز کربنات The Component Attached to the Carbonate Phase (mg/kg)	جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز A Component Connected to Iron and Manganese Oxides (mg/kg)	جزء متصل به مواد آلی A Component Bound to Organic Matter (mg/kg)	جزء باقیمانده Residual Component (mg/kg)
کادمیوم Cd	2	46.589**	175.814**	31.218**	2.726**	0.003**
نانو ذرات Nano Partical	2	4.577**	7.648**	1.303**	0.007**	0.000**
کادمیوم* نانو ذرات Cd*Nano Partical	4	10.994**	12.302**	0.737**	0.008**	0.000**
زمان Time	1	16.046**	5.489**	4.816**	1.392**	0.001**
خطا Error	36	0.077**	2.105**	0.018**	0.003**	0.000**
ضریب تغییرات % Coefficient of variation		4.07	9.77	2.35	3.02	10.76

\*\*معناداری در سطح آماری یک درصد، \* معناداری در سطح آماری پنج درصد و <sup>ns</sup> از لحاظ آماری غیر معنادار.

\*\*Significance at statistical level 1%, \*Significance at statistical level 5% and, ns non-statistically significant



شکل ۳- مقایسه میانگین اثرات متقابل کادمیوم و نانو ذرات بر مقادیر کادمیوم استخراج شده از فاز تبدالی  
 Figure 3- Comparison of the average interactions of cadmium, nanoparticles on the amount of cadmium extracted from the exchange phase

را کاهش نداده بلکه منجر به افزایش آن شده که نشانگر تاثیر نامطلوب کاربرد نانو ذرات جهت کاهش قابلیت دسترسی کادمیوم برای گیاه است، در صورتی که در سطح ۱۲ میلی گرم کادمیوم با افزایش سطح نانو ذرات به میزان ۱ و ۲ درصد مقدار کادمیوم جذبی به ترتیب ۱۲/۴ و ۹/۰۷ درصد کاهش یافت لذا باعث خروج کادمیوم از دسترس گیاه گردید. در کل با توجه به نتیجه حاصل از این نمودار می توان چنین بیان نمود که نانو ذرات در سطوح آلوده تر تاثیر مثبت بر کاهش قابلیت دسترسی کادمیوم دارند.

این نتیجه با تحقیقات حمزه نژاد و همکاران (Hamzeh et al., 2018) مطابقت داشت. به طوری که این محققان گزارش کردند کاربرد نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی موجب کاهش معنادار عناصر در بخش های تبدالی می گردند. همچنین باقریفام و همکاران (Bagherifam et al., 2014) در بررسی غیرمتحرک نمودن آرسنیک توسط اکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز در خاک آهکی دریافتند که افزودن این جاذب ها به خاک آلوده، به شدت جزء قابل دسترس آرسنیک را کاهش می دهد. همچنین با افزایش درصد نانو ذرات مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز تبدالی کمتر شده و در نتیجه کادمیوم از دسترس گیاه خارج شده است. که این موضوع با تحقیقات حمزه نژاد و همکاران (Hamzeh et al., 2018) مطابقت دارد، به طوری که آنها گزارش کردند که با افزودن نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی مقدار سرب به طور معناداری در بخش تبدالی کاهش یافت. کانتین و همکاران (Contin et al., 2007) نیز در مطالعات خود نتیجه گرفتند، تیمار دو خاک آلوده زراعی و مرتعی با ترکیبات اکسی/هیدروکسیدهای آهن در شرایط هوازای تغییر چشم

#### کادمیوم استخراج شده از سطوح تبدالی

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۲) نشان داد که اثر متقابل کادمیوم، نانو ذرات بر مقادیر فرکشن ها (جزء های) استخراج شده در سطح یک درصد معنادار است. شکل ۳ نمودار مقایسه میانگین کادمیوم استخراجی از فاز تبدالی برای اثرات متقابل کادمیوم، نانو ذرات را نشان می دهد. بیشترین مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز تبدالی مربوط به تیمار کادمیوم با سطح ۶ میلی گرم بر کیلوگرم خاک و نانو ذرات در سطح ۱ درصد با میانگین ۲/۹۹۹ میلی گرم بر کیلوگرم می باشد و کمترین مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز تبدالی مربوط به تیمار کادمیوم در سطح ۶ میلی گرم بر کیلوگرم خاک و نانو ذرات در سطح صفر درصد با میانگین ۰/۹۸۳۳ میلی گرم بر کیلوگرم می باشد.

با افزایش مقدار سطوح تیمار کادمیوم از ۶ به ۱۲ میلی گرم بر کیلوگرم بر خلاف سطح صفر نانو ذرات، میزان جذب کادمیوم در فاز تبدالی کاهش پیدا می کند. پس افزایش مقدار سطوح کادمیوم در سطوح مختلف نانو ذرات آهن باعث کاهش جذب کادمیوم در فاز تبدالی شده که این امر باعث کاهش قابلیت جذب کادمیوم توسط گیاه می گردد و کادمیوم را از دسترس گیاه خارج می کند به گونه ای که در تیمارها با کادمیوم در سطح ۱۲ میلی گرم بر کیلوگرم مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز تبدالی نسبت به سطح صفر نانو ذرات کمتر شده است. همچنین در تیمار کادمیوم در سطح ۶ میلی گرم بر کیلوگرم با افزایش میزان نانو ذرات، مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز تبدالی ابتدا افزایش و سپس مقداری کاهش در میزان کادمیوم جذبی مشاهده شد که نشان می دهد حضور نانو ذرات در سطوح پایین آلودگی نه تنها میزان کادمیوم تبدالی

کادمیوم بر کیلوگرم بیشتر شده و کادمیوم کمتری در دسترس گیاه قرار می‌گیرد. همچنین در تیمارهای کادمیوم در سطح ۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم با افزایش میزان نانو ذرات، مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز متصل به کربنات کمتر شده است. لذا با توجه به این نتایج، نظیر کادمیوم استخراجی از سطوح تبادل می‌توان گفت که تاثیر نانو ذرات در سطوح پائین آلودگی نه تنها باعث کاهش قابلیت دسترسی کادمیوم نگردیده بلکه بر میزان کادمیوم قابل استفاده بر گیاه افزوده شده است. این نتیجه با تحقیقات منصورى و همکاران (Mansouri *et al.*, 2015) مطابقت دارد به طوری که این محققان گزارش کردند، عمدتاً کاربرد جاذب‌های نانو ذرات هماتیت و پلیمر اکریلیکی C در مقادیر ۰/۱ و ۰/۲ درصد در خاک‌های دارای غلظت بالای آرسنیک کل، سبب کاهش معنادار غلظت آرسنیک تبادل‌ی خاک نسبت به خاک‌های دارای غلظت پایین‌تر آرسنیک کل و یا بدون کاربرد جاذب شد. با افزودن نانو ذره آهن صفر ظرفیتی مقدار سرب کربناتی به‌طور معناداری کاهش یافت و از ۳۹/۹ به ۳۴/۳ درصد رسید. اما نانو ذره هماتیت کاهش معناداری در مقدار نسبی سرب کربناتی ایجاد نکرد. کاهش به‌وجود آمده در تیمار نانو ذره آهن صفر ظرفیتی ممکن است ناشی از هیدرولیز آهن صفر و در نتیجه کاهش شدید pH در مجاورت این ذرات باشد که موجب انحلال بخشی از فاز کربناته شده است (Sabouri *et al.*, 2014). در مطالعات دیگر نشان داده شد که کاربرد آهن موجب کاهش سرب در بخش کربناتی خاک می‌شود (Liu and Zhao, 2007; Brown *et al.*, 2003).

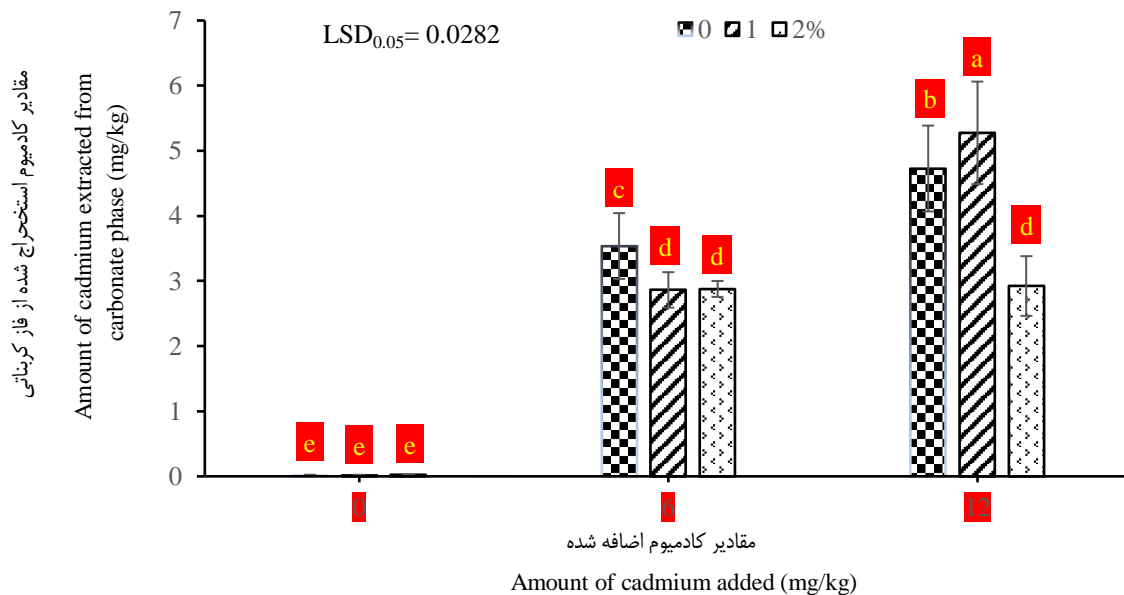
گیری بر مقدار تبدلی و قابل دسترس فلزات سنگین ایجاد نکرد.

#### کادمیوم استخراج شده از فاز کربناتی

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۲) نشان داد که اثر متقابل کادمیوم و نانو ذرات بر مقادیر کادمیوم استخراج شده از فاز کربناتی در سطح ۱ درصد معنادار می‌باشد. شکل ۴ نمودار مقایسه میانگین اثرات متقابل کادمیوم و نانو ذرات بر مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز کربناتی را نشان می‌دهد.

بیشترین مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز کربناتی مربوط به تیمار کادمیوم در سطح ۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم با ۱ درصد نانو ذرات، با میانگین ۵/۲۷۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد و کمترین مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز کربناتی مربوط به تیمار کادمیوم در سطح ۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم با ۱ درصد نانو ذرات، با میانگین ۲/۸۶۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. با توجه به نمودار مشخص می‌گردد که با افزایش میزان کادمیوم خاک میزان ۱ درصد نانو ذرات باعث افزایش میزان کادمیوم استخراجی از فاز کربناتی شده که در این صورت کاهش قابلیت دسترسی کادمیوم برای گیاه مهیا می‌گردد.

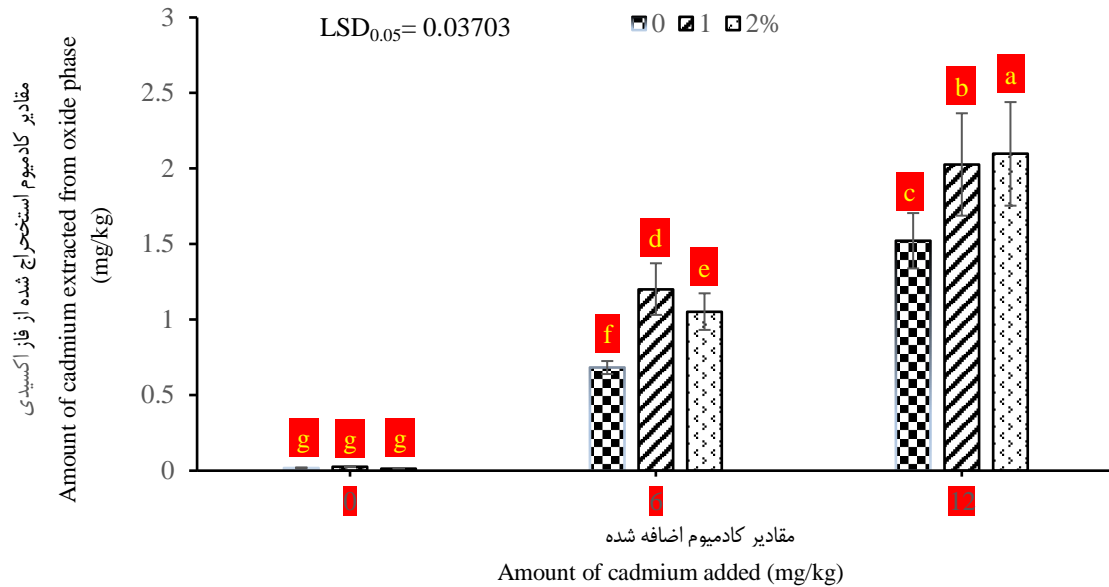
با افزایش مقدار کادمیوم افزوده شده به خاک در سطوح مختلف نانو ذرات مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز کربناتی بیشتر شده ولی این افزایش بیشتر در سطح ۱۲ میلی‌گرم کادمیوم بر کیلوگرم در سطوح صفر و به طور ویژه در یک درصد نانو ذرات مشاهده شده و مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز کربناتی نسبت به سطح ۶ میلی‌گرم



شکل ۴- مقایسه میانگین اثرات متقابل کادمیوم و نانو ذرات بر مقادیر کادمیوم استخراج شده از فاز کربناتی

Figure 4- Comparison of the average interactions of cadmium, nanoparticles on the amount of cadmium extracted from the carbonate phase





شکل ۵- مقایسه میانگین اثرات متقابل کادمیوم و نانو ذرات بر مقادیر کادمیوم استخراج شده از فاز اکسیدهای آهن و منگنز  
 Figure 5- Comparison of the average interactions of cadmium and nanoparticles on the amounts of cadmium extracted from the oxides of iron and manganese phase

بودن نانو ذرات هماتیت (pH نانو ذرات معادل ۴/۱ است) بود. در پژوهش‌های براون و همکاران (Brown *et al.*, 2003) با افزودن کمپوست دارای آهن فراوان مقدار سرب در بخش اکسید آهن و منگنز افزایش یافت. در حالی که کامپین و همکاران (Kumpiene *et al.*, 2006) مشاهده کردند که افزودن آهن صفر ظرفیتی موجب کاهش آرسنیک در این بخش شد.

#### کادمیوم استخراج شده از فاز آلی

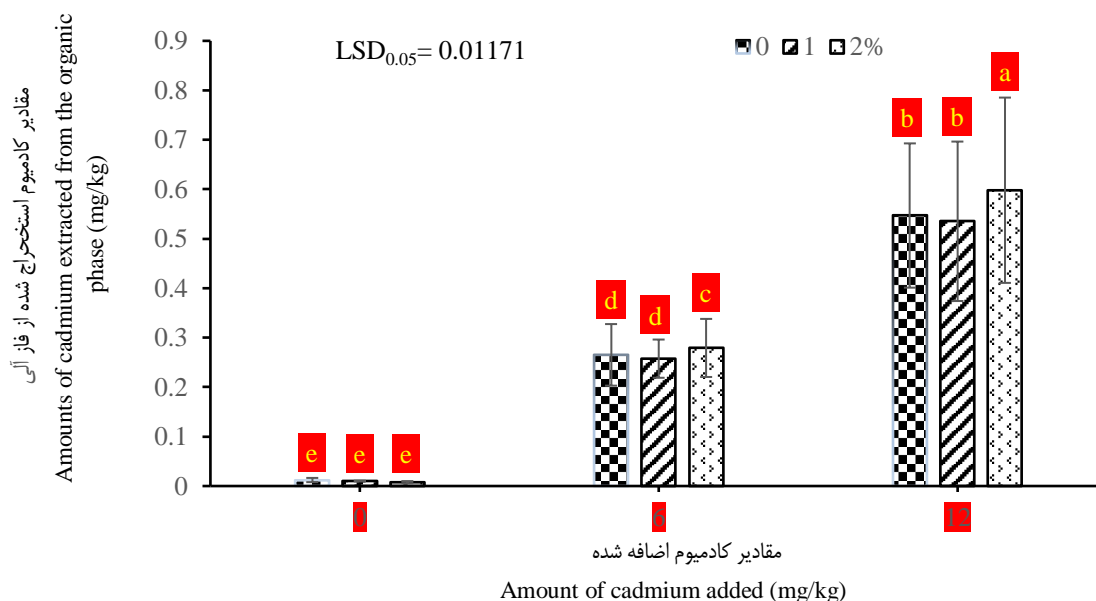
نتایج تجزیه واریانس (جدول ۲) نشان داد که اثرات متقابل کادمیوم و نانو ذرات آهن در سطح ۱ درصد اثر معناداری بر مقادیر کادمیوم استخراج شده از فاز مواد آلی داشتند. شکل ۶ نمودار مقایسه میانگین اثرات متقابل کادمیوم، نانو ذرات بر مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز مواد آلی را نشان می‌دهد.

بیشترین مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز مواد آلی مربوط به تیمار کادمیوم در سطح ۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم با ۲ درصد نانو ذرات، با میانگین ۰/۵۹۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم و کمترین مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز مواد آلی مربوط به تیمار کادمیوم در سطح ۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم با ۱ درصد نانو ذرات با میانگین ۰/۲۵۷۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. در تیمار کادمیوم در سطح ۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز مواد آلی نسبت به تیمار کادمیوم در سطح ۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم بیشتر شده است، در واقع با افزایش مقدار کادمیوم خاک مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز مواد آلی افزایش یافته و کادمیوم از دسترس گیاه خارج شده است. همچنین با افزایش نانو

بیشترین مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز اکسیدهای آهن و منگنز مربوط به تیمار کادمیوم در سطح ۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم با ۲ درصد نانو ذرات، با میانگین ۲/۰۹۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم و کمترین مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز اکسیدهای آهن و منگنز مربوط به تیمار کادمیوم در سطح ۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم با صفر درصد نانو ذرات، با میانگین ۰/۶۸۲۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. در تیمارهای کادمیوم در سطح ۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز اکسیدهای آهن و منگنز نسبت به کادمیوم در سطح ۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم بیشتر شده است و در خود تیمارها سطح ۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم نیز با افزایش مقدار نانو ذرات مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز اکسیدهای آهن و منگنز افزایش یافته که این امر باعث کاهش مقدار کادمیوم از دسترس گیاه می‌گردد. در تیمارهای کادمیوم در سطح ۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم در سطح ۱ درصد نانو ذرات نسبت به دو تیمار دیگر افزایش مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز اکسیدی مشاهده می‌شود. با توجه به روند نمودار می‌توان چنین بیان نمود که تاثیر نانو ذرات بر میزان کادمیوم جذبی در فاز اکسیدی روند افزایشی و در کل تاثیر مثبت بر کاهش قابلیت دسترسی کادمیوم برای گیاهان را به دنبال داشت این در حالی است که نتایج تحقیقات صبوری و همکاران (Sabouri *et al.*, 2014) نشان داد که افزودن نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تاثیر معناداری بر جذب سرب توسط اکسیدهای آهن و منگنز خاک نداشت، اما در تیمار نانو ذرات هماتیت مقدار سرب به طور معناداری کاهش یافته است و از ۴۶/۶ به ۴۴/۲ درصد رسید. احتمالاً یکی از دلایل این کاهش تغییرات موضعی pH خاک در اثر اسیدی

این در حالی است که در سطح یک درصد نانوذرات نسبت به سطح صفر در هر دو سطح ۶ و ۱۲ میلی‌گرم کادمیوم کاهش مشاهده شده که نشانگر تاثیر منفی نانو ذرات در سطح پائین بر روی میزان جذب در فاز آلی و در نتیجه نه تنها کاهش در قابلیت دسترسی کادمیوم توسط گیاهان داشته بلکه باعث افزایش قابلیت دسترسی کادمیوم شده است.

ذرات آهن در هر دو سطح ۶ و ۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیوم، روند تغییرات مقدار کادمیوم استخراجی از فاز مواد آلی همناخت بوده که ابتدا کاهش و سپس در سطوح بالای نانو ذرات روند افزایشی مشاهده می‌گردد که این حاکی از تاثیر افزایش نانو ذرات بر تثبیت کادمیوم در سطوح مواد آلی و کاهش قابلیت دسترسی گیاه به کادمیوم می‌باشد، اما



شکل ۶- مقایسه میانگین اثرات متقابل کادمیوم، نانو ذرات بر مقادیر کادمیوم استخراج شده از فاز به مواد آلی

Figure 6- Comparison of the average interactions of cadmium, nanoparticles on the amount of cadmium extracted from phase to organic matter

میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. در تیمار کادمیوم در سطح ۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز باقیمانده نسبت به کادمیوم در سطح ۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم روند افزایشی مشاهده می‌گردد.

نکته قابل توجه در نمودار نسبت به نمودارهای قبل در این است که تفاوت تیمارها در سطح صفر کادمیوم با سایر سطوح تیماری کادمیوم در فاز باقیمانده نسبت به سایر فازها کمتر می‌باشد به طوری که میزان کادمیوم جذبی در فاز باقیمانده در دو سطح ۶ و ۱۲ میلی‌گرم کادمیوم بر کیلوگرم خاک کمترین مقادیر را در بین فازهای مختلف جذبی به خود اختصاص داده‌اند. همچنین نکته قابل توجه دیگر در خصوص این نمودار روند تغییرات کادمیوم استخراجی با توجه به سطوح نانو ذرات در هر سه سطح کادمیوم می‌باشد به طوری که با افزایش نانو ذرات از صفر به ۱ درصد در کلیه سطوح کادمیوم یک روند کاهشی و با افزایش نانوذرات به دو درصد یک روند افزایشی در کلیه سطوح کادمیوم مشاهده می‌شود. در کل در این نمودار مشخص می‌گردد که بخش بسیار کوچکی از کادمیوم موجود در خاک در فاز باقیمانده ابقا شده و نیز اثر سطوح ۱ درصد نانو ذرات بر کاهش میزان کادمیوم قابل دسترس نسبت

صبوری و همکاران (Sabouri *et al.*, 2014) در تحقیقات خود گزارش کردند که به‌طور کلی ۱/۶ درصد از کل سرب خاک شاهد در بخش آلی قرار داشت که در تیمار نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به طرز معناداری افزایش یافته است، اما حضور نانو ذرات هماتیت تاثیر معناداری بر جذب سرب توسط مواد آلی خاک نداشت.

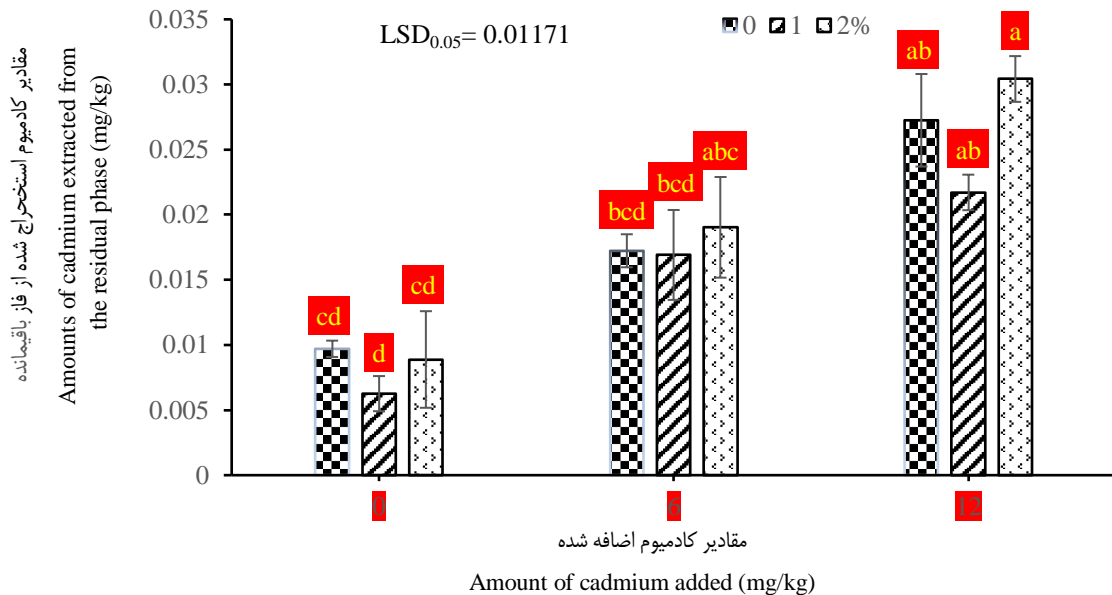
#### کادمیوم استخراج شده از فاز باقیمانده

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۲) نشان داد که اثرات متقابل کادمیوم و نانو ذرات در سطح ۱ درصد بر مقادیر کادمیوم استخراج شده از فاز باقیمانده معنادار می‌باشد. شکل ۷ نمودار مقایسه میانگین اثرات متقابل کادمیوم و نانو ذرات بر مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز باقیمانده را نشان می‌دهد.

بیشترین مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز باقیمانده مربوط به تیمار کادمیوم در سطح ۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم با ۲ درصد نانو ذرات با میانگین ۰/۰۳۰۴۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم و کمترین مقدار کادمیوم استخراج شده از فاز باقیمانده مربوط به تیمار کادمیوم در سطح ۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم با ۱ درصد نانو ذرات با میانگین ۰/۰۱۶۹۱

مشاهده می‌گردد به استثناء فاز تبادلی که این امر بیانگر این است که با افزایش مقدار کادمیوم فازهای خاکی در جهت کاهش قابلیت دسترسی کادمیوم برای گیاه عمل می‌نمایند.

به سطح ۲ درصد نانو ذرات کمتر و ابقا کادمیوم در سطح ۲ درصد در فاز باقیمانده بهتر عمل می‌نماید. در مقایسه کلی بین اثرات متقابل کادمیوم، نانو ذرات می‌توان به این نتیجه رسید که با افزایش مقدار کادمیوم تثبیت کادمیوم در فازهای تثبیت کننده افزایش چشمگیری



شکل ۷- مقایسه میانگین اثرات متقابل کادمیوم و نانو ذرات بر مقادیر کادمیوم استخراج شده از فاز باقیمانده

Figure 7- Comparison of the average interactions of cadmium, nanoparticles on the amount of cadmium extracted from the residual phase

این نتیجه با تحقیقات صبوری و همکاران (Sabouri *et al.*, 2014) مطابقت دارد به طوری که این محققان گزارش کردند که افزودن پودرهای آهن موجب تغییر مقدار نسبی سرب بخش باقیمانده نسبت به شاهد شد و مقدار نسبی سرب در بخش باقیمانده خاک به طور متوسط ۸/۳ درصد بود که در تیمار نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و نانو ذرات هماتیت به ترتیب به ۱۳/۶ و ۱۰/۸ درصد افزایش یافت. این در حالی است که طبق تحقیقات حمزه نژاد و همکاران (Hamzeh *et al.*, 2018) کاربرد نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تاثیر معناداری بر بخش باقیمانده نداشت.

نتیجه گیری در مقایسه کلی بین اثرات متقابل کادمیوم، نانو ذرات می‌توان به

### نتیجه گیری

در مقایسه کلی بین اثرات متقابل کادمیوم، نانو ذرات می‌توان به

### منابع

1. Bagherifam, S., Lakzian, A., Fotovat, A., Khorasani, R., & Komarneni, S. (2014). In situ stabilization of As and Sb with naturally occurring Mn, Al and Fe oxides in a calcareous soil: bioaccessibility, bioavailability and speciation studies. *Journal of Hazardous Materials*, 273, 247-252. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.054>
2. Bower, C.A., Reitemeier, R.F., & Fireman, M. (1954). Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Science*, 73(4), 251-261.
3. Brown, S., Chaney, R.L., Hallfrisch, J.G., & Xue, Q. (2003). Effect of biosolids processing on lead bioavailability in

- an urban soil. *Journal of Environmental Quality*, 32(1), 100-108.
4. Burton, K.W., King, J.B., & Morgan, E. (1986). Chlorophyll as an indicator of the upper critical tissue concentration of cadmium in plants. *Water, Air, and Soil Pollut*, 27, 147-154.
  5. Ceribasi, I.H., & Yetis, U. (2001). Biosorption of Ni(ii) and Pb(ii) by Phanerochaete chrysosporium from binary metal system-kinetics. *Water SA*, 27(1), 15-20.
  6. Cook, M.E., & Morrow, H. (1995). *Anthropogenic sources of cadmium in Canada, National Workshop on cadmium transport into plants*. Canadian Network of Toxicology Centres, Ottawa, Ontario, Canada. June 20-21.
  7. Contin, M., Mondini, C., Leita, L., & De Nobili, M. (2007). Enhanced soil toxic metal fixation in iron (hydr) oxides by redox cycles. *Geoderma*, 140(1-2), 164-175.
  8. Davis, R.D., Beckett, P.H.T., & Wollan, E. (1978). Critical levels of twenty potentially toxic elements in young spring barley. *Plant and Soil*, 49, 395-408
  9. Erfan Manesh, M., & Afyouni, M. (2008). *Environment, water, soil and air pollution*, Publications of Arkan Danesh, Isfahan. (In Persian)
  10. Farrokhian Firoozi, A., Amiri Mohammad, J., Hamidifar, H., & Bahrami, M. (2016). Degeneration of cadmium in soil using magnetite nanoparticles stabilized with sodium dodecyl sulfate. *Journal of Water and Soil (Agricultural Sciences and Industries)*, 31(1), 241-253. (In Persian). <http://dx.doi.org/10.22067/jsw.v31i1.50713>
  11. Gee, G.W., & Or, D. (2002). *2.4 Particle-size analysis*. Methods of Soil Analysis. Part 4(598): 255-293.
  12. Hamzeh Nezhad, R., Sepehr, E., Samadi, A., Sadeghiani, M.H.R., & Khodavardilo, H. (2018). Investigation of the effect of zero valent iron (nZVI) nanoparticles on the mobility and chemical forms of cadmium and lead in soil. *Iranian Soil and Water Research*, 49(3), 559-549. (In Persian). <http://dx.doi.org/10.22059/ijswr.2018.228119.667634>
  13. Hanauer, T., Felix-Hanningsen, P., Steffens, D., Kalandadze, B., Navrozashvili, L., & Urushadze, T. (2011). In situ stabilization of metals (Cu, Cd, and Zn) in contaminated soils in the region of Bolnisi, Georgia. *Plant and Soil*, 341(1-2), 193-208. <http://dx.doi.org/10.1007/s11104-010-0634-5>
  14. Klute, A. (1986). Water retention: laboratory methods. pp: 635-660. In: A. Klute (Ed.). *Methods of Soil Analysis*. Part 1, Physical and Mineralogical Methods. ASA and SSSA, Madison, WI.
  15. Kumpiene, J., Ore, S., Renella, G., Mench, M., Lagerkvist, A., & Maurice, C. (2006). Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. *Environmental Pollution*, 144(1): 62-69. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2006.01.010>
  16. Lindsay, W.L., & Norvell, W.A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of American Journal*, 42(3), 421- 428.
  17. Liu, R., & Zhao, D. (2007). In situ immobilization of Cu (II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles. *Chemosphere*, 68(10): 1867-1876. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.010>
  18. Mansouri, T., Golchin, A., & Baba Akbari Sari, M. (2015). Reducing the mobility of arsenic in soil with the help of hematite nanoparticles and acrylic polymers. *Journal of Water and Soil Conservation Research*, 23(6), 79-99. (In Persian with English abstract)
  19. McBride, M.B. (1994). *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press. New York.
  20. McLean, E.O. (1982). Soil pH and lime requirement. pp: 199-224. In: A.L. Page (Ed.). *Methods of Soil Analysis*. Part 2. Chemical and microbiological properties. ASA and SSSA, Madison, WI.
  21. Meyer, D., Bhattacharyya, D., Bachas, L., & Ritchie, S. (2005). *Membrane-Based Nanostructured Metals for Reductive Degradation of Hazardous Organics*. In ACS symposium series (Vol. 890, pp. 256-261). Oxford University Press.
  22. Nelson, D.W., & Sommers, L.E. (1982). Total carbon, organic carbon and organic matter. pp: 539-579. In: Page A.L. (Ed.). *Methods of Soil Analysis*. Part 2. ASA and SSSA, Madison, WI.
  23. Rhoades, J.D. (1996). Electrical conductivity and total dissolved solids. In *Methods of Soil Analysis*, part 3, chemical methods.
  24. Sabouri, F., Fotovat, A., Astaraei, A., & Khorasani, R. (2014). Effect of iron nanoparticles on the distribution of chemical forms of lead in a calcareous soil. *Journal of Soil and Water Conservation Research*, 21(4), 118-99. (In Persian with English abstract)
  25. Tessier, A., Campbell, P.G.C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-851.
  26. Zavareh, S.S., & Behrozi, Z. (2016). *Removal of phosphate from natural waters using copper-saturated magnetic chitosan nanocomposite*. The first seminar on applied chemistry in Iran. Faculty of Chemistry, University of Tabriz. (In Persian)
  27. Zhang, W.X. (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5(3-4), 323-332.