

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم زمین

پایان نامه کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی

ارزیابی روش شستشوی شیمیایی خاک برای حذف سرب و روی از خاک‌های

اطراف مجتمع معدنی باما

نگارنده

مهرنوش نظری مقدم

استاد راهنما

دکتر گیتی فرقانی تهرانی

استاد مشاور:

دکتر افشین قشلاقی

شهریور ۱۳۹۶

## مقاله‌های برگرفته از پایان‌نامه:

❖ بررسی روش شستشوی شیمیایی خاک جهت حذف عناصر بالقوه سمّی از خاک‌های آلوده،

هشتمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، تهران، دانشگاه تهران،

۱۳۹۵

❖ ارزیابی حذف سرب از خاک‌های آلوده با استفاده از روش خاکشویی، هشتمین همایش ملی و

نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، تهران، دانشگاه تهران، ۱۳۹۵

تقدیم به:

پدر و مادر مهربانم که هر لحظه وجودم را از چشمه سار پر از عشق چشمانشان سیراب می کنند...

همچنین خواهران عزیزم که در سختی ها و دشواری های زندگی، همواره یاری دلسوز و خداکار و پشتیبانی محکم و مطمئن

برایم بوده اند.

بوسه بردستان پر از مهرتان

## تقدیر و شکر

پاس بیگران پروردگار کیلنگار که، هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش را، نمونه‌مان شد و به، همیشگی رحروان علم و دانش ممتحرمان نمود و  
خوشه چینی از علم و معرفت را روزی‌ان ساخت. ما حاصل آموختیم و تقدیم می‌کنم به آنان که مهر آسانی شان آرام بخش آلام  
زمینی ام است، به استوارترین تکیه‌گاهم، دستان پر محبت پدرم و به مهربان‌ترین نگاه زندگی ام، چشمان مادرم که هر چه آموختم در مکتب  
عشق شما آموختم و هر چه بگو شتم قطره‌ای از دریای مهربانی تان را پاس توانم بگویم. از خواهرانم که همواره مهر و محبتشان را انبارم می-  
کنند بی‌نیات شکر و پاسگذاری می‌کنم.

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، والاتر از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی‌شائبه‌ی ایشان، با زبان قاصر و دست  
نا توان، چیزی بجا نریم، اما از آنجایی که تجلیل از معلم، پاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تائین و سلامت  
امانت‌هایی را که به دستش سپرده‌اند تضمین می‌نماید بر حسب وظیفه و از باب

من لم یشکر المنعم من الخلقین لم یشکر الله عظیم

از استاد شایسته خانم دکتر کیتی فرقاتی که در کمال سه صدر با حسن خلق و فروتنی، از بیچ کلی در این عرصه بر من دریغ ننموده و زحمت راهبانی این پایان نامه را بر عهده گرفتند کمال تشکر و قدردانی را دارم. از آقای دکتر قشلاقی بابت مشاوره و مساعدتشان در طول این پژوهش نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

از دوست بسیار عزیزم خانم فاطمه نوری که در تمام مراحل زندگی همراه من بوده اند صمیمانه سپاسگذاری می‌کنم. از آقای امیر سلیمانی که در مدت تحصیل از بیچ مساعدتی دریغ نکردند تشکر ویژه دارم و در انتها برای تمامی عزیزان از نگاه خداوند مهربان آرزوی سلامتی، شادی و کامیابی روز افزون را خواستارم.

در پایان بر خود لازم می‌دانم از رئیس دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود آقای دکتر امید و همچنین اساتید گرده آب-شناسی و زمین‌شناسی زیست محیطی آقایان دکتر کریمی، دکتر باقری و دکتر حضری کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم.

مهرنوش نظری مقدم

شهریور ۱۳۹۶

## تعهدنامه

اینجانب مهنوش نظری مقدم دانشجوی دوره‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی زمین‌شناسی زیست‌محیطی دانشکده‌ی علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده‌ی پایان‌نامه با عنوان ارزیابی روش شستشوی شیمیایی خاک برای حذف سرب و روی از خاک‌های اطراف مجتمع معدنی باما تحت راهنمایی دکتر گیتی فرقانی تهرانی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ‌جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج بانام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا "Shahrood University of Technology" به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به‌دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند، در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در تمام مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در تمام مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ:

امضا دانشجو:

### مالکیت نتایج و حق نشر

- تمام حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایان‌های، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته‌شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

## چکیده

معدن سرب و روی ایرانکوه واقع در جنوب غربی اصفهان یکی از معادن بزرگ سرب و روی کشور است. در طی سال‌های فعالیت این معدن حجم زیادی باطله معدنی تولید شده که باعث آلودگی خاک‌های اطراف معدن به عناصر بالقوه سمی شده است. به منظور بررسی کارایی روش شستشوی شیمیایی برای پاکسازی خاک‌های آلوده از زمین‌های کشاورزی اطراف معدن ۳۶ جزء نمونه برداشت شد و یک نمونه معرف تهیه گردید. همچنین نمونه معرف باطله فرآوری برداشت شد. پس از آماده سازی نمونه‌ها، غلظت کل عناصر با استفاده از دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری شد و به منظور بررسی گونه‌سازی عناصر آنالیز استخراج ترتیبی بر روی نمونه خاک و باطله معرف انجام شد. نتایج استخراج ترتیبی نشان داد که بیش‌ترین میزان سرب و روی در نمونه خاک در بخش اکسید آهن - منگنز و کربنات قرار دارد. در نمونه باطله نیز سرب عمدتاً در بخش کربنات و اکسید آهن-منگنز و روی غالباً در بخش کربنات قرار دارد. به منظور بررسی کارایی روش شستشوی شیمیایی، ابتدا چندین ماده شیمیایی شامل (هیدروکلریک اسید، نیتریک اسید، پتاسیم دی‌کرومات، سدیم استات، استیک اسید، سدیم هیدروکسید و سدیم-اتیلن دی آمین تترا استیک اسید) مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  و  $\text{NaOH}$  به ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین بازدهی را برای حذف سرب و روی دارا می‌باشند. علت احتمالی این امر، حضور درصد بالای عناصر سرب و روی در بخش‌های اکسیدی و کربناتی خاک و توانایی کمپلکس‌سازی بالای عناصر سرب و روی با  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  است. پس از انتخاب ماده مناسب جهت استخراج عناصر سرب و روی، به منظور دستیابی به بالاترین میزان حذف، چندین پارامتر شامل (اندازه ذرات، pH، غلظت، زمان و نسبت مایع به جامد) بهینه‌سازی شد. نتایج حاصل از بهینه‌سازی نشان می‌دهد که هرچه اندازه ذرات کوچک‌تر باشد درصد حذف بیش‌تر است که این به دلیل بالا بودن مساحت سطحی ویژه و بالا بودن غلظت عناصر در اندازه ذرات ریز می‌باشد. بیش‌ترین درصد حذف سرب و روی pH ۲/۶۳، غلظت ۰/۰۵ مولار  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  و زمان ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. بهینه‌سازی



نسبت جامد به مایع نشان داد که این پارامتر تأثیر چندانی بر روی میزان حذف ندارد. برای حذف سرب و روی از نمونه باطله فرآوری از سه اسید معدنی ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ) در ۴ محدوده غلظت (۱، ۰/۵، ۰/۱، ۰/۰۵ مولار) استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که  $HCl$  در غلظت ۱ مولار و  $H_2SO_4$  در غلظت ۰/۰۵ مولار به ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین میزان حذف سرب و روی را به خود اختصاص می‌دهند.

**واژه‌های کلیدی:** عناصر بالقوه سمّی،  $Na_2EDTA$ ، استخراج ترتیبی، روش شستشوی شیمیایی خاک

## فهرست مطالب

### فصل اول

- ۱-۱- مقدمه، بیان مسأله و ضرورت انجام تحقیق..... ۲
- ۲-۱- مراحل انجام پژوهش..... ۳
- ۳-۱- موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه..... ۴
- ۴-۱- اقلیم منطقه مورد مطالعه..... ۵
- ۵-۱- زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه..... ۶
- ۶-۱- کانی‌شناسی ذخیره معدنی ایرانکوه..... ۷

### فصل دوم

- ۱-۲- مقدمه..... ۱۰
- ۲-۲- اهمیت خاک..... ۱۱
- ۳-۲- آلودگی خاک..... ۱۱
- ۴-۲- منابع آلاینده خاک..... ۱۲
- ۱-۴-۲- منابع زمین‌زاد آلودگی خاک..... ۱۲
- ۲-۴-۲- منابع انسان‌زاد آلودگی خاک..... ۱۳
- ۵-۲- اثرات زیست‌محیطی عملیات معدنکاری..... ۱۴
- ۶-۲- اثرات عناصر بالقوه سمّی بر روی سلامتی..... ۱۷
- ۱-۶-۲- سرب..... ۱۷
- ۲-۶-۲- روی..... ۱۹
- ۷-۲- روش‌های پاکسازی خاک..... ۲۰
- ۸-۲- شستشوی خاک..... ۲۱
- ۱-۸-۲- استخراج شیمیایی..... ۲۱
- ۱-۱-۸-۲- شستشوی شیمیایی برجای خاک..... ۲۱
- ۲-۱-۸-۲- شستشوی نابرجای خاک..... ۲۲
- ۹-۲- شستشوی شیمیایی خاک توسط عوامل شیمیایی مختلف..... ۲۳

۲۳	..... شستشو به وسیله اسید.....
۲۴	..... شستشو توسط نمک‌ها و محلول‌های غلیظ کلریدی.....
۲۴	..... شستشو توسط سورفاکتانت‌ها.....
۲۴	..... شستشو توسط واکنش‌گرهای اکسایش-کاهش.....
۲۵	..... شستشو توسط استخراج‌کننده‌های کی‌لیتی.....
۳۰	..... مزایا و معایب روش شستشوی شیمیایی خاک.....
۳۰	..... مروری بر مطالعات پیشین.....

## فصل سوم

۳۸	..... ۱- مقدمه.....
۳۸	..... ۲- اهمیت نمونه‌برداری.....
۳۸	..... ۳- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها.....
۴۲	..... ۴- اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها.....
۴۲	..... ۱- اندازه‌گیری pH نمونه‌ها.....
۴۳	..... ۲- تعیین مقدار ماده آلی نمونه‌ها.....
۴۴	..... ۳- اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم نمونه‌ها.....
۴۵	..... ۴- اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نمونه‌ها.....
۴۶	..... ۵- بافت نمونه‌ها.....
۴۷	..... ۶- ترکیب کانی‌شناسی خاک (XRD).....
۴۷	..... ۷- نقطه بار الکتریکی صفر (pH <sub>Pzc</sub> ).....
۴۸	..... ۵- تعیین غلظت کل عناصر در نمونه‌ها.....
۴۸	..... ۶- استخراج ترتیبی فلزات بر روی نمونه خاک و باطله.....
۵۰	..... ۷- ارزیابی شدت آلودگی خاک توسط شاخص‌های ژئوشیمیایی.....
۵۲	..... ۸- انجام روش شستشوی شیمیایی برای حذف عناصر سرب و روی از نمونه.....
۵۳	..... ۹- بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در شستشوی خاک.....
۵۳	..... ۱- ۹- ۳- بهینه‌سازی اندازه ذرات.....
۵۴	..... ۲- ۹- ۳- بهینه‌سازی pH.....

- ۳-۹-۳- بهینه‌سازی همزمان غلظت و زمان برهم‌کنش..... ۵۴
- ۳-۹-۴- بهینه‌سازی نسبت جامد به محلول..... ۵۵
- ۳-۱۰-۱- ارزیابی میزان استخراج سرب و روی در نمونه باطله توسط ۳ اسید..... ۵۵

## فصل چهارم

- ۴-۱-۱- مقدمه..... ۵۸
- ۴-۲-۲- بررسی پارامترهای فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها..... ۵۸
- ۴-۲-۱- بافت خاک..... ۵۹
- ۴-۲-۲- pH نمونه‌ها..... ۶۰
- ۴-۲-۳- میزان ماده آلی نمونه‌ها..... ۶۱
- ۴-۲-۴- ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها..... ۶۱
- ۴-۲-۵- درصد کربنات کلسیم نمونه‌ها..... ۶۲
- ۴-۲-۶- کانی‌شناسی نمونه خاک..... ۶۳
- ۴-۲-۷- تعیین نقطه بار الکتریکی صفر (pHPZC)..... ۶۴
- ۴-۳- غلظت کل عناصر بالقوه سمّی نمونه‌ها..... ۶۴
- ۴-۴- ارزیابی میزان آلودگی در منطقه با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی..... ۶۵
- ۴-۵- گونه‌سازی عناصر بالقوه سمّی..... ۶۷
- ۴-۶- انتخاب مناسب‌ترین ماده شیمیایی برای حذف سرب و روی از نمونه‌های مورد مطالعه..... ۶۹
- ۴-۷- ارزیابی میزان استخراج سرب و روی از باطله و بهینه‌سازی غلظت..... ۷۱
- ۴-۸- شستشوی خاک توسط  $Na_2EDTA$ ..... ۷۳
- ۴-۸-۱- بهینه‌سازی اندازه ذرات..... ۷۳
- ۴-۸-۲- بهینه‌سازی pH محلول مورد استفاده برای پاکسازی نمونه خاک..... ۷۵
- ۴-۸-۳- بهینه‌سازی همزمان غلظت و زمان..... ۷۶
- ۴-۸-۴- بهینه‌سازی نسبت جامد به محلول..... ۷۹

## فصل پنجم

۸۲	.....	۱-۵- مقدمه
۸۲	.....	۲-۵- نتیجه گیری
۸۵	.....	۳-۵- پیشنهادها
۸۷	.....	منابع

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱- موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه ..... ۵
- شکل ۱-۲- نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه ..... ۸
- شکل ۱-۲-۱- نمایی از روش شستشوی درجای خاک (Soil flushing) ..... ۲۲
- شکل ۲-۲-۱- نمایی از شستشوی ناهرجای خاک ..... ۲۳
- شکل ۳-۲- (الف) ساختار شیمیایی EDTA (ب) قرارگیری کاتیون فلزی در ساختار EDTA ..... ۲۶
- شکل ۱-۳-۱- تصویر نقاط نمونه‌برداری خاک و باطله ..... ۳۹
- شکل ۲-۳-۱- تصویر نمونه‌برداری در هر مکان ..... ۳۹
- شکل ۳-۳-۱- نمایی از منطقه نمونه‌برداری شده ..... ۴۰
- شکل ۴-۳-۱- اندازه‌گیری pH نمونه خاک ..... ۴۳
- شکل ۵-۳-۱- اندازه‌گیری میزان ماده آلی نمونه خاک ..... ۴۴
- شکل ۶-۳-۱- نقطه بار الکتریکی صفر  $pH_{pzc}$  ..... ۴۸
- شکل ۱-۴-۱- مثلث رده‌بندی بافت خاک (USDA, 1987) و موقعیت نمونه خاک و باطله ..... ۶۰
- شکل ۲-۴-۱- نقطه بار الکتریکی صفر ( $pH_{pzc}$ ) نمونه خاک معرف ..... ۶۴
- شکل ۳-۴-۱- نمودار نتایج استخراج ترتیبی در نمونه خاک معرف ..... ۶۸
- شکل ۴-۴-۱- نمودار نتایج استخراج ترتیبی در باطله فرآوری ..... ۶۸
- شکل ۵-۴-۱- مقایسه میزان حذف سرب روی توسط چند ماده شیمیایی ..... ۷۱
- شکل ۶-۴-۱- درصد حذف عنصر سرب از باطله توسط اسیدهای معدنی ..... ۷۲
- شکل ۷-۴-۱- درصد حذف عنصر روی از باطله توسط اسیدهای معدنی ..... ۷۲
- شکل ۸-۴-۱- غلظت عناصر سرب و روی در ۳ محدوده اندازه ذرات ..... ۷۴
- شکل ۹-۴-۱- درصد حذف عناصر سرب و روی در ۳ محدوده اندازه ذرات ..... ۷۵
- شکل ۱۰-۴-۱- تأثیر مقادیر pH بر میزان حذف عناصر سرب و روی ..... ۷۶

شکل ۴-۱۱- درصد حذف سرب و روی توسط  $0.1 \text{ M Na}_2\text{EDTA}$  ..... ۷۸

شکل ۴-۱۲- درصد حذف سرب و روی در غلظت  $0.05 \text{ M Na}_2\text{EDTA}$  ..... ۷۸

شکل ۴-۱۳- درصد حذف سرب و روی در غلظت  $0.1 \text{ M Na}_2\text{EDTA}$  ..... ۷۹

شکل ۴-۱۴- تأثیر نسبت جامد به محلول بر روی میزان حذف سرب و روی ..... ۸۰

## فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱- طبقه‌بندی اقلیمی دمارتن (علیزاده، ۱۳۸۰) ..... ۶
- جدول ۱-۲- میانگین غلظت عناصر جزئی ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) در سنگ ..... ۱۳
- جدول ۲-۲- مهم‌ترین منابع انسان‌زاد ورود برخی عناصر به محیط زیست ..... ۱۴
- جدول ۳-۲- اثرات مراحل مختلف معدنکاری بر محیط زیست (قشلاقی، ۱۳۸۸) ..... ۱۵
- جدول ۴-۲- طبقه‌بندی روش‌های پاک‌سازی خاک‌های آلوده (Yao *et al.*, 2012) ..... ۲۰
- جدول ۵-۲- برخی مشخصات فیزیکی - شیمیایی  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  ..... ۲۶
- جدول ۱-۳- مختصات نقاط نمونه‌برداری در منطقه مورد مطالعه ..... ۴۱
- جدول ۲-۳- شاخص‌های ژئوشیمیایی ارزیابی میزان آلودگی خاک ..... ۵۱
- جدول ۱-۴- پارامترهای فیزیکی و شیمیایی برخی از نمونه‌های منطقه مورد مطالعه ..... ۵۹
- جدول ۲-۴- رده‌بندی خاک‌ها بر مبنای مقادیر pH (USDA, 1998) ..... ۶۱
- جدول ۳-۴- رده‌بندی کیفی CEC خاک (Metson, 1956) ..... ۶۲
- جدول ۴-۴- کانی‌شناسی نمونه خاک معرف ..... ۶۳
- جدول ۵-۴- غلظت برخی از عناصر در نمونه خاک و باطله ( $\text{mg/kg}$ ) ..... ۶۵
- جدول ۶-۴- مقادیر شاخص‌های ژئوشیمیایی در نمونه خاک و باطله ..... ۶۶
- جدول ۷-۴- درصد استخراج سرب و روی توسط مواد مختلف ..... ۷۰
- جدول ۸-۴- درصد حذف عناصر سرب و روی از باطله فرآوری توسط ..... ۷۲
- جدول ۹-۴- غلظت برخی از عناصر بالقوه سمّی در ۳ محدوده اندازه خاک ..... ۷۳
- جدول ۱۰-۴- درصد حذف سرب و روی در غلظت و زمان‌های متفاوت ..... ۷۷



# فصل اول: کلیات

## ۱-۱- مقدمه، بیان مسأله و ضرورت انجام تحقیق

آلودگی ناشی از فعالیت‌های انسان به ویژه معدنکاری، از بزرگترین معضلات زیست محیطی قرن اخیر محسوب می‌شود. معدنکاری به طور مستقیم ۲۴۰۰۰۰ کیلومتر مربع از سطح زمین را دستخوش تغییر کرده و به بروز مشکلات زیست محیطی متعدد (برای مثال فرسایش خاک، از بین رفتن تنوع زیستی، آلودگی خاک و آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی) منجر شده است (Geras'kin *et al.*, 2011). معدنکاری به عنوان منبع اصلی آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمی روی، سرب و کادمیم شناخته شده است. این عناصر نسبت به سایر فلزات بیش‌ترین مقدار زیست‌دسترس‌پذیری<sup>۱</sup> و خطر زیست محیطی را دارا هستند (Navarro *et al.*, 2008; Prieto, 1998). این مسأله در مورد خاک‌های کشاورزی که از مسیرهای اصلی ورود آلاینده‌ها به زنجیره غذایی هستند، اهمیت بیش‌تری دارد. آلودگی خاک‌های کشاورزی پیرامون مناطق معدنی می‌تواند باعث کاهش کیفیت عملکرد خاک به عنوان بستر اصلی رشد گیاه شده و در صورت ورود عناصر سمی به زنجیره غذایی، سلامت موجودات زنده از جمله انسان‌ها و حیوانات را تهدید کرده و در برخی مواقع افزایش احتمال ابتلاء به بیماری‌های خطرناک همچون سرطان منجر گردد (Cappuyns *et al.*, 2006; Lim *et al.*, 2008).

فعالیت‌های استخراج، فرآوری و فلزات در محدوده معدنی ایرانکوه واقع در جنوب غربی اصفهان، منجر به آلودگی شدید خاک‌های پیرامون معدن شده است. مطالعات پیشین نشان داده‌اند که متوسط سرب، روی، کادمیم و آرسنیک در خاک‌های پیرامون این معدن، به ترتیب ۷۱۱/۶، ۴۰۳۱/۴، ۵/۵ و ۳۰/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم شده است (Forghani *et al.*, 2015). از آنجایی که بیش‌تر زمین‌های اطراف این معدن کاربری کشاورزی داشته و در آن‌ها کشت محصولات زراعی صورت می‌گیرد، وجود این عناصر در خاک از لحاظ زیست محیطی مسأله‌ساز می‌باشد. با توجه به شدت آلودگی خاک منطقه و با در نظر

---

1- Bioavailability

گرفتن پیامدهای منفی ورود این عناصر به زنجیره غذایی، پاک‌سازی خاک منطقه و نیز منبع اصلی آلودگی (باطله‌های معدنی) ضروری به نظر می‌رسد. روش‌های متعددی برای حذف عناصر بالقوه سمی از خاک‌های آلوده وجود دارد که شامل سه گروه اصلی پاک‌سازی فیزیکی، پاک‌سازی شیمیایی و پاک‌سازی بیولوژیکی می‌باشد. در این پژوهش، روش شستشوی شیمیایی خاک به منظور حذف فلزات سرب و روی از خاک و باطله‌های معدنی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

## ۱-۲- مراحل انجام پژوهش

مراحل انجام این پژوهش به شرح زیر است:

- انجام مطالعات پایه بر اساس مطالعات پیشین در ایران و جهان
- برداشت نمونه معرف خاک و باطله از محدوده‌ی مورد مطالعه
- اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک و باطله (شامل: ظرفیت تبادل کاتیونی<sup>۱</sup>، مقدار ماده آلی<sup>۲</sup>، بافت، مقدار کربنات کلسیم، اندازه‌گیری pH نقطه بار الکتریکی صفر<sup>۳</sup> و pH بر اساس روش‌های استاندارد
- اندازه‌گیری غلظت کل عناصر سرب و روی در نمونه خاک و باطله توسط دستگاه ICP\_OES<sup>۴</sup>
- انجام آزمایش استخراج ترتیبی به منظور ارزیابی میزان زیست دسترس‌پذیری و تحرک عناصر بالقوه سمی سرب و روی و انتخاب بهترین ماده شستشو برای حذف این فلزات از خاک و باطله
- تعیین شرایط بهینه جهت حذف سرب و روی از نمونه خاک و باطله
- تجزیه و تحلیل داده‌ها

---

1- Cation Exchange Capacity

2-Organic matter

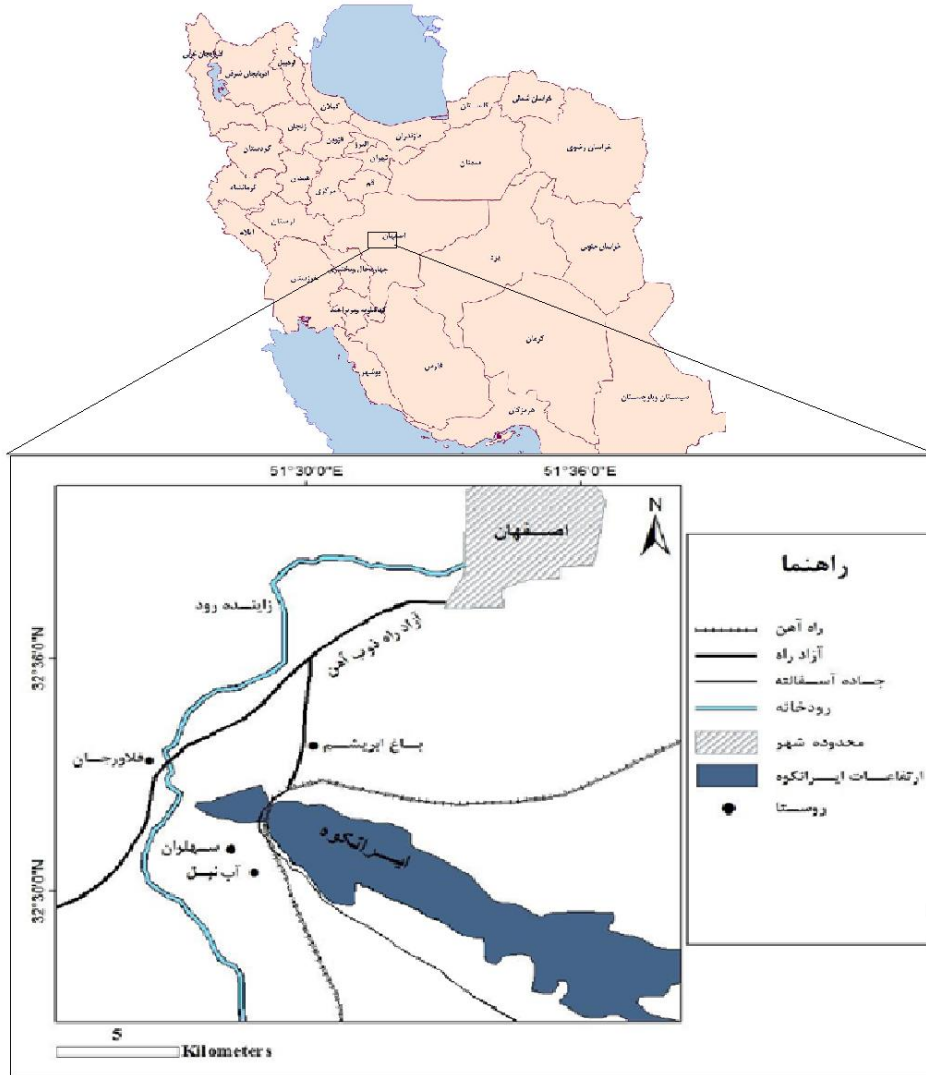
3- Point of Zero Charge

4-Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry

➤ نگارش و تدوین پایان نامه

### ۱-۳- موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه

معدن سرب و روی ایرانکوه به عنوان سومین معدن بزرگ سرب و روی ایران در امتداد رشته کوه ایرانکوه، در فاصله ۲۰ کیلومتری جنوب غربی اصفهان و در محدوده جغرافیایی ۵۱ درجه و ۴۵ دقیقه تا ۵۱ درجه و ۳۱ دقیقه طول شرقی و ۳۲ درجه و ۳۷ دقیقه تا ۳۲ درجه و ۲۸ دقیقه عرض شمالی قرار دارد. این محدوده بطور کلی طولی معادل ۲۵ کیلومتر و عرضی معادل ۳ کیلومتر را در بر می‌گیرد. مرتفع‌ترین منطقه این محدوده حدود ۲۷۵۰ متر از سطح دریا ارتفاع دارد. در هر دو یال شمالی و جنوبی این رشته کوه، کانی‌سازی ماده معدنی دیده می‌شود. برای رسیدن به محدوده‌ی معدنی ایرانکوه باید از کیلومتر ۱۲ بزرگراه اصفهان-شهرکرد وارد جاده آسفالته پیر بکران شد و پس از طی نمودن ۸ کیلومتر و عبور از گردنه آب نیل وارد جاده فرعی مجتمع معدنی ایرانکوه شد. نزدیک‌ترین آبادی به معدن روستای آب نیل می‌باشد که در ۲ کیلومتری آن قرار دارد (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱- موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه

#### ۱-۴- اقلیم منطقه مورد مطالعه

برای تعیین ضریب خشکی (I) و رده‌بندی اقلیمی منطقه از رابطه دمارتن (۱-۱) استفاده می‌شود. بر اساس تقسیم‌بندی اقلیمی دمارتن (جدول ۱-۱) که با توجه به مقدار متوسط بارش سالیانه بر حسب میلی‌متر و میانگین سالانه دمای روزانه بر حسب درجه سانتی‌گراد محاسبه می‌شود، منطقه مورد مطالعه اقلیم نیمه‌خشک دارد.

$$I = \frac{P}{T} + 10 \quad \text{رابطه (۱-۱)}$$

P: مقدار بارش (بر حسب میلی‌متر)، T: دما (بر حسب درجه سانتی‌گراد)

براساس داده‌های ایستگاه هواشناسی شهر اصفهان، متوسط میزان بارندگی در طی یک دوره ۳۶ ساله در منطقه به ۱۴۰ میلی‌متر می‌رسد و متوسط درجه حرارت سالانه ۱۴/۵ سانتی‌گراد است، در نتیجه، ضریب خشکی معادل ۱۹/۶۵ می‌باشد. براساس آمار کم‌ترین میزان بارندگی در تیر ماه و بیش‌ترین آن در آذر ماه است. جهت باد غالب سالانه در منطقه مورد مطالعه، غربی و در اولویت دوم جنوب غربی است. متوسط سرعت باد غالب نیز به ۴/۵ متر بر ثانیه می‌رسد.

جدول ۱-۱- طبقه بندی اقلیمی دمارتن (علیزاده، ۱۳۸۰)

نوع اقلیم	محدوده ضریب خشکی
خشک	کوچکتر از ۱۰
نیمه خشک	۱۰ تا ۱۹/۹
میترا نه‌ای	۲۰ تا ۲۳/۹
نیمه مرطوب	۲۴ تا ۲۷/۹
مرطوب	۲۸ تا ۳۴/۹
بسیار مرطوب	بزرگتر از ۳۵

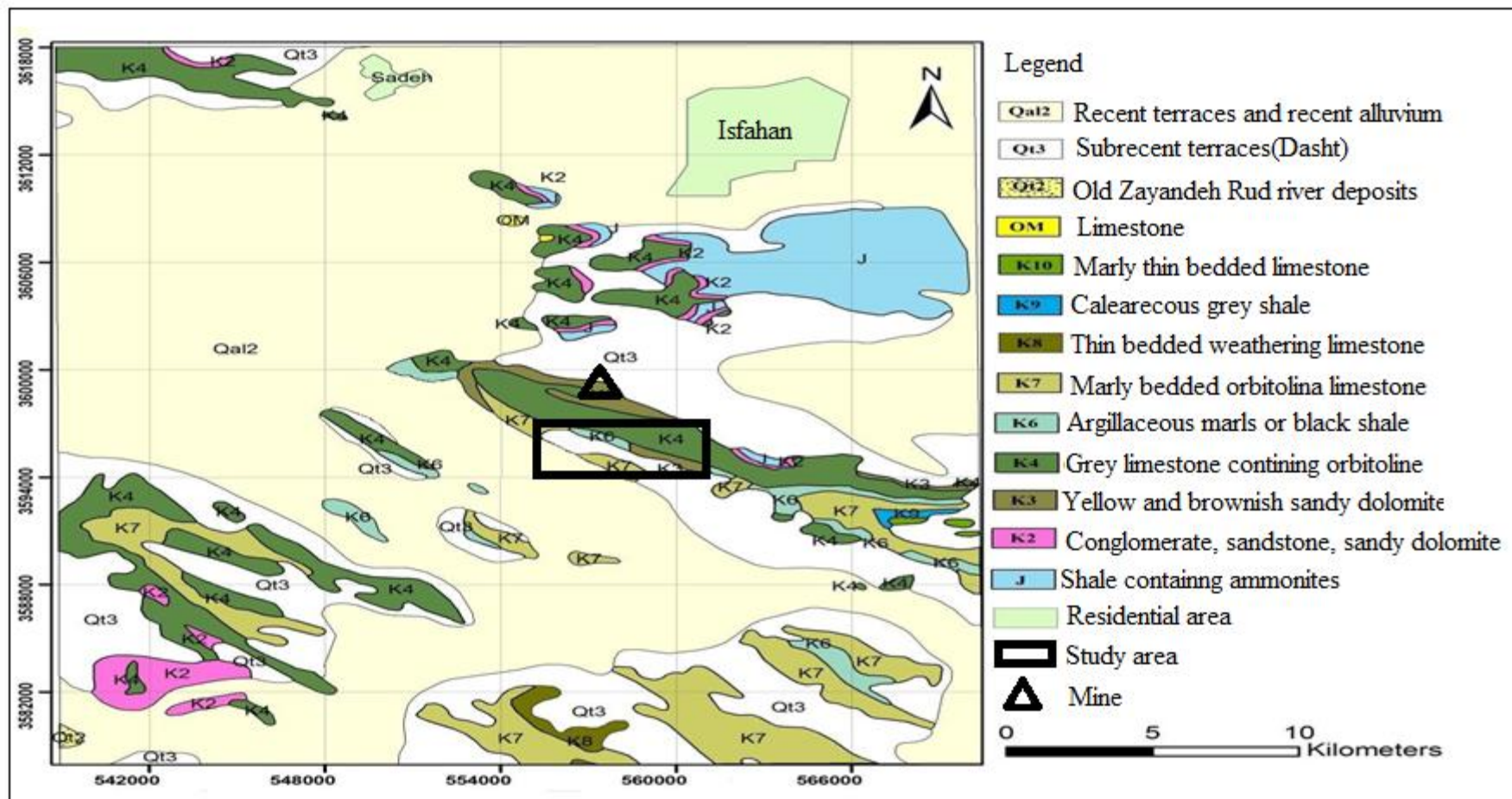
## ۱-۵- زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

از نظر زمین‌شناسی، منطقه مورد مطالعه در زون ساختاری سنج-سیرجان و در حاشیه غربی زون ایران مرکزی قرار گرفته است و از جمله کانسارهای سرب و روی در محور اصفهان-ملایر به حساب می‌آید. نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه و واحدهای سنگی مرتبط به آن در شکل ۱-۲ آورده شده است. رشته کوه ایرانکوه شامل سنگ‌های متعددی از نظر جنس و قدمت می‌باشد که قدیمی‌ترین آن‌ها مربوط به ژوراسیک زیرین است که تنها در گسل شمالی در گردنه آببیل در شمال غرب منطقه و محدوده معدن گوشفیل قابل مشاهده است. سنگ‌های ژوراسیک متشکل از سنگ‌های خاکستری تیره،

سیلت استون و ماسه سنگ است. واحدهای سنگ شناسی اصلی منطقه آهک دولومیتی به همراه میزان ناچیزی از شیل و مارن (کرتاسه) بوده که به طور دگر شیب بر روی سنگ‌های ژوراسیک زیرین قرار گرفته‌اند. در کانسار ایرانکوه کانه‌زایی از نوع چینه کران است و در توالی چین خورده کربناتی کرتاسه پایینی رخ داده است. سنگ‌های در برگیرنده کانسار ایرانکوه عبارتند از دولومیت‌ها و سنگ‌های آهکی کرتاسه زیرین (بارمین-آپسین) که با یک خلأ رسوبگذاری به صورت دگر شیلی بر روی توالی شیل و ماسه سنگ ژوراسیک قرار می‌گیرد و دارای حداکثر ضخامت ۱ کیلومتر می‌باشد ( Hosseini-Dinani *et al.*, 2015).

### ۱-۶- کانی شناسی ذخیره معدنی ایرانکوه

کانی‌های اصلی ذخیره معدنی ایرانکوه عبارتند از: اسمیت زونیت ( $ZnCO_3$ )، سروزیت ( $PbCO_3$ )، اسفالریت ( $ZnS$ ) و گالن ( $PbS$ ). در کنار این کانی‌ها، پیریت و مارکازیت ( $FeS_2$ )، کالکوپیریت ( $FeCuS_2$ )، همی‌مورفیت ( $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$ )، زینکیت ( $ZnO$ )، مالاکیت ( $Cu_2CO_3(OH)_2$ )، هماتیت ( $Fe_2O_3$ )، لیمونیت و گوتیت ( $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ )، باریت ( $BaSO_4$ )، ژیپس ( $CaSO_4$ )، دولومیت ( $CaMg(CO_3)_2$ ) و کوارتز ( $SiO_2$ ) نیز مشاهده می‌شود. معادن جنوبی (کلاه‌دروازه، گودزدان و خانه-گرگی) بیشتر از نوع کربنات بوده و معادن دامنه شمالی (گوشفیل و تپه‌سرخ) از نوع سولفیدی است (Hosseini-Dinani and Aftabi, 2016).



شکل ۱-۲- نقشه زمین شناسی منطقه مورد مطالعه (اقتباس از نقشه زمین شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰، زاهدی، ۱۳۵۷)



## **فصل دوم**

# **مروری بر مطالعات پیشین**

## ۲-۱- مقدمه

در سال‌های اخیر آلودگی خاک به یک مسأله مهم زیست‌محیطی تبدیل شده است. با توجه به اینکه خاک واسطه‌ای بین انسان و محیط به حساب می‌آید، بنابراین آلاینده‌های خاک می‌توانند از طریق گیاهان و یا جانوران وارد زنجیره غذایی شده و سلامتی انسان را به خطر اندازند (Li and Lu., 2009). خاک‌ها ممکن است به علت گسترش سریع فعالیت‌های صنعتی، معدنکاری، دفن باطله‌های غنی از فلز، احتراق بنزین سرب‌دار، استفاده از کودهای شیمیایی و حیوانی، کاربرد لجن فاضلاب، آفت‌کش‌ها و همچنین تخلیه فاضلاب تصفیه نشده و ته نشست آلاینده‌های جوّی آلوده شود (Wuana *et al.*, 2011). در میان این عوامل، معدنکاری سهم بسزایی در آلودگی خاک دارد؛ به صورتی که معدنکاری و صنایع وابسته به آن یکی از مهم‌ترین منابع ورود فلزات به محیط هستند (Nriagu Merrington and Alloway, 1998). عناصر بالقوه سمّی در میان مواد آلاینده سهم بسزایی در آلودگی خاک دارند. خاک‌ها به ندرت توسط یک فلز آلوده می‌شوند و اغلب چندین فلز همزمان با هم در غلظت‌های بالا در خاک حضور دارند. در ۱۰۰ سال اخیر، در اثر افزایش فعالیت‌های معدنکاری و ذوب فلزات، غلظت عناصر سرب، روی و کادمیم در خاک افزایش چشمگیری داشته است (Manikandan, 2005).

آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمّی می‌تواند پیامدهای زیست محیطی طولانی مدتی را به همراه داشته باشد؛ بنابراین تلاش‌ها برای یافتن روش‌هایی کارآمد، سازگار با محیط زیست و کم هزینه، روز به روز در حال افزایش است (Lestan *et al.*, 2008).

شستشوی شیمیایی خاک<sup>۱</sup> یکی از روش‌های پاک‌سازی خاک می‌باشد که برای حذف آلاینده‌های آلی و غیر آلی موجود در خاک، لجن و رسوب کاربرد دارد. این روش هم به صورت نایرجا و هم به صورت

---

1-Soil Chemical Washing

برجا انجام می‌شود. در این روش به منظور شستشوی ماده آلاینده، از محلول‌هایی استفاده می‌شود که بسته به نوع آلاینده، می‌تواند شامل آب، نمک‌ها، کی‌لیت کننده‌ها<sup>۱</sup>، سورفاکتانت‌ها<sup>۲</sup>، اسیدها و یا بازها باشد (Abumaizar and Smith, 1999).

## ۲-۲- اهمیت خاک

خاک لایه بسیار نازکی را در سطح کره زمین تشکیل می‌دهد و حیات و تغذیه موجودات زنده به آن وابسته است. پس از آب و هوا، خاک سومین جزء عمده محیط زیست است که پایگاه موجودات ساکن در خشکی و محیط منحصر به فردی برای زندگی انواع موجودات به ویژه گیاهان به شمار می‌آید. در نبود خاک سالم حیات نیز روی کره زمین امکان‌پذیر نخواهد بود. خاک یک منبع حیرت‌انگیز از نظر توازن، پیچیدگی، زیبایی و نیز شکنندگی است. خاک سالم و خوب، دارای ویژگی‌های متعددی است که به عنوان یک کارخانه شیمیایی کوچک در ایجاد فعل و انفعالات شیمیایی شناخته می‌شود. هر چند موجودات و مواد تشکیل دهنده آن از نظر پنهان هستند، ولی باید به خاک به عنوان یک محیط زنده و پویا نگریست (غضبان، ۱۳۹۰).

## ۲-۳- آلودگی خاک

آلودگی خاک عبارت است از وجود، پخش یا آمیختن یک یا چند ماده خارجی به خاک که کیفیت فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی آن را به خطر اندازد، به طوری که برای انسان یا سایر موجودات زنده یا گیاهان زیان‌آور باشد تغییر دهد. به عبارت دیگر هرگونه تغییر در ویژگی‌های اجزای تشکیل دهنده خاک به طوری که استفاده از آن ناممکن گردد، آلودگی خاک محسوب می‌شود. آلاینده‌های خاک

---

1-Chelant agents

2-Surfactants

می‌توانند ذرات جامد یا مایعاتی باشند که طی فرآیندهای فیزیکی یا شیمیایی، به ذرات خاک چسبیده‌اند و چنانچه به ذرات خاک نچسبیده باشند در لابلای ذرات جای گرفته‌اند (Manikandan, 2005).

## ۲-۴- منابع آلاینده خاک

اولین گام برای جلوگیری از آلودگی خاک و یافتن راه‌های مؤثر برای از بین بردن آلاینده‌های خاک، شناخت منابع آلودگی است. به طور کلی عناصر بالقوه سمّی از طریق منابع طبیعی (زمین‌زاد) و غیر طبیعی (انسان‌زاد) وارد محیط‌زیست می‌شوند (Manikandan, 2005).

## ۲-۴-۱- منابع زمین‌زاد آلودگی خاک

عمده‌ترین منابع طبیعی ورود عناصر بالقوه سمّی به محیط، فرسایش سنگ مادر و فعالیت‌های آتشفشانی می‌باشد. در اثر تجزیه و هوازدگی سنگ‌ها عناصر بالقوه سمّی موجود در آن‌ها وارد خاک می‌شوند، در نتیجه می‌توانند آلودگی طبیعی شدیدی را به وجود آورند. در جدول ۱-۲ غلظت میانگین برخی از عناصر در سنگ‌های آذرین، سنگ‌های رسوبی و همچنین خاک‌ها آورده شده است.

جدول ۲-۱- میانگین غلظت عناصر جزئی ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) در سنگ‌های آذرین، سنگ‌های رسوبی و خاک‌ها (Kabata-Pendias, 2011)

عنصر	سنگ‌های آذرین	سنگ‌های رسوبی	خاک‌ها
Mn	۹۵۰	۶۷۰	۸۵۰
Cr	۱۰۰	۱۶۰	۲۰۰
Zn	۷۰	۸۰	۵۰
Cu	۵۵	۵۷	۲۰
Pb	۱۲	۲۰	۱۰
Sn	۲	۳۰	۱۰
B	۱۰	۱۲	۱۰
Co	۲۵	۲۳	۸
Be	۳	۳	۶
As	۲	۷	۵
Mo	۱/۵	-	۲
Cd	۰/۲	۰/۳	۰/۵
Ag	۰/۰۷	۰/۹	۰/۱
Se	۰/۰۵	۰/۶	۰/۰۱
Hg	۰/۰۸	۰/۴	۰/۰۱

## ۲-۴-۲- منابع انسان‌زاد آلودگی خاک

مهم‌ترین منابع آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمی، شامل کشاورزی، صنعت، معدنکاری و احتراق

سوخت‌های فسیلی است (جدول ۲-۲).

جدول ۲-۲- مهم‌ترین منابع انسان‌زاد ورود برخی عناصر به محیط زیست (selinus et al., 2005)

منبع	عنصر
کودهای کشاورزی، لجن فاضلاب، آفت‌کش‌ها، وسایل نقلیه موتوری	سرب
معدنکاری، ذوب، صنایع فولاد، سوزاندن سوخت‌های فسیلی، کودهای فسفاتی، آفت‌کش‌ها، وسایل نقلیه موتوری، آبکاری فلزات	روی
معدنکاری، ذوب، سوزاندن سوخت‌های فسیلی، کودهای فسفاتی، لجن فاضلاب، وسایل نقلیه موتوری	کادمیم
ذوب، صنایع فولاد، سوزاندن سوخت‌های فسیلی، کودهای فسفاتی، لجن فاضلاب	کروم
معدنکاری، ذوب، سوزاندن سوخت‌های فسیلی، صنایع فولاد، تولید انرژی گرمایی، کودهای فسفاتی، آفت‌کش‌ها	آرسنیک
معدنکاری، ذوب، سوزاندن سوخت‌های فسیلی، کودهای کشاورزی، لجن فاضلاب، آفت‌کش‌ها	مس
معدنکاری، ذوب، سوزاندن سوخت‌های فسیلی، صنایع فولاد، پالایش نفت، لجن فاضلاب، وسایل نقلیه موتوری	نیکل

## ۲-۵- اثرات زیست‌محیطی عملیات معدنکاری

امروزه عملیات معدنکاری یکی از منابع مهم آلودگی محیط‌زیست به شمار می‌رود. سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (USEPA) در سال ۲۰۰۴، معدنکاری و صنایع وابسته به آن را به عنوان مهم‌ترین منابع آلوده کننده محیط زیست در این کشور معرفی کرد. جدول ۲-۳ مهم‌ترین اثرات زیست محیطی معدنکاری بر محیط زیست از مرحله اکتشاف تا بسته شدن معدن را نشان می‌دهد.

جدول ۲-۳- اثرات مراحل معدنکاری بر محیط زیست (قشلاقی، ۱۳۸۸)

اثرات زیست محیطی بالقوه	مرحله معدنکاری
از بین رفتن پوشش گیاهی	اکتشاف و پی جویی
مهاجرت ساکنین محلی به علت ایجاد صدا و لرزش	
مهاجرت حیات وحش	
فرسایش خاک در طول ترانشه‌ها و برش‌های عرضی	
دپو مغزه‌ها و مواد زائد	
استفاده از منابع آب محلی	
تخلیه یا تراوش مواد آلاینده	
آلودگی آب‌های زیرزمینی به وسیله گل حفاری و سنگ معدن بیرون ریخته	
محدود شدن راه‌های دسترسی محلی	
آشفستگی سطح زمین در اثر انباشت مواد باطله	
آلودگی صوتی در اثر آتشباری و حمل و نقل	
افزایش نرخ تولید زهاب اسیدی معدن به علت قرار گرفتن باطله‌ها در معرض هوا و بارش‌های جوی	
افزایش آهنگ فرسایش خاک و سیلنتی شدن رودخانه‌ها و دریاچه‌ها	
آلودگی آب‌ها، رسوبات، خاک‌ها و گیاهان	

جدول ۲-۳- ادامه

اثرات زیست محیطی بالقوه	مرحله معدنکاری
بهم ریختی سطح زمین آلودگی صوتی	فرآوری (خردایش و آسیاب)
گسیل مواد آلاینده (عناصر بالقوه سمی، مواد آلی و دی اکسید گوگرد) از کوره‌های ذوب، تصفیه و غنی‌سازی ذوب به صورت گرد و غبار و بخارهای فرآر تخلیه مواد بالقوه سمی از واحدهای الکترولیت	
آلودگی صوتی گسیل غبار و دود از محل‌های انبارهای محصولات	حمل محصول نهایی به بازار
نشست یا فرو افتادن ناگهانی زمین و یا سیلابی شدن زمین‌های معدنکاری شده تولید زهاب اسیدی معدن از بین رفتن مجموعه‌های گیاهی و جانوری تولید غبارهای حاوی مواد آلاینده در جو ایجاد مناطق آلوده که سلامتی ساکنین محلی را در معرض خطر قرار می‌دهد	تعطیلی معدن

همانطور که در جدول (۲-۳) مشاهده می‌شود، طی مراحل مختلف معدنکاری، باطله‌های مختلفی تولید می‌شود. باطله‌های معدنی از مهم‌ترین منابع آلاینده خاک، آب‌های سطحی و زیرزمینی و هوا محسوب می‌شوند. سدهای باطله، مکان‌هایی هستند که اغلب در کنار نواحی صنعتی و معدنی به منظور جمع‌آوری پسماندهای آن احداث می‌شوند. نشت یا شکست این سدها به دلیل وجود مواد آلاینده خطرناک در پسماندهای مزبور، پیامدهای زیست محیطی ناگواری را به همراه خواهد شد که تا مدت‌ها سبب ناهنجاری زیستی می‌شود. مهم‌ترین آلودگی ناشی از سدهای باطله عبارتند از: ۱- نشت آب به خارج از سدهای باطله و آلوده شدن آب‌های سطحی و زیرزمینی در اثر تولید پساب اسیدی و سیانید ۲- وجود عناصر جزئی حل شده مانند مس، سرب، روی در پساب سدهای باطله ۳- تخریب زیست‌گاه‌های حیوانات



و پرندگان ۴- آلودگی هوا ناشی از پراکنده شدن مواد ریز دانه موجود در سطح سد باطله ۵- احتمال خرابی و شکست سد و حوادث فاجعه بار (Lottermoser, 2011).

## ۲-۶- اثرات عناصر بالقوه سمی بر روی سلامتی

سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده در سال ۱۹۹۰ (USEPA) ماده ۱۲۶ آلی و غیرآلی را به عنوان آلاینده‌های الویت دار<sup>۱</sup> در نظر گرفته است. در میان این آلاینده‌ها، شش فلز سرب، روی، مس، نیکل، کادمیم و کروم که چگالی آنها بیش از ۶ بوده و وزن اتمی آنها بیش از ۲۰ می‌باشد به عنوان فلز سنگین و آرسنیک به عنوان شبه فلز به چشم می‌خورد. اگرچه برخی از این عناصر مانند (مس و روی) در غلظت‌های کم به عنوان عناصر ریز مغذی در نظر گرفته می‌شوند، اما تمام عناصر یاد شده در غلظت‌های بیش از حد مجاز به شدت سمی می‌باشند (Jung and Thornton, 1997). سه عنصر کادمیم، جیوه و آرسنیک حتی در مقادیر اندک نیز برای انسان و دیگر اشکال حیات سمی و کشنده به حساب می‌آیند (Alloway, 1995).

از آنجا که فعالیت‌های معدنکاری یکی از منابع انسان‌زاد ورود فلزات به محیط به حساب می‌آیند، و با توجه به آلودگی‌های خاک‌های محدوده مورد مطالعه به دو عنصر سرب و روی، در این بخش به برخی از ویژگی‌های این دو عنصر و رابطه آنها با تندرستی انسان و یا موجودات زنده پرداخته می‌شود.

### ۲-۶-۱- سرب

سرب با عدد اتمی ۸۲ و وزن اتمی ۲۰۷/۲ در گروه IVa جدول تناوبی قرار می‌گیرد. از نظر خواص فیزیکی، سرب فلزی است آبی تا سفید رنگ، نرم و شکل پذیر که دارای نقطه ذوب پایین (۳۲۷ °C) و چگالی بالا (۱۱/۳۴۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب) می‌باشد (Wright and Welbourn, 2002). این عنصر

دارای دو حالت اکسایشی  $2+$  و  $4+$  می‌باشد. سرب در حالت چهار ظرفیتی به شدت اکسند است اما به ندرت در محیط‌های سطحی زمین یافت می‌شود و در عوض حالت دو ظرفیتی آن پایدار بوده و در بیش‌تر ترکیبات آن شرکت می‌کند (Callender, 2005). غلظت متوسط این عنصر در سنگ کره حدود  $14$  میکروگرم بر گرم است. سرب عنصری کالکوفیل (گوگرد دوست) است و مهم‌ترین ترکیبات معدنی آن در پوسته زمین گالن، آنگلیت و سروسیت می‌باشد (Chester, 2000).

غلظت سرب در خاک‌های طبیعی از  $15$  تا  $30$  میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند. غلظت بیش از  $100$  میلی‌گرم بر کیلوگرم را به عنوان آلودگی نسبت به این عنصر در نظر می‌گیرند (kabata-Pendias, 2001). تمرکز سرب در خاک‌هایی که در مجاورت واحدهای صنعتی یا جاده‌های پر رفت و آمد قرار دارند ممکن است به بیش از  $10$  درصد وزنی هم برسد. جذب به وسیله ماده آلی مهم‌ترین عامل نگهداشت سرب در بافت خاک است، با این حال، در خاک‌هایی که دارای اندکی ماده آلی هستند،  $Pb^{2+}$  عمدتاً جذب کانی‌های رسی یا هیدروکسیدهای آهن و منگنز می‌شود. میزان این جذب به pH خاک بستگی دارد. سرب از جمله فلزاتی است که در خاک تحت تأثیر فرآیندهای متیلی شدن قرار گرفته و ترکیبات فرّار سمّی چون  $Pb(CH_3)_4$  ایجاد می‌نماید (Alloway, 1995).

سرب فلزی سمّی است که خاصیت تجمعی در بدن دارد و اثرات این فلز بر تندرستی انسان و دیگر موجودات به خوبی مشخص شده است. این عنصر عمدتاً از طریق دستگاه تنفسی وارد سیستم گردش خون انسان و یا حیوان شده و به تدریج به همراه کلسیم و استرانسیم در استخوان‌ها انباشته می‌شود. همچنین سرب از سنتز هموگلوبین در سلول‌ها جلوگیری می‌کند. در طول عمر انسان، بیشتر سرب ورودی به بدن در استخوان تجمع می‌یابد. با توجه به سن افراد، بافت‌ها و اندام‌های نرم بدن نظیر کبد، کلیه‌ها و لوزالمعده دارای غلظت‌های متفاوتی از سرب ولی بسیار کم‌تر از استخوان‌ها هستند. کودکان کم‌تر از  $6$  سال، بیش از افراد دیگر در معرض خطر آلودگی سرب قرار دارند. آلودگی به سرب با نشانه‌هایی

نظیر کم‌خونی و ناراحتی‌های گوارشی همراه است. همچنین سرب بر روی سیستم عصبی مرکزی کودکان در حال رشد اثر گذاشته و باعث کاهش ضریب هوشی (IQ) و یا بیماری التهاب مغز<sup>۱</sup> در آنها می‌شود.

## ۲-۶-۲- روی

روی فلزی است نرم و سفید رنگ با عدد اتمی ۹ و وزن اتمی ۶۵/۳۹ که در گروه IIB جدول تناوبی قرار دارد. روی در همه ترکیبات خود دو ظرفیتی بوده و دارای ۵ ایزوتوپ پایدار و ۱ ایزوتوپ پرتوزا است. از نظر ویژگی‌های ژئوشیمیایی، روی مانند سرب کالکوفیل به حساب می‌آید (Callender, 2005). میانگین غلظت عنصر روی در سنگ کره حدود ۸۰ میکروگرم بر گرم است و مهم‌ترین کانی‌های آن شامل اسفالریت، ورتزیت، اسمیت زونیت و زینکیت است. یوره و برراو (Ure and Berrow, 1982) غلظت میانگین روی در خاک‌های نآلوده جهان را حدود ۵۹/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کرده‌اند. به طور کلی غلظت روی در خاک‌های رسی بیش از خاک‌های ماسه‌ای است. روی از جمله عناصری است که تقریباً با تمام اجزاء خاک (ماده آلی، کانی‌های رسی و یا محلول خاک) برهم‌کنش دارد. زیست‌دسترس-پذیری این عنصر به pH خاک، شرایط رد اکس و نیز به وجود مواضع جذب یا لیگاندهای آلی بستگی دارد (Florence and Batley, 1980).

روی در متابولیسم و تنظیم عملکرد غده هیپوفیز مغز نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کند. با این که روی یک عنصر مغذی و ضروری به حساب می‌آید و حتی کمبود آن می‌تواند باعث بروز بیماری در انسان و یا دیگر جانوران شود، اما در غلظت‌های بالا این عنصر می‌تواند بسیار خطر آفرین باشد. جذب بیش از حد روی از جذب عناصر مغذی دیگری چون آهن و مس جلوگیری کرده و می‌تواند بر غلظت کلسترول خون نیز اثر منفی داشته باشد (Fosmine et al., 1976). غلظت‌های بالای روی می‌تواند بر عملکرد

1- Encephalopath

سیستم تنفسی و گیرنده‌های عصبی بینی اثر بگذارند (ATSDR, 2005). روی همچنین می‌تواند باعث بروز موقت نوعی بیماری موسوم به تب بخار فلزی<sup>۱</sup> شود.

## ۲-۷- روش‌های پاک‌سازی خاک

انتخاب نوع روش پاک‌سازی به مشخصات فیزیکی و شیمیایی آلاینده‌های فلزی موجود در خاک و آب بستگی دارد. اطلاعات درباره مشخصات فیزیکی خاک، نوع و میزان آلودگی و تعیین منشأ آلودگی باعث ارزیابی دقیق و اعمال روش صحیح پاک‌سازی می‌شود. هنگامی که منطقه آلوده شناسایی شد، درجه آلودگی باید با مقایسه میزان غلظت استاندارد هر آلاینده در خاک یا آب زیرزمینی و همچنین با ارزیابی ریسک خاص مربوط به آن منطقه صورت بگیرد (Evanko and Dzombak, 1997). در جدول ۲-۴ روش‌های پاک‌سازی آلاینده‌ها از خاک آلوده ارائه شده است.

جدول ۲-۴- طبقه‌بندی روش‌های پاک‌سازی خاک‌های آلوده (Yao et al., 2012)

روش پاک‌سازی	طبقه بندی
جایگزینی خاک حفر خاک وارد کردن خاک جدید	پاک‌سازی فیزیکی
پاک‌سازی شیمیایی تثبیت شیمیایی پاک‌سازی الکتروکینتیک روش شیشه‌ای کردن	پاک‌سازی شیمیایی
پاک‌سازی گیاهی پاک‌سازی بیولوژیکی پاک‌سازی به وسیله جانوران	پاک‌سازی بیولوژیکی

1- Metal fume fever

## ۸-۲- شستشوی خاک

شستشوی خاک یکی از روش‌های جایگزین نسبتاً دائمی جهت حذف عناصر بالقوه سمی از خاک می‌باشد. این روش بر پایه دو روش جداسازی فیزیکی<sup>۱</sup> و استخراج شیمیایی<sup>۲</sup> و ترکیبی از دو روش قرار دارد. روش پاکسازی مورد مطالعه در این پژوهش، استخراج شیمیایی است که در ادامه به تفصیل شرح داده می‌شود.

### ۸-۲-۱- استخراج شیمیایی

در روش استخراج شیمیایی، برای انتقال فلزات از خاک به محلول، از محلول‌های شیمیایی مختلف (شامل اسیدها/ بازها، سورفاکتانت‌ها، کلیت کننده‌ها، نمک‌ها، واکنشگرهای رد اکس) استفاده می‌شود. شستشوی شیمیایی به شکل برج<sup>۳</sup> و نابرج<sup>۴</sup> اجرا می‌شود (Dermond *et al.*, 2008).

### ۸-۲-۱-۱- شستشوی شیمیایی برجای خاک

در شستشوی برجای خاک، محلول‌های شیمیایی جهت متحرک کردن آلاینده‌ها، در منطقه آلوده تزریق و یا بر روی آن اسپری می‌شود. بعد از ترکیب شدن محلول استخراج کننده با مواد آلاینده، محلول‌های حاوی مواد آلاینده توسط روش‌های پمپ-تصفیه جمع آوری می‌شوند و سپس این محلول‌ها، دورریزی شده و یا تصفیه و بازیافت می‌شوند (شکل ۲-۱). روش شستشوی برجای خاک برای مناطق آلوده، به مشخصات ویژه منطقه مانند هدایت هیدرولیکی خاک بستگی دارد (Dermond *et al.*, 2008).

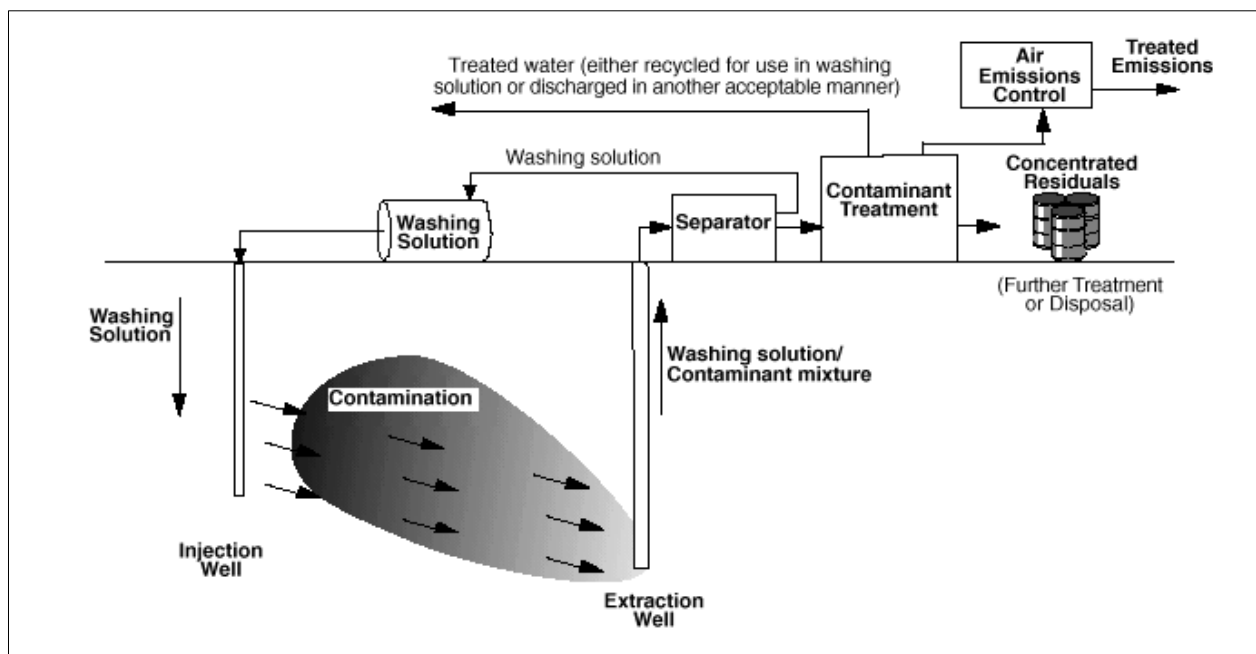
---

۱- Physical separation

۲- Chemical extraction

3- Soil flushing

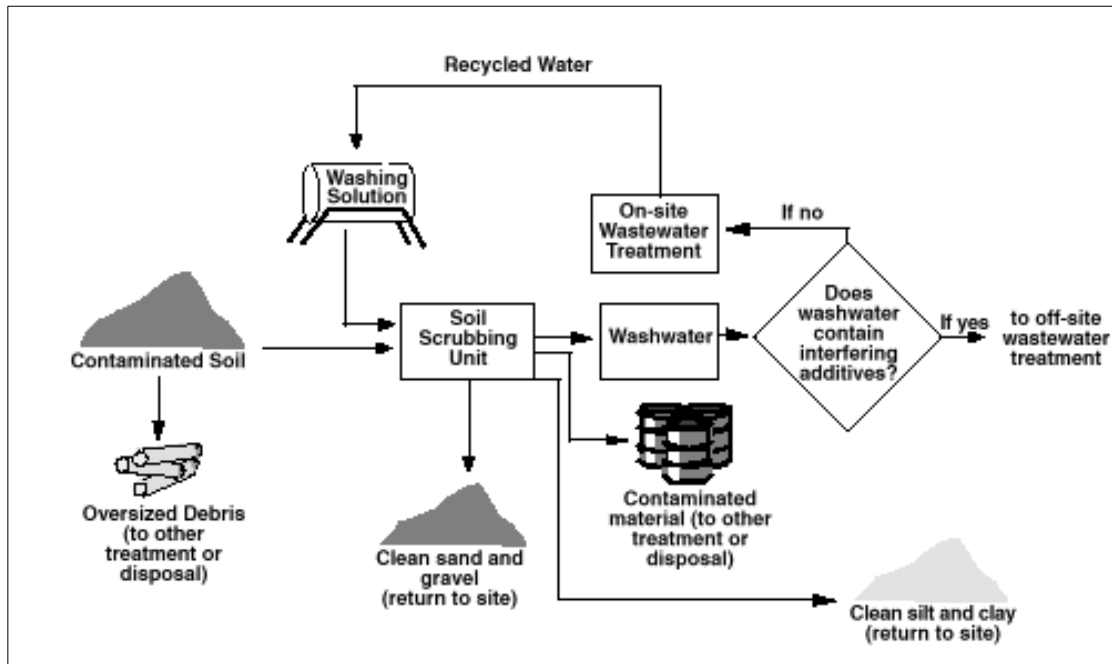
4- Soil washing



شکل ۲-۱- نمایی از روش شستشوی درجای خاک (Soil flushing)

#### ۲-۱-۸-۲- شستشوی نابرجای خاک

در این روش، ابتدا خاک آلوده شده حفاری شده و سپس وارد دستگاه‌های شستشو می‌شود. به منظور حذف عناصر بالقوه سمی، محلول شستشو وارد محفظه حاوی خاک آلوده شده و با انجام واکنش‌های شیمیایی بین خاک و ماده شستشو، آلاینده‌ها از خاک خارج می‌شوند. سپس محلول شستشو به منظور استفاده مجدد بازیابی می‌شود. شکل ۲-۲-۲ نمایی از شستشوی نابرجا را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲- نمایشی از شستشوی نابرجای خاک

## ۲-۹- شستشوی شیمیایی خاک توسط عوامل شیمیایی مختلف

### ۲-۹-۱- شستشو به وسیله اسید

استخراج توسط اسیدها یک روش ثابت شده برای تصفیه خاک، رسوب و لجن آلوده شده به عناصر بالقوه سمی است. pH عامل بسیار مهمی در محلول شستشو برای استخراج عناصر بالقوه سمی از خاک می‌باشد. چندین مکانسیم به استخراج فلزات از خاک توسط اسید کمک می‌کند: ۱- واجذب کاتیون‌های فلزی از طریق تبادل یونی ۲- انحلال ترکیبات فلزی ۳- انحلال ترکیبات کانیایی خاک (اکسیدهای آهن و منگنز) حاوی آلاینده‌های فلزی. پروتون‌ها در pH پایین می‌توانند با سایت‌های سطحی خاک (لایه‌های سیلیکاتی و یا گروه‌های عاملی سطحی که شامل گروه‌های  $\text{COOH}$ ،  $\text{Fe-OH}$ ،  $\text{Al-OH}$ ) هستند واکنش دهند و باعث واجذب فلزهای کاتیونی و انتقال آن‌ها به محلول شستشو شوند (Dermond *et al.*, 2008)

### ۲-۹-۲- شستشو توسط نمک‌ها و محلول‌های غلیظ کلریدی

یکی از روش‌های جایگزین مؤثر شستشو با اسید در غلظت بالا، استفاده از محلول‌های رقیق اسیدی حاوی نمک‌های کلراید مانند  $\text{CaCl}_2$  می‌باشد. فلزات کاتیونی مانند ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) با اضافه کردن  $\text{CaCl}_2$  در محلول شستشوی اسیدی توسط دو فرآیند تبادل یونی ( $\text{Ca}^{2+}$  با  $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ ) و تشکیل کمپلکس‌های کلری محلول با یون‌های کلریدی وارد محلول شستشو می‌شوند (Dermond *et al.*, 2008). کیو و همکاران (Kuo *et al.*, 2006) گزارش دادند که میزان حذف کادمیم از خاک با استفاده از  $\text{M HCl}$   $0/01$  همراه با  $\text{M NaCl}_2$   $0/1$  مشابه میزان حذف با استفاده از محلول  $\text{M HCl}$   $0/01$  است

### ۲-۹-۳- شستشو توسط سورفاکتانت‌ها

سورفاکتانت‌ها معمولاً ترکیباتی آلی هستند که دارای گروه‌های هیدروفوبیک (دافع آب) که نقش دم و دنباله را دارد و گروه‌های هیدروفیلیک (جاذب آب) که نقش سر را دارد می‌باشند، بنابراین به تناسب ساختار مولکولی در حلال‌های آلی و آب حل می‌شوند و کشش سطحی آب را به طور قابل توجهی کاهش می‌دهند (Gitipour *et al.*, 2015). از این رو استفاده از سورفاکتانت‌ها برای پاک‌سازی آلاینده‌های آلی و حذف فلزات بالقوه سمی به عنوان یک روش شیمیایی جالب مورد بررسی قرار گرفته است. استفاده از سورفاکتانت‌ها زمانی که فلزات به صورت تنگاتنگ با آلاینده‌های آلی مرتبط هستند می‌تواند بسیار مؤثر باشد. ارتباط بین فلزات و ساختار خاک و همچنین شرایط اسیدی یا بازی، پارامترهای مهمی در موفقیت شستشو با سورفاکتانت می‌باشند (Dermond *et al.*, 2008).

### ۲-۹-۴- شستشو توسط واکنشگرهای اکسایش-کاهش

واکنشگرهای اکسایش-کاهش یکی دیگر از گزینه‌های افزایش انحلال‌پذیری فلزات می‌باشد. تعدادی از مطالعات آزمایشگاهی نشان داده‌اند که افزودن عوامل احیاء کننده میزان تحرک فلزات را در زمان



شستشو با عوامل کلات کننده (EDTA) افزایش می‌دهد. همچنین استفاده از این واکنشگرها باعث افزایش انحلال پذیری اکسید آهن و منگنز و افزایش حذف می‌شود (Dermond *et al.*, 2008).

## ۲-۹-۵- شستشو توسط استخراج کننده‌های کی‌لیتی

کی‌لیت یک لیگاند است که شامل یک یا چند گروه دهنده الکترون است که می‌تواند بین یون فلزی و لیگاند پیوند تشکیل دهد (Peters, 1999). یکی از راه حل‌های دائمی پاک‌سازی خاک‌های آلوده به عناصر بالقوه سمی، شستشوی خاک با محلول‌های حاوی عوامل کی‌لیت کننده است که بر خلاف فرآیندهای اسیدشویی، باعث واجذب فلزات سمی از فاز جامد خاک توسط تشکیل کمپلکس‌های لیگاند-فلز انحلال پذیر در آب، بدون تخریب ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی خاک می‌شود. این تکنیک، از نظر زیست‌محیطی قابل قبول تر و اجرای آن ساده تر است. <sup>۱</sup>EDTA، <sup>۲</sup>NTTA، <sup>۳</sup>GCG و <sup>۴</sup>TMDA از جمله عوامل کی‌لیت کننده می‌باشند که در محلول‌های شستشو برای حذف عناصر فلزات سمی به کار می‌روند. در بین عوامل کی‌لیت کننده EDTA بیش‌ترین کاربرد را داشته که در ادامه به ویژگی و شیوه عملکرد آن پرداخته می‌شود.

## ۲-۹-۵-۱- EDTA

EDTA یکی از معروف‌ترین عوامل عامل کی‌لیت کننده است که به طور گسترده برای حذف فلزات سمی از خاک‌های آلوده به کار می‌رود. این امر به دلیل توانایی کی‌لیتی کردن بالای این ماده و همچنین قابلیت آن در افزایش انحلال پذیری فلز، از فاز جامد خاک می‌باشد. در جدول ۲-۵ برخی از

1- Ethylenediaminetetra acetic acid

2-Nitriolotris,(methylene) triHospHoric acid

3-L-5-glutamyl-L-cysteinylglycine

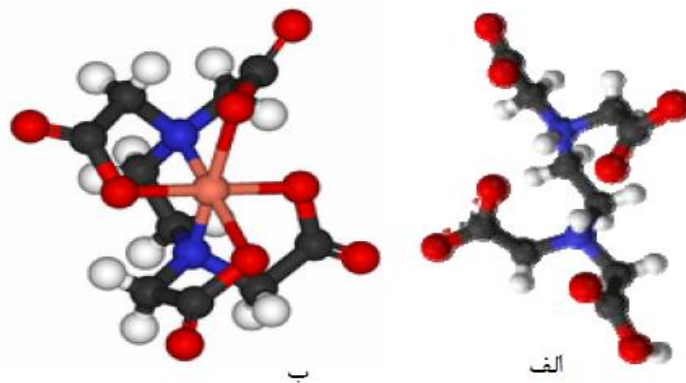
4-Trimethylene dinitrilotetra acetic acid

مشخصات فیزیکی-شیمیایی EDTA ارائه شده است. EDTA با سطح خاک برای جذب عناصر بالقوه سمی رقابت می کند و باعث خارج شدن فلزات از سطح خاک و وارد شدن به ساختار خود می شود (Manouchehri and Bermond, 2009).

جدول ۲-۵- برخی مشخصات فیزیکی - شیمیایی Na<sub>2</sub> EDTA

فرمول مولکولی	جرم مولکولی (گرم بر مول)	نقطه ذوب (سانتی گراد)	درجه احتراق (سانتی گراد)	چگالی	حالت	pH
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	۳۷۲/۲۴	۲۲۰	بیش از ۱۵۰	۰/۰۱	جامد	۴/۳-۴/۷

رابطه ۱-۲ معادله تشکیل کمپلکس M-EDTA را نشان می دهد. در این رابطه S خاک، M فلز و Y<sup>4-</sup> EDTA Na<sub>2</sub> می باشد.



شکل ۲-۳- (الف) ساختار شیمیایی EDTA (ب) قرارگیری کاتیون فلزی در ساختار EDTA. گوی های خاکستری، سفید، قرمز و آبی به ترتیب، اتم های کربن، هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن را نشان می دهند (Manouchehri and Bermond, 2009).

کارآیی EDTA برای پاک‌سازی خاک‌های آلوده به عناصر بالقوه سمّی، به عوامل متعددی بستگی دارد که برخی از مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: ۱- گونه‌سازی فلز ۲- نوع فلز ۳- pH خاک ۴- غلظت یون‌های اصلی  $Ca^{2+}$ ،  $Al^{3+}$ ،  $Mg^{2+}$  در خاک ۵- غلظت آهن ۶- منبع آلودگی ۷- نوع EDTA (کلسیم دار یا سدیم دار، به طور کلی مشتقات EDTA)، همچنین کارایی روش شستشوی شیمیایی به ویژگی‌های خاک (شامل بافت، ظرفیت تبادل یونی، ظرفیت بافر کنندگی، مقدار مواد آلی) مشخصات آلاینده عنصری (نوع، غلظت، گونه‌سازی)، غلظت مواد استخراج کننده و شرایط واکنش (pH محلول، زمان برهم کنش، تعداد انجام آزمایش (تک مرحله‌ای یا چند مرحله‌ای) و نسبت محلول به خاک بستگی دارد. گونه‌سازی (توزیع گونه‌های شیمیایی)، یکی از پارامترهای مهم حذف فلزات از خاک توسط روش شستشوی شیمیایی می‌باشد که با استفاده از روش استخراج ترتیبی محل قرارگیری فلز در بخش‌های خاک مشخص می‌شود (Isoyama and Wada, 2006).

#### ۲-۹-۵-۱-۱- تأثیر گونه‌سازی فلزات بر کارآیی حذف توسط EDTA

در محیط خاک، فلزات می‌توانند به شکل‌های مختلف (تبادل پذیر، متصل به کربنات، متصل به اکسید آهن-منگنز، متصل به ماده آلی و متصل به سیلیکات‌ها) حضور داشته باشند (Tessier *et al.*, 1979). EDTA کارایی بالایی برای حذف فلزات متصل تبادل پذیر و متصل به کربنات‌های خاک را دارد، در حالی که میزان حذف فلزات به ویژه در بخش‌های اکسید آهن-منگنز، ماده آلی و باقی مانده توسط این ماده نسبتاً کم است (Dermond *et al.*, 2008). وقتی فلزات با اکسیدهای خاک همراه باشند، ماده‌ای مانند اگزالات، عامل مناسب‌تری در مقایسه با EDTA است.

#### ۲-۹-۵-۲- تأثیر نوع فلز بر کارآیی حذف توسط EDTA

به طور کلی، ترتیب تحرک کاتیون‌های سرب، روی، مس و کادمیم را می‌توان به شکل زیر رده بندی کرد: کادمیم < روی < مس < سرب (Bermond *et al.*, 2004). در واقع با توجه به روند فوق می‌توان

گفت که کادمیم و سرب به ترتیب نسبتاً متحرک و به شدت نامتحرک هستند که این امر به ترتیب ناشی از شعاع بزرگ و کوچک آبپوشی آنهاست. به طور کلی هرچه شعاع آبپوشی بیش تر باشد تمایل عناصر به انحلال بیش تر می شود. با توجه به شعاع آبپوشی بیش تر روی نسبت به سرب، انحلال پذیری آن نیز بیش تر از سرب می باشد (Manouchehri and Bermond, 2009).

### ۲-۹-۵-۱-۳- اثر کاتیون های موجود در خاک بر میزان کارآیی حذف توسط EDTA

راندمان حذف عناصر جزئی می تواند در اثر رقابت یون های اصلی  $Ca$ ،  $Fe$ ،  $Al$ ،  $Mn$ ،  $Mg$  و  $Ca$  تغییر کند. برای مثال، در زمان شستشو با EDTA،  $Ca$  همزمان حل می شود. سرب با  $Ca^{2+}$  کمپلکس انحلال ناپذیر  $Pb(CO_3)$  تشکیل می دهد که در اینصورت ته نشین می شود و حذف کاهش پیدا می کند در صورتی که حذف روی، چندان تحت تأثیر  $Ca^{2+}$  نمی باشد (Lo and Yang, 1997). کلسیم با توجه به رابطه (۴-۲) می تواند نقش رقابتی برای عناصر بالقوه سمی داشته باشد (Manouchehri and Bermond, 2009).



برای حذف سرب و روی از خاک های غنی از کربنات باید غلظت EDTA بالا باشد تا بتواند سرب و روی را حذف کند. در شرایط قلیایی بین  $Ca$  یا  $Mg$  و  $Pb$  برای کمپلکس شدن با EDTA رقابت وجود دارد (Brown and Elliott, 1992). به عبارتی، اگر غلظت  $Ca$  قابل استخراج در خاک بالا بود، باید غلظت EDTA را در حد مطلوب انتخاب کرد تا استخراج به خوبی انجام شود.

منوچهری و همکاران (Manouchehri et al., 2006) محلول  $0.002$  مولار و  $0.05$  مولار EDTA را در دو خاک آهکی و غیر آهکی مقایسه کردند و مشخص شد طی استفاده از  $0.02$  M EDTA، حدود  $80$  درصد این ماده توسط کاتیون های  $Al$ ،  $Fe$  در خاک های غیر آهکی و  $85$  درصد آن توسط  $Ca$  در خاک های آهکی مصرف شده است؛ اما با به کارگیری  $0.05$  M EDTA، کی لیتی شدن همه این عناصر

(جزئی و اصلی) به طور کامل انجام شده و حداکثر ۵۰ درصد EDTA مصرف شده است. این بدین معنی است که در صورت آهکی بودن خاک مورد نظر باید غلظت EDTA مورد استفاده را بالا برد.

#### ۲-۹-۵-۱-۴- نقش غلظت آهن خاک در راندمان حذف فلزات توسط EDTA

غلظت  $Fe^{3+}$  در محلول شستشو یکی از عوامل تعیین کننده در پایداری کمپلکس EDTA-Metal می باشد، زیرا  $Fe^{3+}$  کمپلکس پایدارتری ( $\log K = ۲۶/۵$ ) را در مقایسه با بیش تر عناصر بالقوه سمی مانند مس ( $\log K = ۱۹/۷$ )، سرب ( $\log K = ۱۹$ )، روی ( $\log K = ۱۷/۵$ ) و کادمیم ( $\log K = ۱۷/۴$ ) تشکیل می دهد (Dermond *et al.*, 2008). اگر مقدار آهن خاک بالا باشد و سرب عمدتاً در اکسیدهای آهن حضور داشته باشد، حتی اگر غلظت EDTA بالا باشد، سرب حذف نخواهد شد.

#### ۲-۹-۵-۱-۵- تأثیر منبع و تاریخچه آلودگی در کارایی شستشو توسط EDTA

فلزات با منشأ طبیعی، قابل پاک سازی با EDTA نمی باشد، زیرا این عناصر عمدتاً در ساختارهای نامتحرک خاک قرار دارند این در حالی است که در خاک هایی که از طریق منابع انسان زاد آلوده شده اند، بیش از ۵۰ درصد عناصر از خاک پاک سازی می شوند. به علاوه، هرچه آلودگی جدیدتر باشد، پاک سازی مؤثرتر است زیرا فلزات پیوند چندانی با ساختار خاک برقرار نکرده است (Manouchehri and Bermond, 2009).

#### ۲-۹-۵-۱-۶- نقش فرم شیمیایی EDTA در پاک سازی خاک

EDTA معمولاً به شکل نمک سدیم مورد استفاده قرار می گیرد. اما پیشنهاد شده است که نمک کلسیم آن برای پاک سازی بهتر است، چراکه در صورت استفاده از نمک Ca، انحلال همزمان کاتیون های کلسیم موجود در خاک های آهکی رخ نمی دهد (Brown and Elliott, 1992). در بین نمک های سدیم نیز، کارایی  $Na_4EDTA$  کم تر از  $Na_2EDTA$  است. استفاده از  $CaEDTA$  ویژگی های فیزیکی-شیمیایی خاک را تغییر نمی دهد و حالت رقابتی ایجاد نمی کند (در خاک های آهکی) و در

این خاک‌ها اگر از نمک Ca با نسبت کم مایع/جامد و در دوره زمانی ۲۴ ساعته استفاده شود، مناسب است (Manouchehri and Bermond, 2009).

## ۲-۱۰- مزایا و معایب روش شستشوی شیمیایی خاک

روش شستشوی شیمیایی خاک، بر حسب مواد و روش استفاده شده، دارای مزایا و معایبی است. به طور کلی مزایای اصلی روش شستشوی شیمیایی در مقایسه با جداسازی فیزیکی شامل موارد زیر است:

- ۱- فلزاتی که به شدت جذب شده‌اند می‌توانند جدا شوند ۲- ترکیبات فلزی مشخصی انحلال می‌یابند
- ۳- خاک‌های دانه‌ریز را می‌توان توسط این روش پاک‌سازی کرد ۴- فلزات استخراج شده می‌توانند به راحتی توسط روش‌های متنوع و گسترده‌ای بازیافت شوند.

به کار بردن این روش در مقیاس‌های بزرگ معایبی دارد که برخی از آن‌ها عبارتند از:

- ۱- گران بودن مواد شیمیایی ۲- باقی ماندن مواد شیمیایی سمی در خاک نهایی ۳- مشکل بودن تصفیه لجن غنی از فلز

مواد شیمیایی می‌توانند برخی از مشکلات زیست‌محیطی دیگری نیز به همراه داشته باشند. به طور مثال، اگر در خاکی که به وسیله EDTA شسته شده است مقداری EDTA باقی بماند این خاک برای استفاده مجدد خطرناک می‌شود و یا تصفیه آب باطله ممکن است مقدار زیادی لجن سمی تولید کند که باید به دقت مدیریت شود. به طور کلی این روش در صورت بازیافت مواد شیمیایی و کاهش سمناکی آن‌ها، مناسب‌تر خواهد بود.

## ۲-۱۱- مروری بر مطالعات پیشین

مطالعات متعددی در رابطه با روش شستشوی شیمیایی جهت پاک‌سازی خاک صورت گرفته است که برخی از آن‌ها در ادامه اشاره می‌شود.

ابومایزر و اسمیت (Abumaizar and Smith, 1999) به منظور استخراج عناصر کادمیم، کروم، سرب و روی، از آب دیونیزه،  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ،  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (عامل احیاءکننده ارزان قیمت) و ترکیبی از این دو ماده استفاده کردند. بر اساس نتایج به دست آمده، با استفاده از آب دیونیزه، ۷۰ درصد کادمیم، ۲۵-۳۰ درصد روی، ۲۰-۲۵ درصد کروم، و تنها ۱۰ درصد سرب از خاک حذف شدند. نتایج استفاده از  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  نشان داد که این ماده مؤثرتر از  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  است و سرب را بیش‌تر از روی و کادمیم حذف می‌کند و تأثیر کم‌تری بر روی حذف کروم دارد. عامل احیاءکننده  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ، بازدهی خوبی برای حذف کادمیم و روی از خود نشان داد، در صورتی که برای حذف سرب و کروم تأثیر چندانی ندارد. همچنین پژوهشگران به این نتیجه رسیدند که استفاده از ترکیب دو ماده  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  و  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  سبب افزایش حذف برخی عناصر بالقوه سمی می‌شود.

کو و همکاران (ko et al., 2005) در آزمایش‌های شستشوی خاک که به وسیله اسیدهای غیر آلی (HCl،  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ،  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) انجام دادند به این نتایج دست یافتند که نوع محلول شستشو، گونه‌سازی فلزات، و توزیع اندازه ذرات در بازدهی حذف آرسنیک، روی و نیکل اثر گذار است.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  و  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و HCl به ترتیب می‌توانند ۷۵ درصد، ۷۰ درصد و ۶۳ درصد از آرسنیک و  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ،  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ، HCl به ترتیب می‌توانند ۵۸، ۵۹ و ۶۰ درصد روی را حذف کنند.

نینایی و همکاران (Niinae et al., 2008) از عوامل کی‌لیت‌کننده (EDTA, EDDS) برای حذف سرب از خاک‌های آلوده استفاده کردند. در این پژوهش از دو روش شستشوی خاک و الکتروکینتیک استفاده شد و در نهایت نیز کارایی کلیت‌کننده‌ها در هر کدام از روش‌ها با یکدیگر بررسی شد. پژوهشگران به این نتیجه رسیدند که شستشوی خاک توسط EDTA و EDDS در pH ۷ تا ۱۰ بیش‌ترین کارایی را دارد، در حالی که تأثیر سیتریک اسید نسبت به EDTA و EDDS کم‌تر است. در فرآیند پاک‌سازی الکتروکینتیک، EDTA نسبت به EDDS و سیتریک اسید تأثیر بیش‌تری برای حذف سرب داشت.

کیو و همکاران (Zou et al., 2008) تأثیر عوامل مؤثر بر روی شستشو با EDTA (نوع EDTA، زمان واکنش، غلظت، سرعت مخلوط کردن، pH) را برای حذف عناصر بالقوه سمی بررسی کردند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که EDTA بدون اسید مؤثرتر از نوع سدیم‌دار و آمونیوم‌دار آن می‌باشد. برای حذف آرسنیک، کادمیم، مس، سرب و روی به ترتیب EDTA free acid > disodium salt > ammonia salt بیش‌ترین تأثیر را دارا می‌باشند. همچنین آن‌ها به این نتیجه رسیدند که با افزایش pH درصد حذف فلزات کاهش می‌یابد.

سئوک یانگ و همکاران (yang et al., 2009) از استخراج کننده‌های مختلف برای حذف آرسنیک، سرب و روی از باطله‌های معدنی استفاده کردند. این پژوهشگران با توجه به آزمایش‌های صورت گرفته به این نتیجه رسیدند که هیدروکلریک اسید (HCl) و فسفریک اسید ( $H_3PO_4$ ) برای استخراج تمامی فلزات مؤثر می‌باشند. سولفوریک اسید ( $H_2SO_4$ ) برای استخراج آرسنیک و روی بسیار قدرتمند عمل می‌کند و سدیم هیدروکسید (NaOH) برای استخراج آرسنیک بیش‌ترین تأثیر را دارد. بنابراین، برای استخراج فلزات بدون در نظر گرفتن یک یا چند فلز مور نظر، هیدروکلریک اسید (HCl) بهترین استخراج کننده می‌باشد.

کیم و کیم (kim and kim, 2011) استخراج آرسنیک و عناصر بالقوه سمی از باطله‌های معدنی توسط روش شستشوی خاک را بررسی کردند. پژوهشگران با انجام مطالعات به این نتیجه رسیدند که فسفریک اسید، سیتربیک اسید، اگزالیک اسید و متابی سولفاید ( $Na_2S_2O_5$ ) بیش‌ترین تأثیر را برای حذف آرسنیک و عناصر بالقوه سمی داشتند. در این میان، اگزالیک اسید بیش‌ترین تأثیر را به ویژه برای حذف سرب و روی و مس داشت. آنها همچنین برای عوامل غلظت، نسبت جامد/مایع و زمان شرایط بهینه ایجاد کردند و به این نتیجه رسیدند که غلظت ۰/۵ مولار، نسبت مایع به جامد ۱:۲۰ و زمان ۳۰ دقیقه، بهترین شرایط برای استخراج آرسنیک و عناصر بالقوه سمی می‌باشد.



اوستان و همکاران (Oustan *et al.*, 2011) از اگزالیک اسید و استیک اسید برای حذف عناصر بالقوه سمی استفاده کردند. آن‌ها در این پژوهش به این نتیجه رسیدند که اگزالیک اسید و استیک اسید ۰/۰۱ مولار برای حذف روی و کادمیم کارایی بالایی دارند؛ درحالی که برای حذف سرب بی‌تأثیر می‌باشند. همچنین پژوهشگران به این نتیجه رسیدند که درصد استخراج روی به وسیله اگزالیک اسید با کاهش pH، افزایش می‌یابد و درصد استخراج روی و کادمیم به وسیله اسید استیک، با کاهش تدریجی pH افزایش می‌یابد. این پژوهشگران با مطالعه تأثیر غلظت اگزالیک اسید و اسید استیک بر روی حذف کادمیم و روی به این نتیجه رسیدند که افزایش غلظت اگزالیک اسید بر روی حذف کادمیم تأثیری ندارد؛ در حالی که به صورت آرام باعث افزایش حذف روی می‌شود. بر خلاف این اسید، افزایش غلظت استیک اسید باعث افزایش حذف کادمیم و روی می‌شود. افزایش غلظت هر دو اسید بر روی حذف سرب تأثیر چندانی ندارد.

مون و همکاران (Moon *et al.*, 2012) از ۷ ماده مختلف (HCl, HNO<sub>3</sub>, NaOH, oxalic acid, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> tartaric acid،) در بین غلظت‌های ۰/۱ تا ۳ مولار برای حذف روی استفاده کردند. نتایج آزمایش نشان داد که به ترتیب HCl < HNO<sub>3</sub> < H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> < H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> < tartaric acid < oxalic acid < NaOH بیش‌ترین کارایی را برای حذف روی دارند.

یانگ و همکاران (Yang *et al.*, 2012) استخراج عناصر بالقوه سمی به وسیله عامل کلیت‌کننده EDDS و عوامل تأثیرگذار بر روی استخراج عناصر بالقوه سمی را بررسی کردند. نتایج آزمایش نشان داد که میزان استخراج فلزات در pH پایین (۵/۵) نسبت به pH بالا (۸) بیش‌تر می‌باشد. آنالیز گونه‌سازی فلزات نشان داد که مس در pH‌های متغیر و همچنین غلظت‌های متفاوت EDDS به طور کامل با EDDS، کمپلکس تشکیل می‌دهد.

گزار و همکاران (Gzar *et al.*, 2014) از استیک اسید به عنوان یک اسید آلی ضعیف برای حذف سرب، کادمیم و نیکل استفاده کردند. در این پژوهش از غلظت‌های متفاوت استیک اسید (۰/۰۰۱، ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۵ و ۰/۱) در زمان‌های متفاوت استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که با افزایش غلظت استیک اسید، میزان حذف عناصر بالقوه سمی افزایش می‌یابد.

در بررسی که گزار و گاتا (Gzar and Gatea, 2015) صورت گرفت، میزان استخراج سرب، کادمیم و نیکل از خاک‌های آلوده به وسیله فرآیند شستشو بررسی شد. آن‌ها در این آزمایش از Na<sub>2</sub>EDTA و HCl به عنوان عامل استخراج کننده استفاده کردند. نتایج آزمایش نشان داد که میزان استخراج برای کادمیم، سرب و نیکل طی استفاده از ۰/۱ M Na<sub>2</sub>EDTA به ترتیب ۹۷ درصد، ۸۸ درصد و ۲۴ درصد می‌باشد و حداکثر استخراج این عناصر طی استفاده از ۱ M HCl به ترتیب ۹۸ درصد، ۹۴ درصد و ۵۵ درصد است. همچنین با توجه به آزمایش‌های بهینه‌ای که انجام دادند به این نتایج دست یافتند که در طی استفاده از Na<sub>2</sub>EDTA، بهترین زمان استخراج برای سرب ۳ ساعت و برای کادمیم و نیکل ۴ ساعت و طی استفاده از HCl، بهترین زمان استخراج ۴ ساعت برای سرب و کادمیم و ۵ ساعت برای نیکل می‌باشد. غلظت بهینه برای استخراج سرب، روی و کادمیم در طی استفاده از ۰/۱M Na<sub>2</sub>EDTA و ۱ M HCl می‌باشد. بهترین pH محلول ۴ و سرعت مخلوط کرن ۲۰۰ rpm می‌باشد.

وانگ و همکاران (Wang *et al.*, 2015) از اسیدها و مواد متنوعی برای حذف سرب و روی از خاک‌های آلوده استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند Na<sub>2</sub>EDTA، Lactic acid، Citric acid، HCl، HNO<sub>3</sub> بازدهی بالایی برای حذف روی دارند و HCl، Na<sub>2</sub>EDTA، HNO<sub>3</sub> برای حذف سرب مؤثرتر هستند، همچنین بیان کردند که غلظت ماده استخراج کننده و زمان شستشو عامل مهمی برای استخراج سرب و روی است.

دلپشا و نرا (Dilsha and Neera., 2016) حذف سرب از خاک‌هایی که به صورت مصنوعی آلوده شده‌اند را به وسیله EDTA و همچنین ایجاد شرایط بهینه را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق ۴ عامل pH، زمان واکنش، غلظت ماده استخراج کننده و نسبت مایع به جامد مورد بررسی قرار گرفت. محققان با توجه به آزمون آماری ANOVA به این نتیجه رسیدند که اولین فاکتور مهم کنترل کننده‌ی حذف سرب، نسبت مایع به جامد است و سپس غلظت ماده استخراج کننده، pH و زمان واکنش از عوامل کنترل کننده حذف سرب هستند. همچنین شرایط بهینه زمانی ایجاد شد که نسبت مایع به جامد ۱:۴۰، pH=۴، غلظت محلول ۰/۵ مولار و زمان واکنش ۳ ساعت بود.

کارتیکا و همکاران (Karthika et al., 2016) از  $\text{HCl}$ ،  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  و انواع سورفاکتانت‌ها برای حذف عناصر بالقوه سمی استفاده کردند. پژوهشگران به این نتیجه رسیدند که  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  تأثیر زیادی بر روی حذف عناصر بالقوه سمی دارد. با توجه به ایجاد شرایط بهینه برای سه عامل زمان، pH و غلظت ماده استخراج کننده دریافتند که سرب در ۳ ساعت و نیکل و کادمیم در ۴ ساعت بیش‌ترین حذف را داشتند و همچنین بیش‌ترین میزان حذف در pH=۴ و غلظت ۱ مولار به دست آمد. نتایج حاصل از حذف عناصر بالقوه سمی از خاک توسط  $\text{HCl}$  نشان داد که در غلظت ۱ مولار و زمان ۴ ساعت برای سرب و کادمیم و ۵ ساعت برای نیکل، درصد حذف کادمیم، سرب و نیکل به ترتیب ۹۸ درصد، ۹۴ درصد و ۵۵ درصد است.



## **فصل سوم**

# **روش انجام تحقیق**

**۳-۱- مقدمه**

هدف از این مطالعه، بررسی روش شستشوی شیمیایی خاک به منظور حذف عناصر بالقوه سمی سرب و روی و تعیین شرایط بهینه برای پارامترهای مؤثر در شستشو می‌باشد. در این فصل به نحوه نمونه‌برداری، آماده‌سازی نمونه‌ها، آزمایش‌های استاندارد تعیین پارامترهای فیزیکی و شیمیایی خاک، چگونگی روش استخراج ترتیبی، شستشوی خاک با استفاده از چند ماده با ترکیب‌های شیمیایی متفاوت برای تعیین بهترین ماده برای حذف سرب و روی از خاک و باطله و ایجاد شرایط بهینه برای ماده مناسب جهت استخراج عناصر سرب و روی اشاره خواهد شد.

**۳-۲- اهمیت نمونه‌برداری**

برای دستیابی به اطلاعات در سطح کیفی مطلوب و قابل اعتماد، نمونه‌برداری صحیح از اهمیت بالایی برخوردار است. بنابراین در طراحی برنامه‌های نمونه‌برداری باید نکات زیر در نظر گرفته شود (USEPA, 1990):

۱- اهداف نمونه‌برداری

۲- روش نمونه برداری (تصادفی یا سیستماتیک)

۳- انتخاب نقاط نمونه‌برداری

۴- تعداد نمونه‌ها و پارامترهای مورد ارزیابی

۵- روش آماده‌سازی نمونه‌ها

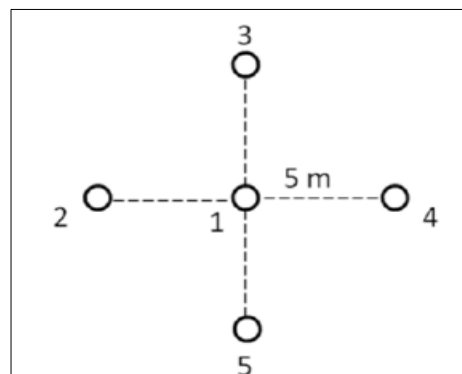
**۳-۳- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها**

پس از بازدید میدانی از منطقه و شناسایی منابع آلودگی (سدهای باطله فرآوری، باطله‌های ذوب و توده سنگ باطله) ایستگاه‌های نمونه‌برداری در سه سایت مختلف انتخاب شد و نمونه‌برداری به روش

استاندارد انجام گرفت. در هر ایستگاه، ۵ جزء نمونه از رئوس و مرکز یک مربع ۱ متر در ۱ متر برداشت و مخلوط گردید تا نمونه مرکب حاصل گردد (شکل ۳-۲). وزن تقریبی هر جزء نمونه حدود ۲۰۰ گرم می‌باشد. نمونه‌ها به کیسه پلی‌اتیلن منتقل و شماره گذاری شدند. ۱ نمونه از باطله فرآوری نیز برداشت شد. موقعیت هر ایستگاه توسط دستگاه GPS ثبت شد. در جدول ۳-۱ مختصات جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری و در شکل ۳-۱ تصویر نقاط نمونه‌برداری آورده شده است. شکل ۳-۳ نیز نمایی از منطقه مورد مطالعه را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱- تصویر نقاط نمونه‌برداری خاک و باطله



شکل ۳-۲- تصویر نمونه‌برداری در هر مکان، شامل یک جزء نمونه در مرکز و ۴ جزء نمونه در اطراف



شکل ۳-۳- نمایی از منطقه نمونه برداری شده الف: زمین‌های کشاورزی گلخانه‌ای ب: زمین‌های کشاورزی اطراف توده سنگ باطله ج: سد باطله فرآوری معدن ایرانکوه



جدول ۳-۱- مختصات نقاط نمونه‌برداری در منطقه مورد مطالعه

UTMy	UTMx	شماره نمونه	محل نمونه‌برداری
3596526	555901	s1	زمین‌های کشاورزی اطراف سد باطله فرآوری
3596367	555877.5	s2	
3596214	555856	s3	
3596452	556132.1	s4	
3596351	556082.7	s5	
3596131	555994.2	s6	
3596403	556347.2	s7	
3596211	556267	s8	
3595961	556146.2	s9	
3596317	556570.3	s10	
3596113	556485	s11	
3595876	556396.7	s12	
3595978	555135	K1	زمین‌های کشاورزی پایین دست کارخانه ذوب روی
3595898	555064	K2	
3595779	554922.6	K3	
3596033	555032.5	K4	
3595949	554933.9	K5	
3595791	554811.8	K6	
3596097	554879.6	K7	
3595972	554821.2	K8	
3595820	554725.7	K9	
3597969	552665.3	A1	زمین‌های کشاورزی اطراف توده سنگ باطله
3597918	552577	A2	
3597851	552448.9	A3	
3597791	552374.9	A4	
3597757	552257.1	A5	
3597875	552697.6	A6	
3597822	552601.1	A7	
3597798	552505.7	A8	
3597703	552424	A9	
3597608	552349.9	A10	
3597808	552705.1	A11	
3597752	552611.5	A12	
3597641	552490.1	A13	
3597598	552457.4	A14	
3597529	552430.8	A15	
3596383	555735.6	-	باطله

در مجموع ۳۶ نمونه (۱۲ نمونه از زمین‌های کشاورزی اطراف سد باطله فرآوری، ۹ نمونه از زمین‌های کشاورزی پایین دست کارخانه ذوب روی، ۱۵ نمونه از زمین‌های کشاورزی اطراف توده سنگ باطله) برداشت شد. تمامی نمونه‌های برداشت شده از هر سایت با یکدیگر مخلوط گردید و در نهایت یک نمونه معرف تهیه شد.

پس از جدا کردن قطعه سنگ‌ها و فضولات و باقی مانده‌های گیاهی، برای نمونه خاک معرف از الک‌های ۱۰ مش (۲ میلی‌متر)، ۱۰۰ مش (۰/۱۵ میلی‌متر) و ۳۵ مش (۰/۵ میلی‌متر) عبور داده شد.

### ۳-۴- اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها

مهم‌ترین پارامترهای فیزیکی و شیمیایی، شامل توزیع اندازه دانه (بافت)، مقدار ماده آلی، درصد کربنات، pH، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و نقطه بار الکتریکی صفر (pH<sub>PZC</sub>) می‌باشد. که در ادامه به چگونگی اندازه‌گیری این پارامترها پرداخته می‌شود. لازم به ذکر است که همه ظروف مورد استفاده، قبل از انجام هر آنالیز به مدت یک شب در HNO<sub>3</sub> ده درصد قرار داده شد. سپس ظروف به دقت توسط آب مقطر یون زدوده شده شسته و آبکشی شدند و در دستگاه آون کاملاً خشک شدند.

### ۳-۴-۱- اندازه‌گیری pH نمونه‌ها

برای اندازه‌گیری pH، از روش D ۹۰۴۵ سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا<sup>۱</sup> استفاده شد. در این روش، ۲۰ گرم از نمونه عبور داده شده از الک ۰/۵ میلی‌متر (۳۵ مش) توسط ترازوی دقیق وزن و به بشر ۵۰ ml منتقل، و به آن ۲۰ ml آب مقطر افزوده شد. بشرها به مدت ۵ دقیقه بر روی همزن مکانیکی قرار داده شده و پس از آن، به مدت یک ساعت کنار گذاشته شدند. در نهایت pH محلول توسط دستگاه pH متر کالیبره شده (مدل ۸۶۰۱) ثبت شد (شکل ۳-۴). بر اساس این روش، اگر اختلاف دمای نمونه

1- US EPA Test Method, 2004, Method 9045 D

نسبت به دمای محلول بافر کننده الکتروود pH، بیش از ۲ درجه سانتی‌گراد باشد، باید مقدار pH ثابت شده را تصحیح کرد. برای تصحیح دما از یک فاکتور تصحیح به اندازه  $\pm 0.03$  استفاده می‌شود به عبارت دیگر برای دماهای بیش از ۲۵ درجه سانتی‌گراد به اندازه  $0.03$  به مقدار pH اضافه و برای دماهای کم‌تر از ۲۵ درجه سانتی‌گراد به اندازه  $0.03$  واحد از مقدار pH کم می‌شود.



شکل ۳-۴- اندازه‌گیری pH نمونه خاک

### ۳-۴-۲- تعیین مقدار ماده آلی نمونه‌ها

برای تعیین درصد ماده آلی از روش تیتراسیون توسط محلول فرّو آمونیم سولفات که برای تعیین مقدار کربن آلی به کار می‌رود استفاده شد (Walkley and Black, 1934). در این روش ۱ گرم از نمونه که از الک  $0.15 \text{ mm}$  رد شده در ارلن  $250 \text{ ml}$  ریخته شد و به آن  $10 \text{ ml}$  دی کرومات پتاسیم ۱ نرمال و سپس به سرعت  $20 \text{ ml}$  اسید سولفوریک غلیظ اضافه شد. ارلن به آرامی به مدت ۱ دقیقه تکان داده شد تا نمونه با محلول‌ها مخلوط گردد و سپس به مدت ۳۰ دقیقه به حالت سکون رها شد. سپس به محلول  $200 \text{ ml}$  آب مقطر اضافه گردید و بعد از سرد شدن، به آن ۱۰ قطره معرف دی فنیل آمین اضافه شد و با فرّو آمونیم سولفات  $0.5$  مولار تیتراژ شد. نزدیک به مراحل انتهایی تیتراسیون، رنگ محلول سبز کدر می‌شود که با اضافه کردن چند قطره فرّو آمونیم سولفات در مجاورت اندیکاتور به رنگ قرمز در می‌آید (شکل ۳-۵). این مراحل برای نمونه تهی (نمونه فاقد خاک) نیز تکرار می‌شود. درصد ماده آلی توسط روابط زیر محاسبه می‌گردد:

$$M = \frac{10}{V_{\text{Blank}}} \quad \text{رابطه (۱-۳)}$$

$$\% \text{Oxidizable Organic Carbon (w/w)} = \frac{[V_{\text{Blank}} - V_{\text{Sample}}] \times 0.3 \times M}{Wt} \quad \text{رابطه (۲-۳)}$$

$$\% \text{Total organic carbon (w/w)} = 1.334 \times \% \text{Oxidizable Organic Carbon} \quad \text{رابطه (۳-۳)}$$

$$\% \text{Organic Matter (w/w)} = 1.724 \times \% \text{Total organic carbon} \quad \text{رابطه (۴-۳)}$$

در این معادله‌ها  $M$  مولاریته‌ی فرو آمونیم سولفات،  $V_{\text{Blank}}$  حجمی از محلول فرو آمونیم سولفات که برای تیتراژ کردن نمونه تهی استفاده می‌شود (بر حسب میلی‌لیتر)،  $V_{\text{Sample}}$  حجمی از محلول فرو آمونیم سولفات که برای تیتراژ کردن نمونه استفاده می‌شود (بر حسب میلی‌لیتر) و  $Wt$  وزن خاک مورد استفاده بر حسب گرم می‌باشد.



شکل ۳-۵- اندازه‌گیری میزان ماده آلی نمونه خاک

### ۳-۴-۳- اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم نمونه‌ها

تعیین درصد کربنات کلسیم توسط روش تیتراسیون برگشتی و با استفاده از محلول‌های اسیدی صورت گرفت. در این روش، ۱ گرم از نمونه خشک شده که اندازه آن در حدود ۰/۱۵ mm است در یک ارلن ۲۵۰ ml ریخته شد و ۱۰ ml هیدروکلریک اسید ۱ نرمال به آن اضافه شد. نمونه به مدت یک شب در محیط آزمایشگاه باقی ماند. سپس ۱۰۰ ml آب مقطر و ۴ قطره معرف فنل فتالین به هر

نمونه اضافه شد و سپس نمونه با محلول هیدروکسید سدیم ۱ نرمال تیترا گردید تا رنگ صورتی پدیدار گردد. با ثبت حجم هیدروکسید سدیم مصرفی، درصد کربنات با استفاده از رابطه (۳-۵) محاسبه شد.

$$\text{CaCO}_3 \% = [(10 \times N_{\text{HCl}}) - (R \times N_{\text{NaOH}})] \times 0.05 \times \frac{100}{W_t} \quad \text{رابطه (۳-۵)}$$

در این رابطه  $N_{\text{HCl}}$  نرمالیه هیدروکلریدریک اسید،  $R$  حجم هیدروکسید سدیم مصرف شده (برحسب میلی‌لیتر)،  $N_{\text{NaOH}}$  نرمالیه هیدروکسید سدیم و  $W_t$  وزن خاک خشک مصرف شده (برحسب گرم) است.

### ۳-۴-۴- اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نمونه‌ها

برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی از روش A ۹۰۸۱ سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا<sup>۱</sup> (USEPA, 1990) استفاده شد. در این روش، بسته به بافت نمونه، ۴ یا ۶ گرم نمونه در لوله سانتریفیوژ ریخته شد. سپس نمونه با ۳۳ml محلول سدیم استات ۱ نرمال به مدت ۵ دقیقه توسط همزن مکانیکی همزده شد. بعد از آن نمونه سانتریفیوژ شده و محلول روی نمونه دور ریخته شد. این مرحله سه بار دیگر نیز تکرار گردید. سپس برای شستن نمونه، ۳۳ml الکل ایزوپروپیل به آن اضافه شده و سپس با همزن به مدت ۵ دقیقه همزده شد. پس از آن، نمونه سانتریفیوژ شده، و الکل دور ریخته شد. این مرحله دو بار دیگر نیز تکرار شد. در مرحله آخر، ۳۳ml محلول آمونیم استات ۱ نرمال به نمونه اضافه گردید که سدیم جذب شده را با آمونیم جانشین می‌کند. پس از مخلوط شدن و سانتریفیوژ شدن نمونه، محلول آمونیم استات به بالن ۱۰۰ml منتقل شد. این مرحله دو بار دیگر نیز تکرار شد. در نهایت، نمونه با آمونیم استات به حجم رسانده شد و غلظت سدیم جانشین شده توسط دستگاه طیف سنج جذب اتمی تعیین گردید. با توجه به غلظت سدیم به دست آمده، مقدار CEC نمونه از رابطه (۳-۶) به دست آمد:

$$\text{CEC} = \frac{\text{غلظت برحسب سدیم meq/l}}{\text{وزن خاک خشک برحسب g}} \times \frac{1}{1000} \times 10 \times \text{حجم محلول اندازه‌گیری شده} \quad \text{رابطه (۳-۶)}$$

1-US EPA Test Method, 1990, Method 9081 A

## ۳-۴-۵- بافت نمونه‌ها

آزمایش هیدرومتری بهترین روش تعیین اندازه ذرات ریز (در حد سیلت و رس) است. در این روش توزیع اندازه ذرات بر اساس آهنگ رسوب‌گذاری در یک محلول و بر پایه قانون استوک تعیین می‌شود. در این روش، حدود ۱۰۰ گرم نمونه که از الک ۲۰۰ مش عبور کرده است وزن شد و به بشر ۲۵۰ cc منتقل گردید. سپس به نمونه‌ها ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۴ درصد هگزامتافسفات که ماده‌ای پراکنده‌ساز است اضافه شد و پس از ۱۲ ساعت، نمونه به همزن منتقل، و به مدت ۶۰ ثانیه همزده شد. نمونه همزده و آمیخته به استوانه مدرج منتقل گردید، به گونه‌ای که کاملاً وارد استوانه شود. سپس استوانه مدرج را تا نیمه از آب مقطر پر کرده و هیدرومتر درون آن قرار داده شد و استوانه مدرج با آب مقطر به حجم رسانده شد. در استوانه پوشانده شده و به مدت ۶۰ ثانیه تکان داده شد و سپس در جای ثابت قرار گرفت. پس از گذشت ۲۰ ثانیه هیدرومتر به آرامی درون استوانه مدرج قرار داده شد و با گذشت ۴۰ ثانیه قرائت اول ( $F_a$ )، با گذشت ۱ ساعت قرائت دوم ( $F_b$ )، و با گذشت ۲ ساعت قرائت سوم ( $F_c$ ) انجام گردید. پس از قرائت هیدرومتر، دما نیز باید برای تصحیح دما ثبت شود. پس از هر قرائت باید هیدرومتر خارج شده و با آب مقطر شسته شود. درصد ذرات دارای قطر ماسه، سیلت درشت، سیلت ریز، و رس با استفاده از روابط زیر به دست می‌آید (در این رابطه A وزن نمونه بر حسب گرم می‌باشد):

$$\text{Sand \%} = 100 - F_a / A \times 100 \quad \text{رابطه (۷-۳)}$$

$$\text{Coarse Silt \%} = F_a F_b / A \times 100 \quad \text{رابطه (۸-۳)}$$

$$\text{Fine Silt \%} = F_b F_c / A \times 100 \quad \text{رابطه (۹-۳)}$$

$$\text{Clay \%} = F_c / A \times 100 \quad \text{رابطه (۱۰-۳)}$$

به طور معمول برای تصحیح دما، دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای مبنا در نظر گرفته می‌شود. اختلاف دمای اندازه‌گیری شده با این دما در ۰/۳۶ ضرب می‌شود. اگر دما بالای ۲۰ درجه سانتی‌گراد

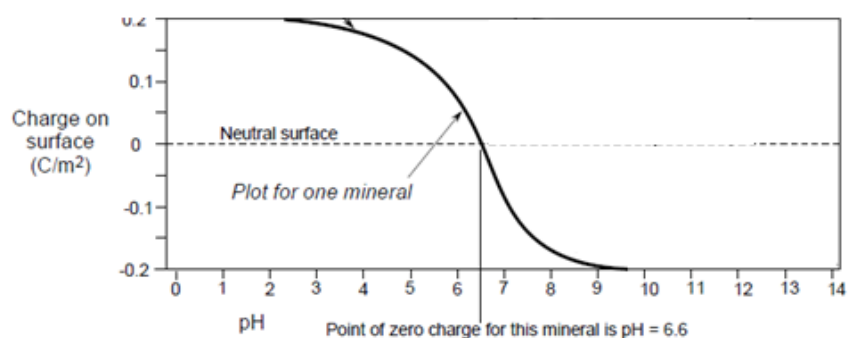
باشد حاصل ضرب مذکور با علامت مثبت و در غیر اینصورت با علامت منفی مشخص شده و در محاسبات فوق در نظر گرفته می‌شود (Lewis, 1984).

### ۳-۴-۶- ترکیب کانی‌شناسی خاک (XRD)

به منظور شناسایی کانی‌های تشکیل دهنده خاک، نمونه برای تجزیه به روش پراش پرتو ایکس (XRD)<sup>۱</sup> به دانشکده معدن دانشگاه تهران فرستاده شد.

### ۳-۴-۷- نقطه بار الکتریکی صفر ( $pH_{PZC}$ )

نقطه بار الکتریکی صفر به  $pH$  اشاره می‌کند که در آن، چگالی بار الکتریکی بر روی سطح، برابر صفر باشد؛ بنابراین در  $pH$ های کم‌تر از  $pH_{PZC}$ ، بار سطح جاذب مثبت و در  $pH$ های بیش‌تر از آن، بار سطح جاذب منفی است (شکل ۳-۶).  $pH_{PZC}$  نمونه مورد مطالعه به روش واکروس و همکاران (Vakros *et al.*, 2002) تعیین شد. در این روش ۰/۵۰ گرم از نمونه با ۱۰۰ ml محلول کلرید سدیم ۰/۱ مولار و ۰/۵ ml هیدروکسید سدیم ۱/۰ مولار ترکیب شد. این مخلوط به مدت یک شب در دمای آزمایشگاه نگهداری شد تا  $pH$  آن ثابت شود. سپس این سوسپانسیون با ۱/۰ HCl مولار تیترا شد.  $pH$  سوسپانسیون بعد از اضافه کردن هر ۰/۱ میلی‌لیتر اسید و همزدن به مدت ۳۰ دقیقه (برای اطمینان از ثابت شدن  $pH$ ) ثبت گردید. نمونه شاهد هم مانند روش ذکر شده ولی بدون حضور جاذب تهیه و تیترا شد. براساس روش اندازه‌گیری  $pH_{PZC}$  محل برخورد منحنی تغییرات  $pH$  نمونه واقعی و نمونه شاهد نشان دهنده  $pH_{PZC}$  نمونه مورد مطالعه است.



شکل ۳-۶- نقطه بار الکتریکی صفر  $pH_{PZC}$

### ۳-۵- تعیین غلظت کل عناصر در نمونه‌ها

۱۰۰ گرم نمونه خاک معرف (با اندازه ذرات عبور کرده از الک‌های ۱۰ مش، ۲۳۰ مش و ۲۰۰ مش) و ۱۰۰ گرم نمونه باطله، برای تعیین غلظت عناصر توسط دستگاه ICP-OES به آزمایشگاه شرکت مطالعات مواد معدنی زرآرما ارسال شد. نمونه‌ها توسط دستگاه ICP مدل Varian ۷۳۵ اندازه‌گیری شد. به منظور بررسی صحت نتایج از رسم منحنی کالیبراسیون نمونه‌های استاندارد استفاده شد و انحراف معیار نسبی<sup>۱</sup> (RSD) تمام اندازه‌گیری‌ها، کم‌تر از ۱٪ بوده و حد آشکارسازی دستگاه ۱ ppm می‌باشد.

### ۳-۶- استخراج ترتیبی فلزات بر روی نمونه خاک و باطله

به منظور ارائه روش پاک‌سازی مناسب برای نمونه خاک، علاوه بر اندازه‌گیری غلظت کل فلزات، بررسی گونه‌سازی (شکل شیمیایی) فلزات نیز ضروری است تا از این راه تحرک آلاینده‌ها در محیط پیش‌بینی شود و بتوان ماده مناسب را برای پاک‌سازی انتخاب کرد. برای این منظور محققین از روش‌های استخراج ترتیبی چند مرحله‌ای استفاده می‌کنند که در آنها شکل‌های مختلف ژئوشیمیایی فلزات با استفاده از

۱ - Relative Standard Deviation



حلال‌های مختلف و به ترتیب کاهش انحلال‌پذیری استخراج می‌شوند (Harrison *et al.*, 1981). در این تحقیق از روش ۵ مرحله‌ای تسیر و همکاران (Tessier *et al.*, 1979) استفاده شد.

پنج جزء که در این روش استخراج می‌شوند عبارتند از: ۱- تبادل پذیر ۲- متصل به فاز کربنات ۳- متصل به اکسید آهن و منگنز ۴- متصل به ماده آلی ۵- متصل به سیلیکات‌ها

۱- تبادل پذیر: یک گرم خاک در دمای اتاق به مدت یک ساعت با ۸ml از محلول ۱M MgCl<sub>2</sub> که pH آن در ۷ تنظیم شده بود، با به هم زدن پیوسته توسط همزن مکانیکی استخراج شد.

۲- متصل به فاز کربنات: باقی مانده از مرحله ۱ در دمای اتاق به مدت ۵ ساعت با ۸ml محلول سدیم استات ۱M که pH آن توسط استیک اسید در ۵ تنظیم شده بود، به طور پیوسته توسط همزن مکانیکی مخلوط شد و به این ترتیب فلزات متصل به فاز کربنات استخراج شدند. در این مرحله، pH مرتباً توسط کاغذ ترنسل چک شد و در صورتی که مقدار آن به دلیل بافر شدن توسط کربنات نمونه بیش از ۵ می‌شد، بلافاصله استیک اسید اضافه شده تا pH مجدداً به ۵ برسد.

۳- متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (فازهای کاهش‌پذیر): باقی مانده از مرحله ۲ با ۲۰ml از محلول ۰/۰۴M NH<sub>2</sub>OH.HCl در ۲۵درصد، در دمای ۳۰±۹۶ استخراج شد. نمونه‌ها گهگاه توسط همزن شیشه‌ای مخلوط می‌شدند.

۴- متصل به ماده آلی (فازهای اکسایش‌پذیر): برای استخراج این فازها، سه مرحله باید انجام شود. در مرحله اول، ۳ml از ۰/۰۲M HNO<sub>3</sub> و ۵ml از ۳۰درصد H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> که pH آن با HNO<sub>3</sub> در ۲ تنظیم شده بود، به باقی مانده مرحله ۳ اضافه شد و مخلوط برای ۲ ساعت در دمای ۸۵±۲°C گرم شد و گهگاه توسط همزن شیشه‌ای مخلوط شد. در مرحله دوم، ۳ml از ۳۰درصد H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> که pH آن با HNO<sub>3</sub> در ۲ تنظیم شده بود، اضافه شد و نمونه دوباره برای ۳ ساعت در دمای ۸۵±۲°C گرم شد و گهگاه توسط همزن شیشه‌ای آمیخته شد. در مرحله سوم، پس از سرد شدن نمونه، ۵ml آمونیم استات ۳/۲ مولار در

HNO<sub>3</sub> ۲۰ درصد (v/v) اضافه شد و نمونه به ۲۰ ml رقیق شد و برای ۳۰ دقیقه، به طور پیوسته توسط همزن مکانیکی مخلوط شد. اضافه کردن آمونیم استات به منظور جلوگیری از جذب سطحی فلزات استخراج شده روی رسوب اکسید شده صورت می‌گیرد.

۵- متصل به سیلیکات‌ها: برای استخراج عناصر از کسر باقی‌مانده، روش زیر به کار می‌رود که شامل ۴ مرحله می‌باشد: در مرحله اول، ابتدا باقی‌مانده از مرحله ۴ به کروزه پلاتینی منتقل می‌شود و مخلوطی از ۵:۱ از HF-HClO<sub>4</sub> (۱۰ ml از HF و ۲ ml از HClO<sub>4</sub>) به آن اضافه می‌شود. نمونه‌ها تا حد خشک شدن روی حمام شن قرار می‌گیرند. در مرحله دوم، ۱ ml از HClO<sub>4</sub> و ۱۰ ml از HF اضافه و دوباره نمونه تا نزدیک خشک شدن تبخیر می‌شوند. در مرحله سوم، ۱ ml از HClO<sub>4</sub> به نمونه‌ها اضافه و نمونه تبخیر می‌شود تا رسوب سفید ظاهر شود. در مرحله آخر، به رسوب سفید ۱۲N HCl اضافه و نمونه حل شد. سپس محلول به دست آمده به حجم ۲۵ ml رسانده می‌شود.

بعد از هر مرحله استخراج، نمونه به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد تا جدا کردن فاز محلول از فاز جامد به طور مؤثرتر انجام شود. محلول شفاف روی نمونه با پیپت جدا و حجم آن ثبت شد. نمونه جامد با ۸ ml آب مقطر یون زدوده شسته شد و دوباره به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. آب شستشو شده در هر مرحله دور ریخته شد و محلول به دست آمده با کاغذ ۰/۴۵ میکرومتر فیلتر شد.

غلظت عناصر در محلول‌های استخراج شده در هر مرحله، توسط دستگاه ICP-MS آزمایشگاه شرکت مطالعات مواد معدنی زرآزما تعیین شد.

### ۳-۷- ارزیابی شدت آلودگی خاک توسط شاخص‌های ژئوشیمیایی

به منظور ارزیابی میزان آلودگی از چندین شاخص ژئوشیمیایی استفاده می‌شود. در این پژوهش از ۴ شاخص ضریب غنی شدگی، شاخص زمین انباشت، شاخص آلودگی تک عاملی و شاخص ترکیبی توسعه یافته برای ارزیابی میزان آلودگی خاک معرف و نمونه باطله استفاده شد. در جدول ۳-۲ فرمول‌های

محاسباتی و درجه بندی آلودگی مربوط به هر شاخص ارائه شده است.

جدول ۳-۲- شاخص‌های ژئوشیمیایی ارزیابی میزان آلودگی خاک

منبع	فرمول	شدت آلودگی	مقدار شاخص	شاخص
Loska et al., (1997)	$EF = (C_1Me^{+n}/C_{1n}) / (C_2Me^{+n}/C_{2n})$ EF: ضریب غنی‌شدگی $C_1Me^{+n}$ : غلظت فلز در نمونه $C_{1n}$ : غلظت عنصر مرجع در نمونه $C_2Me^{+n}$ : غلظت همان فلز در محیط مرجع $C_{2n}$ : غلظت عنصر مرجع در محیط مرجع	- کم متوسط نسبتاً شدید شدید خیلی شدید بی‌نهایت شدید	کمتر از ۱ ۱ تا ۳ ۳ تا ۵ ۵ تا ۱۰ ۱۰ تا ۲۵ بیشتر از ۲۵	غنی‌شدگی (EF)
Muller (1969)	$I_{geo} = \log C_n / 1.5 B_n$ $I_{geo}$ : شاخص زمین‌انباشت $C_n$ : غلظت فلز در نمونه خاک یا رسوب $B_n$ : غلظت فلز در ماده زمینه (میانگین شیل) ضریب ۱/۵ به عنوان ضریب تصحیح احتمالی ناشی از لیتولوژی‌های مختلف	بدون آلودگی بدون آلودگی تا آلودگی متوسط آلودگی متوسط آلودگی متوسط تا شدید آلودگی شدید آلودگی شدید تا بی‌نهایت بی‌نهایت آلوده	کمتر از ۰ ۰ تا ۱ ۱ تا ۲ ۲ تا ۳ ۳ تا ۴ ۴ تا ۵ بیش‌تر از ۵	زمین‌انباشت ( $I_{geo}$ )
Li et al., (2011)	$P_i = \frac{C_i}{C_0}$ $P_i$ : شاخص تک‌عاملی $C_i$ : غلظت عنصر مورد نظر در نمونه $C_0$ : غلظت استاندارد برای عنصر مورد نظر	عالی تمیز آلودگی خفیف آلودگی متوسط آلودگی شدید	مقدار زمینه $C_i <$ $P_i < 1$ $1 \leq P_i < 2$ $2 \leq P_i < 3$ $P_i \geq 3$	تک‌عاملی ( $P_i$ )
Abraham and Parker, (2008)	$CPI = \frac{\sum_{i=1}^n p_i}{n}$ n: تعداد عناصر آنالیز شده $\sum P_i$ : مجموع $P_i$ عنصر بالقوه سمی در نمونه	صفر تا خیلی کم کم متوسط زیاد خیلی زیاد شدید خیلی شدید	$CPI \leq 1/5$ $1/5 < CPI \leq 2$ $2 < CPI \leq 4$ $4 < CPI \leq 8$ $8 < CPI \leq 16$ $16 < CPI \leq 32$ $CPI > 32$	آلودگی ترکیبی توسعه یافته (CPI)

### ۳-۸- انجام روش شستشوی شیمیایی برای حذف عناصر سرب و روی از نمونه خاک معرف

اساس روش شستشوی شیمیایی خاک، استفاده از چند ماده مختلف با ویژگی‌های شیمیایی متفاوت است. همانطور که در فصل دوم بیان شد این مواد شامل اسیدها، کی‌لایت‌کننده‌ها، سورفاکتانت‌ها، نمک-های آلی و عوامل اکسید-احیاء می‌باشد (Dermond *et al.*, 2008). در این تحقیق از دو اسید غیرآلی قوی ( $\text{HNO}_3$ ،  $\text{HCl}$ )، یک اسید آلی ضعیف ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )، یک عامل کی‌لایت‌کننده ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ )، یک عامل اکسید‌کننده ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )، یک عامل احیاء‌کننده ( $\text{NaOH}$ ) و یک نمک آلی ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) برای ارزیابی میزان حذف سرب و روی از نمونه خاک معرف استفاده شد.

در این روش ابتدا ۸ لوله سانتریفیوژ با دقت شسته و خشک شد و سپس در هر لوله، ۱ گرم نمونه خاک ریخته شد. به تمامی لوله‌ها ۱۰ ml از مواد انتخاب شده با غلظت ۰/۱M و نسبت جامد به مایع ۱:۱۰ (یک گرم خاک، ۱۰ ml محلول) اضافه شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مکانیکی قرار داده شدند. بعد از این مدت، نمونه‌ها ۲۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰rpm سانتریفیوژ شدند. محلول حاصل توسط با کاغذ صافی (واتمن ۴۲) فیلتر شد (Yang *et al.*, 2009). با توجه به غلظت عناصر در محلول خاک، درصد حذف از رابطه (۳-۱۸) محاسبه گردید.

- 
- 1- Nitric acid
  - 2- Hydrochloric acid
  - 3- Acetic acid
  - 4- Potassium dichromate
  - 5- Sodium hydroxide
  - 6- Sodium Acetate

$$\text{Removal Percent} = \frac{C_L V_L}{C_S M_S} \times 100 \quad \text{رابطه (۳-۱۸)}$$

در این رابطه  $C_L$  و  $C_S$  به ترتیب غلظت فلز مورد نظر در محلول (بر حسب میلی‌گرم در لیتر) و خاک (بر حسب میلی‌گرم در کیلوگرم)،  $V_L$  حجم محلول (بر حسب لیتر) و  $M_S$  وزن خشک خاک (بر حسب کیلوگرم) می‌باشد (Gzar and Gatea, 2015).

### ۳-۹- بهینه‌سازی<sup>۱</sup> پارامترهای مؤثر در شستشوی خاک

در روش پاک‌سازی شیمیایی، پارامترهایی وجود دارد که نقش کلیدی و مهمی را در کارایی این روش ایفا می‌کنند. pH، زمان واکنش، توزیع اندازه ذرات، نسبت جامد/ محلول، غلظت ماده استخراج کننده، و سرعت هم‌زدن (مخلوط کردن) از جمله این پارامترها می‌باشند (Myoung and kim, 2011). در این پژوهش پس از انتخاب بهترین ماده شستشوی خاک و باطله، برای نمونه خاک ۵ پارامتر (توزیع اندازه ذرات، pH، زمان واکنش، غلظت ماده استخراج کننده و نسبت جامد به محلول) و برای نمونه باطله (غلظت ماده استخراج کننده) بهینه شد.

### ۳-۹-۱- بهینه‌سازی اندازه ذرات

به منظور بهینه‌سازی اندازه ذرات، سه اندازه کوچک‌تر از ۲ میلی‌متر (عبور کرده از الک ۱۰ مش)، کوچکتر از ۰/۰۶۵ میلی‌متر (عبور کرده از الک ۲۳۰ مش) و کوچکتر از ۰/۰۷۵ میلی‌متر (عبور کرده از الک ۲۰۰ مش) انتخاب شدند. به این منظور ۱ گرم از نمونه خاک در ۳ عدد لوله سانتریفیوژ قرار داده شد. به هرکدام از لوله‌ها ۱۰ میلی‌لیتر محلول شستشو ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ) (با غلظت ۰/۱ مولار و نسبت جامد به مایع ۱۰:۱) اضافه شد. نمونه‌ها به مدت ۶۰ دقیقه بر روی همزن مکانیکی قرار داده شد. پس از

گذشت ۶۰ دقیقه، به منظور جداسدن مایع از رسوب، نمونه به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ rpm در دستگاه سانتریفیوژ قرار داده شد. سپس نمونه‌ها توسط کاغذ صافی واتمن ۴۲ فیلتر شدند.

### ۳-۹-۲- بهینه سازی pH

پس از به دست آمدن اندازه بهینه ذرات، برای بهینه کردن pH، ۵ محدوده از pH (۲/۶۳، ۳/۵۴، ۴/۲۵، ۸/۲۱ و ۹/۷۶) در نظر گرفته شد. به منظور ایجاد pH مورد نظر از نیتریک اسید رقیق (کاهش pH) و هیدروکسید سدیم رقیق (افزایش pH) استفاده شد. برای بهینه‌سازی pH، ۱ گرم از نمونه خاک با اندازه ذره بهینه شده در ۵ عدد لوله سانتریفیوژ ریخته شد. سپس به تمامی نمونه‌ها ۱۰ ml میلی‌لیتر محلول شستشو (Na<sub>2</sub>EDTA) (با غلظت ۰/۱ مولار، نسبت جامد/ مایع ۱:۱۰) اضافه شد. پس از تنظیم مقادیر pH، نمونه‌ها به مدت ۶۰ دقیقه بر روی همزن مکانیکی قرار داده شدند و پس از آن مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شدند. در انتها نمونه توسط کاغذ صافی واتمن ۴۲ فیلتر شد.

### ۳-۹-۳- بهینه‌سازی همزمان غلظت و زمان برهم کنش

پارامتری که بعد از اندازه ذرات و pH بهینه می‌شود غلظت ماده شستشو و زمان انجام واکنش است. برای بهینه‌سازی غلظت ماده شستشو، ۱۸ لوله سانتریفیوژ شسته و خشک شد. سپس در هر لوله ۱ گرم نمونه خاک که اندازه ذرات و pH آن با توجه به آزمایش قبلی بهینه شده‌اند، ریخته شد. به هر نمونه، ۱۰ ml محلول شستشو با غلظت‌های (۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۵ مولار) اضافه شد و pH محلول‌ها، به اندازه pH بهینه، تنظیم شد. نمونه‌ها روی دستگاه همزن مکانیکی قرار گرفتند. از هر لوله در زمان‌های معین (۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰) به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد. در نهایت توسط کاغذ صافی واتمن ۴۲ فیلتر شد.

### ۳-۹-۴- بهینه‌سازی نسبت جامد به محلول

نسبت جامد به محلول، دیگر پارامتری است که بعد از بهینه کردن اندازه ذرات، pH و بهینه کردن همزمان غلظت و زمان بهینه شد. بدین منظور، پنج لوله سانتریفیوژ، به دقت شسته و خشک شد. سپس به هر لوله، ۱ گرم نمونه با اندازه بهینه ریخته شد. به هر کدام از نمونه‌ها، به نسبت ۱:۵، ۱:۱۰، ۱:۲۰، ۱:۳۰ و ۱:۴۰ ماده شستشو اضافه شد. با در نظر گرفتن زمان بهینه به دست آمده از مرحله قبل، نمونه‌ها روی دستگاه همزن مکانیکی قرار گرفتند سپس با سرعت ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شده و در نهایت توسط کاغذ صافی واتمن ۴۲ فیلتر شدند.

### ۳-۱۰-۱- ارزیابی میزان استخراج سرب و روی در نمونه باطله توسط ۳ اسید

به منظور حذف فلزات سرب و روی از نمونه باطله از ۳ اسید معدنی HCl، H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> و HNO<sub>3</sub> استفاده شد. در این روش، ۱ گرم نمونه باطله در ۵ عدد لوله سانتریفیوژ قرار داده شد. سپس به هر کدام از نمونه‌ها ۱۰ میلی‌لیتر از اسیدهای مورد استفاده با غلظت‌های (۱/۰، ۰/۰۵، ۰/۵ و ۱ مولار) اضافه شد. تمامی نمونه‌ها به مدت ۶۰ دقیقه و نسبت جامد به محلول ۱:۱۰ بر روی همزن قرار داده شدند. نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد، و در نهایت با کاغذ صافی واتمن ۴۲ فیلتر شد (شکل ۳-۷). غلظت عناصر سرب و روی در محلول‌های حاصل از پاک‌سازی، توسط دستگاه ICP-OES مدل DV ۷۳۰۰ در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی اصفهان اندازه‌گیری شد. به منظور بررسی صحت نتایج از رسم منحنی کالیبراسیون نمونه‌های استاندارد استفاده شد و به منظور دقت در میزان اندازه‌گیری، بر روی هر کدام از نمونه‌ها ۳ بار آزمایش صورت گرفت و مقدار میانگین گزارش شد. انحراف معیار نسبی (RSD) تمام اندازه‌گیری‌ها، کم‌تر از ۲٪ بوده و بنابراین آزمایش‌ها از دقت کافی برخوردار می‌باشد.





## **فصل چهارم**

## **نتایج و بحث**

#### ۴-۱- مقدمه

در این فصل ابتدا به بررسی پارامترهای فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک و باطله برداشت شده (pH، ماده آلی، بافت خاک، ظرفیت تبادل کاتیونی، نقطه بار صفر و کربنات کلسیم) پرداخته می‌شود. سپس گونه‌سازی عناصر سرب و روی و ارزیابی میزان آلودگی خاک و باطله توسط شاخص‌های ژئوشیمیایی مورد بررسی قرار می‌گیرد. پس از آن، کارایی مواد شیمیایی مختلف برای حذف دو عنصر سرب و روی از نمونه خاک و باطله مورد مطالعه مورد بررسی قرار می‌گیرد. پس از انتخاب ماده بهینه برای حذف این دو فلز، بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در میزان حذف عناصر سرب و روی بررسی می‌شود.

#### ۴-۲- بررسی پارامترهای فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها

در جدول ۴-۱، بافت، pH، درصد ماده آلی و درصد کربنات کلسیم نمونه‌های برداشت شده از منطقه مورد مطالعه ارائه شده است.

جدول ۴-۱- پارامترهای فیزیکی و شیمیایی برخی از نمونه‌های منطقه مورد مطالعه

شماره نمونه	pH	ماده آلی (درصد)	کربنات (درصد)	ماسه (درصد)	سیلت (درصد)	رس (درصد)	بافت
S <sub>2</sub>	۷/۱	۲/۹	۴۸/۱	۲۵/۹	۶۲/۱	۱۲/۶	لوم سیلتی
S <sub>5</sub>	۷/۸	۳/۳	۴۸/۵	۲۶/۵	۵۸/۸	۱۵/۴	لوم سیلتی
S <sub>8</sub>	۷/۷	۲/۴	۴۷/۵	۲۳/۸	۵۴/۰	۲۳/۷	لوم سیلتی
S <sub>11</sub>	۷/۸	۲/۲	۴۷/۵	۲۲/۲	۵۴/۸	۲۳/۷	لومی
S <sub>12</sub>	۷/۵	۱/۹	۴۵/۵	۲۱/۴	۵۴/۸	۲۴/۵	لوم رسی سیلتی
K <sub>2</sub>	۷/۶	۳/۷	۴۸/۲	۳۲/۲	۳۵/۲	۳۲/۶	لوم سیلتی
K <sub>5</sub>	۸/۲	۲/۱	۴۷/۵	۴۲/۹	۳۴/۸	۲۳/۲	لوم رسی
K <sub>8</sub>	۷/۸	۳/۲	۴۸/۵	۳۳/۴	۴۰/۶	۲۵	لومی
A <sub>1</sub>	۷/۸	۱/۲	۴۷/۳	۳۸/۷	۳۷/۳	۲۳/۷	لومی
A <sub>3</sub>	۷/۵	۱/۳	۴۷/۷	۳۹/۳	۳۴/۸	۲۵/۹	لوم رسی
A <sub>5</sub>	۸/۵	۲/۳	۴۷/۵	۲۳/۵	۵۸/۲	۱۸/۳	لوم رسی
A <sub>8</sub>	۷/۶	۲/۵	۴۷/۵	۳۷/۶	۴۳/۲	۱۹/۲	لوم
A <sub>10</sub>	۷/۹	۱/۶	۴۷/۲	۴۱/۲	۴۶/۸	۱۲/۸	لوم سیلتی
A <sub>12</sub>	۸/۴	۲/۷	۴۷/۵	۳۴/۶	۴۴/۲	۲۱/۲	لوم
A <sub>15</sub>	۷/۳	۳/۵	۴۸/۵	۳۱/۳	۵۳/۱	۱۵/۶	لوم شنی
خاک معرف	۷/۳	۴/۴	۳۲/۵	۵۲/۱	۱۷/۲	۲۹/۸	لوم رسی سیلتی
نمونه باطله	۸/۰	۰/۲	۴۷/۹	۱۲/۷	۵۷/۳	۳۰/۷	لوم رسی سیلتی

## ۴-۲-۱- بافت خاک

اندازه ذرات خاک به شکل قابل توجهی بر روی تحرک و زیست دسترس پذیری فلزات تأثیر گذار است. به منظور رده‌بندی خاک، از مثلث نام‌گذاری بافت خاک (USDA, 1987) استفاده شد. بر اساس این

رده‌بندی، نمونه خاک معرف به ترتیب دارای ۵۲/۴۱، ۲۹/۸۶ و ۱۷/۷۲ درصد سیلت، رس و ماسه می‌باشد بنابراین در رده لوم رسی سیلتي قرار می‌گیرد. نمونه باطله به ترتیب دارای ۵۷/۳، ۳۰/۷ و ۱۲ درصد سیلت، رس و ماسه می‌باشد و مانند نمونه خاک معرف در رده لوم رسی سیلتي قرار می‌گیرد (شکل ۴-۱). بالا بودن درصد ماسه و سیلت خاک، کارایی روش را بهبود می‌بخشد و بنابراین به کارگیری این روش برای پاک‌سازی خاک‌های منطقه مورد مطالعه، احتمالاً مناسب است.



شکل ۴-۱- مثلث رده‌بندی بافت خاک (USDA, 1987) و موقعیت نمونه خاک ● و باطله ◆

#### ۴-۲-۲-۴ pH نمونه‌ها

pH خاک یکی از مهم‌ترین عوامل کنترل‌کننده فرآیندهای شیمیایی و رفتار عناصر در خاک است. pH خاک بر انحلال فلزات، هیدرولیز هیدروکسیدهای فلزی، کربنات‌ها و فسفات‌ها تأثیرگذار است (Wuana et al., 2010). به طور کلی با کاهش pH، انحلال‌پذیری فلزات کاتیونی به طور چشمگیری افزایش می‌یابد و انحلال‌پذیری گونه‌های آنیونی کاهش می‌یابد (Zeng et al., 2011). pH نمونه خاک معرف و

باطله به ترتیب ۷/۳۶ و ۸/۰۵ می باشد. جدول ۲-۴ رده بندی خاکها را بر اساس pH نشان می دهد. با توجه به این رده بندی نمونه خاک در رده خنثی و نمونه باطله در رده نسبتاً قلیایی قرار می گیرد. قلیایی بودن pH نمونه خاک و باطله تحرک عناصر بالقوه سمی راندمان حذف می تواند کاهش یابد.

جدول ۲-۴- رده بندی خاکها بر مبنای مقادیر pH (USDA, 1998)

pH	توصیف خاکها	pH	توصیف خاکها
۳/۵-۴/۴	به شدت اسیدی	۶/۶-۷/۳	خنثی
۴/۵-۵	بسیار اسیدی	۷/۴-۷/۸	کمی قلیایی
۵/۱-۵/۵	اسیدی	۷/۹-۸/۴	نسبتاً قلیایی
۵/۶-۶	نسبتاً اسیدی	۸/۵-۹	بسیار قلیایی
۶/۱-۶/۵	کمی اسیدی		

#### ۳-۲-۴- میزان ماده آلی نمونهها

ماده آلی در خاک، شامل اندامهای تخریب شده گیاهان، هوموس و میکروارگانیزمهای زنده است. ماده آلی خاک، نقش کلیدی در جذب فلزات در خاک دارد (Sherene, 2010). مواد آلی می توانند با فلزات لیگاندهایی در محلول خاک تشکیل دهند (افزایش جذب فلزات) و تحرک پذیری آنها را کاهش دهند (Arenas- Lego, 2014). ماده آلی نمونه خاک معرف و باطله به ترتیب ۴/۴۴ و ۰/۲۵ درصد می باشد. بالا بودن میزان ماده آلی در نمونه خاک می تواند به علت استفاده از کودهای کشاورزی برای بهره‌وری بیشتر و بالابردن کیفیت محصولات کشاورزی باشد. با توجه به بالا بودن میزان ماده آلی در نمونه خاک معرف راندمان پاکسازی به روش شستشوی شیمیایی خاک می تواند کاهش پیدا کند.

#### ۴-۲-۴- ظرفیت تبادل کاتیونی نمونهها

به توانایی خاک برای تبادل کاتیونهای موجود در سطح خاک با محلول خاک، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) گفته می شود. نمکهای سدیم-پتاسیم، اکسیدهای آهن-منگنز، رسها و ماده آلی از جمله ترکیباتی هستند که بر روی ظرفیت تبادل کاتیونی تأثیرگذار هستند (Wuana et al., 2010). نقش

رس‌ها و ماده آلی در افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک، بارزتر از نقش سایر عوامل ذکر شده است، چراکه اغلب رس‌ها و همچنین ماده آلی، به علت دارا بودن بار سطحی منفی قابلیت بالایی برای جذب و تبادل کاتیون‌ها دارند، از این رو با افزایش میزان رس و ماده آلی، میزان ظرفیت تبادل کاتیونی نیز افزایش می‌یابد. ظرفیت تبادل کاتیونی خاک تأثیر زیادی بر انباشت عناصر بالقوه سمّی در خاک و تحرک‌پذیری آن‌ها دارد. به این صورت که با افزایش CEC، توانایی خاک برای جذب فلزات و نیز تحرک فلزات افزایش می‌یابد. در جدول (۳-۴) رده بندی مقادیر CEC ارائه شده است. CEC کمتر از ۶ و بالاتر از ۴۰ به ترتیب بیانگر ظرفیت تبادل کاتیونی بسیار پایین و بسیار بالا است. CEC نمونه خاک معرف  $17/6 \text{ meq}/100\text{gr}$  و نمونه باطله  $13/2 \text{ meq}/100\text{gr}$  می‌باشد. با توجه به جدول ۳-۴ ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه خاک معرف و باطله متوسط است. با توجه به متوسط بودن میزان ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه خاک معرف و باطله زیست دسترس‌پذیری عناصر افزایش می‌یابد و به دنبال آن کارایی پاکسازی افزایش می‌یابد.

جدول ۳-۴- رده بندی کیفی CEC خاک (Metson, 1956)

CEC (Meq/100 gr)	رده CEC
<۶	بسیار پایین
۶-۱۲	پایین
۱۲-۲۵	متوسط
۲۵-۴۰	بالا
>۴۰	بسیار بالا

#### ۴-۲-۵- درصد کربنات کلسیم نمونه‌ها

میزان کربنات کلسیم خاک با تحرک‌پذیری عناصر بالقوه سمّی رابطه مستقیم دارد؛ به طوری که با افزایش میزان کربنات کلسیم، ظرفیت خاک برای نگهداشت فلزات سمّی از طریق جذب سطحی یا ته نشست افزایش می‌یابد (Forghani et al., 2015). میزان کربنات کلسیم نمونه خاک معرف و باطله به

ترتیب ۳۲/۵ و ۴۵ درصد می باشد که این میزان بالا با pH قلیایی نمونه سازگار می باشد. بالا بودن میزان کربنات کلسیم در نمونه خاک و باطله می تواند زیست دسترس پذیری عناصر بالقوه سمی را کاهش دهد در نتیجه راندمان حذف نیز کاهش می یابد (Sungur et al., 2015).

#### ۴-۲-۶- کانی شناسی نمونه خاک

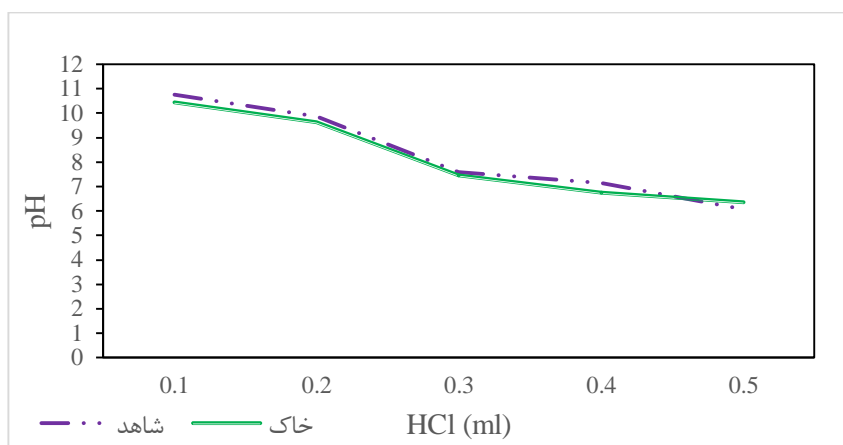
آنالیز پراش پرتو ایکس یک روش غیر تخریبی است که اطلاعات جامعی درباره ترکیب شیمیایی و ساختار بلورین مواد طبیعی و مصنوعی ارائه می دهد. هر ساختار بلوری، الگوی پراش پرتو ایکس منحصر به خود را داراست (Singh, 2005). نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس (جدول ۴-۴) نشان می دهد که، نمونه خاک معرف عمدتاً حاوی کانی های کربناتی کلسیت ( $\text{CaCO}_3$ )، دولومیت ( $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{CO}_3)_2$ ) و کوارتز ( $\text{SiO}_2$ )، می باشد. این امر با درصد بالای کربنات در نمونه خاک معرف سازگار است. کانی های موجود در نمونه باطله نیز شامل دولومیت  $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{CO}_3)_2$ ، کوارتز ( $\text{SiO}_2$ ) و مسکوویت  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$  می باشد.

جدول ۴-۴- کانی شناسی نمونه خاک معرف

نام فاز / کانی	فرمول شیمیایی	درصد نیمه کمی
کلسیت	$\text{CaCO}_3$	۲۶/۸
کوارتز	$\text{SiO}_2$	۱۱/۴
دولومیت	$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{CO}_3)_2$	۱۱/۱
ایلیت - مونتموریلونیت	$\text{KAl}_4(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{10}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	۱۱
آلبیت	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	۶
مونتموریلونیت	$\text{Na}_x(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	۴/۹
بیوتیت	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	۲/۹
کلریت	$(\text{Mg},\text{Fe})_5(\text{Al},\text{Si})_5\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	۲/۸
سانیدین	$\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$	۲/۲
کائولینیت	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	۱/۴
اسفالریت	$\text{ZnS}$	۰/۳

#### ۴-۲-۷- تعیین نقطه بار الکتریکی صفر (pH<sub>PZC</sub>)

بر اساس شکل ۴-۲، pH<sub>PZC</sub> نمونه خاک مورد مطالعه ۷/۵ می‌باشد، بدین معنی که در pH کم‌تر از ۷/۵، بار سطح نمونه مورد مطالعه مثبت و در pH بیش‌تر از این مقدار، بار سطح نمونه مورد مطالعه منفی است. از آنجایی که کاتیون‌های فلزی مانند سرب و روی در pHهای مثبت تمایل به جذب ندارند و از سطح خاک واجذب می‌شوند بنابراین در pH کم‌تر از ۷/۵ تحرک این فلزات افزایش یافته و از سطح خاک واجذب می‌شوند.



شکل ۴-۲- نقطه بار الکتریکی صفر (pH<sub>PZC</sub>) نمونه خاک معرف

#### ۴-۳- غلظت کل عناصر بالقوه سمی نمونه‌ها

در جدول (۴-۵) غلظت کل برخی از عناصر، در کسر کوچکتر از ۲ mm در نمونه خاک معرف با حداکثر غلظت مجاز در خاک و همچنین غلظت آن‌ها در نمونه باطله با غلظت در پوسته زمین مقایسه شده است.



جدول ۴-۵- غلظت برخی از عناصر در نمونه خاک و باطله (mg/kg) با حداکثر غلظت در خاک (Kabata-Pendias, 2011) و غلظت میانگین در پوسته (Mason and Moore 1982)

عنصر	پوسته زمین	حداکثر غلظت مجاز در خاک	خاک معرف	باطله فرآوری
Mn	۷۱۶	۲۰۰۰	۶۱۵	۷۳۲۱
Cr	۱۰۰	۱۰۰	۴۱	۶
Zn	۷۰	۳۰۰	۹۰۹	۹۳۹۳
Pb	۱۳	۱۰۰	۱۷۸	۲۸۰۱
Cu	۵۵	۱۰۰	۳۴	۹۶
Co	۱۰	۵۰	۸	۱۵
Fe	۵۰۰۰۰	۵۰۰۰۰	۲۱۲۰۸	۳۵۱۱۹
Cd	۰/۲	۳	۲/۱	۲۹/۵

با توجه به جدول ۴-۵ غلظت سرب و روی در خاک‌های کشاورزی اطراف منطقه معدنی ایرانکوه و باطله‌هایی که در اطراف این زمین‌ها قرار دارد بالاتر از مقدار مجاز خاک و غلظت در پوسته زمین می‌باشد. با توجه به این که در زمین‌های کشاورزی این منطقه کشت محصولات زراعی به شکل گسترده صورت می‌گیرد، بنابراین احتمال ورود آلاینده‌های فلزی به زنجیره غذایی و بروز خطرات جدی برای سلامتی انسان‌ها و حیوانات بسیار بالاست. باطله‌ها نیز می‌توانند آلودگی‌های زیست محیطی بسیاری را به وجود آورند، اقلیم نیمه خشک منطقه و پایین بودن میزان بارندگی در آن از یک سو، و ماهیت دانه‌ریز و ناپیوسته باطله‌ها از سوی دیگر باعث می‌شود که آلاینده‌های موجود در باطله‌ها از طریق وزش باد در محیط پراکنده شوند و آلودگی خاک مجاور محدوده معدنی رخ دهد.

#### ۴-۴ - ارزیابی میزان آلودگی در منطقه با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی

نتایج حاصل از میزان آلودگی منطقه در نمونه خاک و باطله در جدول (۴-۶) ارائه شده است.

جدول ۴-۶- مقادیر شاخص‌های ژئوشیمیایی در نمونه خاک و باطله

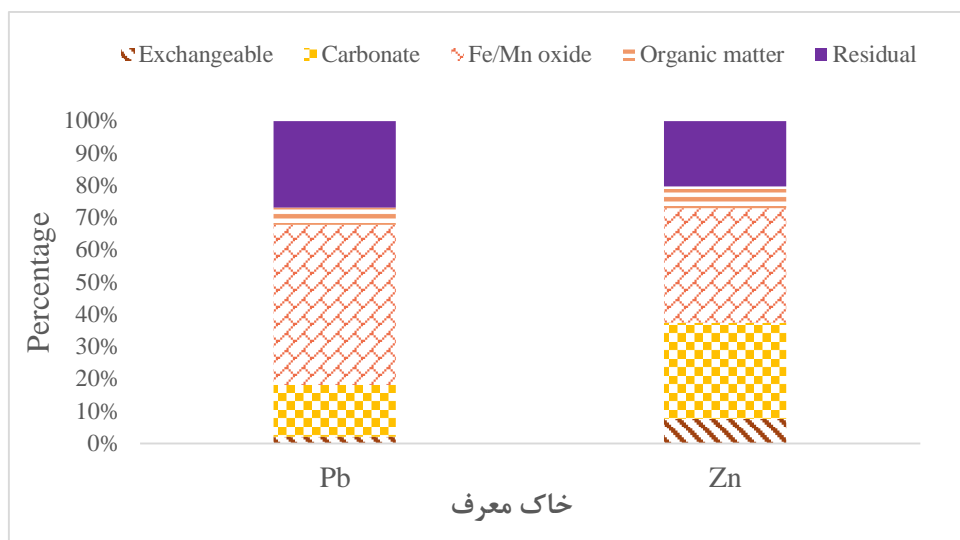
باطله	خاک	شدت غنی‌شدگی	شاخص
Fe, Co, Yb U, Rb, Li, Cu Th Ag, As, Cd, Mn, Pb, Zn	Cd	بدون غنی‌شدگی	ضریب غنی‌شدگی
		غنی‌شدگی کم	
	غنی‌شدگی متوسط		
	غنی‌شدگی نسبتاً شدید		
Ag, As, Cd, Mn, Pb, Zn	Zn, Pb, As	غنی‌شدگی شدید	شاخص زمین‌انباشت
		غنی‌شدگی خیلی شدید	
	غنی‌شدگی بی‌نهایت شدید		
	غنی‌شدگی بی‌نهایت شدید		
U Th Ba, Mn Ag, As, Cd, Pb, Zn	Cd	بدون آلودگی	شاخص تک‌عاملی
		بدون آلودگی تا متوسط	
	As, Pb	آلودگی متوسط	
		آلودگی متوسط تا شدید	
Ag, As, Cd, Pb, Zn	Zn	آلودگی شدید	شاخص ترکیبی توسعه یافته
	آلودگی شدید تا بی‌نهایت		
Co, Cu Ag, As, Ba, Cd, Mn, Pb, Zn	Zn	بی‌نهایت آلوده	شاخص ترکیبی توسعه یافته
		عالی	
	تمیز		
Ag, As, Ba, Cd, Mn, Pb, Zn	As, Pb, Cd	آلودگی خفیف	شاخص ترکیبی توسعه یافته
		آلودگی متوسط	
	آلودگی شدید		
Ag, As, Ba, Cd, Mn, Pb, Zn, Co, Cu, Ba, Mn	As, Pb, Zn	صفر تا خیلی کم	شاخص ترکیبی توسعه یافته
		کم	
	Cd	متوسط	
		زیاد	
Ag, As, Ba, Cd, Mn, Pb, Zn, Co, Cu, Ba, Mn	Cd	خیلی زیاد	شاخص ترکیبی توسعه یافته
		شدید	
Ag, As, Ba, Cd, Mn, Pb, Zn, Co, Cu, Ba, Mn	Cd	خیلی شدید	شاخص ترکیبی توسعه یافته
		خیلی شدید	

همانطور که در جدول ۴-۶ نشان داده شده است، بیش‌تر عناصر در تمامی شاخص‌های بررسی شده

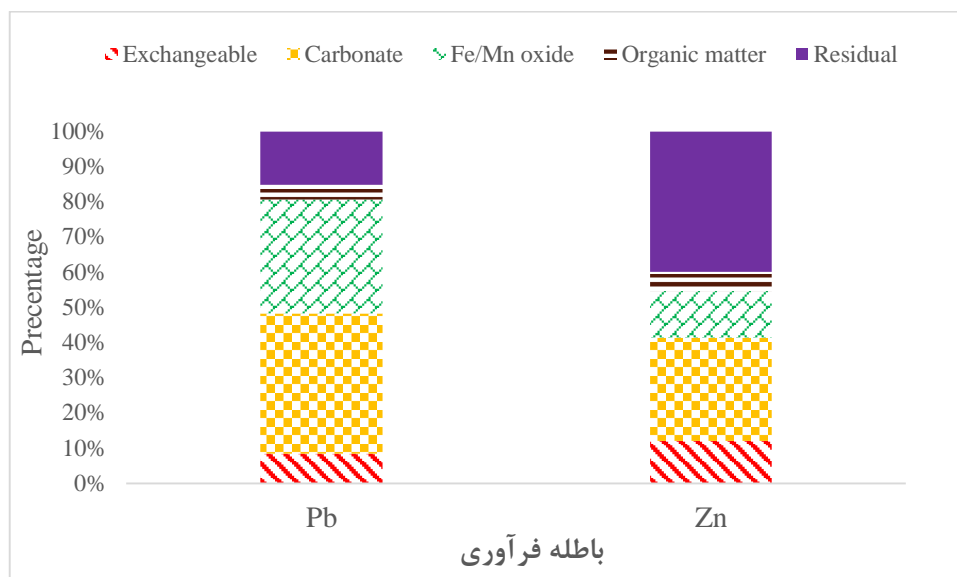
آلودگی متوسط تا شدیدی را دارند.

#### ۴-۵- گونه‌سازی عناصر بالقوه سمّی

گونه‌سازی فلزات نقش مهمی در انحلال و زیست دسترس‌پذیری آن‌ها دارد (Asal Gzar, 2014). قدرت اتصال فلزات به بخش‌های مختلف خاک به ترتیب زیر افزایش پیدا می‌کند: فاز باقی‌مانده < فاز آلی < فاز اکسید آهن- منگنز < فاز کربنات < فاز تبادل‌پذیر. با توجه به این روند، فلزاتی که به شکل تبادل‌پذیر و متصل به کربنات‌ها حضور دارند دارای پیوند ضعیفی هستند و در صورت ایجاد تغییر در ترکیب یونی و pH محیط، می‌توانند از سطح خاک جدا و وارد محیط اطراف شوند در صورتی که اگر غلظت عناصر بالقوه سمّی در بخش باقی‌مانده (سیلیکات‌ها) بالا باشد، به علت پیوند قوی فلز با ساختار خاک، انتظار نمی‌رود که در شرایط طبیعی و در یک مقیاس زمانی کوتاه مدت وارد محلول شستشو شوند، بنابراین از لحاظ زیست محیطی خطری ندارند (Mittermüller *et al.*, 2016). در این مطالعه به منظور بررسی گونه‌سازی دو عنصر سرب و روی در خاک و باطله، آنالیز استخراج ترتیبی و انتخاب ماده مناسب برای شستشوی شیمیایی، انجام شد. نتایج استخراج ترتیبی خاک در شکل ۴-۳ و نتایج استخراج ترتیبی باطله فرآوری در شکل ۴-۴ نشان داده شده است.



شکل ۴-۳- نمودار نتایج استخراج ترتیبی در نمونه خاک معرف



شکل ۴-۴- نمودار نتایج استخراج ترتیبی در باطله فرآوری

نتایج آنالیز استخراج ترتیبی بر روی نمونه معرف خاک کشاورزی نشان می‌دهد که مقدار سرب و روی در بخش متصل به کربنات و اکسیدهای آهن و منگنز از سایر فازها بیشتر است. بخش باقی‌مانده شامل سیلیکات‌ها، مواد آلی و سولفیدهای مقاوم می‌باشد. میزان سرب و روی موجود در فاز باقی‌مانده نسبتاً زیاد است. فلزات موجود در این بخش به دلیل متصل بودن به بخش سیلیکاتی خاک یا حضور در

سولفیدهای مقاوم، تحرک کمی دارند و از لحاظ زیست‌محیطی تا زمانی که شرایط تغییر نکند و فلزات وارد بخش‌های غیر سیلیکاتی خاک نشوند خطر مهمی محسوب نمی‌شوند (Rao *et al.*, 2008)

در نمونه خاک، سرب عمدتاً در بخش اکسید آهن-منگنز حضور دارد. اکسی و هیدروکسیدهای آهن و منگنز مهم‌ترین رباینده فلزات در خاک‌های قلیایی هستند. بیشترین مقدار سرب در نمونه باطله فرآوری در بخش کربناته و متصل به اکسید آهن-منگنز حضور دارد.  $\text{CaCO}_3$  ممکن است به عنوان یک جاذب قوی برای سرب باشد، بنابراین سرب موجود در فازهای کربناته به صورت  $\text{PbCO}_3$  و  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  می‌باشد، که نقش مهمی در تحرک و زیست دسترس‌پذیری این فلز دارد. مجموع درصد فاز تبادل‌پذیر و کربنات برای عنصر سرب در نمونه خاک و باطله ۱۷/۲۳ و ۴۸/۳۱ درصد است.

روی در نمونه خاک، عمدتاً در بخش کربناته قرار دارد بنابراین می‌تواند مشکلات زیست‌محیطی ایجاد کند. در نمونه باطله فرآوری نیز فلز روی عمدتاً مرتبط با فاز کربنات است و نشان‌دهنده این است که کلسیت جاذبی قوی برای روی است؛ روی می‌تواند به شکل کمپلکس‌های فاز جامد مانند  $\text{ZnCO}_3$  رسوب کند. حضور روی در فاز باقی‌مانده خاک‌های کشاورزی و باطله فرآوری به علت جایگزینی این فلز در کانی مونتموریلونیت و همچنین حضور احتمالی در کانی‌های سولفیدی مقاومی است که در مراحل قبلی استخراج ترتیبی، استخراج نشدند. با توجه به قرارگیری بخش قابل ملاحظه روی در فاز کربناتی، این عنصر در شرایط اسیدی توسط فرآیند تبادل کاتیونی از ذرات خاک جدا می‌شود (Forghani *et al.*, 2015).

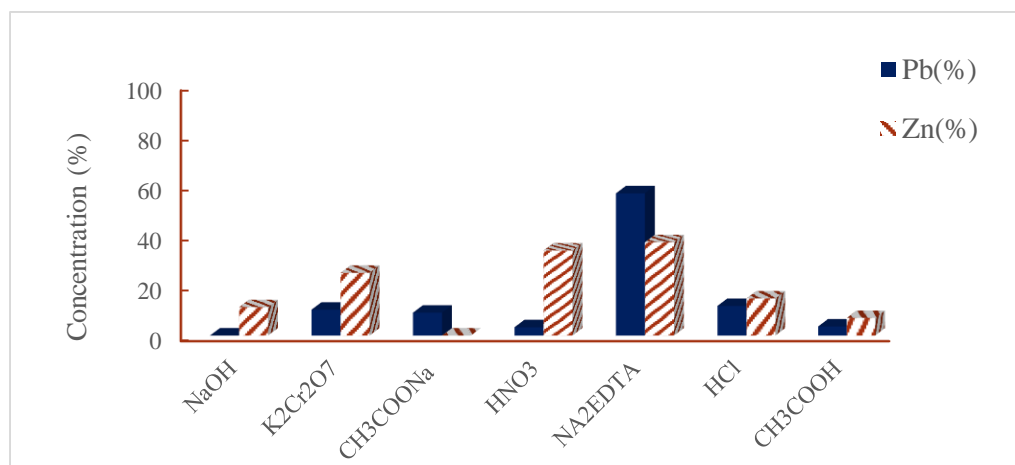
#### ۴-۶- انتخاب مناسب‌ترین ماده شیمیایی برای حذف سرب و روی از نمونه‌های مورد مطالعه

در جدول ۴-۷ و شکل ۴-۵ نتایج درصد حذف عناصر سرب و روی توسط عوامل شیمیایی مختلف ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaOH}$  و  $\text{H}_3\text{COONa}$ ) ارائه شده است. همانطور که در شکل ۴-۵ نشان داده شده است،  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  برای حذف هر دو عنصر سرب و روی در مقایسه

با سایر ترکیبات مورد استفاده، بیشترین کارایی را نشان می‌دهد که ناشی از ثابت تشکیل بالای کمپلکس‌های سرب و روی با این ماده کلیت‌ساز است.  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  برای استخراج فلزات متصل به فاز تبادل‌پذیر و کربنات مؤثر است، در حالی که برای حذف فلزات متصل به فاز اکسید آهن و منگنز تأثیر کمتری دارد. علاوه بر این،  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  توانایی بالایی برای حذف فلزات سنگین کاتیونی دارد و می‌تواند انواع مختلفی از خاک‌ها را پاک‌سازی کند. از طرفی اسیدهای غیر آلی قوی مانند ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) با اینکه توانایی بالایی برای حذف فلزات کاتیونی دارند؛ اما استفاده از آن‌ها اثرات مخربی بر روی خاک (تخریب ساختار طبیعی و اولیه خاک، تأثیر بر روی کانی شناسی و حاصلخیزی خاک) می‌گذارد (Dermond *et al.*, 2008). بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده و در نظر گرفتن تمام جوانب از جمله (تخریب کمتر ساختار خاک، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد، امکان استفاده خاک تصفیه شده در مصارف کشاورزی)،  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  گزینه مناسبی برای ادامه بررسی حذف سرب و روی از خاک‌های مورد مطالعه می‌باشد.

جدول ۴-۷- درصد استخراج سرب و روی توسط مواد مختلف

مواد شیمیایی	درصد حذف روی	درصد حذف سرب
NaOH	۱۱/۳	۰
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	۲۵	۱۰/۳
$\text{CH}_3\text{COONa}$	۰	۹/۱
$\text{HNO}_3$	۳۳/۹	۳/۵
$\text{Na}_2\text{EDTA}$	۳۷/۲	۵۶/۷
HCl	۱۴/۸	۱۱/۷
$\text{CH}_3\text{COOH}$	۷	۳/۶



شکل ۴-۵- مقایسه میزان حذف سرب روی توسط چند ماده شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش

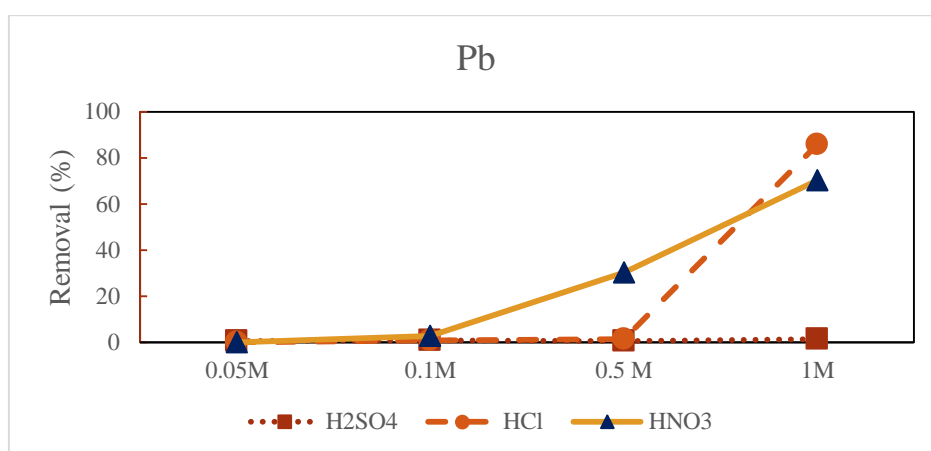
#### ۴-۷- ارزیابی میزان استخراج سرب و روی از باطله و بهینه‌سازی غلظت

به علت وجود کانی‌های دولومیت و کوارتز و همچنین قرارگیری سرب و روی در بخش کربناته در باطله فرآوری، از اسیدهای غیر آلی قوی (HCl، HNO<sub>3</sub> و H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) برای پاک‌سازی عناصر سرب و روی استفاده شد.

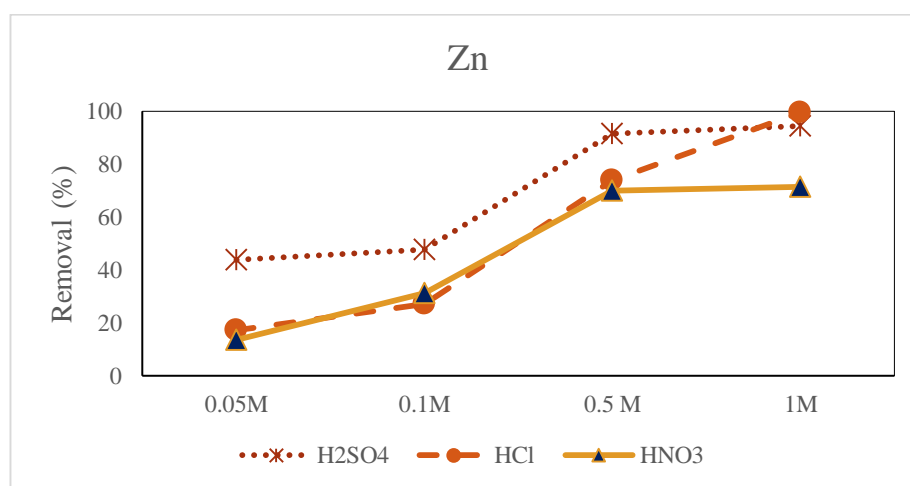
در این مطالعه از ۴ غلظت مختلف (۱، ۰/۱، ۰/۵ و ۰/۰۵) برای اسیدهای نامبرده، استفاده شد. نتایج حاصل از آزمایش‌ها در جدول ۴-۸ و شکل‌های ۴-۶ و ۴-۷ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، HCl بالاترین کارایی را برای حذف سرب و روی نشان می‌دهد و با افزایش غلظت این اسید، درصد حذف نیز افزایش می‌یابد. در طی استفاده از HNO<sub>3</sub> نیز، میزان حذف سرب و روی با افزایش غلظت اسید افزایش نشان می‌دهد (Kirpichtchikova *et al.*, 2006). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> توانایی بالایی برای حذف سرب از خاک را نشان نمی‌دهد، زیرا طی واکنش H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> با آب، اکسی‌آنیون رقابتی موجود در ساختار اسید (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) با سرب تشکیل کمپلکس انحلال ناپذیر را می‌دهد و رسوب می‌کند (yang *et al.*, 2009)، از سوی دیگر سرب به علت ویژگی ژئوشیمیایی خود، تمایل کم‌تری به تحرک داشته و در مقایسه با روی، انحلال‌پذیری کم‌تری دارد (yang *et al.*, 2009).

جدول ۴-۸- درصد حذف عناصر سرب و روی از باطله فرآوری توسط نیتریک اسید، هیدروکلریک اسید و سولفوریک اسید

۰/۰۵M		۰/۱M		۰/۵M		۱M		اسید معدنی
Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	
۱۳/۵	۰/۰۴	۳۱/۲	۳/۰	۶۹/۸	۳۰/۳	۷۱/۳	۷۰/۱	HNO <sub>3</sub>
۱۷/۲	۰/۱	۲۷/۱	۰/۸	۷۳/۷	۱/۵	۹۹/۵	۸۵/۷	HCl
۴۳/۷	۰/۶	۴۷/۶	۰/۸	۹۱/۴	۰/۷	۹۴/۳	۱/۵	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>



شکل ۴-۶- درصد حذف عنصر سرب از باطله توسط اسیدهای معدنی (HCl و HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) در غلظت‌های مختلف



شکل ۴-۷- درصد حذف عنصر روی از باطله توسط اسیدهای معدنی (HCl و HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) در غلظت‌های مختلف



۸-۴- شستشوی خاک توسط Na<sub>2</sub>EDTA

## ۸-۴-۱- بهینه‌سازی اندازه ذرات

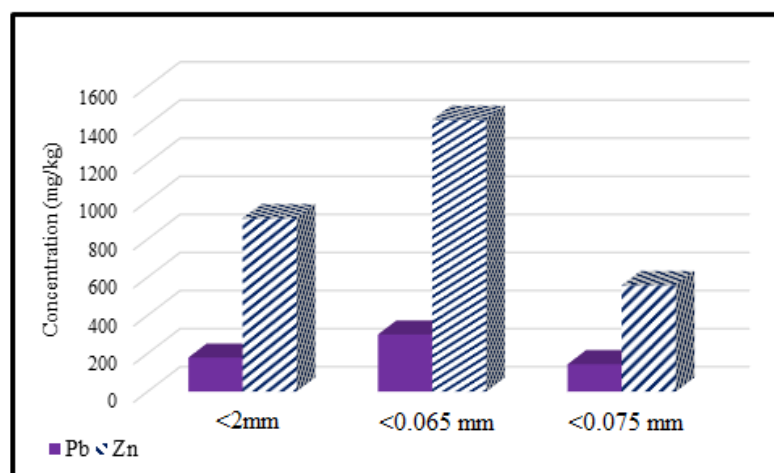
تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری فلزات به میزان قابل توجهی، تحت تأثیر اندازه ذرات قرار دارد. ذرات ریزتر خاک به علت داشتن مساحت سطحی ویژه بیشتر و نیز دارا بودن مواد معدنی و آلی بیشتر، آلاینده‌های بیش‌تری را نسبت به ذرات درشت‌تر جذب می‌کنند. به بیان دیگر جذب فلزات با کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد (Zhang *et al.*, 2003). مواد معدنی و هیومیک موجود در بخش ریز دانه خاک، حاوی گروه‌های عاملی سطحی کربوکسیلیک و هیدروکسیل هستند. مشخصات اسید- باز گروه-های عاملی، بار سطحی خاک را کنترل می‌کنند که نقش مهمی را در نگهداری فلزات بر عهده دارند (Mohanty and Mahindrakar, 2011). بنابراین عامل دیگر افزایش غلظت فلزات در بخش‌های ریز دانه وجود گروه‌های عاملی می‌باشد که در بخش‌های ریز دانه مقدار آن‌ها بیش‌تر می‌باشد.

به منظور بهینه‌سازی اندازه ذرات نمونه خاک، نمونه از ۳ الک با سایزهای ۱۰ مش (۲ میلی‌متر)، ۲۳۰ مش (۰/۰۶۵ میلی‌متر) و ۲۰۰ مش (۰/۰۷۵ میلی‌متر) عبور داده شد. در جدول ۹-۴ و شکل ۸-۴ غلظت عناصر بالقوه سمی در هریک از این سه محدوده اندازه ارائه شده است.

جدول ۹-۴- غلظت برخی از عناصر بالقوه سمی در ۳ محدوده اندازه خاک

اندازه ذرات	Mn	Mg	Fe	Al	Zn	Pb	Cu	Cd
>۲mm	۶۱۵	۱۳۰۴۰	۲۱۲۰۸	۲۰۰۲۵	۹۰۹	۱۷۸	۳۴	۲/۱
>۰/۰۷۵mm	۵۳۸	۱۱۷۲۲	۱۶۱۶۶	۱۱۹۳۹	۵۵۸	۱۴۳	۲۴	۱/۴
>۰/۰۶۵mm	۶۹۲	۱۳۳۰۹	۲۵۹۳۱	۱۸۱۶۵	۱۴۲۶	۲۹۹	۳۷	۳/۳

همانطور که در جدول (۴-۹) مشاهده می‌شود غلظت هر دو عنصر سرب و روی در اندازه کوچک‌تر از ۰/۰۶۵ میلی‌متر بیش‌تر از غلظت در دو اندازه دیگر می‌باشد که این امر به دلیل دارا بودن مساحت سطحی بیشتر و جذب بیش‌تر سرب و روی در این اندازه می‌باشد.

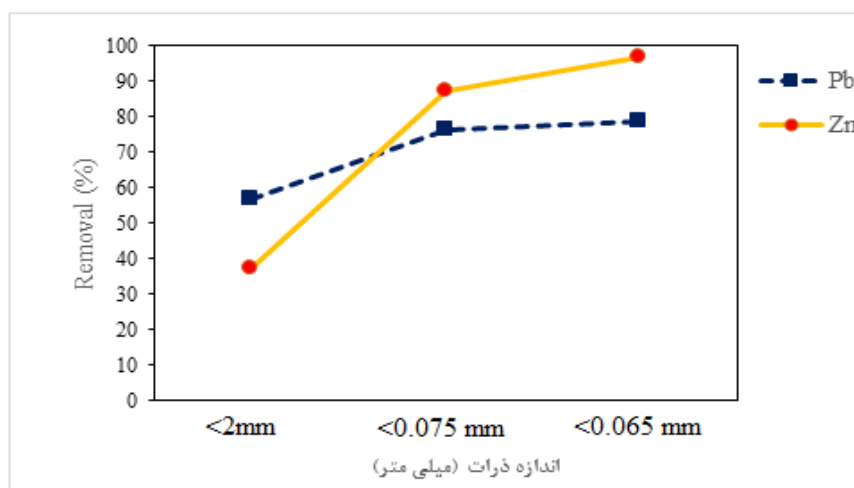


شکل ۴-۸- غلظت عناصر سرب و روی در ۳ محدوده اندازه ذرات

در این مطالعه، خاک‌های عبور کرده از الک‌های ۱۰، ۲۰۰ و ۲۳۰ مش در شرایط یکسان با  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  ۰/۱ M مولار در زمان ۶۰ دقیقه و نسبت جامد به مایع ۱:۱۰ شستشو داده شدند. نتایج حاصل از بهینه‌سازی اندازه ذرات نشان داد در اندازه ذرات کوچک‌تر از ۰/۰۶۵ میلی‌متر، بیش‌ترین میزان سرب (۸۱/۹۱ درصد) و روی (۹۶/۸۸ درصد) قابل حذف است. میزان حذف سرب و روی در خاک‌های با اندازه کوچک‌تر از ۰/۰۷۵ میلی‌متر به ترتیب ۷۶/۵۵ و ۸۷/۱۶ درصد و در خاک‌های با اندازه کوچک‌تر از ۲ میلی‌متر به ترتیب ۵۶/۷ و ۳۷/۲ درصد است (شکل ۴-۹). به طور کلی روند افزایش حذف عناصر سرب و روی با توجه به اندازه ذرات به شکل زیر می‌باشد:

$0.065\text{mm} > 0.075\text{mm} > 2\text{mm}$

بنابراین کسر کوچکتر از ۰/۰۶۵ mm برای مرحله بعدی، مورد استفاده قرار گرفت.

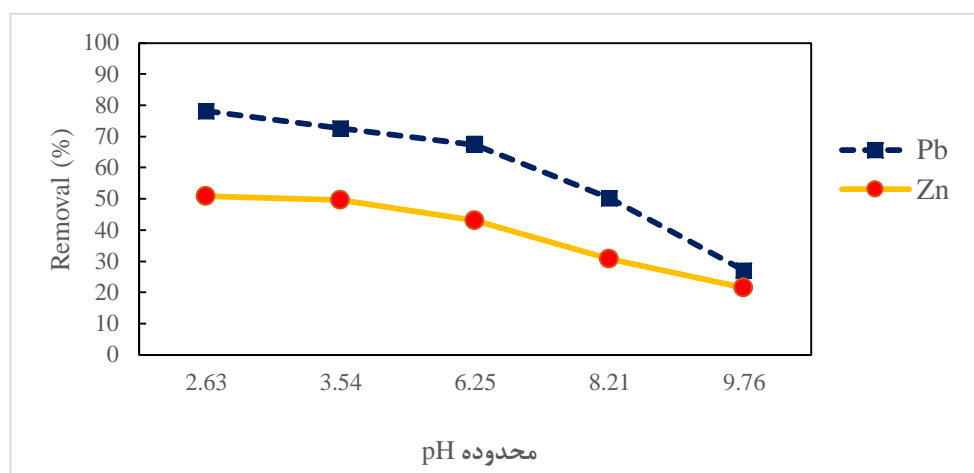


شکل ۴-۹- درصد حذف عناصر سرب و روی در ۳ محدوده اندازه ذرات

#### ۴-۸-۲- بهینه‌سازی pH محلول مورد استفاده برای پاکسازی نمونه خاک

به منظور به دست آوردن مقدار pH بهینه، ۵ محدوده pH (۲/۶۳، ۳/۵۴، ۶/۲۵، ۸/۲۱ و ۹/۷۶) انتخاب شد. شکل (۴-۱۰) تأثیر تغییر pH محلول Na<sub>2</sub>EDTA بر روی حذف فلزات سرب و روی از خاک‌های آلوده مورد مطالعه را نشان می‌دهد. بیش‌ترین میزان حذف (۷۸/۱۹ درصد سرب، ۵۰/۸۲ درصد روی) در کم‌ترین pH (۲/۶۳) به دست آمد. در pHهای پایین، H<sup>+</sup> موجود در محلول حاوی Na<sub>2</sub>EDTA باعث افزایش انحلال اکسیدها می‌شود، از طرفی H<sup>+</sup> می‌تواند با جایگاه‌های سطحی خاک (لایه‌های سطحی کانی‌های سیلیکاتی و یا گروه‌های عاملی Al-OH، Fe-OH و COOH) واکنش دهد و باعث افزایش استخراج کاتیون‌های فلزی و وارد شدن آن‌ها به محلول شستشو شود. بنابراین با افزایش میزان pH، درصد حذف سرب و روی کاهش می‌یابد (Mohanty and Mahindrakar, 2011). کمپلکس‌های هیدروکسی اسیدی تمایل به جذب پروتون‌ها (H<sup>+</sup>) دارند در نتیجه غلظت آنیون‌های مؤثر در سطح خاک برای جذب عناصر بالقوه سمی کاهش می‌یابد و باعث افزایش حذف عناصر بالقوه سمی می‌شود. در pHهای بالا، گروه‌های هیدروکسیدی، هیدروکسیدهای منفی (Pb(OH)<sub>2</sub><sup>-</sup>، Zn(OH)<sub>2</sub><sup>-</sup>) را تشکیل می‌دهند که در محلول رسوب می‌کنند و استخراج نمی‌شوند (Gzar and Gatea, 2015).

همچنین با توجه به  $pH_{PZC}$  در  $pH$  های کم تر از  $7/5$  بار سطح ذرات خاک مثبت می شود که در این شرایط عناصر بالقوه سمی که بار سطحی مثبت دارند وارد محلول خاک می شوند و درصد حذف افزایش می یابد و در  $pH$  های بیش تر از  $7/5$  بار سطح ذرات خاک منفی شده و باعث جذب عناصر بالقوه سمی کاتیونی و کاهش درصد حذف آنها می شود. با توجه به نتایج به دست آمده،  $pH$  معادل  $2/63$  به عنوان  $pH$  بهینه در نظر گرفته شد و این مقدار  $pH$  برای مرحله بعدی مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۴-۱۰- تأثیر مقادیر  $pH$  بر میزان حذف عناصر سرب و روی

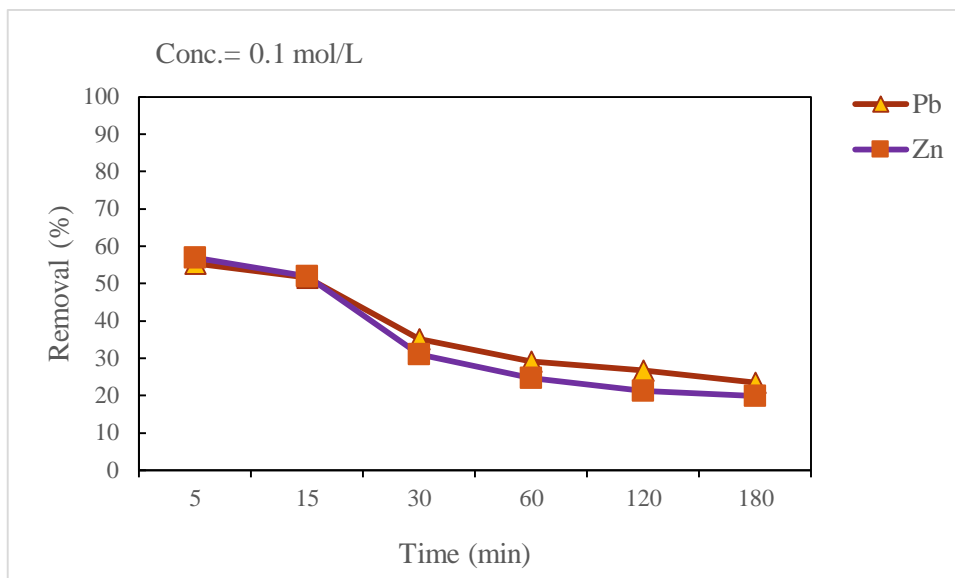
#### ۴-۸-۳- بهینه سازی همزمان غلظت و زمان

زمان واکنش و غلظت ماده استخراج کننده از جمله پارامترهای مهم در استخراج عناصر بالقوه سمی از خاک های آلوده می باشند. برای بررسی تأثیر این دو پارامتر، غلظت  $Na_2EDTA$  در  $3$  محدوده ( $0/1$ ،  $0/05$  و  $0/01$  مولار) و زمان در  $6$  محدوده ( $5$ ،  $15$ ،  $30$ ،  $60$ ،  $120$ ،  $160$  و  $180$  دقیقه) در نظر گرفته شد.  $pH$  تمامی محلول ها در  $2/63$  تنظیم شد. نتایج حاصل از بهینه سازی این پارامتر غلظت و زمان در جدول ۴-۱۰ و شکل های ۴-۱۱، ۴-۱۲ و ۴-۱۳ ارائه شده است. با توجه به شکل ۴-۱۱، با استفاده از  $0/1 M Na_2EDTA$  در زمان  $5$  دقیقه بالاترین درصد حذف دو عنصر سرب ( $55/41$  درصد) و روی ( $56/85$ ) مشاهده می شود و با گذشت زمان میزان حذف کاهش می یابد، به طوری که در زمان  $180$

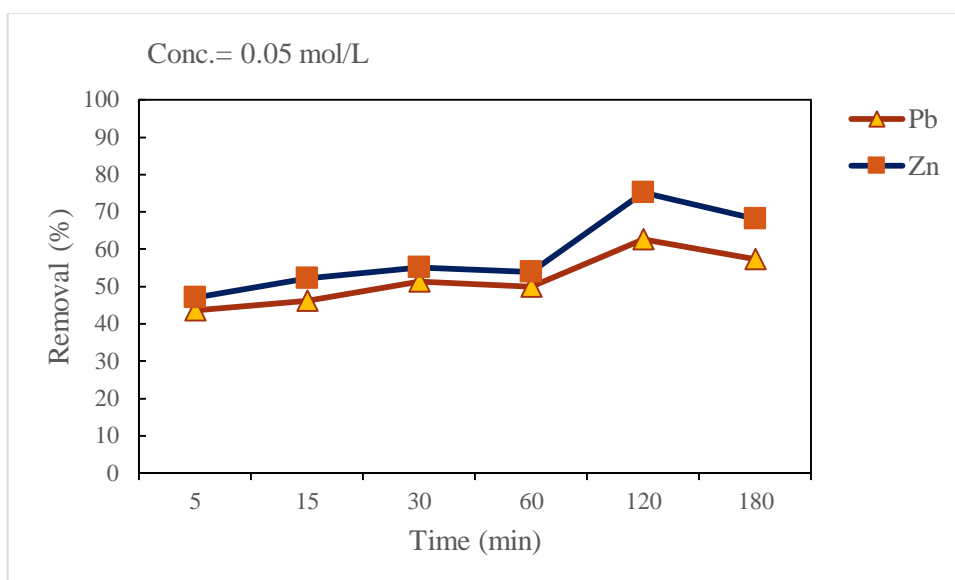
دقیقه درصد حذف سرب به (۳۱/۰۸ درصد) و روی به (۲۹/۱۵) رسیده است. طی استفاده از M Na<sub>2</sub>EDTA ۰/۰۱ و ۰/۰۵ M Na<sub>2</sub>EDTA، درصد حذف سرب و روی با گذشت زمان افزایش یافته است به طوری که کمترین درصد حذف در زمان ۵ دقیقه و بالاترین درصد حذف در زمان ۱۲۰ دقیقه رخ داده است. مقایسه بین ۳ غلظت در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد که طی استفاده از محلول ۰/۰۵ M Na<sub>2</sub>EDTA، با افزایش زمان کاهش درصد حذف و طی استفاده از ۰/۰۱ M Na<sub>2</sub>EDTA و ۰/۰۵ مولار با گذشت زمان افزایش درصد حذف رخ داده است. این امر می‌تواند به دلیل برقراری سریع تعادل بین محلول و جامد، در غلظت‌های بالاتر ماده استخراج کننده باشد. به طور کلی، هرچه غلظت ماده استخراج کننده بیشتر باشد حالت تعادل بین ماده استخراج کننده و آلاینده سریع‌تر رخ می‌دهد و بعد از زمان تعادل، درصد حذف کاهش می‌یابد. از طرفی با توجه به بالا بودن میزان کربنات موجود در نمونه، گذشت زمان باعث افزایش انحلال کربنات‌ها و به دنبال آن به منجر افزایش pH محلول می‌شود، که در این حالت تحرک کاتیون‌ها کاهش پیدا کرده و درصد حذف کاهش می‌یابد.

جدول ۴-۱۰ - درصد حذف سرب و روی در غلظت و زمان‌های متفاوت

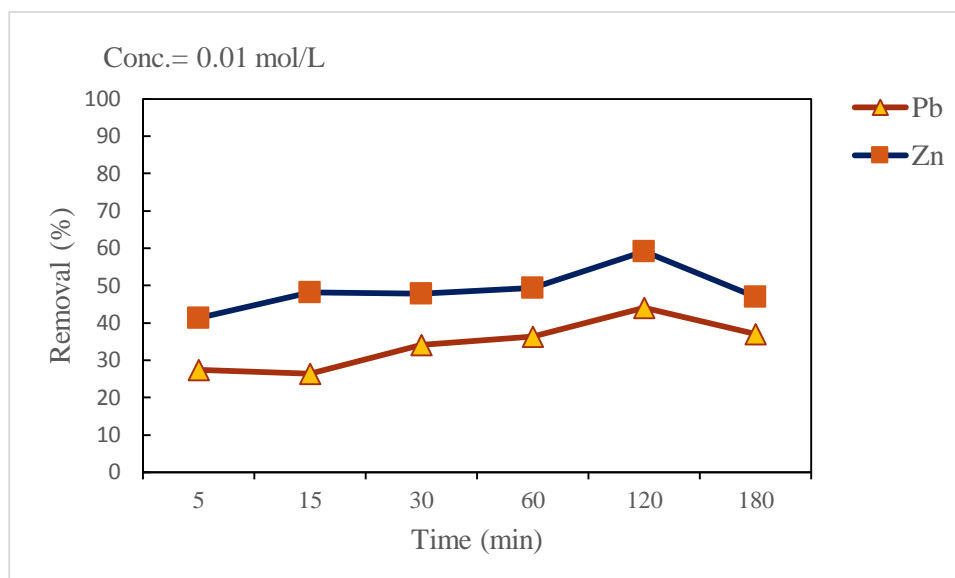
زمان (min)	سرب			روی		
	۰/۰۱ مولار	۰/۰۵ مولار	۰/۰۱ مولار	۰/۰۱ مولار	۰/۰۵ مولار	۰/۰۱ مولار
۵	۵۵/۴	۲۷/۵	۴۳/۶	۵۶/۸	۴۱/۳	۴۷/۰
۱۵	۵۱/۵	۲۶/۴	۴۶/۱	۵۱/۹	۴۸/۲	۵۲/۱
۳۰	۳۵/۰	۳۴/۱	۵۱/۳	۳۰/۹	۴۷/۸	۵۵/۰
۶۰	۲۹/۰	۳۶/۴	۵۰/۲	۲۴/۶	۴۹/۴	۵۳/۸
۱۲۰	۲۶/۷	۴۴/۰	۶۲/۷	۲۱/۳	۵۹/۱	۷۵/۲
۱۸۰	۳۱/۰	۳۶/۹	۵۷/۲	۲۹/۱	۴۶/۸	۶۸/۱



شکل ۴-۱۱- درصد حذف سرب و روی توسط ۰/۱ M Na<sub>2</sub>EDTA



شکل ۴-۱۲- درصد حذف سرب و روی در غلظت ۰/۰۵ M Na<sub>2</sub>EDTA

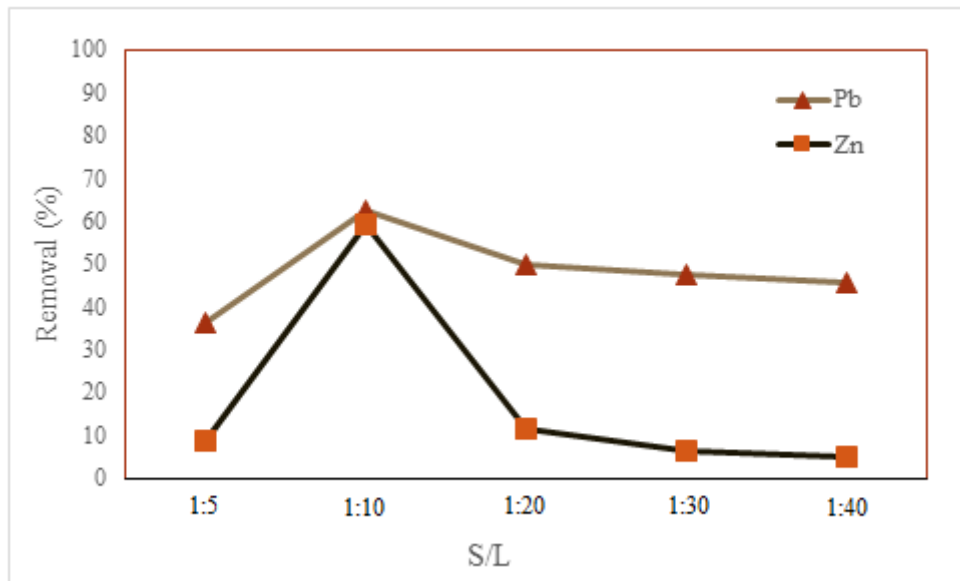


شکل ۴-۱۳- درصد حذف سرب و روی در غلظت ۰/۰۱ M Na<sub>2</sub>EDTA

با توجه به نتایج به دست آمده، ۰/۰۵ M Na<sub>2</sub>EDTA و زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان غلظت و زمان بهینه برای مرحله بعدی آزمایش در نظر گرفته شدند.

#### ۴-۸-۴- بهینه‌سازی نسبت جامد به محلول

به منظور بررسی تأثیر نسبت جامد/مایع، ۵ نسبت (۱:۵، ۱:۱۰، ۱:۲۰، ۱:۳۰ و ۱:۴۰) در نظر گرفته شد. پارامترهای دیگر با توجه به نتایج آزمایش‌های قبلی تنظیم شد (اندازه ذرات ۶۵ میلی‌متر، pH≈۲/۶۳، غلظت ۰/۰۵ M Na<sub>2</sub>EDTA، زمان ۱۲۰ دقیقه). نتایج حاصل از بررسی نسبت جامد به محلول به در شکل (۴-۱۴) نشان داده شده است. بیش‌ترین میزان حذف سرب و روی در نسبت جامد به محلول ۱:۱۰ به دست آمد. با افزایش میزان محلول شستشو درصد حذف کاهش می‌یابد طوری که در نسبت‌های جامد به محلول بیش‌تر از ۱:۲۰ درصد حذف به حالت ثابت رسیده است. این امر نشان می‌دهد که افزایش حجم محلول، تأثیری بر افزایش درصد حذف نداشته است.



شکل ۴-۱۴- تأثیر نسبت جامد به محلول بر روی میزان حذف سرب و روی



## **فصل پنجم:**

# **نتیجه‌گیری و پیشنهادها**

## ۵-۱- مقدمه

عناصر بالقوه سمّی به عنوان یکی از عوامل اصلی آلاینده خاک، در اثر فعالیت‌های معدنکاری، کشاورزی (استفاده بیش از حد از آفت‌کش‌ها و سموم کشاورزی)، فعالیت صنایع مختلف و دفن نامناسب پسماندها وارد محیط خاک می‌شوند. این عناصر به علت عدم تجزیه‌پذیری و ماندگاری بالا در محیط، از طریق گیاهان وارد چرخه غذایی شده و سلامتی انسان‌ها و حیوانات را به خطر می‌اندازند. هدف از این پژوهش بررسی کارایی روش شستشوی شیمیایی خاک به عنوان یک روش پاک‌سازی دائمی برای حذف عناصر بالقوه سمّی سرب و روی از باطله‌ها و خاک‌های پیرامون معدن سرب و روی ایرانکوه واقع در جنوب غرب اصفهان می‌باشد. بدین منظور پس از نمونه‌برداری و تهیه نمونه معرف خاک و باطله، پارامترهای فیزیکی و شیمیایی هر نمونه‌ها بر اساس روش‌های استاندارد مورد بررسی قرار گرفت. پس از بررسی غلظت کل و گونه‌سازی عناصر بالقوه سمّی، کارآیی روش شستشوی شیمیایی خاک، با در نظر گرفتن مهم‌ترین عوامل مؤثر بر بازدهی این روش بررسی شد. در این فصل مهم‌ترین نتایج به طور خلاصه بیان می‌شود و در انتها پیشنهادهایی برای مطالعات آتی ارائه خواهد شد.

## ۵-۲- نتیجه‌گیری

- بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه خاک و باطله فرآوری نشان داد که نمونه خاک و باطله به ترتیب دارای ۴/۴۴ و ۰/۲۵ درصد ماده آلی، ۳۲/۵ درصد و ۴۵ درصد کربنات کلسیم، ۱۷/۶ meq/100gr و ۱۳/۲ meq/100gr ظرفیت تبادل کاتیونی می‌باشد. همچنین نوع بافت خاک و باطله لومی رسی\_سیلتی می‌باشد. مقادیر pH خاک و باطله نیز به ترتیب ۷/۳۶ و ۸/۰۵ به دست آمد.

- مقایسه حداکثر غلظت مجاز عناصر سرب و روی در خاک‌های کشاورزی با مقادیر غلظت در نمونه خاک مورد مطالعه نشان داد که، میزان این دو عنصر در نمونه خاک بالاتر از حداکثر مجاز آن‌ها می‌باشد. حداکثر غلظت مجاز سرب و روی در خاک‌های کشاورزی به ترتیب ۱۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد (Kabata- pendias, 2011). در صورتی که غلظت سرب و روی به ترتیب در نمونه خاک ۱۷۸ و ۹۳۹۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. همچنین مقایسه غلظت سرب و روی در باطله فرآوری با غلظت این عناصر در پوسته نشان داد که، هر دو عنصر غلظتی بیش از غلظت در پوسته دارند.
- آنالیز استخراج ترتیبی بر روی نمونه خاک معرف نشان داد که، سرب عمدتاً در بخش اکسید آهن-منگنز حضور دارد. این امر به دلیل تمایل بالای اکسی-هیدروکسیدهای آهن-منگنز برای جذب فلزات در خاک‌های قلیایی می‌باشد. روی نیز در نمونه خاک، عمدتاً در بخش کربناته و اکسی-هیدروکسیدهای آهن-منگنز قرار دارد، بعد از بخش کربناته و هیدروکسیدهای آهن-منگنز، بیش‌ترین میزان روی در بخش باقی‌مانده قرار دارد که این امر می‌تواند به علت حضور این فلز در کانی مونوموریلونیت است و همچنین در کانی‌های سولفیدی مقاوم که در مراحل قبلی استخراج ترتیبی، استخراج نشده‌اند باشد.
- آنالیز استخراج ترتیبی بر روی نمونه باطله فرآوری نشان داد که بیشترین مقدار سرب در بخش کربناته و متصل به اکسی-هیدروکسید آهن - منگنز حضور دارد. کربنات کلسیم  $\text{CaCO}_3$  می‌تواند به عنوان یک جاذب قوی برای سرب باشد و سرب موجود در فازهای کربناته می‌تواند به صورت  $\text{PbCO}_3$  و  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  قرار داشته باشد. فلز روی در این نمونه با فاز کربنات همراه است که نشان می‌دهد کلسیت جاذبی قوی برای روی است. روی می‌تواند به شکل کمپلکس‌های فاز جامد مانند  $\text{ZnCO}_3$  رسوب کند. غلظت بالای روی در فاز باقی‌مانده باطله فرآوری می‌تواند به علت حضور این فلز در کانی مونتموریلونیت باشد.

- نتایج حاصل از بررسی کارایی ۳ اسید غیر آلی قوی ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ) بر حذف عناصر سرب و روی از نمونه باطله نشان داد که  $HCl$  بیشترین کارایی را برای حذف سرب و روی دارد. این امر به دلیل توانایی بالای این اسید در انحلال فلزات موجود در فازهای تبادل پذیر و کربنات می باشد.
- بررسی تأثیر غلظت ۳ اسید ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ) بر روی حذف سرب و روی در نمونه باطله نشان داد که با افزایش غلظت  $HCl$ ,  $HNO_3$  و  $H_2SO_4$  میزان حذف روی افزایش می یابد، در صورتی که با افزایش غلظت  $H_2SO_4$  به علت رخداد واکنش  $SO_4^{2-}$  با سرب و ایجاد ترکیب نامحلول  $PbSO_4$ ، میزان حذف کاهش می یابد.
- به منظور بررسی انتخاب ماده شیمیایی مناسب برای حذف عناصر سرب و روی از نمونه خاک از چند ماده با ویژگی های مختلف ( اسید قوی، اسید ضعیف، احیاء کننده، اکسید کننده، نمک آلی و کی لیت کننده) استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد که، در بین مواد مختلف  $Na_2EDTA$  بیشترین کارایی را برای حذف سرب و روی و  $NaOH$  کمترین کارایی را دارد. بنابراین  $Na_2EDTA$  به عنوان ماده پاکسازی مورد استفاده برای بررسی های بیش تر انتخاب شد.
- برای نمونه خاک ۵ پارامتر که عبارتند از: اندازه ذرات، pH محلول، غلظت، زمان و نسبت جامد به محلول بهینه شد. در بین ۳ اندازه ذره انتخابی ( $<0.075\text{ mm}$ ،  $<0.065\text{ mm}$ ،  $<0.02\text{ mm}$ )، خاک با ذرات ریزتر به علت دارا بودن مساحت سطحی بیشتر و دارا بودن گروه های عاملی بیشتر (که عامل مهمی در کنترل بار سطحی می باشد)، غلظت عناصر بالقوه سمی افزایش می یابد. میزان حذف سرب و روی نیز از خاک های ریز دانه بیشتر از سایر ابعاد ذرات مورد مطالعه بود. این امر احتمالاً ناشی از تمایل جذب سطحی عناصر انسان زاد بر روی ذرات ریز خاک می باشد.

- به منظور بهینه‌سازی pH، ۵ محدوده pH (۲/۶۳، ۳/۵۴، ۶/۲۵، ۸/۲۱ و ۹/۷۶) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که بیش‌ترین میزان حذف سرب و روی در اسیدی‌ترین pH صورت می‌گیرد، چرا که در pHهای پایین با افزایش میزان  $H^+$ ، انحلال تمام فازها به ویژه اکسیدها افزایش می‌یابد.
- نتایج حاصل از بهینه‌سازی پارامترهای غلظت و زمان نشان داد که طی استفاده از M Na<sub>2</sub>EDTA ۰/۰۵ و در زمان ۱۲۰ دقیقه بیش‌ترین درصد حذف سرب و روی مشاهده می‌شود. همچنین هرچه غلظت آلاینده بیش‌تر باشد، زمان کم‌تری برای حذف آلاینده لازم است و با گذشت زمان درصد حذف کاهش می‌یابد.
- نتایج بررسی نقش نسبت جامد به محلول نشان داد که در نسبت ۱:۱۰ بالاترین درصد حذف سرب و روی را به همراه دارد. همچنین افزایش میزان محلول تأثیر چندانی بر روی میزان حذف ندارد.

### ۵-۳- پیشنهادها

به منظور تکمیل این مطالعه، موارد زیر پیشنهاد می‌شود:

- ۱- بررسی کارآیی روش شستشوی شیمیایی برای حذف سایر عناصر بالقوه سمی مانند آرسنیک، کادمیم
- ۲- انجام روش شستشوی شیمیایی خاک در کنار سایر روش‌های پاک‌سازی مانند الکتروکینتیک، جداسازی فیزیکی، شیشه‌ای کردن
- ۳- بررسی‌های زیست‌محیطی خاک پس از کاربرد Na<sub>2</sub>EDTA
- ۴- انجام آنالیز استخراج ترتیبی پس از پاک‌سازی شیمیایی خاک و بررسی تغییر همراهی عناصر با فازهای غیر باقی‌مانده

۵-انجام مطالعات SEM پیش و پس از فرآیند پاکسازی شیمیایی

۶- بررسی امکان بازیافت عناصر بالقوه سمی از پساب‌های حاصل از شستشوی شیمیایی

## منابع

- زاهدی، م.، ۱۳۸۴، نقشه ۱/۲۵۰۰۰۰ زمین‌شناسی اصفهان، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- غضبان، ف. زمین‌شناسی زیست‌محیطی، انتشارات دانشکاه تهران، ۱۳۹۰، صفحات ۲۷۵-۲۷۸ و ۳۱۲
- قشلاقی، ا. (۱۳۸۸). ارزیابی اثرات زیست‌محیطی معدنکاری، فرآوری و استحصال کانسنگ در منطقه معدنی انگوران، استان زنجان، شمال باختری ایران. پایان‌نامه دکتری، دانشگاه شیراز.
- علیزاده، ا. (۱۳۸۰). اصول هیدرولوژی کاربردی، انتشارات دانشگاه امام رضا، چاپ ۱۳.

## References

- Abumaizar, R. J., & Smith, E. H. (1999). Heavy metal contaminants removal by soil washing. *Journal of Hazardous Materials*, 70(1), 71-86.
- Alloway, B.J. (1995). Heavy metals in soils. (2 ed.), Blackie Academic and Professional, UK, PP. 384
- Arenas-Lago D. Andrade M. L. Lago-Vila M. Rodriguez-Seijo A. and Vega, F.A. (2014)" Sequential extraction of heavy metals in soils from a copper mine: Distribution in geochemical fractions" *Geoderma.*, 230-231. pp 108-118.
- ATSDR.(2005). Toxicological profile for Zinc. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Bermond, A., Varrault, G., Sappin-Didier, V., & Mench, M. (2005). A kinetic approach to predict soil trace metal bioavailability: preliminary results. *Plant and Soil*, 275(1), 21-29.
- Brown, G. A., & Elliott, H. A. (1992). Influence of electrolytes on EDTA extraction of Pb from polluted soil. *Water, Air, & Soil Pollution*, 62(1), 157-165.
- Callender, E. (2005). Heavy metals in the Environment; Treatise on Geochemistry, Holland, H.D. and Turekin K.K. eds. Elsevier, Italy, V9 Environmental Geochemistry, B.S. Lollar ed. pp.67-106
- Cappuyns, V., Swennen, R., Vandamme, A., Niclaes, M. 2006, Environmental impact of the former Pb–Zn mining and smelting in East Belgium. *Journal of Geochemical Exploration* 88: 6– 9.
- Chester, R., 2000. *Marine Geochemistry*. Blackwell Science, Oxford, pp. 506.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., & Richer-Lafleche, M. (2008). Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 1-31.



- Dilsha, A. D., & Neera, A. L. (2016). Extraction of Lead from Artificially Contaminated Soil by EDTA and Optimization of Removal Process Using Taguchi Orthogonal Array Design. *Extraction*, 6(3).
- Elliott, H. A., & Shastri, N. L. (1999). Extractive decontamination of metal-polluted soils using oxalate. *Water, Air, & Soil Pollution*, 110(3), 335-346.
- Evanko, Cynthia R., and David Adam Dzombak. *Remediation of metals-contaminated soils and groundwater*. Ground-water remediation technologies analysis center, 1997.
- Florence, T.M., Batley.G.E.(1980). Chemical speciation in natural waters. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, Vol.9, pp. 219-296.
- Forghani G., Mokhtari A. R., Kazemi G. A. and Fard M. D. (2015) “Total concentration, speciation and mobility of potentially toxic elements in soils around a mining area in central Iran” *Chemie der Erde-Geochemistry*, 75(3),pp 323-334.
- Fosmine, G.J., Fomire, M.A., Sandatead, H.H. (1976). Zn deficiency in wearing rat : Effects on liver composition and polysomal prodiles. *J.Nutr.*, Vol.106, pp.1152.
- Geras'kin, S., Oudalova, A., Michalik, B., Dikareva, N., Dikarev, V. 2011, Geno-toxicity assay of sediment and water samples from the Upper Silesia post-mining areas, Poland by means of Allium-test. *Chemosphere*, 83 (8): 1133-1146.
- Gitipour, S., Hedayati, M., & Madadian, E. (2015). Soil Washing for Reduction of Aromatic and Aliphatic Contaminants in Soil. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 43(10), 1419-1425.
- Gzar, H. A., & Gatea, I. M. (2015). Extraction of heavy metals from contaminated soils using EDTA and HCl. *Journal of Engineering*, 21(1).
- Gzar, H. A., Abdul-Hameed, A. S., & Yahya, A. Y. (2014). Extraction of lead, cadmium and nickel from contaminated soil using acetic acid. *Open Journal of Soil Science*, 2014
- Gzar, H. A., Abdul-Hameed, A. S., & Yahya, A. Y. (2014). Extraction of lead, cadmium and nickel from contaminated soil using acetic acid. *Open Journal of Soil Science*, 4(06), 207.

- Harrison, R. M., Laxen, D. H. and Welson, S. J.(1981). ‘Chemical association of lead cadmium, copper, and zinc in street dust roadside soils’, *Environ. Sci.Technol.*, Vol. 15, pp.1378–1389.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the specticulate trace metals. *Ana.chem.*, Vol. 51, pp. 844.
- Hosseini-Dinani, H., & Aftabi, A. (2016). Vertical lithochemical halos and zoning vectors at Goushfil Zn–Pb deposit, Irankuh district, southwestern Isfahan, Iran: Implications for concealed ore exploration and genetic models. *Ore Geology Reviews*, 72, 1004-1021.
- Hosseini-Dinani, H., Aftabi, A., Esmaeili, A., & Rabbani, M. (2015). Composite soil-geochemical halos delineating carbonate-hosted zinc–lead–barium mineralization in the Irankuh district, Isfahan, west-central Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 156, 114-130.
- I.W. Ko, C.H. Lee, K.P. Lee, S.W. Lee, K.W. Kim, Remediation of soil contaminated with arsenic, zinc, and nickel by pilot-scale soil washing, *Environ. Prog.* 25 (1) (2006) 39–48.
- Jung, M.C., Thornton, I.(1997). Environmental contamination and seasonal variation of metals in soils, plants and waters in the paddy fields around a Pb-Zn mine in Korea. *Sci. Tot Environ.*, Vol. 198, pp. 105-121
- Kabatata-Pendias, A., & Pendias, H. (2011). *Trace elements in soils and plants*. CRC press.
- Kabatata-Pendias, A. and Pendias, H. (2001). *Trace elements in soils and plants*. 3<sup>rd</sup> edn. CRC Press. LLC, Boca Raton, 413 pp.
- Kim, M. J., & Kim, T. (2011). Extraction of arsenic and heavy metals from contaminated mine tailings by soil washing. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 20(6), 631-648.
- Ko, I., Lee, C. H., Lee, K. P., Lee, S. W., & Kim, K. W. (2006). Remediation of soil contaminated with arsenic, zinc, and nickel by pilot-scale soil washing. *Environmental progress*, 25(1), 39-48.

- Leštan, Domen, Chun-ling Luo, and Xiang-dong Li. "The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: a review." *Environmental Pollution* 153.1 (2008): 3-13.
- Lewis D. W. (1984). *Practical sedimentology* Hutchinson Ross Publishing Company. Li Q., Wu Z., Chu B., Zhang N., Cai S., and Fang J. (2007). "Heavy metals in coastal wetland sediments of the Pearl River Estuary, China". *Environmental Pollution*. 149(2), pp. 158-164.
- Li, J., Lu, Y., Yin, W., Gan, H., Zhang, C., Deng, X., & Lian, J. (2009). Distribution of heavy metals in agricultural soils near a petrochemical complex in Guangzhou, China. *Environmental monitoring and assessment*, 153(1), 365-375.
- Li, J., Lu, Y., Yin, W., Gan, H., Zhang, C., Deng, X., & Lian, J. (2009). Distribution of heavy metals in agricultural soils near a petrochemical complex in Guangzhou, China. *Environmental monitoring and assessment*, 153(1), 365-375.
- Lim, H.S., Lee, J.S., Chon, H.T., Sager, M. 2008, Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au–Ag mine in Korea. *Journal of Geochemical Exploration* 96: 223–230.
- Lottermoser B. G. (2010). "Mine water. In *Mine Wastes*". Springer Berlin Heidelberg. pp. 119-203.
- M. Isoyama, S.I. Wada, Soil chemistry effect on feasibility of Crdecontamination by acid-washing, *J. Fac. Agric. Kyushu Univ.* 51 (2006) 33–36.
- Manikandan, A. (2005). "Heavy metal pollution in soil". researchgate
- Manouchehri N, Besançon S, Bermond A (2006). Major and trace metal extraction from soil by EDTA: Equilibrium and kinetiv studies. *Analytical Chemical Acta* 559, 105-112
- Manouchehri, N., & Bermond, A. (2009). EDTA in soil science: a review of its application in soil trace metal studies. *TAET*, 3, 1-15.
- Manouchehri, N., & Bermond, A. (2009). EDTA in soil science: a review of its application in soil trace metal studies. *TAET*, 3, 1-15.

- Metson A. J. (1956). "Methods of chemical analysis for soil survey samples". New Zealand Department of Scientific and Industrial Research Soil Bureau. *Bulletin*, (12), pp. 165-175.
- Metson A. J. (1956). "Methods of chemical analysis for soil survey samples". New Zealand Department of Scientific and Industrial Research Soil Bureau. *Bulletin*, (12), pp. 165-175.
- Mittermüller, M., Saatz, J., & Daus, B. (2016). A sequential extraction procedure to evaluate the mobilization behavior of rare earth elements in soils and tailings materials. *Chemosphere*, 147, 155-162.
- Mohanty, B., & Mahindrakar, A. B. (2011). Removal of heavy metal by screening followed by soil washing from contaminated soil. *Int. J. Tech. Eng. Syst*, 2(3), 290-293.
- Moon, D. H., Jo, R., Koutsospyros, A., Cheong, K. H., & Park, J. H. (2015). Soil Washing of Fluorine Contaminated Soil Using Various Washing Solutions. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 94(3), 334-339.
- Moon, D. H., Lee, J. R., Wazne, M., & Park, J. H. (2012). Assessment of soil washing for Zn contaminated soils using various washing solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(2), 822-825.
- N.Karthika, K.Jananee, V.Murugaiyan. (2016). Remediation of contaminated soil using soil washing-a review. *Journal of Engineering Research and Applications ISSN: 2248-9622, Vol. 6, Issue 1, (Part - 2) January 2016, pp.13-18*
- Navarro M.C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Vidal, J., Tovar, P.J., Bech, J. 2008, Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone. *Journal of Geochemical Exploration* 96: 183–193.
- Niinae, M., Nishigaki, K., & Aoki, K. (2008). Removal of lead from contaminated soils with chelating agents. *Materials transactions*, 49(10), 2377-2382.
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, *Nature.*, Vol. 333, pp. 134-139

- Oustan, S., Heidari, S., Neyshabouri, M. R., Reyhanitabar, A., & Bybordi, A. (2011, September). Removal of heavy metals from a contaminated calcareous soil using oxalic and acetic acids as chelating agents. In *International Conference on Environment Science and Engineering IPCBEE* (Vol. 8, pp. 152-155).
- Prieto, G. 1998, Geochemistry of heavy metals derived from gold-bearing sulphide minerals in the Marmato District (Colombia). *Journal of Geochemical Exploration* 64: 215–222.
- R.W. Peters, Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils, *J. Hazard. Mater.* 66 (1999) 151–210
- Rao, C. R. M., Sahuquillo, A., & Sanchez, J. L. (2008). A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water, Air, and Soil Pollution*, 189(1-4), 291-333.
- S. Kuo, M.S. Lai, C.W. Lin, Influence of solution acidity and CaCl<sub>2</sub> coconcentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils, *Environ. Pollut.* 144 (2006) 918–925
- Selinus OL. Alloway Br. Centeno Ro. Fuge R. Lindh U. and Smedley Pa. (2005) “Medical Geology” Elsevier Academic Press.
- Sherene T. (2010) “Mobility and transport of heavy metals in polluted soil environment” *Biological Forum.*, 2, pp 112-121.
- Singh, A. K. (2005). *Advanced x-ray techniques in research and industry*. IOS Press.
- Sungur A., Soylak M., Yilmaz E., Yilmaz S., and Ozcan H. (2015). “Characterization of heavy metal fractions in agricultural soils by sequential extraction procedure: the relationship between soil properties and heavy metal fractions”. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 24(1), pp. 1-15.
- Tessier, A., Campbell, P. G., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.

- Ure, A.M., M.L. Berrow. (1982). *The elemental constituents of soils*. pp. 94-204. in H.J.M. Bowen (ed.) *Environmental Chemistry*, Vol. 2. Royal Soc. Chem., London
- USDA. (1987) "Soils mechanics level 1, Module 3; USDA textural soil classification study guide. National Employee Development Staff, Soil Conservation Service" United States Department of Agriculture. Washington, D.C.
- USEPA (1990). *Test methods for evaluating solid waste*. In: Method 9081A, Washington, D.C.
- USEPA (2004). *Test methods for evaluating solid waste*. In: Method 9045D, Washington, D.C.
- Vakros, J., Kordulis, C., & Lycourghiotis, A. (2002). Potentiometric mass titrations: a quick scan for determining the point of zero charge. *Chemical Communications*, (17), 1980-1981.
- Walkley A., and 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(1), pp. 29-38.
- Wang, J., Jiang, J., Li, D., Li, T., Li, K., & Tian, S. (2015). Removal of Pb and Zn from contaminated soil by different washing methods: the influence of reagents and ultrasound. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(24), 20084-20091.
- Wright, D.A, Welbourn, P. (2002). *Environmental toxicology*, Cambridge University Press, Cambridge, 324 pp
- Wuana, R. A., Okieimen, F. E., & Imborvungu, J. A. (2010). Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 7(3), 485-496
- Wuana, Raymond A., and Felix E. Okieimen. "Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation." *Isrn Ecology* 2011 (2011).

- Yang, J. S., Lee, J. Y., Baek, K., Kwon, T. S., & Choi, J. (2009). Extraction behavior of As, Pb, and Zn from mine tailings with acid and base solutions. *Journal of hazardous materials*, 171(1), 443-451.
- Yang, R., Luo, C., Zhang, G., Li, X., & Shen, Z. (2012). Extraction of heavy metals from e-waste contaminated soils using EDDS. *Journal of Environmental Sciences*, 24(11), 1985-1994.
- Yao, Z., Li, J., Xie, H., & Yu, C. (2012). Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 722-729.
- Zeng, F., Ali, S., Zhang, H., Ouyang, Y., Qiu, B., Wu, F., & Zhang, G. (2011). The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environmental pollution*, 159(1), 84-91.
- Zou, Z., Qiu, R., Zhang, W., Dong, H., Zhao, Z., Zhang, T., ... & Cai, X. (2009). The study of operating variables in soil washing with EDTA. *Environmental Pollution*, 157(1), 229-236

## **Abstract**

The lead and zinc mine in Irankouh, southwest of Isfahan, is one of the country's largest lead and zinc mines. During the years of activity, the mine produced a large amount of mineral deposits that contaminated the dirt surrounding the mine with potentially toxic elements. In order to investigate the effectiveness of the chemical washing method for remediation of contaminated soils from agricultural land around the mine, 36 specimens were harvested and a representative specimen was prepared. Also the sample of waste treated waste was harvested. After preparation of the samples, the total concentration of the elements was measured using the ICP-OES device. To characterize the sequential extraction analysis elements, soil reagents and reagents were used. The sequential extraction results showed that the highest amount of lead and zinc in the soil sample was located in the iron oxide-manganese and carbonate oxide section. In the waste sample, lead is mainly in carbonate, iron oxide, manganese and zinc oxide, often in carbonate. In order to investigate the effectiveness of the chemical washing method, several chemical agents (hydrochloric acid, nitric acid, potassium dihydrate, sodium acetate, acetic acid, sodium hydroxide and sodium-ethylenediaminetetraacetic acid) were first used. The results showed that Na<sub>2</sub>EDTA and NaOH have the highest and lowest yields for lead and zinc removal, respectively. The probable cause of this is the presence of high levels of lead and zinc in the oxide and carbonate portions of the soil and the ability to complete high-level complexation of lead and zinc with Na<sub>2</sub>EDTA. After selecting the appropriate material for extraction of lead and zinc, in order to achieve the highest removal rate, several parameters (particle size, pH, concentration, time, and liquid to solid ratio) were optimized. The results of the optimization show that the smaller the particle size, the greater the removal rate due to the high surface area and the high concentrations of fine particle size elements. The highest percentage of Pb and Zn removal was obtained at a pH of 63.2, a concentration of 0.05 M Na<sub>2</sub>EDTA and 120 minutes. The optimization of the solid to liquid ratio showed that this parameter had no significant effect on the removal rate. To remove lead and zinc from waste sampling, three inorganic acids (HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) were used in 4 concentrations (1, 0.5, 0.1, 0.05 M). The results show that HCl at 1 molar concentration and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at the concentration of 0.05 mol, respectively, have the highest and lowest removal rates of lead and zinc, respectively.

**Key words:** Potential toxic elements, Na<sub>2</sub>EDTA, Sequential extraction, Soil wahing method





Faculty of Earth Sciences

M.Sc. Thesis in Environmental Geology

**Assessment of soil chemical washing method for Pb-Zn removal from  
soils around the Bama mine complex**

By:

**Mehrnoosh nazari moghaddam**

Supervisor:

**Dr. Giti Forghani Tehrani**

Advisor:

**Dr. Afshin Qishlaqi**

September 2017