

## بررسی تأثیر انرژی حرارتی، آهک و فسفات در غیرپویاسازی کادمیوم خاک آلوده

صفیه حسن‌زاد<sup>\*</sup>، حسین پیرخراطی<sup>۱</sup>، بهنام دولتی<sup>۲</sup>، خلیل فرهادی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست‌محیطی دانشگاه ارومیه

h.pirkharrati@urmia.ac.ir

۲. استادیار گروه زمین‌شناسی دانشکده علوم دانشگاه ارومیه

b.dovlati@urmia.ac.ir

۳. استادیار گروه خاک‌شناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه

khalil.farhadi@yahoo.com

۴. استاد گروه شیمی دانشکده شیمی دانشگاه ارومیه

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۲/۱۲/۹

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۲/۷/۱۸

### چکیده

حالیت و پایداری عناصر سنتی در خاک نقش مهمی در نقل و انتقال آن به آب‌های زیرزمینی و گیاهان دارد و می‌تواند برای سلامت انسان تهدیدی جدی باشد. این تحقیق به منظور بررسی تغییرات زمانی میزان ثبت کادمیوم در خاک‌های آلوده به فلزات سنتی تحت تأثیر انرژی حرارتی، آهک (CaCO<sub>3</sub>) و کود فسفاته (همتزله منبع فسفات) انجام شد. خصوصیات فیزیکو‌شیمیایی و کانی‌شناسی رس به روش استاندارد انجام شد. به منظور بررسی ثبت کادمیوم، محلول آهک در سطوح صفر و ۵ درصد، محلول کود فسفاته در سطوح صفر و ۲/۵ درصد تهییه و با خاک مخلوط شد. سپس، نمونه‌ها در دمای ۲۵، ۴۰۰، ۲۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند. پس از خنکشدن نمونه‌ها عصاره‌گیری در فاصله زمانی ۷، ۳۰ و ۶۰ روز با نسبت ۱:۱۰ خاک به آب تهییه و تعیین غلظت شد. نتایج نشان داد خاک مورد مطالعه سبک بافت، اسیدی و کاملاً شور است. همچنین، کانی‌های حاکم در نمونه به ترتیب کاتولینیت، ایلیت و اسمکتیت تعیین شدند. تجزیه واریانس نشان داد آثار مستقل حرارت و تیمار در فاصله زمانی ۳۰، ۷ و ۶۰ روز معنی دار ( $P < 0.001$ ) شدند، اما آثار متقابل فاکتورها با گذشت زمان معنی دار نشدند. دمای ۴۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ بیشترین تأثیر در رهاسازی کادمیوم را داشت. نتایج نشان داد که افزایش حرارت سبب تغییر جهت اثر فسفات در ثبت کادمیوم و افزایش حالیت و انتقال آن در خاک می‌شود. همچنین، با گذشت زمان و برقراری تعادل نسبی، ثبت کادمیوم نیز افزایش یافت. نتایج حاصل نشان داد کاربرد آهک در خاک‌های اسیدی و شور به منظور ثبت کادمیوم توصیه نمی‌شود و بهتر است منابع فسفاته به کار روند.

### کلیدواژه

آهک، حرارت، خاک آلوده، غیرپویاسازی کادمیوم، فسفات.

سالیانه حدود ۲۵۰۰۰ تن کادمیوم وارد محیط‌زیست می‌شود که حدود نیمی از آن از طریق هوازدگی سنگ‌هاست (Kabata-Pendias 2000). منابع طبیعی انتشار کادمیوم عمدها شامل سنگ‌های رسوبی، سنگ فسفات‌های دریایی، آتش‌فشنان‌های فعال، معادن و بسترهاست. سنگی حاوی آن‌ها، دریاچه‌ها و آتش‌سوزی جنگل‌هاست. منابع انسانی آلودگی کادمیوم شامل انتشار از صنایع

### ۱. سرآغاز

کادمیوم از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی محسوب می‌شود که از راه‌های مختلف، منابع آب و خاک را آلوده می‌کند (Bradl, 2005). پالایش خاک‌ها و آب‌های آلوده به این عنصر، از مهم‌ترین سیاست‌های زیست‌محیطی در کشورهای صنعتی است. این نگرانی در کشورهای در حال توسعه نیز وجود دارد (Sparks, 2003). به طور طبیعی

رسوب فلزات سنگین به صورت کربنات فلزی می‌شود و قابلیت جایه‌جایی برخی از فلزات در خاک‌های آلوده را کاهش می‌دهد (Lee, et al., 2004). همچنین، افزودن مواد قلیایی با افزایش pH و افزایش جذب فلزات به وسیله بخش‌های مختلف خاک حلالیت فلزات سنگین را کاهش می‌دهد (Mcbride, et al., 1997; Puschenriter, et al., 2005). در ضمن از کربنات کلسیم به منزله جاذب نیز در تصفیه آب‌های آلوده استفاده می‌شود (مهدوی‌مزده، ۱۳۹۰).

حرارت نیز از فاکتورهای مهم در تثبیت عناصر است. حرارت سبب از بین رفتن آب هیدراته اطراف کاتیون می‌شود و انتقال آن‌ها به فضاهای خالی بخش رس خاک را تسهیل می‌کند (Dixon and Weed, 1995).

بررسی مطالعات صورت‌گرفته نشان داد که اکثر این تحقیقات در زمینه تأثیر توأم انرژی حرارتی و فسفات روی میزان تثبیت فلزات سنگین در خاک‌ها و رسوبات باطله به منظور استفاده مجدد از آن‌ها در حکم مصالح ساختمانی بوده است (Janes, 2001; Axe, 2007; Dalton, 2004).

بعضی دیگری از این مطالعات نیز مربوط به استفاده از نتایج این تحقیقات برای دفع فضولات هسته‌ای است (چرم و جعفری، ۱۳۸۲). یکی دیگر از روش‌های تثبیت عناصر نیز تثبیت عنصر در محل بومی خود است. این روش در خاک‌های باطله معدنی اهمیت زیادی دارد و انتقال عناصر به آب‌های زیرزمینی، گیاهان و زنجیره غذایی انسان‌ها محدود و تحت کنترل خواهد بود. این تحقیق برای بررسی اثر سنگ آهک، کود فسفاته و انرژی حرارتی در غیر پویاسازی فلز سنگین Cd در بازه زمانی معین در خاک آلوده معدنی انجام شد.

## ۲. مواد و روش‌ها

خاک مورد مطالعه، از خاک آلوده به عناصر سنگین حاصل از فراوری شرکت سرب و روی منطقه انگوران زنجان برداشت و پس از خشک‌کردن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک

صرف کننده محصولات حاوی کادمیوم، مانند باطری‌های نیکل-کادمیوم، پلاستیک، سرامیک، شیشه، رنگ، میناکاری که در تولید آن‌ها از رنگ‌های حاوی کادمیوم استفاده می‌شود، تثبیت کننده‌های کادمیومی استفاده شده در فرایند تولید محصولات پلی وینیل کلراید (PVC)، محصولات آهنی و غیرآهنی با روکش‌های کادمیومی، آلیاژ‌های کادمیومی و محصولات الکترونیکی، سوزاندن زباله‌های شهری و غیره است (Kabata-Pendias, 2000).

افزایش قابلیت دستری و تحرک فلزات سنگین در خاک سبب نشت و نفوذ آن‌ها به داخل آب‌های زیرزمینی و ورود انواع آلاینده‌های سمی به داخل زنجیره غذایی خواهد شد. به همین علت محققان محیط‌زیست در جستجوی یافتن روش‌هایی برای تثبیت و مهار فلزات سنگین در خاک‌اند. به تازگی در دنیا از ترکیبات شیمیایی مختلف مانند آهک، فسفات و کربنات کلسیم (Lee, et al., 2009; Pendias, 2006) مواد زاید بیولوژیک Misra and Kabata-Pendias, 2006 همچون کودهای آلی حیوانی و گیاهی (Chaturvedi, 2007; Lee, et al., 2004) سرباره‌های فلزی و Kabata-Pendias, 2006 خاکستر تولیدی از کوره‌های ذوب فلزات (Pendias, 2006) و ریزه‌های حاصل از فراوری چوب در صنایع چوب و کاغذ (Lee, et al., 2009) به منظور تثبیت فلزات سنگین مختلف در خاک استفاده می‌شود.

از آنجا که یون فسفات با کاتیون‌هایی مثل Pb و Cd کمپلکس پایداری را تشکیل می‌دهند، لذا سبب کاهش حلایلت و تحرک پذیری عناصر می‌شوند. برای مثال، سوپر فسفات تریپیل از جمله کودهای فسفری است که حلایلت مناسبی در آب دارد و واکنش‌پذیری فسفر با عناصر سنگین را افزایش می‌دهد و به تشکیل کمپلکس‌های پایدار منجر خواهد شد. همچنین، افزایش اسیدیته (pH) و حلایلت فلزات، واکنش‌پذیری عناصر با فسفر را افزایش و سبب Han and Kingery, 2001 رسوب کاتیون-فسفات می‌شود.

همچنین، کاربرد آهک یا سنگ آهک (CaCO<sub>3</sub>) سبب

$$q = \frac{C_e \times V_i}{M_s}$$

که در آن  $(\text{mgkg}^{-1})$   $q$  مقدار  $\text{Cd}$  واجذب شده،  $C_e (\text{mg l}^{-1})$  غلظت کادمیوم،  $V$  حجم محلول و  $M_s$  جرم خاک خشک بر حسب گرم است. آنالیز داده‌ها نظریه تجزیه واریانس و MSTAT مقایسه میانگین با استفاده از نرم‌افزار SPSS و C انجام و نمودارها با استفاده از Excel رسم شدند.

### ۳. نتایج

برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی و مقدار کل  $\text{Cd}$  نمونه خاک مورد مطالعه در جدول ۱ نشان داده شده است. با استناد به نتایج، خاک مورد نظر اسیدی و دارای شوری زیادی ناشی از املاح  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$  و  $\text{Pb}$  بود. زیادی املاح قدرت یونی خاک را افزایش و فرایندهای جذب و واجذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. همچنین، به علت نبود کربنات در خاک ( $0^\circ$  درصد)، احتمالاً این املاح به صورت سولفات  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$  و  $\text{Pb}$  موجودند. نمونه حاوی  $23^\circ$  درصد رس است و جزء خاک‌های سبک‌بافت محسوب می‌شود. مقدار جذب و نگهداری عناصر در خاک‌های سبک‌بافت به علت ظرفیت تبادلی پایین کم است، اما واجذب بیشتری از خود نشان می‌دهد. این امر توأم با پایین بودن  $\text{pH}$  می‌تواند به لحاظ آلودگی مشکل‌ساز باشد. مقدار کل  $\text{Cd}$  ناشی از پسماندهای استخراج برابر با  $225 \text{ میلی‌گرم}$  بر کیلوگرم و بیانگر شدت آلودگی خاک است. بر اساس استاندارد سازمان حفاظت محیط‌زیست امریکا، حد مجاز  $\text{Cd}$  در خاک برابر با  $3 \text{ میلی‌گرم}$  بر کیلوگرم است (Singh and Narwall, 1999). بنابرین، غلظت این عنصر در خاک مورد مطالعه بیش از حد استاندارد و به منزله خاک آلوده مطرح است.

مورد مطالعه نظریه بافت به روش هیدرومتری (Bouyoue, 1969) pH در سوسپانسیون  $1:5$  خاک و محلول  $0/01$  مولار کلرید کلسیم (Blakmore, 1991)، کربنات کلسیم معادل (CCE)، به روش تیتراسیون (Jakson, 1964) ظرفیت تبادل کاتیونی به روش استات سدیم نرمال (Chapman, 1965) قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در عصاره گل اشبع، میزان کادمیوم کل خاک با روش  $\text{HNO}_3$  و  $\text{HCl}$  (EPASW, 1996) نوع و مقدار کانی رسی با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) در آزمایشگاه خاک‌شناسی دانشگاه ارومیه اندازه‌گیری شد.

به منظور بررسی فرایند ثبت عناصر سنگین، آزمایشی به صورت فاکتوریل در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی با دو تکرار طراحی شد. کود فسفاته و آهک زمین‌شناسی ( $\text{CaCO}_3$ ) پودر و از الک  $2 \text{ میلی‌متری}$  عبور داده شدند. هر یک از تیمارها در دو سطح صفر و  $2/5$  درصد فسفات، صفر و  $5$  درصد سنگ آهک و مخلوط سنگ آهک (صفر و  $5$  درصد) به علاوه کود فسفاته (صفر و  $2/5$  درصد) در ظروف جداگانه و به صورت محلول به  $300 \text{ گرم}$  خاک اضافه و در قالب‌های مخصوص قرار داده شدند. پس از گذشت دو روز در دماهای  $200^\circ$ ,  $400^\circ$ ,  $600^\circ$  و  $800^\circ$  درجه سانتی‌گراد از طریق کوره الکتریکی مدل F.47 حرارت داده شدند. به منظور تهیه سوسپانسیون، نمونه‌های حرارت داده شده را پودر کردند و با نسبت  $1:10$  خاک تیمارشده با آب مقطور مخلوط شدند. نمونه‌ها در ظروف دربسته و دمای اتاق نگهداری و هر روز  $15^\circ$  دقیقه تکان داده شدند. نمونه‌برداری پس از گذشت  $7^\circ$ ,  $30^\circ$  و  $60^\circ$  روز انجام و پس از سانتریفوژ، غلظت  $\text{Cd}$  در محلول رویی از طریق دستگاه جذب اتمی مدل Shimadzu 6600 اندازه‌گیری و با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

جدول ۱. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک

| کادمیوم کل<br>( $\text{mgkg}^{-1}$ ) | ظرفیت تبادل کاتیونی<br>(* $\text{meq100g}^{-1}$ ) | Ph  | هدایت الکتریکی<br>(* $\text{dSm}^{-1}$ ) | رس |    | کلاس بافت خاک<br>لوم سیلیتی |
|--------------------------------------|---|-----|--|----|----|-----------------------------|
|                                      |   |     |  | %  | رس |                             |
| ۲۲۵                                  | ۸/۸۶  | ۵/۵ | ۲۰/۴                                     | .  | ۲۳ |                             |

\* میلی اکی والان در  $100 \text{ گرم}$ ، دسی زیمنس بر متر

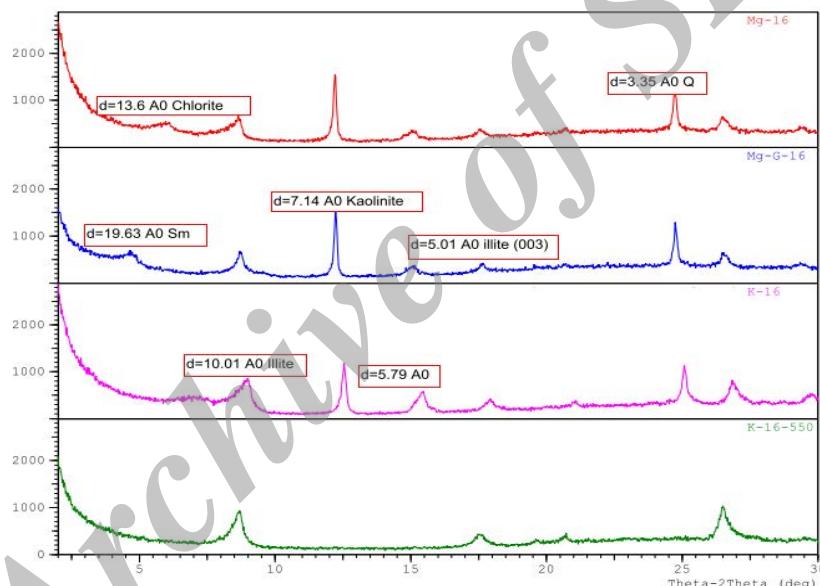
پراش‌های اول، دوم، سوم و چهارم برای انواع کانی‌های رسی و کوارتز در جدول ۲ نشان داده شده است.

پراش اشعه ایکس (XRD) برای خاک مورد نظر بررسی شد. نتایج نشان داد، کانی غالب خاک به ترتیب کائولینیت، ایلیت و اسمکتیت بود (شکل ۱). مشخصات

جدول ۲. مشخصات پراش‌های اول، دوم، سوم و چهارم برای کانی‌های رس و کوارتز (Moore, et al., 1989)

| پراش | کلریت | ایلیت | اسمکتیت | کائولینیت | کوارتز |
|------|-------|-------|---------|-----------|--------|
| ۰۰۱  | ۱۴/۱۱ | ۱۰/۰  | ۱۸/۱    | ۷/۱۱      | ۴/۲۵   |
| ۰۰۲  | ۷/۰۷  | ۴/۹۹  | ۱۴/۱    | ۳/۵۵      | ۳/۳۲   |
| ۰۰۳  | ۴/۷۴  | ۳/۳۳  |         |           |        |
| ۰۰۴  | ۳/۰۴  |       |         |           |        |

واحد اعداد بر حسب آنگستروم است ( $\text{A}^\circ$ )



شکل ۱. پراش‌نگاری خاک مورد مطالعه (Q: کوارتز، Sm: اسمکتیت)

گرفته است، اما در هر دو حالت معنی دار نیستند (شکل ۲). اثر تیمارها روی واجذب کادمیوم در دماهای مختلف در شکل‌های ۳-۵ نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که تیمار فسفات-آهک در همه دماها برای دوره زمانی سوم سبب کاهش واجذب کادمیوم نسبت به بقیه تیمارها شده است. تیمار آهک علاوه بر کاهش ندادن واجذب در دماهای بالاتر سبب افزایش واجذب کادمیوم نیز شده است. البته تأثیر تمامی تیمارها در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد در واجذب روند کاهشی داشته است. نتایج حاصل از مقایسه میانگین تیمارها نشان داد بیشترین

اثر تیمارها نسبت به واجذب کادمیوم آنالیز آماری شدند. تجزیه واریانس نشان داد که اثر فاکتور اصلی درجه حرارت، تیمار و اثر متقابل آن‌ها (هفتۀ اول) در میزان رهاسازی کادمیوم خاک در سطح احتمال یک دهم درصد معنی دار بود. آثار متقابل با گذشت زمان معنی دار نشدند (جدول ۳). نتایج نشان داد رهاسازی کادمیوم تابع تغییرات دمایی بوده و در تمامی تیمارها مورد مطالعه با افزایش درجه حرارت رهاسازی کادمیوم افزایش یافته است. البته افزایش درجه حرارت تا ۶۰۰ درجه معنی دار بوده و در دمای بیش از ۶۰۰ درجه کاهش رهاسازی یا ثبت صورت

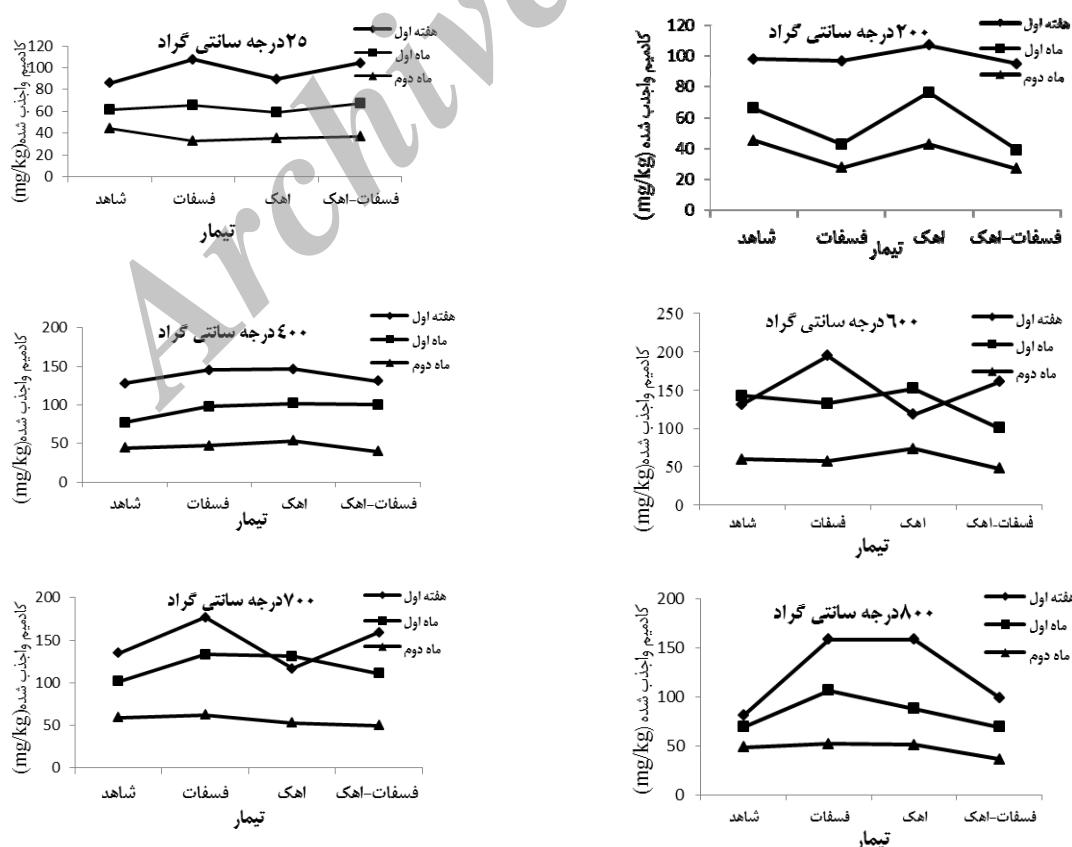
بیشترین مقدار واجذب مربوط به تیمار آهک و دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد و کمترین واجذب مربوط به تیمار فسفات-آهک در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد بوده است و از نظر آماری معنی دارند. اثر سایر تیمارها نسبت به شاهد تقریباً معنی دار نبوده اند (شکل ۸). مقایسه میانگین آثار متقابل بین تیمار و حرارت در سه دوره زمانی نشان داد که واجذب کادمیوم در کلیه تیمارها با گذشت زمان کاهش یافته است (شکل ۹).

واجدب کادمیوم در شش دمای مورد بررسی برای دوره زمانی اول مربوط به تیمار فسفات و دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد بوده و کمترین واجذب نیز مربوط به شاهد و دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد است (شکل ۶). همچنین، در دوره زمانی دوم بیشترین واجذب کادمیوم مربوط به تیمار آهک و دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد و کمترین واجذب نیز مربوط به تیمار فسفات-آهک و دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد بوده است (شکل ۷). در دوره زمانی سوم نیز سانتی گراد بوده است (شکل ۷).

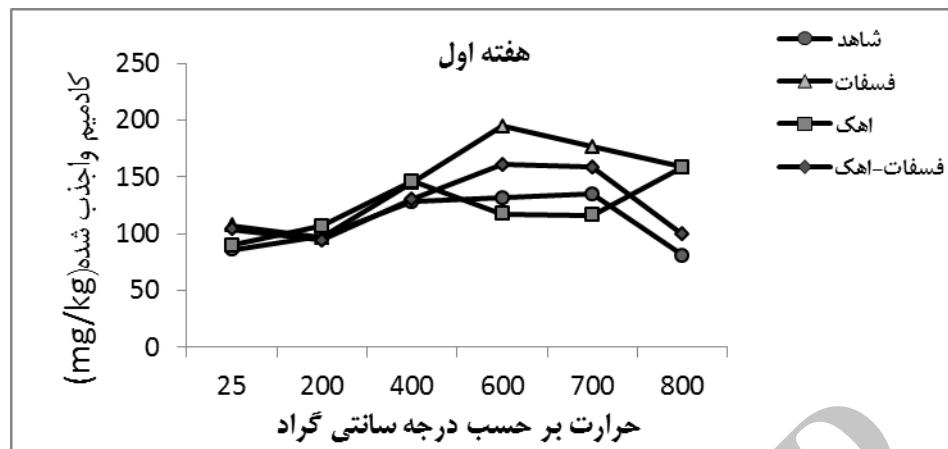
جدول ۳. تجزیه واریانس اثر درجه حرارت و تیمار در تحرک پذیری کادمیوم

| میانگین مربعات |           |           | درجه آزادی | منابع تغییر      |
|----------------|-----------|-----------|------------|------------------|
| ۶۰ روز         | ۳۰ روز    | ۷ روز     |            |                  |
| ***۷/۷۴۹       | ***۳/۷۲۹۲ | ***۲/۴۴۶۳ | ۵          | حرارت            |
| ***۵/۳۴۵       | *۸/۱۰۱۵   | ***۳/۲۷۸۸ | ۳          | تیمار            |
| ns۹/۷۲         | ns۲/۴۱۴   | ***۹/۹۳۴  | ۱۵         | حرارت*تیمار      |
| ۷/۳۸           | ۵/۲۲۲     | ۹/۱۱۶     | ۲۴         | خطا              |
| ۱۳             | ۱۶        | ۸/۵       |            | ضریب تغییرات (%) |

\*, معنی داری در سطح ۵ درصد  $P \leq 0.05$  درصد  $P \leq 0.001$  درصد  $P \leq 0.0001$  درصد ns، غیرمعنادار



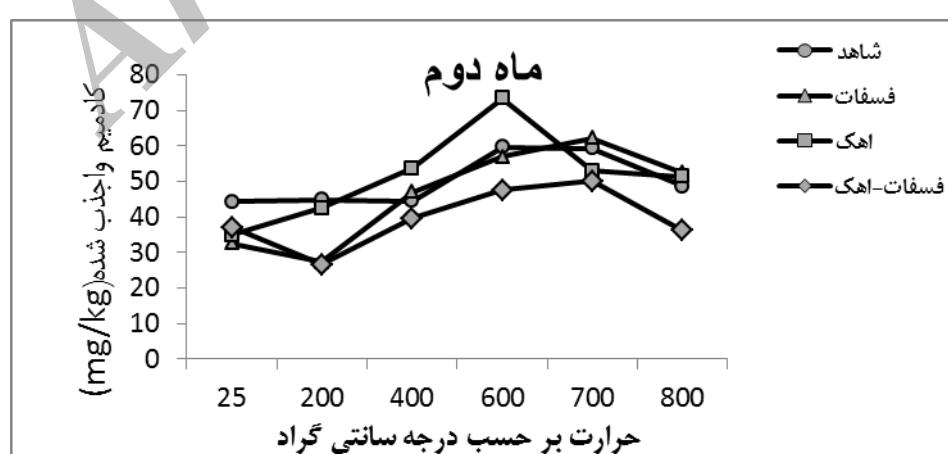
شکل ۲. تأثیر اصلی درجه حرارت و تیمار در میزان واجذب کادمیوم در واحد زمان



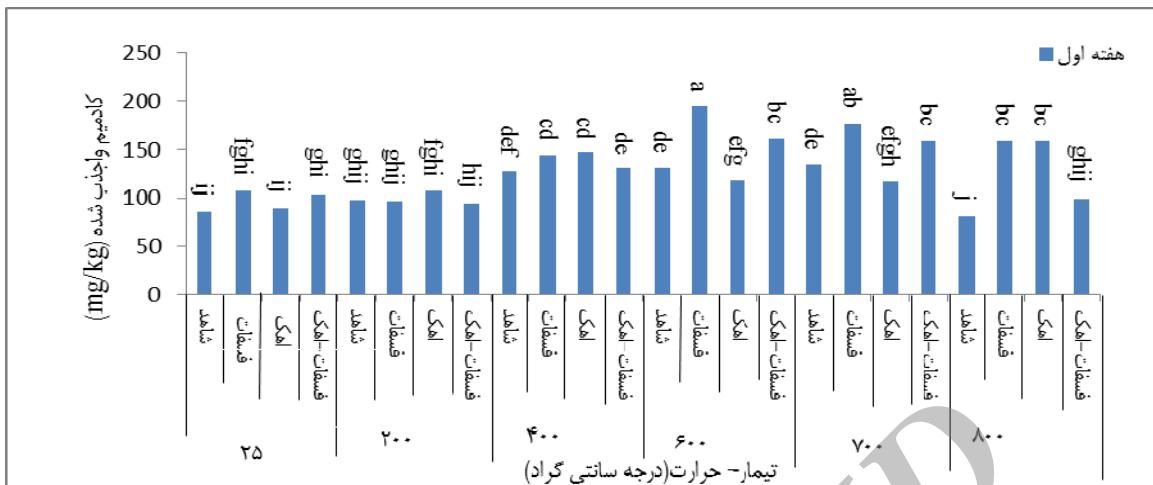
شکل ۳. تأثیر اصلی تیمارها در دماهای مختلف در دوره زمانی اول



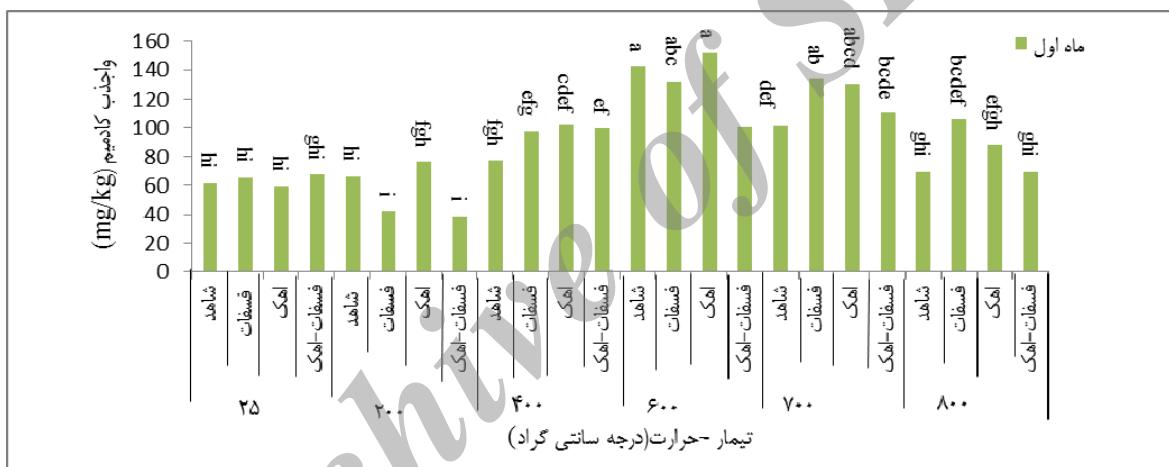
شکل ۴. تأثیر اصلی تیمارها در دماهای مختلف در دوره زمانی دوم



شکل ۵. تأثیر اصلی تیمارها در دماهای مختلف در دوره زمانی سوم



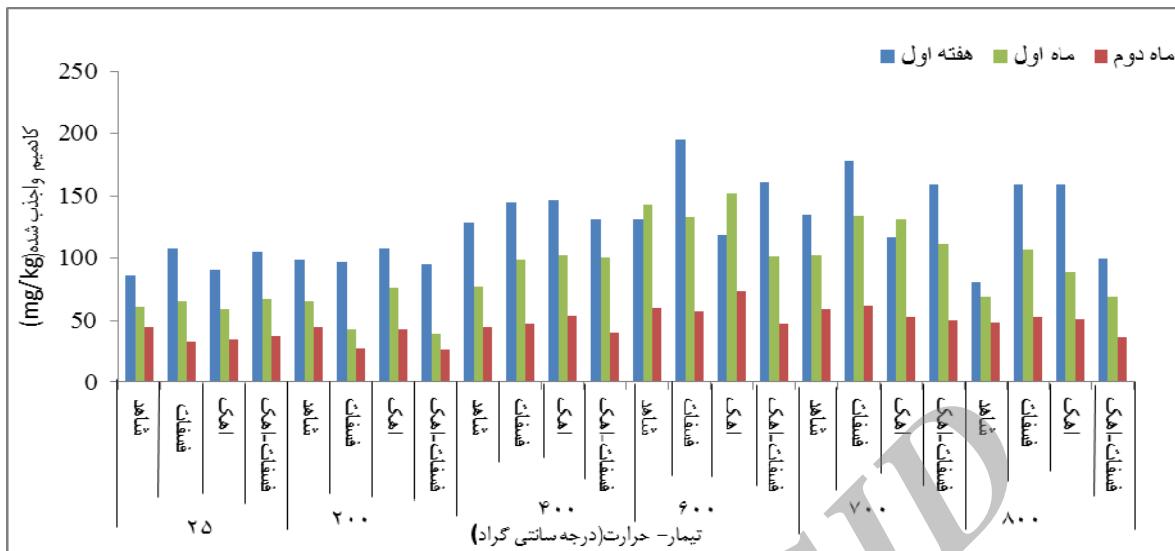
شکل ۶. مقایسه میانگین اثر متقابل تیمار و حرارت در واجدب کادمیوم در دوره زمانی اول (حروف مشترک نشان‌دهنده غیرمعنی داری است)



شکل ۷. مقایسه میانگین اثر متقابل تیمارها و حرارت در واجدب کادمیوم در دوره زمانی دوم (حروف مشترک نشان‌دهنده غیرمعنی داری است)



شکل ۸. مقایسه میانگین اثر متقابل تیمار و حرارت در واجدب کادمیوم در دوره زمانی دوم  
(حروف مشترک نشان‌دهنده غیرمعنی داری است)



شکل ۹. مقایسه میانگین اثر متقابل تیمار و حرارت در واجدب کادمیوم در سه دوره زمانی

سانتی گراد ناپدید می‌شود و علت آن احتمالاً تبدیل شدن آن‌ها به ذراتی در اندازه ماسه یا کلسیناسیون آهن و آلمینوسیلیکات‌هاست (Sertsu and Sanchez, 1978; Giovannini, et al., 1988).

**۴.۲. تأثیر آهک در رهاسازی کادمیوم**  
نتایج نشان داد که اثر آهک در واجدب کادمیوم در دماهای مختلف متفاوت و روند یکسانی نداشته است. از عوامل مهم در ثبت یا رهاسازی عناصر سنگین علاوه بر نقش کانی‌های رسی، میزان pH و EC خاک است. خاک مود مطالعه دارای اسیدیتۀ پایین و شوری زیاد بوده و یکی از شرایط بهینه برای افزایش رهاسازی کادمیوم است. افزایش آهک و فسفات تا حدی موجب خشکی کردن اسیدیتۀ خاک می‌شود و pH خاک را تاحدی افزایش می‌دهد (ثبت کادمیوم). کلر یکی از شاخص‌های شوری خاک است و Khoshgoftar, et al., 2004. همچنین، فاکتور شوری سبب پراکنش ذرات خاک می‌شود و با اثر حرارت هم‌سو است. روش‌نگار و همکاران (2008) نشان دادند افزایش شوری سبب کاهش جذب Cd از طریق کربنات کلسیم می‌شود. نتایج حاصله نشان داد افزایش درجه حرارت در رهاسازی کادمیوم

**۴. بحث و نتیجه‌گیری**  
**۴.۱. اثر درجه حرارت در رهاسازی کادمیوم**  
به نظر می‌رسد رفتار حرارت در ساختار کانی‌های رسی متفاوت است و سبب تغییر ساختاری کانی‌ها می‌شود. فسفات اضافه شده در سطوح زیاد سبب تغییر جهت تأثیر فاکتور حرارت شده است. گریم و همکاران (1940) نشان دادند تأثیر دماهای مختلف بر خواص فیزیکی کانی‌های رسی از قبیل شاخص خمیری و تخریب نهایی کانی‌ها نسبت به هم متفاوت‌اند. برای مثال، این خواص در ایلیت با افزایش دما تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد ثابت است و بیشتر از آن سبب تغییر نسبی در ساختار ایلیت می‌شود. همچنین، افزایش دما به بیش از ۲۰۰ درجه سبب از دست دادن آب ساختاری و تخریب شبکه از ۷۰۰ درجه شروع و تخریب نهایی در ۸۰۰ درجه سانتی گراد کامل می‌شود. در صورتی که تخریب نهایی برای مونت موریلوبنیت از ۶۰۰ درجه شروع و در ۸۰۰ درجه کامل می‌شود. البته این امر به مقدار کانی‌های خاک نیز بستگی دارد. کلاس بافت خاک با افزایش درجه حرارت تغییر می‌یابد. برای مثال، میزان ماسه در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد افزایش و میزان رس و سیلت کاهش می‌یابد (Parlak, 2011). همچنین، ساختار کریستالی کلئوپیدهای رسی در دمای بیش از ۴۰۰ درجه

#### ۴.۴. تأثیر زمان در رهاسازی کادمیوم

وجود نوسانات غلظت در هفته اول ناشی از نبود تعادل جذبی در خاک است. با گذشت زمان و نزدیک شدن به نقطه تعادل روند تأثیر تیمارها به وضوح مشخص شده است. با سپری شدن زمان تماس و افزایش آهک و فسفات، رهاسازی کادمیوم کاملاً سیر نزولی داشته و می‌توان گفت فرضیه این تحقیق محقق شده است.

#### ۵. نتیجه نهایی

به طور کلی عواملی مثل فسفات و آهک سبب افزایش pH محلول خاک و کاهش حلالیت و انتقال کادمیوم در خاک‌های به شدت آلوده می‌شوند. این در حالی است که کاربرد آهک در تثبیت کادمیوم برای خاک‌هایی با شوری زیاد مناسب نیست، اما استفاده از کود فسفاته همراه آهک برای خاک‌های اسیدی و شور مناسب تشخیص داده شد. همچنین، حرارت سبب تغییر ساختار کانی‌های رسی و افزایش رهاسازی عناصر می‌شود. از طرف دیگر، افزایش حرارت سبب تغییر جهت اثر فسفات در تثبیت کادمیوم شد.

#### یادداشت

##### 1. Calcium carbonate equivalent (CCE).

نسبت به تیمارها متفاوت بود. تحقیقات به عمل آمده نشان داد که در اثر افزایش درجه حرارت کربنات خاک به صورت گاز  $\text{CO}_2$  خارج و موجب افزایش مقدار واجذب عناصر می‌شود. (Altibans, 1982) این در حالی است که برای فسفات چنین نیست و افزایش حرارت تا ۲۰۰ درجه موجب تثبیت کادمیوم نیز شده است.

#### ۴.۵. تأثیر فسفات در رهاسازی کادمیوم

نتایج نشان داد تثبیت کادمیوم با افزایش مقدار فسفات رابطه مستقیم دارد. بیشترین مقدار تثبیت کادمیوم در تیمار فسفات و فسفات- آهک در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد. محققان نشان دادند با افزایش فسفات، Cd به شکل فسفات- کادمیوم رسوب می‌دهد و سبب افزایش تثبیت می‌شود (Thawornchaisit and Polprasert, 2008). تأثیر توأم فسفات و آهک حالت سینرجیسم (Synergism) دارد و سبب افزایش pH خاک می‌شود. به نظر می‌رسد تحت این شرایط افزایش درجه حرارت تأثیر کمی در به هم ریختن ساختار کانی‌های رسی داشته و فرایند تثبیت صورت گرفته است.

#### منابع

- چرم، م. جعفری، س. ۱۳۸۲. تثبیت کبات و کادمیوم در رسهای خاک به کمک انرژی حرارتی، مجله علوم و فنون کشاورزی، سال دوم، شماره هفتم، صص ۶۹-۸۲.
- مهدوی مزده، ع. اسماعیلیان، آ. قبادی‌نیا، م. لیاقت، ع. ۱۳۹۰. بررسی آزمایشگاهی نقش کربنات کلسیم در حذف و انتقال و انتشار کادمیوم، مجله پژوهش آب ایران، سال ششم، شماره دهم، صص ۲۲۱-۲۲۶.

Altinbas, Ü. 1982. A study of the some properties of the raw material used in the ceramic industry at different temperatures. Review of the Faculty of Agriculture, University of Ege 460, 140.

Axe,L.,Ndiba, P. 2007. Heavy metal immobilization through phosphate and thermal treatment of dredged sediments. Journal of civil and environmental engineering, New Jersey Institute of Technology, University Heights, Newark, New Jersey 07102.

Bardl, H.B. 2005. Sources and origins of heavy metals .P.1-27. In H.B. Bradle (Ed), Heavy metals in the environment. Interface Scince and Technology, Elsevier.

Blakemore, C., Searle, P. L. and Daly , B. K.1991. Methods of chemical analysis of soils.Newzland soil Bureau Scientific Report 10 a (Revised) Wellington.

Bouyoue, G.J.1969. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soil .Agro.J.54:464-465.

Chapman, H. D.1965. Cationexchange capability. P 891-901.In CAB Lack et al.(eds)Methods of soil Analysis SSSA.

Dalton, J. L., Gardner, K. H., Seager, T. P., Weimer, M. L., Spear, J. C. M. Magee, B. J. 2004. Properties of Portland cement made from contaminated sediments. *Resour., Conserv. Recycl.*, 41 (3): 227–241.

Dixon, J. B., and Weed, S. B. 1995. Minerals in soil environments. Second edition, Soil Sci. SOC. Am, Modison, Wisconsin.

EPASW-846 Method 3050B.1996. Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils, revision 2; U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

Giovannini, G., Lucchesi, S. and Giachetti, M. 1988. Effect of heating on some physical and chemical parameters related to soil fertility and plant growth. *Soil Sci.* 146: 255-261.

Grim, R. E., and Bradley, W. F. 1940. Investigation of the effect of heat on the clay minerals illite and montmorillonite. Reprinted from the *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 23, No. 8, pp 242-248.

Han, F.X., Kingery, W.L., and Selim, H.M. 2001. Accumulation redistribution transports and bio availability of heavy metals in waste amended soil. pp. 145-173.

Jackson, M.L. 1964. Soil Chemical Analysis (Advanced Course). Dept. Soil Sci., Univ. of Wisconsin, Medison.

Jones, K. W., Feng, H., Stern, E. A., Lodge, J., Clesceri, N. L. 2001. Dredged material decontamination demonstration for the port of New York/New Jersey. *J. Hazard. Mater.* 85 (1-2) 127–143.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H. 2006. Trace elements in soils and plants. 5thed. CRC press, Boca Raton, Florida, 43-5.

Kabata-Pendias, A., and Pendias, H. 2000. Trace elements in soils and plants. Third ed. CRC press, Boca Raton, Florida.

Khoshgoftar, A., Karimian , H., Kalbasi, N., Van Der Zee, M., Parker , S. 2004. Salinity and zinc application effects on phytoavailability of cadmium and zinc. *Soil Science Society of America Journal* . 68(6): 1885-9.

Lee, S.H., Lee, J.S., hoi, Y.J., Kim, C.J.G 2009. In situ stabilization of Cadmium, Lead and Zinc contaminated soil using various amendments. *Journal of Chemosphere*, 77 (8), 1069-75.

Lee, T.M., Lai, H.Y., Chen, Z.S 2004. Effect of chemical amendments on the concentration of Cadmium and Lead in long-term contaminated soils, *Chemosphere*, 57 (10),1459-71.

Mcbride,M.,Sauve,S.,Hendershot ,W. 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur.J.Soil Sci*, 48, 337.

Misra, V., Chaturvedi, P.K. 2007 . Plant uptake bioavailability of heavy metals from the contaminated soil after treatment with humus soil and hydroxyapatite, *Environ Monit Assess*, 133(1-3):76-196.

Moore, D.M., and Reynolds, R.C. J. R. 1989. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press. New York.

Parlak,M. 2011. Effect of heating on some physical, Chemical and mineralogical aspects of forest soil , *Journal of Bartin Orman Fakultesi*,19, 143-152.

Puschenreiter ,M., Horako,O., Friesl,W., Hartl,W. 2005 . Low- cost agricultural measures to reduce heavy metal transfer in to the food chain- a review. *Plant soil environ*,51,1.

Roshanfekr, A., Kashefiour, S.M., and Jafarzadeh, N. 2008. Numerical modeling of heavy metals for riverine systems using a new approach to the source term in the ADE., *J. of Hydro informatics*, 10.3: 245-2.

Sertsu, S. M., and Sanchez, P. A. 1978. Effects of heating on some changes in soil properties in relation to an Ethiopian land management practice. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 940-944.

Singh, B.R., Narwall, R.P. 1999. Plant availability of heavy metals in a sludge treated soil. *Journal of Environ qual*, 33:44-9.

Sparks, D.L. 2003. Environmental soil chemistry. Academic Press.

Thawornchaisit, U .,and Polprasert, C.H. 2008. Evaluation of phosphate fertilizers for the stabilization of cadmium in highly contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*.