

بهبودی خاک‌های آلوده به کادمیوم و مس با کاربرد دی‌کلسیم‌فسفات

امین فلامکی^{۱*}، حسین توللی^۲، مهناز اسکندری^۳ و مهناز مرادی اصطهباناتی^۴

- (^۱) استادیار؛ گروه مهندسی عمران؛ دانشگاه پیام نور؛ صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵ تهران؛ ایران؛ نویسنده مسئول مکاتبات: a_falamaki@pnu.ac.ir
- (^۲) استاد؛ گروه شیمی؛ دانشگاه پیام نور؛ تهران؛ ایران
- (^۳) دانش آموخته دکتری خاکشناسی؛ دانشگاه آزاد اسلامی؛ واحد علوم و تحقیقات تهران؛ دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی؛ گروه خاکشناسی؛ تهران؛ ایران
- (^۴) دانش آموخته کارشناسی ارشد؛ گروه شیمی؛ دانشگاه پیام نور؛ تهران؛ ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۹/۳۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۶/۳۰

چکیده

آلودگی منابع آب و خاک به فلزات سنگین از چالش‌های مهم عصر کنونی است. به همین دلیل، آلودگی‌زدایی چنین خاک‌هایی، پیش‌نیاز هرگونه بهره‌برداری بهینه از این منابع است. یکی از روش‌های مقرون به صرفه برای پیش‌گیری از انتشار فلزات سنگین در منابع آب و خاک، تثبیت و جامدسازی آن‌هاست. طی این فرآیند، فلزات سنگین در خاک‌های آلوده با اصلاح‌کننده‌هایی همچون مواد فسفاتی واکنش داده و با تشکیل موادی کم‌محلول یا نامحلول در محیط، به صورتی پایدار باقی می‌مانند. در این پژوهش، کارایی دی‌کلسیم‌فسفات (DCP) در عدم تحرک و تثبیت دو فلز سنگین کادمیوم و مس در خاک ارزیابی شد. به منظور آگاهی از چگونگی جابه‌جایی این فلزات طی زمان در خاک، آزمایش شستشوی ستون خاک با ۱۲ تیمار پی‌ریزی شد. خاک‌ها در چهار تیمار، به مقدار ۵۰۰ mg/Kg به فلز مس و در چهار تیمار دیگر به فلز کادمیوم آلوده شدند. یک تیمار به عنوان شاهد انتخاب و به سه تیمار دیگر مقادیر ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۵ درصد وزنی تثبیت‌کننده DCP افزوده شد. چهار تیمار دیگر نیز به همین روش آماده شدند، لیکن همزمان به هر دو فلز آلوده گشتند. نتایج نشان داد که در شرایط آلودگی خاک به فلز مس، کاربرد ۰/۱٪ DCP می‌تواند به اندازه ۹۳٪ از مقدار خروجی این فلز در نخستین آبشویی، معادل با یک حجم منفذی خاک، بکاهد. این مقدار برای فلز کادمیوم برابر با ۸۰٪ بود. با کاربرد بیشتر تثبیت‌کننده (۲٪ و ۵٪)، مقدار این دو فلز در محلول خروجی ناچیز و به صفر نزدیک شد. در حالت آلودگی توأمان خاک به هر دو فلز، با کاربرد ۱٪ از DCP، مقدار اولیه خروجی مس ۹۰٪ و کادمیوم ۹۲٪ کاهش داشت. بنابراین به هنگام حضور توأمان این دو فلز در خاک، تثبیت Cd بهتر از Cu انجام می‌شود. بر پایه نتایج این پژوهش می‌توان نتیجه گرفت که DCP ماده‌ای موثر برای تثبیت و جامدسازی Cu و Cd و جلوگیری از ورود این دو فلز از خاک‌های سبک بافت به منابع آب زیرزمینی است.

واژه‌های کلیدی: آلودگی خاک؛ تثبیت‌سازی؛ کلسیم‌فسفات؛ کادمیوم؛ مس

مقدمه

فلزات سنگین به محیط‌زیست، فعالیت‌های صنعتی همچون معدن‌کاوی، ذوب فلزات، صنایع آبکاری، فلزکاری، مصرف سوخت، تخلیه فاضلاب و دفع زباله‌های شهری و صنعتی و نیز کاربرد آفت‌کش‌ها، کودها و لجن فاضلاب در بخش کشاورزی است (عربی و همکاران، ۱۳۸۹؛ محمدی‌پور و اسدی کپورچال، ۱۳۹۱؛ فلامکی و اسکندری، ۱۳۹۱).

آلودگی خاک و آب به فلزات سنگین از چالش‌های مهم زیست‌محیطی در دهه‌های اخیر به شمار می‌رود. چراکه خاک‌ها و آب‌های آلوده به فلزات سنگین، مشکلات جدی برای زیست‌بوم و سلامت انسان بوجود می‌آورند (خداوردی‌لو و همایی، ۱۳۸۶). عمده‌ترین منابع رهاسازی

و قابل شستشو به شکل کم‌محلولتر تبدیل می‌شوند که می‌توانند برای مدت زمان زیادی در این شکل خشتی باقی بمانند. بنابراین خطر ورود آن‌ها به زنجیره غذایی و از دیگر طرف ورود آن‌ها به ذخایر آب‌های سطحی و زیرزمینی کاهش می‌یابد (Nzihou and Sharrock, 2010). در حال حاضر تثبیت شیمیایی فلزات سنگین مانند Cd, Cu, Pb و Zn، با کاربرد تثبیت‌کننده‌های فسفاتی یک روش پذیرفته شده به شمار می‌رود (Miretzky and Cirelli, 2009). نخستین پژوهش انجام شده در این زمینه با کاربرد هیدروکسی آپاتیت (HA) برای جذب فلزات یونی در محلول آبی انجام گرفت (Nzihou and Sharrock, 2010). پس از آن، پژوهش‌هایی بسیار در این زمینه توسط پژوهشگران مختلف انجام شده است. به عنوان مثال، Hong و همکاران (۲۰۱۰)، مواد فسفاتی مختلف شامل کودهای فسفوری صنعتی، فسفات به کار رفته در مواد منفجره، ترکیب این دو ماده، سنگ فسفر، ترکیبات آمونیوم، کلسیم و پتاسیم فسفات را برای تثبیت‌سازی کادمیوم در خاک آلوده بکار بردند. مقدار اولیه کادمیوم در این خاک ۵/۷۵ mg/kg بود. نتایج این پژوهش نشان داد که از میان این مواد، فسفات پتاسیم موثرترین ماده در کاهش غلظت Cd قابل دسترس برای گیاه است. این مسأله می‌تواند به دلیل افزایش بار منفی خاک بر اثر افزایش pH با افزودن فسفات‌های قلیایی باشد. یکی از مشکلات تثبیت‌سازی فلزات متعدد در خاک با کاربرد مواد فسفاتی، رهاسازی آرسنیک است. به دلیل رقابت یون‌های آرسنات و فسفات و یا به دلیل افزایش pH بر اثر افزودن برخی ترکیبات فسفاتی به خاک، غلظت آرسنیک در تیمارهای فسفاتی افزایش می‌یابد. برای حل این مسأله Cui و همکاران (۲۰۱۰) در پژوهش خود نشان دادند که افزودن ترکیبات آهن منجر به تشکیل ترکیبات کم‌محلول As-Fe شده و در نهایت مقدار As محلول را کاهش می‌دهد. مسأله قابل توجه در این پژوهش، کاهش pH بر اثر افزودن سولفات آهن به خاک بود که منجر به

رایج‌ترین فلزات سنگین در مناطق آلوده شده شامل Cd, Cu, Cr, Pb و Hg هستند (Asadi Kapourchal et al., 2009) که با ورود به زیست‌بوم و زنجیره غذایی، اثرات اکولوژیک زیان‌باری بر انسان، حیوان و گیاهان دارند (Atafar et al., 2010; Mignardi et al., 2013). به عنوان مثال کادمیوم می‌تواند در اندام‌های اصلی بدن انسان مانند کلیه و شش تجمع یافته و منجر به برخی بیماری‌های خطرناک مانند سرطان شود (Jafarnejadi et al., 2011). برخلاف ملکول‌های آلی که ممکن است پس از رها شدن در زیست‌بوم در برخی فرآیندهای متابولیک شرکت کنند و یا تخریب شوند، فلزات سنگین تنها می‌توانند تغییر شکل یافته و از شکل سمی به حالت غیر محلول خشتی درآیند. در این شکل، قابلیت جذب آن‌ها توسط موجودات زنده و یا به عبارت دیگر زیان آن‌ها برای ارگانیسم‌ها به حداقل می‌رسد (Nzihou and Sharrock, 2010). بنابراین، اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین ممکن است به کمک دو فرآیند کاهش غلظت فلزات قابل دسترس زیستی در خاک و آب و نیز ایزوله کردن آلاینده‌ها به منظور جلوگیری از برهمکنش آن‌ها با زیست‌بوم انجام شود (Navarro et al., 2011). تاکنون روش‌های متعددی برای آلودگی‌زدایی خاک‌ها از فلزات سنگین و ممانعت از انتشار آلودگی به سایر منابع مانند آب پیشنهاد شده است. شماری از این روش‌ها شامل خاک‌برداری و خاک‌ریزی، دفن خاک، اسیدشویی و شستشوی خاک برای پالایش مناطق آلوده است (داوری و همکاران، ۱۳۸۹). بسیاری از این روش‌ها به دلیل داشتن هزینه بسیار و یا عدم دسترسی به امکانات لازم برای اجرای آن‌ها در کشورهای در حال پیشرفت، قابل کاربرد نیستند. یکی از روش‌های آلودگی‌زدایی خاک‌ها، تثبیت‌سازی فلزات سنگین است که نسبتاً ساده و مقرون به صرفه بوده و برای بسیاری از مناطق بویژه زمین‌های کم‌ارزش به خوبی قابل اجرا هستند (Lee et al., 2011). در این روش با کاربرد یک ماده تثبیت‌کننده، فلزات قابل دسترس زیستی

انجام شده است. فسفات پتاسیم، فسفات کلسیم و هیدورکسی فسفات کلسیم، تثبیت‌کننده‌های بکار رفته در این پژوهش بودند. پس از افزودن تثبیت‌کننده‌ها به خاک، تغییرات فلزات در نمونه‌ها با استفاده از $^{235}\text{TCLP}$ و ^{235}SE ارزیابی شد. نتایج این پژوهش نشان داد که غلظت فلزات Cu ، Cd و Pb قابل عصاره‌گیری به روش TCLP در نمونه‌ها کاهش یافته است، لیکن مقدار As در نمونه‌ها نسبت به شاهد افزایش داشت. به عنوان مثال در تیمار استفاده از فسفات پتاسیم، ۳۸٪ از سرب قابل عصاره‌گیری کاهش یافت. موثرترین ماده بر پایه نتایج این پژوهش که افزون‌بر ترسیب فلزات موجود، مقدار As را نیز نسبت به شاهد کمتر افزایش داد، فسفات کلسیم بود.

Tang و همکاران (۲۰۱۳) در پژوهش خود پتانسیل پیش-تصفیه لجن صنعتی را از فلزات سنگین به کمک اسید فسفریک و منویسیک کلسیم‌فسفات (MCP) بررسی کردند. این لجن به فلزات سنگین مانند Cu ، Cd و Pb آلوده بود. روش‌های XRD و TCLP برای ارزیابی نحوه تثبیت‌سازی به کمک این دو ماده انجام شد. نتایج نشان داد که این تیمارها به طور موثر قادر به تثبیت Pb و Cd در لجن بوده‌اند. همچنین توانسته‌اند به طور مختصر نیز مقدار Cu را کاهش دهند. لیکن قابلیت شستشوی Zn افزایش یافت که ممکن است به دلیل اسیدی شدن لجن با کاربرد اسید فسفریک بوده باشد.

تاکنون در پژوهش‌های انجام شده، کارایی مواد تثبیت‌کننده در تشکیل رسوب و غیر متحرک‌سازی فلزات محلول، به کمک روش‌های عصاره‌گیری پی‌پی (SE)، TCLP و عصاره‌گیری برپایه فیزیولوژی ارزیابی شده است (Miretzky and Cirelli, 2009). در میان این روش‌ها، بیشترین روش کاربردی در حال حاضر استفاده از TCLP است که توسط USEPA برای تعیین تحرک آنالیت‌های آلی و غیرآلی موجود در مایع، جامد و زایدات چندفازی توسعه یافته است (Yukselen and Alpaslan, 2001). با

تحرک بیشتر Pb می‌شود. با این وجود این پژوهش نشان داد که قابلیت دسترسی زیستی به As و Pb با کاربرد همزمان مواد فسفاتی و سولفات آهن به خاک، به طور کلی کاهش می‌یابد.

Navarro و همکاران (۲۰۱۱)، از فرآیند تثبیت‌سازی به منظور تثبیت شیمیایی آلاینده‌های فلزی همچون Cu ، Zn و Pb در خاک آلوده حاصل از پسماندهای معدنی و خاک صنعتی استفاده کردند. تثبیت‌کننده‌ها در این پژوهش MgO ، اسید فسفریک و OPC بودند. نتایج نشان داد که در تمام آزمایشات، Cu متحرک می‌شود، لیکن به دلیل تشکیل رسوب کلروپیرومورفیت، تثبیت‌سازی Pb با اسید فسفریک انجام گرفته است. بنابراین، غلظت Pb در شیرابه نمونه‌های خاک صنعتی و معدنی هر دو کاهش یافت. در شرایط قلیایی زیاد با تشکیل Pb(OH)_4^- ، به عنوان بیشترین نمونه پایدار در محیط، از کارآیی OPC و MgO در تثبیت این فلز کاسته می‌شود. همچنین، با افزودن اسید فسفریک، Zn در نمونه‌ها متحرک شد.

Mignardi و همکاران (۲۰۱۳) از HA و سنگ فسفات طبیعی (PR) برای تثبیت خاک آلوده حاصل از زایدات معدن سولفید استفاده کردند. کاربرد این دو ماده باعث کاهش غلظت Ni و Co محلول در آب تا ۹۹ درصد در خاک آلوده شد. در این پژوهش از دو نوع خاک استفاده شد و نتایج نشان داد که ترکیب مینرالوژی خاک، بر کارآیی ماده تثبیت‌کننده موثر است. تشکیل کمپلکس‌های فلزات سنگین روی ذرات فسفات و ذرات حل شده ماده اصلاحی و رسوب آن‌ها، غالب‌ترین مکانیسم تثبیت‌سازی بود. این پژوهشگران همچنین نتیجه گرفتند که استفاده از HA برای تثبیت‌سازی فلزات به دلیل کاهش ریسک غنی‌سازی آب-های سطحی در مقایسه با فسفات‌های حلال‌تر، بهتر است. پژوهش دیگری توسط Wu و همکاران (۲۰۱۳)، به منظور رفع آلودگی خاک مناطق معدنی روی و سرب، حاوی فلزات Cu ، Cd ، Pb ، Zn و As با تثبیت‌کننده‌های فسفاتی

² Sequential extraction

³ Toxicity characteristic leaching procedure

¹ Ordinary Portland cement

کلسیم فسفات به خاک افزوده شد. دی کلسیم فسفات (DCP) یا کلسیم منوهیدروژن فسفات دارای فرمول شیمیایی $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ است که در صورت گرمادهی به فرم دهیدارته تبدیل می‌شود. نسبت به سایر ترکیبات فسفات، حلالیت این ماده در آب در دمای 25°C نسبتاً متوسط است (Miretzky and Cirelli, 2009).

برای رسیدن به ترکیب ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۵ درصد وزنی تثبیت‌کننده-خاک، مقدار ۱، ۲ و ۵ گرم دی کلسیم فسفات در آب دیونیزه حل شده و به یک کیلوگرم از خاک‌های نمونه اضافه شد. برای رسیدن به تعادل، نمونه‌ها پس از ترکیب شدن با تثبیت‌کننده به مدت دو هفته در کیسه‌های در بسته نگهداری شدند. تیمارهای تهیه شده برای آزمایش شستشو در این پژوهش، در جدول ۱ ارائه شده است که نشان می‌دهد در مجموع ۱۲ تیمار برای انجام آزمایش در نظر گرفته شده است.

آزمایش شستشوی ستون خاک

آزمایش شستشو با استفاده از روش استاندارد آزمایش ستون خاک برای شستشوی مواد جامد که با نام ۹۵-D $\text{E}487$ توسط ASTM به طور کامل شرح داده شده است (۲۰۰۱)، انجام شد. شکل ۱ نمای کلی دستگاه ساخته شده برای انجام این آزمایش را نشان می‌دهد. قطر داخلی ستون‌های خاک نمایش داده شده در شکل، ۵۳ و ضخامت آن ۲ میلی‌متر بود. ستون‌های پر شده از خاک از جنس پلکسی‌گلاس^۴ انتخاب شد تا هیچ‌گونه برهم‌کنشی با خاک و تثبیت‌کننده نداشته باشد. ستون‌ها به گونه‌ای از خاک پر شدند که جرم ویژه ظاهری آن‌ها $1/5 \text{ g/cm}^3$ بدست آید. در ابتدا و انتهای هر ستون، فیلترهای مشبکی از جنس تفلون قرار داده شد. سپس روی هر فیلتر به منظور مانعیت از خروج خاک از ستون‌ها، چند کاغذ صافی قرار داده شد.

وجود آنکه روش TCLP ساده و کاراست، لیکن این روش قادر نیست شرایط واقعی موجود در طبیعت را بخوبی بازگو کند. مطالعه شستشوی فلزات سنگین از خاک با انجام آزمایش ستون خاک بسیار بیشتر از TCLP می‌تواند واقعیت موجود را مدل نماید. افزون‌بر این، با روش شستشو می‌توان جزئیات بیشتری از حرکت آلاینده‌ها نسبت به زمان بدست آورد (Yukselen and Alpaslan, 2001). بنابراین در این پژوهش توانایی فسفات کلسیم در تثبیت و نحوه شستشوی فلزات Cu و Cd، دو فلز همه جا حاضر در زیست‌بوم، با استفاده از روش آزمایش ستون خاک ارزیابی شد. از آنجا که آبشویی فلزات سنگین از خاک‌های سبک بافت نسبت به خاک‌های سنگین بافت و پیوستن آن‌ها به منابع آب زیرزمینی آسان‌تر صورت می‌پذیرد، این پژوهش بر روی خاک‌های شنی انجام شد تا به شرایط واقعی نزدیک‌تر باشد.

مواد و روش‌ها

نمونه‌های خاک مورد آزمایش از ناحیه صنعتی شمال غرب شهر شیراز از منطقه‌ای عاری از آلاینده‌ها جمع‌آوری شد. نمونه‌ها پس از هواخشک شدن از الک 2 mm رد شدند. واکنش خاک مورد آزمایش نزدیک به ۸ و بافت آن Sandy Loam بود. بررسی کانی‌شناسی نمونه خاک نشان داد که مقدار فلزات سنگین Cu و Cd در این خاک ناچیز است. برای آلوده‌سازی خاک به فلزات سنگین از نمک‌های نیترات کادمیوم و نیترات مس استفاده شد. بدین ترتیب که به هر کیلوگرم خاک 500 mg از فلزات ذکر شده با تهیه محلول حاوی $0/5 \text{ g}$ فلز، اضافه شد. این نمونه‌ها برای آزمایش شستشوی فلزات به صورت مجزا از یکدیگر تهیه شدند. برای بررسی تثبیت همزمان در شرایط حضور هر دو فلز در خاک، نمونه‌ها ابتدا به همین روش تهیه و سپس با یکدیگر به طور یکنواخت مخلوط شدند. نمونه‌های آلوده-شده به مدت سه ماه در کیسه‌های در بسته نگهداری شدند تا به تعادل شیمیایی برسند. پس از آن، تثبیت‌کننده دی-

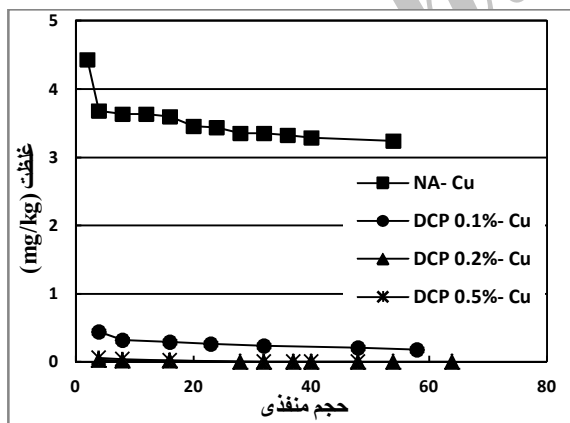
⁴ Plexiglass

جدول ۱. تیمارهای انجام شده در آزمایش شستشوی ستون خاک

T12	T11	T10	T9	T8	T7	T6	T5	T4	T3	T2	T1	T0	تیمار
Cd- Cu	Cd- Cu	Cd- Cu	Cd- Cu	Cd	Cd	Cd	Cd	Cu	Cu	Cu	Cu	-	ماده آلاینده
۰/۳	۰/۲	۰/۱	۰	۰/۳	۰/۲	۰/۱	۰	۰/۳	۰/۲	۰/۱	۰	-	مقدار تثبیت‌کننده (%)

نتایج و بحث

تجزیه شیمیایی محلول خروجی از خاک بدون کاربرد آلاینده‌ها نشان داد که نمونه خاک به کار برده شده، فاقد فلزات سنگین کادمیوم و مس است. نتیجه آزمایش تیمارهای T₁-T₄، در شکل ۲ نشان داده شده است. مقدار خروجی مس پس از عبور آب به اندازه یک حجم منفذی از تیمار شاهد (NA)، برابر با ۴/۵ mg/L بود که این مقدار به اندازه ۲/۷۷ درصد مقدار اولیه این عنصر در ستون خاک است. پس از کاربرد یک درصد DCP، غلظت مس در محلول خروجی کاهش آشکار داشت (۰/۳ درصد مقدار اولیه موجود در ستون خاک). با افزودن ۲ و ۵ درصد DCP به خاک، مقدار خروجی کاهش و تقریباً به صفر رسید. به عبارت دیگر، با کاربرد دو درصد از این ماده می‌توان مانع از آلودگی مس از خاک‌های سبک بافت شد.



شکل ۲. غلظت فلز مس در محلول خروجی به ازای مقادیر

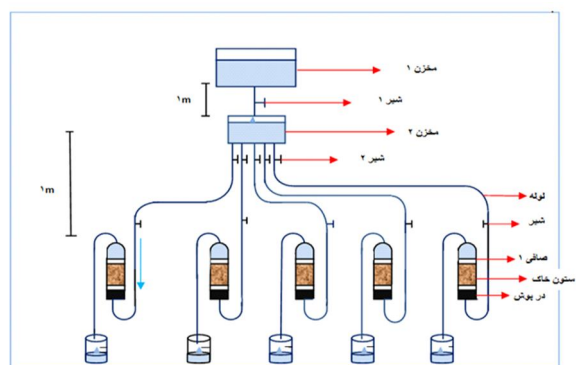
تفاوت حجم منفذی در تیمارهای T₁-T₄

غلظت کادمیوم در محلول خروجی از تیمارهای T₅-T₈، در شکل ۳ نشان داده شده است. غلظت محلول خروجی از ستون در تیمار شاهد (NA) پس از عبور یک حجم منفذی آب برابر با ۱/۵ mg/L بود که نشان می‌دهد تنها ۰/۸ درصد

پس از پر شدن ستون‌ها از خاک، دهانه آن‌ها با درپوش‌های پلاستیکی بسته شد به گونه‌ای که مانع نشت آب شوند. ارتفاع خاک در هر ستون ۱۵ cm در نظر گرفته شد.

پس از آماده‌سازی، ستون‌های خاک از پایین اشباع و دیگر اجزای دستگاه نیز به یکدیگر متصل شدند. در این روش آزمایش، حرکت آب در ستون‌ها به صورت جریان رو به بالا^۵ است (شکل ۱). آب از پایین ستون با یک بار آبی ثابت وارد شده و پس از عبور از تفلون و کاغذهای صافی، از خلل و فرج نمونه خاک گذشته و با عبور مجدد از کاغذهای صافی و فیلتر بالایی، از ستون خارج می‌شود. این شیرابه پس از خروج، در یک ظرف مدرج جمع‌آوری شد.

هنگامی که محلول خروجی از نمونه به اندازه یک حجم منفذی (P.V)^۶ ستون خاک می‌رسید، غلظت فلزات سنگین کادمیوم و مس در محلول به کمک دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. این کار تا حداکثر ۱۲۰ حجم منفذی، ادامه یافت.

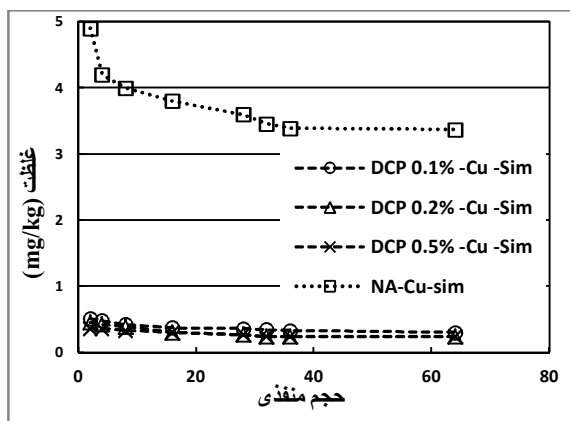


شکل ۱. نمای از دستگاه آزمایش شستشوی ستون خاک همراه با اجزای تشکیل دهنده آن

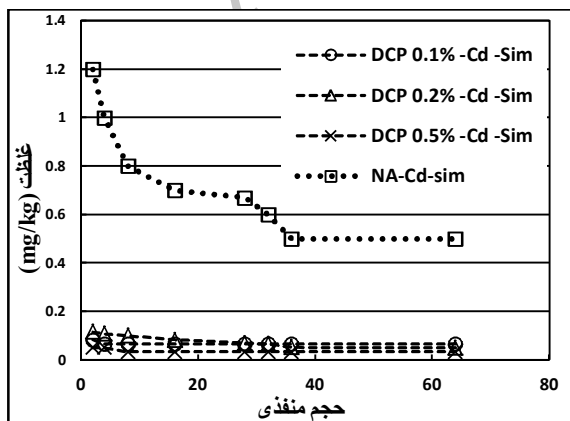
⁵ Up flow

⁶ Pore Volume

برخلاف فلز مس، غلظت خروجی کادمیوم در تیمار آلوده-سازی همزمان خاک به هر دو فلز، کاهش یافت. شکل ۵ نشان می‌دهد که مقدار اولیه خروجی کادمیوم، نسبت به حالتی که خاک تنها به همین فلز آلوده باشد، ۰/۲ درصد کاهش داشته است. بنابراین در حالتی که هر دو فلز در خاک وجود داشته باشند، غلظت خروجی مس افزایش و غلظت خروجی کادمیوم کاهش می‌یابد. پس از کاربرد ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۵ DCP در خاک، غلظت اولیه خروجی این عنصر تقریباً مشابه و برابر با ۰/۰۵ درصد بود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با کاربرد DCP، تثبیت کادمیوم در خاک اندکی بیشتر از مس انجام می‌شود. لیکن به هر حال نتایج حاصل از آزمایش شستشوی خاک نشان می‌دهد که با گذر زمان در حالت شاهد نیز از مقدار کادمیوم کاسته می‌شود.

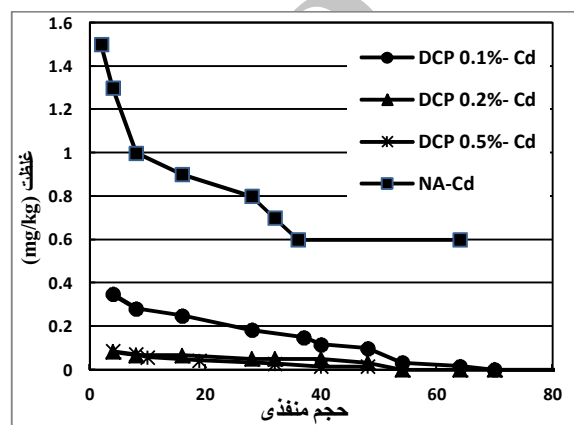


شکل ۴. غلظت فلز مس در محلول خروجی به ازای مقادیر متفاوت حجم منفذی در آلوده‌سازی توأمان خاک به هر دو فلز



شکل ۵. غلظت فلز کادمیوم در محلول خروجی به ازای مقادیر متفاوت حجم منفذی در آلوده‌سازی توأمان خاک به هر دو فلز

مقدار اولیه این فلز در خاک از آن آبتشویی شده است. پس از کاربرد ۰/۱ تثبیت کننده فسفاتی DCP، غلظت خروجی کادمیوم به ۰/۲۴ درصد مقدار اولیه رسید. با کاربرد مقدار بیشتری از این تثبیت کننده (۰/۲ و ۰/۵)، غلظت خروجی Cd برابر با ۰/۰۶ درصد شد. بدین ترتیب، می‌توان نتیجه گرفت که DCP ماده‌ای موثر برای تثبیت و عدم تحرک فلز کادمیوم در خاک‌های سبک بافت است.



شکل ۳. غلظت فلز کادمیوم در محلول خروجی به ازای مقادیر متفاوت حجم منفذی در تیمارهای T₅-T₈

غلظت فلز مس در محلول خروجی از ستون‌های خاک در حالت آلوده‌سازی همزمان خاک به هر دو فلز در شکل ۴ نشان داده شده است (تیمارهای T₉-T₁₂). نتایج ارائه شده نشان می‌دهد که در این تیمارها نیز DCP توانسته است به خوبی باعث تثبیت مس و کاستن از غلظت آن در محلول خروجی شود. مقدار شستشوی این عنصر از ستون خاک پس از خروج یک حجم منفذی برابر با ۰/۳ مقدار اولیه آن در خاک بود. این شکل نشان می‌دهد که در حالت آلودگی توأم به هر دو فلز، مقدار خروجی اولیه مس اندکی بیشتر است که احتمالاً می‌تواند به دلیل حضور فلز کادمیوم در خاک و جذب ترجیحی این فلز باشد. غلظت مس در محلول خروجی نیز پس از کاربرد ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۵ درصد DCP تقریباً با یکدیگر مشابه و برابر با ۰/۳ درصد مقدار اولیه این فلز در خاک بود.

نتیجه‌گیری

در دهه‌های اخیر، به دلیل آگاهی از سمیت فلزات سنگین برای انسان و دیگر جانداران، آلودگی منابع خاک و آب به این فلزات، به یکی از چالش‌های مهم زیست‌بوم تبدیل شده است. روش‌هایی که در حال حاضر برای اصلاح خاک‌ها به کار می‌روند، پرهزینه و در برخی موارد مانند گودبرداری به منظور اصلاح خاک و برگرداندن آن به جای اولیه، مخرب هستند. برخلاف این روش‌ها، روش‌های شیمیایی بهسازی خاک‌های آلوده اصلاح خاک‌ها از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر بوده و پاسخی طولانی مدت برای آلودگی‌زدایی خاک‌ها به شمار می‌آیند. در پژوهش حاضر، کارایی تثبیت‌کننده دی‌کلسیم فسفات، برای تثبیت و عدم تحرک دو فلز سنگین کادمیوم و مس در خاک‌های سبک بافت مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج پژوهش نشان داد که با کاربرد ۰/۱ درصد DCP، غلظت مس در اولین حجم منفذی خروجی تا ۹۳٪ و استفاده از ۰/۲ و ۰/۵ از این ماده، تا نزدیک به ۱۰۰٪ کاهش می‌یابد. این مقدار برای فلز کادمیوم برابر با ۸۰٪ با ۰/۱٪ از DCP و نزدیک به ۱۰۰٪ با کاربرد مقادیر بیشتر ماده اصلاحی بدست آمد. در شرایط حضور توأم این دو فلز در خاک، تثبیت Cd بهتر از Cu انجام می‌شود و تا ۹۰٪ از مقدار مس و ۹۲٪ از مقدار کادمیوم در محلول خروجی نسبت به تیمار شاهد کاسته می‌شود. از نتایج بدست آمده می‌توان نتیجه گرفت که DCP ماده‌ای موثر برای تثبیت Cu و Cd در خاک است و می‌تواند به‌گونه‌ای موثر برای جلوگیری از آیشویی این دو فلز در خاک‌های سبک بافت به منابع آب زیرزمینی به کار رود.

فهرست منابع

خداوردی‌لو، ح. و همایی، م. ۱۳۸۶. مدلسازی پالایش سبز کادمیوم و سرب از خاک‌های آلوده با استفاده از توابع کاهش تعرق گیاه. مجله آبیاری و زهکشی ایران، ۱ (۲): ۷-۱۶.

داوری، م.، همایی، م. و خداوردی‌لو، ح. ۱۳۸۹. مدلسازی گیاه پالایی خاک‌های آلوده به آلاینده‌های نیکل و کادمیوم با استفاده از توابع ماکروسکوپیک کاهش تعرق. علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، مجله علوم آب و خاک، ۴ (۵۲): ۷۵-۸۴.

عربی، ز.، همایی، م. و اسدی، م. ۱۳۸۹. مقایسه آثار افزودن اسید سیتریک و کی‌لیت‌های مصنوعی بر افزایش پالایش گیاهی کادمیوم از خاک. علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، مجله علوم آب و خاک، ۴ (۵۴): ۸۵-۹۵.

فلامکی، ا. و اسکندری، م. ۱۳۹۱. تخمین ضریب توزیع خاک-آب فلزات سنگین با کاربرد شبکه‌های عصبی مصنوعی. مجله حفاظت منابع آب و خاک، ۲ (۱): ۲۵-۳۶.

محمدی‌پور، ف. و اسدی کپورچال، ص. ۱۳۹۱. ارزیابی توان بیش‌اندوزی گیاه شاهی برای پالایش گیاهی خاک‌های آلوده به کادمیوم. مجله حفاظت منابع آب و خاک، ۲ (۲): ۲۵-۳۶.

Asadi Kapourchal, So., Asadi Kapourchal, S., Pazira, E. and Homae, M. 2009. Assessing radish (*raphanus sativus* L.) potential for phytoremediation of Lead- contaminated soils resulting from air pollution. Soil plant and environment, 55 (5): 202-206.

ASTM D 4874, 2001. Standard Test Method for Leaching Solid Waste in a Column Apparatus. West Conshohocken, PA.

Atafar, Z., Mesdaghinia, A., Nouri, J., Homae, M., Yunesian, M., Ahmadimoghaddam, M. and Mahvi, A.H. 2010. Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration. Environmental Monitoring Assessment, 160: 83-89.

Cui, Y., Du, X., Weng L. and Van Riemsdijk, W.H. 2010. Assessment of In-Situ Immobilization of Lead (Pb) and Arsenic (As) in Contaminated Soils with Phosphate and Iron: Solubility and Bioaccessibility. Water Air Soil Pollution, 213: 95-104.

Hong, C.O., Chung, D.Y., Lee D.K. and Kim P.J. 2010. Comparison of Phosphate Materials for Immobilizing Cadmium in Soil. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 58:268-274.

Jafarnejadi, A.R., Homae, M., Sayyad, G. and Bybordi, M. 2011. Large Scale Spatial Variability of Accumulated Cadmium in the Wheat Farm Grains. Soil and Sediment Contamination, 20: 98-113.

Lee, S-H., Park, H., Koo, N., Hyun, S. and Hwang, A. 2011. Evaluation of the effectiveness of various amendments on trace metals stabilization by

- Metal Polluted Wastes and Sites. *Waste and Biomass Valorization*, 1: 163–174.
- Tang, P., Zhou, Y. and Xie, Z. 2013. Immobilization of heavy metals in sludge using phosphoric acid and monobasic calcium phosphate. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*, 14(3): 177-186.
- Wu, W.H. Xie, Z.M., Xu, J.M., Wang, F., Shi, J.C., Zhou, R.B. and Jin, Z.F. 2013. Immobilization of trace metals by phosphates in contaminated soil near lead/zinc mine tailings evaluated by sequential extraction and TCLP. *Journal of Soils and Sediments*, 13: 1386–1395.
- Yukselen, M.A. and Alpaslan, B. 2001. Leaching of metals from soil contaminated by mining activities. *Journal of Hazardous Materials*, B87: 289–300.
- chemical and biological methods. *Journal of Hazardous Materials*, 188: 44–51.
- Mignardi, S., Corami, A., and Ferrini, V. 2013. Immobilization of Co and Ni in Mining-Impacted Soils Using Phosphate Amendments. *Water Air Soil Pollution*, 224:1447. DOI 10.1007/s11270-013-1447-y.
- Miretzky, P. and Cirelli, A.F. 2009. Phosphates for Pb Immobilization in Soils: A Review (book chapter), *Sustainable Agriculture Reviews (Series Editor: Lichtfouse, E.)*. Springer Dordrecht Heidelberg London New York.
- Navarro, A., Cardellach, E. and Corbella, M. 2011. Immobilization of Cu, Pb and Zn in mine-contaminated soils using reactive materials. *Journal of Hazardous Materials*, 186: 1576–1585.
- Nzihou, A. and Sharrock, P. 2010. Role of Phosphate in the Remediation and Reuse of Heavy

Archive of SID

Remediation of contaminated soils with cadmium and copper using dicalcium phosphate

Amin Falamaki^{1*}, Hosein Tavallali², Mahnaz Eskandari³ and Mahnaz Moradi Estahbanati⁴

1*) Assistant professor, Department of Civil Engineering, Payame Noor University, PO Box 19395-3697 Tehran, Iran, corresponding author email: a_falamaki@pnu.ac.ir

2) Professor, Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

3) Former PhD student, Department of Soil Science, College of Agriculture and Natural Resources, Tehran Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

4) Former M.Sc. student, Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

Received: 21-09-2013

Accepted: 21-12-2013

Abstract

At the present time, contamination of water and soil resources is an important environmental challenge. Therefore, decontamination of such soils is a prerequisite of using these resources. The stabilization/solidification is cost effective remediation method that prevents spreading of heavy metals in soil and water resources. In this process, contaminated soil reacts with amendments such as phosphate materials to form low soluble or non-soluble stable materials. In this research the performance of dicalcium phosphate (DCP) in stabilizing and immobilizing of two ubiquitous metals Cd and Cu through soil was investigated. To understand the mobility of these metals within coarse textured soil, 12 leaching column tests were conducted. Four soil samples were contaminated with 500 mg/kg Cu while four others were contaminated by 500 mg/kg Cd. One of the specimens was left blank, while the other three were mixed with 0.1, 0.2 and 0.5% (by weight) DCP stabilizer. In addition, four other samples were simultaneously contaminated with both metals and the same amount of additive. The results indicated in the case of Cu contaminated samples, application of 0.1% DCP reduces 93% of this metal in the first pore volume of effluent. For Cd, this amount was 80%. Increasing in the amount of stabilizer (0.2 and 0.5%) neglects the metal in effluent. In simultaneous contamination using 0.1% DCP, 90 and 92% of Cu and Cd was reduced, respectively. Therefore, immobilizing of Cd performed better than Cu when both were present. This study shows that DCP is an effective additive for stabilizing Cd and Cu to protect groundwater from contamination leached out of polluted coarse textured soil.

Keywords: cadmium; calcium phosphate; copper; soil contamination; stabilization