دانشکدهٔ کشاورزی

پایاننامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد (M.Sc.) در رشتهٔ خاکشناسی

عنوان

تثبیت شیمیایی فلزات سنگین توسط زئولیت‌های طبیعی در یک خاک آلوده

اساتید راهنما

دکتر عادل ریحانی تبار　　دکتر شاهین اوستان

استاد مشاور

دکتر محمّد حسین رسولی فرد

ارائه

فاطمه بابائی

شهریور ۱۳۸۹

بسم الله الرحمن الرحيم

تقدیم به

"خوش ترین نغمه های زندگی ام"

پدر گرامیم

مادر عزیزم

خواهر مهربان و **دو برادر** ارجمند و گرانقدرم

که حضور پر مهرشان لحظات زندگی را به کامم شیرین نموده

به پاس تمام خوبی هایشان

و

"اساتید راهنمای اندیشمندم"

جناب آقایان دکتر عادل ریحانی تبار و دکتر شاهین اوستان

و

تمامی معلّمین عزیز که وجودشان مشعلی است در مسیر تاریک تحصیل علم

به پاس تمام زحماتشان

گر بر تن من زبان شود هر موئی　　یک شکر تو از هزار نتوانم کرد

ستایش خدای عزّ و جلّ را سزاست که انسان را به حلیهٔ دانش مزیّن نمود و با اتّکا بر این اصل مهم از بهایم متمایز گردانید . هموست که معلّم مطلق است و انبیاء در علم او مستغرقند .

بوسه بر دستان پر مهر پدر ارجمند و مادر عزیزم می زنم و قدردان زحمات بی کرانشان هستم. از خواهر مهربانم و دو برادر عزیزم که لحظات زندگی ام را توام با شادی نموده اند و مشوّقین من در راه کسب علم هستند، متشکرم. سپاس فراوان دارم از اساتید راهنمای گرانقدرم جناب آقایان دکتر عادل ریحانی تبار و دکتر شاهین اوستان که بسیار از محضرشان آموختم. از استاد مشاور گرامی ام جناب آقای دکتر رسولی فرد و همسر محترمشان سرکار خانم صحّتی به خاطر تمام زحماتی که برایم متقبّل شده اند، سپاسگذاری می کنم. از تمامی اساتید بزرگوار دانشگاه تبریز و زنجان بویژه اساتید ارجمند جناب آقایان دکتر نیشابوری، دکتر واعظی و دکتر محمّدی کمال قدردانی را دارم. از سرکار خانم ها دکتر علداری، مهندس شعبانپور، بهاری، پورمیرزائی، سربازرشید، فضائلی و سرهنگ زاده و همچنین مسئولین آزمایشگاه های گروه خاکشناسی دانشگاه تبریز متشکرم. همچنین بر خود واجب می دانم از مدیر عامل شرکت پارس کانسار شرق و شرکت افرازند که در تهیه نمونه های ژئولیت مرا یاری داده اند، تشکر ویژه بنمایم. از تمام کسانی که مرا در طول دوره تحصیل یاری نموده اند، از دوستان مهربانم در دانشگاه زنجان، هم آزمایشگاهی هایم و کادر محترم ساختمان شماره ۲ دانشگاه تبریز که بردن نام بزرگشان در این چند نمی گنجد، قدردانی می کنم.

چکیده

توسعهٔ صنایع ذوب فلزات، از جمله صنایع و معادن سرب و روی استان زنجان موجب افزایش غلظت فلزات سنگینی مانند سرب، روی و کادمیوم در خاک‌های اطراف این صنایع شده و در نتیجه تأثیر سوئی بر کیفیّت آب‌های زیر زمینی و بقای موجودات زنده مانند گیاهان، جانوران و انسان‌ها داشته است. تثبیت شیمیایی یکی از روش‌های مقرون به صرفه آلودگی زدایی خاک‌هاست. در این راستا، زئولیت‌ها به دلیل ارزان بودن، فراوان بودن و توانایی خوب در جذب فلزات سنگین و عدم تأثیر منفی بر محیط زیست بسیار مورد توجه هستند. در مطالعهٔ حاضر از سه زئولیت طبیعی (سمنان، سبزوار و میانه) به عنوان تثبیت کنندهٔ شیمیایی فلزات سنگین در یک خاک آلوده از این منطقه استفاده گردید. آنالیز XRD وجود زئولیت کلینوپتیلولیت را به عنوان فراوانترین کانی در این نمونه‌ها نشان داد. آزمایش‌های هم‌دمای جذب ترتیب سبزوار> سمنان > میانه را برای توانایی زئولیت‌های مورد استفاده در رفع Cd و Zn از محلول‌های حاوی این فلزات نشان داد. این ترتیب برای Pb به صورت سمنان> سبزوار> میانه بود. ظرفیت نگهداشت زئولیت‌ها برای هر سه فلز به صورت سبزوار> سمنان> میانه بود. معادلات فروندلیچ و لنگمویر برازش خوبی را به داده‌های جذبی هر سه فلز مورد مطالعه نشان دادند. برای بررسی توانایی زئولیت در آلودگی زدایی خاک،۳ زئولیت در ۳ حالت مختلف (اوّل: بدون پیش-تیمار، دوم: با پیش‌تیمار سود ۰/۵ مولار و دمای ۱۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد و سوّم : پیش‌تیمار سود ۰/۵ مولار و دمای ۱۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد با تنظیم pH در pH اولیه) بکار رفتند. خاک آلوده به مدّت ۷۸ روز در رطوبت FC با زئولیت‌ها در سه حالت فوق (در مقادیر صفر، ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ گرم بر کیلوگرم) اینکوبه شدند. سپس Zn، Pb و Cd محلول و قابل استفاده به ترتیب با $CaCl_2$ ۰/۰۱ مولار و DTPA تعیین شدند. از نظر آماری، زئولیت سمنان با پیش‌تیمار NaOH بدون تنظیم pH در نسبت ۱۰ گرم زئولیت بر کیلوگرم خاک و زئولیت میانه با پیش‌تیمار NaOH بدون تنظیم pH در سطح ۱۰۰ گرم زئولیت بر کیلوگرم خاک به ترتیب بیشترین کاهش را در Zn محلول (۶۸٪) و Zn قابل استخراج با DTPA (۳۶/۵٪) در مقایسه با شاهد نشان دادند. همچنین، زئولیت سبزوار با پیش تیمار NaOH بدون تنظیم pH در نسبت ۱۰گرم زئولیت بر کیلوگرم خاک و زئولیت سمنان با پیش تیمار NaOH بدون تنظیم pH در سطح ۱۰۰ گرم زئولیت بر کیلوگرم خاک به ترتیب بیشترین کاهش را Cd محلول (۶۰٪) و Cd قابل استخراج با DTPA (۲۹/۶٪) در مقایسه با شاهد نشان دادند. زئولیت سمنان با پیش‌تیمار NaOH با تنظیم pH در سطح ۱۰ گرم زئولیت بر کیلوگرم خاک بیشترین کاهش را در Pb قابل استخراج با DTPA (۲۳/۵٪) در مقایسه با شاهد نشان داد. در نهایت به دلیل غلظت بالای Zn در خاک مورد مطالعه، تیمار دارای بیشترین کارایی در کاهش Zn غلظت قابل استخراج با DTPA به عنوان بهترین تیمار انتخاب شد. زئولیت سبزوار با پیش‌تیمار سود بدون تنظیم pH در سطح ۵۰ گرم زئولیت بر کیلوگرم خاک (۳۴٪) بهترین تیمار بود. در آزمایش دیگری ، اثرات pH خاک بر کارایی زئولیت انتخابی با دو پیش‌تیمار مختلف ارزیابی شد. نتایج نشان داد که کاهش pH خاک به طور معنی داری کارایی زئولیت انتخابی را کاهش داد.

واژه‌های کلیدی: تثبیت شیمیایی، فلزات سنگین، زئولیت‌های طبیعی، کلینوپتیلولیت، پیش‌تیمار

عنوان **صفحه**

چکیده

فهرست مطالب

مقدمه ۱
فصل اوّل: بررسی منابع ۴
۱-۱- آلودگی خاک ۴
۱-۲- انواع آلاینده‌های خاک ۴
۱-۳- فلزات سنگین ۵
۱-۴- آلودگی خاک توسط فلزات سنگین ۶
۱-۵- عوامل مؤثر بر توزیع فلزات سنگین در خاک‌ها ۸
۱-۵-۱- واکنش خاک ۸
۱-۵-۲- مادهٔ آلی ۱۰
۱-۵-۳- پتانسیل ریداکس ۱۰
۱-۵-۴- تأثیر رقابتی فلزات سنگین با سایر یون‌ها ۱۱
۱-۵- تأثیر کربنات‌ها ۱۱
۱-۵-۶- یون‌های کلرید ۱۱
۱-۶- غلظت بحرانی فلزات سنگین در خاک ۱۲
۱-۶-۱- Zn ۱۳
۱-۶-۲- رفتار شیمیایی Zn در خاک ۱۴
۱-۶-۳- Cd ۱۵
۱-۶-۴- رفتار شیمیایی Cd در خاک ۱۶
۱-۶-۵- Pb ۱۷
۱-۶-۶- رفتار شیمیایی Pb در خاک ۱۸
۱-۷- روش‌های رفع آلودگی از خاک ۱۸
۱-۷-۱- روش‌های غیر در جا ۱۹
۱-۷-۲- روش‌های در جا ۲۰
۱-۷-۳- تثبیت شیمیایی ۲۰
۱-۸- افزودنی‌های غیر متحرّک‌کننده ۲۰
۱-۸-۱- زئولیت ۲۲
۱-۸-۲- ویژگی‌ها و ساختار زئولیت ۲۳
۱-۸-۳- زئولیت طبیعی ۳۰
۱-۸-۴- کاربردهای زئولیت ۳۳
۱-۸-۵- کاربرد زئولیت در رفع آلودگی پساب‌ها و خاک‌ها ۳۳
۱-۸-۶- فعّال‌سازی زئولیت‌ها ۴۰

۱-۸-۷- مکانیسم جذبی فلزات سنگین بر زئولیت ۴۴
فصل دوم : مواد و روش‌ها ۵۰
۲-۱- انتخاب و آماده‌سازی خاک ۵۰
۲-۲- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک ۵۰
۲-۳- ویژگی‌های شیمیایی زئولیت‌ها ۵۰
۲-۴- آماده‌سازی زئولیت ۵۱
۲-۵- جذب و واجذب روی، Cd و Pb توسط زئولیت‌های تیمار به روش پیمانه‌ای ۵۱
۲-۵-۱- تعیین زمان تعادل جذب Zn ۵۲
۲-۵-۲- هم‌دمای جذب Zn ۵۲
۲-۵-۳- تعیین زمان تعادل واجذب Zn ۵۳
۲-۵-۴- هم‌دمای واجذب Zn ۵۴
۲-۵-۵- تعیین زمان تعادل جذب Cd ۵۴
۲-۵-۶- هم‌دمای جذب Cd ۵۵
۲-۵-۷- تعیین زمان تعادل واجذب Cd ۵۵
۲-۵-۸- هم‌دمای واجذب Cd ۵۵
۲-۵-۹- تعیین زمان تعادل جذب Pb ۵۵
۲-۵-۱۰- هم‌دمای جذب Pb ۵۵
۲-۵-۱۱- تعیین زمان تعادل واجذبPb ۵۶
۲-۵-۱۲- هم‌دمای واجذب Pb ۵۶
۲-۶- بررسی توانایی غیرمتحرّک‌سازی روی، Cd و Pb توسط زئولیت‌های بدون پیش‌تیمار و پیش‌تیمار شده با سود و پیش‌تیمار شده با سود همراه با تنظیم pH در خاک مورد مطالعه ۵۶
۲-۷- بررسی اثر کاهش pH بر توانایی زئولیت برتر و بهترین پیش‌تیمار بر غیرمتحرّک‌سازی Zn، Cd و Pb در خاک ۵۷
فصل سوّم : نتایج و بحث ۵۹
۳-۱- ویژگی‌های عمومی خاک ۵۹
۳-۲- ویژگی‌های عمومی زئولیت‌های مورد استفاده ۵۹
۳-۳- نتیجهٔ آزمایش‌های XRD سه زئولیت سمنان، سبزوار و میانه ۶۰
۳-۴- Zn ۶۱
۳-۴-۱- تعیین زمان تعادل جذب Zn ۶۱
۳-۴-۲- مدل‌های هم‌دمای جذب ۶۲
۳-۴-۳- هم‌دمای جذب Zn ۶۳
۳-۴-۴- برازش مدل فروندلیچ به داده‌های جذب Zn ۶۴
۳-۴-۵- برازش مدل لنگمویر به داده‌های جذب Zn ۶۶
۳-۴-۶- تعیین زمان تعادل واجذب Zn ۶۷
۳-۴-۷- هم‌دمای جذب - نگهداشت Zn ۶۸

۳-۵- Cd ۶۸
۳-۵-۱- تعیین زمان تعادل جذب Cd ۶۹
۳-۵-۲- هم‌دمای جذب Cd ۷۰
۳-۵-۳- برازش مدل فروندلیچ به داده‌های جذب Cd ۷۲
۳-۵-۴- برازش مدل لنگمویر به داده‌های جذب Cd ۷۲
۳-۵-۵- تعیین زمان تعادل واجذب Cd ۷۳
۳-۵-۶- هم‌دمای جذب - نگهداشت Cd ۷۴
۳-۶- Pb ۷۵
۳-۶-۱- تعیین زمان تعادل جذب Pb ۷۵
۳-۶-۲- هم‌دمای جذب Pb ۷۶
۳-۶-۳- برازش مدل فروندلیچ به داده‌های جذب Pb ۷۷
۳-۶-۴- برازش مدل لنگمویر به داده‌های جذب Pb ۷۹
۳-۶-۵- تعیین زمان تعادل واجذب Pb ۸۰
۳-۶-۶- هم‌دمای جذب - نگهداشت Pb ۸۱
۳-۷- بررسی pH خاک بعد از اضافه کردن زئولیت ۸۲
۳-۸- بررسی توانایی غیرمتحرّک‌سازی Zn، Cd و Pb با سطوح مختلف سه زئولیت با پیش‌تیمارهای مختلف درخاک مورد مطالعه ۸۵
۳-۸-۱- Zn ۸۶
۳-۸-۱-۱- Zn محلول ۸۶
۳-۸-۱-۲- Zn قابل استخراج با DTPA ۹۰
۳-۸-۲- Cd ۹۳
۳-۸-۲-۱- Cd محلول ۹۳
۳-۸-۲-۲-Cd قابل استخراج با DTPA ۹۷
۳-۸-۳- Pb ۱۰۰
۳-۸-۳-۱- Pb محلول ۱۰۰
۳-۸-۳-۲- Pb قابل استخراج با DTPA ۱۰۰
۳-۹- بررسی اثر کاهش pH بر توانایی زئولیت برتر و بهترین پیش‌تیمار بر غیرمتحرّک‌سازی Zn، Cd و Pb در خاک ۱۰۲
۳-۹-۱- Zn محلول و قابل استخراج با DTPA ۱۰۲
۳-۹-۲- Cd محلول و قابل استخراج با DTPA ۱۰۳
۳-۹-۳- Pb محلول و قابل استخراج با DTPA ۱۰۵
نتیجه گیری کلّی ۱۰۷
پیشنهادات ۱۰۹
فهرست منابع ۱۱۰
چکیده انگلیسی

عنوان صفحه

جدول ۱-۱- غلظت Zn، Cd و Pb در خاک‌ها، سنگ کره و سنگ‌ها (بر حسب میکروگرم بر گرم مادهٔ خشک.....۸
جدول۱-۲- حداکثر غلظت مجاز Zn، Cd و Pb در لجن فاضلاب بکار برده شده در کشاورزی، حداکثر غلظت مجاز (اتحادیه اروپا) آن‌ها در خاک‌های کشاورزی و حداکثر مقدار میانگین اضافه شده در هر ده سال به خاک.....۱۲
جدول ۱-۳- برخی از ویژگی‌های سه فلز سنگین Zn، Cd و Pb.....۱۳
جدول ۱-۴- سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی برخی از کانی‌های مهم خاک.....۳۱
جدول ۳-۱- برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی عمومی خاک مورد مطالعه.....۵۹
جدول۳- ۲- برخی از ویژگی‌های شیمیایی سه زئولیت مورد مطالعه.....۵۹
جدول۳-۳- ضرایب تبیین و انحراف معیار برازش شکل خطی مدل فروندلیچ به داده‌های جذبی Zn توسط سه زئولیت طبیعی.....۶۴
جدول ۳-۴- ضرایب معادلات هم‌دمای Zn برازش یافته به مدل فروندلیچ.....۶۴
جدول ۳-۵- ضرایب تبیین و انحراف معیار برازش شکل خطی مدل لنگمویر به داده‌های جذبی Zn توسط سه زئولیت طبیعی.....۶۵
جدول ۳-۷- ضرایب معادلات هم‌دمای Zn برازش یافته به مدل لنگمویر.....۶۵
جدول ۳-۸- ضرایب تبیین و انحراف معیار برازش شکل خطی مدل فروندلیچ به داده‌های جذبی Cd توسط سه زئولیت طبیعی.....۷۱
جدول۳-۹- ضرایب معادلات هم‌دمای Cd برازش یافته به مدل فروندلیچ.....۷۱
جدول۳-۱۰- ضرایب تبیین و انحراف معیار برازش شکل خطی مدل لنگمویر به داده‌های جذبی Cd توسط سه زئولیت طبیعی.....۷۲
جدول ۳-۱۲- ضرایب معادلات هم‌دمای Cd برازش یافته به مدل لنگمویر.....۷۳
جدول۳-۱۳- ضرایب تبیین و انحراف معیار برازش شکل خطی مدل فروندلیچ به داده‌های جذبی Pb توسط سه زئولیت طبیعی.....۷۸
جدول ۳-۱۴- ضرایب معادلات هم‌دمای Pb برازش یافته به مدل فروندلیچ.....۷۸
جدول ۳-۱۵- ضرایب تبیین و انحراف معیار برازش شکل خطی مدل لنگمویر به داده‌های جذبی Pb توسط سه زئولیت طبیعی.....۷۹
جدول ۳-۱۷- ضرایب معادلات هم‌دمای Pb برازش یافته به مدل لنگمویر.....۸۰
جدول ۳-۱۸- جدول تجزیه واریانس pH خاک تیمار شده با سطوح مختلف سه زئولیت طبیعی با پیش‌تیمارهای مختلف بعد از ۲۴ ساعت.....۸۲
جدول ۳-۱۹- جدول تجزیه واریانس pH خاک تیمار شده با سطوح مختلف سه زئولیت طبیعی با پیش‌تیمارهای مختلف بعد از ۲۴ ساعت.....۸۳
جدول ۳-۲۰- جدول تجزیه واریانس اثر سطوح مختلف زئولیت‌های طبیعی و پیش‌تیمارهای اعمال شده بر میزان Zn محلول.....۸۶
جدول ۳-۲۱- جدول تجزیه واریانس اثر سطوح مختلف زئولیت‌های طبیعی و پیش‌تیمارهای اعمال شده بر میزان Zn محلول.....۹۰

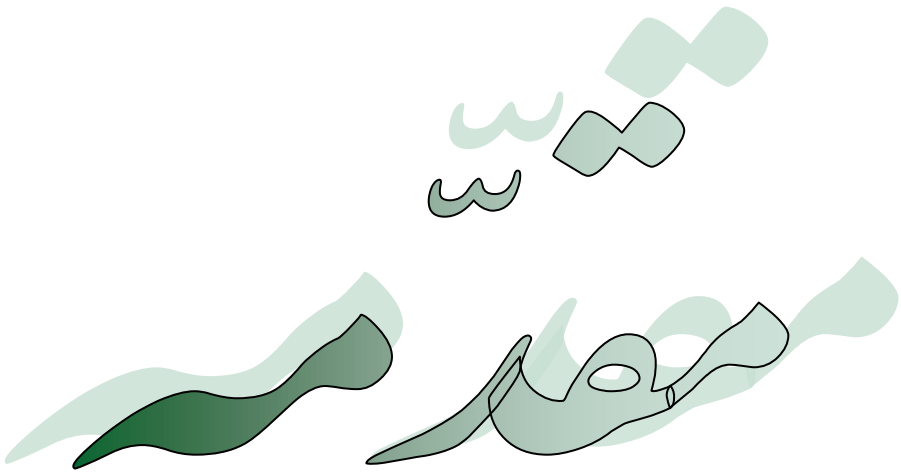
جدول ۳-۲۲- جدول تجزیه واریانس اثر سطوح مختلف زئولیت‌های طبیعی و پیش‌تیمارهای اعمال شده بر میزان Cd محلول.....۹۴
جدول ۳-۲۳- جدول تجزیه واریانس اثر سطوح مختلف زئولیت‌های طبیعی و پیش‌تیمارهای اعمال شده بر میزان Cd قابل استخراج با DTPA.....۹۷
جدول ۳-۲۴- جدول تجزیه واریانس اثر سطوح مختلف زئولیت‌های طبیعی و پیش‌تیمارهای اعمال شده بر میزان Pb قابل استخراج با DTPA.....۱۰۱

عنوان صفحه

شکل ۱-۱- کاهش تحرّک فلزات در اثر افزایش pH ۹
شکل ۱-۲- سری واکنش باون برای بلوری شدن کانی‌های اوّلیه ۲۲
شکل ۱-۳- چندین نما از زئولیت و ساختار تتراهدرون و زوایای پیوندی ۲۴
شکل ۱-۴- بار منفی حاصل از جانشینی Si^{4+} با Al^{3+} ۲۵
شکل ۱-۵- حلقه‌های ۴، ۵ و ۶ تایی ساختار زئولیت ۲۷
شکل ۱-۶- حلقه‌های ۸، ۱۰ و ۱۲ تایی ساختار زئولیت ۲۷
شکل ۱-۷- نمونه‌هایی از قفسه ۲۷
شکل ۱-۸- نمونه‌هایی از زنجیره ۲۸
شکل ۱-۹- نمونه‌هایی از حفره ۲۸
شکل ۱-۱۰- مکانیسم افزایش سطح ویژه زئولیت MFI ۴۱
شکل ۱-۱۱- بارهای ایجاد شده در لبه‌ها و سطوح خارجی و نواقص شبکه ای کانی کلینوپتیلولیت ۴۵
شکل ۱-۱۲- نقطه هم بار سطح کانی کلینوپتیلولیت ۴۶
شکل۳-۱- طیف XRD زئولیت سمنان ۶۰
شکل۳-۲- طیف XRD زئولیت سبزوار ۶۰
شکل۳-۳- طیف XRD زئولیت میانه ۶۱
شکل۳- ۴- سینتیک جذب Zn توسط سه زئولیت طبیعی سمنان، سبزوار و میانه ۶۱
شکل ۳-۵- هم‌دمای جذب Zn در سه زئولیت طبیعی ۶۲
شکل۳-۶- درصد کارایی جذب Zn سه زئولیت طبیعی ۶۳
شکل ۳-۷- برازش مدل فروندلیچ به داده‌های جذبی Zn سه زئولیت طبیعی ۶۳
شکل ۳-۸- برازش مدل لنگمویر به داده‌های جذبی Zn سه زئولیت طبیعی ۶۵
شکل ۳-۹- سینتیک واجذب Zn از سه زئولیت طبیعی ۶۶
شکل ۳-۱۰- هم‌دمای جذب - نگهداشت Zn بر زئولیت سمنان ۶۷
شکل ۳-۱۱- هم‌دمای جذب - نگهداشت Zn بر زئولیت سبزوار ۶۷
شکل ۳-۱۲- هم‌دمای جذب - نگهداشت Zn بر زئولیت میانه ۶۸
شکل۳-۱۳- سینتیک جذب Cd بر سه زئولیت طبیعی سمنان، سبزوار و میانه ۶۹
شکل ۳-۱۴- هم‌دمای جذب Cd بر سه زئولیت طبیعی ۶۹
شکل ۳-۱۵- درصد کارایی جذب Cd بر سه زئولیت طبیعی ۷۰
شکل ۳-۱۶- برازش مدل فروندلیچ به داده‌های جذبی Cd در سه زئولیت طبیعی ۷۱
شکل ۳-۱۷- برازش مدل لنگمویر به داده‌های جذبی Cd در سه زئولیت طبیعی ۷۲
شکل ۳-۱۸- سینتیک واجذب Cd از سه زئولیت طبیعی ۷۳
شکل ۳-۱۹- هم‌دمای جذب - نگهداشت Cd بر زئولیت سمنان ۷۴
شکل ۳-۲۰- هم‌دمای جذب - نگهداشت Cd بر زئولیت سبزوار ۷۴
شکل ۳-۲۱- هم‌دمای جذب - نگهداشت Cd بر زئولیت میانه ۷۵
شکل۳-۲۲- سینتیک جذب Pb بر سه زئولیت طبیعی سمنان، سبزوار و میانه ۷۶

شکل ۳-۲۳- هم‌دمای جذب Pb بر سه زئولیت طبیعی. ۷۷
شکل ۳-۲۴- درصد کارایی جذب Pb بر سه زئولیت طبیعی ۷۷
شکل ۳-۲۵- برازش مدل فروندلیچ به داده‌های جذبی Pb بر سه زئولیت طبیعی ۷۸
شکل ۳-۲۶- برازش مدل لنگمویر به داده‌های جذبی Pb بر سه زئولیت طبیعی ۷۹
شکل ۳-۲۷- سینتیک واجذب Pb از سه زئولیت طبیعی ۸۰
شکل ۳-۲۸- هم‌دمای جذب - نگهداشت Pb بر زئولیت سمنان ۸۱
شکل ۳-۲۹- هم‌دمای جذب - نگهداشت Pb بر زئولیت سبزوار ۸۱
شکل ۳-۳۰- هم‌دمای جذب - نگهداشت Pb بر زئولیت میانه ۸۲
شکل ۳-۳۱- مقادیر pH خاک تیمار شده با سطوح مختلف سه زئولیت طبیعی با پیش‌تیمارهای مختلف بعد از ۲۴ ساعت ۸۴
شکل ۳-۳۲- مقادیر pH خاک تیمار شده با سطوح مختلف سه زئولیت طبیعی با پیش‌تیمارهای مختلف در پایان دوره اینکوباسیون ۸۴
شکل۳-۳۳- مقایسه میانگین‌های اثر متقابل زئولیت‌های طبیعی و نوع پیش‌تیمار بر میزان Zn محلول در سطح احتمال ۵ درصد ۸۷
شکل۳-۳۴- مقایسه میانگین اثر متقابل زئولیت و سطوح آن‌ها بر میزان Zn محلول در سطح احتمال ۵ درصد ۸۷
شکل ۳-۳۵- مقایسه میانگین اثر متقابل پیش‌تیمارها و سطوح مختلف آن‌ها بر میزان Zn محلول در سطح احتمال ۵ درصد ۸۸
شکل ۳-۳۶- اثر اصلی زئولیت‌ها، پیش‌تیمارها و سطوح مختلف آن‌ها بر میزان Zn محلول ۸۹
شکل ۳-۳۷- مقایسه میانگین‌های اثر متقابل زئولیت‌های طبیعی و نوع پیش‌تیمار بر میزان Zn قابل استخراج با DTPA در سطح احتمال ۵ درصد ۹۱
شکل ۳-۳۸- مقایسه میانگین اثر متقابل زئولیت و سطوح مختلف آن‌ها بر میزان Zn قابل استخراج با DTPA در سطح احتمال ۵ درصد ۹۱
شکل ۳-۳۹- مقایسه میانگین اثر متقابل پیش‌تیمارهای مختلف و سطوح مختلف زئولیت بر میزان Zn قابل استخراج با DTPA در سطح احتمال ۵ درصد ۹۲
شکل ۳-۴۰- اثر اصلی زئولیت‌ها، پیش‌تیمارها و سطوح مختلف زئولیت‌ها بر میزان Zn قابل استخراج با DTPA ۹۳
شکل ۳-۴۱- مقایسه میانگین اثر متقابل زئولیت‌ها و پیش‌تیمارهای مختلف بر میزان Cd محلول در سطح احتمال ۵ درصد ۹۴
شکل ۳-۴۲- مقایسه میانگین اثر متقابل زئولیت و سطوح مختلف آن‌ها بر میزان Cd محلول در سطح احتمال ۵ درصد ۹۵
شکل ۳-۴۳- مقایسه میانگین اثر متقابل پیش‌تیمارهای صورت گرفته و سطوح مختلف زئولیت‌ها بر میزان Cd محلول در سطح احتمال ۵ درصد ۹۶
شکل ۳-۴۴- اثر اصلی متقابل زئولیت‌ها، پیش‌تیمارها و سطوح مختلف بر میزان Cd محلول ۹۶
شکل ۳-۴۵- مقایسه میانگین اثر متقابل زئولیت و پیش‌تیمار بر میزان Cd قابل استخراج با DTPA در سطح احتمال ۵ درصد ۹۸
شکل ۳-۴۶- اثر متقابل زئولیت و سطوح آن‌ها بر میزان Cd قابل استخراج با DTPA در سطح احتمال ۵ درصد ۹۸

شکل ۳-۴۷- اثر متقابل پیش‌تیمارهای صورت گرفته و سطوح زئولیت بر میزان Cd قابل استخراج با DTPA در سطح احتمال ۵ درصد.....۹۹
شکل ۳-۴۸- اثر اصلی زئولیت، پیش‌تیمار و سطوح آن‌ها بر میزان Cd قابل استخراج با DTPA در سطح احتمال ۵ درصد ۱۰۰
شکل۳-۴۹- اثر متقابل زئولیت، پیش‌تیمار و سطوح آن‌ها بر میزان Pb قابل استخراج با DTPA.....۱۰۱
شکل۲-۵۰- اثر کاهش pH بر Zn قابل استخراج با DTPA خاک تیمار شده با زئولیت سبزوار با پیش‌تیمار سود با و بدون تنظیم pH ۱۰۲
شکل۳-۵۱- اثر کاهش pH بر Cd محلول خاک تیمار شده با زئولیت برتر.....۱۰۳
شکل۳-۵۲- اثر کاهش pH بر Cd قابل استخراج با DTPA خاک تیمار شده با زئولیت برتر.....۱۰۴
شکل۳-۵۳- اثر کاهش pH بر Pb محلول خاک تیمار شده با زئولیت برتر.....۱۰۵
شکل۳-۵۴- اثر کاهش pH بر Pb قابل استخراج با DTPA خاک تیمار شده با زئولیت برتر ۱۰۶


مقدمه

پس از آب و هوا، خاک سوّمین جزء عمدهٔ محیط زیست تلقی می‌شود و علاوه بر اینکه پایگاه موجودات خشک‌زی، به ویژه جوامع انسانی است، محیط منحصر به فردی برای زندگی انواع حیات مخصوصاً گیاهان به شمار می‌آید (بای بوردی، ۱۳۷۹).

آلودگی خاک خطرات روز افزونی برای سلامتی انسان‌ها و محیط زیست دارد. فلزات سنگین[1] از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست به شمار می‌آیند. مطالعات متعدّدی در مورد اثرات آن‌ها بر محیط زیست در سه دههٔ اخیر صورت گرفته است (آلووی، ۱۹۹۵). آلودگی با فلزات سنگین در محیط زیست قرن‌هاست که رخ می‌دهد، امّا در طی ۵۰ سال اخیر به دلیل توسعه تکنولوژی و افزایش مصرف مواد حاوی فلزات به شدت گسترش یافته است (مجید و آرگئو، ۲۰۰۱). برخلاف آلاینده‌های آلی، فلزات در محیط خاک مورد تجزیهٔ شیمیایی و میکروبی قرار نمی‌گیرند و بنابراین در حالت سمّی صدها تا هزاران سال در خاک باقی می‌مانند. فلزات سنگین باقی‌مانده در خاک‌ها وارد آب زیرزمینی شده و توسط گیاهان وارد چرخهٔ غذایی نیز می‌شوند (لین و همکاران، ۱۹۹۸). این فلزات علاوه بر تأثیر منفی که بر کیفیّت خاک دارند، بر تولیدات کشاورزی و کیفیّت آب و به تبع آن بر سلامت موجودات زنده و انسان‌ها تأثیرگذارند (آدریانو، ۲۰۰۱).

برخی از فلزات سنگین در غلظت‌های کم جزء عناصر کم مصرف ضروری برای گیاهان به شمار می‌روند که روی (Zn) یکی از آن‌هاست. این فلز جزء مهمّی از سلول‌ها به شمار می‌رود. کمبود آن در گیاهان با رشد غیرعادی، روزت و کلروز برگ‌ها، محصول کم و کمبود کلروفیل در برگ‌ها همراه است (هان و همکاران، ۲۰۰۱). کمبود Zn در گیاهان بطور معمول زمانی مشاهده می‌شود که غلظت آن در گیاه کمتر از ۲۰ میلی‌گرم در کیلوگرم و علائم مسمومیت زمانی رخ می‌دهد که غلظت آن بیش از ۴۰۰- ۳۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم باشد (کاباتا پندیاس و میوخرجی، ۲۰۰۷). کادمیوم (Cd) و سرب (Pb) نه تنها جزء

1-Heavy metals

عناصر ضروری نیستند، بلکه حتّی در کمترین مقادیر نیز برای موجودات زنده سمّی و خطرناک هستند (کامپین و همکاران، ۲۰۰۸).

Cd و Pb به عنوان فلزات غیرزیستی در طبیعت شناخته شده‌اند و از این نظر جزء آلاینده‌های بسیار خطرناک به شمار می‌روند. همچنین، به دلیل اینکه در مقدار بسیار کم موجب آلودگی می‌شوند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (هان و همکاران، ۲۰۰۱).

تلاش‌های زیادی در جهت رفع آلودگی از خاک‌های آلوده با به کارگیری مجموعه‌ای از تکنیک‌های درجا[۱] و غیردرجا[۲] در حال انجام است. هیچ یک از این تکنیک‌ها راه حلّی قطعی برای اصلاح خاک‌های آلوده نبوده و اغلب ممکن است بیش از یک روش برای بهینه‌سازی فعّالیّت پاک‌سازی لازم باشد. تکنیک-های غیر درجا که از طریق جا به جا کردن خاک آلوده انجام می‌شوند، بسیار پر هزینه هستند. در تکنیک‌های درجا، آلودگی‌زدایی در همان محل آلودگی انجام می‌شود. در این تکنیک‌ها از روش‌های مختلفی مانند: متصاعدسازی[۳]، آبشویی[۴]، شیشه کردن[۵]، تجریه زیستی[۶]، گیاه‌پالایی[۷] و تثبیت شیمیایی[۸] استفاده می‌شود. این روش‌ها علاوه بر اینکه کمترین گسیختگی را در اکوسیستم طبیعی به وجود می-آورند، کم هزینه و سریع نیز هستند (اوستان، ۱۳۸۳).

تثبیت شیمیایی یکی از روش‌های مورد استفاده در روش درجا می‌باشد. در این روش مواد غیر سمّی به خاک افزوده می‌شود که شکل‌های متحرّک[۹] فلزات سنگین را به شکل‌های غیرمتحرّک تبدیل کرده و از این راه ضمن کاهش جذب این فلزات توسط گیاه، از انتقال آن‌ها به آب‌های زیرزمینی نیز ممانعت می-کنند.

1-In situ
2-Non-in situ
3-Volatilization
4-Leaching
5-Vitrification
6-Biodegradation
7-Phytoremediatoin
8-Chemical stabilization
9-Mobile

تثبیت آلاینده‌ها در خاک با استفاده از افزودنی‌هایی که قادر به جذب سطحی[۱]، کمپلکس[۲] و (هم)-رسوب[۳] فلزات سنگین هستند، ممکن می‌شود. در روش تثبیت، یون‌های آزاد فلزات سنگین در محلول خاک تحت تأثیر فرآیندهای مختلفی قرار می‌گیرند که از آن جمله می‌توان به جذب سطحی، جذب به درون، رسوب، هم رسوبی، تشکیل کمپلکس، اکسایش[۴] و کاهش[۵] اشاره کرد. مواد افزودنی[۶] که به منظور غیرمتحرّک‌سازی[۷] فلزات سنگین به خاک افزوده می‌شوند، طبیعی یا ساخته شده[۸] هستند. این مواد افزودنی شامل فسفات‌ها، سیلیکات‌ها، اکسیدها، مواد آلی و مواد قلیایی و ... می‌باشند (کامپین و همکاران، ۲۰۰۸).

اهداف تحقیق

در این مطالعه آلودگی‌زدایی سه فلز سنگین Zn، Cd و Pb به روش تثبیت شیمیایی (با استفاده از زئولیت طبیعی) از یک خاک آلوده به این فلزات نمونه‌برداری شده از حوالی کارخانه سرب و روی استان زنجان مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به وفور معادن زئولیت در کشورمان، سعی بر این بود تا از بین سه زئولیت طبیعی از معادن سمنان، سبزوار و میانه کارآمدترین آن در کاهش تحرّک Zn، Cd و Pb شناسایی شود. همچنین اثر پیش‌تیمار زئولیت‌ها با سود ۰/۵ مولار با و بدون تنظیم pH مورد بررسی قرار گرفت. بعلاوه تأثیر کاهش pH خاک به منظور افزایش تحرّک فلزات سنگین بررسی شد.

1-Adsorbtion
2-Complextion
3-(Co) Precipitatetion
4-Oxidation
5-Reduction
6-Additives
7-Immobilization
8-Synthetic

فصل اوّل

بررسی منابع

۱ ـ ۱ آلودگی خاک [1]

خاک بخش مهمّی از زیست کره[2] است و نه تنها به عنوان مقصد[3] ژئوشیمیایی برای آلاینده‌ها به شمار می‌رود، بلکه می‌تواند به عنوان بافر طبیعی برای کنترل انتقال عناصر و مواد شیمیایی به هواکره[4]، آب کره[5] و موجودات زنده ایفای نقش کند. با این وجود مهم‌ترین نقش خاک بارخیزی[6] آن است که اساس بقای انسان بوده و حفظ و نگهداری توانایی‌های اکولوژیکی و زراعی خاک بر عهدهٔ نوع بشر است (کاباتا پندیاس و پندیاس، ۲۰۰۱).

آلودگی زمانی رخ می‌دهد که غلظت یک ماده یا یک عنصر در یک محیط به دلیل فعّالیّت‌های انسان بیش از غلظت طبیعی آن شده و تأثیر خالص منفی بر محیط و اجزای آن داشته باشد. از دیدگاه گیاهی، جانوری و انسانی، زمانی به یک خاک اصطلاح آلوده[7] اطلاق می‌گردد که غلظت عنصر یا مادهٔ مورد نظر در آن خاک از حد آستانه بیشتر شده و بر فرآیندهای بیولوژیکی و بیوشیمیایی اثر گذارد (ناکس و همکاران، ۱۹۹۹).

۱ ـ ۲ انواع آلاینده‌های[8] خاک

مواد آلاینده‌ای که در محیط خاک حائز اهمیّت هستند، عبارتند از:

۱) نیترات‌ها و فسفات‌ها: زیادی نیترات و فسفات در خاک علاوه بر اثرات منفی که در کیفیّت و کمّیّت محصولات کشاورزی دارد، با ورود به آب‌های سطحی و زیرزمینی سبب بروز مشکلات زیست‌محیطی می‌شود (ریحانی تبار، ۱۳۸۸؛ کریمیان، ۱۳۷۱).

1-Soil pollution
2-Biosphere
3-Sink
4-Atmosphere
5-Hydrosphere
6-Productivity
7-Polluted
8-Contaminants

۲) آفت‌کش‌ها[1]: این ترکیبات به طور آگاهانه و در مقادیر کم به وسیلهٔ انسان مصرف می‌شوند. ولی به دلیل گسترش استفاده از این مواد تأثیرات منفی آن‌ها در محیط زیست پدیدار شده است (کریمیان، ۱۳۷۱).

۳) مواد زاید خطرناک[2]: که شامل مواد زاید حاصل از استخراج معادن، زهآب اسیدی معادن، مواد زاید حاصل از صنایع ذوب و پالایش فلز، مواد زاید پالایشگاه‌های نفت خام، مواد زیاد حاصل از صنعت رنگ و صنایع وابسته، کودهای شیمیایی غیرآلی و زباله‌های شهری می‌شوند (کریمیان، ۱۳۷۱).

۴) فلزات سنگین

۱ ۳ -فلزات سنگین

هر چند فلزات سنگین تعریف دقیق و مشخصی ندارند، امّا چگالی برای تعریف آن‌ها بیشتر استفاده شده است. بر این اساس فلز سنگین به عنصری اطلاق می‌گردد که چگالی آن بیش از ۴ یا ۵ gcm^{-3}باشد. از آنجایی که مقدار اغلب فلزات سنگین در پوستهٔ زمین کمتر از یک درصد است، آن‌ها را جزء عناصر کم مقدار[3] نیز طبقه‌بندی می‌کنند. در جدول تناوبی به عناصر گروه‌های ۳ تا ۱۶ در ردیف ۴ و بعد از آن فلزات سنگین می‌گویند (جاروپ، ۲۰۰۳، کاباتا پندیاس و پندیاس، ۲۰۰۱). این فلزات هزاران سال است که توسط انسان بکار برده می‌شوند. برای مثال Pb به عنوان مصالح رنگی و ساختمانی به مدّت ۵۰۰۰ سال بکار برده می‌شود و در اواسط قرن ۱۸مواد رنگی حاوی Cd استفاده می‌شده است (جاروپ، ۲۰۰۳). انقلاب صنعتی موجب انتشار فلزات سنگین از طریق معادن، ذوب فلزات و فعّالیّت‌های نظامی گردید (هویلت، ۲۰۰۶). همچنین رشد اقتصاد جهانی در چند دههٔ اخیر موجب افزایش مصرف فلزات سنگین گردیده است. برای مثال تولید مس (Cu) ۶۴ درصد (از ۸٫۳ میلیون تن تا ۱۳٫۶ میلیون تن از سال ۱۹۹۹ تا ۲۰۰۲) و تولید Zn و نیکل (Ni) به ترتیب ۹۲ و ۱۴٪ افزایش یافته است (لاندر و رویتر،

1-Pesticides
2-Hazardouas wastes
3-Trace elements