

## بررسی تاثیر زئولیت و سوپر فسفات تریپل بر توزیع سرب، روی و کادمیوم در ضایعات معدن

مهدی محمدی ثانی<sup>۱\*</sup> - علیرضا آستارایی<sup>۲</sup> - امیر فتوت<sup>۳</sup> - امیر لکزیان<sup>۴</sup> - مهدی طاهری<sup>۵</sup>

تاریخ دریافت: ۸۸/۹/۱۸

تاریخ پذیرش: ۸۹/۸/۲

### چکیده

همزمان با رشد جمعیت و پیشرفت صنایع، فعالیتهای معدنی جهت استخراج فلزات هم رو به رشد است و در نتیجه محیط زیست بیشتر تحت تاثیر آلاینده ها به خصوص فلزات سنگین قرار خواهد گرفت. غیر پویا سازی فلزات سنگین با استفاده از اصلاح کننده های ارزان، روشی ساده و سریع برای کاهش گسترش آلودگی فلزات سنگین محسوب می شود. در این تحقیق به منظور ارزیابی میزان کاهش فراهمی فلزات سنگین در ضایعات معدن سرب و روی (باما) اطراف اصفهان از روش عصاره گیری پی در پی استفاده شد. تاثیر اصلاح کننده های شیمیایی شامل زئولیت در ۳ سطح صفر ( $Z_0$ )، ۵ درصد ( $Z_1$ ) و ۱۰ درصد ( $Z_2$ ) و سوپر فسفات تریپل در ۳ سطح صفر ( $P_0$ )، ۰/۲۵ درصد ( $P_1$ ) و ۰/۵ درصد ( $P_2$ ) بر توزیع سرب، روی و کادمیوم در ضایعات معدن به وسیله عصاره گیری پی در پی بر اساس روش تسیر مورد بررسی قرار گرفت. غلظتهای کل سرب، روی و کادمیوم به ترتیب ۲۳۰۰، ۱۱۵۰۰ و ۲۷/۴ میلی گرم در کیلوگرم تعیین شد. نتایج نشان داد که سوپر فسفات تریپل باعث انتقال فلزات سنگین مخصوصاً سرب از بخش تبادل و کربنات به بخشهای باقیمانده و پیوند یافته با مواد آلی و سولفیدها شد. زئولیت نیز سرب و روی را از بخش کربنات به بخش باقیمانده منتقل کرد. اما فسفر اثری به مراتب بیشتر بر تثبیت فلزات داشت. اثر متقابلی بین زئولیت و سوپر فسفات تریپل مشاهده نشد.

واژه های کلیدی: آلودگی خاک، فلزات سنگین، عصاره گیری پی در پی، غیر پویا سازی

### مقدمه

یکی از منابع ایجاد آلودگی خاکها به فلزات سنگین فعالیتهای معدنی انسان (به خصوص معادن روباز) جهت استخراج فلزات است. با رشد جمعیت و پیشرفت صنایع این عمل رو به رشد است و به تبع آن محیط زیست بیشتر تحت تاثیر آلاینده ها به خصوص فلزات سنگین قرار خواهد گرفت. علاوه بر سرب و روی بیش از ۶۰ درصد کل کادمیوم وارد شده به اتمسفر از طریق ذوب و استخراج معادن است. با تولید ۱ مگاگرم روی، ۳ کیلوگرم کادمیوم تولید میگردد. بنابراین بخشی از مشکلات محیطی ناشی از کادمیوم مربوط به استخراج و تولید روی در کارخانجات است (۷).

معدن باما یکی از بزرگترین معادن سرب و روی کشور محسوب می شود که کانی های اصلی تشکیل دهنده این ضایعات شامل پیریت، دولومیت، کلسیت و اکسیدهای آهن و روی و سولفات سرب می باشد (۱). ضایعات معدن عبارتند از خرده های مواد معدنی و مواد فرعی که

جهت استخراج استفاده می شود. به جهت غلظت بالای فلزات سنگین در این ضایعات بایستی در سدهایی با عمق حداکثر ۱۰ متر به طور مصنوعی نگهداری شوند تا از انتقال آلودگی جلوگیری شود (۲۱). از جمله خطرات زیست محیطی سدهای ضایعات معدن می توان به آلودگی زمینهای کشاورزی اطراف سد، آلودگی آبهای سطحی و زیرزمینی منطقه در اثر تولید زهاب اسیدی، فلزات سنگین و سیانید و ایجاد خطرات زیست محیطی برای انسانها، حیوانات و پرندگان، آلودگی هوا ناشی از پراکنده شدن مواد دانه ریز موجود در سطح سد ضایعات و احتمال خرابی و شکست سد و حوادث فاجعه بار ناشی از آن اشاره کرد. مشخص شده است که مهمترین محدودیتهای این ضایعات که از استقرار مناسب گیاه جلوگیری می کند غلظت بسیار زیاد فلزات سنگین در آنها، فرسایش بادی و کمبود عناصر ماکرو است (۹). استقرار پوشش گیاهی به صورت طبیعی یا با کاشت گونه های مناسب و توسعه فضای سبز در مناطق معدنی و مکانهای دفع ضایعات معدنی یکی از اقدامات اولیه و موثر جهت کاهش آلودگیهای محیط زیست می باشد. پوشش گیاهی از طریق جذب فلزات سنگین، جلوگیری از فرسایش بادی، کاستن رواناب و ممانعت از نفوذ آنها در پروفیل خاک موجب کاهش آلودگی به فلزات سنگین می شود (۶) و

۱، ۲، ۳، ۴، ۵ - به ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشیاران و کارشناس ارشد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد  
(\* - نویسنده مسئول: Email: madimohamadisani@yahoo.com)

(۲۱)

مطالعاتی که در سالهای اخیر انجام شده است بر پایه روش تسیر و همکارانش بوده است (۲۰). در این تحقیق نیز از روش تسیر برای عصاره گیری پی در پی ضایعات معدن استفاده شده است. هدف از اجرای این تحقیق مطالعه تاثیر زئولیت و فسفر بر توزیع سرب، روی و کادمیوم در ضایعات معدن بود.

### مواد و روش ها

ضایعات معدن از سدهای مخصوص نگهداری آنها از معدن سرب و روی باما واقع در ۲۰ کیلومتری جنوب غرب اصفهان برداشت و پس از ۶ روز هواخشک کردن از الک ۲ میلی متری عبور داده شد. خصوصیات مختلف شیمیایی مطابق جدول ۱ تعیین شدند. توزیع اندازه ذرات ضایعات به صورت ۴۱/۴ درصد شن، ۳۸ درصد سیلت و ۲۰/۵ درصد رس می باشد. اصلاح کننده ها پس از آسیاب شدن با ضایعات ترکیب و به مدت ۴۰ روز تحت شرایط گلخانه قرار گرفت، وزن از دست رفته رطوبت (ظرفیت زراعی) با آب مقطر هر دو روز آبیاری شد. غلظت کل فلزات سنگین در ضایعات به وسیله هضم با محلول تیزاب سلطانی و قرائت با دستگاه جذب اتمی تعیین شد.

جدول ۱- برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ضایعات معدن

میزان	واحد	خصوصیات
۷/۸	-	pH
۸/۲	(ds/m)	EC
۱/۴	(Cmol/kg)	CEC
۰/۳	%	OC
۱۱۰	Mg/kg	Total N
۵	Mg/kg	P
۴۴	Mg/kg	K
۲۳۰۰	Mg/kg	Total Pb
۱۱۵۰۰	Mg/kg	Total Zn
۲۷/۴	Mg/kg	Total Cd

زئولیت مورد استفاده از معدنی واقع در شمال سمنان نمونه برداری شد پس از عبور از الک ۰/۲ میلیمتری به منظور آنالیز با آب مقطر شستشو و کانی شناسی آن از روش (XRD) تعیین شد (۲۱). که نشان داد ۸۰ درصد زئولیت مورد استفاده از کلینوپتیلولایت و بقیه از بنتونیت تشکیل شده است. جدول ۲ آنالیز عنصری زئولیت مورد استفاده را نشان می دهد.

جدول ۲- آنالیز عنصری زئولیت طبیعی

اگر زیست فراهمی آلاینده ها از طریق تثبیت آنها کاهش یابد امکان ایجاد پوشش گیاهی هم بیشتر فراهم خواهد شد. استفاده از اصلاح کننده های شیمیایی یکی از روشهایی است که برای تثبیت فلزات سنگین استفاده می شود. این روشها بخشهایی از فلزات در خاک را هدف قرار می دهند که به راحتی تحت شرایط محیطی می توانند آزاد شوند و به آبهای زیر زمینی یا سطحی آیشویی شوند و یا به وسیله گیاهان و موجودات زنده خاک جذب شوند. افزودنی های غیر فعال کننده آلاینده ها آیشویی عناصر کمیاب و فراهمی آنها را از طریق فرایندهایی مانند جذب سطحی به سطح کانیها، تشکیل کمپلکس های پایدار با لیگاند های آلی، رسوب سطحی، تبادل یونی کاهش می دهند (۱۰). انتخاب اصلاح کننده ها وابسته به مواردی مانند نوع آلاینده، خصوصیات خاک، مقدار کارایی مد نظر می باشد. همچنین اصلاح کننده ها باید به آسانی قابل دسترس و نسبتاً ارزان باشند، کاربرد راحت داشته باشند و باعث تخریب بیشتر محیط زیست نشوند (۱۱). زئولیت نیز نوعی از آلومینوسیلیکاتهای متخلخل با بار منفی است و دارای ساختار مولکولی تتراهیدرال که به وسیله اتمهای اکسیژن به هم متصل شده اند. زئولیت به عنوان جاذب آلاینده های نفتی و گاز، آفت کش ها و فلزات استفاده می شود. ساختار آنها از  $SiO_4^{-4}$  و  $AlO_4^{-5}$  تشکیل شده که به واسطه اتمهای اکسیژن به هم متصل شده اند. جایگزینی  $Si^{+4}$  به وسیله  $Al^{+3}$  در تتراهیدرالها باعث ایجاد بار منفی و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا در آنها شده است (۲). زئولیت طبیعی و مصنوعی تمایل زیادی برای جذب سطحی و کمپلکس کردن عناصر میکرو مخصوصاً فلزات سنگین دارند (۵).

با توجه به اینکه فسفر می تواند با سرب و روی کانی پیرومورفایت را تشکیل دهد باعث کاهش حلالیت عناصر سنگین می شود. سوپر فسفات تریپل (۰-۴۶-۰) از جمله کودهای فسفر است که حلالیت مناسبی در آب دارد که باعث واکنش پذیری بیشتر فسفر با عناصر سنگین خواهد شد. همچنین افزایش اسیدیته و حلالیت فلزات و واکنش بیشتر آنها با فسفر را به همراه خواهد داشت.

یکی از راههای ارزیابی اصلاح کننده های خاکهای آلوده به فلزات سنگین استفاده از روش عصاره گیری پی در پی است. بوسیله این روش میتوان اشکال قابل دسترس و تغییر و تحول عناصر سنگین را در لجن، کود، خاکها و خاکهای تیمار شده با لجن و همچنین رسوبات مطالعه کرد (۸). شکل شیمیایی فلزات سنگین رفتار آنها را در محیط زیست و پتانسیل آنها را در محلول شدن مجدد نشان می دهد (۱۴).

استفاده از محلولهایی با افزایش تدریجی قدرت عصاره گیری از ضعیفترین عصاره گیر تا قویترین عصاره گیر ممکن است اطلاعات کامل تری در زمینه بخشهای مختلف فلزات سنگین که با فاز جامد واکنش داده اند و با تغییر در شرایط محیطی می توانند آزاد شوند و برای موجودات زنده قابل استفاده شوند به ما می دهد. تعداد زیادی از

بدست آمده با نرم افزار MSTAT-C تحلیل شد. میانگین ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح ۵ درصد مقایسه شدند.

### نتایج و بحث

مقدار کل سرب، روی و کادمیم در ضایعات معدنی در جدول ۱ نشان داده شده است. که نشان دهنده آلودگی شدید ضایعات به فلزات سنگین است. توزیع ۳ عنصر سرب، روی و کادمیم در بخشهای مختلف ضایعات معدن به شکل زیر بود:

ترکیب شیمیایی	میزان
SiO <sub>2</sub>	٪ ۶۴/۴
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	٪ ۱۲/۸
FeO <sub>3</sub>	٪ ۱/۳۱
TiO <sub>2</sub>	٪ ۰/۳۱
CuO	٪ ۲/۳۷
MgO	٪ ۱/۱۵
Na <sub>2</sub> O	٪ ۱/۱۳
K <sub>2</sub> O	٪ ۲/۶۴
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	٪ ۰/۲۱
LiO*	٪ ۱۳/۱۹
pH	۷/۳۴
EC	dS/m۲/۸
CEC	cmol/kg۷۴/۸

### سرب

همان طوریکه در جدول ۴ مشاهده می شود کاربرد سوپر فسفات تریپل به طور معنی داری بخش تبادل و کربنات عنصر سرب را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش داد ( $P \leq 0.05$ ). اما مقدار ۰/۵ درصد فسفر در مقایسه با ۰/۲۵ درصد تاثیر معنی داری در این زمینه نداشت. بخش باقیمانده، پیوند یافته با مواد آلی - سولفیدها و اکسیدهای آهن و منگنز در عوض با افزایش معنی دار مواجه شد ( $P \leq 0.05$ ). تفاوت معنی دار در مورد تاثیر دو مقدار فسفر (۰/۲۵ و ۰/۵ درصد) تنها در مورد بخش باقیمانده مشاهده شد. این تغییرات نشان دهنده تاثیر سوپر فسفات تریپل در تبدیل سرب از شکلهای قابل استفاده برای گیاه به شکلهای با زیست فراهمی کمتر است. در مطالعه دیگری استفاده فسفات هیدروژن پتاسیم و سنگ فسفات به ترتیب باعث کاهش ۲۸ و ۱۵ درصدی بخشهای غیر تمه شد (۲۲). در تحقیقی که از هیدروکسی آپاتیت (نسبت فسفر به سرب ۱:۴) جهت تثبیت سرب استفاده شده بود نیز کاهش ۳۶ درصدی سرب در بخش کربنات و افزایش ۵۲ درصدی در بخش باقیمانده مشاهده شد (۱۸). در حالیکه در مطالعه دیگری افزودن فسفات کلسیم تاثیر ناچیزی بر توزیع سرب در دو نوع خاک داشت (۴).

عصاره گیری پی در پی برای تمام گلدانها بعد از برداشت گیاه گندم و هوا خشک شدن ضایعات انجام شد. ۲ گرم از ضایعات در لوله ۵۰ میلی لیتری ریخته شد و مطابق جدول ۳ و روش تسیر عصاره گیرها از ضعیف به قوی (۱۶ میلی لیتر) مورد استفاده قرار گرفتند (۲۰). پس از هر مرحله از ۴ میلی لیتر آب مقطر جهت استخراج باقیمانده عصاره گیر قبلی استفاده شد. سانتریفوژ با دور ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه جهت خارج کردن عناصر باقیمانده انجام شد، نهایتاً حجم محلول برای هر مرحله به ۲۰ میلی لیتر رسید.

ضمناً جهت قرائت سرب و روی در دستگاه جذب اتمی به دلیل زیاد بودن غلظتها، رقیق سازی به نسبتهای مختلف در تمام بخشها به جز تبدالی و محلول صورت گرفت. سپس غلظت سرب، روی و کادمیم در بخشهای مختلف به وسیله دستگاه جذب اتمی قرائت شد. آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل شامل ۳ سطح ژئولیت با مقادیر صفر ( $Z_1$ )، ۵ درصد ( $Z_2$ ) و ۱۰ درصد ( $Z_3$ ) و ۳ سطح فسفر به شکل سوپر فسفات تریپل با مقادیر صفر ( $P_1$ )، ۰/۲۵ درصد ( $P_2$ ) و ۰/۵ درصد ( $P_3$ ) فسفر در ۳ تکرار انجام شد. نتایج

جدول ۳- مراحل عصاره گیری پی در پی

مرحله	شکل شیمیایی	عصاره گیر	pH	دما	زمان شیک کردن	توضیحات
۱	تبدالی	MgCl <sub>2</sub>	۷	۲۵	۱ ساعت	-
۲	پیوند شده به کربناتها	۱ مولار NaOAc	۵	۲۵	۵ ساعت	-
۳	پیوند شده به اکسیدهای آهن و منگنز	۰/۰۴ مولار NH <sub>2</sub> OH.HCl	۲	۹۶	۶ ساعت	-
۴	پیوند شده به مواد آلی - سولفیدها	۱ مولار ۳۰٪ NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> و H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۲	۸۵	۳ ساعت	حمام آب
۵	باقیمانده	HCl-HNO <sub>3</sub> (۳:۱)	-	۱۳۰	-	صفحه داغ

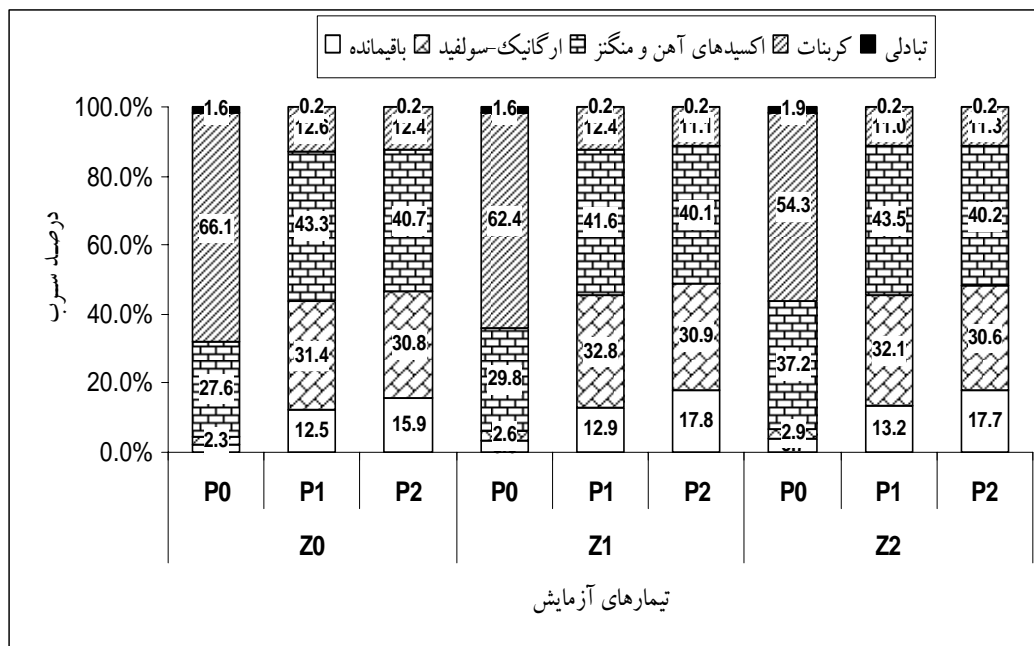
جدول ۴- تاثیر تیمارهای مختلف بر توزیع سرب در بخشهای مختلف ضایعات معدن

زئولیت	فسفر	تبادلی (mg/kg)	کربنات (mg/kg)	اکسیدهای آهن و منگنز (mg/kg)	مواد آلی- سولفیدها (mg/kg)	باقیمانده (mg/kg)
Z <sub>0</sub>	P <sub>0</sub>	a34/7	a14.02	c585/3	d49/5	e50/07
	P <sub>1</sub>	b4/19	d268	a921/3	ab668/7	c266/2
	P <sub>2</sub>	b4/17	d256	a841/9	c636/7	b328/5
Z <sub>1</sub>	P <sub>0</sub>	a32/41	b1261	c6.02/6	d52/47	d72/73
	P <sub>1</sub>	b4/97	d261/5	a876/6	a692/5	c272/7
	P <sub>2</sub>	b3/85	d222/5	a839/2	bc647/5	a372/1
Z <sub>2</sub>	P <sub>0</sub>	a37/4	c1.86	b742/2	d58/53	d75
	P <sub>1</sub>	b4/4	d223/7	a884/2	bc651/7	c269/3
	P <sub>2</sub>	b4	d236/9	a844/8	bc644/2	a372/9

درصد بخش باقیمانده به طور معنی داری افزایش یافت ولی بین ۵ و ۱۰ درصد اختلاف معنی دار مشاهده نشد. بخش اکسیدهای آهن و منگنز نیز با افزودن ۱۰ درصد زئولیت به طور معنی داری افزایش یافت. افزودن زئولیت بر توزیع سرب در بخشهای تبادلی و بخش پیوند یافته با مواد آلی- سولفیدها تاثیر معنی داری نداشت. این تغییرات نشان دهنده تبدیل سرب از شکلهای قابل استفاده برای گیاه به شکلهای با زیست فراهمی کمتر است. اما تاثیر آن در مقایسه با سوپر فسفات تریپل به مراتب کمتر است. اثر متقابل سوپر فسفات تریپل و زئولیت بر توزیع سرب در بخشهای تبادلی، کربنات، اکسیدهای آهن و منگنز و آلی معنی دار نبود. شکل ۱ توزیع سرب در بخشهای مختلف ضایعات معدن را نشان می‌دهد.

سوپر فسفات تریپل به دلیل افزودن اسید فسفریک باعث کاهش معنی دار pH در ضایعات شده و شرایط را برای تشکیل کانی‌های کم محلول مثل پیرومورفایت فراهم کرد (۱۸). کاربرد ترکیبات مختلف فسفر دار باعث تغییر وضعیت سرب از بخشهای قابل استفاده تبادلی، کربنات، اکسیدهای آهن و منگنز و پیوند یافته با مواد آلی به بخشهای با بیشترین قدرت اتصال مثل بخش سولفید یا باقیمانده می‌شود. افزایش سرب در بخش باقیمانده به خاطر تشکیل پیرومورفایت است (۴).

همان‌طوریکه در جدول ۴ مشاهده می‌شود کاربرد زئولیت در هر دو مقدار به طور معنی داری بخش کربنات عنصر سرب را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش داد ( $P \leq 0.05$ ). با کاربرد زئولیت در مقدار ۵



شکل ۱- توزیع سرب در بخشهای مختلف ضایعات اصلاح شده

## روی

تحقیقی تاثیر مقادیر مختلف فسفات هیدروژن پتاسیم بر توزیع روی در خاک مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که بخشهای تبدلی، پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز و مواد آلی به طور معنی داری افزایش و بخش پیوند یافته با کربناتها کاهش یافتند (۲۲). در تحقیقی که از هیدروکسی آپاتیت به منظور تثبیت روی استفاده شده بود توزیع روی در خاک بدین شکل تغییر کرد که بخشهای تبدلی، کربنات و آلی با کاهش معنی دار مواجه شد و بخش باقیمانده نیز ۶ تا ۱۶ درصد افزایش یافت (۱۸).

اثر متقابل سوپر فسفات تریپل و زئولیت بر توزیع روی در بخشهای تبدلی، کربنات، اکسیدهای آهن و منگنز، آلی و باقیمانده معنی دار نبود. شکل ۲، درصد توزیع روی در بخشهای مختلف ضایعات معدن را نشان می‌دهد.

## کادمیوم

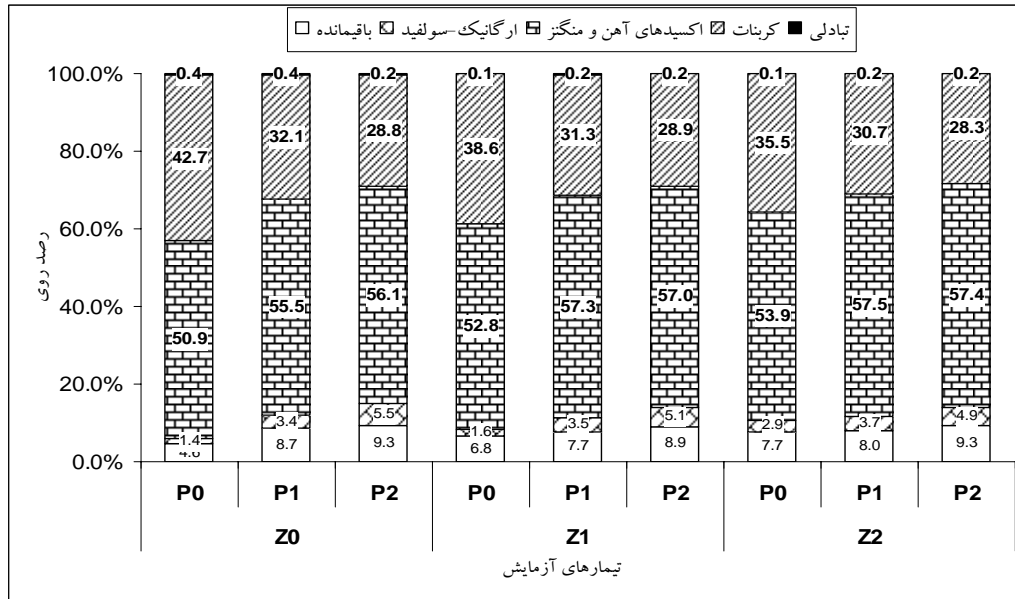
همان‌طوریکه در جدول ۶ مشاهده می‌شود، کاربرد سوپر فسفات تریپل بر بخش تبدلی و اکسیدهای آهن و منگنز کادمیوم تاثیر معنی داری نداشت. اما بخش پیوند یافته با کربنات با کاهش معنی داری مواجه شد. از طرف دیگر با افزودن سوپر فسفات تریپل بخش باقیمانده، پیوند یافته با مواد آلی و سولفیدها با افزایش معنی دار مواجه شد ( $P \leq 0.05$ ). تفاوت معنی دار در مورد تاثیر دو مقدار فسفر (۰/۲۵ و ۰/۵ درصد) تنها در مورد بخش پیوند یافته با کربناتها و مواد آلی مشاهده شد.

همان‌طوریکه در جدول ۵ مشاهده می‌شود کاربرد سوپر فسفات تریپل به طور معنی داری بخش تبدلی و کربنات عنصر روی را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش داد ( $P \leq 0.05$ ). اما مقدار ۰/۵ درصد فسفر در مقایسه با ۰/۲۵ درصد تاثیر معنی داری در کاهش غلظت روی نداشت. از طرف دیگر با افزودن سوپر فسفات تریپل بخش باقیمانده، پیوند یافته با مواد آلی و اکسیدهای آهن و منگنز روی با افزایش معنی دار مواجه شد ( $P \leq 0.05$ ). تفاوت معنی دار در مورد تاثیر دو مقدار فسفر (۰/۲۵ و ۰/۵ درصد) تنها در مورد بخش پیوند یافته با مواد آلی - سولفیدها و تبدلی مشاهده شد. همان‌طوریکه ملاحظه می‌شود تاثیر فسفر بر توزیع سرب به مراتب بیشتر از تاثیر آن بر توزیع عنصر روی است که این نتایج با سایر تحقیقات در این زمینه مطابقت دارد (۱۳ و ۱۸). در یک سیستم با حضور فلزات مختلف ابتدا کانی‌های با حلالیت کمتر تشکیل می‌شوند، حلالیت فسفات روی به مراتب بیشتر از فسفات سرب است و در نتیجه ابتدا فسفات سرب تشکیل می‌شود (۱۲).

همان‌طوریکه در جدول ۵ مشاهده می‌شود کاربرد زئولیت باعث کاهش معنی دار روی در بخش تبدلی در ضایعات معدن شد. اما بین دو مقدار زئولیت تفاوت معنی داری مشاهده نشد. کاربرد زئولیت در هر دو مقدار باعث کاهش معنی دار روی در بخش کربنات ضایعات معدن شد. افزودن زئولیت تاثیری بر توزیع روی در بخش اکسیدهای آهن و منگنز نداشت. کاربرد زئولیت به مقدار ۱۰ درصد باعث افزایش معنی دار روی در بخش آلی - سولفیدها در ضایعات معدن شد. اما در مقدار ۵ درصد زئولیت تاثیر معنی داری مشاهده نشد. کاربرد زئولیت باعث افزایش معنی دار روی در بخش باقیمانده در ضایعات معدن شد. اما بین دو مقدار زئولیت تفاوت معنی داری مشاهده نشد ( $P \leq 0.05$ ). در

جدول ۵- تاثیر تیمارهای مختلف بر توزیع روی در بخشهای مختلف ضایعات معدن

زئولیت	فسفر	تبدلی (mg/kg)	کربنات (mg/kg)	اکسیدهای آهن و منگنز (mg/kg)	مواد آلی - سولفیدها (mg/kg)	باقیمانده (mg/kg)
	P <sub>0</sub>	a76/8	a7577	d7577	c242	c821/7
Z <sub>0</sub>	P <sub>1</sub>	b60/67	d5483	bc5483	b574	ab1490
	P <sub>2</sub>	cd31/57	e4933	ab4933	a946	a1598
	P <sub>0</sub>	ef21/57	b6667	d6667	c279/3	b1171
Z <sub>1</sub>	P <sub>1</sub>	C35/37	de5300	ab5300	b601	ab1304
	P <sub>2</sub>	de25/93	e4967	ab4967	a870/7	a1538
	P <sub>0</sub>	f16/83	c6067	cd6067	b491/3	ab1308
Z <sub>2</sub>	P <sub>1</sub>	cde28	de5230	d5230	b635/3	ab1359
	P <sub>2</sub>	de27/13	e4900	a4900	a843/3	a1602



شکل ۲- توزیع روی در بخشهای مختلف ضایعات اصلاح شده

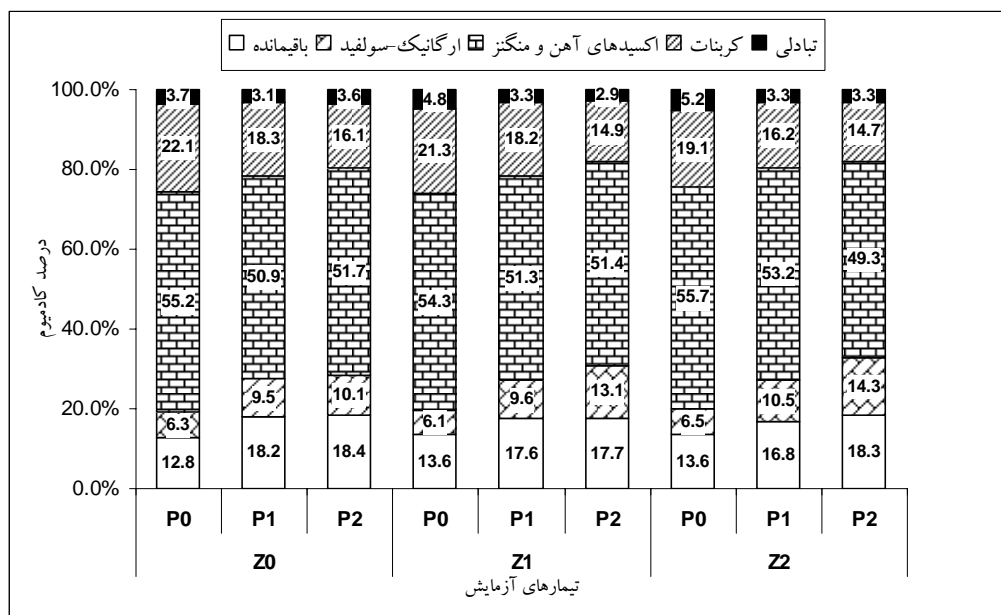
جدول ۶- تاثیر تیمارهای مختلف بر توزیع کادمیوم در بخشهای مختلف ضایعات معدن

زئولیت	فسفر	تبادل (mg/kg)	کربنات (mg/kg)	اکسیدهای آهن و منگنز (mg/kg)	مواد آلی - سولفیدها (mg/kg)	باقیمانده (mg/kg)
Z <sub>0</sub>	P <sub>0</sub>	bc <sup>0</sup> /۹۳	a۵/۶۳	ab۱۴/۰۵	d۱/۶	d۳/۲۶
	P <sub>1</sub>	cd <sup>0</sup> /۸۲	b۴/۸۲	b۱۳/۴	c۲/۴۹	ab۴/۷۹
	P <sub>2</sub>	b <sup>0</sup> /۹۶	c۴/۲۶	ab۱۳/۶۵	c۲/۶۶	ab۴/۸۵
Z <sub>1</sub>	P <sub>0</sub>	a۱/۲۵	a۵/۵۹	a۱۴/۲۴	d۱/۶	d۳/۵۶
	P <sub>1</sub>	bcd <sup>0</sup> /۸۶	b۴/۸۲	ab۱۳/۵۷	c۲/۵۵	ab۴/۶۶
	P <sub>2</sub>	d <sup>0</sup> /۷۶	c۳/۹۷	a۱۳/۶۴	b۳/۴۹	ab۴/۷
Z <sub>2</sub>	P <sub>0</sub>	a۱/۳۲	b۴/۸۸	a۱۴/۲۳	d۱/۶۶	cd۳/۴۷
	P <sub>1</sub>	bcd <sup>0</sup> /۸۵	c۴/۲۳	ab۱۳/۹	c۲/۷۴	bc۴/۴
	P <sub>2</sub>	bc <sup>0</sup> /۹۱	c۴/۰۱	b۱۳/۴۶	a۳/۹	a۵

بخش کربنات ضایعات معدن شد. به طور کلی توانایی زئولیت در غیر پویا سازی سرب، روی و کادمیوم را می‌توان در توانایی آن در تبادل کاتیونها و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد و ساختار مولکولی متخلخل و شش وجهی زئولیت دانست (۱۶). البته افزایش اسیدیته در تیمارهای حاوی زئولیت مشاهده شد اما معنی دار نبود. افزودن زئولیت تاثیری بر توزیع کادمیوم در بخشهای آلی، باقیمانده و اکسیدهای آهن و منگنز نداشت. اثر متقابل سوپر فسفات تریپل و زئولیت بر توزیع روی در بخشهای تبدلی، کربنات، اکسیدهای آهن و منگنز، آلی و باقیمانده معنی دار نبود. شکل شماره ۳ درصد توزیع کادمیوم در بخشهای مختلف ضایعات معدن را نشان می‌دهد ( $P \leq 0.05$ ).

در تحقیق دیگری افزودن فسفات هیدروژن پتاسیم بر توزیع کادمیوم در بخشهای مختلف تاثیر متفاوتی گذاشت و باعث کاهش معنی دار بخش تبدلی کادمیوم و افزایش بخش کربنات، اکسیدهای آهن و منگنز و بخش پیوند یافت با مواد آلی شد (۲۲). در مطالعه ای تاثیر افزودنی‌های مختلف از جمله فسفات کلسیم بر توزیع کادمیوم در دو نوع خاک مورد آزمایش قرار گرفت که تاثیر معنی داری بر توزیع کادمیوم در بخشهای مختلف خاک مشاهده نشد (۳).

کاربرد زئولیت باعث افزایش معنی دار کادمیوم در بخش تبدلی نسبت به تیمار شاهد شد. اما بین دو مقدار زئولیت تفاوت معنی داری مشاهده نشد. همچنین مقدار ۱۰ درصد زئولیت نسبت به ۵ درصد افزایش معنی داری در غلظت کادمیوم در این بخش نداشت. کاربرد زئولیت در مقدار ۱۰ درصد زئولیت باعث کاهش معنی دار کادمیوم در



شکل ۳- توزیع کادمیوم در بخشهای مختلف ضایعات اصلاح شده

بخش‌های تبادلی و کربنات و افزایش بخش باقیمانده و پیوند یافته با مواد آلی - سولفیدها، به ترتیب در سرب، روی شد. در مورد کادمیوم سوپر فسفات تریپل فقط باعث کاهش معنی دار بخش کربنات و افزایش بخش باقیمانده و پیوند یافته با مواد آلی و سولفیدها شد. زئولیت نیز با تاثیری به مراتب کمتر از سوپر فسفات تریپل به ترتیب باعث انتقال روی، سرب و کادمیوم از بخش کربنات به بخش‌های با فراهمی کمتر مثل باقیمانده و اکسیدهای آهن و منگنز شد. تاثیر متقابل زئولیت و سوپر فسفات تریپل نیز معنی دار نبود.

به طور کلی اصلاح کننده ها باعث افزایش بخش باقیمانده در ضایعات شدند. که دلیل آن را می‌توان در جذب سطحی فلزات به زئولیت و رسوب با فسفر به صورت کانی‌هایی مانند پیرومورفایت دانست. ثابت حلالیت فسفات روی و فسفات کادمیوم نسبت به فسفات سرب کمتر است (۱۲). بنابراین فسفات سرب احتمالاً قبل از کادمیوم و روی تشکیل می‌شود.

در تحقیقی که از دی آمونیوم فسفات جهت اصلاح خاکی آلوده استفاده شده بود نتایج نشان داد که کاربرد دی آمونیوم فسفات حلالیت کانی‌های کادمیوم را از کانی‌های نسبتاً محلول کربنات کادمیوم به فسفات کادمیوم با حلالیت کم تبدیل می‌کند. کاربرد دی آمونیوم فسفات حلالیت کانی‌های سرب را از کانی نسبتاً محلول سولفات سرب به هیدروکسی پیرومورفایت با حلالیت کم تبدیل می‌کند. در مورد روی نیز تغییری در حلالیت کانی‌های حاوی روی با افزودن دی آمونیوم فسفات مشاهده نشد حلالیت روی در صورت وجود فسفر و یا عدم وجود فسفر به وسیله هویپیت  $(Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O)$  یا پیرومورفایت روی کنترل می‌شود (۱۵).

## نتیجه گیری

افزافه کردن اصلاح کننده‌های مختلف باعث کاهش حلالیت فلزات سنگین در ضایعات معدنی شد. سوپر فسفات تریپل بیشترین تاثیر را در غیر پویا سازی سرب داشت و باعث کاهش معنی دار

## منابع

- ۱- بانک داده های محیط زیست معدنی [www.Ngdir.ir/Sitelinks/Environment/Main.asp](http://www.Ngdir.ir/Sitelinks/Environment/Main.asp)
- ۲- Akbar S., Khatoun S., Shehnaz R., Hussain T. 1999. Natural zeolites: structures, classification, origin, occurrence and importance. science international 11 73-78.
- ۳- Chen Z.S., Lee G.J., Liu J.C. 2000. Chemical remediation techniques for the soils contaminated with cadmium and lead in Taiwan.
- ۴- Chen S., Xu M., Ma Y., Yang J. 2007. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil. Ecotoxicology and environmental safety 67: 278-285.
- ۵- Cholpecka A., and Adriano D.C. 1996. Influence of Zeolite, apatite, and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops.

- Sci. total environ. 207, 195–206.
- 6- Cooper E.M., Sims J.T., Cuningham S.D., Huag J.W., and Beri W.R. 1999. Chelate-assisted Phytoremediation of lead from contaminated soils. *J. environs. qual.* vol. 28, pp. 1709-1719.
  - 7- Dudka S., and Adriano D.C. 1997. Environmental impacts of metal ore mining and processing: a review. *j. environ. qual.* 26:590-602.
  - 8- Han F.X., Kingery W.L., and Selim H.M. 2001. Accumulation, redistribution, transport and bioavailability of heavy metals in waste-amended soil. *PP.* 145-173.
  - 9- Krzaklewski W., Pietrzykowski M. 2002. Selected physico-chemical properties of zinc and lead ore tailings and their biological stabilization. *Water, air, and soil pollution* 141: 125–142.
  - 10- Kumpiene J., Lagerkvist A.T., Maurice C.H. 2007. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-a review. *Waste management.*
  - 11- Iskandar I.K. 2001. Environmental restoration of metals contaminated soils. *lewis Publishers.*
  - 12- Lindsay W.L. 1979. Chemical equilibria in soils. *wiley, new york.*
  - 13- Ma L.Q., Logan T.J., Traina S.J. 1995. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1118–1126.
  - 14- Ma L.Q., Rao G.N. 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *J environment quality* 26:259-264
  - 15- McBride M.B. 1994. Environmental chemistry of soils. *New York, oxford university press, Inc.*
  - 16- Ming D.W., and Mumpton F.A. 1989. Zeolites in soil In: *Minerals in Soil Environments* (2nd ed., (Dixon, J.B. and Weed, S.B., Eds.). *Soil Science Society of America, Madison, WI, 873–911.*
  - 17- Rezaei M., and Movahedi Naeini S.A.R. Effects of Ammonium and Iranian Natural Zeolite on Potassium Adsorption and Desorption Kinetics in the Loess Soil. *International Journal of Soil Science.*
  - 18- Rocky X., Cao, lena Q. ma, M, chen, S.P. singh, G.H willie 2003. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Environmental pollution* 122: 19-28
  - 19- Santibañez, c., A, cesar verdugoa and rosanna ginocchio 2008. Phytostabilization of copper mine tailings with biosolids: implications for metal uptake and productivity of lolium perenne. *Science of the total environment.*395: 1-10
  - 20- Tessier A., Campbell P.G.C., and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace metals. *Anal chem.* 51,844-851.
  - 21- Zhu D., Schwab A.P., and Banks M.K. 1999. Heavy metal leaching from mine tailing as affected by plants. *J. environs. qual.* vol. 28, pp. 1727-1732.
  - 22- Zwonitzerl J., Pierzynski G., and Ganga M., Hettiarachchi 2003. Effects of phosphorus additions on lead, cadmium, and zinc bioavailability in a metal-contaminated soil. *Water, air, and soil pollution* 143: 193-209.



## The Effect of Zeolite and TSP on Speciation of Pb, Zn and Cd in Mine Waste

M. Mohammadi Sani<sup>1\*</sup> - A. Astaraei<sup>2</sup> - A. Fotovat<sup>3</sup> - A. Lakziyan<sup>4</sup> - M. Taheri<sup>5</sup>

Received:9-12-2009  
Accepted:24-10-2010

### Abstract

With increasing population, Mine activities for metal proceeding are also increasing, so environment will be influenced by contaminant especially heavy metals. In situ immobilization of heavy metals using inexpensive amendments is considered as a simple and cost-effective approach for reducing heavy metal contamination. In this research we used sequential extraction for assessing reduction in availability of heavy metal in lead and zinc mine waste (bama mine around Isfahan). The effects of chemical amendments consist of 3 level of Zeolite 0 ( $Z_1$ ), 5% ( $Z_2$ ) and 10% ( $Z_3$ ) and 3 level of Triple Super Phosphate 0 ( $P_1$ ), 0.25% ( $P_2$ ) and 0.5% ( $P_3$ ) on speciation of Pb, Zn and Cd was investigated by sequential extraction based on tesier method. Total concentration of Pb, Zn and Cd were 2300, 16500 and 27.4 mgkg<sup>-1</sup> d.m. Result showed that TSP transform heavy metal specially Pb from exchangeable and carbonate fractions to residual and organic, sulfides fractions. Zeolite also transformed Pb and Zn from carbonate fraction to residual fraction. But eth effect of phosphorous was superior to zeolite. There was no interaction between Zeolite and TSP.

**Keywords:** Soil pollution, Heavy metals, Fractionation, In situ immobilization

---

1,2,3,4,5- MSc Student, Associate Professors and MSc, Department of Soil Sciences, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Respectively  
(\* -Corresponding Author Email: madimohamadisani@yahoo.com)