

بسم الله الرحمن الرحيم



دانشکده علوم زمین
پایان نامه کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی

ارزیابی کارایی روش الکتروکینتیک برای پاک سازی خاک های آلوده اطراف معدن سرب و روی ایرانکوه

نگارنده: مهسا شایان فر

اساتید راهنما:

دکتر گیتی فرقانی تهرانی

دکتر احمد رضا مختاری

تیر ۱۳۹۶

مقاله‌های برگرفته از پایان‌نامه:

۱- اصول پاک‌سازی الکتروکینتیک در حذف آلاینده‌ها از خاک‌های آلوده، هشتمین همایش ملی و

نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط‌زیست، دانشگاه تهران، آبان ۱۳۹۵

۲- مروری بر روش الکتروکینتیک در حذف فلزات سنگین از خاک‌های آلوده، نهمین همایش ملی

زمین‌شناسی مهندسی و محیط‌زیست ایران، دانشگاه خوارزمی تهران، مهر ۱۳۹۵

تقدیم بہ

خدائی کہ آفرید

جہان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را

و بہ کسانی کہ عشقان را در وجودم دمید

پدر و مادر عزیزتر از جانم

سپاس خدای را که سخنوران، دستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزارش ندهند.

از پدر و مادر عزیزم...

این دو معلم بزرگوارم... که همواره بر کوتاهی و درستی من، قلم عفو کشیده و گریانه از کنار غفلت هایم گذشته اند و در تمام عرصه های زندگی یار و یاور بی چشم داشت برای من بوده اند؛
از استاد با کمالات و شایسته، سرکار خانم دکتر کیتی فرقانی تهرانی که در کمال سع صدر، با حسن خلق و فروتنی، از پیچ کجی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمات راهمائی این رساله را بر عهده گرفتند؛
از جناب آقای دکتر احمد رضا مختاری که زحمات راهمائی این رساله را در حالی منتقل شدند که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی رسید؛
کمال تشکر و قدردانی را دارم
باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را پاس گوید.

تعهدنامه

اینجانب زینب مهسا شایانفر دوره کارشناسی ارشد رشته زمین‌شناسی گرایش زیست‌محیطی دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه کارشناسی ارشد با عنوان **ارزیابی کارایی روش الکتروکینتیک برای پاکسازی خاک‌های آلوده اطراف معدن سرب و روی ایرانکوه** تحت راهنمایی دکتر گیتی فرقانی تهرانی و دکتر احمدرضا مختاری متعهد می‌شوم:

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

مالکیت نتایج و حق نشر

افزارها و تجهیزات ای، نرم‌های رایانه کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه ساخته شده) متعلق به دانشگاه شاهرود است. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود. استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نیست.

امضاء دانشجو:

چکیده

یکی از مهم‌ترین عوامل آلوده‌کننده خاک‌های کشاورزی در منطقه معدنی ایرانکوه، مجاورت این زمین‌ها به سدهای باطله فرآوری معدنی است. با توجه به اثرات منفی حضور عناصر بالقوه سمّی بر اکوسیستم‌های طبیعی، ارائه راهکارهایی کارآمد برای پاک‌سازی خاک و باطله‌های معدنی این منطقه امری ضروری است. در این پژوهش پس از نمونه‌برداری و تهیه نمونه معرف، ابتدا اندازه‌گیری غلظت کل و سپس مطالعات گونه‌سازی عناصر سرب، روی، کادمیم و آرسنیک بر روی نمونه‌های باطله و خاک کشاورزی منطقه با استفاده از روش‌های استاندارد انجام شد. نتایج حاصل از استخراج ترتیبی نشان می‌دهد که عناصر سرب، روی و کادمیم بیشتر در فازهای کربناتی و اکسیدی خاک کشاورزی و باطله فرآوری حضور دارد؛ در حالی که عنصر آرسنیک عمدتاً در فازهای اکسیدی و باقی‌مانده نمونه خاک و در فاز تبادل پذیر و باقی‌مانده نمونه باطله فرآوری حضور دارد. بر مبنای گونه‌سازی عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های مورد مطالعه، پاک‌سازی به روش الکتروکینتیک بر روی نمونه خاک معرف توسط ۳ ماده مختلف شامل سدیم هیدروکسید، استیک اسید و Na_2EDTA انجام شد. پاک‌سازی الکتروکینتیک بر روی باطله‌ی فرآوری و سنگ‌های باطله، به ترتیب توسط هیدروکسیل آمونیم کلراید و سولفوریک اسید انجام شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد پاک‌سازی الکتروکینتیک خاک کشاورزی توسط عامل کمپلکس ساز Na_2EDTA موفق‌تر از سایر عوامل می‌باشد و ۳۰/۵۸ درصد روی، ۲۳/۸ درصد کادمیم، ۱۸/۵۳ درصد سرب و ۴/۰۵ درصد آرسنیک به این روش قابل حذف است. علت احتمالی این امر، حضور درصد بالای عناصر بالقوه سمّی در بخش‌های اکسیدی و کربناتی خاک و توانایی کمپلکس‌سازی بالای عناصر روی و سرب با Na_2EDTA است. به دلیل ترکیب کانی‌شناسی نمونه خاک و همچنین گونه‌سازی عناصر بالقوه سمّی مورد مطالعه، استفاده از استیک اسید و سدیم هیدروکسید تأثیر چندانی در پاک‌سازی الکتروکینتیک خاک ندارد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد کارایی روش الکتروکینتیک برای پاک‌سازی باطله‌ی فرآوری و سنگ‌های باطله از عناصر بالقوه سمّی، پایین است؛ علت احتمالی این امر غلظت بالای چند آلاینده عنصری در این نمونه‌ها و حضور درصد قابل توجهی از عناصر در فازهای زیست‌دسترس‌ناپذیر می‌باشد.

کلمات کلیدی: عناصر بالقوه سمّی، پاک‌سازی، روش الکتروکینتیک، آنالیز استخراج ترتیبی.

فهرست مطالب

فصل اول: کلیات

- ۱-۱- مقدمه و بیان مسأله ۲
- ۱-۲- ضرورت انجام تحقیق و هدف از انجام پژوهش ۳
- ۱-۳- موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه ۴
- ۱-۴- آب و هوای منطقه مورد مطالعه ۵
- ۱-۵- موقعیت زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه ۵
- ۱-۶- کانی‌شناسی ذخیره معدنی ایرانکوه ۶
- ۱-۷- روش انجام تحقیق ۷

فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین

- ۲-۱- مقدمه ۱۰
- ۲-۲- اهمیت خاک ۱۰
- ۲-۳- اثرات زیست‌محیطی عملیات معدنکاری ۱۱
- ۲-۴- آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمّی توسط باطله‌های معدنی ۱۲
- ۲-۵- اثرات فلزات بالقوه سمّی بر سلامتی ۱۳
- ۲-۵-۱- سرب ۱۳
- ۲-۵-۲- روی ۱۳
- ۲-۵-۳- کادمیم ۱۴
- ۲-۵-۴- آرسنیک ۱۴
- ۲-۶- پاک‌سازی خاک‌های آلوده ۱۴
- ۲-۷- روش الکتروکینتیک ۱۵
- ۲-۷-۱- مکانیسم‌های حرکت آلاینده‌ها در طی فرآیند الکتروکینتیک ۱۷
- ۲-۷-۲- پتانسیل زتا ۱۹

۱۹.....	۲-۷-۳- عوامل مؤثر بر کارایی فرآیند الکتروکینتیک
۲۱.....	۲-۷-۴- راهکارهای افزایش کارایی فرآیند الکتروکینتیک
۲۲.....	۲-۷-۵- مزایای روش الکتروکینتیک
۲۲.....	۲-۷-۶- محدودیت‌های روش الکتروکینتیک
۲۳.....	۲-۸- مطالعات انجام شده در ایران
۲۶.....	۲-۹- مطالعات انجام شده در جهان

فصل سوم: روش انجام تحقیق

۳۸.....	۳-۱- مقدمه
۳۸.....	۳-۲- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها
۳۹.....	۳-۳- آماده‌سازی نمونه‌های خاک و باطله
۴۰.....	۳-۴- بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها
۴۱.....	۳-۴-۱- دانه‌بندی و بافت
۴۲.....	۳-۴-۲- اندازه‌گیری pH
۴۲.....	۳-۴-۳- اندازه‌گیری مقدار ماده آلی
۴۳.....	۳-۴-۴- اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم
۴۴.....	۳-۴-۵- اندازه‌گیری هدایت الکتریکی (EC)
۴۴.....	۳-۴-۶- اندازه‌گیری درصد رطوبت خاک
۴۵.....	۳-۴-۷- اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی
۴۶.....	۳-۴-۸- بررسی کانی‌شناسی نمونه‌ها
۴۶.....	۳-۴-۹- اندازه‌گیری نقطه بارالکتریکی صفر (نقطه ایزوالکتریک)
۴۶.....	۳-۵- تعیین غلظت کل عناصر
۴۷.....	۳-۶- بررسی گونه‌سازی عناصر با استفاده از روش استخراج ترتیبی
۴۸.....	۳-۷- ارزیابی شدت آلودگی خاک توسط شاخص‌های ژئوشیمیایی

۴۸.....	۳-۷-۱- ضریب غنی‌شدگی
۴۹.....	۳-۷-۲- ضریب زمین‌انباشت
۵۰.....	۳-۷-۳- شاخص تک‌عاملی
۵۱.....	۳-۷-۴- شاخص آلودگی ترکیبی توسعه‌یافته
۵۱.....	۳-۷-۵- شاخص بار آلودگی
۵۲.....	۳-۷-۶- ضریب تحرک عناصر بالقوه سمّی و کد ارزیابی خطر
۵۳.....	۳-۸-۱- آزمایش الکتروکینتیک
۵۳.....	۳-۸-۱- مشخصات محفظه الکتروکینتیک و الکترودها
۵۴.....	۳-۸-۲- انجام آزمایش الکتروکینتیک
۵۵.....	۳-۸-۳- اندازه‌گیری پتانسیل زتا
۵۶.....	۳-۸-۴- اندازه‌گیری میزان تحرک یونی و تحرک یونی مؤثر
۵۷.....	۳-۸-۵- محاسبه ضریب تراوایی الکترواسمز

فصل چهارم: نتایج و بحث

۶۰.....	۴-۱- مقدمه
۶۰.....	۴-۲- بررسی پارامترهای فیزیکی و شیمیایی خاک
۶۰.....	۴-۲-۱- بافت نمونه‌ها
۶۲.....	۴-۲-۲- EC، pH و درصد رطوبت نمونه‌ها
۶۴.....	۴-۲-۳- میزان ماده آلی نمونه‌ها
۶۴.....	۴-۲-۴- کربنات کلسیم نمونه‌ها
۶۵.....	۴-۲-۵- ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها
۶۵.....	۴-۲-۶- نقطه بار الکتریکی صفر (pH _{PZC})
۶۶.....	۴-۲-۷- کانی‌شناسی نمونه‌ی خاک قبل از انجام آزمایش الکتروکینتیک
۶۷.....	۴-۳- غلظت کل عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌ها

- ۴-۴-۴- ارزیابی شدت آلودگی نمونه‌ها با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی ۶۸
- ۴-۴-۴-۱- ضریب غنی‌شدگی ۶۸
- ۴-۴-۴-۲- ضریب زمین انباشت ۶۹
- ۴-۴-۴-۳- شاخص تک عاملی ۷۰
- ۴-۴-۴-۴- شاخص آلودگی ترکیبی توسعه‌یافته و شاخص بار آلودگی ۷۱
- ۴-۴-۵- گونه‌سازی عناصر بالقوه سمّی در نمونه خاک و باطله ۷۱
- ۴-۶- ضریب تحرک و کد ارزیابی خطر ۷۵
- ۴-۷- پاکسازی الکتروکینتیک نمونه خاک معرف ۷۶
- ۴-۷-۱- تغییرات pH و میزان حذف در طی پاکسازی توسط سدیم هیدروکسید ۷۷
- ۴-۷-۲- تغییرات pH و میزان حذف در طی پاکسازی توسط Na_2EDTA ۷۹
- ۴-۷-۳- تغییرات pH و میزان حذف در طی پاکسازی توسط استیک اسید ۸۱
- ۴-۸- پاکسازی الکتروکینتیک نمونه باطله فرآوری ۸۳
- ۴-۸-۱- تغییرات pH و میزان حذف در طی پاکسازی توسط $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ۸۳
- ۴-۹- پاکسازی الکتروکینتیک نمونه سنگ باطله ۸۵
- ۴-۹-۱- تغییرات pH و میزان حذف در طی پاکسازی توسط سولفوریک اسید ۸۵
- ۴-۱۰- تغییرات شدت جریان در طی فرآیند پاکسازی الکتروکینتیک ۸۶
- ۴-۱۱- بررسی مقدار پتانسیل زتا قبل و بعد از پاکسازی الکتروکینتیک ۹۰
- ۴-۱۲- تغییرات جریان الکترواسمز در طول فرآیند الکتروکینتیک ۹۱
- ۴-۱۳- تعیین مقدار تحرک یونی، تحرک یونی مؤثر و نرخ جریان الکترواسمز ۹۶
- ۴-۱۴- مقایسه میزان حذف عناصر بالقوه سمّی توسط عوامل شیمیایی مختلف ۹۷
- ۴-۱۵- کانی‌شناسی نمونه‌ی خاک بعد از انجام آزمایش الکتروکینتیک ۹۹

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

- ۵-۱- نتیجه‌گیری ۱۰۲

۵-۲- پیشنهادها ۱۰۵

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱- نقشه راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه ۴
- شکل ۱-۲- نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه ۶
- شکل ۱-۳- مجاورت سد باطله فرآوری به زمین‌های کشاورزی ۸
- شکل ۱-۳- تصویر موقعیت‌های مکانی ایستگاه‌های نمونه‌برداری ۳۹
- شکل ۲-۳- تصویر سلول الکتروکینتیک متصل به منبع تغذیه در حال پاک‌سازی خاک ۵۴
- شکل ۱-۴- قرار گیری نمونه‌ها بر روی مثلث طبقه‌بندی بافت خاک ۶۲
- شکل ۲-۴- تعیین PZC ۶۶
- شکل ۳-۴- نتایج استخراج ترتیبی خاک کشاورزی ۷۳
- شکل ۴-۴- نتایج استخراج ترتیبی باطله فرآوری ۷۳
- شکل ۴-۵- تغییرات pH در طی پاک‌سازی الکتروکینتیک با استفاده از NaOH ۷۷
- شکل ۴-۶- درصد حذف عناصر بالقوه سمّی بعد از پاک‌سازی الکتروکینتیک توسط NaOH ۷۸
- شکل ۴-۷- تغییرات pH در طی پاک‌سازی الکتروکینتیک با استفاده از Na₂EDTA ۸۰
- شکل ۴-۸- درصد حذف عناصر بالقوه سمّی بعد از پاک‌سازی الکتروکینتیک توسط Na₂EDTA ۸۱
- شکل ۴-۹- تغییرات pH در طی پاک‌سازی الکتروکینتیک با استفاده از استیک اسید ۸۲
- شکل ۴-۱۰- درصد حذف عناصر بالقوه سمّی بعد از پاک‌سازی الکتروکینتیک توسط استیک اسید ۸۳
- شکل ۴-۱۱- تغییرات pH در طی پاک‌سازی الکتروکینتیک با استفاده از NH₂OH.HCl ۸۴
- شکل ۴-۱۲- درصد حذف عناصر بالقوه سمّی بعد از پاک‌سازی توسط NH₂OH.HCl ۸۴
- شکل ۴-۱۳- تغییرات pH در پاک‌سازی الکتروکینتیک با استفاده از سولفوریک اسید ۸۵
- شکل ۴-۱۴- درصد حذف عناصر بالقوه سمّی بعد از پاک‌سازی الکتروکینتیک توسط سولفوریک اسید ۸۶
- شکل ۴-۱۵- تغییرات شدت جریان در طی پاک‌سازی الکتروکینتیک توسط سدیم هیدروکسید ۸۸
- شکل ۴-۱۶- تغییرات شدت جریان در طی پاک‌سازی الکتروکینتیک توسط Na₂EDTA ۸۸
- شکل ۴-۱۷- تغییرات شدت جریان در طی پاک‌سازی الکتروکینتیک توسط استیک اسید ۸۹

- شکل ۴-۱۸- تغییرات شدت جریان در طی پاکسازی الکتروکینتیک توسط سولفوریک اسید ۹۰.....
- شکل ۴-۱۹- تغییرات شدت جریان در طی پاکسازی الکتروکینتیک توسط $\text{NH}_2.\text{OH}, \text{HCl}$ ۹۰.....
- شکل ۴-۲۰- نمودار تغییرات جریان الکترواسمز در پاکسازی الکتروکینتیک توسط NaOH ۹۳.....
- شکل ۴-۲۱- تغییرات جریان الکترواسمز طی پاکسازی الکتروکینتیک توسط Na_2EDTA ۹۴.....
- شکل ۴-۲۲- تغییرات جریان الکترواسمز طی پاکسازی الکتروکینتیک توسط استیک اسید ۹۴.....
- شکل ۴-۲۳- تغییرات جریان الکترواسمز طی پاکسازی الکتروکینتیک توسط سولفوریک اسید ۹۵.....
- شکل ۴-۲۴- تغییرات جریان الکترواسمز طی پاکسازی الکتروکینتیک توسط $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$ ۹۶.....
- شکل ۴-۲۵- درصد حذف آرسنیک توسط عوامل شیمیایی مختلف در آزمایش الکتروکینتیک ۹۸.....
- شکل ۴-۲۶- درصد حذف کادمیم توسط عوامل شیمیایی مختلف در آزمایش الکتروکینتیک ۹۸.....
- شکل ۴-۲۷- درصد حذف سرب توسط عوامل شیمیایی مختلف در آزمایش الکتروکینتیک ۹۹.....
- شکل ۴-۲۸- درصد حذف روی توسط عوامل شیمیایی مختلف در آزمایش الکتروکینتیک ۹۹.....

فهرست جدول‌ها

جدول ۱-۲- روش‌های پاکسازی فلزات سنگین از خاک‌های آلوده.....	۱۵
جدول ۱-۳- موقعیت جغرافیایی نمونه‌ها.....	۴۰
جدول ۲-۳- رده‌بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی	۴۹
جدول ۳-۳- میزان آلودگی خاک بر اساس مقادیر شاخص زمین انباشت.....	۵۰
جدول ۵-۳- میزان آلودگی خاک بر اساس مقادیر شاخص تک عاملی	۵۱
جدول ۶-۳- میزان آلودگی خاک بر اساس مقادیر شاخص آلودگی ترکیبی توسعه‌یافته	۵۱
جدول ۴-۳- رده‌بندی خاک‌ها بر اساس کد ارزیابی خطر.....	۵۳
جدول ۷-۳- شرایط آزمایش الکتروکینتیک	۵۵
جدول ۱-۴- بافت نمونه‌های خاک	۶۱
جدول ۲-۴- رده‌بندی خاک‌ها بر مبنای pH.....	۶۳
جدول ۳-۴- pH، ماده آلی و کربنات نمونه‌های خاک.....	۶۳
جدول ۴-۴- رده‌بندی CEC خاک	۶۵
جدول ۵-۴- کانی‌شناسی نمونه خاک قبل از آزمایش الکتروکینتیک	۶۷
جدول ۶-۴- غلظت کل عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه	۶۸
جدول ۷-۴- میزان ضرایب غنی‌شدگی	۶۹
جدول ۸-۴- میزان آلودگی فلزات بر حسب مقدار I_{geo}	۷۰
جدول ۹-۴- میزان p_i در سایت‌های مختلف نمونه‌برداری.....	۷۰
جدول ۱۰-۴- مقادیر CPI برای عناصر بالقوه سمّی در سایت‌های نمونه‌برداری	۷۱
جدول ۱۱-۴- مقادیر ضریب تحرک عناصر بالقوه سمّی مورد مطالعه	۷۶
جدول ۱۲-۴- مقدار پتانسیل زتا قبل و بعد از پاکسازی الکتروکینتیک.....	۹۰
جدول ۱۳-۴- ضریب دیفیوژن ملکولی، تحرک یونی و تحرک یونی مؤثر عناصر	۹۷
جدول ۱۴-۴- کانی‌شناسی نمونه خاک بعد از پاک‌سازی الکتروکینتیک توسط Na_2EDTA	۱۰۰

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه و بیان مسأله

هرساله میلیون‌ها تن باطله‌ی خطرناک در جهان تولید می‌شود و مکان‌های متعددی در سراسر جهان، توسط عناصر بالقوه سمّی، ترکیبات رادیواکتیو و دیگر مواد خطرناک موجود در این باطله‌ها آلوده می‌شوند. این آلودگی تأثیر به سزایی بر کیفیت آب، خاک و اکوسیستم‌های وابسته به آن‌ها دارد. در میان آلاینده‌های زیست‌محیطی، عناصر بالقوه سمّی به دلیل غیرقابل تجزیه بودن و دارا بودن اثرات فیزیولوژیکی بر بدن موجودات زنده، حتی در غلظت‌های کم، از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشند. این عناصر به دلیل تحرک کم به مرور زمان در خاک انباشته می‌شوند. انباشت این عناصر در خاک، درنهایت باعث ورود آن‌ها به چرخه‌ی غذایی و تهدید سلامت انسان و سایر موجودات زنده می‌شود. بنابراین پایش آلودگی خاک در محدوده‌های معدنی و ارائه راه‌حل‌های کارآمد برای حذف آلاینده‌ها از خاک، برای حفظ کیفیت محیط‌زیست ضروری است (Virkutyte et al., 2002).

در سال‌های اخیر روش‌های گوناگونی برای پاک‌سازی خاک‌های آلوده مورد بررسی قرار گرفته است که برخی از این روش‌ها عبارتند از: پاک‌سازی زیستی، شستشوی شیمیایی خاک، استخراج بخار خاک و روش پاک‌سازی الکتروکینتیک. روش الکتروکینتیک، روشی درجا برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی از خاک است که در مقیاس آزمایشگاهی و پایلوت مورد بررسی قرار می‌گیرد. این روش در خاک‌های آلوده و با به کار بردن جریان الکتریکی مستقیم انجام می‌شود؛ به این صورت که برای پاک‌سازی خاک-های آلوده، دو الکترود (کاتد و آند) درون توده‌ی خاک قرار داده می‌شود و جریان الکتریکی مستقیمی از بین آن‌ها عبور داده می‌شود. در نتیجه عبور جریان بین کاتد و آند، یون‌ها به سمت الکترودها حرکت می‌کنند و در الکترودها متمرکز می‌شوند. یون‌های با بار مثبت به سمت کاتد و یون‌های با بار منفی به سمت آند حرکت می‌کنند. در فرآیند الکتروکینتیک آلاینده‌ها از طریق سه مکانیسم اصلی حرکت می‌کنند که عبارتند از: مهاجرت الکتریکی، الکترواسمز و الکتروفورز. مهاجرت الکتریکی شامل انتقال یون‌ها و کمپلکس‌های یونی به الکترودهای با بار مخالف می‌باشد. الکترواسمز عبارت است از حرکت

آب موجود در حفرات خاک اشباع، از آند به سمت کاتد. الکتروفورز نیز شامل انتقال ذرات باردار تحت تأثیر میدان الکتریکی می‌باشد. برای افزایش کارایی این روش و افزایش انحلال‌پذیری عناصر بالقوه سمّی، می‌توان از عوامل کی‌لیتی کننده شیمیایی مختلف مانند ¹EDTA و یا ²NTA استفاده کرد (Virikutyte et al., 2002).

۲-۱- ضرورت انجام تحقیق و هدف از انجام پژوهش

معدن سرب و روی ایرانکوه، سومین معدن بزرگ سرب و روی ایران می‌باشد. این معدن به‌صورت روباز استخراج شده و یکی از تولیدکنندگان عمده‌ی سرب و روی در ایران است. کنسانتره سرب و روی توسط فرآیند فلوتاسیون (شناورسازی) و در کارخانه فرآوری مجتمع معدنی ایرانکوه تولید می‌شود. این فرآیند باعث تولید حجم قابل‌توجهی باطله فرآوری می‌شود که در سدهای باطله اطراف معدن دورریزی شده‌اند. با توجه به شکل ۱-۳ سدهای باطله در مجاور زمین‌های کشاورزی در این منطقه واقع شده‌اند. مطالعات پیشین (داوودی‌فرد ۱۳۹۲، رخ‌بر ۱۳۹۵) نشان می‌دهد که خاک‌های کشاورزی به عناصر بالقوه سمّی سرب، آنتیموان، آرسنیک، کادمیم و روی آلوده می‌باشند متوسط غلظت عناصر سرب، آنتیموان، آرسنیک، کادمیم و روی در خاک‌های مجاور منطقه معدنی ایرانکوه به ترتیب ۱۰۰۰، ۵۸، ۲۵، ۴ و ۳۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد (داوودی‌فرد، ۱۳۹۲)، که از حداکثر غلظت مجاز این عناصر در خاک‌های غیر آلوده بسیار بالاتر است. روی به‌عنوان یک فلز ضروری برای انسان و گیاه شناخته شده که فعالیت‌های بیولوژیکی را تسهیل می‌کند، اما اگر غلظت آن در محیط بیش از حد افزایش یابد، می‌تواند مشکلات جدی را برای سلامتی به بار آورد. سایر عناصر ذکرشده، فاقد هرگونه نقش بیولوژیکی مثبت برای گیاهان و جانوران بوده و غلظت اندک آن‌ها در محیط می‌تواند خطرات جدی را برای بوم سامانه منطقه به وجود آورد. بنابراین ارائه راهکارهای کارآمد برای پاک‌سازی خاک-

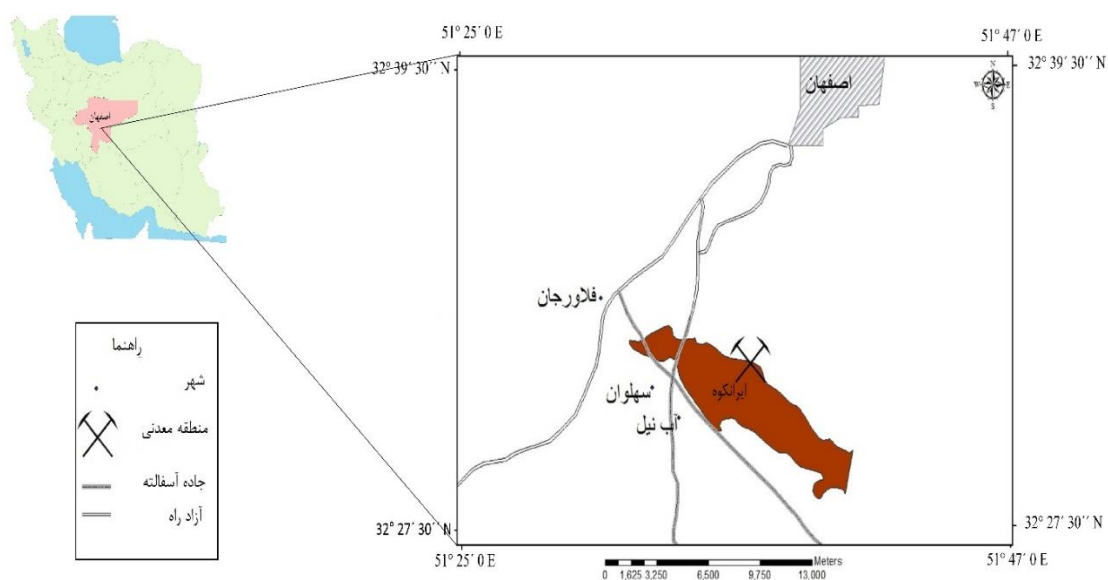
1- Ethylenediaminetetraacetic acid
2-Nitrilotriacetic acid

های آلوده اطراف معدن سرب و روی ایرانکوه از اهمیت بالایی برخوردار است. اهداف اصلی این پژوهش عبارتند از:

- ۱- بررسی ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی خاک کشاورزی و باطله‌های معدنی در محدوده مورد مطالعه.
- ۲- بررسی گونه‌سازی عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک و باطله.
- ۳- بررسی قابلیت روش الکتروکینتیک برای حذف عناصر بالقوه سمی از باطله‌های معدنی و خاک‌های آلوده اطراف معدن ایرانکوه، توسط محلول‌های شیمیایی افزایش‌دهنده راندمان روش.

۱-۳- موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه

مجتمع معدنی ایرانکوه در ۲۰ کیلومتری جنوب غرب اصفهان و در طول جغرافیایی $51^{\circ} 28'$ تا $51^{\circ} 35'$ شرقی و عرض جغرافیایی $32^{\circ} 26'$ تا $32^{\circ} 32'$ شمالی واقع شده است. با توجه به شکل ۱-۱ برای رسیدن به مجتمع معدنی ایرانکوه باید از کیلومتر ۱۲ آزادراه ذوب‌آهن وارد جاده آسفalte پیربکران شد و پس از طی کردن ۸ کیلومتر و عبور از گردنه آب‌نیل وارد جاده فرعی مجتمع معدنی ایرانکوه شد.



شکل ۱-۱- نقشه راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه

۱-۴- آب و هوای منطقه مورد مطالعه

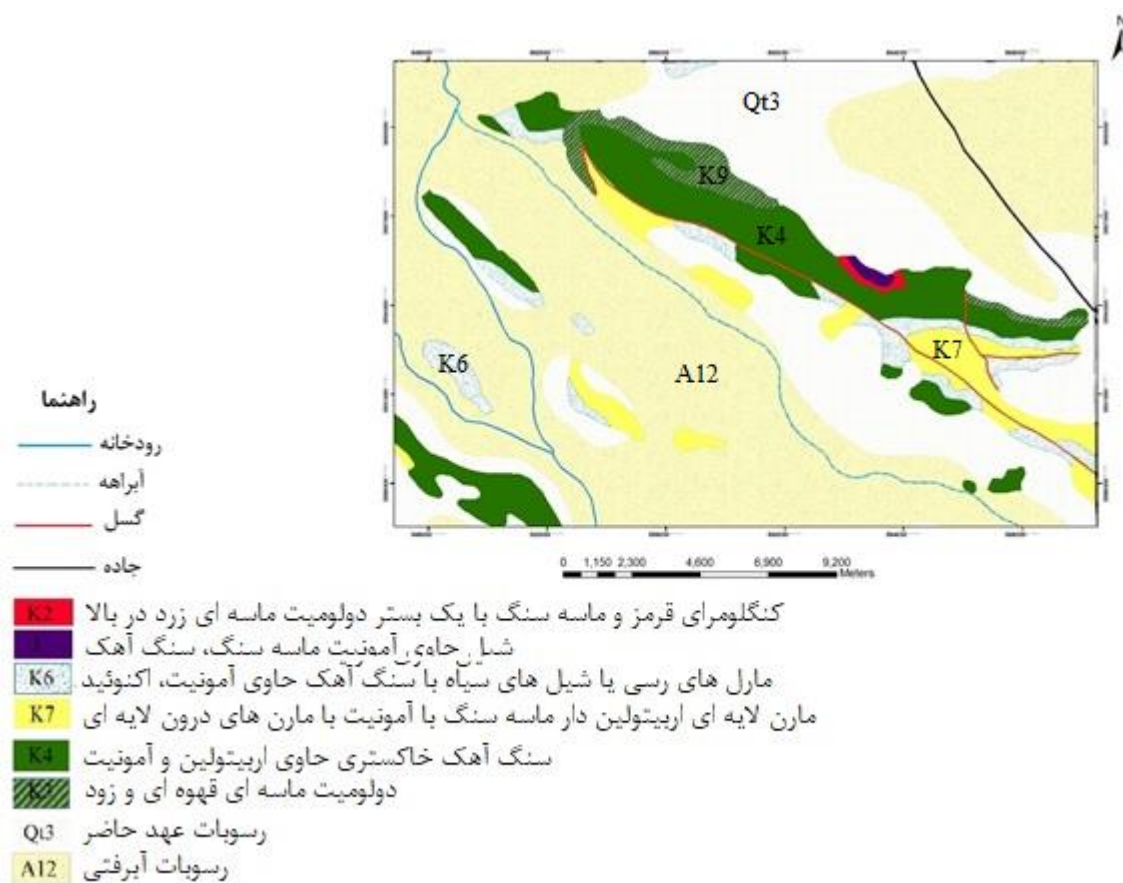
بر اساس داده‌های ایستگاه هواشناسی شهر اصفهان، متوسط درجه حرارت سالانه در این منطقه ۱۴/۵ درجه سانتی‌گراد و متوسط میزان بارندگی سالانه ۱۴۰ میلی‌متر می‌باشد. بیشترین و کمترین مقدار بارندگی در منطقه به ترتیب در آذرماه و تیرماه رخ می‌دهد. جهت باد غالب سالانه در منطقه مورد مطالعه، غربی (از سمت غرب) و جنوب غربی (از سمت جنوب غرب) است. وزش بادهای جنوب غربی بیشتر در آبان ماه بوده و در سایر ماه‌های سال جهت باد غالب غربی است. متوسط سرعت باد غالب نیز به ۴/۵ متر بر ثانیه می‌رسد. بر اساس داده‌های بارش و دما، اقلیم منطقه خشک و نیمه خشک است.

۱-۵- موقعیت زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

منطقه ایرانکوه از نظر زمین‌شناسی در زون ساختاری سنندج - سیرجان و در حاشیه غربی زون ایران مرکزی قرار گرفته است و یکی از ذخایر سرب و روی در کمربند کانه‌زایی اصفهان - ملایر محسوب می‌شود. قدیمی‌ترین رخنمون‌های سنگی در منطقه ایرانکوه، شیل‌های ورقه‌ای سبز - قهوه‌ای تا خاکستری تیره، لایه‌هایی به سن ژوراسیک زیرین می‌باشند که در محدوده معدنی گوشفیل مشاهده می‌شوند. این شیل‌ها از ایلیت، آلبیت و کوارتز تشکیل شده‌اند و در آن‌ها باریت‌های شکافه‌پرکن یافت می‌شود. کانه‌زایی کانسار ایرانکوه از نوع چینه‌کران است و در توالی چین‌خورده کربناتی کرتاسه پایینی رخ داده است (Rastad, 1981).

کانه‌زایی سرب و روی در معدن ایرانکوه احتمالاً از تیپ دره می‌سی‌سی‌پی می‌باشد. سنگ‌های دربرگیرنده کانسنگ ایرانکوه، دولومیت‌ها و سنگ‌های آهکی کرتاسه زیرین (بارمین - آپسین) هستند که با یک نبود رسوب‌گذاری به‌صورت دگر شیب، بر روی توالی شیل و ماسه‌سنگ ژوراسیک قرار

گرفته و دارای ضخامتی حدود ۱ کیلومتر هستند (Ghazban et al., 1994). شکل ۱-۲ نقشه زمین-شناسی محدوده مورد مطالعه را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۲- نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه (برگرفته از نقشه ۱:۲۵۰۰۰۰ اصفهان)

۱-۶- کانی‌شناسی ذخیره معدنی ایرانکوه

بر اساس مطالعات غضبان و همکاران (۱۹۹۴) بر روی کانی‌شناسی در منطقه معدنی ایرانکوه، توده‌ی معدنی شامل کانی‌های اصلی اسمیت‌زونیت ($ZnCO_3$)، سروزیت ($PbCO_3$)، اسفالریت (ZnS) و گالن (PbS) است. کانی‌های فرعی عبارت‌اند از: پیریت و مارکازیت (FeS_2)، کالکوپیریت ($FeCuS_2$).

همی‌مورفیت $(\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH}_2)\cdot\text{H}_2\text{O})$ ، زینکیت (ZnO) ، مالاکیت $(\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH}_2))$ ، هماتیت (Fe_2O_3) ، لیمونیت و گوتیت $(\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$ ، باریت (BaSO_4) ، ژیپس (CaSO_4) ، دولومیت $(\text{Ca}\cdot\text{Mg}(\text{CO}_3)_2)$ و کوارتز (SiO_2) (Ghazban et al., 1994).

۷-۱ روش انجام تحقیق

۱- مطالعات کتابخانه‌ای شامل بررسی تحقیقات مشابه انجام گرفته در ایران و سایر نقاط جهان، مطالعه گزارش‌ها، نقشه‌ها و مستندات موجود.

۲- نمونه‌برداری از خاک‌های کشاورزی اطراف معدن، باطله‌های فرآوری، سنگ‌های باطله و تهیه نمونه معرف.

۳- تعیین غلظت کل و بررسی گونه‌سازی عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های خاک و باطله.

۴- بررسی پارامترهای فیزیکی- شیمیایی نمونه‌های خاک و باطله (pH، ماده آلی، میزان کربنات و ظرفیت تبادل کاتیونی).

۵- بررسی شاخص‌های ژئوشیمیایی آلودگی خاک.

۶- به‌کارگیری روش الکتروکینتیک و بررسی کارایی این روش برای حذف عناصر بالقوه سمّی.

۷- تحلیل داده‌ها و ارائه گزارش نهایی.



شکل ۱-۳- مجاورت سد باطله فرآوری به زمین‌های کشاورزی

فصل دوم

مروری بر مطالعات پیشین

۲-۱- مقدمه

به رغم رشد سریع دانش و فناوری بشری، متأسفانه محیط زیست انسان در اثر فعالیت های مختلف بشری، در وضعیت بسیار پیچیده و بحرانی قرار گرفته است. بنابراین بررسی های دقیق جهت شناسایی و رفع آلودگی های زیست محیطی ضروری است. در این میان خاک نیز به عنوان بخشی فعال از محیط-زیست که ارتباط تنگاتنگی با فعالیت های بشری دارد، از این آلودگی ها مصون نبوده است. مهم ترین راه کار پس از آلودگی سایت های آلوده، پاک سازی آن ها می باشد. امروزه تعداد مکان های آلوده که به دلیل عدم آگاهی در زمینه اثرات زیست محیطی از فعالیت های صنعتی گذشته، نتیجه شده و می شوند بسیار زیاد است. در این فصل آلودگی خاک به فلزات سنگین و روش های پاک سازی خاک به ویژه روش الکتروکینتیک و همچنین به مطالعات انجام شده در ارتباط با روش الکتروکینتیک پرداخته می-شود.

۲-۲- اهمیت خاک

خاک یکی از منابع مهم و ارزشمند طبیعت است که شامل ترکیبات آلی و معدنی می باشد و علاوه بر آن ویژگی های فیزیکی- شیمیایی و بیولوژیکی خاص خود را دارد. ترکیب متنوع خاک به عوامل گوناگونی مانند شرایط اقلیمی و سنگ مادر بستگی دارد. خاک از سه فاز اصلی جامد (شامل مواد معدنی و آلی)، مایع و گاز تشکیل شده است. ویژگی های خاک در نتیجه ی واکنش های فیزیکی- شیمیایی رخ داده در این فازها است. علاوه بر ترکیب شیمیایی اجزای خاک، ساختار کانی ها و حالت پراکندگی آنها از عوامل مؤثر بر ویژگی های خاک هستند. اگرچه عناصر جزئی، بخش بسیار کوچکی از فاز جامد خاک را تشکیل می دهند، اما نقش مهمی در حاصل خیزی خاک دارند (Kabata Pendias, 2011).

حدود ۹۵ درصد غذای انسان از خاک تأمین می شود؛ بنابراین بدون داشتن خاکی سالم، حیات و زندگی بر روی زمین امکان پذیر نخواهد بود. با توجه به سمیت عناصر بالقوه سمی، عوارض جانبی

آن‌ها ممکن است به ارگانیسم‌های خاک و گیاهان آسیب جدی وارد کند. در حال حاضر، تهدید اکولوژی خاک و محصولات کشاورزی جدی به نظر می‌رسد. عناصر بالقوه سمی برخلاف ترکیبات آلی، در محیط زیست تجزیه نمی‌شوند و می‌توانند برای مدت طولانی در خاک باقی بمانند و در نتیجه اثرات جدی بر محیط زیست و سلامتی موجودات بر جا گذارند (Zhou and Guo., 2015).

منابع عناصر بالقوه سمی در خاک‌های آلوده عبارتند از: مصرف کودهای شیمیایی، آفت‌کش‌ها، آبیاری با آب‌های زیرزمینی آلوده، فرآیندهای معدن‌کاری و ذوب فلز، دفن زباله‌های صنعتی، آلودگی جو (Wuana and Okieimen., 2011).

برای حفاظت از خاک و احیای اکوسیستم‌های وابسته به خاک آلوده به عناصر بالقوه سمی، شناسایی و طبقه‌بندی آلاینده‌ها و پاک‌سازی خاک توسط روش‌های کارآمد ضروری است. به منظور پاک‌سازی خاک‌های آلوده باید اطلاعات کاملی در رابطه با گونه‌سازی و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی در خاک، منبع آلودگی و اثرات سلامتی و زیست محیطی عناصر بالقوه سمی به دست آورد (Wuana and Okieimen., 2011).

۲-۳- اثرات زیست محیطی عملیات معدنکاری

فعالیت‌های معدن‌کاری یکی از خطرناک‌ترین فعالیت‌های انسانی در جهان می‌باشد و آثار مخرب آن بر محیط زیست، چندین دهه است که به اثبات رسیده است. به طور کلی فعالیت‌های معدن‌کاری با تولید و دورریزی باطله‌های معدنی و فرآوری در ارتباط است و اغلب موجب به وجود آمدن مشکلات زیست محیطی می‌شود (Forghani et al., 2015).

اثرات اصلی معدن‌کاری بر زمین می‌تواند قبل از شروع عملیات معدنکاری، در طی آن و پس از آن رخ دهد و شامل موارد زیر باشد: از دست رفتن پوشش گیاهی، ساخت جاده‌های دسترسی، حفر معادن روباز بزرگ، ایجاد توده‌های باطله و سدهای باطله فرآوری، فرونشست زمین و تخریب زیستگاه‌های طبیعی. مراحل مختلف معدن‌کاری شامل اکتشاف و بهره‌برداری، فرآوری و کانه‌آرایی، ذوب و استحصال

می‌باشد. اقلیم، توپوگرافی، نحوه معدنکاری و کانه‌آرایی در نوع آلاینده‌های ره‌اشده و میزان انتشار آن‌ها از منطقه معدنی یا سدهای باطله خاص نقش دارند. به دنبال استخراج و فرآوری معادن سرب و روی، حجم انبوهی از باطله‌های معدنی و فرآوری تولید می‌شود. دورریزی باطله‌های معدنی یکی از مهم‌ترین مسائل زیست‌محیطی است که با افزایش استخراج و کشف فلزات و همچنین بهره‌برداری از ذخایر معدنی کم‌عیارتر تبدیل به مشکلی جدی‌تر شده است. اثرات زیست‌محیطی سدهای باطله به علت پایین بودن pH آن‌ها، کم بودن مقدار ماده آلی، کمبود یا نبود پوشش گیاهی و بالا بودن غلظت عناصر بالقوه سمّی به وجود می‌آید. عناصر بالقوه سمّی ممکن است توسط زهاب اسیدی معدن و یا گردوغبار از سدهای باطله به خاک‌های اطراف منتقل شوند؛ بنابراین باطله‌های معدنی یکی از مهم‌ترین منابع آلودگی خاک هستند (Forghani et al., 2015).

۲-۴- آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمّی توسط باطله‌های معدنی

آلودگی خاک‌های کشاورزی اطراف مناطق معدنی به عناصر بالقوه سمّی، به مسئله‌ای اساسی در سراسر جهان تبدیل شده است. عناصر بالقوه سمّی ممکن است به صورت طبیعی در بستر خاک وجود داشته باشند و یا از طریق منابع مختلفی مانند فعالیت‌های کشاورزی، فعالیت‌های صنعتی و فعالیت‌های معدنکاری وارد محیط خاک شوند. در میان این عوامل، فعالیت‌های معدنکاری به عنوان یکی از عوامل انسان‌زاد با تأثیر خیلی زیاد بر محیط‌زیست در نظر گرفته می‌شود. دورریزی باطله‌های حاصل از استخراج و فرآوری ماده معدنی در پیرامون مناطق معدنی، بدون در نظر گرفتن تمهیدات زیست-محیطی و مهندسی، اثرات بسیار منفی را بر اکوسیستم‌های اطراف به جا خواهد گذاشت و باعث آلودگی محیط پیرامون خواهد شد. تشخیص شدت آلودگی و غلظت عناصر بالقوه سمّی در سدهای باطله، مسئله‌ای اساسی برای مدیریت محیط‌زیست و پاک‌سازی آن است (Zhou and Guo, 2015).

۲-۵- اثرات فلزات بالقوه سمّی بر سلامتی

در صورتی که غلظت عناصر بالقوه سمّی مانند سرب، آلومینیم، جیوه، مس، کادمیم، روی، نیکل، آرسنیک، کروم، مس، کبالت و آنتیموان در بخش‌های مختلف محیط زیست از استانداردهای جهانی بالاتر باشد، این عناصر برای محیط‌زیست و سلامتی موجودات زنده خطرناک و سمّی تلقی می‌شوند. علت اصلی پرخطر بودن عناصر بالقوه سمّی، عدم متابولیزه شدن آن‌ها در بافت‌های بدن انسان می‌باشد. درواقع عناصر بالقوه سمّی پس از ورود به بدن دفع نشده و در بافت‌های بدن انباشته می‌شوند، همین امر موجب بروز بیماری‌ها و عوارض متعددی در بدن می‌شود. ازجمله‌ی این بیماری‌ها می‌توان به اختلالات عصبی، انواع سرطان‌ها، فقر مواد مغذی، به هم خوردن تعادل هورمونی و پوکی استخوان اشاره نمود (Duruibe et al., 2007).

۲-۵-۱- سرب

به‌طور طبیعی سرب با غلظت‌های متفاوت در سنگ‌ها وجود دارد و با هوازگی و فرسایش شیمیایی کانی‌ها به محیط خاک، آب و هوا وارد می‌شود و درنهایت، با ورود به گیاهان، به زنجیره‌ی غذایی موجودات زنده راه می‌یابد. به‌طور طبیعی آلودگی گیاهان به سرب در مناطقی که خاک از سنگ‌های غنی از سرب تشکیل شده باشد رخ می‌دهد. بیش از ۵۰ درصد سرب معدنی استنشاق شده، جذب ریه‌ها می‌شود. نیمه‌عمر سرب در خون حدود ۱ ماه و در اسکلت ۲۰-۳۰ سال است. قرارگیری در معرض سرب معدنی باعث ایجاد آسیب‌های خونی و مغزی در بزرگسالان و به‌ویژه در کودکان می‌شود (Jarup, 2003).

۲-۵-۲- روی

روی فلزی سنگین، بالقوه سمّی و متحرک است که در pHهای اسیدی و خنثی به شکل حل‌شده وجود دارد. روی به‌عنوان یک عنصر جزئی در مقادیر میلی‌گرم و میکروگرم برای بقای حیات انسان و سایر موجودات زنده لازم است. کمبود روی اثرات منفی بر رشد موجودات بر جای می‌گذارد، با این

حال اگر مقدار زیادی روی وارد بدن شود، باعث آسیب به مخاط دهان و ناراحتی‌های شدید دستگاه گوارش به‌ویژه معده و روده می‌شود (Evanko and Dzombak, 1997).

۲-۵-۳- کادمیم

کادمیم معمولاً در پوسته زمین همراه با کانی‌های حاوی روی یافت می‌شود. کادمیم جذب مواد آلی موجود در خاک می‌شود و جذب آن از طریق غذا افزایش می‌یابد. کادمیم جذب شده، از طریق خون در بدن به گردش در می‌آید و این امر اثرات آن را در بدن افزایش می‌دهد. کادمیم در کلیه‌ها تجمع می‌کند و باعث اختلال فرآیند تصفیه می‌شود. این امر باعث دفع پروتئین‌های ضروری و قند از بدن می‌شود و به کلیه آسیب می‌رساند. دفع کادمیم تجمع یافته در کلیه به مدت زمان زیادی نیاز دارد (Jarup, 2003).

۲-۵-۴- آرسنیک

به‌طور عمده قرار گرفتن در معرض آرسنیک از طریق آب آشامیدنی و مواد غذایی می‌باشد. خاک‌های آلوده مانند باطله‌های معدنی منبع بالقوه آرسنیک هستند. جذب آرسنیک از طریق استنشاق بسیار وابسته به انحلال‌پذیری و اندازه ذرات آن دارد. ترکیبات آرسنیک محلول به‌راحتی توسط دستگاه گوارش جذب می‌شوند. قرار گرفتن در معرض آرسنیک می‌تواند باعث ایجاد اختلالات کبدی و کلیوی، اختلالات قلب و عروق و همچنین ابتلا به سرطان پوست شود (Jarup, 2003).

۲-۶- پاک‌سازی خاک‌های آلوده

حفظ محیط‌زیست و پاک‌سازی آن برای دستیابی به توسعه پایدار، امری ضروری است و حفاظت از محیط‌زیست در برابر آلاینده‌ها، نیازمند شناخت صحیح انواع آلاینده‌ها، تأثیر آن‌ها بر محیط‌زیست و روش‌های پاک‌سازی آن‌ها است. تشخیص خطرپذیری مناطق آلوده و تعیین مناطق دارای اولویت برای پاک‌سازی، به عوامل متعدد همچون نوع آلاینده‌ها، گسترش آلودگی، غلظت آلاینده‌ها و تأثیر آن‌ها بر

سلامتی انسان بستگی دارد. در پاکسازی مناطق آلوده از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود که عبارتند از: روش‌های زیستی، روش‌های شیمیایی و روش‌های فیزیکی و حرارتی. با توجه به شرایط محیطی و نوع و میزان آلودگی ممکن است پاکسازی به صورت برجا و نابرجا انجام می‌شود. در جدول ۱-۲ انواع روش‌های پاکسازی خاک از فلزات سنگین ارائه شده است.

جدول ۱-۲- روش‌های پاکسازی فلزات سنگین در خاک‌های آلوده (Wuana and Okieimen., 2011)

روش پاکسازی	طبقه بندی
۱- سرپوش گذاری ۲- سدهای زیرسطحی	ایزوله کردن
۱- جامدسازی/ تثبیت سازی ۲- شیشه‌ای کردن	نامتحرک سازی
۱- پاکسازی شیمیایی ۲- پاکسازی توسط دیواره‌های نفوذپذیر ۳- پاکسازی زیستی (گیاه پالایی- فرایندهای بیوشیمیایی- شستشوی زیستی)	کاهش تحرک و سمیت
۱- شستشوی شیمیایی ۲- استخراج حرارتی فلزات ۳- الکتروکینتیک	جداسازی فیزیکی
	استخراج

۲-۷- روش الکتروکینتیک

پدیده‌ی الکتروکینتیک اولین بار در قرن ۱۹، وقتی رئوس^۳ جریان مستقیمی به مخلوط رس-آب وارد کرد، مشاهده شد. اگرچه هلمهولتز و مولوچووسکی^۴ اولین دانشمندانی بودند که تئوری مرتبط با سرعت الکترواسمز سیال و پتاسیل زتا، تحت اعمال جریان الکتریکی را مورد بررسی قرار دادند (Acar and Alshawbak, 1993). پاموکسو و همکاران (Pamukcu et al., 1992)، معادله‌ی هلمهولتز را ارائه کردند:

$$U_{EO} = \frac{\epsilon \zeta}{\mu} \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (\text{رابطه ۱-۲})$$

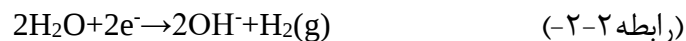
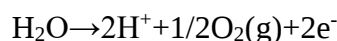
در این رابطه U_{EO} سرعت الکترواسمز، ϵ مقدار دی‌الکتریک سیال منفذی، μ ویسکوزیته‌ی سیال و $\frac{\partial \phi}{\partial x}$ گرادیان الکتریکی می‌باشد. وقتی که میدان‌های الکتریکی با جریان مستقیم به خاک‌های آلوده، توسط

3- Reuss

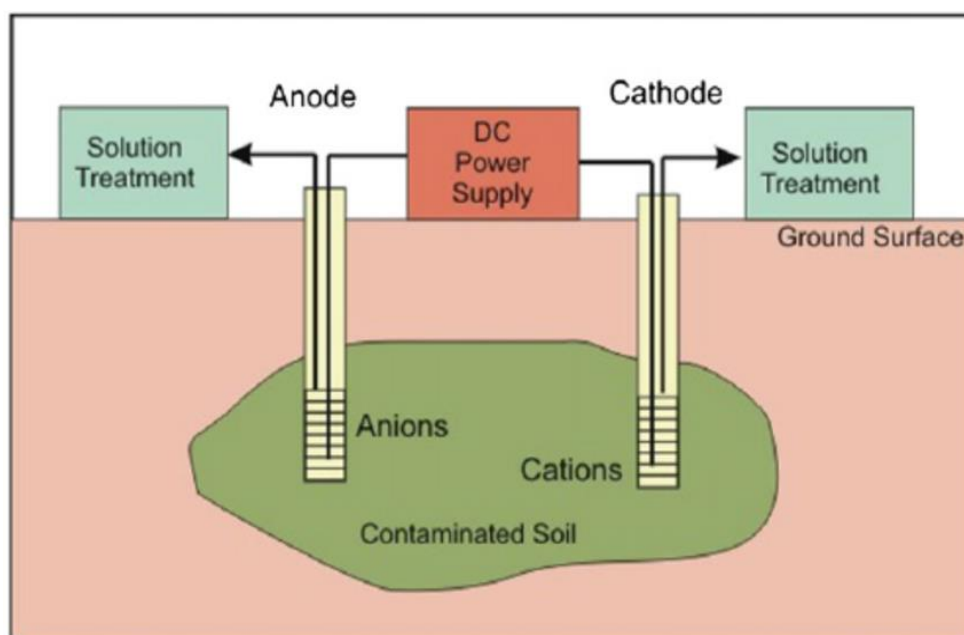
4- Helmholtz and Smoluchowski

الکترودهایی که در زمین جای گرفته‌اند اعمال شوند، یون‌های باردار مهاجرت می‌کنند. یون‌های مثبت جذب کاتد (الکتروود با بار منفی) و یون‌های منفی به سمت آند (الکتروود با بار مثبت) حرکت می‌کنند. گونه‌های غیریونی توسط جریان الکترواسمز، در طول جریان آب منتقل می‌شوند. شکل ۱-۲ فرآیند پاکسازی الکتروکینتیک را نشان می‌دهد. روش پاکسازی الکتروکینتیک در خاک‌های اشباع و غیراشباع کاربرد دارد (Virkutyte et al., 2002). تصفیه‌ی خاک به روش الکتروکینتیک به چندین مکانیسم بستگی دارد: ۱- همرفت، که توسط جریان الکترواسمز و گرادیان‌های هیدرولیکی بالا ایجاد شده است ۲- انتشار جبهه‌ی اسیدی به کاتد ۳- مهاجرت کاتیون‌ها و آنیون‌ها به سمت الکترودها (Acar and Alshawbak, 1993).

مهم‌ترین واکنش انتقال الکترون که در طول فرآیند الکتروکینتیک در الکترودها رخ می‌دهد، واکنش الکترولیز آب است (Virkutyte et al., 2002):



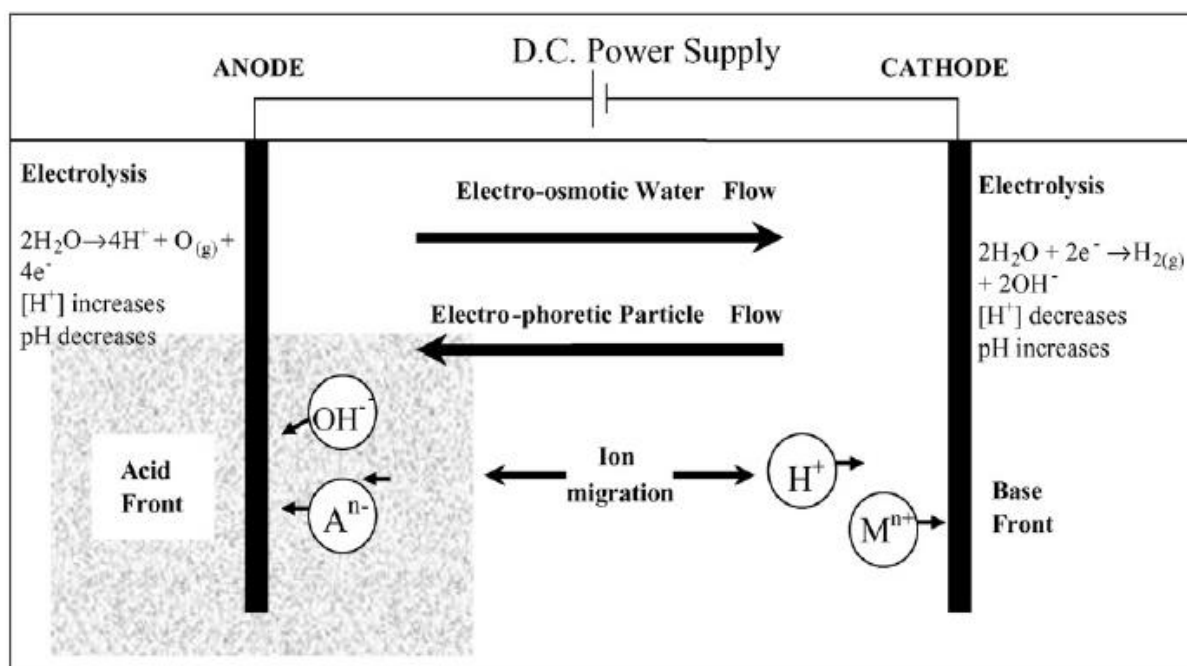
جبهه‌ی اسیدی تولید شده در آند، توسط مهاجرت الکتریکی، انتشار و همرفت به سمت کاتد حرکت می‌کند. یون‌های هیدروژن تولیدشده، pH نزدیک آند را کاهش می‌دهد. در همان زمان افزایش غلظت یون هیدروکسید، باعث افزایش pH در نزدیک کاتد می‌شود. اضافه کردن اسید تأثیر به سزایی بر پاکسازی الکتروکینتیک دارد. هدف اصلی پاکسازی الکتروکینتیک، مهاجرت آلاینده‌های زیرسطحی در میدان الکتریکی توسط مکانیسم‌های الکترواسمز، مهاجرت الکتریکی و الکتروفورز می‌باشد (Virkutyte et al., 2002).



شکل ۲-۱- پاکسازی الکتروکینتیک

۲-۷-۱- مکانیسم‌های حرکت آلاینده‌ها در طی فرآیند الکتروکینتیک

آلاینده‌ها در طول فرآیند الکتروکینتیک توسط سه مکانیسم اصلی مهاجرت الکتریکی، الکترواسمز و الکتروفورز حرکت می‌کنند. مهاجرت الکتریکی، مهاجرت گونه‌های یونی موجود در سیال خاک است که در این مکانیسم، کاتیون‌ها به سمت کاتد و آنیون‌ها به سمت آند حرکت می‌کنند. در خاک‌هایی که غلظت یون‌ها و نفوذپذیری خاک بالا باشد، مکانیسم مهاجرت الکتریکی برای حذف آلاینده‌ها مهم است (Gianis and Gidaracos, 2005). الکترواسمز، حرکت رطوبت خاک از آند به سمت کاتد، در سلول الکترونیکی است (Virkutyte et al., 2002). وقتی یک میدان الکتریکی در بین یک سوسپانسیون کلوئیدی قرار بگیرد، ذرات باردار به صورت الکترواستاتیکی به سمت یکی از الکترودها جذب شده و از الکتروود دیگر دفع می‌گردند. از آنجا که بیشتر ذرات خاک دارای بار منفی هستند، آن‌ها در سوسپانسیون متأثر از میدان الکتریکی خارجی به سمت آند حرکت می‌کنند. این پدیده (حرکت ذرات باردار یا کلوئیدها تحت تأثیر میدان الکتریکی) الکتروفورز نامیده می‌شود (Lockhart, 1983). شکل ۲-۲ مکانیسم حرکت آلاینده‌ها در خاک را در طی فرآیند الکتروکینتیک نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲- مکانیسم‌های حرکت آلاینده‌ها در طول فرآیند پاکسازی

برداشت آلاینده‌های تجمع‌یافته در الکترودها به روش‌های مختلفی صورت می‌گیرد که شامل موارد زیر می‌باشد:

- ۱- الکتروپلیت کردن در الکترود ۲- رسوب‌دهی یا هم‌رسوب‌دهی در الکترود ۳- پمپ کردن آب اطراف الکترود ۴- کمپلکس کردن با رزین‌های تبادل یون (Lee, 2000).

تراکم جریان الکتریکی در اثر عوامل زیر کاهش می‌یابد:

۱- قطبی شدن فعال: در طول فرآیند الکتروکینتیک، حباب‌های گازی هیدروژن و اکسیژن الکترودها را می‌پوشانند. این حباب‌ها مواد عایق خوبی هستند و هدایت الکتریکی و به دنبال آن جریان الکتریکی را کاهش می‌دهند.

۲- قطبی شدن مقاومت: بعد از فرآیند الکتروکینتیک، لایه‌ای سفید در سطح کاتد مشاهده می‌شود. این لایه ممکن است نمک‌های غیرمحلول و ناخالصی‌های جذب‌شده بر روی کاتد باشد که باعث کاهش هدایت و جریان الکتریکی می‌شود.

۳- قطبی شدن غلظت: یون‌های پروتون تولیدشده در آند، جذب کاتد می‌شوند و یون‌های هیدروکسیل تولید شده در کاتد، جذب آند می‌شوند. اگر این شرایط اسیدی و بازی خنثی نشود، شدت جریان الکتریکی کاهش می‌یابد (Acar and Alshawbak, 1993).

۲-۷-۲- پتانسیل زتا

اگر یک سوسپانسیون کلئیدی در یک میدان الکتریکی قرار گیرد، ذرات کلئید در یک جهت به سمت قطب مثبت حرکت می‌کنند و کاتیون‌ها هم در جهت عکس به سمت قطب منفی حرکت می‌کنند. پتانسیل الکتریکی گسترش‌یافته در محل‌های اتصال و برخورد قسمت‌های ثابت (کلئیدها) و متحرک (کاتیون‌ها) لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی، پتانسیل زتا نامیده می‌شود. پتانسیل زتا یک خاصیت منحصر به فرد کلئید نیست و با توجه به معادله زیر به پتانسیل سطح الکتریکی وابسته است (West and Stewart, 2000):

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{DE} V_e \quad (\text{رابطه ۲-۳})$$

در این فرمول: ζ پتانسیل زتا، η ویسکوزیته‌ی مایع، D ثابت دی‌الکتریک، E پتانسیل سطح الکتریکی و V_e سرعت جریان القا الکتریکی می‌باشد.

پتانسیل زتا به ضخامت لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی و پتانسیل سطح الکتریکی وابسته است که این عوامل تحت تأثیر pH، ثابت دی‌الکتریک، غلظت و ظرفیت یون‌ها هستند (West and Stewart, 2000).

۲-۷-۳- عوامل مؤثر بر کارایی فرآیند الکتروکینتیک

مهمترین عوامل مؤثر بر کارایی روش الکتروکینتیک عبارتند از:

۱- نوع خاک: خاک‌هایی که رطوبت و درجه اشباع بالایی دارند، برای فرآیند الکترواسمز و مهاجرت یونی شرایط مناسب‌تری را ایجاد می‌کنند. خاک‌های حاوی ایلیت، مونت‌موریلونیت و کائولینیت دارای

خاصیت بافری بالاتری نسبت به دیگر خاک‌ها هستند، بنابراین نیاز به مواد شیمیایی بیشتری برای افزایش حلالیت و واجذب آلاینده‌ها از ذرات خاک دارند. وجود کربنات و همتایت در خاک کارایی روش الکتروکینتیک را کاهش می‌دهد.

۲- نوع آلاینده: قدرت پیوند بین ذرات خاک و آلاینده‌ها، با توجه به نوع آلاینده متفاوت است. به طور مثال فلز سرب نسبت به روی و کادمیم پیوند قوی‌تری با ذرات خاک دارد.

۳- شدت جریان و ولتاژ: مناسب‌ترین ولتاژ ۱ تا ۱۰ آمپر بر مترمربع تعیین شده‌است. مقدار شدت جریان الکتریکی بر حسب خصوصیات خاک، فاصله الکترودها و زمان مورد نیاز برای پاک‌سازی خاک تعیین می‌شود (Virkutyte et al., 2002).

۴- عوامل شیمیایی افزایش‌دهنده راندمان باید دارای ویژگی‌های زیر باشند: عدم ایجاد ترکیبات غیر محلول در اثر واکنش با آلاینده‌های مختلف در pH های مختلف، ایجاد کمپلکس‌های محلول با آلاینده‌ها، پایداری در گستره‌ی وسیعی از pH ها، تمایل به تشکیل کمپلکس با آلاینده‌ها در مقایسه با تمایل به اتصال به ذرات خاک، عدم ایجاد محصولات سمی و پساب در خاک، قابلیت رسوب‌دهی محصولات نهایی آن‌ها پس از استفاده، عدم انحلال و تخریب اجزای خاک، مقرون به صرفه بودن از لحاظ اقتصادی (Blaser et al., 2000).

۵- جنس الکترودها: عواملی که در انتخاب الکترودها مؤثر هستند عبارت‌اند از: هدایت الکتریکی آن‌ها، دسترس‌پذیری، قابلیت شکل‌پذیری و انعطاف آن‌ها برای انجام فرآیند الکتروکینتیک، نصب آسان الکترودها و قیمت آن‌ها. الکترودها نباید با محلول آندی واکنش دهند. مناسب‌ترین آن‌ها از جنس گرافیت، پلاتین، طلا و نقره می‌باشد.

۶- تغییرات pH که به جریان الکتریکی ایجادشده بستگی دارد. یون‌های هیدروژن باعث کاهش pH در آند و یون‌های هیدروکسیل موجب افزایش pH در کاتد می‌شوند.

۷- هزینه و انرژی مورد نیاز برای انجام فرآیند (Virikutyte et al., 2002).

۲-۷-۴- راه کارهای افزایش کارایی فرآیند الکتروکینتیک

۱- رسوبات باید محلول شوند و یا تا حد امکان از ایجاد رسوب جلوگیری شود. برای محلول کردن رسوبات، از مواد شیمیایی مختلف در pH های مختلف استفاده می شود.

۲- هدایت یونی، در یک دوره ی زمانی کوتاه نباید افزایش پیدا کند، چون باعث کاهش انتقال الکترواسمز می شود.

۳- واکنش کاتد باید تا حد امکان دی پلاریزه شود تا از تولید هیدروکسیدها و انتقال آن ها جلوگیری شود. استیک اسید و کلریدریک اسید به عنوان دی پلاریزر در کاتد استفاده می شوند. باید توجه داشت که استفاده از اسید کلریدریک، باعث تولید گاز کلر می شود که به آند منتقل می شود و یا ممکن است موجب آلودگی آب زیرزمینی گردد، اما استیک اسید از لحاظ زیست محیطی سالم تر است و بیشتر نمک های آن نیز محلول هستند، بنابراین نسبت به کلریدریک اسید ترجیح داده می شود (Acar and Alshawbak, 1993).

۴- فرآیند دی پلاریزاسیون، اختلاف پتانسیل الکتریکی را در طول الکترودها کاهش داده، که در نتیجه باعث کاهش مصرف انرژی الکتریکی می شود.

۵- استفاده از سیستم آند چندگانه، به نحوی که یک الکتروود کاتد در مرکز و الکترودهای آند به شکل چهارضلعی، مثلث و هشت ضلعی در اطراف آن قرار گیرند.

۶- برای جلوگیری از کاهش شدت جریان می توان به الکترودها محلول پاک کننده اضافه نمود. واکنش آند هم باید دی پلاریزه شود، چون سیلیکا، آلومینا و فلزات سنگین جدا شده با ورقه های کانی رسی انحلال پیدا می کنند و رها می شوند. کلسیم هیدروکسید به عنوان دی پلاریزر برای واکنش آندی مناسب است (Virikutyte et al, 2002).

استفاده از سیال افزایش دهنده کارایی باید از موارد زیر جلوگیری کند (Virkutyte et al., 2002):

- ورود آلاینده‌های ثانویه به سطح
- تولید محصولات باطله یا محصولات جانبی در نتیجه‌ی واکنش‌های الکتروشیمیایی
- افزایش مشکلات آلودگی

۲-۷-۵- مزایای روش الکتروکینتیک

مزایای روش الکتروکینتیک را می‌توان به شکل زیر خلاصه کرد:

- ۱- روش پاکسازی الکتروکینتیک هم به صورت برجا و هم نابرجا می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.
- ۲- پتانسیل مؤثر بودن روش در خاک‌های اشباع و غیر اشباع بالاست.
- ۳- این روش برای پاکسازی انواع آلاینده‌ها مثل عناصر بالقوه سمی، رادیونوکلئیدها و آلاینده‌های آلی روشی مناسب است.
- ۴- کارایی روش الکتروکینتیک در خاک‌ها و رسوباتی که نفوذپذیری کمی دارند و همچنین خاک‌هایی که ناهمگن و دارای چندین منشأ هستند، بالاست (Virkutyte et al., 2002).

۲-۷-۶- محدودیت‌های روش الکتروکینتیک

عواملی که استفاده از روش الکتروکینتیک را محدود می‌کنند، شامل موارد زیر می‌باشند:

- ۱- کارایی روش الکتروکینتیک در خاک‌هایی با رطوبت کمتر از ۱۰ درصد به مقدار زیادی کاهش می‌یابد.
- ۲- دامنه تغییرات هدایت الکتریکی خاک در صورت وجود فلزات مختلف در خاک، افزایش می‌یابد. بنابراین باید تغییرات مکانی زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه را مورد بررسی قرار داد. رسوباتی که هدایت الکتریکی خیلی بالایی دارند، باعث ایجاد اختلال در عملکرد روش می‌شوند.

- ۳- باید از الکترودهای خنثی مثل گرافیت، کربن و یا پلاتین استفاده کرد تا در توده‌ی خاک اصلاح شده محصولات جانبی تولید نشود. استفاده از الکترودهای فلزی باعث می‌شود که این الکترودها در اثر واکنش هیدرولیز حل شوند و محصولات خورنده و زیان‌بار در توده‌ی خاک بر جای گذاشته شود.
- ۴- فرآیند الکتروکینتیک، به دلیل وجود بارهای منفی در سطح ذرات رس در خاک، بیشتر در خاک‌های رسی کارآمد است. باری که در سطح ذرات رس وجود دارد، جایگزین بارهای حاصل از تغییرات pH سیال منفذی و جذب سطحی آلاینده‌ها می‌شود. اگر pH در الکترودها خیلی کم و یا خیلی زیاد باشد و تغییرات اکسیداسیون و احیای زیادی در الکترودها رخ دهد، کارایی روش محدود می‌شود.
- ۵- واکنش‌های اکسیداسیون و احیا ممکن است منجر به تولید محصولات جانبی مثل گاز کلر شوند.
- ۶- انحلال‌پذیری آلاینده‌ها بستگی به شرایط pH خاک دارد. حتماً باید از محلولی که انحلال‌پذیری آلاینده‌ها را افزایش می‌دهد، با در نظر گرفتن pH خاک استفاده کرد.
- ۷- این روش، روشی گران‌قیمت است و نیاز به زمان زیادی جهت پاک‌سازی آلاینده‌ها دارد (Virkutyte et al., 2002).

۲-۸- مطالعات انجام شده در ایران

شریعتمداری و فلامکی (۱۳۸۰) استفاده از روش الکتروکینتیک برای پالایش رس‌های کائولینیت آلوده به فنل را بررسی کردند. نتایج آزمایش آن‌ها نشان داد که حرکت فنل به سمت کاتد می‌باشد و بیش از ۸۰٪ این آلاینده از خاک استخراج گردید. آن‌ها استفاده از روش الکتروکینتیک برای حذف فنل از خاک را به عنوان یک روش کوتاه مدت پیشنهاد کردند.

شریعتمداری و فلامکی (۱۳۸۳) از روش الکتروکینتیک برای حذف هیدروکربن‌ها از خاک‌های رسی آلوده استفاده کردند. به علت قطبی نبودن و حلالیت پایین هیدروکربن‌های نفت حل‌شده در آب، حرکت مواد نفتی در خاک خیلی کم است. در ضمن چون این مواد به شدت جذب ذرات خاک می‌-

شوند، بازدهی روش در این مورد پایین است. این پژوهشگران برای افزایش بازدهی، متانول را به سلول آند و خاک اضافه کردند که در محفظه آند تأثیری در افزایش کارایی روش نداشت، اما در محفظه خاک کارایی به مقدار جزئی افزایش یافت.

دوستی و همکاران (۱۳۸۵) گزارش کردند که استفاده از روش الکتروکینتیک در یک خاک رسی آلوده به سرب با رطوبت ۲۷٪ و استفاده از الکترودهای گرافیتی با ولتاژ یک ولت بر سانتیمتر خاک، موجب کاهش ۷۰ درصدی سرب در مجاورت آند و کاهش ۱۰ تا ۱۵ درصدی در مجاورت کاتد می-شود. آن‌ها تغییرات pH را اصلی‌ترین عامل افزایش و یا کاهش راندمان پالایش سرب توسط روش الکتروکینتیک عنوان کردند.

بنی‌مصطفی‌عرب و همکاران (۱۳۸۶) استفاده از روش الکتروکینتیک برای حذف سیانید از خاک‌های رسی اطراف سد باطله معدن طلای تکاب با غلظت سیانید ۴۲۰ میلی‌گرم در کیلوگرم را بررسی کردند و نتایج آن‌ها بیانگر کاهش ۶۵ و ۸۰ درصدی سیانید خاک به ترتیب پس از گذشت ۷ و ۱۴ روز از شروع آزمایش بود. pH خاک مورد مطالعه از ۸/۸ به ۱ تا ۲ در نزدیکی آند و ۱۲ تا ۱۳ در مجاورت کاتد تغییر کرد. آن‌ها تغییرات pH و نیز مهاجرت سیانید به سمت قطب مثبت (آند) را عوامل اصلی در راندمان حذف سیانید عنوان کردند.

جمشیدی و سعیدی (۱۳۸۷) آزمایشی برای حذف نیکل از خاک رس کائولن توسط روش الکتروکینتیک انجام دادند که نتایج این آزمایش درصد حذف قابل قبولی از فلز نیکل را در مناطق نزدیک به قسمت آند نشان می‌دهد. درصد حذف نیکل در مناطق نزدیک به آند ۸۲ درصد می‌باشد، همچنین با توجه به مدت انجام آزمایش‌ها که ۳ روز بود و نتایج به دست آمده می‌توان به این نتیجه رسید که افزایش مدت زمان انجام آزمایش‌ها از ۳ روز به ۷ روز، تأثیر بسزایی در میزان حذف نیکل از خاک نداشته است.

مدنی حسینی و فرحبخش (۱۳۸۸) نشان دادند که در روش الکتروکینتیک عامل کی‌لیتی کننده EDTA برخلاف آب مقطر نقش به‌سزایی در افزایش حذف سرب دارد. آن‌ها نشان دادند که هنگام ایجاد جریان الکتریکی، یون پروتون در آند و یون هیدروکسیل در کاتد تشکیل می‌شود که به سمت هم حرکت می‌کنند. در محل اتصال این دو یون به یکدیگر انتقال سریع pH، از بالا به پایین صورت می‌گیرد و یک ناحیه با حداقل انحلال‌پذیری فلز تشکیل می‌شود. این انقطاع شدید در pH، سبب ایجاد رسوب فلز در توده خاک می‌شود و استفاده از محلول‌های شیمیایی نظیر EDTA مانع این امر خواهد شد. در خاک‌های آهکی به علت وجود کلسیت و دولومیت، یون‌های هیدروکسیل ایجادشده، تولید رسوب با سرب را تشدید می‌کنند. بنابراین به‌کارگیری EDTA موجب تشکیل کمپلکس این ترکیب با سرب و در نتیجه مانع از رسوب فلز خواهد شد.

عمویی و همکاران (۱۳۹۱) تأثیر مواد افزودنی مختلف بر زیست‌دسترس‌پذیری فلزات سرب، کادمیم و روی در خاک بعد از پاک‌سازی الکتروکینتیک را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که استفاده از مواد افزودنی کمپلکس‌دهنده مثل EDTA و سیترات آمونیم به خاک، نقش مهمی در انحلال فلزات سنگین در خاک دارد و کارایی روش الکتروکینتیک و درصد حذف فلزات را افزایش می‌دهد.

نیک‌نژاد و لطفی‌تابنده (۱۳۹۲) اثر زمان و استفاده از اسیدکلریدریک بر راندمان روش الکتروکینتیک در حذف روی از خاک رس را ارزیابی کردند. پس از برقرای جریان الکتریکی، به دلیل وجود غلظت بالایی از یون هیدروکسیل در منطقه‌ی مجاور کاتد، این منطقه به شدت قلیایی می‌شود و یون‌های فلزات سنگین به صورت هیدروکسید آن‌ها رسوب می‌کنند که برای جلوگیری از این فرآیند از اسیدکلریدریک در محفظه کاتد استفاده شده است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، افزایش ۴۵ درصدی حذف فلز روی نشان‌دهنده‌ی تأثیر مثبت استفاده از اسیدکلریدریک در محفظه کاتد می‌باشد. همچنین افزایش زمان واکنش نیز تأثیر بالایی بر راندمان حذف داشته است. مؤثر بودن این عامل را

می‌توان با افزایش تحرک روی در خاک و در نتیجه بهبود کارایی سیستم الکتروکینتیک در حذف روی بیان کرد.

۲-۹- مطالعات انجام شده در جهان

یانگ و همکاران (Yeung et al., 1996) دریافتند که کارایی روش الکتروکینتیک برای حذف عنصر سرب، به علت وجود ناخالصی‌هایی مانند اکسیدهای آهن در خاک به علت افزایش ظرفیت بافری و نیز افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی کاهش می‌یابد. تحقیقات آن‌ها نشان داد که استفاده از EDTA باعث افزایش حذف سرب در حضور اکسیدهای آهن با استفاده از روش الکتروکینتیک می‌شود که دلیل اصلی آن تشکیل کمپلکس‌های محلول Pb-EDTA است. آن‌ها پیشنهاد کردند که خصوصیات جذب فلزات سنگین در خاک باید قبل از افزودن مواد شیمیایی کلات‌کننده به خاک در روش الکتروکینتیک بررسی گردد، زیرا افزودن این مواد در pH های خاص باعث ایجاد مشکلات بیشتری می‌شود.

کیم و همکاران (Kim et al., 2001) استفاده از روش الکتروکینتیک برای حذف آلاینده‌های فلزی را مورد بررسی قرار دادند. گونه‌سازی عناصر موجود در خاک بر میزان تحرک‌پذیری فلزات در طی فرآیند الکتروکینتیک تأثیر فراوانی داشت. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که فلزاتی که با خاک پیوند ضعیف برقرار می‌کنند و تحرک‌پذیری آن‌ها در خاک زیاد است تا ۹۰٪ و فلزاتی که با بافت خاک پیوند قوی برقرار می‌کنند و تحرک‌پذیری آن‌ها کم است تا ۳۰٪ قابل حذف هستند. بنابراین کارایی روش الکتروکینتیک برای فلزات متحرک در خاک (مس، کادمیم، روی) بهتر از کارایی این روش برای حذف فلزاتی که تحرک کمی در خاک دارند (سرب) بود.

ونگریس و همکاران (Vengris et al., 2001) برای حذف سرب، روی و کادمیم از خاک‌های آلوده ماسه‌ای و رسی از محلول هیدروکلریک اسید ۱ مولار استفاده کردند. راندمان پاک‌سازی الکتروشیمیایی به pH خاک بستگی دارد. با افزایش pH، مهاجرت یون‌های فلزی به سمت کاتد

محدود می‌شود. وقتی استیک اسید به خاک ماسه‌ای اضافه می‌شود تقریباً به طور کامل پاک‌سازی انجام می‌شود. لایه‌ی رس قرار گرفته در منطقه کاتد، سرعت پاک‌سازی را افزایش نمی‌دهد. راندمان پاک‌سازی برای روی و کادمیم بیشتر از سرب است و همچنین راندمان پاک‌سازی برای خاک‌های رسی پایین است. اسیدیته‌ی مناسب با استفاده از استیک اسید به دست نمی‌آید که به علت ظرفیت بافرکنندگی بالای رس و مهاجرت یون‌های فلزی به صورت جذب به بعضی از اجزای رس می‌باشد. در نتیجه رس‌ها می‌توانند به عنوان یک محیط نامتحرک کننده برای پاک‌سازی الکتروکینتیک گونه‌های فلزی باشند.

کیم و همکاران (Kim et al., 2002) حذف فلزات سنگین از باطله‌های معدنی توسط روش الکتروکینتیک را مورد ارزیابی قرار دادند. آن‌ها در این پژوهش وابستگی راندمان حذف فلزات با گونه‌سازی عناصر را مورد بررسی قرار دادند و از متدهای استخراجی مختلف شامل استخراج ترتیبی، هضم کل و استخراج با هیدروکلریک اسید ۰/۱N استفاده کردند. راندمان حذف فلزات سنگین با روش الکتروکینتیک به گونه‌سازی عناصر قبل از پاک‌سازی و pH نمونه‌ها بستگی دارد. بیش از ۹۰٪ فلزات سنگینی که در بخش‌های متحرک و پیوند شده‌ی ضعیف (مانند فاز تبادل پذیر) حذف می‌شود، اما درصد حذف فلزاتی که پیوند قوی با بخش‌های نامتحرک خاک دارند (مانند گونه‌های متصل به مواد آلی و فاز باقی‌مانده) کمتر از ۲۰ درصد می‌باشد.

گنت و همکاران (Gent et al., 2004) گزارش کردند که استفاده از اسید سیتریک برای پاک‌سازی اولیه خاک به عنوان ماده‌ای ارزان‌قیمت و سازگار با محیط‌زیست، درصد حذف کروم و کادمیم به روش الکتروکینتیک را به‌ویژه در مجاورت کاتد افزایش می‌دهد. نتایج آن‌ها بیانگر راندمان بیشتر روش الکتروکینتیک در صحرا نسبت به آزمایشگاه بود. دلیل این موضوع تأثیر منفی اندازه‌ی نمونه بر راندمان این روش بود. باوجود مصرف بیشتر انرژی در مطالعات آزمایشگاهی صورت گرفته نسبت به مطالعات صحرا، شدت جریان الکتریکی در صحرا بیشتر بود که بیانگر مقاومت کمتر در تحقیقات

صحرا نسبت به آزمایشگاه بود. مهم‌ترین دلیل این اختلاف تأثیر افت ولتاژ در الکترولیت‌ها نسبت به افت ولتاژ در فاصله‌ی بین الکترودهاست. افت ولتاژ در الکترولیت به فاصله‌ی بین الکترودها بستگی دارد. در نتیجه هرچه اندازه‌ی نمونه کوچک‌تر باشد این افت بیشتر خواهد بود.

کیم و همکاران (Kim et al., 2005) کارایی روش الکتروکینتیک برای پاک‌سازی خاک کائولینی آلوده به آرسنیک و باطله‌های حاوی آرسنیک را مورد ارزیابی قرار دادند و از آب دیونیزه، پتاسیم فسفات و سدیم هیدروکسید به عنوان الکترولیت در بخش کاتد استفاده کردند. نتایج آزمایش‌های آن‌ها نشان داد که، برای پاک‌سازی آرسنیک کاربرد پتاسیم فسفات نسبت به سایر عوامل به کار برده شده مؤثرتر است، زیرا کاربرد پتاسیم فسفات باعث مبادله‌ی گونه‌های آرسنیک با فسفات مبادله شده است. در خصوص استخراج آرسنیک از باطله‌های معدنی، سدیم هیدروکسید به علت افزایش pH خاک و انحلال کانی‌های حاوی آرسنیک و مهاجرت آن‌ها، مؤثرتر است.

ژوو و همکاران (Zhou et al., 2005) توسط روش الکتروکینتیک روی و مس را از خاک آلوده حذف کردند. این پژوهشگران از لاکتیک اسید به عنوان محلول کاتولیت استفاده کردند که موجب افزایش راندمان حذف فلزات سنگین شد. در روش الکتروکینتیک هرچه pH محیط اسیدی‌تر باشد، درصد حذف فلزات سنگین هم بیشتر می‌شود.

آمرات و آکرتچ (Amrate and Akretche, 2005) برای پاک‌سازی خاک‌های آلوده به سرب توسط روش الکتروکینتیک از EDTA ۰/۱ مولار در بخش کاتد استفاده کردند. EDTA استفاده شده باعث واجذب آلاینده‌ها و تشکیل گونه‌های متحرک با بار منفی می‌شود. نتایج آزمایش‌ها در دوره‌های زمانی مختلف (۱۰-۲۰-۴۰ روز) نشان می‌دهد که گونه‌سازی عناصر (که با روش استخراج ترتیبی مشخص می‌شود)، بر کارایی روش الکتروکینتیک بسیار مؤثر است. فلز سرب در بخش متصل به کربنات خاک قرار دارد، در نتیجه هرچه زمان واکنش بیشتر باشد، درصد بیشتری از سرب حذف می‌شود.

هانسن و همکاران (Hansen et al., 2007) برای پاک‌سازی الکتروکینتیک باطله‌های معدن مس از الکترودهای دوقطبی استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که مسیر مهاجرت مس کوتاه‌تر شده است و مس خیلی سریع‌تر حذف می‌شود. درصد حذف مس از ۸٪ (با به کار بردن جریان ۲۰ ولت به مدت ۸ روز در باطله‌های اسیدی شده با سولفوریک اسید و بدون استفاده از الکترودهای دوقطبی) به ۴۲٪ (با استفاده از الکترودهای دوقطبی) رسیده است. الکترودهای دوقطبی قابلیت هدایت را در باطله‌ها افزایش می‌دهند، بنابراین زمان و انرژی لازم برای پاک‌سازی هم کاهش می‌یابد.

الحمدان و ردی (Al-Hamdan and Reddy, 2008) ناپایداری رفتار فلزات سنگین در خاک‌ها در طول پاک‌سازی الکتروکینتیک برای خاک کائولینی را مورد ارزیابی قرار دادند. ۴ آزمایش با مدت زمان ۱-۲-۴-۱۰ روز انجام شد و نتایج نشان دادند که در خاک کائولینی هرچه زمان پاک‌سازی طولانی‌تر باشد مقدار نیکل و کادمیمی که به سمت کاتد مهاجرت می‌کند افزایش می‌یابد. کروم ۵ ظرفیتی به کروم ۳ ظرفیتی احیا می‌شود و مهاجرت کروم ۳ ظرفیتی تحت تأثیر زمان پاک‌سازی است.

کیم و همکاران (Kim et al., 2009) خاک آلوده به نیکل و روی را توسط روش الکتروکینتیک پاک‌سازی کردند و از نیتریک اسید به عنوان محلول کاتولیت استفاده کردند. نتایج پژوهش این محققان نشان داد که نیتریک اسید برای واجذب نیکل و روی از خاک بسیار مؤثر است. هرچه غلظت اسید بیشتر و pH کمتر باشد، حذف نیکل و روی هم افزایش می‌یابد.

جیانیس و همکاران (Giannis et al., 2009) برای حذف کادمیم، سرب و مس از خاک‌های آلوده، از عوامل کی‌لیت کننده مختلف مثل EDTA، NTA و DTPA به عنوان محلول شستشو در pHها و غلظت‌های مختلف استفاده کردند. نتایج آنالیز نشان می‌دهد که راندمان استخراج کادمیم با NTA بیشتر است، در حالی که درصد استخراج سرب و مس با DTPA بیشتر است. استفاده از کی‌لیت

کننده‌ها با غلظت‌های بالا برای افزایش راندمان حذف فلزات لازم نیست. در این تحقیق، pH کاتد و آند برای جلوگیری از تغییر خصوصیات فیزیکی- شیمیایی خاک و پتانسیل خنثی نگه‌داشته شد.

ریو و همکاران (Ryu et al., 2009) از پاک‌سازی الکتروکینتیک پالس شده برای پاک‌سازی خاک‌های کشاورزی استفاده کردند. آن‌ها آزمایش استخراج ترتیبی را انجام دادند و به این نتیجه رسیدند که فلزات روی و کادمیم به بخش باقی مانده خاک متصل هستند و پاک‌سازی آن‌ها از خاک بسیار مشکل است. الکتروکینتیک پالس شده برای حذف این فلزات خیلی مؤثرتر از الکتروکینتیک نرمال است. در این مطالعه مهاجرت الکتریکی از جریان الکترواسمز بیشتر است. این پژوهشگران از نیتریک اسید ۰/۱ نرمال به عنوان کاتولیت در محفظه کاتد استفاده کردند که باعث افزایش حذف فلزات سنگین می‌شود. مصرف انرژی الکتریکی در روش الکتروکینتیک پالس شده نصف انرژی مصرفی در روش الکتروکینتیک نرمال است و طبق نتایج به دست آمده، استفاده از پاک‌سازی الکتروکینتیک پالس شده از لحاظ اقتصادی و راندمان بسیار به صرفه‌تر از الکتروکینتیک نرمال است.

ژیوو و همکاران (Xiu et al., 2009) از عوامل مختلف افزایش‌دهنده راندمان مانند نیتریک‌اسید، سیتریک‌اسید و هیدروکلریک اسید برای بازیافت فلزات کادمیم، کروم، آرسنیک، نیکل، روی و منگنز از خاک‌های آلوده استفاده کردند. هیدروکلریک اسید برای بازیافت کادمیم بسیار مؤثر بود، زیرا باعث اسیدی شدن محیط می‌شود و در pH های اسیدی، کمپلکس‌های کلر پایدارند. سیتریک اسید برای بازیافت کروم روی و منگنز مؤثر بود. نیتریک اسید تأثیر کمتری برای بازیافت فلزات سنگین به جز نیکل داشت.

جیانیس و همکاران (Giannis et al., 2010) برای پاک‌سازی خاک از عناصر کادمیم، نیکل و روی آزمایش استخراج ترتیبی را انجام دادند و از عوامل کی‌لیت کننده NTA، DTPA و DCyTA با اعمال ولتاژ ۱/۲۳ ولت بر سانتی‌متر برای انجام آزمایش الکتروکینتیک استفاده کردند. نتایج به این اشاره

دارند که استفاده از عوامل کی‌لیت کننده برای واجذب فلزات در pH های بالا خیلی مؤثر است. در pH های پایین فلزات به صورت کاتیون‌های حل شده به سمت کاتد مهاجرت می‌کنند. فلزات در جهت‌های مخالف در قسمت میانی سلول تجمع می‌کنند. انجام آزمایش استخراج ترتیبی نشان می‌دهد که گونه‌های فلزات به علت تغییر شرایط فیزیکی-شیمیایی مانند pH، پتانسیل رداکس و شیمی محلول-های الکتروکینتیک در طول آزمایش الکتروکینتیک در سرتاسر سلول می‌تواند تغییر کند.

راجیک و همکاران (Rajic et al., 2010) رفتار روی، نیکل، مس و کادمیم را در طول پاک‌سازی الکتروکینتیک از رسوبات کانال باکا مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها نشان دادند که مؤثر بودن فرایند الکتروکینتیک در حذف فلزات سنگین از رسوبات به چگالی جریان، نوع رسوب و شرایط انجام فرآیند بستگی دارد. غلظت بالای فلز روی در رسوبات و قرار داشتن در بخش تبادل پذیر و متصل به کربنات خاک باعث حذف ۳۷ درصدی این فلز شد. اگر چگالی جریان بالا باشد ۱۵٪ نیکل، ۱۴٪ کادمیم، ۱۰٪ مس و ۹٪ روی حذف می‌شود. افزودن استیک اسید، تأثیر زیادی بر حذف فلزات نداشت چون این فلزات بیشتر در بخش‌های پایدار و اکسیدی قرار دارند و کمتر حذف می‌شوند.

آلکانترا و همکاران (Alcántara et al., 2012) خاک‌های رسی و ماسه‌ای آلوده به سرب و فنانترا را با روش الکتروکینتیک پاک‌سازی کردند. در این تحقیق از سیتریک اسید، لاکتیک اسید، پتاسیم یدید و EDTA به عنوان عوامل کمپلکس ساز برای افزایش واجذب و انحلال پذیری آلاینده‌های غیر آلی و از سورفاکتانت TWEEN 80 و TEEWN 20 و BRIJ 35 برای انحلال پذیری آلاینده‌های آلی استفاده شد. مؤثرترین ترکیب، سورفاکتانت TWEEN80 ۱۰ درصد و EDTA ۰/۱ مولار بود. مدت زمان انجام آزمایش ۳۰ روز بود و در نتیجه ۹۰ درصد آلاینده‌های غیرآلی و ۷۰ درصد آلاینده‌های آلی حذف شدند.

روزاس و کاستلوت (Rozas and Castellote, 2012) به بررسی حذف سرب، مس، روی، کادمیم، کروم و نیکل از رسوبات لایروبی شده با استفاده از روش الکتروکینتیک و همچنین از محلول‌های الکتروولیت مختلف شامل آب مقطر، سیتریک اسید، استیک اسید، هیومیک اسید و EDTA استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که pH و پتانسیل زتا بیشترین اثر را بر روی کارایی روش الکتروکینتیک دارند و بیش‌ترین نتایج مربوط به استفاده از استیک اسید ۰/۵ مولار است. با افزایش غلظت استیک اسید درصد حذف فلزات نیز افزایش می‌یابد.

گائو و همکاران (Gao et al., 2013) از سیستم چرخش کاتولیت برای حذف عنصر کادمیم توسط روش الکتروکینتیک استفاده کردند و مشاهده شد که کارایی سیستم افزایش می‌یابد. سه لایه‌ی قابل تعویض رزین تبادلی آنیونی برای جلوگیری از مهاجرت یون‌های کادمیم به مایعات و بازگشت دوباره آن‌ها به لجن در سیستم قرار گرفت و درصد حذف کادمیم به ۶۰ درصد رسید.

پارامکوسام و همکاران (Paramkusam et al., 2015) پاک‌سازی الکتروکینتیک خاک آلوده به فلزات سنگین مختلف با نفوذپذیری کم با استفاده از سورفاکتانت‌ها و کی‌لیت‌کننده‌ها را مورد بررسی قرار دادند. خاک مورد مطالعه، آلوده به کادمیم و مس بود. این پژوهشگران خاک آلوده را با آمونیم سیترات ۱ مولار اشباع کرده و تحت ولتاژ ۱ ولت بر سانتیمتر به مدت ۵ روز قرار دادند. آمونیم سیترات واجذب عناصر را افزایش داد و درصد حذف را بالا برد. میزان واجذب با افزایش pH کاهش یافت.

فیسال و حسین (Faisal and Hussein, 2015) هشت آزمایش مختلف را برای بررسی تأثیر عوامل مختلف بر راندمان پاک‌سازی الکتروکینتیک برای حذف مس از سه نوع خاک، انجام دادند. کنترل pH، تزریق اسید و گرادیان پتانسیل بهینه شده بخشی از این تحقیق محسوب می‌شود. آن‌ها pH را بین گستره ۲/۵-۳ و گرادیان پتانسیل را ۰/۸ ولت بر سانتی‌متر نگه داشتند و ۴ تزریق اسید انجام

دادند. راندمان پاک‌سازی برای خاک‌های ماسه‌ای ۸۵ درصد، برای خاک لوم ماسه‌ای ۵۸ درصد و برای خاک سلیت لومی ۳۴ درصد به دست آمد.

ژائو و همکاران (Zhao et al., 2016) برای حذف مس از خاک‌های کائولینی آلوده شده از روش الکتروکینتیک جفت شده با دیواره‌ی واکنش‌پذیر تراوا استفاده کردند. در این پژوهش از کربن فعال‌شده به عنوان دیواره استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از این دیواره‌ها برای حذف مس بسیار مؤثر بوده و به‌طور متوسط ۹۶/۶ درصد از غلظت اولیه مس (2000 mg/kg) حذف شده است. استفاده از دیواره‌ها می‌تواند تا حد زیادی از آلوده شدن محلول‌های الکترولیت جلوگیری کند.

پی و همکاران (Pei et al., 2016) از عامل کی‌لیت کننده اتیل‌دی‌آمین برای حذف فلزات سنگین از لجن فاضلاب توسط روش الکتروکینتیک استفاده کردند. در این پژوهش پنج نمونه از لجن فاضلاب را با غلظت‌های متفاوت ۰، ۰/۰۴، ۰/۰۵، ۰/۰۶ و ۰/۰۷ اتیل دی آمین مخلوط کردند و به مدت ۱۲۰ ساعت جریان با ولتاژ ۱۸ ولت به این نمونه‌ها اعمال شد. نتایج نشان داد که تولید اسید توسط آند، نقش مهمی در حذف فلزات از لجن دارد. افزودن اتیل دی آمین به لجن باعث کاهش pH می‌شود. بر اساس نتایج به دست آمده افزودن اتیل دی آمین با غلظت ۰/۰۶ باعث حذف ۸۷/۵۱ درصد روی، ۶۷/۶۴ درصد مس و ۵۷/۷۹ درصد سرب شد. افزودن اتیل دی آمین باعث کاهش مقدار فلزات سنگین در گونه‌های پایدار شد و فلزات موجود در فاز باقی‌مانده و ماده آلی را مانند فاز تبادل‌پذیر متحرک ساخت.

یوان و همکاران (Yuan et al., 2016) در پژوهشی از مخلوط سیتریک اسید و کلسیم کلرید برای حذف عناصر سنگین مختلف از خاک کائولینی با روش الکتروکینتیک استفاده کردند. نتایج نشان می‌دهد که غلظت‌های متفاوت سیتریک اسید و کلسیم کلرید تأثیر مهمی بر راندمان حذف فلزات سنگین دارد. غلظت بهینه در ۰/۲ مولار سیتریک اسید و ۰/۰۵ مولار کلسیم کلرید به دست آمده و

راندمان حذف کادمیم، مس، نیکل، سرب و روی به ترتیب ۹۸/۱۹٪، ۹۵/۲۴٪، ۹۸/۹۵٪، ۸۶/۲۱٪ و ۹۹/۰۱٪ می‌باشد.

باهمت و همکاران (Bahemmat et al., 2016) به بررسی تأثیر حضور مواد هیومیک بر حذف فلزات سنگین توسط روش الکتروکینتیک پرداختند. در این پژوهش از هیومیک اسید و فولویک اسید به‌عنوان عامل کی‌لیت‌کننده استفاده شد و آزمایش الکتروکینتیک را روی خاکی با آلودگی شدید انجام دادند. در این آزمایش به ازای هر سانتی‌متر خاک ۲ ولت جریان با کنترل شدت آن، اعمال شد. در طول آزمایش، تغییرات pH، جریان و همچنین غلظت فلزات سنگین در زمان‌ها و شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که طی ۲۰ روز پاک‌سازی الکتروکینتیک استفاده از نیتریک اسید ۰/۱ نرمال به عنوان کاتولیت و مواد هیومیک راندمان را افزایش می‌دهد. کاتیون‌های فلزات سنگین با بار مثبت توسط مهاجرت الکتریکی بیشتر به سمت کاتد حرکت می‌کنند ولی کمپلکس‌های فلزات سنگین و مواد هیومیک که بار منفی دارند توسط نیروی الکترواستاتیک به سمت آند حرکت می‌کنند. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که استفاده از مواد هیومیک راندمان پاک‌سازی الکتروکینتیک را دو تا سه برابر افزایش می‌دهد.

فیجروا و همکاران (Figuerola et al., 2016) خاک‌های کشاورزی آلوده به فلزات سرب، روی، کادمیم، مس، کروم، کبالت و جیوه را توسط روش الکتروکینتیک پاک‌سازی کردند. پاک‌سازی الکتروکینتیک بدون عوامل افزایش‌دهنده راندمان، برای حذف فلزات سنگین خیلی مؤثر نیست؛ چون رسوب فلزات فقط در قسمت قلیایی کاتد تشکیل می‌شود. برهمکنش بین فلزات و ماده آلی، انتقال فلزات تحت جریان الکتریکی را محدود می‌کند. از سیتریک اسید و EDTA در کاتولیت به عنوان عامل کمپلکس‌کننده فلزات سنگین استفاده شد تا حذف فلزات سنگین را از خاک افزایش دهد. این عوامل کمپلکس‌کننده، کمپلکس‌هایی با بار منفی تشکیل می‌دهند که به سمت آند مهاجرت می‌کنند. جبهه‌ی اسیدی که با اعمال جریان الکتریکی و مهاجرت گونه‌ها در آند تشکیل می‌شود، تمایل به انحلال فلزات

سنگینی که به سمت کاتد منتقل شده‌اند دارد. با توجه به نتایج این پژوهش اثر توأم pH خاک و عوامل کمپلکس ساز باعث تجمع فلزات سنگین در قسمت مرکزی خاک می‌شود.

فصل سوم

روش انجام تحقیق

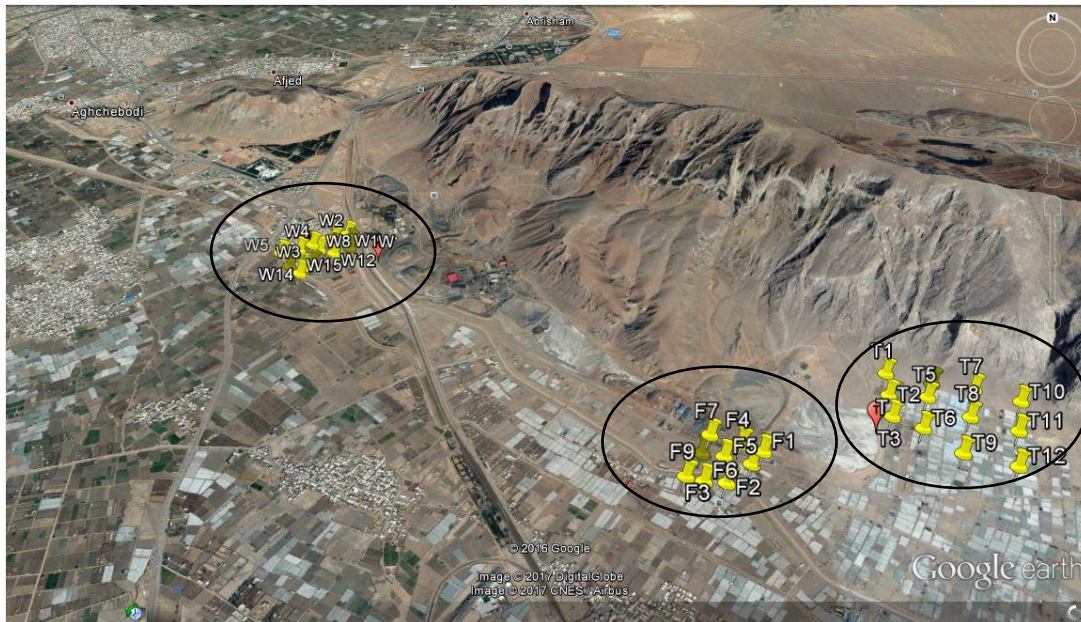
۳-۱- مقدمه

در این تحقیق به منظور ارزیابی کارایی روش الکتروکینتیک در حذف عناصر بالقوه سمی آرسنیک، کادمیم، سرب و روی از خاک‌های کشاورزی و باطله‌های معدنی، ابتدا بازدید میدانی از منطقه صورت گرفت و منابع آلودگی به دقت مورد بررسی قرار گرفت. سپس سه محدوده مجاور منطقه‌ی معدنی ایرانکوه جهت نمونه‌برداری از خاک‌های کشاورزی، انتخاب شد. این سه محدوده شامل زمین‌های کشاورزی مجاور توده سنگ‌های باطله (سایت W، ۱۵ نمونه)، زمین‌های کشاورزی روبروی شرکت ذوب روی اصفهان (سایت F، ۹ نمونه) و زمین‌های کشاورزی مجاور سد باطله فرآوری (سایت T، ۱۲ نمونه) می‌باشد. همچنین از سد باطله فرآوری و توده سنگ‌های باطله نمونه‌برداری شد. بعد از نمونه‌برداری، پارامترهای اصلی فیزیکی- شیمیایی نمونه‌ها شامل بافت، مقدار ماده آلی، درصد کربنات، ظرفیت تبادل کاتیونی، pH، کانی‌شناسی و همچنین غلظت کل عناصر بالقوه سمی و گونه‌سازی آن‌ها توسط روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد. بر اساس نتایج به دست آمده از استخراج ترتیبی، آزمایش الکتروکینتیک طراحی شد و آزمایش با پنج ماده مختلف در زمان یکسان انجام شد. در این فصل به بیان روش نمونه‌برداری و اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکی - شیمیایی نمونه‌های خاک و باطله، بررسی شاخص‌های ژئوشیمیایی، روش انجام آزمایش الکتروکینتیک و نحوه تفسیر داده‌ها پرداخته می‌شود.

۳-۲- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها

پس از بررسی نقشه زمین‌شناسی و بازدید صحرایی و میدانی دقیق، از سایت‌های مختلف شامل: زمین‌های کشاورزی اطراف توده‌ی سنگ باطله (نمونه‌های W₁ تا W₁₅)، زمین‌های کشاورزی روبروی شرکت ذوب روی اصفهان (نمونه‌های F₁ تا F₉) و زمین‌های کشاورزی مجاور سدهای باطله فرآوری (نمونه‌های T₁ تا T₁₂)، نمونه‌برداری شد. در هر ایستگاه پنج جزء نمونه از رئوس و مرکز یک مربع یک متر در یک متر از عمق ۰ تا ۱۵ سانتی‌متری برداشت و مخلوط شد تا نمونه کلی به دست آید.

نمونه‌ها به کیسه‌های پلی اتیلنی منتقل و شماره‌گذاری شدند. موقعیت هر ایستگاه توسط دستگاه GPS ثبت شد. در شکل ۱-۳ و جدول ۱-۳ موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری ارائه داده شده است.



شکل ۱-۳- تصویر موقعیت‌های مکانی ایستگاه‌های نمونه‌برداری

۳-۳- آماده‌سازی نمونه‌های خاک و باطله

پس از نمونه‌برداری، نمونه‌ها در دمای آزمایشگاه خشک شدند و پس از جداسازی قطعات سنگ و ریشه گیاهان از الک ۲ میلی‌متری (۱۰ مش) عبور داده شدند. سپس هر نمونه توسط هاون پودر شد تا اندازه ذرات به زیر ۲ میلی‌متر برسد. نمونه‌ها تا زمان آنالیز، در کیسه‌های پلی اتیلنی قرار داده شدند. نمونه‌ی معرف از مخلوط کردن سه نمونه کلی T، F و W به دست آمد.

جدول ۳-۱- موقعیت جغرافیایی نمونه‌ها برحسب UTM

UTMy	UTMx	شماره نمونه	محل نمونه برداری
3596526	555901	T1	
3596367	555877/5	T2	
3596214	555856	T3	
3596452	556132/1	T4	
3596351	556082/7	T5	
3596131	555994/2	T6	
3596403	556347/2	T7	زمین‌های کشاورزی مجاور سد باطله
3596211	556267	T8	فرآوری
3595961	556146/2	T9	
3596317	556570/3	T10	
3596113	556485	T11	
3595876	556396/7	T12	
3595978	555135	F1	
3595898	555064	F2	
3595779	554922/6	F3	
3596033	555032/5	F4	
3595949	554933/9	F5	زمین‌های کشاورزی مجاور شرکت
3595791	554811/8	F6	ذوب روی
3596097	554879/6	F7	
3595972	554821/2	F8	
3595820	554725/7	F9	
3597969	552665/3	W1	
3597918	552577	W2	
3597851	552448/9	W3	
3597791	552374/9	W4	
3597757	552257/1	W5	
3597875	552697/6	W6	
3597822	552601/1	W7	
3597798	552505/7	W8	
3597703	552424	W9	زمین‌های کشاورزی مجاور توده سنگ
3597608	552349/9	W10	باطله
3597808	552705/1	W11	
3597752	552611/5	W12	
3597641	552490/1	W13	
3597598	552457/4	W14	
3597529	552430/8	W15	سد باطله فرآوری
		T	سنگ‌های باطله
		W	

۳-۴- بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها

۳-۴-۱- دانه‌بندی و بافت

برای تعیین بافت نمونه‌های خاک، ۲۰۰ گرم نمونه وزن شده و با سری الک‌های ۱۸، ۳۵، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۳۰ مش توسط دستگاه الک مکانیکی به مدت ۲۰ دقیقه الک می‌شود و ذرات باقی‌مانده روی هر الک به صورت جداگانه وزن می‌شوند. ذرات عبور کرده از الک ۲۳۰ مش (۶۳ میکرون) که در ظرف زیرین جمع شده است برای آزمایش هیدرومتری و تفکیک ذرات سیلت و رس مورد استفاده قرار می‌گیرد.

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

$$\% \text{Sand} = 100 - F_a / A \times 100$$

(رابطه ۳-۱-)

$$\% \text{coarse Silt} = (F_a - F_b) / A \times 100 \quad (\text{رابطه ۲-۳})$$

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

$$\% \text{Clay} = F_c / A \times 100 \quad (\text{رابطه ۴-۳})$$

برای تصحیح دما، دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای مبنا در نظر گرفته می‌شود. اختلاف دمای اندازه‌گیری شده با این دما در عدد ۰/۳۶ ضرب می‌شود. اگر دما بالای ۲۰ درجه سانتی‌گراد باشد حاصل ضرب مذکور با علامت مثبت و در غیر این صورت با علامت منفی مشخص شده، و در محاسبات فوق در نظر گرفته می‌شود.

۳-۴-۲- اندازه‌گیری pH

برای اندازه‌گیری pH خاک، از روش 9045D سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA Test method, 1998, method 9045) استفاده شد. به طور خلاصه مقدار ۲۰ گرم نمونه خاک وزن شده، به بشر ۵۰ میلی‌لیتری منتقل و سپس به آن ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه می‌شود. بشر به مدت ۵ دقیقه روی همزن قرار داده می‌شود و پس از آن به مدت یک ساعت کنار گذاشته می‌شود تا رس‌های معلق از محلول ته‌نشین شوند. سپس pH سوسپانسیون توسط دستگاه pH متر کالیبره شده تعیین می‌شود.

۳-۴-۳- اندازه‌گیری مقدار ماده آلی

اندازه‌گیری مقدار ماده آلی از طریق اندازه‌گیری مقدار کربن آلی در نمونه‌ها با استفاده از روش تیتراسیون توسط محلول فروآمونیم سولفات انجام گرفت. در این روش مقدار ۱ گرم خاک عبور کرده از الک ۰/۱۵mm به بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری منتقل می‌شود و سپس ۱۰ml محلول پتاسیم دی کرومات ۱N و سپس به سرعت ۲۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید غلیظ به آن اضافه می‌شود. بشر بلافاصله و به آرامی به مدت ۱ دقیقه تکان داده می‌شود و به مدت ۳۰ دقیقه به حالت ساکن رها می‌گردد. پس از

آن، ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر و سپس ۱۰ میلی‌لیتر ارتوفسفريك اسید غلیظ به بشر اضافه می‌شود و اجازه داده می‌شود تا مخلوط سرد شود. پس از سرد شدن ۱۰-۱۵ قطره از معرف دی فنیل آمین به نمونه اضافه شده و با فرو آمونیم سولفات ۰/۵M تیتتر می‌شود. در مراحل انتهایی تیتراسیون رنگ مخلوط سبز کدر می‌شود که با اضافه کردن چند قطره بیشتر فرو آمونیم سولفات، محلول به رنگ قرمز در می‌آید. همه‌ی این مراحل برای نمونه‌ی تهی (فاقد خاک) نیز تکرار می‌شود. درصد ماده آلی در خاک از روابط زیر به دست می‌آید:

$$M = \frac{10}{V_{Blank}} \quad (\text{رابطه ۳-۵-})$$

$$\% \text{Oxidizable Organic Carbon (w/w)} = \frac{[V_{Blank} - V_{Sample}] \times 0.3 \times M}{Wt} \quad (\text{رابطه ۳-۶-})$$

$$\% \text{Total organic carbon (w/w)} = 1.334 \times \% \text{Oxidizable Organic Carbon} \quad (\text{رابطه ۳-۷-})$$

$$\% \text{Organic Matter (w/w)} = 1.724 \times \% \text{Total organic carbon} \quad (\text{رابطه ۳-۸-})$$

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

۳-۴-۴- اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم

برای تعیین درصد کربنات کلسیم خاک از روش تیتراسیون توسط محلول‌های اسیدی استفاده شد. در این روش ابتدا ۱ گرم خاک خشک که از الک ۰/۱۵mm رد شده است به ارلن مایر ۲۵۰ml منتقل شده و سپس ۱۰ml از محلول هیدروکلریک اسید ۱N به نمونه اضافه می‌شود. نمونه به مدت یک شبانه روز در محیط آزمایشگاه باقی می‌ماند. سپس ۵۰-۱۰۰ml آب مقطر و ۲-۳ قطره از معرف فنل

فتالتین به نمونه اضافه می‌شود. نمونه با محلول سدیم هیدروکسید ۱N تیتراً می‌شود تا به رنگ صورتی برسد. حجم سدیم هیدروکسید مصرفی یادداشت می‌شود و درصد کربنات کلسیم از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$\%CaCO_3 = [(10 \times N_{HCl}) - (R \times N_{NaOH})] \times 0.05 \times \frac{100}{W_t} \quad (\text{رابطه ۳-۹})$$

در رابطه فوق، N_{HCl} نرمالیت هیدروکلریک اسید، N_{NaOH} نرمالیت سدیم هیدروکسید، R حجم سدیم هیدروکسید مصرفی بر (حسب میلی‌لیتر) و W_t وزن خاک خشک مصرف شده (بر حسب گرم) می‌باشد.

۳-۴-۵- اندازه‌گیری هدایت الکتریکی (EC)

برای اندازه‌گیری EC خاک، ابتدا خاک خشک را از الک ۲mm گذرانده و سپس گل اشباع تهیه می‌شود. برای تهیه گل اشباع مقداری از خاک را در ظرفی ریخته و مقداری آب (تقریباً نصف مقدار خاک) به آن اضافه کرده و آن را خوب هم زده به طوری که سطح آن کاملاً براق و خاک کاملاً از آب اشباع شود. سپس برای جلوگیری از تبخیر آب، در آن را بسته و به مدت ۲۴ ساعت کنار گذاشته تا جهت عصاره‌گیری آماده شود. برای عصاره‌گیری از گل اشباع آن را به درون قیف بوختر که در ته آن، یک کاغذ صافی وجود دارد ریخته و سپس به وسیله پمپ خلأ که به قیف متصل است (حدود ۴۵ دقیقه زیر پمپ) عصاره جمع‌آوری می‌شود. EC عصاره به وسیله‌ی EC متر اندازه‌گیری می‌شود.

۳-۴-۶- اندازه‌گیری درصد رطوبت خاک

درصد رطوبت خاک با اندازه‌گیری افت وزن در اثر احتراق در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به دست می‌آید. در این روش ابتدا کروزه سرامیکی خالی توسط ترازوی با دقت ۴ رقم اعشار اندازه‌گیری شده و سپس ۱ گرم نمونه به کروزه اضافه و وزن آن ثبت می‌شود. کروزه‌ی سرامیکی به آون منتقل شده و به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرد. نمونه فوراً به دسیکاتور منتقل شده و پس

از سرد شدن مجدداً وزن می‌شود. افت وزن حاصل در این مرحله به عنوان مقدار رطوبت خاک در نظر گرفته می‌شود.

۳-۴-۷- اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی

برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک از روش 9081A سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (US EPA Test Method, 1998, Method 9081A) استفاده شد. ابتدا ۴ گرم (برای بافت‌های متوسط تا خوب) یا ۶ گرم (برای بافت‌های درشت) از خاک خشک‌شده به لوله سانتریفیوژ ۴۰ میلی‌لیتری منتقل شد و ۳۳ml از محلول سدیم استات تری هیدراته ۱N به نمونه اضافه شد. نمونه به مدت ۵ دقیقه توسط همزن مکانیکی مخلوط شد. سپس نمونه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول روی نمونه دور ریخته شد. این مرحله ۳ بار دیگر تکرار می‌شود. سپس به منظور شستشوی نمونه، ۳۳ml اتانول ۹۵٪ به آن اضافه شده و به مدت ۵ دقیقه با همزن مکانیکی مخلوط شده و بعد از آن نمونه سانتریفیوژ شده و محلول رویی دور ریخته می‌شود. شستشوی نمونه با اتانول دو بار دیگر تکرار می‌شود. در مرحله آخر ۳۳ml محلول آمونیم استات ۱N به نمونه اضافه شده که سدیم جذب شده را با آمونیم جانشین می‌کند. مخلوط به مدت ۵ دقیقه روی همزن مکانیکی قرار گرفت و پس از آن سانتریفیوژ شده و محلول رویی به بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل شد. این مرحله دوبار دیگر نیز تکرار می‌شود. در آخر نمونه با آمونیم استات به حجم می‌رسد و غلظت سدیم جانشین شده توسط دستگاه جذب اتمی تعیین می‌گردد. ظرفیت تبادل کاتیونی در خاک از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$CEC(meq/100g) = meq/L Na \times \frac{A}{Wt} \times \frac{100}{1000} \quad (\text{رابطه ۳-۱۰-})$$

در این رابطه A حجم محلول سدیم اندازه‌گیری شده و Wt وزن خاک خشک (برحسب گرم) مورد استفاده است.

۳-۴-۸- بررسی کانی‌شناسی نمونه‌ها

به منظور تعیین کانی‌شناسی نمونه‌های خاک، ابتدا هر نمونه پودر شد و سپس از الک ۰/۶۳ میکرون عبور داده شد و به آزمایشگاه اشعه ایکس دانشکده معدن دانشگاه تهران برای انجام آنالیز XRD ارسال شد.

۳-۴-۹- اندازه‌گیری نقطه بارالکتریکی صفر (نقطه ایزوالکتریک)

نقطه بار الکتریکی خاک تعیین شد. نقطه بار الکتریکی صفر به pH ای اشاره می‌کند که در آن چگالی بار الکتریکی بر روی سطح ذرات خاک (پتانسیل زتا) برابر صفر باشد؛ بنابراین در pH کمتر از PZC، بار سطح ذرات خاک مثبت و در pH بیشتر از آن بار سطح ذرات خاک منفی است (Vakros et al., 2002). با توجه به اهمیت نقطه بار الکتریکی صفر خاک در جذب و واجذب عناصر بالقوه سمی از ذرات خاک، با استفاده از روش واکروس و همکاران (Vakros et al., 2002) این پارامتر اندازه‌گیری شد. در این روش ۰/۵ گرم از خاک با ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول کلرید سدیم ۰/۱ مولار و ۰/۵ میلی‌لیتر هیدروکسید سدیم ۱ مولار ترکیب شد. مخلوط به مدت یک شب در دمای آزمایشگاه نگهداری شد تا pH آن ثابت شود. سپس سوسپانسیون با HCl ۱ مولار تیترا شد. pH سوسپانسیون بعد از اضافه کردن هر ۰/۱ میلی‌لیتر اسید و همزدن به مدت ۳۰ دقیقه (به منظور ثابت شدن pH)، ثبت شد. نمونه شاهد نیز با روش ذکر شده ولی بدون حضور خاک تهیه و تیترا شد. محل برخورد منحنی تغییرات pH نمونه واقعی و نمونه شاهد، نشان دهنده pH_{PZC} خاک می‌باشد.

۳-۵- تعیین غلظت کل عناصر

برای تعیین غلظت کل عناصر در نمونه مورد مطالعه، از روش هضم چهار اسید (HF+HClO₄+HNO₃+HCl) استفاده شد. هضم نمونه و تعیین غلظت کل عناصر توسط دستگاه ICP-MS شرکت مطالعات مواد معدنی زرآرما انجام شد.

۳-۶- بررسی گونه‌سازی عناصر با استفاده از روش استخراج ترتیبی

راندمان حذف عناصر بالقوه سمی به گونه‌سازی آن‌ها در خاک بستگی دارد. اگر این عناصر در فاز تبادل پذیر و بخش متصل به کربنات که پیوند ضعیفی با ذرات خاک دارند و متحرک‌اند قرار گرفته باشند، راندمان حذف بالاتر و اگر فلزات سنگین در بخش‌های نامتحرک و پیوندشده‌ی قوی مثل فاز متصل به ماده آلی قرار داشته باشند راندمان حذف کاهش می‌یابد (Kim et al., 2002). برای بررسی گونه‌سازی عناصر از روش تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979) استفاده شد. در این روش فلزات از پنج بخش تبادل پذیر، متصل به کربنات، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، متصل به ماده آلی و سولفیدها و فاز باقی‌مانده استخراج می‌شوند. مراحل استخراج ترتیبی به صورت زیر می‌باشد:

۱- استخراج بخش تبادل پذیر (F_1): یک گرم از خاک خشک توزین شده به لوله‌ی سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری منتقل و ۸ میلی‌لیتر از محلول منیزیم کلرید ۱ مولار که pH آن با استفاده از سدیم هیدروکسید در ۷ تنظیم شده است، به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق روی همزن مکانیکی قرار گرفت.

۲- استخراج بخش متصل به کربنات (F_2): ۸ میلی‌لیتر از محلول سدیم استات ۱ مولار، که pH آن توسط استیک اسید در ۵ تنظیم شده است، به باقی‌مانده‌ی بخش تبادل پذیر اضافه شد و مخلوط به مدت ۵ ساعت در دمای اتاق توسط همزن مکانیکی هم زده شد.

۳- استخراج بخش متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (F_3): ۲۰ میلی‌لیتر از محلول $NH_2OH.HCl$ ۰/۰۴ مولار در ۲۵ درصد استیک اسید به جامد باقی‌مانده از مرحله قبل استخراج اضافه شده و مخلوط در دمای ۹۶ درجه به مدت ۶ ساعت در آون قرار گرفت. pH با استفاده از نیتریک اسید روی ۲ تنظیم شد.

۴- استخراج بخش متصل به ماده آلی (F_4): استخراج این بخش در سه مرحله صورت گرفت. مرحله اول: به جامد باقی‌مانده از مرحله قبل ۲ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۰/۰۲ مولار و ۳ میلی‌لیتر پراکسید

هیدروژن ۳۰ درصد اضافه شد و pH آن با استفاده از نیتریک اسید روی ۲ تنظیم شد، سپس نمونه به مدت دو ساعت با دمای ۸۵ درجه در آون قرار گرفت. مرحله دوم: ۳ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد به نمونه اضافه شد و pH آن روی ۲ تنظیم شد و نمونه به مدت ۳ ساعت با دمای ۸۵ درجه در آون قرار گرفت. مرحله سوم: ۵ میلی‌لیتر از محلول NH_4OAc با مولاریته ۳/۲ در ۲۰ درصد استیک اسید به نمونه اضافه شد و نمونه به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مانیکی قرار گرفت.

۵- استخراج بخش باقی‌مانده (F_5): در این مرحله نمونه با مخلوط HF-HClO_4 هضم شد.

پس از هر مرحله از استخراج، نمونه به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ قرار گرفت و محلول روی نمونه با استفاده از پیپت جدا شد و توسط کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرون فیلتر شد. برای شستشوی نمونه ۵ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه شد و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در سانتریفیوژ قرار گرفت، در آخر محلول روی نمونه دور ریخته شد تا مرحله بعدی استخراج انجام شود. محلول‌های حاصل از استخراج ترتیبی، برای انجام آنالیز ICP-MS به شرکت مطالعات مواد معدنی زرازا فرستاده شد.

۳-۷- ارزیابی شدت آلودگی خاک توسط شاخص‌های ژئوشیمیایی

۳-۷-۱- ضریب غنی‌شدگی^۵

با محاسبه ضریب غنی‌شدگی می‌توان غنی‌شدگی یک عنصر را در خاک نسبت به مقدار طبیعی آن مورد بررسی قرار داد (Loska et al., 1997). محاسبه ضریب غنی‌شدگی روشی مناسب برای ارزیابی غلظت عنصر مورد نظر در محیط، نسبت به غلظت همان عنصر در شرایط طبیعی است (Chabukdhara and Nema, 2013). این ضریب از طریق رابطه زیر محاسبه می‌شود (Loska et al., 1997).

$$EF = (C_1Me^{+n}/C_{1n}) / (C_2Me^{+n}/C_{2n}) \quad (\text{رابطه ۳-۱۱-})$$

در این رابطه EF ضریب غنی‌شدگی، C_1Me^{+n} غلظت فلز در نمونه خاک، C_{1n} غلظت عنصر مرجع در نمونه خاک، C_2Me^{+n} غلظت همان فلز در محیط مرجع (پوسته زمین) و C_{2n} غلظت عنصر مرجع در محیط مرجع (پوسته زمین) می‌باشد. عنصری که به عنوان عنصر مرجع انتخاب می‌شود باید توزیع نرمال داشته باشد (Loska et al., 1997). در این مطالعه از عنصر لیتیم به عنوان عنصر مرجع استفاده شد، چون در این منطقه فلز لیتیم توزیع نرمال‌تری از سایر فلزات داشت. در جدول ۳-۲، رده‌بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی ارائه شده است.

جدول ۳-۲- رده‌بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی (Chen et al., 2007)

شدت غنی‌شدگی	ضریب غنی‌شدگی (EF)
بدون غنی‌شدگی	کمتر از ۱
غنی‌شدگی کم	۱ تا ۳
غنی‌شدگی متوسط	۳ تا ۵
غنی‌شدگی نسبتاً شدید	۵ تا ۱۰
غنی‌شدگی شدید	۱۰ تا ۲۵
غنی‌شدگی خیلی شدید	۲۵ تا ۵۰
غنی‌شدگی بی‌نهایت شدید	بیشتر از ۵۰

۳-۷-۲- ضریب زمین‌انباشت^۶

یکی دیگر از شاخص‌های مورد استفاده برای تعیین شدت آلودگی خاک‌های یک منطقه، ضریب زمین‌انباشت است که در سال ۱۹۶۹ توسط مولر معرفی شد. این شاخص توسط رابطه محاسبه می‌شود (Muller, 1969).

$$I_{geo} = \log C_n / 1.5 B_n \quad (\text{رابطه ۳-۱۲-})$$

در این رابطه I_{geo} ضریب زمین انباشت، C_n غلظت فلز در نمونه خاک یا رسوب، B_n غلظت فلز در ماده زمینه (میانگین شیل) است. ضریب ۱/۵ به عنوان ضریب تصحیح احتمالی ناشی از لیتولوژی‌های مختلف است. جدول ۳-۳ رده‌بندی شدت آلودگی بر حسب میزان شاخص زمین انباشت را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۳- میزان آلودگی خاک بر اساس مقادیر شاخص زمین انباشت در طبقه‌بندی مولر (Muller, 1969)

محدوده I_{geo}	درجه آلودگی	شدت آلودگی
کمتر از ۰	۰	بدون آلودگی
۰ تا ۱	۱	بدون آلودگی تا آلودگی متوسط
۱ تا ۲	۲	آلودگی متوسط
۲ تا ۳	۳	آلودگی متوسط تا شدید
۳ تا ۴	۴	آلودگی شدید
۴ تا ۵	۵	آلودگی شدید تا بی‌نهایت آلوده
بیشتر از ۵	۶	بی‌نهایت آلوده

۳-۷-۳- شاخص تک عاملی^۷

شاخص تک عاملی یکی دیگر از ضریب‌های ژئوشیمیایی است که برای خاک‌های آلوده به فلزات سنگین محاسبه می‌شود. این شاخص از طریق رابطه محاسبه می‌شود:

$$P_i = \frac{C_i}{C_0} \quad (\text{رابطه ۳-۱۴})$$

در این رابطه P_i شاخص تک عاملی، C_i غلظت عنصر مورد نظر در نمونه خاک و C_0 استاندارد یا معیار ارزیابی برای عنصر مورد نظر است. بر اساس این شاخص خاک‌ها از نظر آلودگی به ۵ رده تقسیم می‌شوند. جدول ۳-۵ رده‌بندی آلودگی خاک بر حسب میزان شاخص تک عاملی را نشان می‌دهد.

7- Single-factor index

جدول ۳-۵- میزان آلودگی خاک بر اساس مقادیر شاخص تک عاملی (Li et al., 2011)

میزان آلودگی	شاخص تک عاملی (P_i)
عالی	مقدار زمینه $C_i <$
بدون آلودگی	$P_i < 1$
آلودگی خفیف	$1 \leq P_i < 2$
آلودگی متوسط	$2 \leq P_i < 3$
آلودگی شدید	$P_i \geq 3$

۳-۷-۴- شاخص آلودگی ترکیبی توسعه یافته^۸

شاخص آلودگی ترکیبی توسعه یافته از رابطه محاسبه می شود.

$$CPI = \frac{\sum_{i=1}^n p_i}{n} \quad (\text{رابطه ۳-۱۵-})$$

در این رابطه n تعداد عناصر آنالیز شده و $\sum P_i$ مجموع P_i عناصر بالقوه سمی است.

جدول ۳-۶- میزان آلودگی خاک بر اساس مقادیر شاخص آلودگی ترکیبی توسعه یافته (Abraham and Parker, 2008)

میزان آلودگی	شاخص آلودگی ترکیبی توسعه یافته
	$CPI \leq 1/5$
صفر تا خیلی کم	$1/5 < CPI \leq 2$
کم	$2 < CPI \leq 4$
متوسط	$4 < CPI \leq 8$
زیاد	$8 < CPI \leq 16$
خیلی زیاد	$16 < CPI \leq 32$
شدید	$CPI > 32$
خیلی شدید	

۳-۷-۵- شاخص بار آلودگی^۹

شاخص بار آلودگی روشی کمی برای ارزیابی آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمی است و از طریق

فرمول زیر محاسبه می شود.

8 -Developed combined pollution index

9- Pollution load index

$$PLI = (P_{i1} \times P_{i2} \times P_{i3} \times \dots \times P_{in}) \quad (\text{رابطه ۳-۱۶})$$

اگر مقدار PLI نزدیک به یک باشد نشان‌دهنده این است که غلظت عناصر بالقوه سمّی نزدیک به غلظت زمینه است و اگر PLI بیش از یک باشد نشان‌دهنده آلودگی خاک است (Qishlaqi et al., 2008).

۳-۷-۶- ضریب تحرک عناصر بالقوه سمّی^{۱۰} و کد ارزیابی خطر^{۱۱}

برای ارزیابی تحرک و انحلال‌پذیری عناصر بالقوه سمّی در خاک از ضریب تحرک‌پذیری استفاده می‌شود. ضریب تحرک از رابطه محاسبه می‌شود. (Kabala and Singh, 2001):

$$MF = \frac{F_1 + F_2}{\Sigma \text{Fraction}} \quad (\text{رابطه ۳-۱۳})$$

در این رابطه F_1 غلظت هر عنصر در فاز تبادل‌پذیر، و F_2 غلظت هر فلز در فاز کربنات می‌باشد. به طور کلی فلزات موجود در این دو فاز بیشترین تحرک و انحلال‌پذیری را نسبت به فازهای دیگر دارند و به راحتی جذب گیاهان می‌شوند. مخرج کسر نشان دهنده مجموع فلزات موجود در ۵ بخش ژئوشیمیایی خاک هستند.

برای ارزیابی خطر زیست‌محیطی مرتبط با آلودگی عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های خاک، از کد ارزیابی خطر (RAC) استفاده شد. بر اساس این ضریب می‌توان توانایی اتصال بین فلزات و فازهای ژئوشیمیایی مختلف در خاک و توانایی فلزات در رهاسازی و ورود به زنجیره غذایی را سنجید (Radriguez et al., 2009). کد ارزیابی خطر بر حسب درصد بیان می‌شود و عبارت است از نسبت مجموع فازهای F_1 و F_2 به غلظت کل فلزات در نمونه خاک. جدول ۳-۴ رده‌بندی خاک‌ها را بر اساس کد ارزیابی خطر نشان می‌دهد.

10- Mobility Factor

11- Risk Assessment Code

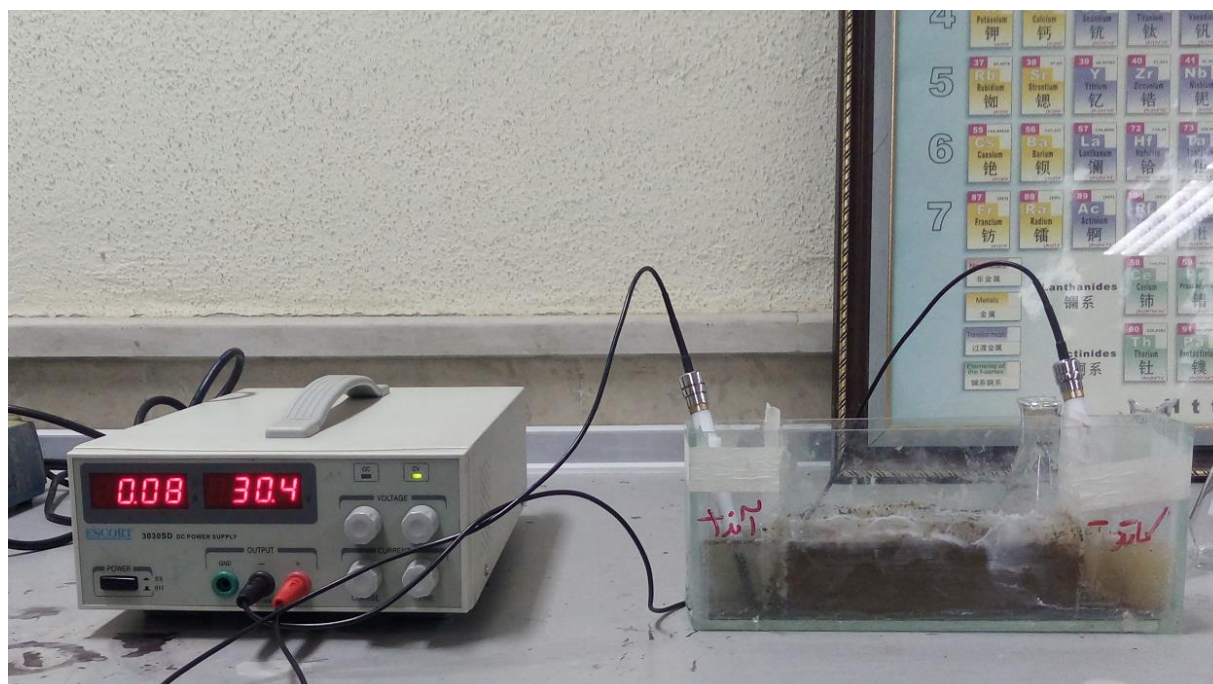
جدول ۳-۴- رده‌بندی خاک‌ها بر اساس کد ارزیابی خطر (Favas et al., 2011)

مجموع غلظت فازهای F_1 و F_2 نسبت به مقدار غلظت کل فلز مورد نظر (درصد)	کد ارزیابی خطر (RAC)
بیشتر از ۱	بدون خطر
۱ تا ۱۰	کم خطر
۱۱ تا ۳۰	خطر متوسط
۳۱ تا ۵۰	خطر بالا
بیشتر از ۵۰	خطر خیلی بالا

۳-۸- آزمایش الکتروکینتیک

۳-۸-۱- مشخصات محفظه الکتروکینتیک و الکترودها

محفظه الکتروکینتیک مورد استفاده، به صورت یک سلول شیشه‌ای با ضخامت ۲mm، طول محفظه خاک ۱۵cm، طول بخش کاتد و آند هر کدام ۵cm، عرض سلول ۵cm و ارتفاع آن ۱۰cm طراحی شد. شکل ۲-۳ تصویر سلول الکتروکینتیک متصل به منبع تغذیه در حال پاک‌سازی خاک را نشان می‌دهد. برای جداسازی بخش کاتد و آند از محفظه میانی خاک از دو صفحه مشبک پلی‌گلس^{۱۲} استفاده شد. برای جلوگیری از ورود خاک از قسمت میانی سلول به بخش کاتد و آند باید کاغذهای صافی هم اندازه صفحه‌های مشبک را در پشت محفظه‌ها نصب کرد. الکترودهای مورد استفاده در آزمایش از جنس گرافیت می‌باشد که هر کدام در محفظه‌های کاتد و آند با الکترولیت خاص خود قرار گرفتند.



شکل ۳-۲- تصویر سلول الکتروکینتیک متصل به منبع تغذیه در حال پاک‌سازی

۳-۸-۲- انجام آزمایش الکتروکینتیک

برای انجام آزمایش الکتروکینتیک ابتدا نمونه‌ی خاک از الک ۲mm عبور داده شد. سپس ۳۰۰ گرم از خاک الک شده وزن شد. در این پژوهش از ۵ ماده مختلف برای اشباع کردن خاک استفاده شد که عبارت‌اند از ۱- سدیم هیدروکسید (عامل احیا کننده) ۲- ترکیب هیدروکسیل آمین هیدروکلرید^{۱۳} (عامل احیا کننده) ۳- Na_2EDTA به عنوان عامل کی‌لِت کننده عناصر بالقوه سمّی ۴- استیک اسید (اسیدآلی) ۵- سولفوریک اسید (اسید معدنی). برای انجام آزمایش الکتروکینتیک بر روی نمونه باطله فرآوری از محلول هیدروکسیل آمین هیدروکلرید و برای سنگ باطله از سولفوریک اسید استفاده شد. با توجه به گونه‌سازی عناصر و حضور در فازهای مختلف خاک این عوامل شیمیایی برای حذف عناصر بالقوه سمّی انتخاب شد.

13- $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$

نمونه وزن شده در قسمت میانی سلول الکتروکینتیک قرار گرفت و توسط محلول مورد نظر اشباع شد. برای اشباع شدن خاک، به ازای هر ۳ گرم خاک یک میلی‌لیتر محلول مورد نظر به خاک اضافه شد. سپس محلول‌های الکترولیت مورد استفاده (جدول ۳-۷) در قسمت کاتد و آند قرار گرفتند. به ازای هر سانتی‌متر از طول سلول، ولتاژ معادل ۱ ولت اعمال شد. زمان انجام آزمایش الکتروکینتیک ۷۲ ساعت بود. در هر روز pH محفظه آند، کاتد و خاک و نیز تغییرات شدت جریان و حجم محلول کاتد و آند اندازه‌گیری شد.

جدول ۳-۷- شرایط آزمایش الکتروکینتیک

نام نمونه	محلول خاک	محلول کاتد	محلول آند
خاک کشاورزی	NaOH ۰/۱ مولار	آب مقطر	NaOH ۰/۱ مولار
خاک کشاورزی	EDTA ۰/۱ مولار	EDTA ۰/۱ مولار	آب مقطر
خاک کشاورزی	استیک اسید ۰/۵ مولار	استیک اسید ۰/۵ مولار	آب مقطر
باطله فرآوری	NH ₂ OH.HCl ۰/۰۴ مولار در ۲۵ درصد استیک اسید	آب مقطر	NH ₂ OH.HCl ۰/۰۴ مولار در ۲۵ درصد استیک اسید
سنگ باطله	سولفوریک اسید ۰/۱ مولار	سولفوریک اسید ۰/۱ مولار	آب مقطر

۳-۸-۳- اندازه‌گیری پتانسیل زتا

پتانسیل زتا به پتانسیل الکتریکی پیرامون ذرات جامد در محلول الکترولیت اشاره می‌کند. به طور کلی سطح هر ذره‌ی جامد موجود در محلول الکترولیت، دارای بار الکتریکی است. گسترش بار در سطح ذره بر روی یون‌های موجود در الکترولیت تأثیر گذاشته، که نتیجه‌ی آن افزایش غلظت یون‌های دارای بار الکتریکی مخالف در نزدیکی سطح است. لایه‌ای از یون‌های با بار مخالف که سطح ذره را اشغال کرده‌اند، لایه‌ی ابری شکل نامیده می‌شود. این لایه در بیرون از لایه‌ی ثابت، قرار دارد. در این ناحیه

یون‌ها در حالت تعادل یونی قرار دارند. با افزایش فاصله از ذره، پتانسیل کاهش می‌یابد تا جایی که به صفر برسد. با اعمال ولتاژ به محیط مایع اطراف ذره، یون‌ها به سمت الکتروود با بار مخالف حرکت می‌کنند (West and Stewart., 2000).

پتانسیل زتا از عوامل مؤثر بر تحرک و حذف آلاینده‌ها از خاک است و تابع pH می‌باشد، به این صورت که هرچه pH خاک اسیدی‌تر باشد، پتانسیل زتا منفی‌تر است؛ بنابراین تحرک و دسترس-پذیری آلاینده‌ها افزایش می‌یابد. در pH_{pzc} مقدار پتانسیل زتا صفر است. مقدار پتانسیل زتای خاک قبل و بعد از پاکسازی الکتروکینتیک توسط رابطه ۳-۱۷ محاسبه شد (Kim et al., 2002):

$$\zeta_{(mv)} = -38.6 + 281e^{-0.48pH} \quad \text{رابطه (۳-۱۷)}$$

۳-۸-۴ - اندازه‌گیری میزان تحرک یونی^{۱۴} و تحرک یونی مؤثر^{۱۵}

تحرک یونی و تحرک یونی مؤثر دو پارامتر مهم در تحرک آلاینده‌ها در طول فرآیند الکتروکینتیک هستند. به طور کلی تحرک یونی و تحرک یونی مؤثر نشان دهنده مکانسیم مهاجرت یون‌ها هستند. همان طور که در فصل دوم اشاره شد، مکانسیم‌های مهاجرت یون‌ها در طی پاکسازی الکتروکینتیک شامل مهاجرت الکتریکی، الکترواسمز و الکتروفورز می‌باشد. برای تعیین مکانسیم حرکت یون‌ها در این پژوهش، لازم است میزان تحرک یونی و تحرک یونی مؤثر محاسبه شود. این دو پارامتر به ترتیب توسط رابطه ۳-۱۸ و ۳-۱۹ محاسبه شد (Kim et al., 2002).

$$u_i = \frac{D_i |Z_i| F}{RT} \quad \text{رابطه (۳-۱۸)}$$

$$u_i^* = n \tau u_i \quad \text{رابطه (۳-۱۹)}$$

14 - Ion Mobility

15 - Effective Ion Mobility

در این رابطه‌ها، D_i ضریب دیفیوژن ملکولی بر حسب m^2/s ، Z_i بار یون، F ثابت فارادی (C/mol)، R ، ثابت جهانی گاز ($8/3144 J/K.mol$)، T دمای مطلق (بر حسب کلوین)، n تخلخل خاک، τ میزان انحنا (پیچ و خم) می‌باشد.

۳-۸-۵- محاسبه ضریب تراوایی الکترواسمز

برای تعیین نرخ جریان الکترواسمز و توضیح معکوس یا نرمال بودن جهت جریان الکترواسمز، ضریب تراوایی الکترواسمز از طریق رابطه ۳-۲۰ محاسبه شد (Kim et al., 2002):

$$q_{eo} = K_{eo} \cdot E_x \cdot A \quad \text{رابطه (۳-۲۰)}$$

در این رابطه، q_{eo} نرخ جریان الکترواسمز (m^3/s)، K_{eo} ثابت جریان الکترواسمز بر حسب $m^2/s.v$ ، E_x شدت میدان الکتریکی بر حسب V/m و A مساحت جریان بر حسب m^2 می‌باشد.

پس از محاسبه q_{eo} ، مقدار آن با تحرک یونی مؤثر هر عنصر مقایسه می‌شود تا مکانیسم اصلی حرکت گونه‌ها مشخص شود. اگر q_{eo} بزرگتر باشد، مکانیسم حرکت آلاینده‌ها الکترواسمز و اگر مقدار تحرک یونی مؤثر بزرگتر باشد مکانیسم حرکت آلاینده‌ها مهاجرت الکتریکی است. اگر مقدار q_{eo} منفی شود، نشان دهنده جریان الکترواسمز معکوس است، با این حال اگر میزان تحرک یونی مؤثر از نرخ جریان الکترواسمز بیشتر باشد، مهاجرت به سمت کاتد رخ داده است؛ حتی اگر فلزات در فاز تبادلی پذیر باشند، چون جریان الکترواسمز معکوس بوده کارایی روش کاهش می‌یابد (Kim et al., 2002).

فصل چهارم

نتایج و بحث

۴-۱- مقدمه

در این پژوهش به منظور به دست آوردن اطلاعات دقیق از شدت آلودگی خاک و باطله‌های معدنی منطقه مورد مطالعه به عناصر بالقوه سمی، پس از برداشت نمونه‌ها و آماده‌سازی آنها، پارامترهای فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. سپس غلظت کل فلزات سنگین در نمونه‌های معرف توسط دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری شد و آزمایش استخراج ترتیبی روی نمونه خاک و باطله انجام شد تا گونه‌سازی عناصر مورد بررسی قرار گیرد. به منظور ارزیابی شدت آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمی شاخص‌های ژئوشیمیایی مختلفی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از پژوهش‌های پیشین و همچنین محاسبه شاخص‌های ژئوشیمیایی در این پژوهش نشانگر آلودگی خاک‌های کشاورزی اطراف معدن ایرانکوه و همچنین غلظت بالای عناصر بالقوه سمی در باطله‌های فرآوری و سنگ‌های باطله معدن ایرانکوه می‌باشد. در این پژوهش کاربرد روش الکتروکینتیک برای پاک‌سازی خاک‌های کشاورزی و باطله‌های معدنی مورد ارزیابی قرار گرفته است. در این فصل نتایج حاصل از بررسی پارامترهای فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها، آنالیز غلظت کل و استخراج ترتیبی و همچنین نتایج آزمایش الکتروکینتیک بر روی نمونه‌های معرف خاک و باطله‌های معدنی مورد ارزیابی و بحث قرار گرفته - است.

۴-۲- بررسی پارامترهای فیزیکی و شیمیایی خاک

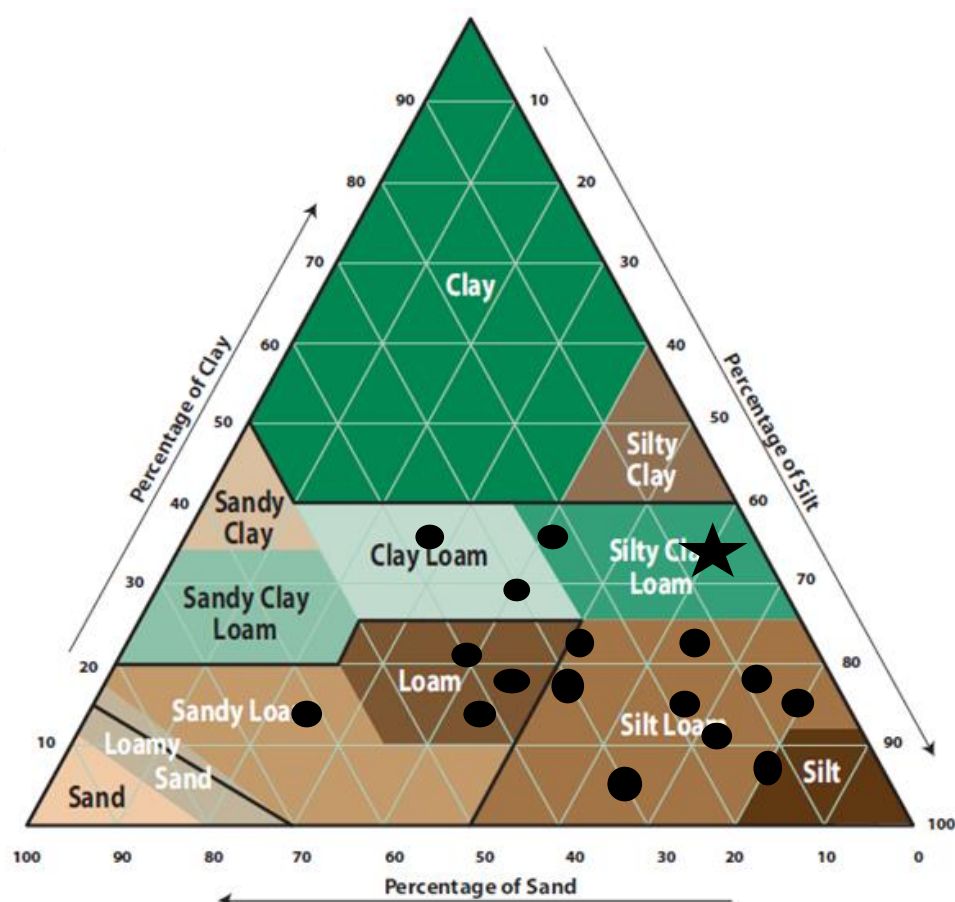
۴-۲-۱- بافت نمونه‌ها

بافت خاک عاملی مؤثر در جذب و ذخیره فلزات سنگین می‌باشد. کاتیون‌های فلزات سنگین تمایل زیادی برای جذب بر روی سطح ذرات رس خاک دارند. با توجه به مثلث طبقه‌بندی بافت خاک (شکل ۴-۱) در نمونه‌ی خاک معرف میزان رس ۲۹/۸۶ درصد، سیلت ۵۲/۴۱ درصد و ماسه ۱۷/۷۲ درصد است و نمونه در محدوده لوم رسی-سیلتي قرار می‌گیرد. نمونه باطله فرآوری حاوی ۱۹/۷ درصد رس،

۵۷/۱ درصد سیلت و ۲۳/۲ درصد ماسه می‌باشد و در محدوده سیلت- لوم قرار می‌گیرد. میزان سیلت، رس، ماسه و بافت برخی از نمونه‌های خاک در جدول ۴-۱ ارائه شده‌است.

جدول ۴-۱- بافت نمونه‌های خاک

شماره نمونه	درصد ماسه	درصد سیلت	درصد رس	بافت خاک
T ₂	۲۵/۱۹	۶۲/۱۶	۱۲/۶۵	Silt loam
T ₅	۲۶/۵	۵۸/۰۸	۱۵/۴۲	Silt loam
T ₈	۲۲/۲۲	۵۴/۰۸	۲۳/۷	Silt loam
T ₁₁	۳۴/۳	۴۶	۱۹/۷	Loam
T ₁₂	۲۱/۴۲	۵۴/۰۸	۲۴/۵	Silty clay loam
F ₂	۳۲/۱۲	۳۵/۲۸	۳۲/۶	Silt loam
F ₅	۴۲	۳۴/۸	۲۳/۲	Clay loam
F ₈	۳۳/۹۴	۴۰/۰۶	۲۶	Loam
W ₁	۳۸/۷۷	۳۷/۵۳	۲۳/۷	Loam
W ₃	۳۹/۳	۳۴/۸	۲۵/۹	Clay loam
W ₅	۲۳/۵	۵۸/۲	۱۸/۳	Clay loam
W ₈	۳۷/۶	۴۳/۲	۱۹/۲	Loam
W ₁₀	۴۱/۲	۴۶	۱۲/۸	Silt loam
W ₁₂	۳۴/۶	۴۴/۲	۲۱/۲	Loam
W ₁₅	۳۱/۲۳	۵۳/۱۷	۱۵/۶	Sandy loam
نمونه معرف	۱۷/۷۲	۵۲/۴۱	۲۹/۸۶	Silty clay loam



شکل ۴-۱- قرار گیری نمونه‌های برداشت شده (●) و نمونه معرف (★) بر روی مثلث طبقه‌بندی بافت خاک

۴-۲-۲- pH، EC و درصد رطوبت نمونه‌ها

pH خاک یکی از عوامل مؤثر بر گونه‌سازی فلزات سنگین و انحلال‌پذیری آن‌ها در خاک است. هرچه pH اسیدی‌تر باشد تحرک فلزات بالقوه سمّی در خاک بیشتر و امکان تجمع آن‌ها در خاک کمتر است. در حالی که تحرک شبه فلزاتی مانند آرسنیک، در pH های اسیدی کاهش و در pH های قلیایی افزایش می‌یابد. بر اساس نتایج به دست آمده، pH نمونه‌های معرف خاک، باطله فرآوری و سنگ باطله به ترتیب ۷/۳، ۷/۸ و ۷/۶ می‌باشد. با توجه به رده‌بندی خاک‌ها بر اساس pH (جدول ۴-۲) و داده‌های جدول ۴-۳ نمونه‌های باطله فرآوری و سنگ باطله در رده‌ی کمی قلیایی و نمونه خاک در رده خنثی قرار می‌گیرند. درصد رطوبت نمونه‌های خاک، باطله فرآوری و سنگ باطله به ترتیب

۱/۶، ۲/۵ و ۲/۷ درصد می‌باشد. EC نمونه معرف خاک، باطله فرآوری و سنگ باطله به ترتیب ۴/۷، ۲/۶، ۲/۳ میکروزیمنس برسانتی متر می‌باشد.

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

نمونه مورد مطالعه	نوع خاک	pH
	به شدت اسیدی	۳/۵-۴/۴
	بسیار اسیدی	۴/۵-۵
	اسیدی	۵/۱-۵/۵
	نسبتاً اسیدی	۵/۶-۶
	کمی اسیدی	۶/۱-۶/۵
نمونه معرف خاک کشاورزی	خنثی	۶/۶-۷/۳
باطله فرآوری و سنگ باطله	کمی قلیایی	۷/۴-۷/۸
	نسبتاً قلیایی	۷/۹-۸/۴
	بسیار قلیایی	۸/۵-۹

جدول ۴-۳- pH، ماده آلی و کربنات نمونه های خاک

شماره نمونه	pH	EC (mmhos/cm)	درصد ماده آلی	درصد کربنات
T ₂	۷/۹	۴/۲	۲/۹۷	۴۸
T ₅	۷/۸	۴/۲	۳/۲۳	۴۸/۵
T ₈	۷/۷	۴/۷	۲/۶۴	۴۷/۵
T ₁₁	۷/۸	۳/۳	۲/۲۲	۴۷/۵
T ₁₂	۷/۵	۳/۷	۱/۴۹	۴۵/۵
F ₂	۷/۶	۴/۲	۳/۰۷	۴۸
F ₅	۸/۲	۴/۸	۲/۸۱	۴۷/۵
F ₈	۷/۸	۳/۸	۳/۱۲	۴۸/۵
W ₁	۷/۸	۳/۸	۱/۵۲	۴۷
W ₃	۷/۵	۳/۸	۱/۷۳	۴۷
W ₅	۸/۵	۴/۳	۲/۰۳	۴۷/۵
W ₈	۷/۶	۳/۵	۲/۲۵	۴۷/۵
W ₁₀	۷/۹	۴/۶	۱/۳۶	۴۷

ادامه جدول ۳-۴

۴۸/۵	۳/۰۵	۴/۷	۷/۷	W ₁₅
۳۲/۵	۴/۱	۴/۷	۷/۳	نمونه معرف خاک
۲۱	۱/۲	۲/۶	۷/۸	باطله فرآوری
۳	۰/۹۸	۲/۳	۷/۶	سنگ باطله

۴-۲-۳- میزان ماده آلی نمونه‌ها

ماده آلی به عنوان یکی از پارامترهای مهم مؤثر در کاهش تحرک عناصر بالقوه سمّی موجود در خاک می‌باشد. به این صورت که هرچه میزان ماده آلی بیشتر باشد، زیست‌دسترس پذیری عناصر بالقوه سمّی کمتر می‌شود (Kabata pendias, 2011). با توجه به نتایج حاصل از اندازه‌گیری ماده آلی، میزان ماده آلی نمونه‌ی معرف خاک، باطله فرآوری و سنگ باطله به ترتیب ۴/۱، ۱/۲ و ۰/۹۸ درصد است. کم بودن میزان ماده آلی، پارامتری مؤثر در افزایش کارایی روش الکتروکینتیک است.

۴-۲-۴- کربنات کلسیم نمونه‌ها

درصد کربنات کلسیم خاک بسته به نوع اقلیم و ترکیب کانی‌شناسی و سنگ‌شناسی متغیر است. اغلب در اقلیم‌های خشک و نیمه‌خشک میزان کربنات کلسیم خاک بالاست. به طور کلی هرچه میزان کربنات کلسیم خاک بیشتر باشد، تحرک عناصر بالقوه سمّی کاهش می‌یابد (Sungur et al., 2015). با توجه به نتایج به دست آمده، میزان کربنات کلسیم نمونه معرف خاک، باطله فرآوری و سنگ باطله به ترتیب ۳۲/۵، ۲۱ و ۳ درصد است. بالا بودن درصد کربنات کلسیم نمونه‌ها، pH خنثی تا قلیایی آنها را توجیه می‌کند. بالا بودن درصد کربنات کلسیم خاک، می‌تواند کارایی روش پاکسازی الکتروکینتیک را کاهش دهد و لزوم استفاده از عوامل اسیدی یا کی‌لیتی‌کننده را نشان می‌دهد.

۴-۲-۵- ظرفیت تبادل کاتیونی^{۱۶} نمونه‌ها

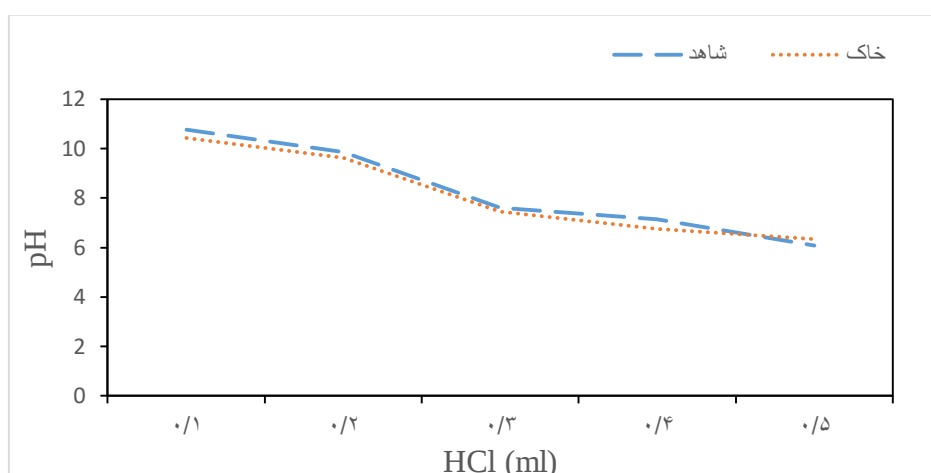
ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) خاک به حضور عوامل مختلف مانند نمک‌های سدیم- پتاسیم، هیدروکسیدهای آهن و منگنز، ماده آلی و رس‌ها و نیز مقدار این ترکیب‌ها بستگی دارد (Kabata pendias, 2011). ظرفیت تبادل کاتیونی خاک بر تحرک‌پذیری عناصر بالقوه سمّی تأثیر زیادی دارد؛ هرچه میزان CEC خاک بیشتر باشد قابلیت آن خاک برای جذب عناصر بالقوه سمی نیز بیشتر است (Novozamsky et al., 1993). با توجه به جدول (۴-۴)، CEC نمونه‌های معرف خاک، باطله فرآوری و سنگ باطله به ترتیب ۱۷/۶، ۱۲/۸ و ۱۳/۷ میلی‌اکی‌والان در ۱۰۰ گرم است، بنابراین نمونه‌های مورد مطالعه CEC متوسطی دارند. بالا بودن CEC نمونه‌ها می‌تواند باعث کاهش راندمان روش پاکسازی الکتروکینتیک شود.

جدول ۴-۴- رده‌بندی CEC خاک (Metson, 1956)

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

۴-۲-۶- نقطه بار الکتریکی صفر (pH_{PZC})

نقطه بار الکتریکی صفر در مطالعات زیست محیطی اهمیت زیادی دارد و بر فرایند جذب سطحی عناصر بالقوه سمّی به ذرات خاک تأثیر گذار است. بر اساس شکل ۴-۲ pH_{PZC} نمونه خاک معرف مورد مطالعه، در محل برخورد دو منحنی pH خاک و pH نمونه شاهد است که مساوی ۶/۵ است.



شکل ۴-۲- تعیین PZC

در pH_{PZC} مقدار پتانسیل زتای خاک صفر است. بنابراین نمونه خاک مورد مطالعه، در pH کمتر از ۶/۵ دارای بار سطحی مثبت و در pH بیشتر از ۶/۵ دارای بار سطحی منفی است. در pH کمتر از ۶/۵ که بار سطحی مثبت دارد، کاتیون‌های فلزی مانند کاتیون‌های سرب، روی و کادمیم تمایل به جذب بر روی سطح ذرات خاک ندارند و از خاک واجذب می‌شوند. در حالی که در pH ‌های بیشتر از ۶/۵ که بار سطحی خاک منفی است، گونه‌های آرسنیک که معمولاً بار منفی دارند (اکسی آنیون‌های آرسنیک) از سطح ذرات خاک واجذب می‌شوند. بنابراین برای حذف کاتیون‌های فلزی سرب، روی و کادمیم از ذرات خاک باید pH خاک پایین‌تر از pH_{PZC} باشد و برای واجذب گونه‌هایی با بار سطحی منفی مانند آرسنیک pH خاک باید از pH_{PZC} بیشتر باشد. این امر بیانگر لزوم استفاده از محلول‌های اسیدی برای افزایش کارایی روش الکتروکینتیک در حذف فلزات و استفاده از محلول‌های قلیایی برای افزایش کارایی حذف آرسنیک است.

۴-۲-۷- کانی‌شناسی نمونه‌ی خاک قبل از انجام آزمایش الکتروکینتیک

در جدول ۴-۵ نتایج آنالیز XRD نمونه معرف خاک قبل از انجام پاک‌سازی الکتروکینتیک، ارائه شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، کلسیت با فراوانی ۲۶/۸ بیشترین فراوانی را در بین کانی‌های

موجود در خاک مورد مطالعه دارد و پس از آن آنورتیت با ۱۹/۱ درصد، کوارتز ۱۱/۴ درصد و دولومیت ۱۱/۱ درصد بیشترین فراوانی را دارند. کانی رسی غالب در خاک منطقه ایلیت با فراوانی ۱۱ درصد و پس از آن مونموریلونیت با فراوانی ۴/۹ درصد است. با توجه به میزان CEC بالای کانی‌های رسی موجود در نمونه معرف خاک (ایلیت ۵۰-۲۰ و مونموریلونیت ۱۵۰-۸۰ میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰ گرم) و نیز درصد بالای کربنات کلسیم در نمونه، تحرک عناصر بالقوه سمی در خاک مورد مطالعه کم است؛ بنابراین عناصر بالقوه سمی احتمالاً با پیوند قوی جذب اجزای خاک شده‌اند (Kabata pendias, 2011). این عوامل نیز احتمالاً کارآیی روش الکتروکینتیک را در حذف آلاینده‌های عنصری از خاک کاهش می‌دهند و بیانگر لزوم استفاده از ترکیبات اسیدی، قلیایی و کی‌لیتی‌کننده برای افزایش کارآیی روش می‌باشد.

جدول ۴-۵- کانی‌شناسی نمونه خاک قبل از آزمایش الکتروکینتیک

نام فاز / کانی	فرمول شیمیایی	درصد نیمه کمی
کلسیت	CaCO_3	۲۶/۸
آنورتیت	$\text{CaAl}_2\text{SiO}_2\text{O}_8$	۱۹/۱
کوارتز	SiO_2	۱۱/۴
دولومیت	$\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$	۱۱/۱
ایلیت - مونموریلونیت	$\text{KAl}_4(\text{Si,Al})_8\text{O}_{10}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	۱۱
آلبیت	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	۶
مونموریلونیت	$\text{Na}_x(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	۴/۹
بیوتیت	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	۲/۹
کلریت	$(\text{Mg,Fe})_5(\text{Al,Si})_5\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	۲/۸
سانیدین	$\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$	۲/۲
کائولینیت	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	۱/۴
اسفالریت	ZnS	۰/۳

۴-۳- غلظت کل عناصر بالقوه سمی در نمونه‌ها

بر اساس نتایج به دست آمده از آنالیز ICP-OES (جدول ۴-۶) غلظت عناصر آرسنیک، سرب، روی و کادمیم در نمونه‌های خاک، باطله معدنی و سنگ باطله از متوسط غلظت آن‌ها در پوسته‌ی زمین (به

ترتیب ۱/۸، ۱۵، ۷۰ و ۰/۱ میلی گرم بر کیلوگرم) بالاتر است که نشانگر آلودگی شدید خاک منطقه و باطله‌های معدنی به این عناصر است.

جدول ۴-۶- غلظت کل عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه (مقادیر بر حسب mg/kg)

عنصر	پوسته زمین	خاک	باطله فرآوری	سنگ باطله
آرسنیک (As)	۱/۸	۲۲/۲	۳۲/۱	۲۰/۴
کادمیم (Cd)	۰/۱	۲/۱	۱۵/۳	۱/۵
سرب (Pb)	۱۵	۱۷۸	۴۴۳۹	۳۱۵
روی (Zn)	۷۰	۹۰۹	۷۹۰۴	۲۲۳۴
آهن (Fe)	۵۰۰۰	۲۱۲۰۸	۲۷۸۵۲	۳۲۲۶۵

براساس نتایج به دست آمده، باطله‌های فرآوری در مقایسه با خاک‌های کشاورزی و سنگ‌های باطله، آلودگی شدیدتری را نسبت به عناصر مورد مطالعه نشان می‌دهد. با توجه به بالاتر بودن غلظت آهن در مقایسه با استانداردهای جهانی در نمونه‌های معرف خاک، باطله فرآوری و سنگ باطله، کارایی روش الکتروکینتیک به دلیل افزایش ظرفیت بافری و افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی، می‌تواند به صورت قابل توجهی کاهش یابد (Yeung et al., 1996).

۴-۴- ارزیابی شدت آلودگی نمونه‌ها با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی

۴-۴-۱- ضریب غنی‌شدگی

به منظور محاسبه میزان ضریب غنی‌شدگی از ترکیب میانگین پوسته‌ای به عنوان محیط مرجع و از فلز لیتیم به عنوان عنصر مرجع استفاده شد. در جدول ۴-۷ میانگین ضرایب غنی‌شدگی در سه سایت مختلف (زمین‌های کشاورزی مجاور سد باطله، T، زمین‌های کشاورزی مجاور سنگ باطله، W و زمین‌های کشاورزی روبروی شرکت ذوب روی اصفهان، F) و همچنین ضرایب غنی‌شدگی نمونه معرف، باطله فرآوری و سنگ باطله ارائه شده است.

جدول ۷-۴- میزان ضرایب غنی‌شدگی

عنصر	سایت T	سایت W	سایت F	نمونه معرف	باطله فرآوری	سنگ باطله
آرسنیک	۳۳/۳	۱۹/۶	۲۱	۳۳	۳۵۶/۶	۱۷/۶
کادمیم	۲/۱	۱/۷	۱/۳	۴۵	۲۵۵۰	۲۰
سرب	۲۱۳/۶	۲۱۲/۱	۱۱۶/۷	۲۵/۲	۷۷۰/۳	۲۵/۹
روی	۲۳۸۳/۹	۲۰۰۰/۶	۱۲۴۸/۹	۲۷/۲	۱۷۵۶/۴	۳۹/۲

با توجه به نتایج حاصل از جدول ۷-۴ میانگین ضرایب غنی‌شدگی به صورت زیر کاهش می‌یابد:

Zn>Pb>As>Cd

اگر ضریب غنی‌شدگی بالاتر از ۱۰ باشد نشان‌دهنده غنی‌شدگی زیاد و آلودگی انسان‌زاد است و اگر این ضریب پایین‌تر از ۱۰ باشد غنی‌شدگی کم را نشان می‌دهد (Sutherland et al., 2000). نمونه‌های خاک مورد مطالعه نسبت به آرسنیک، سرب و روی غنی‌شدگی شدید و نسبت به کادمیم غنی‌شدگی کم را نشان می‌دهد. باطله فرآوری و سنگ باطله، نسبت به تمامی عناصر به شدت آلوده‌اند.

۴-۲- ضریب زمین‌انباشت

برای محاسبه‌ی مقدار ضریب زمین‌انباشت از غلظت فلز در نمونه خاک و غلظت متناظر آن‌ها در محیط مرجع (ترکیب شیل میانگین) استفاده شد. در جدول ۸-۴ مقادیر ضریب زمین‌انباشت و درجه آلودگی نمونه‌ها به هر عنصر ارائه شده‌است. با توجه به نتایج جدول ۸-۴ نمونه‌های خاک مورد مطالعه در سایت‌های F، W و T نسبت به آرسنیک و سرب آلودگی متوسط، نسبت به روی آلودگی شدید و نسبت به کادمیم بدون آلودگی هستند. آلودگی سنگ باطله و نمونه معرف نسبت عناصر مورد مطالعه بدون آلودگی تا آلودگی متوسط است. با این حال آلودگی باطله فرآوری نسبت به کادمیم شدید و نسبت به سرب، روی و آرسنیک بدون آلودگی تا آلودگی متوسط است.

جدول ۴-۸- میزان آلودگی فلزات بر حسب مقدار I_{geo}

عنصر	سایت W	سایت F	سایت T	نمونه معرف	باطله فرآوری	سنگ باطله	درجه آلودگی
As	۱/۹۲	۱/۹۲	۲/۰۸	۰/۰۶	۰/۰۷	۰/۰۶	آلودگی متوسط
Cd	-۱/۰۲	-۱/۰۳	-۰/۹	۰/۹۳	۳/۴۳	۰/۵	بدون آلودگی-آلودگی شدید
Pb	۲/۸۷	۲/۶۴	۲/۸۹	۰/۰۲	۰/۱۲	۰/۰۸	آلودگی متوسط
Zn	۴/۲۳	۴/۰۵	۴/۳۱	۰/۰۷	۰/۰۲	۰/۰۲	آلودگی شدید

۴-۴-۳- شاخص تک عاملی

برای محاسبه شاخص تک عاملی از غلظت فلز در نمونه خاک و غلظت استاندارد آن در پوسته زمین استفاده شد. شاخص تک عاملی برای آرسنیک، کادمیم، سرب و روی به ترتیب ۵/۶۲، ۶/۷۷، ۳/۱ و صفر می‌باشد. در جدول ۴-۹، میزان آلودگی نمونه‌های مورد مطالعه در سایت W، F و T، نمونه معرف خاک، نمونه باطله فراوری و سنگ باطله نشان داده شده است که نشان می‌دهد تمامی نمونه‌ها نسبت به سرب، روی، کادمیم و آرسنیک شدید می‌باشد.

جدول ۴-۹- میزان Pi در سایت‌های مختلف نمونه‌برداری

عنصر	سایت T	سایت W	سایت F	نمونه معرف	باطله فرآوری	سنگ باطله
آرسنیک	۹/۷۴	۶/۱۷	۶/۸۵	۱۲/۳	۱۷/۹	۱۱/۵
کادمیم	۱۱/۳۵	۹/۳۲	۷/۶۶	۲۱	۱۵۳	۱۵
سرب	۵/۷۷	۵/۸۲	۳/۴۲	۱۱/۸	۲۹۶	۲۱
روی	۷/۲	۶/۱۵	۴/۱۱	۱۳	۱۱۳	۳۲

با توجه به نتایج جدول ۴-۹ میزان آلودگی باطله فرآوری و سنگ باطله نسبت به عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه بسیار شدیدتر از نمونه خاک معرف می‌باشد.

۴-۴-۴- شاخص آلودگی ترکیبی توسعه یافته و شاخص بار آلودگی

میزان شاخص آلودگی ترکیبی توسعه یافته عناصر بالقوه سمی طبق رابطه ۳-۱۵- (فصل سوم) محاسبه شد (جدول ۴-۱۰). با توجه به رده بندی میزان آلودگی خاکها برحسب شاخص آلودگی ترکیب توسعه یافته (جدول ۳-۶)، آلودگی خاک نسبت به آرسنیک سرب و روی بسیار کم و نسبت به کادمیم کم است. آلودگی نمونه معرف نسبت به آرسنیک، سرب و روی متوسط و نسبت به کادمیم زیاد است. نمونه باطله فراوری نسبت به کادمیم و سرب آلودگی خیلی شدید، نسبت به روی آلودگی شدید و نسبت به آرسنیک آلودگی زیاد دارد. در نمونه سنگ باطله آلودگی متوسط نسبت به آرسنیک و کادمیم و آلودگی زیاد نسبت به سرب و روی قابل مشاهده است. مقدار شاخص بار آلودگی (رابطه ۳-۱۶)، در سایت T، F و W به ترتیب ۲/۲۸، ۲/۰۵ و ۲/۱۵ می باشد، که آلودگی شدید خاکهای این منطقه به عناصر بالقوه سمی را نشان می دهد.

جدول ۴-۱۰- مقادیر CPI برای عناصر بالقوه سمی در سایت های نمونه برداری

عنصر	سایت T	سایت W	سایت F	نمونه معرف	باطله فراوری	سنگ باطله
آرسنیک	۲/۴۳	۱/۵۴	۱/۷۱	۳/۰۷	۴/۴۷	۲/۹
کادمیم	۲/۸۳	۲/۳۳	۱/۹۱	۵/۲	۳۸/۲	۳/۷
سرب	۱/۴۴	۱/۴۵	۰/۸۵	۳	۷۴	۵/۲
روی	۱/۸	۱/۵۳	۱/۰۲	۳/۲	۲۸/۲	۸

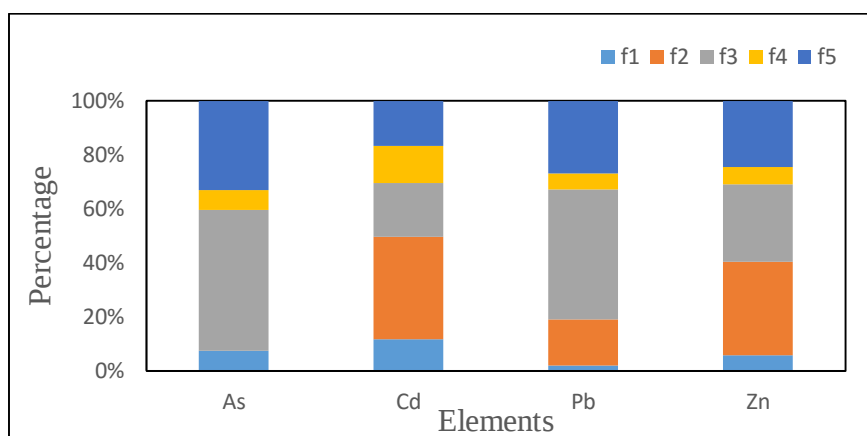
۴-۵- گونه سازی عناصر بالقوه سمی در نمونه خاک و باطله

استخراج ترتیبی یکی از بهترین روشها برای به دست آوردن اطلاعات مربوط به زیست دسترس پذیری، تحرک، منشأ و نحوه رخداد عناصر بالقوه سمی در خاک است. در صورتی که غلظت فلزات موجود در بخش تبادل پذیر و متصل به کربنات خاک بالاتر از غلظت آنها در سایر بخشها (اکسیدها و هیدروکسیدها، ماده آلی و سولفیدها، سیلیکاتها) باشد، در این صورت این عناصر متحرک و زیست دسترس پذیر تلقی می شوند و برای سلامتی موجودات زنده مضر هستند. عناصر

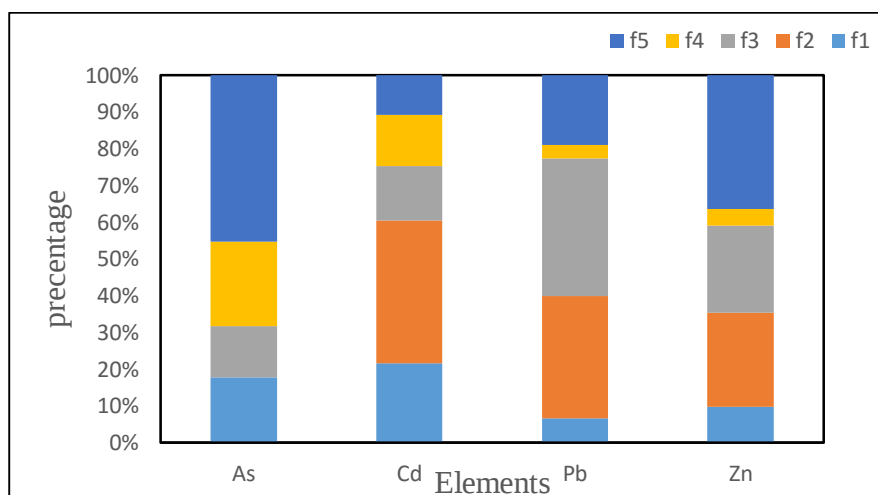
متصل به بخش تبادل پذیر خاک جذب سطحی ضعیفی دارند و توسط نیروی الکترواستاتیک ضعیفی بر سطح اجزای خاک نگه داشته شده‌اند. بنابراین این عناصر می‌توانند توسط فرآیندهای تبادل یونی از سطح اجزای خاک جدا شوند. تغییر در ترکیب یونی و تأثیر واکنش‌های جذب- واجذب و یا کاهش pH می‌تواند باعث تحرک پذیری فلزات موجود در این بخش شود. در خاک‌های طبیعی درصد فلزات موجود در بخش تبادل پذیر خاک معمولاً حاوی سهم کوچکی از غلظت کل فلزات سنگین موجود در خاک را به خود اختصاص می‌دهند، اما در خاک‌های آلوده و باطله‌های معدنی این مقدار می‌تواند قابل توجه باشد. بخش تبادل پذیر می‌تواند به آسانی روی سطح خاک جذب و یا از آن واجذب شود (Rao et al., 2008).

در صورتی که میزان ماده آلی و اکسیدهای آهن و منگنز خاک پایین باشد، کربنات می‌تواند به عنوان جاذبی مهم برای بیشتر عناصر بالقوه سمی عمل کند. کربنات بخشی با پیوندهای ضعیف است که با تغییر شرایط زیست محیطی به ویژه pH تغییر می‌کند. به طور کلی فاز کربنات با استفاده از یک اسید ضعیف مورد هدف قرار می‌گیرد. زمان مورد نیاز برای انحلال کربنات به اندازه ذرات جامد، نوع و مقدار کربنات موجود در خاک بستگی دارد. رایج ترین عامل برای استخراج عناصر جزئی از فازهای کربناتی، استفاده از سدیم استات ۱ مولار است که pH آن توسط استیک اسید به ۵ رسیده است. در فازهای کربناتی که توسط دولومیت احاطه شده باشند، اسیدها تأثیر چندانی بر رهاسازی عناصر از این بخش ندارند (Rao et al., 2008).

در این مطالعه به منظور بررسی گونه‌سازی عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه (آرسنیک، کادمیم، سرب و روی)، آنالیز استخراج ترتیبی بر روی نمونه خاک معرف و باطله فرآوری انجام شد. نتایج استخراج ترتیبی نمونه خاک و باطله فرآوری به ترتیب در شکل ۴-۳ و ۴-۴ ارائه شده‌است.



شکل ۴-۳- نتایج استخراج ترتیبی خاک کشاورزی (f1, f2, f3, f4, f5 به ترتیب فاز تبادل پذیر، فاز کربناتی، فاز اکسید و هیدروکسیدها، فاز ماده آلی و سولفیدها و فاز سیلیکاتی هستند)



شکل ۴-۴- نتایج استخراج ترتیبی باطله فرآوری (f1, f2, f3, f4, f5 به ترتیب فاز تبادل پذیر، فاز کربناتی، فاز اکسید و هیدروکسیدها، فاز ماده آلی و سولفیدها و فاز سیلیکاتی هستند)

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

خاک یا حضور در سولفیدهای مقاوم، تحرک کمی دارند و ازلحاظ زیست محیطی تا زمانی که شرایط تغییر نکند و فلزات وارد بخش های غیر سیلیکاتی خاک نشوند خطر مهمی محسوب نمی شوند (Rao et al., 2008). حضور آرسنیک در فاز باقی مانده نشان می دهد که این عنصر به صورت سه ظرفیتی در کانی های سولفیدی حضور دارد. به عبارت دیگر بالابودن غلظت آرسنیک در فاز باقی مانده می تواند به علت جایگزینی ایزومورفیک آرسنیک $3+$ در کانی های پیریت، مارکازیت و گالن باشد (Tessier et al., 1979).

در نمونه ی باطله مورد مطالعه، فراوانی عنصر آرسنیک در فاز باقی مانده بیشترین مقدار را به خود اختصاص داده است (۴۵/۱۵ درصد). بالابودن غلظت آرسنیک در فاز اکسیدی نیز می تواند به علت میل ژئوشیمیایی این فلز با اکسیدهای آهن و منگنز به ویژه در خاک هایی با pH قلیایی باشد (Rao et al., 2008). آرسنیک موجود در بخش تبادل پذیر خاک، فراوانی کمی دارد که علت آن، قلیایی بودن pH نمونه هاست. در حقیقت ظرفیت جذب آرسنیک ۵ ظرفیتی در pH های اسیدی به بالاترین مقدار خود می رسد و با افزایش pH به تدریج کاهش می یابد (Forghani et al., 2015).

در خاک های کشاورزی، کادمیم عمدتاً در بخش متصل به کربنات حضور دارد. در باطله معدنی نیز بیشترین مقدار کادمیم در بخش متصل به کربنات حضور دارد. به طور کلی در pH های قلیایی Cd^{2+} به جای Ca^{2+} در کلسیت جایگزین می شود و به صورت $CdCO_3$ ته نشین می شود. در خاک های کشاورزی مقدار کادمیم در بخش اکسیدی بسیار کم (۴۳/۰ درصد) است که به علت عدم تمایل کادمیم به پیوند با ماده آلی است (Forghani et al., 2015).

در نمونه معرف خاک کشاورزی، سرب عمدتاً در بخش اکسیدی حضور دارد. اکسی و هیدروکسیدهای آهن و منگنز مهم ترین رباينده عناصر بالقوه سمی در خاک های قلیایی هستند. در نمونه باطله فرآوری نیز، غلظت بالایی از عنصر سرب به کربنات و فاز اکسیدی متصل است. $CaCO_3$ ممکن است به عنوان

یک جاذب قوی برای سرب باشد، بنابراین سرب موجود در فازهای کربناته به صورت $PbCO_3$ و $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ می‌باشد، که نقش مهمی در تحرک و زیست دسترس‌پذیری این فلز دارد (Forghani et al., 2015).

گونه‌سازی فلز روی شبیه به کادمیم است و رفتار زیست‌محیطی مشابهی را نشان می‌دهد. در نمونه معرف خاک کشاورزی بیشترین غلظت روی در بخش متصل به کربنات است؛ پس می‌تواند مشکلات جدی زیست‌محیطی ایجاد کند. در نمونه باطله فرآوری، فلز روی عمدتاً در فاز کربنات حضور دارد که نشان می‌دهد کلسیت جاذبی مناسب برای روی است؛ روی می‌تواند به شکل کمپلکس‌های فاز جامد مانند $ZnCO_3$ رسوب کند (Rao et al., 2008). حضور روی در فاز اکسیدی به علت تمایل این عنصر به اکسی-هیدروکسیدها به ویژه در شرایط قلیایی است. غلظت بالای روی در فاز باقی‌مانده خاک‌های کشاورزی و باطله فرآوری به علت حضور این فلز در کانی مونموریلونیت است و همچنین حضور در کانی‌های سولفیدی مقاوم که در مراحل قبلی استخراج ترتیبی، استخراج نشدند. مقدار روی در بخش تبادل پذیر کمتر از ۱۰ درصد است. این امر به دلیل pH قلیایی نمونه‌ها است و فلز روی در شرایط اسیدی توسط فرآیند تبادل کاتیونی از ذرات خاک جدا می‌شود (Forghani et al., 2015).

۴-۶- ضریب تحرک و کد ارزیابی خطر

برای ارزیابی میزان تحرک فلزات سنگین در خاک از ضریب تحرک استفاده شد. تحرک فلزات در خاک به ترتیب توالی استخراج کاهش می‌یابد. فلزات موجود در بخش تبادل پذیر و متصل به کربنات تحرک بیشتری دارند در نتیجه امکان پاکسازی آنها توسط روش الکتروکینتیک بالاتر است. میزان ضریب تحرک برای فلزات سرب، روی، آرسنیک و کادمیم در جدول ۴-۱۱ ارائه شده است.

جدول ۴-۱۱- مقادیر ضریب تحرک عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه

%MF	As	Pb	Cd	Zn
نمونه خاک معرف	۱/۷۱۱	۷/۹۷	۱۶/۱۹	۷/۷۸
نمونه باطله	۱۷/۷۸	۳۹/۹۱	۶۰/۳۷	۳۵/۴۲

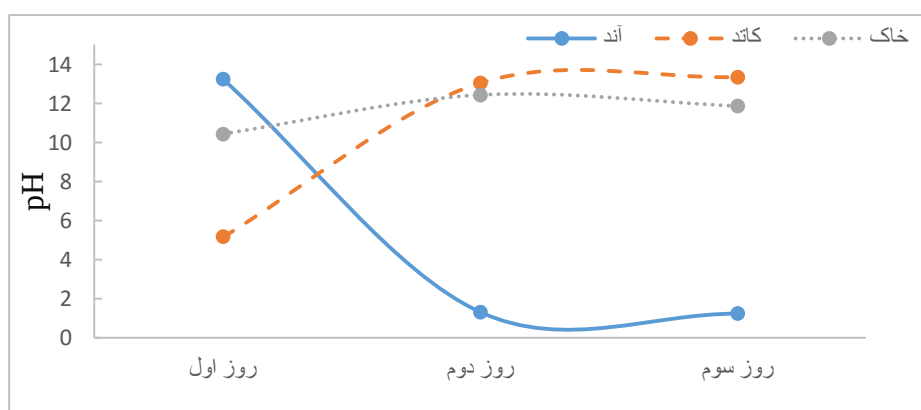
با توجه به مقادیر ضریب تحرک عناصر در جدول ۴-۱۱ و رده‌بندی خاک‌ها بر اساس کد ارزیابی خطر در جدول ۳-۴ می‌توان گفت که فلزات آرسنیک، سرب و روی در خاک‌های منطقه دارای خطر کم و فلز کادمیم به علت داشتن ضریب تحرک پذیری بالا خطر متوسطی دارد. در نمونه باطله فرآوری آرسنیک خطر متوسط، سرب و روی خطر بالا و کادمیم خطر خیلی بالا دارند. همچنین کارآیی روش الکتروکینتیک برای حذف کادمیم از خاک‌های منطقه و باطله‌های معدنی احتمالاً در مقایسه با سایر عناصر مورد مطالعه بالاتر است.

۴-۷- پاکسازی الکتروکینتیک نمونه خاک معرف

به طور کلی در اولین روز هر آزمایش، pH محفظه آند سریعاً کاهش می‌یابد، در حالی که در محفظه کاتد، pH افزایش می‌یابد. این امر به دلیل مهاجرت یون های H^+ و OH^- به سمت الکترودهای با بار مخالف و تشکیل جبهه‌های اسیدی و بازی است. دو جبهه اسیدی و بازی در محفظه خاک به هم می‌رسند. ورود جبهه‌های اسیدی به خاک باعث واجذب گونه‌های فلزی و انتقال آنها به سمت کاتد می‌شود. تغییرات pH در این سیستم به علت وقوع پدیده الکترولیز آب (رابطه ۲-۲) است. در سیستم الکتروکینتیک تحرک یون‌های هیدروژن ۱/۷۵ بار بیشتر از یون‌های OH^- است. در نتیجه بعد از چند ساعت از گذشت زمان پاکسازی الکتروکینتیک، محفظه کاتد کاملاً قلیایی می‌شود.

۴-۷-۱- تغییرات pH و میزان حذف در طی پاکسازی توسط سدیم هیدروکسید

سدیم هیدروکسید عاملی احیا کننده است و در این پژوهش به عنوان محلول آندی و محلول پاکسازی اولیه خاک به کار برده شد. کاربرد این ماده در این پژوهش، به منظور حذف عناصری مانند آرسنیک بوده است که بر اساس نتایج آنالیز استخراج ترتیبی، عمدتاً در اکسیدها حضور دارند. شکل ۴-۵ تغییرات pH، در طول آزمایش الکتروکینتیک در سه محفظه کاتد، آند و خاک با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار را نشان می‌دهد. pH محفظه آند با گذشت زمان کاهش چشمگیری داشته و از ۱۳/۴ در روز اول به ۱/۲۳ در روز سوم رسیده است و محیط آند به شدت اسیدی شده است، در حالی که pH محفظه کاتد به شدت قلیایی شده است، و از ۵/۱۷ در روز اول به ۱۳/۳۳ در روز سوم رسیده است. اضافه کردن محلول سدیم هیدروکسید به خاک به عنوان محلول پاکسازی، باعث قلیایی تر شدن محیط خاک و افزایش pH خاک از ۱۰/۴۳ در روز اول به ۱۲/۴۲ در روز سوم شده است.

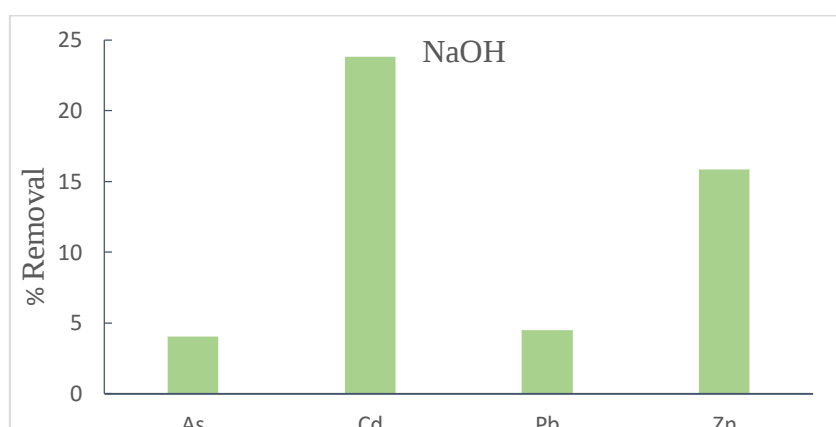


شکل ۴-۵- تغییرات pH در محفظه‌های کاتد، خاک و آند در طی پاکسازی الکتروکینتیک با استفاده از NaOH

با توجه به شکل ۴-۶ میزان حذف کادمیم، روی، سرب و آرسنیک به ترتیب ۲۳/۸، ۱۵/۸۴، ۴/۴۹ و ۴/۰۵ درصد می‌باشد، بنابراین درصد حذف کادمیم و روی نسبت به آرسنیک و سرب بیشتر است. علت احتمالی این امر این است که مقدار روی و کادمیم تبادل پذیر از سرب و آرسنیک تبادل پذیر

بیشتر است (به ترتیب ۵/۶۶، ۱۱/۵۷، ۱/۹۳ و ۷/۴۸ درصد). بنابراین این دو عنصر در مقایسه با سرب پیوند ضعیف‌تری با اجزای خاک دارند و حذف آن‌ها توسط سدیم هیدروکسید آسان‌تر است. عنصر سرب بیشتر تحت شرایط اسیدی ضعیف واجذب می‌شود. در شرایط اسیدی، یون سرب از آند به سمت کاتد حرکت می‌کنند و غلظت این عناصر در کاتولیت نسبت به آنولیت افزایش خواهد یافت (Kim et al., 2005). همچنین با توجه به بالا بودن درصد کربنات خاک و تمایل بسیار شدید سرب به تثبیت در کربنات‌ها، درصد حذف پایین آن در شرایط قلیایی قابل توجیه است.

به طور کلی، گونه‌های متحرک آرسنیک در شرایط قلیایی، توسط مکانیسم تبادل آنیونی جذب یون-های هیدروکسید می‌شوند. در نتیجه فعالیت یون‌های هیدروکسید بالا می‌رود و این بالا رفتن فعالیت موجب واجذب آنها و افزایش راندمان پاکسازی الکتروکینتیک می‌شود. پایین بودن درصد حذف آرسنیک از خاک به رغم افزایش انحلال‌پذیری این عنصر در شرایط قلیایی احتمالاً ناشی از پایین بودن غلظت این عنصر در فاز تبادل‌پذیر و حضور بخش عمده آن در سیلیکات‌ها و سولفیدهای مقاوم خاک است.

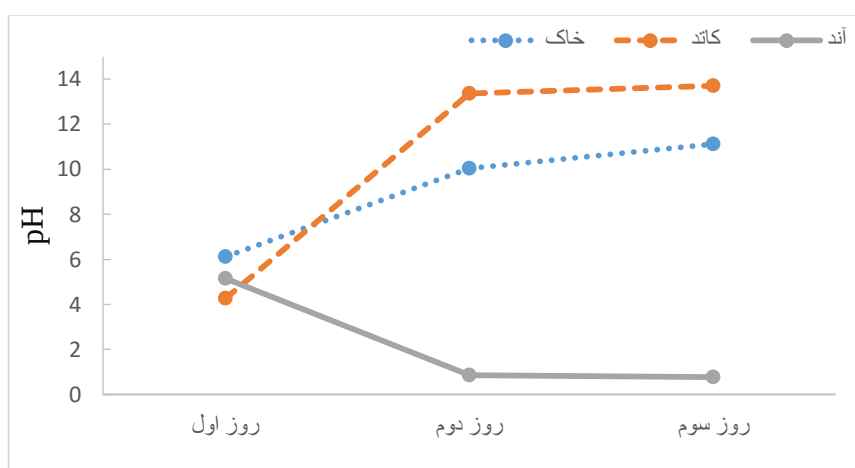


شکل ۴-۶- درصد حذف عناصر بالقوه سمّی بعد از پاک‌سازی الکتروکینتیک توسط NaOH

۴-۷-۲- تغییرات pH و میزان حذف در طی پاکسازی توسط Na₂EDTA

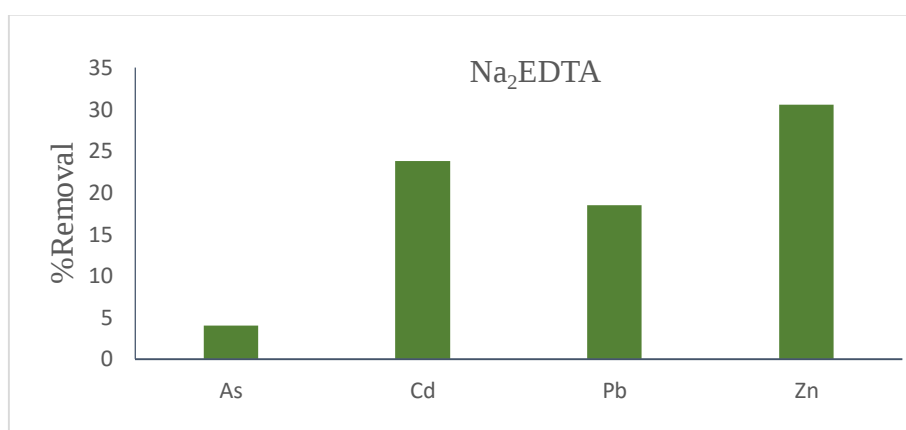
در این پژوهش از Na₂EDTA به عنوان عامل کی‌لیت کننده برای پاکسازی خاک و نیز به عنوان محلول کاتدی (کاتولیت) استفاده شد. Na₂EDTA ترکیبی آلی است که در شرایط عادی با اغلب کاتیون‌ها کمپلکس‌هایی با ثابت‌های تشکیل متفاوت (و معمولاً بالا) تشکیل می‌دهد. به طور کلی، استفاده از Na₂EDTA به عنوان محلول کاتولیت و محلول اشباع کردن خاک، باعث می‌شود که یون‌های پایدار موجود در خاک با EDTA کمپلکس تشکیل دهند و از این طریق، واجذب آنها افزایش یابد. Na₂EDTA به دلیل توانایی بالا در کمپلکس سازی فلزات و همچنین استخراج آسان فلزات سنگین بدون اسیدی نمودن محیط یک تقویت کننده مناسب در پاکسازی الکتروکینتیک عناصر بالقوه سمّی به حساب می‌آید (Karim and Khan, 2011).

با توجه به شکل ۴-۷ pH محفظه خاک از ۶/۱۱ در روز اول به ۱۱/۱۳ در روز سوم رسیده و شدیداً قلیایی شده است. pH محفظه کاتد از ۴/۲۸ در روز اول به ۱۳/۷ در روز سوم رسیده است. pH محفظه آند به دلیل تولید یون هیدروژن بسیار اسیدی شده است و از ۵/۱۵ در روز اول به ۰/۷۷ در روز سوم رسیده است. به علت کاهش pH در قسمت آند و مهاجرت یون‌های هیدروژن از یک سو، و نیز قابلیت کمپلکس‌سازی Na₂EDTA با کاتیونهای فلزی از سوی دیگر، این عناصر از سطح ذرات خاک واجذب می‌شوند و به صورت Pb^{2+} ، Zn^{2+} و Cd^{2+} در محلول خاک حل می‌شوند. Na₂EDTA کمپلکس‌های آنیونی تشکیل می‌دهد که توسط مکانیسم مهاجرت الکتریکی، از آند به سمت کاتد منتقل می‌شوند. بعبارت دیگر، استفاده از Na₂EDTA باعث واجذب فلزات از ذرات خاک و تشکیل کمپلکس‌های آنیونی با فلزات می‌شود (Karim and Khan, 2011).



شکل ۴-۷- تغییرات pH در محفظه‌های کاتد، خاک و آند در طی پاک‌سازی الکتروکینتیک با استفاده از Na_2EDTA

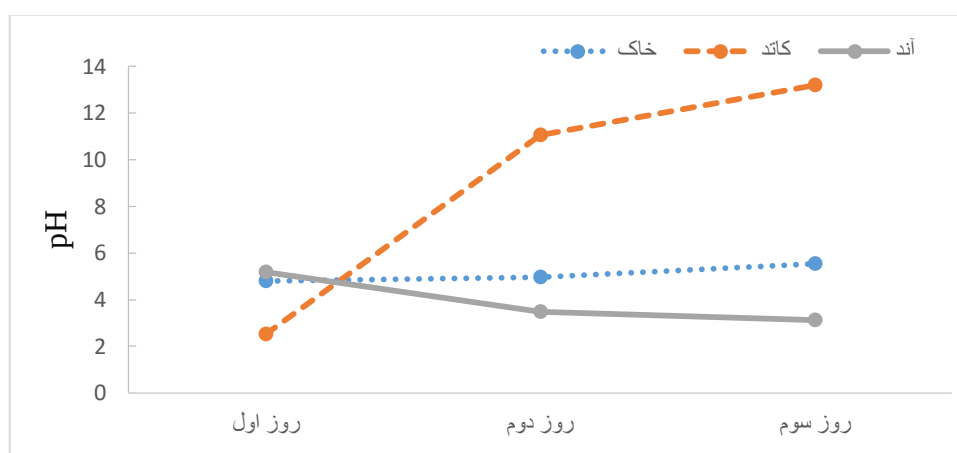
شکل ۴-۸ نمودار درصد حذف عناصر بالقوه سمی فلز توسط Na_2EDTA را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که میزان حذف روی، کادمیم، سرب و آرسنیک توسط Na_2EDTA به ترتیب ۳۰/۵۸، ۲۳/۸، ۱۸/۵۳ و ۴/۰۵ درصد می‌باشد. بنابراین تمایل فلزات روی، کادمیم و سرب برای تشکیل کمپلکس با Na_2EDTA زیاد است و پایداری گونه‌های این فلزات در برابر این عامل کی‌لیت کننده کم است. ثابت تشکیل EDTA با سرب ۱۸/۲ و با روی ۱۶/۲ می‌باشد (Karim and Khan, 2011). با این وجود، نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که درصد حذف روی توسط Na_2EDTA بالاتر از درصد حذف سرب با این ماده است. علت این امر، بالاتر بودن همراهی روی با فازهای تبادل پذیر است. حذف درصد پایین‌تر آرسنیک در طی این آزمایش ناشی از ویژگی‌های ژئوشیمیایی متفاوت شبه‌فلز آرسنیک می‌باشد.



شکل ۴-۸- درصد حذف عناصر بالقوه سمّی بعد از پاک‌سازی الکتروکینتیک توسط Na_2EDTA

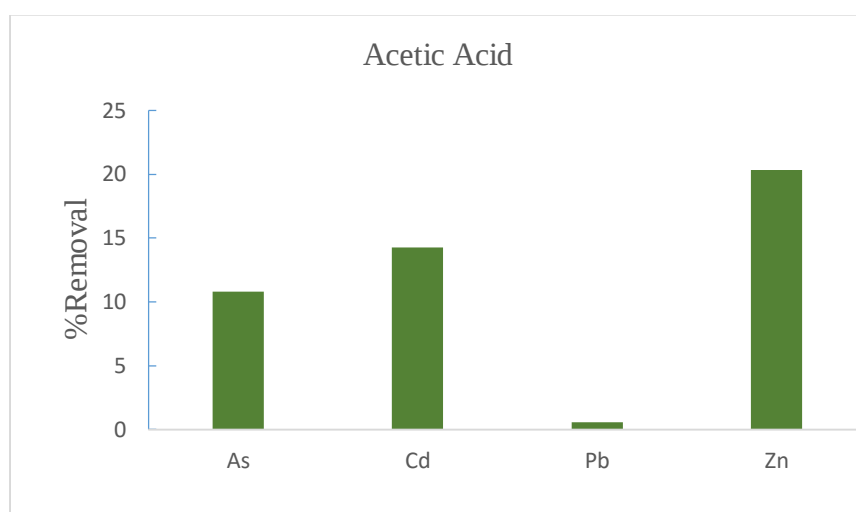
۴-۷-۳- تغییرات pH و میزان حذف در طی پاک‌سازی توسط استیک اسید

استیک اسید به عنوان اسیدی آلی توانایی حل کردن فلزات بالقوه سمّی در بخش تبادل پذیر و متصل به کربنات خاک را دارد اما توانایی این اسید آلی در واجذب فلزات از کربنات‌های خاک، در مقایسه با اسیدهای معدنی کمتر است (Rao et al., 2008). همچنین توانایی این اسید در هضم ترکیبات اکسیدی پایین است. در این آزمایش از استیک اسید به عنوان محلول پاک‌سازی خاک و همچنین به عنوان محلول کاتدی (کاتولیت) استفاده شد. با توجه به شکل ۴-۹ pH محفظه خاک در طول آزمایش تغییرات کمی داشته و در حد اسیدی باقی مانده است (۴/۷۹ در روز اول و ۵/۵۵ در روز سوم). با در نظر گرفتن رخداد فرآیند الکترولیز و تولید یون‌های هیدروژن در محفظه آند و تولید یون هیدروکسیل در محفظه کاتد، pH محفظه آند اسیدی‌تر شده است و از ۵/۱۷ در روز اول به ۳/۱۲ در روز سوم رسیده است، در حالی که pH محفظه کاتد به رغم به کار بردن استیک اسید به عنوان کاتولیت شدیداً قلیایی شده و مقدار آن از ۲/۵۳ در روز اول به ۱۳/۲۱ در روز سوم رسیده است. قلیایی‌تر شدن محفظه کاتد علاوه بر این که نشان می‌دهد در اثر فرآیند هیدرولیز آب، یون‌های OH در محفظه کاتد تشکیل شده‌اند، احتمالاً حرکت فلزات بالقوه سمّی (با بار مثبت) به سمت کاتد (قطب منفی) را نیز تسهیل می‌کند.



شکل ۴-۹- تغییرات pH در محفظه‌های کاتد، خاک و آند در طی پاک‌سازی الکتروکینتیک با استفاده از استیک اسید

با توجه به شکل ۴-۱۰ میزان حذف عناصر روی، کادمیم، آرسنیک و سرب توسط استیک اسید به ترتیب ۲۰/۳۵، ۱۴/۲۸، ۱۰/۸۱ و ۰/۵۶ درصد می‌باشد. دلیل احتمالی کارایی پایین استیک اسید برای حذف عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه، به ویژه سرب از نمونه‌ها، درصد بالای کلسیت و دولومیت خاک و نیز گونه‌سازی عناصر مورد مطالعه است (بر اساس نتایج آنالیز استخراج ترتیبی، عناصر مورد مطالعه عمدتاً در فازهای کربناتی و اکسیدی حضور دارند). همان‌طور که پیش از این اشاره شد، توانایی اسیدهای آلی برای حل کردن کربنات‌ها کمتر از اسیدهای معدنی است. از سوی دیگر، ترکیبات اکسیدی تنها توسط عوامل به شدت احیا کننده و یا اسیدهای معدنی قوی مانند نیتریک اسید قابل هضم هستند. بنابراین حضور کانی‌های کربناتی باعث افزایش خاصیت بافری خاک می‌شود و از تغییرات شدید pH خاک جلوگیری کرده و راندمان حذف را کاهش می‌دهند (pH خاک معرف ۷/۳ و pH محفظه کاتد در روز اول ۵/۱۷ است). سرب فلزی است که تمایل به تشکیل پیوندهای قوی با ذرات خاک دارد و به نظر می‌رسد بهترین راه برای حذف فلز سرب از خاک استفاده از عوامل کمپلکس ساز مانند Na_2EDTA و یا کاربرد اسیدهای معدنی مانند هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید باشد.

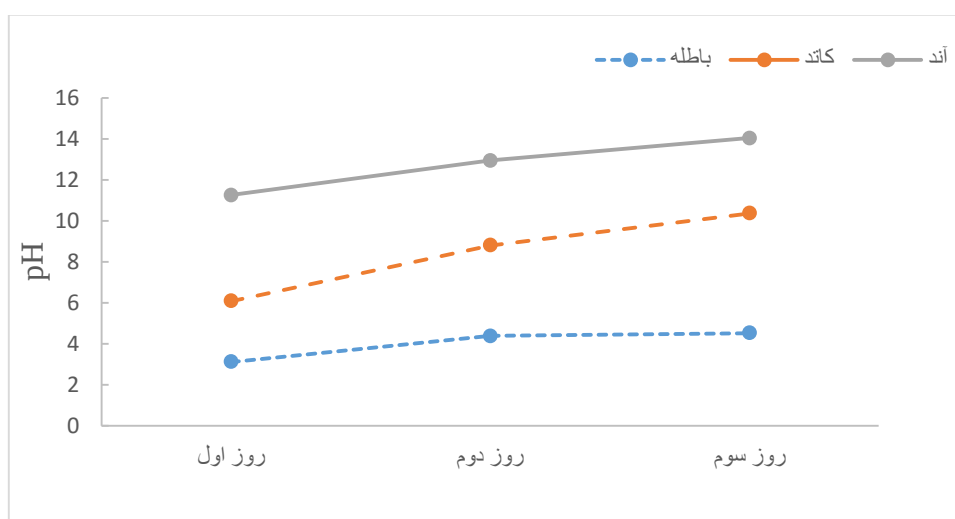


شکل ۴-۱۰- درصد حذف عناصر بالقوه سمّی بعد از پاک‌سازی الکتروکینتیک توسط استیک اسید

۴-۸- پاک‌سازی الکتروکینتیک نمونه باطله فرآوری

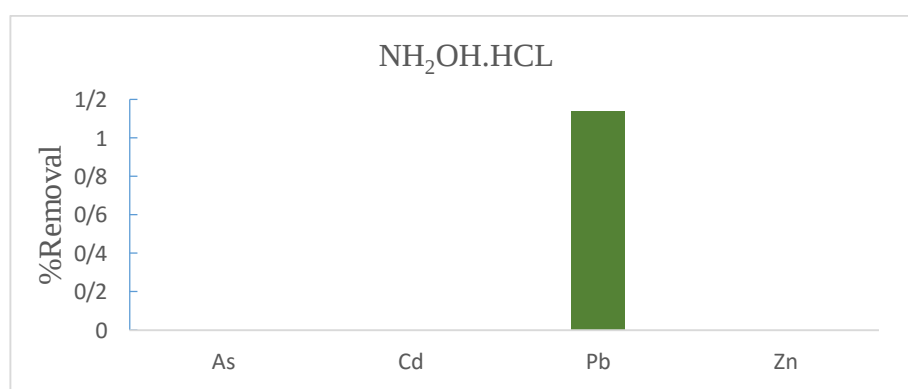
۴-۸-۱- تغییرات pH و میزان حذف در طی پاک‌سازی توسط $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$

در شکل ۴-۱۱ تغییرات pH طی آزمایش الکترونیک با استفاده از $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$ همراه با استیک اسید (عامل احیا کننده) در محفظه‌های باطله فرآوری، کاتد و آند ارائه شده است. در محفظه کاتد و باطله افزایش pH و در محفظه آند کاهش pH مشاهده می‌شود. pH محفظه کاتد از ۲/۹۶ در روز اول به ۵/۸۴ در روز سوم رسیده است. در محفظه آند مقدار pH از ۵/۱۷ در روز اول به ۳/۶۷ در روز سوم و در محفظه باطله pH از ۳/۱۲ در روز اول به ۴/۵۲ در روز سوم رسیده است.



شکل ۴-۱۱- تغییرات pH در محفظه‌های کاتد، باطله و آند در طی پاک‌سازی الکتروکینتیک با استفاده از $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ و استیک اسید

با توجه به شکل ۴-۱۲ محلول هیدروکسیل آمونیم هیدروکلریک اسید به رغم اسیدی کردن محفظه باطله، تأثیری بر حذف فلزات نداشته و تنها ۱/۱۴ درصد عنصر سرب را حذف کرده است. این امر می‌تواند به دلیل غلظت بالای فلزات سنگین در باطله‌ها و نیز گونه‌سازی عناصر در نمونه باطله باشد. با توجه به نتایج استخراج ترتیبی، مقدار فلزات در بخش تبادل‌پذیر و قابل‌حل توسط اسید بسیار کم است و این امر کارایی حذف را کاهش داده است. به طور کلی راندمان روش الکتروکینتیک برای پاک‌سازی ترکیباتی که به چند فلز آلوده هستند، کاهش می‌یابد (Turer and Genc, 2005).



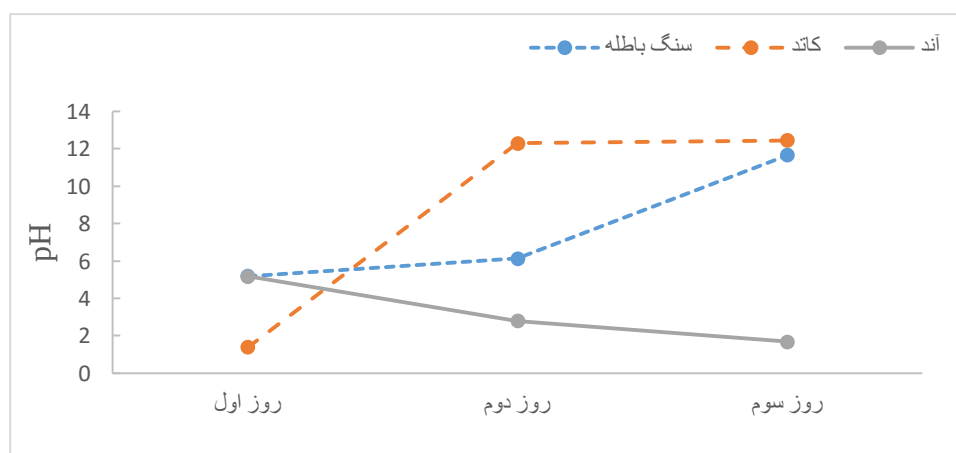
شکل ۴-۱۲- درصد حذف عناصر بالقوه سمی بعد از پاک‌سازی الکتروکینتیک توسط $\text{NH}_2\text{OH.HCL}$

۴-۹- پاکسازی الکتروکینتیک نمونه سنگ باطله

۴-۹-۱- تغییرات pH و میزان حذف در طی پاکسازی توسط سولفوریک اسید

در این آزمایش از سولفوریک اسید به عنوان محلول پاکسازی نمونه سنگ باطله و همچنین به عنوان محلول کاتدی (کاتولیت) استفاده شد. هدف از استفاده از سولفوریک اسید به عنوان محلول کاتولیت، کنترل pH و جلوگیری از تشکیل رسوب هیدروکسیدهای فلزی در محفظه کاتد بوده است (Rojo et al., 2010).

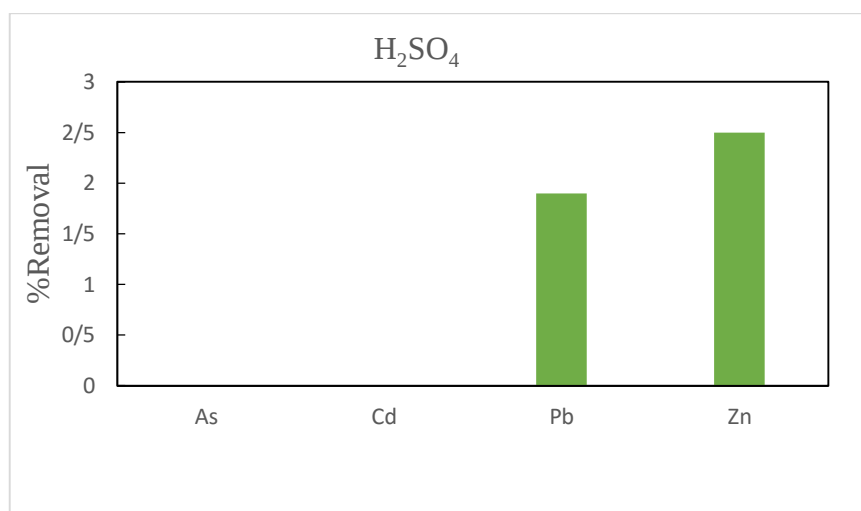
نتایج این آزمایش نشان می‌دهد که pH در محفظه کاتد در طی آزمایش قلیایی‌تر شده است و مقدار آن از ۱/۴ در روز اول به ۱۲/۴۶ در روز سوم رسیده است (شکل ۴-۱۳). علت احتمالی این امر، رخداد واکنش الکترولیز و تولید یون هیدروکسید در قسمت کاتد می‌باشد. pH محفظه باطله از ۵/۲ در روز اول به ۱۱/۶۶ در روز سوم رسیده است، در حالی که pH محفظه آند از ۵/۱۷ در روز اول به ۱/۶۹ در روز سوم کاهش یافته است.



شکل ۴-۱۳- تغییرات pH در محفظه‌های کاتد، سنگ باطله و آند در پاکسازی الکتروکینتیک با استفاده از سولفوریک اسید

شکل ۴-۱۴ نشان می‌دهد که درصد حذف روی و سرب با استفاده از سولفوریک اسید بسیار پایین و به ترتیب ۲/۵ و ۱/۹ درصد است. همچنین پاکسازی سنگ باطله به روش الکتروکینتیک و با استفاده

از سولفوریک اسید، هیچ گونه تأثیری در حذف آرسنیک و کادمیم نداشته است. به طور کلی موفقیت پاک سازی الکتروشیمیایی به مقدار آلاینده، نوع خاک، pH و مقدار مواد آلی بستگی دارد (Acar and Alshawbak., 1993). با توجه به بالا بودن غلظت و تنوع آلاینده های موجود در نمونه سنگ باطله، حضور بخش عمده عناصر مورد مطالعه در فازهای انحلال ناپذیر، و همچنین احتمال رخداد این عناصر در کانی های سولفیدی (مانند گالن، پیریت، کالکوپیریت، اسفالریت)، کارآیی یا راندمان روش الکتروکینتیک برای پاک سازی عناصر بالقوه سمی از سنگ های باطله، بسیار پایین است.



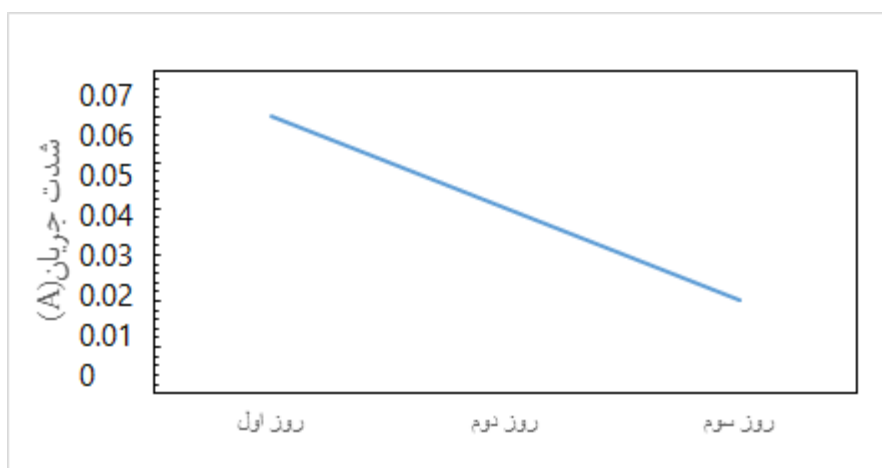
شکل ۴-۱۴- درصد حذف عناصر بالقوه سمی بعد از پاک سازی الکتروکینتیک توسط سولفوریک اسید

۴-۱۰- تغییرات شدت جریان در طی فرآیند پاک سازی الکتروکینتیک

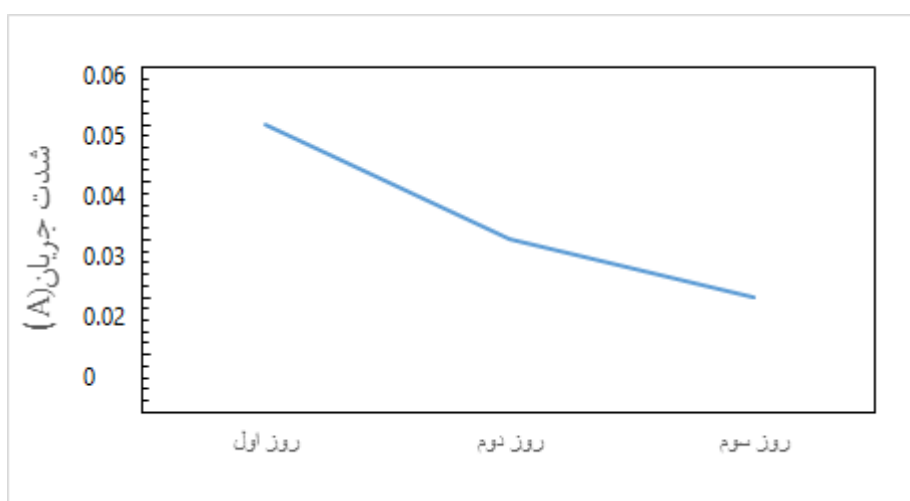
تغییرات شدت جریان در طول فرآیند الکتروکینتیک به تغییرات هدایت الکتریکی نمونه خاک یا باطله و همچنین نوع رخداد عناصر در نمونه ها (گونه سازی آنها) بستگی دارد و مشخص کننده جهت انتقال گونه های عناصر بالقوه سمی به سمت کاتد یا آنود می باشد. جریان الکتریکی رابطه مستقیمی با غلظت یون های متحرک در خاک دارد (Karim and Khan, 2011). در طی پاک سازی الکتروکینتیک، فرآیند الکترولیز آب مقدار زیادی یون هیدروژن تولید می کند که این یون ها به سمت کاتد حرکت می کنند و

باعث اسیدی شدن خاک می‌شوند. اسیدی شدن خاک باعث واجذب یون‌های عناصر بالقوه سمّی و دیگر یون‌ها می‌شود و در نتیجه غلظت یون‌ها در محلول الکتروولیت افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت یون‌ها در محلول الکتروولیت چگالی جریان الکتریکی افزایش می‌یابد. با این وجود، دلیل دیگری نیز برای افزایش شدت جریان وجود دارد و آن، حضور عناصر بالقوه سمّی در فازهای غیرمتحرک خاک و افزایش انرژی مصرفی در طی فرآیند الکتروکینتیک است (Rojo et al., 2012). به طور کلی در صورتی که عناصر بالقوه سمّی در فازهای غیرمتحرک (به ویژه فاز باقی‌مانده که شامل ترکیبات سیلیکاتی، سولفیدها و مواد آلی مقاوم) حضور داشته باشند، بین شدت جریان و راندمان حذف، رابطه معکوس برقرار می‌شود، به این صورت که افزایش شدت جریان در این شرایط، نشان دهنده کاهش راندمان پاکسازی می‌باشد (Kim et al., 2002).

در این پژوهش ولتاژ به کار برده شده در آزمایش‌ها ثابت بوده و به ازای هر سانتی‌متر از طول خاک، ۱۰ ولت جریان اعمال شده است. با توجه به شکل‌های ۴-۱۵ و ۴-۱۶، در آزمایش پاکسازی الکتروکینتیک خاک توسط سدیم هیدروکسید و Na_2EDTA ، افت شدت جریان به صورت مداوم رخ داده است. این امر نشانگر خروج گونه‌های دسترس‌پذیر عناصر بالقوه سمّی از خاک، در اولین روز آزمایش الکتروکینتیک، مهاجرت این یون‌ها به سمت کاتد و کاهش غلظت این عناصر در محلول خاک (کاهش هدایت الکتریکی)، طی روزهای دوم و سوم می‌باشد. به عبارت دیگر حضور سدیم هیدروکسید و Na_2EDTA ، باعث افزایش قدرت یونی سیال و بالا بودن شدت جریان در روز اول آزمایش شده است. بالا بودن درصد کربنات خاک و در نتیجه، بالا بودن ظرفیت بافری خاک نیز می‌تواند در کاهش راندمان پاکسازی طی روزهای دوم و سوم آزمایش نقش داشته باشد.



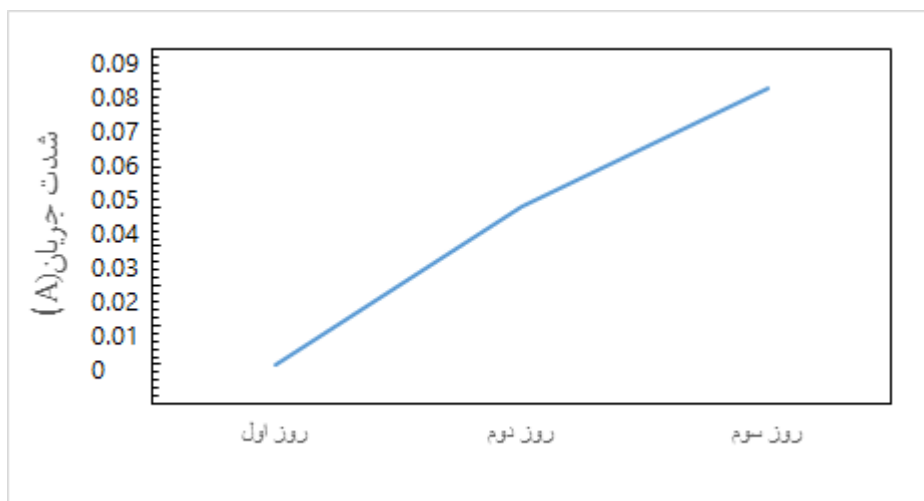
شکل ۴-۱۵- تغییرات شدت جریان بر حسب زمان در طی پاکسازی الکتروکینتیک توسط سدیم هیدروکسید



شکل ۴-۱۶- تغییرات شدت جریان بر حسب زمان در طی پاکسازی الکتروکینتیک توسط Na_2EDTA

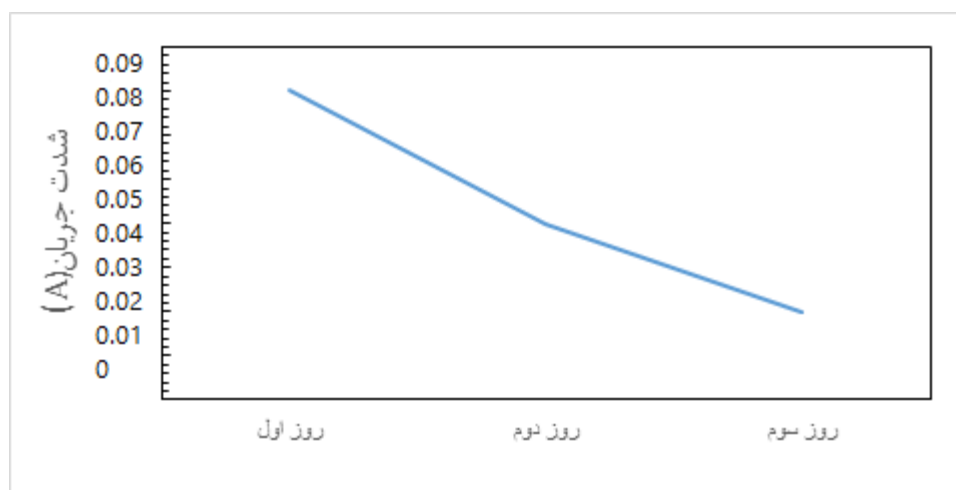
شکل ۴-۱۷ نشان می‌دهد که در آزمایش پاکسازی الکتروکینتیک توسط استیک اسید شدت جریان به صورت مداوم افزایش یافته است. با توجه به درصد حذف بسیار پایین عناصر بالقوه سمی توسط استیک اسید در طی آزمایش الکتروکینتیک، احتمالاً افزایش شدت جریان، بیان‌گر افزایش هدایت الکتریکی خاک نبوده و ناشی از عدم حضور عناصر بالقوه سمی در فازهای تبادل‌پذیر است. افزایش شدت جریان الکتریکی باعث می‌شود که انرژی بیشتری مصرف شود. استفاده از استیک اسید در

صورتی باعث واجذب یون‌های فلزی از سطح ذرات خاک به محلول خاک و افزایش شدت جریان می‌شود که حضور این عناصر در فازهای دسترس‌پذیر خاک، قابل توجه باشد.

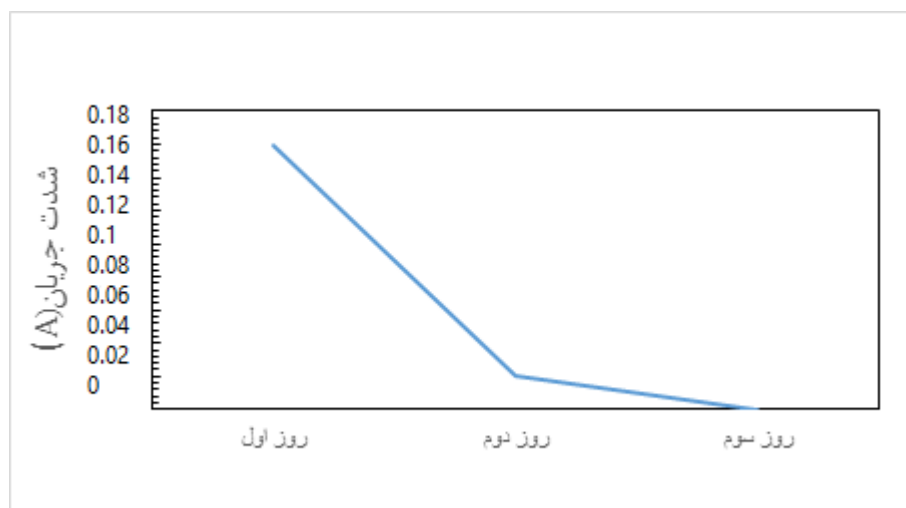


شکل ۴-۱۷- تغییرات شدت جریان بر حسب زمان در طی پاکسازی الکتروکینتیک توسط استیک اسید

با توجه به شکل‌های ۴-۱۸ و ۴-۱۹، در طی پاکسازی الکتروکینتیک نمونه‌های سنگ باطله و باطله فرآوری توسط سولفوریک اسید و $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ، با افزایش زمان چگالی جریان کاهش پیدا کرده است علت احتمالی این امر، خروج گونه‌های تبادل‌پذیر در طی روز اول آزمایش و ته‌نشینی هیدروکسیدهای فلزی و جامدات در طی روزهای دوم و سوم است.



شکل ۴-۱۸- تغییرات شدت جریان بر حسب زمان در طی پاکسازی الکتروکینتیک توسط سولفوریک اسید



شکل ۴-۱۹- تغییرات شدت جریان بر حسب زمان در طی پاکسازی الکتروکینتیک توسط $\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$

۴-۱۱- بررسی مقدار پتانسیل زتا قبل و بعد از پاکسازی الکتروکینتیک

پتانسیل زتا یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر جذب و واجذب عناصر بالقوه سمی از سطح ذرات خاک می‌باشد. مقدار پتانسیل زتا نمونه خاک، قبل و بعد از آزمایش الکتروکینتیک، از طریق رابطه ۳-۱۷ (فصل سوم) برای محاسبه شد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری پتانسیل زتا در جدول ۴-۱۲ ارائه شده‌است.

جدول ۴-۱۲- مقدار پتانسیل زتا قبل و بعد از پاکسازی الکتروکینتیک بر حسب (mv)

شماره آزمایش	قبل از پاکسازی	بعد از پاکسازی
۱	-۳۲/۹۸	-۲۹/۳۶
۲	-۳۶/۷۹	-۳۲/۶۴
۳	-۳۶/۸	-۳۶/۸
۴	-۳۸/۵۹	-۳۶/۸
۵	-۳۸/۵۹	-۳۸/۵۹

با توجه به این که pH محفظه خاک یا باطله در طی بیشتر آزمایش‌های الکتروکینتیک این پژوهش به سمت مقادیر قلیایی، افزایش یافته است، احتمالاً یون‌های هیدروژن تولید شده در محفظه آند، جذب سطح خاک یا باطله نشده‌اند. بنابراین منفی بودن پتانسیل زتای خاک حتی بعد از فرآیند پاکسازی، احتمالاً به دلیل عدم کاهش pH خاک در طی فرآیند الکتروکینتیک است که ناشی از ظرفیت بالای بافری خاک و باطله و درصد بالای کربنات نمونه‌های مورد مطالعه است.

۴-۱۲- تغییرات جریان الکترواسمز در طول فرآیند الکتروکینتیک

در طی پاکسازی الکتروکینتیک، آب منفذی توسط جریان الکترواسمز منتقل می‌شود. این فرآیند، در حذف آلاینده‌ها از نمونه خاک یا باطله و انتقال آنها توسط مهاجرت الکتریکی اهمیت زیادی دارد. مهم‌ترین عوامل مؤثر بر جریان الکترواسمز عبارتند از: ویژگی‌های آب منفذی (به ویژه pH)، شدت میدان الکتریکی مورد استفاده و تراوایی (نفوذپذیری) خاک (Baek et al., 2009; Rozas and Castellote, 2012). pH آب منفذی، تأثیر قابل توجهی بر شیمی محلول خاک و پتانسیل زتای خاک دارد و از این طریق، سرعت جریان الکترواسمز را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Baek et al., 2009). سرعت جریان الکترواسمز U (برحسب m/s) در یک سطح صفحه باردار با رابطه هلمولتز-مولوچوسکی^{۱۷} تعیین می‌شود:

$$U = \frac{-\varepsilon \zeta E_x}{\mu}$$

در این رابطه ε تراوایی محیط ($\text{CV}^{-1} \text{ m}^{-1}$)، ζ پتانسیل زتا (V)، E_x میدان الکتریکی (Vm^{-1}) موازی جریان الکترواسمز و μ ویسکوزیته محیط (Nsm^{-2}) است. با توجه به این رابطه، سرعت جریان الکترواسمز با پتانسیل زتا متناسب است. به عبارتی هرچه پتانسیل زتا بالاتر باشد (بار مثبت سطح بیشتر باشد)، سرعت جریان الکترواسمز بیشتر است. در صورتی که غلظت گونه‌های کاتیونی در آب-

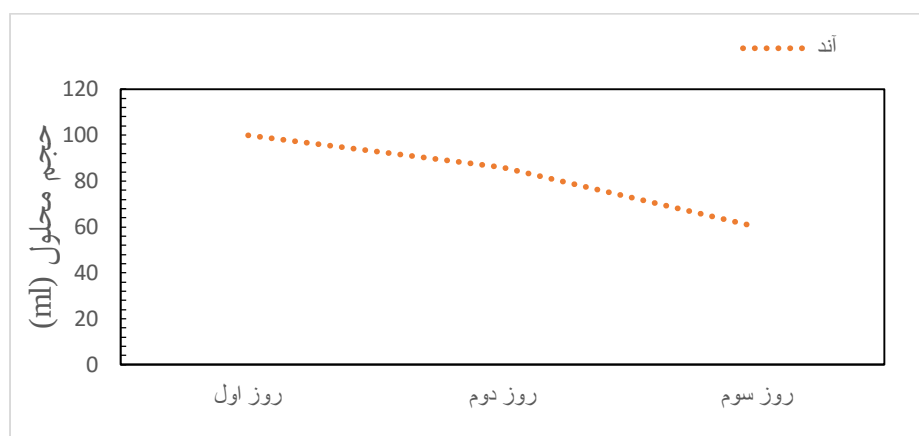
¹⁷ Helmholtz - Smoluchowski

های منفذی خاک افزایش یابد، در این صورت جذب کاتیون‌ها روی سطح ذرات رس با بار منفی افزایش می‌یابد و در نتیجه پتانسیل زتا کاهش می‌یابد. نتیجه‌ی این امر کاهش سرعت جریان الکترواسمز است. به عبارتی هرچه غلظت یون‌ها در آب منفذی افزایش یابد (فلزات از خاک واجذب شوند)، سرعت جریان الکترواسمز کاهش می‌یابد (Kim et al., 2001).

برای تعیین جهت جریان الکترواسمز معمولاً از تفاوت حجم محلول‌های الکترولیت قبل و بعد از فرآیند پاکسازی استفاده می‌شود. تغییر حجم محلول‌های الکترولیت در قسمت کاتد و آند مشخص می‌کند که جهت جریان الکترواسمز به سمت کدام الکتروود است. معمولاً در هر قسمت که کاهش حجم محلول الکترولیت رخ داده باشد جهت جریان الکترواسمز به همان سمت است (Ryu et al., 2009).

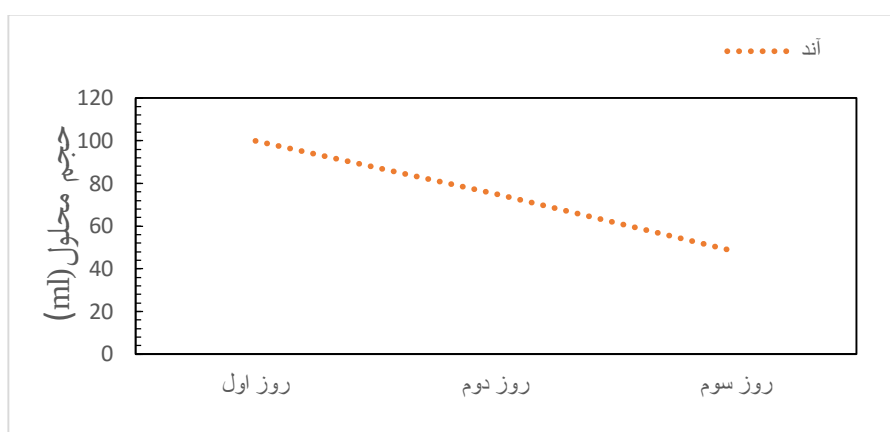
بر اساس شکل‌های ۴-۲۰ تا ۴-۲۴، در تمامی آزمایش‌های انجام شده، جهت جریان الکترواسمز از آند به سمت کاتد می‌باشد (به دلیل افزایش حجم الکترولیت در کاتد و کاهش حجم الکترولیت در آند). بنابراین طی این آزمایش‌ها فرآیند الکترواسمز معکوس (حرکت از کاتد به سمت آند) رخ نداده است. عدم رخداد الکترواسمز معکوس در طی آزمایش‌های الکتروکینتیک انجام شده در این پژوهش، با پتانسیل زتای منفی نمونه‌ها سازگار است، چرا که الکترواسمز معکوس، در مواقعی رخ می‌دهد که پتانسیل زتای خاک مثبت و CEC آن پایین باشد (Baek et al., 2009). همچنین، وقتی pH محلول الکترولیت در محفظه کاتد اسیدی شود، جریان الکترواسمز به صورت معکوس رخ می‌دهد، در صورتی که در تمام آزمایش‌های انجام شده، pH محفظه کاتد به سمت مقادیر قلیایی افزایش یافته است (شکل‌های ۴-۵، ۴-۷، ۴-۹ و ۴-۱۱). pH محفظه خاک یا باطله، به رغم رخداد فرآیند الکترواسمز نرمال، به دلیل بالا بودن ظرفیت بافری این نمونه‌ها (که ناشی از درصد بالای کربنات آنهاست) در طی پاکسازی الکتروکینتیک افزایش یافته است. لازم به ذکر است که در طی فرآیند الکترواسمز معکوس (جهت حرکت از کاتد به سمت آند)، گونه‌های با بار منفی مانند آرسنیک توسط مهاجرت الکتریکی از

خاک حذف می‌شوند. این امر درصد پایین آرسنیک (کمتر از ۱۰ درصد) که در محلول خاک معمولاً به شکل گونه‌های آنیونی رخ می‌دهد را توجیه می‌کند (Baek et al., 2009).



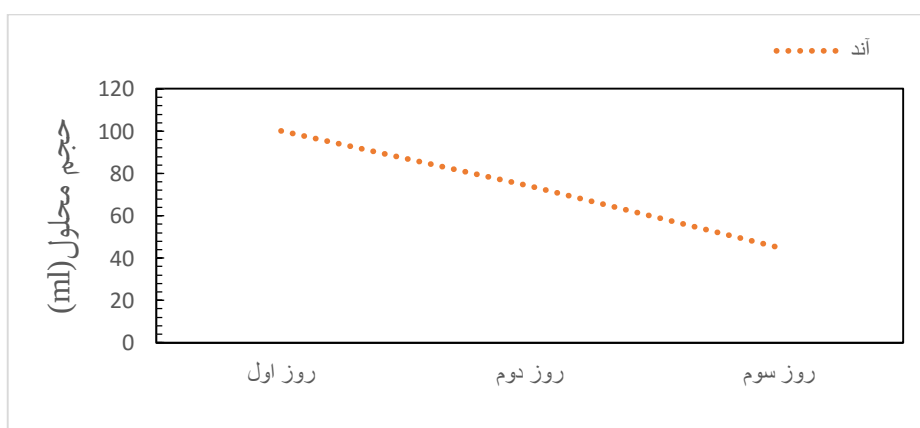
شکل ۴-۲۰- نمودار تغییرات جریان الکترواسمز در پاکسازی الکتروکینتیک توسط NaOH

در آزمایش الکتروکینتیکی که از عامل کی‌لیت کننده Na_2EDTA به عنوان محلول شستشوی اولیه خاک و محلول کاتدی استفاده شد، تغییر حجم محلول الکترولیت آنولیت در طول پاکسازی الکتروکینتیک زیاد است که این امر نشان دهنده راندمان بالاتر پاکسازی الکتروکینتیک توسط این ماده کی‌لیت کننده است (شکل ۴-۲۱). همان گونه که پیش از این اشاره شد، Na_2EDTA با کاتیون-ها کمپلکس‌های آنیونی تشکیل می‌دهد، تشکیل کمپلکس‌های Na_2EDTA باعث افزایش قدرت یونی و افزایش جریان الکترواسمز نرمال در محلول خاک می‌شود.

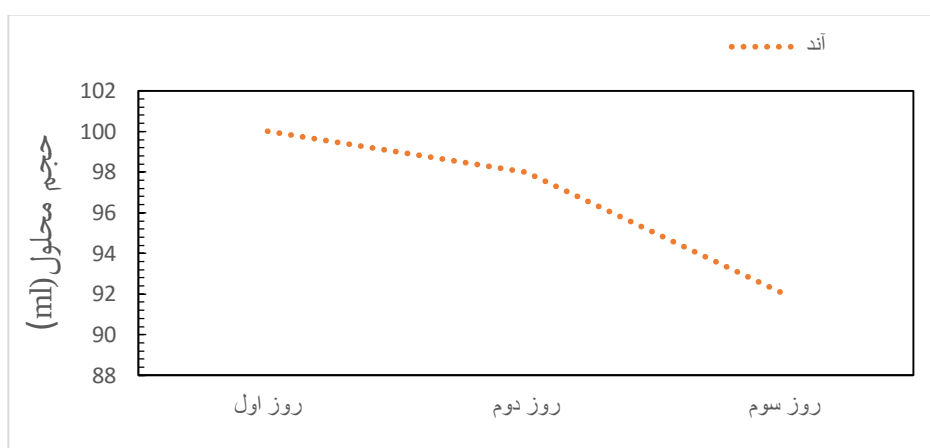


شکل ۴-۲۱- تغییرات جریان الکترواسمز طی پاکسازی الکتروکینتیک توسط Na_2EDTA

با توجه به شکل‌های ۴-۲۲ و ۴-۲۳ در آزمایش‌های پاکسازی الکتروکینتیک توسط استیک اسید و سولفوریک اسید نیز جهت جریان الکترواسمز نرمال است، یعنی جهت حرکت جریان از آند به سمت کاتد می‌باشد. به طور کلی فلزات بالقوه سمی مانند کادمیم، سرب و روی از سطح ذرات خاک واجدب می‌شوند و به دلیل دارا بودن بار مثبت، توسط مکانیسم مهاجرت الکتریکی به سمت کاتد مهاجرت می‌کند (جریان الکترواسمز نرمال).



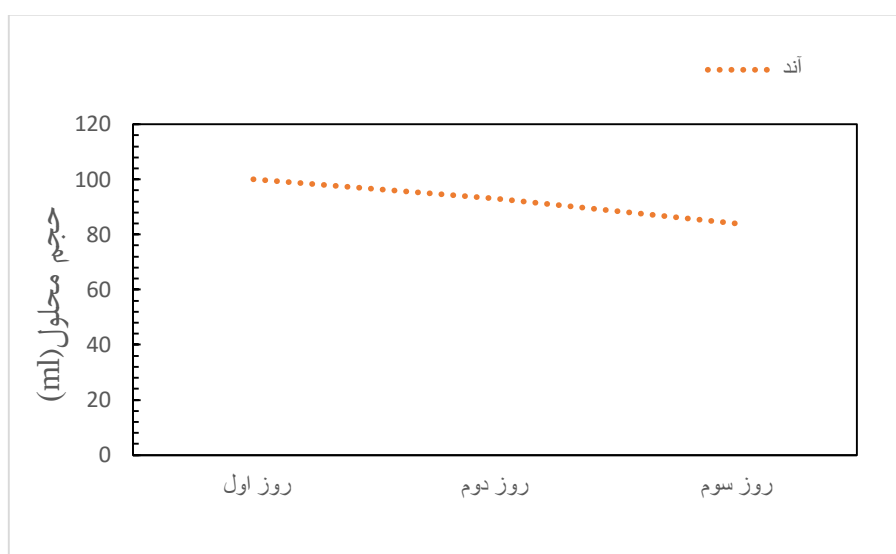
شکل ۴-۲۲- تغییرات جریان الکترواسمز طی پاکسازی الکتروکینتیک توسط استیک اسید



شکل ۴-۲۳- تغییرات جریان الکترواسمز طی پاکسازی الکتروکینتیک توسط سولفوریک اسید

در پاکسازی الکتروکینتیک نمونه باطله فرآوری توسط $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$ ، درصد حذف آرسنیک صفر می‌باشد. این امر نشانگر نرمال بودن جریان الکترواسمز است. از آنجا که آرسنیک گونه‌های با بار منفی را تشکیل می‌دهد، تنها در صورتی که جریان الکترواسمز معکوس شود، می‌تواند از نمونه حذف شود. به طور کلی، جریان الکترواسمز فشرده و پرقدرت به سمت کاتد، باعث تأخیر مهاجرت الکتریکی گونه‌های با بار منفی آرسنیک به سمت آند می‌شود و درصد حذف آرسنیک کاهش می‌یابد.

در آزمایش پاکسازی الکتروکینتیک نمونه‌های سنگ باطله و باطله فرآوری توسط سولفوریک اسید و $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$ ، درصد روی کمتری (در مقایسه با نمونه معرف خاک) حذف شده است. به طور کلی روی توسط مکانیسم مهاجرت الکتریکی به سمت کاتد حرکت می‌کند و کمپلکس‌های هیدروکسید با یون‌های هیدروکسید تشکیل می‌دهد و در شرایط قلیایی یا خنثی محفظه‌ی کاتد، در پیرامون الکتروود با بار منفی (کاتد) ته نشین می‌شود. علت درصد پایین حذف روی از باطله‌ها، احتمالاً گونه‌سازی روی و یا ظرفیت بافری بالای خاک است.



شکل ۴-۲۴- تغییرات جریان الکترواسمز طی پاکسازی الکتروکینتیک توسط $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$

۴-۱۳- تعیین مقدار تحرک یونی، تحرک یونی مؤثر و نرخ جریان الکترواسمز

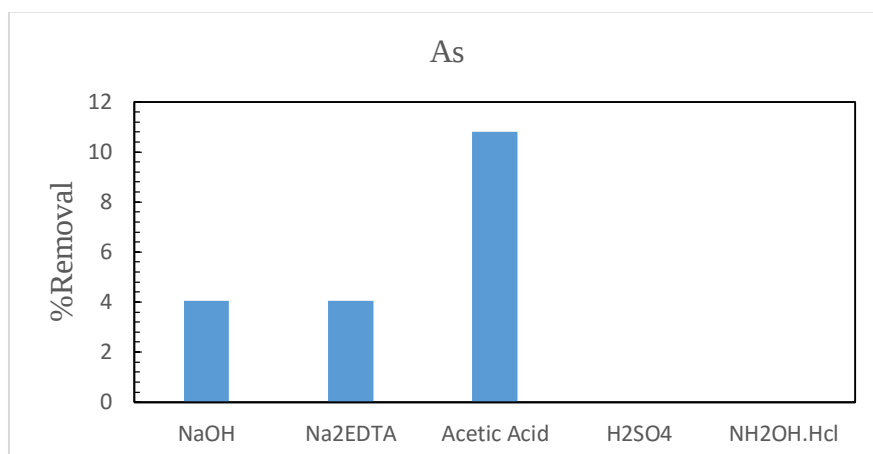
برای بررسی نرمال یا معکوس بودن جریان الکترواسمز دو پارامتر تحرک یونی و تحرک یونی مؤثر برای عناصر بالقوه سمی آرسنیک، سرب، روی و کادمیم محاسبه شد. تحرک یونی و تحرک یونی مؤثر پارامترهای معرف مهاجرت الکتریکی یون‌های موجود در خاک به سمت الکترودها هستند. نرخ جریان الکترواسمز برای آزمایش الکتروکینتیک m^3/s 375×10^{-14} می‌باشد. با مقایسه مقدار q_{eo} (برای مکانیسم الکترواسمز) و میزان تحرک یونی مؤثر هر عنصر (برای مکانیسم مهاجرت الکتریکی) مکانیسم اصلی حرکت آلاینده‌ها مشخص می‌شود. میزان تحرک یونی ویژه آرسنیک، کادمیم، سرب و روی از مقدار نرخ جریان الکترواسمز بیشتر است پس مکانیسم اصلی حرکت آلاینده‌ها در طول پاکسازی الکتروکینتیک الکترواسمز نرمال است.

جدول ۴-۱۳- ضریب دیفیوژن ملکولی (Di)، تحرک یونی (Xi) و تحرک یونی مؤثر (Xi*) عناصر کادمیم، سرب، روی و آرسنیک

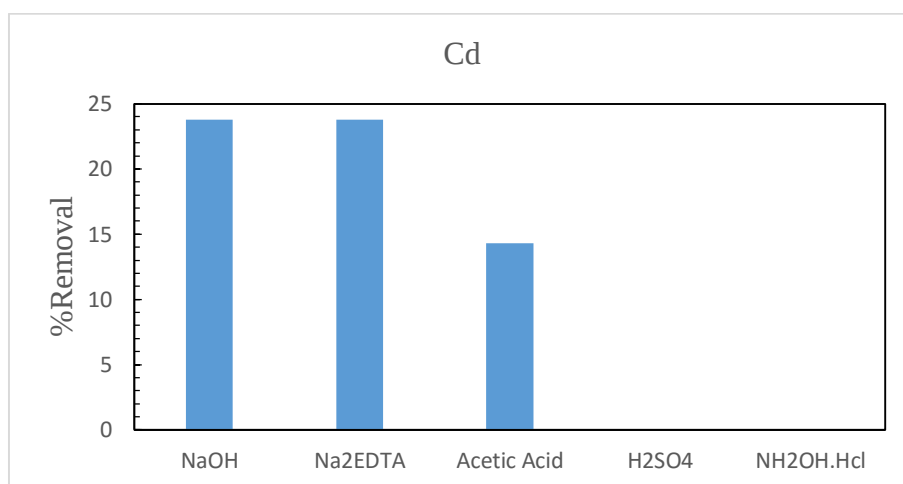
عنصر	ضریب دیفیوژن ملکولی (m^2/s)	تحرک یونی	تحرک یونی ویژه
Cd^{2+}	7.17×10^{10}	5.58×10^8	20.56×10^9
Pb^{2+}	9.25×10^{10}	7.2×10^8	26.53×10^9
Zn^{2+}	7.02×10^{10}	5.47×10^8	20.15×10^9
As^{3+}	6.4×10^{-10}	7.47×10^{-8}	27.52×10^{-9}

۴-۱۴- مقایسه میزان حذف عناصر بالقوه سمّی توسط عوامل شیمیایی مختلف

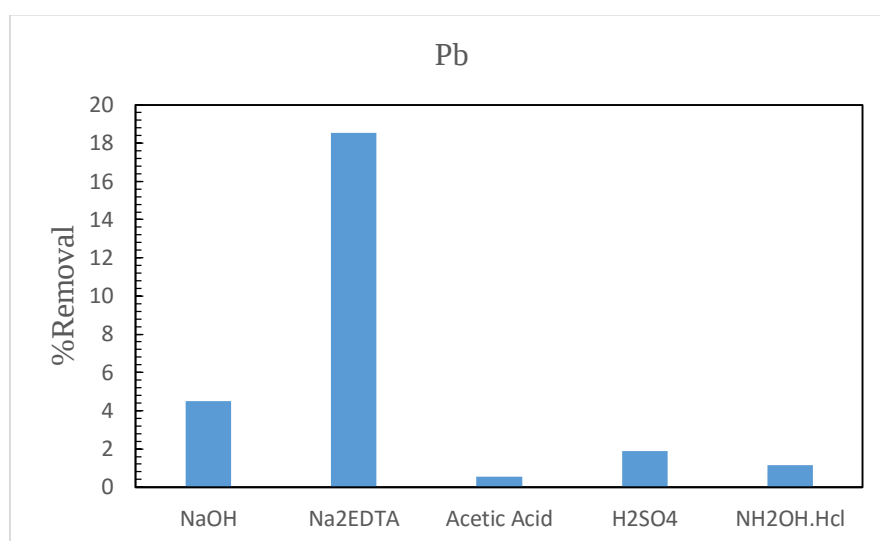
همان گونه که پیش از این اشاره شد، استفاده از Na_2EDTA به عنوان محلول کاتولیت و محلول اشباع کردن خاک، باعث می‌شود که یون‌های پایدار موجود در خاک با این ماده، کمپلکس تشکیل می‌دهند. انحلال پذیری Na_2EDTA در pH های زیر ۳/۵ بسیار پایین است و توانایی کمپلکس‌سازی این ماده در شرایط قلیایی بیشتر است (Karim and Khan, 2012). این مسأله، بالاتر بودن درصد حذف عناصر با Na_2EDTA را در مقایسه با سایر مواد مورد استفاده در این پژوهش قابل توجیه می‌کند، چرا که pH نمونه‌های خاک و باطله در حد خنثی تا قلیایی است و این شرایط برای تشکیل کمپلکس‌های انحلال‌پذیر فلز- Na_2EDTA مطلوب است. کمپلکس‌های فلز- Na_2EDTA به سمت کاتد حرکت می‌کنند و به این ترتیب فلزات حذف می‌شوند.



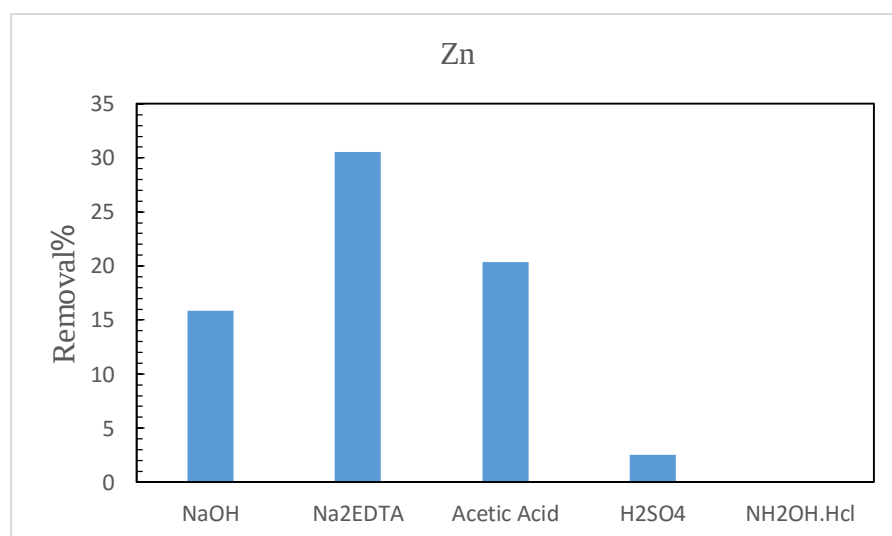
شکل ۴-۲۵- درصد حذف آرسنیک توسط عوامل شیمیایی مختلف در آزمایش الکتروکینتیک



شکل ۴-۲۶- درصد حذف کادمیم توسط عوامل شیمیایی مختلف در آزمایش الکتروکینتیک



شکل ۴-۲۷- درصد حذف سرب توسط عوامل شیمیایی مختلف در آزمایش الکتروکینتیک



شکل ۴-۲۸- درصد حذف روی توسط عوامل شیمیایی مختلف در آزمایش الکتروکینتیک

۴-۱۵- کانی شناسی نمونه‌ی خاک بعد از انجام آزمایش الکتروکینتیک

بعد از پاک‌سازی الکتروکینتیک توسط Na₂EDTA بر روی خاک مورد مطالعه آنالیز XRD انجام شد.

نتایج جدول ۴-۱۴- نشان‌دهنده عدم کاهش درصد فراوانی کانی‌های کربناتی می‌باشد، که ناشی از

عدم کاهش pH نمونه‌های مورد مطالعه در طی آزمایش الکتروکینتیک است که خود ناشی از درصد بالای کربنات نمونه‌ها می‌باشد.

جدول ۴-۱۴ - کانی‌شناسی نمونه خاک بعد از پاک‌سازی الکتروکینتیک توسط Na₂EDTA

نام فاز / کانی	فرمول شیمیایی	درصد نیمه کمی
کلسیت	CaCO ₃	۴۳/۶
آنورتیت	CaAl ₂ SiO ₂ O ₈	۱۹/۱
کوارتز	SiO ₂	۷
دولومیت	Ca(Mg,Fe)(CO ₃) ₂	۶/۸
ایلیت - مونتموریلونیت	KAl ₄ (Si,Al) ₈ O ₁₀ (OH) ₄ .4H ₂ O	۶/۵
آلبیت	NaAlSi ₃ O ₈	۳/۶
مونتموریلونیت	Na _x (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .zH ₂ O	۳/۳
بیوتیت	KMg ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	۲/۹
کلریت	(Mg,Fe) ₅ (Al,Si) ₅ O ₁₀ (OH) ₈	۲/۸
سانیدین	K(Si ₃ Al)O ₈	۲/۶
کائولینیت	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	۱/۵
اسفالریت	ZnS	۰/۴

فصل پنجم

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۵-۱- نتیجه‌گیری

آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمی، می‌تواند در اثر فعالیتهای مختلف صنعتی و معدنی به وجود آید و در چند دهه اخیر به یکی از مهم‌ترین مشکلات زیست‌محیطی تبدیل شده است. باتوجه به مجاورت زمین‌های کشاورزی در منطقه معدنی ایرانکوه به سدهای باطله فرآوری و سنگ باطله و سنگ‌های باطله، خاک‌های منطقه به عناصر بالقوه سمی به ویژه آرسنیک، کادمیم، سرب و روی آلوده‌اند. بنابراین پاک‌سازی خاک‌های آلوده در منطقه از اهمیت بالایی برخوردار است. به این منظور در این پژوهش پس از بررسی گونه‌سازی عناصر در نمونه‌های خاک و باطله‌های معدنی منطقه توسط انجام آزمایش استخراج ترتیبی، کارایی روش الکتروکینتیک به عنوان یکی از روش‌های رایج پاک‌سازی خاک و باطله‌ها، برای پاک‌سازی نمونه‌های آلوده مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که به ترتیب ۷/۴۸، ۴۹/۵۳، ۱۸/۹۴ و ۴۰/۳۶ درصد از عناصر آرسنیک، کادمیم، سرب و روی در بخش تبادل‌پذیر و متصل به کربنات خاک حضور دارند. فلزات موجود در این بخش‌ها تحرک بالایی دارند و می‌توانند به راحتی از روش‌های مختلفی وارد بدن موجودات شوند؛ بنابراین این عناصر خطر زیست-محیطی جدی را برای موجودات ایجاد می‌کنند.

آزمایش پاک‌سازی الکتروکینتیک بر روی ۱ نمونه خاک توسط ۳ ماده و همچنین بر روی نمونه سنگ باطله و باطله فرآوری با ۲ ماده مختلف انجام شد. نتایج به دست آمده از پاک‌سازی الکتروکینتیک، نشان می‌دهد که بیشترین درصد حذف فلزات مربوط به پاک‌سازی الکتروکینتیک با استفاده از محلول کی‌لیت کننده Na_2EDTA می‌باشد که ۳۰/۵۸ درصد روی، ۲۳/۸ درصد کادمیم، ۱۸/۵۳ درصد سرب و ۴/۰۵ درصد آرسنیک در طی این آزمایش از خاک حذف شدند. با توجه به این که ۷/۴۸ درصد آرسنیک، ۱۱/۵۷ درصد کادمیم، ۱/۹۳ درصد سرب و ۵/۶۶ درصد روی در بخش‌های تبادل‌پذیر خاک وجود دارند، استفاده از روش پاک‌سازی الکتروکینتیک با استفاده از Na_2EDTA ، می‌تواند بخش زیست‌دسترس‌پذیر عناصر را از خاک خارج کند. انحلال‌پذیری Na_2EDTA در pH‌های

زیر ۳/۵ خیلی کم است و توانایی کمپلکس‌سازی آن در شرایط قلیایی بیشتر است. این مسأله، بالاتر بودن درصد حذف عناصر با Na_2EDTA را در مقایسه با سایر مواد مورد استفاده در این پژوهش قابل توجیه می‌کند، چرا که pH نمونه‌های خاک و باطله در حد خنثی تا قلیایی است و این شرایط برای تشکیل کمپلکس‌های انحلال‌پذیر فلز- Na_2EDTA مطلوب است.

استفاده از استیک اسید برای پاک‌سازی الکتروکینتیک باعث حذف ۲۰/۳۵ درصد روی، ۱۴/۲۸ درصد کادمیم، ۱۰/۸۱ درصد آرسنیک و ۰/۵۶ درصد سرب شد. به طور کلی مواد اسیدی باعث افزایش حلالیت فلزات سنگین و ناپایداری آن‌ها در محلول خاک می‌شوند. با این وجود استفاده از اسید، در خاک‌های آهکی تأثیر قابل توجهی بر تحرک و ناپایداری فلزات سنگین ندارد؛ زیرا مواد آهکی به دلیل خاصیت بافر بالایی که دارند مانع اسیدی شدن خاک می‌شوند. در نتیجه واجذب فلزات بالقوه سمی و راندمان حذف فلزات توسط روش الکتروکینتیک با استفاده از استیک اسید کاهش می‌یابد و کارایی پاک‌سازی با استیک اسید کمتر از Na_2EDTA است.

استفاده از سدیم هیدروکسید به عنوان عاملی احیاکننده برای حذف عناصر بالقوه سمی توسط روش الکتروکینتیک حذف ۲۳/۸ درصد فلز کادمیم، ۱۵/۸ درصد فلز روی، ۴/۰۵ درصد عنصر آرسنیک و ۴/۴۹ درصد سرب شد. به علت بالابودن غلظت کادمیم و روی در بخش متصل به کربنات، درصد حذف این دو فلز بیشتر از آرسنیک و سرب است.

با توجه به تغییر کم pH محفظه خاک یا باطله می‌توان نتیجه گرفت که پتانسیل زتای خاک تغییر قابل توجهی نداشته است و تنها اندکی مثبت‌تر شده است، که با کاهش بسیار اندک pH محفظه خاک، سازگار است.

به طور کلی، در تمامی آزمایش‌های انجام شده، جهت جریان الکترواسمز از آند به سمت کاتد می‌باشد (به دلیل افزایش حجم الکترولیت در کاتد و کاهش حجم الکترولیت در آند). این روند، با افزایش pH

محفظه کاتد در طی آزمایش الکتروکینتیک انطباق دارد. در آزمایش الکتروکینتیک که از عامل کی-لیت کننده Na_2EDTA استفاده شد، تغییر حجم محلول الکترولیت آنولیت در طول پاکسازی الکتروکینتیک زیاد است که این امر نشان دهنده راندمان بالاتر پاکسازی الکتروکینتیک توسط این ماده کی-لیت کننده است. Na_2EDTA با کاتیون‌ها کمپلکس تشکیل می‌دهد، تشکیل کمپلکس‌های Na_2EDTA باعث افزایش قدرت یونی و افزایش جریان سطحی در محلول خاک می‌شود.

در آزمایش پاکسازی الکتروکینتیک توسط سدیم هیدروکسید، Na_2EDTA ، $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ و سولفوریک اسید، افت شدت جریان به صورت مداوم رخ داده است. این امر نشانگر خروج گونه‌های دسترس‌پذیر عناصر بالقوه سمّی از خاک، در اولین روز آزمایش الکتروکینتیک، مهاجرت این یون‌ها به سمت کاتد و کاهش غلظت این عناصر در محلول خاک (کاهش هدایت الکتریکی)، طی روزهای دوم و سوم می‌باشد. در آزمایش پاکسازی الکتروکینتیک توسط استیک اسید شدت جریان به صورت مداوم افزایش یافته است. افزایش شدت جریان، به علت عدم حضور عناصر بالقوه سمّی در فازهای تبادل‌پذیر است.

۵-۲- پیشنهادها

به منظور تکمیل این پژوهش، پیشنهادهای زیر را می‌توان مطرح نمود:

۱- استفاده از روش الکتروکینتیک همراه با یک روش پاک‌سازی دیگر مثل گیاه‌پالایی و

شستشوی شیمیایی خاک.

۲- استفاده از محلول‌های پاک‌سازی مختلف در محفظه خاک برای شستشوی اولیه خاک قبل از

انجام پاک‌سازی الکتروکینتیک؛ به طوری که محلول مورد استفاده باعث آسیب به ساختار

خاک نشود و در عین حال واجذب فلزات از ذرات خاک را نیز افزایش دهد.

۳- بررسی تأثیر استفاده از جاذب‌های مختلف مانند ژئولیت در دیواره‌های نفوذپذیر نصب شده

بین محفظه خاک و محفظه الکترولیت بر روی راندمان پاک‌سازی الکتروکینتیک.

۴- استفاده از محلول‌های بافر در محفظه الکترولیت برای جلوگیری از تغییرات pH در محفظه

الکترولیت.

۵- بررسی تأثیر افزایش ولتاژ به کاربرده شده در پاک‌سازی الکتروکینتیک.

۶- افزایش زمان پاک‌سازی الکتروکینتیک و بررسی تغییر راندمان حذف.

منابع

- جمشیدی ا و سعیدی م، (۱۳۸۷)، "حذف نیکل از خاک رس کائولن با استفاده از روش الکتروکینتیک"، دومین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران.
- داوودی فرد م، (۱۳۹۲)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "توزیع عناصر جزئی و گونه سازی شیمیایی آن ها در خاک های اطراف معدن ایرانکوه، جنوب غرب اصفهان"، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- دوستی م.ر، یوسفی کبریا د و موفق ا، (۱۳۸۵)، "حذف سرب از خاک به وسیله ی فناوری الکتروکینتیک"، نهمین همایش ملی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان.
- رخبر م، (۱۳۹۵)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "بررسی زیست دسترس پذیری فلزات سنگین در خاک های اطراف سد باطله فرآوری معدن سرب و روی ایرانکوه- جنوب غرب اصفهان"، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- سازمان هواشناسی شهر اصفهان، (). "آرشیو گزارشات آماری سالانه ایستگاه های هواشناسی".
- شریعتمداری ن و فلامکی ا، (۱۳۸۰)، "رفع فنل از خاک های آلوده رسی با استفاده از جریان الکتریکی"، نشریه ی بین المللی علوم مهندسی، شماره ۱۲. ص ۵۵-۶۷.
- شریعتمداری ن و فلامکی ا، (۱۳۸۳)، "استفاده از الکتروکینتیک در حذف هیدروکربن ها از خاک های رسی آلوده"، اولین کنگره ملی مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شریف.
- عمویی ع.ا، محوی ا.ح و ندافی ک، (۱۳۹۱)، "نقش ترکیبات شیمیایی بر میزان حذف و تثبیت فلزات- سنگین در خاک و آلودگی منابع آب"، ماه نامه-علمی پژوهشی فیض، شماره ۱۶. ص ۴۲۵-۴۲۰.
- مدنی حسینی م و فرح بخش م، (۱۳۸۸)، "اصلاح یک خاک آلوده به سرب توط روش الکتروکینتیک"، مجموعه مقالات یازدهمین کنگره علوم خاک ایران، گرگان. ص ۲۰۳۳-۲۰۳۵.
- نیک نژادرا.ا و لطفی تابنده م، (۱۳۹۲)، "ارزیابی اثر زمان و اسیدکلریدریک بر بازده روش الکتروکینتیک در حذف روی از خاک رس"، کنفرانس بین المللی مهندسی عمران، معماری و گسترش شهرسازی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز.

References

- Abraham, G. M. S., & Parker, R. J. (2008). Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136(1-3), 227-238.
- Acar, Y. B. (1993). Acar, YB & Alshawabkeh, AN (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science and Technology* 27, No. 13, pp. 2638–2647.
- Al-Hamdan, A. Z., & Reddy, K. R. (2008). Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation. *Chemosphere*, 71(5), 860-871.
- Alcántara, M. T., Gómez, J., Pazos, M., & Sanromán, M. A. (2012). Electrokinetic remediation of lead and phenanthrene polluted soils. *Geoderma*, 173, 128-133.
- Amrate, S., & Akretche, D. E. (2005). Modeling EDTA enhanced electrokinetic remediation of lead contaminated soils. *Chemosphere*, 60(10), 1376-1383.
- Bahemmat, M., Farahbakhsh, M., & Kianirad, M. (2016). Humic substances-enhanced electroremediation of heavy metals contaminated soil. *Journal of hazardous materials*, 312, 307-318.
- Blaser, P., Zimmermann, S., Luster, J., & Shotyk, W. (2000). Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. *Science of the Total Environment*, 249(1), 257-280.
- Chabukdhara, M., & Nema, A. K. (2013). Heavy metals assessment in urban soil around industrial clusters in Ghaziabad, India: probabilistic health risk approach. *Ecotoxicology and environmental safety*, 87, 57-64.
- Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C., & Ekwurugwu, J. N. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2(5), 112-118.
- Evanko, C. R., & Dzombak, D. A. (1997). *Remediation of metals-contaminated soils and groundwater*. Ground-water remediation technologies analysis center.
- Faisal, A. A., & Hussein, A. A. (2015). An Acidic Injection Well Technique for Enhancement of the Removal of Copper from Contaminated Soil by Electrokinetic Remediation Process. *Separation Science and Technology*, 50(16), 2578-2586.
- Favas, P. J., Pratas, J., Gomes, M. E. P., & Cala, V. (2011). Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity:

- Environmental implications. *Journal of Geochemical Exploration*, 111(3), 160-171.
- Figuerola, A., Cameselle, C., Gouveia, S., & Hansen, H. K. (2016). Electrokinetic treatment of an agricultural soil contaminated with heavy metals. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 51(9), 691-700.
- Forghani, G., Mokhtari, A. R., Kazemi, G. A., & Fard, M. D. (2015). Total concentration, speciation and mobility of potentially toxic elements in soils around a mining area in central Iran. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 75(3), 323-334.
- Gao, J., Luo, Q., Zhang, C., Li, B., & Meng, L. (2013). Enhanced electrokinetic removal of cadmium from sludge using a coupled catholyte circulation system with multilayer of anion exchange resin. *Chemical engineering journal*, 234, 1-8.
- Gent, D. B., Bricka, R. M., Alshawabkeh, A. N., Larson, S. L., Fabian, G., & Granade, S. (2004). Bench-and field-scale evaluation of chromium and cadmium extraction by electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 110(1), 53-62.
- Ghazban, F., McNutt, R. H., & Schwarcz, H. P. (1994). Genesis of sediment-hosted Zn-Pb-Ba deposits in the Irankuh district, Esfahan area, west-central Iran. *Economic Geology*, 89(6), 1262-1278.
- Giannis, A., & Gidarakos, E. (2005). Washing enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium from real contaminated soil. *Journal of hazardous materials*, 123(1), 165-175.
- Giannis, A., Nikolaou, A., Pentari, D., & Gidarakos, E. (2009). Chelating agent-assisted electrokinetic removal of cadmium, lead and copper from contaminated soils. *Environmental Pollution*, 157(12), 3379-3386.
- Giannis, A., Pentari, D., Wang, J. Y., & Gidarakos, E. (2010). Application of sequential extraction analysis to electrokinetic remediation of cadmium, nickel and zinc from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1), 547-554.
- Hansen, H. K., Rojo, A., & Ottosen, L. M. (2007). Electrokinetic remediation of copper mine tailings: Implementing bipolar electrodes. *Electrochimica Acta*, 52(10), 3355-3359.
- Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British medical bulletin*, 68(1), 167-182.

- Kabala, C., & Singh, B. R. (2001). Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *Journal of Environmental Quality*, 30(2), 485-492.
- Kabata-pendias, Alina. (2011). "Trace Elements in Soils and Plants". CRC press.
- Karim, M. A., & Khan, L. I. (2012). Enhancement of electrokinetic decontamination with EDTA. *Environmental technology*, 33(20), 2291-2298.
- Kim, S. O., & Kim, K. W. (2001). Monitoring of electrokinetic removal of heavy metals in tailing-soils using sequential extraction analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 85(3), 195-211.
- Kim, S. O., Kim, K. W., & Stüben, D. (2002). Evaluation of electrokinetic removal of heavy metals from tailing soils. *Journal of environmental engineering*, 128(8), 705-715.
- Kim, S. O., Kim, W. S., & Kim, K. W. (2005). Evaluation of electrokinetic remediation of arsenic-contaminated soils. *Environmental Geochemistry and Health*, 27(5-6), 443-453.
- Kim, D. H., Ryu, B. G., Park, S. W., Seo, C. I., & Baek, K. (2009). Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil. *Journal of hazardous materials*, 165(1), 501-505.
- Lee, M. (2000). *An experimental and analytical study of electrokinetic consolidation* (Doctoral dissertation, University of Oxford. 2000.).
- Li, Z., Feng, X., Li, G., Bi, X., Sun, G., Zhu, J., ... & Wang, J. (2011). Mercury and other metal and metalloid soil contamination near a Pb/Zn smelter in east Hunan province, China. *Applied Geochemistry*, 26(2), 160-166.
- Lockhart, N. C. (1983). Electroosmotic dewatering of clays, III. Influence of clay type, exchangeable cations, and electrode materials. *Colloids and Surfaces*, 6(3), 253-269.
- Loska, K., Cebula, J., Pelczar, J., Wiechuła, D., & Kwapuliński, J. (1997). Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water, Air, and Soil Pollution*, 93(1-4), 347-365.
- Metson, A. J. (1957). Methods of Chemical Analysis for Soil Survey Samples. *Soil Science*, 83(3), 245.
- Muller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River.

- Novozamsky, I., Lexmond, T. M., & Houba, V. J. G. (1993). A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1-4), 47-58.
- Ottosen, L. M., Hansen, H. K., Laursen, S., & Villumsen, A. (1997). Electrodialytic remediation of soil polluted with copper from wood preservation industry. *Environmental science & technology*, 31(6), 1711-1715.
- Paramkusam, B. R., Srivastava, R. K., & Mohan, D. (2015). Electrokinetic removal of mixed heavy metals from a contaminated low permeable soil by surfactant and chelants. *Environmental Earth Sciences*, 73(3), 1191.
- Pei, D., Xiao, C., Hu, Q., & Tang, J. (2016). Electrokinetic gathering and removal of heavy metals from sewage sludge by ethylenediamine chelation. *Procedia Environmental Sciences*, 31, 725-734.
- Qishlaqi, A., Moore, F., & Forghani, G. (2008). Impact of untreated wastewater irrigation on soils and crops in Shiraz suburban area, SW Iran. *Environmental monitoring and assessment*, 141(1-3), 257-273.
- Rajic, L. M., Dalmacija, B. D., Trickovic, J. S., Dalmacija, M. B., & Krcmar, D. M. (2010). Behavior of zinc, nickel, copper and cadmium during the electrokinetic remediation of sediment from the Great Backa Canal (Serbia). *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45(9), 1134-1143.
- Rao, C. R. M., Sahuquillo, A., & Sanchez, J. L. (2008). A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water, Air, and Soil Pollution*, 189(1-4), 291-333.
- Rastad, E. (1981). *Geological, Mineralogical, and Ore Facies Investigations on the Lower Cretaceous Stratabound Zn-Pb (Ba-Cu-) Deposits of the Irankuh Mountain Range, Esfahan, West Central Iran*.
- Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcárate, J., & Rincón, J. (2009). Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management*, 90(2), 1106-1116.
- Rojo, A., Hansen, H. K., & Cubillos, M. (2012). Electrokinetic remediation using pulsed sinusoidal electric field. *Electrochimica Acta*, 86, 124-129.
- Rozas, F., & Castellote, M. (2012). Electrokinetic remediation of dredged sediments polluted with heavy metals with different enhancing electrolytes. *Electrochimica Acta*, 86, 102-109.

- Ryu, B. G., Park, S. W., Baek, K., & Yang, J. S. (2009). Pulsed electrokinetic decontamination of agricultural lands around abandoned mines contaminated with heavy metals. *Separation Science and Technology*, 44(10), 2421-2436.
- Sungur, A., Soylak, M., Yilmaz, E., Yilmaz, S., & Ozcan, H. (2015). Characterization of heavy metal fractions in agricultural soils by sequential extraction procedure: the relationship between soil properties and heavy metal fractions. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 24(1), 1-15.
- Sutherland, R. A., Tack, F. M. G., Tolosa, C. A., & Verloo, M. G. (2000). Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii. *Journal of Environmental Quality*, 29(5), 1431-1439.
- Sze, A., Erickson, D., Ren, L., & Li, D. (2003). Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current–time relationship in electroosmotic flow. *Journal of colloid and interface science*, 261(2), 402-410.
- Tessier, A., Campbell, P. G., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.
- Turer, D., & Genc, A. (2005). Assessing effect of electrode configuration on the efficiency of electrokinetic remediation by sequential extraction analysis. *Journal of hazardous materials*, 119(1), 167-174.
- Vakros, J., Kordulis, C., & Lycourghiotis, A. (2002). Potentiometric mass titrations: a quick scan for determining the point of zero charge. *Chemical Communications*, (17), 1980-1981.
- Vengris, T., Binkienė, R., & Sveikauskaitė, A. (2001). Electrokinetic remediation of lead-, zinc- and cadmium-contaminated soil. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76(11), 1165-1170.
- Virkutyte, J., Sillanpää, M., & Latostenmaa, P. (2002). Electrokinetic soil remediation—critical overview. *Science of the Total Environment*, 289(1), 97-121.
- West, L. J., & Stewart, D. I. (2000). Effect of zeta potential on soil electrokinesis. In *Geoenvironment 2000: Characterization, Containment, Remediation, and Performance in Environmental Geotechnics* (pp. 1535-1549). ASCE.
- Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *Isrn Ecology*, 2011.

- Xiu, F. R., & Zhang, F. S. (2009). Electrokinetic recovery of Cd, Cr, As, Ni, Zn and Mn from waste printed circuit boards: Effect of assisting agents. *Journal of hazardous materials*, 170(1), 191-196.
- Yeung, A. T., Hsu, C. N., & Menon, R. M. (1996). EDTA-enhanced electrokinetic extraction of lead. *Journal of Geotechnical Engineering*, 122(8), 666-673.
- Yuan, L., Xu, X., Li, H., Wang, N., Guo, N., & Yu, H. (2016). Development of novel assisting agents for the electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated kaolin. *Electrochimica Acta*, 218, 140-148.
- Zhao, S., Fan, L., Zhou, M., Zhu, X., & Li, X. (2016). Remediation of Copper Contaminated Kaolin by Electrokinetics Coupled with Permeable Reactive Barrier. *Procedia Environmental Sciences*, 31, 274-279.
- Zhou, D. M., Deng, C. F., Cang, L., & Alshawabkeh, A. N. (2005). Electrokinetic remediation of a Cu–Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH. *Chemosphere*, 61(4), 519-527.
- Zhou, H., & Guo, X. (2015). Soil Heavy Metal Pollution Evaluation around Mine Area with Traditional and Ecological Assessment Methods. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 3(10), 28.

Abstract

The proximity of agricultural lands to mine tailings is the most important source of soil contamination of the Irankuh mining district. Regarding the negative impacts of potentially toxic elements on natural ecosystems, it is very important to suggest efficient approaches for remediation of soil and mine waste. In this study, the representative soil and waste samples were collected from the study area and the total concentration and speciation of Pb, Zn, Cd and As were determined using standard methods. The results of sequential extraction analysis indicate that in the agricultural soil and tailing samples, Pb, Zn and Cd were mainly associated with carbonate and oxide phases; whereas As in agricultural soil was mainly present in oxide and residual fraction, and in tailing sample it was dominantly present as exchangeable and residual phase. On the basis of metal speciation results in the studied samples, the electrokinetic remediation on the representative soil sample was conducted using three different materials, e.g. Sodium hydroxide, Acetic acid, and Na₂EDTA. On the tailing and waste rock samples, the electrokinetic remediation was conducted using Hydroxyl ammonium chloride and Sulfuric acid, respectively. The obtained results indicate that the electrokinetic remediation using the Na₂EDTA chelating agent was the most successful approach for soil remediation and 30.58% Zn, 23.8% Cd, 18.53% Pb and 4.05% As were removed from the soil sample. The higher removal efficiency of Na₂EDTA for soil sample is probably due to the presence of high concentration of the studied elements in oxide and carbonate fractions and the high chelating ability of Zn and Pb with Na₂EDTA. In the soil sample, the electrokinetic remediation using acetic acid and sodium hydroxide was not efficient, perhaps due to the mineralogy of the soil as well as the speciation of the studied elements. The obtained results indicate that the efficiency of electrokinetic method for remediation of the tailing and waste rock samples was very low, probably due to the high presence of elements in non-bioavailable fractions as well as the high concentration of numerous pollutants in the waste materials.

Key words: potential toxic elements, remediation, electrokinetic method, sequential extraction analysis.



Faculty of Earth Sciences

M.Sc. Thesis in Environmental Geology

**Assessment of Electrokinetic method for remediation of polluted soils
around the IranKouh Pb-Zn mine**

By:

Mahsa Shayanfar

Supervisor:

Dr. Giti Forghani Tehrani

Dr. Ahmadreza Mokhtari

July 2017