

## اصلاح گره‌های غیرفعال ساز آلاینده‌ها: سازوکارهای غیرفعالسازی و جنبه‌های زیستمحیطی کاربرد آنها

رامین سلماسی\*□

raminsalmasi@yahoo.com

### چکیده

افزایش فعالیتهای کشاورزی به رها سازی آلاینده‌های گوناگون از سامانه‌های کشاورزی منجر میگردد که به عنوان یکی از عوامل افت کیفیت خاک و آب، مطرح میباشد. از شیوه‌های پاکسازی گوناگون از جمله کاربرد اصلاح گره‌های شیمیایی برای کاهش زیان‌های مرتبط با این آلاینده‌ها بهره‌گیری می‌شود. در این مقاله پیرامون کاربرد تری اصلاح گره‌های شیمیایی جهت غیرفعال سازی فلزات سنگین، سازوکارهای این غیرفعال سازی‌ها و جنبه‌های زیست محیطی کاربرد این اصلاح گره‌ها بحث فشرده‌ای می‌شود. اصلاح گره‌های شیمیایی که به صورت متداول جهت غیرفعال سازی آلاینده‌ها کاربرد دارند در رده‌های فرآورده‌های آهن، کلسیم و آلومینیوم دار قرار می‌گیرند. ترکیبات فسفردار و رس‌های سیلیکاته، سایر فرآورده‌ها را تشکیل می‌دهند. سازوکارهای غیرفعال سازی آلاینده‌ها شامل یک یا ترکیبی از موارد زیر می‌باشد: تشکیل رسوب سطحی، جذب بر روی سطوح کانی، رسوب به صورت نمک و هم‌رسوبی. بررسی جنبه‌های محیط زیستی نشان می‌دهد که وجود مواد ناخواسته مانند فلزات سنگین، فلورید، سولفات، جامدات محلول و مواد پرتوزا در زایدات و باطله‌های صنعتی می‌توانند به آب‌های زیرزمینی آبخوبی یابند و یا از طریق رواناب وارد آب‌های سطحی شوند. اسیدیته یا قلیابیت که با برخی از این زایدات همراه می‌باشد، می‌تواند زیان زیست محیطی جدی را به همراه داشته باشد. اصلاح گره‌های شیمیایی عناصری را دارند که با تاثیر بر فعالیت برخی میکروب‌ها، می‌توانند بر روی فرآیندهای ژئوشیمیایی حیاتی مانند انحلال و تشکیل کانی، هوادهی و معدنی شدن مواد آلی تاثیر گذار باشند.

**کلمات کلیدی:** فلزات سنگین، سامانه‌های کشاورزی، فرآورده‌های صنعتی.

## مقدمه

افزایش فعالیت های کشاورزی که جهت برآورد کردن نیازهای افزایش جمعیتی می باشد، رها سازی آلاینده ها از سامانه های کشاورزی را باعث می گردد که به عنوان یکی از عوامل افت کیفیت خاک و آب، مطرح می باشد (۱). جهت مهار این تخریب های زیست محیطی از شیوه های بهسازی منابع آب و خاک به منظور کاهش خطرات آلاینده ها بهره گیری می شود (۲). یکی از این شیوه ها، کاربرد اصلاح گرهای شیمیایی جهت غیرفعال سازی یا بی تحرک سازی<sup>(۱)</sup> آلاینده ها می باشد (۳). کارساز بودن برخی از فرآورده های شیمیایی برای بی تحرک کردن آلاینده هایی مانند فسفر، ازت، فلزات سنگین و کربن آلی توسط پژوهشگران ارزیابی شده است (۴-۷).

گزینه اصلاح گرهای شیمیایی به فراهمی، نوع آلاینده و به قیمت آن وابسته است (۸). با در نظر گیری قیمت به عنوان عامل اصلی، به کارگیری مواد فرعی صنعتی یا زایدات صنعتی که از کارخانه های منطقهای هم هستند، گزینه مناسبی می باشد. کاربرد این زایدات صنعتی برای اهداف پالایش این بهره را نیز دارد که موجب کاهش مواد دربرگیرنده این آلاینده ها می گردد (۹). فرآورده های گوناگون آهن، کلسیم و آلومینیوم دار جهت بی تحرک سازی آلاینده هایی مانند فسفر، کربن آلی و فلزات سنگین و نیز جهت پایدار کردن خاک و بهبود وضعیت تغذیه ای کاربرد دارند (۱۰ و ۱۱). نوشتار حاضر با هدف درک بهتر از شیوه های بهسازی منابع آب و خاک به وسیله اصلاح گرهای شیمیایی تهیه شده است و در این راستا، پس از بررسی فشرده کاربردی تری اصلاح گرهای شیمیایی جهت غیرفعال سازی فلزات سنگین، پیرامون سازوکارهای این غیرفعال سازی ها و جنبه های زیست محیطی کاربرد این اصلاح گرها بحث می شود.

## فرآورده های آلومینیومدار

پژوهشگران کارآیی اصلاح گرهای شیمیایی حاوی آلومینیوم را جهت بی تحرک سازی آلاینده ها در سامانه های کشاورزی بررسی نموده اند (۱۲ و ۱۳ و ۱۴). آلوم یا آلومینیوم سولفات  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$ ، سدیم آلومینات

$(Na_2Al_2O_4)$ ، آلومینیوم کلراید ( $AlCl_3$ ) و فرآورده های صنعتی فرعی مانند فرآورده بوکسیت از صنایع پالایش آلومینیوم، فرآورده های عمده حاوی آلومینیوم بشمار می روند (۱۵). یافته های McBride و همکاران (۱۶) بعد از افزودن بوکسیت به خاک آلوده نشان داد که کاهش ۷۰، ۸۹ و ۷۴ درصدی برای عناصر به ترتیب کادمیوم، روی و نیکل قابل عصاره گیری مشاهده شد. گزارش شده است باقی مانده های بوکسیتی دارای بیشترین ظرفیت جذب ۱۹/۷۲، ۱۲/۵۹، ۱۰/۹۵، ۱۰/۵۷ میلی گرم بر گرم برای فلزات به ترتیب مس، روی، و نیکل و کادمیوم می باشند (۱۷).

## فرآورده های آهن دار

عمده ترین فرآورده های حاوی آهن جهت بی تحرک سازی آلاینده ها، اکسیدهای آهن، سولفات ها و کلریدهای فرو و فریک، و فری هیدرات ها می باشند. همچنین صنایع تولید اکسید تیتانیوم و بوکسیت منجر به تولید فرآورده های فرعی آهن دار می گردند (۱۸ و ۱۹). کاربرد اصلاح گرهای آهن دار برای بی تحرک سازی مس، روی، سرب و آرسنیک به اثبات رسیده است (۲۰ و ۲۱). در یک خاک که به آن فلزات سنگین افزوده شده بود، تیمار بوکسیتی باعث کاهش فراهمی عناصر کادمیوم، روی، سرب و آرسنیک به میزان ۹۱، ۹۴، ۸۱ و ۹۳ درصد گردید (۲۲). افزودن نمک های آهن سه ظرفیتی به نسبت ۱:۱۰۰ به نه خاک آلوده به آرسنیک، باعث کاهش ۵۰ درصدی زیست فراهمی آرسنیک گردید (۲۳). یافته های مشابهی نیز توسط سایر پژوهشگران به دست آمده است (۲۴ و ۲۵). ثابت شده است که افزودن سولفات آهن به خاک های کشاورزی آلوده به آرسنیک، کاهش میزان قابل عصاره گیری این شبه فلز سمی را باعث شده است (۲۶).

## فرآورده های کلسیم دار

اصلاح گرهای کلسیم دار گوناگون مانند گچ  $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ ، آهک زنده  $(CaO)$ ، کلسیت  $(CaCO_3)$ ، دولومیت  $[CaMg(CaCO_3)_2]$ ، فسفات کلسیم

(۳۹). یافته‌های پژوهش Kuvirel و همکاران در رابطه با نقش تثبیت‌کنندگی بالای عناصر به وسیله زئولیت (۴۰)، نشان داد این کانی تاثیر به‌سزایی در کاهش آبشویی عناصر کادمیوم، مس، نیکل و روی داشته است. یافته‌های پژوهشی سلماسی بر روی خاک‌های جنوب تهران (۴۱) نشان داد توانایی دو کانی بنتونیت و آهک در غیر فعال سازی عناصر کادمیوم، سرب و نیکل از کانی‌های ایلیت، همتایت و زئولیت بیشتر بوده است و این دو کانی با کاهش تحرک سه عنصریاد شده، از حرکت آن‌ها در خاکرخ و احتمال آلودگی بیشتر آب‌های زیرزمینی پیشگیری به عمل می‌آورند.

توانایی خاکستر آتشفشانی، که از باقیمانده‌های سوخت زغال سنگ می‌باشد و سرشار از عناصری مانند کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم، آهن، آلومینیوم، روی و سیلیسیم است، برای بی‌حرک کردن آلاینده‌ها به میزان  $Al_2O_3$ ،  $Fe_2O_3$  و  $CaO$  این ماده بستگی دارد (۴۲). یافته‌های پژوهشی Brown و همکاران (۴۳) نشان داد اصلاح گره‌های سوپرفسفات تریپل، بوکسیت، آهک و جامدات زیستی این توانایی را دارند که از زیست‌فراهمی و تحرک عناصر کادمیوم، سرب و روی موجود در خاک بکاهند. در بین این اصلاح‌گرها، فسفری که به صورت سوپر فسفات تریپل به خاک اضافه شده بود، بیشینه کارایی را در افزایش رشد گیاه و کاهش غلظت فلزات در بافت گیاهی (کاهش تحرک) داشت.

#### شیمی غیر فعال سازی آلاینده‌ها

فرایندهای شیمیایی مرتبط با غیر فعال سازی آلاینده‌ها در سامانه‌های خاک و آب، یکی یا ترکیبی از موارد زیر می‌باشد: تشکیل رسوب در سطح، جذب بر روی سطوح کانی‌ها (تشکیل کمپلکس‌های پایدار و تبادل یونی)، تشکیل رسوب به صورت نمک‌ها و هم‌رسوبی (۴۴). اسیدیته خاک، پتانسیل رداکس، کانی‌های رسی، و مواد آلی عواملی هستند که توانایی کنترل فرایندهای غیر فعال سازی را دارند (۴۵). در اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، آلومینیم و منگنز بعضی کاتیون‌های فلزات سنگین قدرت جایگزینی بیشتری با دیگر کاتیون‌ها دارا می‌باشند و می‌توانند بر روی محل‌های جذبی، بطور شیمیایی جذب شوند. به عنوان مثال، واکنش

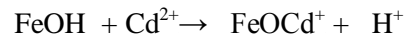
$[Ca_3(PO_4)_2]$ ، فسفو جیپسوم  $(CaSO_4 \cdot H_2O + P_2O_5)$  و زایدات بوکسیتی (که دارای مقادیر قابل توجهی اکسید کلسیم می‌باشد) جهت غیر فعال سازی آلاینده‌ها در سامانه‌های کشاورزی کاربرد دارند (۲۷ و ۲۸ و ۲۹). بیشتر فرآورده‌های کلسیم دار مانند گچ اغلب در ترکیب با فرآورده‌های آهن و آلومینیوم دار می‌باشند. کاربرد برخی اصلاح‌گرهای کلسیم دار مانند گچ و آهک زنده این سود اضافی را دارند که اسیدیته را کاهش می‌دهند، ساختمان و وضعیت تغذیه‌ای خاک را بهبود می‌بخشند و می‌توانند جهت بهسازی خاک‌های اسیدی به فرآورده‌های آهن و آلومینیوم دار ترجیح داده شوند.

زمانی که به یک خاک آلوده به مس کانسنگ دولومیت (سنگ معدن حاوی کلسیم و منیزیم) اضافه گردید، کاهش قابل ملاحظه‌ای در تحرک مس موجود در خاک دیده شد (۳۰). تمایل بالای آهک برای جذب برخی فلزات سنگین مانند کادمیوم و روی نیز به اثبات رسیده است (۳۱). اصلاح‌گرهای کلسیم دار علاوه بر پیشگیری از تحرک آلاینده‌ها، تاثیر به‌سزایی روی بهبود نفوذپذیری خاک، کاهش کدورت رواناب و بهسازی خاک‌های سدیمی دارند (۳۲).

#### سایر فرآورده‌ها

مواد فسفردار مانند سنگ فسفات، دی‌آمونیم فسفات، آپاتیت، هیدروکسیل آپاتیت، اسید فسفریک و نمک‌های فسفات دار، توانایی بالایی در غیر فعال سازی سرب، مس و روی از خود نشان داده‌اند (۳۳). سایر اکسیدها نیز مانند اکسید منگنز نیز جهت آرسنیک موثر هستند (۳۴). کانی‌های رسی نیز برای بی‌حرک سازی فلزات در خاک‌ها کاربرد دارند (۳۵ و ۳۶). نشان داده شده است که کانی سپیولیت برای غیر فعال سازی روی و کادمیوم و کانی پاله‌گورسکیت برای روی، کادمیوم، سرب و مس موثر هستند (۳۷). بنتونیت باعث کاهش ۵۰ درصدی آب‌شویی آرسنیک در خاک‌ها شده است (۳۸). اخوت و همکاران نقش اساسی بنتونیت طبیعی را در جذب سرب و کادمیوم موجود در خاک‌های آلوده نشان دادند

تشکیل کمپلکس سطحی کادمیوم با اکسیدهای آهن بصورت زیر می باشد (۴۶):



اصلاح گره‌های آهن دار (ترکیبی از اکسیدها و

هیدروکسیدهای آهن بی شکل) آرسنیک محلول خاک را

غیر فعال می سازند که انجام این سازوکار از طریق تبادل

لیگاندی گونه های آرسنیک برای گروه  $\text{OH}^-$  روی سطح

هیدروکسید آهن و به دنبال آن تشکیل کمپلکس های درون

کره ای انجام می گیرد ( ۴۷). همچنین تشکیل آرسنات

آهن ( $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) یا سکورودیت ( $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

منجر به کاهش فعالیت آرسنیک می گردد. در  $\text{pH}$  پایین و

شرایط اکسایش بالا، رسوب سکورودیت مشاهده می شود در

حالی که در  $\text{pH}$  حدود ۵ و اکسایش متوسط، ترکیب

غیر محلول  $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$  تشکیل می گردد ( ۴۸). غیر فعال

سازی آرسنیک توسط ترکیبات منگنز از طریق هم رسوبی

آرسنیک به صورت  $\text{MnHAsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  یا کانی غیر محلول

$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$  گزارش شده است ( ۴۹). تحرک مس در

خاک، وابستگی زیادی به اسیدیته محلول دارد و از طریق جذب

شیمیایی توسط کربنات ها، رس ها و ترکیبات فسفات دار می

تواند بی تحرک گردد. بی تحرک شدن مس می تواند توسط

تبادل یونی و تشکیل کمپلکس های سه گانه بر روی سطوح

اکسی-هیدروکسید های آهن و آلومینیوم رخ دهد ( ۵۰). افزوده

شدن  $\text{pH}$  در اثر کاربرد باقیمانده های بوکسیتی به خاک های

آلوده، موجب گردید فلزات کادمیوم، سرب، نیکل، روی و مس

غیر فعال گردند (۵۱).

توانایی کربنات کلسیم در غیرفعال سازی فلزات که

در ارتباط با تغییر در  $\text{pH}$  می باشد به سه شیوه انجام

می گیرد (۵۲): نخست، افزایش  $\text{pH}$  در خاک های با بار متغیر

موجب افزایش بار سطح منفی می گردد و در نتیجه افزایش

جذب کاتیونی را باعث می گردد؛ دوم، افزایش  $\text{pH}$  خاک منجر

به تشکیل گونه های هیدروکسی آپاتیت کاتیون های فلزی

(مانند  $\text{CdOH}^+$ ) می شود که نسبت به خود کاتیون فلزی

تمایل بیشتری برای جذب بر روی مکان های جذبی دارند و

سوم، فلز به صورت هیدروکسید در  $\text{pH}$  بازی رسوب می کند

(مانند  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ). همچنین سطح کربنات کلسیم می تواند

با جذب شیمیایی برخی از عناصر سنگین، مکانیسم جذب و

نگه داری فلز را فراهم آورده ، سبب کاهش فعالیت فرم محلول

این عناصر گردد ( ۵۳). بی تحرک شدن مس توسط فرآورده

های کلسیم دار مانند باقیمانده های دولومیتی در اثر رسوب

مس به صورت کربنات مس انجام می گیرد. همچنین موقعی

که مواد حاوی کلسیم و منیزیم به خاک آلوده با مس اضافه

شدند، میزان پیوندهای بین رس (یا اکسید فلز) و مواد آلی

افزایش می یابد. از آن جایی که مس بیشتر به وسیله مواد آلی

کمپلکس تشکیل می دهد، افزایش تشکیل پیوند رس-مواد آلی

به وسیله کلسیم و منیزیم انجام می گیرد، به نوبه خود موجب

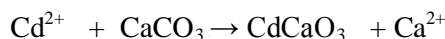
غیر فعال شدن این فلز می گردد (۵۴).

در غلظت های پایین فلز سنگین، جذب به صورت

شیمیایی صورت می گیرد که طی آن فلز جانشین  $\text{Ca}^{2+}$  در

سطوح کریستالی آهک می گردد ( ۵۵). به عنوان مثال برای

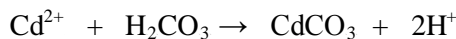
کادمیوم واکنش به شکل زیر است:



و تغییری در  $\text{pH}$  صورت نمی گیرد. در غلظت های بیشتر،

رسوب ایجاد می گردد که بدین وسیله باعث کاهش  $\text{pH}$

می گردد (۵۶):



Whalen (۵۷) نشان دادند که افزودن آهک به خاک های

آلوده به آرسنیک، به تشکیل رسوبات  $\text{Ca}(\text{AsO}_4)_2$  و

$\text{CaHAsO}_3$  می انجامد که بدین وسیله از تحرک این عنصر

سمی در خاک کاسته می شود.

سازو کارهای تثبیت و در نتیجه غیر فعال سازی

فلزات توسط ترکیبات فسفات شامل موارد زیر می باشد ( ۵۸):

فرایند تبادل کاتیونی، تشکیل کمپلکس در سطح، انحلال

سنگ های فسفات اولیه، رسوب فسفات های فلزی جدید و هم

رسوبی (جایگزینی کلسیم موجود در فسفات به وسیله سایر

فلزات طی کریستالی شدن مجدد). زمانی که کودهای فسفره

کم محلول مانند سنگ فسفات به خاک اضافه می شوند، انحلال

آن ها موجب می شود که فلزات از طریق تشکیل رسوب

به صورت فسفات فلز، کم تحرک گردند. در خاک، سنگ

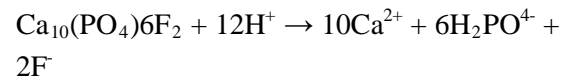
فسفات با مصرف اسید مطابق واکنش زیر، حل می شود:

اصلاح گرهای شیمیایی همچنین جهت غیرفعال سازی و یا تخریب عوامل بیماری زای عفونی در کودهای دامی و جامدات زیستی کاربرد دارند. اصلاح گرهای آهن، آلومینیوم و کلسیم دار با اسیدیته بالا منجر به از بین رفتن کلیفرم ها به وسیله تولید اشکال سمی اکسیژن مانند یون های هیدروکسیل در pH بالا می گردند که به غشا سیتوپلاسمی بیشتر میکروب ها آسیب وارد می کند. فلزات سنگین موجود در اصلاح گرها بوسیله ایجاد پیوند با غشاهای سلولی شان و پیشگیری از فعالیت های فیزیولوژیکی و زیست شیمیایی می توانند از فعالیت باکتری ها بکاهد (۶۵و۶۴).

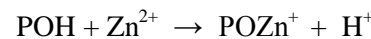
### جنبه های زیست محیطی

اصلاح گرهای شیمیایی گوناگون جهت بی تحرک سازی آلاینده های ناشی از سامانه های کشاورزی به کار گرفته می شوند. می توان با کاربرد ضایعات صنعتی گوناگون از تحرک و حلالیت آلاینده های فلزات سنگین کاست و بدین وسیله آثار زیست محیطی نامطلوب آن ها کاهش می یابد.

با این وجود، افزودن مداوم بیشتر این اصلاح گرها و ناخالصی های همراه آن ها اثر مخربی بر روی کیفیت آب و خاک دارد. یافته های پژوهشی (۶۶) نشان داد کاربرد لجن آلوم در خاک، میزان محصول گیاهان آن را کاهش داد در حالی که این کاهش محصول به سمیت حاصل از آلومینیوم در سیستم ریشه ربط داشت. افزوده شدن آلوم به کود مایع دامی منجر به تولید گاز اسید سولفور (H<sub>2</sub>S) گردید که ناشی از استفاده ریزجانداران از سولفات برای تنفس و بنابراین کاهش (احیا) آن به (H<sub>2</sub>S) می باشد (۶۷). کاربرد فسفوجیپسوم در زمین های کشاورزی جنبه مهم دیگری به همراه دارد. ناخالصی های موجود در آن مانند فلزات سنگین، فلور و نمک های محلول به سادگی به آب های زیرزمینی آب شویی پیدا می کنند و یا از طریق رواناب های سطحی در آب های پذیرنده رها می شوند. وجود عناصر رادیو اکتیو نیز که از جنبه سمیت رادیویی شان از اهمیت زیست محیطی زیادی برخوردارند نیز در فسفوجیپسوم به اثبات رسیده است. احتمال



و با تشکیل فسفات فلز، از تحرک آن می کاهد. رسوبی که بدین وسیله تشکیل می گردد، ساز و کار اصلی غیرفعال سازی فلزاتی مانند سرب، روی و کادمیوم بشمار می رود. طبق گزارش Arnich و همکاران (۵۹) نیز رسوب فلوروپیرومورفیت [Pb<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>] ساز و کار اساسی غیر فعال سازی سرب می باشد، در حالیکه جذب سطحی یا تشکیل کمپلکس درصد کمتری را به خود اختصاص می دهند. بنابراین می توان با افزودن سنگ فسفات به خاک های آلوده به سرب از تحرک این فلز سنگین توسط تبادل یونی و رسوب - که حلالیت و زیست فراهمی پایینی دارند- کاست و بدین وسیله خطر سمیت سرب را در محیط زیست کاهش داد. زمانی که که روی با سنگ فسفات مخلوط می گردد، بر روی سطح سنگ فسفات کمپلکس تشکیل می شود که با جای گزینی یون های H<sup>+</sup> منجر به کاهش pH خاک می گردد مطابق واکنش زیر:



در پژوهشی که در مورد بازدهی ترکیبات طبیعی و مصنوعی اصلاح گرهای فسفات برای غیرفعال سازی کبالت و نیکل در خاک های اطراف فعالیت های معدن کاری انجام گرفت (۶۰)، تشکیل کمپلکس های فلزات سنگین بر روی سطح دانه های فسفات، انحلال جزئی اصلاح گرها و رسوب فسفات های حاوی فلزات سنگین، سازوکارهای اصلی این دو اصلاح گر جهت غیرفعال سازی دو عنصر برشمرده شدند. روی و بیشتر فلزات سنگین با جذب بر روی سطوح کانی ها، کمپلکس های درون یا برون کره ای تشکیل می دهند (۶۱). کمپلکس های درون کره ای زمانی تشکیل می شوند که لایه آبگیری شده اولیه طی جذب سطحی، آب خود را از دست بدهد، در حالی که کمپلکس های برون کره ای آب خود را نگه داشته اند. واکنش روی با کانی های گیبسیت، گوتتیت، فری هیدرات، و آلومینا منجر به تشکیل کمپلکس های درون کره ای می شود در حالی که این واکنش با مونتموریلونیت به تشکیل کمپلکس های برون کره ای می انجامد (۶۲). توانایی کانی زئولیت در بی تحرک سازی فلزات سنگین به تبادل سدیم موجود در شبکه زئولیت و این فلزات ربط داده شده است (۶۳).

ورود بخارات رادون از خاک های فسفوجیپسوم داده شده به منازل مسکونی گزارش شده است ( ۶۸). اسیدپته ناشی از کاربرد فسفوجیپسوم اگر کنترل نشود می تواند برای محیط زیست آسیب زایی زیادی داشته باشد. کاربرد ضایعات بوکسیت جهت پاک سازی فسفر و بوکسیت با افزایش pH و ترکیبات سدیمی همراه است که می تواند با ایجاد پخشیدگی، موجب تخریب ساختمان خاک گردد ( ۶۹). موقعی که ضایعات بوکسیتی (دارای قلیابیت و سدیم بالا) به خاک های حاوی کود دامی افزوده شدند، خاک پخشیدگی پیدا کرد و آب عصاره گیری شده از این خاک، کدورت بالایی نشان داد ( ۷۰). بسته به منشاء و سن، ضایعات بوکسیتی می توانند مقادیر بالایی عناصر نادر مانند آرسنیک، کادمیوم و کروم داشته باشند. گرچه بر اساس مطالعات با وجود سطح بالای این عناصر، جزء زیست فراهم این عناصر معمولاً پایین می باشد. رادیونوکلئیدهای طبیعی مانند رادیوم-۲۲۶ و توریوم-۲۳۲ نیز در نمونه های بوکسیت و آلومینا مشاهده شده اند. بنابراین، کاربرد این مواد می تواند آسیب های رادیواکتیو جدی به همراه داشته باشد (۷۱). کاربرد خاکستر آتشفشانی می تواند با افزودن عناصر سمی مانند کادمیوم، کبالت، کروم، مس، مولیبدن، سرب، نیکل، سلنیم، وانادیم و روی به خاک همراه باشد ( ۷۲). کاربرد اصلاح گرهای شیمیایی می تواند اثر معنی داری روی تنوع ژنتیکی جمعیت میکروبی خاک داشته باشد. میکروب های اکسایش گر آهن مانند تیوباسیلوس فراکسیدانس می توانند از آهن به عنوان منبع انرژی در شرایط هوازی و غیر هوازی بهره مند شوند. فعالیت این میکروب های اکسایش یا کاهش گر اثر چشمگیری روی ژئوشیمی خاک و رسوب دارد. غنی سازی با آهن می تواند سازگاری ریزجانداران حساس به آهن را بالا ببرد که بر فرایندهای ژئوشیمیایی مانند انحلال و تشکیل کانی، هوادیدگی و معدنی شدن مواد آلی تاثیر گذارست.

### نتیجه گیری

آلودگی های ناشی از کشاورزی به دلیل تاثیر آن بر روی منابع آب، هوا و زمین رو به ازدیاد می باشد. آلاینده های اصلی کشاورزی که بر کیفیت خاک و آب

تاثیر گذارند شامل نیتروژن، فسفر، فلزات سنگین، کربن آلی و پاتوژن ها می باشند. نزولات اتمسفری، پساب ها، کودهای معدنی و آهک، کمپوست ها، ضایعات صنعتی و آب آبیاری منابع عمده آلاینده های یاد شده را تشکیل می دهند. فرآورده های آهن، آلومینیوم و کلسیم دار و ضایعات صنعتی گوناگونی هستند که توانایی بی تحرک سازی فلزات سنگین را در سامانه های کشاورزی دارند. ثابت شده است که مواد فسفر دار مانند سنگ فسفات، دی آمونیوم فسفات و نمک های فسفات دار این توانایی را دارند که سرب را غیر فعال سازند و اثر نسبتاً خوبی روی کاهش تحرک روی و مس داشته باشند. کانی های رسی مانند پاله گورسکیت و سیپولیت می توانند کادمیوم و روی خاک ها را بی تحرک سازند. همچنین بنتونیت در کاهش آبشویی آرسنیک خاک ها موثر بوده است. اصلاح گرهای دارای آهن، آلومینیوم و کلسیم (مانند باقیمانده های بوکسیتی) مرگ کالی فرم های کودهای حیوانی و جامدات زیستی - که منبع اصلی پاتوژن های عفونی هستند - را باعث می گردند.

ساز و کارهای بی تحرک سازی آلاینده های کشاورزی در سیستم های خاک و آب، یک یا ترکیبی از این سازوکارهای می باشد: تشکیل رسوب در سطح، جذب سطحی بر روی سطوح کانی، رسوب بصورت نمک ها و هم رسوبی. تشکیل رسوب به وسیله کربنات ها (مس و روی)، هیدروکسیدها (روی)، فسفات (سرب) و نیز تشکیل کمپلکس به وسیله اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم (روی، مس و آرسنیک)، رس ها (مس) و لیگاندهای آلی (روی و مس). درک بهتر از شیوه صحیح کاربرد اصلاح گرها زمانی است که با لحاظ جنبه های زیست محیطی همراه باشد. ناخالصی هایی مانند فلزات سنگین، فلور و نمک های محلول که در ضایعات صنعتی مانند فسفو جیپسوم و زایدات بوکسیتی دیده می شوند، می توانند به سادگی وارد آب های زیرزمینی گردند و یا از طریق هرز آب در آب های پذیرنده رها شوند. عناصر پرتوزای گوناگون در فسفو جیپسوم و زایدات بوکسیتی شناسایی شده اند. اسیدپته و قلیابیت ناشی از به ترتیب فسفوجیپسوم و زایدات بوکسیتی در صورتی که مهار نشوند، زیان های محیط زیستی به همراه خواهند داشت. کاربرد اصلاح گرهای

8. Bouwer, H., 1989. Agricultural contamination: problems and solutions. *Water Environ Technol*, 1(2):292-7.
9. USEPA. National Water Quality Inventory: 2002. Rep. No. 841R02001. Washington, DC: USEPA; 468 pp.
10. Yu, J., Lei, T., Shainberg, I., Mamedov, A., Levy, G., Infiltration and erosion in soils treated with dry PAM and gypsum. 2003. *Soil Sci Soc Am J.*, 67:630-6.
11. Zhu, B., Alva, A., 1993. Trace metal and cation transport in a sandy soil with various amendments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57:723-727.
12. Summers, RN, Guise, NR, Smirk, DD, Summers, KJ., 1996. Bauxite residue (red mud) improves pasture growth on sandy soils in Western Australia. *Aust J Soil Res.*, 34:569-581.
13. Sims J, Luka-McCafferty N. On-farm evaluation of aluminum sulfate (alum) as a poultry litter amendment: effects on litter properties. *J Environ Qual* 2002;31:2066-73.
14. Udeigwe, TK, Wang, JJ, Zhang, H., 2009. Effectiveness of bauxite residues in immobilizing contaminants in manure-amended soils. *Soil Sci.*, 174:676-87.
15. Sparks, D., 2003. Environmental soil chemistry. California: Academic Press.
16. McBride, M, Sauve S, Hendershot W., 2005. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 48:337-46.
17. McConchie D, Clark MW, Davies-McConchie F., 2002. New strategies for the management of bauxite refinery residues (red mud). P. 327-332. Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Alumina Quality Workshop. Australia: Brisbane. P. 8-13. September.

شیمیایی مانند ترکیبات آهن در خاک تاثیر معنی داری بر روی تنوع ژنتیکی میکروب های اکسایش گر یا کاهش گر آهن دارد و به نوبه خود بر روی ژئوشیمی خاک و رسوب تاثیر گذار خواهند بود.

#### منابع

1. USEPA. National Water Quality Inventory [Online]. Available at <http://www.epa.gov/305b/2000report/2003> (verified 14 Nov. 2003). USEPA, Washington, D.C.
2. Adriano, DC, 2001. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Springer-Verlag.
3. Kabata-Pendias, A., and Pendias, H., 1992. Trace elements in soils and plants, CRC Press.
4. Agyei, N., Strydom, C., Potgieter, J., 2002. The removal of phosphate ions from aqueous solution by fly ash, slag, ordinary Portland cement and related blends. *Cem Concrete Res*, 32:1889-97.
5. Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., 2003a. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. *Environ Pollut.*, 125:337-44.
6. Alvarez-Ayuso E, Garcia-Sanchez A. 2003b. Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc. *Sci Total Environ.*, 305:1-12.
7. Anderson, D., Tuovinen, O., Faber, A., Ostrokowski, I., 1995. Use of soil amendments to reduce soluble phosphorus in dairy soils. *Ecol Eng*, 5:229-46.

- contaminated soil. *Environ. Pollut.* 144, 51–61.
26. Narwal, R.P., Singh, B.R., Salbu, B., 1999. Association of cadmium, zinc, copper, and nickel with components in naturally heavy metal-rich soils studied by parallel and sequential extractions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30, 1209–1230.
  27. Hinojosa, M.B., Carreira, J.A., García-Ruíz, R., Dick, R.P., 2004. Soil moisture pretreatment effects on enzyme calcium as indicators of heavy metal-contaminated and reclaimed soils. *Soil Biol. Biochem.* 36, 1559–1568.
  28. Hinojosa, M.B., Carreira, J.A., Rodríguez-Maroto, J.M., García-Ruíz, R., 2008. Effects of pyrite sludge pollution on soil calcium activities: ecological dose–response model. *Sci. Total Environ.* 396, 89–99.
  29. ISO 11466, 1995. Soil Quality — Extraction of Trace Elements Soluble in Aqua Regia. International Organization of Standardization, Geneva, Switzerland.
  30. Hartley W, Lepp N. Remediation of arsenic contaminated soils by CaO application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake. *Sci Total Environ* 2008;390:35–44.
  31. Hartley W, Edwards R, Lepp N. Arsenic and heavy metal mobility in calcite amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environ Pollut* 2004;131: 495–504.
  32. Han FX, Kingery WL, Selim HM, Gerard PD. Accumulation of heavy metals in a longterm poultry waste-amended soil. *Soil Sci* 2000;165:260–8.
  18. Sawyer, C., McCarty, P., Parkin, G., 2002. Chemistry for environmental engineering and science. New Jersey, McGraw-Hill.
  19. Gier, S., Johns, W., 2000. Heavy metal-adsorption on micas and clay minerals studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Appl. Clay Sci.*, 16, 289–99.
  20. Dyer, J., Trivedi, P., Scrivner, N., Sparks, D., 2004. Surface complexation modeling of zinc sorption onto ferrihydrite. *J. Colloid Interface Sci.*, 270, 56–65.
  21. Jain, A., Raven, KP, Loeppert, RH, 1999. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net-OH release stoichiometry. *Environ Sci Technol.*, 33, 1179–84.
  22. Sang-Hwan, Lee, A., Eui, Young, Kim, A., Hyun, Park, B., Jihoon, Yun, C., Jeong-Gyu, Kim, 2011. In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products, *Geoderma* 161, 1–7
  23. Vandecasteele, C., Dutré, V., Geysen, D., Wauter, G., 2002. Solidification/stabilization of arsenic bearing fly ash from metallurgical industry. Immobilization mechanism of arsenic. *Waste Manage.* 22, 143–146.
  24. Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohask, T., Stingeder, G., Lombi, E., Adriano, D.C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* 436, 309–323.
  25. Mench, M., Vangronsveld, J., Beckx, C., Ruttens, A., 2006. Progress in assisted natural remediation of arsenic



- کارشناسی ارشد ، گروه خاکشناسی پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران.
42. Jala, S., Goyal, D., 2006. Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production—a review. *Bioresour Technol.*, 97, 1136–47.
  43. Brown S, Christensen B, Lombi E, McLaughlin M, McGrath S, Colpaert J., 2005. An interlaboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. *Environ Pollut.*, 138, 34–45.
  44. Sharpley, A., 2000. Agriculture and phosphorus management: the Chesapeake Bay. CRC.
  45. Khare, N., Hesterberg, D., Martin, JD., 2005. XANES investigation of phosphate sorption in single and binary systems of iron and aluminum oxide inerals. *Environ Sci. Technol.*, 39, 2152–60.
  46. McBride, M. B., 1981. Chemisorption of Cd on calcite surfaces. *SSSAJ*, 44: 26-28.
  47. Jain, A., Raven, KP, Loeppert, RH., 1999. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net-charge stoichiometry. *Environ Sci Technol.*, 33, 1179–84.
  48. Tournassat C, Charlet L, Bosbach D, Manceau A., 2002. Arsenic(III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese(II) arsenate. *Environ Sci Technol*;36:493–500.
  49. Porter SK, Scheckel KG, Impellitteri CA, Ryan JA., 2004. Toxic metals in the environment: thermodynamic considerations for possible immobilization strategies for Pb, Cd, As, and Hg. *Crit Rev Env Sci Technol*, 34:495–604.
  33. Hao X, Larney F, Chang C, Travis G, Nichol C, Bremer E. The effect of phosphogypsum on greenhouse gas emissions during cattle manure composting. *J Environ Qual* 2005;34: 774–81.
  34. Harmel R, Smith D, Haney R, Dozier M. Nitrogen and phosphorus runoff from cropland and pasture fields fertilized with poultry litter. *J Soil Water Conserv* 2009;64: 400–12.
  35. Hartley W, Lepp N. Remediation of arsenic contaminated soils by bentonite application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake. *Sci Total Environ* 2008;390: 35–44.
  36. Chiu VQ, Hering JG. Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. *Environ Sci Technol* 2000;34: 2029–34.
  37. Kaggwa R, Mulalelo C, Denny P, Okurut T. The impact of alum discharges on a natural tropical wetland in Uganda. *Water Res* 2001; 35: 795–807.
  38. Kaiser K, Guggenberger G. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of heavy metals in soils. *Org Geochem* 2000; 31:711–25.
  39. Okhoovat, M., Dadeny, P., and Eradat, S. 1994. A mechanistic description of Cd and Pb sorption on montmorillonite. *J. Con. Hyd.*, 14, 57-63.
  40. Kuvirel, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—a review. *Waste Manage.* 28, 215–225.
۴۱. سلماسی، ر.، ۱۳۷۴. بررسی حرکت نیکل، کادمیوم و سرب در خاک های جنوب تهران. پایان نامه

- In vitro and in vivo studies of lead immobilization by synthetic hydroxyapatite. *Environ Pollut*; 124: 139–149.
60. Melamed R, Cao X, Chen M, Ma LQ., 2003. Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. *Sci Total Environ*; 305: 117–127.
  61. Garcia-Sanchez A, Alvarez-Ayuso E, Rodriguez-Martin F. 2002. Sorption of As (V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils. *Clay Miner.*, 37:187–194.
  62. Hartley W, Edwards R, Lepp N., 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environ Pollut*; 131: 495–504.
  63. Dyer J, Trivedi P, Scrivner N, Sparks D. 2004. Surface complexation modeling of zinc sorption onto zeolite. *J Colloid Interface Sci.*, 270:56–65.
  64. Domek MJ, LeChevallier MW, Cameron SC, McFeters GA., 1984. Evidence for the role of copper in the injury process of coliform bacteria in drinking water. *Appl Environ Microbiol.*, 48:289–293.
  65. Pearson HW, Mara DD, Bartone CR., 1987. Guidelines for the minimum evaluation of the performance of full-scale wastes stabilization pond systems. *Water Res.*, 21: 1067–1075.
  66. Kaggwa R, Mulalelo C, Denny P, Okurut T., 2001. The impact of alum discharges on a natural tropical wetland in Uganda. *Water Res.*, 35, 795–807.
  67. Smith D, Moore Jr P, Griffis C, Daniel T, Edwards D, Boothe D., 2001. 50. Temminghoff E, Van der Zee S, de Haan F. 1997. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environ Sci Technol*, 31:1109–15.
  51. Udeigwe TK, Wang JJ, Zhang H., 2009. Effectiveness of bauxite residues in immobilizing contaminants in manure-amended soils. *Soil Sci.*, 174:676–87.
  52. Yu J, Lei T, Shainberg I, Mamedov A, Levy G., 2003. Infiltration and erosion in soils treated with dry PAM and gypsum. *Soil Sci Soc Am J*; 67:630–6.
  53. Zachara, J., 1992. Cadmium sorption to soil separates, *SSSA*, 56:1074–1084.
  54. Jackson B, Miller W. Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides. *Soil Sci Soc Am J* 2000; 64:1616–22.
  55. Udeigwe TK, Wang JJ, Zhang H. 2007. Predicting runoff of suspended solids and particulate phosphorus for selected Louisiana soils using simple soil tests. *J Environ Qual.*, 36, 1310–1317.
  56. Zhu B, Alva A., 1993. Trace metal and cation transport in a sandy soil with various amendments. *Soil Sci Soc Am J.*, 57, 723–727.
  57. Whalen J., 2002. Calcium co-amendments modify extractable orthophosphate levels in fresh and composted cattle manure. *Water Air Soil Pollut*, 141, 105–124.
  58. Scheckel KG, Ryan JA, Allen D, Lescano NV., 2005. Determining speciation of Pb in phosphate amended soils: method limitations. *Sci Total Environment*, 350:261–272.
  59. Arnich N, Lanhers MC, Laurensot F, Podor R, Montiel A, Burnel D., 2003.

- implications for revegetation. *J Environ Qual*; 33:1877–1884.
71. Abbady A, El-Arabi A., 2006. Naturally occurring radioactive material from the aluminium industry—a case study: the Egyptian Aluminium Company, Nag Hammady, Egypt. *J Radiol Prot*;26:415–422.
72. Lee P, Delay I, Nasserzadeh V, Swithenbank J, McLeod C, Argent B., 2006. Characterization, decontamination and health effects of fly ash from waste incinerators. *Environ Prog*;17: 261–269.
- Effects of alum and aluminum chloride on phosphorus runoff from swine manure. *J Environ Qual.*, 30:992–998.
68. Rutherford P, Dudas M, Samek R., 1994. Environmental impacts of phosphogypsum. *Sci Total Environ*; 149:1-38.
69. McConchie D, Clark MW, Davies-McConchie F., 2002. New strategies for the management of bauxite refinery residues (red mud). P. 327–332. *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Alumina Quality Workshop. Australia: Brisbane;* P. 8-13.
70. Menzies NW, Fulton IM, Morrell WJ, 2004. Seawater neutralization of alkaline bauxite residue and