تاثیر براده آهن و رس‌های زئولیت و بنتونیت بر دسترسی زیستی سرب در خاک‌های آلوده

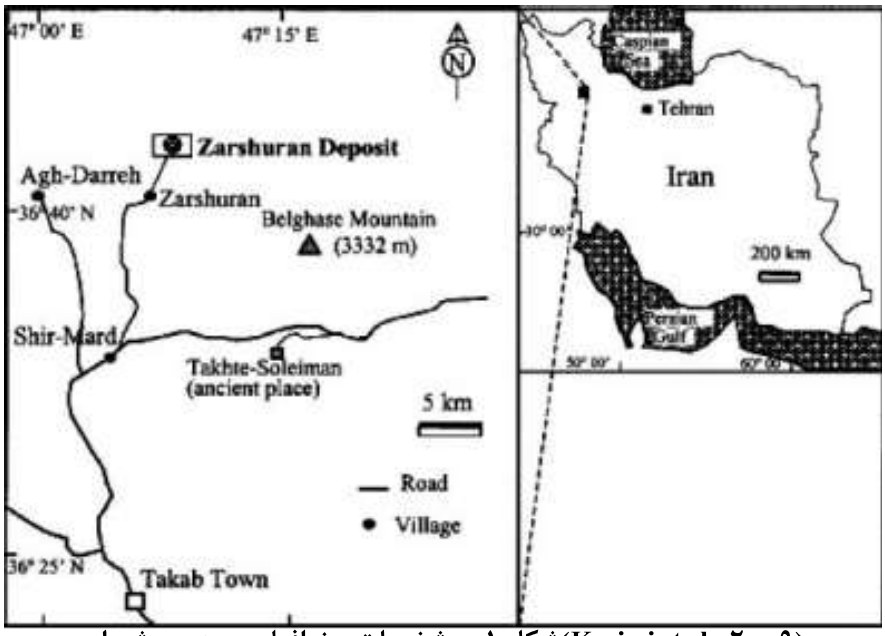
سجاد شاهمرادی [۱]، مجید افیونی [۲]، محمدعلی حاج عباسی [۲]
۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی اصفهان، ۲- استاد دانشگاه صنعتی اصفهان

چکیده
تثبیت سرب در خاک آلوده جهت جلوگیری از ورود آن به چرخه غذایی ضروری است. با هدف کاهش دسترسی زیستی سرب در خاک یک آزمایش با طرح کاملا تصادفی شامل چهار تیمار زئولیت و بنتونیت خام، زئولیت و بنتونیت اصلاح شده با آهن به مقدار ۱ درصد وزنی و براده آهن به مقدار ۶۶/۰ درصد وزنی به خاک اضافه شد. نتایج نشان داد که همه تیمارها دسترسی زیستی سرب در خاک را کاهش دادند و براده آهن نیز بیشترین کارایی را داشت.
کلمات کلیدی: سرب، زئولیت، بنتونیت، براده آهن

مقدمه
سرب از جمله مهمترین آلاینده‌های زیست محیطی محسوب شده و از راه‌های مختلف، منابع آب و خاک را آلوده می‌کند. این عنصر در محیط ریزوسفر می‌تواند وارد چرخه غذایی انسان شده و پیامدهای خطرناکی را به دنبال داشته باشد (Bradl., ۲۰۰۵). معدن زرشوران در شمال غرب ایران یکی از شناخته‌شده‌ترین معادن طلا است که تاریخ استفاده از آن به بیش از صد سال برمی‌گردد. آثار اکتشاف واستخراج طلا از نقاط مختلف معدن زرشوران هنوز به صورت زه‌آب و جریان‌های سطحی دیده می‌شود و در طی سالیان طولانی در این معدن انبوهی از پساب با غلظت زیاد سرب تولید و سبب آلودگی خاک شده است (Karimi et al., ۲۰۰۹). با آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی اطراف زرشوران در تمامی تولیدات گیاهی و دامی، فلزات سنگین با غلظت زیاد تجمع یافته و با ورود این فلزات به چرخه غذایی ساکنان منطقه، بیماری‌های مزمن مانند کراتوزیس، سرطان پوست و سرطان مثانه به طور چشم‌گیری افزایش یافته است (Karimi et al., ۲۰۰۹).

در عصر حاضر روش‌های مختلفی برای پالایش آب و خاک آلوده به فلزات سنگین ابداع شده، اما اکثر این روش‌ها پرهزینه و زمان‌بر است. تثبیت شیمیایی آلاینده‌ها در خاک یک روش مناسب با قابلیت کاربرد در مکان‌های با غلظت زیاد آلاینده در وسعت زیاد بوده و بسته به نوع جاذب مورد استفاده می‌تواند کم هزینه و دایمی باشد (Hamidpour et al., ۲۰۱۰). اکسیدهای آهن، زئولیت و بنتونیت اخیراً به واسطه ظرفیت جذب زیاد و هزینه کم به عنوان جاذب مناسب در پالایش خاک‌های آلوده استفاده می‌شوند. رسوبات عظیمی از زئولیت و بنتونیت در ایران نیز موجود است. فقیهیان و همکاران نیز میزان جذب فلزات سنگین و رادیواکتیو به وسیله زئولیت را مطالعه کرده و به این نتیجه رسیدند که سرب بیشتر از باریم، سزیم و نیکل بر روی آن جذب شدند (Faghihian et al., ۱۹۹۹). با توجه به این که در منطقه زرشوران هنوز مطالعاتی در مورد تثبیت و حذف سرب انجام نشده است، لذا اهداف اصلی این پژوهش کاهش دسترسی زیستی سرب در خاک‌های اطراف معدن زرشوران توسط زئولیت و بنتونیت ایران و براده آهن بود.

مواد و روش‌ها
در این پژوهش نمونه خاک از اطراف معدن طلا زرشوران شهرستان تکاب در استان آذربایجان غربی(شکل ۱) انتخاب گردید و نمونه‌برداری از عمق ۰ الی ۳۰ سانتی‌متری انجام شد. پس از نمونه برداری خاکها جهت آنالیزهای فیزیکوشیمیایی از الک ۲ میلی‌متر عبور داده شد و خصوصیات خاک به روش استاندارد تعیین شد (Westerman., ۱۹۹۰). پ-هاش و هدایت الکتریکی در عصاره گل اشباع، ماده آلی با روش والکی و بلک، ظرفیت تبادل کاتیونی با روش استات آمونیوم، بافت با روش پیپت و غلظت سرب با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد (جدول ۱). رس زئولیت از معدن فیروزکوه و رس بنتونیت از معدن انارک اصفهان تهیه و پس از آسیاب شدن، از الک ۱/۰ میلی‌متر عبور داده شد و ۵۰ درصد ظرفیت تبادل کاتیونی رسهای مذکور با آهن سه ظرفیتی اشباع شد (Macedo-Miranda et al., ۲۰۰۷). براده آهن نیز از کارگاه‌های تراشکاری اصفهان تهیه شد. تیمارهای زئولیت و بنتونیت خام و اصلاح شده با آهن(۱ درصد وزنی) و براده آهن(۶۶/۰ درصد وزنی) در قالب طرح کاملا تصادفی در سه تکرار به خاک اضافه شدند. خاک درون گلدان‌ها قبل از کشت گیاه(آفتابگردان) به مدت یک ماه در رطوبت ۸۰ درصد ظرفیت زراعی نگهداری شدند. پس از پایان دوره ۶۰ روزه رشد آفتابگردان، نمونه‌برداری از گیاه و خاک انجام شد. شکل قابل جذب سرب در نمونه‌های خاک به وسیله محلول ۰۵/۰ DTPA مولارعصاره‌گیری شد (Sparks et al., ۱۹۹۶). پس از برداشت، تجزیه نمونه‌های گیاهی به روش هضم تر (Harborne,. ۱۹۹۸) انجام شد. غلظت سرب در نمونه‌های عصاره‌گیری شده با استفاده از دستگاه جذب‌اتمی اندازه‌گیری شد. پردازش داده‌ها با نسخه ۹ نرم افزارآماری SAS و مقایسه میانگین‌ها با آزمون LSD (۰۵/۰ p) انجام شد.



شکل ۱- مشخصات جغرافیایی معدن زرشوران (Karimi et al., ۲۰۰۹)

نتایج و بحث

طبق استانداردهای کیفیت منابع خاک و راهنماهای آن (۱۳۹۲) بسته به pH، درصد رس و مقدار ماده آلی، غلظت سرب در خاک مورد مطالعه در محدوده خطر فوری قرار داشت(جدول ۱). غلظت سرب قابل استخراج با DTPA-TEAدر خاک بدون جاذب (شاهد) نسبت به سایر تیمارها تفاوت معنی‌داری داشت (جدول ۲) کاربرد تمام جاذب‌ها سبب کاهش غلظت سرب قابل استخراج با DTPA در خاک نسبت به شاهد شد (جدول ۲). جاذب‌های زئولیت و بنتونیت خام به دلیل وجود مکان‌های تبادل کاتیونی روی سطوح خود سبب تثبیت سرب شدند. حمیدپور و همکاران (۱۳۸۸) نشان دادند که جذب سرب روی زئولیت عمدتاً غیر قابل تبادل است (Hamidpour et al., ۲۰۱۰). زئولیت و بنتونیت اصلاح شده با آهن علاوه بر سطوح تبادلی از طریق باندهای آهن سبب غیر متحرک شدن سرب شدند. براده آهن نسبت به سایر جاذب‌ها بیشترین تاثیر را در کاهش دسترسی زیستی سرب داشت. کودلینگ و همکاران (۲۰۰۷) گزارش کردند که افزودن آهن به خاک سبب کاهش دسترسی زیستی سرب می‌شود (Codling, ۲۰۰۷). همچنین چن و همکاران (۲۰۰۰) گزارش کردند که وجود آهن، دسترسی زیستی سرب را در خاک کاهش داد (Chen et al., ۲۰۰۰). عملکرد شاخساره گیاه کشت شده در خاک‌های حاوی بنتونیت خام و اصلاح شده با آهن و براده آهن نسبت به شاهد به طور معنی‌داری افزایش یافت (جدول ۲). از سوی دیگر کاربرد جاذب‌های مذکور سبب کاهش معنی‌دار غلظت سرب در ریشه و شاخساره شد (جدول ۲). به طور کلی میتوان گفت براده آهن به واسطه قیمت مناسبتر و تثبیت بیشتر سرب نسبت به سایر جاذبها کارایی بیشتری داشت.

جدول ۱- نتایج حاصل از تجزیه فیزیکوشیمیایی خاک مورد مطالعه

منطقه	pH	EC (dS/m)	OM %	CEC (meq/۱۰۰gr)	Sand %	Silt %	Clay %	Pb (mg/kg)
معدن زرشوران	۸/۷	۷/۱	۵۴/۱	۳/۱۵	۳/۲۹	۰۰/۴۵	۷/۲۵	۸۰۰

جدول ۲- مقایسه میانگین و انحراف معیار سرب قابل استخراج با DTPA-TEA و وزن خشک (میلی‌گرم در کیلوگرم) در تیمارهای مختلف با آزمون LSD خشک (گرم در گلدان) و سرب ریشه و شاخساره (میلی‌گرم در کیلوگرم) در خاک

تیمار	سرب قابل استخراج با DTPA-TEA	وزن خشک ریشه	وزن خشک شاخساره	سرب شاخساره	سرب ریشه
شاهد	۲۲/۰±۵۵/۶	۰۳/۰± ۵۱/۰	۱۰/۰±۷۲/۰	۵/۱±۲۱	۵±۱۳۳
بنتونیت خام ۱%	۱۵/۱±۲۶/۵	۱۲/۰±۵۵/ ۰	۱۲/۰±۰۱/۱	۵/۱±۱۴	۵/۵±۱۱۲
زئولیت خام ۱%	۲۴/۰±۶/۴	۱۰/۰±۴۱/ ۰	۱۵/۰±۸۳/۰	۵/۱±۱۲	۵±۱۰۶
زئولیت اصلاح شده با آهن ۱%	۳۴/۰±۵/۴	۰۹/۰±۳۸/ ۰	۰۸/۰±۸/۰	۷/۳±۶/۹	۱۲±۹۵
بنتونیت اصلاح شده با آهن ۱%	۱۱/۱±۸/۵	۰۳/۰±۴۲/ ۰	۱۱/۰±۹۳/۰	۲±۸/۷	۷±۸۹
براده آهن ۶۶/۰%	۶۳/۰±۲/۴	۱۴/۰±۴۱/ ۰	۲۵/۰±۹۸/۰	۰۵/۰±۱۴/۰	۲۴±۴۵
LSD	۱۹/۱	۱۵/۰	۲/۰	۶۶/۳	۰۴/۱۶

منابع

استانداردهای آلودگی منابع خاک و راهنماهای آن، سازمان محیط زیست کشور. ۱۳۹۲ .

Bradl, H. ۲۰۰۵. Sources and origins of heavy metals. Interface Science and Technology ۶: ۱-۲۷.

Karimi, N., S. M. Ghaderian, H. Maroofi and H. Schat. ۲۰۰۹. Analysis of arsenic in soil and vegetation of a contaminated area in Zarshuran, Iran. International journal of phytoremediation, ۱۲: ۱۵۹-۱۷۳.

Hamidpour, M., M. Kalbasi, M. Afyuni, H. Shariatmadari, P. E. Holm & H. C. B. Hansen. ۲۰۱۰. Sorption hysteresis of Cd (II) and Pb (II) on natural zeolite and bentonite. Journal of hazardous materials, ۱۸۱; ۶۸۶-۶۹۱.

Faghihian, H., M. Ghannadi Marageh, H. Kazemian.۱۹۹۹. The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and $Pb^{۲+}$, $Ni^{۲+}$, $Cd^{۲+}$, $Ba^{۲+}$ from municipal wastewater. Applied Radiation and Isotopes ۵۰ : ۶۵۵-۶۶۰.

Westerman, R. L. ۱۹۹۰. Soil testing and plant analysis. Soil Science Society of America, Inc.

Macedo-Miranda, M. & M. Olguin (۲۰۰۷) Arsenic sorption by modified clinoptilolite-heulandite rich tuffs. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, ۵۹, ۱۳۱-۱۴۲.
Sparks, D. L., A. Page, P. Helmke, R. Loeppert, P. Soltanpour, M. Tabatabai, C. Johnston and M. Sumner. ۱۹۹۶. Methods of soil analysis. Part ۳-Chemical methods. Soil Science Society of America Inc.
Harborne, J. B. ۱۹۹۸. Phytochemical methods A Guide to modern techniques of plant analysis. Springer.
Codling, E. E. .۲۰۰۷. Long-term effects of lime, phosphorus, and iron amendments on water-extractable arsenic, lead, and bioaccessible lead from contaminated orchard soils. Soil. Sci. ۱۷۲: ۸۱۱-۸۱۹.
Chen, H.M., Zheng, C.R., Tu, C., Shen, Z.G. ۲۰۰۰. Chemical methodsand phytoremediation of soil contaminated with heavy metals.Chemosphere ۴۱ (۱-۲), ۲۲۹-۲۳۴.

Abstract

Immobilization of lead in contaminated-soil is essential to prevent lead from entering the food chain. For reduce bioavailability of lead in the soil were carry out an experiment with a completely randomized design contain of five treatments raw zeolite and bentonite (۱% w/w), zeolite and bentonite modified with iron(۱% w/w) and iron filings (۰.۶۶% w/w), then it was added to the soil. The results showed that all treatments reduced lead of extractable with DTPA-TEA in soil and iron filings also had the highest performance.