

تأثیر زئولیت و بنتونیت بر دسترسی زیستی روی، کادمیم و سرب در یک خاک آلوده تحت کشت آفتابگردان

سجاد شاهرادی*، مجید افیونی، محمدعلی حاج عباسی، امیرحسین خوشگفتارمنش
و مهران شیروانی^۱

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۳/۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۷/۳)

چکیده

در طی یکصد سال گذشته رها سازی زه آب‌های خروجی معدن طلا سبب تجمع فلزات سنگین مانند روی، سرب و کادمیم در خاک‌های منطقه زرشوران و افزایش چشمگیر بیماری‌های اپیدمیک در این منطقه شده است. هدف از این پژوهش بررسی کاهش تحرک و دسترسی زیستی روی، سرب و کادمیم در ریزوسفر خاک‌های اطراف معدن زرشوران به وسیله جاذب‌های معدنی بود. این آزمایش به صورت گلدانی (کشت آفتابگردان) با سه سطح زئولیت (۱ و ۶ و ۱۲ درصد وزنی)، سه سطح بنتونیت (۱ و ۶ و ۱۲ درصد وزنی) و تیمار شاهد (بدون جاذب) در سه تکرار و در قالب طرح کاملاً تصادفی اجرا گردید. پس از پایان کشت، از خاک و گیاه نمونه برداری و غلظت سرب، کادمیم و روی در آنها اندازه‌گیری شد. بنتونیت و سطوح مختلف آن، غلظت قابل جذب سرب و روی و همچنین غلظت این عناصر در بافت‌های گیاهی را کاهش داد ولی تأثیر معنی‌داری در کاهش غلظت قابل جذب کادمیم نداشت. فاکتور انتقال هر سه فلز سنگین در ریشه بیش از شاخساره بود و کاهش غلظت فلزات سنگین در گیاه تأثیری بر رشد آن نداشت. براساس این مطالعه، بنتونیت خام در سطح ۱۲ درصد وزنی مناسب‌ترین جاذب برای تثبیت سرب و روی و زئولیت خام در سطح ۱۲ درصد وزنی بهترین جاذب برای تثبیت کادمیم بود.

واژه‌های کلیدی: زرشوران، جاذب، سرب، روی، کادمیم، دسترسی زیستی

۱. گروه خاک شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان
*مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: shahmoradi6836@gmail.com

مقدمه

کادمیم و سرب از جمله مهمترین آلاینده‌های زیست محیطی محسوب شده و از راه‌های مختلف، منابع آب و خاک را آلوده می‌شکنند. وجود این عناصر در محیط ریزوسفر می‌تواند سبب انتقال این عناصر به چرخه غذایی انسان شده و پیامدهای خطرناکی را به دنبال داشته باشد (۵ و ۶). آلودگی سرب و کادمیم ممکن است ناشی از پدیده‌های طبیعی و یا فعالیت‌های انسانی مانند صنایع ذوب فلزات و معدن‌کاری باشد (۴ و ۸). میانگین غلظت روی، سرب و کادمیم در خاک‌های جهان به ترتیب ۲، ۱ و ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. این میانگین در خاک‌های ایران کمتر از ۱/۷۶ و ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (۱۰).

معدن زرشوران در شمال غرب ایران یکی از شناخته شده‌ترین معادن طلا است که تاریخ استفاده از آن به بیش از صد سال برمی‌گردد. آثار اکتشاف و استخراج 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 فلزات سنگین تولید و سبب آلودگی خاک شده است (۱۴). 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 به‌طور چشمگیری افزایش یافته است (۱۴).

دو مکانیسم عمده جهت تثبیت روی، سرب و کادمیم در خاک‌های آلوده استفاده از کمپلکس‌کروی خارجی با سوپر جاذب‌ها است. در تشکیل کمپلکس‌کروی خارجی یک مولکول آب حد واسط بین فلز سنگین و سطح جاذب است که در این صورت فلزات سنگین به راحتی با کاتیون‌هایی مانند سدیم و پتاسیم تعویض می‌شوند. این نوع مکانیسم به قدرت یونی محیط بستگی دارد. اما در تشکیل کمپلکس‌کروی داخلی فلزات سنگین بدون واسطه به سطح جاذب اتصال دارند. عامل اصلی این پیوند گروه هیدروکسیل سطح رس‌ها است. این پیوند

به مراتب قوی‌تر از کمپلکس خارجی بوده و به قدرت یونی محیط بستگی ندارد (۱۰).

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 دائمی باشد (۱۱). زئولیت و بنتونیت اخیراً به واسطه ظرفیت جذب زیاد و هزینه کم به‌عنوان جاذب مناسب در پالایش خاک‌های آلوده استفاده می‌شوند. رسوبات عظیمی از زئولیت و بنتونیت در ایران نیز موجود است. طبق مطالعات انجام شده توسط مهابادی و همکاران کاربرد زئولیت ایران در خاک‌های آلوده سبب کاهش غلظت کادمیم قابل دسترس گیاه شد (۱۶). فقیهیان و همکاران نیز میزان جذب فلزات سنگین و رادیواکتیو به‌وسیله زئولیت را مطالعه کرده و به این نتیجه رسیدند که سرب و کادمیم بیشتر از باریم، سزیم و نیکل بر روی آن جذب شدند (۷). حمیدپور و همکاران در یک مطالعه گلخانه‌ای گزارش کردند که زئولیت غنی شده با سرب و کادمیم فلز سنگین کمتری در مقایسه با بنتونیت غنی شده آزاد کردند و بخش عمده‌ای از کادمیم و سرب جذب شده توسط زئولیت به آسانی توسط گیاه جذب نمی‌شوند (۱۰). با توجه به این که در منطقه زرشوران هنوز مطالعاتی در مورد تثبیت و حذف روی، سرب و کادمیم انجام نشده است، لذا اهداف اصلی این پژوهش شامل، (۱) کاهش دسترسی زیستی روی، سرب و کادمیم در خاک‌های اطراف معدن زرشوران توسط زئولیت و بنتونیت ایران (۲) ارزیابی سطوح مختلف کاربرد زئولیت و بنتونیت بر دسترسی زیستی عناصر یاد شده بود.

مواد و روش‌ها**نمونه‌برداری و آماده سازی خاک**

زرشوران منطقه‌ای به مساحت ۵۰ کیلومتر مربع و به مختصات جغرافیایی $36^{\circ} 21' 43''$ شمالی و $47^{\circ} 08' 25''$ شرقی در ۴۲

شرایط آزمایش، تیمارها و نوع طرح آزمایشی

این پژوهش به صورت آزمایش گلدانی و در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۷ تیمار و در سه تکرار در گلخانه دانشگاه صنعتی اصفهان اجرا شد. تیمارها در درصدهای وزنی ۱، ۶ و ۱۲ با یک کیلوگرم خاک مخلوط شده و سپس مخلوط حاصله به درون گلدان ریخته شد. خاک درون گلدان‌ها قبل از کشت گیاه به مدت یک ماه در رطوبت ۸۰ درصد ظرفیت زراعی نگهداری شدند. در این سیستم کشت از آفتابگردان (*Helianthus annuus*, L) رقم سنقر استفاده شد. بذرها به مدت ده دقیقه در محلول هیپوکلریت سدیم ۰/۵ درصد ضدعفونی سطحی شده و سه بار به مدت ۵ دقیقه با آب مقطر شسته شدند. بعد از جوانه‌دار شدن بذرها، در هر گلدان دو بذر که با کیفیت‌ترین جوانه را داشتند، کاشته شدند و سپس به مدت ۶۰ روز با آب مقطر آبیاری شدند.

نمونه‌برداری و آنالیز شیمیایی

پس از پایان دوره ۶۰ روزه رشد آفتابگردان، نمونه‌برداری از گیاه و خاک انجام شد. نمونه‌برداری از ریشه و شاخساره به طور جداگانه صورت گرفت. نمونه‌های خاک پس از هواخشک شدن به طور جداگانه از الک ۲ میلی‌متری گذرانده شد. هدایت الکتریکی، شکل قابل جذب روی، سرب و کادمیم در نمونه‌های خاک به وسیله محلول DTPA ۰/۰۵ مولار عصاره‌گیری شد (۲۴). پس از برداشت، نمونه‌های گیاهی در آن به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. جهت اندازه‌گیری روی، سرب و کادمیم در بافت‌های گیاهی، ۰/۲۵ گرم از هر نمونه خشک شده ریشه یا شاخساره توزین و به لوله‌های شیشه‌ای منتقل و تجزیه بافت‌های گیاهی به روش هضم‌تر انجام شد (۱۲). غلظت روی، سرب و کادمیم در نمونه‌های عصاره‌گیری شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی (مدل Perkin Elmer) اندازه‌گیری شد. پردازش داده‌ها با SAS 9 و مقایسه میانگین‌ها با آزمون LSD (P < ۰/۰۵) انجام شد.

کیلومتری شمال شهر تکاب در استان آذربایجان غربی واقع شده است. در این پژوهش جهت نمونه‌برداری ناحیه‌ای به مساحت ۵ کیلومتر مربع در منطقه زرشوران انتخاب شد. نمونه‌برداری مرکب در آذر ماه سال ۱۳۹۱ از عمق ۳۰ سانتی‌متری خاک و در ۳۵ نقطه انجام شد و سپس نمونه‌های تمام نقاط در هم ادغام گشت و این نمونه ادغام شده جهت کشت و آنالیز شیمیایی به ترتیب از الک ۸ و ۲ میلی‌متر عبور داده شد. هدایت الکتریکی خاک در عصاره اشباع و pH در گل اشباع اندازه‌گیری گردید. درصد ماده آلی نمونه‌های خاک با روش اکسیداسیون تر (والکلی و بلاک)، ظرفیت تبادل کاتیونی با روش استات سدیم و بافت خاک به روش پیپت تعیین شد (۲۵). غلظت کل آرسنیک، کادمیم، سرب، روی، آهن، نیکل، منگنز و مس در خاک‌ها با استفاده از روش هضم تر (اسیدکلریدریک غلیظ + اسیدنیتریک غلیظ + اسیدسولفوریک غلیظ + اسیدپرکلریدریک غلیظ + اسیدفلوریدریک غلیظ) استخراج و با دستگاه طیف سنج جذب اتمی اندازه‌گیری شد (۲۴).

تهیه و آماده سازی جاذب‌ها

ژئولیت و بنتونیت استفاده شده به ترتیب از معادن فیروزکوه و انارک اصفهان تهیه شد. نمونه کانی‌های مورد نظر به وسیله آسیاب سنگ شکن پودر و از الک ۱۴۰ مش (۰/۱ میلی‌متر) عبور داده شد. در این آزمایش از نمونه‌های طبیعی کانی (بدون خالص سازی) استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه رس‌های طبیعی در دامنه ($2\theta = 5-40^\circ$) به وسیله دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (Siemens X-Ray Diffractometer D5000) با لامپ مسی در ولتاژ ۴۰ کیلوولت و شدت جریان ۴۰ میلی‌آمپر تعیین شد. تجزیه عنصری این کانی‌ها با استفاده از روش طیف سنجی فلورسنس پرتو ایکس و توسط دستگاه Spectro X Lab ۲۰۰۰ X Ray انجام شد. همچنین ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه رس‌های طبیعی با روش استات سدیم (۲۴) و هدایت الکتریکی و pH آنها در عصاره ۲:۱ اندازه‌گیری گردید.

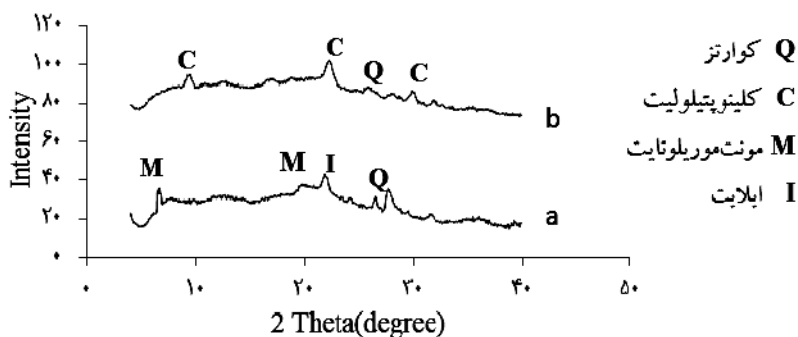
جدول ۱. ترکیبات زئولیت و بنتونیت خام

K ₂ O(wt%)	Na ₂ O(wt%)	CaO(wt%)	MgO(wt%)	Fe ₂ O ₃ (wt%)	TiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	SiO ₂ (wt%)	جاذب
۱/۱	۱	۲/۴	۰/۷	۰/۹	۰/۱	۸	۶۱/۵	زئولیت
۰/۵	۱/۴	۱/۲	۰/۷	۱/۷	۰/۱	۱۲/۵	۵۹/۶	بنتونیت

جدول ۲. برخی از ویژگی‌های جاذب‌های معدنی مورد استفاده

CEC ^a (cmol/kg)	(dS/m) EC ^b	pH	جاذب‌های معدنی مورد استفاده
۹۴	۰/۶	۸/۳	زئولیت
۷۶	۱۰/۹	۸	بنتونیت

a ظرفیت تبادل کاتیونی b هدایت الکتریکی



شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های بنتونیت خام (a) و زئولیت خام (b)

جدول ۳. نتایج حاصل از تجزیه فیزیکوشیمیایی خاک مورد مطالعه

K (mg/kg)	P (mg/kg)	N (%)	Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)	CEC (meq/100gr)	OM (%)	EC (dS/m)	pH	منطقه
۲۵۰	۱۵	۰/۱۹	۲۵/۷	۴۵/۰۰	۲۹/۳	۱۵/۳	۱/۵۴	۱/۷	۷/۸	معدن زرشوران

نمونه بنتونیت خام دارای یک پیک در ۱۳/۱ آنگستروم بود که نشان دهنده وجود درصد زیاد کانی مونت‌موریلونایت در نمونه مورد مطالعه بود. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه زئولیت خام دارای پیک‌هایی در ۲/۹۶، ۳/۹۴ و ۹ آنگستروم بود که نشان دهنده وجود کانی کلینوپتیلولیت در نمونه مورد مطالعه بود (شکل ۱).

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول (۳)

نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب‌ها

نتایج تجزیه عنصری کانی‌های زئولیت و بنتونیت خام در ارائه شده است. کانی‌های زئولیت و بنتونیت خام هر دو دارای خواص قلیایی بودند (جدول ۱ و ۲). علت وجود خواص قلیایی این است که این رس‌ها حاوی کانی‌های کربناتی بوده و همچنین بنتونیت نیز عمدتاً در اثر هوادیدگی خاکسترهای آتشفشانی و در حضور آب تشکیل شده است و سنگ منشاء آن اکثراً بازی است (۱۱). نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس

جدول ۴. غلظت فلزات سنگین (mg/kg) در خاک مورد مطالعه و استاندارد آلاینده‌گی و پاک‌سازی خاک عناصر سنگین (mg/kg) در خاک‌های ایران (۱)

منطقه	روی	مس	نیکل	کادمیم	سرب	آرسنیک
معدن زرشوران	۱۳۲۵	۶۰	۶۵	۲۱	۸۰۰	۲۵۶۹
استاندارد آلاینده‌گی خاک ایران	۵۰۰	۲۰۰	۱۱۰	۵	۷۵	۴۰
استاندارد پاک‌سازی خاک ایران	۷۵۰۰	۲۷۰۰	۱۱۰۰	۲۰	۸۲۰	۱۵۰

جدول ۵. جدول تجزیه واریانس صفات خاکی و گیاهی در این مطالعه

منبع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات									
		پارامتر خاکی					پارامتر گیاهی				
EC	روی	کادمیم	سرب	روی	سرب	کادمیم	کادمیم	سرب	سرب	وزن خشک	وزن خشک
۵/۴	۴۶۶	۰/۱۲	۲/۲	۲۳۲۱۰	۲۰۹۷	۲۵	۱۶۹	۲۵	۲۰۹۷	۰/۱۸	۰/۰۵
۱/۲	۳۷	۰/۰۱	۰/۵	۱۲۱۲	۴۴	۲	۳/۵	۲	۴۴	۰/۱۱	۰/۰۱
	۲۰										

* منبع تغییرات تیمار در تمام صفات معنی‌دار بود

قابل جذب کادمیم در خاک داشتند ولی تأثیر آنها متفاوت بود (جدول ۵). ژئولیت و سطوح مختلف آن سبب کاهش غلظت قابل جذب کادمیم خاک شد ولی این تأثیر معنی‌دار نبود (۱۳ تا ۷۳ درصد). کاربرد سطح ۱۲ درصد وزنی ژئولیت در خاک بیشترین کاهش غلظت قابل جذب کادمیم را در پی داشت (۷۳ درصد). با افزودن سطوح مختلف بتونیت خام به خاک غلظت قابل جذب کادمیم کاهش نیافت. رس بتونیت سبب افزایش شوری خاک شد (جدول ۶). طبق نتایج حاصل از تحقیقات قبلی شوری عامل اصلی موثر بر قابلیت جذب کادمیم بوده (۹ و ۱۷) و بر این اساس آنیون‌هایی مانند کلراید به‌طور معنی‌داری تحرک و جذب آن توسط گیاه را افزایش می‌دهند (۹ و ۱۹ و ۲۳). خوشگفتارمنش و همکاران در مطالعه‌ای نشان دادند که غلظت کادمیم در محلول خاک با افزایش غلظت کلریدسديم به‌طور معنی‌داری افزایش یافت که این امر احتمالاً به علت تشکیل کمپلکس‌های مختلف کلریدکادمیم در محلول خاک است (۱۵).

جاذب‌های مختلف و سطوح آنها تأثیر معنی‌داری بر غلظت قابل جذب سرب در خاک داشتند. کاربرد هر دو جاذب و سطوح مختلف آنها سبب ۱۷ تا ۴۰ درصد کاهش در غلظت

نشان داده شده است. این خاک از لحاظ pH جزء خاک‌های مناسب و از لحاظ شوری جزء خاک‌های غیر شور (EC_e ۴ds/m) است. بافت خاک مورد مطالعه نیز لومی بود. نتایج آنالیز خاک از لحاظ عناصر پرمصرف به شرح زیر بود. نیتروژن این خاک ۱۹٪، فسفر قابل جذب ۱۵ میلی‌گرم برکیلوگرم، و پتاسیم آن ۲۵۰ میلی‌گرم برکیلوگرم بود. بنابراین طبق استاندارد (۲، ۳ و ۲۴) این خاک جزء خاک‌های غنی از نظر این عناصر محسوب شده و لذا محدودیتی برای رشد گیاه نداشت.

غلظت کل فلزات سنگین در خاک در جدول (۴) آورده شده است. طبق استانداردهای کیفیت منابع خاک و راهنماهای آن (منتشر شده سازمان محیط زیست کشور) بسته به pH، درصد رس و مقدار ماده آلی، غلظت آرسنیک، سرب، کادمیم و روی در خاک مورد مطالعه در محدوده خطر فوری قرار داشت (۱).

تأثیر جاذب‌ها بر کادمیم، سرب و روی قابل استخراج با DTPA جاذب‌های مختلف و سطوح آنها تأثیر معنی‌داری بر غلظت

جدول ۷. مقایسه میانگین گروهی تیمارهای مختلف غلظت با آزمون LSD

کادمیم	سرب	روی	جاذب
۱/۳ a	۶/۵ a	۸۳ a	شاهد
۱/۳۳ a	۴/۴ c	۶۲ c	بتونیت
۱/۱۶ b	۴/۹ b	۷۰ b	زئولیت

در هر ستون اعدادی که دارای حروف مشترک هستند بر اساس آزمون LSD تفاوت معنی داری ندارند

جدول ۸. مقایسه میانگین وزن خشک و غلظت کادمیم، سرب و روی ریشه و شاخساره در تیمارهای مختلف با آزمون LSD

وزن خشک (g/pot)	غلظت فلزات سنگین (mg/kg)						جاذب	
	روی		کادمیم		سرب			
شاخساره	ریشه	شاخساره	ریشه	شاخساره	ریشه	شاخساره	ریشه	
۰/۷۲ c	۰/۵ a	۱۷۳ a	۹۱۱ a	۱۰ abc	۱۸ ab	۲۱ a	۱۳۳ a	شاهد
۱ a	۰/۵۵ a	۱۲۴ b	۷۳۱ b	۱۱ ab	۱۵/۵ bc	۱۴ b	۱۱۲ b	بتونیت خام ۱٪
۰/۸ bc	۰/۳ b	۱۱۷ bcd	۷۲۱ b	۹/۵ bc	۱۲ d	۱۱/۵ c	۱۰۱ c	بتونیت خام ۶٪
۰/۹۵ ab	۰/۴۷ ab	۱۲۲ b	۶۷۳ bc	۱۲ a	۱۹ a	۰/۱۶ e	۵۷ e	بتونیت خام ۱۲٪
۰/۸ abc	۰/۴ ab	۱۲۰ bc	۷۲۵ b	۹/۵ bc	۱۵/۵ bc	۱۳ bc	۱۰۶ bc	زئولیت خام ۱٪
۰/۶ c	۰/۴ ab	۱۰۷ d	۷۱۲ b	۱۱ ab	۱۱/۴ d	۳ ed	۷۲ d	زئولیت خام ۶٪
۰/۷ c	۰/۴ ab	۱۰۹ cd	۶۲۹ c	۸ c	۱۳ cd	۳/۷ d	۷۶ d	زئولیت خام ۱۲٪

در هر ستون اعدادی که دارای حروف مشترک هستند بر اساس آزمون LSD تفاوت معنی داری ندارند

بستگی دارد (۱۳). پیچرز و همکاران جذب سرب، روی و کادمیم موجود در فاضلاب را توسط زئولیت مصنوعی بررسی کردند و ترتیب گزینش پذیری عناصر مذکور را توسط زئولیت به صورت $Zn^{2+} < Pb^{2+} < Cd^{2+}$ گزارش کردند (۲۱). این در حالی است که اوکی و کاونا حذف سرب، روی و کادمیم را توسط کلینوپیتیلولایت به صورت $Cd^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+}$ گزارش کردند (۲۰).

تأثیر زئولیت و بتونیت بر وزن خشک و غلظت روی، سرب و کادمیم در آفتابگردان

نتایج حاصل از جدول (۸) نشان داد که غلظت فلزات مذکور در آفتابگردان تحت تأثیر تغییرات غلظت این عناصر در خاک‌های تیمار شده قرار داشت. با کاهش غلظت قابل جذب کادمیم در خاک پس از افزودن جاذب‌ها، غلظت این عنصر در شاخساره گیاه در تمام تیمارها نیز کاهش یافت. کمترین غلظت کادمیم در شاخساره در خاک تیمار شده با زئولیت به میزان ۱۲ درصد وزنی دیده شد (جدول ۷). کیلر و همکاران نیز نشان دادند که افزودن زئولیت به خاک‌های آلوده، غلظت کادمیم در

قابل جذب سرب در خاک شده (جدول ۶) و بهترین جاذب برای کاهش غلظت قابل جذب سرب بتونیت خام در سطح ۱۲ درصد وزنی بود. کاربرد زئولیت و بتونیت خام در سطوح مختلف غلظت قابل جذب روی در خاک را نیز از ۶ تا ۴۶ درصد کاهش داد (جدول ۶). بهترین جاذب برای کاهش غلظت قابل جذب روی نیز بتونیت در سطح ۱۲ درصد وزنی بود. سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد، عامل اصلی برهمکنش فلزات سنگین با زئولیت و بتونیت معرفی شده است (۱۰ و ۲۲). مورنو و همکاران بیان کردند که مهم‌ترین مکانیسم جذب روی توسط زئولیت تبادل یونی و در درجه بعد رسوب فازهای نامحلول است (۱۸).

نتایج حاصل از جدول (۷) نشان داد که به‌طور کلی کاربرد زئولیت و بتونیت سبب کاهش غلظت روی، سرب و کادمیم در خاک شد. در مورد سرب و روی بتونیت کارایی بهتری نسبت به زئولیت داشت اما در کادمیم زئولیت کارایی بهتری داشت. سری گزینش پذیری فلزات سنگین مختلف به عوامل فیزیکوشیمیایی و استریوشیمیایی (شیمی آرایش فضایی اتم‌ها) مانند شعاع آبپوشی، آنتالپی آبپوشی و فضای مورد نیاز آنها در میکروپوره‌های زئولیت

جدول ۹. فاکتور انتقال روی، سرب و کادمیم ریشه و شاخساره در این مطالعه

جاذب	فاکتور انتقال					
	سرب		کادمیم		روی	
	شاخساره	ریشه	شاخساره	ریشه	شاخساره	ریشه
شاهد	۳/۲۲	۲۰/۴	۶/۶	۱۲	۲	۱۱
بنتونیت خام ۱٪	۲/۱۵	۱۷/۲	۷/۳	۱۰	۱/۵	۹
بنتونیت خام ۶٪	۱/۶۹	۱۵/۵	۶/۳	۸	۱/۴	۸/۵
بنتونیت خام ۱۲٪	۰/۰۲	۸/۷	۸	۱۲/۵	۱/۴	۸
زئولیت خام ۱٪	۲	۱۶/۳	۷/۳	۱۰/۳	۱/۴	۸/۶
زئولیت خام ۶٪	۰/۴۶	۱۱	۶/۶	۷/۳	۱/۳	۸/۵
زئولیت خام ۱۲٪	۰/۵۶	۱۱/۷	۵/۳	۸/۶	۱/۳	۷/۵

بیش انباشت‌گر بودن فلزات سنگین می‌تواند غلظت بالای این فلزات را تحمل کند و دچار اختلال رشد نشود.

نتیجه‌گیری

افزودن بنتونیت خام اثر معنی‌داری بر کاهش غلظت قابل جذب سرب و روی در خاک آلوده زرشوران داشت. با افزایش میزان کاربرد این جاذب غلظت قابل جذب روی و سرب در خاک کاسته شد. غلظت سرب در ریشه و شاخساره و غلظت روی در ریشه آفتابگردان نیز همین روند را دنبال نمود. زئولیت خام نیز اثر معنی‌داری بر کاهش غلظت قابل جذب کادمیم در خاک داشت، در حالی که بنتونیت به علت افزایش شوری خاک هیچ تأثیری بر کاهش غلظت قابل جذب کادمیم خاک نداشت. بنابراین سطح ۱۲ درصد وزنی زئولیت خام مناسب‌ترین جاذب برای تثبیت کادمیم و سطح ۱۲ درصد بنتونیت مناسب‌ترین جاذب برای تثبیت روی و سرب در ریزوسفر خاک‌های آلوده شده اطراف معدن زرشوران می‌باشد.

برگ‌های تنباکو را به‌طور معنی‌داری کاهش داد (۱۰). با کاهش غلظت سرب قابل جذب در خاک غلظت این عنصر در ریشه و شاخساره کاهش یافت. بیشترین کاهش غلظت سرب در ریشه و شاخساره و روی در ریشه گیاه به‌ترتیب مربوط به خاک اصلاح شده با بنتونیت و زئولیت خام به میزان ۱۲ درصد وزنی بود. جورک نیز گزارش کرد که افزودن زئولیت به خاک‌های آلوده به سرب، غلظت سرب در گیاهان رشد یافته در این خاک را به‌طور معنی‌داری کاهش داد (۱۰).

نتایج حاصل از جدول (۹) نشان داد که فاکتور انتقال روی، سرب و کادمیم ریشه در تمام تیمارها بیشتر از شاخساره بود. طبق آنالیز فاکتور انتقال، گیاه آفتابگردان با ذخیره فلزات سنگین در ریشه مانع ورود آنها به اندام‌های هوایی و کاهش رشد گیاه می‌شود. وزن خشک ریشه و شاخساره تحت تأثیر هیچ‌یک از تیمارها قرار نگرفت که این امر نشان دهنده آن است که از یک طرف احتمالاً کاهش غلظت فلزات سنگین در بافت‌های گیاهی تأثیر مثبتی بر رشد عمومی گیاه نداشته است. از طرف دیگر ممکن است آفتابگردان به دلیل داشتن خصوصیتی نظیر قابلیت

منابع مورد استفاده

۱. استانداردهای آلودگی منابع خاک و راهنماهای آن، سازمان محیط زیست کشور. ۱۳۹۲.
۲. سالاردینی، ع. ۱۳۷۶. حاصل‌خیزی خاک و کودها، انتشارات دانشگاه تهران، تهران.
۳. ملکوتی، م. ۱۳۷۳. حاصل‌خیزی خاک‌های مناطق خشک: مشکلات و راه حل‌ها، انتشارات دانشگاه تربیت مدرس.
4. Boisson, J., A. Rutten, M. Mench and J. Vangronsveld. 1999. Evaluation of hydroxyapatite as a metal

- immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation. *Environ. Pollut.* 104: 225-233.
5. Bradl, H. 2005. Sources and origins of heavy metals. *Int. Sci. Technol.* 6: 1-27.
 6. Bradl, H., A. Xenidis. 2005. Remediation techniques. *Int. Sci. Technol.* 6: 165-261.
 7. Faghihian, H., M. Ghannadi Marageh, H. Kazemian. 1999. The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater. *Appl. Radiat. Isotopes* 50: 655-660.
 8. Fayiga, A. O. and L. Q. Ma. 2006. Using phosphate rock to immobilize metals in soil and increase arsenic uptake by hyperaccumulator *Pteris vittata*. *Sci. Total Environ.* 359: 17-25.
 9. Garcia-Miragaya, J. 1976. Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of Cd by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40: 658-663.
 10. Hamidpour, M., M. Afyuni, M. Kalbasi, A. H. Khoshgoftarmanes, V. Inglezakis, J. 2010. Mobility and plant-availability of Cd (II) and Pb (II) adsorbed on zeolite and bentonite. *Appl. Clay Sci.* 48: 342-348.
 11. Hamidpour, M., M. Kalbasi, M. Afyuni, H. Shariatmadari, P. E. Holm & H. C. B. Hansen. 2010. Sorption hysteresis of Cd (II) and Pb (II) on natural zeolite and bentonite. *J. Hazard. Mater.* 181; 686-691.
 12. Harborne, J. B. 1998. *Phytochemical methods A Guide to modern techniques of plant analysis.* Springer.
 13. Inglezakis, V., A. Zorpas, M. Loizidou, H. Grigoropoulou. 2005. The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals. *Sep. Purif. Technol.* 46: 202-207.
 14. Karimi, N., S. M. Ghaderian, H. Maroofi and H. Schat. 2009. Analysis of arsenic in soil and vegetation of a contaminated area in Zarshuran, Iran. *Int. J. Phytoremediat* 12: 159-173.
 15. Khoshgoftar, A., H. Shariatmadari, N. Karimian, M. Kalbasi, S. Van der Zee, Parker, D. 2004. Salinity and zinc application effects on phytoavailability of cadmium and zinc. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 68: 1885-1889.
 16. Mahabadi, A. A., M. Hajabbasi, H. Khademi, H. Kazemian, 2007. Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite. *Geoderma* 137: 388-393.
 17. McGrath, S. P., A. M. Chaudri, K. E. Giller. 1995. Long-term effects of metals in sewage sludge on soils, microorganisms and plants. *J. Ind. Microbiol.* 14: 94-104.
 18. Moreno, N., X. Querol, A. Alastuey, A. García-Sánchez, Á. López Soler and C. Ayora. 2001. Immobilization of Heavy Metals in Polluted Soils by the Addition of Zeolitic Material Synthesized from Coal Fly Ash.
 19. Nan, Z., J. Li, J. Zhang, G. Cheng. 2002. Cadmium and zinc interactions and their transfer in soil-crop system under actual field conditions. *Sci. Total Environ.* 285: 187-195.
 20. Ouki, S., M. Kavannagh. 1999. Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites. *Water. Sci. Technol.* 39: 115-122.
 21. Pitcher, S., R. Slade, N. Ward. 2004. Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. *Sci. Total Environ.* 334: 161-166.
 22. Singer, A. 1989. Palygorskite and sepiolite group minerals. *Miner. Soil Environ.* 829-872.
 23. Smith, S. 1994. Effect of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge-treated soils. I. Nickel, copper and zinc uptake and toxicity to ryegrass. *Environ. Pollut.* 85: 321-327.
 24. Sparks, D. L., A. Page, P. Helmke, R. Loeppert, P. Soltanpour, M. Tabatabai, C. Johnston and M. Sumner. 1996. *Methods of soil analysis. Part 3-Chemical methods.* Soil Sci. Soc. Am. Inc.
 25. Westerman, R. L. 1990. *Soil testing and plant analysis.* Soil Sci. Soc. Am, Inc.

The Effect of Zeolite and Bentonite on the Bioavailability of Zinc, Cadmium and Lead in a Contaminated Soil under Sunflower Cultivation

S. Shahmoradia*, M. Afyuni, M. A Hajabbasi, A. H. Khoshgoftarmansh and M. Shirvania¹

(Received: May 30-2014 ; Accepted: Sept. 24-2016)

Abstract

During last century, waste water of gold mine has accumulated heavy metals such as lead, zinc and cadmium in Zarshuran region soil, and thus has increased epidemic disease in this region drastically. The purpose of this research was to reduce the mobility and bioavailability of zinc, lead and cadmium in rhizosphere of sunflower grown in soil around the mine by inorganic sorbents. A pot experiments was carried out with three levels of raw zeolites (1, 6, 12 wt%), three levels of raw bentonite (1, 6, 12 wt%) and control (without sorbent) in a completely randomized block design with three replications. After cultivation, soil and plant samples were taken and the concentration of lead, cadmium and zinc in their samples were measured. Different levels of bentonite reduced the absorbable concentration of lead and zinc; and also reduced their absorbable concentrations in plant tissue, but had no significant effect on reducing absorbable concentration of cadmium. Transfer factor for all three metals in the roots was more than shoot and reducing the concentration of heavy metals in the plant had no impact on plant growth. According to the study, level of 12 wt% of the raw bentonite was the most suitable sorbent for the stabilization of lead and zinc; and level of 12 wt% for raw zeolite was the best sorbent for stabilization of cadmium.

Keywords: Zarshuran, Sorbent, Lead, Zinc, Cadmium, Bioavailability.

1. Dept. of Soil Sci. College of Agric. Isf. Univ. of Technol., Isfahan, Iran.

*: Corresponding Author, Email: shahmoradi6836@yahoo.com