اثر کامپوزیت زئولیت–بیوچار بر میزان سرب موجود در خاک‌های اراضی لسی

مریم صلاح‌الدین[1*]، فرشاد کیانی[2]

۱- دانش‌آموخته دکتری دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان؛ * **m.salahedin88@gmail.com**

۲- عضو هیئت علمی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

چکیده:

بررسی حاضر در سال ۱۴۰۲با هدف ارزیابی اثر کامپوزیت زئولیت-بیوچار بر تثبیت و کاهش آلودگی سرب درخاک‌های لسی اراضی مراوه‌تپه استان گلستان انجام شد. بیوچار از شلتوک برنج در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تهیه و زئولیت تجاری از سمنان تأمین شد. کامپوزیت با ترکیب این دو ماده در محیط اسیدی (اسید استیک ۵٪) و رسوب‌گذاری در سدیم هیدروکسید نیم‌مولار ساخته شد. تیمار خاک با افزودن ۵٪ وزنی کامپوزیت و انکوباسیون سه ماهه در رطوبت ۶۰٪ ظرفیت زراعی انجام شد. پس از هضم اسیدی نمونه‌ها و قرائت میزان سرب با دستگاه جذب اتمی، داده‌ها با آزمون LSD در نرم‌افزار SAS و طرح آزمایشی از نوع کاملا تصادفی تحلیل شد. نتایج نشان داد تیمار کامپوزیت باعث کاهش معنی‌دار غلظت سرب معادل تقریبی ۴/۴٪ شد. این کاهش در سطح احتمال ۵٪ معنی‌دار بود. یافته‌ها نشان می‌دهند کامپوزیت زئولیت-بیوچار با توانایی نسبی در تثبیت فلزات سنگین می‌تواند به‌عنوان روشی پایدار و زیست‌سازگار در مدیریت خاک‌های آلوده به‌کار رود. استفاده از مواد در دسترس و فرآیندهای کم‌هزینه، این ترکیب را گزینه‌ای مناسب برای بهبود کیفیت زیست‌محیطی اراضی معرفی می‌کند.

واژگان کلیدی: بیوچار، خاک لسی، زئولیت، کامپوزیت

مقدمه:

آلودگی خاک‌های کشاورزی به فلزات سنگین، به‌ویژه سرب (Pb)، از مهم‌ترین چالش‌های زیست‌محیطی در دهه‌های اخیر به‌شمار می‌رود. این آلودگی عمدتاً ناشی از فعالیت‌های انسانی مانند استفاده بی‌رویه از کودها و سموم، پساب‌های صنعتی و ترافیک شهری است که می‌تواند منجر به کاهش حاصل‌خیزی خاک، انتقال فلزات به زنجیره غذایی و تهدید سلامت انسان شود (Kumar et al., 2023; Rehman et al., 2024). خاک‌های لسی مناطق شمال و شمال‌شرق ایران، از جمله اراضی مراوه‌تپه در استان گلستان، به‌علت ویژگی‌های فیزیکی و کانی‌شناسی خاص، استعداد بالایی در جذب و نگهداشت فلزات سنگین دارند (Safari et al., 2022). در سال‌های اخیر، استفاده از مواد اصلاح‌کننده طبیعی مانند بیوچار و زئولیت به‌منظور تثبیت فلزات سنگین در خاک مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. بیوچار به‌دلیل سطح ویژه بالا و دارا بودن گروه‌های عاملی اکسیژنه، و زئولیت به‌واسطه ظرفیت تبادل یونی و ساختار متخلخل، در کاهش تحرک و زیست‌فراهمی فلزات سنگین مؤثر شناخته شده‌اند (Ahmad et al., 2024; Zhang et al., 2023). مطالعات اخیر نشان داده‌اند که ترکیب این دو ماده به‌صورت کامپوزیت می‌تواند اثربخشی بیشتری نسبت به استفاده مجزای آن‌ها داشته باشد (Wang et al., 2024). وجه تمایز پژوهش حاضر در استفاده از بیوچار تولیدشده از شلتوک برنج و زئولیت طبیعی ایرانی در ساخت کامپوزیت، و ارزیابی کارایی آن در تثبیت سرب در خاک‌های لسی منطقه‌ای خاص است که پیش‌تر کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. این پژوهش با هدف ارائه راهکاری بومی، پایدار و مقرون‌به‌صرفه برای بهبود کیفیت خاک‌های آلوده انجام شده است. هدف اصلی این پژوهش، بررسی اثر کامپوزیت زئولیت-بیوچار بر کاهش تحرک و تثبیت عنصر سرب در خاک‌های لسی آلوده منطقه مراوه‌تپه می‌باشد.

مواد و روش‌ها

این پژوهش به‌منظور بررسی اثر کامپوزیت زئولیت-بیوچار بر تثبیت سرب در خاک‌های لسی آلوده اراضی کشاورزی مراوه‌تپه (استان گلستان) انجام شد. خاک سطحی (۰ تا ۲۰ سانتی‌متر) از ۳۰ نقطه به‌صورت تصادفی انتخاب و نمونه‌برداری شد. نمونه‌ها پس از هواخشک شدن، با یکدیگر ترکیب و سه نمونه مرکب یک‌کیلویی به‌منظور افزایش یکنواختی و کاهش پراکندگی مکانی آلودگی در سطح منطقه انتخاب شد. استفاده از نمونه مرکب در مطالعات خاک‌شناسی روشی معتبر جهت نمایندگی بهتر خاک

منطقه و کاهش خطای تصادفی است (USEPA, 2002). خاک‌ها پس از هواخشک شدن و عبور از الک ۲ میلی‌متر، به‌طور مصنوعی با محلول نیترات سرب آلوده شدند تا غلظت نهایی سرب به ۱۵۰۰mg kg^{-1} برسد؛ مقدار زمینه‌ای سرب پیش از آلودگی mg kg^{-1} ۱۵ بود. برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک (pH، EC، ماده آلی، بافت و Pb) طبق روش‌های استاندارد تعیین شد و نتایج در جدول ۱ ارائه گردید.

زئولیت طبیعی (جدول ۱) از یکی از معادن استان سمنان (تهیه و بیوچار از شلتوک برنج با استفاده از کوره در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تولید شد. کامپوزیت زئولیت-بیوچار با هم‌زدن زئولیت و بیوچار (جدول ۲) در ۱۶۰ میلی‌لیتر اسید استیک ۵٪ به‌مدت ۲ ساعت روی استیرر و سپس افزودن ۱۰۰ میلی‌لیتر دیگر از همان اسید و ادامه هم‌زدن برای یک ساعت دیگر تهیه گردید. سوسپانسیون حاصل به‌صورت قطره‌ای به محلول رسوبی سدیم‌هیدروکسید نیم‌مولار اضافه شد و سپس برای ۳ ساعت روی شیکر با دور ۱۰۰rpm قرار گرفت. پس از فیلتراسیون، با آب مقطر شسته و سپس خشک و پودر شد (Yin et al., 2021). به‌منظور بررسی ساختار سطحی و پراکنش عنصری کامپوزیت تهیه‌شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل TESCAN-MIRA3 ساخت جمهوری چک استفاده شد. تصویر FESEM نشان‌دهنده ساختار متخلخل، ناهمگن و به‌خوبی ترکیب‌شده اجزای بیوچار و زئولیت در سطح کامپوزیت می‌باشد (شکل۱). همچنین برای تعیین توزیع و حضور عناصر اصلی در ترکیب، از آنالیز طیف‌نگاری انرژی‌پراکندگی پرتوی ایکس (EDX Mapping) استفاده گردید. نقشه عناصر (شکل۲) نشان‌دهنده پراکنش یکنواخت عناصر Si، Al، C و O در سطح کامپوزیت بوده که نشان دهنده ترکیب موفق زئولیت و بیوچار است (Ahmad et al., 2014).

جدول ۱- نتایج تجزیه زئولیت مورد استفاده در آزمایش

$\%SiO_2$	$\%Al_2O_3$	$\%Fe_2O_3$	%CaO	$\%Na_2O$	%MgO	$\%K_2O$
۶۸/۱۹	۱۱/۸۶	۱/۱۳	۳/۱۲	۱/۰۱	۰/۸۳	۱/۶۱

جدول ۲- نتایج تجزیه بیوچار مورد استفاده در آزمایش

اسیدیته (-)	هدایت الکتریکی ($mS\ m^{-1}$)	کربن آلی (%)	نیتروژن کل (%)	هیدروژن (%)	گوگرد (%)
۷/۸	۲/۴۵	۴۰/۳۵	۱/۴۴	۲/۸	۰/۶۸

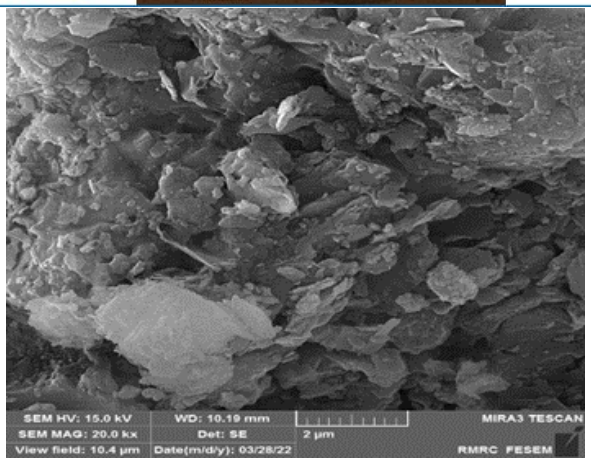
کامپوزیت (جدول ۳) تهیه‌شده به مقدار ۵٪ (وزنی-وزنی) به خاک‌ها افزوده شد و نمونه‌ها در گلدان‌هایی با ظرفیت زراعی ۶۰٪ به‌مدت سه ماه انکوبه شدند. پس از پایان دوره انکوباسیون، برای هر تیمار ۲ گرم خاک در بالن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به آن ۱۰ میلی‌لیتر تیزاب افزوده شد. پس از هضم در دمای ۹۰ و سپس ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، محلول‌ها صاف و غلظت نهایی سرب با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SAS انجام شد. به‌منظور مقایسه میانگین‌ها از آزمون LSD در سطح احتمال ۵٪ استفاده گردید (Yin et al., 2021).

جدول ۳- نتایج تجزیه کامپوزیت‌های دوگانه زئولیت-بیوچار

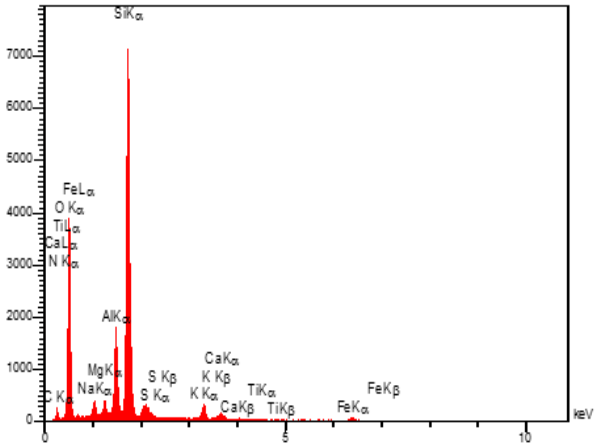
کربن (%)	نیتروژن (%)	اکسیژن (%)	سدیم (%)	منیزیم (%)	آلومینیوم (%)	گوگرد (%)	پتاسیم (%)
۱۲/۱۵	۳/۷۹	۵۲/۳۳	۱/۴۸	۰/۹۹	۴/۷۳	۰/۶۲	۱/۴۶

جدول ۴- نتایج بررسی برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد آزمایش

نوع خاک	ظرفیت زراعی (درصد)	pH (-)	EC (dSm^{-1})	بافت (-)	ماده آلی (درصد)	Pb ($mgkg^{-1}$)
اراضی لسی	۲۴	۷/۴	۷/۳۱	لوم سیلتی	۱/۰۵	۱۵



شکل ۱- تصویر FESEM از سطح کامپوزیت زئولیت-بیوچار



شکل ۲- طیف EDX از عناصر سطح کامپوزیت

نتایج و بحث:

نتایج تجزیه واریانس (جدول۵) نشان داد تیمار اعمال‌شده (کامپوزیت زئولیت-بیوچار) تأثیر معنی‌داری بر کاهش غلظت سرب در خاک‌های آلوده داشت ($F=49.51$ ،$P < 0.01$). بررسی مقایسه میانگین غلظت نهایی سرب (شکل۳) نیز این کاهش را به‌وضوح نشان می‌دهد؛ به‌طوری‌که میانگین غلظت سرب در تیمار شاهد $mg\ kg^{-1}$ ۱۵۱۴٫۳۳ و در تیمار با کامپوزیت $mg\ kg^{-1}$ ۱۴۴۸٫۱۳ ثبت شد. این اختلاف که حدود ۴٫۴ درصد کاهش را نشان می‌دهد، از نظر آماری معنی‌دار بود.

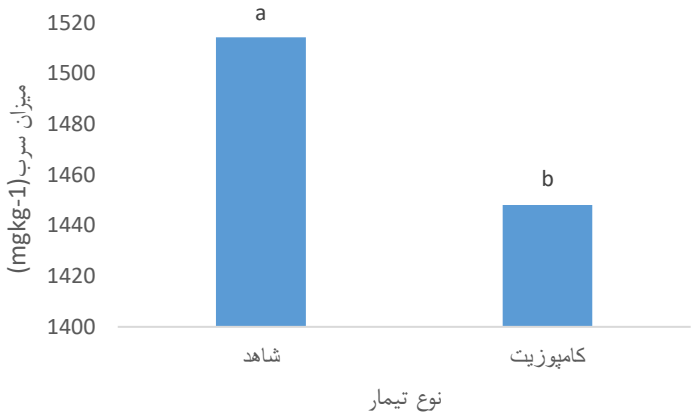
کاهش معنی‌دار غلظت سرب قابل‌استخراج را می‌توان به خواص جاذب و تبادل یونی مواد تشکیل‌دهنده کامپوزیت نسبت داد. زئولیت، به دلیل ساختار شبکه‌ای آلومینوسیلیکاتی با ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و بیوچار، به‌واسطه داشتن گروه‌های عاملی سطحی و مساحت سطح زیاد، نقش مؤثری در تثبیت فلزات سنگین ایفا می‌کنند (Ahmad et al., 2014؛ Yin et al., 2021). ترکیب این دو ماده در قالب یک کامپوزیت موجب هم‌افزایی عملکرد آن‌ها در کاهش تحرک و فراهمی زیستی سرب در خاک شد.

نتایج این تحقیق با یافته‌های Yin و همکاران (۲۰۲۱) که ترکیب زئولیت و بیوچار را در خاک‌های آلوده به فلزات سنگین بررسی کرده‌اند، هم‌راستا است. آنان نیز به کاهش معنی‌دار فراهمی فلزات سنگین از جمله سرب اشاره داشتند. همچنین، مطالعه Zhao et al. (۲۰۲۰) نشان داد که بیوچار به‌تنهایی ممکن است در برخی شرایط باعث افزایش فراهمی فلزات شود، اما افزودن زئولیت باعث مهار این اثر شده و منجر به تثبیت مؤثرتر فلزات می‌گردد. بنابراین، ساختار کامپوزیتی نه تنها عملکرد مواد را تقویت می‌کند، بلکه پایداری آن‌ها در محیط خاک را افزایش می‌دهد. بر اساس تصاویر FESEM و نقشه EDX (شکل۱و۲)، ساختار متخلخل کامپوزیت

و توزیع یکنواخت عناصر C، Si، Al و O در سطح ماده مؤید پتانسیل بالای آن برای جذب و تثبیت فلزات سنگین است (Mohan et al., 2014). این یافته‌ها از لحاظ میکروسکوپی نیز با نتایج آزمایشگاهی تأیید می‌شوند. استفاده از کامپوزیت زئولیت-بیوچار می‌تواند به‌عنوان یک راهکار کم‌هزینه، پایدار و مؤثر برای احیای خاک‌های آلوده به فلزات سنگین در مناطق کشاورزی و صنعتی مورد استفاده قرار گیرد. همچنین، این روش به دلیل کاهش تحرک فلزات، خطر آلودگی آب‌های زیرزمینی و زنجیره غذایی را نیز کاهش می‌دهد. این پژوهش نشان می‌دهد که سنتز مواد اصلاح کننده خاک می‌تواند از طریق بهینه‌سازی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، عملکرد بهتری نسبت به مواد منفرد داشته باشد.

جدول۵- نتایج تجزیه واریانس اثر کامپوزیت زئولیت-بیوچار بر غلظت سرب قابل جذب در خاک

منبع تغییرات	درجه آزادی (DF)	جمع مربعات (SS)	میانگین مربعات (MS)	آماره (F)	سطح معناداری
بین تیماری	۱	۵۹۹۱/۹۹۲	۵۹۹۱/۹۹۲	۴۹/۵۰۸	۰/۰۰۲۲
درون تیماری	۴	۴۸۴/۱۲۳	۱۲۱/۰۳۱		
کل	۵	۶۴۷۶/۱۱۵			



شکل۳- مقایسه میانگین غلظت نهایی سرب در خاک‌های تیمار شده و شاهد

نتیجه‌گیری:

در این پژوهش، اثر افزودن کامپوزیت زئولیت-بیوچار بر غلظت کل سرب در خاک‌های لسی آلوده بررسی شد. نتایج نشان داد که افزودن ۵٪ از این ترکیب به خاک، باعث کاهش معنی‌دار غلظت کل سرب استخراج‌شده با روش هضم اسیدی شد. با توجه به اینکه این روش، مقدار کل عنصر را اندازه‌گیری می‌کند، نمی‌توان به‌طور مستقیم درباره‌ی تغییر در تحرک یا قابلیت جذب سرب نتیجه‌گیری قطعی داشت. بنابراین، یافته‌های این پژوهش صرفاً نشان‌دهنده‌ی تغییر در غلظت کل سرب اندازه‌گیری‌شده است و پیشنهاد می‌شود در مطالعات آینده از روش‌های عصاره‌گیری انتخابی یا آزمون‌های واجذب برای ارزیابی دقیق‌تر تثبیت و کاهش تحرک فلزات سنگین استفاده شود.

فهرست منابع

1.Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. Chemosphere, 99: 19–33.
2.Ahmad, M., Usman, A. R. A., Al-Wabel, M. I., Lee, S. S., Oleszczuk, P., & Ok, Y. S. (2024). Composite biochar–zeolite amendments for heavy metal immobilization. Environmental Pollution, 325, 122356.

3.Kumar, V., Sharma, A., Kaur, P., Sidhu, G. P. S., Bali, A. S., Bhardwaj, R., & Thukral, A. K. (2023). Heavy metal pollution in agricultural soils: Sources, impacts and remediation strategies. Journal of Environmental Management, 345, 117847.

4.Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., & Pittman Jr, C. U. (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar: A critical review. Bioresource Technology, 160: 191–202.

5.Rehman, M. Z., Rizwan, M., Hussain, A., Ali, S., Qayyum, M. F., & Khalid, A. (2024). Biochar-based amendments for remediation of Pb-contaminated soils. Chemosphere, 332, 138955.

6.Safari, Y., Gholami, H., & Karimi, L. (2022). Assessment of heavy metal contamination in loess soils of Golestan Province, Iran. Iranian Journal of Soil and Water Research, 53(2): 267–280.

7.USEPA (United States Environmental Protection Agency). (2002). Soil Sampling Quality Assurance User's Guide (2nd ed.). EPA/600/R-02/009. Office of Environmental Information, Washington, DC.

8.Yin, Q., Zhang, B., Wang, R., & Zhao, Z. (2021). Combination of biochar and zeolite to mitigate heavy metal mobility and availability in contaminated soils. Environmental Research, 197, 111049.

9.Zhang, Y., Liu, W., Li, L., Zhao, Y., Li, R., & Wang, H. (2023). Zeolite–biochar composites for soil remediation: Mechanisms and applications. Science of the Total Environment, 869, 161720.

10.Zhao, L., Cao, X., Mašek, O., & Zimmerman, A. R. (2020). Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. Journal of Hazardous Materials, 382, 121102.

Effect of Zeolite–Biochar Composite on Lead Concentration in Loess Soils

Maryam Salahedin[1]*, Farshad Kiani[2]

[1]PhD Graduate, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources; *m.salahedin88@gmail.com

[2]Faculty Member, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

Abstract

This study, conducted in 2023, aimed to evaluate the effect of a zeolite–biochar composite on the stabilization and reduction of lead contamination in loess soils of Maraveh Tappeh, Golestan Province, Iran. Biochar was produced from rice husk at 400°C, and commercial zeolite was sourced from Semnan. The composite was synthesized by combining the two materials in an acidic medium (5% acetic acid), followed by precipitation in 0.5 M sodium hydroxide. Soil treatment involved the addition of 5% (w/w) composite, followed by a three-month incubation at 60% field capacity. After acid digestion of the samples, lead concentrations were measured using atomic absorption spectroscopy. Data analysis was performed using the LSD test in SAS software under a completely randomized design (CRD). Results showed that the composite treatment significantly reduced lead concentration by approximately 4.4%, with the reduction being statistically significant at the 5% level. The findings suggest that the zeolite–biochar composite, with its relative efficiency in heavy metal stabilization, offers a sustainable and eco-friendly approach for managing contaminated soils. The use of readily available materials and low-cost processing makes this composite a promising option for improving the environmental quality of polluted lands.

Keywords: Biochar, Loess Soil, Zeolite, Composite