

## تأثیر جاذب‌های معدنی بر تحرک آرسنیک و فسفر در یک خاک آلوده به آرسنیک

سجاد شاهمرادی\*، مجید افیونی، محمدعلی حاج‌عباسی،

امیرحسین خوشگفتارمنش و مهران شیروانی<sup>۱</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۹/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۳/۱۰)

### چکیده

در این مطالعه، اثر رس‌های خام و اصلاح شده با آهن سه ظرفیتی بر تثبیت آرسنیک محلول و جذب شده در یک خاک آهکی بررسی شد. تیمارهای زئولیت خام و اصلاح شده و همچنین بنتونیت خام و اصلاح شده در درصد وزنی‌های مختلف در قالب طرح آزمایشی کاملاً تصادفی و در سه تکرار به خاک اضافه و به مدت ۸ هفته در شرایط ۸۰ درصد رطوبت ظرفیت زراعی و در محیط آزمایشگاهی نگهداری شدند. سپس غلظت آرسنیک محلول و قابل تبادل با ارتوفسفات سدیم، فسفر محلول و قابل استخراج با بیکربنات سدیم در خاک و pH خاک اندازه‌گیری شدند. تیمارهای استفاده شده تأثیر معنی‌داری بر تحرک آرسنیک و فسفر در خاک داشتند. بنتونیت و زئولیت خام نه تنها تحرک آرسنیک را در خاک کاهش ندادند، بلکه بسته به سطوح مختلف کاربرد به ترتیب سبب افزایش ۱۰۷ تا ۳۲۵ درصد و ۲۵۹ تا ۳۵۰ درصد تحرک آرسنیک شدند. با وجود تغییر خصوصیات سطحی زئولیت اصلاح شده با آهن، کاربرد این تیمار در سطوح مختلف سبب افزایش ۱۲۴ تا ۲۴۶ درصد تحرک آرسنیک در خاک شد. بنتونیت اصلاح شده با آهن نسبت به سایر تیمارها بالاترین کارایی را داشت و توانست حدود ۹۱ درصد تحرک آرسنیک را کاهش دهد. تحرک فسفر تحت تأثیر تیمارهای مختلف در خاک همانند آرسنیک بود. نهایتاً سطح ۱ درصد وزنی بنتونیت اصلاح شده با آهن به‌عنوان جاذب مناسب جهت تثبیت آرسنیک انتخاب شد.

واژه‌های کلیدی: تحرک، آرسنیک، زئولیت، بنتونیت، آهن

۱. گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: shahmoradi6836@yahoo.com

## مقدمه

آرسنیک شبه فلزی از گروه ۵ جدول تناوبی است و از لحاظ زیست محیطی یک عنصر سمی به حساب می‌آید (۲۱). عامل اصلی آلودگی آرسنیک در خاک، وجود پدیده‌های طبیعی و فعالیت‌های انسانی است. از فعالیت‌های انسانی می‌توان به معدن‌کاری، صنایع ذوب آهن، فاضلاب‌های صنعتی و فعالیت‌های کشاورزی اشاره کرد (۵، ۸ و ۹). فازهای آرسنیک در خاک شامل آرسنیک محلول و آرسنیک موجود در فازهای تبادل، کربناته، باند شده با اکسیدهای آهن و منگنز و مواد آلی است (۱۰). تحرک آرسنیک در فاز تبادل بستگی به شوری، pH، بارهای سطحی خاک و حضور عناصری مانند آهن، منگنز، کلسیم و فسفات در خاک دارد (۱۹). آنیون آرسنات ( $H_2AsO_4^-$ ) به وسیله بارهای سطحی مثبت کلویدهای خاک و همچنین لبه شکسته شبکه کانی‌های رسی و یا روی سطوح هیدروکسیدهای آهن و آلومینیم جذب می‌شود. جذب آرسنیک ممکن است به طریق تبادل لیگاندی نیز انجام شود. در تبادل لیگاندی، گونه‌های آرسنیک با گروه‌های  $OH_2$  و  $OH^-$  روی سطوح هیدروکسیدهای آهن تعویض می‌شوند (۱۳). فسفات به دلیل شباهت فیزیوشیمیایی زیاد با آرسنات، در pHهای مختلف برای جذب بر روی مکان‌های تبدالی با آرسنیک رقابت می‌کند (۱۹). در قاره آسیا مسمومیت آرسنیک در حال تبدیل شدن به یک اپیدمی اضطراری است و بیش از صد میلیون نفر در مواجهه با منابع آب و خاک با غلظت‌های بالای آرسنیک هستند. از جمله این مسمومیت‌ها می‌توان به بیماری کراتوزیس (Keratoses) اشاره کرد (۷ و ۱۵). در ایران نیز مشکلات ناشی از آلودگی آرسنیک در سال ۱۹۸۶ در استان کردستان مشاهده گردید. اما هیچگاه در سطح جهانی گزارش نشد (۱۴). طبق شواهد سنگ‌شناسی، آلودگی آرسنیک در استان کردستان یک نوع آلودگی طبیعی است و منشأ آن ساختارهای آتشفشانی قروه- بیجار- تکاب است (۳). روش‌های پاک‌سازی و تصفیه خاک‌های آلوده به عناصر سنگین متفاوت است. یکی از این روش‌ها، تثبیت آلاینده‌ها در خاک است. در مبحث تثبیت

آلاینده‌ها در خاک، غلظت کل آلاینده در خاک تغییر نمی‌کند، بلکه بخش پویای آلاینده کاهش می‌یابد. این تکنیک می‌تواند از آلودگی آب‌های زیرزمینی و ورود آلاینده‌ها به چرخه غذایی جلوگیری کند (۱۱). برای مهار تحرک آرسنیک در خاک می‌توان از روش تثبیت استفاده کرد. از اصلاح‌کننده‌های مختلفی که در تثبیت آرسنیک در خاک استفاده می‌شود، می‌توان به رس‌های اصلاح شده اشاره کرد که از طریق فرآیند جذب سبب کاهش تحرک آرسنیک در خاک می‌شوند (۱۳).

رس‌هایی مانند زئولیت نمی‌توانند آلاینده‌های آلی و آنیونی را جذب و تثبیت کنند. به همین دلیل لازم است خصوصیات سطحی این رس‌ها اصلاح شود تا جذب این آلاینده‌ها روی آن بهبود یابد. اصلاح زئولیت با آهن سبب ایجاد سایت‌های تبادل آنیونی روی آن می‌شود و آرسنیت و آرسنات نیز توسط پدیده تبادل لیگاندی و با قدرت زیاد بر روی سایت‌های آنیونی جذب می‌شوند (۱۳). یوسف و همکاران گزارش کردند که استفاده از زئولیت‌های اصلاح شده با یون آهن سه ظرفیتی توانست در طیف pH چهار الی هشت حدود ۹۲ درصد آرسنیک سه ظرفیتی و ۳۷ درصد آرسنیک پنج ظرفیتی را از محلول آبی حذف کند (۲۴). میراندا و همکاران گزارش کردند که وجود آهن در شبکه زئولیت، ظرفیت جذب آرسنیک را بهبود می‌بخشد و واکنش بین آرسنیک و زئولیت به ویژگی‌های سطح زئولیت اصلاح شده و نوع گونه‌های آرسنیک موجود در محلول آبی بستگی دارد (۱۳). از دیگر کانی‌های رسی که جهت پالایش آلاینده‌ها در مسائل زیست محیطی استفاده می‌شود، بنتونیت است. سارکار و همکاران نشان دادند که کاربرد بنتونیت اصلاح شده با هگزا دسیل تری متیل آمونیوم در خاک‌های آلوده به آرسنیک، سبب کاهش معنی‌دار دسترسی زیستی و تحرک آرسنیک در خاک شد (۱۸). همچنین سارکار و همکاران در مطالعه دیگر گزارش کردند که کاربرد مواد مختلف مانند هیدروکسی آپاتیت، کمپوست، اکسیدهای آهن و آهک در خاک سبب تثبیت آرسنیک و کاهش خطر آن می‌شود (۱۸). با توجه به پژوهش‌های انجام شده در مورد روش‌های تثبیت و حذف

جدول ۱. سطوح مختلف بتونیت و زئولیت خام و اصلاح شده

تیمار	شاهد	بتونیت خام	زئولیت خام	زئولیت-آهن	بتونیت-آهن
درصد وزنی	۰	۱۵ ۱۰ ۵ ۱	۱۵ ۱۰ ۵ ۱	۱۵ ۱۰ ۵ ۱	۱۵ ۱۰ ۵ ۱

رس‌های زئولیت و بتونیت طبیعی به مدت ۱۲ ساعت و به‌طور جداگانه در تماس با محلول ۰/۳ مولار کلرید سدیم قرار داده شدند (نسبت ۱ به ۶/۵ فاز جامد به فاز مایع). فاز جامد با سانتریفیوژ از فاز مایع جدا و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد. محصول حاصل (رس‌های اشباع شده با سدیم) به مدت ۲۴ ساعت در تماس با محلول ۰/۱ مولار کلرید آهن قرار داده شد (نسبت ۱ به ۶/۵ فاز جامد به فاز مایع). مجدداً فاز جامد با سانتریفیوژ از فاز مایع جدا و با آب مقطر شسته و این فرآیند تا حذف کامل کلر تکرار شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷۳ درجه کلون حرارت داده شد و نهایتاً زئولیت و بتونیت اصلاح شده با آهن به دست آمد (۱۳).

خصوصیات زئولیت و بتونیت با روش استاندارد تعیین شدند. پ-هاش و هدایت الکتریکی در عصاره گل اشباع و ظرفیت تبادل کاتیونی با روش استات آمونیوم (۲۰) اندازه‌گیری شد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه رس‌های طبیعی و اصلاح شده با آهن به روش پودری 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 (آهن، پتاسیم، سدیم، کلسیم، منیزیم، تیتانیم، آلومینیم و سیلیسیم) نمونه رس‌های طبیعی با استفاده از روش طیف سنجی فلورسنس پرتو ایکس و توسط دستگاه Spectro X Lab2000 X Ray انجام شد. رس‌های خام و اصلاح شده در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار و در درصد وزنی‌های مختلف (جدول ۱) به خاک اضافه شد و نمونه خاک‌ها به مدت ۲ ماه در شرایط ۸۰ درصد رطوبت ظرفیت زراعی در شرایط آزمایشگاه و در داخل ظروف پلی‌اتیلن نگهداری شدند. بعد از گذشت این

آرسنیک، هنوز مطالعاتی در مورد تأثیر زئولیت و بتونیت اصلاح شده با آهن بر تثبیت آرسنیک در محیط خاک انجام نشده است. از طرف دیگر منطقه ابراهیم‌آباد شهرستان بیجار از توابع استان کردستان یکی از شناخته‌ترین مناطق آلوده به آرسنیک در ایران است که در اثر این آلودگی ساکنان منطقه دچار بیماری‌های مزمن مانند کراتوزیس، سرطان پوست و سرطان مثانه شدند (۲). بنابراین ضروری به نظر می‌رسد تأثیر رس‌های زئولیت و بتونیت اصلاح شده با آهن بر تثبیت آرسنیک در خاک‌های منطقه ابراهیم‌آباد بررسی شود. لذا این پژوهش با هدف کاهش تحرک آرسنیک در فاز محلول و تبادلی خاک در شرایط آزمایشگاهی طراحی و اجرا شد.

## مواد و روش‌ها

در این مطالعه، منطقه ابراهیم‌آباد شهرستان بیجار در استان کردستان جهت نمونه‌برداری انتخاب و نمونه‌برداری خاک از عمق صفر الی ۳۰ سانتی‌متری انجام شد. پس از نمونه‌برداری، خاک‌ها جهت آنالیزهای فیزیکوشیمیایی از الک ۲ میلی‌متر عبور داده شد و ویژگی‌های آن به روش استاندارد تعیین شد. پ-هاش و هدایت الکتریکی در عصاره گل اشباع، ماده آلی با روش والکی و بلک، ظرفیت تبادل کاتیونی با روش استات آمونیوم و بافت با روش پیت اندازه‌گیری شد (۲۲). عناصر آرسنیک، روی، نیکل و مس در خاک با استفاده از روش هضم تر (اسید کلریدریک غلیظ + اسید نیتریک غلیظ + اسید سولفوریک غلیظ + اسید پرکلریدریک غلیظ + اسید فلوریدریک غلیظ) استخراج و با دستگاه جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی مدل (WFX-210) اندازه‌گیری شدند (۲۰). رس زئولیت از معدن فیروزکوه و رس بتونیت از معدن انارک اصفهان تهیه و پس از آسیاب شدن، از الک ۰/۱ میلی‌متر عبور داده شد.

جدول ۲. برخی از ویژگی‌های اصلاح کننده‌های معدنی مورد استفاده

اصلاح کننده معدنی مورد استفاده	pH	EC (dS/m)	CEC (meq/100gr)	آهن بارگذاری شده روی سطوح ذرات رس (% CEC)
زنولیت خام	۸/۳	۰/۶	۹۴	-
بتونیت خام	۸	۱۰/۹	۷۶	-
زنولیت-آهن	۳/۳	۰/۸	Nd	۵۰
بتونیت-آهن	۲/۷	۲	Nd	۵۰

Nd: تعیین نشد

دوره فسفر محلول و قابل جذب و آرسنیک محلول و قابل تبادل با ارتوفسفات سدیم در خاک‌های تیمار شده به ترتیب با دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل (Uv-visible 6505) و دستگاه جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی مدل (WFX-210) اندازه‌گیری شد (۲۰). برای اندازه‌گیری آرسنیک محلول و فسفر محلول از آب مقطر به نسبت ۱ به ۱۰ (خاک به آب) استفاده شد. با توجه به این که مولیبدات با فسفات و آرسنات موجود در عصاره کمپلکس آبی رنگ تشکیل می‌دهد. بنابراین برای جلوگیری از اثر مزاحمت آرسنات در اندازه‌گیری فسفر محلول، هر نمونه عصاره در دو نوبت با دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۸۸۰ نانومتر قرائت شد. در نوبت اول بر روی عصاره هیچ‌گونه تیماری اعمال نشد و غلظت به دست آمده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مجموع فسفات و آرسنات بود. در نوبت دوم با اضافه شدن عامل احیا کننده به عصاره، آرسنات به آرسنیت احیا شده و غلظت به دست آمده از دستگاه اسپکتروفوتومتر فقط مربوط به فسفات بود (۲۰). برای اندازه‌گیری آرسنیک قابل تبادل با ارتوفسفات سدیم در خاک‌های تیمار شده از عصاره‌گیر سدیم ارتوفسفات ۰/۱ مولار ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) به نسبت ۱ به ۱۰ (خاک به عصاره‌گیر) استفاده شد (۱۰). برای اندازه‌گیری فسفر قابل جذب در خاک‌های تیمار شده از روش اولسن (۲۰) استفاده شد. برای جلوگیری از مزاحمت اثر آرسنات در اندازه‌گیری فسفر قابل جذب از عامل احیا کننده استفاده شد. عامل احیا کننده شامل ترکیب اسید سولفوریک ۱/۷۵ مولار،

سدیم متابی سولفید ۱۴٪ وزنی- وزنی و سدیم تیوسولفات ۱/۴٪ وزنی- وزنی به نسبت ۱:۲:۲ بود (۲۰). pH خاک‌های تیمار شده در عصاره ۲ به ۱ (آب به خاک) اندازه‌گیری شد. پردازش داده‌ها با نسخه ۹ نرم افزار آماری SAS و مقایسه میانگین‌ها با آزمون LSD ( $P < 0/05$ ) انجام شد.

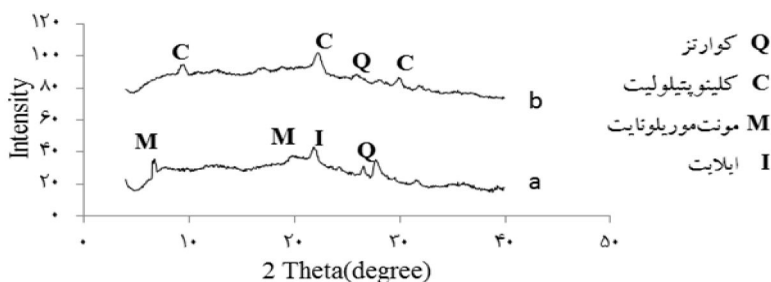
### نتایج و بحث

#### ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی رس‌های خام و اصلاح شده

کانی‌های زنولیت و بتونیت خام هر دو دارای خواص قلیایی بوده و با اصلاح این کانی‌ها با آهن سه ظرفیتی، خواص اسیدی به خود گرفته‌اند. علت وجود خواص قلیایی زنولیت و بتونیت خام این است که این رس‌ها احتمالاً حاوی کانی‌های کربناته نیز بوده‌اند و بتونیت نیز عمدتاً در اثر هوازدگی خاکسترهای آتشفشانی و در حضور آب تشکیل شده است و سنگ منشأ آن اکثراً بازیک است (۲۳ و ۶). با اصلاح این کانی‌ها، کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی روی آنها شسته و آهن جایگزین آن شده است. احتمالاً علت خواص اسیدی رس‌های اصلاح شده مربوط به هیدرولیز آهن (۱۲) روی سطوح ذرات رس و تولید پروتون بود. میزان آهن بارگزاری شده روی زنولیت و بتونیت اصلاح شده هر دو برابر ۵۰ درصد ظرفیت تبادل کاتیونی آنها بود (جدول ۲). نتایج تجزیه عنصری کانی‌های زنولیت و بتونیت خام در جدول ۳ آورده شده است. نسبت سیلیس به آلومینیم در زنولیت و بتونیت به ترتیب برابر با ۷/۶۸ و ۴/۷۶

جدول ۳. تجزیه عنصری زئولیت و بتونیت خام

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



شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های بتونیت خام (a)، بتونیت اصلاح شده با آهن (b)، زئولیت خام (c) و زئولیت اصلاح شده با آهن (d)

جدول ۴. تجزیه فیزیکی شیمیایی، غلظت فلزات سنگین (mg/kg) در خاک مورد مطالعه و استاندارد آلاینده‌گی و پاک‌سازی خاک عناصر

سنگین (mg/kg) در خاک‌های ایران (۱)

منطقه	pH	EC (dS/m)	CEC (meq/100gr)	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	OM (%)	Zn	Cu	Ni	As
ابراهیم‌آباد	۷/۱	۰/۳	۱۴/۲	۲۳/۴	۵۱/۸	۲۴/۸	۱/۰۰	۱۲۹	۴۱	۷۷	۲۵۶
استاندارد	-	-	-	-	-	-	-	۵۰۰	۲۰۰	۱۱۰	۴۰
آلاینده‌گی	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
استاندارد	-	-	-	-	-	-	-	۷۵۰	۲۷۰	۱۱۰	۱۵۰
پاک‌سازی	-	-	-	-	-	-	-	۰	۰	۰	۰

کلینوپتیلولیت در نمونه مورد مطالعه بود (شکل ۱).

#### ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک

خصوصیات فیزیکی شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۴ آورده شد. این خاک از لحاظ pH جزء خاک‌های خنثی و از لحاظ شوری جزء خاک‌های غیرشور طبقه‌بندی شد. بافت خاک مورد مطالعه نیز لوم‌سیلتی بود. غلظت فلزات سنگین در جدول ۵ آورده شد. غلظت آرسنیک در خاک مورد مطالعه برابر با ۲۵۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود و این عنصر در محدوده خطر فوری قرار داشت (۱). غلظت سایر عناصر در خاک مورد نظر

بود. نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه بتونیت خام دارای یک پیک قوی در ۱۳/۱ آنگستروم بود که نشان‌دهنده وجود درصد زیاد کانی مونت‌موریلونایت در نمونه مورد مطالعه بود. در نمونه بتونیت اصلاح شده با آهن الگوی پراش پرتو ایکس نیز شبیه بتونیت خام بود. اما پیک قوی مربوط به مونت‌موریلونایت در ۱۴/۶ آنگستروم نشان‌دهنده این بود که در رس بتونیت اصلاح شده با آهن، فضای بین لایه‌ای افزایش یافته است. نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه زئولیت خام و اصلاح شده با آهن دارای پیک‌های قوی در ۲/۹۶، ۳/۹۴ و ۹ آنگستروم بود که نشان‌دهنده وجود بالای کانی

جدول ۵. مقایسه میانگین غلظت آرسنیک محلول و قابل تبادل با فسفات سدیم، فسفر محلول و قابل استخراج با بی‌کربنات سدیم

(میلی‌گرم در کیلوگرم) و pH در خاک تحت تأثیر تیمارهای مختلف با آزمون LSD

تیمار	pH محلول خاک	فسفات قابل استخراج	آرسنیک قابل تبادل	فسفات محلول	آرسنیک محلول
شاهد	۷/۱ <sup>fg</sup>	۳۳ <sup>ab</sup>	۲۱ <sup>a</sup>	۱/۳ <sup>k</sup>	۳/۱ <sup>ef</sup>
بتنویت خام ۱٪	۷/۱ <sup>f</sup>	۳۱ <sup>bc</sup>	۱۴ <sup>fg</sup>	۲/۶ <sup>lj</sup>	۳/۴ <sup>e</sup>
بتنویت خام ۵٪	۷/۴ <sup>e</sup>	۲۳ <sup>hi</sup>	۱۲ <sup>gh</sup>	۳/۹ <sup>g</sup>	۲/۶ <sup>fg</sup>
بتنویت خام ۱۰٪	۷/۵ <sup>de</sup>	۲۴ <sup>gh</sup>	۱۰/۵ <sup>i</sup>	۷/۶ <sup>d</sup>	۶/۵ <sup>d</sup>
بتنویت خام ۱۵٪	۷/۶ <sup>d</sup>	۲۸ <sup>de</sup>	۱۰ <sup>i</sup>	۸/۴ <sup>c</sup>	۱۳/۴ <sup>a</sup>
زئولیت خام ۱٪	۷/۵ <sup>de</sup>	۲۶ <sup>ef</sup>	۱۴/۸ <sup>f</sup>	۲/۸ <sup>hi</sup>	۱۱/۳ <sup>b</sup>
زئولیت خام ۵٪	۷/۷ <sup>c</sup>	۲۰ <sup>jk</sup>	۱۱/۴ <sup>hi</sup>	۸/۱ <sup>c</sup>	۹/۲ <sup>c</sup>
زئولیت خام ۱۰٪	۸/۲ <sup>b</sup>	۲۰/۹ <sup>ijk</sup>	۱۵/۲ <sup>ef</sup>	۱۰/۵ <sup>b</sup>	۱۳/۷ <sup>a</sup>
زئولیت خام ۱۵٪	۸/۳ <sup>a</sup>	۲۴ <sup>fgh</sup>	۱۵/۳ <sup>ef</sup>	۱۱/۷ <sup>a</sup>	۱۴/۲ <sup>a</sup>
زئولیت - آهن ۱٪	۶/۸ <sup>i</sup>	۳۰ <sup>cd</sup>	۱۶ <sup>de</sup>	۲/۲ <sup>j</sup>	۳/۷ <sup>ef</sup>
زئولیت - آهن ۵٪	۶/۹ <sup>h</sup>	۳۳ <sup>a</sup>	۱۸ <sup>cd</sup>	۴/۵ <sup>f</sup>	۷/۴ <sup>d</sup>
زئولیت - آهن ۱۰٪	۶/۶ <sup>j</sup>	۳۳/۵ <sup>abc</sup>	۲۰ <sup>ab</sup>	۵/۴ <sup>e</sup>	۷/۱ <sup>d</sup>
زئولیت - آهن ۱۵٪	۶/۳ <sup>k</sup>	۳۰ <sup>cd</sup>	۲۰/۳ <sup>a</sup>	۳/۱ <sup>h</sup>	۱۰/۹ <sup>bc</sup>
بتنویت - آهن ۱٪	۷ <sup>gh</sup>	۲۲ <sup>hij</sup>	۱۸/۸ <sup>bc</sup>	۱/۵ <sup>k</sup>	۰/۳ <sup>h</sup>
بتنویت - آهن ۵٪	۶/۹ <sup>h</sup>	۱۹/۵ <sup>k</sup>	۱۵ <sup>ef</sup>	۰/۸ <sup>l</sup>	۱ <sup>h</sup>
بتنویت - آهن ۱۰٪	۶/۸ <sup>gh</sup>	۱۴/۵ <sup>l</sup>	۱۸ <sup>c</sup>	۰/۴ <sup>m</sup>	۱/۲ <sup>gh</sup>
بتنویت - آهن ۱۵٪	۶/۷ <sup>i</sup>	۲۶ <sup>efg</sup>	۲۰ <sup>a</sup>	۰/۱ <sup>m</sup>	۰/۲ <sup>h</sup>

در هر ستون اعدادی که دارای حروف مشترک هستند، براساس آزمون LSD تفاوت معنی دار ندارند.

کمتر از آستانه غلظت بحرانی آن بود و در غلظت آنها در محدوده بدون خطر قرار داشت (۱).

### تأثیر افزودن رس‌های خام و اصلاح شده به خاک بر آرسنیک محلول و قابل تبادل با ارتوفسفات سدیم

آرسنیک محلول در تیمار شاهد برابر ۳/۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود. با اعمال سطوح مختلف بتنویت خام، مقدار آرسنیک محلول نسبت به شاهد به‌طور معنی‌داری افزایش یافت. با افزایش کاربرد بتنویت از سطح ۱٪ به ۱۵٪ حلالیت آرسنیک از ۴/۲ به ۱۳/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش یافت. روند تغییرات

غلظت آرسنیک محلول در سطوح مختلف زئولیت خام همانند بتنویت خام بود به‌طوری‌که با افزایش مقدار کاربرد زئولیت خام غلظت آرسنیک محلول افزایش یافت (جدول ۵). زئولیت خام و بتنویت خام به دلیل خواص قلیایی سبب افزایش pH محلول خاک شدند (جدول ۵). افزایش pH با کاهش مکان‌های تبادل آنیونی در خاک سبب دفع آرسنات از مکان‌های تبادل آنیونی شد. همچنین با افزایش pH خاک، گروه‌های هیدروکسیل افزایش یافته و سبب آزادسازی آرسنیک از مکان‌های تبادل آنیونی شد (۴). بوهن بیان کرد که با افزایش pH خاک، بارهای خالص منفی خاک افزایش یافته و پدیده دفع آنیونی نیز افزایش

کاهش داد (جدول ۵). احتمالاً با کاهش pH خاک، حلالیت آرسنات کلسیم و منیزیم افزایش یافته و آرسنات وارد محلول خاک شد. اما از طرف دیگر به علت ساختار ورقه‌ای و قابل انبساط بتونیت و افزایش فضای بین لایه‌ای آن، اکسی‌آنیون‌های آرسنیک به راحتی وارد بین لایه‌های بتونیت شده و با آهن پیوند تشکیل دادند. نتایج حاصل از کانی‌شناسی بتونیت بیانگر آن است که اصلاح بتونیت با آهن سبب افزایش فضای بین لایه‌ای آن شد (شکل ۱). بریگاتی و همکاران بیان کردند که ابعاد شبکه بتونیت سدیم و کلسیم‌دار در حالت معمولی ۹/۶ انگستروم و در حالت رطوبت ۱۰۰ درصد به ۲۰ انگستروم افزایش می‌یابد (۶). به نظر می‌رسد که مقدار آرسنات تثبیت شده توسط بتونیت اصلاح شده بیشتر از آرسنیک آزاد شده از آرسنات کلسیم و منیزیم بوده است. در خاک‌های تیمار شده با بتونیت اصلاح شده با آهن، مقدار آرسنیک استخراج شده با ارتوفسفات سدیم روی مکان‌های تبادل آنیونی همانند آرسنیک محلول به‌طور معنی‌داری نسبت به شاهد کاهش یافت (جدول ۵). احتمالاً آن بخش از آرسنات که با عصاره‌گیر ارتوفسفات سدیم قابل استخراج است، از طریق مکانیسم جذب الکترواستاتیک (تک‌دندانه‌ای و دودندانه‌ای) غیرمتحرک شده است و قابل برگشت به فاز محلول می‌باشد و آن بخش از آرسنات که از طریق تبادل لیگاندی (تک‌دندانه‌ای و دودندانه‌ای) غیرمتحرک شده است، غیرقابل برگشت به فاز محلول می‌باشد. سمپل و همکاران بیان کردند هنگامی که فسفر جذب شده بر روی سطوح هیدروکسیدهای آهن و آلومینیم تنها با یک هیدروکسیل پیوند داشته باشد، این پیوند تک‌دندانه‌ای و برگشت‌پذیر است ولی اگر با دو هیدروکسیل پیوند داشته باشد، پیوند دارای دو حالت دودندانه‌ای یا دو هسته‌ای بوده که برگشت‌ناپذیر است (۱۷). همچنین اسپارکس بیان کرد که تبادل لیگاندی یک نوع جذب اختصاصی بوده و برگشت‌ناپذیر است (۱۹). به نظر می‌رسد با توجه به خصوصیات مشابه فسفات و آرسنات، مکانیسم جذب آرسنیک بر روی هیدروکسیدهای آهن نیز مانند فسفر باشد. در همین راستا دیگر محققان گزارش

می‌یابد (۴). مقدار آرسنیک استخراج شده با ارتوفسفات سدیم روی مکان‌های تبادل آنیونی خاک‌های تیمار شده با سطوح مختلف بتونیت و زئولیت خام نسبت به شاهد به‌طور معنی‌داری کاهش یافت (جدول ۵). کاهش آرسنیک استخراج شده نشان‌دهنده این است که بتونیت و زئولیت خام، آرسنات را از فاز تبدلی وارد فاز محلول کردند. سطوح مختلف تیمار زئولیت اصلاح شده با آهن با وجود تغییر خصوصیات سطحی، آرسنیک محلول را نسبت به شاهد به‌طور معنی‌داری افزایش دادند. افزودن زئولیت اصلاح شده با آهن به خاک سبب کاهش pH محلول خاک (جدول ۵) شد. کاهش pH خاک سبب افزایش حلالیت آرسنات کلسیم و منیزیم در خاک شده و آرسنات وارد فاز محلول می‌شود (۱۶). از طرف دیگر بخش زیادی از آهن که روی مکان‌های تبادل کاتیونی داخلی زئولیت قرار گرفته است، قادر به تثبیت آرسنیک نیستند و فقط بخش کوچکی از آهن روی مکان‌های تبادل کاتیونی خارجی رس قادر به تثبیت آرسنیک هستند. میراندا و همکاران جذب گونه‌های مختلف آرسنیک در محلول‌های آبی را توسط زئولیت کلینوپتیلولایت مکزیکی و زئولیت کیهواها که هر دو با آهن اصلاح شده بودند، بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که زئولیت کیهواها به دلیل مکان‌های تبادل کاتیونی خارجی بیشتر و همچنین تفاوت در مقدار آهن توزیع شده روی شبکه رس، نسبت به زئولیت کلینوپتیلولایت آرسنیک بیشتری را از محلول‌های آبی حذف کرد (۱۳). بنابراین مقدار آرسنیک آزاد شده از انحلال آرسنات کلسیم و منیزیم بیشتر از آرسنیک تثبیت شده توسط زئولیت اصلاح شده بود. مقدار آرسنیک استخراج شده با ارتوفسفات سدیم روی مکان‌های تبادل آنیونی خاک‌های تیمار شده با سطوح ۱۰ و ۱۵ درصد زئولیت اصلاح شده با آهن نسبت به شاهد تفاوت معنی‌داری نداشت. بتونیت اصلاح شده با آهن بر خلاف سایر تیمارها، به‌طور معنی‌داری مقدار آرسنیک محلول در خاک را کاهش داد. سطح ۱۵ درصد بتونیت اصلاح شده با آهن، مقدار آرسنیک محلول را ۹۱ درصد کاهش داد (جدول ۵). بتونیت اصلاح شده با آهن pH محلول خاک را نیز

کردند که کاربرد آهن به صورت صفر ظرفیتی سبب کاهش غلظت آرسنیک در محلول خاک و شاخصاره گیاهان شده است (۱۱).

### تأثیر افزودن رس های خام و اصلاح شده به خاک بر فسفر محلول و قابل استخراج با بیکربنات سدیم

تغییرات فسفر محلول در خاک های تیمار شده همانند آرسنیک محلول بود. مقدار فسفر محلول خاک در تیمار شاهد ۱/۳۵ میلی گرم در کیلوگرم بود. فسفر محلول در خاک های تیمار شده با سطوح مختلف بنتونیت و زئولیت خام نسبت به شاهد به طور معنی داری کاهش یافت (جدول ۵). زئولیت خام و بنتونیت خام به دلیل افزایش pH خاک و گروه های هیدروکسیل سبب افزایش دفع فسفات و آزادسازی آن از مکان های تبادل خاک شدند. مقدار فسفر قابل استخراج با بیکربنات سدیم روی مکان های تبادل آنیونی در خاک های تیمار شده با سطوح مختلف بنتونیت و زئولیت خام نسبت به شاهد به طور معنی داری کاهش یافت (جدول ۵). کاهش فسفات استخراج شده نشان دهنده این است که بنتونیت و زئولیت خام فسفات از فاز تبدلی وارد فاز محلول کردند. مقدار فسفر محلول در خاک تیمار شده با زئولیت اصلاح شده با آهن نیز نسبت به شاهد به طور معنی داری افزایش پیدا کرد (جدول ۵). زئولیت اصلاح شده با آهن با کاهش pH محلول خاک سبب افزایش حلالیت کانی های فسفات مانند هیدروکسی آپاتیت و فسفات منیزیم  $[(Mg_2(PO_4)_2)]$  در خاک شده و فسفات وارد فاز محلول شد. لیندسی (۱۹۷۹) بیان کرد که با کاهش pH خاک حلالیت کانی های هیدروکسی آپاتیت و فسفات منیزیم  $[(Mg_2(PO_4)_2)]$  در خاک افزایش یافت (۱۲). از طرف دیگر به علت غیرفعال بودن ظرفیت تبادل کاتیونی داخلی زئولیت مقدار فسفات آزاد شده از انحلال کانی های هیدروکسی آپاتیت و فسفات منیزیم  $[Mg_2(PO_4)_2]$  بیشتر از فسفات تثبیت شده توسط زئولیت اصلاح شده بود. مقدار فسفر استخراج شده با بیکربنات سدیم روی مکان های تبادل آنیونی در خاک های تیمار شده با سطوح

۵ و ۱۰ درصد زئولیت اصلاح شده با آهن نسبت به شاهد تفاوت معنی داری نداشت (جدول ۵). زئولیت اصلاح شده، فسفات را با پیوندهای برگشت پذیر الکترواستاتیک تثبیت کرده است. بنتونیت اصلاح شده با آهن همانند آرسنیک، فسفات در محلول خاک را نیز نسبت به شاهد کاهش داد (جدول ۵). بنتونیت اصلاح شده با آهن همانند زئولیت اصلاح شده با کاهش pH محلول خاک سبب افزایش حلالیت کانی های فسفات مانند هیدروکسی آپاتیت و فسفات منیزیم  $[(Mg_2(PO_4)_2)]$  در خاک شده و فسفات وارد فاز محلول شد (۱۲). از طرف دیگر به علت ساختار ورقه ای و قابل انبساط بنتونیت و افزایش فضای بین لایه ای بنتونیت، مقدار فسفات آزاد شده از انحلال کانی های هیدروکسی آپاتیت و فسفات منیزیم  $[(Mg_2(PO_4)_2)]$  کمتر از فسفات تثبیت شده توسط بنتونیت اصلاح شده بود. در خاک تیمار شده با سطوح ۱، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد بنتونیت اصلاح شده با آهن، مقدار فسفر استخراج شده با بیکربنات سدیم روی مکان های تبادل آنیونی نسبت به شاهد به ترتیب ۳۱، ۴۱، ۵۶ و ۲۰ درصد کاهش یافت (جدول ۵). بنابراین بخشی از اکسی آنیون های فسفات که از طریق تبادل لیگاندی بر روی بنتونیت اصلاح شده با آهن تثبیت شده بودند، با آنیون بیکربنات نیز خارج نشدند.

### نتیجه گیری

برهمکنش آرسنیک و فسفر با تیمارهای مختلف و در شرایط آزمایشی مختلف یکسان بود. تیمارهای زئولیت خام و بنتونیت خام اثر معکوس بر تحرک آرسنیک در خاک داشتند و سبب افزایش آرسنیک محلول در خاک شدند. با وجود اصلاح رس زئولیت با آهن و تغییر خصوصیات سطحی آن، این رس نه تنها آرسنیک محلول در خاک را کاهش نداد، بلکه با افزایش حلالیت کانی های آرسناته در خاک سبب افزایش آرسنیک محلول در خاک شد. عامل اصلی عدم کارایی زئولیت اصلاح شده در تثبیت آرسنیک وجود ساختار غیر قابل انبساط آن و غیرفعال بودن آن بود.



میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. بنابراین در خاک تیمار شده با این جاذب غلظت قابل جذب فسفر در حد کفایت بود. نهایتاً سطح ۱ درصد وزنی بتونیت اصلاح شده با آهن به واسطه کاهش چشمگیر آرسنیک محلول و قابل استخراج با ارتوفسفات سدیم می‌تواند در کاربری‌های کشاورزی و منابع طبیعی برای مهار تحرک آرسنیک و ورود آن به آب‌های زیرزمینی و چرخه غذایی مورد استفاده قرار گیرد.

به‌علت تفاوت کانی‌شناسی زئولیت و بتونیت، بتونیت اصلاح شده نسبت به زئولیت اصلاح شده کارایی بیشتری در تثبیت آرسنیک داشت و آرسنیک محلول و تبادل را کاهش داد. در این مطالعه سطوح مختلف بتونیت اصلاح شده با آهن آرسنیک محلول و قابل استخراج با ارتوفسفات سدیم در خاک را کاهش داد و از طرف دیگر با وجود کاهش غلظت فسفات قابل استخراج با بیکربنات سدیم، غلظت آن بیش از ۱۰

#### منابع مورد استفاده

۱. استانداردهای آلودگی منابع خاک و راهنماهای آن، سازمان محیط زیست کشور. ۱۳۹۲. ص ۴۳-۸۵.
۲. کوهیان افضل، م. ۱۳۸۳. جذب آرسنیک توسط پنج نوع سبزیجات در دو خاک آلوده طبیعی و یک خاک تیمار شده با این عنصر، پایان‌نامه کارشناسی ارشد خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
۳. مهرزاد، ج. و دادستان، ا. ۱۳۹۰. تعیین منشأ و شاخص‌های آلودگی فلزی منابع آب و خاک و اثرات آن بر سیستم ایمنی جانداران جنوب باختر بیجار کردستان. مجموعه مقالات سی‌امین گردهمایی علوم زمین.
4. Bohn, H. L., R. A. Myer and G. A. O'Connor. 2002. Soil chemistry. (Ed.), Wiley. com.
5. Boisson, J., A. Ruttens, 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.
6. Brigatti, MF, E Galan and BKG Theng. 2006. Structures and mineralogy of clay minerals. Developments in Clay Science 1: 19-86.
7. Chen, C., L. Hsu, C. Tseng, Y. Hsueh and H. Chiou. 1999. Emerging epidemics of arseniasis in Asia. Arsenic Exposure and Health Effects (Chappell WR, Abemathy CO, Calderon RL, eds). New York: Elsevier Science 113-121.
8. Cox, M. and J. Kovar. 2001. Soil arsenic effects on canola seeding growth and ion uptake. Communications in Soil Science and Plant Analysis 32: 107-117.
9. 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.
10. Kim, J. Y., A. P. Davis and K. W. Kim. 2003. Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron. Env. Sci. Tec. 37: 189-195.
11. Kumpiene, J., S. Ore, G. Renella, M. Mench, A. Lagerkvist and C. Maurice. 2006. Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. Environ. Pollut. 144: 62-69.
12. Lindsay, W. L. 1979. Chemical equilibria in soils. (Ed.), John Wiley and Sons Ltd.
13. Macedo-Miranda, M. & M. Olguín. 2007. Arsenic sorption by modified clinoptilolite-heulandite rich tuffs. J. Incl. Phenom. Macro. 59: 131-142.
14. Mosaferi, M., M. Yunesion, A. Mesdaghinia, A. Naidu, S. Nasser, A. Mahvi, M. Ahmed, M. Ali and Z. Adeel. 2003. Arsenic occurrence in drinking water of IR of Iran: the case of Kurdistan Province. In Fate of arsenic in the environment. Dhaka: BUET-UNU International Symposium, International Training Network Centre, Bangladesh University of Engineering and Technology, United Nations University, Tokyo, 1-6.
15. Mukherjee, A., M. K. Sengupta, M. A. Hossain, S. Ahamed, B. Das, B. Nayak, D. Lodh, M. M. Rahman and D. Chakraborti. 2006. Arsenic contamination in groundwater: a global perspective with emphasis on the Asian scenario. J. Health. Popul. Nu. 24: 142-163.
16. Robins, RG. 1981. The solubility of metal arsenates. Metall. Trans 12: 103-109.
17. Sample, E., R. Soper and G. Racz. 1980. Reactions of phosphate fertilizers in soils. The role of phosphorus in agriculture, PP: 263-310.
18. Sarkar, B., R. Naidu, M. M. Rahman, M. Megharaj and Y. Xi. 2012a. Organoclays reduce arsenic bioavailability and bioaccessibility in contaminated soils. J Soils and Sediments, 12: 704-712.

19. Sparks, D. L. 2003. Environmental soil chemistry. Access Online via Elsevier.
20. 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.
21. Tseng, W. P. 1977. Effects and dose-response relationships of skin cancer and blackfoot disease with arsenic. *Envirov. Health. Persp*, 19, 109.
22. Westerman, R. L. 1990. Soil testing and plant analysis. (Ed.), Soil Science Society of America, Inc.
23. Wingenfelder, U. 2004. Sorption of metals by natural and modified zeolite. Ph.D Dissertation, ETH, Zurich.
24. Yusof, A., N. Idris, N. A. Malek and A. K. Wood. 2009. Use of granulated modified zeolite Y for the removal of inorganic arsenic and selenium species. *J. Radioanal. Nucl. Ch.* 281: 269-272.