

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تعه‌دنامه‌ی اصالت اثر و رعایت حقوق دانشگاه

تمامی حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج، ابتکارات، اختراعات و نوآوری‌های ناشی از انجام این پژوهش، متعلق به دانشگاه محقق اردبیلی می‌باشد. نقل مطلب از این اثر، با رعایت مقررات مربوطه و با ذکر نام دانشگاه محقق اردبیلی، نام استاد راهنما و دانشجو بلامانع است.

اینجانب **مریم پزشکی** دانش‌آموخته‌ی مقطع کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی کشاورزی علوم خاک گرایش شیمی و حاصلخیزی خاک دانشکده‌ی فناوری کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه محقق اردبیلی به شماره‌ی دانشجویی ۹۰۳۳۴۳۳۱۰۲ که در تاریخ از پایان‌نامه‌ی تحصیلی خود تحت عنوان "اثر کربنات و سیلیکات بر جذب سطحی آرسنیک (آرسنات) روی خاک" دفاع نموده‌ام، متعهد می‌شوم که:

- (۱) این پایان‌نامه را قبلاً برای دریافت هیچ‌گونه مدرک تحصیلی یا به عنوان هرگونه فعالیت پژوهشی در سایر دانشگاه‌ها و مؤسسات آموزشی و پژوهشی داخل و خارج از کشور ارائه نموده‌ام.
- (۲) مسؤلیت صحت و سقم تمامی مندرجات پایان‌نامه‌ی تحصیلی خود را بر عهده می‌گیرم.
- (۳) این پایان‌نامه، حاصل پژوهش انجام شده توسط اینجانب می‌باشد.
- (۴) در مواردی که از دستاوردهای علمی و پژوهشی دیگران استفاده نموده‌ام، مطابق ضوابط و مقررات مربوطه و با رعایت اصل امانتداری علمی، نام منبع مورد استفاده و سایر مشخصات آن را در متن و فهرست منابع و مآخذ ذکر نموده‌ام.
- (۵) چنانچه بعد از فراغت از تحصیل، قصد استفاده یا هرگونه بهره‌برداری اعم از نشر کتاب، ثبت اختراع و ... از این پایان‌نامه را داشته باشم، از حوزه‌ی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه محقق اردبیلی، مجوزهای لازم را اخذ نمایم.
- (۶) در صورت ارائه‌ی مقاله‌ی مستخرج از این پایان‌نامه در همایش‌ها، کنفرانس‌ها، سمینارها، گردهمایی‌ها و انواع مجلات، نام دانشگاه محقق اردبیلی را در کنار نام نویسندگان (دانشجو و اساتید راهنما و مشاور) ذکر نمایم.
- (۷) چنانچه در هر مقطع زمانی، خلاف موارد فوق ثابت شود، عواقب ناشی از آن (منجمله ابطال مدرک تحصیلی، طرح شکایت توسط دانشگاه و ...) را می‌پذیرم و دانشگاه محقق اردبیلی را مجاز می‌دانم با اینجانب مطابق ضوابط و مقررات مربوطه رفتار نماید.

نام و نام خانوادگی دانشجو: **مریم پزشکی**

امضا

تاریخ





دانشکده‌ی فناوری کشاورزی و منابع طبیعی

گروه آموزشی علوم خاک

پایان‌نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی علوم خاک - گرایش شیمی و حاصلخیزی خاک

### عنوان:

اثر کربنات و سیلیکات بر جذب سطحی آرسنیک (آرسنایت) روی خاک

استاد راهنما:

دکتر اسماعیل گلی کلانپا

استاد مشاور:

دکتر محمدحسین داوودی

پژوهشگر:

مریم پزشکی

تابستان ۱۳۹۲



دانشکده‌ی فناوری کشاورزی و منابع طبیعی

گروه آموزشی علوم خاک

پایان نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی علوم خاک - گرایش شیمی و حاصلخیزی خاک

### عنوان:

اثر کربنات و سیلیکات بر جذب سطحی آرسنیک (آرسنایت) روی خاک

پژوهشگر:

مریم پزشکی

ارزیابی و تصویب شده‌ی کمیته‌ی داوران پایان نامه با درجه‌ی .....

نام و نام خانوادگی	مرتبه‌ی علمی	سمت	امضاء
دکتر اسماعیل گلی کلانپا	استادیار	استاد راهنما و رییس کمیته‌ی داوران	
دکتر محمدحسین داوودی	استادیار	استاد مشاور	

شهریور ۱۳۹۲

## تقدیم به :

پدر و مادر عزیزم

آنان که وجودم جز هدیه وجودشان نیست

و همسرم

اسطوره زندگیم، پناه خستگی و امید بودنم

# سپاسگزاری:

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند. و سلام و دورد بر محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان وامدار وجودشان است؛ و نفرین پیوسته بر دشمنان ایشان تا روز رستاخیز...

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم. اما از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین می کند و سلامت امانت هایی را که به دستش سپرده اند، تضمین؛ بر حسب وظیفه و از باب " من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عزّ و جلّ " :

از پدر و مادر عزیزم... این دو معلم بزرگوارم... که همواره بر کوتاهی و درشتی من، قلم عفو کشیده و کریمانه از کنار غفلت هایم گذشته اند و در تمام عرصه های زندگی یار و یابوری بی چشم داشت برای من بوده اند؛

از استاد صبور و با تقوا؛ جناب آقای دکتر اسماعیل گلی کلانپا که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ نمودند و زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند. از جناب آقای دکتر محمدحسین داوودی که زحمت مشاوره این پایان نامه را در حالی متقبل شدند که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی رسید؛ و همچنین از جناب آقای مهندس انوار کمال تشکر و قدردانی را دارم.

باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

نام خانوادگی دانشجو: پزشکی	نام: مریم
عنوان پایان‌نامه: اثر کربنات و سیلیکات بر جذب سطحی آرسنیک (آرسنات) روی خاک	
استاد راهنما: دکتر اسماعیل گلی کلانپا	استاد مشاور: دکتر محمدحسین داوودی
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: مهندسی کشاورزی - علوم خاک
گرایش: شیمی و حاصلخیزی خاک	دانشگاه: محقق اردبیلی
دانشکده: فناوری کشاورزی و منابع طبیعی	تاریخ دفاع: تعداد صفحات:
چکیده:	
<p>آرسنیک از اکسی‌آنیونهای سمی و خطرناک برای محیط‌زیست و انسان می‌باشد که در طبیعت به دو شکل آرسنات (<math>AsO_4^{3-}</math>) و آرسنیت (<math>AsO_3^{3-}</math>) وجود دارد. وجود خاک‌های آلوده به آرسنیک در شمال غرب مشگین‌شهر گزارش شده است. بنابراین، در این پژوهش جذب سطحی آرسنیت و آرسنات روی خاکهای آهکی در سیستم تک یونی و در حضور اسید سیلیسیک و کربنات مطالعه شد. همچنین، اثر شرایط محیطی نظیر قدرت یونی و حضور یون کلسیم در غیرمتحرک‌سازی آرسنیک بررسی شد. بدین منظور، سه نمونه خاک با طیف بافتی متفاوت انتخاب و جذب سطحی آرسنیت در دامنه غلظتی ۰-۶ میلی‌گرم در لیتر و آرسنات نیز در دامنه غلظتی ۰-۱۲ میلی‌گرم در لیتر در سه سطح اسید سیلیسیک (۰، ۰/۵ و ۱ میلی‌مولار) مطالعه شد. همچنین تاثیر قدرت‌های یونی مختلف در رفتار جذبی آرسنات و آرسنیت در سه غلظت ۰/۰۱، ۰/۱۰ و ۰/۵۰ مولار کلرید سدیم و اثر کلسیم در سه سطح ۰، ۰/۰۵ و ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم در دو نمونه خاک سبک و سنگین بافت بررسی شد. از مدل‌های لانگ‌مویر، فروندلیچ، لانگ‌مویر-فروندلیچ و مدل‌های خطی لانگ‌مویر و فروندلیچ به منظور توصیف میزان آرسنیک باقیمانده در فاز محلول استفاده شد. نتایج نشان داد که جذب سطحی آرسنیت و آرسنات با افزایش غلظت اولیه در فاز محلول افزایش پیدا کرده و در نهایت به حداکثر جذب سطحی نزدیک می‌شود. در حضور اسید سیلیسیک جذب سطحی آرسنیک (V و III) اندکی کاهش یافت. به عبارت دیگر، در حضور اسید سیلیسیک غلظت آرسنیت و آرسنات در فاز محلول اندکی افزایش یافت که این افزایش در خاک سبک بافت بیشتر از خاکهای سنگین بافت بود. با توجه به pH قلیایی خاکهای مورد مطالعه (حدود ۸) آرسنیت در این خاکهای با انرژی بیشتری نگهداری شده و در نتیجه اسید سیلیسیک رقابت ضعیفی با آرسنیت دارد. مدل‌سازی داده‌های جذب سطحی نشان داد که هر دو مدل لانگ‌مویر و لانگ‌مویر-فروندلیچ بدلیل ضریب تبیین بالاتر و اشتباه استاندارد برآورد پایین‌تر قادراند داده‌های جذب سطحی آرسنیت را در حضور و عدم حضور اسید سیلیسیک پیش‌بینی کنند. همچنین، مقایسه مدل‌سازی با استفاده از فرم خطی معادلات لانگ‌مویر و فروندلیچ نشان داد که روش حداقل مربعات نسبت به روش فرم خطی بهتر داده‌ها را مدل‌سازی می‌کند. نتایج مطالعه تاثیر قدرت یونی و غلظت کلسیم در جذب سطحی آرسنیت و آرسنات نشان داد که با افزایش قدرت یونی و غلظت کلسیم جذب سطحی آرسنات و آرسنیت افزایش می‌یابد که این اثر در خاک سبک بافت بیشتر از خاک سنگین بافت می‌باشد.</p>	
کلید واژه‌ها: آرسنیک، اسید سیلیسیک، همدماهای جذب سطحی، قدرت یونی، معادله لانگ‌مویر	



شماره و عنوان مطالب	صفحه
---------------------	------

فصل اول: مقدمه

۱-۱- مقدمه .....	۲
۲-۱- ضرورت انجام تحقیق .....	۵
۳-۱- اهداف تحقیق .....	۷

فصل دوم: بررسی منابع

۱-۲- شیمی آرسنیک (III) و (V) در طبیعت .....	۹
۲-۲- اثرات آرسنیک روی گیاهان، حیوانات و انسان .....	۱۰
۳-۲- پراکندگی آرسنیک در ایران و جهان .....	۱۲
۱-۳-۲- مناطق آلوده ی جهان .....	۱۳
۲-۳-۲- مناطق آلوده ایران .....	۱۴
۴-۲- منابع ورود آرسنیک به سیستم های طبیعی .....	۱۴
۵-۲- واکنش های کنترل کننده زیست پویایی آرسنیک در خاک .....	۱۵
۵-۲- ۱- مکانیسم برهمکنش آرسنیک با خاک و اجزاء آن .....	۱۵
۵-۲- ۱-۱- انحلال و رسوب .....	۱۵
۵-۲- ۲-۱- جذب سطحی و رهاسازی .....	۱۷
۵-۲- ۲-۵- اثر عوامل محیطی بر زیست فرآهمی آرسنیک .....	۱۸
۵-۲- ۲-۱- حضور یونهای رقابت کننده .....	۱۸
۵-۲- ۲-۲- pH .....	۲۰
۵-۲- ۳-۲- Eh .....	۲۱

- ۲۲-۶-۲- برهمکنش آرسنیک با خاک و اجزا آن ..... ۲۲
- ۲۲-۶-۲-۱- خاک ..... ۲۲
- ۲۲-۶-۲-۲- اکسیدهای و هیدروکسیدهای آهن و منگنز ..... ۲۲
- ۲۳-۶-۲-۳- رسها ..... ۲۳
- ۲۵-۶-۲-۴- ماده آلی ..... ۲۵
- ۲۶-۷-۲- معادلات مورد استفاده ..... ۲۶

### فصل سوم: مواد و روشها

- ۲۸-۱-۳- نمونه برداری و آماده سازی نمونه‌های خاک ..... ۲۸
- ۲۸-۲-۳- تعیین خصوصیات فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک ..... ۲۸
- ۲۸-۳-۳- تهیه محلول‌ها ..... ۲۸
- ۲۹-۴-۳- بررسی زمان تعادل جذب سطحی ..... ۲۹
- ۲۹-۵-۳- همدمای جذب سطحی آرسنات (As (III) در حضور اسید سیلیسیک ..... ۲۹
- ۳۰-۶-۳- همدمای جذب سطحی آرسنات (As (V) در حضور سیلیسیک اسید ..... ۳۰
- ۳۱-۷-۳- همدمای جذب سطحی آرسنات در حضور کربنات ..... ۳۱
- ۳۱-۸-۳- آهن متبلور قابل استخراج با سترات دی تیونات ..... ۳۱
- ۳۲-۹-۳- اندازه‌گیری آهن قابل استخراج توسط اگزالات آمونیوم ..... ۳۲
- ۳۲-۱۰-۳- اندازه‌گیری آرسنیک معادل کل (قابل استخراج با اسید نیتریک ۴ نرمال) ..... ۳۲
- ۳۲-۱۱-۳- اندازه‌گیری جذب سطحی آرسنات و آرسنات در قدرت های یونی مختلف ..... ۳۲
- ۳۳-۱۲-۳- ارزیابی توانایی مدل‌های مختلف جذب سطحی در توصیف داده‌های بدست آمده ..... ۳۳
- ۳۳-۱-۱۲-۳- استفاده از فرم خطی ..... ۳۳
- ۳۴-۲-۱۲-۳- روش حداقل مربعات (فرم غیرخطی) (NLLS) ..... ۳۴
- ۳۴-۱-۲-۱۲-۳- معادله لانگمویر ..... ۳۴
- ۳۵-۲-۲-۱۲-۳- معادله فروندلیچ ..... ۳۵

۳-۱۲-۳- معادله لانگمویر-فروندلیچ ..... ۳۵

۳-۱۲-۴- معادله لانگمویر دو سطحه ..... ۳۶

### فصل چهارم: نتایج و بحث

۴-۱- خصوصیات خاک ..... ۳۹

۴-۲- سنتتیک جذب ..... ۴۰

۴-۳- اثر اسید سیلیسیک و غلظت اولیه آرسنایت بر ظرفیت جذب سطحی خاک ..... ۴۱

۴-۴- مدل سازی جذب سطحی آرسنایت در حضور و عدم حضور اسید سیلیسیک ..... ۴۴

۴-۵- اثر رقابتی سیلیسیک اسید روی جذب سطحی آرسنیک (V) ..... ۴۶

۴-۶- مدل سازی داده های جذب سطحی آرسنیک (V) در حضور و عدم حضور اسید سیلیسیک ..... ۴۹

۴-۷- مقایسه مدل سازی خطی و غیرخطی داده ها ..... ۵۲

۴-۸- اثر غلظت اولیه آرسنایت در رهاسازی آرسنات و فسفر بومی خاک ..... ۵۳

۴-۹- اثر غلظت اولیه آرسنات در رهاسازی فسفر بومی خاک ..... ۵۶

۴-۱۰- اثر رقابتی کربنات روی جذب سطحی آرسنیک (V) ..... ۵۷

۴-۱۱- تاثیر قدرت یونی در جذب سطحی آرسنایت و آرسنات ..... ۶۰

۴-۱۲- تاثیر  $\text{CaCl}_2$  بر جذب سطحی آرسنایت در قدرت یونی ۰.۱ مولار  $\text{NaCl}$  ..... ۶۳

۴-۱۳- تاثیر  $\text{CaCl}_2$  بر جذب سطحی آرسنات در قدرت یونی ۰.۱ مولار  $\text{NaCl}$  ..... ۶۵

۴-۱۴- مقایسه جذب سطحی آرسنات و آرسنایت در خاک ..... ۶۷

نتیجه گیری و پیشنهادات ..... ۶۹

فهرست منابع و مآخذ ..... ۷۱

## فهرست جدول‌ها

شماره و عنوان جدول	صفحه
جدول ۴-۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه های خاک	۳۹
جدول ۴-۲- پارامترهای ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ در خصوص جذب آرسنیت در حضور اسیدسیلیسیک بر روی خاک	۴۵
جدول ۴-۳- پارامترهای معادلات لانگمویر- فروندلیچ در خصوص جذب آرسنیت در حضور اسیدسیلیسیک بر روی خاک	۴۵
جدول ۴-۴- پارامترهای همدماهای لانگمویر و فروندلیچ در خصوص جذب آرسنیک(V) در حضور اسیدسیلیسیک در خاک	۵۱
جدول ۴-۵- پارامترهای معادلات لانگمویر- فروندلیچ در خصوص جذب آرسنیک (V) در حضور اسیدسیلیسیک بر روی خاک	۵۱
جدول ۴-۶- پارامترهای معادلات خطی لانگمویر و فروندلیچ در خصوص جذب آرسنات در حضور اسیدسیلیسیک بر روی خاک	۵۲

## فهرست شکل ها

شماره و عنوان شکل	صفحه
شکل ۳-۱- نمونه‌ای از فایل Spreadsheet برای محاسبه پارامترهای معادلات غیر خطی.....	۳۷
شکل ۴-۱- سنتتیک جذب آرسنیک روی خاک .....	۴۱
شکل ۴-۲- ایزوترم جذب سطحی رقابتی آرسنات با اسید سیلیسیک.....	۴۳
شکل ۴-۳- همدمای جذب سطحی رقابتی آرسنات با اسید سیلیسیک.....	۴۷
شکل ۴-۴- مدل‌سازی همدمای جذب سطحی آرسنات با اسیدسیلیسیک توسط مدل‌های خطی و حداقل مربعات معادلات لانگمویر و فروندلیچ در خاک شماره ۲.....	۵۳
شکل ۴-۵- تاثیر آرسنات در آزادسازی فسفر و آرسنیک بومی خاک .....	۵۵
شکل ۴-۶- اثر غلظت‌های مختلف آرسنیک (V) در آزادسازی فسفر بومی خاک .....	۵۶
شکل ۴-۷- همدمای جذب سطحی رقابتی آرسنات با کربنات در خاک .....	۵۹
شکل ۴-۸- اثر قدرت یونی (۰.۰۱، ۰.۱ و ۰.۵ NaCl) بر جذب سطحی آرسنات روی خاک .....	۶۱
شکل ۴-۹- اثر قدرت یونی (۰.۰۱، ۰.۱ و ۰.۵ NaCl) بر جذب سطحی آرسنات روی خاک.....	۶۳
شکل ۴-۱۰- اثر غلظت‌های مختلف کلسیم کلرید (۰، ۰/۰۰۵ و ۰/۰۱ مولار) بر جذب سطحی آرسنات روی خاک.....	۶۵
شکل ۴-۱۱- اثر غلظت‌های مختلف کلسیم کلراید (۰، ۰/۰۰۵ و ۰/۰۱ مولار) بر جذب سطحی آرسنات روی خاک.....	۶۷
شکل ۴-۱۲- جذب سطحی آرسنات و آرسنات روی خاک .....	۶۹

# فصل اول:

## مقدمه

## ۱-۱- مقدمه

یکی از مهم‌ترین خطراتی که اکوسیستم‌های طبیعی و انسانی را تهدید می‌کند آلودگی منابع آب و خاک توسط فلزات سنگین و سمی است. وجود این آلاینده‌ها سبب ایجاد تغییرات بنیادی در اکوسیستم‌ها شده و با ورود به چرخه‌ی زیستی می‌تواند اثرات مخرب زیست‌محیطی را به دنبال داشته باشد. آرسنیک یکی از این فلزات سنگین می‌باشد که در اثر مصرف ترکیبات آرسنیک‌دار (قاج‌کش‌ها و ...) و همچنین هوازدگی اکسیدها و حل شدن کانی‌های حاوی آرسنیک می‌تواند باعث آلودگی منابع آب و خاک شود (باگلا و همکاران<sup>۱</sup>، ۱۹۹۶).

آرسنیک از اکسی‌انیونهای سمی و خطرناک برای محیط زیست می‌باشد. آرسنیک در محیط با ظرفیت‌های (۰، -۳، +۳، +۵) دیده می‌شود (کاتر<sup>۲</sup>، ۱۹۹۲). این عنصر در محیط به صورت ترکیبات اسید آرسنوس ( $H_3AsO_3$ )، اسید آرسنیک ( $H_3AsO_4$ )، آرسنیت ( $AsO_3^{3-}$ )، آرسنات ( $AsO_4^{3-}$ )، متیل آرسنیک اسید ( $CH_4H_3AsO_3$ ) و دی متیل آرسنیک اسدیک ( $(CH_4)_2H_3AsO_3$ ) دیده می‌شود (بودک و همکاران<sup>۳</sup>، ۱۹۹۸). آرسنات ( $As^{5+}$ ) و آرسنیت ( $As^{3+}$ ) دو فرم غالب و عمده آرسنیک در طبیعت می‌باشد که هر دو برای انسان و حیوان سمی بوده و از طرف سازمان بهداشت جهانی (WHO) و حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) سرطان‌زا شناخته شده‌اند. در این میان، آرسنیت ( $As^{3+}$ ) سمی‌تر از آرسنات ( $As^{5+}$ ) می‌باشد (اسمدلی و کینیبورگ<sup>۴</sup>، ۲۰۰۰).

زیست‌فرآهمی و تحرک آرسنیک در خاکها و محیط‌های آبی توسط واکنشهای مختلفی نظیر اکسیداسیون- احیا، pH، قدرت یونی، غلظت اولیه یون، انحلال - رسوب و جذب - رهاسازی کنترل می‌شود. در این میان، واکنشهای جذب سطحی و رهاسازی نقش بسیار مهمی در حرکت آرسنیک در

<sup>1</sup> Bagla et al.

<sup>2</sup> Cutter

<sup>3</sup> Bodek et al.

<sup>4</sup> Smedley and Kinniburgh

طبیعت بازی می‌کند. در حقیقت، محل‌های جذب سطحی فاز جامد خاک مانند مخزنی عمل می‌کنند که بسته به تغییر غلظت آرسنیک محلول، آرسنیک را به محلول خاک رها یا از آن جذب می‌کنند. به عبارت دیگر، آرسنیک جذب سطحی شده، آرسنیک موجود در محلول خاک را بافر می‌کند. بنابراین، اطلاع از واکنش‌های جذب سطحی آرسنیک اطلاعات مفیدی در خصوص ورود آرسنیک به فاز محلول و به تبع آن آلودگی آب‌های زیرزمینی ارائه می‌کند.

تحرک و پویایی آرسنیک در طبیعت علاوه بر تاثیرپذیری از برهمکنش آن با سطوح کلوییدهای خاک، از حضور لیگاند‌هایی که برای مکان‌های جذبی روی سطح کانی‌ها با هم رقابت می‌کنند، نیز وابسته است (والتام و همکاران<sup>۱</sup>، ۲۰۰۲). در حالت کلی، اثر یک یون بر روی جذب سطحی یون دیگر می‌تواند خنثی، رقابتی یا تحریک‌کننده باشد. وجود این اثرات متقابل می‌تواند زیست‌فراهمی و پویایی عناصر غذایی و آلاینده‌ها را در خاک و آب تحت تاثیر قرار دهد (لوپز و همکاران<sup>۲</sup>، ۱۹۸۶؛ مارتینز و همکاران<sup>۳</sup>، ۱۹۹۸). آرسنیک، (بی)کربنات، کلسیم و سیلیسیم (سیلیسیک اسید) بطور همزمان در اکثر خاک‌ها و رسوبات حضور دارند و نقش مهمی در تولید محصول و کیفیت محیط‌زیست ایفا می‌کنند. این یون‌ها و مولکول‌ها در مقادیر مختلف در خاک یافت می‌شوند و میل ترکیبی متفاوتی با سطح ذرات خاک دارند. یون‌های فوق معمولاً توسط مکانیسم تبادل لیگاندی با سطح واکنش می‌دهند (تجیدور و آندرسون<sup>۴</sup>، ۱۹۹۰؛ آرای و اسپارکس<sup>۵</sup>، ۲۰۱۱؛ وینجا و اسچولدیس<sup>۶</sup>، ۲۰۱۱؛ هایمسترا و همکاران<sup>۷</sup>، ۲۰۰۴). در این مکانیسم، یون‌ها یک یا دو لیگاند خود را با سطح کانی به اشتراک می‌گذارند. این فرآیند بیانگر وجود واکنش‌های شیمیایی در سطح و رقابت بین یون‌های موجود برای واکنش با گروه‌های عامل سطحی

---

<sup>1</sup> Waltham et al.

<sup>2</sup> Lopez et al.

<sup>3</sup> Martinez et al.

<sup>4</sup> Tejedor and Anderson

<sup>5</sup> Arai and Sparcs

<sup>6</sup> Wijnja and Schulthess

<sup>7</sup> Hiemstra et al.



می‌باشد. بنابراین، غلظت آرسنیک محلول ممکن است تحت تاثیر یون‌های رقابت کننده مانند فسفات، سیلیکات و کربنات قرار گیرد.

آنیون‌های سیلیکات و کربنات نیز به طور طبیعی در خاک‌ها و سایر محیط‌های طبیعی به وفور یافت می‌شوند. سیلیسیم در طی هوازدگی کانی‌های حاوی آن آزاد می‌شود. گونه غالب آن در محلول‌های طبیعی اسید سیلیسیک،  $H_4SiO_4^0(aq)$  است (لیندزی<sup>۱</sup>، ۱۹۷۹). تحقیقات نشان داده است که اسید سیلیسیک اثر قابل توجهی بر روی پویایی آنیون‌هایی نظیر کرومات (گارمان و همکاران<sup>۲</sup>، ۲۰۰۴) و بورات (گلی، ۱۳۸۹) دارد. اسید سیلیسیک مانند آرسنیک میل ترکیبی زیادی به سطح کلویدهای خاک داشته و با گروه‌های عاملی سطحی کمپلکس درون کره ای (Inner-sphere surface complexes) تشکیل می‌دهد. بخاطر میل ترکیبی زیاد و حضور فراوان در آب‌های طبیعی و محلول خاک (بطور معمول ۳۵-۵ میلی گرم در لیتر) (۱/۲۴ - ۰/۱۷ میلی‌مولار)، سیلیسیک اسید می‌تواند یک رقابت کننده در نظر گرفته شود. علاوه بر اسید سیلیسیک، یون‌های کربنات و بی‌کربنات نیز به مقدار زیاد در خاک‌های آهکی یافت می‌شوند و روی سطح کانیها جذب سطحی می‌شوند (پارفیت<sup>۳</sup>، ۱۹۸۷). کربنات جذب سطحی شده بر روی خصوصیات شیمیایی سطح مثل بار سطح (زلتنر و آندرسون<sup>۴</sup>، ۱۹۸۸؛ لومسدون و ایوان<sup>۵</sup>، ۱۹۹۴؛ اسپولدیس و همکاران، ۱۹۹۸) و جذب سطحی سایر یون‌ها (زاچارا و همکاران<sup>۶</sup>، ۱۹۸۷؛ وانگین و همکاران<sup>۷</sup>، ۱۹۹۴) اثر می‌گذارد. به رغم حضور و اهمیت  $CO_2$  محلول و گونه‌های آن در تمام سیستم‌های طبیعی، در بسیاری از مطالعات جذب سطحی یون‌ها اثر آن مورد غفلت قرار گرفته است (وینجا و اسپولدیس، ۲۰۰۲). همچنین، اثر احتمالی آن بر روی واکنش‌پذیری سطح اکسیدهای فلزی در جذب سطحی سایر آنیون‌های مهم بطور کامل بررسی نشده است (لومسدون و ایوان، ۱۹۹۴).

---

<sup>1</sup>Lindsay

<sup>2</sup> Garman et al.

<sup>3</sup> Parfit

<sup>4</sup>Zeltenr and Anderson

<sup>5</sup> Lumsdon and Ivan

<sup>6</sup> Zachara et al.

<sup>7</sup>Van geen et al.

## ۱-۲- ضرورت انجام تحقیق

بدلیل سمیت ویژه آرسنیک برای انسان و حیوانات و وجود مکانهای آلوده به آن، مطالعه دینامیک آرسنیک در طبیعت و خاک نظر محققان مختلفی را به خود جلب کرده است تا راهکاری در زمینه مدیریت آن ارائه نمایند. در این زمینه، مطالعات مختلفی به منظور بررسی رفتار جذب سطحی آرسنیک روی خاکها و اجزا آن در سیستم تک یونی انجام گرفته است. برای مثال روی اکسیدهای آهن ( پیرس و مور<sup>۱</sup>، ۱۹۸۲؛ فندورف و همکاران<sup>۲</sup>، ۱۹۹۷)، اکسیدهای آلومینیوم ( اندرسون و همکاران، ۱۹۷۵؛ ایکس یو و همکاران<sup>۳</sup>، ۱۹۹۱)، اکسیدهای منگنز ( اسکارسون و همکاران<sup>۴</sup>، ۱۹۸۳)، کانیه‌های رسی فیلوسیلیکاته (فروست و گریفین<sup>۵</sup>، ۱۹۷۷؛ گلدبرگ و گلوبیگ<sup>۶</sup>، ۱۹۸۸) و روی کربنات کلسیم (گلدبرگ و گلوبیگ، ۱۹۸۸).

محمود و همکاران<sup>۷</sup> (۲۰۰۹) بیان کردند که آهک خاک، آرسنیک را به وسیله‌ی تشکیل رسوب جذب می‌کند. در مطالعه دیگری که عسگری و همکاران (۱۳۸۷) در مورد جذب آرسنیک توسط گرانول هیدروکسید آهن انجام دادند به این نتیجه رسیدند که می‌توان این جاذب را برای مناطق آلوده کشور استفاده نمود. آلومینای فعال نیز میتواند به عنوان یک جاذب مطمئن در حذف آرسنیک از آب آشامیدنی به کار رود ( مسافری و مصداقی‌نیا، ۱۳۸۴). در تحقیق دیگری که سو و همکاران<sup>۸</sup> در سال ۲۰۰۸ جهت بررسی جذب و واجدبی آرسنات و آرسنیت روی کلسیت انجام دادند، نتایج نشان داد که به مقدار کم یا

---

<sup>1</sup> Pierce and Moore

<sup>2</sup>Fendorf et al.

<sup>3</sup> Xu et al.

<sup>4</sup> Oscarson et al.

<sup>5</sup> Frost and Griffin

<sup>6</sup> Goldberg and glaubig

<sup>7</sup> Mehmood et al.

اصلاً هیچ آرسنیتی در مدت ۲۴ ساعت که غلظت اولیه آرسنیک (۰/۶۷ میکروگرم) است، روی کلسیت جذب نمی‌شود، در مقابل آرسنات به طور وسیع روی کلسیت جذب می‌شود، همچنین واجد ذبی آرسنات از کلسیت در مدت یک ساعت سریع و کامل می‌باشد.

خاک یک محیط پیچیده است که در آن یونهای مختلف با میل ترکیبی متفاوت حضور دارند. اسید سیلیسیک و کربنات از جمله یونهایی هستند که در محلول خاک حضور دارند و می‌توانند روی پویایی آرسنیک در محلول خاک تاثیر بگذارند. علی‌رغم نقش بسیار مهم یونهای رقابت کننده در زیست‌فراهمی آرسنیک مطالعات بسیار محدودی در این زمینه انجام گرفته است.

یکی از مناطق آلوده به آرسنیک روستاهای اطراف مشگین‌شهر می‌باشد. برای مثال طلایی و همکاران (۱۳۸۸) با مقایسه مقادیر به دست آمده از خاک و آبهای منطقه دوست بیگلو (شمال مشگین شهر) با استانداردهای جهانی عناصر، افزایش چند ده برابری عنصر آرسنیک را در خاکها و آبهای سطحی و زیرسطحی این منطقه نشان دادند.

در مطالعه دیگری که طلایی و پیروان (۱۳۸۶) در بررسی نقش مناطق معدنی شمال مشگین‌شهر بر میزان آلودگی خاکها به عنصر آرسنیک انجام دادند بیان کردند که منشا اصلی آرسنیک در خاکهای منطقه مورد مطالعه کانیهای فلزی مختلف از جمله پیریت، کالکوپیریت، گالن و اسفالریت بوده و از طریق آب آشامیدنی و گیاهان وارد چرخه غذایی دام و انسان‌ها می‌شود. براساس استانداردهای ارائه شده توسط UK (۱۹۷۷ و ۱۹۸۰) ۳۹/۲٪ از خاکها با آلودگی ضعیف، ۳۲/۸٪ با آلودگی متوسط و ۵/۴٪ با آلودگی شدید مشخص شده است.

در بررسی رفتار زیست محیطی آرسنیک در نمونه‌های خاک و آب برداشت شده از مناطق کانی-سازی و دگرسانی شمال غرب مشگین‌شهر، غلظت زیاد آرسنیک در آب (بالای ۱۰۰ ppm) و خاک (بالای ۱۰۰ ppm) نگران کننده است ( صفاری، مهرابی و میرسجادی، بی‌تا). با این وجود اطلاعات محدودی درباره تاثیر یونهای رقابت کننده روی زیست‌فراهمی آرسنیک در خاکهای مشگین‌شهر ارائه شده است.

### ۱-۳- اهداف تحقیق

با توجه به مطالب فوق، این پژوهش در نظر دارد تاثیر

شرایط محیطی نظیر غلظت اولیه آرسنایت و آرسنات روی جذب سطحی آن

مصرف مقادیر مختلف اسید سیلیسیک

افزودن مقادیر مختلف کربنات

را روی زیست‌فراهمی و پویایی آرسنیک در تعدادی از خاکهای آهکی منطقه شمالغرب مشگین‌شهر با

دامنه بافتی متفاوت مطالعه نماید.