

غیر متحرک سازی آرسنیک به وسیله ترکیبات آهن صفر و دوظرفیتی و زئولیت- آهن در خاک آلوده شده به آرسنیک

الهام ناصری^۱، عادل ریحانی تبار^{۲*}، شاهین اوستان^۳

۱. دانشجوی سابق کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشگاه تبریز

۲. استادیار گروه علوم خاک دانشگاه تبریز

۳. دانشیار گروه علوم خاک دانشگاه تبریز

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۱/۱۶ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۹/۶)

چکیده

امروزه آلودگی آرسنیک (As) یکی از معضلات نگران کننده برای سلامت انسان به ویژه در مناطق صنعتی است. از این رو مطالعه روش های غیر متحرک کننده و عوامل مؤثر بر آن ضرورت می یابد. در این تحقیق، برخی عوامل مؤثر بر درصد غیر متحرک سازی (IE) آرسنیک در خاک شامل زمان واکنش، pH اولیه، مقدار آهن صفر (ZVI)، آهن دوظرفیتی [Fe(II)]، و زئولیت حاوی آهن مطالعه شد. آلوده سازی خاک به As(III) در غلظت های ۳۰۰ و ۴۴۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک با استفاده از نمک خالص سیدیم آرسنیت انجام گرفت. آزمایش تأثیر زمان و pH مربوط به Fe(II) و ZVI در سیستم پیمانه ای در خاک آلوده با غلظت ۴۴۰ میلی گرم As(III) در کیلوگرم خاک در حضور ۲ درصد وزنی از این اصلاح کننده ها در مدت زمان ۱۶ ساعت انجام شد. مطالعه اثر غلظت نیز در سه غلظت اولیه ۰/۵ و ۱/۵ و ۲/۵ درصد وزنی از این اصلاح کننده ها صورت پذیرفت. بررسی فاکتورهای زمان و pH بر IE(%) به وسیله زئولیت- آهن، در غلظت ۳۰۰ میلی گرم As(III) بر کیلوگرم خاک، ۰/۱۷ درصد آهن بارگذاری شده بر زئولیت و در مدت زمان ۱۶ ساعت صورت گرفت. اثر غلظت اولیه آهن بارگذاری شده بر زئولیت بر میزان IE به وسیله زئولیت حاوی ۰، ۰/۰۵، ۰/۱۷، ۰/۰۲ میلی گرم آهن مطالعه شد. نتایج نشان داد در ۱۵ دقیقه ابتدایی واکنش، سرعت و درصد غیر متحرک سازی (IE(%) به وسیله Fe(II) بیشتر از ZVI است؛ اما با گذشت زمان (۱۶ ساعت) کارایی ZVI به ۹۶/۵۵ درصد رسید و این در حالی است که IE(%) به وسیله Fe(II) ۶۸/۲ درصد شد. با افزایش pH از ۶ تا ۱۰ میزان IE به وسیله Fe(II) و زئولیت- آهن افزایش یافت. در حالی که ZVI pH های کمتر از ۸ بهتر عمل کرد. بیشترین کارایی Fe(II) در حداقل غلظت آن ۰/۵ درصد بود. با افزایش درصد ZVI و آهن نشسته بر زئولیت به IE(%) افزوده شد. زئولیت- آهن کارایی و سرعت بالایی در غیر متحرک سازی As(III) از خود نشان داد؛ طوری که در ۱۵ دقیقه اول واکنش ۷۴/۷ درصد فرایند غیر متحرک سازی انجام شد.

کلیدواژگان: آرسنیت، آهن صفر ظرفیتی، زئولیت، غیر متحرک سازی.

مقدمه

خاک (Neyshabouri and Reyhanitabar, 2011) مقادیر مخاطره برانگیز آرسنیک است. در مسمومیت های مزمن آرسنیک در انسان علائمی نظیر کم خونی و سرطان پوست و سایر سرطان های داخلی مشاهده می شود (Neyshabouri and Reyhanitabar, 2011). آرسنیک چهار حالت اکسایشی (۳-، ۰، ۳+، ۵+) دارد و به دو شکل معدنی و آلی یافت می شود (Matera and He'cho, 2001). آرسنیت (As³⁺) و آرسنات (As⁵⁺) دو حالت رایج آن در طبیعت است HAsO₄²⁻ (pH < 7) و H₂AsO₄pH (بین ۲ تا ۷) شکل های غالب آرسنات در محیط های با شرایط معمول ردوکسی اند و آرسنیت عمدتاً به شکل H₃AsO₃⁰ (pH ۴ تا ۹) و HAsO₃⁻ حضور دارد (Sadiq, 1997). رقابت اسیدهای آلی، مانند هومیک اسید و فولویک اسید، با آرسنیت و آرسنات بر سر مکان های جذب سبب تحرک

آلودگی خاک ها به فلزات و شبه فلزات، از جمله آرسنیک، یکی از مشکلات زیست محیطی عمده در جوامع بشری است که سلامت افراد جامعه را به خطر می اندازد. در کشور ما نیز شواهدی از وجود این آلاینده های بالقوه سمی گزارش شده است (Mehrabi et al, 2008). مقادیر فرائز از حد مجاز آرسنیک در آب شرب شهرستان های هشتگرد (Mosaferi et al, 2008) و روستاهای شهرستان بیجار واقع در استان کردستان (Mosaferi et al, 2008) گزارش شده اند که در بیشتر موارد این آلودگی ها منشأ زمین زاد دارند و از طریق فرسایش و انحلال کانی های حاوی آرسنیک ایجاد شده اند. وجود مقادیر بالاتر از ۲۰ mg kg⁻¹ در

* نویسنده مسئول: areyhani@tabrizu.ac.ir

بستگی دارد. ظرفیت پاک‌سازی آهن صفر حدود ۷/۵ میلی‌گرم آرسنیک به‌ازای ۱ گرم آهن گزارش شده است (Farrell *et al*, 2001).

زئولیت طبیعی به‌منزله جاذب انواع آلاینده‌ها و به‌دلیل حضور گسترده آن در طبیعت حائز اهمیت است (Kumpiene *et al*, 2008). ظرفیت تبادل کاتیونی زئولیت‌ها ۲ تا ۳ برابر ظرفیت تبادل کاتیونی اسمکتیت‌هاست (Min *et al*, 2008). بسته به نوع زئولیت، ظرفیت تبادل کاتیونی بین ۰/۶ تا ۲/۳ میلی‌اکی‌والان بر گرم گزارش شده است (Wang and Peng, 2010). مشخصات جذبی هر زئولیت وابسته به نسبت Si/Al، نوع کاتیون، تعداد، و محل قرارگیری آن‌هاست. بار اصلی حاکم بر زئولیت بار منفی است که به‌خودی‌خود اکسی‌انیون‌های آرسنیک را دفع می‌کند و برای جذب آرسنیک باید از مواد اصلاح‌کننده استفاده شود (Wang and Peng, 2010). به‌نظر می‌رسد استفاده از آهن در افزایش کارایی زئولیت منجر به اکسایش و رسوب شکل‌های مختلف آن بر زئولیت می‌شود. آهن جذب‌شده به‌وسیله زئولیت در قالب بلورین ضعیف یا بی‌شکل گزارش شده است و بررسی‌ها نشان داده زئولیت طبیعی پتانسیل بالایی برای جذب آهن دارد (Sheta *et al*, 2003). فرایندهای پروتون‌گیری و پروتون‌دهی اکسی‌هیدروکسیدهای ایجادشده بر زئولیت سبب ایجاد بارهای مثبت روی آن می‌شود. از این رو آنیون‌هایی مانند H_2AsO_4^- می‌توانند از طریق برهمکنش غیر اختصاصی جذب آهن شوند یا به‌صورت مستقیم وارد واکنش گردند. از آنجا که در زمینه ارزیابی تأثیر ترکیبات آهن و زئولیت- آهن در کاهش آلودگی آرسنیک در خاک در کشور ما اطلاعات چاپ‌شده وجود ندارد، در این تحقیق تأثیر برخی عوامل مؤثر بر میزان غیر متحرک‌سازی آرسنیک در خاک، از جمله pH و زمان تعادل و غلظت اصلاح‌کننده به‌وسیله ترکیبات آهن و زئولیت- آهن، بررسی شد.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه نمونه خاک غیر آلوده به آرسنیک با مقدار کربن آلی و فسفر قابل جذب کم به‌منظور کاهش رقابت ماده آلی و فسفر با آرسنیک برای جذب سطحی از ایستگاه تحقیقاتی خلعت‌پوشان، متعلق به دانشگاه تبریز، واقع در شرق شهرستان تبریز، تهیه شد. نمونه از عمق ۰ تا ۲۵ سانتی‌متری جمع‌آوری و پس از هواخشک‌کردن کوبیده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک شامل pH (McLean, 1982)، بافت (Klute, 1986)، کربن آلی (Nelson and

آرسنیک در خاک می‌شود (Naidu, 2006). به‌دلیل شباهت شیمی فسفات و آرسنات واجذب آرسنیک در حضور فسفات گزارش شده است (Ciardelli *et al*, 2006). عموماً گونه‌های غیر آلی آرسنیک سمی‌تر و نیز متحرک‌تر از گونه‌های آلی است و آرسنیت به‌دلیل تحرک بالا ۲۵ تا ۶۰ برابر سمی‌تر از آرسنات است (Wang and Mulligan, 2006). بافت خاک از عوامل مؤثر بر سمیت آرسنیک است؛ طوری که سمیت در خاک شنی ۵ برابر خاک رسی گزارش شده است (Sheppard, 1992) و علت آن را مقادیر کم اکسیدهای آهن و آلومینیوم موجود در خاک شنی دانسته‌اند. گونه‌های آلی و غیر آلی آرسنیک، بسته به شرایط خاک، در معرض تغییر و تبدیل‌های بیولوژیکی و شیمیایی، همانند جذب و واجذب، رسوب، کمپلکس‌شدن، متصاعدشدن، و متیله‌شدن قرار می‌گیرند. از جمله اجزای جامد خاک، که توانایی جذب آرسنیک را دارند، می‌توان به کانی‌های رس، اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آهن، و کربنات کلسیم اشاره کرد (McLaren *et al*, 2006). در این میان اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم بیشترین تمایل را برای جذب آرسنیک دارند (Manning and Goldberg, 1997). بنابراین، افزودن اکسیدهای آهن به خاک به‌منزله یکی از روش‌های آلودگی‌زدایی آرسنیک به صورت درجا برای کاهش زیست‌فراهمی آن است. طبق بررسی‌های Yang *et al* (2007) ذرات خاک با آهن موجود در محلول سولفات آهن دوظرفیتی واکنش می‌دهد و یون‌های آهن دوظرفیتی طی فرایند هیدرولیز به یون‌های آهن سه‌ظرفیتی تبدیل می‌شود و به صورت اکسی‌هیدروکسیدهای بی‌شکل بر ذرات خاک رسوب می‌کند. Naidu (2006) یکی از روش‌های مؤثر در کاهش غلظت آرسنیک در محیط‌های آلوده را استفاده از نمک‌های فرس اعلام کرد و این نمک‌ها را برای تولید اکسی‌هیدروکسیدهای تازه به‌کار برد.

Farrell *et al* (2001) گزارش دادند محصولات حاصل از زنگ‌زدگی آهن صفر شامل مخلوطی از اکسی‌هیدروکسیدهای آهن سه‌ظرفیتی بی‌شکل مگنتیت و مگهمیت و لیبیدوکروسایت است که منجر به تولید مکان‌های جذب برای آرسنیت و آرسنات می‌شود. از بین ترکیبات آهن، آهن صفر چندین مزیت نسبت به سایر ترکیبات آن دارد؛ مثلاً چندین برابر آهن بیشتری در واحد وزن خود دارد (Cornell and Schwertmann, 2003). Kumpiene *et al* (2006) اعلام کردند افزودن آهن صفر به خاک مقادیر تجمعی اکسیدهای آهن را از ۳۵۷۱ به ۸۹۹۸ mgkg^{-1} افزایش می‌دهد و کارایی آهن صفر به ظرفیت پاک‌سازی اولیه و ثانویه آن، که در اثر زنگ‌زدگی ایجاد می‌شود،

محلول در همه نمونه‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی اندازه‌گیری و درصد غیر متحرک‌سازی As(III) با رابطه ۱ محاسبه شد.

$$\text{AS(III)IE}(\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \quad (\text{رابطه ۱})$$

C و C₀ به ترتیب غلظت باقی‌مانده و اولیه As(III) است. پیش از آزمایش‌های غیر متحرک‌سازی As(III) به وسیله زئولیت- آهن، دو مشخصه pH و EC زئولیت‌های استفاده‌شده (سمنان، سبزوار، میانه) و پراش پرتو ایکس زئولیت برتر از بین این سه نوع زئولیت اندازه‌گیری شدند. سپس از طریق آزمایش هم‌دما کارآمدترین زئولیت از نظر جذب آهن در بین سه نوع زئولیت انتخاب شد. ملاک کارآمدی بر اساس حداکثر مقدار جذب آهن به وسیله زئولیت (b) و انرژی جذب (k) معادله هم‌دمای جذب لانگمیر بود. در ادامه مطالعه هم‌دمای جذب آهن و حداکثر و حداقل مقدار آهن قابل جذب سطحی شده به وسیله زئولیت سمنان، یعنی زئولیت برتر، با توجه به درصد زئولیت افزوده‌شده به خاک (۱۰٪)، محاسبه شد. سپس تأثیر عوامل مؤثر بر غیر متحرک‌سازی As(III) در خاک آلوده به As(III) با غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم به وسیله زئولیت حاوی ۰/۱۷ گرم آهن معادل ۰/۱۷ درصد وزنی آهن بررسی شد. همچنین در همه آزمایش‌های غیر متحرک‌سازی به وسیله زئولیت- آهن، ۱۰ گرم خاک آلوده همراه ۱ گرم زئولیت- آهن (۱۰٪) داخل ارلن ۲۵۰ ریخته و ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول الکترولیت زمینه ۰/۰۳ مولار نمک کلرید سدیم به آن اضافه شد. به منظور بررسی تأثیر زمان واکنش، سوسپانسیون‌ها به مدت ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۶ ساعت با شیکر رفت‌وبرگشتی (۱۲۰ دور در دقیقه) تکان داده شد. سپس در ۶۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفوژ و در نهایت محلول زلال رویی با استفاده از فیلتر غشایی ۰/۲۲ میکرون صاف شد. برای مطالعه تأثیر مقدار آهن جذب‌شده به وسیله زئولیت، به همان ترتیب به ارلن‌های حاوی ۱۰ گرم خاک خشک ۱ گرم زئولیت حاوی ۰/۰۵، ۰/۱۷، ۰/۲ میلی‌گرم آهن اضافه شد. در بررسی اثر pH اولیه سوسپانسیون بر میزان غیر متحرک‌سازی As(III)، pHهای ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰ با استفاده از اسیدکلریدریک و سود ۰/۱ مولار تنظیم شد و به هر یک از ارلن‌ها ۱ گرم زئولیت حاوی ۰/۱۷ میلی‌گرم آهن اضافه و سوسپانسیون‌ها به مدت ۱۶ ساعت با شیکر رفت‌وبرگشتی (۱۲۰ دور در دقیقه) تکان داده شد. غلظت آرسنیک کل باقی‌مانده در محلول در همه نمونه‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی اندازه‌گیری و درصد غیر متحرک‌سازی As(III) با معادله ۱ محاسبه شد.

(Sommers, 1982)، کربنات کلسیم معادل (Soil Conservation Service, 1992)، ظرفیت تبادل کاتیونی (Bower, 1954)، رطوبت ظرفیت مزرعه (US Salinity Laboratory Staff, 1954)، و فسفر قابل جذب خاک (Olsen et al, 1954) اندازه‌گیری شدند. نمونه خاک آزمایش‌شده با روش Aqua Regia هضم و غلظت کل آرسنیک آن با دستگاه جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی مدل واریان قرائت شد (Chen and Ma, 2001). آلوده‌سازی خاک به آرسنیک در دو سطح ۳۰۰ و ۴۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک از منبع آرسنیت سدیم (Na₂AsO₃)، طی سه چرخه مرطوب‌کردن (FC) و خشک‌کردن (هواخشک)، هر چرخه به مدت ۴ تا ۶ روز، انجام شد (Cheng et al, 2009). این سطوح با توجه به کارایی ترکیبات آهن در غیر متحرک‌سازی آرسنیک انتخاب شدند. با توجه به اینکه مقدار آهن نشسته بر زئولیت به مراتب کمتر از درصد آهن مصرفی در آزمایش‌های Fe(II) و ZVI است، غلظت As(III) در خاک آزمایش‌های غیر متحرک‌سازی As(III) به وسیله زئولیت- آهن کمتر از غلظت As(III) خاک استفاده‌شده در آزمایش‌های غیر متحرک‌سازی به وسیله اصلاح‌کننده‌های Fe(II) و ZVI در نظر گرفته شد. آزمایش‌های پیمان‌های در نسبت ۱:۱۰ (۲ گرم خاک خشک آلوده به As(III) با غلظت ۴۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ۲۰ میلی‌لیتر محلول الکترولیت زمینه ۰/۰۳ مولار نمک کلرید سدیم) در لوله‌های سانتریفوژ ۵۰ میلی‌لیتری در حضور اصلاح‌کننده‌ها انجام شد. مطالعه تأثیر زمان و pH بر غیر متحرک‌سازی As(III) با استفاده از مقدار ۲ درصد وزنی از Fe(II) و ZVI جامد انجام شد. جهت مطالعه تأثیر مدت زمان واکنش در خاک آلوده به As(III) با غلظت ۴۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم، ۲ درصد وزنی از ترکیبات آهن دوظرفیتی و ZVI جداگانه داخل لوله سانتریفوژهای حاوی ۲ گرم خاک خشک ریخته و به آن‌ها ۲۰ میلی‌لیتر محلول الکترولیت زمینه ۰/۰۳ مولار نمک کلرید سدیم اضافه شد. سوسپانسیون‌ها به مدت ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۶ ساعت با شیکر رفت‌وبرگشتی (۱۳۰ رفت و برگشت در دقیقه) تکان داده شد و سپس در ۶۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفوژ شد. در انتها محلول‌های زلال رویین با استفاده از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ صاف گردید. سپس تأثیر مقدار آهن دوظرفیتی و ZVI به همان ترتیب در حضور ۰/۵، ۱/۵، ۲/۵ درصد وزنی از ترکیبات آهن در ۱۶ ساعت (زمان تعادل) مطالعه شد. برای بررسی اثر pH آزمایش پیمان‌های دیگری در pHهای اولیه ۶، ۷، ۸، ۹، و ۱۰ که با استفاده از اسیدکلریدریک و سود ۰/۱ مولار تنظیم شده بود به مدت ۱۶ ساعت انجام شد و غلظت آرسنیک کل باقی‌مانده در

یافته‌ها و بحث

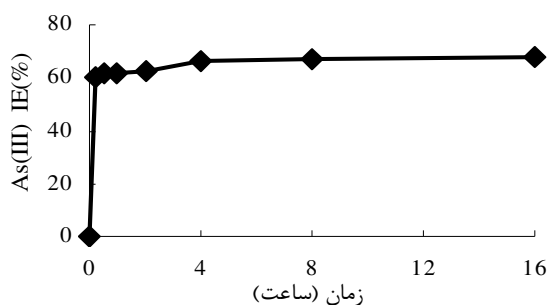
بافت خاک لوم شنی و درصد کربنات کلسیم و کربن آلی به ترتیب در حد ناچیز (۱/۸۸) و کم (<۰/۱۲۵) و مقدار فسفر قابل جذب خاک ۵ mg/kg بود.

برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک استفاده شده در این آزمایش در جدول ۱ می‌آید. همان‌طور که مشاهده می‌شود،

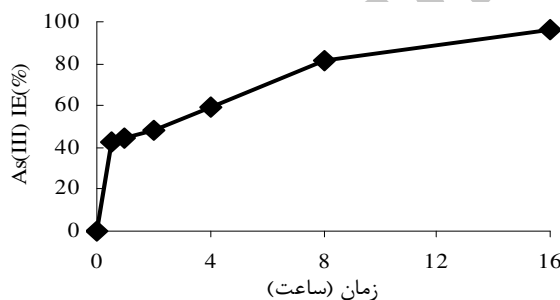
جدول ۱. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک استفاده شده در آزمایش

کلاس بافتی	شن	سیلت	رس	CCE (%)	OC	FC	pH (۱:۱)	CEC cmol _c kg ⁻¹	As (μg kg ⁻¹)
لوم شنی	۷۰	۱۸	۱۲	۱/۸۸	۰/۱۳	۱۵	۷/۶۶	۱۳/۸۲	۱۰۰

آهن در حضور ۴۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم As(III) درصد غیر متحرک سازی As(III) به ترتیب ۴۳/۱۸ و ۶۵/۲ به دست آمد که احتمالاً به دلیل کافی نبودن مقادیر وزنی آهن برای غیر متحرک سازی ۴۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم As(III) است. بنابراین ۰/۵ درصد آهن مناسب‌ترین مقدار برای غیر متحرک سازی مقادیر مختلف As(III) تشخیص داده شد.

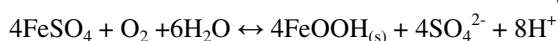


شکل ۱. تأثیر مدت زمان واکنش بر میزان غیر متحرک سازی As(III) (درصد) (Z=Fe(II))

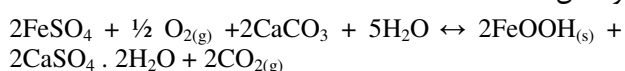


شکل ۲. تأثیر مدت زمان واکنش بر میزان غیر متحرک سازی As(III) (درصد) (Z=ZVI)

واکنش ۱



واکنش ۲



اما روند غیر متحرک سازی As(III) در حضور ZVI

متفاوت از Fe(II) بود (شکل ۴). مطابق انتظار با افزایش درصد ZVI از ۰/۵ به ۲/۵، درصد غیر متحرک سازی As(III) از ۴۷/۹۸ به ۹۷/۲۷ افزایش یافت.

تأثیر مدت زمان واکنش بر غیر متحرک سازی As(III) به وسیله Fe(II) و ZVI در خاک

نتایج نشان داد سرعت فرایند غیر متحرک سازی As(III) به وسیله Fe(II) در خاک آزمایش شده بالاست (شکل ۱). بیشترین درصد غیر متحرک سازی As(III) قابل استخراج خاک (۶۰٪) در ۱۵ دقیقه اول واکنش رخ داد و با افزایش زمان واکنش تا ۱۶ ساعت به ۷۱ درصد رسید. McLaren *et al* (2006) اعلام کردند جذب آرسنیک به وسیله Fe(II) رفتار سینتیکی غیر خطی و دوفازی دارد که طی آن سرعت جذب با افزایش زمان کاهش می‌یابد و تقریباً ۹۰ درصد آرسنیک در ۲۴ ساعت اول جذب می‌شود. به دنبال این مرحله، ادامه جذب با سرعت کند و روندی مداوم رخ می‌دهد که در برخی موارد تا یک سال طول می‌کشد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، در رابطه با ZVI ابتدا درصد غیر متحرک سازی پایین (۴۲/۴۸) است و با گذشت زمان تا ۹۶/۵ درصد افزایش می‌یابد. منتها در ۱۵ دقیقه ابتدایی واکنش بیش از ۴۰ درصد As(III) غیر متحرک سازی گردید.

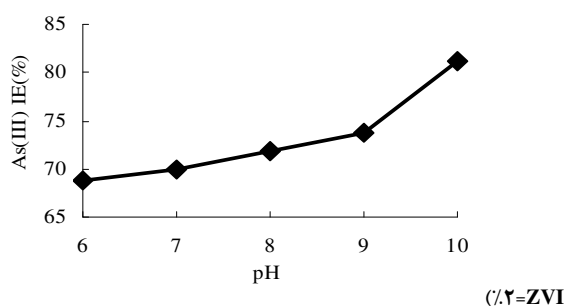
تأثیر مقدار Fe(II) و ZVI

شکل ۳ نشان می‌دهد با افزایش درصد آهن (II) از ۰/۵ به ۲/۵ میزان As(III) غیر متحرک سازی شده در خاک از ۷۸/۲ درصد به ۷۴ درصد به طور معنادار کاهش می‌یابد. هم‌زمان pH نمونه‌های حاوی ۰/۵، ۱/۵، ۲/۵ درصد آهن به ترتیب از ۴/۸۷ به ۴/۵۳ و در نهایت ۴/۴۶ کم می‌شود. احتمالاً افت pH عامل بازدارنده جذب As(III) به سطوح اکسیدهای آهن است.

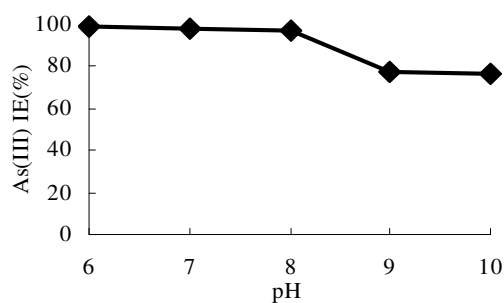
Naidu *et al* (2003) اعلام کردند واکنش اکسایش

سولفات آهن دوظرفیتی (واکنش ۱) نیازمند اکسیژن است و در خاک‌های با قدرت بافری کم مقادیر قابل توجهی اسید تولید می‌شود. اسید تولید شده مانع اکسایش Fe(II) و ادامه فرایند می‌گردد. در صورت وجود آهک (واکنش ۲) پروتون‌های تولید شده قابل خنثی شدن‌اند و سرعت واکنش افزایش می‌یابد. با ادامه دادن این آزمایش در مقادیر ۰/۰۵ و ۰/۲۵ درصد وزنی

شکل ۷ می‌آید. در این دیفرکتوگرام‌ها پیک‌های کلینوپتیلولیت مشخص شده‌اند. وجود این کانی با کمک نمودار استاندارد XRD کلینوپتیلولیت و جدول مقادیر فضای پایه‌ای (2θ) تشخیص داده شد. 2θ پیک‌های اصلی این دیفرکتوگرام‌ها برابر ۹,۸۸، ۱۱,۱۹، ۱۳,۰۶، ۲۲,۴۹، ۲۶,۰۴، ۲۸,۱۵، ۳۰,۰۵ و ۳۲,۰۱ است. با استفاده از هم‌دماهای جذب آهن به وسیله زئولیت‌های مطالعه‌شده و برازش مدل لانگمیر مشخص شد زئولیت سمنان با بیشترین انرژی (k) و مقدار جذب (b) زئولیت برتر است (جدول ۳).



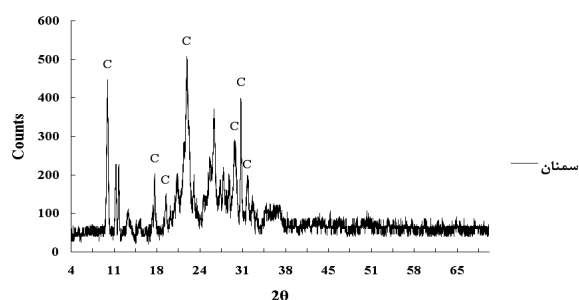
شکل ۵. تأثیر pH اولیه سوسپانسیون بر میزان غیر متحرک‌سازی As(III) (درصد = ۲٪ Fe(II))



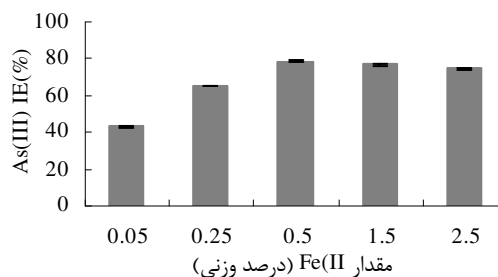
شکل ۶. تأثیر pH اولیه سوسپانسیون بر میزان غیر متحرک‌سازی As(III) (درصد)

جدول ۲. pH و EC سه زئولیت مطالعه‌شده

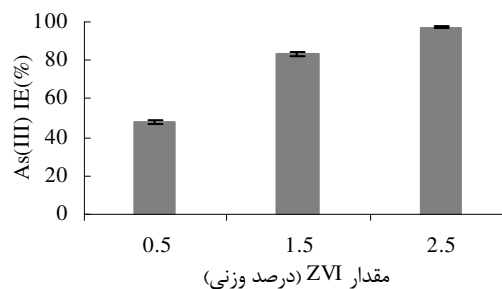
ویژگی شیمیایی	زئولیت‌ها	
	سمنان	سبزوار
pH	۸,۲۰	۹,۴۸
EC (میکروزیمنس بر سانتی متر)	۴۳۰۰	۹۶۶
	۱۷۷	۸,۹۷



شکل ۷. دیفرکتوگرام XRD زئولیت سمنان



شکل ۳. تأثیر درصد وزنی Fe(II) بر میزان غیر متحرک‌سازی As(III)

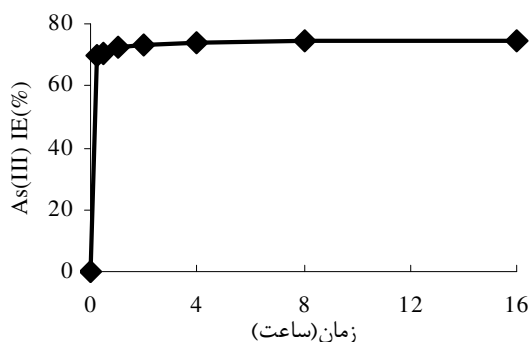


شکل ۴. تأثیر درصد وزنی ZVI بر میزان غیر متحرک‌سازی As(III)

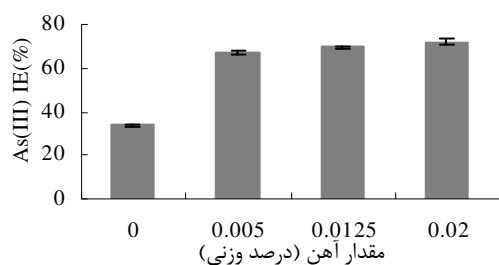
تأثیر pH اولیه سوسپانسیون

همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، با افزایش pH روند صعودی درصد غیر متحرک‌سازی As(III) به وسیله سولفات آهن در دو مرحله صورت گرفت. ابتدا در دامنه pH ۶ تا ۹ که در آن As(III) عمدتاً به شکل مولکولی حضور دارد ($pK_1 = 9.22$) افزایش ۴ درصدی غیر متحرک‌سازی ($P < 0.05$) رخ می‌دهد. سپس به‌طور ناگهانی، از pH ۹ تا ۱۰، درصد غیر متحرک‌سازی از ۷۲٫۷ به ۸۱٫۲۳ افزایش می‌یابد که احتمالاً بخشی از دلایل افزایش درصد غیر متحرک‌سازی مربوط به افزایش تولید هیدروکسیدهای تازه آهن در pHهای بالاتر از ۶ است. از سوی دیگر کم‌کم حضور بیشتر شکل آنیونی As(III) منجر به جذب بیشتر آن بر سطوح اکسی‌هیدروکسیدهای تازه تشکیل‌شده می‌شود. Masscheleyn *et al* (1991) اعلام کردند جذب As(III) در pH حوالی اولین ثابت تفکیک آن (۹٫۲۲) بیشترین مقدار است. نتایج بررسی تأثیر pH اولیه بر درصد غیر متحرک‌سازی As(III) به وسیله ZVI (شکل ۶) نشان داد با افزایش pH درصد غیر متحرک‌سازی As(III) کاهش می‌یابد. Alshaebi *et al* (2009) گزارش دادند اکسایش ZVI و تولید آهن دو و سه ظرفیتی عامل اصلی غیر متحرک‌سازی As(III) است و میزان این اکسایش با افزایش pH کاهش می‌یابد و در pHهای بالاتر از ۷ محدود می‌شود.

pH و EC سه زئولیت طبیعی سمنان و سبزوار و میانه در جدول ۲ و نتیجه پراش پرتو ایکس (XRD) زئولیت سمنان در

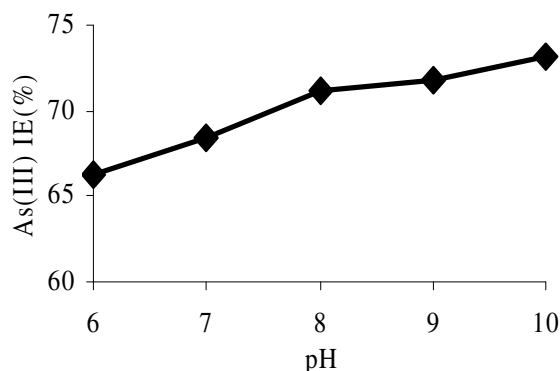
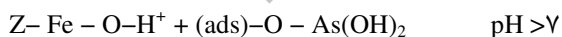
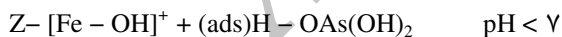


شکل ۹. تأثیر مدت زمان واکنش بر میزان غیر متحرک سازی As(III) (درصد زئولیت- آهن = ۰.۱۷٪) درصد آهن جذب شده در سطح زئولیت



شکل ۱۰. تأثیر درصد آهن جذب شده در سطح زئولیت بر میزان غیر متحرک سازی As(III) تأثیر pH سوسپانسیون

با توجه به شکل ۱۱ غیر متحرک سازی As(III) در pH های بالا افزایش می یابد. Elizalde-Gonza'lez, and Mattusch (2001) اعلام کردند بیشترین جذب در pH بین ۴ تا ۱۱ صورت می پذیرد. همچنین زمانی که As(III) در تماس با مکان های جذبی، یعنی گروه های هیدروکسیل اکسی هیدروکسیدهای آهن جذب شده بر زئولیت، قرار گیرد، بسته به pH محیط و بار حاکم بر گروه های عاملی، جذب آن می شود و فریک آرسنیت تولید می کند و با تغییر pH فرایند جذب مطابق زیر تغییر می کند:



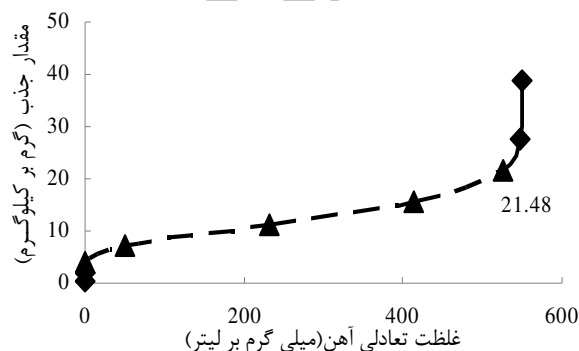
شکل ۱۱. تأثیر pH اولیه سوسپانسیون بر میزان غیر متحرک سازی As(III) (درصد آهن جذب شده در سطح زئولیت = ۰.۱۷٪)

جدول ۳. ضرایب تبیین برازش مدل لنگمویر به داده های جذبی Fe و ضرایب معادلات همدمای Fe به وسیله زئولیت های طبیعی

زئولیت	R ²	(L mg ⁻¹) K	(mg kg ⁻¹) b
سمنان	۰.۹۵۵۷	۰.۰۴۳۹	۱۵۱۵۱.۵۲
سبزوار	۰.۹۳۲۳	۰.۰۱۷۲۳۷	۱۳۸۸۸.۸۹
میانه	۰.۶۹۶۹	۰.۰۴۱۸۱۱	۳۷۵۹.۳۹۸

بررسی نحوه تهیه زئولیت- آهن

با توجه به شکل ۸، بیشترین مقدار آهن جذب شده تقریباً ۰.۲ گرم بر یک گرم زئولیت و حداقل مقدار آن ۰.۰۵ گرم بر یک گرم محاسبه شد. در این آزمایش با احتساب درصد زئولیت افزوده شده به خاک (۱۰٪) درصد آهن از ۰.۰۵ تا ۰.۲ به دست آمد.



شکل ۸. همدمای جذب Fe(II) به وسیله زئولیت سمنان تأثیر مدت زمان واکنش بر غیر متحرک سازی As(III) به وسیله زئولیت- آهن در خاک

مطابق نتایج این بخش (شکل ۹)، بیش از ۷۰ درصد غیر متحرک سازی در ۲ ساعت اول رخ می دهد و با گذشت زمان تغییرات چندانی مشاهده نمی شود و از زمان ۲ ساعت تا ۱۶ ساعت فقط ۱/۶ درصد افزایش در غیر متحرک سازی مشاهده می شود. می توان نتیجه گرفت فرایند غیر متحرک سازی عمدتاً در زمان های اولیه (۱۵ دقیقه) پس از افزودن زئولیت- آهن صورت می گیرد و پس از آن فرایند روند کندی دارد. بررسی های Payne and Abdel-Fattah (2005) نشان داد فرایند جذب در زئولیت ها پیچیده است و از طریق پخشیدگی، که به وسیله چارچوب زئولیت و کاتیون های موجود در آن کنترل می شود، صورت می گیرد. از آنجا که جذب الکتروستاتیکی بسیار سریع و در حد میلی ثانیه تا ثانیه انجام می شود، فرایند غیر متحرک سازی در مقیاس ساعت احتمالاً بر اعمال جذب ویژه یا کمپلکس سطحی دلالت دارد (Grossl et al, 1997).

در این آزمایش با افزایش درصد آهن تا ۰.۲ درصد غیر متحرک سازی As(III) به طور معنادار ($p < 0.05$) از ۳۳/۶۳ به ۷۴/۹۷ درصد افزایش یافت (شکل ۱۰).

نتیجه‌گیری

غیر متحرک‌سازی As(III) به‌طور معنادار در سطح احتمالی ۵ درصد افزایش یافت. افزایش pH سبب افزایش درصد غیر متحرک‌سازی As(III) به‌وسیله زئولیت- آهن از خاک شد. اما با افزایش pH از ۶ تا ۱۰ فقط ۴ درصد افزایش غیر متحرک‌سازی مشاهده شد. می‌توان نتیجه گرفت بخش عمده غیر متحرک‌سازی به‌وسیله زئولیت- آهن وابسته به pH نیست و مکانیسم جذب آرسنیک به‌وسیله زئولیت- آهن عمدتاً غیر الکتروستاتیکی است. در نهایت، با توجه به عملکرد مناسب زئولیت- آهن و صرفه اقتصادی آن و استفاده از مقادیر کمتر آهن نسبت به مصرف بدون زئولیت Fe(II) نتیجه‌گیری می‌شود این غیر متحرک‌کننده مقرون‌به‌صرفه‌تر از دو ترکیب دیگر آهن است.

سپاس‌گزاری

این مقاله مستخرج از پایان‌نامه کارشناسی ارشد نویسنده اول است که بدین وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه تبریز به‌دلیل تأمین هزینه‌های لازم تشکر می‌کنیم. از همکاری‌های صمیمانه ریاست محترم امور آزمایشگاه‌های آب استان شرقی، جناب آقای مهندس فتح‌اله‌پور، و سرکار خانم مهندس کاظمیان، به‌دلیل اندازه‌گیری آرسنیک، تشکر می‌کنیم. همچنین از داوران محترم این مقاله سپاس‌گزاریم.

REFERENCES

- Alshaebi, F.Y., Wan Zuhairi, W.Y. and Samsuldin, A.R. (2009). Sorption on zero-valent iron (ZVI) for Arsenic Removal. *European Journal of Science Resources*, 33(2), 214-219.
- Bower, C.A., (1954). Exchangeable Cation Analysis of Saline and Alkali Soils. *Soil Science*, 73, 251-261.
- Chen, M. and Ma, L. (2001). Comparoson of three aqua Regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Science Society of American Journal*, 65, 499-510.
- Cheng, C. J., Lin, T. H., Chen, C. P., Juang, K. W., Lee, D. Y., 2009. The effectiveness of ferrous iron and sodium ditionate for decreasing resin-extractable Cr(VI) in Cr(VI)-spiked alkaline soils, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 510-516.
- Ciardelli, M., Lee, Y., Sahai, N. and Xu H. (2006). Effects of silicate, sulfate, and phosphate on As(III) and As(V) uptake by Fe and Ca phosphate coprecipitates. ACS Annual Spring Conference, Atlanta.
- Cornell, R.M. and Schwertmann ,U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. (2nd ed.) Wiley-VCH, Weinheim.
- Elizalde-Gonza'lez, M.P. and Mattusch, J. (2001). Sorption on natural solids for arsenic removal. *Chemical Engineering Journal*, 187-195.
- Farrell, J., Wang, J., Day, P.O. and Conkln, M. (2001). Electrochemical and spectroscopic study of arsenate from water using zero valent iron media. *Environmental Science of Technology*, 35, 2026-2032.
- Grossl, P.R., Eick, M., Sparks, D.L., Goldberg, S. and Ainsworth, C.C. (1997). Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure jump relaxation technique. *Environmental Science and Technology*, 31, 321-326.
- Klute, A. (1986). *Methods of soil analysis*. Part 1-Physical and mineralogical methods. (2nd .ed). ASA and SSSA. Madison, WI.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A. and Maurice, C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—a review, *Waste Management*, (28),215-225.
- Kumpiene, J., Ore, S., Renella, G., Mench, M., Lagerkvist, A. and Maurice, C. (2006). Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. *Environmental Pollution*, (14). 62-69.
- Manning, B.A., and Goldberg S, (1997). Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soil. *Soil Science*, 162:86-95.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. and Patrick W.H, (1991). Arsenic and selenium chemistry as

- affected by sediment redox potential and pH. *Journal of Environmental Quality*, (20), 522-527.
- Matera, V. and He'cho, L. I. (2001). Arsenic behaviour in contaminated soils: mobility and *speciation*, In: H. M. Selim and D. L. Sparks (Ed.), *Heavy Metals Release in Soils*, (pp 207–235). Lewis Publishers, Boca Raton, London, New York, Washington DC.
- McLaren, R.G., Megharaj, M. and Naidu, R. (2006). Fate of arsenic in the soil environment. In: Naidu, R., Smith, E., Owens, G., Bhattacharya, P., Nadebaum, P. (Ed). *Managing Arsenic in the Environment: From Soil to Human Health*. (pp. 157-182). CSIRO, Collingwood, Victoria.
- McLean, E.O. (1982). Soil pH and lime requirement. In: A. L., Miller, R. H. Keeney, D. R. (Ed), *Methods of soil analysis, Part 2, Soil Science Society of American Journal*, (pp.199-223) Madison, WI.
- Mehrabi, B., Peyrovan, H. and Razazi, B.Kh. (2008). Arsenic contamination in Hashtrud's water sources, In: Proceedings of the Twelfth Symposium of Geological Society of Iran, Iran - National South Oil Company. (In Farsi)
- Min, Z., Liao, B., Lei, M., Zhang, Y., Zeng, Q. and Ouyang, B. (2008). Arsenic removal from contaminated soil using phosphoric acid and phosphate. *Journal of Environmental Science*, 20, 75-79.
- Mohammad M., Yunesian, M., Dastgiri, S., Mesdaghinia, A. and Esmailnasab, N. (2008). Prevalence of skin lesions and exposure to arsenic in drinking water. In: *Iran, Science of the Total Environment*, 69–76. (In Farsi)
- Mosaferi, M., Taghipour, H., Hassani, A.M., Borghei, M., Kamali, Z. and Ghadirzadeh, A. (2008). Study of arsenic presence in drinking water sources: A case study, *Iranian Journal of Health and Environment*, 1, 19-28. (In Farsi)
- Naidu, R. (2006). *Managing arsenic in the environment from soil to human health*. CSIRO Publishing.
- Naidu, R., Bolan, N.S. and Owens, G. (2003). *Risk based land management: A cost effective tool for contaminated land management*. In: Currie LD, Stewart RB and Anderson CWN (Ed). *Environmental Management using Soil-Plant Systems*, Occasional Report No. (16). (pp. 5–19). Fertilizer and Lime Research Centre, Massey University, Palmerston North.
- Nelson, D. W. and Sommers, L. E. (1982). Total carbon, organic carbon and organic matter. In: Page, et al. (Ed.). *Methods of soil analysis*. Part 2. 2nd. (pp. 539-579). ASA, SSSA, Madison, WI. USA.
- Neyshabouri, M.r. and Reyhanitabar, A. (2011). *Interpreting Soil Test Results*. (Translated, in Farsi). Tabriz University Press. Tabriz-Iran.
- Olsen, S. R., Cole, C. V., Watanabe, F. S. and Dean, L. A. (1954). *Estimation of available phosphorus in soil by extraction with sodium bicarbonate*. USDA. Cire. 939. U. S. Gov. Print office, Washington, DC.
- Payne, K.B. and Abdel-Fattah, T.M. (2005). Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: effects of pH, temperature, and ionic strength. *Journal of Environmental Science and Health*, (40), 723-749.
- Sadiq, M. (1997). Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air and Soil Pollution*, (93), 117–136.
- Sheppard, S.C. (1992). Summary of phytotoxic levels of soil arsenic. *Water, Air and Soil Pollution*, (64), 539- 550.
- Sheta, A.S., Falatah, A.M., Al-sewailam, M.S., Khaled, E.M. and Sallam, A.SH. (2003). Sorption characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite. *Microporous and Mesoporous Materials*, (61), 127-136.
- Soil Conservation Service. (1992). *Soil Survey Laboratory methods and Procedures for collection soil sample*. USDA. SCS, Soil Survey. Washington, DC.
- US Salinity Laboratory Staff. (1954). *Diagnosis and improvement of saline and alkali soil*, U.S. Dep. Of Agriculture, Handbook No. 60, Washington DC.
- Wang, S. and Mulligan, C. (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior, and distribution, *Science of The Total Environment*, (366), 701-721.
- Wang, Sh. and Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment (Review). *Chemical. Engineering. Journal*, (156), 11–24 .
- www.environmentagency.gov.uk, accessed January (2008) .
- Yang, L., Donahoe, R. and Redwine, J. (2007). In situ chemical fixation of arsenic-contaminated soils: An experimental study, *Science of The Total Environment*. (387), 28–41.