

Competitive Adsorption of Arsenate and Phosphate on Calcite

MOJTABA MOGHBELI¹, RASOUL RAHNEMAIE^{1*}, ESMAIEL GOLI KALANPA², NASER BOROOMAND³

1. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

2. Department of Soil Science Engineering, Faculty of Agriculture and Natural resources, University of Mohaghegh Ardabili., Ardabil, Iran.

3. Department of Soil Science Engineering, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran.

(Received: May. 2, 2020- Revised: May. 23, 2020- Accepted: July. 20, 2020)

ABSTRACT

Calcite, the most stable calcium carbonate in soil, is a major part of soil solid phase in arid and semiarid regions. This mineral significantly affects the chemical behavior of ions including oxyanions and transition metal ions in the soil. Arsenate and phosphate are two important oxyanions in natural systems like soil and because of similar ionic properties strongly compete for the colloids surface charge via adsorption and desorption reactions. Because of the importance of this reaction in controlling the equilibrium concentrations of arsenate and phosphate in soil, in this research, arsenate adsorption on calcite was measured and modeled as a function of arsenate concentration and ionic strength and also in competition with phosphate. In addition, charging behavior of calcite was measured by acid-base titration at various ionic strength. Based on the titration data, calcite point of zero charge (PZC) was obtained at pH=8.2. Adsorption isotherms showed that arsenate adsorption is affected by the ionic strength and the initial concentration of arsenate. Adsorption of arsenate was high at low ionic strength and was decreased with increasing the ionic strength. Arsenate adsorption was also decreased with increasing phosphate concentration, but arsenate had no effect on phosphate adsorption indicating phosphate is adsorbed stronger than arsenate on calcite. The experimental data were successfully ($R^2=0.998$) described with a single set of parameters by CD-MUSIC model, considering two inner sphere surface complexes $\equiv\text{Ca}_2\text{O}_2\text{AsO}_2$ and $\equiv\text{Ca}_2\text{O}_2\text{PO}_2$. Overall, the experimental data and model parameters implied that the stronger interaction of phosphate with calcite increases bioavailability and mobility of arsenate in calcareous soils.

Keywords: Adsorption, Arsenate, Calcite, CD-MUSIC model, Phosphate.

جذب سطحی رقابتی آرسنات و فسفات روی کلسایت

مجتبی مقبلی^۱، رسول راهنمایی^{۱*}، اسماعیل گلی کلانپا^۲، ناصر برومند^۳

۱. گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

۲. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران.

۳. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۲/۱۳ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۳/۳ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۴/۳۰)

چکیده

کلسایت، پایدارترین شکل کربنات کلسیم در خاک، یکی از اجزای مهم فاز جامد خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک است. این کانی بر رفتار شیمیایی یون‌ها از جمله اکسی آنیون‌ها و فلزات انتقالی در خاک اثرات مهمی دارد. آرسنات و فسفات از اکسی آنیون‌های مهم در سیستم‌های طبیعی نظیر خاک هستند و به دلیل تشابه یونی، معمولاً برای بار سطحی ذرات کلوییدی خاک از طریق واکنش‌های جذب سطحی و رهاسازی به شدت با هم رقابت می‌کنند. با توجه به اهمیت این واکنش در کنترل غلظت تعادلی آرسنات و فسفات در خاک، در این تحقیق جذب سطحی آرسنات روی کانی کلسایت در غلظت‌های مختلف آرسنات و در قدرت‌های یونی مختلف و در رقابت با فسفات بررسی و با مدل شیمیایی توصیف شد. همچنین رفتار باری کلسایت به روش تیتراژ اسید و باز در قدرت‌های یونی مختلف اندازه‌گیری گردید. بر اساس داده‌های تیتراژ یون، نقطه صفر بار الکتریکی کانی در pH ۸/۲ تعیین شد. همدماهای جذب سطحی آرسنات نشان داد که جذب سطحی آرسنات متأثر از قدرت یونی و غلظت اولیه آن است. در قدرت‌های یونی کم، جذب سطحی آرسنات حداکثر بود و با افزایش قدرت یونی از مقدار آن کاسته شد. جذب سطحی آرسنات با افزایش غلظت فسفات کاهش یافت اما آرسنات تأثیری بر جذب سطحی فسفات نداشت که نشان می‌دهد فسفات قوی‌تر از آرسنات جذب سطحی کلسایت می‌شود. داده‌های آزمایشی با مدل شیمیایی CD-MUSIC توصیف و پیش‌بینی گردیدند. مدل داده‌ها را با در نظر گرفتن دو کمپلکس درون کره‌ای سطحی $\text{Ca}_2\text{O}_2\text{AsO}_2$ و $\text{Ca}_2\text{O}_2\text{PO}_2$ با دقت بالا ($R^2=0.998$) توصیف کرد. به‌طور کلی نتایج آزمایشی و ضرایب مدل نشان داد که برهم‌کنش بسیار قوی‌تر فسفات با کلسایت موجب افزایش زیست‌فراهمی آرسنات و تحرک آن در خاک‌های آهکی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: آرسنات، جذب سطحی، فسفات، کلسایت، مدل CD-MUSIC.

مقدمه

فسفات و آرسنات از اکسی آنیون‌های مهم در سیستم‌های طبیعی نظیر خاک هستند که به دلیل تشابه شیمیایی برای جذب سطحی روی مکان‌های باردار ذرات خاک و یا تشکیل ترکیبات کم محلول با هم رقابت دارند. این واکنش‌ها موجب تجمع تدریجی آرسنات در خاک و افزایش جذب آن به وسیله گیاهان می‌شود. در نتیجه با ورود آرسنات به زنجیره غذایی، سلامت انسان و دیگر جانوران تهدید می‌شود. بنابراین، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک، به‌ویژه واکنش‌های جذب سطحی و رهاسازی، اکسیداسیون و احیا و انحلال و رسوب نقش مهمی در تجمع آن در خاک و یا حرکت آن به سمت آب‌های سطحی و یا زیرزمینی دارد.

برهم‌کنش آرسنات با اکسیدهای آهن و آلومینیوم، کانی‌های رسی، مواد آلی و کربنات‌ها توسط محققان مختلفی مطالعه شده است (Arco-Lázaro *et al.*, 2016; Dickson *et al.*, 2017; Eriksson *et al.*, 2007; Gallios *et al.*, 2017; Goldberg, 2002; Lin *et al.*, 2008; Sherman and Randall, 2003). آرسنات روی هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم به‌صورت لیگاند تبادل‌پذیر جذب سطحی می‌شود (Goldberg and Johnston, 2001; Sherman and Randall, 2003). لذا، زیست‌فراهمی و انتقال آرسنات در خاک‌های دارای مقدار زیاد اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم محدود می‌باشد (Masue-Slowey *et al.*, 2011). اثر کانی‌های رسی بر جذب سطحی آرسنات کمتر از هیدرواکسیدهای آهن و آلومینیوم است (Goldberg, 2002). بیشینه جذب آرسنات روی کائولینایت و مونت موریلونایت در pH

به‌گونه‌ای که جذب سطحی آرسنات روی رس‌های آلومینوسیلیکاتی (Manning and Goldberg, 1996) و هیدروکسیدهای فلزی (Antelo et al., 2005; Kanematsu et al., 2013; Nelson et al., 2013) در pHهای اسیدی حداکثر است و با افزایش pH کاهش می‌یابد.

از طرف دیگر، محلول خاک دارای آنیون‌ها و کاتیون‌های مختلفی است که برای جذب سطحی روی مکان‌های باردار با همدیگر رقابت یا همکاری می‌کنند. اکسی آنیون‌های کربنات، بی‌کربنات، سولفات، فسفات و مولیبدات با یون آرسنات رقابت می‌کنند در حالی که یون‌هایی نظیر کلسیم و منیزیم جذب سطحی آرسنات را تشدید می‌کنند (Sø et al., 2008). یون فسفات هر سال توسط کودهای شیمیایی به خاک اضافه می‌شود. فسفات میل ترکیبی زیادی برای واکنش با سطح کلویدها دارد و لذا رقیبی قوی برای آرسنات است (Smith et al., 2002; Sø et al., 2012).

علاوه بر موارد فوق، ناهمگنی شیمیایی سطح ذرات خاک و توزیع فضایی بار یون‌ها در مرز مشترک بین فازهای جامد و محلول، جذب یون‌ها را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد. این دو نکته کلیدی، در دو مدل کمپلکس سطحی چند سایتی (MUSIC) و مدل توزیع بار (CD) (Hiemstra and van Riemsdijk, 1996) در نظر گرفته شده است. این مدل علاوه بر دو ویژگی ذکر شده، همزمان توزیع گونه‌ها در فاز محلول و روی سطح کانی و روابط بار و پتانسیل الکتریکی را محاسبه و در نهایت ثابت ترمودینامیکی جذب سطحی یون مورد نظر را محاسبه می‌کند (Rahnemaie et al., 2006; Rahnemaie et al., 2007). با توجه به ویژگی‌های ذکر شده، در این پژوهش، از این مدل برای توصیف برهم‌کنش‌های جذب سطحی آرسنات و فسفات روی کلسایت استفاده می‌شود (Li et al., 2017; Sø et al., 2012).

با توجه به آهکی بودن اغلب خاک‌های کشور و غلظت به نسبت زیاد آرسنات در بسیاری از منابع آب شرب و کشاورزی، برهم‌کنش‌های جذب سطحی آرسنات و فسفات با کلسایت می‌تواند نقش مهمی در زیست‌فراهمی و انتقال آرسنات در خاک، سلامت خاک و در نتیجه سلامت انسان و دیگر موجودات زنده بازی کند. بر این اساس، در این تحقیق برهم‌کنش‌های جذب سطحی آرسنات روی کلسایت تابعی از غلظت تعادلی آن، قدرت یونی فاز محلول و غلظت فسفات بررسی می‌شود و نتایج آن با مدل شیمیایی CD-MUSIC تجزیه و تحلیل می‌شود.

مواد و روش‌ها

ساخت و تعیین مشخصات کانی کلسایت

حدود پنج صورت می‌گیرد (Goldberg, 2002; Griffin and Shimp, 1978). مکانیسم غالب جذب آرسنات روی کانی‌های رسی نیز تشکیل کمپلکس درون کره‌ای است (Mohapatra et al., 2007). اما انرژی جذب سطحی آن کوچکتر از مقدار جذب سطحی آرسنات روی هیدروکسیدهای فلزی است.

با توجه به مقدار کم مواد آلی در خاک‌های آهکی، نقش بخش آلی در کنترل غلظت آرسنات در خاک کمتر است و لذا پژوهش‌های کمتری در باره آن انجام شده است. در عین حال، نتایج این تحقیقات نشان‌دهنده اثر منفی مواد آلی بر جذب سطحی آرسنات در خاک است (Lin et al., 2002; Lin et al., 2004; Lin et al., 2008). نقش منفی مواد آلی ناشی از بار منفی آن است که برای مکان‌های باردار با آرسنات رقابت می‌کند.

در مقایسه با سایر اجزا فاز جامد خاک، دانش ما در زمینه برهم‌کنش آرسنات با کانی‌های کربناتی از جمله کلسایت، به دلیل ناپایداری این کانی‌ها، بسیار محدود و گاهی متناقض است. در سطح کلسایت واکنش‌های انحلال و رسوب به‌طور مداوم در حال انجام است و یون پروتون نقشی دوگانه در رابطه با پتانسیل سطح ایفا می‌کند. یون پروتون هم با تغییر در حلالیت کلسایت و هم با تغییر در توزیع گونه‌ها در فاز محلول بار سطحی کلسایت را تحت تأثیر قرار می‌دهد. همچنین فشار جزئی گاز دی‌اکسید کربن نقش مهمی در واکنش‌های سطح کلسایت دارد. تغییرات فشار جزئی دی‌اکسید کربن هوا با تأثیر بر غلظت دی‌اکسید کربن محلول موجب تغییر در تعادل حلالیت کلسایت می‌شود (Eriksson et al., 2014; Heberling et al., 2008). بار سطحی کلسایت در بازه pH تقریباً ۷/۵ تا ۱۱ منفی است، بنابراین احتمالاً یون کلسیم نقشی کلیدی در خنثی کردن بار سطحی کانی کلسایت دارد (Eriksson et al., 2007; Heberling et al., 2014; Heberling et al., 2011). با افزایش غلظت آرسنات محلول در خاک جذب این آنیون به‌صورت نمایی افزایش می‌یابد (Sø et al., 2008) در حالی که با افزایش اندازه ذرات کلسایت، به علت کاهش سطح ویژه آن، جذب سطحی آرسنات کاهش پیدا می‌کند (Song et al., 2006).

علاوه بر نوع کانی‌های خاک، تحرک و پویایی آرسنات در خاک تحت تأثیر عوامل محیطی نظیر قدرت یونی، pH، حضور یون‌های رقابت کننده یا همکاری کننده نیز قرار می‌گیرد (Antelo et al., 2005; Nelson et al., 2013; Sø et al., 2008).

با افزایش قدرت یونی جذب آرسنات روی سطح خاک کاهش می‌یابد (Sø et al., 2008). در pHهای بزرگتر از نقطه صفر بار الکتریکی، به دلیل خالص بار منفی در سطح کانی‌ها، دافعه الکتروستاتیک موجب کاهش جذب سطحی آرسنات می‌شود

جذب سطحی آرسنات

به منظور بررسی اثر غلظت آرسنات و قدرت یونی محلول بر فرآیند جذب سطحی آرسنات، هم‌دماهای آن در بازه غلظت صفر تا ۱۲/۵ میکرومولار آرسنات در سه غلظت ۰/۰۴، ۰/۱ و ۰/۳ مولار نیترات سدیم و ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم بررسی شد. همچنین، برهم کنش‌های جذب سطحی رقابتی آرسنات و فسفات روی کلسایت در شرایط یکسان $pH=7/5$ و غلظت ۰/۰۱ مولار نیترات سدیم و ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم اندازه‌گیری شد. به منظور بررسی اثر فسفات بر جذب سطحی آرسنات، به پنج گرم کلسایت، ۲۵ میلی-لیتر محلول صفر تا ۱۲/۵ میکرومولار آرسنات از نمک Na_2HAsO_4 و غلظت‌های ثابت ۰، ۵ و ۱۰ میکرومولار فسفات از نمک K_2HPO_4 در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم اضافه گردید. علاوه بر این، اثر غلظت‌های مختلف آرسنات بر جذب سطحی فسفات روی کلسایت نیز اندازه‌گیری شد. بدین منظور به پنج گرم کلسایت، ۲۵ میلی‌لیتر محلول صفر تا ۹۰ میکرومولار فسفات از منبع K_2HPO_4 و غلظت‌های ثابت ۰، ۵ و ۱۰ میکرومولار آرسنات از منبع Na_2HAsO_4 در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم اضافه شد.

در همه آزمایش‌های جذب سطحی، سوسپانسیون‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در شیکر انکوباتور رفت و برگشتی با ۱۸۰ دور در دقیقه به هم زده شدند. پس از سانتریفیوژ کردن (۵۰۰ دور به مدت ۱۵ دقیقه)، ۱۰ میلی‌لیتر از محلول رویی برداشت و با کاغذ واتمن ۴۲ صاف شد. غلظت آرسنات در محلول صاف‌شده با دستگاه جذب اتمی (Perkin Elmer Analyst 400) مجهز به مولد تولید هیدرید (MHS-15) اندازه‌گیری گردید. pH تعادلی در باقیمانده سوسپانسیون اندازه‌گیری شد. غلظت آرسنات جذب سطحی شده از اختلاف غلظت تعادلی و غلظت اولیه آن محاسبه شد.

مدل‌سازی و آنالیز داده‌ها

برای توصیف و کمی‌سازی داده‌ها از مدل CD-MUSIC و نرم‌افزار اکوست (ECOSAT) استفاده شد. برای مدل‌سازی، ابتدا ثابت تعادل واکنش یون‌های پروتون، سدیم و نیترات با بارهای سطحی از داده‌های رفتار باری محاسبه شد. سپس گونه‌های سطحی مختلف آرسنات و فسفات روی کلسایت بر اساس یافته‌های اسپکتروسکوپی در نرم‌افزار اکوست تعریف گردید. واکنشی که بالاترین ضریب تبیین (R^2) و کمترین اشتباه استاندارد برآورد را داشت و منطبق با داده‌های اسپکتروسکوپی بود، به‌عنوان واکنش نهایی انتخاب گردید.

برای ساخت کانی کلسایت، محلول‌های کلرید کلسیم و کربنات سدیم نیم نرمال در pH تعادلی 7.5 با هم مخلوط شدند تا کربنات کلسیم رسوب کند. سوسپانسیون به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. سپس محلول رویی جدا و رسوب کلسایت چندین مرتبه به سرعت با آب مقطر شسته شد تا یون‌های محلول از نمونه خارج گردد. کلسایت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. ساختار کریستالی و درجه خلوص کانی با تفرق اشعه ایکس (XRD) با دستگاه (Philips X'Pert MPD) بررسی شد. توزیع اندازه ذرات کانی با روش میکروسکوپ الکترونی (SEM) با دستگاه (Zeiss DSM-960A) بررسی و سطح ویژه آن با روش N_2 -BET تعیین شد.

آماده‌سازی محلول‌ها

برای تهیه محلول‌های شیمیایی، از مواد شیمیایی با درجه خلوص آزمایشگاهی (Merck, p.a.) استفاده شد. محلول‌ها در ظروف پلی‌پروپیلن و یا پلی‌اتیلن برای مدت زمان کوتاه نگهداری شدند. محلول اسید نیتریک ۰/۱ مولار، برای پیش‌گیری از آلودگی به ترکیبات آلی، در ظروف شیشه‌ای نگهداری شد. غلظت هیدروکسید سدیم از طریق تیترسنجی با اسید کلریدریک ۰/۱ مولار تعیین شد. همچنین از آب دو بار تقطیر برای تهیه محلول‌ها استفاده گردید.

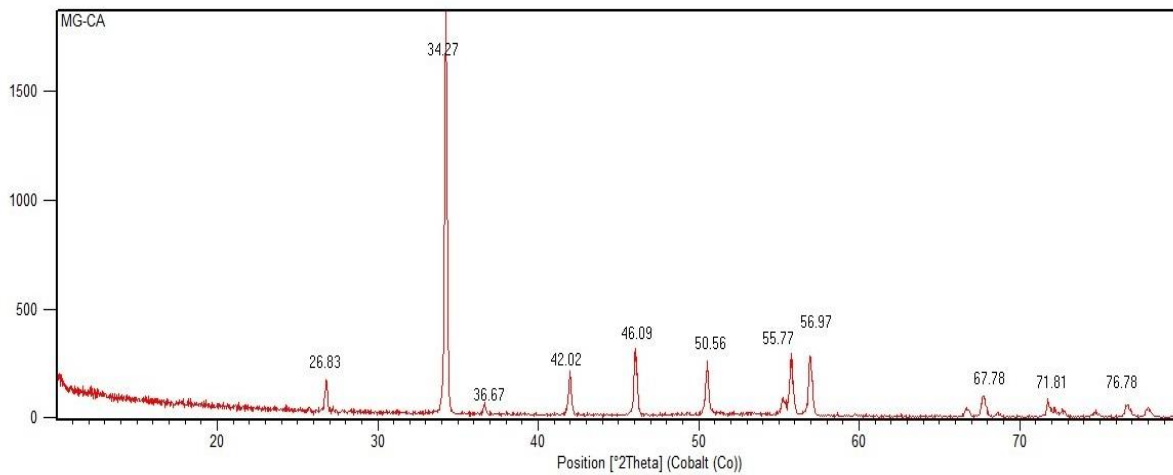
تعیین رفتار باری کانی کلسایت

رفتار باری کلسایت به روش تیترسنجی پتانسیومتری با اسید و باز تعیین شد (Rahnemaie et al., 2006). بدین منظور، به پنج گرم کلسایت در ظرف واکنش دوجداره (thermocell)، حجم معینی آب مقطر و حجم معینی محلول الکترولیت نیترات سدیم اضافه شد. سپس با افزودن حجم معینی اسید نیتریک ۰/۱ مولار pH اولیه آن به ۷/۵ رسانده شد. در ادامه با هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار تیتر شد. pH سوسپانسیون از مقدار اولیه ۷/۵ به تدریج به حدود ۱۰/۲ رسانده شد. پس از هر بار افزایش باز یا اسید، سوسپانسیون به مدت ۱۵ دقیقه بهم زده شد تا به تعادل نسبی برسد، سپس زمانی که میزان تغییر در پتانسیل الکتریکی به کمتر از ۰/۲ میلی‌ولت بر دقیقه رسید، مقدار آن ثبت شد. دمای سوسپانسیون در طول دوره تیترسنجی، با استفاده از حمام آب چرخشی در ۲۵ درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید. در زمان تیترسنجی، در ظرف دوجداره بسته بود اما امکان تبادل هوا بین فاز گازی داخل ظرف با هوای بیرون آن به طور جزئی وجود داشت. پس از انجام تیترسنجی، مقدار بار نسبی کلسایت با روش تعادل جرمی در غلظت‌های ۰/۰۴، ۰/۱ و ۰/۳ مولار نیترات سدیم و در بازه pH ۷/۵ تا ۱۰/۲ محاسبه شد.

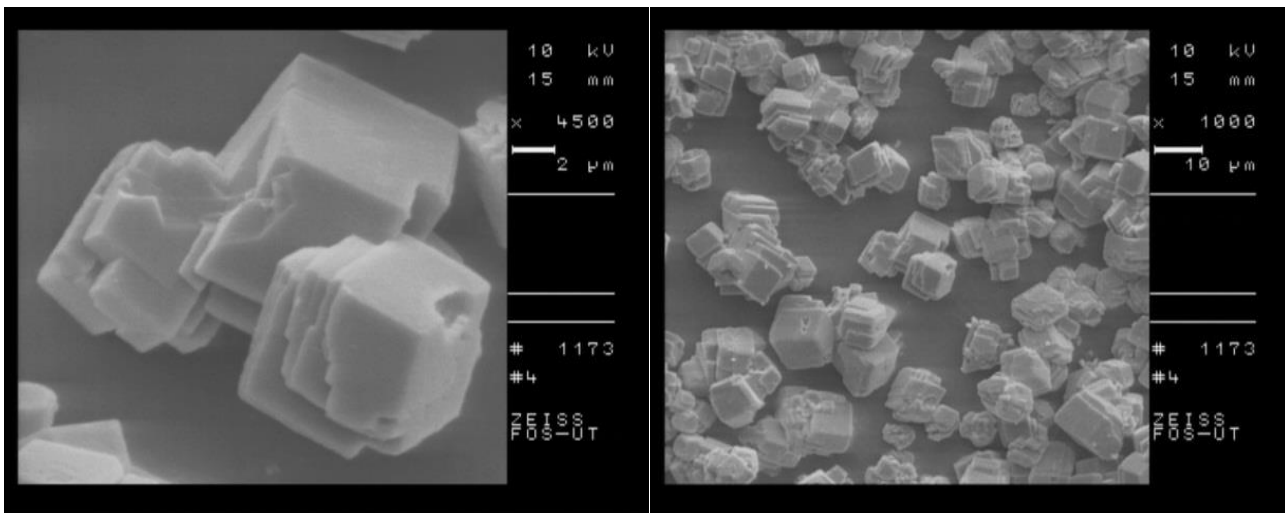
نتایج و بحث

ویژگی های کلسایت

از آنجا که بررسی ویژگی های شیمیایی و کانی شناسی کانی ها گامی مهم برای استفاده از آن ها در مطالعات شیمیایی است، ویژگی هایی از کلسایت که ممکن است روی رفتار باری آن مؤثر باشد، بررسی شد. پیک های تفرق اشعه ایکس (2θ) در طول موج ۱/۵۴ نانومتر شامل ۲۶/۸۲، ۳۴/۲۴، ۳۶/۶۵، ۴۱/۹۷ است (شکل ۱). بر مبنای معادله براگ، مقادیر 2θ با فاصله بین صفحه های



شکل ۱- نمودار تفرق اشعه ایکس (XRD) کانی کلسایت



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) کانی کلسایت (سمت راست با بزرگنمایی ۱۰۰۰ و سمت چپ با بزرگنمایی ۴۵۰۰)

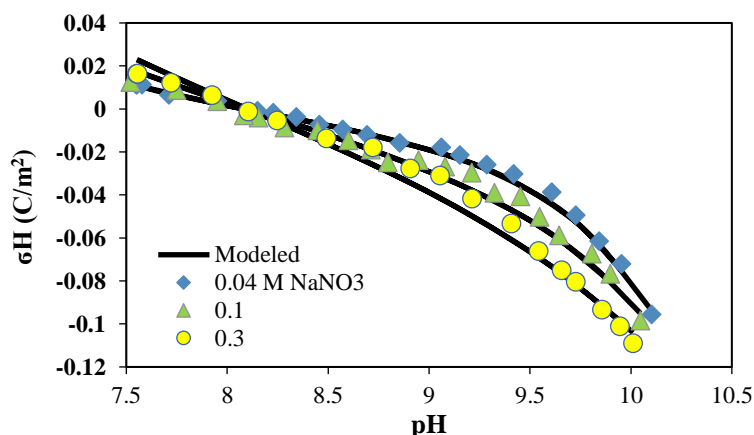
رفتار باری کلسایت

نتایج حاصل از تیترسنجی پتانسیومتری اسید و باز کلسایت تابعی از pH و قدرت یونی در حضور الکترولیت نیترات سدیم در شکل (۳) نشان داده شده است. برخلاف هیدرواکسیدها که یون پروتون عامل اصلی تشکیل بار سطحی است، در کانی کلسایت علاوه بر بار منفی، جذب سطحی یون های کلسیم و کربنات آزاد شده از سطح

کانی، بر مقدار و نوع بارهای الکتریکی کلسایت تأثیر می گذارد که مقدار آن تابعی از فعالیت این یون ها در فاز محلول است. نقطه صفر بار الکتریکی کلسایت در pH ۸/۲ است که با بازه (حدود ۹-۷) گزارش شده در مقالات (Kosmulski, 2001) مطابقت دارد. بازه به نسبت بزرگ نقطه صفر بار الکتریکی کلسایت در پژوهش های مختلف، ناشی از انحلال کانی و یا انحلال مقادیر متفاوت دی

این، داده‌ها نشان می‌دهد که افزایش غلظت الکترولیت زمینه نیترات سدیم موجب افزایش قابل توجهی در مقدار بار سطح کانی می‌شود.

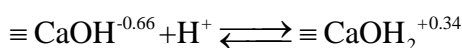
اکسید کربن و در بعضی موارد ناشی از ناخالصی کانی است. در pHهای کمتر از نقطه صفر بار الکتریکی ($pH > 8.2$) بار سطحی خالص کانی مثبت و در pHهای بیشتر از آن منفی است. علاوه بر



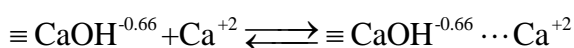
شکل ۳- رفتار باری کلسایت تابعی از pH در سه غلظت ۰/۰۴، ۰/۱۰ و ۰/۳۰ مولار نیترات سدیم. نقاط داده‌های اندازه‌گیری شده و خطوط محاسبات مدل CD-MUSIC با استفاده از داده‌های جدول (۱) را نشان می‌دهد.

مقدار بار سطحی کلسایت می‌شود. در pH بازی، افزایش قدرت یونی موجب تشدید واکنش کاتیون الکترولیت با گروه‌های $\equiv \text{CaOH}^{-0.66}$ و $\equiv \text{CO}_2\text{O}^{-0.33}$ می‌شود (معادله‌های ۵ و ۶) و در نتیجه بار منفی کلسایت افزایش می‌یابد.

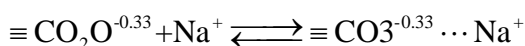
(رابطه ۳)



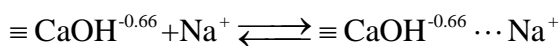
(رابطه ۴)



(رابطه ۵)



(رابطه ۶)

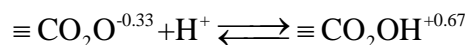


مدل‌سازی داده‌های رفتار باری کلسایت با مدل CD-MUSIC داده‌های تیتراسیون کلسایت با استفاده از مدل CD-MUSIC توصیف شد. در این مدل برهمکنش یون‌های H^+ ، Ca^{+2} ، CO_3^{-2} ، Na^+ و NO_3^- با گروه‌های عاملی $\equiv \text{CO}_2\text{O}^{-0.33}$ و $\equiv \text{CaOH}^{-0.66}$ در نرم‌افزار اکوست (ECOSAT) تعریف و ضریب جذب سطحی واکنش‌ها محاسبه گردید. همان‌طور که در شکل (۲) دیده می‌شود مدل CD-MUSIC با استفاده از گونه‌های سطحی ذکر شده (واکنش‌های ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶) داده‌های آزمایشی را به‌درستی پیش‌بینی می‌کند.

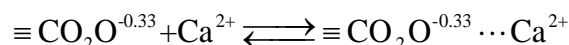
برای مدل‌سازی ثابت واکنش‌های ۱ و ۳ (واکنش‌های پروتونه شدن سطح) برابر با مقدار عددی نقطه صفر بار الکتریکی

اثر pH و قدرت یونی محلول بر نوع و مقدار بارهای سطحی کلسایت را می‌توان با توجه به گروه‌های عاملی سطح کانی توضیح داد. در سطح کانی کلسایت دو نوع گروه عاملی اصلی وجود دارد (جدول ۱). گروه اول، اکسیژن پیوندیافته با یون کربن $\equiv \text{CO}_2\text{O}^{-0.33}$ است که با در نظر گرفتن توزیع بار مساوی و پیوند اکسیژن سطحی با کلسیم ساختاری، بار این گروه -0.33 می‌شود (Wolthers *et al.*, 2008). با کاهش pH و در نتیجه افزایش فعالیت یون پروتون، بخشی از این گروه سطحی با یون پروتون واکنش داده و گروه $\equiv \text{CO}_2\text{OH}^{+0.67}$ تشکیل می‌شود (معادله ۱). یون کلسیم محلول خاک با پیوند با این گروه، موجب تشکیل گروه $\equiv \text{CO}_2\text{O}^{-0.33} \dots \text{Ca}^{+2}$ می‌شود (معادله ۲).

(رابطه ۱)



(رابطه ۲)



گروه عامل دوم در سطح کلسایت، گروه هیدروکسیل پیوندیافته به کلسیم ساختاری $\equiv \text{CaOH}^{+0.67}$ است که با در نظر گرفتن توزیع بار مساوی و پیوند اکسیژن سطحی با یون کلسیم، بار این گروه $+0.67$ می‌شود. واکنش این گروه با یون پروتون منجر به تشکیل کمپلکس سطحی $\equiv \text{CaOH}_2^{+0.33}$ می‌شود.

علاوه بر این، یون‌های الکترولیت زمینه نیز بر رفتار باری کلسایت مؤثر هستند. تغییر در غلظت الکترولیت زمینه علاوه بر اثر مستقیم آن بر بار سطحی، واکنش گروه‌های سطحی با یون پروتون، کلسیم و کربنات را تحت تأثیر قرار می‌دهد و سبب تغییر

نانومتر مربع در نظر گرفته شد (Sø et al., 2012) و ظرفیت لایه اول و دوم اشترن برابر با ۳/۰۵ فاراد بر مترمربع محاسبه شد. سایر پارامترهای موردنیاز جهت مدل سازی داده های آزمایشی در جدول (۱) آمده است.

یعنی $\text{Log}K_H=8.2$ قرار داده شد. ثابت تشکیل واکنش های زوج یونی (برهکمنش یون های الکترولیت با سطح) با برآزش مدل روی داده های آزمایشی محاسبه گردید. غلظت هر یک از دو گروه عاملی اکسیژن پیوندیافته با یون کربن ($\equiv\text{CO}_2\text{O}^{-0.33}$) و هیدروکسیل متصل به یون کلسیم ($\equiv\text{CaOH}^{-0.66}$) ۴/۹ سایت بر

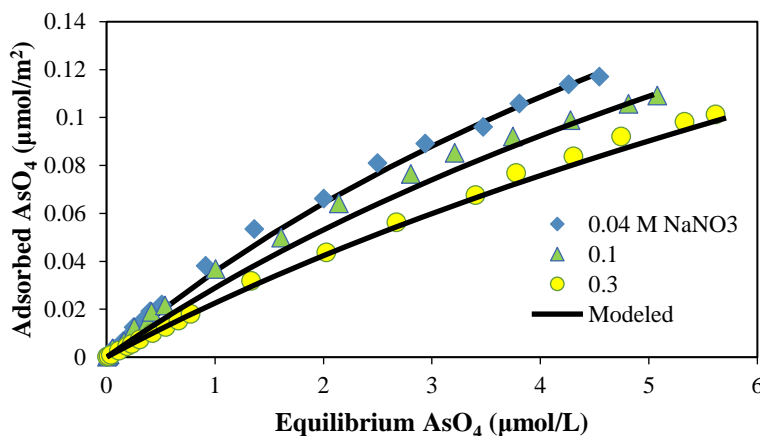
جدول ۱- گونه های سطحی، ضرایب استوکیومتری، ثابت های تعادل و توزیع بار برای گروه های واکنش دهنده سطح کلسایت حاصل از توصیف داده های رفتار باری کلسایت با مدل CD-MUSIC

Δz_1	Δz_0	Log k	Na^+	Ca^{+2}	H^+	$\equiv\text{CaOH}^{-0.66}$	$\equiv\text{CO}_2\text{O}^{-0.33}$	کلسایت
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۱	$\equiv\text{CO}_2\text{O}^{-0.33}$
۰	۱	۸/۲	۰	۱	۱	۰	۱	$\equiv\text{CO}_2\text{OH}^{0.67}$
۲	۰	۰/۱۶	۰	۱	۰	۰	۱	$\equiv\text{CO}_2\text{O}^{-0.33}\dots\text{Ca}^{+2}$
۱	۰	-۲/۰۶	۱	۰	۰	۰	۱	$\equiv\text{CO}_2\text{O}^{-0.33}\dots\text{Na}^+$
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۱	۰	$\equiv\text{CaOH}^{-0.66}$
۰	۱	۸/۲	۰	۱	۱	۱	۰	$\equiv\text{CaOH}_2^{0.34}$
۲	۰	۰/۱۶	۰	۱	۰	۰	۱	$\equiv\text{CaOH}^{-0.66}\dots\text{Ca}^{+2}$
۱	۰	-۲/۰۶	۱	۰	۰	۱	۰	$\equiv\text{CaOH}^{-0.66}\dots\text{Na}^+$

نقطه ایزوالکتریک کانی (IEP) به سمت pH های کمتر می شود. بنابراین در pH مورد بررسی افزایش غلظت نیترات سدیم موجب افزایش دافعه الکترواستاتیک و در نتیجه کاهش جذب سطحی آرسنات می شود. چنین رفتاری در مورد جذب سطحی سایر اکسی آنیون ها از جمله فسفات روی کانی کلسایت (Sø et al., 2011) و اراگونایت (Millero et al., 2001) با افزایش قدرت یونی نیز مشاهده شده است (Arai and Sparks, 2001; Celi et al., 2000). بررسی جذب سطحی فسفات روی گئوتایت نیز نشان داده است که جذب سطحی فسفات با افزایش قدرت یونی در pH های کمتر از نقطه ایزوالکتریک کانی کاهش و در pH های بالاتر از نقطه ایزوالکتریک افزایش می یابد (Rahnemaie et al., 2007).

همدماهای جذب سطحی آرسنات

همدماهای جذب سطحی آرسنات روی کلسایت در بازه غلظت صفر تا ۱۲/۵ میکرومولار آرسنات، در سه غلظت ۰/۱، ۰/۰۴ و ۰/۱ مولار نیترات سدیم و ۰/۳ مولار نیترات سدیم و ۰/۱ مولار نیترات کلسیم در غلظت ۲۰۰ گرم بر لیتر کلسایت در pH ۷/۵ اندازه گیری شد که نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت نیترات سدیم، جذب سطحی آرسنات روی کلسایت کاهش می یابد. اثر منفی غلظت نیترات سدیم بر جذب سطحی آرسنات ناشی از اثر آرسنات بر بار سطحی کلسایت است. در pH=7.5، خالص بار سطحی کلسایت مثبت است و لذا انتظار بر این است که با افزایش غلظت نیترات سدیم جذب سطحی آرسنات افزایش یابد. اما، جذب سطحی آرسنات موجب کاهش



شکل ۴- همدماهای جذب سطحی آرسنات در سه غلظت ۰/۰۴، ۰/۱ و ۰/۳ مولار نیترات سدیم و ۰/۱ مولار نیترات کلسیم در غلظت ۲۰۰ گرم بر لیتر کلسایت در pH=۷/۵. نقاط داده های اندازه گیری شده و خطوط محاسبات مدل CD-MUSIC با استفاده از داده های جدول (۱) و (۲) را نشان می دهد.

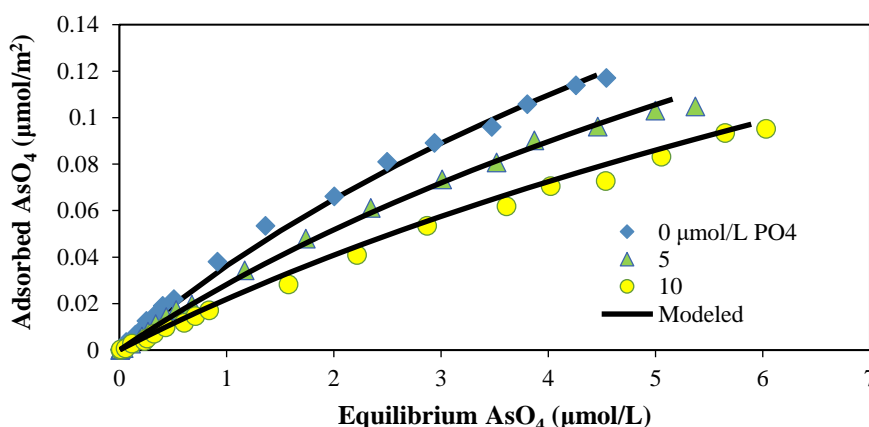
رقابت فسفات و آرسنات

برهم کنش‌های جذب سطحی آرسنات در سیستم رقابتی (در حضور فسفات) روی کلسایت تابعی از غلظت اولیه فسفات (۰، ۵ و ۱۰ میکرومولار) در pH=۷/۵، غلظت ۰/۰۱ مولار نیترات سدیم و غلظت ۲۰۰ گرم بر لیتر کلسایت در شکل ۵ نشان داده شده است. اندازه‌گیری جذب سطحی آرسنات در سیستم رقابتی نشان داد که حضور فسفات باعث کاهش جذب سطحی آرسنات روی کلسایت می‌شود (شکل ۵). فسفات و آرسنات رفتاری مشابه برای جذب روی مکان‌های سطحی کلسایت دارند. با توجه به اینکه فسفات از جمله آنیون‌هایی است که به شدت جذب سطحی می‌گردد، افزایش غلظت آن سبب کاهش بیشتر جذب سطحی آرسنات روی کلسایت می‌شود.

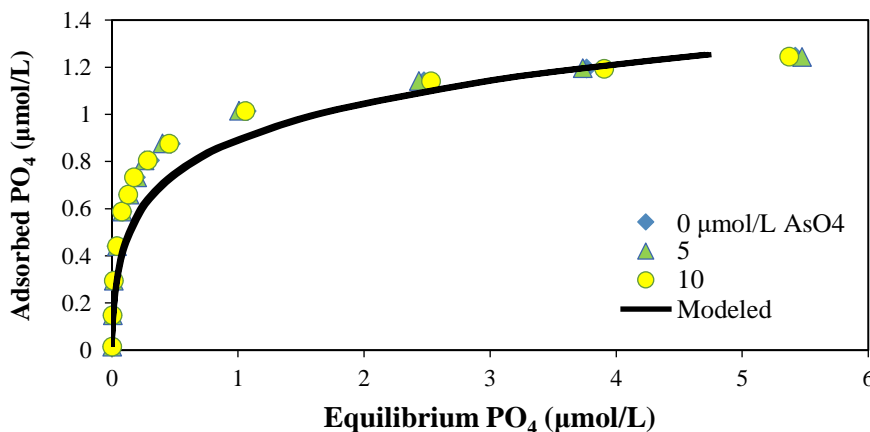
برهمکنش‌های جذب سطحی رقابتی فسفات با آرسنات روی کلسایت تابعی از غلظت اولیه آرسنات (۰، ۵ و ۱۰ میکرومولار) در pH=۷/۵، غلظت ۰/۰۱ مولار نیترات سدیم و غلظت ۲۰۰ گرم در لیتر کلسایت در شکل ۶ آمده است.

اندازه‌گیری جذب سطحی فسفات در سیستم رقابتی با آرسنات نشان می‌دهد که افزایش غلظت آرسنات در فاز محلول تأثیری بر جذب سطحی فسفات ندارد. به طوری که مقدار جذب سطحی فسفات در سه غلظت اولیه ۰، ۵ و ۱۰ میکرومولار بر لیتر آرسنات تقریباً یکسان است (شکل ۶).

میل ترکیبی زیاد فسفات برای جذب سطحی روی کلسایت (شیب تند همدمای جذب) نشان‌دهنده آن است که حضور کلسایت در خاک عامل مهمی بر کنترل تحرک فسفات و سایر اکسی آنیون‌ها در خاک است. این موضوع در باره آرسنات از اهمیت کمتری برخوردار است. چرا که آرسنات میل ترکیبی کمتری نسبت به فسفات دارد. کاهش شدید جذب سطحی آرسنات در حضور فسفات نشان می‌دهد که در حضور فسفات زیست‌فراهمی و تحرک آرسنات در محیط خاک زیادتر می‌شود و لذا ممکن است جذب آن به وسیله گیاهان بیشتر شود و بخشی از آن نیز به آب‌های سطحی و یا زیرزمینی منتقل شود.



شکل ۵- جذب سطحی آرسنات در حضور ۰، ۵ و ۱۰ میکرومولار فسفات در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات سدیم و ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم و غلظت ۲۰۰ گرم بر لیتر کلسایت در pH=۷/۵. نقاط داده‌های اندازه‌گیری شده و خطوط محاسبات مدل CD-MUSIC با استفاده از داده‌های جدول‌های (۱) و (۲) را نشان می‌دهد.

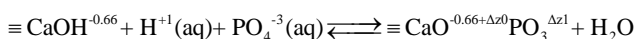


شکل ۶- جذب سطحی رقابتی فسفات با آرسنات (۰، ۵ و ۱۰ میکرومولار آرسنات) در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات سدیم و محلول ۰/۰۱ نیترات کلسیم و غلظت ۲۰۰ گرم بر لیتر کلسایت در pH=۷/۵. نقاط داده‌های اندازه‌گیری شده و خطوط محاسبات مدل CD-MUSIC با استفاده از داده‌های جدول‌های (۱) و (۲) را نشان می‌دهد.

الکتریکی در صفحه‌های الکتروستاتیک 0-plane و 1-plane را نشان می‌دهد که بر اساس قوانین پائولینگ محاسبه شدند. برای آنالیز داده‌ها ابتدا جزیهای (Components) مختلف موجود در سیستم‌های آزمایشی و غلظت آن‌ها و گونه‌های (Species) مختلف ناشی از برهم‌کنش آن‌ها در نرم‌افزار ECOSAT تعریف گردید. سپس، واکنش‌های جذب سطحی آرسنات نیز طبق واکنش‌های ۷ تا ۱۲ در نرم‌افزار تعریف گردید. برازش مدل روی داده‌های آزمایشگاهی نشان داد که کمپلکس دو دندانه‌ای دو هسته‌ای (واکنش ۱۰) مهم‌ترین کمپلکس آرسنات است. همان‌طور که در شکل‌های (۴) و (۵) دیده می‌شود مدل CD با استفاده از گونه سطحی $\equiv\text{Ca}_2\text{O}_2\text{AsO}_2$ قادر است داده‌های آزمایشی را به‌دقت پیش‌بینی کند. ضرایب جذب سطحی این واکنش، ضریب تبیین و ریشه میانگین اشتباه استاندارد برآورد (RMSE) در جدول (۲) ارائه شده است.

محاسبه ضریب ΔZ_0 نشان می‌دهد که در اثر جذب سطحی یون آرسنات به‌صورت $\equiv\text{Ca}_2\text{O}_2\text{AsO}_2$ ، 0.5 واحد بار مثبت (0.25 به ازای هر گروه $\equiv\text{CaOH}$) به سطح کانی (0-plane) اضافه می‌شود. ضریب ΔZ_1 نیز نشان می‌دهد که در طی این فرایند $1/5$ بار به صفحه الکتروستاتیک 1-plane اضافه می‌شود. به عبارت دیگر، با جذب سطحی آرسنات بار سطح (σ_0) و بار صفحه الکتروستاتیک میانی لایه اشترن (σ_1) بیشتر می‌شود و در نتیجه شیب اختلاف پتانسیل الکتریکی در لایه اشترن بیشتر می‌شود. همدماهای جذب سطحی فسفات روی کلسایت نیز با استفاده از مدل CD-MUSIC توصیف شد. مطالعات اسپکتروسکوپی جذب سطحی فسفات روی کلسایت نشان می‌دهد که فسفات به‌صورت درون کره‌ای روی کلسایت جذب سطحی می‌شود اما مکانیسم دقیق جذب سطحی آن مشخص نشده است (Adam, 2017). فسفات با گروه $\equiv\text{CaOH}^{0.66}$ تشکیل کمپلکس تک دندانه و دو دندانه‌ای می‌دهد (Adam, 2017). با توجه به اینکه رفتار جذب سطحی آرسنات و فسفات مشابه یکدیگر است، همانند آرسنات از سه مکانیسم جذب سطحی تک-دندانه یک هسته‌ای، تک‌دندانه دو هسته‌ای و دو دندانه دو هسته‌ای برای جذب سطحی فسفات روی کلسایت استفاده شد. بر این اساس واکنش‌های ۱۳ تا ۱۸ تعریف گردید و ضرایب آن‌ها با برازش مدل روی داده‌های آزمایشگاهی تعیین شد.

(رابطه ۱۳)



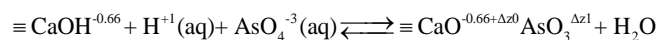
(رابطه ۱۴)

مدل‌سازی داده‌های جذب سطحی آرسنات روی کلسایت با مدل CD-MUSIC

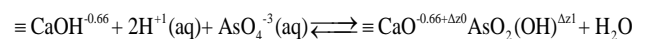
همدماهای جذب سطحی آرسنات در سیستم‌های تک یونی (فقط آرسنات) و در سیستم‌های رقابتی (آرسنات و فسفات) با استفاده از مدل CD-MUSIC با موفقیت توصیف گردید (شکل‌های ۴، ۵ و ۶). برای تعریف واکنش آرسنات با گروه‌های فعال سطح کلسایت از داده‌های اسپکتروسکوپی استفاده شد، هر چند مکانیسم جذب آرسنات روی کلسایت به صورت دقیق مشخص نشده است (Alexandratos et al., 2007; Sjø et al., 2008; Yokoyama et al., 2012)، ولی در مطالعه انجام شده با تکنیک EXAFS بیان شده است که آرسنات با اشتراک گوشه‌ای کمپلکس‌های سطح خود و از طریق برقراری پیوند درون کره‌ای جذب سطحی کلسایت می‌شود (Alexandratos et al., 2007). لذا، در این تحقیق از سه مکانیسم جذب سطحی تک‌دندانه یک هسته‌ای، تک‌دندانه دو هسته‌ای و دو دندانه دو هسته‌ای برای جذب آرسنات روی کلسایت استفاده شد (Sjø et al., 2008). همچنین، بر خلاف پژوهش‌های قبلی، در این پژوهش، از مدل 1pK به جای مدل 2pK برای تعریف واکنش یون‌ها با گروه‌های عاملی سطح کلسایت استفاده شد (Sjø et al., 2008; Wolthers et al., 2008). در مدل 2pK رفتار باری کلسایت و برهم‌کنش یون‌ها با سطح کلسایت با استفاده از دو واکنش متوالی تعریف می‌شود، در حالی که در مدل 1pK فقط یک واکنش تعریف می‌شود.

بر اساس داده‌های EXAFS، آرسنات با گروه $\equiv\text{CaOH}^{0.66}$ کمپلکس‌های تک‌دندانه یک هسته‌ای و دو دندانه‌ای دو هسته‌ای تشکیل می‌دهد (Sjø et al., 2012). بر این اساس واکنش‌های ۷ تا ۱۲ برای واکنش آرسنات با کلسایت تعریف شد.

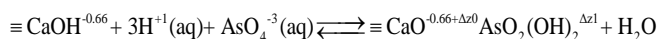
(رابطه ۷)



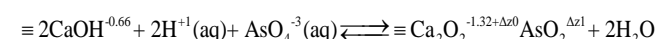
(رابطه ۸)



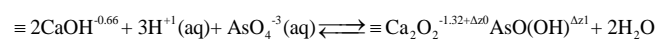
(رابطه ۹)



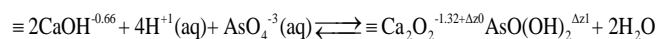
(رابطه ۱۰)



(رابطه ۱۱)

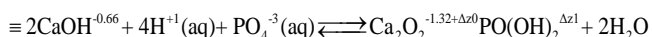
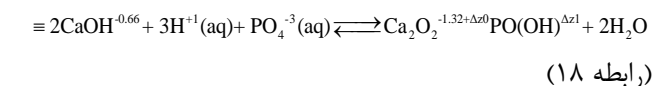
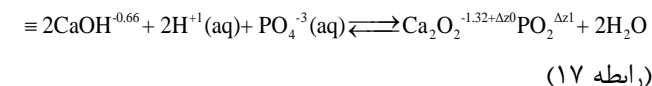
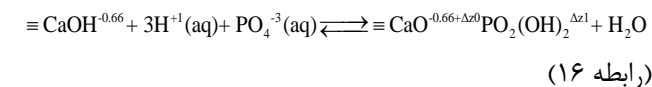
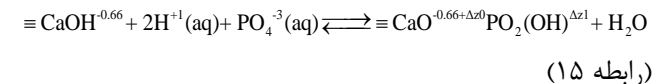


(رابطه ۱۲)



در واکنش‌های فوق، ΔZ_0 و ΔZ_1 به ترتیب میزان تغییر در بار

داده‌های آزمایشی را به دقت پیش‌بینی می‌کند. ضرایب جذب سطحی این واکنش در جدول (۲) ارائه شده است. بررسی جذب سطحی فسفات روی گئوتایت (Rahnemaie et al., 2007)، فری هیدرات (Adam, 2017; Arai and Sparks, 2001) و کلسایت (Sø et al., 2012) نیز نشان داده است که گونه اصلی واکنش فسفات با سطح این کانی‌ها کمپلکس دو دندانه‌ای است و به میزان کمتر کمپلکس تک دندانه‌ای نیز تشکیل می‌شود. علاوه بر روش‌های اسپکتروسکوپی، از محاسبات شیمی کوانتوم نیز برای بررسی گونه‌های سطحی یون‌ها استفاده شده است. بررسی مکانیزم جذب سطحی فسفات روی گئوتایت با محاسبات شیمی کوانتوم نیز نشان داده است که کمپلکس دو دندانه‌ای گونه اصلی واکنش فسفات با سطح این کانی در pH متوسط است. در pHهای اسیدی گونه پروتونه و در pHهای بالا گونه بدون پروتون تک دندانه‌ای تشکیل می‌شود (Kwon and Kubicki, 2004).



واکنش‌های جذب سطحی فسفات نیز طبق واکنش‌های بالا در نرم‌افزار تعریف گردید. برازش مدل روی داده‌های آزمایشگاهی نشان داد که کمپلکس دو دندانه‌ای دو هسته‌ای (واکنش ۱۶) مهم‌ترین کمپلکس فسفات است. همان‌طور که در شکل (۶) دیده می‌شود مدل CD-MUSIC با استفاده از گونه سطحی

جدول ۲- مقدار ثابت تعادل و توزیع بار بدست آمده با مدل CD-MUSIC برای پیوند دودندانه‌ای دو هسته‌ای آرسنات و فسفات جذب سطحی شده روی کلسایت

یون	مدل	گونه	logk	Δz_0	Δz_1	R ²	RMSE
آرسنات	(Ca ₂ -O ₂ -As-O ₂)	$\equiv \text{Ca}_2\text{O}_2\text{AsO}_2$	۲۳/۴۲۵	۰/۵	-۱/۵	۰/۹۹۸	۰/۰۱۳
فسفات	(Ca ₂ -O ₂ -P-O ₂)	$\equiv \text{Ca}_2\text{O}_2\text{PO}_2$	۲۷/۱۳۱	۰/۵	-۱/۵	۰/۹۹۸	۰/۰۳۱

نتیجه‌گیری

در این پژوهش برهم‌کنش‌های جذب سطحی آرسنات روی کلسایت خالص ساخته‌شده در آزمایشگاه تابعی از غلظت آرسنات و قدرت یونی محلول در سیستم تک یونی و رقابتی (در حضور فسفات) و همچنین اثر آرسنات بر جذب سطحی فسفات روی کلسایت اندازه‌گیری و با استفاده از مدل مکانیستیکی CD-MUSIC کمی‌سازی شد. با توجه به داده‌های آزمایشی، نقطه صفر بار الکتریکی (PZC) کانی در pH ۸/۲ بدست آمد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت تعادلی آرسنات جذب سطحی آن افزایش می‌یابد، اما، میزان جذب سطحی آرسنات با قدرت یونی رابطه عکس دارد. مطالعات جذب سطحی آرسنات و فسفات در سیستم

رقابتی نشان داد که با افزایش غلظت فسفات جذب سطحی آرسنات کاهش می‌یابد، اما، افزایش غلظت آرسنات تأثیری بر جذب سطحی فسفات ندارد. برهم‌کنش قوی فسفات با کلسایت بیانگر نقش مهم این کانی در غیرمتحرک سازی فسفات است که درعین حال موجب افزایش زیست‌فراهمی آرسنات و تحرک آن در خاک می‌شود. مدل CD-MUSIC با تعریف کمپلکس دودندانه‌ای دو هسته‌ای $\equiv \text{Ca}_2\text{O}_2\text{AsO}_2$ برای آرسنات و $\equiv \text{Ca}_2\text{O}_2\text{PO}_2$ برای فسفات قادر است رفتار جذب سطحی آرسنات و فسفات را در سیستم‌های تک یونی و رقابتی با دقت بالا ($R^2=0.998$) پیش‌بینی کند.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

REFERENCES

- Adam, N. (2017). A Wet-Chemical and Phosphorus K-edge X-ray Absorption Near Edge Structure Investigation of Phosphate Adsorption on Binary Mixtures of Ferrihydrite and Calcite: Implications for Phosphorus Bioavailability. Soil Science Society of America Journal 81:1079-1087.
- Alexandratos, V.G., Elzinga, E.J. and Reeder, R.J. (2007). Arsenate uptake by calcite: macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. Geochimica et Cosmochimica Acta 71:4172-4187.
- Antelo, J., Avena, M., Fiol S., López, R. and Arce, F. (2005). Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface. Journal of colloid and interface science 285:476-486.
- Arai, Y. and Sparks, D.L. (2001). ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface. Journal of colloid and interface science 241:317-326.
- Celi, L., Barberis, E. and Marsan, F.A. (2000). Sorption of phosphate on goethite at high concentrations. Soil science 165:657-664.

- Eriksson, R., Merta, J.v and Rosenholm, J.B. (2007). The calcite/water interface: I. Surface charge in indifferent electrolyte media and the influence of low-molecular-weight polyelectrolyte. *Journal of colloid and interface science* 313:184-193.
- Eriksson, R., Merta, J. and Rosenholm, J.B. (2008). The calcite/water interface II. Effect of added lattice ions on the charge properties and adsorption of sodium polyacrylate. *Journal of colloid and interface science* 326:396-402.
- Goldberg, S. (2002). Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Science Society of America Journal* 66:413-421.
- Goldberg, S. and Johnston, C.T. (2001). Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling.
- Griffin, R.A. and Shimp, N.F. (1978). Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals Environmental Protection Agency, Office of Research and Development.
- Hiemstra, T. van Riemsdijk, W.H. (1996). A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179(2): 488-508.
- Kanematsu, M., Young, T.M., Fukushi, K., Green, P.G. and Darby, J.L. (2013). Arsenic (III, V) adsorption on a goethite-based adsorbent in the presence of major co-existing ions: modeling competitive adsorption consistent with spectroscopic and molecular evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 106:404-428.
- Kosmulski, M. (2001). Chemical properties of material surfaces CRC press.
- Kwon, K.D. and Kubicki J.D. (2004). Molecular orbital theory study on surface complex structures of phosphates to iron hydroxides: Calculation of vibrational frequencies and adsorption energies. *Langmuir* 20:9249-9254.
- Li, Z., Sun X., Huang L., Liu D., Yu L., Wu H. and Wei D. (2017). Phosphate adsorption and precipitation on calcite under calco-carbonic equilibrium condition. *Chemosphere*, 183: 419-428.
- Lin, H.-T., Wang, M. and Li G.-C. (2002). Effect of water extract of compost on the adsorption of arsenate by two calcareous soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 138:359-374.
- Lin, H.-T., Wang, M. and Li G.-C. (2004). Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost. *Chemosphere* 56:1105-1112.
- Lin, H.T., Wang, M. and Seshiah, K. (2008). Mobility of adsorbed arsenic in two calcareous soils as influenced by water extract of compost. *Chemosphere* 71:742-749.
- Manning, B.A. and Goldberg, S. (1996). Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. *Clays and clay minerals* 44:609-623.
- Masue-Slowey, Y., Loeppert, R.H. and Fendorf, S. (2011). Alteration of ferrihydrite reductive dissolution and transformation by adsorbed As and structural Al: Implications for As retention. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75:870-886.
- Millero, F., Huang, F., Zhu, X., Liu, X. and Zhang, J.-Z. (2001). Adsorption and desorption of phosphate on calcite and aragonite in seawater. *Aquatic Geochemistry*, 7(1), 33-56.
- Mohapatra, D., Mishra, D., Chaudhury, G.R. and Das, R.P. (2007). Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature. *Korean Journal of Chemical Engineering* 24:426-430.
- Nelson, H., Sjöberg, S. and Lövgren, L. (2013). Surface complexation modelling of arsenate and copper adsorbed at the goethite/water interface. *Applied geochemistry* 35:64-74.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T. and van Riemsdijk, W.H. (2006). A new surface structural approach to ion adsorption: Tracing the location of electrolyte ions. *Journal of colloid and interface science* 293:312-321.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T. and van Riemsdijk, W.H. (2007). Geometry, charge distribution, and surface speciation of phosphate on goethite. *Langmuir* 23:3680-3689.
- Sherman, D.M. and Randall, S.R. (2003). Surface complexation of arsenic (V) to iron (III)(hydr) oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:4223-4230.
- Smith, E., Naidu, R. and Alston, A. (2002) Chemistry of inorganic arsenic in soils. *Journal of Environmental Quality* 31:557-563.
- Sø, H.U., Postma, D., Jakobsen, R. and Larsen, F. (2008). Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72:5871-5884.
- Sø, H. U., Postma, D., Jakobsen, R. and Larsen, F. (2011). Sorption of phosphate onto calcite; results from batch experiments and surface complexation modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(10), 2911-2923.
- Sø, H.U., Postma, D., Jakobsen, R. and Larsen, F. (2012). Competitive adsorption of arsenate and phosphate onto calcite; experimental results and modeling with CCM and CD-MUSIC. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 93:1-13.
- Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Hernandez-Campos, D., Peng C., Monroy-Fernandez, M. and Razo-Soto, I. (2006). Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite. *Water research* 40:364-372.
- Wolthers, M., Charlet, L. and Van Cappellen, P. (2008). The surface chemistry of divalent metal carbonate minerals; a critical assessment of surface charge and potential data using the charge distribution multi-site ion complexation model. *American Journal of science* 308:905-941.
- Yokoyama, Y., Tanaka, K. and Takahashi, Y. (2012). Differences in the immobilization of arsenite and arsenate by calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 91:202-219.