

## Kinetics of Arsenic Adsorption on Some Soils: The Effect of Competing Anions and Comparison of Kinetic Models

ARZHANG FATHI GERDELIDANI<sup>1</sup>, HASAN TOWFIGHI<sup>1\*</sup>, KARIM SHAHBAZI<sup>2</sup>

1. Soil Science Department, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran.

3. Soil and Water Research Institute, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran.

(Received: Sep. 19, 2020- Revised: Oct. 8, 2020- Accepted: Oct. 11, 2020)

### ABSTRACT

Arsenic adsorption on soils plays an important role in controlling mobility, bioavailability and toxicity of arsenic in the environment. Kinetic studies on arsenic adsorption are often done at soil to water ratios of 1:10 to 1:50, which generally make the conditions of the study different from the prevailing field situations. In this study, kinetics of arsenic adsorption were investigated in five arsenic-uncontaminated agricultural soils at saturation moisture content of 50% over long periods of time (2 minutes to 20 days). Six kinetic models were fitted to the data. The kinetics of arsenic adsorption on soils were nonlinear and biphasic. Arsenic adsorption rates were initially rapid, but gradually decreased with time and reached a plateau after 72 hours. The cumulative amount of arsenic adsorbed by soils ranged from 158 to 210 mg/kg, 47-67% of it was adsorbed in the first two minutes (the first measurement time) and 68-86% of it was adsorbed in the first hour of the reaction. Cumulative adsorption of arsenic on different soils was reduced by 1.9-16% in the presence of 100 mM phosphate, 0.7-9% in the presence of 100 mM citrate and 0.6-9% in the presence of 10 mM phosphate as compared to arsenic adsorption alone. The simplified Elovich model with the higher coefficients of determination ( $r^2$ ) values (0.93-0.96) and lower standard errors of the estimate values (5.1-6.5 mg/kg) best described arsenic adsorption data in all soils compared to zero-, first-, and second-order, power function and parabolic diffusion models.

**Keywords:** Adsorption Rate, Agricultural Soils, Elovich Model, Field Capacity Moisture, Metalloid.

## سینتیک جذب سطحی آرسنیک در چند خاک: اثر آنیون‌های رقیب و مقایسه مدل‌های سینتیک

ارژنگ فتحی گردلیدانی<sup>۱</sup>، حسن توفیقی<sup>۱\*</sup>، کریم شهبازی<sup>۲</sup>

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران.

۲. موسسه تحقیقات خاک و آب، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۶/۲۹ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۷/۱۷ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۷/۲۰)

### چکیده

جذب آرسنیک توسط خاک نقش مهمی در کنترل تحرک، زیست‌فراهمی و سمیت آرسنیک در محیط‌زیست بازی می‌کند. مطالعات سینتیک در زمینه جذب آرسنیک اغلب در نسبت‌های خاک:آب ۱۰:۱ تا ۵۰:۱ انجام می‌شود که عموماً شرایط مطالعه را از وضعیت مزرعه‌ای غالب متفاوت می‌سازد. در این مطالعه، سینتیک جذب سطحی آرسنیک در پنج خاک کشاورزی غیرآلوده به آرسنیک در شرایط ۵۰ درصد رطوبت اشباع در دامنه زمانی طولانی‌مدت (دو دقیقه تا ۲۰ روز) بررسی شد. شش مدل سینتیک برای توصیف داده‌ها استفاده شد. سینتیک جذب آرسنیک در همه خاک‌ها رفتار غیرخطی و دوفازی نشان داد. سرعت جذب آرسنیک در ابتدا بسیار سریع بود اما با زمان به تدریج کاهش یافت و بعد از ۷۲ ساعت ثابت شد. مقدار تجمعی آرسنیک جذب شده از ۱۵۸ تا ۲۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر بود که ۴۷ تا ۶۷ درصد از آن در دو دقیقه اول (اولین زمان اندازه‌گیری) و ۶۸ تا ۸۶ درصد از آن در یک ساعت اول واکنش جذب شد. جذب تجمعی آرسنیک توسط خاک‌های مختلف در حضور فسفات ۱۰۰ میلی مولار ۱/۹ تا ۱۶ درصد، در حضور سترات ۱۰۰ میلی مولار ۰/۷ تا ۹ درصد و در حضور فسفات ۱۰ میلی مولار ۰/۶ تا ۹ درصد نسبت به عدم حضور آن‌ها کاهش پیدا کرد. مدل الویج ساده شده به دلیل مقادیر ضریب تعیین ( $R^2$ ) بالاتر (۰/۹۳ تا ۰/۹۶) و خطای معیار تخمین پایین‌تر (۵/۱ تا ۶/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) نسبت به مدل‌های تابع توانی، مرتبه اول، مرتبه دوم، پخش سهموی در همه خاک‌ها بهترین مدل برای توصیف داده‌های سینتیک جذب آرسنیک بود.

**واژه‌های کلیدی:** خاک‌های کشاورزی، رطوبت ظرفیت مزرعه، سرعت جذب، شبه‌فلز، مدل الویج.

### مقدمه

جنگلداری، تولید و استفاده از آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، قارچ‌کش‌ها و حشره‌کش‌ها به خاک‌ها اضافه شود (Wenzel, 2013). زیست‌فراهمی، تحرک و سمیت آرسنیک به شکل شیمیایی آن بستگی دارد. آرسنیک در طبیعت هم به شکل آلی و هم به شکل معدنی وجود دارد اما شکل‌های معدنی به دلیل سمیت و حلالیت بیشتر از اهمیت بالاتری برخوردار هستند (Wang *et al.*, 2018). آرسنیک معدنی در طبیعت عمدتاً در ۴ وضعیت اکسایش ۳-، ۰، ۳+ و ۵+ حضور دارد. به‌طور خلاصه گونه‌های معدنی عمده آرسنیک در خاک‌ها و آب‌های طبیعی آرسنات ( $AsO_4^{3-}$ ) تحت شرایط هوازی (اکسایشی) و آرسنیت ( $AsO_3^{3-}$ ) تحت شرایط بی‌هوازی (کاهشی) هستند. اما، از آنجایی‌که واکنش‌های ریداکس بین آرسنات و آرسنیت نسبتاً کند هستند، اغلب هر دو گونه صرف‌نظر از pH و Eh در خاک‌ها و آب‌ها یافت می‌شوند. آرسنیت محلول‌ترین، متحرک‌ترین و سمی‌ترین گونه آرسنیک است (Wenzel, 2013).

آرسنیک (As) عنصری بسیار سمی است و بر اساس طبقه‌بندی سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (EPA<sup>۱</sup>) و آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC<sup>۲</sup>) در گروه A یا کاملاً سرطان‌زا<sup>۳</sup> قرار دارد (Adriano, 2001; Fan *et al.*, 2020; Gupta and Chatterjee, 2017). تماس با آرسنیک و ورود آن به بدن انسان اکثر سیستم‌ها و اندام‌های بدن از جمله دستگاه تنفسی، قلب و عروق، گوارشی، عصبی، رشدی، تولیدمثلی، ایمنی، غدد درون‌ریز و وراثتی، خون، کبد، کلیه‌ها و پوست را به‌طور منفی تحت تأثیر قرار می‌دهد (Gupta and Chatterjee, 2017). اضافه شدن ترکیبات آرسنیک به خاک‌ها ممکن است اثرات سمی بر گیاهان داشته باشد یا توسط گیاهان انباشته شده و وارد زنجیره غذایی حیوانی و انسانی شود. آرسنیک می‌تواند به‌طور طبیعی یا در اثر فعالیت‌های انسانی از قبیل معدن‌کاری و ذوب، کشاورزی،

\* نویسنده مسئول: htoughi@ut.ac.ir

1. Environmental Protection Agency  
2. The International Agency for Research on Cancer  
3. Carcinogen

جذب سریع اولیه (۱۲ ساعت اول) به طور میانگین ۶۰ تا ۸۰ درصد از کل جذب آرسنات اتفاق افتاد. فرم خطی مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به طور رضایت‌بخشی داده‌ها را توصیف کرد. Wang *et al.* (2018) نیز سینتیک جذب آرسنیت و آرسنات در چند رسوب را مطالعه کردند. مقدار جذب گونه‌های آرسنیک توسط رسوب‌ها یک افزایش سریع (یعنی کاهش در غلظت محلول) در چند ساعت اول نشان داد و سپس در مرحله دوم این افزایش به‌کندی ادامه یافت. داده‌های سینتیکی هر دو گونه آرسنیت و آرسنات توسط فرم خطی مدل شبه مرتبه دوم به خوبی توصیف شدند. Rahman *et al.* (2019) سینتیک جذب آرسنات را در غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۲۰، ۰/۲۷، ۰/۶۶ و ۱ میلی مولار در خاک‌های مختلف در دامنه زمانی ۰/۵ تا ۹۶ ساعت بررسی کردند. سرعت جذب آرسنات در ابتدا سریع بود و توسط یک واکنش نسبتاً کندتر دنبال می‌شد. در این مطالعه، ۳۹ تا ۸۴ درصد از کل آرسنات جذب شده در کمتر از یک ساعت واکنش توسط خاک‌های مختلف جذب شده بود. فرم خطی دو مدل الوویج و شبه مرتبه دوم تطابق خوبی ( $r^2 = ۰/۹۹۹ - ۰/۹۹۹$ ) بر داده‌های سینتیک جذب آرسنات نشان دادند اما مدل الوویج با خطای معیار تخمین کمتر نسبت به مدل شبه مرتبه دوم بهترین برازش را داشت.

در روش‌های متعارف مطالعات سینتیکی، آزمایش‌ها در سوسپانسیون‌هایی با نسبت‌های مختلف خاک به عصاره‌گیر (معمولاً ۱۰:۱ تا ۵۰:۱) صورت می‌پذیرد. به‌کارگیری این روش‌ها برای عناصری مثل آرسنیک که غلظت آن در فاز محلول کاملاً به پتانسیل ریداکس وابسته است از ارزش چندانی برخوردار نبوده و بیانگر وضعیت واقعی آرسنیک در خاک نخواهد بود. از طرفی شرایط رطوبتی موجود در روش‌های مذکور به گونه‌ای است که از شرایط رطوبتی غالب در خاک‌ها یعنی رطوبت ظرفیت مزرعه فاصله زیادی داشته که این خود سبب فاصله گرفتن از واقعیت می‌شود. در طبیعت فاز جامد خاک بسیار بزرگتر از حجم آب است حتی زمانی که خاک اشباع از آب باشد. از این رو این نوع مطالعات سینتیکی دارای ضعف بوده و تقریباً هیچ مطالعه‌ای در زمینه سینتیک جذب آرسنیک در شرایط رطوبتی نزدیک به ظرفیت مزرعه گزارش نشده است. لذا این پژوهش با اهداف زیر انجام گردید: (۱) مطالعه سینتیک جذب آرسنیک بر خاک‌های مختلف در شرایط رطوبتی نزدیک به رطوبت ظرفیت مزرعه (۵۰ درصد رطوبت اشباع)، (۲) مطالعه اثر آنیون‌های آلی و معدنی رقیب بر سینتیک جذب آرسنیک توسط خاک‌های مختلف و (۳) مقایسه و ارزیابی معادله‌های سینتیکی مختلف و انتخاب بهترین مدل (های) توصیف‌کننده جذب آرسنیک توسط خاک‌ها و سپس

ماندگاری آرسنیک توسط ظرفیت جذب خاک و هدررفت از طریق آبشویی کنترل می‌شود (Lepp, 2012). ظرفیت جذب یک خاک تحت تأثیر بافت، مقدار اکسیدها و حضور سایر عناصر مداخله‌گر قرار دارد (Lepp, 2012). اطلاع از جذب و نگهداری آرسنیک توسط خاک‌ها یکی از نیازهای ضروری برای پیش‌بینی سرنوشت و رفتار آرسنیک یا برای ارزیابی خطر مرتبط با ورود ترکیبات آرسنیک‌دار به محیط خاک است (Barrachina *et al.*, 1996; Boglione *et al.*, 2019; Zhang and Selim, 2005).

بررسی‌ها نشان می‌دهد بیشتر تحقیقات انجام شده در رابطه با پدیده‌های جذب یا واجذب آرسنیک در خاک‌ها با فرض تعادلی بودن واکنش‌ها و فرآیندهای خاک صورت پذیرفته است. بی‌شک نتایج حاصل از این مطالعات بسیار مفید و آموزنده بوده اما هیچ گونه اطلاعاتی در مورد سینتیک و مکانیسم این واکنش‌ها در اختیار قرار نمی‌دهد (Sparks, 1989). بسیاری از فرآیندهای شیمیایی در خاک تابع زمان هستند و به دلیل طیف گسترده‌ای از عوامل بیولوژیکی، شیمیایی و هیدرولوژیکی مثل سرعت نفوذ که بر زمان تماس بین آب بینابینی و فاز جامد خاک مؤثر است، به ندرت تعادل در شرایط مزرعه حاصل می‌شود (Van Der Sloot *et al.*, 1997). بنابراین، مطالعات تعادلی اغلب شباهتی به شرایط مزرعه نداشته و لذا برای شناخت بهتر برهمکنش‌های دینامیکی آرسنیک با خاک و نیز به‌منظور پیش‌بینی سرنوشت آن در طول زمان آگاهی از سینتیک و مکانیسم این واکنش‌ها حائز اهمیت است (Sparks, 2000; Sparks, 2003) و در نتیجه انجام مطالعات سینتیکی در این زمینه اهمیت پیدا می‌کند. عمده مطالعات سینتیکی آرسنیک در زمینه جذب آرسنات یا آرسنیت بر اجزاء خاک متمرکز بوده و مطالعات بسیار محدودی در خود خاک انجام شده است (Barrachina *et al.*, 1996; Elkhatib *et al.*, 1984; Rahman *et al.*, 2019; Smith and Naidu, 2009; Zhang and Selim, 2005). Violante *et al.* (2008) سینتیک جذب آرسنات توسط فری‌هیدرایت و اکسید آلومینیم را در حضور و عدم حضور فسفات و فسفات + ملات بررسی کردند. هر لیگاند جذب دیگری را مهار کرد؛ در حقیقت، در پوشش ۵۰ درصد سطح، آرسنات و فسفات وقتی به تنهایی اضافه شدند در طی ۳-۵ ساعت واکنش به طور کامل بر اکسید آلومینیم جذب شدند، اما وقتی به صورت مخلوط اضافه شدند پس از بیش از ۱۶۸ ساعت، جذب کامل اتفاق افتاد. در این مطالعه داده‌های سینتیکی با مدل‌های مختلف (مرتبه اول، پخش سهموی و الوویج) ارزیابی شدند که مدل الوویج مناسب‌ترین برازش را بر داده‌های جذب داشت. Hafeznezami *et al.* (2016) سینتیک جذب آرسنات توسط دو رسوب را بررسی کردند. جذب آرسنات توسط رسوب‌ها دو فازی بود و طی مرحله

دستیابی به پارامترهای سینتیکی.

## مواد و روش‌ها

### نمونه‌برداری و تعیین ویژگی‌های عمومی خاک‌ها

تعداد پنج نمونه مرکب خاک از عمق ۰-۳۰ سانتی‌متری اراضی کشاورزی منطقه هشتگرد استان آذربایجان شرقی جمع‌آوری گردید. نمونه‌ها پس از هوا خشک شدن، با چکش چوبی کوبیده شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها از جمله pH عصاره اشباع، قابلیت هدایت الکتریکی عصاره اشباع (ECe)، درصد رطوبت اشباع (SP)، بافت، کربنات کلسیم معادل، درصد کربن آلی و آرسنیک کل با استفاده از روش‌های استاندارد تعیین شدند (Klute, 1986; Sparks *et al.*, 1996).

### سینتیک جذب آرسنیک توسط خاک‌ها در شرایط ۵۰ درصد رطوبت اشباع

ابتدا برای تعیین زمان‌های اندازه‌گیری مقدار آرسنیک جذب شده پیش آزمایش‌هایی انجام شد (داده‌ها ارائه نشده است). مطالعه سینتیک جذب آرسنیک در خاک‌ها در شرایط ۵۰ درصد رطوبت اشباع نیز به شرح زیر انجام شد. ده گرم خاک هوا خشک شده درون بشر پلاستیکی شسته شده با اسید هیدروکلریک یک مولار ریخته و حجمی معادل با ۵۰ درصد رطوبت اشباع از محلول استاندارد آرسنیک با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به صورت قطره قطره اما بسیار سریع به نمونه‌ها اضافه شد. سپس درب بشر را با پارافیلیم بسته و جهت ایجاد و حفظ شرایط هوازی تعدادی سوراخ در سطح پارافیلیم ایجاد گردید. بشرها برای زمان‌های تعیین شده در اینکوبیتور با دمای ثابت  $20 \pm 0.5$  درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. در طول دوره اینکوبیشن، نمونه‌ها ۳ تا ۴ روز یکبار توزین و کاهش احتمالی رطوبت آن‌ها با آب مقطر مرتفع شد. در پایان دوره‌های زمانی کوتاه (کمتر از ۳۰ دقیقه) ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر به هر بشر اضافه و سوسپانسیون حاصل با یک میله شیشه‌ای به مدت ۳۰ ثانیه به خوبی هم زده شد و بعد از ۱۰ ثانیه به حال خود رها کردن بخشی از محلول رویی (حدود ۱۰ میلی‌لیتر) توسط سرنگ برداشته و از فیلتر حاوی کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شد. در پایان دوره‌های زمانی طولانی‌تر از ۳۰ دقیقه نیز ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر به هر بشر اضافه و سوسپانسیون حاصل با یک میله شیشه‌ای به خوبی هم زده شد. بلافاصله سوسپانسیون به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ و محلول زلال رویی فوراً از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ عبور داده شد. زمان‌های تماس بین خاک و آرسنیک (یعنی از لحظه‌ای که

محلول آرسنیک به خاک اضافه شد تا زمانی که محلول زلال رویی جدا شد) ۲ دقیقه، ۵ دقیقه، ۱۵ دقیقه، ۳۰ دقیقه، ۱ ساعت، ۲ ساعت، ۴ ساعت، ۱۰ ساعت، ۲۴ ساعت، ۷۲ ساعت، ۲۴۰ ساعت و ۴۸۰ ساعت بودند. غلظت آرسنیک در عصاره‌های صاف‌شده بوسیله دستگاه ICP-OES (مدل Optima 2100 DV, Perkin Elmer instruments, USA) در طول موج ۱۹۳/۶۹۶ تعیین گردید (Sparks *et al.*, 1996).

گرچه در این مطالعه خاک‌ها با غلظت بالای آرسنیک (۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در تماس بودند اما در مقایسه با مطالعات گذشته که در نسبت‌های محلول به خاک عمدتاً ۲۰ به ۱ انجام شدند مقدار آرسنیک که به ازای هر گرم خاک اضافه شد کمتر بود.

اثر آنیون‌های رقیب بر سینتیک جذب آرسنیک توسط خاک‌ها جهت بررسی اثر آنیون‌های رقیب، سینتیک جذب آرسنیک در حضور آنیون‌های فسفات با غلظت‌های ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌مولار و سترات با غلظت ۱۰۰ میلی‌مولار بررسی شد. برای تهیه این محلول‌های ترکیبی (آرسنیک و فسفات یا آرسنیک و سترات) با غلظت‌های مذکور مقدار نمک مورد نیاز از منبع  $K_2HPO_4$  یا  $Na_3C_6H_5O_7$  به محلول استاندارد آرسنیک با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اضافه شد. ادامه مراحل مشابه آزمایش سینتیک جذب آرسنیک توسط خاک در شرایط ۵۰ درصد رطوبت اشباع بود که در بخش فوق شرح داده شد.

### برازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های جذب آرسنیک توسط خاک‌ها

برای توصیف سرعت جذب آرسنیک توسط خاک‌ها مدل‌های سینتیکی مختلف شامل مدل‌های مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، مرتبه کسری، الوویچ ساده شده، تابع توانی یا توان کسری و پخش سهموی بر داده‌ها برازش داده شدند. فرم خطی این مدل‌های سینتیکی در

جدول (۱) ارائه شده است. این مدل‌ها بر اساس ضریب تعیین ( $r^2$ ) و خطای معیار تخمین (SE) با یکدیگر مقایسه شدند. SE بر اساس معادله زیر محاسبه شد:

$$SE = [\sum(q - q^*)^2 / (n - 2)]^{0.5} \quad (\text{رابطه ۱})$$

که در آن  $q$  و  $q^*$  به ترتیب مقادیر اندازه‌گیری شده و تخمین زده شده آرسنیک جذب شده در زمان  $t$  و  $n$  تعداد اندازه‌گیری‌ها است (Allen *et al.*, 1995; Steffens and Sparks, 1997).

## نتایج و بحث

### ویژگی‌های عمومی خاک‌ها

در جدول (۲) ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه ارائه شده است. مقدار آرسنیک کل در همه خاک‌ها بسیار پایین و در دامنه غیرقابل تشخیص (ND) تا ۱/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. همه خاک‌ها غیرشور، دارای pH قلیایی و از نظر کربن آلی فقیر بودند. این خاک‌ها در دو گروه بافتی لوم شنی و لوم رسی شنی قرار داشتند. دو خاک ۳ و ۵ غیرآهکی و سایر خاک‌ها آهکی بودند.

جدول ۱- فرم خطی مدل‌های سینتیک مورد استفاده در این مطالعه (Allen et al., 1995; Steffens and Sparks, 1997)

| مدل سینتیک     | فرم خطی <sup>†</sup>           |
|----------------|--------------------------------|
| مرتبه صفر      | $(q_0 - q) = a - bt$           |
| مرتبه اول      | $\ln(q_0 - q) = a - bt$        |
| مرتبه دوم      | $\frac{1}{(q_0 - q)} = a + bt$ |
| پخش سهموی      | $q = a + b t^{1/2}$            |
| تابع توانی     | $\ln q = \ln a + b \ln t$      |
| الویج ساده شده | $q = a + b \ln t$              |

<sup>†</sup>  $q_0$  و  $q$  به ترتیب مقادیر آرسنیک جذب شده در ۴۸۰ ساعت و در زمان  $t$ ،  $t$  زمان بر حسب ساعت و  $a$  و  $b$  پارامترهای ثابت مدل‌ها هستند اما مشابه نیستند.

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

| شماره خاک | آرسنیک کل (میلی‌گرم بر کیلوگرم) | کربن آلی (درصد) | pH <sup>‡</sup> | ECe (dS/m) | رس (درصد) | شن (درصد) | بافت <sup>®</sup> | رطوبت اشباع (درصد) | کربنات کلسیم معادل (درصد) |
|-----------|---------------------------------|-----------------|-----------------|------------|-----------|-----------|-------------------|--------------------|---------------------------|
| ۱         | ۱/۵                             | ۰/۸۲            | ۷/۹۳            | ۰/۷۱       | ۲۹/۹      | ۴۹/۱      | SCL               | ۴۸/۴               | ۱۰/۵                      |
| ۲         | ND <sup>§</sup>                 | ۰/۵۹            | ۸/۱۱            | ۰/۵۶       | ۱۱/۹      | ۷۵        | SL                | ۳۲/۳               | ۷/۸                       |
| ۳         | ۰/۴                             | ۰/۵۹            | ۷/۸۵            | ۰/۵۲       | ۱۶/۶      | ۷۰/۴      | SL                | ۴۱/۵               | ۱/۲                       |
| ۴         | ۰/۴                             | ۰/۸۰            | ۷/۹۷            | ۰/۴۳       | ۲۸/۶      | ۵۱/۴      | SCL               | ۵۰/۵               | ۴/۲                       |
| ۵         | ND                              | ۰/۸۰            | ۷/۹۲            | ۰/۷۹       | ۱۷/۶      | ۶۵/۴      | SL                | ۴۲/۹               | ۱/۵                       |

<sup>§</sup> ND با روش‌ها یا دستگاه‌های مورد استفاده جهت اندازه‌گیری غیرقابل تشخیص بود.

<sup>‡</sup> pH در عصاره اشباع اندازه‌گیری شد. <sup>®</sup> SL: لوم شنی و SCL: لوم رسی شنی.

### سینتیک جذب آرسنیک بر خاک‌ها

شکل (۱) جذب تجمعی آرسنیک با زمان توسط خاک‌های مورد مطالعه در شرایط ۵۰ درصد رطوبت اشباع را نشان می‌دهد. جذب آرسنیک در همه خاک‌ها رفتار غیرخطی و دوفازی نشان داد. سرعت جذب آرسنیک در ابتدا بسیار سریع بود اما با زمان به تدریج کاهش یافت و بعد از ۷۲ ساعت ثابت شد. مقدار تجمعی آرسنیک جذب شده از ۱۵۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک ۵ تا ۲۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک ۴ متغیر بود که ۴۷ تا ۶۷ درصد از آن در دو دقیقه اول (اولین زمان اندازه‌گیری) و ۶۸ تا ۸۶ درصد از آن در یک ساعت اول واکنش جذب شد (شکل ۱). در مطالعات دیگر نیز رفتار جذب دوفازی آرسنیک توسط اجزای خاک (Arai and Sparks, 2002; Fuller et al., 1993; Raven et al., 1996; Elkhatib et al., 1984; Rahman et al., 2019; Smith and Naidu, 2009; Zhang and Selim, 2005) مشاهده شده است. Barrachina et al. (1996) بیان کردند که پدیده جذب دوفازی آرسنات را می‌توان براساس دو نکته توضیح داد. اول، جذب سریع اولیه بیانگر جذب پراثری بوده که با اشباع پایین سطح مرتبط است؛ تصور می‌شود که واکنش کند نتیجه افزایش بار منفی سطح و کاهش انرژی جذب باشد (Elkhatib et al., 1984). دوم، سرعت جذب به غلظت جذب شونده موجود در محلول در هر لحظه بستگی دارد یعنی کاهش غلظت جذب شونده

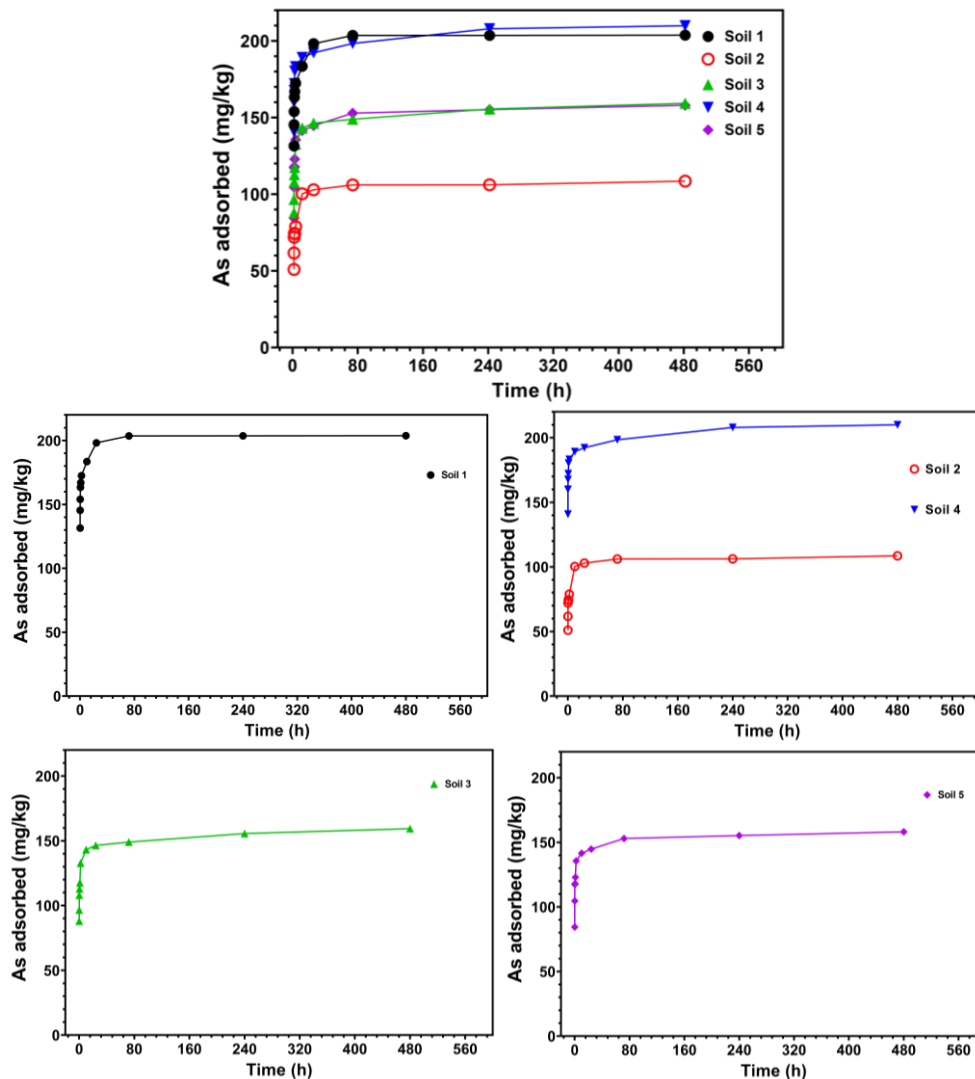
با زمان منجر به کاهش سرعت جذب می‌شود. Gräfe and Sparks (2005) گزارش کردند که سرعت جذب آرسنات به دسته‌ای از عوامل از جمله تعداد مکان‌های جذبی وابسته است. Fendorf et al. (1997) گزارش کردند که در پوشش کم سطح اکسید آهن از آرسنات، آرسنات عمدتاً از طریق تشکیل کمپلکس‌های تک داندانه‌ای و در پوشش بالای سطح، آرسنات با تشکیل کمپلکس‌های دودندانه‌ای تک هسته‌ای و دو هسته‌ای جذب می‌شود. Raven et al. (1988) بیان کردند که تشکیل کمپلکس‌های دودندانه‌ای احتمالاً کندتر از تشکیل کمپلکس‌های تک داندانه‌ای است. احتمال دیگر این است که واکنش‌های تحت کنترل انتشار به دورن ذرات خاک ممکن است مسئول فاز جذب کند آرسنیک باشند. در این زمینه، Fuller et al. (1993) نیز اظهار کردند که مرحله جذب کند آرسنات شاید به علت واکنش‌های تحت کنترل انتشار به درون ساختار بلوری فری‌هیدرایت باشد.

سرعت جذب آرسنیک در دو خاک ۱ و ۴ نسبت به سایر خاک‌ها بیشتر بود و پس از ۲۰ روز واکنش، این دو خاک مقدار آرسنیک بیشتری (به ترتیب ۲۰۴ و ۲۰۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم) جذب کردند (شکل ۱). Rahman et al. (2019) سرعت‌های نسبی متفاوت جذب آرسنات بین خاک‌ها را به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوت آن‌ها ربط دادند. مطالعات گذشته نشان دادند

مشاهده شد (شکل ۱). در این مطالعه گونه آرسنات غالب آرسنیک بود زیرا:

- (۱) گونه آرسنات در شرایط اکسایشی شکل شیمیایی غالب آرسنیک در محیط است، (۲) عمده خاک‌های کشاورزی در اکثر مواقع در وضعیت اکسایشی (رطوبت کمتر از اشباع) قرار دارند و (۳) در مطالعه حاضر سینتیک جذب آرسنیک بر خاک‌های منتخب در شرایط اکسایشی انجام شد. علاوه بر آن در مطالعات متعدد گزارش شده است که گونه آرسنیت نسبت به آرسنات تمایل بسیار کمی برای جذب بر خاک یا اجزای خاک دارد.

که خاک‌های غنی از اکسیدهای آهن و آلومینیم و رس به سرعت آرسنیک را جذب می‌کنند (Elkhatib *et al.*, 1984; Girouard and Zagury, 2009; Rahman *et al.*, 2019; Smith *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 2003; Zhang and Selim, 2005). سرعت و ظرفیت جذب متفاوت آرسنیک در خاک‌های مورد مطالعه با مقدار رس و گروه بافتی آنها سازگار بود. خاک‌های ۱ و ۴ نسبت به سایر خاک‌ها مقدار رس بیشتر داشتند (جدول ۲) و احتمالاً به همین دلیل میزان آرسنیک بیشتری جذب کردند (شکل ۱). برعکس در خاک ۲ با کمترین مقدار رس (جدول ۲)، کمترین جذب آرسنیک



شکل ۱- جذب تجمعی آرسنیک توسط خاک‌ها با زمان در شرایط ۵۰ درصد رطوبت اشباع

فسفات ۱۰۰ میلی مولار ۱/۹ تا ۱۶ درصد، در حضور سیترات ۱۰۰ میلی مولار ۰/۷ تا ۹ درصد و در حضور فسفات ۱۰ میلی مولار ۰/۶ تا ۹ درصد نسبت به عدم حضور آنها کاهش پیدا کرد. در این بررسی، در غلظت ۱۰۰ میلی مولار فسفات یا سیترات نسبت مولی فسفات یا سیترات به آرسنات+آرسنیت برابر ۷/۵ بود، اما کاهش میزان جذب تجمعی آرسنیک در اثر رقابت فسفات یا سیترات در این نسبت بالا کم بود که نشان‌دهنده آن

اثر آنیون‌های رقیب بر سینتیک جذب آرسنیک توسط خاک‌ها (شکل ۲) جذب تجمعی آرسنیک توسط خاک‌ها با زمان در حضور آنیون‌های فسفات ۱۰ و ۱۰۰ میلی مولار و سیترات ۱۰۰ میلی مولار در شرایط ۵۰ درصد رطوبت اشباع را نشان می‌دهد. همزمان آنیون‌های فسفات و سیترات سبب کاهش جذب آرسنیک توسط خاک‌های مورد مطالعه شد اگرچه این کاهش در خاک ۴ اندک بود. جذب تجمعی آرسنیک بر خاک‌های مختلف در حضور

اجزای آن در حضور آنیون‌های معدنی (سولفات، مولیبدات، سیلیکات)، لیگاندهای آلی با جرم مولکولی کم (مانند اگزالات، مالات، سیترات، تارتارات و سوکسینات) و اسید فولویک یا هیومیک به دلیل رقابت برای مکان‌های جذبی یا کاهش بار سطحی جاذب‌ها در مطالعات متعدد گزارش شده است (Grafe *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2001; Manning and Goldberg, 1996; Roy *et al.*, 1986; Smith and Naidu, 2009; Violante *et al.*, 2008; Violante *et al.*, 2005; Violante *et al.*, 2005; Wu *et al.*, 2001). Roy *et al.* (1986) نشان دادند که جذب آرسنات توسط دو خاک در حضور مولیبدات کاهش یافت. Violante *et al.* (2005) دریافتند که غلظت‌های بالای سولفات (نسبت مولی سولفات به آرسنات ۴ تا ۱۰) جذب آرسنات را عقب راند اما مانع جذب آن بر فری‌هیدرایت یا سایر اکسیدهای فلزی نشد. Gustafsson (2006) اثر مهارکنندگی اسید فولویک بر جذب آرسنات بر خاک‌های نمونه‌برداری شده از افق‌های Bs پودزول‌های مختلف را مشاهده کرد، در حالی که Grafe *et al.* (2001) گزارش کردند اسیدهای فولویک و هیومیک هر دو مانع از نگهداشت آرسنات و آرسنیت توسط گاتایت شدند. آن‌ها همچنین دریافتند که جذب آرسنات بر گاتایت توسط اسید هیومیک و فولویک (اما نه توسط اسید سیتریک) کاهش داده شد، در حالی که جذب آرسنیت توسط هر سه اسید آلی بین pH ۳ و ۸ به این ترتیب کاهش داده شد: اسید سیتریک < اسید فولویک < اسید هیومیک. رقابت در جذب تحت تأثیر تمایل آنیون‌های رقیب برای سطوح جاذب، ماهیت و خصوصیات سطح کانی‌ها و خاک‌ها، پوشش سطح و زمان واکنش است (Violante *et al.*, 2008). نوع خاک در رفتار آرسنیک بسیار مهم است (Adriano, 2001). سایر مطالعات نیز اثر رقابتی قوی‌تر فسفات با آرسنیک برای جذب بر مکان‌های جذبی نسبت به سایر آنیون‌ها در غلظت‌های برابر را گزارش کردند. آرسنات ( $H_2AsO_4^-$ )، آرسنیت ( $H_2AsO_3^-$ ) و فسفات ( $H_2PO_4^-$ ) اکسی آنیون‌هایی هستند که در خاک‌های تهیه شده به‌طور مشابه رفتار می‌کنند (Reynolds *et al.*, 1999). با وجود اینکه برخی از مکان‌ها برای جذب فسفات یا آرسنات به‌طور ترجیحی قابل‌دسترس هستند، به نظر می‌رسد فسفات و (به‌ویژه) آرسنات برای مکان‌های جذب مشابه رقابت کنند. این رقابت در پوشش بالای سطح خاک از لیگاندهای رقیب منجر به کاهش جذب آرسنات خواهد شد. در این راستا، Violante *et al.* (2008) نشان دادند که جذب آرسنات بر اکسید آلومینیم در پوشش ۵۰ و ۱۰۰ درصد سطح از لیگاند به ترتیب ۴۹ و ۷۹ درصد مهار شد. Smith and Naidu (2009) نیز کاهش ۳۵ تا ۴۸ درصدی در جذب آرسنات بر خاک‌ها در حضور فسفات را گزارش کردند.

است که آرسنیک در این خاک‌ها با قدرت بیشتری از این دو آنیون رقیب جذب می‌گردد. لذا آبخشوی آن حتی در غلظت‌های نسبتاً زیاد فسفر اندک خواهد بود.

شکل (۲) نشان می‌دهد که تمایل به جذب آرسنیک یا تشکیل پیوند قوی‌تر با اجزای خاک از ترتیب زیر پیروی کرد: خاک ۳ > خاک ۲ > خاک ۵ > خاک ۱ > خاک ۴. این ترتیب نشان‌دهنده آن است که ویژگی‌های شیمیایی خاک‌ها بر رقابت‌کنندگی آنیون‌های رقیب اثرگذار است. این شکل همچنین نشان می‌دهد که در زمان‌های کم که مکان‌های پرانرژی در جذب آرسنیک فعال هستند، آنیون‌های فسفات و سیترات حتی در غلظت‌های نسبتاً زیادتر قادر به رقابت با آن نبودند و کاهش جذب آرسنیک مشاهده شده در بعضی از خاک‌ها در پوشش بالای سطح (زمان‌های زیادتر واکنش) یعنی جایی که مکان‌های کم انرژی در جذب فعال می‌باشند اتفاق افتاد.

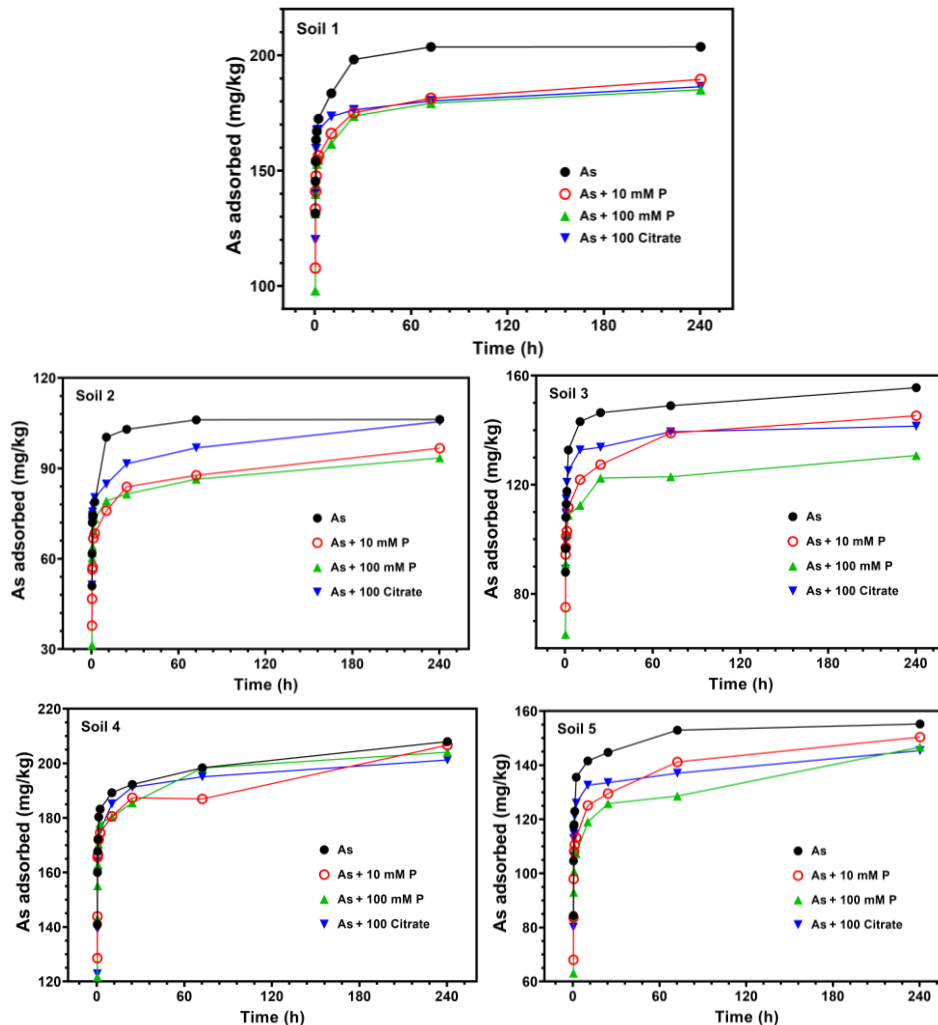
شکل (۲) نشان می‌دهد که اثر دو آنیون فسفات و سیترات در غلظت‌های مولی یکسان بر کاهش جذب آرسنیک در بعضی از خاک‌ها یکسان (خاک‌های ۴ و ۱) و در بعضی دیگر قدرت رقابت آنیون سیترات کمتر از فسفات بود (خاک‌های ۲ و ۳). خاک‌های ۴ و ۱ خاک‌هایی بودند که میانگین انرژی مکان‌های جذبی آن‌ها برای آرسنیک زیادتر از بقیه خاک‌ها بود، زیرا در اثر رقابت آنیون‌های فسفات یا سیترات درصد کاهش جذب کمتری داشتند. این بالاتر بودن میانگین انرژی مکان‌های جذبی باعث شد که هیچکدام از دو آنیون فسفات و سیترات (علی‌رغم تفاوت آن‌ها در رقابت با آرسنیک) نتوانند بطور موثر مکان‌های پرانرژی جذب آرسنیک را اشغال نمایند، زیرا انرژی جذب آرسنیک در این مکان‌ها از هر دو آنیون بیشتر بود. اما هنگامی که میانگین انرژی مکان‌های جذب آرسنیک کمتر باشد، امکان رقابت موثرتر آنیون‌های فسفات (مثلاً  $H_2PO_4^-$ ) با آرسنات ( $H_2AsO_4^-$ ) و آرسنیت ( $H_2AsO_3^-$ ) به دلیل شباهت ملکولی فراهم بوده و فسفات موثرتر از سیترات رقابت می‌کند.

شکل (۲) همچنین نشان می‌دهد که در بعضی از خاک‌ها با افزایش غلظت فسفات از ۱۰ به ۱۰۰ میلی‌مولار جذب آرسنیک کاهش زیادتری یافت (خاک‌های ۳ و ۵) و در خاک‌های دیگر این افزایش غلظت اثری نداشت (خاک‌های ۱، ۲ و ۴). توضیح این پدیده گرچه نیاز به بررسی بیشتری دارد اما احتمالاً به اثر متفاوت غلظت آنیون رقیب بر دو مکانیسم جذب آرسنیک در خاک‌ها که شامل جذب الکترواستاتیک و جذب ویژه یا تبادل لیگاندی است مرتبط می‌گردد. جذب الکترواستاتیک بیشتر تحت تأثیر قانون اثر جرم است.

کاهش جذب آرسنیک (آرسنات و آرسنیت) توسط خاک و

برای مکان‌های جذبی است. در مقابل، حضور مقدار مشابهی فسفات تأثیر نسبتاً اندکی بر مقدار آرسنات جذب شده بر خاک (اکسی‌سول) با میزان بالای آهن (بیشتر از ۸۰۰ میلی مول بر کیلوگرم) داشت. اثر مشابهی از فسفات بر جذب آرسنیت در آلفی سول‌های با جذب‌کنندگی پایین و اکسی‌سول با میل زیاد مشاهده شد.

Smith et al. (2002) با بررسی تأثیر فسفات بر جذب آرسنات و آرسنیت توسط یک اکسی‌سول، یک ورتی‌سول و دو آلفی‌سول گزارش کردند حضور فسفات (۰/۱۶ میلی مولار) جذب آرسنات بر خاک حاوی مقادیر کم اکسیدهای آهن (کمتر از ۱۰۰ میلی مول بر کیلوگرم: آلفی‌سول‌ها) را به میزان قابل توجهی کاهش داد که نشان‌دهنده جذب رقابتی بین فسفات و آرسنات



شکل ۲- جذب تجمعی آرسنیک بر خاک‌ها با زمان در حضور آنیون‌های فسفات و سیترات در شرایط ۵۰ درصد رطوبت اشباع

### مقایسه معادله‌های سینتیکی

سینتیک جذب آرسنیک را در همه خاک‌ها به طور رضایت بخشی توصیف کردند (شکل ۳ و شکل ۴). مقادیر  $r^2$  مدل مرتبه دوم در سه خاک از پنج خاک مورد مطالعه حتی از مقادیر  $r^2$  مدل‌های الویج ساده شده و تابع توانی بالاتر بود (جدول ۳)، با این حال به دلیل مقادیر SE بسیار بالاتر آن نسبت به مدل‌های الویج ساده شده و تابع توانی نمی‌تواند به عنوان یک مدل مناسب جهت توصیف داده‌های سینتیک جذب آرسنیک بر خاک‌های مورد مطالعه در نظر گرفته شود (شکل ۵). مدل‌های مرتبه صفر، مرتبه اول و پخش سهموی به دلیل مقادیر  $r^2$  نسبتاً پایین و SE نسبتاً

برازش فرم خطی معادله‌های سینتیکی مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، الویج ساده شده، پخش سهموی و تابع توانی بر داده‌های سینتیک جذب آرسنیک بر خاک‌ها در شرایط ۵۰ درصد رطوبت اشباع در دامنه زمانی دو دقیقه تا ۲۰ روز ارزیابی شد. در جدول ۳ ضرایب تعیین ( $r^2$ )، خطاهای معیار تخمین (SE) و معادله‌های حاصل از برازش این مدل‌ها بر داده‌های جذب آرسنیک بر خاک‌های مورد مطالعه در شرایط ۵۰ درصد رطوبت اشباع ارائه شده است. با توجه به مقادیر  $r^2$  بالا و SE پایین (جدول ۳)، مدل‌های الویج ساده شده و تابع توانی داده‌های



ارزیابی و گزارش کردند که مدل الویچ مناسب‌ترین برازش را بر داده‌ها داشت. Rahman *et al.* (2019) نیز با برازش مدل‌های الویچ، شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و پخش درون ذره‌ای بر داده‌های سینتیک جذب آرسنات بر خاک‌های مختلف در دامنه زمانی ۰/۵ تا ۹۶ ساعت گزارش کردند که دو مدل الویچ و شبه مرتبه دوم تطابق خوبی ( $r^2 = ۰/۹۹۰ - ۰/۹۹۹$ ) بر داده‌های سینتیک جذب آرسنات نشان دادند اما مدل الویچ به دلیل خطای معیار کمتر نسبت به مدل شبه مرتبه دوم بهترین برازش را داشت.

بالا قادر به توصیف مناسب داده‌های سینتیک جذب آرسنیک بر خاک‌ها در دامنه زمانی مطالعه شده نبودند (جدول ۳). به طور کلی، مدل الویچ ساده شده به دلیل مقادیر  $r^2$  بالاتر و SE پایین‌تر نسبت به مدل تابع توانی در همه خاک‌ها بهترین مدل برای توصیف داده‌های سینتیک جذب آرسنیک بود. مقادیر  $r^2$  مدل الویچ ساده شده از ۰/۹۳ تا ۰/۹۶ و مقادیر خطای معیار تخمین آن از ۵/۱ تا ۶/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک‌های مختلف متغیر بود (جدول ۳). به طور مشابه، Violante *et al.* (2008) داده‌های سینتیک جذب آرسنات بر فری‌هیدرایت و اکسید آلومینیم را با مدل‌های مرتبه اول، پخش سهموی و الویچ

جدول ۳- معادله‌های سینتیک، ضرایب تعیین ( $r^2$ ) و خطاهای معیار تخمین (SE) برای مدل‌های توصیف‌کننده جذب آرسنیک بر خاک‌ها

| شماره خاک | مدل سینتیک     | $r^2$  | SE (mg/kg) | معادله حاصل †                            |
|-----------|----------------|--------|------------|--|
| ۱         | مرتبه صفر      | ۰/۳۶۰  | ۲۱/۴۹      | $(q_0 - q) = -0.1006t + 36.227$          |
|           | مرتبه اول      | ۰/۷۳۳  | ۲۱/۶۶      | $\ln(q_0 - q) = -0.0274t + 3.3311$       |
|           | مرتبه دوم      | ۰/۸۸۶  | ۳۸/۳۷      | $\frac{1}{(q_0 - q)} = 0.0408t + 0.131$  |
|           | پخش سهموی      | ۰/۵۷۹  | ۱۷/۴۳      | $q = 2.6799t^{1/2} + 160.98$             |
|           | تابع توانی     | ۰/۹۴۰  | ۶/۹۳       | $\ln q = 0.0451 \ln t + 5.0975$          |
| ۲         | الویچ ساده شده | ۰/۹۵۸  | ۵/۵۲       | $q = 7.7237 \ln t + 165.19$              |
|           | مرتبه صفر      | ۰/۳۵۲۵ | ۱۷/۲۶      | $(q_0 - q) = -0.0794t + 29.456$          |
|           | مرتبه اول      | ۰/۵۴۱  | ۱۷/۵۱      | $\ln(q_0 - q) = -0.012t + 3.1786$        |
|           | مرتبه دوم      | ۰/۷۱۲  | ۲۱/۸۲      | $\frac{1}{(q_0 - q)} = 0.0018t + 0.0658$ |
|           | پخش سهموی      | ۰/۵۶۵  | ۱۴/۱۵      | $q = 2.1136t^{1/2} + 73.994$             |
| ۳         | تابع توانی     | ۰/۹۱۲  | ۶/۹۸       | $\ln q = 0.0753 \ln t + 4.3195$          |
|           | الویچ ساده شده | ۰/۹۴۰  | ۵/۲۵       | $q = 6.1088 \ln t + 77.294$              |
|           | مرتبه صفر      | ۰/۳۹۷  | ۲۰/۲۲      | $(q_0 - q) = -0.1024t + 38.979$          |
|           | مرتبه اول      | ۰/۶۹۶  | ۱۹/۲۰      | $\ln(q_0 - q) = -0.0105t + 3.5885$       |
|           | مرتبه دوم      | ۰/۹۶۶  | ۱۷/۴۰      | $\frac{1}{(q_0 - q)} = 0.001t + 0.0284$  |
| ۴         | پخش سهموی      | ۰/۵۹۹  | ۱۶/۴۹      | $q = 2.6419t^{1/2} + 114.17$             |
|           | تابع توانی     | ۰/۹۳۶  | ۷/۰۷       | $\ln q = 0.0606 \ln t + 4.757$           |
|           | الویچ ساده شده | ۰/۹۶۱  | ۵/۱۴       | $q = 7.4979 \ln t + 118.47$              |
|           | مرتبه صفر      | ۰/۴۴۳  | ۱۶/۴۴      | $(q_0 - q) = -0.0914t + 34.837$          |
|           | مرتبه اول      | ۰/۸۸۰  | ۱۴/۵۷      | $\ln(q_0 - q) = -0.0125t + 3.5601$       |
| ۵         | مرتبه دوم      | ۰/۹۶۹  | ۱۳/۶۶      | $\frac{1}{(q_0 - q)} = 0.0019t + 0.0173$ |
|           | پخش سهموی      | ۰/۶۲۹  | ۱۳/۴۱      | $q = 2.2884t^{1/2} + 169.94$             |
|           | تابع توانی     | ۰/۹۱۶  | ۵/۸۹       | $\ln q = 0.0353 \ln t + 5.1524$          |
|           | الویچ ساده شده | ۰/۹۴۶  | ۵/۱۱       | $q = 6.29 \ln t + 173.93$                |
|           | مرتبه صفر      | ۰/۳۶۱  | ۱۹/۵۸      | $(q_0 - q) = -0.0918t + 34.52$           |
|           | مرتبه اول      | ۰/۶۹۷  | ۱۸/۸۳      | $\ln(q_0 - q) = -0.0115t + 3.4477$       |
|           | مرتبه دوم      | ۰/۹۵۱  | ۱۸/۲۸      | $\frac{1}{(q_0 - q)} = 0.0014t + 0.0347$ |
|           | پخش سهموی      | ۰/۵۵۳  | ۱۶/۳۸      | $q = 2.3891t^{1/2} + 117.9$              |
|           | تابع توانی     | ۰/۸۷۷  | ۸/۱۹       | $\ln q = 0.0559 \ln t + 4.7836$          |
|           | الویچ ساده شده | ۰/۹۳۰  | ۶/۴۹       | $\ln q = 6.9398 \ln t + 121.58$          |

†  $q_0$  و  $q$  به ترتیب مقدار آرسنیک جذب شده (mg/kg) در ۴۸۰ ساعت و در زمان  $t$  هستند و  $t$  زمان بر حسب ساعت است.

مدل فروندلیچ اصلاح شده داده‌های سینتیک جذب آرسنات بر

Barrachina *et al.* (1996) نیز گزارش کردند مدل الویچ بهتر از

کنند و فرآیندهای جذب احتمالاً شامل بیش از یک مکانیسم جذب می‌شوند. بنابراین، مدل پخش سهموی به تنهایی ممکن است قادر به توصیف کافی جذب آرسنیک مشاهده شده در این مطالعه نباشد.

ثابت‌های  $a$  و  $b$  مدل‌های تابع توانی، الوویچ ساده شده و مرتبه دوم برازش یافته بر داده‌های جذب آرسنیک توسط خاک‌ها در جدول (۳). برازش ضعیف مدل مرتبه اول حاکی از آن است که ثابت ظاهری سرعت معادله با گذشت زمان تغییر می‌کند. معادله‌های مرتبه اول تنها در حالت‌های دور از تعادل قادر به توصیف داده‌های سینتیکی هستند (Skopp, 1986); در زمان‌های طولانی نزدیک حالت تعادل واکنش‌های برگشت می‌توانند اتفاق بیفتند. بنابراین، برازش ضعیف مدل مرتبه اول بر داده‌های جذب آرسنیک بر خاک‌ها می‌تواند به این دلیل باشد که بیش از یک واکنش مرتبه اول به صورت همزمان در حال انجام است: یک واکنش سریع که زودتر در حال انجام است توسط یک واکنش با سرعت متوسط دنبال می‌شود و در نهایت یک واکنش کند اتفاق می‌افتد و تا پایان زمان آزمایش ادامه می‌یابد (Hansen and Strawn, 2003).

داده‌های مدل الوویچ ساده شده به عنوان بهترین مدل برازش یافته نشان می‌دهند که مقادیر ثابت  $b$  برای خاک‌های مختلف تقریباً مشابه بودند در حالی که ثابت  $a$  بیشتر به خصوصیات خاک‌ها وابسته بود. مقدار جذب آرسنیک توسط خاک‌ها با مقدار ثابت  $a$  مدل الویچ ساده شده متناسب بود یعنی هرچه مقدار  $a$  بزرگتر باشد مقدار جذب آرسنیک هم بیشتر است. این حقیقت توسط داده‌های ارائه شده در جدول (۴) و شکل (۱) تایید می‌شود. Rahman *et al.* (2019) مشاهده کردند که با افزایش غلظت اولیه آرسنات از ۰/۰۵ به ۱ میلی مولار به دلیل پوشش بالای سطح از آرسنات، ثابت  $a$  مدل الوویچ و متعاقباً مقادیر جذب آرسنات و ثابت  $b$  مدل افزایش پیدا کردند.

جدول ۴- ثابت‌های  $a$  و  $b$  مدل‌های الوویچ ساده، تابع توانی و مرتبه دوم برازش یافته بر داده‌های جذب آرسنیک توسط خاک‌ها

| شماره خاک | تابع توانی |        | الوویچ ساده شده |      | مرتبه دوم |        |
|-----------|------------|--------|-----------------|------|-----------|--------|
|           | $a$        | $b$    | $a$             | $b$  | $a$       | $b$    |
| ۱         | ۱۶۳/۶      | ۰/۰۴۵۱ | ۱۶۵/۲           | ۷/۷  | ۰/۱۳۱     | ۰/۰۴۰۸ |
| ۲         | ۷۵/۲       | ۰/۰۷۵۳ | ۷۷/۳            | ۶/۱  | ۰/۰۶۵۸    | ۰/۰۰۱۸ |
| ۳         | ۱۱۶/۴      | ۰/۰۶۰۶ | ۱۱۸/۵           | ۷/۵۰ | ۰/۰۲۸۴    | ۰/۰۰۰۱ |
| ۴         | ۱۷۲/۸      | ۰/۰۳۵۳ | ۱۷۳/۹           | ۶/۲۹ | ۰/۰۱۷۳    | ۰/۰۰۱۹ |
| ۵         | ۱۱۹/۵      | ۰/۰۵۵۹ | ۱۲۱/۶           | ۶/۹۴ | ۰/۰۳۴۷    | ۰/۰۰۱۴ |

می‌یابد. در معادله الوویچ فرض می‌شود توزیع انرژی جذب ناهمگن است و انرژی فعال‌سازی به صورت خطی با پوشش

سه خاک مختلف را توصیف کرد. Smith and Naidu (2009) نیز گزارش کردند داده‌های سینتیکی جذب آرسنات توسط خاک‌ها به خوبی با مدل الوویچ ساده شده توصیف شدند.

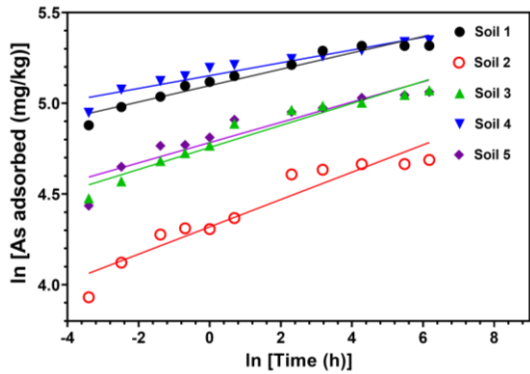
مدل تابع توانی در حقیقت تجربی است و موفقیت آن در توصیف سینتیکی جذب آرسنیک بر خاک‌ها (حداقل تا حدی) ممکن است به دو دلیل باشد: (۱) دارا بودن دو ثابت تجربی و از نظر فیزیکی نامفهوم که سبب انعطاف‌پذیری بالای آن برای برازش بر داده‌ها می‌شود و (۲) تبدیل لگاریتمی داده‌های هر دو محور  $X$  و  $Y$  جهت برازش خطی که این امر سبب کاهش حساسیت آن نسبت به تغییرات داده‌ها می‌شود (Pavlatou and Polyzopoulos, 1988; Yu and Klarup, 1994). بنابراین، در استنباط مکانیسم از انطباق خوب این معادله بر داده‌ها، باید احتیاط کرد (Sparks, 1989).

مدل پخش سهموی برای توضیح پدیده‌های تحت کنترل انتشار<sup>۱</sup> یا پخشیدگی استفاده می‌شود (Allen *et al.*, 1995; Sparks, 1989). اگر جذب ماده‌ای توسط پخشیدگی کنترل شود، سرعت ممکن است با ضخامت لایه پخشیده به طور معکوس متناسب باشد. لایه پخشیده احتمالاً پوشش آب را کد احاطه‌کننده ذرات جامد یا درون ذره یا حفره لایه پخشیده است (Allen *et al.*, 1995). در مطالعه ما علی‌رغم اینکه مخلوط خاک و محلول آرسنیک طی دوره آزمایش هم زده نشده بود یعنی به عبارتی محدودیت انتشار در سیستم آزمایشی وجود داشت، مدل پخش سهموی قادر به توصیف رضایت‌بخش داده‌ها نبود (مدل مرتبه اول داده‌های جذب آرسنیک توسط خاک‌ها را به خوبی مدل الوویچ ساده شده یا تابع توانی توصیف نکرد (جدول ۳). عدم تطابق مناسب مدل پخش سهموی بر داده‌های جذب آرسنیک احتمال اثر فرایندهای پخشیدگی بر فاز کند جذب آرسنیک را مستثنی نمی‌کند. در این زمینه، Aharoni *et al.* (1991) مشاهده کردند که چندین عبارت ریاضی ممکن است سینتیکی جذب را توصیف

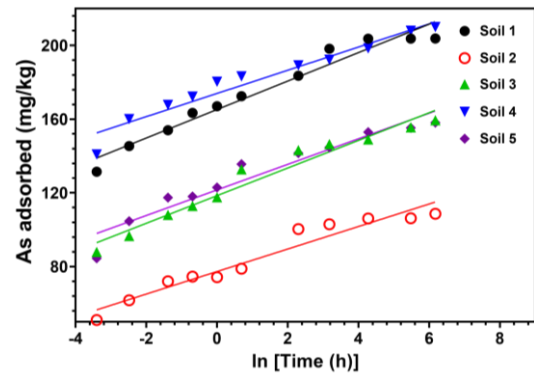
مشتق معادله الوویچ ساده شده یعنی  $\frac{dq_t}{dt} = \frac{b}{t}$  نشان می‌دهد که سرعت جذب آرسنیک بر خاک‌ها با زمان کاهش

رود معادله تجربی مبتنی بر این مفهوم (مانند مدل الویج) برای این خاک‌ها کاربرد داشته باشد.

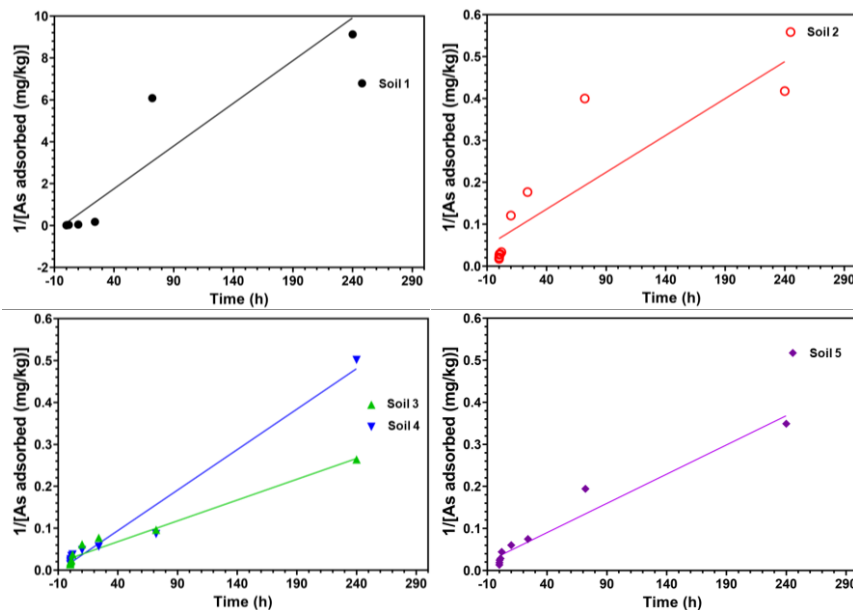
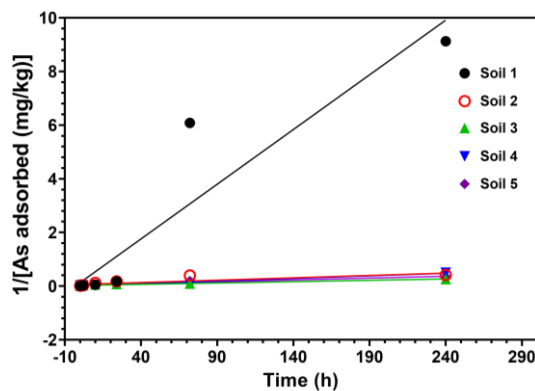
Schnabel and Fitting, 1988; Sparks, ) می‌باید سطح افزایش می‌یابد (1989). با توجه به ماهیت خاک، طیفی از مکان‌های جذبی وجود دارد که انرژی جذب آن‌ها متفاوت است و بنابراین، انتظار می



شکل ۴- ترسیم داده‌های جذب آرسنیک توسط خاک‌ها در شرایط ۵۰ درصد رطوبت اشباع بر اساس معادله تابع توانی



شکل ۳- ترسیم داده‌های جذب آرسنیک توسط خاک‌ها در شرایط ۵۰ درصد رطوبت اشباع بر اساس معادله الویج ساده شده



شکل ۵- ترسیم داده‌های جذب آرسنیک توسط خاک‌ها در شرایط ۵۰ درصد رطوبت اشباع بر اساس معادله مرتبه دوم

زمان کاهش پیدا کرد و در نهایت ثابت شد. این موضوع نشان می‌دهد که سینتیک جذب آرسنیک نقش مهمی در کنترل انتقال و

## نتیجه‌گیری

سینتیک جذب آرسنیک بر خاک‌ها در ابتدا سریع بود سپس با

با انرژی جذب متفاوت در خاک‌ها است.

### سپاس‌گزاری

این تحقیق با حمایت مالی دانشگاه تهران در گروه علوم و مهندسی خاک اجرا گردیده است و نویسندگان بدین وسیله تقدیر می‌نمایند. نویسندگان از همکاری بخش آزمایشگاه‌های موسسه تحقیقات خاک و آب نیز به جهت همکاری در قرائت غلظت آرسنیک در نمونه‌ها با دستگاه ICP تقدیر و تشکر می‌نمایند.

"هیچ‌گونه تعارض منابع بین نویسندگان وجود ندارد"

### REFERENCES

- Adriano, D. C. (2001). Arsenic. In D. C. Adriano (Ed.), *Trace elements in terrestrial environments* (2 ed., pp. 219-261). Verlag New York Berlin Heidelberg: Springer
- Aharoni, C., Sparks, D. L., Levinson, S., and Ravina, I. (1991). Kinetics of soil chemical reactions: Relationships between empirical equations and diffusion models. *Soil Science Society of America Journal*, 55(5), 1307-1312
- Allen, E., Hossner, L., Ming, D., and Henninger, D. (1995). Modeling transport kinetics in clinoptilolite-phosphate rock systems. *Soil Science Society of America Journal*, 59(1), 248-255
- Arai, Y., and Sparks, D. (2002). Residence time effects on arsenate surface speciation at the aluminum oxide-water interface. *Soil Science*, 167(5), 303-314
- Barrachina Carbonell, A., Carbonell, F. B., and Beneyto, J. M. (1996). Kinetics of arsenite sorption and desorption in Spanish soils. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 27(18-20), 3101-3117
- Boglione, R., Griffa, C., Panigatti, M. C., Keller, S., Schierano, M. C., and Asforno, M. (2019). Arsenic adsorption by soil from Misiones province, Argentina. *Environmental Technology & Innovation*, 13, 30-36.
- Elkhatib, E., Bennett, O., and Wright, R. (1984). Kinetics of arsenite sorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 48(4), 758-762
- Fan, Y., Zheng, C., Liu, H., He, C., Shen, Z., and Zhang, T. C. (2020). Effect of pH on the adsorption of arsenic (V) and antimony (V) by the black soil in three systems: Performance and mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 191, 110145.
- Fendorf, S., Eick, M. J., Grossl, P., and Sparks, D. L. (1997). Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environmental Science & Technology*, 31(2), 315-320.
- Fuller, C. C., Davis, J. A., and Waychunas, G. A. (1993). Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(10), 2271-2282
- Girouard, E., and Zagury, G. J. (2009). Arsenic bioaccessibility in CCA-contaminated soils: Influence of soil properties, arsenic fractionation, and particle-size fraction. *Science of the Total Environment*, 407(8), 2576-2585
- Grafe, M., Eick, M., and Grossl, P. (2001). Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon. *Soil Science Society of America Journal*, 65(6), 1680-1687
- Gräfe, M., and Sparks, D. L. (2005). Kinetics of zinc and arsenate co-sorption at the goethite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(19), 4573-4595
- Gupta, D. K., and Chatterjee, S. (2017). Arsenic Contamination in the Environment: The Issues and Solutions. In: Springer
- Gustafsson, J. P. (2006). Arsenate adsorption to soils: Modelling the competition from humic substances. *Geoderma*, 136(1-2), 320-330
- Hafeznezami, S., Zimmer-Faust, A. G., Dunne, A., Tran, T., Yang, C., Lam, J. R., Jay, J. A. (2016). Adsorption and desorption of arsenate on sandy sediments from contaminated and uncontaminated saturated zones: kinetic and equilibrium modeling. *Environmental Pollution*, 215, 290-301
- Hansen, J. C., and Strawn, D. G. (2003). Kinetics of phosphorus release from manure-amended alkaline soil. *Soil Science*, 168(12), 869-879
- Klute, A. (1986). Physical and mineralogical methods. *Planning*, 8, 79
- Lepp, N. W. (2012). Effect of heavy metal pollution on plants: Effects of trace metals on plant function: Springer Science & Business Media
- Liu, F., De Cristofaro, A., and Violante, A. (2001). Effect of pH, phosphate and oxalate on the adsorption/desorption of arsenate on/from goethite. *Soil Science*, 166(3), 197-208
- Manning, B. A., and Goldberg, S. (1996). Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 60(1), 121-131.
- Pavlatou, A., and Polyzopoulos, N. (1988). The role of diffusion in the kinetics of phosphate desorption: the relevance of the Elovich equation. *Journal of Soil Science*, 39(3), 425-436
- Rahman, M. S., Clark, M., and Yee, L. (2019). Arsenic

زیست فراهمی این آلاینده خطرناک در محیط خاک بازی می‌کند. آنیون‌های سیترات و به ویژه فسفات جذب آرسنیک را به دلیل رقابت برای مکان‌های جذبی مشابه کاهش دادند. بنابراین می‌توان انتظار داشت که استفاده از کودهای فسفاتی در خاک‌های بسیار آلوده به آرسنیک منجر به رقابت برای مکان‌های جذبی و متعاقباً افزایش تحرک آرسنیک شود. مدل الوویچ ساده شده داده‌های سینتیک جذب آرسنیک توسط خاک‌ها را به خوبی توصیف کرد. این موضوع بیانگر وجود طیفی از مکان‌های جذبی

- (V) sorption kinetics in long-term arsenic pesticide contaminated soils. *Applied Geochemistry*, 111, 104444
- Raven, K. P., Jain, A., and Loeppert, R. H. (1998). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science & Technology*, 32(3), 344-349
- Reynolds, J., Naylor, D., and Fendorf, S. (1999). Arsenic sorption in phosphate-amended soils during flooding and subsequent aeration. *Soil Science Society of America Journal*, 63(5), 1149-1156
- Roy, W., Hassett, J., and Griffin, R. (1986). Competitive coefficients for the adsorption of arsenate, molybdate, and phosphate mixtures by soils. *Soil Science Society of America Journal*, 50(5), 1176-1182
- Schnabel, R., and Fitting, D. (1988). Analysis of Chemical Kinetics Data from Dilute, Dispersed, Well-mixed Flow-through Systems. *Soil Science Society of America Journal*, 52(5), 1270-1273.
- Skopp, J. (1986). Analysis of Time-dependent Chemical Processes in Soils 1. *Journal of Environmental Quality*, 15(3), 205-213.
- Smith, E., and Naidu, R. (2009). Chemistry of inorganic arsenic in soils: kinetics of arsenic adsorption-desorption. *Environmental Geochemistry and Health*, 31(1), 49-59.
- Smith, E., Naidu, R., and Alston, A. (1999). Chemistry of arsenic in soils: I. Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils. *Journal of Environmental Quality*, 28(6), 1719-1726
- Smith, E., Naidu, R., and Alston, A. (2002). Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption. *Journal of Environmental Quality*, 31(2), 557-563
- Sparks, D. (2000). Kinetics and mechanisms of soil chemical reactions. *Handbook of Soil Science*. CRC Press, Boca-Raton, Florida, USA
- Sparks, D. L. (1989). *Kinetics of soil chemical processes*: Academic Press.
- Sparks, D. L. (2003). *Environmental soil chemistry*: Academic press.
- Sparks, D. L., Page, A., Helmke, P., Loeppert, R., Soltanpour, P., Tabatabai, M., . . . Sumner, M. (1996). *Methods of soil analysis. Part 3-Chemical methods*: Soil Science Society of America Inc.
- Steffens, D., and Sparks, D. (1997). Kinetics of nonexchangeable ammonium release from soils. *Soil Science Society of America Journal*, 61, 455-462
- Van Der Sloot, H., Heasman, L., and Quevauviller, P. (1997). Harmonization of Leaching/Extraction tests. In *Studies in Environmental Science* (Vol. Volume 70, pp. 187-208): Elsevier
- Violante, A., Del Gaudio, S., Pigna, M., Pucci, M., and Amalfitano, C. (2008). Sorption and desorption of arsenic by soil minerals and soils in the presence of nutrients and organics. In *Soil Mineral Microbe-Organic Interactions* (pp. 39-69): Springer
- Violante, A., Pigna, M., and Del Gaudio, S. (2005). *Adsorption/desorption processes of arsenate in soil environments*: Science Publishers: Enfield, NH.
- Violante, A., Ricciardella, M., Pigna, M., and Capasso, R. (2005). Effects of organic ligands on the adsorption of trace elements onto metal oxides and organo-mineral complexes. In *Biogeochemistry of trace elements in the rhizosphere* (pp. 157-182): Elsevier.
- Wang, J., Xu, J., Xia, J., Wu, F., and Zhang, Y. (2018). A kinetic study of concurrent arsenic adsorption and phosphorus release during sediment resuspension. *Chemical Geology*, 495, 67-75.
- Waychunas, G., Rea, B., Fuller, C., and Davis, J. (1993). Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(10), 2251-2269
- Wenzel, W. (2013). Arsenic. P241-282, In : Alloway, B. J. (Ed.), Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability third edition XVIII, 614 p. In: Springer Science+Business Media Dordrecht
- Wu, C.-H., Lo, S.-L., Lin, C.-F., and Kuo, C.-Y. (2001). Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate, and selenate on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the triple-layer model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 233(2), 259-264
- Yang, J.-K., Barnett, M. O., Jardine, P. M., and Brooks, S. C. (2003). Factors controlling the bioaccessibility of arsenic (V) and lead (II) in soil. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 12(2), 165-179
- Yu, J., and Klarup, D. (1994). Extraction kinetics of copper, zinc, iron, and manganese from contaminated sediment using disodium ethylenediaminetetraacetate. *Water, Air & Soil Pollution*, 75(3-4), 205
- Zhang, H., and Selim, H. (2005). Kinetics of arsenate adsorption-desorption in soils. *Environmental Science & Technology*, 39(16), 6101-6108.