

ناپویا سازی آرسنیک در یک خاک آهکی به کمک زئولایت اصلاح شده با آهن، آلومینیوم و منگنز

سعید باقریفام^{۱*}

saeed_bagherifam@yahoo.com

امیر لکزیان^۲

امیر فتوت^۳

رضا خراسانی^۴

سمانه اکبرزاده^۵

علی متدین^۲

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۰/۳

تاریخ پذیرش: ۹۳/۳/۱۲

چکیده

آلودگی خاک ها و آب به آرسنیک که شبه فلزی سمی و سرطان زاست خطر ورود آن را به چرخه غذایی افزایش می دهد. به منظور افزایش کارایی زئولایت برای جذب آرسنیک و ناپویاسازی آن در خاک، زئولایت ایرانی از نوع کلینوپتیلولایت به وسیله آهن، منگنز و آلومینیوم اصلاح شد و در یک سری آزمایش های عصاره گیری شیمیایی به وسیله DTPA و آزمایش های گلخانه ای با استفاده از گیاه جو به عنوان شاخصی زیستی مورد استفاده قرار گرفت. همین طور اثرات بیولوژیکی استفاده از این اصلاحگرهای خاک با اندازه گیری فعالیت آنزیم فسفاتاز و دهیدروژناز در خاک بررسی شد. این آزمایش در قالب طرح کاملا تصادفی با آرایش فاکتوریل شامل ۵ نوع زئولایت (اصلاح شده با آهن، منگنز، آلومینیوم و ترکیب آهن و منگنز یا آهن و آلومینیوم) و دوسطح ۲ و ۵٪ از هر کدام از تیمارها صورت پذیرفت. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که تیمارهای استفاده شده زیست توده تولیدی را افزایش و غلظت آرسنیک در گیاه جو و

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی علوم خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد* (مسئول مکاتبات).

۲- استاد، گروه مهندسی علوم خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد

۳- دانشیار، گروه مهندسی علوم خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد

۴- استادیار، گروه مهندسی علوم خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد

۵- شرکت آب و فاضلاب روستایی استان خراسان رضوی

آرسنیک عصاره گیری شده با DTPA را کاهش داد. همچنین کاربرد بیشتر تیمارها میزان فعالیت آنزیم دهیدروژناز به عنوان شاخصی از سلامت خاک را افزایش می دهد. در حالی که تنها زئولایت اصلاح شده با آهن و آلومینیوم میزان فعالیت آنزیم فسفاتاز را به طور معنی دار افزایش داد. نتایج حاصل از مطالعه نشان داد زئولایت اصلاح شده با آهن و آلومینیوم و منگنز می تواند به عنوان گزینه ای مناسب، ارزان و دوستدار محیط زیست برای ناپویاسازی آرسنیک در خاک های آلوده مورد استفاده قرار گیرد و خطر ورود آن به چرخه غذایی را کاهش دهد.

واژه های کلیدی: آرسنیک، ناپویاسازی، زئولایت اصلاح شده، خاک آهکی، کلینوپتیلولایت.

مقدمه

خاک برداری و حمل خاک از محل اصلی به نقاط دیگر استفاده می شود که به آن ها روش های غیر درجا (Ex situ) می گویند. پس از حمل خاک از محل اصلی به وسیله پالایش صحرایی، پالایش حرارتی، در آمیختن با آسفالت و یا عصاره گیری شیمیایی با یک سورفکتانت، سطح آلاینده کاهش می یابد. این روش ها عموماً بسیار پرهزینه هستند و نیاز به تجهیزات فراوان دارند. روش های دیگر روش های درجا هستند. در این روش ها نیازی به خاک برداری نیست. این روش ها شامل متصاعد سازی برای آلاینده های آلی فرار، تجزیه زیستی به کمک میکروارگانیسم ها، تثبیت زیستی فلزات سنگین به وسیله میکرو ارگانیسم ها و یا مواد شیمیایی تثبیت کننده، روش های گیاه پالایی (Phytoremediation) و آب شویی زیستی می باشد. این روش ها کم هزینه تر هستند و به دلیل پالایش آلاینده ها در محل، امکان بهره برداری ساده تر و بهتر بعدی از آن ها فراهم خواهد بود (۴). استفاده از روش تثبیت شیمیایی رو به گسترش است. زیرا این فن آوری بسیار ساده، ارزان، و سازگار با محیط زیست است. تثبیت شیمیایی در محل In- (Situ Stabilization) بر مبنای کاهش فراهمی و حرکت پذیری آلاینده و یا افزایش جذب و رسوب آلاینده در محل استوار است. مواد سمی به تیمار شیمیایی مورد استفاده چسبیده و با آن پیوند برقرار می کنند که به این طریق فراهمی و حرکت پذیری آن کاهش می یابد. هدف اصلی در این فن آوری تغییر گونه بندی (speciation) فلز سمی و بنابراین کاهش زیست فراهمی آن است. اما این تکنولوژی نیز مانند تمام روش های زیست محیطی دیگر مشکلاتی دارد که مهم

آرسنیک عنصری شبه فلزی و متعلق به گروه ۱۵ جدول تناوبی عناصر می باشد. این عنصر در مقادیر بسیار کم در پوسته زمین یافت می شود. آرسنیک از زمان های بسیار دور و به طور تاریخی به عنوان یک سم استفاده شده است. آرسنیک در صنایع مختلف و در تولید محصولات فراوانی از قبیل شیشه، سرامیک، وسایل الکتریکی، مواد آرایشی و مواد انفجاری در آتش بازی ها کاربرد دارد. در نیمه دوم قرن ۲۰ آرسنیک به طور گسترده ای در تولید آفت کش ها و حشره کش ها و همین طور تولید مواد محافظ چوب مورد استفاده قرار گرفت (۱ و ۲). افزایش غلظت آرسنیک در طبیعت هم به صورت طبیعی در مکانهایی که آن ها به لحاظ زمین شناسی تجمع یافته است و هم در اثر فعالیت های انسانی اتفاق می افتد. آرسنیک عنصری سرطان زاست و تمایل بالایی به گروه های تیولی دارد و در واکنش های زیستی می تواند جایگزین فسفر شود که نشان دهنده نقش بسیار مخرب این عنصر در تقسیم DNA و فعالیت های متابولیکی است. سازمان بهداشت جهانی غلظت مجاز آرسنیک در آب آشامیدنی را برابر ۱۰ میکروگرم بر لیتر در نظر گرفته است (۳). خاک ها از طریق از طریق آبشویی بوسیله آب های آلوده و همچنین فعالیت های صنعتی و معدن کاری می توانند به آرسنیک آلوده شود. بنابراین اتخاذ راهکارهایی برای پالایش، مدیریت و کاهش سطح آلودگی ایجاد شده ضروری به نظر می رسد.

روش های مختلفی برای پالایش و کاهش سطح این آلاینده های سمی پیشنهاد شده است. در روش های فیزیکی از

آلوده معدنی و یک خاک به طریقه مصنوعی آلوده شده به وسیله آرسنات بررسی شد. سپس با روش های عصاره گیری دنباله ای و مطالعات میکروسکوپ الکترونی و پراش پرتو ایکس به بررسی مولکولی فازهای شیمیایی ایجاد شده پس از انجام تثبیت پرداختند. نتایج حاصل از این آزمایش حاکی از وجود مقدار زیادی کانی هورنزیست در فازهای ایجاد شده پس از تثبیت شیمیایی بود. همچنین آن ها گزارش کردند ترکیبات آرسنیک و گوگرد نقش مهمی در کنترل شیمیایی آرسنیک بعد از انجام عمل تثبیت بر عهده دارد.

مطالعات متعدد نشان داده است که زئولایت طبیعی یا کلینوپتیلولایت قادر است برخی از رادیو نوکلئوتید ها و فلزات سنگین را از آب های آلوده جذب نماید (۱۵ و ۱۶). زئولایت آلومینوسیلیکاتی کریستالی و دارای ساختمان سه بعدی است. بیش از ۵۰ نوع زئولایت تا کنون شناخته شده است. زئولایت طبیعی دارای یک ساختمان سه بعدی است که ساختار مولکولی تیپیک آن $Na_6(AlO_2)_6(SiO_2)_{30} \cdot 24H_2O$ یا $(Na_2, K_2, Ca, Mg)_3 [(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}] \cdot 24H_2O$ شناخته شده است (۱۷ و ۱۸). ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) آن ها بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ meq/100 kg متغیر است و تمایل فراوانی برای جذب کاتیون ها در شبکه سه بعدی خود دارد (۱۹). زئولایت ها به طور گسترده به عنوان غربال های مولکولی استفاده شده است. مهم ترین کاربردهای آن ها استفاده در کشاورزی و آلودگی زدایی به وسیله جداسازی، جذب، رهاسازی و تبادل یونی است (۲۰). بنابراین در انتخاب مواد تثبیت کننده شیمیایی در این تحقیق تلاش شده است تا با انجام تغییر در ساختار شیمیایی مواد معدنی طبیعی همانند زئولایت، میزان کارایی آن ها را در تثبیت شبه فلزات در خاک افزایش دهیم. در این مطالعه تلاش شد تا با پوشش دادن زئولایت طبیعی به وسیله آهن و منگنز و آلومینیوم که که جذب های بالقوه آرسنیک محسوب می شود توانایی زئولایت را در تثبیت آرسنیک در خاک افزایش دهیم. در نهایت تلاش شد با انجام آزمایش های عصاره گیری مرحله ای، کارآمد ترین تثبیت کننده ها برای این عنصر را شناسایی کنیم.

ترین آن ها این است که باید پایداری بسیار بالایی در بلند مدت داشته باشد (۴). مطالعات متعددی در مورد استفاده از تثبیت کننده های شیمیایی گوناگون برای تثبیت آرسنیک در خاک انجام یافته است. در این مطالعات از کانی های رسی، اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم مختلف برای تثبیت آرسنیک در خاک های آلوده استفاده شده است (۱۳-۵).

مطالعات زیادی در مورد جذب آرسنیک بر سطح مواد جاذب با ویژگی های مختلف صورت پذیرفته است که در بسیاری از آن ها کانی های طبیعی و بسیاری مواد معدنی تغییر یافته که به وسیله تکنیک های مهندسی شیمی پوشش دار شده و یا ویژگی های سطحی آن ها تغییر یافته، مورد استفاده قرار گرفته است. هارتلی و همکاران (۵) به بررسی اثر ترکیبات مختلف آهن در تثبیت و کاهش حرکت پذیری آرسنیک در چند خاک آلوده پرداختند. آن ها در این مطالعات از گئوتیت، سولفات آهن II، سولفات آهن III و آهک استفاده کردند و با اعمال یک سری آزمایشات آب شویی کوتاه و بلندمدت به بررسی کارایی این مواد تثبیت کننده برای تثبیت آرسنیک در خاک پرداختند. نتایج این آزمایش ها نشان داد که ترکیبات حاوی آهن قادر است به خوبی غلظت آرسنیک را در عصاره ها کاهش دهد. این محققان گزارش کردند که در بررسی اثر تثبیت کننده ها بر آلاینده ها در خاک باید اثرات آن ها بر حرکت پذیری سایر عناصر موجود در خاک نیز بررسی شود. در گزاریان (۱۳) در مطالعات خود به بررسی اثر جاذب های $MgO, ZnO, CaO, TiO_2, Fe_3O_4$ بر تثبیت آرسنیک در پسماندهای معادن مختلف ایالت کبک با درصد آرسنیک بالا پرداخت. در این مطالعات مشخص شد که از بین تثبیت کننده های ذکر شده اکسید روی بالاترین بازدهی را در تثبیت آرسنیک در پسماندهای معدنی داشت. او همچنین گزارش کرد که دی اکسیدروی نانو قادر است تا ۹۹٪ غلظت آرسنیک را در محلول آبشویی شده این عنصر کاهش دهد. در مطالعه ویگوت و همکاران (۱۴) در دانشگاه پنسلونیا اثر سولفات فرو و هیدروکسید کلسیم بر تثبیت شیمیایی آرسنیک در خاک

مواد و روش ها

خاک مورد استفاده از محل پردیس دانشگاه فردوسی مشهد جمع آوری شد و پس از هوا خشک شدن از الک ۲ میلی متری عبور داده شد. به منظور آلوده سازی نمونه های خاک با آرسنیک (۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم) مقادیر مناسب از نمک سدیم آرسنیت (NaAsO_2) و در آب مقطر معادل ۷۰٪ ظرفیت زراعی حل شد و به نمونه های خاک اضافه و به خوبی مخلوط گردید. این آزمایش به صورت طرح کاملا تصادفی و در قالب فاکتوریل انجام یافت. به منظور پوشش دار کردن و اصلاح سطح زئولیت مورد مطالعه از روش Cedillo و همکاران (۲۰۱۱) با اندکی تغییرات به منظور بهینه سازی جذب آرسنیک استفاده شد (۱۰). به این منظور مقدار ۳۰۰ گرم زئولیت به مدت ۸ ساعت با محلول ۱ مولار از محلول های $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و یا با مخلوط ۱ مولار از محلول های $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ بر روی شیکر دوار شیک شد و سپس فاز جامد و محلول به وسیله سانتریفیوژ کردن تعلیق با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه جدا شد (۱۰). به این ترتیب ۵ نوع زئولیت اصلاح شده تولید شد که بر حسب نوع پوشش عبارتند از Fe-Z , Mn-Z , Al-Z , FeAl-Z , FeMn-Z زئولیت های اصلاح شده در ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شدند و برای همگن سازی از الک عبور داده شده و برای استفاده نگه داری شد. خاک آلوده به آرسنیک با نسبت های ۲٪ و ۵٪ از هریک از زئولیت های اصلاح شده تولیدی به خوبی مخلوط گردید و همراه با خاک شاهد (۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم آرسنیک و بدون تیمار با زئولیت های اصلاح شده) به مدت ۳ ماه در گل دان های پلاستیکی در شرایط رطوبت معادل ۷۰٪ ظرفیت زراعی و تحت شرایط ثابت گل خانه ای نگه داری شد. سپس ۵ عدد بذر جوانه دار جو (*Hordeum vulgare L*) در گل دان ها قرار داده شد و پس از ظهور گیاهچه ها به مدت ۶ هفته با وزن کردن روزانه در شرایط ثابت گلخانه ای و رطوبت معادل ۷۰٪ ظرفیت زراعی نگه داری شدند. گیاهان پس از ۴۰ روز از

سطح خاک برداشت شد. ریشه ها و ساقه های جدا شده به طور کامل به وسیله آب مقطر شستشو داده شد. ساقه و ریشه گیاهان یاد شده برای تعیین وزن خشک به مدت ۴۸ ساعت در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار گرفته شد. نمونه ها پس از تعیین وزن خشک آسیاب و الک شده و ۰/۵ گرم از مواد گیاهی ریشه و ساقه بوسیله مخلوط حاوی ۸۰ درصد اسید نیتریک و ۲۰٪ اسید پرکلریک هضم شد. سپس نمونه ها به حجم ۲۵ میلی لیتر رسانده شده و برای آنالیز غلظت آرسنیک نگه داری شد. پس از پایان دوره آزمایش خاک مورد استفاده به وسیله DTPA و به روش لیندزی و نورول عصاره گیری شد (۲۱). سپس در نمونه های خاک هر تیمار میزان فعالیت آنزیم فسفاتاز مطابق متد طباطبائی (۲۲) و به وسیله استفاده از پارانیتروفیل فسفات به عنوان سوسترا و میزان فعالیت آنزیم دهیدروژناز بوسیله متد کاسیدا (۲۳) و کاهش تری فنیل تترازولیوم کلراید به تری فنیل فرمازان اندازه گیری شد. مقدار نیترژن کل خاک به روش کج‌دال اندازه گیری شد (۲۴). EC توسط دستگاه هدایت سنج مدل Jenway 4310 و pH به وسیله pH متر مدل Metrohm 632 در نسبت خاک به آب ۱:۵ اندازه گیری شد. مقدار پتاسیم قابل دسترس نمونه های خاک با استفاده از استات آمونیم یک نرمال عصاره گیری و توسط دستگاه فلیم فتومتر مدل Jenway PFP 7 اندازه گیری شد (۲۴). کربن آلی به روش اکسایش با دی کرومات اندازه گیری شد (۲۴). غلظت آرسنیک کل در خاک با روش هضم با تیزاب سلطانی (Aqua regia) اندازه گیری شد. برای اندازه گیری مقدار جذب از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل S2000 UV/Vis استفاده گردید. بافت خاک به روش هیدرومتری تعیین شد (۲۴).

ویژگی های مینرالوزیکی زئولیت مورد مطالعه به وسیله استفاده از آنالیز XRD با استفاده از دستگاه Bruker D8 X-ray diffractometer به وسیله اشعه $\text{Cu-K}\alpha$ (40 kV and 30mA) در زاویه 2θ و فواصل زمانی 1s انجام پذیرفت. غلظت آرسنیک در نمونه های گیاهی و عصاره های DTPA به وسیله دستگاه جذب اتمی

کیلوگرم و نیتروژن ۰/۰۵۴ درصد خاک را تشکیل می دهد. مقدار ماده آلی در خاک مورد مطالعه ۰/۵ درصد بود. همچنین مقدار آهک خاک معادل ۳۴٪ محاسبه شد. نتایج حاصل از طیف نگاری XRD نشان داد که زئولایت مورد استفاده عمدتاً از نوع کلینوپتیلولایت سدیمی (Na-Clinoptilolite) می باشد و حاوی مقداری ناخاصی اکسید سیلیسیم (SiO₂) کـــه فرمـــول عمـــومـــی آن [(Ca_{1.8}Mg_{0.16}Na_{4.24}K_{0.28})(Al_{8.16}Si_{27.84}O₇₂)(H₂O)_{24.88}] می باشد (نمودار ۱).

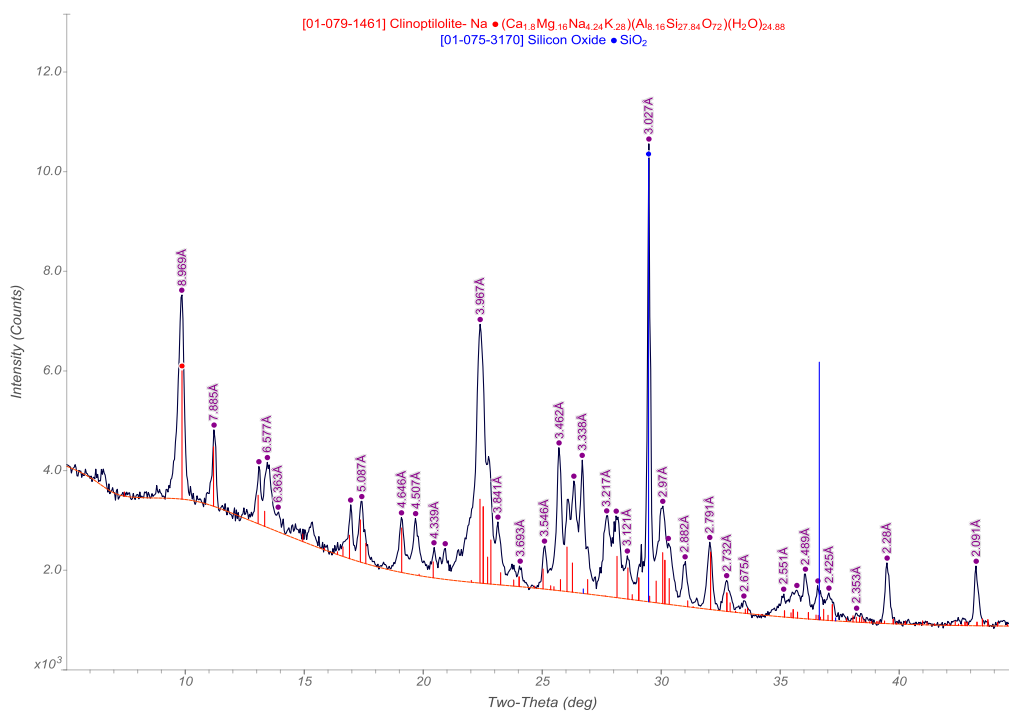
مجهز به دستگاه جانبی تولید کننده هیدرید شبه فلزات Hydride generation Atomic Adsorption Spectroscopy (HG-AAS) اندازه گیری شد. نتایج حاصل از این آزمایش به وسیله نرم افزار آماری ۱۲ GenStat آنالیز و مقایسه میانگین ها به وسیله آزمون چند دامنه ای دانکن صورت پذیرفت.

نتایج

ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در این آزمایش در جدول یک ارایه شده است. نتایج حاصل از آزمایش های خاک نشان داد که بافت خاک مورد مطالعه لومی و مقادیر پتاسیم و فسفر به ترتیب ۲۷۰ و ۹ میلی گرم بر

جدول ۱- ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

پارامتر	واحد اندازه گیری	مقدار
بافت		لوم
pH		۸/۱
EC	dS m ⁻¹	۲
OM	%	۰/۵۰۰
نیتروژن کل	%	۰/۰۵۴
فسفر قابل استفاده	mg kg ⁻¹	۹
پتاسیم قابل استفاده	mg kg ⁻¹	۲۷۰
CEC	meq/100 g soil	۱۴/۸
ESP	-	۱/۹۱
آرسنیک	mg kg ⁻¹	۱/۱



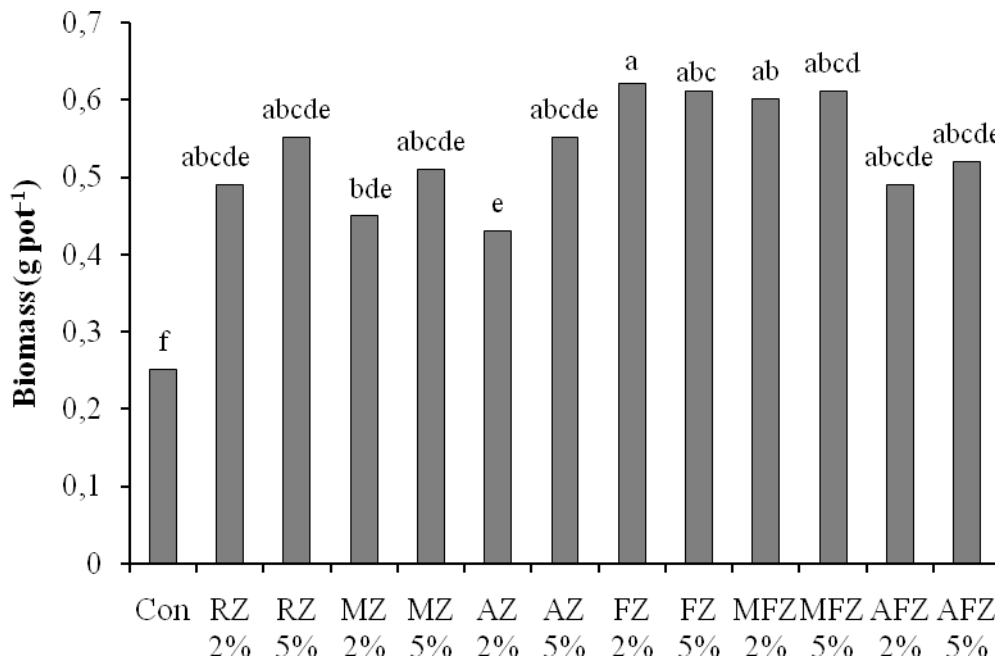
نمودار ۱- الگوی XRD زئولایت خام

اثر زئولایت های اصلاح شده بر زیست توده

نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که زئولایت

خام و زئولایت های اصلاح شده زیست توده گیاه جو را در هر دو سطح ۲٪ و ۵٪ نسبت به تیمار شاهد افزایش دادند. با کاربرد سطح ۵٪ زئولایت خام زیست توده تولیدی از ۲۵/۰ گرم در تیمار شاهد تا ۵۵/۰ گرم در سایر تیمارها افزایش یافت (نمودار ۲). همین طور میانگین زیست توده تولیدی در سطح ۵٪ تیمار های AZ, FZ, MFZ, AFZ به ترتیب برابر ۵۵/۰، ۶۱/۰،

۵۱/۰ و ۵۲/۰ گرم بود. بالاترین مقادیر زیست توده تولیدی در زئولایت اصلاح شده با آهن (FZ) و آهن و منگنز (MFZ) مشاهده شد. چنان که در این تیمار های میانگین مقدار زیست توده حدود ۶۰٪ افزایش یافت که این تغییرات زیست توده ای نسبت به سطح شاهد در سطح احتمال $p < 0.05$ معنی دار بود.



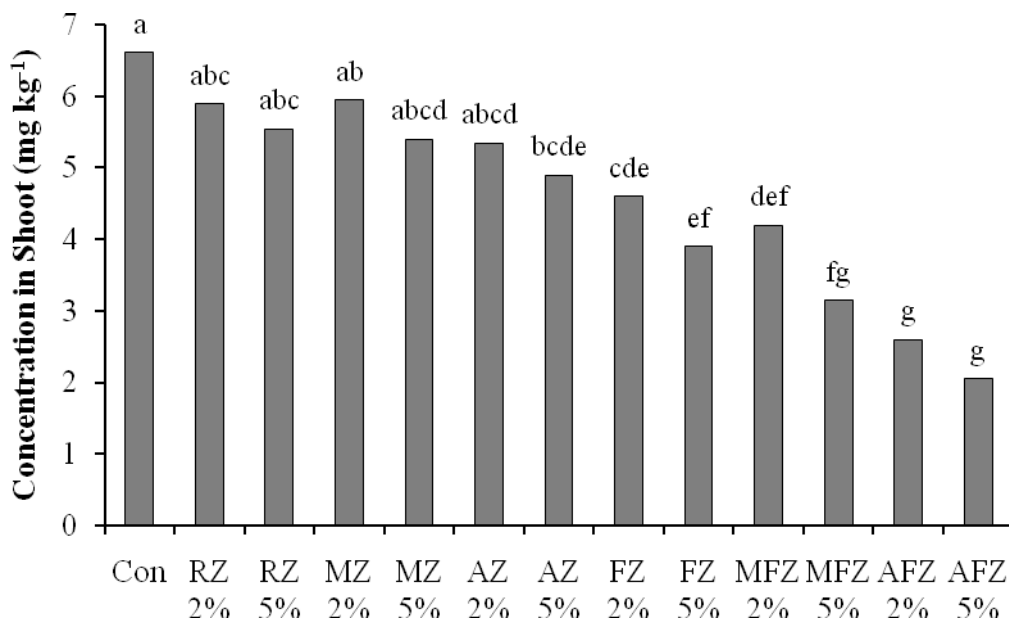
نمودار ۲- اثر سطوح مختلف زئولایت های اصلاح شده بر روی تولید زیست توده گیاه جو

هوایی گیاه بیشتر کاهش می یابد. غلظت آرسنیک در بخش هوایی از ۶/۶ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد تا ۵/۵، ۵/۴، ۴/۹، ۳/۹، ۳/۱۵ و ۲ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمارهای MZ, AZ, AFZ, MFZ, FZ, RZ و AFZ افزایش یافت. سطح ۵٪ تیمار AFZ بیشترین تاثیر کاهشی را در غلظت آرسنیک در بخش هوایی گیاه جو موجب شد. چنان که غلظت آرسنیک با کاربرد این تیمار با حدود ۷۰٪ کاهش از ۶/۶ میلی گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۲ میلی گرم بر کیلوگرم کاهش یافت که این تغییر به لحاظ آماری در سطح $p < 0.05$ معنی دار بود.

تیمارهایی که یک حرف مشترک دارند مطابق آزمون چند دامنه ای دانکن اثر آماری معنی داری در $p < 0.05$ ندارند.

اثر زئولایت های اصلاح شده بر غلظت آرسنیک در بخش هوایی گیاه

نتایج حاصل از این آزمایش نشان داد که زئولایت خام و زئولایت اصلاح شده با آهن، منگنز و آلومینیوم غلظت آرسنیک را در بخش هوایی گیاه جو کاهش می دهد (شکل ۳). همین طور با افزایش مقدار زئولایت در خاک از ۲٪ به ۵٪، مقدار آرسنیک در بخش



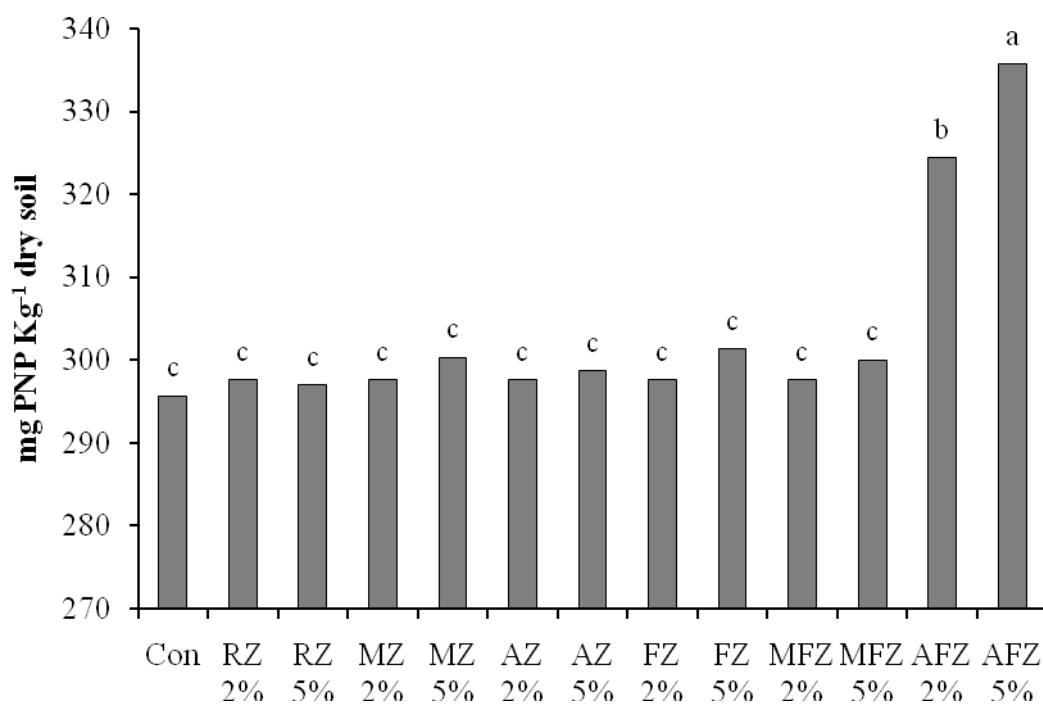
نمودار ۳- اثر سطوح مختلف زئولیت های اصلاح شده بر غلظت آرسنیک در بخش هوایی گیاه جو

آرسنیک میزان فعالیت آنزیم فسفاتاز نسبت به سطح شاهد ۱۳٪ افزایش یافت. نتایج حاصل از بررسی اثر زئولیت های اصلاح شده در میزان فعالیت آنزیم دهیدروژناز (نمودار ۵) نشان داد که تیمار های حاوی آهن یعنی شامل تیمارهای FZ، MFZ و AFZ میزان فعالیت آنزیم دهیدروژناز را در خاک به طور معنی داری $p < 0.05$ افزایش می دهد در حالی که سایر تیمار ها اثر معنی داری بر عملکرد آنزیم دهیدروژناز نداشت. همین طور کاربرد سطح ۵٪ تیمار زئولیت اصلاح شده با آلومینیوم (AZ) میزان فعالیت آنزیم دهیدروژناز را اندکی نسبت به سطح شاهد کاهش داد که این کاهش به لحاظ آماری در سطح $p < 0.05$ معنی دار نبود.

تیمارهایی که یک حرف مشترک دارند مطابق آزمون چند دامنه ای دانکن اثر آماری معنی داری در $p < 0.05$ ندارند.

اثر زئولیت اصلاح شده بر فعالیت آنزیم فسفاتاز و دهیدروژناز خاک آلوده

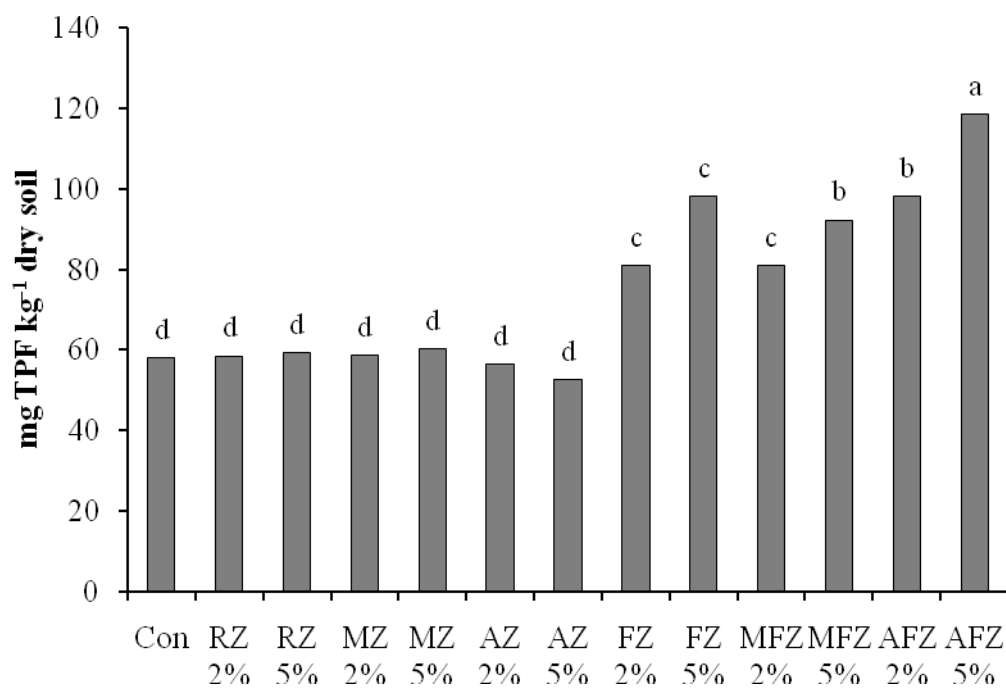
اثر تیمارهای مورد مطالعه بر فعالیت آنزیم های فسفاتاز و دهیدروژناز در نمودار های ۴ و ۵ نمایش داده شده است. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که به استثنای تیمار AFZ تیمارهای اعمال شده اثر معنی داری در عملکرد آنزیم فسفاتاز در خاک ندارند. همچنین هر دو سطح ۲٪ و ۵٪ تیمار AFZ مقدار فعالیت آنزیم فسفاتاز را افزایش داد که این افزایش به لحاظ آماری در سطح $p < 0.05$ معنی دار بود. با کاربرد ۵٪ از زئولیت اصلاح شده با آهن و آلومینیوم در خاک آلوده به



نمودار ۴- اثر سطوح مختلف زئولیت های اصلاح شده بر میزان فعالیت آنزیم فسفاتاز در خاک

تیمارهایی که یک حرف مشترک دارند مطابق آزمون چند دامنه

ای دانکن اثر آماری معنی داری در $p < 0.05$ ندارند.



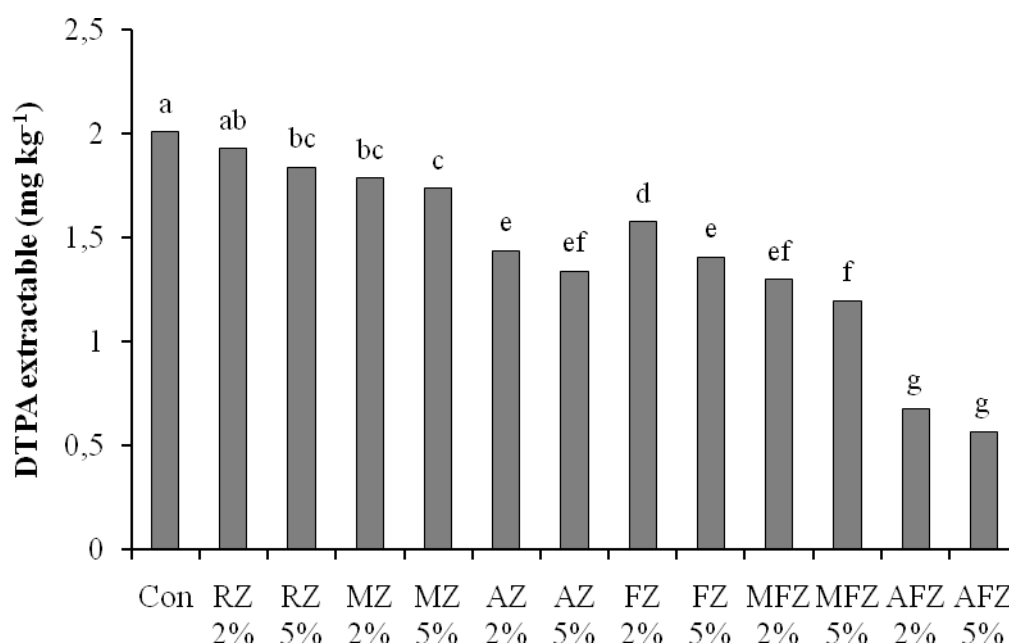
نمودار ۵- اثر سطوح مختلف زئولیت های اصلاح شده بر میزان فعالیت آنزیم دهیدروژناز در خاک

۲٪ به ۵٪ در خاک، مقدار آرسنیک عصاره گیری شده با DTPA کاهش یافت. تیمارهای AZ, MFZ و AFZ بیشترین تاثیر را در کاهش مقدار آرسنیک در عصاره DTPA داشت. بیشترین تاثیر کاهشی در زئولایت اصلاح شده با آهن و آلومینیوم (AFZ) ایجاد شد چنان که با کاربرد سطح ۲٪ و ۵٪ این تیمار غلظت آرسنیک عصاره گیری شده با DTPA از ۲ میلی گرم در کیلوگرم در تیمار شاهد به ۰/۶۸ و ۰/۵۷ کاهش یافت که به ترتیب معادل ۰/۶۶٪ و ۰/۷۲٪ کاهش می باشد که این تغییرات در سطح آماری $p < 0.05$ معنی دار بود.

تیمارهایی که یک حرف مشترک دارند مطابق آزمون چند دامنه ای دانکن اثر آماری معنی داری در $p < 0.05$ ندارد.

اثر زئولایت اصلاح شده در آرسنیک عصاره گیری شده با DTPA:

اثر زئولایت های اصلاح شده بر آرسنیک عصاره گیری شده با DTPA در نمودار ۶ نمایش داده شده است. نتایج حاصل از این آزمایش نشان داد که کاربرد زئولایت اصلاح شده غلظت آرسنیک عصاره گیری شده با DTPA را در تمام تیمارها کاهش داد. همین طور با افزایش درصد تیمارها از



نمودار ۶- اثر سطوح مختلف زئولایت های اصلاح شده بر میزان آرسنیک عصاره گیری شده

از خاک به وسیله عصاره گیر DTPA

نیافته است. اما به دلیل توانایی بالای آهن برای تثبیت آرسنیک، ترکیبات آهن دار به طور گسترده ای به وسیله محققان مختلف برای ناپویا سازی آرسنیک مورد استفاده قرار گرفته است. Lee و همکاران (۲۰۱۱) از ضایعات صنعتی با درصد بالای آهن برای تثبیت آرسنیک و فلزات سنگین در خاک استفاده کردند و گزارش کردند که تیمار خاک با هر دو

تیمارهایی که یک حرف مشترک دارند مطابق آزمون چند دامنه ای دانکن اثر آماری معنی داری در $p < 0.05$ ندارند.

بحث و نتیجه گیری

تا کنون مطالعه ای در زمینه استفاده از زئولایت اصلاح شده با آهن و منگنز و آلومینیوم برای تثبیت آرسنیک در خاک انجام

مقدار نسبتاً بالای این ضریب برای گیاه جو در این مطالعه می تواند به استفاده از خاک مصنوعاً آلوده شده در این مطالعه، ویژگی های شیمیایی خاک مانند pH و درصد آهک بالا و ویژگی های فیزیولوژیکی گیاه جو مربوط باشد.

عوامل مختلفی از قبیل pH، دما، عمق، قدرت یونی، شوری و فلزات سنگین روی فعالیت های آنزیمی خاک تأثیر دارد. افتخار و خان مشاهده کردند که فعالیت های آنزیمی خاک با افزایش شوری (EC) خاک کاهش می یابد. به نظر می رسد که کاهش فعالیت های آنزیمی با افزایش شوری خاک به تغییر در پتانسیل اسمزی خاک و سمیت نمک یونی خاص بر روی ساختمان پروتئینی آنزیم مربوط باشد (۳۲). فرانکن برگر و طباطبائی نشان دادند که بیشتر ۲۱ عنصر کم مصرف، ۱۲ علف کش، دو قارچ کش و دو حشره کش مطالعه شده از فعالیت آنزیم glutaminase جلوگیری می کنند اما درجه بازدارندگی آن ها در خاک های مختلف متفاوت است (۳۳). در مطالعه ای فعالیت آنزیم فسفاتاز قلیایی در خاک هایی که مقادیری لجن فاضلاب حاوی فلزات سنگین در یافت کرده بودند، کاهش یافت (۳۴). در این مطالعه مشخص شد که فعالیت های میکروبی نسبت به گیاهان بیشتر از سمیت فلزات سنگین تأثیر می پذیرند. هافمن و سگرر فعالیت آنزیم های خاک را به عنوان شاخصی برای حاصل خیزی خاک معرفی کردند. آنزیم ها میتوانند تأثیر آب و هوا، شخم و تیمارهای خاک که در فعالیت آن ها تأثیر دارد را نشان دهد (۳۵). استفاده از فعالیت های آنزیمی مختلف در خاک اخیراً به عنوان روشی برای پیش بینی حاصل خیزی خاک مطرح شده است. این روش می تواند بازتاب خوبی از آزادسازی عناصر غذایی در طول تجزیه ماده آلی و زیست فراهمی نسبی عناصر غذایی در مقایسه با فعالیت تنها یک آنزیم خاص باشد. مهم ترین و ارزشمند ترین کاربرد آنزیم ها در خاک ارزیابی مواد وارد شده به خاک و سلامت نسبی خاک می باشد. مطالعات مختلفی انجام پذیرفته تا تغییرات آنزیمی خاک را که به وسیله باران های اسیدی، فلزات سنگین، آفت کش ها و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در صنعت و کشاورزی ایجاد می شود، مشخص سازد. تفاوت هایی بین

سطح ۲ و ۵٪ از ضایعات معدنی آهن دار، زیست توده گیاه کلم را نسبت به سطح شاهد افزایش داد (۲۵). Yan و همکاران (۲۰۱۳) گزارش کردند که کاربرد ژئولایت در خاک آلوده به آرسنیک، زیست توده گیاه طبی *Panax notoginseng* را به طور معنی داری در حدود ۱۱۴ تا ۲۵۶٪ افزایش داد (۲۶). اگرچه کاربرد تمام تیمارها زیست توده گیاه جو را افزایش داد، اختلاف مشاهده شده در این مطالعه و مطالعه Yan و همکاران می تواند به تفاوت نوع ژئولایت، نوع خاک و همچنین تفاوت در ویژگی های فیزیولوژیک دو گیاه مربوط باشد.

Lee و همکاران (۲۰۱۱) گزارش کاربرد ضایعات صنعتی غنی از آهن بر زیست توده و غلظت آرسنیک در گیاه کاهو را بررسی و گزارش کردند که کاربرد این مواد غلظت آرسنیک در گیاه را به طور معنی داری نسبت به سطح شاهد کاهش می دهد (۲۵). یان و همکاران با بررسی اثر سطوح مختلف ژئولیت، آهن صفر ظرفیتی و بوکسیت بر گیاه *Panax notoginseng* گزارش کردند که کاربرد این مواد غلظت آرسنیک را در بخش هوایی گیاه به ترتیب ۶۶، ۶۳ و ۶۱٪ نسبت به تیمار شاهد کاهش می دهد (۲۶). ضریب انتقال آلاینده از خاک به گیاه به صورت زیر تعریف می شود :

$$\text{غلظت آلاینده در خاک } \text{mg kg}^{-1} / \text{غلظت آلاینده در بخش هوایی گیاه } \text{mg kg}^{-1}$$

مقدار ضریب انتقال آرسنیک از خاک به گیاه در این مطالعه از ۰/۰۴ در سطح ۵٪ تیمار AFZ تا ۰/۱۳ در تیمار شاهد تغییر کرد. مقدار این ضریب از ۷۴ تا ۱۲۶ برای گیاهانی با توانایی بسیار بالای جذب آرسنیک از خاک همانند سرخس (*P.vittata*) و مقادیر بین ۰/۰۱ تا ۰/۱۷ برای گیاهان مقاوم گزارش شده است (۲۹-۲۷). همین طور مقدار معمول این ضریب برای گیاهان مختلف بین ۰/۰۱ تا ۰/۱ گزارش شده است (۳۰). فاکتورهای مختلفی از قبیل منشا و حرکت پذیری آلاینده و ویژگی های فیزیولوژیکی گیاهان مانند نفوذپذیری غشایی گیاهان برای فلزات و شبه فلزات می تواند بر روی مقدار این ضریب موثر باشد (۳۱). بنابراین

چگونگی تاثیر فلزات سنگین و عوامل سمی بر فعالیت های آنزیمی خاک وجود دارد. بسیاری از فلزات سنگین در مقادیر کم برای فعالیت آنزیم ضروری است. به عنوان مثال Ni یک بخش ضروری در آنزیم اوره آز است. همچنین عناصر Mn, Zn, Cu, Mg, Ba, Ni, Co فعالیت آنزیم پیروفسفاتاز را با تشکیل پل های آنزیم-فلز-بستره تسریع می کنند (۳۶). فلزات سنگین اثرات ماندگار بازدارنده بر فعالیت های میکروبی خاک دارد. کاهش فعالیت میکروارگانیسم ها نتیجه بارز فراهمی فلزات سنگین است که به دنبال آن فعالیت آنزیمی به ویژه آنزیم های برون یاخته ای کاهش می یابد (۳۷). لی و همکاران در مطالعه اثر ضایعات صنعتی آهن دار بر تثبیت آرسنیک در خاک گزارش کردند، برخی از این ضایعات میزان فعالیت آنزیم های فسفاتاز، دهیدروژناز، اوره آز، میزان تنفس میکروبی و معدنی شدن گلوکز در خاک را افزایش می دهد (۲۵). در این مطالعه بیشترین اثر مثبت بر میزان فعالیت آنزیم دهیدروژناز خاک به تیمارهای FZ و AFZ مربوط می شود. با کاربرد سطح ۵٪ این دو تیمار در خاک آلوده به آرسنیک میزان فعالیت آنزیم دهیدروژناز به ترتیب ۷۱٪ و ۱۰۷٪ افزایش نشان داد. تفاوت مشاهده شده در این مقادیر با مطالعات سایر محققان می تواند به تفاوت در نوع تیمارهای اعمال شده، ویژگی های شیمیایی خاک مورد استفاده، منشا آلودگی آرسنیک و غلظت آرسنیک در خاک مربوط باشد.

محلول های مختلفی در منابع به عنوان شاخصی از زیست فراهمی فلزات سنگین و شبه فلزات استفاده شده که شامل اسیدهای معدنی (HCl, HNO₃)، عوامل کلات کننده (EDTA, DTPA)، نمکهای بافر (NH₄OAc) و نمک های خنثی همانند CaCl₂, NH₄ NO₃ است. اگرچه این عصاره گیرها و عصاره گیرهای مختلف دیگری در منابع به عنوان شاخصی از زیست فراهمی فلزات سنگین و شبه فلزات مورد استفاده قرار گرفته، تا کنون هیچ یک از این عصاره گیرها به طور جهانی به عنوان شاخص بخش فراهم آلاینده در خاک محسوب نمیشود (۳۸). در این مطالعه از عصاره گیر DTPA به عنوان شاخصی از بخش زیست فراهم آرسنیک در خاک

استفاده شد که نتایج مطالعه نشان داد در نمونه کنترل یا تیمار شاهد مقدار آرسنیک عصاره گیری شده معادل ۰.۴٪ از مقدار کل آرسنیک خاک (۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم) می باشد. همچنین استفاده از ژئولایت اصلاح شده به خوبی مقدار آرسنیک در DTPA یا زیست فراهمی آرسنیک را کاهش داد. مقادیر بالای کلسیم و منیزیوم به شکل های کلسیت (CaCO₃) و دولومیت (CaMg(CO₃)₂) نقش مهمی در شیمی خاک های آهکی ایفا می کند. گزارش شده است که کلسیت می تواند از طریق ساز و کارهای تشکیل کمپلکس درون کره ای و یا رسوب کردن گونه های آرسنات را روی سطح خود جذب کند. همین طور در pH های قلیایی آرسنیک می تواند به درون ساختار کریستالی کلسیت نفوذ کند و آنرا جذب و ناپویا سازد (۳۸) و (۳۹). گلدبرگ و گلابینگ (۱۹۸۸) گزارش کردند که جذب آرسنات (As(V)) بر سطح کلسیت با افزایش مقدار pH از ۶ تا ۱۰ افزایش می یابد و در محدوده pH حدود ۱۲-۱۰ به حداکثر مقدار جذب می رسد (۴۰). فندروف و همکاران (۱۹۹۷) جذب آرسنیک بر روی اکسیدها و هیدروکسیدها آهن را به عنوان مکانیسم اصلی جذب آرسنیک در خاک گزارش کردند (۴۱). اکسیدهای آهن در منابع مختلف به دلیل تشکیل FeAsO₄·H₂O به عنوان یک جاذب بسیار قوی برای کاهش فراهمی آرسنیک و جذب آن در خاک عنوان شده است. آرسنیک می تواند بر روی سطح فری هیدریت کمپلکس های درون کره ای به صورت کمپلکس های یک هسته ای یک دندانه ای یا دو هسته ای دو دندانه ای تشکیل دهد (۲۵). نتایج آزمایش های شیمی خاک نشان داد که خاک مورد آزمایش آهکی و PH خاک برابر با ۸ می باشد. بنابراین جذب و زیست فراهمی آرسنیک در خاک مورد مطالعه می تواند به وسیله تشکیل کمپلکس های درون کره ای با کلسیت یا اکسیدهای آهن و آلومینیوم تفسیر شود. همچنین کاهش زیست فراهمی، حرکت پذیری و متعاقبا کاهش مقدار جذب آرسنیک در اثر کاربرد ژئولایت های اصلاح شده می تواند به تشکیل کمپلکس های نوظهور یافته آرسنیک و آهن و منگنز و آلومینیوم در سطح ژئولایت های اصلاح شده نسبت داده شود. تفاوت های

منابع

1. Grover, K., Komarneni, S., Katsuki, H. 2010. Synthetic hydroxalite-type and hydrocalumite-type layered double hydroxides for arsenate uptake, *Applied Clay Science* Vol. 48, pp. 631-637.
2. Li, Y., James, D.R., Redwine, B. 2007. In situ chemical fixation of arsenic-contaminated soils: An experimental study, *Sci. Total Environ* Vol. 387, pp. 28-41.
3. World Health Organization (WHO). 2003. Arsenic in drinking water. 12 chemical Facts Sheet, part 12.8.
4. Sparks, D. L., 1995. *Environmental Soil Chemistry*, CRC Boca Raton USA.
5. Hartley, W., Edwards, R., Lepp, N.W. 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests, *Environmental Pollution* Vol. 131, pp. 495-504.
6. Neupane, G., Donahoe, R.J. 2013. Calcium – phosphate treatment of contaminated soil for arsenic immobilization, *Applied Geochemistry* Vol. 28, pp. 145-154.
7. Nagar, R., Sarkar, D., Makris, C.K., Datta, R. 2012. Arsenic bioaccessibility and speciation in the soils amended with organoarsenicals and drinking-water treatment residuals based on a long-term greenhouse study, *Journal of Hydrology*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.2013>, Vol. xxx, pp. xxx-xxx.

مشاهده شده در این مطالعه و مطالعات سایر محققان می تواند به تفاوت در شیمی خاک، غلظت و منشا آلودگی آرسنیک و نوع تیمارهای مورد استفاده برای ناپویاسازی آرسنیک در خاک مربوط باشد.

نتیجه گیری

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد کاربرد زئولایت اصلاح شده با آهن، منگنز و آلومینیوم در خاک آلوده به آرسنیک زیست توده گیاه جو را افزایش داده است. همین طور زئولایت اصلاح شده با ناپویاسازی آرسنیک، غلظت آرسنیک را در بخش هوایی گیاه و مقدار آرسنیک عصاره گیری شده با DTPA را که شاخصی از زیست فراهمی عنصر می باشد، کاهش داد. بنا بر نتایج این مطالعه تنها زئولایت اصلاح شده با آهن و آلومینیوم (AFZ) میزان فعالیت آنزیم فسفاتاز را افزایش داد، اما تمامی تیمارهای حاوی آهن میزان فعالیت آنزیم دهیدروژناز را افزایش دادند. نتایج حاصل از این آزمایش نشان داد که کاربرد زئولایت اصلاح شده با آهن، منگنز و آلومینیوم می تواند به عنوان گزینه ای مناسب برای ناپویا سازی آرسنیک در خاک مورد استفاده قرار گیرد و بنابراین خطر جذب گیاهی، شستشو و ورود به سفره های آب زیر زمینی و متعاقبا ورود عنصر سمی آرسنیک به چرخه غذایی را کاهش دهد.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از مدیریت محترم بخش پژوهشی شرکت آب و فاضلاب روستایی استان خراسان رضوی جناب آقای مهندس علی متدین و مدیریت محترم بخش وصول و درآمد شرکت آب و فاضلاب استان خراسان رضوی سرکار خانم بیتا باقریغام که نقش بسیار مهمی در انجام این طرح پژوهشی داشتند، تشکر و قدردانی می شود.

15. Loizidou, M., Townsend, R. P., 1987. Ion-exchange properties of natural clinoptilolite ferrierite and mordenite: part II. Lead sodium and lead ammonium equilibria, *Zeolites*, Vol. 7, pp.153-159.
16. Lepperd, D., 1996. Heavy metal sorption with clinoptilolite: alternatives for treating contaminated soil and water. *Journal of mineral engineering*, Vol. 146, pp. 53-89.
17. Breck, D. W., 1974. *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, NY, London, Sydney, Toronto.
18. Haggerty, G. M., Bowman, R. S., 1994. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite, *Environmental Science and Technology* 28: 452-458.
19. Ames, L., Zeolites removal of ammonium ions from agricultural waste waters. 1967. In: *Proc.13 pacific Northwest Indust. Waste Conf.* Washington states Univ. Pullman, Washington, p: 35-152.
20. Kirk, R. E., Othmer, D.F., 1998. *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical Technology*. John Wiley.
21. Karak, T., Abollino, O., Bhattacharyya, P., Das, K.K., Paul, R.K. 2011. Fractionation and speciation of arsenic in three tea gardens soil profiles and distribution of As in different parts of tea plant (*Camellia sinensis* L.), *Chemosphere* Vol. 85, pp. 948-960.
22. Tabatabai, M.A., Bremner, J.M., 1969. Use of p-nitrophenyl phosphate for assay of soil phosphatase activity.
8. Kim, K.R., Lee, B.T., Kim, K.W. 2012. Arsenic stabilization in mine tailings using nano-sized magnetite and zero valent iron with the enhancement of mobility by surface coating, *Journal of Geochemical Exploration* Vol. 113, pp. 124-129.
9. Ko, M.S., Kim, J.Y., Lee, J. S., Ko, J.I., Kim, K.W. 2013. Arsenic immobilization in water and soil using acid mine drainage Sludge, *Applied Geochemistry* Vol. 35, pp. 1-6.
10. Jiménez-Cedillo, M.J., Olguín, M.T., Fall, Ch., Colín, A., 2011. Adsorption capacity of iron- or iron manganese-modified zeolite-rich tuffs for As (III) and As (V) water pollutants, *Applied Clay Science*, Vol. 54, pp. 206-216.
11. Zhang, M.Y., Wang, Y., Zhao, D.Y., Gang, P., 2010. Immobilization of arsenic in soils by stabilized nanoscale zero-valent iron, iron sulfide (FeS), and magnetite (Fe₃O₄) particles, *Chinese Science Bulletin*, Vol. 55, pp. 365-372.
12. Contin, M., Mondini, C., Leita, L., Nobili, M.D., 2007. Enhanced soil toxic metal fixation in iron (hydr) oxides by redox cycles, *Geoderma*, Vol. 140, pp. 164-175.
13. Dergazarian, S. Immobilization of arsenic in mine tailings using standard and nanoscale metal oxides, 2010. A Thesis In The Department of Building, Civil and Environmental Engineering, Concordia University, Montreal, Quebec, Canada.
14. Voigt, D E., Brantley, S.L., Hennes, R.J.C., 1996. Chemical fixation of arsenic in contaminated soils, *Applied Geochemistry*. Vol. 1, pp. 633-643.

30. Kloke, A. D., Sauerbeck, R., Vetter, H., 1984. The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains. In: Nriagu J (ed) Changing metal cycles and human health. Springer, Berlin, pp 113-141.
31. Alloway, B. J., 1995. Heavy Metals in Soils, Alloway, blackie academic and professional, Springer, pp. 308.
32. Iftikhar, A. K., Khan, M., 1998. Studies on enzymes activity in normal and saline soils. Pakistan journal of agricultural resource, Vol. 9, pp. 505-508.
33. Frankenberger, J., Tabatabaei, R. M., 1991. L-glutaminase activity of soils. Soil biology and biochemistry, Vol, 23, pp. 869-874.
34. Yim, M. W., Tam, N. F., 1999. Effects of wastewater- borne heavy metals on mangrove plants and soil microbial activities. Marine pollution bulletin, Vol.39, pp. 179-186.
35. Hofmann, E., Seeger, A., 1950. Soil enzymes as measure of biological activity. Soil biology and biochemistry, Vol. 321, pp. 97-98.
36. Dick, W. A., Tabatabaei, A., 1983, Activation of soil phosphatase by methal ions. Soil biology and biochemistry, Vol. 15, pp. 59-363.
37. Bandick, A. K., Dick, R. P., 1999. Field management effects on soil enzyme activities on soil biological characteristics, Agriculture ecosystem environment, Vol. 66, pp. 241-249.
38. Alexandratos, V. G., Elzinga, E. J., Reeder, R. J., 2007. Arsenate uptake by calcite: macroscopic and Soil Biology and Biochemistry, Vol. 1, pp. 301-307.
23. Casida, L.E., Klein, D.A., Santoro, T. 1964. Soil dehydrogenase activity. Soil Science Society of America Journal, Vol. 47, pp. 599-603.
24. Sparks, D. L. 1996. Methods of soil analysis. Part 3 - chemical methods, Soil Science Society of America, Wisconsin, Madison. pp. 1085-1121.
25. Lee, S.H., Kim, E. Y., Park, H. J., Yun, J., Kim, G., 2011. In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using Industrial by-products, Geoderma, Vol. 161, pp. 1-7.
26. Yan, X.L., Lin, L.Y., Liao, X.Y., Zhang, W.B., Wen, Y., 2013. Arsenic stabilization by zero-valent iron, bauxite residue, and zeolite at a contaminated site planting Panax notoginseng, Chemosphere Vol. xxx, pp. xxx-xxx.
27. Fitz, J.W., Wenzel, W. W., 2002. Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation, Journal of Biotechnology, Vol. 259-PP.278-299.
28. Ma, L.Q., Komar, K.M., Zhang, T. C, Cai, W. Y., Kennelly, E.D., 2001. A fern that hyperaccumulates arsenic. Nature, Vol. 409, pp. 579-592.
29. Jonnalagadda, S.B., Nenzou, G., 1997. Studies on arsenic rich mine dumps: II. The heavy element uptake by vegetation, Environ. Sci. Health, Vol, 32 (2), pp. 455-464.

40. Goldberg, S., Glaubig, R.A., 1988. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil - arsenic. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol.52, pp. 1297–1300.
41. Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P., Sparks, D.L., 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environmental Science and Technology*, Vol. 31, pp. 315–320.
39. Di Benedetto, F., Costagliola, P., Benvenuti, M., P.Lattanzi, M., Romanelli, G., Tanelli, 2006. Arsenic incorporation in natural calcite lattice, Evidence from electron spin echo spectroscopy. *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 246, pp. 458–465.