

استفاده از روشهای جدید نانوکانی‌شناسی (nanomineralogy) در مطالعات چگونگی جذب
ارسنیک توسط اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن
مرتضی رزم آرا
گروه زمین شناسی- دانشکده علوم – دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

درجه سمیت و تحرک ارسنیک و ترکیبات آن در محیط، بسته به حالت اکسایش آن متغیر می باشد، بنابراین تعیین حالت اکسایش آن در فازهای جامد ارسنیک دار ضروری است. به کمک روشهای جدید نانوکانی‌شناسی، مشخص نمودن عدد هم آرایه (کوردیناسیون) موضعی، تعیین فواصل بین اتمی، اندازه‌گیری نظم و درجه بی‌نظمی، تشخیص اتمهای مجاور و مشخص کردن نظم کوتاه برد (SRO) در کانیهای ارسنیک‌دار از طیف نمایی ریزساختاری جذب پرتوهای X (EXAFS) امکان پذیر گردید. متوسط طول باند عناصر As-As و Ag-S, As-Ag, As-S, Fe-S, Sb-S در کانیهای ارسنیک دار با کمک XAS تعیین شدند. اطلاعات در مورد تعداد لیگاندها (عدد هم آرایه) در اطراف اتمهای ارسنیک به طور مستقیم از آنالیزهای EXAFS و به طور غیرمستقیم از طیفهای XANES بدست آمد. اندازه‌گیری مستقیم بی‌نظمی‌های موضعی در نمونه های مورد مطالعه نیز از مقدار فاکتور Debye-Waller در آنالیزهای EXAFS بدست آمد. جهت بدست آوردن داده‌های دقیق از الگوهای پراش پرتو X از روش Rietveld استفاده گردید. در این مطالعه تشخیص فازهای ارسنیک دار و پراکندگی As در کانیها با استفاده از HRXRD و SEM و آنالیزها توسط EPMA انجام گردید. آنالیزهای XANES نشان داد که در نمونه های مورد مطالعه As^{5+} حالت اکسایش غالب می باشد اما دیگر حالت‌های As نیز مشاهده شدند. مطالعه نشان داد که بخش اعظم ارسنیک توسط سطوح هماتیت و دیگر کانیها جذب و بقیه آن نیز وارد شبکه کانیهای مختلف ارسنیک شده است و درینابراین جذب کننده اصلی ارسنیک در میان اکسیدهای مورد بررسی، اکسیدهای آهن سه ظرفیتی می باشند.

The application of nanomineralogy methods in the study of arsenic absorption by iron oxide and hydroxides.

Abstract

The mobility and toxicity of arsenic and its compounds in the environment varies dependent on its oxidation states. As a result determination of its oxidation state is necessary. Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) provided element specific, averaged short range structural information on the radial environment surrounding the target element (As). Thus it was possible to obtain local coordination number, interatomic distances and neighbouring atoms by nanomineralogical methods. The mean bond length between, As-Ag, As-S, Fe-S, Sb-S and As-As in arsenic minerals was determined by XAS. The ligands information around arsenic atoms was obtained directly from EXAFS and indirect from XANES. Direct measurements of disorder parameters (Debye – Waller factors) in the samples were obtained by EXAFS methods. Rietveld refinements are used to determine the unit cell parameters and site occupancy for powder XRD patterns. Arsenic bearing phases and diffusion of As in minerals were distinguished by HRXRD, SEM and EPMA. The XANES analysis showed that, although other As states were observed in the

samples, but As^{5+} was the dominant oxidation state. The study showed that arsenic sorbed to iron oxides through a distinct mechanism. These data indicated that although arsenic adsorbed strongly by iron oxide minerals; but the major adsorbent of As is trivalent iron

مقدمه

نانوکانی‌شناسی (nanomineralogy)، مطالعه نانوکانیها را توسط روشهای تصویربرداری‌های میکروسکوپی و میکروآنالیز امکان پذیر می‌سازد. آرسنیک یک شبه فلز سمی برای انسان، جانوران و گیاهان (با حد آستانه مسمومیت 40 mg kg^{-1}) محسوب می‌شود [۱]. حتی آلودگیهای اندک محیط زیست با ذرات آرسنیک‌دار منجر به مخاطره قرار گرفتن سلامتی انسان می‌شود. بیشترین مسمومیت مشاهده شده در کشور بنگلادش بوده که حدود سی میلیون نفر را در معرض مسمومیت با این ماده قرار داده است. این عنصر هم از طریق عوامل ژئوشیمیایی و هم فعالیت‌های صنعتی بشر در محیط زیست ایجاد می‌شود. به دلایل فراوان از جمله گداز و تصعید در طی عملیات معدنکاری و فرآوری کانه‌های آرسنیک دار، آرسنیک محلول در آبهای زیرزمینی رها می‌شود. داروها و سلاحهای شیمیایی، آلیاژها و احتراق سوختهای فسیلی هم خاکها، آب و اتمسفر را می‌توانند تحت تاثیر آلودگی قرار دهند [۲]. به دلیل قابلیت انحلال آن، آرسنیک توسط آب از نواحی با تمرکز بالا به نواحی دیگر انتقال و وارد آبهای سطحی و زیرزمینی می‌شود. فعالیت‌های صنعتی بشر در تجمع آرسنیک در محیط زیست و خاکها نیز مزید بر علت می‌شود. مطالعات پژوهشگران نشان داده که قرار گرفتن در معرض $50 \mu\text{g/L}$ آرسنیک، باعث ایجاد ۱۳ مورد سرطان در هر هزار نفر می‌شود. گرچه حد مجاز آرسنیک در آب آشامیدنی، $5 \mu\text{g/L}$ تعیین شده اما مطالعات محققین نشان داده که حتی وجود $3 \mu\text{g/L}$ آرسنیک در آب آشامیدنی نیز باعث ۴ تا ۱۰ مورد سرطان در هر ده هزار نفر می‌شود.

نتایج و بحث

جهت تشخیص فازها، ساختارها و بدست آوردن پارامترهای سلول در نمونه‌های مورد مطالعه از XRD و HRXRD استفاده گردید. جهت بدست آوردن داده‌های دقیق‌تر از الگوهای پراش پرتو X از روش Rietveld استفاده گردید. پراکندگی As در کانیها توسط SEM (شکل ۱) و آنالیزها نیز توسط EPMA انجام گردید. چند نمونه جهت آنالیزهای EPMA انتخاب گردید. در این مورد میکروپروب برای اندازه‌گیری پروفیل انتشار مورد استفاده قرار گرفت. منطقه‌بندی مشاهده شده در این کانیها، می‌بایستی حاصل کنترل بلورنگاری تفکیک عناصر در طی رشد ناهمسانگرد آنها باشد.

مطالعات XRD وجود کانیهای هماتیت، کوارتز، و کانیهای آلومینوسیلیکات را در نمونه‌های مورد مطالعه نشان داد اما هیچگونه آثاری از فازهای آرسنیک به دلیل کم بودن مقادیر آنها با این روش آشکار نشد. کانیهای فرعی نیز شامل کالکوپیریت، کلسیت، و سولفیدهای مس و آنتیموان بود. سه نمونه جهت مطالعات تفصیلی EPMA انتخاب گردید که در یکی از آنها، میکروآنکلوژیونهای از آرسنوپیریت (FeAsS) مشاهده گردید. در نمونه‌های خیلی دانه‌ریز، آرسنیک به همراه آهن و کانیهای آلومینوسیلیکات که زمینه را تشکیل می‌دهند، مشاهده شد. گاهی آرسنیک به صورت ترکیبات سولفیدی مشاهده شد اما بررسیها نشان داد که اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن نقش بارزی در جذب و حتی غیرفعال نمودن آرسنیک دارند.

گرچه آرسنیک در محیط زیست عمدتاً به صورت $As(III)$ و $As(V)$ یافت می‌شود اما بسته به شرایط اکسایش یا احیا در آبهای زیرزمینی و pH محیط، یکی از این دو نوع فرم، غالب می‌باشد. $As(V)$ (arsenate) معمولاً در آبهای سطحی و گاهی در آبهای زیرزمینی دیده می‌شود در صورتیکه $As(III)$ (arsenite) که سمی‌تر و فعال‌تر می‌باشد در آبهای زیرزمینی یافت می‌شود. تمرکز آرسنیک در آبهای زیرزمینی از کمتر از چند میکروگرم در لیتر تا دهها و حتی صدها میلیگرم در لیتر در محیط‌های آلوده ممکن است برسد. آرسنیک به راههای مختلفی از آب قابل حذف می‌باشد. $As(V)$ کمتر از $As(III)$ فعال می‌باشد زیرا نسبت به As

(III) خیلی زیادتر توسط کانیا جذب می شود [۳]. جذب آرسنیک توسط خاکها (رسها، اکسیدهای Al, Fe, Mn، کربنات کلسیم و یا مواد ارگانیک) یکی از مهمترین فرآیندهایی است که باعث غیرفعال شدن آرسنیک می شود [۴]. آرسنیک ترجیحا در شیلها تمرکز پیدا نموده و توسط کانیهایی رسی نیز به شدت جذب می شود. ظرفیت جذب ذرات خاک به فاکتورهای مختلف فیزیکوشیمیایی، pH و بلورینگی کانیهایی موجود بستگی دارد [۴]. در هیدروکسیدها، As(V) در pH بین ۴ تا ۷ در صورتیکه As(III) در pH بین ۷ تا ۱۰ جذب می شوند. جذب آرسنیک در کانیهایی رسی (کائولینیت، مونتموریلونیت) نیز به pH بستگی دارد ولی As(V) خیلی بیشتر از As(III) در این کانیا جذب می شود. در طی فرآیندهای درجه حرارت بالا، آرسنیک از رسوبات و سنگهای ولکانیکی خارج و در فازهای سیال تمرکز می یابد که مبین مقدار آرسنیک بالا در سیالات هیدروترمال و کانسارهای گرمایی است. چرخه ژئوشیمیایی آرسنیک از فرآیندهای ماگمایی - هیدروترمال گرفته تا هوازدگی، رسوبگذاری و دیاژنز باعث انتقال این عنصر در منابع طبیعی می شود. یکی از فراوانترین کانیهایی منبع آرسنیک، پیریتهای آرسنیکدار می باشد. پیریت کانیهایی فراوانی در پوسته زمین بوده و آرسنیک نیز میل زیادی به جانشینی در مکانهای گوگرد در کانیهایی پیریت دارد به طوری که تا ۱۰٪ وزنی آن می تواند عمل جانشینی را انجام دهد. البته آرسنوپیریت، آرسنیک بیشتری دارد (۳۹٪ - ۵۲٪) اما کانیهایی نسبتا کمیابی محسوب می شود. دیگر کانیهایی غنی از آرسنیک عبارتند از آپیمنت، رآلگار و انارژیت. هوازدگی این کانیا در محیط های اکسیدان، منجر به انحلال آرسنیک به صورت As(III) و در نهایت به صورت As(V) می باشد.

کنترل تحرک آرسنیک به عنوان یک شبه فلز سمی در محیط های طبیعی با جذب آن در سطوح اکسیدهای فلزی امکان پذیر می باشد. حد این جذب به شدت تحت تاثیر مواد حل شده دیگری که با این سطوح یا خود آرسنیک واکنش می دهند، قرار دارد. از آنجا که تحرک و سمیت ترکیبات آرسنیک دار با توجه به حالت اکسایش آن متغیر می باشد، مشخص نمودن وضعیت فازهای جامد آرسنیک دار توسط روشهای نانوکانی شناسی ضروری است. در این مطالعه تشخیص فازهای آرسنیک دار با استفاده از روشهای SEM، TEM، EXAFS و HRXRD صورت گرفت.

آنالیزهای شیمیایی نشان داد که تمرکز آرسنیک از ۵ ppm تا ۸۵۰ ppm در نمونه های مورد مطالعه متغیر می باشد. یکی از نمونه ها که به عنوان پیریت آرسنیکدار ($FeS_{2-x}As_x$) شناسایی شد، توسط XAS مورد مطالعه قرار گرفت. جهت تشخیص اتمهای مجاور، حالت اکسایش آرسنیک، تعیین عدد هم آرابی (کوردیناسیون)، فواصل بین اتمی، تعیین درجه بی نظمی، و مشخص کردن نظم کوتاه برد (SRO)، از طیف نمایی ریزساختاری جذب پرتو X (EXAFS) استفاده گردید. متوسط طول باندهای عناصر Ag-S, As-Ag, As-S، Fe-S, Sb-S در کانیهایی آرسنیکدار نیز با کمک XAS تعیین شدند (جدول ۱). اطلاعات در مورد تعداد لیگاندها (یا عدد هم آرابی) در اطراف اتمهای آرسنیک به طور مستقیم از آنالیزهای EXAFS و به طور غیرمستقیم از طیفهای XANES بدست آمد. اندازه گیری مستقیم بی نظمی های موضعی در نمونه های مورد مطالعه از مقدار فاکتور Debye-Waller در آنالیزهای EXAFS بدست آمد (جدول ۱). این عمل با مشاهده عرض پیک مرتبط با یک لایه کوردیناسیون خاص در تبدیل فوریه بدست می آید (شکل ۲). جهت تشخیص اتمهایی که در مجاورت یکدیگر قرار دارند، استفاده گردید که برآوردی کمی از حدود نظم کوتاه برد (SRO) در اطراف عنصر آرسنیک در مجلولهای جامد را فراهم آورد. تفاوت های اندکی بین اطلاعات حاصل از XRD و داده های EXAFS در مورد طول باند و عدد کوردیناسیون یکی از فازها دیده شد. این امر به دلیل آن است که XAS فقط ساختارهای مربوط به اتمهای مجاور یا نظم کوتاه برد (SRO) در صورتیکه XRD وضعیت ساختار ماده را در محدوده با نظم دوربرد (LRO) نشان می دهد.

آنالیزهای XANES نشان داد که در نمونه های مورد مطالعه As^{5+} حالت اکسایش غالب می باشد اما دیگر حالت های As نیز گاهی مشاهده شدند. مطالعه نشان داد که حدود ۲۰٪ از As وارد شبکه کانیهایی مختلف

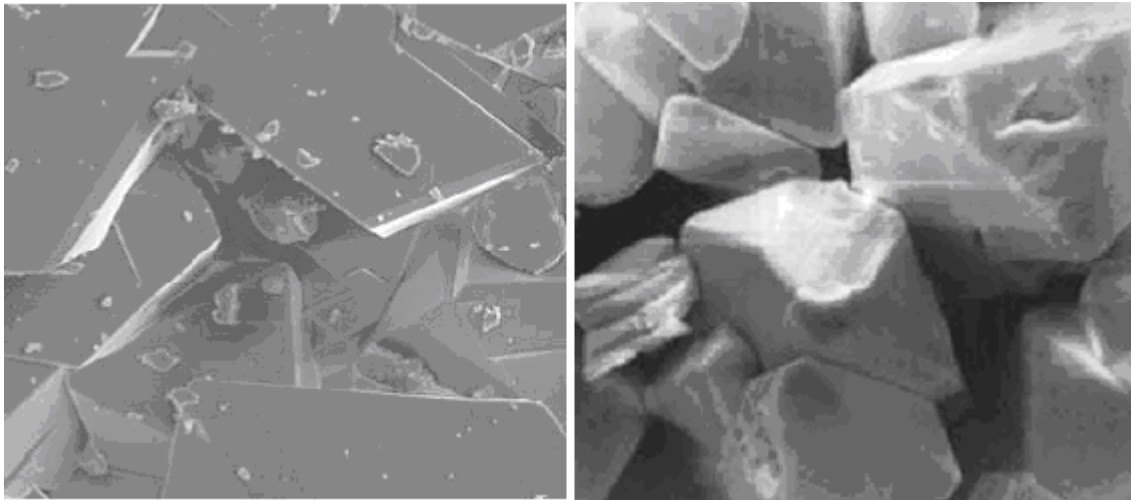
ارسنیک دار شده و بقیه آن نیز توسط سطوح هماتیت و دیگر کانیها جذب شده اند. این مطالعه نشان داد که جذب کننده اصلی در میان اکسیدهای مورد بررسی، اکسیدهای آهن سه ظرفیتی می باشد. ارسنیک به سرعت و به مقدار زیاد توسط کانیهای سولفیدی بویژه در واکنش با کانیهای سولفیدی آهن و تا اندازه ای سولفیدهای سرب و روی، جذب می شود. مطالعات EXAFS نشان داد که در اثر جذب ارسنیک در کانیهای ZnS و PbS، هیچ تغییری در حالت اکسایش As مشاهده نمی شود. در ساختار ارسنیت ها، As(III) خوشه هایی در سطح نمونه مورد بررسی ایجاد می شود که فواصل بین اتمی As-S و As-As در آن، همانند محلولهای کمپلکس ارسنیک محلول در آب می باشد. از آنجا که As(III) سطح سولفیدهای آهن را اکسید نموده و ایجاد فازهای ناپایدار و واکنش پذیر می نماید، بنابراین در شرایط محیطی مناسب از نظر اکسایش، ارسنیک به آسانی آزاد می شود. این آزمایشات نشان داد که As و Se نیز ارتباط خیلی نزدیکی با یکدیگر داشته و در بسیاری از سولفیدهای Cu, Ag, Pb حضور دارند.

نتیجه گیری

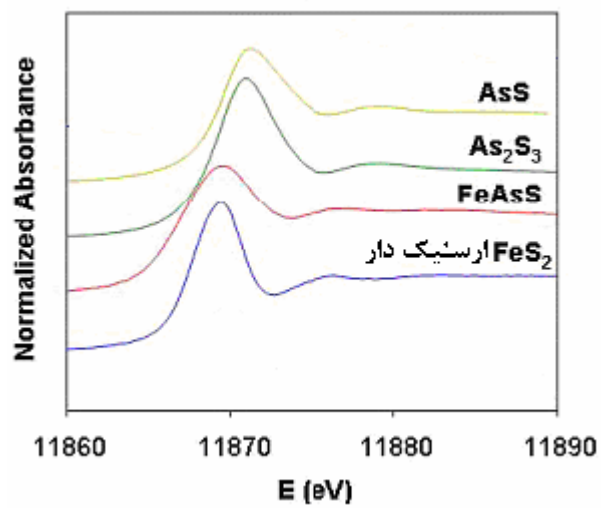
ارسنیک به مقدار زیاد توسط کانیهای سولفیدی بویژه در واکنش با کانیهای سولفیدی آهن و تا اندازه ای سولفیدهای سرب و روی، جذب می شود اما مطالعات EXAFS نشان داد که در اثر جذب ارسنیک در کانیهای ZnS و PbS، هیچ تغییری در حالت اکسایش As مشاهده نمی شود. از آنجا که As(III) سطح سولفیدهای آهن را اکسید نموده و ایجاد فازهای ناپایدار و واکنش پذیر می نماید، بنابراین در شرایط محیطی مناسب از نظر اکسایش، ارسنیک به آسانی آزاد می شود. آنالیزهای XANES نشان داد که در نمونه های مورد آزمایش حالت اکسایش غالب می باشد اما دیگر حالت های As نیز گاهی مشاهده شدند. مطالعه نشان داد که حدود ۲۰٪ از As وارد شبکه کانیهای مختلف ارسنیک دار شده و بقیه آن نیز توسط سطوح هماتیت و دیگر کانیها جذب شده اند. این مطالعه نشان داد که جذب کننده اصلی در میان اکسیدهای مورد بررسی، اکسیدهای آهن سه ظرفیتی می باشد.

References

- [1] Sheppard, S.C. (1992) Summary of phytotoxic levels of soil arsenic. *Water Air Soil Pollut.* 64, pp. 539–550.
- [2] Azcue, J.M.; Mudroch, A.; Rosa, F. and Hall, G.E.M. (1994) Effects of abandoned gold mine tailings on the arsenic concentrations in water and sediments of Jake of Clubs Lakes, B.C. *Environ. Technol.* 15, pp. 669–678.
- [3] Pierce, M.L. and Moore, C.B. (1980) Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 14, pp. 214–216.
- [4] Sadiq, M. (1997) Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water Air Soil Pollut.* 93, pp. 117–136.
- [5] Razmara, M. F. (1997) The chemistry, structure and phase transitions of Ag(Sb, As, Bi)₂S₂ and Cu (Sb, Bi)₂S₂ solid solutions and effect of Cd, Hg and Zn substitution into Ag(Sb, As, Bi)₂S₂ phases. University of Manchester.



شکل ۱- مقایسه بلورهای ارسنیک (سمت چپ) و As_2O_3 (سمت راست) که توسط SEM گرفته شده است.



شکل ۲- طیف های XANES از سولفید های آرسنیک و کانیه های سولفیدی آهن آرسنیک دار

جدول ۱- پارامترهای ساختاری در تعدادی از کانیه های آرسنیک دار با استفاده از EXAFS و XANES [۵]

نام فاز	باند های اتمی	R (Å)	C.N.	$(A)^2$ D.W.
سولفید آرسنیک نقره دار	Ag-As	3.92	2	0.017
	Ag-S	2.463		
	As-As	3.53		
	As-S	3.46		

C.N. = عدد کوردیناسیون

D.W. = Debye-Waller factor

مشخصات نویسنده مقاله :

نام : مرتضی

نام خانوادگی : رزم آرا

مدرک تحصیلی : دکتری کانی شناسی

محل اخذ مدرک : دانشگاه منچستر انگلستان، ۱۹۹۷

شغل : عضو هیئت علمی دانشگاه فردوسی مشهد