



## کاربرد مدل های کامپیوتری در برآورد گونه های یونی موجود در محلول خاک و محیط های آبی؛ باز بینی و اعتبار سنجی مدل MINTEQA2

محمد حسین روانبخش

کارشناس ارشد خاکشناسی، مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی فارس

### چکیده

به طور کلی روشهای گوناگونی برای بررسی توزیع گونه ها در محلول خاک وجود دارد که از مهمترین آن ها می توان روشهای آزمایشگاهی و مدل های کامپیوتری را نام برد. با توجه به پر هزینه بودن و همچنین وقت گیر بودن روش های آزمایشگاهی مدل های کامپیوتری از جمله روش های ساده و ارزانی است که می توان برای تعیین گونه های موجود در محلول خاک و سیستم های آبی استفاده نمود. مدل های شیمیایی متعددی برای تعیین فلزات در بین گونه های مختلف در محلول خاک به کار می رود. پایه و اساس این مدل های کامپیوتری حل معادلات تعادلی برای تمام گونه های یونی موجود در محلول خاک است. مدل MINTEQA2 که در سال های اخیر به تناوب توسط محققین مورد استفاده قرار گرفته است، یک مدل آسان برای تخمین توزیع گونه ها در سیستم های آبی است. با استفاده از MINTEQA2 می توان ترکیب شیمیایی و محدودیتهایی لازم برای سیستم مورد مطالعه را به سادگی تعیین نمود. در طول مطالعاتی که در دهه 1990 در زمینه اعتبار سنجی MINTEQA2 انجام گرفت، مدل برآورد قابل قبولی را در مقایسه با روش های آزمایشگاهی نشان داد و این گویای این مطلب است که این روش به راحتی می تواند جایگزین روشهای پیچیده و وقت گیر آزمایشگاهی شود و تا حدود زیادی هزینه های این گونه آزمایشات را تعدیل نماید. این مقاله با هدف معرفی این مدل، کاربرد و بررسی مطالعات انجام شده در زمینه اعتبار سنجی و مقایسه آن با روش های آزمایشگاهی نگاشته شده است.

واژه های کلیدی: مدل های کامپیوتری، توزیع گونه ها، MINTEQA2، اعتبار سنجی،

### مقدمه

همانطور که می دانیم، خاک از سه بخش جامد، مایع و گازی تشکیل شده است که این سه بخش سه بخش به صورت پایدار و همیشگی در حال تعادل با هم خواهند بود. هر عاملی که بر خصوصیات یک بخش موثر باشد، سبب بروز تغییرات بر سایر بخشها می گردد. طبق تعریف انجمن خاکشناسی آمریکا (1997)، محلول خاک یک بخش مایع آبدار در خاک همراه با نمکهای حل شده آن می باشد. بر طبق این تعریف، این بخش در تعادل با بخش جامد خاک خواهد بود. شناسایی و فهم مطالب در مورد محلول خاک که سبب فرایندهای شیمیایی نظیر، هوازدهی، فراهمی عناصر، تحرک و چرخه های ژئوشیمیایی عناصر می گردد، کمک بزرگی به شناخت رفتار عناصر در محلول خاک خواهد کرد (کریستنسن و باون، 2004).

خطرات فلزات سنگین برای محیط زیست و سلامتی انسان بیش از آنکه به غلظت کل آن در محلول خاک وابسته باشد به توزیع گونه های مختلف آن در محلول خاک (اسپسیشن) بستگی دارد (بینهام 1984، هولهام و همکاران



1995، هیرسج و بنین (1990). به طور کلی توزیع فلزات کم مصرف بین بخش محلول و بخش کمپلکس یافته در محلول Speciation نامیده می‌شود (استفان و همکاران 2003). مطالعات صورت گرفته در بخش محلول خاک نشان می‌دهد که گونه‌های شیمیایی عناصر کم مصرف در خاک، خصوصاً گونه آزاد عناصر در کنترل فرایندهای مختلف در خاک نقش دارند (مسکویتا و همکاران ، 2003). سمیت، فراهمی زیستی، تجمع عناصر در گیاهان، تحرک، حلالیت و بسیاری از خصوصیات شیمیایی دیگر نیز وابسته به گونه های شیمیایی می‌باشد (لورس و پنوک، 1988). از آنجا که شکلها و غلظت های گونه های مختلف در محلول خاک تاثیر زیادی بر رفتار شیمیایی عناصر سنگین دارد، مطالعه و شناسایی گونه های شیمیایی موجود در محلول خاک امری ضروری می باشد.

### روشهای شناسایی و اندازه گیری گونه های موجود در محلول خاک

با توجه به اهمیت مطالعات گونه های شیمیایی، شناسایی نوع و غلظت این گونه ها بسیار ضروری به نظر می‌رسد. به طور کلی روشهای گوناگونی برای بررسی توزیع گونه ها در محلول خاک وجود دارد که از آن جمله مهمترین آنها می توان روشهای آزمایشگاهی و مدل های کامپیوتری را نام برد.

روشهای آزمایشگاهی به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌گردد. در روش های فیزیکی با استفاده از ابزارهای خاص مانند انواع روش های کروماتوگرافی، سانتریفیوژ و استفاده از صافی ها با ابعاد گوناگون و جنس های مختلف گونه ها تفکیک می شوند. در روش فیزیکی اندازه و وزن مولکولی گونه ها مهم می‌باشد (کریستنسن و باون، 2004). در روشهای شیمیایی گونه های موجود در فاز محلول به صورت مجزا تفکیک می شوند، این روش ها بسیار مختلف هستند که در اینجا به صورت مختصر به بررسی آن می پردازیم :

- عصاره گیری پی در پی

این روش برای بررسی توزیع گونه های مختلف در بخش جامد خاک می باشد و در محیطهای آبی به دلیل کم بودن مقادیر مواد معلق به کار نمی‌رود (کریستنسن و باون، 2004).

- هضم با اسید

در این تکنیک (جنسن و کریستنسن ، 1999) از یک اسید با نرمالیتته بالا (7 نرمال) استفاده می‌گردد. با این روش کلیه فلزات موجود در کلئیدها که در یک محلول وجود دارند، مشخص می‌گردد. این روش توانایی جداسازی گونه ها را از یکدیگر ندارد.

- تکنیک تفرق اشعه X

از این روش برای اندازه گیری غلظت عناصر سنگین یا دیگر عناصر استفاده می‌گردد. این روش بصورت ترکیبی با میکروسکوپ الکترونی استفاده می‌گردد. (کریستنسن و باون، 2004).

- تکنیک های سطحی

این روش برای شناسایی و کمی کردن عناصر سنگین در بخش جامد (مواد معلق در محلول) به کار می‌رود. این روش همراه با تکنیک تفرق اشعه X و میکروسکوپ الکترونی به کار می‌رود (جنسن و کریستنسن، 1999).

- تعیین گونه های شیمیایی محلول

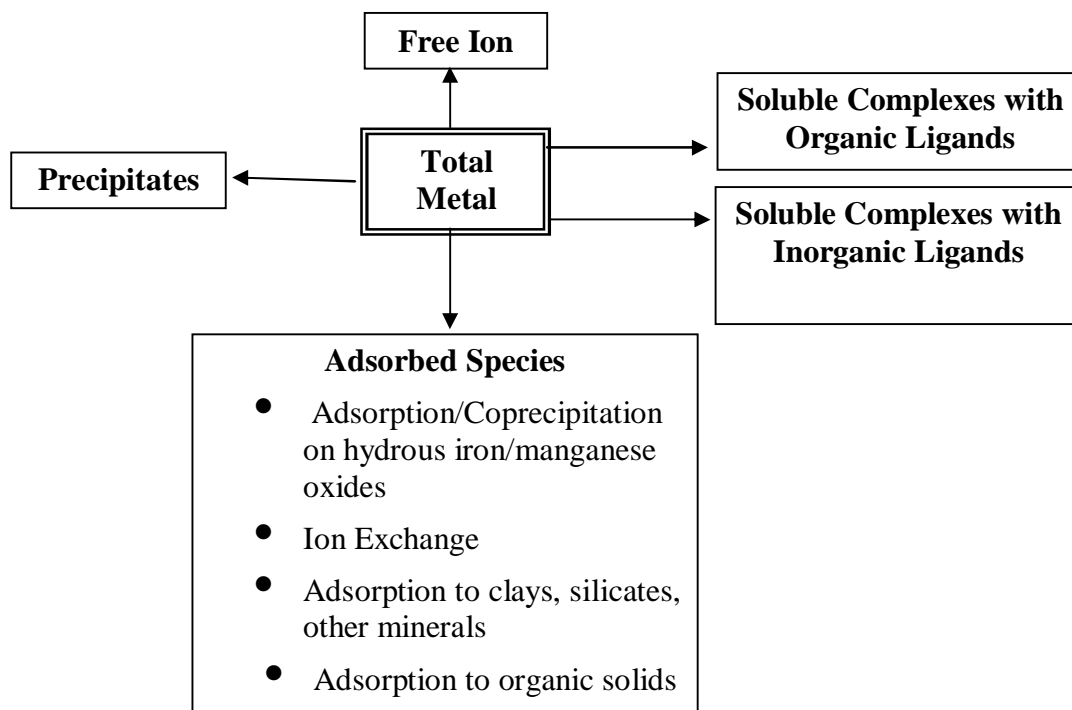
در این روش ها خصوصیات گونه های حل شده در نمونه های آبی را مشخص می‌گردد. این بخش شامل روشهای مستقیم و غیرمستقیم می‌باشد. که به طور کلی عبارتند از ( الکترودهای گزینشی خاص یک یون (ISE) ، ولت



سنجی آندی (ASV)، گرادبان پخشیدگی در رشته های نازک (DGT)، تکنیک غشا دونان واگنیکن (WDMT)، تکنیک غشا مایع تراوا (PLM)، روش رزین تبدالی (کاتیونی و آنیونی)).  
با توجه به پر هزینه بودن و همچنین وقت گیر بودن این روش ها مدل های کامپیوتری از جمله روش های ساده و ارزانی است که می توان برای تعیین گونه های محلول استفاده نمود. مدل های کامپیوتری برای تعیین فلزات در بین گونه های مختلف در محلول خاک به کار می رود. پایه و اساس مدل های کامپیوتری حل معادلات تبدالی برای تمام گونه های یونی موجود در محلول خاک است. از جمله مدل های کامپیوتری که برای توزیع گونه ها در محلول خاک به کار می رود عبارتند از Geochem (ماتیگد و اسپوزیتو، 1979)، MINTEQA2 (آلیسون و همکاران، 1991)، SOLICHEM (اسپوزیتو و کووس، 1988)، SPECIES (باراک، 1990)، WHAM (تیبینگ، 1994). تمامی این نرم افزارها دارای اطلاعات پایه ای هستند که با استفاده از آن قادرند که توزیع گونه های معدنی را با آن محاسبه می کنند. بعضی از این نرم افزارها (مثل MINTEQA2) دارای اطلاعات پایه ای در مورد کمپلکس های فلز - آلی می باشند. مدل های دیگری نیز نظیر WHAM (تیبینگ، 1994) و ECOSAT (کی زر و ون رمسیدیک، 1996) به علت دارا بودن اطلاعات پایه ای در مورد بخش آلی، زیاد مورد استفاده قرار می گیرد. این دو مدل اغلب به اطلاعاتی در مورد مواد آلی مانند نوع و تعداد مکانهایی که با فلزات تشکیل باند می دهد نیاز دارند. (کریستنسن و باون، 2004).

#### آشنایی با نرم افزار MINTEQA2

MINTEQA2 یک مدل ژئوشیمیایی است که در حال حاضر بصورت گسترده برای محاسبه موازنه بین بخش محلول، جامد و گازی در سیستم های رقیق ( $I \leq 0.5$ ) به کار می رود. اطلاعات پایه ای MINTEQA2 شامل گونه های محلول (بیش از 900 گونه) گونه های جامد (بیش از 500 گونه) و گونه های کمپلکس یافته با مواد آلی (13 گونه روی و مس و دیگر عناصر کم مصرف) می باشد. در این مدل مواد آلی محلول کمپلکسی از سایتهای مونوپروتیک اسیدی در نظر گرفته شده است. به زبان ساده توزیع گونه ها در محلول خاک و محیط های آبی به وسیله MINTEQA2 به صورت نمودار شماره (1) قابل توصیف است.



#### نمودار 1 - توزیع گونه ها در محلول خاک و محیط های آبی به وسیله MINTEQA2.

در این قسمت از مقاله مطالعات انجام شده توسط محققین مختلف در طول دهه نود میلادی جهت اعتبار سنجی این مدل را مورد بررسی قرار می دهیم.

مارنی و همکاران (69) در مقایسه ای که بر فاز معدنی سرب پیش بینی شده توسط MINTEQA2 با فاز جامد شناسایی شده توسط تکنیک تفرق اشعه X انجام دادند نتایج مشابهی بین داده های برآورد شده و آزمایشگاهی به دست آوردند. فراندسن و همکاران (2000) در مطالعه ای که روی فاز محلول پیش بینی شده با MINTEQA2 و همچنین بوسیله روش های شیمیایی انجام دادند نتایج یکسانی مشاهده کردند. فتوت و نایدو (42) مقایسه ای بین مس و روی آزاد تعیین شده در محلول خاک با استفاده از روش رزین تبادلی با داده های برآورد شده توسط MINTEQA2 داشتند. که در نتیجه آن نتایج با پیش بینی های MINTEQA2 همخوانی داشت. کریستنسن و جنسن (1998) در مقایسه گونه های آهن و منگنز در محلول با استفاده از روش تبادل یونی و برآورد همزمان با MINTEQA2 نتایج مشابهی بدست آوردند. داویدس و همکاران (1992) مطالعه ای به منظور پایش انحلال پذیری سرب و آرسنیک بوسیله روش های آزمایشگاهی انجام دادند که نتایج آن با برآورد MINTEQA2 همبستگی بالایی نشان داد. لوکس و همکاران (1989) در مطالعات خود روی فراکشن های فلزی باقی مانده در محلول با استفاده از روش های شیمیایی و فیزیکی در مقابل فراکشن های فلزی محلول برآورد شده با MINTEQA2 با استفاده از مدل جذبی Diffuse layer همبستگی قابل قبولی برای فلزات (Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Ti) بدست آوردند ولی در مورد



Ba و Be توصیف مدل ضعیف بود. استانلورک و همکاران (1994) در مطالعاتی که روی فلزات محلول (Al, Cu, Mn, Fe, Al, Zn, Ni, Co) در آب های زیر زمینی با استفاده از روش های آزمایشگاهی انجام دادند، همبستگی بالایی بین این داده ها و غلظت های برآورد شده توسط MINTEQA2 با مدل جذبی Diffuse-Layer مشاهده کردند. کریستنسن و کریستنسن (34) نیز در مطالعات خود روی سه فلز، نیکل، کادمیم و روی، غلظت گونه های فلزی پیوند یافته با کربن آلی محلول با استفاده از تکنیک رزین تبدلی را با غلظت گونه های فلزی پیوند یافته با کربن آلی محلول برآورد شده توسط MINTEQA2 مقایسه کردند که نتایج همبستگی بسیار بالایی برای کادمیم، همبستگی قابل قبول برای روی و برآورد پایینی برای نیکل نشان می داد. و در مجموع مدل برای برآورد کادمیم و روی و نیکل مفید ارزیابی شد. در نهایت اینکه MINTEQA2 یک مدل آسان، ارزان و دقیق برای اسپیشیشن سیستم های آبی است، که به راحتی می تواند جایگزین روشهای پیچیده و وقت گیر آزمایشگاهی شود.

### استفاده از مدل

در این قسمت به صورت خلاصه مروری بر روش استفاده از این مدل می نمایم. نخست لازم است ورودی های نرم افزار و شرایط حاکم بر آزمایش و یکسری محدودیت هایی را برای سیستم تعیین کرد. در نسخه های متعدد MINTEQA2 این مرحله متفاوت است. در نسخه 3/1 برای وارد کردن ورودی ها از فایل PRODEFA2 نرم افزار استفاده می شود. ابتدا مقادیر قدرت یونی را برای مدل تعیین می کنیم و یا به مدل اجازه می دهیم تا بر اساس غلظت و بار گونه ها مقدار آن را تعیین نماید. در مرحله بعد به ترتیب قلیابیت و ضریب فعالیت را وارد می نمایم و یا به مدل اجازه برآورد آن را می دهیم. نرم افزار در این مراحل به ما امکان ویرایش داده ها را با استفاده از فایل ALK.DBS می دهد. ضریب فعالیت توسط نرم افزار از دو معادله قابل دسترس برای مدل (دیویس - دبی، هاکل) بدست می آید. در مرحله بعد محدودیت هایی که شامل تعیین دما، تعیین شرایط رسوب برای برخی گونه ها، pE و ... است را می توان برای سیستم تعیین نمود. همچنین در این قسمت می توان مدل جذبی را هم برای MINTEQA2 تعیین نمود به این ترتیب که در MINTEQA2 هفت مدل جذبی وجود دارد که کاربر می تواند بر حسب شرایط مطالعه خود حتی تا دو مدل را هم برای پژوهش خود تعیین نماید. پس از این مرحله pH هر نمونه، غلظت کاتیونها، آنیونها و DOM با استفاده از قسمت PRODEFA2 وارد می شود. برای وارد کردن ورودی DOM احتیاج به کربن آلی محلول و شاخص DOM Site Density است، که این شاخص نشان دهنده چگالی مکانهای جذب کننده DOM در هر میلی گرم کربن آلی محلول در نمونه DOM است. استفاده از این شاخص به این دلیل است که DOM یک ترکیب خالص نیست و از گونه های مختلفی تشکیل شده است و وزن مولکولی بسیار متغیری دارد، بنابراین به جای استفاده از وزن مولکولی برای تبدیل به مول بر لیتر از چگالی سایتهای جذبی که از تیتراسیون اسید و باز DOM تعیین می شود، در مدل توزیع گوسین استفاده می شود (5). در نهایت فایل ورودی ساخته می شود. در انتها فایل MINRUN اجرا خواهد شد که فایل خروجی را بوجود خواهد آورد که شامل گونه های آزاد، رسوب یافته، پیوند یافته معدنی و آلی و ... است.

### نتیجه گیری

مدل MINTEQA2 یک مدل ارزان و ساده جهت برآورد گونه های شیمیایی و توزیع آن در محلول (Speciation of soil solution) می باشد. نسخه های متعدد این مدل تا به امروز به بازار آمده است و هر روزه کاملتر می شود.



آزمایشات فراوانی جهت تعیین صحت داده های آن در دو دهه های اخیر صورت گرفته و اکثر این مطالعات کارایی این مدل را در برآورد گونه های شیمیایی موجود در محلول خاک مطلوب توصیف کردند. در مجموع به نظر می آید که این مدل در مطالعات شیمیایی، آبشناسی، خاکشناسی، آلودگی محیطی، شیلات و آبیان و سایر علوم بتواند جایگزین روش های پیچیده و وقت گیر آزمایشگاهی شود و تا حدود زیادی هزینه های این گونه آزمایشات را تعدیل نماید.

### منابع

- دهقان، ا و افتوت (1383) بررسی رفتار شیمیایی عنصر روی در حضور مواد آلی در خاکهای زیر تاثیر شوری. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد.
- روان بخش، م.ج. و افتوت (1385) اثر لجن فاضلاب و زمان بر انحلال پذیری و توزیع گونه های نیکل و کادمیم در محلول خاک های آهکی. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد.
- Allison, J.D., and Allison, T.L. (2005). Partition Coefficients for Metals in Surface Water, Soil, and Waste. U.S. EPA, Athens, GA. EPA/600/R-05-074.
- Allison, J.D., Brown, D.S., and K.J. Novo-Gradac, (1991). MINTEQA2 / PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA. EPA/600/3-91/021.
- Barak, P. 1990. SPESIES: a spread sheet program for modeling speciation of soil solution. Journal of Agronomy Education 19:44-46.
- Bingham, F.T., Sposito, G., and strong, J.E., 1984. the effect of chloride on the availability of cadmium. J. Environ. Qual. 13:71-74.
- Christensen KK, Sand-Jensen K. 1998. Precipitated iron and manganese plaques restrict root uptake of phosphorus in Lobelia dortmanna. Canadian Journal of Botany 76: 2158-2163.
- Christensen, J.B. and Christensen, T.H. (1999). Complexation of Cd, Ni and Zn by DOC in polluted groundwater : a comparison of approaches using resin exchange, aquifer material sorption, and computer speciation models (WHAM and MINTEQA2). Environmental Science and Technology. 33:3857-3863.
- Christensen, T.H. and Baun, D. 2004. Speciation of heavy metal in landfill leachate: a review. Waste Management and Research 22:3-23.
- Davis, A., Ruby, M.V., and Bergstrom, P.D.: 1992, 'Bioavailability of arsenic and lead in soil from the Butte, Montana, mining district', Environ. Sci. Technol. 26, 461-468.
- Fotovat, A., and Naidu, R. (1997). Ion exchange resin and MINTEQA2 speciation of Zn and Cu in alkaline sodic and acidic soil extracts. Australian Journal of soil Research. 35:711-726.
- Frandsen, A. K., and Gammons, C. H., (1999). Complexation of metals with aqueous sulfide in an anaerobic treatment wetland, in proceedings, international conference on Wetland & remediation, Salt Lake City, Nov 1999, Battelle Press, 423-430.
- Hirsch, D. and Banin, A. 1990. Cadmium speciation in soil solution. J. Environ. Qual. 19:366-372.
- Holam, P.E., christensen, T.H., Tjell, J.C., and McGrath, S.P. 1995. Speciation of cadmium and zinc with application to soil solution. J. Environ. Qual. 24:183-190.
- Jensen, D.L., and Christensen, T.H. 1999. Colloidal and dissolved metals I leachate from for Danish landfill. Water Research 33:2139-2147.
- Keizer, M.G., and Van Riemsdijk, W.H. 1996. ECOSAT: a computer program for the calculation of speciation and transport in soil-water systems. Version 4.3 Users manual, Department of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agriculture University Wageningen, NL.



- Lores, E., and Pennock, J. 1998. The effect of salinity on binding of Cd, Cr, Cu and Zn to dissolved organic matter. *Chemosphere* 37:861-874.
- Loux, N. T., Brown, D. S., Chafin, C. R., Allison, J. D., Hassan, S. M. (1989). Chemical speciation and competitive cationic partitioning on a sandy aquifer material. *Journal of chemical speciation and bioavailability*. 1:111-125.
- Marani, D., G. Macchi, and M. Pagano. (1995). Lead precipitation in the presence of sulphate and carbonate: Testing of thermodynamic predictions. *Water Research* 29(4):1085-1092
- Mattigod, S.V., and Sposito, G. (1979). GEOCHEM: a computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solution and water system. Department of Soils and Environmental Sciences, University of California, Riverside, CA.
- Mesquita, M.E., Vieira esilva, J.M., Serrao, M.G., and Carrancai, C. 2003. Effect of dissolved organic carbon on Cu adsorption. Seventh International Conference on the Biogeochemistry of Trace Element, Uppsala, Sweden.
- Multimedia, Multipathway, and Multireceptor Risk assessment (3MRA) Modeling System, Volume III: Ensuring Quality of the System, Modules, and Data, Section 6: Verification and validation of chemical properties models. EPA530-D-03-001c. July 2003.
- Sposito, G., and Coves, J. (1988). SOILCHEM: a computer program for the calculation of chemical speciation in soils. The Kearney Foundation of Soil Science, University of California, CA, USA.
- Stephan, C., Courchsne, F., Hendershot, W.H., and Sauve, S. 2003. Speciation of zinc in soil solution. Seventh International Conference on the Biogeochemistry of Trace Element, Uppsala, Sweden.
- Stollenwerk, K.G., 1994, Geochemical interactions between constituents in acidic ground water and alluvium in an aquifer near Globe, Arizona: *Applied Geochemistry*, v. 9, no. 4, p. 353-369.
- Tipping, E., (1994). WHAM: a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediment and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substance. *Computer and Geosciences* 20:973-1023.
- Tipping, E., 1994. WHAM: a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediment and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substance. *Computer and Geosciences* 20:973-1023.

## **Speciation of soil solution by computer speciation models; Verification and validation of MINTEQA2 model**

**Ravanbakhsh, M.H.**

**Research center for agriculture and natural resource of Fars province, Shiraz**

### **Abstract**

Generally several experimental methods available to determine dissolved metal species, Most of these methods are tedious, time-consuming, and not practical for routine analyses. Alternative to these chemical technique are computer speciation models that often are simple and inexpensive. The original version of this model (called MINTEQ) was developed in the early 1980s at Battelle Pacific Northwest Laboratory. The MINTEQ package was delivered to EPA in 1985 and renamed MINTEQA1, which was distributed with a preprocessor program, PRODEFA1, for the preparation of MINTEQA1 input files. After more significant revisions



were made in the late 1980s, the name was changed to MINTEQA2. Since 1990 until now various investigation were carried out in order to MINTEQA2 verification and validation. In the most studies, model prediction agreed well with measured value in real corresponding system. The aim of this paper is to describe the verification and validation of MINTEQA2 model.

**Keyword: Computer speciation model, MINTEQA2, Speciation, validation.**