





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده علوم زمین

گروه آب‌شناسی و زمین‌شناسی زیست‌محیطی

پایان نامه کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست‌محیطی

عنوان:

ارزیابی توزیع مکانی و زمین‌شیمیایی عناصر آلاینده در خاک‌های مجاور کوره ذوب مس

خاتون آباد - شرق شهربابک

دانشجو: وحید مزینانی

استاد راهنما

دکتر گیتی فرقانی تهرانی

اساتید مشاور

دکتر هادی قربانی

مهندس عطیه مقتدر

تیر ماه ۱۳۹۲

دانشگاه صنعتی شاهرود

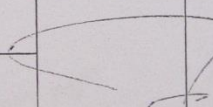
دانشکده: علوم زمین

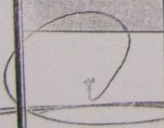
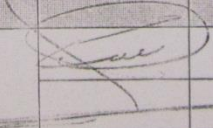
گروه: آب‌شناسی و زمین‌شناسی زیست محیطی

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای وحید مزینانی

تحت عنوان: ارزیابی توزیع مکانی و زمین‌شیمیایی عناصر آلاینده در خاک‌های مجاور کوره ذوب مس خاتون آباد - شرق شهربابک

در تاریخ ۹۲/۴/۱۰ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی و با درجه بسیار خوب مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
غایب	دکتر هادی قربانی		دکتر گیتی فرقانی تهرانی
غایب	مهندس عطیه مقتدر		

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	دکتر عزیز ا. طاهری		دکتر غلامحسین کرمی
			دکتر فرج ا. فردوسیت



دانشگاه صنعتی شاهرود

مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۶)

بسمه تعالی

شماره :

تاریخ :

ویرایش :

فرم صورتجلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای وحید مزینانی رشته زمین شناسی گرایش زیست محیطی تحت عنوان ارزیابی توزیع مکانی و زمین شیمیایی عناصر آلاینده در خاک‌های مجاور کوره ذوب مس خاتون آباد- شرق شهربابک که در تاریخ ۹۲/۰۴/۱۰ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

<input type="checkbox"/> مردود	<input type="checkbox"/> دفاع مجدد	<input checked="" type="checkbox"/> قبول (با درجه: بسیار امتیاز - ۱۸+۵)
--------------------------------	------------------------------------	---

۲- بسیار خوب (۱۸ - ۱۸/۹۹)

۱- عالی (۲۰ - ۱۹)

۴- قابل قبول (۱۴ - ۱۵/۹۹)

۳- خوب (۱۶ - ۱۷/۹۹)

۵- نمره کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استادیار	دکتر گیتی فرقانی	۱- استاد راهنما
غایب	استادیار	دکتر هادی قربانی	۲- استاد مشاور
غایب	-	مهندس عطیه مقتدر	۲- استاد مشاور
	استاد	دکتر عزیزا... طاهری	۳- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی
	دانشیار	دکتر غلامحسین کرمی	۴- استاد ممتحن
	استادیار	دکتر فرج ا... فردوست	۵- استاد ممتحن

رئیس دانشکده :

خداوندا!

تورا پاس از آن رو که تبعیدی زمینان کردی... بی فرصت کناه و عصیان، بودن معنی نداشت!

تورا پاس که کاهی ناچارم اشک بریزم، تا یا آموزم که بگذرایم راجح نمم.

پاس به خاطر فراموشی، که تلخی بار از خاطر موحی کند.

پاس به خاطر ناتوانی ام، که کجک می کند توانایی دارا فراموش نکلمم.

پاس به خاطر شکست دوزمین خوردن ها، که دوباره بر خاستن را به من می آموزند.

تورا پاس به خاطر رفتن های بی بازگشت، چرا که در حر رفتنی امید و صالی ابدی است.

پاس به خاطر همه آن چه که از من دریغ داشتی، چرا که همیشه چیزی بست که به خاطر رسیدن به آن محتاج محابو باشم!

پاس به خاطر زخم های که می خورم و بدی های که می بینم، از آن رو که می آموزم چگونه دیگر می رابنجامیم.

پاس که گاهی می توانم بحکارت کنم، تا از یاد ببرم که در برابرت تا چه اندازه ختمیرم!

خداوندا! تورا پاس که، هستم!

تقدیر و تشکر

حمد و سپاس پروردگار یکتا را که لطف و کرم بی کرانش اینجانب را نیز در بر گرفت تا به وسع توان خویش گامی کوچک در گستره علم و معرفت بردارم و میسر گشت تا از خرمن دانش و تجربه بزرگان و نیک اندیشان خوشه چینی کرده باشم.

اکنون که به یاری خداوند متعال، این دوره پرخطر از دوران تحصیل را به پایان رسانده ام هرچند واژه ها را یارای آن نیست که لطف، محبت و بزرگواری کسانی را که در تمام دوران زندگیم جرعه نوش دریای مهر و محبتشان بوده ام به تصویر بکشم، اما به رسم ادب و احترام بر خود واجب می دانم زحمات تمامی اعضای خانواده ام، مخصوصا پدر و مادر مهربان و همسر فداکارم که همواره راه گشای مشکلاتم در تمام مراحل بوده اند ارج نهاده و مراتب تشکر قلبی و باطنی خویش را از الطاف و مهربانی های آنها ابراز دارم. همچنین لازم میدانم که از زحمات فراوان استاد توانمندم سرکار خانم دکتر گیتی فرقانی که با راهنمایی ها و نظرات ارزنده و صبر و حوصله فراوان، نقش مهمی در به ثمر رساندن این کار داشته اند صمیمانه تقدیر و تشکر نمایم، بی تردید انجام این پایان نامه بدون همکاری و راهنمایی ایشان هرگز ممکن نبود. از اساتید بزرگوام آقای دکتر هادی قربانی و خانم مهندس مقتدر که با تانی مرا در انجام این رساله یاری دادند کمال تشکر را دارم. از آقای دکتر کرمی و آقای دکتر فردوست که زحمت مطالعه نقد و داوری کار را بر عهده داشتند نهایت تشکر و قدردانی را دارم. از اساتید ارجمند گروه زمین شناسی آقایان، دکتر کرمی، حافظی مقدس، فردوست، قشلاقی، صادقین و خانم دکتر دهرآزما که افتخار شاگردی ایشان را داشته و مطالب فراوانی از آنها آموختم تشکر می نمایم. همچنین از کارشناسان محترم گروه زمین شناسی، آقایان مهندس میرباقری، مهندس خانعلیزاده، خانمها مهندس فارسی و سعیدی به خاطر زحماتشان سپاسگذاری می نمایم. در نهایت برای دوستان و همکلاسیهای خوبم که همواره در طول این دوره مرا یاری کردند به خصوص آقایان محمد غربی خانیانی، سری زن، سعیدیان، نور افکن، آدینهوند، تیموری، رحیمی، امامی و خانمها آذریپیکان، غیورانه، کاظمی، رستمی، امیری، داوودی فر، رحمتی و تندیس، از صمیم قلب آرزوی بهترین ها را دارم. در پایان لازم می بینم از اهالی مهمان نواز و بسیار شریف خاتون آباد که کمکهای بسیاری به اینجانب نمودند کمال تشکر را داشته باشم.

تعهد نامه

اینجانب وحید مزینانی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته زمین شناسی/ زیست محیطی دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه ارزیابی توزیع مکانی و زمین شیمیایی عناصر

آلاینده در خاک‌های مجاور کوره ذوب مس خاتون‌آباد- شرق شهربابک تحت راهنمایی دکتر گیتی فرقانی
متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ ۱۳۹۲/۰۴/۱۲

امضای دانشجو



مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

وره

ذوب مس خاتون‌آباد واقع در شرق شهربابک می‌باشد. عناصر مورد بررسی بر اساس پتانسیل آلایندگی کوره‌های ذوب مس و همچنین زمین‌شناسی منطقه انتخاب شدند. پس از نمونه‌برداری از خاک منطقه،

خواص فیزیکوشیمیایی و غلظت کل عناصر، مورد مطالعه قرار گرفت. برای تعیین کمی شدت آلودگی از مقایسه غلظت‌های عناصر با استانداردهای جهانی مختلف، ضریب غنی‌شدگی، ضریب زمین انباشت، ضریب آلودگی و ضریب بار آلودگی استفاده گردید. بر اساس این ضرایب نمونه‌های خاک به طور میانگین در ایستگاه‌های مختلف نسبت به آرسنیک درجه آلودگی بسیار بالا، نسبت به نقره و آنتیموان درجه آلودگی قابل ملاحظه و نسبت به کادمیم و مس درجه آلودگی متوسط نشان دادند. در نهایت برای تعیین منشأ عناصر از تغییر غلظت عناصر در نیم‌رخ خاک و همچنین با افزایش فاصله از منبع احتمالی آلودگی (کوره ذوب)، نتایج حاصل از روش استخراج ترتیبی و روش‌های آماری چند متغیره استفاده شد. نتایج نشان داد که بالاترین غلظت عناصر نقره، آرسنیک، کادمیم، مس، مولیبدن، سرب، گوگرد، آنتیموان و روی در نمونه‌های خاک برداشت شده از فاصله ۱ کیلومتری کوره به خصوص در جهت شمال شرق (جهت باد غالب) مشاهده می‌شود و غلظت این عناصر با افزایش فاصله از کوره ذوب و همچنین افزایش عمق نمونه-برداری کاهش می‌یابد. با توجه به آنالیز غبار خروجی از کوره و روند تغییر غلظت این عناصر، می‌توان منشأ عمدتاً انسان‌زاد را برای این عناصر در نظر گرفت. غلظت عناصر آلومینیم، آهن، منگنز، لیتیم و اسکاندیم با افزایش فاصله از کوره و همچنین افزایش عمق نمونه‌برداری تقریباً ثابت است و نیز غلظت این عناصر در کنسانتره و غبار خروجی از دودکش کوره اندک است. به این دلایل، این عناصر احتمالاً منشأ زمین‌زاد دارند. با توجه به قرارگیری خاک‌های مورد مطالعه در منطقه کانه‌زایی سولفیدی مس-مولیبدن پورفیری و همچنین با توجه به غلظت بسیار بالای این عناصر در غبار خروجی از کوره و کنسانتره، عناصر مس و مولیبدن احتمالاً دارای ۲ منشأ انسان‌زاد و زمین‌زاد هستند. نتایج تجزیه استخراج ترتیبی نیز تا حدودی این نتایج را تأیید می‌کند، به طوری که در نمونه‌های خاک منطقه چهار عنصر آرسنیک، کادمیم، سرب و روی بیشتر در چهار فاز اول (فازهای غیر بازماندی) قرار می‌گیرند که نشانه منشأ عمدتاً انسان‌زاد برای این عناصر است، در حالی که عناصر مس و مولیبدن علاوه بر چهار فاز اول در فاز بازماندی نیز غلظت قابل توجهی دارند که نشان‌گر منشأ دو گانه (طبیعی و انسان‌زاد) این عناصر است. در نهایت برای تهیه نقشه توزیع مکانی عناصر مورد مطالعه از روش کریجینگ معمولی و گسسته در محیط نرم افزار GIS استفاده شد. محاسبه خطای تخمین میان‌بایی نشان داد که مناسب‌ترین روش برای ترسیم نقشه توزیع مکانی عناصر مس، کادمیم، مولیبدن، و روی کریجینگ معمولی و برای عناصر آرسنیک و سرب کریجینگ گسسته می‌باشد، که در نهایت نقشه توزیع مکانی عناصر بر اساس بهترین روش تخمین ترسیم شد. این نقشه‌ها نیز روند کاهش غلظت با افزایش فاصله از کوره را به‌ویژه برای عناصر آرسنیک، کادمیم، مس،

سرب و روی نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: کوره ذوب مس، آلودگی خاک، استخراج ترتیبی، خاتون‌آباد

مقالات کنفرانسی مستخرج از پایان‌نامه:

- ارزیابی آلودگی و توزیع مکانی عناصر جزئی در خاکهای اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد، غرب استان کرمان، سی‌امین گردهمایی علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۰.
- بررسی روابط آماری بین عناصر جزئی در خاک‌های مجاور کوره ذوب مس خاتون‌آباد، سی‌امین گردهمایی علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۰.
- نگرشی بر آثار زیست‌محیطی کوره‌های ذوب مس، اولین همایش ملی علمی دانشجویی انجمن علمی زمین‌شناسی، دانشگاه شهید بهشتی، ۱۳۹۰.

مقالات علمی-پژوهشی مستخرج از پایان‌نامه:

- تعیین منشأ عناصر در خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد، غرب استان کرمان، مجله زمین‌شناسی کاربردی پیشرفته، ۱۳۹۱.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- کلیات..... ۲
- ۱-۲- موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به منطقه..... ۳
- ۱-۳- شرایط آب و هوایی منطقه..... ۴
- ۱-۴- پوشش گیاهی..... ۵
- ۱-۵- پراکندگی جمعیت..... ۵
- ۱-۶- زمین شناسی منطقه..... ۵
- ۱-۷- ضرورت انجام پژوهش..... ۹
- ۱-۸- اهداف پژوهش..... ۹
- ۱-۹- روش انجام پژوهش..... ۱۰

فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین

- ۱-۲- آلودگی خاک..... ۱۳
- ۲-۲- آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمّی از طریق منابع طبیعی و انسان‌زاد..... ۱۴
- ۱-۲-۲- آلاینده‌های طبیعی..... ۱۴
- ۲-۲-۲- عوامل انسان‌زاد مؤثر بر آلودگی خاک (کوره‌های ذوب)..... ۱۷
- ۳-۲- گونه سازی عناصر در خاک‌های آلوده اطراف کوره‌های ذوب..... ۲۰

فصل سوم: مواد و روش‌ها

- ۱-۳- مقدمه..... ۲۴
- ۲-۳- نمونه‌برداری..... ۲۴

۲۶۳-۳- آماده‌سازی نمونه‌ها.
۲۶۴-۳- تعیین ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌ها.
۲۶۱-۴-۳- اندازه‌گیری pH.
۲۷۲-۴-۳- دانه‌بندی خاک.
۲۸۳-۴-۳- تعیین درصد مواد آلی.
۲۹۴-۴-۳- اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC).
۳۰۵-۴-۳- اندازه‌گیری درصد کربنات خاک.
۳۰۵-۳- تعیین غلظت کل عناصر.
۳۱۶-۳- ارزیابی کمی شدت آلودگی خاک.
۳۲۱-۶-۳- ضریب غنی‌شدگی.
۳۳۲-۶-۳- ضریب زمین‌انباشت.
۳۳۳-۶-۳- ضریب آلودگی و ضریب بار آلودگی.
۳۴۷-۳- استخراج ترتیبی عناصر در نمونه‌های خاک.
۳۷۱-۷-۳- ضریب تحرک (MF) عناصر بالقوه سمّی و کد ارزیابی خطر (RAC).
۳۸۸-۳- تحلیل آماری داده‌ها.
۳۹۹-۳- ترسیم نقشه‌های توزیع مکانی عناصر بالقوه سمّی با استفاده از روش‌های زمین‌آماري.

فصل چهارم: ارزیابی آلودگی خاک و زمین‌شیمی زیست‌محیطی

عناصر بالقوه سمّی

۴۴۱-۴- مقدمه.
----	------------------

۴۴ بررسی پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک
۴۶ ۱-۲-۴ بافت نمونه‌های خاک
۴۶ ۲-۲-۴ pH نمونه‌های خاک
۴۹ ۳-۲-۴ مقدار مواد آلی نمونه‌های خاک
۴۹ ۴-۲-۴ بررسی مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) در نمونه‌های خاک
۵۰ ۵-۲-۴ مقدار کربنات نمونه‌های خاک
۵۰ ۳-۴ بررسی غلظت کل عناصر در نمونه‌های خاک
 ۱-۳-۴ بررسی تغییر غلظت عناصر مورد مطالعه در سه جهت اصلی نمونه‌برداری نسبت به کوره
۵۸ ذوب مس خاتون‌آباد
۶۱ ۲-۳-۴ بررسی غلظت عناصر در نیم‌رخ خاک
۶۳ ۳-۳-۴ بررسی غلظت عناصر در سربراره حاصل از ذوب
۶۳ ۴-۴ ارزیابی کمی شدت آلودگی نمونه‌های خاک
۶۴ ۱-۴-۴ ضریب غنی‌شدگی (EF)
۶۴ ۲-۴-۴ ضریب زمین انباشت
۶۶ ۳-۴-۴ ضریب آلودگی و ضریب بار آلودگی
۶۷ ۵-۴ گونه‌سازی عناصر در نمونه‌های خاک
۶۸ ۱-۵-۴ بررسی صحت و دقت نتایج تجزیه استخراج ترتیبی
۶۹ ۲-۵-۴ نتایج آنالیز استخراج ترتیبی عناصر در نمونه‌های خاک
۶۹ ۱-۲-۵-۴ آرسنیک
۷۲ ۲-۲-۵-۴ کادمیم

۷۴ ۴-۵-۲-۳- مس
۷۶ ۴-۵-۲-۴- مولیبدن
۷۸ ۴-۵-۲-۵- سرب
۸۱ ۴-۵-۲-۶- روی
۸۴ ۴-۵-۳- بررسی تحرک (MF) عناصر بالقوه سمّی و کد ارزیابی خطر (RAC)
۸۶ ۴-۶- استفاده از آمار کلاسیک در تحلیل داده‌ها
۸۶ ۴-۶-۱- ضریب همبستگی
۸۹ ۴-۶-۲- تحلیل مؤلفه اصلی (PCA)
۹۲ ۴-۶-۳- آنالیز خوشه‌ای (CA)
۹۳ ۴-۷- زمین آمار

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۱۰۰ ۵-۱- مقدمه
۱۰۰ ۵-۲- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌ها
۱۰۱ ۵-۳- غلظت کل عناصر در نمونه‌های خاک
۱۰۲ ۵-۴- ارزیابی کمّی شدت آلودگی در خاک‌های مورد مطالعه
۱۰۳ ۵-۵- گونه‌سازی عناصر در نمونه‌های خاک
۱۰۵ ۵-۶- استفاده از آمار کلاسیک در تحلیل داده‌ها
۱۰۶ ۵-۷- استفاده از زمین آمار برای تهیه نقشه پهنه‌بندی آلودگی
۱۰۶ ۵-۸- پیشنهادها
۱۰۸ منابع

فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

شکل ۱-۱- نمایی از کوره ذوب مس خاتون آباد (دید به سمت جنوب شرق)..... ۳

- شکل ۱-۲- راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه (برگرفته از اطلس راه‌های ایران، ۱۳۸۶) ۴
- شکل ۱-۳- گلباد ترسیم شده با استفاده از آمار ایستگاه هواشناسی سرچشمه..... ۵
- شکل ۱-۴- نقشه موقعیت کمر بند آتشفشانی ارومیه- دختر..... ۶
- شکل ۱-۵- نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه، موقعیت کوره و مناطق مسکونی اطراف کوره..... ۸
- شکل ۲-۱- نمودار رده بندی عناصر جزئی..... ۱۳
- شکل ۳-۱- نقشه پراکندگی ایستگاه‌های نمونه‌برداری از خاک در منطقه مورد مطالعه..... ۲۵
- شکل ۴-۱- موقعیت قرارگیری نمونه‌های مورد مطالعه بر اساس رده‌بندی بافت خاک..... ۴۶
- شکل ۴-۲- تغییر مقدار pH خاک در مسیر شمال شرق، غرب و جنوب شرق..... ۴۸
- شکل ۴-۳- تغییر مقدار غلظت گوگرد خاک در مسیر شمال شرق، غرب و جنوب شرق..... ۴۸
- شکل ۴-۴- تغییر مقدار pH در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی..... ۴۸
- شکل ۴-۵- مقایسه مقادیر ظرفیت تبادل کاتیونی در دو کسر اندازه..... ۴۹
- شکل ۴-۶- تغییر مقدار میانگین pH و درصد کربنات نمونه‌های خاک در مسیرهای مختلف.... ۵۰
- شکل ۴-۷- بهنجار کردن غلظت عناصر مورد مطالعه در غبار (Dust) و کنسانتره..... ۵۱
- شکل ۴-۸- مقایسه غلظت عناصر با منشأ احتمالاً انسان‌زاد در کسر کوچکتر از ۲ میلی‌متر با میانگین خاک‌های جهانی..... ۵۶
- شکل ۴-۹- مقایسه غلظت عناصر با منشأ احتمالاً طبیعی در کسر کوچکتر از ۲ میلی‌متر با میانگین خاک‌های جهانی..... ۵۶
- شکل ۴-۱۰- مقایسه غلظت عناصر با منشأ احتمالاً انسان‌زاد در کسر کوچکتر از ۶۳ میکرون با میانگین خاک‌های جهانی..... ۵۷

- شکل ۴-۱۱- مقایسه غلظت عناصر با منشأ احتمالاً طبیعی در کسر کوچکتر از ۶۳ میکرون
 ۵۷ با میانگین خاکهای جهانی
- شکل ۴-۱۲- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً انسان‌زاد در خاک‌های مورد مطالعه در مسیر
 ۵۹ شمال شرق
- شکل ۴-۱۳- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً طبیعی در خاک‌های مورد مطالعه در مسیر
 ۵۹ شمال شرق
- شکل ۴-۱۴- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً انسان‌زاد در خاک‌های مورد مطالعه در مسیر
 ۵۹ غرب
- شکل ۴-۱۵- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً طبیعی در خاک‌های مورد مطالعه در مسیر
 ۶۰ غرب
- شکل ۴-۱۶- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً انسان‌زاد در خاک‌های مورد مطالعه در مسیر
 ۶۰ جنوب شرق
- شکل ۴-۱۷- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً طبیعی در خاک‌های مورد مطالعه در مسیر
 ۶۰ جنوب شرق
- شکل ۴-۱۸- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً انسان‌زاد در کسر کوچکتر از ۲ میلی‌متر و در
 ۶۱ نیم‌رخ خاک برداشت شده از ایستگاه شماره ۱
- شکل ۴-۱۹- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً طبیعی در کسر کوچکتر از ۲ میلی‌متر و در
 ۶۲ نیم‌رخ خاک برداشت شده از ایستگاه شماره ۱
- شکل ۴-۲۰- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً انسان‌زاد در کسر کوچکتر از ۶۳ میکرون و
 ۶۲ در نیم‌رخ خاک برداشت شده از ایستگاه شماره ۱

- شکل ۴-۲۱- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً طبیعی در کسر کوچکتر از ۶۳ میکرون و در نیم‌رخ خاک برداشت شده از ایستگاه شماره ۱ ۶۲
- شکل ۴-۲۲- مقایسه غلظت عناصر مورد مطالعه در سرباره با میانگین خاک‌های جهانی ۶۳
- شکل ۴-۲۳- میانگین ضریب غنی‌شدگی برای عناصر با منشأ احتمالاً طبیعی در خاک‌های اطراف کوره ذوب ۶۴
- شکل ۴-۲۴- میانگین ضریب زمین‌انباشت برای عناصر مورد نظر در خاک‌های اطراف کوره ذوب مس ۶۵
- شکل ۴-۲۵- میانگین درصد آرسنیک نمونه خاک‌های مورد مطالعه در فازهای مختلف استخراج ترتیبی ۷۰
- شکل ۴-۲۶- گونه‌سازی عنصر آرسنیک در نمونه خاک‌های مورد مطالعه در ایستگاه‌های مختلف ۷۰
- شکل ۴-۲۷- میانگین درصد کادمیم نمونه خاک‌های مورد مطالعه در فازهای مختلف استخراج ترتیبی ۷۳
- شکل ۴-۲۸- گونه‌سازی عنصر کادمیم در نمونه خاک‌های مورد مطالعه در ایستگاه‌های مختلف ۷۳
- شکل ۴-۲۹- میانگین درصد مس نمونه خاک‌های مورد مطالعه در فازهای مختلف استخراج ترتیبی ۷۴
- شکل ۴-۳۰- گونه‌سازی عنصر مس در نمونه خاک‌های مورد مطالعه در ایستگاه‌های مختلف ۷۵
- شکل ۴-۳۱- میانگین درصد مولیبدن نمونه خاک‌های مورد مطالعه در فازهای مختلف استخراج ترتیبی ۷۷

- شکل ۴-۳۲- گونه سازی عنصر مولیبدن در نمونه خاک‌های مورد مطالعه در ایستگاه‌های
 ۷۷مختلف.
- شکل ۴-۳۳- میانگین درصد سرب نمونه خاک‌های مورد مطالعه در فازهای مختلف استخراج
 ۷۹ترتیبی.
- شکل ۴-۳۴- گونه سازی عنصر سرب در نمونه خاک‌های مورد مطالعه در ایستگاه‌های
 ۷۹مختلف.
- شکل ۴-۳۵- میانگین درصد روی نمونه خاک‌های مورد مطالعه در فازهای مختلف استخراج
 ۸۱ترتیبی.
- شکل ۴-۳۶- گونه سازی عنصر روی در نمونه خاک‌های مورد مطالعه در ایستگاه‌های
 ۸۲مختلف.
- شکل ۴-۳۷- میانگین کد ارزیابی خطر در ایستگاه‌های مختلف برای عناصر مورد مطالعه.....
 ۸۵
- شکل ۴-۳۸- نتایج حاصل از آنالیز تحلیل مؤلفه اصلی بر روی عناصر مورد مطالعه.....
 ۹۱
- شکل ۴-۳۹- دندروگرام سلسله مراتبی آنالیز خوشه‌ای عناصر مورد بررسی به روش.....
 ۹۲
- شکل ۴-۴۰- نقشه توزیع مکانی عنصر آرسنیک بر حسب mg/kg در اطراف کوره ذوب مس...
 ۹۴
- شکل ۴-۴۱- نقشه توزیع مکانی عنصر کادمیم بر حسب mg/kg در اطراف کوره ذوب مس.....
 ۹۵
- شکل ۴-۴۲- نقشه توزیع مکانی عنصر مس بر حسب mg/kg در اطراف کوره ذوب مس.....
 ۹۵
- شکل ۴-۴۴- نقشه توزیع مکانی عنصر مولیبدن بر حسب mg/kg در اطراف کوره ذوب.....
 ۹۶
- شکل ۴-۴۴- نقشه توزیع مکانی عنصر سرب بر حسب mg/kg در اطراف کوره ذوب.....
 ۹۶
- شکل ۴-۴۵- نقشه توزیع مکانی عنصر روی بر حسب mg/kg در اطراف کوره ذوب مس.....
 ۹۷

فهرست جداول

صفحه	عنوان
جدول ۱-۳	مقادیر ضریب زمین انباشت مورد استفاده در تعیین آلودگی خاک (Muller,)
۳۳(1969)
جدول ۲-۳	توصیف مقادیر ضریب آلودگی.....
۳۴
جدول ۳-۳	روش آنالیز استخراج ترتیبی در نمونه خاک‌های مورد مطالعه.....
۳۵
جدول ۴-۳	رده‌بندی خاک‌ها بر اساس کد ارزیابی خطر.....
۳۸
جدول ۱-۴	پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک.....
۴۴
جدول ۲-۴	رده‌بندی و توصیف خاک‌ها بر مبنای مقادیر pH (USDA, 1993).....
۴۷
جدول ۳-۴	غلظت کل عناصر مورد مطالعه در نمونه خاک‌های اطراف کوره ذوب مس.....
۵۲
جدول ۴-۴	مقادیر ضریب زمین انباشت مولر برای تعیین آلودگی خاک.....
۶۵
جدول ۵-۴	مقادیر ضریب آلودگی و ضریب بار آلودگی برای عناصر مورد نظر در جهات اصلی نمونه‌برداری.....
۶۶
جدول ۶-۴	حداقل، حداکثر و میانگین غلظت عناصر در فازهای استخراج شده بر حسب mg/kg
۶۹
جدول ۷-۴	ضریب تحرک برای عناصر مورد مطالعه در ایستگاه‌های مختلف.....
۸۵
جدول ۸-۴	همبستگی بین غلظت عناصر مورد مطالعه با یکدیگر و با برخی خواص فیزیکوشیمیایی خاک.....
۸۸
جدول ۹-۴	مؤلفه‌های استخراج شده توسط روش تحلیل مؤلفه اصلی.....
۹۰

فصل اول

مقدمه

۱-۱- کلیات

مس یکی از مفیدترین و کاربردی‌ترین عناصر فلزی و نخستین فلز کشف شده توسط بشر می‌باشد. با صنعتی شدن جهان و رشد تکنولوژی، و به‌ویژه با کشف الکتربسیسته، اهمیت مس و در نتیجه تولید جهانی آن افزایش یافته است. اکتشاف و بهره‌برداری از معادن مس علاوه بر تأمین نیاز این عنصر استراتژیک و ایجاد فرصت‌های اشتغال‌زایی و توسعه، تهدیدهایی را نیز در زمینه آلودگی

زیست‌محیطی به همراه دارد. از جمله معضلات ناشی از صنعت مس می‌توان به آثار مخرب کوره‌های ذوب این فلز اشاره نمود، برخی از مهم‌ترین این آثار عبارتند از: انتشار گاز SO_2 (که به آلودگی هوا و اسیدی شدن خاک می‌انجامد) و آلودگی خاک مجاور کوره‌ها به عناصر بالقوه سمی^۱ نظیر آرسنیک، کادمیم، سرب، روی، مس، آنتیموان و مولیبدن (Khorasanipour and Aftabi, 2011).

استان کرمان بیشترین معادن مس کشور را در خود جای داده است و دومین ذخیره بزرگ مس جهان (معادن مس سرچشمه) در این استان پهناور قرار گرفته است. این مسئله تهدیدهایی را در زمینه آلودگی زیست‌محیطی به ویژه از طریق فعالیت کوره‌های ذوب به همراه داشته است. کارخانه ذوب مس خاتون آباد یکی از کوره‌های ذوب واقع در استان کرمان است که از سال ۱۳۸۳ فعالیت خود را در زمینه ذوب سنگ معدن مس میدوک و سرچشمه آغاز کرده است و هدف از احداث آن، تبدیل اقتصادی کانسنگ سولفیدی مس به مس آندی (مسی است که در کوره‌های آند، با عملیات سرباره‌گیری، اکسیداسیون و احیاء، ناخالصی‌هایی چون اکسیژن، گوگرد و آهن را از دست داده است) است. در کوره ذوب مس خاتون‌آباد، کنسانتره مس که حاوی ۳۰-۲۵ درصد سیلیس و کک متالورژیک است، ذوب شده و مس آندی تولید می‌شود. شکل (۱-۱) نمایی از کوره ذوب مس خاتون‌آباد را نشان می‌دهد.

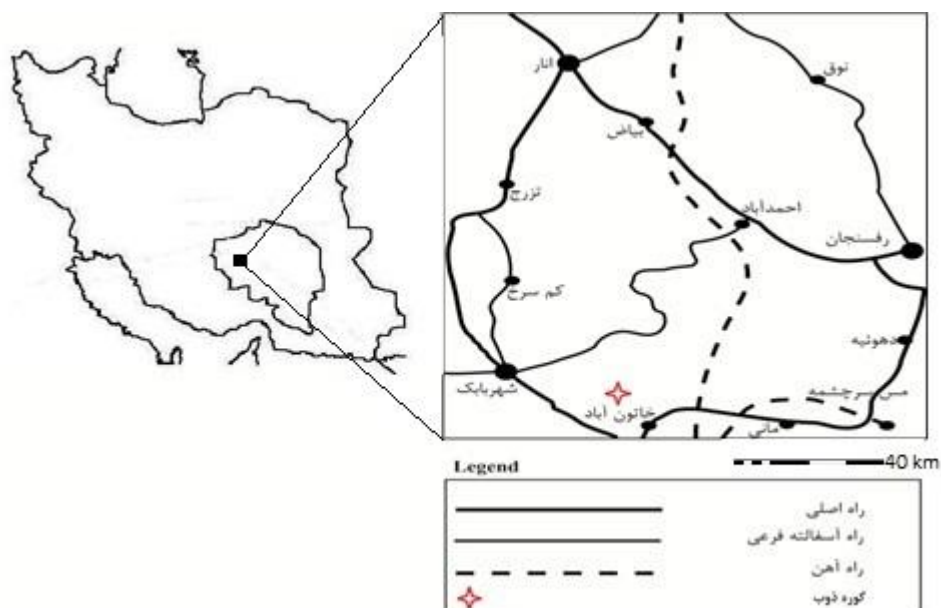


شکل ۱-۱- نمایی از کوره ذوب مس خاتون آباد (دید به سمت جنوب شرق)

اهداف این مطالعه عبارتند از: ارزیابی آلودگی خاک اطراف کوره ذوب مس خاتون آباد به عناصر بالقوه سمی، بررسی رفتار زمین‌شیمیایی و عوامل مؤثر بر تمرکز این عناصر و تعیین منشأ آن‌ها، و بررسی توزیع مکانی آلاینده‌ها در خاک اطراف کوره.

۱-۲- موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به منطقه

کارخانه ذوب مس خاتون آباد در غرب استان کرمان و به فاصله ۱۸۰ کیلومتری غرب شهر کرمان، ۳۰ کیلومتری جنوب شرق شهرستان شهرابک و ۶۰ کیلومتری جنوب معدن مس میدوک و در مختصات $30^{\circ} 04' 50''$ عرض شمالی و $55^{\circ} 23' 41''$ طول شرقی واقع شده است (شکل ۱-۲). نزدیک‌ترین شهرستان به کوره ذوب مس خاتون آباد شهرابک می‌باشد و دسترسی به منطقه مورد مطالعه از طریق مسیر ۲۹۵ کیلومتری کرمان - رفسنجان - انار - شهرابک - خاتون آباد، امکان پذیر است.



شکل ۱-۲- راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه (بر گرفته از اطلس راه‌های ایران، ۱۳۸۶)

۳-۱- شرایط آب و هوایی منطقه

متوسط اختلاف دما در بخش‌های مختلف استان کرمان از ۱۰ درجه سانتی‌گراد در کوه‌های لاله‌زار (واقع در مرکز استان) تا ۲۸ درجه سانتی‌گراد در شهداد (واقع در شمال شرق استان) متغیر است (سازمان هواشناسی استان کرمان، ۱۳۹۱). عوامل مؤثر بر تنوع آب و هوایی استان کرمان عبارتند از: وسعت عرض جغرافیایی (از ۲۶ تا ۳۲ درجه عرض شمالی)، اختلاف ارتفاع، و وجود پهنه خشک لوت در شرق استان (سالنامه زراعی استان کرمان، ۱۳۹۱).

میانگین بارندگی سالانه دشت شهربابک حدود ۱۵۰ میلی‌متر است. دما در شهربابک بین حداقل 16°C تا حداکثر 40°C تغییر می‌کند و میانگین دمای سالانه $14/7$ درجه سانتی‌گراد می‌باشد (سازمان هواشناسی استان کرمان، ۱۳۹۱). با توجه به میانگین بارش و دمای سالانه، این منطقه از نظر آب و هوایی جزء مناطق خشک و نیمه خشک به حساب می‌آید و در نتیجه، توسعه نیم‌رخ خاک اندک (کمتر از ۵۰ سانتی‌متر) است.

سرعت وزش بادهای غالب در منطقه بین صفر تا بیش از ۲۵ متر بر ثانیه است. مطالعات انجام شده بر روی آمار جهت وزش باد نشان می‌دهد که جهت وزش باد غالب شمال شرقی است.

۱-۴- پوشش گیاهی

منطقه مورد مطالعه جزء مناطق خشک و بیابانی است و در نتیجه دارای پوشش گیاهی بسیار ضعیف و پراکنده می‌باشد. در این منطقه تنها گیاهانی رشد کرده‌اند که در مقابل خشکی و گرمای هوا و جنس نامساعد خاک مقاومند. این گیاهان شامل درختان گز (*Tamarix gallica*) و بوته‌های کوتاه درمنه (*Artemisia sieberi*) و خار زرد (*Cousinia sp*) می‌باشند.

۱-۵- پراکندگی جمعیت

آخرین اطلاعات آماری در مورد پراکندگی جمعیت (سرشماری عمومی نفوس و مسکن، ۱۳۹۰) نشان می‌دهد که روستای خاتون‌آباد و شهر بابک که به ترتیب در ۵ کیلومتری جنوب شرق و ۳۰ کیلومتری غرب کارخانه ذوب مس خاتون‌آباد واقع شده‌اند، به ترتیب جمعیتی بالغ بر ۴۰۰۰ و ۴۵۰۰۰ نفر داشته و مهم‌ترین مراکز جمعیتی نزدیک به کوره ذوب مس خاتون‌آباد می‌باشند.

۱-۶- زمین شناسی منطقه

منطقه مورد مطالعه در بخش جنوبی کمربند آتشفشانی- نفوذی ایران مرکزی به نام کمربند آتشفشانی ارومیه- دختر (یا بزمان) واقع شده است. این کمربند که به صورت نواری با راستای شمال غرب- جنوب شرق از آذربایجان (سهند و سبلان) تا بلوچستان (بزمان و تفتان) امتداد دارد، دارای ۱۷۰۰ کیلومتر طول و ۱۰۰ کیلومتر عرض می‌باشد و موازی منطقه رورانده زاگرس است (شکل ۱-۴). فعالیت آتشفشانی در این کمربند از کرتاسه شروع شده و در ائوسن به نهایت شدت خود رسیده است.



شکل ۱-۴- نقشه موقعیت کمر بند آتشفشانی ارومیه- دختر (Khorasanipour and Aftabi, 2011)

فوران گدازه‌های ائوسن از نوع قلیایی- کلسیمی و زیر دریایی بوده و شامل فوران نامنظم بازالت، آندزیت، لاتیت، ریولیت و توف با حجم‌های مختلف می‌باشد. در محدوده برخی از توده‌های آتشفشانی ائوسن و میوسن علائمی از دگرسانی و کانه‌زایی سولفید مس (و مولیبدن) مشاهده می‌شود (آقانباتی، ۱۳۸۹)، که از جمله آن‌ها می‌توان به مخروط آتشفشانی کوه مزاحم در شمال غرب کوره ذوب مس خاتون‌آباد اشاره کرد. توده‌های نفوذی بسیاری با ترکیب گابرو تا گرانیت با طیف سنی پالئوسن تا پلیوسن، سنگ‌های قدیمی‌تر این کمر بند را قطع می‌کنند. بیشتر توده‌های نفوذی نیمه عمیق زون ماگمایی ارومیه- دختر دارای پتانسیل کانه‌زایی مس- (مولیبدن) پورفیری می‌باشند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به ذخایر سرچشمه و میدوک اشاره کرد (قربانی، ۱۳۸۷). به طور کلی، زون ارومیه- دختر در بردارنده بخش اعظم ذخایر مس ایران (به ویژه کانسارهای مس پورفیری) است، هر چند کانسارهای منگنز، سرب و روی رگه‌ای، رگه‌های طلا و مس طلا دار، آهن و برخی کانسارهای غیرفلزی مانند باریت، کائولن و فلدسپار (همگی متعلق به زمان ترشیری) نیز در این کمر بند یافت می‌شوند

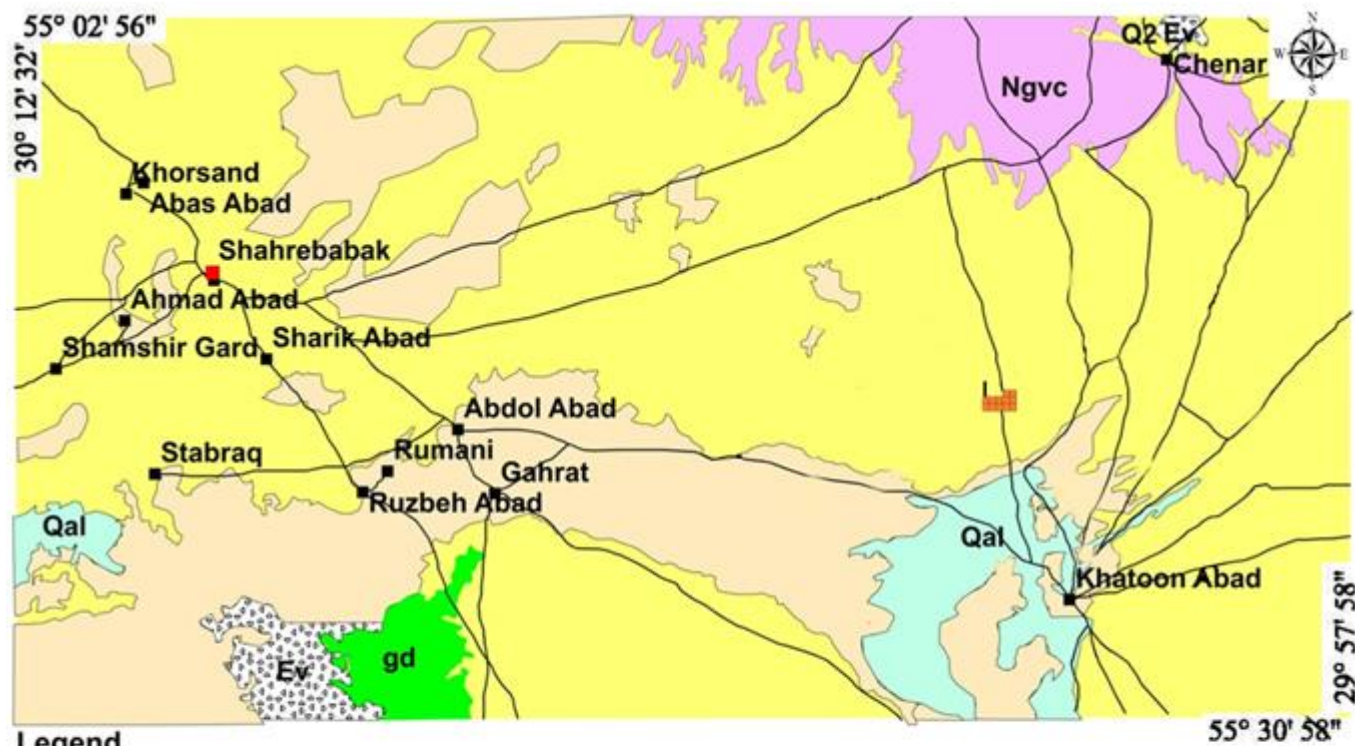
(آقناباتی، ۱۳۸۹). تعداد کنسارهای مس در کمر بند ارومیه - دختر از جنوب به شمال کاهش می‌یابد و شامل سه زیر زون است:

۱- ارومیه - دختر جنوبی که بیشترین انباشت معادن مس را دارد (ناحیه کرمان)

۲- ارومیه - دختر مرکزی (منطقه انارک)

۳- ارومیه - دختر شمالی (تفرش - تکاب)

شکل (۱-۵) نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه و موقعیت کوره ذوب مس خاتون‌آباد را نشان می‌دهد. در مکان‌های قرار گرفته در زون کانه‌زایی مس پورفیری، خاک پوشاننده سطح منطقه، احتمالاً به طور طبیعی از عناصری چون مس، مولیبدن، طلا، نقره، باریم، سرب، روی، منگنز و آرسنیک غنی است.



Legend

- | | |
|---|--|
| ■ Shahrebabak | Sand flats |
| ■ Village | Recent alluvium (Qal) |
| Road | Younger gravel fans (Q2) |
| smelter | Volcanic conglomerate and Sandstone (Ngvc) |
| | Granodiorit (gd) |
| | Eocene volcanics (Ev) |



شکل ۱-۵- نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه، موقعیت کوره ذوب مس خاتون‌آباد و موقعیت مناطق مسکونی اطراف کوره

۱-۷- ضرورت انجام پژوهش

خاک منبع مهم تأمین مواد غذایی می‌باشد (۹۵ درصد غذای انسان از خاک حاصل می‌شود)، لذا داشتن خاکی سالم و حاصل خیز لازمه بقای انسان است. از آنجا که عناصر بالقوه سمّی دارای ویژگی‌هایی از قبیل عدم تجزیه پذیری و ماندگاری طولانی مدت، انتقال از فاز جامد به فاز مایع، توانایی تجمع در زنجیره غذایی موجودات زنده و افزایش غلظت در زنجیره غذایی هستند، بنابراین ارزیابی زیست‌محیطی آلودگی خاک به این عناصر اهمیت بسیار زیادی دارد. کوره‌های ذوب به عنوان یکی از مهم‌ترین منابع ورود عناصر بالقوه سمّی آرسنیک، کادمیم، جیوه، آنتیموان، نقره، مس، سرب و روی به خاک شناخته شده‌اند (Hu et al., 2006). با تهیه نقشه‌های هم‌غلظت و پهنه‌بندی آلودگی در مناطق مجاور کوره‌های ذوب توسط GIS می‌توان مناطق آلودگی انسان‌زاد را از مناطق با آلودگی طبیعی متمایز ساخت. از سوی دیگر با بررسی توزیع زمین‌شیمیایی (گونه‌سازی) عناصر بالقوه سمّی در خاک، میزان تحرک، دسترس پذیری و سمناکی این عناصر مشخص می‌شود. در نهایت با استفاده از نحوه توزیع مکانی و زمین‌شیمیایی عناصر بالقوه سمّی می‌توان پیشنهادهای جهت پاک‌سازی خاک‌های آلوده ارائه نمود. بنابراین به نظر می‌رسد که انجام پژوهشی در رابطه با میزان گسترش عناصر مرتبط با فعالیت کوره ذوب مس خاتون‌آباد در خاک‌های مجاور این کوره و تعیین محدوده متأثر از فعالیت کوره ضروری باشد.

۱-۸- اهداف پژوهش

مهم‌ترین اهداف این پژوهش شامل موارد زیر است :

۱. ارزیابی آلودگی خاک اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد به عناصر بالقوه سمّی

۲. تعیین منشأ احتمالی عناصر بالقوه سمّی (طبیعی و انسان‌زاد)

۳. بررسی توزیع زمین‌شیمیایی عناصر بالقوه سمّی در خاک‌های اطراف کوره و تعیین عوامل مؤثر بر نحوه توزیع

۴. بررسی توزیع مکانی عناصر بالقوه سمّی توسط نقشه‌های هم‌غلظت و تعیین آلوده‌ترین مناطق

۱-۹- روش انجام پژوهش

به منظور دستیابی به اهداف این پژوهش، نخست مطالعات نظری در ارتباط با شناخت اثرات فعالیت کوره‌های ذوب مس بر آلودگی خاک‌های پیرامون، زمین‌شیمی عناصر بالقوه سمّی و عوامل مؤثر بر جذب، انتقال و گونه‌سازی این عناصر در خاک، کاربرد روش‌های آماری چند متغیره و سامانه اطلاعات جغرافیایی (GIS) در تعیین منشأ عناصر و پهنه‌بندی خاک‌های آلوده صورت گرفت. پس از بررسی داده‌های مرتبط با جهت باد غالب (به عنوان یکی از عوامل مهم در توزیع آلاینده‌های خروجی از دودکش کوره‌های ذوب) و جهت حداقل باد منطقه و وضعیت قرارگیری مراکز مهم جمعیتی و کشاورزی نسبت به کوره ذوب و همچنین مناسب بودن توزیع ایستگاه‌های نمونه برداری برای تهیه نقشه‌های توزیع مکانی، مناسب‌ترین ایستگاه‌های نمونه‌برداری انتخاب گردید. در این مرحله، از نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ شهر بابک و نرم افزار Google Earth استفاده شد و در نهایت سیستم نمونه‌برداری به صورت (Random- Stratified) انتخاب گردید. سپس در طی بازدیدهای صحرائی، از خاک‌های سطحی (عمق ۰-۱۰ cm) و عمقی (عمق ۱۰-۳۰ cm) منطقه، و همچنین از کنسانتره، سرباره، کیک لیچینگ و غبار روی فیلترهای دودکش نمونه‌برداری شد. مهم‌ترین پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک شامل pH، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، درصد ماده آلی (OM)، درصد کربنات و دانه‌بندی با استفاده از روش‌های استاندارد در آزمایشگاه آب و محیط زیست دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شد. غلظت عناصر اصلی و جزئی ۲۹ نمونه خاک (۲۴ نمونه سطحی و ۵ نمونه عمقی) و سایر نمونه‌ها (کنسانتره، سرباره، غبار، کیک لیچینگ)، توسط دستگاه ICP-OES آزمایشگاه شرکت زر آزما تعیین شد. گونه‌سازی برخی از مهم‌ترین عناصر بالقوه

سمّی (آرسنیک، کادمیم، سرب، روی، مولیبدن و مس) توسط روش استخراج ترتیبی پنج مرحله‌ای در ۶ نمونه انتخابی خاک مورد بررسی قرار گرفت (Tessier et al., 1979). سپس نتایج به دقت مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. در این مطالعه از نرم افزارهای 5.1 GS⁺, Surfer 8, Arc GIS.9.3, SPSS 17 و Global Mapper 8 برای تحلیل داده‌ها و تهیه نقشه‌های توزیع مکانی استفاده شد.

فصل دوم

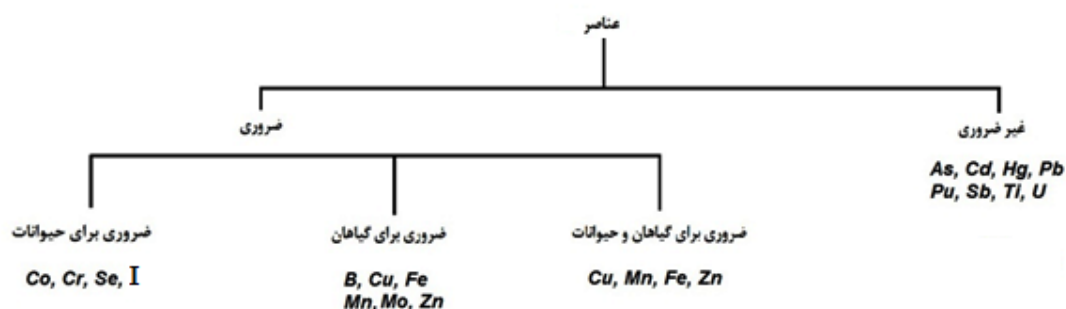
مروری بر مطالعات پیشین

۱-۲- آلودگی خاک

طبق تعریف شرایطی که در اثر ورود مواد آلاینده نی بیش از غلظت زمینه آن مواد در محیط ایجاد می‌شود و با ایجاد اثرات منفی در محیط همراه است، آلودگی^۱ نامیده می‌شود (Eby, 2004). خاک، به عنوان یکی از مهم‌ترین اجزای محیط زیست، به طور طبیعی دارای ویژگی تصفیه‌کنندگی

^۱ Pollution .

است. ویژگی تصفیه‌کنندگی خاک در اثر خواص فیزیکی (نفوذ آب از منافذ)، شیمیایی (جذب سطحی و تبخیر) و زیستی (تجزیه و فساد مواد آلی) آن حاصل می‌شود (صادقی، ۱۳۸۰). با این حال ظرفیت تصفیه‌کنندگی خاک محدود است و اگر تجمع آلاینده‌ها در آن از حدی بیشتر شود که سلامت موجودات و فعالیت‌های متابولیکی آن‌ها به خطر آفتد، خاک آلوده محسوب می‌شود (Pekey, 2006). آلودگی خاک به عناصر شیمیایی یکی از مهم‌ترین و رایج‌ترین انواع آلودگی‌ها است. عناصر از نظر عملکردهای فیزیولوژیکی به دو گروه اصلی ضروری و غیر ضروری تقسیم می‌شوند (شکل ۱-۲). بدیهی است که قرارگیری در معرض غلظت بالایی از عناصر غیر ضروری نیز می‌تواند باعث بروز مسمومیت و ایجاد مشکلات اساسی برای موجودات زنده شود (Victor et al., 2006)، بنابراین کاربرد اصطلاح عناصر بالقوه سمی توصیه می‌گردد (Siegel, 2004).



شکل ۱-۲- نمودار رده‌بندی عناصر (Mirsal, 2008).

با توجه به اینکه حضور عناصر بالقوه سمی در خاک، کیفیت این منبع را تحت تأثیر خود قرار می‌دهد و همچنین با توجه به نقش خاک در تأمین مواد غذایی مورد نیاز انسان و سایر اشکال حیات، ایجاد آلودگی و هرگونه تغییر کیفی در خاک می‌تواند تأثیرات نامطلوبی بر جوامع زیستی داشته باشد.

۲-۲- آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمی از طریق منابع طبیعی و انسان‌زاد

خاک بخشی کلیدی در تمامی اکوسیستم‌های خشکی است (Rastmanesh et al., 2011). از آنجا که خاک به عنوان سطحی پویا جهت مبادله مواد و انرژی بین بخش‌های مختلف محیط (سنگ کره، آب کره، هوا کره، زیست کره و انسان کره) عمل می‌کند، می‌توان آن را اولین محیط دریافت کننده آلودگی به حساب آورد (Qishlaqi et al., 2009). آلودگی خاک‌ها به عناصر بالقوه سمی خطری جدی برای سلامت انسان به شمار می‌رود. به طور کلی عواملی که باعث آلودگی خاک‌ها می‌شوند معمولاً در دو گروه طبیعی و انسان‌زاد قرار می‌گیرند. عوامل طبیعی شامل هوازدهی سازندهای زمین‌شناسی و مواد معدنی، آتش‌سوزی جنگل‌ها، فوران آتشفشان‌ها و عوامل انسان‌زاد نیز شامل معدن‌کاری، ذوب فلزات، کشاورزی، فعالیت‌های صنعتی، حمل و نقل، تخلیه فاضلاب‌ها و مصرف انواع سوخت‌ها (فسیلی و هسته‌ای) می‌باشد (Acosta et al., 2009).

۲-۲-۱- آلاینده‌های عوامل طبیعی

مطالعه زمین‌آماری فشینلی و همکاران (Facchinelli et al., 2001) برای تعیین منشأ عناصر در خاک‌های آلوده شده جمهوری چک نشان داد که کروم، نیکل و کبالت در خاک از یک منشأ حاصل شده‌اند. همچنین انطباق نقشه پراکندگی عناصر با نقشه زمین‌شناسی نشان داد که توزیع مکانی این سه عنصر توسط سنگ‌های اولترامافیک منطقه کنترل می‌شود.

تیجانی و همکاران (Tijani et al., 2006) غلظت عناصر بالقوه سمی در خاک‌های قرار گرفته روی سه نوع سنگ بستر (پگماتیت - گنایسی، کوارتزیت - شیستی و گرانیت - گنایسی) در ناحیه‌ای واقع در جنوب غربی نیجریه را مورد بررسی قرار دادند و بر تمرکز زمین‌زاد^۱ این عناصر در اثر فرآیندهای هوازدهی و خاک‌زایی^۲ تأکید نموده‌اند. بر پایه نتایج به دست آمده در این پژوهش تمرکز و توزیع عناصر زمین‌زاد در خاک‌ها و نیمرخ‌های هوازده با ویژگی‌های زمین‌شیمیایی و کانی‌شناسی سنگ مادر

^۱ Lithogenic .

^۲ Pedogenetic Process .

اولیه ارتباط داشته و میزان آزاد شدن عناصر بالقوه سمّی از این سنگ‌ها و ورود آن‌ها به محیط زیست به درجه هوازدگی، و توسعه فرآیندهای خاک‌زایی مرتبط است.

جوردن و همکاران (Jordan et al., 2007) با بررسی نقش واحدهای زمین‌شناسی بر ویژگی‌های زمین‌شیمیایی خاک در شمال ایرلند نشان دادند که غلظت عناصری چون منیزیم، آهن، مس، کروم، کبالت، کلسیم، فسفر، نیکل، منگنز و روی در خاک‌های نواحی بازالتی بالاست، در حالی‌که بیشترین غلظت کادمیم و سرب در خاک‌های شیلی یافت می‌شود.

ژائو و همکاران (Zhao et al., 2007) با بررسی خاک‌های شمال چین نشان دادند که رسوبات و واحدهای زمین‌شناسی که در شرایط احیایی ته‌نشست شده‌اند، نظیر شیل‌های سیاه و واحدهای ذغالی، مهم‌ترین منابع ورود عناصر بالقوه سمّی نظیر سرب، روی، سلنیم، وانادیم، آنتیموان، اورانیم، جیوه، کروم، نیکل، عناصر نادر خاکی، گوگرد و آرسنیک به خاک‌های تشکیل شده از آن‌ها محسوب می‌شوند.

دانتو (Dantu, 2009)، با مطالعه آلودگی خاک در جنوب شهر حیدرآباد هند نشان داد که عناصر باریم، روبیدیم، استرانسیم، وانادیم، ایتریم و زیرکنیم عمدتاً منشأ زمین‌زاد داشته و در ارتباط با گرانیتهای منطقه هستند.

مطالعات گالان و همکاران (Galan et al., 2008) در جنوب پرتغال نشان داد که بالاترین مقادیر غلظت آرسنیک (۳۴/۴ ppm)، سرب (۵۶ ppm)، و مس (۵۷/۴ ppm) در خاک‌های تشکیل شده از سنگ‌های آذرین اسیدی کمر بند پیریتی ایبری مشاهده می‌شود، همچنین در خاک‌های گسترش یافته روی سنگ‌های کربناتی غلظت آرسنیک، سرب و روی به ترتیب ۲۷/۸، ۴۴ و ۸۳/۱ پی پی ام می‌باشد، این پژوهشگران نشان دادند که زمین‌شناسی ناحیه مهم‌ترین عامل ایجاد کننده آلودگی در منطقه است.

ناسیم مالک و همکاران (Naseem Malic et al., 2010)، از روش‌های آماری چند متغیره برای تعیین منشأ عناصر بالقوه سمی در خاک‌های شهر سیالکات (Sialkot) پاکستان استفاده کردند و نشان دادند که عناصر منیزیم و کلسیم منشأ مرتبط با سنگ مادر کربناتی دارند.

مطالعات کریمی نژاد و همکاران (Karimi Nezhad et al., 2011) بر روی خاک‌های شمال قروه در غرب ایران نشان داد که تمرکز کادمیم در خاک عمدتاً به وسیله سنگ منشأ خاک کنترل می‌شود، به طوری که خاک‌های نواحی آبرفتی متشکل از توف‌ها و آندزیت‌ها بیشترین مقدار کادمیم را دارند و خاک‌های رسی آهکی کمترین تمرکز کادمیم را نشان می‌دهند.

مطالعات انجام شده توسط کاشادا و همکاران (Cachada et al., 2013) روی خاک‌های شهر لیسبون نشان داد که بیشترین آلودگی عناصر کلسیم، کبالت، نیکل، کروم و استرانسیم در خاک‌هایی با سنگ منشأ بازالتی و کربناتی مشاهده می‌شود، در حالی که خاک‌های مشتق از شیست‌ها و گرانیت‌ها از عناصری مانند آلومینیم، گالیم، پتاسیم، لانتانیم، اسکاندیم، توریم، تیتانیم و اورانیم غنی هستند. با توجه به مطالعات مذکور مشخص می‌شود که اصولاً تمرکز طبیعی عناصر بالقوه سمی در خاک به فرآیندهای درگیر در تشکیل خاک از سنگ بستر وابسته است، بنابراین الگوی توزیع عناصر در خاک یک منطقه و زمینه زمین‌شیمیایی^۱ عناصر در خاک، تحت تأثیر ماهیت و ویژگی‌های سنگ‌شناسی قرار می‌گیرد. غلظت عناصری مانند منگنز، آهن، کروم، کبالت، مس و وانادیم در خاک‌های تشکیل شده از سنگ‌های آلترامافیک تا مافیک بالاست، و عناصری نظیر اورانیم، روبیدیم، قلع، تیتانیم، لیتیم و سزیم در خاک‌های تشکیل شده از سنگ‌های آذرین اسیدی نظیر گرانیت‌ها تمرکز می‌یابند.

۲-۲-۲- عوامل انسان‌زاد مؤثر بر آلودگی خاک (کوره‌های ذوب)

قبل از گسترش فعالیت‌های انسانی، زمین‌شیمی خاک‌ها مستقیماً به عوارض طبیعی و واحدهای زمین‌شناسی یک منطقه مرتبط بوده است. با افزایش جمعیت و رشد شهرنشینی و صنعتی شدن،

^۱ geochemical baseline .

عوامل غیرطبیعی و انسان‌زاد نیز در کنترل کیفیت محیط زیست و خاک‌ها ایفای نقش نموده و در بسیاری از مناطق، آلودگی‌های گسترده‌ای را باعث شده‌اند. معدن‌کاری و ذوب فلزات مهم‌ترین منبع حضور فلزات در محیط هستند که آلودگی شدید خاک‌ها را ایجاد می‌کنند (Douay et al., 2012). کوره‌های ذوب فلز از قدیمی‌ترین منابع آلودگی انسان‌زاد محیط زیست به شمار می‌روند، به نحوی که تاریخچه آلودگی در اثر فعالیت کوره‌های ذوب به بیش از ۲۵۰۰ سال پیش از میلاد (عصر برنز) باز می‌گردد. کوره‌های ذوب از زوایای مختلف باعث آلودگی محیط زیست می‌شوند. کوره‌های ذوب یکی از عوامل اصلی رهاسازی عناصر بالقوه سمی به ویژه آنتیموان، آرسنیک، کادمیم، کروم، کبالت، مس، سرب، جیوه، نیکل، سلنیم، و روی به محیط زیست هستند (Liu et al., 2003; Selinus, 2005; Martley et al., 2004). این عناصر به صورت غبار جوی از دودکش این کوره‌ها خارج می‌شوند. غبار جوی سرانجام بسته به الگوی جریان باد روی سطح زمین ته‌نشین می‌شوند و به این ترتیب غلظت عناصر در مناطق مجاور افزایش می‌یابد. آلودگی در برخی موارد تا فواصل بسیار دورتر از کوره گسترش می‌یابد. از آنجایی که این فلزات غیر قابل تجزیه هستند، آلودگی آن‌ها به مدت طولانی ماندگار است و نیازمند استراتژی‌های پاک‌سازی در آینده می‌باشد. شناسایی چگونگی اثر فعالیت‌های ذوب، روی خاک‌های مجاور کوره راهنمای مهمی برای درک الگوی آلاینده‌های آن‌ها و تصمیم‌گیری در مورد روش به‌سازی خاک است. شدت آلودگی به عوامل متعددی از قبیل توان و مدت فعالیت واحد صنعتی، شرایط جوی، ارتفاع دودکش، خواص فیزیکوشیمیایی ذرات گسیل شده و مقدار فلزات آزاد شده در جو، بستگی دارد (Martley et al., 2004).

ارزیابی زیست محیطی خاک اطراف کوره ذوب سادبری در ایالت اونتاریو کانادا توسط فریدمن و همکاران (Freedman et al., 1980، به نقل از قشلاقی، ۱۳۸۸) غلظت‌های بالای از نیکل (2150 mg/kg - 80) و مس ($113-1890 \text{ mg/kg}$) را تا فاصله ۶۰ کیلومتری از محل کارخانه ذوب نشان داده است.

مطالعه انجام شده توسط فرناندز توریل و همکاران (Fernandez-Turiel et al., 2001) در خاک‌های اطراف کوره ذوب لاستنیا در آرژانتین نشانگر حضور غلظت بالایی از عناصر بالقوه سمی است، به‌نحوی که در این منطقه غلظت سرب ($8714-31 \text{ mg/kg}$)، کادمیم ($30/68-0/27 \text{ mg/kg}$)، مس ($242-21 \text{ mg/kg}$) و روی ($44-4637 \text{ mg/kg}$) می‌باشد.

مطالعه استرکمن و همکاران (Sterckman et al., 2001) بر روی خاک‌های اطراف کوره ذوب روی آیوبی (Auby) در بخش‌های شمالی فرانسه نشان می‌دهد که غلظت عناصر در خاک‌های آلوده ۲ تا ۱۰۰ برابر مقادیر زمینه افزایش یافته است. در این منطقه آلودگی عنصر سلنیم تا عمق حدود ۱ متری و آلودگی عناصر آرسنیک، نقره، بیسموت، مس، جیوه، آنتیموان و تیتانیم تا عمق ۳۰ سانتی‌متری گسترش یافته است.

مطالعه مارتلی و همکاران (Martley et al., 2004) در خاک‌های اطراف کوره ذوب مس پورت کمبلا در استرالیا نشان داد که غلظت عناصر بالقوه سمی مس و آرسنیک تا حدود ۴ کیلومتری و سرب و روی تا فاصله ۲۳ کیلومتری از مجتمع صنعتی بالاتر از حد زمینه می‌باشد.

مطالعه انجام شده توسط لینگ و همکاران (Ling et al., 2010) نشان داد که غلظت روی و کادمیم در خاک‌های سطحی (۱۵-۰ سانتی‌متری) نزدیکی کوره ذوب مس شهر هانگژو چین، با افزایش فاصله از کوره به ترتیب از 27017 mg/kg به 892 mg/kg و از $18/7 \text{ mg/kg}$ به $1/04 \text{ mg/kg}$ کاهش یافته است. همچنین این دو فلز عمدتاً در فاز تبادل‌پذیر خاک‌ها حضور دارند که احتمالاً نشانگر ورود آن‌ها از منبع انسان‌زاد است.

مطالعات انجام شده توسط دوآی و همکاران (Douay et al., 2012) بر روی خاک‌های اطراف کوره ذوب (Metaleurop Nord) در شمال فرانسه، پس از گذشت هفت سال از تعطیلی این کوره، نشانگر آلودگی این خاک‌ها به عناصر کادمیم، سرب و روی می‌باشد.

کاشادا و همکاران (Cachada et al., 2013)، اظهار کردند که عناصر بالقوه سمی با منشأ انسان‌زاد نسبت به این عناصر با منشأ طبیعی تحرک بیشتری دارند.

کمترین میزان pH در خاک مجاور کوره‌های ذوب مس گزارش شده است، که احتمالاً به دلیل گسیل SO₂ و ذرات اسیدی از دودکش کوره‌های ذوب می‌باشد (Khorasanipour and Aftabi, 2011).

قشلاقی و همکاران (Qishlaqi et al., 2009) آلودگی خاک مجاور کوره ذوب سرب و روی دندی در استان زنجان را مورد مطالعه قرار دادند. این مطالعه نشان داد که در نمونه خاک‌های برداشت شده از مجاورت سدها یا کومه‌های پسماند غلظت سرب، روی، کادمیم، آرسنیک و مس بسیار بالا است. در پروفیل خاک‌های مجاور توده‌های پسماند، فلزاتی چون سرب و نیکل در افق سطحی (۰ تا ۲۰ سانتی‌متر) و سایر فلزات (کادمیم، روی، و آرسنیک) تا عمق بیشتر (حدود ۳۵ سانتی‌متر) غلظت بالایی را نشان می‌دهند. وجود این پسماندهای جامد علاوه بر آلودگی فلزی، باعث تغییر شدید خواص فیزیکوشیمیایی خاک (مانند کاهش شدید pH) نیز شده است. تحت این شرایط فلزات متحرکی چون کادمیم و روی تا عمق بیشتری در خاک نفوذ نموده‌اند.

مطالعه خراسانی پور و آفتابی (Khorasanipour and Aftabi., 2011) نشان دهنده آلودگی بسیار شدید عناصر مس، آرسنیک، سرب، مولیبدن، آنتیموان، روی، کادمیم، بیسموت و گوگرد در افق بالایی خاک در نزدیکی سد باطله کوره ذوب مس سرچشمه است.

راستمنش و همکاران (Rastmanesh et al., 2011) با محاسبه ضرایب زمین شیمیایی در خاک‌های اطراف مجتمع مس سرچشمه نشان دادند که خاک سطحی این منطقه نسبت به فلزات بالقوه سمی (آرسنیک، مس، سرب، روی، مولیبدن و کادمیم) غنی است.

۲-۳- گونه سازی عناصر در خاک‌های آلوده اطراف کوره‌های ذوب

هرچند از غلظت کل عناصر می‌توان برای برآورد شدت آلودگی خاک استفاده نمود، اما نحوه حضور عنصر در فازهای مختلف خاک یا به عبارت دیگر گونه‌سازی^۱ عناصر از نظر زیست‌محیطی مهم‌تر است، زیرا این عامل میزان زیست‌دسترس‌پذیری را مشخص می‌کند (قشلاقی، ۱۳۸۸). بنابراین یک مطالعه زیست‌محیطی دقیق بر روی آلودگی عناصر بالقوه سمّی در خاک‌ها نیازمند تعیین فازهایی است که عنصر مورد نظر در آن‌ها حضور دارد. گونه‌سازی عناصر تحت تأثیر عوامل مختلف مانند ویژگی‌های زمین‌شیمیایی عناصر، منشأ عناصر (انسان‌زاد یا طبیعی) و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک قرار می‌گیرد (Du et al., 2008، به نقل از قشلاقی، ۱۳۸۸).

زیست‌دسترس‌پذیری و تحرک عناصر بالقوه سمّی، میزان جذب و مهاجرت آن‌ها را به درون گیاه کنترل می‌کند (Cachada et al., 2013).

آدامو و همکاران (Adamo et al., 2005) برای تعیین منشأ عناصر بالقوه سمّی در خاک‌های اطراف کوره ذوب سادبری در ایالت انتاریوی کانادا، از روش استخراج ترتیبی ۵ مرحله‌ای استفاده نموده‌اند. نتایج نشان داد که مس تقریباً در تمام فازها پراکنده است، در حالی که به طور میانگین حدود ۶۴٪ نیکل در بخش باقی‌مانده حضور می‌یابد. این نتایج حاکی از تأثیر کوره در آزاد سازی عنصر مس می‌باشد، در حالی که سنگ‌شناسی منطقه عامل اصلی آلودگی به عنصر نیکل است.

هو و همکاران (Hu et al., 2006) الگوهای گونه‌سازی شیمیایی عناصر سرب، روی، کادمیم و مس در خاک‌های اطراف کوره ذوب مس (Guixi) در جنوب چین را بررسی کردند و نشان دادند که سرب عمدتاً در فاز اکسیدی و کادمیم عمدتاً در فاز تبادل‌پذیر حضور دارد. بخش عمده مس در فاز آلی جای گرفته است، در حالی که روی غالباً در فاز باقی‌مانده حضور دارد، بنابراین میزان تحرک عناصر به ترتیب زیر کاهش می‌یابد: کادمیم < سرب < مس < روی.

^۱ Speciation .

جارادات و همکاران (Jaradat et al., 2006) با استفاده از روش استخراج ترتیبی ۵ مرحله‌ای تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979) دریافتند که ۳۳ درصد غلظت کل عنصر کادمیم در نمونه خاک‌های گرفته شده از ناحیه اطراف مجموعه ذوب فلز اسکارپ یارد در فاز تبادل‌پذیر قرار می‌گیرد.

مطالعه گونه‌سازی عناصر توسط بوگارت و همکاران (Boughriet et al., 2007) در نمونه خاک‌های اطراف کوره ذوب سرب و روی (Metaleurop) در کشور فرانسه نشان داد که بیشترین مقدار عناصر سرب و روی به ترتیب در فازهای کاهش‌پذیر (متصل به اکسیدهای آهن و منگنز)، اکسایش‌پذیر (متصل به مواد آلی و سولفیدها) و متصل به فاز کربنات قرار دارد. همچنین نتایج این بررسی نشان داد که تیتانیوم و کادمیم انسان‌زاد عمدتاً در فاز متصل به اکسی هیدروکسیدهای آهن و منگنز حضور دارند در حالی که قلع انسان‌زاد بیشتر به کانی‌های رسی آلومینوسیلیکاته متصل شده است.

مطالعات انجام شده توسط دو و همکاران (Du et al., 2008) روی گونه‌سازی عناصر بالقوه سمی در خاک‌های اطراف کوره ذوب روی هیولادائو در استان لیائونینگ چین نشان داد که کادمیم و روی عمدتاً در فاز تبادل‌پذیر، و فلزات سرب و مس عمدتاً در فاز باقی‌مانده حضور دارند. همچنین درصد حضور عنصر مس در فاز اکسایش‌پذیر از سایر عناصر بیشتر است.

راست‌منش و همکاران (Rastmanesh et al., 2011) برای تعیین زیست دسترس‌پذیری عناصر در خاک‌های اطراف کوره ذوب مس سرچشمه از آنالیز استخراج ترتیبی استفاده کردند. نتایج این تحقیق نشان داد که عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه به صورت بالقوه زیست دسترس‌پذیر هستند و ضریب تحرک آرسنیک < مولیبدن < مس < سرب < کادمیم < روی است. این مطالعه نشان داد که فاز باقی‌مانده در جذب همه عناصر به‌خصوص مولیبدن، روی و سرب نقش دارد.

قشلاقی و همکاران (Qishlaqi et al., 2009) با مطالعه نحوه توزیع عناصر در فازهای مختلف نمونه‌های خاک نزدیک به کارخانه ذوب سرب و روی دندی در استان زنجان نشان دادند که غلظت چهار فلز سرب، روی، کادمیم و آرسنیک در چهار فاز اول (فازهای غیر بازماندی) بسیار بالا است که نشان دهنده منشأ انسان‌زاد این فلزات در نمونه‌هاست. با افزایش فاصله از کارخانه از غلظت این چهار

فلز در فازهای غیر بازماندی کاسته شده و بر غلظت آن‌ها در فازهای بازماندی افزوده می‌شود که بیانگر کاهش اثر عامل آلاینده (کارخانه) و تأثیر عوامل زمین‌زاد بر غلظت این فلزات می‌باشد. سه فلز کروم، نیکل و مس نیز در همه نمونه‌ها در فاز بازماندی قرار گرفتند که منشأ عمدتاً زمین‌زاد این سه فلز را تأیید می‌کند.

فصل سوم

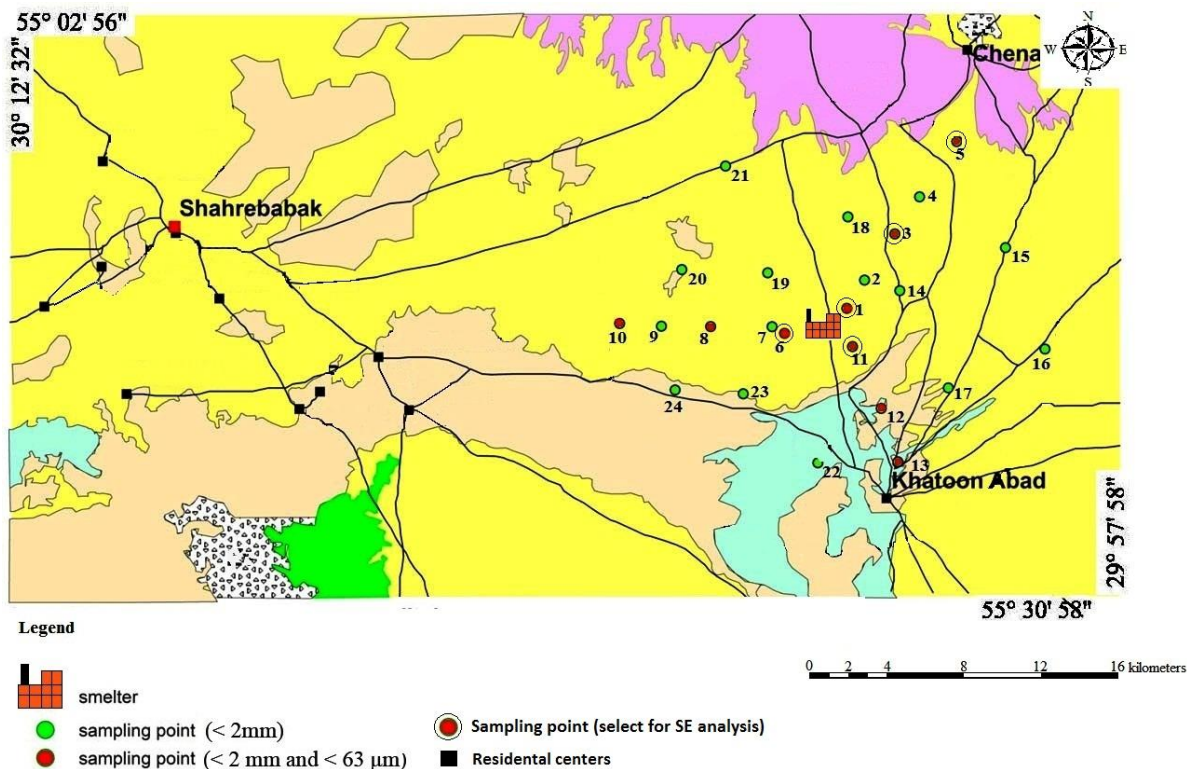
مواد و روش‌ها

۳-۱- مقدمه

شرط دستیابی به نتایج صحیح و دقیق، به‌کارگیری روش مناسب در مراحل مختلف انجام پژوهش می‌باشد. در هر مطالعه و پژوهش علمی باید روش نمونه‌برداری، نحوه آنالیز نمونه‌ها، و روش‌های تجزیه و تحلیل داده‌ها بر طبق اصول و قواعد علمی صورت پذیرد تا بتوان به نتایج مستند و قابل قبول دست یافت. در این فصل به بیان معیارهای انتخاب ایستگاه‌های نمونه‌برداری، نحوه نمونه‌برداری، روش‌های اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک، معرفی ضرایب زمین‌شیمیایی و روش‌های آماری مورد استفاده برای تعیین منشأ و ارزیابی شدت آلودگی خاک و روش‌های استفاده شده برای تهیه نقشه توزیع مکانی عناصر بالقوه سمی پرداخته می‌شود.

۳-۲- نمونه‌برداری

به منظور بررسی وضعیت آلودگی خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون آباد به عناصر بالقوه سمی و شناخت منابع احتمالی آلودگی (طبیعی و انسان‌زاد)، پس از مطالعه نقشه‌های زمین‌شناسی و توپوگرافی و با استفاده از نرم افزار Google Earth ایستگاه‌های نمونه‌برداری انتخاب شدند. با توجه به هدف این مطالعه که ارزیابی توزیع مکانی و زمین‌شیمیایی عناصر آلاینده در خاک‌های مجاور کوره ذوب مس خاتون آباد است، ایستگاه‌های نمونه‌برداری در سه مسیر اصلی انتخاب شدند که عبارتند از: مسیر منطبق بر جهت باد غالب (مسیر شمال شرق)، مسیر منطبق بر جهت حداقل باد (مسیر جنوب شرق)، موقعیت نسبت به مهم‌ترین مرکز جمعیتی (شهرستان شهربابک) (مسیر غربی). همچنین برای پوشش کل محدوده و تهیه نقشه‌های توزیع مکانی آلاینده‌ها، ایستگاه‌هایی در حفاصل این مسیرها انتخاب گردید. در مجموع ۲۴ نمونه از خاک‌های سطحی (عمق ۱۰-۰ cm) و ۵ نمونه از خاک‌های عمقی (عمق ۳۰-۱۰ cm)، برداشت شد (شکل ۳-۱). بخش سیلت و رس (کسر کوچکتر از ۶۳ میکرون)، به دلیل داشتن سطوح با بار منفی و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا در حمل و جذب آلاینده‌ها اهمیت زیادی دارد (Eby, 2004). به منظور ارزیابی اهمیت این بخش در حمل آلاینده‌ها، بخش سیلت و رس ۹ نمونه خاک از سه جهت اصلی نمونه‌برداری با استفاده از الک مش ۲۳۰ جدا گردید. به منظور بررسی تغییرات غلظت عناصر با افزایش عمق نمونه برداری، از نزدیکترین ایستگاه به کوره که در جهت باد غالب نیز قرار داشت (ایستگاه ۱) نمونه‌برداری از سه عمق ۵-۰، ۲۰-۵ و ۵۰-۲۰ سانتی‌متری در هر دو کسر ۶۳ میکرون و کوچکتر از ۲ میلی‌متر انجام شد. همچنین با همکاری پرسنل کوره ذوب خاتون آباد نمونه‌گیری از کنسانتره، سرباره، کیک لیچینگ و غبار روی فیلترهای دودکش انجام شد. نمونه‌برداری به وسیله بیلچه ضد زنگ انجام شد و نمونه‌ها به کیسه‌های پلی اتیلنی منتقل شدند. مختصات هر ایستگاه به کمک دستگاه GPS ثبت شد.



شکل ۳-۱- نقشه پراکندگی ایستگاه‌های نمونه‌برداری از خاک در منطقه مورد مطالعه

۳-۳- آماده‌سازی نمونه‌ها

نمونه‌های برداشت شده پس از انتقال به آزمایشگاه زمین‌شیمی زیست‌محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود در دمای آزمایشگاه خشک شده و قطعات سنگی و گیاهی قابل رؤیت آن‌ها جدا شدند. هر نمونه از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد (این کسر اندازه نمایانگر ماسه، سیلت و رس است). حدود ۵۰ گرم از هر نمونه خاک عبور کرده از الک ۲ میلی‌متر توسط هاون سرامیکی پودر شد تا اندازه ذرات به حدود ۷۰ میکرون برسد.

کنسانتره و نمونه‌های غبار خروجی از کوره، سرباره و کیک‌های لیچینگ نیز ابتدا در هاون سرامیکی کاملاً پودر شدند به نحوی که اندازه ذرات به حدود ۷۰ میکرون برسد.

۳-۴- تعیین ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌ها

برخی از مهم‌ترین پارامترهای کیفی خاک عبارتند از pH، توزیع اندازه دانه‌ها، درصد ماده آلی، درصد کربنات و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC). برای تعیین این پارامترها، از کسر کوچکتر از ۲ میلی‌متر استفاده شد. پارامتر CEC در هر دو کسر اندازه مورد بررسی قرار گرفت. این پارامترها در آزمایشگاه زمین‌شناسی زیست‌محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شدند. در ادامه به چگونگی اندازه‌گیری این پارامترها پرداخته می‌شود.

۳-۴-۱- اندازه‌گیری pH

pH نمونه‌های خاک با استفاده از روش استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا (US EPA 1990, Method 9045) اندازه‌گیری شد. بر طبق این روش، ۲۰ گرم از پودر همگن هر نمونه در یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد و ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه گردید. سپس به مدت ۳۰ دقیقه توسط دستگاه همزن مدل (IKA. RH. Basic 2) مخلوط شد. بعد از این مرحله، بشر را به مدت یک ساعت رها کرده و بعد از شفاف شدن محلول روی خاک، pH آن توسط pH متر کالیبره شده (مدل Jenway 3510) اندازه‌گیری گردید.

۳-۴-۲- دانه‌بندی خاک

برای جدا کردن گراول از ماسه، از الک مش ۱۰ و جهت تفکیک انواع ذرات ماسه (خیلی درشت، درشت، متوسط، ریز و خیلی ریز) به ترتیب از الک‌های مش ۱۸، ۳۵، ۶۰، ۱۲۰ استفاده می‌شود. از الک مش ۲۳۰ برای جدا کردن ذرات ماسه از گِل (سیلت و رس) استفاده می‌شود. برای تعیین دانه‌بندی نمونه‌ها ابتدا ۱ کیلوگرم خاک با ترازوی دقیق وزن شد. در مرحله بعد سری‌های الک بر روی دستگاه همزن قرار داده شدند و نمونه‌های خاک به مدت ۱۵ دقیقه تکان داده شدند. بعد از گذشت این زمان الک‌ها خارج شده و ذرات باقی‌مانده روی هر الک به دقت وزن گردیدند. به این ترتیب انواع ذرات ماسه‌ای تفکیک و وزن هر نوع ذره مشخص گردید.

برای جدا کردن ذرات رس از سیلت از روش هیدرومتری استفاده شد. در این روش، ابتدا ۱۰۰ گرم نمونه عبور کرده از الک مش ۲۳۰ وزن، و به بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل می‌شود. سپس به نمونه‌ها محلول ۴ درصد هگزامتافسفات سدیم (کالگون) که ماده‌ای پراکنده ساز است اضافه شده و پس از گذشت ۱۲ ساعت، نمونه به همزن منتقل و به مدت ۶۰ ثانیه همزده می‌شود. سپس نمونه همزده به استوانه مدرج منتقل می‌شود. استوانه مدرج را تا نیمه از آب مقطر پر کرده و هیدرومتر درون آن قرار داده می‌شود و سپس محتوی استوانه مدرج توسط آب مقطر به حجم رسانده می‌شود. پس از آن استوانه مدرج به مدت ۶۰ ثانیه تکان داده می‌شود و سپس در جای ثابت قرار می‌گیرد. پس از گذشت ۲۰ ثانیه هیدرومتر را به آرامی درون استوانه مدرج قرار داده و با گذشت ۴۰ ثانیه قرائت اول (R_1)، با گذشت ۱ ساعت قرائت دوم (R_2) و با گذشت ۲ ساعت قرائت سوم (R_3) انجام می‌شود. پس از هر قرائت باید هیدرومتر خارج شده و با آب مقطر شسته شود. درصد ذرات دارای قطر ماسه، سیلت درشت، سیلت ریزه، و رس با استفاده از روابط زیر به دست می‌آید:

$$\% \text{ Sand} = 100 - R_1 / W \times 100 \quad \text{رابطه (۱-۳)}$$

$$\% \text{ Coarse Silt} = R_1 - R_2 / W \times 100 \quad \text{رابطه (۲-۳)}$$

$$\% \text{ Fine Silt} = R_2 - R_3 / W \times 100 \quad \text{رابطه (۳-۳)}$$

$$\% \text{ Clay} = R_3 / W \times 100 \quad \text{رابطه (۴-۳)}$$

که در آن W وزن نمونه‌ها بر حسب گرم می‌باشد.

برای تعیین کلاس بافت خاک از مثلث بافت خاک USDA (رده‌بندی سازمان کشاورزی ایالات متحده آمریکا) استفاده شد.

۳-۴-۳- تعیین درصد مواد آلی

مقدار مواد آلی با استفاده از روش والکلی و بلاک اندازه‌گیری شد (Walkley and Black, 1934). برای اندازه‌گیری مقدار ماده آلی نمونه‌های خاک، ابتدا ۵ تا ۱۰ گرم از هر نمونه به خوبی پودر و از الک ۰/۵ میلی‌متر رد شد. ۱ گرم نمونه پودر شده و عبور کرده از الک در ارلن ۵۰۰ میلی‌لیتری ریخته

شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کرومات‌پتاسیم ۱N (۴/۰۴۹ گرم دی‌کرومات پتاسیم در یک لیتر آب مقطر) و بعد از آن ۲۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید غلیظ به محلول اضافه شده و بلافاصله به آرامی برای مدت ۱ دقیقه تکان داده شد. سپس ارلن برای مدت ۳۰ دقیقه به حال خود رها شد. سپس ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به محلول اضافه گردید و بعد از سرد شدن ارلن، به آن ۱۰ قطره ارتوفناترولین فرو ۰/۰۲۵ گرم در لیتر اضافه و با فروآمونیم سولفات ۰/۵ N تیترا گردید. نزدیک به مراحل انتهایی تیتراسیون، رنگ محلول سبز کدر می‌شود که با چند قطره اضافی فروآمونیم سولفات به رنگ قرمز تبدیل می‌گردد. تمام مراحل فوق برای نمونه شاهد (نمونه تهی) نیز تکرار می‌شود. درصد کربن آلی با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$\% \text{OC} = M \times 0.39 \times [(V_1 - V_2) / W] \quad \text{رابطه (۳-۵)}$$

که در این رابطه W ، وزن خاک خشک شده در هوای آزاد (بر حسب گرم)، V_1 ، حجم فروآمونیم سولفات مصرفی برای نمونه خاک (بر حسب میلی‌لیتر)، V_2 ، حجم فروآمونیم سولفات مصرفی برای نمونه شاهد (بر حسب میلی‌لیتر)، و M ، نرمالیتته فروآمونیم سولفات می‌باشد. در این روش ۰/۷۷٪ کربن آلی اکسید می‌گردد. اعمال ضریب ۰/۳۹ در رابطه فوق، برای جبران کمبود اکسیداسیون می‌باشد. مقدار ماده آلی خاک با استفاده از رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$\text{رابطه (۳-۶)} \quad ۱/۷۲ \times \text{درصد کربن آلی} = \text{درصد مواد آلی}$$

۳-۴-۴- اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)

در این مطالعه، برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌های خاک از روش استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایالت متحده (USEPA, 1990., Method 9081 A) استفاده شد. به این منظور ۵ گرم خاک خشک را در لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به آن ۳۳ میلی‌لیتر محلول استات سدیم ۱ نرمال اضافه می‌شود و pH روی ۸/۲ تنظیم می‌گردد. نمونه به مدت ۵ دقیقه روی همزن قرار داده

شده و سپس به مدت ۵ دقیقه توسط دستگاه سانتریفیوژ با دور ۲۵۰۰، سانتریفیوژ می‌شود. این مرحله سه بار تکرار می‌شود و هر بار محلول دور ریخته می‌شود. در مرحله بعد به منظور شستشوی نمونه، ۳۳ میلی‌لیتر الکل پروپانول اضافه کرده و تمام مراحل فوق تکرار می‌شود. سپس مقدار ۳۳ میلی‌لیتر استات آمونیم ۱ نرمال که سدیم جذب شده را با آمونیم جانشین می‌کند به نمونه اضافه کرده و pH روی ۷ تنظیم می‌شود. مجدداً نمونه ۵ دقیقه روی شیکر قرار داده می‌شود و سپس دوباره برای مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ می‌گردد. این مرحله سه بار تکرار شده و هر بار محلول در یک بالن ژوژه ذخیره می‌شود تا حجم نهایی ۹۹ میلی‌لیتر حاصل شود. ۱ میلی‌لیتر باقیمانده با استات آمونیم به حجم رسانده می‌شود. اگر عصاره کدر بود باید آن را فیلتر کرد. سپس در عصاره به دست آمده غلظت سدیم توسط دستگاه نور سنج شعله‌ای^۱ آزمایشگاه میکروشیمی دانشگاه دامغان تعیین شد. مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی با استفاده از فرمول زیر محاسبه می‌شود:

رابطه (۷-۳)

$$CEC \left(\frac{meq}{100gr} \right) = \frac{\frac{meq}{l} \text{ غلظت سدیم بر حسب}}{\text{وزن خاک خشک (gr)}} \times \frac{\text{حجم محلول سدیم اندازه گیری شده (ml)}}{1000} \times 100$$

۳-۴-۵- اندازه‌گیری درصد کربنات خاک

برای اندازه‌گیری درصد کربنات خاک، ۱ گرم خاک خشک شده که اندازه ذرات آن در حدود ۰/۱۵ mm است را در یک ارلن ۲۵۰ cc ریخته و ۱۰ ml هیدروکلریک اسید ۱ نرمال به آن اضافه می‌شود. نمونه کمی تکان داده می‌شود و به مدت یک شب در محیط آزمایشگاه قرار می‌گیرد. سپس ۱۰۰ ml آب مقطر به آن اضافه کرده و پس از خنک شدن، ۲ تا ۳ قطره معرف فنل فتالین به آن

^۱ Flame photometer.

اضافه می‌شود و سپس با محلول هیدروکسید سدیم ۱ نرمال تیترو می‌گردد تا رنگ صورتی روشن ظاهر شود. درصد کربنات با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود (Jaiswal, 2004):

$$\%CaCO_3 = [(10 \times N_{HCl}) - (R \times N_{NaOH})] \times 0.05 \times \frac{100}{W_t} \quad \text{رابطه (۸-۳)}$$

که در آن N_{HCl} نرمالیت هیدروکلریک اسید، N_{NaOH} نرمالیت هیدروکسید سدیم، R ، حجم هیدروکسید سدیم مصرف شده (بر حسب ml) و W_t ، وزن خاک خشک مصرف شده (بر حسب gr) می‌باشد.

۳-۵- تعیین غلظت کل عناصر

غلظت کل عناصر اصلی و جزئی توسط دستگاه ICP-OES شرکت زر آزما و پس از هضم اسیدی قوی نمونه‌ها توسط اسیدهای $HClO_4 + HNO_3 + HF + HCl$ در یک سیستم باز بدست آمد. برای هضم نمونه‌ها ۱ گرم از هر نمونه خاک پودر شده به دقت در کروزه پلاتینی وزن می‌شود و به آن ۱۰ ml فلوریدریک اسید و ۲ ml پرکلریک اسید اضافه می‌گردد. کروزه‌ها روی حمام شن قرار داده می‌شوند تا اسیدهای اضافه شده خشک شوند. سپس ۵ ml پرکلریک اسید اضافه می‌شود. پس از خشک شدن، ۵ ml نیتریک اسید اضافه شده و نمونه‌ها تا زمان خشک شدن روی حمام شن قرار می‌گیرند. باقی‌مانده نمونه‌ها در محلول ۱۲ N کلریدریک اسید ۱:۱ هضم و محلول به دست آمده در بالن ژوژه ۲۵ میلی‌لیتری به حجم رسانده می‌شود. صحت اندازه‌گیری‌ها با استفاده از محلول‌های استاندارد کنترل می‌شود. محلول‌های استاندارد قبل از استفاده به صورت تازه تهیه شده و منحنی‌های کالیبراسیون با استفاده از روش رگرسیون خطی رسم می‌گردد. غلظت عناصر در نمونه‌های تهی باید پایین‌تر از حد آشکارسازی دستگاه (جدول ۴-۳) باشد. برای اندازه‌گیری دقت آزمایش، غلظت هر عنصر سه مرتبه اندازه‌گیری می‌شود و میانگین نتایج گزارش می‌گردد. در این پژوهش نمونه‌ها برای

۳۸ عنصر مورد آنالیز قرار گرفته و با توجه به زمین‌شناسی منطقه، پتانسیل آلاینده‌های کوره‌های ذوب مس، عناصر نقره، آرسنیک، کادمیم، مس، آهن، منگنز، مولیبدن، سرب، گوگرد، آنتیموان و روی برای تجزیه و تحلیل انتخاب شد. به منظور تعیین منشأ احتمالی این فلزات غلظت عناصر آلومینیم، لیتیم و اسکاندیم نیز در نمونه‌های خاک مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۶- ارزیابی کمی شدت آلودگی خاک

به منظور تعیین منشأ و توزیع زمین‌شیمیایی عناصر در محیط می‌توان از شاخص‌های آلودگی و روش‌های آماری استفاده نمود. ضریب غنی‌شدگی^۱ (EF)، ضریب زمین انباشت^۲ (I_{geo})، ضریب آلودگی^۳ (CF)، و ضریب بار آلودگی^۴ (PLI) از رایج‌ترین شاخص‌هایی هستند که می‌توان آن‌ها را برای ارزیابی شدت آلودگی مورد استفاده قرار داد.

۳-۶-۱- ضریب غنی‌شدگی

یکی از روش‌های مرسوم برای برآورد شدت آلودگی خاک (طبیعی یا انسان‌زاد)، محاسبه ضریب غنی‌شدگی است (Hu et al., 2010). به منظور تعیین ضریب غنی‌شدگی در یک نمونه خاک، غلظت هر عنصر نسبت به یک عنصر مبنا بهنجار می‌شود و سپس ضریب غنی‌شدگی با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$EF = \left[\frac{(M/R)_{\text{sample}}}{(M'/R')_{\text{background}}} \right] \quad \text{رابطه (۳-۹)}$$

در رابطه فوق EF ضریب غنی‌شدگی، M غلظت عنصر مورد بررسی، R غلظت عنصر مبنا در نمونه، M' غلظت عنصر در نمونه مرجع و R' غلظت عنصر مبنا در نمونه مرجع می‌باشد (Eby, 2004). عنصر

^۱ Enrichment Factor .

^۲ Geo accumulation Index .

^۳ Contamination Factor .

^۴ Pollution Load Index .

مبنا عنصری است که تغییرات اندکی در محیط داشته و غلظت آن در محیط متأثر از عوامل انسان‌زاد نباشد (Zoller et al., 1974) به نقل از گراوند، (۱۳۸۹). آلومینیم، ایتیریم، تیتانیم، اسکاندیم و زیرکنیم عناصری هستند که عنصر مبنا در نظر گرفته می‌شوند (Khorasanipour and Aftabi, 2011). در این مطالعه آلومینیم به عنوان عنصر مبنا انتخاب شد، زیرا مطالعه توزیع عناصر نشان می‌دهد که غلظت این عنصر تغییرات اندکی در نمونه‌های خاک دارد (توزیع آن نرمال است)، همچنین تحت تأثیر عوامل انسان‌زاد (یعنی فعالیت کوره ذوب مس) آلومینیم وارد محیط نمی‌شود. معمولاً از ترکیب پوسته بالایی، میانگین پوسته و یا از ترکیب خاک‌های غیرآلوده (جهانی و محلی) به عنوان نمونه مرجع استفاده می‌شود. در این مطالعه ترکیب پوسته بالایی (Taylor and Mc Lenan, 1995) به عنوان نمونه مرجع در نظر گرفته شد، زیرا کانسارهای مس-مولیبدن پورفیری عمدتاً در محیط‌های نزدیک به سطح رخنمون می‌یابند و ترکیب خاک در محدوده مورد مطالعه، احتمالاً متأثر از کانه‌زایی مس-مولیبدن زون ارومیه-دختر می‌باشد.

۳-۶-۲- ضریب زمین انباشت

به منظور تعیین شدت آلودگی یک فلز در خاک می‌توان از ضریب زمین انباشت که توسط مولر (Muller, 1969) پیشنهاد شده، استفاده کرد. این شاخص با علامت I_{geo} نشان داده شده و از طریق رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5B_n} \right] \quad \text{رابطه (۳-۱۰)}$$

که در آن، I_{geo} ضریب زمین انباشت، C_n غلظت فلز در خاک و B_n غلظت زمینه فلز مورد نظر (میانگین پوسته بالایی) است. ضریب ۱/۵ نیز برای تصحیح تأثیر لیتولوژی است که ناشی از تغییرات سنگ‌شناسی در مواد تشکیل دهنده خاک می‌باشد (Seshan, 2010, Karimi Nezhad et al., 2011)

(Luoping et al 2007). مولر بر اساس ضریب زمین انباشت، خاک‌ها را از نظر آلودگی به شش گروه تقسیم بندی نموده است (جدول ۳-۱).

جدول ۳-۱- مقادیر ضریب زمین انباشت مورد استفاده در تعیین آلودگی خاک (Muller, 1969)

شدت آلودگی	درجه آلودگی (I_{geo} Class)	شاخص زمین انباشتگی (I_{geo})
غیر آلوده	۰	≤ 0
غیر آلوده تا کمی آلوده	۱	۰ - ۱
کمی آلوده	۲	۱ - ۲
کمی آلوده تا بسیار آلوده	۳	۲ - ۳
بسیار آلوده	۴	۳ - ۴
بسیار آلوده تا به شدت آلوده	۵	۴ - ۵
به شدت آلوده	۶	> 5

۳-۶-۳- ضریب آلودگی و ضریب بار آلودگی

هاکسون برای بیان وضعیت آلودگی محیط ضریب آلودگی را معرفی کرده است (Hakanson, 1980) که ضریب از طریق رابطه زیر به دست می‌آید:

$$CF = \frac{C_0}{C_n} \quad \text{رابطه (۳-۱۱)}$$

در این رابطه CF ضریب آلودگی، C_0 ، غلظت عنصر در خاک و C_n غلظت همان عنصر در ماده مرجع (میانگین پوسته بالایی) می‌باشد. جدول (۳-۲) رده بندی هاکنسون را بر مبنای مقدار ضریب آلودگی نشان می‌دهد.

جدول ۳-۲- توصیف مقادیر ضریب آلودگی (Hakanson, 1980 cited in Dantu, 2009).

مقدار CF	$CF \leq 1$	$1 < CF < 3$	$3 \leq CF < 6$	$6 \leq CF$
شدت آلودگی	آلودگی اندک	آلودگی متوسط	آلودگی قابل توجه	آلودگی بسیار زیاد

برای ارزیابی درجه آلودگی فلزی در هر نقطه از ضریب بار آلودگی استفاده می‌شود که به شکل زیر محاسبه می‌شود (Thomilson et al., 1980 cited in Candeias et al., 2011):

$$PLI = (CF_1 + CF_2 + \dots + CF_n)^{\frac{1}{n}}$$

رابطه (۳-۱۲)

که در این رابطه n تعداد عناصری مورد بررسی و CF ضریب آلودگی می‌باشد که در بالا شرح داده شد. PLI راه حلی نسبی برای ارزیابی کیفیت خاک در یک منطقه می‌باشد. طبق روش تامپلسون ضریب بار آلودگی کمتر از یک، نشان دهنده عدم آلودگی، ضریب بار آلودگی برابر یک نشان دهنده آستانه آلودگی و ضریب بار آلودگی بیشتر از یک نشان دهنده آلودگی خاک می‌باشد (Thomilson et al., 1980).

۳-۷- استخراج ترتیبی عناصر در نمونه‌های خاک

با آن‌که اندازه‌گیری غلظت کل عناصر در خاک می‌تواند ابزار مناسبی برای تعیین شدت آلودگی باشد، ولی اطلاعاتی در مورد دسترس‌پذیری و تحرک عناصر در اختیار نمی‌گذارد. در یک ارزیابی دقیق زیست‌محیطی باید علاوه بر اندازه‌گیری غلظت کل فلزات در محیط، محتوای زیست‌دسترس پذیر آن‌ها و یا به طور کلی گونه‌سازی فلزات نیز مورد بررسی قرار گیرد تا از این راه اثر آلاینده‌ها بر بخش‌های مختلف محیط و احتمال انتقال یا تحرک آن‌ها پیش‌بینی شود (قشلاقی، ۱۳۸۸). برای تعیین تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر می‌توان از آنالیز استخراج ترتیبی^۱ استفاده نمود (Pelfrene et al., 2011). همراهی عناصر بالقوه سمّی با فازهای مختلف استخراج شده در این آنالیز، میزان تحرک، زیست‌دسترس‌پذیری و سمّیت آن‌ها را مشخص می‌کند (Hu Li et al., 2011).

در این پژوهش از روش ۵ مرحله‌ای تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979) برای تعیین گونه‌سازی عناصر در ۶ نمونه از خاک‌های مورد مطالعه استفاده شد (شکل ۳-۱) (نمونه خاک‌های سطحی شماره ۱، ۳، ۵، ۶ و ۱۱ و نمونه خاک عمقی شماره ۱). لازم به ذکر است که آنالیز استخراج ترتیبی بر روی

^۱ Sequential Extraction .

کسر سیلت و رس (به دلیل غلظت‌های بالای عناصر) نمونه‌های مورد مطالعه انجام شد. انحلال‌پذیری و زیست دسترس‌پذیری فازهای پنج‌گانه استخراج ترتیبی به صورت زیر تغییر می‌کند:

تبادل پذیر < متصل به کربنات < متصل به اکسیدهای آهن و منگنز < متصل به مواد آلی و سولفید < باقی‌مانده (Li et al., 2009). کلیه مراحل این روش در آزمایشگاه زمین‌شناسی زیست‌محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود صورت گرفت. در جدول ۳-۳ روش آنالیز استخراج ترتیبی ارائه شده است.

جدول ۳-۳- روش آنالیز استخراج ترتیبی در نمونه خاک‌های مورد مطالعه

فاز جامد	روش استخراج	توضیحات
تبادل پذیر	یک گرم خاک به مدت یک ساعت با ۸ میلی‌لیتر از محلول ۱ مولار منیزیم کلرید ($MgCl_2$) با pH ۷ (یا محلول سدیم استات ۱ مولار با pH ۸/۲)، روی شیکر قرار می‌گیرد.	عناصر قرار گرفته در این فاز بیشترین تحرک و زیست دسترس‌پذیری را دارند (Pelfrene et al., 2011). این عناصر به دلیل پیوند الکترواستاتیکی ضعیف به آسانی در اثر جایگزینی با کاتیون‌هایی از قبیل پتاسیم، کلسیم، منیزیم و NH_4 در محیط آزاد می‌شوند (Rao et al., 2008).
متصل به فاز کربنات	باقی‌مانده از مرحله ۱، به مدت ۵ ساعت با ۸ میلی‌لیتر محلول سدیم استات (NaOAc) ۱ مولار که pH آن توسط استیک اسید (HOAc) در ۵ تنظیم شده، روی شیکر قرار می‌گیرد. در این مرحله باید pH مرتباً چک شود و اگر مقدار آن به دلیل بافرشدن کربنات نمونه بیش از ۵ شود، استیک اسید اضافه شده تا pH به ۵ برسد.	پتانسیل تحرک عناصر موجود در این فاز به تغییرات pH وابسته است که می‌تواند باعث از بین رفتن پیوند ضعیف عناصر متصل به این فاز شود (Kaplan et al., 2011). زمانی که مقدار مواد آلی یا اکسیدهای آهن و منگنز در سیستم اندک باشد این فاز اهمیت فراوانی پیدا می‌کند (Rao et al., 2008).

ادامه جدول ۳-۳- روش آنالیز استخراج ترتیبی در نمونه خاک‌های مورد مطالعه

متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (فازهای کاهش پذیر)	باقی‌مانده از مرحله ۲ با ۲۰ میلی‌لیتر از محلول $NH_2OH.HCl$ ۰/۰۴ مولار در HOAc ۲۵ درصد، در دمای $3 \pm 96^\circ C$ قرار می‌گیرد تا عناصر متصل به اکسیدهای آهن و منگنز استخراج شود. نمونه‌ها گاهی اوقات توسط همزن شیشه‌ای مخلوط می‌شوند.	عناصر بالقوه سمی قرار گرفته در فاز تبادل‌پذیر با گذشت زمان با پیوند قوی جذب اکسی هیدروکسیدهای آهن و منگنز می‌شوند و به طور فزاینده از تحرک آن‌ها کاسته می‌شود (Rao et al., 2008).
متصل به ماده آلی و سولفید (فاز)	برای استخراج این فاز، سه مرحله باید انجام شود. در مرحله اول ۳ میلی‌لیتر از HNO_3 ۰/۰۲ مولار و ۵ میلی‌لیتر از H_2O_2 ۳۰٪ که pH آن با HNO_3 در ۲ تنظیم شده، به باقی‌مانده مرحله ۳ اضافه می‌شود و مخلوط برای ۲ ساعت در دمای 2 ± 85 درجه سانتی‌گراد	عناصر قرار گرفته در این فاز تحرک و زیست دسترس‌پذیری چندانی ندارند. عناصر بالقوه سمی متصل به سولفیدها نیز در این بخش استخراج می‌شوند. به طور کلی عناصر استخراج شده در چهار فاز

<p>اول با تغییر در شرایط زمین‌شیمیایی یا تغییر در مقدار اکسیژن متحرک می‌شوند (Kaplan et al., 2011).</p>	<p>اکسایش - پذیر)</p> <p>حرارت داده شد و گاهی اوقات توسط همزن شیشه‌ای مخلوط می‌گردد. در مرحله دوم ۳ میلی‌لیتر از H_2O_2 ۳۰٪ که pH آن با HNO_3 در ۲ تنظیم شده اضافه می‌شود و نمونه دوباره برای ۳ ساعت در دمای 2 ± 85 درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد و گاهی اوقات توسط همزن شیشه‌ای آمیخته می‌شود. در مرحله سوم، پس از سرد شدن نمونه ۵ میلی‌لیتر آمونیم استات $3/2$ مولار در HNO_3 (V/V) ۲۰٪ اضافه شده و نمونه توسط آب مقطر دو بار تقطیر به ۲۰ میلی‌لیتر رقیق می‌شود و برای ۳۰ دقیقه، به طور پیوسته توسط شیکر مخلوط می‌گردد. اضافه کردن آمونیم استات به منظور جلوگیری از جذب سطحی فلزات استخراج شده روی رسوب اکسید شده صورت می‌گیرد.</p>
<p>عناصر بالقوه سمی استخراج شده در این بخش در شبکه بلوری کانی‌ها قرار دارند و نسبتاً نامتحرک و غیر فعالند.</p>	<p>باقی‌مانده</p> <p>برای استخراج عناصر از کسر باقی‌مانده، روشی ۴ مرحله‌ای انجام می‌شود: در نخستین مرحله، باقی‌مانده از مرحله ۴ به کروزه پلاتینی منتقل شده و مخلوطی ۵:۱ از $HF-HClO_4$ (۱۰ میلی‌لیتر از HF و ۲ میلی‌لیتر از $HClO_4$) به آن اضافه می‌شود. نمونه‌ها تا حد خشک شدن روی حمام شن قرار می‌گیرند. در مرحله دوم، ۱ میلی‌لیتر از $HClO_4$ و ۱۰ میلی‌لیتر از HF اضافه شده و دوباره تا نزدیک خشک شدن تبخیر می‌شوند. در مرحله سوم ۱ میلی‌لیتر از $HClO_4$ به نمونه‌ها اضافه شده و نمونه تا زمان ظاهر شدن رسوب سفید رنگ تبخیر می‌شود. در مرحله پایانی، به رسوب سفید HCl ۱۲N اضافه شده و نمونه حل می‌گردد. سپس محلول به‌دست آمده به حجم ۲۵ میلی‌لیتر رسانده می‌شود.</p>

بعد از هر مرحله استخراج، نمونه به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ می‌شود. محلول شفاف روی نمونه با پیپت جدا و حجم آن ثبت می‌شود. نمونه جامد با ۸ میلی‌لیتر آب مقطر یون زدوده شسته شده و دوباره به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ می‌شود. آب شستشو دور ریخته می‌شود و محلول به‌دست آمده با کاغذ ۰/۴۵ صافی میکرومتر فیلتر می‌گردد. به منظور بررسی صحت و تکرارپذیری نتایج آنالیز استخراج ترتیبی در نمونه‌های خاک درصد بازیافت با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{Recovery}(\%) = \frac{[c_{f1} + c_{f2} + c_{f3} + c_{f4} + c_{f5}]}{c_{\text{total}}} \times 100$$

رابطه (۳-۱۳)

که در آن C_f غلظت عنصر مورد نظر در هر فاز و C_{total} غلظت کل اندازه‌گیری شده برای هر عنصر می‌باشد. درصد بازیافت در محدوده ۷۵ تا ۱۲۵ درصد نشان دهنده تطابق قابل قبول بین غلظت کل عناصر با مجموع ۵ فاز استخراج شده به وسیله آنالیز استخراج ترتیبی دارد (Burt et al., 2003).

۳-۷-۱- ضریب تحرک^۱ (MF) عناصر بالقوه سمّی و کد ارزیابی خطر^۲ (RAC)

برای ارزیابی تحرک عناصر بالقوه سمّی در محیط از شاخصی نسبی به نام ضریب تحرک استفاده می‌شود که از نسبت مجموع فازهای تبادل‌پذیر و متصل به کربنات به مجموع پنج فاز به‌دست می‌آید (Forghani et al., 2009). عناصری که در فاز سوم استخراج می‌شوند نسبتاً تحرک کمتری از فازهای اول و دوم دارند (Khorasanipour and Aftabi, 2011). رابطه زیر نحوه محاسبه تحرک عناصر بالقوه سمّی را نشان می‌دهد:

رابطه (۳-۱۴):

$$MF = (F1+F2)/(F1+F2+F3+F4+F5) \times 100$$

برای ارزیابی صحیح خطرات مرتبط با حضور عناصر بالقوه سمّی در محیط زیست از معیار کد ارزیابی خطر استفاده می‌شود (Katip et al., 2012). براساس این معیار، اگر مقدار عنصر بالقوه سمّی موجود در نمونه خاک در فاز تبادل‌پذیر و کربناته کمتر از ۱٪ مقدار کل آن عنصر باشد، در این صورت عنصر مذکور برای محیط زیست خطری نخواهد داشت. از طرفی اگر در یک نمونه خاک بیش از ۵۰٪ عنصر بالقوه سمّی در فاز تبادل‌پذیر و متصل به کربنات حضور داشته باشد، این خاک به عنوان خاک با خطر زیست‌محیطی بالا برای زیست بوم خشکی در نظر گرفته می‌شود، زیرا در این شرایط عناصر سمّی می‌توانند به آسانی وارد زنجیره غذایی شوند. جدول (۳-۴) رده‌بندی خاک‌ها بر اساس کد ارزیابی خطر را نشان می‌دهد.

^۱ Mobility Factor

^۲ Risk Assessment Code

جدول ۳-۴- رده‌بندی خاک‌ها بر اساس کد ارزیابی خطر

کد ارزیابی خطر (RAC)	مجموع درصد غلظت در فاز تبادل پذیر + فاز متصل به کربنات
بدون خطر	< ۱
خطر کم	۱-۱۰
خطر متوسط	۱۱-۳۰
خطر بالا	۳۱-۵۰
خطر خیلی بالا	۵۰ >

۳-۸- تحلیل آماری داده‌ها

آنالیز آماری داده‌ها ابزاری قدرتمند در پایش خواص خاک است و در تفسیر داده‌های زیست‌محیطی کمک شایانی می‌کند (Candeias et al., 2011). در این پژوهش از نرم افزار SPSS17 برای بررسی آماری داده‌های غلظت کل عناصر در نمونه‌های خاک استفاده شد و با استفاده از داده‌های آمار توصیفی و رسم منحنی‌های توزیع، عنصر مناسب برای بهنجار کردن داده‌های زمین‌شیمیایی تعیین شد. همچنین از روش‌های آماری چند متغیره شامل ضریب همبستگی^۱، تحلیل خوشه‌ای^۲ و تحلیل مؤلفه اصلی^۳ به منظور تقسیم‌بندی و تحلیل داده‌ها استفاده شد. توسط این روش‌ها می‌توان منشأ آلاینده‌ها و عوامل مؤثر بر توزیع و پراکندگی آن‌ها در سیستم خاک را مورد بررسی قرار داد.

۳-۹- ترسیم نقشه‌های توزیع مکانی عناصر بالقوه سمّی با استفاده از روش‌های

زمین آماری

^۱ Correlation Coefficient .

^۲ Analysis Cluster .

^۳ Principle Component Analysis .

در ارزیابی‌های زیست‌محیطی نمی‌توان از تمام نقاط یک محیط نمونه‌برداری کرد و در واقع بسیاری از قسمت‌های یک محیط بدون نمونه‌برداری باقی می‌ماند. با استفاده از روش‌های زمین‌آماری می‌توان از داده‌های یک متغیر در مختصات معلوم استفاده نمود و مقدار همان متغیر را در نقطه‌ای با مختصات معلوم دیگر تخمین زد (حسنی پاک، ۱۳۸۹). این عمل درون‌یابی نامیده می‌شود. روش‌های درون‌یابی کلاسیک شامل معکوس فاصله وزنی و اسپلاین هستند که به طور رایجی برای آنالیز تغییرپذیری مکانی خصوصیات خاک استفاده شده‌اند (Laslett, 1987). این روش‌ها سریع و آسان می‌باشند اما به دلیل در نظر نگرفتن موقعیت، آرایش مکانی و همبستگی بین داده‌ها از دقت خوبی برخوردار نیستند و مزیت‌های آماری کریجینگ^۱ را ندارند (Imperato et al., 2003)، لذا استفاده از روش‌های زمین‌آمار (مثل کریجینگ معمولی و گسسته) در مقایسه با روش‌های آمار کلاسیک، علیرغم پیچیدگی این روش‌ها به دلیل در نظر گرفتن همبستگی و ساختار مکانی داده‌ها از اهمیت و توانایی زیادی در درون‌یابی داده‌ها برخوردار هستند. در این روش‌ها برای تخمین مقادیر در نقاط نمونه‌برداری نشده، وزن‌هایی به مقادیر نمونه‌برداری شده اطراف نسبت داده می‌شود (Isaaks and Srivastava, 1989). روش‌های کریجینگ، علاوه بر مقدار کمیت تخمین زده شده، مقدار خطای وابسته به هر تخمین را نیز در اختیار می‌گذارد، بنابراین می‌توان به توزیع خطا دست یافت.

در روش کریجینگ هر بار یکی از نقاط با داده معلوم حذف شده و سپس مقدار آن داده به روش کریجینگ تخمین زده می‌شود. تخمین‌گر کریجینگ یک تخمین‌گر خطی است که به شکل زیر تعریف می‌شود (Lamorey and Jacobson, 1995):

رابطه (۳-۱۵)

$$Z_0 = \sum_{i=1}^N w_i z_i(x)$$

^۱ kriging .

که در آن N تعداد داده‌ها، $Z_i(x)$ مقدار اندازه‌گیری شده در نقطه‌ای با موقعیت (x) و W_i ضرایب کریجینگ می‌باشد. روش کریجینگ گسسته، تخمینگر غیرخطی است که در شرایطی که توزیع داده‌ها پیچیده و برازش آن‌ها توسط توزیع‌های معمول آماری دشوار باشد، به کار گرفته می‌شود. در این روش‌ها به منظور انجام درون‌یابی از سمی‌واریوگرام استفاده می‌شود که نشان‌دهنده درجه وابستگی مکانی متغیرهای اندازه‌گیری شده در خاک می‌باشد. سمی‌واریانس، واریانس بین نقاط جدا از هم را به عنوان تابعی از فاصله جدا کننده آنها رسم می‌کند (Isaaks and Srivastava, 1989). سمی-واریانس، به عنوان نصف متوسط مربع فواصل بین اجزاء زوج داده به صورت زیر محاسبه می‌شود (حسنی پاک، ۱۳۸۹):

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2$$

که در آن $N(h)$ تعداد زوج داده جدا شده نسبت به فاصله h مقدار اندازه‌گیری شده برای مشخصه خاک، x موقعیت نمونه‌های خاک و $\gamma(h)$ سمی‌واریانس می‌باشند. قبل از ترسیم نقشه‌ها به روش‌های مختلف کریجینگ، باید مقدار خطای هر روش محاسبه شود تا در نهایت بهترین روش برای ترسیم نقشه توزیع مکانی عناصر انتخاب گردد. یکی از روش‌های رایج برای مقایسه نتایج حاصل از درون‌یابی به روش‌های متفاوت و برآورد خطا، روش ارزیابی متوالی است. این روش بر اساس تکرار مراحل زیر انجام می‌پذیرد:

الف) حذف یک نقطه معلوم از مجموع داده‌ها

ب) به کارگیری نقاط باقی‌مانده برای تخمین مقدار نقطه حذف شده

ج) محاسبه خطای برآورد

د) تکرار مراحل فوق برای تمامی نقاط معلوم

اختلاف بین مقادیر اندازه‌گیری شده (تجربی) و مقادیر تخمین زده شده به روش کریجینگ در همان نقاط به نام خطای جک نایف معرفی می‌شود (حسنی پاک، ۱۳۸۹). این خطا با استفاده از روش ارزیابی متوالی و با استفاده از مشخصه‌های آماری MBE (میانگین اریبی خطا) به دست می‌آید.

بنابراین می‌توان نوشت:

$$MBE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (z_i - z_i^*) = 0$$

رابطه (۱-۴):

سایر آماره‌های تشخیصی این روش شامل خطای مجذور میانگین (RMS) و مقدار استاندارد شده آن (RMSS) است که به صورت زیر قابل محاسبه می‌باشد (Lamorey and Jacobson, 1995):

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (z_i - z_i^*)^2}$$

رابطه (۲-۴):

$$RMSS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(z_i - z_i^*)^2}{S}} = 1$$

رابطه (۳-۴):

در اینجا n تعداد نقاط، Z_i مقدار تخمین زده شده و Z_i^* مقدار اندازه‌گیری شده برای نقطه معین i و S واریانس خطا است. بهترین برآورد باید کمترین RMS را داشته باشد و همچنین RMSS باید به ۱ و MBE باید به صفر نزدیکتر باشد. اگر RMSS برابر ۱ باشد به این معنی است که RMS برابر S است. پس از انجام آزمون‌های فوق برای پهنه‌بندی آلودگی خاک در محدوده مورد مطالعه برای روش‌های گوناگون میان‌یابی کریجینگ معمولی و گسسته (با سمی واریوگرام‌های خطی، دایره‌ای، کره‌ای، گوسین و نمایی)، نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که از بین روش‌های ذکر شده، روش‌های کریجینگ با سمی واریوگرام‌های دایره‌ای برای میان‌یابی و در نهایت پهنه‌بندی آلودگی خاک مناسب‌ترین روش‌ها هستند. از میان روش‌های کریجینگ معمولی و گسسته نیز بهترین روش با کمترین میزان خطا برای هر عنصر انتخاب گردید و در نهایت با استفاده از آن نقشه توزیع مکانی عناصر بالقوه سمی ترسیم شد که این نقشه‌ها در فصل بعد آورده شده است.

فصل چهارم

ارزیابی آلودگی خاک و زمین‌شیمی زیست‌محیطی عناصر بالقوه سمّی

۴-۱- مقدمه

در این فصل، به بررسی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک (pH، درصد مواد آلی، درصد کربنات، CEC و دانه‌بندی)، روابط همبستگی بین عناصر مورد بررسی (نقره، آلومینیم، آرسنیک، کادمیم، مس، آهن، منگنز، مولیبدن، لیتیم، سرب، گوگرد، آنتیموان، اسکاندیم و روی) با یکدیگر و با پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک و بررسی وضعیت آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمّی پرداخته می‌شود. برای تعیین کمی شدت آلودگی از مقایسه غلظت‌های عناصر با استانداردهای جهانی مختلف، ضریب

غنی‌شدگی، ضریب زمین انباشت، ضریب آلودگی و ضریب بار آلودگی استفاده گردید. در نهایت برای تعیین منشأ عناصر از تغییرات غلظت قائم (تغییرات غلظت در نیم‌رخ خاک) و افقی (تغییرات غلظت با افزایش فاصله از منبع احتمالی آلودگی یا کوره ذوب) عناصر در نمونه‌های خاک، نتایج حاصل از آنالیز استخراج ترتیبی و نتایج حاصل از روش‌های آماری چند متغیره (ضریب همبستگی، تحلیل مؤلفه اصلی و آنالیز خوشه‌ای) استفاده شد. سپس با استفاده از روش‌های زمین‌آماري کریجینگ، نقشه‌های تغییرات مکانی غلظت عناصر بالقوه سمی تهیه شد.

۴-۲- بررسی پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک

در جدول (۴-۱) خواص فیزیکوشیمیایی خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد ارائه شده است.

جدول ۴-۱- پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک

شماره ایستگاه	pH	ظرفیت تبادل کاتیونی (meq/100gr)	کربنات (%)	ماده آلی (%)	ماسه (%)	سیلت (%)	رس (%)
S1	۸/۱	۱/۲	۶/۹	۰/۴	۹۵	۲	۳
D1	۸/۵	۲/۲	۶/۰	۰/۳	۹۴	۳	۳
S2	۸/۴	۲/۵	۶/۰	۰/۳	۹۴	۳	۳
S3	۸/۴	۳/۰	۵/۰	۰/۴	۹۲	۵	۳

ادامه جدول ۴-۱- پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک

شماره ایستگاه	pH	ظرفیت تبادل کاتیونی (meq/100gr)	کربنات (%)	ماده آلی (%)	ماسه (%)	سیلت (%)	رس (%)
S4	۸/۶	۲/۷	۲/۵	۰/۴	۹۷	۱	۲
S5	۸/۷	۲/۴	۱۰/۵	۰/۳	۹۵	۲	۳
D5	۸/۸	۳/۰	۱۷/۹	۰/۳	۹۶	۲	۲
S6	۸/۳	۱/۳	۹/۰	۰/۳	۹۵	۳	۲
S7	۸/۷	۱/۵	۵/۵	۰/۴	۹۶	۱	۳
S8	۸/۷	۱/۳	۵/۲	۰/۵	۹۴	۲	۴

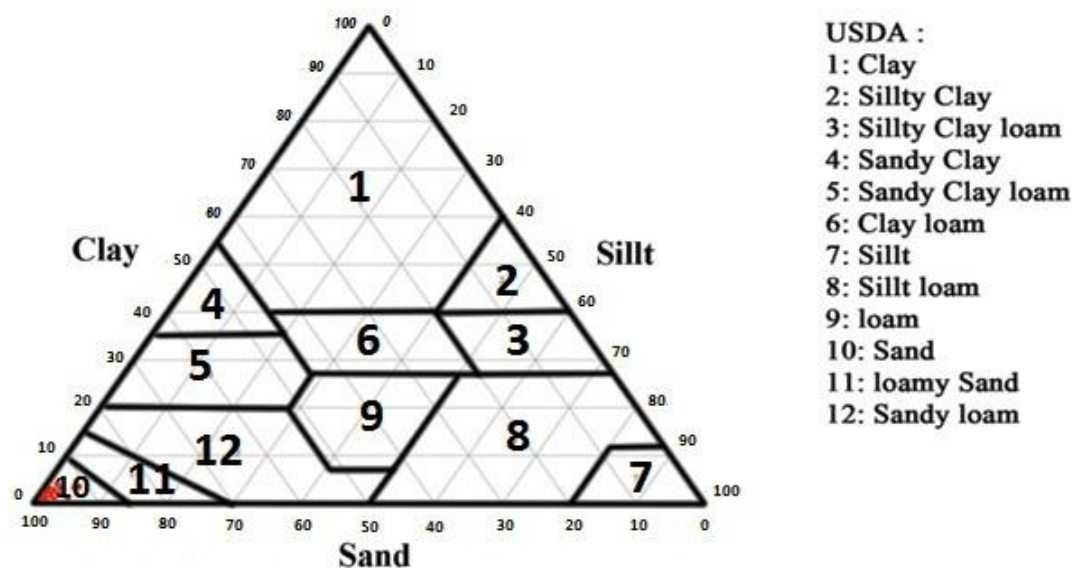
۲	۳	۹۵	۰/۳	۶/۰	۱/۷	۸/۷	S9
۲	۳	۹۵	۰/۴	۴/۰	۱/۹	۸/۷	S10
۱	۲	۹۷	۰/۱	۴/۰	۲/۰	۸/۸	D10
۳	۲	۹۵	۰/۳	۷/۰	۱/۴	۸/۲	S11
۱	۱	۹۸	۰/۳	۲۱/۰	۲/۰	۸/۵	S12
۳	۱	۹۶	۰/۵	۱۷/۴	۲/۵	۸/۵	S13
۲	۳	۹۵	۰/۴	۱۹/۵	۲/۵	۸/۸	D13
۱	۵	۹۴	۰/۳	۷/۰	-	۸/۴	S14
۲	۲	۹۶	۰/۲	۷/۸	-	۸/۸	S15
۵	۲	۹۳	۰/۴	۷/۸	-	۸/۹	S16
۵	۲	۹۳	۰/۳	۸/۰	-	۸/۹	D16
۳	۳	۹۴	۰/۳	۷/۷	-	۸/۸	S17
۰	۲	۹۸	۰/۴	۷/۴	-	۸/۵	S18
۲	۳	۹۵	۰/۵	۷/۲	-	۸/۴	S19
۳	۳	۹۴	۰/۲	۷/۰	-	۸/۵	S20
۱	۲	۹۷	۰/۲	۷/۵	-	۸/۵	S21
۲	۳	۹۵	۰/۳	۹/۰	-	۸/۵	S22
۴	۲	۹۴	۰/۲	۱۱/۰	-	۸/۷	S23
۳	۱	۹۶	۰/۴	۱۰/۰	-	۸/۷	S24

S. نمونه خاک‌های سطحی

D. نمونه خاک‌های عمقی

۴-۲-۱- بافت نمونه‌های خاک

بافت خاک یکی از شاخص‌های مهم تعیین کیفیت خاک می‌باشد. برای طبقه‌بندی خاک از مثلث نام‌گذاری بافت خاک (USDA., 1999)، استفاده می‌شود. با توجه به شکل (۴-۱)، بافت خاک‌های مورد مطالعه عموماً در رده ماسه قرار می‌گیرد. مقدار سیلت و رس نمونه‌ها بسیار پایین و اغلب کمتر از پنج درصد می‌باشد.



شکل ۴-۱- موقعیت قرارگیری نمونه‌های مورد مطالعه بر اساس رده‌بندی بافت خاک (USDA., 1999)

۴-۲-۲- pH نمونه‌های خاک

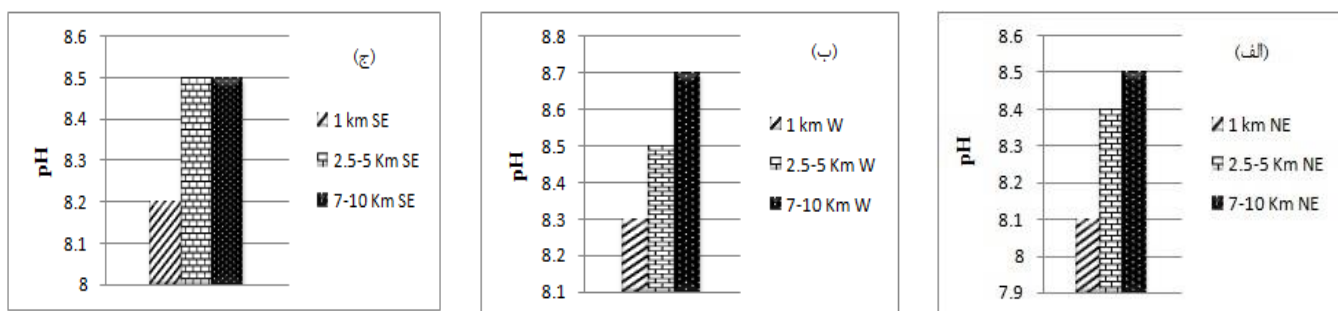
یکی از عوامل مهم تأثیرگذار و کنترل کننده گونه‌های فلزی و تحرک‌پذیری عناصر، pH خاک است (Tijani et al., 2006). به طور کلی، در pH‌های نسبتاً بالا میزان تحرک بیشتر عناصر کاهش می‌یابد (البته تحرک عناصری مثل مولیبدن در شرایط قلیایی بیشتر از شرایط اسیدی است، Baker, 1993). pH نمونه‌های خاک بین ۸/۱ (نمونه S1) تا ۸/۹ (نمونه‌های S16 و D16) متغیر است. جدول (۴-۲) رده‌بندی خاک‌ها را طبق استاندارد سازمان کشاورزی ایالت متحده آمریکا (USDA, 1993) نشان می‌دهد. با توجه به این رده‌بندی، همه نمونه‌های خاک مورد مطالعه در محدوده خاک‌های به طور متوسط قلیایی و بسیار قلیایی قرار می‌گیرند.

شکل (۴-۲) اثر کوره بر تغییر pH، نمونه‌های خاک برداشت شده از سه جهت اصلی (شمال شرق، غرب و جنوب شرق) را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، مقادیر pH خاک با افزایش فاصله از کوره به خصوص در جهت باد غالب (مسیر شمال شرقی) و در مسیر غربی نسبت به کوره، اندکی افزایش می‌یابد. بررسی تغییرات غلظت گوگرد در نمونه‌های خاک نشان می‌دهد که با افزایش فاصله از کوره، غلظت گوگرد کاهش می‌یابد و این تغییر در جهت حداقل باد کمتر محسوس است (شکل ۴-۳).

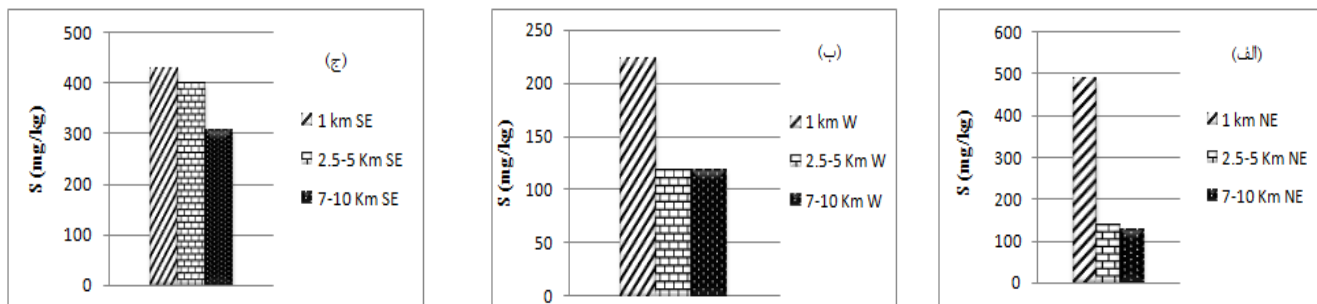
بنابراین فعالیت کوره ذوب (به دلیل انتشار گاز SO_2) احتمالاً باعث افزایش غلظت گوگرد خاک شده که با کاهش نسبی pH خاک‌های مجاور کوره تأیید می‌شود. معمولاً خاک اطراف کوره‌های ذوب مس به دلیل انتشار دی‌اکسید گوگرد و اکسیدهای نیتروژن، pH اسیدی (< 6) دارند (Hu et al., 2006). با این حال به دلیل حضور کربنات در نمونه‌های خاک (به طور میانگین در حدود ۰.۹٪) و نیز گذشت مدت زمان نسبتاً اندک از شروع فعالیت کوره ذوب خاتون‌آباد (حدود ۸ سال)، pH خاک‌های منطقه مورد مطالعه قلیایی است. بدیهی است که با ادامه فعالیت کوره، میزان pH کاهش یافته و احتمالاً شرایط اسیدی بر خاک منطقه حاکم خواهد شد.

جدول ۴-۲- رده‌بندی و توصیف خاک‌ها بر مبنای مقادیر pH (USDA, 1993)

شرح	pH
بی‌نهایت اسیدی	$< 3/5$
به شدت اسیدی	$3/5 - 4/4$
بسیار اسیدی	$4/5 - 5$
اسیدی	$5/1 - 5/5$
به طور متوسط اسیدی	$5/6 - 6$
اندکی اسیدی	$6/1 - 6/5$
خنثی	$6/6 - 7/3$
اندکی قلیایی	$7/4 - 7/8$
به طور متوسط قلیایی	$7/9 - 8/4$
بسیار قلیایی	$8/5 - 9$
بی‌نهایت قلیایی	$> 9/0$

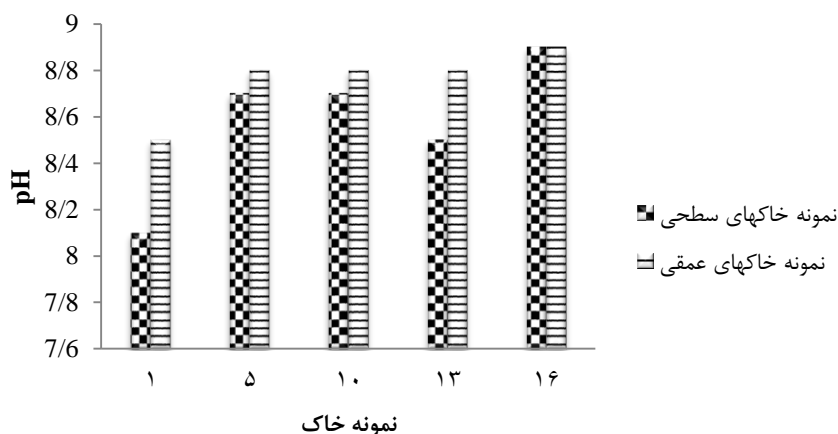


شکل ۴-۲- تغییر مقدار pH خاک در مسیر (الف) شمال شرقی، (ب) غربی و (ج) جنوب شرقی، با افزایش فاصله از کوره



شکل ۳-۴- تغییر مقدار غلظت گوگرد خاک در مسیر (الف) شمال شرق، (ب) غرب و (ج) جنوب شرق، با افزایش فاصله از کوره

شکل ۴-۴ نیز نشان دهنده افزایش مقدار pH با افزایش عمق نمونه‌برداری از خاک است که این افزایش در نمونه شماره ۱ که فاصله اندکی با کوره ذوب دارد آشکارتر است. این موضوع نیز بیانگر تأثیر فعالیت کوره در کاهش pH خاک‌های سطحی می‌باشد.



شکل ۴-۴- تغییر مقدار pH در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی

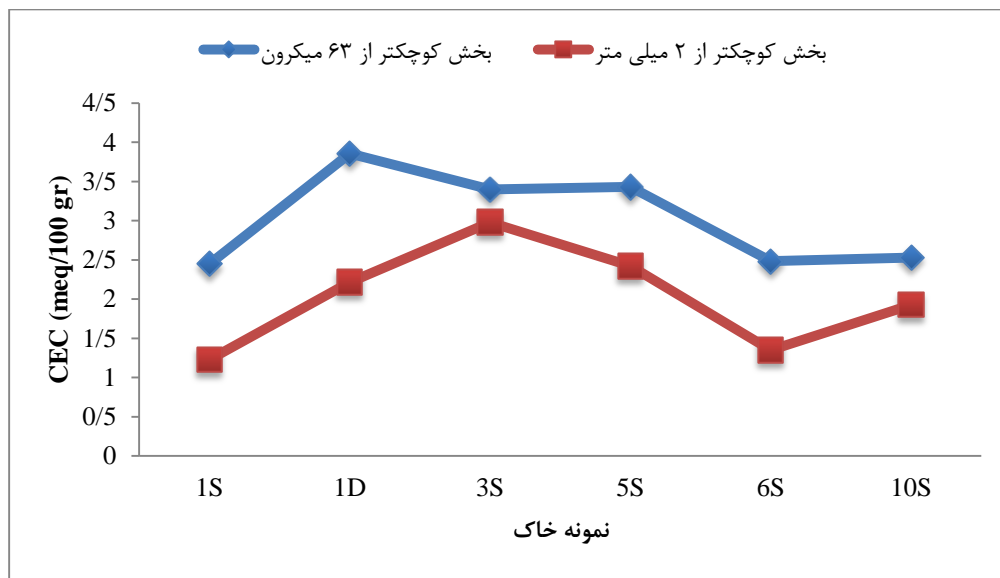
۳-۲-۴- مقدار مواد آلی نمونه‌های خاک

مقدار ماده آلی خاک بیانگر میزان پوشش گیاهی و فعالیت‌های کشاورزی یک منطقه می‌باشد. مواد آلی می‌توانند با فراهم آوردن سطوح جذب فراوان باعث کاهش تحرک عناصر بالقوه سمی گردند (Kabata pendias, 2011). مقدار مواد آلی در نمونه خاک‌های مورد مطالعه بین ۰/۵ - ۰/۳ درصد متغیر است. بنابراین خاک‌های مورد مطالعه از مواد آلی فقیر هستند، که این امر احتمالاً ناشی از پوشش گیاهی بسیار ضعیف و خشک بودن منطقه می‌باشد.

۴-۲-۴- ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نمونه‌های خاک

مقدار CEC نمونه خاک‌های مورد مطالعه از $1/2$ (meq/100gr) تا ۳ (meq/100gr) تغییر می‌کند (جدول ۱-۴). مقادیر ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه خاک‌های مورد مطالعه اندک است که با توجه به درصد پایین مواد آلی و رس در نمونه‌ها قابل توجیه است.

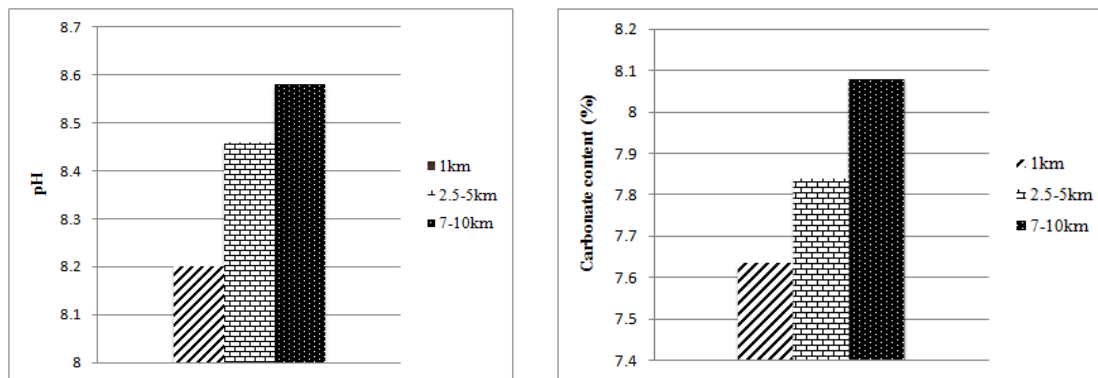
مقایسه CEC بخش کوچکتر از ۶۳ میکرون خاک‌ها با بخش کوچکتر از ۲ میلی‌متر نشانگر بالاتر بودن مقدار این پارامتر در کسر سیلت و رس نمونه‌های مورد مطالعه است (شکل ۴-۵).



شکل ۴-۵- مقایسه مقادیر ظرفیت تبادل کاتیونی در دو کسر کوچکتر از ۲ میلی‌متر و کوچکتر از ۶۳ میکرون

۴-۲-۵- مقدار کربنات نمونه‌های خاک

با توجه به جدول (۱-۴) درصد کربنات نمونه خاک‌های مورد مطالعه بین ۲۱-۲/۵ درصد متغیر است. شکل (۴-۶) نشان می‌دهد که روند تغییر درصد کربنات و مقدار pH نمونه‌ها، مشابه است. با توجه به این شکل و شکل (۴-۲) می‌توان نتیجه‌گیری کرد که pH خاک‌های منطقه تحت تأثیر هر دو عامل درصد کربنات و غلظت گوگرد در نمونه‌های خاک قرار دارد.



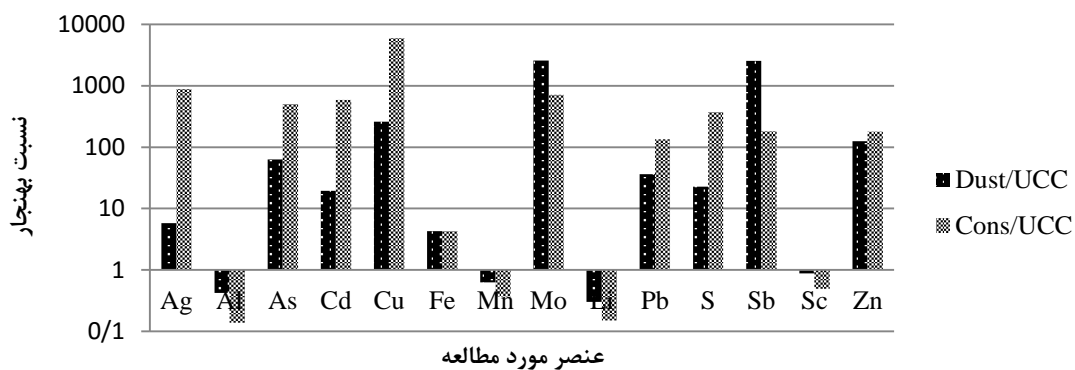
شکل ۴-۶- تغییر مقدار میانگین pH و درصد کربنات نمونه‌های خاک در مسیرهای مختلف (میانگین سه جهت اصلی نمونه‌برداری) و با افزایش فاصله از کوره ذوب مس خاتون‌آباد

۳-۴- بررسی غلظت کل عناصر در نمونه‌های خاک

غلظت کل ۱۴ عنصر مورد مطالعه با توجه به فاصله و موقعیت آن‌ها نسبت به کوره ذوب مس خاتون‌آباد (شکل ۳-۱)، در جدول (۳-۴) گزارش شده است. دلایل انتخاب این عناصر شامل موارد زیر است:

۱- با توجه به گسترش هاله‌های دگرسانی ذخایر مس پورفیری و نزدیکی کارخانه ذوب به ذخیره معدن میدوک (۳۵ کیلومتری شمال غرب کوره) و معدن سرچشمه (۳۰ کیلومتری جنوب شرق کوره)، عناصری که به عنوان مجموعه‌های ژئوشیمیایی مرتبط با هاله‌های دگرسانی ذخایر مس پورفیری هستند، شامل آنتیموان، آرسنیک، روی، سرب، نقره، مولیبدن و مس، (حسنی‌پاک، ۱۳۷۹) انتخاب شدند.

۲- با توجه به ترکیب کنسانتره (خوراک ورودی به کارخانه)، غبار خروجی از کوره (شکل ۴-۷) و همچنین با توجه به پتانسیل آلودگی کوره‌های ذوب مس، عناصر نقره، آرسنیک، کادمیم، مس، مولیبدن، سرب، گوگرد، آنتیموان و روی انتخاب شدند.



شکل ۴-۷- نسبت بهنجار کردن غلظت عناصر مورد مطالعه در غبار (Dust) و کنسانتره (Cons) نسبت به میانگین پوسته بالایی (UCC)

۳- از برخی عناصر با منشأ عمدتاً زمین‌زاد (مانند آلومینیم، لیتیم و اسکاندیم) برای تعیین منشأ سایر عناصر استفاده شد.

۴- با توجه به نقش اکسیدهای آهن و منگنز در نگهداشت عناصر بالقوه سمی این عناصر نیز انتخاب شدند. در نتیجه عناصر مورد بررسی عبارتند از :

نقره، آلومینیم، آرسنیک، کادمیم، مس، آهن، منگنز، مولیبدن، لیتیم، سرب، گوگرد، آنتیموان، اسکاندیم و روی.

جدول ۴-۳- غلظت کل عناصر مورد مطالعه در نمونه خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد بر حسب (mg/kg)

شماره	فاصله و جهت	Zn	Sc	Sb	S	Pb	Mo	Mn	Li	Fe	Cu	Cd	As	Al	Ag
نمونه	(km)	Detection limit													
		۱	۰/۲	۰/۵	۵۰	۱	۰/۵	۵	۱	۱۰۰	۱	۰/۱	۰/۵	۱۰۰	۰/۱
S1	1 NE	۷۸	۷/۳	۱/۱۳	۴۸۹	۲۵	۱/۴۴	۵۳۸	۱۵	۲۹۴۴۲	۳۷۴	۰/۲۹	۲۴/۶۰	۷۰۶۸۴	۰/۲۵
D1	1 NE	۵۴	۷/۰	۱/۰۴	۲۱۱	۹	۱/۰۸	۳۴۵	۳۱	۲۲۷۱۰	۱۱۸	۰/۲۳	۱۲/۹۰	۳۶۹۴۹	۰/۱۸
S2	2.5 NE	۵۸	۵/۵	۱/۰۳	۱۴۵	۱۴	۱/۴۶	۴۲۶	۱۲	۲۱۹۴۳	۱۰۹	۰/۲۶	۹/۳۰	۶۸۹۶۰	۰/۲۶
S3	5 NE	۴۸	۶/۳	۱/۰۵	۱۲۹	۱۸	۱/۱۲	۴۸۰	۱۴	۲۴۸۹۶	۸۳	۰/۲۷	۱۲/۳۰	۶۷۳۳۸	۰/۲۴
S4	7 NE	۵۶	۷/۰	۰/۹۳	۱۲۶	۱۳	۱/۳۱	۵۲۵	۱۷	۲۶۲۵۸	۶۶	۰/۲۵	۱۲/۳۰	۶۶۳۲۹	۰/۲۱
S5	10 NE	۶۴	۹/۹	۱/۰۲	۱۲۵	۱۶	۰/۹۲	۶۴۱	۲۱	۳۵۸۷۵	۳۷	۰/۲۷	۱۴/۵۰	۷۱۴۴۷	۰/۳۰
D5	10 NE	۶۷	۹/۱	۰/۹۶	۱۵۱	۲۳	۰/۹۹	۵۵۰	۲۱	۳۱۵۳۱	۸۷	۰/۲۶	۱۲/۲۰	۶۵۴۸۹	۰/۲۰
S6	1 W	۷۹	۶/۲	۱/۱۹	۲۲۳	۲۶	۱/۵۱	۵۰۳	۱۳	۲۷۹۶۸	۳۲۳	۰/۳۱	۲۴/۶۰	۶۵۲۵۹	۰/۳۲
S7	2.5 W	۶۲	۶/۴	۰/۹۷	۱۱۹	۸	۱/۲۸	۵۲۹	۱۴	۳۰۲۵۷	۵۲	۰/۲۵	۵/۹۰	۷۳۷۵۱	۰/۲۳
S8	5 W	۵۲	۶/۱	۱/۱۱	۱۱۸	۱۳	۱/۳۷	۵۱۱	۱۱	۲۸۳۲۲	۴۰	۰/۲۸	۱۱/۴۰	۷۵۸۶۱	۰/۲۶
S9	7 W	۵۲	۵/۸	۰/۹۶	۱۲۳	۸	۱/۳۱	۴۶۸	۱۴	۲۴۶۱۲	۴۰	۰/۲۴	۷/۸۰	۷۹۸۹۸	۰/۲۴
S10	9 W	۴۹	۶/۷	۱/۰۸	۱۱۴	۹	۱/۲۴	۴۸۳	۱۲	۲۴۶۶۲	۳۲	۰/۲۷	۸/۴۰	۸۵۵۰۳	۰/۲۷
D10	9 W	۶۰	۷/۶	۱/۰۰	۱۲۸	۱۳	۱/۲۰	۵۳۱	۱۵	۲۵۵۶۸	۷۹	۰/۲۵	۸/۸۰	۸۵۳۸۰	۰/۲۲

ادامه جدول ۳-۴- غلظت کل عناصر مورد مطالعه در نمونه خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد بر حسب (mg/kg)

Ag	Al	As	Cd	Cu	Fe	Li	Mn	Mo	Pb	S	Sb	Sc	Zn	فاصله و جهت (km)	شماره نمونه
Detection limit															
۰/۱	۱۰۰	۰/۵	۰/۱	۱	۱۰۰	۱	۵	۰/۵	۱	۵۰	۰/۵	۰/۲	۱		
۰/۲۹	۶۲۲۳۶	۱۷/۸۰	۰/۲۹	۳۷۱	۲۳۱۷۳	۱۴	۴۳۴	۱/۲۴	۲۲	۴۳۰	۱/۰۹	۵/۸	۵۹	1 SE	S11
۰/۲۷	۵۰۱۰۸	۲۰/۸۰	۰/۲۸	۵۳	۲۱۸۷۰	۳۲	۴۷۰	۱/۲۷	۲۰	۴۰۱	۱/۰۹	۶/۵	۴۲	4 SE	S12
۰/۳۵	۵۰۷۲۱	۲۰/۶۰	۰/۲۹	۵۴	۲۴۴۸۶	۳۶	۵۶۶	۱/۳۵	۱۶	۳۰۸	۱/۰۷	۸/۱	۵۳	7 SE	S13
۰/۲۹	۴۹۶۱۲	۱۹/۵۰	۰/۲۶	۳۵	۲۴۳۸۹	۳۷	۵۷۳	۱/۱۳	۱۵	۲۴۴	۱/۰۷	۷/۸	۴۵	7 SE	D13
۰/۲۱	۳۰۴۶۱	۱۷/۲۰	۰/۴	۲۰۲	۲۳۴۵۱	۲۷	۳۵۰	۱/۳۵	۱۹	۲۴۲	۱/۰۹	۶/۲	۶۱	3.5	S14
۰/۲۲	۲۱۲۴۱	۷/۵۰	۰/۲۲	۳۳	۱۷۰۲۶	۱۸	۲۶۸	۰/۹۸	۸	۱۱۰	۱/۰۱	۴/۶	۳۶	8.9	S15
۰/۲۴	۵۲۲۶۸	۲۵/۱۰	۰/۲۳	۵۲	۳۹۹۰۵	۳۵	۷۳۷	۰/۹۳	۱۸	۱۹۴	۱/۰۲	۱۳/۱	۸۳	9.8	S16
۰/۲۱	۵۲۴۵۵	۲۴/۴۰	۰/۲۴	۵۰	۳۸۸۰۲	۵۳	۷۳۹	۰/۹۵	۲۱	۱۶۴	۱/۰۹	۱۲/۸	۷۷	9.8	D16
۰/۲۰	۳۰۵۳۴	۱۰/۶۰	۰/۲۲	۳۶	۲۲۰۴۰	۵۰	۳۹۷	۰/۹۲	۸	۲۲۶	۱/۰۳	۶/۸	۵۲	6	S17
۰/۲۳	۲۴۲۷۰	۷/۲۰	۰/۲۱	۵۵	۲۳۱۹۷	۱۹	۳۵۱	۰/۹۵	۸	۱۴۳	۱/۰۲	۵/۴	۴۷	5.2	S18
۰/۲۲	۲۵۶۱۹	۹/۷۰	۰/۲۳	۵۳	۲۳۱۹۷	۲۲	۳۳۸	۲/۸	۸	۶۰۸۷	۰/۹۵	۵/۶	۵۱	4	S19
۰/۲۲	۲۶۸۴۹	۶/۷۰	۰/۲۴	۴۱	۲۳۵۰۱	۲۳	۳۶۸	۱/۰۰	۸	۱۷۴	۰/۹۸	۵/۹	۴۹	7.5	S20
۰/۲۲	۲۸۶۳۴	۸/۰۰	۰/۲۲	۴۰	۲۴۶۷۳	۲۸	۳۴۶	۰/۹۲	۸	۱۷۰	۰/۹۴	۵/۵	۴۵	9.3	S21

ادامه جدول ۴-۳- غلظت کل عناصر مورد مطالعه در نمونه خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد بر حسب (mg/kg)

شماره	فاصله و جهت نمونه (km)	Zn	Sc	Sb	S	Pb	Mo	Mn	Li	Fe	Cu	Cd	As	Al	Ag
		۱	۰/۲	۰/۵	۵۰	۱	۰/۵	۵		۱۰۰	۱	۰/۱	۰/۵	۱۰۰	۰/۱
S22	6.3	۴۹	۶/۴	۰/۹۹	۱۳۲۴۳	۸	۱/۱۸	۳۲۹	۳۸	۱۴۸۴۸	۳۴	۱/۳۰	۲۴/۱۰	۳۳۵۱۶	۰/۲۴
S23	5.3	۴۸	۶/۵	۱/۰۴	۱۷۲۰	۸	۱/۱۴	۳۳۳	۴۲	۱۹۹۲۶	۸۸	۰/۲۲	۱۷/۱۰	۳۱۸۸۹	۰/۲۳
S24	8	۳۷	۵/۸	۱/۰۰	۱۱۲۸	۸	۰/۹۹	۳۰۷	۳۲	۱۶۸۶۸	۳۰	۰/۲۲	۹/۰۰	۲۸۲۲۴	۰/۲۰
میانگین خاکهای مورد مطالعه		۵۵	۷/۰	۱/۰۳	۹۳۷	۱۳/۷۲	۱/۲۲	۴۶۳	۲۴/۶۹	۲۵۳۳۶	۹۲	۰/۲۹	۱۴/۱۴	۵۲۰۵۲	۰/۲۴
میانگین پوسته بالایی ^۱		۷۱	۱۱	۰/۲۰	۶۰۰	۲۰	۱/۵۰	۶۰۰	۲۰	۳۵۰۰۰	۲۵	۰/۰۹۸	۱/۵۰	۸۰۴۰۰	۰/۰۵
میانگین خاکهای جهانی ^۲		۷۰	۱۱/۷	۰/۶۷	-	۲۷	۱/۱۰	۴۸۸	۹۰۰۰	۳۵۰۰۰	۳۸/۹	۰/۴۱	۶/۸۳	۷۲۰۰۰	۰/۱۳

1. Taylor and Mc Lenan, 1995

S. نمونه خاک‌های سطحی

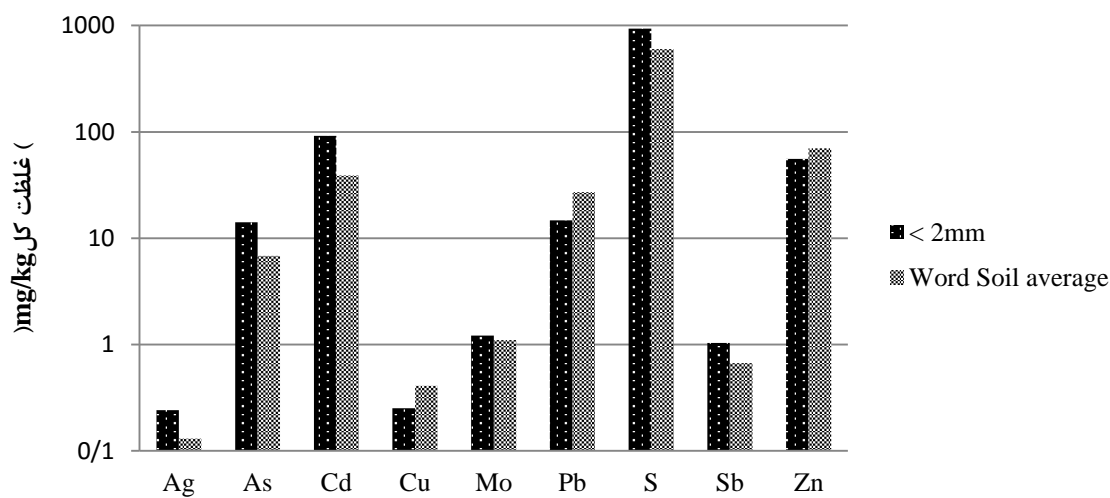
2. Kabata- pendias, 2011

D. نمونه خاک‌های عمقی

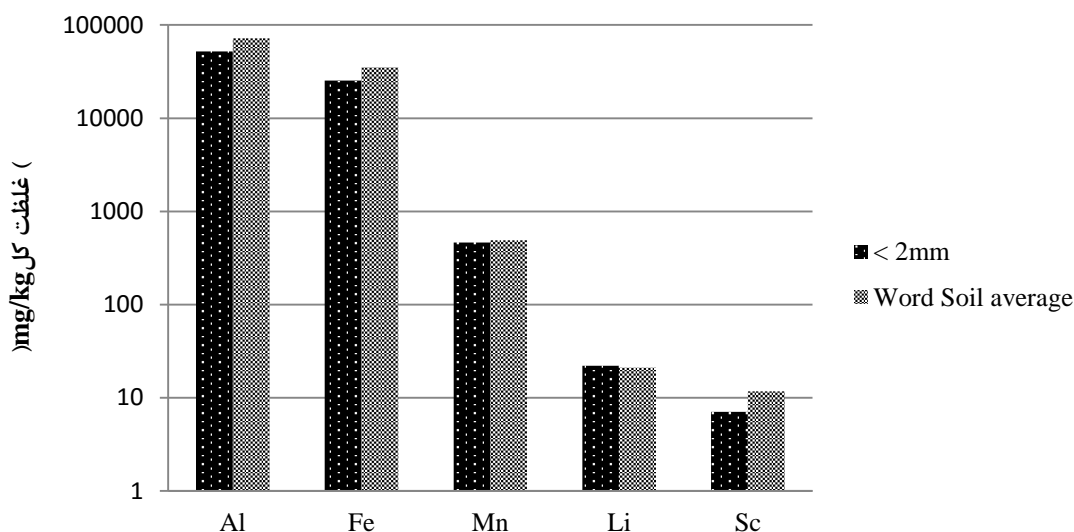
به منظور بدست آوردن نتایج آشکارتر، روند تغییر غلظت عناصر با توجه به توضیحات فوق در دو گروه مورد بررسی قرار گرفت. گروه اول عناصری که احتمالاً دارای هر دو منشأ انسان‌زاد و طبیعی هستند (شامل عناصر نقره، آرسنیک، کادمیم، مس، مولیبدن، سرب، گوگرد، آنتیموان و روی). گروه دوم عناصری که احتمالاً فقط دارای منشأ طبیعی هستند (شامل عناصر آلومینیم، آهن، منگنز، لیتیم و اسکاندیم). برای مقایسه کسر سیلت و رس با کسر کوچکتر از ۲ میلی‌متر در جذب عناصر بالقوه سمی، غلظت کل عناصر مورد مطالعه در ۹ نمونه برداشت شده از خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد (شکل ۳-۱) در هر دو کسر اندازه‌گیری شد و نتایج با یکدیگر مقایسه گردید. این بررسی نشان می‌دهد که غلظت عناصر نقره، آرسنیک، کادمیم، مس، مولیبدن، سرب، گوگرد، آنتیموان و روی در بخش سیلت و رس نمونه‌های خاک به ترتیب ۲، ۴/۳، ۵/۱، ۱۰/۱، ۷/۲، ۳/۶، ۶/۴، ۶/۷ و ۳/۴ برابر کسر کوچکتر از ۲ میلی‌متر می‌باشد. در حالی که غلظت عناصر آلومینیم، آهن، منگنز، لیتیم و اسکاندیم در دو کسر اندازه تفاوت چندانی نشان نمی‌دهد.

مقایسه غلظت عناصر در دو کسر کوچکتر از ۶۳ میکرون و کوچکتر از ۲ میلی‌متر با میانگین خاک‌های جهانی نشان می‌دهد که به طور میانگین در کسر کوچکتر از ۲ میلی‌متر غلظت عناصر نقره، آرسنیک و مس در خاک‌های منطقه مورد مطالعه به ترتیب ۲، ۱/۲ و ۲/۴ برابر بیشتر از میانگین خاک‌های جهانی می‌باشد، در حالیکه غلظت عناصر کادمیم، مولیبدن، سرب، گوگرد، آنتیموان و روی در این کسر تفاوت چندانی با میانگین خاک‌های جهانی نداشته و گاه کمتر از آن است (شکل ۴-۸). این مقایسه در مورد آلومینیم، آهن، منگنز، لیتیم و اسکاندیم غنی شدگی قابل ملاحظه‌ای را نشان نمی‌دهد (شکل ۴-۹). مقایسه غلظت عناصر در کسر کوچکتر از ۶۳ میکرون با میانگین خاک‌های جهانی نشان می‌دهد که عناصر نقره، آرسنیک، کادمیم، مس، مولیبدن، سرب، گوگرد، آنتیموان و روی به ترتیب ۲/۴، ۱۳/۲، ۵/۵، ۶۱/۵، ۲۶/۶، ۲/۶، ۳/۲، ۱۰/۹، ۳/۱ برابر غنی شدگی دارند (شکل ۴-۱۰)، در حالی که غلظت عناصر آلومینیم، آهن، منگنز، لیتیم و اسکاندیم غنی شدگی مشخصی را نشان نمی‌دهند (شکل ۴-۱۱).

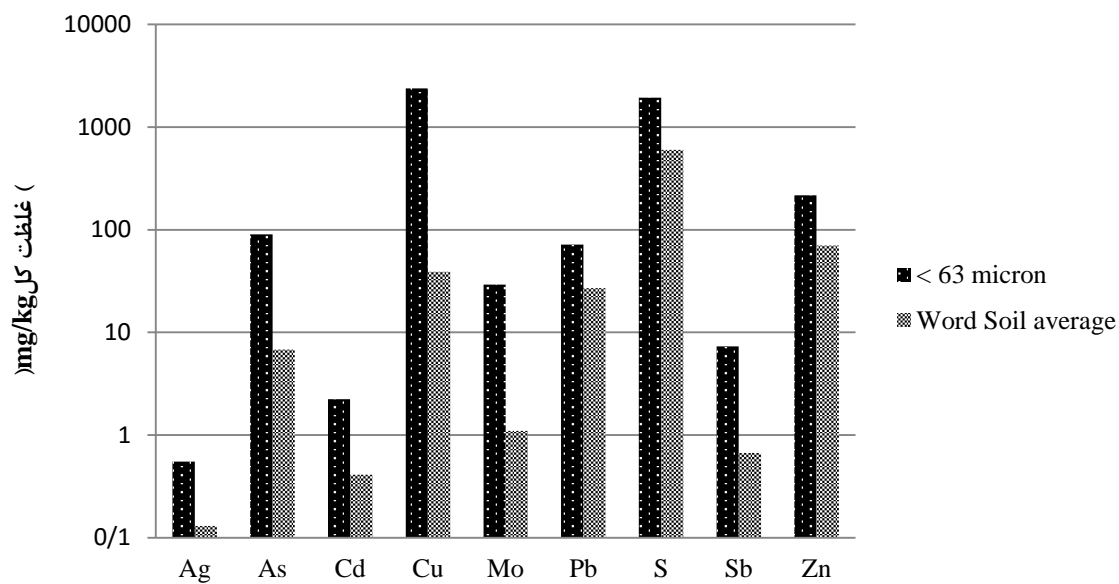
به طور کلی غلظت عناصر بالقوه سمّی در بخش ریزدانه خاک به دلیل جذب روی سطح باردار کانی‌ها از سایر بخش‌ها بیشتر می‌باشد (Siegel, 2004). برای نمونه آنالیزهای انجام شده روی هزاران نمونه خاک در لهستان نمایانگر این مطلب است که غلظت عناصر بالقوه سمّی رابطه مثبت خطی با کسر سیلت و رس خاک دارد (Kabata pendias, 2011)، بدین معنی که با افزایش مقدار سیلت و رس در نمونه خاک جذب عناصر بالقوه سمّی افزایش می‌یابد. نتایج این بررسی نیز مؤید این مطلب است.



شکل ۴-۸- مقایسه غلظت عناصر با منشأ احتمالاً انسان‌زاد در کسر کوچکتر از ۲ میلی‌متر با میانگین خاک‌های جهانی

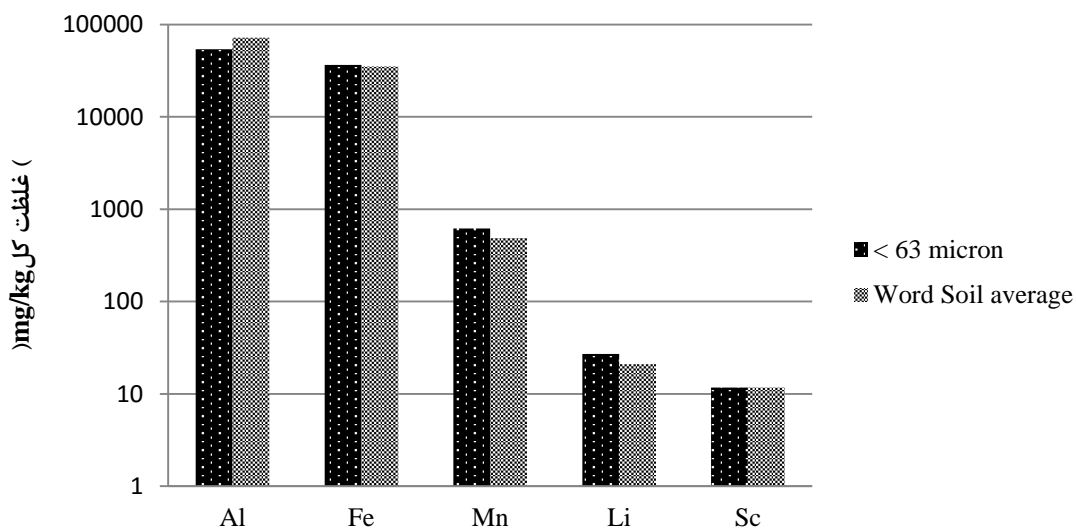


شکل ۴-۹- مقایسه غلظت عناصر با منشأ احتمالاً طبیعی در کسر کوچکتر از ۲ میلی‌متر با میانگین خاک‌های جهانی



شکل ۴-۱۰- مقایسه غلظت عناصر با منشأ احتمالاً انسان‌زاد در کسر کوچکتر از ۶۳ میکرون با میانگین خاک‌های

جهانی



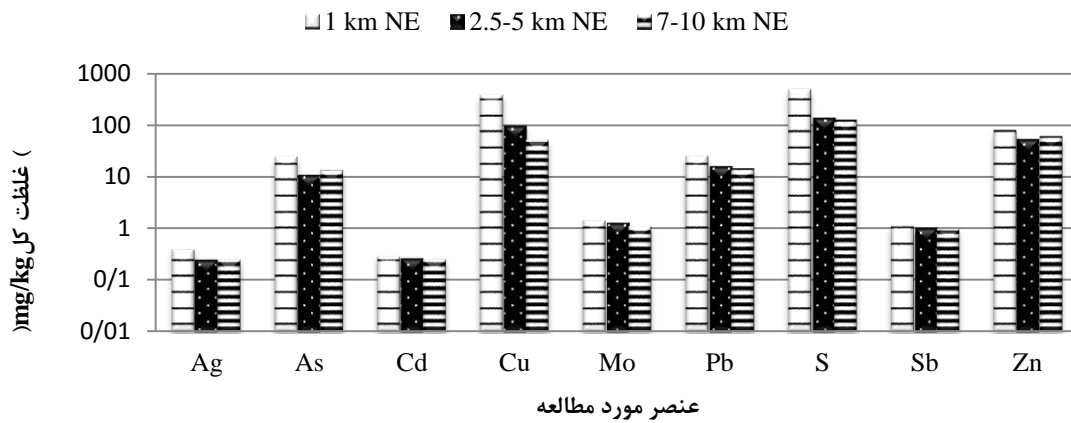
شکل ۴-۱۱- مقایسه غلظت عناصر با منشأ احتمالاً طبیعی در کسر کوچکتر از ۶۳ میکرون با میانگین خاک‌های

جهانی

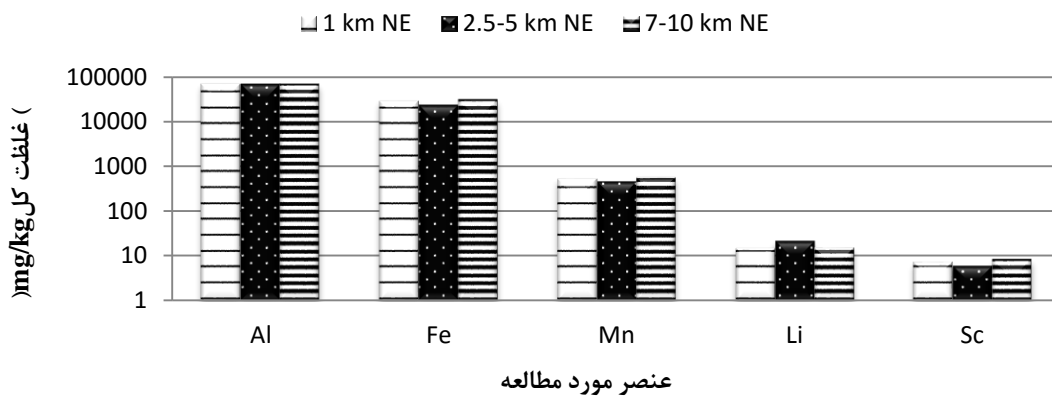
۴-۳-۱- بررسی تغییر غلظت عناصر مورد مطالعه در سه جهت اصلی نمونه‌برداری

نسبت به کوره ذوب مس خاتون‌آباد

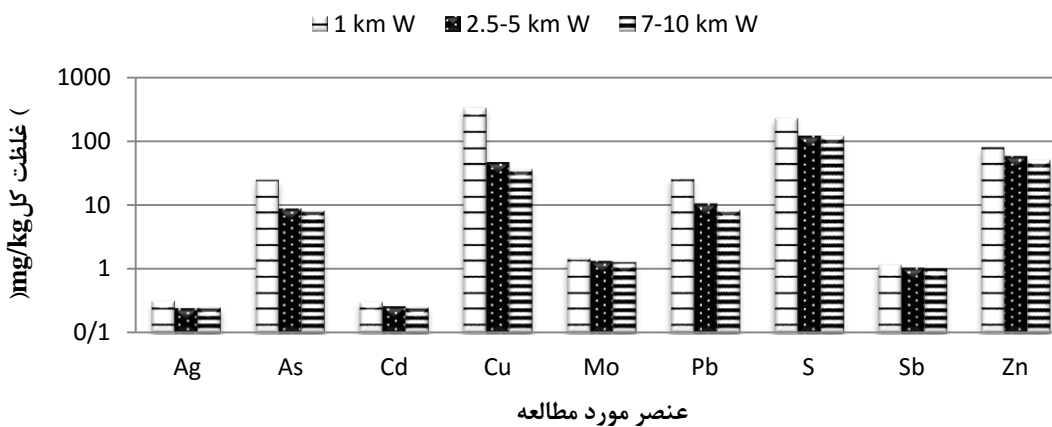
برای مقایسه غلظت عناصر در نمونه‌های خاک در سه جهت اصلی نمونه‌برداری با افزایش فاصله از کوره تعداد ۱۳ نمونه خاک سطحی (نمونه‌های ۱ تا ۱۳) انتخاب شد. نتایج نشان می‌دهد که بالاترین غلظت عناصر نقره، آرسنیک، کادمیم، مس، مولیبدن، سرب، گوگرد، آنتیموان و روی در نمونه‌های خاک برداشت شده از فاصله ۱ کیلومتری کوره به خصوص در جهت شمال شرق (جهت باد غالب) مشاهده می‌شود و غلظت این عناصر با افزایش فاصله از کوره ذوب کاهش می‌یابد. شکل‌های (۴-۱۲) تا (۴-۱۷) نشان دهنده روند کاهشی عناصر ذکر شده به خصوص در جهت باد غالب با افزایش فاصله از کوره است، که بیانگر اثر مستقیم کوره در افزایش غلظت این عناصر می‌باشد، در حالی که غلظت عناصر آلومینیم، آهن، منگنز، لیتیم و اسکاندیم با افزایش فاصله تقریباً ثابت است که نشانگر عدم تأثیر فعالیت کوره ذوب بر غلظت این عنصر می‌باشد. نتایج حاصل از تجزیه غبار خروجی از کوره نیز مؤید این نتیجه‌گیری می‌باشد، به گونه‌ای که بهنجار کردن غلظت عناصر مورد مطالعه در غبار خروجی از دودکش با استفاده از غلظت این عناصر در پوسته بالایی (شکل ۴-۷) (غلظت عنصر در غبار نسبت به غلظت عنصر در پوسته بالایی) نشان می‌دهد که در تمامی عناصری که روند کاهش غلظت با افزایش فاصله از کوره نشان می‌دهند، این نسبت بیش از ۱ و در عناصر فاقد این روند این نسبت کمتر از یک است. مقایسه تغییر غلظت عناصر در جهات شمال شرق و غرب با جنوب شرق (که کاهش نامحسوس‌تری با افزایش فاصله از کوره را نشان می‌دهد)، اهمیت جهت وزش باد را در توزیع عناصر آلاینده نشان می‌دهد.



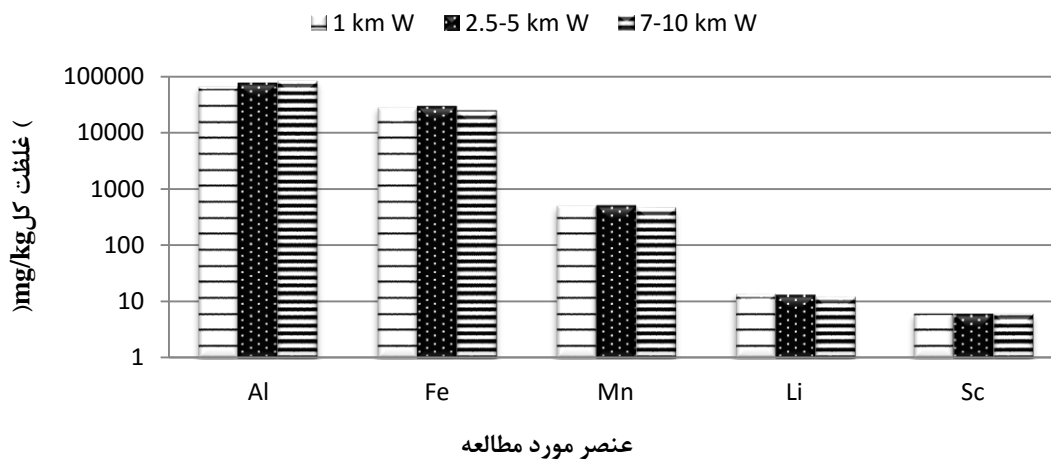
شکل ۴-۱۲- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً انسان‌زاد در خاک‌های مسیر شمال شرق و با افزایش فاصله از کوره ذوب مس خاتون‌آباد



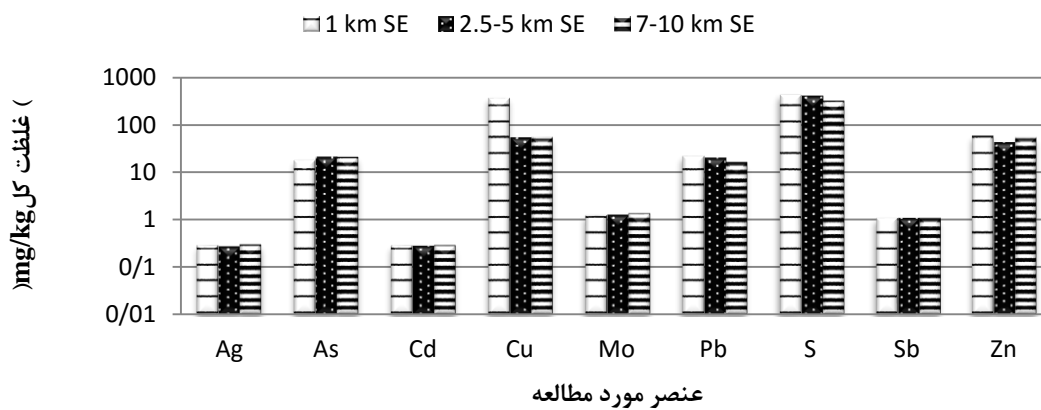
شکل ۴-۱۳- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً طبیعی در خاک‌های مسیر شمال شرق و با افزایش فاصله از کوره ذوب مس خاتون‌آباد



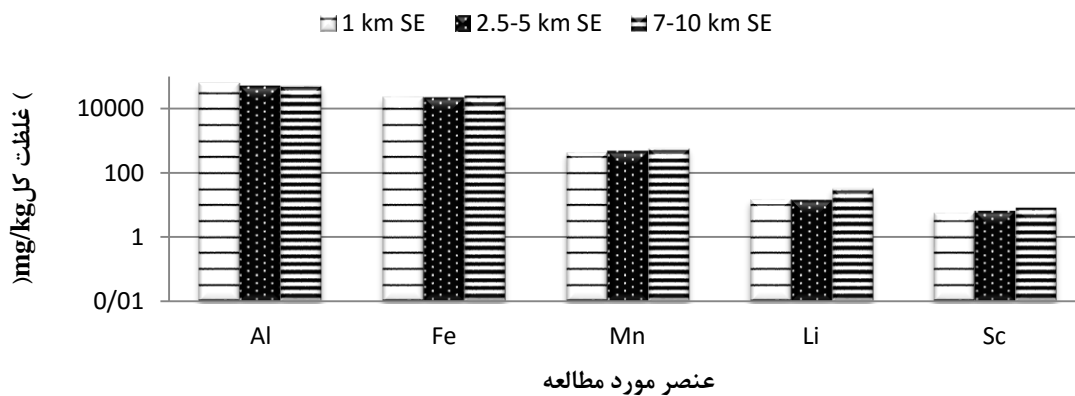
شکل ۴-۱۴- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً انسان‌زاد در خاک‌های مسیر غرب و با افزایش فاصله از کوره ذوب مس خاتون‌آباد



شکل ۴-۱۵- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً طبیعی در خاک‌های مسیر غرب و با افزایش فاصله از کوره ذوب مس خاتون‌آباد



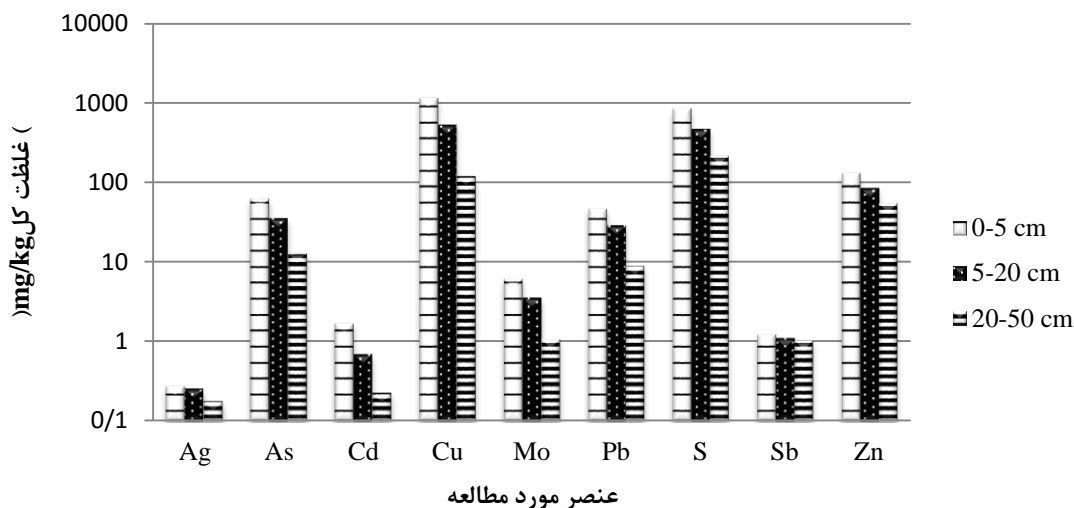
شکل ۴-۱۶- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً انسان‌زاد در خاک‌های مسیر جنوب شرق و با افزایش فاصله از کوره ذوب مس خاتون‌آباد



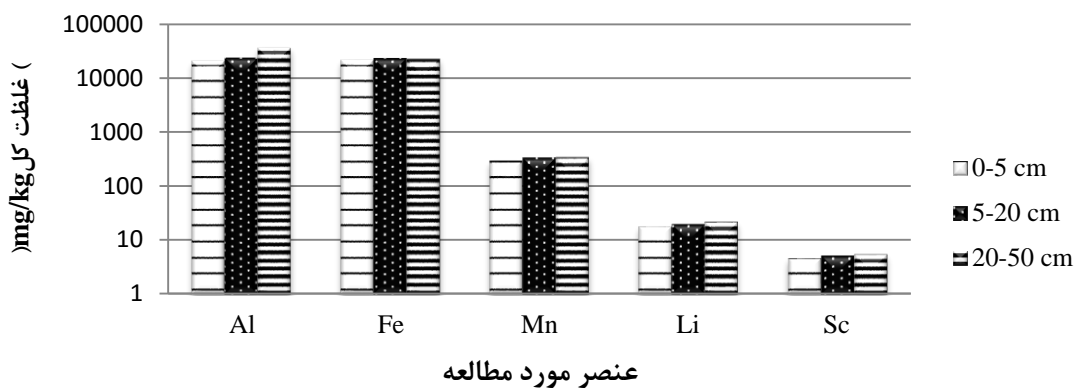
شکل ۴-۱۷- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً طبیعی در خاک‌های مسیر جنوب شرق و با افزایش فاصله از کوره ذوب مس خاتون‌آباد

۴-۳-۲- بررسی غلظت عناصر در نیم‌رخ خاک

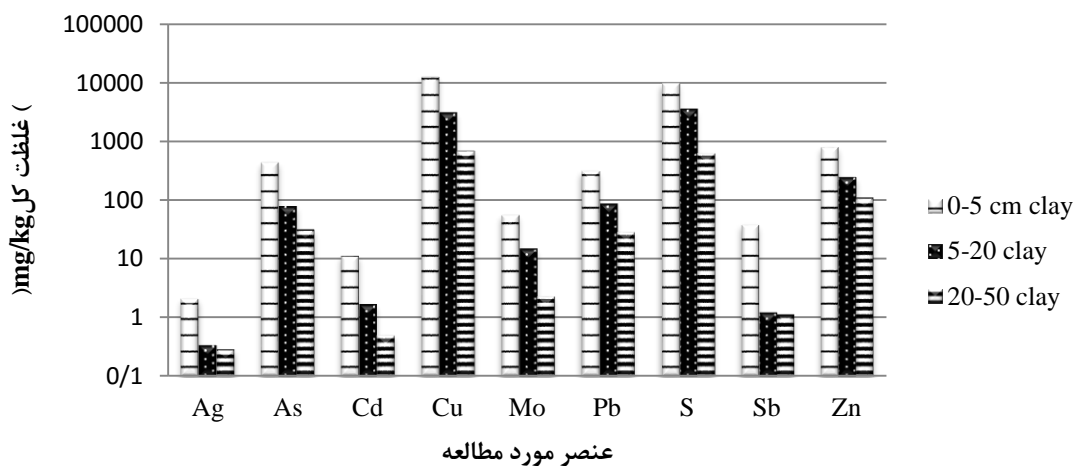
برای بررسی شدت آلودگی عناصر بالقوه سمّی در خاک، نمونه‌برداری از خاک‌های زیر سطحی ضروری است (Linde et al., 2001 cited in Li et al., 2009). برای مقایسه غلظت عناصر در نمونه‌های خاک با تغییر عمق، تغییرات غلظت در نمونه‌های ایستگاه شماره ۱ (نزدیکترین ایستگاه به کوره و در جهت باد غالب) در ۳ عمق ۰-۵، ۵-۲۰ و ۲۰-۵۰ سانتی‌متری در دو کسر اندازه کوچکتر از ۶۳ میکرون و کوچکتر از ۲ میلی‌متر با یکدیگر مقایسه شد. شکل‌های (۴-۱۸) تا (۴-۲۱) تغییر غلظت عناصر مورد مطالعه را در ایستگاه شماره ۱ و با تغییر عمق نمونه‌برداری نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل‌ها مشخص است غلظت عناصر نقره، آرسنیک، کادمیم، مس، مولیبدن، سرب، گوگرد، آنتیموان و روی با افزایش عمق نمونه‌برداری، کاهش می‌یابد و این کاهش غلظت در نمونه‌های سیلت و رس بسیار محسوس‌تر است. این نتایج تأثیر فعالیت کوره ذوب در افزایش غلظت عناصر ذکر شده در خاک‌های سطحی را نشان می‌دهد، در حالی‌که عناصر آلومینیم، آهن، منگنز، لیتیم و اسکاندیم در عمق‌های مختلف هر دو کسر اندازه، غلظت تقریباً یکسانی دارد.



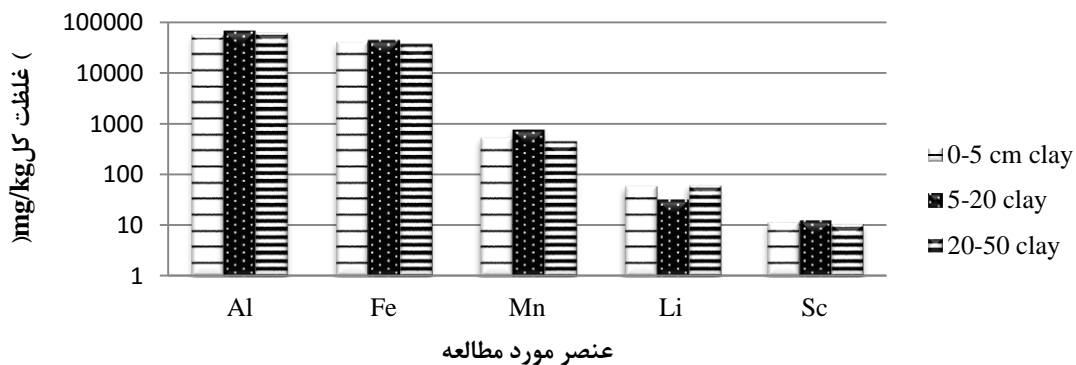
شکل ۴-۱۸- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً انسان‌زاد در کسر کوچکتر از ۲ میلی‌متر و در نیم‌رخ خاک برداشت شده از ایستگاه شماره ۱



شکل ۴-۱۹- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً طبیعی در کسر کوچکتر از ۲ میلی‌متر و در نیمرخ خاک برداشت شده از ایستگاه شماره ۱



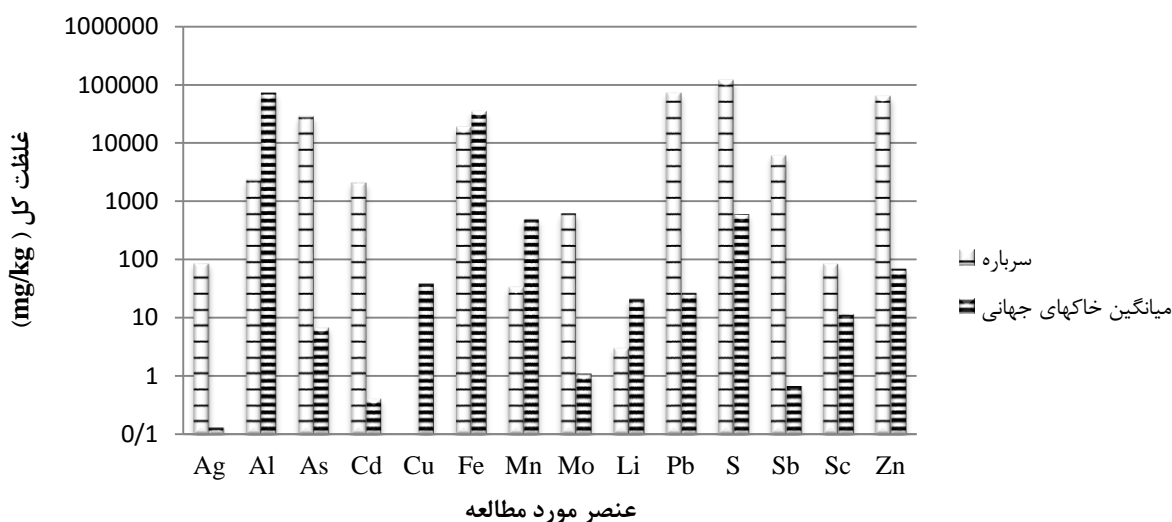
شکل ۴-۲۰- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً انسان‌زاد در کسر کوچکتر از ۶۳ میکرون و در نیمرخ خاک برداشت شده از ایستگاه شماره ۱



شکل ۴-۲۱- تغییر غلظت عناصر با منشأ احتمالاً طبیعی در کسر کوچکتر از ۶۳ میکرون و در نیمرخ خاک برداشت شده از ایستگاه شماره ۱

۳-۳-۴- بررسی غلظت عناصر در سرباره حاصل از ذوب

برای ارزیابی شدت آلودگی عوامل آلاینده احتمالی خاک، غلظت کل عناصر در سرباره حاصل از ذوب با میانگین خاک‌های جهانی مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که غلظت تمامی عناصر مورد مطالعه غیر از عناصر آلومینیم، آهن، منگنز و لیتیم در سرباره به مراتب بیشتر از میانگین خاک‌های جهانی می‌باشد. نتایج این بررسی در شکل (۴-۲۲) نشان داده شده است. باید توجه داشت که به دلیل غلظت بسیار بالای عنصر مس در سرباره ($< 0.15\%$) مقدار دقیق این عنصر در نتایج آنالیز مشخص نشده است و علت مشخص نبودن مقدار آن در شکل همین موضوع می‌باشد.



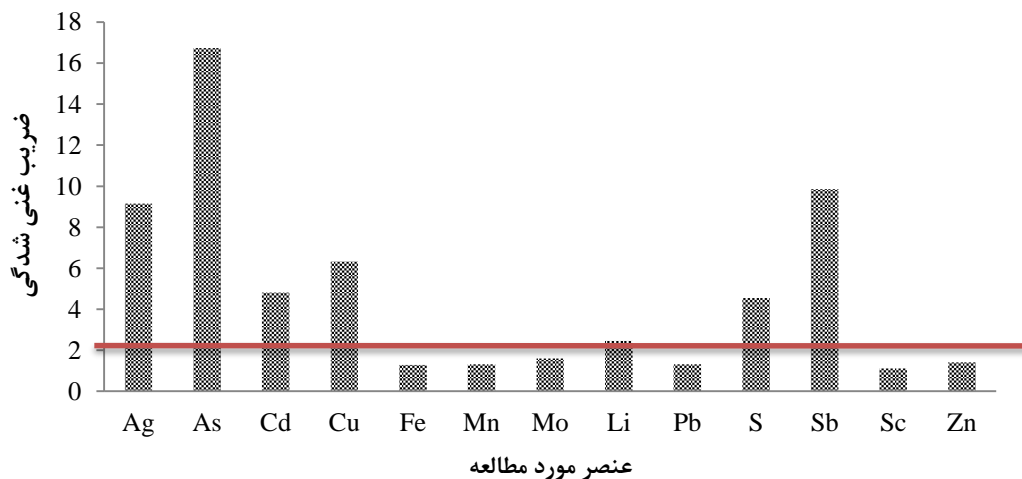
شکل ۴-۲۲- مقایسه غلظت عناصر مورد مطالعه در سرباره با میانگین خاک‌های جهانی

۴-۴- ارزیابی کمی شدت آلودگی نمونه‌های خاک

در این بخش شدت آلودگی نمونه‌های خاک به عناصر مورد مطالعه با استفاده از ضرایب یا شاخص‌های زمین‌شیمیایی (ضریب غنی‌شدگی، ضریب زمین‌انباشت، ضریب آلودگی و ضریب بار آلودگی) مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

۴-۴-۱- ضریب غنی‌شدگی (EF)

همان‌گونه که در فصل قبل اشاره شد محاسبه ضریب غنی‌شدگی روش مناسبی جهت تعیین منشأ طبیعی و انسان‌زاد آلودگی است (Adamo et al., 2005). شکل (۴-۲۳) میانگین ضریب غنی‌شدگی برای عناصر مورد مطالعه را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، عناصر نقره، آرسنیک، کادمیم، مس، گوگرد و آنتیموان غنی‌شدگی قابل ملاحظه‌ای نشان می‌دهند و ضریب غنی‌شدگی برای آرسنیک < آنتیموان < نقره < مس < کادمیم < گوگرد < لیتیم < مولیبدن < منگنز < روی < سرب < و آهن < اسکاندیم می‌باشد.



شکل ۴-۲۳- میانگین ضریب غنی‌شدگی برای عناصر با منشأ احتمالاً طبیعی در خاک‌های اطراف کوره ذوب

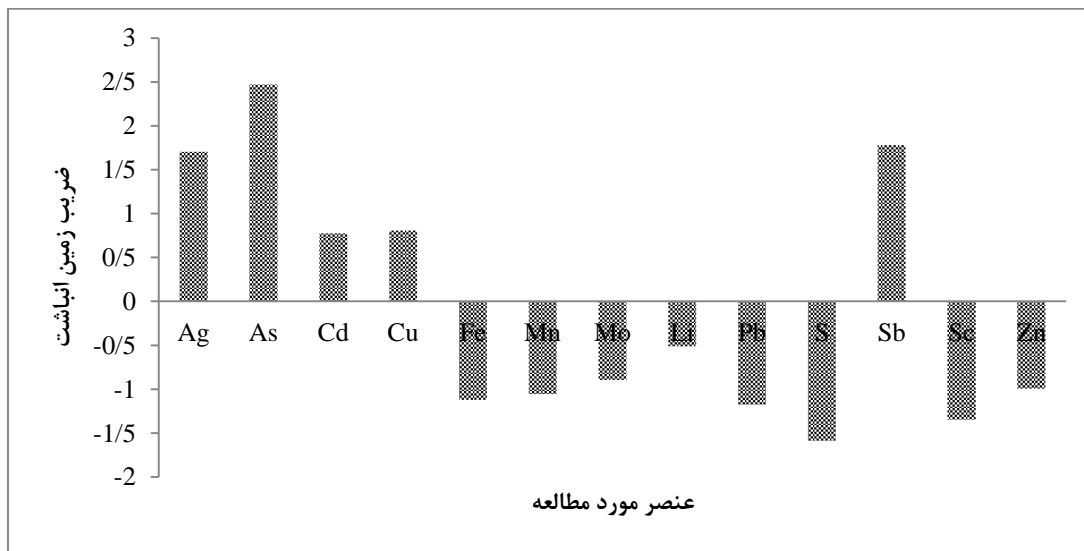
۴-۴-۲- ضریب زمین‌انباشت

جدول (۴-۴) رده‌بندی مولر و نحوه قرارگیری عناصر مورد مطالعه در این پژوهش را در هر رده نشان می‌دهد. با توجه به ضریب زمین‌انباشت، خاک‌های اطراف کوره ذوب خاتون آباد نسبت به آرسنیک، بیش‌ترین آلودگی را در مقایسه با سایر عناصر از خود نشان می‌دهند. در شکل (۴-۲۴) میانگین ضریب زمین‌انباشت برای عناصر مورد مطالعه نشان داده شده است. بر اساس این شاخص، آلودگی خاک نسبت به عناصر مورد مطالعه به ترتیب از زیاد به کم به صورت زیر مرتب می‌شوند: آرسنیک <

آنتیموان < نقره < مس < کادمیم < لیتیم < مولیبدن < روی < منگنز < آهن < سرب < اسکاندیم < گوگرد.

جدول ۴-۴- مقادیر ضریب زمین انباشت مولر برای تعیین آلودگی خاک

میانگین (I _{geo}) برای نمونه‌های خاتون آباد	شدت آلودگی	درجه آلودگی (I _{geo} Class)	شاخص زمین انباشتگی (I _{geo})
Fe, Mn, Mo, Li, Pb, S, Sc, Zn	غیر آلوده	۰	کمتر یا مساوی صفر
Cd, Cu,	غیر آلوده تا کمی آلوده	۱	۰ - ۱
Ag, Sb	کمی آلوده	۲	۱ - ۲
As	کمی آلوده تا بسیار آلوده	۳	۲ - ۳
-	بسیار آلوده	۴	۳ - ۴
-	بسیار آلوده تا به شدت آلوده	۵	۴ - ۵
-	به شدت آلوده	۶	بزرگتر از ۵



شکل ۴-۲۴- میانگین ضریب زمین انباشت برای عناصر مورد نظر در خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون آباد

۴-۴-۳- ضریب آلودگی و ضریب بار آلودگی

ضریب آلودگی و ضریب بار آلودگی برای عناصر مختلف در نمونه‌های مورد مطالعه محاسبه شده و در جدول (۴-۵) ارائه شده است.

جدول ۴-۵- مقادیر ضریب آلودگی و ضریب بار آلودگی برای عناصر مورد نظر در جهت اصلی نمونه‌برداری شده از خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد

ایستگاه	Zn	Sc	Sb	S	Pb	Li	Mo	Mn	Fe	Cu	Cd	As	Ag	PLI
CF														
S1	۱	۰/۷	۵/۷	۰/۸	۱/۲	۰/۸	۰/۹۶	۰/۹	۰/۸	۱۵	۳	۱۶/۴	۵	۴/۷
S2	۰/۸	۰/۵	۵/۲	۰/۲	۰/۷	۰/۶	۰/۹۷	۰/۷	۰/۶	۴/۳	۲/۷	۶/۲	۵/۲	۲/۶
S3	۰/۷	۰/۶	۵/۳	۰/۲	۰/۹	۰/۷	۰/۷۵	۰/۸	۰/۷	۳/۳	۲/۷	۸/۲	۴/۸	۲/۶
S4	۰/۸	۰/۶	۴/۷	۰/۲	۰/۶	۰/۹	۰/۸۷	۰/۹	۰/۸	۲/۶	۲/۶	۸/۲	۴/۲	۲/۵
S5	۰/۹	۰/۹	۵/۱	۰/۲	۰/۸	۱/۱	۰/۶۱	۱/۱	۱	۱/۵	۲/۷	۹/۷	۶	۲/۸
S6	۱/۱	۰/۶	۶	۰/۴	۱/۳	۰/۷	۱	۰/۸	۰/۸	۱۳	۳/۲	۱۶/۴	۶/۴	۲/۷
S7	۰/۹	۰/۶	۴/۹	۰/۲	۰/۴	۰/۷	۰/۸۵	۰/۹	۰/۹	۲	۲/۶	۳/۹	۴/۶	۲/۱
S8	۰/۷	۰/۶	۵/۵	۰/۲	۰/۶	۰/۶	۰/۹۱	۰/۹	۰/۸	۱/۶	۲/۹	۷/۶	۵/۲	۲/۶
S9	۰/۷	۰/۵	۴/۸	۰/۲	۰/۴	۰/۷	۰/۸۷	۰/۸	۰/۷	۱/۶	۲/۴	۵/۲	۴/۸	۲/۲
S10	۰/۷	۰/۶	۵/۴	۰/۲	۰/۴	۰/۶	۰/۸۲	۰/۸	۰/۷	۱/۳	۲/۸	۵/۶	۵/۴	۲/۳
S11	۰/۸	۰/۵	۵/۵	۰/۷	۱/۱	۰/۷	۰/۸۲	۰/۷	۰/۷	۱۴/۹	۳	۱۱/۹	۵/۸	۴/۲
S12	۰/۶	۰/۶	۵/۴	۰/۷	۱	۱/۶	۰/۸۴	۰/۸	۰/۶	۲/۱	۲/۹	۱۳/۹	۵/۴	۳/۲
S13	۰/۷	۰/۷	۵/۳	۰/۵	۰/۸	۱/۸	۰/۹	۰/۹	۰/۷	۲/۲	۳	۱۳/۷	۷	۳/۲

S. نمونه خاک‌های سطحی

ضریب آلودگی که در آن از مقادیر میانگین پوسته بالایی هر عنصر به عنوان ماده مرجع استفاده شده، نشان می‌دهد که نمونه‌های خاک به طور میانگین در ایستگاه‌های مختلف نسبت به آرسنیک درجه آلودگی بسیار بالا، نسبت به نقره و آنتیموان درجه آلودگی قابل ملاحظه، نسبت به کادمیم،

مس درجه آلودگی متوسط و نسبت به آهن، منگنز، مولیبدن، لیتیم، سرب، گوگرد، اسکاندیم و روی درجه آلودگی پایین دارند. در هر حال PLI به دست آمده برای هر ایستگاه بیشتر از یک است که نشان دهنده بارگذاری بالای آلودگی در خاک‌های مورد مطالعه می‌باشد (قشلاقی، ۱۳۸۸). از طرفی مقدار این ضریب با افزایش فاصله از کوره در هر سه جهت اصلی کاهش نشان می‌دهد که بیانگر تأثیر مستقیم کوره در آلودگی خاک‌های مورد مطالعه می‌باشد.

۴-۵- گونه‌سازی عناصر در نمونه‌های خاک

امروزه به خوبی مشخص شده است که توزیع^۱، تحرک^۲ و زیست دسترس‌پذیری^۳ عناصر بالقوه سمّی (فلزات و شبه فلزات) در محیط‌های طبیعی مانند خاک وابسته به غلظت کل آن‌ها نیست؛ بلکه شکل شیمیایی هر عنصر کیفیت حضور آن را در سیستم تعیین می‌کند. از طریق آنالیز جزء به جزء شدگی شیمیایی^۴ امکان تعیین میزان تحرک، رهاسازی و پتانسیل زیست دسترس‌پذیری عناصر آلاینده فراهم می‌شود (اسلامی و همکاران، ۱۳۹۱). شناسایی و تعیین مقادیر عناصر بالقوه سمّی مرتبط با بخش‌های مختلف خاک تحت عنوان آنالیز جزء به جزء شدگی شیمیایی شناخته شده است. در این روش با استفاده از حلال‌های متفاوت و بر طبق روش استخراج گزینشی متوالی^۵ شرایط متنوعی برای آزادسازی و انحلال عناصر مرتبط با فازهای مختلف و یا ساختارهای کانی‌شناختی خاص در نمونه خاک شبیه‌سازی می‌شود (Violante et al, 2007). با استفاده از این روش انتظار می‌رود که هم پیش‌بینی مناسبی در مورد انواع شکل شیمیایی عناصر بالقوه سمّی فراهم آید و هم عوامل حاکم بر

^۱ . Distribution

^۲ . Mobility

^۳ . Bioavailability

^۴ . Chemical Fractionation Analysis

^۵ . Sequential Extraction Procedure

رفتار این عناصر در خاک‌های آلوده شناسایی شوند (Violante et al., 2007). از سوی دیگر فلزات در فازهای مختلف خاک (شامل فاز تبادل‌پذیر (F1)، فاز کربنات (F2)، فاز کاهش‌پذیر (F3)، فاز اکسایش‌پذیر (F4) و فاز باقی‌مانده (F5)) رفتار زمین‌شیمیایی متفاوت داشته و بنابراین پتانسیل آن‌ها برای تحرک مجدد و جذب توسط میکروارگانیسم‌های خاک و گیاهان، متفاوت است. در این بخش، با توجه به اولویت زیست‌محیطی عناصر بالقوه سمّی، گونه‌سازی شش عنصر شامل آرسنیک، کادمیم، مس، مولیبدن، سرب و روی در خاک‌های ایستگاه‌های شماره S1، D1، S3، S5، S6 و S11 اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۴-۵-۱- بررسی صحت و دقت نتایج تجزیه استخراج ترتیبی

به منظور بررسی دقت و صحت نتایج تجزیه استخراج ترتیبی، مجموع غلظت عناصر استخراج شده توسط واکنشگرهای شیمیایی مختلف در مراحل مختلف استخراج ترتیبی، با نتایج به دست آمده از تجزیه غلظت کل عناصر مقایسه و درصد بازیافت عناصر مورد مطالعه در طی مراحل استخراج ترتیبی محاسبه شد. نتایج نشان داد که میانگین درصد بازیافت برای عناصر مورد مطالعه به شرح زیر است: آرسنیک (۱۰۹ درصد)، کادمیم (۱۰۵/۷)، مس (۱۰۴/۴ درصد)، مولیبدن (۹۹/۴)، روی (۱۰۲/۶ درصد) و سرب (۱۰۷ درصد). این مقادیر مبین آن است که مجموع فازهای اول تا پنجم سازگاری خوبی با نتایج هضم کلی داشته و بازیافت‌ها رضایت‌بخش است؛ بنابراین روش استفاده شده قابل اطمینان و تکرارپذیر می‌باشد (فرقانی، ۱۳۸۸). در جدول (۴-۶) حداکثر، حداقل و میانگین غلظت عناصر مورد مطالعه در هر یک از فازهای استخراج شده به روش استخراج ترتیبی آورده شده است.

فصل چهارم: ارزیابی آلودگی خاک و زمین‌شیمی زیست‌محیطی عناصر بالقوه سمی

جدول ۴-۶- حدافل، حداکثر و میانگین غلظت عناصر در فازهای استخراج شده بر حسب mg/kg در نمونه‌های خاک

عنصر	آرسنیک	کادمیم	مس	مولیبدن	سرب	روی
تبادل پذیر	حدافل	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.
	حداکثر	۹۵/۶	۴/۵	۳۸۴۵	< d.l.	۸۵
	میانگین	۱۹/۲	۱	۸۳۱/۸	< d.l.	۲۱/۷
متصل به کربنات	حدافل	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	۱۸
	حداکثر	۱۱۱/۸	۵/۵	۲۹۸۲	۲۴	۳۵۴
	میانگین	۲۳/۳	۱/۲	۵۴۷/۷	۴/۲	۱۴۳/۳
متصل به اکسید آهن و منگنز	حدافل	۵	< d.l.	۱۲	< d.l.	۹
	حداکثر	۲۰۵/۸	< d.l.	۱۸۳۶	۲۲	۸۹
	میانگین	۵۱/۹	< d.l.	۳۵۰/۷	۳/۹	۴۳/۲
متصل به مواد آلی و سولفید	حدافل	< d.l.	< d.l.	۲۱	< d.l.	۵
	حداکثر	۱۱/۸	< d.l.	۲۵۹۷	< d.l.	۱۸۵
	میانگین	۵/۲	< d.l.	۶۱۳/۳	< d.l.	۷۴/۲
باقیمانده	حدافل	۲	< d.l.	۲۵	۰/۷	۲۶
	حداکثر	۱۸/۷	۲/۸	۱۳۲۵	۱۲	۷۱
	میانگین	۱۱	۰/۷	۳۹۶/۲	۴/۶	۵۴/۵
مجموع ۵ فاز	حدافل	۷	< d.l.	۵۵	۰/۹	۵۸
	حداکثر	۴۴۳/۷	۱۲/۸	۱۱۷۴۰	۵۸	۷۵۸
	میانگین	۱۱۰/۶	۲/۸	۲۷۳۹/۷	۱۲/۷	۳۳۶/۸
غلظت کل	۱۰۷/۵	۲/۷	۲۸۶۴/۶	۱۳/۷	۸۴/۵	۳۳۶/۶
درصد بازیافت (%)	میانگین	۱۰۹	۱۰۵/۷	۱۰۴/۴	۹۹/۴	۱۰۲/۶

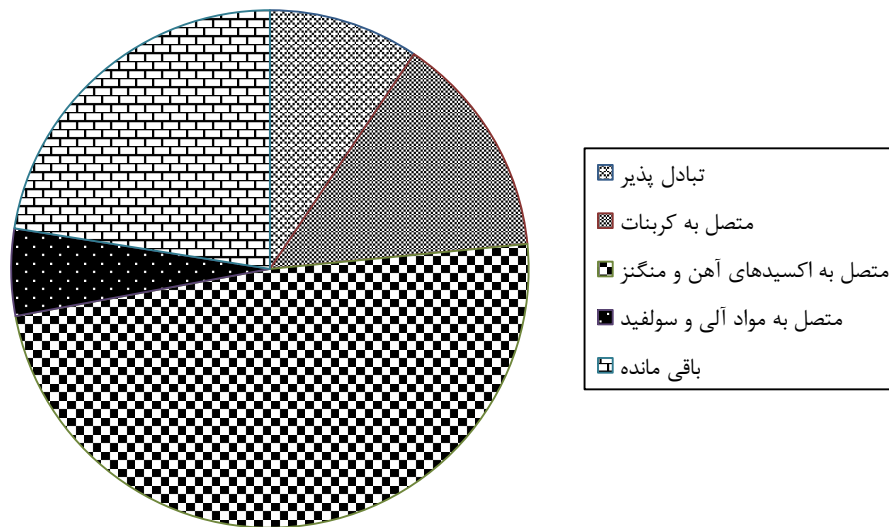
۴-۵-۲- نتایج آنالیز استخراج ترتیبی عناصر در نمونه‌های خاک

۴-۵-۲-۱- آرسنیک

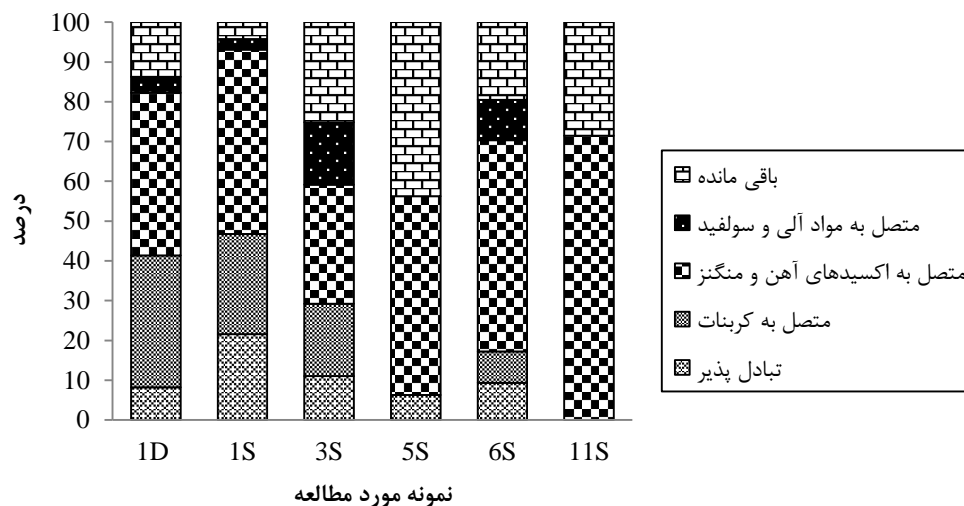
شکل‌های (۴-۲۵) و (۴-۲۶) نتایج گونه‌سازی آرسنیک در خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد

را نشان می‌دهد. میانگین درصد آرسنیک در فازهای مختلف به صورت زیر تغییر می‌کند:

$$F3(۴۸/۷\%) > F5(۲۲/۵\%) > F2(۱۴\%) > F1(۹/۴\%) > F4(۵/۴\%)$$



شکل ۴-۲۵- میانگین درصد آرسنیک نمونه خاک‌های مورد مطالعه در فازهای مختلف استخراج ترتیبی



شکل ۴-۲۶- گونه سازی عنصر آرسنیک در نمونه خاک‌های مورد مطالعه در ایستگاه‌های مختلف

آن‌گونه که در شکل مشخص است مجموع درصد فازهای زیست دسترس پذیر (F1 و F2) در نمونه شماره S1 که نزدیکترین نمونه به کوره و در جهت باد غالب می‌باشد از سایر نمونه‌ها بیشتر است. این مقدار در فواصل ۱، ۵ و ۱۰ کیلومتری و در جهت باد غالب (مسیر شمال شرق) به ترتیب برابر ۴۷، ۲۹ و ۶ درصد است. همچنین درصد فاز زیست‌دسترس پذیر برای نمونه‌های برداشت شده از فاصله ۱

کیلومتری در جهت غرب و جنوب شرق (جهت حداقل باد) کوره به ترتیب ۱۷ و صفر درصد است. با توجه به این نکته که فاز زیست دسترس‌پذیر عموماً از منشأ انسان‌زاد حاصل می‌شود، همچنین با توجه به روند کاهشی این بخش با افزایش فاصله و نیز در جهت حداقل باد احتمالاً این بخش از آرسنیک حاصل فعالیت کوره می‌باشد.

تشکیل کمپلکس آرسنیک با عناصر، آهن، آلومینیم و منگنز اثر مهمی روی رفتار این عنصر در خاک می‌گذارد (Kabata-Pendias, 2011). ثابت شده است که افزودن اکسیدهای آهن به خاک به شدت از زیست‌دسترس‌پذیری آرسنیک می‌کاهد که این امر به دلیل توانایی بالای این کمپلکس‌ها در جذب آرسنیک می‌باشد. در خاک‌های آلوده به آرسنیک از منابع زمین‌زاد و انسان‌زاد (مثلاً در اثر فعالیت کوره‌های ذوب) بر نقش آهن و منگنز در جذب آرسنیک تأکید شده است (Norrish, 2003)، برای مثال گوک و همکاران (Goug et al., 2006)، افزایش غلظت آرسنیک تا ۷۵ ppm را در رسوبات آهن-دار آلاسکا گزارش کرده‌اند. بنابراین حضور بخش عمده آرسنیک در فاز سوم (فاز متصل به اکسیدهای آهن و منگنز) استخراج شده (از ۳۰ تا ۷۱ درصد) از خاک‌های منطقه احتمالاً ناشی از حضور اکسیدهای آهن و منگنز در سطح خاک است که برای همراهی آرسنیک با فاز سوم مطلوب است. آرسنیک عنصری شدیداً کالکوفیل است و در بسیاری از نهشته‌های معدنی به خصوص در ذخایر حاوی کانی‌های سولفیدی به‌ویژه در کالکوپیریت، پیریت، گالن و به ندرت در اسفالریت به صورت جایگزینی یونی حضور دارد (قربانی، ۱۳۸۷). برای مثال این عنصر می‌تواند در ناحیه خارجی (هاله ژئوشیمیایی ثانویه) کانسارهای تیپ مس-مولیبدن پورفیری ایجاد آنومالی کند (حسنی پاک، ۱۳۷۹). از طرف دیگر مواد آلی نقش مهمی در جذب آرسنیک در شرایط احیایی و اکسیدی خاک ایفا می‌کنند، اما همان‌گونه که در شکل ۴-۲۵ مشخص است مقدار آرسنیک در فاز متصل به مواد آلی و سولفید اندک است، که می‌تواند ناشی از دو عامل زیر باشد:

۱- کم بودن مواد آلی در خاک‌های مورد مطالعه

۲- هوازدگی کانی‌های سولفیدی حاوی آرسنیک و ورود این عنصر به فازهای اکسیدی

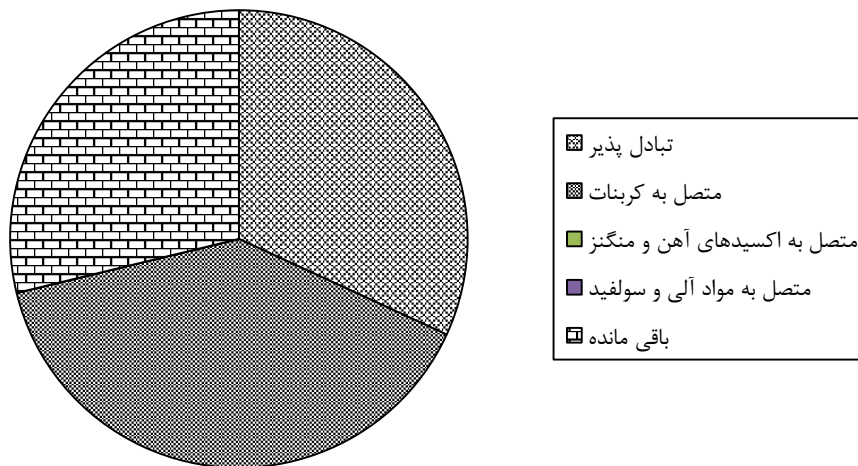
با توجه به قرار گیری منطقه مورد مطالعه در نوار کانه‌زایی مس - مولیبدن پورفیری ارومیه - دختر و واقع شدن کوره ذوب خاتون‌آباد در فاصله اندک از معادن سرچشمه و میدوک می‌توان انتظار داشت که عنصر آرسنیک در فاز زمین‌زاد (باقی‌مانده) غنی‌شدگی نشان دهد. نتایج حاصل از آنالیز استخراج ترتیبی نیز گویای این مطلب است به طوری که به طور میانگین ۲۲/۵ درصد غلظت کل آرسنیک در این فاز حضور دارد. افزون بر این، نمونه شماره ۵ که در دورترین فاصله از کوره قرار دارد (فاصله ۱۰ کیلومتری) بیشترین غلظت (۴۳/۷ درصد) را در این فاز نشان می‌دهد.

همان‌گونه که در شکل مشخص است با افزایش عمق نمونه برداری در ایستگاه شماره ۱ درصد فاز تبادل‌پذیر کاهش یافته است که احتمالاً بیانگر تأثیر بیشتر فعالیت کوره بر غلظت عنصر آرسنیک در خاک‌های سطحی است. این افزایش غلظت در بخش تبادل‌پذیر خاک‌های سطحی باعث کاهش غلظت در بخش باقی‌مانده (نسبت به خاک‌های عمقی) شده است.

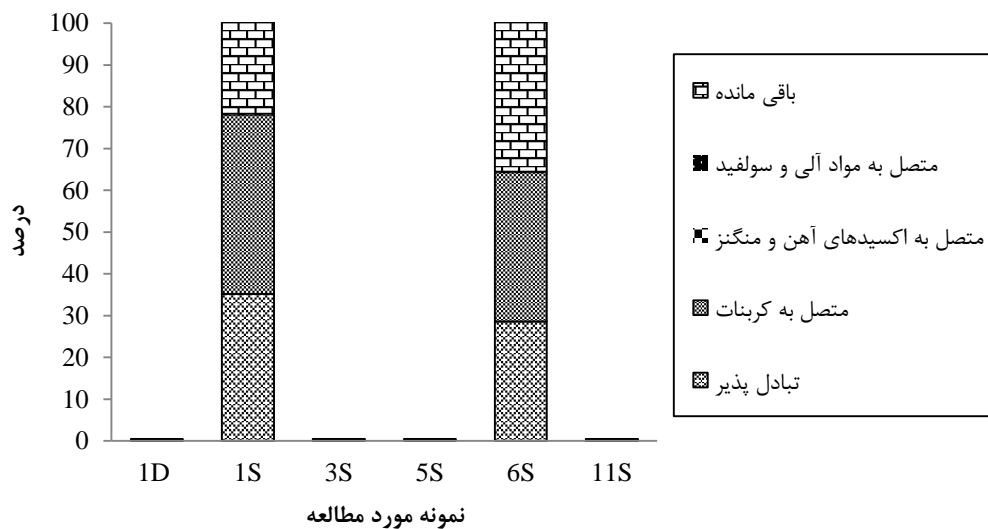
۴-۵-۲-۲-کادمیم

شکل‌های (۴-۲۷) و (۴-۲۸) نتایج گونه‌سازی کادمیم در نمونه خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد را نشان می‌دهد. میانگین درصد کادمیم در فازهای مختلف به صورت زیر تغییر می‌کند:

$$F2(۳۹/۳\%) > F1 (۳۱/۹\%) > F5 (۲۸/۸\%)$$



شکل ۴-۲۷- میانگین درصد کادمیم نمونه خاک‌های مورد مطالعه در فازهای مختلف استخراج ترتیبی



شکل ۴-۲۸- گونه سازی عنصر کادمیم در نمونه خاک‌های مورد مطالعه در ایستگاه‌های مختلف

نتایج گونه‌سازی عنصر کادمیم در ایستگاه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد که غلظت این عنصر در فازهای مختلف تمامی ایستگاه‌ها غیر از ایستگاه S۱ و S۶ (که در فاصله ۱ کیلومتری از کوره قرار دارند) زیر حد آشکارسازی دستگاه می‌باشد. به‌طور میانگین بیشترین غلظت کادمیم در فازهای متصل به کربنات و تبادل پذیر واقع شده است. مطالعه سایر پژوهشگران در زمینه آلودگی خاک به عنصر

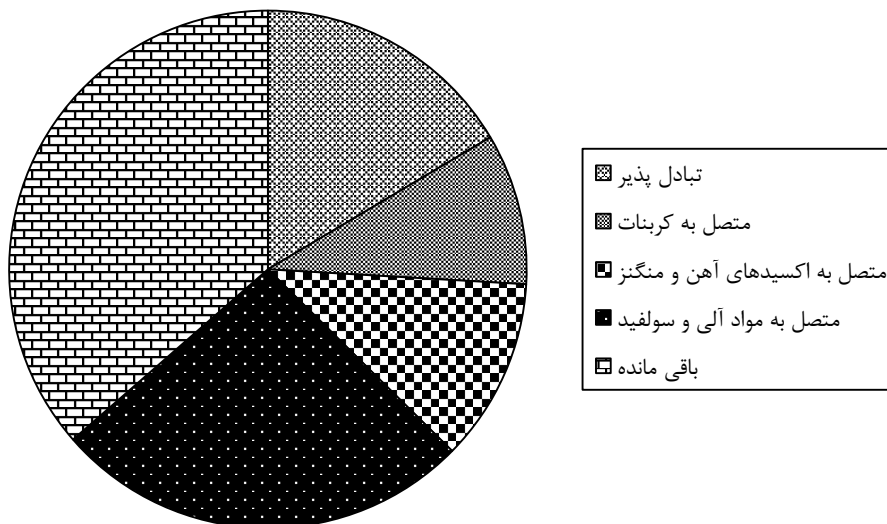
کادمیم در اطراف کوره‌های ذوب نیز بیانگر حضور این عنصر در فازهای دسترس‌پذیر می‌باشد (Pelfrene et al., 2011). حضور کادمیم در فاز تبادل‌پذیر احتمالاً به علت جذب فراوان آن بر روی سطح رس‌ها و اکسیدهای آهن و منگنز است. حضور کادمیم در فاز متصل به کربنات می‌تواند ناشی از شباهت بار و شعاع یونی این عنصر با کلسیم باشد زیرا کادمیم می‌تواند به صورت استتار شده وارد بلور کلسیت شده و جانشین کلسیم گردد (Forghani et al., 2011).

۴-۵-۲-۳- مس

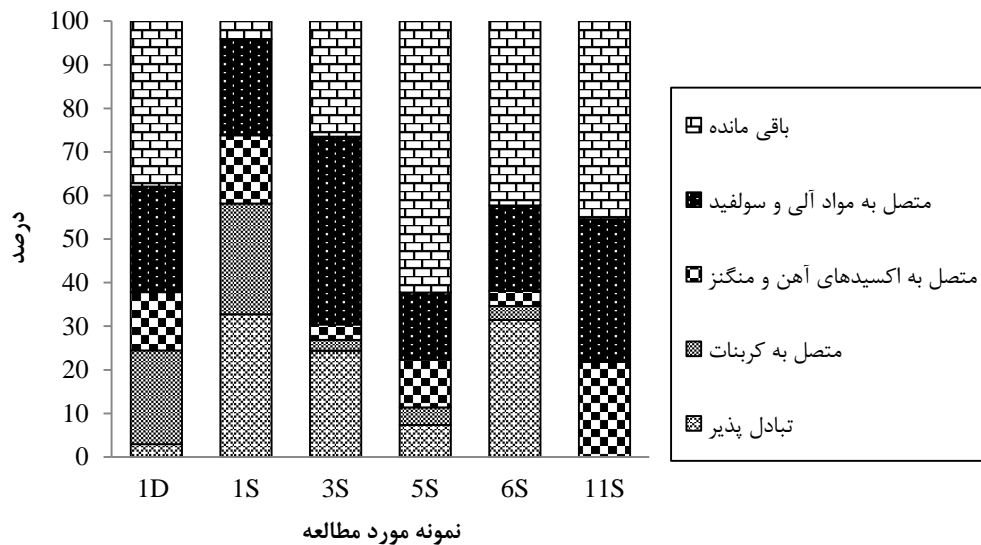
شکل‌های (۴-۲۹) و (۴-۳۰) نتایج گونه‌سازی مس در نمونه خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد را نشان می‌دهد. میانگین درصد مس در فازهای مختلف به صورت زیر تغییر می‌کند:

$$F5 (36/4\%) > F4 (26/2\%) > F3 (11/5\%) > F1 (16/5\%) > F2 (9/4\%)$$

بنابراین مس عمدتاً در فازهای باقی‌مانده و متصل به مواد آلی و سولفید حضور دارد.



شکل ۴-۲۹- میانگین درصد مس نمونه خاک‌های مورد مطالعه در فازهای مختلف استخراج ترتیبی



شکل ۴-۳۰- گونه سازی عنصر مس در نمونه خاک‌های مورد مطالعه در ایستگاه‌های مختلف

درصد فازهای تبادل‌پذیر و متصل به کربنات عنصر مس در نمونه شماره ۱ که نزدیک‌ترین نمونه به کوره و در جهت باد غالب می‌باشد، از سایر نمونه‌ها بیشتر است. این مقدار در فواصل ۱، ۵ و ۱۰ کیلومتری و در جهت باد غالب به ترتیب برابر ۵۸، ۲۷ و ۱۱ درصد است. همچنین درصد این دو فاز برای نمونه‌های ۱ کیلومتری جهت غرب و جنوب شرق (جهت حداقل باد) کوره به ترتیب ۳۵ و صفر درصد است. روند کاهشی درصد مس در بخش زیست دسترس‌پذیر با افزایش فاصله از کوره نشان می‌دهد که احتمالاً این بخش از مس حاصل فعالیت کوره می‌باشد.

همراهی مس با بخش اکسایش‌پذیر (متصل به مواد آلی و سولفید) به وسیله پژوهشگران بسیاری گزارش شده است (Mahanta and Bhattacharyya, 2011; Hu Li et al., 2011)، که به دلیل آفینیتت زمین‌شیمیایی بالای مس به سولفیدهاست (Hu Li et al., 2011). مس عنصری کالکوفیل است، از این رو در صورت وجود سولفیدها تمایل زیادی به جذب شدن به سطح کانی‌های سولفیدی و کاهش تحرک نشان می‌دهند. از این رو به دلیل وفور کانی‌های سولفیدی در منطقه مورد مطالعه، بخشی از مس جذب این کانی‌ها گشته و از تحرک و زیست دسترس‌پذیری آن‌ها کاسته می‌شود. پس

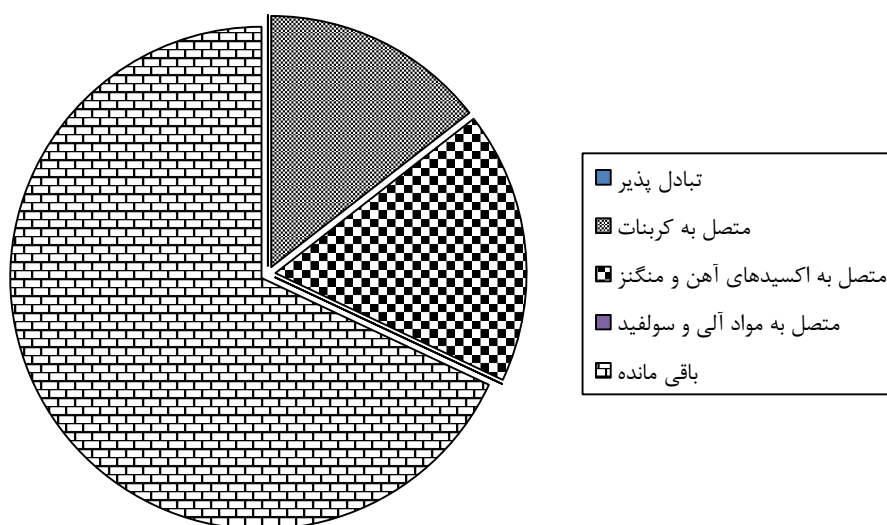
با توجه به کمبود مواد آلی در منطقه می‌توان نتیجه گرفت که احتمالاً تمرکز مس در فاز چهارم به دلیل وفور کانی‌های سولفیدی در منطقه است.

قرارگیری منطقه مورد مطالعه در نوار کانه‌زایی مس، باعث بالا بودن غلظت این عنصر در فاز باقی‌مانده شده است (میانگین ۳۶/۴ درصد). فلزات موجود در این فاز کمترین زیست‌دسترس پذیری را دارند (Panichayapichet et al., 2008). شکل (۴-۳۰) نشان می‌دهد که با کاهش اثر منبع انسان‌زاد این عنصر در نمونه‌های خاک (افزایش فاصله از کوره) غلظت مس در این بخش افزایش چشمگیری دارد، به‌گونه‌ای که در نمونه شماره ۵ که در فاصله ۱۰ کیلومتری از کوره قرار دارد، غلظت مس در فاز باقی‌مانده به ۶۲/۳ می‌رسد، در حالی که غلظت مس در این فاز در نمونه شماره ۱ تنها ۴ درصد است. با افزایش عمق نمونه‌برداری در نمونه شماره ۱ درصد فاز تبادل‌پذیر کاهش و درصد فاز باقی‌مانده افزایش می‌یابد که احتمالاً ناشی از کاهش تأثیر کوره بر غلظت عنصر مس با افزایش عمق نمونه‌برداری می‌باشد.

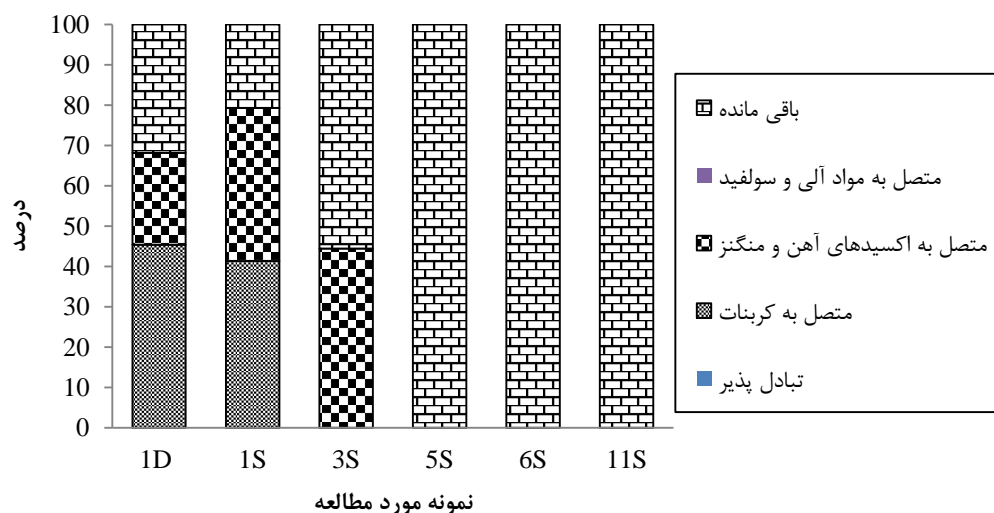
۴-۵-۲-۴- مولیبدن

شکل‌های (۴-۳۱) و (۴-۳۲) نتایج گونه‌سازی مولیبدن در نمونه خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد را نشان می‌دهد. میانگین درصد مولیبدن در فازهای مختلف به صورت زیر تغییر می‌کند:

$$F5 (۶۸\%) > F3 (۱۷/۵\%) > F2 (۱۴/۵\%)$$



شکل ۴-۳۱- میانگین درصد مولیبدن نمونه خاک‌های مورد مطالعه در فازهای مختلف استخراج ترتیبی



شکل ۴-۳۲- گونه سازی عنصر مولیبدن در نمونه خاک‌های مورد مطالعه در ایستگاه‌های مختلف

با توجه به شکل ۴-۳۲ عنصر مولیبدن فقط در نمونه شماره S1 (نزدیک‌ترین نمونه به کوره در جهت باد غالب) در فاز تبادل پذیر حضور دارد. همراهی عنصر مولیبدن با فاز تبادل پذیر با افزایش عمق افزایش یافته که دلیل احتمالی آن رفتار متفاوت مولیبدن در مقایسه با دیگر عناصر است. این عنصر در خاک‌های قلیایی ($pH > 6/5$) به راحتی متحرک می‌شود. (بنابراین با توجه به pH قلیایی خاک‌های مورد مطالعه احتمالاً این عنصر به لایه‌های عمقی خاک انتقال می‌یابد).

مولیبدن به شدت به اکسیدهای آهن و آلومینیم جذب می‌شود و به این دلیل در فاز متصل به اکسیدهای آهن و منگنز نیز تمرکز دارد (Kabata pendia, 2011).

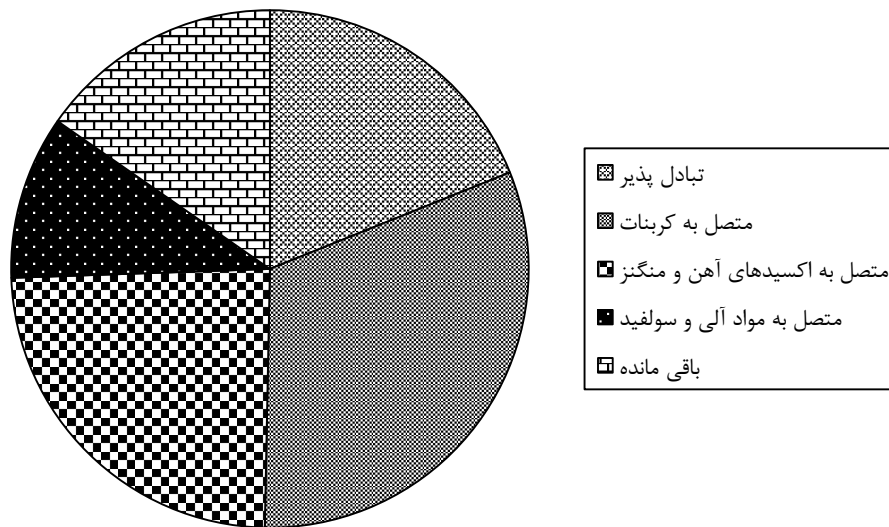
احتمالاً قرارگیری منطقه مورد مطالعه در نوار کانه‌زایی مس-مولیبدن، باعث بالا بودن غلظت این عنصر در فاز باقی‌مانده و کاهش دسترس‌پذیری آن شده است. شکل (۴-۳۲) نشان می‌دهد که با کاهش اثر منبع انسان‌زاد در نمونه‌های خاک (افزایش فاصله از کوره) غلظت مولیبدن در این بخش افزایش چشمگیری دارد، به گونه‌ای که در نمونه S5 که در فاصله ۱۰ کیلومتری از کوره قرار دارد، غلظت مولیبدن در فاز باقی‌مانده به ۱۰۰ درصد رسیده است، در حالی که غلظت مولیبدن در این فاز در نمونه S1، ۲۱ درصد است.

۴-۵-۲-۵- سرب

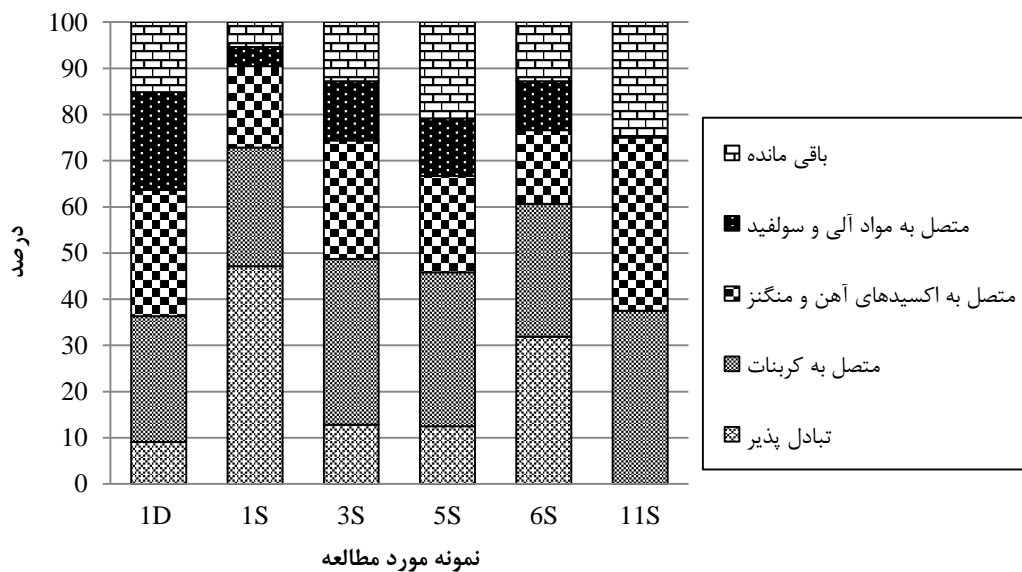
شکل‌های (۴-۳۳) و (۴-۳۴) نتایج گونه‌سازی سرب در نمونه خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد را نشان می‌دهد. میانگین درصد سرب در فازهای مختلف به صورت زیر تغییر می‌کند:

$$F2(31/4\%) > F3(24/1\%) > F1(18/9\%) > F5(15/3\%) > F4(10/3\%)$$

بنابراین سرب عمدتاً در فاز متصل به کربنات حضور دارد.



شکل ۴-۳۳- میانگین درصد سرب نمونه خاک‌های مورد مطالعه در فازهای مختلف استخراج ترتیبی



شکل ۴-۳۴- گونه سازی عنصر سرب در نمونه خاک‌های مورد مطالعه در ایستگاه‌های مختلف

درصد فاز تبادل‌پذیر برای عنصر سرب در نمونه شماره ۱ از سایر نمونه‌ها بیشتر است. این مقدار در فواصل ۱، ۵ و ۱۰ کیلومتری و در جهت باد غالب به ترتیب برابر ۴۷، ۱۳ و ۱۲ درصد است. همچنین درصد فاز تبادل‌پذیر برای نمونه‌های ۱ کیلومتری جهت غرب و جنوب شرق (جهت حداقل باد) کوره

به ترتیب ۳۲ و صفر درصد است. روند کاهشی درصد غلظت سرب در بخش تبادل‌پذیر با افزایش فاصله از کوره نشان می‌دهد که احتمالاً این بخش از سرب حاصل فعالیت کوره می‌باشد.

ویژگی زمین‌شیمیایی سرب به گونه‌ای است که Pb^{2+} جانشین فلزات قلیایی خاکی همچون پتاسیم، باریم، استرانسیم و حتی کلسیم می‌شود (Kabata pendias, 2011)، از طرفی سرب در خاک‌های قلیایی می‌تواند در کربنات‌های کلسیم یا فسفات‌های کلسیم متمرکز شود. لذا مقدار کربنات خاک‌ها نقش مهمی در کنترل رفتار سرب ایفا می‌کند و کربنات سرب در خاک‌های آهنی تشکیل می‌گردد (Elkhatib et al., 1991). از این رو و با توجه به pH قلیایی خاک‌های منطقه حضور فراوان عنصر سرب (به طور میانگین ۳۴/۴ درصد) در فاز متصل به کربنات منطقی به نظر می‌رسد.

غلظت سرب در نیمرخ خاک یکنواخت نیست و وابستگی شدیدی به وجود هیدروکسیدها به خصوص آهن و منگنز دارد، به طوری که غلظت این عنصر در ندول‌های آهن و منگنز حتی به مقادیر بیش از ۲۰۰۰۰ ppm می‌رسد (Kabata pendias, 2011). علاوه بر این در خاک‌هایی که دارای اندکی ماده آلی هستند، Pb^{2+} عمدتاً جذب کانی‌های رسی یا هیدروکسیدهای آهن و منگنز می‌شود. از این رو غلظت سرب در این فاز نیز بالاست. سرب متصل به اکسیدهای آهن و منگنز با ایجاد شرایط احیایی متحرک می‌شود (Panichayapichet et al., 2008).

سرب عنصری کالکوفیل بوده از این رو تمایل زیادی به جذب به وسیله کانی‌های سولفیدی موجود در منطقه دارد. با توجه به این مطلب و با توجه به اندک بودن مواد آلی در خاک‌های مورد مطالعه احتمالاً غلظت‌های موجود در فاز چهارم مربوط به جذب سرب به وسیله کانی‌های سولفیدی موجود در منطقه است.

یکی از مشخصات مناطق کانه‌زایی مس-مولیبدن پورفیری حضور مس به صورت کانی‌های گالن، سروزیت و انگلزیت در هاله زمین‌شیمیایی ثانویه کانسار است. از این رو خاک‌های مورد مطالعه بخشی از غنی‌شدگی سرب خود را (فاز باقی‌مانده) از زمینه زمین‌شیمیایی محلی (منبع زمین‌زاد) دریافت کرده‌اند. نتایج آنالیز استخراج ترتیبی نیز با نشان دادن میانگین ۱۵/۳ درصد غلظت کل عنصر سرب

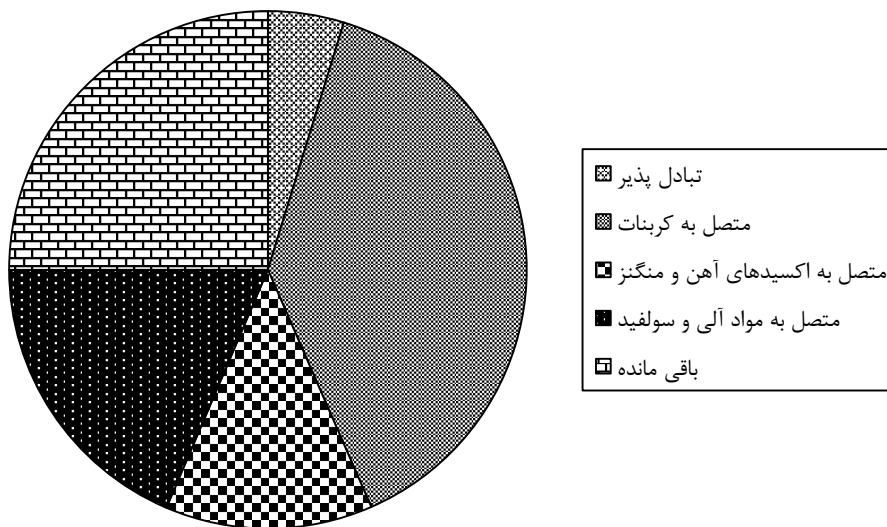
تأیید کننده این مطلب است. همان‌گونه که در شکل مشخص است غلظت این بخش با کاهش تأثیر منبع انسان‌زاد (افزایش فاصله از کوره) افزایش می‌یابد.

۴-۵-۲-۶- روی

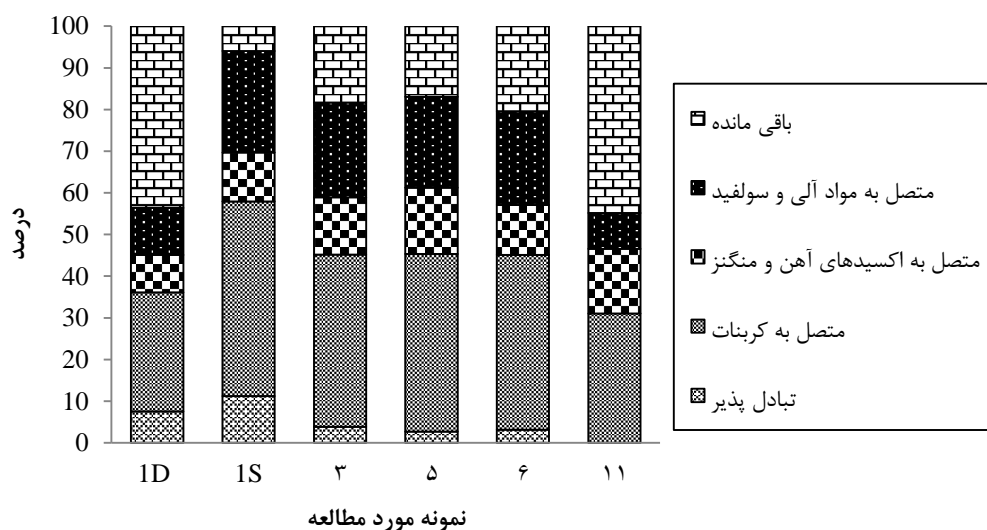
شکل‌های (۴-۳۵) و (۴-۳۶) نتایج گونه‌سازی روی در نمونه خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد را نشان می‌دهد. میانگین درصد روی در فازهای مختلف به صورت زیر تغییر می‌کند:

$$F2 (38/7) > F5 (25) > F4 (18/6) > F3 (13) > F1 (4/7)$$

بنابراین روی عمدتاً در فاز متصل به کربنات حضور دارد.



شکل ۴-۳۵- میانگین درصد روی نمونه خاک‌های مورد مطالعه در فازهای مختلف استخراج ترتیبی



شکل ۴-۳۶- گونه سازی عنصر روی در نمونه خاک‌های مورد مطالعه در ایستگاه‌های مختلف

فرایندهای درگیر در جذب سطحی روی هنوز به طور کامل شناخته نشده‌اند، اما به طور کلی می‌توان گفت که تنها در شرایط اسیدی است که درصد بالایی از روی با فاز تبادل‌پذیر همراه می‌شود، زیرا در pH کمتر از ۵ روی با H^+ مبادله می‌شود (فرقانی، ۱۳۸۸)، بنابراین حضور درصد اندک روی در فاز تبادل‌پذیر خاک‌های منطقه به دلیل pH قلیایی آن‌ها می‌باشد. با این وجود روند کاهشی این غلظت این عنصر با افزایش فاصله از کوره در فاز تبادل‌پذیر نشان می‌دهد که این مقدار از عنصر روی ناشی از کوره می‌باشد و تأثیر آن در مجاورت کوره بیشتر است.

کانی‌های با ساختار کلسیم‌دار مانند هالوسیت و آلوپان عنصر روی را به شدت جذب می‌کنند، در نتیجه گیاهان رشد یافته در مناطقی که این کانی‌ها فراوان هستند، با کمبود روی مواجه‌اند (Abdelfattah and Wada, 2006). روی در طول فرآیندهای هوازدگی تحرک بسیاری دارد و ترکیبات انحلال‌پذیر آن به آسانی جذب کربنات‌ها شده و با آن‌ها رسوب می‌کنند، به همین دلیل غلظت‌های بالایی از این عنصر در خاک‌های آهکی حضور دارد (Kabata Pendias, 2011). در خاک‌های مورد مطالعه نیز این روند مشخص است.

اکسی‌هیدروکسیدهای آهن، آلومینیم و منیزیم در نگهداری روی در خاک اهمیت زیادی دارند، به‌خصوص کانی گوتیت ($FeOOH$) تمایل زیادی برای جذب روی از خود نشان می‌دهد. زیرین و

همکاران (Zyryn et al., 1976 cited in Kabata pendias, 2011) گزارش کردند که ۱۴ تا ۳۸ درصد غلظت کل روی با اکسی‌هیدروکسیدهای آهن و آلومینیم همراه است. افزون بر این بخشی از روی که با اکسیدهای آهن و منگنز همراه است احتمالاً برای گیاهان دسترس‌پذیرتر هستند. روی عنصری کالکوفیل است، از این رو تمایل زیادی به جذب شدن توسط گوگرد نشان می‌دهد همچنین تمایل این عنصر به جذب شدن توسط مواد آلی بسیار زیاد است، در نتیجه این عوامل می‌توانند دلیلی بر غنی‌شدگی این عنصر در فاز متصل به مواد آلی و سولفید باشد (Panichayapichet et al., 2008).

اسفالریت (ZnS) و اسمیت‌زونیت ($ZnCO_3$) از متداول‌ترین کانی‌های عنصر روی هستند. از آنجایی که یکی از مشخصات هاله‌های زمین‌شیمیایی ثانویه نوارهای کانه‌زایی مس-مولیبدن پورفیری حضور کانی‌های حاوی روی است (حسنی‌پاک، ۱۳۷۹)، حضور فراوان این عنصر در فاز باقیمانده (۲۵ درصد) قابل توجیه می‌باشد. سایر پژوهشگران نیز بر حضور عنصر روی موجود در فاز باقی‌مانده، در ساختمان بلورین کانی‌ها تأکید کرده‌اند (Pelfrene et al., 2011).

به‌طور کلی و با توجه به روند جزء به جزء شدگی عناصر آرسنیک، کادمیم، مس، مولیبدن، سرب و روی نتایج زیر بدست می‌آید:

مقدار تمامی عناصر مورد مطالعه در فاز تبادل‌پذیر نسبتاً اندک است که این جذب اندک در فاز تبادل‌پذیر احتمالاً به علت pH قلیایی و درصد نسبتاً بالای کربنات نمونه‌های خاک، می‌باشد. pH و درصد کربنات بالا انحلال‌پذیری و در نتیجه تحرک عناصر بالقوه سمّی را کاهش می‌دهد (Khorasanipour and Aftabi, 2011).

حضور عناصر در فازهای غیر بازماندی (مجموع ۴ فاز اول) عمدتاً ناشی از عوامل غیر طبیعی (انسان‌زاد) است (قشلاقی، ۱۳۸۸). از این رو احتمالاً فعالیت کوره عامل اصلی غنی‌شدگی فلزات در این فازهاست، لذا بررسی روند تغییر غلظت در مجموع ۴ فاز اول مؤید این مطلب است، به‌طوری‌که

مجموع غلظت این ۴ فاز با افزایش فاصله از کوره، افزایش عمق خاک و همچنین در جهت حداقل باد و (به‌طور کلی با کاهش اثر منبع انسان‌زاد) کاهش می‌یابد.

توجه به غلظت عناصر در فاز باقی‌مانده نشان می‌دهد که آرسنیک، کادمیم، مس، مولیبدن، سرب و روی دارای غلظت‌های قابل توجهی در این فاز است. از آنجایی که تمام این عناصر در منطقه کانه‌زایی سولفیدی (مس-مولیبدن) واقع شده‌اند، وجود این عناصر در فاز باقی‌مانده (زمین‌زاد) قابل پیش‌بینی است. از طرفی روند جزء به جزء شدگی عناصر نشان می‌دهد که با کم شدن سهم بخش انسان‌زاد (مثلاً با افزایش فاصله از کوره یا با افزایش عمق) مقدار غلظت در این فاز افزایش می‌یابد.

با توجه به غلظت این عناصر در فازهای مختلف می‌توان گفت که منشأ عناصر آرسنیک، کادمیم، سرب و روی عمدتاً انسان‌زاد می‌باشد، زیرا غلظت این عناصر در فاز باقی‌مانده نسبتاً اندک است، در صورتی که عناصر مس و مولیبدن دارای هر دو منشأ انسان‌زاد و طبیعی است.

در خاک‌های غیر آلوده عناصر بالقوه سمّی عمدتاً به سیلیکات‌ها و کانی‌های اولیه (فاز باقی‌مانده) متصل شده‌اند، در حالی که این عناصر در خاک‌های آلوده تحرک بیشتری داشته و عمدتاً در فازهای غیر بازماندی (۴ فاز اول) قرار دارند.

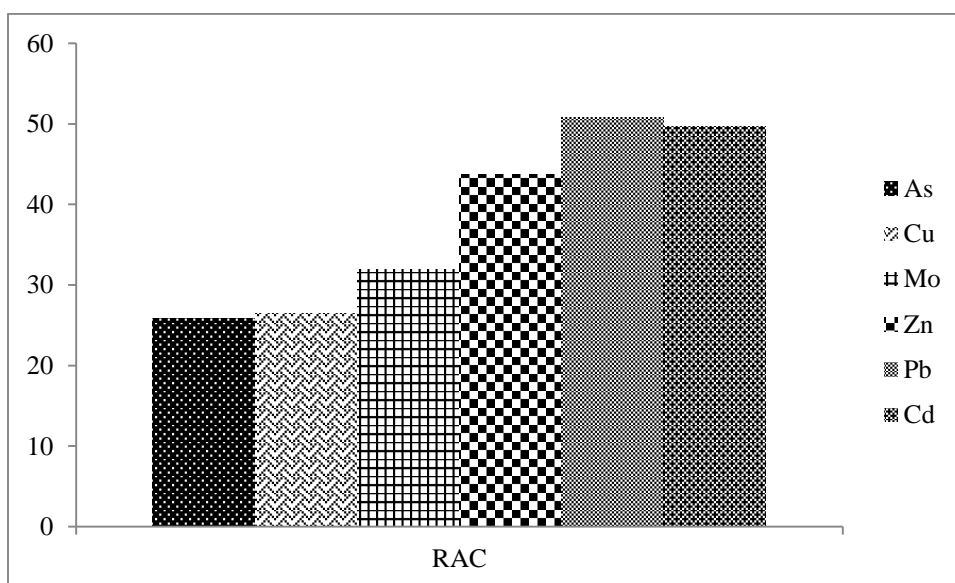
۴-۵-۳- بررسی تحرک (MF) عناصر بالقوه سمّی و کد ارزیابی خطر (RAC)

نتایج محاسبه ضریب تحرک عناصر آرسنیک، کادمیم، مس، مولیبدن، سرب و روی در نمونه‌های خاک در جدول (۴-۷) آورده شده است.

جدول ۴-۷- ضریب تحرک برای عناصر مورد مطالعه در ایستگاه‌های مختلف

شماره ایستگاه	آرسنیک	کادمیم	مس	مولیبدن	سرب	روی
S1	۴۷	۵۶	۷۴	۴۲	۷۳	۵۸
D1	۴۱	۵۰	۳۸	۴۷	۳۶	۳۶
S3	۲۹	۵۰	۳۰	۳۰	۴۹	۴۵
S5	۹	۵۰	۲۲	۳۱	۴۶	۴۵
S6	۱۷	۴۵	۳۸	۷	۶۱	۴۵
S11	۱۲	۵۰	۲۵	۳۴	۴۰	۳۲
میانگین	۲۶	۵۰	۳۸	۳۲	۵۱	۴۴

نتایج نشان می‌دهد که تحرک عناصر با افزایش فاصله از کوره و همچنین با افزایش عمق نمونه‌برداری کاهش می‌یابد. در ایستگاه‌هایی که عناصر دارای ضریب تحرک بالاتری هستند، خطر بیشتری برای انتقال عناصر بالقوه سمّی به گیاهان وجود دارد (Rastmanesh et al., 2011). بر اساس نتایج به دست آمده ضریب تحرک سرب < کادمیم < روی < مولیبدن < مس < آرسنیک می‌باشد. نتایج محاسبه میانگین کد ارزیابی خطر در شکل (۴-۳۷) ارائه شده است.



شکل ۴-۳۷- میانگین کد ارزیابی خطر در ایستگاه‌های مختلف برای عناصر مورد مطالعه

بر اساس شکل (۴-۳۷) آرسنیک و مس در رده خطر متوسط، کادمیم، مولیبدن و روی در رده خطر بالا و سرب در رده خطر خیلی بالا قرار می‌گیرند.

۴-۶- استفاده از آمار کلاسیک در تحلیل داده‌ها

از آنجا که یکی از پیش فرض‌های استفاده از روش‌های آماری پارامتریک، نرمال بودن منحنی توزیع داده‌هاست، بنابراین چنانچه توزیع داده‌ها از شکل غیر نرمال تبعیت کند، در این صورت باید با استفاده از روش‌هایی مانند تبدیل لگاریتم طبیعی توزیع داده‌ها را به شکل نرمال درآورد و مجدداً نرمال بودن توزیع را از طریق روش فوق بررسی نمود.

در این مطالعه برای تعیین نرمال یا غیر نرمال بودن توزیع داده‌ها از آزمون شاپیرو-ویلک^۱ در سطح اطمینان ۹۹ درصد استفاده شد (Pelfrene et al., 2011). نتایج این آزمون نشانگر توزیع غیرنرمال عناصر آرسنیک، مس، منگنز، مولیبدن، گوگرد و اسکاندیم است. در این حالت با تبدیل داده‌ها تحت تابع لگاریتمی برای عنصر آرسنیک و تابع معکوس برای سایر عناصر توزیع داده‌ها نرمال شد. پارامترهای آماری با استفاده از نرم افزار آماری SPSS 17 محاسبه شده است.

۴-۶-۱- ضریب همبستگی

از ضرایب همبستگی می‌توان برای پی بردن به منشأ عناصر و نیز رفتار زمین‌شیمیایی آن‌ها در محیط (مانند نحوه انتقال عناصر و انحلال آن‌ها) استفاده کرد (قلی زاده و همکاران، ۱۳۸۷). در صورتی که تعداد داده‌ها کم و توزیع داده‌ها نرمال نباشد، از ضریب همبستگی اسپیرمن^۲ و در غیر این صورت از ضریب همبستگی پیرسون^۳ استفاده می‌شود (قشلاقی، ۱۳۸۸).

^۱ Shapiro- Wilk .

^۲ Spearman Correlation Coefficient .

^۳ Pearson Correlation Coefficient .

همبستگی بالا بین عناصر بالقوه سمّی موجود در خاک نشان دهنده سطح آلودگی و یا منشأ مشابه این عناصر است (Li et al., 2009). همبستگی عناصر با یکدیگر و با پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک (مواد آلی، درصد کربنات) در جدول (۴-۸) گزارش شده است. به دلیل تعداد محدود نمونه‌های برداشت شده، پس از نرمال‌سازی داده‌ها از ضریب همبستگی اسپیرمن استفاده شد. آن دسته از ضرایبی که با علامت (***) مشخص شده‌اند دارای سطح اطمینان کمتر از ۰/۰۱ هستند. به عبارت دیگر ضریب همبستگی در آن‌ها معنادارتر است. ضرایبی که با (*) مشخص گردیده‌اند سطح اطمینان پایین‌تر از ۰/۰۵ دارند که حاکی از یک رابطه معنی‌دار ولی ضعیف‌تر می‌باشد.

با توجه به ماتریس همبستگی (جدول ۴-۸)، مواد آلی هیچ رابطه معناداری با غلظت عناصر نشان نمی‌دهد. تغییرات مواد آلی در نمونه‌های خاک روند خاصی را نشان نمی‌دهد در حالی که غلظت عناصر مختلف طبق آنچه که در بخش‌های قبل توضیح داده شد، روندهای افزایشی و کاهش‌ی خاصی را در ایستگاه‌های مختلف نشان داده‌اند. این شواهد (مقدار اندک مواد آلی و عدم همبستگی آن با عناصر) گویای این مطلب است که مواد آلی در این خاک‌ها نقش اندکی در تحرک و جابه‌جایی عناصر داشته‌اند.

جدول ۴-۸- ضرایب همبستگی اسپیرمن بین غلظت عناصر مورد مطالعه با یکدیگر و با برخی خواص شیمیایی خاک

	Ag	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Mo	Li	Pb	S	Sb	Sc	Zn	CaCO ₃	OM
Ag	1.000															
Al	.578**	1.000														
As	.456*	.164	1.000													
Cd	.627**	.537*	.492*	1.000												
Cu	-.262	-.094	-.440*	-.537**	1.000											
Fe	.300	.586**	.127	.425*	-.178	1.000										
Mn	.581**	.712**	.361	.592**	-.247	.832**	1.000									
Mo	-.315	-.342	-.244	-.614**	.525**	-.100	-.199	1.000								
Li	-.399	-.554**	-.179	-.659**	.277	-.234	-.389	.456*	1.000							
Pb	.524**	.135	.684**	.616**	-.546**	.169	.341	-.239	-.199	1.000						
S	.076	.421*	-.544**	.028	.302	.451*	.320	.151	-.194	-.302	1.000					
Sb	.579**	.288	.565**	.693**	-.447*	.083	.301	-.325	-.457*	.595**	-.135	1.000				
Sc	-.289	-.428*	-.590**	-.324	.046	-.449*	-.689**	-.049	.229	-.273	.114	-.252	1.000			
Zn	.369	.515*	.461*	.577**	-.462*	.650**	.703**	-.382	-.086	.412*	.010	.278	-.485*	1.000		
CaCO ₃	.133	-.483*	.375	-.184	.141	-.384	-.213	.305	.367	.095	-.526**	.097	-.149	-.192	1.000	
OM	.160	.291	.117	.229	-.054	.375	.468*	-.385	-.402	.003	.030	.110	-.264	.230	-.300	1.000

در این مطالعه درصد کربنات نمونه‌ها، برخلاف انتظار، هیچ گونه همبستگی آشکاری با فلزات مورد بررسی نشان نمی‌دهد. این موضوع می‌تواند ناشی از تغییرات کم این پارامتر در ناحیه مورد مطالعه باشد (Qishlaqi et al., 2009).

علت همبستگی مثبت دو عنصر مس و مولیبدن منشأ یکسان آن‌هاست. همبستگی مثبت کادمیم با سرب و روی ناشی از تشابه ویژگی‌های ژئوشیمیایی آن‌هاست. اسفالریت، اصلی‌ترین حامل کادمیم در فرآیندهای زمین‌شیمیایی است. این عنصر از نظر ساختار یونی و الکترونگاتیویته، مشابه روی (Zn) بوده و به گروه عناصر کالکوفیل تعلق دارد (میسون و مر، ۱۳۸۶). از این رو این عنصر به عنوان یک جزء تشکیل دهنده فرعی و کم مقدار در کانسارهای سولفیدی نظیر سولفیدهای مس، سرب و روی وجود دارد. علت همبستگی منفی مولیبدن با اکثر عناصر تفاوت رفتار آن در با سایر فلزات در شرایط قلیایی است، به طوری که این عنصر در خاک‌های اسیدی تحرک ناچیزی دارد ($5 < \text{pH} < 4$) ولی در خاک‌های قلیایی ($5 < \text{pH} > 6$) به راحتی متحرک می‌شود.

به دلیل مشابهت بار و شعاع یونی منگنز با Fe^{+2} ، جانشینی‌های گسترده‌ای بین این دو عنصر انجام شده که پراکندگی Mn^{2+} در کانی‌های آهن داری چون گارنت، اولیوین، پیروکسن و آمفیبول را باعث می‌شود (میسون و مر، ۱۳۸۶). احتمالاً این عامل باعث همبستگی این دو عنصر شده است.

رابطه‌ی مثبت آرسنیک، نقره، کادمیم، سرب و آنتیموان وجود یک منشأ مشابه را برای این عناصر پیشنهاد می‌کند (Hernandez et al., 2003). همچنین وجود همبستگی مثبت بین عناصر مس، روی، سرب و کادمیم ناشی از منشأ مشابه آن‌ها است (Li et al., 2009).

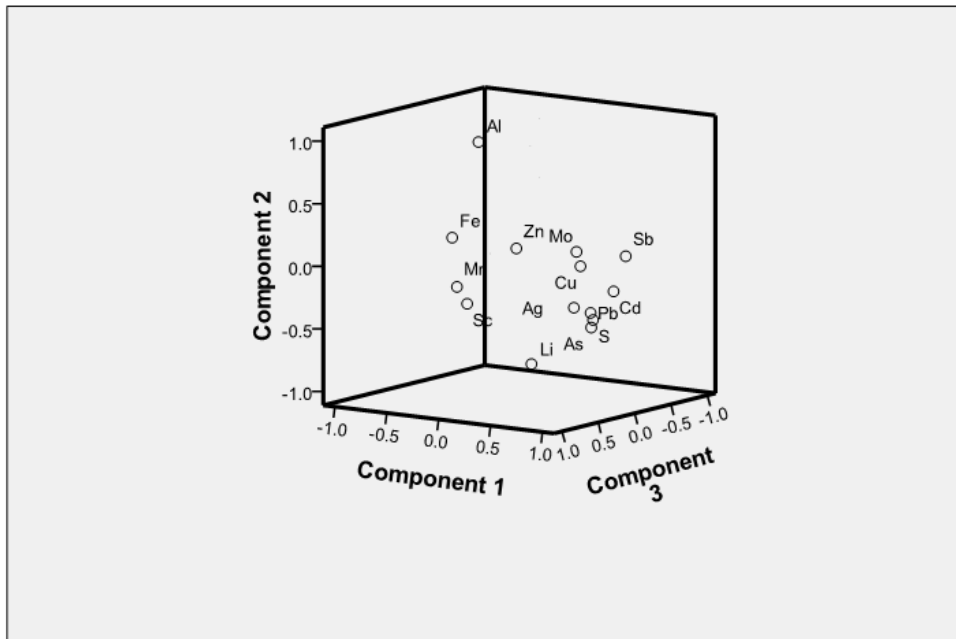
۴-۶-۲- تحلیل مؤلفه اصلی (PCA)

تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) یک روش آماری چند متغیره است که مجموع متغیرهای مشاهده شده را به یک سری متغیرهای کوچکتر به نام اجزای اصلی (PC) کاهش می‌دهد و به دلیل نشان دادن روابط بین متغیرها کاربرد گسترده‌ای در مطالعات زیست‌محیطی دارد (Candeias et al., 2011). اولین مؤلفه استخراج شده PCA نمایانگر حداکثر تغییر در درون داده‌ها می‌باشد که بیشترین واریانس را

دارد، سپس مؤلفه‌های بعدی با واریانس‌های کمتر استخراج می‌شوند (Kumru and Bakac, 2003). هدف از استفاده از این روش آشکار شدن همبستگی ساختاری متغیرها به منظور تفسیر فرآیندهای زمین‌شناسی مؤثر بر داده‌های زمین‌شیمیایی خاک می‌باشد (Candeias et al., 2011). نتایج حاصل از کاربرد تحلیل مؤلفه اصلی در جدول (۴-۹) و شکل (۴-۳۸)، نشان داده شده است. مجموعه متغیرهایی از هر ستون که بارگذاری (Loading) آن‌ها بالاست (معمولاً بیش از ۰/۵) اهمیت آماری دارند.

جدول ۴-۹- مؤلفه‌های استخراج شده توسط روش تحلیل مؤلفه اصلی

Rotated Component Matrix ^a					
	Component				
	۱	۲	۳	۴	۵
Ag	۰/۷۵۳	-۰/۲۵۶	۰/۳۲۵	-۰/۱۴۷	۰/۱۶۵
Al	-۰/۳۴۲	۰/۹۲۳	۰/۰۷۵	۰/۰۳۱	۰/۰۰۱
As	۰/۷۵۴	-۰/۴۴۹	۰/۰۸۶	۰/۳۸۹	۰/۰۰۷
Cd	۰/۹۲۷	-۰/۱۵۱	۰/۰۲۷	۰/۲۸۶	-۰/۰۲۵
Cu	۰/۴۵۲	-۰/۰۳۰	-۰/۱۹۶	۰/۸۳۴	۰/۰۰۴
Fe	-۰/۰۴۹	۰/۳۰۰	۰/۸۵۵	۰/۲۶۷	-۰/۱۸۱
Mn	۰/۰۶۸	-۰/۰۶۷	۰/۹۵۷	-۰/۰۴۷	-۰/۱۲۶
Mo	۰/۲۴۸	۰/۰۳۱	-۰/۴۳۲	۰/۲۴۷	۰/۷۶۲
Pb	۰/۶۵۰	-۰/۳۶۲	-۰/۰۵۲	۰/۴۳۹	-۰/۱۳۰
Sb	۰/۹۳۱	۰/۱۰۸	-۰/۱۳۴	۰/۲۳۱	۰/۰۱۰
Sc	۰/۱۲۷	-۰/۲۰۵	۰/۹۰۰	-۰/۱۳۱	-۰/۲۳۲
Zn	۰/۵۴۴	۰/۱۷۶	۰/۳۸۹	۰/۴۹۹	۰/۲۹۱
Li	۰/۲۸۲	-۰/۷۶۷	۰/۲۳۷	-۰/۴۴۹	-۰/۰۱۰
S	۰/۵۵۱	-۰/۴۵۴	-۰/۲۲۷	۰/۳۷۵	-۰/۱۱۸

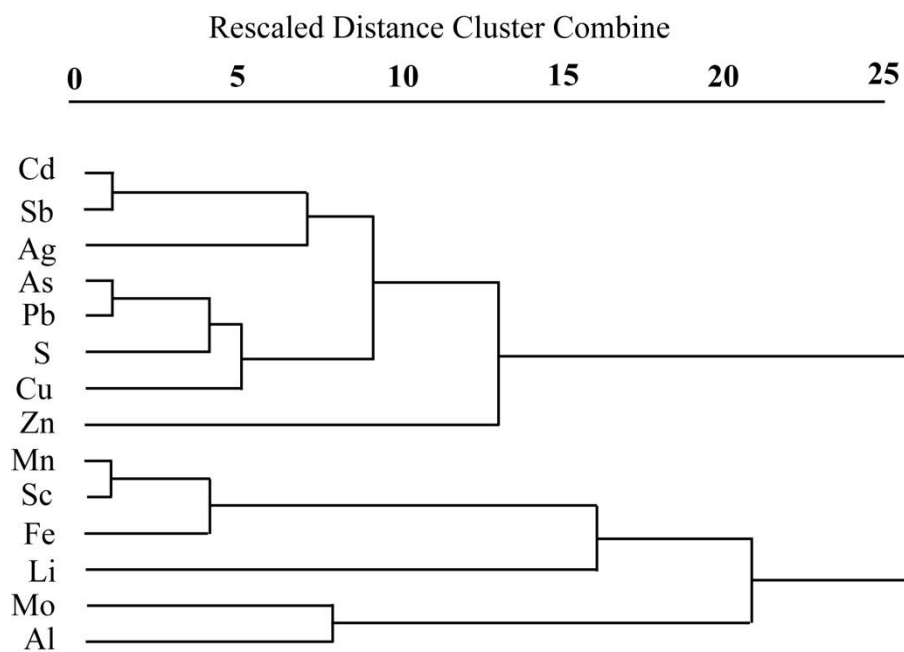


شکل ۴-۳۸- نتایج حاصل از آنالیز تحلیل مؤلفه اصلی بر روی عناصر مورد مطالعه

همان‌گونه که در جدول (۴-۹) مشخص است، تحلیل مؤلفه اصلی عناصر را در پنج گروه اصلی (با توجه به بار گذاری آنها در هر مؤلفه) قرار داده است. بر این اساس احتمالاً عناصر آرسنیک، نقره، کادمیم، سرب، گوگرد، آنتیموان و روی با یکدیگر هم منشأ هستند. با توجه به آنالیز غبار خروجی از کوره و روند تغییر غلظت این عناصر، می‌توان منشأ عمدتاً انسان‌زاد را برای این عناصر در نظر گرفت. عناصر آهن، منگنز و اسکاندیم نیز در یک گروه قرار گرفته‌اند. شعاع و بار یونی آهن و منگنز نزدیک به هم می‌باشد و می‌توانند جانشین یکدیگر شوند، شعاع اسکاندیم به شعاع آهن فرو نزدیک است و به‌خاطر بار بیشتر آن انتظار می‌رود که در کانی‌های فرومینیزین به صورت اسیر شده وجود داشته باشند (میسون و مر، ۱۳۸۶). این عناصر احتمالاً در خاک‌های منطقه مورد مطالعه منشأ زمین‌زاد دارند. همانطور که اشاره شده با توجه به قرار گیری خاک‌های مورد مطالعه در منطقه کانه‌زایی سولفیدی مس-مولیبدن پورفیری این عناصر احتمالاً دارای ۲ منشأ انسان‌زاد و زمین‌زاد هستند، و به این دلیل در دو گروه مجزا قرار گرفته‌اند.

۴-۶-۳- آنالیز خوشه‌ای (CA)

تجزیه و تحلیل خوشه‌ای یکی از روش‌های چند متغیره است که متغیرها را بر اساس حداکثر تشابه (واریانس) در داخل یک گروه و بر اساس بیشترین اختلاف در گروه‌های مختلف قرار می‌دهد (Cachada et al., 2013). روش آنالیز خوشه‌ای نمونه‌ها را در داخل جمعیت‌های آماری مجزا که شباهت زمین‌شیمیایی قابل ملاحظه‌ای داشته باشند، گروه بندی می‌کند (El Yaouti, 2009). شکل (۴-۳۹) دندروگرام عناصر بر اساس روش متوسط همبستگی در خاک‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۳۹- دندروگرام سلسله مراتبی آنالیز خوشه‌ای عناصر مورد بررسی به روش (Average Linkage Method) و فاصله همبستگی پیرسون (Pearson Correlation Distance)

با توجه به دندروگرام آنالیز خوشه‌ای می‌توان دو گروه اصلی را تشخیص داد. گروه نخست شامل کادمیم، آنتیموان، نقره، آرسنیک، سرب، گوگرد، مس و روی و گروه دوم نیز متشکل از دو زیرگروه منگنز، اسکاندیم، آهن و لیتیم، و مولیبدن، و آلومینیم. وابستگی هر یک از عناصر خوشه‌ها با یکدیگر

احتمالاً حاکی از رفتار مشابه آن‌ها در ناحیه مورد مطالعه است. به طوری که عناصر گروه اول منشأ عمدتاً انسان‌زاد و عناصر گروه دوم منشأ عمدتاً طبیعی دارند.

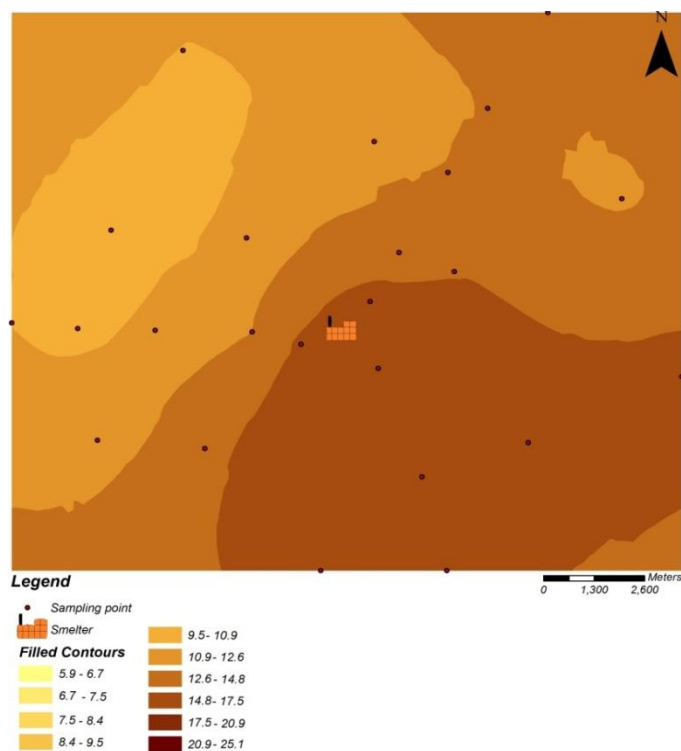
۴-۷- زمین آمار

شناخت نحوه توزیع مکانی عناصر بالقوه سمّی در خاک‌های سطحی از مسائل بسیار مهم در مدیریت زیست‌محیطی است (Karimi Nezhad et al., 2011). قبل از ترسیم نقشه‌ها باید بهترین روش میان‌یابی را تعیین نمود. میانگین خطای تخمین برای روش‌های میان‌یابی کریجینگ معمولی و کریجینگ گسسته در جدول (۴-۱۰) ارائه شده است.

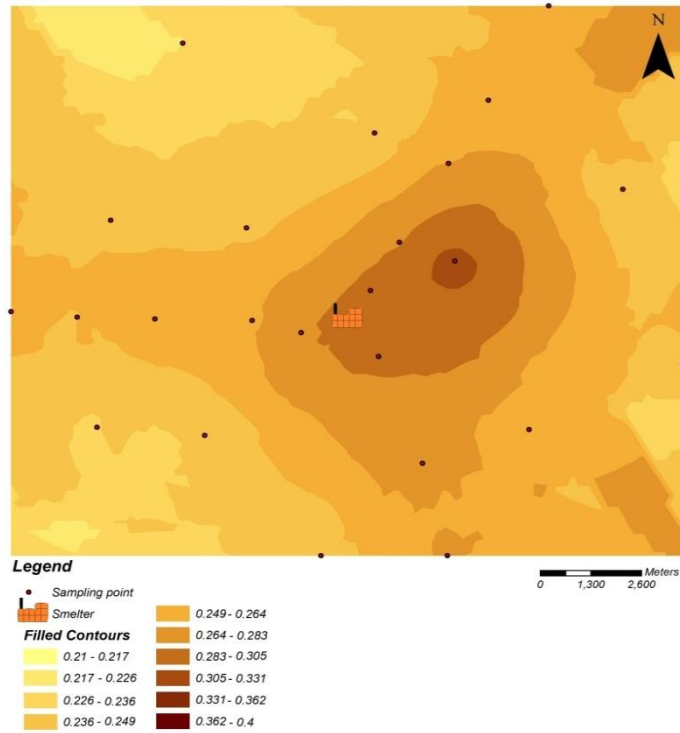
جدول ۴-۱۰- پارامترهای اندازه‌گیری شده در برآورد میزان خطای تخمین به روش کریجینگ

عنصر	روش درونیابی	RMS	RMSS	Mean Error (MBE)
آرسنیک	کریجینگ معمولی	۵/۵۴۹	۰/۸۰۶	۰/۰۶۴
	کریجینگ گسسته	۵/۷۵۸	۰/۹۲۶	۰/۰۶۳
کادمیم	کریجینگ معمولی	۰/۰۴۳	۱/۰۴	۰/۰۰۳
	کریجینگ گسسته	۰/۰۴۰	۱/۱۵۳	۰/۰۰۴
مس	کریجینگ معمولی	۷۹/۸	۰/۹۰۷	۴/۶۲
	کریجینگ گسسته	۶۶/۵۶	۰/۶۱۲	۱۸/۰۴
مولیبدن	کریجینگ معمولی	۰/۳۹۳	۱/۲۴	۰/۰۰۹
	کریجینگ گسسته	۰/۳۶۶	۱/۲۱	۰/۰۱۷
سرب	کریجینگ معمولی	۴/۹۷	۰/۸۰۵	۰/۳۸
	کریجینگ گسسته	۴/۹۴	۱/۱۱۷	۰/۴۸
روی	کریجینگ معمولی	۱۱/۴۵	۰/۹۵۶	۰/۶۵۳
	کریجینگ گسسته	۱۰/۴۹	۰/۸۹۵	۱/۵۸۸

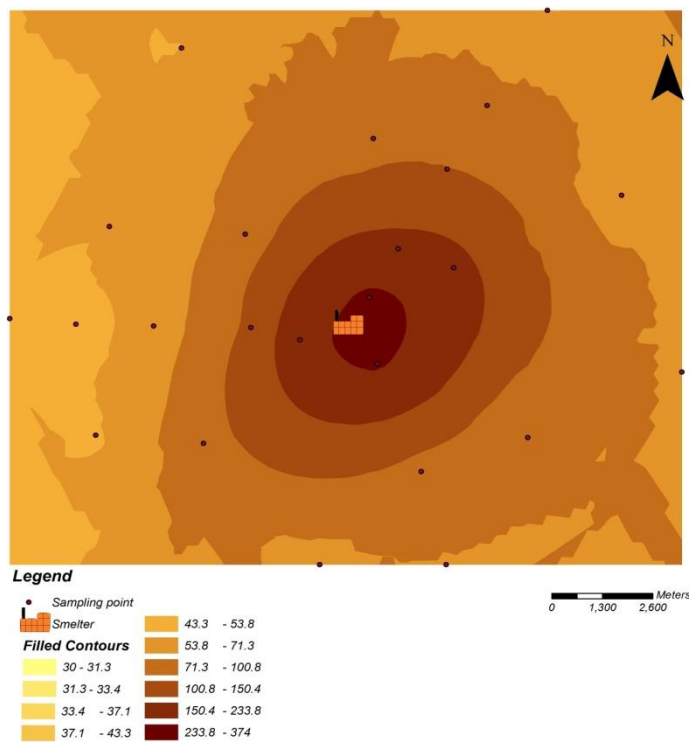
محاسبه خطای تخمین میان‌یابی با روش‌های ذکر شده نشان می‌دهد که مناسب‌ترین روش برای ترسیم نقشه توزیع مکانی عناصر مس، کادمیم، مولیبدن، و روی کریجینگ معمولی و برای عناصر آرسنیک و سرب کریجینگ گسسته می‌باشد. بر این اساس نقشه توزیع مکانی عناصر بر اساس بهترین روش تخمین ترسیم شد. شکل‌های (۴-۴۰) تا (۴-۴۵) توزیع مکانی عناصر بالقوه سمّی را در خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد نشان می‌دهد.



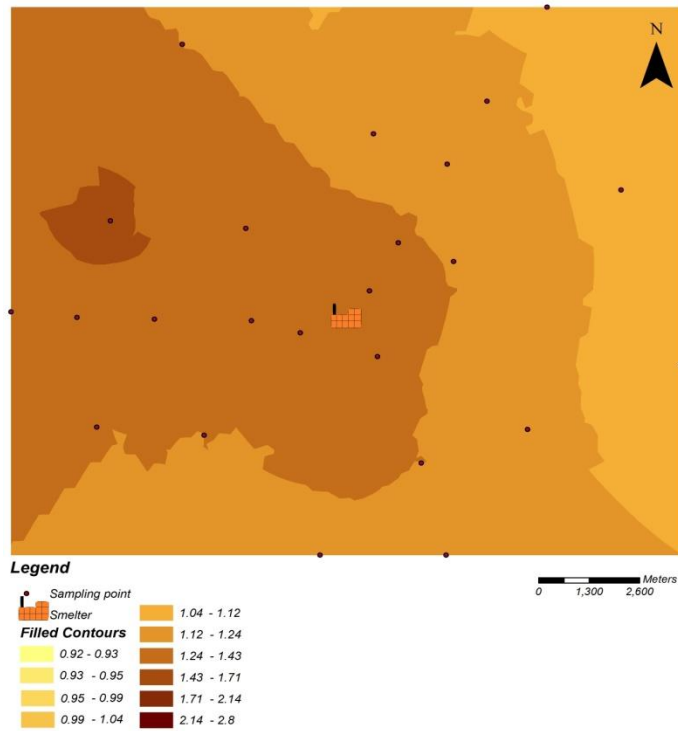
شکل ۴-۴۰- نقشه توزیع مکانی عنصر آرسنیک بر حسب mg/kg در اطراف کوره ذوب



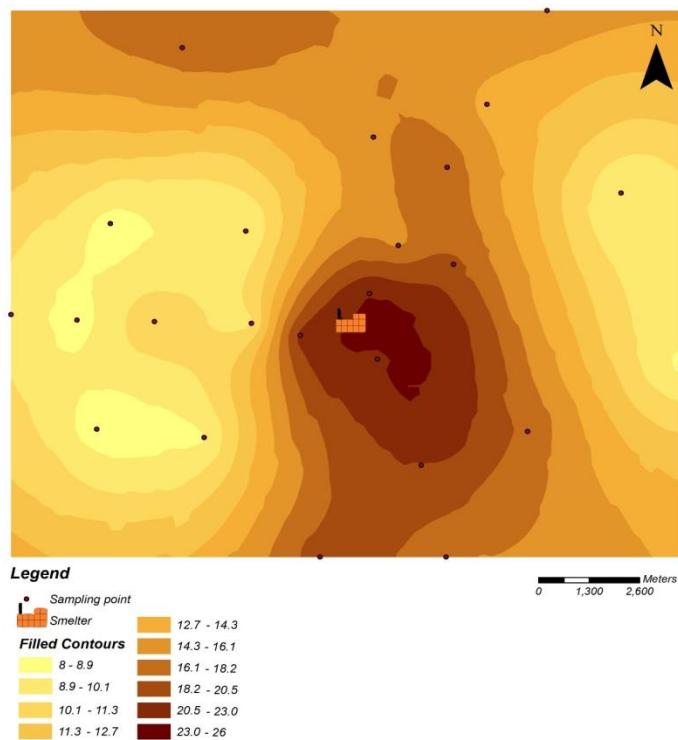
شکل ۴-۴۱- نقشه توزیع مکانی عنصر کادمیوم بر حسب mg/kg در اطراف کوره ذوب



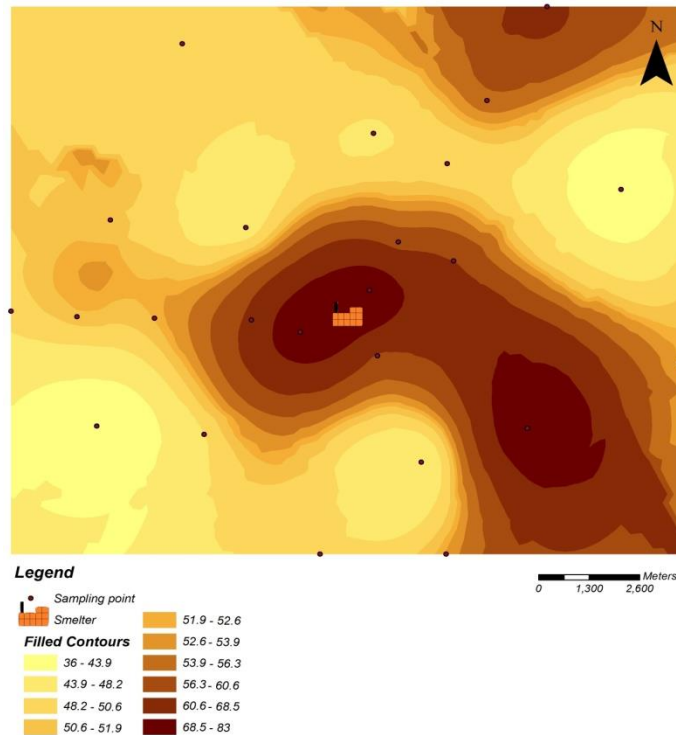
شکل ۴-۴۲- نقشه توزیع مکانی عنصر مس بر حسب mg/kg در اطراف کوره ذوب



شکل ۴-۴۳- نقشه توزیع مکانی عنصر مولیبدن بر حسب mg/kg در اطراف کوره ذوب



شکل ۴-۴۴- نقشه توزیع مکانی عنصر سرب بر حسب mg/kg در اطراف کوره ذوب



شکل ۴-۴۵- نقشه توزیع مکانی عنصر روی بر حسب mg/kg در اطراف کوره ذوب

با توجه به شکل (۴-۴۰) بیشترین غلظت عنصر آرسنیک در اطراف کوره و همچنین در مسیر جنوب شرقی کوره (مسیر حداقل باد) دیده می‌شود. غلظت کمتر در سایر مسیرهای نمونه‌برداری احتمالاً به دلیل فراریت بالای این عنصر به خصوص در جهات باد غالب است که باعث پراکندگی و جلوگیری از فرونشست ذرات غبار آرسنیک می‌گردد.

عنصر روی نیز با افزایش فاصله از کوره کاهش غلظت نشان می‌دهد که بیانگر تأثیر کوره ذوب مس بر تغییر غلظت این عنصر است اما این عنصر نیز احتمالاً به دلیل فراریت بالا (Bi et al., 2006) در مسیر حداقل باد (مسیر جنوب شرق) غلظت‌های بالاتری نشان داده است.

بیشترین تمرکز عناصر کادمیم، مس و سرب در مجاورت کوره ذوب مس خاتون‌آباد دیده می‌شود و با افزایش فاصله از کوره غلظت این عناصر کاهش می‌یابد. این موضوع بیانگر اثر مستقیم فعالیت کوره بر غلظت این عناصر در خاک‌های منطقه مورد مطالعه می‌باشد که با افزایش فاصله از منبع آلاینده این تأثیر کاهش یافته است.

تغییرپذیری مکانی عنصر مولیبدن نسبت به سایر عناصر کمتر است که احتمالاً به علت تأثیرپذیری غلظت این عنصر از زمینه زمین‌شیمیایی منطقه است.

فصل پنجم

نتیجه‌گیری و

پیشنهادها

کارخانه ذوب مس خاتون‌آباد با تولید سالانه ۸۰ هزار تن مس آندی یکی از بزرگترین کارخانه‌های ذوب مس کشور به شمار می‌رود. هدف اصلی این مطالعه بررسی آلودگی عناصر بالقوه سمی در خاک‌های اطراف این کوره می‌باشد. در زیر نتایج این مطالعه به صورت خلاصه ارائه شده است:

۵-۲- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌ها

برای بررسی نحوه تغییرات مقادیر pH در خاک‌های منطقه تعداد ۲۴ نمونه خاک سطحی و ۵ نمونه خاک عمقی برداشت شده مورد آزمایش قرار گرفت. pH نمونه‌های خاک بین ۸/۹-۸/۱ متغیر است. فعالیت کوره ذوب (به دلیل انتشار گاز SO₂) باعث افزایش غلظت گوگرد خاک شده که در کاهش pH خاک‌های مجاور کوره منعکس می‌شود. بررسی روند تغییرات pH نسبت به عمق نیز نشان دهنده افزایش مقدار pH با افزایش عمق نمونه‌برداری از خاک است، که این افزایش در نمونه شماره ۱ که فاصله اندکی با کوره ذوب دارد آشکارتر است. این موضوع نیز بیانگر تأثیر فعالیت کوره در کاهش pH خاک‌های سطحی می‌باشد.

همان‌گونه که در شکل (۴-۴) مشخص می‌باشد، بافت خاک در منطقه مورد مطالعه عموماً در رده ماسه قرار می‌گیرد. بنابراین هوازدگی فیزیکی در منطقه غالب است، که به دلیل خشک بودن منطقه است. بنابراین عناصر بالقوه سمی بیشتر در ساختمان کانی‌های اکسیدی و سولفیدی حمل شده‌اند و کمتر به شکل آزاد یا به صورت جذب سطحی کانی‌های رسی جابه‌جا می‌شوند.

مقدار مواد آلی در نمونه خاک‌های مورد مطالعه بین ۰/۵-۰/۳ درصد متغیر است. بنابراین خاک‌های مورد مطالعه از مواد آلی فقیر هستند، که این موضوع به عدم وجود منبع آلی قابل توجه یعنی پوشش گیاهی بسیار ضعیف و خشک بودن منطقه مربوط می‌باشد. مقدار اندک مواد آلی در نمونه‌های مورد مطالعه نشان دهنده تأثیر کم مواد آلی در جذب عناصر مورد مطالعه در خاک‌های منطقه می‌باشد.

مقدار CEC در نمونه خاک‌های مورد مطالعه از ۱/۲ (meq/100gr) تا ۳ (meq/100gr) تغییر می‌کند. مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی در بخش سیلت و رس خاک‌ها نیز اندازه‌گیری شد که نتایج بدست آمده

حاکی از افزایش قابل توجه این پارامتر در نمونه خاک‌های مورد مطالعه است (مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی در نمونه‌های سیلت و رس به طور میانگین $1/43$ برابر از نمونه‌های 2mm < بیشتر بود). مقادیر ظرفیت تبادل کاتیونی در نمونه خاک‌های مورد مطالعه اندک است که با توجه به کمبود مواد آلی و رس در نمونه‌ها قابل توجیه است.

جدول (۴-۲) نشان می‌دهد که درصد کربنات نمونه خاک‌های مورد مطالعه بین $21-2/5$ درصد متغیر است و روند تغییر درصد کربنات و مقدار pH نمونه‌ها، مشابه است. بنابراین pH نمونه‌های خاک از هر دو عامل غلظت گوگرد و درصد کربنات تأثیر پذیرفته است.

۵-۳- غلظت کل عناصر در نمونه‌های خاک

به منظور بدست آوردن نتایج آشکارتر، روند تغییر غلظت عناصر با توجه به توضیحات فوق در دو گروه مورد بررسی قرار گرفت. گروه اول عناصری که احتمالاً دارای هر دو منشأ انسان‌زاد و طبیعی هستند. گروه دوم عناصری که احتمالاً فقط دارای منشأ طبیعی هستند. مقایسه غلظت عناصر در دو کسر کوچکتر از 63 میکرون و کوچکتر از 2 میلی‌متر با میانگین خاک‌های جهانی نشان داد که کسر سیلت و رس خاک نقش مهمی در جذب و انتقال عناصر بالقوه سمی دارند و نسبت به میانگین خاک‌های جهانی غلظت‌های بسیار بالاتری از عناصر بالقوه سمی دارند.

نتایج نشان می‌دهد که بالاترین غلظت عناصر نقره، آرسنیک، کادمیم، مس، مولیبدن، سرب، گوگرد، آنتیموان و روی در نمونه‌های خاک برداشت شده از فاصله 1 کیلومتری کوره به خصوص در جهت شمال شرق (جهت باد غالب) مشاهده می‌شود و غلظت این عناصر با افزایش فاصله از کوره ذوب کاهش می‌یابد. شکلهای (۴-۱۲) تا (۴-۱۷) نشان دهنده روند کاهشی عناصر ذکر شده به خصوص در جهت باد غالب با افزایش فاصله از کوره است، که بیانگر اثر مستقیم کوره در افزایش غلظت این عناصر می‌باشد، در حالی که غلظت عناصر آلومینیم، آهن، منگنز، لیتیم و اسکاندیم با افزایش فاصله تقریباً ثابت است که نشانگر عدم تأثیر فعالیت کوره ذوب بر غلظت این عنصر می‌باشد. نتایج حاصل از تجزیه

غبار خروجی از کوره نیز مؤید این نتیجه‌گیری می‌باشد. تنها استثناء موجود در این بررسی عنصر آهن است که با وجود غلظت بسیار بالای آن در غبار نسبت به پوسته روند کاهشی با افزایش فاصله از کوره نشان نمی‌دهد، که دلیل این موضوع، احتمالاً وزن مخصوص بالا ($7/87 \text{ g/cm}^3$) و فراریت اندک این عنصر است که باعث فرونشست این عنصر در مجاورت دودکش (احتمالاً قبل از اولین ایستگاه نمونه‌برداری (فاصله کمتر از ۱ کیلومتری)) می‌شود.

برای مقایسه غلظت عناصر در نمونه‌های خاک با تغییر عمق، تغییرات غلظت در نمونه‌های ایستگاه شماره ۱ (نزدیکترین ایستگاه به کوره و در جهت باد غالب) در ۳ عمق ۰-۵، ۲۰-۵ و ۵۰-۲۰ سانتی‌متری در دو کسر اندازه کوچکتر از ۶۳ میکرون و کوچکتر از ۲ میلی‌متر با یکدیگر نشان داد که غلظت عناصر نقره، آرسنیک، کادمیم، مس، مولیبدن، سرب، گوگرد، آنتیموان و روی با افزایش عمق نمونه‌برداری، کاهش می‌یابد و این کاهش غلظت در نمونه‌های سیلت و رس بسیار محسوس‌تر است. این نتایج تأثیر فعالیت کوره ذوب در افزایش غلظت عناصر ذکر شده در خاک‌های سطحی را نشان می‌دهد، در حالی که عناصر آلومینیم، آهن، منگنز، لیتیم و اسکاندیم در عمق‌های مختلف، غلظت تقریباً یکسانی دارد.

۵-۴- ارزیابی کمی شدت آلودگی در خاک‌های مورد مطالعه

با توجه ضریب غنی‌شدگی، عناصر نقره، آرسنیک، کادمیم، مس، گوگرد و آنتیموان غنی‌شدگی قابل ملاحظه‌ای نشان می‌دهند.

با توجه به ضریب زمین‌انباشت آرسنیک بیش‌ترین آلودگی را نشان می‌دهد و بر اساس این شاخص، آلودگی خاک نسبت به عناصر مورد مطالعه به ترتیب از زیاد به کم به صورت زیر مرتب می‌شوند: آرسنیک < آنتیموان < نقره < مس < کادمیم < لیتیم < مولیبدن < روی < منگنز < آهن < سرب < اسکاندیم < گوگرد.

ضریب آلودگی نشان می‌دهد که نمونه‌های خاک به طور میانگین در ایستگاه‌های مختلف نسبت به آرسنیک درجه آلودگی بسیار بالا، نسبت به نقره و آنتیموان درجه آلودگی قابل ملاحظه، نسبت به کادمیم، مس درجه آلودگی متوسط و نسبت به آهن، منگنز، مولیبدن، لیتیم، سرب، گوگرد، اسکاندیم و روی درجه آلودگی پایین دارند. در هر حال PLI بدست آمده برای هر ایستگاه بیشتر از یک است که نشان دهنده بارگذاری بالای آلودگی در خاک‌های مورد مطالعه می‌باشد. از طرفی مقدار این فاکتور با افزایش فاصله از کوره در هر سه جهت اصلی، کاهش نشان می‌دهد که بیانگر تأثیر مستقیم کوره در آلودگی خاک‌های مورد مطالعه می‌باشد.

نمونه سرباره غلظت بسیار بالایی از مس، آرسنیک، مولیبدن، آنتیموان، کادمیم، نقره، گوگرد، سرب و روی نشان می‌دهد، که با توجه به تخلیه آن‌ها در فضای باز ممکن باعث آلودگی مناطق مجاور گردد، لذا دفع اصولی این سرباره‌ها ضروری به نظر می‌رسد.

۵-۵- گونه‌سازی عناصر در نمونه‌های خاک

به‌طور کلی و با توجه به روند جزء به جزء شدگی عناصر آرسنیک، کادمیم، مس، مولیبدن، سرب و روی نتایج زیر بدست می‌آید:

مقدار تمامی عناصر مورد مطالعه در فاز تبادل‌پذیر نسبتاً اندک است که این جذب اندک در فاز انحلال‌پذیر احتمالاً به علت pH و درصد بالای کربنات نمونه‌های خاک، می‌باشد.

غلظت عناصر در فازهای غیر بازماندی (مجموع ۴ فاز اول) را غلظت ناشی از عوامل غیر طبیعی (انسان‌زاد) می‌دانند. از این رو احتمالاً فعالیت کوره عامل اصلی غنی‌شدگی فلزات در این فازهاست، لذا بررسی روند تغییر غلظت در مجموع ۴ فاز اول مؤید این مطلب است، به‌طوری‌که مجموع غلظت این ۴ فاز با افزایش فاصله از کوره، افزایش عمق خاک و همچنین در جهت حداقل باد و (به‌طور کلی با کاهش اثر منبع انسان‌زاد) کاهش می‌یابد.

توجه به غلظت عناصر در فاز باقی‌مانده نشان می‌دهد که آرسنیک، کادمیم، مس، مولیبدن، سرب و روی دارای غلظت‌های قابل توجهی در این فاز می‌باشند. از آنجایی که تمام این عناصر از نظر خصلت شیمیایی جزء عناصر کالکوفیل محسوب می‌شوند و در منطقه کانه‌زایی سولفیدی (مس-مولیبدن) واقع شده‌اند، وجود این عناصر در فاز باقی‌مانده (زمین‌زاد) قابل پیش‌بینی است. از طرفی روند جزء به جزء شدگی عناصر نشان می‌دهد که با کم شدن سهم بخش انسان‌زاد (مثلاً با افزایش فاصله از کوره یا با افزایش عمق) مقدار غلظت در این فاز افزایش نشان می‌دهد.

با توجه به غلظت این عناصر در فازهای مختلف استخراج شده می‌توان گفت که منشأ عناصر آرسنیک، کادمیم، سرب و روی عمدتاً انسان‌زاد می‌باشد در صورتی که عناصر مس و مولیبدن دارای هر دو منشأ انسان‌زاد و طبیعی هستند.

در خاک‌های غیر آلوده، عناصر بالقوه سمی عمدتاً به سیلیکات‌ها و کانی‌های اولیه (فاز باقی‌مانده) متصل شده‌اند، درحالی‌که این عناصر در خاک‌های آلوده تحرک بیشتری داشته و عمدتاً در فازهای غیر بازماندی (۴ فاز اول) قرار دارند.

نتایج نشان می‌دهد که تحرک عناصر با افزایش فاصله از کوره و همچنین با افزایش عمق نمونه‌برداری کاهش می‌یابد. بر اساس نتایج به‌دست آمده ضریب تحرک سرب < کادمیم < روی < مولیبدن < مس < آرسنیک می‌باشد. بر اساس محاسبه کد ارزیابی خطر عناصر آرسنیک و مس در رده خطر متوسط، کادمیم، مولیبدن و روی در رده خطر بالا و سرب در رده خطر خیلی بالا قرار می‌گیرند.

۵-۶- استفاده از آمار کلاسیک در تحلیل داده‌ها

نتایج آزمون شاپیرو-ویلک در سطح اطمینان ۹۹ درصد توزیع غیرنرمال برای عناصر آرسنیک، مس، منگنز، مولیبدن، گوگرد و اسکاندیم را نشان داد. در این حالت با تبدیل داده‌ها تحت تابع لگاریتمی برای عنصر آرسنیک و تابع معکوس برای سایر عناصر توزیع داده‌ها نرمال شد. با توجه به ماتریس همبستگی (جدول ۴-۸)، مواد آلی هیچ رابطه معناداری با غلظت عناصر نشان نمی‌دهد. به عبارتی مواد آلی در این خاک‌ها نقش اندکی در تحرک و جابه‌جایی عناصر داشته‌اند. در این مطالعه درصد کربنات نمونه‌ها، برخلاف انتظار، هیچ گونه همبستگی آشکاری با فلزات مورد بررسی نشان نمی‌دهد. این موضوع می‌تواند ناشی از تغییرات کم این پارامتر در ناحیه مورد مطالعه باشد.

به طور کلی و با استفاده از نتایج ضریب همبستگی، تحلیل مؤلفه اصلی و آنالیز خوشه‌ای می‌توان دریافت که احتمالاً عناصر آرسنیک، نقره، کادمیم، سرب، گوگرد، آنتیموان و روی با یکدیگر هم منشأ هستند. با توجه به آنالیز غبار خروجی از کوره و روند تغییر غلظت این عناصر، می‌توان منشأ عمدتاً انسان‌زاد را برای این عناصر در نظر گرفت. عنصر آلومینیم احتمالاً دارای منشأ طبیعی است (زیرا غلظت این عنصر در کنسانتره و غبار خروجی از دودکش اندک است و همچنین روند کاهشی با افزایش فاصله از کوره از خود نشان نمی‌دهد). عناصر آهن، منگنز و اسکاندیم نیز در یک گروه قرار گرفته‌اند شعاع و بار یونی آهن و منگنز نزدیک به هم می‌باشد و می‌توانند جانشین یکدیگر شوند، شعاع اسکاندیم به شعاع آهن فرو نزدیک است و به خاطر بار بیشتر آن انتظار می‌رود که در کانی‌های فرومینیزین به صورت اسیر شده وجود داشته باشند. این عناصر احتمالاً در خاک‌های منطقه مورد مطالعه منشأ زمین‌زاد دارند. همان‌طور که اشاره شده با توجه به قرارگیری خاک‌های مورد مطالعه در منطقه کانه‌زایی سولفیدی مس-مولیبدن پورفیری و همچنین با توجه به غلظت بسیار بالای این عناصر در غبار خروجی از کوره و کنسانتره این عناصر احتمالاً دارای ۲ منشأ انسان‌زاد و زمین‌زاد هستند.

۵-۷- استفاده از زمین آمار برای تهیه نقشه پهنه‌بندی آلودگی

برای درون‌یابی داده‌های آلودگی خاک و پهنه‌بندی عناصر مورد مطالعه از روش کریجینگ معمولی و گسسته در محیط نرم افزار GIS استفاده شد. محاسبه خطای تخمین میان‌یابی با روش‌های ذکر شده نشان داد که مناسب‌ترین روش برای ترسیم نقشه توزیع مکانی عناصر مس، کادمیم، مولیبدن، و روی کریجینگ معمولی و برای عناصر آرسنیک و سرب کریجینگ گسسته می‌باشد، که در نهایت نقشه توزیع مکانی عناصر بر اساس بهترین روش تخمین ترسیم شد. این نقشه‌ها نیز وجود روند کاهش غلظت با افزایش فاصله از کوره را به‌ویژه برای عناصر آرسنیک، کادمیم، مس، سرب و روی نشان می‌دهند.

بر اساس آنچه گفته شد می‌توان نتیجه گرفت که در خاک‌های اطراف واحد ذوب خاتون‌آباد، عناصر آرسنیک، نقره، کادمیم، سرب، گوگرد، آنتیموان و روی عمدتاً دارای منشأ انسان‌زاد مرتبط با فعالیت کارخانه ذوب و عناصر مس و مولیبدن دارای هر دو منشأ انسان‌زاد و زمین‌زاد هستند که با توجه به قرارگیری منطقه مورد مطالعه در زون کانه‌زایی مس - مولیبدن ارومیه - دختر با حضور کانی‌هایی از قبیل کلکوپیریت و مولیبدنیت در سنگ‌های منطقه قابل توجه می‌باشد. این موارد با آنالیز انجام شده از غبار خروجی از کوره مطابقت دارد. عناصر آلومینیم، آهن، منگنز، لیتیم و اسکاندیم نیز دارای منشأ زمین‌زاد می‌باشد. تخلیه سرباره‌های حاصل از ذوب در اطراف کارخانه نیز یکی دیگر از منابع آلاینده خاک است که گرچه وسعت آلودگی ناشی از آن کم است اما با توجه به نتایج آنالیز نمونه سرباره شدت آن بسیار بالا است.

۵-۸- پیشنهادها

همان‌طور که در این مطالعه مشخص شد، خاک‌های این منطقه به عناصر بالقوه سمی آلوده می‌باشند. بنابراین می‌توان پیشنهادهای زیر را ارائه نمود:

۱- بررسی منطقه از دیدگاه زمین‌شناسی پزشکی و مطالعه تأثیر آلودگی عناصر بالقوه سمی بر

ساکنین منطقه

- ۲- مطالعه راهکارهای جلوگیری از گسترش بیشتر آلودگی‌ها در منطقه خاتون آباد
 - ۳- انجام مطالعات مفصل‌تر و تکمیلی بر روی کلیه منابع آلاینده طبیعی و انسان‌زاد در منطقه با نمونه برداری سیستماتیک از محیط‌های متأثر (خاک، رسوبات، آبهای سطحی و غیره)
 - ۴- نمونه‌برداری از گیاهان نواحی دارای آلودگی به منظور تعیین اثر آلودگی بر گیاهان مورد استفاده دام‌ها و شناسایی گونه‌های آبرجاذب بومی
 - ۵- انجام عملیات نمونه‌برداری در اعماق زیاد و در فواصل دور از کوره ذوب به منظور به‌دست آوردن زمینه محلی عناصر بالقوه سمّی
 - ۶- بررسی پتانسیل سرباره‌ها از نظر وجود عناصر اقتصادی که در صورت داشتن صرفه اقتصادی آن‌ها را بار دیگر بازیافت نمود.
- با توجه به آلودگی خاک‌های منطقه در نتیجه فعالیت کوره ذوب، احتمال آلودگی گیاهان بومی، محصولات زراعی منطقه و مسمومیت دام‌ها وجود دارد. از آنجا که فلزات به تدریج در زنجیره غذایی تجمع می‌یابند، این آلاینده‌ها در نهایت به بدن انسان وارد می‌شوند. لذا کاهش بار آلودگی غبار خروجی از کوره، دفع مناسب سرباره‌های ذوب، و پاکسازی خاک‌های آلوده از جمله اقداماتی است که به بهبود وضعیت زیست‌محیطی و افزایش سلامت محصولات منطقه کمک می‌کند.

منابع و مراجع:

- اسلامی، ا، خراسانی پور، م.، (۱۳۹۱)، تفکیک شیمیایی راهکاری مناسب برای ارزیابی پتانسیل تحرک و خطر زیست محیطی ناشی از عناصر بالقوه سمناک در مناطق معدنکاری و ذوب، مجله مس، شماره ۴۲، صفحه ۲۷ تا ۳۱.
- آقاباتی، س.ع.، (۱۳۸۹)، زمین شناسی ایران، چاپ سوم، انتشارات سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۵۸۶ ص.
- حسنی پاک، ع، ۱۳۸۹. زمین آمار (ژئو استاتستیک)، انتشارات دانشگاه تهران، چاپ سوم، ۳۱۴ ص.
- حسنی پاک، ع.، شرف الدین، م.، (۱۳۸۹)، تحلیل داده های اکتشافی، انتشارات دانشگاه تهران.
- حسنی پاک، ع، شجاعت، ب.، (۱۳۷۹)، مدل سازی کانسارهای فلزی- غیر فلزی و کاربرد اکتشافی آن، انتشارات دانشگاه تهران، ۵۱۲ ص.
- سازمان ثبت احوال کشور.، (۱۳۹۰)، سرشماری عمومی نفوس و مسکن.
- سازمان نقشه برداری کشور.، (۱۳۸۶)، اطلس راه های ایران، مقیاس ۱:۲۵۰۰۰۰۰.
- صادقی، ع.، (۱۳۸۰)، جغرافیای خاک ها، انتشارات دانشگاه پیام نور، ۱۸۵ ص.
- فرقانی، گ.، (۱۳۸۸)، زمین شیمی زیست محیطی و منشاء عناصر سنگین در دریاچه مهارلو، جنوب شرق شیراز، پایان نامه دکترا، دانشگاه شیراز.
- قربانی، م.، (۱۳۸۷)، زمین شناسی اقتصادی ذخایر معدنی و طبیعی ایران. جلد دوم، انتشارات آرین زمین، ۶۳۹ ص.
- قشلاقی، ا.، (۱۳۸۸)، ارزیابی اثرات زیست محیطی معدن کاری، فراوری و استحصال کانسنگ در منطقه معدنی انگوران، استان زنجان، شمال باختری ایران، پایان نامه دکترا، دانشگاه شیراز.

- قلی زاده، ک.، رحمانی، ح.، عبدالرضائی، ر.، کلاهدانی، س.، (۱۳۸۷)، بررسی اثرات زیست محیطی عناصر سنگین در مناطق آلتراسیون و مینرالیزه جنوب نور (مازندران) ، مجموعه مقالات چهارمین همایش زمین شناسی و محیط زیست.
- گراوند، م.، (۱۳۸۹)، ارزیابی آلودگی فلزات سنگین در خاک‌های حاصل از شیست‌های گرگان، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- مرکز تحقیقات کاربردی اداره کل هواشناسی.، (۱۳۹۱)، سالنامه زراعی استان کرمان، اداره کل هواشناسی استان کرمان.
- مر، ف و شرفی، ع.، (۱۳۸۶)، اصول ژئوشیمی، انتشارات دانشگاه شیراز، ۵۶۶ ص.
- نقشه زمین شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ شهر بابک. سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی.

Acosta, J. A., Faz, A., Mrtinez, S. M., (2009), Identification of heavy metal sources by multivariable analysis in a typical Mediterranean city (SE Spain). *Environ Monit Assess*, Vol. 10. pp. 1194-1198.

Adamo, P., Arenzo, M., Imperato, M., Naimo, D., Nardi, G., Stanzione, D., (2005), Distribution and partition of heavy metal in surface and sub-surface sediments of Naples city Por, *Chemosphere*, Vol. 61, pp. 800-809.

Baker, G. B.,(1993), Mobility of Heavy Metals in Soils and Tailings at the Hanover and Bullfrog Tailings Sites, Silver City, New Mexico., Thesis Submitted for the Degree of master of Science in Geochemistty, New Mexico Institute of Mining and Technology Socorro, New Mexico.

Bi, X., Feng, X., Yang, Y., Qiu, G., Li, G., Li, F., Liu, T., Fu, Zh., Gin, Zh. (2006), Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, Chin". *Environment International.*, Vol. 32, pp. 883 – 890.

Boughriet, A., Proix, N., Billon, G., Recourt, P., and Oduuane, B, (2007), Environmental Impact of Heavy Metal Discharges from a Smelter in Deule-canal Sediment (Northern France): Concentration Levels and Chemical Fractionation, *Water Air Soil Pollut.* Vol. 180, pp. 83-95.

Burt K, Wilson MA, Keck TJ, Dougherty DD, Strom DE, Lindahl JA (2003), Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA. *Adv Environ Res* 8: pp.51–67.

Cachada, A., Dias, A. C., Pato, P., Mieiro, C., Rocha Santos, T., Pereira, M. E., Ferreira da Silva, E., Duarte, A. C., (2013), Major inputs and mobility of potentially toxic elements contamination in urban areas, *Environ Monit Assess*, Vol. 185, pp. 279–294.

Candeias, C., Ferreira da Silva, E., Salgueiro, A. R., Pereira, H. G., Reis, A. P., Patinha, C., Matos, J. X., Avila, P. H, (2011), The use of multivariate statistical analysis of geochem for assessing the spatial distribution of soil contamin by potentially toxic elements in the Aljustrel mining (Iberian Pyrite Belt, Portugal), *Environ Earth Sci.* Vol. 62, pp. 1461–1479.

Dantu, S., (2009), Heavy metals concentration in soils of southeastern part of Ranga Reddy district, Andhra Pradesh, India, *Environ Monit Assess*, Vol. 149, pp. 213–222.

Douay, F., Pelfrene, A., Planque, J., Fourrier, H., Richard, A., Roussel, H., Girondelot, B., (2012), Assessment of potential health risk for inhabitants living near a former lead smelter. Part 1: metal concentrations in soils, agricultural crops, and homegrown vegetables, *Environ Monit Assess*,

Du, P., Xue, N., Liu, L., Li, F., (2008), Distribution of Cd, Pb, Zn and Cu and their chemical speciations in soils from a peri-smelter area in northeast China, *Environ Geol*, Vol. 55, pp. 205–213.

Eby, N.G. (2004), Principles of Environmental Geochemistry. Brooks Cole, New York, 528 pp.

Elkhatib, E.A., Elshebiny, G.M., Balba, A.M., (1991), Heavy Metals in the Environment, *Environ Pollut.*, Vol. 69.

El Yaouti, F., A. El Mandour, D., Khattach, J., Benavente, O., Kaufmann, O. (2009), Salinization processes in the unconfined aquifer of Bou-Areg (NE Morocco): A geostatistical, geochemical, and tomographic study. *Applied Geochemistry*, Vol. 24, pp. 16-31.

Facchinelli, A., Sachi, E., and Mallen, L., (2001), Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*. Vol, 114, pp. 313-324.

FAO/UN. (2006), World reference base for soil resources. A framework for international classification, correlation and communication. *WSR Reports* 103, FAO/UN, Rome.

Fernandez-Turiel, J.L., Aceñolaza, P., Medina¹, M.E., Llorens, J.F. Sardi, F. (2001), Assessment of a Smelter Impact Area Using Surface Soils and Plants. *Environ. Geochem. Health*, Vol. 23, pp.65-78.

Forghani, G., Moore, F., Sanghoon, L., Qishlaqi, A. (2009), Geochemistry and speciation of metals in sediments of the Maharlu Saline Lake, Shiraz, SW Iran. *Environ Earth Sci*. Vol. 59, pp. 173-184.

Forghani, G., Moore, F., Qishlaqi, A. (2011), The Concentration and Partitioning of Heavy Metals in Surface Sediments of the Maharlu Lake, SW Iran, *Soil and Sediment Contamination*.

Freedman, B., Hutchinson, T.C., (1980), Pollutant inputs from the atmosphere and accumulations in soils and vegetation near a nickel–copper smelter at Sudbury, Ont., Canada. *Can. J. Bot.* Vol. 58, pp. 108–132.

Galan, E., Fernandez-Caliani J.C., Gonzalez I., Aparicio P., Romero, A., (2008), Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soil of South-West Spain, *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 98, pp. 89-106.

Gough L.P., Eppinger R.G., Brigge P.H., Giles S. (2006), Biogeochemical characterization of an undisturbed highly acidic, metal-rich bryophyte habitat, east-central Alaska, U.S.A. *Antarctic Alpine Res.* Vol. 38, pp. 522–529.

Håkanson, L.(1980). An ecological risk index for aquatic pollution control - a sedimentological approach. *Water.Res.*, Vol. 14, pp. 975–1001.

Hernandez, L., Probst, A., Probst, J. L., Ulrich, E., (2003), Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination, *The Science of the Total Environment*, Vol. 312, pp. 195–219.

Hu Li, X., Tang, Z., Chu, F., Yang, L., (2011), Characteristics of distribution and chemical speciation of heavy metals in environmental mediums around Jinchang mining city, Northwest China, *Environ Earth Sci*, Vol. 64, pp. 1667–1674.

Hu NJ, Li ZQ, Huang P, Tao C. (2006), Distribution and mobility of metals in agriculture soils near a copper smelter in South China. *Environ Geochem Health*, Vol. 28, pp. 19–26.

Jaradat QM, Massadeh AM, Zaitoun MA, Maitah BM (2006), Fractionation and sequential extraction of heavy metals in the soil of scapyard of discarded vehicles. *Environ Monit Assess*, Vol. 112, pp.197–210.

Jordan, C., Zhang, C., Higgins, A., (2007), Using GIS and statistics to study influences of geology on probability features of surface soil geochemistry in Northern Ireland. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 93, pp. 135–152.

Kabata-Pendias, A.,(2011), Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition, 505 pp.

Kaplan, O., Ince, M., Yaman, M., (2011), Sequential extraction of cadmium in different soil phases and plant parts from a former industrialized area, *Environ Chem Lett*, Vol. 9, pp 397–404.

Karimi Nezhad, M., Ghahroudi Tali, M., Hashemi Mahmoudi, M., Pazira, E., (2011), Assessment of As and Cd contamination in topsoils of Northern Ghorveh (Western Iran): role of parent material, land use and soil properties, *Environ Earth Sci*, Vol. 64, pp. 1203–1213.

Khorasanipour, M and aftabi, A. (2011), Environmental geochemistry of toxic heavy metals in soil around Sarcheshmeh porphyry copper mine smelter plant, Rafsanjan, Kerman, Iran. *Environmental Earth sciences.*, Vol. 62,pp. 449-465.

Kumru, M.N., Bakac, M., (2003), "R-mode factor analysis applied to the distribution of elements in soils from the Aydin basin, turkey", *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 77, pp. 81-91.

Imperato M, Adamo P, Naimo D, Arienzo M, Stanzione D, Violante P. (2003), Spatialdistribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environmental Pollution*; Vol. 124. pp.247– 56.

Isaaks E. H. and Srivastava R. M., (1989), An introduction to applied geostatistics. Oxford University Press. New York. pp. 561.

Laslett, G. M, McBratney A. B., Pahl P. J. and Hutchinson M. F., (1987), Comparison of several spatial prediction methods for soil pH. *Journal of Soil Science*, Vol. 38. pp. 325-341.

Lamorey, G., and Jacobson, E. (1995), Estimation of Semivariogram Parametr and Evaluation of the Effects of Data Sparsity: *Mathematicl Geology*, Vol. 27, pp. 327-357.

Li, F., Fan, Z., Xiao, P., Oh, K., Ma, X., Hou, W., (2009), Contamination, chemical speciation and vertical distribution of heavy metals in soils of an old and large industrial zone in Northeast China, *Environ Geol* Vol. 57, pp.1815–1823.

Li, Z., Feng, X., Li, X., Sun, G., Zhu, J., Qin, H., Wang, J., (2011), Mercury and other metal and metalloid soil contamination near a Pb/Zn smelter in east Hunan province, China, *Applied Geochemistry*, Vol. 26, pp. 160–166.

Linde M, Bengtsson H, O' born I, (2001). Concentration and pools of heavy metals in urban soils in Stockholm. *Water Air Soil Pollut*, Vol. 1, pp. 83–101

Ling, L., Longhua, W., Yongming, L., Changbo, Z., Yugen, J. and Xiya, Q. (2010). The impact of a copper smelter on adjacent soil zinc and cadmium fractions and soil organic carbon. *J Soils Sediments*. Vol 10, pp.808– 817.

Liu WX, Coveney RM and Chen JL, (2003). Environmental quality assessment on a river system polluted by mining activities. *Applied Geochemistry*. Vol. 18, pp. 749-764.

Luoping Zhang, X, Y., Huan Feng, Y, J., Tong Ouyang, X, Y.,Rongyuan Liang, C, G., Weiqi,C., (2007), Heavy metal contamination in western Xiamen Bay sediments and its vicinity, China, *Mar Pollut Bull*. Vol. 54, pp. 974–982.

Mahanta, M., Bhattacharyya, K., (2011), Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India. *Environ Monit Assess*, Vol. 173, pp. 221–240.

Manaka, M., (2006), Amount of amorphous materials in relationship to arsenic, antimony, and bismuth concentrations in a brown forest soil. *Geoderma*, Vol. 136, pp.75–86.

Martley, B., Gulson, B.L., and Pfeifer,H.R., (2004), Metal concentrations in soils around the copper smelter and surrounding industrial complex of Port Kembla, NSW, Australia. *Science of the Total Environment*, Vol. 325 PP. 113–127.

Mirsal, I. A, (2008), *Soil Pollution: Orgin, Monitorng & Remediation*. Springer-Verlag Berline Heidelberge, 2st Ediion.

Müller, G. (1969), Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River, *Geo Journal*, Vol.2, pp. 108–118.

Naseem Malik, R., Azeem Jadoon, W., Zahoor Husain, S. (2009), Metal contamination of surface soils of industrial city Sialkot, Pakistan: a multivariate and GIS approach, *Environ Geochem Health*, Vol. 32, pp. 179–191.

Norrish, K., (2003), The geochemistry and mineralogy of trace elements, in Trace Elements in Soil-Plant- Animal Systems, Nicholas, D. J. D. and Egan, A. R., eds., Academic Press, New York, 55.

Panichayapichet, P., Nitorisavut, S., Simachaya, W., Wangkiat, A., (2008), Source Identification and Speciation of Metals in the Topsoil of the Khli Ti Watershed, Thailand, *Water Air Soil Pollut*, Vol. 194, pp. 259–273.

Pekey H., (2006), The distribution and sources of heavy metals in Izmit Bay surface sediments affected by a polluted stream. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 52, pp. 1197-1208.

Pelfrene, A., Christophe, W., Muriel, M., Catherine, N., Geraldine, B., Douay, F., (2011), Assessing Cd, Pb, Zn human bioaccessibility in smeltercontaminated agricultural topsoils (northern France). *Environ Geochem Health* , Vol. 33, pp. 477–493.

Qishlaqi, A., Moore, F., Forghani, G. (2009), Characterization of metal pollution in soils under two landuse patterns in the Angouran region, NW Iran; a study based on multivariate data analysis *J.Hazard.Mater.*, Vol.172, pp. 374–384.

Rao CRM, Sahuquillo A, Lopez Sanchez JF (2008), A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water Air Soil Pollut*, Vol. 189, pp. 291–333.

Rastmanesh, F., Moore, F., Kharrati Kopaei, M., Keshavarzi, B., Behrouz, M., (2011), Heavy metal enrichment of soil in Sarcheshmeh copper complex, Kerman, Iran. *Environ Earth Sci.*, Vol. 62, pp. 329- 336.

Siegel FR., (2004), Environmental geochemistry of potentially toxic metals. Springer, Heidelberg 215 pp.

Selinus O., (2005), Essential of medical geology, impacts of the natural environment of public health. Elsevier, Amsterdam, 793 pp.

Seshan, B, R, R., Natesan, U., Deepthi, K., (2010), Geochemical and statistical approach for evaluation of heavy metal pollution in core sediments in southeast coast of India. *Environ. Sci. Tech*, Vol. 7(2), pp: 291-306.

Sterckman, T., Douay, F., Proix, N., Fourrier, H., Perdrix, E., (2001), Assessment of the contamination of cultivated soils by Eighteen trace elements around smelters in the north Of france. *Water, Air, and Soil Pollution*, V. 135, pp. 173–194.

Taylor S. R., and McLennan S. M. (1995), The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys.* Vol. 33, pp. 241–265.

Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. (1979), Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal.Chem.*, Vol. 51, pp. 844.

Tijani, M. N., Okunlola, O. A., Abimbola, A. F., (2006), Lithogenic concentrations of trace metals in soils and saprolites over crystalline basement rocks: A case study from SW Nigeria, *Journal of African Earth Sciences*, Vol. 46, pp. 427–438.

Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R., Jeffrey, D.W. (1980), Problems in the assessments of heavy metal levels in estuaries and formation of a pollution index. *Helgol Meeresunters*, Vol. 33, pp. 566–575.

USDA, (1999), Soil Taxonomy. A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys, Handbook No. 436. *Soil Survey Staff*, Washington, DC.

USEPA (1993), Test methods for evaluating solid waste. In: Method 9081A, Washington, D.C.

USEPA (2004), Test methods for evaluating solid waste. In: Method 9045D, Washington, D.C.

Victor, A., Asaah, F., Akinlolu, F., Abimbola, E. (2006), Heavy metal concentrations and distribution in surface soils of the Bassa industrial zone 1, Douala, Cameroon. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, Vol 31, pp. 566–575.

Violante, A. H. uang, P.A., Gadd, G.M. (2007), Biophysico-chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environments. Edt, Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 681pp.

Walkley, A. and I.A. Black. (1934), An examination of the Degtjareff method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. *Soil Sci.* Vol. 63, pp. 251-263.

Zhao, F., Cong, Z., Sun, H., Ren, D., (2007), The geochemistry of rare earth elements (REE) in acid mine drainage from the sitai coal mine, Skanxi Province, North China. *International journal of coal geology*, Vol. 70, pp 184-192.

Zoller, W.H., Gladney, E.S., Duce, R.A., (1974), Atmosphere concentrations and sources of trace metals at the South Pole, *Science of The Total Environment*, Vol. 183, pp. 199–201.

Zyrin, N. G., Rerich, W. J., and Tikhomirov, F. A., Forms of zinc compounds in soils and its supply to plants, (1976), *Agrokhimiya*, Vol. 5, p. 124.

Abstract

The purpose of this study is to estimate the spatial and geochemical distribution of heavy metal pollution in soils around the Khatoon abad copper smelter located in east of Shahre babak, Iran. Elements were chosen based on geology of region and also copper smelters potential for pollution. Total metal concentration in samples along with soil physicochemical properties were determined. To assess the quantitative severity of pollution, geochemical indices such as EF, Igeo, Contamination factor and polluted load were calculated too. The results revealed high contamination for arsenic, considerable for antimony and silver and moderately for cadmium and copper. Sequential extraction and multivariate statistical analysis were done to determine the origin of elements based on increasing distance from source of contamination (smelter). The results showed that the highest concentration was observed in samples taken from a distance of 1 kilometer of the smelter specially in the north east (prevailing wind direction) and the concentration will decrease when distance from the smelter and the depth of sampling increases. According to the analysis of the dust emitted from stack of furnace, the source of elements silver, arsenic, cadmium, copper, molybdenum, lead, sulfur, antimony and zinc is anthropogenic. Elements Al, Fe, Mn, Li and Sc showed a constant trend with increasing distance from the smelter and have low concentration in dust and concentrate, so they have geogenic origin. Since the study area is located in porphyritic Cu-Mo mineralization region, and also according to high concentration of these elements in dust and concentrate, Cu and Mo probably have two origin, anthropogenic and geogenic. These results have been proved through sequential extraction procedure, too. So that elements As, Cd, Zn and Pb were bounded to non-residual fractions while Cu and Mo were associated with residual fraction and primary phases. Finally to prepare spatial distribution map of elements, the discrete and ordinary kriging approach was used in GIS. Calculating the interpolation estimate error showed the most appropriate approach for spatial distribution map for Cu, Cd, Mo and Zn is ordinary kriging and for Pb and As is discrete kriging method. Spatial distribution maps showed a decreasing trend for concentration along with increasing distance.

Key words: copper smelter, soil pollution, sequential extraction, Khatoon abad.



Shahrood University of Technology
Faculty of Earth Sciences
Environmental Geology Group
M. Sc. Thesis

**Assessment of local and geochemical distribution of elemental pollutants in
soil around Cu smelter of Khatoonabad, East Shahrebabak**

Vahid Mazinani

Supervisor

Dr. G. Forghani

Advisor

Dr. H. Ghorbani

A. Moghtader

July 2013