

به نام خداوند باران

خداوند مهر...

خداوند ماه و زمین و سپهر



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده علوم زمین

گروه آب‌شناسی و زمین‌شناسی زیست‌محیطی

بررسی آلودگی فلزی در خاک‌های اطراف کوره ذوب روی زنجان، شمال غربی ایران

دانشجو

مریم غیورانه

استاد راهنما

دکتر افشین قشلاقی

اساتید مشاور

مهندس علیرضا سیاره

دکتر احمد گلچین

پایان‌نامه جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۱

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : علوم پایه

گروه : زمین شناسی

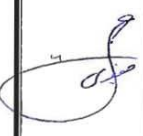
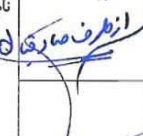
پایان نامه کارشناسی ارشد خانم مریم غیورانه

تحت عنوان: بررسی آلودگی فلزی در خاک‌های مجاور کوره ذوب روی زنجان،

شمال غربی ایران

در تاریخ ۱۳۹۱/۱۱/۲۸ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی مورد ارزیابی و با درجه بسیار خوب مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	استاد راهنما
	نام و نام خانوادگی : علیرضا سیاره		نام و نام خانوادگی : افشین قشلاقی
	نام و نام خانوادگی : احمد گلچین		

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی : دکتر هادی جعفری		نام و نام خانوادگی : دکتر بهناز دهرآزما
			نام و نام خانوادگی : دکتر فرج... فردوست



دانشگاه علمی کاربردی

بسمه تعالی

مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۶)

شماره: ۱۱۱۶۸۹۹

تاریخ: ۲۵/۱۲/۹۶

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 مریم غیورانه رشته زمین شناسی گرایش زیست محیطی تحت عنوان بررسی آلودگی فلزی در خاک‌های اطراف کوره ذوب روی زنجان، شمال غربی ایران که در تاریخ ۹۱/۱۱/۳۸ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

☐ مردود	☐ دفاع مجدد	☒ قبول (با درجه: <u>بسیار خوب - امتیاز ۱۸/۹۹</u>)
--------------------------------	------------------------------------	--

۲- بسیار خوب (۱۸/۹۹ - ۱۸)

۱- عالی (۲۰ - ۱۹)

۴- قابل قبول (۱۵/۹۹ - ۱۴)

۳- خوب (۱۷/۹۹ - ۱۶)

۵- نمره کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	دکتر افشین قشلاقی	استادیار	
۲- استاد مشاور	علیرضا سیاره	مربی	
۳- استاد مشاور	احمد گلچین	استاد	
۳- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	دکتر هادی جعفری	استادیار	
۴- استاد ممتحن	دکتر فریاد زعفرانی	استادیار	
۵- استاد ممتحن	دکتر زهرا رحمانی	استادیار	

رئیس دانشکده: دکتر کرمی

تعهد نامه

اینجانب مریم غیورانه دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته زمین‌شناسی زیست محیطی دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی

شاهرود نویسنده پایان نامه **بررسی آلودگی فلزی در خاک‌های مجاور کوره ذوب روی زنجان،**

شمال غربی ایران

تحت راهنمایی دکتر قشلاقی:

- 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 یافته‌های 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

تاریخ ۱۳۹۱/۱۱/۲۸

رازداری ، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

"Read! and thy Lord is Most Bountiful"

He who taught the use of the pen

"Taught man that which he knew not

Al Quran, Surah XCVI 3-5

بخوان...

و پروردگار تو بخشنده ترین است.

او که به وسیله قلم آموخت...

به بشری که هیچ نمی دانست.

قرآن کریم، سوره بلد که ملن.

تقدیم به

شما...

پاسکزارم:

از پروردگار مهربانم، هستی بخش بی منت، به پاس نعمت های بی کرانش که در وصف نخواهد گنجید...

از وجود مقدس پدر و مادرم، به پاس سال ها رنجی که بردند و دنیا دنیا مهربانی و امنیتی که برایم به ارمغان آوردند...

از خواهرم که به زلالی باران است... و برادران دلسوز و همیشه مکرانم به پاس حمایت های بی دریغشان... از همسران محترمان به پاس عافه سرشار... و از فرزندان نازنینشان، به ویژه رضای عزیز برای تمام

زحمانی که بروشش نهادم...

باستان‌بی‌کران از:

دکتر قفا بی که باربانی‌ناو تجارب علمی و دلسوزانه رو مگر را هم شند و با آراش، میرم را بهوار نمودند...

مهندس یاره برای تلاش و بهیکیریهای بی وقفه ایشان...

دکتر کھین برای مشاوره در پایان نامه...

و دکتر قفا بی به پاس برای دلسوزانه شان...

با شکر از:

سرکار خانم دکتر دهر آنا و آقایان دکتر کریمی، دکتر فردوست، دکتر صادقیان، دکتر کاظمی، دکتر صغری، دکتر حافی مقدس، دکتر افشاری، دکتر دبیری، دکتر طاهری، مهندس خوش زمان، مهندس نادری،

مهندس میرباقری، مهندس بهمن و مهندس صدیقی

بابت زحمات بی دریغی که هر کدام به نحوی در مراحل پایان نامه تسهیل شدند...

با پاس بی دریغ از:

دوستانم که به صمیمیت بارانند... شیارستی، نشان آذریکان، مرده داودی فر، طاهره امیری، شمس رحمتی، الهام تاهاری، زکیه کاظمی، زهراتدیس، سانه محمدی، مریم دبیری، مریم حیات الغیب، فریده

حیدر پور و سیده دستان...

از آقایان: آدینه فدای، امیری، مینانی، درنگار، قهقازی، غربی و شمل...

و از خانم مهندس سعیدی، مهندس فارسی و آقای مهندس خاضعی زاده برای زحمات بی شائبه شان...

با تقدیر ویژه از:

ریاست محترم سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، جناب آقای مهندس کره‌ای، بهت حیات‌های ملی در طول مراحل انجام پایان‌نامه، که بی‌شک بدون این حمایت‌ها، پیشبرد این پژوهش بیدار
سخت می‌نمود...

مدیریت عامل محترم شرکت توسعه معادن روی ایران، جناب آقای مهندس فروزنده، که در تمام مراحل نمونه‌برداری از پچ‌کلی فروگذار نمودند...

و کارگران شرکت ملی سرب و روی ایران و کارکنان زحمت‌کش آزمایشگاه‌های سازمان زمین‌شناسی ریاس حوصله و وقت

ارزشمندی که برای این پایان‌نامه صرف نمودند.

چکیده

هدف از انجام این مطالعه بررسی آلودگی فلزی در خاک‌های اطراف کوره ذوب روی زنجان می‌باشد. برای این منظور نمونه‌برداری از خاک‌های منطقه در جهات جغرافیایی مختلف و از افق‌های سطحی (۱۰-۰ سانتی‌متر) و عمقی (۳۰-۱۰ و ۶۰-۳۰ سانتی‌متر) آن صورت گرفت. علاوه بر تعیین غلظت کل فلزات سنگین و خواص فیزیکوشیمیایی (درصد ماده آلی، درصد محتوای رس و pH)، آنالیز استخراج ترتیبی نیز به منظور بررسی رفتار و روند گونه‌سازی فلزات در برخی نمونه‌های خاک انجام شد. از روش‌های آماری چندمتغیره (تحلیل مؤلفه اصلی و آنالیز خوشه‌ای) برای تعیین منشاء فلزات و ارتباط خواص فیزیکوشیمیایی خاک با غلظت عناصر استفاده گردید. نتایج حاصل از آنالیز غلظت کل فلزات سنگین در نمونه‌های خاک نشان داد که در برخی نقاط این منطقه (به‌ویژه جهات‌های شمال غرب و جنوب شرق که جهت باد غالب است)، غلظت چهار عنصر Pb, Zn, Cd و As به‌طور متوسط حدود ۲۰ برابر بالاتر از میانگین غلظت این عناصر در خاک‌های جهانی است. منشاء اصلی آلودگی در جهت شمال غربی کارخانه (جهت موافق باد)، گردوغبارهای خروجی از دودکش و در جهت جنوب شرق کارخانه (جهت مخالف باد)، وجود کومه‌های باطله (شامل پسماندهای شیمیایی غنی از فلز)، تشخیص داده شد. از آنجائیکه در گذشته، قسمت شمالی کارخانه محل نگهداشت باطله‌ها بوده است، آلودگی این بخش از کارخانه نیز قابل توجیه است. در سایر جهات آلودگی فلزی بسیار ناچیز و حتی فاقد آلودگی است. به‌طور کلی با افزایش فاصله از کارخانه، غلظت چهار فلز مورد مطالعه (سرب، روی، کادمیم و آرسنیک) نسبت به نقاط نزدیک به کارخانه کاهش می‌یابند (نشان‌دهنده اثر باد غالب در توزیع افقی فلزات) ولی بر غلظت عناصری چون مس و کروم (به‌دلیل جنس واحدهای زمین‌شناسی منطقه مانند بازالت و گرانودیوریت) افزوده می‌شود. بررسی توزیع فلزات در نمونه‌های عمقی نیز نشان داد که تنها در چند پروفیل، با افزایش عمق، بر غلظت فلزات Cd و As کمی

افزوده می‌شود که دلیل آن تحرک‌پذیری بالای این فلزات با کاهش نسبی pH است. در سایر پروفیل‌ها با افزایش عمق، از غلظت تمام فلزات کاسته می‌شود. نتایج حاصل از روش‌های آماری آشکار ساخت که تغییرات غلظت چهار فلز Pb, Zn, Cd و As در خاک منطقه عمدتاً در ارتباط با فعالیت‌های انسان‌زاد (کارخانه ذوب روی) و سه فلز Cu, Ni و Cr دارای منشأ زمین‌زاد یا طبیعی هستند. نتایج حاصل از آنالیز استخراج ترتیبی نیز مؤید این مطلب است. به‌طوریکه در نمونه‌های مورد مطالعه، فلزات Pb و Zn, Cd عمدتاً با فازهای ابتدایی (تبادل‌پذیر و کربناته) و فلز Ni با فاز باقی‌مانده یا بازماندی همراه است.

کلمات کلیدی: فلزات سنگین، آلودگی خاک، کارخانه ذوب روی، زنجان.

مقالات مستخرج از پایان‌نامه:

- بررسی توزیع افقی و عمودی فلزات سنگین در خاک‌های مجاور کوره ذوب روی زنجان، سی و یکمین گردهمایی علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۳۹۱.
- بررسی آلودگی فلزی در خاک‌های اطراف کوره ذوب روی زنجان، ششمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، ۱۳۹۱.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول کلیات	
۱-۱- مقدمه.....	۲
۲-۱- بیان مسئله.....	۲
۳-۱- اهداف تحقیق.....	۴
۴-۱- لزوم انجام تحقیق.....	۴
۵-۱- روش انجام تحقیق.....	۵
۶-۱- ویژگی‌های منطقه مورد مطالعه.....	۶
۱-۶-۱- موقعیت جغرافیایی.....	۶
۱-۶-۲- توپوگرافی منطقه مورد مطالعه.....	۶
۱-۶-۳- آب و هوای شهرستان زنجان.....	۷
۱-۶-۴- زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه.....	۸
۱-۶-۴-۱- نهشته‌های ترشیری.....	۹
۱-۶-۴-۲- نهشته‌های الیگومیوسن.....	۱۰
۱-۶-۴-۳- نهشته‌های کوهپایه‌ای پلیو-پلیستوسن.....	۱۰
۱-۶-۴-۴- نهشته‌های کواترنر.....	۱۰
۷-۱- معرفی شرکت ملی سرب و روی ایران (Iranian National Lead & Zinc).....	۱۱
۱-۷-۱- راه‌های دسترسی.....	۱۲
۱-۷-۲- خلاصه فرایند تغلیظ و تولید شمش در کارخانه ذوب روی زنجان.....	۱۳

۱-۸- ساختار و سازمان‌بندی پایان‌نامه..... ۱۷

فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین

۱-۲- مقدمه.....	۱۹
۲-۲- تعریف خاک.....	۱۹
۲-۲-۱- فرایندهای تشکیل خاک و ترکیب آن.....	۱۹
۲-۳- فلزات سنگین و حضور آن‌ها در خاک.....	۲۰
۲-۳-۱- منابع فلزات سنگین در خاک‌ها.....	۲۱
۲-۳-۱-۱- منابع طبیعی یا زمین‌زاد.....	۲۱
۲-۳-۱-۲- منابع غیر طبیعی یا انسان‌زاد.....	۲۲
۲-۳-۲- شکل و نحوه رخداد فلزات سنگین در خاک.....	۲۵
۲-۳-۲-۱- یون‌های آزاد و محلول در خاک.....	۲۵
۲-۳-۲-۲- یون‌های قابل جذب و تبادل‌پذیر.....	۲۶
۲-۳-۲-۳- کمپلکس با مواد آلی.....	۲۷
۲-۳-۲-۴- رسوب با کربنات‌ها، فسفات‌ها و ترکیبات سولفیدی.....	۲۷
۲-۳-۲-۵- رسوب با اکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز.....	۲۷
۲-۳-۲-۶- تثبیت در شبکه کانیایی.....	۲۸
۲-۳-۳- تأثیر ویژگی‌های مختلف خاک بر رفتار فلزات سنگین در خاک.....	۲۸
۲-۳-۳-۱- pH و Eh محیط.....	۲۸
۲-۳-۳-۲- اندازه ذرات.....	۲۹
۲-۳-۳-۳- ماده آلی.....	۳۰
۲-۴- مروری بر مطالعات انجام شده در جهان.....	۳۰
۲-۵- مروری بر مطالعات انجام شده در ایران.....	۳۳
۲-۶- مروری بر مطالعات انجام شده در منطقه مورد مطالعه.....	۳۵

فصل سوم: مواد و روش‌ها

۳-۱- مقدمه.....	۳۸
۳-۲- نمونه‌برداری.....	۳۸

۴۲	۳-۲-۱- آماده سازی نمونه ها.....
۴۳	۳-۳- اندازه گیری پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک.....
۴۳	۳-۳-۱- اندازه گیری pH.....
۴۴	۳-۳-۲- اندازه گیری درصد مواد آلی در خاک.....
۴۵	۳-۳-۳- دانه سنجی خاک.....
۴۶	۳-۴- تعیین غلظت کل عناصر در نمونه های خاک.....
۴۶	۳-۵- استخراج ترتیبی عناصر در نمونه های خاک.....
۴۷	۳-۵-۱- فاز ۱: جزء تبادل پذیر.....
۴۸	۳-۵-۲- فاز ۲: جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز.....
۴۸	۳-۵-۳- فاز ۳: جزء متصل به ماده آلی و سولفیدها.....
۵۰	۳-۵-۴- فاز ۴: جزء متصل به اجزای سیلیکاته خاک و یا فاز باقی مانده.....
۵۰	۳-۶- ارزیابی کیفیت و شدت آلودگی در نمونه های خاک با استفاده از شاخص های مختلف ژئوشیمیایی.....
۵۱	۳-۶-۱- ضریب غنی شدگی.....
۵۲	۳-۶-۲- ضریب زمین انباشت.....
۵۳	۳-۶-۳- ضریب آلودگی و درجه آلودگی.....
۵۴	۳-۷- روش های تحلیل آماری داده ها.....
۵۵	۳-۷-۱- ضریب همبستگی.....
۵۶	۳-۷-۲- تحلیل خوشه ای.....
۵۷	۳-۷-۳- تحلیل مؤلفه اصلی.....

فصل چهارم: ارزیابی کیفیت خاک

۶۰	۴-۱- مقدمه.....
۶۰	۴-۲- بررسی تغییرات خواص فیزیکوشیمیایی خاک های سطحی اطراف کارخانه.....
۶۲	۴-۲-۱- بررسی تغییرات خواص فیزیکوشیمیایی در خاک های سطحی (SE و NW).....
۶۲	۴-۲-۱-۱- تغییرات pH (SE و NW).....
۶۳	۴-۲-۱-۲- تغییرات درصد ماده آلی (SE و NW).....
۶۵	۴-۲-۱-۳- تغییرات مقادیر رس (SE و NW).....
۶۷	۴-۲-۲- بررسی تغییرات خواص فیزیکوشیمیایی خاک های سطحی سایر جهت های کارخانه.....
۶۹	۴-۳- بررسی تغییرات خواص فیزیکوشیمیایی خاک های عمقی جهت های (SE و NW).....
۷۰	۴-۴- بررسی تغییرات غلظت کل فلزات سنگین در خاک های سطحی اطراف کارخانه.....

۷۱	۱-۴-۴- بررسی تغییرات غلظت کل فلزات سنگین در خاک‌های سطحی جهت‌های (NW و SE)
۷۱	۱-۱-۴-۴- تغییرات غلظت کل فلزات سنگین در خاک‌های سطحی جهت (SE)
۷۸	۲-۱-۴-۴- تغییرات غلظت فلزات سنگین در خاک‌های سطحی (NW)
۸۴	۲-۴-۴- تغییرات غلظت کل فلزات سنگین در خاک‌های سطحی برداشت شده از سایر جهت‌ها
۸۶	۳-۴-۴- بررسی تغییرات غلظت کل فلزات سنگین در خاک‌های عمقی اطراف کارخانه
۸۹	۵-۴-۴- ارزیابی کمی شدت آلودگی در خاک‌های اطراف کارخانه ذوب روی زنجان
۸۹	۱-۵-۴- ضریب زمین‌انباشت مولر
۹۲	۲-۵-۴- ضریب غنی‌شدگی
۹۶	۳-۵-۴- ضریب آلودگی
۹۹	۴-۵-۴- درجه آلودگی
۱۰۰	۶-۴- تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها
۱۰۳	۱-۶-۴- همبستگی فلزات با یکدیگر و با پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک
۱۰۳	۲-۶-۴- نتایج حاصل از تحلیل مؤلفه اصلی
۱۱۴	۳-۶-۴- تحلیل خوشه‌ای داده‌ها
۱۱۵	۷-۴- جزء جزءشدگی و توزیع برخی فلزات در خاک‌های سطحی اطراف کوره ذوب
۱۱۷	۱-۷-۴- درصد بازیافت عناصر جزئی
۱۱۷	۱-۱-۷-۴- گونه‌سازی فلز نیکل
۱۱۹	۲-۱-۷-۴- گونه‌سازی فلز سرب
۱۲۱	۳-۱-۷-۴- گونه‌سازی فلز روی
۱۲۲	۴-۱-۷-۴- گونه‌سازی فلز کادمیم

فصل پنجم: جمع‌بندی، نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۱۲۶	۱-۵- مقدمه
۱۲۷	۲-۵- جمع‌بندی مطالعات انجام شده
۱۲۷	۳-۵- نتیجه‌گیری
۱۳۱	۴-۵- پیشنهادات
۱۳۳	فهرست منابع و مآخذ

فهرست شکل‌ها

صفحه

شکل ۱-۱- موقعیت جغرافیایی استان زنجان و منطقه مورد مطالعه.....	۶
شکل ۲-۱- نقشه توپوگرافی منطقه مورد مطالعه.....	۷
شکل ۳-۱- نمودار گلباد نشان‌دهنده سرعت و جهت باد غالب در منطقه زنجان.....	۸
شکل ۴-۱- نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه.....	۱۱
شکل ۵-۱- نقشه راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه.....	۱۲
شکل ۶-۱- فلوشیت فرایند تغلیظ در کارخانه ذوب روی زنجان.....	۱۳
شکل ۷-۱- شمش روی، محصول اصلی کارخانه ذوب روی زنجان.....	۱۴
شکل ۸-۱- پسماندهای شیمیایی جامد.....	۱۵
شکل ۹-۱- محل انباشت خوراک کارخانه ذوب روی زنجان.....	۱۶
شکل ۱۰-۱- بخارات و ذرات گردوغبار تولید شده از دودکش کارخانه.....	۱۶
شکل ۱-۲- فرایندهای مختلف تشکیل دهنده خاک.....	۲۰
شکل ۲-۲- اثرات زیست‌محیطی کوره‌های ذوب.....	۲۳
شکل ۱-۳- نمونه‌برداری از خاک‌های اطراف کارخانه.....	۳۹
شکل ۲-۳- موقعیت نقاط نمونه‌برداری در اطراف کارخانه.....	۴۱
شکل ۳-۳- نحوه هدگیری و جدایش همگن نمونه‌های خاک.....	۴۳
شکل ۴-۳- مراحل مختلف آنالیز استخراج ترتیبی به روش BCR.....	۴۷
شکل ۵-۳- قرارگیری تیوب‌ها بر روی دستگاه لرزاننده.....	۴۸
شکل ۶-۳- قرارگیری تیوب‌ها در حمام آب.....	۴۹
شکل ۱-۴- تغییرات pH در نمونه‌های برداشت شده از جهت SE.....	۶۳
شکل ۲-۴- تغییرات pH در نمونه‌های برداشت شده از جهت NW.....	۶۳
شکل ۳-۴- تغییرات OM در نمونه‌های برداشت شده از جهت SE.....	۶۴
شکل ۴-۴- تغییرات OM در نمونه‌های برداشت شده از جهت NW.....	۶۴
شکل ۵-۴- تغییرات CC در نمونه‌های برداشت شده از جهت SE.....	۶۵
شکل ۶-۴- تغییرات CC در نمونه‌های برداشت شده از جهت NW.....	۶۵

۶۶	شکل ۷-۴- مثلث طبقه‌بندی USDA.....
۶۸	شکل ۸-۴- تغییرات خواص فیزیکوشیمیایی خاک در نمونه‌های برداشت شده از جهت شمال.....
۶۸	شکل ۹-۴- تغییرات خواص فیزیکوشیمیایی خاک در نمونه‌های برداشت شده از جهت جنوب.....
۶۹	شکل ۱۰-۴- تغییرات خواص فیزیکوشیمیایی خاک در نمونه‌های برداشت شده از جهت شمال شرق.....
۶۹	شکل ۱۱-۴- تغییرات خواص فیزیکوشیمیایی خاک در نمونه‌های برداشت شده از جهت جنوب غرب.....
۷۳	شکل ۱۲-۴- تغییرات غلظت سرب با فاصله از کارخانه در جهت جنوب شرق.....
۷۴	شکل ۱۳-۴- تغییرات غلظت روی با فاصله از کارخانه در جهت جنوب شرق.....
۷۵	شکل ۱۴-۴- تغییرات غلظت آرسنیک با فاصله از کارخانه در جهت جنوب شرق.....
۷۵	شکل ۱۵-۴- تغییرات غلظت کادمیم با فاصله از کارخانه در جهت جنوب شرق.....
۷۶	شکل ۱۶-۴- تغییرات غلظت کروم با فاصله از کارخانه در جهت جنوب شرق.....
۷۷	شکل ۱۷-۴- تغییرات غلظت مس با فاصله از کارخانه در جهت جنوب شرق.....
۷۷	شکل ۱۸-۴- تغییرات غلظت نیکل با فاصله از کارخانه در جهت جنوب شرق.....
۷۹	شکل ۱۹-۴- تغییرات غلظت سرب با فاصله از کارخانه در جهت شمال غرب.....
۸۰	شکل ۲۰-۴- تغییرات غلظت روی با فاصله از کارخانه در جهت شمال غرب.....
۸۱	شکل ۲۱-۴- تغییرات غلظت آرسنیک با فاصله از کارخانه در جهت شمال غرب.....
۸۲	شکل ۲۲-۴- تغییرات غلظت کادمیم با فاصله از کارخانه در جهت شمال غرب.....
۸۲	شکل ۲۳-۴- تغییرات غلظت کروم با فاصله از کارخانه در جهت شمال غرب.....
۸۳	شکل ۲۴-۴- تغییرات غلظت مس با فاصله از کارخانه در جهت شمال غرب.....
۸۳	شکل ۲۵-۴- تغییرات غلظت نیکل با فاصله از کارخانه در جهت شمال غرب.....
۸۴	شکل ۲۶-۴- تغییرات غلظت فلزات با فاصله از کارخانه در جهت شمال.....
۸۵	شکل ۲۷-۴- تغییرات غلظت فلزات با فاصله از کارخانه در جهت جنوب.....
۸۵	شکل ۲۸-۴- تغییرات غلظت فلزات با فاصله از کارخانه در جهت شمال شرق.....
۸۶	شکل ۲۹-۴- تغییرات غلظت فلزات با فاصله از کارخانه در جهت جنوب غرب.....
۹۰	شکل ۳۰-۴- مقادیر ضریب زمین‌انباشت در نمونه‌های جهت جنوب شرق.....
۹۰	شکل ۳۱-۴- میانگین ضریب زمین‌انباشت در جهت جنوب شرق.....
۹۱	شکل ۳۲-۴- مقادیر ضریب زمین‌انباشت در نمونه‌های جهت شمال غرب.....
۹۱	شکل ۳۳-۴- میانگین ضریب زمین‌انباشت در نمونه‌های جهت شمال غرب.....
۹۲	شکل ۳۴-۴- مقادیر ضریب غنی‌شدگی (نسبت به پوسته زمین) در نمونه‌های جهت جنوب شرق.....
۹۳	شکل ۳۵-۴- میانگین ضریب غنی‌شدگی (نسبت به پوسته زمین) در جهت جنوب شرق.....
۹۳	شکل ۳۶-۴- مقادیر ضریب غنی‌شدگی (نسبت به پوسته زمین) در نمونه‌های جهت شمال غرب.....
۹۴	شکل ۳۷-۴- میانگین ضریب غنی‌شدگی (نسبت به پوسته زمین) در جهت شمال غرب.....
۹۵	شکل ۳۸-۴- مقادیر ضریب غنی‌شدگی (نسبت به نمونه شاهد) در نمونه‌های جهت جنوب شرق.....
۹۵	شکل ۳۹-۴- میانگین ضریب غنی‌شدگی (نسبت به نمونه شاهد) در جهت جنوب شرق.....
۹۶	شکل ۴۰-۴- مقادیر ضریب غنی‌شدگی (نسبت به نمونه شاهد) در نمونه‌های جهت شمال غرب.....
۹۶	شکل ۴۱-۴- میانگین ضریب غنی‌شدگی (نسبت به نمونه شاهد) در جهت شمال غرب.....
۹۷	شکل ۴۲-۴- مقادیر ضریب آلودگی در خاک‌های جنوب شرق کارخانه.....
۹۷	شکل ۴۳-۴- میانگین ضریب آلودگی در خاک‌های جنوب شرق کارخانه.....

۹۸	شکل ۴-۴۴- مقادیر ضریب آلودگی در خاک‌های شمال غرب.....
۹۸	شکل ۴-۴۵- میانگین ضریب آلودگی در خاک‌های شمال غرب.....
۹۹	شکل ۴-۴۶- مقادیر درجه آلودگی در تمام جهت‌های کارخانه.....
۱۰۴	شکل ۴-۴۷- هیستوگرام و نمودار احتمالی توزیع آماری فلزات.....
۱۰۸	شکل ۴-۴۸- سه فاکتور (مؤلفه) اصلی استخراج شده از ساختار اولیه داده‌ها.....
۱۰۹	شکل ۴-۴۹- بارگذاری متغیرهای مختلف خاک بر روی نمودار سه بعدی.....
۱۱۳	شکل ۴-۵۰- رابطه فلزات سنگین در نمونه‌های خاک با درصد Fe_2O_3
۱۱۵	شکل ۴-۵۱- نمودار خوشه‌ای فلزات مورد مطالعه در خاک‌های اطراف کارخانه.....
۱۱۸	شکل ۴-۵۲- گونه‌سازی فلز نیکل.....
۱۱۹	شکل ۴-۵۳- گونه‌سازی فلز سرب.....
۱۲۱	شکل ۴-۵۴- گونه‌سازی فلز روی.....
۱۲۳	شکل ۴-۵۵- گونه‌سازی فلز کادمیم.....

فهرست جدول‌ها

صفحه

۲۲	جدول ۲-۱- غلظت میانگین فلزات سنگین در لیتوسفر و دامنه تغییرات آنها در خاک‌های مختلف.....
۲۵	جدول ۲-۲- غلظت برخی عناصر در انواع مختلف کودها.....
۳۹	جدول ۳-۱- موقعیت جغرافیایی نقاط نمونه‌برداری.....
۴۴	جدول ۳-۲- طبقه‌بندی خاک‌ها بر اساس میزان اسیدیته.....
۵۲	جدول ۳-۳- رده‌بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی.....
۵۳	جدول ۳-۴- مقادیر شاخص زمین‌انباشت.....
۵۴	جدول ۳-۵- توصیف مقادیر ضریب آلودگی.....
۵۴	جدول ۳-۶- رده بندی کیفی خاک بر مبنای درجه آلودگی.....
۶۱	جدول ۴-۱- برخی خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک سطحی در جهت‌های SE و NW.....
۶۲	جدول ۴-۲- برخی خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک سطحی در جهت‌های N، S، NE و SW.....
۷۰	جدول ۴-۳- برخی خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک عمقی در اطراف کارخانه.....
۷۲	جدول ۴-۴- مقادیر غلظت کل فلزات در خاک‌های سطحی جنوب شرق کارخانه.....
۷۲	جدول ۴-۵- آمار توصیفی غلظت کل فلزات سنگین در نمونه‌های برداشت شده از جهت جنوب شرق.....
۷۳	جدول ۴-۶- غلظت فلزات سنگین در باطله‌های سرب و روی.....
۷۸	جدول ۴-۷- مقادیر غلظت کل فلزات سنگین در خاک‌های سطحی شمال غرب کارخانه.....
۷۸	جدول ۴-۸- آمار توصیفی غلظت کل فلزات سنگین در نمونه‌های برداشت شده از جهت شمال غرب.....
۷۹	جدول ۴-۹- غلظت فلزات سنگین در گردوغبار خروجی از دودکش کارخانه.....
۸۷	جدول ۴-۱۰- مقادیر غلظت کل فلزات سنگین در خاک‌های عمقی جنوب شرق و شمال غرب.....
۱۰۱	جدول ۴-۱۱- مقادیر همبستگی میان عناصر سنگین و پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک.....
۱۰۸	جدول ۴-۱۲- نتایج روش تحلیل مؤلفه اصلی بر روی متغیرهای خاک.....

جدول ۴-۱۳ - سه مؤلفه اصلی استخراج شده از ساختار اولیه داده‌ها.....	۱۰۹
جدول ۴-۱۴ - تأثیر منشاء عناصر بر رفتار آنها در خاک.....	۱۱۶

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه

محیط زیست مجموعه بسیار عظیم و درهم پیچیده‌ای از اجزاء و عوامل گوناگونی است که بر اثر تکامل تدریجی موجودات زنده و اجزای سازنده سطح زمین شکل گرفته است. این مجموعه که از آب، هوا، خاک، انرژی، موجودات زنده و غیره تشکیل شده است، بر فعالیت‌های انسان تأثیر گذاشته و در ضمن از آنها تأثیر می‌گیرد. فلزات سنگین به عنوان یکی از اصلی‌ترین آلاینده‌های محیط زیست، با ورود به چرخه طبیعت باعث اختلال و برهم زدن کیفیت محیط زیست می‌شوند. در چند دهه گذشته افزایش روزافزون جمعیت و نیاز فزاینده به مواد خام اولیه و معدنی باعث شده است که نرخ یا میزان ورود این آلاینده‌ها از منابع انسان‌زاد (چون معدنکاری و صنایع ذوب فلز، کشاورزی و ...)، بر ورود زمین‌زاد آنها پیشی گیرد. خاک شاید اولین محیط دریافت‌کننده این گونه آلاینده‌ها از منابع مختلف باشد. از آنجاکه محیط خاک در حقیقت یک محیط مبادله‌کننده انرژی و ماده بین بخش‌های مختلف محیط (لیتوسفر، هیدروسفر، اتمسفر و بیوسفر) است، بنابراین ورود آلاینده‌ها (به‌ویژه فلزات سنگین) به آن باعث انتقال آنها به سایر بخش‌های اکوسیستم نیز خواهد شد. بنابراین خاک و کیفیت آن از نظر زیست‌محیطی، از اهمیت زیادی برخوردار است، چرا که حفظ کیفیت آن به معنای حفظ کیفیت سایر بخش‌های محیط است.

در این فصل به بیان مسئله و موضوع تحقیق، اهداف تحقیق، لزوم اجرای تحقیق، روش انجام تحقیق و خصوصیات منطقه مورد مطالعه پرداخته می‌شود.

۱-۲- بیان مسئله

کارخانه‌های ذوب و استحصال کانسنگ، یکی از مهم‌ترین منابع ورود آلاینده‌ها (به‌ویژه از نوع فلزی) به داخل محیط محسوب می‌شوند (Merrington & Alloway, 1994). تخمین زده می‌شود که سالانه

بین ۰/۵ تا ۳۴۰ میلیون تن انواع فلزات شامل کادمیم، نیکل، سرب، روی و مس در اثر فعالیت واحدهای پایین‌دستی معدنکاری وارد محیط‌های سطحی و زیر سطحی می‌شوند (Adriano, 1986).

در حین عملیات فراوری و ذوب کانسنگ، طیف وسیعی از مواد زائد یا پسماند تولید می‌شود که از جمله آنها می‌توان به سرباره، محصولات تشویه (Roasting)، غبار دودکش، گسیل‌های جوی، نرمه و پساب (حلال‌های اسیدی و بازی) اشاره کرد. مشخصه کلیه این مواد داشتن غلظت بالایی از فلزات و حتی غیرفلزات (مانند سیانید) است که می‌توانند در اثر سازوکارهای مختلفی چون هوازدگی، آب‌شویی و یا حمل ذرات وارد محیط شوند که نتیجه آن آلودگی شدید محیط اطراف به انواع فلزات و یا برهم‌خوردن شرایط فیزیکوشیمیایی محیط است. کارخانه‌های ذوب و استحصال روی-سرب نیز از این قاعده مستثنی نیستند. در اثر فعالیت این کارخانه‌ها معمولاً علاوه بر سرب و روی (به‌عنوان عناصر اصلی) عناصر دیگری چون کادمیم، آرسنیک، جیوه، آنتیموان، کروم و نیکل نیز وارد محیط می‌شوند (قشلاقی، ۱۳۸۸). استان زنجان در شمال‌غرب کشور دارای ذخایر سرب و روی متعدد (از جمله معدن بزرگ انگوران) است. وجود این معادن باعث توسعه واحدها و کارخانه‌های ذوب و فراوری سرب-روی در این استان شده است. یکی از این واحدها، کارخانه ذوب روی زنجان وابسته به شرکت ملی سرب و روی ایران (NILZ) است که به‌عنوان اولین و بزرگترین کارخانه روی در کشور، ظرفیت تولید سالانه ۵۵۰۰۰ تن شمش سرب، ۳۰۰۰۰ تن شمش روی و ۱۰۰۰۰ تن سولفات روی را دارا می‌باشد (پایگاه ملی داده‌های علوم زمین کشور، ۱۳۹۱). فعالیت این کارخانه با تولید حجم زیادی از پسماندهای جامد و گسیل‌های جوی همراه است که می‌تواند منبع بالقوه‌ای برای آلودگی محیط‌های مجاور (به‌ویژه خاک‌های پیرامونی) باشد. خاک از جمله آسیب‌پذیرترین محیط‌ها نسبت به ورود این‌گونه آلاینده‌ها است. زمانی که آلاینده‌های فلزی وارد محیط خاک می‌شوند، ممکن است در اثر تغییر شرایط فیزیکوشیمیایی خاک، متحرک شده و به‌راحتی وارد آب‌های زیرزمینی یا گیاهان شوند و بدین ترتیب سلامتی انسان را به خطر اندازند.

۱-۳- اهداف تحقیق

هدف کلی این مطالعه، بررسی آلودگی فلزی در خاک‌های اطراف کوره ذوب روی زنجان (وابسته به شرکت ملی سرب و روی ایران)، می‌باشد. جهت نیل به این هدف، اهداف فرعی زیر نیز دنبال می‌گردد:

- تعیین حد و مرز آلودگی به فلزات سنگین در خاک‌های اطراف کوره ذوب روی.
- ارزیابی میزان آلودگی در خاک منطقه با استفاده از استانداردها و شاخص‌های زیست‌محیطی و ژئوشیمیایی.
- بررسی رابطه بین غلظت فلزات با خواص فیزیکوشیمیایی خاک.
- بررسی تغییرات غلظت در جهت افقی (با فاصله از کارخانه) و در جهت عمودی (در پروفیل خاک).
- تعیین فازهای ژئوشیمیایی در نمونه‌های خاک با انجام آنالیز استخراج ترتیبی و ارزیابی تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری فلزات در آنها.

۱-۴- لزوم انجام تحقیق

کارخانه ذوب روی زنجان وابسته به شرکت ملی سرب و روی ایران (NILZ) است که با ظرفیت تولید سالانه بسیار بالا، می‌تواند یکی از منابع بالقوه آلاینده‌های فلزی برای محیط به‌شمار آید. فعالیت این کارخانه با تولید حجم زیادی از پسماندهای جامد، مایع و گسیل‌های جوی همراه است. نزدیکی کارخانه به شهر زنجان و قرارگیری آن در داخل زمین‌های کشاورزی با محصولات دیم (گندم)، این نگرانی را به‌وجود آورده است که آلودگی ناشی از آن به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم بر سلامتی ساکنان محلی اثرگذار باشد. با توجه به موارد ذکر شده انجام یک مطالعه زیست‌محیطی به‌ویژه از دیدگاه آلودگی و تعیین شدت آن در خاک‌های پیرامون کارخانه ضروری به‌نظر می‌رسید.

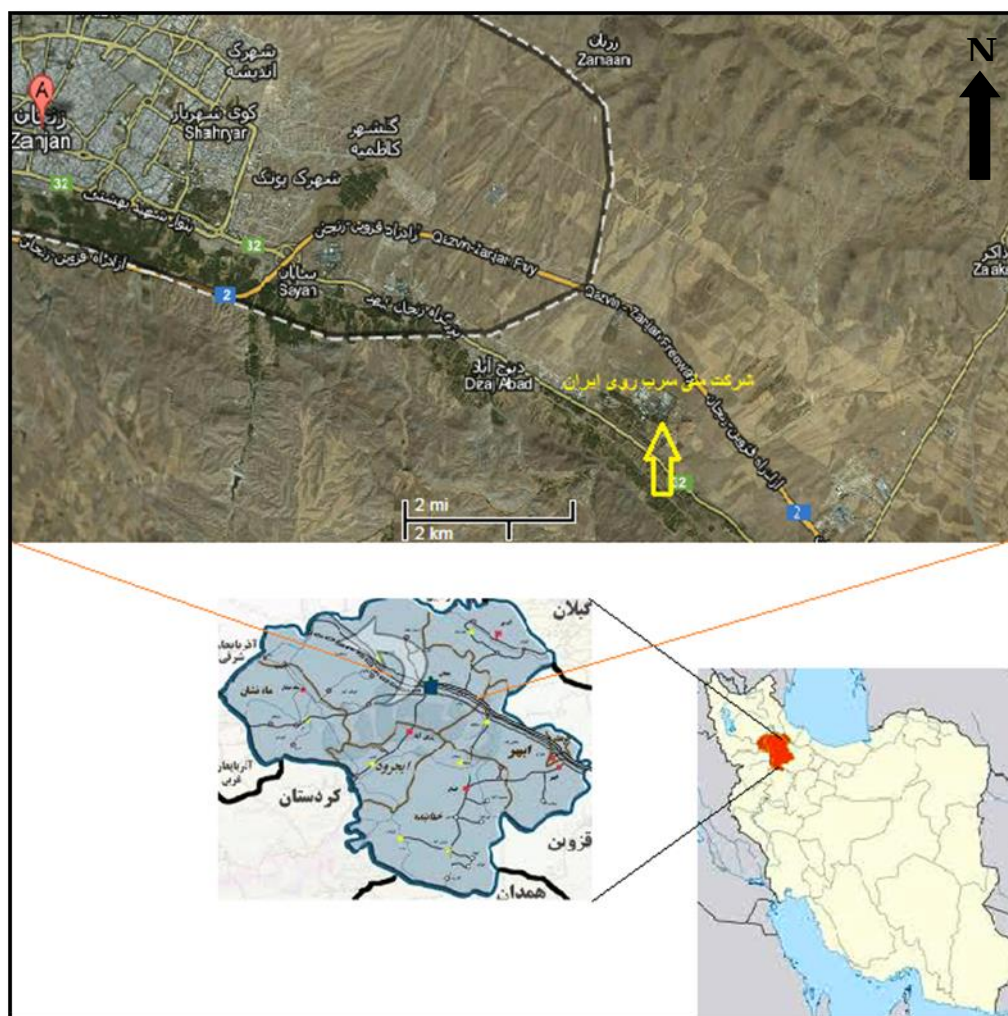
۱-۵- روش انجام تحقیق

این مطالعه در دو مرحله صورت گرفت. در مرحله اول مطالعات نظری و کتابخانه‌ای نسبتاً جامعی بر روی اثرات زیست‌محیطی کارخانه‌های ذوب فلز (به‌ویژه کوره‌های ذوب سرب-روی) و همچنین ژئوشیمی فلزات در خاک انجام گردید. مرحله دوم به نمونه‌برداری و انجام آنالیزهای آزمایشگاهی اختصاص یافت (مطالعات میدانی). در این مرحله، پس از بررسی نقشه‌های موجود (زمین‌شناسی، توپوگرافی و کاربری اراضی)، نمونه‌برداری بر اساس ویژگی‌های توپوگرافی، پوشش گیاهی و راه‌های دسترسی، از خاک‌های اطراف کوره ذوب روی صورت گرفت. نمونه‌برداری از خاک، هم به‌صورت سطحی و با فاصله از کارخانه و هم به‌صورت عمقی (در پروفیل خاک) انجام شد. پس از نمونه‌برداری، برخی خواص فیزیکوشیمیایی خاک (مانند pH، OM و درصد رس) با کمک روش‌های استاندارد، اندازه‌گیری شدند. سپس نمونه‌ها به‌منظور آنالیز غلظت کل به روش ICP-OES به آزمایشگاه ژئوشیمی سازمان زمین‌شناسی کشور ارسال گردیدند. شایان ذکر آنکه در این رساله، بر روی برخی نمونه‌های خاک، آنالیز استخراج ترتیبی سه مرحله‌ای (BCR) نیز انجام گرفت تا بدین ترتیب ضمن تعیین فازهای ژئوشیمیایی فلزات در نمونه‌های خاک، میزان دسترس‌پذیری آنها نیز مورد بررسی قرار گیرد. نتایج حاصل از آنالیزهای شیمیایی توسط نرم‌افزارهای SPSS 16، Statistica 7 و MS Excel مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفته و نمودارها و اشکال مربوطه جهت نمایش چگونگی توزیع فلزات سنگین در خاک‌ها و همچنین بررسی منشاءهای احتمالی آنها ترسیم شد. در نهایت با محاسبه شاخص‌های زیست‌محیطی مختلف، شدت آلودگی در خاک‌های منطقه مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته و منشاء احتمالی آنها با کمک روش‌های آماری و نتایج حاصل از آنالیز استخراج ترتیبی تعیین گردید. نقشه‌های مربوط به منطقه مورد مطالعه مانند نقشه زمین‌شناسی، توپوگرافی و ... نیز توسط نرم‌افزار Arc GIS 10 ترسیم شد.

۱-۶- ویژگی‌های منطقه مورد مطالعه

۱-۶-۱- موقعیت جغرافیایی

شرکت ملی سرب و روی ایران (NILZ) در ۱۲ کیلومتری جنوب شرق شهرستان زنجان و در بین طول جغرافیایی $37^{\circ} 12' 47''$ و عرض جغرافیایی $36^{\circ} 33' 6''$ قرار گرفته است (شکل ۱-۱).

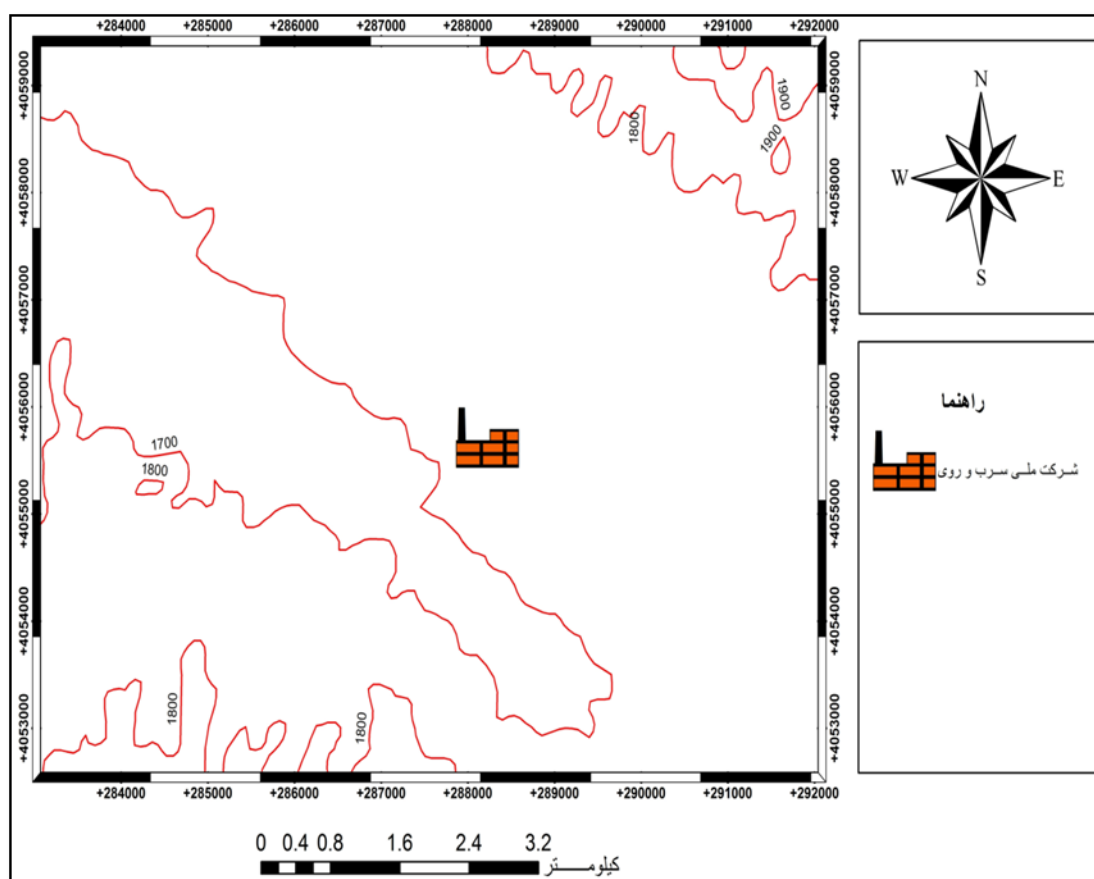


شکل ۱-۱- موقعیت جغرافیایی استان زنجان و منطقه مورد مطالعه

۱-۶-۲- توپوگرافی منطقه مورد مطالعه

از نظر توپوگرافی منطقه مورد مطالعه، در وسط فلات مرتفع زنجان- ابهر و بین دو رشته کوه موازی شرقی و غربی طارم و سلطانیه قرار گرفته است. در بخش شمالی شهر، ارتفاعات قره‌داغ، سوسن‌داغ و

آق‌داغ از رشته کوه‌های البرز جنوبی قرار دارند که به تدریج و با شیب نسبتاً کم به زنگان رود منتهی می‌شوند. این رودخانه‌ها نهایتاً پس از طی مسافتی به رودخانه قزل اوزن می‌ریزند. شکل (۱-۲) نقشه توپوگرافی منطقه مورد مطالعه را نشان می‌دهد (طرح آمایش سرزمین استان زنجان، ۱۳۸۹).

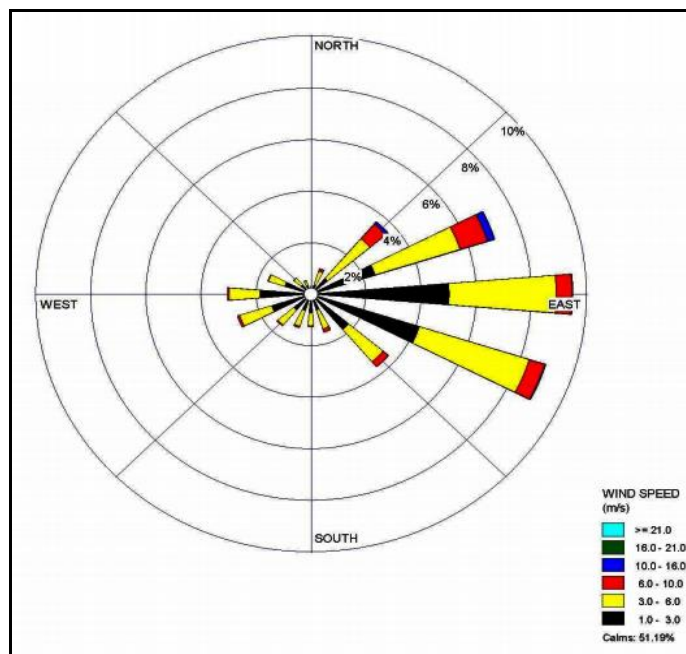


شکل ۱-۲ نقشه توپوگرافی منطقه مورد مطالعه (تلفیق داده‌های GIS و نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ زنجان)

۱-۶-۳- آب و هوای منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه و به طور کلی شهر زنجان دارای اقلیم سرد و کوهستانی است. بر اساس داده‌های ایستگاه هواشناسی زنجان، کمینه دمای این شهر در حدود ۳۰- و بیشینه دمای آن حدود ۴۰ درجه سانتی‌گراد است. ماه‌های تیر و مرداد با معدل دمای حدود ۲۳ درجه سانتی‌گراد و ماه دی با میانگین ۲/۵- درجه سانتی‌گراد گرم‌ترین و سردترین ماه سال به حساب می‌آیند. میانگین بارندگی در دوره آماری ۳۳ ساله حدود ۳۰۹ میلی‌متر است که بیشترین میزان بارندگی در فصل بهار با ۳۵/۷ درصد و

کمترین میزان آن در فصل تابستان با ۴/۲ درصد روی می‌دهد. بر اساس داده‌های هواشناسی، میانگین سرعت باد در ارتفاع ۱۰ متری با دوره‌های برگشت ۲، ۵، ۱۰ و ۲۵ سال به ترتیب ۱۲/۷، ۱۵/۹، ۱۸/۵ و ۲۱/۴ متر بر ثانیه است و جهت باد غالب نیز در امتداد ۹۰ درجه نسبت به امتداد شمال است (شکل ۳-۱). جهت باد غالب سالانه در منطقه مورد مطالعه، شرقی (از سمت شرق) و در اولویت دوم جهت جنوب شرقی (از سمت جنوب شرق) می‌باشد که البته درصد بادهای با سرعت ۱-۳ متر بر ثانیه در جهت شرق، بیشتر می‌باشد (طرح آمایش سرزمین استان زنجان، ۱۳۸۹).



شکل ۳-۱ نمودار گلباد نشان‌دهنده سرعت و جهت باد غالب در منطقه مورد مطالعه،
(اداره کل هواشناسی استان زنجان، ۱۳۸۶)

۱-۶-۴- زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

در منطقه زنجان سازندهای زمین‌شناسی متنوع با سَن‌های مختلف وجود دارد که هریک از آنها به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم بر تشکیل خاک‌ها در نواحی میانی منطقه اثر گذاشته‌اند. در ادامه به شرح مختصری از هریک از این سازندها (از قدیمی به جدید) خواهیم پرداخت. نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه و واحدهای سنگی مرتبط با آن نیز در شکل (۴-۱) آورده شده است.

۱-۴-۶-۱ - نهشته‌های ترشیری

نهشته‌های مربوط به ترشیری در محدوده ورقه زنجان شامل ضخامتی از سنگهای آواری کربناته، آتشفشانی- آواری و آتشفشانی است که معادل سازند کرج در البرز در نظر گرفته می‌شوند (شرح نقشه ۱:۲۵۰۰۰ زمین‌شناسی زنجان، اشتوکلین و همکاران، ۱۳۴۷). واحدهای سنگی این دوره در منطقه مورد مطالعه از قدیم به جدید عبارتند از:

الف- واحد کنگلومرایی فجن

این واحد به طور تقریباً کامل از کنگلومرا تشکیل شده است که قطعات تشکیل دهنده آنها از سنگهای پالئوزوئیک و مزوزوئیک (معادل سازند لار) منشاء گرفته‌اند. این واحد ظاهراً به‌طور همشیب بر روی نهشته‌های قدیمی‌تر (شمشک و باروت) قرار گرفته است که به احتمال زیاد نشان‌دهنده آغاز پیشروی دریای ائوسن در منطقه است.

ب- واحد آهکی نومولیت‌دار زیارت

بر روی واحد کنگلومرایی فجن یک واحد آهکی زرد رنگ لایه لایه (معادل سازند زیارت) قرار گرفته است که در داخل آن فسیل‌های نومولیت و آلوالینا به‌وفور دیده می‌شود. این واحد آهکی کم و بیش ماسه‌ای و گلوکونیت‌دار است.

ج- نهشته‌های توفی، شیلی (معادل بخش زیرین سازند کرج)

در کوهپایه‌های شمالی کوه‌های سلطانیه لایه‌های ضخیمی از توف و شیل‌های توفی سبز رنگ با میان‌لایه‌هایی از ماسه سنگ توفی وجود دارد که بر روی واحد کنگلومرایی فجن و آهک نومولیت‌دار زیارت قرار گرفته است که آن را معادل بخش ابتدایی سازند کرج در نظر می‌گیرند.

د- نهشته‌های توفی-آگلومرای (معادل بخش بالای سازند کرج)

بر روی واحدهای سنگی قبلی، لایه‌های ضخیمی از جنس توف برشی، آگلومرا، برش آتشفشانی و افق‌های توفی و شیلی وجود دارد که دارای میان‌لایه‌هایی از گدازه آندزیتی و توده‌های نفوذی گرانودیوریتی پورفیری نیز بوده و در حقیقت معادل بخش بالایی سازند کرج به حساب می‌آید. این توده‌ها و فعالیت هیدروترمال همراه با آنها موجب تشکیل ذخایری از مس رگه‌ای (مانند کانسار مس شورازگاه) در شمال منطقه مورد مطالعه شده است (Yasami et al., 2010).

۱-۶-۴-۲- نهشته‌های الیگومیوسن

این نهشته‌ها شامل یک واحد کنگلومرای- ماسه سنگی قرمز در زیر (سازند قرمز زیرین)، یک واحد آهکی دریایی در میانه (آهک سازند قم) و ترادف ضخیمی از نهشته‌های آواری (مارن و ماسه سنگ) به همراه لایه‌هایی از جنس گچ به رنگ‌های قرمز- سبز و خاکستری در بالا (سازند قرمز بالایی) است که سطوح فرسایشی ملایم را به صورت تپه‌های کم ارتفاع تشکیل داده‌اند.

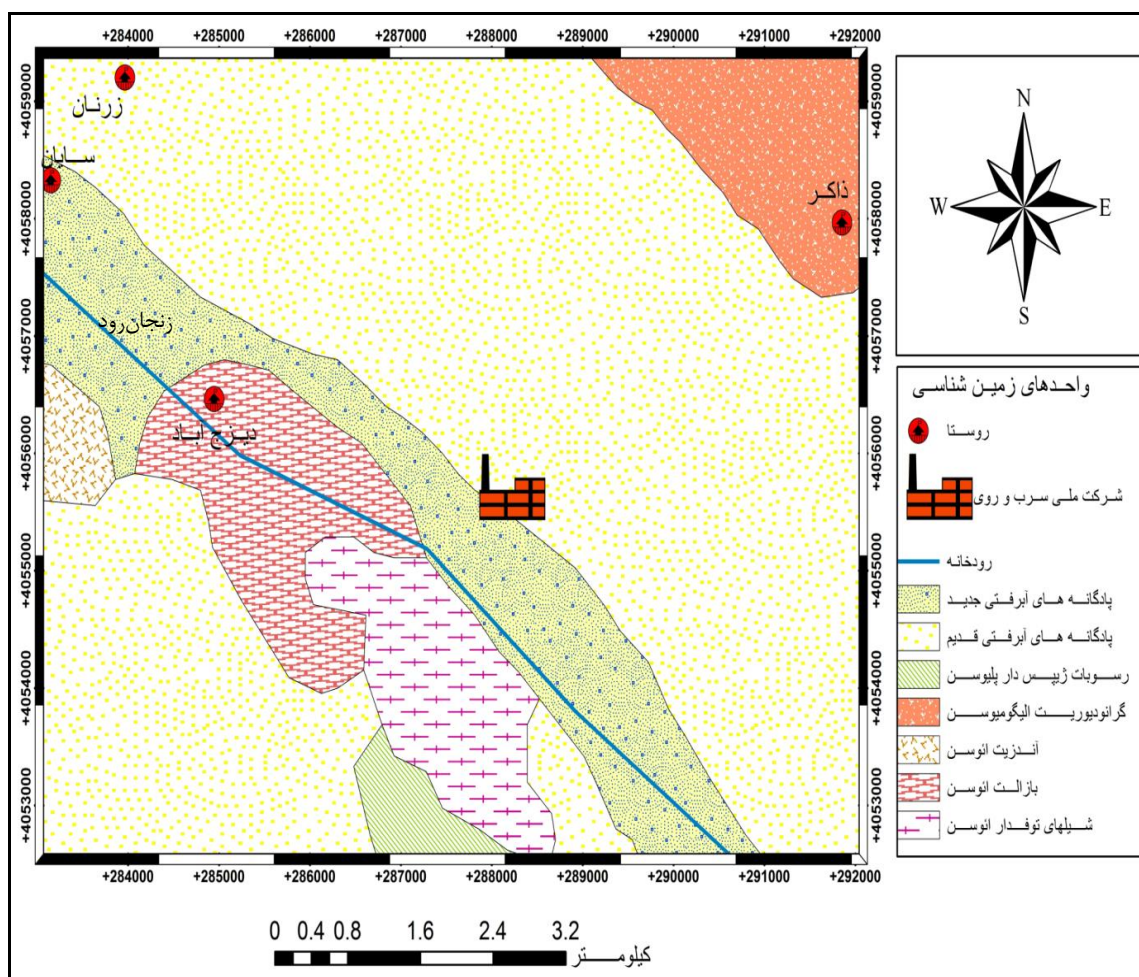
۱-۶-۴-۳- نهشته‌های کوهپایه‌ای پلیو- پلیئستوسن

در حوضه فرورفته زنجان در دو سوی رودخانه زنجان و حوضه جنوب غربی، رخنمون‌هایی از مارن و کنگلومرا به صورت تپه‌های به هم چسبیده کم ارتفاع با سطوح فرسایشی صاف و گسترده وجود دارد که از دو بخش میانی شامل مارن، اسلیت و حاشیه‌ای شامل کنگلومرا، ماسه سنگ و مارن تشکیل شده است.

۱-۶-۴-۴- نهشته‌های کواترنر

نهشته‌های آبرفتی کواترنر در محدوده ورقه زنجان به طور عمده در حوضه فرورفته زنجان در کوهپایه‌های شمال شرقی کوه‌های سلطانیه و کوهپایه‌های جنوب غربی کوه‌های طارم تا نزدیکی رودخانه زنجان گسترش دارند. این رسوبات شامل بادزنده‌های آبرفتی قدیمی، پادگانه‌های آبرفتی

قدیمی (با ترکیب تقریباً کنگلومرا و مقدار کمی سیلت و رس)، پادگانه‌های آبرفتی جوان، بادزنده‌های آبرفتی جوان (با ترکیب عمده سیلت، رس، مقدار زیادی کنگلومرا) و آبرفت‌های جوان بستر کنونی رودخانه‌ها است (شرح نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ زنجان، اشتوکلین و همکاران، ۱۳۴۷).



شکل ۴-۱ نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه (تلفیق داده‌های GIS و نقشه ۱:۲۵۰۰۰۰ زنجان)

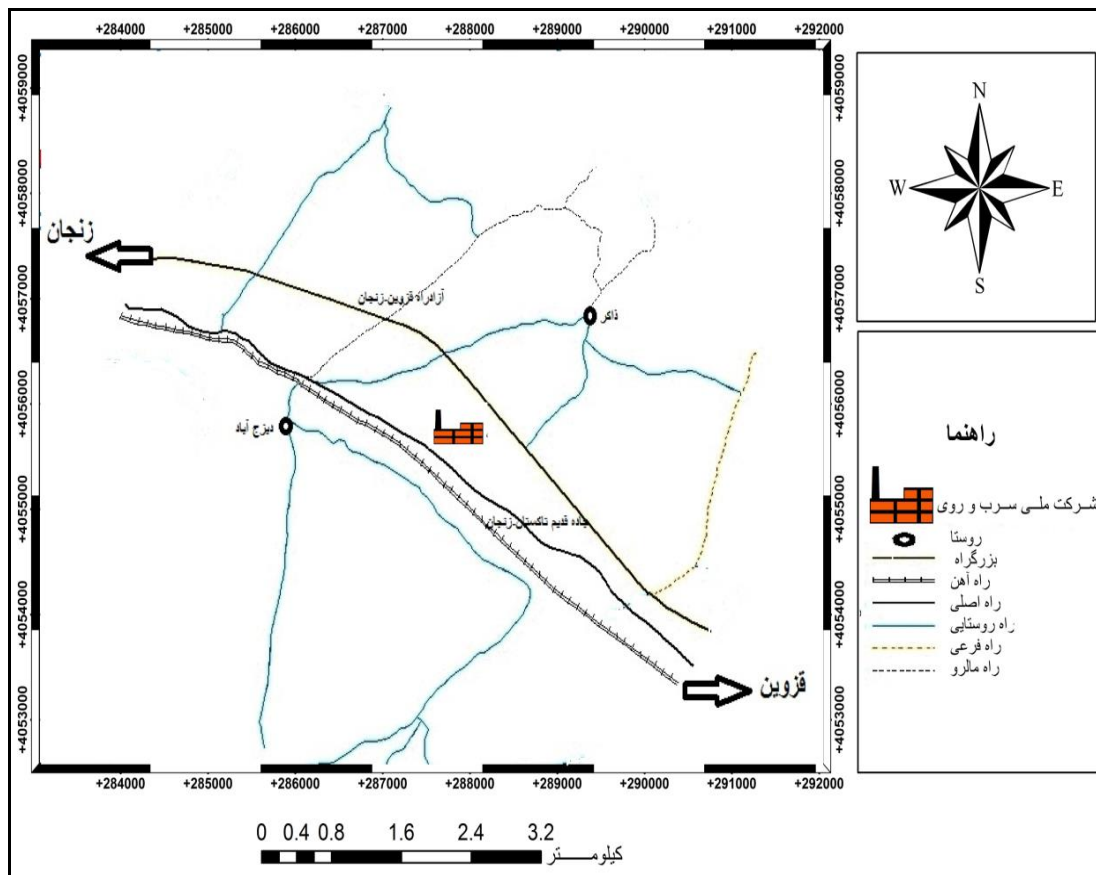
۷-۱- معرفی کارخانه (National Iranian Lead & Zinc Company)

کارخانه ذوب روی زنجان (وابسته به شرکت ملی سرب و روی ایران NILZ) با مساحتی معادل ۵۰۰ هکتار، به‌عنوان اولین واحد تولید روی در کشور، در سال ۱۳۶۰ توسط شرکت فرآوری مواد معدنی ایران در مقیاس پایلوت راه‌اندازی شد. در سال ۱۳۷۴ با اتمام طرح توسعه این واحد، ظرفیت کارخانه

از یک تن در روز به ۱۱ تن در روز رسید. خوراک این واحد کنسانتره روی خام با عیار ۳۷-۳۸ درصد روی و کنسانتره روی کلسینه با عیار ۵۰-۵۱ درصد روی است که از کارخانه تغلیظ سرب و روی دندی و کارخانه توسعه معادن روی ایران تأمین می شود. کارخانه ذوب روی زنجان از چهار واحد اصلی شامل لیچینگ و خنثی سازی، تصفیه، الکترولیز و ذوب تشکیل شده است.

۱-۷-۱- راه‌های دسترسی

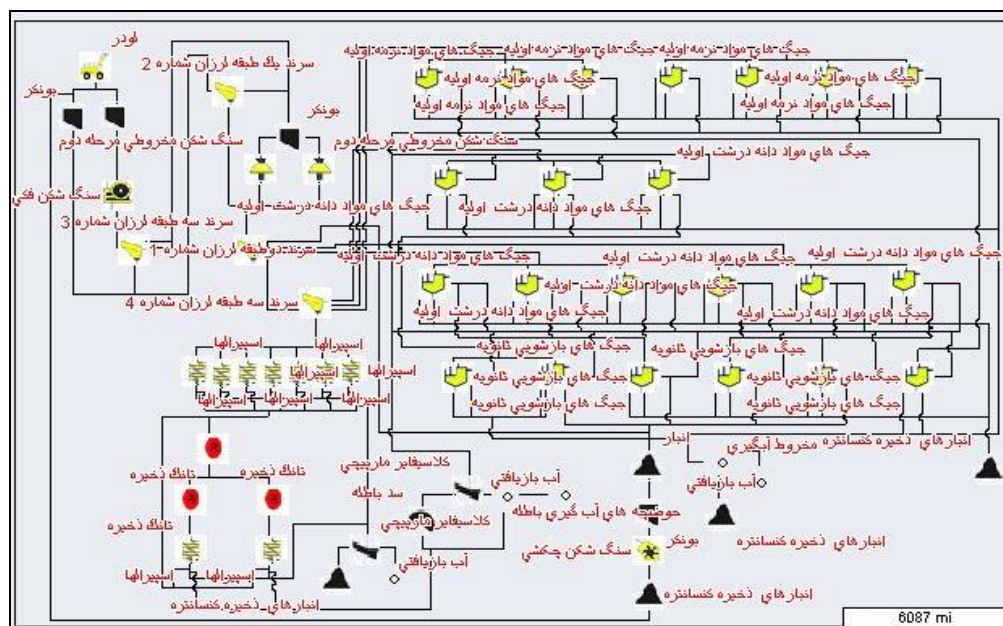
راه‌های دسترسی به کارخانه ذوب روی زنجان شامل دو مسیر اصلی است. مسیر اول جاده قدیم تاکستان- زنجان است که در این صورت با حرکت به سمت شمال می‌توان به محل کارخانه رسید و مسیر دوم آزادراه قزوین-زنجان که در این صورت، کارخانه در سمت جنوبی آزادراه مزبور واقع گردیده است (شکل ۵-۱).



شکل ۵-۱ نقشه راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه

۱-۷-۲- خلاصه فرایند تغلیظ و تولید شمش در کارخانه ذوب روی زنجان

در طی مراحل تغلیظ و تولید شمش در این کارخانه، ابتدا خوراک به همراه اسیدسولفوریک، سولفات آلومینیم و سولفات آهن وارد تانک‌های انحلال (لیچینگ) می‌شود. محلول به دست آمده از این مرحله با افزودن آهک مورد عمل خنثی‌سازی قرار می‌گیرد. سپس محلول حاصل از واحد خنثی‌سازی، جهت حذف کبالت، نیکل و کادمیم طی دو مرحله به روش گرم و سرد، تصفیه می‌گردد. معمولاً در تصفیه گرم، برای حذف کبالت از آهک و پرمنگنات پتاسیم و در تصفیه سرد جهت حذف نیکل و کادمیم از پودر روی و سولفات مس استفاده می‌شود (شکل ۱-۶). محلول تصفیه شده به واحد الکترولیز انتقال می‌یابد. محصول این واحد، ورقه روی است که به منظور ذوب، وارد کوره ذوب می‌شود. محصول واحد ذوب، شمش روی با خلوص ۹۹/۹۶٪ است که در حقیقت محصول اصلی کارخانه به حساب می‌آید (شکل ۱-۷). محصول جنبی این کارخانه سرباره اکسید روی است. علاوه بر روی، سرب نیز در این کارخانه به صورت شمش نرم با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪ تولید می‌شود که در صنایع باتری‌سازی کاربرد دارد. همچنین آلیاژ سرب-نقره، سرب-قلع و سرب-آنتیموان از دیگر محصولات این کارخانه می‌باشند.



شکل ۱-۶- فلوشیت فرایند تغلیظ در کارخانه ذوب روی زنجان (پایگاه ملی داده‌های علوم زمین، ۱۳۹۱)



شکل ۱-۷ شمش روی، محصول اصلی کارخانه ذوب روی زنجان

در حال حاضر این کارخانه با ظرفیت تولید سالانه ۵۵۰۰۰ تن شمش سرب، ۳۰۰۰۰ تن شمش روی و ۱۰۰۰۰ تن سولفات روی مشغول به فعالیت است. در سالیان اخیر، با افزایش فعالیت این کارخانه، آلودگی ناشی از آن نیز شدیدتر شده است به طوری که حد و مرز آلودگی ناشی از آن حتی تا شهر زنجان نیز گسترش یافته است. عملیات پرمیارسازی و تغلیظ کنستانتیره سرب و روی در این کارخانه باعث تولید انواع پسماندهای جامد (مانند پسماندهای مرحله فیلتراسیون و لیچینگ (موسوم به کیک‌های Ni و Cd دار) (شکل ۱-۸ الف و ب) و پساب‌های مایعی گردیده است که معمولاً در پشت سدهای باطله و یا بدون مدیریت مناسب در اطراف کارخانه رها شده‌اند. کانی‌شناسی سد باطله در این کارخانه شامل سیلیس و ترکیبات حاوی سرب، روی، کبالت، نیکل و آهن است و pH آنها در حدود ۴/۵ تا ۵ می‌باشد.



(الف)



(ب)

شکل ۸-۱ (الف و ب) پسماندهای شیمیایی جامد حاوی مقادیر بالای کادمیم (محوطه داخلی کارخانه)

آبشویی این پسماندهای غنی از فلزات زائد و همچنین خوراک کارخانه که به صورت غیراصولی در سمت شرق کارخانه انباشت گردیده است (شکل ۹-۱)، قطعاً می تواند باعث ورود آلاینده های فلزی به داخل منابع خاک و یا آب شود. ضمن آنکه گازها و غبار خارج شده از واحدهای مختلف این کارخانه

(به‌ویژه واحد ذوب)، (شکل ۱-۱۰)، می‌تواند علاوه بر آلودگی منابع خاک تا مسافت‌های طولانی، موجبات آلودگی گیاهان و محصولات کشاورزی در اطراف این کارخانه را نیز فراهم آورد.



شکل ۱-۹ محل انباشت خوراک کارخانه ذوب روی زنجان (محوطه داخلی کارخانه، دید از جنوب‌شرق)



شکل ۱-۱۰ بخارات و ذرات گردوغبار تولید شده از دودکش کارخانه ذوب روی زنجان (دید از شمال)

۱-۸- ساختار و سازمان‌بندی پایان‌نامه

مراحل و نتایج انجام تحقیق حاضر به صورت زیر در پایان‌نامه سامان‌دهی شده است:

- فصل اول: کلیات

- فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین

- فصل سوم: مواد و روش‌ها

- فصل چهارم: ارزیابی کیفیت خاک

- فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

در انتها نیز منابع و مراجع مورد استفاده آورده شده است.

فصل دوم

مروری بر مطالعات پیشین

۲-۱- مقدمه

فصل دوم تحت عنوان مروری بر مطالعات پیشین در دو بخش ارائه می‌شود، در بخش نخست مروری بر تعاریف خاک، فرایندهای تشکیل آن و فلزات سنگین در متون علمی خواهد شد و سپس به مطالعات و تحقیقات انجام گرفته با موضوع مشابه در برخی نقاط جهان و ایران پرداخته می‌شود.

۲-۲- تعریف خاک

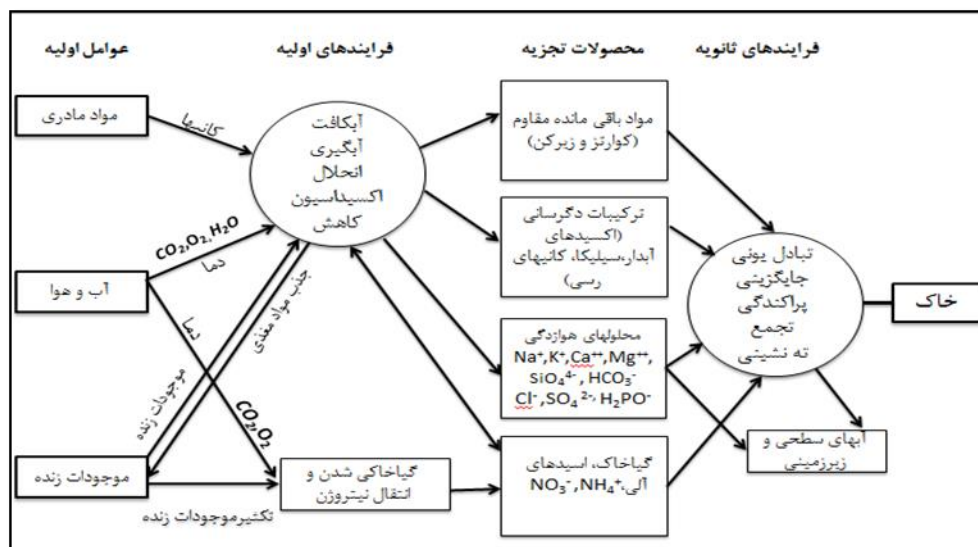
خاک به عنوان قشری پویا میان زمین و اتمسفر، سطح وسیعی از کره زمین را پوشانده و اصلی‌ترین پشتوانه اکوسیستم و زنجیره غذایی موجودات زنده به شمار می‌آید. به طور کلی خاک متشکل از موجودات زنده، کانیها و ترکیبات آلی در اعماق (افق‌های) مختلف است که از نظر ساخت، بافت، ترکیب شیمیایی و خصوصیات زیستی با یکدیگر تفاوت دارند (Kabata-Pendias & Pendias, 2007). خاک منبع محدودی است و کیفیت آن علاوه بر فرایندهای طبیعی به نوع مدیریت و دخالت‌های انسانی نیز بستگی دارد. بنابراین شناخت و مطالعه این تأثیرات جهت حفظ بقای خاک ضروری است.

۲-۲-۱- فرایندهای تشکیل دهنده خاک و ترکیب آن

خاک در نتیجه هوازگی مواد سنگی و کانیایی در سطح زمین و در طی فرایندهای مختلف تشکیل می‌شود (شکل ۲-۱). در طی هوازگی سنگ مادر فرایندهایی چون هیدرولیز، هیدراسیون، انحلال و اکسیداسیون - احیاء و کلیتی‌شدن^۱ (Chelating) روی می‌دهد. برآیند یا محصول نهایی همه این فرایندها تشکیل خاک است. فرایندهای تشکیل دهنده خاک (Soil-Forming Processes) یا فرایندهای خاک‌زاد (Pedogenesis) با فرایند هوازگی سنگ ارتباط تنگاتنگی داشته و در حین یا بعد از آن روی می‌دهند. این فرایندها خود شامل فرایندهایی چون پدزولی‌شدن (Pedzoliation)،

۱ - تشکیل کمپلکس‌های آبگین مواد آلی با فلزات سنگین.

آلومینی شدن (Allumination)، قلیایی شدن (Alkalization) و لاتریتی شدن (Laterization) است. پارامترهای اصلی خاک که بر این فرایندها حاکم هستند عبارتند از $Eh - pH$ ، مقدار و نوع ذرات تشکیل دهنده خاک (به ویژه ذرات دانه ریز)، نوع و میزان ماده آلی، وجود اکسیدها و هیدرواکسیدهای آهن، منگنز و آلومینیوم و بالاخره وجود میکروارگانسیم‌ها. همه این فرایندها و البته عوامل کنترل کننده آنها، توزیع و رفتار عناصر در لایه‌های مختلف خاک را تحت تأثیر قرار داده و ترکیب اصلی خاک را باعث می‌شوند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).



شکل ۱-۲ فرایندهای مختلف تشکیل دهنده خاک (Fitzpatrick, 1986)

۳-۲- فلزات سنگین و حضور آنها در خاک

مفهوم فلزات سنگین در منابع علمی متفاوت است. به طور کلی فلزات سنگین چگالی بالاتر از ۶ گرم بر سانتی متر مکعب دارند. در بیشتر متون علمی از این ویژگی برای تعریف فلزات سنگین استفاده شده است (Alloway, 1995). کادمیم، کبالت، مس، منگنز، نیکل، روی، قلع، جیوه و سرب معمول ترین این فلزات می‌باشند. این فلزات ویژگی‌هایی مانند چکش خواری، جلا، شکل پذیری و رسانایی بالا در برابر الکتریسیته و گرما، دارند. اما با وجود این ویژگی‌ها، بین فلزات سنگین و غیرفلزات مرز مشخصی

وجود ندارد. برای مثال آرسنیک، سلنیم، تلور و آنتیموان رفتارهای شیمیایی هردو گروه را از خود نشان می‌دهند. این عناصر در گروهی بنام شبه‌فلزات قرار می‌گیرند. در یک طبقه‌بندی، فلزات را می‌توان به دو گروه کاتیون و آنیون‌های اکسید شده تقسیم کرد. عناصری مانند جیوه، کادمیم، روی، نیکل، مس، کروم و منگنز در خاک به شکل کاتیون می‌باشند، در برابر آنها عناصری مانند آرسنیک، مولیبدن و سلنیم در خاک به شکل اکسید شده، دارای بار منفی بوده و به‌صورت آنیون وجود دارند و به این علت به آنها اکسی‌آنیون گفته می‌شود (Auburn, 2000).

آلودگی فلزات سنگین در خاک نسبت به سایر محیط‌ها مانند هوا و آب، از شدت و اهمیت بیشتری برخوردار است. چراکه فلزات (بر خلاف بیشتر آلاینده‌های آلی) در خاک‌ها به ندرت تحت تأثیر فرایندهایی چون تجزیه زیستی (Biodegradation) و شیمیایی قرار می‌گیرند و بدین‌علت زمان ماندگاری بالایی در خاک‌ها دارند (Alloway, 1995) بنابراین خاک‌ها قابلیت یا توانایی بالایی در جذب و نگهداشت کاتیون‌های فلزی دارند و می‌توانند آلاینده‌های فلزی را تا مدت‌ها در خود حفظ کنند.

۲-۳-۱- منابع فلزات سنگین در خاک‌ها

فلزات سنگین از دو راه طبیعی (زمین‌زاد) و غیرطبیعی (انسان‌زاد) وارد محیط خاک می‌شوند.

۲-۳-۱-۱- منابع طبیعی یا زمین‌زاد (Lithogenic Sources)

در بسیاری از موارد، ورود عناصر سنگین به‌طور طبیعی و بدون دخالت انسان صورت می‌گیرد. در حقیقت همه عناصر به‌طور طبیعی در خاک وجود دارند ولی ممکن است از منابع انسان‌زاد نیز وارد خاک شوند. هوازگی به‌عنوان مهم‌ترین فرایند تشکیل خاک، باعث ورود فلزات از سنگ مادر به داخل خاک می‌شود. در طی این فرایند و به‌طور کلی فرایندهای خاک‌سازی، رفتار عناصر ارتباط زیادی با خواص ژئوشیمیایی آنها دارد (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). فلزات وارد شده از منابع

طبیعی، زیست‌دسترس‌پذیری پایینی در خاک دارند و اثرات منفی آنها بر گیاهان و میکروارگانیسم‌های خاک حداقل است (Adriano, 2001). فرایند هوازدگی و همچنین تشکیل کانیهای جدید به‌طور وسیعی بر شکل، نحوه جذب و تحرک عناصر فلزی در خاک اثر می‌گذارد. میل ترکیبی این عناصر با اجزای گوناگون خاک تحت تأثیر ویژگی‌های الکتروشیمیایی آنها و همچنین سطح جذب ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی این کانیها قرار دارد (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). بنابراین منشاء طبیعی فلزات و سایر عناصر در خاک‌ها در وهله اول تا حد زیادی، سنگهای لیتوسفر هستند (جدول ۱-۲).

جدول ۱-۲ غلظت میانگین فلزات سنگین در لیتوسفر و دامنه تغییرات آنها در خاک‌های مختلف (Lindsay, 1972).

عنصر	غلظت عنصر در لیتوسفر (ppm)	دامنه تغییرات غلظت در خاک (ppm)	میانگین غلظت در خاک (ppm)
As	۵	۱-۵۰	۵
Cd	۰/۲	۰/۰۱-۰/۷	۰/۰۶
Co	۴۰	۱-۴۰	۸
Cr	۲۰۰	۱-۱۰۰۰	۱۰۰
Cu	۷۰	۲-۲۰۰	۳۰
Hg	۰/۱	۰/۰۱-۰/۳	۰/۰۳
Mo	۲/۳	۰/۲-۵	۲
Ni	۱۰۰	۵-۵۰۰	۴۰
Pb	۱۶	۲-۲۰۰	۱۰
Se	۰/۰۹	۰/۱-۲	۰/۳
V	۱۵۰	۳۰-۵۰۰	۱۰۰
Zn	۸۰	۱۰-۳۰۰	۵۰

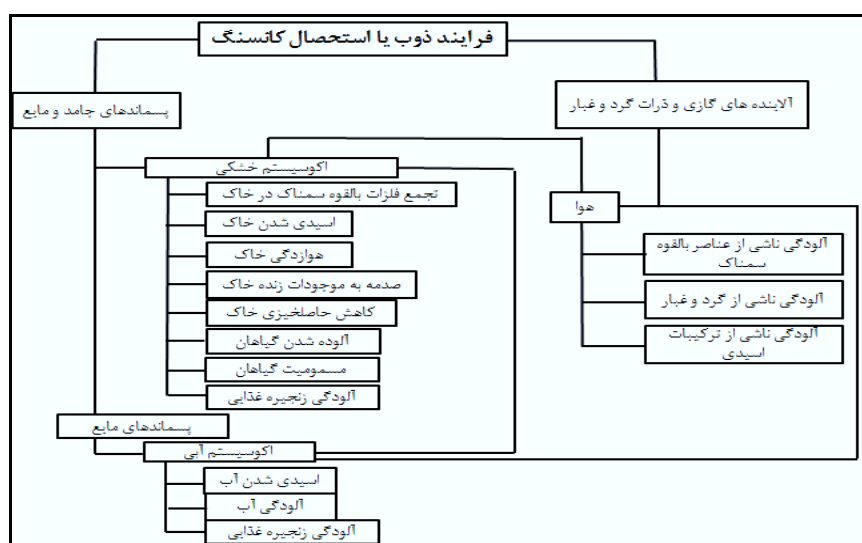
۲-۱-۳-۲ منابع غیرطبیعی یا انسان‌زاد (Anthropogenic or Unnatural Sources)

منابع غیرطبیعی ورود فلزات به داخل خاک از تنوع و گسترش فراوانی برخوردارند. از جمله این منابع می‌توان به منابع صنعتی (مانند ذوب کانسنگ‌های فلزی و صنایع شیمیایی)، منابع تولید انرژی (مانند احتراق سوخت‌های فسیلی، راکتورهای هسته‌ای و سوزاندن زباله‌های شهری) و منابع کشاورزی (مانند

رواناب‌های حاوی کود و زیست‌کش‌ها و لجن فاضلاب شهری) اشاره کرد (Kabata & Mukherjee, 2007). در ادامه به توضیح مختصر برخی از این منابع پرداخته می‌شود.

الف) فعالیتهای صنعتی و معدنی

در شکل (۲-۲) خلاصه‌ای از اثرات زیست‌محیطی کوره‌های ذوب نمایش داده شده است. در حین فراوری و ذوب کانسنگ‌های مختلف معمولاً مجموعه‌ای از چند فلز تولید می‌شود. مثلاً در حین استحصال کانسنگ‌های سرب، فلزات دیگری مانند مس، روی، کادمیم و همچنین آرسنیک نیز در محیط رها می‌شوند (Callender, 2005). همچنین فعالیت بسیاری از این واحدهای صنعتی با تولید گردوغبار و یا گازهایی همراه است که معمولاً حاوی غلظت بالایی از عناصر فرار (Flue gas) مانند As و Sb هستند که موجب آلودگی هوا نیز می‌شود. این ذرات به دلیل ریزدانه بودن و سطح تماس بالاتر نسبت به گرد و غبارهای ناشی از معدنکاری، مقادیر بیشتری از فلزات سنگین را با خود حمل می‌کنند (Ettler et al., 2008 ; Kribek et al., 2010). بسته به نوع فرایندهای اعمال شده بر روی کانسنگ، نوع کانسنگ و همچنین مواد شیمیایی بکار رفته جهت استحصال، نوع و حجم باطله‌ها و پسماندها تغییر می‌کند (Lottermoser, 2003).



شکل ۲-۲ اثرات زیست‌محیطی کوره‌های ذوب (Hoskin et al., 2000)

علاوه بر آلودگی‌هایی که در اثر ریزش‌های جوی از این صنایع ایجاد می‌شود، زهاب اسیدی خارج شده از معدنکاری و یا فروشست کومه‌های باطله اکسید شده، نیز می‌تواند فلزات و شبه‌فلزاتی نظیر As، Cr، Pb، Fe، Ni، Cd، Zn، Sb، Hg و Cu را وارد منابع خاک و سپس آب زیرزمینی نماید (Komnitsas & Modis, 2006)

در کارخانجاتی که توده‌های عظیم مواد باطله و پسماندهای شیمیایی در مجاورت آنها و بدون مدیریت صحیح رها می‌شوند، و به خصوص در مواردی که این کارخانجات فاصله کمی با زمین‌های کشاورزی دارند، آلودگی زمین‌های پیرامون در اثر باد یا باران و یا سیلاب‌های فصلی امری اجتناب‌ناپذیر است (Alloway, 1995).

ب) فعالیت‌های کشاورزی

در فعالیت‌های کشاورزی از کودهای شیمیایی برای حفظ حاصلخیزی خاک‌ها استفاده می‌شود، اما این امر موجب برجای‌گذاری اثرات معکوسی چون کاهش ماده آلی، تخریب ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی، آلودگی محیط‌زیست و افزایش خطر فرسایش خاک می‌گردد (Kabata & Mukherjee, 2007). بیشتر کودهای شیمیایی و آلی (فضولات حیوانی) که برای تغذیه خاک به کار می‌روند حاوی غلظت‌های بالایی از فلزات چون آرسنیک، کادمیم، کبالت و ... نیز هستند (جدول ۲-۲). انباشت فلزات سنگین در خاک در اثر استفاده از کودها و آفت‌کش‌ها نه تنها بارآوری خاک و کیفیت محصول را کاهش می‌دهد بلکه به‌طور هم‌زمان نقش اکولوژیکی خاک و تأثیر آن بر سایر اجزاء محیط‌زیست را نیز مختل می‌کند. تجمع فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی همچنین می‌تواند از طریق ورود به زنجیره غذایی انسان، سلامتی او را مورد تهدید قرار دهد (Cui, 2005).

جدول ۲-۲ غلظت برخی عناصر در انواع مختلف کود (Kabata-Pendias & Pendias, 2001)

عناصر	لجن فاضلاب (ppm)	کودهای فسفاتنه (ppm)	آهک (ppm)	کودهای نیتروژنی (ppm)	فضولات حیوانی (ppm)
As	۲-۲۶	۲-۱۲۰۰	۰/۱-۲۴	۲-۱۲۰	۳-۲۵
Cd	۲-۱۵۰۰	۰/۱-۱۷۰	۰/۰۴-۰/۱	۰/۰۵-۸/۵	۰/۳-۰/۸
Co	۲-۲۶۰	۱-۱۲	۰/۴-۳	۵-۱۲	۰/۳-۲۴
Cr	۲۰-۴۰۶۰۰	۶۶-۲۴۵	۱۰-۱۵	۳-۱۹	۵/۲-۵۵
Cu	۵۰-۳۳۰۰	۱-۳۰۰	۲-۱۲۵	۱-۱۵	۲-۶۰
Mn	۶۰-۳۹۰۰	۴۰-۲۰۰۰	۴۰-۱۲۰۰	-----	۳۰-۵۵۰
Ni	۱۶-۵۳۰۰	۷-۳۸	۱۰-۲۰	۷-۳۸	۷/۸-۳۰
Pb	۵۰-۳۰۰۰	۷-۲۲۵	۲۰-۱۲۵۰	۲-۱۴۵۰	۶/۶-۱۵
V	۲۰-۴۰۰	۲-۱۶۰۰	۲۰	-----	-----
Zn	۷۰۰-۴۹۰۰۰	۵۰-۱۴۵۰	۱۰-۴۵۰	۴۲۱	۱۵-۲۵۰

۲-۳-۲- شکل و نحوه رخداد فلزات سنگین در خاک

فلزات بعد از وارد شدن به داخل خاک از طریق واکنش‌هایی مانند جذب سطحی، تبادل یونی، کلیتی‌شدن، ته‌نشینی، اکسایش-کاهش و ... با آن به تعادل می‌رسند و بدین علت فلزات در خاک‌ها به شکل‌ها و یا در فازهای مختلف دیده می‌شوند (Brallier et al., 1996). زیست‌دسترس‌پذیری (Bioavailability)، تحرک پذیری (Mobility) و یا بر طور کلی سرنوشت فلزات، به شکل و نحوه رخداد آنها در محیط خاک بستگی دارد (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

مهم‌ترین این شکل‌های ژئوشیمیایی عبارتند از:

۲-۳-۱- یون‌های آزاد و محلول در خاک

فلزات می‌توانند به صورت یون‌های آزاد (Uncomplexed) مانند Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} و ... در خاک حضور یابند. فلزاتی که به صورت یون‌های آزاد و محلول در خاک حضور می‌یابند، در حقیقت دارای تحرک‌پذیری و زیست‌دسترس‌پذیری بالایی هستند. به دلیل تمایل بالای کاتیون‌های آزاد فلزی برای

ایجاد پیوندهای قوی، تمایل نسبی ذرات خاک برای جذب آنها نیز افزایش می‌یابد (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

۲-۳-۲- یون‌های قابل جذب و تبادل‌پذیر

در این شکل، فلز از طریق جذب سطحی به کلوئیدهای خاک چسبیده و می‌تواند در اثر تغییر شرایط فیزیکوشیمیایی محیط از سطح آنها جدا شود. این گونه شیمیایی از فلزات، قابل تبادلند و به‌صورت محلول در خاک حضور دارند. برای مثال کادمیم و روی از قابلیت تبادل بالایی برخوردارند ولی سرب به علت جذب بر روی اجزاء خاک مانند هیدروکسیدهای آهن و منگنز دسترس‌پذیری کمتری در خاک دارد.

ظرفیت تبادل کاتیونی یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های شیمیایی کلوئیدهای خاک و کانیهای رسی است. این ویژگی می‌تواند بر بسیاری از ویژگی‌های دیگر خاک از جمله قابلیت نگهداشت آن و همچنین بر تحرک پذیری بسیاری از فلزات تأثیر بگذارد (Foth & Ellis, 1997 ;Mirsal, 2008).

هم‌رسوبی فرآیند دیگری است که در بسیاری از شرایط باعث خروج فلزات سنگین از فاز مایع و انتقال به فاز جامد (رسوب) می‌گردد. در این فرایند، تمامی مواد جامد شامل کانیهای رسی، اکسیدهای Fe و Mn و حتی کلسیت شرکت دارند. بر این اساس فلزاتی مانند V, Mn, Ni, Cu, Zn و Mo همزمان با اکسیدهای آهن رسوب می‌کنند. فلزات دیگری چون Fe, Co, Ni, Zn و Pb به همراه اکسیدهای منگنز ته‌نشین می‌شوند. کانیهای رسی به‌علت داشتن سطح ویژه نسبتاً بزرگ و بار سطحی پایدار و منفی، نقش مهمی در جذب فلزات ایفا می‌کنند. معمول‌ترین انواع کانیهای رسی شامل کائولینیت، ایلیت و اسمکتیت (مونت‌موریلونیت) هستند (Alloway, 1995).

۲-۳-۳-۳- کمپلکس با مواد آلی

در این نوع، تحرک فلزات بالا بوده ولی برخی از آنها برای گیاهان غیرقابل جذب می‌باشند. مواد آلی از جمله اجزای خاک‌ها هستند که به مقادیر مختلف و به صورت هوموسی و غیر هوموسی اثر بسزایی بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها می‌گذارند. این مواد همچنین نقش مهمی در جذب و نگهداشت فلزات ایفا می‌کنند (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

۲-۳-۳-۴- رسوب با کربنات‌ها، فسفات‌ها و ترکیبات سولفیدی

در این شکل، فلزات غیرمتحرک و غیرقابل جذب برای گیاهان می‌باشند. در خاک‌های مناطق خشک، کانیهای کربناته با تعدیل pH خاک و همچنین فراهم آوردن هسته اولیه و سطوح مناسب جذب، نقش مهمی در نامتحرک کردن فلزات به‌ویژه کادمیم و مس دارند، در حالیکه افزایش میزان فسفات خاک موجب کاهش میزان جذب این فلزات می‌گردد (Cavallaro & McBride, 1978; McBride & Santillan-Medrano & Jurinak, 1975; Bouldin, 1984). ترکیبات سولفیدی همچنین موجب افزایش جذب Cr^{6+} بر روی کائولینیت و کاهش جذب کادمیم و روی می‌شود (Zachara et al., 1988).

۲-۳-۳-۵- رسوب با اکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز

بر طبق نظر جن (Jenne, 1968) اکسیدهای آهن و منگنز اصلی‌ترین اجزاء خاک در جذب و کنترل تحرک فلزات هستند. در صورت جذب یون‌های فلزی توسط اجزاء اکسیدی، از تحرک و زیست‌دسترسی‌پذیری آنها تا حد زیادی کاسته می‌شود. این مؤلفه‌ها به ویژه نقش مهمی در جذب آرسنات و CrO_4^{2-} در pH=7 دارند (Ainsworth et al.; Davis & Leckie, 1980; Zachara et al., 1987). گونه‌های همراه با اکسیدهای آهن و منگنز در شرایط اسیدی ناپایدارند (Shuman, al., 1989).

(Tessier et al., 1979, 1985) در این حالت اکسیدهای آهن و منگنز در محلول خاک حل شده و موجب رهاشدن یون‌های فلزی در خاک می‌گردند (Essen & El Bassam, 1981). تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979) با بررسی نحوه توزیع گونه‌های مختلف فلزات در خاک‌های طبیعی و آلوده، دریافتند که بیشتر فلزات تمایل به ایجاد پیوند با اکسیدهای آهن و آلومینیم در خاک‌های اسیدی و پیوند با کربنات‌ها در خاک‌های قلیایی دارند. به طور کلی جذب و نگهداشت کاتیون‌های فلزی در $pH > 7$ و جذب آنیون‌های فلزی در $pH < 7$ رخ می‌دهد (McLean & Bledsoe, 1992).

۲-۳-۲- تثبیت در شبکه کانیاپی

فلزاتی که به صورت تثبیت شده در شبکه بلوری کانیاها حضور دارند (مانند نیکل)، دارای کمترین انحلال‌پذیری و زیست‌دسترسی‌پذیری هستند. در این حالت، فلزات بسته به عدد کئوردیناسیون خود در داخل شبکه بلوری کانیاها تشکیل‌دهنده خاک به دام افتاده و به این علت نمی‌توانند در واکنش‌های تبادل یونی یا دیگر واکنش‌های شیمیایی داخل خاک شرکت کنند (McLean & Bledsoe, 1992).

۲-۳-۳- تأثیر ویژگی‌های مختلف خاک بر رفتار فلزات سنگین در خاک

با وجود تأثیرگذاری ویژگی‌های ژئوشیمیایی ذاتی عناصر (پتانسیل یونی) در تحرک آنها، عواملی چون مقدار ماده آلی خاک (OM)، pH و Eh محیط، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، میزان رس و اندازه دانه‌های خاک نقش کنترلی بسیار قوی در تحرک و یا نگهداشت فلزها در خاک‌ها ایفا می‌نمایند (Zhao et al., 2007).

۲-۳-۳-۱- pH و Eh محیط

pH یکی از مهم‌ترین عوامل کنترل کننده غلظت و رفتار شیمیایی فلزات و یون‌ها در خاک محسوب می‌شود. pH خاک‌ها معمولاً بین ۴ تا ۸/۵ در نوسان است. در خاک‌های دارای فراوانی پوشش گیاهی، اسیدهای آلی طبیعی و ترشحات اسیدی، عامل اصلی کاهش pH محسوب می‌شوند (Tessier et al., 1979). تمام فرآیندهای شیمیایی کنترل کننده تحرک عناصر، مانند انحلال، رسوب، اکسایش، کاهش، جذب، و جذب و کلیتی شدن (فرآیندی که طی آن عناصر جزئی، کمپلکس‌های پایداری با لیگاندهای آلی تشکیل می‌دهند) به یک میزان برای همه عناصر اهمیت ندارند اما همه آنها تحت تأثیر pH و فرآیندهای بیولوژیکی خاک هستند (He et al., 1998). جذب آنیون‌ها در خاک همبستگی بالاتری با میزان pH و Eh و همچنین محتوی اکسیدی خاک (اکسیدهای آهن و منگنز) نشان می‌دهند. در بیشتر مواقع، pH نقش مهم‌تری نسبت به Eh در کنترل رفتار عناصر جزئی و حلالیت آنها ایفا می‌کند (Chuang et al., 1996). اما در مورد برخی عناصر مانند Mn و Co، Cr، Fe و یا به طور کلی عناصری که دارای چندین حالت اکسیداسیون هستند، عامل اصلی کنترل کننده، Eh محیط است (Bartlett, 1999). اغلب مکان‌های جذب فلزی در خاک‌ها (مانند اکسیدهای آهن و منگنز، مواد آلی، کربنات‌ها و ...) تحت تأثیر pH قرار دارند. زیرا همزمان با کاهش pH، شمار مکان‌های با بار منفی برای جذب کاتیون‌ها کاهش و برای جذب آنیون‌ها افزایش می‌یابد. از طرفی همزمان با اسیدی شدن خاک و افزایش میزان H^+ و Al^{3+} ، رقابت شدید میان کاتیون‌ها برای جای‌گیری در مواضع دسترس‌پذیر به وجود می‌آید اما ته‌نشینی و تجمع هیدروکسیدها، اکسیدها، کربنات‌ها و فسفات‌های فلزی تنها در شرایط قلیایی رخ می‌دهد (Lindsay, 1972).

۲-۳-۳-۲- اندازه ذرات

خاک‌های حاصل از سنگهای آذرین اسیدی مانند ریولیت و گرانیت و همچنین خاک‌های حاصل از مواد هوازده درشت‌دانه مانند ماسه‌ها و ماسه‌سنگ‌ها، حاوی مقادیر کمتری از فلزات (چون مس، روی

و کبالت)، نسبت به خاک‌های حاصل از سنگهای رسوبی ریزدانه مانند رس‌ها و شیل‌ها و سنگهای آذرین بازیک می‌باشند (He et al., 2000). علت این امر، آب‌شویی فلزات در خاک‌های ریزدانه‌تر به واسطه پیوند قوی آنها با کلوئیدهای خاک است، در صورتی که در خاک‌های ماسه‌ای به‌خصوص تحت شرایط اسیدی، فروشست عناصر می‌تواند عامل مهمی در خروج عناصر باشد (He et al., 2000). به طور کلی رابطه میان اندازه ذرات خاک و توان جذب، یک رابطه نمایی و معکوس است. به عبارت بهتر با کاهش اندازه ذرات، سطح ویژه، توان جذب و چسبندگی ذرات خاک افزایش می‌یابد (Bradl, 2005).

۲-۳-۳- ماده آلی

از آنجائیکه مواد آلی قابلیت تشکیل پیوند با فلزات سنگین موجود در خاک را دارند، لذا بر میزان جذب و گونه‌سازی این فلزات تأثیر می‌گذارند (Lo et al., 1992). مقدار ماده آلی یک پیش‌نشانگر مناسب برای تحرک فلزات در خاک است به‌طوری‌که با افزایش میزان ماده آلی در خاک، تحرک فلزات کم شده و میزان جذب بیشتر فلزات افزایش می‌یابد (Udom et al., 2004). اسیدهای آلی (مانند اسید هومیک و فولویک) نیز نقش مهمی در کلیتی‌شدن فلزات و تحرک پذیری آنها در محیط خاک ایفا می‌کنند (Alloway, 1995).

۲-۴- مروری بر مطالعات انجام شده در جهان

تا کنون مطالعات زیادی بر روی آلودگی فلزی ناشی از فعالیت کوره‌های ذوب در نقاط مختلف جهان صورت گرفته است. این مطالعات عمدتاً بر روی غلظت فلزات در خاک و شدت آلودگی ناشی از آنها، رابطه فلزات با خواص فیزیکوشیمیایی خاک و همچنین بر روی توزیع فلزات بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی خاک انجام شده است. در این بخش به برخی از این مطالعات اشاره می‌شود.

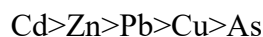
در مطالعه‌ای که به منظور بررسی توزیع مکانی عناصر سنگین در خاک‌های اطراف کوره ذوب سرب و روی در منطقه Velse جمهوری مقدونیه انجام گرفت، مشخص شد که غلظت عناصری مانند As, Au, Cd, Cu, Hg, In, Pb, Sb, Se و Zn در خاک‌های نزدیک کوره ذوب، بالاتر از خاک‌های سایر مناطق است. برای مثال غلظت فلز کادمیم حدود سه برابر و سرب و روی حدود دو برابر بیشتر از استاندارد خاک‌های جهانی بدست آمد (Stafilov et al., 2010).

پژوهشی تحت عنوان توزیع عناصر جزئی در خاک‌های اطراف توده عظیم مس El Tenient در شیلی توسط کلم و همکاران (Kelm et al., 2009) انجام پذیرفت که در آن غلظت عناصر سنگین Cu, Mo, Pb, Zn, As و SO_4^{2-} در نمونه‌های خاک اندازه‌گیری شد. در برخی نمونه‌های خاک غنی‌شدگی بالای Cu و SO_4^{2-} در جهت وزش باد غالب و در مجاورت کومه‌های باطله مشاهده گردید. همچنین مشخص شد که بین ماده آلی خاک و غلظت برخی فلزات رابطه مشخصی وجود دارد، به‌طوری‌که نمونه‌هایی که دارای محتوی ماده آلی بالایی هستند غلظت بالایی از فلزاتی چون آرسنیک را نشان می‌دهند.

بررسی میزان غلظت و تحرک عناصر جزئی در منطقه معدنی و کوره ذوب سدبوری در کانادا نشان داد که نمونه‌های خاک در اطراف این کوره نسبت به فلزاتی چون Cu, Ni, Zn, Pb, Cr و Cd دچار آلودگی شدید شده‌اند. مس و نیکل بیشترین درجه آلودگی فلزی در منطقه را دارا هستند. غلظت اندازه‌گیری‌شده برای مس ۱۱-۱۸۹۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم و برای نیکل ۲۳-۲۱۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌دست آمد. نتایج این تحقیق همچنان نشان داد که مس به‌صورت یکنواخت در تمام فازها پخش شده ولی نیکل اساساً در فاز باقی‌مانده حضور دارد. دو فاز محلول در اسید و تبادل‌پذیر نیز حاوی کمترین مقدار گونه‌سازی فلزی هستند (Adamo et al., 2002).

یان و همکاران (Yan et al., 2007) در بررسی منشاء و شدت آلودگی خاک‌ها و گیاهان در نزدیکی کوره ذوب Daye در چین نشان دادند که خاک‌های سطحی و گیاهان این منطقه به‌شدت توسط

سرب و کادمیم آلوده شده‌اند. در این مطالعه، نحوه گونه‌سازی عناصر (به روش BCR) در خاک نیز مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن مشخص کرد که در نمونه‌های خاک سطحی این منطقه، بیشتر فلزات در فاز باقی‌مانده تجمع یافته‌اند. این محققین دلیل احتمالی این رخداد را آبیاری طولانی مدت خاک توسط رودخانه‌ای که فاضلاب کارخانه ذوب مستقیماً به داخل آن تخلیه می‌شد، بیان کردند. در ایالت لی‌آئونینگ (Liaoning) چین و در نزدیکی بزرگترین کارخانه ذوب روی در آسیا به نام هولوداو (Huludao)، پراکندگی فلزات سنگین و همچنین گونه‌سازی آنها توسط دو و همکاران (et al., 2007) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از محاسبه ضریب زمین‌انباشت (I_{geo}) روند زیر را برای فلزات آلاینده در خاک نشان داد:



مطالعه گونه‌سازی عناصر نیز نشان داد که فلزات کادمیم و روی بیشتر در فاز محلول در اسید و سرب در فاز باقی‌مانده تمرکز یافته‌اند. الگوی پراکنش سرب و روی در منطقه بسیار متأثر از pH بود به‌طوری‌که با کاهش آن، میزان این دو عنصر در فاز محلول در اسید افزایش می‌یابد. بی و همکاران (Bi et al., 2006) به‌منظور ارزیابی پتانسیل خطر ناشی از فعالیت کوره ذوب روی هژانگ (Hezhang) در جنوب شرقی چین، از خاک‌ها و گیاهان پیرامون کوره ذوب نمونه‌برداری کردند. نتایج حاصله نشان‌دهنده تجمع فلزات سنگین در سطح خاک، حتی تا فاصله ۵۰۰ متری از کوره ذوب بسیار بالا است. از طرف دیگر، ارزیابی غلظت در پروفیل عمقی خاک نیز مشخص ساخت که با افزایش عمق، از غلظت سرب به‌طور ناگهانی کاسته می‌شود ولی مهاجرت روی و کادمیم به ترتیب تا اعماق ۵۰ سانتی‌متری و ۱ متری ادامه دارد. غلظت بالایی از فلزات سنگین در دانه‌ها و برگ‌های ذرت که در اطراف کوره روییده بودند نیز یافت شد که منشاء اصلی آنها، به ذرات و غبارات خروجی از دودکش کوره ذوب نسبت داده شد.

ارتباط میان انتقال آلودگی از خاک به گیاهان نیز موضوع بررسی بسیاری از محققین در سراسر دنیا بوده است. از آن جمله می‌توان به پژوهشی که توسط کاجنکو و سینگ (Kachenko & Singh, 2006)

در مناطقی با کاربری اراضی مختلف (صنعتی، شهری و کشاورزی) در استرالیا صورت گرفته است، اشاره نمود. منطقه اول Boolaroo با کاربری صنعتی (کارخانه ذوب سرب و روی)، منطقه دوم Port kembla با کاربری صنعتی (کارخانه ذوب مس)، منطقه سوم سیدنی (Sydney) با کاربری شهری و منطقه چهارم Cowra با کاربری کشاورزی انتخاب گردیدند. تجزیه نمونه‌های خاک در منطقه اول غلظت بالایی از Cd و Zn را نشان داد. از طرف دیگر، تجزیه نمونه‌های گیاه نیز غلظت بالایی از فلز Cd را در گیاهان علوفه‌ای منطقه نشان داد. بیشترین غلظت Cu در خاک‌ها و گیاهان منطقه دوم مشاهده شد. در این منطقه همبستگی بالایی بین مقادیر TOC، CEC و فلز Cu وجود داشت که نشان‌دهنده تمایل بالای این فلز جهت اتصال به خاک‌های آلی - معدنی است. مقادیر بالای فلز Pb در نمونه خاک‌های شهر سیدنی نیز به ریزش‌های جوی حاصل از تردد وسایل نقلیه موتوری و همچنین فاضلاب شهری نسبت داده شد. در منطقه چهارم که محدوده‌ای بکر و دست نخورده به حساب می‌آمد، غلظت تمام فلزها پایین‌تر از استانداردهای بین‌المللی گزارش گردید.

گودرزی و همکاران (Goodarzi et al., 2002) در بررسی میزان غلظت عناصر سنگین در خاک‌های اطراف کوره ذوب Trail در کانادا دریافتند که تجمع عناصر Zn, Pb, Cd و Cu در ارتباط مستقیم با ریزش جوی ذرات حاصل از دودکش کارخانه است، درحالی‌که همبستگی ضعیف برای عناصر As و Hg گویای تأثیر ژئوشیمی سنگ‌های منطقه بر خاک می‌باشد.

آلووی (Alloway, 1995) نیز با انجام یک مطالعه فراگیر بر روی کوره‌های ذوب انگلستان و شمال ولز پی برد که این کوره‌ها باعث آلودگی شدید خاک حتی تا فاصله ۴۰ کیلومتری از محل گسیل آلاینده‌ها شده‌اند. نتایج این مطالعه نشان داد که غلظت فلزاتی چون سرب و کادمیم در فاصله ۱ تا ۳ کیلومتری از کوره به بیش از ۱۵ برابر غلظت زمینه رسیده است.

۲-۵- مروری بر مطالعات انجام شده در ایران

به علت وفور معادن فلزی در ایران، کارخانه‌های ذوب فلز نیز از گسترش زیادی برخوردارند. فعالیت این کارخانه‌ها متأسفانه در بیشتر موارد با آلودگی شدید زیست‌محیطی همراه بوده است که علت آن ناکارآمد بودن یا قدیمی بودن فناوری ذوب فلز و عدم رعایت استانداردهای زیست‌محیطی است. تاکنون چندین مطالعه بر روی آلودگی ناشی از کارخانه‌های ذوب فلز در ایران صورت گرفته است که در زیر به برخی از آنها اشاره می‌شود.

نتایج حاصل از بررسی توزیع ژئوشیمیایی عناصر سنگین در خاک‌های اطراف کوره ذوب مس سرچشمه در کرمان، نشان داد که در خاک سطحی منطقه، عناصر مس ($1/397 \text{ mg kg}^{-1} >$)، کادمیم ($3/42 \text{ mg kg}^{-1} >$)، گوگرد ($821 \text{ mg kg}^{-1} >$)، مولیبدن ($10/3 \text{ mg kg}^{-1} >$)، آنتیموان ($11/7 \text{ mg kg}^{-1} >$)، آرسنیک ($120/6 \text{ mg kg}^{-1} >$)، سرب ($83/8 \text{ mg kg}^{-1} >$)، روی ($\text{mg kg}^{-1} >$) و قلع ($3/7 \text{ mg kg}^{-1} >$) تجمع پیدا کرده و این مقادیر بسیار بالاتر از میزان استاندارد خاک‌های ناآلوده می‌باشد. در ناحیه مورد نظر، غلظت عناصر با افزایش فاصله از کوره کاهش می‌یابد و بیشترین غلظت متعلق به نقاط نزدیک به کومه‌های باطله است (Khorasanipour & Aftabi, 2011). در مطالعه‌ای که بر روی زمین‌های کشاورزی اطراف کارخانه ذوب آهن اصفهان توسط هودجی و همکاران در سال (۱۳۸۸) انجام گرفت، مشخص شد که غلظت آهن کل در دو عمق ۰-۲۰ و ۲۰-۴۰ سانتی‌متری خاک پایین‌تر از حد طبیعی غلظت این عنصر در خاک‌های کشاورزی است ولی حداکثر غلظت آهن در گیاهان منطقه برابر با ۱۵۲۱/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم در گیاه کاج اندازه‌گیری شد که بسیار بالاتر از حداکثر غلظت آهن در گیاهان است.

دانشور و فکری (۱۳۸۹)، توزیع مکانی عناصر سنگین در خاک‌های اطراف کارخانه ذوب مس خاتون را مورد ارزیابی قرار دادند و نتایج مطالعات آنان نشان داد که پراکنش و غلظت آلاینده‌ها در دو جهت شمال و شمال‌شرقی منطقه بیش از سایر جهت‌ها می‌باشد. همچنین مشخص شد که با افزایش فاصله

از مرکز آلودگی، غلظت آلاینده‌ها به‌ویژه در خاک سطحی کاهش میابد. در این مطالعه توزیع عمودی آلاینده‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفت که بر اساس آن مشخص شد که عناصر روی و مس در خاک سطحی بیشتر تمرکز یافته که ناشی از اثر گسیل‌های جوی خارج شده از دودکش کوره می‌باشند ولی سرب و کادمیم در عمق خاک بیشتر حضور دارند که ظاهراً در ارتباط با هوازدگی سنگ مادر می‌باشند.

۲-۶- مروری بر مطالعات انجام شده در منطقه مورد مطالعه

بر اساس پی‌گیری‌های به‌عمل آمده تاکنون مطالعه‌ای در مورد آلودگی منابع خاک در اطراف کارخانه ذوب زنجان به‌طور خاص صورت نگرفته است. با این وجود مطالعات زیست‌محیطی محدودی بر روی سایر واحدهای سرب و روی در استان زنجان انجام شده است. از آن جمله پری‌زنگنه و همکاران (Parizanganeh et al., 2010) شدت آلودگی فلزی در خاک‌های سطحی اطراف شهرک صنعتی روی (واقع در ۵ کیلومتری جنوب زنجان) را مورد بررسی قرار داده و به این نتیجه رسیدند که غلظت فلزاتی چون Pb, Zn و Cd در خاک سطحی بالا بوده و منشأ اصلی آن ذرات غبار و همچنین فاضلاب حاصل از صنایع ذوب روی در منطقه، است. در این مطالعه عنوان گردید که شهرک صنعتی روی در این استان دارای پتانسیل بالای آلودگی برای گیاهان و در نتیجه برای ساکنین منطقه است.

قشلاقی (۱۳۸۸) با نمونه‌برداری خاک از اطراف واحد ذوب روی دندی (واقع در ۱۰۰ کیلومتری زنجان) شدت آلودگی در این خاک‌ها را مورد بررسی قرار داد و طی آن مشخص کرد که غلظت فلزات در هر دو بخش (خلاف جهت باد) و (جهت باد غالب) با افزایش فاصله از کارخانه کاهش می‌یابد ولی این کاهش برای برخی عناصر (مانند آرسنیک به‌دلیل فراریت بالاتر) در فاصله بیشتری رخ می‌دهد. همچنین عامل اصلی آلودگی، فروشست عناصر در محل انباشت باطله‌ها و همچنین فروریزی ذرات از دودکش کارخانه بر سطح خاک‌ها عنوان گردید.

گلچین و همکاران (۱۳۸۴) منابع آلاینده خاک و محصولات کشاورزی به فلزات سنگین را در کل گستره استان زنجان مورد بررسی قرار داده و فهرستی از منابع آلاینده (از جمله صنایع ذوب روی) را تهیه نمودند.

محمدیان و همکاران (۱۳۸۷)، با مقایسه غلظت فلزات سنگین در چاه‌های آب مجاور کارخانه سرب و روی زنجان با نتایج بدست آمده از بررسی (Abbasi et al., 2000)، به این نتیجه رسیدند که غلظت عناصر روی و کادمیم در این چاه‌ها در طول یک دهه، رو به فزونی گذاشته و دلیل احتمالی آن‌را، انتقال و فروشست عناصر از دامپ‌های باطله توسط آب و نفوذ به لایه‌های آب زیرزمینی منطقه اعلام کردند.

فصل سوم

مواد و روش‌ها

۳-۱- مقدمه

در هر مطالعه و تحقیق علمی، جهت دستیابی به نتایج دقیق و صحیح می‌بایست روش و شرایط نمونه‌برداری و همچنین روش تجزیه نمونه‌ها و تحلیل داده‌ها را از مسیری مناسب و استاندارد پیش برد. در این بخش به تمامی روش‌های عملی و آزمایشگاهی انجام شده در این تحقیق شامل نحوه نمونه‌برداری، آماده‌سازی نمونه‌ها، آزمایش‌های استاندارد تعیین پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک، روش استخراج ترتیبی و تعیین غلظت فلزات در نمونه‌های خاک اشاره می‌شود. در انتها نیز ضمن اشاره به برخی از شاخص‌های ژئوشیمیایی مورد استفاده در ارزیابی آلودگی خاک، به روش‌های آماری به کار رفته در این تحقیق نیز اشاره خواهد شد.

۳-۲- نمونه‌برداری

هدف از انجام این مطالعه، بررسی میزان آلودگی فلزی و همچنین تعیین منشاء احتمالی فلزات سنگین در خاک‌های اطراف کوره ذوب روی زنجان می‌باشد. جهت دستیابی به این اهداف، پس از مطالعات کتابخانه‌ای پیرامون موضوع پایان‌نامه، بررسی نقشه ۱:۱۰۰۰۰۰ زمین‌شناسی زنجان، نقشه ۱:۲۵۰۰۰۰ زمین‌شناسی طارم، نقشه‌های توپوگرافی منطقه و همچنین استفاده از تصاویر Google Earth، محدوده نمونه‌برداری بر روی نقشه تعیین گردید. برای شناسایی دقیق‌تر منطقه و نیز ترسیم نقشه زمین‌شناسی در محل کارخانه، از لایه‌های اطلاعاتی GIS که توسط مرکز تحقیقات آب و خاک استان زنجان و همچنین سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور تهیه شده بود نیز استفاده گردید.

نمونه‌برداری از خاک‌های اطراف کارخانه ذوب روی زنجان در آبان ماه ۱۳۹۱، انجام شد. در این مرحله نمونه‌برداری به صورت مقاطع عرضی (Transect) و از شش جهت جغرافیایی، شمال و جنوب، شمال‌شرق و شمال‌غرب، جنوب‌شرق و جنوب‌غرب کارخانه انجام شد و در ضمن آن تعداد ۲۸ نمونه

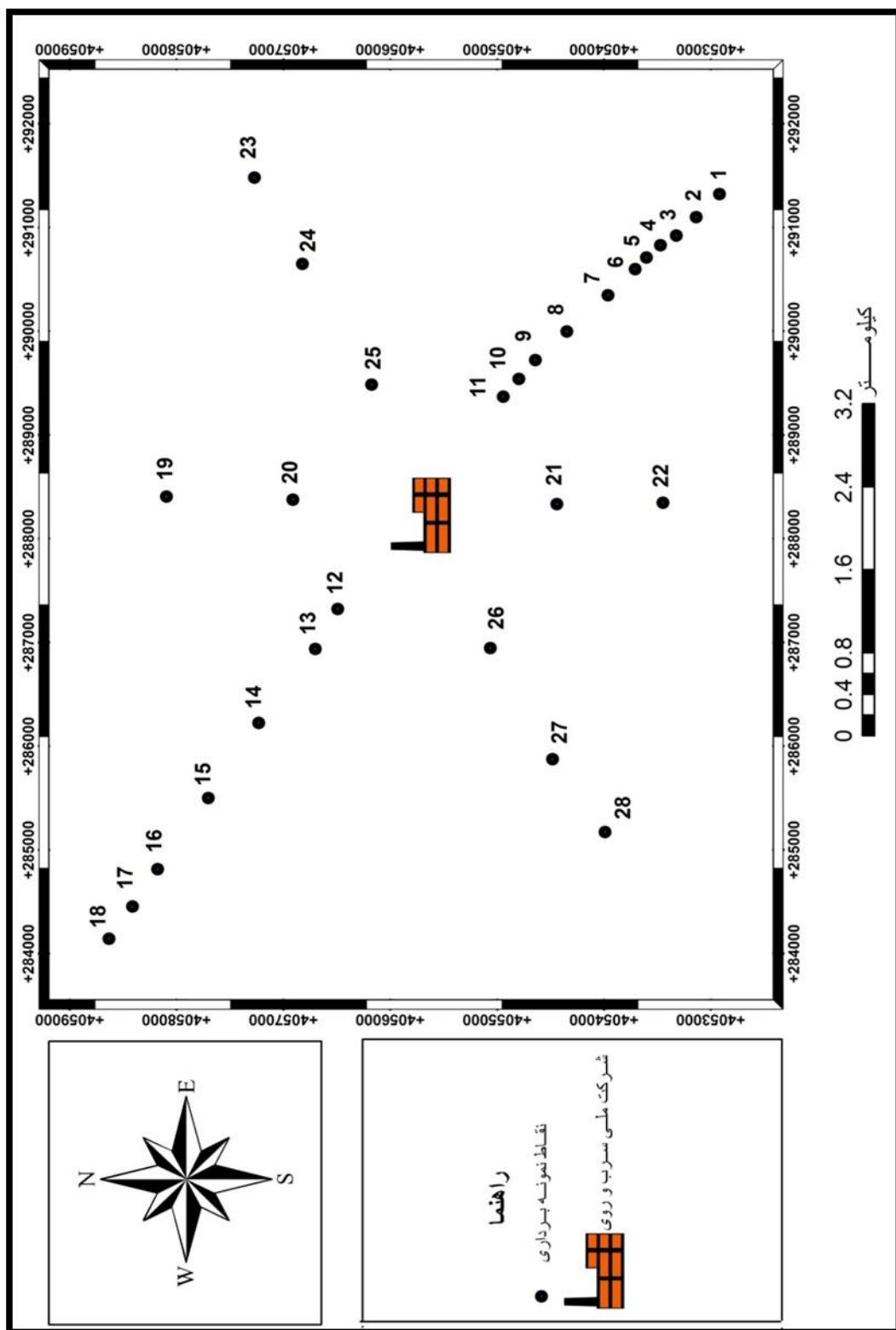
به صورت سطحی از عمق ۰-۱۰ و تعداد ۹ نمونه عمقی از اعماق ۳۰-۱۰ و ۶۰-۳۰ سانتی متری برداشت گردید. فاصله نقاط نمونه برداری در دو جهتی که مزنون به آلودگی بیشتر بود (جنوب شرق SE و شمال غرب NW، جهت باد غالب) به طور تقریبی ۲۵۰ متر و در سایر جهات به طور تقریبی ۱ کیلومتر در نظر گرفته شد. در جهت جنوب شرق، فاصله اولین ایستگاه نمونه برداری تا کارخانه تقریباً ۳/۵ کیلومتر و از جهت شمال غرب ۵ کیلومتر است. برای برداشت نمونه های خاک، از بیلچه فولادی ضدزنگ و خط کش پلاستیکی استفاده شد (شکل ۳-۱). پس از برداشت هر نمونه و ثبت موقعیت آن توسط دستگاه GPS، نمونه های خاک در کیسه های نایلونی ریخته شده و در محل کدگذاری شدند. جدول (۳-۱) موقعیت جغرافیایی نمونه های برداشت شده و شکل (۳-۲) موقعیت نقاط نمونه برداری را نسبت به محل کارخانه نشان می دهد. همچنین از فاصله ۱۱ کیلومتری شمال کارخانه که در معرض آلودگی مستقیم کارخانه قرار ندارد، نمونه ای تحت عنوان نمونه شاهد برداشت شد. به منظور تعیین غلظت کل عناصر، از باطله های هر دو مرحله ذوب سرب و ذوب روی و همچنین از گردوغبار خروجی از دودکش (Dust) که در پشت فیلتر تجمع یافته بود نیز نمونه برداری به عمل آمد.



شکل ۳-۱ نمونه برداری از خاک های اطراف کارخانه ذوب روی زنجان

جدول ۳-۱ موقعیت جغرافیایی نقاط نمونه برداری

شماره نمونه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی
۱	۴۸°۴۰'۰۱"	۳۶°۳۵'۵۶"
۲	۴۸°۳۹'۵۲"	۳۶°۳۶'۰۳"
۳	۴۸°۳۹'۴۵"	۳۶°۳۶'۰۹"
۴	۴۸°۳۹'۴۸"	۳۶°۳۶'۱۳"
۵	۴۸°۳۹'۳۶"	۳۶°۳۶'۱۷"
۶	۴۸°۳۹'۳۱"	۳۶°۳۶'۲۱"
۷	۴۸°۳۹'۲۱"	۳۶°۳۶'۲۹"
۸	۴۸°۳۰'۰۶"	۳۶°۳۶'۴۱"
۹	۴۸°۳۸'۵۵"	۳۶°۳۶'۵۰"
۱۰	۴۸°۳۸'۴۷"	۳۶°۳۶'۵۵"
۱۱	۴۸°۳۸'۴۰"	۳۶°۳۷'۰۰"
۱۲	۴۸°۳۷'۱۷"	۳۶°۳۷'۴۸"
۱۳	۴۸°۳۷'۰۱"	۳۶°۳۷'۵۵"
۱۴	۴۸°۳۶'۳۲"	۳۶°۳۸'۱۲"
۱۵	۴۸°۳۶'۰۲"	۳۶°۳۸'۲۶"
۱۶	۴۸°۳۵'۳۴"	۳۶°۳۸'۴۱"
۱۷	۴۸°۳۵'۱۹"	۳۶°۳۸'۴۸"
۱۸	۴۸°۳۵'۰۶"	۳۶°۳۸'۵۵"
۱۹	۴۸°۳۷'۵۹"	۳۶°۳۸'۴۱"
۲۰	۴۸°۳۷'۵۹"	۳۶°۳۸'۰۳"
۲۱	۴۸°۳۸'۰۰"	۳۶°۳۶'۴۵"
۲۲	۴۸°۳۸'۰۲"	۳۶°۳۶'۱۱"
۲۳	۴۸°۴۰'۰۲"	۳۶°۳۸'۲۰"
۲۴	۴۸°۳۹'۳۱"	۳۶°۳۸'۰۳"
۲۵	۴۸°۳۸'۴۳"	۳۶°۳۷'۴۳"
۲۶	۴۸°۳۷'۰۴"	۳۶°۳۷'۰۴"
۲۷	۴۸°۳۶'۲۰"	۳۶°۳۶'۴۳"
۲۸	۴۸°۳۵'۵۳"	۳۶°۳۶'۲۷"
شاهد	۴۸°۳۹'۱۴"	۳۶°۴۲'۳۴"



۳-۲-۱- آماده‌سازی نمونه‌ها

پس از نمونه‌برداری و برچسب‌گذاری کیسه‌های پلاستیکی حامل نمونه‌ها، نمونه‌ها به آزمایشگاه نمونه‌کوبی سازمان زمین‌شناسی ایران منتقل شدند. نمونه‌های خاک به مدت ۲ روز در معرض هوای آزاد قرار داده شدند و سپس با استفاده از هاون دستی از جنس سرامیک پودر گردیدند. پس از آن، نمونه‌های پودر شده از الک ۱۰مش ($<2\text{mm}$) عبور داده شد. جزء کوچک‌تر از آن جهت انجام تجزیه‌های شیمیایی و تعیین پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک در نظر گرفته شد. خاک الک شده نیز به روش هدگیری (تقسیم متوالی) به صورت همگن تقسیم و در اندازه‌های ۵۰ گرمی جهت پودر شدن به کارگاه نمونه‌کوبی سازمان زمین‌شناسی کشور فرستاده شدند. شکل (۳-۳) نحوه هدگیری و تقسیم همگن نمونه‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۳ نحوه هدگیری و جدایش همگن نمونه‌های خاک

۳-۳- اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک

برخی از مهم‌ترین پارامترهای کیفی خاک مانند اندازه اجزای تشکیل‌دهنده خاک، مقدار ماده آلی و pH در این پژوهش تعیین گردیدند. در زیر به طور خلاصه به چگونگی اندازه‌گیری این پارامترها که در آزمایشگاه زیست‌محیطی و آب دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود و همچنین آزمایشگاه خاک سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی ایران انجام پذیرفت، اشاره می‌شود.

۳-۳-۱- اندازه‌گیری pH

pH به طور کلی پارامتری است که میزان غلظت یون H^+ را در یک محیط نشان می‌دهد و آن را معادل لگاریتم منفی اکتیویته یون هیدروژن H^+ در نظر می‌گیرند. pH نقش مهمی در انحلال‌پذیری، انتقال و جذب فلزات در خاک ایفا می‌کند (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). در حقیقت بیشتر کاتیون‌های فلزی در pH‌های پایین محلول بوده و با افزایش pH، انحلال‌پذیری اغلب عناصر در خاک کاهش می‌یابد (USEPA, 2004). برای اندازه‌گیری pH در این مطالعه از روش ۹۰۴۵D سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA, 2004) استفاده شد. روش کار بدین ترتیب است که مقدار ۲۰ گرم از نمونه خاک را به یک بشر ۵۰ میلی‌لیتری وارد کرده و ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه می‌شود. بشرها به مدت ۵ دقیقه بر روی همزن قرار گرفته و بعد به مدت یک ساعت به حالت راکد کنار گذاشته می‌شوند تا رس‌های معلق آنها از محلول ته‌نشین شود. پس از آن الکترودهای دما و pH را که از قبل کالیبره شده‌اند، وارد بشر کرده و مقادیر دما و pH یادداشت می‌شود. سپس مقادیر اندازه‌گیری شده با طبقه‌بندی انجمن خاک آمریکا (بر اساس میزان اسیدیته) مقایسه شد (جدول ۳-۲).

جدول ۲-۳ طبقه‌بندی خاک‌ها بر اساس میزان اسیدیته (Soil Science Society of America., 1997)

شرح	pH
شدیداً اسیدی	<۴/۵
اسیدی خیلی زیاد	۴/۶ – ۵/۵
اسیدی زیاد	۵/۶ – ۶
نسبتاً اسیدی	۶/۱ – ۶/۵
خنثی	۶/۶ – ۷/۳
کمی قلیایی	۷/۴ – ۷/۸
نسبتاً قلیایی	۷/۹ – ۸/۴
قلیایی خیلی زیاد	۸/۵ – ۹
شدیداً قلیایی	>۹/۱

۲-۳-۳- اندازه‌گیری درصد مواد آلی در خاک

ماده آلی در خاک شامل اندامهای تخریب شده گیاهان، هوموس و میکروارگانیسمهای زنده است و روش‌های متفاوتی برای اندازه‌گیری آن وجود دارد. در این مطالعه جهت تعیین مقدار ماده آلی، از روش اکسیداسیون تر با دی‌کرومات ($K_2Cr_2O_7$) استفاده شد (Chopin et al., 2007). روش کار بدین صورت است که مقدار ۱ گرم از نمونه خاک را که از الک شماره ۳۵ عبور داده شده است در داخل یک ارلن با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر از محلول دی‌کرومات پتاسیم ۱ نرمال را توسط پیپت به آن اضافه کرده و این مخلوط بهم زده شد. در مرحله بعد ۱۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ (به صورت سریع) به آن اضافه گردید و پس از تکان دادن، محلول به مدت حدود ۳۰ دقیقه به حالت راکد نگه داشته شد. سپس ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به بشر اضافه کرده و حدود ۱۵ الی ۲۰ قطره معرف ارتوفنانترولین نیز به داخل آن اضافه گردید و سپس بشر بر روی دستگاه (stirrer) قرار داده شد. جهت عمل تیتراسیون از محلول فروآمونیم سولفات ۰/۵ مولار استفاده شد. عمل تیتراسیون تا زمانی که رنگ محلول از بنفش تیره به قرمز تغییر کند ادامه می‌یابد. در نهایت از رابطه زیر برای تعیین درصد ماده آلی در نمونه‌های خاک استفاده شد (Chopin et al., 2007):

$$\%OM = \frac{N \times (V_1 - V_2) \times 10 \times 0.003 \times 100}{V_1 \times W} \quad \text{رابطه (۳-۱)}$$

که در آن N نرمالیتة فروآمونیم سولفات، V_1 حجم فروسولفات اولیه (شاهد)، V_2 حجم فروسولفات ثانویه (مصرفی برای تیتراسیون) و W وزن نمونه خاک مورد آزمایش می باشد.

۳-۳-۳- دانه سنجی خاک

برای اندازه گیری و تعیین درصد ذرات خاک معمولاً از طبقه بندی استاندارد کشاورزی امریکا (Soil Science Society of America, 1997) استفاده می شود. در این طبقه بندی اجزاء سازنده خاک در سه دسته ماسه (۲ تا ۰/۰۵ میلی متر)، سیلت (۰/۰۵ تا ۰/۰۰۲ میلی متر) و رس ($> ۰/۰۰۲$ میلی متر) قرار می گیرند. در این تحقیق از الک شماره ۵ (مش) برای جداسازی ذرات گراول از ماسه، و برای جداسازی انواع ذرات ماسه (خیلی درشت، درشت، متوسط، ریز و خیلی ریز) به ترتیب از الک های مش ۱۰، ۱۸، ۳۵، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۳۰ استفاده گردید. برای جداسازی ذرات سیلت و رس از ماسه، معمولاً از الک با اندازه ۲۳۰ مش (یا همان الک ۴ فی) استفاده می شود. ذرات عبوری از این الک در ظرفی ته بسته به نام Pan جمع می شود. روش کار به این صورت است که ابتدا حدود ۵۰۰ گرم از نمونه را وزن کرده و با هاون دستی به آرامی کوبیده می شود (قدرت ضربات باید به گونه ای باشد که موجب بهم ریختن شکل و اندازه اولیه ذرات نشود). در مرحله بعد سری های الک بر روی دستگاه لرزاننده (Shaker) قرار داده شد و به مدت ۱۵ دقیقه نمونه ها توسط دستگاه تکان داده شدند. بعد از گذشت این زمان الک ها خارج شده و ذرات ماسه ای روی هر الک وزن گردید. به این ترتیب انواع ذرات ماسه ای تفکیک و وزن هر نوع ذره نیز مشخص شد. همچنین برای اندازه گیری درصد ذرات ریز (سیلت و رس)، نمونه ها از روش هیدرومتری استفاده شد. هیدرومتری روشی است که برای جدا کردن ذرات رس از سیلت بکار می رود. برای انجام این روش ابتدا ذرات عبور کرده از الک ۲۳۰ مش، خشک شده و وزنی معادل ۳۰ تا ۴۰ گرم از آن انتخاب گردید. برای پراکنده نمودن ذرات رس از محلول ۴٪

هگزامتافسفات سدیم استفاده شد و گل مخلوط شده با این محلول در مرحله هیدرومتری به دقت دانه‌سنجی می‌شود. بعد از انتقال این مخلوط به هیدرومتر و قرار دادن هیدرومتر در آن در فواصل مشخص ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰ و ۴۸۰ دقیقه، هیدرومتر قرائت گردید. عدد قرائت شده از روی هیدرومتر پس از محاسبات ریاضی و انجام تصحیحاتی چون تصحیحات دمایی و چگالی و رسم نمودار فراوانی تجمعی به درصد رس و سیلت تبدیل می‌شود. با قرار دادن درصدهای بدست آمده از آزمایش الک و هیدرومتری در مثلث طبقه‌بندی خاک (USDA, 1999)، بافت نمونه‌های خاک تعیین گردید.

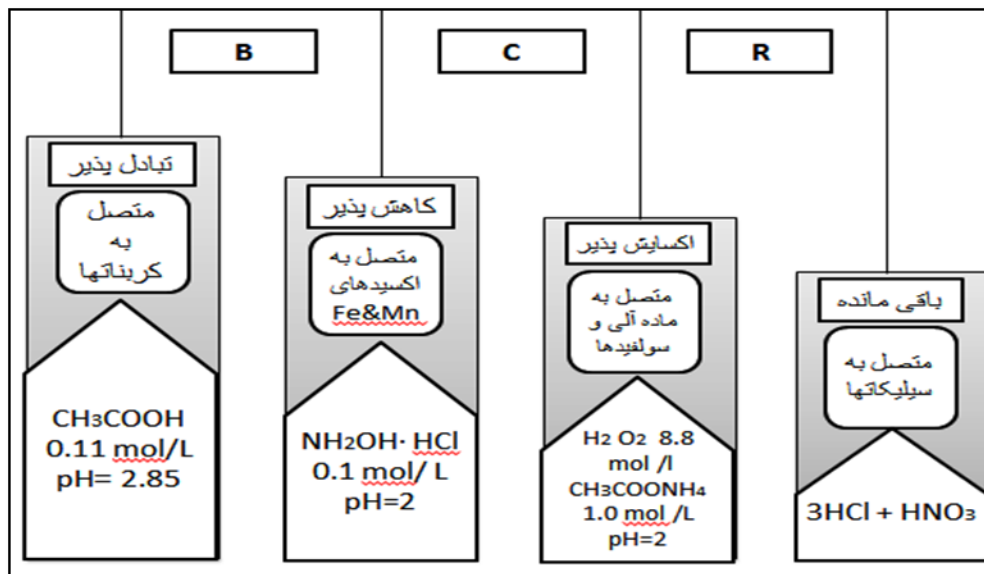
۳-۴- تعیین غلظت کل عناصر در نمونه‌های خاک

به منظور اندازه‌گیری غلظت کل فلزات سنگین در نمونه‌های خاک، این نمونه‌ها پس از عبور از الک ۱۰ مش به آزمایشگاه ژئوشیمی سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور ارسال و در آنجا توسط دستگاه ICP-OES تجزیه شدند.

۳-۵- استخراج ترتیبی عناصر در نمونه‌های خاک (Sequential Extraction)

(Method)

در این مطالعه از روش استخراج ترتیبی BCR که توسط اتحادیه اروپا (EU) پیشنهاد شده است برای تعیین فازهای ژئوشیمیایی فلزات در خاک، استفاده گردید (Tokalioglu, 2003). بدین منظور تعداد ۴ نمونه از نقاط مختلف نمونه‌برداری برای انجام این آزمایش انتخاب شد. این روش دارای چهار مرحله می‌باشد که در هر کدام، از معرف‌های شیمیایی مخصوص، جهت آزادسازی فلزات از فازهای مختلف (فاز محلول در اسید، فاز کاهشی، فاز اکسایشی و فاز باقی‌مانده) استفاده شد (شکل ۳-۴).



شکل ۳-۴ مراحل مختلف آنالیز استخراج ترتیبی به روش BCR (Tokaioglu, 2003).

در ادامه به توضیح این روش پرداخته می‌شود:

۳-۵-۱- فاز ۱: جزء تبادل پذیر (Exchangeable fraction)

برای جدا کردن این فاز مقداری از نمونه خاک را در هاون دستی از جنس عقیق کوبیده تا کاملاً به صورت پودر نرم درآید. یک گرم از نمونه مورد نظر را داخل تیوب سانتریفیوژ از جنس پلی‌پروپیلن ریخته و ۴۰ میلی‌لیتر اسید استیک ۰/۱۱ مولار به آن اضافه شد. تیوب را به مدت ۱۶ ساعت در دمای 22 ± 3 درجه سانتی‌گراد بر روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه گذاشته و در ادامه به منظور جدایش عصاره (supernatant) حاوی فلزات از فاز جامد، تیوب به مدت ۲۰ دقیقه درون دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۳۸۰۰ دور در ثانیه قرار داده شد. سپس عصاره بدست آمده درون ظروف شیشه‌ای ریخته و درب آنها محکم می‌شود. در انتها، رسوب باقی‌مانده در تیوب را بوسیله آب مقطر شستشو داده و تیوب‌ها به مدت ۱۵ دقیقه بر روی دستگاه لرزاننده (شکل ۳-۵) و سپس به مدت ۲۰ دقیقه درون دستگاه سانتریفیوژ قرار داده شد. مایع باقی‌مانده بر روی رسوب در این مرحله دور ریخته می‌شود.



شکل ۳-۵ قرارگیری تیوب‌ها بر روی دستگاه لرزاننده در آنالیز استخراج ترتیبی

۳-۵-۲- فاز ۲: جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (Fe-Mn oxide bound fraction)

میزان ۴۰ میلی‌لیتر از هیدروکسید آمونیم کلراید (که pH آن توسط اسید نیتریک به ۲ رسانده شده است) به رسوب باقی‌مانده از مرحله اول اضافه شد. پس از قراردادن تیوب در دستگاه لرزاننده و سانتریفیوژ به ترتیب هرکدام به مدت ۱۵ و ۲۰ دقیقه (در دمای 22 ± 3 درجه سانتی‌گراد)، عصاره تجمع یافته بر روی رسوب را در ظرف دیگری وارد نموده و مجدداً شماره نمونه و شماره فاز بر روی آن یادداشت گردید. در انتها رسوب باقی‌مانده را توسط آب مقطر شستشو داده و پس از قرار دادن آن بر روی دستگاه لرزاننده و سانتریفیوژ، مجدداً محلول بدست آمده بیرون ریخته شد.

۳-۵-۳- فاز ۳: جداسازی فلزات متصل به ماده آلی و سولفیدها (Organic matter and sulfide bound fraction)

در این مرحله مقدار ۱۰ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن ۸/۸ مولار در طی دو مرحله به تیوب حاوی

رسوب مرحله قبل اضافه شد. پس از اضافه کردن قسمت اول، به منظور هضم بهتر، تیوب به مدت یک ساعت در دمای اتاق بر روی دستگاه لرزاننده قرار داده شد. جهت کاهش حجم محلول و خشک شدن نسبی آن، تیوب به مدت ۱ ساعت در حمام آب (شکل ۳-۶) و با دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. زمان مورد نیاز برای این فرایند بسته به نوع خاک و شرایط آزمایشگاهی متغیر است. پس از اینکه محلول مورد نظر به میزان کافی تبخیر شد، قسمت دوم پراکسید هیدروژن را به تیوب اضافه کرده و مجدداً تا نزدیکی خشک شدن محلول در حمام آب قرار داده شد. پس از خشک شدن نسبی، مقدار ۵۰ میلی لیتر محلول استات آمونیم ۱ مولار (که pH آن توسط اسید نیتریک به ۲ رسانده شده است)، اضافه گردید. سپس تیوب را طبق مراحل پیشین در دستگاه لرزاننده و سانتی‌فیوژ قرار داده تا عصاره حاوی فلزات بر روی رسوب تجمع پیدا کند. عصاره این مرحله را نیز در ظروف مخصوص ریخته و نام نمونه و شماره فاز مورد نظر بر روی آن یادداشت شد.



شکل ۳-۶ قرارگیری تیوب‌ها در حمام آب در آنالیز استخراج ترتیبی

۳-۵-۴- فاز ۴: جزء متصل به اجزای سیلیکاته خاک و یا فاز باقی‌مانده (Residual fraction)

برای تجزیه فاز باقی‌مانده و استخراج فلزات نامحلول معمولاً از تیزاب سلطانی (Aqua regia) استفاده می‌شود (Tokalioglu et al., 2003). اسید مورد نظر از سه قسمت اسید کلریدریک و یک قسمت اسید نیتریک تشکیل شده است. برای انجام این مرحله ابتدا مقدار ۶ میلی لیتر آب مقطر به همراه ۱۵ میلی لیتر تیزاب سلطانی به رسوب باقی‌مانده از مرحله قبل اضافه کرده و تیوب حاوی رسوب داخل حمام آب قرار شد. وقتی محلول تا مرحله خشک شدن پیش رفت، مجدداً ۱۰ میلی‌لیتر دیگر تیزاب سلطانی به آن وارد کرده و فرایند خشک کردن و تبخیر ادامه می‌یابد. زمان مورد نیاز برای این فرایند نیز با توجه به نوع خاک و شرایط آزمایشگاه تغییر می‌کند. پس از آن مقداری کمی از اسید نیتریک ۱ مولار به رسوب خشک شده اضافه کرده و دیواره‌های تیوب به وسیله همان اسید شستشو داده شد. تیوب را به وسیله دست تکان داده و محلول بدست آمده، از کاغذ صافی عبور داده شد. عصاره استخراج‌شده در این مرحله را وارد ظرف‌های مخصوص کرده و شماره نمونه و فاز مورد نظر بر روی آن یادداشت گردید.

در نهایت نمونه‌های حاوی عصاره فلزات سنگین جهت اندازه‌گیری غلظت چهار فلز سنگین (Ni, Pb, Cd و Zn) به کمک دستگاه ICP-OES به آزمایشگاه میکروشیمی دانشگاه دامغان ارسال گردید.

۳-۶- ارزیابی کیفیت و شدت آلودگی در نمونه‌های خاک با استفاده از

شاخص‌های مختلف ژئوشیمیایی

جهت ارزیابی کمی میزان آلودگی در خاک‌ها از اندیس‌ها و فاکتورهای ژئوشیمیایی خاصی استفاده می‌شود (Ghrefat et al., 2011). در این مطالعه از سه اندیس (شاخص) شامل ضریب زمین‌انباشت،

ضریب غنی‌شدگی و درجه آلودگی استفاده شده است که در زیر به توضیح مختصر آنها پرداخته می‌شود.

۳-۶-۱- ضریب غنی‌شدگی (Enrichment factor)

ضریب غنی‌شدگی روش مناسبی برای برآورد حد یا شدت آلودگی شیمیایی در یک محیط است (Huu et al., 2010). محاسبه این ضریب همچنین روش نسبتاً مناسبی برای متمایز ساختن منشاء طبیعی فلزات از منشاء غیر طبیعی (انسان‌زاد) آنها است (Selvaraj et al., 2004 ; Adamo et al., 2005).

این ضریب از رابطه زیر محاسبه می‌شود (رابطه ۱) (Loska et al., 1995).

$$EF = \frac{\left(\frac{[M_1]}{[Sc_1]}\right)_{soil}}{\left(\frac{[M_2]}{[Sc_2]}\right)_{Earth\ Crust}} \quad \text{رابطه (۲-۳)}$$

در این رابطه، (EF)، ضریب غنی‌شدگی، (M_1)، غلظت فلز در محیط مورد مطالعه (خاک)، (Sc_1)، غلظت اسکاندیم در محیط مورد مطالعه (خاک)، (M_2)، غلظت همان فلز در یک محیط مبنا (پوسته زمین و یا نمونه شاهد از منطقه مورد مطالعه)، و (Sc_2)، غلظت اسکاندیم در محیط مبنا (پوسته زمین و یا نمونه شاهد از منطقه مورد مطالعه) است. عنصر مبنا عنصری است که تغییرات اندکی در محیط داشته و غلظت آن در محیط متأثر از فعالیت‌های انسان‌زاد نباشد (Zoller et al., 1974). در این مطالعه از عنصر اسکاندیم (Sc) به‌عنوان عنصر بهنجارکننده استفاده گردید (et al., 2003). Hernandez). علاوه بر ارزیابی غنی‌شدگی نسبت به پوسته زمین، غنی‌شدگی نسبت به نمونه شاهد نیز اندازه‌گیری شد.

جدول (۳-۳) شدت غنی‌شدگی را بر اساس مقادیر ضرایب غنی‌شدگی نشان می‌دهد (Chen et al., 2007). مقادیر EF کمتر از ۱، نشان دهنده این است که خاک نسبت به فلز مورد نظر غنی‌شده نمی‌باشد و EF بالاتر از ۱، نمایانگر غنی‌شدگی است. به طور کلی $1 < EF < 10$ نشانگر آلودگی

طبیعی و $EF > 10$ حاکی از تأثیر فعالیت‌های انسانی در تجمع فلزات مورد نظر در خاک می‌باشد (Nolting et al., 1999; Selvarj et al., 2004; Oliveres-Rieumont et al., 2005).

جدول ۳-۳ رده بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی (Chen et al., 2007)

EF	شدت غنی‌شدگی
$EF < 1$	بدون غنی‌شدگی
$EF = 1 - 3$	غنی‌شدگی اندک
$EF = 3 - 5$	غنی‌شدگی متوسط
$EF = 5 - 10$	غنی‌شدگی نسبتاً شدید
$EF = 10 - 25$	غنی‌شدگی شدید
$EF = 25 - 50$	غنی‌شدگی خیلی شدید
$EF > 50$	غنی‌شدگی بی‌نهایت شدید

۳-۶-۲- شاخص زمین‌انباشت (Geoaccumulation Index)

برای ارزیابی کمی میزان آلودگی در نمونه‌های خاک از ضریب زمین‌انباشت (Igeo) نیز استفاده می‌شود. این اندیس همچنین می‌تواند تصویر کلی از شدت و میزان آلودگی در خاک‌های یک منطقه را در اختیار قرار دهد. این ضریب از رابطه زیر به دست می‌آید (Muller, 1969):

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

که در آن، " C_n " غلظت فلز تجزیه شده " n " در نمونه‌های خاک مورد مطالعه، و " B_n " غلظت فلز در ماده زمینه (شیل میانگین) است. معمولاً از غلظت متوسط عنصر در شیل به عنوان غلظت زمینه استفاده می‌شود (Goorzadi et al., 2009 ; Abraham & Parker, 2008 ; Upadhyay et al., 2006). ضریب $1/5$ در حقیقت ضریب تصحیح تغییرات ناشی از اثر لیتولوژی مختلف است. مولر ضریب زمین‌انباشت را به ۶ رده زیر تقسیم کرد:

جدول ۳-۴ مقادیر شاخص زمین‌انباشت (Muller, 1969)

مقدار I _{geo}	رده	کیفیت خاک
≤۰	۰	ناآلوده
۰-۱	۱	ناآلوده تا آلودگی متوسط
۱-۲	۲	آلودگی متوسط
۲-۳	۳	آلودگی متوسط تا شدید
۳-۴	۴	آلودگی شدید
۴-۵	۵	آلودگی شدید تا بی‌نهایت آلوده
۵>	۶	آلودگی بی‌نهایت

۳-۶-۳- ضریب آلودگی (Contamination Factor) و درجه آلودگی (Degree)

(Contamination

برای بیان وضعیت آلودگی محیط به یک فلز خاص می‌توان از ضریب آلودگی استفاده کرد (Ahdy & Khaled, 2009; Hakanson, 1980; Abraham & Parker, 2008). این ضریب از طریق (رابطه ۳) به دست می‌آید (Liu et al., 2005).

$$C_f = \frac{C_0}{C_n} \quad \text{رابطه (۳-۴)}$$

C_f در این فرمول، ضریب آلودگی، C_0 ، غلظت فلز در خاک یا رسوب و C_n ، غلظت همان فلز در ماده مرجع (شیل میانگین یا زمینه محلی) می‌باشد (جدول ۳-۵).
از درجه آلودگی (C_d)، برای ارزیابی شدت آلودگی کلی یک محیط (مانند خاک یا رسوب) استفاده می‌شود (Hakanson, 1980).

$$C_d = \sum_{i=0}^n C_f \quad \text{رابطه (۳-۵)}$$

در این رابطه C_d ، درجه آلودگی، C_f ، ضریب آلودگی و n ، تعداد عناصر آنالیز شده مورد بررسی می‌باشد. ضریب آلودگی و درجه آلودگی به ترتیب می‌توانند توصیفی از آلودگی مربوط به فلز مورد نظر و آلودگی کلی محیط (رسوب یا خاک)، ارائه دهند (جداول ۳-۴ و ۳-۵).

جدول ۳-۵ توصیف مقادیر ضریب آلودگی (Liu et al., 2005).

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

جدول ۳-۶ رده بندی کیفی خاک بر مبنای درجه آلودگی (Hakanson, 1980).

مقدار C_d	کیفیت رسوب یا خاک
$C_d < 6$	درجه آلودگی پایین
$6 \leq C_d < 12$	درجه آلودگی متوسط
$12 \leq C_d < 24$	درجه آلودگی قابل توجه
$C_d \geq 24$	درجه آلودگی بسیار بالا

۳-۷- روش‌های تحلیل آماری داده‌ها

امروزه از روش‌های آماری (تک متغیره یا چند متغیره) به شکل گسترده‌ای در مطالعات زیست‌محیطی به‌ویژه ارزیابی آلودگی‌های شیمیایی استفاده می‌شود (Acosta et al., 2009, Diez et al., 2009, Qishlaqi et al., 2009, Dragovic et al., 2008, Galan et al., 2008).

این روش‌ها در حقیقت قادرند ضمن ارائه تصویر کلی از ویژگی‌های داده‌های موجود و پارامترهای توزیع آنها (آمار توصیفی)، اطلاعاتی در مورد رابطه بین متغیرهای اندازه‌گیری شده، عوامل مؤثر بر تغییرپذیری داده‌ها و یا فرایندهای اصلی کنترل‌کننده آنها و بالاخره منشاء احتمالی متغیرها در اختیار قرار دهند. از جمله پرکاربردترین روش‌های آماری چند متغیره می‌توان به روش تحلیل ضرایب

همبستگی (Correlation Coefficient)، روش تحلیل خوشه‌ای (Clustral Analysis) و روش تحلیل مؤلفه اصلی (Principle Component Analysis) اشاره کرد. معمولاً از روش اول برای تعیین رابطه (روابط) احتمالی بین متغیرها، از روش دوم (تحلیل خوشه‌ای) برای طبقه‌بندی یا تقسیم‌بندی مجموعه داده‌های موجود (بر اساس اشتراکات یا تشابهات احتمالی) و از روش سوم (تحلیل مؤلفه اصلی) برای تعیین عوامل مؤثر بر تغییرپذیری داده‌ها (از جمله منشاء آنها) استفاده می‌شود (Qishlaghi., 2009 ; Mico., 2006). در این پایان‌نامه از هر سه روش فوق برای تحلیل آماری داده‌ها استفاده گردید. شایان ذکر آنکه برای انجام تمامی روش‌های آماری مورد استفاده در این مطالعه و همچنین آمار توصیفی داده‌ها، از نرم افزار SPSS نسخه ۱۶ استفاده گردید. در زیر توصیف مختصری در مورد هریک از روش‌های آماری مورد استفاده، ارائه می‌شود:

۳-۷-۱- ضریب همبستگی (Correlation Coefficient)

جهت تعیین میزان وابستگی خطی دو متغیر به یکدیگر می‌توان از ضریب همبستگی (Correlation Coefficient) استفاده کرد. مقدار عددی این ضریب بین $+1$ و -1 تغییر می‌کند که رابطه خطی واقعی بین متغیرهای X و Y را نشان می‌دهند. بدین معنا که اگر مقادیر این دو متغیر بر روی یک نمودار ترسیم شود، تمام آنها بر روی یک خط مستقیم با شیب مثبت ($r = +1$) و منفی ($r = -1$) قرار می‌گیرند. هرچه این ضریب همبستگی به $+1$ نزدیک‌تر باشد رابطه خطی همبستگی قوی‌تر بوده، یعنی روندی وجود دارد که با افزایش یک متغیر، دیگری نیز افزایش می‌یابد. اگر مقدار این ضریب به -1 نزدیک‌تر شود، در این صورت دو متغیر همبستگی منفی داشته و با افزایش یکی، دیگری کاهش می‌یابد و برعکس و بالاخره چنانچه ضریب همبستگی برابر صفر باشد در این صورت هیچگونه رابطه خطی بین دو متغیر وجود نخواهد داشت (آسیابان‌ها، ۱۳۸۶).

تحلیل همبستگی معمولاً با روش‌های مختلفی در آمار انجام می‌شود. اگر داده‌ها دارای توزیع نرمال باشند در این صورت می‌توان از روش پیرسون (Pearson's product moment correlation) که یک

روش همبستگی پارامتریک است استفاده نمود، اما اگر توزیع داده‌ها غیرنرمال باشد می‌توان از روش‌های غیرپارامتریک چون روش اسپیرمن (Spearman's Rank Correlation) و یا روش کندال (Kendall) استفاده نمود (قشلاقی، ۱۳۸۸). در این مطالعه از روش اسپیرمن (Spearman) به‌منظور بررسی همبستگی میان متغیرهایی چون غلظت عناصر و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک استفاده شد.

۳-۷-۲- تحلیل خوشه‌ای (Clustral Analysis)

روش آنالیز خوشه‌ای شامل یک فرآیند طبقه‌بندی غیرکنترلی بر اساس اندازه‌گیری شباهت و یا فاصله بین متغیرهای اندازه‌گیری شده یا موارد مورد نظر است (Anglim, 2007). در این روش ابتدا متغیرهایی که دارای بیشترین شباهت (Similarity) و یا کمترین فاصله (Distance) هستند تشکیل یک خوشه اولیه را می‌دهند و سپس خوشه‌های دیگر با درجه تشابهات کمتر یا با فواصل بیشتر به‌صورت سلسله مراتبی (Hierarchical) به خوشه‌های قبلی ایجاد شده متصل (Fuse) می‌شوند. روش CA یک روش کاملاً عددی است و همانطور که گفته شد غیرکنترلی می‌باشد. به عبارت بهتر تعداد خوشه‌ها یا راه‌ها از قبل در آن مشخص نمی‌شود. آنالیز خوشه‌ای می‌تواند در پیدا کردن گروه‌های واقعی مؤثر باشد و برای کاهش داده‌ها مفید واقع گردد (حسنی پاک و شرف‌الدین، ۱۳۸۰).

در تحقیق حاضر از روش تحلیل خوشه‌ای برای طبقه‌بندی داده‌های اولیه بر اساس شباهت‌های احتمالی آنها (مثلاً داشتن منشاء یا رفتار ژئوشیمیایی مشابه) استفاده گردید. از این روش همچنین می‌توان برای تأیید ارزیابی نتایج حاصل از روش PCA نیز استفاده کرد.

۳-۷-۳- تحلیل مؤلفه اصلی (Principle Component Analysis)

روش تحلیل مؤلفه اصلی یکی از مهم‌ترین و رایج‌ترین روش‌های آماری چند متغیره در مطالعات زیست‌محیطی است. این روش در واقع یک روش آماری Unsupervised و غیرپارامتریک است که مستلزم هیچ‌گونه پیش فرضی در مورد توزیع فراوانی داده‌ها نمی‌باشد. هدف اصلی از بکارگیری PCA کاهش یا تقلیل مجموعه داده‌های اولیه به یک سری مؤلفه‌های غیر همبسته ولی با ابعاد کوچک‌تر است. این مؤلفه‌های اصلی (Principal Components) تقریباً تمام اطلاعات موجود در متغیرهای اولیه را در بر گرفته و علاوه بر آن می‌توانند اطلاعات پنهانی (Latent Information) دیگری را در مورد ساختار اصلی داده‌ها و یا تغییرپذیری آنها بدست دهند (Boruvka et al., 2005). PCA کاهش ابعاد مجموعه داده‌های اولیه (با حفظ اطلاعات آنها) را از طریق چرخاندن مؤلفه‌های اصلی، حول محورهای عمودی و افقی مختصات انجام می‌دهد. این چرخش در حقیقت اختلاف واریانس بین مؤلفه اصلی را به حداکثر می‌رساند و به‌همین دلیل به آن چرخش Varimax (Variance Maximize) یا Orthogonal Rotation) گفته می‌شود (قشلاقی، ۱۳۸۸).

بنابراین هر مؤلفه اصلی که ایجاد می‌شود دارای یک واریانس از واریانس کل سیستم بوده و نسبت به سایر مؤلفه‌ها مستقل و غیر همبسته (Uncorrelated) است. مؤلفه‌هایی که سهم بیشتری از واریانس کل سیستم را شامل شوند دارای رتبه (Score) یا نمره (Score) بیشتری خواهد بود. به طور کلی مؤلفه‌هایی که نمره آنها بیشتر از عدد یک باشد با اهمیت تلقی شده و برای تحلیل‌های بعدی در نظر گرفته می‌شوند (Kaiser, 1960). سهم هر متغیر در هر مؤلفه را بار (Loading) آن متغیر در آن مؤلفه می‌گویند. مقدار عددی این بار، همبستگی بین متغیر و مؤلفه اصلی را به نمایش می‌گذارد و به‌همین دلیل علامت آن مانند ضریب همبستگی منفی یا مثبت است. متغیرهایی که بار آنها بیش از ± 0.5 باشد معمولاً به‌عنوان متغیرهای با اهمیت در نظر گرفته می‌شوند. با ترسیم بار یا (Loading) هر متغیر در هر مؤلفه بر روی یک نمودار دو محوره (Biplot) می‌توان اطلاعات واضح‌تری در مورد رابطه

آماري آنها و يا اثر يك متغير بر متغير ديگر بدست آورد. در PCA، متغيرهايي كه در يك مؤلفه قرار مي گيرند معمولاً داراي صفات مشترك يا مشابهي هستند (Miller & Miller, 2000). مثلاً فلزات يا عناصرى كه داراي رفتار شيميايي مشابه يا منشاء ژئوشيميايي يكساني هستند، غالباً در يك مؤلفه جاي مي گيرند. به همين دليل از روش آماری PCA در مطالعات ژئوشيميايي زيست محيطي براي تعيين منشاء عناصر شيميايي و يا براي رده بندي (Classification) متغيرهاي ژئوشيميايي با مشخصات يكسان استفاده مي شود (Carlosena et al., 1998).

فصل چهارم

ارزیابی آلودگی خاک

۴-۱- مقدمه

خاک طبق تعریف (Ma & Rao, 1997)، مجموعه‌ای ناهمگن از مواد جامد آلی و غیرآلی، آب (منفذی) و هوا است. این محیط اولین دریافت‌کننده آلودگی از منابع طبیعی و غیرطبیعی است. از آنجا که نقش مهمی در مبادله مواد و انرژی بین بخش‌های مختلف محیط (سنگ‌کره، آب‌کره، هواکره، زیست‌کره و انسان کره) ایفا می‌کند، لذا آلوده شدن آن به انواع فلزات و سایر آلاینده‌ها، می‌تواند از نظر زیست‌محیطی بسیار با اهمیت و نگران‌کننده باشد. تعیین شدت و ارزیابی این آلودگی‌ها و همچنین تعیین منشاء آلاینده‌ها در محیط خاک می‌تواند معیاری مناسب برای مدیریت منابع خاک یا کنترل آلودگی در آنها باشد.

در این فصل ابتدا به بررسی و تحلیل ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده، روابط آماری میان آنها با یکدیگر و با غلظت‌های فلزات سنگین در خاک و ارزیابی شدت آلودگی ایجاد شده توسط این آلاینده‌ها پرداخته خواهد شد و در نهایت نیز به نتایج حاصل از آنالیز استخراج ترتیبی و تعیین منشاء عناصر آلاینده اشاره می‌شود. از آنجائیکه دو جهت جنوب‌شرق و شمال‌غرب در منطقه مورد مطالعه تحت تأثیر باد غالب بوده و احتمالاً بیشترین مقدار آلودگی را دارا هستند، لذا در هر بخش ابتدا به توصیف و ارزیابی آلودگی در طول این دو جهت اصلی پرداخته شده و سپس کلیاتی درباره چهار جهت دیگر ارائه خواهد شد.

۴-۲- بررسی تغییرات خواص فیزیکوشیمیایی خاک‌های سطحی اطراف کارخانه

اولین گام جهت ارزیابی‌های زیست‌محیطی در خاک، بررسی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی آن است، زیرا غلظت آلاینده‌ها و انباشت و تحرک آنها با خواص ذاتی خاک ارتباط گسترده‌ای دارد (Zhang et al., 2008). مهم‌ترین این ویژگی‌ها عبارتند از pH، میزان ماده آلی و محتوی رس که بر جذب و انحلال‌پذیری فلزات در خاک اثر می‌گذارند (Fytianos, 2001). تغییرات این خواص موجب تغییر

غلظت کل فلزات در خاک نخواهد شد اما تأثیر بسزایی در میزان زیست‌دسترس‌پذیری آنها دارد (Ge et al., 1999 ; Romkens et al., 2000). لذا بررسی تغییرات ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌ها در هر منطقه اولین و مهم‌ترین مرحله در ارزیابی آلودگی فلزات سنگین در خاک می‌باشد.

در جدول‌های (۴-۱) و (۴-۲) برخی از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌های سطحی برداشت شده از اطراف کوره ذوب روی زنجان آورده شده است.

جدول ۴-۱ برخی خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک سطحی در جهت‌های SE و NW

شماره نمونه	فاصله از کارخانه (m)	عمق نمونه‌برداری (cm)	pH	ماده آلی (%)	رس (%)	ماسه (%)	سیلت (%)	جهت
۱	۳۶۳۰	۱۰	۷/۶	۰/۸۲	۲۲	۳۸	۴۰	SE جنوب شرق
۲	۳۵۳۷	۱۰	۷/۱	۰/۶۹	۲۴	۳۷	۳۹	
۳	۳۴۲۴	۱۰	۷/۰۸	۰/۶۳	۱۹	۴۰	۴۱	
۴	۳۲۶۱	۱۰	۷	۰/۵	۲۰	۳۷	۴۳	
۵	۳۰۷۴	۱۰	۶/۹۸	۰/۴۳	۲۰	۳۹	۴۱	
۶	۲۹۲۸	۱۰	۷/۲	۰/۴	۲۰	۴۳	۳۷	
۷	۲۵۷۸	۱۰	۷/۴	۰/۸۹	۲۱	۳۹	۴۰	
۸	۲۰۶۵	۱۰	۸/۱	۰/۸۰	۲۰	۴۰	۴۰	
۹	۱۶۸۴	۱۰	۶/۹	۰/۷۰	۱۹	۴۰	۳۷	
۱۰	۱۴۶۹	۱۰	۷/۴	۰/۶۸	۲۰	۳۹	۴۱	
۱۱	۱۲۳۵	۱۰	۷/۹	۰/۷۷	۲۶	۳۷	۳۷	NW شمال غرب
۱۲	۱۴۳۵	۱۰	۶/۷۲	۰/۴۶	۲۱	۳۷	۴۲	
۱۳	۱۸۲۹	۱۰	۷/۰۱	۰/۵۸	۱۹	۳۶	۴۵	
۱۴	۲۶۹۴	۱۰	۷/۰۸	۰/۶۵	۲۰	۳۸	۴۲	
۱۵	۳۵۰۶	۱۰	۷/۲	۰/۶۳	۲۳	۳۶	۴۱	
۱۶	۴۳۶۱	۱۰	۷/۲	۰/۵۳	۲۱	۳۹	۴۰	
۱۷	۴۷۹۰	۱۰	۸/۱۸	۰/۶۹	۲۰	۲۰	۶۰	
۱۸	۵۱۶۷	۱۰	۷/۲	۰/۷۷	۱۸	۲۹	۵۳	

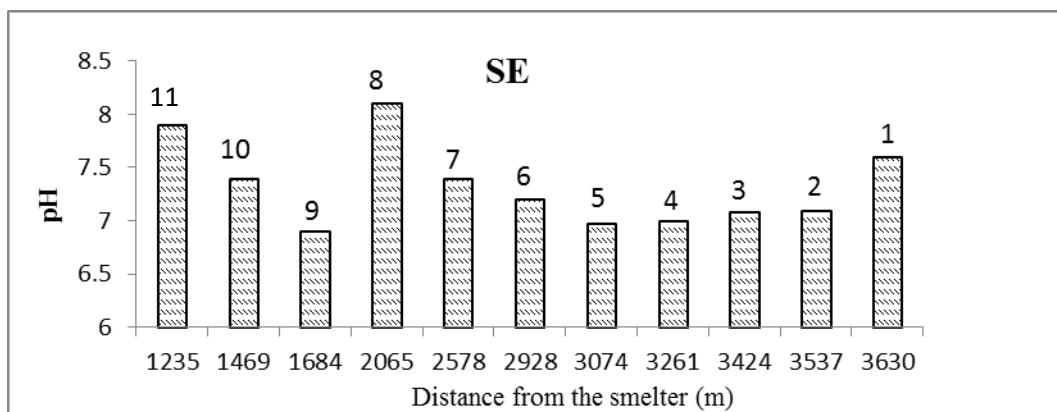
جدول ۴-۲ برخی خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک سطحی در جهت‌های N، S، NE و SW

شماره نمونه	فاصله از کارخانه (m)	عمق نمونه‌برداری (cm)	pH	ماده آلی (%)	رس (%)	ماسه (%)	سیلت (%)	جهت
۱۹	۲۶۹۹	۱۰	۷/۶	۰/۶۸	۱۹	۲۶	۵۵	N
۲۰	۱۴۹۸	۱۰	۶/۹۸	۰/۳۹	۱۷	۵۰	۳۳	شمال
۲۱	973	۱۰	۷/۸۷	۰/۶۱	۲۲	42	37	S
۲۲	1965	۱۰	۷/۸۶	۰/۶۹	۲۳	42	35	جنوب
۲۳	3783	۱۰	۷/۶۱	۰/۸۱	۲۶	39	35	NE
۲۴	2869	۱۰	۷/۷	۰/۸۹	۱۹	43	38	شمال شرقی
۲۵	1499	۱۰	۷/۸	۰/۸۹	۲۱	42	37	
۲۶	1320	۱۰	۸/۰۳	۰/۸۴	۲۲	35	43	SW
۲۷	2517	۱۰	۷/۵۸	۰/۷۹	۲۳	40	37	جنوب غربی
۲۸	3344	۱۰	۷/۸۴	۰/۶۴	۲۶	34	40	

۴-۲-۱- بررسی تغییرات خواص فیزیکوشیمیایی خاک‌های سطحی جهت‌های (SE و NW)

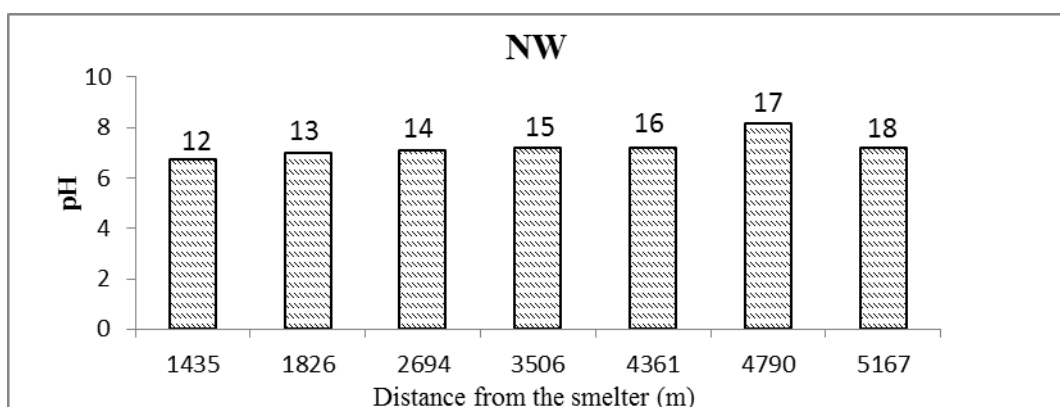
۴-۲-۱-۱- تغییرات pH (SE و NW)

همانطور که در جدول (۴-۱) مشاهده می‌شود میزان pH نمونه‌های خاک در جهت SE تغییرات چندانی را از خود نشان نمی‌دهند و در محدوده بین ۶/۹۳ تا ۸/۱ قرار می‌گیرد بر طبق استاندارد انجمن خاک آمریکا (SSSA, 1997) خاک‌های این منطقه از نظر pH در رده خاک‌های خنثی تا کمی قلیایی قرار می‌گیرند (جدول ۳-۲). بیشترین pH در جهت SE مربوط به نقطه ۸ و کمترین pH نیز مربوط به نمونه ۹ می‌باشد (شکل ۴-۱). خاطر نشان می‌شود که اعداد نوشته شده بر بالای هر ستون در شکل‌ها، نشان‌دهنده ایستگاه‌های نمونه‌برداری است.



شکل ۴-۱ تغییرات pH در نمونه‌های برداشت شده از جهت جنوب شرق کارخانه

در سمت شمال غرب کارخانه با افزایش فاصله از کارخانه، به میزان pH نمونه‌های خاک افزوده می‌شود. نزدیک‌ترین نقطه به کارخانه pH کمتری نسبت به سایر نقاط دارد. این نقطه احتمالاً تحت تأثیر مستقیم گازهای خروجی از دودکش که حاوی درصد بالایی از SO_2 و سایر ترکیبات اسیدی هستند، قرار دارد. خاک‌های این قسمت نیز در رده خاک‌های خنثی تا نسبتاً قلیایی قرار دارد (شکل ۴-۲). به‌طور کلی در pHهای اسیدی و در داخل خاک، گونه‌های فلزی بیشتر به صورت کاتیونی و قابل جذب هستند و انتقال و تحرک آنها نیز بیشتر می‌شود و برعکس در pHهای قلیایی بیشتر فلزات دارای تحرک‌پذیری کمتری هستند (Baker, 1992).

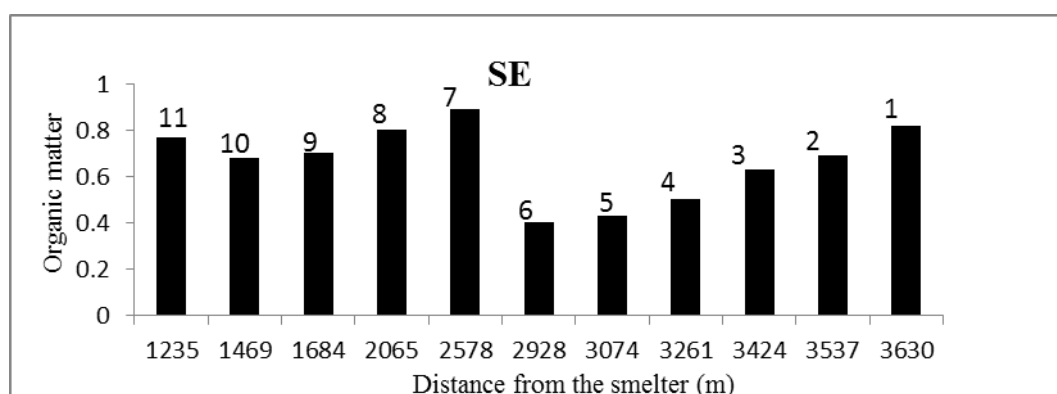


شکل ۴-۲ تغییرات pH در نمونه‌های برداشت شده از جهت شمال غرب کارخانه

۴-۲-۱-۲ تغییرات درصد ماده آلی (SE و NW)

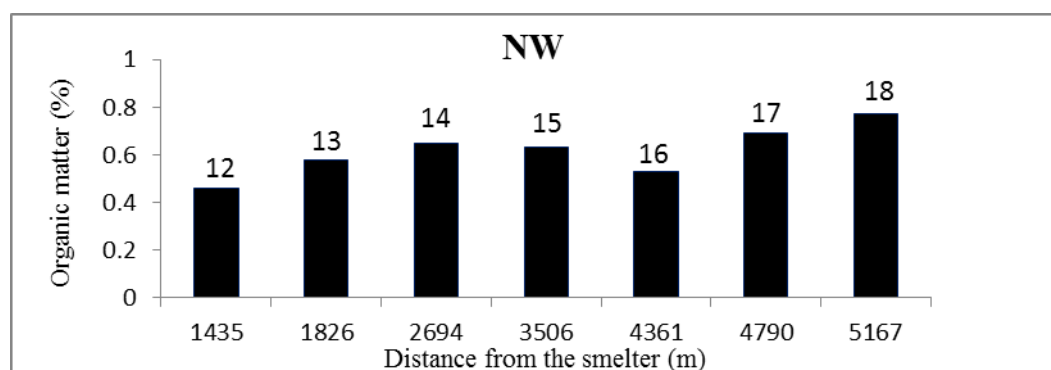
ماده آلی خاک نیز از جمله پارامترهای فیزیکوشیمیایی است که مستقیماً بر جذب و انباشت فلزات

در خاک تأثیر می‌گذارد. ماده آلی در حقیقت با تشکیل کمپل؛ کس‌های پایدار با فلزات سنگین در خاک، تحرک‌پذیری و زیست‌دسترسی‌پذیری آنها را در خاک کاهش داده و جذب و انباشت آنها را به‌ویژه در افق‌های سطحی افزایش می‌دهد (Udom et al., 2004, Lo et al., 1992). با توجه به شکل (۳-۴)، در نمونه‌های برداشت شده در جهت جنوب‌شرق، درصد ماده آلی از ۰/۸۹ درصد (در نمونه شماره ۷) تا ۰/۴ درصد (در نمونه شماره ۶) تغییر می‌کند.



شکل ۳-۴ تغییرات OM در نمونه‌های برداشت شده از جهت جنوب‌شرق کارخانه

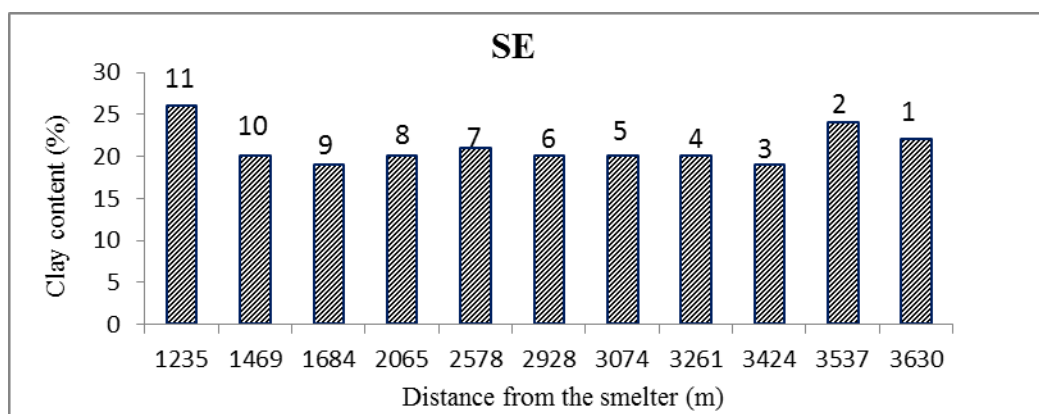
در نمونه‌های برداشت شده از جهت شمال‌غرب کارخانه نیز بالاترین میزان ماده آلی ۰/۷۷ درصد (در نمونه شماره ۱۸) و کمترین میزان آن ۰/۴۶ درصد (در نمونه شماره ۱۲) بدست آمد (شکل ۴-۴). وجود این مقدار پائین ماده آلی در نمونه‌های خاک را می‌توان به فعالیت‌های کشاورزی و بالا بودن زیست‌توده گیاهی در خاک‌های منطقه مورد مطالعه (بواسطه مصرف مواد آلی توسط این گیاهان) نسبت داد.



شکل ۴-۴ تغییرات OM در نمونه‌های برداشت شده از جهت شمال‌غرب کارخانه

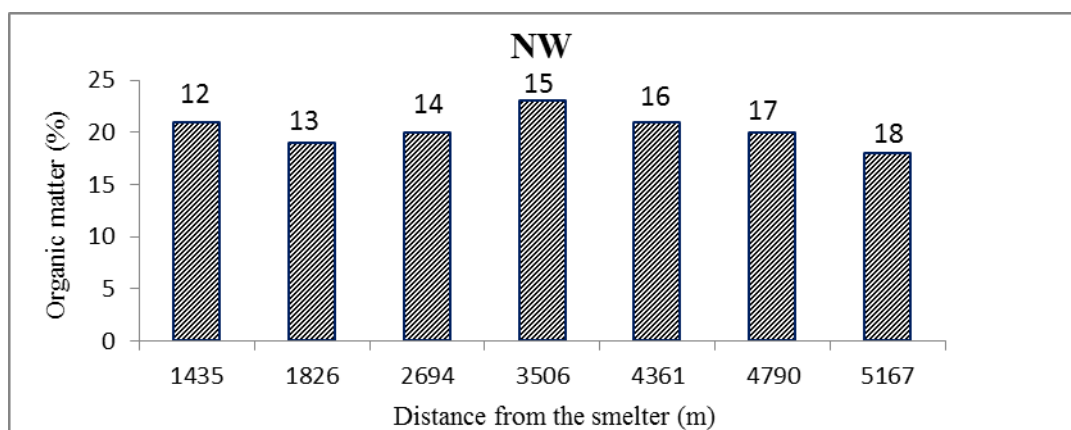
۳-۱-۲-۴- تغییرات مقادیر رس (NW و SE)

میزان رس موجود در خاک‌ها، نشانگر خوبی برای تشخیص آلودگی فلزات سنگین در خاک می‌باشد. رس‌ها به دلیل ریز دانه بودن و داشتن سطح جذب بالا اغلب موجب انباشت و غنی‌شدگی فلزات سنگین در خاک می‌شوند (Helios & Kyziol, 1990). درصد رس در نمونه‌های برداشت شده از سمت جنوب شرق کارخانه، تفاوت چندانی با یکدیگر نشان نمی‌دهند و از مقدار ۱۹ درصد تا ۲۶ درصد تغییر می‌کند (شکل ۴-۵).



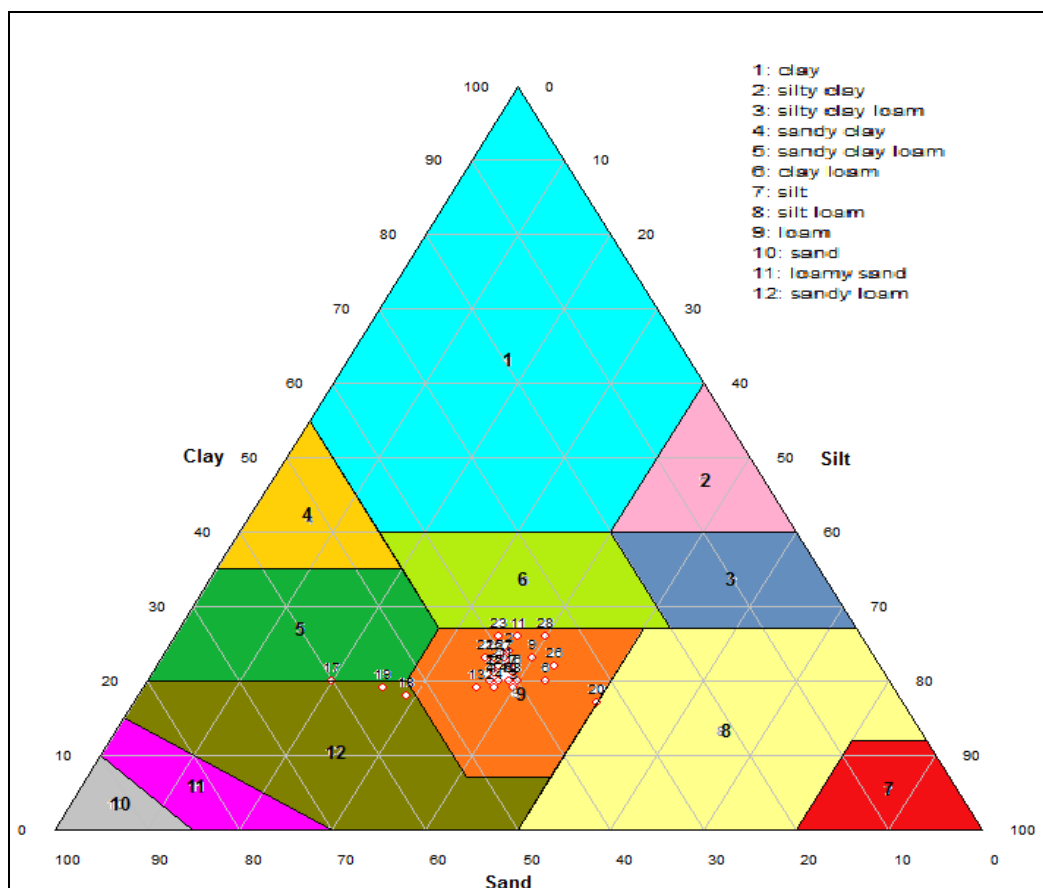
شکل ۴-۵ تغییرات درصد رس در نمونه‌های برداشت شده از جهت جنوب شرق کارخانه

در جهت NW کارخانه، درصد رس در نمونه‌ها نسبت به مقادیر آنها در جهت SE نسبتاً کمتر است و به طور کلی بافت آنها نیز لومی است (شکل ۴-۶ و ۴-۷).



شکل ۴-۶ تغییرات درصد رس در نمونه‌های برداشت شده از جهت شمال غرب کارخانه

عدم تغییر درصد رس در نمونه‌های خاک، نشان‌دهنده یکسان بودن بافت آنها در کل گستره مورد مطالعه است. با توجه به اندازه‌گیری‌های دانه‌سنجی و تعیین درصد رس، سیلت و ماسه در نمونه‌های خاک و همچنین بر اساس طبقه‌بندی USDA، بافت بیشتر نمونه‌های خاک، لومی (Loam) بدست آمد (شکل ۴-۷). به طور کلی در خاک‌های لومی، درصد رس، سیلت و ماسه تقریباً باهم برابر است. با این حال بافت برخی نمونه‌ها به سمت خاک‌های لومی-ماسه‌ای (Sandy loam) و لومی-رسی (Clay loam) تغییر می‌کند که به علت افزایش نسبی درصد رس و ماسه در این نمونه‌ها است. با توجه به بالابودن درصد ذرات دانه‌ریز در بیشتر نمونه‌ها، خاک اطراف کوره ذوب را می‌توان در رده خاک‌های سنگین (Heavy texture) قرار داد.

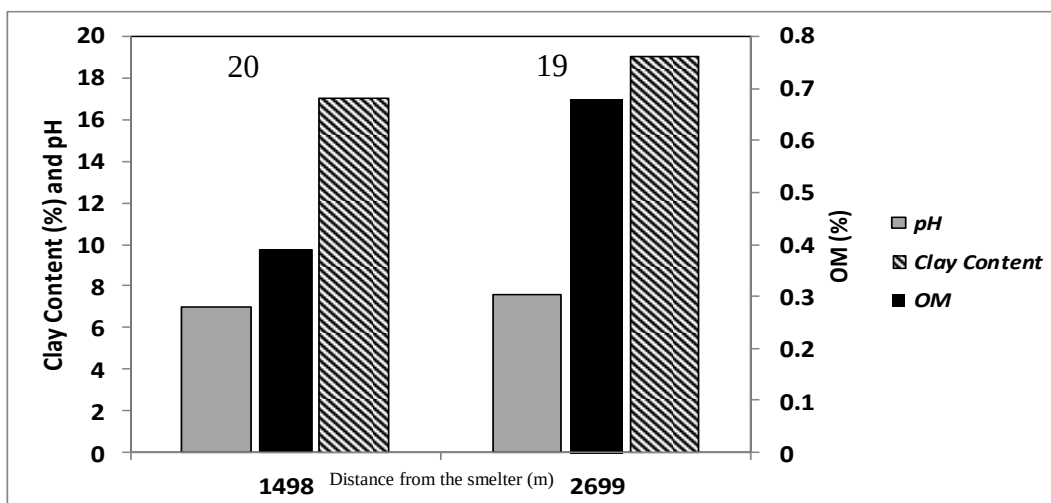


شکل ۴-۷ مثلث طبقه‌بندی خاک USDA و موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه بر روی آن

۴-۲-۲- بررسی تغییر خواص فیزیکوشیمیایی خاک‌های سطحی سایر جهت‌های

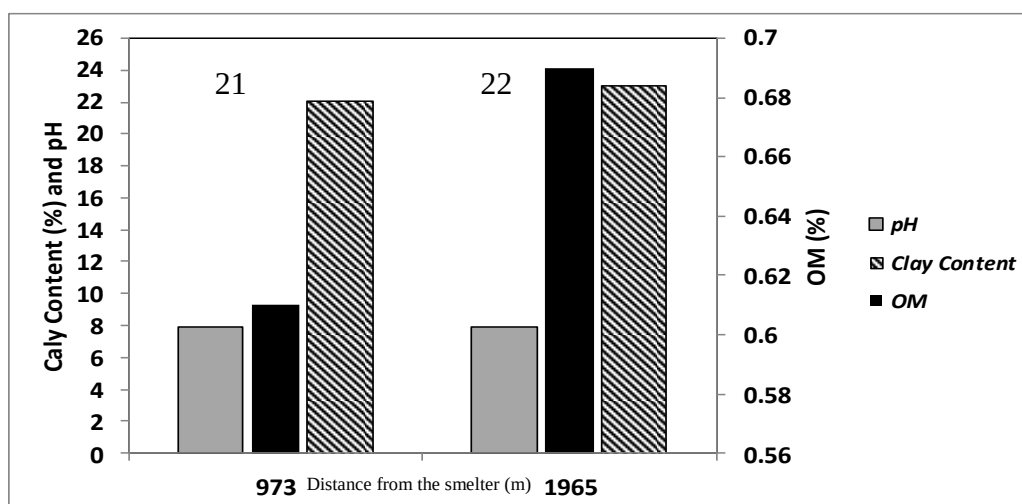
کارخانه

همانطور که در فصل ۳ گفته شد، در این مطالعه به منظور ارزیابی بهتر آلودگی در اطراف کارخانه، از سایر جهت‌های اطراف کارخانه نیز به صورت مقطعی نمونه برداری شد (اگرچه تمرکز اصلی این تحقیق بر ارزیابی آلودگی در جهت بادهای غالب منطقه است). بررسی تغییرات خواص فیزیکوشیمیایی در این جهت‌ها نشان می‌دهد که در دو نمونه برداشت شده از جهت شمال کارخانه، خواص فیزیکوشیمیایی خاک تغییرات محسوسی نشان نمی‌دهند. در نمونه نزدیک‌تر به کارخانه (نمونه ۲۰)، خاک کمی اسیدی‌تر است (شکل ۴-۸) که علت آن احتمالاً گسیل گازهایی با ترکیب اسیدی از دودکش (Stack) و سایر قسمت‌های کارخانه است. با توجه به اینکه جهت غالب باد در منطقه به سمت غرب و در برخی مواقع به سمت شمال غرب می‌باشد (شکل ۱-۳) اسیدی بودن این نمونه‌های خاک قابل توجیه به نظر می‌رسد. از آنجائیکه در سال‌های گذشته محل انباشت باطله‌ها و پسماندها در قسمت شمالی کارخانه بوده است، احتمال اسیدی شدن خاک به دلیل خروج ترکیبات اسیدی از این پسماندها وجود دارد. خاطر نشان می‌شود که این پسماندها عمدتاً شامل کیک‌های Ni-Cd دار می‌باشند (جدول ۴-۵) که علاوه بر درصد بالای فلزات، حاوی ترکیبات اسیدی مانند سولفات‌روی (ناشی از ترکیب اسیدسولفوریک و کربنات‌روی در مرحله تصفیه و لیچینگ) و اسیدسولفوریک (ناشی از افزودن کلرید آمونیوم در مرحله ذوب) می‌باشند (قشلاقی، ۱۳۸۸). ماده آلی نیز در خاک‌های برداشت شده از این جهت با سایر نمونه‌های خاک تفاوت چندانی ندارد (شکل ۴-۸). درصد رس در نقطه نزدیک‌تر به کارخانه (۱۷٪) است که در مقایسه با نقطه دورتر (۱۹٪) کمی پایین‌تر است (شکل ۴-۸).

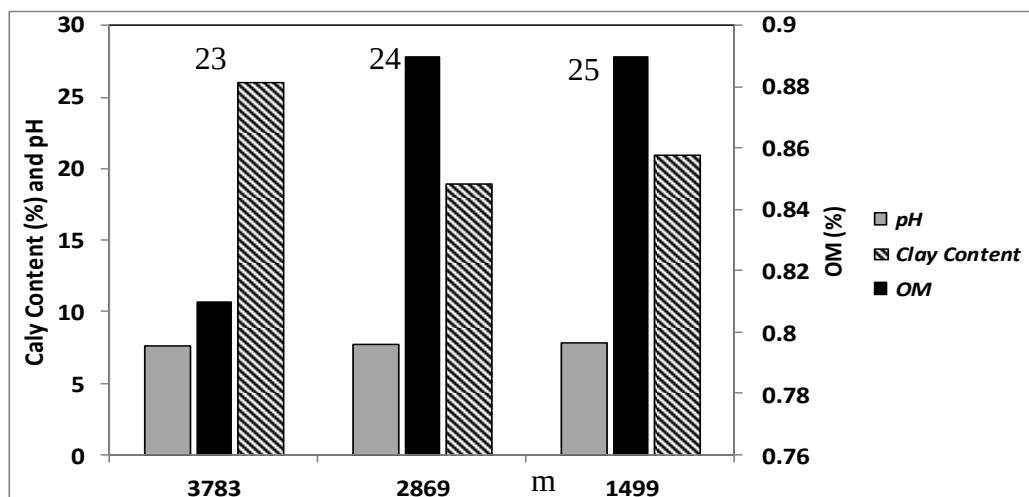


شکل ۴-۸ تغییرات خواص فیزیکوشیمیایی خاک‌های سطحی در نمونه‌های برداشت شده از جهت شمال کارخانه

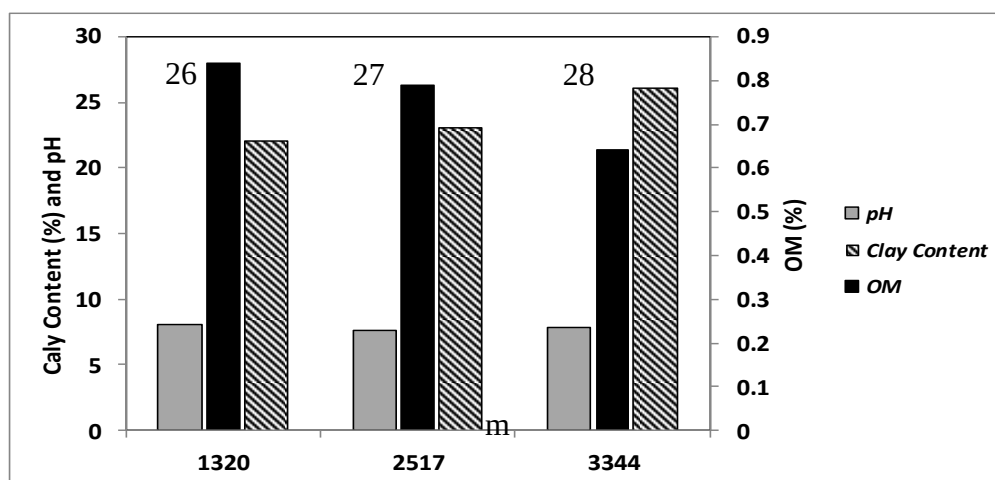
در نمونه‌های برداشت شده از جهت جنوب (شکل ۴-۹)، شمال شرق (شکل ۴-۱۰) و جنوب غرب (شکل ۴-۱۱) کارخانه نیز خواص فیزیکوشیمیایی خاک تغییرات چندانی را نشان نمی‌دهند و تنها تغییرات جزئی در درصد رس و درصد ماده آلی مشاهده می‌شود.



شکل ۴-۹ تغییرات خواص فیزیکوشیمیایی خاک‌های سطحی در نمونه‌های برداشت شده از جهت جنوب کارخانه



شکل ۴-۱۰ تغییرات خواص فیزیکوشیمیایی خاک‌های سطحی در نمونه‌های برداشت شده از جهت شمال شرق کارخانه



شکل ۴-۱۱ تغییرات خواص فیزیکوشیمیایی خاک‌های سطحی در نمونه‌های برداشت شده از جهت جنوب غرب کارخانه

۴-۳- بررسی تغییرات خواص فیزیکوشیمیایی خاک‌های عمقی جهت‌های (SE)

و (NW)

جدول (۴-۳) خواص فیزیکوشیمیایی خاک‌ها در پروفیل‌های عمقی برداشت شده از دو جهت

جنوب شرق و شمال غرب کارخانه را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۴ برخی خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک عمقی در اطراف کارخانه ذوب روی زنجان

جهت	شماره نمونه	فاصله از کارخانه (m)	عمق نمونه‌برداری (cm)	رس (%)	ماده آلی (%)	pH
جنوب شرق	۱	۳۶۳۰	۰-۱۰	۲۲	۰/۸۲	۷/۶
	۱	۳۶۳۰	۳۰-۶۰	۲۸	۰/۸۶	۷/۹
	۸	۲۰۶۵	۰-۱۰	۲۰	۰/۸۰	۸/۱۰
	۸	۲۰۶۵	۱۰-۳۰	۲۱	۰/۹	۷/۰۸
	۸	۲۰۶۵	۳۰-۶۰	۲۳	۰/۷۷	۷/۵
	۹	۱۶۸۴	۰-۱۰	۱۹	۰/۷	۶/۹
	۹	۱۶۸۴	۱۰-۳۰	۲۱	۰/۷۳	۷/۳
	۱۱	۱۲۳۵	۰-۱۰	۲۶	۰/۷۷	۷/۹
	۱۱	۱۲۳۵	۱۰-۳۰	۲۳	۰/۸۷	۶/۹۳
	۱۱	۱۲۳۵	۳۰-۶۰	۲۱	۰/۸۹	۶/۹۰
شمال غرب	۱۲	۱۴۳۵	۰-۱۰	۲۱	۰/۴۶	۶/۷۲
	۱۲	۱۴۳۵	۱۰-۳۰	۲۰	۰/۶۱	۷/۹
	۱۸	۵۱۶۷	۰-۱۰	۱۸	۰/۷۷	۷/۲
	۱۸	۵۱۶۷	۱۰-۳۰	۲۳	۰/۷۹	۷/۰۹
	۱۸	۵۱۶۷	۳۰-۶۰	۲۱	۰/۸	۷/۱۰

در نمونه‌های جهت جنوب شرق، در نزدیکترین نقطه به کارخانه، با افزایش عمق، درصد رس و pH در همه پروفیل‌ها کاهش می‌یابد ولی ماده آلی تغییر محسوسی از خود نشان نمی‌دهد. در نمونه‌های جهت شمال غرب کارخانه نیز pH تغییرات مشخصی را با افزایش عمق نشان نمی‌دهد. همچنین درصد ماده آلی در نمونه‌های این سمت با عمق افزایش ناچیزی را نشان می‌دهد. درصد رس نیز در این نمونه‌ها روند یکنواختی را با عمق داراست.

۴-۴- بررسی تغییرات غلظت کل فلزات سنگین در خاک‌های سطحی اطراف

کارخانه

آلاینده‌های ناشی از کوره‌های ذوب فلز معمولاً یا در اثر انتشار (گسیل) ذرات و گازهای جوی و یا از طریق تخلیه پسماندهای جامد شیمیایی به محیط خاک راه می‌یابند. در کوره‌های ذوب روی، علاوه بر

روی و سرب، فلزات و شبه فلزات دیگری چون Cd، As، Cu، Ni و Cr نیز تولید می شود که می توانند از طریق یکی از مکانسیم های بالا وارد محیط شوند. در این بخش ابتدا به تغییرات غلظت این فلزات در نمونه های خاک سطحی در دو جهت اصلی مورد مطالعه پرداخته شده و سپس در بخش های بعد به ارزیابی شدت آلودگی ناشی از آنها، رابطه غلظت فلزات با خواص فیزیکوشیمیایی خاک و در نهایت تعیین منشاء و مطالعه توزیع آنها در فازهای ژئوشیمیایی خاک پرداخته خواهد شد.

۴-۴-۱- بررسی تغییرات غلظت کل فلزات سنگین در خاک های سطحی جهت های

شمال غرب و جنوب شرق (SE و NW)

در جدول های (۴-۴) و (۴-۷) به ترتیب غلظت فلزات در خاک های برداشت شده از جنوب شرق و شمال غرب آورده شده است، همچنین در جدول های (۴-۵ و ۴-۸) آمار توصیفی (شامل میانگین، میانه، انحراف معیار و مقادیر بیشینه و کمینه) برای غلظت فلزات مورد مطالعه نشان داده شده است. همانطور که مشخص است غلظت برخی فلزات مورد مطالعه در این دو جهت و در بیشتر نقاط، بالاتر از غلظت میانگین این عناصر در خاک جهانی (Ure & Berrow, 1982) است و تنها در برخی نقاط از این مقدار میانگین کمتر است. در ادامه به روند تغییرات غلظت با فاصله از کارخانه (به صورت جداگانه برای هر فلز) پرداخته می شود. خاطر نشان می شود WMS در نمودارهای مربوطه، نشان دهنده غلظت میانگین عنصر در خاک های جهانی است. همچنین اعداد نوشته شده در بالای هر نقطه، نشان دهنده شماره ایستگاه می باشد.

۴-۴-۱-۱- تغییرات غلظت فلزات سنگین در خاک های سطحی جهت SE

در سمت جنوب شرق کارخانه، غلظت چهار عنصر سنگین Cd، Pb، Zn و As در بیشتر نقاط از میانگین خاک های جهانی فراتر رفته است. با این حال از غلظت این فلزات با افزایش فاصله از کارخانه،

کاسته می‌شود، به‌طوریکه تمام این فلزات در نزدیک‌ترین نقطه به دیواره شرقی کارخانه (محل انباشت باطله‌ها)، دارای بیشترین غلظت بوده و با افزایش فاصله، غلظت آنها به نحو چشمگیری کاهش می‌یابد.

جدول ۴-۴ مقادیر غلظت کل فلزات در خاک‌های سطحی برداشت‌شده از جنوب‌شرق کارخانه

شماره نمونه	فاصله از کارخانه (m)	عمق نمونه برداری (cm)	Ni (mgkg ⁻¹)	Cr (mgkg ⁻¹)	Cu (mgkg ⁻¹)	Cd (mgkg ⁻¹)	As (mgkg ⁻¹)	Zn (mgkg ⁻¹)	Pb (mgkg ⁻¹)
۱	۳۶۳۰	۱۰	۵۵/۵	۸۸/۴	۴۹/۳	۱/۰	۱۴/۷	۱۴۴/۸	۳۸/۸
۲	۳۵۳۷	۱۰	۷۳/۶	۱۰۹/۱	۵۴/۵	۰/۸	۱۲/۸	۱۳۱/۲	۲۶/۶
۳	۳۴۲۴	۱۰	۷۰/۷	۱۰۶/۷	۵۶/۸	۰/۹	۱۹/۵	۱۲۴/۴	۳۲/۱
۴	۳۲۶۱	۱۰	۷۳/۹	۹۸/۷	۵۱/۹	۱/۲	۱۱/۱	۵۱۱/۶	۱۶/۶
۵	۳۰۷۴	۱۰	۶۱/۹	۹۳/۳	۴۹/۸	۰/۹	۱۶/۲	۱۳۸/۶	۳۳/۴
۶	۲۹۲۸	۱۰	۶۷/۴	۹۲/۷	۴۸/۱	۰/۸	۶/۷	۱۳۶/۹	۳۵/۳
۷	۲۵۷۸	۱۰	۴۸/۴	۸۲/۱	۶۲/۰	۱/۱	۱۸/۰	۱۴۴/۴	۳۸/۶
۸	۲۰۶۵	۱۰	۶۶/۱	۶۷/۹	۴۲/۱	۱/۲	۲۰/۷	۱۸۲/۵	۵۳/۴
۹	۱۶۸۴	۱۰	۶۰/۲	۹۱/۲	۵۴/۸	۰/۸	۱۷/۸	۱۵۱/۲	۴۶/۵
۱۰	۱۴۶۹	۱۰	۶۱/۹	۸۷/۸	۴۹/۵	۱/۴	۲۱/۲	۱۵۷/۷	۴۶/۴
۱۱	۱۲۳۵	۱۰	۵۴/۹	۹۴/۴	۴۶/۳	۱/۹	۲۰/۳	۲۱۳/۶	۵۱/۹

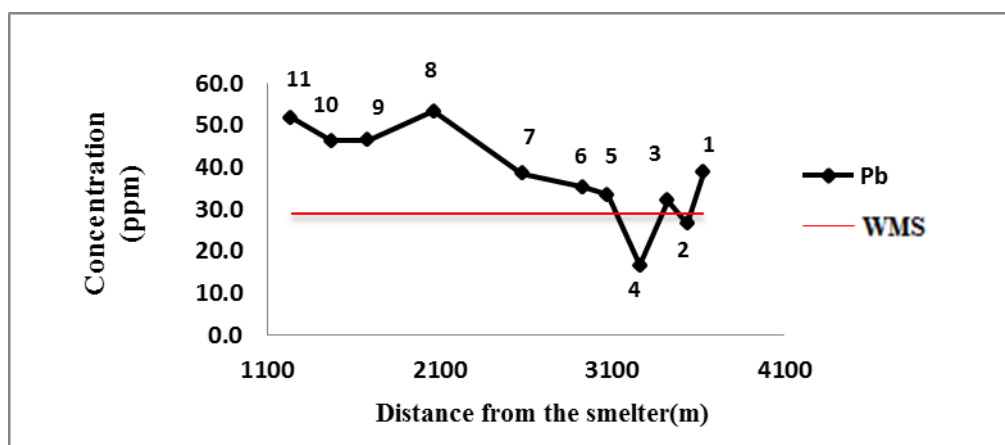
جدول ۴-۵ آمار توصیفی غلظت کل فلزات سنگین در نمونه‌های برداشت شده از جهت جنوب‌شرق (mgkg⁻¹)

نام فلز	سرب	روی	آرسنیک	کادمیم	کروم	مس	نیکل
میان	۵۸/۸	۱۷۹/۲	۱۵/۵	۱/۲	۸۸/۰	۴۹/۸	۴۶/۰
میانگین	۱۱۵/۵	۲۹۵/۴	۵۳/۸	۲/۲	۸۸/۷	۴۷/۳	۴۹/۶
انحراف معیار	۱۸۷/۴	۳۷۳/۴	۹۷/۸	۲/۷	۱۱/۲	۵/۹	۹/۲
کمینه	۲۶/۰	۱۰۲/۱	۱۰/۵	۰/۹	۷۳/۰	۳۷/۵	۳۹/۴
بیشینه	۵۳۸/۹	۱۱۳۷/۹	۲۷۵/۱	۸/۳	۱۰۷/۹	۵۳/۱	۶۷/۴
میانگین خاک‌های جهانی	۲۹/۰	۶۰/۰	۱۱/۳	۰/۶	۸۴/۰	۲۶/۰	۳۴/۰
نمونه شاهد	۲۷/۰	۵۰	۴/۱	۰/۷	۷۳	۴۵	۱۸/۳

الف - سرب

فلز سرب در نزدیک‌ترین نقطه (نمونه شماره ۱۱) به دیواره کارخانه و همچنین در نقطه شماره ۸ بیشترین میزان غلظت را داراست (به‌ترتیب ۵۳/۴ و ۵۱/۹ mg/kg) و با دور شدن از این نقاط غلظت آن به کمتر از (۱۶ mg/kg) کاهش می‌یابد. بالا بودن غلظت سرب در نمونه شماره ۱۱ احتمالاً به

دلیل نزدیکی آن به محل تخلیه پسماندهای شیمیایی (کیک‌های حاصل از مرحله تصفیه و لیچینگ) می‌باشد. همانطور که از جدول (۴-۶) مشخص است، این باطله‌ها حاوی غلظت‌های بسیار بالایی از فلزاتی چون سرب، روی، آرسنیک و کادمیم هستند. فروشست این پسماندها که به‌صورت کومه‌ها یا دیوهای جداگانه در اطراف کارخانه پراکنده شده‌اند، می‌تواند باعث ورود فلزات به داخل خاک‌های مجاور بلافاصله و آلوده شدن آنها شده باشد. به هر حال بالابودن غلظت این فلز تا نزدیکی ایستگاه شماره ۸ (که در فاصله دورتری نسبت به کارخانه قرار دارد) نشان می‌دهد که احتمالاً ته‌نشست ذرات گردوغبار حاوی فلز سرب که از سطح دامپ‌های باطله به‌وسیله جریان باد، حرکت داده شده‌اند می‌تواند باعث ورود این فلز به بخش سطحی خاک‌های پیرامونی شده باشد (شکل ۴-۱۲).



شکل ۴-۱۲ تغییرات غلظت سرب با فاصله از کارخانه در جهت جنوب شرق کارخانه

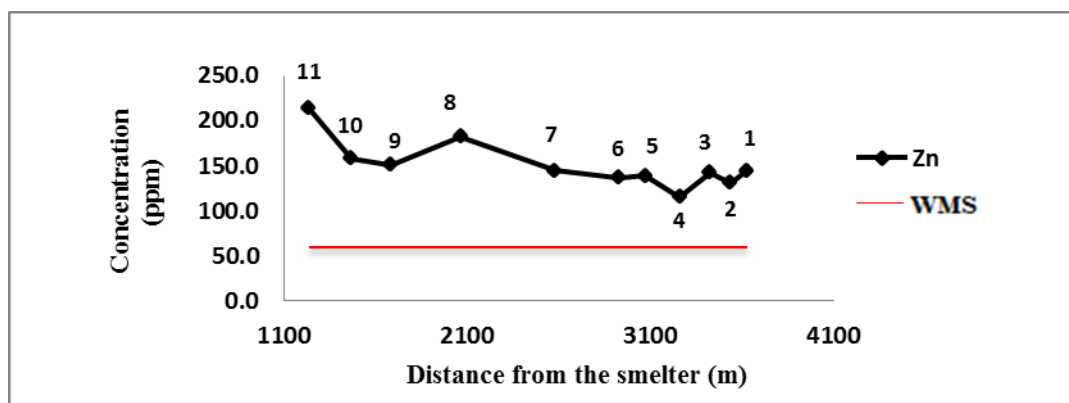
جدول ۴-۶ غلظت فلزات سنگین در باطله‌های سرب و روی (mgkg^{-1})

نام فلز	Ni	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd	As
باطله روی	۳۰۹/۳	>۱۰۰۰۰	>۱۰۰۰۰	۳۱۰/۶	۱۴۱/۱	۲۹۰/۰	>۱۰۰۰۰
باطله سرب	۵۰/۱	>۱۰۰۰۰	>۱۰۰۰۰	۳۶۶/۳	۸/۳	۵۶۸۴/۴	>۱۰۰۰۰

ب- روی

تغییرات غلظت روی نیز الگویی تقریباً مشابه با تغییرات سرب نشان می‌دهد. به طوریکه با افزایش فاصله از کارخانه از غلظت این فلز کاسته می‌شود ولی در تمامی نقاط نمونه‌برداری غلظت آن همچنان بالاتر از میانگین خاک‌های جهانی است. بیشترین غلظت به‌دست آمده برای نمونه شماره ۱۱

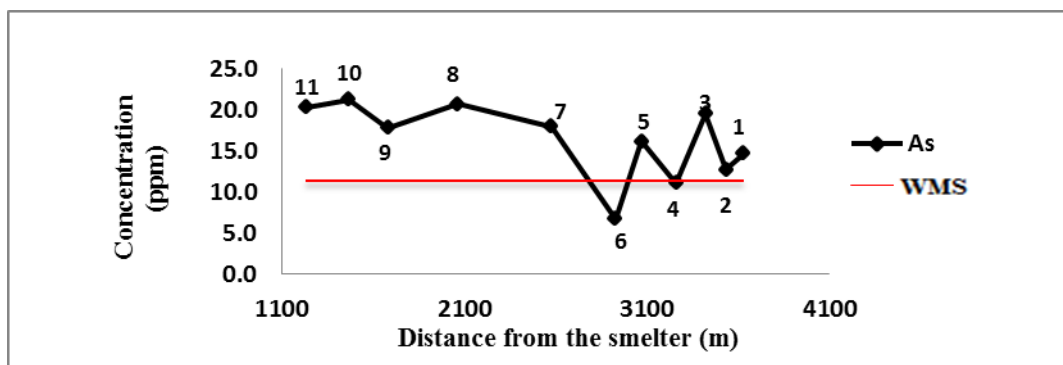
(نزدیک‌ترین نمونه به دیواره کارخانه) با میزان $213/6 \text{ mg/kg}$ می‌باشد. همانطور که اشاره شد این نمونه از نزدیک‌ترین نقطه به باطله‌ها و پسماندهای جامد برداشت شد و دلیل اصلی بالا بودن غلظت فلزات آلاینده در این نمونه، محتوی بالای فلزی در این پسماندها است (جدول ۴-۶). احتمالاً بخشی از غلظت روی در نمونه‌های خاک در اثر ته‌نشست ذرات گردوغبار حاوی این فلز بر روی سطح خاک ایجاد شده است. از طرف دیگر مشابه بودن الگوی تغییرات غلظت سرب و روی می‌تواند نشان‌دهنده منشاء مشترک آنها در نمونه‌های خاک باشد (شکل ۴-۱۳).



شکل ۴-۱۳ تغییرات غلظت روی با فاصله از کارخانه در جهت جنوب شرق کارخانه

ج- آرسنیک

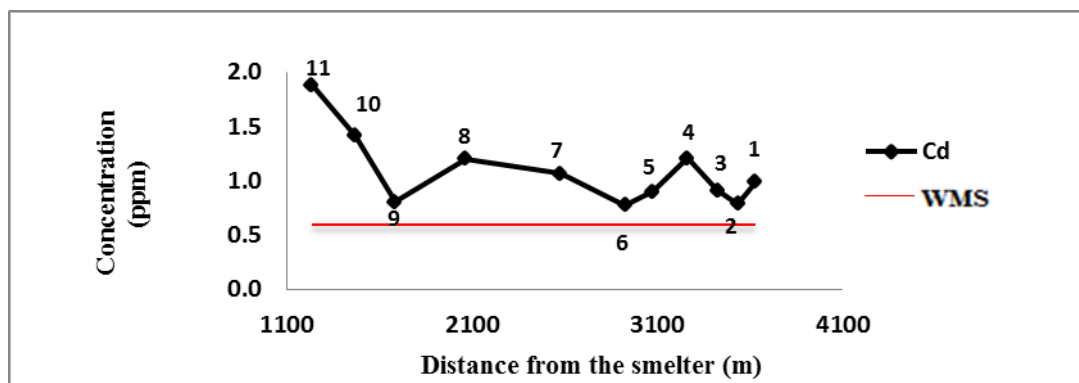
غلظت عنصر آرسنیک نیز با دور شدن از کارخانه کاهش نسبی می‌یابد. غلظت بالای آرسنیک نسبت به میانگین آن در خاک‌های ناآلوده و همچنین کاهش غلظت آن با فاصله از کارخانه، نشان می‌دهد که غلظت این عنصر در نمونه‌های خاک را می‌توان به وجود کومه‌های باطله دیپوهای مربوط به خوراک اولیه که در نزدیکی کارخانه قرار دارند، نسبت داد (شکل ۴-۱۴).



شکل ۴-۱۴ تغییرات غلظت آرسنیک با فاصله از کارخانه در جهت جنوب شرق کارخانه

د- کادمیم

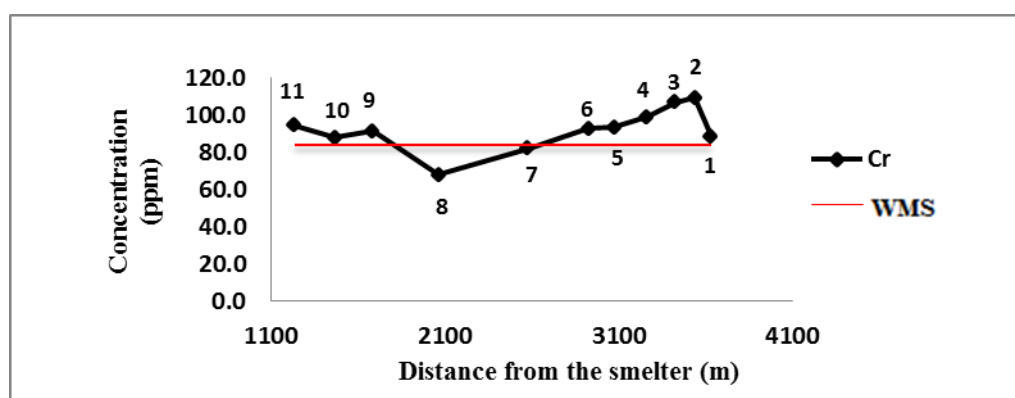
تغییرات غلظت کادمیم در جهت جنوب شرق، الگوئی کم و بیش مشابه با تغییرات سرب و روی نشان می‌دهد، به نحویکه غلظت آن در نقطه شماره ۱۱ (نزدیک‌ترین نقطه به کارخانه و کومه‌های پسماند)، بالا بوده و با دور شدن از کارخانه، از غلظت این فلز به نحو چشمگیری کاسته می‌شود (شکل ۴-۱۵). با این حال در همه نقاط غلظت آن بالاتر از غلظت میانگین جهانی است. تشابه الگوی تغییرات کادمیم با دو فلز سرب و روی و بالا بودن غلظت آن می‌تواند نشانه‌ای از تأثیر توده‌های پسماند (کیک‌های Cd دار) بر غلظت این فلز در نمونه‌های خاک اطراف کارخانه باشد. نمونه‌های برداشت شده از باطله‌های سرب و روی مقادیر بسیار بالایی از فلزات سنگین را نشان دادند (جدول ۴-۶). تحرک پذیری و انحلال پذیری بیشتر کادمیم نسبت به سایر فلزات مورد مطالعه می‌تواند باعث گسترده شدن آلودگی ناشی آن حتی تا مسافت‌های دورتر نسبت به منشاء (دامپ‌های باطله) شود.



شکل ۴-۱۵ تغییرات غلظت کادمیم با فاصله از کارخانه در جهت جنوب شرق کارخانه

ه- کروم

غلظت کروم در نمونه‌های خاک تقریباً در حد میانگین غلظت آن در خاک‌های نآلوده است. ولی نکته قابل توجهی که در مورد این فلز وجود دارد این است که غلظت آن در نقاط دورتر از کارخانه بیشتر از نقاط نزدیک به کارخانه است (شکل ۴-۱۶). این امر می‌تواند دلیلی بر این باشد که کارخانه و تخلیه پسماندهای شیمیایی تأثیری بر غلظت Cr در نمونه‌های خاک نداشته‌اند. بنابراین احتمالاً منشأ این فلز در خاک‌های مورد مطالعه با منشأ فلزاتی چون سرب، روی و کادمیم متفاوت است. با توجه با ساختار زمین‌شناسی موجود در منطقه، هوازدگی سازندهایی با جنس بازالت می‌تواند منشأ احتمالی این فلز باشد.

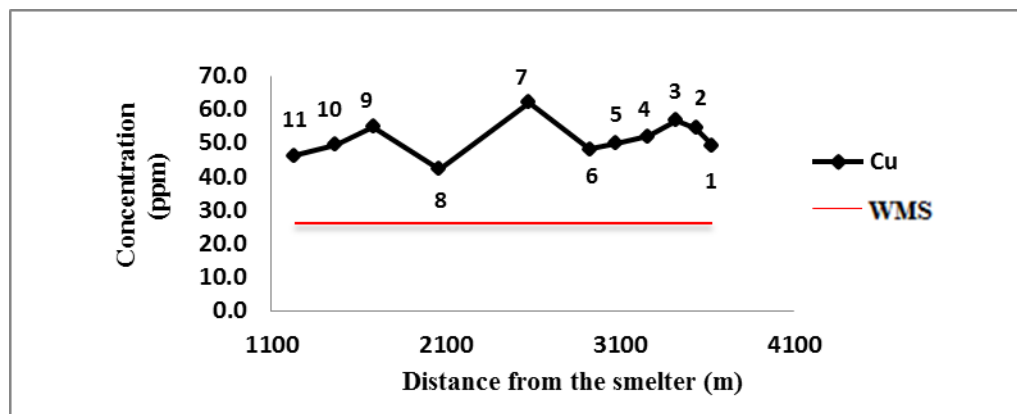


شکل ۴-۱۶ تغییرات غلظت کروم با فاصله از کارخانه در جهت جنوب شرق کارخانه

و- مس

غلظت فلز مس در نمونه‌های جهت جنوب شرقی در تمام نقاط، بالاتر از میانگین غلظت خاک‌های جهانی است. با این حال الگوی تغییرات این فلز به نسبت یکنواخت است. این یکنواختی نسبی الگوی تغییرات و همچنین عدم کاهش غلظت آن با فاصله از کارخانه نشان می‌دهد که منشأ Cu احتمالاً متفاوت از سایر فلزات است. وجود سنگ‌هایی از جنس گرانودیوریت در شمال منطقه که در آن اندیس‌هایی از کانه‌زایی مس (به صورت مالاکیت و آزوریت) گزارش گردیده است (طرح آمایش

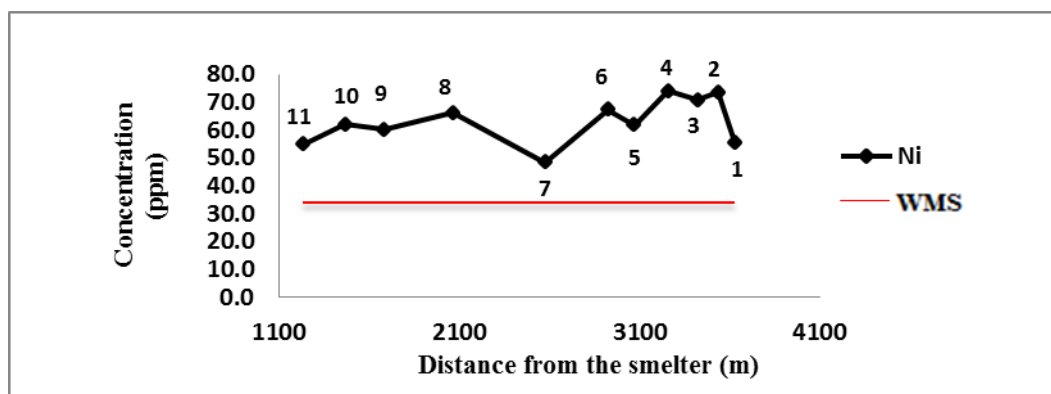
سرزمین استان زنجان، ۱۳۸۹) می‌تواند دلیلی بر بالا بودن غلظت مس در خاک‌های منطقه مورد مطالعه باشد (شکل ۴-۱۷).



شکل ۴-۱۷ تغییرات غلظت مس با فاصله از کارخانه در جهت جنوب شرق کارخانه

ز- نیکل

در نقاط دورتر از دیواره شرقی، غلظت عنصر نیکل افزایش یافته و در تمام نمونه‌ها مقدار این فلز از مقدار متوسط خاک‌های جهانی بالاتر می‌باشد (شکل ۴-۱۸). روند تغییرات نیکل نیز کم و بیش یکنواخت است به‌طوری‌که نمی‌توان گفت که روند کاهشی آن با فاصله مشهود نیست، بنابراین غلظت بالای این فلز در نمونه‌های خاک احتمالاً ارتباطی با فعالیت کوره ذوب روی ندارد. غلظت Ni در خاک‌های منطقه را می‌توان به وجود سنگهایی از جنس بازالت و آندزیت در منطقه و توف‌های همراه آن (سازند کرج) نسبت داد.



شکل ۴-۱۸ تغییرات غلظت نیکل با فاصله از کارخانه در جهت جنوب شرق کارخانه

۴-۱-۲- تغییرات غلظت فلزات سنگین در خاک‌های سطحی NW

در سمت شمال غرب کارخانه نیز غلظت چهار فلز Cd، Pb، Zn و As در بیشتر نقاط از میانگین خاک‌های جهانی فراتر رفته است. با این حال از غلظت این فلزات با افزایش فاصله از کارخانه، کاسته می‌شود، به‌طوریکه تمام این فلزات در نزدیک‌ترین نقطه به دیواره غربی (نزدیک‌ترین نقطه به دودکش) کارخانه دارای بیشترین غلظت بوده و با افزایش فاصله، غلظت آنها به میانگین غلظت خاک‌های جهانی نزدیک می‌شود. وجود روند افزایشی ناچیز از نقطه ۱۳ تا ۱۸ نیز به این دلیل است که ذرات گرد و غبار به‌واسطه سبک بودن و اندازه کوچک، تا مسافت بیشتری توسط جریان باد حمل شده‌اند و در نقاط دورتر تجمع یافته‌اند. در ادامه به تعبیر غلظت فلزات پرداخته می‌شود.

جدول ۴-۷ مقادیر غلظت کل فلزات در خاک‌های سطحی برداشت شده از شمال غرب کارخانه

شماره نمونه	فاصله از کارخانه (m)	عمق نمونه برداری (cm)	Ni (mgkg ⁻¹)	Cr (mgkg ⁻¹)	Cu (mgkg ⁻¹)	Cd (mgkg ⁻¹)	As (mgkg ⁻¹)	Zn (mgkg ⁻¹)	Pb (mgkg ⁻¹)
۱۲	۱۴۳۵	۱۰	۸۸/۰	۵۳/۱	۴۵/۹	۸/۳	۲۷۵/۱	۱۱۳۷/۹	۵۳۸/۹
۱۳	۱۸۲۶	۱۰	۷۳/۰	۳۷/۵	۶۷/۴	۰/۹	۱۸/۸	۱۰۲/۱	۲۶/۰
۱۴	۲۶۹۴	۱۰	۹۵/۰	۴۹/۸	۵۴/۵	۱/۰	۱۴/۹	۱۳۰/۷	۳۰/۵
۱۵	۳۵۰۶	۱۰	۸۳/۰	۴۰/۶	۴۳/۸	۱/۲	۱۵/۵	۱۲۵/۰	۳۰/۸
۱۶	۴۳۶۱	۱۰	۹۲/۲	۴۸/۲	۵۰/۳	۱/۱	۱۰/۵	۱۷۹/۲	۶۴/۰
۱۷	۴۷۹۰	۱۰	۱۰۷/۹	۵۰/۱	۴۶/۰	۱/۲	۲۹/۷	۲۰۴/۸	۵۸/۸
۱۸	۵۱۶۷	۱۰	۸۲/۰	۵۱/۸	۳۹/۴	۱/۴	۱۲/۴	۱۸۸/۰	۵۹/۳

جدول ۴-۸ آمار توصیفی غلظت کل فلزات سنگین در نمونه‌های برداشت شده از جهت شمال غرب کارخانه (mgkg⁻¹)

نوع فلز	سرب	روی	آرسنیک	کادمیم	کروم	مس	نیکل
میان	۳۸/۶	۱۴۴/۴	۱۷/۸	۱/۰	۹۲/۷	۴۹/۸	۶۱/۹
میانگین	۳۸/۲	۱۵۰/۸	۱۶/۳	۱/۱	۹۲/۰	۵۱/۴	۶۳/۱
انحراف معیار	۱۱/۱	۲۶/۷	۴/۶	۰/۳	۱۱/۳	۵/۴	۸/۲
کمینه	۱۶/۶	۱۱۵/۶	۶/۷	۰/۸	۶۷/۹	۴۲/۱	۴۸/۴
بیشینه	۵۳/۴	۲۱۳/۶	۲۱/۲	۱/۹	۱۰۹/۱	۶۲/۰	۷۳/۹
میانگین خاک‌های جهانی	۲۹/۰	۶۰/۰	۱۱/۳	۰/۶	۸۴/۰	۲۶/۰	۳۴/۰
نمونه شاهد	۲۷/۰	۵۰	۴/۱	۰/۷	۷۳	۴۵	۱۸/۳

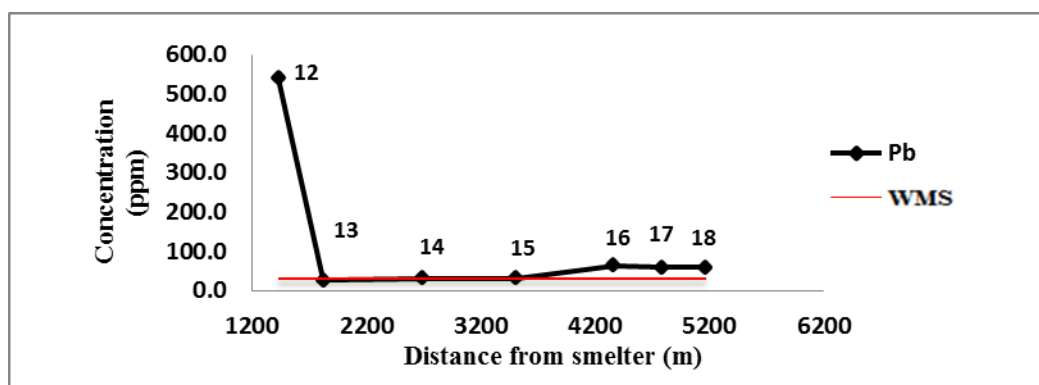
الف - سرب

غلظت سرب در اولین نقطه مجاور دیواره غربی کارخانه، بیشترین میزان بوده (حدود ۵۴۰ mg/kg) و با دور شدن از این نقطه غلظت آن به کمتر از ۶۰ mg/kg (تقریباً در حد میانگین غلظت سرب در خاک‌های جهانی) کاهش می‌یابد (شکل ۴-۱۹). از آنجائیکه جهت باد غالب در این منطقه از سمت شرق به غرب می‌باشد، چنین برمی‌آید که ذرات منتشر شده از دودکش کارخانه در نزدیک‌ترین فواصل ته‌نشین شده و باعث افزایش غلظت نسبت به سایر نقاط شده است. ذرات منتشر شده از دودکش در کوره‌های ذوب روی می‌توانند حاوی ۷۰٪ سرب باشند (Crecelius et al., 1974). سرب احتمالاً به صورت ذرات گردوغبار (Flue Dust) از دودکش کارخانه ذوب خارج شده و به‌علت داشتن وزن مخصوص بالا و فراریت کم در جو، در فاصله کمی از کارخانه بر روی سطح خاک ته‌نشین شده است. در نمونه‌ای که از گردوغبار خروجی کارخانه (Dust) برداشت شد، سرب، روی، آرسنیک و کادمیم بالاترین غلظت را نشان می‌دهند (جدول ۴-۹). بی و همکاران (Bi et al., 2006) با اندازه‌گیری نسبت Pb/Zn در اطراف کوره ذوب روی Hezhang در غرب چین به نتیجه مشابهی دست یافته و غلظت بالای Pb را به فعالیت کوره ذوب و خروج ذرات ریز گردوغبار حاوی سرب نسبت دادند.

جدول ۴-۹ غلظت فلزات سنگین در باطله‌های سرب و روی

As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	Ni
>۱۰۰۰۰	۲۳۳۱/۴	۷۵/۳	۱۴۲۹/۰	>۱۰۰۰۰	>۱۰۰۰۰	۱۷۴/۱

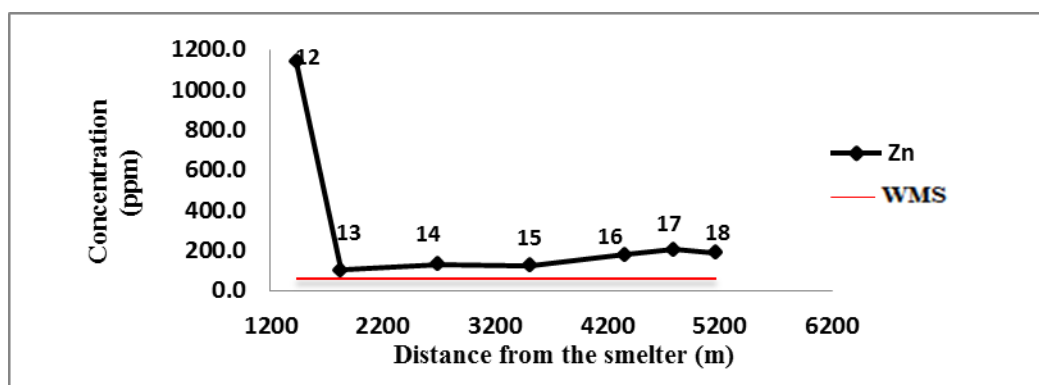
گردوغبار خارج شده از دودکش



شکل ۴-۱۹ تغییرات غلظت سرب با فاصله از کارخانه در جهت شمال غرب کارخانه

ب- روی

تغییرات غلظت روی نیز الگویی مشابه تغییرات سرب دارد (شکل ۴-۲۰)، ولیکن در تمامی نقاط نمونه‌برداری غلظت آن بالاتر از میانگین خاک‌های جهانی است. تجمع فلز روی در خاک‌های سطحی و تشابه الگوی تغییرات آن با سرب نشان‌دهنده تأثیر مستقیم فعالیت کارخانه و خروجی دودکش آن بر غلظت فلز روی در خاک‌های سطحی است. با این حال به نظر می‌رسد که به علت فراریت بالای بالای فلز روی در جو (Bi et al., 2006) این فلز توانسته است در فاصله بیشتری از کارخانه به وسیله جریان باد حمل شود. همچنین وجود روند افزایشی ناچیز میان نقاط ۱۳ تا ۱۸ نشان می‌دهد که ذرات خروجی از دودکش به دلیل وزن سبک‌تر، توانایی ته‌نشینی در نقاط ابتدایی را نداشته و در نقاط دورتر بر روی خاک سطحی تجمع کرده‌اند.

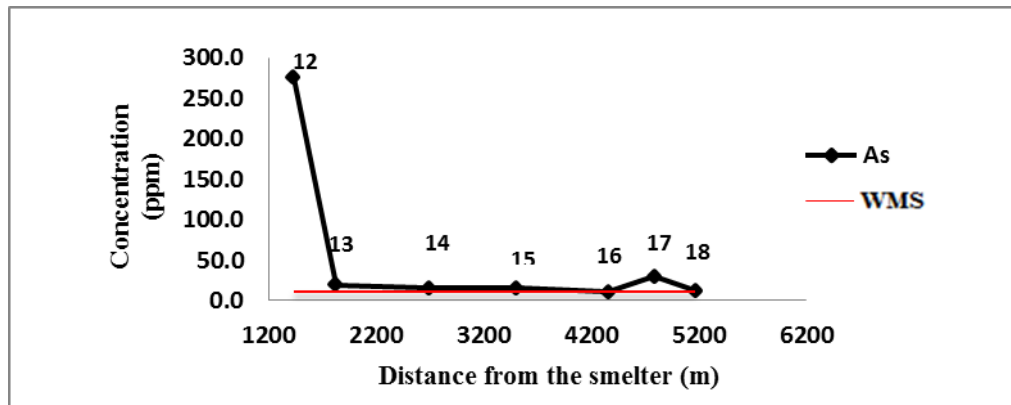


شکل ۴-۲۰ تغییرات غلظت روی با فاصله از کارخانه در جهت شمال غرب کارخانه

ج- آرسنیک

غلظت آرسنیک نیز با دور شدن از کارخانه و همچنین نقطه شماره ۱۲ کاهش چشمگیری می‌یابد و به میانگین غلظت آرسنیک در خاک‌های جهانی می‌رسد (شکل ۴-۲۱). ذرات حاوی این فلز ضمن انتشار از دودکش، به سرعت در سطح خاک ته‌نشین می‌شوند چراکه این عنصر مانند فلز سرب تمایل چندانی به حرکت و جابجایی در جو نداشته و در فاصله کمی از کوره ذوب بر روی خاک‌های سطحی ته‌نشین می‌شود (Weber & Hendrickson, 2006). به علت دمای بالای ذوب کانسنگ روی (بیش از

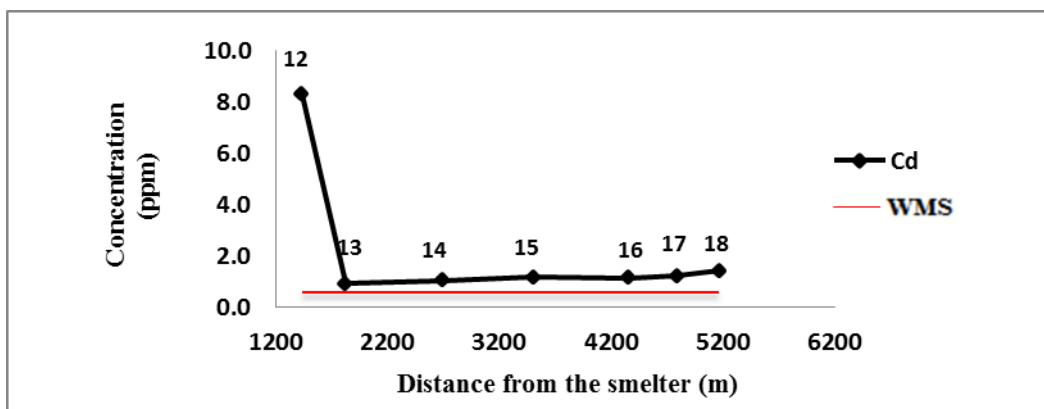
۷۸۰ درجه سانتی‌گراد)، آرسنیک در حین این فرایند اکسیده شده و از شکل آرسنیت به آرسنات تبدیل می‌شود (Dempsey, 1991, Bi et al. 2005). بنابراین به نظر می‌رسد که آرسنیک به صورت اکسیدی و همراه با ذرات گرد و غبار از دودکش کارخانه خارج و بر سطح خاک‌های مجاور ته‌نشین شده است.



شکل ۴-۲۱ تغییرات غلظت آرسنیک با فاصله از کارخانه در جهت شمال غرب کارخانه

د- کادمیم

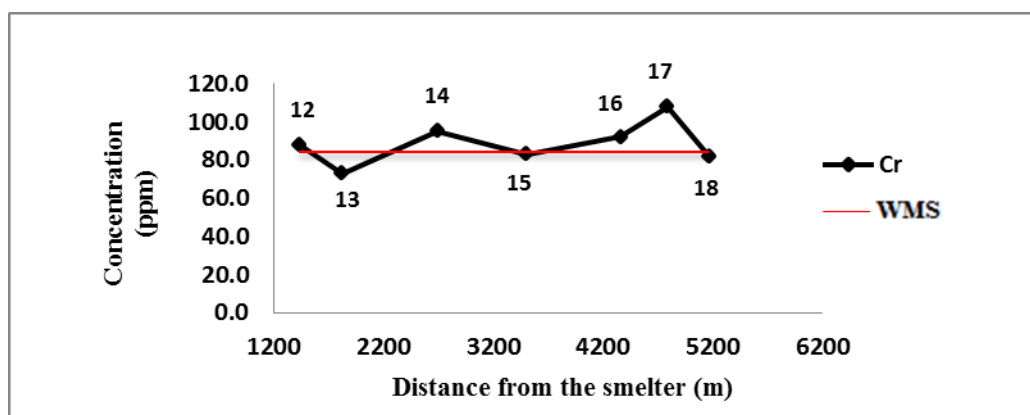
تغییرات غلظت کادمیم در خاک‌های سطحی اطراف کارخانه، الگوی مشابه با سرب و روی نشان می‌دهد (شکل ۴-۲۲)، به‌طوری‌که با افزایش فاصله از نقطه شماره ۱۲، از غلظت آن کاسته می‌شود. چنین به نظر می‌رسد که ذرات بزرگ‌تر و دارای وزن مولکولی بالاتر، در اولین نقطه تجمع یافته‌اند، در حالیکه ذرات ریزتر توسط جریان باد تا مسافت دورتری حمل و ته‌نشین شده‌اند. کادمیم از فلزات اصلی موجود در گازها و ذرات خروجی از دودکش در کارخانه‌های ذوب روی است. با این حال کادمیم هم مانند روی دارای فراریت و پایداری نسبی بالایی در جو بوده و بدین علت قادر است تا فواصل بیشتری به‌صورت ذرات گردوغبار (اُروسول) توسط جریان باد حمل شود (Bi et al., 2005) و بدین علت غلظت این فلز تقریباً در همه نقاط بیشتر از مقدار زمینه آن در خاک‌های ناآلوده جهان است.



شکل ۴-۲۲ تغییرات غلظت کادمیم با فاصله از کارخانه در جهت شمال غرب کارخانه

۵- کروم

غلظت فلز کروم تفاوت چندانی با میانگین غلظت آن در خاک‌های جهانی ندارد (شکل ۴-۲۳). همچنین تغییرات نسبتاً یکنواختی را با فاصله از کارخانه نشان می‌دهد که می‌تواند دلیلی بر منشاء متفاوت این فلز در خاک‌های منطقه (هوازده‌گی سازندهای بازالتی) باشد.

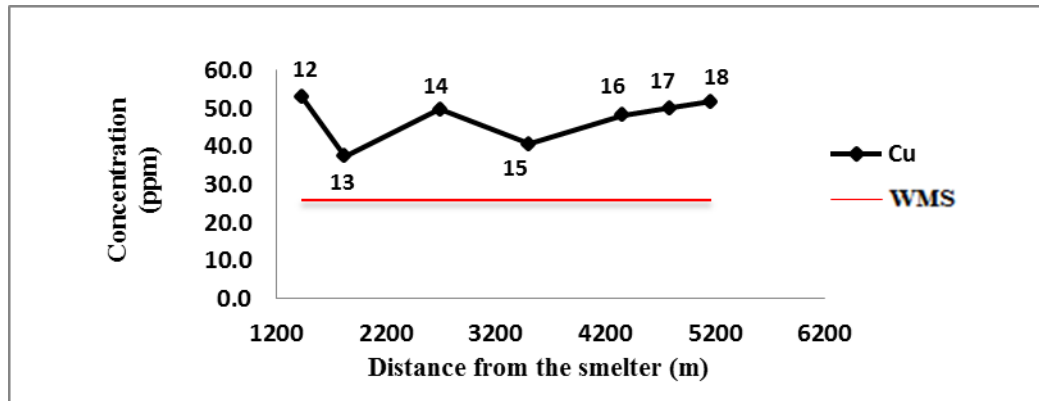


شکل ۴-۲۳ تغییرات غلظت کروم با فاصله از کارخانه در جهت شمال غرب کارخانه

۶- مس

مس نیز مانند نیکل غلظتی بالاتر از میانگین غلظت آن در خاک‌های جهانی نشان می‌دهد. گرچه روند این تغییرات در برخی نقاط افزایشی است اما به‌طور کلی این روند را می‌توان نسبتاً یکنواخت در نظر گرفت (شکل ۴-۲۴). بنابراین نمی‌توان منشاء آنرا کارخانه و آلاینده‌های ناشی از آن دانست. با توجه به ساختار زمین‌شناسی منطقه (شکل ۱-۴) و وجود سنگ‌های آذرین با ترکیب گرانودیوریتی در قسمت

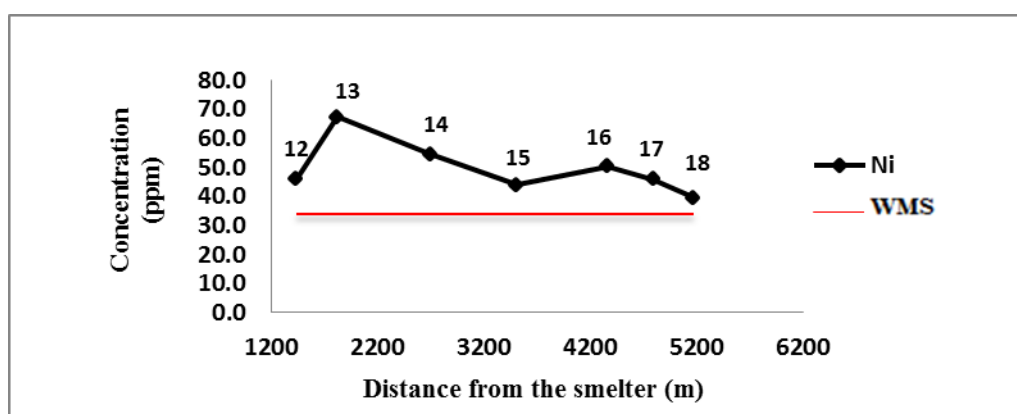
شمال و همچنین وجود اندیس‌های مس (طرح آمایش سرزمین استان زنجان، ۱۳۸۹)، بالا بودن غلظت مس (نسبت به میانگین خاک‌های جهانی) قابل توجه به نظر می‌رسد.



شکل ۴-۲۴ تغییرات غلظت مس با فاصله از کارخانه در جهت شمال غرب کارخانه

ز- نیکل

به‌طور کلی غلظت فلز نیکل کمی بالاتر از مقدار میانگین آن در خاک‌های جهانی است و به استثناء نقطه شماره ۲ که غلظت در آن کمی بالاتر از سایر نقاط است، روند تغییرات این فلز کم و بیش مشابه و یکنواخت به نظر می‌رسد (شکل ۴-۲۵). الگو و دامنه تغییرات این فلز تا حد زیادی مشابه فلز کروم است که می‌تواند دلیلی بر منشاء مشترک آنها در نمونه‌های خاک مورد مطالعه باشد.

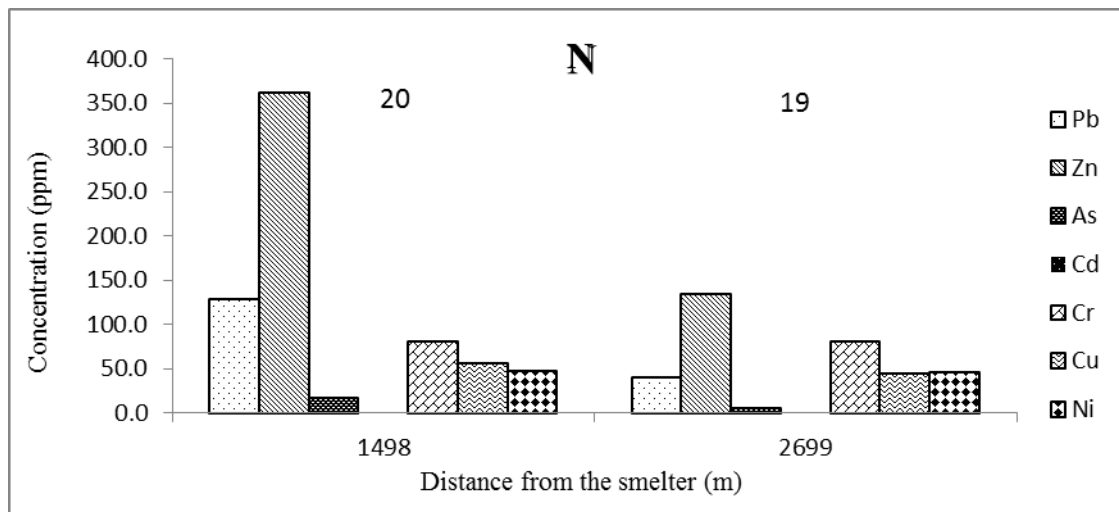


شکل ۴-۲۵ تغییرات غلظت نیکل با فاصله از کارخانه در جهت شمال غرب

۴-۴-۲- تغییرات غلظت فلزات سنگین در خاک‌های سطحی برداشت شده از سایر

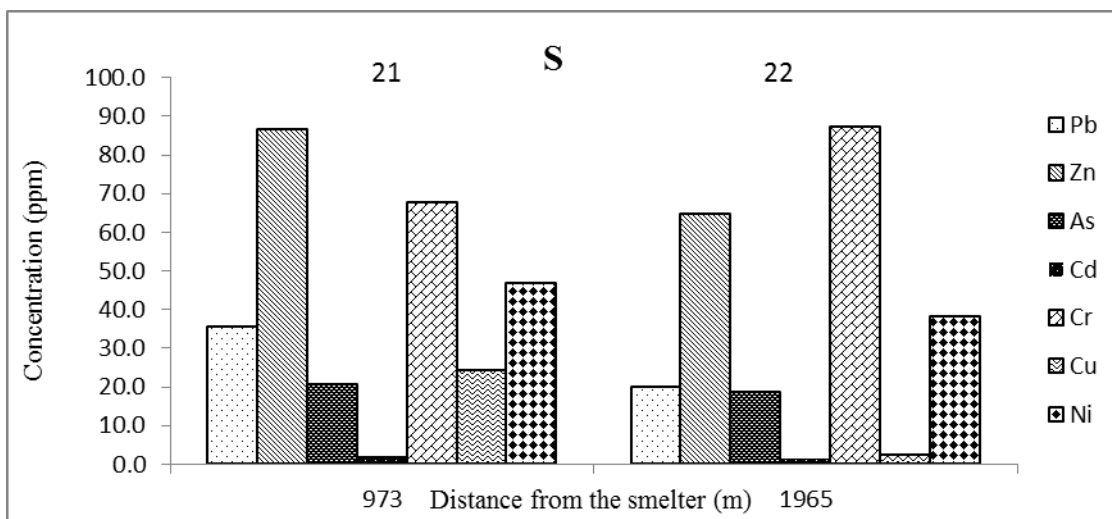
جهت‌ها در اطراف کارخانه

نتایج به‌دست آمده از اندازه‌گیری غلظت در دو نمونه برداشت شده از جهت شمال کارخانه نشان می‌دهد که نمونه نزدیک به کارخانه حاوی غلظت‌های بالاتری از فلزات سنگین نسبت به نمونه دورتر است (شکل ۴-۲۶). در گذشته، ظاهراً بخش شمالی کارخانه محل انباشت باطله‌ها و پسماندهای شیمیایی بوده است. اختلاف غلظت برای دو فلز سرب و روی محسوس‌تر است. سایر عناصر، همراه با فاصله از کارخانه تغییرات یکنواختی نشان می‌دهند.



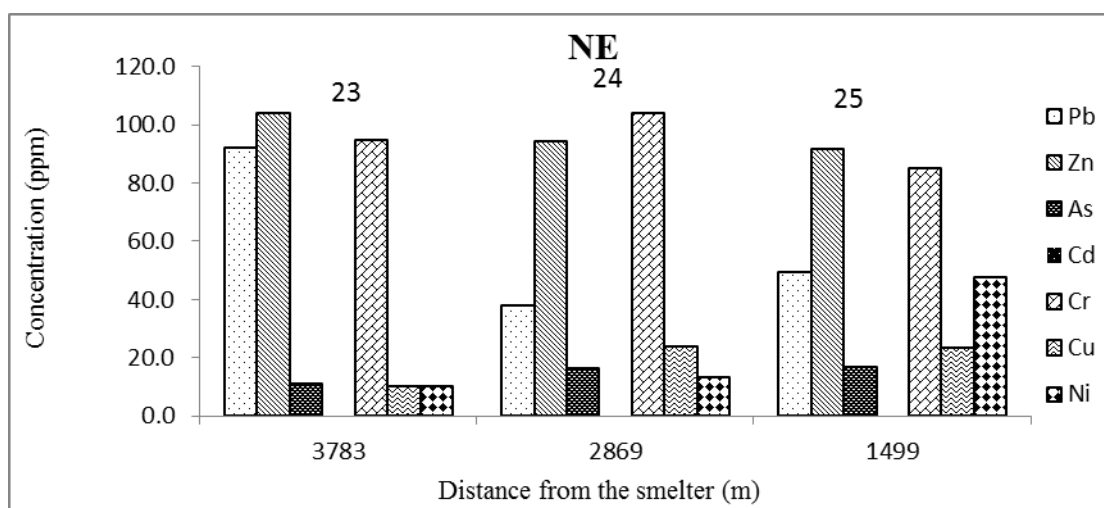
شکل ۴-۲۶ تغییرات غلظت فلزات با فاصله از کارخانه در جهت شمال

نمونه‌های جمع‌آوری شده از بخش جنوبی کارخانه نیز غلظت‌هایی در حد یا کمتر از میانگین خاک‌های جهانی نشان می‌دهند (شکل ۴-۲۷). تنها فلز کروم در نقطه دورتر غلظت کمی بالاتر را داراست. این روند تغییرات نشان می‌دهد که منشاء کروم در خاک‌های مورد مطالعه دست‌کم ارتباطی با فعالیت کارخانه ذوب ندارد.



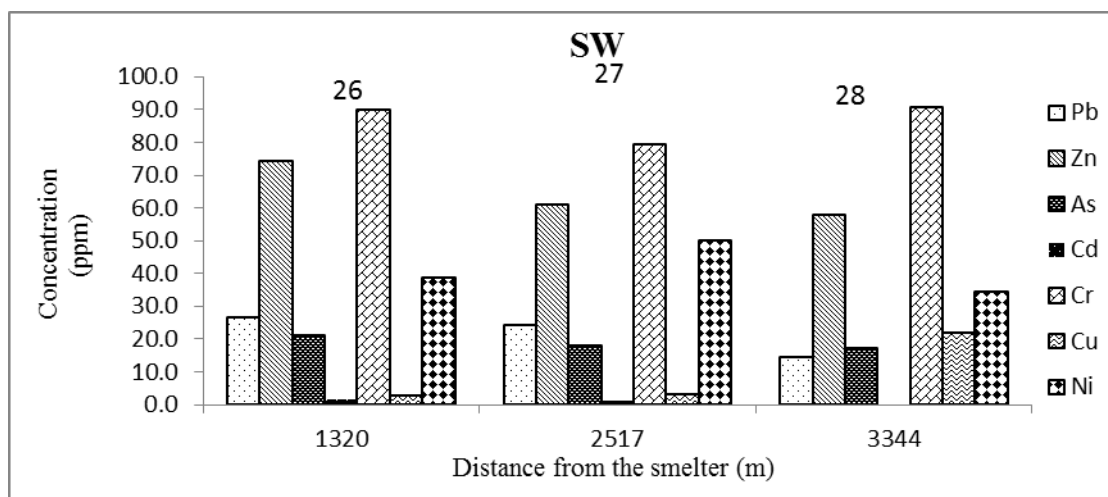
شکل ۲۷-۴ تغییرات غلظت فلزات با فاصله از کارخانه در جهت جنوب

در نمونه‌های برداشت شده در سمت شمال شرقی کارخانه غلظت‌های بالاتر فلزاتی مانند , Pb, Zn , As در نقطه دورتر از کارخانه دیده می‌شود (شکل ۲۸-۴) که با توجه به فعالیت صنایع ذوب مس در فاصله ۶ کیلومتری شرق کارخانه (به واسطه تولید پسماندهای جامد حاوی فلزات سنگین (Ni, Cu,) (Pb, Zn , As) قابل توجیه می‌باشد (Barcan, 2002).



شکل ۲۸-۴ تغییرات غلظت فلزات با فاصله از کارخانه در جهت شمال شرق

در جنوب غرب کارخانه غلظت عناصر مورد مطالعه تغییرات محسوسی را نشان نمی‌دهد. عناصر سرب، روی، کادمیم و آرسنیک در نقطه دورتر غلظت کمتری دارند (شکل ۴-۲۹).



شکل ۴-۲۹ تغییرات غلظت فلزات با فاصله از کارخانه در جهت جنوب غرب

۴-۳-۴ بررسی تغییرات غلظت کل فلزات در خاک‌های عمقی اطراف کارخانه

همانطور که قبلاً گفته شد در این مطالعه به‌منظور بررسی دقیق‌تر اثر کومه‌های باطله و کوره ذوب بر روی خاک‌ها، نمونه‌برداری عمقی نیز انجام شد و تغییرات غلظت کل چهار فلز آلاینده As ، Zn ، Pb و Cd در آنها بررسی شد. بررسی تغییرات عمقی غلظت فلزات سنگین نشان می‌دهد که در پروفیل‌های ۹ و ۱۱ در بخش جنوب‌شرقی که در مجاورت بلافاصل کومه‌های باطله و پسماندهای شیمیایی قرار دارد pH خاک با عمق کاهش ولی غلظت کادمیم و آرسنیک دچار افزایش نسبی می‌شود (جدول ۴-۱۰).

جدول ۴-۱۰ مقادیر غلظت کل فلزات سنگین در خاک‌های عمقی جنوب شرق و شمال غرب کارخانه

جهت	شماره نمونه	فاصله از کارخانه (m)	عمق نمونه برداری (cm)	Cd (mgkg ⁻¹)	As (mgkg ⁻¹)	Zn (mgkg ⁻¹)	Pb (mgkg ⁻¹)
جنوب شرق	۱	۳۶۳۰	۰-۱۰	۱/۰	۱۴/۷	۱۴۴/۸	۳۸/۸
	۱	۳۶۳۰	۳۰-۶۰	۰/۹	۱۲/۴	۱۲۴/۹	۲۶/۴
	۸	۲۰۶۵	۰-۱۰	۱/۲	۲۰/۷	۱۸۲/۵	۵۳/۴
	۸	۲۰۶۵	۱۰-۳۰	۱/۰	۱۶/۸	۱۲۱/۷	۴۳/۰
	۸	۲۰۶۵	۳۰-۶۰	۱/۱	۱۶/۴	۱۶۸/۰	۴۷/۳
	۹	۱۶۸۴	۰-۱۰	۰/۸	۱۷/۸	۱۵۱/۲	۴۶/۵
	۹	۱۶۸۴	۱۰-۳۰	۱/۲	۱۷/۷	۱۳۱/۱	۴۱/۵
	۱۱	۱۲۳۵	۰-۱۰	۱/۹	۲۰/۳	۲۱۳/۶	۵۱/۹
	۱۱	۱۲۳۵	۱۰-۳۰	۱/۴	۲۹/۶	۱۸۵/۸	۴۵/۳
	۱۱	۱۲۳۵	۳۰-۶۰	۲/۰	۳۶/۶	۱۰۶/۳	۳۴/۰
شمال غرب	۱۲	۱۴۳۵	۰-۱۰	۸/۳	۲۷۵/۱	۱۱۳۷/۹	۵۳۸/۹
	۱۲	۱۴۳۵	۱۰-۳۰	۱/۳	۹/۹	۱۴۵/۵	۴۵/۹
	۱۸	۵۱۶۷	۰-۱۰	۱/۴	۱۲/۴	۱۸۸/۰	۵۹/۳
	۱۸	۵۱۶۷	۱۰-۳۰	۱/۳	۱۰/۰	۱۹۱/۸	۵۵/۷
	۱۸	۵۱۶۷	۳۰-۶۰	۲/۴	۲۰/۵	۱۳۲/۵	۳۲/۵

در کوره ذوب روی زنجان، در هر مرحله لیچینگ به منظور جداسازی فلز روی از کربنات روی (اسمیت زونیت) از اسیدسولفوریک استفاده می‌شود که این فرایند باعث تولید پسماندها یا فیلتر یک‌های غنی از فلز با pH بین ۱ تا ۱/۵ می‌شود که در مرحله خنثی‌سازی با اضافه کردن آهک pH آنها به حدود ۴/۵ رسانده می‌شود (Safarzadeh et al., 2010). فروشست این پسماندها با pH تقریباً اسیدی در طول زمان می‌تواند باعث اسیدی شدن خاک‌های مجاور دامپ یا کومه‌های پسماند شده باشد. آنچه مسلم است انحلال‌پذیری و تحرک‌پذیری بسیاری از کاتیون‌های فلزی با کاهش pH، افزایش می‌یابد (Kabata-pendias & Mukherjee, 2007). فلز کادمیم از جمله فلزاتی است که نسبت به تغییرات pH بسیار حساس است به‌طوری‌که تغییر pH در حد یک واحد می‌تواند انحلال‌پذیری کادمیم را بیش از ۱۲ برابر افزایش می‌دهد (Anderson & Christensen, 1988 ; Franchi & Davis, 1997). مطالعات ویلکنز و لوچ (Wilkins & Loch, 1995) بر روی خاک‌های

اسیدی در اطراف یک کوره ذوب سرب-روی در منطقه Kempen کشور هلند نشان داد در pH کمتر از ۵/۵ تقریباً تمام کادمیم موجود در خاک به صورت یون آزاد و به صورت انحلال پذیر حضور دارد. بنابراین به نظر می رسد که در خاک های منطقه مورد مطالعه (پروفیل شماره ۱۱)، کاهش محسوس pH عامل مهمی در افزایش غلظت کادمیم و همچنین آرسنیک با عمق باشد. در سایر پروفیل های بخش جنوب شرقی کارخانه که در فاصله دورتری از محل دامپ باطله قرار دارند، غلظت اکثر فلزات با عمق کاهش می یابد. در بخش شمال غربی کارخانه که عمدتاً تحت تأثیر ذرات گردوغبار ناشی از دودکش کارخانه قرار دارد (به عبارت بهتر بخش رو به باد (Downwind)، در پروفیل شماره ۱۲ غلظت فلزات سنگین در لایه سطحی (۱۰-۰ سانتی متر) بالا بوده و با افزایش عمق کاهش چشمگیری می یابند. ته نشین شدن مستقیم ذرات حاوی فلز بر روی قسمت های فوقانی خاک، عامل افزایش غلظت آنها در خاک های سطحی است. به نظر می رسد که pH کلیایی نمونه های خاک و بالاتر بودن درصد ماده آلی در بخش فوقانی خاک، باعث تمرکز و نگهداشت فلزات در خاک های سطحی شده باشد. مطالعات مختلف نشان داده است که در pH های کلیایی و در حضور درصد بالایی از مواد آلی جامد، انحلال پذیری بیشتر فلزات در پروفیل خاک کاهش می یابد و این به علت بالا رفتن CEC و افزایش پیوند فلزات با مواد آلی در افق های سطحی خاک است (Sterckeman et al., 2004). از طرف دیگر محدود شدن آلودگی به افق های سطحی خاک، آشکارا نشان می دهد که فلزات به صورت ذرات گردوغبار به وسیله جریان باد حمل شده و نهایتاً بر روی سطح خاک ته نشین شده اند (Bi et al., 2006). مطالعات مشابه دیگر نیز چنین استدلال هایی را تأیید می کند. استرکمن و همکاران (Sterckeman et al., 2004) با مطالعه بر روی خاک های اطراف کوره ذوب سرب منطقه Nord-Pas de Calais در شمال فرانسه پی بردند که در شرایط فیزیکی و شیمیایی معمول خاک بیشتر فلزاتی که از کوره ذوب منشاء گرفته اند، بر روی بخش های سطحی خاک متمرکز شده و در افق های عمقی غلظت آنها به حد زمینه نزدیک می شود. ضمناً با افزایش فاصله از کارخانه از غلظت همه فلزات در

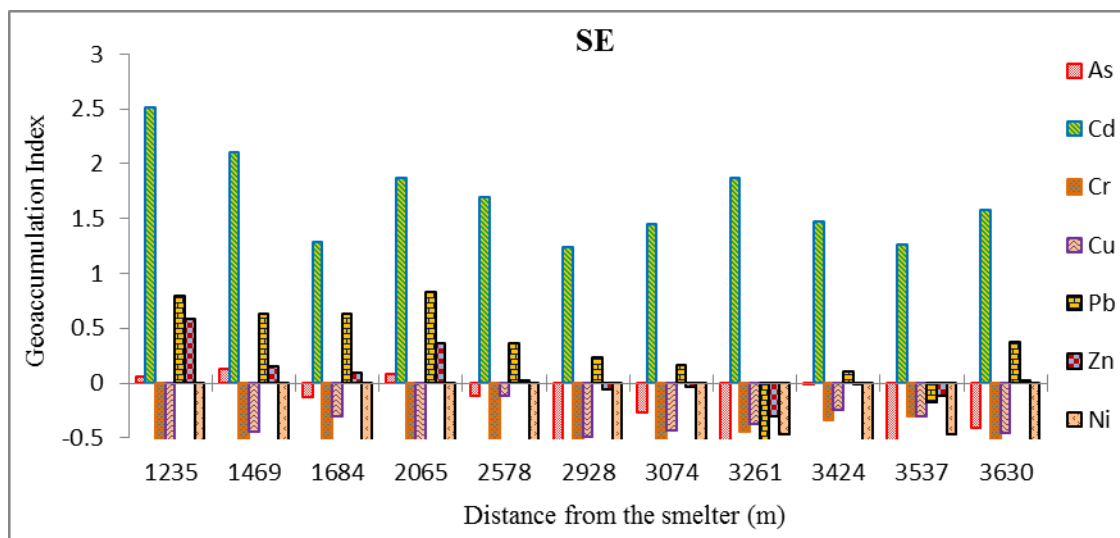
خاک‌های سطحی کاسته می‌شود. در شرایطی که خواص فیزیکوشیمیایی خاک نسبتاً ثابت باقی بماند، فلزات با منشاء انسان‌زاد عمدتاً در افق‌های سطحی خاک و فلزات با منشاء زمین‌زاد در افق‌های عمیق‌تر خاک متمرکز می‌شوند (Kachenko and Singh, 2001; Kabata-pendias and pendias, 2006).

۴-۵- ارزیابی کمی شدت آلودگی در خاک‌های اطراف کارخانه ذوب روی زنجان

برای ارزیابی شدت آلودگی در خاک‌ها، علاوه بر مقایسه غلظت‌های بدست آمده با غلظت‌های استاندارد جهانی (مجاز)، از شاخص‌ها یا اندیس‌های ژئوشیمیایی نیز استفاده می‌شود. همانطور که قبلاً گفته شد، این شاخص‌ها به طور کلی از طریق محاسبه غلظت میانگین فلزات در نمونه‌های مورد مطالعه نسبت به یک مقدار مرجع جهانی بدست می‌آیند. برای نمونه‌های خاک در این رساله علاوه بر استفاده از مقادیر مرجع جهانی، از غلظت فلزات در نمونه خاک شاهد نیز برای ارزیابی دقیق‌تر شدت آلودگی استفاده شد. این عمل باعث می‌شود که تغییرپذیری محلی فلزات نیز در محاسبه شاخص‌های آلودگی مد نظر قرار گیرد.

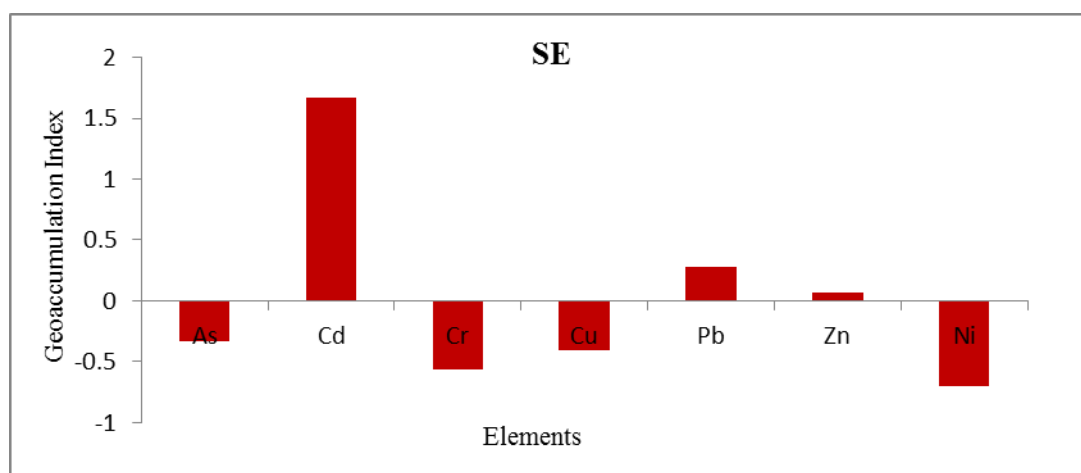
۴-۵-۱- ضریب زمین‌انباشت مولر (Muller's geoaccumulation factor)

طبق نتایج به دست آمده از محاسبه ضریب زمین‌انباشت و همچنین جدول (۳-۴)، مشخص شد که در جهت جنوب‌شرق کارخانه آرسنیک در رده ۱ قرار گرفته که موجب آلودگی متوسط خاک گردیده است. در نقاط مجاور کارخانه، کادمیم با ایجاد آلودگی متوسط تا شدید در رده ۳ قرار گرفته است ولی در سایر نقاط در رده ۲ قرار می‌گیرد. سرب و روی نیز در تمام نقاط جنوب‌شرق کارخانه موجب آلودگی متوسط (رده ۱) شده‌اند (شکل ۴-۳۰).



شکل ۴-۳۰ مقادیر ضریب زمین‌انباشت در نمونه‌های جهت جنوب شرق

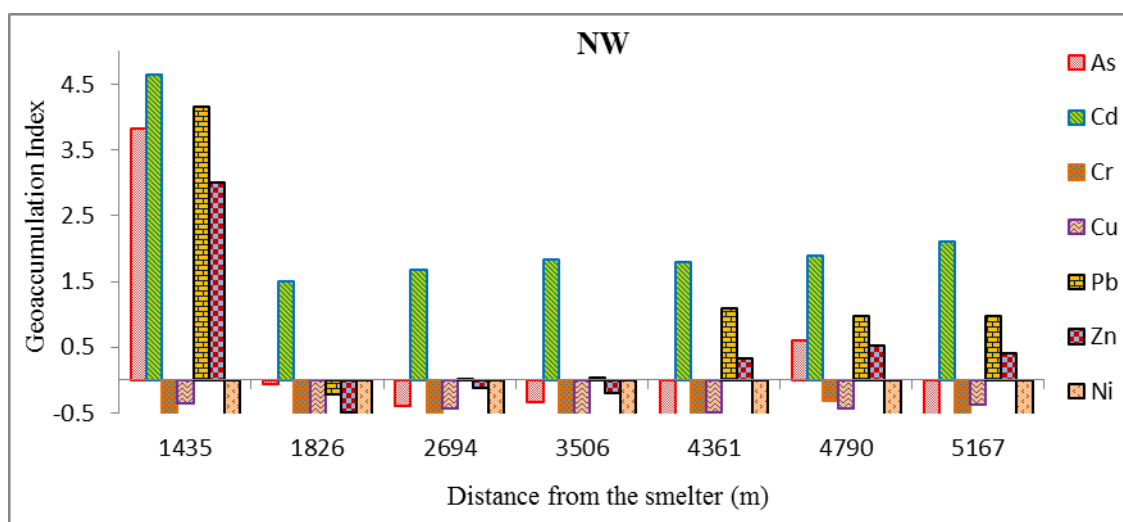
به‌طور متوسط در سمت جنوب شرق کارخانه، کادمیم، سرب و روی به‌ترتیب در رده‌های ۲، ۱ و ۱ (ناآلوده تا آلودگی متوسط) قرار می‌گیرند. سایر فلزات در رده (۰) یا ناآلوده قرار دارند (شکل ۴-۳۱).



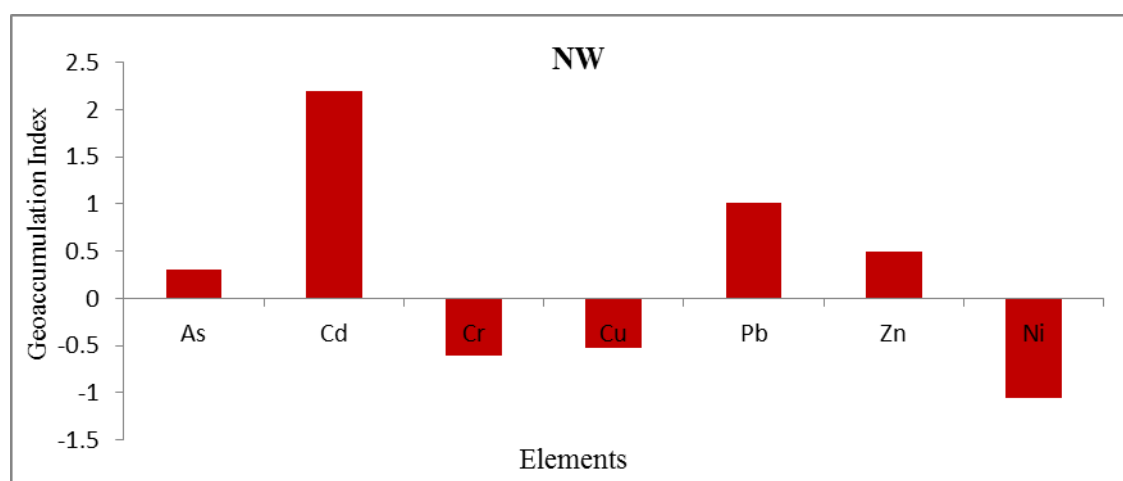
شکل ۴-۳۱ میانگین ضریب زمین‌انباشت در جهت جنوب شرق کارخانه

در سمت شمال غرب کارخانه، بیشترین آلودگی به ترتیب برای فلزات Cd, Pb, Zn و As دیده می‌شود. در نقاط نزدیک‌تر به کارخانه، میزان آلاینده‌گی کادمیم در محدوده آلودگی شدید تا بی‌نهایت آلوده (رده ۵) قرار دارد و در برخی نقاط به میزان آلودگی متوسط (رده ۳) کاهش می‌یابد. سرب در نزدیک‌ترین نقطه به کارخانه در محدوده آلودگی شدید تا خیلی شدید (رده ۵) و در سایر نقاط در

محدوده آلودگی متوسط قرار می‌گیرد. آرسنیک در نقطه مجاور کارخانه موجب آلودگی شدید (رده ۴) شده است. فلزات Cr، Cu و Ni نیز در محدوده غیرآلوده یا آلودگی متوسط (رده ۱) قرار می‌گیرند (شکل ۴-۳۲). نمودار میانگین مقادیر Igeo محاسبه شده برای نمونه‌های خاک سطحی برداشت شده از شمال غرب کارخانه در شکل (۴-۳۳) ارائه شده‌اند. به‌طور متوسط سمت شمال غرب کارخانه نسبت به کادمیم و سرب آلودگی متوسط دارد.



شکل ۴-۳۲ مقادیر ضریب زمین‌انباشت در نمونه‌های جهت شمال غرب کارخانه



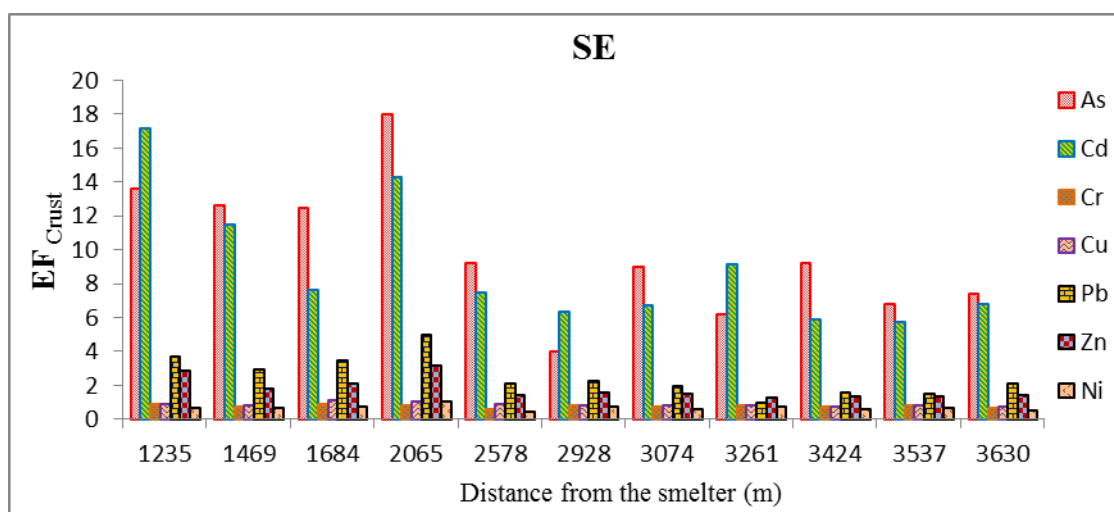
شکل ۴-۳۳ میانگین ضریب زمین‌انباشت در نمونه‌های جهت شمال غرب کارخانه

در سایر جهت‌های نمونه‌برداری ضریب زمین‌انباشت مقدار پائینی دارد. برای عنصر آرسنیک آلودگی در رده ۰ تا ۱ قرار دارد (ناآلوده تا آلودگی متوسط). اما کادمیم رده بالاتری از آلودگی را به خود اختصاص داده است (رده ۲ با آلودگی متوسط). کروم، مس و نیکل در هیچکدام از این جهت‌ها آلودگی ایجاد نکرده‌اند. سرب و روی نیز با قرارگرفتن در رده ۲ آلودگی متوسطی را در این نقاط به‌ویژه نقاط نزدیک‌تر به کارخانه ایجاد کرده‌اند.

۴-۵-۲- ضریب غنی‌شدگی (Enrichment factor)

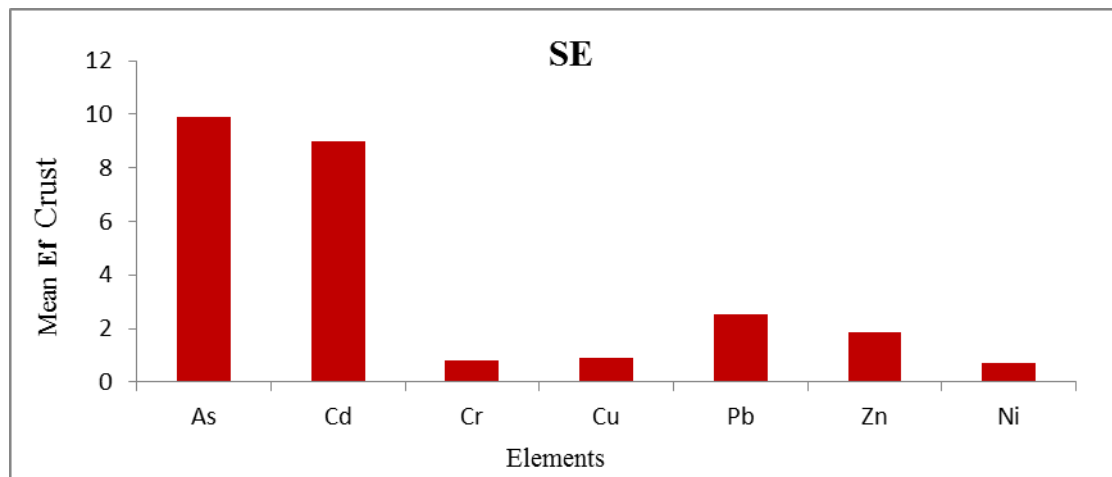
با توجه به مقادیر بدست آمده برای ضرایب غنی‌شدگی (نسبت به میانگین پوسته زمین) مشاهده می‌شود که چهار فلز Cd، As، Pb و Zn به ترتیب بالاترین میزان غنی‌شدگی در خاک‌های سطحی اطراف کارخانه را نشان می‌دهند ($Zn < Pb < As < Cd$).

در جنوب‌شرق کارخانه و نزدیک‌ترین نقاط به کومه‌های باطله، آرسنیک و کادمیم غنی‌شدگی شدید دارند. سرب و روی نیز در این جهت غنی‌شدگی متوسط و نسبتاً شدید دارند. غنی‌شدگی سایر فلزات بسیار اندک است (شکل ۴-۳۴).



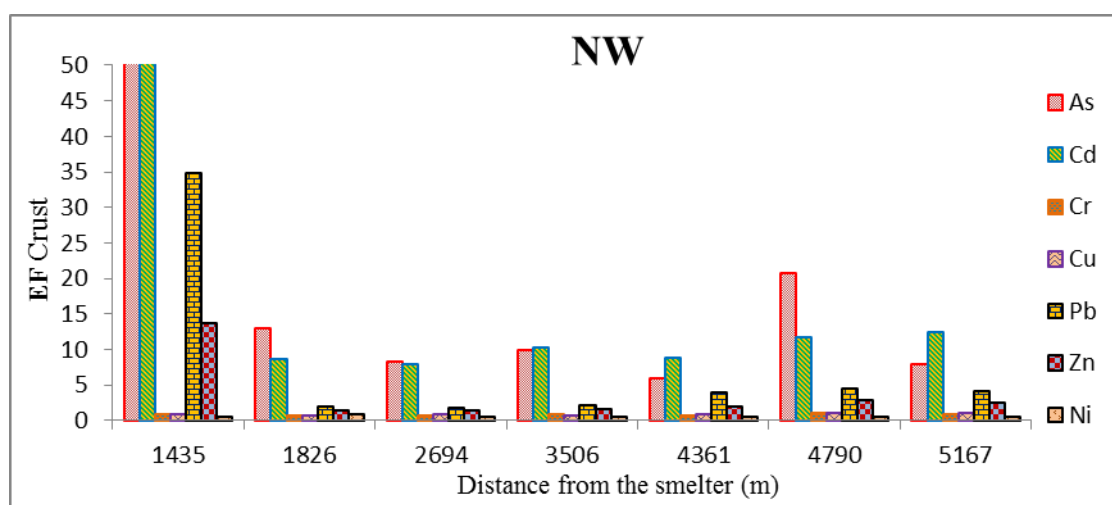
شکل ۴-۳۴ مقادیر ضریب غنی‌شدگی (نسبت به پوسته زمین) در نمونه‌های جهت جنوب‌شرق کارخانه

میانگین ضرایب غنی‌شدگی برای فلزات در جهت جنوب‌شرق کارخانه نیز نشان‌دهنده غنی‌شدگی نسبتاً شدید آرسنیک و کادمیم و غنی‌شدگی متوسط سرب و روی نسبت به میانگین پوسته است (شکل ۴-۳۵).



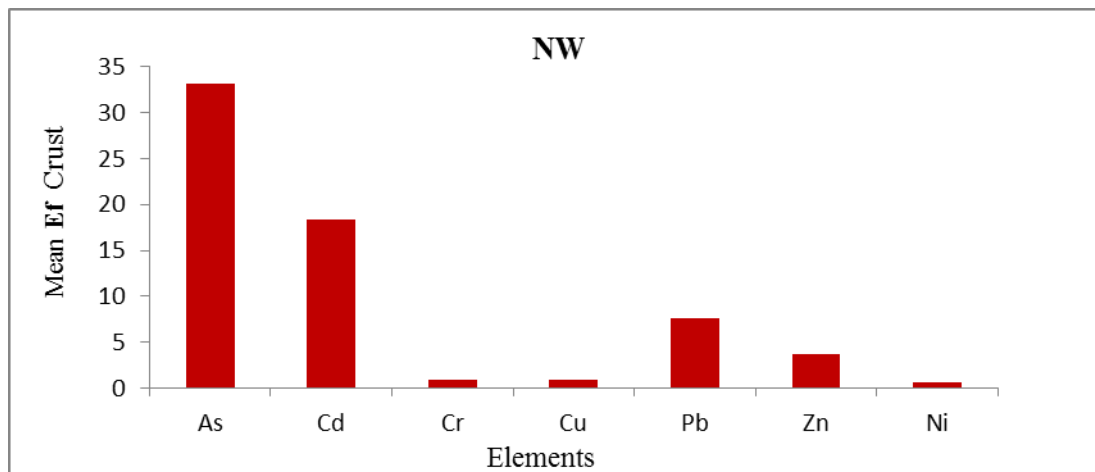
شکل ۴-۳۵ میانگین ضرایب غنی‌شدگی (نسبت به پوسته زمین) در جهت جنوب‌شرق کارخانه

در جهت شمال‌غرب کارخانه، ضرایب غنی‌شدگی برای آرسنیک و کادمیم، نشان‌دهنده غنی‌شدگی بی‌نهایت این دو عنصر در این جهت است. سرب و روی نیز در برخی نقاط غنی‌شدگی خیلی شدید دارند (شکل ۴-۳۶).



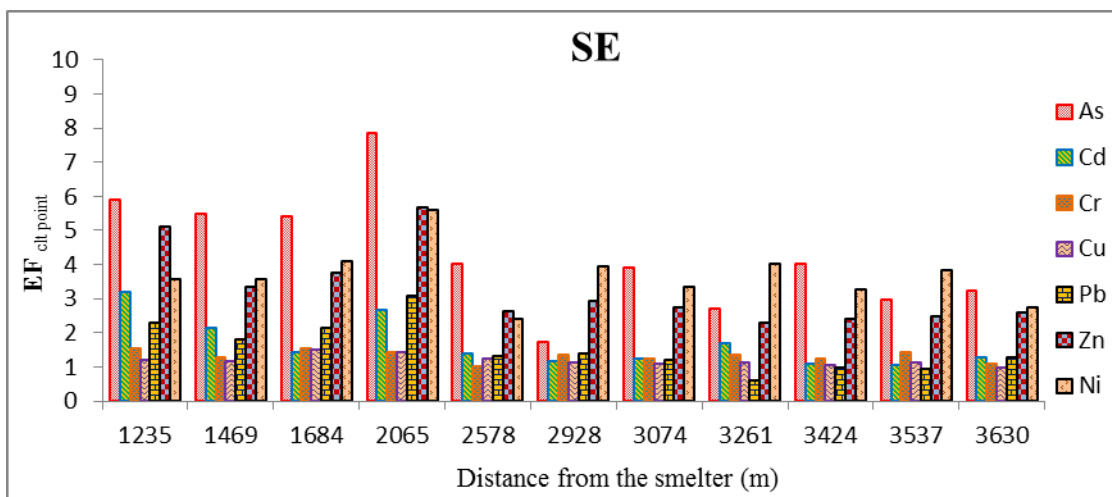
شکل ۴-۳۶ مقادیر ضرایب غنی‌شدگی (نسبت به پوسته زمین) در نمونه‌های جهت شمال‌غرب کارخانه

مقادیر میانگین بدست آمده برای این سمت نشان دهنده غنی شدگی بی نهایت شدید فلزات نسبت به متوسط آنها در پوسته زمین است (شکل ۴-۳۷).

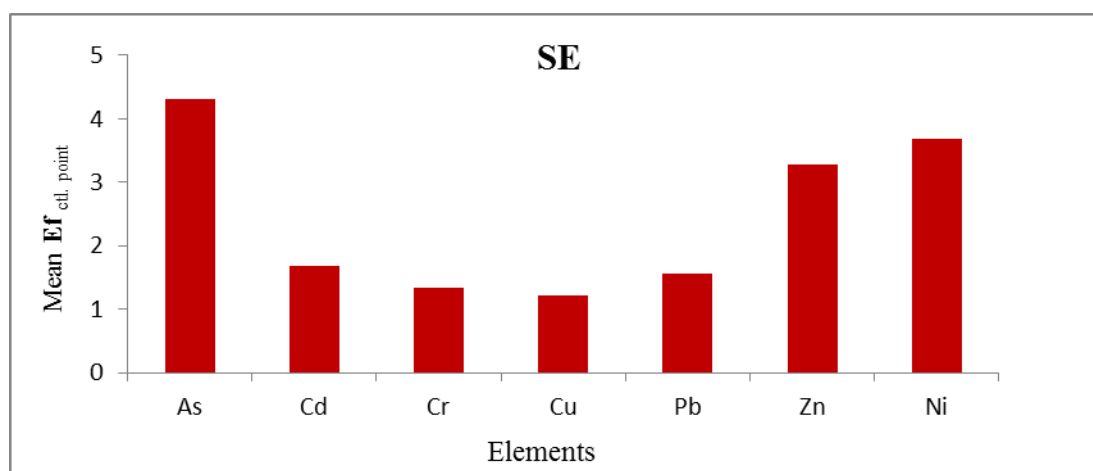


شکل ۴-۳۷ میانگین ضریب غنی شدگی (نسبت به پوسته زمین) در جهت شمال غرب کارخانه

با افزایش فاصله از کارخانه ذوب میزان غنی شدگی فلزات Cd، As، Pb و Zn کاهش می یابد و این خود نشان دهنده منشاء انسان زاد (کارخانه) برای بیشتر فلزات در خاک است. برای ارزیابی دقیق تر شدت آلودگی، ضرایب غنی شدگی نسبت به نمونه شاهد محلی نیز محاسبه گردید. نتایج بدست آمده نشان می دهد خاک های جهت جنوب شرق کارخانه در برخی نقاط، نسبت به نمونه شاهد، از نظر سرب، روی، آرسنیک و کادمیم غنی شدگی نسبتاً شدید تا متوسط دارد ولی نسبت به کروم، نیکل و مس غنی شدگی اندک و در برخی نقاط بدون غنی شدگی است (شکل ۴-۳۸). به طور متوسط، جهت جنوب شرق در مقایسه با نمونه شاهد، نسبت به آرسنیک، روی و نیکل غنی شدگی متوسط و نسبت به سایر فلزات غنی شدگی اندک نشان می دهند (شکل ۴-۳۹).



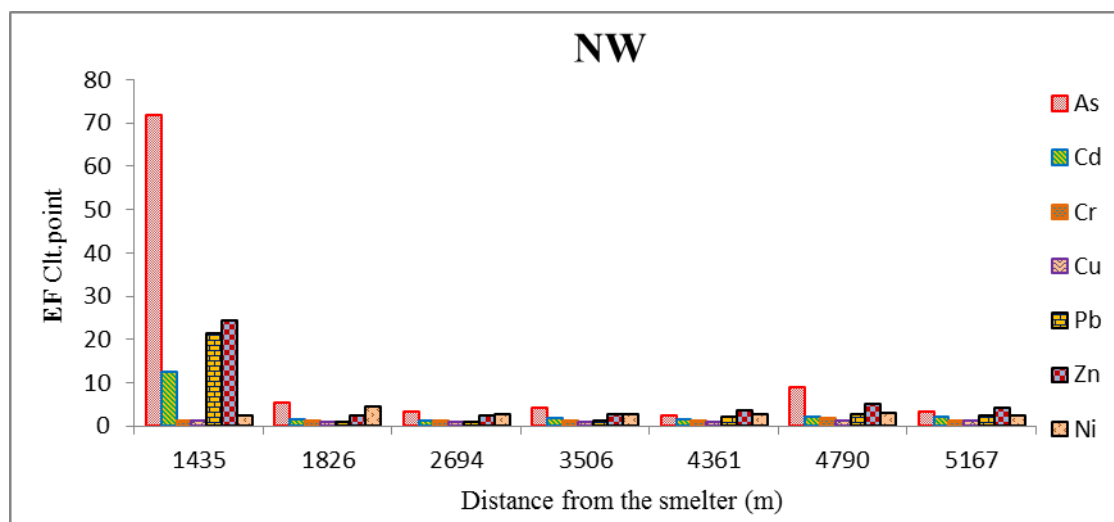
شکل ۳۸-۴ مقادیر ضریب غنی‌شدگی (نسبت به نمونه شاهد) در نمونه‌های جهت جنوب شرق کارخانه



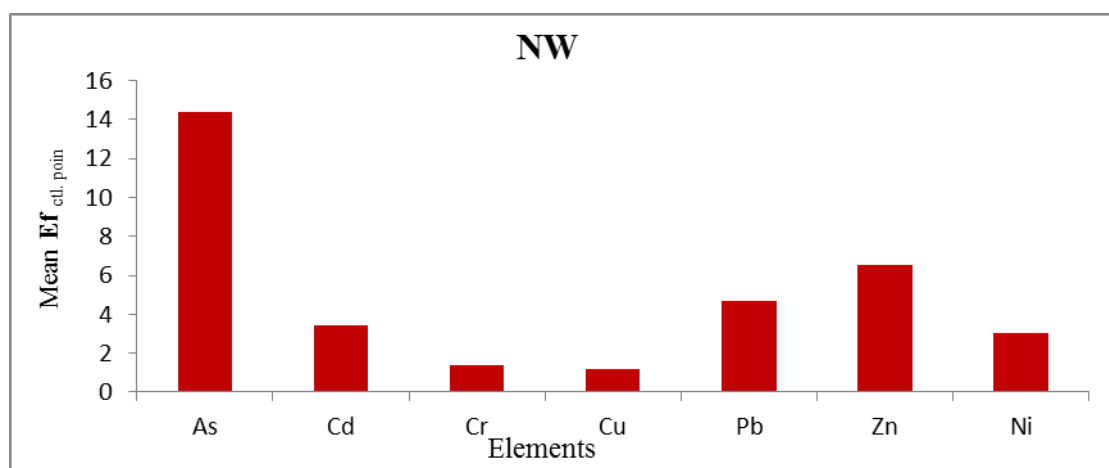
شکل ۳۹-۴ میانگین ضریب غنی‌شدگی (نسبت به نمونه شاهد) در جهت جنوب شرق کارخانه

در نمونه‌های برداشت شده از جهت شمال غرب کارخانه، نقطه شماره ۱۲ در مقایسه با نمونه شاهد، نسبت به فلزات سرب، روی، کادمیم و آرسنیک غنی‌شدگی خیلی شدید تا بی‌نهایت شدید نشان می‌دهد. در سایر نقاط، از مقادیر غنی‌شدگی کاسته شده و این فلزات غنی‌شدگی متوسط تا حتی اندک دارند. در مورد فلزات مس، نیکل و کادمیم نیز مقادیر غنی‌شدگی در رده غنی‌شدگی اندک قرار می‌گیرند (شکل ۴-۴۰). به‌طورمتوسط، این سمت از کارخانه نسبت به آرسنیک بی‌نهایت غنی‌شده و نسبت به سرب،

روی و کادمیم غنی‌شدگی نسبتاً شدید دارند. کروم، مس و نیکل نیز در رده غنی‌شدگی اندک قرار می‌گیرند (شکل ۴-۴۱).



شکل ۴-۴۰ مقادیر ضریب غنی‌شدگی (نسبت به نمونه شاهد) در نمونه‌های جهت شمال غرب کارخانه

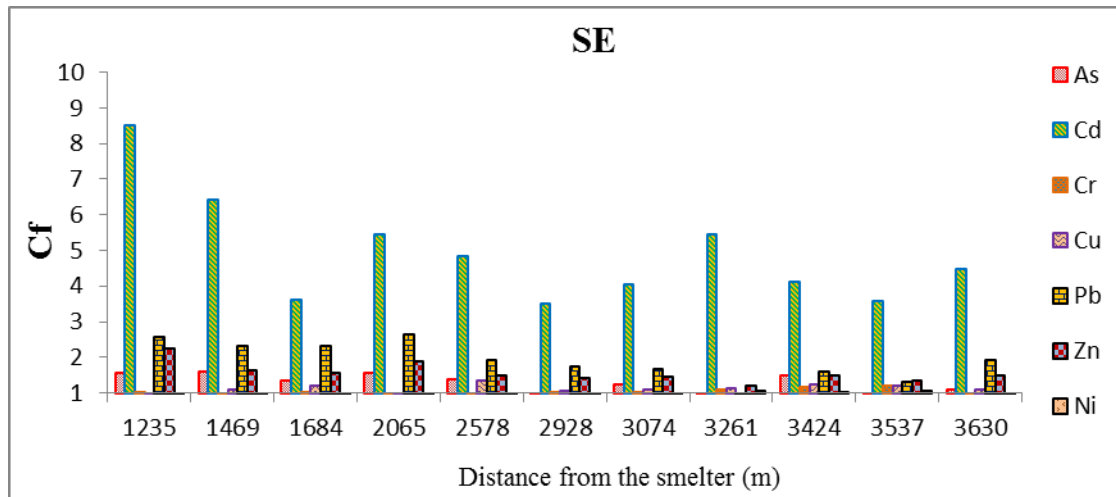


شکل ۴-۴۱ میانگین ضریب غنی‌شدگی (نسبت به نمونه شاهد) در جهت شمال غرب کارخانه

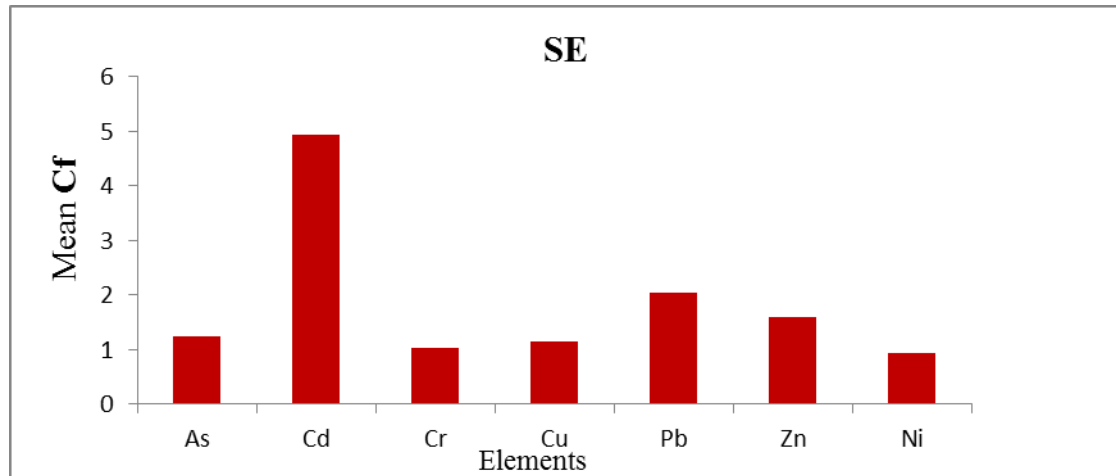
۴-۵-۳- ضریب آلودگی (Contamination factor)

بر اساس مقادیر ضریب آلودگی در جهت جنوب شرق (شکل ۴-۴۲)، ضریب آلودگی برای اکثر نقاط نشان‌دهنده آلودگی متوسط تا قابل توجه برای عنصر آرسنیک می‌باشد. کادمیم در نمونه‌های جنوب شرق کارخانه، درجه آلودگی قابل توجه و در نقطه نزدیک‌تر به کومه‌های باطله، درجه آلودگی

بسیار زیاد نشان می‌دهد. سرب و روی آلودگی متوسط و فلزات نیکل، مس و کروم نیز در تمام نمونه‌ها، آلودگی اندک و در برخی نقاط آلودگی متوسط ایجاد نموده‌اند. به‌طور متوسط، کادمیم، سرب و روی بالاترین درجات آلودگی در این جهت را به‌ترتیب نشان می‌دهند (شکل ۴-۴۳).



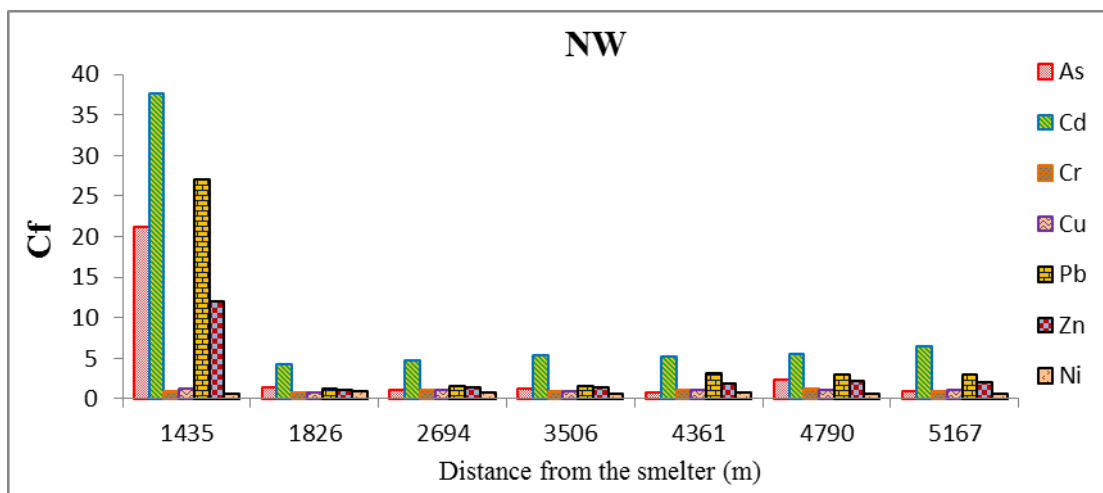
شکل ۴-۴۲ مقادیر ضریب آلودگی در خاک‌های جنوب شرق کارخانه



شکل ۴-۴۳ میانگین ضریب آلودگی در خاک‌های جنوب شرق کارخانه

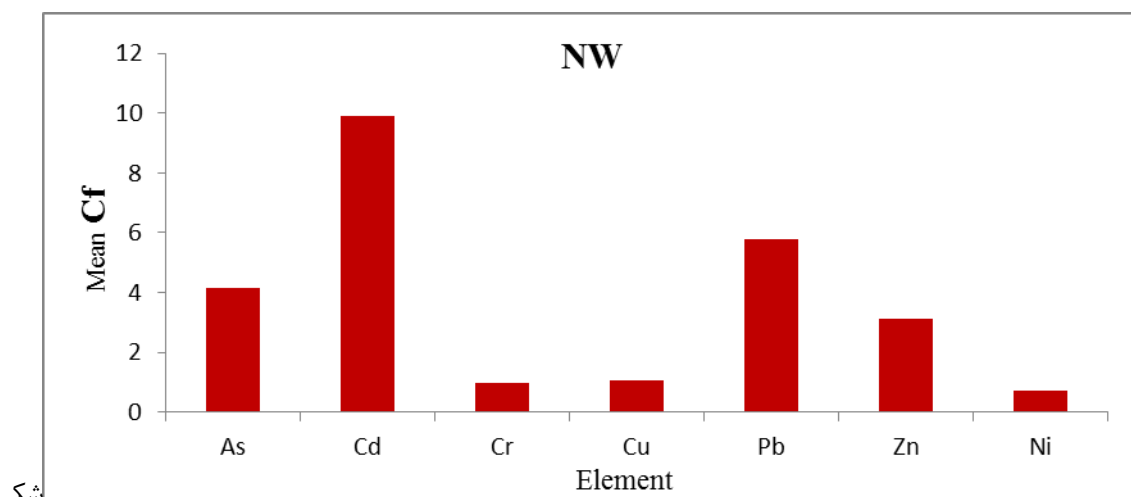
اما در جهت شمال غرب (شکل ۴-۴۴)، بالاترین مقدار ضریب آلودگی در نقطه شماره ۱۲، ($Cf = 21/16$) می‌باشد که در رده آلودگی بسیار زیاد قرار می‌گیرد. سایر نمونه‌های این جهت آلودگی اندک تا متوسط را نشان می‌دهند. سرب در سایر نقاط آلودگی متوسط ایجاد کرده است. تنها در نمونه

شماره ۱۲ (نزدیک‌ترین نقطه به دودکش کارخانه)، آلودگی بسیار زیاد سرب دیده می‌شود ($Cf=26/94$). مقادیر ضریب آلودگی برای عنصر روی نشان‌دهنده آلودگی اندک این عنصر در تمام نقاط به استثناء نقطه شماره ۱۲ می‌باشد ($Cf=11/97$).



شکل ۴-۴ مقادیر ضریب آلودگی در خاک‌های شمال غرب کارخانه

به‌طور متوسط کادمیم و سرب بالاترین درجه آلودگی در جهت شمال غرب کارخانه را دارند. سپس آرسنیک و روی آلودگی قابل توجهی از خود نشان می‌دهند (شکل ۴-۴۵).



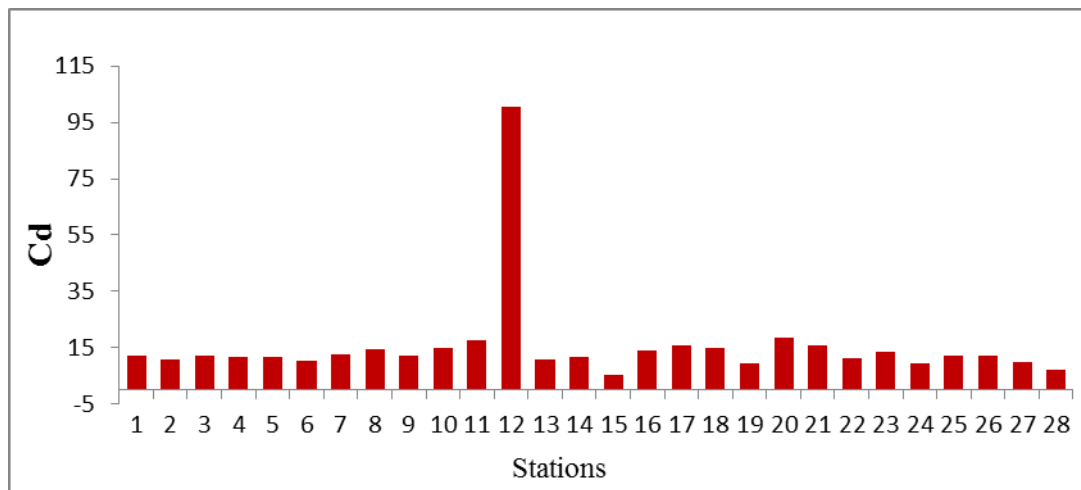
شکل

شکل ۴-۴۵ میانگین ضریب آلودگی در خاک‌های شمال غرب کارخانه

ضریب آلودگی محاسبه شده برای سایر جهات و برای عناصر آرسنیک، سرب و روی حاکی از آلودگی متوسط این نقاط است. اما برای فلز کادمیم ضریب آلودگی بیانگر آلودگی قابل توجه این نقاط است. در مورد عناصر مس، کروم و نیکل نیز این جهات آلودگی اندک دارند.

۴-۵-۴- درجه آلودگی (Degree of contamination)

بر اساس نتایج بدست آمده از مقادیر درجه آلودگی در جهت جنوب شرق کارخانه، نقاط شماره ۱۰ و شماره ۱۱ (نزدیک ترین محل ها به دامپ های باطله) با درجه آلودگی ۱۷ بیشترین درجه آلودگی را به خود اختصاص داده اند. در نمونه های جهت شمال غرب نیز نقطه ۱۲ (نزدیک ترین نقطه به دودکش کارخانه) مقدار درجه آلودگی ۱۰۰ و نقطه ۲۰ در جهت شمال درجه آلودگی ۱۸ را نشان می دهند. بر اساس این نتایج و رده بندی (Hakanson, 1980) که در جدول (۳-۶) ارائه گردیده است، نقطه ۱۲ در رده آلودگی بسیار بالا و نقاط ۱۰، ۱۱ و ۲۰ آلودگی قابل توجه دارند. سایر نقاط نیز آلودگی متوسط نشان می دهند (شکل ۴-۴۶).



شکل ۴-۴۶ مقادیر درجه آلودگی در تمام جهات های کارخانه

در سایر جهت های نمونه برداری، درجه آلودگی برای اکثر نقاط، متوسط و برای نقاط نزدیک به کارخانه قابل توجه است.

۴-۶- تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

روش‌های آماری ابزارهای مناسبی برای تحلیل داده‌های زیست‌محیطی با ماهیت چند متغیره و عددی به حساب می‌آیند. از این روش‌ها غالباً برای تعیین روابط بین متغیرهای اندازه‌گیری شده، تغییرپذیری آنها و همچنین تعیین منشاء یا عوامل کنترل‌کننده این تغییرپذیری استفاده می‌شود (Qishlaqi et al., 2009).

در این مطالعه از بین روش‌های آماری مختلف از سه روش تحلیل همبستگی (CA)، تحلیل خوشه‌ای سلسله مراتبی (HCA)، و تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) برای بررسی روابط بین متغیرها و تعیین منشاء احتمالی آنها در نمونه‌های خاک استفاده شد. در انجام این روش‌ها، همه داده‌های موجود (اعم از غلظت فلزات در خاک‌های سطحی، خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک) در همه نمونه‌های برداشت‌شده از جهت‌های شش‌گانه دخالت داده شده‌اند.

۴-۶-۱- همبستگی فلزات با یکدیگر و با پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک

برای تعیین روابط بین متغیرهای اندازه‌گیری شده، از روش همبستگی اسپیرمن (Spearman's Correlation rank) که یک روش غیرپارامتریک آماری است، استفاده گردید. (به عبارت بهتر تحلیل همبستگی بر روی همان داده‌های اولیه و بدون تبدیل آنها به حالت نرمال انجام گرفت). جدول (۴-۱۱) این روابط را در دو سطح اهمیت آماری ۰/۰۱ و ۰/۰۵ نشان می‌دهد.

جدول ۴-۱۱ مقادیر همبستگی میان عناصر سنگین و پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک

Ni	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd	As	CC	OM	pH	
								۱/۰۰۰	pH	
								۱/۰۰۰	۰/۴۶۶	OM
							۱/۰۰۰	۰/۱۷۴	۰/۴۰۴	CC
						۱/۰۰۰	۰/۱۲۳	۰/۶۱۱**	-۰/۰۱۶	As
					۱/۰۰۰	۰/۴۹۸**	۰/۳۸۹	۰/۰۴۷	۰/۲۰۰	Cd
				۱/۰۰۰	-۰/۲۱۱	-۰/۱۹۶	۰/۹۱۹**	۰/۳۹۲*	۰/۲۳۱	Cr
			۱/۰۰۰	۰/۶۷۳*	-۰/۱۷۰	-۰/۰۴۴	۰/۵۵۱*	۰/۴۷۲*	۰/۴۲۳	Cu
		۱/۰۰۰	۰/۲۹۹	-۰/۰۹۳	۰/۶۵۴*	۰/۸۸۱**	-۰/۱۸۵	۰/۷۱۸**	-۰/۲۱۴	Pb
	۱/۰۰۰	۰/۷۵۰**	۰/۱۱۲	۰/۰۷۱	۰/۷۵۵**	۰/۶۲۸*	-۰/۳۵۶	۰/۷۴۶**	۰/۳۹۳	Zn
۱/۰۰۰	-۰/۶۶۳*	-۰/۵۸۹*	۰/۴۹۵*	۰/۷۶۲**	-۰/۲۱۶	-۰/۳۹	۰/۵۵۲**	۰/۱۵۸	-۰/۲۹۳	Ni

** همبستگی در سطح اهمیت ۰/۰۱

* همبستگی در سطح اطمینان ۰/۰۵

همانطور که مشاهده می‌شود، در سطح اطمینان ۰/۰۱، بین سرب-روی ($r=0/750$)، روی-کادمیم ($r=0/755$)، آرسنیک-کادمیم ($r=0/498$) و نیکل-کروم ($r=0/762$)، روابط همبستگی با اهمیتی دیده می‌شود. در سطح اطمینان ۰/۰۵، بین سرب-کادمیم ($r=0/654$)، کروم-مس ($r=0/673$)، آرسنیک-روی ($r=0/628$)، همبستگی معناداری وجود دارد. در همین سطح اهمیت، بین نیکل-سرب، و نیکل-روی هم همبستگی منفی ولی معناداری دیده می‌شود. از بین خواص فیزیکوشیمیایی خاک، درصد ماده آلی خاک با سه فلز As، Cd، Pb، در سطح اهمیت ۰/۰۱ رابطه معناداری نشان می‌دهند. سه فلز نیکل، کروم و کادمیم نیز با درصد رس نمونه‌های خاک و همچنین مس با ماده آلی خاک، رابطه آماری بالایی را دارا هستند ($p<0/05$). pH با هیچ‌یک از فلزات رابطه آماری نشان نمی‌دهد که علت آن احتمالاً بازه کم تغییرات این پارامتر در نمونه‌های خاک است. در تحلیل داده‌های همبستگی معمولاً چنین استنباط می‌شود که متغیرهایی که همبستگی بالا و معناداری نشان می‌دهند، دارای یک منشأ بوده و یا یک عامل مشابه تغییرپذیری آنها را کنترل می‌کند (Skrbic & Mladenovic, 2010). در این مطالعه همبستگی قوی بین سرب، روی، آرسنیک و

کادمیم با یکدیگر می‌تواند دلیلی بر منشاء مشترک آنها در نمونه‌های خاک اطراف کوره ذوب باشد. مس، نیکل و کروم نیز که با یکدیگر همبستگی قوی و با اهمیتی نشان می‌دهند، احتمالاً دارای منشاء یا خاستگاه مشابهی هستند. عدم وجود همبستگی بین کروم-مس با فلزات گروه اول (سرب، آرسنیک، کادمیم و روی) و همچنین رابطه منفی فلز نیکل با سرب و روی نشان‌دهنده متمایز بودن منشاء این دو گروه از فلزات در نمونه‌های خاک مورد مطالعه است.

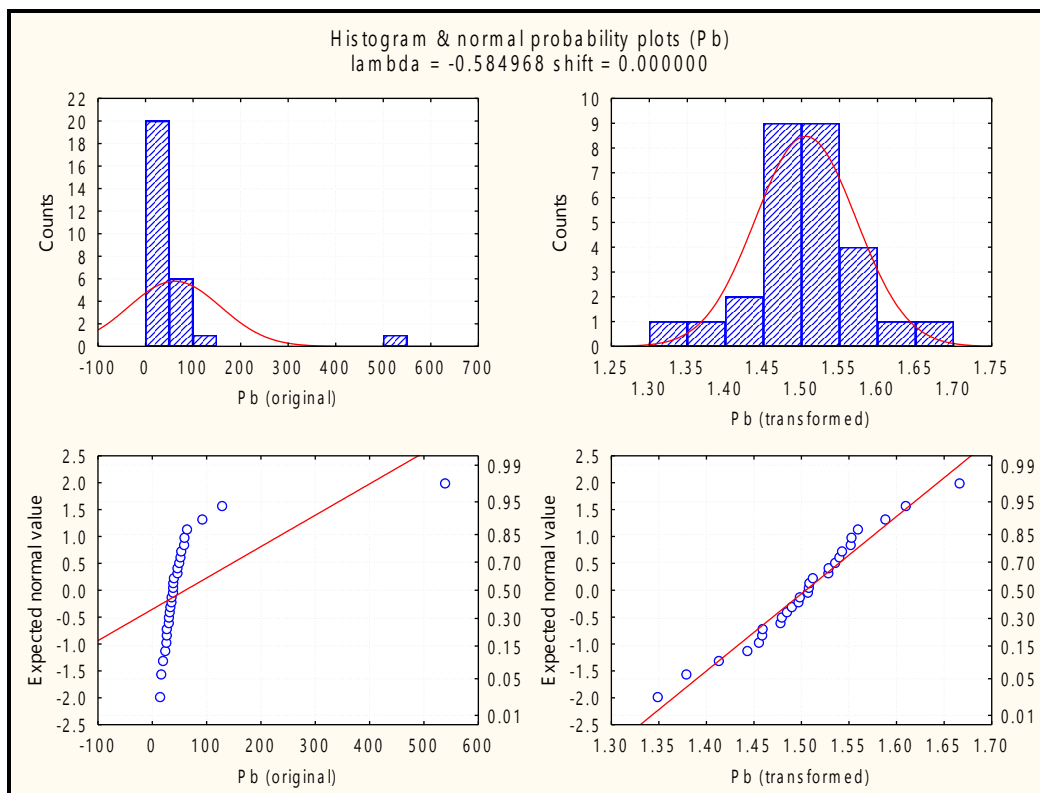
علت همبستگی بالای سه فلز سرب، روی و کادمیم را می‌توان در رفتار ژئوشیمیایی مشابه آنها جستجو کرد (در جدول تناوبی، روی و کادمیم در یک گروه قرار می‌گیرند). در حقیقت بسیاری از کانسنگ‌های روی دارای مقادیر متنابهی سرب و کادمیم نیز هستند (چراکه کادمیم می‌تواند جایگزین روی در کانسنگ‌های فلزی شود). از آنجاکه در کوره ذوب روی زنجان سنگ معدن اولیه حاوی کانسنگ‌های روی (اسمیت‌زونیت) و سرب (گالن) است، بنابراین می‌توان برای این دو فلز منشاء یکسان در نظر گرفت. همبستگی بالا بین این سه فلز در خاک‌های آلوده، به‌وسیله بسیاری نویسندگان دیگر نیز مورد تأکید قرار گرفته است. به‌عنوان مثال اول‌ریخ و همکاران (Ullrich et al., 1999) با مطالعه غلظت فلزات سنگین در اطراف مناطق معدنکاری و کوره‌های ذوب سرب - روی در منطقه Silecia کشور لهستان پی بردند که سه فلز سرب، روی و کادمیم، ضمن نشان‌دادن همبستگی بالا در خاک‌های آلوده، همگی از منابع انسان‌زاد (به‌ویژه کوره‌های ذوب) منشاء گرفته‌اند که باعث آلودگی خاک تا مسافت‌های طولانی شده است. نتایج مشابهی به‌وسیله (Thornton et al., 1980) و (Anju and Banerjw, 2012) به‌دست آمده است. همبستگی بین نیکل، کروم و مس را می‌توان به رفتار مشابه ژئوشیمیایی و یا منشاء یکسان آنها در خاک‌ها نسبت داد. نیکل و کروم از لحاظ ژئوشیمیایی به‌ترتیب دارای افینیت سیدروفیل و لیتوفیل هستند و در بیشتر سنگها (به‌ویژه سنگ‌های آذرین حدواسط تا مافیک) به همراه یکدیگر یافت می‌شوند. بنابراین می‌توان برای آنها یک منشاء طبیعی یا خاک‌زاد در نظر گرفت. ضمن آنکه کانسنگ‌های فراوری شده سرب - روی در کوره ذوب روی زنجان

دارای مقدار بسیار پایین نیکل، کروم و مس هستند (قشلاقی، ۱۳۸۸). بنابراین منشاء این سه فلز را نمی‌توان به فعالیت کوره ذوب نسبت داد. رابطه بین خواص فیزیکوشیمیایی خاک‌ها با فلزات نیز جالب توجه است. همانطور که گفته شد این خواص بر تمرکز، تحرک‌پذیری و به طور کلی بر سرنوشت و انتقال فلزات در خاک اثر می‌گذارند (Kabata-Pendias and Pendias, 2001 ; Alloway, 1995). رابطه آماری قوی بین درصد ماده آلی خاک و فلزاتی چون سرب، روی، آرسنیک و کادمیم حاکی از آن است که این پارامتر نقش مهمی در تمرکز این فلزات به‌ویژه در خاک‌های سطحی ایفا کرده است. کاباتاپندیس و مخرجه (Kabata-Pendias & Mukhrejee, 2007)، نقش ماده آلی خاک (SOM) در جذب فلزاتی چون (سرب و روی) را مهم‌تر از سایر پارامترهای خاک می‌دانند. در حقیقت ماده آلی خاک با فراهم آوردن مکان‌های جذبی مناسب، CEC خاک را بالا برده و بدین ترتیب باعث نگهداشت و تمرکز کاتیون‌های فلزی می‌شود (Alloway, 1995). به‌علت غنی‌بودن افق‌های بالایی خاک از ماده آلی، بیشتر فلزاتی که منشاء انسان‌زاد یا بیرونی دارند عمدتاً در خاک‌های سطحی جذب ماده آلی شده و غلظت آن‌ها در خاک‌های سطحی نسبت به خاک‌های زیرین افزایش می‌یابد (Ullrich et al., 1999 ; Sarret et al., 2004 ; Korte et al., 1976). همبستگی بالا بین درصد رس نمونه‌های خاک با فلزاتی چون کروم، نیکل و مس می‌تواند دلیل دیگری بر منشاء متفاوت و طبیعی آنها در نمونه‌های خاک باشند. نکته دیگری که وجود دارد همبستگی فلز کادمیم با درصد رس نمونه‌ها است ($r=0.391$, $p<0.05$). کادمیم اگر چه در خاک‌های مورد مطالعه احتمالاً دارای منشاء انسان‌زاد است اما همبستگی آن با درصد رس نشان می‌دهد که این فلز به احتمال قوی به صورت جذب سطحی شده و یا به صورت تبادل‌پذیر در خاک وجود دارد (Navrot et al., 1978).

۴-۶-۲- نتایج حاصل از تحلیل مؤلفه اصلی

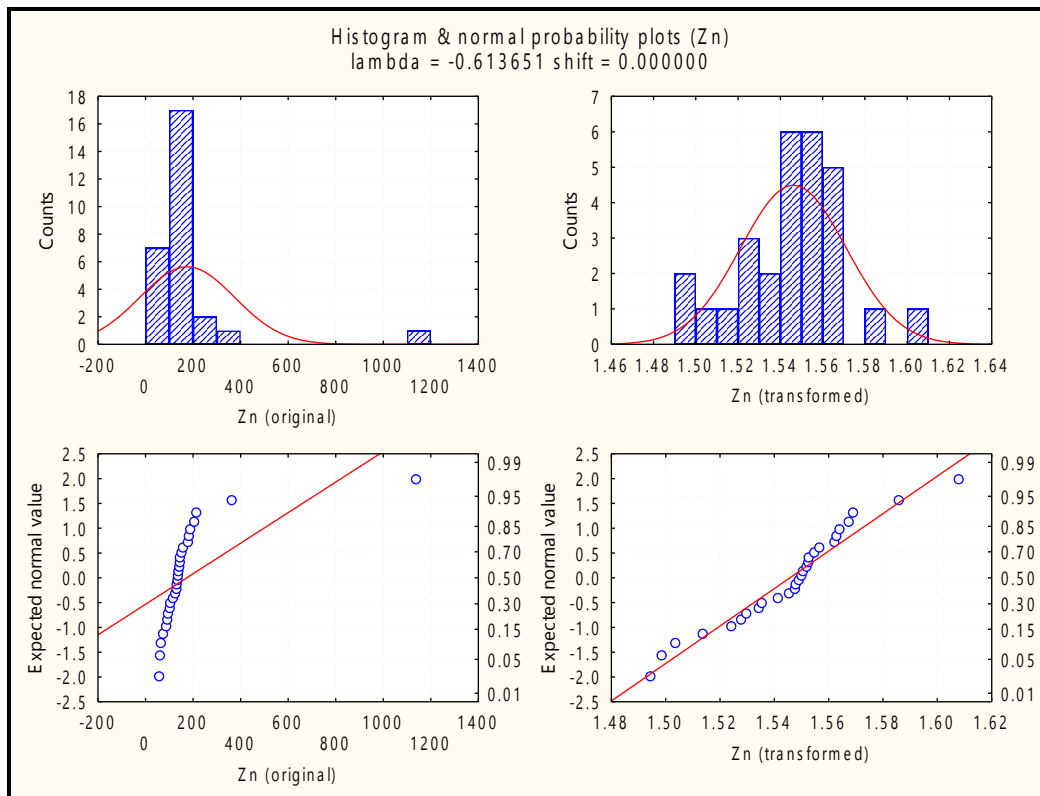
به‌منظور تبیین و تفسیر بهتر روابط بین متغیرهای خاک در نمونه‌های خاک معمولاً از روش تحلیل مؤلفه اصلی به‌عنوان مکمل استفاده می‌شود. در حقیقت اساس روش PCA بر ماتریس همبستگی بین

متغیرها استوار است (Miller and Miller, 2000)، ولی می‌تواند اطلاعات دیگری را در مورد ساختار اولیه داده‌ها و روابط احتمالی بین آنها ارائه دهد. شایان ذکر آنکه قبل از انجام تحلیل مؤلفه اصلی، توزیع کل داده‌ها با استفاده از تبدیل Box-Cox به حالت نرمال نزدیک شده که نتایج آن در شکل‌های (۴-۴۷ الف، ب، ج، د، ه، و، ز) برای فلزات مختلف آورده شده است.

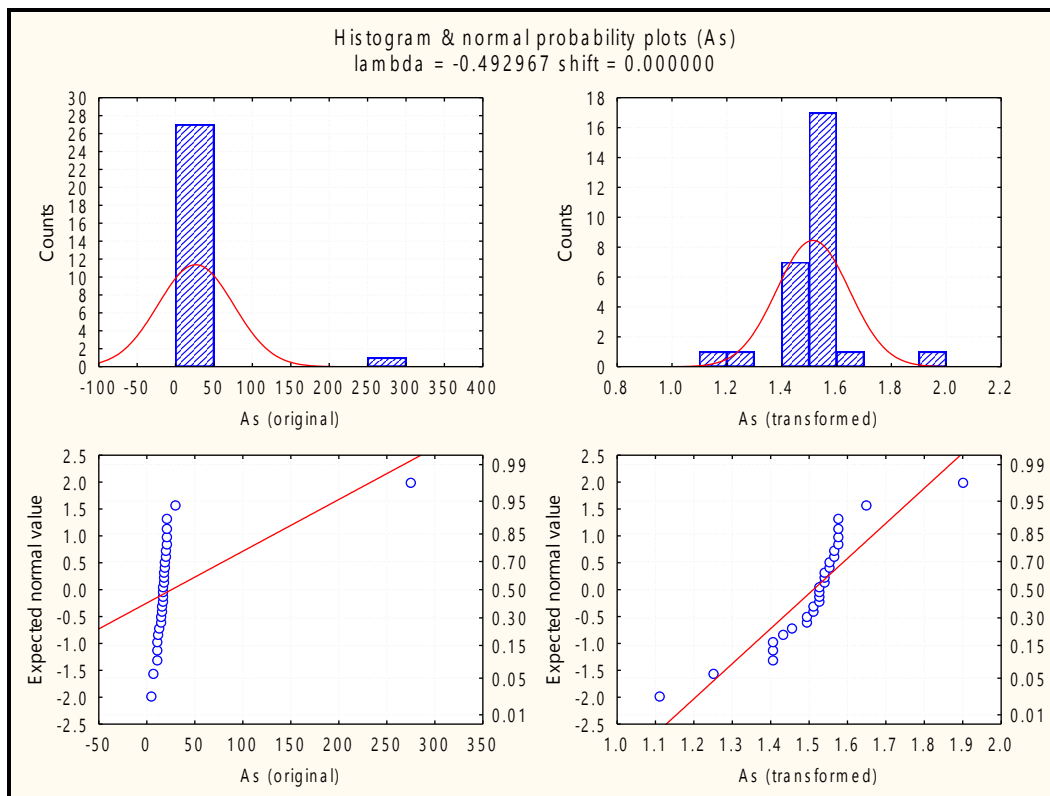


شکل ۴-۴۷ هیستوگرام و نمودار احتمالی توزیع آماری فلزات قبل و بعد از تبدیل Box-Cox برای (الف) سرب

(ادامه شکل ۴-۴۷)

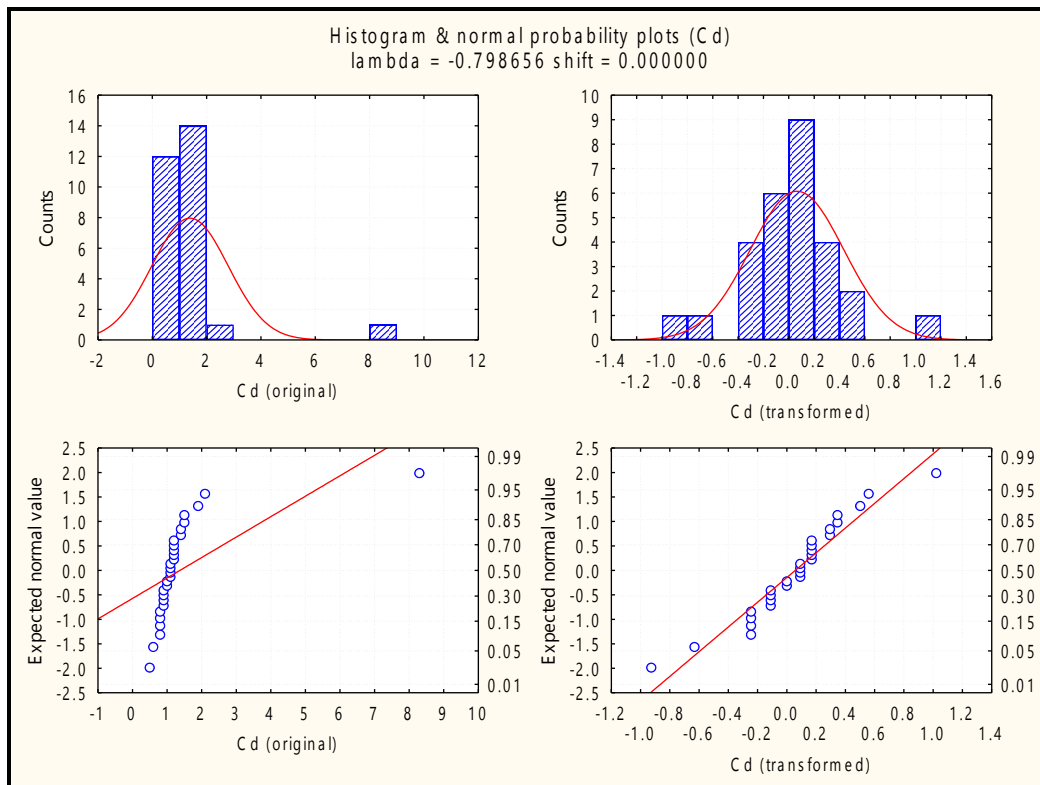


(ب) روی

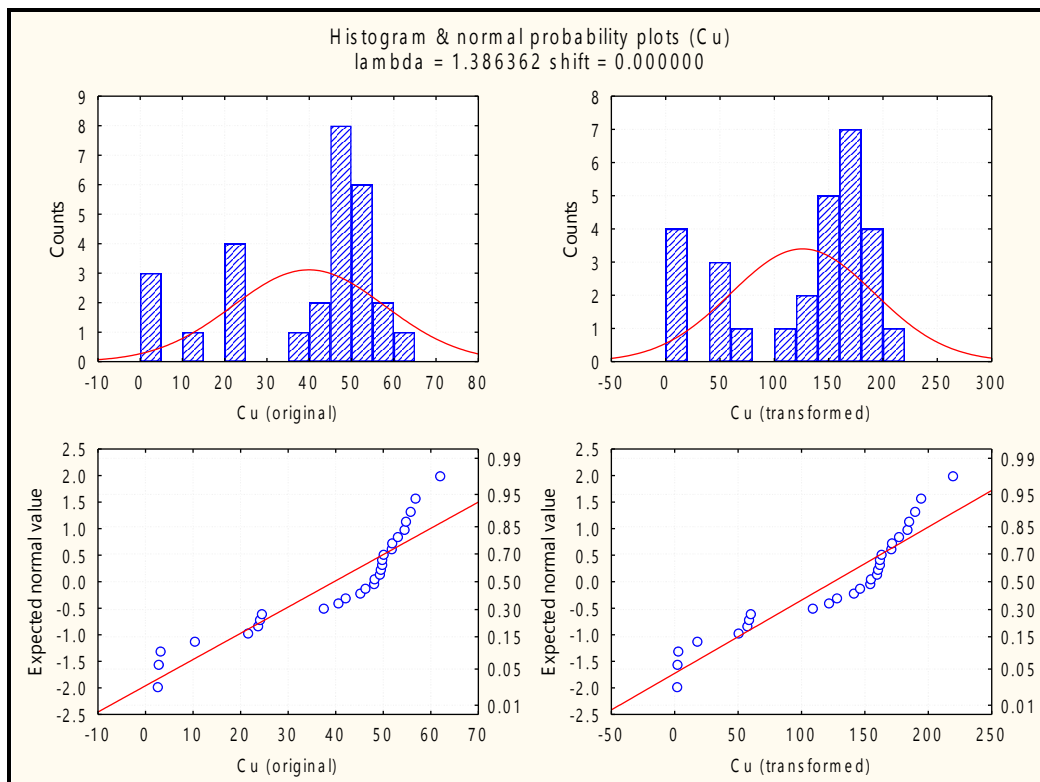


(ج) آرسنیک

(ادامه شکل ۴-۴۷)

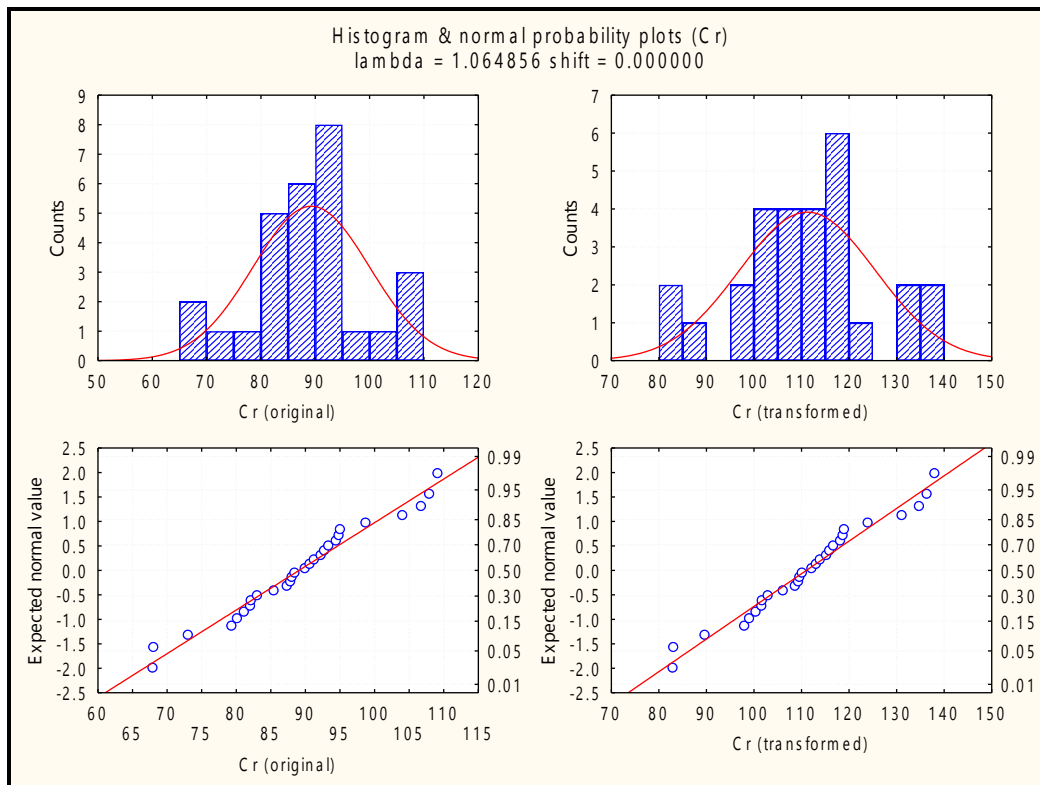


(د) کادمیم

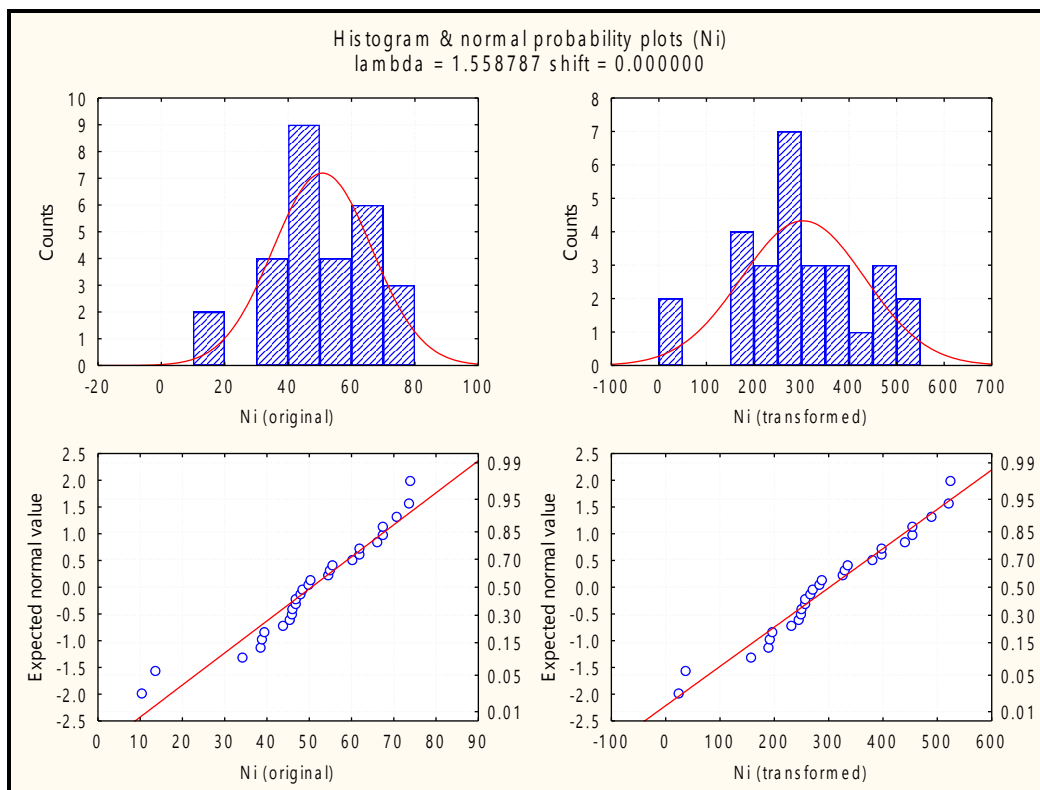


(ه) مس

(ادامه شکل ۴-۴۶)



(و) کروم



(ز) نیکل

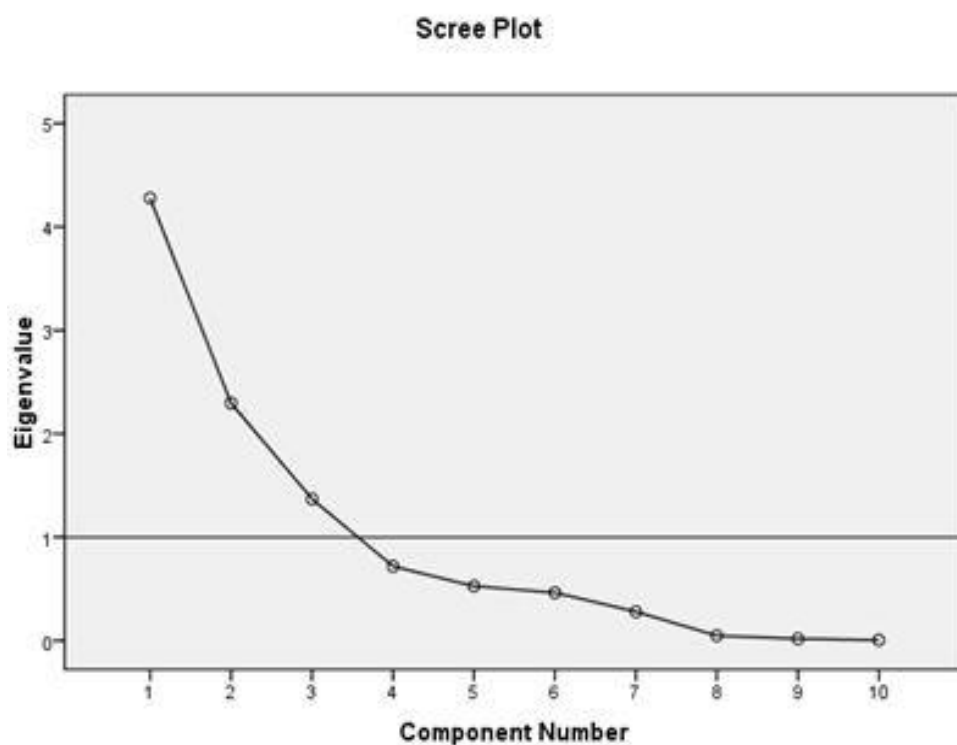
در جدول (۴-۱۲) نتایج حاصل از انجام تحلیل مؤلفه اصلی بر روی نمونه‌های خاک آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، ۸ مؤلفه اصلی از ساختار اولیه داده‌ها استخراج شده است. مؤلفه‌هایی که بیشترین درصد واریانس از واریانس کل را دارا می‌باشند و یا Eigenvalue آنها بیش از یک می‌باشد، به‌عنوان مؤلفه اصلی در نظر گرفته می‌شوند (شکل ۴-۴۸). بعد از چرخش داده‌ها حول محور مختصات به روش Varimax، واریانس بین مؤلفه‌های استخراج شده به حداکثر رسیده و کاملاً نسبت به همدیگر غیرهمبسته (Uncorrelated) می‌شوند.

جدول ۴-۱۲ نتایج روش تحلیل مؤلفه اصلی بر روی متغیرهای خاک

مؤلفه	Initial Eigenvalues			Extraction Sums of Squared Loadings			Rotation Sums of Squared Loadings		
	درصد واریانس	درصد تجمعی	کل	درصد واریانس	درصد تجمعی	کل	درصد واریانس	درصد تجمعی	کل
۱	۴۲/۷۷۹	۴۲/۷۷۹	۴/۲۷۸	۴۲/۷۷۹	۴۲/۷۷۹	۴۲/۷۷۹	۴۰/۰۴۸	۴۰/۰۴۸	۴۰/۰۴۸
۲	۲۲/۹۵۶	۶۵/۷۳۵	۲/۲۹۶	۲۲/۹۵۵	۶۵/۷۳۵	۲۲/۹۵۵	۲۳/۷۶۰	۲۳/۷۶۰	۶۳/۸۰۸
۳	۱۳/۶۹۳	۷۹/۴۲۸	۱/۳۶۹	۱۳/۶۹۳	۷۹/۴۲۸	۱۳/۶۹۳	۱۵/۶۲۰	۱۵/۶۲۰	۷۹/۴۲۸
۴	۰/۷۱۸	۷/۱۸۰			۸۶/۶۰۸				
۵	۰/۵۲۷	۵/۲۷۰			۹۱/۸۷۹				
۶	۰/۴۶۳	۴/۶۳۲			۹۶/۵۱۱				
۷	۰/۲۷۹	۲/۷۸۸			۹۹/۲۹۹				
۸	۰/۰۴۸	۰/۴۷۶			۹۹/۷۷۴				

Extraction Method: Principal Component Analysis.

نهایتاً سه مؤلفه اصلی چرخش یافته ایجاد می‌شود (جدول ۴-۱۲) که موقعیت آنها در حالت سه بعدی بر روی یک شکل (۴-۴۹) نشان داده شده است. این نمودار گروه‌بندی متغیرها و ارتباط آنها را با مؤلفه‌های اصلی به خوبی نشان می‌دهند.

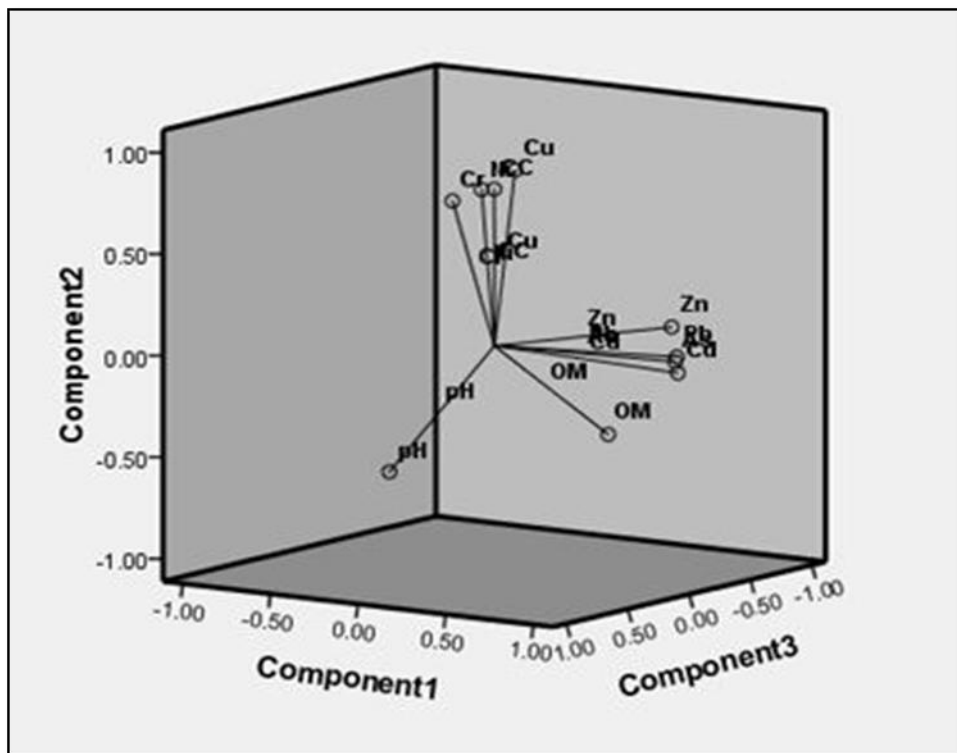


شکل ۴-۴ سه فاکتور (مؤلفه) اصلی استخراج شده از ساختار اولیه داده‌ها با $\text{Eigenvalue} > 1$

جدول ۴-۱۳ سه مؤلفه اصلی استخراج شده بعد از چرخش متغیرها به روش Varimax

	مؤلفه		
	۱	۲	۳
pH	-۰/۲۹	-۰/۵۹	۰/۵۴
OM	۰/۷۴	-۰/۳۴	۰/۱۲
CC	-۰/۰۱	۰/۷۷	-۰/۰۲
As	۰/۹۸	۰/۰۱	-۰/۰۷
Cd	۰/۹۷	-۰/۰۵	-۰/۱۱
Cr	۰/۰۴	۰/۷۸	۰/۴۰
Cu	۰/۱۶	۰/۸۹	۰/۰۶
Pb	۰/۹۹	۰/۰۴	-۰/۰۸
Zn	۰/۹۷	۰/۱۸	-۰/۰۶
Ni	-۰/۱۴	۰/۷۴	-۰/۰۹

Extraction Method: Principal Component Analysis.
 Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization.
 a. Rotation converged in 4 iterations.



شکل ۴-۴ بارگذاری متغیرهای مختلف خاک بر روی نمودار سه بعدی

با توجه به این شکل و همچنین جدول (۴-۱۲)، مشخص است که در مؤلفه اول با بیشترین درصد واریانس از واریانس کل (۴۲٪) فلزاتی چون سرب، روی، آرسنیک، کادمیم و درصد مواد آلی بیشترین بارگذاری (Loading) را نشان می‌دهند. در مؤلفه دوم متغیرهایی چون کروم، نیکل، درصد رس و مس بارگذاری‌های بیش از ۵٪ را دارا هستند. این مؤلفه حدود ۲۳٪ از واریانس کل داده‌ها را به خود اختصاص می‌دهد. مؤلفه سوم هم با ۱۳٪ از واریانس کل تنها شامل متغیر pH است.

در تحلیل مؤلفه اصلی (همچون تحلیل همبستگی) فرض بر آن است که متغیرهایی که در یک مؤلفه یا گروه قرار می‌گیرند دارای منشاء تغییرپذیری یکسان و یا رفتار ژئوشیمیایی مشابه هستند (Romic & Romic, 2002). بنابراین قرارگیری فلزاتی چون سرب، روی، آرسنیک و کادمیم می‌تواند دلیلی بر منشاء یکسان آنها باشد. همانطوری که قبلاً گفته شد این فلزات دارای بیشترین شدت آلودگی در خاک‌های منطقه بوده و همگی آنها دارای توزیع غیرنرمال (شکل‌های ۴-۴۷، الف، ب، ج، د،

ه، و، ز) هستند به طوریکه ضریب تغییرات CV (ضریب تغییرات عبارتست از نسبت انحراف معیار به میانگین مقادیر) برای این فلزات همگی بیشتر از ۵۰٪ است. ضمن اینکه فلزات رابطه همبستگی خوبی را در سطح اهمیت ۰/۰۱ نشان می‌دهند. این شواهد مبین آن است که منشاء این فلزات در خاک‌های منطقه عمدتاً انسان‌زاد بوده و حضور آنها در خاک احتمالاً در ارتباط با فعالیت کوره ذوب روی و گسیل فلزات از آن به صورت ذرات گردوغبار یا پسماندهای جامد شیمیایی است. علاوه بر این تمرکز فلزات مذکور در افق‌های سطحی خاک و رابطه قوی آنها با ماده آلی می‌تواند شاهد دیگری از منشاء انسان‌زاد این فلزات باشد. مشابه چنین نتایجی به وسیله بسیاری از محققین دیگر نیز بدست آمده است (Chen et al., 2008, Sterckman et al., 2004, Li & Thornton., 2001, Ullrich et al., 1999).

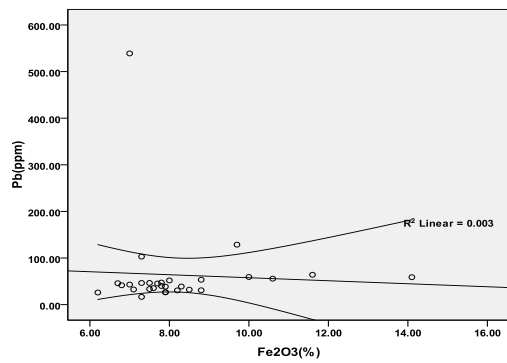
در مؤلفه دوم، قرارگیری فلزاتی چون کروم، نیکل و مس نیز نشان می‌دهد که این فلزات از نظر منشاء یا عامل تغییرپذیری با فلزات مؤلفه اول متفاوت هستند. همچنین این فلزات با درصد رس نمونه‌های خاک همبستگی خوبی نشان می‌دهند و توزیع آماری آنها نیز نزدیک به نرمال است (شکل‌های ۴-۴۷ الف، ب، ج، د، ه، و، ز). همانطور که قبلاً گفته شد این فلزات همچنین شدت آلودگی و درجه غنی‌شدگی پایین‌تری را نسبت به سایر فلزات نشان می‌دهند. بر اساس این شواهد می‌توان نتیجه گرفت که منشاء فلزات یاد شده در نمونه‌های خاک احتمالاً طبیعی یا زمین‌زاد می‌باشد. ضمن آنکه این سه فلز رفتار ژئوشیمیایی نسبتاً یکسانی داشته و همگی دارای افینیت لیتوفیلی هستند و در حین هوازدگی نیز فرآیند تفریق شیمیایی مشابهی را از سر می‌گذرانند (Kabata- Pendias & Pendias, 2001). این نتایج با نتایج بسیاری از پژوهش‌های دیگر که در این زمینه انجام شده است همخوانی دارد. به عنوان مثال کوند بوئو و همکاران (Conde-Boeno et al., 2009) با اندازه‌گیری غلظت فلزات در خاک‌های اطراف کوره ذوب فلز و سدهای باطله معدن جیوه "المعدن" Almaden در جنوب غربی اسپانیا و انجام تحلیل‌های آماری چند متغیره بر روی غلظت‌های اندازه‌گیری شده در خاک، پی بردند که فلزاتی چون Pb, Zn, As, Hg دارای منشاء انسان‌زاد و در ارتباط با فعالیت کوره ذوب و یا سدهای

باطله هستند و در مقابل فلزاتی چون Cu، Ni، Cr دارای منشاء طبیعی و مرتبط با هوازدگی سنگهای منطقه می‌باشند.

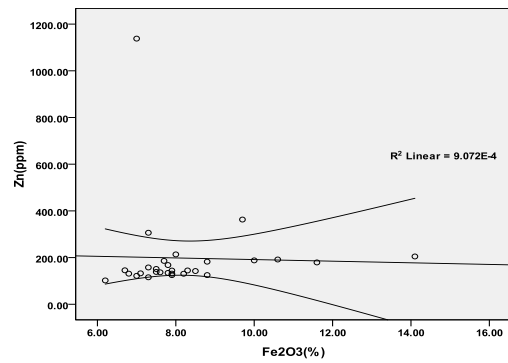
در منطقه مورد مطالعه (منطقه زنجان) وجود سنگهایی از جنس آندزیت و آندزی بازالت که به طور میانگین حاوی غلظت متوسط تا بالایی از Cr و Ni هستند و همچنین رخداد کانه‌زائی مس در سنگهای گرانودیوریتی شمال منطقه می‌تواند منشاء طبیعی یا زمین‌زاد این سه فلز را در خاک‌های منطقه توجیه کند (به عبارت بهتر منشاء این سه فلز یکسان بوده و بوسیله عوامل زمین‌زاد (مانند هوازدگی سنگ بستر) و یا فرآیندهای تشکیل خاک کنترل می‌شوند).

علاوه بر به‌کارگیری روش‌های آماری چند متغیره، برای تحلیل و تمایز هرچه بهتر منشاء فلزات در خاک‌ها از روش‌های دیگری نیز استفاده می‌شود. یکی از این روش‌ها بررسی رابطه بین درصد اکسید آهن در نمونه‌های خاک با غلظت فلزات سنگین در آنها است. در این مورد فرض بر آن است که همبستگی فلزات با اکسید آهن می‌تواند دلیلی بر منشاء لیتوژنیک آنها باشد چرا که اکسید آهن جزء محصولات هوازدگی سنگها بوده و در حین فرآیند تشکیل خاک (Pedogenesis) ایجاد می‌شود (Huisman et al., 1997, Sterckeman et al. 2004).

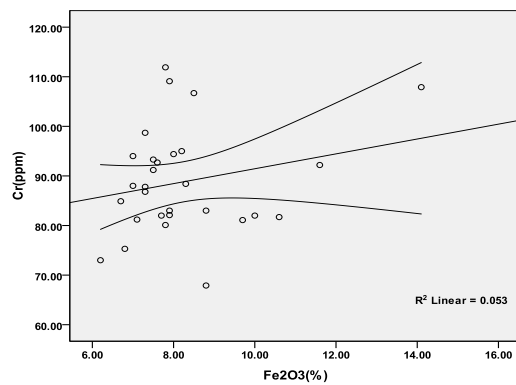
در شکل‌های (۴-۵ الف، ب، ج، د، ه، و، ز) رابطه همبستگی بین این دو پارامتر (درصد Fe_2O_3) و غلظت فلزات در نمونه‌های خاک نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود رابطه همبستگی بین درصد Fe_2O_3 با فلزاتی چون Cu، Ni، Cr در سطح اطمینان ۰/۰۱ نسبتاً قوی است که این می‌تواند دلیلی بر منشاء لیتوژنیک این فلزات در نمونه‌های خاک باشد. در طرف مقابل رابطه بین درصد اکسید آهن با Pb، Zn، Ni و Cd بسیار ضعیف یا کم اهمیت است و این مبین آن است که فلزات یاد شده عمدتاً دارای منشاء بیرونی یا اگزوژنیک (انسان‌زاد) و غیر طبیعی هستند (Tao et al., 2009).



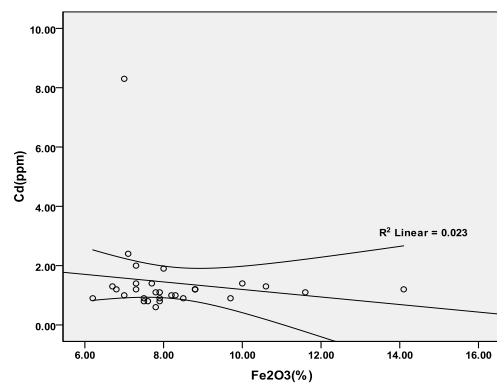
(ب) سرب



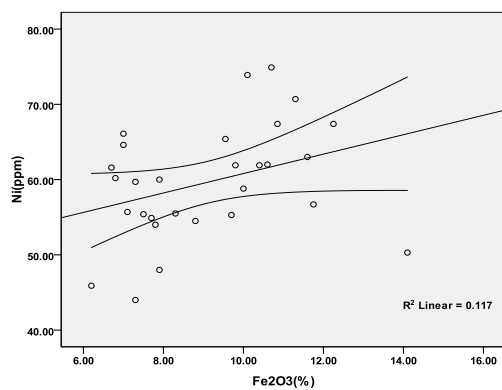
(الف) روی



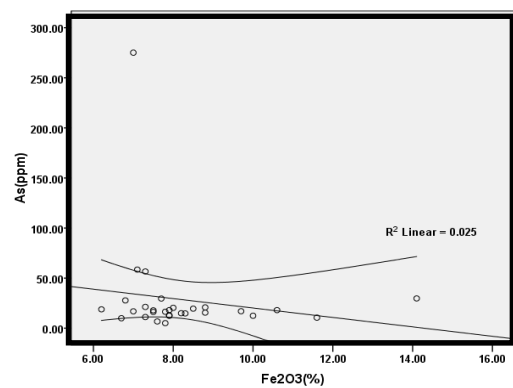
(د) کروم



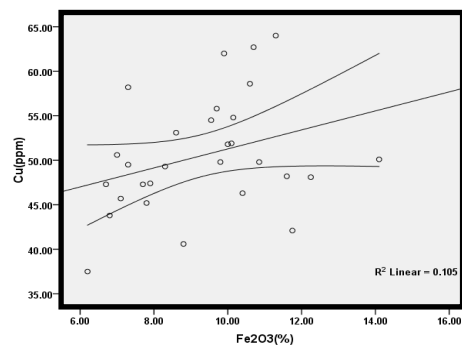
(ج) کادمیم



(و) نیکل



(ه) آرسنیک



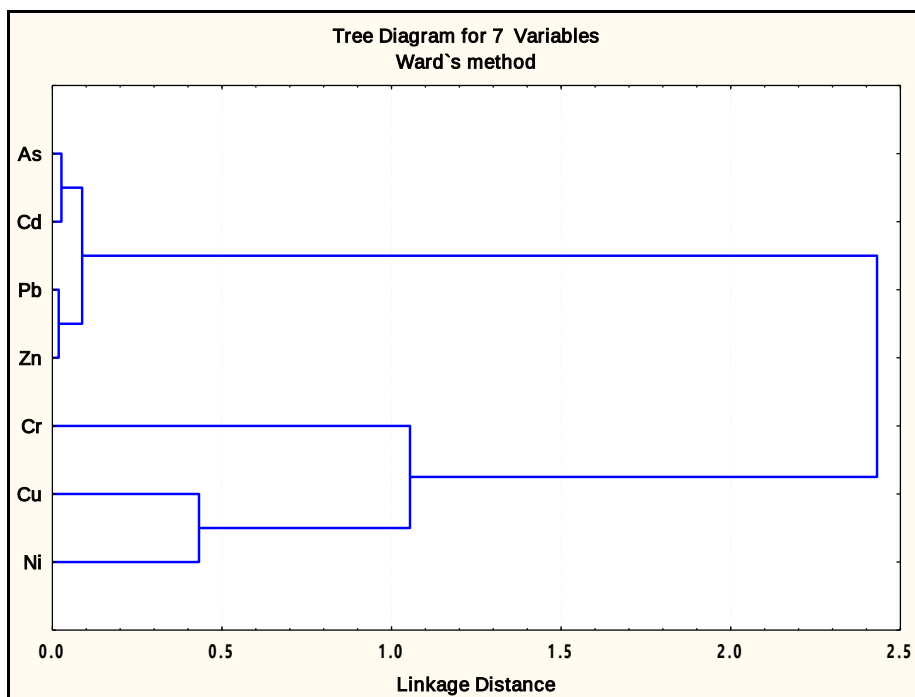
(ز) مس

شکل ۴-۵۰ رابطه فلزات سنگین در نمونه‌های خاک با درصد Fe_2O_3

۴-۶-۳- تحلیل خوشه‌ای داده‌ها

روش تحلیل خوشه‌ای (Cluster Analysis) یکی دیگر از روش‌های آماری چند متغیره است که در آن داده‌ها یا متغیرهای اولیه بر اساس درجه تشابه و یا نزدیکی آنها (Proximity) به یکدیگر گروه‌بندی می‌شوند. در این پژوهش به منظور گروه‌بندی داده‌ها (غلظت فلزات)، از روش خوشه‌بندی سلسله مراتبی (Hierarchical) و با قاعده ارتباطی و (Ward's method) استفاده شد که نمودار شاخه درختی آن در شکل (۴-۵۱) نشان داده شده است. همانطور که مشخص است دو فلز سرب و روی و سپس دو عنصر آرسنیک و کادمیم تشکیل دو خوشه اولیه را داده‌اند که دارای کمترین فاصله یا بیشترین مشابهت آماری است.

دو فلز Cu و Ni نیز با کمترین فاصله خویشاوندی (Linkage Distance) تشکیل یک خوشه اولیه را داده‌اند که فلز کروم با فاصله بیشتری به این خوشه اولیه (نیکل-کروم) پیوند می‌خورد. در نهایت همه این خوشه‌ها تشکیل یک خوشه بزرگ را داده‌اند که نشان‌دهنده حداکثر فاصله خویشاوندی و کمترین درجه تشابه است. بنابراین با توجه به شکل (۴-۵۱)، دو گروه (خوشه) در داده‌های اولیه قابل تشخیص است، یکی خوشه‌ای که شامل چهار فلز سرب، روی، کادمیم و آرسنیک است که دلالت بر منشاء مشترک آنها دارد و دیگر خوشه‌ای که دربرگیرنده مس، نیکل و کروم بوده و نشان‌دهنده منشاء یا خاستگاه یکسان این فلزات در نمونه‌های خاک مورد مطالعه است. بنابراین نتایج حاصل از تحلیل خوشه‌ای داده‌ها نیز ضمن تأیید و تکمیل نتایج حاصل از تحلیل همبستگی داده‌ها و تحلیل مؤلفه اصلی (Romic & Romic, 2002) بر وجود دست کم دو منشاء متفاوت از فلزات در خاک‌های اطراف کوره ذوب روی زنجان تأکید می‌کند.



شکل ۴-۵۱ نمودار خوشه‌ای فلزات مورد مطالعه در خاک‌های اطراف کارخانه

۴-۷- جزء به جزء شدگی و توزیع برخی فلزات در خاک‌های سطحی اطراف کوره

ذوب

همانطور که قبلاً گفته شد خاک مجموعه‌ای از اجزاء و یا مؤلفه‌های مختلف است و بدین علت عناصر یا فلزاتی که در داخل خاک در پیوند با این اجزاء قرار دارند به شکل‌ها یا گونه‌های مختلفی یافت می‌شوند. آنچه مسلم است آنکه تعیین غلظت کل فلزات سنگین (یا عناصر کمیاب) در خاک به تنهایی نمی‌تواند به عنوان یک معیار مناسب جهت تعیین آلودگی خاک در نظر گرفته شود و صرفاً می‌تواند اطلاعاتی کلی در مورد غنی‌شدگی احتمالی ارائه دهد. در حقیقت در محیط خاک تنها بخشی از غلظت کل فلزات ممکن است به صورت قابل جذب یا زیست‌دسترس پذیر وجود داشته باشد و این همان بخشی است که می‌تواند در اثر تغییرات شرایط فیزیکوشیمیایی به سایر محیط‌ها (مانند آب زیرزمینی) انتقال یافته و یا در اختیار موجودات زنده (گیاهان) قرار گیرد (Ma and Rao, 1997).

بنابراین در یک ارزیابی دقیق زیست‌محیطی علاوه بر تعیین غلظت فلزات سنگین در خاک می‌باید محتوای دسترس‌پذیر و یا گونه‌سازی فلزات آلاینده را نیز تعیین کرد تا از این راه اثر آلاینده‌ها بر بخش‌های مختلف محیط و احتمال انتقال یا تحرک آنها در محیط‌های دیگر پیش‌بینی شود (Leschber et al., 1985 ; Kramer & Allen, 1988). از آنجا که منشاء یک عنصر در خاک، بر نحوه رخداد یک شکل ژئوشیمیایی آن عنصر در خاک اثر می‌گذارد (جدول ۴-۱۴)، بنابراین از نتایج آنالیز گونه‌سازی عنصر می‌توان برای تعیین منشاء عناصر در نمونه‌های خاک استفاده کرد. در این مورد فرض بر آن است که فلزاتی که دارای منشاء انسان‌زاد هستند با سه فاز اول، (تحت عنوان فازهای بالقوه دسترس‌پذیر (Potentially Available) و فلزات دارای منشاء زمین‌زاد عمدتاً با فاز باقی‌مانده (تثبیت شده در شبکه کانیها) همراه هستند (Farkas et al., 2007).

جدول ۴-۱۴ تأثیر منشاء عناصر بر گونه‌سازی آنها در خاک (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

زیست‌دسترس‌پذیری	شکل (گونه)	فاز	ارتباط	منشاء
خیلی کم	باقی‌مانده	جامد	کانی‌ها یا متصل به کانی‌ها	زمین‌زاد
کم	متصل به رس‌ها، ماده آلی، اکسیدها و هیدروکسیدها	جامد	رس‌ها، ماده آلی، اکسیدها و هیدروکسیدها	خاک‌زاد
آسان	یون‌های آزاد و اشکال غیریونی	آبگین	یون‌های ساده و پیچیده	
متوسط و آسان	اغلب تبادل‌پذیر و کلیتی شده	جامد	کانی‌ها، ماده آلی، سطح ذرات	انسان‌زاد
آسان	یون‌های آزاد و اشکال غیریونی	آبگین	یون‌های ساده و پیچیده	خاک‌زاد و انسان‌زاد

در این مطالعه گونه‌سازی چهار فلز سرب، روی، کادمیم (منشاء انسان‌زاد) و نیکل (منشاء زمین‌زاد) در نمونه‌های خاک شماره ۱۱، ۱۲، ۱۳ و ۱۴ (با بالاترین غلظت فلزات) به روش چهار مرحله‌ای BCR اندازه‌گیری شده است (شکل ۳-۴).

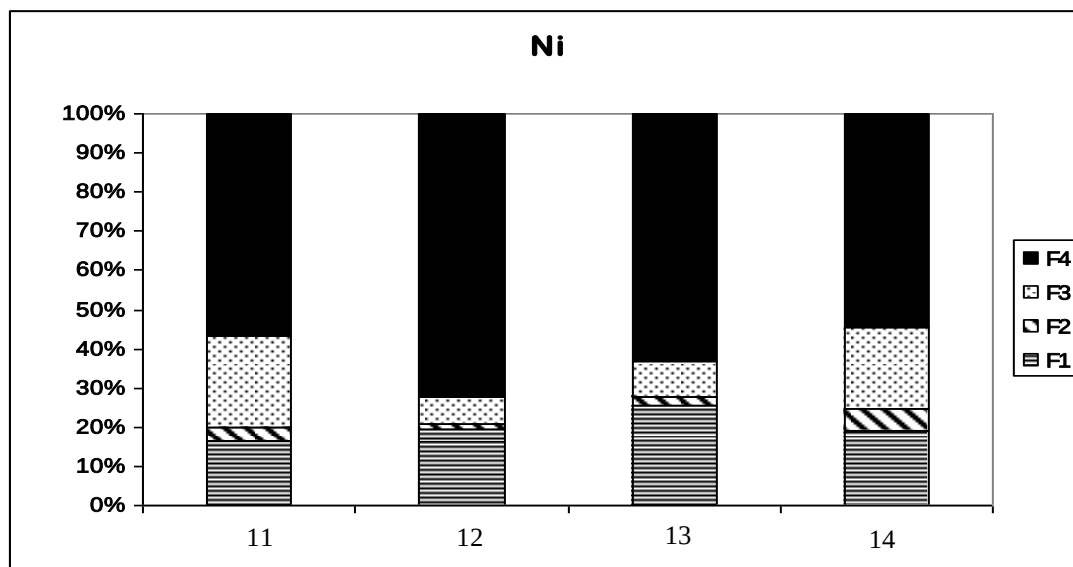
۴-۷-۱- درصد بازیافت عناصر جزئی

درصد بازیافت (Recovery Percent) در واقع مقایسه مجموع غلظت عنصر استخراج شده در مراحل مختلف استخراج ترتیبی با غلظت کل آن است و معمولاً برای بررسی دقت و صحت نتایج حاصل از تجزیه استخراج ترتیبی به کار می رود (Forghani et al., 2009). در مواردی که درصد بازیافت بیش از ۱۰۰ درصد است، نشان می‌دهد که استخراج ترتیبی فلزات کمی‌تر از روش هضم کل فلز است، در حالی که پایین‌تر بودن درصد بازیافت هر فلز از ۱۰۰ درصد، نشان‌دهنده آن است که مقداری از فلزات در طی مراحل استخراج، به‌ویژه در فاصله بین هر دو مرحله استخراج که از آب مقطر برای تمیز کردن خاک باقی‌مانده در لوله سانتریفیوژ استفاده می‌شده، از دست رفته است. محاسبه درصد بازیافت برای نمونه‌های تجزیه شده به روش BCR میانگین آن‌را برای چهار فلز مورد نظر به شرح زیر نشان داد: روی (۱۰۲/۷٪)، نیکل (۹۸/۲٪)، سرب (۹۳/۵٪) و کادمیم (۹۴/۱٪). با در نظر گرفتن ۱۰٪ $\pm$ خطای معمول، می‌توان نتیجه گرفت که مجموع فازهای اول تا چهارم سازگاری خوبی با نتایج هضم کلی داشته و بازیافت‌ها رضایت‌بخش است؛ بنابراین روش استفاده شده قابل اطمینان و تکرارپذیر می‌باشد. در زیر به نتایج بدست آمده از استخراج ترتیبی در مورد هر فلز اشاره می‌شود:

۴-۷-۱-۱- گونه‌سازی فلز نیکل

درصد همراهی نیکل در فازهای مختلف استخراج شده در نمونه‌های مختلف در شکل (۴-۵۲) آورده شده است. میانگین درصد همراهی این عنصر در ۴ فاز استخراج شده به ترتیب زیر می‌باشد:

$$F4 > F1 > F3 > F2$$



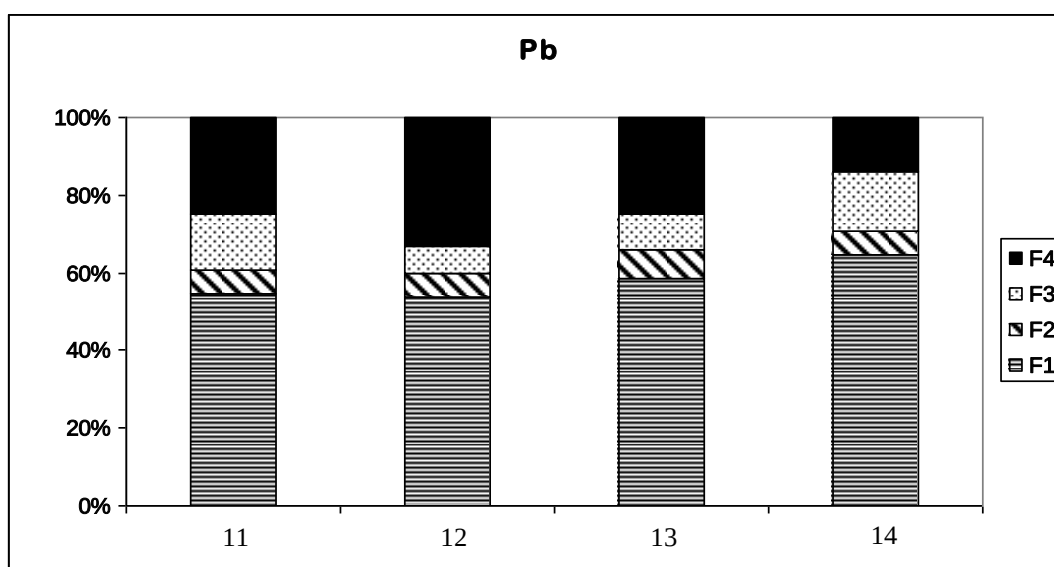
شکل ۴-۵۲ گونه‌سازی شیمیایی فلز نیکل در خاک‌های مورد مطالعه

همانطور که مشاهده می‌شود بیش از ۵۰ درصد غلظت کل نیکل در فاز باقی‌مانده حضور دارد. به عبارت دیگر بخش اعظم نیکل به صورت اولیه در شبکه کانیهای سیلیکاته تشکیل‌دهنده خاک رخ داده است. نیکل از نظر ژئوشیمیایی دارای ماهیت دوگانه لیتوفیلی-سیدروفیلی است، بنابراین تمایل دارد که در سنگها و مواد حاصل از هوازدگی آنها (خاک‌ها و رسوبات) در داخل شبکه بلوری کانیها و یا با اجزاء معدنی خاک (مانند اکسیدها و هیدرواکسیدهای آهن و منگنز) وارد شود (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). ژانگ و همکاران (Zhang et al., 2004) با انجام مطالعات تجربی نشان دادند که نیکل در خاک‌های لومی (Loam) و رسی (Muck) اساساً نامتحرک بوده و بیش از ۷۰ درصد از غلظت کل آن در فاز باقی‌مانده قرار می‌گیرد. غلظت بالای نیکل در فاز باقی‌مانده تا حدی به ماهیت شیمیایی آن نیز بستگی دارد به این معنا که Ni^{2+} در مقایسه با دیگر فلزات دو ظرفیتی رایج، دارای بالاترین انرژی پایداری میدانی (Field Stabilization Energy) بوده و بنابراین دارای پتانسیل بالایی برای غنی‌شدگی در کانیهای رسی می‌باشد (Banerjee, 2003). در نمونه‌های خاک مورد مطالعه نیز همبستگی بالایی بین محتوای رس نمونه‌ها با غلظت کل نیکل مشاهده شد.

از آنجا که فلزاتی که در فاز آخر (باقی‌مانده) قرار می‌گیرند عمدتاً دارای منشاء لیتوژنیک (طبیعی) هستند، بنابراین می‌توان برای فلز نیکل در نمونه‌های خاک مورد مطالعه یک منشاء زمین‌زاد یا طبیعی در نظر گرفت. همیافتی نیکل با فاز باقی‌مانده در نمونه‌های خاک در بسیاری از مطالعات مشابه دیگر نیز مورد اشاره قرار گرفته است. ما و رائو (Ma & Rao, 1997) با نمونه‌برداری از خاک در نواحی کشاورزی، معدنی و صنعتی ایالات متحده و انجام آنالیز استخراج ترتیبی بر روی آنها پی بردند که به رغم بالا بودن غلظت نیکل در خاک‌های نواحی آلوده، بخش اعظم این فلز در نمونه‌های خاک با فاز باقی‌مانده همراه می‌باشد. بورت و همکاران (Burt et al., 2003) نیز نشان دادند که نیکل بیشترین همراهی را با فاز باقی‌مانده در خاک‌های اطراف برخی کوره‌های ذوب فلز در ایالت مونتانا آمریکا نشان می‌دهد. نتیجه مشابهی نیز توسط تسیر و همکاران (Tessier et al., 1980) بدست آمده است.

۴-۷-۱-۲- گونه‌سازی فلز سرب

همانطور که از شکل (۴-۵۳) مشخص است میانگین درصد همراهی سرب در فازهای مختلف استخراج شده به صورت توالی زیر است:



شکل ۴-۵۳ گونه‌سازی شیمیایی فلز سرب در خاک‌های مورد مطالعه

$$F1 > F4 > F3 > F2$$

بنابراین بخش اعظم سرب (بیش از ۶۰ درصد آن) در نمونه‌های خاک در فاز تبادل‌پذیر حضور دارد. سرب در خاک‌های غیرآلوده و در pH های قلیایی تا خنثی با فازهای اکسیدی و کربناتی رخ می‌دهد (Korfali & Davies, 2004). از آنجا که فاز اول در روش BCR شامل فلزات متصل به کربنات‌ها (محلول در اسید) نیز می‌باشد، بنابراین احتمالاً بخشی از غلظت سرب به صورت متصل به فاز کربناته است و این با pH قلیایی نمونه‌های خاک سازگار است. ویژگی‌های زمین‌شیمیایی سرب تا حدی مشابه دو گروه قلیایی خاکی است و بدین علت این فلز توانایی جانشینی عناصری چون پتاسیم، استرانسیم و کلسیم در کانیه‌ها و نیز در جایگاه‌های جذب سطحی خاک دارد (Forghani et al., 2009).

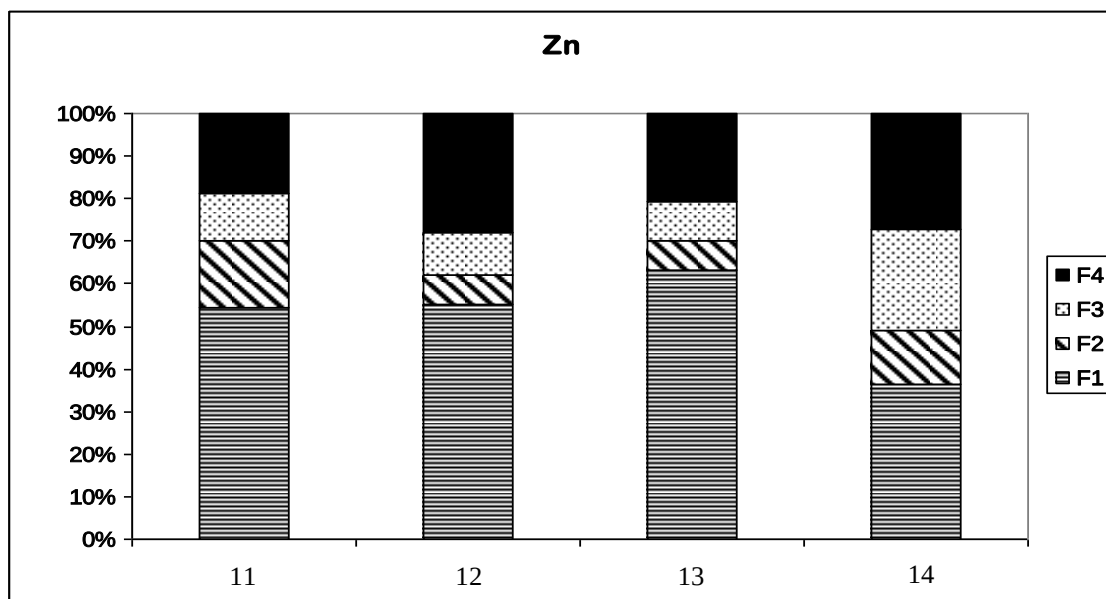
درصد بالای سرب در فاز باقی‌مانده نیز مؤید این مسئله است که احتمالاً بخشی از غلظت سرب دارای منشأ طبیعی است. از طرف دیگر همانطور که از شکل (۴-۵۲) پیدا است در همه نمونه‌های خاک (بویژه نمونه‌های شماره ۱۱ و ۱۴) درصدی از سرب با فاز متصل به ماده آلی یا اکسایش‌پذیر دیده می‌شود و این نشان می‌دهد که ماده آلی خاک بر تحرک‌پذیری سرب و یا غلظت سرب در نمونه‌های خاک تأثیرگذار است. به طور کلی همراهی سرب با فاز آلی با افزایش pH یا قلیایی شدن خاک افزایش می‌یابد.

در هر حال درصد بالای سرب در فاز تبادل‌پذیر نشان می‌دهد که این فلز با تغییر شرایط محیط (مثلاً کاهش pH) به راحتی متحرک شده و زیست‌دسترسی‌پذیری آن بالا می‌رود. رخداد بالای سرب در فاز اول (تبادل‌پذیر) همچنین نشان می‌دهد که این فلز در نمونه‌های خاک عمدتاً دارای منشأ انسان‌زاد و مرتبط با فعالیت کوره ذوب می‌باشد. مشابه چنین نتایجی به وسیله محققین دیگر نیز بدست آمده است. برای مثال یانگ و همکاران (Yang et al., 2004) در خاک‌های مزارع برنج در اطراف یک معدن

سرب-روی در استان گواندنگ (Guandong) چین پی بردند که سرب در نمونه‌های خاک آلوده در وهله اول با فاز باقی مانده و سپس با فاز کربناته و تبادل پذیر همراه است. آنان همچنین نشان دادند که غلظت سرب در گیاه برنج نیز بالا است و آن را به زیست‌دسترس پذیری بالای سرب (به علت همراهی با فازهای کربناته و تبادل پذیر) نسبت دادند. نتایج مشابهی نیز توسط لی و تورنتون (Li & Thornton, 2001) با مطالعه بر روی خاک‌های متأثر از معدنکاری و فعالیت کوره‌های ذوب در دربی شایر (Derbyshire) کشور انگلستان بدست آمده است.

۳-۱-۷-۴- گونه‌سازی فلز روی

درصد همراهی فلز روی با فازهای مختلف استخراج شده در نمونه‌های خاک در شکل (۴-۵۴) نشان داده شده است.



شکل ۴-۵۴ گونه‌سازی شیمیایی فلز روی در خاک‌های مورد مطالعه

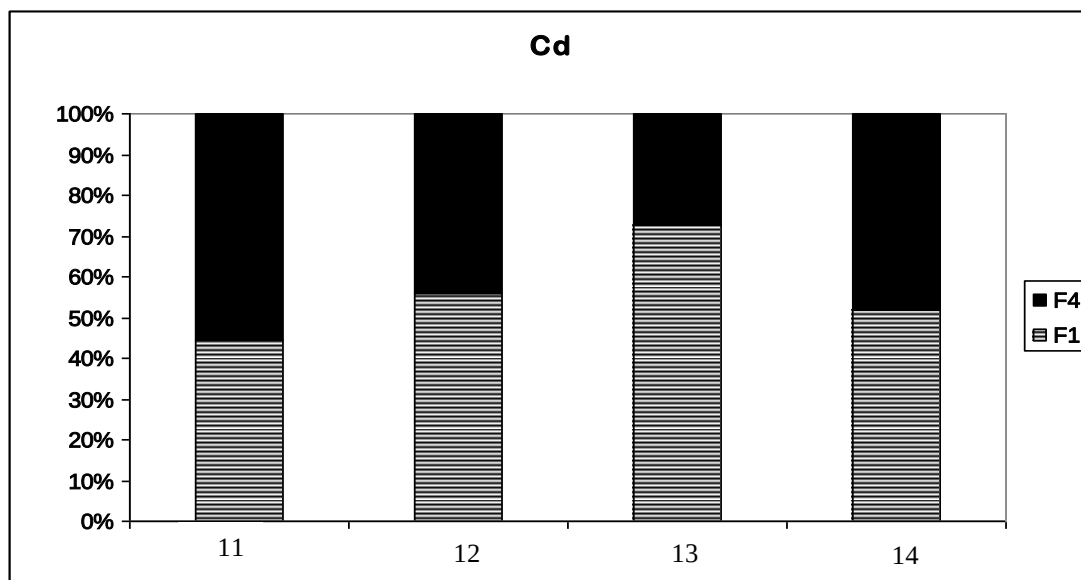
با توجه به این شکل، میانگین درصد همراهی فلز روی در ۴ فاز استخراج شده به صورت زیر است:

$$F1 > F4 > F3 > F2$$

همانطور که مشاهده می‌شود روی نیز مانند سرب در وهله اول با فاز تبادل‌پذیر (متصل به کربنات) و سپس با فاز اکسایش‌پذیر بیشترین همراهی را نشان می‌دهد. با توجه به pH قلیایی نمونه‌های خاک، همراهی روی با فاز کربناته قابل توجه به نظر می‌رسد. فلز روی ممکن است به صورت یک نمک مضاعف مانند $\text{CaCO}_3 \cdot \text{ZnCO}_3$ در داخل خاک کمپلکس شده و بر روی کربنات کلسیم (که یکی از جذب کننده‌های قوی فلزات سنگین است) جذب شود (Banerjee, 2003). یک دلیل دیگر رخداد فلز روی در فاز تبادل‌پذیر، احتمالاً به پایداری بالای اکسیدهای آن و غلظت بالای این فلز در خاک مربوط می‌باشد و این نشان می‌دهد که روی به احتمال زیاد به صورت ذرات گردوغبار یا گازهای حاوی اکسید بر روی خاک‌های سطحی ته‌نشین شده است. درصد بالای روی در فاز تبادل‌پذیر (و یا به طور کلی در فازهای غیر بازماندی) همچنین نشان می‌دهد که این فلز به صورت بالقوه در داخل تحرک‌پذیر (دسترس‌پذیر) است و در صورت تغییر شرایط فیزیکوشیمیایی خاک (مانند تغییر اسیدیته) می‌تواند به صورت بالفعل دسترس‌پذیر شود، (Kabata-Pendias & Mukhreeje, 2007). روی همچنین در خاک‌های قلیایی تا خنثی می‌تواند با ماده آلی خاک تشکیل کمپلکس‌های اروگانومتالیک دهد و در حقیقت جذب شیمیایی آن در این نوع خاک‌ها توسط ماده آلی هم کنترل می‌شود و این مسئله همراهی این فلز با ماده آلی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه را توجیه می‌کند. در مطالعات ما و راثو (Ma & Rao, 1997) نیز که بر روی خاک آلوده شده توسط فعالیت کوره‌های ذوب انجام گردید، بیشترین درصد فلز روی در فاز تبادل‌پذیر (۵۵/۸ تا ۱۹۷/۶٪) گزارش گردید.

۴-۱-۷-۴- گونه‌سازی فلز کادمیم

بر اساس نتایج بدست آمده در چهار نمونه خاک مورد مطالعه، کادمیم تنها با دو فاز اول (تبادل‌پذیر) و فاز چهارم (باقی‌مانده) همراه است که در این میان سهم فاز اول در همراهی با این فلز بیشتر ($F1 > F4$) است (شکل ۴-۵۵).



شکل ۴-۵۵ گونه‌سازی شیمیایی فلز کادمیم در خاک‌های مورد مطالعه

همراهی بالای کادمیم با فاز اول احتمالاً به علت اتصال آن به جزء کربناته خاک است چرا که کادمیم به علت شعاع یونی ($0.97\text{\AA}$) نزدیک به کلسیم ($0.99\text{\AA}$) می‌تواند جایگزین آن در ساختمان کربنات‌ها شده و در نهایت هم‌زمان با کربنات‌ها ته‌نشین (Coprecipitate) شود. هر چه pH خاک بالاتر رود، جانشینی Cd^{2+} به جای Ca^{2+} در کلسیت افزایش می‌یابد و در نتیجه، انتظار می‌رود که CdCO_3^{3+} بیشتری تشکیل شود (Banerjee, 2003). لی و همکاران (Li et al., 2007) حضور کادمیم در فاز تبادل‌پذیر را به جذب سطحی آن توسط فازهای مختلف خاک چون کانی‌های رسی، اکسی‌هیدروکسیدهای آهن و منگنز، و مواد آلی نسبت می‌دهد. تمایل کادمیم به جذب سطحی روی خاک‌ها نیز با افزایش pH افزایش می‌یابد. کادمیم تمایل ویژه‌ای برای ساختار کانیهای رسی دارد که ناشی از شباهت شعاع یونی این عنصر با شعاع یونی پتاسیم موجود در کانیهای رسی است (Singh et al., 2005). احتمالاً همراهی کادمیم با فاز چهارم نیز می‌تواند به این علت باشد (اگر چه غلظت کل کادمیم با محتوای رس نمونه‌ها همبستگی خوبی نشان نمی‌دهد). بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که ویژگی ژئوشیمیایی کادمیم و pH خنثی تا قلیایی خاک‌های مورد مطالعه، دلیل حضور درصد

بالایی از این عنصر در فاز اول است. ضمن آنکه حضور بخش اعظم کادمیم (بیش از ۶۳ درصد غلظت کل آن) در فاز اول (که یک فاز غیرایزماندی به حساب می‌آید) نشان می‌دهد که اولاً این فلز پتانسیل زیست‌دسترس‌پذیری بالایی در نمونه‌های خاک داشته و ثانیاً می‌توان برای آن یک منشاء انسان‌زاد یا غیرطبیعی نیز در نظر گرفت. همراهی Cd با فاز تبادل‌پذیر یا انحلال‌پذیر خاک در بسیاری از مطالعات دیگر نیز مورد اشاره قرار گرفته است. در یک مطالعه، وانگ و همکاران (Vanek et al., 2008) گونه‌سازی شیمیایی فلزات در خاک‌های آبرفتی متأثر از فعالیت‌های ذوب در نزدیکی شهر پراگ (جمهوری چک) را مورد بررسی قرار داده و دریافتند که کادمیم بیشترین درصد همراهی را با فاز تبادل‌پذیر نشان می‌دهد و غلظت بالای آن را در خاک به فعالیت کوره ذوب سرب در منطقه نسبت دادند. در پژوهشی که توسط نوسا و همکاران (Nuša et al., 2001) بر روی گونه‌سازی فلزات در دو گونه خاک غیر آلوده و آلوده در منطقه Mezica (در کشور اسلونی) که منطقه‌ای معدنی محسوب می‌شود، انجام گرفت مشخص شد که در نمونه خاک غیرآلوده گونه‌سازی فلزات سرب، روی و کادمیم به ترتیب در فازهای متصل به اکسیدهای آهن و منیزیم، متصل به ماده آلی و متصل به سیلیکات‌ها (فاز باقی‌مانده) رخ داده است. اما در نمونه خاک آلوده شده به واسطه فعالیت‌های معدنکاری مشخص شد که هر سه فلز بیشتر با فازهای تبادل‌پذیر و انحلال‌پذیر همراه هستند.

فصل پنجم

جمع‌بندی، نتیجه‌گیری و پیشنهاداتها

۵-۱- مقدمه

کارخانه‌های ذوب و استحصال کانسنگ یکی از منابع بالقوه ورود فلزات به داخل محیط‌زیست به حساب می‌آیند. این منابع معمولاً طیف وسیعی از مواد آلاینده از جمله فلزات سنگین را تولید می‌کنند که از راه‌های گوناگون وارد محیط‌های پیرامونی بویژه خاک‌ها می‌شوند. حضور فلزات سنگین در خاک به علت زیست‌تجزیه‌پذیری پایین و ماندگاری بالای آنها بسیار حائز اهمیت است. در استان زنجان به علت تعدد رخداد معادن سرب و روی، کارخانه‌های ذوب فلز متعددی نیز مشغول به فعالیت هستند. یکی از این کارخانه‌ها، کارخانه ذوب روی زنجان (وابسته به شرکت ملی ذوب روی ایران) است. در سالیان اخیر، فعالیت این کارخانه، باعث آلودگی محیط اطراف خود شده است به‌طوری‌که حد و مرز آلودگی ناشی از آن حتی تا شهر زنجان نیز گسترش یافته است. عملیات پرعیارسازی و تغلیظ کنستانت‌تره سرب و روی در بخش‌های مختلف این کارخانه باعث تولید انواع پسماندهای جامد (مانند پسماندهای مرحله فیلتراسیون و لیچینگ موسوم به کیک‌های Cd دار) گردیده است که معمولاً در دامپ‌های باطله روباز و یا بدون مدیریت مناسب در اطراف کارخانه رها شده‌اند. این مسئله باعث شده است که این پسماندها به راحتی در معرض فرسایش بادی و آبی قرار گیرند و ضمن آنکه فعالیت کوره ذوب فلز نیز با تولید گردوغبار و یا گازهایی همراه است که می‌توانند بوسیله جریان باد تا مسافت‌ها حمل شوند هدف از این مطالعه به طور کلی بررسی اثرات فعالیت این کارخانه بر روی آلودگی فلزی خاک‌های اطراف آن می‌باشد.

در این فصل به جمع‌بندی نتایج حاصل این مطالعه، نتیجه‌گیری و طرح پیشنهادهایی در راستای کاهش میزان آلودگی و همچنین مطالعات آتی در منطقه، پرداخته می‌شود.

۵-۲- جمع‌بندی مطالعات انجام شده

جهت بررسی شدت آلودگی فلزی در خاک‌های اطراف کارخانه ذوب روی زنجان، ابتدا اطلاعات پایه پیرامون آلاینده‌های ناشی از کارخانجات ذوب، ژئوشیمی عناصر سنگین در خاک و نقش عوامل زمین‌شناسی مؤثر در آلودگی محیط، گردآوری و سپس به نمونه‌برداری هدفمند (به روش مقطع عرضی و از ۶ جهت) به صورت سطحی (۰-۱۰ سانتی‌متری) و عمقی (۱۰-۳۰ و ۳۰-۶۰ سانتی‌متری) پرداخته شد. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، برخی از مهم‌ترین خواص فیزیکوشیمیایی خاک (مانند درصد ماده آلی، درصد رس و pH) به کمک روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شده و تعیین غلظت کل فلزات سنگین در آنها توسط دستگاه ICP-OES تعیین گردید. همچنین روند گونه‌سازی و رفتار ژئوشیمیایی فلزات در برخی نمونه‌های خاک با استفاده از روش آنالیز استخراج ترتیبی چهار مرحله‌ای (BCR)، تعیین گردید. در ادامه ضمن بررسی روند تغییرات غلظت فلزات در خاک‌های اطراف کارخانه، شدت آلودگی فلزی در آنها با استفاده از اندیس‌های ژئوشیمیایی مختلف تعیین گردید. در نهایت با استفاده از روش‌های آماری چند متغیره و همچنین نتایج حاصل از آنالیز استخراج ترتیبی، منشاء احتمالی فلزات مورد مطالعه تعیین شده و گونه‌سازی آنها در برخی نمونه‌های خاک مورد ارزیابی قرار گرفت.

۵-۳- نتیجه‌گیری

نتایج کلی حاصل از مراحل مختلف این پژوهش در ادامه به اختصار آورده می‌شود:

نتایج حاصل از اندازه‌گیری خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک نشان داد که خاک‌های اطراف کارخانه تفاوت چندانی از نظر بافت، pH و میزان ماده آلی ندارند. pH در این نمونه‌ها محدوده‌ای بین ۶/۷۲ تا ۸/۱۸ دارد که pH اسیدی بیشتر در نقاط نزدیک به کارخانه مشاهده می‌شود. علت این کاهش در میزان pH، گازها و غبارات اسیدی خارج شده از بخش‌های مختلف کارخانه و همچنین دودکش می‌باشد. در تمام نمونه‌ها، درصد ماده آلی تغییرات یکنواختی در محدوده ۰/۸۹ تا ۰/۳۹

درصد را دارا است. بافت خاک برای بیشتر نمونه‌ها و در تمام جهات کارخانه لومی و برای برخی لومی رسی تعیین گردید.

بررسی غلظت کل فلزات سنگین نشان داد که سرب، روی، کادمیم و آرسنیک در نزدیک‌ترین نقاط به کارخانه و همچنین در جهت رو به باد (شمال‌غربی) بالاترین غلظت را دارا هستند. گردوغبارهای خروجی از دودکش همچنین با محتوی بالایی از فلزاتی چون سرب، روی، کادمیم و آرسنیک موجب آلودگی بیش از حد خاک‌های بخش شمال‌غربی کارخانه شده‌اند. در سمت جنوب‌شرق کارخانه، انباشت غیر اصولی باطله‌ها و خوراک کارخانه که عمدتاً حاوی مقادیر بالایی از فلزات سنگین است، موجب افزایش غلظت آلاینده‌ها تا فواصلی از کارخانه شده است. از آنجائیکه در گذشته، باطله‌های حاصل از مراحل مختلف ذوب در قسمت شمالی کارخانه انباشت می‌شده است و همچنین با توجه به جهت باد غالب در منطقه (از سمت شرق به غرب و در اولویت دوم جنوب‌شرق به شمال‌غرب) غلظت بالای عناصر سنگین در نمونه برداشت شده از این جهت (شمال کارخانه) نیز قابل توجیه به نظر می‌رسد. نمونه‌های جمع‌آوری شده از بخش جنوبی کارخانه نیز غلظت‌هایی در حد یا کمتر از میانگین خاک‌های جهانی نشان می‌دهند. تنها فلز کروم در نقطه دورتر غلظت کمی بالاتر را دارا است.

بررسی توزیع فلزات در نمونه‌های عمقی نیز نشان داد که در چند پروفیل، با افزایش عمق، به غلظت فلزات کادمیم و آرسنیک، کمی افزوده می‌شود که دلیل آن تحرک‌پذیری بالای این عناصر با کاهش نسبی pH خاک است. در سایر پروفیل‌های عمقی، با افزایش عمق، از غلظت بیشتر فلزات کاسته می‌شود.

محاسبه اندیس‌های مختلف ژئوشیمیایی از قبیل ضریب زمین‌انباشت، ضریب غنی‌شدگی، ضریب آلودگی و درجه آلودگی نیز در ارزیابی میزان غلظت عناصر سنگین نیز مؤید آلودگی نمونه‌های خاک به برخی فلزات است. مقادیر ضریب زمین‌انباشت در نمونه‌های جنوب‌شرق کارخانه نشان داد که

آرسنیک و کادمیم به ترتیب موجب آلودگی متوسط و شدید در این قسمت شده‌اند. سرب و روی در رده آلودگی متوسط (رده ۱) قرار دارند. در سمت شمال غرب کارخانه کادمیم و سرب در محدوده آلودگی شدید تا خیلی شدید، آرسنیک در محدوده آلودگی شدید قرار می‌گیرد. در سایر جهت‌های نمونه‌برداری ضریب زمین‌انباشت مقدار پائینی را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از ضریب غنی‌شدگی نسبت به پوسته زمین نیز نشان داد که در جنوب شرق کارخانه و نزدیک‌ترین نقاط به کومه‌های باطله، آرسنیک و کادمیم غنی‌شدگی شدید دارند. سرب و روی نیز در این جهت غنی‌شدگی متوسط و نسبتاً شدید نشان می‌دهند ولی غنی‌شدگی سایر عناصر بسیار اندک است. در جهت شمال غرب مقادیر ضریب غنی‌شدگی برای آرسنیک و کادمیم حاکی از غنی‌شدگی بی‌نهایت این دو عنصر در این جهت می‌باشد. سرب و روی نیز در برخی نقاط غنی‌شدگی خیلی شدید نشان می‌دهند. نتایج حاصل از ضریب غنی‌شدگی نسبت به نمونه شاهد نشان می‌دهد که خاک‌های جهت جنوب شرق کارخانه در برخی نقاط، نسبت به نمونه شاهد، از نظر سرب، روی، آرسنیک و کادمیم غنی‌شدگی نسبتاً شدید تا متوسط دارند ولی نسبت به کروم، نیکل و مس غنی‌شدگی اندک و در برخی نقاط بدون غنی‌شدگی هستند. در نمونه‌های برداشت شده از جهت شمال غرب کارخانه، نقطه شماره ۱۲ نسبت به فلزات سرب، روی، کادمیم و آرسنیک غنی‌شدگی خیلی شدید تا بی‌نهایت شدید نشان می‌دهد. در سایر نقاط، از مقادیر غنی‌شدگی کاسته شده و این فلزات غنی‌شدگی متوسط تا حتی اندک دارند. در مورد فلزات مس، نیکل و کادمیم نیز مقادیر غنی‌شدگی در رده غنی‌شدگی اندک قرار می‌گیرند.

ضریب آلودگی برای اکثر نقاط نشان‌دهنده آلودگی متوسط تا قابل توجه برای عنصر آرسنیک می‌باشد. کادمیم در نمونه‌های جنوب شرق کارخانه، درجه آلودگی قابل توجه و در نقطه نزدیک‌تر به کومه‌های باطله، درجه آلودگی بسیار زیاد دارد. سرب و روی آلودگی متوسط و فلزات نیکل، مس و کروم نیز در تمام نمونه‌ها، آلودگی اندک ایجاد نموده‌اند. در جهت شمال غرب بالاترین مقدار ضریب آلودگی برای سرب و روی متعلق به نقطه شماره ۱۲ می‌باشد. ضریب آلودگی محاسبه شده برای سایر جهات و

برای عناصر آرسنیک، سرب و روی حاکی از آلودگی متوسط این نقاط است. اما برای فلز کادمیم ضریب آلودگی بیانگر آلودگی قابل توجه این نقاط است. در مورد عناصر مس، کروم و نیکل نیز این جهات آلودگی اندک نشان می‌دهند.

تحلیل‌های آماری چند متغیره انجام شده بر روی داده‌های غلظت و مقادیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک نیز نتایج قابل انتظاری را به نمایش گذاشتند. نتایج حاصل از تحلیل همبستگی، گویای ارتباط بالا میان فلزات سرب-روی، روی-کادمیم، آرسنیک-کادمیم و نیکل-کروم-مس می‌باشند که دلیلی بر منشاء مشترک و رفتار ژئوشیمیایی مشابه آنها است. همچنین میان پارامتر ماده آلی با آرسنیک، کادمیم و سرب نیز همبستگی معناداری دیده می‌شود که دلیلی بر نقش مهم این پارامتر در جذب فلزات در خاک‌های سطحی است. pH با هیچ‌یک از فلزات رابطه آماری نشان نمی‌دهد که علت آن احتمالاً بازه کم تغییرات آن در نمونه‌های خاک است. درصد رس نیز با فلزات نیکل و کروم همبستگی معناداری نشان دادند که حاکی از منشاء مشترک (زمین‌زاد) آنهاست.

نتایج حاصل از تحلیل مؤلفه اصلی (PCA)، سه فاکتور (مؤلفه) اصلی استخراج شده را به ترتیب زیر مشخص کرد: مؤلفه اول: سرب، روی، آرسنیک، کادمیم و ماده آلی با ۴۲٪ سهم از واریانس کل. این مقدار بالای بارگذاری در یک مؤلفه نشان‌دهنده منشاء یکسان و احتمالاً انسان‌زاد (در ارتباط با فعالیت کوره ذوب) این فلزات است.

مؤلفه دوم: کروم، نیکل، مس و درصد رس با سهم ۲۳٪ از واریانس کل. این امر نشان می‌دهد که منشاء این سه فلز احتمالاً یکسان و ناشی از فرایندهای زمین‌زاد (هوازدهی سنگ بستر) است. در مورد فلز مس غلظت بالای این آن در نقاط دورتر از کارخانه نشان می‌دهد که حضور این فلز در خاک دست کم به فعالیت کوره ذوب روی ارتباطی ندارد. وجود سنگهایی از جنس گرانودیوریت که حاوی کانه‌زایی مس هستند می‌تواند دلیلی برای منشاء زمین‌زاد این فلز باشد. فلز کروم نیز کم و بیش

همین روند تغییرات را در نمونه‌های خاک نشان می‌دهد که دلیلی بر منشاء طبیعی آن در خاک‌های مورد مطالعه است. همبستگی معنادار میان درصد Fe_2O_3 با فلزاتی مؤلفه دوم نیز (مس، نیکل و کروم) دلیل دیگری برای منشاء لیتوژنیک آنها است. نتایج حاصل از تحلیل خوشه‌ای سلسله مراتبی نیز مشخص ساخت که سه فلز مس، نیکل و کروم در یک گروه قرار می‌گیرند. این امر نشان‌دهنده شباهت این فلزات با یکدیگر و منشاء مشترک آنهاست. از طرف دیگر فلزات سرب، روی، کادمیم و آرسنیک نیز با حداکثر شباهت، تشکیل یک خوشه دیگر داده‌اند که البته با خوشه اولی (خوشه نیکل، مس و کروم) کمترین ارتباط آماری را نشان می‌دهد و این نشان‌دهنده متفاوت بودن منشاء این دو گروه از عناصر در نمونه‌های خاک است.

نتایج حاصل از آنالیز استخراج ترتیبی نشان داد که بخش اعظم فلزات سرب، روی و کادمیم در فازهای ابتدایی (تبادل‌پذیر و کربناته) تجمع یافته‌اند که این نشان‌دهنده منشاء انسان‌زاد فلزات یاد شده و در عین حال زیست‌دسترس‌پذیری بالقوه آنها است. اما فلز نیکل بیشترین همیافتی را با فاز بازماندی (متصل به اجزای اصلی خاک) نشان می‌دهد که مبین منشاء زمین‌زاد این فلز در خاک‌های اطراف کوره ذوب روی می‌باشد.

۵-۴- پیشنهادها

- رعایت قوانین و مقررات زیست‌محیطی و پایش مستمر میزان انتشار آلاینده‌ها توسط کارخانه.
- سرپوشیده نمودن محل انباشت باطله‌ها و خوراک کارخانه به منظور جلوگیری از پراکنش آنها توسط باد و ریزش‌های جوی.
- استفاده از فیلترها و تجهیزات استاندارد رفع آلودگی به منظور جذب و تثبیت گازها و گردوغبارهای خروجی از نقاط مختلف کارخانه به‌ویژه دودکش.

- بهبود روش‌های استخراج سرب و روی از خوراک کارخانه به منظور حذف درصد بالاتر این عناصر و کاهش درصد آن در پسماندها.

در ادامه، پیشنهاداتی مبنی بر تکمیل مطالعات در منطقه مورد مطالعه ارائه می‌گردد:

- انجام مطالعات زمین پزشکی به منظور بررسی تأثیر آلودگی خاک بر سلامت افراد محلی (شهرستان زنجان و روستاهای اطراف کارخانه).

- بررسی اثر فعالیت کارخانه و پساب خروجی از آن بر کیفیت آبهای زیرزمینی منطقه.

- ارزیابی غلظت عناصر آلاینده و میزان زیست‌دسترس‌پذیری آنها در گیاهان (محصولات باغی و کشاورزی) در زمین‌های مجاور کارخانه.

فهرست منابع و مآخذ

منابع فارسی

- آسیابانها، ع، (۱۳۸۶). "راهنمای ترسیم و تفسیر نمودارهای پترولوژی و ژئوشیمی". دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، ص ۳۰۳.
- اشتوکلین، ج. افتخارنژاد، ج. حاجیان، ج. حقی پور، ع. هوشنگ زاده، ع. هیرایاما، ک. زاهدی، م. صمیمی، م. علوی، م. نبوی، م.ح. (۱۳۴۷). "شرح نقشه زمین شناسی ۱:۲۵۰۰۰ زنگان".
- تحلیل وضعیت منابع طبیعی و محیط زیست استان زنجان، (۱۳۸۹)، "طرح آمایش سرزمین استان زنجان". جلد اول، ص ۶۸۹.
- حسنی پاک، ع. شرف الدین، م.، (۱۳۸۰)، "تحلیل داده‌های اکتشافی" انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۸۰، فصل هفتم.
- قشلاقی، ا. (۱۳۸۸). "ارزیابی اثرات زیست محیطی معدن کاری، فراوری و استحصال کانسنگ در منطقه معدنی انگوران، استان زنجان، شمال باختری ایران". رساله دکتری، دانشگاه شیراز، ص ۲۸۵.
- گلچین، ا. اسماعیلی، م. تکاسی، م. (۱۳۸۴). "منابع آلاینده خاک‌ها و محصولات زراعی و باغی استان زنجان به فلزات سنگین". انتشارات سازمان مدیریت و برنامه ریزی استان زنجان". ص ۱۱۹.
- محمدیان، م. نوری، ج. افشاری، ن. نصیری، ج. نورانی، م. (۱۳۸۷). "بررسی غلظت فلزات سنگین در چاه‌های آب مجاور کارخانه سرب و روی زنجان". مجله سلامت و محیط، دوره اول، شماره اول، ص ۵۱ تا ۵۶.
- هودجی، م. امینی، ح. و صدر ارحامی آ. ۱۳۸۸. "ارزیابی تجمع برخی فلزات سنگین در خاک و محصولات کشاورزی در اطراف یک ناحیه صنعتی". مجموعه مقالات یازدهمین کنگره علوم خاک ایران، مدیریت خاک و امنیت غذایی، گرگان.

- Abbasi, M., Mohammadi, H., Peyda, M. (2000). "Heavy Metal Contamination of Surface-Water and Groundwater of Vicinity Region of Zanjan Zinc and Lead Smelting Plant," Research Report, Zanjan Department of the Environment.
- Abraham, G. M. S., Parker, J. (2008). "Assessment of Heavy Metal Enrichment Factors and the Degree of Contamination in Marine Sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand." **Environment Monitoring and Assessment.**, Vol. 136, pp. 227-238.
- Acosta, J. A., Faz, A., Martinez, M. (2009). "Identification of heavy metal sources by multivariable analysis in a typical Mediterranean city (SE Spain)." **Environment Monitoring and Assessment.**, Vol. 169, pp. 519.
- 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 cityPort". **Chemosphere.**, Vol. 6, pp. 800-809.
- Adamo, P., Dudka, S., Wilson, M. J., McHardy, J. (2002). "Distribution of Trace Elements in Soils from the Sudbury Smelting Area (Ontario, Canada)." **Water, Air, and Soil Pollution.**, Vol. 137, pp. 95-116.
- Adriano, D. C. (1986). **"Trace Metals in the Terrestrial Environment"**. Springer-Verlag, New York, pp. 533.
- Adriano, D. C. (2001). **"Trace Elements in Terrestrial Environments: Biochemistry, Bioavailability and Risks of Metals."** (2nd ed.). Springer-Verlag, New York, pp. 867.
- Ahdy, H., Khaled, A. (2009). "Heavy Metals Contamination in Sediments of the Western Part of Egyptian Mediterranean Sea." **Basic and Applied Sciences.**, Vol. 3, pp. 3330-3336.
- Ainsworth, C. C., Girvin, D. C., Zachara, J. M., Smith, S. (1989). "Chromate adsorption on goethite: effects of aluminum substitution." **Soil Science Society of American Journal.**, vol. 53, pp. 411-418.
- Alloway, B. J. (1995). **"Heavy metals in soils."** Blackie Academic and Professional, UK, pp. 384.

- Anderson, P. R., Christensen, T. (1988). "Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils." **Soil Science**, vol.39, pp.15-22.
- Anju, M., Banerjee, K. (2012). "Multivariate statistical analysis of heavy metals in soils of a Pb-Zn mining area, India." **Environmental Monitoring and Assessment**, Vol. 7, pp. 4191-206.
- Auburn, A. (2000). "Heavy metal soil contamination." **Urban Technical Note**, Vol 3, pp. 1-7.
- Baker, G. B. (1992). "Mobility of Heavy Metals in Soils and Tailings at the Hanover and Bullfrog Tailings Sites, Silver City, New Mexico." Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement for the Degree Of Master of Science in Geochemistry, New Mexico Institute of Mining and Technology Socorro, New Mexico, pp, 127.
- Banerjee, K. (2003). "Heavy metals and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India". **Environmental Pollution**, Vol. 123, pp. 95–105.
- Barcan, V. (2002). "Nature and origin of multicomponent aerial emissions of the copper – nickel smelter complex." **Environment International**, Vol. 28, pp.451-456.
- Bartlett, R.J. (1999). "**Characterizing soil redox behavior**." In: Sparks DL (ed) Soil physical chemistry, 2 nd edition.,CRC Press., Boca Raton, pp 371–397.
- 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, China". **Environment International**, vol. 32, pp 883 – 890.
- Borůvka, L., Vacek, O., Jehlicka, J. (2005). "Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils." **Geoderma**, Vol . 128, pp. 289–300.
- Bradl, H. B. (2005) . "**Heavy Metals in the Environment**". Elsevier Ltd, pp. 269.
- Brallier, S., Harrison, R. B., Henry, C. L. Dongsen, X. (1996). "Liming effects availability of Cd, Cu, Ni and Zn in a soil amended with sewage sludge 16 years previously." **Water, Air, and Soil pollution**, Vol.86, pp.195-206.
- Burt, R., Wilson, M. A., Keck, T. J., Dougherty, B. D., Strom, D. E. Lindahl, J. (2003). "Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA". **Advanced Environmental**

Research., Vol.8, pp.51–67.

- Callender, E. (2005). “**Heavy Metals in the Environment.**” Treatise on Geochemistry, Holland, H.D. and Turekin K.K. eds. Elsevier, Italy , Environmental Geochemistry, B.S. Lollar ed.Vol.9, pp. 67-106.
- Carlosena, A. J. M. Andrade, J. M. Prada, D. (1998). “Searching for heavy metals grouping roadside soils as a function of motorized traffic influence.” **Talanta.**, Vol.47, pp. 753–767.
- Cavallaro, N. and M. B. McBride. (1978). “Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils.” **Soil Science Society of American Journal.**, Vol. 42, pp. 550-556.
- Chen, C, W., Kao, C, M., Chen, C, F., Dong, D. (2007). “Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsinung Harbor, Taiwan.” **Chemosphere.**, Vol. 66, pp.1431-1440.
- Chen, T., Liu, X., Zhu, M. (2008). “Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urban–rural transitional area of Hangzhou, China.” **Environmental Pollution.**, Vol. 151 , pp. 67–78.
- Chopin, B., Alloway, B.J. (2007).“Distribution and Mobility of Trace Elements in Soils and Vegetation Around the Mining and Smelting Areas of Tharsis, Rotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain”. **Water, Air and Soil Pollution.**, Vol. 182, pp.245-261.
- Chuang, M. C., Shu, G. Y., Liu, C. (1996). “Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH.” **Water, Air and soil Pollution.**, Vol. 90, pp. 543-560
- Conde Bueno, P., Bellido, E., Martín Rubí, J.A., Jiménez Ballesta, A.(2009). “Concentration and spatial variability of mercury and other heavy metals in surface soil samples of periurban waste mine tailing along a transect in the Almadén mining district (Spain)”. *Environmental Geology.*, Vol 56, pp. 815-824.
- Crecelius, A., Johnson, C., Hofer, G. (1974). “Contamination of Soils Near a Copper Smelter by Arsenic, Antimony and Lead.” **Water, Air and Soil Pollution.**, Vol. 3, pp. 337-342.

- Cui, Y., Zhu, R., Zhai, Y., Huang, Y., Liang, J. (2005). “ Exposure to metal mixtures and human health impacts in a contaminated area in Nanning.” **Environment international.**, Vol. 31, pp 784- 790.
- Davis, J. A., Leckie, O. (1980). “Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. III. Adsorption of anions.” **Colloid Interface Science.**, Vol . 74, pp. 32-43.
- Dempsey, J. E. (1991). “Fate of Arsenic and Cadmium in Forest Soils Downwind from the Tacoma Copper smelter”. Master of Science Thesis, University of Washington, pp. 158.
- Diez, M., Simon, M., Martin, F., Dorronsoro, C., Garcia, I., Van Gestel, M. (2009). “Ambient trace element background concentrations in soils and their use in risk assessment”, **Science of the Total Environment.**, Vol. 407, pp. 4622-4632.
- Dragovic, S., Mihailović, N., Gajic, B., (2008). “Heavy metals in soils: distribution relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources”. **Chemosphere.**, Vol. 72 , pp. 491-495.
- Du , P., Xue, N., Liu , L., Li, F. (2007). “Distribution of Cd, Pb, Zn and Cu and their chemical speciations in soils from a peri-smelter area in northeast China.” **Environmental Geology.**, Vol . 55, pp. 205-213.
- Essen, J., Bassam, E. (1981). “On the mobility of cadmium under aerobic soil conditions”. **Environment Pollution.**, Vol.26, pp. 15-31.
- Ettler, V., Šebek, O., Grygar, T., Klementová, M., Bezdička, P., Slavíková, H. (2008). “Controls on metal leaching from secondary Pb smelter air-pollution-control residues”. **Environmental Science and Technology.**, Vol. 42, PP. 7878–7884.
- Farkas, A., Erratico, C., Vigano, L. (2007). “Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po”. **Chemosphere**, Vol. 68, pp.761-768.
- Fitzpatrick, R. W., (1986). “**Iron compounds as indicators of pedogenic processes, in Iron in Soils and Clay Minerals**”. edited by Stueck, J. W., Goodman, B.A., chwertmann, U. Reidel Publishing, Dordrecht, pp. 351–396

- Forghani, G., Moore, F., Lee, S., Qishlaqi, A.(2009).” Geochemistry and speciation of metals in sediments of the Maharlu Saline Lake, Shiraz, SW Iran.” **Environmental Earth science.**, Vol.73, pp.173-184.
- Foth, H. D., Ellis, B. G. (1997). “**Soil Fertility.**” 2 edition, Lewis Publication., Boca Raton, USA, pp. 290.
- Franchi, A., Davis, A. (1997) . “Desorption of Cadmium(II). from Artificially Contaminated Sediments.”. **Water, Air, and Soil Pollution.**, Vol. 100, pp.181-196.
- Fytianos, K., Katsianis, G., Triantafyllou, P., Zachariadis, G. (2001). “Accumulation of heavy metals in vegetables grown in an industrial area in relation to soil.” **Environmental Contamination and Toxicology.**, Vol. 67, pp. 423–430.
- Galan, E., Fernandez-Caliani J.C., Gonzalez I., Aparicio P., Romero .(2008).”Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils.” **Journal of Geochemical Exploration.**, Vol. 98, pp. 89-106.
- Ge, Y., Murray, P., Hendershot, H. (2000).”Trace metal speciation and bioavailability in urban soils.” **Environment Pollution.**, Vol. 107, pp. 137–144.
- Ghrefat, H. A., Abu-Rukah,Y., Rosen, A. (2011). “Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Kafra Dam, Jordan.” **Environmental Monitoring and Assessment.**,Vol. 178, pp. 95-109.
- Goodarzi, F., Sanei, H., Garrett, R. G., Duncan, W. F. (2002). “Accumulation of trace elements on the surface soil around the Trail smelter, British Columbia, Canada.” **Environmental Geology.**, Vol. 43, pp. 29-38.
- Goorzadi, M., Vahabzadeh, G. H., Ghanbarpour, M. R., Karbassi, A. R. (2009). “Assessment of heavy metal pollution in Tilehbon river sediment, Iran.” **Journal of Applied Sciences.**, Vol. 9, pp. 1190-1193.
- Hakanson, L .(1980). “An ecological risk index for aquatic pollution control a sedimentological approaches.” **Water Research.**, Vol. 14, pp. 975–1001.
- He, Z.L., Alva, A.K., Calvert, D.V., Banks, D.J .(2000). “Effects of leaching solution properties and volume on transport of metals and cations from a Riviera fine sand.” **Environ Science Health.**, vol. 35, pp. 981–998.

- He, Z.L., Zhou, Q. X., Xie, Z. M. (1998), “**Chemical equilibrium of beneficial and pollution elements in soil**”. Beijing: Chinese Environ Science., Vol. 19, pp. 125–140.
- Helios, A., Kyziol, J. (1990).”Clays and clay minerals the natural barriers for heavy metals in pollution mechanism- illustrated by Polish rivers and soils.”. **Mitt. Osterr. Geol. Ges. Themenband Umweltgeologia.**, Wien. Vol. 41, pp.83.
- 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.
- Hoskin , W., Bird, G., Stanley, T. (2000). “Mining -facts, figures and environment.” **Industry and Environment.**, Vol. 23, pp. 4-8.
- Huisman, D.J., Vermeulen, F.J.H., Baker, J., Veldkamp, A., Kroonenberg, S.B., Klaver, G.T. (1997). “A geological interpretation of heavy metal concentrations in soils and sediments in the Southern Netherlands. ” **Journal of Geochemical Exploration.**, Vol. 59, pp. 163–169.
- Huu, H. H., Rudy S., Damme, A.V., (2010). “Distribution and contamination status of heavy metals in estuarine sediments near Cua Ong Harbor, Ha Long Bay, Vietnam.” **Journal of Environmental Sciences.**, Vol. 13, pp. 197 – 208.
- Jenne, E.A., Chem., A., (1968). (In: Bradley, H. B., (2005), “**Heavy Metals in the Environment.**” Elsevier Ltd, pp.73-337.
- Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B. (2007). “**Trace Elements from Soil to Human.**” Springer Berlin, New York. pp.550
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (2001). “**Trace elements in soils and plants.**” 3 rd. CRC Press. LLC, Boca Raton, pp. 413.
- Kachenko, A.G., Singh, B. (2006). “ Contamination in vegetables grown in urban and metal smelter contaminated sites in Australia.” **Water, Air, and Soil Pollution.**, Vol.169, pp .101-123.
- Kaiser. H. F. (1960). “The application of electronic computers to factor analysis”. **Education and Psychology Measures.**, Vol. 20, pp. 141-151.
- Kelm, U., Helle, S., Matthies, R., Morales, R. (2009). “Distribution of trace elements in soils surrounding the El Teniente porphyry copper deposit, Chile: the influence

- of smelter emissions and a tailings deposit.” **Environmental Geology.**, Vol. 57, pp. 365 - 376.
- Khorasanipour, M., Aftabi, A. (2011). “Environmental geochemistry of toxic heavy metals in soils around Sarcheshmeh porphyry copper mine smelter plant, Rafsanjan, Kerman, Iran.” **Environmental Earth Science.**, Vol. 62, pp. 449-465.
- Komnitsas, K., Modis, K. (2006). “Soil risk assessment of As and Zn contamination in a coal mining region using geostatistics.” **Science of the Total Environment.**, Vol, 371, pp. 190-196.
- Korfali, S. I., Davies, B. E. (2004). “Speciation of metals in sediment and water in a river underlain by limestone: role of carbonate species for purification capacity of rivers”. **Advanced Environment Research**, Vol. 8, pp. 599-612.
- Korte, N. E., Skopp, J., Fuller, W. H., Niebla, E. E., Alesii, B. A. (1976). “Trace element movement in soils: influence of soil physical and chemical properties.” **Soil Science.**, Vol. 122, pp. 350–359.
- Kramer, J. R., Allen, H. E. (1988). “**Metal speciation: theory, analysis and application**” . Lewis Publishers, MI, USA, pp.357.
- Kříbek, B., Majer, V., Veselovský, F., Nyambe, I. (2010). “Discrimination of lithogenic and anthropogenic sources of metals and sulphur in soils of the central-northern part of the Zambian Copper belt Mining District: a topsoil vs. subsurface soil concept.” **Journal of Geochemical Exploration.**, Vol. 104, pp. 69 –86.
- Lecture: Anglim, J. (2007). “**Cluster Analysis & Factor Analysis.**” Research Methods., pp.325-711.
- Leschber, R., Davis, R. D., L’Hermite, P. (1985). “**Chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soils**” . Elsevier, London, pp.108
- Li, Q., Wu, Z., Chu, B., Zhang, N., Cai, S., Fang, J. (2007). ”Heavy metals in coastal wetland sediment of the Pearl River Estuary, China. **Environmental Pollution.**, Vol. 149, pp. 158-164.
- Li, X., Thornton, I. (2001). “ Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities.” **Applied Geochemistry.**, Vol.16 ,pp.1693–1706.

- Lindsay, W. L. (1972). “**Chemical equilibria in soil.**” John Wiley and Sons. Inc. New York, pp. 254.
- Liu, W.H., J.Z. Zhao, Z.Y. Ouyang, L. Solderland and G.H. Liu, (2005). “Impacts of Sewage Irrigation on Heavy Metal Distribution and Contamination in Beijing, China.” **Environment International.**, Vol. 32, pp. 805-812.
- Lo, K. S. L., Yang, W. F., Lin, Y. C. (1992). “Effects of organic matter on the specific adsorption of heavy metals by soil.” **Toxicological and Environmental Chemistry.**, Vol. 34, pp. 139-153.
- Loska, K., Chebual, J., Pleczar, J., Wiechla, D., Kwapulinski, J., (1995) “Use of environment and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu and Ni in the Rybink water reservoir in Poland” **Water, Air and Soil pollution**, Vol. 93, pp. 347-365.
- Lottermoser, B. G. (2003). “ **Mine Wastes - Characterization, Treatment and Environmental Impacts.**” Springer-Verlag , Heidelberg, pp. 250.
- Ma, L. Q., Rao, G. N. (1997). “Effects of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soils.” **Environment Quality.**, Vol. 26, pp. 788–794.
- McBride, M. B., Bouldin. D. R. (1984). “Long-term reactions of copper(II) in a contaminated calcareous soil.” **Soil Science Society of American Journal.**, Vol. 48, pp.56-59.
- McLean J. E., Bledsoe, B. E. (1992). “**Behavior of Metals in Soils in ground water.**” issue: EPA/540/S-92/018. U. S. EPA Robert S. Kerr Environ. Res. Laboratory, Ada, pp. 1-20.
- Merrington, G., Alloway, B. J. (1994). “The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the U.K.” **Applied Geochemistry.**, Vol. 9, pp. 677–687
- Mico, C., Peris, M., Sanchez, J., Recatala, L. (2006). “Heavy metal content of agricultural soils in a Mediterranean semiarid area: The Segura River Valley (Alicante, Spain).” **Spanish Journal Agricultural Research.**, Vol. 4, pp. 363–372.

- Miller, N. J., Miller, J. C. (2000). “**Statistics and chemometrics for analytical chemistry.**” Pearson Education, Englewood Cliffs, New Jersey, pp. 288.
- Mirsal, I. A, (2008). “**Soil Pollution: Origin, Monitoring & Remediation.**” Springer-Verlag,Heidelberge, pp. 253.
- Muller, G. (1969). “Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River.” **Geojournal.**, Vol. 2, pp. 108–118.
- Navrot, J., Singer, A., Banin, A. (1978). “Adsorption of cadmium and its exchange characteristics in some Israeli soils”. **Journal of Soil Science**, Vol. 29, pp.505-511.
- Nolting, R. F., Ramkema, A., Everaats, J. m. (1999). “The geochemistry of Cu, Cd, Zn, Ni and Pb in sediment cores from the continental slope of the Bencd’Arguin (Mauritania).” **Continental Shelf Research.**, Vol. 19, pp. 665-691.
- Nuša, Ptistišek., Milačič, R.,Veber,M. (2001). “Use of the BCR three-step sequential extraction procedure for the study of the partitioning of Cd, Pb and Zn in various soil samples.” *Journal of Soils and Sediments.*, Vol.1, pp.25-29.
- Oliveres -Rieumont, O.S., Rosa, D. D. L, Lima, L. Graham, D.W., Alessandro, K. D, Borroto, J., Martinez, F., Sanchez, J., (2005). “Assessment of heavy metal levels in Almenda red River sediments-Havana city, cuba.” **Water Reserch.**, Vol. 39, pp. 945-3953.
- Parizanganeh, A., Hajisoltani, P., Zamani,A. (2010). “Concentration, distribution and comparison of total and bioavailable metals in top soils and plants accumulation in zanzan zinc industrial town-iran”. *Procedia Environmental Sciences.* Vol. 2, pp. 167-174.
- 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.” **Journal of Hazardous Material.**, Vol. 172, pp. 374–384.
- Romic, M., & Romic, D. (2002). “Heavy metals distribution in agricultural top soils in urban area.” **Environmental Geology.**, Vol. 43, pp.795–805.
- Römkens, P. F. A. M., Bouwman, L. A., Boon, G. T, (1999). “ Effect of plant growth on copper solubility and speciation in soil solution samples.” **Environmental Pollution.**, Vol. 106. pp. 315–321.

- Safarzadeh, S., Ronaghi, A., Karimian, N., 2009 “ Comparison of Cadmium Adsorption Behavior in Selected Calcareous and Acid Soils.” **Iran Agricultural Research**, Vol. 28, No. 2,
- Santillan-Medrano, J., Jurinak, J. J. (1975). “The chemistry of lead and cadmium in soils: solid phase formation.” **Soil Science Society of American Journal**, Vol. 29, pp. 851-856.
- Sarret, G., Balesdent, J., Bouziri, L., Garnier, J. M., Marcus, M. A., Geoffroy, N., Panfili, F., Manceau, A. (2004). “ Zn speciation in the organic horizon of a contaminated soil by micro X-ray fluorescence, micro and powder EXAFS spectroscopy and isotopic dilution.” **Environmental Science and Technology**, Vol. 38, pp. 2792-2801.
- Selvaraj, K., Ram Mohan, V., Szefer, P., (2004). “Evaluation of metal contamination in coastal sediments of the bay of Bengal, India: geochemical and statistical approaches.” **Marine Pollution Bulletin**, Vol. 49, pp. 174–185.
- Shuman, L. M. (1985). “Fractionation method for soil microelements.” **Soil Science**, Vol. 140, pp. 11-22.
- Singh, K. P., Mohan, D., Singh V. K., Malik, A. (2005). Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments – a tributary of the Ganges. **Indian Journal of Hydrology**, Vol. 312, pp. 14–27.
- Škrbić, B. Mladenović, N. D. (2010). “Chemometric interpretation of heavy metal patterns in soils worldwide.” **Chemosphere**, vol. 80, pp. 1360-1369.
- Soil Science Society of America, (1997). “**Glossary of soil science terms**”. Madison, WI, pp. 138.
- Soil Survey Staff. (1999). **Soil Taxonomy: A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys**. USDA. Handbook No: 436. Washington DC, pp. 870.
- Stafilova, T., Sajnb, R., Pancevskia, Z., Boevc, Z., Frontasyevad, M. V., Strelkovad, L. P. (2010). “Heavy metal contamination of topsoils around a lead and zinc smelter in the Republic of Macedonia” **Journal of Hazardous Material**, Vol. 175. pp. 896-914.
- Sterckeman, T., Douay, F., Baize, D., Fourrier, H., Proix, N., Schvartz, C. (2004). “Factors affecting trace element concentrations in soils developed on recent

- marine deposits from northern France.” **Applied Geochemistry**., Vol. 19, pp. 89–103.
- Svete P, Milacic R, Pihlar B.(2001). “Partitioning of Zn, Pb and Cd in river sediments from a lead and zinc mining area using the BCR three-step sequential extraction procedure.” *Environ Monit.* Vol. 6, pp. 586-90.
- Tao, C., Xingmei, L., Xia, L., Keli, Z., Jiabao, Z., Jianming, X., Jiachun, S., Randy, A. D. (2009). “Heavy metal sources identification and sampling uncertainty analysis in a field-scale vegetable soil of Hangzhou, China.” **Environmental Pollution**., Vol. 157, pp.1003-1010,
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. , Bisson. M. (1980). “Trace metal speciation in the Yamaska and St. Francois Rivers (Quebec).” **Canadian Journal of Earth Sciences**. Vol.17, pp.90-105.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. , Blesson, M .(1979). “Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metal.” **Analysis Chemistry**., Vol. 51, pp. 844-851.
- Thornton I., Moorcroft J.S. and Watt J.(1980). “**Cadmium at Shipham - a unique example of environmental geochemistry and health**”, in: Hemphill, D.D. (ed.). *Trace Substances in Environmental Health*. Vol.26, pp.27-37.
- Tokalioglu, S., Kartal, S., Birol, G. (2003). “Application of a Three-Stage Sequential Extraction procedure for the Determination of Extractable Metal Contents in Highway Soils .” **Turkish Journal of Chemistry**., Vol. 27, pp. 333-339.
- Udom, B. E., J. S. C. Mbagwu, J. K. Adesodun , N. N. Agbin, (2004). “Distribution of Zn, Cd, Cu and Pb in a tropical Ultisol after long term disposal of sewage sludge.” **Environment international**., Vol. 30, pp. 467-470.
- Upadhyay, A, K., Gupta, K, K., Sircar, J, K., Deb, M, K., Mundhara, G, L. (2006). “Heavy metals in freshly deposited sediments of the river Subernarekha, India: an example of lithogenic and anthropogenic effects.” **Environment Geology**., Vol. 50, pp. 397-403.
- Ure, A. M., Berrow, M. L. (1982). “**The elemental constituents of soils**”. In: Bowen HJM, Berrow MJ, Berrow ML, Cawse PA, Patterson DSP, Statham PJ, Ure AM (eds). *Environmental chemistry: a review of the literature published up to mid-1980*, Royal Society of Chemistry, London. Vol. 2., pp 94–204.

- USEPA, (2004). “**Test methods for evaluating solid waste**”. In Method 9045D, Washington, D.C., pp.504
- Vanek, A., Ettler, V., Grygar, T., Borukva, L., Sebek, O., Drabek, O. (2008). “Combined Chemical and Mineralogical Evidence for Heavy Metal Binding in Mining- and Smelting-Affected Alluvial Soils.” **Pedosphere.**, vol.18, pp. 464–478.
- Weber,E, Kris, L,G., Hendrickson, P. E. (2006). “Arsenic and Lead Mobility in Area Wide Contamination Impacted Soil” .Landau Associates .<http://www.ecy.wa.gov>.
- Wilkins, B.J., Loch, J. (1995). “Accumulation of Cadmium and Zinc from diffuse immision on acid sandy soils, As a function of soil composition”. **Water, Air and Soil pollution.**, Vol. 96 , pp. 1-16.
- Yan, Z., Ling, Q. C., Bao, Z.Y. (2007). “Metals Contamination in Soils and Vegetables in Metal Smelter Contaminated Sites in Huangshi, China.” **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.**, Vol. 79 , pp. 361-366.
- Yang, Q.W., Shu, W.S., Qiu, J.W., Wang, H.B., Lan, C.Y. (2004). “Lead in paddy soils and rice plants and its potential health risk around Lechang lead/zinc mine, Guangdong, China.” **Environment International**, Vol.7, pp.883-889.
- Yasami, N., Ebrahimi, M., Mousavi Motlagh, S.H. (2010). “**Role of Oligocene intrusion in copper mineralization at Shoorazgah copper deposit, Zanjan, Iran**”. The first International Applied Geological Congress, Islamic Azad University - Mashad, Iran.
- Zarchara, J. M., Cowan, C. E.,Schmidt.,R. L.,Ainsworth.,C. C. (1988). “Chromate adsorption on kaolinite.” **Clay Minerals.**, Vol. 36, pp. 317-326.
- Zarchara, J. M., Girvin, D. C. ,Schmidt, R. L.,Resch, C. T. (1987). “Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in presence of major ground water ions.” **Environmental Science and Technology.**, Vol. 21, pp. 589-594.
- Zhang, Ch., Wu, L., Luo, Y., Zhang, H., Christie, P. (2008). “Identifying sources of soil inorganic pollutants on a regional scale using a multivariate statistical approach: Role of pollutant migration and soil physicochemical properties”. **Environmental Pollution.**, vol. 151, pp. 470-476.

- Zhang, M.K., He, Z.L., Calvert, D.V., Stoffella, P.J. (2004b). “ Leaching of minerals and heavy metals from muckamended sandy soil columns”.**Soil Science.**, Vol.169, pp.528–540.
- 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.**, Vol.183, pp. 199–201.

Abstract

The environmental contamination of mining and smelting activities is of growing concern in recent decades. In this study, an assessment is made to determine the extent of contamination and to discriminate the possible origin of metals in soils around Zanzan zinc smelting unit (NILZ), NW Iran. 28 topsoils and 9 subsoils samples were collected from the surrounding soils along transect from the smelter. Total metal concentration in samples along with soil physicochemical properties (organic matter content, pH and clay content) were determined. In addition, geochemical speciation of metals in some soil samples was determined by BCR sequential extraction procedure. In order to analyze the obtained results, multivariate statistical analyses (cluster and principal component methods) were used to determine the origin of metals and their relationship with soil properties. The results revealed that physicochemical properties are relatively invariable in surrounding soils. The geochemical results also showed that the concentration of metals in some parts of the region (especially NW and SE downwind direction) is heavily polluted by Pb, Zn, Cd & As even 20 times higher than World Mean Soils. Since the tailing heaps have been dumped in northern part of the smelter plant, nearest points to the smelter suffer from extreme heavy metal contamination. The results generally revealed that most heavy metals (Pb, Zn, As and Cd) concentrations decreases as distance from the smelter increases both in downwind (NW) and upwind (SE) direction, expressing the prevalent wind effect on the distribution of the investigated metals in topsoil samples (0-10 cm in depth). On the other hand, the concentrations of metals such as Cu, Ni and Cr show an increased trend with increasing distance from the smelter. Depthwise distribution of the heavy metals also indicated that in a profile sampled next to the tailing heap, concentration of some heavy metals, notably Cd and As increases suggesting the effect of surface leaching on distribution of this metal in affected soils. Calculation of some geochemical indices also indicated that the soil is affected by emissions from the smelter. Air-born particulate with high content of metals (emitted from stack of furnace) is probably the main route for soil contamination in NW transect. In SE transect, tailing heap (composed of soil chemical wastes) are presumed as the main source of soil contamination. The results of statistical approaches showed that the metals Pb, Zn, Cd and As are evidently related to human activities (smelter) in the study area whereas metals such as Cu, Cr and Ni are mainly of natural origin. Also, sequential extraction method donated that metals Pb, Zn and Cd were bounded to liable fractions (exchangeable and carbonate bound) while Ni was associated with residual fraction.

Keywords: Zinc smelter, soil contamination, heavy metals, Zanzan



Shahrood University of Technology
Faculty of Earth Sciences

Metal Pollution of soil in the vicinity of Zanjan Zn smelting premises, NW Iran

By
Maryam Ghaiurane

Supervisor:
Dr. A. Qishlaqi

Advisors:
A.R.Sayare
Dr. A. Golchin

February 2013

