

تعیین منشأ عناصر در خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد، غرب استان کرمان

وحید مزینانی

دانشجوی کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود

گیتی فرقانی تهرانی

استادیار گروه زمین‌شناسی زیست محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود

تاریخ دریافت: ۹۱/۳/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۱/۹/۱۵

forghani@shahroodut.ac.ir

چکیده

در این مطالعه آلودگی خاک‌های سطحی اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد به عناصر جزئی و اصلی و منشأ عناصر آلاینده مورد ارزیابی قرار گرفته است. به این منظور تعداد ۱۳ نمونه خاک سطحی به صورت شعاعی و در سه جهت اصلی شمال شرق، غرب و جنوب شرق نسبت به کوره ذوب برداشت شد. پس از هضم اسیدی قوی نمونه‌ها، غلظت کل عناصر توسط دستگاه ICP-OES تعیین شد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که میانگین غلظت عناصر آلومینیم، استرانسیم، مس، زیرکنیم، آرسنیک، مولیبدن، آنتیموان، کادمیم و نقره بر حسب mg/kg به ترتیب برابر ۶۸۱۶۱، ۵۶۶/۴۶، ۱۲۵/۶۹، ۱۱۱/۸۴، ۱۴/۶۴، ۱/۲۹، ۱/۰۵، ۰/۲۷ و ۰/۲۶ می‌باشد. میانگین غلظت عناصر استرانسیم، مس، آرسنیک، مولیبدن، آنتیموان و نقره نسبت به ترکیب میانگین خاک‌های جهانی بالاتر است و بالاترین غلظت عناصر مس، آرسنیک، مولیبدن، آنتیموان، کادمیم و نقره در نزدیک‌ترین نمونه‌های برداشت شده نسبت به کوره (فاصله ۱ کیلومتری) مشاهده می‌شود. به منظور تشخیص منشأ عناصر از ضرایب زمین‌شیمیایی شامل ضریب غنی‌شدگی (EF) و شاخص زمین‌انباشت (I_{geo})، و نیز از آنالیز آماری تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) استفاده شد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که عناصر آرسنیک، آنتیموان، کادمیم و نقره دارای منشأ غالباً انسان‌زاد، عناصر مس و مولیبدن دارای هر دو منشأ انسان‌زاد و طبیعی، و عناصر آلومینیم، استرانسیم و زیرکنیم دارای منشأ طبیعی هستند. نتایج حاصل از تجزیه دوده منتشره از کوره ذوب، مؤید این نتیجه‌گیری است.

کلمات کلیدی: آلودگی، خاک، کوره ذوب مس، خاتون‌آباد

مقدمه

بر منشأ طبیعی این فلزات در خاک و افزایش جذب سطحی عناصر منجر می‌شود (Callender, 2005). مواد منتشر شده از کوره‌های ذوب مس، حاوی مقادیر بالایی از گاز دی اکسید گوگرد و یونهای فلزات سنگین (به‌ویژه مس، مولیبدن، آرسنیک و کادمیم) می‌باشند که باعث آلودگی مناطق مجاور کوره می‌شوند. هدف از این مطالعه، ارزیابی تأثیر فعالیت کوره ذوب مس خاتون‌آباد واقع در ۲۰۰ کیلومتری غرب شهر کرمان بر کیفیت خاک تا شعاع ۱۰ کیلومتری کوره و تفکیک عناصر موجود در خاک بر مبنای منشأ طبیعی (هوازگی سنگ بستر) و انسان‌زاد (فعالیت کوره) می‌باشد.

موقعیت جغرافیایی و شرایط اقلیمی

کارخانه ذوب مس خاتون‌آباد در ۳۵ کیلومتری جنوب شرق شهرستان شهربابک استان کرمان و ۸۰ کیلومتری جنوب معدن مس میدوک واقع شده است. در این منطقه میانگین دمای سالانه ۱۵/۱ درجه سانتیگراد و میانگین بارش سالانه ۱۸۰ میلی‌متر است و از نظر آب و هوایی جزء مناطق خشک و نیمه خشک به حساب می‌آید. در نتیجه شرایط آب و هوایی منطقه، توسعه نیمرخ خاک اندک (کمتر از ۵۰ سانتی‌متر) است. سرعت وزش بادهای غالب بین صفر تا بیش از ۲۵ متر بر ثانیه متغیر است. همچنین بر اساس مطالعات

خاک به عنوان بخشی از سیستم زیست‌زمین‌شیمیایی نقش مهمی در چرخه عناصر ایفا می‌کند و عملکردی مهم در ذخیره و تصفیه عناصر، انتقال اجزاء و رابطه اجزای زنده و غیر زنده دارد (Huisman et al., 1997). آلودگی خاک به عناصر جزئی شایع‌ترین نوع آلودگی است که در نتیجه فعالیت‌های بشر به ویژه در مناطق معدنکاری و ذوب رخ می‌دهد. شناسایی توزیع مکانی عناصر جزئی و تشخیص منبع آلودگی طبیعی از انسان‌زاد در خاکها بسیار حائز اهمیت است، زیرا آلاینده‌های فلزی دارای زمان ماندگاری طولانی در محیط هستند و به راحتی تحت تأثیر فرایندهای تخریب زیستی قرار نمی‌گیرند. برای مثال زمان ماندگاری کادمیم، جیوه و آرسنیک در خاکهای طبیعی به ترتیب ۳۸۰، ۱۰۰۰ و ۴۰۰۰ سال است (McLaughlin et al., 1999). غلظت عناصر جزئی در خاکها به نوع و شیمی مواد مادری که خاک از آن تشکیل یافته بستگی دارد و رفتار زمین‌شیمیایی عناصر، تابع حضور کانی‌های رسی، اکسیدهای آهن و منگنز و مواد آلی که سبب جذب سطحی عناصر جزئی در خاک می‌گردند، می‌باشد، اما فعالیت‌های انسان‌زاد به‌ویژه فرآیند ذوب فلزات در کوره‌های ذوب به تمرکز مازاد

منطقه مورد مطالعه، موقعیت کوره ذوب مس خاتون آباد و همچنین ایستگاه‌های نمونه‌برداری را نشان می‌دهد.

مواد و روش‌ها

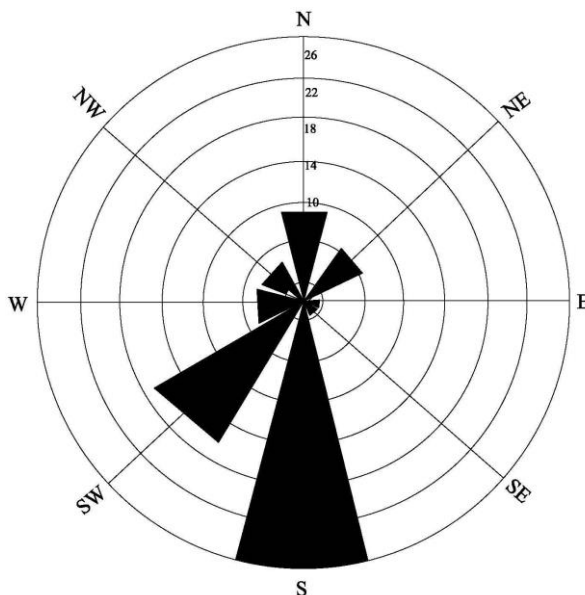
نمونه‌برداری و آماده سازی نمونه‌ها

در این مطالعه نمونه‌برداری خاک از ۱۳ ایستگاه و در ۳ جهت (شمال شرقی، جنوب شرقی و غرب) نسبت به کوره ذوب مس خاتون آباد انجام شد (شکل ۲). در انتخاب مسیرهای نمونه‌برداری، عواملی از قبیل موقعیت نسبت به شهر بابک و روستاهای مجاور آن (مسیر غربی) و خاتون آباد (مسیر جنوب شرقی) به عنوان مناطق مسکونی مجاور کوره، و همچنین جهت باد غالب (مسیر شمال شرقی) لحاظ گردید. نمونه‌برداری از خاک سطحی (۵-۰ cm) انجام شد. تمام نمونه‌ها به وسیله بیلچه فولادی ضد زنگ برداشت و به کیسه‌های پلی‌اتیلنی منتقل شدند. به منظور تعیین منشأ عناصر و پتانسیل آلاینده‌گی کوره، از غبار خروجی از دودکش و سرباره حاصل از ذوب کوره نیز نمونه‌برداری صورت گرفت. نمونه‌های برداشت شده پس از انتقال به آزمایشگاه، در دمای اتاق خشک شده و سپس از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. پس از حذف خرده‌های گیاهی از نمونه، به منظور انجام آنالیزهای شیمیایی، هر نمونه به وسیله هاون عقیق کاملاً پودر شد تا اندازه ذرات به کمتر از ۶۳ میکرومتر برسد.

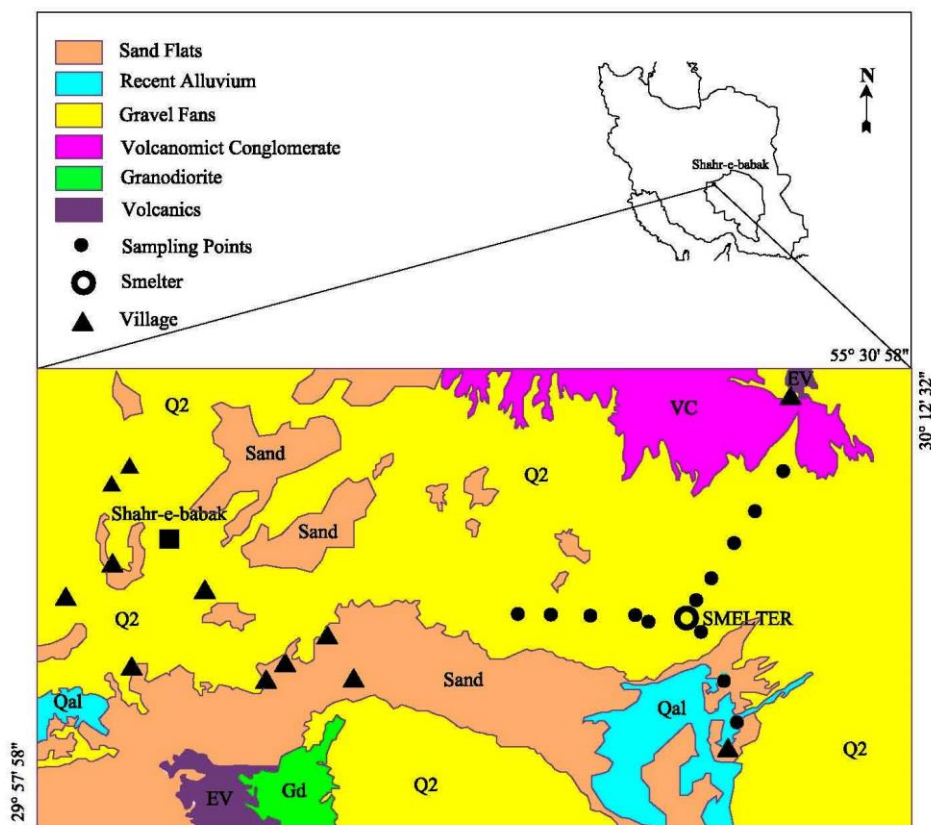
انجام شده بر روی آمار جهت وزش باد در یک دوره ۱۱ ساله، دو جهت وزش باد غالب در منطقه جنوب و جنوب غرب (به عبارتی از سمت جنوب به شمال و از سمت جنوب غرب به شمال شرق) و جهت حداقل وزش باد شمال غرب (به عبارتی از سمت شمال غرب به جنوب شرق) می‌باشد (میر حسینی، ۱۳۸۶، به نقل از راست‌منش، ۱۳۸۸). شکل (۱) گلباد رسم شده با استفاده از داده‌های ایستگاه هواشناسی منطقه را نشان می‌دهد.

زمین‌شناسی

منطقه مورد مطالعه در بخش جنوبی زون ماگمایی ارومیه- دختر واقع شده است. در این زون ماگمایی افزون بر آتشفشانهای ائوسن و میوسن، توده‌های نفوذی نیمه عمیق دیوریتی- گرانودیوریتی و گرانیتی برونزد دارند. بیشتر توده‌های نفوذی نیمه عمیق زون ماگمایی ارومیه- دختر دارای پتانسیل کانه‌زایی مس- (مولیبدن) پورفیری می‌باشند، که از مهم‌ترین آنها می‌توان به ذخایر سرچشمه و میدوک اشاره کرد (قربانی، ۱۳۸۷). همچنین در محدوده برخی از توده‌های آتشفشانی ائوسن و میوسن علائمی از دگرسانی و کانه‌زایی سولفید مس (و مولیبدن) مشاهده می‌شود (آقانیاتی، ۱۳۸۳) که از جمله آنها می‌توان به مخروط آتشفشانی کوه مزاحم در شمال غرب کوره ذوب مس خاتون آباد اشاره کرد. بنابراین خاک پوشاننده سطح منطقه مورد مطالعه، به دلیل پتانسیل کانه‌زایی سنگهای برونزد یافته در منطقه، احتمالاً به طور طبیعی از عناصری چون مس و مولیبدن غنی هستند. شکل (۲) نقشه زمین‌شناسی



شکل ۱. گلباد ترسیم شده با استفاده از آمار ایستگاه هواشناسی منطقه (میر حسینی، ۱۳۸۶، به نقل از راست‌منش، ۱۳۸۸)



شکل ۲. نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه و موقعیت کوره ذوب مس خاتون‌آباد و ایستگاه‌های نمونه‌برداری اطراف کوره

اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک

برخی ویژگی‌های نمونه‌های خاک از قبیل pH، درصد مواد آلی و درصد کربنات، بر اساس روش‌های استاندارد آنالیز خاک تعیین گردید (جدول ۱). برای اندازه‌گیری pH از روش استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (US EPA, 1998; Method 9045D) استفاده شد. در این روش ۲۰ گرم خاک و ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر با هم مخلوط شده و برای مدت ۳۰ دقیقه روی دستگاه همزن قرار گرفت. پس از گذشت ۱ ساعت pH محلول روی خاک توسط دستگاه pH متر کالیبره شده (مدل Jenway 3510) اندازه‌گیری شد. درصد مواد آلی با استفاده از روش استاندارد والکلی بلانک (Chopin and Alloway, 2007) اندازه‌گیری شد. در این روش ۱ گرم خاک با ۲۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ و ۱۰ میلی‌لیتر دی کرومات پتاسیم مخلوط، و بعد از اتمام واکنش اکسایش و کاهش، نمونه با فروآمونیم سولفات تیترا شد. برای اندازه‌گیری کربنات، ۱ گرم نمونه خاک با ۲۰ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک مخلوط شد و بعد از واکنش کامل با اسید، معرف فنل فتالین به نمونه اضافه و سپس محلول به وسیله سدیم هیدروکسید تیترا شد (Jaiswal, 2004).

تعیین غلظت کل عناصر

غلظت کل عناصر اصلی و جزئی توسط دستگاه ICP-OES آزمایشگاه شرکت زر آزما و پس از هضم اسیدی قوی نمونه‌ها توسط اسیدهای (HClO₄+HNO₃+HF+HCl) در یک سیستم باز بدست آمد (Jeffery and Hutchinson, 1983). به طور خلاصه ۱ گرم از هر نمونه خاک پودر شده، به دقت در کروزه پلاتینی وزن و به آن ۱۰ ml فلوریدریک اسید و ۲ ml پرکلریک اسید اضافه می‌شود. کروزه‌ها روی حمام شن قرار داده می‌شوند تا اسیدهای اضافه شده خشک شوند. سپس ۵ ml پرکلریک اسید اضافه می‌شود. پس از خشک شدن، ۵ ml نیتریک اسید اضافه شده و نمونه‌ها تا زمان خشک شدن روی حمام شن قرار می‌گیرند. باقیمانده نمونه‌ها در محلول ۱۲ N کلریدریک اسید ۱:۱ هضم و محلول بدست آمده در بالن ژوژه ۲۵ میلی‌لیتری به حجم رسانده می‌شود. صحت اندازه‌گیری‌ها با استفاده از محلول‌های استاندارد SPEX کنترل می‌شود. محلول‌های استاندارد قبل از استفاده به صورت تازه تهیه شده و منحنی‌های کالیبراسیون با استفاده از روش رگرسیون خطی رسم می‌گردد. در این مطالعه غلظت همه عناصر در نمونه‌های تهی پایین‌تر از حد آشکار سازی دستگاه (جدول ۲) بود. برای اندازه‌گیری دقت آزمایش، غلظت هر عنصر سه مرتبه اندازه‌گیری شد و میانگین نتایج گزارش گردید.

بحث و نتیجه گیری

ویژگی های فیزیکی شیمیایی خاک

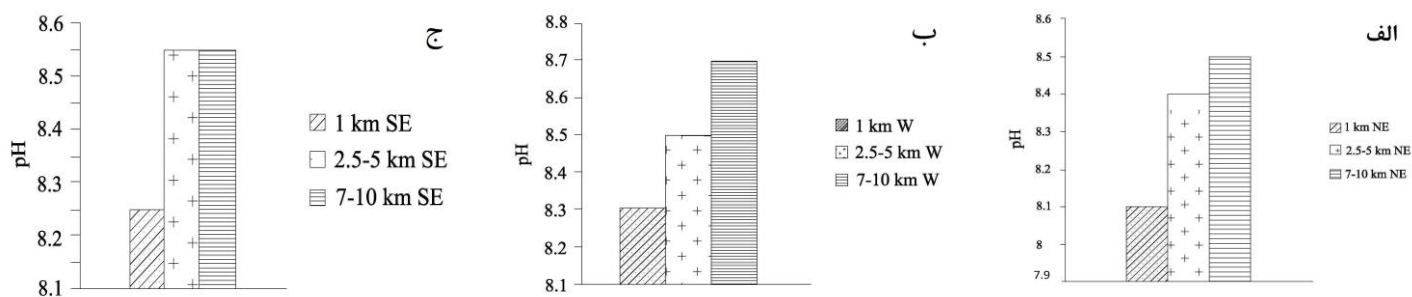
با توجه به جدول (۱)، pH نمونه های خاک بین ۸/۷-۸/۱ متغیر است. شکل (۳) نشان می دهد که مقادیر pH خاک با افزایش فاصله از کوره به خصوص در جهت باد غالب (مسیر شمال شرقی) و در مسیر غربی نسبت به کوره، افزایش می یابد. بررسی تغییرات غلظت گوگرد در نمونه های خاک نشان می دهد که با افزایش فاصله از کوره، غلظت گوگرد کاهش می یابد و این تغییر در جهت حداقل باد کمتر محسوس است (شکل ۴). بنابراین فعالیت کوره ذوب (به دلیل انتشار گاز SO₂) باعث افزایش غلظت گوگرد خاک شده که در کاهش pH خاک های مجاور کوره منعکس می شود. معمولاً خاک های اطراف کوره های ذوب مس به دلیل انتشار دی اکسید گوگرد و اکسیدهای نیتروژن، pH اسیدی (کمتر از ۶) دارند (Hu et al., 2006)، با این حال به دلیل بالا بودن درصد کربنات در نمونه های خاک و نیز گذشت مدت زمان نسبتاً اندک از شروع فعالیت کوره ذوب خاتون آباد (حدود ۸ سال)، pH خاک های منطقه مورد مطالعه قلبایی است. بدیهی است که با ادامه فعالیت کوره، میزان pH کاهش یافته و شرایط اسیدی بر خاک منطقه حاکم خواهد شد. جدول (۱) نشان می دهد که درصد کربنات نمونه خاک های مورد مطالعه بین ۲۱-۲/۵ درصد متغیر است. شکل (۵) نشان می دهد که روند تغییر درصد کربنات و مقدار pH نمونه ها، مشابه است. مقدار مواد آلی در نمونه خاک های مورد مطالعه بین ۰/۵-۰/۳ درصد متغیر است. بنابراین خاک های مورد مطالعه از مواد آلی فقیر هستند. مقدار مواد آلی در نمونه های خاک، تطابقی با افزایش فاصله از کوره نشان نمی دهد. مقدار اندک مواد آلی در نمونه های مورد مطالعه نشان دهنده تأثیر کم مواد آلی در جذب فلزات در خاک های منطقه می باشد.

ارزیابی غلظت کل عناصر اصلی و جزئی

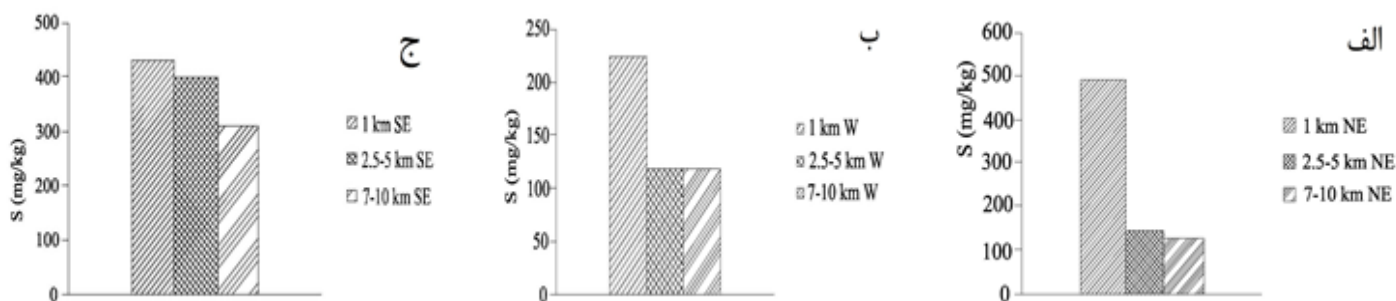
در جدول (۲) غلظت کل عناصر در نمونه خاک های سطحی منطقه مورد مطالعه، در ترکیب میانگین خاک های جهانی (Kabata-Pendias, 2011) و نیز ترکیب میانگین پوسته زمین (Mason and Moore, 1997) ارائه شده است. شکل (۶) میانگین غلظت عناصر مورد مطالعه را نسبت به ترکیب میانگین خاک های جهانی نشان می دهد. با توجه به شکل (۶)، میانگین غلظت عناصر نقره، آنتیموان، مولیبدن، آرسنیک، مس و استرانسیم در نمونه خاک های مورد مطالعه از غلظت این عناصر در ترکیب میانگین خاک های جهانی بالاتر است. بالاترین غلظت عناصر مس، آرسنیک، مولیبدن، آنتیموان، کادمیم و نقره در نمونه های خاک برداشت شده از فاصله ۱ کیلومتری کوره به خصوص در جهت شمال شرق (جهت باد غالب) مشاهده می شود و غلظت این عناصر با افزایش فاصله از کوره ذوب کاهش می یابد. شکل (۷) نشان دهنده روند کاهشی عناصر ذکر شده با افزایش فاصله از کوره است که بیانگر اثر مستقیم کوره در افزایش غلظت این عناصر می باشد، در حالی که غلظت عناصر استرانسیم و زیرکنیم با افزایش فاصله تقریباً ثابت است که نشانگر عدم تأثیر فعالیت کوره ذوب بر غلظت این عناصر می باشد. نتایج حاصل از تجزیه غبار خروجی از کوره نیز مؤید این نتیجه گیری می باشد، به گونه ای که غلظت عناصر مولیبدن، آنتیموان، مس، آرسنیک، کادمیم و نقره به ترتیب ۳۵۳۹، ۷۵۸، ۱۶۸، ۱۴، ۴/۶، و ۲/۲ برابر میانگین خاک های جهانی (Kabata-Pendias 2011) می باشد. مقایسه تغییر غلظت عناصر در جهات شمال شرق و غرب با جنوب شرق (که کاهش نامحسوس تری با افزایش فاصله از کوره را نشان می دهد)، اهمیت جهت وزش باد را در توزیع عناصر آلاینده نشان می دهد. نتیجه آنالیز سرباره های کوره ذوب مس خاتون آباد (جدول ۲) آلودگی شدید سرباره ها را به عناصر مس، آرسنیک، آنتیموان، کادمیم و نقره نشان می دهد. بنابراین، دورریزی غیراصولی سرباره ها به آلودگی شدید خاک منطقه منجر خواهد شد.

جدول ۱. برخی مشخصات فیزیکی و شیمیایی خاک های مورد مطالعه

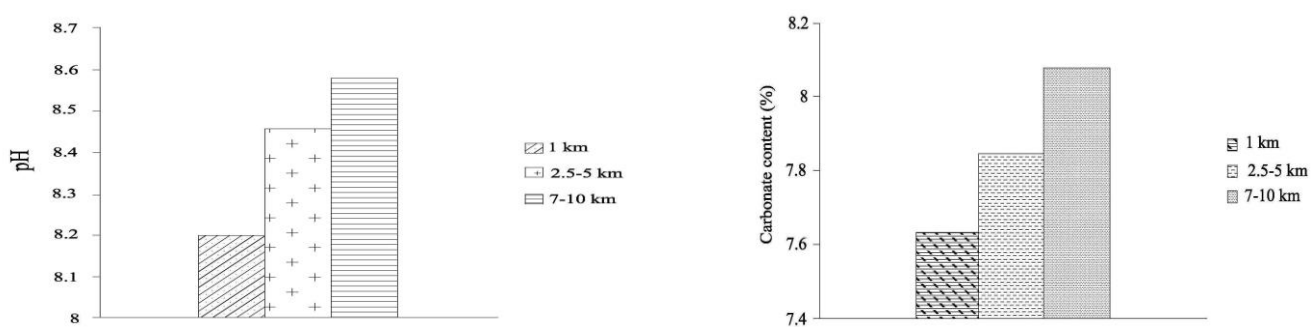
شماره نمونه	فاصله و جهت نسبت به کوره (km)	pH	کربنات کلسیم (%)	مواد آلی (%)
۱	۱ NE	۸/۱	۶/۹	۰/۴
۲	۲/۵ NE	۸/۴	۶	۰/۳
۳	۵ NE	۸/۴	۵	۰/۴
۴	۷ NE	۸/۴	۲/۵	۰/۴
۵	۱۰ NE	۸/۶	۱۰/۵	۰/۳
۶	۱ W	۸/۳	۹	۰/۳
۷	۲/۵ W	۸/۷	۵/۵	۰/۴
۸	۵ W	۸/۳	۵/۲	۰/۵
۹	۷ W	۸/۷	۶	۰/۳
۱۰	۹ W	۸/۷	۴	۰/۴
۱۱	۱ SE	۸/۲	۷	۰/۳
۱۲	۴ SE	۸/۵	۲۱	۰/۳
۱۳	۷ SE	۸/۵	۱۷/۴	۰/۵



شکل ۳. تغییر مقدار pH نمونه‌های خاک در مسیر الف) شمال شرق، ب) غرب و ج) جنوب شرق، با افزایش فاصله از کوره ذوب مس خاتون‌آباد



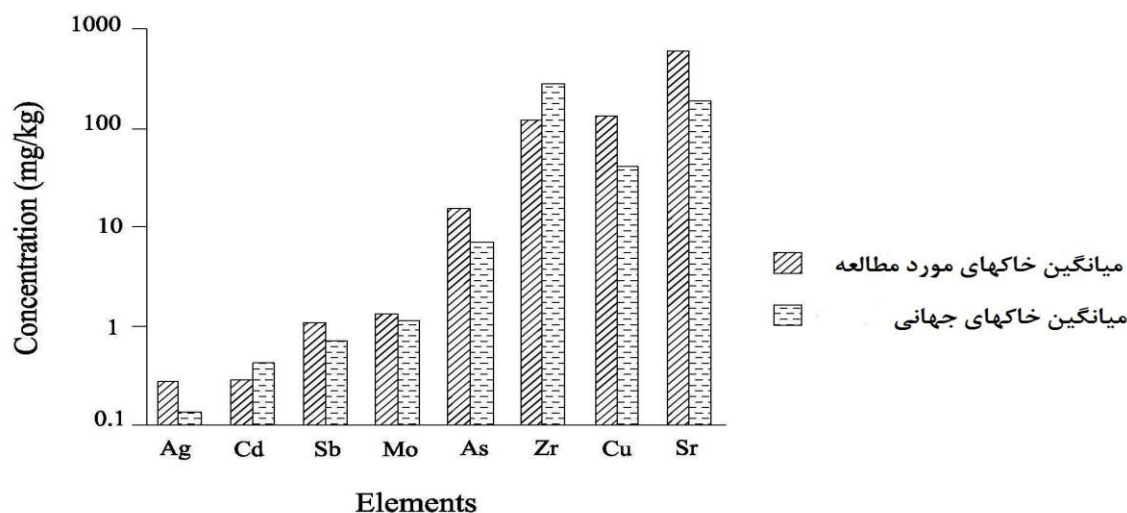
شکل ۴. تغییر مقدار غلظت گوگرد نمونه‌های خاک در مسیر الف) شمال شرق، ب) غرب و ج) جنوب شرق، با افزایش فاصله از کوره ذوب مس خاتون‌آباد



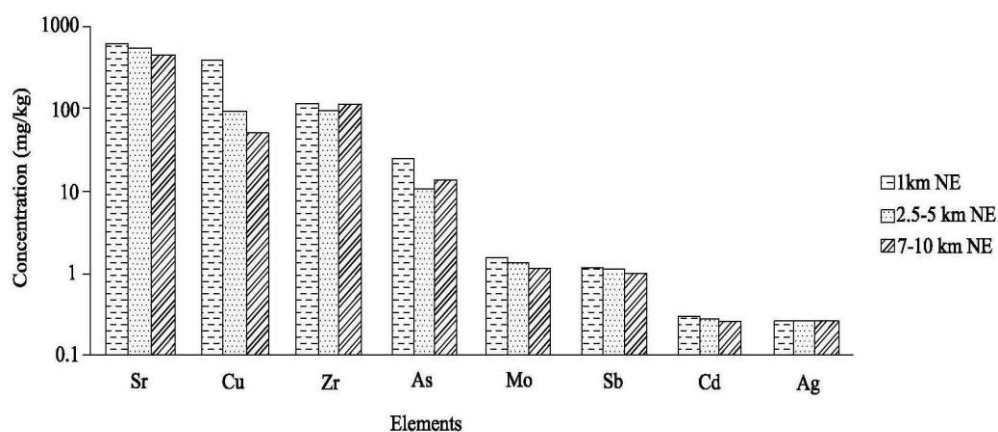
شکل ۵. تغییر مقدار میانگین pH و درصد کربنات نمونه‌های خاک در مسیرهای مختلف و با افزایش فاصله از کوره ذوب مس خاتون‌آباد

جدول ۲. غلظت کل عناصر در خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد

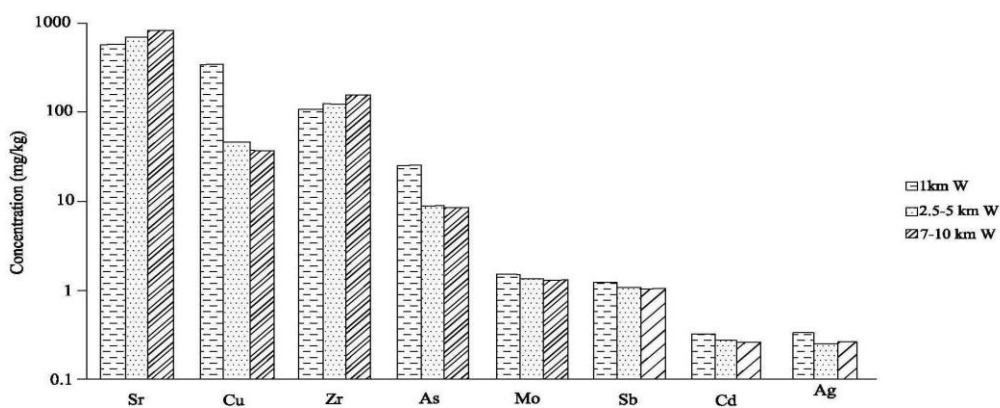
غلظت (mg/kg)									مسیر نمونه‌برداری	شماره نمونه
Ag	Cd	Sb	Mo	As	Zr	Cu	Sr	Al		
حد آشکارسازی (mg/kg)										
۰/۱	۰/۱	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۵	۱	۲	۱۰۰		
۰/۲۵	۰/۲۹	۱/۱۳	۱/۴۴	۲۴/۶۰	۱۱۲	۳۷۴	۵۹۵	۷۰۶۸۴	NE	۱
۰/۲۶	۰/۲۶	۱/۰۳	۱/۴۶	۹/۳۰	۸۹	۱۰۹	۵۶۷	۶۸۹۶۰	NE	۲
۰/۲۴	۰/۲۷	۱/۰۵	۱/۱۲	۱۲/۳۰	۹۴	۸۳	۵۱۷	۶۷۳۳۸	NE	۳
۰/۲۱	۰/۲۵	۰/۹۳	۱/۳۱	۱۲/۳۰	۹۳	۶۶	۴۵۶	۶۶۳۲۹	NE	۴
۰/۳۰	۰/۲۷	۱/۰۲	۰/۹۲	۱۴/۵۰	۱۳۲	۳۷	۴۶۶	۷۱۴۴۷	NE	۵
۰/۳۲	۰/۳۱	۱/۱۹	۱/۵۱	۲۴/۶۰	۱۰۶	۳۲۳	۵۷۴	۶۵۲۵۹	W	۶
۰/۲۳	۰/۲۵	۰/۹۷	۱/۲۸	۵/۹۰	۱۱۵	۵۲	۶۴۷	۷۳۷۵۱	W	۷
۰/۲۶	۰/۲۸	۱/۱۱	۱/۳۷	۱۱/۴۰	۱۲۵	۴۰	۶۹۴	۷۵۸۶۱	W	۸
۰/۲۴	۰/۲۴	۰/۹۶	۱/۳۱	۷/۸۰	۱۲۵	۴۰	۷۲۷	۷۹۸۹۸	W	۹
۰/۲۷	۰/۲۷	۱/۰۸	۱/۲۴	۸/۴۰	۱۸۰	۳۲	۷۴۹	۸۳۵۰۳	W	۱۰
۰/۲۹	۰/۲۹	۱/۰۹	۱/۲۴	۱۷/۸۰	۹۶	۳۷۱	۵۳۴	۶۲۲۳۶	SE	۱۱
۰/۲۷	۰/۲۸	۱/۰۹	۱/۲۷	۲۰/۸۰	۹۲	۵۳	۴۶۱	۵۰۱۰۸	SE	۱۲
۰/۳۵	۰/۲۹	۱/۰۷	۱/۳۵	۲۰/۶۰	۹۵	۵۴	۳۷۷	۵۰۷۲۱	SE	۱۳
۰/۲۶	۰/۲۷	۱/۰۵	۱/۲۹	۱۴/۶۴	۱۱۱/۸۴	۱۲۵/۶۹	۵۶۶/۴۴	۶۸۱۶۱		میانگین خاک‌های مورد مطالعه
۰/۲۹	۱/۹۰	۵۰۸	۳۸۹۳	۹۴/۷۰	۲۱۱	۶۵۳۰	۹۷	۳۳۸۴۴		غبار خروچی از کوره
۸۶	۲۰۸۵	۶۱۴۰	۶۲۳	۲۸۶۵۱	۱۰	>۱۱۵	۲۳	۲۳۶۲		سرباره
۰/۱۳	۰/۴۱	۰/۶۷	۱/۱۰	۶/۸۳	۲۶۷	۳۸/۹	۱۷۵			میانگین خاک‌های جهانی ^۱
۰/۰۶	۰/۱۰	۰/۲۰	۱/۵۰	۱/۸	۱۶۵	۵۵	۳۷۵	۸۱۳۰۰		میانگین پوسته زمین ^۲



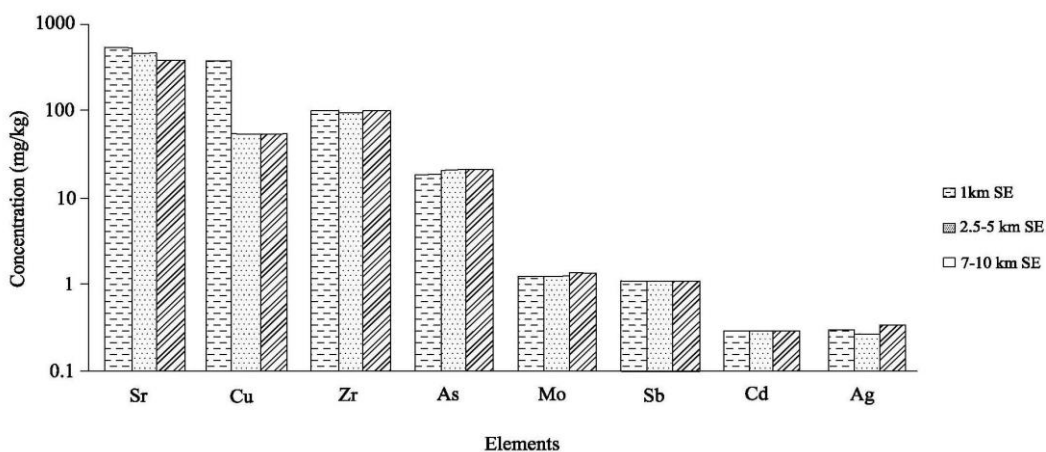
شکل ۶. مقایسه میانگین غلظت عناصر مورد مطالعه در نمونه خاک‌های مورد مطالعه با غلظت این عناصر در میانگین خاک‌های جهانی



شکل ۷. تغییر غلظت عناصر در خاک‌های مورد مطالعه در مسیر شمال شرق و با افزایش فاصله از کوره ذوب مس خاتون‌آباد



شکل ۸. تغییر غلظت عناصر در خاک‌های مورد مطالعه در مسیر غرب و با افزایش فاصله از کوره ذوب مس خاتون‌آباد



شکل ۹. تغییر غلظت عناصر در خاک‌های مورد مطالعه در مسیر جنوب شرق و با افزایش فاصله از کوره ذوب مس خاتون‌آباد

محاسبه ضرایب زمین شیمیایی

شاخص زمین انباشت

مولر (Muller, 1996) برای تعیین و توصیف غلظت فلزات در خاک، شاخص زمین انباشت را معرفی کرده است که از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5 \times B_n} \right]$$

در این رابطه، C_n غلظت عنصر در نمونه خاک، B_n غلظت عنصر در نمونه مرجع (در اینجا میانگین پوسته) و ضریب ۱/۵ نیز برای تصحیح تأثیر لیتولوژی اعمال شده است که ناشی از تغییرات سنگ شناختی موثر در ترکیب خاک می‌باشد (Luoping et al., 2007; Seshan et al., 2010). مولر بر اساس این شاخص، خاکها را از نظر آلودگی به شش گروه رده‌بندی نموده است. جدول (۳) رده‌بندی مولر و نحوه قرارگیری عناصر مورد مطالعه در این پژوهش را در هر رده نشان می‌دهد. با توجه به شاخص زمین‌انباشت، خاک‌های اطراف کوره ذوب خاتون‌آباد نسبت به آرسنیک، بیش‌ترین آلودگی را در مقایسه با سایر عناصر از خود نشان می‌دهند. در شکل (۱۰) محدوده و میانگین شاخص زمین‌انباشت برای عناصر مورد مطالعه نشان داده شده است.

ضریب غنی‌شدگی

از این ضریب می‌توان برای ارزیابی غنی‌شدگی فلزی یک محیط توسط محیطی دیگر از جمله غنی‌شدگی خاک توسط سنگ بستر یا توسط منبع انسان‌زاد استفاده نمود. بنابراین محاسبه ضریب غنی‌شدگی روش مناسبی جهت تعیین منشأ طبیعی و انسان‌زاد آلودگی است (Adamo et al., 2005). به منظور تعیین ضریب غنی‌شدگی در یک نمونه خاک، غلظت هر عنصر نسبت به یک عنصر مبنا بهنجار می‌شود و سپس ضریب غنی‌شدگی با استفاده از رابطه مقابل محاسبه می‌شود:

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

در رابطه فوق EF ضریب غنی‌شدگی، M غلظت عنصر مورد بررسی، R غلظت عنصر مبنا در نمونه، M' غلظت عنصر در نمونه مرجع و R' غلظت عنصر مبنا در نمونه مرجع می‌باشد (Weiguo et al., 2009). در این مطالعه آلومینیم به عنوان عنصر مبنا انتخاب شد، زیرا بررسی آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS نشان می‌دهد که غلظت این عنصر تغییرات اندکی در نمونه‌های خاک دارد (توزیع آن نرمال است)، همچنین این عنصر تحت تأثیر عوامل انسان‌زاد (یعنی فعالیت کوره ذوب) وارد محیط نمی‌شود (Zoller et al., 1974). در این محاسبه اگر EF در محدوده ۲-۰/۵ باشد نشانگر غنی‌شدگی طبیعی و اگر بیش از ۲ باشد غنی‌شدگی به طور عمد ناشی از ورودی‌های انسان‌زاد است (Eby, 2004). شکل (۱۱) محدوده و میانگین ضریب

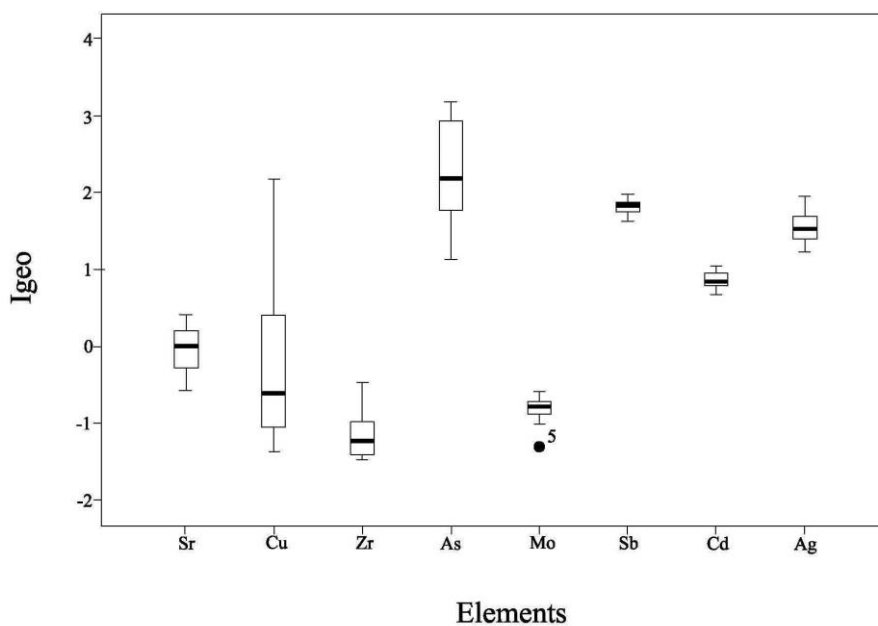
غنی‌شدگی برای عناصر مورد نظر را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، عناصر مس، آرسنیک، آنتیموان، کادمیم و نقره عمدتاً منشأ انسان‌زاد و عناصر استرانسیم، زیرکنیم و مولیبدن عمدتاً منشأ طبیعی دارند. در این شکل سه نمونه ۱، ۶ و ۱۱ که به عنوان نمونه‌های بی‌هنجار خارج از محدوده تغییر غلظت مس قرار گرفته‌اند، مربوط به نمونه‌های برداشت شده از فاصله ۱ کیلومتری در جهت مختلف از کوره ذوب هستند که غلظت بسیار بالایی از مس را نشان می‌دهند (به ترتیب ۳۷۴، ۳۲۳ و ۳۷۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم). این مقادیر در مقایسه با غلظت عنصر مس در خاک‌های غیر آلوده (۳۸/۹ mg/kg) به ترتیب ۹/۶، ۸/۳ و ۹/۵ برابر بالاتر است.

تحلیل مؤلفه اصلی

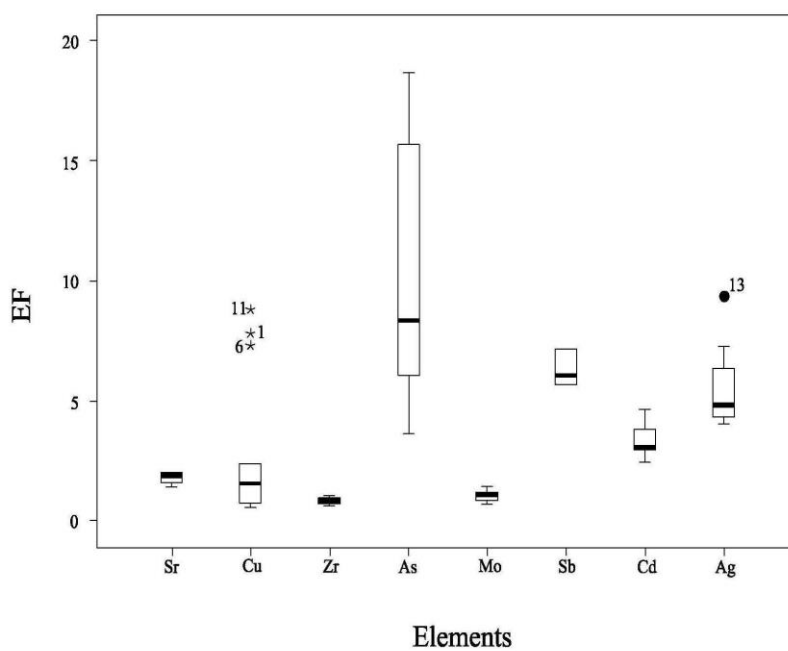
تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) یک روش آماری چند متغیره است که هدف از به‌کارگیری آن تعیین متغیرهای کنترل کننده اصلی در بین یک سری داده‌ها، یا به عبارت دیگر، یافتن حداقل تعداد متغیرهایی که بیش‌ترین تغییرات مشاهده شده را در بین سری داده‌ها نشان می‌دهند، می‌باشد (حسینی پاک، ۱۳۷۰). از تحلیل مؤلفه اصلی در تشخیص بین ورودی‌های انسان‌زاد و طبیعی، استفاده می‌شود. مؤلفه‌های اصلی بعد از چرخش مؤلفه‌های استخراج شده به دست می‌آید. هر مؤلفه شامل عناصری است که بارگذاری آنها بیش‌تر از ۰/۵ است. نتایج حاصل از کاربرد تحلیل مؤلفه اصلی در جدول (۴) و شکل (۱۲) نشان داده شده است. جدول (۴) نشان می‌دهد که از بین داده‌ها سه مؤلفه اصلی استخراج شده است. در مؤلفه نخست، آرسنیک، آنتیموان، کادمیم و نقره دارای بارگذاری بیش از ۰/۵ هستند. مؤلفه دوم، شامل عناصر آلومینیم، استرانسیم و زیرکنیم است، در حالی که در مؤلفه سوم، مس و مولیبدن جای می‌گیرند. بنابراین بر اساس آنالیز آماری تحلیل مؤلفه اصلی، می‌توان گفت که آرسنیک، آنتیموان، کادمیم و نقره منشأ یکسانی دارند. با توجه به ضرایب غنی‌شدگی و شاخص زمین‌انباشت، و نیز غلظت بسیار بالای این عناصر در غبار منتشر شده از کوره (جدول ۲) و کاهش غلظت آنها با افزایش فاصله از کوره ذوب، منشأ این عناصر غالباً انسان‌زاد (ناشی از فعالیت کوره) است. قرار گرفتن عناصر آلومینیم، استرانسیم و زیرکنیم در مؤلفه دوم نشانگر منشأ مشترک این عناصر است. با توجه به ضریب غنی‌شدگی و شاخص زمین‌انباشت و نیز غلظت اندک در غبار خروجی از کوره و عدم تغییر قابل توجه غلظت با افزایش فاصله از کوره این عناصر احتمالاً منشأ طبیعی دارند. قرارگیری مس و مولیبدن در مؤلفه سه نیز بیانگر منشأ مشترک آنهاست. واقع شدن منطقه مورد مطالعه در قسمت جنوبی کمربند ارومیه- دختر که مهم‌ترین منطقه کانه‌زایی مس- مولیبدن پورفیری است، وجود منشأ طبیعی برای این عناصر را تأیید می‌کند. از طرفی نشان دادن روند کاهش غلظت با افزایش فاصله از کوره به همراه وجود غلظت‌های بسیار بالا در غبار خروجی از کوره مؤید منشأ انسان‌زاد این عناصر می‌باشد. بنابراین قرارگیری مس و مولیبدن در یک مؤلفه، احتمالاً نشانگر هر دو منشأ طبیعی و انسان‌زاد برای این عناصر است.

جدول ۳. مقادیر شاخص زمین انباشت مولر برای تعیین آلودگی خاک

میانگین برای نمونه‌های خاتون آباد (I_{geo})	شدت آلودگی	درجه آلودگی (I_{geo} Class)	شاخص زمین انباشتگی (I_{geo})
Zr, Mo	غیر آلوده	۰	کمتر یا مساوی صفر
Cu, Sr, Cd	غیر آلوده تا کمی آلوده	۱	۰ - ۱
Sb, Ag	کمی آلوده	۲	۱ - ۲
As	کمی آلوده تا بسیار آلوده	۳	۲ - ۳
-	بسیار آلوده	۴	۳ - ۴
-	بسیار آلوده تا به شدت آلوده	۵	۴ - ۵
-	به شدت آلوده	۶	بزرگتر از ۵



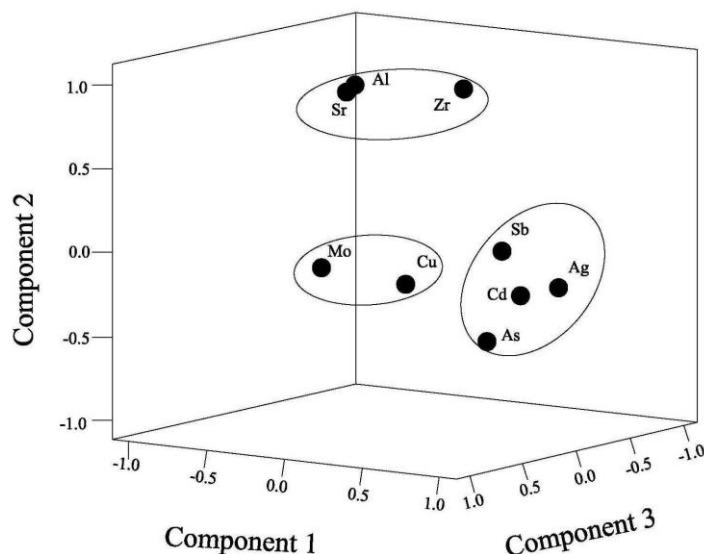
شکل ۱۰. نمودار جعبه‌ای شاخص زمین انباشت در خاک‌های منطقه



شکل ۱۱. نمودار جعبه‌ای ضریب غنی‌شدگی عناصر مورد مطالعه در خاک‌های منطقه

جدول ۴. نتایج حاصل از تحلیل مؤلفه اصلی

عناصر	مؤلفه		
	۳	۲	۱
Al	-۰/۰۰۸	۰/۹۰۰*	-۰/۳۳۴
Sr	۰/۲۴۷	۰/۹۲۱*	-۰/۲۰۳
Cu	۰/۶۸۵*	-۰/۰۸۷	۰/۴۸۱
Zr	-۰/۳۵۸	۰/۸۸۶*	۰/۱۳۲
As	۰/۳۲۵	۰/۴۵۲	۰/۷۵۵*
Mo	۰/۸۶۰*	۰/۰۰۶	۰/۰۶۸
Sb	-۰/۳۶۳	۰/۱۰۱	۰/۸۸۰*
Cd	-۰/۲۷۰	۰/۱۶۶	۰/۹۳۲*
Ag	-۰/۲۱۶	-۰/۲۰۱	۰/۸۴۰*



شکل ۱۲. نمودار سه بعدی تحلیل مؤلفه اصلی برای عناصر مورد مطالعه

تعیین درصد غنی‌شدگی انسان‌زاد

نتایج حاصل از ضرایب زمین‌شیمیایی شامل ضریب غنی‌شدگی، شاخص زمین‌انباشت، و آنالیز آماری تحلیل مؤلفه اصلی نشان دهنده منشأ غالباً طبیعی برای عناصر آلومینیم، زیرکنیم، استرانسیم و منشأ غالباً انسان‌زاد برای عناصر آرسنیک، آنتیموان، کادمیم و نقره می‌باشد، در حالی که احتمالاً عناصر مس و مولیبدن هر دو منشأ انسان‌زاد و طبیعی را دارا می‌باشند. برای برآورد درصد ورودی‌های انسان‌زاد عناصر گروه دوم و سوم، از رابطه زیر استفاده می‌شود (Eby, 2004):

$$\% Anthro = \frac{\{([M]_{total}) - ([Al]_{sample}) \left(\frac{[M]}{[Al]} \right)_{reference}\}}{[M]_{total}} \times 100$$

در این رابطه $[M]_{total}$ و $[M]_{Reference}$ به ترتیب غلظت کل (برحسب mg/kg) عنصر مورد نظر در نمونه خاک و ماده مرجع (پوسته زمین)، $[Al]_{Sample}$ و $[Al]_{Reference}$ نیز غلظت عنصر آلومینیم در خاک و ماده مرجع می‌باشد. درصد غنی‌شدگی انسان‌زاد برای عناصر مورد مطالعه به شکل زیر کاهش می‌یابد (شکل ۱۳):

$$As (>0.87) > Sb (>0.84) > Ag (>0.81) > Cd (>0.69) > Cu (>0.36) > Mo (>0.9)$$

با توجه به شکل (۱۳) تمامی عناصر ذکر شده دارای درصدی از غنی‌شدگی انسان‌زاد می‌باشند و پایین‌تر بودن این درصد برای عناصر مس و مولیبدن (به ترتیب ۳۶ و ۹ درصد) نشان دهنده تاثیر بسزای زمینه محلی (غنی‌شدگی طبیعی) در غنی‌شدگی این عناصر می‌باشد. در حالی که غنی‌شدگی

عناصر آرسنیک، آنتیموان، کادمیم و نقره غالباً ناشی از فعالیت کوره ذوب مس خاتون‌آباد است.

نتیجه‌گیری

نتایج بدست آمده از این پژوهش را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

۱- با افزایش فاصله از کوره، غلظت عنصر گوگرد خاک کاهش و مقدار pH خاک افزایش می‌یابد که بیانگر تأثیر انتشار گاز SO_2 از کوره

بر کاهش نسبی pH در خاک‌های مجاور است.

۲- میانگین غلظت عناصر استرانسیم، مس، آرسنیک، مولیبدن،

آنتیموان و نقره بالاتر از میانگین خاک‌های جهانی است. عنصر

استرانسیم بیش‌تر در پلاژیوکلازها و فلدسپار پتاسیم حضور دارد

(Mason and Moore, 1997) و با توجه به حضور فراوان آندزیت

در سنگ‌های آتشفشانی منطقه مورد مطالعه، غلظت بالای این

عنصر در خاک‌های منطقه قابل توجه می‌باشد. بالابودن غلظت

آرسنیک، آنتیموان و نقره بیش‌تر ناشی از فعالیت کوره است و

غلظت بالای عناصر مس و مولیبدن در نمونه‌های خاک، ناشی از

فعالیت کوره و همچنین قرارگیری منطقه در زون کانه‌زایی مس-

مولیبدن می‌باشد.

۳- بیش‌ترین غلظت برای مس، آرسنیک، مولیبدن، آنتیموان، کادمیم و

نقره در خاک‌های مجاور کوره و در فاصله ۱ کیلومتری مشاهده

می‌شود و غلظت این عناصر با افزایش فاصله از کوره کاهش

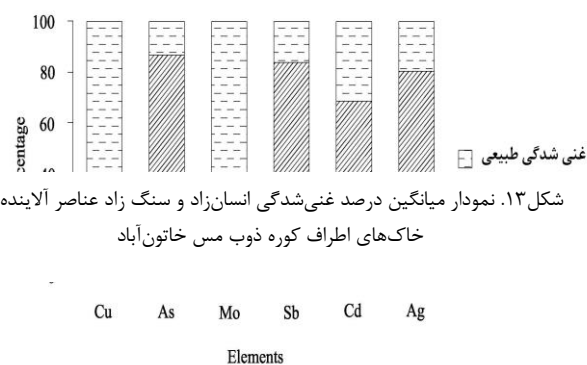
می‌یابد.

خاک ایجاد می‌شود (Sterckeman et al., 2004). در نتیجه احتمالاً عناصر استرانسیم و زیرکنیم دارای منشأ سنگ‌زاد می‌باشند. ترکیبی از بار الکتریکی بالا و شعاع نسبتاً بزرگ زیرکنیم این عنصر را از سایر عناصر اصلی سنگهای آذرین جدا می‌کند. براین مبنا زیرکنیم وارد کانی‌های سنگ ساز رایج نگردیده و در فاز خاصی (معمولاً زیرکن) حضور می‌یابد (Mason and Moore, 1997)، که این عامل باعث غلظتهای نسبتاً پایین از این عنصر در نمونه خاک‌های مورد مطالعه شده است.

۸- با توجه به آلودگی خاک‌های منطقه در نتیجه فعالیت کوره ذوب، احتمال آلودگی گیاهان بومی، محصولات زراعی منطقه، و مسمومیت دامها وجود دارد. از آنجا که فلزات به تدریج در زنجیره غذایی تجمع می‌یابند، این آلاینده‌ها در نهایت به بدن انسان وارد می‌شوند. لذا کاهش بار آلودگی غبار خروجی از کوره، دفع مناسب سرباره‌های ذوب، و پاکسازی خاک‌های آلوده از جمله اقداماتی است که به بهبود وضعیت زیست‌محیطی منطقه کمک می‌کند.

سیاسگزاری

نویسندگان مقاله مراتب سپاس و تشکر خود را به سردبیر، داوران، و هیأت تحریریه فصلنامه زمین‌شناسی کاربردی پیشرفته ابراز می‌نمایند. همچنین از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود به سبب فراهم آوردن امکانات انجام این پژوهش قدردانی می‌شود.



شکل ۱۳. نمودار میانگین درصد غنی‌شدگی انسان‌زاد و سنگ‌زاد عناصر آلاینده در خاک‌های اطراف کوره ذوب مس خاتون‌آباد

۴- نمونه سرباره غلظت بسیار بالایی از مس، آرسنیک، مولیبدن، آنتیموان، کادمیم و نقره نشان می‌دهد، در نتیجه، دورریزی غیر اصولی و آزاد سرباره‌های ذوب در اطراف کوره به آلودگی شدید خاک منجر می‌شود. از این رو پیشنهاد می‌شود با احداث سدهای باطله و نامتحرک ساختن سرباره‌ها، پتانسیل آلودگی آنها تا حد ممکن کاهش یابد.

۵- محاسبه شاخص زمین‌انباشت نشان می‌دهد که عناصر مس، استرانسیم، کادمیم، زیرکنیم و مولیبدن در محدوده عناصر غیر آلوده تا کمی آلوده، آنتیموان و نقره در محدوده عناصر کمی آلوده و عنصر آرسنیک در محدوده عناصر کمی آلوده تا بسیار آلوده قرار می‌گیرد.

۶- محاسبه ضریب غنی‌شدگی عناصر و کاربرد آنالیز تحلیل مؤلفه اصلی وجود دو منشأ را برای عناصر مورد مطالعه نشان می‌دهد، به این صورت که عناصر آرسنیک، آنتیموان، کادمیم و نقره غالباً منشأ انسان‌زاد داشته و ناشی از فعالیت کوره هستند در حالی که عناصر استرانسیم و زیرکنیم دارای منشأ طبیعی هستند و از ترکیب مواد مادری ناشی می‌شوند. افزون بر این قرار گرفتن عناصر مس و مولیبدن در گروه سه، بیانگر وجود هر دو منشأ انسان‌زاد و طبیعی برای این عناصر است که با توجه به قرارگیری منطقه مورد مطالعه در زون کانه‌زایی مس-مولیبدن ارومیه - دختر با حضور کانی‌هایی از قبیل کلکوپیریت و مولیبدنیت در سنگ‌های منطقه قابل توجهی می‌باشد. این موارد با آنالیز انجام شده از غبار خروجی از کوره مطابقت دارد.

۷- به طور کلی همبستگی فلزات با آلومینیم در تحلیل مؤلفه اصلی می‌تواند دلیلی بر منشأ سنگ‌زاد آنها باشد، چرا که فلز آلومینیم از محصولات هوازدگی سنگها بوده و در حین فرآیندهای تشکیل

منابع

آقاباتی، سید علی، ۱۳۸۹، زمین‌شناسی ایران. چاپ سوم، تهران: انتشارات سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۵۸۶ ص.

- حسنی پاک، علی اصغر، ۱۳۷۷، *اصول اکتشافات زمین شیمیایی*. چاپ سوم، انتشارات دانشگاه تهران، ۶۰۱ ص.
- راستمنش، فاطمه، ۱۳۸۸، کاربرد زمین شیمی زیست محیطی و دورسنجی در بررسی اثرهای زیست محیطی ناشی از ذوب مس، مطالعه موردی: مجتمع مس سرچشمه، پایان نامه دکترا، دانشگاه شیراز.
- قربانی، منصور، ۱۳۸۷، *زمین شناسی اقتصادی ذخایر معدنی و طبیعی ایران*. جلد دوم، چاپ اول، تهران: نشر آریین زمین، ۶۳۹ ص.
- Adamo, P., Arenzo, M., Imperato, M., Naimo, D., Nardi, G., Stanzione, D., 2005, Distribution and partition of heavy metal in surface and subsurface sediments of NaplescityPor, *Chemosphere*, v. 61, p: 800-809.
- Callender G 2005, Heavy metal in environment, historical Trend. U.S Geological Survey, Westerly, p: 67-105.
- Chopin, E. I. B., Alloway B. j. 2007, Distribution and Mobility of Trace Elements in Soils and Vegetation Around the Mining and Smelting Areas Of Tharsis, Riotinto and Hulelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Water Air Soil pollut* 182: 245-261.
- Eby, G, N., 2004, Principles of environmental geochemistry, University of Massachusette, Lowell, Thomson, 511 p.
- Evans, L. J. and Barabash, S. J. 2007, Trace Elements in Soils, Kingston University London, WILEY, 595 P.
- Hu NJ, Li ZQ, Huang P, Tao C. 2006, Distribution and mobility of metals in agriculture soils near a copper smelter in South China. *Environ Geochem Health* 28(1-2):19-26.
- 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. *J. Geochem. Explor*, Vol. 59, p: 163-174.
- Jaiswal, P.C., 2004, Soil, plant and water analysis, Kalyani Publishers, Delhi, India, 441 p.
- Jeffery, P, G., Hutchinson., 1983, Chemical method of rock analysis, Third Edition, 374 p.
- Kabata-Pendias, A., 2011, Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition, p: 38-39.
- Luoping Zhang, X, Y., Huan Feng, Y, J., Tong Ouyang, X, Y., Rongyuan Liang, C, G., Weiqi, C., 2007, Heavy metal contamination in western Xiamen Bay sediments and its vicinity, China, *Mar Pollut Bull* 54, p: 974-982.
- Mason, B., Moore, C.B., 1997, Principles of Geochemistry, University of California, 344 p.
- McLaughlin, M. J., Parker, D. R., Clarke, J. M., 1999, Metals and micronutrients-food safety issues. *Field. Crops. Res.*, Vol. 60, p: 143-163.
- Müller, G. 1969, Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *Geo Journal*, V. 2, p: 108-118.
- Rastmanesh, F., Moore, F., Kharrati Kopaei, M., Keshavarzi, B., Behrouz, M., 2011, Heavy metal enrichment of soil in Sarcheshmeh copper complex, Kerman, Iran. *Environ Earth Sci.*, Vol 62, p: 329- 336.
- Seshan, B, R, R., Natesan, U., Deepthi, K., 2010, Geochemical and statistical approach for evaluation of heavy metal pollution in core sediments in southeast coast of India. *Int. J. Environ. Sci. Tech*, 7(2), p: 291-306.
- Sterckeman, T., Douay, F., Baize, D., Fourier, H., Proix, N., Schwartz, C., 2004. Factors affecting trace element concentrations in soils developed on recent marine deposits from northern France. *Appl. Geochem.*, Vol. 19, p: 89-103.
- US EPA., 1998, Test methods for evaluating solid waste. Method 9045D, Washington, D.C.
- Weiguo, Z., Huan, F., Jinna, C., Jianguo, Q., Hongxia, X., Lizhong, Y., 2009, Heavy metal contamination in surface sediments of Yangtze River intertidal zone: An assessment from different indexes. *Environ Pollut* 157, p: 1533-1543.
- Zoller, W.H., Gladney, E.S., Duce, R.A., 1974, Atmosphere concentrations and sources of trace metals at the South Pole, *Science*, V. 183, p: 199-201.